

# SPring-8の産業利用とガラス・セラミックス材料への適用

(財) 高輝度光科学研究センター・産業利用推進室 梅咲 則正

- SPring-8の紹介
- SPring-8における産業利用の状況 ➡ 産業利用事例集
- SPring-8放射光を用いたガラス・セラミックスの研究方法
  - XAFS分光法 ➡ 第1回研究会
  - 高エネルギーX線を利用したXRD法 ➡ 第2回研究会予定
  - シミュレーション技術を用いた構造モデルの最適化
- SPring-8を使うための利用制度

# SPring-8キャンパスと放射光の発生



JASRI

理研

原子力機構

兵庫県

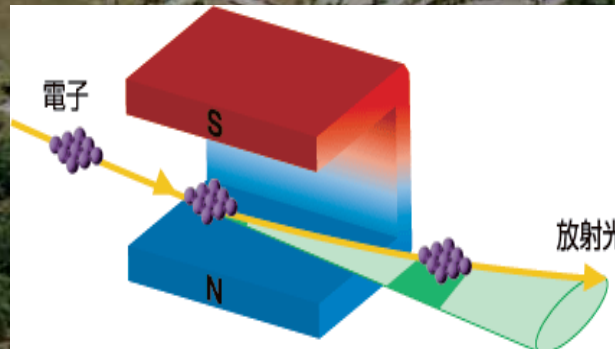
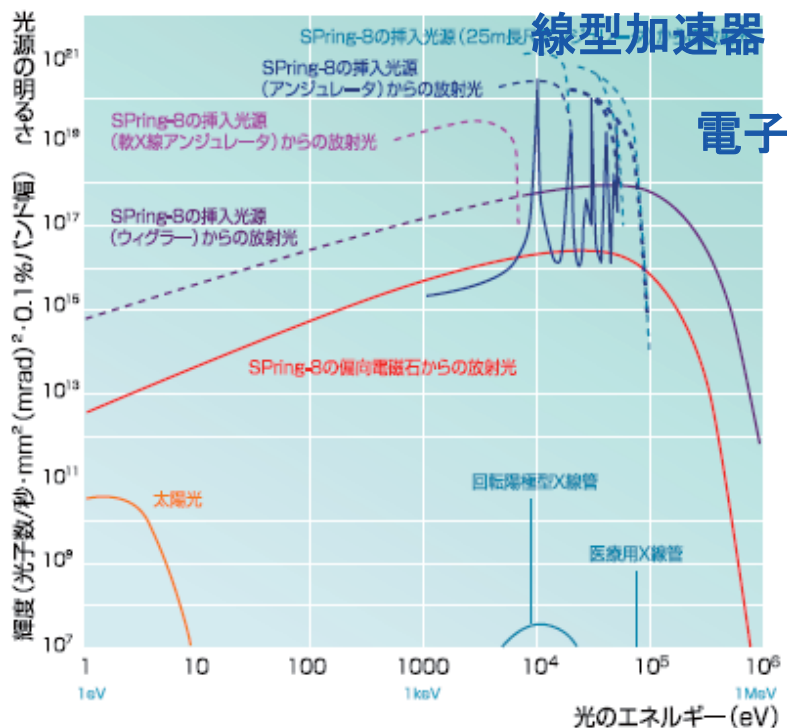
シクザン

発生した放射光

1秒間に20万回

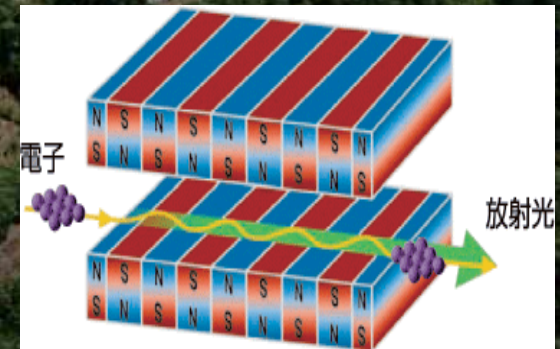
一周1436mを周回しても同じ位置に戻る。

蓄積リング



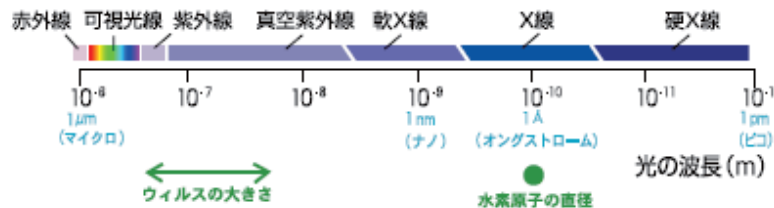
偏向電磁石

- 偏光電磁石
- ・ 垂直方向に指向性大
  - ・ 強力X線
  - ・ 白色光



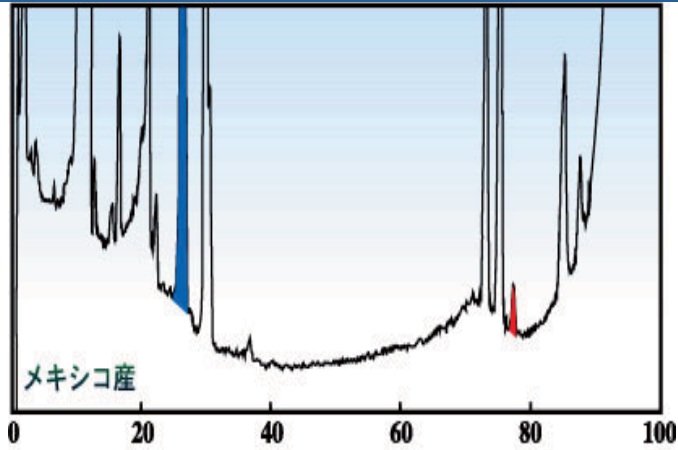
アンジュレータ

- アンジュレータ
- ・ 垂直水平方向に指向性大
  - ・ 強力X線 (1000倍)
  - ・ 準単色



# 放射光を利用するための研究手法

極微量試料の微量元素分析が可能



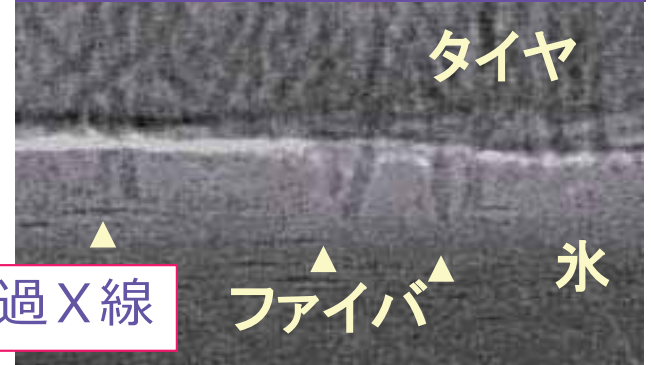
X線エネルギー (keV)  
Ⅲ. 超高精密分析器  
(極微量成分の検出、  
状態分析ができる)

蛍光X線放出  
光電子放出

蛍光X線分析  
光電子分光

X A F S  
(X線吸収微細構造)

スタッドレスタイヤのX線  
屈折  
コントラスト法による画像



イメージング

Ⅰ. 超高性能透視カメラ  
(ゴムとガラスファイバ  
を識別できる)

物質とX線の相互作用  
物質

吸収

照射効果

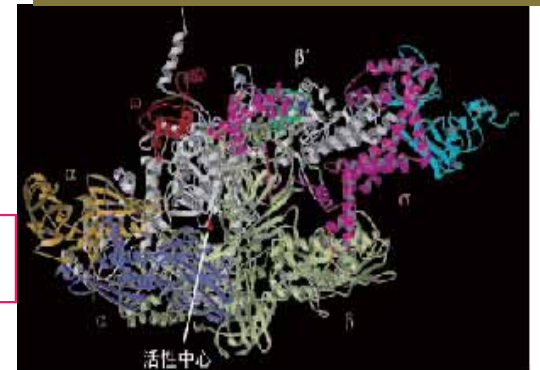
新材料の創製

入射X線

回折・散乱X線

Ⅱ. 超微細顕微鏡 (構造解析)  
(原子構造まで見える)

タンパク質の立体構造



回折・散乱

# SPring-8 ビームラインマップ

2010.5.17 現在

- BL22XU JAEA 量子構造物性 (日本原子力研究開発機構)
- BL23SU JAEA 重元素科学 (日本原子力研究開発機構)
- BL24XU 兵庫県ID (兵庫県)
- ★ BL25SU 軟X線固体分光
- ◆ BL26B1 理研 構造ゲノム I
- ◆ BL26B2 理研 構造ゲノム II
- ★ BL27SU 軟X線光化学
- BL28XU 京都大学革新型蓄電池先端基礎科学 (京都大学)
- ★ BL28B2 白色X線回折
- ◆ BL29XU 理研 物理科学 I
- ◆ BL32XU 理研 ターゲットタンク
- BL32B2 創薬産業 (蛋白質構造解析コンソーシアム)
- BL33XU 豊田 (豊田中央研究所)
- BL33LEP レーザー電子光 (大阪大学核物理研究センター)
- ★ BL35XU 高分解能非弾性散乱
- ★ BL37XU 分光分析
- ★ BL38B1 構造生物学 III
- BL38B2 加速器診断
- ★ BL39XU 磁性材料
- ★ BL40XU 高フラックス
- ★ BL40B2 構造生物学 II
- ★ BL41XU 構造生物学 I
- ★ BL43IR 赤外物性
- ◇ BL43LXU 理研 量子ナノダイナミクス
- BL44XU 生体超分子複合体構造解析 (大阪大学蛋白質研究所)
- ◆ BL44B2 理研 物質科学
- ◆ BL45XU 理研 構造生物学 I
- ★ BL46XU 産業利用 III
- ★ BL47XU 光電子分光・マイクロCT

**産業利用 I** →  
測定代行: 粉末X線回折

**産業利用 II** →  
測定代行: XAFS

区分	B L 数				合計
	共用	専用	理研	加速器診断	
稼動中	26	17	8	2	53
調整・建設中	0	1	1	0	2
合計	26	18	9	2	55

← **産業利用 III**

- 医学・イメージング I BL20B2 ★
- 医学・イメージング II BL20XU ★
- 産業利用 I BL19B2 ★
- 理研 物理科学 II BL19LXU ◆
- 理研 物理科学 III BL17SU ◆
- サンビームBM BL16B2 ● (産業用専用ビームライン建設利用共同体)
- サンビームID BL16XU ● (産業用専用ビームライン建設利用共同体)
- 広エネルギー帯域先端材料解析 BL15XU ● (物質・材料研究機構)
- 産業利用 II BL14B2 ★
- JAEA 物質科学 BL14B1 ● (日本原子力研究開発機構)
- 表面界面構造解析 BL13XU ★
- NSRRC BM BL12B2 ● (台湾 NSRRC)
- NSRRC ID BL12XU ● (台湾 NSRRC)
- ダイナミクス BL11XU ● (日本原子力研究開発機構)
- 構造物性 BL10XU ★
- 共鳴散乱 BL09XU ★
- BM (兵庫県) BL08B2 ●
- 弾性散乱 BL08W ★
- 物質科学 BL07LSU ● (東京大学)
- 加速器診断 BL05SS ■
- 高エネルギーX線回折 BL04B2 ★
- 高温高圧 BL04B1 ★
- フロンティアソフトマター開発産学連合 BL03XU ● (フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体)
- 粉末結晶構造解析 BL02B2 ★
- 単結晶構造解析 BL02B1 ★
- XAFS BL01B1 ★

SPring-8 ビームラインマップ

中央管理棟

# 共用及び専用BL利用数の推移

## 供用開始から約11年間(1997B~2009B)

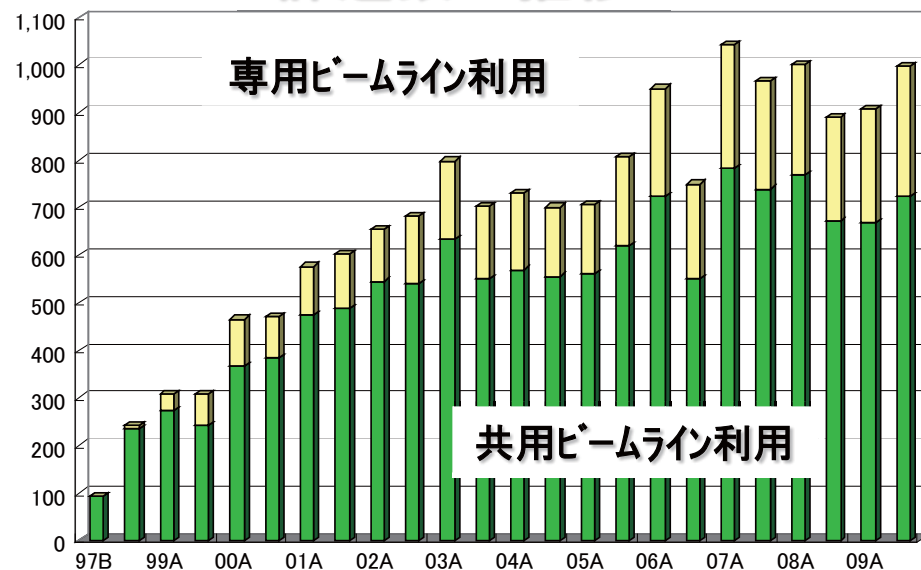
○実施課題数	共用:12,752件、	専用:3,592件	合計 16,344件
○利用者数	共用:81,521人、	専用:28,702人	合計 110,223人

