

放射光及び実験室X線源を利用した  
単結晶X線精密構造解析

名古屋工業大学大学院  
未来材料創成工学専攻 エネルギー変換分野  
坂倉 輝俊

# 目次

第1章 緒論	3
第2章 単結晶 X線精密構造解析の諸問題とその解決手法	4
2.1 動力学散乱理論	4
2.2 散乱理論	5
2.2.1 散乱現象と散乱断面積	5
2.2.2 束縛電子による干渉性散乱と異常分散項	5
2.2.3 ラウエ関数，回折条件，周期性を有する散乱体による散乱	7
2.2.4 単位構造内の対称性と散乱	9
2.2.5 結晶による散乱	9
2.2.6 対称性の乱れた非理想的な結晶による散乱	10
2.2.7 散慢散乱	11
2.2.8 熱散慢散乱	12
2.2.9 積分反射強度とローレンツ因子	13
2.2.10 偏光因子	14
2.2.11 吸収	15
2.2.12 消衰効果	15
2.3 最小二乗法	18
2.3.1 最小二乗条件	18
2.3.2 線形最小二乗法	19
2.3.3 非線形最小二乗法	21
2.3.4 MEM (Maximum Entropy Method)	24
2.4 非調和熱振動	27
2.4.1 はじめに	27
2.4.2 量子力学的非調和熱振動モデル	29
2.4.3 対称性適応線型結合 SALC の構成法	30

2.4.4	Gram-Charlier 級数展開に基づく PDF	33
2.5	有効一粒子ポテンシャル	33
2.6	放射光光源を用いた精密測定技術	34
<b>第 3 章</b>	<b>希土類ケイ酸オキシアパタイト <math>\text{Sr}_1\text{Pr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}</math> の構造物性</b>	<b>39</b>
3.1	はじめに	39
3.1.1	結晶構造と電導度	39
3.1.2	伝導パス	42
3.2	目的	44
3.3	測定と解析	44
3.4	結果と考察	45
3.4.1	M1 席近傍の存在確率密度分布	45
3.4.2	M2 席近傍の存在確率密度分布	45
3.4.3	キャリアの生成箇所	46
3.4.4	伝導パス	49
<b>第 4 章</b>	<b>擬三元系ルテニウム複合化合物の構造</b>	<b>56</b>
4.1	はじめに	56
4.2	実験	56
4.3	空間群決定	58
4.4	構造精密化	59
4.5	結晶構造の特徴	60
4.6	$(\text{Nd}_{11-x}\text{Ca}_x)\text{Ru}_4\text{O}_{24}$ ( $x=4.175$ ) の組成と Ru の酸化状態	62
<b>第 5 章</b>	<b><math>\text{KNbO}_3</math> の強誘電相転移に伴う構造変化</b>	<b>65</b>
5.1	はじめに	65
5.2	実験	67
5.3	調和熱振動解析結果	68
5.4	非調和熱振動解析結果	68
5.5	GCE による effective one particle potential	69
5.6	考察	75
<b>第 6 章</b>	<b>総括</b>	<b>79</b>

# 第1章 緒論

X線，中性子線，電子線等による回折法は，散乱体となる電子，原子核等の空間分布を求めることのできる技術であり，最も重要な材料評価技術である．シンクロトロン放射光は入射 X 線の輝度を高め，より小さな結晶での測定を可能にするとともに，任意波長での測定を可能にした．また，CCD，IP，APD その他の高精度の検出器の登場もより回折光子数をより高精度に測定することを可能とした．しかしながらこういった光源，検出器の技術開発がどれだけ進歩しようとも，散乱理論に由来の精度の限界は越えることができない．これは実際の散乱現象を支配する理論式と得られた回折強度を解析する際に用いられる理論式とが食い違っていることによる．散乱現象の実際は動力学理論に基づくのに対し，データ処理に使われる理論は基本的には運動学理論に基づいている．これは動力学理論が複雑でその取扱いが容易でない為である．しかしながら，電子を散乱体とする X 線結晶回折法はより高精度な測定が実現すれば，第一原理計算との比較に耐えうる技術になる可能性を秘めており，既存の技術は改善されるべきである．実際の回折現象が動力学理論に従っていても，運動学理論からのずれを抑えた測定環境を整える事は可能である．本研究は精密構造解析技術の開発を主たる目的の一つとしている．既存の回折技術向上の為に以下に良質なデータ測定を行うか，得られたデータから如何にして物性を議論するに耐えうる情報をより多く引き出すかに挑む研究である．また，既存の回折技術を用いて機能性無機結晶の構造物性を明らかにする事ももう一つの主たる目的である．

## 第2章 単結晶 X 線精密構造解析の諸問題とその解決手法

### 2.1 動力学散乱理論

既存の結晶回折技術は数々の近似と補正の上に成り立っている。その近似と補正について説明する前に動力学理論を簡単に説明する必要がある。動力学理論はより実際的な散乱現象を説明した理論で、一般に広く用いられている通常の回折技術、運動学理論の拡張と考える事ができる。

回折法とは物質に入射した波の散乱パターン、すなわち斑点の位置と強度の情報とから、物質内の散乱体の密度分布を推定する方法である。x の正方向に進行する複素波は一般に  $\exp\{-2\pi i(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda})\}$  で与えられる。距離に対する周期が波長  $\lambda$  で、時間に対する周期が  $T$  である。通常の回折法では時間平均の強度を議論する為、時間項  $t$  を落とした形の波を議論すればよく、どの点にどれだけの散乱能を有する散乱体がどれだけの密度分布で存在するのかを議論することになる。ここまでの説明のみで回折波強度を議論する場合、それは運動学散乱理論と呼ばれる。運動学散乱式に基づく散乱波の式は、散乱体の状態等に依存の散乱能と散乱体密度との積とを  $\rho$  として  $F = \int \rho(\mathbf{x}) \exp\{-2\pi i \frac{(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{x}}{\lambda}\} d\mathbf{x}$  で与えられる。ここで  $\mathbf{s}_1$  と  $\mathbf{s}_0$  とはそれぞれ散乱及び入射方向のベクトル、 $\mathbf{x}$  は3次元実空間での散乱体の座標、 $F$  は散乱波である。しかしながらこの運動学理論式は、これまでの説明から明らかなように、入射方向  $\mathbf{s}_0$  に進む入射波が座標  $\mathbf{x}$  でのみ一度だけ散乱されて  $\mathbf{s}_1$  方向に進行する散乱波になっており、再散乱を全く考慮していない。実際には、散乱体の分布  $\rho(\mathbf{x})$  の定義域内において  $\mathbf{s}_1$  と  $\mathbf{s}_0$  の2波が存在可能であれば、散乱波  $\mathbf{s}_1$  も散乱体に入射可能であり、入射波となる。この様な入射波と散乱波とでの再散乱の繰り返しは消衰効果と呼ばれ、動力学散乱効果の一種である。また散乱波  $\mathbf{s}_0$ 、入射波  $\mathbf{s}_1$  以外にも Bragg の回折条件を満たす波が存在しうる場合には更にそれらの間での再散乱が起きる為、複数の方向にそれらの合成波が散乱される事になる。この様にブラッグの回折条件を満たす波が3つ以上存在する同時反射効果は更に正確な強度の見積りを困難にする要因である。

以下では運動学理論，動力学理論を含め，散乱技術に関する種々の補正式及び回折法の原理に基づいた理論的限界について説明する．回折法の原理をなるべく正確に把握しておく事は行き過ぎた議論を展開しない為にも重要である．

## 2.2 散乱理論

本節では結晶構造因子について X 線の場合を中心に電子からの散乱波，原子からの散乱波，結晶からの散乱波と段階的に説明する．また，その課程で偏光因子，異常分散項，ローレンツ因子，ラウエ関数，消滅則等についても触れる．

### 2.2.1 散乱現象と散乱断面積

干渉性の散乱現象を考える．従って散乱の前後で粒子の速度  $v$  は一定であるとする．原点に位置する散乱体に平面波  $Ae^{i\mathbf{k}_i\mathbf{r}}$  が入射すると球面散乱波  $A\frac{f}{r}e^{i\mathbf{k}_s\mathbf{r}}$  を生じる．ここで  $f$  は散乱振幅である．進行方向に垂直な単位面積を単位時間に通過する入射波のエネルギーを  $I_{incident}$ ，散乱体からの距離 1 の球上の単位面積を単位時間に通過する散乱波のエネルギーを  $I_{scatt}$  とすると，

$$\begin{cases} I_{incident} &= |A|^2 v \\ I_{scatt} &= |A|^2 |f|^2 v \end{cases} \quad (2.1)$$

である．従って微分断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{scatt}}{I_{incident}} = |f|^2 \quad (2.2)$$

