

# X線中性子PDF解析による結晶性物質 の局所構造解析

日本原子力機構 量子ビーム応用研究部門  
樹神克明

## 1. PDF解析とは何か？

その概念：動径分布関数、二体分布関数、原子対相関関数  
測定方法

## 2. 何がわかるのか

**結晶周期性をもたない構造歪み：局所構造歪み**

$\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ の巨大負熱膨張と局所構造歪み Iikubo *et al.* PRL (2008)

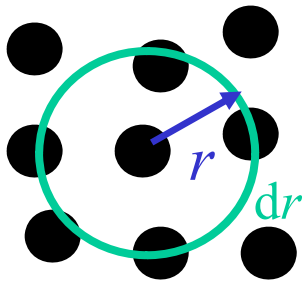
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ における伝導電子のガラス的凍結

## 3. 今後の展開

PDF解析を用いた新しい実験、解析手法

# PDFとは？

動径分布関数 (RDF)  $R(r)$



$R(r)dr$  : 半径  $r$  厚さ  $dr$  の球殻にある、対を組む原子の数

例えば遷移金属まわりの酸素配位数と原子間距離

二体分布関数  $g(r)$  : 距離  $r$  の位置に原子がいる確率

$$g(r) = R(r) / 4\pi r^2 \rho_0 \quad \rho_0 : \text{原子数密度}$$

$R(r)$  を球の表面積と原子数密度で規格化

原子対相関関数 PDF :  $G(r)$

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$$

結晶性物質を扱う人は  $G(r)$  を解析に用いることが多い

# G(r)の導出

散乱強度  $I(Q) = \left\langle \sum_i \sum_j b_i b_j \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \right\rangle$  簡単のために単原子の試料を仮定

散乱が等方的な場合 (粉末、液体)  $= Nb^2 \left\{ 1 + \int 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \right\}$   $N$ : 原子数、 $b$ : 散乱長 (X線では  $f(Q)$ )

$= Nb^2 \left\{ 1 + \int 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr + \int 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \right\}$

~~零散乱~~

Structure function:  $S(Q) = \frac{I(Q)}{Nb^2} = 1 + \int 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$

↓  $G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$

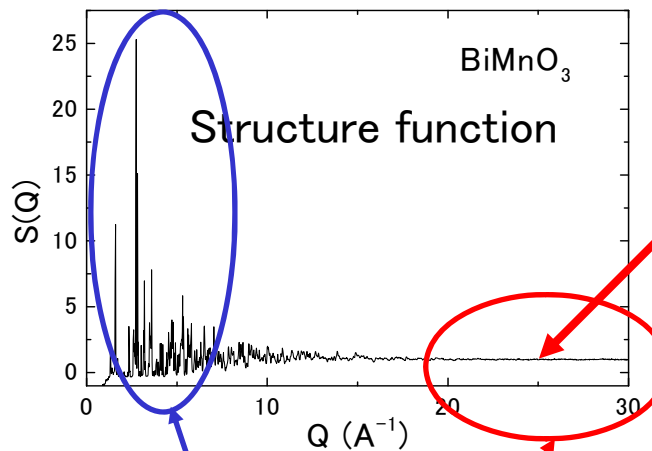
$G(r) = \frac{2}{\pi} \int Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$

散乱強度の絶対値を試料中の原子数と散乱長で規格化。  
フーリエ変換

PDFを得るには？ 基本的には粉末回折実験なのだが。。。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int Q[S(Q)-1] \sin(Qr) dQ \quad : Q \text{ に対するフーリエ変換}$$

→  $Q \rightarrow \infty$  とみなせる  $Q$  領域までのデータが必要



散乱ピークで完全につぶれる  $Q$  領域  
( $Q > 20 \sim 30 \text{ \AA}^{-1}$ ) まで

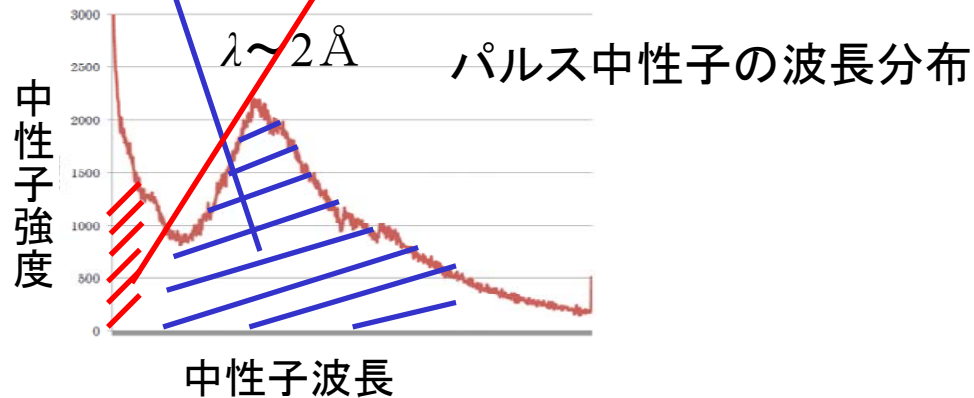
大きな  $Q$  までデータをとるには、

$$2d \sin \theta = \lambda : d = 2\pi/Q \quad \rightarrow \quad \sin \theta = \frac{Q\lambda}{4\pi} \leq 1$$

→ 短波長の中性子、X線 例え  $Q \sim 30 \text{ \AA}^{-1}$  なら  $\lambda \sim 0.4 \text{ \AA}$

⇒ **パルス中性子、放射光X線**

パルス中性子のTOFによるPDF解析用データの測定



# PDF解析用に私が使ったことのある装置

中性子: J-PARC



X線: SPring-8



NOVA (BL21)

iMATERIA (BL20)

BL14B1

**高強度汎用全散乱装置**  
平成19年度より KEK-NEDO事業

**BL21** 東海国立大 大友 幸雄 (yuu@keknsl.nsl.kek.jp)

**装置の特徴**

- 広い散乱角範囲を短時間で測定可能
  - 連続測定での測定が可能
- 非晶質物質(液体、ガラス)から結晶まで様々な物質の構造解析に有効
  - 上記にナノ構造の解析も特長に有効

**主な研究対象**

- エポキシ樹脂(本質的異方性、異イオン伝導性)
- 金属結晶と非晶質の界面構造
- 非晶質物質(PS)
- 高分子膜と非晶質の界面構造
- 有機材料・生体分子
  - 高分子の構造解析

**装置仕様**

- ダブルドットモデレーター
- 使用中性子波長領域: 0.12 Å <  $\lambda$  < 6.8 Å
- モデレーター-試料間距離(L1): 15 m
- 試料-検出機間距離(L2): 1.2 - 4.0 m
- 測定Q領域: 0.008 Å<sup>-1</sup> < Q < 100 Å<sup>-1</sup>
- 最高の分解能(-Q/Q):  $\sim 0.25\%$
- 試料サイズ: 5 mm × 5 mm × 20 mm × 20 mm

