パーシステントホモロジーを用いた非晶質物質の 回折パターンの理解と二体相関に潜んだトポロジーの抽出

物質・材料研究機構先端材料解析研究拠点 小原真司, 坂田修身

京都大学複合原子力科学研究所 小野寺陽平

理化学研究所革新知能統合研究センター 大林一平

岐阜大学工学部 志賀元紀

早稲田大学理工学術院 平田秋彦

京都大学高等研究院 平岡裕章

Shinji KOHARA, Osami SAKATA, Yohei ONODERA, Ippei OBAYASHI, Motoki SHIGA, Akihiko HIRATA and Yasuaki HIRAOKA: Understanding Diffraction from Disordered Materials and the Extraction of Topology Hidden in the Pairwise Correlations by Persistent Homology

The structure of disordered materials is still not well understood, due to the lack of structural information from diffraction data. In this article, attempts are made to reveal the information on the topology of crystalline and disordered materials by utilizing persistent homology analyses. The persistence diagram of silica (SiO_2) glass indicates that the shape of rings in the glass is similar not only to those in the crystalline phase with comparable density (α -cristobalite), but also to rings present in crystalline phases with higher density (α -quartz and coesite). This behavior is a result of disorder, because the shape of rings in silica glass is buckled, which can be observed in high density crystalline phases. Furthermore, we have succeeded in revealing the differences, in terms of persistent homology, between tetrahedral networks and tetrahedral molecular liquids, and the difference between liquid and amorphous states. A combination of diffraction data and persistent homology analyses is a useful tool for allowing us to uncover structural features hidden in the pairwise correlations.

1. はじめに

液体の研究で著名な Egelstaff は、液体構造に関する総説¹⁾を次のような文章で始めている。「液体の研究というのは、失望させられる (= frustrating な) 研究分野である。液体研究に関する基本的な考えは昔から知られているが、その実践的手段、すなわち高精度の実験を可能とする手段が存在しないからである。したがって、液体研究における進歩というものは、決して十分とは言えないような数多くの試行 (実験) から得られるものであり、前進とは、たいていは古い実験手法の改良の結果なのである。液体の構造研究は、そういう (frustrating な) 研究の典型である」。Egelstaff は、液体の「静的な構造」を実験的に調べ、記述することの困難さについて述べているのであるが、これは液体に限らずガラス・アモルファスなどのランダム系物質の構造研究全般について言えることである。²⁾

ガラス・液体・アモルファスといった非晶質物質は結晶のような規則正しい構造周期性をもたないため、そ

の回折パターンはブロードとなり、その理解には困難を伴う。SPRING-8 や J-PARC のような高強度の高エネルギー放射光・中性子が利用できる大型量子ビーム施設が建設されたことにより、高精度の回折データがハイスループット測定できるようになってきた³⁾が、Egelstaff が指摘する問題点の根底となる原因は、非晶質物質の構造を二体相関でしか実験的に記述できないことにある。

近年では計算機シミュレーションや構造モデリング技術の発展により、信頼性の高い非晶質物質の三次元構造モデルを構築できるようになり、三次元構造と回折パターンの相関を考えるのに十分な質と量のデータが揃いつつある。^{4),5)}本研究では X 線・中性子回折データに現れる特徴的なピークと三次元構造の相関を考察するために、現代数理学に基づいて考案された新しいトポロジカル解析法であるパーシステントホモロジー解析⁶⁾を導入し、回折ピークの起源を考察するとともに、二体相関に潜んだ秩序をトポロジーに注目して抽出することを試みた。

2. 二体分布関数 $g(r)$

非晶質物質の構造を記述するのに最も適している関数である二体分布関数 (Pair distribution function, $g(r)$) は,^{7),8)} ある1つの原子が原点にあるときに, 距離 r だけ離れたところにもう1つの原子を見出す確率を表す. 以下, X線回折の場合を例に解説する.

$g(r)$ は, X線回折強度 $I(Q)$ を原子散乱因子 $f(Q)$ によって規格化した Faber-Ziman 型⁹⁾ の構造因子 $S(Q)$:

$$\begin{aligned} S(Q) &= \frac{I(Q) - \langle |f(Q)|^2 \rangle}{\langle |f(Q)|^2 \rangle} + 1 \\ &= \sum_{ij} c_i c_j \frac{\text{Re}[f_i(Q) f_j^*(Q)]}{\langle |f(Q)|^2 \rangle} S_{ij}(Q) \\ &= \sum_{ij} w_{ij}(Q) S_{ij}(Q) \end{aligned} \quad (1)$$

のフーリエ変換として次式で与えられる.

