

研究終了報告書

「データ駆動型全散乱計測に基づく不均質現象可視化システムの開発と応用」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：加藤 健一

1. 研究のねらい

本研究は、ナノ結晶の材料機能に寄与する結晶粒に内在する格子歪み分布、すなわち原子レベルの不均質現象を可視化する計測・解析・モデリング統合システム（不均質現象可視化システム）を開発し、実際に水素吸蔵ナノ材料に応用することをめざすものである。用いる計測・解析手法は、放射光 X 線による全散乱・二体分布関数（Pair Distribution Function: PDF）法と、本研究者が考案した「PDF 格子変調関数解析法」である。ナノ結晶粒内に生じるピコメートルレベルの歪み分布を明らかにするには、広範囲（ $> 100 \text{ \AA}$ 、結晶粒径による）かつ高分解能（ 0.1 \AA ）の PDF を得ることが大前提となるが、放射光を使っても計測技術の開発・高度化だけでは達成困難である。本研究ではまず、広範囲 PDF を得るための X 線検出器の感度ムラを補正する統計アプローチと、高分解能 PDF のための情報アプローチを両輪とした「データ駆動型全散乱計測」を実現する。さらに、PDF から微細な歪み分布の情報を引き出すべく、格子変調関数を軸に計測とモデリングをつなぐ「不均質現象可視化システム」を開発する。最終的には、そのシステムを水素吸蔵ナノ金属に応用し、吸蔵に伴う結晶粒内の歪み分布の変化から水素分布の不均一性を推定し、吸蔵機能のサイズ効果を明らかにすることが目標である。

2. 研究成果

(1) 概要

サイズ効果が顕著になる粒径 10 nm 前後のナノ結晶で不均質現象を可視化するには、 100 \AA を超える範囲にわたって PDF を得る必要があるが、それにはもととなる全散乱データの精度を 0.1%程度まで高めなければいけない。しかし、検出器の X 線に対する感度が画素ごとに異なる、いわゆる「感度ムラ」でダイナミックレンジが制限され、放射光を使っても 1%前後が限界であった。本研究では、系統誤差である感度ムラが画素間では偶然誤差に映ることを利用したデータ駆動型の統計アプローチ（ReLiEf 法と命名）を確立した（5. 成果リスト (1) 2）。この ReLiEf 法を本研究者が構築した全散乱計測システム（OHGI と命名）（5. 成果リスト (1) 1）に適用したところ、PDF のノイズも一桁減り、結晶粒径に応じて最大 500 \AA の範囲まで PDF が得られるようになった（J. Beyer, K. Kato* & B. B. Iversen*, *IUCr* 8, 387 (2021)）。

一方、PDF の分解能はもととなる全散乱データの Q_{\max} （散乱ベクトルの大きさの最大値）で決まる。 0.1 \AA の分解能を得るには $Q_{\max} \sim 30 \text{ \AA}^{-1}$ が必要だが、放射光の高エネルギー X 線（30 keV）と後方散乱（ $90 \sim 150^\circ$ ）も同時にカバーする OHGI を組み合わせれば達成可能である。しかし、 Q_{\max} は有限であることには変わりはないため、通常用いられる全散乱データ（逆空間）から PDF（実空間）へのフーリエ逆変換によって打ち切り誤差の問題が顕在化する。これまでは窓関数でこの問題を回避してきたが、分解能低下を伴う。本研究では、データ本来の分解

能を維持したまま打ち切り誤差を低減するため、実空間から逆空間へのフーリエ「順」変換をもとに、計測誤差に一致する PDF のうちバイアス最小の解を推定する情報アプローチを開発した。その結果、0.1 Å の分解能を維持したまま、打ち切り誤差の影響が無視できる PDF が得られるようになった(K. Kato *et al.*, to be submitted.)。

