

「中性子散乱の最前線」

－結晶PDF解析を中心として－

社本真一

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門

中性子物質科学研究ユニット

e-mail: shamoto.shinichi@jaea.go.jp

概要

中性子は磁気モーメントをもつが、電荷を持たない粒子である。室温の水などで速度を減速された中性子は、その波長とともに運動量とエネルギーの関係において、物質内の電子スピンや格子の素励起を調べるのに非常に適している。またパルス中性子では広い逆格子空間の散乱パターンを飛行時間法により効率よく測定できることから、その散乱パターンをフーリエ変換することで実空間での二体分布関数（対相関関数）を正確に求めることができる。その特徴を利用して、周期構造をもたないアモルファスの構造から結晶性の物質の構造まで、幅広く物質の構造解析に用いられる。さらにその中間に存在する乱れた結晶性物質やナノ物質の構造解析も可能である。ここではパルス中性子を利用した構造の研究について紹介しながら、一部ではあるが J-PARC 物質・生命科学実験施設の散乱装置もあわせて紹介する。さらに実空間の構造の乱れ、およびその物性とのかかわりについて、最近の研究例を含めてわかりやすく紹介したい。

目次

1. 序論
2. 散乱の基礎
3. 散乱装置と得られる情報
4. 結晶 PDF 解析
5. 結晶 PDF 解析の応用例
6. ナノ粒子の二体分布関数に対する有限サイズ効果
 - 6-1. 粒子形状因子
 - 6-2. 小角散乱効果
7. 今後の展開
8. まとめ

謝辞

1. 序論

昨年五月に大強度陽子加速器施設(J-PARC:Japan Proton Accelerator Research Complex)の物質・生命科学研究施設 (MLF)で最初のパルス中性子ビームが供給された[1-1]. まだ強度は弱いものの、これは日本の中性子散乱研究の歴史的な一歩であり、今後、強度の上昇と共に画期的な研究が期待されている. ここではそれを背景として、中性子の特徴を振り返り、パルス中性子源の特徴として以下の点に焦点を絞って考えてみる. それは幅広いエネルギーで高強度の中性子を利用することで、より正確なフーリエ変換が可能になり、対相関関数として実空間と実時間情報が得られる. そしてそれにより新たにわかってくる例を取り上げる.

まず中性子の基本的な点を振り返ってみよう. 中性子は単独では不安定で、半減期約 10 分で陽子と電子および反電子ニュートリノに崩壊する. そして磁気モーメント（電子の磁気モーメントの約 1000 分の 1）をもつが、電荷を持たない粒子である. このことから高い透過性を持つと同時に、波としての性質も示すことから、強力な非破壊的測定プローブとなっている. 1935 年にジェームス・チャドウィック(James Chadwick, 英国)が、「中性子の発見」により、ノーベル物理学賞を受賞しており、1994 年にはバートラム・ブロックハウス(Bertram N. Brockhous, カナダ) が、「中性子散乱技術の開発に対する先駆的貢献（中性子分光法の開発）」により、そして同時にクリフォード・シャル (Clifford G. Shull, 米国) が、「中性子散乱技術の開発に対する先駆的貢献（中性子回折技術の開発）」によりノーベル物理学賞を受賞している.

中性子にはいろいろな働きがあり、ラジオグラフィーのように実空間で物質を調べたり、波の性質を使った散乱により、逆格子空間で物質の構造や磁性、原子振動を調べたりすることができる. そしてその高い物質透過性を利用して、ステンレスなどで残留応力を物質内部深くまで調べることもできる. また即発ガンマ線分析や放射化分析により、物質中の組成を調べることもできる. さらに核変換を利用した Si 半導体への P ドーピングなどは産業として利用されている. ここではその中で、散乱により物質の構造とダイナミクスを調べることにについて述べる. 中性子は軽元素や磁性原子による散乱能が高いことから、磁性材料を中心として、無機材料、有機材料、高分子、バイオに関わる広汎な物質を調べるのに適している[1-2]. 発生した中性子はエネルギーが非常に高いことから、物質の格子定数程度の波長をもつ熱中性子に減速するために、減速材と呼ばれる水や液体水素などを発生源近くに置いている. 小さな入射角では全反射を示すことから、多層膜ミラーを用いてより幅広い波長の中性子を高い反射率で反射するミラーが開発され、比較的長波長の中性子であれば効率よく中性子を遠くへ導くことが可能になっている. 最近では、中性子が物質中で屈折することが見つかかり、凹レンズによる集光や六極磁石による集光が実現している. それに合わせて屈折差を利用したコントラストの透過画像も得られている.

中性子の発生源には主にウランの核分裂を利用した研究用原子炉とタングステンや水銀

などの重元素にプロトンを衝突させる時に生じる核破砕反応を利用した加速器型中性子源とがある。わが国には研究用原子炉として、日本原子力研究開発機構の JRR-3 (20 MW) がある[1-3]。一方、加速器型中性子源としては、最初に述べた大強度陽子加速器施設 (J-PARC: Japan Proton Accelerator Research Complex) の物質・生命科学研究施設 (MLF) がある[1-1]。原子炉と加速器というこの二つの中性子源にはそれぞれ特徴がある。定常中性子源である原子炉中性子源の場合には、一般に結晶モノクロメータによって一定波長の中性子を取り出し、散乱角 2θ の関数として散乱強度を測定する (角度分散方式)。他方、パルス中性子源では短時間に幅広いエネルギーの中性子 (白色中性子) が発生する。パルスとして一度に発生した速度 (エネルギー) の異なる中性子を、離れた距離に置いた中性子ディテクターにより飛行時間法 (TOF) で観測すると、 2θ が固定されていても、速度によって波長 λ が変化することから、散乱ベクトル Q の変化した散乱強度が得られる (エネルギー分散方式)。これにより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。このエネルギー範囲は、中性子源から検出器までの間の距離とパルス周期により決まる。具体的には 17~100 ms (J-PARC では 40 ms) 間隔、パルス幅 14~92 μ s で中性子源から周期的に発生する白色中性子が試料で散乱され、ある 2θ に固定されている検出器でカウントされるまでの飛行時間 t をタイムアナライザーで測定する。飛行距離 ($L=L_1+L_2$) は既知であり、カウントされた中性子の速度は $v=L/t$ であるので、その波長は $\lambda=h/mv$ (m は中性子の質量) と求められる[1-4]。角度分散方式では $2\theta=180^\circ$ までという制限があるが、飛行時間法によって meV 領域の冷・熱中性子から eV 領域の熱外中性子までの広いエネルギー範囲を利用することにより非常に広い Q 領域で、散乱強度を測定することができる。弾性散乱実験ではこの特徴を十分に利用して、発生した中性子を有効利用できる。さらに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。散乱ベクトルの最大値の逆数で実空間分解能が決まることから、これにより高い実空間分解能を得られることになる。この特徴を利用して、周期構造をもたないアモルファスの構造から結晶性の物質の構造まで、パルス中性子は幅広く物質の構造解析に用いられている。

電子と相互作用する X 線と比較して、原子核やスピンと相互作用する中性子には以下の特徴がある。X 線のようにイオンの電子数に依存しないことから、重元素と共存する軽元素を調べることができる。同時に原子番号が隣接する元素や同位体間でも散乱の大きさが異なるので識別可能となる。またスピンの相互作用から磁気構造やそのダイナミクスを調べることができる。原子核による散乱では、原子核にほとんど広がりがないことから、原子一個からの散乱強度の散乱ベクトル依存性である核の形状因子が、大きな Q でも減衰しない。すなわち原子振動である温度因子の効果から、強度は減衰するものの、原理的には大きな Q でも強い散乱ピークが観測される。一方、電子に散乱される X 線では、その電子分布は広がっているため、原子形状因子は大きな Q で減衰すると同時に散乱強度は小さくなる。二体分布関数を求めるには、高い Q 領域で強い強度が必要なことから、X 線では SPring-8 などの高強度・高エネルギー (短波長) の X 線を使うことで、初めて原理的に精度の高い二体分布関数を得られる。中性子では形状因子では有利になるものの、同様に高い Q 領域

で強い強度が得られるパルス中性子を用いて測定する必要がある。このように中性子と X 線では、散乱機構の違いにより特徴が異なることから、それぞれの特徴に適したテーマの研究が行われているが、実際の物質は複数の元素から成っており、相補的に両方の手法を併用して研究を行うことでより多くの情報が得られる。

パルス中性子源は、J-PARC 以外に主なものとして現在、英国ラザフォード・アップルトン研究所の ISIS 施設の First Target Station (160 kW, 800 MeV, 200 μ A, 50 Hz) と Second Target Station (48 kW, 800 MeV, 60 μ A, 10 Hz)[1-5], 米国ロスアラモス国立研究所の LANSCE (96 kW, 800 MeV, 120 μ A, 20 Hz)[1-6], および 2006 年に完成した米国オークリッジ国立研究所の SNS 施設(最高 1.4 MW を計画, 60 Hz)がある[1-7]。

[1-1] <http://j-parc.jp/MatLife/ja/index.html>.

[1-2] 解説として例えば、実験物理学講座 5, 構造解析 藤井保彦編 (丸善株式会社)。

[1-3] <http://rrsys.tokai-sc.jaea.go.jp/>

[1-4] C.G. Windsor, Pulsed Neutron Scattering, Taylor & Francis, London, 1981.

[1-5] <http://www.isis.rl.ac.uk/>.

[1-6] <http://lansce.lanl.gov/>

[1-7] <http://neutrons.ornl.gov/aboutsns/aboutsns.shtml>.