である． $f$  は X 線では散乱角依存であり，中性子では定数である．X 線の散乱振幅 (X 線原子構造因子) については次小節で説明する．

### 2.2.2 束縛電子による干渉性散乱と異常分散項

本小節では古典論による X 線原子構造因子の導出を行う．多電子による散乱波は 1 電子の散乱波を適当な位相ずらしての重ね合わせであることから，先ず束縛 1 電子の電磁放射を考える．原点に束縛された 1 電子 (向心力  $-m\omega_s\mathbf{x}$ ，抵抗力  $-m\gamma\dot{\mathbf{x}}$ ) に電磁波  $\mathbf{E}_{incident} = \mathbf{E}_i e^{-i(\omega t - \mathbf{k}_i\mathbf{r})}$  が入射する場合，運動方程式は次で与えられる．

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} + m\omega_s^2\mathbf{x} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.3)$$

従って  $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  の項を無視し<sup>1</sup>,  $\mathbf{E} \simeq \mathbf{E}_{incident}$  の場合には

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{e}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{\mathbf{E}_{incident}}{m} \quad (2.4)$$

$$\ddot{\mathbf{x}} = \frac{-e\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{\mathbf{E}_{incident}}{m} \quad (2.5)$$

である．また Maxwell 方程式より, 加速度運動する電子が放出する電磁波の電界ベクトルは

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{e\ddot{\mathbf{x}}_t(t - r/c)}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \quad (2.6)$$

で与えられる．ここで  $\mathbf{x}_t$  は加速度の散乱ベクトルに垂直な成分であることを表す．従って,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{\omega^2 E_i \sin \Theta}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{1}{r} e^{-i(\omega(t-r/c) - \mathbf{k}_i \mathbf{r})} \hat{\mathbf{E}} \quad (2.7)$$

ここで  $\Theta$  は  $\ddot{\mathbf{x}}$  と 散乱方向  $\mathbf{k}_s$  とのなす角である．次に多電子原子を考える．原点から電子  $s$  への変位ベクトルを  $\Delta \mathbf{r}_s$  とすれば, 分布関数  $n(\mathbf{r}, t)$  は次で与えられる．

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{s=1}^Z \delta(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}_s(t)) \quad (2.8)$$

故にこの多電子原子が放射する電磁波の電界は

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \sum_{s=1}^Z \frac{\omega^2 E_i \sin \Theta}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{1}{r_s} e^{-i[\omega(t-r_s/c) - \mathbf{k}_i \Delta \mathbf{r}_s]} \hat{\mathbf{E}} \quad (2.9)$$

ここで  $r \gg \Delta r_s$  であるとして,  $\mathbf{r}_s = \mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}_s$ ,  $r_s \simeq r - \hat{\mathbf{k}}_s \Delta r_s$  を上式に代入すると

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{r_e}{r} \sum_{s=1}^Z \frac{\omega^2 e^{-i\Delta \mathbf{k} \Delta \mathbf{r}_s}}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} E_i \sin \Theta e^{-i\omega(t-r/c)} \hat{\mathbf{E}} \quad (2.10)$$

$$= -\frac{r_e}{r} \sum_{s=1}^Z f(\Delta \mathbf{k}, \omega) E_i \sin \Theta e^{-i\omega(t-r/c)} \hat{\mathbf{E}} \quad (2.11)$$

を得る．但し  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$  (古典電子半径),  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ ,  $f(\Delta \mathbf{k}, \omega) = \sum_{s=1}^Z \frac{\omega^2 e^{-i\Delta \mathbf{k} \Delta \mathbf{r}_s}}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega}$  (原子構造因子) である．また  $\sin \Theta$  は偏光因子と呼ばれる．結晶構造解析においては原子構造因子

$$f(\Delta \mathbf{k}, \omega) = \sum_{s=1}^Z \frac{\omega^2 e^{-i\Delta \mathbf{k} \Delta \mathbf{r}_s}}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \quad (2.12)$$

<sup>1</sup> 1 電子において (磁気散乱振幅/電荷散乱振幅) =  $h\nu/mc^2$  であり,  $h\nu = 10\text{keV}$  の X 線では  $\sim 0.02$  しかない．

の干渉性散乱による項

$$f^0 = \left\langle \sum_{i=0}^Z e^{-i\Delta\mathbf{k}\Delta\mathbf{r}_s(t)} \right\rangle = \sum_{i=0}^Z \int_{\mathbf{r}_s} \rho_s(\mathbf{r}_s) e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{r}_s} d\mathbf{r}_s \quad (2.13)$$

( $\langle \rangle$  は時間平均を表す) を用いて,

$$f(\Delta\mathbf{k}, \omega) = f^0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (2.14)$$

と表記し,  $f'$  及び  $f''$  を異常分散項と呼ぶ.  $\omega \sim \omega_s$  では共鳴が起こり, うなりや吸収, 蛍光等を生じる. この異常吸収を積極的に活用して絶対構造決定や特定の原子位置の決定等が行われる. しかしながらうなりや, 吸収, 蛍光は時に精密構造解析には適さない. そのような場合には異常吸収の起こらない X 線の波長領域を選んでの測定が重要となる. また式 (2.14) の導出は束縛電子を仮定して運動方程式 (2.3) を立式していることから明らかであるが, コンプトン散乱性の占める割合が高い自由粒子的な電子に対しては式 (2.3) 自体が不適切である. 更に, 自由粒子的な伝導電子の密度分布測定が X 線回折法では困難である理由は他にもある. それは空間に一様に広がる密度分布関数のフーリエ変換は  $\delta$  関数的な振る舞いを示す事である. 逆空間において  $\delta$  関数的な分布を持つ場合, 000 反射以外では有意な散乱強度の観測は不可能である. このように X 線回折法自体が非束縛電子の空間密度分布を見る事に限界を抱えているのである. この様な回折法の原理的限界を補うには他の手法を併用することが必要であると共に, 蛍光 X 線, コンプトン散乱等によるバックグラウンドの情報も積極的に利用した包括的な測定法を確立することが今後必要になってくるであろう.

### 2.2.3 ラウエ関数, 回折条件, 周期性を有する散乱体による散乱

以下では弾性散乱のみを起こす散乱体について考える. また波数ベクトル  $\mathbf{k}$  には  $2\pi$  を含めない結晶学の表記を採用する. 散乱体の密度分布関数を  $\rho(\mathbf{r})$  とすれば, 構造因子は

$$F(\mathbf{k}) = \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

で与えられる. いまベクトル  $\mathbf{L} = n_a\mathbf{a} + n_b\mathbf{b} + n_c\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{r}_c = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$  ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  は一次独立な 3 ベクトル,  $n_a, n_b, n_c$  は整数,  $0 \leq x, y, z < 1$ ) に対し,  $\rho(\mathbf{r}_c) = \rho(\mathbf{L} + \mathbf{r}_c)$  なる

周期性がある場合，構造因子は次の形に書ける．

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{L}=0}^N \left( \int_{\mathbf{L}+\mathbf{r}_c} \rho(\mathbf{L} + \mathbf{r}_c) e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_c} d(\mathbf{L} + \mathbf{r}_c) \right) e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{L}} \quad (2.16)$$

$$= \left( \sum_{\mathbf{L}=0}^N e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{L}} \right) \left( \int_{\mathbf{r}_c} \rho(\mathbf{r}_c) e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_c} d\mathbf{r}_c \right) \quad (2.17)$$

このように密度分布関数に周期性のある場合，構造因子は周期性による項

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{L}=0}^N e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{L}} &= \left( \frac{e^{2\pi i N_a \mathbf{k} \mathbf{a}} - 1}{e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{a}} - 1} \right) \left( \frac{e^{2\pi i N_b \mathbf{k} \mathbf{b}} - 1}{e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{b}} - 1} \right) \left( \frac{e^{2\pi i N_c \mathbf{k} \mathbf{c}} - 1}{e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{c}} - 1} \right) \\ &= \left( \frac{\sin \pi N_a \mathbf{k} \mathbf{a}}{\sin \pi i \mathbf{k} \mathbf{a}} \right) \left( \frac{\sin \pi N_b \mathbf{k} \mathbf{b}}{\sin \pi i \mathbf{k} \mathbf{b}} \right) \left( \frac{\sin \pi N_c \mathbf{k} \mathbf{c}}{\sin \pi i \mathbf{k} \mathbf{c}} \right) e^{\pi i (N_a - 1) \mathbf{k} \mathbf{a}} e^{\pi i (N_b - 1) \mathbf{k} \mathbf{b}} e^{\pi i (N_c - 1) \mathbf{k} \mathbf{c}} \end{aligned} \quad (2.18)$$

と周期性に依らない項

$$\int_{\mathbf{r}_c} \rho(\mathbf{r}_c) e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_c} d\mathbf{r}_c \quad (2.19)$$

とに分離でき，後者を構造因子と呼び， $F(\mathbf{k})$  で表記する．式 2.18 を 2 乗したものはラウエ関数と呼ばれ<sup>2</sup>，

$$G(\mathbf{k}) = \left( \frac{\sin^2(\pi N_a \mathbf{k} \mathbf{a})}{\sin^2(\pi \mathbf{k} \mathbf{a})} \right) \left( \frac{\sin^2(\pi N_b \mathbf{k} \mathbf{b})}{\sin^2(\pi \mathbf{k} \mathbf{b})} \right) \left( \frac{\sin^2(\pi N_c \mathbf{k} \mathbf{c})}{\sin^2(\pi \mathbf{k} \mathbf{c})} \right) \quad (2.20)$$

