非晶質の X 線構造解析における二つの基本的な方法の 関係と特徴

長谷川 洋・安井 至

(東京大学 生産技術研究所)

Features and Relationship between Some Methods of X-ray Diffraction Analysis for Amorphous Materials

Hiroshi HASEGAWA and Itaru YASUI

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo
22-1, Roppongi 7-chome, Minato-ku, Tokyo 106)

Two fundamental methods have been used for X-ray structure analysis of amorphous materials, i. e., the intensity comparison method and radial distribution analysis. There is an opinion that Fourier conversion from raw intensity data to a radial distribution function (RDF) introduces some errors and a comparison on intensity curves is, therefore, more exact. The present calculations have indicated that an RDF obtained from an intensity curve can be exactly re-transformed to the original intensity curve, if the upper range of Fourier-integral is sufficiently high. This means that no information disappears or any other spurious information is not added in the process of transformation between intensity data and an RDF. On the other hand, direct calculation of intensity with the Debye equation inevitably introduces truncation errors, unless some approximations are used. When the comparison on intensity curves is requested, it is desirable to transform an RDF obtained from a structure model to an intensity curve. Some distortions introduced in RDFs are offset each other in an observed and calculated RDFs and usually need not to be considered in the pair function method. There is, however, another opinion that some distortions introduced in RDFs diffuse the part of small atomic distances and a comparison in intensity curves is, therefore, necessary. The present calculations indicate that atomic pairs with small inter-atomic distances can be equally compared in RDFs as well as in intensity curves as for oxide, chalcogenide or halide glasses. In conclusion, the present calculations have proved that errors are not intermixed in transformation process between an intensity curve and an RDF and that the same level of assessment of the structural models is possible either in intensity curves or in RDFs, although the intensity comparison method by use of the Debye equation can not avoid the intermixture of truncation errors, unless some approximations are used.

[Received February 17, 1986]

Key-words : X-ray diffraction, Amorphous, Glass, Structure analysis, Intensity comparison method, Radial distribution analysis

1. 緒 言

非晶質における原子配列を知るには幾つかの手法があるが、中距離域 (3~20 Å) の構造を求めるには、X 線、電子線、中性子線などの回折実験から得たデータによらざるを得ない。このデータの解析法としては大きく分けて強度比較法と動径分布法の二つが古くから用いられている。この二つの方法はそれぞれに特徴があり、対象物質、目的などにより使い分けられてきた。しかし両者に対する評価や関係についてはかなり異なった見解が出されており、この点を明確にしておくことが必要と思われる。

X 線構造解析法については長い間に種々の手法が報告されてきた。例えば、差分法 (differential method)¹⁾、加算法 (additivity method)²⁾、置換法 (substitution method)³⁾ など古典的なものに加えて、近年、早稲田ら⁴⁾ が報告している X 線の異常散乱などを用いた部分構造

因子の導出法などがある。今回の報告はこうした手法には触れないで、上記の強度比較法と動径分布法という基本的な方法の関係と特徴に絞って検討した結果を報告する。また対象とする非晶質物質も著者らが解析の経験をもつ酸化物、カルコゲナイド、ハライドガラスの範囲にとどめる。

2. 二つの構造解析法の概要と特徴

2.1 強度比較法

この方法は、Debye 式を用いるもので、非晶質の構造解析法としては最も古くから用いられている。Debye 式は、X 線回折に対する最も基本的な次の式

$$I_{eu} = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i2\pi(\lambda)^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}_{mn}} \quad (1)$$

から直接導かれ、次のように表される。

$$I_{eu} = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin S r_{mn}}{S r_{mn}} \quad (2)$$

ここで f_i, f_j は i, j 原子の散乱因子, r_{ij} は i, j 原子間の距離, $S = 4\pi/\lambda \cdot \sin \theta$ である. 構造モデルにおける原子間距離が求まれば散乱因子を用いて強度曲線を計算することができ, それを実測強度曲線と比較して構造モデルの適否を判定することにより, 構造解析を行う方法である. 通常は強度曲線から $Si(S)$ 曲線に変換して比較する場合が多い. 動径分布法に見られるような種々の近似を全く含まない点では優れた方法である.

