X線電子密度解析からすべての物性へ—XAO/XMO解析—

名古屋産業科学研究所 田中清明

Kiyooki TANAKA: From X-ray Electron Density Analysis to All Physical Quantities
—XAO/XMO Analysis—Molecular orbitals were analyzed successfully by the X-ray molecular orbital analysis (XMO).
Historical background and the bright future of X-ray electron density analysis based on wavefunctions
are described including the basic framework of the method.

1. X線回折法の魅力

X線回折法の魅力は何であろうか？ X線回折法で測定される電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ の絶対値の二乗であるので、波動関数に最も近い、観測可能な物理量である。最近、測定した電子密度を解析して分子軌道(MO)を得ることが可能になった。その結果、任意の物理量を演算化しこのMOに作用させると、観測期待値が求められる。例えば各MOのエネルギー ε_{MO} は下式で計算される。

$$\varepsilon_{MO} = \int \Psi_{mo}(\mathbf{r})^* H^{eff} \Psi_{mo}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

ここで H^{eff} は1電子ハミルトニアンである。X線回折法で求めたMOから任意の物理量の観測期待値を求めることが、基本的には可能になった。結晶の周期性に基づくポテンシャルエネルギーの定式化などまだいくつかの課題を残しているが、これらの解決は時間の問題である。本稿ではMOを求めるXMO解析法について、歴史的背景も含めて述べる。

1.1 歴史的背景

J. C. Slater¹⁾が波動関数の絶対値の二乗である電子密度はX線回折法で測定できることに言及するなど、X線回折法は注目されてきた。しかし、「X線回折法の測定精度が低いため、現在は使えない。」とも述べている。1912年のラウエのX線回折の発見以来、1930年代には、原子周辺の球対称電子密度を仮定した原子散乱因子²⁾が整備され、分子全体の構造を明らかにできるX線回折法は、分光学と並んで自然科学に貢献してきた。しかし、1900年のプランクの量子の発見を端緒とする20世紀の量子力学の発展過程で、分光学が原子模型の確立に直接的な貢献をしたのに対し、その本来の特性から考えると、間接的な貢献に留まっていたことは否めない。ここで測定電子密度から波動関数に至るという道を開拓してきた先人の業績をまとめ、電子密度解析の本筋を明らかにしたいと思う。

かにしたいと思う。

1.1.1 原子軌道モデルに基づく解析—球対称原子散乱因子から非球対称原子散乱因子へ—

通常のX線構造解析では、James & Brindley²⁾に代表されるように、原子周囲の電子分布は球状であるとして球対称散乱因子が計算される。これを結晶内の実際の電子分布に近づける試みが、量子化学の進歩に伴い、原子軌道(AO)と化学結合論を取り入れながら着々と行われた。McWeenyは水素原子様原子軌道を使用して、非球対称原子散乱因子を、X線散乱ベクトルの方向の成分と垂直な成分に分けて計算し³⁾良質の波動関数が利用できる水素分子に適用した⁴⁾さらに結合に寄与する2つの原子にまたがる電子の結合散乱因子を、ガウス型関数を用いて表現し⁵⁾ σ -結合のみからなるダイヤモンドと π -結合も併せもつグラファイトに適用して、その違いを示した⁶⁾1964年、B. Dawsonは原子散乱因子が複素数であることを示し⁷⁾第2、第3周期の原子の sp^3 , sp^2 , sp 混成軌道の非球対称散乱因子を求め、このことを実証した⁸⁾さらに一般化構造因子を定式化し、原子が対称心上になると、原子散乱因子と同様に温度因子も複素数であることを示した⁹⁾ここまで、散乱ベクトルと軌道の方向との関係も含めると、一般化しにくい非球対称散乱因子が定式化されてきたが、1969年に至ってR. F. Stewartが、一般性の高い原子散乱因子とガウス型関数を使用した二中心散乱因子を定式化した¹⁰⁾次に当然のようにX線回折法で測定した電子密度を解析して分子軌道(MO)を求める試みが行われた。しかし、MO理論と軌を一にして、波動関数に至る道を進んできたX線回折理論は、ここで頓挫した。二中心散乱因子が構造因子の測定精度に比べると小さいため(故R. Stewart教授談)および最小二乗解析で、強い変数間相互作用による変数の発散が解消できなかったため(故P. Coppens教授談)である。一方、直接MOを求めるかわりに密度行列を使用する方法も提案されていた。密度行列 $P \equiv C^+C$ (C : 2.2式(5) 参

照)とすると、 $P^2 = P$ を満足するように、 P を微小変化させてX線構造因子を観測値に合わせ P を求める方法¹¹⁾であり、Be結晶に適用された。¹²⁾この方法をHowardらがNH₂CHOに適用し、¹³⁾次項で述べる多極子展開法で得られたbond critical pointなどと比べている。 P が求められる点が重要であり注目していたが、その後、この研究は展開されていないようである。

1.1.2 電子密度に基づく解析—多極子展開法へ—

そこで、波動関数に基づくX線電子密度解析法に代わり、電子密度そのものを、三角関数^{14),15)}または球面調和関数¹⁶⁾⁻¹⁹⁾で表現し直す多極子展開法が登場した。Coppens教授の提案により、Hansen & Coppens¹⁹⁾による方法がT. Koritsanszky博士が中心となりまとめられ、プログラムシステムとして頒布されて広く使用されている。解析結果を用いると、分子双極子・四極子モーメントなどの分子の電気物性が計算できる。¹⁷⁾さらに電子密度のトポロジカル解析が、R. Bader教授により提案され広く普及した。²⁰⁾多極子展開法では、例えばポリフィリンのモデル化合物のような複雑な分子の電子密度もほぼ完全に数学的関数に置換される。²¹⁾多極子展開法について橋爪大輔博士²²⁾の優れた解説が本誌に掲載されている。

1.1.3 非調和熱振動解析

一方、電子密度解析の進展に伴い温度因子の研究も進展した。3.1.2で述べるように、電子密度の非球対称性を取り除いた後に非調和熱振動による山や谷が差フリーエ図に残るので、電子密度解析と温度因子の研究は表裏一体の関係がある。原子が平衡位置 $\mathbf{r}_0$ から、原子振動によりある瞬間に $\mathbf{u}$ だけ変位していると、構造因子中の位相項は $\exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_0) \langle \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}) \rangle$ となる。ここで $\mathbf{S}$ は散乱ベクトルであり、 $\langle A \rangle$ は振動する A の平均を計算することを示す。なお、 $\langle \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}) \rangle$ は結晶構造解析における温度因子と等価である。Dawsonら²³⁾は、原子周辺のポテンシャルを $V(\mathbf{u})$ としたとき、 $\exp(-V(\mathbf{u})/kT)$ をボルツマン因子とする平均を計算し、非調和熱振動解析を行った。 $V(\mathbf{u})$ を $\mathbf{u}(u_1, u_2, u_3)$ の各成分のべき級数で展開し、中性子回折法で測定した蛍石型結晶の構造因子に適用してその四次項までを求めた。これは、その後、Willis²⁴⁾により、古典統計を利用する方法として一般化された。われわれはこの方法を一般の結晶場にも適用できるように拡張した。²⁵⁾この方法のほかに、統計理論に基づく温度因子の定式化の代表的なものに、Gram-Charlier展開法(G-C展開と略す)があり、前項の多極子展開法に採用されている。G-C展開は確率論に基づく数学関数であり、原子振動などの物理的な仮定をいっさいしていない。そのため、多極子展開法で取り扱うべき電子密度の異方性もG-C展開は取り込むので、²⁶⁾多極子展開法でも限定的な使い方をされている。古典統計を利用

