

トピックス

SPring-8 高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2
におけるランダム系物質の単色高エネルギー X 線回折小原 真司¹, 鈴木 賢太郎²¹高輝度光科学研究センター放射光研究所*²日本原子力研究所放射光科学研究センターHigh-Energy X-ray Diffraction of Disordered Materials in High-Energy
X-ray Diffraction Beamline BL04B2 at SPring-8Shinji KOHARA¹ and Kentaro SUZUYA²¹Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)²Synchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

The high-energy ($E \geq 30$ keV) X-ray diffraction with the latest generation synchrotron sources as well as the introduction of advanced insertion devices has created new approaches to the quantitative study of the structure of non-crystalline materials because of several improvements: higher resolution in real space due to a wide range of Q , smaller correction terms (especially for absorption correction), reduction of truncation errors, the feasibility of running under extreme environments, including low- and high-temperatures, and of obtaining a direct comparison between X-ray and neutron diffraction data. Recently, this technique has been combined with neutron diffraction with a pulsed source to provide more detailed and reliable structural information not previously available. This article reviews and summarizes a horizontal two-axis diffractometer for non-crystalline materials, installed at the high-energy X-ray diffraction beamline BL04B2 of SPring-8, and recent results obtained from the high-energy X-ray diffraction on several oxide glasses: SiO₂ and GeO₂. In particular, it addresses the structural models of oxide glasses obtained by the reverse Monte Carlo (RMC) modelling technique using both the high-energy X-ray and neutron diffraction data.

1. はじめに

ガラスや液体などのいわゆるランダム系物質は、結晶性物質にはない特異な物性を示し、その恩恵に授かる範囲は結晶に劣らず広範囲であることは言うまでもないであろう。そして、その物性の解明、材料としての実用化とその安全性の確立には、結晶性物質と同様に構造に基づいた物性理解が不可欠である。結晶性物質の場合、その構造の規則性・長周期性から(回折)実験によって得られる構造情報の量が多く、またその構造を有限群の理論によって表現できることから、構造の概念が明白であり、その概念に基づいた解析手法によってかなり正確に構造を把握し、表現することが可能である。しかし、ランダム系物質の場合には、構造が統計的に等方性を示し、長周期性がなく、また、構造理解の基礎となる解析的な数学理論も欠如してい

ることから、未だ構造を解析的に記述する、つまり構造を決定し表現することが満足に出来ない。それ故、ランダム系物質については、構造に基づく物性理解、予測および材料設計は困難であるのが現状である。

これまで多くのランダム系物質の構造が、電子線やX線、中性子線を用いて研究されてきたが、ほとんどの場合、比較的解析が容易な短距離の構造(四面体、八面体などの構造ユニットあるいはクラスター構造)の解析に限られていた^{1,2)}。それを明確にすることすら決して容易なことではないが、ランダム系物質の持つ特異性を構造的に理解するにはより高次の広範囲の構造、上記のユニットやクラスターの繋がり(中距離構造)を知ることが重要である^{3,4)}。この中距離構造を、実験的に少しでも解明するためには、従来のX線回折、中性子回折、EXAFSなどの

* 財高輝度光科学研究センター 放射光研究所 利用研究促進部門 I 〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
TEL: 0791-58-0831 FAX: 0791-58-0830 E-mail: Kohara@spring8.or.jp

手法に加え、豊富な量のより精度の高い構造情報が得られる手法の開発が必要である。なぜなら、正確かつ精密な短距離構造の情報に基づいた中距離構造のモデリングだけが今のところランダム系物質の構造に関する平均的な描像を実験的に把握する唯一の方法であると思われるからである。

我々は SPring-8 の高強度の高エネルギー X 線 (37-114 keV) を利用した回折実験によって、ガラスや液体の高精度の回折データを高い散乱ベクトル Q ($=4\pi \sin \theta / \lambda$ [\AA^{-1}]; 2θ : 散乱角, λ : 入射 X 線の波長 [\AA]) まで測定し、高い実空間分解能での各原子間相関の分離および帰属や中距離構造のモデリングを行い、いくつかの重要な知見を得ることに成功している^{5,6)}。本稿では、この高エネルギー X 線回折によるランダム系物質の構造解析の現状と、SPring-8 の高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 に設置されたランダム系物質専用 2 軸回折計の概要、およびそこで行われている高エネルギー X 線回折実験の成果: 酸化ガラスの精密構造解析について紹介する。

2. 高エネルギー X 線回折とは?

—その現状と利点—

2.1 高エネルギー X 線回折の登場までとその利点

ランダム系物質の構造に関する研究は、古くから主に実験室光源 (Cu や Mo ターゲットなど) から得られる X 線や原子炉による中性子線を用いた回折実験によって行われてきた。回折実験によって構造に関して直接得られる物理量は 2 体分布関数 $g(r)$ であり、これは規格化された回折強度パターンである全構造因子 $S(Q)$

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

のフーリエ変換として次式で与えられる。

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

$I(Q)$ は原子 1 個当たりの散乱断面積を表し、 $\langle \rangle$ は原子 1 個当たりの平均値を意味する。 $f(Q)$, ρ はそれぞれ、原子散乱因子 (中性子回折の場合は散乱長 b)、原子数密度である。この実空間における原子分布 $g(r)$ を各原子相関について分離することが、回折法によりランダム系物質の構造を決定するための最も基本的な方法である。そのためには、(2)式において、フーリエ積分が行われる Q の最大値を可能な限り大きくとり、より高い実空間分解能を得ることが望ましい。中性子回折においては、1960年代後半の加速器によるパルス中性子源の実用化⁷⁾によって 1 \AA 以下の短波長が TOF (time-of-flight) 法によって有効に利用できるようになり、回折パターンをより高い Q_{\max} 値まで精度良く測定できるようになった^{8,9)}。これは、 $g(r)$ にお

ける実空間分解能に飛躍的な向上をもたらした。また、中性子は高い透過能をもつために、セルに封入した試料や高温電気炉を用いた融体実験が比較的容易に行えることも相まって、日本 (KENS-KEK)、アメリカ (IPNS-ANL)、イギリス (ISIS-RAL) などのパルス中性子散乱施設には 1-2 台のランダム系物質専用の回折計が備えられ、アモルファス金属、無機ガラス、水・水溶液、熔融塩、液体金属などのランダム系物質の構造研究が多くの研究者によって精力的に行われることとなった¹⁰⁾。一方、X 線回折においては、通常回折実験に利用される実験室光源や第二世代の放射光施設から得られる X 線が比較的低エネルギーであったことから、中性子と比較した場合に、その (比較的) 長い波長、低い透過能があたかも X 線の欠点であるかのように認識されていた感があるが、既に 1969年には Rh $K\alpha$ 線 ($E=23.2 \text{ keV}$, $\lambda=0.5 \text{ \AA}$) を用いた $Q_{\max}=20 \text{ \AA}^{-1}$ までのシリカガラスの回折測定がこの分野の大御所 Warren により報告されており¹¹⁾ (これは現在でも重要な成果である)、また、高エネルギー ($E \geq 30 \text{ keV}$) X 線利用による精度の高い回折実験の必要性¹²⁾ から (苦肉の策として?) 0.2 \AA の γ 線による回折実験もいくつか行われている¹³⁻¹⁵⁾。そして、1990年代になり挿入光源の発達や第三世代放射光の出現によって、はじめて高強度の単色高エネルギー X 線を用いた回折実験が可能となり、これまでの回折実験とは違った実験上および構造解析上の利点の数々がやっと広く知られるようになってきたのである。以下に、第三世代シンクロトロン放射光による単色高エネルギー X 線回折の利点を列挙する。