上述の統計アプローチと情報アプローチが一体になって実現したデータ駆動型全散乱計測によって、最大 500 Å の範囲を 0.1 Å の分解能で議論できる PDF が得られるようになった。このような PDF からナノ結晶粒内の格子歪み分布の情報を引き出すために、新たに定義した格子変調関数を軸とする不均質現象可視化システムを構築した。この関数は計測とモデリングをつなぐ役割を担っており、歪み分布を重み付き最小二乗法でロバスト推定できるようになった(5. 成果リスト (3) 2 & K. Kato *et al.*, to be submitted.)。この方法の特徴は、PDF から直接求めた平均の格子定数と結晶形態を制約条件とすることで一意的な解が得られる点にある。

計測・解析・モデリングを統合した不均質現象可視化システムの評価も兼ねて、代表的な水素吸蔵金属である Pd のナノ結晶に応用した。その結果、水素吸蔵前でも粒径によって歪み分布に大きな差があることがわかった。いずれも水素吸蔵によって歪み分布の偏りが緩和される方向に変化し、特にサイズ効果が顕著な 10 nm 以下では大きな緩和を示すことも明らかになった(5. 成果リスト (3) 2 & K. Kato *et al.*, to be submitted.)。これらの結果は、ナノスケール化による水素吸蔵相の熱力学安定性を記述しうるものであり、また、結晶粒内における水素分布の不均一性を示唆するものである。

(2) 詳細

研究テーマ A「データ駆動型全散乱計測法の開発(統計アプローチの確立)」

PDF からピコメーターレベルの格子歪み分布にアプローチするには、0.1%の精度が全散乱データに求められることもあり、放射光の利用を前提とする。しかし、放射光を使っても検出プロセスが律速因子となっており、その精度を達成するのは容易ではない。0.1%に必要な 10^6 のダイナミックレンジを謳う検出器はあるものの、いわゆる感度ムラによって実質的なダイナミックレンジは1%に相当する 10^4 程度に制限されている場合がほとんどである。Flat field 法と呼ばれる一般的な感度ムラ補正法では、基準となる強度の平坦性がせいぜい 1%であるため、補正精度もその程度が限界である。

本研究では、参照強度を一律、平坦(Flat field)モデルで近似する従前の仮説駆動型から、モデル不要のデータ駆動型への転換を図った。具体的には、ある散乱体(モデル不要のため原理的には何でもよい)からの同一散乱角の強度、つまり同一強度を異なる画素で測定し、互いに平均をとることによってそれぞれの画素における真の感度を統計的に推定できるのではないかと考えた。ただし、この原理に基づく補正精度は以下の 2 つの条件をいかに満たすかにかかっている。一つ目は、同一散乱角における強度の時間安定性。二つ目は、平均する画素間における感度ばらつきのランダム性。この 2 つの条件を同時に高いレベルで満たすために、様々な試行実験を行った。最終的には、各散乱角における個々の強度データの統計精度よりも、短時間でより多くのデータを取得し、そのデータを可能な限り補正に用いることが有効であることがわかった。この補正法を 19200 ストリップ(一次元検出器のため画素ではない)から構成される全散乱計測システム OHGI に適用するため、補正アルゴリズムを最適化した。こ

