

結晶 PDF (Pair Distribution Function) 解析で観る短配位-中距離構造の世界

米田安宏

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター
放射光エネルギー材料研究ディビジョン 環境・構造物性研究グループ
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

2体相関分布関数 (pair-distribution function) 法は、短距離 (ユニットセル以下) から中距離レンジ (ナノメートルスケールオーダー) の構造を可視化する手法である。従来は液体やアモルファスなどの非晶質物質に対して適用されてきたが、放射光 X 線やパルス中性子線などの光源を用いることで結晶化した物質にも用いられるようになった。強誘電体や磁性体、水素吸蔵合金など、ドメインを介在した物性はドメイン構造があるために従来の結晶構造解析で得られる平均構造ではドメイン内部の構造との間にずれが生じる。PDF 解析は局所構造と平均構造の橋渡しをする手法として注目されている。本稿では特に、放射光を用いた結晶 PDF 解析について研究手法の開発と利用研究の概要を述べる。

1. はじめに

結晶構造には群という周期的な対称性を記述する数学があり、結晶全体の構造を空間群とユニットセルに関するパラメータで記述することができる。しかし、結晶の原子配列に乱れが生じ、たった一つの単位胞や周期的対称性では記述できなくなった場合はどうであろうか。このような不規則系の物質の構造を記述するために統計的平均量である 2 体分布関数が用いられる¹⁾。

2 体分布関数は一般的に $g(r)$ と表記される。 $g(r)$ はある瞬間に時間を止めて任意の原子から周囲を見た時に、その原子を原点として動径方向に距離 r の位置に原子が存在する確率である。気象学分野ではフラクタル次元の解析にも用いられることがある 2 体分布関数であるが²⁾、従来は液体やアモルファスなどの非晶質物質の構造の記述に使われてきた。これを結晶領域にまで拡張したものが 2 体相関分布関数 (pair-distribution function, PDF) である³⁾。PDF 関数は $G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$ で定義される。 $g(r)$ と同じ名前であるので間違えないよう注意が必要である。PDF はその定義から、 $g(r)$ に r を乗じて長距離相関に重みを付けて平均の原子分布を差し引くことで広い r 範囲で振動が強調されるようになっている。従って、大きい r の長距離レンジの相関まで得られるため結晶の解析に適している半面、正確な PDF 関数を得るためには散乱強度の絶対値を広い $Q = 4\pi/\lambda \sin \theta$ 領域で従来の粉末回折実験に比べて、はるかに高い精度で決定する必要がある⁴⁾。そのため、結晶 PDF 解析を効率的に行うためには放射光

X 線やパルス中性子線などの大強度のソースが必要となる。PDF 関数、 $G(r)$ は回折実験によって得られる構造因子 $S(Q)$ のフーリエ変換によって直接求めることができる。

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

結晶は液体やアモルファスなどの非晶質物質と異なっており、原子間距離や角度の分布が狭い。このことから高い実空間分解能を持った PDF 関数が必要になる。実空間分解能を高くするためには、大きな Q 領域まで統計精度の高い測定をしなければならない。一方で、結晶構造特有の長距離の原子対相関を調べるには散乱パターンでの Q 分解能も良くする必要がある。一般に、 Q 分解能を高くすると散乱強度は弱くなるため、この相反した条件を満たすことができるビームソースこそが放射光 X 線であり、パルス中性子線である。

放射光を用いた結晶 PDF 解析は 1997 年にコーネル大の放射光施設 CHESS を利用した初めての論文が掲載された⁵⁾。1997 年は SPring-8 がユーザー利用を開始した時期でもあり、SPring-8 の高エネルギー特性を活かした実験手法として注目されていた。しかし、放射光を用いた局所構造解析手法としては X 線吸収微細構造 (XAFS) という非常に強力なライバルが存在するため、PDF 解析が SPring-8 においてユーザーに広く使われる環境を構築するには、XAFS と同じく偏光電磁石ビームラインでの実験を可能にする必要があった。そこでまず、PDF 解析の

