結晶 PDF 解析の最前線

社本 真一, 樹神 克明, 飯久保 智*

(日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門, 東北大学 原子分子材料科学高等機構*)

Front Line of the Atomic Pair Distribution Function Analysis

Shin-ichi Shamoto, Katsuaki Kodama, Satoshi Iikubo*

(Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency,
WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*)

ABSTRACT

Recent studies of crystalline materials by the atomic pair distribution function (PDF) analysis are introduced. Wide Q -range of diffraction patterns obtained by total scattering diffractometers at intense pulsed neutron facilities such as Materials and Life Science Facility in J-PARC are suitable for the PDF analysis, where high Q -resolution measurement can also be carried out simultaneously. One of the novel research topics is the size and the form of nano-structured materials. Another is local lattice distortion in a functional material, *i.e.*, a giant negative thermal expansion material $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$.

Keywords: *atomic pair distribution function analysis, PDF, pulsed neutron powder diffraction, crystalline material*

1. はじめに

結晶 PDF 解析は, 一般に(1)式のように散乱パターンを補正して規格化した構造因子 $S(Q)$ をフーリエ変換した拡張 2 体分布関数 PDF, $G(r)$, を利用した解析である[1]. これはパターンソン関数とも呼ばれ単結晶の構造解析にも用いられるが, バックグラウンドに現れる散漫散乱を含めて散乱強度を絶対値で取り扱うことで, 散乱ピークだけの消滅則から導かれる空間群では表現できないサイトの原子の局所構造情報も求めることが可能となる. この点が平均構造の解析法と異なる. 結晶 PDF 解析では, 単結晶を用いた 3 次元的な解析も試みられており, 同様に表面などの 2 次元, 積層薄膜の厚さ方向の 1 次元などの解析も原理的に可能である. ここではランダムに配向した粉末試料の場合について述べる. そのため散乱情報はデバイシェラーリングを横切る逆格子ベクトル Q の 1 次元情報へ射影される.

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

構造因子 $S(Q)$ を求める手法はアモルファスの構造解析の場合と同じであるが, 原子間距離や角度の分布が狭い結晶の場合には, いくつかの独特の特徴がある. 具体的には小さな歪みを求めることから高い実空間分解能が必要になる. 例えば, 遷移金属酸化物では格子歪みの大きい例としてヤーン・テラー歪みがあり, LiNiO_2 では NiO_6 八面体

の Ni-O の原子間距離が $1.92 \text{ \AA}$ と $2.06 \text{ \AA}$ の 2 種類になる[2]. この $0.14 \text{ \AA}$ の違いがわかるまで実空間分解能を良くするためには, 大きな Q 領域まで統計精度の高い測定をする必要がある. 実空間分解能は $\Delta r \sim \pi/Q_{\text{max}}$ で決まることから, この場合には $Q_{\text{max}} > 25 \text{ \AA}^{-1} \sim \pi/0.14 \text{ \AA}^{-1}$ の散乱データが必要となる. また LiNiO_2 のヤーン・テラー歪みでは隣同士の相関はあるものの長距離秩序は伴わず, ドメインを形成する. 観測可能な最大の距離は, $r_{\text{max}} \sim \pi/\Delta Q$ となることから, この長距離の原子対相関を調べるには散乱パターンの Q 分解能, ΔQ , を良くする必要がある. つまり高い Q 分解能で, 大きな Q 領域まで測定することが必要になる. これは本来互いに相反する条件であることから, これを実現するには, 幅広い Q 領域で高強度の中性子ビームが必要になる. これは中性子源として原子炉でも可能ではあるが, 核破砕反応によるパルス中性子源が適している. パルス中性子源で得られる幅広いエネルギーの中性子(白色中性子)を飛行時間法で観測すると, 低エネルギーから高エネルギーまでの中性子を無駄なく利用することができる. さらに測定対象が非磁性体であれば, 中性子が散乱されるのは, ほとんど広がり無い原子核であることから, 中性子では原理的に散乱パターンを大きな逆格子空間まで測定することができる. 大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)[3]は, 今後世界最高レベルのパルス中性子源となることから, 実空間分解能と実空

