高エネルギー単色 X 線回折による 酸化物ガラスの短範囲・中距離構造解析

鈴 谷 賢太郎* 小 原 真 司**

1. はじめに

中性子散乱による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、よくよく失望させられる (frustrating) 研究分野である。何故なら、液体研究に関する基本的な考えというものはずいぶん昔から知られているのであるが、その実践的手段、それによって高精度の実験が可能であるというような手段、というものは存在しないからである。(従って、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、また前進とは、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) 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だが、これは液体に限らずガラスやアモルファス固体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ろう。

これまでランダム系物質の構造に関しては、電子線回折、X 線回折、中性子回折などによって多くの構造解析が行われ、主に短距離秩序の存在とその構造(最隣接原子間距離とその配位数)が明らかにされてきた。そして現在では、EXAFS や X 線異常散乱法、中性子同位体置換法などによって、各原子相関の分離観測や特定元素周りの局所構造解析も可能となっている。このような状況において、現在ランダム系物質の構造解析に最も望まれている事のひとつとして、中距離構造の理解、およびそれを含む大きな構造モデルの提

示がある。ランダム系物質の持つ特異な物性の多くは、短範囲(秩序)構造を越えた中距離構造と密接な関係を持っており⁽²⁾、その物性の理解には、クラスター状の中距離構造や結晶に類似の rigid な中距離秩序の存在といった情報のみならず、それらの分布(結合角の角度分布、クラスターのサイズ分布、短範囲構造ユニットが形成するリングのサイズ分布など)に関する統計的な情報が重要である⁽³⁾。

我々は、SPring-8 において、高強度、高エネルギー単色 X 線 ($E \geq 30$ keV) を利用したガラスや液体の回折実験を進め、広い波数ベクトル Q 領域の高精度の回折データを利用したランダム系物質の精密構造解析法の開発を行ってきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。そして、この高エネルギー X 線回折データに対して、パルス中性子回折のデータを併用し、逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo = RMC) シミュレーション法⁽⁶⁾を適用することによって、短範囲構造のみならずリング構造やそのサイズ分布などの中距離秩序に関する信頼性の高い構造解析が可能で大きな構造モデルの構築に成功した⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。この解析に大きな役割を果たしている高エネルギー単色 X 線回折法は、Egelstaff の言う「古い実験手法の改良」と言えるのかもしれないが、SPring-8 において得られる高強度の単色高エネルギー X 線は、従来の X 線回折法とは全く異なった様々な特徴をこの方法に与えている。本稿では、この高エネルギー単色 X 線回折法の特徴について説明し、SPring-8 における高エネルギー X 線回折ビームライン (BL04B2) を利用した酸化物ガラスの研究を中心に、高エネルギー単色 X 線回折によるランダム系物質の研究を紹介する。

* 日本原子力研究所放射光科学研究センター(東海駐在); 副主任研究員(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4)

** 高輝度光科学研究センター放射光研究所; 研究員

High-Energy X-ray Diffraction Studies of Short- and Intermediate-Range Structure in Oxide Glasses; Kentaro Suzuya*, Shinji Kohara** (*Synchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki. **Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Mikazuki-cho, Hyogo)

Keywords: high-energy x-ray diffraction, third generation synchrotron radiation, reverse Monte Carlo simulation, intermediate-range structure, network forming glass, pulsed neutron diffraction

2001年12月11日受理

2. 高エネルギー単色 X 線回折の特徴

ランダム系の構造を記述するのに最も適しているのは、2 体分布関数 $g(r)$ である⁽¹⁰⁾。これは、原点にある原子が距離 r だけ離れたところに原子を見いだす確率である。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ものである Faber-Ziman 型の構造因子⁽¹¹⁾ $S(Q)$:

$$S(Q) = \frac{I(Q) - \langle |f(Q)|^2 \rangle}{\langle |f(Q)|^2 \rangle} + 1$$

$$= \sum_{ij} c_i c_j \frac{\text{Re} [f_i(Q) f_j^*(Q)]}{\langle |f(Q)|^2 \rangle} S_{ij}(Q) = \sum_{ij} w_{ij}(Q) S_{ij}(Q) \quad (1)$$

のフーリエ変換として $g(r)$ は、次式で与えられる⁽¹²⁾。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{Q_{\max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

$$= 1 + \sum_{ij} \frac{1}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{Q_{\max}} r' [g_{ij}(r') - 1] \cdot$$

$$w_{ij}(Q) \cos[Q(r-r')] dr' dQ \quad (2)$$

ただし、

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{Q_{\max}} Q [S_{ij}(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (3)$$

Q は波数ベクトル $\mathbf{Q}$ の絶対値 ($Q = |\mathbf{Q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ : 散乱角, λ : 入射 X 線の波長), $\langle \rangle$ は原子一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, $w_{ij}(Q), S_{ij}(Q), g_{ij}(r)$ は, それぞれ, $i-j$ 原子間相関に対する重み因子, 部分構造因子, 部分 2 体分布関数であり, ρ は原子数密度である。式(2)から明らかのように, より高い位置分解能(実空間分解能)で $g(r)$ を観察するには, 波長の短い X 線によって $S(Q)$ を可能な限り大きい $Q_{\max}$ まで測定し, フーリエ変換を行う必要がある。特に, 本稿で紹介する酸化物ガラスなどのアモルファス固体, あるいは液体でも水などの分子性液体の場合には短範囲領域での規則性が高く, この $g(r)$ に対する $Q_{\max}$ の打ち切り効果が顕著であるので, その短範囲構造の正確な理解のためには $Q_{\max} \approx 300 \text{ nm}^{-1}$ の高波数領域までの測定が望ましい。また, RMC 法のような, 実験による $S(Q)$ や $g(r)$ を再現するような構造モデルを計算機実験によって構築することも中距離構造を知る上で重要な構造解析法のひとつであるが, この場合も, 対象となる実験データが Q 範囲の広い高精度の $S(Q)$ もしくはより正確な $g(r)$ であればあるほど, 決定される構造モデルの信頼性も高まることになる。従って, 実空間および Q 空間どちらのデータで構造解析を行うにしても, 透過能の大きい高いエネルギー(短波長)の X 線(あるいは中性子線)によって高 Q 領域まで回折データを測定することは大変重要である。

この様に, 高エネルギー単色 X 線の利用は, 統計精度の問題がなければ, 「より多くの情報を高精度で得る」という回折実験本来の在り方に沿うものであり, 結晶に比べて情報不足で「高精度の実験が不可能」(Egelstaff)と言われたラ

