

中性子散乱による  
石英ガラスの構造とダイナミックス  
— 非晶質の普遍的物性へのアプローチ —

稲村 泰弘

博士（理学）

総合研究大学院大学  
数物科学研究科  
放射光科学専攻

平成 11 年度  
( 1 9 9 9 )

# 目次

<b>第1章</b>	<b>アモルファス</b>	<b>4</b>
1.1	アモルファスとは . . . . .	4
1.2	SiO <sub>2</sub> について . . . . .	5
<b>第2章</b>	<b>ガラスの低温物性</b>	<b>6</b>
2.1	比熱 . . . . .	6
2.2	熱伝導率 . . . . .	6
2.3	低エネルギー励起 . . . . .	7
2.4	2準位系 (Two-Level System) . . . . .	8
<b>第3章</b>	<b>中性子散乱から得られる構造とダイナミックスの情報</b>	<b>10</b>
3.1	中性子散乱実験 . . . . .	10
3.1.1	歴史 . . . . .	10
3.1.2	中性子 . . . . .	11
3.1.3	中性散乱の特徴 . . . . .	11
3.2	中性子散乱の原理 . . . . .	11
3.2.1	散乱の Master Formula . . . . .	12
3.2.2	核からの散乱 . . . . .	13
3.2.3	Van Hove 時空相関関数と動的構造因子 $S(Q, E)$ . . . . .	16
3.2.4	単元素無秩序系の中性子散乱 (構造因子から動径分布関数まで) . . . . .	18
3.2.5	動的構造因子とフォノン状態密度 . . . . .	20
<b>第4章</b>	<b>試料作成</b>	<b>23</b>
4.1	ガラスの高密度化について . . . . .	23
4.2	試料 . . . . .	23
4.3	高圧発生方法 . . . . .	23
4.4	試料フォルダの制作 . . . . .	24
4.5	加圧、加熱 . . . . .	25
4.6	得られた試料 . . . . .	26
4.7	制作上の留意点 . . . . .	27
<b>第5章</b>	<b>実験</b>	<b>28</b>
5.1	中性子回折実験 . . . . .	28

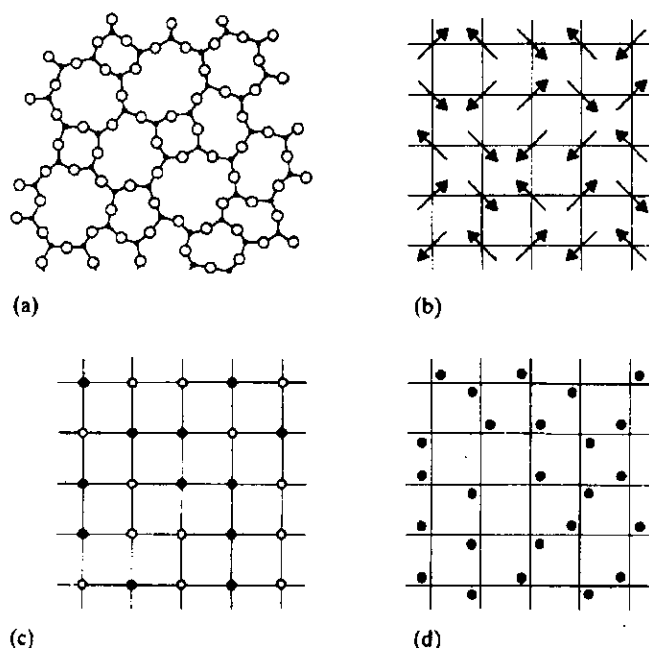
5.1.1	Time - of - Flight(TOF) 法について	28
5.1.2	検出器について	29
5.2	LAD 分光器について	30
5.2.1	LAD の特徴	30
5.2.2	LAD の仕様	30
5.2.3	データの解析	31
5.3	MARI 分光器について	32
5.3.1	MARI の特徴	32
5.3.2	チョッパー型分光器の原理	32
5.4	実験条件	33
<b>第 6 章</b>	<b>石英ガラスの構造における実験結果および解析</b>	<b>34</b>
6.1	中性子回折実験の結果	34
6.1.1	構造因子の密度依存性	34
6.1.2	FSDP の密度依存性	35
6.1.3	FSDP が示す構造変化	36
6.1.4	2 体相関関数の密度依存性	36
6.2	短距離構造の変化	37
6.3	中距離構造の変化	38
6.3.1	SiO <sub>2</sub> 結晶構造との比較	38
6.3.2	高密度化による 6 員環構造の変化	39
6.3.3	中性子非弾性散乱の結果	40
6.4	石英ガラスの中距離構造	41
<b>第 7 章</b>	<b>ガラスにおける低エネルギーダイナミクス</b>	<b>42</b>
7.1	Boson Peak の起源に関するこれまでの議論	42
7.2	これまでに論じられた Boson Peak と密度依存性	43
7.3	実験結果	44
7.3.1	低エネルギー領域における中性子非弾性散乱実験	44
7.3.2	低温比熱の測定	44
7.4	Boson Peak の密度依存性と考察	45
7.5	石英ガラスにおける 2 準位系領域の測定と考察	47
7.6	ガラスの中距離構造と Boson Peak の起源	48
7.6.1	中距離構造の考察	48
7.6.2	中山のモデル	48
7.6.3	Boson Peak の起源	49
<b>第 8 章</b>	<b>まとめ</b>	<b>50</b>
	<b>参考文献</b>	<b>51</b>

圖表一覽	54
謝辭	58
圖表	59

# 第1章 アモルファス

## 1.1 アモルファスとは

一般にアモルファス固体、非晶質固体、ガラスといわれている物質は、結晶のように構成原子や分子がよい並進対称性を持っていない。そのため不規則系または乱れた系すなわち Disorder などと呼ばれることがある。一般に Disorder といっても、下図に示したようにいくつか種類がある。



例えば (a) は幾何学的な不規則系であるし、(b) はスピンの Disorder であることを示している。また、格子点での原子や分子の不規則な置換や欠落があれば (c)、また (d) は熱振動による格子点からのずれが Disorder となっている。このうち、今回の研究で取り上げるのは、(a) で示されるような構造的な不規則系である。

しかし、いくら不規則とはいえ、原子単位でランダムなのではなく、固体である以上何らかの化学的結合により要請される拘束条件を満たすように隣接原子と結びついている。ただし、その結合の距離、角度などに自由度が大きいため長距離秩序は持つことはできない。別の言い方をすれば、アモルファス固体とは短距離秩序は認められるが長距離秩序は

存在しないと定義できる。本研究で取り上げる  $\text{SiO}_2$  ガラスならば、短距離秩序として珪素を中心とし頂点に酸素がくるような正 4 面体構造を持つ (Fig1-1 参照) が、長距離秩序つまりこの基本構造が酸素を介してどう連なっているかについては明らかではない [1, 2]。

それではアモルファス固体はどのような状態をとっているのだろうか。

通常、原子や分子の集まりは、それぞれ固有の温度や圧力領域で凝集および結合し、とりうるうちで最小のエネルギー状態を持つ (すなわち安定している) 結晶構造に落ちつくとする。ある程度までの温度においては、それぞれの原子分子は振動するものの時間平均としては結晶構造を保ったままである。

ここで、最初原子や分子が高いエネルギー状態 (高温) にあったとする。この状態では自由エネルギーでのエントロピー項の寄与により乱れた構造の方がエネルギー的に有利となり結晶構造はとらない。もし準静的にゆっくり冷却されれば、エネルギー的にもっとも有利な結晶構造をとる。この系の模式図を Fig1-2 に示す。しかし急激にエネルギーを奪う (急冷する) と原子分子は運動エネルギーを失い、結晶構造をとることなく準安定点な構造 (図では A1、A2) に落ち込む。準安定点である以上、熱的揺らぎなどでポテンシャルの壁を乗り越えて結晶化するけれども、そうなる時間が十分に長ければ、その構造は普遍だと考えられる。原理的にはこのようなアモルファス固体は結合、原子分子の種類によらず条件次第で実現される [2]。

また、ガラス転移を通過したものをガラスと定義することもある [1]。一般に融液を急速冷却すると凝固点以下でも結晶に相転移せず過冷却液体と呼ばれる状態となる。さらに冷却すると液体中の原子の移動速度が著しく低下し温度に対応した平衡状態に到達できなくなる。この結果上で述べたとおり熱平衡的に準安定な固体となる。この過冷却液体の粘性が  $10^{13}$  poise 程度になり固化する温度をガラス転移温度と定義されている [1, 3]。この転移点近傍でその熱膨張係数や比熱が大きく変化することが知られている (Fig1-3 参照)。

## 1.2 $\text{SiO}_2$ について

ガラスのみならず  $\text{SiO}_2$  一般について述べる。

この地球の表面上でもっとも豊富でかつ広範囲に存在する物質の一つとして  $\text{SiO}_2$  が挙げられる。もちろん、単体のみならず多くの物質群の基幹的な位置を占め、例えば他の酸化物と結びついて膨大な珪酸塩を形成している。 $\text{SiO}_2$  のきわめて興味深い背景はその相の多様性である。 $\text{SiO}_2$  という単純な組成にも関わらず特定の温度、圧力のもと数多くの相が存在する。その多様性の一つの原因に構造の柔軟性が指摘されている。すなわち  $\text{SiO}_4$  4 面体の頂点で共有されている酸素原子の部分で、回転角および結合角において比較的高い自由度をもつ。そして、これらの自由度を持つ結合により構成される編み目構造を作り上げている点である。従って温度や圧力の諸条件によりこの共有部分が回転したり傾くことで各々異なった構造をつくりだす。参考までに Table 1-1 に  $\text{SiO}_2$  相の種類と結晶学データを示す。

## 第2章 ガラスの低温物性

アモルファス物質においては中、長距離秩序がないために低エネルギー振動や熱伝導のような輸送現象において結晶とは全く異なった挙動を示す。以下にその概略を示す。

### 2.1 比熱

一般に純粋な結晶性固体の低温比熱は、 $T \ll \theta_D$  (約 1 K) の範囲でデバイの  $T^3$  則に従うことから、以下の式で表される。デバイの量を添字 D で示す。

$$C_D = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4 T^3}{\hbar^3 \rho v_D^3} = 234 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 N k_B \quad (2.1)$$

ここで  $\rho$  は密度、 $N$  は原子数密度、 $v_D$  は音速の縦波と横波の重み平均である。これに対して、絶縁体ガラスにおける低温比熱は Zeller と Pohl らによって一次の項があることがわかった [1, 4, 5, 6]。Fig2-1(a) は  $\text{SiO}_2$  のガラスと結晶の比熱である。明らかに 1K 以下で  $\text{SiO}_2$  ガラスの比熱が結晶とは異なる振る舞いを見せていることがわかる。このような一次の項の寄与は  $0.1\text{K} < T < 1\text{K}$  の範囲で

$$C_v = \alpha T + \beta T^3 \quad (2.2)$$

で表される。 $\alpha$ 、 $\beta$  は定数である。この非デバイ的振る舞いは絶縁体ガラスだけでなく、高分子や金属等、他の多くのガラスにも共通して現れる普遍的な特徴であり、しばしば“線形異常比熱”と呼ばれる。二準位系のモデルにより一次の項が求められるが、場合によっては第一項は  $T^n$  ( $n$  は非整数) となることもある。この異常が不純物によるということではなく、低温で線形比熱を与えるようなガラスに特有な励起が存在すると推測されている。

### 2.2 熱伝導率

Fig2-1(b) は  $\text{SiO}_2$  のガラスと結晶の熱伝導率の温度依存性である。熱伝導率は

$$\kappa = \frac{1}{3} C v \ell \quad (2.3)$$

で表される。 $C$ は単位体積当たりの比熱であり、 $v$ はフォノンの速度、 $\ell$ はフォノンの平均自由行程である。結晶の場合、低温域においてフォノンは格子欠陥や試料表面で散乱され $\ell$ は温度にはよらないことから、 $\kappa$ は $T^3$ に比例して増加するが、10K付近でフォノン同士の散乱が生じ、ウムクラップ散乱を起こすため $\kappa$ は減少する。

しかし、非晶質の場合はまず、 $T$ が0.1K付近では $\kappa$ は結晶の時の半分程度であり、 $T < 1K$ ではほぼ $T^2$ に比例して増加し、4~20Kでは $\kappa$ は温度が上がってもほとんど変化しないプラトー状態になり、その後また $\kappa$ は増加する[5, 6]。このようなプラトー領域は、 $\text{SiO}_2$  ガラスだけでなく、比熱と同様に高分子や金属などの他のガラスにも見られ[7] (Fig2-2)、不純物の含有量にもよらないことからガラスの本質的な性質の影響であるといわれている[8]。

## 2.3 低エネルギー励起

$100\text{cm}^{-1}$  (約13meV) 以下の低エネルギー領域で結晶には見られない、ガラス特有の振動モードが、中性子散乱実験やラマン散乱実験でブロードなピークとして観測されている[5, 9, 10, 11, 12]。それぞれの散乱実験において、散乱における温度因子 (Bose 因子) で補正してやると、どの温度点のピークも同じ強度のピークになることがわかり、Bose 因子で補正しても残るピークとして BosePeak と呼び習わされている。

例として、Buchenau らによる中性子散乱実験から得られた BosonPeak を示す[11]。Fig2-3の実線部分が BosonPeak と呼ばれる中性子散乱実験から得られた  $\text{SiO}_2$  ガラスの状態密度  $Z(\omega)$  である。また、点線で示されているのは、比熱からの計算で得られた状態密度  $D(\omega)$  である。ここで計算されている比熱と状態密度  $D(\omega)$  との関係を以下に示す。フォノンの基準モードを

$$U = \sum_{\kappa} \sum_p \langle n \rangle \hbar \omega_{\kappa p} = \sum_{\kappa} \sum_p \frac{\hbar \omega_{\kappa p}}{\exp(\hbar \omega_{\kappa p} / k_b T) - 1} \quad (2.4)$$

とおく。ここで  $\omega \sim \omega + d\omega$  に  $D_{\lambda}(\omega) d\omega$  の個数のモードを持つとすると、

$$U = \sum_{\lambda} \int d\omega D(\omega_{\lambda}) \frac{\hbar \omega_{\lambda}}{\exp(\hbar \omega_{\lambda} / k_b T) - 1} \quad (2.5)$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = k_b \sum_{\lambda} \int d\omega D(\omega_{\lambda}) \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2} \quad (2.6)$$

ここで、 $x = \frac{\hbar \omega}{k_b T}$  である。よって、この式から比熱と状態密度  $D(\omega)$  の関係を求めることができる。一方、中性子非弾性散乱から得られる状態密度  $Z(\omega)$  は第3章でまとめているが、Incoherent 近似を用いることで実験的に求めることができる。

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc+1} = \frac{\sigma_{inc} k_1}{4\pi k_0} \frac{N}{2M} \exp(-2W) \frac{Q^2}{\omega} Z(\omega) \langle n(E) + 1 \rangle \quad (2.7)$$

ここで  $k_0, k_1$  は入射および散乱中性子波数ベクトル、 $Q = k_1 - k_0$  は散乱ベクトル、 $n(E)$  は Bose 因子、 $W$  は Debye-Waller 因子である。このように算出された状態密度  $D(\omega)$  は、



デバイ的な振る舞いを見せる音波の状態密度よりも大きく、点線で示された比熱から計算で得られた状態密度  $D(\omega)$  とよく一致している。

更に、Fig2-4 の実線は Fig2-3 からデバイ項を除いて計算された比熱であり、白丸で示されている実験値とよく一致している。このことは、低エネルギー振動モードがガラス特有のデバイ比熱に加算されて観測される過剰比熱と同一の現象であることを示している [10, 11]。

このような  $\text{SiO}_2$  ガラスで見られる低いエネルギー領域 ( $0.3 \sim 1.8 \text{ THz}$  ( $1 \sim 8 \text{ meV}$ )) での低エネルギー振動励起は、Buchenau らによると、Fig2-5 の矢印のような相関運動をする  $\text{SiO}_4$  の四面体を 5 個つなげたモデルが、四面体が 1 個あるいは 2 個の時よりも実験値によく一致したと報告された。しかし、完全に一致しているわけではない。

また、 $\text{SiO}_2$  ガラスだけに見られる現象ではないことを示す例として、Sokolov ら [12] によって測定された Raman 散乱による各種ガラスの BosonPeak を Fig2-6 に示す。どのガラスの BosonPeak もだいたい  $20 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 \text{ meV}$ ) から  $80 \text{ cm}^{-1}$  ( $10 \text{ meV}$ ) の範囲に存在する。この例でも明らかなように BosonPeak も、そのガラスの構成原子、分子に依らないことから、ガラスの中距離構造の相関運動によるものであると考えられる [10, 11, 12]。ただし、どのような構造が中距離相関を担うのか、そしてその具体的なダイナミックスに関しては、まだ詳細は理解されていない。

## 2.4 2 準位系 (Two-Level System)

[1, 13, 14]

この章にて述べてきたガラスの普遍的低温熱物性に対して、これらの現象を説明するための試みは非常に多く行われてきたが、その中でも重要なのは 2 準位系と呼ばれる理論である。

これは Philips や、Anderson らが 1972 年に提唱した、量子力学的にトンネル効果を起こせる 2 重の井戸型ポテンシャルの系がガラスの中に存在するというものである。これが具体的にどのような系かは明らかではない。例えば、ある特定の原子が 2 つの位置の間を行き来できる系、もしくはもっと大きな  $\text{SiO}_4$  4 面体構造が関与する系の可能性もある。どのような構造であろうと、2 つの間隔の狭いエネルギー準位が存在し、その間隔  $\Delta E$  には幅広い分布が期待される。また、どのようなガラスにも存在するであろうことから 2 準位系 (TLS) は不規則系ガラスの構造において特有のものであろう。TLS のモデルとして、Fig2-7 に示したような特定の系を指定しない非対称井戸型ポテンシャルを仮定する。当然  $\Delta E$  はさまざまな分布をしているが、極低温熱物性に関する部分は、非常に小さい  $\Delta E$  の TLS を考えるだけで良い。

$\Delta E = 2\varepsilon$  だけ離れた 2 準位系では、統計力学を利用すると、その分布関数  $Z(T, \varepsilon)$  は、

$$Z(T, \varepsilon) = \exp(-\varepsilon/k_b T) + \exp(+\varepsilon/k_b T) = 2 \cosh(\varepsilon/k_b T) \quad (2.8)$$

であるから、自由エネルギーは、

$$F(\varepsilon) = -k_b T \ln [2 \cosh(\varepsilon/k_b T)] \quad (2.9)$$

ここで、比熱は  $-T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$  であるから、

$$C(\varepsilon) = \left( \frac{\varepsilon^2}{k_b T} \right) \operatorname{sech}^2 \left( \frac{\varepsilon}{k_b T} \right) \quad (2.10)$$

となる。これは2準位系1個の場合なので全比熱を求めるために、 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$  において存在する TLS の状態数を  $n(\varepsilon)$  とすれば、

$$C = \int_0^\infty \left( \varepsilon^2/k_b T^2 \right) \operatorname{sech}^2 (\varepsilon/k_b T) n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.11)$$

この積分は  $\varepsilon \sim k_b T$  に比べ非常に広範囲なので、 $n(\varepsilon) = n_0(\text{const.})$  と近似的に見なしても良いだろう。それはおおよそ  $10^{-5} < \varepsilon < 10^{-4}$  eV 程度である。従って全比熱は

$$C = (\pi^2/12) n_0 k_b^2 T \quad (2.12)$$

と表される。つまり  $\Delta E$  にわたる  $C$  の積分は  $n_0 T$  に比例することになり、(2.2) 式の第一項が示されたことになる。

このように TLS を仮定することで、ガラスの低温熱物性の特徴のいくつかを説明することができる。しかし、TLS の微視的な起源がわからない以上、このモデルで全ての観測を理解することは不可能であろう。

## 第3章 中性子散乱から得られる構造とダイナミックスの情報

### 3.1 中性子散乱実験

[15, 16, 17, 18, 19]

中性子は、電荷は0であるが磁気モーメントを持つ粒子であり、かつ波である。この性質を利用して、中性子を物質に照射しその散乱波をとらえ、様々な物性の情報を得る方法が中性子回折である。中性子の特徴と歴史を以下に述べる。

#### 3.1.1 歴史

中性子自身は $\alpha$ 線をBeに当てることで得られていたが、J.Chadwickによってそれが電氣的に中性で陽子とほぼ等しい質量の粒子として中性子の存在が明らかにされたのは1932年である。4年後その波動性をみるために回折現象の観測が試みられている。このときの線源はRa-Beより核崩壊によって放射された弱い中性子が用いられた。その後アメリカにて原子炉が建設され、その内部に発生する中性子を利用するようになり、Argonne 国立研究所の原子炉に初の中性子回折装置がおかれることになる。以来現在に至るまで、物質の微細構造を研究する有力な手段として物理学、化学などから金属学、高分子学にいたるまで多大な貢献を果たしてきた。物質構造の研究に中性子回折が応用された初めての成果はアメリカでなされNaH、NaD結晶を用いた水素の位置決定と、MnOの磁気構造の研究である。この後、結晶構造、磁気構造の研究を中心に中性子回折の重要性に対する認識が広まってきた。わが国では、1960年代後半、東北大原子核理学研究施設において加速電子の光反応によりパルス中性子を生成し物性研究への研究開発が始まり、それは1970年代を経て高エネルギー物理学研究所の加速陽子の原子核破碎反応を利用したブースター利用施設につながったのである。1980年代に入るとRutherford-Appleton研究所やLos Alamos研究所などで高エネルギー物理学研究所に比べ約50倍以上の強度の中性子を発生する大型の施設が誕生した。

### 3.1.2 中性子

中性子散乱の特徴を述べる前に中性子自身についての性質を簡単に述べる。中性子の諸定数は Table3-1 に示す。中性子の粒子および波としての性質は、アインシュタインのエネルギーの表式とド・ブロイの関係式から以下のように関連づけられる。

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.1)$$

ここで  $E$  は波数  $k$  を持つ質量  $m$  の中性子のエネルギーを表している。この式から、 $m = 9.383 \times 10^8 \text{ eV}$  を用いて、波長  $\lambda$  とエネルギー  $E$  において以下の有用な式を得られる。

$$\lambda[\text{\AA}] = \left( \frac{\hbar^2}{2mE} \right)^{1/2} = \frac{9.045}{\sqrt{E}} \quad (3.2)$$

$$E[\text{meV}] = \frac{81.81}{\lambda^2} \quad (3.3)$$

### 3.1.3 中性散乱の特徴

中性子散乱が他の波を用いた散乱よりも有利な点は2つある。1つめとして、中性子が電氣的に中性であると同時に磁気モーメントを持っていることがあげられる。すなわち、原子内の電子との電氣的相互作用による影響がなく、また原子との磁氣的相互作用を起こす。このことは、中性子を用いることで物質内部における磁気構造を明らかにできることを示している。2つめとしては、中性子の持つ波長とエネルギーの関係があげられる。散乱実験による研究は大きく分けて、物質の空間的配置の研究（結晶構造や格子の乱れの研究）と時間的变化の研究（エネルギーの変化、ダイナミクス）がある。空間的配置の情報を得るには格子間隔程度の波長の波を用いるのがよい。一方、エネルギー変化の情報を得るには、物質内のそれに相当するエネルギーの波、すなわち  $10 \sim 1000 \text{ K}$  あるいは  $1 \sim 100 \text{ meV}$  程度の波が適している。中性子の場合、固体物質内部の格子間隔に相当する  $1 \text{\AA}$  の波長では  $238 \text{ K}$  ( $\sim 20 \text{ meV}$ ) のエネルギーを持つが、同じ波長の電磁波なら  $0.7 \times 10^8 \text{ K}$  ( $\sim 6 \text{ keV}$ ) と非常に高いエネルギーを持つことになる。また逆に  $300 \text{ K}$  の赤外線は波長は  $50 \text{ mm}$  であり、空間的配置の研究には利用が困難である。以上のことから中性子は、エネルギーと波長ともに物質内部の研究に適した大きさを持つことがわかる。すなわち、物性に関する時空的相関の研究に非常に適しているといえる。また、非晶質などの時空的相関の情報を実験的に得ることは、その構造やダイナミクスを理解するための大きな一助となる。

## 3.2 中性子散乱の原理

中性子は電荷を持たないので、原子によって散乱される場合 X 線や電子線のような核外電子との静電相互作用はない。散乱は原子核との相互作用によるか、中性子の磁気モーメ

ントと原子の外殻不対電子との間の磁氣的相互作用による。前者を核散乱、後者を磁気散乱と呼ぶ。

### 3.2.1 散乱の Master Formula

[16, 18, 19]

波数ベクトル  $\vec{k}_0$  でスピン  $\sigma_0$  の中性子が試料に散乱されてそれぞれ  $\vec{k}_1$  および  $\sigma_1$  に変化したとする。このとき試料の状態が  $\lambda_0$  から  $\lambda_1$  に変化したとする。このときの散乱断面積は、次のように表せる。

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1\sigma_1\lambda_1} = \frac{1}{\Phi d\Omega} W_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1\sigma_1\lambda_1} \quad (3.4)$$

$\Phi$  は単位時間単位面積あたりにやってくる中性子の数である。 $W_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1\sigma_1\lambda_1}$  は、フェルミのゴールドンルールと呼ばれ、1秒間に系が  $\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1\sigma_1\lambda_1$  へと状態を遷移する数である。

$$W_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1\sigma_1\lambda_1} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \sigma_1\lambda_1 \left| \int (\psi_{\vec{k}_1} V \psi_{\vec{k}_0}) d\vec{r} \right| \sigma_0\lambda_0 \right\rangle \right|^2 \rho_{\vec{k}_1,\sigma_1}(E_1) \quad (3.5)$$

$V$  は中性子と試料との間の相互作用ポテンシャルで、 $\rho_{\vec{k}_1,\sigma_1}(E_1)$  は散乱終状態での単位エネルギーあたりの状態数である。中性子が単位体積  $V_0$  中にあるとき入射及び散乱中性子を平面波を用いて表すと、その波動関数は以下のようにおける。

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{V_0}} e^{i\vec{k}_0\vec{r}} \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{V_0}} e^{i\vec{k}_1\vec{r}} \quad (3.6)$$

このとき、散乱エネルギー  $dE_1$  での状態数は、

$$\rho_{\vec{k}_1,\sigma_1}(E_1) dE_1 = \frac{V_0}{8\pi^3} d\vec{k}_1 = \frac{V_0}{8\pi^3} k_1^2 dk_1 d\Omega \quad (3.7)$$

である。この式に  $dE_1 = \frac{\hbar^2 k_1}{m} dk_1$  の関係式を代入すると

$$\rho_{\vec{k}_1,\sigma_1}(E_1) = \frac{V_0}{8\pi^3} \frac{mk_1}{\hbar^2} d\Omega \quad (3.8)$$

となる。入射線束は規格化された数密度と速度の積なので、

$$\Phi = \frac{1}{V_0} v = \frac{\hbar k_0}{V_0 m} \quad (3.9)$$

と書ける。よって、これらから以下の式を得る。

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1\sigma_1\lambda_1} = \frac{k_1}{k_0} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_1\sigma_1\lambda_1 | V | \vec{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rangle \right|^2 \quad (3.10)$$

ここで、 $|\vec{k}_0\rangle$ 、 $\langle\vec{k}_1|$  は平面波の  $e^{i\vec{k}_0\vec{r}}$  および  $e^{-i\vec{k}_1\vec{r}}$  を表す。さらに、エネルギー保存則をデルタ関数を用いて取り入れ、試料及び中性子スピンの終状態について期待値をとる。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{\vec{k}_0\sigma_0\lambda_0\rightarrow\vec{k}_1\sigma_1\lambda_1} = \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\lambda_0\sigma_0} P_{\lambda_0} P_{\sigma_0} \sum_{\lambda_1\sigma_1} \left| \langle \vec{k}_1\sigma_1\lambda_1 | V | \vec{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rangle \right|^2 \times \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \quad (3.11)$$

ここで、 $P_{\lambda_0}$  および  $P_{\sigma_0}$  は試料の初期状態と中性子スピンの初期状態の確率を表す。この式が中性子散乱実験の基礎となる、master formula である。

### 3.2.2 核からの散乱

[16, 18, 19]

原子核による散乱を考える。原子核の半径は  $\sim 10^{-12}\text{cm}$  で熱中性子の波長である  $\sim 1 \text{ \AA}$  に比べて十分小さいと考える。等方的な Fermi の疑似ポテンシャルは、中性子の s-wave のみを考慮し、次のように定義される。

$$V(\vec{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\vec{r}) \quad b > 0 \quad (3.12)$$

ここで、 $b$  は散乱長であり、 $m$  は中性子質量である。  
試料が原子核の集合体でできているとみなすと、

$$V(\vec{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{\ell} b_{\ell} \delta(\vec{r} - R_{\ell}) \quad (3.13)$$

これを利用すると、

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1 | V | \vec{k}_0 \rangle &= -\frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{\ell} b_{\ell} \int e^{-i\vec{k}_1\vec{r}} \delta(\vec{r} - R_{\ell}) e^{i\vec{k}_0\vec{r}} d\vec{r} \\ &= -\frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{\ell} b_{\ell} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

とおける。ここで  $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$  である。従って master formula は以下のように書き換えられる。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right) = \frac{k_1}{k_0} \sum_{\lambda_0\sigma_0} P_{\lambda_0} P_{\sigma_0} \sum_{\lambda_1\sigma_1} \left| \sum_{\ell} \langle \sigma_1\lambda_1 | b_{\ell} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}} | \sigma_0\lambda_0 \rangle \right|^2 + \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \quad (3.15)$$

非偏極中性子線を用いたとき、原子核スピンの無秩序であれば、原子核のスピン状態とその座標の間に相関がないので、それぞれ分離でき、

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \right) \\
&= \frac{k_1}{k_0} \sum_{\lambda_0} P_{\lambda_0} \sum_{\lambda_1} \sum_{\sigma_0} P_{\sigma_0} \sum_{\sigma_1} \left| \sum_{\ell} \{ \langle \sigma_1 | b_{\ell} | \sigma_0 \rangle \} \{ \langle \lambda_1 | e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}} | \lambda_0 \rangle \} \right|^2 \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \\
&= \frac{k_1}{k_0} \sum_{\lambda_0} P_{\lambda_0} \\
&\quad \times \sum_{\lambda_1} \left[ \sum_{\ell\ell'} \left\{ \sum_{\sigma_0} P_{\sigma_0} \sum_{\sigma_1} \langle \sigma_0 | b_{\ell}^* | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | b_{\ell'} | \sigma_0 \rangle \right\} \left\{ \langle \lambda_0 | e^{-i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}} | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_1 | e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell'}} | \lambda_0 \rangle \right\} \right] \\
&\quad \times \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \tag{3.16}
\end{aligned}$$

ここでスピンの完全性から

$$\sum_{\sigma_0} P_{\sigma_0} \left( \sum_{\sigma_0} \langle \sigma_0 | b_{\ell}^* | \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 | b_{\ell'} | \sigma_0 \rangle \right) = \sum_{\sigma_0} P_{\sigma_0} \langle \sigma_0 | b_{\ell}^* b_{\ell'} | \sigma_0 \rangle \tag{3.17}$$

