MEM による Smart Crystallographic Imaging -中性子とX線の相補性-

高田 昌樹^{1,2}, 坂田 誠¹

(¹名古屋大学大学院工学研究科応用物理専攻, ²JASRI/SPRing-8)

Smart Crystallographic Imaging by MEM - Complementary of Neutron and X-ray Diffraction

Masaki Takata^{1,2}, Makoto Sakata¹

Nagoya University¹; JASRI/SPRing-8²

1. はじめに

「X線と中性子の相補性」は、常に回折データを用いた構造研究において言われてきたことである。我々は、精密構造解析の一つの手法としてマキシマムエントロピー法 (MEM) の開発と、それに適したデータ測定法の研究を行ってきた。そして、X線回折データにより電子密度分布を、中性子回折データから原子核密度分布をもとめ、その相補性の重要性を改めて認識すると共に、我々の開発してきた解析手法が、一種の回折データを用いた *Smart Crystallographic Imaging* と呼べる有用性を持つことを確認してきた。

これまで、我々の研究グループの成果は、主に放射光X線回折による電子密度分布の研究が紹介されてきた。それは、電子が関与する物性や機能を解明するに、結晶中の電子、特に結晶中の価電子、をX線回折によって直接"見る"ことにより、原子の結合形態のような構造と機能との精緻な関連を明らかにすることを目指してきたものである。このような、物性と関連した電子密度レベルでの精密構造の研究を、「精密構造物性」の研究と呼んでいる。データ解析手法としては、MEM 電子密度解析法を 1991 年に開発し、その後 1995 年に *MEM/Rietveld* 法^{1,2)} という粉末 X 線回折データを用いる新しい精密構造解析法に発展させ、金属内包フラーレンの構造解析に世界で初めて成功した¹⁾。その後、放射光粉末回折データからフラーレン、 MgB_2 ³⁾、ゼオライト化合物⁴⁾、特異な結合形態を示す金属間化合物⁵⁾、軌道整列を起こしたマンガン酸化物⁶⁾等の様々な物質の電子密度レベルの構造を明らかにし、この方法が、精密構造物性の研究に、非常に強力な手段であることを示してきた²⁾。

これと同様に、いくつかの物質については、中性子回折データを用いて、詳細な原子核密度分布を求める研究も行ってきた。これらの研究成果は個々に論文発表を行ったが、相補性という観点に立てば、精密構造物性研究の一部であり、両方の結果により得られる構造情報はより強固になるものである。今回、本特集に寄稿することを依頼され、X線と中性子の相補性という観点から我々の研究を紹介することにした。尚、解析法及び実験

法の詳細は、既に様々な論文や解説記事に述べてあるので、そちらをご一読いただきたい^{2,7)}。本稿では、我々のこれまで得た結果を中心に紹介し、中性子とX線の相補性の構造物性研究における重要性を実感していただくことに努めた。

2. MEM による *Smart Crystallographic Imaging*

MEM とは与えられた情報を満足し、得られていない情報に関しては最もバイアスの小さい解を推定する方法である。この方法は情報理論より発達した情報エントロピーに基づく推論の方法で、もともと結晶構造解析のための方法ではなかった。いわゆる逆問題に対する一般的なアプローチの仕方を提供しており、画像処理や信号処理の分野では多くの応用例がある。これを、X線精密構造解析に適用すると、図 1 のようになる。ここで、与えられた情報とは測定された結晶構造因子、 $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ 、とそれに対する誤差、 $\sigma(\mathbf{k})$ 、であり、得られていない情報とは 664 よりも高指数の未測定 of 結晶構造因子となる。精密結晶構造解析における MEM では、 $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ に全体として誤差の範囲で一致する解の中から、電子密度を画像情報とした時の情報エントロピー、 S 、を C で表した χ^2 の束縛条件のもとで最大にするものを、電子密度分布、 $\rho(\mathbf{r})$ 、の Best Possible な解として得ることができる。その結果、MEM により、測定された X 線回折データに合うように、例えば Si の結合電子の情報を含む詳細な電子密度分布を、Si の結合形態を仮定することなくモデルフリーに求めることができる⁸⁾。このことから、回折データの *Smart Crystallographic Imaging* の手法として、我々は MEM を位置づけている。

X線は電子によって散乱される。だから、回折データはMEMによって電子密度へイメージングされる。では中性子回折データを用いればどうなるか？話を簡単にするため、非磁性の場合を考えると、中性子は原子核によって散乱される。ゆえにMEMによってイメージングされるのは、原子核密度分布の時間平均の描像であるはずである。

図2にSiの電子密度分布と核密度分布を、並べて示した。(110)面をログスケールの等高線で描いてある。核密度分布は、オーストラリアのルーカス^{1,2)}ハイツにある、HIFAのHRPDで測定した粉末回折データをMEM/Rietveld法により解析して得たものである。