ンダム系物質の構造研究を「前進」させるものであると言える。それ故に, Warren らは1969-1970年に, 最も基本的なランダム系物質である SiO_2 ⁽¹³⁾ および B_2O_3 ⁽¹⁴⁾ ガラスの X 線回折パターンを Rh K α 線 ($E = 23.2 \text{ keV}$, $\lambda = 0.05 \text{ nm}$) を用いて $Q_{\max} = 200 \text{ nm}^{-1}$ まで測定し, その高分解能実空間データに基づいて SiO_4 , BO_3 といった構造ユニットのつながり(中距離構造)を調べた。そして, 構造ユニットのつながり角である Si-O-Si 結合角分布などガラス構造を特徴づける統計的な構造情報の導出を行った。これらの研究は, また, それに先立つ実験方法およびデータ解析法(コンプトン散乱の除去⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾, 多重散乱の補正⁽¹⁷⁾など)の開発研究の上に成り立っており, その一連の成果は以降のランダム系物質の構造解析の教科書⁽¹⁸⁾ となった。にもかかわらず, Warren が SiO_2 ⁽¹³⁾ や B_2O_3 ⁽¹⁴⁾ ガラスの研究で示したような構造解析のスタイルはこれ以降, あまり行われることはなかった。その1つの理由は, 強度の弱い Rh や Ag といった実験室系の X 線ターゲットを用いて, 干渉性散乱断面積の小さい高 Q 領域まで十分な統計精度の回折データを得るには, 大変に時間のかかる「frustrating」な測定を必要としたからである。一方で, パルス中性子源による熱外中性子(短波長)を利用した中性子回折⁽¹⁹⁾によって, 格段に広い Q 範囲 ($Q_{\max} = 300-500 \text{ nm}^{-1}$) の高精度の構造因子 $S(Q)$ が短時間で得られるようになった。また中性子の高い透過能から電気炉や容器中の液体・融体実験も容易なことから, Warren 流の構造解析は, 主に中性子回折実験で採用されてきた。

Warren の研究から25年後の1995年, DESY の Poulsen らは, シンクロトロン放射光施設 HASYLAB (Hamburg, Germany) の DORIS-III (4.5 GeV) の挿入光源(ウィグラー)ビームラインで 95 keV ($\lambda = 0.013 \text{ nm}$) の高エネルギー単色 X 線を用いて, SiO_2 ガラスの干渉関数 $Q \cdot i(Q)$ を $Q_{\max} = 315 \text{ nm}^{-1}$ まで測定した結果を発表した⁽²⁰⁾。この研究では, 従来の X 線回折データに比べて systematic な補正が少なく, また飛躍的に実空間分解能が向上したことから, より精緻でパラメーターの少ない構造解析が可能になり, より信頼性の高い Si-O-Si 結合角分布が導出された。この研究は, 中性子回折による高 Q 領域での測定だけではなく, 中性子とは相補的な手段である X 線回折によっても高い Q まで精度の高いデータが必要であることを, Warren の研究以来, 我々に改めて認識させることになった。それからここ数年の間に, シンクロトロン放射光施設におけるウィグラーやアンジュレータなどの挿入光源の利用および SPring-8, ESRF (Grenoble, France), APS (Argonne, USA) などの第三世代大型放射光源の利用によって, ガラス⁽²¹⁾⁽²²⁾, 熔融塩⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾, 水⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ など多くのランダム系物質の構造が高エネルギー X 線回折法により研究されている。また, それに伴いデータ解析法にも様々な工夫がなされてきている⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。

第三世代シンクロトロン放射光源を利用した場合の高エネルギー単色 X 線回折法の利点および特徴は次のようにまとめられる。

- ① 高強度で短波長の X 線であるため, 比較的低角度の

回折実験で、高い散乱ベクトル Q までの測定が可能である。

② 高い透過能と低角度の回折実験であることから、試料による吸収や多重散乱の影響が小さく、かつ補正因子の角度依存性もほとんど無視できる。また、反射型の実験に比べて、低角度散乱での試料表面の影響(固体表面の粗さや液体の表面張力)を受けにくい。

③ 同様に、試料容器、電気炉やクライオスタットの窓材等の吸収の影響も小さく、また、限られた範囲の窓からの低角度実験でも広い Q 領域を測定できるため、セルを必要とする試料の測定、低温、高温実験、高圧実験が比較的容易である。

④ 中性子回折と同様に透過法で同じバルク試料を測定することが可能であるため、ガラスのような作製方法に大きく依存する試料の場合でも、同じ試料を用いて得られる X 線および中性子回折データを併用することにより高精度な構造解析(例えば RMC シミュレーション)が可能である。

⑤ 100 keV 以上の高エネルギー入射 X 線を利用する場合、ほとんどの元素の蛍光 X 線エネルギーを大きく上回っているため、ディスクリミネータ、フィルター等で蛍光 X 線の影響を容易に除去できる。

⑥ 中性子回折の場合に比べて、高強度で、ビームサイズが小さい(ガラスや液体の実験では通常 1–4 mm²)ので、微量試料や薄い試料でも十分に統計精度の高い回折データが得られる。

⑦ 単色光による角度分散型実験であるので、パルス中性子回折やエネルギー分散型の X 線回折に比べて、初期ビームのエネルギー分布や様々な補正因子のエネルギー依存性を考慮せずに済むので、データ解析がシンプルである。

3. SPring-8 における高エネルギー単色 X 線回折

SPring-8 は、電子のエネルギーが 8 GeV の大型蓄積リングを持ち、その偏向電磁石からの放射光 X 線の臨界エネルギーは約 29 keV ($\lambda = 0.04$ nm) と大変高い⁽³⁰⁾。そのため、50–60 keV 程度までは高強度の高エネルギー X 線を用いた回折実験が可能であり、さらに、偏向電磁石から発散される放射光を集める集光光学系を利用すると 150 keV 程度までの高エネルギー単色 X 線が回折実験に利用できる⁽³¹⁾。また、挿入光源(アンジュレータ、ウィグラー)の設置されているビームラインでは、偏向電磁石に比べて 10^2 – 10^3 倍ほど高い強度の高エネルギー X 線が利用できる⁽³⁰⁾。我々は、偏向電磁石ビームラインで高エネルギー X 線回折専用ラインである BL04B2⁽³²⁾ に、SPring-8 利用者懇談会「ランダム系物質高エネルギー X 線散乱サブグループ」のメンバーと共にランダム系物質専用の水平型 2 軸回折計の建設を行った(図 1)⁽⁴⁾。このビームラインでの高エネルギー X 線回折測定は透過型であり、図 1 の写真が示すように、入射した高エネルギー単色 X 線が、(バックグラウンドの主要因である)空気散乱を避けるために設けられた真空チャンバー(写真は室温試料用)内の試料によって散乱され、その回折強度を、試

図 1 SPring-8 の高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 に設置されたランダム系物質用 2 軸回折計。