- ①高強度で短波長の X 線であるため、比較的 low 角度の回折実験で、高い散乱ベクトル Q までの測定が短時間で可能となり、高分解能の実空間データが得られる。
- ②高い透過能と低角度回折実験であることから、試料や試料容器による吸収や多重散乱の影響が小さく、かつ補正因子の角度依存性をほとんど無視できる。
- ③高い透過能により、試料容器、電気炉やクライオスタットの窓材等の吸収の影響も小さいため、セルにガス封入した試料およびそれらの低温、高温実験が容易である。
- ④透過型の低角度回折実験となることから、広い窓は必要ないので、電気炉などの付属機器の設計や利用が容易である。
- ⑤中性子回折の場合に比べて高強度 (高フラックス) であり、通常使われるビームのサイズも格段に小さい ($1-4 \text{ mm}^2$) ので、微量試料や薄い試料でも十分に精度の高い実験が可能である。
- ⑥透過型の実験であるので、反射型の実験に比べて、低い Q 領域において試料表面の影響 (固体表面の粗さや液体の表面張力) を受けにくい。
- ⑦単色光による角度分散型実験であるので、パルス中性子回折やエネルギー分散型の X 線回折に比べてデータ解析がシンプルであり、かつ初期ビームのエネルギー分布

や様々な補正因子のエネルギー依存性を考慮せずに済む。このような利点から、単色高エネルギー X 線回折の利用は、質の高いデータが得られるばかりでなく、実験環境をシンプルにし、回折実験を従来よりも容易にするものであると言えるだろう。

1995年にシリカガラスに関して単色高エネルギー X 線回折の先駆的な成果を発表した HASYLAB の Poulsen¹⁶⁻¹⁹らは X 線回折および中性子回折から得られる Q の最大値を **Table 1** のように見積もっている¹⁹。現在では、この高強度の単色高エネルギー X 線を用いることによって、パルス中性子回折並に高い Q まで (中性子とは相補的な) 回折パターンを、微量試料で測定できるわけである。ここで、単色高エネルギー X 線回折実験の一例として、**Fig. 1** に MgP_2O_6 ガラスの全相関関数 $T(r)$ ($=4\pi r \cdot g(r)$) を示す^{20,21}。フーリエ変換に用いられる $S(Q)$ の Q_{max} が大きいほど、得られる $T(r)$ の分解能が向上する様子が分かる。 Q_{max} が 32 \AA^{-1} の場合では、各相関が分離されているだけでなく、 Mg-O が非対称な分布をしていることも明らかである。こういった実空間分解能の向上は、複雑なランダム系物質の実空間での各相関の帰属をより正確に行い、各結合の化学結合論的な検討を実際に可能にしている、あるいはその可能性をかなり広げていること

Table 1. Maximum Q value attainable with different neutron and photon sources.¹⁹⁾

Q_{max} (\AA^{-1})	Neutrons		Photons		
	Reactor (hot source)	spallation source	HEP 100 keV	Mo $K\alpha$ 17 keV	Ag $K\alpha$ 22 keV
	23 ^a	~50 ^b	20-50	16	20

^aWith the D4b instrument at the ILL with the $\lambda=0.5 \text{ \AA}$ option.

^bThere is no principle limit in Q with spallation sources. The time needed to reach a sufficient statistical accuracy up to 50 \AA^{-1} might be rather long.

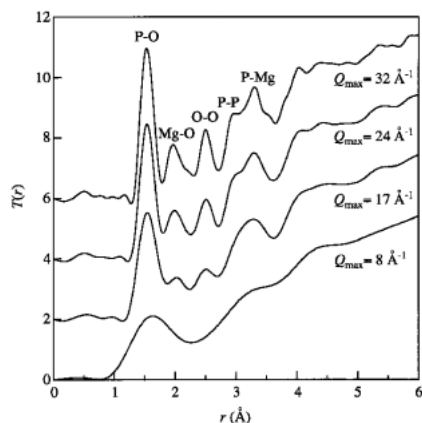


Figure 1. X-ray-weighted total correlation functions, of $T(r)$, obtained by Fourier transformation with different Q_{max} .^{20,21)}

は間違いない。また、一方の構造解析手法として、 Q 空間の実験データ (散乱強度 $I(Q)$ または構造因子 $S(Q)$) を再現するような構造モデルを、様々な方法 (例えば、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法²²), 逆モンテカルロ (Reverse Monte Carlo: RMC) 法²³) といった計算機シミュレーション法など) により構築する方法があるが、比較できる Q 範囲、すなわち実験と構造モデルが一致する Q 範囲が広いほど、また (高い統計精度と小さな補正により) 実験値の精度が高いほどそれを再現できる構造モデルの信頼性は向上することになる。したがって、単に実空間分解能の向上だけでなく、データの量と質の向上という意味でも単色高エネルギー X 線の利用価値は大きい。

2.2 高エネルギー X 線回折によるランダム系物質の研究

—これまでの成果—

以上のように、単色高エネルギー X 線回折実験は、ここ数年になって可能になったものであり、これから様々なランダム系物質に適用されて多くの成果が期待できるものであるが、ここでその現状と将来展望を兼ねて、これまでの重要な成果をまとめてみることにする。

単色高エネルギー X 線回折によるランダム系物質の本格的な構造解析は、HASYLAB の Poulsen と Neufeind^{16,17}によって初めて行われた。彼らは、DORIS-III の BW7 ウィグラービームラインで 95 keV の単色光を用いて、 SiO_2 ガラスの干渉関数 $Q \cdot i(Q)$ を約20時間で $Q_{\text{max}} = 31.5 \text{ \AA}^{-1}$ まで測定した結果を1995年に発表した。また、Neufeind^{16,17}らは ESRF の挿入光源のビームライン ID15A で GeO_2 ガラスの回折パターンを $Q_{\text{max}} = 33.5 \text{ \AA}^{-1}$ まで精度良く測定した²⁴。いずれの研究も、ガラスの構造モデルの検討を通して、従来のパルス中性子回折による高 Q 測定だけでなく、X 線においても高い Q までの精度の高いデータが、信頼性の高い詳細な構造解析には必要であることを明らかにした。一方、Badyal¹⁸らは、1997年に APS, SRI-CAT の 1-BM 偏向電磁石ビームラインで 50 keV の単色光を用いた溶融 FeCl_3 の実験結果を発表した²⁵。これは高エネルギー X 線の高透過性を利用して、電気炉中の石英セルにガス封入された高温融体の $S(Q)$ を透過型回折実験によって高い精度で決定するという、高温融体研究にとって長い間望まれていた試みであった。さらに彼らは、中性子回折の結果および MD 法による計算結果を併用し、部分構造因子の導出や、X 線回折で通常用いられている (球対称の電子分布を持つ孤立原子や完全なイオンについての) 原子散乱因子 $f(Q)$ の熔融塩への適用の妥当性を検討して、電子構造まで踏み込んだ議論を行っている。2000年には、Petkov と Shastri¹⁸らが APS, SRI-CAT の 1-1D アンジュレータビームラインで 80.6 keV の単色光で $\text{Ca}_{x/2}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ ガラス ($x=0, 0.25, 0.5, 0.67$) の構造因子 $S(Q)$ を $Q_{\text{max}} = 40 \text{ \AA}^{-1}$ まで精度良く測定し、非常に高い実空間分解能を得ることにより一連のガラスの Al-O およ

