

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600148

研究課題名(和文) ナノビーム回折による精密原子配列決定法の開発

研究課題名(英文) Development of method for determination of atomic arrangement by nano-beam diffraction.

研究代表者

西堀 英治 (Nishibori, Eiji)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：10293672

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放射光ナノビームやX線自由電子レーザーなどの高輝度微小光源を使って得られる微小領域試料の回折データから原子配列を解明するための基盤技術を構築を目指した。その結果 $100 \times 100 \times 100 \text{nm}^3$ の体積領域に含まれる1億原子からの散乱された数千点の回折データを数時間の実用的な時間で計算するシステムをGPUにより構築することに成功した。この方法を、周期性を持った領域と周期性を持たない領域の両者が混在するナノ構造体の回折データの解析に利用して、回折パターンから粒子のサイズ分布、形状分布を解析する手法開発の糸口をつかんだ。

研究成果の概要(英文)：An aim of this study is development of the technique for structure determination in atomic scale from the diffraction data of small size sample using synchrotron radiation and X-ray free Electron leaser nano-beam. We developed the system which is able to calculate the diffraction data from  $100 \times 100 \times 100 \text{nm}^3$  volume particle in realistic time using graphic processing unit. We applied the system to the structural analysis of nano-particles which have both crystalline and non-crystalline regions. It was found that our developed system has a possibilities of the determination of size and shape distributions of nano-particle from X-ray diffraction.

研究分野：回折物理学

キーワード：放射光 グラフィックカード ナノ粒子 物理的モデリング 原子配列 回折 弾性散乱 非晶質

### 1. 研究開始当初の背景

SPring-8やXFEL SACL Aの高輝度ビームとKBミラー集光光学系などの発展によりnmサイズのX線ビームを利用し、ナノ粒子などのナノ構造体やデバイス材料における界面領域などナノサイズ領域のX線回折データを観測することが可能となってきた。SPring-8やSACL Aの光はピコ秒からフェムト秒の幅を持ったパルスX線のため、この領域の反応に伴う原子配列変化を時分割で追跡することもできる。電子による弾性散乱を基礎とし精度の高い回折強度を計算可能なX線回折を利用すれば、ナノ領域の原子配列を1/100Å精度で解明する構造解析が可能ではあるが、現状は計算量などの問題から、現状は分解能で劣るフーリエ変換を用いたオーバーサンプリングを用いたイメージングやナノ領域からの回折線強度の変化からの構造変化を推定にとどまっている。このため、これらの手法は一部の専門家のみが進める状況にある。

申請者は、MDMやMD-GRAPE3などの専用計算機を利用したX線構造解析技法の開発をすすめてきた。2007年には40万原子、100万反射の構造解析を287TFLOPS(1秒間に287T(テラ)回の浮動小数点演算)の計算速度で可能とするソフトウェアを作成し、国際会議SC07のGordon Bell賞Finalistに選出された。またGPGPUを利用した構造解析ソフトウェアを開発し、(株)菱化システムより2010年からそのソフトウェアを販売している。こうした経験から、最先端の計算科学と放射光科学の融合は物質科学全体の飛躍的な進展をもたらすと考え本申請を計画した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、 $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3 \sim 100 \times 100 \times 100 \text{ nm}^3$ の体積領域、5万~5000万原子からの散乱された100万から10億点の回折データから、原子配列を精密化する構造解析手法を、GPGPUや並列計算など先端的な計算科学を駆使して開発することである。この目的のために、無機材料からタンパク質に至る様々な材料のナノ領域の回折データを計算機上で作成し、そのデータを用いて原子配列を通常のX線構造解析の精度(誤差1/100Å以下)で決定する方法を開発する。結晶の周期性を利用した計算の簡略化を行わずに多数の原子からの散乱を直接たし合わせて計算することで、平均構造ではなく5万以上の原子の位置を最小二乗精密化等で精密化できる方法を構築することを目指す。

