

解説

物質の電子密度

坂田 誠, 高田 昌樹

名古屋大学工学部応用物理学科

Electron Density in Solid

Makoto Sakata and Masaki Takata

Department of Applied Physics, Nagoya University

A new method to obtain the electron density distribution in solid is described. It utilizes the Maximum Entropy Method (MEM) which has been developed from information theory. Some results for ionic crystal; LiF, simple metals; Mg and Al, covalent bond crystal; Si and hydrogen bond crystal; ice (I_h) are shown. The nature of the chemical bonds of these substances are well revealed in the electron density map obtained by the MEM. For rutile (TiO_2), both electron and nuclei density distribution are obtained by analyzing X-ray and neutron diffraction data, independently.

1. はじめに

放射光科学は、加速器により放射光を発生させられるようになってから発達した学問であり、非常に若い学問分野である。それに比べると、物質の電子密度分布を求める研究は非常に古く、少なくとも Brill, Grim, Hermann & Peters (1939)¹⁾の研究まで遡ることが出来る。それ故、磁気散乱等のように放射光なくしては成立しない研究分野とは、放射光の関わりについては、大変趣を異にしている。この小論では、まず最初に、特に放射光の利用と言うことを意識せずに述べさせて頂くことにする。その後で、放射光を用いた場合の可能性並びに将来的展望について筆者の考えを若干述べることにする。

電子密度分布と言うとキッテルの教科書²⁾に載っている NaCl の図を思い浮かべる方も多いでしょう。これは、Schoknecht (1957)³⁾の結果を引用したものです。このような事例を見てわかるように電子密度分布を実験的に求める研究は、放射光の利用が可能になる遥か以前から行われていた。それ以後の歴史的展開を詳細に述べることは、執筆の意図とも異なるし適任とも思えないので、例えば齊藤先生の解説⁴⁾をご覧ください。齊藤先生の解説は、日本結晶学会誌の“精密構造解析と電子密度分布”と言う特集号に掲載されていますが、この特集号の他の論文⁵⁾もこの小論の主題と密接に関係しているので興味のある方はそちらをお読み下さい。

さて、この様に歴史の長い電子密度分布に関する研究に対して、我々が執筆を依頼された背景には、我々のグループの最近の研究が大いに関係していると思う。ここ数年、我々のグループではマキシマムエントロピー法 (MEM) により精密な電子密度分布あるいは原子核密度分布を求める研究を行っている。最近、少しずつ結果が出始め、いくつかの物質の電子密度に関して興味のある描像が得られつつある。この方法により精密な電子密度分布を求める研究は、我々のグループ以外には世界的にみてもほとんど例が無いのが現状である。この小論でも我々の研究を中心に述べさせて頂くことにする。

本論に入る前に、この様な組織的研究を始めるに至った動機を若干述べることにする。それが、この小論の理解に役立つように思われるからである。X線による結晶構造解析は、ご存じのように測定法の進歩、計算機の発達により以前とは比較にならない程の革新をとげている。それにより、精度の良い測定データをルーチンワーク的に収集することが可能となった。そのような良質なデータを用いて、例えば、非調和熱振動を含んだ精密な構造解析が行われるようになってきた。しかし、現在の解析法は、まず固体中で自由原子（あるいは自由イオン）が調和振動をしているというモデルから出発し、それを修正するかたちで非調和熱振動を取り込んでいる。そのために、構造モデルが精密になればなる程パラメーター間の相関が強くなったり、パラメーターの有意性が曖昧になるなどの不都合な側面が浮かび上がって来ているように思う。現実の結晶では原子間の相互作用のため結晶を構成する原子は、自由原子と異なった状態をとる。これがいわゆる固体効果である。この効果を見いだすことが精密構造解析の1つの目的ともなっている。自由原子モデルは、基本的な結晶構造を明らかにすると言う意味での、通常の結晶構造解析には適しているが、固体状態での詳細な電子密度分布を研究するには全く不十分なモデ

ルである。写真法による結晶構造解析では、強度測定の精度があまり良くなく自由原子モデルは結晶を表すのに測定精度に見合った近似であったものと思われる。しかし、近代的な測定法により精密な測定が可能になって来ると、自由原子モデルからの差異を定量的に議論することの出来るデータを収集することが出来るようになった。そのような精度の高いデータを用いて結晶構造モデルを仮定することなく、結晶中でどの様に電子が分布しているのかを調べることにより、これまでの結晶構造解析よりも一歩進んだ構造研究が出来るのではないかと考えたのが研究の動機である。

2. 理論

最近になって、Gull and Daniel (1978)⁶⁾の研究が契機となってマキシマムエントロピー法により誤差を伴った有限のフーリエ係数を用いてフーリエ逆変換を行うことが出来ることが知られるようになった。この方法は、(i)与えられた情報を満足し、(ii)得られていない情報に関しては最もバイアスを掛けない方法で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推論の方法で、結晶学と特に関係があるわけではない。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いる。特に、画像処理の分野では良く知られているようで、種々の試みがある⁷⁾。参考までに、図1に、その1例を示す。この図は、Silver et al (1990)⁸⁾より引用したものであるが、MEMをDeconvolutionに応用した例である。左のDATAと書かれた図は、走っている自動車の写真である。シャッター速度が遅かったためにひどくぶれた写真になっている。この写真をもとに、フェンダー部分のぶれ具合から分解能関数を求め、MEMによりDeconvoluteしたのが右の図である。右の図では、ナンバープレートに“LUE991L”と書かれているのが読み取れる。

さて、マキシマムエントロピー法により電子密度分布を求める場合を考えてみることにする。こ

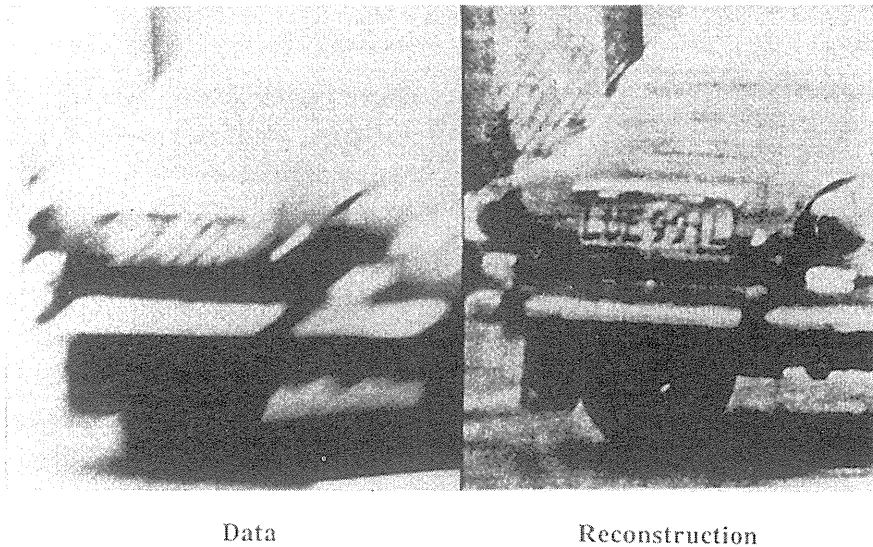


Fig. 1 The picture of a running car and the deconvoluted one by the Maximum Entropy Method. (quoted from Silver et al.(1990)⁹⁾)

