

PF BL-14A におけるデータ主導の軌道波動関数決定法の開発

坂倉輝俊¹, 石川喜久², 木村宏之¹, 野田幸男^{1,2}, 竹中康之³, 田中清明⁴, 岸本俊二²

¹東北大学多元物質科学研究所, ²高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所,

³北海道教育大学函館校, ⁴名古屋産業科学研究所

Development of Data-Driven Orbital Wave Function Determination at PF BL-14A

Terutoshi SAKAKURA¹, Yoshihisa ISHIKAWA², Hiroyuki KIMURA¹, Yukio NODA^{1,2}, Yasuyuki TAKENAKA³, Kiyooki TANAKA⁴, Shunji KISHIMOTO²

¹IMRAM, Tohoku University, ²IMSS, High Energy Accelerator Organization,

³Hokkaido University of Education Hakodate Campus, ⁴Nagoya Industrial Science Research Institute

Abstract

単結晶X線回折法はデータ主導で結晶の未知構造を解き明かす手法としてこれまで用いられてきた。しかしながら、原理上はデータ主導で軌道波動関数を解き明かす手法である。この理想と現実とのギャップを埋めるのはデータ計測と解析の両面において「精度」と「確度」を追求する事である。今回、PF-BL14Aにおいて、多重散乱回避測定と特製の複数素子積層型のAPD検出器を用いる事で、計測におけるこれらの課題を克服した。また、解析においても軌道波動関数を直接的に取り扱い解析するソフトウェアを開発する事で文字通りのデータ主導の軌道波動関数計測法が可能となりつつある。

1. はじめに

X線結晶構造解析は100年の歴史を持ち、計算機の発達した今日では未知の結晶構造を解く上で不可欠なツールとなっている。その原理は「結晶内の電子密度分布をフーリエ変換するとこれが回折X線の振幅を与える式となる」という事に基づいている。回折X線の振幅は回折強度の平方根で与えられるので、観測したあらゆるBragg点の振幅を説明できるような電子密度分布を統計推定で復元できれば、結晶内の電子密度分布すなわち結晶構造が解けた事になるのである。通常のX線回折で得られる独立な情報を含むデータ点の数は一般には数千点以上に上り、この膨大な情報量が結晶構造についての理論予測に非依存な解を得る事を可能としている。未知の結晶構造を解く手続きは定型化されており、今やデータさえ得られれば結晶構造を解明できると言っても過言ではなくなっている。このような意味においてX線回折法は「データ主導で未知の結晶構造を決める手法」と言える。

しかしながら、「結晶内の電子密度」＝「結晶構造」という解釈は少し粗っぽく、古典的なイメージである。より厳密には「結晶内の電子密度」＝「結晶内の軌道波動関数の二乗」である。すなわち、X線結晶構造解析法とは「データ主導で軌道波動関数の二乗を決める手法」と言ってもよい。今日の物質科学研究は第一原理計算等により求めた波動関数を的確に批評し得る計測法を必要としており、X線回折はこの理想に最も近づける可能性を秘めた類稀な手法と言える。

それでは何故、これまでのX線回折法ではそれが出来なかったのだろうか。それは計測と解析の両面において「精

度」と「確度」が足りていなかったという事に尽きる。ここで精度とはある計測を行う際にその値がどの程度のばらつきを持って観測されるかを指す言葉であり、確度とは真の値に観測値がどの程度近いのかを表す言葉である。従って、的を狙った際に100%の確率で的の中心から遠く外れた同一点に当たるような射的の場合には、精度は高いが確度は低いと言える。

まず、計測という観点から見た場合、今日の計測技術において確度を低くしている主要因は多重散乱の混入である。多重散乱は上述のX線回折の原理の範疇では説明できないメカニズムによって起きるので、系統誤差を与える。他の系統誤差には吸収や消衰効果等が挙げられるが、これらは適切な補正法が確立されており、一般には除去されている。これに対し、多重散乱は理論的に取り扱いが煩雑であるという理由から補正や回避が適切に行われて来なかった。精度を低くしている主要因は統計精度の不足である。統計精度を高めるには高輝度光を用い、それを数え落とさない検出器を使う必要がある。しかしながら、旧来のシンチレーションカウンター等の検出器では計数の飽和による数え落としを生じるのが一般であった。