KEK 大友さん

**iMATERIA**  
茨城県材料構造解析装置 - JSNS BL20

茨城県材料構造解析装置も中核とした 新構材料構造解析システムの開発。

Contact Person: 石垣 幸雄 (yuki@nsl.jparc.jp)

・高付加価値材料の開発

・X線では困難な水素やリチウムのような軽原子の位置と量が決定可能

・実定量的な構造解析が可能

・原子サイズからナノ領域までの材料構造解析が可能

・短時間での測定(数分程度)、従来の高エネルギーX線に比べて50-100倍の効率

・様々な非破壊測定での測定が可能(強度、正応力などの変化の測定、時間変化の測定)

**構造材**

- 鋼合金 (ボイラー) 型 37 mm厚さ板
- L1: 26.5m, L2: 2.43m
- ガイド管: 3Qc supermirror (14m)
- 1D モノクロマー: 1 (φ130.53m)
- ディスタンス: 1 (φ17.5m, 11.25m, 18.75m)
- 波長領域: 0.18 Å - 10.19 Å

**検出器**

- 2θ (低角バンク): 17° ~ 150° ± 30°
- 2θ (特殊検出バンク): 100° ~ 60° ± 35° ± 60°
- 2θ (低角バンク): 10° ~ 40° ± 60°
- 2θ (高角バンク): 0.7° ~ 5° ± 5°
- 分解能 (高角バンク):  $\sim 0.16\%$  (const)
- 測定: KEK-Silviaの約1.0倍