である ( $N_a, N_b, N_c$  は  $a, b, c$  方向の単位胞の数)．ラウエ関数はラウエの条件

$$\mathbf{k} \mathbf{a} = 2\pi h, \quad \mathbf{k} \mathbf{b} = 2\pi k, \quad \mathbf{k} \mathbf{c} = 2\pi l \quad (h, k, l \text{ は整数}) \quad (2.21)$$

の近傍でのみ有意な値を取り，それ以外の点ではほぼ 0 である．これは回折格子におけるブラッグの条件

$$2a \sin \theta_a = h\lambda, \quad 2b \sin \theta_b = k\lambda, \quad 2c \sin \theta_c = l\lambda \quad (2.22)$$

と等価である．本小節での結論は結晶などのように散乱体の分布関数が周期性を有する場合，回折斑点は Laue または Bragg の回折条件を満たすような点でのみ有意な値で観測されることである．別な表現をすれば，散乱体の周期性は回折強度の得られる領域を， $h, k, l$  空間の格子点近傍のみに限定するというものである．

<sup>2</sup>式 2.18 をラウエ関数と呼ぶ資料もある．

## 2.2.4 単位構造内の対称性と散乱

結晶などのように単位構造 (単位胞) 内に対称性があり,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{R}_s \mathbf{r} + \mathbf{t}_s) \quad \mathbf{R}_s : \text{回転行列}, \mathbf{t}_s : \text{並進ベクトル} \quad (2.23)$$

が成立するとき<sup>3</sup>, 構造因子は次の形に簡略化される.

$$\begin{aligned} F(\mathbf{k}) &= \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \int_{\mathbf{r}_{asym}} \sum_{s=1}^S \rho(\mathbf{R}_s \mathbf{r}_{asym} + \mathbf{t}_s) e^{2\pi i (\mathbf{k} \mathbf{R}_s \mathbf{r}_{asym} + \mathbf{k} \mathbf{t}_s)} d\mathbf{r}_{asym} \\ &= \int_{\mathbf{r}_{asym}} \rho(\mathbf{r}_{asym}) \left( \sum_{s=1}^S e^{2\pi i (\mathbf{k} \mathbf{R}_s \mathbf{r}_{asym} + \mathbf{k} \mathbf{t}_s)} \right) d\mathbf{r}_{asym} \end{aligned} \quad (2.24)$$

ここで  $\mathbf{r}_{asym}$  は非対称単位内のベクトルを表す. 式 2.24 で注目すべきは  $\left( \sum_{s=1}^S e^{2\pi i (\mathbf{k} \mathbf{R}_s \mathbf{r}_{asym} + \mathbf{k} \mathbf{t}_s)} \right)$  であり, この項が恒等的に 0 となるときの回折強度は得られない. 散乱体密度分布の周期性は回折強度の得られる領域を  $h, k, l$  空間の格子点近傍のみに限ったのに対し, 単位構造内の対称性は回折強度の得られない格子点を生みだすことがあることを意味する. これを消滅則と呼び, 正しい空間群を決める為の重要な手がかりとなる.

## 2.2.5 結晶による散乱

結晶は原子を空間に配置したものと考えられることから, 非対称単位内の原子のみを独立として扱い, 他の原子は対称操作により派生させることで密度分布関数  $P(\mathbf{r})$  を組み立てることができる. 単位胞内の原子について原子の電子密度関数  $\rho(\mathbf{r})$  を足し合わせたものを  $P(\mathbf{r})$  とすると,

$$P(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^S g_i \mathbf{R}_s \rho_i(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_s \mathbf{r}_i + \mathbf{t}_s)) \quad (2.25)$$

ここで  $i$  は空間群の対称性に基づいた結晶学的な席を意味し,  $g_i$  は特殊位置にある場合に重複して同じ座標が生成される影響を相殺するための項である. 散乱体の密度分布

<sup>3</sup>式 2.23 は対称操作で関連づけられた点間の散乱体密度は等しいことを意味する.

関数を式 2.25 で与えた場合，結晶構造因子は次式で与えられる．

$$F(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}} \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^S g_i \mathbf{R}_s \rho_i(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_s \mathbf{r}_i + \mathbf{t}_s)) e^{2\pi i(\mathbf{k}\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

$\mathbf{r}'_{is} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}_s \mathbf{r}_i + \mathbf{t}_s$  と置けば

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^S g_i \int_{\mathbf{r}'_{is}} \mathbf{R}_s \rho_i(\mathbf{r}'_{is}) e^{2\pi i(\mathbf{k}\mathbf{r}'_{is} + \mathbf{k}(\mathbf{R}_s \mathbf{r}_i + \mathbf{t}_s))} d\mathbf{r}'_{is} \quad (2.27)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^S g_i \left( \int_{\mathbf{r}'_{is}} \mathbf{R}_s \rho_i(\mathbf{r}'_{is}) e^{2\pi i(\mathbf{k}\mathbf{r}'_{is})} d\mathbf{r}'_{is} \right) e^{2\pi i(\mathbf{k}(\mathbf{R}_s \mathbf{r}_i + \mathbf{t}_s))} \quad (2.28)$$

$\mathbf{r}'' \equiv \mathbf{R}_s^{-1} \mathbf{r}'_{is}$  と置けば

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^S g_i \left( \int_{\mathbf{r}''} \rho_i(\mathbf{r}'') e^{2\pi i(\mathbf{k}\mathbf{R}_s \mathbf{r}'')} d\mathbf{r}'' \right) e^{2\pi i(\mathbf{k}(\mathbf{R}_s \mathbf{r}_i + \mathbf{t}_s))} \quad (2.29)$$

式 2.28 の  $\left( \int_{\mathbf{r}'_{is}} \mathbf{R}_s \rho_i(\mathbf{r}'_{is}) e^{2\pi i(\mathbf{k}\mathbf{r}'_{is})} d\mathbf{r}'_{is} \right)$  及び，式 2.29 の  $\left( \int_{\mathbf{r}''} \rho_i(\mathbf{r}'') e^{2\pi i(\mathbf{k}\mathbf{R}_s \mathbf{r}'')} d\mathbf{r}'' \right)$  は原子散乱因子を与えるが，散乱体の密度分布が  $\mathbf{R}_s$  に対して不変で  $\mathbf{R}_s \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  が成立する場合を除いては，原子散乱因子は対称操作依存である．熱振動による電荷密度分布の異方性等も  $\rho(\mathbf{r})$  に含まれるとする見方をすれば，異常分散項の寄与を無視していることを除けば，式 2.28，2.29 は最も一般的な結晶構造因子の式である．散乱因子の異方性を解析に取り込む際に応用上重要なのは式 2.29 の散乱因子の表記である．節 2.4 ではこの原子散乱因子の表記から始めて原子核密度の異方性がある場合の散乱因子を扱う．

## 2.2.6 対称性の乱れた非理想的な結晶による散乱

前小節までは単位胞の結晶構造は結晶内で等価であるとした仮定の基に成立するものである．本節では熱振動等により等価ではない場合の理論式について説明する．格子が単位胞毎に若干異なる場合，回折強度は  $I_e = I_0 \frac{r_e^2}{V} K^2$  を用いると次で与えられる（但し

$K$  は偏光因子 ,  $I_0$  は入射波の強度) .

$$I = I_e \left| \sum_i F_i e^{2\pi i(\mathbf{k}\mathbf{L}_i)} \right|^2 \quad (2.30)$$

$$= I_e \sum_i \sum_{i'} F_i F_{i'}^* e^{2\pi i\mathbf{k}(\mathbf{L}_i - \mathbf{L}_{i'})} \quad (2.31)$$

$i' \equiv i + j$  と置くと

$$= I_e \sum_j \left( \sum_i F_i F_{i+j}^* \right) e^{-2\pi i\mathbf{k}\mathbf{L}_j} \quad (2.32)$$

$F_i F_{i+j}^*$  の平均を  $\langle F_i F_{i+j}^* \rangle$  で与え , この項の数を  $N_j$  で与えると

$$= I_e \sum_j (N_j \langle F_i F_{i+j}^* \rangle) e^{-2\pi i\mathbf{k}\mathbf{L}_j} \quad (2.33)$$

$$\mathbf{L}_j \text{ 並進する前と後とでの結晶の重なり体積を } V_j, \quad (2.34)$$

単位胞の体積を  $v_c$  で与えると  $N_j = V_j/v_c$  より

$$= I_e \sum_j (V_j/v_c) \langle F_i F_{i+j}^* \rangle e^{2\pi i\mathbf{k}\mathbf{L}_j} \quad (2.35)$$

これは A.J.C.Wilson によって導かれた散乱強度式である . 式 2.35 において  $\langle F_i F_{i+j}^* \rangle = |F|^2$  であるとき式 2.35 は

$$I = I_e |F|^2 \sum_j (V_j/v_c) e^{-2\pi i\mathbf{k}\mathbf{L}_j} \quad (2.36)$$

となる . 上式の求和部

$$G(\mathbf{k}) = \sum_j (V_j/v_c) e^{-2\pi i\mathbf{k}\mathbf{L}_j} \quad (2.37)$$

についてははラウエ関数と等価であることが示せる .

