

# 二体分布関数法を用いた水素貯蔵材料の局所構造解析と 水素化特性の理解

Hyunjeong KIM · 榑浩司 · 中村優美子 · 秋葉悦男

産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5

## Understanding hydrogen storage properties of metal hydrides using the atomic pair distribution function

Hyunjeong KIM, Kouji SAKAKI, Yumiko NAKAMURA and Etsuo AKIBA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Central 5-2, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

As modern technologically important materials become increasingly disordered, in addition to the long range structural information yielded by the traditional crystallographic analysis on Bragg intensities, the short and intermediate range structural information is highly demanded. Here we present how we applied the atomic pair distribution function analysis technique to unravel the important local structural features of crystallographically challenged metal hydrides which strongly link to their hydrogen storage properties. The systems of interest are mechanically alloyed  $Mg_xCo_{100-x}$  and V-based bcc alloys.

Keywords: hydrogen storage materials, local structure, atomic pair distribution function, amorphous materials, heavily disordered materials

### 1. はじめに

金属系水素貯蔵材料（水素貯蔵合金）は、大量の水素を適度な温度・圧力条件下で吸蔵・放出できるため、燃料電池自動車の燃料タンクや定置型の大規模エネルギー貯蔵への適用が期待されている[1,2]。それぞれのアプリケーションに適した性能をもつ材料を開発するためには、現状の材料の性能の向上または、これまでにない新しい材料の開発が求められる。どちらの方法をとる場合でも、現状の材料の性質を詳細に解析してその機構を理解することは、開発の出発点として極めて重要となる。このような考え方のもと、我々のグループでは、さまざまな手法を用いて多くの金属系貯蔵材料を解析してきた[3-7]。

本稿では、とくに2つの材料系について局所構造を解析した結果について紹介する。1つ目はメカニカルアロイニング法により作製した $Mg_xCo_{100-x}$  [8-10]、2つ目は体

心立方(bcc)構造をもつV基合金[11]である。これらに対して局所構造解析を用いた理由は、前者はアモルファスに近い構造を、後者は非常に乱れた構造をとることから、通常の結晶構造解析では解析が困難または不十分だったためである。

### 2. 二体分布関数(PDF)法を用いた解析

局所構造を捉える手法はいくつかあるが、その中で我々は、放射光X線と中性子全散乱測定データに基づく二体分布関数(PDF)解析法[12]を用いた。PDFは、ある原子間距離 $r$ をもつ原子ペアの数を見出す確率を示す。この方法は散乱データのブラッグピークとバックグラウンドデータの両方を利用する。原子配列が長距離の秩序を持たなくても解析が可能なので、もともとは液体やガラス、非晶質に適用されてきた。最近では、様々なナノ結晶材料や規則性の乱れた材料に多く適用されている[12-16]。

### 3. 実験および解析方法

Mg<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub> (x=35, 40, 45, 50 and 55)とMg<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>D<sub>75</sub>[17]の放射光X線と中性子全散乱測定は、それぞれアルゴン国立研のAdvanced Photon Source [18,19]の11-ID-Bビームラインとロスアラモス国立研Lujan Neutron Scattering CenterのNPDF装置において行った[20]。V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>H<sub>2</sub>の放射光X線全散乱測定は、SPring-8の原子力機構のビームラインBL22XU [21]において行った。試料の合成や実験条件などは、他の文献[9-11]に掲載されている。

PDFは(1)式に示されるように、全散乱測定データのサインフーリエ変換によって得られる。

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

ここで、 $Q$ はモーメントトランスファー、 $S(Q)$ は全散乱構造因子である。PDFgetX2 (X線) [22]、PDFgetN (中性子) [23] を用いて測定データをPDFに変換し、PDFgui [24] を用いて実空間でのモデリングを行った。

### 4. メカニカルアロイング法により作製したMg<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>の局所構造

自動車など移動体の用途では、より軽量で多くの水素を吸蔵できる材料が求められる。Mgは現在知られている可逆的に水素を吸蔵・放出できる金属系材料の中で、最も高い重量水素密度を示す[1]。しかしながら、反応に高温が必要で反応速度が遅いことが実用上の課題である。この課題解決のため、Mg<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>を含む新しいMg系材料が多く探索されてきた。