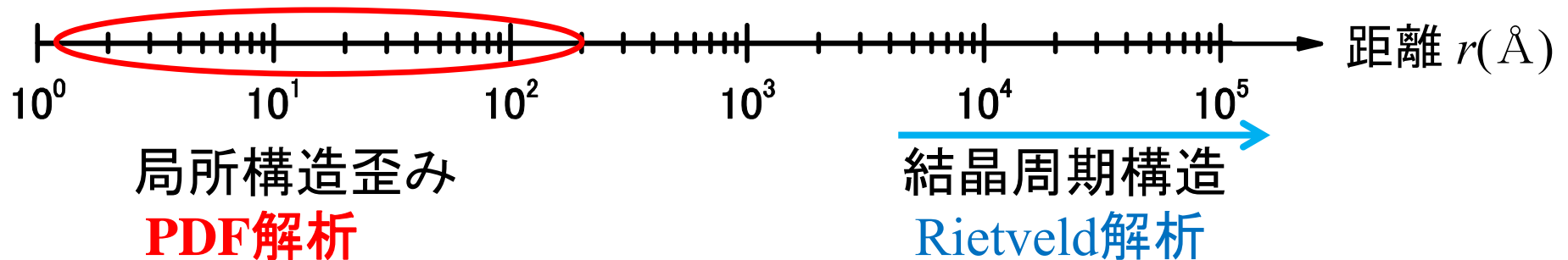
茨城大 石垣さん



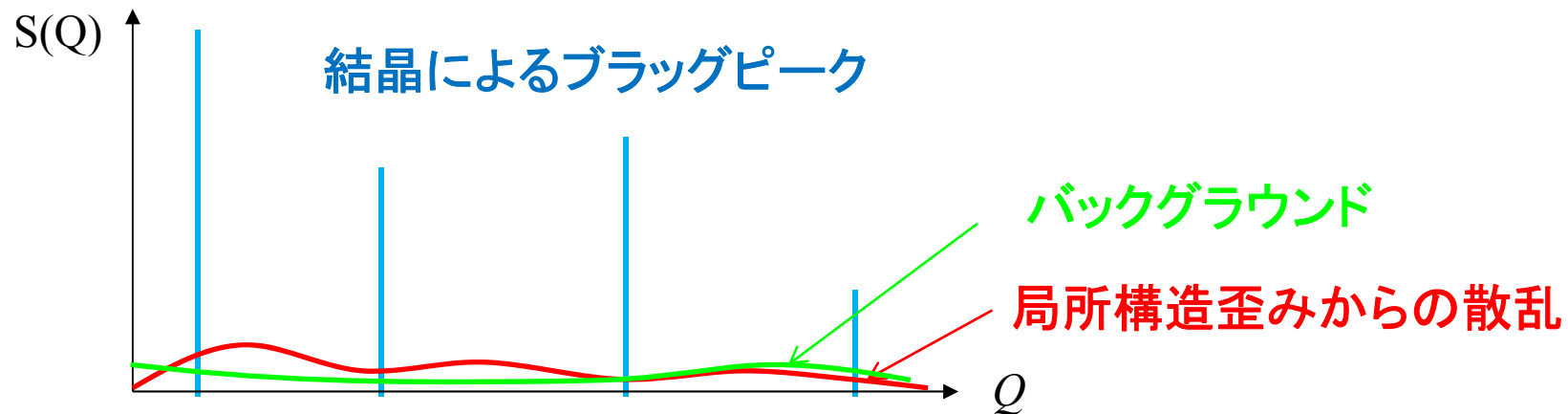
JAEA 米田さん

PDF解析から何がわかるか？（結晶性物質に適用した場合）

**結晶周期性をもたない構造の歪み：局所構造歪み**

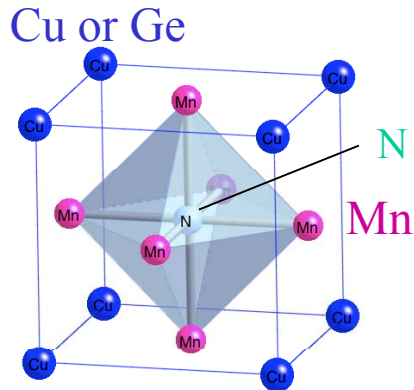


回折データでは局所構造歪みを検出しにくい  $\Rightarrow$  PDFを用いる



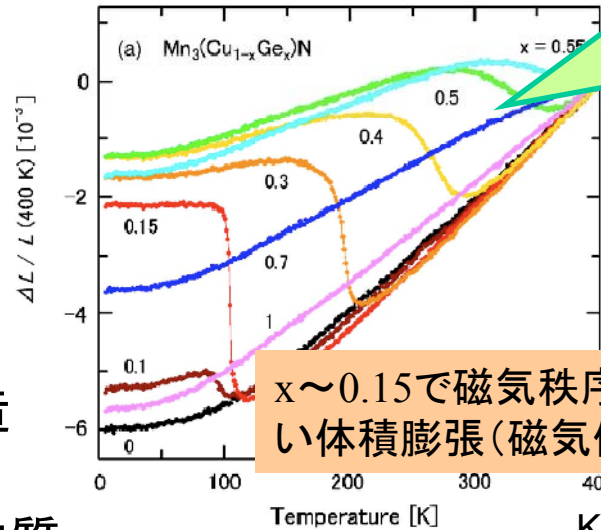
機能性物質、強相関電子系の物性（電子物性）と局所構造歪みの関係を調べる

# 巨大負熱膨張物質 $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$



逆ペロブスカイト構造

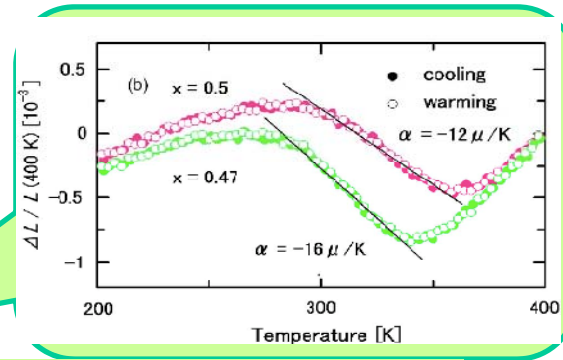
## 線熱膨張係数



x ~ 0.15で磁気秩序とともに鋭い体積膨張(磁気体積効果)

x ~ 0.5で室温付近で大きな負熱膨張率

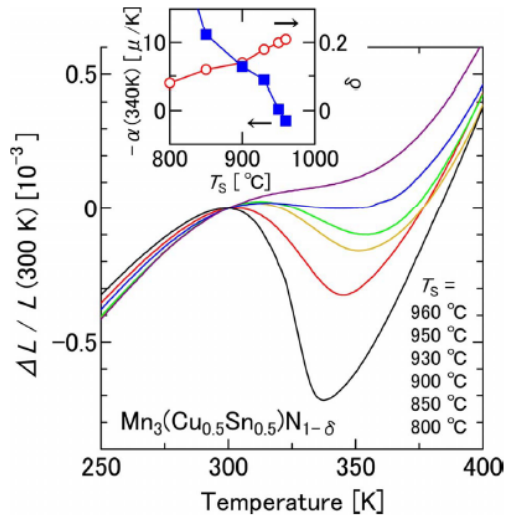
負熱膨張物質を用いて体積不変の材料ができる



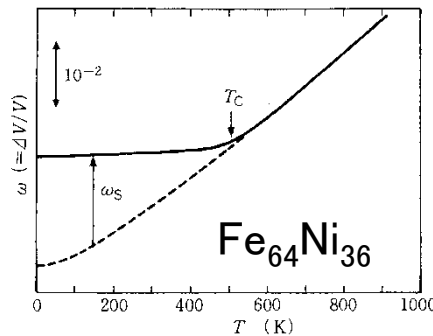
K. Takenaka and H. Takagi : APL (2005)

最近ではゼロ膨張物質の合成にも成功

K. Takenaka and H. Takagi : APL (2009)



## インバー合金



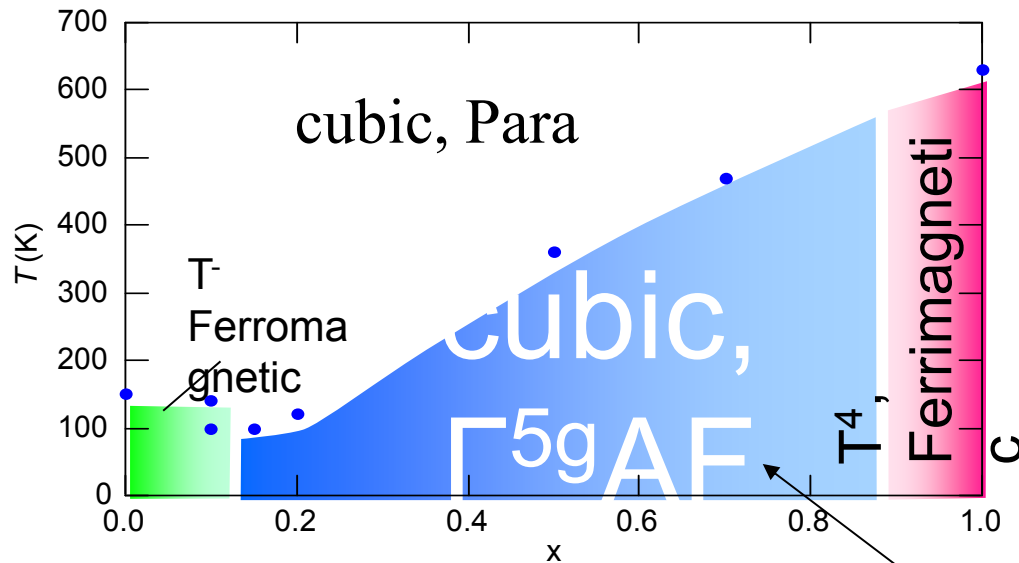
磁気体積効果を温度に対して緩やかにするのがポイント

なぜ組成を変えることによって実現できたのか?

# 回折データ(逆格子空間の情報)を解析すると、

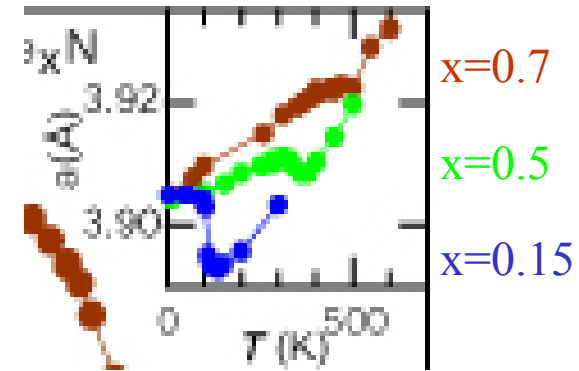
Iikubo *et al.* PRB (2008)

JRR-3 HRPD&TAS2での測定から



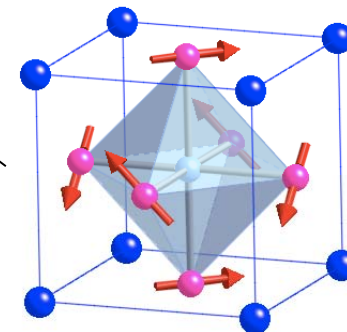
体積膨張が起こるx組成では

1. 平均構造は全温度域でcubic



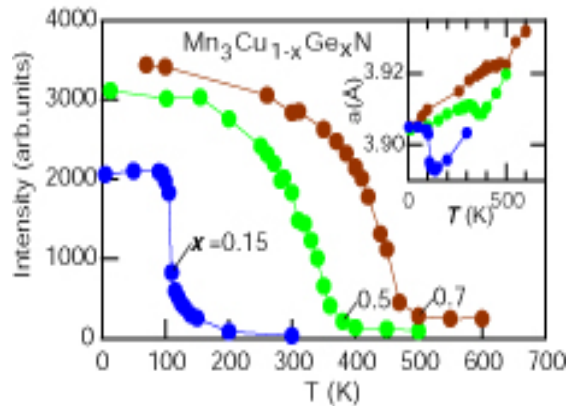
常磁性相では格子定数も同じ

2. 磁気構造:  $\Gamma^{5g}$ 反強磁性



低温でのモーメントも大きな組成依存性はない( $\sim 2.3\mu_B$ )