### 3. 研究の方法

試料中における任意の原子 $m$ の瞬間的な位置を $r_m$ とおくと、 $f$ を原子散乱因子、 $s_0$ を入射X線、 $s$ を回折X線、波長を $\lambda$ として、試料の回折強度は異なる原子による散乱の大きさの和にその複素共役を掛けたもので与えられる。

$$I_{su} = \sum_m f_m e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot r_m} \sum_n f_n e^{-(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot r_n} \quad (1)$$

$r_{mn} = r_m - r_n$ 導入すると、

$$I_{su} = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot r_{mn}} \quad (2)$$

が得られる。試料を剛体と見なし、原子配列は空間のすべての方向に対して同じ確率をもつとする。この時、ベクトル $r_{mn}$ は任意の方向に対して等確率であるため、球面上の任意の位置にベクトルの終点が存在する確率も同じである。 $k = (4\pi \sin \theta)/\lambda$ とにおいて、各指数項の値は下式によって与えられる。

$$\begin{aligned} & \langle e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot r_{mn}} \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi r_{mn}^2} \int_{\phi=0}^{\pi} e^{i k r_{mn} \cos \theta} 2\pi r_{mn}^2 \sin \phi \, d\phi \\ &= \frac{\sin k r_{mn}}{k r_{mn}} \quad (3) \end{aligned}$$

式(3)を式(2)の各項に代入すると、空間中で全方向に向く原子からの平均非変調散乱強度を示す式である

$$I_{su} = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin k r_{mn}}{k r_{mn}} \quad (4)$$

デバイの散乱公式(4)が得られる。(4)式を基本式として、データを解析する方法の開発を進めた。

デバイの式でX線散乱を計算する場合、プロファイル関数を利用しないため、試料由来の散乱以外すべての散乱を解析から取り除く必要がある。これを実験精度の範囲内で最大限実現するため、本研究で用いた実験データはすべて大型放射光施設SPring-8にて測定した。試料には、冷暖房のエネルギー効率を高めるサーモクロミックガラスの材料となるVO<sub>2</sub>ナノ粒子を使用した。試料は直径0.2mmのリンデマンガラスキャピラリーに封入した。

実験はSPring-8の粉末回折ビームラインBL02B2で行った。検出器にはイメージングプレート(IP)を用いた。X線ビームのサイズはコリメータを用いて成形し、横3mm×縦0.5mmとした。試料から発生する蛍光X線とコンプトン散乱をデータから取り除くために、IP前方のスリットに厚み0.05mmのAg箔を設置した。測定波長はNISTの標準試料CeO<sub>2</sub>を用いて校正した。校正したX線の波長は0.49935Åであった。

波長分散および装置関数を決定するために、NIST製のSRM640eプロファイル標準粉末試料Siの回折データも測定した。本研究で開発する解析法では、ピークのブロードニング

に寄与する効果として、波長分散と装置関数をデータに convolution して解析する必要があるためである。ピークの位置と半値全幅が保障されている試料の回折データを測定することで、波長分散と装置関数を決定した。

実験に使用する X 線は、波長  $\lambda$  とした場合、 $\lambda \pm \Delta\lambda$  の分散を持つ。この効果は回折線幅に現れる。本研究のデータ解析ではプロファイル関数を使用しないため、この効果を補正する必要がある。本研究では、プロファイル標準試料 Si の測定データから、波長分散  $\Delta\lambda/\lambda$  を実験的に決定した。 $\Delta\lambda$  の平均は  $8.44 \times 10^{-5}$  となった。この値をデバイの式から計算された各  $2\theta$  のデータに畳み込んで波長分散を補正した。