と変形を行い、 $P_{\sigma_0} = \frac{1}{2}$  より上の式はスピンについて平均したものとして  $\overline{b_{\ell}^* b_{\ell'}}$  とおく。  
よって、

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{k_1}{k_0} \sum_{\lambda_0} P_{\lambda_0} \sum_{\lambda_1} \sum_{\ell\ell'} \overline{b_{\ell}^* b_{\ell'}} \langle \lambda_0 | e^{-i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}} | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_1 | e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell'}} | \lambda_0 \rangle \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \tag{3.18}$$

さらに書き換えて、

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{k_1}{k_0} \sum_{\lambda_0} P_{\lambda_0} \sum_{\lambda_1} \left| \sum_{\ell} \overline{b_{\ell}} \langle \lambda_1 | e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}} | \lambda_0 \rangle \right|^2 \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \tag{3.19}$$

となる。さらに Dirac のデルタ関数は

$$\delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-i(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1})t/\hbar] dt \tag{3.20}$$

と置き換え  $H|\lambda_0\rangle = E_{\lambda_0}|\lambda_0\rangle$  の関係式から

$$\exp(-iHt/\hbar)|\lambda_0\rangle = \exp(-iE_{\lambda_0}t/\hbar)|\lambda_0\rangle \tag{3.21}$$

となるため、次式を得る。

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) \\
&= \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\lambda_0} P_{\lambda_0} \sum_{\lambda_1} \sum_{\ell\ell'} \overline{b_{\ell}^* b_{\ell'}} \\
&\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \langle \lambda_0 | e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}} | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_1 | e^{iHt/\hbar} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell'}} e^{-iHt/\hbar} | \lambda_0 \rangle e^{-iEt/\hbar} dt \tag{3.22}
\end{aligned}$$

さらに  $e^{i\vec{Q}\vec{R}(t)} \equiv e^{iHt/\hbar} e^{i\vec{Q}\vec{R}} e^{-iHt/\hbar}$  であることと、 $\lambda_1$  に関して closure property および

$$P_{\lambda_0} = \frac{1}{Z} \exp(-E_{\lambda_0}/k_B T) \quad (3.23)$$

$$Z = \sum_{\lambda} \exp(-E_{\lambda}/k_B T) \quad (3.24)$$

を用いて熱統計平均を行うと、

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\ell\ell'} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{b_i^* b_{\ell'}} \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell'}(t)} \rangle e^{-iEt/\hbar} dt \quad (3.25)$$

となる。今、単元素からなる系を考える。このとき  $b$  の値は原子核のスピンや同位体の存在に左右される。そこで  $b_i$  が  $f_i$  の確率であったとすると

$$\sum_i f_i = 1 \quad (3.26)$$

を満たす。また  $b_i$  の平均値は  $\bar{b} = \sum_i f_i b_i$

$$b^2 \text{ の平均値は } \overline{b^2} = \sum_i f_i b_i^2$$

よって  $\ell = \ell'$  のとき、 $\overline{b_i^* b_{\ell'}} = \overline{|b|^2}$

$$\ell \neq \ell' \text{ のとき、 } \overline{b_i^* b_{\ell'}} = \overline{|b|^2}$$

を用いて  $\langle \ell, \ell' \rangle$  を  $\ell, \ell'$  番目の粒子を表わすとして、

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{k_1}{k_0} \left\{ \sum_{\ell \neq \ell'} \overline{|b|^2} F(\langle \ell, \ell' \rangle(E)) + \sum_{\ell = \ell'} \overline{|b|^2} F(\langle \ell, \ell' \rangle(E)) \right\} \quad (3.27)$$

ここで、 $F(\langle \ell, \ell' \rangle(t))$  は  $\langle \ell, \ell' \rangle$  の  $t$  についてのフーリエ変換である。さらに書き換えて

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{k_1}{k_0} \left\{ \sum_{\ell, \ell'} \overline{|b|^2} F(\langle \ell, \ell' \rangle(E)) + \sum_{\ell = \ell'} \left( \overline{|b|^2} - \overline{|b|^2} \right) F(\langle \ell, \ell' \rangle(E)) \right\} \quad (3.28)$$

ここで、右辺の第1項目が coherent term で第2項目が incoherent term である。単原子系の場合は  $b$  が式の外部に出せる。よって、

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\ell\ell'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell'}(t)} \rangle e^{-iEt/\hbar} dt \quad (3.29)$$

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\ell = \ell'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_{\ell}(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{\ell'}(t)} \rangle e^{-iEt/\hbar} dt \quad (3.30)$$

ここで、 $\sigma_{coh} = 4\pi \overline{|b|^2}$   $\sigma_{inc} = 4\pi (\overline{|b|^2} - \overline{|b|^2})$  である。coherent 項は、異なる原子間の時空相関に関わり、interference を生じる項である。一方、incoherent 項は自己時空相関に関わり interference を生じない。



### 3.2.3 Van Hove 時空相関関数と動的構造因子 $S(Q, E)$

[16, 18, 19]

液体や非晶質固体の構造を理解するために、原理的には試料に含まれるすべての原子の位置と時間による変移を議論する必要がある。Van Hove 時空相関関数は、2 体相関を記述する関数である。以後  $G(r, t)$  と記述する。 $G(r, t)$  は時刻  $t = 0$  において原点  $r = 0$  に原子があるとき、時刻  $t$  において位置  $r$  に原子を一個見いだす確率を表す。動的構造因子  $S(Q, E)$  は、 $G(r, t)$  のフーリエ変換であり、今まで述べてきた中性子散乱による微分断面積と以下の式で結びつけられる。

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k_1}{k_0} N S(\vec{Q}, E) \quad (3.31)$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k_1}{k_0} N S_i(\vec{Q}, E) \quad (3.32)$$

ここで、

$$S(\vec{Q}, E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{N} \int dt \exp(-iEt/\hbar) \sum_{l, l'} \langle \exp(-i\vec{Q}\vec{R}_{l'}(0)) \exp(i\vec{Q}\vec{R}_l(t)) \rangle \quad (3.33)$$

$$S_i(\vec{Q}, E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{N} \int dt \exp(-iEt/\hbar) \sum_l \langle \exp(-i\vec{Q}\vec{R}_l(0)) \exp(i\vec{Q}\vec{R}_l(t)) \rangle \quad (3.34)$$

である。すなわち、 $S(Q, E)$  は中性子散乱実験より直接に観測できる。

(3.33) を全エネルギー領域で積分することで静的構造因子  $S(Q)$  を得ることができる。

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} S_c(Q, E) dE = \frac{1}{N} \sum_{ll'} \langle \exp(-i\vec{Q}[\vec{R}_{l'}(0) - \vec{R}_l(0)]) \rangle \quad (3.35)$$

この式から分かるように  $Q \rightarrow \infty$  のとき  $\exp$  の平均は  $\rightarrow \delta_{ll'}$  となるので  $S(Q) \rightarrow 1$  である。

ここで、microscopic partial density operator を以下のように定義する。

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_l \delta(\vec{r} - \vec{R}_l(t)) \quad (3.36)$$

これを用いて、

$$\begin{aligned} \sum_l \exp(i\vec{Q}\vec{R}_l(t)) &= \int \sum_l \delta(\vec{r} - \vec{R}_l(t)) \exp(i\vec{Q}\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int \rho(\vec{r}, t) \exp(i\vec{Q}\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{l', l''} \exp(-i\vec{Q}\vec{R}_{l'}(0)) \exp(i\vec{Q}\vec{R}_{l''}(t)) \\
&= \iint \rho(\vec{r}', 0) \rho(\vec{r}'', t) \exp(i\vec{Q}(\vec{r}'' - \vec{r}')) d\vec{r}' d\vec{r}'' \\
&= \iint \rho(\vec{r}'' - \vec{r}', 0) \rho(\vec{r}'', t) \exp(i\vec{Q}\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r}'' \\
&= \int d\vec{r} \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \left[ \int \rho(\vec{r}'' - \vec{r}, 0) \rho(\vec{r}'', 0) d\vec{r}'' \right]
\end{aligned} \tag{3.38}$$

ここで  $\vec{r}'' - \vec{r}' = \vec{r}$  である。一方、2体時空相関関数を以下のように定義する。

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \int \langle \rho(\vec{r}'' - \vec{r}, 0) \rho(\vec{r}'', t) \rangle d\vec{r}'' \tag{3.39}$$

以上のことから  $S(Q, E)$  と  $G(r, t)$  の相関は

$$S(\vec{Q}, E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-iEt/\hbar) \int d\vec{r} \exp(i\vec{Q}\vec{r}) G(\vec{r}, t) \tag{3.40}$$

となる。

### 3.2.4 単元素無秩序系の中性子散乱（構造因子から動径分布関数まで）

時空相関関数を self term( $\ell = \ell'$ ) と distinct term に分ける。

$$G(\vec{r}, t) = G_S(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad (3.41)$$

また、

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp(iEt/\hbar) dE = \delta(t) \quad (3.42)$$

であるから、

$$S(Q) = \int S(Q, E) dE = \iint d\vec{r} dt \delta(t) \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \{G(\vec{r}, t) - \rho_0\} \quad (3.43)$$

ここで、 $\rho_0$  は平均の密度であり、 $Q = 0$  にのみ寄与する。これは、式の対称性のために便宜的にいられたものである。

$$= \int d\vec{r} \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \{G(\vec{r}, 0) - \rho_0\} \quad (3.44)$$

一方、(3.36)(3.39) の両式から、

$$G(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \sum_{l, l'} \int d\vec{r}'' \langle \delta(\vec{r}'' - \vec{R}_{l'}(0)) \delta(\vec{r}'' - (\vec{r} + \vec{R}_l(0))) \rangle \quad (3.45)$$

が得られる。この式の中で  $r''$  の積分中、2つのデルタ関数が満たされるのは、 $R_{l'}(0) = \vec{r} + R_l(0)$  の場合のみであるから、 $\vec{R}_l(0) = \vec{R}_l$  において、さらに全粒子が同等だとすると、

$$G(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \sum_{l, l'} \delta(\vec{r} + \vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) = \sum_l \delta(\vec{r} + \vec{R}_0 - \vec{R}_l) \quad (3.46)$$

この式から、 $G_S(\vec{r}, 0)$  と  $G_d(\vec{r}, 0)$  は、

$$G_S(\vec{r}, 0) = \sum_{l=0} \delta(\vec{r} + \vec{R}_0 - \vec{R}_0) = \delta(\vec{r}) \quad (3.47)$$

$$G_d(\vec{r}, 0) = \sum_{l \neq 0} \delta(\vec{r} + \vec{R}_0 - \vec{R}_l) = \rho(\vec{r}) \quad (3.48)$$

この両式を、(3.44) に代入すると、

$$\begin{aligned} S(Q) &= \int d\vec{r} \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \{\delta(\vec{r}) + \rho(\vec{r}) - \rho_0\} \\ &= 1 + \int d\vec{r} (\rho(\vec{r}) - \rho_0) \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.49)$$

すなわち第一項の1は、self term であることがわかる。今、非晶質のみを考えるとすると、その等方性から

$$S(Q) = 1 + 4\pi \int \{\rho(\vec{r}) - \rho_0\} r \frac{\sin Qr}{Q} dr \quad (3.50)$$

さらに、微分相関関数を

$$D(r) \equiv 4\pi r \{ \rho(\vec{r}) - \rho_0 \} \quad (3.51)$$

と定義すると

$$D(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(rQ) dQ \quad (3.52)$$

である。これから Effective pair correlation function を以下のように定義する。

$$\langle \rho(r) \rangle = [D(r)/4\pi r] + \rho_0 \quad (3.53)$$

続けて全 2 体相関関数は、式 (3.51) における

$$D(r) + 4\pi r \rho_0 = 4\pi r \rho(r) \quad (3.54)$$

の関係式を利用して

$$T(r) = D(r) + 4\pi r \rho_0 = 4\pi r \langle \rho(r) \rangle \quad (3.55)$$

と定義される。

以上から動径分布関数を以下のように導出できる。

$$\langle n(r) \rangle = rT(r) = 4\pi r^2 \langle \rho(r) \rangle \quad (3.56)$$

この式ではピークの面積が実質的に与えられたセルでの配位数を表すことになる。すなわち、配位数  $C(r) dr$  は、

$$C(r) dr = \int_r^{r+dr} n(s) ds \quad (3.57)$$

という計算式で得られることになる。

### 3.2.5 動的構造因子とフォノン状態密度

[5, 18, 19, 20]

#### Incoherent 散乱

Incoherent 散乱の微分断面積はすでに式 (3.30) にて表されている。各原子位置  $\vec{R}_l(t)$  は、格子位置  $\vec{l}$  とそこからのずれ  $\vec{u}_l(t)$  を用いて

$$\vec{R}_l(t) = \vec{l} + \vec{u}_l(t) \quad (3.58)$$

と表される。すると、式 (3.30) の和は、

$$\begin{aligned} & \sum_l \langle \exp \{ -i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l(0) \} \exp \{ i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l(t) \} \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &= N \int \langle \exp \{ -i\vec{Q} \cdot \vec{u}_0(0) \} \exp \{ i\vec{Q} \cdot \vec{u}_0(t) \} \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &= N \int \langle \exp U \exp V_0 \rangle \exp(-i\omega t) dt \end{aligned} \quad (3.59)$$

と、書き下すことができる。ここで

$$U = -i\vec{Q} \cdot \vec{u}_0(0) = -i \sum_s g_s a_s + g_s a_s^\dagger \quad (3.60)$$

$$V_0 = i\vec{Q} \cdot \vec{u}_0(t) = i \sum_s h_s a_s + h_s^* a_s^\dagger \quad (3.61)$$

$$g_s = \left( \frac{\hbar}{2MN} \right)^{1/2} \frac{\vec{Q} \cdot \vec{e}_s}{\sqrt{\omega_s}} \quad (3.62)$$

$$h_s = \left( \frac{\hbar}{2MN} \right)^{1/2} \frac{\vec{Q} \cdot \vec{e}_s}{\sqrt{\omega_s}} \exp \{ i(\vec{q} \cdot \vec{l} - \omega_s t) \} \quad (3.63)$$

と置く。 $a_s$ 、 $a_s^\dagger$  は生成消滅演算子である。従って、

$$[a_s, a_s^\dagger] = \delta_{ss} \quad (3.64)$$

の関係をみたす。また、任意の2つの演算子  $A$  と  $B$  は、

$$\exp A \exp B = \exp(A + B) \exp \frac{1}{2}(AB - BA) \quad (3.65)$$

の関係を満たすことから、

$$\begin{aligned} \langle \exp U \exp V_0 \rangle &= \langle \exp(U + V_0) \rangle \exp \frac{1}{2}(UV_0 - V_0U) \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{2} \langle (U + V_0)^2 \rangle \right\} \exp \frac{1}{2}(UV_0 - V_0U) \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{2} \langle U^2 + V_0^2 \rangle \right\} \exp \langle UV_0 \rangle \\ &= \exp \langle U^2 \rangle \exp \langle UV_0 \rangle \end{aligned} \quad (3.66)$$

という結果を導き出す。従って、先の (3.30) は以下のように書き下すことができる。

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc} k_1}{4\pi} \frac{N}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \exp\langle U^2 \rangle \int \exp\langle UV_0 \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (3.67)$$

ここで、 $\exp\langle UV_0 \rangle$  は  $\langle UV_0 \rangle$  のべき乗であらわせるが、これらの  $p$  番目の項は  $p$ -フォノンプロセスを表す。なお、Incoherent の elastic 散乱は

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{inc,el} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} N \exp(-2W) \quad (3.68)$$

と表すことができる。W は Debye-Waller factor である。

さて、ここで 1-phonon 散乱プロセスのみを考える。この場合、 $\exp\langle UV_0 \rangle$  は  $\langle UV_0 \rangle$  のみの項で置き換えることができる。ここで、(3.60)、(3.61)、(3.62)、(3.63) より、

$$\langle \lambda | UV_0 | \lambda \rangle = \sum_{ss} \langle \lambda | (g_s a_s + g_s^+ a_s^+) (h_s a_s + h_s^+ a_s^+) | \lambda \rangle \quad (3.69)$$

と書けて、 $\langle \lambda | a_s a_s^+ | \lambda \rangle = n_s + 1$ 、 $\langle \lambda | a_s^+ a_s | \lambda \rangle = n_s$  であることから、

$$\langle \lambda | UV_0 | \lambda \rangle = \sum_s g_s h_s^* (n_s + 1) + g_s h_s n_s \quad (3.70)$$

となる。従って、

$$\langle UV_0 \rangle = \frac{\hbar}{2MN} \sum_s (\vec{Q} \cdot \vec{e}_s)^2 \frac{1}{\omega_s} \{ \langle n_s + 1 \rangle \exp(i\omega_s t) + \langle n_s \rangle \exp(-i\omega_s t) \} \quad (3.71)$$

である。この式を (3.30) に代入し、

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{inc\pm 1} = \frac{\sigma_{inc} k_1}{4\pi} \frac{N}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \exp(-2W) \sum_s \frac{(\vec{Q} \cdot \vec{e}_s)^2}{\omega_s} \{ \langle n_s + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_s) + \langle n_s \rangle \delta(\omega + \omega_s) \} \quad (3.72)$$

を得る。これは incoherent の 1-phonon 散乱プロセスの式である。第 1 項は、フォノン生成、2 項はフォノンの消滅のプロセスである。

フォノン生成プロセスのみを考える。デルタ関数が含まれていることから、 $\omega = \omega_s$  か  $\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2) = \hbar\omega_s$  を満たす必要がある。与えられた  $\omega_s$  を満たすような総ての振動モードから散乱が起こるので、微分断面積はフォノンの状態密度  $Z(\omega)$  に依存することになる。

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{inc+1} = \frac{\sigma_{inc} k_1}{4\pi} \frac{3N}{k_0} \frac{1}{2M} \exp(-2W) \frac{\langle (\vec{Q} \cdot \vec{e}_s)^2 \rangle_{av}}{\omega} Z(\omega) \langle n + 1 \rangle \quad (3.73)$$

$\langle (\vec{Q} \cdot \vec{e}_s)^2 \rangle_{av}$  は、 $(\vec{Q} \cdot \vec{e}_s)^2$  の平均であり、立方晶では  $\langle (\vec{Q} \cdot \vec{e}_s)^2 \rangle_{av} = \frac{1}{3} Q^2$  と考えると、

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{inc+1} = \frac{\sigma_{inc} k_1}{4\pi} \frac{N}{k_0} \frac{1}{2M} \exp(-2W) \frac{Q^2}{\omega} Z(\omega) \langle n + 1 \rangle \quad (3.74)$$

を得る。

この結果と (3.32) の式から、

$$S_i(Q, E) = \frac{1}{2M} \exp(-2W) \frac{\hbar Q^2}{E} Z(E/\hbar) \langle n+1 \rangle \quad (3.75)$$

を得ることができる。ここで  $E = \hbar\omega$  である。

### Incoherent Approximation

非晶質や、ポリスチレンなどの物質における散乱の解析に良く用いられる近似に Incoherent 近似がある。広い  $Q$  範囲において平均を取るならば、散乱断面積における別個の原子からの干渉項は打ち消しあってゼロとなり、結局自己からの干渉項だけが残るという近似である。この状況は、試料からの全ての散乱が先に述べた incoherent 散乱であった場合と同じである。従って、この近似のもとでは (3.75) の式のように、

$$S(Q, E) = \frac{1}{2M} \exp(-2W) \frac{\hbar Q^2}{\omega} G(Q, E) \langle n+1 \rangle \quad (3.76)$$

という形で、一般化状態密度 (generalized density of states)  $G(\vec{Q}, E)$  が定義される。すなわち、Incoherent 近似においては、散乱はただ状態密度  $G(\vec{Q}, E)$  にのみ比例している。

実際に中性子非弾性散乱より  $G(\vec{Q}, E)$  を求めた場合、十分に広範囲の  $Q$  を得ることは難しいため、実質的なフォノン状態密度  $G(E)$  は以下のように定義される。

$$G(E) = \frac{\int_{Q_1}^{Q_2} G(Q, E) dQ}{(Q_2 - Q_1)} \quad (3.77)$$

この状態密度は厳密な意味でのフォノンの状態密度とは異なるのは明らかである。しかし、実験的に観測される物理量から数値的に求めることができ、有用である。

## 第4章 試料作成

### 4.1 ガラスの高密度化について

第2章で述べたように、ガラスに特有と思われる低温領域における特徴は、ガラスが持つ中距離構造の寄与が大きいと考えられてきた。しかし直接にこの構造を知ることは難しい。一方、超高圧によるガラスの永久高密度化を行うことにより、恣意的に内部構造、特に中距離構造を変化させることができる。このことを利用すれば中距離構造を知る上で、重要な手段となるであろう。高圧をかけることによって、 $\text{SiO}_2$  ガラスはその組成を変化させることなく高密度化されることは知られており [21]、また高圧下において X-線やラマン散乱のスペクトル変化についても報告されている [22, 23]。しかし、具体的にどのような変化がガラス内部で起こっているのかははっきりしていない。

そこで、永久高密度化したガラスを制作し、各種の測定を行うことにした。また中性子散乱実験を行うには試料が大量に必要となるため、すでに実績のあった大阪工業技術研究所の北村直之氏の協力の下で試料作成を行った。

実際に加圧する際、圧力のみをかける方法と、加圧時に高温も加える方法とがある。前者だと時間がたつともとの密度に戻ることが懸念され、また、同じ密度を達成するなら後者の方が加える圧力を下げることができることなどから、後者の方法を選んだ。ただし、この加圧方法の違いがガラス内部の構造変化にどのように影響するかはわかっておらず、他の圧縮方法による試料の実験結果との間に差異が現れる可能性も否定できない。

### 4.2 試料

高純度の石英ガラスを用いて高密度化を行った。試料としての特徴は中性子散乱に用いるために極力水素の含有率の低いものを選んだ。その他の不純物については Table4-1 を参照されたい。

### 4.3 高圧発生方法

高圧発生には一軸式 6-8 型加圧装置を用いた。その特徴は正八面体の試料フォルダを、一つの角を落としたキュービックアンビルと呼ばれる WC-Co 焼結体の中に組み込むことで、試料に対し静水圧として加圧できるようになっている (Fig4-1)。



## 4.4 試料フォルダの制作

所持している  $\text{SiO}_2$  の形状は直径 4.2mm と 7.0mm の丸棒であったため、この大きさとアンビルとの関係から試料フォルダの形状を決定した。最終的に得られる圧力は、キュービックスアンビルと正八面体の試料フォルダの組合わせの種類による。より大きな圧力を得るためには単位面積当たりにかかる力が増えればよいから、小さな試料フォルダを用いれば大きな圧力が生まれることになる。しかし、出発試料の大きさや高压装置の使用などからその大きさには制限を受ける。我々は比較的低圧力の試料作成時には手元にあった 4.2mm の試料を 1 辺の長さが 21mm の試料フォルダにて圧縮した。一方、高圧力の試料作成時には 1 辺の長さが 18mm の試料フォルダを用い、またその時には 7.0mm の試料を用いることができたため、フォルダの設計も異なっている。

以下に制作の手順を示す (Fig4-2 を参照) が、この 2 種類のうち、本文は出発試料が径 4.2mm かつ低圧作成時の設計、本文中のかっこに囲まれている部分が出発試料が径 7mm かつ高圧作成時の設計の値である。

### 試料フォルダ作成の行程

- 1 出発試料である石英ガラスは径 4.2mm(7.0mm)、長さ 9mm(8.5mm) に切断し、その面を研磨したものを用いる。そして圧力媒体との摩擦を減らし、かつ均一に加熱できるように白金箔 (厚さ 0.01mm 程度) で試料をつつむ。
- 2 絶縁用の BN の筒を 1 の試料が収まり、かつ熱電対も収まるように内径 4.8mm (7.5mm)、外径 7.0mm (8.5mm)、長さ 10.5mm (9.5mm) に加工する。また、その両側を塞ぐために同じ材料で径 7.0mm(8.5mm)、厚さ 1mm(0.5mm) の 1 対のふたを作る。
- 3 ヒーターとなる炭素棒を加工し、内径 7.0mm(8.5mm)、外径 8.0mm(9.5mm) で 2 が収まるように加工する。  
また、ふたとして同じ外径で厚さ 0.5mm(0.5mm) のものを 1 対作成する。
- 4 ここで 2、3 を内径 8mm(9.5mm) の穴をあけた 1 辺 21mm(18mm) のパイロフィライト八面体に納める。
- 5 パイロフィライト八面体の外から熱電対を内部に送り込む径 1mm の穴をあける。
- 6 絶縁管としてセラミックスチューブで保護した熱電対を差し込み、これを痛めないように 1 を BN の筒に差し込み、順次 BN のふた、炭素棒のふた、ヒーター接触用のモリブデンと銅片を貫通させたパイロフィライトのふたを取り付けていく。

- 7 外部の熱電対の線をパイロフィライトの面にそうように巻き、短く切りとる。
- 8 ヒーター及び熱電対の導通を調べ、ヒーター熱電対間に短絡がないか調べる。

ここまでできあがった八面体を前述のキュービックアンビル8つを組み合わせることのできる内部の八面体の空間に組み込む。その手順を以下に示す。

#### アンビルへの組み込み行程

- 1 高圧時にアンビル同士が接触するのを防ぐためと、試料周りのパイロフィライトが、周りに漏れないようにするために、厚紙でつくったスペーサーとガスをケットを、接着剤でアンビルに張り付ける。
- 2 試料周りのパイロフィライトには四つの端子（ヒーター用2つに熱電対用2つ）がある。それら端子がどのアンビルに接触するかを確認しながら、アンビルを正六面体にくみ上げる。
- 3 アンビル正六面体の表面の絶縁のために雲母の薄板を張り付ける。このとき、ヒーターに流す電流を通すために、ヒーターの端子に接触しているアンビルに張り付ける雲母には切り込みをいれ銅箔をはさんで接触面をつくる。また熱電対に接触しているアンビルからは電圧測定用の導線を取り付ける。
- 4 3をラム（高圧発生部）にかける。このとき、ヒーター通電用の銅箔が正しくラムに接触しているか、熱電対用の導線部分がラム等に短絡していないかを確認する。

## 4.5 加圧、加熱

永久高密度化ガラスの制作に関する、圧力及び温度の値に関しては、それまでの経験から7 GPaで500℃に保ったときに密度が $2.6\text{g/cm}^3$ のものができるという結果をすでに得られていた[24]。そこで私たちはこの $2.6\text{g/cm}^3$ の密度と出発試料の密度 $2.20\text{g/cm}^3$ の二点の間に少なくともさらに二点の密度点を取り、合計四点の異なる密度を持ったガラスを制作することを目指した。また試料に加える圧力と温度とその結果できる密度の関係を、Fig4-3に示す[25]。それを参考に加えるべき温度と圧力を決定した。結果、Table4-2のように圧力及び温度を決定した。加圧装置が試料フォルダに加える圧力と実際に試料に加わる圧力との関係は、北村氏の行った標準試料による測定値から演繹することで求めた。その結果はTable4-3の通りである。加熱は上下のラムに直接電流を流し、アンビルを経由し試料フォルダ内部のカーボンヒーターに通電させて行う。しかし、どの程度の電流を流すかについてはカーボンヒーター及び試料フォルダ制作時の誤差によって大きく異なるので一概にはいえない。昇圧の速度はほぼ $5\text{t/sec}$ にし、目的の圧力に達した後におよそ5分か

けて 600℃まで温度を上げ、目的の温度で 1 分保持し、それから 5 分かけて室温まで下げた。減圧は昇圧よりも少し遅い速度で行った。なぜなら、急激な減圧はゆがみを伴った試料及びフォルダを破裂させる危険性があり、慎重に減圧することが必要だからだ。

## 4.6 得られた試料

径 4.2mm の出発試料を加圧することで得られた 3 つの異なる密度 ( $2.34\text{g/cm}^3$   $2.45\text{g/cm}^3$   $2.63\text{g/cm}^3$ ) の試料を、中性子散乱実験に必要な程度の量 (およそ 2 g) 作成するために、失敗も含め都合 33 回加圧作業を行った。そこで得られた試料を Table 4-4 に載せておく。

また、最大密度の試料をより大量に作成するために出発試料を径 7.0mm のものに変更し、全 11 回の加圧作業により、合計 4g 以上作成することに成功した。これも同じく Table 4-4 に載せておく。

比重測定は神戸大学理学部化学科菅野研究室の比重測定装置を用いて行った。原理的にはアルキメデスの原理で、四塩化炭素を用いた。以下にその手順を簡単に示す。

- 1 四塩化炭素の温度を測定する。
- 2 目盛りのゼロ点調整を行う。
- 3 天秤ばかりのみの重さを測る。
- 4 Sample を天秤ばかりに載せ、その重さを測る。
- 5 Sample を天秤ばかりからおろし、四塩化炭素の入ったピーカーの中に空の天秤ばかりを入れ、その重さを測る。
- 6 Sample を天秤ばかりに載せて、四塩化炭素の入ったピーカーの中に入れ重さを測る。
- 7 3～6 を数度繰り返した後、以下の式を用いて比重を計算する。

$$\frac{(\text{空気中の Sample のみの重さ}) - (\text{CCl}_4 \text{ 中の Sample のみの重さ})}{(\text{測定温度での CCl}_4 \text{ の密度})} = \text{体積} \quad (4.1)$$

$$\text{比重 } [\text{g/cm}^3] = \frac{(\text{Sample の重さ } [\text{g}])}{(\text{体積})} \quad (4.2)$$

注釈：四塩化炭素の密度の温度特性は以下の式で表される。

$$(\text{温度 } T \text{ での CCl}_4 \text{ 密度}) = -0.00192T + 1.632 \quad (4.3)$$

## 4.7 制作上の留意点

試料に関してはすべての作業を大阪工業技術研究所で行った。もっとも気を使った作業はやはり試料フォルダのパイロフィライトの8面体の内部の制作である。手元にある試料を中心に、白金箔、BNの筒、グラファイトと何重にも包み込むのだが、BNやグラファイトは、いちから削り出さなくてはならなかったもので、煩雑な手順が多かった。さらに、それらにも1 mm以下の精度を持たせる必要があり、組み込んでゆく段階で何度も手直しをすることもあった。また、パイロフィライトの八面体まで組み上げた後に熱伝対の断線、カーボンヒーターの接触不良などは、ほんのささいなパーツの形によって発生し、緻密かつ緊張を強いられる作業であった。

組み上げてからの圧縮作業自体は、今回ほとんど問題らしい問題は発生しなかった。唯一、圧力を上げ終わった後に加熱する段になって熱伝対の断線が起こり、温度コントロールができなかったことが2回ほどあっただけである。致命的な、例えば圧縮加熱時のヒーター電流と熱伝対間の短絡などは一度も発生せず、スムーズに行えた。

圧縮時の温度コントロールは最初、温度コントローラーを用いていたが、あまりにも振動が激しく、その振動がやまなかったもので、途中から手動に切り替えた。温度の振動幅が広がったときの試料は、破損がひどかったり、求める密度まで上がっていなかったりと問題が多かった。

いくつかの試料では圧縮の後、試料フォルダーから取り出すときに割れたり、完全に取り出した後に爆発するかのように砕けたりしたこともあった。これらは温度コントロールのミスであったり、サンプルフォルダー制作時の精度が悪く、ゆがんだ形のまま圧縮されたりした結果だと思われる。