メカニカルアロイング法を用いると、20 ≤ x ≤ 63の組成範囲で準安定なMg<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>相が合成できる [25]。Mg-Co 2元系の状態図では、MgCo<sub>2</sub> (=Mg<sub>33</sub>Co<sub>66</sub>)のみが安定相として存在するが、この相は水素を吸蔵しない。一方、メカニカルアロイングで作製したMg<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>では、x > 33の場合、常温付近で水素を吸蔵した。Mg量の多い組成で、より多くの水素が吸蔵される傾向にあった。ただし、Mgに比べて低い温度で水素を吸蔵するものの、373Kで真空排気しても水素を放出しなかったことから、水素化合物は極めて安定であるといえる。

Mg<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>の回折データは非晶質のような性質を示すため、通常の結晶構造解析では構造の情報を得ること

ができない。メカニカルアロイングで作製された試料の解析によく用いられる高分解能透過電子顕微鏡(TEM)観察では、Mg<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>の場合、非晶質マトリクスの中にナノサイズの結晶が混在することが明らかにされた[26]。さらに、制限視野電子線回折パターンでは非晶質様の部分を示すハローリングとbcc構造のナノ結晶のリングが重なって観察された。組成分析(分解能:約20nm)からはMgとCoは一樣に分布していることが示された。

そこで、まずMg<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>のPDF解析にbcc構造のモデルの適用を試みたところ、実験データを全く再現できなかった[8]。Bcc構造の場合はMgとCoが格子点にランダムに分布するが、このモデルでは、X線と中性子のPDFの形状には差が現れない(図1.(a))。しかし、実際は図1.(b)に示すように、2つのPDFには明らかな差異が見られる。この結果は、単純なbcc構造をとるのではないことを明確に示している。

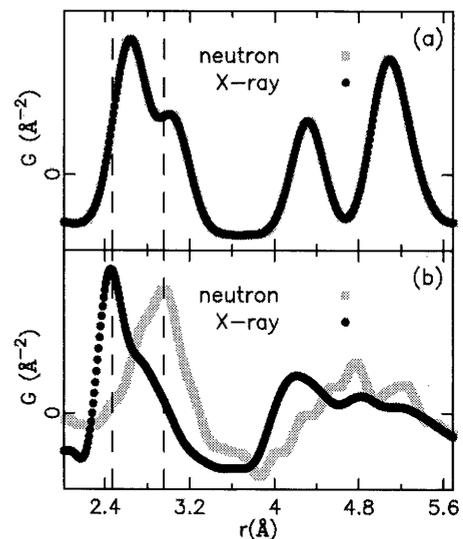


図1. Mg<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>のX線および中性子PDF [9]; (a) bcc構造モデルを用いてシミュレーションしたPDF (b) 実験によって得られたPDF. 図中の2本の点線はX線および中性子PDFそれぞれの第1ピークの位置を示す。

X線PDFと中性子PDFはピークトップの位置および形状に違いがみられるが、これはX線と中性子に対するMgとCoのコントラストの違いに起因する。CoはMgに比べて、X線はより強く散乱するが中性子の散乱は弱いため、Coを含む原子ペアはX線PDFにはより強く反映されるのに対し、中性子PDFには強くは反映されない。Mgを含むペアについては逆の傾向となる。これらの傾向から、この材料にはMg-richの構造とCo-richの構造の2つが含

まれることが示唆される。それぞれの構造をモデリングした結果、 $MgCo_2$ 様の構造と $Mg_2Co$ 様の構造の2つの混在を仮定すると得られたPDFをよく再現することができた。（『相』と呼ぶのが適当かどうかは議論の余地があるが、）仮にこれら2つの構造をもつ部分を、それぞれ $MgCo_2$ 相、 $Mg_2Co$ 相と呼ぶこととする。ただし、それぞれの相は15 Å程度の距離までしか明らかな距離相関をもたない。また、水素化後の構造については、 $Mg_2Co$ 相が $Mg_2CoH_5$ 相に水素化されることで説明される(図2)。

