

原子成對分佈函數—材料結構的基因庫

陳柏豪先生 / 莊裕鈞博士
國家同步輻射研究中心材料科學小組



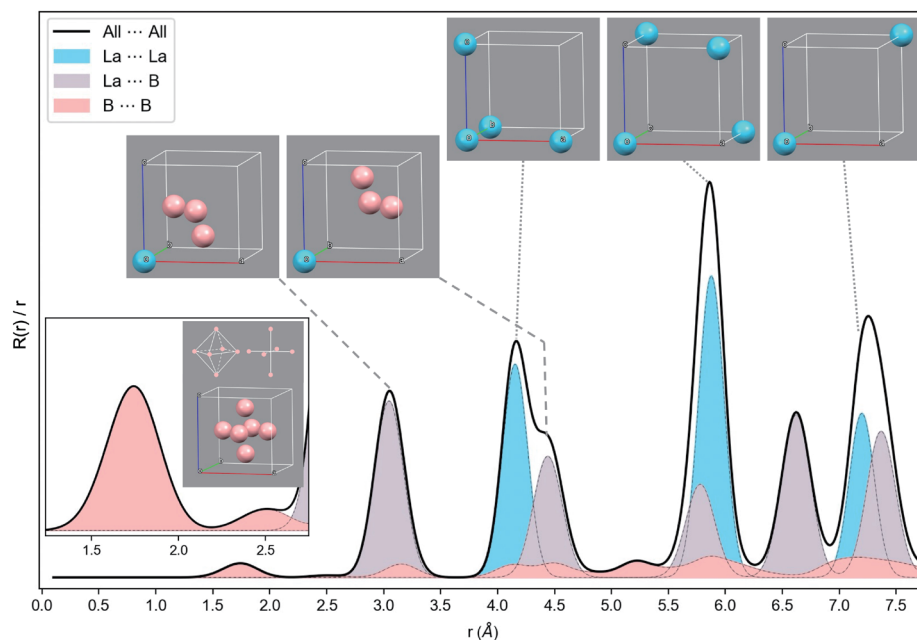
<https://tinyuri.com/TPS19A>

圖一 TPS 19A 光束線基因庫條碼。

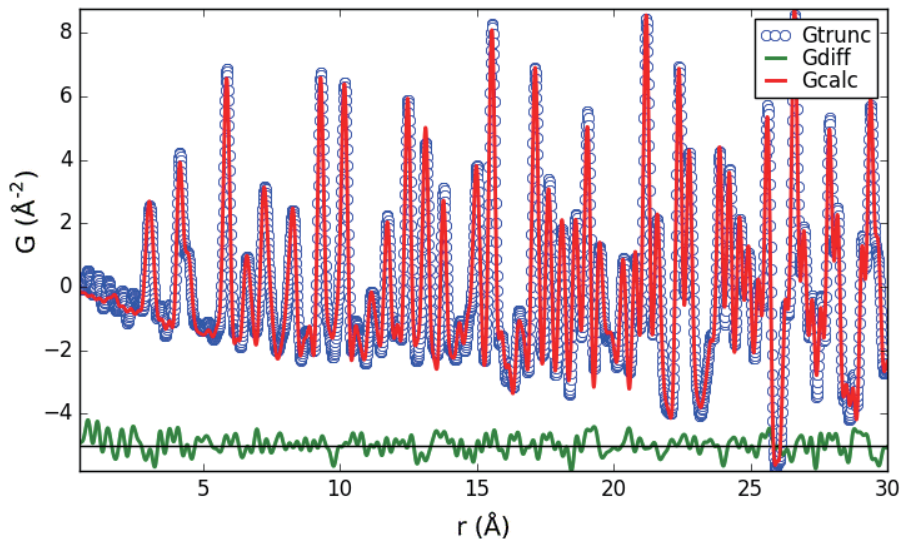
科學家一直渴望深入瞭解材料分子的三維空間結構，以握住掌控材料性質的關鍵。這個追求適用於各種材料，包括超導材料、能源材料和奈米材料等。在此過程中，影響分子特性的其中一個最關鍵元素是化學鍵結。長久以來，為了理解分子的鍵結類型和鍵結強度，科學家經常依賴材料的晶體長程有序排列特性，使用 X 光或中子繞射等技術，以獲得分子的平均結構。然而，在奈米材料領域，分子的局部結構分佈通常支配其物性行為。因此，揭示分子短程有序排列的結構資訊，一直是科學界渴望深入探索的課題。在過去的十年中，隨著同步輻射加速器的快速發展，高能量 X 光和相對應的高能量 X 光偵檢器紛紛出現，透過 X 光全散射技術 (total scattering method)，我們現在能夠獲取材料結構中短程有序的資訊。這也使得每個化學分子的獨特原子對空間分佈形成一個獨特的結構資訊，有如人類的 DNA 序列一