しかし強度曲線は逆空間の構造情報であり, このままでは非品質の構造が現れてこない. 一度フーリエ変換を行って動径分布曲線の形を見た上で構造モデルを作り, 構造モデルの適否については強度曲線上で判定することになる. この方法は理論的には前述のように生のデータをそのまま用いることができる, 誤差も少ないという意味で優れているが, 実際に適用する場合は近似を用いる場合が多い. この点については3章で述べる.

2.2 動径分布解析法

この方法は実験的に得られた強度曲線をフーリエ変換して動径分布曲線を求め, 実空間で解析を行うもので, 非品質の構造解析では広く用いられてきた. しかしこの方法は幾つかの誤差を含み, 非品質の構造解析は半定量的な域に留まっていた. 特に多原子物質に対してはK近似という大きな誤差が持ち込まれると共に回折データが有限であるための中断効果, その影響を小さくするために導入する人工温度因子などが動径分布曲線を歪ませて, この点が強度比較法を用いる理由にもなっていた.

しかし Warren⁵⁾が導いた pair function 法を用いれば, K 近似を用いる必要がないし, その他の誤差も実験曲線と計算曲線とで相殺され, 考慮する必要がなくなる. 2 種以上の原子系からの散乱強度 I_{eu} を示す一般式は次のように表される.

$$I_{eu} = \sum_m f_m^2 + \sum_m \sum_{n \neq m} f_m f_n e^{(2\pi i/\lambda)(S \cdot S_0) \cdot r_{mn}} \quad (3)$$

ここで f_m, f_n は m, n 種原子の原子散乱因子, λ は入射 X 線の波長, S_0, S は入射 X 線及び散乱 X 線の方角を表す単位ベクトル, r_{mn} は原子 n から原子 m に向かうベクトルである. この式を変形し, 収束因子 $e^{-\alpha^2 S^2}$ と sharpening factor $g(S)$ を導入すると次の式が導かれる.

$$\begin{aligned} \sum_{uc} \sum_i \frac{N_{ij}}{r_{ij}} \int_0^{S_m} \frac{f_i f_j}{g^2(S)} e^{-\alpha^2 S^2} \sin S r_{ij} \sin S r dS \\ = 2\pi^2 r \rho_e \sum_{uc} Z_j + \int_0^{S_m} Si(S) e^{-\alpha^2 S^2} \sin S r dS \end{aligned} \quad (4)$$

ここで, uc は単位格子, r_{ij}, N_{ij} はモデル中の原子対の原子間距離とその数, ρ_e は平均電子密度, Z_j は j 原子の電子数を表し, $S = 4\pi/\lambda \cdot \sin \theta$, $i(S) = (I_{eu}/N - \sum f_i^2)/g^2(S)$ である. 上式の右辺は通

常の動径分布関数を r (正確には $2r/\pi$) で割ったものであり, 実験的に求められる. 一方左辺は構造モデルの原子配列 (原子対の原子間距離 r_{ij} とその数 N_{ij}) が分かれば理論的に計算することができ, 積分の部分を pair function とよんでいる. pair function を P_{ij} で表すと

$$P_{ij}(r) = \int_0^{S_m} \frac{f_i f_j}{g^2(S)} e^{-\alpha^2 S^2} \sin S r_{ij} \sin S r dS \quad (5)$$

(4) 式の誘導には K 近似などの粗い近似は一切含まれておらず, 左右両辺で同じ sharpening factor $g(S)$, 収束因子 (人工温度因子) $e^{-\alpha^2 S^2}$, 積分の上限 S_m を用いて計算すれば, 理論的に等しくなることを示している. 従来これらの因子は誤差を持ち込むことは分かっていたが処理の都合上やむを得ず使っていた. しかし pair function 法では両辺で同じ因子を用いるため相殺されて, この誤差を考慮する必要がない.