する方法は、非調和熱振動が大きくなると適用できない欠点があるが、波動関数に関する変数とともに最小二乗法で解析できる。G-C法には優れた点が多いので、²⁷⁾中性子回折法でG-C展開した温度因子と原子位置が得られ、X線解析で定数として利用できるようになると、G-C展開は魅力的な方法になる。

1.1.4 第3の方法—SCF-MO理論とX線回折実験の融合—

多極子展開法では電気モーメント以外に、量子力学に直結し、物性に直接つながる情報は得られていない。このため、Jayatilakaら^{28),29)}により、SCF-MO法によるエネルギー最小化の過程に、X線解析で使用される $\langle \chi^2 \rangle$ を最小にする条件を、ラグランジュの未定乗数法を利用して加える方法が考案され、研究者間で支持されつつある。ただし、未定乗数 λ には適当な値を与える必要があり、SCF-MO理論とX線回折実験の重みをどう調整するか任意性が残る。

2. 波動関数に基づく解析—XAO解析法・XMO解析法—

われわれは世界の電子密度研究者の多くが、多極子展開法に転じる中で、軌道モデルに基づくX線電子密度解析を行ってきた。X線回折実験から波動関数に肉薄したいと考えたからである。前述のように、MOを求める段階で軌道モデルによる電子密度解析は頓挫したが、その原因の1つがMO法の根幹をなす二中心散乱因子が、X線強度測定精度から考えると小さいためであった。時とともに装置・光源の抜本的な改善があり、われわれも同時反射を回避する測定法を開発するなど、³⁰⁾⁻³²⁾X線回折実験の測定精度も大幅に改善されたので、現在では、X線解析によりMOが求められる段階に至っている。本節ではわれわれの開発した解析法についてご紹介する。

2.1 XAO解析法(X線原子軌道解析法)³³⁾

XAO解析法でも、原子の軌道を内殻と外殻に分け、内殻の電子には球対称原子散乱因子を使用し、すべての外殻の電子には非球対称散乱因子を使用する。各原子は s, p, d, f などの副殻ごとに分割され、結晶の電気的中性条件の下、最小二乗法で原子軌道(AO)と各AOを占有する電子数が求められる。 s から f 軌道まで、結晶場のすべての対称性に対応できるプログラムQNTAOが作製されている。初期の3d-電子密度解析では、配位子のAOは取り扱われていないが、XAO解析により、立方晶希土類ホウ化物のすべての価電子の振る舞いが解析され、結晶内の温度変化に伴う電子移動など、興味深い現象がいくつも発見されている。

2.1.1 原子軌道モデルの基本式³⁴⁾

結晶中の a 番目の原子の i 番目の外殻のAOを $\Psi_{a,i}(\mathbf{r})$ とすると、原子軌道 $\Psi_{a,i}(\mathbf{r})$ は一般に基底関数 $\psi_k(\mathbf{r})$ の一次結合で、

$$\Psi_{a,i}(\kappa_i \mathbf{r}) = \sum_k c_{i,k} \psi_k(\kappa_i \mathbf{r}) \quad (2)$$

と表現できる。ここで κ_i は結晶内でAOが伸 ($\kappa < 1$) 縮 ($\kappa > 1$) する効果を表す。³⁵⁾ 係数 $c_{i,k}$ をXAO解析で決定する。高対称原子のAOの場合には定数となる。次に基底関数 $\psi_k(\kappa_i \mathbf{r})$ は水素様関数 $\varphi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ を使用して、

$$\psi_k(\kappa_i \mathbf{r}) = \sum_m d_{k,m_l} \varphi_{nlm_l}(\kappa_i \mathbf{r}) \quad (3)$$

と表現される。 n, l, m_l は主量子数、方位量子数、磁気量子数であり、係数 d_{k,m_l} は定数である。なお、(2)、(3) の定数は規格化因子を含む。 $3d$ -軌道の基底関数 $\psi_k(\kappa_i \mathbf{r})$ として、一般に $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ が使用される。 p 軌道の場合には、 p_x, p_y, p_z 軌道が基底関数になる。 $R_{nl}(r)$ は第一遷移元素まではMann³⁶⁾ による非相対論的動径関数を使用する。一方、第五周期以降の元素については、プログラムHEX³⁷⁾ により相対論的動径関数を計算し、また、スピンの軌道相互作用は無視できないので、基底関数 $\psi_k(\kappa_i \mathbf{r})$ は、

$$\psi_k(\kappa_i \mathbf{r}) = \sum_{m_l} \sum_{m_s} \phi_{lm_l}(\kappa_i \mathbf{r}) s(m_s) \left\langle l \frac{1}{2} m_l m_s \left| l \frac{1}{2} j m_j \right\rangle, \right. \\ m_j = j, j-1, \dots, -j+1, -j \quad (4)$$

を使用する。 $s(m_s)$ と m_s は各スピン関数とスピン量子数である。また $j = |l - 1/2|$ または $j = l + 1/2$ であり、 $m_j \equiv m_l + m_s$ である。右辺の $\langle \rangle$ は、Condonら³⁸⁾ のTable 1³に掲載されている。 $j = 1/2$ から $j = 7/2$ までの基底関数は文献34)の表1に掲載されている。なお、スピン関数は直交性のため、X線構造因子の段階では消える。われわれの作製したプログラムQNTAOでは、入力する原子軌道関数の形に応じて、すべての基底関数が自動的に選択される。係数間の関係は自動化されていないが、同文献の表4には、32個の点群すべての結晶場について、式(2)の係数 $c_{i,k}$ 間の関係がまとめられているので、容易に入力できる。なお、非線形最小二乗法では出発変数の近似値が必要であるが、上村、田辺、菅野³⁹⁾ が示した配位子を点電荷とする簡単なモデルに準拠し作製したプログラムWAVEにより、出発AOを計算する。次に(2)から外殻電子の電子密度を求め、フーリエ変換して構造因子を求める。文献34)の式(38)に構造因子を示す。

2.2 AO/MO間の規格直交条件を取り込んだ最小二乗法⁴⁰⁾

式(2)の係数 $c_{i,k}$ ($k = 1, 2, \dots, 2l$ (または $2j$) + 1) は、ほかのAOと規格直交関係があるので、 N 個の基底関数で展開される M 個のAOがあるとき、その係数行列 (MN 行列: $M \leq N$) を C とすると、

$$CSC^\dagger = I \quad (5)$$

の関係がある。ここで $C^\dagger$ は C の転置行列の各元を共役複素数で置換したものであり、 I は単位行列、 S は $S_{k,k'} =$

$\int \psi_k^* \psi_{k'} d\tau$ を元とする (N, N) 行列である。 ψ_i, ψ_j 間の規格直交条件にラグランジュの未定乗数 λ_{ij} を与えてXAO解析に取り込むと、最終的に次の正規方程式が得られる。

$$(I - R) A' M_f^{-1} A \mathbf{x} = (I - R) A' M_f^{-1} \mathbf{f} \quad (6)$$

($I - R$) を除くと、通常のX線構造解析で使用する正規方程式と同じ形である。ここで A, M_f は各、計画行列、分散共分散行列であり、 $\mathbf{f}, \mathbf{x}$ は各、観測および計算構造因子の差、および変数の変化量を成分とするベクトルである。⁴¹⁾ ($I - R$) を $A' M_f^{-1} A$ に作用させた結果、規格直交条件による $c_{i,k}$ 間の変数間相互作用は解消され、($I - R$) $A' M_f^{-1} A$ の逆行列が計算できるようになる。変数の数と測定反射数を各 P, N とし、式(2)の $c_{i,k}$ が関係する項を結晶解析用の変数の後に並べると、修正用の (P, P) 行列 $R = (r_{ij})$ の具体的な形は以下のようにになる。

$$r_{ij} = \{SC^\dagger C\}_{kl} \quad (7)$$

$$P - MN + (m-1)N + 1 \leq i, j \leq P - MN + mN \quad (8)$$

$$k = i - \{P - MN + (m-1)N\}, \\ l = j - \{P - MN + (m-1)N\} \quad (9)$$

なお、式(7)~(9)は次節で述べるXMO解析にも適用できる。

2.3 XMO解析法 (X線分子軌道解析法)

2.3.1 分子軌道モデルの基本式⁴²⁾

分子軌道 $\Psi_{mo}(\mathbf{r})$ を対称軌道、 $\Phi_{so}(\mathbf{r})$ で展開する。

$$\Psi_{mo}(\mathbf{r}) = \sum_{so} a_{mo,so} \Phi_{so}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