## 1年あたり(2009A、B)

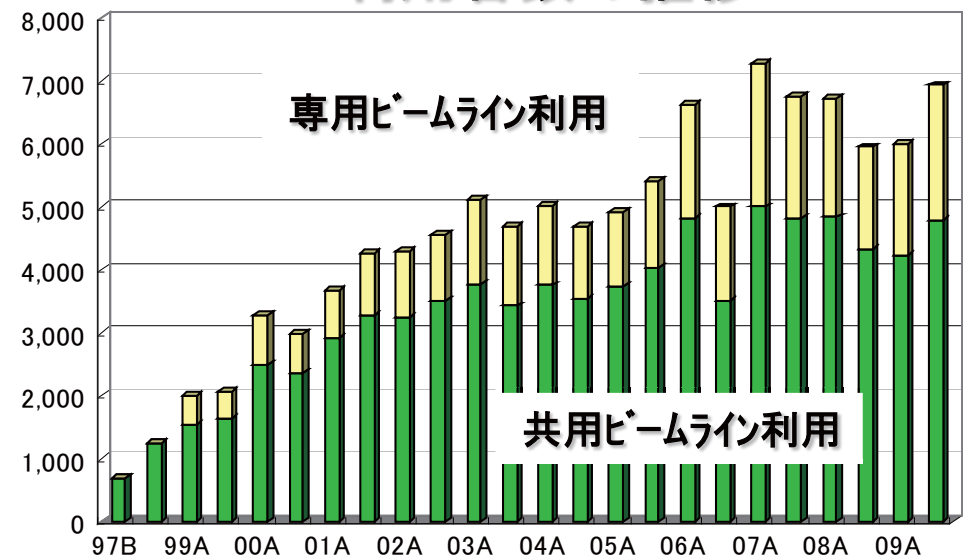
2010年3月までに延べ11万人の研究者が利用！

○実施課題数	共用:1,391件、	専用:513件	合計 1,904件
○利用者数	共用:9,033人、	専用:3,905人	合計 12,938人

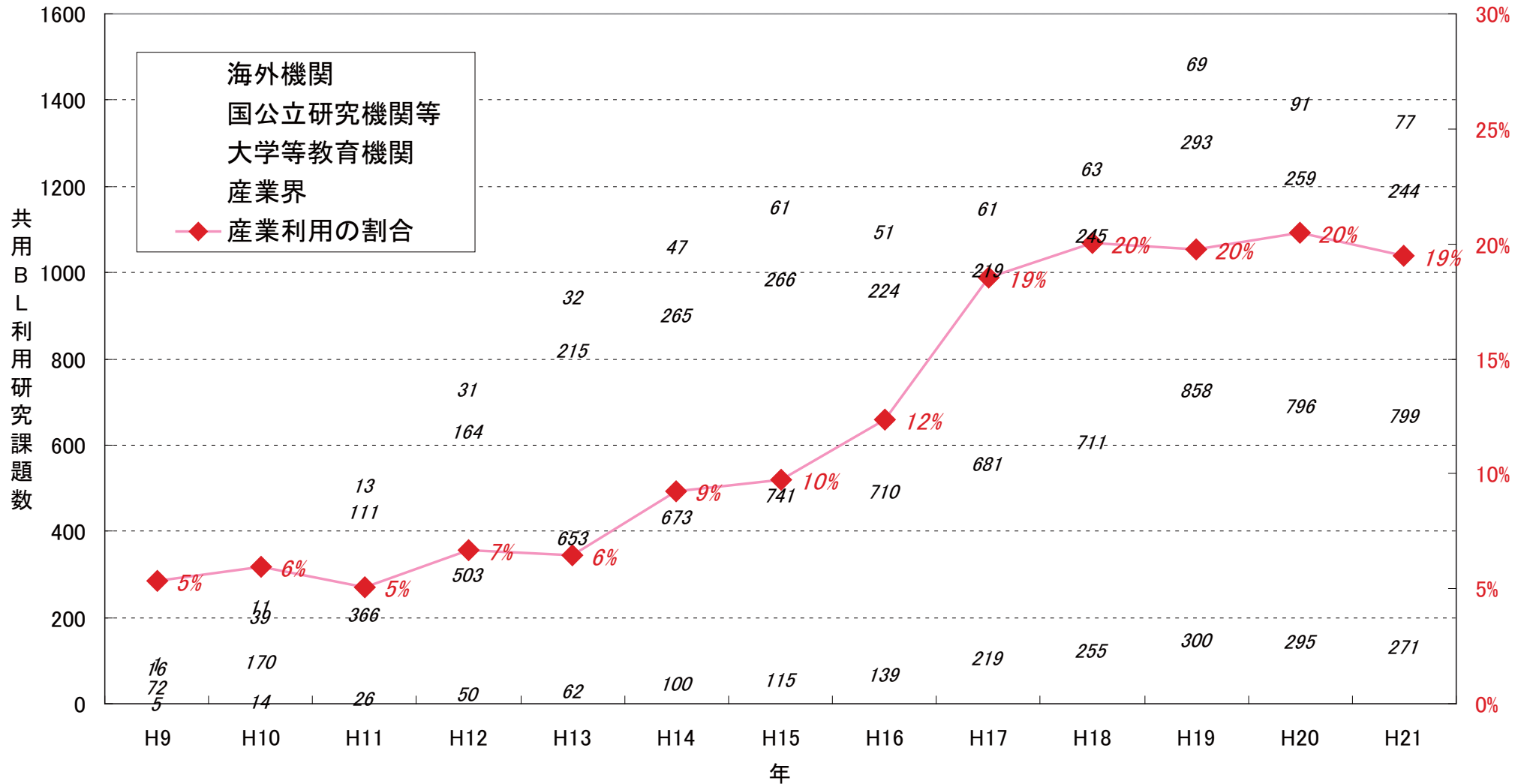
### 課題数の推移



### 利用者数の推移



# 共用BLにおける所属機関別利用研究課題数

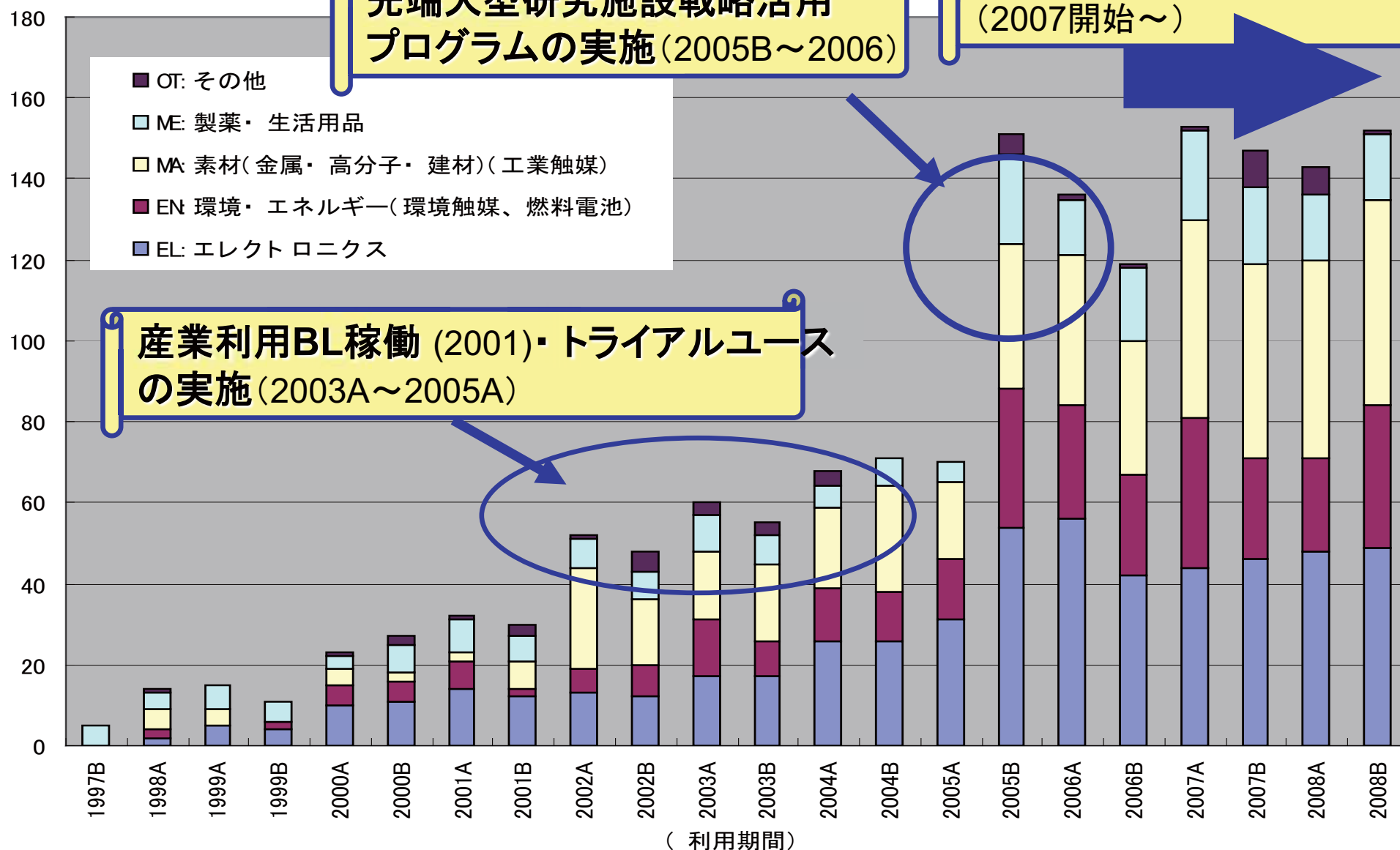


※所属機関分類

- 大学等教育機関：国公立大学、私立大学、高等専門学校等
- 国公立研究機関等：独立行政法人、大学等共同研究機関、公益法人、特殊法人等
- 産業界：民間企業(海外企業の日本法人を含む)
- 海外：海外の全ての機関・法人等

# 民間企業による産業分野別実施課題（共用ビームライン分）

(件)



民間企業の利用が順調に増加 全体の20%に。

(不採択課題も依然として約30%あり ⇒ 利用希望者も増え続けている)

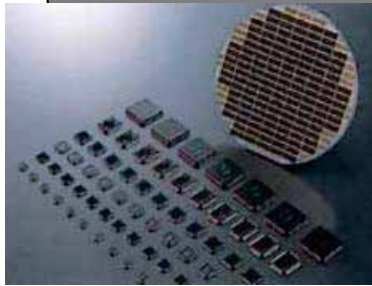
# 産業界における利用企業及び利用分野



三洋電機、住友電工、ソニー、東芝、NEC、日立、富士通研、富士電機総研、松下電器、三菱電機、NTT、キャノン、リコー、など

- 半導体
- ストレージ

エレクトロニクス



川崎重工、神戸製鋼、新日鉄、住友金属、住友電工、ダイソー、三菱マテリアル、など

旭化成、クラレ、住友ゴム工業、帝人、東洋紡、三菱レイヨン、三菱化学、ユニチカ

- 繊維
- ゴム

素材  
金属・高分子

- 鋼材
- 耐熱被膜
- メッキ



- 二次電池
- 燃料電池
- 環境分析
- 触媒

環境  
エネルギー



豊田中研、ダイハツ、関西電力、ソニー、東京ガス、松下電池、東邦ガス、NKK 三洋電機、

自動車関連



深層水、建材、殺虫剤

赤穂化成、旭化成、アース製薬、大関化学

創薬・ヘルスケア



蛋白コンソーシアム:20社  
キリンビール、日本ロシュ、花王、資生堂、P&G、カネホウ、サンスター

武田薬品工業

第一三共、大塚製薬、塩野義製薬、アステラス

帝人、中外、大正

持田製薬、明治製薬、大日本住友、味の素

など



# SPring-8の産業利用とガラス・セラミックス材料への適用

(財) 高輝度光科学研究センター・産業利用推進室 梅咲 則正

- SPring-8の紹介
- SPring-8における産業利用の状況 ⇨ 産業利用事例集
- SPring-8放射光を用いたガラス・セラミックスの研究方法
  - XAFS分光法 ⇨ 第1回研究会
  - 高エネルギーX線を利用したXRD法 ⇨ 第2回研究会予定
  - シミュレーション技術を用いた構造モデルの最適化
- SPring-8を使うための利用制度

# なぜガラス構造を調べるのか？

## - 酸化物ガラスの機能発現と構造 -

- 酸化物の機能特性の発現の理由（構造単位および長距離構造）ならびにガラスにおける発現の有無

特性	ガラスの例	発現の理由		ガラスにおける発現の様子
		構造単位	長距離構造	
<b>[光物性]</b>				
透明性	酸化物ガラス	○		結晶と同様に透明
光吸収	遷移金属着色ガラス	○		結晶と同様着色
蛍光	希土類含有ガラス	○		結晶中と同様
レーザー	Nd <sup>3+</sup> 含有ガラス	○		結晶中と同様
<b>[電子物性]</b>				
アルカリイオン伝導	Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> ガラス	○		結晶と同様に空孔を経てイオンが拡散
超イオン伝導	AgI-Ag <sub>2</sub> O-MoO <sub>2</sub> ガラス	○	○	結合の弱いAg <sup>+</sup> が伝導に寄与。拡散経路有り。

- 光ファイバー、光導波路ガラス、ガラスレーザー、フォトクロミックガラス、非線形光学ガラス、アップコンバージョン蛍光ガラス、光化学ホールバーニングガラス、生体医療用ガラス、マシナブルガラス、
- オキシナイトライドガラス、ハライド化合物ガラス、カルコゲナイド化合物ガラス
- 超急冷法、気相経由法、ゾル・ゲル法、イオン注入法

# 石英ガラスの構造を調べる。

SiO<sub>2</sub>ガラスの動径分布関数

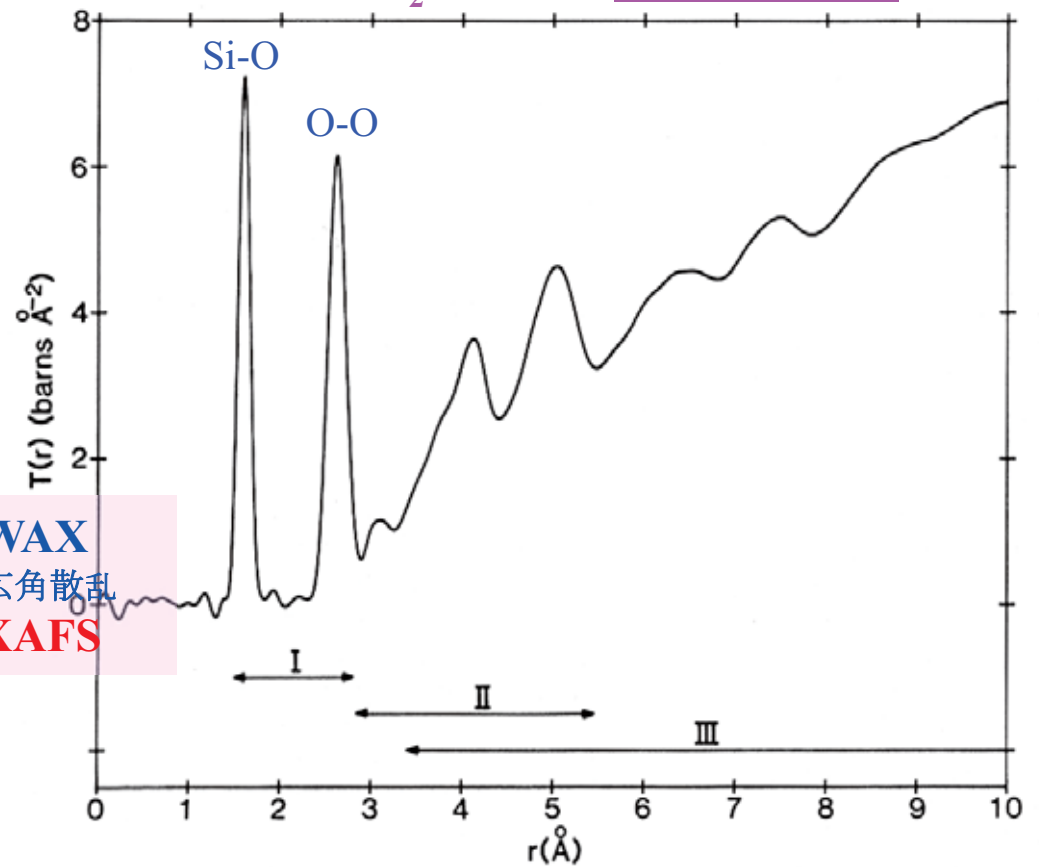
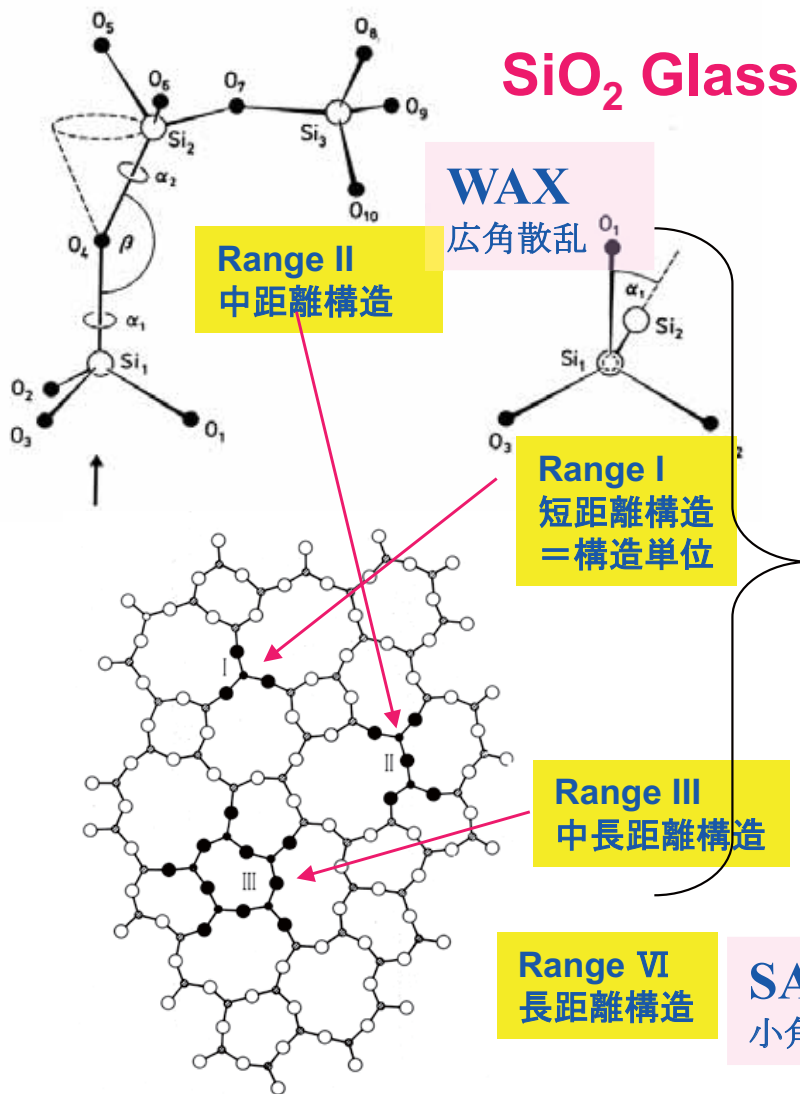
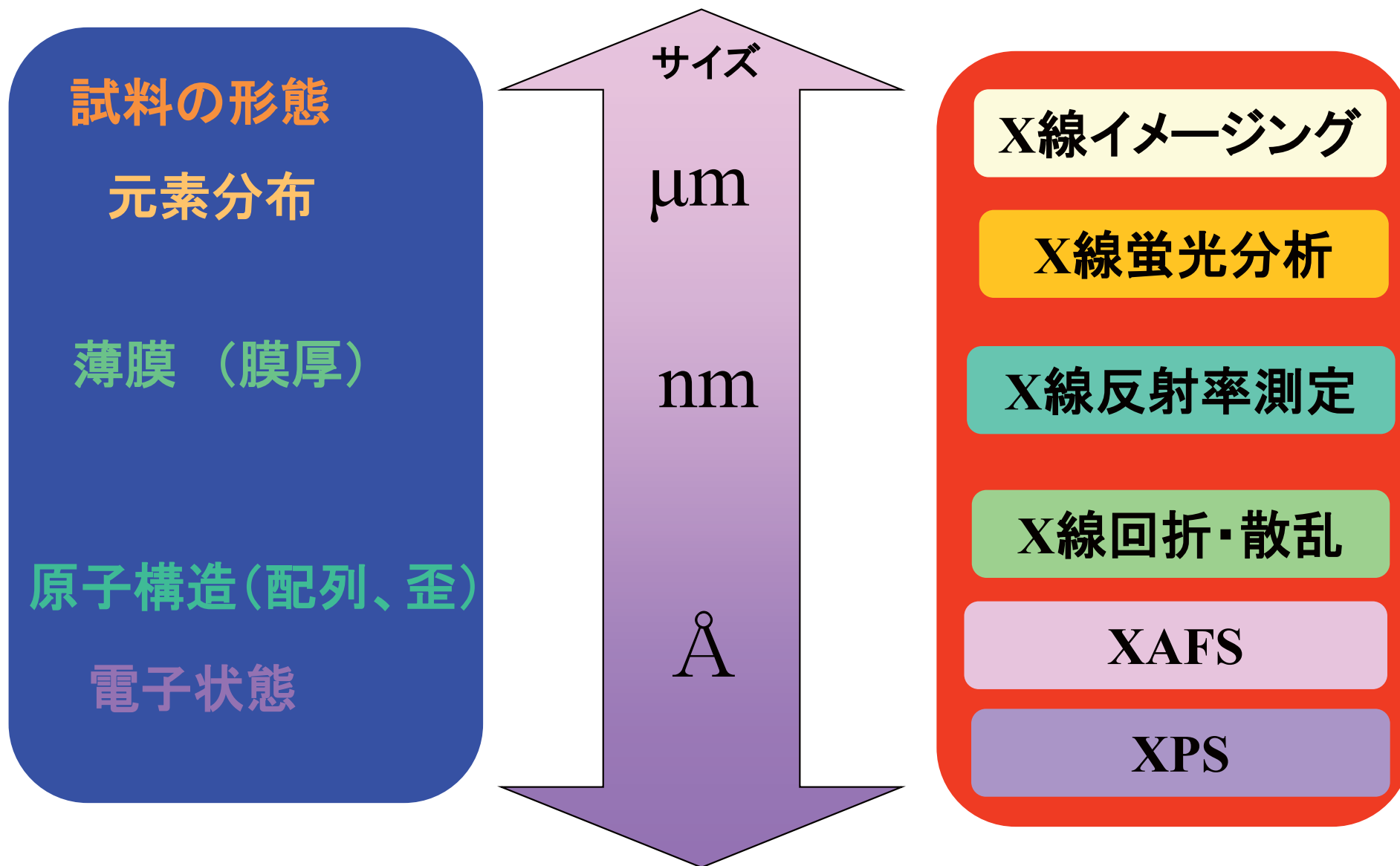


Figure 29 The correlation function for vitreous silica [57]. The roman numerals indicate the extent of the ranges of order defined in table 2.