磁気散乱強度の温度依存性



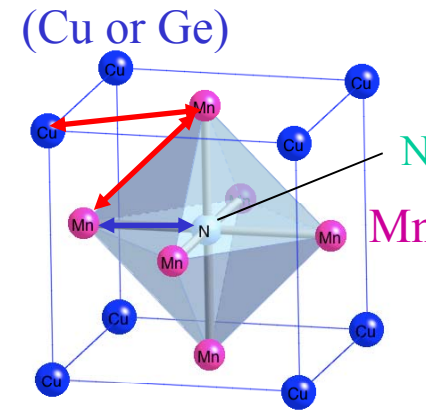
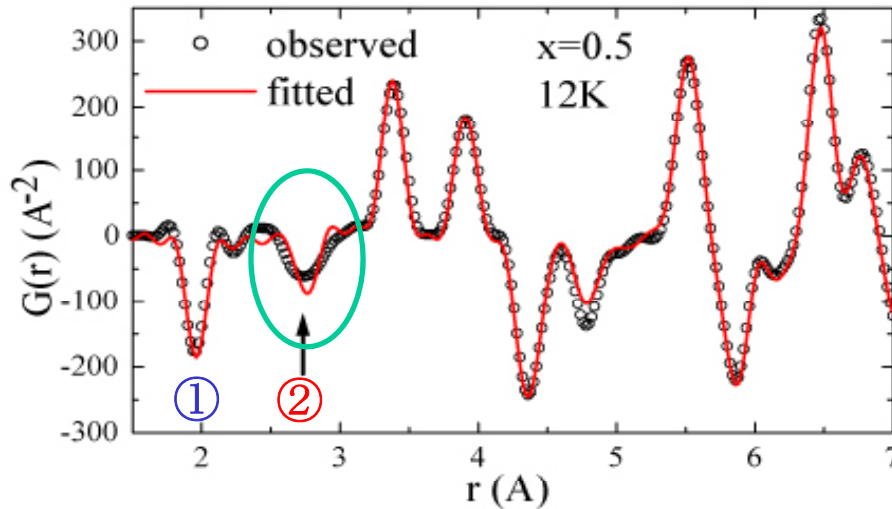
磁気転移温度と磁気モーメントの成長だけに組成依存性



# Mn<sub>3</sub>Cu<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Nでみられる局所的な立方対称性のやぶれ

Iikubo *et al.* PRL 101 (2008)

Mn<sub>3</sub>Cu<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>NのPDF (赤線は立方晶でフィット)



LANSCEのNPDP  
を使って実験

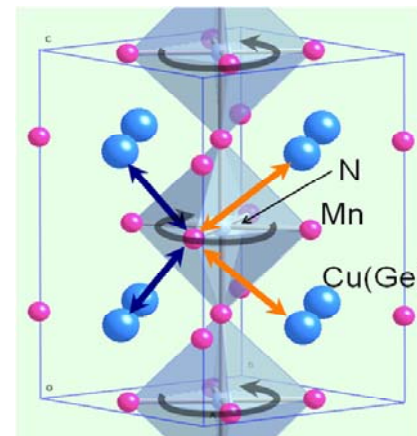
②のピークが計算よりブロード

① Mn-N (負のピーク)

② Mn-Mn (正) + Mn-(Cu, Ge) (負)