XMO解析では係数 $a_{mo,so}$ を求める。対称軌道は分子対称により関係づけられる原子の基底関数を組み合わせたものであり、MO係数間の複雑な関係が取り込まれるので、プログラム作製上大変都合がよい。対称軌道は対称関係にある各原子の原子軌道関数、 $\phi_{bo}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{bo})$ を用いて、

$$\Phi_{so}(\mathbf{r}) = \sum_{bo} b_{bo,so} \phi_{bo}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{bo}) \quad (11)$$

と表現される。 $\mathbf{A}_{bo}$ は bo 番目の基底関数が属する原子の座標である。MO計算では各基底関数は多中心積分を容易にするため、下式(12)のガウス型関数(GTO)で展開する。

$$\phi_{bo,so}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{bo}) = \sum_{go} c_{bo,go} \chi_{bo,go}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{bo}) \quad (12)$$

$$\chi_{bo,go}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{bo}) \\ = N_{go} (x_A)^l (y_A)^m (z_A)^n \exp[-\alpha_{bo,go} (\mathbf{r} - \mathbf{A}_{bo})^2] \quad (13)$$

ここで、 $(x_A, y_A, z_A) \equiv \mathbf{r} - \mathbf{A}_{bo}$ である。 l, m, n は0または正の整数で、 s, p, d, f 軌道の場合、 $l + m + n$ は各々0, 1, 2, 3である。式(12)で和を計算しているが、これは短縮GTO(CGTO)を使用したためである(3.3.1参照)。 $\Psi_{mo}(\mathbf{r})^* \Psi_{mo}(\mathbf{r})$ をフーリエ変換し構造因子を求める。具

体的な式は文献42)の式(15), (28), (29)を参照されたい。なお、構造因子には相異なる j と j' 番目の原子に属するGTOの積が発生するので、二中心電子の温度因子も定式化しなければならない。2つのGTOの $\alpha_{bo,go}$ を各 α, α' , それらの和を γ とし、それらの属する原子の温度因子を $T_j, T_{j'}$ とすると、GTOの積の温度因子は、 $(T_j)^{\alpha/\gamma} (T_{j'})^{\alpha'/\gamma}$ である。⁴⁰⁾

2.3.2 変数間相互作用を避ける仕組み⁴²⁾

1.1.1で述べたように、量子力学とともに順調に発展したX線電子密度解析は、最終目的であるMOを求める段階で、最小二乗計算における変数間相関が大きく、正規方程式が解けないため頓挫した。この原因は、①MO係数間の規格直交条件を処理できる最小二乗法がなかったこと、および、②物理的に類似した多くの項のMO係数を決定する必要があるためである。分子軌道計算では、多中心積分を数学的に可能にするために、1個から10個程度のGTOの一次結合で s, p, d などの基底関数を表現する。類似の関数を多く使用するため、GTOを使う限りMO係数の相関を解消することはできない。①の問題は2.2で述べた方法で解決しているが、②の問題を解くためにあらゆる方法を試したができなかった。しかし、万策尽きた後に、最小二乗法で相関係数の大きい2変数の片方を固定する方法を試したところ成功した。相関の大きな変数の片方を止めて最小二乗計算を行うことは、X線構造解析においても、原子が特殊な位置にある場合など、各変数の物理的意味が明確で、相関が起こりうると考えられる場合に行われている。しかし、例えば、3.3で述べるジフォルモヒドラジド(DFH)の場合、相関係数が0.6以上の変数の組が約38,000もあり、個々のMO係数も最大142個の変数と相関している。このように複雑に相関している場合、どのMO係数を変数に選ぶかを、最小二乗計算の各段階で自動的に決定する仕組みを作る必要がある。しかも、間違った結果に至らないためには細心の注意が必要である。そこで、構造因子に大きな影響をもつ変数を優先的に、しかし、各係数をできるだけ平等に解析するために以下の方法を考案した。変数として解析する場合を R 、しない場合を F とする。

- (1) 従来の結晶学的変数(以下、CrP)をMO係数(以下、係数)とともに解析する。CrPは多くの電子に影響を与えるのでCrPを優先する。
- (2) 係数の絶対値の下限値 $a_{\min}$ を定めて、それ以上の係数を解析する。下限値は解析の進行とともに小さくし、最終的には0にする。
- (3) 相関する変数が最も多い変数を中心として、これと相関する変数を組1のメンバーとする。次に組1に属さない変数の中から、相関する変数が最も多い変数を選び、それと相関する変数を組2のメンバーとする。これらの中で組1に属する変数があっても

構わない。このようにして、すべての変数を組に分ける。

- (4) 組1の中で有効に解析された回数が最も少ない変数から順に R とする。回数が同じときは、CrPを優先的に解析する。CrP間の優先順位は別に定める。係数間では、絶対値の大きい順に行う。 R として選ばれた変数と相関する変数は、組1内外を問わず、すべて F とする。次に残りのメンバーの中から、ここで述べた基準に従い変数を選び R とする。それに相関する変数はすべて F とする。このようにして、組1内のすべての変数の R/F (R であるか F であるか)を定める。組1での決定は組2以下でも尊重される。なお、有効な解析とは、変数間に相関のない解析ができた場合のことである。観測および計算構造因子の差の絶対値の重み付き和が低下しなくても有効とするが、低下した場合、解析に使用した変数は更新し、Löwdinの方法⁴³⁾により、全係数を再規格直交化する。
- (5) 組2内に組1にも属する変数があれば、その R/F はすでに決定されている。残りの変数の中で、前項で述べた基準で R とする変数を選び、組1の場合と同様に組2の全メンバーの R/F を定める。組2の決定は組3以下でも尊重される。
- (6) 組3以下、(5)と同様にして R/F を定める。結果として、 R となった変数に相関する変数のすべてが F となり、 F の変数に相関する変数のうち、少なくとも1つは R になる。

3. 解析例

3.1 3d電子密度解析

3.1.1 立方対称場中の3d電子密度解析

Iwata & Saito⁴⁴⁾により $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ で3d電子密度が最初に発見され、Iwata⁴⁵⁾によりXAO解析が試みられた。われわれは正八面体場にあるペロブスカイト型化合物 KMF_3 ($M = \text{Mn}^{46)}$, $\text{Fe}^{47)}$, $\text{Co}^{48)}$, $\text{Ni}^{46)}$)のXAO解析を行った。 KCoF_3 の(a)球対称散乱因子による解析(球対称解析)、(b)Co原子が高スピン状態、および(c)低スピンにあると仮定した非球対称散乱因子による解析、の結果の差フーリエ図を、各図1a~cに示す。図1bが最も残渣密度が小さいので、3d遷移金属が高スピン状態であることがX線回折法で初めて明示された。

3.1.2 mmm 対称場中の Cu^{2+} のヤーン・テラー効果⁴⁹⁾

KCuF_3 結晶ではF原子は2個の隣接するCu原子の中点からずれるため、最も長いCu-F₁からCu-F_m, Cu-F_sの3種類のCu-F結合距離が出現し正方晶になる。球対称解析後の(001)面の差フーリエ図を図2aに示す。Cu-F_s結合上に大きな谷、Cu-F₁結合上に山がある。これは次式に示すヤーン・テラー効果による d_{z^2} と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の混成に

図1 KCoF₃の差フーリエ図. (Difference density map of KCoF₃.) (a) 球対称解析, (b) 高スピン ($t_{2g}^5 e_g^2$), (c) 低スピン ($t_{2g}^6 e_g^1$) の電子配置による解析. 等高線は0.2 eÅ⁻³間隔. 実線, 一点鎖線, 破線は各正零負の等高線を示す.