2. 散乱の基礎

ここではまず散乱の基礎として二体分布関数について述べ、その後、発展的な課題について考察する。

図 1 に示すように、左から波数ベクトル k_i で入射した中性子（または X 線）が原点 O にある原子と原点から r の距離にある点 M に位置する原子によって k_f へ散乱されるときの中性子（または X 線）の強度を考える。入射時の位相差は $-k_i \cdot r$ であり、散乱後の位相差は $k_f \cdot r$ であることから、この位相差の合計は $(k_f - k_i) \cdot r$ となる。 $(k_f - k_i)$ は散乱ベクトル Q と呼ばれ、散乱の際の運動量の移行 (momentum transfer) を表している。この時、エネルギー保存則と運動量保存則はいつも満たされる。つまり散乱体と中性子とでエネルギーのやり取りがない弾性散乱では、中性子の波数ベクトルの大きさが散乱の前後で変わらず ($|k_i| = |k_f| = 2\pi/\lambda$, λ : 入射中性子の波長), 散乱角を 2θ として,

$$(k_f - k_i) \cdot r = Q \cdot r \quad (1)$$

$$|k_f - k_i|/|k_i| = 2 \sin \theta \quad (2)$$

となる。

原子の核散乱長 (X線では原子散乱因子) を、共に b (X線では $f(Q)$) とすると、点Oにあ

る原子ならびに点Mにある原子によって散乱された中性子の振幅 $A(Q)$ は,

$$A(Q) = b + b \exp(iQ \cdot r) \quad (3)$$

となる. より一般的に散乱体全体が N 個の原子からなり, 各々 r_i の位置にある原子の核散乱長を b_i とすると, k_f 方向に散乱された中性子 (またはX線) の振幅は,

$$A(Q) = \sum_{i=1}^N b_i \exp(iQ \cdot r_i) \quad (4)$$

で表され, 散乱体全体で k_f へ散乱された中性子の散乱強度 $I(Q)$ は次のように散乱振幅の共役二乗で表される.

$$\begin{aligned} I(Q) &= \langle A^*(Q) A(Q) \rangle \\ &= \left\langle \sum_i \sum_j b_i b_j \exp(iQ \cdot (r_i - r_j)) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_i \sum_j b_i b_j \exp(iQ \cdot r_{ij}) \right\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

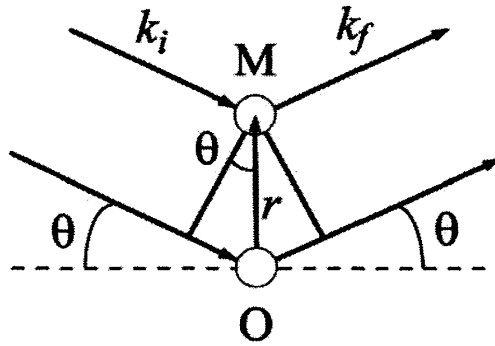


図1. 中性子 (または X 線) の原子による散乱

系が 1 種類の原子で構成されているとき, $I(Q)$ は次式で表される.

$$I(Q) = b^2 \left\langle \sum_i \sum_j \exp(iQ \cdot r_{ij}) \right\rangle \quad (6)$$

$i=j$ の場合を取り出すと

$$I(Q) = b^2 \left\{ N + \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \exp(iQ \cdot r_{ij}) \right\rangle \right\} \quad (7)$$

ここで, ある原子より r の距離に原子を見いだす確率を表す二体分布関数 $g(r)$ を用いる. ある任意の原子から r に位置する微小体積 dv に他の原子が見出される確率は

$$\frac{N}{V} g(r) dv \quad (8)$$

と表されるので,

$$\rho_0 = \frac{N}{V} \quad (9)$$

を用いて,

$$I(Q) = Nb^2 \left\{ 1 + \int \rho_0 g(r) \exp(iQ \cdot r_{ij}) dv \right\} \quad (10)$$

となる.

ところで, 散乱体が無秩序である場合や, 粉末試料でその配向分布が等方的である場合には, 散乱も等方的となり, 散乱強度を極座標を導入して書き直すことができる.

$$\begin{aligned} I(Q) &= Nb^2 \left\{ 1 + \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \rho_0 g(r) \exp(iQr \cos \theta) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \right\} \\ &= Nb^2 \left\{ 1 + \int 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

ここで

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (12)$$

であり, さらに $g(r) = g(r) - 1 + 1$ と変形すると

$$I(Q) = Nb^2 \left\{ 1 + \int 4\pi r^2 \rho_0 (g(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr + \int 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin Qr}{Qr} dr \right\} \quad (13)$$

この式の最後の項は零散乱と呼ばれ, 事実上透過波と区別出来ない (6章ではここに含まれる小角散乱を取り扱う) ので除くことにすると, $I(Q)$ は次式で表される.

$$I(Q) = Nb^2 \left\{ 1 + \int 4\pi r^2 \rho_0 (g(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \right\} \quad (14)$$

ここで静的構造因子 $S(Q)$ を

$$S(Q) = \frac{I(Q)}{Nb^2} \quad (15)$$

と定義すると, 二体分布関数 $g(r)$ と静的構造因子 $S(Q)$ は次式で関係づけることが出来る.

$$S(Q) = 1 + \int 4\pi r^2 \rho_0 (g(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (16)$$

この式では $g(r)$ と $S(Q)$ はフーリエ変換の形でお互いに関係づけられているので, 散乱強度 $I(Q)$ が測定されれば, 静的構造因子 $S(Q)$ を導出し, それにより次式から実験的に実空間構造情報である二体分布関数 $g(r)$ を導くことが可能となる.

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int Q(S(Q) - 1) \sin Qr dQ \quad (17)$$

この二体分布関数 $g(r)$ (atomic pair distribution function) は, R 点での核密度 $\rho(R)$ に対し

て r だけずれた場所での核密度 $\rho(R+r)$ を用いて以下のように表わされる.

$$\rho_0 g(r) = \int \rho(R) \rho(R+r) dR \quad (18)$$

この $g(r)$ は任意の原子を原点として, そこから距離 r で他の原子が存在する確率を表しており, 三次元の原子分布を一次元の r の関数として書き直したものと見える. これが粉末試料の散乱の結果として得られる情報であり, 原子の絶対的な位置を表す位相情報はない. これは散乱情報から構造を求めることが困難な理由として知られる位相問題である.

実際の原子配列の情報を得るために, $g(r)$ は平均原子数密度 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 $RDF(r)$ や全相関関数 $T(r) = 4\pi r \rho_0 g(r)$, r に関する重み付けを長距離まで伸ばした拡張二体分布関数 $G(r)$ に書き直される. この時, 原子分布の一次元の基本的な情報として最近接における原子位置と配位数を得ることができる. これらの関係をまとめると, 以下のようになる.

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + rG(r) \quad (19)$$

ここでは $G(r)$ を RPDF (Reduced Pair Distribution Function) とし, 4章の結晶PDF解析ではこれを結晶性物質などに応用した研究例を紹介する[2-1].

ここまでは弾性散乱について考えてきたが, 以上の議論を非弾性散乱について拡張し, エネルギー依存性について, また時間依存性についても考えることができる[2-2]. 高強度のパルス中性子を用いることで, 広い波数領域と同時に広いエネルギー範囲について中性子散乱強度が得られるようになる. 弾性散乱では, 幅広い波数領域の散乱データを用いることで, より正確な二体分布関数が得られたが, これを非弾性散乱に拡張すると, 各エネルギーでの動的構造因子 $S(Q, \omega)$ が得られ, さらにエネルギーについてもフーリエ変換が可能になることから, 二体分布関数の時間相関依存性も得られることになる. これまでは核散乱について述べてきたが, 中性子は電子のスピンにも散乱されることから, スピン相関も測定が可能であり, 磁気散乱に関する動的構造因子 (格子の周期性を考慮して逆格子ベクトル τ から定義して $q = Q - \tau$ とした) $S_{\alpha\beta}(q, \omega)$ は, 励起の場合に以下の(22)式のように動的スピン磁化率に対応することから, 核磁気共鳴NMRで得られる縦緩和の時定数 T_1 と(23)式の関係がある. ちなみに共鳴周波数 ω_0 は中性子で測定するエネルギーに比べて一般に非常に低いことから, $S_{\alpha\beta}(q, \omega)$ をエネルギー微分した傾きが $1/T_1$ に比例することになる. 非弾性散乱で得られる相関関数については7章の今後の展開でも議論する.

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} &= \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \frac{N}{2\pi \hbar} \int S(Q, t) \exp(-i\omega t) dt \\ &= \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} NS(Q, \omega) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{mag} = N \left(\frac{\gamma e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{g}{2} \right)^2 e^{-2W} f^2(Q) \sum_{\alpha\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \cdot \hat{Q}_\beta \right) S_{\alpha\beta}(q, \omega) \quad (21)$$

ここで、 $\left(\frac{\gamma e^2}{mc^2} \right)^2 = 0.2906 \text{ barn}$ ，またスピン揺らぎが等方的な場合には、

$$\sum_{\alpha\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta \right) = 2 \text{ となる [2-3].}$$

$$S_{\alpha\beta}(q, \omega) = [n(\omega) + 1] \frac{\chi''_{\alpha\beta}(q, \omega)}{\pi g^2 \mu_B^2} \quad (22)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\perp}(q, \omega_0)}{\omega_0} \quad (23)$$

[2-1] T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials* (Pergamon, Amsterdam, 2003).

[2-2] L. V. Hove, Phys. Rev. 95-1, 249 (1954).

[2-3] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering* (Dover, 1978).

3. 散乱装置と得られる情報

近年、中性子散乱装置も必要な情報が得られる効率を定式化し、Figure of Merit として、より効率の高い装置の開発が試みられている。例えば、ラザフォード・アップルトン研究所のパルス中性子粉末回折装置 GEM の設計では、減速材と試料間の距離 L_I を長くして装置分解能を上げると試料位置での中性子フラックスが L_I^{-2} に比例して極端に弱くなることから、この分解能と強度の妥協点を探して装置が設計されている[3-1]。一方で散乱強度を上げるために、試料から散乱された中性子をより多く測定できるように、立体角の 30%以上をシンチレーションディテクターが覆っている。このような工夫は当然、装置だけでなく中性子源から検討されており、ISIS の Second Target Station では、冷却効率の高い重金属としてタンタルで被覆されたタングステンを用いているが、それを中性子減速材である減速材（固体メタンと液体水素）をまとめてコンパクトなものにすることで、中性子が立体角で広がる性質を抑えて、高い強度を実現できるように様々な工夫がなされている[3-2]。核破砕反応では、より高エネルギーでより多くのプロトンを照射することで、より高い中性子強度が実現することから、ターゲットである重金属の冷却が問題となる。そこで 1 MW クラスのパルス中性子源である SNS と J-PARC MLF では循環が可能な水銀をターゲットとして選択している。また減速材から中性子散乱装置までも、中性子の全反射を利用した多層ミラーのガイドが用いられ、集光もされている。

ここで時間分解型弾性散乱装置の分解能について考えてみる。中性子源から検出器まで

の飛行時間を t , その飛行距離を L とすると, ド・ブロイの関係は $\lambda = h / mv = t / (252.7775 \mu\text{sec} / \text{\AA}\cdot\text{m}) / L$ となり, これにブラッグの条件 $2d \sin \theta = \lambda$ を代入すると格子面間隔 d は以下のようになる.

$$d[\text{\AA}] = \frac{t[\mu\text{sec}]}{505.555[\mu\text{sec} / \text{\AA}\cdot\text{m}]L[\text{m}]\sin\theta} \quad (24)$$

この(24)式から誤差拡散により以下の分解能 $\Delta d/d$ が得られる.