の場合、与えられた情報とは観測した結晶構造因子、 F_{obs} 、およびそれに対する誤差 σ の事であり、得られていない情報とは、未測定 of 結晶構造因子を指している。MEMでは、 F_{obs} に全体として誤差の範囲内で合致する解、すなわち、電子密度分布を求めている。それ故、論理的には最も妥当な解を得ているように思う。しかし、我々の関心は論理の正当性に加えて果してマキシマムエントロピー法は現実的な意味において有用であるのかと言う点である。今回いくつかの解析例を示すが、あらゆる意味において研究途上であり、特にMEMにより求められた電子密度分布の解釈に関しては今後の研究に委ねる必要がある。

今回マキシマムエントロピー法に用いた基本的な式を表1にまとめておく。詳しくは、最近我々の書いた解説⁹⁾を参照して欲しい。この式の求め方は基本的にはCollins (1982)¹⁰⁾に従っている。ここでは、簡単に式の説明をするにとどめることにする。マキシマムエントロピー法の基本的考え方は与えられた情報に合致する範囲内で、出来るだけ曖昧さを大きくしておくということである。そして曖昧さを計る量として情報理論で用いられているエントロピー、 S 、を使用する。それが(1)式

である。この関数は全ての確率 $\rho'(\mathbf{r})$ が等しいときに最大値をとる。この数学的性質の故にこれをエントロピーと呼んでいる。それ故、熱力学あるいは統計力学で用いられるエントロピーとの関連を考える必要は必ずしも無い。Pierce (1980)¹¹⁾の言葉を引用するならば“If we want to understand this entropy of communication theory, it is best first to clear our minds of any ideas associated with the entropy of physics.some workers have never recovered from the confusion engendered by an early admixture of ideas concerning the entropies of physics and communication theory.”とすることなので、物理的なエントロピーとの関連を考えることは理解の妨げになることもある。

さて、事前事象の確率 $\tau'(\mathbf{r})$ が知られているときエントロピー S は(2)式で表される。もし他に情報がなければ $\rho'(\mathbf{r})$ と $\tau'(\mathbf{r})$ が等しいときに S は最大となる。 $\rho'(\mathbf{r})$ と $\tau'(\mathbf{r})$ と現実の電子密度とは(3)および(4)式により対応させる。実験により得られる結晶構造因子 F_{obs} は(5)式の形でエントロピーに対する束縛として与えられる。(5)式に

Table 1 Equations for the present Maximum Entropy Method.

$$S = - \sum_r \rho'(r) \ln \rho'(r) \quad (1)$$

$$S = - \sum_r \rho'(r) \ln \frac{\rho'(r)}{\tau'(r)} \quad (2)$$

$$\rho'(r) = \frac{\rho(r)}{\sum_r \rho(r)} \quad (3)$$

$$\tau'(r) = \frac{\tau(r)}{\sum_r \tau(r)} \quad (4)$$

$$C = \frac{1}{N} \sum_k \frac{|F_{\text{cal}}(k) - F_{\text{obs}}(k)|^2}{\sigma^2(k)} \quad (5)$$

$$F_{\text{cal}}(k) = V \sum_r \rho(r) \exp(-2\pi i r \cdot k) \quad (6)$$

$$Q(\lambda) = - \sum_r \rho'(r) \ln \frac{\rho'(r)}{\tau'(r)} - \frac{\lambda}{2} (C - 1) \quad (7)$$

$$\frac{\partial Q(\lambda)}{\partial \rho'(r)} = 0 \quad (8)$$

$$\rho(r) = \exp \left\{ \ln \tau(r) + \frac{\lambda F_0}{N} \sum_k \frac{1}{\sigma^2(k)} \times [F_{\text{obs}}(k) - F_{\text{cal}}(k)] \exp(-2\pi i k \cdot r) \right\} \quad (9)$$

現れる F_{cal} は (6) 式のように電子密度分布のフーリエ変換として与えられる。誤差論により (5) 式の C は 1 となることが期待される。それ故、これは、 $C = 1$ とした束縛条件により (2) 式のエントロピーを最大にするような電子密度分布を求める問題に帰着する。そのためにラグランジュの未定乗数、 λ 、を用いて (7) 式を得る。そして極大条件 (8) 式より最終的な式 (9) 式を求めることが出来る。

さて、最終的な式は求められたのであるが、この式を解くのはなかなか面倒な問題である。我々は次のような条件・近似の基に (9) 式を解いてい

る。

- (I) 空間群から要請される対称性は厳密に満足するようにする。
- (II) 単位胞内中の総電子数は保存する。
- (III) 0-th order single pixel approximation により (6) 式の代わりに次式を用いる。

$$F_{\text{cal}}(\mathbf{k}) = V \sum_r \tau(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}) \quad (6)'$$

- (IV) 初期状態はエントロピーの最も大きな状

態, 即ち均一な電子密度分布とする。

$$\tau(\mathbf{r}) = \langle \rho \rangle$$

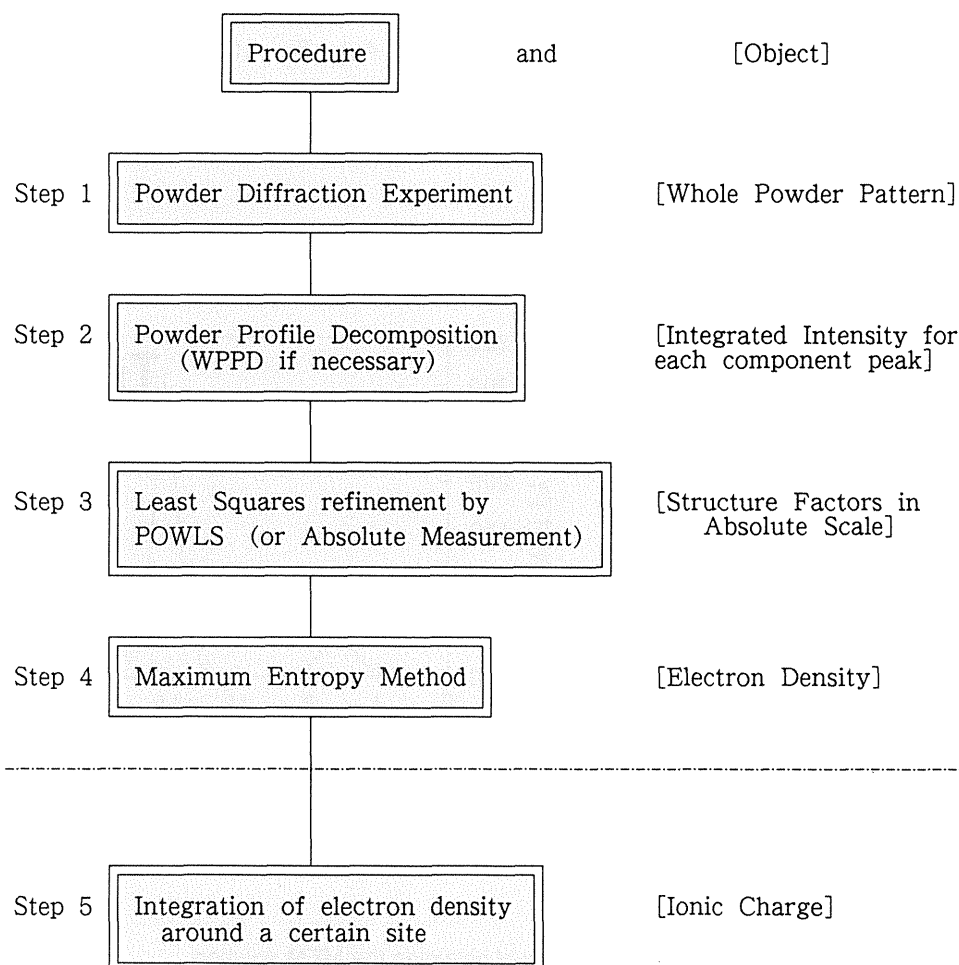
(Uniform Density at Initial Stage)