## 2.2.7 散慢散乱

散慢散乱は各单位胞の構造因子が平均的な構造因子からずれることによって生じる散乱である .  $F_i$  の平均を  $\bar{F}_i$  とし ,  $\Delta F_i$  を平均値からのずれとすると ,  $F_i$  は

$$F_i = \bar{F}_i + \Delta F_i \quad (2.38)$$

と書ける . 故に

$$\langle F_i F_{i+j}^* \rangle = |\bar{F}|^2 + \langle \Delta F_i \Delta F_{i+j}^* \rangle \quad (2.39)$$

これを式 2.35 に代入すると

$$\begin{aligned}
 I &= I_0 + I_1 \\
 I_0 &= I_e |\bar{F}|^2 \sum_j (V_j/v_c) e^{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{L}_j} \\
 I_1 &= I_e \sum_j (V_j/v_c) \langle \Delta F_i \Delta F_{i+j}^* \rangle e^{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{L}_j}
 \end{aligned} \quad (2.40)$$

が得られ,  $I_1$  は散漫散乱を与える.

## 2.2.8 熱散漫散乱

$i$  番目の格子の  $k$  番目の原子の座標は平衡位置  $\mathbf{r}_k$  からの変位  $\mathbf{u}_{i,k}$  を用いて  $\mathbf{r}_{i,k} = \mathbf{r}_k + \mathbf{u}_{i,k}$  と表せる. このとき構造因子は次の形に書ける.

$$F_i = \sum_k f_k e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_k} e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_{i,k}} \quad (2.41)$$

従って  $\langle F_i F_{i+j}^* \rangle$  は

$$\langle F_i F_{i+j}^* \rangle = \sum_k \sum_{k'} f_k f_{k'}^* e^{2\pi i \mathbf{k} (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'})} \langle e^{2\pi i \mathbf{k} (\mathbf{u}_{i,k} - \mathbf{u}_{i+j,k'})} \rangle \quad (2.42)$$

$\mathbf{k}(\mathbf{u}_{i,k} - \mathbf{u}_{i+j,k'}) < 1$  では Taylor 展開の高次項を無視することができるため,

$$e^{2\pi i \mathbf{k} (\mathbf{u}_{i,k} - \mathbf{u}_{i+j,k'})} \simeq e^{-\pi^2 \langle \{ \mathbf{k}(\mathbf{u}_{i,k} - \mathbf{u}_{i+j,k'}) \}^2 \rangle} \quad (2.43)$$

が成立する (調和ポテンシャルを仮定する場合には式 2.43 の等号が成立). このとき構造因子は次の形に書ける.

$$F = \sum_k f_k e^{-W_k} e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}_k} \quad (2.44)$$

$e^{-W_k}$  または  $-W_k$  は温度因子と呼ばれ, 等方的な調和ポテンシャルを仮定した場合には,

$$\begin{aligned}
 W_k &= 2\pi^2 \langle (\mathbf{k} \mathbf{u}_{i,k})^2 \rangle \\
 &= 2\pi^2 \sigma^2 \left( \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad \sigma : \text{根二乗平均変位}
 \end{aligned} \quad (2.45)$$

で与えられ, 非等方性調和ポテンシャルを仮定する場合には 2 階のテンソル  $B$  を用いて,

$$W_k = 2\pi^2 \langle (\mathbf{k} \mathbf{u}_{i,k})^2 \rangle \quad (2.46)$$

$$= \tilde{\mathbf{h}} B \mathbf{h} \quad (2.47)$$

と書ける.

## 2.2.9 積分反射強度とローレンツ因子

逆格子点は結晶が不完全であること，熱振動をしていること等により広がりをもつ．従って，ピークの極大を測定するよりも結晶内の全単位胞がブラッグ条件を満たすように結晶を回転させ，その積分強度を測定する方が実際的である．

$dA$  を結晶から半径  $r$  の球面上の面積，時間を  $t$  とすると，全強度は次で与えられる．

$$J(\mathbf{h}) = \int_t \int_A I(\mathbf{k} - \mathbf{h}) dt dA \quad (2.48)$$

ここで結晶の回転方向の角を  $\alpha$ ，回折波の進行方向に直交する2方向の角を  $\beta, \gamma$  とし，結晶の回転角速度を  $\omega$  とすると  $dt = \frac{d\alpha}{\omega}$ ， $dA = r^2 d\beta d\gamma$  より

$$J(\mathbf{h}) = \frac{r_e^2 r^2 K}{\omega r^2} |F(\mathbf{h})|^2 \int_\alpha \int_\beta \int_\gamma G(\mathbf{k} - \mathbf{h}) d\alpha d\beta d\gamma \quad (2.49)$$

である．ここで  $K$  は偏光因子を表す．今， $\Delta\mathbf{h} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{h}$  は  $\Delta\mathbf{h} = \left(\frac{\alpha}{\lambda}\right) \hat{\alpha} + \left(\frac{\beta}{\lambda}\right) \hat{\beta} + \left(\frac{\gamma}{\lambda}\right) \hat{\gamma}$ ，及び  $\Delta\mathbf{h} = \xi \mathbf{a}^* + \eta \mathbf{b}^* + \zeta \mathbf{c}^*$  で表せる．従って体積素片  $dV$  はこれら2つの斜交座標系を用いて，それぞれ

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{d\alpha}{\lambda} \hat{\alpha}\right) \cdot \left(\frac{d\beta}{\lambda} \hat{\beta}\right) \times \left(\frac{d\gamma}{\lambda} \hat{\gamma}\right) \\ &= \left(\frac{2 \sin \theta \cos \theta d\alpha}{\lambda} \hat{\alpha}\right) \cdot \left(\frac{d\beta}{\lambda} \hat{\beta}\right) \times \left(\frac{d\gamma}{\lambda} \hat{\gamma}\right) \\ &= \frac{\sin 2\theta}{\lambda^3} d\alpha d\beta d\gamma \end{aligned} \quad (2.50)$$

及び<sup>4</sup>，

$$\begin{aligned} dV &= (d\xi \mathbf{a}^*) \cdot (d\eta \mathbf{b}^*) \times (d\zeta \mathbf{c}^*) \\ &= v_c^* d\xi d\eta d\zeta \\ &= \frac{1}{v_c} d\xi d\eta d\zeta \end{aligned} \quad (2.51)$$

と表せる．従って，式 (2.50)，式 (2.51) より

$$\begin{aligned} \frac{\sin 2\theta}{\lambda^3} d\alpha d\beta d\gamma &= \frac{1}{v_c} d\xi d\eta d\zeta \\ \iff d\alpha d\beta d\gamma &= \frac{\lambda^3}{v_c \sin 2\theta} d\xi d\eta d\zeta \end{aligned} \quad (2.52)$$

とヤコビアンが求まる．式 2.49 に式 2.52 を代入すると，

$$J(\mathbf{h}) = I_0 \frac{r_e^2 \lambda^3 K N}{\omega v_c \sin 2\theta} |F(\mathbf{h})|^2 \quad (2.53)$$

$$= I_0 \frac{r_e^2 \lambda^3 K \delta V}{\omega v_c^2 \sin 2\theta} |F(\mathbf{h})|^2 \quad (2.54)$$

<sup>4</sup> $\cos \theta$  は  $\mathbf{h}$  が反射球を  $\theta$  だけ傾いて横切ることを補正するものである．

と求まる．ここで  $\iiint G(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta = N = \frac{\delta V}{v_c}$  を用いた． $N$  は結晶内の単位胞の数， $\delta V$  は結晶の体積である．

$$\frac{1}{\omega \sin 2\theta} \quad (2.55)$$

はローレンツ因子と呼ばれる．

## 2.2.10 偏光因子

通常実験室で得られる X 線は白色 X 線と特性 X 線とが混ざったものである．これから特殊 X 線のみを取り出すにはモノクロメータで特殊 X 線の波長を選んで回折させ，これを入射光としてサンプルの測定を行う．複数の結晶面で散乱されたときその強度の偏光因子依存部の関係式を導き出したのは L.V.Azaroff[1] である．この小節では彼の理論とは少し異なる形で再散乱を受けた場合の偏光因子の式を導く．図 2.2.10 のセッティング