びSi-O 相関の分離など精密な構造解析を行っている²⁶⁾。また, Tomberliらは, ESRFのID15Aにおいて, 電子数が同じで原子配置もほとんど同じであるH₂OとD₂O液体の $S(Q)$ を測定し, 通常のX線回折では見分けることの出来ない2つの水の静的な構造の違い, つまり電子構造の差異(これは量子効果である)を実験的に明らかにしている²⁷⁾。このような電子数の少ない物質における微小な差異の検出は, まさに高強度の高エネルギーX線による高精度の回折実験によってはじめて可能となったと言えるであろう。単色高エネルギーX線回折によるランダム系物質の構造解析は, まだ歴史は浅いものの, 広い Q 範囲と高い実空間分解能による, パルス中性子回折とは相補的な, 原子配置(構造)の精密解析から, 中性子回折では知ることの出来ない(ランダム系物質ではこれまで実験精度的にあまり研究対象にはならなかった)電子(分布)構造の研究までをその範疇に入れて, 着実に拡大しつつあると言えよう。

3. 高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2二軸回折計

3.1 ランダム系物質専用二軸回折計の概要

SPring-8の高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2は, この高エネルギーX線という第三代放射光源の大きな特徴を生かすべく建設された。ビームラインの詳細については, 一色らの論文²⁸⁾を参照されたい。本ビームラインでは高エネルギー領域での集光光学系として, 水平振りの湾曲型結晶分光器を採用している。この分光器は, 一結晶分光器でブラッグ角3°に固定されている。現在, 分光器にはSi(111)とSi(220)結晶が設置されており, それぞれ37.8 keV, 61.7 keVの単色光が得られる。(後述するように, 高次光で, Si(333)反射からの113.4 keVの利用も十分可能である。)

Figure 2に我々が開発したランダム系物質専用の二軸

回折計²⁹⁾の模式図を, Figure 3に電気炉を搭載したときの写真を示した。二軸回折計は水平型となっており, 2θ (水平)スキャンの際に高角度になるにつれて偏光因子によって回折強度が減少してしまうという問題がある。しかし, 利用に想定していたフォトンエネルギーは60–120 keVであり, かなり高 Q まで測定するとしても比較的低角度での測定となるので, 偏光因子の影響は小さいと考え, 2θ 軸に対してかなりの荷重となる鉛遮蔽や専用の高温融体用電気炉, クライオスタットの設計やそれらの扱いやすさを優先して水平型を採用している。

実験は, モノクロメータで単色化されたX線をイオンチャンバー(H_i)でモニターし, ついで試料によって散乱されたX線は上流の受光スリット(B_m), コリメータ(A_m, A_{rd}), 下流のスリット(B_{rd})を通り, 半導体検出器(I)に入り, この測定を角度分散法により θ - 2θ のステップスキャンを行うというシンプルなものである。

ランダム系物質のX線回折パターンは結晶に比べるとブロードないわゆるハローパターンである。こういった実験データを例えば Q_{\min} - Q_{\max} が0.5–30 Å⁻¹の大変広い Q

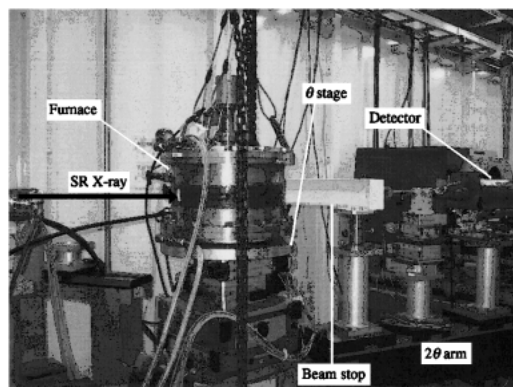


Figure 3. High-temperature furnace (~1500°C) installed at BL04B2.

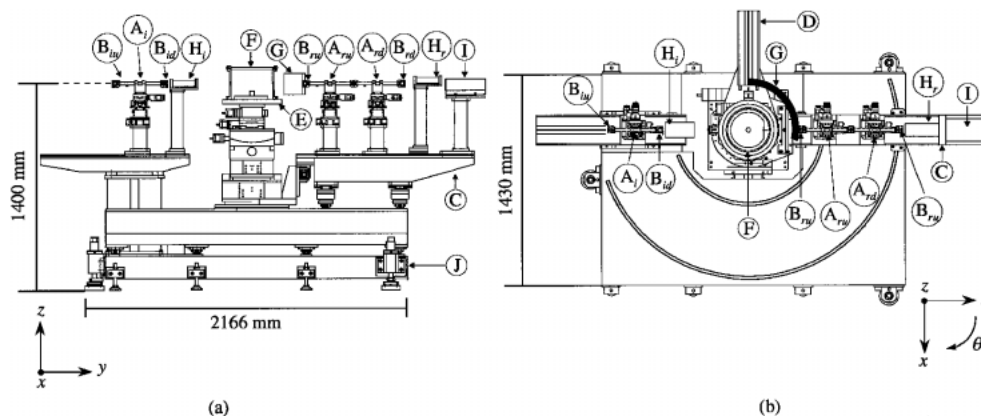


Figure 2. Schematic views of two-axis diffractometer installed at BL04B2 bending magnet beamline.²⁹⁾ (a) side view, (b) top view, A collimator, B slit, C 2θ main arm, D 2θ sub arm, E θ stage, F vacuum chamber, G beam stop, H ionization chamber, I scintillation counter or solid state detector, J table.

範囲で、高エネルギー X 線によって精度良く測定するためには、

①必要最小限の 2θ 分解能で、ビームをなるべくスリットで成形せずにサンプルに当てること

②検出器に入るバックグラウンドを低く抑えることが重要である。①については、先にも述べたように BL04B2 は集光光学系が組まれているため、ランダム系物質の X 線回折を行うのに必要な Q 分解能、つまり 2θ 分解能を満たすように、下流の受光スリット (B_{rd}) のサイズを調整し、かつ分光結晶の曲率を変化させ、ここに X 線を集光させることで達成できる。②については、バックグラウンドの起源として、試料を透過した X 線によって発生する空気散乱が主なものと考えられる。この影響は、当然ながら小角領域において最も強く現れるが、その対策として、透過 X 線を可能な限り上流で止めることが必要である。そのため、当初はビームストップを試料の直後に設置していたが、そうすると、必要な小角領域の散乱 X 線をかなり止めてしまうため、結果として小角領域の測定が限定され、必要かつ十分に小さい Q_{min} からの測定が不可能になる。ランダム系物質の構造解析において、特に密度・濃度揺らぎや中距離構造を議論する場合、この Q_{min} 付近の回折パターンも正確に測定する必要がある³⁰⁾。そこで、十分に小さい Q_{min} を確保し、かつ試料を透過した X 線を確実に止めるために、**Fig. 2** に示したように、湾曲の可動ビームストップ (G) を 2θ 軸上の受光スリットの位置 (B_{ru}) に設置した。これによって、上流の受光スリット (B_{ru}) が小角の測定時のダイレクトビームの進入を抑え、より高角を測定時でも常時ダイレクトビームはストップされている。また、 Q_{min} は、フォトンエネルギーが 61.7 keV の場合、 0.16 \AA^{-1} まで確保された。空気散乱の寄与は、さらに試料ステージに真空チャンバー (G) を設置することでほぼ完全に抑えることができる。