# 分析対象

と

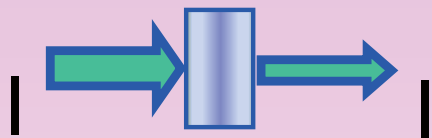
# SPring-8の分析手段



# ガラス物質の実験的な構造解析手法

## Experimental techniques

- > **X-ray diffraction** → SPring-8
  - Wide-range X-ray diffraction (WAXD)
  - Energy dispersion X-ray Diffraction (EDXD)
- > **Neutron diffraction** → J-PARC
  - Time-of-flight (TOF) neutron scattering
  - Isotopic substitution
- > **X-ray absorption fine structure (XAFS)** → SPring-8
  - Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)
  - X-ray absorption near edge structure (XANES)
- > **Anomalous X-ray scattering (AXS)** → SPring-8
- > **Solid state NMR spectroscopy**
- > **Raman and Infrared spectroscopy**



0

$I_0$  : 入射X線の強度

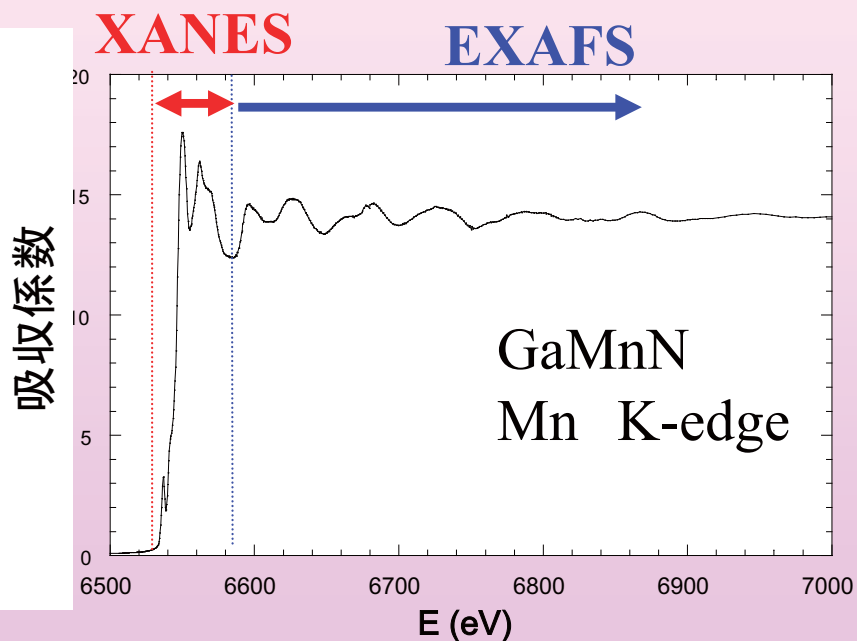
$I_1$  : 透過X線の強度

$x$  : 物質の厚み

$\mu$  : 物質の吸収係数

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu x)$$

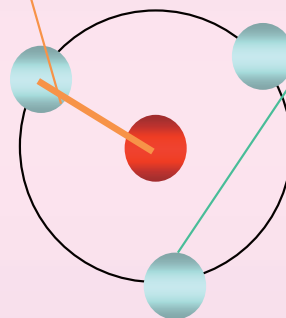
## X線吸収微細構造 (XAFS)



## EXAFS (広域X線吸収微細構造)

ターゲット元素近傍の原子の動径分布関数のフーリエ変換

- 振動周期  
: 近接原子までの距離
- 振動振幅  
: 近接原子の配位数



— 周りの局所構造

## XANES (X線吸収端近傍構造)

ターゲット元素の電子情報を反映

— 化学状態 (価数等)

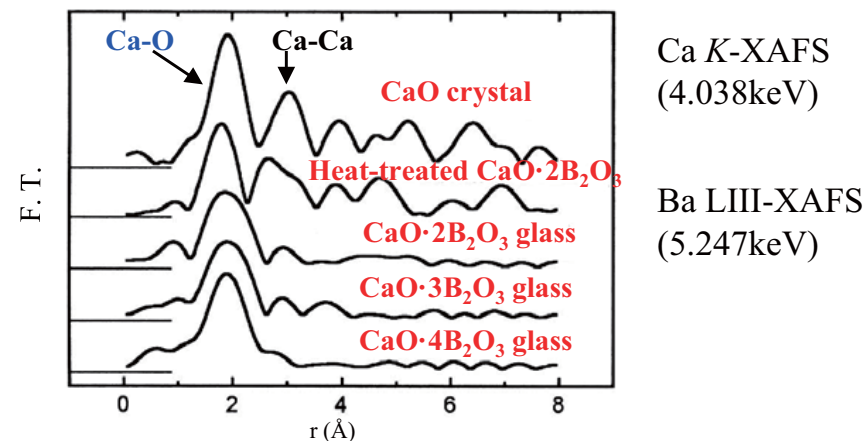
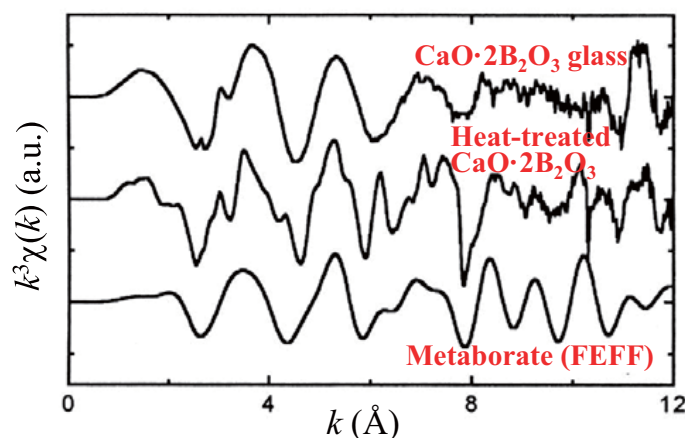
# XAFS分析の対象は？

- 非結晶物質の局所構造解析に必須の分析ツール
  - ▶ XAFSでないとい情報が得られない系が多数存在

- 広範な測定対象
  - ▶ 触媒
    - 光触媒、排ガス処理触媒、水素吸蔵・放出に関わる触媒
  - ▶ 材料
    - 発光材料、電池の電極材料、機能性ガラス材料、高耐久性鋼材
  - ▶ デバイス
    - 透明導電膜、絶縁膜、光記録デバイス材料
  - ▶ 環境関連物質
    - 焼却炉焼却灰、汚泥・汚水・土壌処理、生体内蓄積物質
  - ▶ ヘルスケア関連
    - 歯磨き粉

- 反応下の状態のin-situ計測
  - ▶ 触媒、燃料電池電極、焼却炉燃焼
  - ▶ 反応速度論

- a) K. Handa, N. Ohtori, Y. Iwadate, N. Umesaki and H. Iwasaki: “XAFS Studies of Alkaline-Earth Borate Glasses”, Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) Suppl. 38-1, 148-151.  
 b) N. Ohtori, K. Takase, I. Akiyama, K. Handa, Y. Iwadate and N. Umesaki: “An MD Study of the Short Range Structure of  $RO \cdot xB_2O_3$  Glasses: R=Mg, Ca, Sr and Ba; x=1, 2, 3 and 4”, Third International Conference on “BORATE GLASSES, CRYSTALS & MELTS”, 4-9 July, 1999, Sofia, Bulgaria p. 468-473.

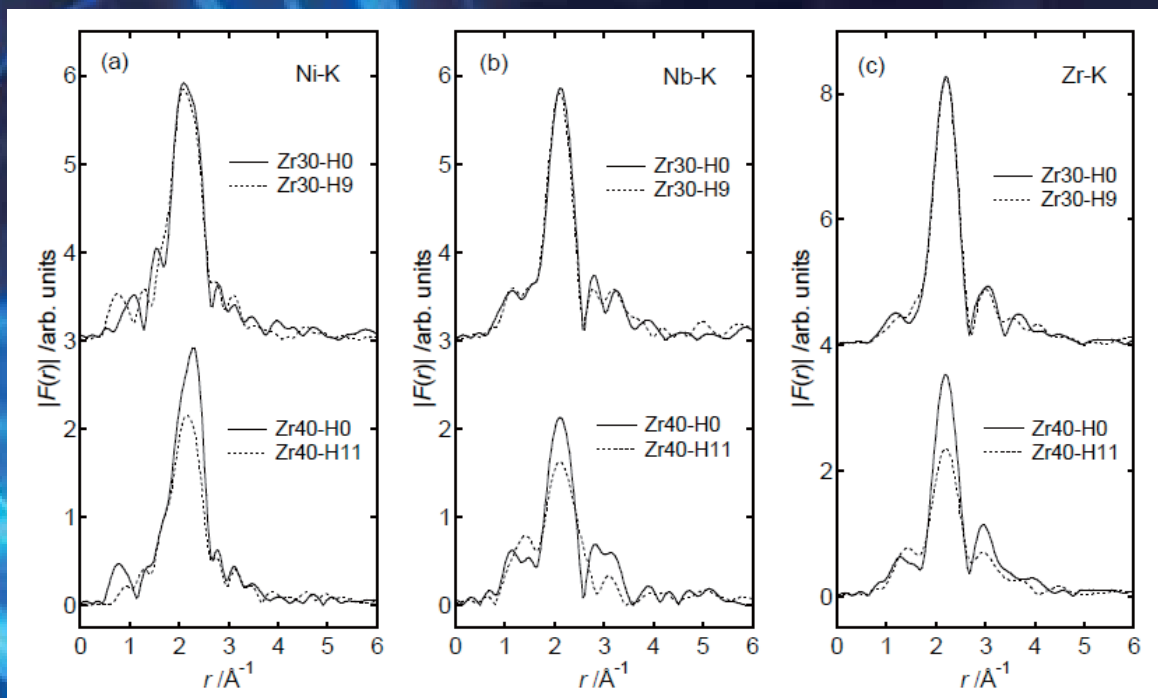


Glass	<i>i-j</i>	$r_{ij}$ (Å)	$N_{ij}$ (atoms)	$(\sigma_{ij}^2)^{1/2}$ (Å)	Method
<b>CaO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	B-O	1.39/1.38	3.21/3.29	-	ND/MD <sup>a)</sup>
	<b>Ca-O</b>	<b>2.40±0.01/2.34</b>	<b>6.0±0.2/6.64</b>	<b>0.105±0.01/-</b>	<b>EXAFS<sup>a)/MD<sup>b)</sup></sup></b>
	O-O	2.41/2.40	4.2/4.1	-	ND/ MD <sup>a)</sup>
	B-B	2.74	3.5	-	MD <sup>a)</sup>
<b>CaO·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	B-O	1.38/1.38	3.11/3.11	-	MD <sup>a)</sup>
	<b>Ca-O</b>	<b>2.41±0.01/2.35</b>	<b>6.0±0.2/6.66</b>	<b>0.106±0.01/-</b>	<b>EXAFS<sup>a)/MD<sup>b)</sup></sup></b>
	O-O	2.40/2.39	4.4/4.0	-	MD <sup>a)</sup>
	B-B	2.72	3.8	-	MD <sup>a)</sup>

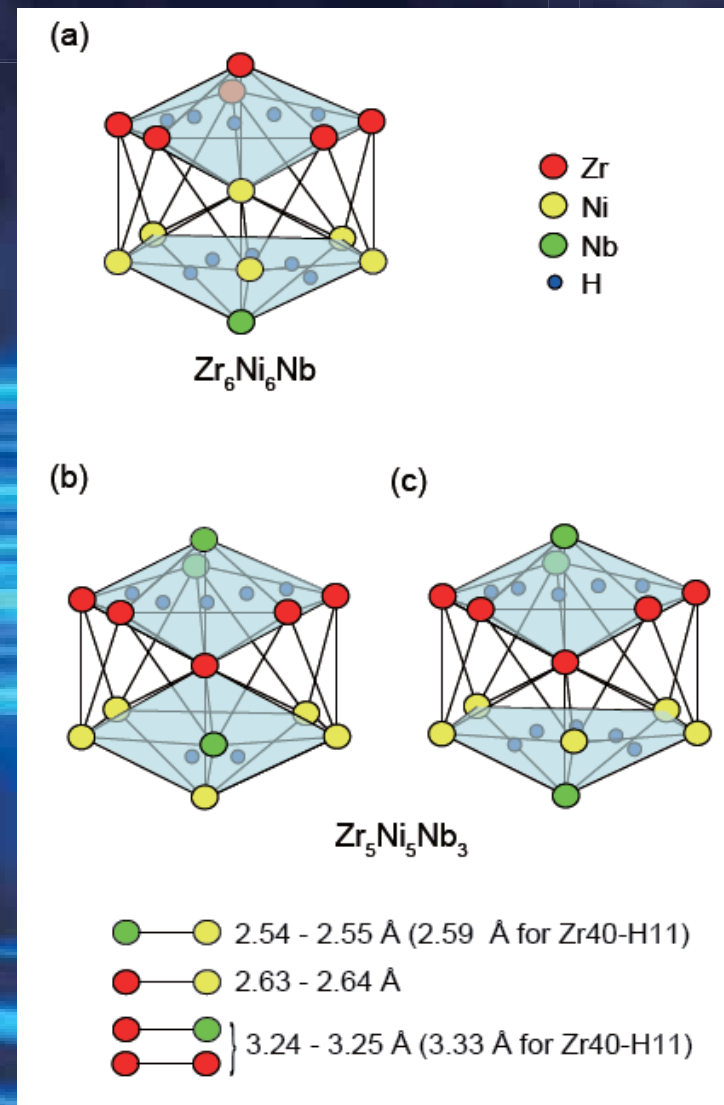
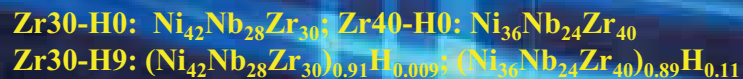
$$r_{Ca^{2+}} + r_{O^{2-}} = 2.39 \text{ \AA}$$



# Local Atomic Structure around Ni, Nb, and Zr Atoms in Ni-Nb-Zr-H Glassy Alloys Studied by XAFS Method



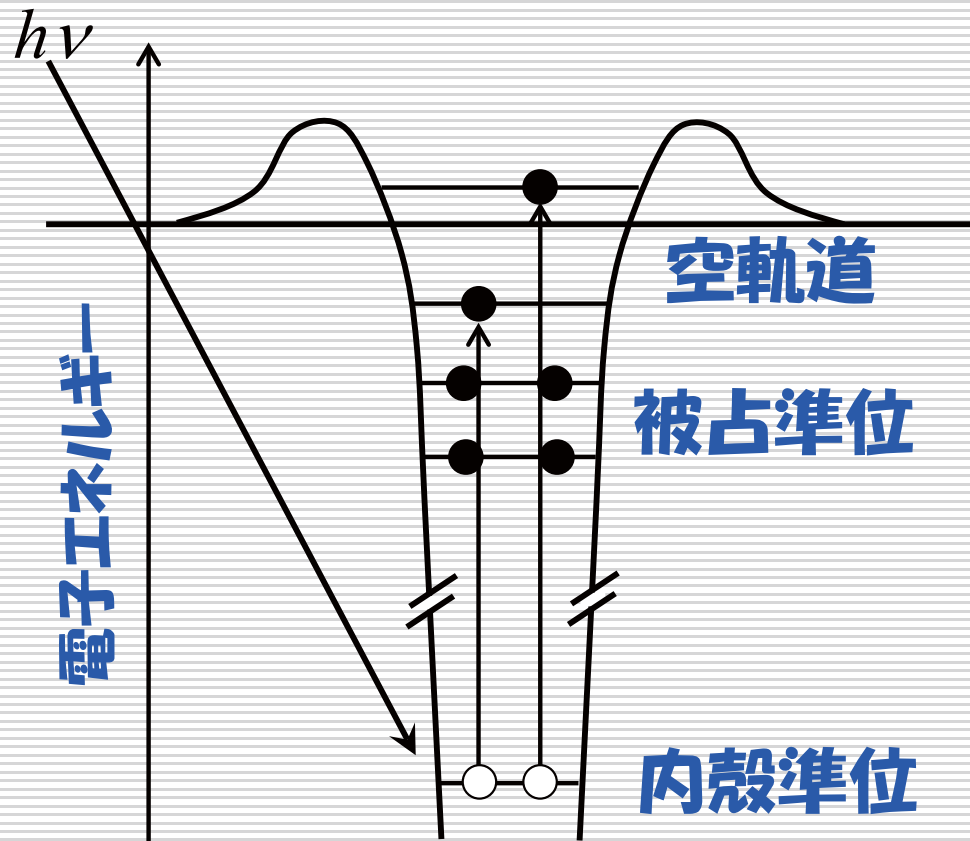
**FIG. 2.** The absolute values of Fourier transforms (FTs) of  $k^3$ -weighted XAFS oscillations ( $|F(r)|$ ) of Zr30-H0 (upper solid lines), Zr30-H11 (upper dotted lines), Zr40-H0 (lower solid lines), and Zr40-H11 (lower dotted lines) at the (a) Ni, (b) Nb, and (c) Zr K-edges. The FT ranges analyzed are 2.7 -13.3  $\text{\AA}^{-1}$ , 3.0 - 12.0  $\text{\AA}^{-1}$ , and 2.9 -13.5  $\text{\AA}^{-1}$ , for Ni, Nb, and Zr K-edges, respectively.