ための集光光学素子の開発の概要，放射光を用いた PDF 解析の利用例について概説する。

幸運にも，SPring-8 では偏光電磁石ビームラインでも高エネルギー領域の X 線を利用することができるため大きな Q 領域までを測定することが可能である。しかし，偏光電磁石ビームラインはアンジュレータビームラインに比べるとビーム強度が約 4 桁落ちるため，集光素子が必須である。高い分解能と散乱強度という実験条件を満たすために開発に取り組んだのがサジタルフォーカスベンダーである。偏光電磁石ビームラインの横方向の発散角は非常に広く，例えば SPring-8 標準偏光電磁石ビームラインの BL14B1 においては，サンプル位置ではビームサイズが 70 mm 程度に広がってしまう。横方向に広がったビームを集光し，実験に利用できるビーム強度を向上させるための光学素子が必要である⁶⁾。サジタルフォーカスベンダーは結晶弯曲機構とこれに挟み込むシリコン結晶で構成されており，分光器第二結晶として SPring-8 二結晶標準分光器に組み込まれる。結晶を曲げ込んだ状態で使用するため，結晶性の低下による分解能の悪化が懸念される。しかし，SPring-8 二結晶標準分光器の分解能は 2 つの結晶のうち，結晶性の良い方で決まるため，たとえ第二結晶をサジタルフォーカスベンダーに置き換えても，分解能は第一結晶で決まるため，分解能はそれほど悪くはならない。また，第一結晶もグラファイトガスケットの利用によって結晶の歪みを軽減したフィンクーリング型直接冷却結晶を用いており，熱歪みによる結晶性の低下も軽減している。サジタルフォーカスベンダーの導入により，サンプル位置でのビームサイズは 0.2 mm で，微量のサンプルでも PDF 解析が可能となっている⁷⁾。

PDF 関数を用いた構造解析では構造因子 $S(Q)$ を求めるのだが，正しい $S(Q)$ を得ることはなかなか難しい。実験で得られる散乱強度 $I(Q)$ は，散乱に寄与している原子数や原子種によって異なっているので，それを原子数と原子 1 個の散乱強度で規格化する。これが $S(Q)$ である。 $I(Q)$ から $S(Q)$ を得るには，吸収補正，多重散乱，非弾性散乱などの種々の補正を行う必要がある。放射光 X 線回折では中性子に比べて high- Q 側の散乱強度が微弱であるため中性子回折で得られるほどの high- Q 側のデータを取得することはできない。これは X 線回折によって得られた PDF 関数は中性子回折によって得られた PDF 関数に比べて実空間分解能が劣ることを意味する。しかし，high- Q 側の測定データは補正項が大きく， $I(Q)$ から正しい $S(Q)$ を算出することが難しい。特に中性子回折の補正は困難で正しい $S(Q)$ を得るにはそれなりのスキルが必要である。この点，X 線回折では補正項の少ない部分だけを使って PDF 関数を導出すると考えることもできる。さらに X 線回折の補正項は非常に強い Q 依存性があるため，補正項に恣意性が入ることも少ない。従って放射光 X 線回折では，どこのビームラインで誰が測定した

データでも，ほぼ同じ $S(Q)$ が得られる。このことは，PDF 解析が放射光実験で広く利用されるようになった理由の一つであろう。

2. ビスマス層状化合物

結晶 PDF 解析を用いた短配位構造の研究例として層状化合物を取り上げる。

鉄-砒素系超伝導体やビスマス層状強誘電体の層状化合物たる結縁は，レイヤー面内と鉛直方向とでは結晶としての周期性が維持される距離（コヒーレントサイズ）が異なることである。しかしながら，従来の結晶構造解析においては，たった一つの周期的構造を仮定しなくてはならない。従って，層状化合物のような 2 種類以上のコヒーレントサイズを有する物質においては，構造を平均構造では正しく反映できていないため，周期的構造を仮定しない結晶 PDF 解析が有効である。

Fig. 1 はビスマス層状化合物の一種であるビスマスタングステート (Bi_2WO_6) の結晶構造である。ビスマス層状化合物に関しては，粉末 X 線回折で得られた結晶構造と単結晶 X 線回折で得られた結晶構造が一致しないことがあり，結晶 PDF 解析を適用することとした。 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層とペロブスカイト層 ($A_{m-1}B_mO_{3m+1}$)²⁻ で構成されている Bi_2WO_6 は従来型の結晶構造解析によって $T_C=940^\circ\text{C}$ で相転移を起こし，強誘電的な斜方晶系点群 $mm2$ の対称性（空間群 $Pba2$ もしくは $Pca2_1$ ）を持った構造に変化する⁸⁾。構造変化を伴う相転移として報告されているのは，この強誘電的相転移だけである。しかし，室温以下においても相転移を示唆する実験結果が示されており，平均構造ではアベレージアウトされた局所構造を見出す必要がある。

Bi_2WO_6 の相転移機構とそれに伴う構造変化を明らかにするには室温を挟んだ広範囲な温度変化実験を行わなければならない。高温実験には電気炉が必要であるし，低温実験には冷凍機が必要で，試料環境に応じたセットアップの

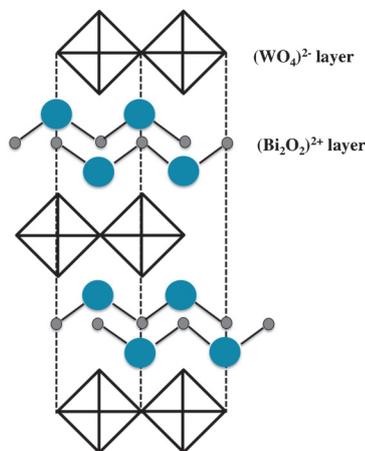


Fig. 1 Crystal structure of Bi_2WO_6 at room temperature.