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

また, 部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ と部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ は以下の関係式で表される.

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q [S_{ij}(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (3)$$

Q は散乱ベクトル ($Q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$, 2θ : 散乱角, λ : 入射X線の波長), $\langle \rangle$ は原子1個当たりの平均値を意味し, c_i , $f_i(Q)$ は原子 i の濃度 (原子分率), 原子散乱因子である. また, $w_{ij}(Q)$ は i - j 原子間相関に対する重み因子, ρ は原子数密度 ($\text{\AA}^{-3}$) である. 中性子回折の場合は, 原子散乱因子は Q 依存のない散乱長 b で置き換わり, 取り扱いにはさらに容易になる. 全相関関数 (Total correlation function, $T(r)$), 動径分布関数 (Radial distribution function, $RDF(r)$) と $g(r)$ の関係は

$$T(r) = 4\pi r \rho \cdot g(r) \quad (4)$$

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho \cdot g(r) \quad (5)$$

で表される. また, 結晶のPair Distribution Function (PDF) 解析でよく用いられる簡約二体分布関数 (Reduced pair distribution function, $G(r)$) は, 差分相関関数 (Differential correlation function, $D(r)$) と呼ばれるが, $g(r)$ の簡約形として以下のように表される.

$$G(r) = 4\pi r \rho \cdot (g(r) - 1) \quad (6)$$

各関数の定義の詳細については文献10) を参照されたい.

二体相関関数 $g(r)$ は非晶質物質の乱れた構造の記述子として適切であることから, これまで幅広く使われて

きた. 前述のように $g(r)$ はX線や中性子といった量子ビームを用いた回折実験より得ることができる. また, $g(r)$ は Q 空間における構造情報をそのまま実空間に投影できることから, 結晶の散漫散乱やナノ粒子のようなブロードな回折ピークの解析を行えるため, 近年ではさまざまな材料に適用されている.

しかしながら, 冒頭で述べたとおり $g(r)$ は $S(Q)$ をフーリエ変換することにより Q 空間の多くの情報を失う (例えば結晶の空間群に関する情報) ことから, 限られた一次元の実空間の構造情報から非晶質物質の三次元構造を一意的に導くことができない. この点が結晶に比べて非晶質の構造解析研究が大きく立ち後れている理由である.

3. パーシステントホモロジー

前述のように, 量子ビーム回折実験から一意的に原子の位置を決定できず, また, 格子定数や空間群といった構造記述子が存在せず, 二体の相対的な位置でしか記述できないことが非晶質の構造解析の難しさであるが, 近年の計算機の演算能力の向上および計算機実験技術の進歩や解析コードの整備により, 非晶質物質の計算機実験環境は大きく進歩した. また, データ駆動型構造モデリング法である逆モンテカルロモデリング (Reverse Monte Carlo, RMC)¹¹⁾ と分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) シミュレーションの組み合わせにより量子ビーム回折実験データを再現する構造モデルを構築することができるようになった.⁵⁾

こういった背景の下我々は信頼性の高い非晶質構造モデルの二体相関に潜んだトポロジー解析を行ってきた. これまではリングやチェーン構造に注目した解析を行ってきたが, このとき, これらを構成する原子の結合を定義する必要がある. そこで, リングの大きさやチェーンの長さ以外に, そのねじれ方に注目した解析を行うため, 位相的データ解析 (Topological Data Analysis, TDA) 法の1つであるパーシステントホモロジー (persistent homology, PH) を導入した. 本手法をシリカ (SiO_2) ガラスに適用して, その階層構造を抽出した成果は文献6) に, 高压のガラスに適用した成果は文献12) に, 日本語での詳細は文献13),14) に記載されているが, その概要を以下に解説する.

PHという, 数学のトポロジーを使ったデータ解析 (位相的データ解析) の一手法はデータの形を特徴付けるための有力なツールとして最近発展が著しい.^{15),16)} 理論からソフトウェア, 応用まで数学, 計算機科学, 各応用分野 (材料科学^{6),17),18)} や生物学¹⁹⁾ など) の専門家によってそれぞれの方面から開発, 活用が進んでいる. トポロジーとは図形の連結性, 穴, リング構造, 空隙といった構造を数学的に扱うための枠組みで, こういった構

図1 点集合のPD. (The persistence diagram for typical point sets.)