**FIG. 3.** Cluster models having the icosahedral structure with the chemical compositions of  $\text{Zr}_6\text{Ni}_6\text{Nb}$  (a), and  $\text{Zr}_5\text{Ni}_5\text{Nb}_3$  (b, c). The sites which can be occupied by hydrogen atoms are also indicated by small blue circles. The bond-lengths obtained by the XAFS analysis are indicated in the bottom part.

# XANESの特徴

内殻軌道から色々な空軌道への遷移に対応



空軌道は原子配置やポテンシャルの変化に敏感

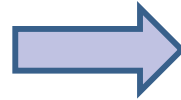


電子状態や対称性等周囲の局所状態を反映する

- ・価数
- ・結合角度
- ・ . . . . .

# リチウムイオン電池の正極材料

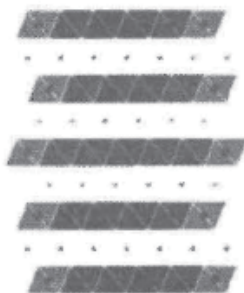
- ① 高電圧発生（高酸化力）
- ② 高重量エネルギー密度
- ③ リチウム含有
- ④ 高体積エネルギー密度
- ⑤ 優れた可逆性（リチウム脱挿入と酸化還元）



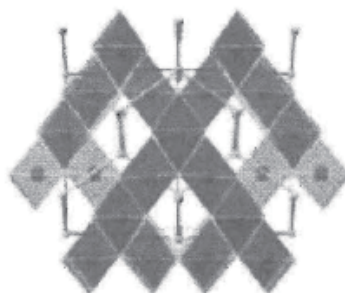
- リチウムイオン
- 後期3d遷移金属イオン：軽量で有り、より深い準位での酸化還元反応による強い酸化力
- これらのカチオンを固体とするためのカウンターアニオン：酸素

Electrode	Average Voltage	Density [g/cc]	Theoretical Capacity	
	[V]		[Ah/kg]	[Ah/l]
$\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ( $0.5 < x < 1$ )	3.7	5.1	137	699
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $0 < x < 1$ )	4.0	4.2	148	622
$\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ( $0 < x < 1$ )	3.4	3.6	169	608
$\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ( $1 < x < 2$ )	2.8	3.2	166	531
$\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ( $0 < x < 2$ )	2.8	3.2	332	1062
$\text{Li}_x\text{FeBO}_3$ ( $0 < x < 1$ )	2.6	3.5	220	770
$\text{Li}_x\text{C}_6\text{O}_6$ ( $2 < x < 6$ )	2.5	1.8	589	1060
Air	3.3	N.A.	$\infty$	$\infty$

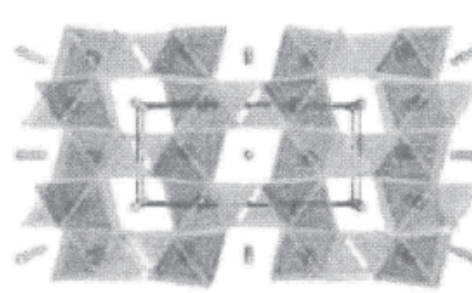
(a)  $\text{LiCoO}_2$



(b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$



(c)  $\text{LiFePO}_4$



# XANESスペクトルの解析法

---

## □ 電子状態計算法

### ■ 第一原理計算: 様々な手法

□ **OLCAO法(DV-X $\alpha$ 法), FLAPW+lo法(WIEN2k)**

### ■ 物性との対応が直接的

### ■ 高エネルギー側(吸収端より上50eV)の計算が困難

## □ 多重散乱法

### ■ FEFF8コードなど: 原子を球形ポテンシャルで近似

### ■ 高エネルギー側のEXAFS領域との対応が明瞭

### ■ 低エネルギー領域の精度に少々難あり。

---

**OLCAO** : orthogonalized linear combination of atomic orbital

**FLAPW+lo** : full-potential linearized augmented plane-wave + local orbital

# 第一原理バンド計算法による XANESスペクトルの解析

## □ 第一原理バンド計算法

(WIEN2k)

## □ 100原子程度のスーパーセルを使用

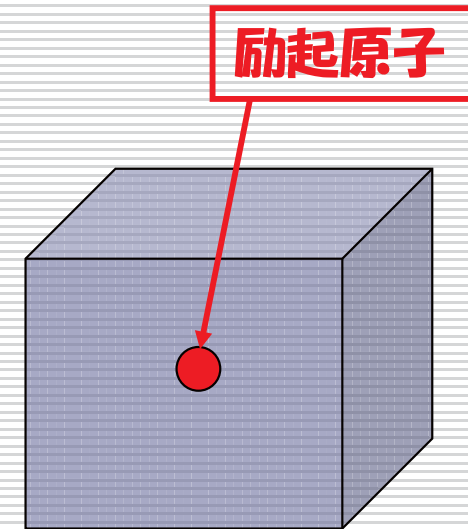
(励起原子が十分に希薄であるように)

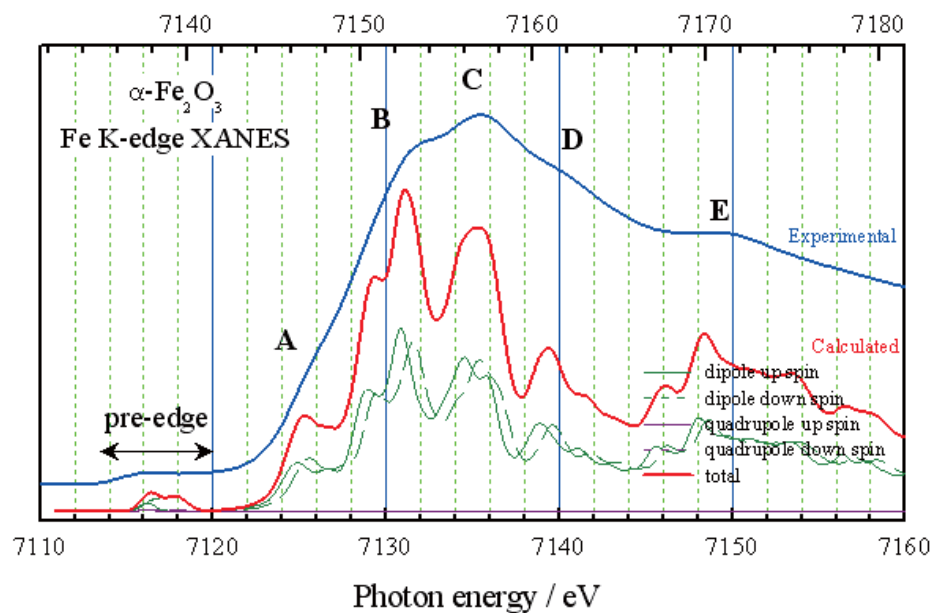
## □ 始状態と終状態をそれぞれ計算

(内殻空孔効果を取り入れる)

## □ 始状態と終状態の波動関数で挟んで遷移確率を計算

## □ 遷移エネルギーは、始状態と終状態の全エネルギー差から求める





Comparison of Fe K-edge XANES spectra of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
 (a) experiment and (b) calculation.

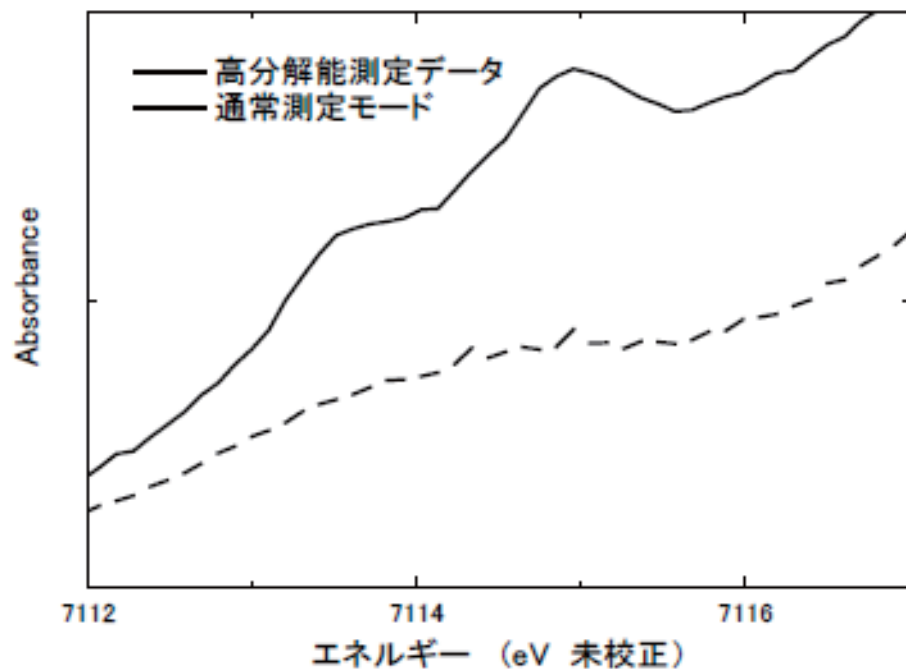


図1  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のK吸収端前のプレッジピーク

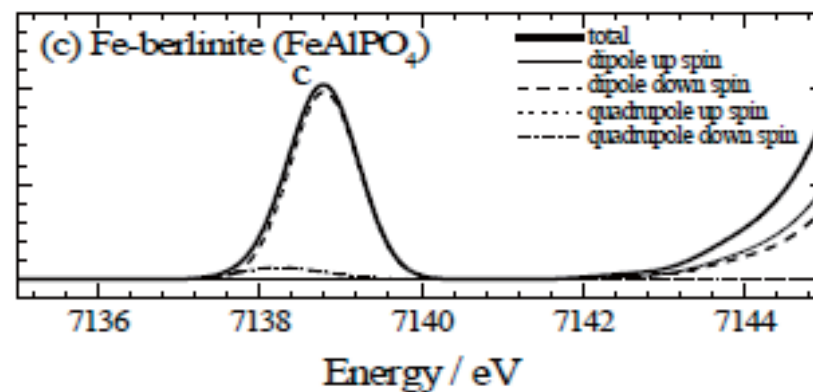
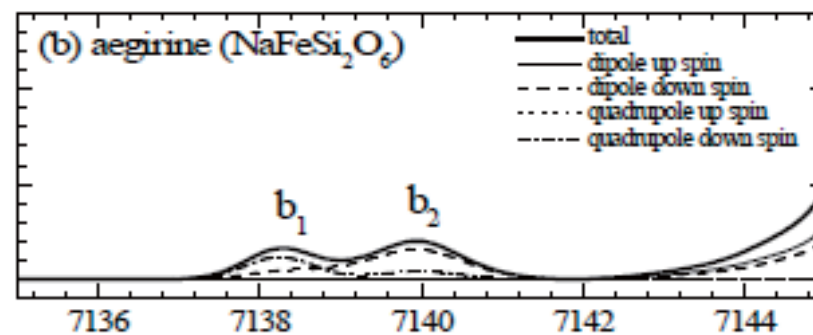
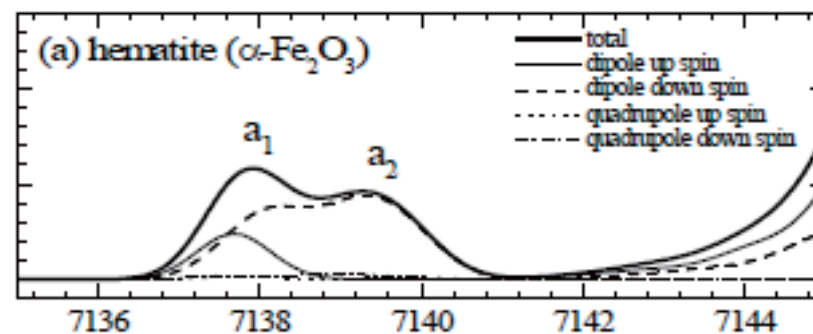
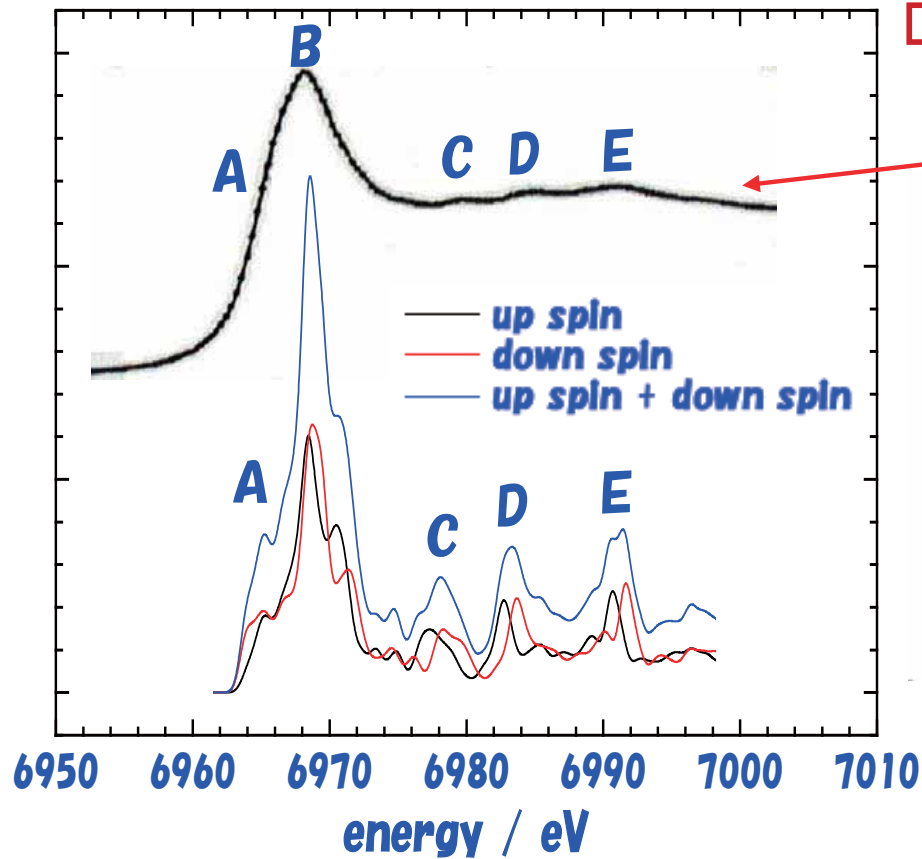


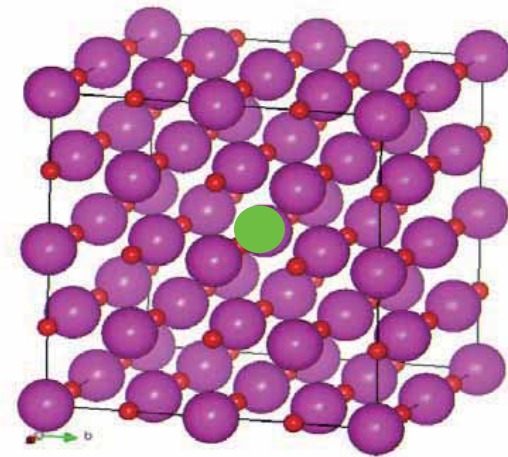
図2 バンド計算から求めたK吸収端前のプレッジピーク(a)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite), (b)  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  (aegirine), (c)  $\text{FeAlPO}_4$  (Fe-berlinite)