また、解析という観点から見た場合、精度については解析ソフトウェア内で用いる浮動小数点に倍精度を採用する事とデータの桁数に注意を払いさえすればそれほど問題になる事は無い。しかしながら、確度については大いに問題があった。それは前述の「結晶内の電子密度」＝「結晶構造」という見方で結晶構造解析ソフトウェアが組まれており、電子密度を闇雲に高次の展開関数系を使って表現しようという発想が採用されているからである。フィッテ

イングすべき電子密度は3次元的な広がりを持っているので、闇雲にフィッティングしたのでは「データ数」>「パラメータ数」の関係が満たされなくなる上に、高次項と低次項の間でのパラメータ間の相関が強くなり、一次従属性が出て来る。これでは適切な解に収束しない。また、専門的な話になるので簡単にしか触れないが、今日に至るまで精密データの解析の定石法として君臨している Hansen & Coppens の多極子展開法 [1] では、球対称な電子密度で表現しきれずに残った正と負の値を持つ電子密度を双極子や四重極子などの高次分極関数の展開で表現するが、その動径分布関数はソフトウェアユーザー自身が次元の等しい極毎に一つの Slater Type Orbital (STO) で与えて解析する必要がある。これはとてつもない難題で、そのような STO を適切に与えられるのであれば、既に軌道波動関数の形状は解明済みであろうと思う程度である。また、このようなモデルで解析された電子密度から量子論的描像に適切に変換する事も同様に難題である。電子密度は軌道波動関数の二乗で表わされるのであるから、その数学的体系を重視して表現型を構成しない限り最大限の情報抽出と量子論的描像での理解には繋がらない。波動関数の満たすべき表現は場の対称性という観点から、数学的にある程度絞り込むことが可能である。その先の波動関数決定のプロセスにおいてエネルギー最適化という手法を選べばそれは第一原理計算になり、X線回折により得られたデータへのフィッティングという手法を選べば我々の開発している「データ主導の軌道波動関数決定法」となる。この方向性であれば、他手法から得られた見も統合的に解析に組み込み、「マルチプローブによるデータ主導の波動関数決定法」への発展も視野に入れる事が可能である。この場合には、それらの手法間の関係性を記述した数式が必要となる。そのような式も基本的には近似のレベルを下げて、波動関数でモデルを記述する方向性である事が多いと考えられる。このように、より厳密で開発コストの大きなソフトウェアが計測の現場で必要となって来ており、これに取り組みない限りこれまでの計測限界を越えられないのが現状と言える。

このように「個々の計測手法が相互にどう繋がり、データ主導の波動関数決定法へと発展すべきか」という視点に立つと、波動関数で直接的に回折X線の振幅を記述し、実測と突き合わせるという方向性はその初歩であり重要である。我々は BL-14A の水平型4軸回折計と Avalanche Photodiode (APD) 検出器を用いてこの問題の解決に取り組んで来た。

2. BL-14A：水平型4軸回折計とAPD検出器

田中、竹中、坂倉の3人がBL-14Aを使い始めたのは今から10年程前の事である。BL-14は世界で唯一の垂直ウィグラーを採用しており、BL-14Aでは縦偏光を利用した水平型4軸回折計を利用できる。水平型4軸回折計の強みの一つは検出器や回折強度計測時の結晶の回転軸が鉛直方向にあり、重力の影響を受けない安定したスキャンスピードと高速な軸の移動が可能であるという事である。また、

4軸回折計は多重散乱の回避を可能とする。ある逆格子点が回折条件を満たすような入射光と結晶方位の幾何学的位置関係は一定の軌跡を描くため、ある種の任意性がある。この軌跡上で最も多重散乱の混入が抑えられると予測される点をコンピューターシミュレーションにより算出し、その幾何学的条件下で高精度データを計測するのが多重散乱回避法であり、そのソフトウェアは田中等により開発された [2]。この計測が実現可能な回折計はオイラー角の3軸独立回転機構を結晶回転のために備えている必要がある。X線結晶構造解析データを取得する上で、今日の一般的なデザインとなっている結晶回転に2軸しか備えていない回折計では、結晶回転の自由度が足らず、このような計測は不可能である。このような放射光ビームラインとして極めて稀な条件が揃っていた事からこのビームラインでの軌道波動関数計測の研究に着手した訳である。

