

量子ビーム実験、構造モデリング、トポロジカル解析を併用した不規則系物質の構造解析

小原真司

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

光・量子ビーム応用分野 シンクロトロン X 線グループ

ガラス・液体・アモルファス物質は結晶のような長周期構造を有さないことから、X 線や中性子を用いた回折実験から得られるピークは非常にブロードな、いわゆる「ハローパターン」を示す。さらに、空間群のような「記述子」を有さないことから、このような乱れた構造を一意的に定義することは困難を伴う。図 1 に、量子ビーム実験から得られた典型的なアモルファス材料である金属ガラス($Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$)、アモルファス Si、シリカ(SiO_2)ガラスの構造因子 $S(Q)$ を示す。ここで横軸の Q は、原子サイズの影響をなくすために、 $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得られた実空間関数に観測される第一ピーク位置 (最近接距離) d で規格化されている。このような規格化を施したデータを比較すると、 SiO_4 四面体が O を頂点共有することによりネットワークを形成するがゆえに原子の充填率をもっとも低いシリカガラスは、特徴的な 3 つのピークを示すことが分かる。Salmon と Zeidler はこれらを Q_1 (first sharp diffraction peak, FSDP)、 Q_2 (principal peak, pp)、 Q_3 と命名している³⁾。一方、同じ四面体構造を有するが、結合の手が 2 本である O が存在しないことから、アモルファス Si が作るネットワーク構造はさらに密になることが知られている。この場合、 Q_1 (FSDP) は存在しないが Q_2 (PP)、 Q_3 は存在することが図 1 より分かる。アモルファス Si よりさらに充填率が高い $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスは Q_1 、 Q_2 が存在せず、原子対の第一相関を考慮すれば現れると言われている Q_3 のみが観測される。このような回折パターンに現れるピークと 3 次元構造の関係を、逆モンテカルロ (RMC) モデリング⁴⁾や MD シミュレーションから得られた原子配列に近年、平岡らにより開発されたトポロジカル解析法⁵⁾を適用し、アモルファス構造の系統的な理解を試みる。

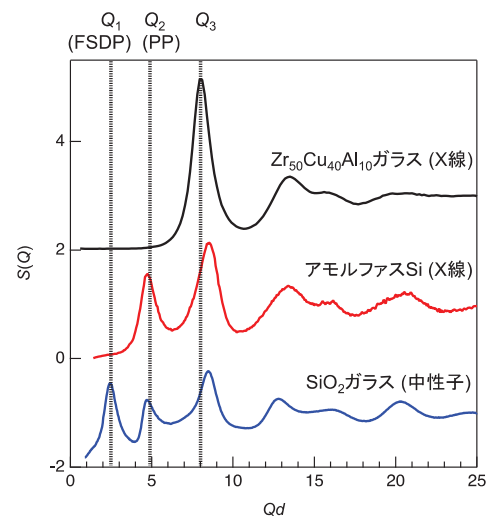


図 1 量子ビーム実験から得られた $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ ガラス、アモルファス Si¹⁾、シリカ(SiO_2)ガラス²⁾の構造因子 $S(Q)$

参考文献

- 1) K. Laaziri *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3460 (1999).
- 2) <http://www.alexhannon.co.uk/DBindex.htm>.
- 3) A. Zeidler and P. S. Salmon, *Phys. Rev. B*, **93**, 214204 (2016).
- 4) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Simulat.*, **1**, 359 (1988).
- 5) Y. Hiraoka *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113**, 7035 (2016).