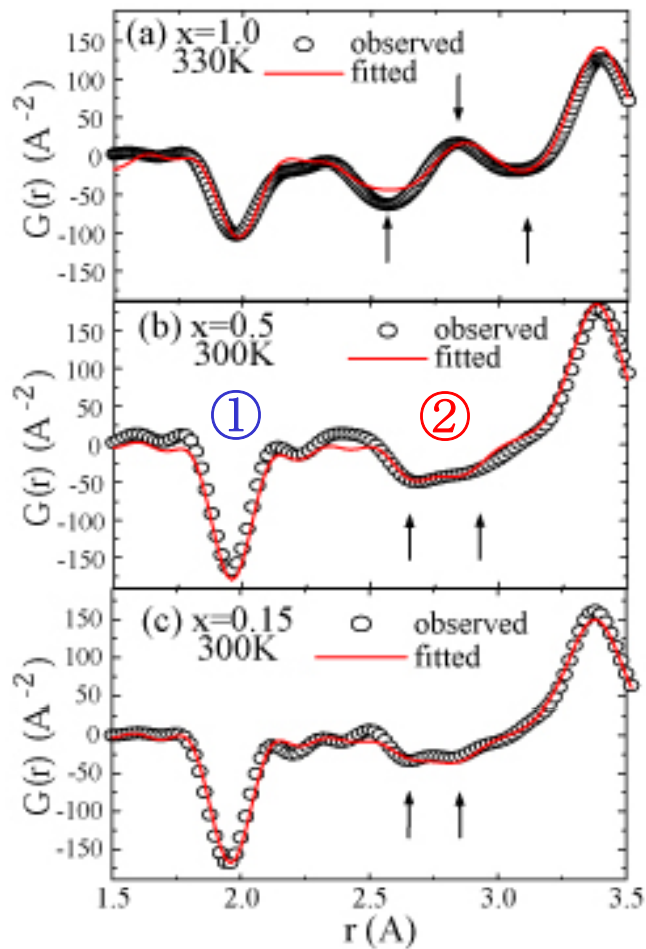
Mn<sub>6</sub>N八面体が回転

① Mn-Nは変化なし  
② Mn-Cu, Ge距離に  
長短ができる

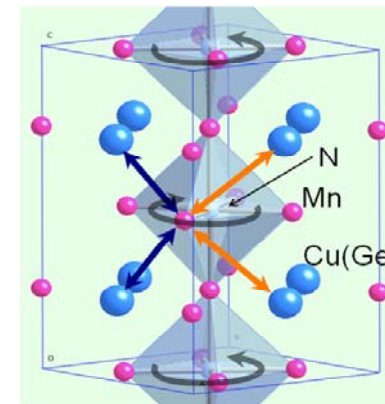


②のピークがブロードに

# Mn<sub>6</sub>N八面体の回転が存在する構造モデルでフィット



Mn<sub>3</sub>GeN ( $x=1.0$ )  
周期的なMn<sub>6</sub>N八面体の回転により平均構造はtetragonal



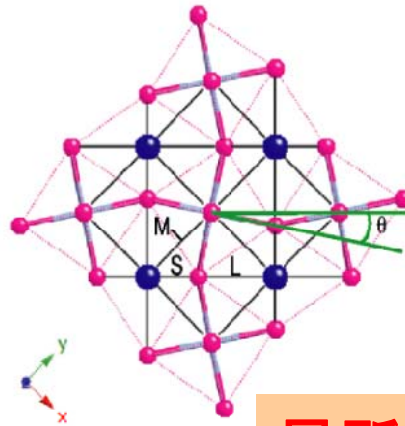
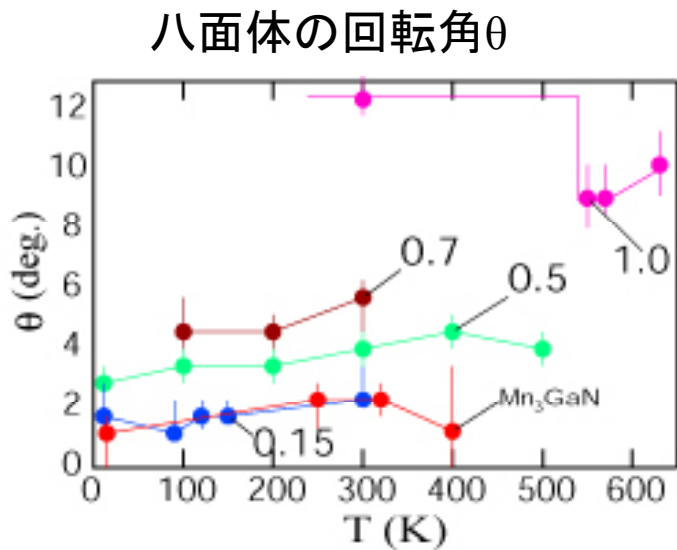
八面体の回転モデルで良くフィットできるが、、

体積膨張が起こるx領域の平均構造はcubic



**Mn<sub>6</sub>N八面体の回転は結晶周期性をもたない(局所構造歪み)**

# 八面体の回転角の組成依存性をみると、



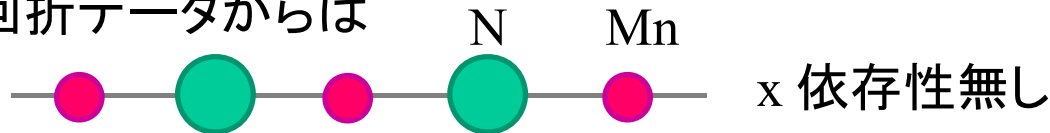
xが大きい(体積膨張が緩やか)ほど局所的な八面体の回転角も大きい



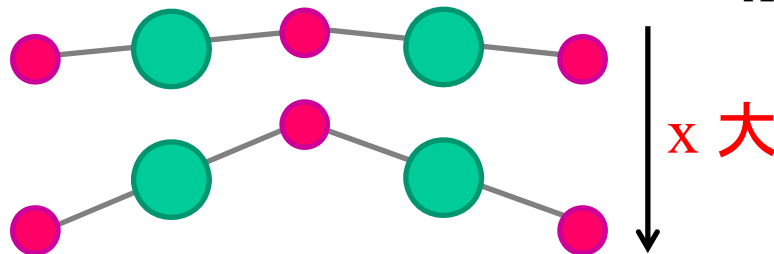
局所構造歪みが体積膨張(磁気体積効果)の緩和と関連

# Mn3dとN2p軌道がつくるバンドを考えると、

回折データからは



PDF解析からは



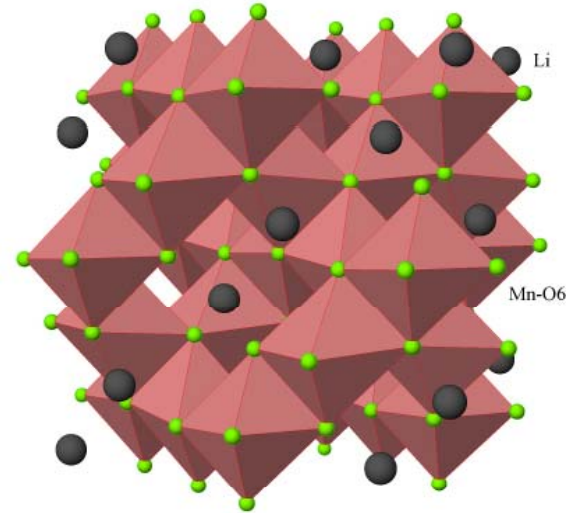
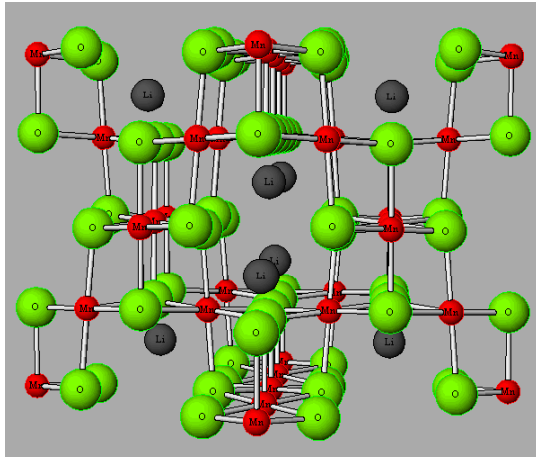
xの増大とともにバンド構造が変化



磁性(磁気体積効果)が変化

# LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における伝導電子のガラス的凍結状態の観測

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Liイオンバッテリー材料としてよく研究されている



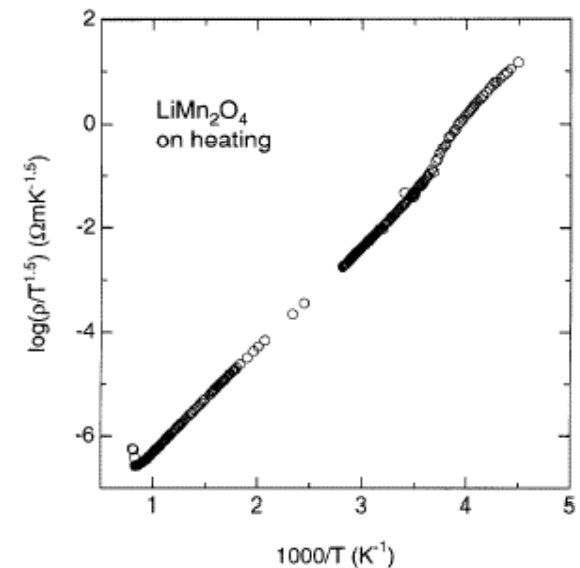
室温ではcubic (空間群Fd-3m)

Li, Mn, O原子はそれぞれ結晶学的に等価

Mnの価数は+3.5

金属的な電気伝導が期待されるが、  
電気抵抗の温度依存性は絶縁体的

Mn3d電子がガラス的に凍結？



Sugiyama et al.