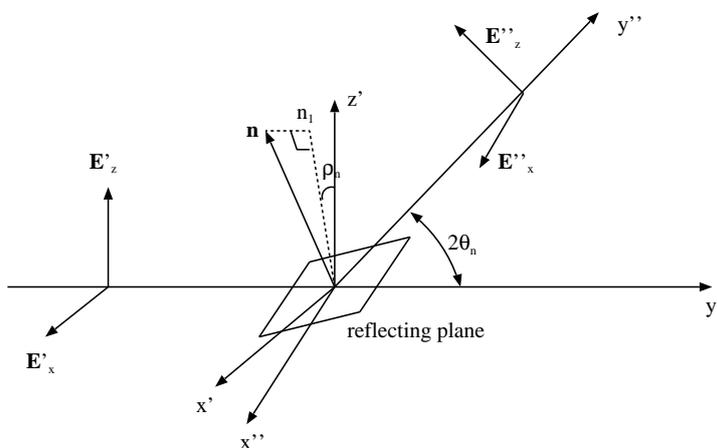


図 2.1: 散乱前後のセッティング

において  $n$  回目の散乱前後での関係を考える．図中  $y'$  は入射波の進行方向， $z'$  は  $n - 1$  枚目の反射面の法線方向と  $y'$  軸方向とで張られる面内で  $y'$  に垂直な方向であり， $x'$  は  $y', z'$  に直交する方向である．また  $x'', y'', z''$  は  $n$  枚目の面に対して  $x', y', z'$  と同様の取り方をする．このとき  $n$  枚目の面法線  $\mathbf{n}$  の  $x'z'$  面への射影と  $z'$  とがなす角を  $\rho_n$  とすれば，散乱前後での電界ベクトル  $\mathbf{E}', \mathbf{E}''$  間には次の関係が成立する．

$$\begin{cases} \mathbf{E}''_z = (E'_z \cos \rho_n + E'_x \sin \rho_n) \cos 2\theta_n \hat{\mathbf{E}}''_z \\ \mathbf{E}''_x = (-E'_z \sin \rho_n + E'_x \cos \rho_n) \hat{\mathbf{E}}''_x \end{cases} \quad (2.56)$$

多重散乱を扱う際には式 2.56 を再帰的に用いてやればよい．今モノクロメータを使用する場合を考える．モノクロメータでの散乱は初回の散乱と考えてよいので  $\rho = 0$  に選び，

モノクロメータの散乱角を  $\theta$  とすると、散乱後の関係式は

$$\begin{cases} \mathbf{E}'_z = E_z \cos 2\theta_M \\ \mathbf{E}'_x = E_x \end{cases} \quad (2.57)$$

である。また、振幅  $E$  の入射波がモノクロメータの法線方向から  $\phi$  だけ傾いた振動面をもって入射するとすれば

$$\begin{cases} \mathbf{E}_z = E \cos \phi \hat{\mathbf{E}}_z \\ \mathbf{E}_x = E \sin \phi \hat{\mathbf{E}}_x \end{cases} \quad (2.58)$$

与えられる。従って入射波の振動面の分布に偏りのない場合、結晶面で散乱後と、モノクロメータで散乱後の強度比は式 2.56, 2.57, 2.58 を用いて次の積分を実行すればよいことになる。

$$P = \frac{\int_0^{2\pi} (E_x''^2 + E_z''^2) d\phi}{\int_0^{2\pi} (E_x'^2 + E_z'^2) d\phi} \quad (2.59)$$

$$= \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta - \sin^2 \rho \sin^2 2\theta_M \sin^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M} \quad (2.60)$$

上式はモノクロメータを使用した場合の偏光因子で、4軸回折計においてX線管球が横型では  $\rho = 0^\circ$ 、縦型では  $\rho = 90^\circ$  のセッティングとなる。

## 2.2.11 吸収

結晶内の微小体積  $dv$  に到達するまでの入射方向の光路長を  $t_1$ 、散乱後結晶表面に達するまでの散乱方向の光路長を  $t_2'$  とすると、単位体積当たりの吸収による強度減衰は線吸収係数  $\mu$  を用いて

$$A = \frac{\int e^{-\mu(t_1+t_2')} dv}{\int dv} \quad (2.61)$$

与えられる。線吸収係数は International Tables for Crystallography vol. C に元素毎に与えられている質量吸収係数  $\left(\frac{\mu_i}{\rho_i}\right)$  を用いて次で計算される。

$$\mu = d \sum_i p_i \left(\frac{\mu_i}{\rho_i}\right) \quad (2.62)$$

ここで、 $d$  は物質の密度、 $p_i$  は各構成元素の重量比である。

## 2.2.12 消衰効果

多重散乱による強度減衰が消衰効果である。消衰効果には1次消衰と2次消衰があり、前者は完全結晶において図 2.2 のモデルにより2度反射した波では位相が  $\pi$  ずれること

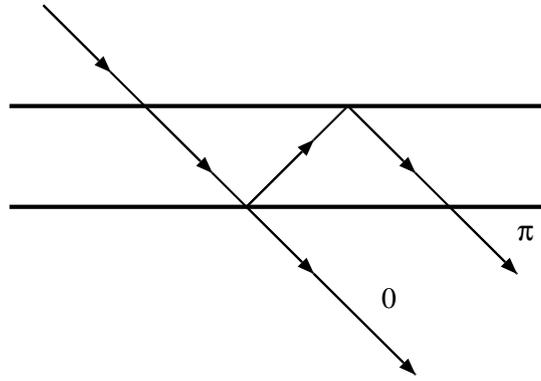


図 2.2: 1次消衰モデル

によるものである．また2次消衰はモザイク結晶において入射波が結晶内を通過する際に Bragg 条件を満たす微結晶により散乱され，強度減衰するものである．運動学的な積分反射強度を  $P_k$ ，動力的な積分反射強度を  $P$  とし，消衰効果を  $y$  とおけば，これらの間には

$$P = P_k y \quad (2.63)$$

の関係がある．現在広く用いられている P.J.Becker & P.Coppens[2, 3, 4] の理論では，1次消衰補正項を  $y_p$ ，2次消衰補正項を  $y_s$  とし， $y = y_p \cdot y_s$  とする．より具体的には以下のようなのである．

$$y = y_p(x_p) \cdot y_s(y_p(x_p)x_s) \quad (2.64)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y_i(x_i) = \frac{1}{\sqrt{1 + C_i x_i + \frac{A_i(\theta)x_i^2}{1+B_i(\theta)x_i}}} \quad (i = p, s) \end{array} \right. \quad (2.65)$$

$$x_p = K^2(\gamma_p F_c^2 \rho^2) \equiv K^2 \xi_p \quad (2.66)$$

$$x_s = K^2(\gamma_s F_c^2 \Psi_{G,L}) \equiv K^2 \xi_s \quad (2.67)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_p = \frac{3}{2} \frac{\lambda^4}{v_c^2} a^2 \end{array} \right. \quad (2.68)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_s = \frac{\lambda^3}{v_c^3} a^3 \bar{T}_\mu \end{array} \right. \quad (2.69)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{r}{\lambda} \quad (r : \text{微結晶を球と仮定したときの半径}) \end{array} \right. \quad (2.70)$$



とする。

また、モザイクの大きさに異方性を持たせる場合 (異方性 TypeII 消衰) には  $\mathbf{u}$  を散乱方向の単位ベクトルとして、

$$r = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{u}^t \mathbf{E} \mathbf{u}}} \quad (2.79)$$

とする。

## 2.3 最小二乗法

$\mathbf{x}$  を直接測定不可能な物理量、 $q$  と  $y$  を直接測定可能な物理量、 $f$  をモデル関数とし、次式が成立する場合、

$$y = f(q; \mathbf{x}) \quad (2.80)$$

複数の  $y$  と  $q$  の組が得られているのであれば  $\mathbf{x}$  の最適解を求めることができる。この手法が最小二乗法である。本節では非線形最小二乗法におけるパラメータの精密化法について説明する。

### 2.3.1 最小二乗条件

今モデルのパラメータ推定値を  $\hat{\mathbf{x}}$ 、モデルによって理論的に計算される値を  $\hat{y}_i$  として、次の関係が成立するとする。

$$\hat{y}_i = f(q_i; \hat{\mathbf{x}}) \quad (i = 1 \sim n) \quad (2.81)$$

各  $i$  に対する計算の尤度は測定値  $y_i$  の周りの確立密度分布関数で与えられ、

$$L(\hat{y}_i | y_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} e^{-\frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{2\sigma_i^2}} \quad (2.82)$$

である。従って全計算値  $\hat{\mathbf{y}}$  に対する尤度は

$$\begin{aligned} L(\hat{\mathbf{y}} | \mathbf{y}) &= \prod_{i=1}^n L(\hat{y}_i | y_i) \\ &= \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^n} \prod_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{\sigma_i^2}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sigma_i^2}} \end{aligned} \quad (2.83)$$

で与えられる。これを  $\hat{\mathbf{x}}$  に関する式に書き直せば、

$$L(\hat{\mathbf{x}}) = L(f(\hat{\mathbf{x}}) | \mathbf{y}) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^n} \prod_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{\sigma_i^2}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - f(q_i; \hat{\mathbf{x}}))^2}{\sigma_i^2}} \quad (2.84)$$

となる．式 2.84 が最大となるのは

$$S(\hat{\mathbf{x}}) \equiv \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - f(q_i; \hat{\mathbf{x}}))^2}{\sigma_i^2} \quad (2.85)$$

$$= \sum_i^n w_i (y_i - f(q_i; \hat{\mathbf{x}}))^2 \quad (w_i = 1/\sigma_i^2) \quad (2.86)$$

が最小となるときであることから

$$S(\mathbf{x}) \equiv \sum_{i=1}^n [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 / \sigma_i^2 = \min \quad (2.87)$$