料周りで水平走査される検出器によって散乱角 (2θ) の関数として測定する。BL04B2 では、回折角 $\theta = 3^\circ$ に固定された 1 枚の Si 湾曲分光結晶(モノクロメータ)によって高強度の高エネルギー単色 X 線を得ており⁽³²⁾、現在、結晶は Si (111) ($E = 37.8$ keV, $\lambda = 0.033$ nm) と Si (220) ($E = 61.7$ keV, $\lambda = 0.020$ nm) が選択可能であり、Si (111) 結晶の場合にはその高次光である Si (333) 反射からの 113.3 keV ($\lambda = 0.011$ nm) の単色 X 線も利用できる。この 113.3 keV の X 線によって $Q_{\max} = 300$ nm⁻¹ まで回折パターンを測定するのに必要な散乱角は $2\theta = 30.3^\circ$ であり、この低角度散乱と高透過能から、角度依存性のあるデータ補正はほとんど必要がない。また、これら 37.8, 61.7, 113.3 keV の X 線の 1 mm 厚の純鉄(Fe)板に対する透過率は、それぞれ 4, 44, 80% であり、5 mm 厚の純 Al 板の場合はそれぞれ 44, 71, 96% である。BL04B2 ランダム系物質専用 2 軸回折計では、この高い透過率をもった高強度の高エネルギー X 線を用いて、Te や Pb などを含む吸収係数の大きいガラス試料、セルに封入された固・液体試料、電気炉を用いた融体の高温実験等でも透過法・低散乱角で高精度の構造因子 $S(Q)$ を高い Q まで測定することが可能となっている。検出器は、高次光(または低次光)の除去、蛍光やコンプトン散乱の除去のため、Ge 半導体検出器を用いている。本ビームラインおよび 2 軸回折計についての詳細、および実験方法に関しては原著論文⁽⁴⁾⁽³²⁾ および解説⁽⁵⁾⁽²⁵⁾⁽³³⁾ を参考にして頂きたい。この様なランダム系物質の高エネルギー単色 X 線回折実験は、8–150 keV のエネルギー範囲に対応できる集光素子(サジタルフォーカスベンダー)付きの Si (311) 2 結晶モノクロメータ⁽³¹⁾ を備えた BL14B1(原研・材料科学 I)⁽³⁴⁾ でも行われている。

4. マグネシウムリン酸塩ガラスの短範囲・中距離構造

マグネシウム(Mg)リン酸塩 $(\text{MgO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ ガラスは、メタリン酸塩組成の $x = 0.5$ 付近において密度が最小値をと

るなど、物性の組成依存性が $x=0.5$ 付近を境に不連続となる特徴を持つので、亜鉛リン酸塩 ($\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ ガラスなどと共に異常リン酸塩ガラス (Anomal gebaute Phosphatgläser) と呼ばれているものである⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。その異常の起源として、Kordes らは $\text{Mg}^{2+}(\text{Zn}^{2+})$ イオン周りの O の配位数が $x=0.5$ 付近で 6 から 4 に変化するためと考えた⁽³⁵⁾。そして、このメタリン酸塩組成において、 MgO_4 四面体 (ZnO_4 四面体) と PO_4 四面体の頂点共有によって構成される (SiO_4 四面体からなる SiO_2 ガラスの様な) 3 次元網目構造が、他の正常 (normal) なメタリン酸塩ガラス (例えば、 CaP_2O_6 ガラス: Ca-O は 7 配位⁽³⁷⁾) との構造的な差異であると考えたのである⁽³⁵⁾。その後の研究によって、この Mg-O の配位数は、メタリン酸塩組成付近 ($x=0.4-0.6$) のガラスで X 線発光分析⁽³⁸⁾ によれば 6 配位、X 線回折⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾ によれば 4~5 配位で一定であり、組成には依存しないことが明らかになった。しかし、配位数は 4~6 と大きくばらつきがあり、より詳細な研究が必要であった。パルス中性子回折実験により $Q_{\text{max}} = 300 \text{ nm}^{-1}$ まで測定した高実空間分解能観察では、 Mg-O 相関 (約 0.20 nm) の原子分布は非対称分布であり、組成 ($x=0.4-0.6$) によって変化するものであるが、その配位数は組成によらず一定で約 6 であることが明らかになり、また、その原子分布は同じく 6 配位のメタリン酸塩 MgP_2O_6 結晶とは大きく異なっていることがわかった⁽⁴¹⁾。 Mg-O が約 6 配位であることは、X 線発光分析の結果を支持するものであるが、中性子回折では O-O 相関 (0.25 nm) の寄与が大きく、 Mg-O 相関とオーバーラップしているため、さらに詳細な議論は行われなかった。

Spring-8 BL04B2 および BL14B1 において高エネルギー単色 X 線 (40.9 および 61.7 keV) 回折法によって測定された Mg メタリン酸塩 ($x=0.5$, MgP_2O_6) ガラスの回折強度曲線 $I(Q)$ および構造因子 $S^X(Q)$ をそれぞれ図 2 および図 3 に示す⁽³³⁾⁽³⁴⁾⁽⁴²⁾。試料は 3 mm 厚のガラス板で、 $\theta-2\theta$ 透過法による測定である。図 3 には、また、パルス中性子回折による構造因子 $S^N(Q)$ 、2 つの構造因子 ($S^X(Q)$ と $S^N(Q)$) に対

図 2 MgP_2O_6 ガラスの X 線回折強度曲線 $I(Q)$ (赤線) と原子散乱因子による独立原子の干渉性散乱強度曲線 $\langle |f(Q)|^2 \rangle$ (青線)。

する逆モンテカルロ (RMC) シミュレーション (原子数 4995 個) の結果、RMC による構造モデルから計算された部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ も示してある⁽³⁴⁾⁽⁴²⁾。 $I(Q)$ では、散乱断面積 (原子散乱因子) の減少によって、高 Q 領域ではピークや振動がほとんど見られないが、 $S^X(Q)$ では、非常に高い Q ($> 250 \text{ nm}^{-1}$) まで振動が続いており、パルス中性子回折の結果と比較する相補的な構造因子が広い Q 範囲で得られている。また、RMC シミュレーションの結果は、コントラストのある $S^X(Q)$ と $S^N(Q)$ どちらのデータも良く再現しており、信頼性の高い構造モデルが得られていることがわかる。この RMC モデルからは、メタリン酸塩 (MgP_2O_6) ガラ

図 3 MgP_2O_6 ガラスの構造因子 $S^{X,N}(Q)$ 。(a) 高エネルギー X 線回折による構造因子 $S^X(Q)$: 実験 (赤線) と RMC シミュレーションの結果 (青線), および RMC による重み付き部分構造因子 $w_{ij}^X S_{ij}^X(Q)$, (b) パルス中性子回折による構造因子 $S^N(Q)$: 実験 (赤線) と RMC シミュレーションの結果 (青線), および RMC による重み付き部分構造因子 $w_{ij}^N S_{ij}^N(Q)$ 。