変更が必要である。また、高温領域と低温領域とでは Bragg 反射の幅が温度因子によって大きく変化するため、光学系のセットアップも異なってくる。そこで、「いつ、どこで、誰が」測定しても同じ $S(Q)$ が得られるという放射光の特性を活かして、高温領域は BL04B2 で、低温領域は BL14B1 でデータを取得する。BL04B2 には一結晶の横振りの分光器がインストールされており、分解能よりはビーム強度を重視した光学系であるため、高温領域の微弱な Bragg 反射のデータを取得することに適している^{9,10}。また、BL04B2 には1000°Cまで温度上昇が可能な高温用アクセサリも備わっている。一方、BL14B1 には二結晶 SPring-8 標準分光器がインストールされた分解能重視の光学系で低温用アクセサリが備わっている。アクセサリの取り換えや光学系の変更を行って一つのビームラインで全ての実験を行うよりも、ビームラインを使い分けてデータを取得した方が効率的に実験を行うことができる。

実験的に得られた Bi_2WO_6 の PDF の温度変化を Fig. 2 に示す¹¹。また、平均構造を初期パラメータとして実空間モデリングを行った結果も合わせて示してある¹²。PDF の算出、および実空間モデリングは、コロンビア大

学の Billinge グループが配布しているソフトウェアである PDFgetX2^{13,14} と PDFgui¹⁵ を用いて行った。特に低温で得られた PDF では詳細な原子対相関が観測されているが、これらの微弱な原子相関もフィッティングによって再現できていることから、フーリエ変換の際に生じた打ち切り誤差によるものではないことがわかる。さらにフィッティングの結果から、比較的微弱な原子相関はレイヤーをまたぐ原子相関であることがわかった。これに対して高い PDF ピークはレイヤー内の強い原子相関に起因している。層状化合物の特徴を反映して、 Bi_2WO_6 は面内の相関が全ての温度領域でほとんど変化しておらず、鉛直方向の相関のみが変化している。 Bi_2WO_6 の相転移は温度因子の変化に伴って鉛直方向の相関が徐々に変化していると考えられることができる。特に200 K では鉛直方向の相関が大きく変化している。5 K においても Fig. 3(a) に示すように室温と同じ空間群でフィットできる。200 K における Bragg 反射の変化は Fig. 3(b) に示すように非常に僅かである。平均構造には相関の強い構造が選択的に反映されるため、このような弱い相関の変化を従来の結晶構造解析で見出すことは難しい。

3. ナノ結晶の短配位-中距離構造

一般的に Bragg 反射から得られる情報で構造解析を行

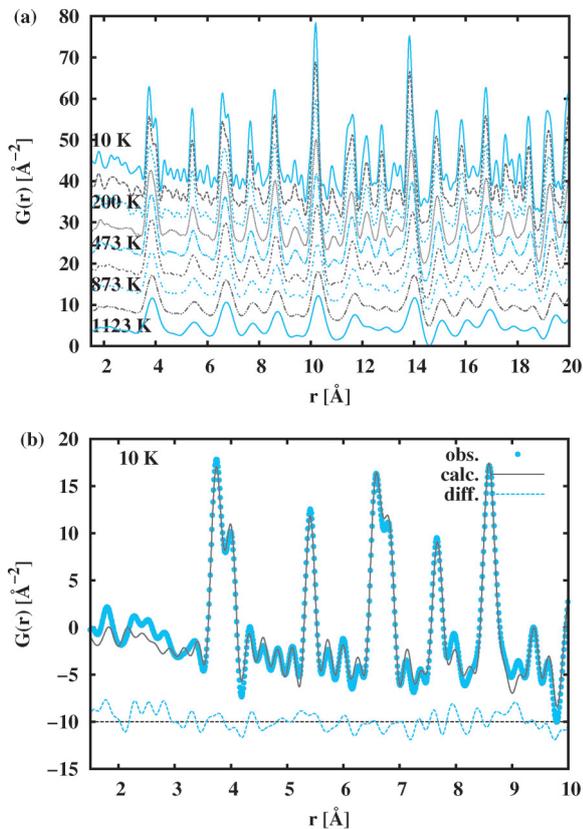


Fig. 2 (a) Temperature evolution of observed PDFs for Bi_2WO_6 . (b) Comparison of observed and calculated PDFs of Bi_2WO_6 at 10 K. (reprinted figure with permission from Ref. 12. Copyright (2014) JPS).

