

全散乱解析 (TXS) プラグインの紹介

1. はじめに

Li-ion電池の正極材^{(1),(2)}、固体電解質⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、負極材^{(6),(7)}や強誘電体(BaTiO₃)⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾など、様々な材料の機能の発現には局所構造が重要であることはよく知られています。局所構造の評価手法の1つとしてPDF解析が注目されています。これは測定した全散乱(Total X-ray Scattering, TXS)データから試料由来の干渉性散乱強度のみを抽出後、フーリエ変換によって2体分布関数PDF($G(r)$)を算出する解析法のことです。多くのPDF解析は実測値から得られた $G_{\text{obs}}(r)$ と結晶構造モデルと多くのパラメーター(例えばbroadening factorやdamping factorなど)を使って計算された $G_{\text{calc}}(r)$ が $G_{\text{obs}}(r)$ をどの程度再現するかに重点が置かれていました。しかし、この方法によって得られる構造モデルは単位格子であるため局所構造の定量的な評価ができませんでした(すなわち、各元素の変位ヒストグラム解析などの特徴量)。PDF解析という用語と一緒に使われることが多い全散乱解析は、PDFだけでなく構造因子 $S(Q)$ の取り扱いも対象としています。図1に示すのは全散乱解析とPDF解析の関係性であり、PDF解析は全散乱解析の一部だということがわかります。全散乱解析はPDF解析ではうまく扱うことができない定量的な局所構造に関する情報を得ることができます。

上述のような材料群の開発へ世界中が加熱する中で、ラボ装置を使った全散乱強度の測定からの局所構造解析のニーズは高まっており、さらに手軽に全散乱解析を実施できることが求められています。別なりガクジャーナルで報告⁽¹¹⁾したように、Agターゲットと高エネルギー対応の検出器を搭載したSmartLabによって放射光と同等の全散乱データを取得できるようになりました(図2)⁽¹¹⁾。さらに測定・解析統合環境SmartLab Studio II (SLSII)へR. L. McGreevy

とL. Puzaiらによって報告されたReverse Monte Carlo RMC法⁽¹²⁾を改良したRMCオプションが搭載されました。このRMCオプションを使うことによって、結晶中の局所構造を容易に測定・評価することができるようになりました。また、これまで「PDFプラグイン」と呼ばれていた解析機能を「全散乱解析プラグイン(TXS)」と名称を変更しました。これは上記のようにPDF解析は全散乱解析の一部である、という解釈に合わせたものです。

本稿では、全散乱解析プラグインの基本的な機能や特徴を実際の解析事例を交えながらご紹介いたします。

2. TXSプラグインの特徴

TXSプラグインは、従来のPDFプラグインのPDF計算機能を引き継ぎ、さらにRMC法による構造モデリング機能が追加されました。全散乱解析プラグインの機能は主に次の3つの機能『①PDF計算機能、②RMC法による構造モデリング機能、③得られた構造モデルからの特徴量抽出機能』に大別できます。

2.1. 全散乱データからのPDFの算出

従来のPDFプラグインの機能に相当する部分です。全散乱データの読み込みから強度補正、構造因子 $S(Q)$ 、PDF $G(r)$ を算出することができます(図3)。また、リガク独自のデータ補正機能として、 $G(r)$ の短距離側に現れる構造に無関係なピークを除去する機能が実装されています。また、この補正法を応用することで材料の数密度を推定することができます⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。密度推定機能はSLSII v5.0でリリース予定です。PDF解析の基礎部分は参考文献11で詳細に解説しているので参照してください。

2.2. RMCオプション

すでに述べた通りSLSIIのRMCオプションはRMC

全散乱解析

解析対象データ: $S(Q)$, $G(r)$

主たる目的: 構造モデル推定、構造特徴量*の抽出

- RMC法による実測 $S(Q)$ 、全相関 $G(r)$ を再現する構造探索

※構造特徴量とは?

原子座標、**部分相関**($g_j(r)$, $S_j(Q)$)、角度ヒストグラム、価数別の情報の分離、角度距離分布関数など

PDF解析 $G(r)$ や $R(r)$ に特化した解析

解析対象データ: $G(r)$, $R(r)$

主たる目的: 全相関を使った解析

- 配位数計算
- PDFguiやPDFFITによる $G(r)$ 計算

図1. 全散乱解析とPDF解析の関係性。

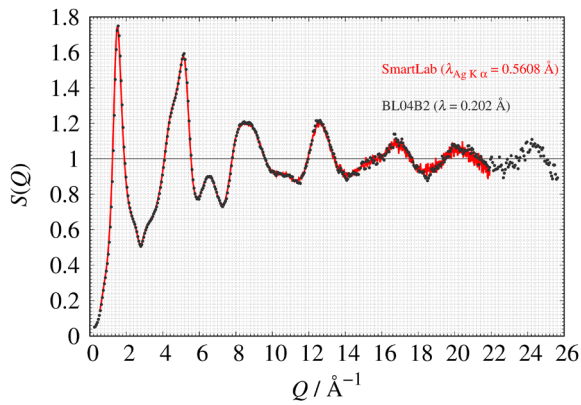


図2. SmartLab (赤実線)と放射光施設 (黒点)で測定したSiO₂ ガラスのS(Q)の比較.