この研究で最も重要な役割を果たしたのは、岸本等の開発した複数素子積層型の APD 検出器である [3]。4軸回折計で通常用いるのはシンチレーションカウンター (SC) であるが、この検出器では数 10 Kcps 迄しか信頼できる計測は行えず、これを超える回折強度が観測されてしまう場合には減衰板と呼ばれる金属箔を光路に差し挟み、わざわざ強度を落として計測する。これに対し複数素子積層型の APD 検出器は 100 Mcps に至るまではこのような減衰板を必要とせず、高輝度光を活かした高精度な計測が可能であった。

もう一点、このビームラインの優れていた点は回折計以外の大部分が研究者たちによる製作物であったという事である。制御ソフトウェアもユーザー自身が管理できる形になっており、ブラックボックス化されている部分は無かった。竹中が制御ソフトウェアの維持管理を担当し、坂倉がデータリダクションソフトウェアの整備を主として担当する形で精度と確度の追求は進んだ。以下では坂倉、岸本、石川、木村、野田によって行われた上記技術開発の評価実験の結果を紹介する。

3. 計測における課題の克服

BL-14A で APD 検出器を用いて計測を行った際に多重散乱回避の有無により計測強度にどの程度の差が出るのかを Fig. 1 に示す。計測条件の詳細は Table 1 に示した。Fig. 1 の横軸は多重散乱回避を行った場合の回折強度で縦軸は多重散乱回避を行わなかった場合の回折強度である。測定試料は YMn_2O_5 である。a- 映進面と b- 映進面による禁制反射と、比較的強度の弱い許容反射の強度が、多重散乱回避を行わない場合には強めに出る傾向が見て取れる。多重散乱は強度の増減の双方に働き得る効果であるが、本来観測されるべき強度が零に近い程、強度を増す方向にしか寄与しなくなる。大方の電子が回折波の振幅を弱め合うように作用する中で、異方的に分布する電子のみが強めあうならば、異方的な電子密度の回折波の振幅への寄与率は高い。しかしながら、このような反射の強度は当然ながら弱いので、この領域の強度が多重散乱による系統誤差に埋もれる

Table 1 Experimental details of the data used for Fig.1 and 2.

λ	0.7538 Å
Temperature	RT
Chemical formula	YMn ₂ O ₅
Spacegroup	<i>Pbam</i>
Number of reflections	all / independent
allowed	1080 / 305
a-glide extinc.	68 / 28
b-glide extinc.	79 / 24
Completeness	1.0
Measured space	4 octants (+++ , -+- , +-+ , +++)
Redundancy	3.45
$2\theta_{\max}$	50.5°
$N_{\text{parameters}}$	45
Refinement Software	JANA2006

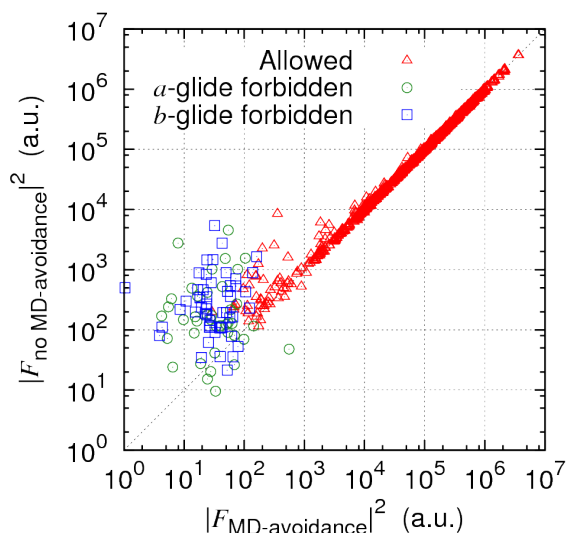


Figure 1 Difference of LP-corrected intensities between multiple-diffraction (MD) avoided measurement and no MD avoided one for YMn₂O₅ single crystal.