二軸回折計の可動部を **Table 2** に示す。可動部はすべてステップモーターで駆動される。回折計の制御は、PM16C (榊電子製) 経由で GPIB で行っており、また、ディスクリミネータによりエネルギー選別された測定データも GPIB 経由で取り込まれている。また、マルチチャンネルアナライザのデータは別途イーサネット経由で取り込まれる。本実験のような広い Q 範囲の測定の場合、測定データ点数は比較的大きなもの (例えば、 $0.5\text{--}30 \text{ \AA}^{-1}$ の場合、ステップを $\Delta Q = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ とすると 1181 点) になり、その一点毎に 1024-2048 チャンネルのデータが取り込まれることになるが、その点において本システムは大変迅速かつ安定である。

3.2 SPring-8 における酸化ガラスの単色高エネルギー X 線回折実験

SPring-8 においては、1998 年から原研ビームライン BL14B1 において酸化ガラスや乱れた局所構造を持つ強

Table 2. The specification of two-axis diffractometer installed at BL04B2.²⁹⁾

2θ arm	$2\theta_{main}$ (Fig. 2C)	$-10^\circ \sim 150^\circ$	$\Delta\theta = 0.001^\circ$
	$2\theta_{sub}$ (Fig. 2D)	$-120^\circ \sim 10^\circ$	$\Delta\theta = 0.001^\circ$
Sample stage (Fig. 2E)	θ	$-180^\circ \sim 180^\circ$	$\Delta\theta = 0.001^\circ$
	X	$\pm 10 \text{ mm}$	
	Y	$\pm 10 \text{ mm}$	
	Z	$\pm 10 \text{ mm}$	
Collimator (Fig. 2A)	R_x	$\pm 3^\circ$	
	R_y	$\pm 3^\circ$	
	X_c	$\pm 10 \text{ mm}$	
	Z_c	$\pm 10 \text{ mm}$	
	R_{cy}	$\pm 10^\circ$	
Table (Fig. 2J)	R_{cz}	$\pm 180^\circ$	
	X_t	$\pm 15 \text{ mm}$	

誘電体結晶の単色高エネルギー X 線回折が始められた。当初は、30 keV 程度の X 線を用いた実験が行われていたが、1999 年には、米田らにより開発されたサジタルフォーカスベンダーによる集光光学系³¹⁾を用いて B_2O_3 ガラスの $S(Q)$ を $Q_{max} = 24 \text{ \AA}^{-1}$ まで精度良く測定することに成功し、パルス中性子回折の結果と RMC シミュレーションの併用によってその中距離構造の詳細が明らかにされた⁵⁾。また 1999 年には共用ビームラインである BL04B2 の 2 軸回折計が完成、実験が開始され、翌年には、61.7 keV の単色光を用いて、 SiO_2 ガラスの $S(Q)$ を $Q_{max} = 36 \text{ \AA}^{-1}$ まで精度良く測定することが可能になった²⁹⁾。

以下に、この BL04B2 における測定例として、酸化ガラスに関する測定結果^{6,29,32,33)}を紹介する。**Figure 4** に、 SiO_2 ガラスの高エネルギー X 線回折パターンを示す。試料のガラスは 3 mm 厚の板状で、ビームサイズは試料位置で $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 、透過型 $\theta\text{--}2\theta$ 測定である。低角までバックグラウンドが抑えられており、非常に S/N の高い実験であることが分かる。 $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ から 17 \AA^{-1} までの測定に 3.9 時間、 $Q = 27 \text{ \AA}^{-1}$ までに 8.5 時間、 $Q = 36 \text{ \AA}^{-1}$ までは 13 時間の測定時間を要している。高 Q 側のデータの測定に長時間を要している最も大きな理由は、**Fig. 4** で高 Q 側にピークや振動らしきものが全く見られないことから明らかのように、 Q が大きくなるにつれて干渉性散乱の強度が非常に小さくなり、逆に非干渉性散乱 (コンプトン散乱) の寄与が大きくなるからである。**Figure 5** にこの実験における Ge 半導体検出器による SiO_2 ガラスのエネルギースペクトルを示す。 Q が大きくなるにつれて、コンプトン散乱のエネルギーシフトが大きくなり、また 61.7 keV 付近の干渉性散乱の割合が小さくなっていくのが分かる (縦軸のスケールに注意)。このように、非常に高 Q まで精度の良い $S(Q)$ を得るには、干渉性散乱のみのカウントの積算で十分な統計精度が得られるように、長時間の測定が必要となる。したがって、本当にどの程度の Q までどれだけのステップ ΔQ で測定を行う必要があるのか、各研究の

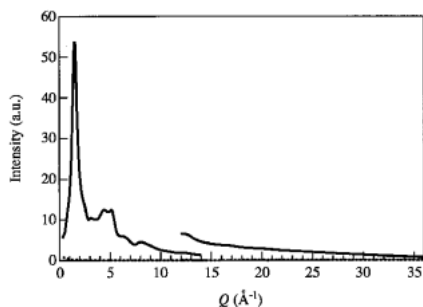


Figure 4. Raw data for vitreous SiO_2 at 61.7 keV. The total scattering is shown as full line, the background as dashed line. Different experimental set ups were used for the data collection at low and high Q .

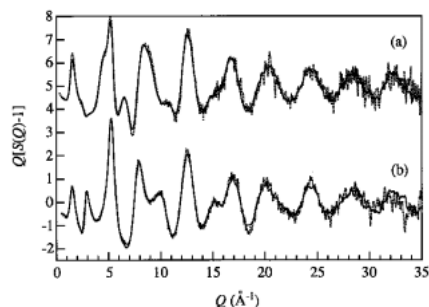


Figure 6. X-ray- and neutron-weighted interference functions, $Q[S(Q)-1]$, of vitreous SiO_2 . (a) high-energy X-rays,²⁹⁾ (b) thermal neutrons.³⁴⁾ Dotted lines: experimental data, solid lines: RMC model.^{6,29,33)} X-ray data are displaced upward by 5 for clarity.

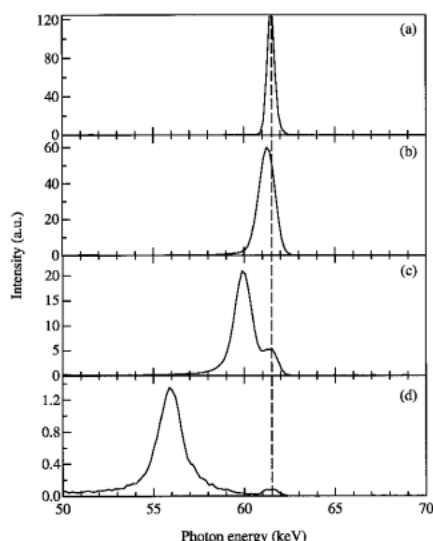


Figure 5. Total X-ray diffraction energy spectra from v- SiO_2 . (a) $Q=2 \text{ \AA}^{-1}$, (b) $Q=10 \text{ \AA}^{-1}$, (c) $Q=20 \text{ \AA}^{-1}$, (d) $Q=40 \text{ \AA}^{-1}$. The dashed line is a guide to the eye.