のアルゴリズムでは、各単一ストリップを補正するのに 1 万近くの異なるストリップの強度データをを用いているが、そのためのデータ取得時間はわずか 30 分である。

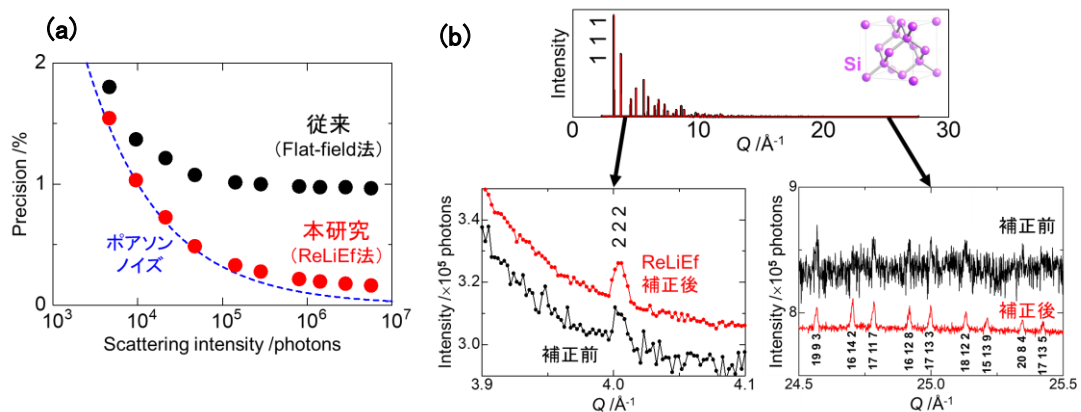


図 1 テーマ A の成果。(a) 非晶質 SiO₂ データから見積もった精度の散乱強度依存性。ReLiEf 法による補正前 (黒丸) と補正後 (赤丸) の比較。青破線はポアソン分布に従う理想的な場合。(b) 結晶質 Si の全散乱データ。ReLiEf 法による補正前 (黒) と補正後 (赤) の比較。補正によって禁制 222 反射 (左下) が明瞭になり、最強線 111 反射 (上) より 4 桁弱い高次反射 (右下) が浮き彫りになった。

図 1(a) に示したのは、ポアソンノイズの影響を含めたデータ精度の散乱強度依存性である。10⁴ に制限されていた検出器のダイナミックレンジが 10⁶ 近くまで使えるようになり、これまで時間をかけても感度ムラノイズに埋もれて観測できなかった微弱なブラッグ反射や散漫散乱が浮き彫りになった (図 1(b))。その様子から本手法を ReLiEf (Response-to-Light Effector) 法と名付け、「Nothing trumps good data (いいデータに勝るものなし)」(A. A. Pinkerton, *Acta Cryst.* A77, 83 (2021).) として紹介され国際的にも認知度が高まっている。現在、国外の放射光施設や検出器メーカーからの問合せが相次いでおり、例えば最先端放射光施設の一つであるスウェーデン MAX IV では、ReLiEf 法の適用を前提とした装置設計が進められている。国内では、SPring-8 の BL44B2 を拠点に OHGI と ReLiEf 法を組み合わせたシステムを国内外のユーザーにも提供しており、国際共同研究 (5. 成果リスト (1) 3 等々) にも発展している。

研究テーマ B「情報理論による PDF 解析法の開発(情報アプローチの開発と評価)」

全散乱データ(逆空間)から PDF(実空間)を求めることは、逆問題を解くことに相当する。つまり、完全なデータを取得できれば真の PDF が求められる。しかし実際には、計測データは常に不完全であり、放射光を使っても真の PDF は得られない。本研究のスタンスは「真の解を追求する」ことではなく、あくまで「データをありのまま受け入れる」ことである。このことは、データに含まれるあらゆる誤差を受け入れることでもあり、散乱強度を窓関数で強制的に減衰させてフーリエ逆変換で PDF を求める一般的なアプローチとは対照的である。研究テーマ A で、感度ムラによるノイズを減らすとともに、ポアソンノイズを含めた偶然誤差を定量的に見積もった(図 1(a)) のは、データをありのまま受け入れるためでもある。

具体的には、PDF から全散乱データへのフーリエ順変換をもとにデータの誤差範囲で一致

する PDF を推定することを考えた。ただし、この条件だけでは解は一意に定まらない。本研究では、情報理論の一種である最大エントロピー原理を利用して、無数の解の中から情報エントロピーが最大となる PDF を選択した。これは、計測データに誤差範囲で一致する中でバイアス最小、すなわち最も一様な PDF に相当する。このような実空間分布に対応する逆空間分布は、計測した Q の範囲を超えても一律ゼロになることはない。これはあくまでエントロピー最大化の帰結であり、未計測領域の推定を意図したものではないため、いわゆる答え合わせは必要ない。つまり、誤差を受け入れることでデータが計測範囲の上限で急にゼロになるような実際には起こりえない現象が自ずと回避され、その結果、分解能低下や情報損失を招くことなく打ち切り誤差の影響も減らすことができるようになった。