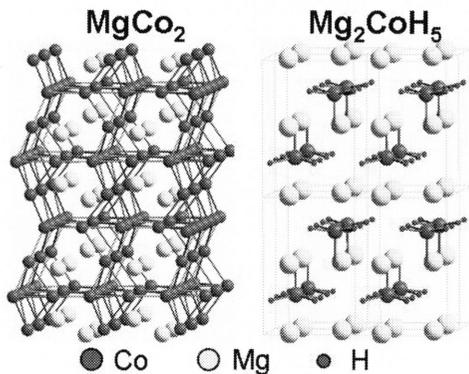


図2.  $MgCo_2$  と  $Mg_2CoH_5$  の構造[9].

上記のように、 $MgCo_2$ と $Mg_2Co$ からなる2相モデルにより $Mg_{50}Co_{50}$ と $Mg_{50}Co_{50}D_{75}$ のPDFが説明可能であることがわかった [9]。次に、様々な組成の $Mg_xCo_{100-x}$ にこのモデルが適用可能かどうかを調べることを目的として、X線PDFを測定した。得られたPDFは組成によらず一見類似の形状を示したが、Mg量xの増加に伴って系統的に変化した[10]。この変化は2つのPDFの差分をとるとより明確にわかる。図3. に、Mg-rich 組成のPDFからMg-poor 組成のPDF（いずれも実験で得られたPDF）を差し引いた2種類の差分曲線をグレーの曲線で示す。これらの曲線はMg量を増加したときの局所構造の変化を示している。また、計算で得られた $Mg_2Co$ のPDFと $MgCo_2$ のPDFの差分を黒の曲線で示す。実験PDFの差分曲線と $Mg_2Co$ と $MgCo_2$ のPDFの差分曲線の形状は非常によく一致している。このことは、Mg量に関係なく、 $Mg_xCo_{100-x}$ は $Mg_2Co$ 相と $MgCo_2$ 相からなっており、Mg量が増加すると $MgCo_2$ 相の割合が減少することを強く示唆している。

この2相モデルが正しければ、 $Mg_xCo_{100-x}$ 中の $Mg_2Co$ 相が増加すると水素を吸蔵する相の割合が増え、水素吸蔵量は増加するはずである。水素吸蔵量は、Mg量xに基づいて計算できる。そこで、このモデルが実験で得られ

た水素吸蔵量を説明できるかどうか検証を試みた。図4. に示すように、実験データ[25]とモデルによる計算値はよい一致を示した。

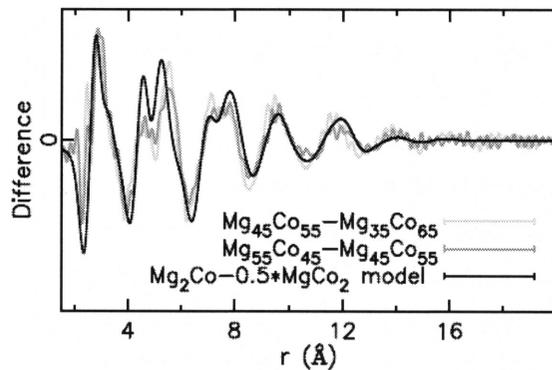


図3. Mg-rich 組成のPDFからMg-poor 組成のPDFを差し引いた差分曲線(グレー) および、計算で得られた $Mg_2Co$ のPDFと $MgCo_2$ のPDFの差分曲線 (黒) [10].

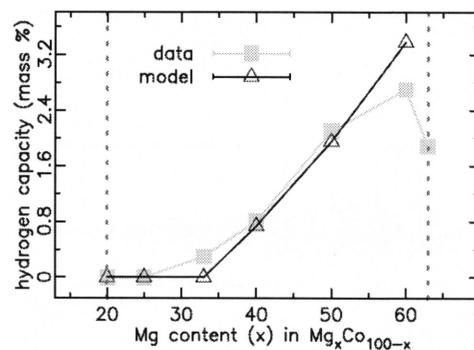


図4.  $Mg_xCo_{100-x}$ の水素吸蔵量のMg量依存性（実験値およびモデルに基づく計算値） [9] . 点線はメカニカルアロイングにより合金が得られた組成範囲[25]を示す。