# 伝導電子が強いクーロン斥力を感じて凍結してしまう

(マクロにみれば) 金属-絶縁体転移

多くの場合は電子は周期的に整列する(電荷秩序: 電子の結晶化)

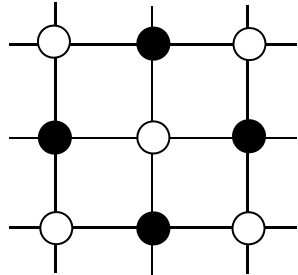
電子がいるサイト(●)といないサイト(○)が周期的に並ぶ。



結晶構造も  
周期的に歪む



構造相転移



通常の回折実験で観測可能

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では、

**伝導電子がガラスのように短距離周期しかもたずに凍結?**

電子がいるサイトといないサイト(Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>)の配列は周期性をもたない。



構造歪みも周期性をもたない



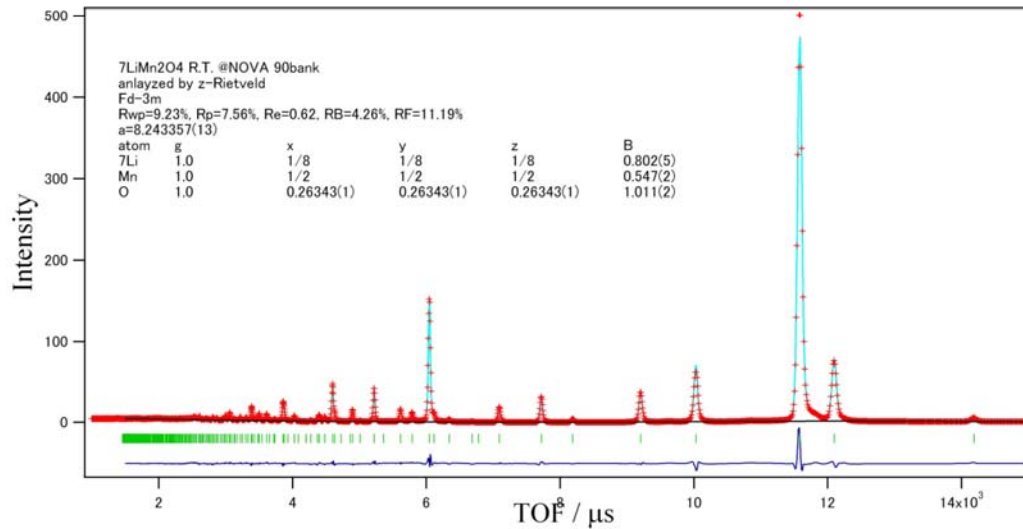
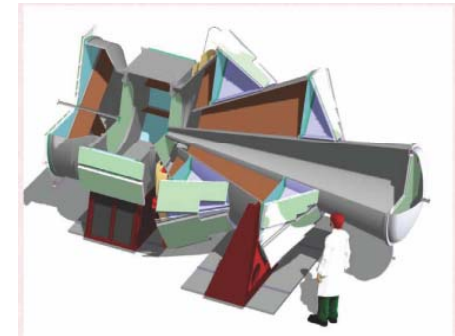
構造相転移が起こらない