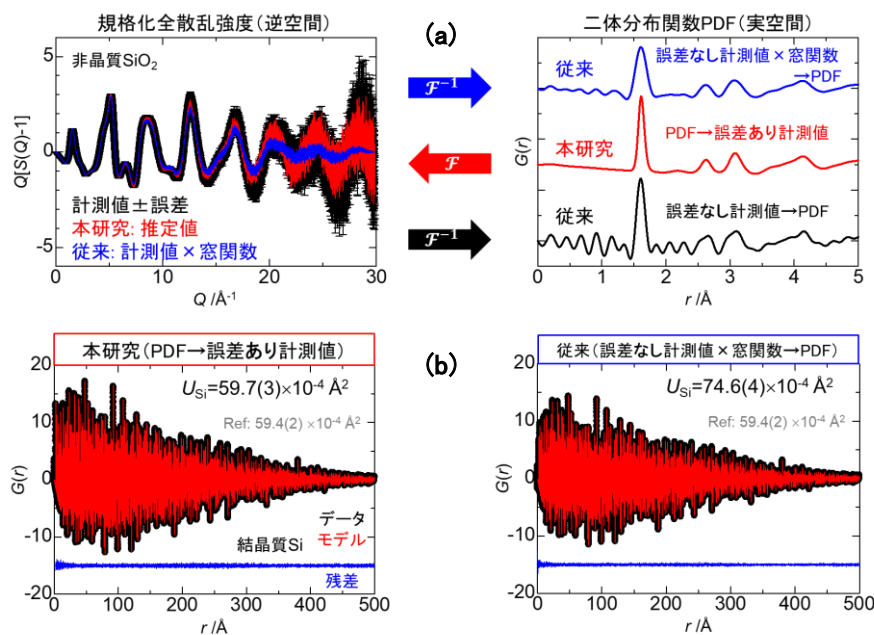


図2 テーマBの成果。(a) 非晶質 SiO_2 の規格化全散乱強度(左)とそれをもとにして得られたPDF(右)。本研究の情報アプローチと二通りの従来法の比較。(b) 結晶質 Si のPDFをモデルフィッティングした結果と得られた原子変位パラメータ U 。本研究の情報アプローチ(左)と従来法(右)の比較。基準値(Ref)は非弾性中性子散乱の結果(*Phys. Rev. B* 60, 284 (1999))。

図2(a)に示したのは、非晶質 SiO_2 の全散乱データをもとに2通りの従来法(フーリエ逆変換、窓関数→フーリエ逆変換)で求めたPDFと対応する全散乱強度の比較である。この比較から、本情報アプローチによって分解能低下を招くことなく打ち切り誤差の影響が減っていることは一目瞭然である。結晶質 Si では、それぞれの方法で求めたPDFを結晶構造モデルでフィッティングし、熱振動を表す原子変位パラメータ U で比較した(図2(b))。その結果、本情報アプローチで求めた値は最も精度の高い非弾性中性子散乱の結果と誤差範囲で一致することがわかった。一方、窓関数を使って求めた値は、それとはかけ離れた値であることがわかった。以上のとおり、研究テーマAの統計アプローチと本情報アプローチを両輪とするデータ駆動型全散乱計測により、広範囲・高分解能そして打ち切り誤差フリーの三拍子そろったPDFが得られるようになり、不均質現象可視化への基盤が整った。

研究テーマ C「不均質現象可視化システムの開発(シミュレーションとの統合)」

不均質現象可視化システム(図 3)とは、ナノ結晶材料を主な対象として結晶粒に内在する格子歪みの分布を PDF を通じて可視化するものである。研究テーマ A と B で初めて得られるようになった高品質 PDF には、歪み分布の情報が含まれているはずである。問題はそのような情報をいかにして引き出すかということにある。本研究では、歪み分布を直観的にとらえることができる関数を新たに定義し、「格子変調関数」と名付けた。この関数は、PDF を結晶粒径の範囲にわたって一括で解析して得られる「平均格子定数」と、PDF を単位格子程度の距離に区切って逐次的に解析して得られる「格子定数の原子対距離依存性」とで表される(図 3)。歪み分布がなければ両者は一致し格子変調関数は線形になるが、分布があれば一致せず非線形関数となる。つまり、格子変調関数の形状そのものが歪み分布の様子を表すことから、この関数をもとに結晶粒内の歪み分布を表すマルチレイヤー(コアシェル)モデルを構築することができる。次に、初期モデルから格子変調関数を「計算」で求め、PDF から求めた関数を非線形最小二乗法でフィッティングする。最適化するパラメータは、コアシェルモデルにおける各層の外径と格子定数である。その際、PDF の一括解析で求めた平均の格子定数と結晶形態を束縛条件として与えることで、解は一意的に定まる。また、格子変調関数を構成する各データ点の誤差は距離に依存することから、重み付き最小二乗法によるロバスト推定にも対応できるようにした。