(I), (II)は結晶学的に有用な推定を行うために必要である。(III)は(9)式を実際に解くために導入された近似である。マキシマムエントロピー法と呼ばれる方法は必ずしも(III)および(IV)式を用いているわけではない。それ故, 我々の方法の大きな特徴は(III)および(IV)式にあるように思う。他の人達が行っているマキシマムエントロピー法と我々の方法とは, 基本的な考え方は同じにして

も, 解き方は必ずしも同じではなく区別して考える必要があるのかも知れない。

以前の解説¹²⁾と重複するが, 以上の条件を基に具体的な解き方を図2に従って簡単に説明することにする。図2はルチル (TiO₂) の例である。図の一番上は初期状態 $\tau(\mathbf{r}) = \langle \rho \rangle$ を示してある。この $\tau(\mathbf{r})$ を基に(9)式により $\rho(\mathbf{r})$ を計算し, 総電子数が等しくなるようにスケーリングする。それが中段の図である。この $\rho(\mathbf{r})$ が束縛条件 $C \leq 1$ を満足しているかどうかを判定する。満足していないときには, $\rho(\mathbf{r})$ を新たな $\tau(\mathbf{r})$ として(9)式により次の推定を行う。この操作を束縛条件を満足するまで行う。それにより, 最終的な解を得ることが出来る。

Table 2 Sequence for drawing the electron density distribution by the Maximum Entropy Method.



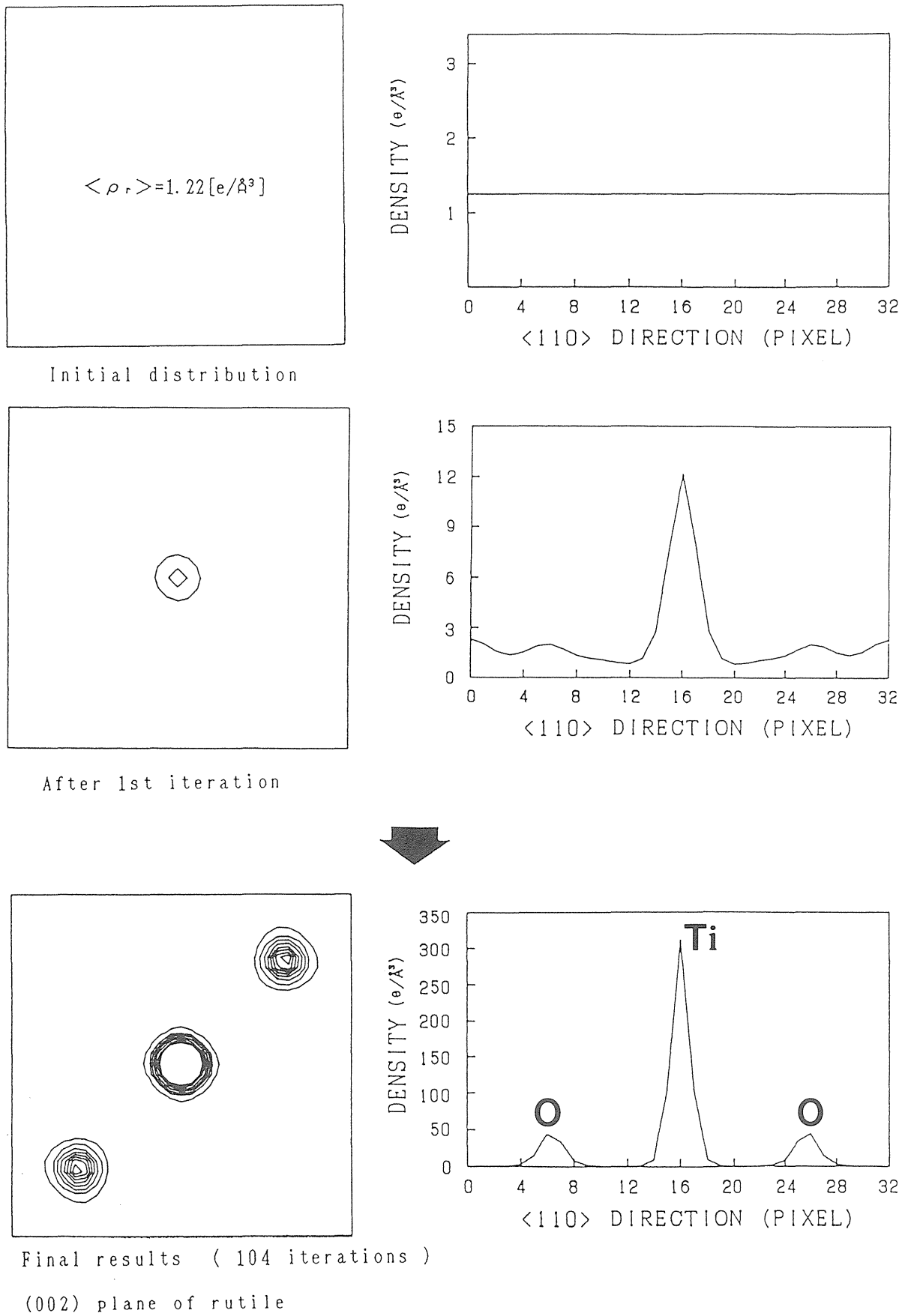


Fig. 2 The process of obtaining the MEM solution.