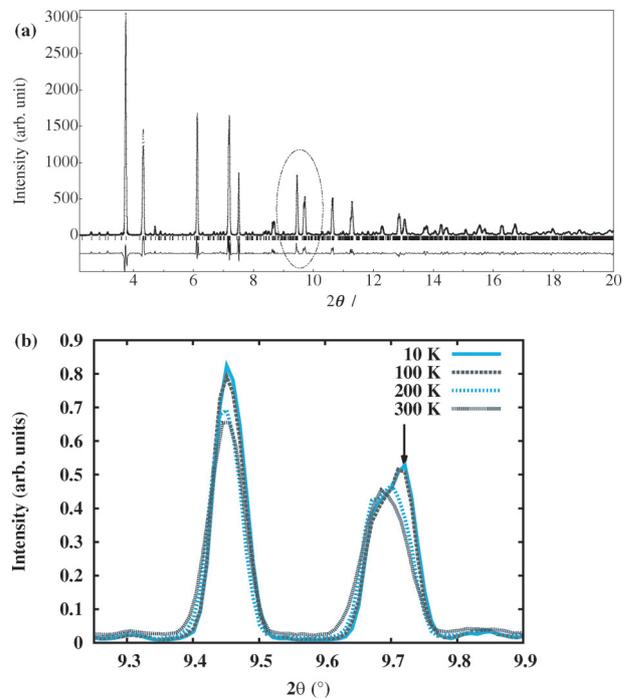


Fig. 3 (a) X-ray diffraction profile of Bi_2WO_6 observed at 5 K. (b) Temperature dependence of powder diffraction profiles of Bi_2WO_6 below 300 K. Bragg peak changed at 200 K indicated by arrow. (reprinted figure with permission from Ref. 12. Copyright (2014) JPS).

う場合、アボガドロ定数程度の周期的構造が仮定されている。しかし、結晶粒のサイズが微小になった場合、結晶構造解析に必要な繰り返し周期性がなく、周期的構造の欠損によってアベレージアウトされた平均構造は、本来の結晶構造とは異なってしまふ。このようなナノ結晶の構造解析においても PDF 解析が有効である。また、水熱合成法によって種々の酸化物ナノ結晶が合成できるようになったが、均一なサンプルの大量合成は難しく、中性子回折実験に必要なサンプル量が得られるとは限らない。偏光電磁石ビームラインを使った PDF 解析の場合、実験に必要なサンプルの目安は耳かき一杯程度であるため、中性子回折に比べて微量のサンプルでも適用することができる。

ただし、PDF 解析においても粒子形状因子や小角散乱効果などが現れるため解析が困難となる場合がある。特に PDF 解析で実際に求めることのできる実空間距離 (20~30 nm) 以下の粒子サイズの場合は注意が必要であり、社本らの解説に詳しく述べられている⁴⁾。結晶性のナノ粒子中では、周期的な単位胞の数が有限になり、散乱ピークの形状は粒子のサイズ、形状や表面状態にも依存する¹⁶⁾。さらに強誘電体の場合、結晶のナノサイズ化に伴って強誘電的ドメインも再構成されるため、より複雑である¹⁷⁾。

Fig. 4 (a) に粒径サイズの異なるチタン酸バリウム (BaTiO_3) ナノ結晶と、参照試料として測定した BaTiO_3 セラミックスの実験的に得られた PDF を示す¹⁸⁾。2種類のナノ結晶を用いたが、粒径サイズはどちらも 200 nm である。Nano-I は 200 nm サイズの粒子の中にさらに複雑に粒子が入り組んだ複合粒子で、Nano-II は単結晶粒子で構成されている。 BaTiO_3 の結晶構造は ABO_3 型のペロブスカイトで、**Fig. 1** に示した Bi_2WO_6 とよく似た 2次元性の強い結晶構造である。室温では正方晶歪によって自発分極が現れる強誘電体である。粒径サイズの減少に伴って正方晶歪は減少し、正方晶構造から立方晶構造に変化する。しかし、PDF 解析で観察した局所構造は正方晶歪をなおも残している。**Fig. 4 (b)** に正方晶歪を仮定したモデルフィッティングを行った結果を示す。複合粒子ですら局所的には分極発現機構を有している。一方、ナノ結晶の形状によって PDF に多少の変化が認められる。PDF 振幅強度の大きさは原子相関の強さを意味する。 r の小さいレンジで PDF 振幅強度の大きな、すなわち原子相関の強いナノ結晶は、キューブ状の単結晶粒子で構成されており、ピエゾレスポンスは強誘電性を示していることから、バルク同様のドメインを構成していると考えられる。強誘電ドメイン内においては分極揺らぎが小さく、ドメイン内の分極方向が揃っているために r の小さいドメイン内部のレンジでは強誘電性を示す Nano-II の方が PDF のピークが大きい。一方、同じ粒径が 200 nm でも複合粒子で構成されている Nano-I は、粒界で原子対相関が寸断されるため、単結晶粒子よりも PDF のピークは減少し、原子相関は弱くなる。また、原子対相関の弱さは分極方向の乱れを生じ、強