3. 計 算

これら二つの方法の特徴と関係を明らかにするため次のような計算を行った.

3.1 強度比較法における中断効果の評価

Debye 式を用いて実際に構造モデルから強度曲線 (通常は $Si(S)$ 曲線で比較する場合が多い) を計算してみると, 原子対の数が原子間距離と共に増大するため, 原子間距離の大きな原子対の寄与が S の小さな域 ($S=0 \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$) で大きな振幅と振動数をもったピークとなって現れてくる. こうした状態を 2PbO·SiO₂ ガラスの場合について計算を行った. 図1に最大の原子間距離 $r_{\max}$ を変えて計算を行った結果を示す. $r_{\max}=10 \text{ \AA}$ 以下は示されていないが, $r_{\max}=5 \text{ \AA}$ 位になると第二ピーク以上での一致はかなりよくなる. $r_{\max}$ の増大につれ第一ピークの一致が改善されていくが, $r_{\max}=10 \text{ \AA}$ ではまだ第一ピークの高さが足りない. $r_{\max}=12 \text{ \AA}$ では第一

Fig. 1. $Si(S)$ curves calculated with Debye equation and the observed one for 2PbO·SiO₂ glass.
(A) $r_{\max}=10 \text{ \AA}$ (B) $r_{\max}=12 \text{ \AA}$ (C) $r_{\max}=22 \text{ \AA}$

ピークの高さは一致するようになるが、中断効果の影響が強くなり第一ピークの位置がずれてくる。 $r_{\max}=20\text{\AA}$ では更に中断効果の影響が大きくなり、第一、第二ピークの部分に幾つかの鋭いピークが重なってきて波形もずれてくる。第一ピーク以下の部分については、 $r_{\max}$ が小さいときはゆるやかなピークが現れるが、 $r_{\max}$ が増大するとともに振幅と振動数が増大し、鋭いピークが何

本も現れるようになる。

このように $r_{\max}$ が小さいときは、第一、第二ピークの再現性が十分でなく、 $r_{\max}$ が大きくなってくると中断効果のために第一ピークが歪んでくるとともにそれ以下の部分に振幅と振動数の大きなピークが出現するようになる。つまり、第一ピーク及びそれ以下の部分は $r_{\max}$ をどのようにとっても再現することはできない。

Fig. 2. Fourier-transformed $Si(S)$ curves from the RDF obtained from the observed $Si(S)$ for $Li_2O \cdot SiO_2$ glass.

Fig. 3. Fourier-transformed $Si(S)$ curves from the RDF obtained from the observed $Si(S)$ for $2PbO \cdot SiO_2$ glass.

Fig. 4. Difference in appearances of the peaks in intensity curves and in RDFs. These peaks with small atomic distances have relatively small widths⁶⁾.

(a) Original peaks

(b) Intensity curves for the above peaks

— sum of the curves for the peaks at 1.40 Å and at 1.55 Å with rms, $\epsilon=0.04$

..... the curve for the peaks at 1.472 Å with rms, $\epsilon=0.0855$

(c) RDFs of the peaks obtained by re-transformation from the above intensity curves (b)

— sum of the curves for the peaks at 1.40 Å and at 1.55 Å with rms, $\epsilon=0.04$

..... the curve for the peaks at 1.472 Å with rms, $\epsilon=0.0855$

Fig. 5. Difference in appearances of the peaks in intensity curves and in RDFs. These peaks with small atomic distances have relatively large widths.