3. 放射光による実験および解析

これまで、ペンデル縞の間隔より求められた結晶構造因子¹³⁾、実験室系でのX線粉末¹⁴⁾および単結晶回折データ¹⁵⁾、定常炉による粉末中性子回折データ¹⁶⁾および放射光による粉末X線回折法によるデータ¹⁷⁾をマキシマムエントロピー法により解析してきた。ここでは、実験法として放射光による実験のみを述べることにする。今回示した結果の中で、この方法により求められたのは、LiFとMgである。

図3に我々の行っている実験法の模式図を示す。この実験は、フォトンファクトリBL6A₂、巨大分子用ワイセンベルグカメラのステーションで行われた。但し、高角の反射も測定できるように専用のカメラを製作した。これは、半径572mmのデバイーシェーラーカメラで、IPを検出器としている。通常のステップスキャン法によらず、IPを使用してカメラ法でデータを収集しているのは、出来るだけ各反射の測定条件を同じにするためである。この半径では、IPの読み取るピクセル100

μm が 0.01° に相当している。試料は、0.3mm ϕ のガラスキャピラリーに入れ、測定中は出来るだけ配向を均一にするため試料を回転させる。露出時間は試料によって多少異なるが、典型的には5-6時間である。強力な光源・放射光を用い、しかも感度の良い検出器IPを使用しているにもかかわらず、粉末X線回折パターンを収集するのに6時間も必要としていることは奇妙に感じるかも知れない。しかし、MEMをもちいて詳細な電子密度分布を求めるには、データの信頼性の高いことが重要な因子となっている。そのために、長時間の露出を行っている。この方法は、透過法によって行っている。この方法は、軽元素からなる系に適している。試料の量が少なくてもよいのも特徴の1つである。

粉末データの解析法の全体の流れ図を図4に示す。この流れ図に関しては、Sakata et al. (1990)¹⁴⁾に詳しく述べられている。測定された強度データは、赤道線周辺のデータのみを使用しプロファイルフィッティング法¹⁸⁾により各反射の積分強度を求める。次に、最小自乗法により尺度因

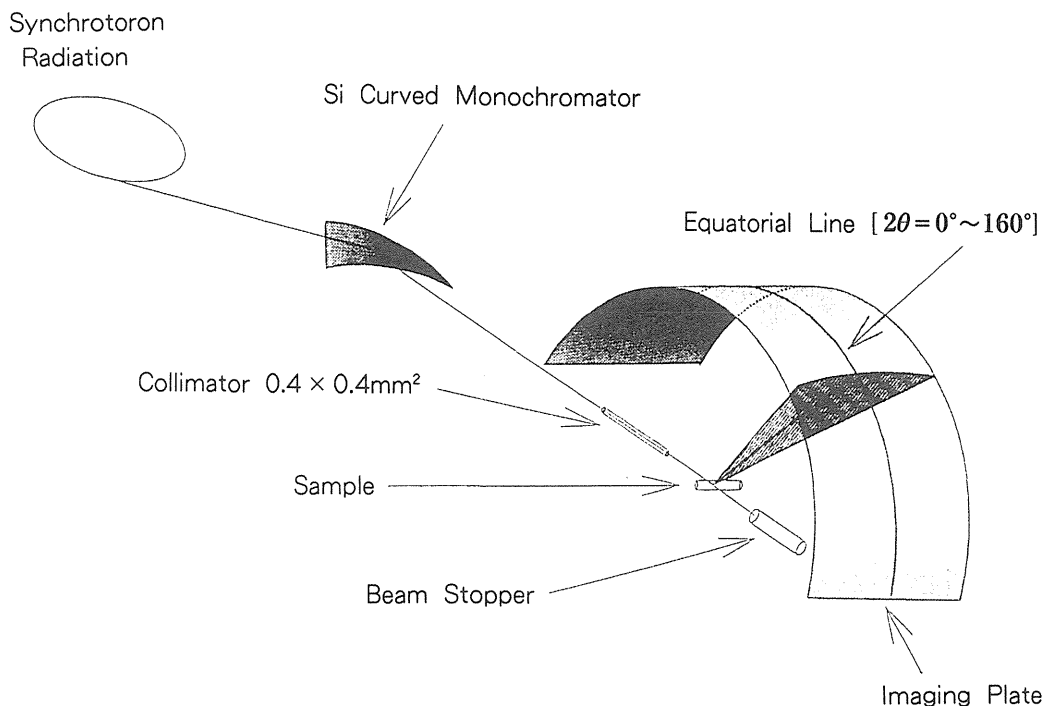


Fig. 3 The configuration of X-ray powder diffraction experiment of the combination of SR and IP.

子を求め構造因子を絶対値化する。最後に、位相既知の構造因子として束縛条件に代入しMEMによる解析を行う。

この一連の解析の流れは、現在の測定・解析技術を考えて現実的に対応した結果である。将来例えば、絶対値化の方法が γ 線等を使用することにより簡便かつ高精度で行うことが出来るのなら、この流れ図を変えることも必要となろう。

4. MEM図とフーリエ図

物質の電子密度分布としてどのようなものを頭に描くであろうか? 最大公約数的には、Kittelの教科書に載っている図4の様なものであろう。この図と対比する形で我々の結果を述べてみよう。こ

んな対比が可能なのは、MEMが電子密度分布そのものを求めているからである。最近の電子密度分布に関する多くの研究では、差フーリエ変換による差密度を求めている。差密度は、差し引く構造モデルに依存し、構造モデルを用いないで得られるMEM図(マキシマムエントロピー法による電子密度分布)とは対照的である。

Van der Waals結晶は、まだ解析例が無い。現在、 C_{60} 、 C_{70} を解析しているが、まだ予備的な結果しか得られていないのでここでは省略することにする。イオン結晶の例としてLiFの結果¹⁷⁾を図5に示す。図5 a)は、電子密度の高い領域、b)は低い領域を示している。b)におけるLiの周りの4つの小さな円は、周囲よりも、より低くなっ

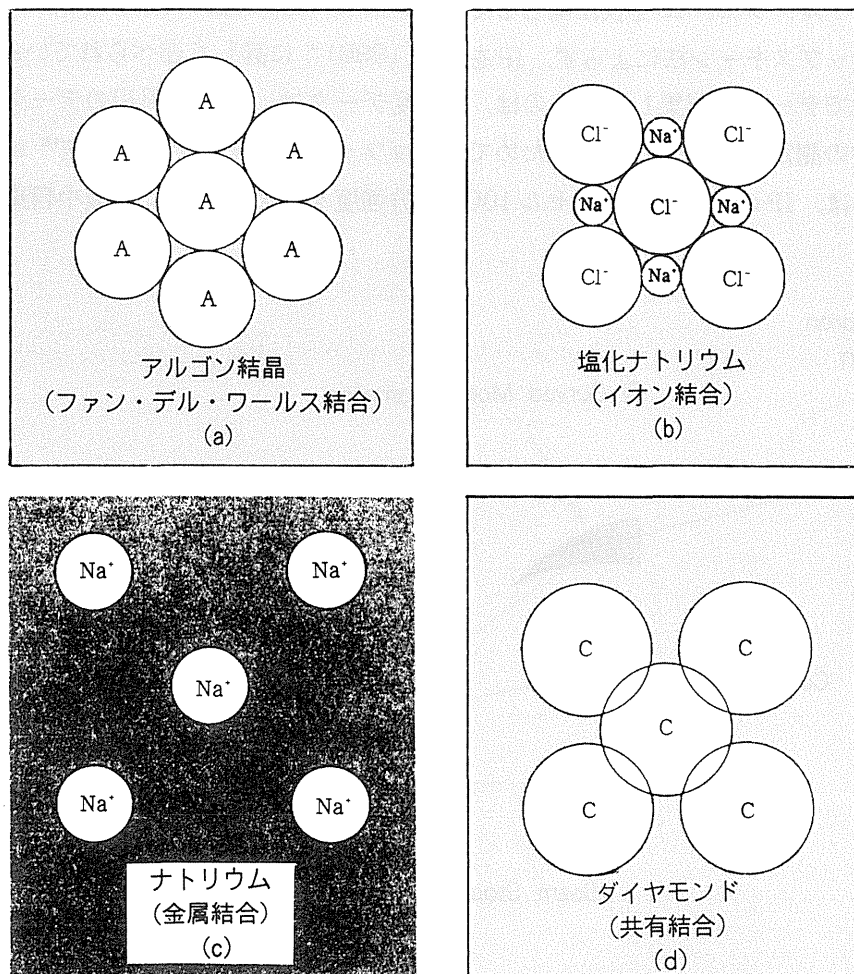


Fig. 4 Schematic electron density distribution of materials with different chemical bonding. (from Kittel¹⁹⁾)