回折パターンではみえないが、PDFでは局所構造歪みがみえるはず

# J-PARCに設置されたNOVA (BL21) で実験 今回は室温で測定

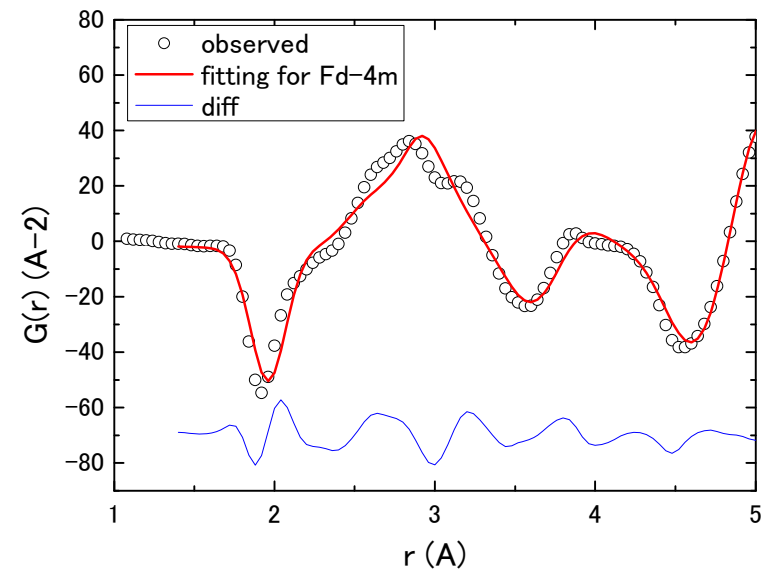
90度バンクのデータをRietveld解析



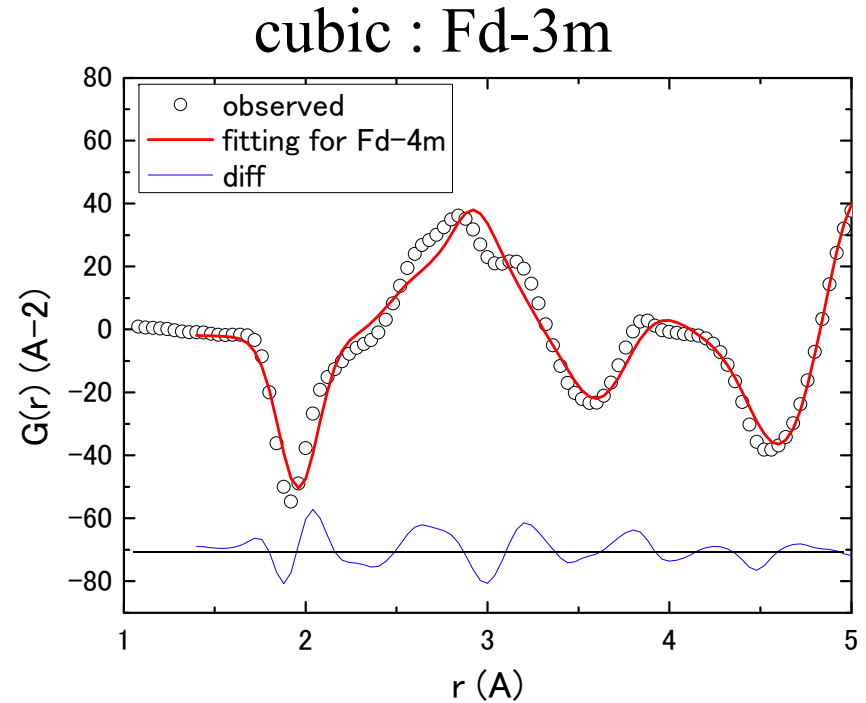
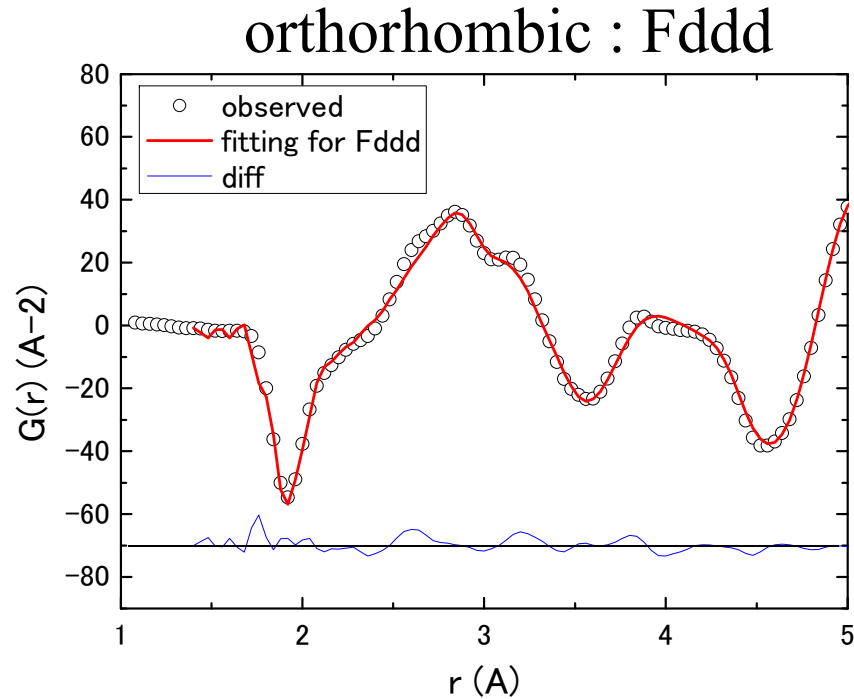
平均構造はcubic構造  
(Fd-3m) でほぼ合っ  
ている

同じデータをPDFに変換  
平均構造でフィットすると  
あまり合わない

$1.4 < r < 10 \text{ \AA}$  の範囲で  $R_{wp} = 16.0\%$



# 非等価なサイト ( $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Mn}^{4+}$ ) が存在する構造モデル (orthorhombic : Fddd) でフィットする



フィットが大きく改善  $R_{wp}=8.6\%$

$R_{wp}=16.0\%$

Mn-O距離をみると

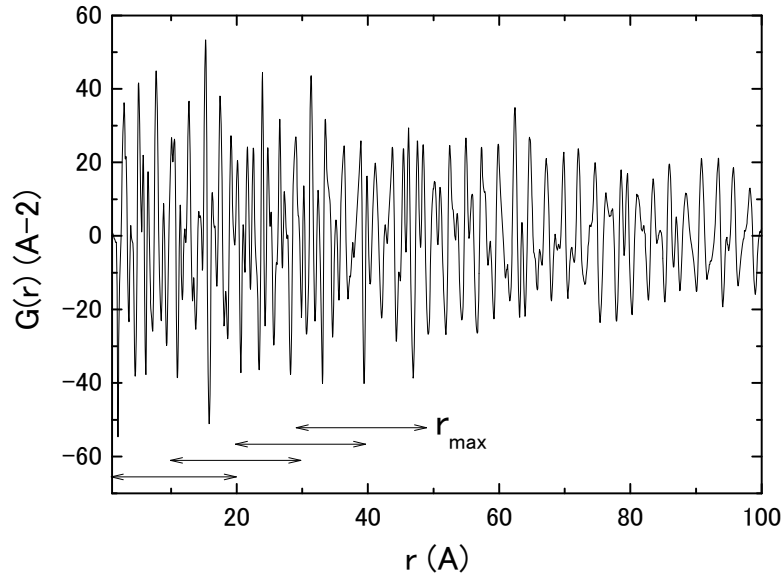
$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}$
Mn1-O : 1.986Å	Mn4-O : 1.895Å
Mn2-O : 2.000Å	Mn5-O : 1.920Å
Mn3-O : 2.013Å	



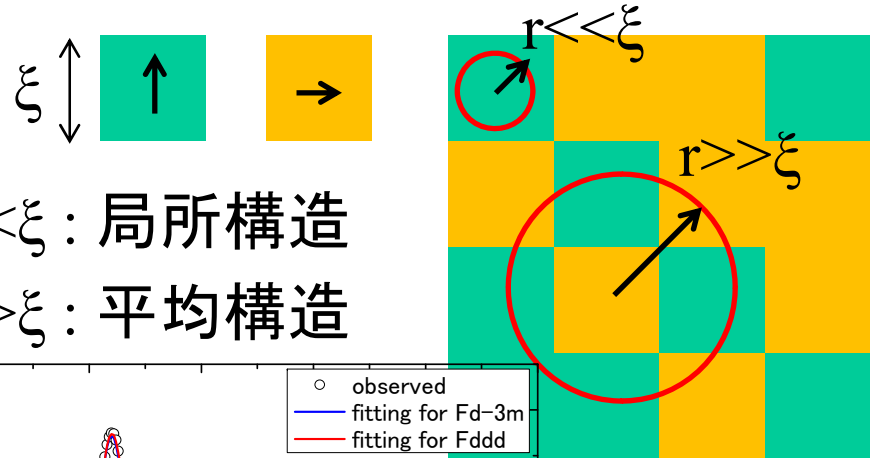
局所的には $\text{Mn}^{3+}$ と $\text{Mn}^{4+}$ に分離  
 $\text{Mn}3d$ 電子がガラス的に凍結

# 局所構造歪みの相関長(周期性)を調べる

20 Å の範囲を位置をずらしながらフィッティング: boxcar refinement Qiu et al.