と価電子などの異方的な情報を得る事は出来ない。多重散乱の回避を行っていない通常の測定法では電子密度の異方性に関する詳細は信頼できるものではないと言える。Fig. 1 に示した各々のデータで結晶構造を解いた後に実測から解析モデルによる計算値の差を取って得られた差フーリエ合成による差分の電子密度分布を Fig. 2 に示す。(a) は多重散乱回避を行った場合、(b) は多重散乱回避を行わなかった場合である。実測と解析結果との差分は理想的な測定では零になるが、(b) では黄色で示した正や水色で示す負の電子密度が多く残り、系統誤差によるノイズが顕著である。また、解析によって得られた各原子の 90% の存在確率密度を示す熱楕円体も図中に描画してあるが、その形状も (b) では (a) に比較して若干扁平になっている。これも系統誤差によるノイズが解析結果に反映されたためと考えられる。

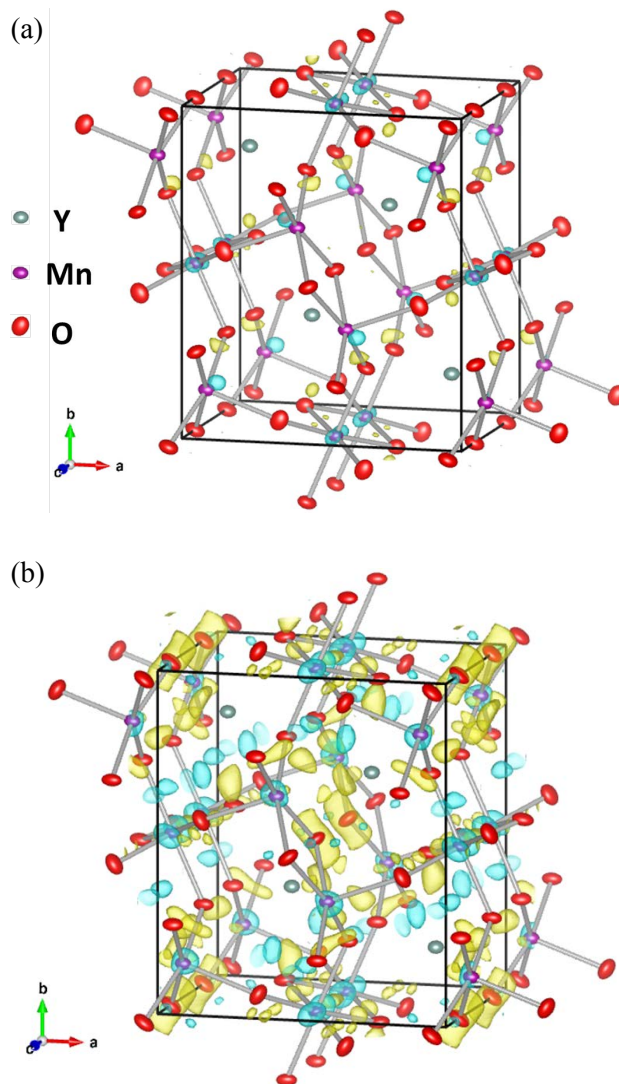


Figure 2 Residual electron density maps of YMn₂O₅ for (a) MD-avoided measurement and (b) no MD-avoided one. Isosurfaces in yellow is +0.3 eÅ⁻³ and in sky blue is -0.3 eÅ⁻³. Atoms are shown as 90% probability density surface and Mn-O bonds are illustrated as sticks. Highest peaks are +0.35 eÅ⁻³ for (a) and +0.70 eÅ⁻³ for (b), and deepest holes are -0.42 eÅ⁻³ for (a) and -0.56 eÅ⁻³ for (b).

次に、統計精度の重要性についてであるが、検出器の数え落とし率を同程度に抑えた条件で比較すると APD 検出器は SC に比して 1000 倍もの計数を可能とする。この評価実験についての結果の詳細は別の機会に示す事にするが、SC での計測では統計精度が不足 Fig. 2 と同様にノイズに埋もれるという結果が得られる。現在 BL-14A では一般的な計測条件であれば一日に 5000 点のデータを計測でき、大抵の試料では 1~3 日の計測を行っている。従って、SC では非現実的な計測になる事が容易に理解できよう。

このようにして「確度」と「精度」を高めるとどのような計測が可能となるのかを Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は KNiF₃ の差フーリエ合成図で、球対称な中性原子と調和熱振動モデルを用いて解析した後の実測とモデルとの差分の電子密度を示している。最小二乗法には「立てられたモデルで表現できる範囲で可能な限り実測を再現できるように