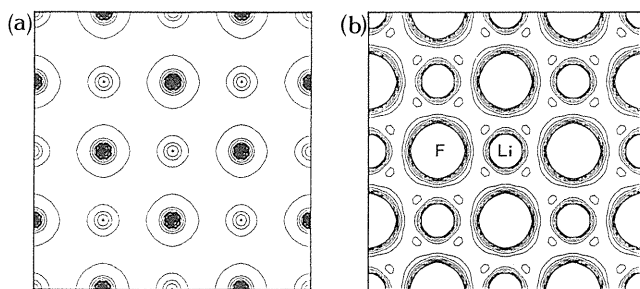


Fig. 5 MEM map of a typical ionic crystal, LiF. The contour intervals are $5.0 \text{ e}/\text{Å}^3$ for (a) and 0.05 for (b).

ている所である。図からフッ素イオンとリシウムイオンの大きさの違いがよく分かる。また、格子間には余分な電子はない。ただし、フッ素とリシウムの間でも電子密度は完全には零にならず、 $0.15 \text{ e}/\text{Å}^3$ の電子が残っている。視覚的には、模式図のイオン結晶ではイオンが接しているのに対して、実験から得られたMEM図では、等高線が接していないことが目につく。この点も含めて、これらMEM図の特徴はZunger & Freeman (1977)¹⁹のSelf-Consistent LCAOによる理論的計算と非常に良い一致を示している。

金属結合の例としてここでは、MgとAlの結果を示す。良く知られているようにMgはhcp金属でAlはfccである。まず、図6にMgの(110)面の電子密度分布を示す。この面は、原子サイトだけでなく、Oサイト、Tサイトを含んでいるので、hcp金属の電子密度分布を表すのによく用いられている。図では、電子密度の低い領域だけを示した。原子サイト以外にTサイト周辺にextraな電子が存在することが分かる。この電子が、空間的にどの様に分布しているかを調べる目的で図7のようなzigzag面の電子密度分布を表示することにした。その結果が、図8である。この図から明らかのように、Tサイト周辺のextraな電子はC軸に垂直な層を形成していることが分かる。電子レベルの構造でみるとMgは層構造をしていることになる。次に、この層の面内の構造を調べるため

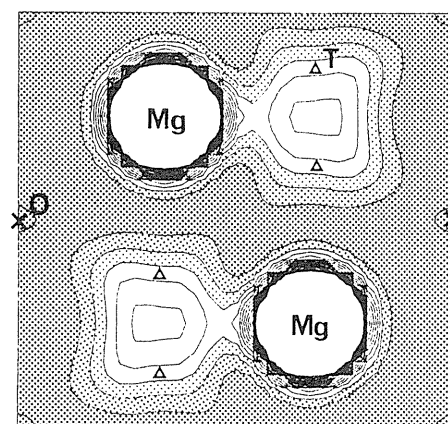


Fig. 6 MEM map of Mg (110) plane with $0.05 \text{ e}/\text{Å}^3$ intervals.

に、1原子層のab面内投影図を図9に示した。この層は投影面上では、原子層とTサイトを結ぶハニカム状になっていることが分かる。他のhcp金属Be, Znにもここに結果は示さないが全く同様な層構造が認められた。一方、Alに関し、図9に相当する電子密度分布を求めたところ図10の様な結果が得られた。Alでは、Mgとは異なり、原子間にextraな電子は認められない。この結果は、fcc金属Cuでも同じであった。以上の事から、hcp金属とfcc金属とでは、電子レベルの構造において、非常に特徴的な差異が存在する可能性が大きい。fcc金属は図4の模式図に非常に近いのに対して、hcp金属では一種の層構造を形成している。今後、他の金属に関しても同様の手法により電子密度分布を調べて行く予定である。

共有結合の例として、Siの結果を図11に示す。この結果は、Saka & Kato²⁰によってペンデル縞の観測から得られた、非常に精度の高い結晶構造因子を用いて描かれたものである。観測値には、(222)等のいわゆる禁制反射が含まれていない。室温では禁制反射は、結合電子のみの寄与により生じることが知られている。従来のフーリエ法では、禁制反射を含まないで結合電子を見いだすことは出来ないと考えられて来た。しかしMEMによる解析結果である図11には、結合電子が、き

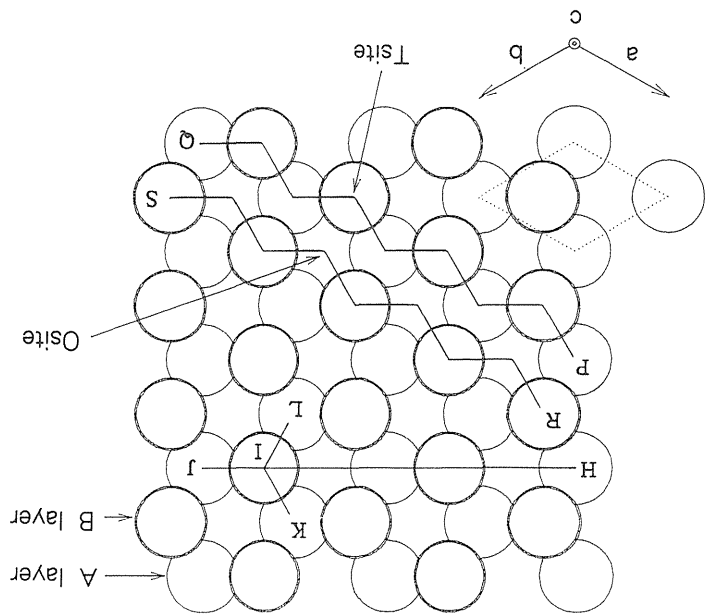


Fig. 7 Schematic diagram of zigzag planes which passes atomic site and T (or O) site.