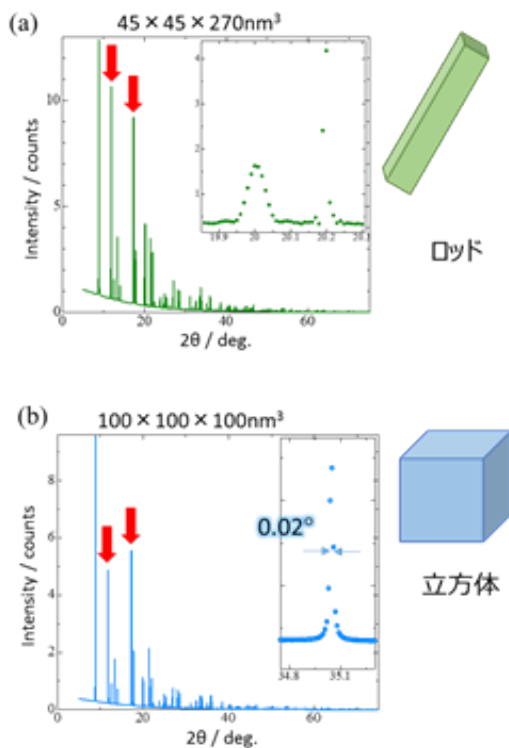


図1 45 × 45 × 270nm<sup>3</sup> のナノロッドと、100 × 100 × 100nm<sup>3</sup> のナノ粒子の計算回折パターン

手法の開発は NVIDIA の高性能 GPU GeForceGTX770(計算速度 3TFLOPS), GPU GeForceGTX750GTX(計算速度 1.5TFLOPS)等を利用して2体散乱の式から回折データを計算するシステムを構築した。当初目的であった単粒子の回折データ計測には情報収集のために参加した、X線自由電子レーザーや先端放射光の国際会議で、近い将来での回折データの測定自体が難しいことが分かったため、多粒子の回折に方針を転換し、その方向で進めた。一方多粒子の側では、Total Scattering や Whole Pattern Physical Modeling (WPPM) など非常に活発な研究が行われていることが分かった。このため、デバイの式を使って、Total Scattering と WPPM 両者の機能を備え

たシステムを GPU を使って構築することを進めた。

#### 4. 研究成果

システムを構築していくうちに、最終的に GPU を使って、最初の目的であった  $100 \times 100 \times 100 \text{nm}^3$  の散乱を計算することに成功した。実際の計算の効率化や、大規模計算になった際にメモリの分割など様々な計算機技術が必要となった。最終的には、すべての問題を解決し、デバイの式をベースとして Total Scattering と WPPM 両者の機能を備えたシステムを構築して、サイズとWドープ量を制御したサーモクロミック材料 W ドープ VO<sub>2</sub> ナノロッドのデータを解析することに成功した。図1に  $45 \times 45 \times 270 \text{nm}^3$  の VO<sub>2</sub> ナノロッドと、 $100 \times 100 \times 100 \text{nm}^3$  の VO<sub>2</sub> ナノ粒子の計算回折パターンを示す。これらは、1時間以下の実用的な計算時間で計算したものである。最終的には、100種類を超える形状とサイズのナノ粒子からの回折パターンを計算しそれを実測の回折データに当てはめることで粒子の形状分布とサイズ分布を精密化することが可能であることを示すことができた。図2には本解析手法により得られた粒子サイズの試料全体の体積に占める割合である。暫定的ではあるが、粒子の分布を実験値から引き出すことに成功した。また、図3にこのサイズ分布で計算した計算回折パターンを示す。少なくとも  $2\theta = 20^\circ$  まではパターンを再現できた。

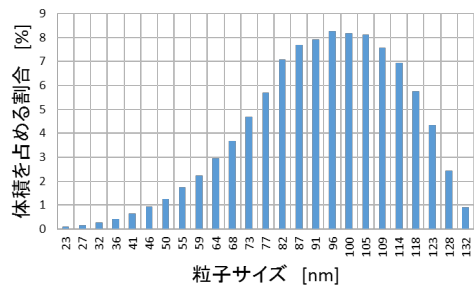


図2 粒子サイズ分布

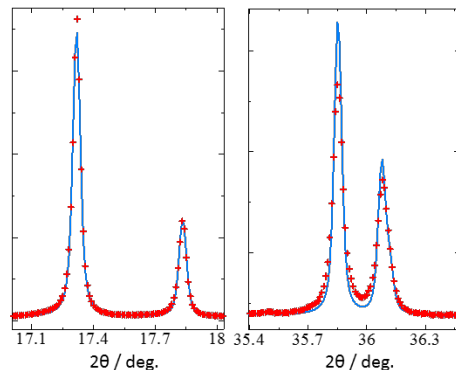


図3 実測データ(赤)とサイズ分布から計算された計算値(青)