図 4 高エネルギー X 線回折による MgP_2O_6 ガラスの全相関関数 $T(r)$ の Q_{max} 依存性。

すが、非常に空隙の多いネットワーク構造であることが明らかになっている。図4にこの $S^X(Q)$ の $Q_{\max}$ の異なるフーリエ変換による全相関関数 $T(r)(=4\pi r \rho g(r))$ を示す⁽³⁴⁾⁽⁴²⁾。 $Q_{\max}$ が大きいほど、各原子間相関が明確に分離されており、Cu-K α やMo-K α の測定限界($2\theta=150^\circ$)である $Q_{\max}=80\text{ nm}^{-1}$ および 160 nm^{-1} では、実空間分解能が低く各原子間相関の重なりが著しいため、各相関の分離や個々の正確な配位状態(原子分布)を知ることは困難であることがわかる。 $Q_{\max}=320\text{ nm}^{-1}$ の場合には、やや誤差が大きいが高分解能であり中性子回折の場合に比べてO-O相関の寄与が相対的に小さいため、Mg-O相関が非対称な分布を持っていることが明瞭に観察できる。この非対称なピークは、パルス中性子回折の結果と併せて考えると、Mg-Oが4配位である 0.196 nm の対称な鋭いピークとさらに1~2配位(平均では1.5配位)である $0.218\text{--}0.236\text{ nm}$ 付近の非対称でブロードなピークからなっている⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。この結果から、メタリン酸塩ガラスのMg-Oの局所構造は、5配位~6配位(MgO_6 の歪んだ八面体)であることが明らかになった。また、 0.196 nm のピークの対称性と鋭さは、歪んだ MgO_n ($n=5\sim6$)多面体中で Mg^{2+} イオンが最隣接の4つの酸素とdiscreteな MgO_4 四面体を形成し、ネットワーク形成イオンのように働いていることを示している。RMCモデルから、 Mg^{2+} イオンに最隣接の酸素のほとんどは PO_4 四面体の非架橋酸素であるので⁽⁴²⁾、このガラスは PO_4 と MgO_4 の2種類の四面体による3次元的なネットワークを構成していると考えられる。正常(normal)なメタリン酸塩ガラスでは、修飾金属イオンを囲むように PO_4 四面体が鎖状構造を形成し、その架橋および非架橋酸素がともに修飾金属イオンに配位しているメタリン酸塩結晶と類似の密な構造を持つので⁽⁴³⁾、こうした修飾金属イオンの個性の違いが、 MgP_2O_6 ガラスが非常に空隙の多い構造を持ち、また異常な物性を示す原因であると考えられる。つまり、Kordesらが約50年前に示した異常リン酸塩ガラスの構造的特徴(四面体ユニットがらなる3次元構造)と異常な物性の起源⁽³⁵⁾は、ほぼ正しいものであったと言える。このように、異常リン酸塩ガラスの特異性の起源と考えられる短範囲秩序および中距離構造の特徴を、高エネルギーX線回折による実空間高分解能観察およびその $S^X(Q)$ に対するRMCモデリングによって明らかにする事ができた。最近、これらの回折実験と同一の試料を用いて ^{31}P NMRによる研究が行われ、 MgO の割合が増加していくと、 PO_4 四面体ユニットの作る構造が、メタリン酸塩組成付近で、空隙の多いリング構造からより密である鎖状構造に変化していくことが明らかにされている⁽⁴⁴⁾。

5. 酸化ホウ素(B_2O_3)ガラスの中距離構造

酸化ホウ素(B_2O_3)ガラスは、シリカ(SiO_2)ガラスと共に最も基本的かつ代表的な(ネットワーク形成)酸化物ガラスである。その構造は、 BO_3 正三角形の構造ユニットが3つ連なったボロクソール・リング(boroxol ring, B_3O_6)と呼ばれ

る平面的な正六角形の中距離秩序が大量に存在し、それが3次元的に繋がっているネットワーク構造であると考えられている⁽¹⁴⁾(図7参照)。Hannonらはパルス中性子回折実験によって $Q_{\max}=445.6\text{ nm}^{-1}$ までの干渉関数 $Q\cdot i(Q)$ を測定し、その $50<Q<232.4\text{ nm}^{-1}$ の領域をよく再現できる構造モデルから、全ホウ素原子の約80%がこのボロクソール・リングに属しているという結果を得た⁽⁴⁵⁾。この結果は、 B_2O_3 ガラスがほとんどボロクソール・リングのみから成り立っていることを意味しており、最近のNMR実験によっても支持されている⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。しかし、 B_2O_3 ガラスが、どの程度ボロクソール・リングを含んでいるのかについては長い間議論されており、ボロクソール・リングのない BO_3 ユニットのランダムネットワークモデルでも構造は十分表現できるという研究⁽⁴⁸⁾や、パルス中性子回折による $S(Q)$ にRMCシミュレーション法を適用することによって得られた構造モデルでは、ボロクソール・リングの存在率は多くてもせいぜい20%であるという報告⁽⁴⁹⁾もある。そこで、より信頼性の高い構造モデルを構築するには、中性子回折とはBとOの散乱断面積の比が異なるX線回折の精度の高いデータが必要と考え、我々は高エネルギー単色X線(40.9 keV および 61.7 keV)回折によって高精度の構造因子 $S(Q)$ を高い Q ($Q_{\max}=350\text{ nm}^{-1}$)まで得ることに成功した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。さらに、このデータとパルス中性子回折による $S(Q)$ に対してRMCシミュレーション(原子数4000個)を行い、より信頼性の高い大きな構造モデルを構築した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。図5に、高エネルギーX線回折およびパルス中性子回折による構造因子 $S^X(Q)$ 、 $S^N(Q)$ とそれらに対するRMCシミュレーションの結果、およびそのRMC構造モデルによる部分構造因子を示す⁽⁷⁾⁽⁸⁾。RMCの結果は、(特に $Q<50\text{ nm}^{-1}$ の領域で)パターンの異なる $S^X(Q)$ および $S^N(Q)$ を非常に広い Q 範囲でよく再現しており、この構造モデルが、大変信頼性の高いものであることを示している。 $Q=16\text{ nm}^{-1}$ に存在する鋭いピークは、FSDP(first sharp diffraction peak)⁽⁵⁰⁾と呼ばれ、準周期的な中距離秩序の存在を示すものであるが、このFSDPに対する部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ の寄与は、B-B、B-O、O-O、全ての相関がポジティブである。これは、このガラスの中距離秩序が、ある特定の元素(相関)に起因するのではなく、 BO_3 ユニットによるネットワーク構造の密度揺らぎ(リングによる自由体積)の準周期性によるものであることを示唆している⁽⁵¹⁾。こうしたFSDPの性質は、次節で紹介するシリカ(SiO_2)およびゲルマニア(GeO_2)ガラスのFSDPについても同様であり、ネットワーク形成ガラスに共通の特徴である。図6に、RMC構造モデルから計算された最近接原子間の角度分布を示す⁽⁷⁾⁽⁸⁾。O-O-O結合角分布が 60° 、O-B-O結合角分布が 120° に鋭いピークを持っているのは、正三角形の BO_3 ユニットが形成されているためであり、また、B-B-B結合角分布が 60° 、B-O-B結合角分布が 120° にピークを持っているのは、多数のボロクソール・リングの存在によるものである。そこで、ボロクソール・リングの存在率を計算したところほぼ20%であった。これは以前のRMCの結

図5 B_2O_3 ガラスの高エネルギー X 線回折による構造因子 $S^X(Q)$ およびパルス中性子回折による構造因子 $S^N(Q)$ ：実験(赤線)と RMC シミュレーションの結果(青線)，および RMC による部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ 。

図6 RMC シミュレーションによる B_2O_3 ガラスにおける短範囲原子間結合角度分布。

果⁽⁴⁹⁾と一致する。図7に、RMC 構造モデルから 0.5 nm の厚さで任意に切り出した B-O ネットワーク構造およびそのユニット構造を示す⁽⁷⁾⁽⁸⁾。この図からも容易に正六角形のボロクソール・リングを多数見いだすことができる。この構造モデルは、実際の原子数密度を反映する4000個の原子が入ったシミュレーションボックスの中で、 BO_3 ユニットを形成するという短範囲の束縛条件の下に、広い Q 範囲の高エネルギー X 線およびパルス中性子回折データに合うように、RMC シミュレーションにより構築されたものである。(こ