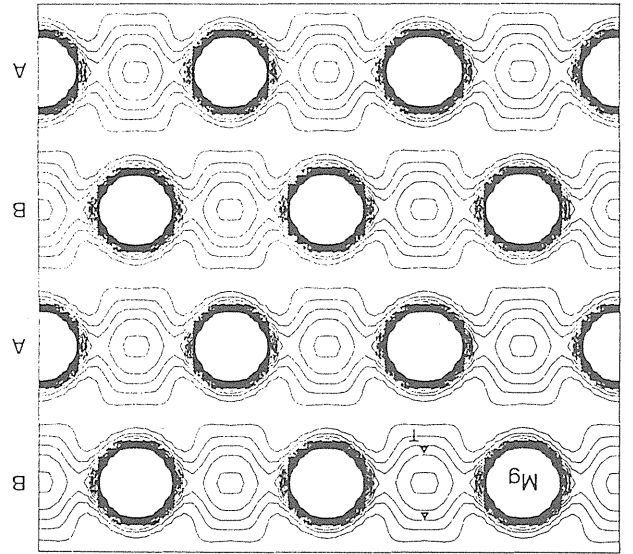
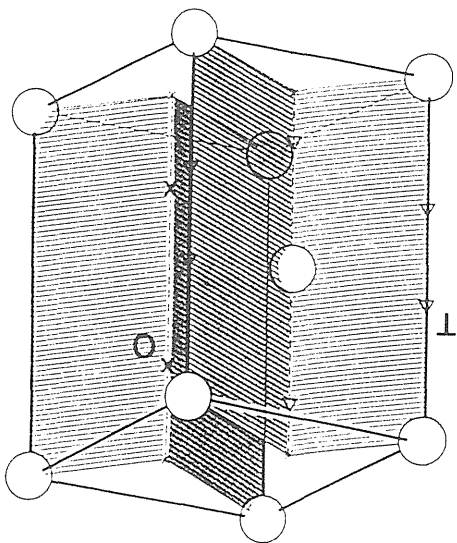


Fig. 8 MEM map of P-Q zigzag plane in Fig. 7 for Mg. Contours are same in Fig. 6.

Fig. 9 MEM map of basal plane for Mg with $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^2$ intervals. This is a projection map of one atomic layer.

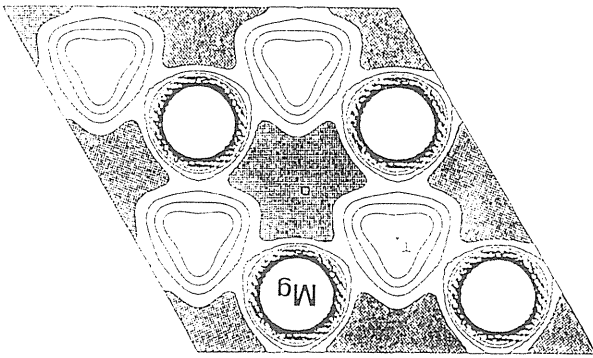
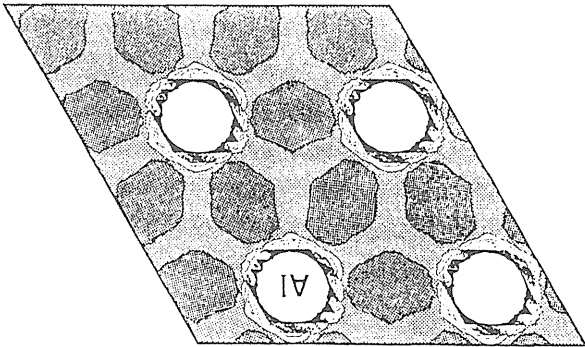


Fig. 10 MEM map of basal plane for Al with same contours in Fig. 9. The plane shown in the figure correspond to that of Fig. 9.



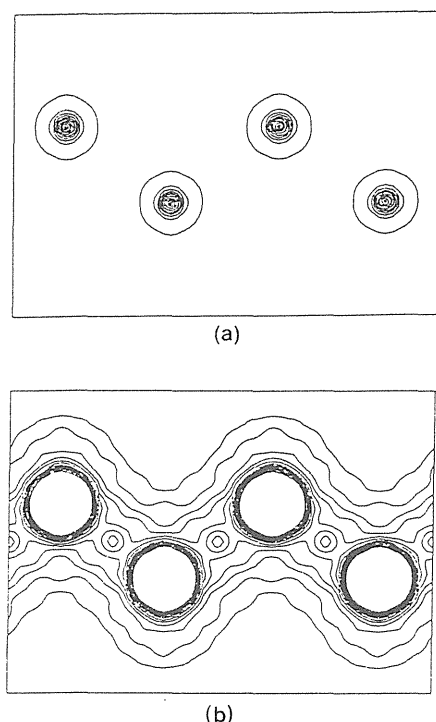


Fig.11 MEM map of Si (110) plane with (a) 20.0 e/A³ and (b) 0.10 intervals.

れいに再現されている。Siの結果についての考察は、他の所^{9), 13)}で詳細に示してあるので、ここではこれ以上述べないことにする。

図4には入っていないが、その他の結合様式として水素結合の結果を示すことにする。図12に六方晶氷 (I_h) のMEM図および比較のためにフーリエ図を示す。Goto, Hondo & Mae (1990)²²⁾により単結晶試料を用いて得られたデータを使用して解析を行った。一般に、X線回折により水素を検出するのは困難と考えられているが、Siの結合電子の場合を考えても分かるように、現在のX線回折技術の水準を考えると、十分可能なことである。図12では、酸素-酸素を結ぶ水素結合に沿って結合電子は見られるが、水素原子核に局在しているようには見えない。むしろ、アイスネットワークを結ぶ分子軌道に非局在化しているように見える。この様な、非局在性が水素結合の本質なのかも知れない。一方、フーリエ図では、打ち切り効果によりこの様な電子密度分布の詳細な様

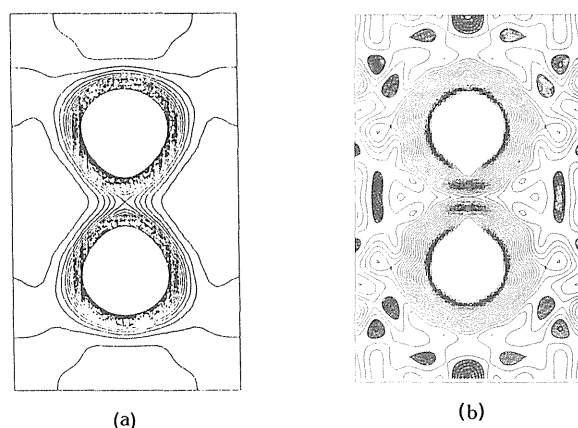


Fig.12 The electron density map of ice I_h obtained by (a) MEM and (b) Fourier. Contour intervals are 0.04 e/A³ for both of them. The negative region in Fourier map is shown in shaded area.