あと、試料が一部白濁化して結晶化が起こったこともあった。それはたいてい熱伝対のためにサンプルフォルダーにあけた穴の付近で発生しており、結晶化は熱伝対の短絡防止用にかぶせてあるセラミックチューブが圧縮時に試料に直接接触し、その部分だけによけいな力が加わった結果だと考えられる。

圧縮の方式の関係上、ある程度以上の圧力をかけるために一時に圧縮できる試料の大きさが制限される。当初出発試料の径が4.2mmと小さかったため、一回の圧縮で得られる試料は200mg～300mg程度であり、中性子散乱に使えるほどの量（少なくとも2g程度）を各密度で用意するため回数をこなす必要があったことが一番大変であったと思う。その後、中性子非弾性散乱実験を行うために、最高密度の試料をさらに大量に製作する必要に迫られた時には、試料フォルダの設計を見直し、径7mmの出発試料が利用できるようにした。しかしそれでも1回の圧縮で600mg程度であった。

## 第5章 実験

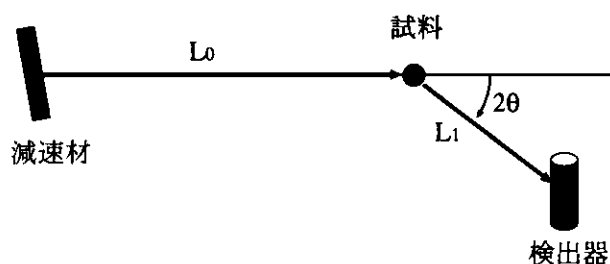
圧縮石英ガラスの中性子散乱実験はイギリスのラザフォードアップルトン研究所内の ISIS 中性子散乱実験施設に設置された LAD 分光器および MARI 分光器で行った。以下に中性子回折ならびに LAD 分光器、さらに MARI 分光器の特徴について簡単に述べる。

### 5.1 中性子回折実験

#### 5.1.1 Time - of - Flight (TOF) 法について

[16, 17]

中性子回折の線源には、現在原子炉を利用するものと加速器を利用するものがある。前者により中性子は定常的な流れとして発生するので一般に測定に用いるためには、一定の幅を持っているエネルギーをモノクロメーターなどで単色化し利用されている。一方、後者は加速器によって陽子を 1GeV ほどまで加速し、ウランなどのターゲットへ衝突させ、核破碎を引き起こすことで得られる中性子を利用する。この結果、中性子のビームはパルス状になり、また原子炉の線源と比べて積分強度は小さいがピーク強度ははるかに大きく、そのエネルギーもより高くなる。TOF 法はこういったパルス型線源に対して用いられる観測方法である。下に概略図を載せる。



高速陽子ビームを打ち込まれたターゲットにて発生した高エネルギーの中性子は減速材 (Moderator) にてある程度減速され、実用となるエネルギー領域である 1meV~1eV 程度の中性子を作り出す。試料 (Sample) は減速材からの距離  $L_0$  にあり、検出器は散乱角  $2\theta$  の方向に距離  $L_1$  だけ離れて設置されている。検出器によって観測される中性子のターゲット

で発生してからの飛行時間は、

$$t = t_1 + t_2 = \frac{m}{\hbar} \left( \frac{L_0}{k_0} + \frac{L_1}{k_1} \right)$$

である。ここで入射中性子の波数を  $k_0$ 、試料によって散乱された後の波数を  $k_1$  とおいた。もし散乱によってエネルギー変化が起きない（弾性散乱のみ）と仮定すると、 $|k_0| = |k_1|$  であるから全飛行時間は、

$$t = \frac{m}{\hbar} \frac{L}{k} = \frac{m}{\hbar} L \lambda$$

である。ここで  $L = L_1 + L_2$  は全飛行距離である。またこのとき運動量遷移の大きさ  $Q$  は

$$Q = 2k_0 \sin \theta$$

であるから、

$$Q = \frac{2m}{\hbar} \left( \frac{L \sin \theta}{t} \right)$$

となる。従ってその分解能は

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \left( \left( \frac{\Delta L}{L} \right)^2 + \left( \frac{\Delta t}{t} \right)^2 + (\Delta \theta \cdot \cot \theta)^2 \right)^{1/2}$$

となる。ここで  $\Delta L$  は飛行距離の誤差、 $\Delta t$  は飛行時間の誤差で主にパルス中性子源の発生パルス幅や検出時の時間幅による。また  $\Delta \theta$  は主に検出器や試料が有限の大きさを持つことによる角度の誤差を示す。分解能をあげるには (1) 全飛行距離  $L$  をのばす、(2)  $\cot \theta$  の項から散乱角を 180 度に近づける、などがあげられる。

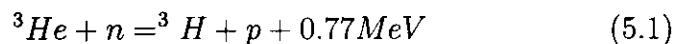
### 5.1.2 検出器について

[16]

使用されている中性子検出器には主に 2 種類挙げられる。以下にそれらの簡単な原理を説明する。

#### $^3\text{He}$ ガス比例計数管

この検出器の形状は、容器壁をかねた陰極と中心線の陽極の同軸円筒状の電極で構成されている。そして内部が  $^3\text{He}$  ガスが密封されており、その両極間に約 1kV の電圧がかけられている。ここへ中性子が飛び込むと



という反応がおこり、生成された陽子もしくはこの陽子によって電離されたガスのイオンが陰極に飛び込むことによって信号が得られる。

## Li ガスシンチレーションカウンター

シンチレーターは ${}^6\text{Li}$ と中性子との反応で放出される $\alpha$ 線を蛍光体で発光させ光電増倍管（フォトマルチプライヤー）によって検出する。一般的にはガンマ線によるバックグラウンドが大きいことなど欠点もあるが、ガスを利用した比例計数管に比べてはるかに検出体の体積が小さくてすむので、測定時の分解能を格段に上昇させることができる。

## 5.2 LAD 分光器について

（ラザフォードアップルトン研究所 ISIS 中性子散乱実験施設内）

### 5.2.1 LAD の特徴

LAD は Time of Flight 法を用いた中性子散乱分光器であり、主に、アモルファス固体や液体の研究用に最適化されている。検出器はそれぞれ水平面内に  $5^\circ$ 、 $10^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $35^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $90^\circ$  および  $150^\circ$  の散乱角を持って配置されている。このように広い角度範囲を押さえることで、静的構造因子  $S(Q)$  が広い運動量遷移範囲において観測できる。このことは観測される実空間での情報をより詳細に得られることを表している。特に高角の検出器は、運動量遷移において高い分解能を持ち、詳細が明らかでないアモルファス試料の研究（たとえば小さなブラッグピークも容易に観測できるため）に大変有効である。また、透過型モニターは微分断面積  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  と同時に波長依存性を持つ全断面積  $\sigma(\lambda)$  を測定することも可能にしている。

### 5.2.2 LAD の仕様

LAD に導かれているビームラインは、800MeV 陽子シンクロトロン加速器によって加速された陽子がウランターゲットに衝突することで発生するパルス型中性子源を利用している (ISIS 中性子散乱実験施設)。ターゲットで発生する高速中性子を 100K の液体メタンを利用した減速材を通し、入射中性子として用いている。減速材を抜けた中性子は試料まで 10m を飛行し、試料で散乱されさらに約 1m 離れた検出器へ飛び込む。装置の概略図を Fig5-1 に示す。

入射中性子ビームの大きさは、高さが 10mm から 40mm、幅が 5mm から 30mm の範囲で調節が可能である。極力バックグラウンドを減らすためにサンプルの大きさに合わせてビームの高さや幅を変更する必要がある。この変更はサンプルタンクにある入射ビーム用の  $\text{B}_4\text{C}$  の遮蔽を交換することで行う。入射中性子の波長は  $0.25\sim 6.5\text{\AA}$  である。

一方、運動量遷移の最小値は  $0.25\text{\AA}^{-1}$  であるがこれはバックグラウンドが上昇すればより

大きな値となる。また、構造因子の振動が観測可能な上限は当然ながら試料の短距離秩序に依存するが、せいぜい  $30 \sim 50 \text{\AA}^{-1}$  程度である。

検出器は 10 気圧の  $^3\text{He}$  ガスを用いた比例計数管と Li ガスのシンチレータが使われている。その配置及び分解能を Table 5-1 に示しておいた。

検出器でとらえられた信号は、その到達時刻に従ってメモリー上に蓄積され時間軸のヒストグラムをつくりあげる。各検出器ごとにこの TOF のデータは VAX コンピュータに送られ (RAW データと呼ばれる)、解析される。

### 5.2.3 データの解析

VAX に送られた RAW データは、このコンピュータ上で動く ATLAS (A Suite of Programs for the Analysis of Time-of-flight Neutron Diffraction Data from Liquid and Amorphous Samples) と呼ばれるプログラムで解析される。TOF のデータから静的構造因子を導き出すことが ATLAS で行える。このなかで行われることは、

1. 各角度ごとに TOF のデータを Q 空間に変換し、モニターで規格化する。
2. 全断面積を算出する。
3. 多重散乱の影響を算出し、補正する。
4. 各検出器間の誤差や、試料フォルダに使われている Al のブラッグピークを差し引いて補正する。
5. 微分断面積を算出し構造因子に変換する。
6. 各角度の検出器の構造因子から有効な部分を取り出し、つなぎ合わせる。

である。最終的に低角から広角のデータを用いて広い Q 空間の構造因子を得ることになる。



## 5.3 MARI分光器について

(ラザフォードアップルトン研究所 ISIS 中性子散乱実験施設内)

### 5.3.1 MARIの特徴

MARI (Fig5.2) は、ISIS で稼働中の中性子非弾性散乱分光器のひとつである。フェルミ型チョッパーと呼ばれるすきまをもうけた回転遮蔽物により、試料へ入射する中性子のエネルギーを 10meV から 2000meV の範囲で単色化、すなわち特定のエネルギー領域の中性子のみを取り出すことができる。

MARI 分光器の大きさは中性子減速材からチョッパーまでが 10m、チョッパーと試料間が 1.7m、試料と検出器との間が 4m である。

分光器上流には中性子発生時の高速中性子を除去するためのバックグラウンドチョッパーがあり、高速中性子が分光器内部で発生させる不必要な散乱であるバックグラウンドの低減に効果をあげている。

また、1000 本近い検出器が最低角度  $3^\circ$  から最大角度  $135^\circ$  の間に敷き詰められており、運動量空間において非常に広い範囲を測定できる。

### 5.3.2 チョッパー型分光器の原理

チョッパー型分光器の原理は、中性子源での中性子発生時刻とチョッパーと呼ばれる中性子を通過させるすきまをもうけた円筒形の遮蔽物の回転を同期させることで、チョッパーを通過する中性子のエネルギーを特定する。この仕組みを距離-時間相関図にあらわしたのが Fig5-3 である。

原点で発生した中性子は、時間 (横軸) とともに距離 (縦軸) を進むため、その速度すなわちエネルギーの違いはこの相関図において、傾きの違いとしてあらわれる。

チョッパーの中性子通過窓を時間軸にそって適当に開くことで任意のエネルギーを持つ中性子 (図においては任意の傾きの直線) のみを通過させることで、単色化する。試料により散乱された中性子は、中性子発生時を原点とする時間現象としてとらえられ、Time of Flight 法により検出器によって計測される。試料内部で非弾性散乱すなわちエネルギーのやり取りが行なわれた場合、その変化は図では傾きの変化として現れ、結局検出器へ到着する時間の変化として観測される。この時間変化を見ることで試料内部のエネルギー状態についての知見を得ることが可能となる。

## 5.4 実験条件

LAD 分光器における試料は、直径 5mm のバナジウムの筒を用いたサンプルホルダーへ挿入し、ビームの高さ 4cm、幅 1cm に調節して行った。用いた試料は径 4.2mm のもので、主な 4 つの密度の試料 ( $2.20\text{g/cm}^3$ 、 $2.32\text{g/cm}^3$ 、 $2.45\text{g/cm}^3$ 、 $2.62\text{g/cm}^3$ ) はそれぞれ 24 時間程度、その他の試料は半日かけてデータを収集した。これらはすべて室温で実験を行った。実際に実験に試料として用いたのは Table4-4 で示した試料のうちよい値のもののみをまとめて用いた。その内訳を Table5-2 に示しておく。

また MARI 分光器においては、主に室温で、ノーマルガラスおよびもっとも密度の高い試料の両者について、入射中性子エネルギーが 25meV から 232meV までの異なる測定を行ない、幅広いエネルギー運動量空間のデータを得られるよう実験を行なった。この時の高密度試料は、LAD 実験で用いた最大密度の試料と、その後の試料作成で得られた径 7mm の試料とを加え、計 5.2g ほどの試料を用い、より統計的に良い測定を行うことをめざした。その内訳も Table5-2 に示してある。しかし、LAD での回折実験とは異なり、非弾性散乱強度は回折実験で測定する弾性散乱強度の数百分の一であり、信頼性のあるデータを得るために、長時間の測定が不可欠であるが、測定スケジュールの関係上、各入射エネルギー一点で約 20 時間ずつの測定を行った。

## 第6章 石英ガラスの構造における実験結果および解析

第2章で述べたように、ガラスを特徴付ける構造はその中距離相関にある。高密度化によって変化した石英ガラスの中距離相関を、中性子回折実験および非弾性散乱実験によって測定した結果を以下に述べる。

### 6.1 中性子回折実験の結果

#### 6.1.1 構造因子の密度依存性

LAD分光器において測定した静的構造因子  $S(Q)$  を Fig.6-1 に示す。試料は、密度がそれぞれ 2.20、2.32、2.45、2.63 g/cm<sup>3</sup> の4種類である。圧縮による著しい構造因子の変化は、主に第一ピーク (First Sharp Diffraction Peak, FSDP) と第二ピークとに現れている。X線のブラッグ反射と同様に運動量空間において、 $R=2\pi/Q$  で実空間における距離に置き換えることができる。すなわち、数 Å 以上の中距離相関は、2 Å<sup>-1</sup> 以下の運動量領域に現れることとなる。特にガラスにおける構造因子の第一ピークは、1~2 Å<sup>-1</sup> 付近に様々な非金属の非晶質において観測されており、中距離相関を示すピークとして、これまでさまざまに注目されてきた [26, 27, 28]。もちろん、その解釈は定まっておらず、Elliott らによって提唱されている [26, 27] ように、原子や分子の集合 (クラスター) と空隙の相関距離であるとされたり、その相関距離は同じ組成の結晶に存在する最近接の面間隔に相当し、ガラス中における準ブラッグ面 (Quasi-Bragg plane) の存在による [28] とされてきた。

我々の測定においては特に第一ピークの変化が顕著であり、密度上昇につれてそのピークの高さ、位置が大きく変化していることがわかる。一方、6 Å<sup>-1</sup> 以上の運動量領域において構造因子の密度による変化はほとんどみられない。これは、実空間において、約 2 Å 以下の距離の領域については構造の変化がないこと、つまり SiO<sub>4</sub> 正四面体の構造はほとんど変化を受けないことを示している。具体的には Fig.6-2 にあるように、正四面体構造のうち、その稜線である O-O 間距離は 2.63 Å、その高さは 2.15 Å 程度である。この珪素を中心とする短距離構造は、高密度化によって不変であることがわかる。

### 6.1.2 FSDP の密度依存性

さて、この構造因子の変化している部分、FSDP 付近を拡大したのが Fig.6-3 である。

FSDP の変化を見るために、その高さ、幅、位置を求める。

構造因子における FSDP 付近の形状から、純粹に FSDP 成分のみを取り出すために、 $2.5\text{\AA}$  付近のくぼみと FSDP の低  $Q$  側のすそとの間に接線を引き、それをバックグラウンドとしてあつかった。その結果得られるピークに対しフィッティングを行い、ピークの高さと中心位置、および幅を算出した。

その結果を Figure 6-4 の一連のグラフに示す。総括すると、FSDP の高さは、密度の上昇に伴い減少している。中心位置は密度に対しほぼ線形に高い  $Q$  方向にシフトしている。また、その幅は密度依存性がなく一定である。

Figure 6-4a に、FSDP のピーク位置  $Q_1$  の密度変化を示した。これらの密度の測定範囲内では、密度に対し線形に対応しているように見える。すでに述べたように、一般のガラスにおいて  $\frac{2\pi}{Q_1}$  は、実空間における最近接原子間距離や同じ元素組成の結晶での面間隔と相関があるとも言われている [28, 29]。では、この比例関係からは上記のような単純な関係を認めることができるだろうか。密度の変化は、ある体積すなわち距離の 3 乗に対応すると考えるならば、密度の変化に対して物質空間内の距離の因子は 3 乗根の形で変化するため、線形に変化するこの結果と単純に対応していないように思われる。

しかし、単純に密度の逆数の 3 乗根を得ることで密度から距離の指数を算出すると、この結果と  $\frac{2\pi}{Q_1}$  との間にも、観測した範囲内においては比例関係があるように見える (Figure 6-5)。一方で、後述する通り、シリカの結晶と比較すると、クリストバライトにおける (111) 面間隔が密度のほとんど等しいノーマルのガラスの  $Q_1$  に一致し、Quartz での最小面間隔がこれも密度の等しい最大密度のガラスの  $Q_1$  と一致する結果がでている。物性のまったく異なるシリカのガラスと結晶の間にこのような距離相関に関する相似が現れてくるのは興味深い。短距離秩序構造がはっきり固まっている系においては、特に密度が等しい場合、結晶の構造がガラスの中距離構造に大きな影響を与えていることが容易に想像できる。

次に FSDP の半値全幅  $\Delta Q_1$  の密度変化を Fig.6-4b に示す。密度の変化に対し、ほぼ一定を保っている。このことから FSDP 形成に関わっている相関距離  $\frac{2\pi}{\Delta Q_1}$  はほぼ  $11\text{\AA}$  程度で、密度に依存しないといえる。つまり、結晶中に見られるような長距離の周期性は存在しないものの、ほぼ  $11\text{\AA}$  程度までは構造的に大まかなながらも秩序があり、その距離の密度による変化はない。

Fig.6-4c に示してあるように、FSDP の高さは密度の増加に伴い減少している。このことは FSDP を構成する内部構造の個数がしめる割合の減少を表していると考えられる。

### 6.1.3 FSDP が示す構造変化

以上で示してきたような密度変化に伴う FSDP の変化は、J.P. Reno らのグループが行った Molecular dynamics (MD) シミュレーションによっても報告されており、その内部構造が考察されている [30, 31, 32, 33]。彼らの結果と我々の結果とを比較したのが (Fig. 6-6) である。計算上のガラスなので現実にはあり得ないようなガラスの密度範囲を持っているが、比較しやすいように同時にプロットしてある。このシミュレーションによって出された結果は、我々の実験による結果とほぼ一致している。特に  $Q_1$  の変化は絶対値とその変化の傾向もよく似ている。また、 $\Delta Q_1$  は多少傾向にずれがあるものの、絶対値としてはほぼ等しい。また高さも密度上昇によって減少している傾向が若干違うが、絶対値としてもほぼ等しいと考えてよい。すなわち、石英ガラス内部の構造のみを考察する上で、この計算結果はかなり信頼できると考えられる。Reno らは、圧縮時にどのような構造変化が起こったのかを結合角と環状構造 ( $\text{SiO}_4$  4 面体構造が複数個環状に連なっている構造 : Fig.6-7 参照) とに注目し報告している。ここで特に注目されているのが 6 員環構造 (6 個の  $\text{SiO}_4$  4 面体による環状構造) である。Reno らの計算結果によると密度増加に伴う 6 員環の個数は減少傾向にあるとしている [33]。しかもその個数と FSDP の高さの減少とがよく一致することを示した。すなわち、中距離構造の密度変化として大きく関与しているのが FSDP であり、それは 6 員環構造の変化を示しているとした。

ただしその一方で、石英ガラスの内部の環状構造として特に 3 員環や 4 員環が存在していることが、Raman 散乱実験による固有振動モードを観測することで明らかにされている [34]。

### 6.1.4 2 体相関関数の密度依存性

Figure6-8 に示した図は、Fig6-1 に示した構造因子をフーリエ変換して得られた全 2 体相関関数  $T(r)$  である。密度の異なる 4 種類を同時にプロットしている。もととなった構造因子のデータが広い運動量空間をカバーしており、またその分解能が 0.6% から数 % と極めて精密であるため、得られた全 2 体相関関数も  $10\text{\AA}$  までの精度の良いデータとなっている。すでに S.Susman らによって非圧縮および圧縮石英ガラスの 2 体相関関数は得られているが [35]、今回我々の得られたデータは彼らの最大  $6\text{\AA}$  より広範囲の実空間を押さえることに成功していると同時に 4 つの密度点を持つことから、まさに中距離構造の領域に関してより詳細な議論が可能となった。

Figure 6-8 において特に目立つのは小さな相関距離における 2 つの巨大なピークである。それぞれのピークが示す相関は、 $r=1.6\text{\AA}$  のピークは珪素-酸素 ( $\text{Si-O}$ ) 原子間距離を表し、 $r=2.6\text{\AA}$ 、 $r=3.2\text{\AA}$  付近のピークはそれぞれ酸素-酸素、珪素-珪素間の結合距離を示すことは明らかである。なぜなら、それらのピーク位置は Fig.6-2 に示してあるように石英ガラス中の  $\text{SiO}_4$  四面体構造における各原子間結合距離に等しいからだ。

これらのピークに関しては大きな密度依存性は見ることができない。つまり、 $\text{SiO}_4$  4面体構造において高密度化による変化はほとんどないと考えてよい。これは静的構造因子の変化からも明らかであったが、それを裏付ける明瞭な結果である。一方、正四面体構造より大きな領域、 $4\text{\AA}$  以降の部分においては大きく変化が現れている。つまり石英ガラスの密度による構造変化とは  $4\text{\AA}$  以降の中距離相関の変化が本質であることがわかる。

## 6.2 短距離構造の変化

正4面体構造に密度依存性がほとんどないとはいえ、詳細に解析することで短距離構造変化の密度依存性を追うことができる。

高密度化による石英ガラス内の結合角および結合距離は、これまでに様々な手法を用いて論じられてきた。Raman 散乱による振動モードから類推したもの [23]、NMR を用いたもの (R.A.B.Devine(1987))[36]、X線散乱測定から構造を論じたもの (C.Meade(1992))[22]、MD 計算によるもの (W.Jin(1993))[30]、そして中性子回折実験 (S.Suman(1990,1991))[35, 37] などである。いずれも、高密度化によって  $\text{SiO}_4$  4面体構造の変化は小さく、その結合角が小さくなったことを示している。

まず珪素-酸素間結合距離の密度変化を求めるために、一つめのピークを Gauss 分布関数によってフィッティングした。その結果を Fig.6-9 に示す。密度による変化は大変小さいものであるが、圧縮前のガラス (密度  $2.20\text{g/cm}^3$ ) では  $1.6034\text{\AA}$  であった結合距離が、密度が上がるにつれ長くなり、もっとも圧縮されたガラス (密度  $2.62\text{g/cm}^3$ ) では  $1.6101\text{\AA}$  となった。ただし、これで得られる相関距離はあくまでも全珪素酸素間結合距離の平均である。この結果から、高密度化によって体積が減るものの、一部の結合距離が伸びるという一見矛盾した結果が得られたことになる。この結果は C.Meade(1990) によって X線散乱実験によって示された、ガラスに加える圧力を増加させると Si-O 結合距離が伸びるという結果と一致している [22]。また、Susman らの中性子回折実験からも同様の結果がでている [35]。

一方で実験結果の構造因子から動径分布関数、さらには配位数を求めることができる。導き出した動径分布関数の第一ピークを積分することで、珪素周りの酸素に対する配位数を求めた。その結果を Fig.6-10 に示す。

密度の上昇に伴い、ほぼ間違いなく配位数は増加している。同じ図の中に MD シミュレーションによる結果も示してある [38]。どちらもだいたい同じ傾向を持って変化している。非圧縮ガラスと最も圧縮したガラスとの配位数の差は 2.8 % である。このことは、通常  $\text{SiO}_4$  正四面体構造をとっている短距離構造に対して、別の酸素が配位された構造が一部で出現していると考えられる。

ガラスの短距離構造として一般には、その物質の結晶構造に類似した構造をとる。 $\text{SiO}_2$  という組成においては、石英 (Quartz)、トリディマイト (Tridymite)、クリストバライト (Cristobalite) といった結晶の基本単位構造である正四面体構造 (4 配位) を短距離構造と

して持つ [39, 40]。一方で、 $\text{SiO}_2$  結晶に高圧をかけることでスティショバイト (Stishovite) などの高圧相が出現するが、これは基本単位構造として  $\text{SiO}_6$  八面体 (珪素周りの配位数は 6 : Fig6-11 参照) をもつ [39]。

Fig6-2 に示したように、4 配位すなわち正四面体構造の平均 Si-O 結合距離は、結晶にも依るがほぼガラスのそれに等しく  $1.61\text{\AA}$  である。一方 6 配位の八面体構造 (スティショバイト) での平均 Si-O 結合距離は  $1.784\text{\AA}$  であり、4 配位のそれより長くなっていることがすでに知られている (Table1-1)。これらのことを考慮すると以下の 2 点、

1. 密度の上昇とともに Si-O 原子間距離が増大した、
2. 密度の上昇とともに Si 周りの O の配位数が増えた、

は、非圧縮のガラス内に存在する正四面体構造が高密度化により、その一部が八面体構造へと変化したことで説明できるだろう [22]。ただし、Si-O の平均結合距離の増加率はせいぜい 0.4% 程度であり、この増加分が全て 4 面体から 8 面体構造への変化だとしても、全 4 面体構造のおよそ 0.6% みが変化したに過ぎない。これは先に挙げた珪素の周りの酸素の配位数の増加から得られた 2.8% という値と比較してよい整合性があるようには見えない。このことから、高密度化によって正四面体構造のごく一部は正確に 8 面体構造へと変化するものの、残りの 4 面体では 8 面体への構造変化を伴わず、かなりひしゃげた形で酸素原子のみが配位しているものと思われる。

## 6.3 中距離構造の変化

### 6.3.1 $\text{SiO}_2$ 結晶構造との比較

$\text{SiO}_2$  はその簡単な組成にも関わらず、温度、圧力によって、数多くの相を持つことが知られている。この多様性は主に正 4 面体構造を基本として、これらの頂点共有で構成される網目構造を持つこと、またその共有頂点酸素において回転や角度変化といった構造的柔軟性を持つことから発生する。その主な相は Table 1-1 に示している。

特にシリカガラスの内部構造の考察するにあたり、主要な結晶相として石英、クリストバライトがあげられる。クリストバライトは  $\text{SiO}_2$  結晶のひとつの主要な構造である 6 員環構造のみで構成され、その密度はほぼシリカガラスのそれに等しい  $2.21\sim 2.32\text{g/cm}^3$  をもつ。一方、石英は 3 員環を持ち、その密度は我々が得ることのできる圧縮石英ガラスの最大密度  $2.63\text{g/cm}^3$  とほぼ等しい。密度の類似性と、 $\text{SiO}_4$  4 面体構造の保持から、石英ガラスの中距離構造を考察するのに良い示唆を与える。

### 6.3.2 高密度化による 6 員環構造の変化

MD シミュレーションの結果から予想されていたことに、内部構造としての 6 員環が高密度化によって減少することがあげられる。6 員環構造は結晶クリストバライトにおいてその結晶構造として存在している。Figure 6-12 は、M.Dove らによるクリストバライトの 2 体相関関数である。上の図が低温相、下の図が高温相のクリストバライトである。これらの結果が我々の石英ガラスのそれとよく一致していることは明らかである。よって、石英ガラスの高密度化による相関関数の変化を、クリストバライト結晶構造中の 6 員環を念頭において考えることが可能であろう。

クリストバライト中の 6 員環構造を考えるのに、低温相の  $\alpha$  クリストバライトを用いる。その理由として、高温相の  $\beta$  クリストバライトは、Si-O-Si の結合角が平均して  $180^\circ$  近いのに対し、 $\alpha$  クリストバライトは  $148^\circ$  と、これまでの報告 ([36]) と同じ角度を持つことを挙げておく。 $\alpha$  クリストバライト中の 6 員環構造は、具体的には Figure 6-13 にあるように多少複雑な形をしている。ここで、正 4 面体構造の結合を特徴づけるような各原子間距離を Fig 6-14 のごとく設定する。6 員環構造中の正 4 面体構造 2 個分の構造における珪素-酸素間距離を A、酸素-酸素間距離を B としている。

また、Fig 6-15 にあるように、正四面体構造が 4 つ連なった構造、ちょうど 6 員環構造の半径に当たる構造に相当する原子間距離 (図中で奥の灰色で表した珪素を起点に、手前の珪素までが C、緑の酸素までが D) をそれぞれ C、D とおく。これらはそれぞれ  $5.8\text{\AA}$ 、 $6.5\text{\AA}$  程度である。

Fig 6-14、6-15 にて定義された原子間距離を Fig 6-8 における  $r = 3\text{\AA}$  以上の領域において当てはめてみるのが Figure 6-16 である。 $r=3.0\text{\AA}$  付近の小さいピークはほぼその距離から Si-O-Si の珪素-珪素間距離だと考えられる。クリストバライトを構成する 6 員環での Si-O-Si の角度は  $148^\circ$  程度であり、これは NMR などで得られた Si-O-Si の角度と、Si-O 原子間距離を考えたときに算出できる値にほぼ一致する [36]。続いて、6 員環中の 2 個の隣接する  $\text{SiO}_4$  四面体間の相関、すなわち A と B を考える。片方の四面体の中心珪素と隣接四面体の頂点酸素間の距離がほぼ  $4.3\text{\AA}$  であり、その距離相関のピーク (A) も密度によらずはっきりしている。同様に  $5\text{\AA}$  付近のピーク (B) に関してはほぼ隣接 4 面体の酸素間距離に等しく、このピークもはっきりと観測されている。この辺りの範囲までは、密度増加による相関強度の増加が見られるものの、基本的にピーク自体は存在し続けており、この原子間距離に関しては大きな密度変化をしていないと考えている。一方、密度による変化が激しいと思われるのは、その次の  $6\text{\AA}$  を中心とするブロードなピークである。密度が上昇するに従い、明らかに明瞭であったピークが徐々に埋もれる、もしくは消滅しているように見える。この距離相関にある構造としては、6 員環構造の半径に当たる珪素-珪素間距離である  $5.8\text{\AA}$  (C) や、珪素-酸素間距離である  $6.5\text{\AA}$  (D) が当てはまると考えられる。すなわち、高密度の石英ガラスにおけるこの距離相関を示すピークの不明瞭さは、まさに 6 員環構造の減少、消滅を示しているか、6 員環構造の内部の空隙が埋められたと考えら



れる。

このことから、石英ガラスの中距離相関の密度による構造変化の本質は、まさにクリストバライト結晶中に存在する6員環構造である可能性が非常に高い。すなわち、高密度化によってその構造が消滅もしくは減少していると考えるのが妥当であろう。

### 6.3.3 中性子非弾性散乱の結果

Fig.6-17 はイギリスのラザフォードアップルトン研究所の ISIS 中性子散乱実験施設内の MARI 分光器により観測された  $\text{SiO}_2$  ガラスの動的構造因子  $S(Q, E)$  を  $Q$  方向に積分することによって得られたフォノンの状態密度  $G(E)$  である。このとき測定されたのは、圧縮されていない密度  $2.20\text{g/cm}^3$  のノーマルガラス  $\text{SiO}_2$  と、密度  $2.63\text{g/cm}^3$  ほどまで圧縮された  $\text{SiO}_2$  ガラスの2種類である。実線がノーマルガラス、点線が圧縮ガラスを表している。