造を活用してPHはデータの形を特徴付ける。PHはデータのマルチスケールな位相的構造をパーシステント図 (persistence diagram, PD) という形で特徴付けることができる。

ここでは図1aのような点集合データを考える。材料科学への適用では例えばMDシミュレーションで得られた原子配置などを利用する。このデータからあるスケールの位相的構造を得るためには同じ半径の円 (三次元では球) を各点に貼り付ける。すると図1b～eのように点同士がつながりリング構造が現れる。ここで問題となるのがどのスケールを選ぶか (どの半径を使うか) である。PHの基本的なアイデアはどれか1つの半径を選ぶのではなく、半径を増大させていく過程を調べる、というものである。図1bからeまで変化する様子を調べ、リング構造の発生と消滅を調べるのである。この図においては図1bで発生したリングXが図1eで消え、図1cで発生したリングYが図1dで消える、と考えるのである。PHの数学的理論はこの発生と消滅のペアリングがどんな入力であってもうまくいく、つまりペアリングに任意性がない、ことを保証している。そしてこのリングの発生と消滅の半径の組の集まりをPDと呼ぶ。

図1の例では $\{(b_1, d_1), (b_2, d_2)\}$ がPDである。これを二次元の散布図やヒストグラムで可視化したもの (図1f) もPDと呼ぶ。

PDを活用するのに重要な概念として「穴の次元」がある。筒と球面という2つの形を考えてみる (図2)。両方とも「穴のようなもの」があるがこれは性質が大きく異なる。筒はその中を通り抜けることができるが球面でそんなことは不可能である。筒の内側は外から覗くことができるが球面はできない。この違いは数学的にはある種の次元の違いとして定式化される。筒は一次元の穴をもち球面は二次元の穴をもっているのである。そのためPDも一次元のPD、二次元のPDが別々に定義されている。なお、本稿では一次元のPDのみを紹介する。

PDによる解析結果を理解するためにはいくつか典型的な構造に関する出力を知っておくとよい。ここでは辺の長さが a の正三角形と正六角形についての一次元PDを紹介する (図3)。これらのリング構造が現れるのは共に半径が $a/2$ になったときである。一方このリングの内

図2 筒と球面. (A cylinder and a sphere.)

図3 正三角形と正六角形の一次元PD. (PDs1 for a regular triangle and a regular hexagon.)

側が潰れるのは正三角形では $a/\sqrt{3} \approx 0.577a$ 、正六角形では a である。するとそれぞれのPDは1点のPDで図のようになる。さらに正三角形のタイリングや正六角形のタイリング (ハニカム) などの場合はこれらの点が同じ位置に重なったPDとなる。

PHによる解析のためのソフトウェアは各地の研究グループによってさまざまなものが開発されている。ここでは大林が中心となって開発している HomCloud²⁰⁾ を簡単に紹介する。HomCloudは可視化、逆解析、機械学習との組み合わせといった応用方面に注力して開発しており、実際にさまざまな材料科学データ解析に活用されている。特に逆解析はほかのソフトウェアにはない、HomCloudの特徴的機能である。逆解析はPDの各点に対応するリングや空隙を入力データ上に再構成する仕組みである。例えば図1fの (b_1, d_1) からリングXを見つけ出すのが逆解析である。内部的にはPDの計算過程の情報を記録しておいて、その情報を逆にたどることで再構成を行う。

実際のシミュレーションデータの結果を計算する場合には、複数種類の原子をうまくあつかうための工夫が必要となる。実用的によく使われる方法としては、

- ・各原子の種類ごとの固有の半径を初期半径として設定して, その半径から大きくしていく
 - ・ある特定の種類の原子にのみ注目し, その原子の配置のみを使う
- などがある.

4. 非晶質物質の回折パターン

図4にCu₅₀Zr₅₀ガラス,²¹⁾アモルファスSi,²²⁾シリカガラス,²³⁾液体CCl₄²⁴⁾の構造因子 $S(Q)$ を示す. 横軸は原子サイズの差を規格化するために, 散乱ベクトル Q 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の最近接距離 d を乗じてある. 液体CCl₄の中性子回折から得られた $S(Q)$ およびシリカガラスの中性子回折から得られた $S(Q)$ には Qd の小さい領域に Q_1 (First sharp diffraction peak, FSDP), Q_2 (Principal peak, PP), Q_3 の3つのピークが現れる^{25),26)}ことが知られているが, アモルファスSiは Q_1 をもたず, Cu₅₀Zr₅₀ガラスは Q_3 しかもたないことがわかる. また, シリカガラスの Q_2 はX線回折から得られる $S(Q)$ には観測されないが, これはX線が原子番号の大きい(多くの電子をもつ)シリコン(Si)に敏感であるのに対して中性子は相対的に軽い原子である酸素(O)に特に敏感であることに起因することから, Q_2 はO-O相関に関連したピークである.²⁷⁾ほかの3つとは異なり, 化学結合をもたないCu₅₀Zr₅₀ガラスは密なラ