を最小二乗条件といい，式 2.86 は最小二乗関数と呼ばれる．

### 2.3.2 線形最小二乗法

理論式  $f_i$  がパラメータ  $\mathbf{x}$  に関する一次結合で表されるものを線形モデルと言い， $f_i$  は次式のように表される．

$$\begin{aligned} f(q_i^{(1)}, \dots, q_i^{(l)}; x_1, x_2, \dots, x_m) &\equiv f_i(x_1, x_2, \dots, x_m) \\ &= A_{i1}x_1 + A_{i2}x_2 + \dots + A_{im}x_m \\ &= \sum_{j=1}^m A_{ij}x_j \quad (i = 1 \sim n) \end{aligned} \quad (2.88)$$

ここで係数  $A_{ij} (i = 1 \sim n, j = 1 \sim m)$  は，横座標  $q_i^{(1)}, q_i^{(2)}, \dots, q_i^{(m)}$  の関数であり，パラメータ  $\mathbf{x}$  に依存しないものとする．

最小二乗条件 (2.87) に (2.88) を代入すると，

$$S(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n \left[ y_i - \sum_{j=1}^m A_{ij}x_j \right]^2 / \sigma_i^2 = \min \quad (2.89)$$

となる．(2.89) が各パラメータに関して最小値をとる条件は

$$0 = \frac{\partial S(\mathbf{x})}{\partial x_j} = -2 \sum_{i=1}^n \left[ y_i - \sum_{j'=1}^m A_{ij'}x_{j'} \right] \cdot A_{ij} / \sigma_i^2 \quad (j = 1 \sim m) \quad (2.90)$$

である．これを未知パラメータ  $x_{j'}$  について整理すると，

$$\sum_{j'}^m \left( \sum_{i=1}^n A_{ij'} A_{ij} / \sigma_i^2 \right) x_{j'} = \sum_{i=1}^n \left( A_{ij} / \sigma_i^2 \right) y_i \quad (j = 1 \sim m) \quad (2.91)$$

となる．ここで

$$B_{jj'} \equiv \sum_{i=1}^n A_{ij'} A_{ij} / \sigma_i^2 \quad (j = 1 \sim m, j' = 1 \sim m) \quad (2.92)$$

$$b_j \equiv \sum_{i=1}^n (A_{ij} / \sigma_i^2) y_i \quad (j = 1 \sim m) \quad (2.93)$$

と置いて行列表記すれば，(2.91) は次のように表せる．

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \cdots & B_{1m} \\ B_{21} & B_{22} & \cdots & B_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{m1} & B_{m2} & \cdots & B_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x}_1 \\ \hat{x}_2 \\ \vdots \\ \hat{x}_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_m \end{pmatrix} \quad (2.94)$$

(2.91) 及び (2.94) は正規方程式と呼ばれる．(2.94) で  $x$  の代わりに  $\hat{x}_i$  を用いたのはこれが最小二乗法によって決定されるべきパラメータ推定値であることによる．

## 行列表記

この小節では主に行列表記のための記号の定義を行う．

誤差ベクトル  $\epsilon$

$$\begin{aligned} \epsilon &\equiv \mathbf{y} - \mathbf{y}^0 & \mathbf{y} &: \text{測定値ベクトル} \\ & & \mathbf{y}^0 &: \text{測定値ベクトルの真値} \end{aligned} \quad (2.95)$$

誤差行列  $\Sigma$  この小節では主に行列表記のための記号の定義を行う．

誤差ベクトル  $\epsilon$

$$\begin{aligned} \epsilon &\equiv \mathbf{y} - \mathbf{y}^0 & \mathbf{y} &: \text{測定値ベクトル} \\ & & \mathbf{y}^0 &: \text{測定値ベクトルの真値} \end{aligned} \quad (2.96)$$

誤差行列  $\Sigma$

$$\Sigma \equiv \langle \epsilon \tilde{\epsilon} \rangle \quad \text{すなわち } \Sigma_{ii'} \equiv \langle \epsilon_i \epsilon_{i'} \rangle \quad (i, i' = 1 \sim n) \quad (2.97)$$

但し (2.97) 中の  $\Sigma_{ii'}$  の定義には誤差の相対値  $\sigma'$  とそのスケール定数  $\sigma_* \equiv 1/\sigma_0$  とを用いて，

$$\langle \epsilon_i^2 \rangle = \sigma_i^2 = \sigma_*^2 \sigma_i'^2 \quad (2.98)$$

としている．誤差行列の対角成分を分散，非対角成分を共分散と呼ぶ．

重み行列  $\mathbf{W}$

$$\mathbf{W} \equiv \sigma_0^2 \boldsymbol{\Sigma}^{-1} \quad (2.99)$$

ヤコビアン行列  $\mathbf{A}$

$$A_{ij} \equiv \frac{\partial f_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} \quad (i = 1 \sim n, j = 1 \sim m) \quad (2.100)$$

(2.92) 及び (2.93) 中の  $A_{ij}$  は  $n \times m$  の行列要素であると共に、各パラメータ  $x_{ij}$  に関する観測方程式  $f(\mathbf{x})$  の偏微分係数であることからヤコビアン行列と呼ばれる。

この節で定義された行列を用いると正規方程式 (2.91) は次のように表せる。

$$(\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{W}\mathbf{A})\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{W}\mathbf{y} \quad (2.91')$$

また、(2.91') から重み行列  $\mathbf{W}$  を消去する目的で

$$\mathbf{y}' \equiv \mathbf{W}^{1/2}\mathbf{y} \quad (2.101)$$

$$\mathbf{A}' \equiv \mathbf{W}^{1/2}\mathbf{A} \quad (2.102)$$

と置けば、(2.91') は

$$\tilde{\mathbf{A}}'\mathbf{A}'\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{A}}'\mathbf{y}' \quad (2.91'')$$

この  $m$  元連立一次方程式を解けば最小二乗解  $\hat{\mathbf{x}}$  が得られる。

### 2.3.3 非線形最小二乗法

ここでは線形モデルの場合の正規方程式に対応する方程式を導出する。これを導出するには先ず多変数における Taylor 展開を用いて  $S(\mathbf{x})$  を展開する。次に  $S(\mathbf{x})$  が極小値をとる条件は各パラメータについての偏微係数が零となることであることからそのようにしてやる。

$S(\mathbf{x})$  をパラメータの真値  $\mathbf{x}^0$  を中心に Taylor 展開すると

$$S(\mathbf{x}) = S(\mathbf{x}) \Big|_{\mathbf{x}^0} + \sum_{i=1}^m \frac{\partial S}{\partial x_i} \Big|_{\mathbf{x}^0} (x_i - x_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^m \frac{\partial^2 S}{\partial x_k \partial x_i} \Big|_{\mathbf{x}^0} (x_k - x_k^0)(x_i - x_i^0) + O(x^3) \quad (2.103)$$

ここで  $O(x^3)$  はランダウの記号で  $x$  について 3 次以上の微小項を表す。(2.103) を  $x_j$  について偏微分し、その微係数を零と置くと

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = \frac{\partial S}{\partial x_j} \Big|_{\mathbf{x}^0} + \sum_{k=1}^m \frac{\partial^2 S}{\partial x_k \partial x_j} \Big|_{\mathbf{x}^0} (x_k - x_k^0) = 0 \quad (2.104)$$

となる．従って最小二乗条件は次のように書き換えられる．

$$\sum_{k=1}^m \frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_k} \Big|_{\mathbf{x}^0} (x_k - x_k^0) = - \frac{\partial S}{\partial x_j} \Big|_{\mathbf{x}^0} \quad (j = 1 \sim m) \quad (2.105)$$

ここで注意しないといけないのは  $x$  の 3 次以上の項を微小項として無視する近似が許される範囲でのみこの 2 階の偏微分方程式は意味をもつことである．従って非線形最小二乗法に於いては十分に真値に近いパラメータ初期値を予め知っている必要がある．このような場合により真値に近い値を得るには次のような解の反復改良を行う．先ず，(2.105) の  $\mathbf{x}^0$  をパラメータ初期値  $\mathbf{x}^p$  で置き換え更に  $\Delta x_k \equiv (x_k - x_k^p)$  と置き直して偏微分方程式 (2.105) を  $\Delta x_k$  について解く．次に得られた  $\Delta x_k$  とパラメータ初期値  $\mathbf{x}^p$  とから，

$$\mathbf{x}^{p+1} = \mathbf{x}^p + \Delta \mathbf{x} \quad (2.106)$$

を作り新たな初期値とする．こうして解を反復改良し， $\Delta \mathbf{x} = 0$  となれば最適推定値  $\hat{\mathbf{x}}$  が得られたことになる．

ところで  $S(\mathbf{x})$  に

$$S(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - f_i(\mathbf{x}))^2 \quad (2.107)$$