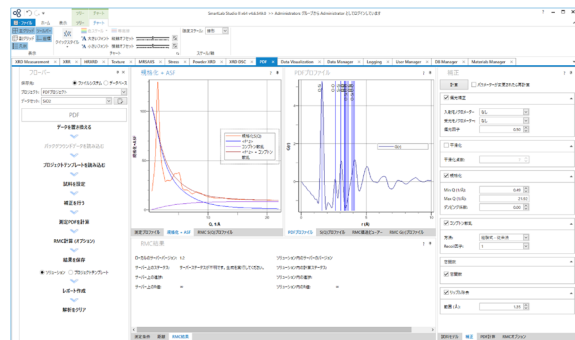


図3. PDF 計算中のプラグイン画面の一例.

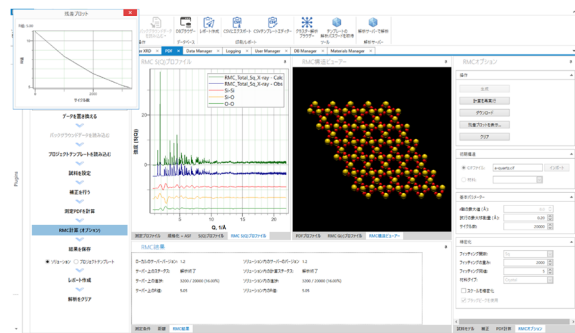


図4. RMCオプション実行時の画面例.

法による構造モデリング機能です. SLSIIのRMCオプションの特徴は以下4つです.

1. 測定したデータの解析からRMC法を使った構造モデリングまでフローバー上で実施可能(図4)
2. S(Q)とG(r)を使った構造モデリングを容易に切り替え可能(図5)
3. 欠陥構造を含む初期配置の生成とRMC法の計算を容易に実行可能
4. 入門者から専門家まで幅広いユーザー層にも使いやすい設計(図6)

特に測定したデータの解析からRMC法による構造モデリングまでを同一のフローバーで実施できることは、ユーザーにとって煩雑な解析ソフトの切替といった作業を省略できます. さらに、SLSIIのRMCオプションで

G(r)を選択

S(Q)を選択

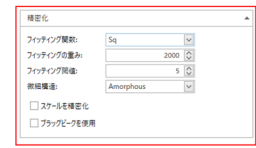


図5. RMCオプションの設定画面 左: G(r)を使った精密化, 右: S(Q)を使った精密化.



図6. RMCオプションの計算条件入力画面.

は、RMCProfileなどといったソフトウェアと比較してユーザーが入力するパラメーター数を少なくしています. これにより初心者でもRMC法を使った構造モデリングの結果を得やすくなり、簡単に局所構造を評価することができることにつながります. そして結晶性材料の局所構造のモデリングにはリガク独自の方法を採用しています⁽¹⁶⁾. 結晶性材料のRMC法の計算方法の詳細は参考文献14, 17を参考していただければと思います.

2.3. 構造モデルからの特徴量の抽出

リガクの新しい全散乱プラグインでは、RMC法による構造モデリングだけではなく、さらに、得られた構造モデルを解析するためのツールも備えています. 推定された構造モデルから5つの構造特徴量『①部分相関, ②縮退モデル, ③重心位置, ④密度分布のVolumeデータと⑤各元素における③で算出した重心位置からの変位ヒストグラム』を得ることが可能です. これらの機能を使うことにより、得られた構造モデルを定量的に扱うことができます.