(a) Intensity curves for the peaks

— sum of the curves for the peaks at 1.40 Å and at 1.55 Å with rms, $\epsilon=0.0891$

..... the curve for the peaks at 1.472 Å with rms, $\epsilon=0.1346$

(b) RDFs of the peaks obtained by re-transformation from the above intensity curves

— sum of the curves for the peaks at 1.40 Å and at 1.55 Å with rms, $\epsilon=0.0891$

..... the curve for the peaks at 1.472 Å with rms, $\epsilon=0.1346$

3.2 動径分布解析法における誤差の評価

強度曲線から動径分布曲線を導く過程で強度曲線の情報が失われたり、誤差が導入されたりするかどうかを見るために、動径分布曲線を逆フーリエ変換して再び強度曲線を求め、元の強度曲線との一致を調べた。強度曲線で比較的 S の大きい部分まで構造情報を含んでいるケイ酸塩ガラス ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラス) の場合と比較的収束の早い鉛ガラス ($2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラス) の場合について図 2, 3 に示した。

動径分布曲線では強度曲線と異なり、特に原子間距離の小さな部分に歪みが持ち込まれ、正確な比較ができな

Table 1. Width of the first peak of RDF of several glasses, rms, which corresponds to α in $\exp(-\alpha^2 S^2)$ or ϵ in Fig. 4, is calculated from the width of the peak subtracting the width based on artificial temperature factor and upper limit of Fourier integral.

glass	rms
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	0.11
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	0.12
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	0.11
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	0.12
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	0.12
$2.15\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.97.85\text{TeO}_2$	0.08
Se	0.09
ZnCl_2	0.08

いという考え方が柿木⁶⁾により示されており、著者らが構造解析を行った酸化物、カルコゲナイド、ハライドガラスでどの程度歪みが入ってくるかを計算した。図 4 に柿木が計算を行ったものを示したが、1.40 Å と 1.50 Å の二本のピークと 1.472 Å の少し幅の広いピーク (図 4 (a)) に対する強度曲線は、 $S=20\text{Å}^{-1}$ 以上で明瞭な差を示す (図 4 (b))。しかしそれをフーリエ変換して動径分布曲線とすると図 4 (c) に見られる通り Ag ターゲットに相当する $S_{\text{max}}=22.4\text{Å}^{-1}$ の場合でもほとんど差が見られなくなってしまう。 $S_{\text{max}}=50\text{Å}^{-1}$ 以上でないと元のピークは再現できない。しかし著者らが構造解析を行ったガラスでは第一ピークの幅がもう少し広く (表 1)、そうした場合について計算を行った結果が図 5 である。図 5 (b) は $S_{\text{max}}=50\text{Å}^{-1}$ として計算した結果である。この場合は強度曲線上でも動径分布曲線上でも殆ど両者の差がないことが分かる。

4. 考 察

4.1 強度比較法の限界

Debye 式は構造モデル中の原子対に対応する正弦曲線を積算して強度曲線を求めるが、原子対の数は原子間距離の 2 乗で増大していくために Debye 式での中断効果は r_{max} の増大と共に強くなっていく。その影響の現れる位置は r_{max} の増大と共に徐々に S の小さな方へ移動していき、 $r_{\text{max}}=\infty$ となれば消失するはずであるが、現実にはある値で中断せざるを得ないため、 $S=0 \sim 2\text{Å}^{-1}$ の域にこうしたピークが現れてくる。図 1 から分かるとおりこの部分の計算曲線は全く歪んでしまい、実験曲線と比較することができない。一般にはこうした点をなんらかの近似を行うことにより回避している。例えば、ある程度以上長い原子間距離をカットする⁷⁾、また中断効果の効き方を弱くするため構造モデルを不規則な凹凸をもつ球状とする⁸⁾などの手法が報告されている。

しかしこれでは強度比較法のもつ近似が入ってこないという利点を犠牲にしているわけで、強度比較法を用いる意味が弱くなる。

中距離構造を確認するに当たってどうしても強度曲線上での比較が必要であるなら、pair function 法を用いてまず動径分布曲線を求め、それをフーリエ変換して強度曲線を求める方法を採用したい。この場合正確なフーリエ変換を行うためにはある程度の原子間距離までの動径分布曲線を求めておく必要がある。もしなんらかの事情でそれが難しいときは、求めた計算動径分布曲線を測定から求めた動径分布曲線と結合してフーリエ変換することも可能である。著者が $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスについて行った計算例を図 6, 7 に示す⁹⁾。

この他実際の強度比較法の適用に当たっての問題がある。強度比較法はしばしば $S_i(S)$ 曲線で行われること

Fig. 6. Radial distribution curves for $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass.