を代入した形で (2.105) の偏微係数を求めると，それらは

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_k} = 2 \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f_i}{\partial x_j} w_i \frac{\partial f_i}{\partial x_k} - \frac{\partial^2 f_i}{\partial x_j \partial x_k} w_i (y_i - f_i(\mathbf{x}^p)) \right] \quad (2.108)$$

$$-\frac{\partial S}{\partial x_j} = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j} w_i [y_i - f_i(\mathbf{x}^p)] \quad (2.109)$$

となる．特に (2.108) は  $m \times m$  行列とみてヘシアン行列 Hessian と呼ばれる．(2.105) は線形モデルの場合の正規方程式に対応する式であり，これを解く方法は Newton 法 (Newton-Raphson 法とも言う) と呼ばれる．この方法は解の十分な近傍を初期値に選べば収束が非常に速いが収束領域が非常に狭いこと， $f_i(\mathbf{x})$  の 2 階偏微分を計算する必要があることから実用的でない．一般には縮小因子を用いた Gauss-Newton 法を使用する．更に安定に収束させる方法として修正 Marquardt 法等がある．Marquardt 法では最急降下法が補助的に使われる．最急降下法は MEM(Maximum Entropy Method) にも関連し， $\chi^2$  分布の停留点を探索する際のパラメータ変化量の方向と大きさに関する情報を得るのに使われる．

## Gauss-Newton 法

(2.108) の 2 階偏微分を含む項を無視して (2.105) を解く方法が Gauss-Newton 法である。この方法は  $f$  の 2 階偏微分が小さく線形に近いとき、または残差  $(y - f(x))$  が小さいときにはよい近似法となる。1 階偏微分をヤコビアン行列で表せば、2 階微分を無視した (2.105) は

$$(\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{W}\mathbf{A})\Delta\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{W}(y - f(\mathbf{x})) \quad (2.110)$$

の形に書け、正規方程式と同じ形を取る。従って  $\mathbf{x}$  を  $\Delta\mathbf{x}$ 、 $y$  を  $\Delta y \equiv y - f(\mathbf{x})$  に対応させることで線形最小二乗法として扱える。つまり線形最小二乗法に於ける正規方程式 (2.91') を次の形に書いて取り扱う。

$$(\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{W}\mathbf{A})\Delta\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{W}\Delta y \quad (2.111)$$

Gauss-Newton 法は、初期値の真値からのずれが大きいき及び、 $f(\mathbf{x})$  の非線形性が大きい場合には安定性が悪い。このため得られた修正ベクトル  $\Delta\mathbf{x}$  に縮小因子  $\alpha (0 < \alpha \leq 1)$  を掛けて

$$\mathbf{x}^{(p+1)} = \mathbf{x}^{(p)} + \alpha\Delta\mathbf{x} \quad (2.112)$$

として安定化させる。  $\alpha$  を十分小さく取れば丸め誤差を無視できる範囲で必ず

$$S(\mathbf{x}^{(p+1)}) \leq S(\mathbf{x}^{(p)}) \quad (2.113)$$

とすることが出来る。何故なら

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial \alpha} S(\mathbf{x}^{(p)} + \alpha\Delta\mathbf{x}) \right|_{\alpha=0} &= \Delta\tilde{\mathbf{x}} \left. \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^{(p)}} = -2\Delta\tilde{\mathbf{x}}\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{y} - \mathbf{f}) \\ &= -2\Delta\tilde{\mathbf{x}}\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{A}\Delta\mathbf{x} = -2\|\mathbf{A}\Delta\mathbf{x}\|^2 \leq 0 \end{aligned} \quad (2.114)$$

が成立するからである。

## 最急降下法

$\mathbf{x}$  から方向  $\mathbf{d}$  に僅かに動いたときの変化は多変数関数の Taylor 展開により次で与えられる。

$$S(\mathbf{x} + \delta \cdot \mathbf{d}) = S(\mathbf{x}) + \delta \left( \sum_j d_j \frac{\partial S}{\partial x_j} \right) + O(\delta^2) \quad (2.115)$$

この式において  $\mathbf{d}$  の方向を最急降下方向  $\mathbf{g}$

$$d_j = g_j \equiv -\frac{\partial S}{\partial x_j} \quad (2.116)$$

に取れば距離当たり最も大きく  $S$  が減少する．反復の各回において  $S$  の偏微分を計算して求め， $\mathbf{x}^{(k)}$  から方向  $\mathbf{g}$  の直線上に極小点を探し  $\mathbf{x}^{(k)}$  とする．最急降下法は局所的には最良の方向に探索するわけであるが大局的には必ずしもよい方向に探索するわけではないため，実際にはよい結果を得ることは出来ない．しかしながら補助的な情報として最急降下法を用いることがあるのは先に説明した通りである．

### 2.3.4 MEM (Maximum Entropy Method)

適切なモデル関数を立てることが出来ない場合，MEM は強力な推定法となり得る．しかしながら欠点もあり，「過フィッティングを避けられない」，「弱いシグナルは誤差と見なされる傾向が強く，微弱だが確かなシグナルの検出には向かない」等はその例である．MEM は誤解されている点が多いが，「 $\chi^2$  分布の停留点を一つ前のサイクルで与えた密度分布から大きく外れない様な方向性で探索する方法」である． $\chi^2$  の停留点を求める手法が最小二乗法であるので，MEM は制限付最小二乗法の一つである．その拘束条件として MEM Boltzmann のエントロピーを採用している．この項は，実効的なパラメータ数を大幅に減じる役割を果たし，一サイクル前の最良推定解から外れる事を抑制する項である．これはモデル関数を用いない為に，パラメータ数が独立条件数を遥に上回るような統計推定を行う上で必要な項である．

#### Boltzmann のエントロピー

Boltzmann のエントロピー項は Kullback-Leibler 情報量 (以下 K-L 情報量とする) の符号を反転させたものであるが，K-L 情報量は真のモデルとの近さを表す量である．従って Boltzmann のエントロピーが最大となるのは真のモデルを得るときである．このことは Boltzmann のエントロピー項が「一サイクル前の最良推定解から外れることを抑制する」という先程の表現に矛盾するが，それは真のモデルは推定不能である為に，真の分布を一サイクル前の最良推定による経験密度分布で置き換えて用いている為である．以下では Boltzmann のエントロピー項の意味を簡単に説明する．

Boltzmann のエントロピーは，「ある真のモデルに基づく密度分布があるとき，そのような密度分布を観測する確率は (系統誤差による乱れがなければ) 最大である」という自明の事実を表した項で，この確率の対数を取ったものである．

回折法の場合に置き換えて話をするとそれは以下の通りである．単位胞を  $m$  個の voxel に切り分け，総数  $N$  個の散乱体粒子を各 voxel に分配する事を考える．真のモデルに

基づく分布を  $\{n_i^0; (i = 1 \dots m)\}$  , 観測により得られた分布を  $\{n_i; (i = 1 \dots m)\}$  とする .  
 このとき観測を得る確率は次式で与えられる .

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2! \dots n_m!} \cdot \left(\frac{n_1^0}{N}\right)^{n_1} \left(\frac{n_2^0}{N}\right)^{n_2} \dots \left(\frac{n_m^0}{N}\right)^{n_m} \quad (2.117)$$

これの対数を取り , Stirling の公式  $\ln n! = n \ln n - n$  を用いると ,

$$S = \ln W = \ln \left\{ \frac{N!}{n_1!n_2! \dots n_m!} \cdot \left(\frac{n_1^0}{N}\right)^{n_1} \left(\frac{n_2^0}{N}\right)^{n_2} \dots \left(\frac{n_m^0}{N}\right)^{n_m} \right\} \quad (2.118)$$

$$= \ln N! - \sum_i^m \ln n_i! + \sum_i^m n_i \ln \left(\frac{n_i^0}{N}\right) \quad (2.119)$$

$$= N \ln N - N - \sum_i^m (n_i \ln n_i - n_i) + \sum_i^m n_i \ln n_i^0 - \ln N \sum_i^m n_i \quad (2.120)$$

$$= - \sum_i^m n_i \ln \left(\frac{n_i}{n_i^0}\right) \quad (2.121)$$

を得る . この Boltzmann のエントロピーの性質としては次が知られる .

(i)  $S \leq 0$

(ii)  $S = 0 \iff \{n_i\} = \{n_i^0\}$

(i) の数学的証明は容易でないが , (ii) は自明である . また , 真の密度分布に観測が一致する確率が最大となる事は自明であるので (i) も直観的には自明と言える .