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\frac{(\Delta t)^2}{t^2} + \frac{(\Delta L)^2}{L^2} + (\Delta \theta)^2 \cot^2 \theta} \quad (25)$$

右辺第一項は減速材から検出器までの飛行時間 t の誤差 (時間分解能), 第二項はその飛行距離 L の誤差 (距離分解能), 第三項は散乱角の誤差 (角度分解能) である. 第一項の Δt は主に減速材からでてくる中性子のパルス幅で, 減速材の大きさの効果も含んでいる. 第二, 第三項は試料や検出器が有限な大きさをもつために生じる幾何学的な効果である. 第三項の $\Delta \theta$ は試料への入射ビーム角の誤差や散乱ビーム角の誤差で, 後者は試料と検出器の大きさおよび両者間の距離の関数となる. すなわち, TOF 型粉末回折装置では, 試料位置を減速材から離して L を長くすることで (t も大きくなる), 時間分解能および距離分解能をよくし, 検出器をできるだけ背面反射 ($\cot \theta \approx 0$) の位置にすることで $\Delta \theta \cot \theta$ が小さくなる[1-2]. J-PARC の MLF には高分解能から高強度までの三台の粉末回折装置が設置されている. 超高分解能粉末中性子回折装置 SuperHRPD (Super High Resolution Powder Diffractometer) は, 従来にない超高分解能型 ($L_1 = 92.4 \text{ m}$ で, 最高分解能は中性子回折で世界記録となる $\Delta d/d = 0.03\%$) の回折装置である[3-3]. 次に茨城県材料構造解析装置 iMATERIA には, $L_1 = 26.5 \text{ m}$ で, 最高分解能 $\Delta d/d = 0.16\%$ の背面検出器バンクを初めとして, 90 度検出器バンク, 低角検出器バンク, 小角検出器バンク (2θ の最低角が 0.7 度) の 4 つの検出器バンクがあり, 産業応用に向けた様々な測定が可能である. 例えば High- Q 測定モード (T_0 チョッパーの回転数を 50Hz) では最大で $Q_{\max} = 70 \text{ \AA}^{-1}$ 程度までの測定が可能であり, また Wide- d モード (Disk Chopper の回転数を 12.5Hz) では, $d = 800 \text{ \AA}$ までのナノ構造の小角散乱が可能である[3-4]. 最後に高強度汎用全散乱装置 NOVA では, $L_1 = 15 \text{ m}$ で, 最高分解能 $\Delta d/d = 0.25\%$ で, $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ から $100 \text{ \AA}^{-1}$ までの広い Q 領域を数分程度で観測可能な装置である. この散乱装置は NEDO プロジェクト (「水素貯蔵先端基盤研究事業」) により予算化され, 平成 23 年度までのプロジェクト期間中は, 物質中水素の挙動について集中的な研究が計画されている[3-5]. また一方で, 非弾性散乱装置も相補的に広いエネルギー範囲をカバーできるように, 装置が設計されており, $L_1 = 18 \text{ m}$ の 4 次元空間中性子探査装置四季では, 分解能が $\Delta E/E = 6\%$ ($\Delta Q/Q \sim 1.5\%$) であり, 約 200 meV までのエネルギー領域でより強度が得られるように設計されている[3-6]. 他に $L_1 = 30 \text{ m}$ の冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS (分解能 $\Delta E/E > 1\%$, $\Delta Q/Q \sim 1\%$) [3-7] や, 1 eV 以上まで測定可能な高分解能チョッパー分光器 HRC (分解能 $\Delta E/E \sim 1\%$, $\Delta Q/Q \sim 0.5\%$) などがある[3-8]. その他に, スピンエコー法を用いた高エネルギー分解能の散乱装置など様々な装置があるが, 詳細は施設のホームページ

を参照されたい[1-1,6,7].



図2．超高分解能粉末中性子回折装置 SuperHRPD．中性子は左下から右上に向かって入射する．

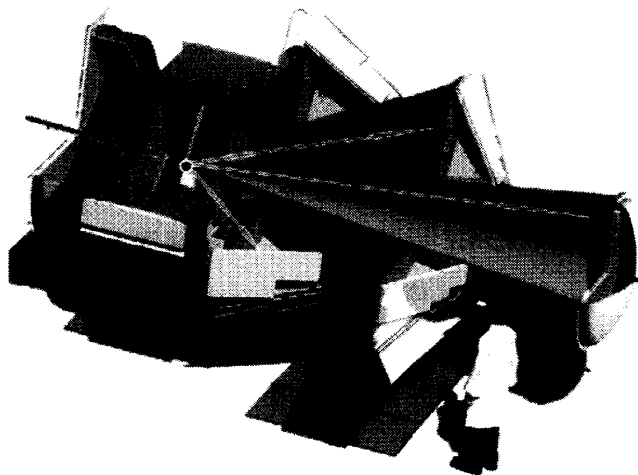


図3．高強度全散乱装置 NOVA．左の矢印が入射中性子を示し，その矢印の先端が試料位置であり，そこからの矢印が散乱された中性子である．

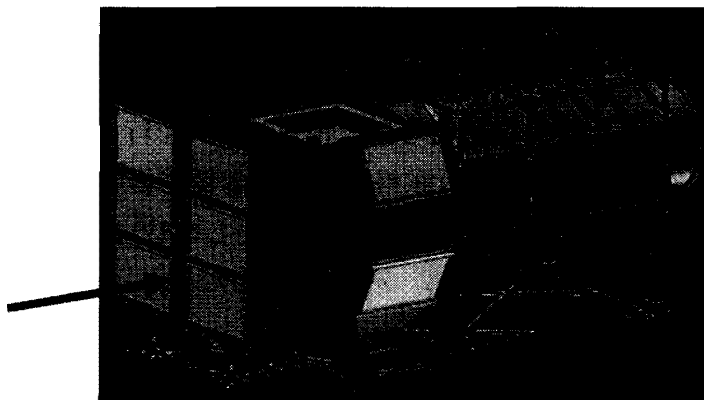


図4．茨城県材料構造解析装置 iMATERIA．中性子は左下から右上へ矢印の向きに沿って入射する．

[3-1] http://www.isis.rl.ac.uk/Disordered/GEM/GEM_Home.htm

[3-2] <http://ts-2.isis.rl.ac.uk/>

[3-3] <http://j-parc.jp/MatLife/ja/instrumentation/bl08/BL08.html>

[3-4] <http://j-parc.jp/MatLife/ja/instrumentation/bl20/BL20.html>

[3-5] <http://j-parc.jp/MatLife/ja/instrumentation/bl21/BL21.html>

[3-6] <http://j-parc.jp/MatLife/ja/instrumentation/bl01/bl01.html>

[3-7] <http://j-parc.jp/MatLife/ja/instrumentation/bl14/bl14.html>

[3-8] <http://j-parc.jp/MatLife/ja/instrumentation/bl12/bl12.html>

4. 結晶 PDF 解析

結晶 PDF 解析は、2 章で述べた拡張二体分布関数 RPDF, $G(r)$ を利用した解析である[2-1]. 二体分布関数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、単結晶を用いた三次元的な解析も試みられており、同様に表面などの二次元、積層薄膜の厚さ方向の一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 の一次元情報へ射影される。そのことから、二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、三次元構造を得るために構造のモデル化が必要不可欠である。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) [4-1,2] 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) が必要となる[4-3].

二体分布関数を用いた構造解析では (15) 式のように、干渉性散乱強度 $I(Q)$ を原子一個 (あるいは一分子) あたりの強度に規格化した構造因子 $S(Q)$ を求める。これにより二体分布関数から距離 r だけ離れた位置にある原子数を絶対値で求めることが可能になる。このために実測の散乱強度 $I_{\text{obs}}(Q)$ から $S(Q)$ を得るには種々の補正を行う必要がある。すなわち、(1) 試料容器散乱やバックグラウンド、(2) 試料ならびに容器での吸収、(3) 非干渉性散乱、(4) 多重散乱、(5) 検出器の効率、(6) 入射中性子強度、そして (7) 散乱原子数などの補正である。そのために試料 (試料+容器)、容器、バックグラウンド、そして規格化のためにバナジウムの 4 種類の散乱強度を測定しておく。

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[4-4]. 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 $\Delta r \sim \pi / Q_{\max}$ で決まることから、この場合には $Q_{\max} > 25 \text{ \AA}^{-1} \sim \pi / 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ 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、 $r_{\max} \sim \pi / \Delta Q$ 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. 別の表現をすると、例えば局所的な斜方晶歪み $\varepsilon = (a-b)/(a+b)$ がドメイン内で均一な場合には、短距離の原子間距離では実空間分解能 Δr が足りなくても ($\Delta r > a-b$)、例えばドメインの直径が n 個のユニットセルであれば、距離の長いところで分解できる ($\Delta r < n(a-b)$) 可能性がある. このような場合にはその分の長い距離にわたる二体分布関数が必要であり、高い Q 分解能が必要となり、同時に実空間分解能を上げるために大きな Q 領域まで測定する必要がある. 一方で (17) 式にあるように散乱パターンを補正して規格化した構造因子 $S(Q)$ に Q を掛けてフーリエ変換することで PDF が得られることから、特に高い Q 領域で統計精度の優れた（すなわち強度の高い）データが必要となる. 一般に Q 分解能を高くすると散乱強度が弱くなるというように、高分解能・高強度は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、核破碎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が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、ほとんど広がり無し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)[1-1]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. つまり、科学として新しい研究領域の開拓ができることになる. 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[4-5]、放射光 X 線では異常分散を用いたり[4-6]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.