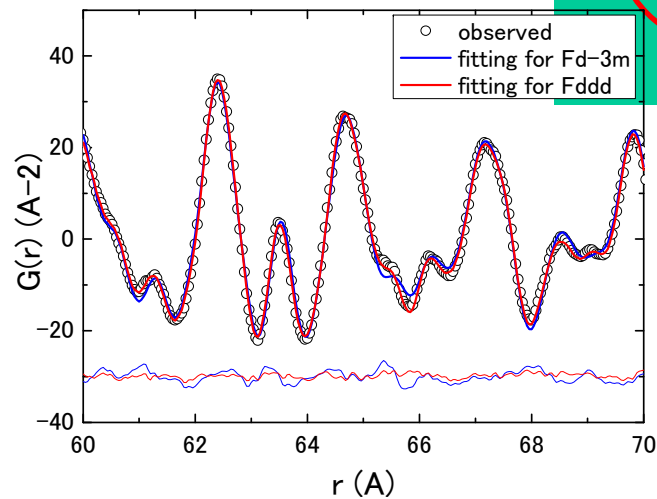
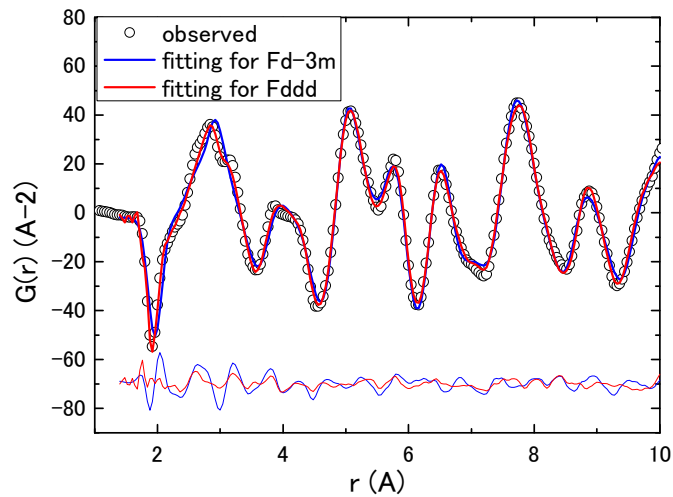


相関長よりも充分大きい  $r$  領域では平均構造モデル (cubic:  $Fd-3m$ ) で良くフィットできるはず



$r \ll \xi$ : 局所構造

$r \gg \xi$ : 平均構造



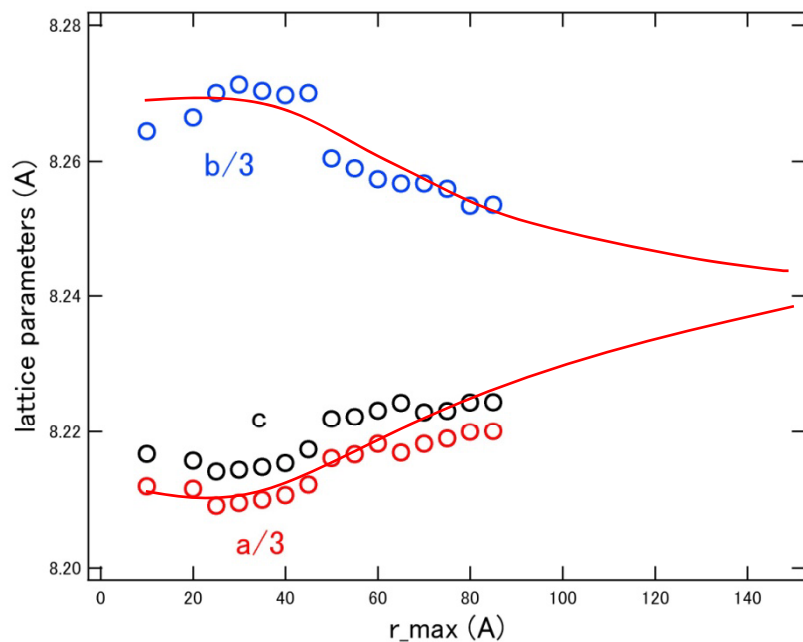
$r_{\max}$  が增大すると徐々に平均構造モデルでもフィットが良くなる



# 格子定数およびMn-O距離の $r_{\max}$ 依存性

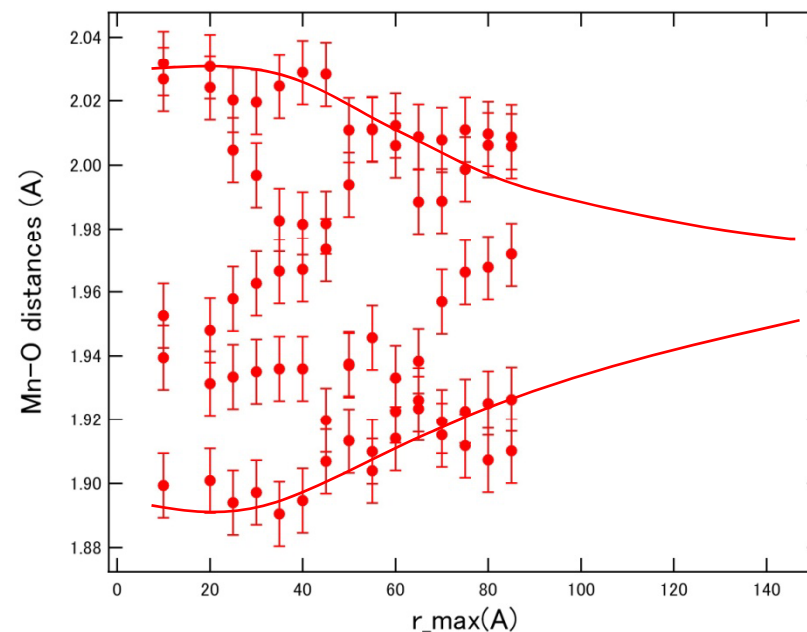
orthorhombic: Fdddを用いて解析

## 格子定数



$r_{\max} \sim 150 \text{ \AA}$  でほぼcubicになる

## Mn-O距離



$r_{\max} \sim 150 \text{ \AA}$  ですべてのサイトのMn-O  
距離がほぼ一致 $\rightarrow$ Mn<sup>3.5+</sup>になる

Preliminaryな解析では相関長は150 Åより充分短い

# まとめ: PDF解析の機能性物質、強相関電子系への適用

## 1. $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$

- 局所構造歪みの検出:  $\text{Mn}_6\text{N}$ 八面体の回転
- $\text{Mn}_6\text{N}$ 八面体の回転角に組成依存性



巨大負熱膨張(磁気体積効果の緩和)の原因

*Iikubo et al. PRL 101 (2008)*

## 2. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

- $\text{Mn}^{3+}$ と $\text{Mn}^{4+}$ の混在による局所構造歪みを観測
  - ↳  $\text{Mn}3d$ 電子がガラスのように、短距離秩序しか持たずに凍結している
- 局所構造歪みの相関長は $150 \text{ \AA}$ より充分短い(ただいま解析中)

**局所構造歪みとその物質の機能との関連  
強い相互作用によって生じた新奇な状態の観測**

## 今後の展開

### PDF解析を用いた新しい実験、解析手法

1. 回折データ、PDFを用いた3次元画像化
2. ナノ粒子の有限サイズ効果を利用した、空間選択的局所構造解析
3. 偏極中性子を用いた磁気PDF解析