図2 KCuF₃の(001)面の差フーリエ図. (Difference density map on (001) passing Cu (1/2, 0, 0) and F₈ at (1/2-x, x, 0) ($x = 0.22768$ (6))). (a) 球対称解析, (b) $d_{x^2-y^2}$ と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の混成モデル (本文式 (14), (15)), (c) Cu²⁺の非調和熱振動を(b)の後で解析. 等高線は図1と同じ.

よる.

$$\psi_g = \cos(\phi/2) d_{x^2-y^2} + \sin(\phi/2) d_{x^2-y^2} \quad (14)$$

$$\psi_e = \sin(\phi/2) d_{x^2-y^2} - \cos(\phi/2) d_{x^2-y^2} \quad (15)$$

ψ_g , ψ_e に各2個, 1個の電子を置き $\cos(\phi/2)$ を変数として, 規格直交条件下でXAO解析を行ったところ, $\cos(\phi/2) = 0.964(18)$ となり, 図2bに示すように図2aの山と谷は消えた. これはX線回折法でAOを決定した最初の例である. 図2bのCu²⁺近辺に残る山と谷は, 非調和熱振動によることが後に証明された.⁵⁰⁾同様に, $d-s$ 混成軌道をもつCuAlO₂の混成軌道が決定された.⁵¹⁾

3.1.3 対称中心結晶場のCu²⁺の3d軌道の決定⁵²⁾

前2項で述べた例では, 結晶場の対称性が高いため, 従来のX線解析のプログラムの延長上で処理できたが, 熱多色性化合物[Cu(daco)₂](NO₃)₂ (daco: cyclodiazaoctane)のCu²⁺はC₄結晶場にあるため, $d_{x^2-y^2}$ などを基底関数として5個の3d軌道を表現し, 25個(=5×5)のAOの係数を, 規格直交条件を満たす最小二乗法で決定しなければならない. 2.2で述べた波動関数間の規格直交条件を取り込んだ最小二乗法を案出し解析を行った. 球対称散乱因子による解析の結果R-因子は0.0333であったが, XAO解析後0.0299に下がった. 球対称解析と非調和熱振動解析を含むXAO解析後の, 配位する

図3 [Cu(daco)₂](NO₃)₂のCuと配位するdaco中の4個のN原子の作るCu-N₄面上の差フーリエ図, (a) 球対称解析, (b) XAO解析後に非調和熱振動解析. (Difference density map of [Cu(daco)₂](NO₃)₂ on Cu-N₄ plane after (a) spherical atom refinement, (b) XAO analysis and anharmonic vibration analyses.) 等高線は図1と同じ.

4個のN原子とCu²⁺(d^9)が作る平面上の差フーリエ図を図3に示す. 図3aではCu²⁺の平面内に $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{xy} 軌道が混合したホール軌道が4個の谷として観測され, 図3bではXAO解析によりホール軌道は消えている. 平面の上下からNO₃基が配位し, Cu原子の上下にも大きな山があったが大きく減少した. XAO解析の前に非調和熱振動解析を行った場合, 差フーリエ図はほとんど影響を受けなかった. これは2.1.3で述べた古典統計に基づく非調和熱振動解析法が, G-C展開よりX線電子密度

解析には適していることを示している。本研究では精密強度測定はしなかったため、本化合物の熱多色性の原因は究明できなかったが、現在の進んだ方法で測定しXMO解析を行うと成果が期待できる。

3.2 4f電子密度解析—精密測定の限界の打破—

3.2.1 室温以下のCeB₆の4f電子密度解析⁵³⁾

X線電子密度解析できるのはZnまでであろうと言われていたが、本研究で近藤結晶CeB₆に取り組んだ。前節で述べた3d電子密度解析では配位子の結合電子は考慮しなかった。本研究で初めて、B原子の2p軌道も解析に取り込んだ。この意味でここから本格的なXAO解析が始まった。

Ce原子は4f電子を1個もつが、単位格子にある88個の電子中の1個、しかもランタニド収縮により原子核に強く引きつけられた4f電子を観測できるのであろうか。そのため考えられる限りの高精度測定を目指し、100 Kで測定した。試料結晶をBond法⁵⁴⁾で半径36 μm のほぼ真球に整形し、 ψ -回転により4軸角度の変化による結晶温度の変化を ± 1 Kに抑制するとともに多重反射を避ける測定⁵⁵⁾を、100 K, 165 K, 230 K, 298 Kで行った。各4重、2重に縮重した計6個の4f($j = 5/2$) Γ_8 (以下、4f Γ_8)と4f($j = 5/2$) Γ_7 (以下、4f Γ_7)軌道に1/6個ずつの電子を入れ、3個のB-2p軌道に1/2個ずつの電子を入れ、Ce³⁺、B^{0.5-}とした球対称解析を行った。なお、立方格子の体心にCe原子、各頂点にB₆正八面体の中心があり、B原子は稜上にあるが、4f Γ_8 、 Γ_7 軌道は、各々、B原子が存在しない立方格子の面心<100>方向と、B-2p_z軌道が存在する<110>方向に伸びる軌道である。Ceを通る $z = 1/2$ 面上の差フーリエ図を図4a~dに示す。<100>方向に4個の山が見える。室温から165 KまではCe³⁺近傍にある4f電子の山は0.6→2.0 eÅ⁻³と大きくなったが、100 Kで0.4 eÅ⁻³と急に小さくなった。一方、別図のB原子近傍の山は0.0→1.2 eÅ⁻³と大きくなった。これらは何なのであろうか。式(4)に基づき、非調和熱振動とともにXAO解析を行ったところ、別図B-B結合上の山は残った

が、図4の山はほぼ消失した。各AOの電子数を見ると、エネルギーが低い4重縮重の4f Γ_8 軌道の電子数は、室温の0.21(2)から100 Kでは0.13(1)と温度とともに低下した。4f Γ_7 軌道の電子数は0である。一方、B-2s軌道は常に満席であるが、B₆を構成する2p_x軌道(2p_yも等価)の電子数は室温の0.67(4)から100 Kの0.27(6)と温度とともに低下する。しかし、B₆正八面体を連結するB-B結合を構成するB-2p_z軌道の電子数は298 Kでの0.19(8)から漸増し、165 Kで0.52(8)、100 Kでは1.03(8)に増加する。そのため、B原子に局在する総電子数は増えている。温度低下とともにCe-4f、B-2p_x軌道の電子はB-2p_z軌道に移動している。