間領域の両方をあわせると、これまで見えなかった領域の測定が可能となる。このことで、科学として新しい研究領域の開拓が期待される。結晶 PDF 解析はまさにその恩恵を受ける手法の一つと言える。一方ここで紹介することは放射光 X 線でも同様に考えられる。2 種類以上の元素を含む化合物では原子形状因子の問題はあるものの、高エネルギー X 線により幅広い Q 領域を高分解能で測定することが可能であり、中性子と相補的に利用することで、より強力なツールとなる。強度が強くなれば、中性子では偏極中性子を用いたり[4]、放射光 X 線では異常分散を用いたり[5]することで、さらにいろいろな実験を行うことが容易になる。

アモルファスの構造解析と同様に、結晶 PDF 解析の原子分布の記述には、2 体分布関数 $g(r)$ (atomic pair distribution function) とよばれる関数、平均原子数密度 ρ_0 のとき $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ によって与えられる動径分布関数 $RDF(r)$ 、 r に関する重み付けを長距離まで伸ばした拡張 2 体分布関数 (以下では、対相関関数) $G(r)$ ($g(r) - 1 = G(r) / 4\pi r \rho_0$)、あるいは全相関関数 $T(r) = 4\pi r \rho_0 g(r)$ を用いる。 $g(r)$ の意味は、任意の原子から距離 r だけ離れた位置に別の原子を見出す確率に相当する。しかし、結晶の長距離での原子対相関を調べるには、ピーク強度に r 依存性が表れにくい拡張 2 体分布関数 $G(r)$ を用いるのが便利である。

2 体分布関数から短範囲構造である原子対相関距離ならびにその配位数がピーク位置ならびにその面積から求められる。しかし、粉末試料の回折実験からは 1 次元の構造情報しか得られないことから、3 次元構造の情報を得るために構造のモデル化が不可欠である。そのため $G(r)$ や $S(Q)$ を基にして構造モデルを構築する逆モンテカルロ法 (RMC 法: Reverse Monte Carlo modeling) [6,7] や $G(r)$ の実空間情報から最小二乗法により原子位置を決定する実空間最小二乗法 (PDFFIT) がある[8]。

例えば、結晶 PDF 解析法の独特の特徴として、格子振動を反映して最隣接原子間が距離を保ったまま原子対が振動することで最隣接原子間距離のピーク幅が長距離のものに比べて狭くなることが見つかっている[9]。近年ではこれをさらに発展させ、フォノン分散が求められており[10]、今後は結晶が得られないナノ物質でも固有のフォノンやマグノンの分散が求まる可能性がある。また別の例として、格子定数の異なる 2 つの物質を固溶させたとき、固溶体の格子定数はその間を直線的に変化すること (ベガード則) が知られているが、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ では固溶前の長さの異なる In-As と Ga-As の 2 つの結合長が固溶比に伴って共存することが見つかっている[11]。また局所構造歪みは、リラクサー強誘電体や強誘電性と磁性が共存するマルチフェロイック物質でも顕著であり、多くの特徴的な研究がなされている[12,13]。一般に粉末試料から結晶構造を決定するには、リートベルト解析が有効であるが、これに加えてこの結晶 PDF 解析を行い、構造を確認することが望ましい[13]。

他に、ナノ物質では一般に格子定数を正確に求めることができないが、結晶 PDF 解析を用いることで正確な格子定数を求め、隣接した類似相を区別することもできる[14]。これに関連してナノ物質中の格子歪みを調べる研究もなされている[15]。

以上のように結晶 PDF 解析では、結晶格子中の周期構造から外れた格子歪みを取り扱うことから、結晶とアモルファスの中間を調べる手法と言えり。そこには同様に周期境界条件が使えない例としてナノ物質も含まれる。 Q 分解能の高いデータを用いて長距離にわたる PDF 情報を解析することで、ナノ粒子の形とサイズも議論できる[16]。この詳細は 2 章で述べる。また機能性材料への応用例として、負の熱膨張材料を 3 章で取り上げる。

(社本真一)

2. ナノ粒子の対相関関数に対する有限サイズ効果

現在の最先端のパルス中性子施設にある高分解能全散乱装置を用いると対相関関数は $100 \text{ \AA}$ 以上の原子対相関をプローブできる。このような長距離の原子対相関をナノ粒子について議論する場合には、周期的な単位胞からなる結晶構造解析で用いる系が無限大という仮定は成り立たず、粒子の有限性を考慮する必要がある。 r が粒子サイズ程度の場合の動径分布関数の概念図を Fig. 1 に示す。半径 r 、厚さ dr の球殻中に存在する粒子数が $RDF(r)dr$ である。(a)の場合には系が無限大 (バル

Fig. 1 Schematic diagram of radial distribution function for a nanoparticle whose size is comparable to r .