樣。這種一維的原子對距離就像條碼資訊，讓科學家有機會更直觀地理解時空中材料結構的分佈，這也為未來的快速結構鑑定提供了可行性。圖一展示了 TPS 19A 光束線網頁的基因庫條碼。

X 光全散射實驗包括了布拉格繞射和漫散射的資訊。漫散射 (diffuse scattering) 是粉末繞射實驗中記錄的強度訊息的一部分，通常被視為背景強度。然而，實際上漫散射包含了大量有關樣品局部有序性的資訊。因此，我們可以通過將原始散射強度訊號轉換成 $S(Q)$ (全散射結構函數， Q 為空間頻率)，然後進行傅立葉轉換，以獲得原子成對分佈函數 (Pair Distribution Function, PDF)，如式一所示，在這個實驗中，關鍵是獲得具有足夠統計 Q_{\max} 值的散射數據。一般來說， Q 值至少應達到 20 \AA^{-1} 。



圖二 理論模擬原子成對分佈函數， LaB_6 (SRM 660c), (La...La, La...B, B...B)。



圖三 X 光全散射實驗 - 成對分佈函數分析, LaB₆ (SRM 660c)。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (\text{式一})$$

原子成對分佈函數是一個用於描述材料的結構和原子排列方式的工具。它適用於固體和液體中原子、分子的位置分佈分析，與布拉格繞射不同，不僅限於結晶性材料，因此其應用領域更加廣泛。通過了解材料中每個原子相對於其他原子的位置，我們可以建立一個描述原子間距離分佈的函數。例如圖二，對於標準品 LaB₆ (SRM 660c)，以高解析度粉末繞射數據經結構精算之晶體結構為起點，建立整個晶格中所有原子相對座標位置後，進行成對分佈函數模擬。為了能夠理解不同類別原子對分佈的貢獻，將其中所有可能的原子成對取樣模擬，獲得 La...La、La...B 與 B...B 三種主要的成對關係。以 La...La 來說，在 4.1Å、5.8Å 和 7.2Å 分別是單位晶格內軸上相鄰原子對、晶格面上對角線原子對和晶格對角線的 La...La 距離。對於 La...B 來看，存在兩組主要的分佈於 3.0Å 及 4.5Å，分別是與 La 相鄰較近和較遠的三個硼原子距離，而對於 B...B 距離，較明顯的是約莫 1.7Å 長的硼正八面體的邊長距離。原子成對分佈函數能夠提供晶體結構中原子的排列方式，包括原子之間的距離和角度，也能提供無序材料局部環境的信息，因此可用於研究材料的相變性質，例如溶解度、熔化和凝固等行為，因為這些性質通常與原子間距離的變化相關。原子成對分佈函數是一個重要且必要的工具，它將有助於科學家更深入地理解材料的結構和性質，並在材料科學和化學研究中發揮著關鍵作用。

TPS 19A 高解析度粉末繞射光束線團隊嘗試利用 30 keV (0.41328 Å) 及一維偵檢器 MYTHEN 18K 進行全散射實驗，目前可獲得的最高散射向量 Q_{\max} 約莫為 26.7Å^{-1} ，其間需要一系列必要且艱鉅的數據校正程序，才可獲取精確的原子成對分佈函數。圖三展示了標準樣品 LaB₆ (SRM

660c) 的成對分佈函數實驗數據，經過真實空間結構解析 (PDF 擬合) 後，已經能夠相當準確地描述材料分子的空間排列。這表明，目前 TPS 19A 已經同時具備高解析度粉末繞射和全散射實驗的能力，能夠在一次實驗數據中獲得兩種資訊，進行雙空間結構解析 (倒數空間和實空間)。通過使用 Rietveld 結構精算和成對分佈函數擬合等技術，為未來研究材料結構提供了更多可能性。

會議/課程

- 2023 台灣創新技術博覽會 - 未來科技館
實體：2023 年 10 月 12 日至 14 日
線上：2023 年 10 月 6 日至 2024 年 3 月 6 日
- 光源啟用三十週年慶 (10 月 23 日)
- 第二十九屆用戶年會暨研討會 (10 月 23 日至 26 日)
- Open House (11 月 12 日)
- JACoW 訓練課程 (11 月 28 日至 12 月 1 日)
- 第十屆近室壓 X 光光電子能譜術國際會議 (APXPS) (12 月 5 日至 8 日)