結晶 PDF 解析法の特徴として、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[4-7]. 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いる[4-8]. また別の例として、格子定数の異なる二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は、ベガード則として知られているが、

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ では固溶前の長さの異なる In-As と Ga-As の二つの結合長が固溶比に伴って割合を変えて共存することが見つかっている[4-9]. 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[4-10,11]. 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[4-11]. 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[4-12]. 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[4-13]. これまでの内容は配向がランダムな粉末試料による結晶 PDF 解析であり、逆格子空間での情報が一次元軸に投影されている. 単結晶を用いることで、三次元情報として解析することも可能である. その際には測定すべき Q 領域が非常に大きくなる問題点があるが、例えば $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{25}$ 準結晶では特定の逆格子面にのみ散漫散乱が生じる特性を利用して、ブラッグピークから分離した散漫散乱強度を用いて結晶性部分からの格子歪みを求める研究もなされている[4-14]. 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扱うことから、結晶構造解析で用いられる空間群の議論が役に立たない. 別の言い方をすれば、結晶とアモルファスの中間を調べる手法と言える. 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.

ここで結晶 PDF 解析の意味をより深く理解するために、球状分子フラーレン C_{60} と球状分子フラーレン異性体であるヘテロフラーレン C_{59}N [4-15,16]の測定例を取り上げる. なおこの C_{59}N 試料は、武蔵工業大学、(株)イデアルスター、東北大学のグループで合成されたものであり、測定には米国ロスアラモス国立研究所パルス中性子散乱施設 LANSCE の NPDF を用いた[4-17]. ここで測定した試料の特徴的な違いは、 C_{60} には長周期構造があるが、 C_{59}N にはないことである. これに伴い、図5に見られるように鋭いブラッグ反射が C_{60} のみで見られるが、一方で両者のバックグラウンドは非常に似通っている. これはブラッグ反射が C_{60} 分子の作る面心立方構造に由来するものであり、バックグラウンドが C_{60} 内の構造に由来することを示している. つまり C_{60} と C_{59}N は分子構造が非常に類似していることを示している. 別のより一般的な表現をすれば、ある r 領域でクラスターの的に局所的な原子対相関があり、そのクラスター間には互いに相関のない場合には、そのクラスター内の構造情報はバックグラウンドに現れることを示している. 結晶 PDF 解析ではこの情報を含めて取り扱う. 実際に図5の静的構造因子 $S(Q)$ を、(17) 式に従って、フーリエ変換すると $G(r)$ となる. 図6を眺めてみると両者で共に、最近接炭素原子間距離は、約 $1.4 \text{ \AA}$ であり、球状分子の直径に相当する約 $7 \text{ \AA}$ までピークが見られる. C_{60} では約 $10 \text{ \AA}$ になだらかな三角形の盛り上がりが見える. このなだらかなピークは C_{60} の面心立方構造に由来し、この分子間の相関が静的構造因子 $S(Q)$ の鋭いブラッグ反射を与えている. ここで $7 \text{ \AA}$ 以上で明瞭なピークが見えない理由は、共に球状分子が互いに回転し、球状分子を超えた炭素原子間の相関が失われているからである. この PDF 情報から、 C_{59}N は C_{60} とほぼ同じ分子構造を取るが、

少し歪んでいることがわかる．このように結晶 PDF では局所的なクラスターナノ物質の構造に関する情報を得ることができる．このことから，ナノ粒子全体を構造解析する試み[4-18]や *ab initio* でクラスター物質の構造を決定する試み[4-19]も始まっており，現在この分野の研究は高強度パルス中性子源の全散乱装置や高輝度放射光源の高エネルギーX線回折装置の建設に伴って進展著しい．

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間を調べる手法と言える[4-20]．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，6章で述べるようにナノ粒子の形とサイズも議論できる．また機能性材料への応用例については次の5章で取り上げる．

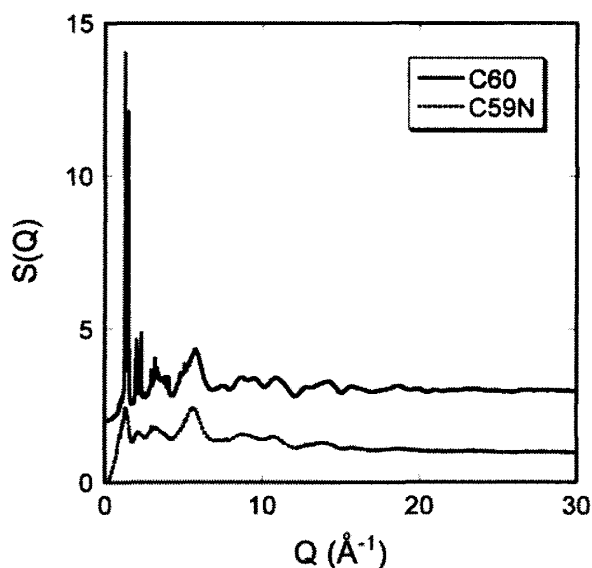


図5．フラーレン C_{60} (+2 だけ $S(Q)$ をシフトさせた) とヘテロフラーレン $C_{59}N$ の静的構造因子 $S(Q)$ (共に室温で測定)．

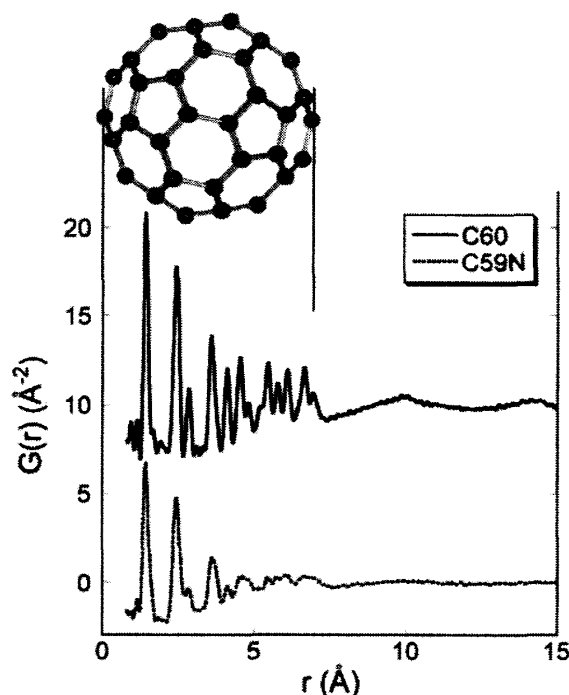


図6．フラーレン C_{60} (+10 だけ $S(Q)$ をシフトさせた) とヘテロフラーレン $C_{59}N$ の PDF 関数 $G(r)$ とフラーレン分子の構造．

- [4-1] R.L. McGreevy, J. Phys.: Condensed Matter, **13**, R887 (2001).
- [4-2] <http://www.isis.rl.ac.uk/RMC>
- [4-3] <http://discus.sourceforge.net>
- [4-4] J.-H. Chung, Th. Proffen, S. Shamoto, A. M. Ghorayeb, L. Croguennec, W. Tian, B. C. Sales, R. Jin, and D. Mandrus, T. Egami, Phys. Rev. B **71**, 064410 (2005).
- [4-5] Y. Wu, W. Dmowski, T. Egami, M. E. Chen, J. Appl. Phys. **61**(8), 3219 (1987).
- [4-6] V. Petkov, I.-K. Jeong, F. Mohiuddin-Jacobs, Th. Proffen, and S. J. L. Billinge, J. Appl. Phys., **88**, 665 (2000).
- [4-7] I.-K. Jeong, Th. Proffen, F. Mohiuddin-Jacobs, and S. J. L. Billinge, J. Phys. Chem. A **103**, 921 (1999).
- [4-8] A. L. Goodwin, M. G. Tucker, E. R. Cope, M. T. Dove and D. Keen, Phys. Rev. B **72**, 214304 (2005).
- [4-9] V. Petkov, I.-K. Jeong, J. S. Chung, M. F. Thorpe, S. Kycia, and S. J. L. Billinge, Phys. Rev. Lett. **83**, 4089 (1999).
- [4-10] 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).
- [4-11] 例えば, K. Kodama, S. Iikubo, S. Shamoto, A. A. Belik, and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn. **76**-12, 124605 (2007).
- [4-12] S. Shamoto, K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi, N. Yamada and Th. Proffen, Jpn. J. Appl. Phys. **45**-11, 8789 (2006).
- [4-13] B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. A. Waychunas, J. F. Banfield, Science **305**, 651 (2004).
- [4-14] Ph. Schaub, Th. Weber and W. Steurer, Phil. Mag. **87**, 2781 (2007).
- [4-15] R. Hatakeyama, T. Hirata, K. Fujimoto, M. Miwa, and Y. Kasama, Electrochemical Society Proceedings **12**, 103, (2004).
- [4-16] S. Abe, G. Sato, T. Kaneko, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Yokoo, S. Onon, K. Omote, and Y. Kasama, Jpn. J. Appl. Phys., **45**-10B, 8340 (2006).
- [4-17] <http://lansce.lanl.gov/lujan/instruments/NPDF/index.html>
- [4-18] R.B. Neder and Th. Proffen, Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations A Cook Book Using the Program DISCUS, Oxford Univ. Press 2008.
- [4-19] P. Juha's, D. M. Cherba, P. M. Duxbury, W. F. Punch and S. J. L. Billinge, Nature **440**, 655 (2006).
- [4-20] S. Shamoto, K. Kodama, S. Iikubo, and T. Taguchi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, (NIMA) **600**, 229 (2009).