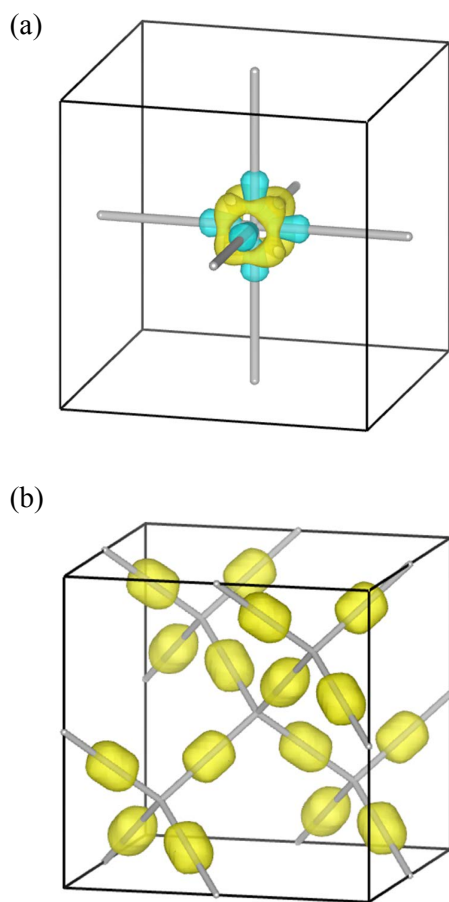


Figure 3 Residual electron density maps of (a) KNiF₃ and (b) Si. The both maps are calculated after a refinement using neutral and spherical atomic model. The central atom in (a) is Ni and Ni-F bonds are shown as sticks. For (b), Si-Si bonds are illustrated as sticks. Isosurfaces are +0.4 eÅ⁻³ (yellow) and -0.4 eÅ⁻³ (sky blue) for (a) and +0.1 eÅ⁻³ (yellow) for (b). Negative isosurfaces are omitted in (b).

フィッティングする」という性質があるので、この手の差フーリエ合成図では電子密度の零点は信用できないが、どのような異方性が実測データに含まれているのかは明瞭に検出できる。図中に黄色で示した正の残渣は Ni-3d⁸ の t_{2g}⁶ に由来の電子密度を示しており、水色で示した負の残渣は e_g² のホール軌道に対応する事が理解できる。このように異方性に関する理論予測を一切利用せずに、データ主導で見えるべき異方性を明瞭に検出できる訳である。Fig. 3(b)には全く同様にして得られた Si の差フーリエ合成図から、正の残渣電子密度のみを描いたものを示す。σ ボンドが明瞭に検出できている。BL-14A は軌道波動関数の直接的な計測に堪えるデータ計測を行えるビームラインとなった。

4. 解析における課題の克服

上述のように計測における課題が概ね解決した事から、「軌道波動関数を直接的に取り扱う解析法の確立」が残された課題となった。これを実現するための理論体系は田中等によって 2008 年に纏められており、X-ray Atomic

Orbital Analysis (XAO 解析法) と命名されている [4]。この理論に基づくソフトウェアの開発に坂倉が着手したのは 4 年近く前の事である。軌道波動関数を直接的に用いて軌道散乱因子を計算し、それを実測と比較するという一方向だけの計算であればソフトウェア開発はそれ程難しくはない。しかしながら、軌道波動関数の線形結合係数や動径波動関数の伸縮因子といった階層構造の最下層に位置する様なパラメータを最小二乗法で決めるとなると構造は複雑になる。各パラメータに関しての微分係数の計算を行うだけでも深い階層構造を持つので計算するタイミング等にも注意が必要である。このタイミングを間違えると 10 倍、100 倍といった計算時間を要するようになり、実用に堪えなくなる。また、ユーザー定義のパラメータ間の一次従属性を記述した数式を構文解析して二分木で保存しておくような関数電卓の作製と埋め込みも必要である。他にも独立な変数の微係数のみを行列に転送したり、各サイクルで求めた変数をパラメータにフィードバックしたりする変数管理システム等々、アプリケーションソフトウェア開発としての高度な技術が必要とされる。また、消衰効果の補正等のこの分野の理論にも勿論習熟していなくてはならず、アイデアを形にするのが何とも面倒であった。

こうして面倒な開発の末に何とか軌道波動関数を直接的にモデリングして解析できるようになったソフトウェアを使い YTiO₃ の実測データに対して Ti-3d¹ の軌道波動関数の決定を行った。得られた軌道波動関数の電子密度分布を Fig. 4 に示す。図中の結合は Ti-O 結合のみを示し、Y 原子は省略している。尚、Fig. 4 は得られた軌道波動関数を二乗して直接描画したのではなく、一度フーリエ変換する事で散乱因子に直し、熱振動の影響も畳み込んだ上で再度フーリエ逆変換を行って得られたものである。精度と確度を高めれば、これ程高精細に X 線回折で電子を捉える事が理

