

X線二体分布関数を用いたナノ材料の構造解析

富中悟史

国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS), 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

要旨

材料研究において構造の理解は、物性の詳細な理解に必要不可欠であり、結晶材料に限って言えば回折法が絶対的な手法と言える。しかし、実際には材料の中で良質な結晶は一区分に過ぎず、それ以外の材料では統計的にもエネルギー的にも多様性を含む構造であり、別の構造解析の手法が必要である。二体分布関数解析は、古くから液体やガラスの構造解析に利用されてきた手法であり、実験的に原子間距離が求められるため、近年では、ナノ物質やクラスター、さらに結晶中の短距離・中距離秩序などの解析にも利用されている。本稿では、材料科学の視点で、二体分布関数を利用した研究について紹介する。

1. はじめに

材料研究において原子配置を精密に知ることは中心的な課題であり、結晶に対しては回折法が主軸である。X線構造解析は、試料によるX線の散乱データから原子の配置を読み解く解析法である。1912年にLaueによって結晶材料の格子がX線の回折を起こすことが見いだされ、直ちにBragg親子によって結晶構造解析の理論的な礎となるBraggの法則が提唱された。X線回折法は約100年の歴史を有する手法である¹⁾。X線回折法は材料科学において中心的な分析法の1つであり、回折装置は幅広く普及した分析機器の1つとなった。より精密な解析のために放射光を利用した回折データの取得が行われ、結晶材料に関しては多くの成果を得てきた²⁾。

非晶質の構造解析において二体分布関数 (pair distribution function, PDF) も100年近い歴史があり、DebyeとMenkeが行った液体水銀のX線散乱実験と解析が世界で初めての仕事といわれている³⁾。基本的には回折法と同じく、原子(電子や核)による散乱を利用した手法の仲間であり、突き詰めて考えると散乱データの扱い方の違いだけである。回折法はブラッグ反射の干渉によって強められた情報について、並進対称性を利用して数兆個以上の原子を単位胞に投影した平均情報として解析を行う。PDFは散乱の干渉データをフーリエ変換することで、原子ペアの距離とペアの密度の情報を直接得ることができる。

近年のPDF解析への注目の高まりは、第三世代放射光施設における高エネルギー・高フラックスX線の利用が可能になったことが大きな要因である。原子間距離の分解能が高いデータが高スループットで得られるようになり、結晶材料やナノ結晶の構造解析が身近になった。また、検出器の大面积化によるデータ収集の短時間化によって、時間変化を追うことも可能になってきており、SPRING-8で

は溶液中の水熱合成反応によるチタニア合成⁴⁾やゼオライト合成⁵⁾を直接解析することに成功している⁶⁾。

ここでは基礎と実例を示しながら、材料研究におけるPDF解析について、可能な限り平易に記載する。特に先端的なナノ物質の構造解析について筆者の研究例を示しながら、手法の意義について紹介する。材料研究者に対しては、PDF利用の第一歩を手助けできる内容を提供し、X線測定の実験者に対しては、材料研究者の助けとなるPDF測定のあり方を考える内容となれば幸いである。

2. 材料科学と構造解析

材料科学において、特に無機材料は結晶であれば回折法で直接的に構造情報が得られるため、結晶構造を軸に物性を議論して研究・開発が行われてきた。一般的に人工材料においては、構造や組成が決定できないものは新物質としては定義できない。ケーススタディとして機能を評価したものが報告されることはあるが、物質としての側面ではなく、あくまでも機能の側面での分類であろう。天然物においては、その限りではない。

材料において良質な結晶は1区分に過ぎないことも事実である (Fig. 1)。ほとんどの材料は、固体であっても乱れや歪みを有し、その程度には分布があるため、エネルギー的・統計的に多様な状態を有していると言える。そのような材料に対して、良質な結晶に基づく理解の外挿的推定で議論を進めることは必ずしも有効ではない。結晶のPDF解析に挑戦している方は、大いに共感してくれると思う。実材料では特にそのような構造の多様性が支配的なことが多く、放射光を利用した高度な分析技術が重要と考えられる。