5. 結晶 PDF 解析の応用例

PDF を用いた局所構造解析の例として、具体的にどのような結晶性物質で格子歪みが観測されるのか振り返ってみよう．ひとつは $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ に代表される共有結合化合物である．光学素子として重要な直接遷移型の半導体では、一般に、バンドギャップは主に p 軌道からなる価電子帯から、主に s 軌道からなる伝導帯への遷移で表わされ、 Γ 点でエネルギー幅が最も狭くなる．このような半導体化合物間の固溶では、 Γ 点での特性は原子位置に依存しないことから、両元素の重みで平均をとればよく、このことから、バンドギャップの大きさが固容量に比例し、ベガード則が成立する．また半導体化合物の格子定数も、平均構造として固容量に比例し、ベガード則が成立する．一方で、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ の結晶 PDF 解析で見られたように、 In-As と Ga-As の各共有結合は、ほぼ固有の結合長を維持しており[4-9]、これが平均構造から外れた局所構造歪みとなっている．つまり化学結合として局所的な共有結合は、混晶系でも原子間で固有の結合長を維持する．また $3d$ の 5 つの軌道のうち、立方対称場で現れる e_g 軌道は配位子との結合は共有結合性が強く、異方的なヤーン・テラー歪みを起こすことが知られている．4 章で述べたように、 LiNiO_2 では軌道配列のパターンによって局所構造歪みが現れる[4-4]．また放射光 X 線を用いて、 CeTe_3 で非整合電荷密度波が結晶 PDF で観測されている[5-1]．

その他の局所構造歪みの例として、光相変化記録材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ がある[5-2]．この材料はパナソニック（株）で開発され、DVD-RAM として使われており、十万回の書き換えに耐えうる製品になっている．この相は、本来、菱面体晶の相であるが、高速記録に関連して急冷により準安定な立方晶の結晶相が用いられている．これは非常に小さなグレインまたは双晶の集合と考えることもできる．その相を結晶 PDF 解析により調べた結果、大きな格子歪みが見つかった（図 7）．この格子歪みは局所的であることから、歪み方向などに自由度が存在する．一般に完全結晶ではこのような自由度がないことから、歪みの存在はアモルファス相に残る大きな自由度に近づくことを示しており、相変化に伴う潜熱が減少し、相変化をより高速にしている可能性がある．またこのような格子歪みはフォノンの平均自由行程を減少させる．つまり熱伝導度が下がり、熱を伝えにくくなる．相変化記録ではレーザー加熱により、物質を融解させることで相を変化させている．つまり記録密度を上げるためには、局所的な加熱が必要となり、熱伝導度は低くなければならない．一方で、これが記録に用いられる反射率の変化を阻害しては意味がない．興味深いことに、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と等電子構造の GeTe の電子構造は図 8 に示すように、フェルミエネルギー近傍は、主に Ge の $4p$ 軌道からなる伝導帯と主に Te の $5p$ 軌道からなる価電子帯からなっており、伝導キャリアはホールである．このことは、キャリアが主に価電子帯を形成する Te サイトを流れていることを示している．つまり光の反射率と密接に関係する電気伝導は、乱れの少ない Te サイトが担う一方で、熱伝導は陽イオンサイトの大きな格子歪により妨げられていることがわかる．ここで、この格子歪みの原因を改めて考えると、塩化ナトリウム (NaCl) 構造

のなかで、陽イオンサイトを占める Ge は Te に 6 配位されるが、一方で、立方硫化亜鉛構造では、陽イオンサイトは塩化ナトリウム構造から [111] 方向に平行移動して陰イオンに 4 配位される (図 9)。この立方晶ではわずかではあるが Ge が [111] 方向に移動して、Te の 6 配位から 4 配位の方へ歪んでいたことになる。つまり共有結合性の強い Ge 原子が急冷下で 6 配位の位置から共有結合性の強い 4 配位の方へ歪んだと考えられる。これは高温では格子の膨張によりマーデリングポテンシャルが効きにくく、高温でも変わりにくい共有結合が勝り、その部分的な共有結合状態が準安定状態として実現したとも考えられる。またこのような効果は一般にアモルファス状態の実現にも重要であろう。マーデリングポテンシャルが長距離力、共有結合が短距離力であり、両者の競合の存在が豊かな相の実現と関連していると考えられよう。このように構造変化には化学結合の特徴がよく現われており、Ge は二種類の状態間を移り変わることでできる元素とも考えられる。これが相変化材料の機構の本質であろう。

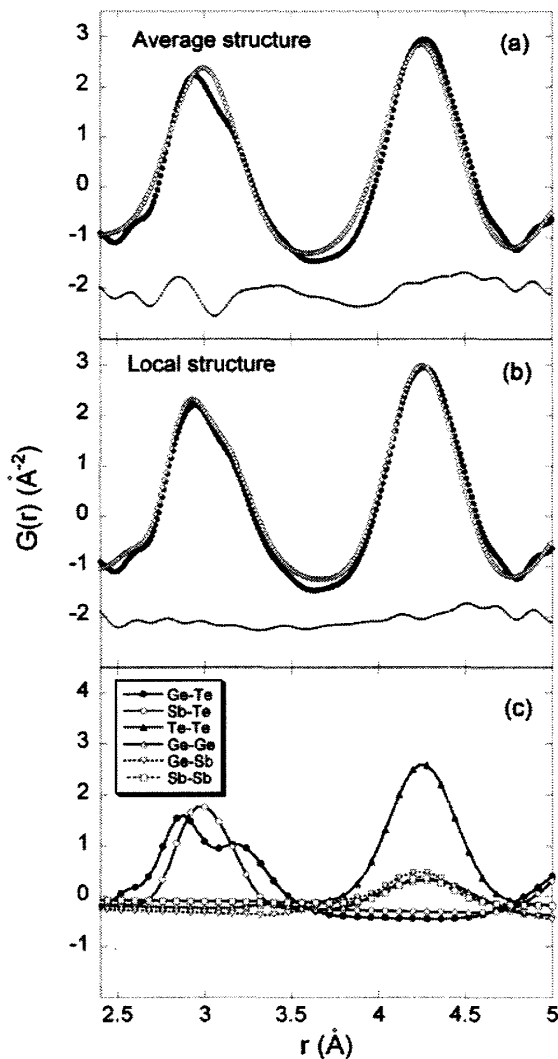


図 7. 光相変化記録材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 立方晶の RPDF $G(r)$. (a) 実験値 (●) と平均構造から期待される計算値 (○), およびその差 (細線), (b) Ge を歪ませた計算値 (○), (c) 計算結果の成分を表したもので, Ge-Te の結合が 3.0 Å 付近で大きく歪んでいる [5-2].

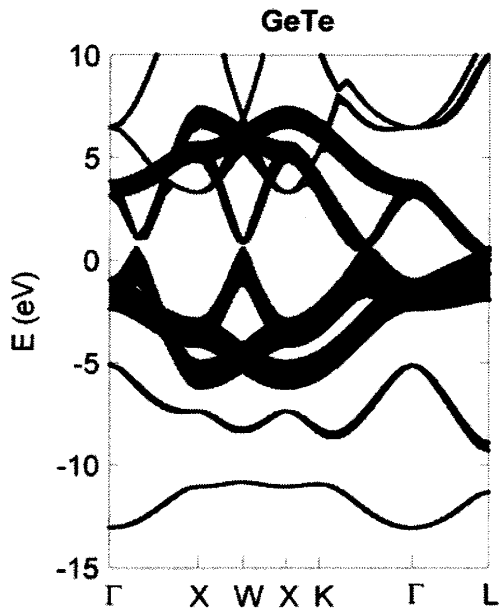


図8. 光相変化記録材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と等電子構造をもつ GeTe で計算されたバンド分散. バンドの線幅が Te の軌道成分 ($5p+5s$) の割合を表す. これからわかるように, $E=0$ eV 付近の価電子帯は主に Te の軌道成分からなっている[4-12].

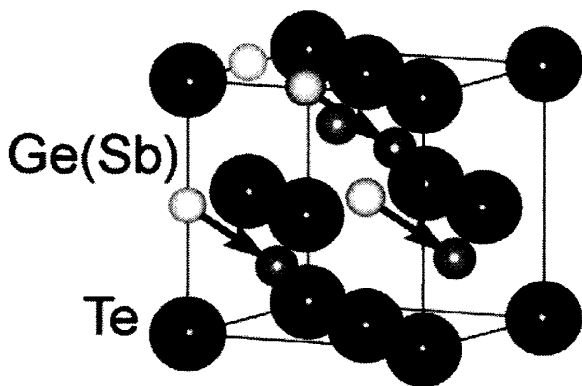


図9. 塩化ナトリウム(NaCl)構造のなかで, Te に6配位される Ge (Sb)と, 立方硫化亜鉛構造で Te に4配位される Ge の概念図. Ge が6配位から4配位へ移動すると, イオン結合的から共有結合的な状態へと変化することになる.

次に, 室温で世界最大の負の熱膨張を示す材料, 逆ペロブスカイト型マンガン化合物 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ の研究を紹介する. 構造は図10に示すように, 通常のペロブスカイト構造とは逆に, 陰イオン (侵入型元素とも言える) である窒素の周りに Mn 陽イオン6個が配位し八面体を形成し, その隙間に $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$ が占める. ここで $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$ は Mn に12配位されている. この物質の体積変化は等方的であり, 熱伝導度が高いことから, 熱膨張抑制剤として期待されている[5-3,4,5,6]. この負の熱膨張は, 磁気体積効果によることから, 磁気転移点付近でのみ生じる. 興味深いことに, 同じ構造で Ge 濃度を変化させることで, 磁気転移が一次相転移から二次相転移へと変化することである. これは臨界点を超えることを示しており, 電子構造の微妙な変化が何によって引き起こされるのか興味深い. 類似の系として $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ではすべて一次相転移となっており, 電子数の増加に伴い磁気転移温度が上昇するものの, 相転移の変化を説明することはできない. しかも磁気体積効果の分を除くと, 格子定数は基本的に $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 系を含めて, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 系すべてでほとんど変化しない. これは非常に不思議なことである. パイライト型の $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x=0.13$) では,

外部磁場により臨界点を超えることが知られている[5-7]が、この物質ではその詳細がまったくわかっていなかった。磁気体積効果は一次相転移では温度範囲が狭すぎて負の熱膨張材料として役に立たないことから、二次相転移のなだらかな変化が必要とされる。ところがこれまで二次相転移は、Ge と Sn のドーピングという限られた固溶系でしか見つかっていない。そこで我々は Ge まわりの局所構造に興味を持ち、 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 系の局所構造を結晶 PDF 解析により調べた。まず図 1 1 に大きな負の熱膨張係数を示す $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ のリートベルト解析の結果を示す。この系の大きな磁気体積効果は、立方晶 ($Pm-3m$) かつ Γ^{5g} 型反強磁性秩序の元でのみ見られる[5-8]。