目的とするところに沿って事前に十分な検討が必要である。

Figure 6 に Fig. 4 の回折パターンの解析から得られた構造因子 $S(Q)$ に Q の重みのついた干渉関数 $Q[S(Q)-1]$ ²⁹⁾ をパルス中性子回折の結果³⁴⁾ と RMC シミュレーション²³⁾ によるフィッティング結果^{6,29,33)} とを併せて示す。BL04B2 で得られたデータは、高い統計精度で高 Q 領域まで明確な振動を示しており、RMC フィッティングの結果から推定するにパルス中性子の結果と遜色のない程度の信頼性を持っていることが分かる。Figure 7 に Fig. 6 の干渉関数をフーリエ変換することにより得られた二体分布関数 $g(r)$ を示す。どちらも $Q_{\text{max}}=34 \text{ \AA}^{-1}$ という非常に高い Q まで干渉関数をフーリエ積分しているため、実空間のピーク分解能は非常に高く、特に X 線回折から得られた $g(r)$ では、中性子の場合とは重みが異なるため、O-O と Si-Si のピークを完全に分離して観察することができる。

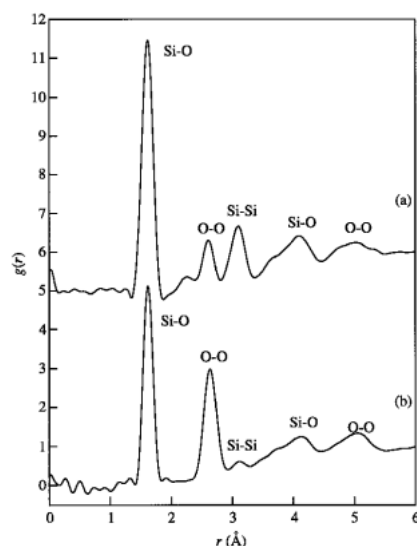


Figure 7. X-ray- and neutron-weighted total pair-correlation functions, $g(r)$, of vitreous SiO_2 . (a) high-energy X-rays,²⁹⁾ (b) thermal neutrons.³⁴⁾ Lorch modification function³⁵⁾ was used in the Fourier-transformed with $Q_{\text{max}}=34 \text{ \AA}^{-1}$. X-ray data are displaced upward by 5 for clarity.

Si-Si のピークは、 SiO_2 ガラスの構成ユニットである SiO_4 四面体のつながり角 Si-O-Si の角度分布を表しており¹¹⁾、このピークの正確な把握は中距離構造を知る上で非常に重要である。

現在、この BL04B2 の二軸回折計で十分な精度で測定できる Q 範囲は、分光結晶が Si(111) で 37.8 keV の場合、 $0.10 < Q < 22 \text{ \AA}^{-1}$ 、Si(220) で 61.7 keV の場合 $0.16 < Q < 34 \text{ \AA}^{-1}$ である。しかしながら、重元素を多く含む試料を透過法で測定する場合や、その重元素からの蛍光 X 線の影響を考えると、100 keV 以上の高エネルギー X 線の利用が必要不可欠である。BL04B2 では、分光結晶に Si(111) を用いた場合、3 次光である Si(333) 反射も十分な強度を持っているのでこれを利用することができる。Figure 8 にこの Si(333) 反射 113.8 keV の単色光を用いて得られた

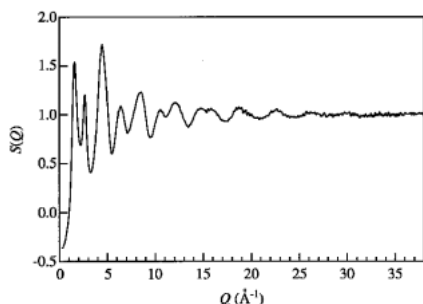


Figure 8. X-ray-weighted total structure factor, $S(Q)$, of vitreous GeO_2 obtained with 113.8 keV photons.³²⁾

GeO_2 ガラスの構造因子 $S(Q)$ を示す³²⁾。試料のガラスは 3 mm 厚の板状で、透過型 θ - 2θ 測定である。高 Q 側の統計精度は十分ではないものの、この Q 範囲が $2\theta < 40^\circ$ の低角度で測定されているので、角度依存性のある補正の必要がほとんどなく、質の高いデータが得られている。より高いエネルギーの利用は、入射 X 線の強度が減少し、また、小角度の回折実験となるためにより一層高い角度分解能も要求されるので、BL04B2 の二軸回折計では、この 113 keV 程度のエネルギーが利用の限界であると考えられる。 GeO_2 ガラスは比較的原子番号の大きい Ge が GeO_4 四面体の強固な構造ユニット＝短範囲構造を形成しているため、高い Q まで強い振動が観察されている。このようなケースでも測定に約 16 時間を要しているの、原子番号の小さい元素から構成されている試料、例えば水や有機液体などの回折パターンを常識的な測定時間で高い Q まで精度良く測定するには、現在の BL04B2 では強度不足であると言える。BL04B2 では、これまでのところガラスや比較的重い元素が含まれている室温の液体、熔融塩などが研究対象とされているが、水溶液系、高分子系、生体系などの軽元素からなる物質の研究は、これからより一層重要になると思われるので、それらに対してはより高強度の高エネルギー X 線の利用、すなわちアンジュレータやウィグラーなどの挿入光源の利用が不可避であろう。

3.3 研究例 1: 酸化物ガラスの短・中距離構造の解析

本項では、高エネルギー X 線回折によるランダム系物質の研究例として、逆モンテカルロ法 (RMC) を用い、前項の高エネルギー X 線回折の結果とパルス中性子回折を併用した、基本的酸化物ガラスである SiO_2 および GeO_2 ガラスの中距離構造の研究^{6,33)}を紹介する。逆モンテカルロ法とは、その物質の原子数密度を反映した箱の中の数千から数万の粒子 (原子またはイオン) をモンテカルロステップによって動かしていくことにより、実験値 (例えば $S(Q)$ や $g(r)$ など) とその時々粒子配置からの計算値との差の自乗和が最小になるような粒子配置＝構造モデルを構築する手法²³⁾であり、密度と実験データを再現し、かつ中距離構造に関する情報も豊富に含んだ大きな 3

次元構造モデルを構築できるという利点がある。また、 SiO_2 および GeO_2 ガラスのように構造ユニットとして SiO_4 や GeO_4 四面体のような既知の構造を持っている場合には、RMC モデルがそのような短範囲構造を持つように拘束条件を設けることも可能であり、現在では、他の実験による既知の構造情報をもとに初期構造を構築する、あるいはその情報を拘束条件として取り入れることが、この方法の主流となっている³⁶⁾。詳細については、数多くの解説^{37,38)}や論文^{5,23,36,39)}があるのでそれらを参考にされたい。

SiO_2 および GeO_2 ガラスは、基本的な網目形成 (network former) ガラスであり、四面体の構造ユニット＝短距離構造 (SiO_4 , GeO_4) を持つという共通点がある。この四面体のユニットが結合することにより様々なリング構造＝中距離構造が形成されると考えられているが、それぞれのリング構造とその構成、そして SiO_2 ガラスと GeO_2 ガラスの中距離構造の違いなどはまだ実験的に解明されていない。