ンダムパッキング構造をもち, 配位数はほぼ12である. これに対し, アモルファスSiはSiSi₄四面体, シリカガラスはSiO₄四面体, 液体CCl₄はCCl₄四面体が短範囲構造ユニットとなる. アモルファスSiとシリカガラスはネットワークを形成するが, 液体CCl₄ではCCl₄四面体は孤立した分子として存在する. したがって, 短範囲構造ユニットの中心原子から見た頂点原子の配位数と, 頂点原子から見た中心原子の配位数の平均はそれぞれ, 4, 2.67(Siの周りのOの配位数は4, Oの周りのSiの配位数は2), 1.6(Cの周りのClの配位数は4, Clの周りのCの配位数は1)となる. つまり, 図4において, 上にいくほど原子のパッキングは密であり, 下にいくほど疎であると言える. 非晶質物質の回折パターンの一番 Q の低い位置に現れるピークをFSDPと命名し, FSDP = ガラスの中距離構造と安易に解釈している論文が見受けられるが, 実際には Q の小さい領域に現れるピークがもつ意味は非晶質物質によって異なってくることから, d を乗じて議論する必要がある我々は, FSDPはシリカガラスや液体CCl₄のように短範囲ユニットにおける結合の手の数が異なる複数の原子から構成された多面体が疎に分布したときに多面体を作る秩序によって観測されるピークであると考えている.²⁸⁾また, FSDPがガラスネットワークの象徴と報告している論文も数多く報告されているが, ネットワークを形成しても空隙がなければFSDPは消失することは, ZeidlerとSalmonらのシリカガラスの高圧中性子回折の結果から明らかであり, 彼らのデータではそれと引き換えに酸素のパッキングが上昇することに伴うPPの成長が観測されている.²⁷⁾したがって, FSDPがガラスネットワークの象徴という解釈には慎重になる必要がある.

FSDPの起源についてはとくにシリカガラスにおいて多くの研究が報告されている. ガラス形成物質であるシリカガラスの構造モデルについては, 1932年にZachariasenによって提案された.²⁹⁾Zachariasenのガラス形成則の詳細については原著論文に詳しく書かれているが, シリカガラスにおいては, SiO₄四面体がOを頂点で共有してネットワークを形成している. 頂点共有ネットワークという点においては結晶相である α -クリストバライト, α -石英, コーサイトも同じである. ガラスの密度は α -クリストバライトとほぼ等しいが, 四面体のつながり方に結晶のような規則性がないとガラスになる. しかしながら, 規則性がないとは言え, シリカガラスは $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ ($Qd \sim 2.4 \text{ \AA}^{-1}$)にFSDPを示す(図4). このピークを解釈するために, RMCと古典MDのハイブリッドモデリングにより得られたX線と中性子の $S(Q)$ を再現する構造モデルを図5²¹⁾に示す. 一方, FSDPの位置とその半値幅から,

図4 Cu₅₀Zr₅₀ガラス,²¹⁾アモルファスSi,²²⁾SiO₂ガラス,²³⁾CCl₄液体²⁴⁾の構造因子 $S(Q)$. (Total structure factors, $S(Q)$, for glassy Cu₅₀Zr₅₀, amorphous Si, glassy SiO₂ and liquid CCl₄.)

周期 : $2\pi/Q_{\text{FSDP}} \sim 4 \text{ \AA}$

(図5の破線間で太い矢印で示された距離)

相関長 : $2\pi/dQ_{\text{FSDP}} \sim 10 \text{ \AA}$

(図5の灰色の領域内の細い矢印で示された距離)

と見積もられ、空隙越しに揃った面がFSDPの起源となる中距離構造と解釈されている。

図5 RMC-MD モデリングより得られたシリカガラスの三次元構造²¹⁾ (RMC-MD-generated atomic configuration for glassy SiO_2 .) シミュレーションボックスを紙面方向に約9 Åにスライスした領域でネットワークを形成している原子のみ表示している。R：リング(員環)。編集部注：カラーの図は電子版を参照下さい。

5. パーシステンスダイアグラム (Persistence Diagram, PD)