### 5. bcc構造をもつ $V_{1-x}Ti_x$ 合金の水素吸蔵・放出サイクルへの耐久性

バナジウム(V) は、常温常圧付近で多量の水素を吸蔵放出（室温での最大吸蔵量 1.9 H/M, 3.8 mass%；放出量 1.1 H/M, 2.2 mass%）することから、水素貯蔵に適した材料である。ただし、材料コストが高いため、実用材料の開発の面では、他の安価な元素との合金化が望ましい。ところが、Vを他の元素と合金化すると、水素の吸蔵・放出サイクルに伴う劣化が起きやすくなることが知られている。ここで劣化とは、主に、吸蔵・放出の繰り返しに伴って徐々に水素貯蔵量が減少することを指す。そこで、劣化の抑制、すなわち耐久性の向上のために、その要因を明らかにすることが重

要である。これまでの多くの研究例では、劣化しやすいV基bcc合金は、回折ピークに顕著なブロードニングを示すことが報告されている[27,28]。したがって、このブロードニングの要因を調べることで、劣化のメカニズム解明につながるのではないかと考えた。そこで、通常の回折パターンの解析よりも局所構造の乱れが詳細に解析できるPDF法を適用した。

$V_{1-x}Ti_xH_2$  ( $x = 0, 0.2$  and  $0.5$ ) の1サイクル目と10サイクル目のX線PDFを100 Åまでの範囲で比較した(図5)。Vと比較した場合のV-Ti合金に見られる大きな特徴として、距離 $r$ の増加に伴って急速にPDFの強度が減衰することが挙げられる。また、Vではサイクル数による違いがほとんど見られないのに対し(図5(a))、20%のVをTiで置換した合金では10サイクル目でPDFの減衰がより顕著になっている(図5(b))。Ti量をより多くすると、減衰の仕方がより顕著になる。図5(c)に示すように、 $V_{0.5}Ti_{0.5}H_2$ では1サイクル目においてすでに $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ の10サイクル目よりも速い減衰が見られる。

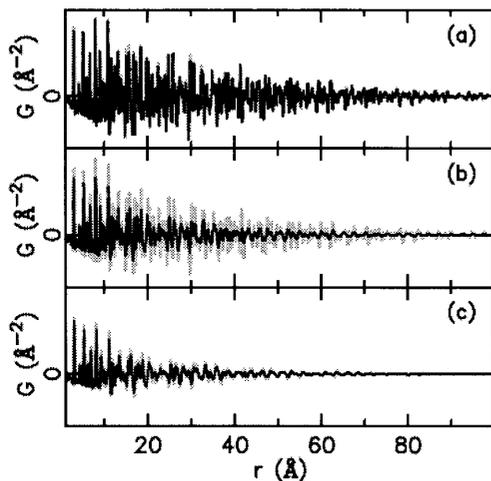


図5. (a)  $VH_2$ , (b)  $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ , (c)  $V_{0.5}Ti_{0.5}H_2$ のX線PDF. 1サイクル目(グレー)と5または10サイクル目(黒)を重ねて表示( $VH_2$ と $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ は10サイクル目、 $V_{0.5}Ti_{0.5}H_2$ は5サイクル目) [11].

$V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ のX線PDFでは、PDFピークの強度が距離とともに減衰しているように見える。しかし、より詳細に検討したところ、図6.に示すように、距離の小さいところ(近距離領域)では10サイクル後でもピークが比較的シャープであるのに対して、距離の大きいところ(長距離領域)では10サイクル後のピークが明らかにブロードになっていることがわかった。つまり、

距離に伴う見かけ上の強度の減衰は、ピーク強度そのものの減衰よりは、ピーク幅の増加(距離依存性のピークブロードニング)によるものといえる。この結果は、水素の吸蔵・放出を繰り返す際に、中距離～長距離の秩序を大きく乱すような格子欠陥や格子歪みが導入されたことを示している可能性が極めて高い。

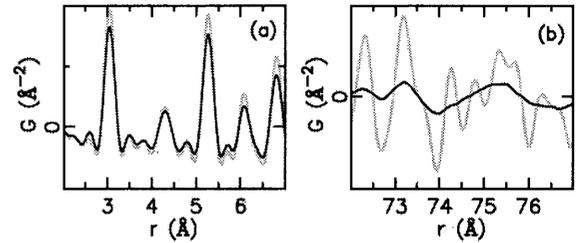


図6.  $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ の(a) 近距離 および (b) 長距離領域の X線PDF  $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ . 1サイクル目(グレー)と10サイクル目(黒)を重ねて表示 [11].