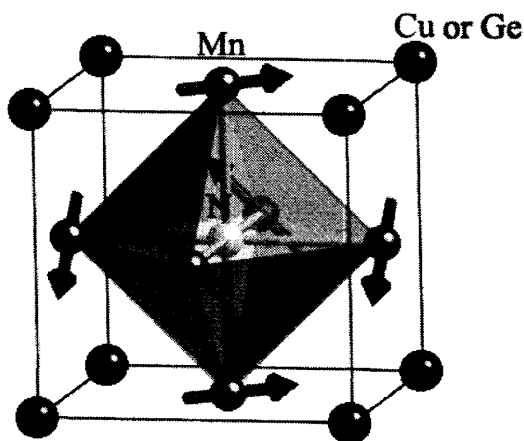


図 1 0. $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ の結晶構造および大きな磁気体積効果を示す組成で共通して見つかった Γ^{5g} 型反強磁性磁気構造。Mn₆N 八面体頂点のマンガンサイトに磁気モーメント（矢印）が存在する。

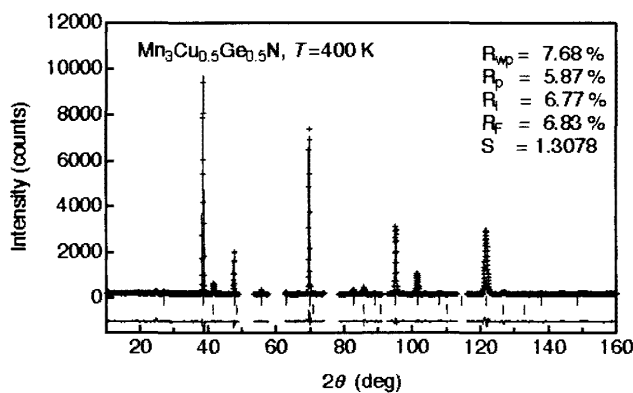


図 1 1. $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ (400 K) の回折パターンの実験値 (×), Rietveld 解析による計算値 (実線), およびその差 (下部の細線)。

次に PDF を図 1 2 に示す。約 2 Å の負のピークは Mn-N 相関, 2.7 Å 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。実験データとリートベルト解析から得られた立方晶の PDF 計算値を比較すると、最隣接の Mn-N 相関には顕著な違いが見られないが、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 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ の結晶構造が局所的に歪んでいるという実験的な証拠である。このピーク分裂は図 1 3 に示すような Mn₆N 八面体の回転によって説明することができる。この歪みは Mn_3GeN の低温正方晶 ($I4/mcm$) の構造相転移

と一致する[5-9]. すなわちこのことから $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ は、平均構造として立方晶に見えるが、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[5-10]. この大きな八面体の回転は、二次相転移を示す物質のみで見られた. フェルミ面付近は Mn の 3d バンドが占めることから、格子定数は変わらなくても、この八面体の回転により、バンド幅が狭くなり、電子相関の効果が大きくなった可能性がある. 理論的な検証が必要だが、これは先の高磁場の効果に対応し、磁気モーメントが大きくなることで系の自由エネルギーが変化し、臨界点を越えたと考えられる. ちなみに低温でオーダーした磁気モーメントの大きさは、 Mn_3GaN で $2.2 \mu_B$ であり、八面体が回転した $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ 系の $x = 0.5$ で $2.5 \mu_B$ であり、より回転角が大きくなった $x = 0.7$ では $2.7 \mu_B$ とさらに大きくなっている. ここで見つかった Mn_6N 八面体の回転も、Ge が Mn の 12 配位の中では不安定であり、Mn がずれることで安定構造を実現していると考えられる. この負の熱膨張材料でも Ge の化学結合の特異性が重要な役割を担っている.

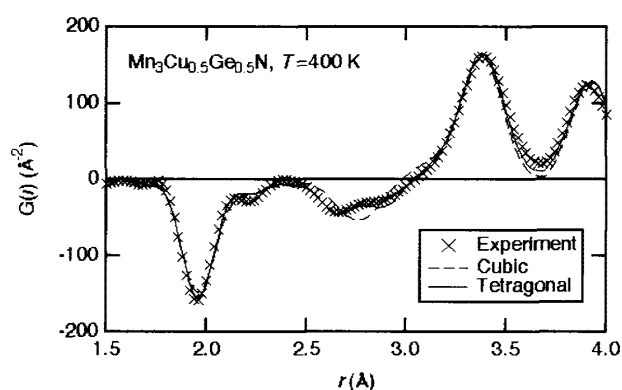


図 1 2. $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ (400 K) で、実験的に得られた RPDF (×) と立方晶モデル (破線) と回転モデル (実線) で計算された RPDF.

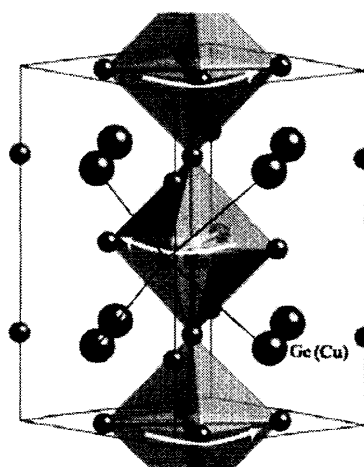


図 1 3. Mn_6N 八面体の左右の回転により Ge (Cu) と Mn との対相関 (実線) には、短くなるものと、長くなるものができる. これにより $G(r)$ で $2.7 \text{ \AA}$ のピークの幅が広がる.

[5-1] H. J. Kim, C. D. Malliakas, A. T. Tomic, S. H. Tessmer, M. G. Kanatzidis, and S. J. L. Billinge, Phys. Rev. Lett. **96**, 226401 (2006).

[5-2] S. Shamoto, N. Yamada, T. Matsunaga, Th. Proffen, J.W. Richardson, Jr., J.-H. Chung, T. Egami, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 081904-081906]

[5-3] K. Takenaka and H. Takagi, Appl. Phys. Lett. **87**, 261902 (2005).

[5-4] K. Takenaka and H. Takagi, Mater. Trans **47**, 471 (2006).

[5-5] 竹中康司, 高木英典, 固体物理 **41-5**, 361 (2006).

[5-6] K. Takenaka, K. Asano, M. Misawa, and H. Takagi, Appl. Phys. Lett. **92**, 011927 (2008).

[5-7] 安達健五: 固体物理 **10** (1975) **3**, **10** (1975) 101.

[5-8] S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, and S. Shamoto, Phys. Rev. B **77**, 020409R

(2008).

[5-9] D. Fruchart and E. F. Bertaut, J. Phys. Soc. Jpn. 44-3, 781 (1978).

[5-10] S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa and S. Shamoto, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 205901.

6. ナノ粒子の二体分布関数に対する有限サイズ効果

これまで通常の中性子回折装置でナノ粒子を測定すると、散乱ピークの幅が広くなり、有効な情報が得られにくいことから、ほとんど測定されてこなかった。しかし最先端の高強度パルス中性子源に設置された高分解能全散乱装置を用いると、4章で述べたように、大きな Q 領域まで高分解能の散乱データを高い精度で、現実的な時間範囲で測定可能になる。これにより、二体分布関数で高い実空間分解能 ($\Delta r \sim \pi/Q_{\max}$) と同時に幅広い距離 ($r_{\max} \sim \pi/\Delta Q$) が実現する。ここで現在、現実的に得られる距離の幅は、200~300 Å のオーダーである。これはナノ粒子のサイズに相当する。このことから中性子でもナノ粒子の構造解析が可能になってきたと言える。では実際に二体分布関数 PDF 上に現れるナノ粒子の効果にはどのようなものがあるだろうか。この効果の例として、粒子形状因子、小角散乱効果と粒子対相関について述べる[6-1,2].

6-1. 粒子形状因子

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、有限な粒子のサイズや形に依存する。それと同時に、二体分布関数もそのサイズや形に依存する。そのことを理解するために、図 1 4 に示すように、原子間距離 r がナノ粒子のサイズ程度の場合の二体分布関数を考えてみよう。まず原子間距離 r で幅 dr での二体分布関数の値を求めよう。まず任意の点 p での原子を取り出し、そこから半径 r の球の表面 dr 範囲の原子を数える。これは、部分動径分布関数 $PRDF(r, p)$ を用いて、 $PRDF(r, p) dr$ として定義される。次に別の任意の原子を取り出し、同様の作業を行う。これをすべての点 p について繰り返し積分して平均をとる。このようにして半径 r 、厚さ dr の球表面中に存在する全粒子数が $RDF(r) dr$ として求まる。ここから(19)式を用いて RPDF である $G(r)$ も求まる。サイズが無限大の結晶では、部分動径分布関数 $PRDF(r, p)$ は点 p の位置に依存しないが、ナノ粒子の場合には位置に依存する。例えば、図 1 4 のナノ粒子で、半径 r の部分動径分布関数 $PRDF(r, p)$ を考えるときに、(a)のようにナノ粒子の中心に点 p を選んだ場合には、系が無限大（バルク物質）の場合と同様に動径分布の球表面全体に原子が存在する。しかし(b)のように点 p をナノ粒子表面に近づけると、動径分布の球表面の一部（灰色の部分）はナノ粒子の外にはみ出してしまう。灰色の部分には球の中心にいる原子と対を組む原子は存在しないから、動径分布関数の値はバルクの場合と比べてそれだけ小さくなる。このようにナ

ノ粒子では部分動径分布関数 $PRDF(r, p)$ は点 p の位置に依存し、バルクの場合と比べて、 r の増大とともに値が減衰する。また図から容易に予想がつくように、この値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。逆に言えば二体分布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。ここで具体的に様々なナノ粒子について、計算を単純にするために均一な密度 ρ_0' の媒体として、二体分布関数の補正因子となるナノ粒子形状因子を見てみよう。ちなみに球と球殻については、解析的に形状因子を求めることができる[6-1,2]。

まず粒子サイズを無限大として、動径分布関数の形状依存性として次元依存性を図 1 5 で考えてみよう。一次元鎖（密度 ρ_0' ）ではどのような距離でも位置でも r だけ離れたところは、いつも左右の 2 点しかない。したがって動径分布関数は $RDF(r) = 2\rho_0'$ で一定となる。二次元シートでは同様に $2\pi r$ の円弧で表され、動径分布関数は $RDF(r) = 2\pi r \rho_0'$ となる。三次元バルクでは、 $4\pi r^2$ の球の表面積で表され、動径分布関数は $RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0'$ となる。これが一般的な性質であり、これを応用することで、様々なナノ粒子の動径分布関数のおおよその振舞を予想できる[6-1,2]。例えば、厚さ t 、幅 a 、長さ L のナノベルト ($t < a < L$) では、 $r < t$ の領域では三次元バルクの振舞が、そして $t < r < a$ の領域では二次元シートの振舞が、そして $a < r < L$ の領域では一次元鎖の振舞を予想できる。