5.1 シリカのPD

前項ではさまざまな非晶質物質の回折パターンを示した。回折パターンの起源をより詳細に理解するために、回折パターンとPDの相関について考察をする。まずPDがどのような情報を与えるかを知るための一例としてシリカガラスと結晶 (α -クリストバライト, α -石英, コーサイト) のSiのPD(a)とリング分布(b)についての比較を図6²¹⁾に示す。パーシステントホモロジー解析では、結晶構造解析や構造モデリング・シミュレーションにより得られた三次元座標の原子の半径を同時に増大させ、隣接した原子と重なりリングが出現した点をBirth、さらに増大させリングが消失した点をDeathとしてダイアグラムを計算する。図6aのシリカガラスのデータを見ると、Death軸に沿った縦長のプロファイルと対角線に沿ったプロファイルが観測される。対角線に近いプロファイルはBirthした後ただちにDeathする寿命の短いリングを、対角線から離れたプロファイルは寿命の長いリングを意味する。本手法の最大の特徴は原子間の結合を定義することなく穴の形(ホモロジー)が解析できる点である。ガラスのダイアグラムに現れる縦長のプロファイルはガラスを構成する原子がネットワークを形成していることを示しており、Deathの値が大きいほど寿命が長い、すなわちロバストな大きくて対称性の良いリングの存在を意味する。一方、対角線付近のプロファイルは寿命の

図6 シリカガラス ($d = 2.20 \text{ g cm}^{-3}$) および α -クリストバライト ($d = 2.30 \text{ g cm}^{-3}$), α -石英 ($d = 2.65 \text{ g cm}^{-3}$), コーサイト ($d = 2.92 \text{ g cm}^{-3}$) におけるSiのパーシステント図²¹⁾ (Si-centric PDs (a) and primitive ring statistics (b) for glassy SiO_2 , α -cristobalite, α -quartz and coesite.)

短い(小さいあるいはいびつな形をした)リングの存在を意味する。このDeath軸に沿った縦長のガラスのプロファイルに注目すると、結晶相にも同じようなBirthの位置にプロファイルが観測され、 α -クリストバライト、 α -石英、コーサイトと高密度になるにつれて、Death値の小さい、すなわち寿命が短いリングへと変わっていることがわかる。一方で、図6bに示したリング分布を比較すると、シリカガラスに密度に近い α -クリストバライトは6員環しかもたないのに対し、ガラスは6員環を中心に広いリング分布をもつ。このような特徴をGuptaとCooperは「トポロジカルに無秩序」^[30]と定義し、ガラスの特徴であると結論付けている。しかしながら、図6からわかるように、 α -石英、コーサイトと高密度になるにつれて結晶においてもリング分布に多様性があり、これらもトポロジカルに無秩序である。とくに、コーサイトにおいて大きなリングが存在していることは興味深い。これに対してSiのPDではコーサイトのリングが一番寿命が短いことを示しており、コーサイトのリングはねじれが大きいことを意味している。さらに重要な点は、ガラスがこれら3つの結晶相のプロファイルを含むように縦長のプロファイルをもつことである。このような縦長のプロファイルが現れることがガラスになりやすいガラスの特徴と考えられ、このプロファイルはアモルファス(ガラス)ネットワーク形成の記述子と言える。さらに、シリカガラスにこれら3つの結晶相と同じDeath位置にプロファイルが広がっていることから、ガラスには密度がより高密度の結晶のホモロジーがある、つまり、 α -クリストバライトと比較して、よりねじれた形のリングが存在していることが明らかとなり、これがガラスの無秩序性の象徴であると結論づけられた。

図7 シリカガラス(a)と液体CCl₄(b)のPDと中性子の構造因子 $S(Q)$.²¹⁾ (PDs and neutron $S(Q)$ for glassy SiO₂ (a) and liquid CCl₄ (b).)

5.2 シリカガラスと液体CCl₄の回折データおよびPDの比較

図4に示すようにシリカガラスと液体CCl₄にはFSDPが観測される。このFSDPとPDの比較を行った。図7にシリカガラスと液体CCl₄の各原子のPDを中性子の $S(Q)$ と併せて示す。²¹⁾ここでは横軸は四面体の中心(A)と頂点(X)の距離でスケールされている(実質的には図4と同じ)。両物質に共通する特徴は短範囲構造が正四面体であることであるが、前者は四面体が頂点共有ネットワークを形成しているのに対し、後者は四面体は孤立している。このような違いがあるにもかかわらず図7に示すとおり、両者は共にFSDP(Q_1)を示す。²¹⁾図から液体CCl₄のFSDPは液体であるにもかかわらずシリカガラスのそれよりも鋭い。この原因はまだ議論の余地があるが、液体CCl₄では四面体がシリカガラスのようにネットワークにより拘束されていないことから面が揃いやすいのではないかと考えている。実際にFSDPの半値幅から相関長を計算すると液体CCl₄の相関長はシリカガラスより2倍ほど長い。²¹⁾