全体的に見ると、ノーマルガラスおよび圧縮ガラスの両方において、50meV にブロードなピーク、100meV 付近にシャープなピークが存在し、また 133meV、150meV 付近にもそれぞれピークが見られる。おおまかな形は両者とも一致しており、圧縮によってガラスとしての物性が失われているわけではないことがわかる。しかし、それぞれのピークの位置が圧縮によって高エネルギー側もしくは低エネルギー側へとずれていることは明らかである。これは Sen and Thorpe の理論 (ST 理論) による解釈が可能である。この理論は  $\text{AX}_2$  型の4面体構造をもつ非晶質固体の連続ランダムネットワーク (CRN、 $\text{AX}_2$  型の分子の結合が無限、ランダムに連なっている) のモデルにおいて、A 原子と X 原子間 (最近接2体間) に働く中心力のみを考慮するもので、Sen と Thorpe によって提唱された [41]。このモデルに遵うとすると圧縮によって Si-O-Si の角度が  $5^\circ$  小さくなったと解釈できた。NMR の実験 [36] でも圧力をかけると角度は  $5^\circ$  小さくなったとしており、この角度変化量はわれわれの計算値と一致している。

また、非圧縮の  $\text{SiO}_2$  の状態密度  $G(E)$  では、はっきりとはわからなかったが、圧縮  $\text{SiO}_2$  の  $G(E)$  において、60meV と 80meV 付近にはっきりとしたピークがあらわれた。これらは  $\text{SiO}_4$  四面体構造の4員環、3員環による酸素の対称性のよい振動モード (D1、D2 リングモード) であると説明されている [34, 42]。中性子散乱実験では初めて観測された。特に D2 リングモードは、明らかに強度が上がっており、圧縮することで3員環の個数が増加したと考えられる。

## 6.4 石英ガラスの中距離構造

以上のことをまとめてみよう。まず高密度化によって $\text{SiO}_4$ 四面体構造はほとんどその形を変化させず、四面体構造間の角度が減少したことがわかった。また、シミュレーションによる結果、および2体相関関数における $5\sim 6\text{\AA}$ の範囲の変化から、まさに6員環構造が減少もしくは消滅したと考えられ、四面体間の角度の減少はこの6員環、もしくはそれを含んだ構造が壊されたことによるものであろう。さらにその一部が3員環構造を産み出したと考えられる。なお、この6員環構造がひしゃげたときに一部の四面体構造に無理がかかり、それが一部の四面体構造の配位数を増加させる一因となったと考えられる。もちろん、この配位数の増加を伴う変化は全体の極一部に留まっている。結局、観測された中距離相関の変化の大部分は、6員環の消滅であった。

では、6員環構造の消滅が与える本質的な構造変化とはなんだろうか。ここで注目したいのは、やはりFSDPであろう。このピークの起源を考えるに、その位置から $\alpha$ クリストバライトの(101)もしくは $\beta$ クリストバライトの(111)面との関係を抜きにすることは出来ない。Figure 6-18に中性子散乱による $\alpha$ クリストバライトの構造因子を示してある。このうち $1.5\text{\AA}^{-1}$ のピークは(101)面を示しており、このピーク位置は $Q_1$ とほぼ同じ位置である。クリストバライト中の6員環構造の配置は、簡単に図にするとFig6-19のようなものとなる。この図のなかで小さな円が $\text{SiO}_4$ 四面体構造であり、これらが6つ繋がって6員環状構造、図中で小さな円を結んでいる線にて表しているつながりを持つ。この6員環状構造が3つ組み合わさることで、鳥かごのようにケージを作る。図には描いていないが、この頂上の部分を端点として底面と平行に6員環が存在する。この底面がクリストバライトの(111)もしくは(101)面を示し、この鳥かごの底面から頂上までの高さが $Q_1$ の値に大きく関与していると考えられる。

従って、6員環構造の消滅とはこのケージ構造が消滅して行くことだと結論づけても良からう。当然、ケージ構造の内部は空隙を伴っている。密度の変化の大部分を担っているのは、本来存在した6員環構造が作り出すケージの空隙だと考えて良い。もちろん、対象にしているのはガラスであって、全てが6員環構造で埋まっているわけではないし、6員環のみならず、もっと大きな環状構造、あるいはとぎれた構造など、その結晶の多様性に見られるさまざまな結合の形があると思われる。しかし、その大部分を占めている可能性があるのがこのクリストバライトに見られる6員環構造であろう。

よって、石英ガラスの中距離構造とは、このケージ構造に見られるような空隙構造がその本質であると結論づけることが出来る。

# 第7章 ガラスにおける低エネルギーダイナミックス

## 7.1 Boson Peakの起源に関するこれまでの議論

Boson Peak とは、約 10meV 以下の低エネルギー領域で結晶には見られない、ガラス特有の振動モードであり、中性子散乱実験やラマン散乱実験で観測されている [9, 10, 11]。低温の熱物性において観測されているような、10K 付近の余剰比熱の存在、熱伝導率におけるプラトー領域の存在は、この Boson Peak 付近のエネルギー領域が関与しているのは明らかである。従って、ガラスに普遍的な特徴を調べるためには Boson Peak の起源を探ることが、重要であると考えられる。Boson Peak の構造的な起源として具体的に提唱されたのは、Buchenau らによるものだった。これは 5 個の  $\text{SiO}_4$  四面体基本構造がその頂点酸素を共有してつながっているモデルで (Fig.2-5)、Buchenau らはこの構造にて発生する四面体構造の回転するモードが、Boson Peak の起源だとした。このモデルから算出される 2meV ~ 10meV 付近の動的構造因子の形が実験値と一致したからだ。ただし、これは当然ながら  $\text{SiO}_2$  ガラスにのみ当てはまるモデルである。このような物質に固有のモデルでは他のガラスに適用できないため、それがガラス一般に普遍的な低温での熱物性に関与するとは考えにくい。そこで、ガラスの構造での非均一性が果たす役割が考察されている。Elliott らが提唱した理論 [43] では、ガラス物質中の原子密度揺らぎの大きさをそれぞれのガラスの固有の長さだと考え、この領域にて Ioffe-Regel の条件をみたすような波長のフォノンが強力にダンピングし、局在したモードを発生させるとしている。このモデルに従えば、First Sharp Diffraction Peak に代表されるような中距離構造に関連する特徴的な長さ ( $2\pi/Q_1$ ) と、Boson Peak のピーク位置 ( $\omega_{max}$ ) は原点を通るような線形の関係

$$Q_1 \approx \frac{3\pi\alpha}{v_{sound}}\omega_{max} \quad (7.1)$$

をもつことになる。Novikov も同様の結果を主張している [44]。

他方、Sokolov [12] らの主張は、FSDP の幅の逆数をガラス構造に特有の相関距離とみなし、各種ガラスにおける相関距離と Boson Peak のピーク位置との間に線形の関係

$$\frac{2\pi}{\Delta Q_1} = \omega_{max} \quad (7.2)$$

があるということだった。このように見ると、Boson Peak の存在は、FSDP で表されるなんらかの中距離構造の存在によって発生することは明らかのようなのだ。

一方で、BosonPeakの運動量遷移の依存性からその起源を探ろうとする試みも数多くなされてきた。特に低い運動量遷移におけるBosonPeakの振る舞いを見ることでそのBosonPeakのモードを理解しようと様々に実験が試みられてきた。Masciovecchioらは石英ガラスではないものの、X線散乱実験から、 $0.31\text{\AA}$ から $0.81\text{\AA}$ の領域にかけてBosonPeakに音速に対応するような分散関係を見いだしたことを報告している (Fig.7-1)[45]。一方でForetらは中性子非弾性散乱を用いて、 $0.51\text{\AA}$ から $2.01\text{\AA}$ の範囲において、BosonPeakの振る舞いは分散的ではなく、従ってローカライズされたモードであることを示しており [46]、ガラス全般に存在するというBosonPeakの特徴としては、一見矛盾した結果が出されているようだ。(Fig.7-2)

## 7.2 これまでに論じられたBosonPeakと密度依存性

石英ガラスのBosonPeakはRAMAN散乱においてその密度依存性が測定されている。特にWalrafenらによってRAMAN散乱実験が行われている [9]。Walrafenの結果によると、 $60\text{cm}^{-1}$ すなわち、我々が観測した $10\text{meV}$ のピークは高密度化によって最大 $80\text{cm}^{-1}$ ( $10\text{meV}$ )まで線形に変化した。この結果と他のピークとの関連から、このBosonPeakは、Si-O間のストレッチングモードにおけるTAモードが現れたものと解釈している。また、SugaiらによってFSDPのX線による回折測定と、RAMAN散乱によるBosonPeakの測定が、高圧を加えただけの密度の非可逆なサンプルによって行われている [47]。具体的な密度はわからないものの、試料作成時に加えた圧力に従い、FSDPはピーク位置をより高い運動量へ移動させ、かつその幅はブロードになった。一方、BosonPeakもエネルギーの高い方へシフトしており、その変化は幅の逆数に比例していると結論づけた。このことは、すでに述べたSokolovらの理論 [12]を確認するものである。しかし、彼らのFSDPの幅の変化はすでに述べた我々の結果とは相反するものである。このFSDPの変化の差は、おそらくサンプルの製法の違いであろうと考えている。さらに付け加えるならば、Raman散乱測定では、Coupling Constantなどの影響で強度の絶対値を求めることが難しい。従って、ダイナミックスの変化としてピーク位置のみを論じるに留まっており、その正確な強度変化を知ることによって、議論を進めることができよう。

## 7.3 実験結果

### 7.3.1 低エネルギー領域における中性子非弾性散乱実験

Figure 7-3 および 7-4 に我々の試料による中性子非弾性散乱から得られた動的構造因子を示した。ISIS 施設の MARI 分光器にて、入射中性子のエネルギーが 25meV で測定した結果である。横軸に運動量遷移、縦軸にエネルギー遷移をとっている。明度が高いほど、強度があることを示している。Fig.7-3 は非圧縮な試料、Fig.7-4 はもっとも高密度な試料 ( $2.63\text{g/cm}^3$ ) である。我々が Boson Peak と考えているピークはそれぞれ 5meV、8meV を稜線とするようなピークとして観測されている。また、観測し得た全ての運動量空間において存在している、すなわちどの運動量で見ても必ず 5meV もしくは 8meV にピークがある。Fig.7-5 にいくつかの運動量で切り取った図を示す。この図からも、BosonPeak は運動量遷移方向には分散的な変化を見せていないことが分かる。特に、低い運動量遷移領域を見ても、特に原点へ向かって変化している様子はない。このことから、我々の結果において BosonPeak は分散関係を持たない十分にローカライズされたモードであると言える。両者の図中、Boson Peak のエネルギーにおいて、強度で最大を持つのは  $5\text{\AA}^{-1}$  付近である。このエネルギー領域の  $Q$  依存性は、incoherent 散乱である  $Q^2$  成分を除く [20] と、FSDP を除いて静的構造因子と同じ強度変化を示すことが知られている [48]。FSDP を除く静的構造因子は、ほぼ  $\text{SiO}_4$  4 面体構造のみで説明できることから、このエネルギー領域では少なくとも 4 面体構造程度の原子群がそろって振動していることを示唆している。さて、BosonPeak を示すブロードなピークの最大値をとるエネルギーは、高密度化により、確かにより高いエネルギーを持つように見える。ここに示したのはノーマルと最大圧縮したサンプルであるが、これらの間にも別の密度点のサンプルがあり、それを測定したこのピーク位置の密度依存性と FSDP との間には確かに線形の関係がある (Fig.7-6)。この他の密度点における結果に関しては後述する。しかし、この線形関係は原点は通ることが無く、単純に前述の Elliott らのモデルに従っているとは思えない。

### 7.3.2 低温比熱の測定

この低エネルギー領域でのダイナミックスの振る舞いは、低温熱力学量にも直接対応しているはずである。特に熱容量は第 2 章で述べたようにフォノン状態密度から算出されることから、低温比熱を測定することは BosonPeak の振る舞いを考察する上で重要となる。その測定結果を Fig.7-7 に示す。両軸とも対数プロットであり、横軸に温度、縦軸に比熱を温度の 3 乗で割った値をとっている。もし結晶のように極低温でデバイ近似が成り立つとすると、比熱は  $T^3$  に比例することになる。すなわち、この縦軸において、デバイモデルに従うなら比熱のグラフは横軸に平行な直線となる。

実際に測定したのは圧縮ガラスの試料のみである。比較のために非圧縮ガラスの文献値

[49] も同じグラフにのせている。非圧縮ガラスのデータは余剰比熱の線形項の領域まで観測されている。圧縮ガラスの 10K 付近の余剰比熱において非常に顕著な変化は、非圧縮のものに比べ明らかに約  $\frac{1}{2}$  程度その強度が減少していることである。そしてそのピーク位置も、より高い温度へと変化している。比熱とフォノン状態密度との関係は比較的単純な積分関係で表されるので、これらの比熱の変化から Boson Peak の領域における状態密度の変化を予想することができる。余剰比熱のピーク位置の変化は、Boson Peak の強度のピークがより大きなエネルギーへと変化していることを示唆しており、これまでの Boson Peak の観測結果と一致することは明らかだ。一方、その強度変化、すなわち高密度化による劇的な余剰比熱の減少は、これまで触れられてこなかった Boson Peak 強度のいちじるしい減少を示唆している。

## 7.4 Boson Peak の密度依存性と考察

Figure 7-3 や 7-4 の動的構造因子を運動量方向に積分することでフォノン状態密度を得ることができる。まず、単純に動的構造因子を積分し、試料の質量によってのみ強度補正した結果を Fig.7-8 に示す。非常にピークのはっきりとした Boson Peak が、非圧縮のガラスでは 5meV、もっとも圧縮したガラスでは 8meV 付近に存在している。Fig7-9 に Laue Langevin 研究施設の IN6 分光器を用いて、4 つの密度点におけるそのピーク位置の変化をプロットした。これまで Raman 散乱実験などで測定された結果とほぼ等しい。ここでピークの強度の比較を行う。Raman 散乱などに比べ、中性子散乱における利点の一つは、まさに厳密に強度が絶対値で比較できることである。Fig7-8 からピーク全体を俯瞰すると、Boson Peak の裾である 12meV 以上のエネルギー領域に関しては、両者ともほぼ同じ強度を保っており、密度依存性はないと考えられる。一方、5meV 付近のピーク強度には非常に大きな変化が現れている。すなわちノーマルガラスの Boson Peak に存在した 5meV 付近の低エネルギー領域の強度が、高密度化したガラスでは明らかに大きく減少していることがわかる。

こういった圧縮による Boson Peak の変化が、これまでに言われてきたように、単純にピークの位置が変化するのではないことは明らかである。その変化の本質は強度の大幅な減少である。この強度減少がどのようなものかを見るためにノーマルの Boson Peak から圧縮のそれを差し引いたものが Fig.7-10 である。この図から減少した強度はきれいに 4meV を中心とした分布を持ったピークを形作っていることがわかる。このことから、高密度化によってこの Boson Peak を形作っている低エネルギー側のモードのみが減少していると考えてよい。

また、この観測された動的構造因子から、前章で述べたように比熱を計算することができる。Fig7-11 に示したのが、比熱の観測値と、状態密度から算出した比熱である。非圧縮のガラスの観測値および計算値のそれぞれのピークの高さがそろうように、計算値を定数倍してある。その結果、高密度化による 10K 付近の余剰比熱の強度変化およびピーク位置の変化は、観測値と計算値との間でほぼ一致しており、Boson Peak の強度と余剰比熱との

間にある密接な関係を確認することができた。計算値の比熱が 3K 以下で急激に落ち込んでいるのは、観測された状態密度データの下限が 2meV までしかなかったことと、比熱算出のための計算方法によるもので、本質的には意味はない部分である。

次に、別の中性子非弾性散乱の装置 (IN6, Institut Laue Langevin, France) によって測定された、他の密度点の試料の Boson Peak を Fig.7-12 にまとめて示す。各密度点において、Boson Peak 強度がどのような変化をしたのかを見るために、もっとも密度の高い試料のデータを他の密度点の試料から引いたものを Fig.7-13 に示した。ここで特徴的なのは、どの密度点のデータにおいても、減少した強度の分布がいずれも 5meV 程度にピークを持ち、さらにその分布を示すピークの半値幅もそれぞれほぼ等しいということである。このことから、密度上昇によって減少する低エネルギー振動モードは、全ての密度点において同じモードであることが分かる。つまり、このモードの起源がなんらかの構造に起因するとすれば、まさに高密度化によってその構造の個数が減少していると解釈することができよう。

一方、Boson Peak を構成する振動モード量の変化と密度変化を数値的に比較するために、各密度点の Boson Peak の動的構造因子から、さらにフォノン状態密度を求めたのが Figure 7-14 である。4 本あるうち、上から順にノーマル ( $2.20\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $2.35\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.45\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.63\text{g}/\text{cm}^3$ 、のものである。この図においては、Boson Peak を示すピークははっきりと見えなくなるが、およそ 4meV から 10meV の範囲を Boson Peak 領域としている。この領域の状態密度の積分をとり、強度比較を行った。密度の逆数を取り単位質量あたりの体積に換算した値 ( $V \sim 1/\rho$ ) を横軸に、Boson Peak の状態密度の積分値を縦軸にプロットしたものを Figure 7-15 に示す。この結果から、体積の変化に対する状態密度は、原点を通るような線形の関係を持った変化をしていることがわかる。つまり、Boson Peak を形作る状態密度の積分強度、すなわちモードの数はその体積 (Free Volume) に比例しているのだ。

これまで見てきたように、高密度化による構造変化の大部分は、 $\text{SiO}_4$  四面体構造を保ちながら、6 員環や、それによって作られる空間的な空隙がつぶされた変化だと考えられる。すなわち、Boson Peak を担っているモードの個数は体積に比例しているということから、圧縮することによって消滅する空間すなわち空隙構造の存在が、Boson Peak を作り出していると考えられる。

## 7.5 石英ガラスにおける 2 準位系領域の測定と考察

よりエネルギーの低い領域に関しては、低温比熱および熱伝導率における低温での異常を説明する理論として、Anderson らによって提唱された Two level system モデルがある [13]。これは量子力学的にトンネル効果を起こすような 2 重の井戸型ポテンシャルを持つ系がガラスの中に存在するというモデルである。このモデルに従えば、比熱における 1K 以下の付加的な温度に線形な項や、熱伝導率の温度の 2 乗に比例する項などが説明できる。この系が実際どのような系であるのかは今だ明らかではない。この系が影響するとされるエネルギー領域は熱物性においてはおよそ 1K 以下、状態密度においては 0.1meV 以下という非常に低い領域であり、實際上直接観測は難しい。我々はこの領域の情報を得るため、圧縮ガラスの低温比熱、およびより低いエネルギー領域での中性子非弾性散乱を行った。すでに Figure7-7 に圧縮ガラスの低温比熱の測定結果は示している。一方、Boson Peak より低いエネルギー領域での中性子非弾性散乱実験を IRIS 分光器にて行った。Fig.7-16 には、その結果得られた状態密度を示している。Boson Peak を観測したデータと直接接合できないので、適当なファクターを掛けることでその強度を合わせて一連のデータとしている。得られたデータのエネルギー遷移の下限はおよそ 0.5meV 程度であり、Two Level system の領域の状態密度が観測される 0.1meV 以下までには至らなかった。Boson Peak と Two Level System の関係を表すために、Soft Potential model が存在する。このモデルによれば、Two Level System と Boson Peak を産み出すポテンシャルは、せいぜい原子の局在的な振動によるいくつかのパラメータを持つ基本的に同じ 1 つの式で表すことができる。これに従えば、TLS の状態密度は Boson Peak の状態密度に比例することになる。Fig.7-17 に非圧縮のガラスの状態密度と圧縮ガラスの状態密度の比を示す。エラーバーが大きいものの、ほぼ Boson Peak 付近まで 2 倍の比が観測されており、このモデルを実証しているようである。しかし、この観測された領域は当然 TLS が顕著になる領域まで届いていないこと、さらには非常に統計の悪いデータであることから、残念ながらこれ以上の解析は不可能である。また、低エネルギー領域での中性子を利用した装置では IRIS に勝る装置も存在せず、当面この領域は低温熱物性の測定実験によってのみ、議論することが可能となる。



## 7.6 ガラスの中距離構造と Boson Peak の起源

### 7.6.1 中距離構造の考察

今ひとたび、Boson Peak の起源となる構造について考察してみよう。6 章において我々は静的構造因子の First Sharp Diffraction Peak の変化を考察した。通常構造因子におけるピークは結晶であれば物質内部の原子配列の面間隔を表す。例として Figure 6-14 に、Cristobalite の粉末結晶の中性子弾性散乱による構造因子を示す。1.5 Ang. 付近に見える大きなピークは、この結晶における (1,0,1) の面を表している。6-4 章で述べたように、Cristobalite において、この面はまさに結晶中の 6 員環構造の直径にあたる原子間距離によって作られる面を表している。一方で、高密度化することによる FSDP の変化は密度に対して線形的変化をしている。その体積変化に対する位置の変化を求めると (Figure 6-5) 直線となり、これは底面積の等しい立体における高さのみが変化したというイメージを持つ変化である。このイメージを利用すると、ガラス内部において、かなり結晶に近い形で 6 員環構造が空間的に広範囲に存在しており、それによって作られる面間隔がまさに FSDP だと考えることができよう。他方、もっとも高密度の石英ガラスにおける FSDP の位置は、丁度 Quartz の結晶における (1,0,1) の面間隔に非常に近い値を持つ。両者の密度もほとんど同じことから、我々の製法による高密度石英ガラスの構造では 6 員環によって作られる空隙はほぼ消滅し、一方で Quartz 結晶に見られるような 3 員環構造が一部生じて高密度を保持していると考えられる。

### 7.6.2 中山のモデル

高密度化による石英ガラスの構造内部の空隙の消滅と、低エネルギーモードの減少とを結び付けるために注目すべきモデルが中山によって提唱されている [50, 51]。ランダムネットワークガラス内部において、単独原子もしくは原子群が線形のばねによって連結して伸びている 2 本のチェーンを考え、このチェーン上の原子群が何らかの付加的な振動状態、例えば Double-Well ポテンシャルで表せるような振動状態を持つというモデルである (Fig.7-18)。このモデルによれば、チェーンを伝わる振動が、その付加的な振動モードと共鳴状態をつくると、強ちに局在したモードが発生する。この結果、局在した振動モードとチェーンを伝う分散的な振動モードが共存する形で観測にかかることになる。これまでの Elliott らのモデル [43] では説明できない分散的なモードと局在したモードの共存という現象は、今回は述べないものの我々の最近の研究から、明らかに存在することが観測されている [52, 53]。従って、中山のモデルの妥当性を与えることができた。

### 7.6.3 Boson Peak の起源

それでは、中山のモデルを我々の観測結果に当てはめてみる。まず、石英ガラスはネットワークガラスであり、4面体構造を基本としてチェーン状3次元ネットをつくっていると考えてよいだろう。一方で、これらの4面体構造間は酸素を介しているため、それらの結合に関しては比較的ゆるやかであり、結晶であるクリストバライトや石英と比較してかなり乱れている。よって、結合の不完全さ (Dangling Bond の存在) や6員環構造などの存在により構造的な空隙が結晶より大きくかつ多くなること、更に結合角の乱れがあることによりネットワーク (チェーン) の結合構造の多様性もしくはあいまいさが存在することになり、比較的低エネルギーでそれらの異なる結合構造への変化を起こす可能性がある。これらの4面体構造をベースとして存在する構造的曖昧さが、結晶の時には存在しなかった Double-Well ポテンシャル的な付加的振動状態を与えられまいだろうか。この結晶には存在し得なかった空間的にも力学的にも自由度が増す現象が、石英ガラスの構造がその低エネルギーダイナミックスに与える最大の影響であろう。

このことを念頭に置くと高密度化による石英ガラスの構造とその Boson Peak の関係を説明することができる。すでに見てきたように、石英ガラスにおいて中距離構造での主要な構造は、6員環構造そのものではなく、6員環によって作られる空隙である。この空隙構造によって、付加的な振動モードが存在しうるのであろう。一方、高密度化を行うと、その空隙を支える6員環構造がひしゃげていき、同時にその空隙構造が消滅して行く。その結果付加的な振動状態を産み出す Double-Well ポテンシャルの障壁が高くなる、もしくはポテンシャル内での遷移が固定されてしまい (Fig7-19)、チェーンを伝わる振動との共振関係を保てなくなったと考えられる。その共振が局在したモードを産み出している以上、これが Boson Peak の強度の減少となる。

以上のことから、石英ガラスでの低エネルギーダイナミックスは、その構造上の空隙とその結合の不確定さから産み出される自由度から発生していると結論づけることができる。

## 第8章 まとめ

本研究によって、石英ガラスにおける低温熱物性を含めた低エネルギーのダイナミックスのうち、特に Boson Peak の構造的な起源について、非常に具体的なイメージを持つことが出来た。ここまでのイメージを持つことができたのは、初めてであろう。つまり石英ガラスにおいては、6 員環もしくはそれに類する構造で構成される空隙が存在すること、および特に酸素を介した結合の揺らぎによって、ある程度変位可能な部位が発生し、それらが比較的低いエネルギー領域で付加的な振動状態を作り出しているのだ。しかし、具体的にどのような構造遷移をもってそのような付加的振動状態を作り出しているのかは、いまのところ不明である。それを決定するには理論的にも実験的にも不足な点が多く、まだまだ追いつくことができていない。ただ、これらのダイナミックスが空隙があることによって生ずる構造的遷移であり、いくつかの原子が特定の変位を行うような 2 準位系を考えることで説明できるであろう。そう考えることで、より低エネルギーでの熱物性、すなわちこれまで言われてきたところの TLS までも含めて統一的に理解することができる可能性がある。今後の理論からのアプローチが待たれる。本研究においては、石英ガラスだけに特化した実験と解釈を行ってきたが、ここで得られた結論は、石英ガラスのみではなく、他のガラスにおいても応用できるのではないか。すなわち、乱れた系である以上、構造的に空隙があり、その結合部分の自由度が存在するであろう。その自由度によって局在した振動モードの発生し、低エネルギーダイナミックスを構成しているのは間違いないと思われる。まさに代表的なガラスの一つである石英ガラスのダイナミックスを深く理解したことは、より汎用的なガラスを理解するための大きく確実な一歩になったと考えている。

## 参考文献

- [1] N.E. キューサック : ”構造不規則系の物理” (吉岡書店、1994) .
- [2] 金森順次郎 米沢富美子 川村清 寺倉清之著 : ”岩波講座現代の物理学 固体-構造と物性” (岩波書店) 8 章 .
- [3] ”概説：アモルファス”, 月刊フィジクス Vol5(1984).
- [4] C. キッテル : ”固体物理学入門” (丸善株式会社、1988) .
- [5] S.R.Elliott : ”Physics of Amorphous Materials”  
(Longman,London and New York,1984).
- [6] R.C.Zeller and R.O.Pohl, Phys.Rev.B4(1971)2029.
- [7] J.E.Graebner, B.Golding and L.C.Allen, Phys.Rev.B34(1986)5696.
- [8] M.A.Zaitlin and A.C.Anderson, Phys.Rev.B12(1975)4475.
- [9] G.E.Walrafen,Y.C.Chu and M.S.Hokmabadi, J.Chen.Phys.92(1990) 6987.
- [10] U.Buchenau, N.Nücker and A.J.Dianoux, Phys.Rev.Lett.53(1984)2316.
- [11] U.Buchenau, M.Prager, N.Nücker, A.J.Dianoux, N.Ahmad,  
and W.A.Phillips, Phys.Rev.B34(1986)5665.
- [12] A.P.Sokolov, A.Kisliuk, M.Soltwisch, and D.Quitmann,  
Phys.Rev.Lett. 69(1992) 1540.
- [13] P.W.Anderson, B.I.Halperin and C.M.Varma, Phil.Mag. 25(1972) 1.
- [14] W.A.Phillips, J.Low Temp.Phys. 7(1972) 351.
- [15] 平松文子 : 神戸大学修士学位論文 (1996) .
- [16] 星埜禎男 : ”中性子回折” (共立出版株式会社、1976) .
- [17] 藤田全基 : 神戸大学修士学位論文 (1995) .

- [18] "INTRODUCTION TO THE THEORY OF THERMAL NEUTRON SCATTERING", G.L.Squires (Dover Publications, New York, 1996).
- [19] "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", Stephen.W.Lovesey (Clarendon Press, Oxford,1984).
- [20] D.L.Price and J.M.Carpenter, J.Non-Cryst.Solids 92(1987)153.
- [21] 後藤隆泰、曾我直弘：石英ガラスの高密度化「粉体および粉末冶金」第29巻第8号.
- [22] C.Maede, R.J.Hemley, and H.K.Mao, Phys.Rev.Lett. 69(1992) 1387.
- [23] P.McMillan, B.Piriou, and R.Couty, J.Chem.Phys.,81(1984)4234.
- [24] N.Kitamura, K.Fukumi, K.Kadono and H.Yamashita, Phys.Rev.B 50(1994)132
- [25] J.Arndt and D.Stoffler, Physics and Chemistry of Glasses 10(1969)117.
- [26] S.R.Elliott, Phys.Rev.Lett.67(1991)711.
- [27] S.R.Elliott J.Phys.:Condens.Matt. 4(1992) 7661
- [28] P.H.Gaskell and D.J.Wallis, Phys.Rev.Lett. 76(1996)66.
- [29] D.L.Price,S.C.Moss,R.Reijers,M-L.Saboungi and S.Susman,  
J.Phys.: Condens.Matter 1(1989)1005
- [30] W.Jin,P.Vashishta,R.K.Kalia and J.P.Rino, Phys.Rev.B48(1993)9359.
- [31] W.Jin,R.K.Kalia,P.Vashishta and J.P.Rino, Phys.Rev.Lett. 71(1993)3146.
- [32] J.P.Rino,I.Ebbsjö,R.K.Kalia,A.Nakano and P.Vashishta ,Phys.Rev.B47(1993) 3053.
- [33] J.P.Rino,G.Gutierrez,I.Ebbsho,R.K.Kalia and P.Vashishta,  
Mat.Res.Soc.Sympo.Proc.(1996)Vol.408 "Materials Theory Aymulations and Parallel  
Alogrithms"  
"Distribution of Rings and Intermediate Range Correlations in Silica Glass Under  
Pressure - A Molecular Dynamics Study".
- [34] F.L.Galeener, R.A.Barrio, E.Martinez, and R.J.Elliott,  
Phys.Rev.Lett. 53(1984) 2429.
- [35] S.Susman and K.J.Volin, R.C.Liebermann, G.D.Gwanmesia, and Y.Wang,  
Physics and Chemistry of Glasses, 31(1990)144.