前述のように、回折法とPDF解析はどちらも同じ物理現象を利用しており、それらの違いはデータ処理と取り出

す情報の違いである。回折法はブラッグ反射のみに着目しているため、長距離に渡って周期が揃った構造が強調されたデータと言える。解析結果としては、結晶の格子の周期性を利用して単位胞に集約した平均構造が得られることになる。一方、PDF 解析は、散漫散乱やピークの裾野のブロードな挙動も有効な情報として扱い、弾性散乱に起因する全ての強度を用いて解析を行うため、試料中の全原子の情報を含んだデータと言える。フーリエ変換により、散乱データから原子間距離の情報が直接得られる。

得られる構造の意味の違いを記載しておく。分解能や解析手法にもよるが、回折法の場合、平均情報であるため、その平均位置には原子が存在していない可能性が十分にある。そのため、平均位置を原子位置として原子間距離を計算すると、実際の原子間距離とは異なる可能性が高い。それを理解した上で議論をする必要がある。端的に言えば土

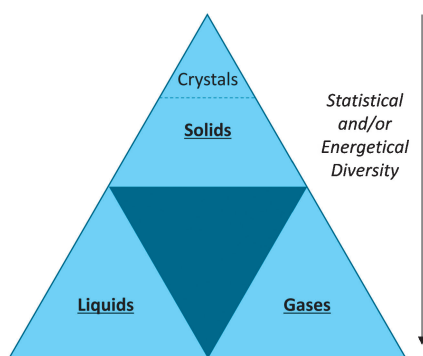


Fig. 1 Overview of materials in terms of structural orders and diversity. Structures of materials are statistically and energetically diverse excepting crystals. Even crystals contain some features of such diversity.

1の平均は0だが、実際には0である成分はないこともある。一方で、PDFは直接的に距離の情報が得られるため、真の原子配置を反映したモデルが実験的に得られるため、量子化学計算などの計算化学との相性が良い。

また、結晶のPDF解析を進めると、回折法で求めた空間群とは異なる単位胞が見つかることがある⁷⁾。これは上述のように長距離の平均構造であるか、短距離や中距離の真の構造であるかの違いにより生じている。物性の理解へ繋げる構造解析という観点では、長距離秩序や結晶構造が重要である場合は回折法が優れているが、触媒などの原子間距離が重要な場合は結合距離を直接反映したPDFの方が適している。

結晶性が悪い試料や、二次元物質や一次元物質など、並進対称性の次元が低い材料にもPDFは適している。ブラッグピークが帰属できる結晶成分に加え、ナノ材料では非晶質や結晶性の悪い相が生じていることが多く、PDF解析による相純度の議論は非常に重要である^{8,9)}。PDFは結晶と非晶質の両方に有用な手法であるため、試料の全体の理解に重要な役割を果たす。

3. PDF 解析の概要

ここでは基本となる式のみを出しながら、PDFとは何かを紹介する。PDFは原子ペアの距離と密度の関数であり、平均密度からの差を反映した還元二体分布関数 $G(r)$ が実験データから直接求められるため、この関数をPDFと呼ぶことが多い。ただし、用語についてはコミュニティ毎に違いがあり、定義式を確認する方が良い¹⁰⁾。

