

平成 22 年 6 月 9 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007 ～ 2009

課題番号：19310082

研究課題名（和文） 高分解能全散乱装置で見えてくるナノ構造

研究課題名（英文） Nanostructures studied by high-Q resolution total scattering spectrometer

研究代表者

社本 真一（SHAMOTO SHIN-ICHI）

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主席

研究者番号：90235698

研究成果の概要（和文）：高強度のパルス中性子線源により、高い Q 分解能をもつ全散乱データから幅広い実空間情報が得られるようになった。そこでその情報に対するナノ構造効果について調べ、球と球殻について形状因子効果、粒子相関効果、小角散乱効果をまとめ、フラーレンを例として、球殻同士の相関は三角形になることを示した。その他に、巨大負の熱膨張物質では、 Mn_6N 八面体の局所的な回転歪みを発見した。これらの成果と現状について物性若手夏の学校で講義した。

研究成果の概要（英文）：Nowadays, wide r -range atomic pair distribution function information can be obtained from high Q -resolution total scattering spectrometer at an intense pulsed neutron source facility. We have studied nanostructure effects on the information. They are particle form factor, particle pair correlation, and small angle scattering effects. As an example, we demonstrate that the calculated particle pair correlation effect for spherical shell dimmer well describes the observed triangular atomic pair distribution function of fullerenes. In addition, we have discovered local Mn_6N octahedral rotation in a giant negative thermal expansion material. These results are presented, *e.g.*, in the 54th condensed-matter physics summer school.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
20 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
21 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総 計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料解析、中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

近年、J-PARC や SPring-8 といった高強度のパルス中性子線源や高エネルギー X 線源を利用することで、幅広い Q 領域で統計精度の高

いデータを短時間で得ることが可能になった。このことで、高い Q 分解能をもつ全散乱データが得られるようになり、そのフーリエ変換によって幅広い実空間情報（PDF、2 体

分布関数またはパターン関数）が得られるようになった。一方で、研究対象となるアモルファス物質や液体では短距離だけでなく、中距離の構造が重要な役割を担っていることがわかりつつあるし、また結晶性物質の乱れた構造自体も中距離に自己組織化による新たな構造を持つことが見つかってきており、それらが物性において重要な役割を担うことが指摘されている。このことから、これを利用した新しいナノ構造の解析手法の開発を試みた。

2. 研究の目的

結晶構造は物質の性質を知る上で欠かせない情報だが、これまで結晶性物質に用いられてきた通常の結晶構造解析法は、ナノ構造体には役立たない。それはナノ構造体が長距離にわたる周期構造を持たないことによる。このことはナノサイエンス全体に及ぶ重要な未解決課題である。ナノ構造がわかることで、その電子構造や化学反応性を計算できる。そしてそこからナノ構造体の機能を理解できる。走査型トンネル顕微鏡や透過型電子顕微鏡では、試料の小さな部分を高い空間分解能で見ることが出来るが、その対象は表面や非常に薄く切られた薄片に限られる。特に軽元素やスピンの構造となると、これらの手法には限界がある。ナノ構造体におけるこの一般的な問題を、以下の散乱強度を絶対値で評価する高分解能全散乱測定とその解析法によって解決するのがこの研究の最終目的です。

3. 研究の方法

測定は、中性子全散乱装置としては世界最高の Q 分解能 0.15% ($\Delta Q/Q$) をもつロスアラモス国立研究所のパルス中性子散乱施設 LANSCE の高分解能粉末中性子回折装置 NPDF を、そして高エネルギー X 線では世界最高の強度を誇る SPring-8 の高エネルギー X 線回折装置 BL04B2 にて測定を行った。構造解析では、結晶 PDF 解析法では最小二乗法フィッティング解析ソフトの PDFFIT の作成者である Th. Proffen 博士の協力により、我々が求めたナノ構造体の形状とサイズの効果を、その PDFFIT ソフトに書き加え、新しいナノ構造体の構造解析を試みた。