165 Kでの4f-電子の山の増大と100 Kでの低下の原因は何であろうか。上記電子数の標準偏差が小さいので、実験精度は十分であったと考えてよい。そこでCeから立方格子の面心に向かう非調和ポテンシャルの変数の温度変化を見ると、165 Kで $q_{1111} = -14(6) \times 10^{-19} \text{ J}\text{\AA}^{-4}$ と正から負に転じ、<100>方向に振動しやすくなる一方、100 Kでは $q_{1111} = 47(19) \times 10^{-19} \text{ J}\text{\AA}^{-4}$ 、 $q_{1122} = -131(48) \times 10^{-19} \text{ J}\text{\AA}^{-4}$ となりCe原子は<110>方向へ振動しやすくなり、<100>方向へは振動しにくい。<110>方向には電子移動により大きな負電荷をもつB-2p_z軌道がある。したがって、4f電子の山の変化は、Ce³⁺がB-2p軌道の電子配置の温度変化により、165 Kでは<100>方向へ、100 Kでは<110>方向に振動しやすくなることによる。この非調和熱振動の増大はエントロピー増大をもたらす変化であるので、CeからBへの電子移動は止まらない。スピン-軌道相互作用を考慮しない解析ではこのような明快な結果は得られなかった。⁵⁶⁾

3.2.2 室温以上のCeB₆の4f/5d電子密度解析^{57),58)}

4軸回折計に小型炉を設置し、吹きつけ法⁵⁹⁾により加熱した。5個の標準試料を使用して、熱電対の温度校正を行った。Bond法で半径37 μm のほぼ真球に結晶を整形し、アルミナを含むアロンセラミックD(東亜合成)で、ホウケイ酸ガラス棒に接着した。4軸回折計の χ 軸角

図4 CeB₆のCe(1/2, 1/2, 1/2)を通る(001)面における球対称解析後の差フーリエ図。(Difference density of CeB₆ at 165 K after spherical atom refinement on (001) passing Ce at (1/2, 1/2, 1/2).) (a) 100 K ($R = 0.007$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), (b) 165 K ($R = 0.008$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), (c) 230 K ($R = 0.008$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), (d) 298 K ($R = 0.009$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). 等高線は図1と同じ。

による試料の温度変化が大きいので、430 Kでは、 $-60^\circ < \chi < 50^\circ$ に制限した。また、試料周辺の試料温度の安定のため設置した馬蹄形の白金線⁶⁰⁾による雑音と多重反射を避ける4軸角を選んで測定を行い、高温での測定精度の確保に細心の注意を払った。

CeB₆の励起状態 $4f\Gamma_7$ と基底状態 $4f\Gamma_8$ 軌道のエネルギー差は530 ~ 560 Kであるので、⁶¹⁾ 高温で $4f$ 状態がどのように変わるか大変興味深い。そこで室温との中間の430 KでXAO解析を行った。430 Kでは電子は各軌道をどう占有するのであろうか。3.2.1で述べたように、室温では $4f\Gamma_8$, Γ_7 軌道に各 $0.21(2) \times 4$ 個, $0.042(36) \times 2$ 個の電子があり、室温より下では Γ_7 軌道に電子は存在しない。前項と同様にXAO解析を非調和熱振動解析とともに行ったところ、驚いたことに、 Γ_8 , Γ_7 軌道を占有する電子は各 $0.06(2)$, $0.37(11)$ 個であった。球対称解析とXAO解析後の差フーリエ図を各図5a, bに示す。Ce直近の $4f$ 電子の山は $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びており、室温以下の結果と異なり、 Γ_7 軌道が優勢である。どうして、2個の $4f(j=5/2)$ 軌道の準位が逆転したのであろうか。

図5 430 KにおけるCeB₆の図4と同じ面上の差フーリエ図。(Difference density of CeB₆ at 430 K on the same plane as in Fig.4) 図の水平・垂直方向は立方格子の面心方向である。(a) 球対称モデル ($R = 0.0013$), (b) XAO解析 ($R = 0.0012$). 等高線は 0.2 eÅ^{-3} 間隔。実線、太線、破線は各正零負の等高線を示す。

図6 430 KにおけるCeB₆のCeの $4f$, $5d$ 軌道, B- $2p$ 軌道の相関図および電子遷移の予想図。(Schematic diagram of the energy levels of Ce- $4f$, Ce- $5d$ and B- $2p$ orbitals, and the expected electron transfer between the levels.)

図5aでは $4f$ 電子の山の外側の $\langle 100 \rangle$ 方向に 0.6 eÅ^{-3} の大きな山がある。前項で述べた室温では、ここに 0.2 eÅ^{-3} の小さい山があるが、230 K以下では類似の山はない。バンド計算によると、CeB₆のブリュアン帯域のX点を中心とするフェルミ面ではCe- $5d$ とB- $2p$ の混成がみられる、⁶²⁾ また、フェルミ準位付近で $4f$ と $5d$ 軌道が混成する⁶³⁾ことが報告されている。そこで 0.6 eÅ^{-3} の山は $5d$ 電子による可能性がある。図6にCeとBの各軌道のエネルギーの関係を示す。しかし、 $5d$ と $4f$ 準位間のエネルギー差は $4 \sim 7 \times 10^4 \text{ K}$ である。CeからB原子を避ける $\langle 100 \rangle$ 方向に量子化軸 x, y, z を定義したので、スピン軌道相互作用を無視したときの e_g 軌道から派生する $5d(j=5/2)$ 軌道のほうが t_{2g} 軌道から派生する $5d(j=3/2)$ 軌道よりもエネルギーは低い。そこで $5d(j=5/2)\Gamma_7$ と Γ_8 軌道(以下、 $5d\Gamma_7$ と Γ_8)も含めて $4f$ 電子とともにXAO解析を行った。その結果、 $5d\Gamma_8$ 軌道は満席となったが、 $5d\Gamma_7$ 軌道は空であった。一方、 $2p_z$ 電子数は変化しなかった。図7に $4f\Gamma_8$ と $5d\Gamma_8$ 軌道の形を図示する。外側の $5d\Gamma_8$ が満席となり、内側の相似形の $4f\Gamma_8$ 軌道が不安定になったため、 $4f\Gamma_7$ と Γ_8 軌道の準位の逆転が起こったと考えられる。

$5d\Gamma_8$ 軌道が満席となった理由は何であろうか。図6の

図7 430 KにおけるCeB₆のCe- $4f(j=5/2)\Gamma_8$ (内側), $5d(j=5/2)\Gamma_8$ 軌道(外側)の重なり。(Overlap of $4f(j=5/2)\Gamma_8$ and $5d(j=5/2)\Gamma_8$ orbitals of CeB₆ at 430 K.)

図8 Ce- $4f$, $5d$ 軌道とB- $2p$ 軌道の動径関数の重なり。(Overlap of the radial distribution functions of Ce- $4f$, Ce- $5d$ and B- $2p$ orbitals.) Ce-B距離が約 3 Å であるので、B-原子核を横軸の 3.0 Å において、B- $2p$ を逆方向に描いた。

B-2p, Ce-5d軌道のエネルギーは, Mannの表³⁶⁾とHex³⁷⁾で計算すると各 -0.62 , -0.63 a.u.と比べて近い。摂動理論によると, エネルギーの近い状態ほど軌道は混成しやすい。また, Ce-Bの距離は約 $3.0 \text{ \AA}$ であるが, 図8に示すように, Ce-5dとB-2pの原子軌道の重なりは大きい。したがって, 図6で示したように, 結晶全体に張られたB₆八面体のMOを通して, B-2p電子がCe-5d($j = 3/2$) Γ_8 軌道に注入され, さらに, 同じ対称性をもつ5d- Γ_8 軌道に遷移し, 430 Kでこの軌道を満席にしたと考えることも可能であろう。