PP(Q_2)に注目してみるとシリカガラスのPPは一本のピークであるのに対して、液体CCl₄のPPは二本のピークとなっている。これについては三沢³¹⁾やPusztaiら^{32),33)}の議論にあるように液体CCl₄はほかの物質に比べると原子のパッキングは疎であるが、分子性液体の中ではClのパッキングの高い配向相関が存在しており、そのことに起因しているピークと考えられている。

一方で、四面体の中心を占める原子のPDを図7左に、四面体の頂点に位置する原子のPDを図7中央に示す。 $S(Q)$ と対照的にシリカガラスと液体CCl₄のプロファイルには大きな差が見られた。シリカガラスはSiのPDとOのPDは類似しており、ネットワークの形成を表すDeath軸に沿った縦長のプロファイルが観測されているのに対し、液体CCl₄のCのPDにはそのようなプロファイルが観測されず、またBirthの値も大きい(これはC-Cの原子間距離が長いことを意味する)。一方、ClのPDは縦長なプロファイルが不明瞭になっているがこれは前述のとおり液体CCl₄にはCCl₄分子の配向相関があることを意味している。

5.3 アモルファスSiと液体Siの回折データおよびPDの比較

図8にアモルファスおよび液体Si(1,770 K)の構造因子 $S(Q)$ とPDを示す。アモルファスSiは半導体で液体Siは金属であり、密度はそれぞれ2.30 g cm⁻³, 2.57 g cm⁻³と液体のほうが高密度である。これはアモルファスが4配位であるのに対して、液体における配位数は5.7²¹⁾とかなり大きいことに起因している。

文献²¹⁾でも議論してきたが、この特徴は典型的なガラス形成物質であるシリカの液体とガラスでは短範囲構

図8 アモルファス Si と液体 Si (1,770 K) の PD および構造因子 $S(Q)$.²¹⁾ (PDs and structure factors, $S(Q)$, for amorphous and liquid Si.)

造が四面体で密度もわずかに液体のほうが小さいという特徴と対照的であり、その差が図8の構造因子によく現れている。アモルファスでは比較的鋭い Q_2 が観測されるのに対して液体では Q_2 と Q_3 の区別が付かず、どちらかという液体の $S(Q)$ は図1の $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ガラスに近く、液体になることにより増大した配位数を反映していると考えられる。また、アモルファスの共有結合的な性質からより金属的になったことを特徴づけているとも言える。PDにもこの特徴はよく現れており、アモルファスは共有結合ネットワークとわかるプロファイルであるが、液体のプロファイルはより原子のパッキングの強い金属ガラス的なプロファイル⁶⁾になっている。こういった特徴は、液体とガラスでPDや $S(Q)$ の特徴が比較的類似している²¹⁾ ガラス形成物質であるシリカと対照的であり、液体からのアモルファス形成メカニズムはシリコン (Si) とシリカ (SiO_2) で大きく異なることを示唆している。

6. おわりに

冒頭で2015年に他界されたEgelstaffの総説について言及したが、彼は高エネルギー放射光X線を利用して液体の同位体量子効果の研究を今世紀初頭に精力的に行った。^{34),35)} それまでは、フラックス的に不十分な γ 線を用いて実験を行っていたので、第3世代放射光施設の出現により利用可能となった高フラックス高エネルギー放射光X線を最も待ち望んでいた研究者であったかもしれない。彼が1983年に発表した総説¹⁾で言わんとしたことは、まさに二体相関の限界であり、二体分布関数を非晶質構造の記述子として用いている限り、いくらSPRING-8やJ-PARCといった高エネルギーで高強度の量子ビームが使えるようになって、「古い実験手法の改良の結果」にしかならないことをすでに前世紀に確信していたと言える。その一方で、Zachariasenは1932年にガラスの構造モデルとガラス形成則を提唱していた。²⁹⁾ 現代の科学の力をもってしたらZachariasenが提唱していたことを検証することは可能であるが、80年以上前に最先端の量子ビーム実験施設や高度な計算機シミュレーション技術なしに提唱したことは偉業であったと言える。