4. 研究成果

ナノ構造体におけるこの一般的な共通の問題を議論するために、アモルファスから結晶にわたる物質の構造解析に関する国際ワークショップ (SABAC2008) を平成 20 年 1 月 10~11 日にテクノ交流館 リコッティにて

開催した (参加人数 51 名 (国内 27 名、国外 6 名)、発表件数 19 件)。会議では今後基礎学理と応用の両面から、解析手法、アルゴリズム、散乱装置、周辺環境といった一連の環境を整えて、総合的な見地から研究を進めることの重要性が改めて明らかになった。各々の研究成果としては、マルチフェロイック物質 BiMnO_3 の局所構造歪みを定量的に評価した。また巨大負の熱膨張物質 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ で、平均構造では立方晶であるにも関わらず、 Mn_6N 八面体が局所的に回転しているという構造歪みを発見し、その回転角と、一次相転移から二次相転移的に移り変わる振舞いとの間に関連があることを見つけた。

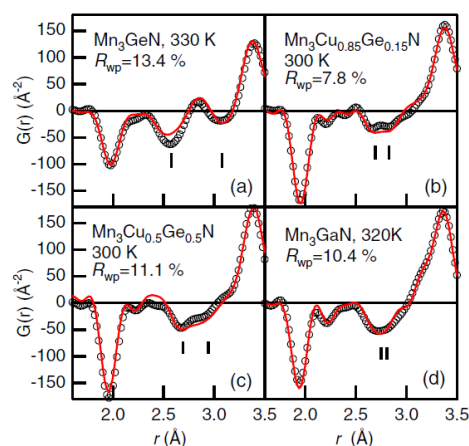


図 1. $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ について実験から得られた 2 体分布関数 $G(r)$ 。約 2.5 から 3.0 Å の領域に目印線で示した 2 本の負のピークが Mn-Ge/Cu 間の相関 (結合) 距離に相当する。これらは本来 1 本のピークのはずだが、図 2 に示す Mn_6N 八面体の回転により 2 本に分裂していることがわかる。

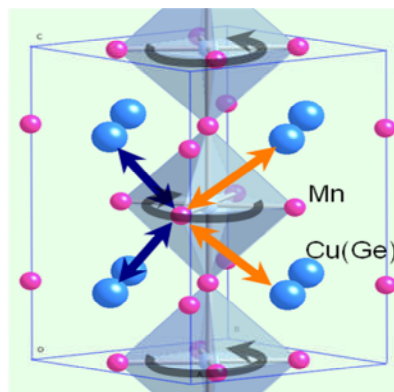


図 2. $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ の結晶構造。中心の Mn_6N 八面体の回転により、橙色と紺色の矢印で示された原子対相関距離には長短が生じ、2 体分布関数では 2 本のピークに分裂する。

またナノ物質が2体分布関数へ与える影響に関する研究として、球と球殻について形状因子効果、粒子相関効果、小角散乱効果をまとめた。具体的な一例として、図3に示すような球殻同士の相関は三角形になることを示した。この結果は、図4の内挿図に示すように、実験で得られたフラーレンの2体分布関数の10 Åでの三角形のピークに対応する。この計算により球同士や球殻同士の相関を解析的にフィッティングすることが可能になった。

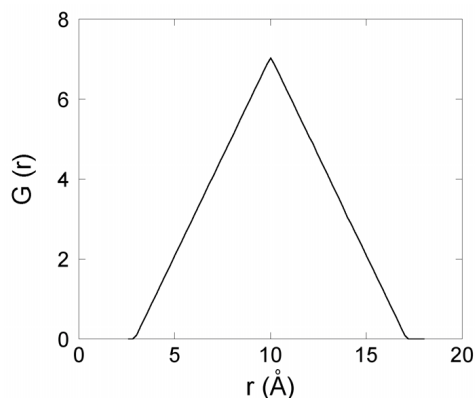


図3. 解析的に求められた球殻間の2体分布関数 $G(r)$ 。パラメータはフラーレンを想定して、球殻の外径は3.6 Å、内径は3.5 Å、球殻間の間隔を2.8 Åとした。