# EuOのXANESスペクトル

- 空間群:  $Fm-3m$  (225)
- 格子定数  $a = 0.49841 \text{ nm}$



実験で得られたスペクトル

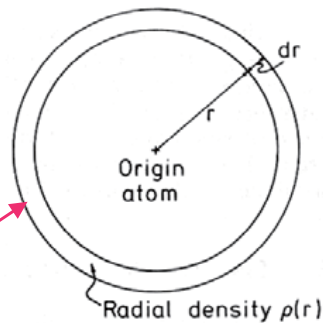


EuO  $2 \times 2 \times 2$  super cell

● : core holeを  
考慮したEu原子

# ガラス構造を調べる手段は、動径分布関数が最適 (radial distribution function, *r. d. f.*)

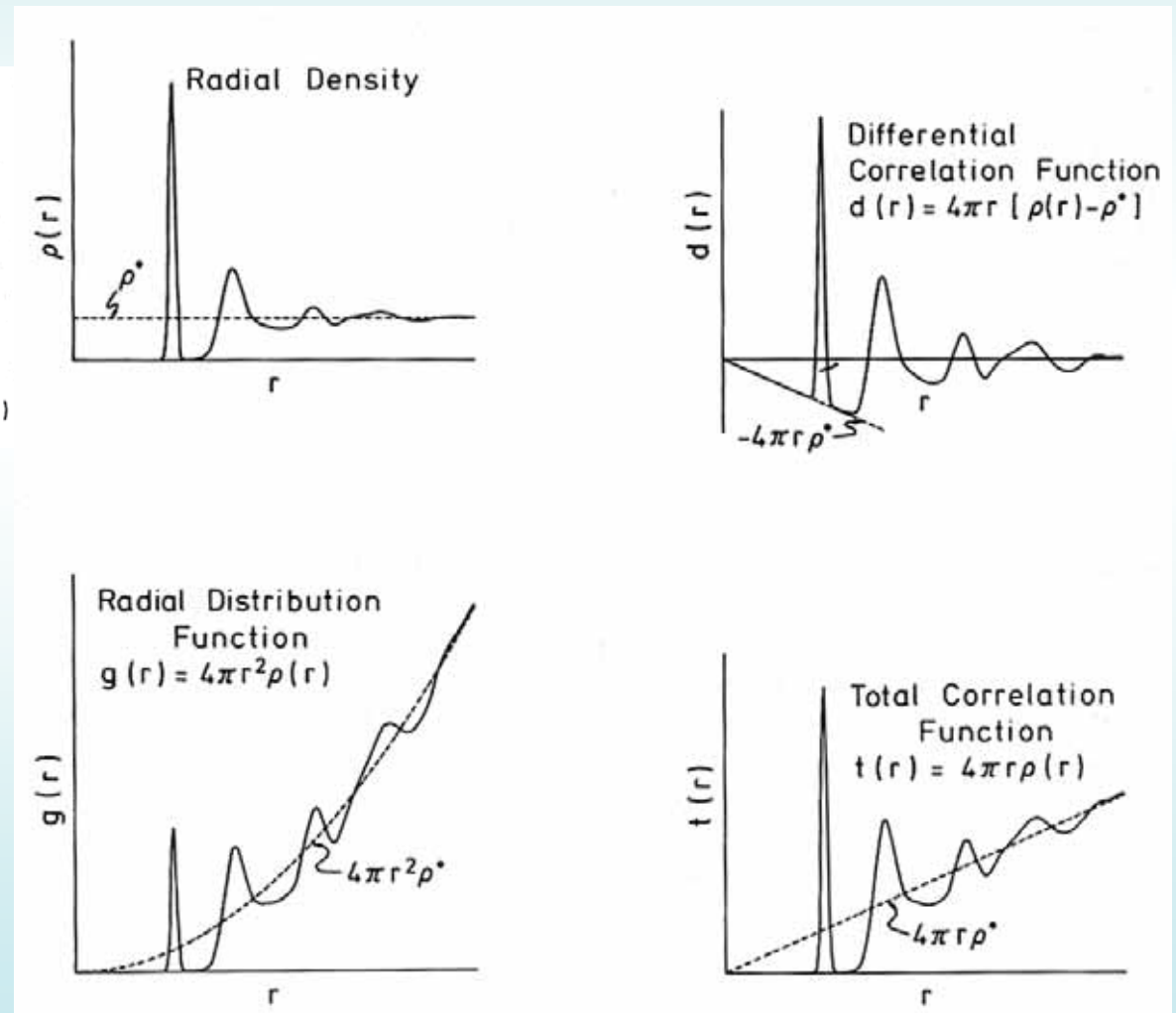
## Real Space Correlation Functions



The number of neighbours between  $r$  and  $r+dr$  is given by  $g(r)dr = 4\pi r^2 \rho(r)$ .

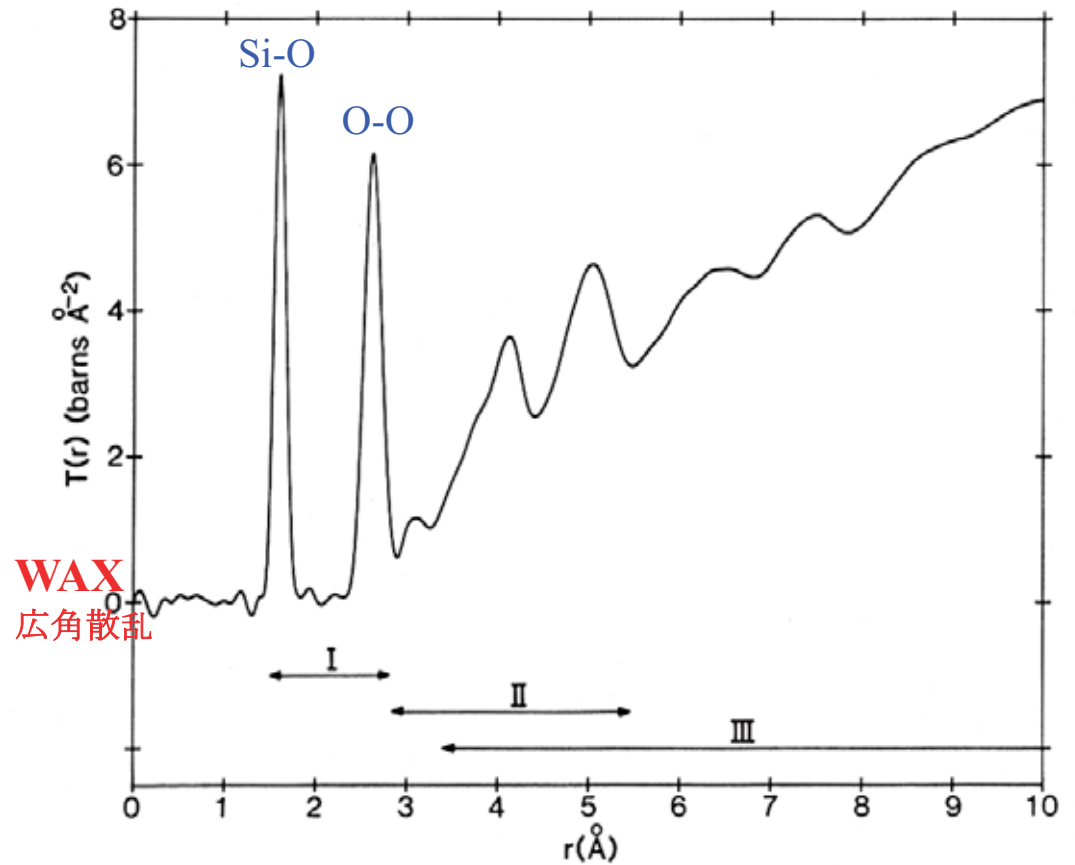
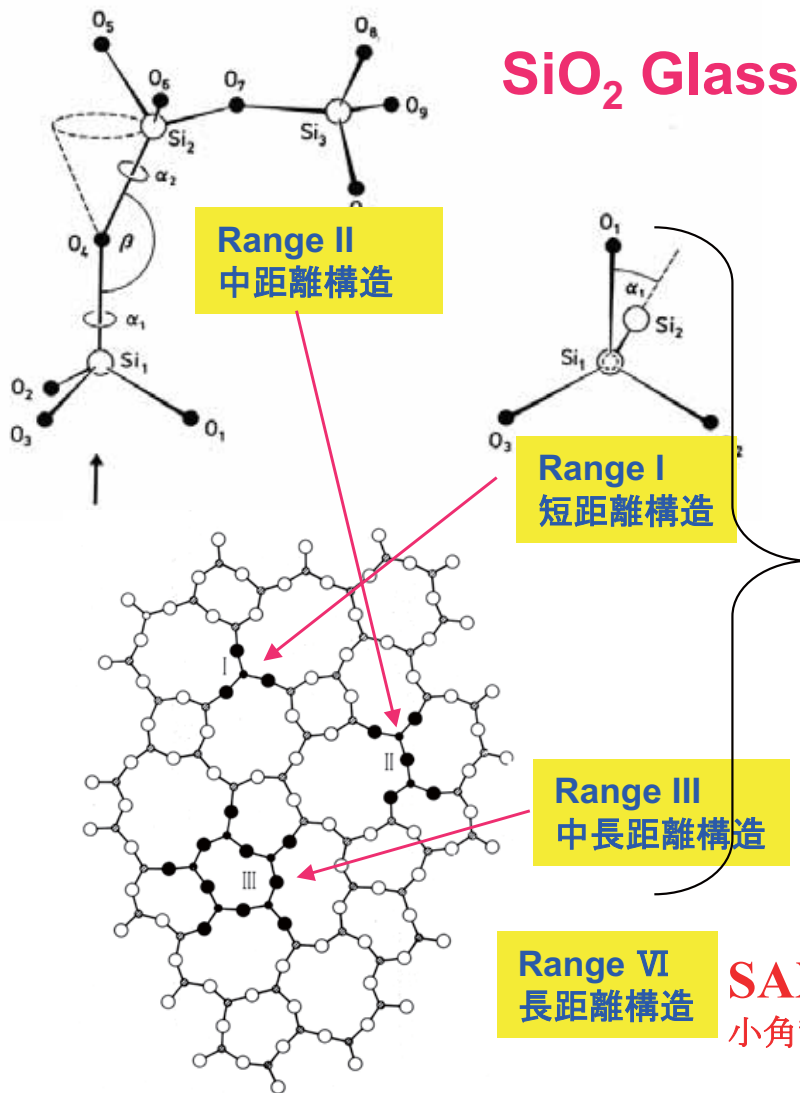
$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q \cdot i(Q) \sin rQ dQ$$

Fig. 8 Real space correlation function for a monatomic amorphous solids.





# SiO<sub>2</sub>ガラスの構造



**Figure 29** The correlation function for vitreous silica [57]. The roman numerals indicate the extent of the ranges of order defined in table 2.

# SiO<sub>2</sub>ガラスにおけるX線回折とパルス中性子回折から得られる干渉関数 (interference function) $Q \cdot i(Q)$ の比較

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q \cdot i(Q) \sin(Qr) dQ$$

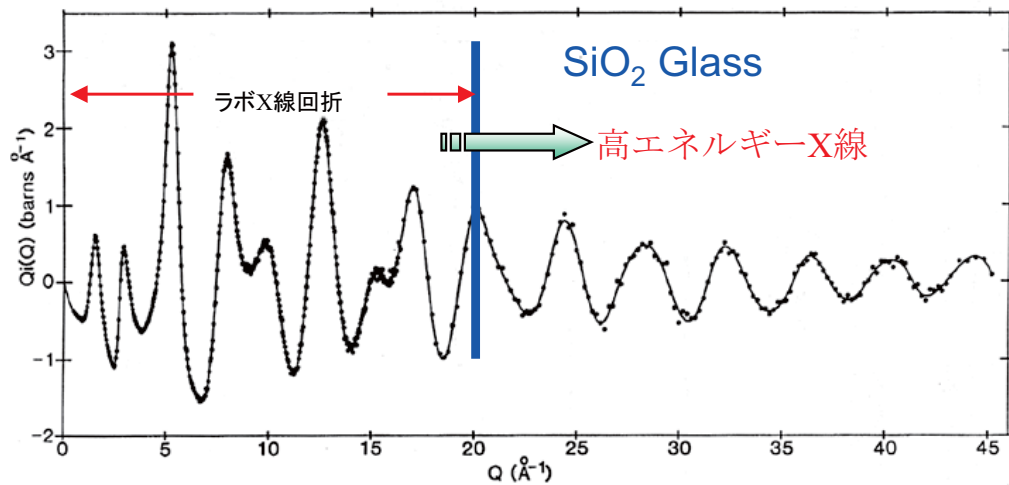
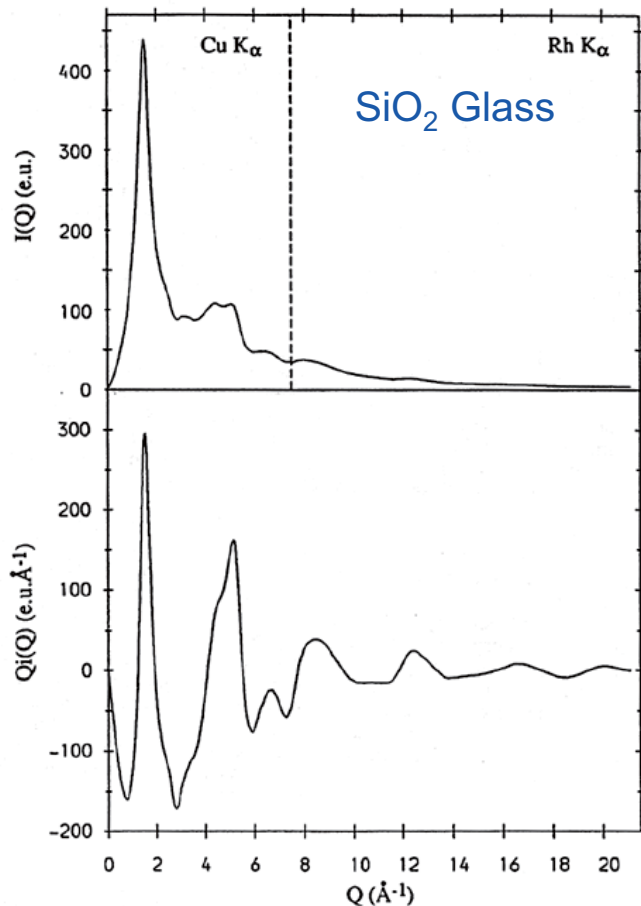


Figure 20 The neutron interference function for vitreous silica [47].  
 • experimental points; ———, cubic spline fit.

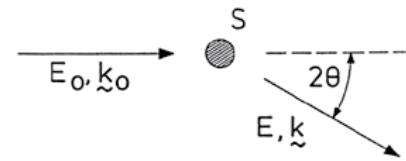


Figure 9 A scattering event. S is the sample,  $2\theta$  the scattering angle,  $E_0$  and  $E$  the incident and final energies and  $k_0$  and  $k$  the corresponding wavevectors.

$$\hbar Q = \hbar k_0 - \hbar k$$

$$\hbar \omega = E_0 - E$$

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

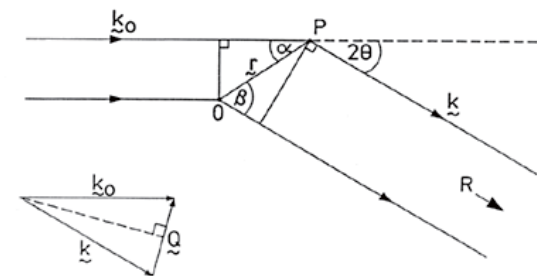


Figure 10 Scattering geometry. See text for a definition of the various symbols.

Figure 23 Mozzi and Warren's [55] X-ray data for vitreous silica. The vertical dashed line indicates the change from Cu K $\alpha$  to Rh K $\alpha$  radiation.