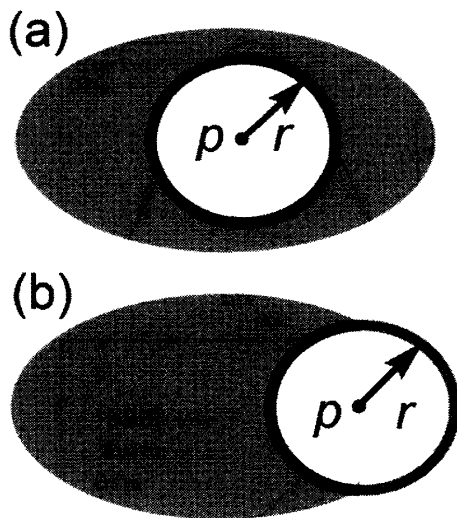
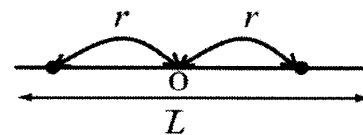
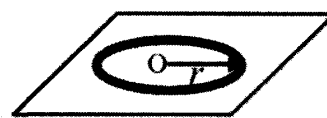


図 1 4. ナノ粒子中の点 p から半径 r の部分動径分布関数 $PRDF(r, p)$ の球表面。(a) 点 p が、ナノ粒子の中心にある場合。(b) 点 p が、ナノ粒子の表面近くにある場合。

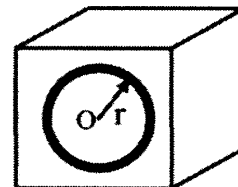


(a)



$L \times L$

(b)



$L \times L \times L$

(c)

図 1 5. 一次元鎖 (a)、二次元シート (b)、三次元バルク (c) の概略図。

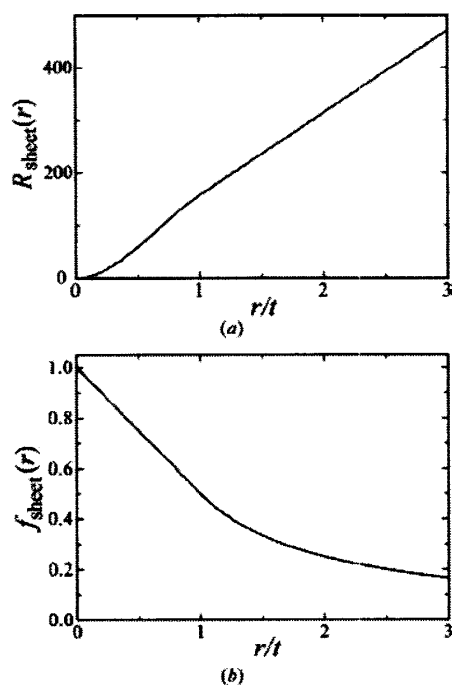


図16. 厚さ t のナノシートの動径分布関数 $RDF(r)$ ($R(r)$) と RPDF $G(r)$ の補正因子 $f(r)$.

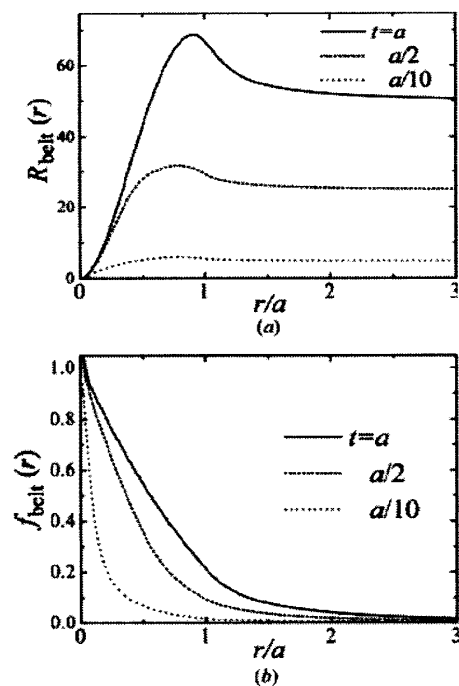


図17. 厚さ t , 幅 a , 長さ L のナノベルトの動径分布関数 $RDF(r)$ ($R(r)$) と RPDF $G(r)$ の補正因子 $f(r)$.

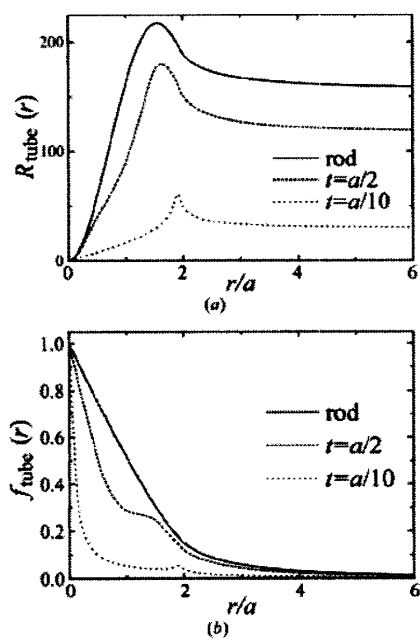


図18. 直径 a , 厚さ t , 長さ L のナノロッドおよびチューブの動径分布関数 $RDF(r)$ ($R(r)$) と RPDF $G(r)$ の補正因子 $f(r)$.

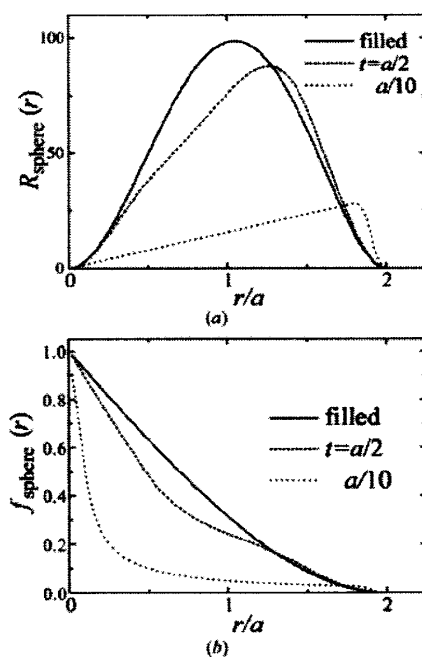


図19. 半径 a , 厚さ t の球および球殻の動径分布関数 $RDF(r)$ ($R(r)$) と RPDF $G(r)$ の補正因子 $f(r)$.

ここで具体例としてアナターゼ構造をもつ TiO_2 ナノ粒子の二体分布関数を図 20 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り、粒子の直径はおおよそ $30 \sim 50 \text{ \AA}$ であった。測定から得られた二体分布関数と、バルクの TiO_2 のそれ（灰色のライン）とを比較すると、観測された二体分布関数の強度が r の増大とともに減衰している。黒線はバルクの二体分布関数に球形状因子と挿入図に示した粒径分布を考慮して補正したもの ($f(r) = \sum_d N_d f_d(r)$) である。 N_d は直径 d の粒子の割合、 $f_d(r)$ は直径 d の球形状因子である。計算結果は測定データをよく再現できており、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およびそれを考慮して導出した表式が正しいことを示している[6-1]。

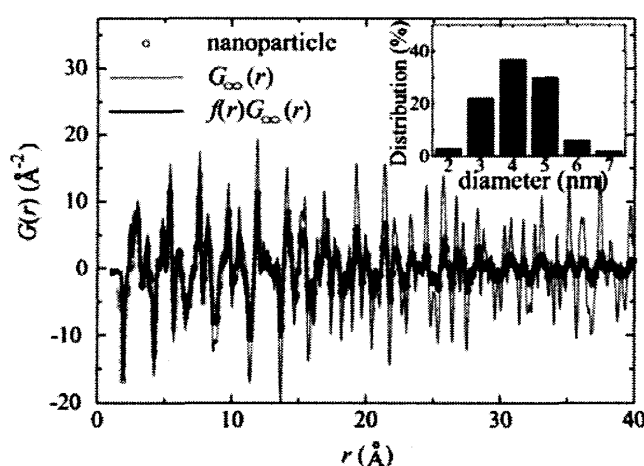


図 20. アナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子のバルス中性子回折で得られた RPDF (○), 灰色の線はバルクの TiO_2 の RPDF と実線はそれをナノ粒子形状因子で補正した RPDF.

6-2. 小角散乱効果

ナノ粒子の場合には、各原子核に散乱されるのではなく、ナノ粒子の形を反映して、ゼロ散乱が広がりを持ち、小角散乱として観測される。複雑な形状をもつナノ粒子などは、本来、内部の構造だけでなく、粒子全体の形を合わせて知る必要がある。そのような場合に、小角散乱と長周期の構造に伴う回折ピークが同じ領域に現れてくることが考えられる。その際には小角散乱と通常の間折ピークを同時に解析する必要がある。しかし、これまで同じ式の中で両者を取り入れた研究がなかった。一方で ISIS の GEM [3-1] や J-PARC の MLF の NOVA [3-5] や iMATERIA [3-4] のようにすでにいくつかの中性子回折装置は、小角散乱バンクと高角散乱バンクの両方を備えており、今後はそのような研究が活発になることが期待される。このことからここで二体分布関数への小角散乱効果を紹介する。

図 21 のように、内部の平均密度が ρ_0 のナノ粒子を考える。次にその粒子まわりは、ナノ粒子がランダムに配列しているとして、平均場近似を用いて、平均密度 ρ_0 の媒体があると近似する。 $g(r)$ は任意の原子を原点として、そこから距離 r に他の原子が存在する確率を表すことから、これを選んだナノ粒子とその周りについて足し合わせて $\rho_0 g(r)$ を求めると以下のようなになる[6-1,2]。

$$\begin{aligned}\rho_0 g(r) &= \rho_0' f(r) g(r) + \rho_0 (1 - f(r)) g_{out}(r) \\ &= \rho_0' f(r) (g(r) - 1) + (\rho_0' - \rho_0) f(r) + \rho_0\end{aligned}\quad (26)$$

ここで、 $f(r)$ はナノ粒子の形状因子であり、粒子内部と外部とで形状因子は各々、 $f(r)$ と $1-f(r)$ となる。ここでは外部の二体分布関数を $g_{out}(r)$ としたが、これは位置に関係なく 1 である。最後の ρ_0 はダイレクトビームと区別できないことから無視する。そうすると第一項が全散乱の項であり、第二項は小角散乱を表している。これらをフーリエ変換した静的構造因子

$S(Q)$ は、以下のように全散乱の項 $S_T(Q)$ と小角散乱の項 $S_S(Q)$ との和になる。

$$S(Q) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr = S_T(Q) + S_S(Q) \quad (27)$$

$$S_T(Q) = 1 + \frac{1}{Q} \int_0^\infty f(r) G_\infty(r) \sin(Qr) dr \quad (28)$$

$$S_S(Q) = \frac{1}{Q} \int_0^\infty 4\pi r (\rho_0' - \rho_0) f(r) \sin(Qr) dr \quad (29)$$

これにより両者を二体分布関数で直接比較できるようになった[6-1,2].

