超精密結晶構造解析による価電子の可視化

東北大学多元物質科学研究所 木村宏之

坂倉輝俊,中野隆裕,野田幸男(東北大多元研) 石川喜久,岸本俊二(KEK物構研) 十倉好紀(RIKEN/東大) 宮坂茂樹(阪大)

PF研究会「次世代放射光光源を用いた構造物性研究への期待」2015.7.27-28





多重自由度の共奏・競合





量子ビーム(放射光・中性子・ミュオン等)による時空間階層構造の研究 回折実験 → Where the atoms (Charge, Spin, Orbital) are ?





多重自由度の共奏・競合



超精密結晶構造解析(X線・放射光)による straightforward なアプローチ

観測の高度化

より小さなもの 隠れたもの より速い動き より正確に 選んで観る







 K_2CuF_4

0



YTiO₃



Ito & Akimitsu, JPSJ 40, 1333 (1976).

Ichikawa, et al., Physica B 281&282, 482 (2000).



価電子分布の観測 - 共鳴X線散乱



LaMnO₃

YTiO₃



モデルに基づく解析 → モデルフリーで可視化

Murakami, et al., PRL 81, 582 (1998).

Nakao, et al., PRB 66, 184419 (2002).







位相を如何にして得るか?

位相を直接観測する

可能な限り正しい {IF(G)I} を可能な限り多く観測して位相を推定

- ・正しい強度測定 <mark>吸収・消衰効果,photon counting,多重反射</mark>
- ・正しい解析 電子密度のモデリング(多極子展開 → 波動関数の2乗)





・球形結晶、微小結晶

→ 吸収補正, 消衰効果補正を最小に



直径 50 μm 球単結晶

・Photon counting 検出器 (APD)

→ 係数線形性 up to 10⁷ cps (error < 1 %)





APD: Avalanche PhotoDiode $\rightarrow R_{int}(F) = 0.49 \%$

SC: Scintillation Counter $\rightarrow R_{int}(F) = 0.67 \%$





・多重散乱の回避

1つのブラッグ反射が満たす無限の回折条件

→ 多重散乱が消える条件で強度測定





2次元検出器では不可能

4軸回折計@ KEK-PF BL-14A

極端に非効率な事を徹底的にやる







YTiO3の構造解析



等価反射のばらつきが激減

赤:従来測定 → R(F) = 2.1 %
緑:多重散乱回避測定 → R(F) = 1.0 %
測定点数:12251(1734) 全て使用
非等方性調和熱振動
Q_{max} = 1.2 Å⁻¹
擬原子モデル

 $\rho_{\text{atomic}}(r) = \rho_{\text{core}}(r) + P_{\text{v}}\kappa^3\rho_{\text{valence}}(\kappa r)$

	core	spherical valence
Y ³⁺	[Ar] 3 <i>d</i> ¹⁰	$4s^2 4p^6$
Ti ³⁺	[Ne] 3 <i>s</i> ²	$3p^{6} \frac{3d^{0}}{3}$
O ²⁻		$2s^2 2p^6$









多極子展開法 by Hansen & Coppens Hansen and Coppens, Acta Cryst. A 34, 909 (1978).

$$\begin{split} \rho_{atomic}(r) &= \rho_{core}(r) + P_{v}\kappa'^{3}\rho_{valence}(\kappa'r) \\ &+ \sum_{l=0}^{l_{max}}\kappa''^{3}R_{l}(\kappa''r)\sum_{m=0}^{l}P_{lm\pm}d_{lm\pm}(\theta,\varphi) \\ &+ \sum_{l=0}^{l_{max}}\kappa''^{3}R_{l}(\kappa''r)\sum_{m=0}^{l_{max}}P_{lm\pm}d_{lm\pm}(\theta,\varphi) \\ &+ \sum_{l=0}^{l_{max}}\kappa''^{3}R_{l}(\kappa''r)\sum_{m=0}^{l_{max}}P_{lm}(\theta,\varphi) + \sum_{l=0}^{l_{max}}P_{lm}(\theta,\varphi) \\ &+ \sum_{l=0}^{l_{max}}\kappa''^{3}R_{l}(\kappa''r)\sum_{m=0}^{l_{max}}P_{lm}(\theta,\varphi) \\ &+ \sum_{l=0}^{l_{max}}\kappa''^{3}R_{l}(\kappa''r$$

電子密度を実関数の1次で展開

→ 波動関数の2乗(球面調和関数の2乗)



正しい解析のために



X-ray Atomic Orbital (XAO) 解析法

Tanaka, et al., Acta Cryst. A 64, 437 (2008).

$$\begin{split} f(\mathbf{h}) &= \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}} \, \mathrm{d} \mathbf{r} \\ &= \langle \psi_{nlm} | e^{2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}} | \psi_{n?l'm} \rangle \\ &= \langle \psi_{nlm} | \sum_{k=0}^{\infty} i^{\infty}_{k} 4\pi/(2k+1) j_{k}(qr) \sum_{s-k}^{\infty} Y_{k,s}(\theta, \phi) Y^{*}_{k,s}(\theta', \phi') | \psi_{n'l'm} \rangle \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(\mathbf{r}) \rangle \sum_{s-k}^{k} Y^{*}_{k,s}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \left(\sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \left(\sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \left(\sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \left(\sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \left(\sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \left(\sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \left(\sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n?l'}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{nl}(r) | j_{k}(qr) | R_{n}(r) \rangle Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') C^{k}(lm, l'm') \\ &= \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} i^{k} \sqrt{4\pi(2k+1)} \langle R_{n}(r) | j_{k}(qr) | R_{n}(r) \rangle Y^{k}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') | Y^{*}_{k,(m-m')}(\theta', \phi') \rangle$$

波動関数を基底

→ 結合係数を実測電子密度から最適化





中性 Sc ([Ar] 4s² 3d¹) 原子の Slater-Type Orbital (STO) → 軌道散乱因子



中性 Sc-3d¹ 原子の波動関数の散乱因子 → フーリエ逆変換

複素波動関数

実波動関数