- [36] R.A.B.Devine,R.Dupree,I.Farnan and J.J.Capponi, Phys.Rev.B35(1987)2560.
- [37] S.Susman and K.J.Volin, D.L.Price, M.Grimsditch, J.P.Rino,  
R.K.Kalia, and P.Vashishta, Phys.Rev.B 43(1991)1194.
- [38] R.G.D.Valle and E.Venuti,Phys.Rev.B54(1996) 3809.
- [39] 貫井昭彦その他 :「耐火物」 44[8](1992) 479.
- [40] J.A.E.Desai,A.C.Wright,J.Wong and R.N.Sinclair. J.Non-Cryst.Solids. 51(1982) 57
- [41] P.N.Sen and M.F.Thorpe, Phys.Rev.B15(1977)4030
- [42] A.Pasquarello and R.Car, Phys.Rev.Lett. 80(1998) 5145.
- [43] S.R.Elliott, Europhys.Lett. 19(1992)201.
- [44] V.N.Novikov and A.P.Sokolov Solid State Commun.77(1991)243.
- [45] C.Masciovecchio, G.Ruocco, F.Sette, M.Krisch, R.Verbeni,  
U.Bergmann, and M.Soltwisch, Phys.Rev.Lett. 76(1996)3356
- [46] M.Foret, E.Courtens, R.Vacher, and J-B.Suck, Phys.Rev.Lett. 77(1996)3831
- [47] S.Sugai and A.Onodera, Phys.Rev.Lett. 77(1996)4210.
- [48] A.Pasquarello, J.Sarnthein, and R.Car, Phys.Rev.B 57(1998) 14133
- [49] L.Gil, M.A.Ramos, A.Bringer, and U.Buchenau, Phys.Rev.Lett. 70(1993) 182
- [50] T.Nakayama ,Phys.Rev.Lett. 80(1998) 1244
- [51] T.Nakayama and N.Sato ,J.Phys.:Condens.Matter 10(1998)L41-L47.
- [52] M.Arai, Y.Inamura, T.Otomo, N. Kitamura, S.M.Bennington, and A.C.Hannon,  
Physica B 263-264(1999)268
- [53] M.Arai, Y.Inamura, T.Otomo, Philosophical Magazine B 79(1999)1733

## 図表一覧

### 表一覧

Table 1-1	シリカ相の種類と比重および平均 Si-O 間距離
Table 3-1	中性子の諸定数
Table 4-1	使用した石英ガラスの不純物
Table 4-2	目標密度に必要な圧力と温度
Table 4-3	必要とされる圧力を試料フォルダに加えるための加圧装置の出力
Table 4-4	作成した試料の密度と質量
Table 5-1	中性子回折装置 LAD のディテクターの配置とそれに伴う性能
Table 5-2	実験に使用した試料の内訳

### 図一覧

Figure 1-1	SiO <sub>2</sub> ガラスの短距離秩序である SiO <sub>4</sub> 正 4 面体構造
Figure 1-2	エネルギー状態と構造の模式図
Figure 1-3	ガラス転移点近傍での熱膨張係数 (上) と比熱 (下) の変化
Figure 2-1(a)	SiO <sub>2</sub> の結晶とガラスの比熱の違い (R.C.Zeller and R.O.Pohl, Phys.Rev.B4(1971)2029.)
Figure 2-1(b)	SiO <sub>2</sub> の結晶とガラスの熱伝導率の温度依存性 (R.C.Zeller and R.O.Pohl, Phys.Rev.B4(1971)2029.)
Figure 2-2	さまざまなガラスに存在する熱伝導率のプラトー領域 (J.E.Graebner and B.Golding, Phys.Rev.B34(1986)5696.)
Figure 2-3	SiO <sub>2</sub> ガラスの状態密度。実線は中性子散乱実験から求めたものであり、 点線は比熱から計算したもの。 (U.Buchenau, et al.,Phys.Rev.B34(1986)5665.)
Figure 2-4	SiO <sub>2</sub> ガラスの比熱。実線は Figure 2-3 の実線から計算されたもの。 (U.Buchenau, et al.,Phys.Rev.B34(1986)5665.)

- Figure 2-5     Boson Peak を産み出す構造モデル  
(U.Buchenau, et al., Phys. Rev. B34(1986)5665.)
- Figure 2-6     Raman 散乱によるさまざまな非晶質における Boson Peak  
(A.P.Sokolov et al. Phys. Rev. Lett. 7(1992) 1540.)
- Figure 2-7     Two-Level System のモデルである非対称井戸型ポテンシャル
- Figure 4-1     高圧発生方法の模式図
- Figure 4-2     試料フォルダ作成のための設計図
- Figure 4-3     高温圧縮による  $\text{SiO}_2$  試料の高密度化における圧力と温度の依存性  
(J.Arndt and D.Stoffler, Physics and Chemistry of Glasses 10(1969)117.)
- Figure 5-1     Rutherford Appleton 研究所 の ISIS 中性子散乱実験施設内、LAD 分光器の概略図
- Figure 5-2     Rutherford Appleton 研究所 の ISIS 中性子散乱実験施設内、MARI 分光器の概略図
- Figure 5-3     Time-of-Flight 法における距離-時間相関図
- Figure 6-1     観測した  $\text{SiO}_2$  の静的構造因子の密度依存性
- Figure 6-2      $\text{SiO}_4$  正 4 面体構造とその特徴的距離
- Figure 6-3     FSDP 近傍の  $\text{SiO}_4$  の静的構造因子
- Figure 6-4a     FSDP の位置における密度依存性
- Figure 6-4b     FSDP の幅における密度依存性
- Figure 6-4c     FSDP の高さにおける密度依存性
- Figure 6-5     密度の逆数に対する FSDP の位置が示す相関距離
- Figure 6-6a,b,c     MD 計算による FSDP 密度依存性
- Figure 6-7      $\text{SiO}_4$  によって作られる環状構造 (3 員環から 7 員環構造まで)
- Figure 6-8     静的構造因子から求めた全 2 体相関関数
- Figure 6-9     全 2 体相関関数から求めた Si-O 原子間距離の密度依存性
- Figure 6-10     全 2 体相関関数から求めた Si 原子まわりの酸素配位数の密度依存性



- Figure 6-11  $\text{SiO}_2$  結晶中の短距離構造
- Figure 6-12 M.Dove らによる  $\text{SiO}_2$  結晶クリストバライトの全 2 体相関関数
- Figure 6-13  $\alpha$  クリソバライト中の  $\text{SiO}_4$  6 員環構造
- Figure 6-14  $\text{SiO}_4$  6 員環構造中の特徴的相関距離の定義
- Figure 6-15  $\text{SiO}_4$  6 員環構造中の特徴的相関距離の定義
- Figure 6-16 全 2 体相関関数への特徴的相関距離の対応
- Figure 6-17  $\text{SiO}_2$  の中性子非弾性散乱によって得られたフォノン状態密度
- Figure 6-18  $\text{SiO}_2$  結晶とガラスの静的構造因子
- Figure 6-19  $\text{SiO}_4$  の 6 員環構造によるケージ (空隙) 構造の概略図
- Figure 7-1 Masciovecchio らによる a) グリセロール、b)  $\text{LiCl}:\text{H}_2\text{O}$  の低エネルギー励起  
(C. Masciovecchio, et al., Phys. Rev. Lett. 76(1996)3356.)
- Figure 7-2 Fore らによる石英ガラスの低エネルギー励起  
(M. Foret, et al., Phys. Rev. Lett. 77(1996)3831.)
- Figure 7-3 非圧縮試料 (密度  $2.20\text{g}/\text{cm}^3$ ) の中性子非弾性散乱によって得られた動的構造因子
- Figure 7-4 最大密度試料 (密度  $2.63\text{g}/\text{cm}^3$ ) の中性子非弾性散乱によって得られた動的構造因子
- Figure 7-5 Boson Peak の運動量遷移依存性
- Figure 7-6 それぞれの密度における FSDP の位置と Boson Peak の位置の相関
- Figure 7-7 石英ガラスの比熱 (実線は Buchenau らによる非圧縮石英ガラス測定結果、 $\times$  は我々の最高密度の試料の測定結果)
- Figure 7-8 中性子非弾性散乱による石英ガラスの Boson Peak の密度依存性
- Figure 7-9 Boson Peak のピーク位置の密度依存性
- Figure 7-10 Boson Peak の高密度化による強度変化
- Figure 7-11 石英ガラスの測定された比熱と、フォノン状態密度から算出された比熱

- Figure 7-12 石英ガラスの Boson Peak の密度依存性
- Figure 7-13 各密度と最大密度との Boson Peak 強度差
- Figure 7-14 Boson Peak 近傍におけるフォノン状態密度の密度依存性
- Figure 7-15 換算体積 (密度の逆数) に対するフォノン状態密度の積分値
- Figure 7-16 Boson Peak より低いエネルギー領域における動的構造因子の密度依存性
- Figure 7-17 Boson Peak より低いエネルギー領域における動的構造因子の両密度点の比
- Figure 7-18 Nakayama によるモデル (チェーン構造とそれに付随する付加的ポテンシャル)
- Figure 7-19 Nakayama のモデルを高密度化に応用させた概念図

## 謝辞

振り返れば総合研究大学院大学に入学してから3年、学部の頃から数えれば6年の長きにわたり、新井正敏教授のご指導の下、本研究を進めつつ学業生活を様々な方にご助力頂きながら、おくって参りました。まず、私の担当教官として6年もの長きにわたりご指導を賜り、また脆弱な私を時には叱咤し、時には励ましていただいた新井正敏教授には、最大限の感謝を捧げます。特に、実験や学会といった機会あるごとに国内外を問わず未熟な私を派遣して頂き、さまざまな研究者の方々と知り合う機会を与えていただいたことや、世界でも最先端の装置を用いて実験する経験をさせていただいたことは、これまでのみならず今後の学究生活においても重要な礎となることでしょう。さらに学業生活において、公私ともども多岐にわたりご指導いただいたことは、私の人生において大きな財産となったことは疑いありません。ありがとうございました。

また、私の周りにおいてはさまざまな方からご支援を頂きました。特に本研究を進める上で大前提となる試料作りにご指導と多大な協力を賜り、その後も何かと目をかけて頂いた大阪工業技術研究所の北村直之博士には、深く感謝しております。

また高エネルギー加速器研究機構の大友季哉博士には、中性子実験を中心に、幾つかの実験施設にてご一緒させていただき、技術の面および学問の面で様々な知識や心構えをご指導いただきましたことを、感謝致します。さらには熱容量の長時間にわたる測定をしていただいた大阪大学理学部の山室修博士には公私ともども格別の目をかけていただき、感謝の言葉もありません。同様に松尾先生、稲葉先生を初めとする同研究室の方々にもお礼申し上げます。

一方で、学業生活の先達として、あるいは仲間として、中村充孝博士には様々なご助言をいただきました。特に博士課程最後の年において、中村氏との議論によって大いに理解を深めることができ、学業の大きな助けとなりました。または神戸大学時代からの先輩として助言や励ましをいただいた藤田全基博士や西島辰雄博士、あるいは同じ総合研究大学院大学学生として公私ともに付き合ってくれた小内米太郎さん、森一広君といった学生のみなさんにも深く感謝しております。またこの3年間を見守ってくれたたくさんの友人たちにも感謝します。

最後に、経済的にも心理的にも全面的に援助してくれた父母や弟には感謝の言葉もありません。

こんな頼りない私が、これまでなんとか進んでこれたのも、周りの人々に本当に恵まれたからだと確信しております。ご助力いただけた方々の期待に応えられるよう、より一層の努力致しますので今後とも見守っていただきたいと思います。

ありがとうございました。

## 図表

Table 1-1

シリカ相の種類と比重および平均 Si-O 間距離				
シリカ相	多像	晶形	比重 [g/cm <sup>3</sup> ]	平均 Si-O 間距離 [Å]
石英	低温型	三方晶	2.65	1.609
	中間型	不整合構造		
	高温型	六方晶	2.49	1.620
クリストバライト	低温型 (α)	正方晶	2.33	1.605
	高温型 (β)	立方晶	2.21	1.613
トリディマイト 室温系	MC 型	単斜晶	2.32	1.61
	PO 型-10	三斜晶	2.31	1.606
	PO 型-5	斜方晶		
	PO 型-2	斜方晶		
	MX 型	不整合構造		
トリディマイト 高温系	PO-1 型	斜方晶		
	OP 型	斜方晶		1.52
	OS 型	不整合構造		
	OC 型	斜方晶		1.61
	HP 型	六方晶	2.27	1.61
コーサイト	高压型	単斜晶	2.87~3.01	1.813
ステショバイト	ルチル型	正方晶	4.28~4.35	1.784
	CaCl <sub>2</sub> 型	正方晶		
シリカガラス	準安定型	短距離秩序	2.21	1.61
キータイト	高水蒸気圧下	正方晶	2.5	1.59

Table 3-1

中性子の諸定数	
荷電	10 <sup>-18</sup> e 以下
質量	1.008982±0.000003 原子質量単位 1.687470±0.00004×10 <sup>-24</sup> g
スピン角運動量	$\frac{1}{2}\hbar$
磁気モーメント	-1.913148±0.000066μ A
半減期	12.2±1.3 分

Table 4-1

不純物 (ppm)						OH 基含有量
Li	Na	K	Al	Fe	Cu	
<0.05	<0.01	<0.05	0.1	<0.1	<0.01	<1

Table 4-2

密度	圧力	温度
2.32 g/cm <sup>3</sup>	3.5 GPa	600 °C
2.45 g/cm <sup>3</sup>	4.7 GPa	600 °C
2.63 g/cm <sup>3</sup>	8.0 GPa	700 °C

Table 4-3

圧力	加圧装置の出力
3.5 GPa	343 tonf
4.7 GPa	500 tonf
8.0 GPa	750 tonf

Table 4-4

径 4.2mm の試料の圧縮		
試料 No.	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	質量 [g]
1	2.48	0.28
2	2.46	0.29
3	2.44	0.28
4	2.46	0.22
5	2.44	0.27
6	2.4	0.28
7	2.4	0.3
8	2.5	0.29
9	2.48	0.31
10	2.46	0.28
11	2.46	0.28
12	2.46	0.31
13	2.25	0.31
14	2.3	0.28
15	2.27	0.27
16	Test	-
17	2.38	0.26
18	2.31	0.27
19	2.31	0.24
20	2.32	0.3
21	2.33	0.3
22	2.32	0.3
23	2.35	0.32
24	Test	-
25	Test	-
26	Test	-
27	Miss	-
28	2.56	0.26
29	2.6	0.21
30	2.65	0.26
31	2.62	0.26
32	2.64	0.26
33	2.64	0.26

径 7.0mm の試料の圧縮		
試料 No.	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	質量 [g]
1	2.57	0.6220
2	Miss	-
3	2.63	0.5872
4	2.60	0.6056
5	2.63	0.5980
6	2.63	0.6043
7	2.61	0.5709
8	Miss	-
9	2.63	0.5806
10	2.62	0.5647
11	2.63	0.6028

Table 5-1

Bank	Average Angle $2\theta$	Total Flight Path	Resolution $\Delta Q/Q$	Maximum d-spacing	Detector Type
1	4.937°	11.047 m	14%	$\sim 80\text{\AA}$	10 atm $^3\text{He}$
2	9.704°	11.033 m	7 %	$\sim 40\text{\AA}$	10 atm $^3\text{He}$
3	20.562°	11.040 m	3.5 %	$\sim 17\text{\AA}$	Li-glass scintillator
4	35.183°	11.043 m	1.8 %	$\sim 11\text{\AA}$	Li-glass scintillator
5	58.103°	11.046 m	1.2 %	$\sim 7\text{\AA}$	Li-glass scintillator
6	90.131°	11.039 m	0.8 %	$4.8\text{\AA}$	Li-glass scintillator
7	148.164°	11.128 m	0.6 %	$3.7\text{\AA}$	10 atm $^3\text{He}$

Table 5-2

径 4.2mm の試料			
指標としての密度	組み合わせた試料 No.	平均密度	全質量
2.20 g/cm <sup>3</sup>	—	2.20 g/cm <sup>3</sup>	1.6920 g
2.32 g/cm <sup>3</sup>	14,18,19,20,21,22,23	2.320 g/cm <sup>3</sup>	1.6743 g
2.45 g/cm <sup>3</sup>	2,3,4,5,10,11,12	2.454 g/cm <sup>3</sup>	1.6831 g
2.63 g/cm <sup>3</sup>	29,30,31,32,33	2.627 g/cm <sup>3</sup>	1.7874 g
径 7mm の試料			
指標としての密度	組み合わせた試料 No.	平均密度	全質量
2.63 g/cm <sup>3</sup>	3,5,6,7,9,10,11	2.6257 g/cm <sup>3</sup>	4.1085 g

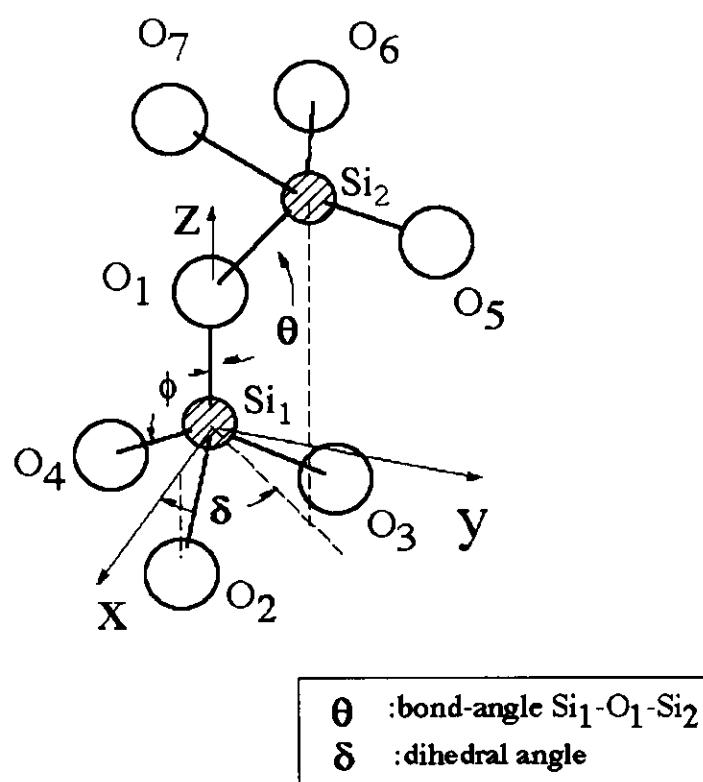


Fig. 1-1



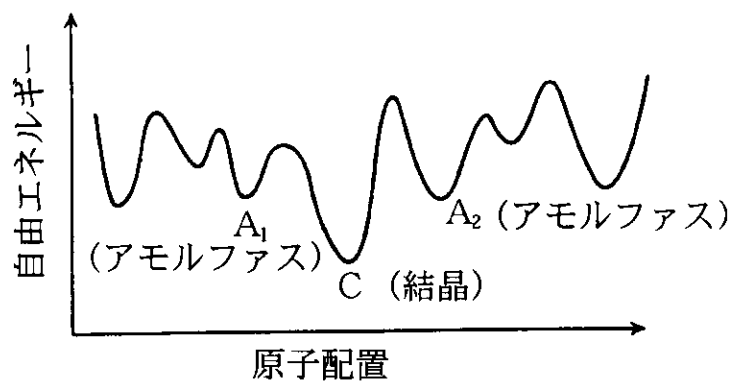


Fig. 1-2

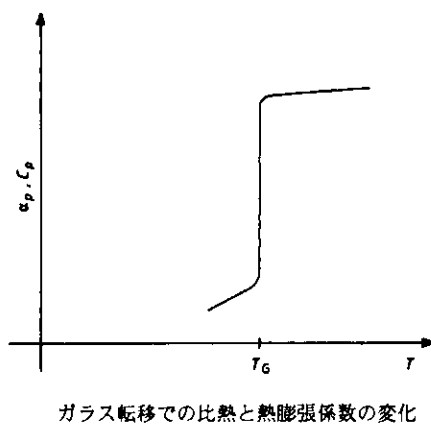
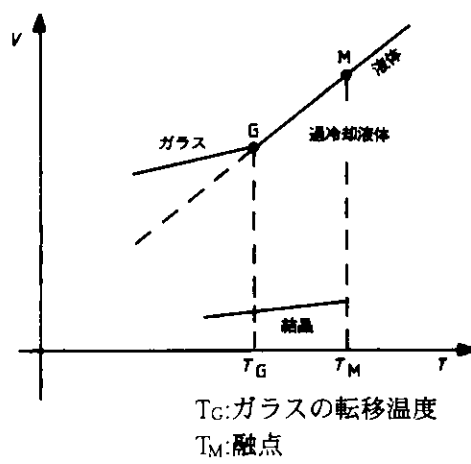


Fig. 1-3

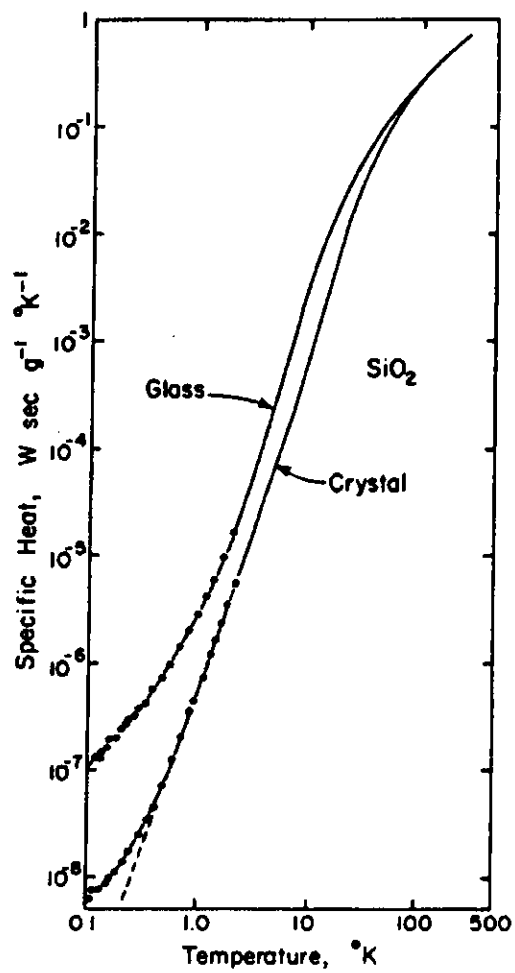


Fig. 2-1(a)

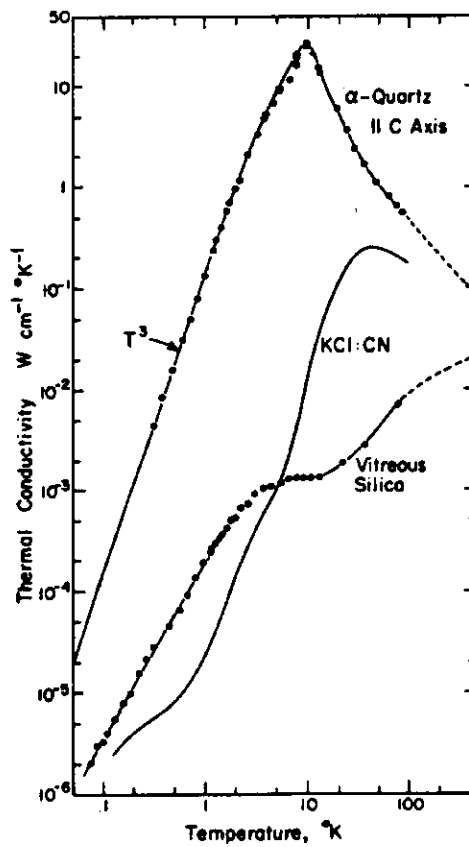


Fig 2-1(b)