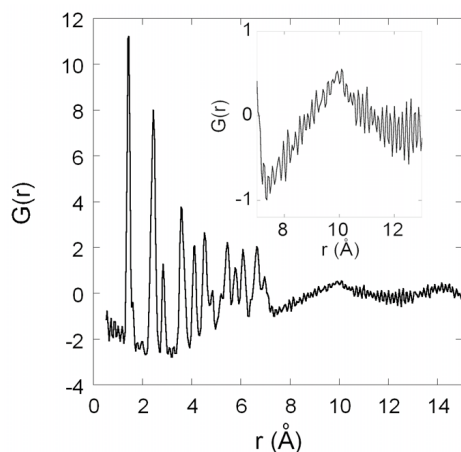


図4. NPDFでフラーレンについて、実験から求められた2体分布関数 $G(r)$ 。内挿図は10 Å付近を拡大。ピーク形状が図3の計算結果とよく一致する。

これらの成果について、アウトリーチ活動として、物性若手夏の学校や茨城大学での講演会などで紹介し、その講義資料として物性研究誌に発表するなど、研究内容の社会への情報発信を積極的に行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件) すべて査読付

- ① “Spherical Nanoparticle Effects on Atomic Pair Distribution Function”, Shin-ichi Shamoto, J. Phys. Soc. Jpn.79 (2010) 034601-1-4.
- ② “Relationship between average and local crystal structure and the ferroelectric properties of a Sr-Bi-Ta-Si-O ferroelectric material”, Yasushi Idemoto, Satoshi Taniyama, Satoshi Iikubo, Shin-ichi Shamoto, and James W. Richardson, Jr., J. Phys. Chem. Solids, 70 (2009) 1156-1165.
- ③ “Antiferromagnetic bipolar semiconductor LaMnPO with ZrCuSiAs-type structure”, H. Yanagi, T. Watanabe, K. Kodama, S. Iikubo, S. Shamoto, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, J. Appl. Phys. 105 (2009) 093916 (8p).
- ④ “Total Scattering of Disordered Crystalline Functional Materials”, S. Shamoto, K. Kodama, S. Iikubo, and T. Taguchi, Nucl. Instr. and Meth. A 600 (2009) 229–231.
- ⑤ “Local lattice distortion in giant negative thermal expansion material $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$ ”, S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa and S. Shamoto, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 205901.
- ⑥ “Synthesis and structure of suspended ultra-thin Si_3N_4 nanosheets”, T. Taguchi, H. Yamamoto, and S. Shamoto, Nanotechnology 19 (2008) 485601.
- ⑦ “Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of $BiCrO_3$ ”, Alexei A. Belik, Satoshi Iikubo, Katsuaki Kodama, Naoki Igawa, Shin-ichi Shamoto, Eiji Takayama-Muromachi, Chem. Mat., **20(11)** (2008) 3765-3769.
- ⑧ “Magnetovolume effect in $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$ related to the magnetic structure: Neutron powder diffraction measurements”, S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, and S. Shamoto, Phys. Rev. B **77** (2008) 020409R.
- ⑨ “Local Crystal Structure of Multiferroic System $BiMnO_3$ by Atomic Pair Distribution Function (PDF) analysis”, K. Kodama, S. Iikubo, S. Shamoto, A. A. Belik, and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn. **76-12** (2007) 124605.
- ⑩ “Origin of the monoclinic-to-monoclinic phase transition and evidence for the centrosymmetric crystal structure of $BiMnO_3$ ”, Alexei A. Belik, Satoshi Iikubo, Tadahiro Yokosawa, Katsuaki Kodama, Naoki Igawa, Shin-ichi Shamoto, Masaki Azuma, Mikio Takano, Koji Kimoto, Yoshio

- Matsui, and Eiji Takayama-Muromachi, J. Am. Chem. Soc. 129 (4) (2007) 971-977.
- ⑪ "Synthesis and characterization of single-phase TiC nanotubes, TiC nanowires and carbon nanotubes equipped with TiC nano-particles", T. Taguchi, H. Yamamoto, S. Shamoto, J. Phys. Chem. C, 111(51) (2007) 18888-18891.