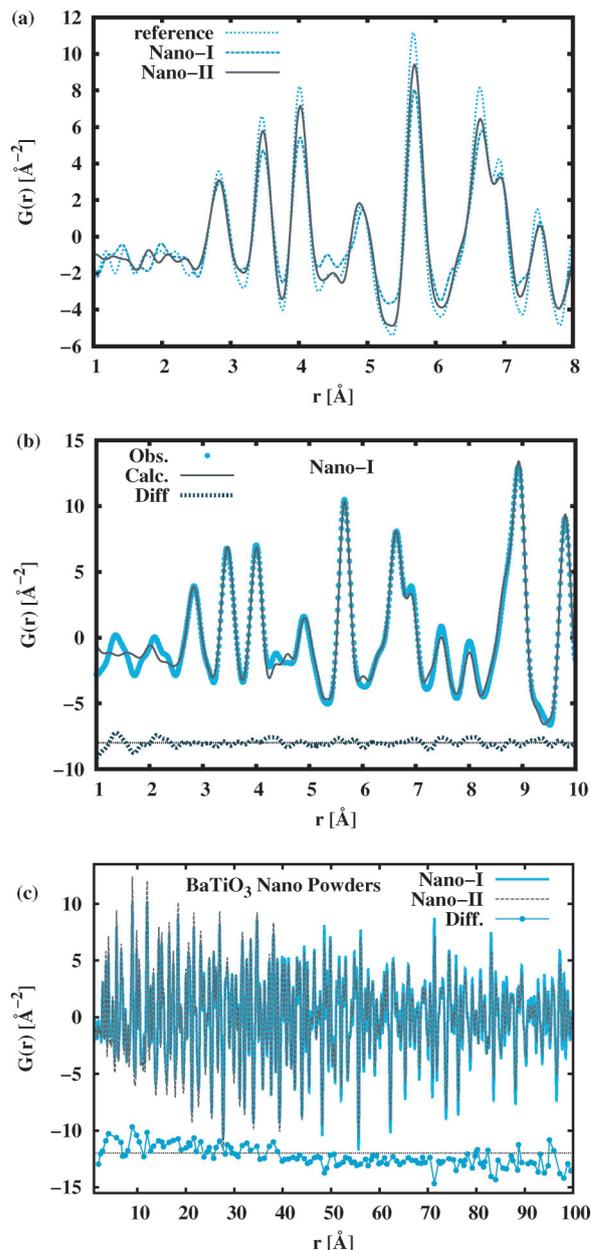


Fig. 4 (a) Observed $G(r)$ s of BaTiO_3 nanoparticles and reference BaTiO_3 . (b) Comparison of observed and calculated $G(r)$ s of BaTiO_3 nanoparticles¹⁸⁾. (c) Observed $G(r)$ s of BaTiO_3 nanoparticles with the selected r range of $1 \leq r \leq 200 \text{ \AA}$.

誘電的ドメインをつくる力も弱くなる。実際に、ピエゾレスポンスは常誘電体的であり、複合粒子で構成されたナノ粒子にはもはやマクロな分極を有する強誘電的ドメインと呼べるようなものは存在しない。

BaTiO_3 はビスマス層状物質と同じく、ペロブスカイト構造においても 2次元性が現れる。 BaTiO_3 を $[001]$ 方向から俯瞰した場合、 BaO レイヤーと TiO_2 レイヤーが繰り返し現れる。特に BaTiO_3 のレイヤー構造は薄膜作製した場合に顕著に現れる。反応性蒸着などで表面層を制御すると、最表面に BaO レイヤーがある場合と TiO_2 レイ

ヤーがある場合とでは RHEED 信号強度が異なっている¹⁹⁾。これは BaO レイヤーと TiO₂ レイヤーとではコヒーレントサイズが異なるために生じており、コヒーレンスの高い BaO レイヤーではシャープで輝度の高い RHEED 信号が観測され、コヒーレンスの低い TiO₂ レイヤーではブロードで輝度の低い RHEED 信号が観測されるためである。通常の結晶構造解析ではこのようなユニットセル内のコヒーレンスの違いやランダムネスは反映されず、ユニットセル内の原子対は全て同じ相関をもっているとみなされる。原子対の存在確立を示す PDF 解析ではコヒーレンスは原子相関の強さ、すなわち PDF ピークの振幅として反映される。

バルクの BaTiO₃ の結晶構造はコヒーレンスの高い BaO レイヤーの構造が選択的に平均化されていると考えられる。ランダムネスの高い TiO₂ レイヤーは BaO レイヤーに比べてアベレージアウトされやすい。また、TiO₂ のランダムネスは BaTiO₃ の大きな比誘電率の主因となっている。一方、複合ナノ粒子においてはペロブスカイト構造のメインフレームである Ba-O 結合に揺らぎが生じるため、これを補うように Ti-O 結合の相関が強くなる。したがってナノ粒子化に伴う平均構造の変化は、BaO レイヤーと TiO₂ レイヤーのコヒーレントサイズの変化に伴ってアベレージアウトされる成分の変化とみることもできる。