本稿では、数学的なアプローチを取り入れたパース

istentホモロジーを駆使することにより、非晶質物質の回折パターンの理解と二体相関に潜んだトポロジーの抽出という新たな試みについて解説した。本アプローチがどんな複雑な系にも適用できる万能なツールであるとは現段階では言い難いが、これまで使われてきたリングサイズやチェーンの長さといったトポロジー解析に加えて、穴の形を定量化できる本手法は混合アルカリ効果の原因を考察する有効な手段であることも報告されている。³⁶⁾ したがって、今後こういった新しいトポロジカル解析ツールがさらにさまざまな系に適用されていき、非晶質の構造の理解が深まっていくことを期待したい。

謝 辞

本稿執筆においては、高エネルギー加速器研究機構 大友季哉氏、日本原子力研究開発機構 鈴木賢太郎氏、山形大学 白杵 毅氏から多大なご助言をいただいた。本研究は、科学技術振興機構個人型研究(さががけ)「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築」(JPMJPR15N4, JPMJPR16N6)、科学技術振興機構のイノベーションハブ構築支援事業「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI2I)」, JSPS科学研究費 基盤研究(A) JP19H00834の支援を受けて実施された。

文 献

- 1) P. A. Egelstaff: *Adv. Chem. Phys.* **53**, 1 (1983).
- 2) 鈴木賢太郎, 小原真司: まてりあ **41**, 206 (2002).
- 3) S. Kohara and P. S. Salmon: *Adv. Phys. X* **1**, 640 (2016).
- 4) 小原真司, 大石泰生, 高田昌樹, 米田安宏, 鈴木賢太郎: 日本結晶学会誌 **47**, 123 (2005).
- 5) S. Kohara: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **125**, 799 (2017).
- 6) Y. Hiraoka, T. Nakamura, A. Hirata, E. G. Escobar, K. Matsue and Y. Nishiura: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, 7035 (2016).
- 7) J. M. Ziman: *Models of Disorder*, Cambridge University Press (1979).
- 8) 早稲田嘉夫, 松原英一郎: X線構造解析, 内田老鶴圃 (1998).
- 9) T. E. Faber and J. M. Ziman: *Phil. Mag.* **11**, 153 (1965).
- 10) D. A. Keen: *J. Appl. Cryst.* **34**, 172 (2001).
- 11) R. L. McGreevy and L. Pusztai: *Mol. Simulat.* **1**, 359 (1988).
- 12) M. Murakami, S. Kohara, N. Kitamura, J. Akola, H. Inoue, A. Hirata, Y. Hiraoka, Y. Onodera, I. Obayashi, J. Kalikka, N. Hirao, T. Musso, A. S. Foster, Y. Idemoto, O. Sakata and Y. Ohishi: *Phys. Rev. B* **99**, 045153 (2019).
- 13) 大林一平: 応用数理 **26**, 7 (2017).
- 14) 平岡裕章, 西浦廉政: 日本物理学会誌 **1**, 1 (2017).
- 15) H. Edelsbrunner, D. Letscher and A. Zomorodian: *Discrete Comput. Geom.* **28**, 511 (2002).
- 16) A. Zomorodian and G. Carlsson: *Discrete Comput. Geom.* **33**, 249 (2005).
- 17) M. Saadatfar, H. Takeuchi, V. Robins, N. Francois and Y. Hiraoka: *Nat. Commun.* **8**, 15082 (2017).
- 18) T. Ichinomiya, I. Obayashi and Y. Hiraoka: *Phys. Rev. E*, **95**, 012504 (2017).
- 19) J. M. Chan, G. Carlsson and R. Rabadan: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 18566 (2013).
- 20) HomCloud. https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/hiraoka_lab/homcloud/