Fig. 2 にNi粉末のPDFとそのフィッティング結果を具体例として示す。2.5 Å付近にNi-Niの最近接ピークが見

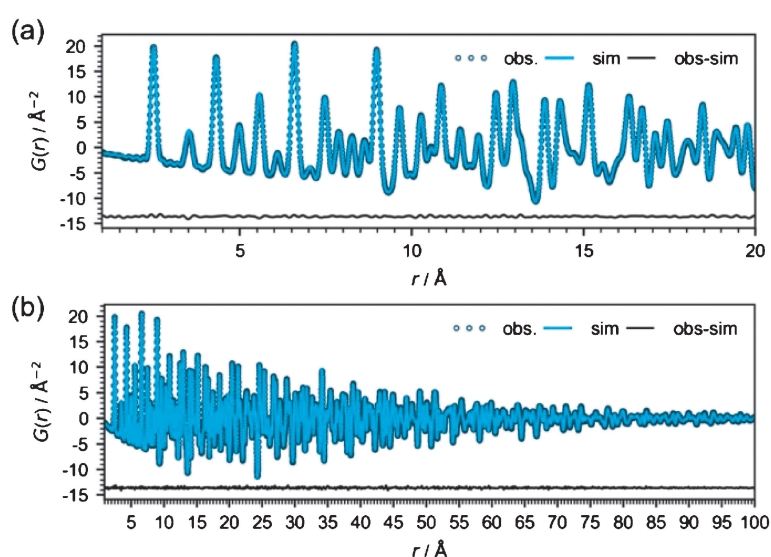


Fig. 2 PDF for a Ni standard powder sample. $Q_{\max} = 30.0 \text{ \AA}^{-1}$. Curve fitting was carried out using the PDFgui program in the range of 0 to 100 Å ($R_w = 3.8\%$). (a) Local to medium range data (0 to 20 Å). (b) Whole range. The data was collected on a flat panel detector at the BL08W beamline, SPring-8 at 115 keV.

られ、この実験条件では100 Å程度までの原子ペアが確認できた。解析はNiの結晶構造である面心立方格子構造を仮定して、最小二乗法で格子定数などのパラメータの最適化を行う。Niの場合、正しく測定できていれば残差がほとんど無くなる。精度の高い測定を行う場合、波長校正用にCeO₂を、光学系の確認とパラメータ調整用にNi（結晶用）とSiO₂ガラス（非晶質用）を測定しておくことが望ましい。

還元二体分布関数 $G(r)$ は以下のように定義するのが一般的である。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ$$

右辺の $S(Q)$ は実験データから得られる構造関数であり、 $G(r)$ が実験から導出できることを意味している。右辺は、フーリエ変換（サイン変換）の典型的な式であり、逆空間の振動データが実空間の距離の情報へと変換される。

実験では試料にX線を当てて、低角度から高角度までの散乱データの収集を行う。正確には散乱ベクトルの絶対値 Q が大きな領域までのデータの収集が必要である。 Q は散乱角度 θ を波長 λ で規格化することで求められる。

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

実験で得られた散乱強度から、試料管（サンプルホルダー）や空気などの試料以外に由来する強度を除去し、弾性散乱以外の蛍光X線やコンプトン散乱の強度を除去することで、弾性散乱のみの強度を得る。偏光や吸収などの必要な補正を行うことで、実験条件に依存しない理想的な散乱強度を計算する。原子散乱因子（元素ごとのX線散乱能）と組成を用いて構造に依存しない散乱強度を計算し、実験データを規格化することで、前述の構造関数 $S(Q)$ を導出する。これは原子による散乱を反映したデータであり、上述の式でフーリエ変換することで $G(r)$ を得ることができる。

このように、X線回折とは異なり、PDFの導出にはデータの補正が必要であり、この点が実際の研究の中で大きな壁の1つとなる¹¹⁾。

4. 実例

4.1 鉄オキシダイマーの解析¹²⁾

ここでは、分子状の酸化鉄の構造解析について紹介する。このサンプルは物質・材料研究機構の井出博士が合成したものであり、酸化鉄をメソポーラスシリカに担持後に酸処理を施すことで得られる非晶質材料である。シクロヘキサンのナイロン原料の合成に対して、現行の高温触

媒プロセスに匹敵する性能を光触媒系で実現した材料である。そのような面白い特性が得られた時に、材料の構造を解き明かすことは機能の理解に必須であるため重要な研究課題である。

まず、実験室光源を用いたPDF装置で合成条件やPDF測定サンプル調整条件の改善を繰り返し、最終的にはSPring-8のBL22XUのアンジュレーター光源と大面積フラットパネル検出器を用いた装置で測定を行った。酸化鉄成分は、2%程度と極微量であり、そのPDFを高分解能で得ることは容易ではなかった。量子科学研究機構の町田博士と共同で検討をすすめ、Fig. 3に示すように鉄成分の全散乱データが綺麗に得られた。構造解析に成功するデータの収集には、バックグラウンドとなるシリカ成分を変質することなく酸化鉄成分を除去するための条件出しが重要であった。

全散乱データにブラッグピークが見られるように、実際の試料には、メソチャンネル外に析出した粗大なヘマタイト結晶が残存し、解析を難しくしていた。PDFを使わない場合、その結晶成分が活性な構造と誤解してしまうような回折パターンを出すサンプルであった。その点をもみても、PDFの必要性が際立つ系である。