# シンクロトロン放射光を用いた 高エネルギーX線回折

高エネルギーX線を用いる事により、ランダム系物質の回折パターンを高い $Q$ 値まで統計精度良く測定が可能になる。



**実空間での分解能の向上**

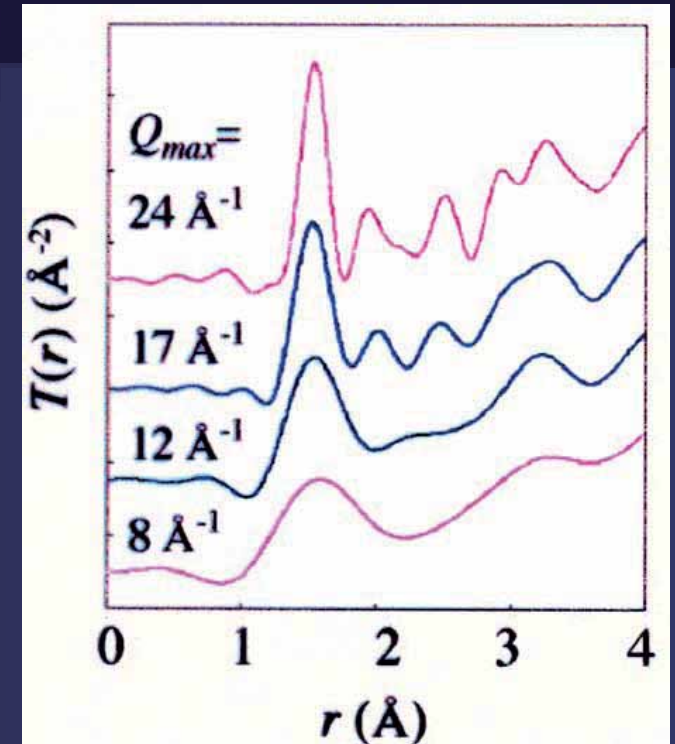
高い $Q$ をどうやって実現するか？

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$Q$  : 散乱ベクトル ( $\text{\AA}^{-1}$ )  
 $\theta$  : 回折角 ( $^\circ$ )  
 $\lambda$  : X線の波長 ( $\text{\AA}$ )



**波長の短いX線 → 高エネルギーX線が必要**



$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q \cdot i(Q) \sin rQ dQ$$

# Structure of Alkaline-Earth Borate Glasses

## Motives of research

- A) Network structure of  $B_2O_3$  glass
- B) Structural relationship between borate glass and melt
- C) Structure of alkali/alkaline earth borate glasses
- D) Effect of the alkali/alkaline earth oxides on the short-range order structure of borate networks

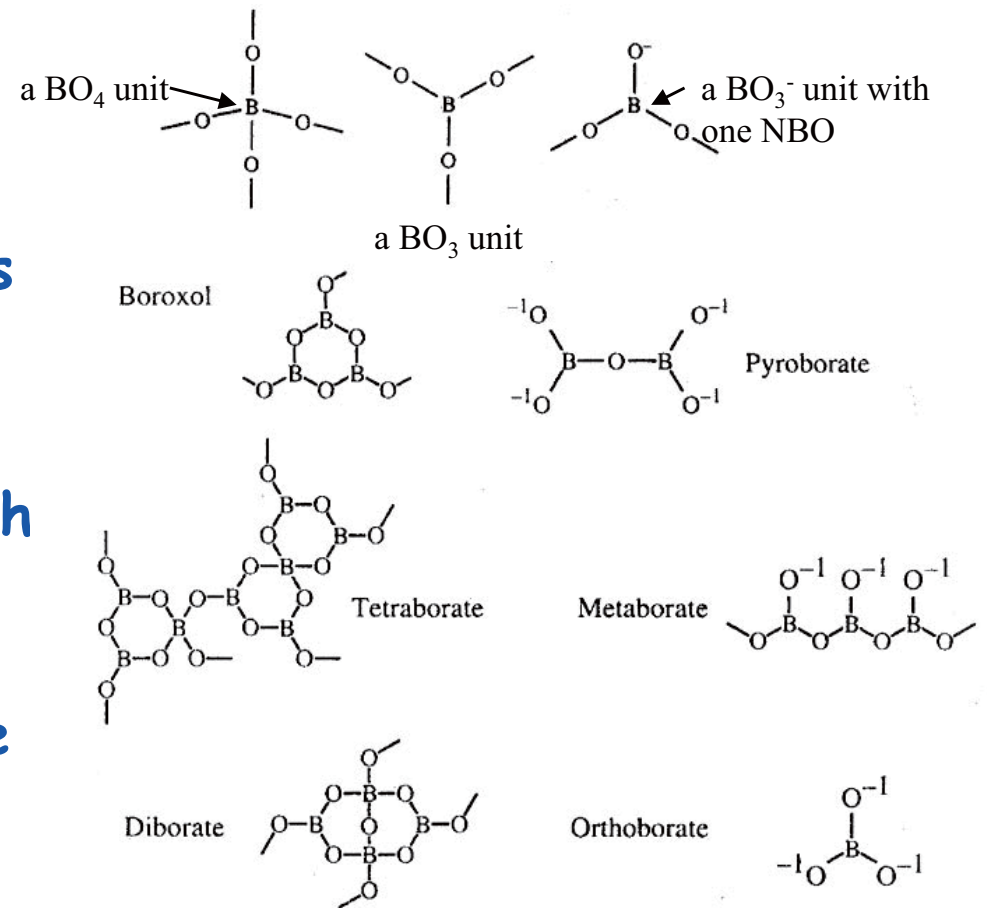
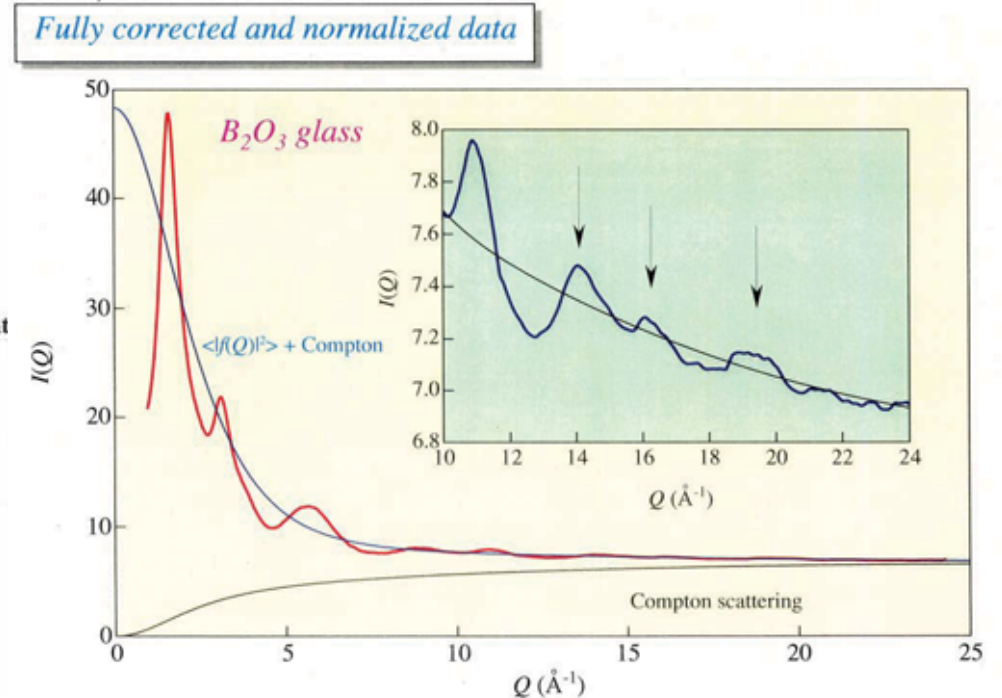
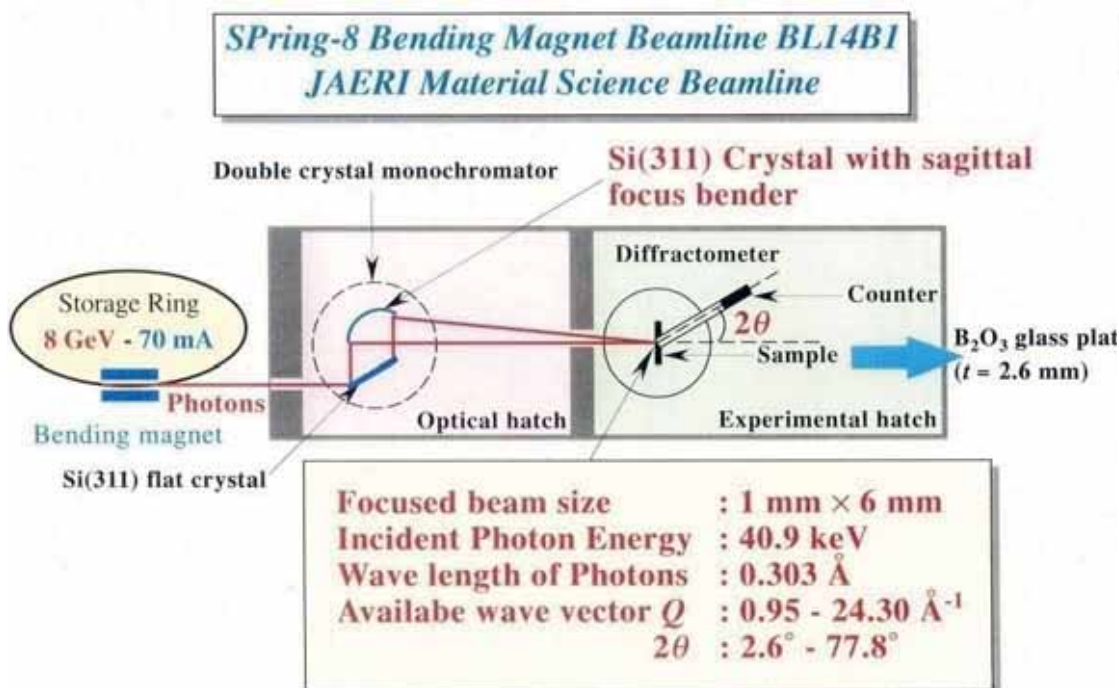


Fig. 9 Superstructural units occurring in anhydrous binary crystalline borates.

# HIGH ENERGY X-RAY STUDY ON THE STRUCTURE OF VITREOUS B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

K. Suzuya, S. Kohara, Y. Yoneda and N. Umesaki: Phys. Chem. Glasses, **41** (2000), 282.

The **High energy X-ray (40-300keV) diffraction (HEXRD)** measurement on the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass has been carried out at 41keV, using a bend magnet beam at **SPring-8** and a plate sample, 2.6mm in thickness. The sample is investigated in transmission geometry. Thus, **the accurate structure factor S(Q) of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass in the Q range of 0.9 Å<sup>-1</sup> – 24.3 Å<sup>-1</sup>** is on obtained with very systematic corrections, especially for very small absorption correction for the sample.



# HIGH ENERGY X-RAY STUDY ON THE STRUCTURE OF VITREOUS B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

K. Suzuya, S. Kohara, Y. Yoneda and N. Umesaki: Phys. Chem. Glasses, **41** (2000), 282.

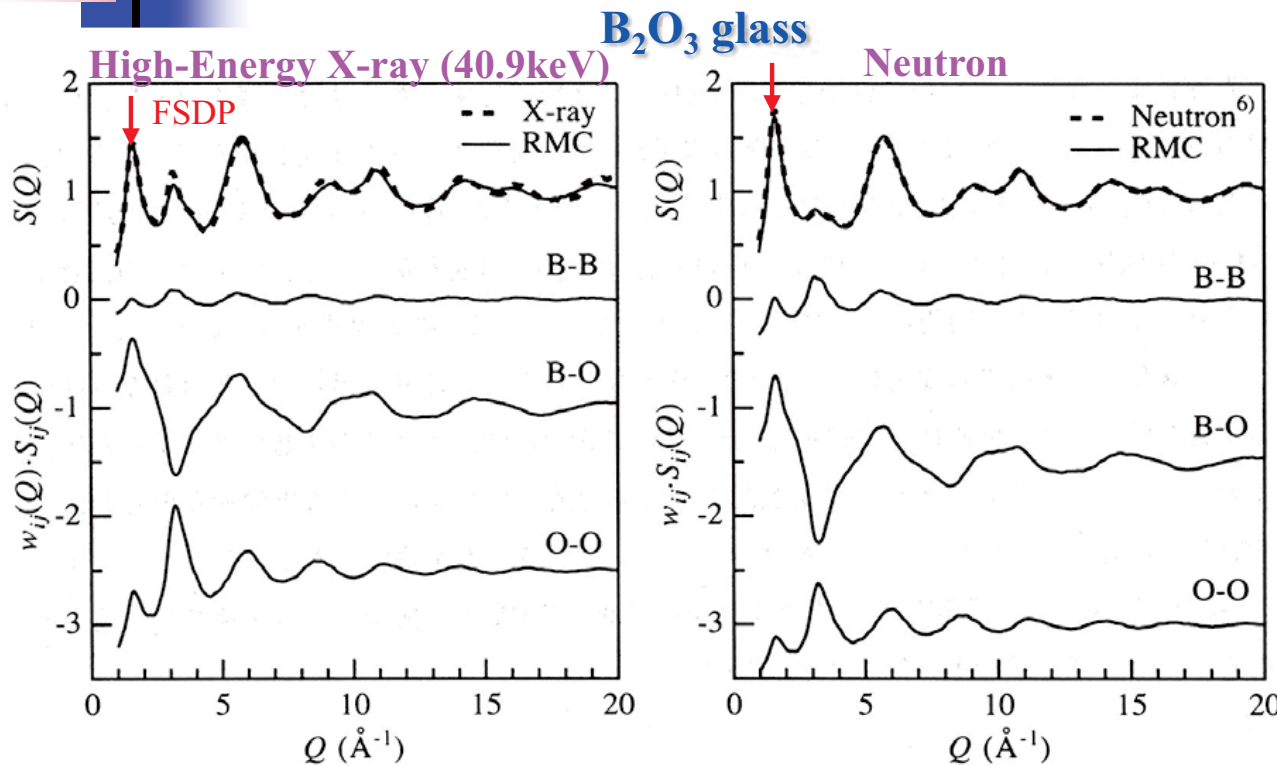


Fig. 7 Total and partial structure factors  $S(Q)$  of vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $w_{ij}$ : neutron weighted partial coefficient,  $w_{ij}(Q)$ : X-ray weighted partial coefficient

● Neutron data from A. C. Hannon, D. I. Grimley, R. A. Hulme, A. C. Wright and R. N. Sinclair: J. Non-Cryst. Solids, **177** (1994) 299.

Fig. 8 Slice through a RMC configuration (10Å×10Å×10Å) of vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

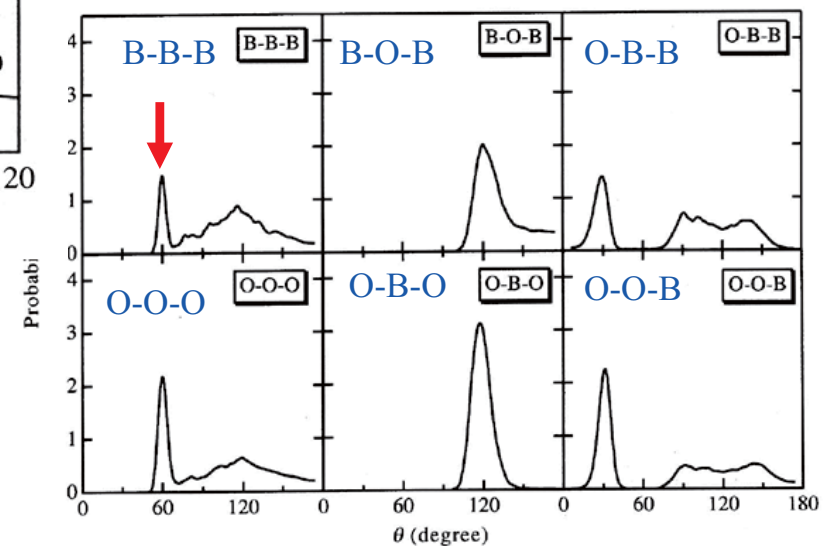
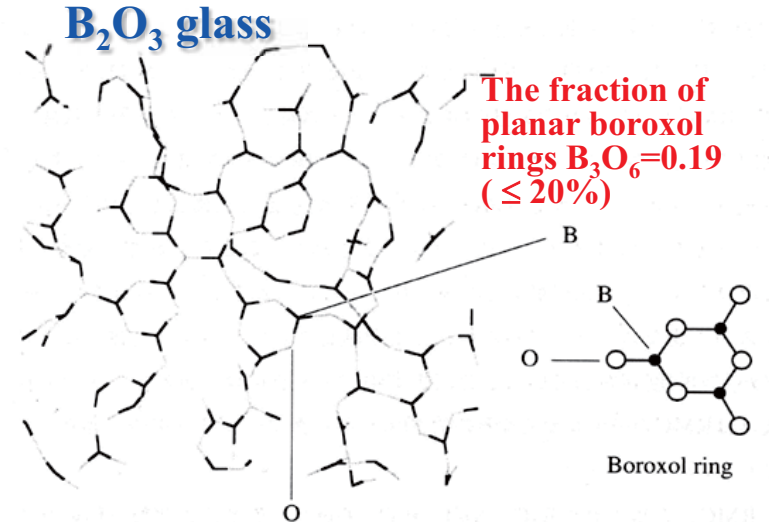
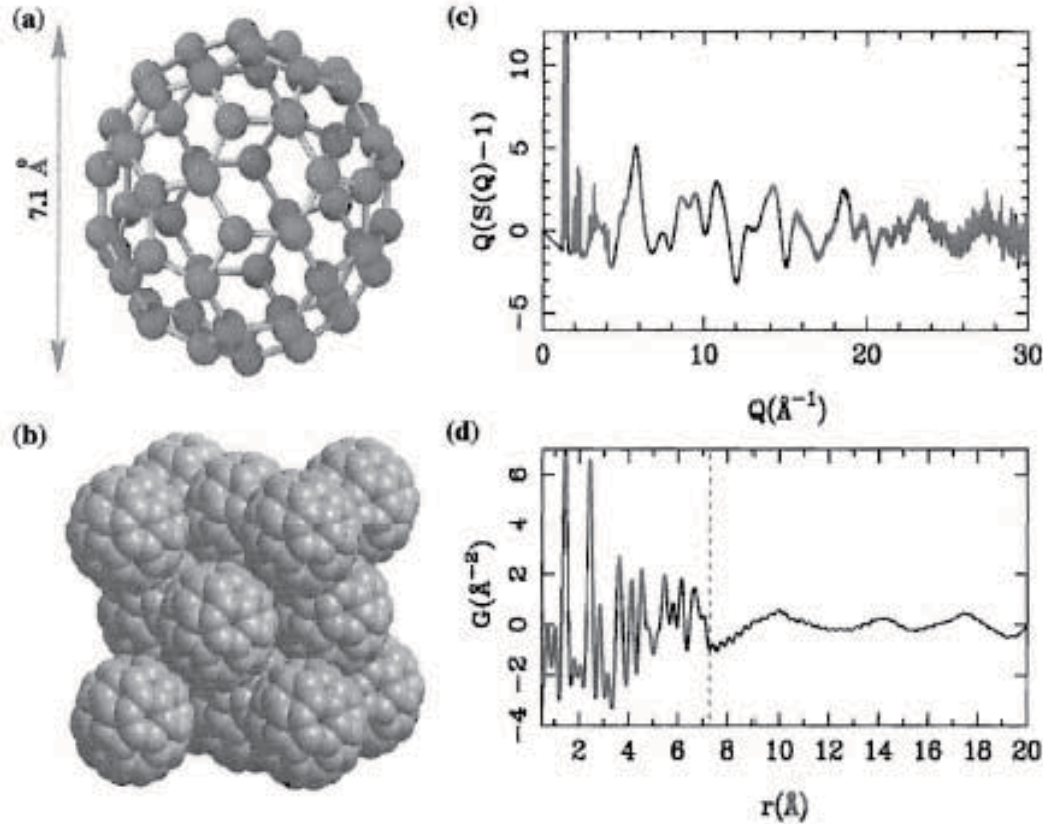