PDF 関数の減衰の様子から粒子サイズやモフォロジーについての情報が得られることが期待できる。特に強誘電体の場合、分極発現機構の解明と同時に、有限なドメインを形成しているかどうかという情報も得ることができる。従って、PDF 解析が単に局所構造解析として用いられるだけでなく、中距離レンジのネットワーク構造まで観察することができる。Fig. 4(c) は 2 種類のナノ粒子の PDF とその PDF 振幅強度の差分を示したものである。差分が示すように、 $r \leq 40 \text{ \AA}$ の領域では Nano-II の PDF の方が優勢であるが、 $r \geq 40 \text{ \AA}$ の領域では逆に Nano-I の PDF ピークの方が大きい。単結晶ナノ粒子 (Nano-II) と複合ナノ粒子 (Nano-I) の違いは強誘電的ドメインの有無を反映して、中距離レンジ構造にも現れている。強誘電的なドメインを有する単結晶ナノ粒子では中距離レンジの相関がドメイン構造によって阻まれているため、 r の大きなところでの PDF 関数の減衰が大きい。反対に、複合ナノ粒子はドメイン構造といえる強誘電的なクラスターが存在しないため、PDF 関数はそれほど減衰しない。このように中距離レンジの PDF 関数はドメインの影響を反映している。しかしながら、強誘電体のドメイン形状は複雑なため、中距離レンジのドメイン構造を PDF 関数から解析的に求めることはまだまだ困難で、小角散乱実験や電子顕微鏡観察のアシストが必要である。

4. 結晶 PDF 解析を用いた中距離レンジ秩序の可視化~BaTiO₃ の相転移~

ナノ結晶化に伴う BaTiO₃ のドメイン構造の変化が PDF 関数に現れることを紹介したが、同様に相転移に伴う BaTiO₃ の PDF 関数の変化について述べる。BaTiO₃ ナノ結晶においては、粒子サイズそのものが BaTiO₃ の強誘電的なドメインサイズを制限するために、マクロな強誘電的ドメインを安定化することができなかった。バルクの BaTiO₃ では温度変化によって同様のドメイン揺らぎが発生する。BaTiO₃ の平均構造は、120°C (393 K) で強誘電的相転移を生じ、立方晶相から強誘電相である正方晶相へと構造相転移する。さらに室温以下でも逐次相転移を起こす。278 K から 183 K までが斜方晶相で、183 K 以下では菱面体晶相となる²⁰⁾。BaTiO₃ の相転移機構に関しては、変位型相転移と秩序-無秩序型相転移の議論があるが、スレーターの提案した変位型モデルとコメスの提案した秩序-無秩序モデルでは同じハミルトニアンに帰結するとの見解がでて²¹⁾。しかし、PDF 解析で得られる静的な局所構造がどちらのモデルを支持するかには興味を持たれる。XAFS では観測時間が短いため分子の高速運動のストロボ写真を得る感覚であるのに対し、PDF 解析では十分静的なタイムアベレージを観測する手法であると考えてよい。動的な PDF 関数はパルス中性子を使って江上らが精力的に行っている²²⁾。共有結合性の強い原子対などでは動的な相関を取り入れた解析が望ましいが、詳しい事はここでは述べない。

放射光によって得られた BaTiO₃ の PDF 関数を Fig. 5 (a) に示す²³⁾。Bi₂WO₆ と同様に、BL04B2 と BL14B1 を併用することによって広い温度領域での観察を行った。PDF 振幅強度は温度上昇に伴って、温度因子の影響を受けて減少しているが、全体として大きな位置や形状の変化は認められない。また、ユニットセル内 (~4 Å) の局所構造に注目すると、全温度領域でピーク位置はほとんど変化していない。ユニットセル以下の局所構造は、相転移温度を経ても変化していないことがわかる。ユニットセルを越えると、ペロブスカイト構造特有の変化が現れる。7 Å 付近に現れる PDF ピークはキュリー温度以下の強誘電相においてはピークが分離し、ダブルレットピークであるが、常誘電相ではシングルピークとなっている。この 7 Å のピークはチタン系のペロブスカイト酸化物においては強誘電的な構造の有無をよく反映しており、常誘電体である SrTiO₃ においてはシングルピークが常に観測され、室温で強誘電体である PbTiO₃ や BaTiO₃ ではダブルレットピークが観測される。ユニットセルを越えた 7 Å 程度の相関においては平均構造を反映した PDF 関数の変化が観測できる。強誘電体の定義は外場による反転可能な自発分極を持つことである。ミクロに分極発現機構があるとしても、マクロな強誘電的ドメインを形成するとは限らない。そこ