得られた全散乱データから、酸化鉄成分のみのPDFを導出し、シミュレーションで結晶成分を除去し、非晶質成分のみを詳細に解析した。詳細についてはオープンアクセスの論文であるので¹²⁾、データ等はそちらで見ていただきたい。Fe-Fe原子ペアに帰属できるPDFのピークが見られたこと、Fe-Oの最近接距離が結晶では考えられない長さであったことから、分子状の酸化鉄であることは推定できた。量子化学計算で安定なクラスター構造を計算し、オキシダイマーのPDFが実験データと最も良く一致した。なお、PDF以外にもメスbauer分光データやX線吸収測定を行い、多角的に議論を行った¹²⁾。

鉄は強酸性水溶液中で単核のアコ錯体（モノマー）を形

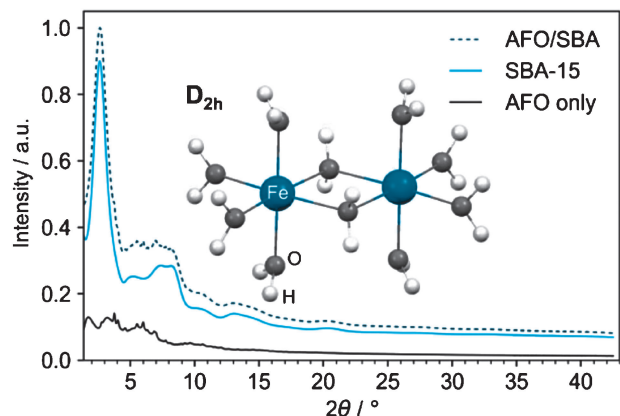


Fig. 3 Total scattering patterns for the acid-treated ferric oxide nanoparticles (AFO) and SBA-15 mesoporous silica. The inset illustrates the determined ferric-dimer structure.

成するが、pHの上昇とともに重合し、水酸化物を経て酸化物が析出する。本合成では、その逆反応がシリカのメソチャンネル内で起こり、不安定な鉄ダイマーがシリカに担持されることで安定に保持されるという全体像が分かった。このように構造解析に成功することで、分子状の酸化鉄が存在していることが分かり、その事実をもとに合成条件を最適化でき、最終的には結晶成分が無いサンプルも調整して結論を確認している。

4.2 鉱物の解析¹³⁾

先にも述べたように天然物は人工物とは異なり、構造決定がなされずとも名称が付き、分類が可能である。ケイ酸ナトリウム鉱物のマガディアイトは、1967年にケニアのマガディ湖で発見されたが、結晶構造は未知であった。層状構造を有していることは分かっていたが、結晶性が悪く、詳細な原子配置は不明であった。そこで、PDFを中心に未知構造解析を試みた。

まず、PDF解析のパラメータを減らすために、プロトン交換したマガディアイトのPDF解析を実空間法で行った。具体的には、別の層状シリケートのオクトシリケートなどの構造を参考に初期構造モデルを作製し、実験で得られたPDFを20 Å程度の中距離まで再現する構造モデルの探索を行った。構造探索はPDFfit2プログラム¹⁴⁾に自作の構造探索プログラムを加えて用い、適宜、量子化学計算を加えて安定構造をスクリーニングし、XRDの再現も良い構造を選定していった。Fig. 4のように実験で得られたPDFを再現するシリケート構造が得られた。この骨格を

用いてナトリウム体であるマガディアイト鉱物（合成物）のXRDとPDFの再現が良い構造モデルの探索を行った。詳細は原著論文に報告している¹³⁾。

結晶性の悪い物質のPDF未知構造解析は数えるほどしか研究例は無いが、これから重要な分野である。例えば、水酸化鉄（フェリハイドライト）も2007年にPDF未知構造解析でMichelらが構造を報告している¹⁵⁾。フェリハイドライトは粒成長がヘマタイトの生成に繋がってしまい、回折法では構造解明には至っていなかった。非常にありふれた物質であっても、構造が知られていないものは多い。なお、フェリハイドライトの構造の議論はその後も続いており¹⁶⁾、結晶性が悪いこと自体が意味しているように、粒子サイズなどの要因で構造に多様性を含んだ系であると筆者は考えている。