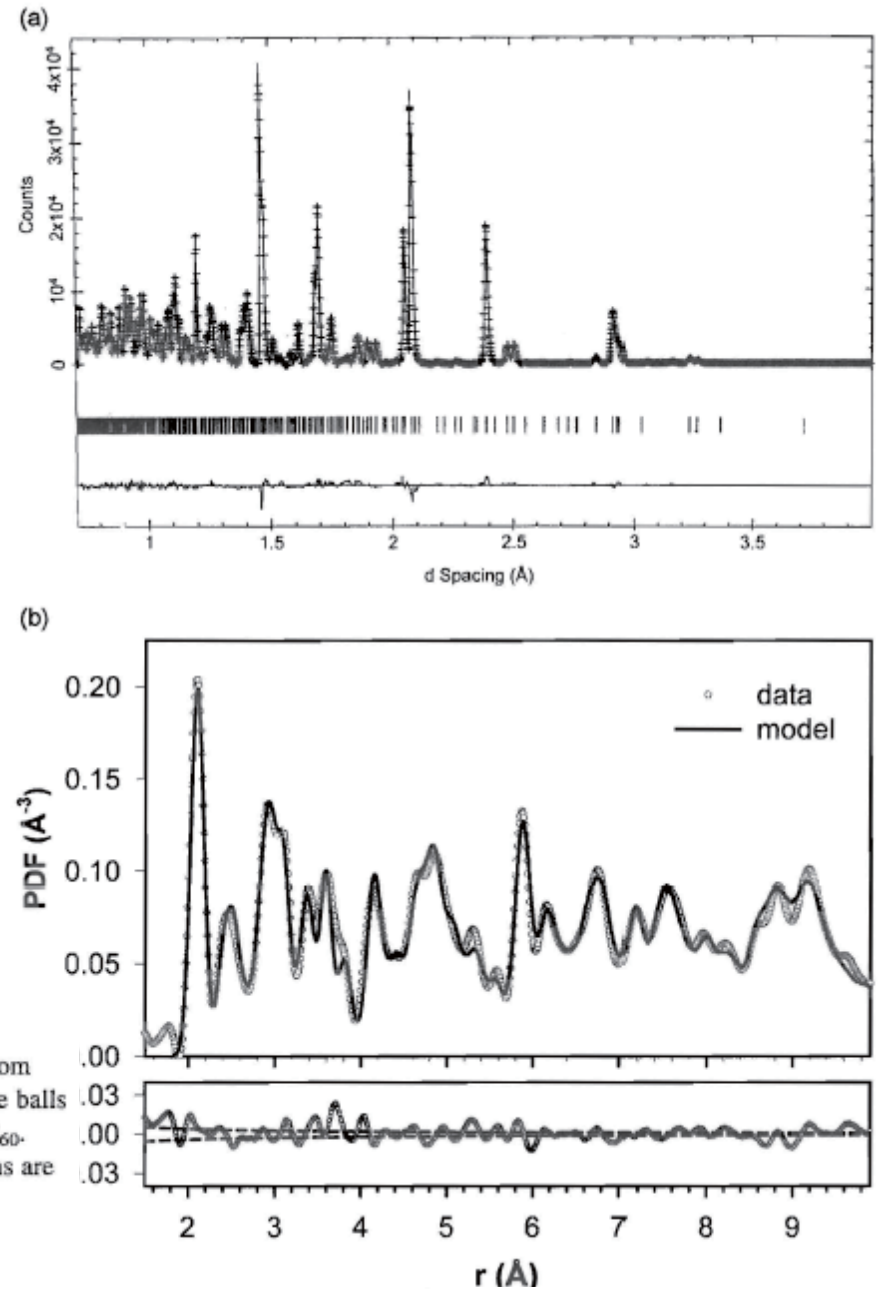
Fig. 6 Bond angle distribution for B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass

FSDP: First Sharp Diffraction Peak

Short- vs. long-range correlations: molecular solids



**Figure 1.4.** (a) The structure of a single  $C_{60}$  molecule. (b) The f.c.c. arrangement of  $C_{60}$  balls in solid  $C_{60}$ . (c) Room temperature neutron powder diffraction data from a sample of solid  $C_{60}$  at room temperature. Note the pronounced diffuse scattering. The Bragg peaks from the f.c.c. arrangement of the balls are evident at very low  $Q$ . (d) Fourier transform of the data in (c) showing the PDF,  $G(r)$ , of solid  $C_{60}$ . The sharp features at low- $r$  are the intra-ball C-C correlations. Above 7.1 Å only inter-ball correlations are present which are very weak because the balls are spinning.



**Figure 6.5.** Fits of structural models of  $PbZrO_3$  to neutron powder diffraction data taken at SEPD at  $T = 10$  K model. (a) Rietveld refinement carried out in  $Q$ -space. (b) Real-space fit to the PDF from the same data (Teslic and Egami, 1998).

# Structural Models of Oxide Glasses

- Modeling of oxide glasses

- Debye scattering equation

$$Q \cdot i(Q) = \sum_{i=1}^m \sum N_{ij} \exp(-b_{ij}Q^2) f_i(Q) f_j(Q) \frac{\sin(Qr)}{r_{ij}}$$

- Molecular dynamics (MD) simulation

$$u_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left[\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right]$$

- Reverse Monte Carlo technique

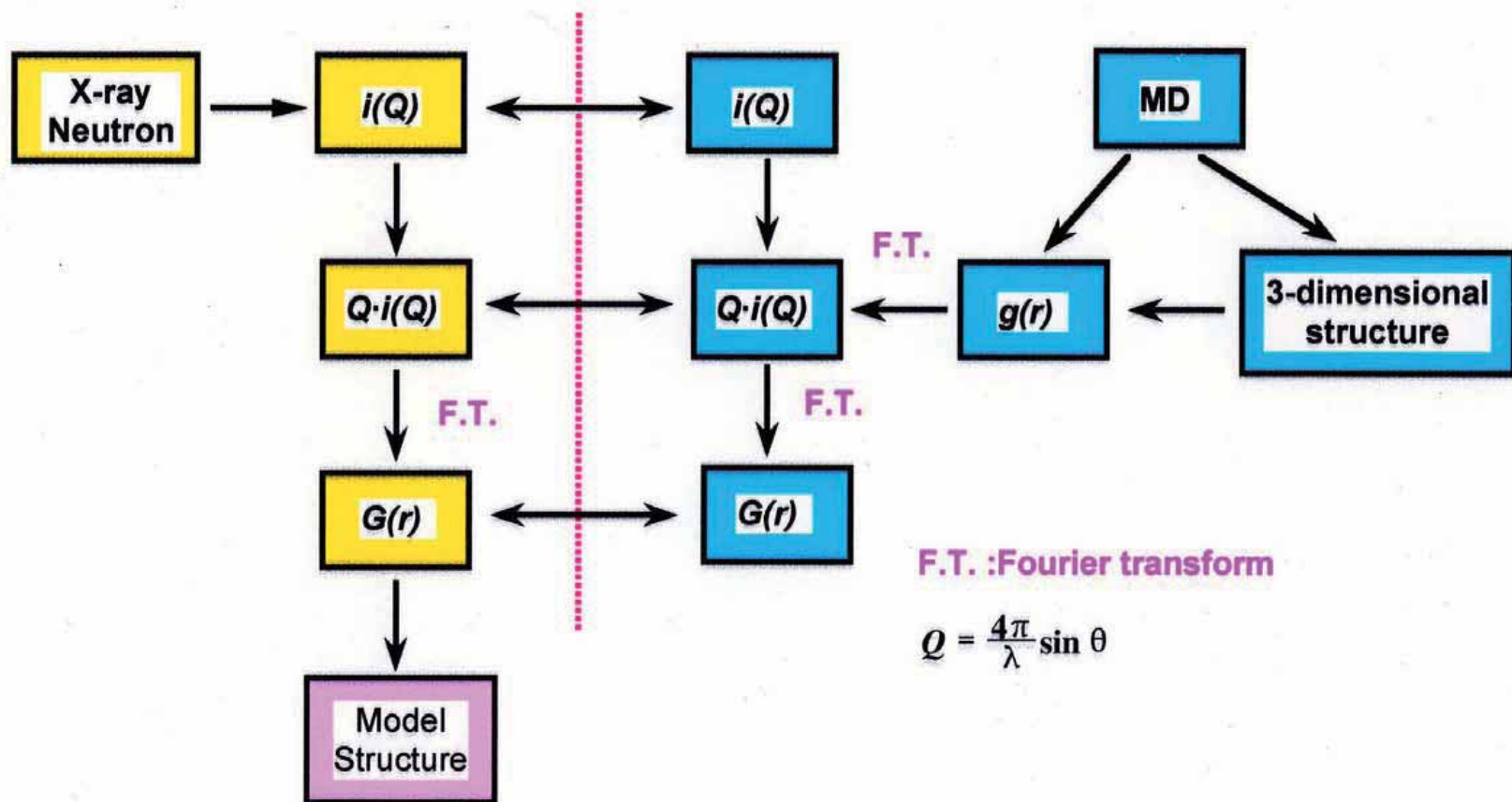
$$\chi_n^2 = \frac{\sum_{i=1}^m [A_n^C(Q_i) - A^E(Q_i)]^2}{\sigma^2(Q_i)}$$



# Structural Models of Oxide Glasses by MD Method

## X-ray and Neutron Diffraction Methods

## Computer Simulation with MD simulation



## STRUCTURAL STUDIES OF $x\text{mol}\% \text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ( $x=0, 10$ and $30$ ) GLASSES AND MELTS

N. Umesaki, D. A. H. Cunningham, K. Handa and Y. Iwadata: "Cation and Network Structure in Binary Potassium Borate Glasses", Borate Glasses, Crystals & Melts, ed. By A. C. Wright, S. A. Feller and A. C. Hannon, The Society of Glass Technology, Sheffield, (1997), p. 99-106.

**Table 2** Short-range order (SRO) parameters for  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses and melts obtained from neutron/X-ray diffraction, EXAFS and MD results.

Glass/Melt	$i-j$	$r_{i-j}/\text{\AA}$	$N_{i-j}/\text{atoms}$	$(\sigma_{i-j})^{1/2}/\text{\AA}$	Method	
<b>[B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]</b>	B-O	1.38/1.37	3.0/3.0	0.14/0.18	ND [10]	
		1.37	3.0	0.126	XRD	
		1.36	3.0	–	MD	
	O-O	2.40/2.38	–	–	ND [10]	
		2.38	4.0	–	MD	
	B-B	2.64	3.0	–	MD	
		$\langle r \rangle - B - O = 119.32 \pm 4.34^\square$	$\langle r \rangle - O - B = 151.07 \pm 13.52^\square$			
<b>[10%K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]</b>	B-O	1.39/1.39	3.1/3.1	–	ND	
	O-O	2.40/2.39	–	–	ND	
<b>[K<sub>2</sub>O·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]</b>	B-O	1.37 (1.48)	3.0 (4.0)	0.143 (0.155)	XRD	
		1.38	3.2	–	MD	
			$\langle r \rangle - B - O = 118.92 \pm 5.07^\square$	$\langle r \rangle - O - B = 150.15 \pm 14.47^\square$		
	O-O	2.36	4.0	0.15	XRD	
		2.40	4.2	–	MD	
			<b>K-O</b> <b>2.86±0.02</b>	<b>6.8±0.5</b>	<b>0.153±0.02</b>	<b>EXAFS</b>
		<b>K-O: <math>r_{\text{K}^+} + r_{\text{O}^{2-}} = 2.73\text{\AA}</math></b>	<b>6.0</b>	<b>0.182</b>	<b>XRD</b>	
		<b>2.74</b>	<b>6.1</b>	<b>–</b>	<b>MD</b>	
<b>[30%K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]</b>	B-O	1.42/1.40	3.4/3.4	0.23/0.23	ND	
<b>[K<sub>2</sub>O·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]</b>	B-O	1.38	3.3	–	MD	
	O-O	2.40	4.6	–	MD	
		$\langle r \rangle - B - O = 115.23 \pm 6.41^\square$	$\langle r \rangle - O - B = 148.70 \pm 14.52^\square$			
		<b>K-O</b> <b>2.83±0.04</b>	<b>5.9±0.4</b>	<b>0.100±0.02</b>	<b>EXAFS</b>	
		<b>2.74</b>	<b>6.6</b>	<b>–</b>	<b>MD</b>	

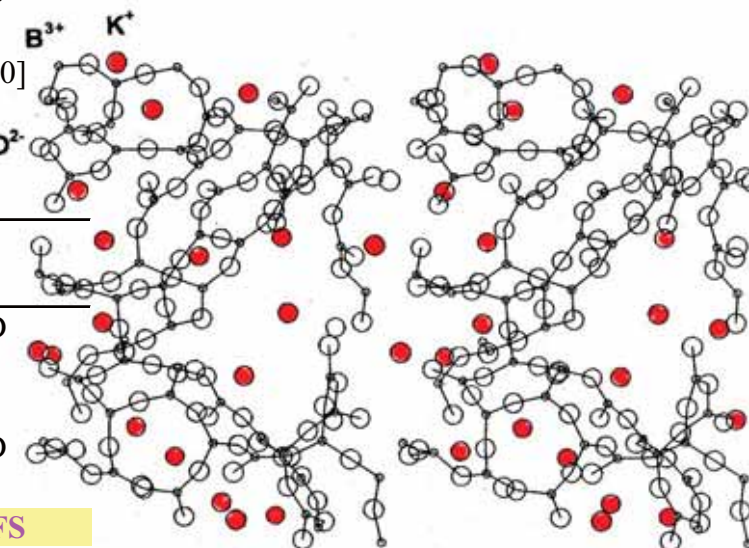


Fig. 3 Stereoscopic snapshot of the ions in  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  glass at 298K.

# 粉末XRDとEXAFSを用いたRMC法による構造モデルの最適化

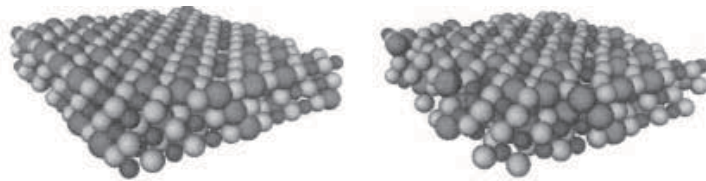


Fig. 2 Three-dimensional atomic view of the initial NaCl type structure (left-hand side) and relaxed structure by RMC moves (right-hand side).

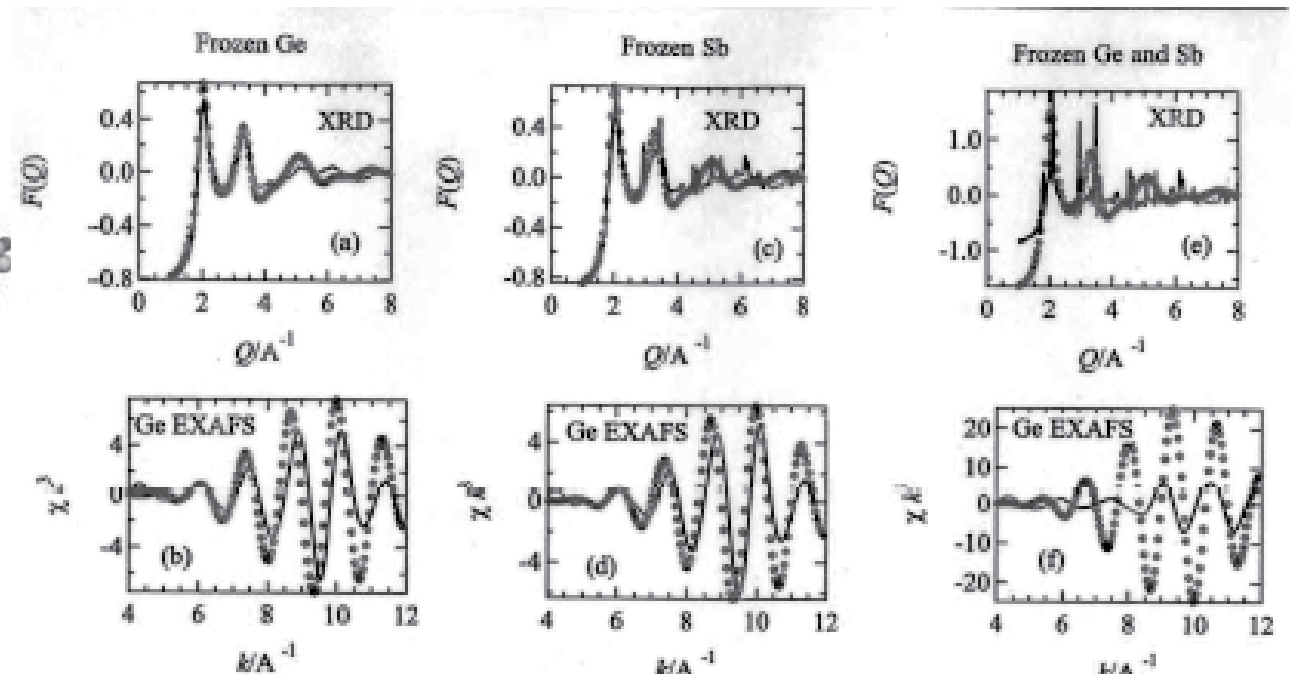


Figure 5. The RMC results (XRD and Ge EXAFS) for sample no.7 with the addition of the conditions of frozen Ge, frozen Sb and frozen Ge and Sb for a-GST. The symbols represent experimental data and the lines are for the RMC model.