最終のシステムを利用した成果については、研究協力者の大学院生が最終年度の平成28年1月に行われた日本放射光学会年会にて発表した。

この研究以外にも、放射光X線回折の手法開発に軸足を置いた研究を複数行い、論文発表や招待講演を行った。

#### 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14件)

1. Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori\*. Multiple powder diffraction data for an accurate charge density study using synchrotron radiation X-ray. *Phys. Scripta*. (2016) 91, 043009 (7pages). 査読有

DOI: 10.1088/0031-8989/91/4/043009

2. Takashi Kosone, Akihiro Hori, Eiji Nishibori\*, Yoshiki Kubota, Akio Mishima, Masaaki Ohba, Hiroshi Tanaka, Kenichi Kato, Jungeun Kim, José Antonio Real, Susumu Kitagawa, Masaki Takata\*. Coordination Nano-Space as Stage of Hydrogen Ortho-Para Conversion. *Royal Society Open Science*. (2015), 2, 150006 査読有

DOI: 10.1098/rsos.150006

3. Eiji Nishibori, Hiroshi Hyodo, Kaoru Kimura, and Masaki Takata, Revisit: High resolution Charge Density Study of  $\alpha$ -rhombohedral boron using third-generation SR data at SPring-8, *Solid. State. Science*. (2015), 47, 27-31. 査読有  
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.201502007

4. Eiji Nishibori, Masaki Takata, Element-selective visualization for materials science using synchrotron X-ray two-wavelength anomalous powder diffraction data. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* (2015) 40[2], 165-168. 査読有

DOI: 10.14723/tmsrj.40.165

5. E. Nishibori, T. Shibata, W. Kobayashi, Y. Moritomo, Bonding nature of  $\text{LiCoO}_2$  by topological analysis of electron density from X-ray diffraction. *Electrochemistry*, (2015) 83, 840-842. 査読有

DOI: 10.5796/electrochemistry.83.840

6. Masaki Shimada, Yoshinori Yamanoi\*, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, Eiji Nishibori, Akari Hatakeyama, Kunihisa Sugimoto, and Hiroshi Nishihara\*. Optical Properties of Disilane-Bridged Donor-Acceptor Architectures: Strong Effect of Substituents on Fluorescence and Non-linear Optical Properties, *J. Am. Chem. Soc.* **137**,(2015)1024-1027. 査読有

DOI: 10.1021/Ja511177e

7. Ru Chen, Lei Miao,\* Haoliang Cheng, Eiji Nishibori\*, Cheng Yan Liu, Toru Asaka, Yuji Iwamoto, Masaki Takata and Sakae Tanemura.

One-step hydrothermal synthesis of  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  (M/R) nanorods with superior doping efficiency and thermochromic property, *J. Mater. Chem. A*, 3, (2015) 3726-3738. 査読有

DOI: 10.1039/C4TA05559D

8. Eiji Nishibori, Shinobu Aoyagi, Makoto Sakata, Ryota Sakamoto and Hiroshi Nishihara. Crystal structure of (Z)-1-(ferrocenylethynyl)-10-(phenylimino) anthracen-9(10H)-one from synchrotron X-ray powder diffraction. *Acta Cryst.* **E70**, (2014), 573-576 査読有

DOI: 10.1107/S1600536814025252

9. M. Woinska, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, A. J. Edwards, P. M. Dominiak, K. Wozniak, E. Nishibori, K. Sugimoto and S. Grabowsky. Hirshfeld atom refinement for modelling strong hydrogen bonds. *Acta Cryst.* **A70**, (2014), 483-498 査読有