ク物質) の場合と同様に球殻は粒子内に完全に収まっている。しかし原点に選ぶ原子の位置を変えると、(b)のように球殻の一部 (灰色の部分) は粒子の外にはみ出してしまふ。灰色の部分には球殻の原点にいる原子と対を組む原子は存在しないから、動径分布関数の強度はバルクの場合と比べてそれだけ小さくなる。この効果は当然のことながら r の増大とともに顕著になる。結果としてナノ粒子の動径分布関数、ひいては対相関関数はバルクの場合と比べ、 r の増大とともに強度が減衰することになる。また図から容易に予想がつくように、この強度の減衰は粒子のサイズはもちろんのこと形状にも依存する。逆に言えば対相関関数の減衰の様子から、粒子サイズと形状についての情報が得られることが期待される。そこで我々はこのようなナノ粒子の有限サイズによる効果を

取り入れた対相関関数の表式を導出した．導出の詳細については参考文献 16 をみていただくとして，有限サイズをもつ粒子の対相関関数 $G_{\text{nano}}(r)$ は，同じ結晶構造をもつバルク物質の対相関関数 $G_{\infty}(r)$ を用いて以下のようにかける．

$$G_{\text{nano}}(r) = f(r)G_{\infty}(r) \quad (2)$$

関数 $f(r)$ は粒子の有限サイズによる減衰因子である．すでに述べたように $f(r)$ は粒子のサイズと形状に依存する．例として十分に長いロッド状の粒子と球および球殻について計算された減衰因子を Fig. 2 に示す．形状によって減衰に違いが生じることがわかる．微粒子のサイズや形状の決定には小角散乱が用いられることが多いが，減衰因子が小角散乱であられる散乱関数と以下の式で関連づけられることも明らかになっている[16]．

Fig. 2 (a) Three-dimensional scheme of nanobelt with width a and thickness t , and the damping factor of the nanobelt. (b) Sectioned diagram of spherical shell with radius a and thickness t , and the damping factor of the spherical shell.

$$S_s(Q) = \frac{1}{Q} \int 4\pi r (\rho_0 - \rho_v) f(r) \sin Qr dr \quad (3)$$

ここで $S_s(Q)$ は小角散乱の散乱関数を原子数密度および散乱長で規格化した関数であり， ρ_0 は粒子内部の原子数密度， ρ_v は粒子と粒子間の真空部分を平均した，試料全体での数密度である．この関係から対相関関数の強度の減衰から粒子サイズと形状を議論できることがわかる．

最後に具体的な例としてアナターゼ構造をもつ TiO_2 ナノ粒子の対相関関数を Fig. 3 に示す．挿入図は電子顕微鏡で観測した粒子の粒径分布を示す．粒子の形状はおおよそ球状である．粒子の直径はおおよそ 30~50 Å だから，測定された対相関関数の最大距離 40 Å と同程度である．測定から得られた対相関関数と，バルクの TiO_2 のそれ（灰色のライン）とを比較すると，観測された対相関関数の強度が r の増大とともに減衰していることが明らかにわかる．黒線はバルクの対相関関数に(2)式を用いて計算した対相関関数である．計算では挿入

図に示した粒径分布を考慮して，減衰因子は $f(r) = \sum_d N_d f_d(r)$ としている． N_d は直径 d の粒子の割合， $f_d(r)$ は直径 d の球状粒子の減衰因子である．計算結果は測定データをよく再現できている．この結果はこれまで述べてきたナノ粒子の有限サイズ効果の存在，およびそれを考慮して導出した新しい表式が正しいことを示している．（樹神克明）

Fig. 3 PDF of anatase TiO_2 nanoparticle obtained by neutron diffraction is shown by open circles. The gray and black lines show the PDF of bulk TiO_2 and the PDF modified by eq. (2), respectively. Inset shows a diameter distribution of the TiO_2 nanoparticles.