図7 RMC シミュレーションによる B_2O_3 ガラスのネットワーク構造 (2.0 nm × 2.0 nm × 0.5 nm) と短範囲・中距離構造ユニット。

図8 SiO_2 および GeO_2 ガラスの高エネルギー X 線回折による構造因子 $S^X(Q)$ とパルス中性子回折による構造因子 $S^N(Q)$ ：実験(赤線)と RMC シミュレーションの結果(青線)，および RMC による部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ 。(a) SiO_2 ガラス，(b) GeO_2 ガラス。

のような、RMC モデリング⁽⁶⁾⁽⁵²⁾における束縛条件の導入やネットワークガラスへの適用については、文献⁽²⁵⁾⁽⁵³⁾および成書⁽⁵⁴⁾を参照されたい。)一方、Hannon らの構造モデルは、密度に全く無関係で、ボロクソール・リングの存在をあらかじめ仮定するものであり、また、モデルのサイズが小さいため FSDP を含む $Q < 50 \text{ nm}^{-1}$ の領域の中性子回折データを再現するものではない⁽⁴⁵⁾。 B_2O_3 ガラスは、ランダム系物質で最も基本的な材料のひとつである。このような重要な物質については、我々が提示しているような信頼性の高い大きな構造モデルに基づいて B_2O_3 ガラスについての物性⁽⁵⁵⁾および構造⁽⁵⁶⁾に関する実験データを再検討し、より確かな構造モデルを再構築していく必要があると考える。

6. シリカ (SiO_2) およびゲルマニア (GeO_2) ガラスの中距離構造

我々は、前節の B_2O_3 ガラスと同様、ランダム系物質で最も基本的かつ重要な材料の中距離構造を明らかにすること、

信頼性の高い大きな構造モデルを提示することを目的として、シリカ(SiO_2)およびゲルマニア(GeO_2)ガラスについて、高エネルギーX線回折法による構造解析を行った。よく知られているように、 SiO_2 および GeO_2 ガラスは、どちらも正四面体の(短範囲)構造ユニット(SiO_4 および GeO_4)が連なったネットワーク構造を持っている。それ故、 GeO_2 (およびゲルマネート)ガラス・融体は、融点が高いために試料作製や実験が困難である SiO_2 (およびシリケート)ガラス・融体のanalogsとして研究されている面がある。しかし、その類似性の程度あるいは相違は構造的にはほとんど明らかになっていない。何よりも、これほど一般的なガラスであるにもかかわらず、そのネットワーク構造とはどのような構造なのか、例えば、正四面体ユニットからなるリングがどの程度の大きさでどのような統計的な分布を持っているのか、という情

図9 SiO_2 および GeO_2 ガラスの高エネルギーX線回折による2体分布関数 $g^X(r)$ とパルス中性子回折による2体分布関数 $g^N(r)$: 実験(赤線)とRMCシミュレーションの結果(青線), およびRMCによる部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$. (a) SiO_2 ガラス, (b) GeO_2 ガラス.

報を我々はほとんど持っていないのである。唯一、分子動力学(molecular dynamics=MD)シミュレーションだけが、リング構造とそのサイズ分布を提示し、ネットワーク形成ガラスおよび融体構造の理解のためには、こうした中距離構造の情報が最も基本的でかつ重要なものであることを示唆している⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾。図8に SiO_2 および GeO_2 ガラスの高エネルギー単色X線(61.7 keVおよび113.8 keV)回折による構造因子 $S^X(Q)$ ⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽⁵⁹⁾を、パルス中性子回折による構造因子 $S^N(Q)$ ⁽⁶⁰⁾, および $S^X(Q)$ と $S^N(Q)$ に対するRMCシミュレーション(どちらも原子数3000個)の結果, RMC構造モデルから計算された部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ ⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽⁶¹⁾と併せて示す。高エネルギーX線回折の結果は、パルス中性子回折の結果と同様に、非常に高い $Q(=350 \text{ nm}^{-1})$ まで明確な振動

図10 RMCシミュレーションによるネットワーク形成酸化物ガラスのリングサイズ(リングを形成する短範囲構造ユニットの数: n)の分布. (a) SiO_2 ガラス, (b) GeO_2 ガラス, (c) B_2O_3 ガラス.

図11 RMCシミュレーションによるネットワーク形成酸化物ガラスの構造($1.5 \text{ nm} \times 1.5 \text{ nm} \times 1.0 \text{ nm}$). (a) SiO_2 ガラス, (b) GeO_2 ガラス.

を示している。また、X線と中性子の相対的な散乱断面積の違いを反映して、 $Q < 150 \text{ nm}^{-1}$ の範囲では、 $S^X(Q)$ と $S^N(Q)$ で非常に異なったパターンになっている。RMCシミュレーションによる構造モデルは、この SiO_2 および GeO_2 ガラスのそれぞれ2つの構造因子を大変広い Q 範囲でよく再現しており、このモデルの信頼性が非常に高いものであることがわかる。このモデルから計算された部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ は、Si-SiとGe-Ge相関、Si-OとGe-O相関、そしてO-O相関同士が互いによく似ており、 SiO_2 と GeO_2 ガラスはほぼ同じような構造を持っていることを示唆している。図9に、この $S^X(Q)$ および $S^N(Q)$ のフーリエ変換による2体分布関数 $g^X(r)$ および $g^N(r)$ ⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽⁵⁹⁾⁽⁶¹⁾を、RMCシミュレーションの結果、RMC構造モデルから計算された部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ ⁽⁶¹⁾と併せて示す。当然のことではあるが、図8の Q 空間の場合と同様に、RMCによる構造モデルは、 $g^X(r)$ および $g^N(r)$ の詳細をよく再現している。 $g^X(r)$ および $g^N(r)$ のどちらも $Q_{\text{max}} (= 320\text{--}340 \text{ nm}^{-1})$ が大きいことから、高い実空間分解能を示しているが、特に $g^X(r)$ では、相対的に重い元素の散乱断面積が大きいことを反映して、Si-SiあるいはGe-Ge相関のピークが、O-O相関とはdistinctiveに明確に現れている。このSi-SiおよびGe-Ge相関は、 SiO_4 および GeO_4 四面体ユニット間の繋がり角(Si-O-SiおよびGe-O-Ge結合角)の角度分布を直接反映するものであるから、 SiO_2 および GeO_2 ガラスのようなネットワーク構造のモデリングには、こうした広い Q 範囲の(あるいは高実空間分解能の)高エネルギーX線回折データの利用が必要不可欠である事が理解できる。図10に、このRMC構造モデルからカウントした(短範囲構造ユニットが形成する)リング構造のサイズ分布を、前節の B_2O_3 ガラスの結果と併せて示す。 B_2O_3 ガラスのリングサイズ分布は、前述のように、 BO_3 三角形ユニットが3個繋がった $n=3$ の3員環(ボロソール・リング)の存在率が大変大きく、 SiO_2 および GeO_2 ガラスの四面体ネットワークガラスの分布とは全く異なっていることがわかる。 SiO_2 および GeO_2 ガラスのリングサイズ分布は、互いによく似ているが、やや異なっている。 SiO_2 ガラスでは、 SiO_2 結晶の主要な構成リングである(6個の SiO_4 四面体から形成されている)6員環が最も多いが、他の5~8員環も数多く存在し、6員環を中心に分布があることがわかる。一方、 GeO_2 ガラスでは、6員環とともに7員環が最も多く存在し、また3員環の割合が SiO_2 ガラスの場合に比べて大きいのが特徴的である。この3員環の割合が多いという特徴は、 GeO_2 ガラスのパルス中性子回折⁽⁶²⁾およびRaman散乱⁽⁶³⁾の結果から推測されていたことと一致する。このような SiO_2 ガラスと GeO_2 ガラスのネットワーク構造の違いは、図11に示したRMC構造モデルの一部⁽⁹⁾⁽⁶¹⁾からも伺い知ることができる。図10に示されたようなリングのサイズ分布や3員環のような小さなリングは、 SiO_2 および GeO_2 結晶中には存在しないものであり、これらは微結晶モデルでは表すことのできないネットワーク形成ガラスの構造的特徴であると言えよう。また、リングサイズ分布のよう