図2 Siの電子密度分布と核密度分布

図の核密度分布は、電子密度分布とは大きく異なった様子を示している。原子の位置のみに、密度分布は集中し電子分布と比べて非常にシャープな分布になっている。原子間の分布は、実質的にゼロであった。これらの、分布の特徴は、核密度分布として妥当なものである。まるで、ちょうど、桃の果肉(電子)と種(原子核)を別々にイメージングして、見ているようである。しかしながら、分布をよく見ると、その核密度分布には、重要な情報がイメージングされている。それぞれ三角形にわずかに変形しているのがお分かりになるであろうか。調和熱振動モデルに基づく核密度分布の形状は回転楕円体になるはずであるが、この密度分布は、それとは大きく異なっており、非調和熱振動による変形があることがわかる。電子密度分布と比較してみると、結合電子の分布の方向とは反対側に3角形のひずみが伸びていること

がわかる。3次元的に見ると、Si原子の周りの四面体配位の方に、結合電子による電子密度の変形と非調和熱振動による核密度の変形が反対方向に生じていることになる。これは、Si間の結合電子により固くなった方向とは別の方向に、熱振動による原子の存在確率が多くなっているためであり、Willisらもその著書⁹⁾の中で述べている。このような非調和熱振動の情報は、解析の過程において、なんらモデルとして考慮されたものでなく、データに含まれた情報をMEMによりイメージングすることによって、明らかになったものである。この、電子密度分布と核密度分布の相補的な情報からSi間の結合電子の存在を明確にすることができたとも言えるわけである。

3. Beの核密度分布解析

その後、我々は、Beの中性子の単結晶回折データを用いて、MEMによる核密度分布の定量的な解析を初めて行い、実空間で非調和熱振動パラメータを決定する事に成功した¹⁰⁾。データは、F.K.Larsenらが、ILLで4軸単結晶回折実験により測定したものである。図3に、(110)と(001)面の核密度分布を示す。

図3 室温でのBeの密度分布

(a) MEM原子核(110)面 (b) (001)面
等高線は $0.05 \cdot 2.0^n$ ($n=0,1,2,\dots$) (Å^{-3})の間隔で描かれている。

LarsenらはBeのような非常に固い物質で、果たして非調和熱振動が観測されるかどうかを研究していた。そこで、1982年にILLでの4軸回折装置を用いて、Extinctionの小さい精度の高いデータを測定し、最小二乗法で解析することによって、3次の非調和熱振動パラメータを決定した¹¹⁾。しかし、4次の非調和熱振動パラメータは2次の

調和振動パラメータとの相関が強く、その存在については確認できなかった。ところが、4 次の非調和熱振動が存在することが、簡単に図 3 から判断できる。図 4 に hcp-Be の核密度分布の模式図を示す。

図 4 Be の核密度分布の 3 次 (青) 及び 4 次 (赤) の非調和熱振動による変形

図 4 のように 3 次の非調和熱振動は(001)面内の調和熱振動では円形の核密度分布を 3 角形に変形させる。そして、4 次の非調和熱振動により、(100), (110)面内の楕円体の核密度分布は四角形的に変形する。図 3 の核密度分布を見ると、3 角形と矢印の方向への 4 角形の変形がはっきりと見える。よって、Be の 4 次の非調和熱振動の存在は MEM による核密度分布によって始めて明らかになったわけである。

4 次の非調和項まで含めた Be の一体ポテンシャル(OPP: One Particle Potential), $V(u_1, u_2, u_3)$ は以下の式で表される。ここで、 u_1, u_2, u_3 は 6 方晶の $\langle 210 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ 方向への、単位ベクトルである。β, γ はそれぞれの項のパラメータである。

$$\begin{aligned} V(u_1, u_2, u_3) = & \beta_1(u_1^2 + u_2^2) + \beta_2 u_3^2 && \text{harmonic term} \\ & + \gamma(u_1^3 - 3u_1 u_2^2) && \text{cubic term} \\ & + (\alpha_{40}/8)(3u_1^4 + 3u_2^4 + 8u_3^4 + 6u_1^2 u_2^2 \\ & - 24u_1^2 u_3^2 - 24u_2^2 u_3^2) \\ & + (\beta_{20}/2)(-u_1^4 - u_2^4 + 2u_3^4 - 2u_1^2 u_2^2 \\ & - 2u_1^2 u_3^2 - 2u_2^2 u_3^2) \\ & + \gamma_{00}(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 + 2u_1^2 u_2^2 + 2u_1^2 u_3^2 \\ & + 2u_2^2 u_3^2), \end{aligned} \quad (1)$$

このポテンシャルを用いて、ボルツマン分布関数として原子核の確率密度分布 $P(u_1, u_2, u_3)$ は以下のよう表される。

$$P(u_1, u_2, u_3) = N \exp [-V(u_1, u_2, u_3)/k_B T], \quad (2)$$

得られた核密度分布は、この確率密度分布そのものである。よって、この関数で図 3 の核密度分布の形状解析を最小二乗法で、直接、実空間で熱振動パラメータを決定できる。実際に決定したのが表 1 に示す値である。