今回、RMC シミュレーションを行うにあたり、BL04B2 で測定された結果およびパルス中性子回折から得られた結果を併用している。それは、その X 線および中性子の結果がそれぞれ互いに異なかつ精度の高い構造情報を含んでいるからである。 SiO_2 ガラスおよび GeO_2 ガラスの X 線回折の構造因子 $S^X(Q)$ 、中性子回折の構造因子 $S^N(Q)$ と部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ の関係はそれぞれ以下のような式で表される。

v- SiO_2 :

$$S^X(Q) = 0.218 S_{\text{SiSi}}(Q) + 0.498 S_{\text{SiO}}(Q) + 0.284 S_{\text{OO}}(Q) \quad (3)$$

$$S^N(Q) = 0.069 S_{\text{SiSi}}(Q) + 0.388 S_{\text{SiO}}(Q) + 0.543 S_{\text{OO}}(Q) \quad (4)$$

v- GeO_2 :

$$S^X(Q) = 0.444 S_{\text{GeGe}}(Q) + 0.444 S_{\text{GeO}}(Q) + 0.112 S_{\text{OO}}(Q) \quad (5)$$

$$S^N(Q) = 0.171 S_{\text{GeGe}}(Q) + 0.485 S_{\text{GeO}}(Q) + 0.344 S_{\text{OO}}(Q) \quad (6)$$

各式の係数 (各相関の重み) は、それぞれの原子相関の原子散乱因子 $f(Q)$ (中性子の場合は散乱長 b) と組成 (原子分率) の積によって決まり、和が 1 になるように規格化されている。ここでは、X 線回折の場合、原子散乱因子の代わりに原子番号を用いて重みが計算されている。これらの式より、相対的に、中性子回折の場合は O-O 相関の寄与が、X 線回折の場合には Si-Si, Ge-Ge 相関の寄与が大きいことが分かる。したがって、広い Q 範囲の高精度の X 線、中性子両データを併用することによって、短距離から中距離構造までかなり信頼性の高い精密な構造解析が期待できる。

Figure 9 に SiO_2 ガラスと GeO_2 ガラスの高エネルギー X 線回折^{29,32)} および中性子回折^{34,40)}による構造因子 $S(Q)$ および RMC による部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ を示す。RMC シミュレーションは、 SiO_2 および GeO_2 ガラス共に 3000 個

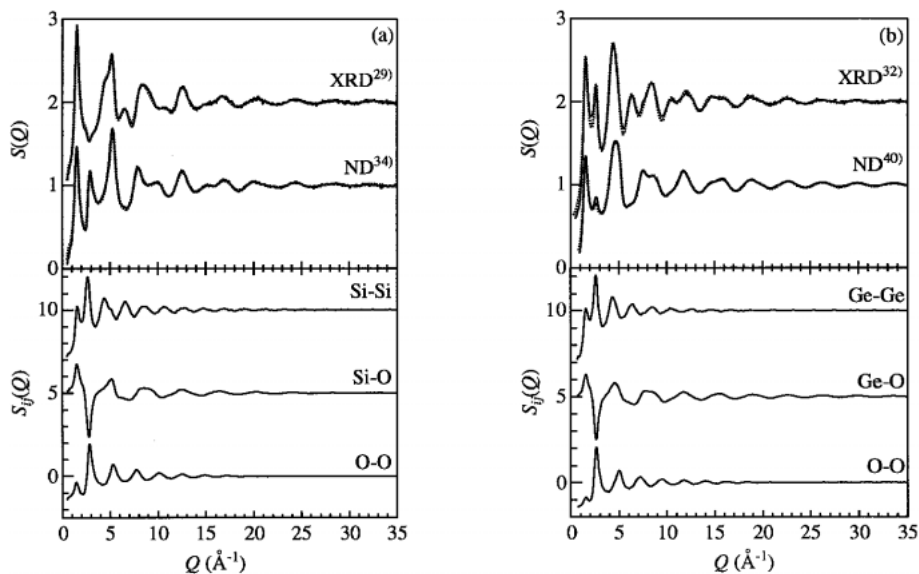


Figure 9. X-ray- and neutron-weighted total structure factors, $S(Q)$ and partial structure factors $S_{ij}(Q)$ of (a) v-SiO₂ and (b) v-GeO₂.^{6,33)}

Dashed lines; RMC model, solid lines: experimental data

の粒子で行われている。この RMC による構造モデルから計算された $S(Q)$ は両ガラス共に、X 線、中性子回折の実験値を広い Q 範囲で良く再現している。また、SiO₂ ガラスの各部分構造因子は、Vashishta らにより報告されている MD シミュレーションの結果⁴¹⁾ との非常に良い一致がみられた。この Vashishta らの MD の結果は、その構造モデルから計算された中性子の重み付き構造因子 $S^N(Q)$ が中性子回折実験の結果と非常に良く一致しており、数ある SiO₂ ガラスの MD の報告の中でも実験結果と比較するに足る数少ない成果の一つである。Figure 10 に RMC から得られた構造中に存在するリングの分布を示す。これより、SiO₂ ガラスは、これまで指摘されてきたように、6 個の SiO₄ 四面体から形成される 6 員環が最も多く存在するが、それ以外のリングも 6 員環を中心として広く存在していることが明らかになった。一方、GeO₂ ガラスの場合は、SiO₂ ガラスと同様 6 個の GeO₄ 四面体から形成される 6 員環が最も多いが、同じ程度に 7 員環も数多く存在しており、SiO₂ ガラスに比べて、3 員環から 10 員環まで幅広く分布しているという違いが見られた。この違いは Fig. 11 に示したような RMC から得られた 3 次元構造からも確認することができた。こうした構造モデルは、結晶の場合と異なり、ユニークなものとは言えないが、密度と 2 つの異なった情報を含む精度の高い回折実験データを十分に再現し、このリングに関する解析からも分かるように、中距離構造、物性を考える上で基礎となる情報を提供する。したがって、ここで紹介した高エネルギー X 線回折、中性子回折、RMC シミュレーションという組み合わせは、SiO₂ ガラスのような一般的でかつランダム系物質の構造・物性理解の基礎となる物質について、大変有用か

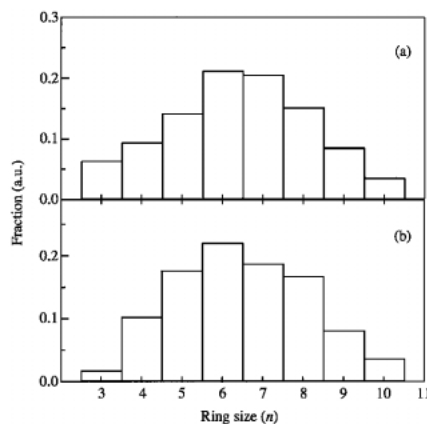


Figure 10. The ring size distributions of (a) v-GeO₂ and (b) v-SiO₂.^{6,33)}

つ信頼できる構造解析法として今後益々重要になると思われる。

3.4 研究例 2: 高温電気炉を用いたシリカガラスの構造変化

BL04B2 においてこれまで実験が行われている物質は、ガラスや室温の液体、熔融塩であるが、2 軸回折計専用の透過型高温電気炉 (Fig. 3) の立ちあげが順調に進んでおり、最近、SiO₂ ガラスの 1050°C における透過型高温 X 線回折実験が 61.7 keV の高エネルギー X 線を用いて行われたので報告する。Figure 12 に室温および 1050°C における構造因子 $S(Q)$ ⁴²⁾ を示す。高温の SiO₂ ガラスの構造変化については、これまで Susman ら⁴³⁾ によりパルス中性子