量子ビーム実験、構造モデリング、トポジカル解析を併用した不規則系物質の構造解析

小原 真司^{1,2,3,4}

¹ 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) 先端材料解析研究拠点 光・量子ビーム応用分野 シンクロトロンX線グループ

² NIMS 情報統合型物質・材料研究拠点 情報統合型探索分野 トポジカル解析グループ

³ 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 (JASRI/SPRING-8)

⁴ JST さきがけ

不規則系物質の構造・物性研究

量子ビーム実験

- ✓ X線回折
- ✓ XAFS
- ✓ 中性子回折
- ✓ 電子回折

計算機実験

- ✓ 第一原理(DFT)計算
- ✓ 分子動力学(MD)計算
- ✓ DF-MD計算
- ✓ 逆モンテカルロ(RMC)モデリング

不規則系材料の3次元原子・電子レベル解析

実験データを忠実に再現するモデルに基づいた材料の機能発現メカニズムの原子・電子レベルでの解明

量子ビーム実験による不規則系物質構造解析の問題点

GeO₂の構造因子S(Q)

フーリエ変換
=有限のQ範囲での構造因子の積分

$$T(r) = 4\pi r \rho + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ$$

E=61 keV
SPRING-8

GeO₂の全相関関数T(r)

Ge-O Ge-Ge

— 結晶
— ガラス

- ✓ 長距離の構造情報の欠如
- ✓ 二体の相関でしか記述できない
- ✓ 空間群のような記述がない
- ✓ 結晶のアナログとして捉える

$Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$
Q: 散乱ベクトル
θ: 回折角
λ: X線の波長

シリカ(SiO₂)ガラスの中性子・X線回折データ

FSDP PP 中性子

FSDP X線

PPはO-O相関の寄与が大きいため中性子回折でしか観測することができない

Q (Å⁻¹)

青: 実験データ, 赤: RMC-MD
w_n²: 中性子の重み, w_x²: X線の重み
FSDP: First Sharp Diffraction Peak, PP: Principal Peak

シリカ(SiO₂)ガラスの中性子・X線回折データ

青色: Si
赤色: O

還元二体分布関数G(r)

X線は重元素に敏感なのでSi-Si相関を捉えやすく、SiO₄四面体の繋がり方=中距離構造を捉えるのに有用

^{*)} S. Kohara et al., J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 506101 (2007).
<http://www.isis2.jis.ruc.ac.uk/disordered/database/DBMain.htm>

Reverse Monte Carlo (RMC) とは? *)