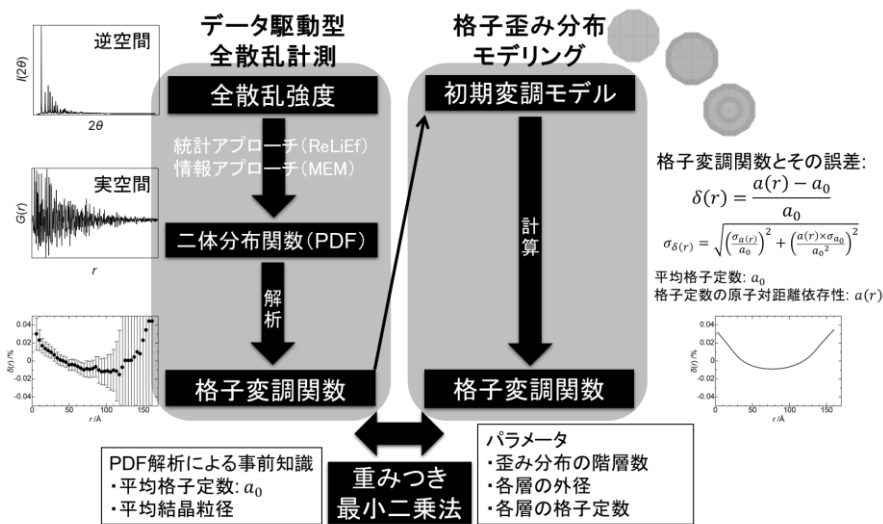


図 3 テーマ C の成果。格子変調関数を介して計測・解析・モデリングが三位一体となった不均質現象可視化システム。

研究テーマ D「不均質現象への応用(水素吸蔵ナノ粒子への応用)」

不均質現象可視化システムの評価も兼ねて、代表的な水素吸蔵金属である Pd のナノ結晶に応用した。バルク Pd はその体積の約 900 倍の水素を吸蔵することが知られている。当初は粒径がナノメートルオーダーになると吸蔵量や吸蔵速度が向上することが期待されたが、実際には反対の結果が得られている(共同研究者の京大・寺西教授 & 九大・山内教授による)。比表面積の増大によって水素分子から原子への解離頻度が高くなるにも関わらず、なぜ吸蔵されにくくなり、一度吸蔵されると放出されにくくなるのか、水素吸蔵金属として最も多く

の研究がなされているものの未だ明らかにされていない。本研究で水素吸蔵前後における結晶粒内の格子歪み分布がわかれば、その間に答えられるのではないかと考えた。

上記のサイズ効果を明らかにするため、粒径の異なる Pd ナノ結晶 (7 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 40 nm) について、SPring-8 の BL44B2 に設置した OHGI と水素ガス導入システムを組み合わせ、*In situ* 全散乱実験を行った。得られたデータを ReLiEf 法で感度ムラ補正し、絶対強度に規格化した後、情報アプローチで PDF に変換した。次に、PDF から格子変調関数を求め、歪み分布を表すマルチレイヤーモデルを構築し、最小二乗法によりパラメータを最適化した。7 nm の吸蔵後と 15 nm の吸蔵前はシェルがインナーとアウターに別れた 3 層モデル、他は 2 層モデルでフィッティングすることができた。いずれもコアの格子定数に対して、シェルの格子定数は 10^{-2} Å 程度大きいことがわかった。そのコアとシェルの格子定数差は、水素の有無にかかわらずサイズが小さくなると大きくなる傾向にあった。最も顕著な変化は、7 nm の吸蔵前後で見られた。シェルに対して格子定数が小さいコアの直径が、吸蔵前の 7.8(4) nm から吸蔵後の 3.0(4) nm まで半分程度になった。10 nm になると、その減少度は少なくなり、15 nm では増加に転じていることがわかった。これらの結果から言えることは、結晶粒径が小さいほど吸蔵による歪み分布の変化が大きいということである。水素吸蔵特性を表す圧力-組成-温度曲線の粒径依存性からは 10 nm あたりを境にヒステリシスの顕著な増大が見られ、熱力学パラメータも特異な値を示す。つまり、10 nm 以下では吸蔵・放出によって歪み分布を大きく変えなければならないため、一度吸蔵されると熱力学的に安定な吸蔵相が形成されると考えられる。一方、10 nm 以下で水素吸蔵量が減る要因は、水素分布の不均一にあると考えている。具体的には、格子定数が相対的に大きいシェルには FCC 格子の八面体サイトに加えて四面体サイトにも水素がトラップされうようになるが、両サイトは近接しているため水素原子間に反発力が働き、結果としておのおののサイト占有率が下がり、トータルの吸蔵量は下がるのではないかと推察される。