3. 解析例

ここではRMC法で推定した α -石英の構造モデルから算出される特徴量をご紹介します. 図7は、実

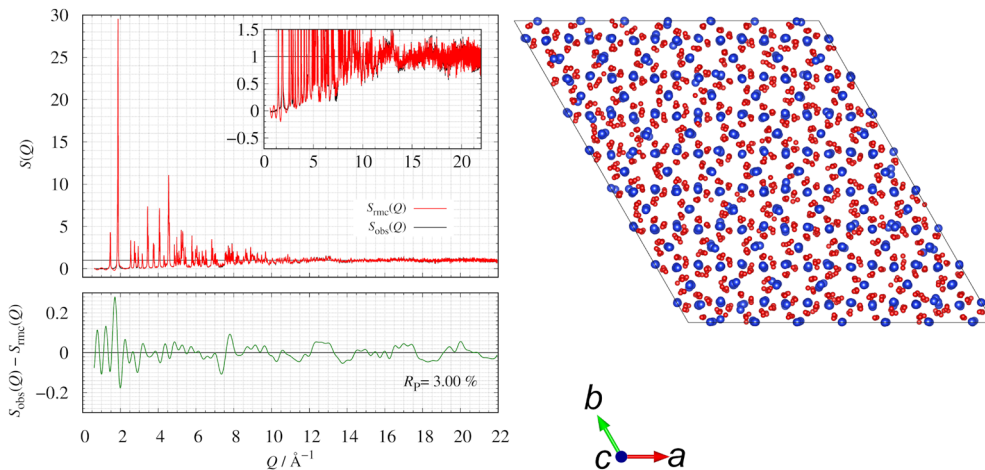


図7. α -石英の実測(黒実線)と計算(赤実線)の構造因子の比較と残差プロット(緑実線)とRMC法で推定した α -石英の構造モデル図。

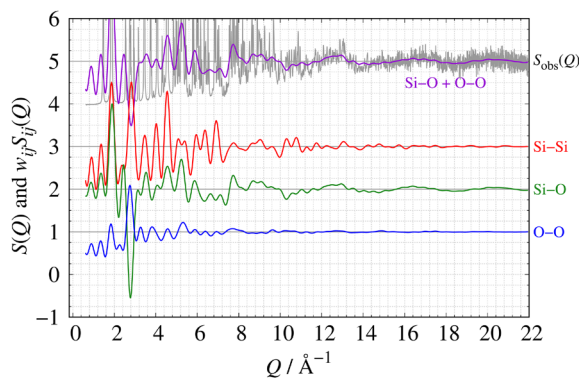


図8. 重み付き部分構造因子と実測値の構造因子の比較。

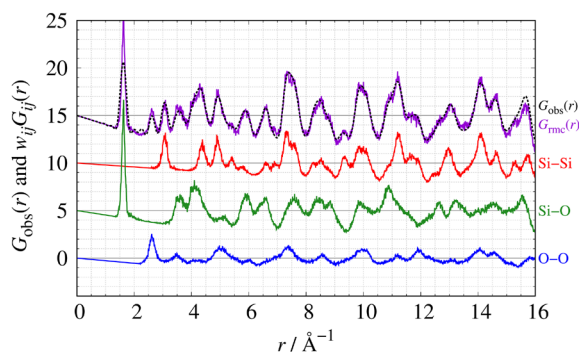


図9. 重み付き部分2体分布関数と実測値の比較。

測と計算の構造因子 $S(Q)$ の比較とRMC法で推定した構造モデル図です。(構造モデル図の表示は *VESTA*⁽¹⁸⁾ を使用しています。)一致度を示す R 因子 $R_p=3.0\%$ であり、実測値をよく再現した構造モデルを推定できています。実測値の high- Q 側に現れるフリッジは Si-O と O-O 相関の和と一致しており、 α -石英構造内に SiO_4 四面体構造が維持されていることを示唆していません(図8)。もちろん部分相関は、構造因子だけでなく2体分布関数でも出力されますので、従来のように実測値から計算した $G(r)$ のピークがどの相関であるかを特徴付けることもできます(図9)。RMC法で推定した大規模な構造モデルから単位格子サイズへと縮退さ

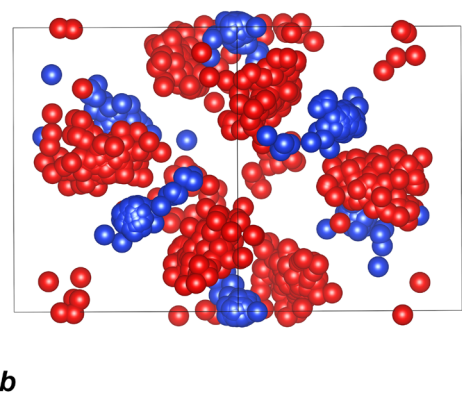


図10. 図7に示した構造モデルを単位格子サイズに縮退させた構造モデル図(赤: O, 青: Si). 各原子は半径0.5 Åの球で示しています。

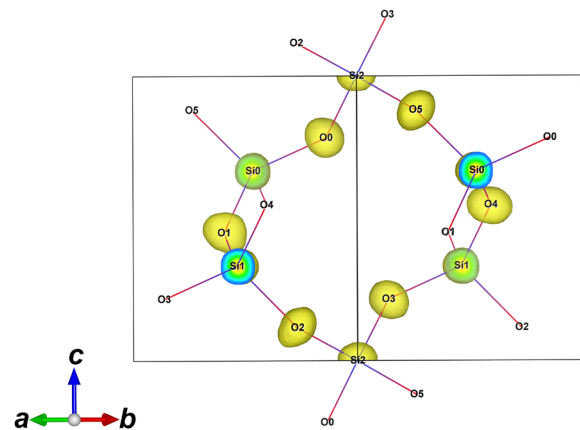


図11. RMCで推定した構造モデルから計算した各サイトの重心位置と密度分布の Volume データ。Si-O間距離2 Å未満を結合として表記しています。

せた構造モデル(図10)から計算した重心位置と密度分布の Volume データを図11に、各サイトの平均変位と標準偏差を表1に示します。Siの変位量は小さく球形な密度分布となっていますが、Oの変位量は大きく、ラグビーボール状の密度分布となっていることがわかります。