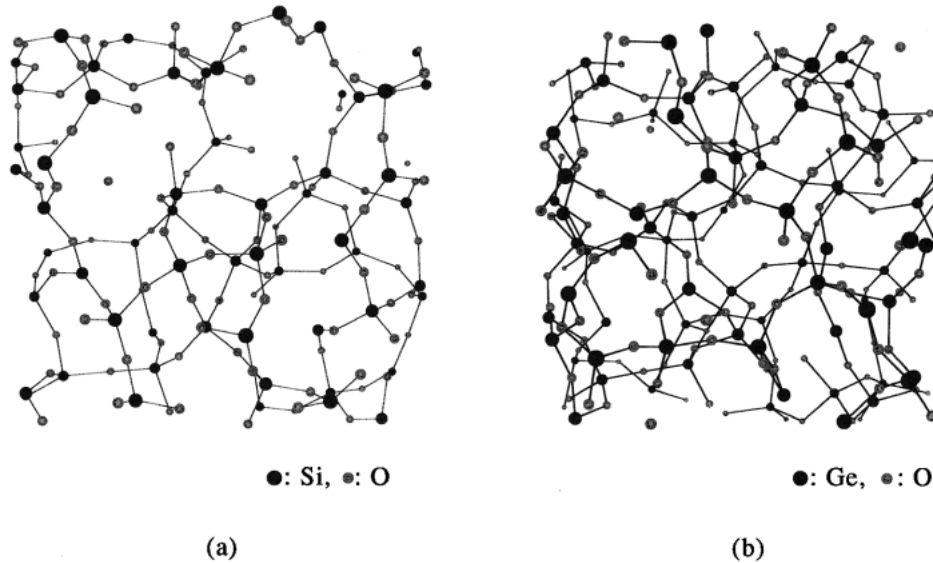


Figure 11. A 10 Å thick slice of part of the largest RMC produced configurations of (a) v-SiO₂ and (b) v-GeO₂.³³⁾

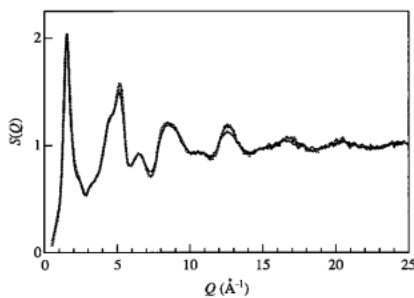


Figure 12. X-ray-weighted total structure factors, $S(Q)$, of v-SiO₂.⁴²⁾ Dotted line: room temperature, solid line: 1050°C

回折を用いた室温, 684°C, 1036°Cの測定結果が報告されている。その中性子回折結果によると, 温度の上昇にともない $Q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の FSDP (First sharp diffraction peak) または FSDP (First Sharp Diffraction Peak) を含めて, $Q=20 \text{ \AA}^{-1}$ まで $S(Q)$ の振動が徐々に減衰していく様子が観測されている。一方, 高エネルギー X 線回折の結果では **Fig. 12** から分かるように, $Q=4-20 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で室温と 1050°C の $S(Q)$ に顕著な差が見られ, 温度上昇による振動の減衰傾向は中性子回折の結果と良く一致しているが, $Q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の FSDP の強度はほとんど変化がなく, ピーク位置が僅かに低 Q 側にシフトしていた。以上の結果は, SiO₂ ガラスの SiO₄ 四面体からなるネットワーク構造が高温でも極めて安定であり, 1000°C の高温でも熱振動によりわずかに平均的な中距離構造に変化があらわれる程度であることを示している。また, X 線と中性子回折の FSDP に関する結果の違いは, FSDP への各部分構造因子の寄与 (重み) が X 線と中性子でそれぞれ異なるためであると考えられる。この差異を利用して, 現在,

RMC シミュレーションにより「わずかな中距離構造の変化」とはいったいどのようなものなのかを解析中である。

試料セルの問題はあるものの, 本電気炉の利用によって, 1500°C までの透過型高温回折実験が可能であることから, 今後, 高エネルギー X 線回折によって多くの熔融塩, 液体金属などの高温研究が展開されていくものと思われる。

4. おわりに

構造解析という視点だけから言えば, ランダム系物質の回折実験は, 低温や高温実験が比較的簡単に行え, 高い Q までの測定が可能であるパルス中性子回折による研究が, これまでは最も一般的であった。しかし, 本稿をご覧いただいておりますように, SPring-8 にはランダム系物質専用の回折計が設置されており, 高エネルギー X 線の利用によって, 中性子と相補的な高い Q までの X 線回折パターンが, 少量の試料で簡便に測定できるようになっている。今後, 多くのランダム系物質の研究者, 中性子との併用を考えている方々や中性子回折実験に必要な量の試料を得るのにお困りの方々, などに BL04B2 での実験を是非試みていただきたいと思う。また, このように高い Q まで回折パターンを測定し, 高い分解能の実空間データを利用する実験および構造解析は, 結晶 (特に局所的に乱れた構造を持つ誘電体など) の構造解析法としても, PDF (pair distribution function) 法^{44,45)} として海外で急速に広まりつつあり, SPring-8 においても PDF 法によって強誘電体構造相転移を示す半導体混晶の研究⁴⁶⁾ などが精力的に行われている。今後, この単色高エネルギー X 線回折法が, PDF 法のような新しい試みも含めて, その可能性を拡げ, ランダム系物質の構造物性および乱れた局所

構造の理解に大きく寄与できることを期待したい。

なお、本稿では高エネルギー X 線回折を用いたランダム系物質の構造解析についてのみ紹介したが、ESRF や APS では、その高い透過性から酸化物超伝導体のテープなどの多結晶材料の研究（結晶粒成長の in-situ 測定^{47,48}）、残留応力測定⁴⁹、集合組織の解析^{50,51}）などが精力的に行われている。それらについては、論文^{47,48,50}や解説^{49,51,52}を参考にして頂きたい。

謝辞

SPring-8 BL04B2 へのランダム系物質用二軸回折計の設置には、石川哲也氏（理研）、大野英雄氏（原研、現 JASRI）、下村 理氏（原研）の多大なご尽力を頂きました。また、BL04B2 の光学系の設計および立ち上げは大石泰生氏（JASRI）、一色麻衣子氏（JASRI）、後藤俊治氏（JASRI）、竹下邦和氏（JASRI）によって行われました。制御ソフトウェアの作成は、松本徳真氏（原研）のご指導、ご協力のもとで行われました。ここに深く感謝いたします。

二軸回折計全般の設計につきましては、頼リガクおよびユニオン工学のスタッフの皆様にご協力頂きました。また二軸回折計の立ち上げには、SPring-8 利用者懇談会ランダム系物質高エネルギー X 線散乱サブグループの皆様、坂井一郎氏（立命館大学）、梶並昭彦氏（神戸大学）、米田安宏氏（原研）、柏原泰治氏（JASRI）、梅咲則正氏（JASRI）に協力していただきました。