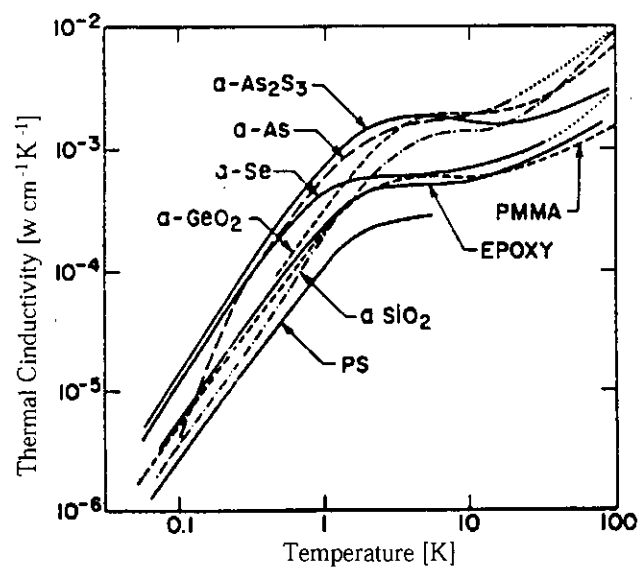


Fig. 2-2

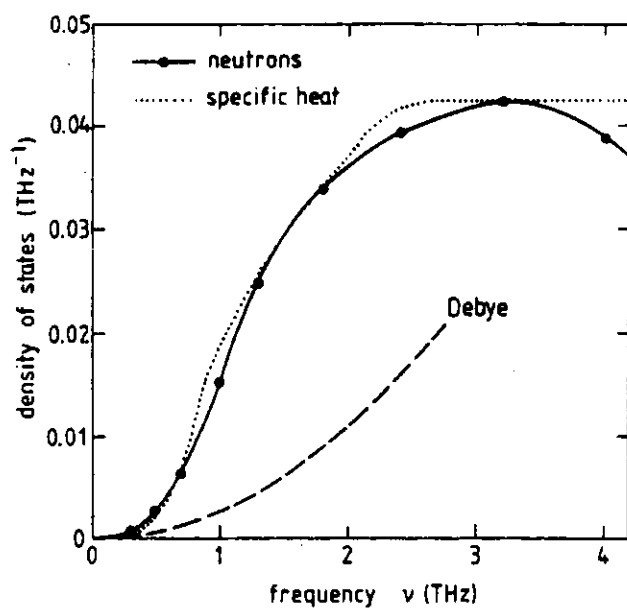


Fig. 2-3

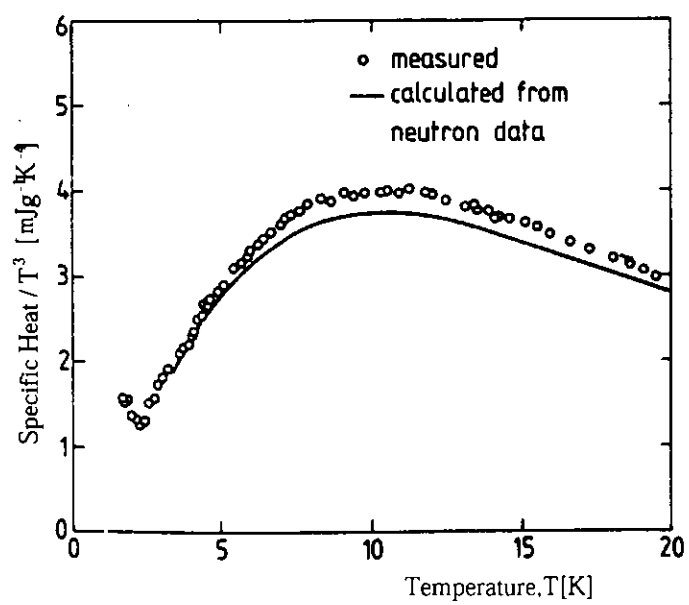


Fig. 2-4

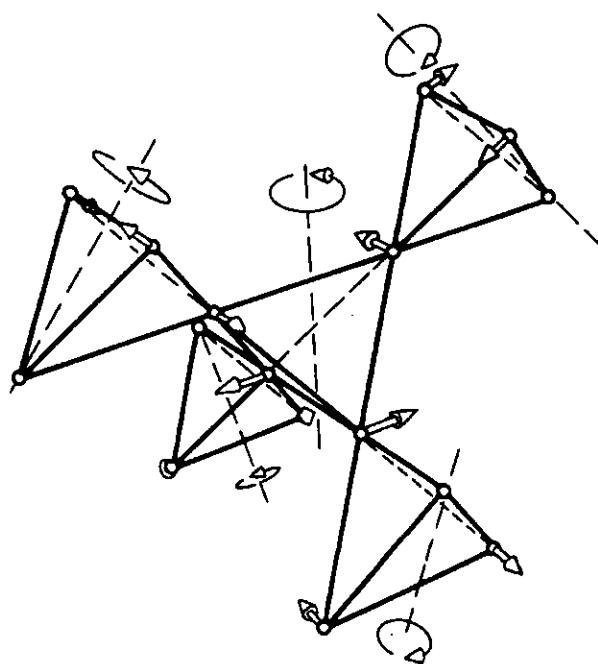


Fig. 2-5

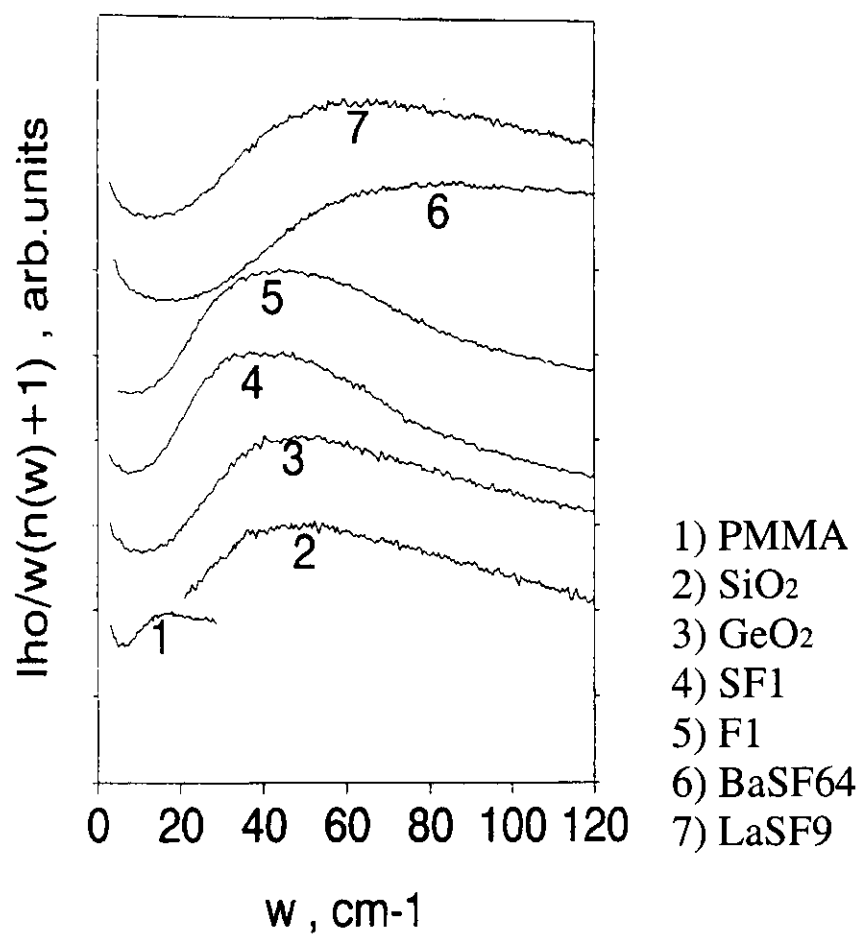


Fig. 2-6

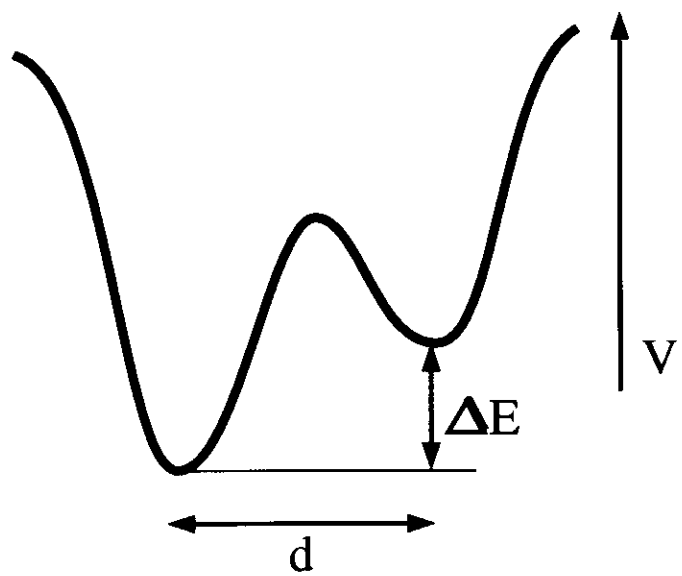


Fig. 2-7

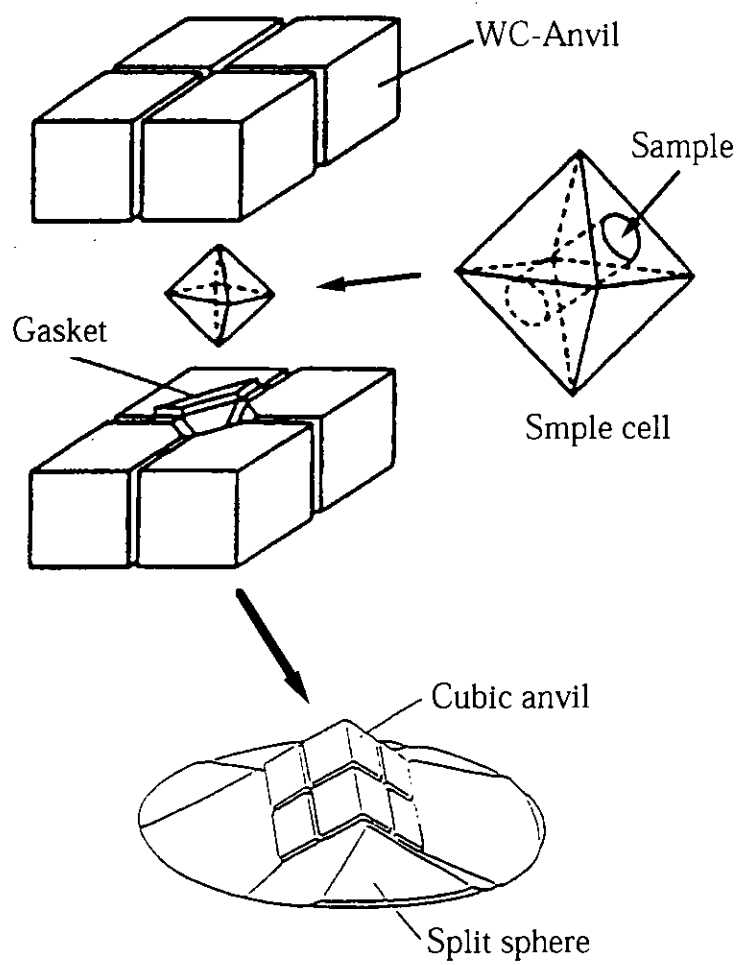


Fig. 4-1

## 試料フォルダの作成

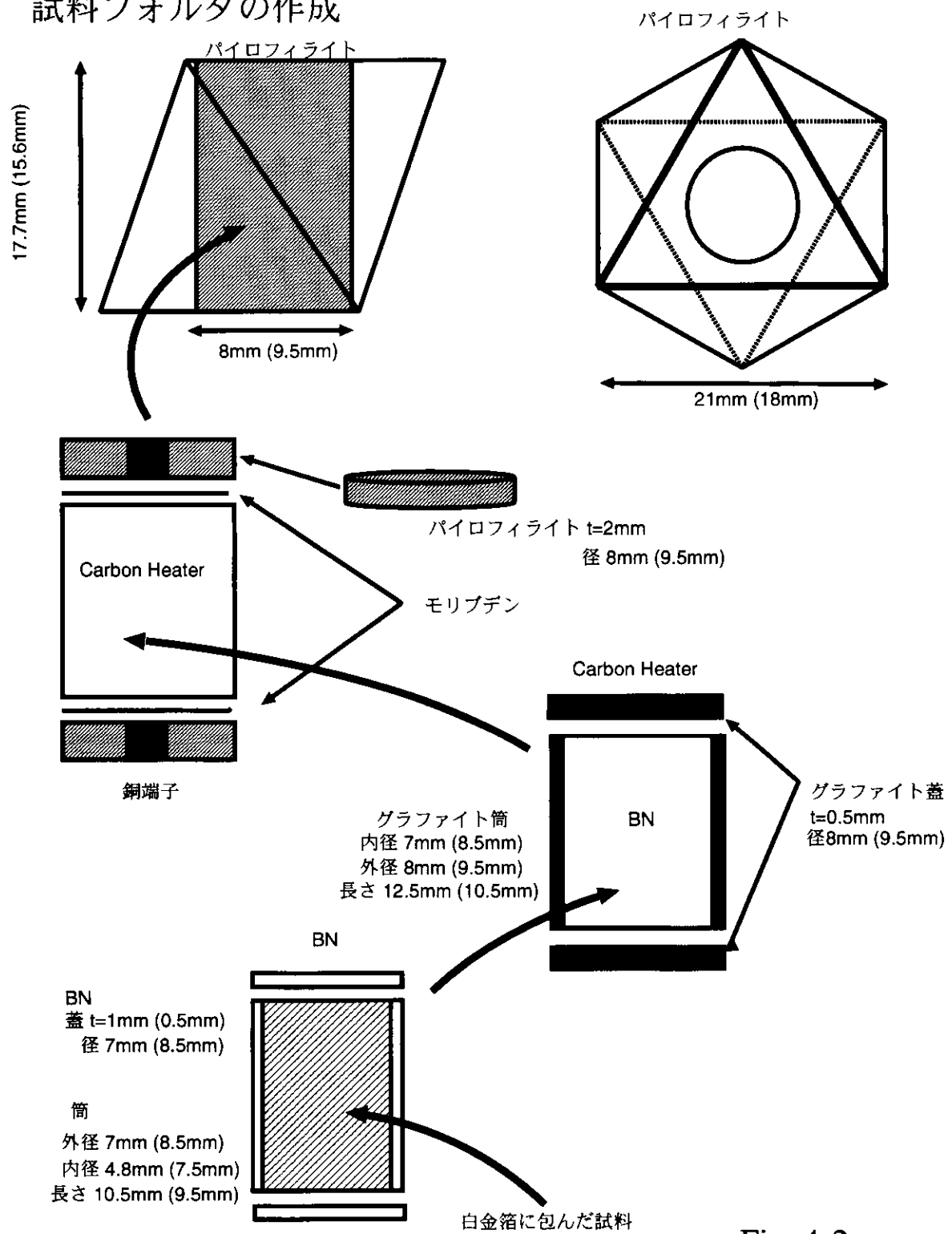
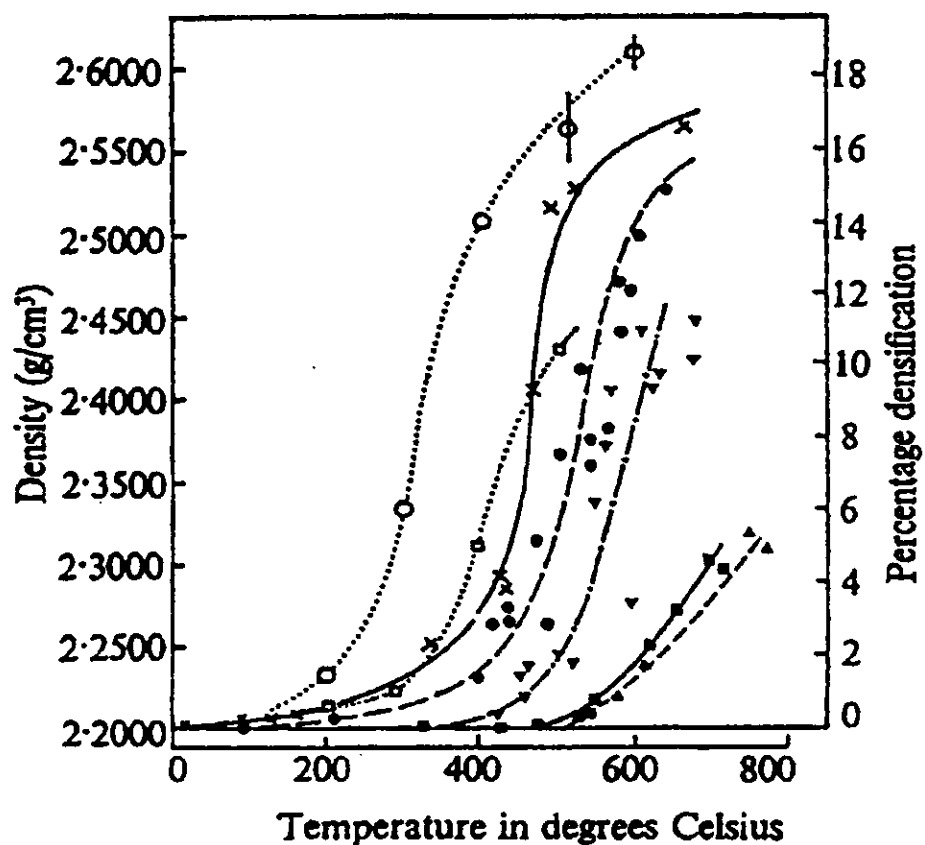


Fig. 4-2





- × — Densification at 60 Kb
- - ● - - Densification at 50 kb
- ▼ — Densification at 40 kb
- ■ — Densification at 30 kb
- - ▲ - - Densification at 20 kb
- ... □ ... Mackenzie, <sup>(10a)</sup> densification at 60 kb
- ... ○ ... Mackenzie, <sup>(10a)</sup> densification at 80 kb