V合金の水素吸蔵・放出時に、様々な種類の格子欠陥が導入されることが報告されている。例えば、Ti-V-Mn合金においては、積層欠陥、双晶境界、転位が高分解能TEMにより観察されている [7]。 $V_{0.4}Ti_{0.2}Cr_{0.36}$ 合金に陽電子消滅法を適用した例では、多量の空孔の生成が検出されている [29]。そこで、我々は、これらの格子欠陥がPDFの形状にどのような変化をもたらすかについて調べ、今回観察された距離依存性ブロードニングによるPDFの急速な減衰を引き起こす欠陥の種類を特定したいと考えた。

そこで、1種類の格子欠陥を含む構造モデルをつくり、欠陥の形成がPDFの形状に及ぼす影響を調べた。まず、ランダムに配列した原子空孔を含む場合、空孔濃度を高くしてもPDFの急速な減衰は起こらなかった。この結果は、以前の報告とも一致する [30,31]。積層欠陥を含むモデルでは、PDFの減衰傾向およびピークブロードニングは見られたものの、この場合は特定のピークはシャープなまま残ることから、実際に観察されたPDFとは挙動が異なっていた。双晶境界を含むモデルも同様の傾向を示した。これらの欠陥は試料中に導入されても、今回観察されたような変化がPDFには現れないことが示された。

一方、転位を含むモデルは、非常に興味深い結果を示した。図7.にbcc構造をもつVの転位を導入した場合のPDFを示す。転位のある場合は、転位のない場合に

比べ明らかにPDFの減衰が速くなっている (図7(a))。近距離 (図7(b)) と長距離 (図7(c)) 領域を拡大して見ると、この減衰が距離依存性のピークブロードニングによるものであることがわかる。これは、図6に示した実験結果と全く同じ傾向である。モデルの転位密度を高くすると、このブロードニングがより顕著になった。計算と実験のPDFを比較すると、10サイクル目試料の転位密度は $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ のオーダーにあると見積られる。水素貯蔵合金に導入される転位密度として、この値は概ね妥当といえる。積層欠陥のときは異なり、シャープなまま残るピークは見られなかった。以上の結果から、PDFで観察される距離依存性ブロードニングは高密度の転位によって起こるものと考えられる。

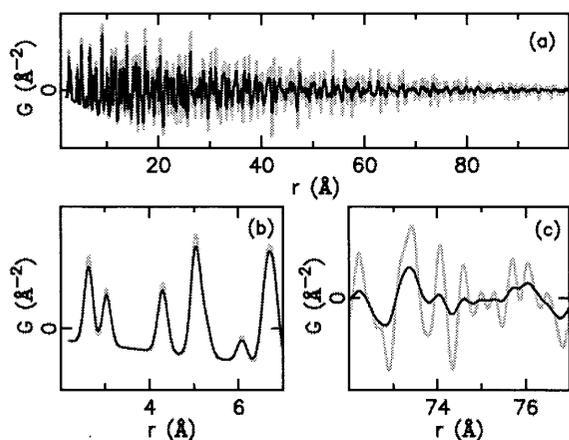


図7. (a) bcc構造をもつVのX線PDF (計算値) [11] 転位を導入した場合 (黒)、転位のない場合 (グレー) . 転位密度:  $4.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . (b) 近距離、(c) 長距離領域の部分拡大したもの。