ここで絶対値評価で見落とされがちな注意点がある。それは、散乱強度から非干渉性散乱強度を取り除いて、静的構造因子 $S_T(Q)$ を求める(15)式で、非干渉性散乱強度の温度因子を考慮して取り除く点である。すなわち(15)式は一般的には以下のように書きなおされる。

$$S_T(Q) = \frac{I(Q) - N \left(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) e^{-2W_i}}{N \langle b \rangle^2} \quad (30)$$

ここで、 $I(Q)$ は散乱強度であり、 N は原子数、 b は中性子散乱長、そして W_i は複数の非干渉性散乱原子の有効的なデバイ・ワーラー因子である[6-2]。この補正により、固体や液体では $S_T(0) \sim 0$ となり、小角散乱を同時に解析できるようになる。しかし Q の小さな領域に現れる小角散乱効果は、 $S(Q)$ に Q を掛けてフーリエ変換することからわかるように、一般には小さく、通常の結晶 PDF 構造解析やアモルファス構造解析では無視されている。

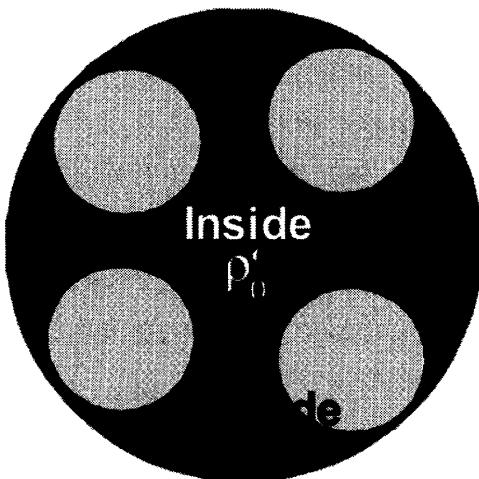


図 2 1. 内部の平均密度が ρ_0' のナノ粒子と平均の密度 ρ_0 のナノ粒子外部。

その場合には、有限サイズをもつ粒子の二体分布関数 $G_{\text{nano}}(r)$ は、同じ結晶構造をもつバルク物質の二体分布関数 $G_{\infty}(r)$ を用いて以下のようにかける[6-1].

$$G_{\text{nano}}(r) = f(r) G_{\infty}(r) \quad (31)$$

関数 $f(r)$ は粒子の形状因子である. これを用いて実験で得られた二体分布関数から粒子サイズと形状を議論できる[6-1].

[6-1] K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi and S. Shamoto, *Acta Cryst. A* **62**, 444 (2006).

[6-2] S. Shamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) in press.

7. 今後の展開

ここでは二体分布関数について、核散乱について主に述べてきた. ナノ粒子の全構造解析の試みが始まっているが、表面に他の種類の相に覆われたナノ粒子で、その特定の関係（界面）が構造解析として求まった例はまだない. これは触媒などで重要な研究対象と言える. また中性子による散乱であることからスピンに関する情報を含んでいて良い. つまり局所スピン構造に関する研究例があってもよい. 実際にはこれまでアモルファス磁性体に関する研究はあったものの、それ以上の研究は、ナノ磁性体を含めてまだない. またエネルギーのやり取りのない弾性散乱でも、二体分布関数から、簡単な構造ではあるものの、フォノン分散やマグノン分散が求められている. このことは、単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を示している.

さらに最新の高強度パルス中性子源では非弾性散乱でも幅広い運動量 Q とエネルギー E の両領域で精度の高いデータが得られることから、二体分布関数のエネルギー依存性を調べることができる[2-2]. これは **Dynamic Correlation Function** と呼ばれ、実際に研究が始まっている[7-1,2,3]. そこではアモルファス中の格子振動を調べたり、結晶中の酸素原子振動が議論されたりしている. また二重井戸型ポテンシャルに存在する原子の位置が、観測するエネルギースケールによって両者を平均してみたり、別れて見えたりすることを、シミュレーションとして研究されている[7-4]. それ以外にどのような系でこの実験方法で特徴的な成果を出すことができるだろうか. ひとつには、5章の初めに述べたような共有結合性の強い化合物の混晶系等で、特定の結合のみを取り出したエネルギー依存性を測定できる可能性がある. また5章のアンチペロブスカイト型物質でみた局所的な Mn_6N 八面体回転にもエネルギー依存性がある. このような時に、ダイナミクスの種類によって、時間

スケールが大きく変わることには注意すべきであろう。一般に大きな系の動きは遅く、小さな系の動きは早いと思われるが、対象となる時間スケールに合わせて装置を選んで実験を行う必要がある。この点は、対象により物質系の距離スケールが異なる点と同じであるが、時間スケールの方がはるかに幅広く変化する可能性がある。

以上のように高強度パルス中性子源を用いた研究では、未開拓な研究領域がいまだ数多く残っており、若い人のチャレンジを待っている。そしてこれらの問題でぜひ中性子源の有用性を証明していただきたい。

一方で、二体分布関数を用いた解析に未解決の問題があることも述べておきたい。まずは、インバース問題と言われる一連の問題であり、散乱により失われた位相の問題である。RMC など[4-1,2,3]の試みがあるが、得られたモデルが唯一の解であることが証明できない。次に測定上の問題として、軽元素の反跳効果（プラチェック効果）が挙げられる。つまり軽元素が中性子により弾き飛ばされてしまう問題である。これを正確に解決するには非弾性散乱スペクトルをとって補正する必要がある。またパルス中性子回折では分解能は Q に比例して悪くなる。このことから、それをフーリエ変換した二体分布関数は、この分解能の効果により非常に複雑に減衰している。ちなみに現在は、結晶性の高い試料の二体分布関数から求めた形を基準としてそこからの違いを議論している。以上の困難な問題もシミュレーションと組み合わせるなどして、ぜひ解決すべきであろう。

[7-1] A. C. Hannon, M. Arai, R. N. Sinclair, A. C. Wright, J. Non-Cryst. Solids **150**, 239 (1992).

[7-2] M. Arai, Adv. Colloid Interface Sci. **71-72**, 209 (1997).

[7-3] W. Dmowski, S. B. Vakhruhev, I.-K. Jeong, M. P. Hehlen, F. Trouw, and T. Egami, Phys. Rev. Lett. **100**, 137602 (2008).

[7-4] Robert J. McQueeney, Ph. D. Thesis: *Lattice Effects in High Temperature Superconductors* (University of Pennsylvania, Advisor: Takeshi Egami).

8. まとめ

ここでは基本的な解説として二体分布関数（対相関関数）の導出を行ったが、それ以外は最近の 5 年間の我々の研究を中心として、研究の現状を紹介した。総括的な紹介、専門的な紹介、そして我々の研究紹介をどのような配分で行うかは悩んだが、掲載する図の著作権の問題も絡んで、著者自身の研究を中心とした内容になった。結果として内容が偏った事情をご理解いただきたい。ここでは静的な局所構造解析の紹介が主となったが、今後の展開としてダイナミクスへの展開を含めることで、物性研究者に興味を持てるように多少なりとも幅を広げるようにした。日本でのパルス中性子を利用した構造研究は、1968 年東北大学の核理学研究施設に始まり、J-PARC における物質・生命科学実験施設 (MLF) で飛躍的に発展しようとしている。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．また J-PARC センターや日本原子力研究開発機構のホームページ [1-1] に一般利用の手続きが示されているので，中性子散乱に興味をもたれた方はそれを参照し，是非，実際の中性子散乱実験を試みていただきたい．ちなみに，日本原子力研究開発機構には特別研究生という制度があり，修士課程から博士後期課程の学生は，月十万円の補助を受けながら，研究の現場で学べるようになっている．毎年十二月頃にホームページで募集している．また夏の短期のみが希望であれば，夏期実習生という制度もある．中性子散乱に興味があり，金銭的な補助が必要な場合や，質問などは，著者まで直接，問い合わせていただきたい．

謝辞（敬称略）

5 章の負の熱膨張材料と 6 章の研究は日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門の樹神克明と飯久保智（現九州工大），田口富嗣とともに行った．その他に以下の方々にお世話になった．同部門の加倉井和久，藤井保彦，J-PARC センターの新井正敏，神山崇，大友李哉，鈴谷賢太郎，京都大学原子炉実験所の福永俊晴，茨城大学の石垣徹，4 章の C_{60} 試料提供は山本和典， $C_{59}N$ 試料提供は，平田孝道（東京都市大学），笠間泰彦，表研次（イデアルスター），および畠山力三，金子俊郎（東北大学），5 章の光相変化記録材料研究では，山田昇（パナソニック）と松永利之（パナソニック），5 章の負の熱膨張材料では，理研の竹中康司（名大工，理研）と高木英典（東大工，理研），また東大物性研の瀧川仁，議論では江上毅（Univ. Tennessee & ORNL），梯祥郎（琉球大理），佐久間昭正（東北大工），J.W. Richardson (IPNS)，Sunil Sinha (Univ. California, San Diego)，また原稿執筆には斉藤耕太郎にお世話になった．ここで紹介した結晶 PDF 解析のデータは，米国ロスアラモス国立研究所 LANSCE の NPDF[4-19]で測定され，そのデータ解析には，PDFgetN と PDFFIT [4-3]が用いられた．NPDF での測定では Thomas Proffen と Pete D. Encinias にお世話になった．またここでの研究の一部は，基盤研究（B）「高分解能全散乱装置で見えてくるナノ構造」（課題番号 19310082），JST 研究領域「新規材料による高温超伝導基盤技術」，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．以上，ここに感謝の意を表したい．