3. 巨大負熱膨張材料の結晶 PDF 解析

PDF を用いた局所構造解析の例として，最近著者らがけた逆ペロフスカイトマンガン化合物の研究を紹介する．この物質は熱膨張抑制剤として大きな需要を持つ負熱膨張材料のひとつである．産業技術の高度化，精密化により，近年ではわずかな熱膨張でさえ制御したいという要望が広く存在している．竹中らによって開発された，逆ペロフスカイト系負膨張材料の有用性については他の文献に譲り[17-20]，ここでは「結晶 PDF 解析が，負熱膨張材料の研究にどのように役に立ったか」に焦点を絞る．負熱膨張は低温でおこる体積膨張によって生じるものであるが，これは金属磁性体にしばしば見られる磁気体積効果である．一次転移の磁気体積効果は実用には不向きであるが，二次転移的な，なだらかな磁気体積効果は実用材料になる可能性がある．ところが竹中らの研究によると，逆ペロフスカイト系において二次転移的な磁気体積効果は，わずかに Ge や Sn のドーブという限られた固溶系にのみ見られるという，大変特異な振舞いであることが示唆されていた．我々はこの限定的な物性は Ge と Sn のドーパントの化学的な性質に起因しており，ドーパントが与える影響は局所的なものになると考えた．この系のように，何らかの構造の乱れが面白い物性に影響を与えていそうな場合に，結晶 PDF 解析は大きな力を発揮する．結晶 PDF 解析の結果に取りかかる前に，リートベルト解析の結果を示す(Fig. 4)[21]．これ

はブロードな磁気体積効果を示す $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ の結果である。逆ペロフスカイト系の大きな磁気体積効果は、立方晶(Pm-3m)かつ Γ^{5g} 型反強磁性秩序と結びついており[22], 初期構造モデルとしてはこの立方晶を用いた。図に示された小さなR因子を見れば、この方法に経験のある方は、この構造は立方晶と判断するだろう。同様に、鋭い一次転移的な磁気体積効果を示す、 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}\text{N}$ や Mn_3GaN も平均構造は立方晶で理解することができる。リートベルト法は回折パターンに現れる

Fig. 4 Observed (crosses), calculated (solid line), and difference patterns resulting from the Rietveld analysis of the neutron powder diffraction data for $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ at 400 K. Bragg reflections are indicated by tick marks. The lower tick marks are given for the impurity phase, MnO.

幅の狭いブラッグ散乱を解析し、平均構造を得る手法である。平均構造をみている限り、ドーパントの影響は明らかではない。

これに対し回折パターンをフーリエ変換して得られる結晶 PDF では、逆格子空間でブロードな散漫散乱成分も、実空間では幅の狭いシャープな構造を持ちうる。これが結晶 PDF の有する最大のメリットである。パルス中性子を使って high- Q まで測定した回折パターンを規格化し、それをフーリエ変換して原子対相関関数を求めた(Fig. 5)。 $\sim 2\text{\AA}$ の負のピークは Mn-N 相関、 $\sim 2.7\text{\AA}$ の次近接ピークは Mn-Mn 相関と Mn-Cu(Ge)相関の和をそれぞれ示している。まず実験データとリートベルト解析から得られた立方晶の計算値を比較する。両者の Mn-N 相関には顕著な違いが見られず、立方晶から期待される次近接ピークはシングルピークになっているのに対し、実験データは二つのピークに分裂している。これが $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ の結晶構造は局所的に歪んでいるという実験的な証拠である。図中に示してあるように、このピーク分裂は Mn_3GeN の低温正方晶($I4/mcm$) [23], すなわち Mn_6N 八面体の回転によって説明することができる。このことから $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ は、平均構造は立方晶であるが、局所的には八面体が回転した構造であることがわかった。ブロードな磁気体積効果を示す物質のみで、大きな八面体の回転が見られたことから、著者らは、この局所的な八面体の回転がブロードな磁気体積効果に重要な役割を持

っていると考えている。このような観測結果は、材料開発という応用面に影響を与えることはもちろん、磁気体積効果の基本的な理解にも重要な情報を与えている。そもそも磁気体積効果が多くの研究者の注目を集めるきっかけとなったインバー合金の異常な振舞いは、bcc と fcc の相境界に観測されている[24]。インバー合金の相境界における局所構造は大変興味深い問題である。PDF を用いた局所構造の研究が、関連した問題にブレイクスルーをもたらす可能性は大きいと考えている。

(飯久保智)

Fig. 5 Experimental PDF (crosses) and calculated PDFs with cubic model (dashed line) and rotational model (solid line) for $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ at 400 K.