[学会発表] (計 13 件)

- ① "Possible developments of PDF analysis on NOVA", S. Shamoto, LANL-AIST/NEDO Workshop Neutron Total Scattering, February 22-23, 2010, Room C105, Ibaraki Quantum Beam Research Center, Tokai-mura, Japan. (Invited)
- ② 「結晶PDF解析の最近の展開」、社本真一、液体・非晶質材料分科会ユーザーズグループミーティング (いばらき量子ビーム研究センター 1 階大会議室、2009 年12月11日 (金)) (招待講演)
- ③ "Local structural study in a high- T_c superconductor system $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ ", Shin-ichi Shamoto, Motoyuki. Ishikado, Katsuaki Kodama, Thomas Proffen, Sung Wng Kim, Hideo Hosono [9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (Sep. 7-12, 2009, Keio Plaza Hotel Tokyo, Tokyo, Japan)] (Poster)
- ④ "Local lattice distortion in giant negative thermal expansion material $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ", Satoshi Iikubo, Katsuaki Kodama, Koshi Takenaka, Hidenori Takagi, Masashi Takigawa, Shin-ichi Shamoto, [International Conference on Neutron Scattering 2009 (May 3-7, 2009, Knoxville, Tennessee, USA)] (ICNS 2009) Knoxville Convention Center. (Poster)
- ⑤ 「中性子散乱から見た鉄系化合物の磁性」、社本真一、日本物理学会2009年秋季大会 (熊本大学、2009年9月25日-28日) 領域3 シンポジウム 27aRE 主題: 鉄系化合物の遍歴性と局在性 - 鉄の磁性はどこまで理解されたか- (招待講演)
- ⑥ 「原子対相関関数 (PDF) を用いた結晶性物質の局所構造解析」樹神克明、飯久保智、社本真一、第4回粉末回折法討論会: 粉末法の新しい技術と応用 KEK 2008年12月25~26日 (招待講演)
- ⑦ "Atomic Pair Distribution Function Analysis on Nanomaterials", S. Shamoto, [XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (Aug. 23-31, 2008, Osaka, Japan)](IUCr2009). (Oral)

- ⑧ "Total scattering of Disordered Crystalline Functional Materials", S. Shamoto, K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi, [International Symposium on Pulsed Neutron and Muon Sciences (Mar. 5-8, 2008, Mito, Japan)] (IPS08). (Oral)
- ⑨ "Octahedral Rotation in Negative Thermal Expansion Material $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ", S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, and S. Shamoto, [International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials (Jan. 10-11, 2008, Tokai, Japan)](SABAC2008). (Poster)
- ⑩ "Information Obtained by PDF at Long Range Distance", K. Kodama, S. Iikubo, S. Shamoto, T. Taguchi, A. A. Belik, and E. Takayama-Muromachi, [International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials (Jan. 10-11, 2008, Tokai, Japan)](SABAC2008). (Invited)
- ⑪ "Disordered Crystalline Functional Materials", S. Shamoto [International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials (Jan. 10-11, 2008, Tokai, Japan)](SABAC2008). (Oral)
- ⑫ "Magnetic structures and magneto-volume effects in $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ ", S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi and S. Shamoto, [Mater. Res. Soc. Symp. (Nov. 26-30, 2007, Boston, USA) (Oral)]
- ⑬ "Structural Analysis of Nano-transition-metal- oxides", S. Shamoto, S. Iikubo, K. Kodama, T. Taguchi, H. Koyanaka, K. Takeuchi, S. Kohara, C.-K. Loong, Th. Proffen, [Total scattering Pair Distribution Function analysis using X-rays and neutrons: powder diffraction and complementary techniques (Oct. 22-23, 2007, ESRF, Grenoble, France)] (Invited Participant)