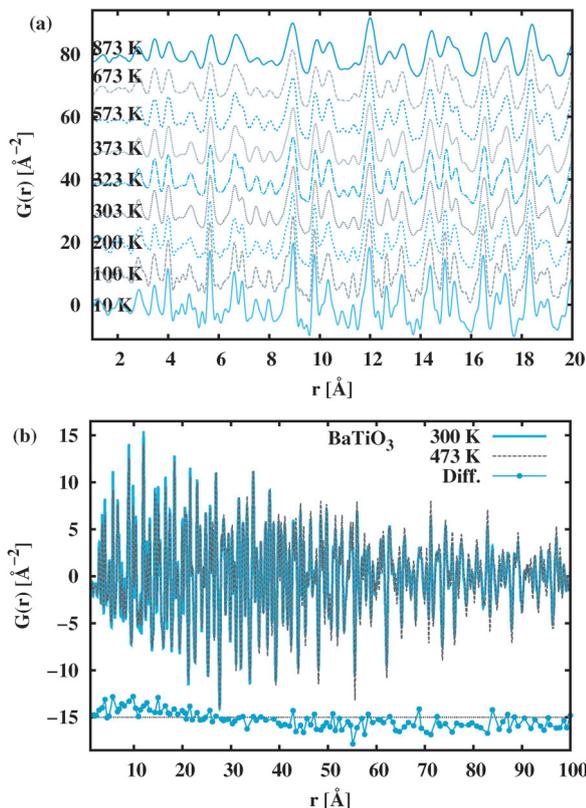


Fig. 5 (a) Temperature evolution of PDFs for BaTiO₃ bulk ceramics. (b) Comparison of $G(r)$ s of BaTiO₃ observed below and above Curie Temperature with the selected r range of $1 \leq r \leq 200 \text{ \AA}$.

で、強誘電的なドメインの有無を議論するには、中距離レンジの相関を観察することが望ましい。

Fig. 5(b)に常誘電体相(200°C)と強誘電体相(30°C)のBaTiO₃の中距離レンジ相関を比較するためにそれぞれの温度で得られたPDFとその差分を示した。強誘電体相においては、強誘電的なドメインが長距離レンジの相関を阻害するため、中距離レンジのPDF振幅強度は減少する。相転移温度より上では、強誘電的なドメインと呼べるマクロなドメインは存在しないため、中距離レンジの相関は温度因子の上昇にもよらず強くなり、PDFの振幅は増大する。これは、BaTiO₃ナノ結晶と同じで、強誘電的なドメインの推定にPDF関数が有効であることを示している。

5. おわりに

物質の構造は測定する側の“ものさし”(X線や光などの波長)によって制限されることが多いが、PDF解析は局所構造から中距離レンジの構造まで、比較的広いスケールを扱うことができる。点景をシームレスに繋ぐことは、強誘電体、圧電体、磁歪材料、形状記憶合金、水素吸蔵合金²⁴⁾のようなドメインを介在した物性発現機構を持つ物質には必要である。今後は放射光の元素選択性を活かして、

XAFSでは得られないような原子番号の近い元素で合成された物質の局所構造や、偏極中性子を用いた磁気構造のPDF関数の解明などが応用法として期待できる。

本稿では放射光を用いたPDF解析を扱ったが、大強度陽子加速器施設(Japan Proton Accelerator Research Complex, J-PARC)のMFLでは高強度全散乱装置NOVAと茨城県材料構造解析装置iMATERIAを用いて結晶PDF解析が行われており、中性子を用いたPDF解析もユーザーにとって一般的な実験手法になりつつある。PDF解析に興味を持たれた方は、SPring-8, J-PARCのホームページの利用の手続きを参照し、PDF解析の実験を試みていただきたい。

謝辞

本稿をまとめるにあたり、原子力機構の先輩である鈴谷賢太郎先生と社本真一先生の書かれたテキストを参考にさせていただきました^{25,26)}。特にお二人がRADIOISOTOPES^{1,4)}の中性子回折の基礎と応用に寄稿された全散乱法にかかわる部分は、もっと詳しくPDF解析に取り組んでみたいと思う方に、是非読んでいただきたいです。また、同じく原子力機構の樹神克明博士には、PDF解析をほぼ同じ時期にスタートさせたため、これまで色々とディスカッションしていただきました。樹神さんも結晶学会誌に優れた中性子PDF解析の解説を寄稿されています²⁷⁾。SPring-8の偏光電磁石ビームラインの集光素子開発では、理研の二澤宏司氏(現株式会社リガク)と高輝度光科学研究センターの古川行人博士から現場でご教示いただいたおかげでPDF解析に必要なスペックを満たすことができました。SPring-8 BL04B2での実験では小原真司博士にお世話になりました。ユーザーとしての様々な要望も聞いてくださって、とても使い易い実験環境を提供していただきました。小原さんは結晶学会誌にガラス物質において全散乱法で得られたデータをRMCモデリングとDFT計算を組み合わせた手応の解説を寄稿されています^{28,29)}。非晶質物質の構造解析に取り組まれている方は小原さんの解説が参考になります。