3.2.3 340 Kと535 KのCeB₆の4f/5d電子密度解析⁵⁸⁾

このことを確かめるために, さらに430 Kの上下, 340 Kと535 KでXMO解析を行った。図9a~cにこの3つの温度での球対称解析後の差フーリエ図を示す。図9cの535 Kの5d電子の山と, 図9bの430 Kの4f電子の山だけが $\langle 110 \rangle$ 方向に向く。その結果, 3つの温度で特徴の異なる差フーリエ図が得られた。XAO解析の結果, ①~⑥が明らかになった。340 Kと535 Kでは, ①4f- Γ_7 軌道は空席であるが, ②4f- Γ_8 軌道の電子数は各0.53(4), 0.49(7), ③5d- Γ_8 軌道の電子数は各0.69(12), 0.79(13)である。また, ④5d- Γ_7 軌道は535 Kで満席になるが, ほかでは空席である。一方, ⑤B-2p_xの電子数は0であり, B₆正八面体はB-2s σ 結合によって維持されている。さらに⑥2p_zの電子数は, 340, 535 Kで各0.79(8), 0.53(10)と減少する。B-2p_zはCeに最も近いのでCeにとり実効電荷は負かもしれないが, B-2p軌道の総電荷数は1より少ないので, 340 K以上では, B原子は正電荷をもっている。

この場合には, 負電荷をもつ配位子を仮定して描かれた図6の5d($j = 5/2$)と5d($j = 3/2$)の準位が逆転すると考えられるが, 温度上昇とともに5d- Γ_7 の準位がB-2pの準位に近くなり, B-2pから5d- Γ_7 軌道に直接電子が遷移して, 535 Kで5d- Γ_7 軌道が満席になり(④), 相似形の4f- Γ_7 軌道が空になった(①)可能性がある。340 Kでは2p_z電子数が十分多いため4f- Γ_8 と5d- Γ_8 軌道が Γ_7 軌道よりも優勢になったと思われる。いずれにせよ, 340 K以

上では, B-2p電子がCeに移動するので, 配位子の電荷が変化し, 結晶場とともに電子配置が変化している。

最後に, 430 Kで満席の5d($j = 5/2$) Γ_8 軌道から一部に空席が生じた4f($j = 5/2$) Γ_8 軌道へ, 紫外線などによる誘導放射によって5d $\rightarrow$ 4f遷移を起こせると, CeB₆は室温以上の温度領域で紫外線発生源になる可能性がある。XAO解析法は, AOを占有する電子数から新しい物性を探る有力な手段になる可能性を秘めている。

3.3 ジフォルモヒドラジド (NHCHO)₂(DFH) のXMO解析

本節ではXMO解析がどのようなものか, 読者に知っていただきたいので, 解析の手順などをできるだけわかりやすく説明する。

3.3.1 短縮GTO基底関数 (CGTO) の選定

MO計算で波動関数により近いスレーター型軌道(STO)に代わって, GTOが使用されるのは, STOでは多中心積分が数値積分でしかできないためである。しかし, s軌道は原子核上で鋭いピーク(cusp)をもつ。STOはcuspを表現できるが, GTOでは非常に大きな $\alpha_{bo,go}$ (式(13))を用いないと表現できない。しかし, この場合には原子核近傍の電子密度しか表現できないので, 1個から10個以上のガウス型軌道を重ね合わせて1s, 2s, 2pなどの原子軌道を構築する。このためMO係数の数は増えるが, cuspが処理できないと温度因子に影響するのでやむを得ない。MO計算で使用されるGTO基底関数は数多く発表されているが, cuspを残さないものを選ぶ必要がある。DFHを構成するN, C, O原子に対し, 各々21(=9+4×3)および25(=10+3×5)個GTOからなる631GやDZVなどの標準的基底関数を試してみたが, cuspが消えなかった。そこでC, N, O原子に対して, s軌道24個, p軌道9個からなる51(=24+3×9)個のGTOで構成されるwell-tempered基底関数⁶⁴⁾を使用した。ここでp軌道の3方向の成分を考慮して3倍にしてある。ちなみにO原子のGTOの α の最大値は, DZVは7,817.0であるが,

図9 CeB₆の球対称モデル後の差フーリエ俯瞰図。(Bird-eye view of the difference density map after spherical atom refinements of CeB₆.) (a) 340 K, (b) 430 K, (c) 535 K. 等高線は図5と同じ。Ceの近傍および外側の山は各Ce-4f, 5d軌道によるが, 2つの軌道の山の向く方向の組み合わせが各温度で異なっている。

図10 DFHの差フーリエ図。(Difference density map of DFH.) (a) 球対称解析, (b) GAUSSIAN09で計算したMOを固定してCrPを解析, (c) XMO解析. 等高線は $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 間隔. 実線, 一点鎖線, 破線は各正零負の等高線を示す.

この基底関数では119,657.57である. 51個のGTOをそのまま基底関数とすると, N, C, O原子だけで, $306 (= 6 \times 51)$ 個もの基底関数が必要になる. そこで24個の s 軌道の最初の20個を10個ずつまとめて2個に短縮し, 残りの4個はそのまま s 型基底関数とする. すなわち, 24個の基底関数をまとめて6個の基底関数に再編成する. 9個の p 型基底関数も同様に, 最初の5個をまとめ, 残りの4個をそのまま基底関数としたCGTOを採用した. この操作を $(10, 10, 1, 1, 1, 1/5, 1, 1, 1, 1)$ と表現する. H原子の $1s$ 軌道にはR. S. Stewartが求めた $(2, 1, 1, 1)$ CGTO⁶⁵⁾を使用した. 式(12)の短縮係数 $c_{bo,go}$ は定数で, 基底関数ごとに表になっている. 短縮操作の結果, 基底関数の総数は142個となった. DFHは電子を46個もつので, 決定すべきMO係数の数は $3,266 (= 23 \times 142)$ である. DFH結晶は分子間N-H...O水素結合により結晶全体に広がる水素結合のネットワークをもち, 分子対称は C_i である. しかし, N, C, O原子間は sp^2 混成軌道で結合されており, 化学的には平面分子であるので, 分子対称は C_{2h} と近似した. さらにN, C, O原子の内殻 $1s$ 軌道に対応する6個のMOの係数は, 結合にほとんど関与しないので定数とした. その結果, 解析すべきMO係数は788個になった. ただし, 最小二乗計算の各サイクルの計算後, 6個のMOも含めてLöwdin⁴³⁾による再規格直交化を行った.

3.3.2 XMO解析の具体的手順

XMO解析を①～③の手順で行った. ①球対称散乱因子により解析した. 次にHONDO-8⁶⁶⁾でMOを計算したところ, 6個の内殻MOのほかに各, 7, 6, 2, 2個, 計23個の a_g, b_u, a_u, b_g 軌道が電子に占有された. なお, a_u, b_g 軌道は分子面に垂直な p_z 軌道だけを成分とする π -軌道である. a_g, b_u 軌道に p_z 軌道は関与しない. これを出発MOとし, ②MO係数を固定してCrPだけを解析し, 最後に, ③CrPとMO係数を同時に解析するXMO解析を行った. $a_{\min} = 0.22$ までは2.3.2で述べた相関回避法を使わなくても最小二乗計算ができた. 最小二乗計算で同時に解析される変数は20～30個となるが, $a_{\min} = 0.22$ から

始めて相関を回避しつつ0.0に至った. その結果, 標準偏差よりも大きい値をもつ有意MO係数は788個の係数のうち731個, 最小二乗計算で最終的な変化量が標準偏差より小さく, 収束したとみなせる有意係数は694個であった. 最も小さい有意係数は, $a_{21,103} = 0.0033(28)$, 最も大きい非有意係数は $a_{11,43} = 0.024(41)$ であった. 絶対値が0.003以下のMO係数はすべて有意でなかった. ①, ②, ③の解析の最終 R -因子は, 各, 0.026, 0.020, 0.011であった. 結合距離N-HとC-Hは, 球対称解析後の各0.914(9), 0.992(9) Åから, 各1.033(3), 1.032(2) Åと長くなった.