3. 今後の展開

本研究で開発した不均質現象可視化システムのうちデータ駆動型全散乱計測に関する部分については、SPring-8 の理研物質科学 I BL44B2 に実装されており、既に国内外のユーザーによって多くの成果があがっている (*Nature Commun.* 12, 4701 (2021), *Phys. Rev. Lett.* 127, 055501 (2021) & *J. Am. Chem. Soc.* 142, 7480 (2020) 等々)。また、前述したスウェーデン MaxIV やスペイン ALBA などの放射光施設だけでなく、イタリアの核物理研究所 INFN や香港大学の実験室系 X 線にも ReLiEf 法に関する技術提供を行っている。PDF 格子変調関数解析法に関しては論文公開後に BL44B2 に実装する予定だが、装置には依存しないため最終的にはオープンソースとして広く公開し、ナノ材料科学コミュニティの発展に寄与したいと考えている。

研究の今後の方向性については、不均質現象可視化システムをさらに発展させナノ結晶材料のエンジニアリングへ展開することを計画している。本研究では可視化による機能解明に重点を置いたが、今後は可視化による機能制御がますます重要になると考えている。最近、二元系金属のナノ結晶材料でコア金属の格子変形を利用して表面(シェル)金属の触媒作用を制御する「格子エンジニアリング」が精力的に行われているが、最も重要なコアの歪み分布を電子顕微鏡の二次元投影像で近似しているため更なる発展が見込める状況にはない。本研究で開発した不均質現象可視化システムは、ナノ材料エンジニアリングの本来あるべき姿で

ある「格子”変調”エンジニアリング」を実現する可能性を秘めており、二元系ナノ結晶への展開を見据えた検討を始めている。

4. 自己評価

当初の目的はおおむね達成することができた。特に研究テーマ A に関しては、領域会議での情報系アドバイザーの先生とさきがけ研究者からのアドバイス・コメントがなければ、補正時間を劇的に短縮する「重みつき補正係数推定法」に気づくことなく今に至っていたであろう。「3. 今後の展開」でも述べたように、ReLiEf 法が海外にも波及したのは補正精度を維持したまま補正時間を半日から 30 分まで減らすことができたことによるところが大きい。テーマ B では、テーマ A で誤差を減らすだけでなく定量的に評価できるようにしたことによって、当初の「分解能を維持したまま打ち切り誤差を減らす」という目的を単に達成するだけでなく、本研究の根底にある「データをありのまま受け入れる」という考えを情報理論を通じて形にすることができたと考えている。テーマ C は当初、テーマ D の中の一項目に含めていたが、研究を進める中で格子変調関数を軸とした格子歪み分布モデリングが今後、重要な役割を果たすであろうと考え、独立したテーマとして開発に専念した。その結果、起点となる全散乱データから最終的な格子変調関数に伝播する誤差を見積り、重み付き最小二乗法によるロバスト推定まで至ったのは予想以上の収穫であった。さらに、テーマ D のシステム応用では開発したシステムの有用性を Pd ナノ結晶で示すことができ、ナノ結晶材料における「格子変調エンジニアリング」という今後の方向性の手がかりをつかみつつある。