な中距離構造に関する統計的な特徴は、ガラスに普遍的な異常物性(30 K以下での熱伝導率の異常な温度依存性や10 meV以下の低エネルギー励起など)と密接な関係があり⁽²⁾、この物性を理論的に計算する際に重要な統計的パラメーターになることが指摘されている⁽³⁾。今後、ガラスのミステリアスな構造物性は、このような中距離構造に関する統計的な情報を十分に含む大きな構造モデルをベースに理解が進むであろう。

7. 高エネルギー単色X線回折法の将来的展望と材料研究への応用

高エネルギー単色X線回折法のランダム系物質への適用は、大きく分けて2つの方向、ひとつはこれまで紹介したような精密な短範囲および中距離構造の解析を目的とする方向と、もうひとつは物性に絡んだ構造変化を観察することを目的とする方向へと展開していくものと思われる。例えば、精密構造解析では、これまでL吸収端近傍で行われていた重い元素についてのX線異常散乱実験が、高エネルギーX線の利用によってK吸収端近傍でも可能になるので、より高い Q まで回折パターン $I(Q)$ を測定することにより、特定の重元素の環境構造を高い実空間分解能で観察することが可能になる^{(64)–(66)}。また、高エネルギー単色X線回折による精度の高い回折パターン $I(Q)$ からは、電子分布に関する情報を得ることも期待できる⁽⁶⁷⁾。これまで単原子液体金属などでは、X線と中性子回折による構造因子 $S(Q)$ の差から電子分布の導出が行われているが⁽⁶⁸⁾、高エネルギーX線の利用によって熔融塩などのより複雑なランダム系物質への展開が望まれる。ただしこの場合は、電子分布が直接導出されるのではなく、X線構造解析で通常用いられている(孤立した原子・イオンの電子分布についての)原子散乱因子 $f(Q)$ ではその電子分布が表現されないような試料についてのみ、 $I(Q)$ と $f(Q)$ とのずれや、中性子回折パターンとの(構造起源の)差(=電子分布の重心と核の位置との差)から、分子軌道計算の援用によって電子分布が推定されることになると思われる⁽⁶⁷⁾。また、高エネルギーX線の利用によって、X線回折実験が中性子回折実験と同様に透過法で同一の試料を測定できるという事は、この電子分布のように大変高い実験精度を要求される場合に、より一層結果の信頼性を高めることになるであろう。一方、構造変化の観察については、高強度の単色高エネルギーX線(短波長)と2次元検出器(IPやCCDカメラ)との組み合わせによって、短時間に(低角度の回折実験で)広い Q 範囲を測定できるので、蛍光によるバックグラウンドの問題が解決されれば、電気炉や高圧セルを用いた高温、高圧下での液体やガラスの構造変化の観察、ガラス転移や構造緩和過程における構造変化の時分割測定への適用などが期待される。

これまで述べたランダム系物質に関する高エネルギーX線回折実験および解析方法は、結晶(特に局所的に乱れている結晶)の構造解析にも大変有効であることが近年明らかに

なっている⁽⁵⁴⁾⁽⁶⁹⁾。高分解能の実空間データ $g(r)$ を利用する方法は、PDF (pair distribution function) 法⁽⁷⁰⁾ と呼ばれ半導体混晶⁽⁷¹⁾⁽⁷²⁾ や強誘電体⁽⁷³⁾ の局所構造解析に適用されている。また、RMC 法の結晶への適用⁽⁷⁴⁾ も盛んになりつつある。詳しくは原著論文^{(71)–(74)} や成書⁽⁵⁴⁾⁽⁶⁹⁾ を参照されたい。また、ESRF や APS などの他の第三世代放射光施設では、この強力な高エネルギー単色 X 線 (30~100 keV) と 2 次元検出器を組み合わせた透過型の回折実験によって、バルク結晶材料の非破壊観察：材料組織学的な研究が大変盛んである⁽⁷⁵⁾。高強度、高透過能であることから、微少サイズ ($\sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$) の高エネルギー X 線ビームを用いて、例えば、繊維強化複合材料における繊維とマトリックスの界面付近で多数箇所の微少 (照射) 体積 ($\sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$) について回折実験を行うことにより、界面付近の応力分布を 2 次元的 (あるいは 3 次元的⁽⁷⁶⁾) に調べたり⁽⁷⁷⁾、結晶粒ごとの結晶方位の観察⁽⁷⁵⁾、特定の layer ($\sim 5 \mu\text{m}$) ごとの残留応力測定⁽⁷⁸⁾ あるいは集合組織の観察⁽⁷⁹⁾、さらに材料のアニール過程での *in-situ* 測定 (再結晶過程における粒成長の速度論的観察)⁽⁸⁰⁾ などが非破壊で行われている。最も有効な応用のひとつとして、Ag で被覆された酸化物超伝導体のテープ (例えば、幅 3 mm $\times$ 厚さ 0.2 mm) の非破壊観察やアニール過程での構造変化の速度論的研究がある^{(81)–(83)}。以上のような研究は、従来の X 線回折実験や、強度 (中性子束) とビームサイズに制約がある中性子回折実験では、これまでほとんど不可能であったものばかりであり、高エネルギー X 線回折は、今後材料研究における全く新しい方法として基礎と応用両面から広く受け入れられていくものと思われる。

以上のように、高エネルギー X 線回折の適用範囲は大変多岐に渡っており、また、それに対する挿入光源⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾、光学デバイス⁽³¹⁾⁽⁸⁶⁾、スリット⁽⁷⁶⁾⁽⁸⁷⁾ など実験装置の進歩にも著しいものがある。今後、ますますその裾野を広げ、回折実験における高エネルギー X 線の利用が、より一般的で身近なものになることを期待したい。また、本稿で述べきれなかった高エネルギー X 線回折による構造物性研究の現状については、SPring-8 における高エネルギー X 線粉末回折に関する解説⁽⁸⁸⁾ および APS で行われた高エネルギー X 線散乱ワークショップの報告⁽⁸⁹⁾などを参照されたい。