本研究の一部は、平成12年度および13年度 SPring-8 高度利用技術研究開発の援助のもとに行われました。

参考文献

- 1) A. C. Wright: Adv. Struct. Res. Diffr. Meth. **5**, 1 (1974).
- 2) A. C. Wright and A. J. Leadbetter: Phys. Chem. Glasses **17**, 122 (1976).
- 3) S. R. Elliott: Nature **354**, 445 (1991).
- 4) D. L. Price: Current Opinion in Solid State & Material Science **1**, 572 (1996).
- 5) K. Suzuya, S. Kohara, Y. Yoneda and N. Umesaki: Phys. Chem. Glasses **41**, 282 (2000).
- 6) S. Kohara and K. Suzuya: Phys. Chem. Glasses, in press.
- 7) M. Kimura, M. Sugawara, M. Oyamada, Y. Yamada, S. Tomiyoshi, T. Suzuki, N. Watanabe and S. Takeda: Nucl. Instr. and Meth. **71**, 102 (1969).
- 8) R. N. Sinclair, D. A. G. Johnson, J. C. Dore, H. H. Clerke and A. C. Wright: Nucl. Instr. and Meth. **117**, 445 (1974).
- 9) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe: Nucl. Instr. and Meth. **147**, 519 (1977).
- 10) W. S. Howells and A. C. Hannon: J. Phys. Condens. Matter **11**, 9127 (1999).
- 11) R. L. Mozzi and B. E. Warren: J. Appl. Cryst. **2**, 164 (1969).
- 12) P. A. Egelstaff: Adv. Chem. Phys. **53**, 1 (1983).
- 13) J. H. Root, P. A. Egelstaff and A. Hime: Chem. Phys. **109**, 437 (1986).
- 14) S. Takeda and P. A. Egelstaff: Can. J. Phys. **73**, 735 (1995).
- 15) C. J. Benmore and P. A. Egelstaff: J. Phys. Condens. Matter **8**, 9429 (1996).
- 16) H. F. Poulsen, J. Neufeind, H.-B. Neumann, J. R. Schneider and M. D. Zeidler: Nucl. Instr. and Meth. **B97**, 162 (1995).
- 17) H. F. Poulsen, J. Neufeind, H.-B. Neumann, J. R. Schneider and M. D. Zeidler: J. Non-Cryst. Solids **188**, 63 (1995).
- 18) R. Bouchard, D. Hupfeld, T. Lippman, J. Neufeind, H.-B. Neumann, H. F. Poulsen, U. Rütt, T. Schmidt, J. R. Schneider, J. Süssenbach and M. von Zimmermann: J. Synchrotron Rad. **5**, 90 (1998).
- 19) J. Neufeind and H. F. Poulsen: Physica Scripta **T57**, 112 (1995).
- 20) 水木純一郎, 小西啓之, 西畑保雄, 高橋正光, 鈴谷賢太郎, 松本徳真, 米田安宏: 日本結晶学会誌 **42**, 68 (2000).
- 21) H. Ohno, S. Kohara, N. Umesaki and K. Suzuya: J. Non-Cryst. Solids **293-295**, 125 (2001).
- 22) L. F. Gladden: J. Non-Cryst. Solids **119**, 318 (1990).
- 23) R. L. McGreevy and L. Pusztai: Mol. Simul. **1**, 359 (1988).
- 24) J. Neufeind and K.-D. Liss: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100**, 1341 (1996).
- 25) Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, D. R. Haefner and S. D. Shastri: Europhys. Lett. **39**, 19 (1997).
- 26) V. Petkov, S. J. L. Billinge, S. D. Shastri and B. Himmel: Phys. Rev. Lett. **85**, 3436 (2000).
- 27) B. Tomberli, C. J. Benmore, P. A. Egelstaff, J. Neufeind and V. Honkimäki: J. Phys. Condens. Matter **12**, 2597 (2000).
- 28) M. Isshiki, Y. Ohishi, S. Goto, K. Takeshita and T. Ishikawa: Nucl. Instr. and Meth. **A467-468**, 663 (2001).
- 29) S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki and I. Sakai: Nucl. Instr. and Meth. **A467-468**, 1031 (2001).
- 30) A. C. Wright: J. Non-Cryst. Solids **179**, 84 (1994).
- 31) Y. Yoneda, N. Matsumoto, Y. Furukawa and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **8**, 18 (2001).
- 32) K. Suzuya, I. Sakai, N. Umesaki and S. Kohara: submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 33) S. Kohara and K. Suzuya: submitted to J. Chem. Phys.
- 34) K. Suzuya, D. L. Price, M.-L. Saboungi and H. Ohno: Nucl. Instr. and Meth. **B133**, 57 (1997).
- 35) E. A. Lorch: J. Phys. **C2**, 229 (1969).
- 36) J. D. Wicks, L. Börjesson, G. Bushnell-Wye, W. S. Howells and R. L. McGreevy: Phys. Rev. Lett. **74**, 726 (1995).
- 37) R. L. McGreevy and M. A. Howe: Annu. Rev. Mater. Sci. **22**, 217 (1992).
- 38) R. L. McGreevy: Nucl. Instr. and Meth. **A354**, 1 (1995).
- 39) K. Suzuya, S. Kohara and H. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **38**, 144 (1999).
- 40) C. E. Stone, A. C. Hannon, T. Ishihara, N. Kitamura, Y. Shirakawa, R. N. Sinclair, N. Umesaki and A. C. Wright: J. Non-Cryst. Solids **293-295**, 769 (2001).
- 41) P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino and I. Ebbsjö: Phys. Rev. **B41**, 12197 (1990).
- 42) S. Kohara *et al.*: to be submitted.
- 43) S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague and D. L. Price: Phys. Rev **B43**, 11077 (1991).
- 44) T. Egami: *Local Structure from Diffraction*, ed. by S. J. L. Billinge and M. F. Thorpe, p. 1 (Plenum Press, New York, 1998).
- 45) V. Petkov, I.-K. Jeong, J. S. Chung, M. F. Thorpe, S. Kycia and S. J. L. Billinge: Phys. Rev. Lett. **83**, 4089 (1999).
- 46) Y. Yoneda, N. Matsumoto, K. Suzuya, S. Kohara and J. Mizuki: Ferroelectrics, in press.
- 47) H. F. Poulsen, T. Frello, N. H. Andersen, M. D. Bentzon and M. von Zimmermann: Physica **C298**, 265 (1998).
- 48) H. F. Poulsen, L. Gottschalck Andersen, T. Frello, S. Prantontep, N. H. Andersen, S. Grabe, J. Madsen, A. Abraham-

- sen, M. D. Bentzon and M. von Zimmermann: *Physica* **C315**, 254 (1999).
- 49) W. Reimers, M. Broda, G. Brusch, D. Dantz, K.-D. Liss, A. Pyszalla, T. Schmackers and T. Tschentscher: *J. Nondestruct. Evaluation* **17**, 129 (1998).
- 50) R. Fisker, H. F. Poulsen, J. Schou, J. M. Carstensen and S. Garbe: *J. Appl. Cryst.* **31**, 647 (1998).
- 51) O. V. Mishin, E. M. Lauridsen, N. C. Krieger Lassen, G. Brückner, T. Tschentscher, B. Bay, D. Juul Jensen and H. F. Poulsen: *J. Appl. Cryst.* **33**, 364 (2000).
- 52) H. F. Poulsen, S. Garbe, T. Lorentzen, D. Juul Jensen, F. W. Poulsen, N. H. Andersen, T. Frello, R. Feidenhans'l and H. Grrafsma: *J. Synchrotron Rad.* **4**, 147 (1997).