結晶構造解析に不慣れな方は物質の構造が静的なものであると誤解されがちであるが、実際には熱的にも統計的にも分布がある。結晶PDFを研究していると、結晶であっても短距離や中距離に構造の多様性が存在することをよく目にする。長距離の平均構造を記述する空間群では記載しきれない構造に直面することが多く、特に頂点共有で構造が形成されている物質では、ほとんどの場合に長距離平均構造では説明しきれない中距離構造が存在する¹⁷⁻¹⁹⁾。長距離平均構造より、低対称性の中距離構造が存在することが多く、物性の面でも長距離構造では理解できないことがある。フェリハイドライトの議論も、そのような物質全般で起こりうる現象の1つの側面のように考えられる。

一方でマガディアイトのような層状化合物においては、層間という特異な部位が存在し、層自体は二次元の結晶構造を有している。しかし結晶構造解析の成否は三次元の良質の結晶が得られるかにかかっており、層間の秩序次第である。仮に三次元の良質の結晶であっても、中距離構造は存在しており、リートベルト解析の結果をよく吟味して、例えば平均距離が原子半径から想定されるより近すぎる場合や、原子変異パラメータが異常に大きい場合にはPDF解析をする方がよい⁷⁾。

マガディアイトは、頂点共有で構造が形成されており、さらに層間に不定比性を含むため、本稿で度々述べてきた多様性を含む物質の典型例だと考えられる。構造決定が難しいこと自体にも何らかのサイエンスが隠れている可能性が高く、物質の構造や鉱物の生成の新たな理解に繋がる良い研究対象のように考えており、研究を続けている。Fig. 4のドメインがどの程度の距離の領域までを代表しているか、あるいは結晶性の悪さがどの情報の不確かさを残すかが重要な点である。回折データから、これらの試料は積層方向に乱れが生じていることが示唆されており、それを含めた理解も今後行う必要がある。現在はより良いサンプルの調整とともに、赤外分光、核磁気共鳴などの分光データのシミュレーションを行い、更なる理解を深めているところである。

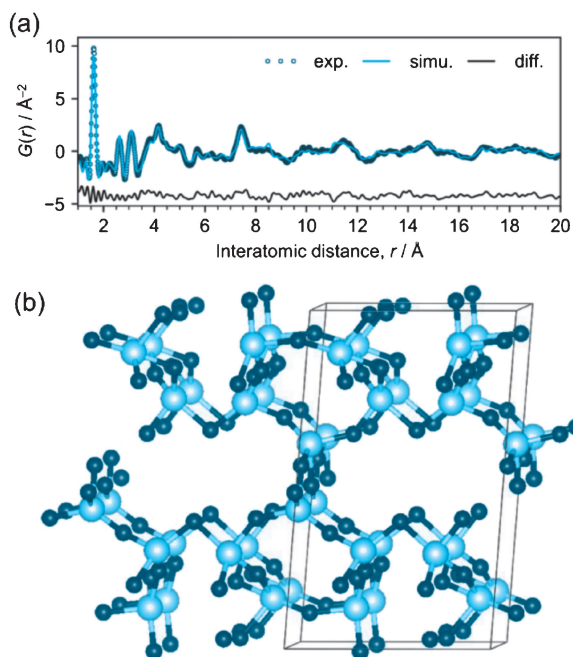


Fig. 4 (a) PDFs of a protonated magadiite with curve fitting results. (b) Structural model of the protonated magadiite.

5. 最近のトピックス

5.1 機械学習を取り入れた未知構造解析

最近では、より複雑な材料の構造解析について、ベイズ最適化を用いた機械学習による試みを行っている。データの解析の際に、これまでは最小二乗法やランダムな試行の繰り返しによる最適化が一般的であり、非常に時間がかかる解析であった。前者では最適化ルートが研究者が考えて、緩和パラメータを選択しながら解析を進めるため、ルート依存性が強く、特にPDF解析ではパラメータの発散が起りやすい。後者では、同じ試行を繰り返してしまい時間がかかる。いずれの手法も、ローカルミニマムに落ち込む恐れが強く、グローバルミニマムにたどり着くかどうかは議論の余地のあるものであった。