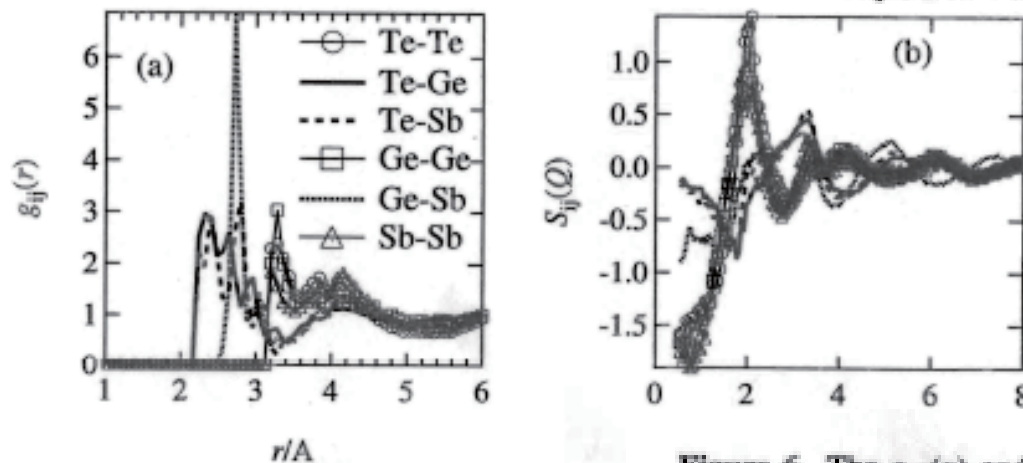


Figure 6. The  $g_{ij}(r)$  and  $S_{ij}(Q)$  obtained from the result for sample no. 7. The corresponding  $F^M(Q)$  and  $\chi^M(k)k^{-3}$ s are shown in figure 4.

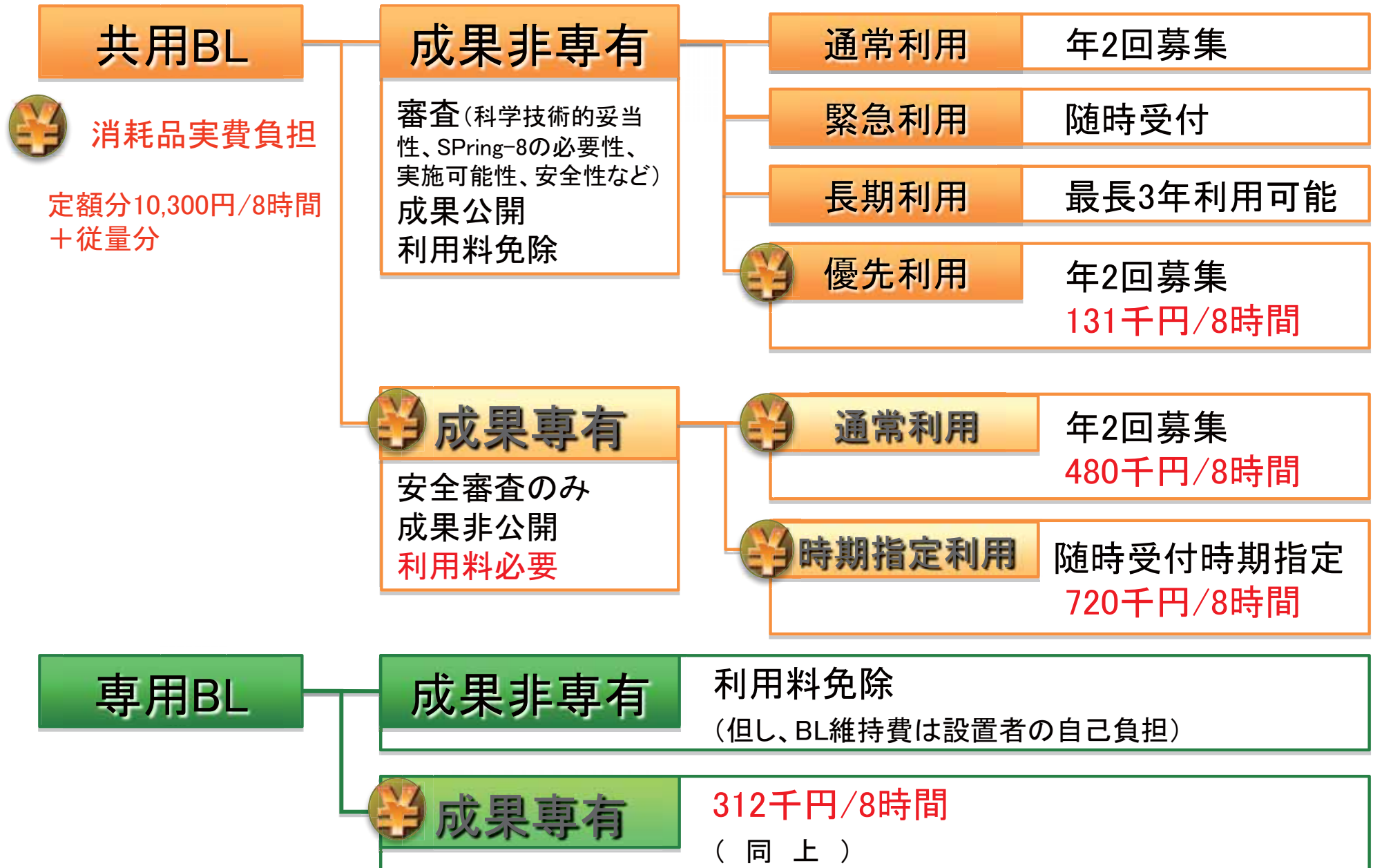
T. Arai, M. Sato and N. Umesaki: "Structural change of crystalline and amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> by reverse Monte Carlo analysis of x-ray diffraction data and extended x-ray absorption fine structure data" J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 335213 (11pp).

# SPring-8の産業利用とガラス・セラミックス材料への適用

(財) 高輝度光科学研究センター・産業利用推進室 梅咲 則正

- SPring-8の紹介
- SPring-8における産業利用の状況 ⇨ 産業利用事例集
- SPring-8放射光を用いたガラス・セラミックスの研究方法
  - XAFS分光法 ⇨ 第1回研究会
  - 高エネルギーX線を利用したXRD法 ⇨ 第2回研究会
  - シミュレーション技術を用いた構造モデルの最適化
- SPring-8を使うための利用制度

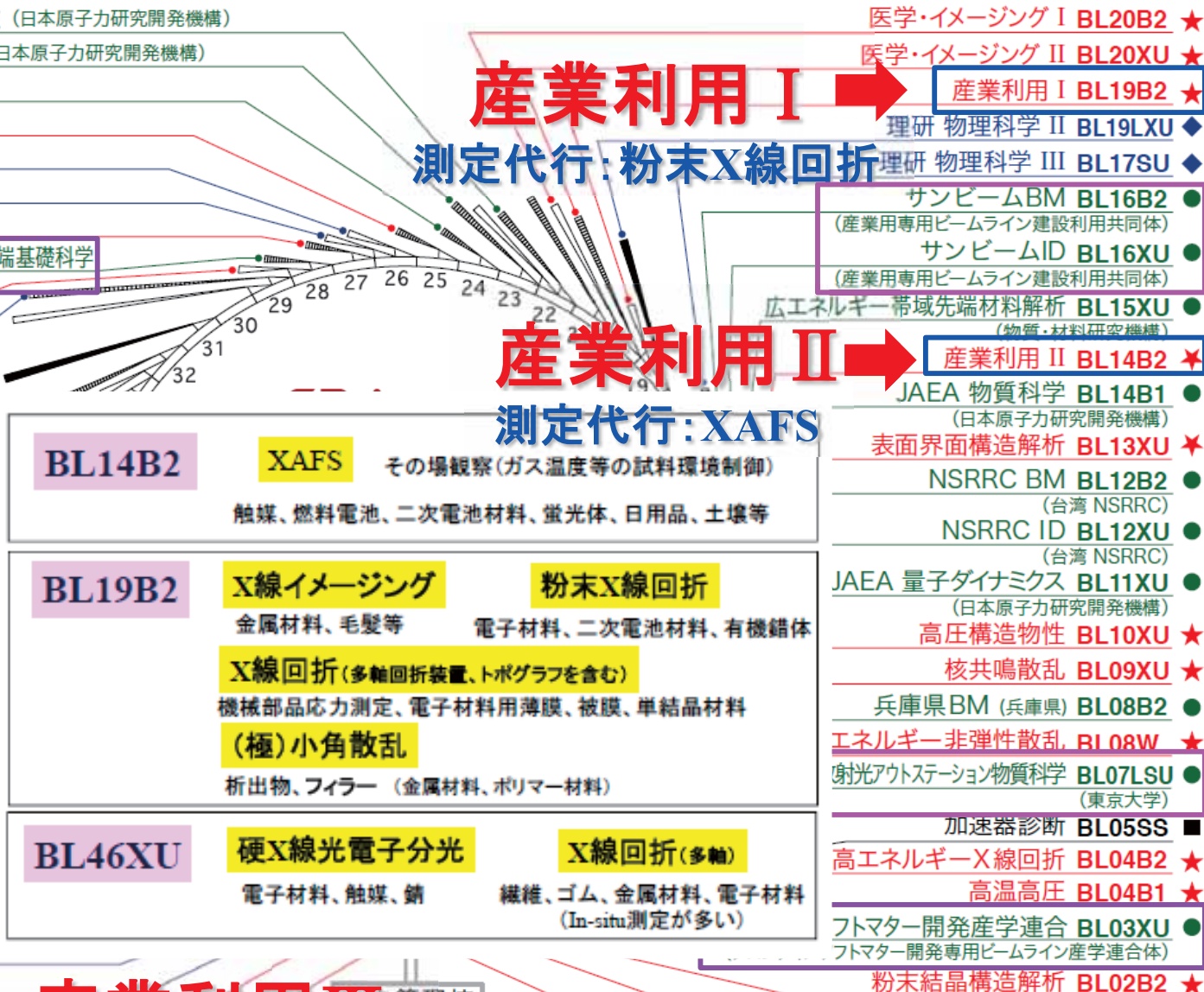
# 共用BL及び専用BLの利用制度(概要)



# SPring-8 ビームラインマップ

2010.5.17 現在

- BL22XU JAEA 量子構造物性 (日本原子力研究開発機構)
- BL23SU JAEA 重元素科学 (日本原子力研究開発機構)
- BL24XU 兵庫県ID (兵庫県)
- ★ BL25SU 軟X線固体分光
- ◆ BL26B1 理研 構造ゲノム I
- ◆ BL26B2 理研 構造ゲノム II
- ★ BL27SU 軟X線光化学
- BL28XU 京都大学革新型蓄電池先端基礎科学 (京都大学)
- ★ BL28B2 白色X線回折
- ◆ BL29XU 理研 物理科学 I
- ◆ BL32XU 理研 ターゲットタンク
- BL32B2 創薬産業 (蛋白質構造解析コンソーシアム)
- BL33XU 豊田 (豊田中央研究所)
- BL33LEP レーザー電子光 (大阪大学核物理研究センター)
- ★ BL35XU 高分解能非弾性散
- ★ BL37XU 分光分析
- ★ BL38B1 構造生物学 III
- BL38B2 加速器診断
- ★ BL39XU 磁性材料
- ★ BL40XU 高フラックス
- ★ BL40B2 構造生物学 II
- ★ BL41XU 構造生物学 I
- ★ BL43IR 赤外物性
- ◇ BL43LXU 理研 量子ナノダイ
- BL44XU 生体超分子複合体 (大阪大学蛋白質研究所)
- ◆ BL44B2 理研 物質科学
- ◆ BL45XU 理研 構造生物学 I
- ★ BL46XU 産業利用 III
- ★ BL47XU 光電子分光・マイクロCT



区分	B L 数				合計
	共用	専用	理研	加速器診断	
稼動中	26	17	8	2	53
調整・建設中	0	1	1	0	2
合計	26	18	9	2	55

## 利用制度の具体化

### ◆産業利用に向けた**制度**の構築

⇒適時, 計画性, 継続性, 即時性を満たす**柔軟な利用形態**へ



### ◆具体的内容 ← **「重点産業利用課題」**

➤**年4回公募**… 2007B期から運用開始(07年9月 第2期募集, 12月BT配分)

⇒ 3本の産業利用ビームラインに適用

➤**通年課題** … 2007B期の第2期公募から

➤**成果公開延期** … 最大2年間の報告書公開を延期

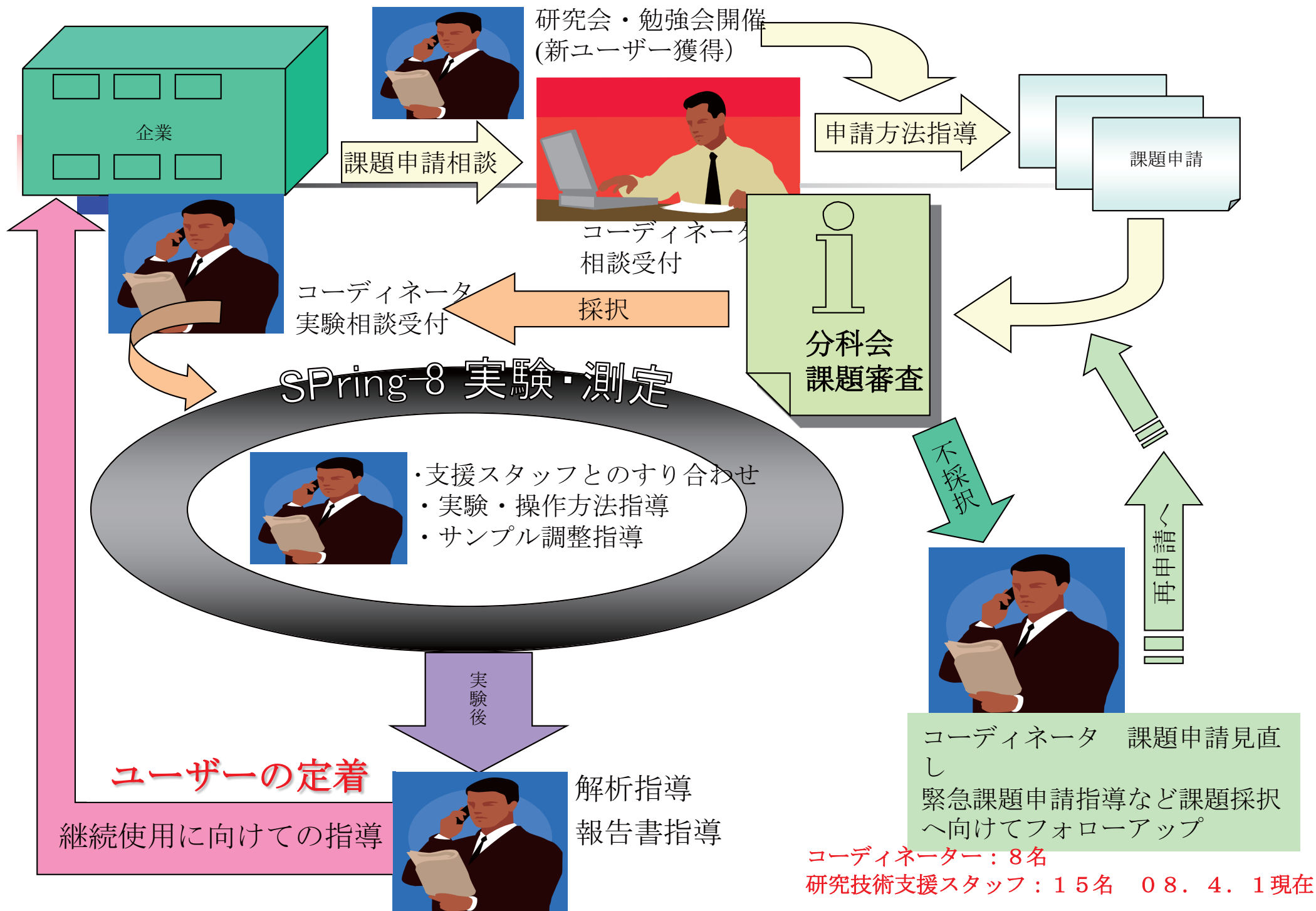
⇒ 延期終了時点での報告で明確化

---

➤**測定代行** … 2007B期の第2期公募時期に合わせて開始

⇒ 手法: XAFS(産業利用 II ビームラインBL14B2) 本格実施中

粉末X線回折(産業利用 I ビームラインBL19B2) 本格実施中







ご清聴ありがとうございます。

質問や相談がございましたら、気軽にお聞きください。