Fig. 4-3

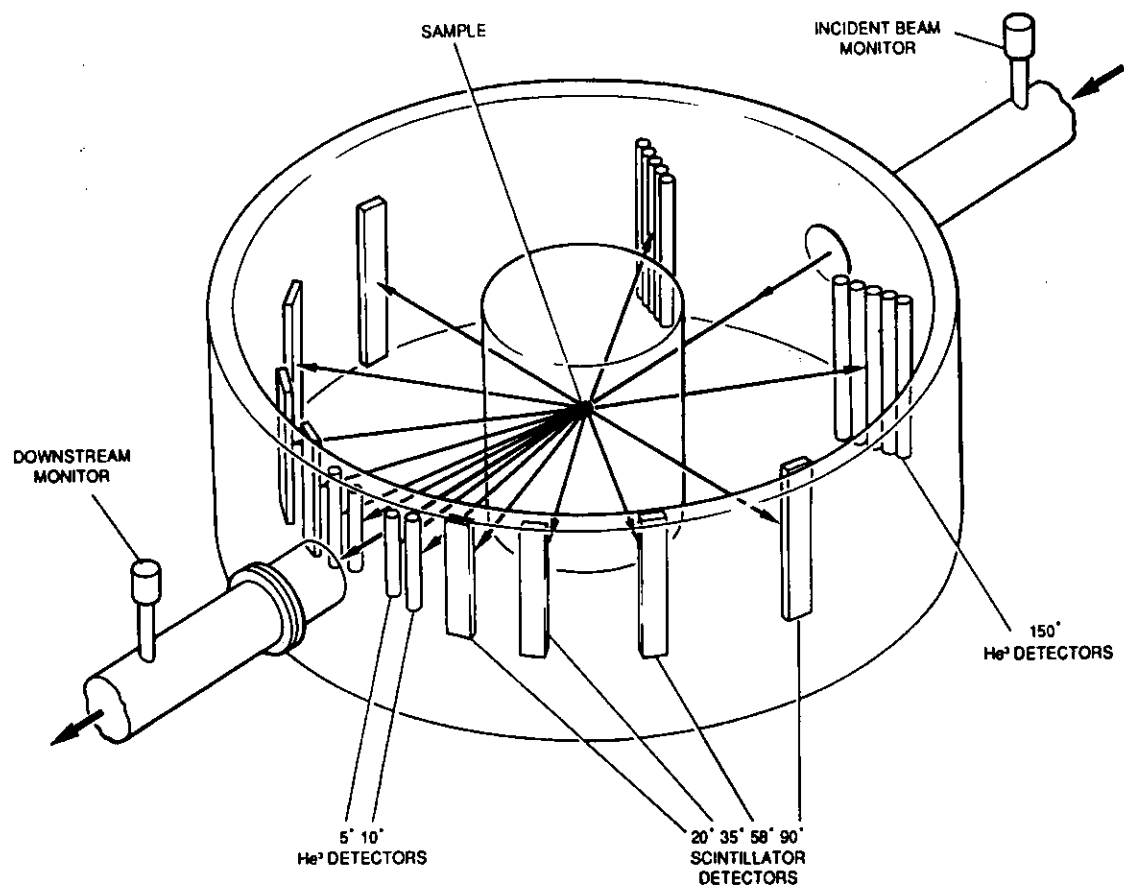


Fig. 5-1

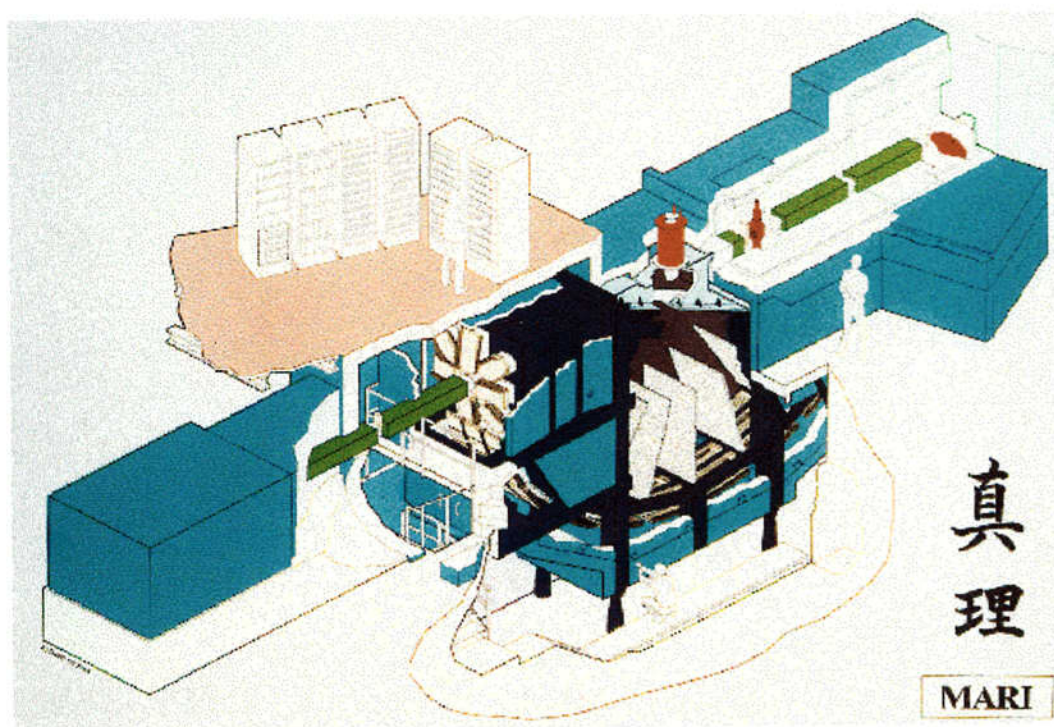


Fig. 5-2

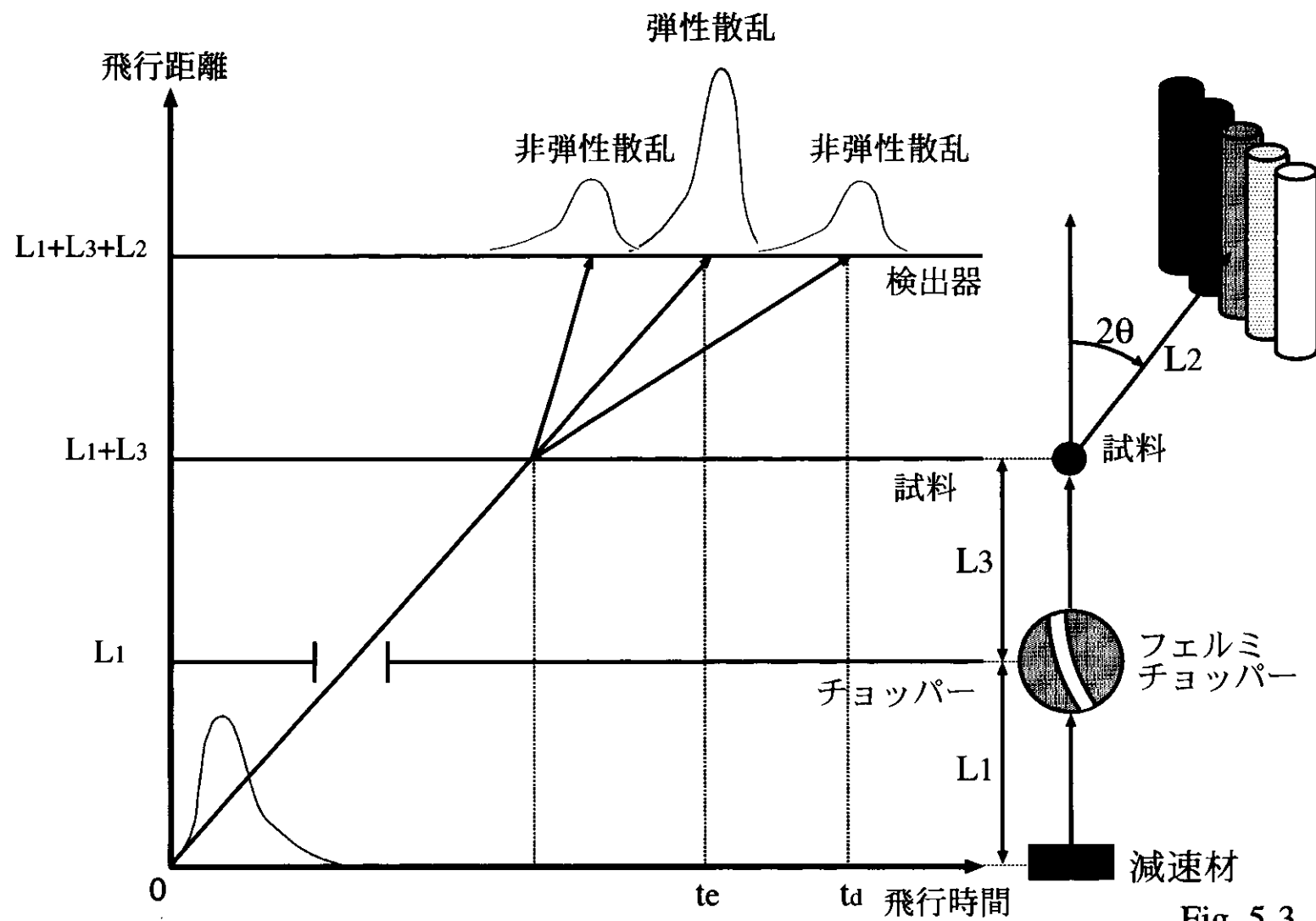


Fig. 5-3

## The Structure Factors

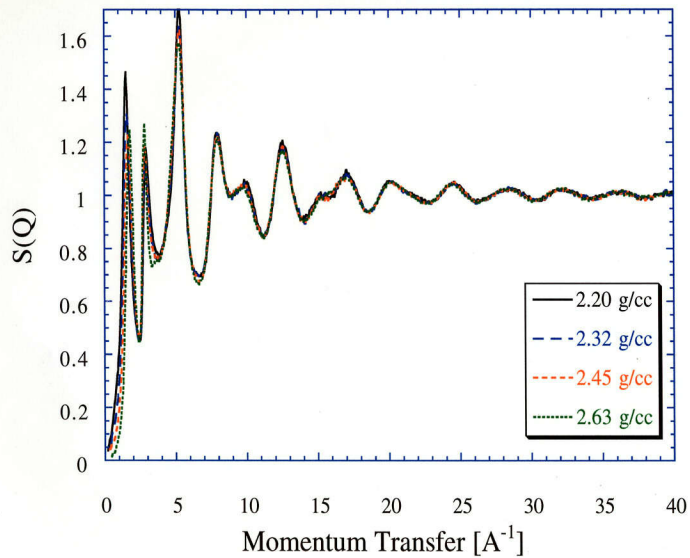


Fig. 6-1

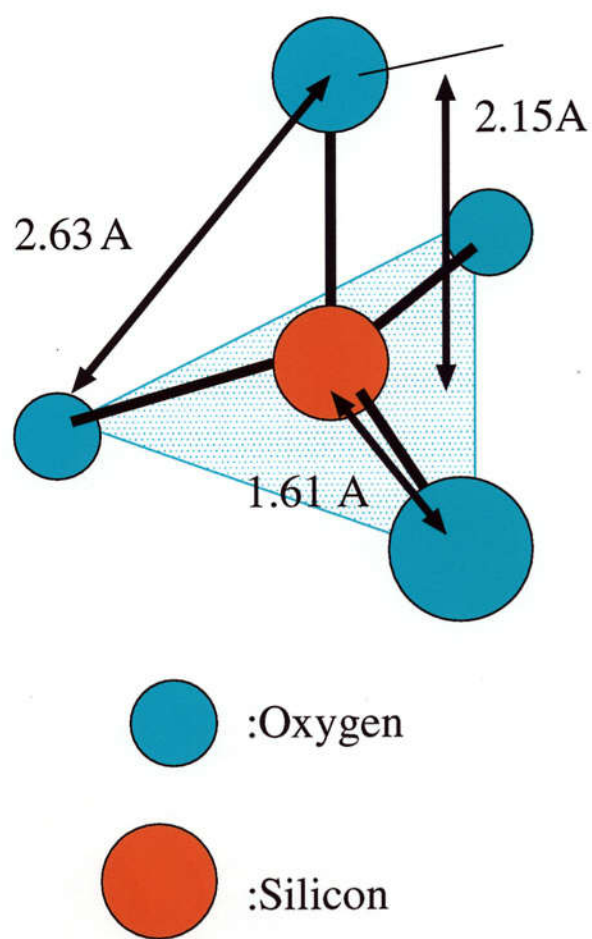


Fig 6-2

### The Structure Factors

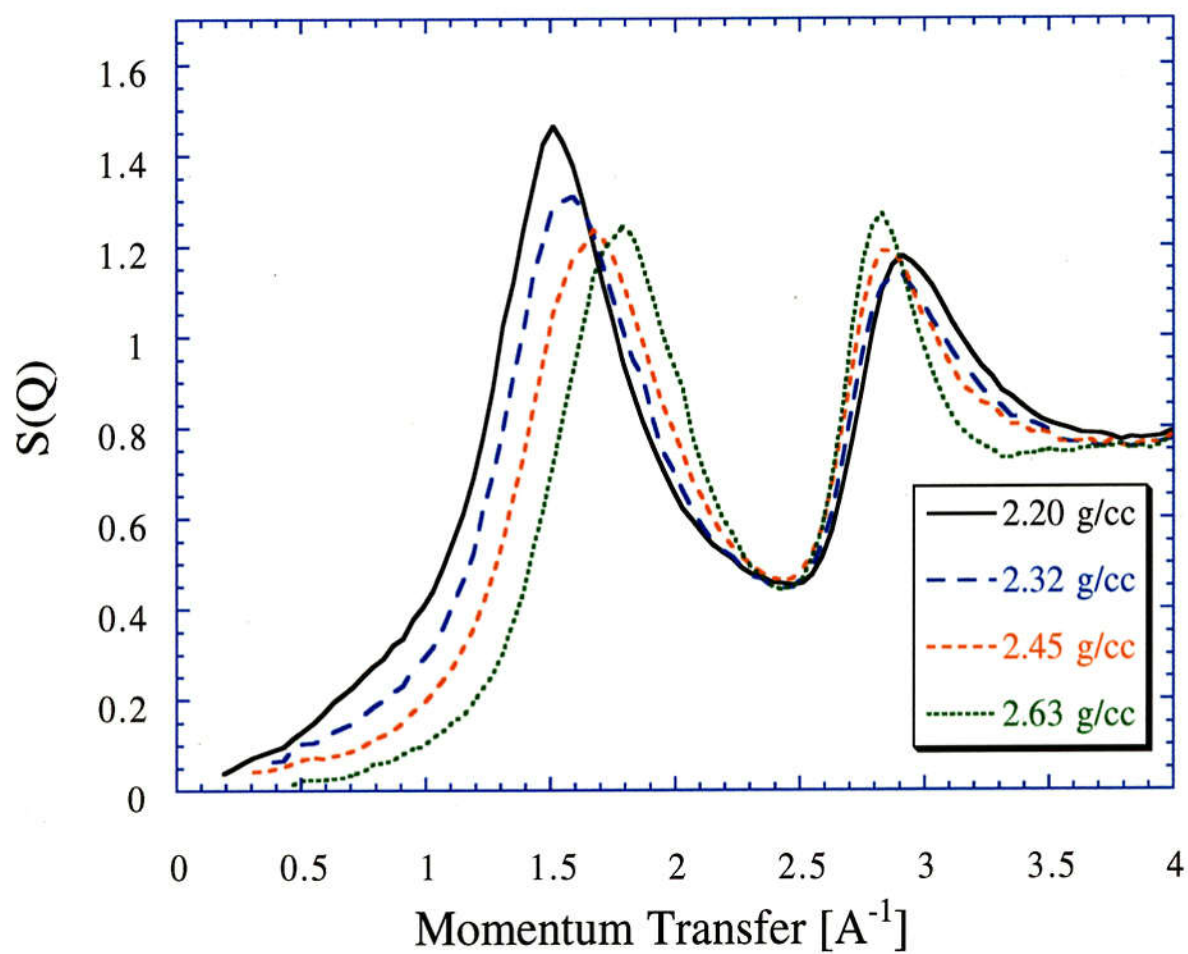


Fig. 6-3

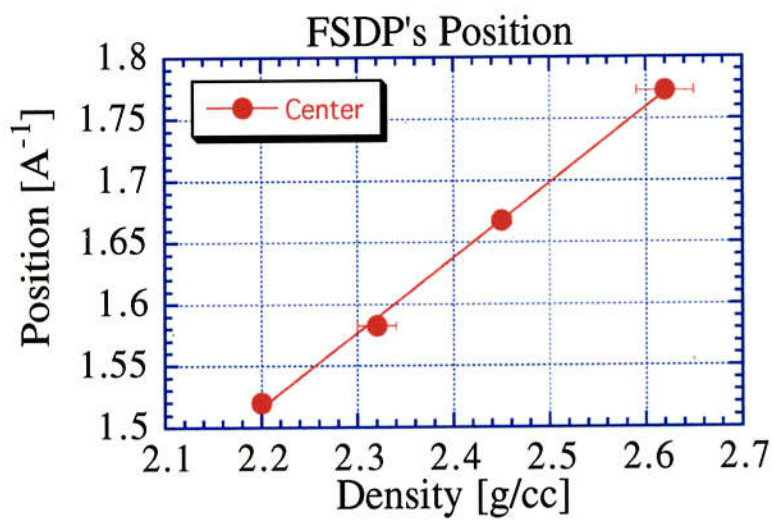


Fig. 6-4a

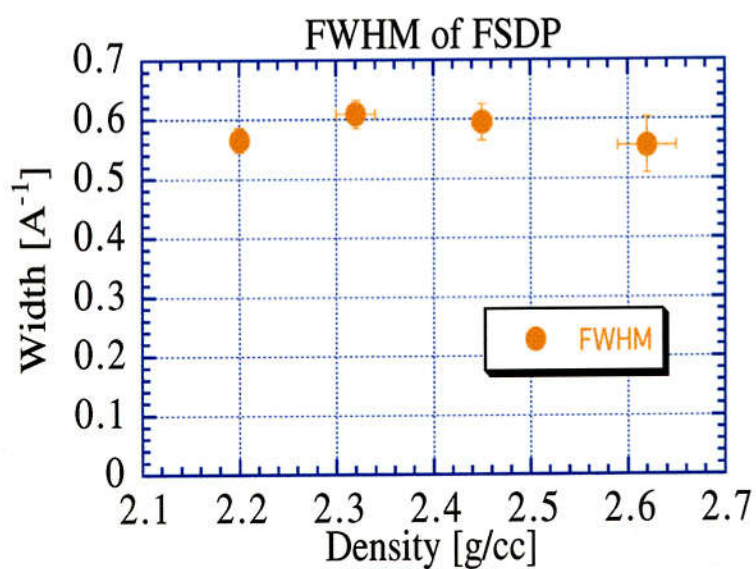


Fig. 6-4b

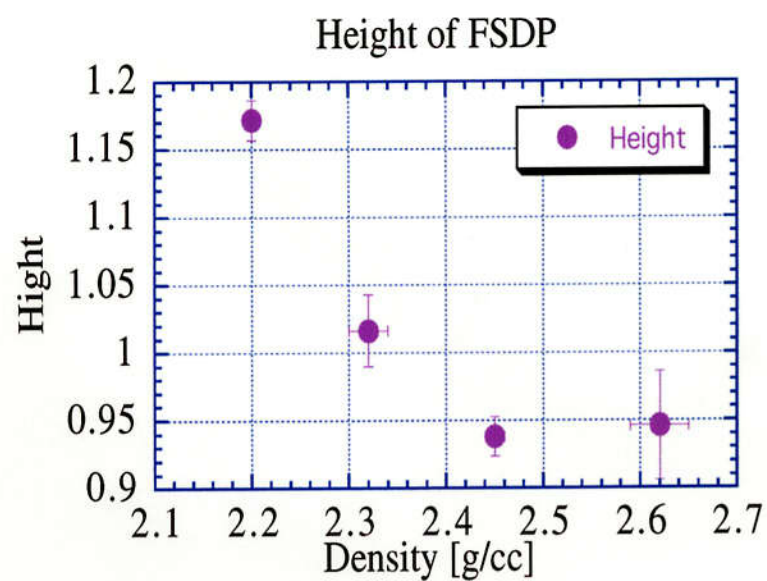


Fig 6-4c



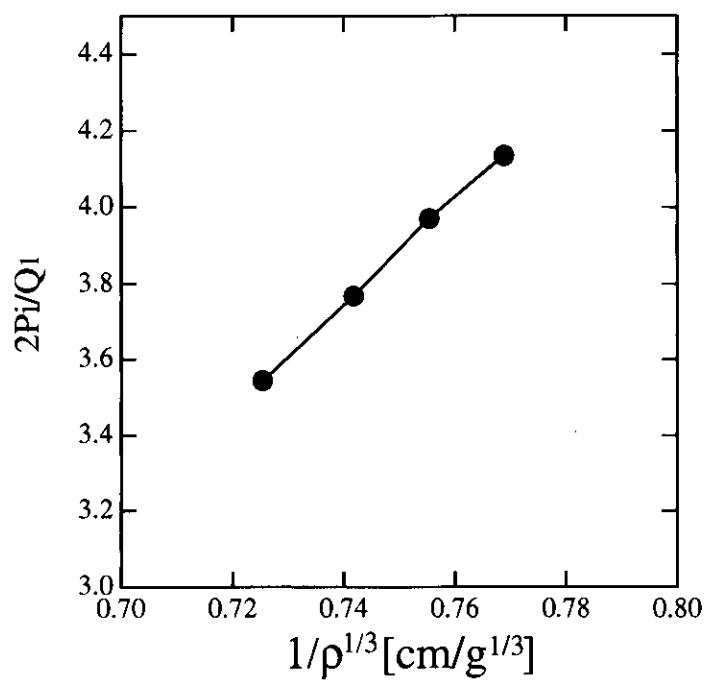


Fig. 6-5

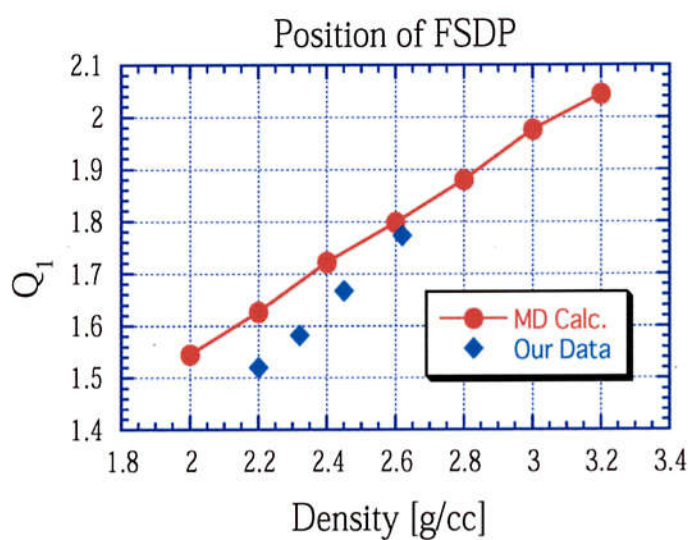


Fig. 6-6a

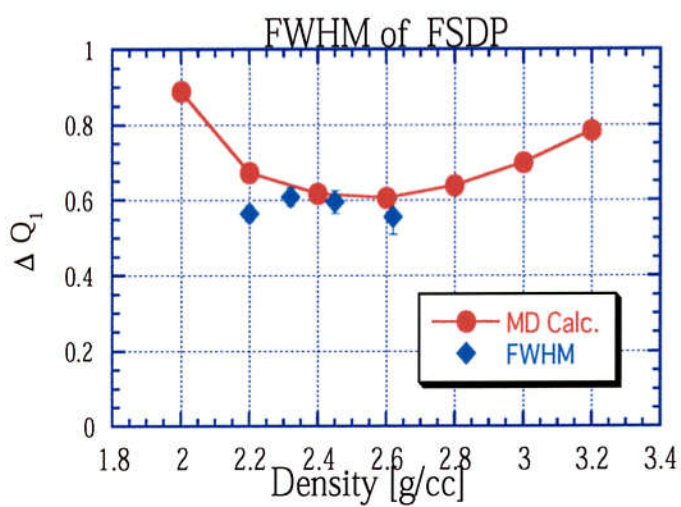


Fig. 6-6b

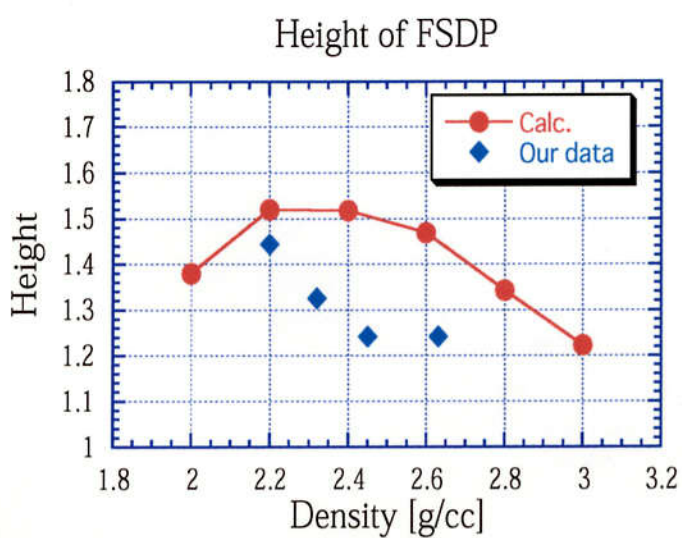


Fig. 6-6c

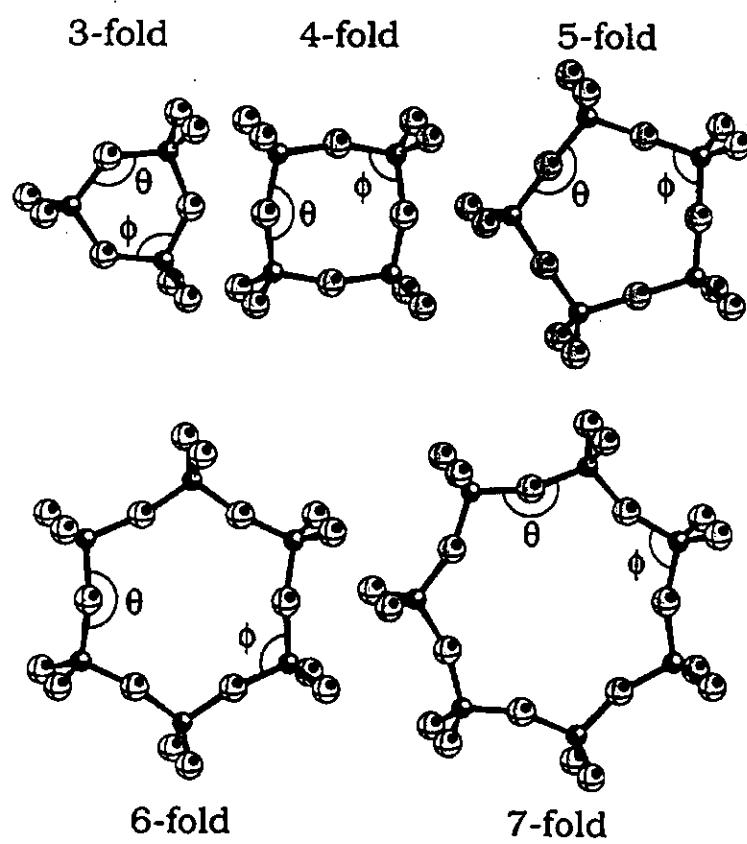


Fig. 6-7

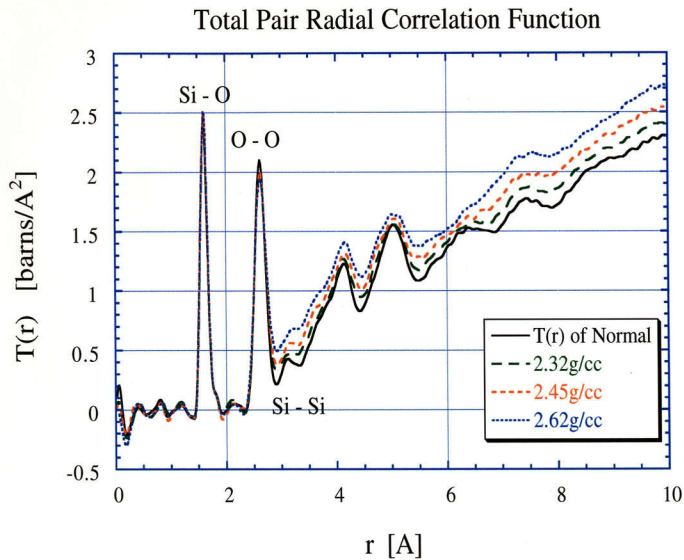


Fig. 6-8

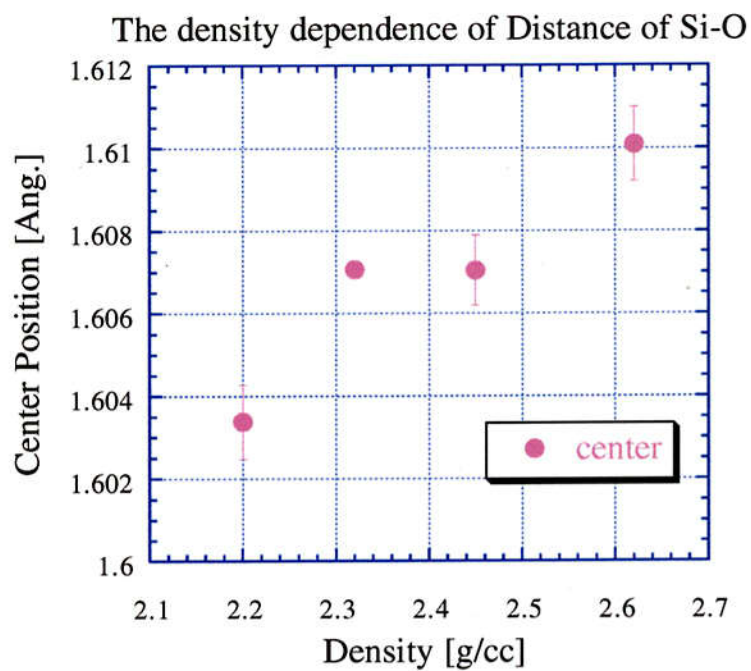


Fig. 6-9

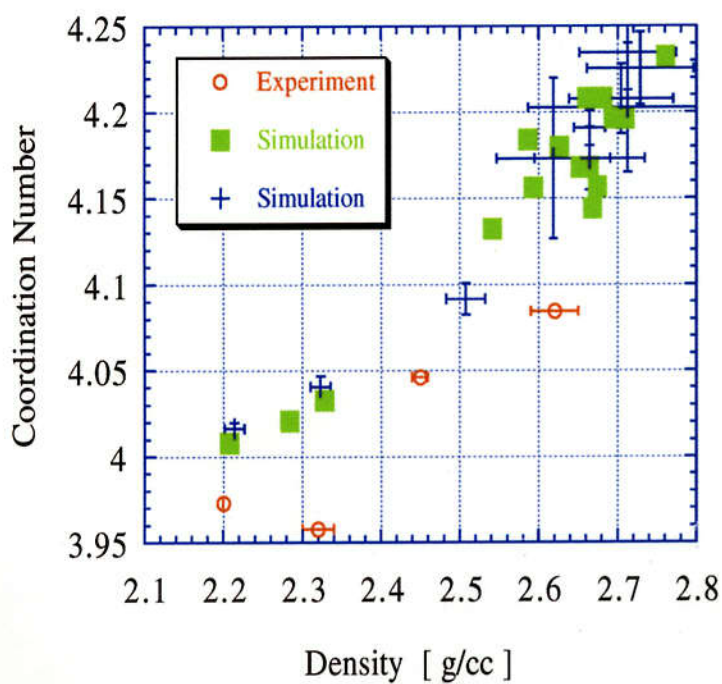


Fig. 6-10

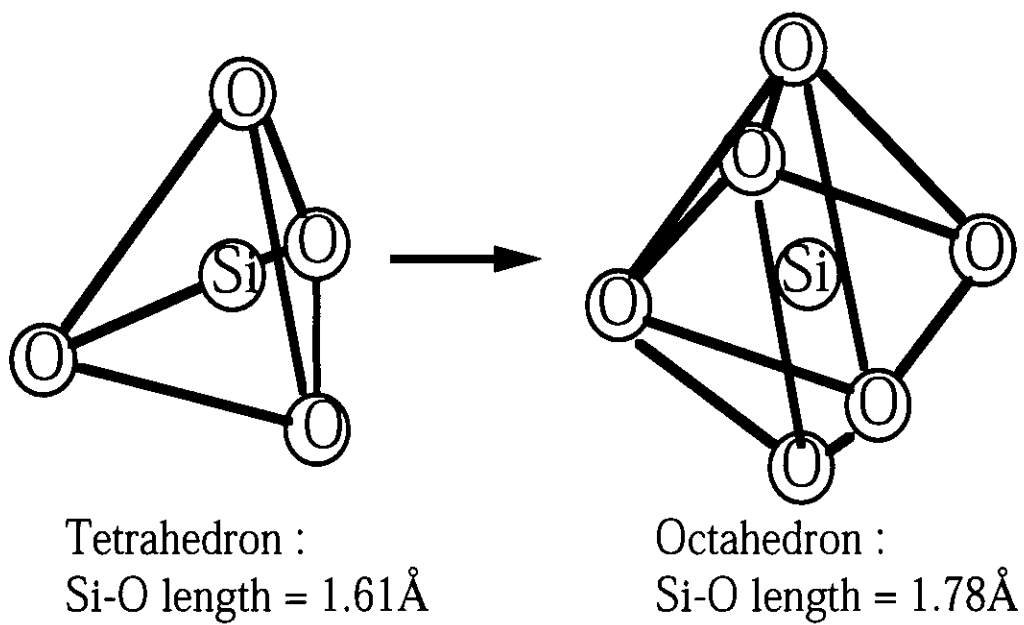


Fig. 6-11

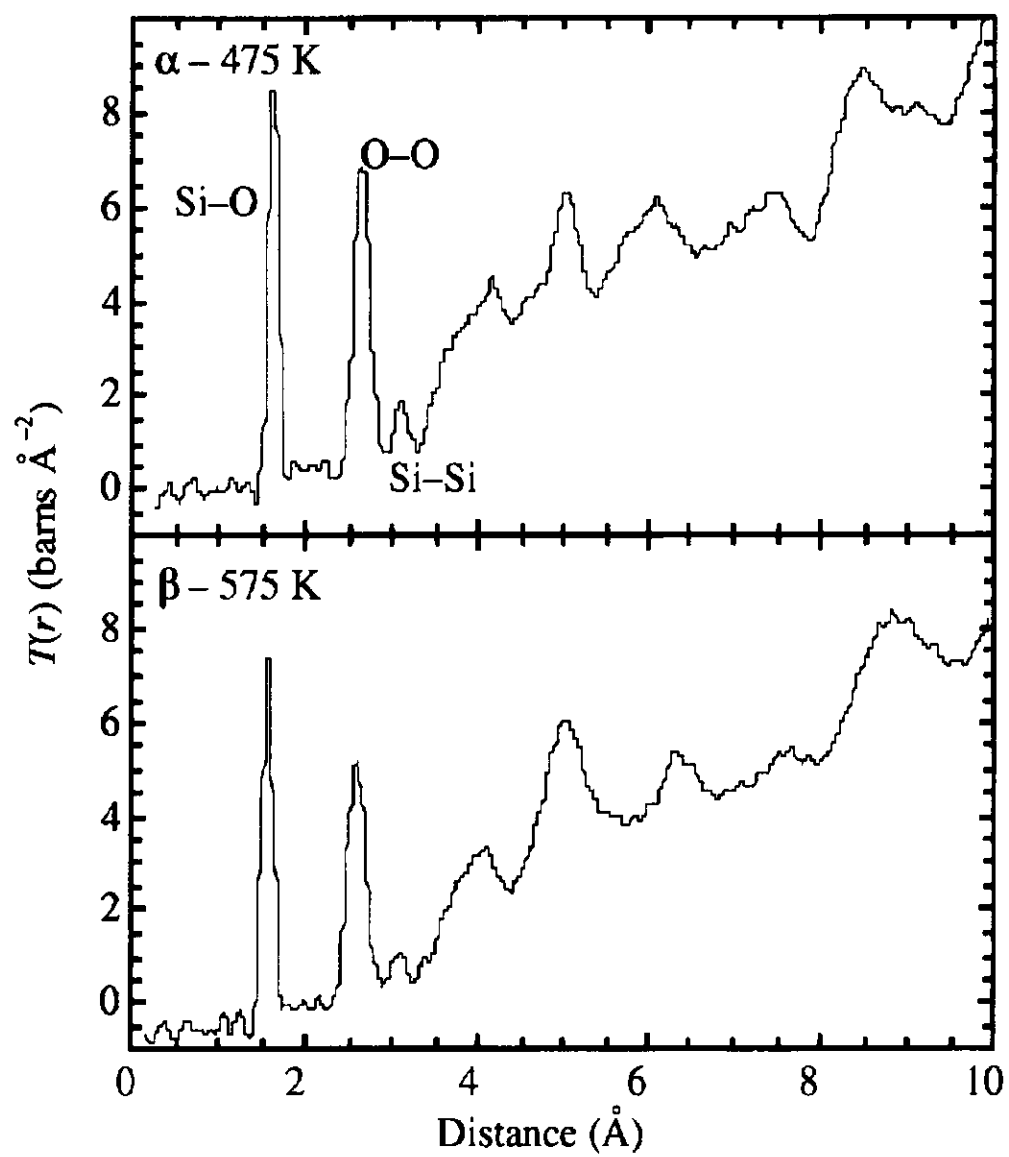
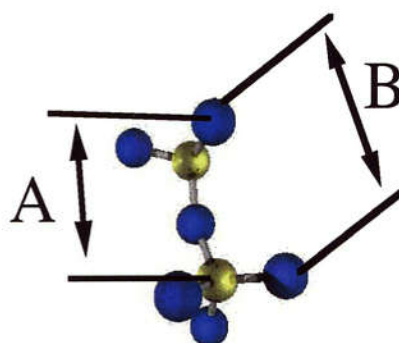