近年、機械的にパラメータの最適値探索を行い、グローバルミニマムへと導く手法が検討されている。ベイズ最適化は其中でも広く知られた方法で、ランダムな試行の繰り返しではなく、過去の試行結果を学び、如何に最適値へと導くかを機械的に調整しながら試行を繰り返す手法で、筆者の研究室では、PDF解析にいかにかデータ科学の手法を取り入れるかも研究している。

化学的に意味のあるユニットが存在している場合、非常に強力な手法であることが分かってきた。層状ホウ化水素(ボロファン)の化学構造の決定に対して、最小二乗法やシミュレーテッドアニーリングを用いて半年以上かかった解析が、一晩で同じ結論にたどり着いた²⁰⁾。プログラミングには材料研究者としての工夫を施しており、物理的に意味のない結論にはならないようにして半自動で構造解析が終わるため、これまでの解析とは一線を画すものになる可能性が高い。

5.2 結合電子の可視化

X線は電子で散乱されるため、特に軽元素については価電子の影響が無視できず、孤立原子の原子軌道での近似ではなく、分子軌道を考慮する必要がある。先の例の層状ホウ化水素の研究で、その重要性に気づき研究を進めてきた。ホウ素において[He]の内殻電子以外の価電子(3つ)は、ホウ素や水素との結合に寄与し、核位置にはほとんどいない。水素に関しては、内殻電子はなく、全て結合に利用されている。このような軽元素では、孤立原子を想定した従来のシミュレーションでは実験で得られたPDFの再現には限界がある²¹⁾。

そこで量子化学計算で求めた電子状態に対応するPDF(全電子PDF)の計算を行った²⁰⁾。Fig. 5の左に示すような核位置に対して、右に示すように価電子は分布している。全電子PDFは実験で求めたPDFをよく再現することが分かった。手法としては、回折法のMEM解析に近いものである。より非局在化した電子雲を実験的に捉えるには、計算法・実験法ともにまだ研究の必要があるもの

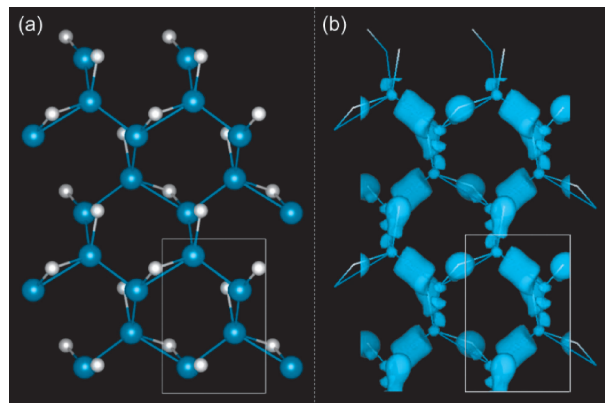


Fig. 5 Structure models of a layered hydrogen boride. (a) Standard model based on atomic cores. (b) Valence electrons simulated by quantum chemical calculations for total-electron PDF simulation.

の、非晶質の電子雲を直接見る強力な手法となると期待している。フロンティア軌道の可視化であり、実験と理論の直接的な橋渡しが可能な研究になるよう精進しているところである。

謝辞

測定サンプルを合成・提供していただいた共同研究者の皆さまに感謝致します。また、本稿の3節で示した実例のデータは、量子科学技術研究開発機構の町田博士との共同研究としてSPring-8で得たものであり、SPring-8の運営に携わっている方々も含め感謝いたします。これらの研究は、科研費とNIMSのプロジェクト研究の一環として行ったものである。