PDFのブロードニングの度合いを数値化するために、実験で得られた $\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{H}_2$ のPDFをfcc構造の2水素化物相のモデルでフィッティングし、ブロードニングに関するパラメータを評価することとした。フィッティングに用いるPDFgui プログラム中の $Q_{\text{broad}}$ と呼ばれるパラメータが距離依存性のピークブロードニングに相当する[33]。サイクル数の異なる $\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{H}_2$ 試料のPDFについて得られた $Q_{\text{broad}}$ の値をプロットしたものを図8(a)に示す。図8(b)は、 $\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}$ の有効水素貯蔵量のサイクル変化を示す。興味深いことに、 $Q_{\text{broad}}$ の値と有効水素貯蔵量はよい相関を示すことがわかる。最初の5サイクルにおいて $Q_{\text{broad}}$ の値は速やかに増加し、同時

に有効水素貯蔵量は速やかに減少している。その後は、 $Q_{\text{broad}}$ の増加と有効水素貯蔵量の減少はともに緩やかとなっている。この $Q_{\text{broad}}$ と有効水素貯蔵量の強い相関から、水素吸蔵・放出時に転位が形成し、サイクルを重ねるとともに転位密度が増加し、それが水素吸蔵量の低下につながるという劣化メカニズムが強く示唆される。

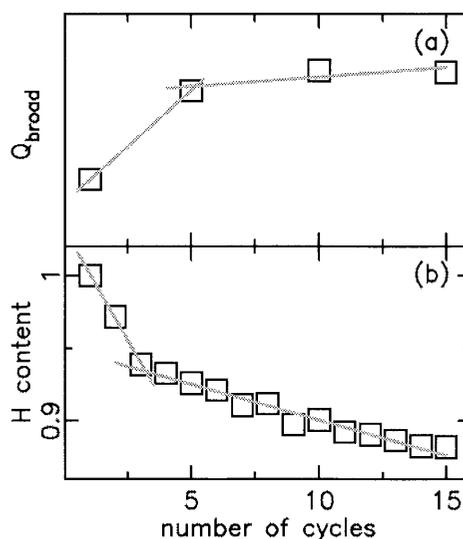


図8. (a)  $\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{H}_2$ のPDFをフィッティングして得たブロードニングパラメータ $Q_{\text{broad}}$ のサイクル数依存性[11]. (b)  $140^\circ\text{C}$ での $\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}$ の有効水素貯蔵量 (初期値で規格化した値)のサイクル数依存性[11].

## 6. 結論

本稿では、X線および中性子PDFを用いることにより、結晶構造解析の難しい水素化物について貴重な局所構造のデータが導き出せることを示した。メカニカルアロイリングで作製した $\text{Mg}_x\text{Co}_{100-x}$ の構造と水素化機構、およびV基bcc合金の劣化機構について、PDF解析の結果をもとに新たな知見を得ることができた。大強度中性子施設J-PARCに建設された中性子全散乱装置NOVA、高強度かつ高エネルギーのX線が利用できるSPring-8のビームラインBL22XUなどの施設の利用により、PDF法の水素貯蔵材料への利用は以前より容易になった。今後、本手法が、より高性能な水素貯蔵材料の設計や機構解明にますます役立てられることを期待している。

## 謝辞

本研究の一部は、NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究」

の委託のもとで行われた。SPRING-8での測定は、原子力機構共用利用課題番号 No. 2011A3703 and No. 2011B3784として行われた。

Work performed at the Lujan Neutron Scattering Center was funded by the Department of Energy (DOE) Office of Basic Energy Sciences. Los Alamos National Laboratory is operated by Los Alamos National Security LLC under Contract DE-AC52-06NA25396. Use of the Advanced Photon Source, an Office of Science User Facility operated for the U.S. DOE Office of Science by Argonne National Laboratory, was supported by the U.S. DOE under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