Fig. 6-12



6-fold-ring in Cristobalite

Fig. 6-13



A: Si - O - Si - O  
B: O - Si - O - Si - O

Fig. 6-14



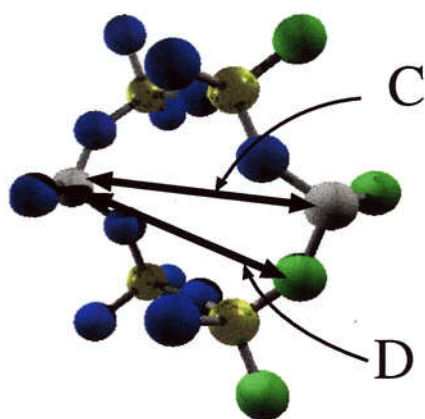


Fig. 6-15

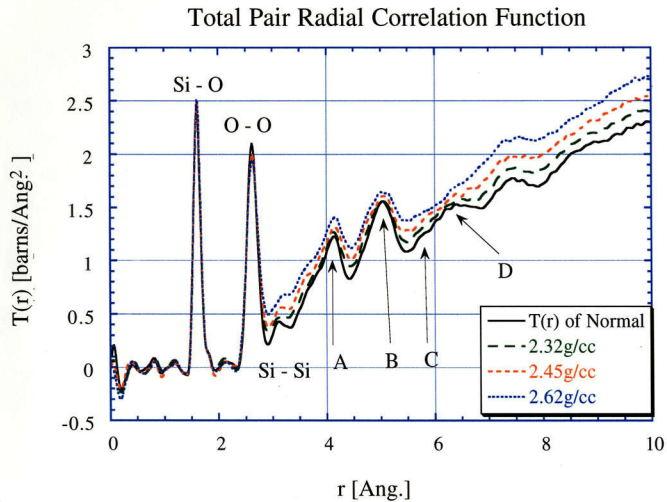


Fig. 6-16

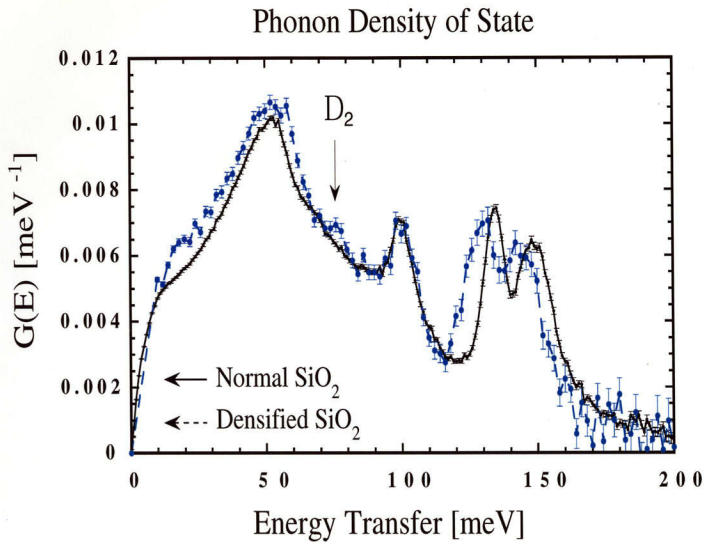


Fig. 6-17

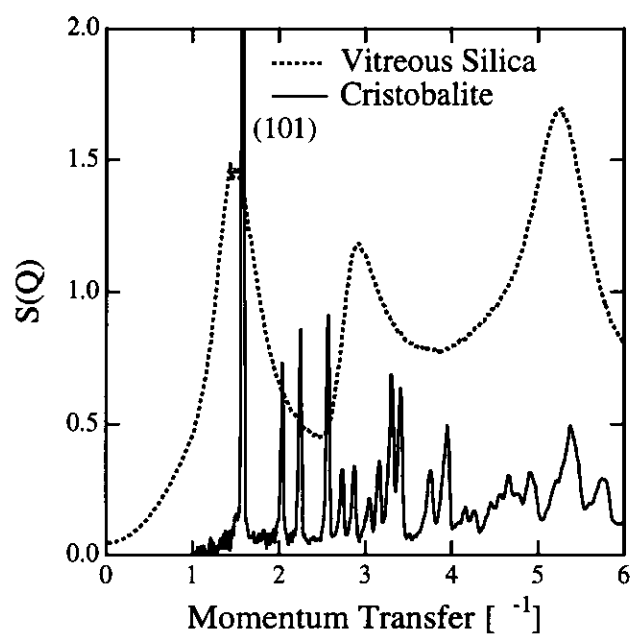


Fig. 6-18

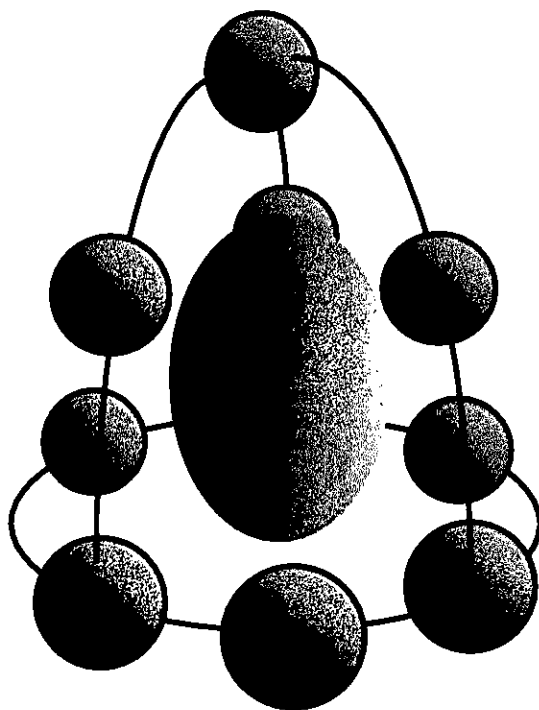


Fig. 6-19

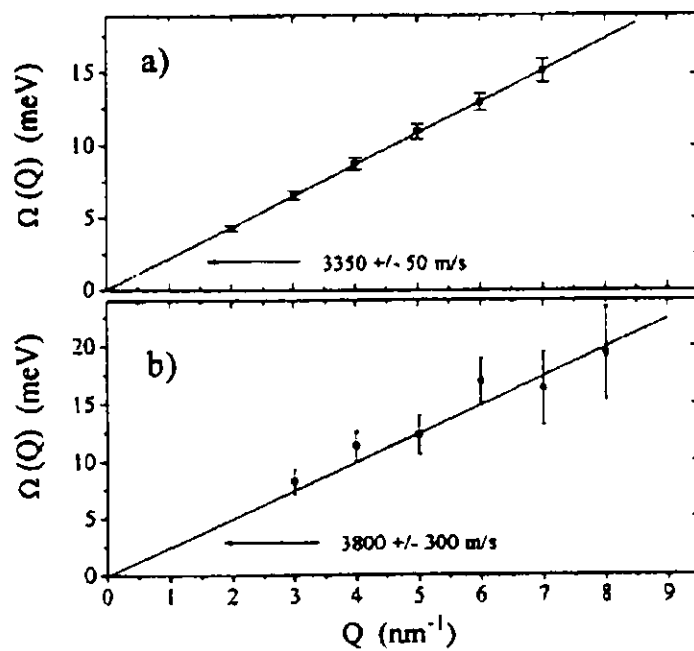


Fig. 7-1

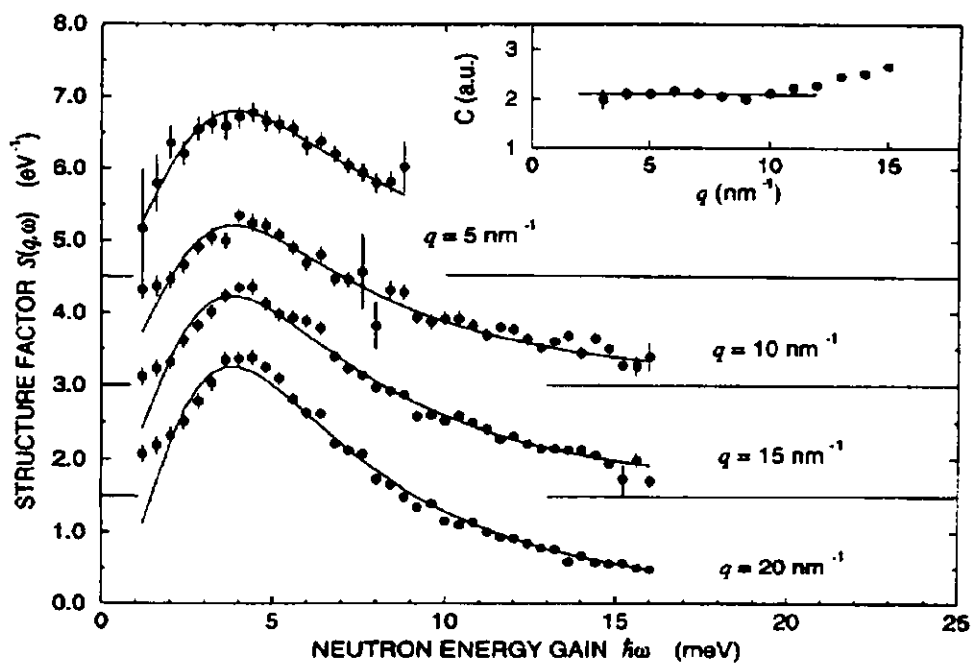


Fig. 7-2

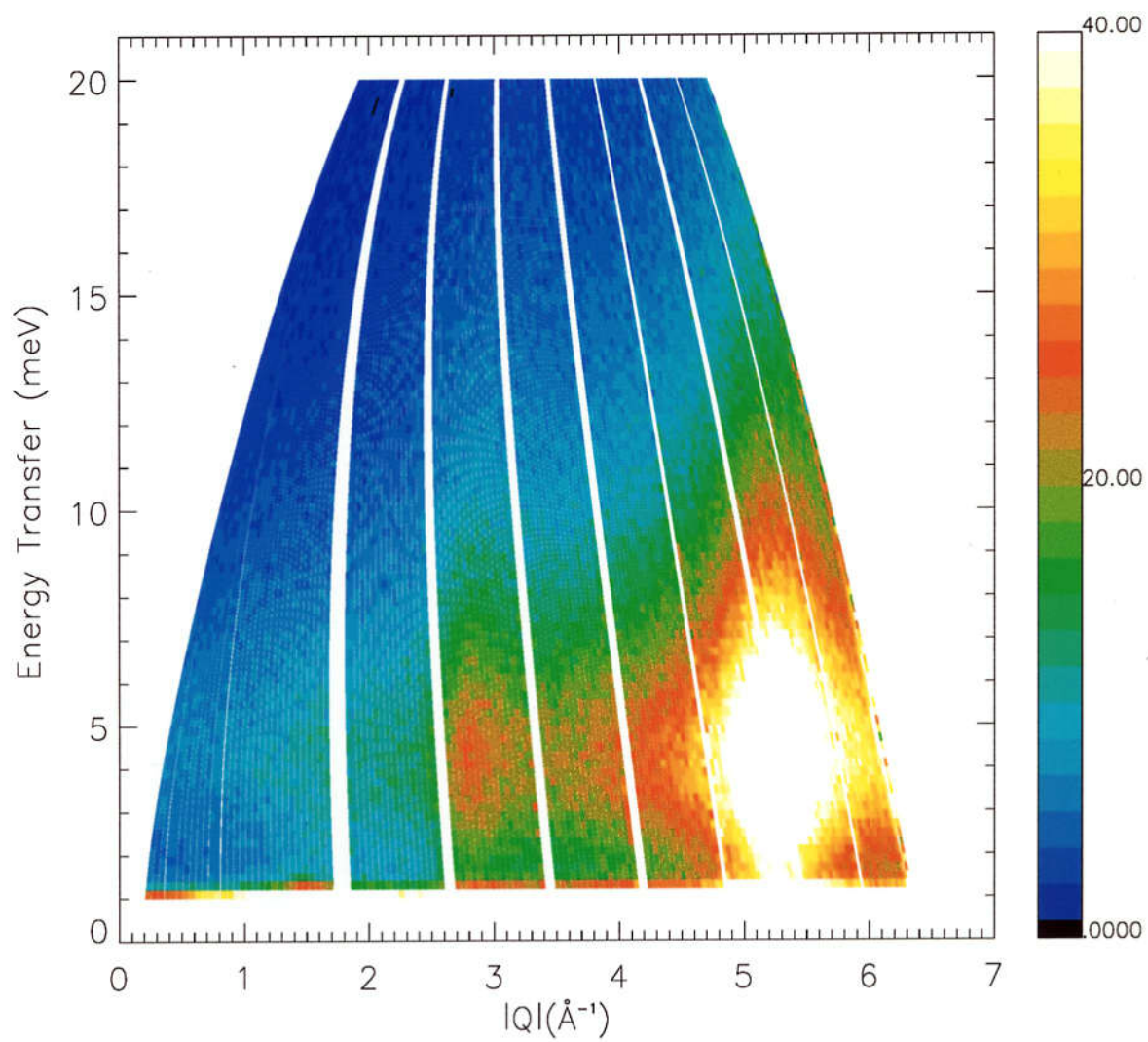


Fig. 7-3

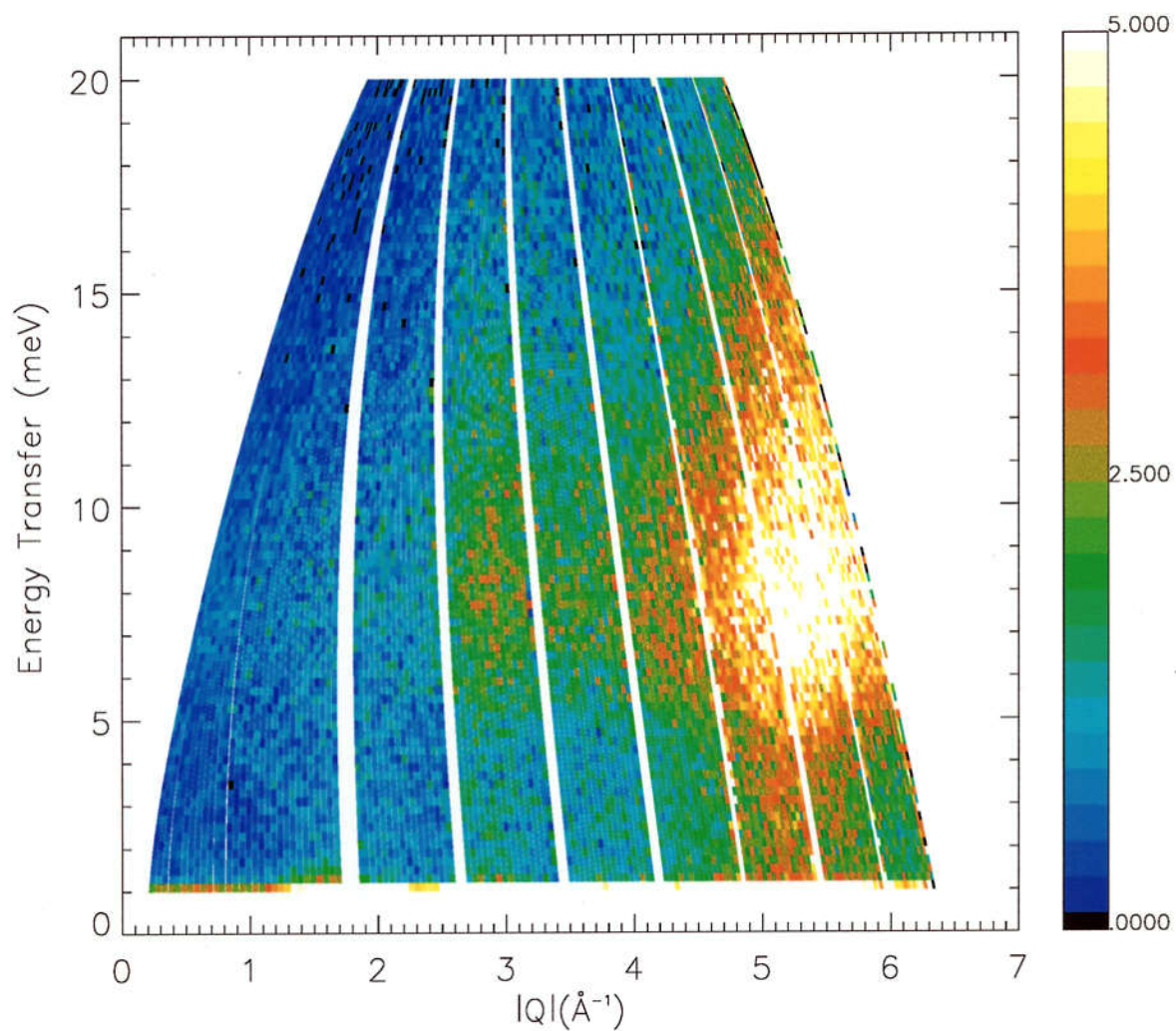


Fig. 7-4

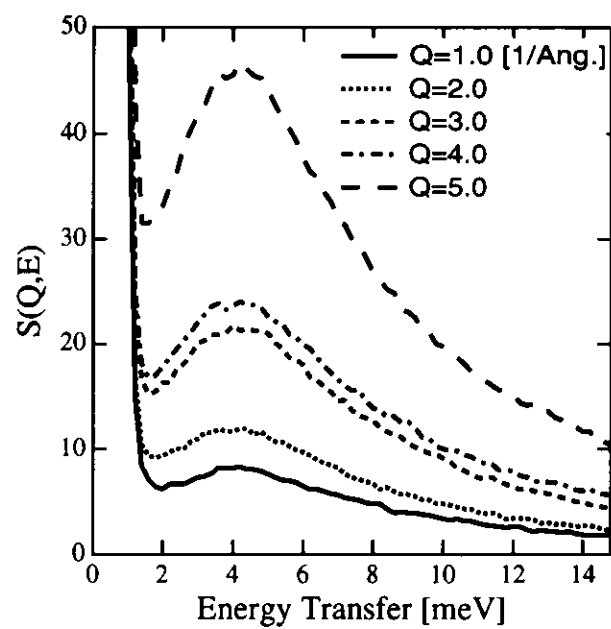


Fig. 7-5

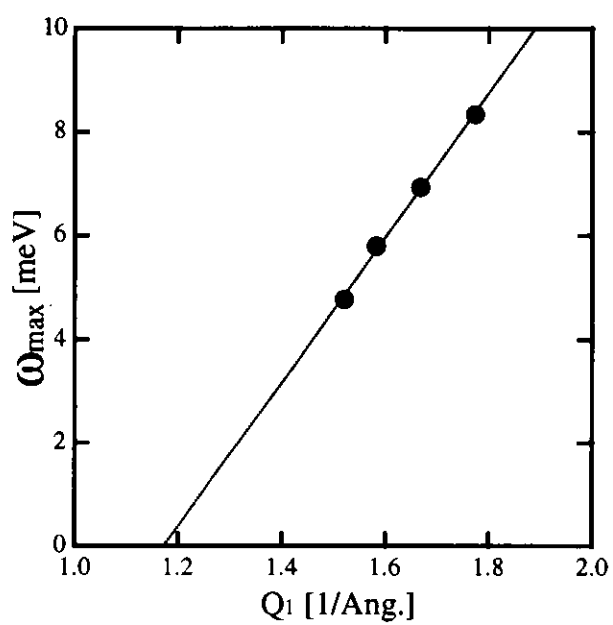


Fig. 7-6



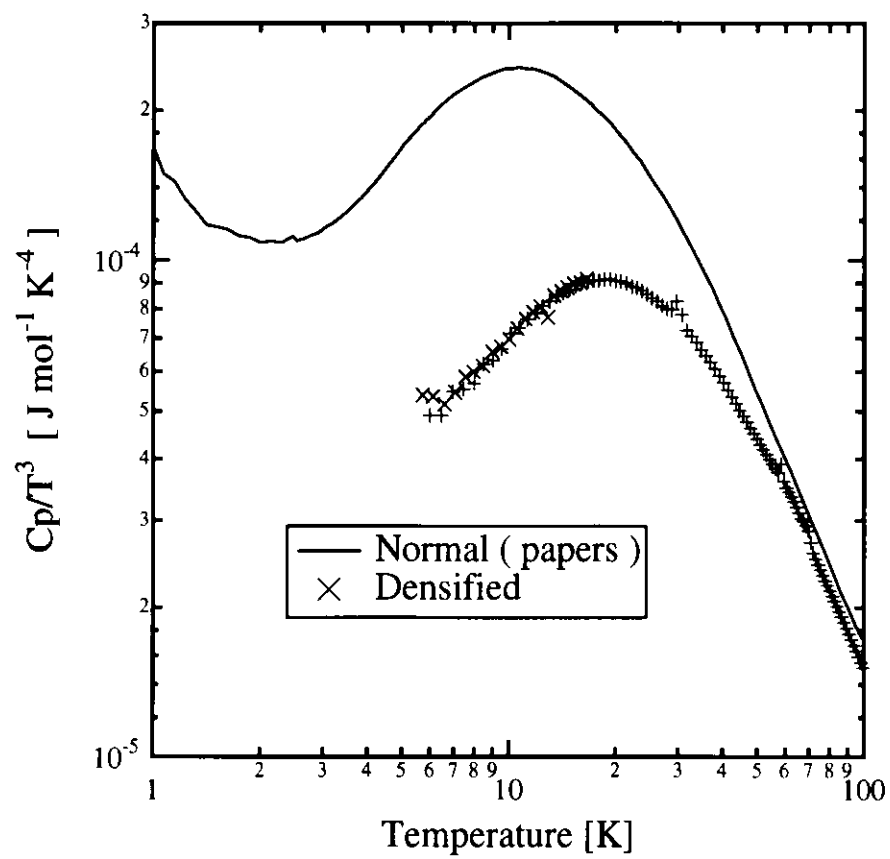


Fig. 7-7

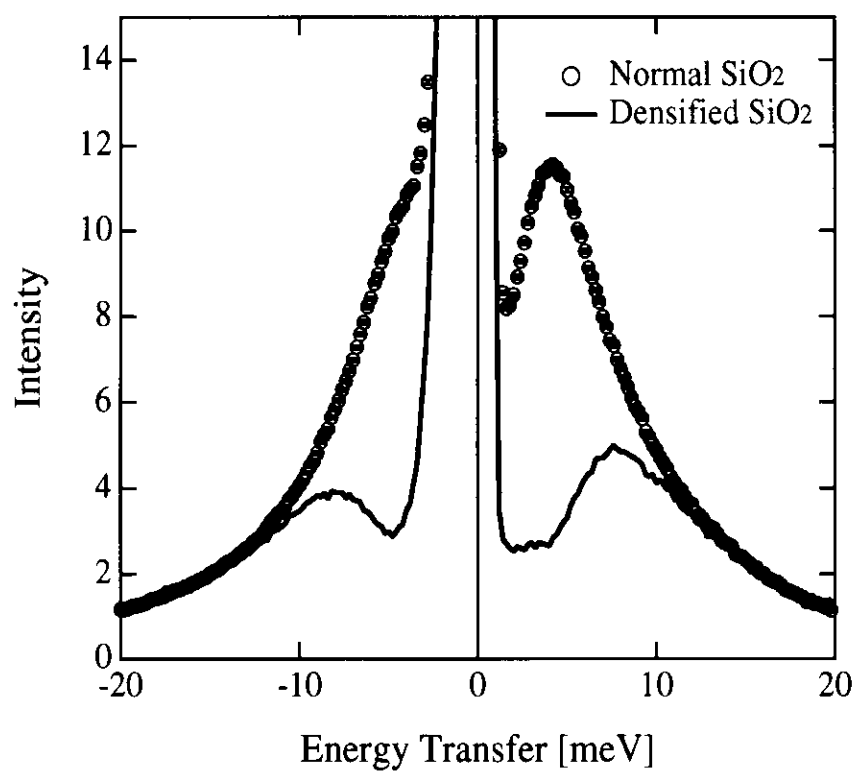


Fig. 7-8

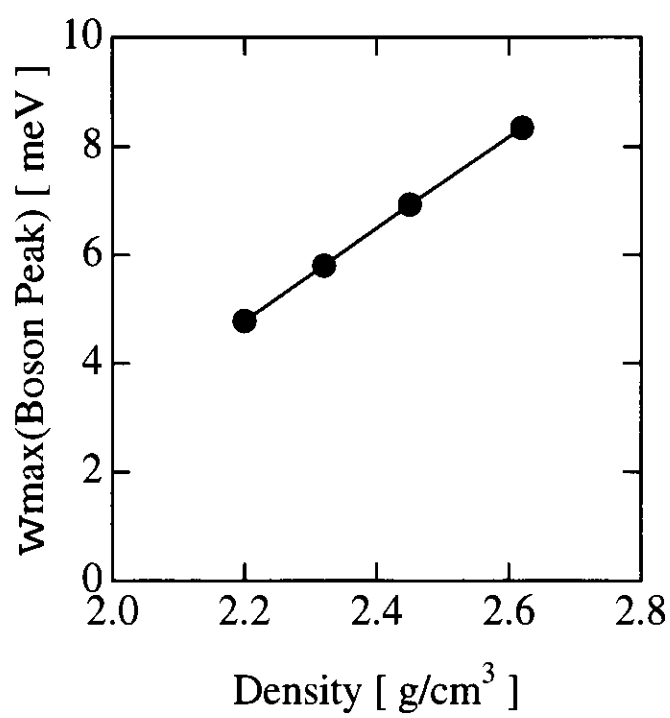


Fig. 7-9

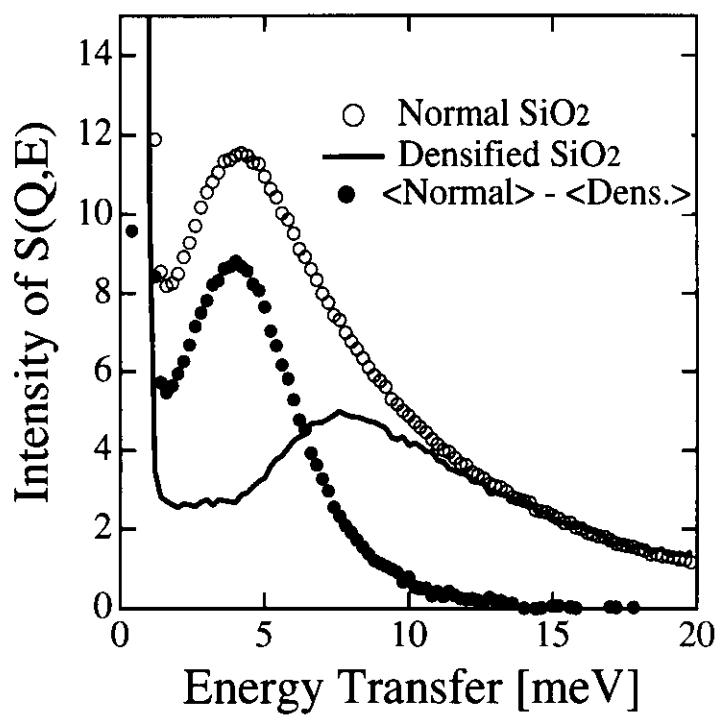


Fig. 7-10

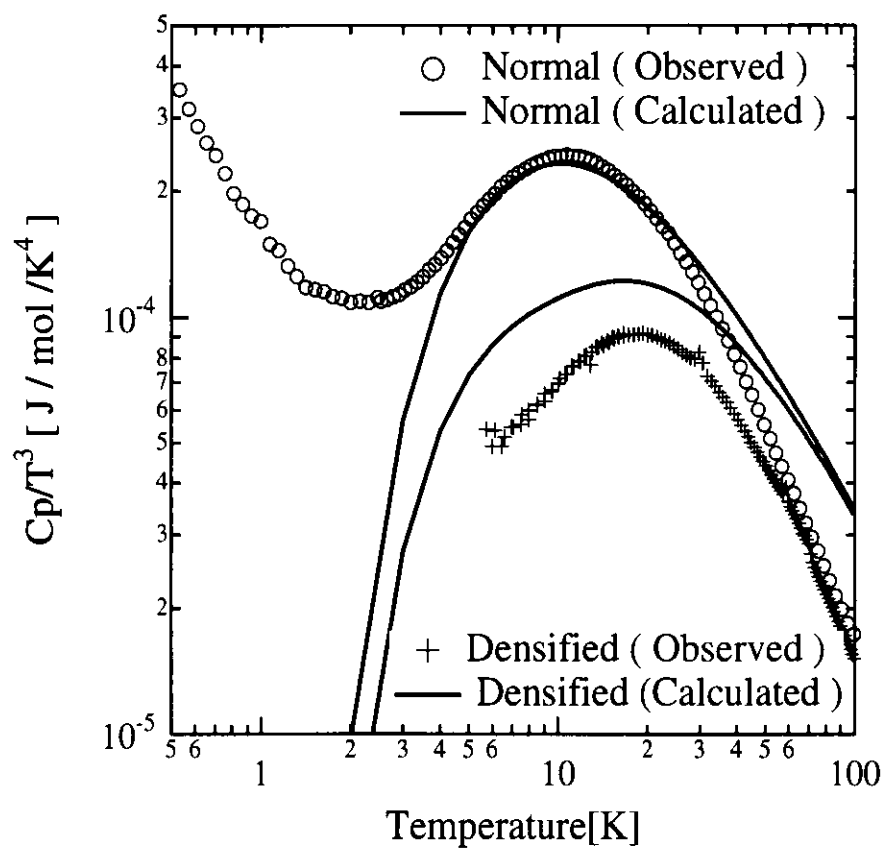


Fig. 7-11

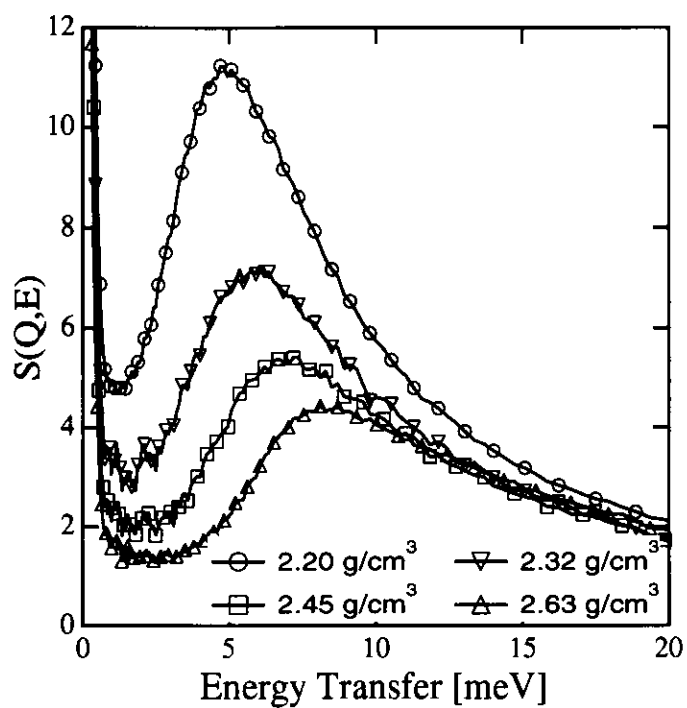


Fig. 7-12

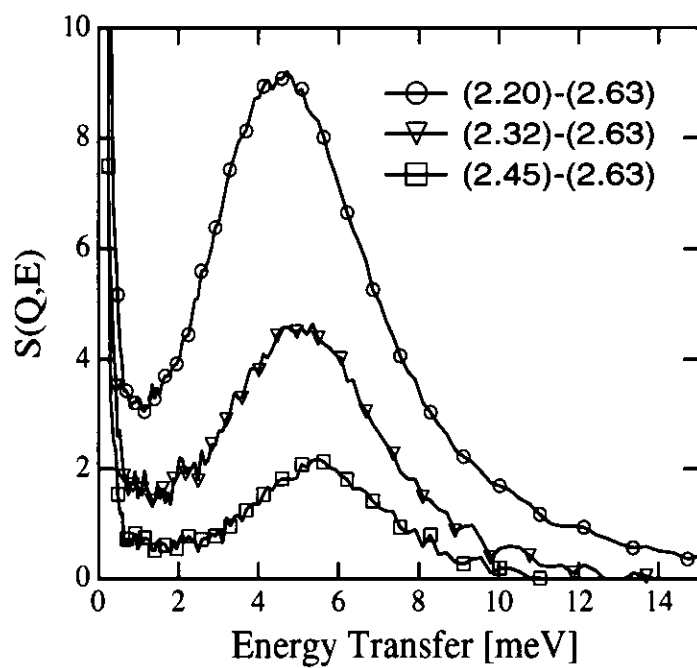


Fig. 7-13

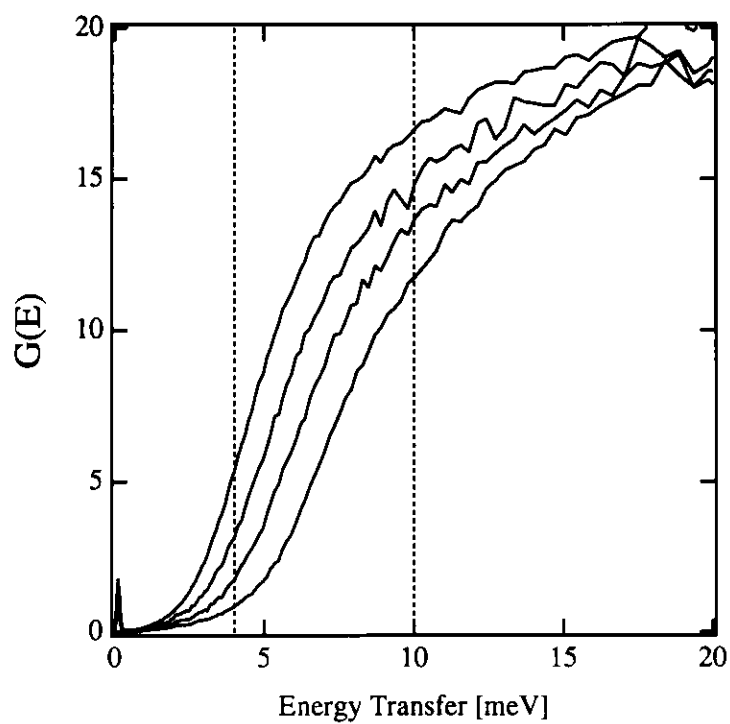


Fig. 7-14

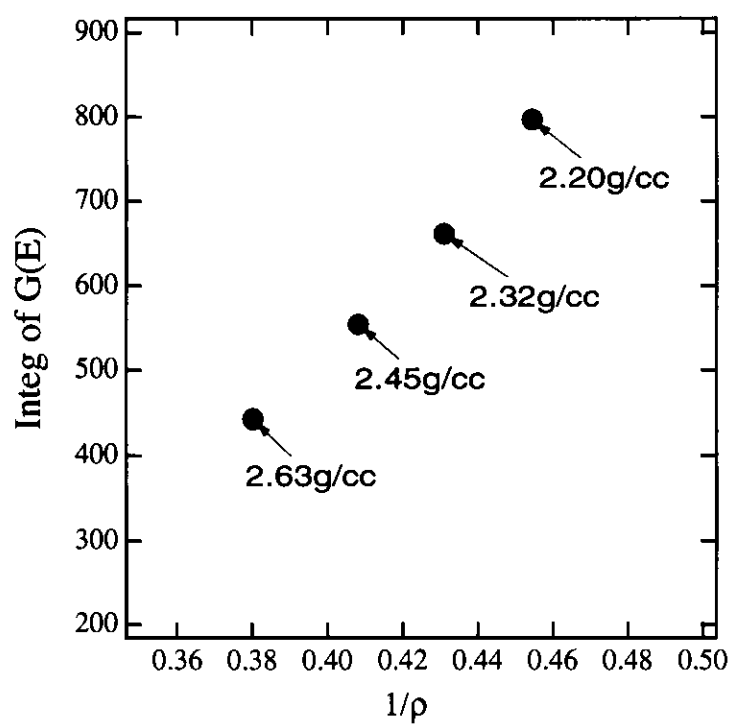


Fig. 7-15

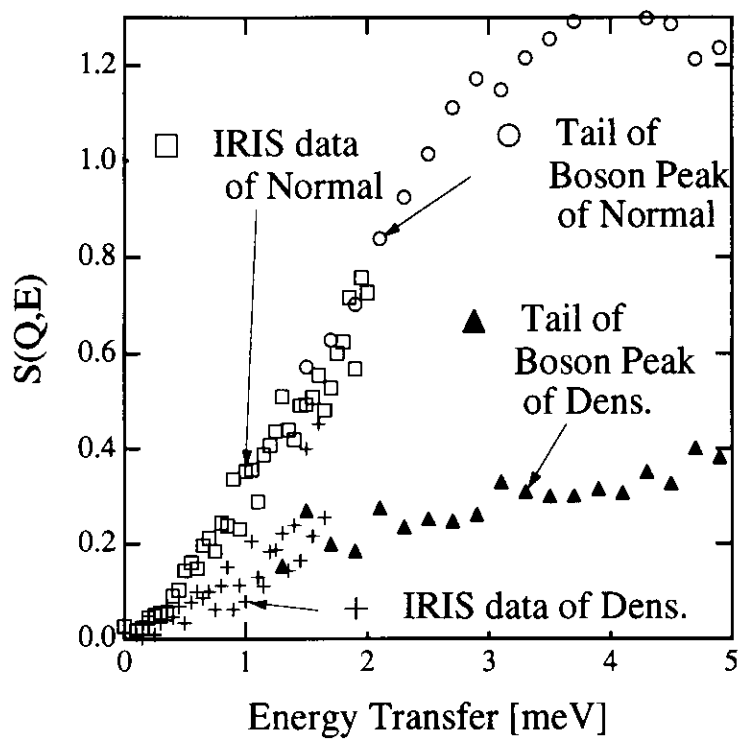


Fig. 7-16

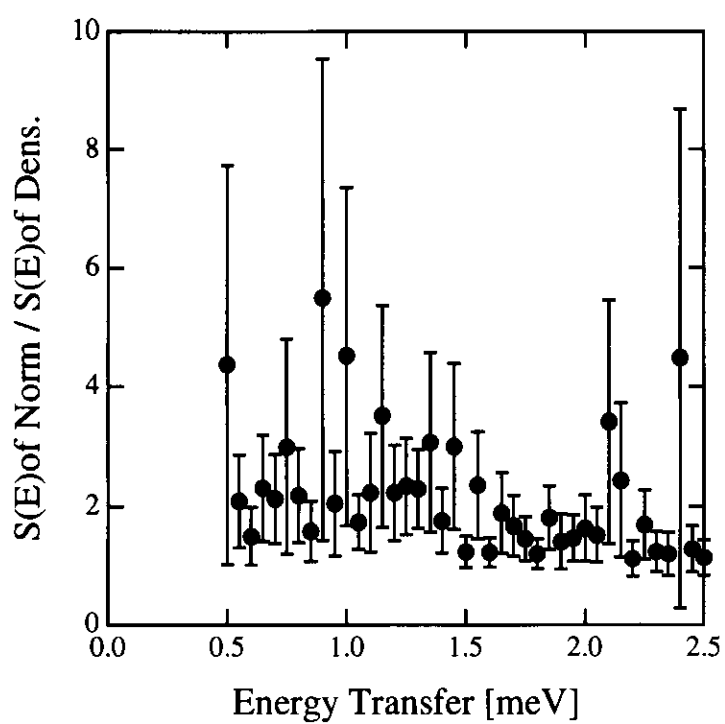


Fig. 7-17

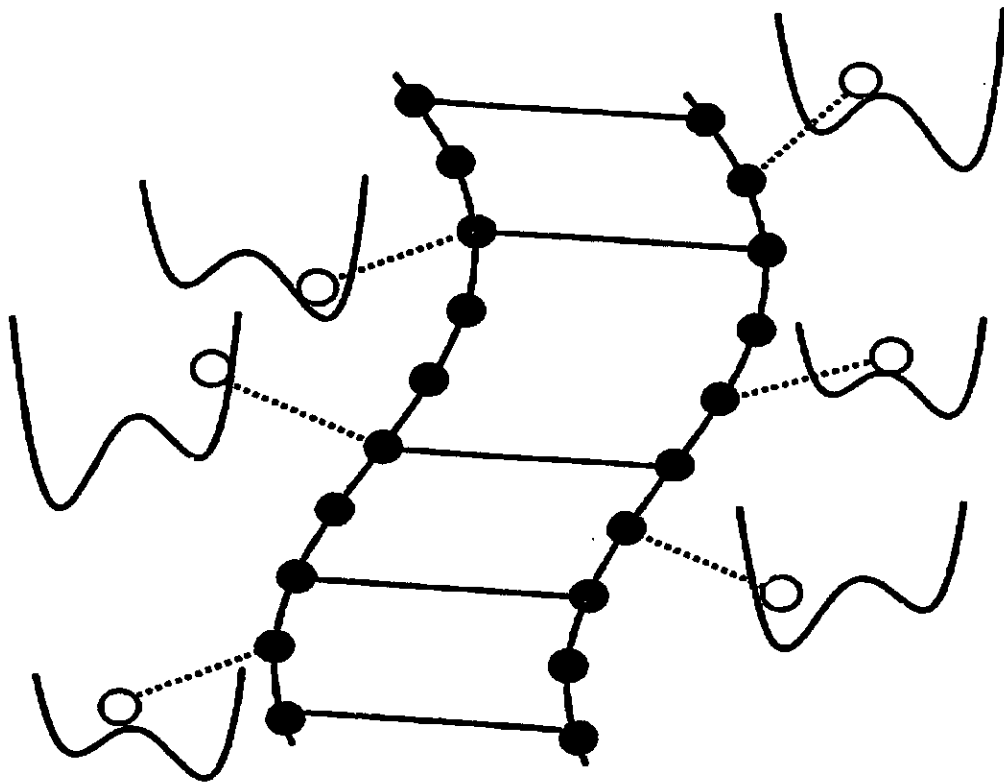


Fig. 7-18

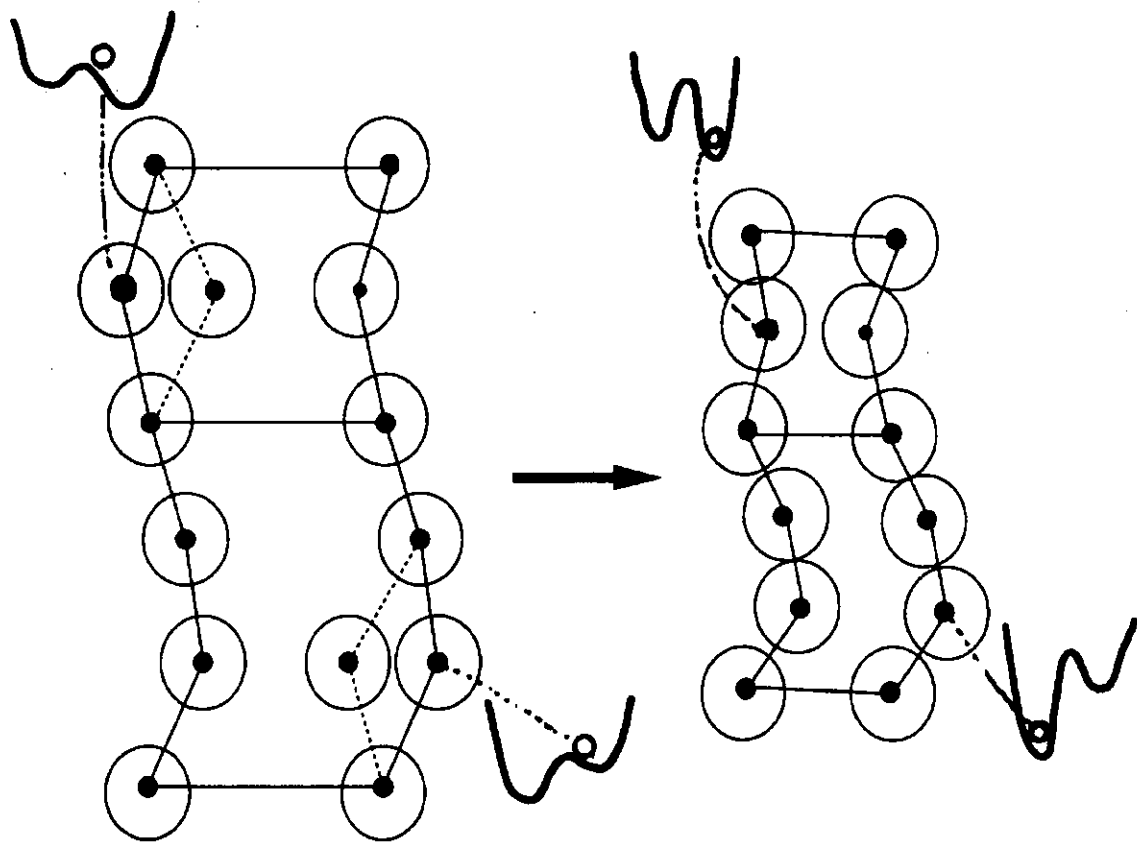


Fig. 7-19