[図書] (計 7 件)

- ① ナノ物質における結晶PDF解析(MS39) 社本真一、日本結晶学会誌第51巻1号(特集 IUCr2008) 2009, p81-82. (解説)
- ② 「中性子散乱の最前線 - 結晶PDF解析を中心として-」社本真一、物性研究誌 93-6 (2010) p754-781. (京大基研 物性研究刊行会発行) 物性若手夏の学校 (講義テキスト)
- ③ 「結晶PDF解析の最前線」、社本真一、樹神克明、飯久保智、日本中性子科学

会誌「波紋」vol.18, No.4, 2008, p203-207
(解説)

- ④ Proceedings of the International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials (SABAC2008), (Eds.) Shin-ichi Shamoto, Katsuaki Kodama, JAEA-Review 2008-031. 320ページ
- ⑤ 「パルス中性子を用いた構造解析の最前線」 社本真一、神山崇、福永俊晴、樹神克明、大友季哉、鈴谷賢太郎、プラズマ・核融合学会誌 2008年 第84巻第6号 323-332頁 (解説)
- ⑥ 「逆ペロブスカイト型マンガン窒化物の磁気体積効果—磁気構造と局所構造との関わり—」, 社本真一、飯久保智、樹神克明、竹中康司、高木英典, 日本磁気学会第160回研究会資料、2008, p19-24 (解説)
- ⑦ 「原子対相関関数 (atomic Pair Distribution Function : PDF) を用いた結晶性物質の局所構造解析」、樹神克明 セラミックス 43 (2008) 909-917. 特集「粉末回折法の最前線」 (解説)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

アモルファスから結晶にわたる物質の構造解析に関する国際ワークショップ

(SABAC2008) に関する web ページ、
<http://nsrc.tokai-sc.jaea.go.jp/sabac/>

アウトリーチ活動

- ① 「中性子散乱の最前線 —結晶 PDF 解析を中心として—」社本真一、物性若手夏の学校 (シャレードイン志賀、長野県、2009年8月21日~25日) (講義)
- ② 「中性子で見えてくる物質の振舞い」、社本真一、茨城大学総合原子科学プログラム講演会「量子ビームサイエンスの基礎と展開」 (茨城大学理学部 K 棟 1 階インタビュースタジオ 2010年2月8日(月) 10:00~12:00) (招待講演)
- ③ 「中性子が拓く新しいセラミックス材料の科学」、社本真一、日本学術振興会 先進セラミックス第124委員会 第126回会議 特集: J-PARC とセラミックス (原子力機構、東海村、2007年10月13日)

④ 「中性子が拓く新しい材料科学」、社本真一、日本学術振興会 光エレクトロニクス第130委員会 (東京理科大森戸記念館、東京飯田橋、2007年11月12日)

⑤ 「中性子が拓く新しい材料科学」、社本真一、日本学術振興会 炭素材料第117委員会 (原子力機構、東海村、2007年12月18日)

⑥ 「中性子を用いたナノ構造体の研究」、社本真一、日本学術振興会 先進セラミックス第147委員会 第2分科会研究会 中性子と放射光による金属ガラスの研究 (原子力機構、東海村、2008年1月22日)

⑦ 「中性子が拓く新しい材料科学」、社本真一、固体イオニクス研究会 (原子力機構、東海村、2008年3月10日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

社本 真一 (SHAMOTO SHIN-ICHI)
(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム
応用研究部門・研究主席
研究者番号: 90235698

(2) 研究分担者

樹神 克明 (KODAMA KATSUAKI)
(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム
応用研究部門・研究副主幹
研究者番号: 10313115

(3) 研究分担者

田口 富嗣 (TAGUCHI TOMITSUGU)
(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム
応用研究部門・研究副主幹
研究者番号: 50354832

(4) 研究分担者

飯久保 智 (IIKUBO SATOSHI)
(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム
応用研究部門・博士研究員 (2007年度)
研究者番号: 40414594