以前に Larsen らが発表したモデルと比較してある。オーダー的には一致しているが、4 次の非調和パラメータを導入したことで値が変わっている。

表 1 式(1),(2)を基に図 3 の核密度分布を最小二乗法で解析し決定したパラメータ。

	Final model	Previous model (Larsen et al., 1982)
β_1 (eV Å ⁻²)	2.7755 (4)	2.80 (3)
β_2 (eV Å ⁻²)	2.892 (1)	3.26 (4)
γ (eV Å ⁻³)	-0.306 (4)	-1.0 (3)
α_{40} (eV Å ⁻⁴)	-1.02 (2)	
β_{20} (eV Å ⁻⁴)	2.95 (5)	
γ_{00} (eV Å ⁻⁴)	-3.28 (2)	
$R\{\rho^2\}$	0.021	

このパラメータを基に核密度分布を計算してみると図 5 のようになる。

図 5 表 1 のパラメータを基に計算した核密度分布

図を見ると(001)面の 3 角形の変形、(110)の 4 角形の変形が良く再現されているのがわかる。この様に実空間の核密度分布の形状解析によって、パラメータの決定だけでなく、その結果の妥当性も視覚的に確認できる。

3. Be の電子密度分布との比較

図 6 に示したのは、単結晶回折データによって求められた Be の MEM 電子密度分布である。電子密度の低いところは暗いグレーで表してある。T で示した 4 面体隙間の近傍に電子の局在している部分がはっきりと見える。一方、O で示した八面体隙間近傍では電子密度は非常に低くなって、ほとんどゼロになっている。この 4 面体隙間の部分に局在している電子は、以前から Be の sp^2 もしくは sp の混成軌道による結合電子が存在するといわれていたものに対応するものである。

図 6 単結晶回折データによる Be の MEM 電子密度。
0~2.0e⁻³の範囲を 0.05 e⁻³ ステップで書いてある。

図 3 と図 5 を比較してみると、非調和熱振動による核密度分布の変形は、四面体隙間近傍に局在した電子の分布を避けるような形で生じており、この局在した電子が、実際に、結合電子として存在していることが、核密度分布より確認できる。この様に、原子の結合形態を知るための、MEM 解析において X 線と中性子による電子密度分布及び核密度分布は相補的な情報をもたらしてくれる。

以上のように、MEM を用いた *Smart Crystallographic Imaging* により原子の結合形態を研究する上で、中性子と X 線の相補性を利用することは、非常に有用であることがわかる。紙面の都合上、紹介はできなかったが、中性子回折データによる核密度分布のイメージングを、SrTiO₃、YBCO、パイロクロア、KDP、ADP などのいくつかの物質について研究を進めてきた。また、詳細な核密度分布解析が容易にでき(Windows 版もある)、並列計算にも対応した新しい高速 MEM プログラム、ENIGMA も開発し公開を行っている¹²⁾。

4. 終わりに

最近、野田幸男教授の研究グループが中性子の 4 軸回折計を立ち上げ、成果を出し始めている。SPring-8 等の放射光実験施設と共に、今後の構造物性研究を進めていく上で、その相補性を活かし、重要な役割を果たすものと思われる。

中性子のもう一つの利点として、偏極中性子回折データを MEM によってイメージングすることによってスピン電子密度を得ることができる。整理すると以下ようになる。

$$\begin{array}{ll} \text{X 線} & \text{電子密度分布: } \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \\ \text{中性子} & \text{スピン電子密度分布: } \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} \\ \text{中性子} & \text{原子核密度分布: } \rho_N \end{array}$$

すなわち X 線で得られた電子の分布をスピンによって色付けすることが可能になる。これも、中性子回折の重要な相補性である。今回紙面の都合上紹介できなかったが、次の機会に報告できればと思っている。

謝 辞

本研究は、Drs.F.K.Larsen, C.J.Howard らとの共同研究である。

参考文献

- 1) M.Takata, *et al.*,: Nature **377** (1995) 46
- 2) M.Takata, *et al.*: Z. Kristallogr. **216** (2001) 71.
- 3) E. Nishibori, *et al.*, :J. of Phys. Soc. Jpn. Letters. **70** (2001) 2252
- 4) K.Hasegawa, *et al.*,: Jap. J.Appl. Phys. **38** (Suppl.38-1) (1999) 65
- 5) Y. Kubota, *et al.*,:J. Phys.:Condens. Matter **12** (2000) 1253.
- 6) M. Takata, *et al.*,: J. of Phys.Soc.Jpn Letters., **68** (1999) 2190
- 7) 高田昌樹 他:まてりあ **40**(2001)267.; 固体物理, **37**(2002)83.
- 8) M.Takata & M.Sakata : Acta Cryst.,**A52**(1996)287.
- 9) B.T.M.Willis & A.W.Pryor(1975) Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge Univ. Press.
- 10) M. Takata, *et al.*,: Acta Cryst.,**A50**(1994)330.
- 11) F.K.Larsen, *et al.*,: Phil.Mag. **B45**(1982)31
- 12) H.Tanaka, *et al.*,:J. Appl. Cryst., **35** (2002)282