B₂O₃ および GeO₂ ガラスのパルス中性子回折データは、A. C. Wright 教授 (Reading University, UK), A. C. Hannon 博士 (Rutherford Appleton Laboratory, UK) より提供頂いた。また、SiO₂ および GeO₂ ガラスの RMC シミュレーションについては、R. L. McGreevy 教授 (SNRL, Uppsala University, Sweden) から有益なご助言を頂いた。高エネルギー X 線回折実験では、松本徳真氏 (原研放射光), 米田安宏氏 (原研放射光), 一色麻衣子氏 (JASRI), 大石泰生氏 (JASRI), 梅咲則正氏 (JASRI), 柏原泰治氏 (JASRI), 坂井一郎氏 (立命館大学), 梶並昭彦氏 (神戸大学) のご助力を頂いた。

本稿で紹介した研究の一部は、平成12年度および13年度

SPring-8 高度利用技術研究開発の援助のもとに、SPring-8 共同利用実験課題 (1999B0146-ND-np) (2000A0400-CD-np) として実施された。

文 献

- (1) P. A. Egelstaff: Adv. Chem. Phys., **53** (1983), 1–60.
- (2) V. G. Karpov: Phys. Rev., **B48** (1993), 12539–12549.
- (3) T. Nakayama: J. Phys. Soc. Jpn., **68** (1999), 3540–3555.
- (4) S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashiwara, N. Matsumoto, N. Umesaki and I. Sakai: Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., **A467–468** (2001), 1030–1033.
- (5) 小原真司, 鈴谷賢太郎: 放射光, **14** (2001), 365–375.
- (6) R. L. McGreevy and L. Pusztai: Mol. Simul., **1** (1988), 359–367.
- (7) K. Suzuya, S. Kohara, Y. Yoneda and N. Umesaki: Phys. Chem. Glasses, **41** (2000), 282–285.
- (8) K. Suzuya and S. Kohara: SPring-8 Research Frontier 1999–2000, (2001), 39–41.
- (9) S. Kohara and K. Suzuya: Phys. Chem. Glasses, (2002), in press.
- (10) J. M. Ziman: *Models of Disorder*, Cambridge University Press, (1979).
- (11) T. E. Faber and J. M. Ziman: Philos. Mag., **11** (1965), 153–173.
- (12) D. A. Keen: J. Appl. Cryst., **34** (2001), 172–177.
- (13) R. L. Mozzi and B. E. Warren: J. Appl. Cryst., **2** (1969), 164–172.
- (14) R. L. Mozzi and B. E. Warren: J. Appl. Cryst., **3** (1970), 251–257.
- (15) B. E. Warren and G. Mavel: Rev. Sci. Instrum., **36** (1965), 196–197.
- (16) B. E. Warren and R. L. Mozzi: J. Appl. Cryst., **3** (1970), 59–65.
- (17) B. E. Warren and R. L. Mozzi: Acta Cryst., **21** (1966), 459–461.
- (18) B. E. Warren: *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, (1969), Dover, (1990).
- (19) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe: Nucl. Instr. and Meth., **147** (1977), 519–528.
- (20) H. F. Poulsen, J. Neufeld, H.-B. Neumann, J. R. Schneider and M. D. Zeidler: J. Non-Cryst. Solids, **188** (1995), 63–74.
- (21) J. Neufeld and K.-D. Liss: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **100** (1996), 1341–1349.
- (22) V. Petkov, S. J. L. Billinge, S. D. Shastri and B. Himmel: Phys. Rev. Lett., **85** (2000), 3436–3439.
- (23) Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, D. R. Haefner and S. D. Shastri: Europhys. Lett., **39** (1997), 19–24.
- (24) J. Neufeld, K. Tödeheide, A. Lemke and H. Bertagnolli: J. Non-Cryst. Solids, **224** (1998), 205–215.
- (25) 小原真司, 鈴谷賢太郎, 大野英雄: 溶融塩および高温化学, **43** (2000), 137–148.
- (26) B. Tomberli, C. J. Benmore, P. A. Egelstaff, J. Neufeld and V. Honkimäki: J. Phys. Condens. Matter, **12** (2000), 2597–2612.
- (27) Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, S. D. Shastri and D. R. Haefner: J. Chem. Phys., **112** (2000), 9206–9208.
- (28) H. F. Poulsen and J. Neufeld: Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., **B95** (1995), 509–514.
- (29) K. Laaziri, J. L. Robertson, S. Roordam M. Chicoine, S. Kycia, J. Wang and S. C. Moss: J. Appl. Cryst., **32** (1999), 322–326.
- (30) H. Kitamura: SPring-8 Annual Report, SPring-8, (1994), 47–51.
- (31) Y. Yoneda, N. Matsumoto, Y. Furukawa and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad., **8** (2001), 18–21.
- (32) M. Isshiki, Y. Ohishi, S. Goto, K. Takeshita and T. Ishikawa: Nucl. Instr. and Meth., **A467–468** (2001), 663–666.
- (33) H. Ohno, S. Kohara, N. Umesaki and K. Suzuya: J. Non-Cryst. Solids, **293–295** (2001), 125–135.