参考文献

- 1) 鈴谷賢太郎: RADIOISOTOPES **60**, 63 (2011).
- 2) 野沢 徹, 酒井 敏, 余田成男: 天気 **40**, 843 (1993).
- 3) T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*, Pergamon, Amsterdam (2003).
- 4) 社本真一: RADIOISOTOPES **59**, 355 (2010).
- 5) V. Petkov, I.-K. Jeong, J. S. Chung, M. F. Thorpe, S. Kycia and S. J. L. Billinge: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4090 (1999).
- 6) Y. Yoneda, N. Matsumoto, Y. Furukawa and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 18 (2001).
- 7) A. Nisawa, Y. Yoneda, G. Ueno, H. Murakami, Y. Okajima, K. Yamamoto, Y. Senba, K. Uesugi, Y. Tanaka, M. Yamamoto, S. Goto and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.*

- 20, 219 (2013).
- 8) T. Takeda, T. Hoshina, S. Okamura and T. Shiosaki: J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2731 (2005).
 - 9) S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki and I. Sakai: Nucl. Instr. And Meth. A **467-468**, 1030 (2001).
 - 10) S. Kohara and K. Suzuya: Nucl. Instr. And Meth. B **199**, 23 (2003).
 - 11) Y. Yoneda, S. Kohara, H. Takeda and T. Tsurumi: Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 09LE06 (2012).
 - 12) Y. Yoneda, H. Takeda and T. Tsurumi: JPS Conf. Proc. **1**, 012103 (2014)
 - 13) P. Juhás, T. Davis, C. L. Farrow and S. J. L. Billinge: J. Appl. Crystallogr. **46**, 560 (2013).
 - 14) X. Qiu, J. W. Thompson and S. J. L. Billinge: J. Appl. Crystallogr. **37**, 678 (2004).
 - 15) C. L. Farrow, P. Juhás, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Bozin, J. Bloch, Th. Proffen and S. J. L. Billinge: J. Phys. Condens. Matter. **19**, 335219 (2007).
 - 16) K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi and S. Shamoto: Acta Cryst. A **62**, 444 (2006).
 - 17) M. J. Polking, M.-G. Han, A. Yourdkhani, V. Petkov, C. F. Kisielowski, V. V. Volkov, Y. Zhu, G. Caruntu, A. P. Alivisatos and R. Ramesh: Nature Mat. **11**, 700 (2012).
 - 18) Y. Yoneda, S. Kohara and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 09KF01 (2013).
 - 19) Y. Yoneda, K. Sakaue and H. Terauchi: Surf. Sci. **529**, 283 (2003).
 - 20) G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge and S. W. Cheong: J. Phys. Chem. **97**, 2368 (1993).
 - 21) H. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn. **16** 1685 (1961).
 - 22) W. Dmowski, S. B. Vakhrushev, I.-K. Jeong, M. P. Hehlen, F. Trouw and T. Egami: Phys. Rev. Lett. **100**, 137602 (2008).
 - 23) 米田安宏: 日本結晶学会誌 **54**, 155 (2012).
 - 24) Hyunjeong Kim, 榑 浩司, 中村優美子, 秋葉悦男: 水素エネルギーシステム **37**, 308-313 (2012)
 - 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**, 323 (2008).
 - 26) 大友季哉, 鈴谷賢太郎: 日本結晶学会誌 **50**, 29 (2008).
 - 27) 樹神克明: セラミックス **43**, 909 (2008).
 - 28) 小原真司, 藤原明比古, 増野敦信, 臼杵 毅: 日本結晶学会誌 **55**, 356 (2013).
 - 29) 小原真司, 高田昌樹, 鈴谷賢太郎, 余野建定, 荒井康智, 増野敦信: New Glass **25**, 3 (2010).

著者紹介



米田安宏

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター 放射光エネルギー材料研究ディビジョン 環境・構造物性研究グループ 研究主幹
E-mail: yoneda@spring8.or.jp
専門: X線結晶学, 誘電体

【略歴】

1997年関西学院大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了, 博士(理学)。日本学術振興会特別研究員, 日本原子力研究所博士研究員を経て1999年より日本原子力研究所職員。2005年組織改編に伴い日本原子力研究開発機構職員。2011年より現職。

Development of the atomic pair-distribution function analysis by synchrotron X-ray

Yasuhiro YONEDA Japan Atomic Energy Agency, Quantum Beam Science Directorate, Reaction Dynamics Research Division, Quantum Dynamics Research Group
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract Atomic pair-distribution function (PDF) analysis are the method which visualizes the structure from a short- to middle-range order. It has been applied to amorphous materials and liquids in the past. It could also be used now for the crystallized materials by using a synchrotron X-ray and a pulsed neutron facilities. There is some deviation between the average structure obtained by the traditional crystal structure analysis, and the local structure caused by the domain configuration in ferroelectrics, magnetic materials, hydrogen-storage materials, etc. The PDF analysis is attracted as the method bridging the local and the average structure. The outline of development of research technique and applications are reviewed about the PDF analysis using synchrotron X-ray.