DOI: 10.1107/S2053273314012443

10. E. Nishibori, S. Maki, M. Takata. Smart Crystallography in materials science at SPring-8: In the case of endohedral metallofullerene, *JPS Conference Proceedings* **1**, (2014), 014001. 査読有

DOI: 10.7566/JPSCP.1.014001

11. Sachiko Maki, Eiji Nishibori, Daisuke Kawaguchi, Makoto Sakata, Masaki Takata, Takashi Inoue and Hisanori Shinohara. Element-selective charge density visualization of endohedral metallofullerenes using synchrotron X-ray multi-wavelength anomalous powder diffraction data. *J. Appl. Cryst.* **46**, (2013) 649-655. 査読有

DOI: 10.1107/S002188981300592X

12. Sachiko Maki, Eiji Nishibori\*, Shinobu Aoyagi, Makoto Sakata, Masaki Takata, Mio Kondo, Masaki Murata, Ryota Sakamoto and Hiroshi Nishihara. 1,4-Bis(ferrocenylphenylethynyl)anthraquinone from synchrotron X-ray powder diffraction. *Acta Cryst.* **C69**, (2013) 696-703. 査読有

DOI: 10.1107/S0108270113013978

13. Sachiko Maki, Eiji Nishibori, Yutaka Kitamura, Ryo Kitaura, Masayuki Ishihara, Takayuki Aono, Shinobu Aoyagi, Masaki Takata, Makoto Sakata, Hisanori Shinohara. Perfectly Ordered Two-Dimensional Layer Structures Found in Some Endohedral Metallofullerenes. *Crystal Growth and Design*. **13**, (2013) 3632-3636. 査読有

DOI: 10.1021/cg400615j

14. Mette Stokkebroe Schmokel, Lasse Bjerg, Finn Krebs Larsen, Jacob Overgaard, Simone Cenedese, Mogens Christensen, Georg Madsen, Carlo Gatti, Eiji Nishibori, Kunihisa Sugimoto, Masaki Takata and Bo Brummerstedt Iversen. Comparative study of X-ray charge density data on  $\text{CoSb}_3$ , *Acta Cryst. A*. **69**, (2013), 570-582 査読有

DOI: 10.1107/S0108767313024458

〔学会発表〕(計 6件)

1. 畠山あかり、西堀英治、Lei Miao, 木村薫、高田昌樹、放射光粉末X線回折データを用いた  $W_xV_{1-x}O_2$  の物理的モデルに基づく構造研究 第29回放射光学会年会、2016年1月13日、東京大学柏キャンパスサテライト(千葉県柏市)
2. Eiji Nishibori, Multiple powder diffraction profiles for charge density study using synchrotron radiation X-ray. Samgamore XVIII, 10, Jul. 2015, サルデーニャ、イタリア
3. Eiji Nishibori, Structural Studies using multiple powder diffraction dataset. The 13<sup>th</sup> Conference of the Asian Crystallographic Association, 8, December, 2015, Kolkata, India
4. Eiji Nishibori, Structural Studies of Functional Materials Using Synchrotron X-Ray Diffraction. 2015 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Nanoscience and -technology, 16-17, March 2015, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany. (**Invited Talk**)
5. E. Nishibori, Application of maximum-entropy electrostatic potential in Materials Science. Congress and General Assembly of the International Union of crystallography. 5-12, August 2014, Montreal, Quebec, Canada. (**Invited Talk**)
6. E. Nishibori, Smart Crystallography for Materials Science at SPring-8, The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS, Jul 14-19. 2013, International Conference Halls, Makuhari Messe Chiba, Chiba-Shi, Chiba-ken, Japan (**Invited Talk**)

〔図書〕(計 1件)

1. サーマルマネジメント ~ 余熱・排熱の制御と有効利用 ~ 株式会社エヌ・ティー・エス、西堀英治他、2編、第5節 放射光粉末 X 線回折による熱電変換材料の構造評価 全 636 頁 pp190-199 (2013)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.u.tsukuba.ac.jp/~nishibori.eiji.ga/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西堀 英治 (NISHIBORI Eiji )

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：10293672