以上のように当初の目的を達成するだけでなく新たな展開につながる成果が得られたのは、個人研究として必要十分な予算措置とそれによる適切な研究体制の構築、そして何より半年ごとの領域会議で先生方からいただいた建設的なコメントやアドバイス、さきがけ研究者との切磋琢磨があったからこそである。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:6件(*責任著者)

1. K. Kato*, Y. Tanaka, M. Yamauchi, K. Ohara & T. Hatsui, “A statistical approach to correct X-ray response non-uniformity in microstrip detectors for high-accuracy and high-resolution total-scattering measurements”, *J. Synchrotron Rad.* 26, 762-773 (2019).

(概要)これまで放射光を使っても超えられなかった全散乱データ精度 1%の壁を、ハードウェアとソフトウェアの開発を融合することで初めて突破した。全散乱実験では広い散乱角を細かいステップで同時計測する必要がある。しかし、その条件を満たすシステムを構築することで顕在化する感度ムラの問題によって、検出器のダイナミックレンジが制限され 1%の精度にとどまっていた。本論文では、ストリップ間の感度ばらつきに相関がないことを利用することで、全散乱データそのものを使って真の感度を統計的に推定し、0.1%を達成した。

2. K. Kato* & K. Shigeta, “On-demand correction for X-ray response non-uniformity in microstrip detectors by a data-driven approach”, *J. Synchrotron Rad.* 27, 1172-1179

(2020).

(概要)論文1で開発した統計アプローチをもとに、補正用に取得した全散乱データの有効使用率を100%に近づけるデータ駆動型の「重みつき補正係数推定」を考案した。その結果、補正データの取得時間が半日から30分に短縮され、実験条件や検出器性能の経年変化に合わせてその都度、補正できるようになった。実際、実験直前もしくは直後に補正データを取得することで、SPring-8ユーザーにも常時0.1%のデータを提供している。このアプローチはモデル不要のため汎用性が高く、検出器の種類を問わず応用できる。

3. B. Svane, K. Tolborg, K. Kato* & B. B. Iversen*, “Multipole electron densities and structural parameters from synchrotron powder X-ray diffraction data obtained with a MYTHEN detector system (OHGI)”, *Acta Cryst. A77*, 85–95 (2021).

(概要)論文1と2で開発したハードウェアとソフトウェアを活用することで、実材料形態に近い多結晶試料でも化学結合の定量性を議論できることを無機・有機化合物で示した。これまで化学結合に関する研究は、精度の高い回折データが得やすいが実材料形態とは異なる単結晶試料を中心に行われてきた。同号の表紙には本研究で得られた価電子密度分布が掲載され、冒頭記事で「Nothing trumps good data(良いデータに勝るものなし)」(A. A. Pinkerton, *Acta Cryst. A77*, 83 (2021).)としてクローズアップされた。

(2)特許出願

研究期間全出願件数:0件(特許公開前のものも含む)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. K. Kato, “High-precision X-ray total scattering measurements using a high-accuracy detector system”, *High Precision X-ray Measurements 2021 (HPXM2021)*, Frascati (Online), Italy, **10 June 2021**. 国際会議招待講演
2. K. Kato, K. Shigeta, R. Sato, M. Yamauchi & T. Teranishi, “Picometer-level core-shell structure in Pd nanocrystals revealed by total scattering”, *25th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2021)*, Prague (Hybrid), Czech Republic, **18 August 2021**. 国際会議招待講演
3. 加藤 健一, 令和元年度理化学研究所(放射光科学研究センター)研究業績表彰, **2020年4月1日**.
4. 加藤 健一, “データ駆動型アプローチによる放射光全散乱計測”, *日本結晶学会誌* 62, 26–34 (2020).
5. 加藤 健一, “放射光によるデータ駆動型全散乱計測 —不均質現象の原子スケール可視化に向けて—”, *可視化情報* 40, 147–150 (2020).
6. “理研など X線解析の精度向上 検出器の感度ムラ大幅減”, *化学工業日報*, 朝刊5面, **2019年4月10日**.