参考文献

- 1) C. Giacovazzo: in *Fundamentals of Crystallography*, edited by C. Giacovazzo (Oxford Science Publications, 2011), pp. 157-234.
- 2) 粉末X線回折の実際, 第2版 ed. (朝倉書店, 2009).
- 3) P. Debye and H. Menke: *Phys. Z.* **31**, 797 (1930).
- 4) S. Tominaka, H. Yamada, S. Hiroi, S. I. Kawaguchi and K. Ohara: *ACS Omega* **3**, 8874 (2018).
- 5) H. Yamada, S. Tominaka, K. Ohara, Z. D. Liu, T. Okubo and T. Wakihara: *J. Phys. Chem. C* **123**, 28419 (2019).
- 6) K. Ohara, S. Tominaka, H. Yamada, M. Takahashi, H. Yamaguchi, F. Utsuno, T. Umeki, A. Yao, K. Nakada, M. Takemoto, S. Hiroi, N. Tsuji and T. Wakihara: *J. Synchrotron Radiat.* **25**, 1627 (2018).
- 7) K. Saito, S. Tominaka, S. Yoshihara, K. Ohara, Y. Sugahara and Y. Ide: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 24538 (2017).
- 8) S. Tominaka, H. Yoshikawa, Y. Matsushita and A. K. Cheetham: *Mater Horizons* **1**, 106 (2014).
- 9) S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai and K.-i. Ota: *ACS Omega* **2**, 5209 (2017).
- 10) T. Egami and S. J. L. Billinge: *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials.* (Elsevier, Oxford, UK, 2003).
- 11) S. Tominaka: *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **72**, 59 (2018).

- 12) Y. Ide, S. Tominaka, Y. Yoneno, K. Komaguchi, T. Takei, H. Nishida, N. Tsumoji, A. Machida and T. Sano: *Chem. Sci.* **10**, 6604 (2019).
- 13) Y. Ide, S. Tominaka, T. Okuyama, N. Tsumoji, K. Ohara, M. Mitome, T. Sano, Y. Bando and D. Golberg: *Nano Energy* **59**, 162 (2019).
- 14) C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen and S. J. L. Billinge: *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 335219 (2007).
- 15) F. M. Michel, L. Ehm, S. M. Antao, P. L. Lee, P. J. Chupas, G. Liu, D. R. Strongin, M. A. A. Schoonen, B. L. Phillips and J. B. Parise: *Science* **316**, 1726 (2007).
- 16) F. M. Michel, V. Barron, J. Torrent, M. P. Morales, C. J. Serna, J. F. Boily, Q. S. Liu, A. Ambrosini, A. C. Cismasu and G. E. Brown: *P. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 2787 (2010).
- 17) M. Pramanik, J. Lee, S. Tominaka, Y. Ide, J. H. Kim and Y. Yamauchi: *J. Mater. Chem. A* **4**, 18091 (2016).
- 18) R. Z. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, T. Mizokawa, K. Oka, H. Kim, A. Machida, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Agui, D. Mori, Y. Inaguma, M. Schlipf, K. Z. Rushchanskii, M. Lezaic, M. Matsuda, J. Ma, S. Calder, M. Isobe, Y. Ikuhara and M. Azuma: *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12719 (2015).
- 19) Y. Yoneda, S. Kohara and K. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 09KF01 (2013).
- 20) S. Tominaka, R. Ishibiki, A. Fujino, K. Kawakami, K. Ohara, T. Masuda, I. Matsuda, H. Hosono and T. Kondo: *Chem* **6**, in press (2020). (DOI: 10.1016/j.chempr.2019.11.006)
- 21) H. Nishino, T. Fujita, N. T. Cuong, S. Tominaka, M. Miyauchi, S. Imura, A. Hirata, N. Umezawa, S. Okada, E. Nishibori, A. Fujino, T. Fujimori, S. Ito, J. Nakamura, H. Hosono and T. Kondo: *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13761 (2017).

著者紹介



富中悟史

国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) 主任研究員

E-mail: TOMINAKA.Satoshi@nims.go.jp

専門：材料科学, X線構造解析, 電気化学
【略歴】

2009年3月早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士課程修了。博士(工学)。2010年4月物質材料研究機構入所。2012年8月より2年間ケンブリッジ大学客員研究員 (NIMS から派遣)。

Structural analysis of nanomaterials using X-ray pair distribution functions

Satoshi TOMINAKA International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044.

Abstract Understanding of atomic arrangements is of primary importance for understanding physical properties of materials. Diffractometry is the central technique for investigating crystalline materials, in particular well-crystalline products. Crystalline materials, however, are only one class of materials and most of practical materials have more-or-less disorders associated with statistical and/or energetical diversity. Pair distribution functions (PDFs) have been used for analyzing liquids and glasses. Because PDFs can provide atomic distances of all the kinds of materials, this technique is used for nano/molecular materials as well as crystals containing some kinds of short/medium range orders. Here I introduce recent achievements of structural analysis of nanomaterials using X-ray PDFs.