子を見ることは全く出来ない。

以上見てきたように、単純な物質に関してはかなり詳細な電子密度分布をマキシマムエントロピー法により得ることが出来るものと思われる。

5. X線と中性子回折との相補性

X線と中性子回折の相補性と言うことはしばしば指摘される。これは、測定されるエネルギー領域の事も含めての事ではあるが、弾性散乱に限定すればX線は電子により散乱され、中性子は原子核により散乱されることから来ている。中性子は磁気モーメントを持つので、磁氣的相互作用による磁気散乱も存在するが、ここでは、触れないことにする。それ故、X線回折データを解析すれば電子密度分布が得られ、中性子回折データを解析すれば原子核密度分布が得られるはずである。現在主流の最小自乗法による解析では、X線回折あるいは中性子回折データを解析する場合、同一の構造モデルを用いるなど、相補性の側面は必ずしも重視されていない様に思う。

最近我々のグループでルチル (TiO₂) の解析を両方のデータを用いて行った。X線回折データは我々の実験室で測定され、中性子回折データは Howard et al. (1990)²³⁾ のオーストラリアのグ

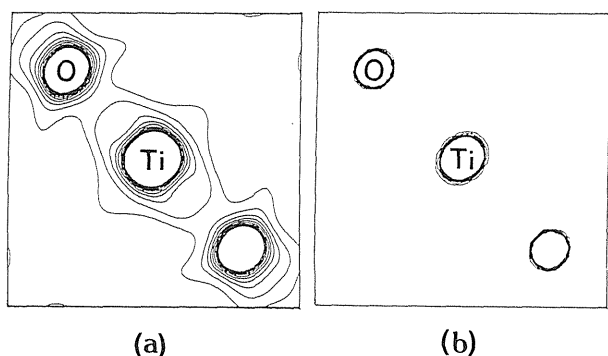


Fig.13 MEM map of rutile for X-ray and neutron data. These are projection of one atomic layer along (100). Contours are $10 \text{ e}/\text{Å}^3$ for (a) and $1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}/\text{Å}^3$ for (b).

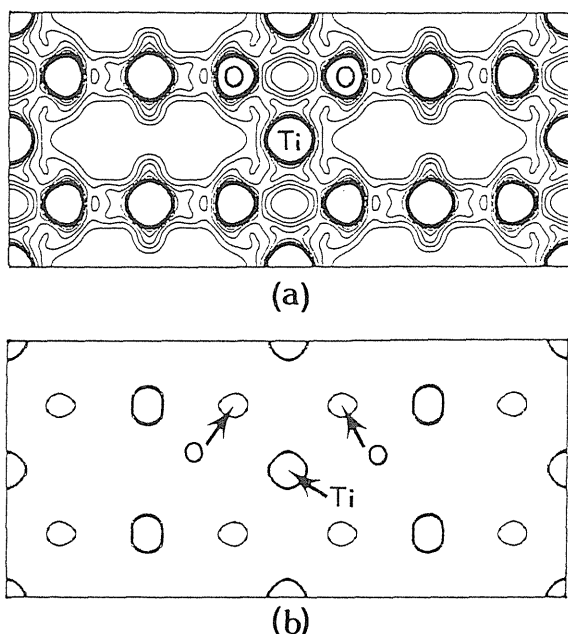


Fig.14 MEM map of rutile (110) plane for X-ray and neutron data. Contours are $0.4 \text{ e}/\text{Å}^3$ for (a) and $1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}/\text{Å}^3$ for (b).

ループにより測定され既に Rietveld 法による解析がなされている。さて、 TiO_2 の中性子回折データを解析するには、特別の配慮が必要である。それは、Ti が負の散乱振幅を持つため、X線回折の時の式をそのまま用いることが出来ないことである。ここで示す結果は、計算式により Ti の寄与を逆転させた結晶構造因子を求め、それにより MEM を行って得た MEM 図である。計算値を用いていると言う点で、ここに示す結果は予備的なものと理

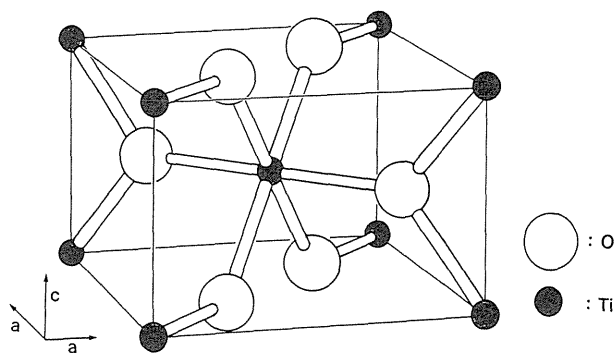


Fig.15 Bonding state in rutile.

解されたい。(100) および (110) 面の結果をそれぞれ図 13 および図 14 に示す。

図 13 および図 14 により以下のことが理解できる。ルチル結晶中では (100) 面上で TiO_2 を構成するような結合をしている。これは、apical bond と呼ばれている。さらに、equatorial bond により 3 次元的な network をルチルは構成している。これらを、模式的に示したのが図 15 である。一方原子核は、非常に狭い領域に存在している。図 13, 14 より、X線は電子により、中性子は原子核により散乱されている様子を、MEM による解析が visualize していることが理解できる。

6. 考察

5 章で示した負の散乱振幅を持つ原子を含む場合の、中性子回折データの取扱方法は、計算値を使用している点で甚だ不十分である。非常に最近になって、我々はもっと進んだ方法を見だし、中性子回折データも X線回折データと同様な条件で解析出来ることを示した²⁴⁾。今回、こちらの結果を示す時間的余裕が無かったので、それについては別の機会に述べることにしたい。

これまでの所、MEM による解析では最小自乗法による解析のように原子座標、非調和温度因子等の構造パラメーターを求めてはいない。このことは、MEM 図よりこれらのパラメーターを求めることが出来ないことを意味しているのではない。これら構造パラメーターは、密度分布の n 次のモー

メントに相当している。MEMは密度分布そのものを求めているので、分布よりモーメントは計算可能である。現実的には、MEM図を計算する際に使用しているピクセルが計算時間の関係で十分細かいものにはなっていないので、現在の所これらの値を精度良く求めることは困難であるかも知れない。将来的には、MEM図よりこれら構造パラメーターを求める予定である。この方法では、非調和熱振動は3次以上の高次のモーメントに相当している。密度分布が求まっているので、高次のモーメントも直接計算することが出来、最小自乗法の時のようなパラメーター間の相関の問題は生じない。熱振動の解析には、図13, 14から判断して中性子回折データを用いることが望ましいことは明かである。

2章で述べたように、我々は、(9)式を解くのに、0th order single pixel approximationを用いている。この近似の妥当性は保証されているわけではない。最近、我々のグループで、この近似の正当性の検討を行っている。まだ、非常に簡単な場合のみしか検討を加えていないが、この近似を用いることにより何等かの問題が生じる恐れはなさそうである。検討内容の詳細なことに関しては適宜公表して行く予定である。

MEMの有用性は、自由原子からのズレの大きい系でより発揮されるように思う。そのよい例が、水素、ホウ素などの軽元素を含む系であろう。水素結合の例に見られるように、これらの原子は結晶中では自由原子とは非常に異なった状態で存在している場合があるものと思われる。超イオン伝導体も候補に挙げることが出来る。既に、Yamamoto & Kashida (1991)²⁵⁾ は、 Cu_2Se 、 $\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$ 、 $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ の電子密度分布をMEMにより求めている。非常に強い電子-電子相関を示すと言われている酸化物高温超伝導体も興味のある対象である。ただ、この方法では非常に良い試料を使用する必要があるので、我々のグループでは現在これらの物質に関する研究を中断している。これ