4. まとめ

今後 J-PARC の MLF では、高強度全散乱装置 NOVA と茨城県材料構造解析装置 iMATERIA で、結晶 PDF 解析用のデータが得られるようになり、独自のソフトも開発される予定である。NOVA では世界トップレベルの高い強度により、少量の試料でも短時間で高精度の測定が可能であり、iMATERIA では高分解能により、幅広い実空間領域の測定が可能である。紙面の都合もあり、ここでは基礎的な話は割愛し、さらに最近の結晶 PDF 解析のめまぐるしい進展もその一部しか紹介できなかった。これらの点については参考文献 1 やその他の解説を参考にしていきたい[25]。また読者の中で興味をもたれた方はぜひ我々に問い合わせをいただき、結晶 PDF 解析を試みていただきたい。

謝辞

ここで紹介した結晶 PDF 解析のデータは、米ロスアラモス国立研究所 LANSCE の NPfD で測定され、そのデータ解析には、PDFgetN[26] と PDFFIT[8]が用いられた。またこの研究の一部は、基盤研究(B)「高分解能全散乱装置で見てくるナノ構造」(課題番号 19310082), および物材機構、理研及び原子力機構の三機関連携研究として行われた。

参考文献

- [1] T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*, Pergamon, Amsterdam, 2003.
- [2] J.-H. Chung, Th. Proffen, S. Shamoto, A. M. Ghorayeb, L. Croguennec, W. Tian, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, and T. Egami, *Phys. Rev. B* **71**, 064410 (2005).
- [3] <http://is.j-parc.jp/MLFuser/>
- [4] Y. Wu, W. Dmowski, T. Egami, and M. E. Chen, *J. Appl. Phys.* **61**(8), 3219 (1987).
- [5] V. Petkov, I.-K. Jeong, F. Mohiuddin-Jacobs, Th. Proffen, and S. J. L. Billinge, *J. Appl. Phys.*, **88**, 665 (2000).
- [6] R.L. McGreevy, *J. Phys.: Condensed Matter*, **13**, R887 (2001).
- [7] <http://www.isis.rl.ac.uk/RMC>
- [8] <http://discus.sourceforge.net>
- [9] I.-K. Jeong, Th. Proffen, F. Mohiuddin-Jacobs, and S. J. L. Billinge, *J. Phys. Chem. A* **103**, 921 (1999).
- [10] A. L. Goodwin, M. G. Tucker, E. R. Cope, M. T. Dove, and D. Keen, *Phys. Rev. B* **72**, 214304 (2005).
- [11] V. Petkov, I.-K. Jeong, J. S. Chung, M. F. Thorpe, S. Kycia, and S. J. L. Billinge, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4089 (1999).
- [12] 例えば, I.-K. Jeong, T. W. Darling, J. K. Lee, Th. Proffen, R. H. Heffner, J. S. Park, K. S. Hong, W. Dmowski, and T. Egami, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147602 (2005).
- [13] 例えば, K. Kodama, S. Iikubo, S. Shamoto, A. A. Belik, and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**-12, 124605 (2007).
- [14] S. Shamoto, K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi, N. Yamada, and Th. Proffen, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**-11, 8789 (2006).
- [15] B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. A. Waychunas, and J. F. Banfield, *Science* **305**, 651 (2004).
- [16] K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi, and S. Shamoto, *Acta Cryst. A* **62**, 444 (2006).
- [17] K. Takenaka and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 261902 (2005).
- [18] K. Takenaka and H. Takagi, *Mater. Trans* **47**, 471 (2006).
- [19] 竹中康司, 高木英典, *固体物理* **41**-5, 361 (2006).
- [20] K. Takenaka, K. Asano, M. Misawa, and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011927 (2008).
- [21] F. Izumi, T. Ikeda, and T. Mater. Sci. Forum **198**, 321-324, (2000).
- [22] S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, and S. Shamoto, *Phys. Rev. B* **77**, 020409R (2008).
- [23] D. Fruchart and E. F. Bertaut, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**-3, 781 (1978).
- [24] E. F. Wasserman: *Ferromagnetic Materials Vol. 5*, edited by K. H. J. Bushow and E. P. Wohlfarth (Elsevier Science Publishers, 1990) p.237.
- [25] 社本真一, 鈴谷賢太郎, 神山崇, 樹神克明, 大友季哉, 福永俊晴, *プラズマ・核融合学会誌*, **84**-6, 323 (2008).
- [26] <http://pdfgetn.sourceforge.net/>