表1. RMC後の縮退構造モデルと重心座標から求めた各サイトの平均変位量 Δr と標準偏差 σ サイト名は図4内の各サイトと同一です.

サイト名	平均変位 Δr (Å)	標準偏差 σ (Å)
Si0	0.061	0.130
Si1	0.053	0.101
Si2	0.042	0.092
O0	0.108	0.204
O1	0.123	0.184
O2	0.104	0.145
O3	0.111	0.157
O4	0.114	0.179
O5	0.114	0.171

4. 終わりに

新しくなったTXSプラグインについて紹介してきました。本稿で紹介できなかった解析例は、参考文献13, 14, 17, 19に詳細に書かれているので参照ください。

今後、TXSプラグインに全散乱データから算出する材料の密度推定法やRMC法で推定した構造モデルから各原子の平均構造からの変位ヒストグラムや角度ヒストグラムを計算する機能を実装予定です。

参考文献

- (1) K. Ishidzu, Y. Oka and T. Nakamura: *Solid State Ionics*, **288** (2016), 176–179. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.009>.
- (2) T. Ohnuma and T. Kobayashi: *RSC Adv.*, **9** (2019), 35655–35661. <https://doi.org/10.1039/C9RA03606G>.
- (3) J. G. Smith and D. J. Siegel: *Nat. Commun.*, **11** (2020), 1483. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15245-5>.
- (4) T. Scholz, C. Schneider, M. W. Terban, Z. Deng, R. Eger, M. Etter, R. E. Dinnebier, P. Canepa, B. V. Lotsch: *ACS Energy Lett.*, **7** (2022), 1403–1411. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c02815>.
- (5) H. Yamada, K. Ohara, S. Hiroi, A. Sakuda, K. Ikeda, T. Ohkubo, K. Nakada, H. Tsukasaki, H. Nakajima, L. Temleitner, L. Pusztai, S. Ariga, A. Matsuo, J. Ding, T. Nakano, T. Kimura, R. Kobayashi, T. Usuki, S. Tahara, K. Amezawa, Y. Tateyama, S. Mori and A. Hayashi: *Energy Environ. Mater.*, (2023), e12612. <https://doi.org/10.1002/eem2.12612.T-C>.
- (6) I. Umegaki, S. Kawauchi, H. Sawada, H. Nozaki, Y. Higuchi, K. Miwa, Y. Kondo, M. Månsson, M. Telling, F. C. Coomer, S. P. Cottrell, T. Sasaki, T. Kobayashi and J. Sugiyama: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017), 19058–19066. <https://doi.org/10.1039/C7CP02047C>.
- (7) J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen and D. Bresser: *Sustainable Energy Fuels*, **4** (2020), 5387–5416. <https://doi.org/10.1039/D0SE00175A>.
- (8) Huang, M.-T. Wang, H.-S. Sheu and W.-F. Hsieh: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **19** (2007), 476212. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/47/476212>.
- (9) T. Hoshina: *J. Ceram. Soc. Japan*, **121** (2013), 156–161. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.156>.
- (10) Y. Yoneda, S. Kim, S. Mori and S. Wada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61** (2022), SN1022. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac835d>.
- (11) Y. Shiramata and M. Yoshimoto: *Rigaku Journal*, **50** (2019), 1–8.
- (12) R. L. McGreevy, and L. Pusztai, *Molec. Sim.*, **1** (1988), 359–367. <https://doi.org/10.1080/08927028808080958>.
- (13) M. Yoshimoto and K. Omote: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **91** (2022), 104602. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.91.104602>.
- (14) M. Yoshimoto: *Rigaku Journal*, **53** (2022), 27–36.
- (15) 特許出願中 (出願番号: 2022-191309).
- (16) 特許出願中 (出願番号: 2022-157711).
- (17) M. Yoshimoto and K. Omote: *Appl. Phys. Exp.*, **16** (2023), 015005. <https://doi.org/10.35848/1882-0786/acb2b0>.
- (18) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.*, **44** (2011), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- (19) M. Yoshimoto, T. Kimura, A. Sakuda, C. Hotehama, Y. Shiramata, A. Hayashi, K. Omote, *Solid State Ion.*, **401** (2023), 116361 <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116361>.