以外にも、超高圧等面白い系は色々あるものと思われる。これまでの構造解析に満足していない人達に興味を持っていただければ幸いである。

最後に、放射光との関連を述べることにする。これまでに述べてきたように、精度の高いデータを解析したときにMEMの有用性が大きい。それ故、放射光を用いることにより精度の向上が計れる場合には、MEMを用いることが放射光の利点となるものと思われる。ここでは、そのような場合について考えてみることにする。単結晶データの解析では消衰効果による影響が最も深刻である。放射光によりマイクロクリスタルでの測定が、ルーチンワークとして行えるようになれば、消衰効果の心配をせずに多くの物質での解析が可能になるので放射光の大きな利点となろう。次に、放射光による高分解能粉末X線回折法も、非常に有望な実験方法であると思われる。残念ながら、日本ではこの分野の研究者の数が少ないために、例えば、サッカーボール型のクラスターとして現在注目を浴びているフラーレンの研究において、X線回折による研究では外国の後塵を拝している。酸化物高温超伝導体にしろ C_{60} にしる興味ある物質は、最初に粉末として得られることが多いので、この分野の研究者の養成を怠っていると、構造研究における一番乗りは常に外国に占められてしまうことになる。放射光による高分解能粉末X線回折法により、どの程度複雑な構造が解けるのかは、まだ明らかにされていないように思う。さらに、放射光の出現により、フォノンによる散乱の様にこれまでX線回折では不可能とされてきた相互作用による散乱プロセスを観測することが出来るようになってきた。その一つに磁気散乱がある。現在の放射光の強度あるいは周辺技術の水準では、高精度のデータを測定するのは困難な様であるが、SPring 8あるいはMR計画など、放射光の将来計画は多彩でかつ強度の増加は指数関数的である。それ故、将来的には逆空間の広い範囲にわたる磁気散乱強度を精度良く測定することが可

能となろう。そのようなデータが得られれば磁気モーメントを持つ電子のみの空間分布を正確に知ることが出来るはずである。

まだ、解析した例は甚だ少ないが、電子をありのままにみるという目的にある程度は近づいているように思っている。ただ、全てはデータ任せであるので、良いデータを測定できるような実験的工夫を重ねていく必要性を痛感している。それだけに実験家にとっては非情にdemandingな解析方法である。逆に言えば、実験上の努力の報われる解析方法であるとも言える。

ここで紹介した研究は、下記の方々との共同研究であり、記して感謝の意を表します。佐藤真澄氏(リコー株式会社)、山田 学氏(ソニー株式会社)、虎谷秀穂 助教授(名工大・セラミックス研究施設) C. J. Howard 博士(ANSTO, オーストラリア)、後藤明 助手、本堂武夫 助教授、(北大・工) および研究室の熊沢紳太郎、久保田佳基、宇野立也、印貢英樹の各氏である。また、日新製鋼の宇田雅広氏には、金属試料の提供をして頂いた。深く感謝致します。

参考文献

- 1) R. Brill, H. G. Grim, C. Hermann & C. Peters (1939) *Ann. Phys.* **34**, 393
- 2) C. Kittel (1953) "Introduction to Solid State Physics" John Wiley & Sons
- 3) G. Schoknecht (1957) *Z. Naturforschg.* **12a**, 983
- 4) 斉藤 喜彦 (1988) 日本結晶学会誌 **30**, 69
- 5) 例えば、伊藤徹三、東以和美 (1988) 日本結晶学会誌 **30**, 104
- 6) S. F. Gull & G. L. Daniel (1978) *Nature*, **272**, 686
- 7) F. Gull & J. Skilling (1984) *IEEE Proc.* **131(F)**, 646
- 8) R. N. Silver, D. S. Sivia & J. E. Gubernatis (1990) *Phys. Rev.* **B41**, 2380
- 9) 坂田 誠, 高田 昌樹 (1990) 日本結晶学会誌 **32**, 175
- 10) D. M. Collins (1982) *Nature (London)*, **298**, 49
- 11) Pierce (1980) "An Introduction to Information Theory" Dover Publications, Inc.
- 12) 坂田 誠, 高田 昌樹 (1991) 固体物理 **26**, 31
- 13) M. Sakata & M. Sato (1990) *Acta Cryst.* **A46**, 263
- 14) M. Sakata, R. Mori, R. Kumaxawa, M. Takata & H. Toraya (1990) *J. Appl. Cryst.* **23**, 526
- 15) M. Sakata, M. Takata, H. Oshizumi, A. Goto & T. Hondo (1991) To be published in Proceedings of International Conference on Physics and Chemistry of Ice.
- 16) M. Sakata, M. Takata, Y. Kubota, T. Uno & C. J. Howard (1991) To be published in Advances in X-ray Analysis
- 17) M. Takata, M. Yamada, Y. Kubota & M. Sakata (1991) To be published in Advances in X-ray Analysis
- 18) H. Toraya (1986) *J. Appl. Cryst.* **19**, 440
- 19) A. Zunger & A. J. Freeman (1977) *Phys. Rev.* **B16**, 2901
- 20) T. Saka & N. Kato (1986) *Acta Cryst.* **A42**, 469
- 21) D. Keating, A. Nunes, B. Batterman & J. Hastings (1971) *Phys. Rev.* **B4**, 2472
- 22) A. Goto, T. Hondoh & S. Mae (1990) *J. Chem. Phys.* **93**, 1412
- 23) C. J. Howard, T. M. Sabine & W. Dickson (1990) *Acta Cryst.* **B46**, in press
- 24) 宇野立也, 高田昌樹, 坂田誠, C. J. Howard (1991) 秋 日本物理学会年会
- 25) K. Yamamoto & S. Kashida (1991)

J. Phys.: Condens. Matter, in press

きいわーど

マキシマムエントロピー法 (Maximum Entropy Method)

情報理論より発達した推論の方法で、与えられた情報を満足し、得られていない情報に関して最もバイアスを少なくするように推定する方法である。画像処理の分野では非常に発達している。論理構造上、逆フーリエ変換あるいはデコンヴォリューションなどの逆問題に対する一般的なアプローチの方法を提供している。これまで、理論上の研究が多かったが、最近この方法を用いて位相問題を解く試み等具体的な研究が行われるようになってきた。

消衰効果 (Extinction Effect)

運動学的回折理論では、結晶内で一度だけブラグ反射が起きていると仮定している。しかし、現実の結晶によるX線回折実験では、この近似は完全に満足されていない。特に、結晶性の良い結晶で、強度の強い反射ではブラグ反射が何回か起こるため、運動学的理論から期待される強度より、遥かに弱い強度しか観測されない。甚だしいときは、理論値の半分以下の強度の場合もある。この現象を、消衰効果と言ひ、この効果を補正するための理論がいくつか知られている。しかし、補正には現象論的パラメーターを必要とするなど、理論により完全に補正することは非常に困難のように思われる。また、同じ化学組成、結晶構造を持つ物質でも、作成した結晶ごとにこの効果の大きさが異なり、大変厄介な問題となっている。