青線: 実験データ

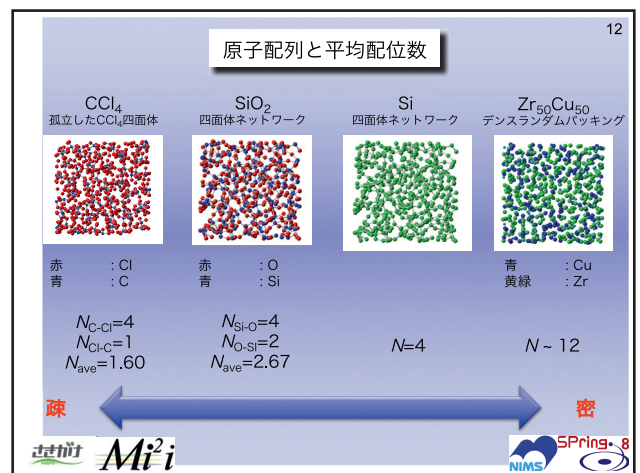
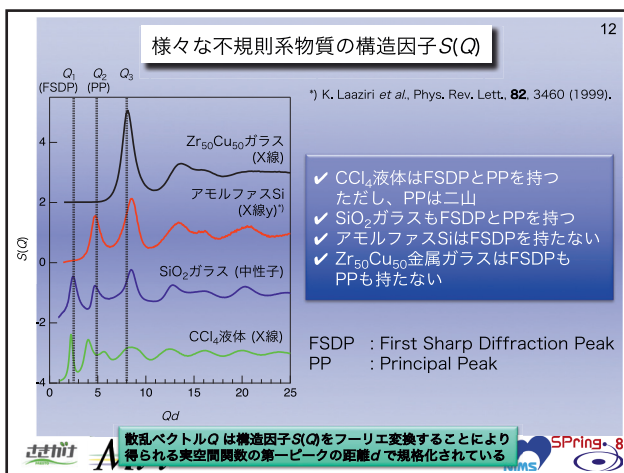
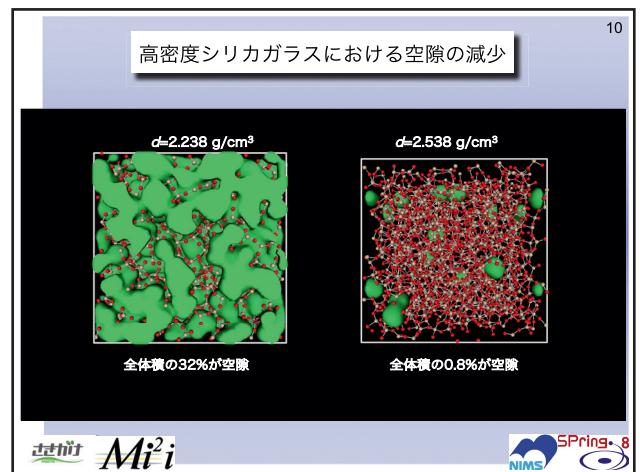
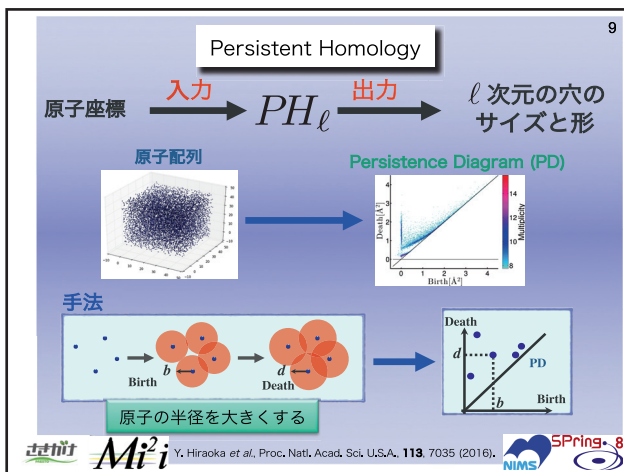
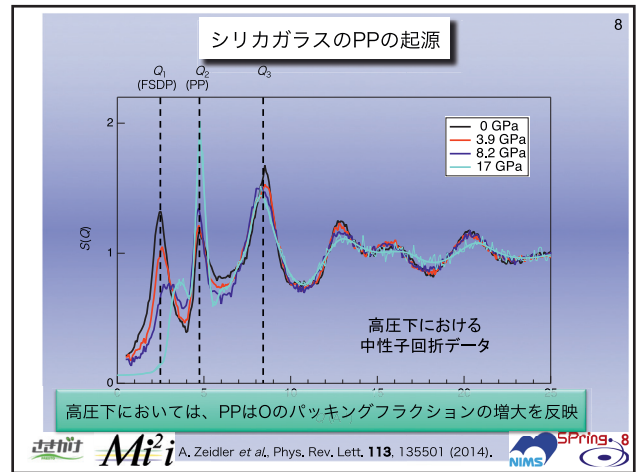
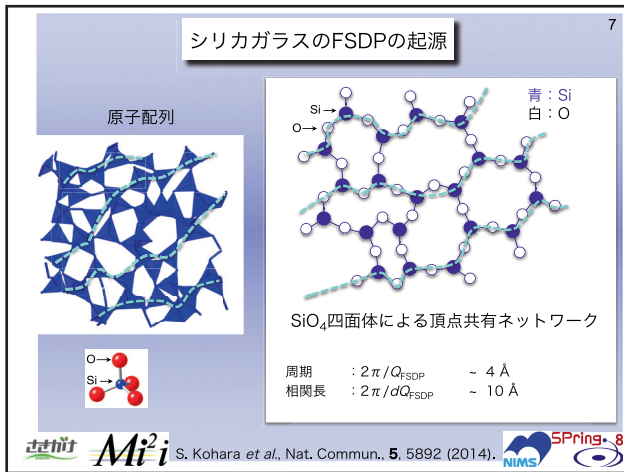
二体分布関数g(r)