— Observed one
 Calculated one for the best model
 --- Contribution of intra-layer atomic pairs
 - · - · - Contribution of inter-layer atomic pairs

Fig. 7. Intensity curve transformed from the above RDF (Fig. 6) for $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass.

— Observed one
 Calculated one from the above RDF (Fig. 6)

が多い。この場合動径分布曲線と比し密度の分だけ情報が少なくなっており、実際にモデル中に含まれる原子対のごく一部を使ってもかなりの一致を得ることができる場合がある。しかし非晶質の X 線構造解析はもともと少ない情報の中での作業であり、得られた情報をできるだけ有効に利用することが重要である。そうした中でこのような任意性が持ち込まれれば構造解析の精度は落ちてしまい、折角誤差の少ない強度比較法を用いようという意図が意味をなくすことになる。

こうした意味からも、強度比較法の使用が有効となるのは、例えば小さな S までの強度データしかない場合の部分的な構造解析などかなり特殊な場合になろう。

4.2 動径分布解析法

既に述べたように強度比較法は Debye 式を用いる正統なやり方は近似を導入しないと中断効果を抑えることができない。動径分布曲線からフーリエ変換するやり方は一旦動径分布曲線を求める以上純粋な強度比較法とは言い難い。一方動径分布解析法は pair function 法を用いれば、近似を導入する必要はないし、また誤差もほとんど考慮する必要がない。

しかし動径分布関数での比較では不十分であり、強度曲線での比較を主とするべきであるとか、求められた構造モデルを動径分布曲線で比較するとともに強度曲線で確認することが必要であるなどの主張が行われている。

これらの主張は大きく二つに分けることができる。一つは強度曲線は生のデータであるが、動径分布曲線は強度曲線から計算される過程で誤差が導入されるために正確でない、という見方である (Cartz⁸⁾, Weinstein et al.¹⁰⁾, Morikawa et al.¹¹⁾). 他の一つは強度曲線にも動径分布曲線にもそれぞれ構造の異なる面が強調されて現れるので、両者での比較が不可欠であるという見方である。

まず第一の見方について考えてみたい。従来の K 近似を用いた動径分布解析法ではこの見方は正しく従来の動径分布解析法が半定量的な域に留まっていた理由であることは前述したとおりである。しかし pair function を用いた Warren の方法を用いれば K 近似は用いる必要がないし、その他の誤差も相殺されて考慮する必要がない。しかし動径分布曲線は強度曲線からフーリエ変換する過程で、強度曲線の持つ情報の一部は失われるとともに別の偽の情報が動径分布曲線に加わっている可能性はないのか。図 2, 3 はこの点を確認するために計算されたものである。強度曲線上で減衰の遅いケイ酸塩ガラスと減衰の速い $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの両者について計算を行ったが、いずれの場合もある程度までの動径分布曲線を用いれば、ほとんど完全に元の強度曲線に戻すことができることが分かる。したがってフーリエ変換の過程で強度曲線の情報が一部失われたり、偽の情報が加わっ