差フーリエ図を図10a～cに示す. 図10aにある結合電子の山は, XMO解析の結果図10cでは消えている. また, 図10b, cにはcuspは現れない. したがって, XMO解析は成功したと考えられる. 図10bはGAUSSIAN09⁶⁷⁾で求めたMOを固定して, 手順②と同様の解析の結果得られた差フーリエ図であるが, 酸素原子周辺とN-N, N-C結合上に山が残り, 実験とは十分一致してしない. HONDOのMOでも同様である. そこでXMO解析の結果得たMOとGAUSSIAN09で計算したMOの電子密度の差を計算した. それらの一部を, 内殻と π 結合以外で最低および最高エネルギー準位をもつ各MO7(a_g), MO22(b_u)について図11a, bの下側に示す. 主としてO原子の $2p_x, 2p_y$ 軌道に, 計算MOとの差が残っているのがわかる. DFHの分子間水素結合を理論計算で無視したことがその一因であろう. また, 上側には2個のMOの電子密度を示す. 低エネルギーのMO7は $2s\sigma$ 軌道を, 高エネルギーのMO22は, $2p_x, 2p_y$ を主たる成分とするのがわかる. 決定すべきMO係数の数に比し, 使用したX線回折斑点数は2,997(独立反射数2,423)であり十分多いとはいえないが, 各係数が全部の構造因子に平等に寄与しているのではなく, 影響を与える構造因子は係数ごとに異なっている. これが, 最小二乗計算が機能した原因であろう.

断熱近似によると, 熱振動する原子群の形成する各

図11 DFHの (a) MO7 (a_g), (b) MO22 (b_u) の電子密度図. (Electron densities (upper) and the difference between experimental and theoretical electron densities (lower) of (a) MO7 (a_g) and (b) mo22 (b_u) orbitals.) 等高線は図10と同じ. 上段, 下段は各々XMO解析で求めたMOの電子密度およびXMOで求めたMOとGAUSSIAN09で計算したMOの電子密度の差.

瞬間における分子構造に対応して、瞬時にMOは変化する. X線回折法では少なくとも数秒以上の時間をかけて強度測定を行うので, XMO解析で求めたMOは, MO理論で求められたものとは異なり, 分子の熱振動により変動するMOを平均したものであり, 現実のものに近いMOである.

3.3.3 XMO解析法の課題

XMO解析法は誕生したばかりであるので, 課題が山積している. 以下①~④の課題が思い浮かぶ. ①式(1)で提示された任意の物理量を求める手法を開拓すること, ②結晶の周期性を利用して分子間相互作用を取り込み, イオン結晶などに適用すること, ③中性子回折法の併用, ④計算時間を大幅に短縮するために, プログラムのベクトル化を行うこと, などである. 課題①で, 式(1)のエネルギーを求める場合, 周期ポテンシャルの定式化が必要である. これはこれまで議論されて基本的には解決されていると考えられる. ほかの物理量も同様であろう. 課題②では, 構造因子は電子密度の周期的な連続性を利用しているので, MOを隣接する単位格子のMOと連結するだけで, 結晶全体に広がるMOが自動的に構造因子に取り込まれる. したがって, 遷移金属を含むイオン結晶などの電子密度も容易に取り扱われ, 配位結合の性質の本質的な理解が深まるであろう. 課題③では, 原

子座標が変わると, すべてのGTO間の二中心散乱因子を計算し直す必要があるので, 膨大な計算時間が必要になる. 中性子回折法で正確な原子座標と温度因子が得られ, XMO解析でこれらを定数とできれば, この問題は解決する. また, 水素原子位置はXMO解析で真の値に近くなったと思われるが, 非常に不安定な変数であることには変わりはない. 中性子構造解析とXMO解析法の協同が必要となろう. 課題④では, XMO解析では膨大な計算が行われる. XMO解析を一般化するためにはこの課題の克服は必須である.

4. 今後の展望

化学結合を形成する電子はすべての物性の鍵を握る. 著者はこの点を恩師齊藤喜彦教授に訴え, 電子密度解析をテーマとして研究を始めさせていただいた. 同教授からも, 岩田深雪博士, 小林速男博士をはじめとする周囲の優秀な先輩・同僚方からも, 常に結晶構造を決定するだけでは意味がないと指摘されていた. そのため, 直接法の普及により専門家の手を離れつつあった「X線結晶構造解析の将来の開拓」も隠れたテーマであった. 波動関数に基づくX線電子密度解析は, 式(1)に基づく周期的結晶場中の物性値の算出など, 次に続く課題は山積しているが, XMO解析により一応完成した. AOやMO

がX線回折法で求められるので、これまでとはまったく異なる視点で、すでに結晶構造が決定された化合物も含めて、すべての結晶構造を見直すことができる。図11で示したように、理論で求めるMOは電子構造モデルに依存するが、XMO法で求めるMOは測定電子密度をできるだけ反映しようとする。このため、CeB₆で示したように、未知の現象の発見に至る可能性が高い。XMO解析により典型元素からなる無機化合物もX線電子密度解析の対象になるので、XMO解析はエレクトライドのような革新的な化合物の発見やその物性の予測などの有力な手段となるであろう。量子力学に直結する一般的な解析法まで届いたので、X線回折法の未来を切り開くというX線電子密度解析に託された使命の一部は果たされたと思う。

前述の橋爪博士も述べられているが、電子密度解析というと特別なものと思われるようであるが、現在の装置は高度化し統計誤差1%以下の構造因子が容易に測定できる。X線構造解析ができる研究者ならば、誰でも参入できる分野である。多大な計算時間も、構造因子を測定反射ごとに計算するX線解析では、プログラムの並列化により、大幅に短縮できるのである。X線結晶学の研究者によるX線分子軌道解析が普通に行われる日も近いと思われる。

謝 辞

恩師故齊藤喜彦教授、東京工業大学在職中にお世話になった丸茂文幸教授、米国留学中にお世話になった故P. Coppens教授、KCuF₃研究でXAO解析の端緒となるご示唆をいただいた小林宏教授、XMO解析の初期段階でMO法をご教授いただいた岩田末廣教授、CeB₆の研究の重要性を指摘され、ご支援いただいた藤井保彦教授、XAO/XMO解析法について、真摯なご議論をいただいた、故R. Stewart教授に深甚な感謝を捧げます。さいごに研究にご協力いただいた竹中康之博士をはじめとする東京工業大学在職時の学生諸君、名古屋工業大学在職時の蒔田良子博士、舟橋司朗博士、坂倉輝俊博士と研究室の学生諸君に感謝を捧げます。

文 献

- 1) J. C. Slater: Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 2, McGraw-Hill, New York (1960).
- 2) R. W. James and G. W. Brindley: *Phil. Mag.* **12**, 81 (1931).
- 3) R. McWeeny: *Acta Cryst.* **4**, 513 (1951).
- 4) R. McWeeny: *Acta Cryst.* **5**, 463 (1952).
- 5) R. McWeeny: *Acta Cryst.* **6**, 631 (1953).
- 6) R. McWeeny: *Acta Cryst.* **7**, 180 (1954).
- 7) B. Dawson: *Acta Cryst.* **17**, 990 (1964).
- 8) B. Dawson: *Acta Cryst.* **17**, 997 (1964).
- 9) B. Dawson: *Proc. Roy. Soc. A* **298**, 255 (1966).
- 10) R. F. Stewart: *J. Chem. Phys.* **51**, 4569 (1969).