- 21) Y. Onodera, S. Kohara, S. Tahara, A. Masuno, H. Inoue, M. Shiga, A. Hirata, K. Tsuchiya, Y. Hiraoka, I. Obayashi, K. Ohara, A. Mizuno and O. Sakata: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127**, 853 (2019).
- 22) K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang and S. C. Moss: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3460 (1999).
- 23) ISIS Disordered Materials Database, <http://www.alexhannon.co.uk/>
- 24) H. Morita, S. Kohara and T. Usuki: *J. Mol. Liq.* **147**, 182 (2009).
- 25) P. S. Salmon, R. A. Martin, P. E. Mason and G. J. Cuello: *Nature* **435**, 75 (2005).
- 26) A. Zeidler and P. S. Salmon: *Phys. Rev. B* **93**, 214204 (2016).
- 27) A. Zeidler, K. Wezka, R. F. Rowlands, D. A. J. Whittaker, P. S. Salmon, A. Polidori, J. W. E. Drewitt, S. Klotz, H. E. Fischer, M. C. Wilding, C. L. Bull, M. G. Tucker and M. Wilson: *Phys. Rev. Lett.* **112**, 135501 (2014).
- 28) S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara, J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe and T. Usuki: *Nat. Commun.* **5**, 5892 (2014).
- 29) W. H. Zachariasen: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- 30) P. K. Gupta and A. R. Cooper: *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 14 (1990).
- 31) M. Misawa: *J. Chem. Phys.* **91**, 5648 (1989).
- 32) Sz. Pothoczki, L. Temleitner, P. Jónvári, S. Kohara and L. Pusztai: *J. Chem. Phys.* **130**, 064503 (2009).
- 33) Sz. Pothoczki, L. Temleitner and L. Pusztai: *Chem. Rev.* **115**, 13308 (2015).
- 34) B. Tomberli, C. J. Benmore, P. A. Egelstaff, J. Neufeind and V. Honkimäki: *J. Phys.: Condens. Mat.* **12**, 2597 (2000).
- 35) R. T. Hart, C. J. Benmore, J. Neufeind, S. Kohara, B. Tomberli and P. A. Egelstaff: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047801 (2005).
- 36) Y. Onodera, Y. Takimoto, H. Hijiya, T. Taniguchi, S. Urata, S. Inaba, S. Fujita, I. Obayashi, Y. Hiraoka and S. Kohara: *NPG Asia Mater.* **11**, 75 (2019).

プロフィール

小原真司 Shinji KOHARA
物質・材料研究機構先端材料解析研究拠点
Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan
e-mail: KOHARA.Shinji@nims.go.jp
最終学歴：東京理科大学, 博士 (工学)
専門分野：放射光 X 線回折
現在の研究テーマ：非晶質材料の構造特徴量の抽出

坂田修身 Osami SAKATA
物質・材料研究機構先端材料解析研究拠点
Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan
e-mail: SAKATA.Osami@nims.go.jp
最終学歴：東京工業大学, 博士 (工学)
専門分野：放射光材料科学, X 線回折
現在の研究テーマ：ナノ構造体や酸化物薄膜の構造, 電子状態と機能の関係

小野寺陽平 Yohei ONODERA
京都大学複合原子力科学研究所
Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University
〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目 1010
2-1010 Asashiro-Nishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494, Japan
e-mail: y-onodera@rri.kyoto-u.ac.jp
最終学歴：京都大学, 博士 (工学)
専門分野：中性子散乱, 非晶質構造解析
現在の研究テーマ：量子ビーム実験と構造モデリング, トポロジカル解析による非晶質材料の構造研究

大林一平 Ippei OBAYASHI
理化学研究所革新知能統合研究センター
Center for advanced intelligence project, RIKEN
〒103-0027 東京都中央区日本橋 1-4-1
日本橋一丁目三井ビルディング 15 階
Nihonbashi 1-chome Mitsui Building, 15th floor, 1-4-1 Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103-0027, Japan
e-mail: ippei.obayashi@riken.jp
最終学歴：京都大学 博士 (理学)
専門分野：応用数学
最近の研究テーマ：位相的データ解析の理論, ソフトウェア開発, 応用

志賀元紀 Motoki SHIGA
岐阜大学工学部
Faculty of Engineering, Gifu University
〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1
1-1 Yanagido, Gifu, Gifu 501-1193, Japan
e-mail: shiga_m@gifu-u.ac.jp
最終学歴：岐阜大学, 博士 (工学)
専門分野：機械学習, データマイニング
現在の研究テーマ：物質計測データ解析・評価法

平田秋彦 Akihiko HIRATA
早稲田大学理工学術院
Faculty of Science and Engineering, Waseda University
〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1
3-4-1 Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan
e-mail: ahirata@aoni.waseda.jp
最終学歴：早稲田大学, 博士 (工学)
専門分野：材料科学, 電子顕微鏡
現在の研究テーマ：電子顕微鏡と計算・数理手法を組み合わせた非晶質物質の構造抽出

平岡裕章 Yasuaki HIRAOKA
京都大学高等研究院
Kyoto University Institute for Advanced Study, WPI-ASHBi, Kyoto University
〒606-8501 京都市左京区吉田牛ノ宮町
Yoshida Ushinomiya-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan
e-mail: hiraoka.yasuaki.6z@kyoto-u.ac.jp
最終学歴：大阪大学, 博士 (理学)
専門分野：数学
現在の研究テーマ：トポロジカルデータ解析