たりすることがない、つまり強度曲線と動径分布曲線とは完全に1:1で対応するものであることが分かる。このことから第一の見方は否定されたとと言える。

ただここで注意しなければならないことは、Warrenの式は歪みが入ってきても pair function を用いれば相殺されることを示しているにすぎず、動径分布曲線に歪みが入ってこないわけではない。(3)式に導入されている因子として sharpening factor と人工温度因子がある。sharpening factor $g(S)$ は一般に一電子当たりの平均散乱因子 $f_e(S)$ を用いる場合が多いが、これは中性子回折の場合と異なり X 線回折では回折強度が S とともに減少していくのでこれを補正する目的で導入されたものであり、特に歪みの原因となるものではない。一方収束因子(人工温度因子)は中断効果を抑えるために導入されたもので高い S での情報を相対的に抑えるので、動径分布曲線の r の小さなピークをブロードにする作用をもつ。したがって中断効果をできるだけ減らし、収束因子の効果を小さくすれば、こうした歪みは小さくなる。そのためにはできるだけ高い S までの測定を行うことが望まれる。パルス中性子源を用いた中性子回折では $S=50 \text{ \AA}^{-1}$ 付近までの強度がかなりの信頼度で測定可能であり、上記の歪みは極端に小さくなる。X 線の場合でもできるだけ波長の短い特性 X 線を用いて高い回折角までの測定を行うことがこうした歪みを減少させることにつながる。

では第二の見方はどうか。例えば柿木⁶⁾は、前述のとおり強度曲線をフーリエ変換する過程で動径分布曲線には歪みが導入され、この効果は特に原子間距離の短い部分で大きいことを報告している(図4)。ただここで例として用いられているピークは相当に鋭く、著者らがこれまでに測定をした酸化ガラス、カルコゲナイドガラス、イオン性ガラスにおいて観測される第一ピークの幅は一般にこの数倍大きく、共有結合性で比較的鋭いピークを示す Se ガラスでもこの2倍強の幅をもつ(表1)。こうした場合でも同様の議論が成り立つか否かについては図6に示したとおりで、強度曲線上でもまた動径分布曲線上でも二本のピークと一本のピークの区別がほとんどつかなくなっている。一般のケイ酸塩ガラスなどでは更にピーク幅が広く、差は小さくならう。つまりもっとも差が明瞭に現れる第一ピークの部分でも酸化ガラス、カルコゲナイド、ハライドガラスなどでは両者にはほとんど差がなく、強度曲線、動径分布曲線のいずれで比較しても同等の結果が得られることが分かる。

もう一つの主張として Wright^{12),13)}は層状構造の存在は動径分布曲線ではほとんど見ることができないが、強度曲線では低い S で明瞭なピークとなって現れるとしている。非晶質の場合一般に層の構造は乱れていても層間距離がある一定の幅に収まるなら、層間の相互作用に

基づいて明瞭なピークが現れるとの考え方である。層状構造から明瞭なピークを導くためには層間の原子対が特定の原子間距離の範囲内に多数存在することが前提となる。これは必ずしも強度曲線上にのみ現れるのではなく動径分布曲線上にも現れるはずであり、動径分布曲線上の大きなピークが、強度曲線上で大きな振幅の、強い減衰正弦曲線となって現れるため S の小さな域でそれが顕著に現れると考えるべきであろう。著者らが今まで構造解析を行ったガラスの中で、層状構造をもつものも少なくない。As₂O₃ ガラス¹⁴⁾、PbO・SiO₂ 系ガラス¹⁵⁾、アルカリ二ケイ酸塩ガラス¹⁶⁾、ZnCl₂ ガラス¹⁷⁾などがそうである。この場合動径分布曲線上に層間に基づくピークが現れないわけではないが、明瞭とは言い難く、ブロードなピークが層内の寄与と一緒に現れるにすぎない。図6に2PbO・SiO₂ ガラスの場合について層内、層

Fig. 8. Radial distribution curves for 2 PbO·SiO₂ glass.

— Observed one
..... Calculated one for the model which shows a poor fit.

Fig. 9. Intensity curve transformed from the RDF (Fig. 8) for 2 PbO·SiO₂ glass.