- (34) 水木純一郎, 小西啓之, 西畑保雄, 高橋正光, 鈴谷賢太郎, 松本徳真, 米田安宏: 日本結晶学会誌, **42**(2000), 68-75.
- (35) E. Kordes, W. Vogel and R. Feterowski: Z. Elektrochem., **57**(1953), 282-289.
- (36) E. Kordes and R. Nieder: Glastechn. Ber., **41**(1968), 41-47.
- (37) U. Hoppe, G. Walter and D. Stachel: Phys. Chem. Glasses, **33**(1992), 216-221.
- (38) K. Isozaki, H. Hosono, H. Kokumai, H. Kawazoe and T. Kanazawa: J. Mater. Sci., **16**(1981), 2318-2319.
- (39) E. Matsubara, Y. Waseda, M. Ashizuka and E. Ishida: J. Non-Cryst. Solids, **103**(1988), 117-124.
- (40) G. Walter, U. Hoppe, R. Kranold and D. Stachel: Phys. Chem. Glasses, **35**(1994), 245-252.
- (41) K. Suzuya, D. L. Price, C.-K. Loong and S. Kohara: J. Phys. Chem. Solids, **60**(1999), 1457-1460.
- (42) K. Suzuya, S. Kohara, Y. Yoneda, N. Matsumoto, A. Kajinami, D. L. Price and C.-K. Loong: Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., **B**(2002), 投稿中.
- (43) 阿部良弘: 材料科学, **11**(1974), 41-47.
- (44) F. Fayon, D. Massiot, K. Suzuya and D. L. Price: J. Non-Cryst. Solids, **283**(2001), 88-94.
- (45) A. C. Hannon, D. I. Grimely, R. A. Hulme, A. C. Wright and R. N. Sinclair: J. Non-Cryst. Solids, **177**(1994), 299-316.
- (46) C. Joo, U. Werner-Zwanziger and J. W. Zwanziger: J. Non-Cryst. Solids, **261**(2000), 282-286; J. Non-Cryst. Solids, **271**(2000), 265-266.
- (47) C. Joo, U. Werner-Zwanziger and J. W. Zwanziger: Phys. Chem. Glasses, **41**(2000), 317-320.
- (48) S. J. Williams and S. R. Elliott: Proc. R. Soc. (London), **A380**(1982), 427-445.
- (49) J. Swenson and L. Börjesson: Phys. Rev., **B55**(1997), 11138-11143.
- (50) S. R. Elliott: Nature, **354**(1991), 445-452.
- (51) J. Swenson and L. Börjesson: J. Non-Cryst. Solids, **223**(1998), 223-229.
- (52) 白川善幸, 田巻 繁: まてりあ, **33**(1994), 400-408.
- (53) R. L. McGreevy and P. Zetterström: J. Non-Cryst. Solids, **293-395**(2001), 297-303.
- (54) V. N. Nield and D. A. Keen: *Diffuse Neutron Scattering from Crystalline Materials*, Oxford University Press, (2001).
- (55) M. A. Ramos, J. A. Moreno, S. Vieira, C. Prieto and J. F. Fernández: J. Non-Cryst. Solids, **221**(1997), 170-180.
- (56) A. C. Wright, C. E. Stone, R. Sinclair, N. Umesaki, N. Kitamura, K. Ura, N. Ohtori and A. C. Hannon: Phys. Chem. Glasses, **41**(2000), 296-299.
- (57) J. P. Rino, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano and P. Vashishta: Phys. Rev., **B47**(1993), 3053-3062.
- (58) A. Pasquarello and R. Car: Phys. Rev. Lett., **80**(1998), 5145-5147.
- (59) K. Suzuya, I. Sakai, N. Umesaki and S. Kohara: J. Phys. Soc. Jpn., (2002), 投稿中.
- (60) K. Suzuya, D. L. Price, M.-L. Saboungi and H. Ohno: Nucl. Instr. and Meth., **B133**(1997), 57-61.
- (61) S. Kohara and K. Suzuya: J. Chem. Phys., (2002), 投稿中.
- (62) J. A. E. Desa, A. C. Wright and R. N. Sinclair: J. Non-Cryst. Solids, **99**(1988), 276-288.
- (63) D. J. Durben and G. H. Wolf: Phys. Rev., **B43**(1991), 2355-2363.
- (64) C. Meneghini, A. Balerna, F. Boscherini, S. Pascarelli and S. Mobilio: J. Synchrotron Rad., **5**(1998), 1258-1262.
- (65) H. Schlenz, R. Grabinski and W. Morgenroth: HASYLAB Annual report 1999, (2000).
- (66) J. Neufeind and H. Franz: HASYLAB Annual report 2000, (2001).
- (67) J. Neufeind, M. D. Zeidler and H. F. Poulsen: Mol. Phys., **87**(1996), 189-201.
- (68) S. Takeda, S. Tamaki and Y. Waseda: J. Phys. Soc. Jpn., **54**(1985), 2552-2558.
- (69) S. J. L. Billinge and M. F. Thorpe (Eds.): *Local Structure from Diffraction*, Plenum Press, New York, (1998).
- (70) T. Egami: *Local Structure from Diffraction*, ed. by S. J. L. Billinge and M. F. Thorpe, Plenum Press, New York, (1998), p. 1-21.
- (71) V. Petkov, I.-K. Jeong, J. S. Chung, M. F. Thorpe, S. Kycia and S. J. L. Billinge: Phys. Rev. Lett., **83**(1999), 4089-4092.
- (72) I.-K. Jeong, F. Mohiuddin-Jacobs, V. Petkov, S. J. L. Billinge and S. Kycia: Phys. Rev., **B63**(2001), 205202.
- (73) Y. Yoneda, N. Matsumoto, K. Suzuya, S. Kohara and J. Mizuki: Ferroelectrics, (2002), in press.
- (74) D. A. Keen and M. T. Dove: J. Phys. Condens. Matter, **11**(1999), 9263-9273.
- (75) H. F. Poulsen, S. Garbe, T. Lorentzen, D. Juul Jensen, F. W. Poulsen, N. H. Andersen, T. Frello, R. Feidenhans'l and H. Graafsmä: J. Synchrotron Rad. **4**(1997), 147-154.
- (76) B. L. Adams, D. Juul Jensen, H. F. Poulsen and R. Suter: Mater. Sci. Forum, **273-275**(1998), 29-39.
- (77) T. Lorentzen, A. P. Clarke, H. F. Poulsen, S. Garbe and H. Graafsmä: Composites, **28A**(1997), 667-674.
- (78) W. Reimers, M. Broda, G. Brusch, D. Dantz, K.-D. Liss, A. Pyzalla, T. Schmackers and T. Tschentscher: J. Nondestruct. Evaluation, **17**(1998), 129-139.
- (79) O. V. Mishin, E. M. Lauridsen, N. C. Krieger Lassen, G. Brückner, T. Tschentscher, B. Bay, D. Juul Jensen and H. F. Poulsen: J. Appl. Cryst., **33**(2000), 364-371.
- (80) E. M. Lauridsen, D. Juul Jensen, H. F. Poulsen and U. Lienert: Scr. Mater., **43**(2000), 561-566.
- (81) H. F. Poulsen, T. Frello, N. H. Andersen, M. D. Bentzon and M. von Zimmermann: Physica, **C298**(1998), 265-278.
- (82) H. F. Poulsen, L. Gottschalck Andersen, T. Frello, S. Prantontep, N. H. Andersen, S. Grabe, J. Madsen, A. Abrahamsen, M. D. Bentzon and M. von Zimmermann: Physica, **C315**(1999), 254-262.
- (83) T. Frello, H. F. Poulsen, L. Gottschalck Andersen, N. H. Andersen, M. D. Bentzon and J. Schmidberger: Supercond. Sci. Technol., **12**(1999), 293-300.
- (84) S. D. Shastri, R. J. Dejus, D. R. Haefner and J. C. Lang: Rev. Sci. Instrum., **66**(1995), 1-3.
- (85) 北村英男: 放射光, **9**(1996), 403-412.
- (86) U. Lienert, C. Schulze, V. Honkimäki, T. Tschentscher, S. Garbe, O. Hignette, A. Horsewell, M. Lingham, H. F. Poulsen, N. B. Thomsen and E. Ziegler: J. Synchrotron Rad., **5**(1998), 226-231.
- (87) S. F. Nielsen, A. Eolf, H. F. Poulsen, M. Ohler, U. Lienert and R. A. Owen: J. Synchrotron Rad., **7**(2000), 103-109.
- (88) 高田昌樹, 西堀英治, 加藤健一, 久保田佳基, 黒岩芳弘, 坂田 誠: 放射光, **14**(2001), 28-33.
- (89) D. R. Haefner: Advanced Photon Source Research, ANL/APS/TB-41, No. 4(2001), 54-56.