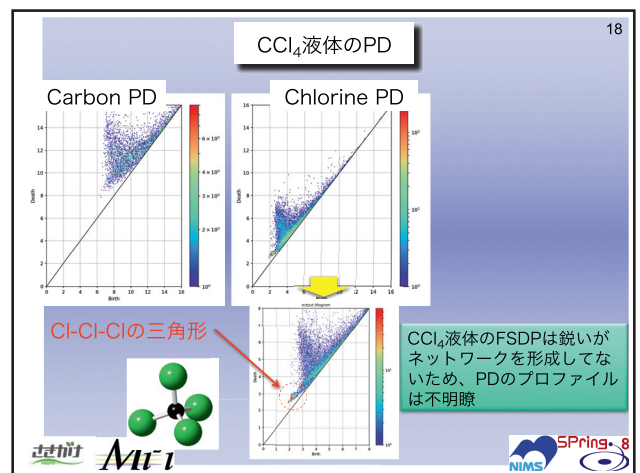
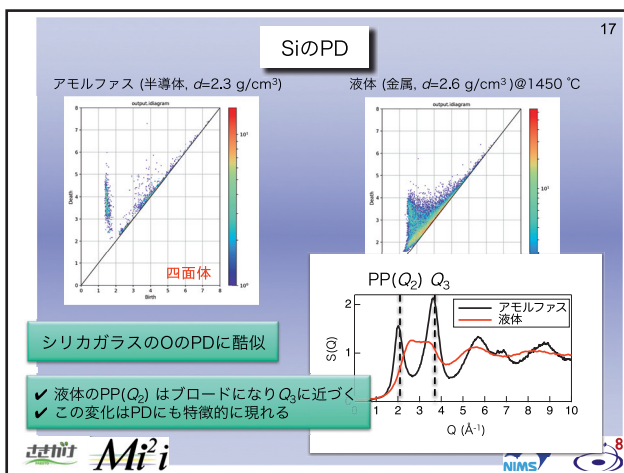
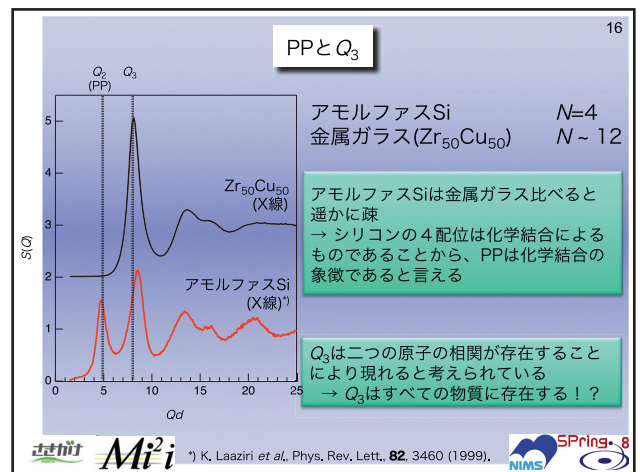
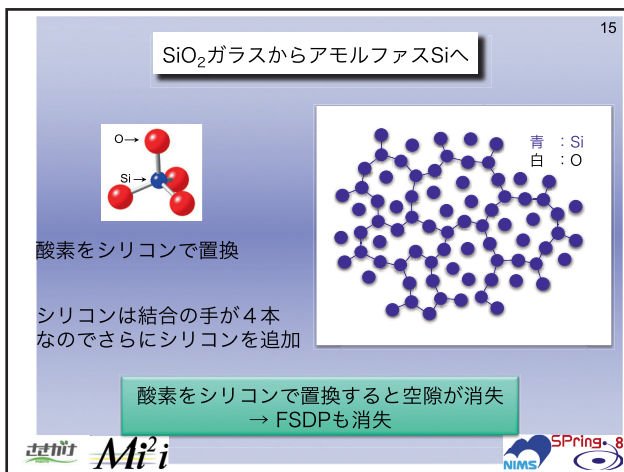
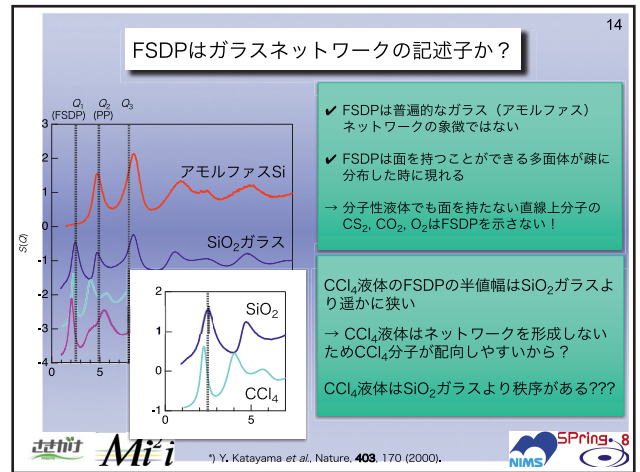
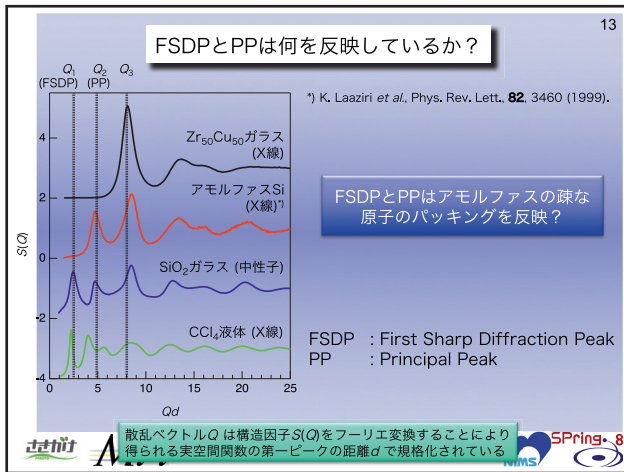
原子配置