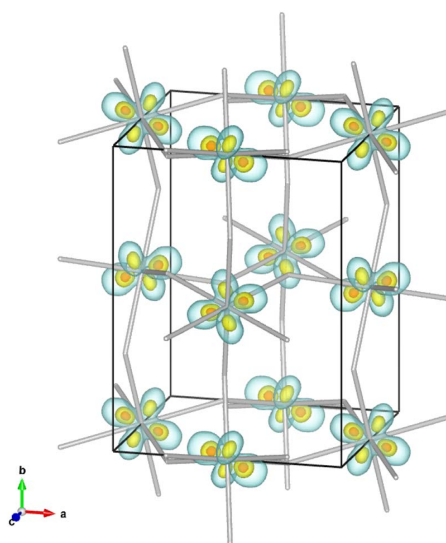


Figure 4 Electron density distribution of orbitally ordered Ti-3d¹ in YTiO₃ calculated from the experimentally determined orbital wavefunction. Isosurfaces are +1.0 eÅ⁻³ (red), +0.6 eÅ⁻³ (yellow), and +0.2 eÅ⁻³ (sky blue).

論上可能な訳である。図中に示した電子密度の等数値面は水色、黄色、赤の順で高くなっている。この結果の意味する物質科学研究としての詳細は執筆中の原著論文に譲る事にして、本稿では単結晶X線回折法から、データ主導で Fig. 4 に示すような軌道波動関数の決定が出来るような時代が正に到来したという事だけ紹介しておく。我々がこの解析で行った事は、先ず、群論と結晶場理論等から考えて確かな情報 (t_g 軌道への e_g 軌道の混成までは考慮の必要がない) を使って解の存在域を絞り込み、次に χ 二乗分布の最小化を行う事でエネルギー最適化を用いる事なく、実測から軌道波動関数を決定したという事である。このように数学的、物理学的制約や他手法から得られた確かな情報等を取り込み、第一原理計算に非依存で実態を解明する事が計測の目指すべき姿であろうと考える。勿論、単一の手法では得られない情報もある。その際は他手法を用いる事で解の存在域の絞り込みを行う訳である。

余談になるが、本稿の読者の一部には最大エントロピー法 (MEM 法) も我々の手法と同じ事の出来る類似の手法と思われる方が見えるかもしれない。しかしながら、現行の MEM 法はここで述べたような最尤推定法等を用いて回折波の位相を復元し終えたデータに対してしか用いる事が出来ない。また、現行の MEM 法のやり方では密度分布をパラメータとして扱っているので量子論的な描像を得る事が出来ない。量子論的な描像を得るためには用いる場所の見直しが必要である。また、MEM 法は、知り得る限りの確かな情報に欠けて適切なモデルを解析的な表現として数学的に記述しにくいような物質でこそ威力を発揮する事にも注意したいところである。

5. おわりに

本稿では、我々がこのような方向性を選んで地道なバグ出しに取り組んできた理由と、それによりどのような計測と情報抽出が可能になって来たのかについて簡単に紹介させて頂いた。精度と確度を追求する事の重要性と、そのために必要とされる系統誤差や統計誤差の切り分けや、洗練されたハードウェアとソフトウェアの両者を揃えていく事の重要性を、本稿で多少なりともお伝えできたなら幸いである。

尚、このような成果が得られるようになったのは世代を超えたバトン繋ぎとご支援があったからであり、関係者の皆様に感謝申し上げます。制御ソフトウェアは当時 NIMS の博士研究員であられた J. R. Hester 博士から引継ぎ、BL-14A での計測のノウハウは石澤伸夫名誉教授にご教授頂いたのが始まりです。また、 YTiO_3 の軌道秩序観測に関する研究は十倉好紀教授との共同研究によるものです。

本研究は基盤研究 (A) 21244051, 挑戦的萌芽研究 23654098, 基盤研究 (B) 24340064, および基盤研究 (A) 15H02038 の支援の下に行われました。

引用文献

- [1] N. K. Hansen and P. Coppens, *Acta Cryst.* **A34**, 909 (1978).
- [2] K. Tanaka, S. Kumazawa, M. Tsubokawa, S. Marumo and I. Shirovani, *Acta Cryst.* **A50**, 246 (1994).
- [3] S. Kishimoto, N. Ishizawa, and T. P. Vaalsta, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 384 (1998).
- [4] K. Tanaka, R. Makita, S. Funahashi, T. Komori and Zaw Win, *Acta Cryst.* **A64**, 437 (2008).