- 11) W. L. Clinton, C. Frishberg, L. J. Massa and P. Oldfield: *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **7**, 505 (1973).
- 12) L. Massa, M. Goldberg, C. Frishberg, R. F. Boehme and S. J. La Placa: *Phys. Rev. Lett.* **55**, 622 (1985).
- 13) S. T. Howard, J. P. Huke, P. R. Malinson and C. S. Frampton: *Phys. Rev. B* **49**, 7124 (1994).
- 14) F. L. Hirshfeld: *Acta Cryst.* **B27**, 769 (1971).
- 15) M. Harel and F. L. Hirshfeld: *Acta Cryst.* **B31**, 162 (1975).
- 16) K. Kurki-Suonio: *Acta Cryst.* **A24**, 379 (1968).
- 17) R. F. Stewart: *J. Chem. Phys.* **57**, 1664 (1972).
- 18) R. F. Stewart: *J. Chem. Phys.* **58**, 1668 (1973).
- 19) N. K. Hansen and P. Coppens: *Acta Cryst.* **A34**, 909 (1978).
- 20) R. F. W. Bader: Atoms in molecules. A quantum theory, Clarendon Press, Oxford (1994).
- 21) K. Tanaka, E. Elkaim, Liang Li, Zhu Nai Jue and P. Coppens: *J. Chem. Phys.* **84**, 6969 (1986).
- 22) D. Hashizume: *J. Cryst. Soc. Jpn.* **56**, 313 (2014).
- 23) B. Dawson, A. C. Hurley and V. W. Maslen: *Proc. Roy. Soc. A*, **298**, 289 (1966).
- 24) B. T. M. Willis: *Acta Cryst.* **A25**, 277 (1969).
- 25) K. Tanaka and F. Marumo: *Acta Cryst.* **A39**, 631 (1983).
- 26) P. R. Mallinson, T. Koritsanszky, E. Elkaim, N. Li and P. Coppens: *Acta Cryst.* **A44**, 336 (1988).
- 27) U. H. Zucker and H. Schulz: *Acta Cryst.* **A38**, 563 (1982).
- 28) D. Jayatilaka: *Phys. Rev. Lett.* **B29**, 822 (1998).
- 29) D. Jayatilaka and D. J. Grimwood: *Acta Cryst.* **A57**, 76 (2001).
- 30) K. Tanaka and Y. Saito: *Acta Cryst.* **A31**, 841 (1978).
- 31) K. Tanaka, S. Kumazawa, M. Tsubokawa, S. Maruno and I. Shirogami: *Acta Cryst.* **A50**, 246 (1994).
- 32) Y. Takenaka, T. Sakakura, K. Tanaka and S. Kishimoto: *Acta Cryst.* **A64**, C566 (2008).
- 33) K. Tanaka and Y. Takenaka: Recent advances in Crystallography, edited by J. B. Benedict, ch.11 (<https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-crystallography/xao-analysis-ao-s-and-their-populations-in-crystal-fields>) IntechOpen, Rijeka, Croatia (2012).
- 34) K. Tanaka, R. Makita, S. Funahashi, T. Komori and Zaw Win: *Acta Cryst.* **A64**, 437 (2008).
- 35) P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, and Y. W. Yang: *Acta Cryst.* **A35**, 63 (1979).
- 36) J. B. Mann: Report LA3691, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA (1968).
- 37) D. A. Liberman, D. T. Cromer and I. T. Waber: *Comput. Phys. Commun.* **2**, 107 (1971).
- 38) E. U. Condon and G. H. Shortley: Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press (1967).
- 39) H. Kamimura, S. Sugano and Y. Tanabe: Ligand Field Theory and its Application, Syokabo, Tokyo (1969).
- 40) K. Tanaka: *Acta Cryst.* **A44**, 1002 (1988).
- 41) W. C. Hamilton: Statistics in physical science, The Ronald press company, New York (1964).
- 42) K. Tanaka: *Acta Cryst.* **A74**, 345 (2018).
- 43) P. O. Löwdin: *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- 44) M. Iwata and Y. Saito: *Acta Cryst.* **B29**, 822 (1973).
- 45) M. Iwata: *Acta Cryst.* **B33**, 59 (1977).
- 46) N. Kijima, K. Tanaka and F. Marumo: *Acta Cryst.* **B39**, 557 (1983).
- 47) N. Miyata, K. Tanaka and F. Marumo: *Acta Cryst.* **B39**, 561 (1983).
- 48) N. Kijima, K. Tanaka and F. Marumo: *Acta Cryst.* **B37**, 545

- (1981).
- 49) K. Tanaka, M. Konishi and F. Marumo: *Acta Cryst.* **B35**, 1303 (1979).
- 50) K. Tanaka and F. Marumo: *Acta Cryst.* **B38**, 1422 (1982).
- 51) T. Ishiguro, N. Ishizawa, M. Mizutani, M. Kato, K. Tanaka and F. Marumo: *Acta Cryst.* **B39**, 564 (1983).
- 52) K. Tanaka: *Acta Cryst.* **B49**, 1001 (1993).
- 53) K. Tanaka and Y. Ōnuki: *Acta Cryst.* **B58**, 423 (2002).
- 54) W. L. Bond: *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 344 (1951).
- 55) K. Tanaka, S. Kumazawa, M. Tsubokawa, S. Maruno and I. Shirotni: *Acta Cryst.* **A50**, 246 (1994).
- 56) K. Tanaka, Y. Kato and Y. Ōnuki: *Acta Cryst.* **B53**, 143 (1997).
- 57) R. Makita, K. Tanaka, Y. Ōnuki and H. Tatewaki: *Acta Cryst.* **B63**, 683 (2007).
- 58) R. Makita, K. Tanaka and Y. Ōnuki: *Acta Cryst.* **B64**, 534 (2008).
- 59) R. A. Young: *J. Sci. Instrum.* **43**, 449 (1966).
- 60) G. E. Brown, S. Sueno and C. T. Prewitt: *Am. Mineral.* **58**, 698 (1973).
- 61) E. Zirngiebl, B. Hillerbrands S. Blumenroder, G. Guntherodt, M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter, K. Winzer and Z. Fisk: *Phys. Rev. B*, **30**, 4052 (1984).
- 62) S. Souma, Y. Iida, T. Sato, T. Takahashi and S. Kunii: *Physica B*, **351**, 283 (2004).
- 63) P. V. D. Heide, H. W. T. Cate, L. M. T. Dam, R. A. D. Groot and A. R. D. Vroomen: *J. Phys. F Met. Phys.* **16**, 1617 (1986).
- 64) S. Huzinaga, M. Klobukowski and H. Tatewaki: *Can. J. Chem.* **63**, 1812 (1985).
- 65) R. F. Stewart: *J. Chem. Phys.* **50**, 2485 (1969).
- 66) M. Dupius and A. Farazdel: HONDO-8 from MOTECC-90 (1990). Original version is HONDO 76 by M. Dupius, J. Rys and H. F. King: *J. Chem. Phys.* **65**, 111 (1976).
- 67) Gaussian 09, Revision E.01, (2013). M. J. Frisch ほか 73 名: Gaussian, Inc., Wallingford CT

プロフィール

田中清明 Kiyooki TANAKA
 (公財)名古屋産業科学研究所研究部
 Research Division, Nagoya Industrial Science
 Research Institute
 〒464-0819 名古屋市千種区四谷通1丁目13番地
 Yotsuya tori 1-13, Chikusa-ku, Nagoya 466-8555,
 Japan
 e-mail: tanaka.kiyooki@nisri.jp
 最終学歴: 東京大学理学研究科化学専攻博士課程
 専門分野: 物理化学, 結晶学
 現在の研究テーマ: X線分子軌道解析法の開発
 趣味: 囲碁, ゴルフ