回折データを再現するようにシミュレーションボックス内の粒子を乱数で動かし乱れた構造を構築する方法

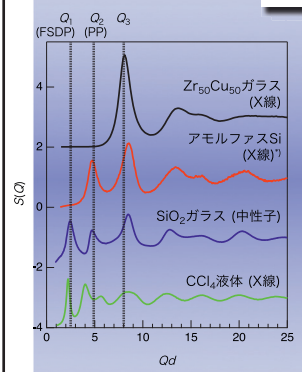
- (1) シミュレーションボックス内の粒子を乱数でランダムに選び、ランダムに動かす
- (2) 実験データとの一致が
 - 向上した動き → アクセプト
 - 向上しない動き → リジェクト
- (3) (1), (2)のプロセスを計算値が実験値に一致するまで繰り返す

^{*)} R.L. McGreevy and L. Pusztai, Mol. Simul., **1**, 359 (1988).





まとめ



- ✓ FSDPはガラス（アモルファス）ネットワークの一般的な特徴ではない
- ✓ FSDPとPPは非晶質物質の「疎」を象徴
- ✓ シリカガラスのFSDPは4本の結合の手を持つSiと2本の結合の手を持つOが存在することによる空隙により生まれる
- ✓ FSDPは空隙が少ないアモルファスSiには存在しないが、化学結合のため原子のバックギングは依然として低いため、PPが観測される
- ✓ 原子のバックギングが高い金属ガラスにはFSDPもPPも観測されない
- ✓ 様々な不規則系物質の回折/PDデータをデータベース化し、データ科学を援用しアモルファス構造の体系的な理解を試みる