— Observed one
..... Calculated one from the above RDF (Fig. 8)

間を併せて示した。この場合の層間距離は約 $7\text{\AA}$ であるが、この域では層内と層間の寄与が同程度であり、層間の寄与のみが強度曲線上に強く現れることは考えにくい。層状構造自体乱れを含んでおり、その層が積み重なっていく場合層と層との相互関係も場所によって少しずつ異なっているわけであるから当然のことと言える。

最後に強度曲線と動径分布曲線上での一致が 1:1 で対応をしているか否かを見ることにする。動径分布曲線上で完全な一致を示すものは、既に図 2, 3 に示したようにフーリエ変換によって完全に元の実測強度曲線に一致する。また動径分布曲線上で比較的よい一致を示すものは、図 6, 7 に見られるとおり、強度曲線上でもよい一致を示す。一方動径分布曲線で一致の悪いものはどうか。図 8, 9 に同じ $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ ガラスでの例を示したが、強度曲線でもやはり一致が良くない。この際不一致の具合が $S=0.5\sim 2.0\text{\AA}^{-1}$ の付近にも明瞭に現れていることが分かるが、この部分は図 2 で示したように、Debye 式で計算したものでは中断効果に基づく鋭いピークが重なり、一致の具合を見ることができない。

以上の考察から強度曲線をフーリエ変換して動径分布曲線を求める際に誤差が導入されることはなく、また動径分布曲線上の比較が酸化物系、カルコゲナイド系、ハライド系ガラスなどでは強度曲線上での比較と比し劣るものではないことが明らかになった。

5. 結 論

X 線構造解析法として基本的な強度比較法と動径分布解析法について、両者の関係と特徴について検討した。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) 強度曲線と動径分布曲線は互いに正確にフーリエ積分により変換することができ、動径分布曲線を求める際強度曲線の情報が失われたり、余分なものが付け加

わったりはしていない。

(2) Debye 式で強度曲線を求める方法は、なんらかの近似を用いないかぎり中断効果の影響を避けることができない。強度曲線上での正確な比較が必要な場合はモデルより pair function 法を用いて動径分布曲線を求め、それを再びフーリエ変換して求めた方がよい。

(3) 原子間距離の短い部分の情報が動径分布曲線上では歪みが導入されるため強度曲線上で比較するべきという主張があるが、著者らが解析を行った酸化物系、カルコゲナイド系、ハライド系ガラスについて言えば、いずれの場合もほぼ同等の比較が可能である。

文 献

- 1) 例えば, G. Hartleif, *Z. anorg. Chem.*, **234**, 353 (1938).
- 2) 例えば, E. A. Porai-Koshits, *Proceedings of a Conference on the Structure of Glass*, p. 25-35, Leningrad, November 23-27, 1953 (translated from Russian). Consultants Bureau Inc., New York (1958).
- 3) C. Brosset, *Trans. Soc. Glass Technol.*, **42**, 125 (1958).
- 4) 例えば, Y. Waseda and S. Tamaki, *Phil. Mag.*, **32**, 951 (1975).
- 5) B. E. Warren, "X-ray Diffraction", Addison-Wesley Pub. Co., Reading (1969).
- 6) 柿木二郎, 日本結晶学会誌, **22**, 13 (1980).
- 7) 例えば, H. Morikawa, Y. Takagi and H. Ohno, *J. Non-Cryst. Solids*, **53**, 173 (1982).
- 8) L. Cartz, *Z. Krist.*, **120**, 241 (1964).
- 9) M. Imaoka, H. Hasegawa and I. Yasui, *J. Non-Cryst. Solids* (1986) to be published.
- 10) F. C. Weinstein and E. A. Davis, *J. Non-Cryst. Solids*, **13**, 153 (1973/74).
- 11) H. Morikawa, Y. Takagi and H. Ohno, *J. Non-Cryst. Solids*, **68**, 159 (1984).
- 12) A. C. Wright, *Phys. Chem. Glasses*, **17**, 122 (1976).
- 13) A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, **75**, 15 (1985).
- 14) M. Imaoka and H. Hasegawa, *Phys. Chem. Glasses*, **21**, 67 (1980).
- 15) 今岡 稔, 長谷川 洋, 窯協, **88**, 141 (1980).
- 16) M. Imaoka, H. Hasegawa and I. Yasui, *Phys. Chem. Glasses*, **24**, 72 (1983).
- 17) 今岡 稔, 小長谷保平, 長谷川 洋, 窯協, **79**, 97 (1971).