(原稿提出日: 2017 年 3 月 22 日)

著者紹介

坂倉輝俊 Terutoshi SAKAKURA

東北大学多元物質科学研究所 助教

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL: 022-217-5354

FAX: 022-217-5353

e-mail: sakakura@tagen.tohoku.ac.jp

略歴: 2011 年名古屋工業大学大学院工学研究科博士課程修了, 2011 年東北大学多元物質科学研究所助教。博士 (工学)。

最近の研究: 単結晶 X 線回折法による軌道波動関数決定法の開発。

石川喜久 Yoshihisa ISHIKAWA

物質構造科学研究所 特任助教

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村大字白方 203-1

TEL: 029-284-4771

FAX: 029-284-4899

e-mail: yoshihisa.ishikawa@j-parc.jp

略歴: 茨城大学理学部卒, 東北大学大学院理学研究科博士前期課程修了, 茨城大学大学院理工学研究科博士後期課程修了 (理学博士), 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 研究員を経て現職。

最近の研究: Rietveld 解析及び MEM ソフトウェア開発。高イオン導電体, 強誘電体の構造物性研究。

木村宏之 Hiroyuki KIMURA

東北大学多元物質科学研究所 教授

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL: 022-217-5352

FAX: 022-217-5353

e-mail: kimura@tagen.tohoku.ac.jp

略歴: 東北大学理学部卒, 東北大学理学研究科卒 理学 (博士), 東北大学科学計測研究所助手, 東北大学多元物質科学研究所助教・准教授を経て現職に至る。

最近の研究: マルチフェロイック物質の磁性と誘電性の構造物性研究, 超精密構造解析手法の開発。

野田幸男 Yukio NODA

東北大学多元物質科学研究所名誉教授, 高エネルギー加速器研究機構客員教授, 物質構造科学研究所協力研究員

JAEA 客員研究員, J-PARC 研究嘱託, 茨城県中性子 BL 技術顧問

〒 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL: 022-217-5354

FAX: 022-217-5353

e-mail: ynoda@tagen.tohoku.ac.jp

略歴：関西学院大学理学部卒，大阪大学理学研究科卒（理学博士），ブルックヘブン国立研究所研究員，大阪大学教養部・基礎工学部助手，千葉大学理学部助教授・教授，東北大学科学計測研究所・多元物質科学研究所教授（名誉教授），韓国原子力研究所ブレインプールフェロー。

最近の研究：マルチフェロイック物質の磁気空間群を用いた磁気構造解析。

竹中康之 Yasuyuki TAKENAKA

北海道教育大学函館校 准教授

〒 040-8567 北海道函館市八幡町 1 番 2 号

TEL: 0138-44-4298

FAX: 0138-44-4380

e-mail: yasuyuki@ms1.ncv.ne.jp

略歴：1989 年東京工業大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。1993 年東京工業大学理学部教務職員。1993 年北海道教育大学講師，1995 年同助教授，2007 年同准教授。博士（理学）。

最近の研究：放射光結晶学。

田中清明 Kiyooki TANAKA

名古屋産業科学研究所 上席研究員

名古屋工業大学 名誉教授

〒 464-0819 名古屋市千種区四谷通 1-13

TEL: 052-781-1883

FAX: 052-781-1884

e-mail: tanaka.kiyooki@nisri.jp

略歴：東京大学理学部卒，東京大学理学系研究科修了（理学博士），東京工業大学工業材料研究所助手，文部省在外研究員（ニューヨーク州立大学バッファロー校），名古屋工業大学助教授・教授（名誉教授），名古屋産業科学研究所研究部・上席研究員。

最近の研究：X線回折法による分子軌道の決定（XMO 法）。

岸本俊二 Shunji KISHIMOTO

物質構造科学研究所 教授

〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-879-6108

FAX: 029-864-2801

e-mail: syunji.kishimoto@kek.jp

略歴：1987 年 KEK 放射光実験施設助手，2004 年 KEK 物構研助教授，2015 年同教授。

最近の研究：Si-APD リニアアレイによる空間・時間イメージングなど。