### 参考文献

- L. Schlapbach and A. Züttel: *Nature* 414, 353-358 (2001).
- I. Matsumoto, K. Asano and Y. Nakamura: *J. Jpn. Inst. Energy* 91, 455-460 (2012).
- J. Nakamura, K. Iwase, H. Hayakawa, Y. Nakamura and E. Akiba: *J. Phys. Chem. C* 113, 5853-5859 (2009).
- K. Sakaki, R. Date, M. Mizuno, H. Araki, Y. Nakamura, Y. Shirai, R. C. Bowman Jr and E. Akiba: *J. Alloys Compd.* 477, 205-211 (2009).
- K. Asano, S. Hayashi, Y. Nakamura and E. Akiba: *J. Alloys Compd.* 507, 399-404 (2010).
- I. Matsumoto, K. Sakaki, Y. Nakamura and E. Akiba: *Appl. Surf. Sci.* 258, 1456-1459 (2011).
- J. Matsuda, Y. Nakamura and E. Akiba: *J. Alloys Compd.* 509, 4352-4356 (2011).
- H. Kim, J. Nakamura, H. Shao, Y. Nakamura, E. Akiba, K. W. Chapman, P. J. Chupas and T. Proffen: *J. Phys. Chem. C* 115, 7723-7728 (2011).
- H. Kim, J. Nakamura, H. Shao, Y. Nakamura, E. Akiba, K. W. Chapman, P. J. Chupas and T. Proffen: *J. Phys. Chem. C* 115, 20335-20341 (2011).
- H. Kim, J. Nakamura, H. Shao, Y. Nakamura, E. Akiba, K. W. Chapman, P. J. Chupas and T. Proffen: *Z. Kristallogr.* 227, 299-303 (2012).
- H. Kim, K. Sakaki, H. Ogawa, J. Nakamura, Y. Nakamura, E. Akiba, A. Machida, T. Watanuki and T. Proffen: (submitted).
- S. J. L. Billinge and M. G. Kanatzidis: *Chem. Commun.* 2004, 749-760 (2004).
- T. Egami and S. J. L. Billinge: "Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials", Pergamon Press Elsevier, Oxford, England, 2003.
- T. Proffen and H. Kim: *J. Mater. Chem.* 19, 5078-5088 (2009).
- H. Kim, A. Karkamkar, T. Autrey, P. J. Chupas and T. Proffen: *J. Am. Chem. Soc.* 131, 13749-13755 (2009).
- L. Malavasi: *Dalton Trans.* 40, 3777-3788 (2011).
- Because of neutron experiments,  $Mg_{50}Co_{50}$  sample was deuterated to make  $Mg_{50}Co_{50}D_{75}$ .
- P. J. Chupas, X. Qiu, J. C. Hanson, P. L. Lee, C. P. Grey and S. J. L. Billinge: *J. Appl. Crystallogr.* 36, 1342-1347 (2003).
- P. J. Chupas, K. W. Chapman and P. L. Lee: *J. Appl. Crystallogr.* 40, 463-470 (2007).
- T. Proffen, T. Egami, S. J. L. Billinge, A. K. Cheetham, D. Louca, J. B. Parise: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 74, S163-S165 (2002).
- T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, A. Ohmura, H. Kaneko, K. Aoki, T. J. Sato and A. P. Tsai: *Philos. Mag.* 87, 2905-2911 (2007).
- X. Qiu, J. W. Thompson and S. J. L. Billinge: *J. Appl. Crystallogr.* 37, 678 (2004).
- P. F. Peterson, M. Gutmann, T. Proffen and S. J. L. Billinge: *J. Appl. Crystallogr.* 33, 1192 (2000).
- C. L. Farrow, P. Juhás, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen and S. J. L. Billinge: *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 335219 (2007).
- Y. Zhang, Y. Tsushio, H. Enoki and E. Akiba: *J. Alloys Compd.* 393, 147-153 (2005).
- J. Matsuda, H. Shao, Y. Nakamura and E. Akiba: *Nanotechnology* 20, 204015 (2009).
- H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori and K. Ohnishi: *J. Alloys Compd.* 404-406, 417-420 (2005).
- M. Aoki, T. Noritake, A. Ito, M. Ishikiriya and S. Towata: *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 12329-12332 (2011).
- A. Kawasuso, H. Arashima, M. Maekawa, H. Itoh and T. Kabutomori: *J. Alloys Compd.* 486, 278-283 (2009).
- J. Murray Gibson: *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 455217 (2007).
- V. A. Levashov, S. J. L. Billinge and M. F. Thorpe: *Phys. Rev. B* 72, 024111 (2005).
- R. B. Neder and V. I. Korsunskiy: *J. Phys.: Condens. Matter* 17, S125-S134 (2005).
- C. L. Farrow, P. Juhás, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen and S. J. L. Billinge: "PDFgui user guide", 2009.