## MEM の最小化関数

MEM は 「 $\chi^2$  分布項の自由度が停留点を取るような条件下で , エントロピー項  $S$  が停留点を取る解を探索する方法」 であると言われる . しかしながら , これは 「エントロピー項が停留点を取るような拘束条件の下で ,  $\chi^2$  の停留点を探索する」と読み換えても数学的な扱いは不変である . 即ち , MEM は条件付最小二乗法である . そしてその数学的手続きはやや最急降下法に似ている . MEM の最小化関数は次で与えられる . 但し , エントロピー項は真の密度分布  $\{n_i^0\}$  を一サイクル前の最良推定経験密度分布  $\{\hat{n}_i\}$  で置き換えている .

$$\begin{cases} Q(\lambda) &= \chi^2 - \frac{1}{\lambda} S \\ \chi^2 &= \sum_i \frac{(|F_{obs}(\mathbf{h}_i)| - |F_{calc}(\mathbf{h}_i)|)^2}{\sigma^2(\mathbf{h}_i)} \\ S &= - \sum_j n_j \ln \left(\frac{n_j}{\hat{n}_j}\right) \end{cases} \quad (2.122)$$

これが最小になる時，即ち停留点を取る時にはパラメータ  $\{n_j\}$  について最小化関数  $Q$  の一次偏微分係数がゼロとなる．依って，密度分布は次式で与えられる．

$$\begin{cases} n_j = \frac{\hat{n}_j}{Z} e^{-\lambda \frac{\partial \chi^2}{\partial n_j}} \\ Z = \sum_j \hat{n}_j e^{-\lambda \frac{\partial \chi^2}{\partial n_j}} \end{cases} \quad (2.123)$$

最急降下法では現在の最良推定解近傍で Taylor 展開を行い，その傾きが最大となる方向に線形近似でパラメータ値を変化させる．これに対し MEM は先ず，最急降下ベクトルの各成分について指数を取る．これにより， $\chi^2$  を停留点に近付ける為の各パラメータの変化の方向性に格差を付け，よりクリティカルなものを重視させる．次に，これに一サイクル前の密度分布を重みとして乗じ，更に規格化する．これが新たな最良推定解となる．最急降下ベクトルを指数関数で処理して格差を付ける事，更に現在の最良推定解の値を重みとしてこれに乗じる事から分かるように，MEM はかなり強力な情報選択を行いながら解を探索する．微弱だが確かなシグナルが正しく反映されないのはこの為である．

#### MEM の抱える問題と改善の方向性

MEM はフーリエ合成法に比べ滑らかな密度分布を与えることが多い事から分解能が改善されると表現される事がしばしばである．しかしながら，ここまでの説明から明白なように，MEM で求めた密度分布を描画する事は，単に最小二乗法で求めた構造モデルそのものを描画する事に全く等価である．即ち，級数打ち切りを無視できる程の十分な高角までの反射を用いて  $F_c$  によるフーリエ合成を行うのと同じである．単に推定したモデルそのものを描く事を「分解能を改善する」と表現するのは適切でないだろう．推定法は，真のモデルに一致する値で標本を得ていようとも，標本の規模が真のモデル推定に必要な量に満たない場合，手法その物が誤差を生む場合には，真のモデルを推定し得ない．その意味でもこの様な表現は誤りである．このような誤解は最適化法に於ける MEM の位置付けが制限付き最適化法の一つに含まれるという事実と切り離されて認識されている事に由来するところが大きいように思われる．この様な認識を見直し他の最適化法との違いを正しく把握する事はこの手法の抱える問題の把握とその解決法への第一歩である．

これまでの説明からも，MEM が本質的に抱える問題に触れて来たが，以下に少しだけ補足をする．MEM と旧来の最小二乗法との最大の違いは何らかの物理モデル等に基

づいたモデル関数を用いることで、表現の自由度を限っているか否かである。MEM は一つ前の最良推定解から大きく離れた解に収束する事を抑制するという制限だけを設けて  $\chi^2$  の最良推定解を探索する。この事は、よいモデル関数を立てる事が可能な系を扱っている場合には旧来の最小二乗法に常に劣ることを意味する。何故なら、モデル関数は測定原理や標本の質と量等の為に標本データのみからは推定不可能な情報を含んでいるからである。従って MEM は旧来の最小二乗法に比して常に少ない独立条件数の下で解を探索していると見ることも出来る。

このような数学的背景を考慮するとき、MEM が多重極子解析法等による旧来の最小二乗法の解析結果との比較によって改善されている最中にあるという現状は当然と言える。

また、MEM はパラメータ数が推定に用いる独立な標本のサイズを遥に上回るのがしばしばである事から、過フィッティングを起こさせないような改善も必要である。これに関しては既に統計論の分野で確立されている情報量規準の導入が考えられる。情報量規準を利用する事で、モデルの自由度が適切な範囲内にある段階で最適化を打ち切る事を検討する必要があるだろう。

まとめると、MEM が直面している問題は最良推定法そのものが抱える問題であり、以下の2点のみである。

1. 標本の質と量とを確保し、より精度の高い独立条件をより多く確保すること
2. 反射強度のみからは得られない情報も用いて、解の存在域を限ること

つまりは、より多くの条件を用いて解を探索する必要があるということである。2. に関して言えば、他の実験手法等から得られた物理モデルに基づく制約項を最小化関数に付加する等して、より総合的に散乱体の密度分布を推定していく必要があると言える。

## 2.4 非調和熱振動

### 2.4.1 はじめに

回折法で用いる熱振動分布関数には、1. 調和振動における存在確率密度分布関数 (Probability Density Function : PDF) が Gauss 分布になることから Gauss 関数を拡張した関数である事、2. 物理学的に意味を持つ為に全空間で負域を取らない事、3. フーリエ変換に対して簡単な解析的表現を持ち、最小二乗解析におけるパラメータフィッティングに適する事等が要求される。しかしながら、このうち最も重要視されているのは3. であり、負

値を取らないことよりもフーリエ変換に対して簡単な解析的表現を与えることに高い優先順位が与えられてきた歴史がある．現在使われている非調和熱振動に由来の密度分布を表現するための関数系の主流は Gram-Charlier Series Expansion (GCE) である．GCE は上に挙げた 1. と 3. とを満足し，Gauss 分布からの拡張が容易であると共にフーリエ変換に対して簡単な解析表現を与える．

しかしながら負値を取る事が可能な関数系を用いる事は数学的，物理学的見地からは好ましくない事は明確である． [5] ．

### 動的密度分布関数

$$\rho_{\text{averaged}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{static}} * \text{Pdf} \quad (2.124)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{static}}(\mathbf{r} - \mathbf{u}) \text{Pdf}(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (2.125)$$

where \* denotes convolution

### 温度因子の定義と GCE ，一粒子ポテンシャル (One-Particle Potential : VOPP)

#### 温度因子の定義

$$T(\mathbf{Q}) \equiv \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{u}} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \text{Pdf}(\mathbf{u}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{u}} d\mathbf{u} = \mathcal{F}[\text{Pdf}(\mathbf{u})] \quad (2.126)$$

$\langle \dots \rangle$  : ensemble or time average

$\mathcal{F}$  : Fourier transform operator

#### GCE による PDF

$$\text{Pdf}(\mathbf{u}) = \text{Pdf}_{\text{har}}(\mathbf{u}) \left( 1 + \frac{1}{3!} c^{ijk} H e_{ijk}(\mathbf{u}) + \frac{1}{4!} c^{ijkl} H e_{ijkl}(\mathbf{u}) + \dots \right) \quad (2.127)$$

$H e_{ijk\dots}$  : generalized Chebyshev-Hermite polynomials

#### VOPP による PDF <sup>5</sup>

$$\text{Pdf}(\mathbf{u}) = N \cdot \text{Pdf}_{\text{har}}(\mathbf{u}) \left( 1 - c^{ijk} u_i u_j u_k - c^{ijkl} u_i u_j u_k u_l + \dots \right) \quad (2.128)$$

$N$  : normalization factor

---

<sup>5</sup>VOPP に対する PDF の導出  
Boltzmann 統計を仮定することで，VOPP ( $V = V_0 + V_{\text{har}} + V_{\text{anh}}$ ) の PDF を求める事が可能で，それ

これらの関数は式の形からも明らかであるように，負域を持ち得る．しかしながらある関数の二乗で PDF を表現でき，フーリエ変換に対して簡潔な解析表現を持ち，更に Gauss 分布を拡張した関数系が存在すれば熱振動の非調和性を表現させるのに望まれる 3 つの条件総てを満たすことが出来る．

## 2.4.2 量子力学的非調和熱振動モデル

回折法で用いる熱振動関数に要求される総ての要件を満たす関数系は存在し，それは量子力学的調和振動子の解の関数系である．以下では量子力学的調和振動子の解から対称性適応線型結合 (symmetry-adopted linear combination : SALC) を組み立て，Point Symmetry を反映した密度分布関数の構成法を説明する．

### 異方性調和振動子

異方性調和振動子の解は次で与えられる．

### Schrödinger 方程式

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_i^3 k_i x_i^2 \right] \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}) \quad (2.129)$$

は以下のように記述される．

$$\begin{aligned} \text{Pdf}(\mathbf{u}) &= \frac{1}{Z} \exp(-V/k_B T) \\ &= \frac{1}{Z} \exp(-(V_0 + V_{\text{har}} + V_{\text{anh}})/k_B T) \\ &= \frac{1}{Z} \exp(-V_0/k_B T) \exp(-V_{\text{har}}/k_B T) \exp(-V_{\text{anh}}/k_B T) \\ &\sim \frac{1}{Z'} \exp(-V_{\text{har}}/k_B T) (1 - V_{\text{anh}}/k_B T) \\ &= N \cdot \text{Pdf}_{\text{har}}(\mathbf{u}) (1 - c^{ijk} u_i u_j u_k - c^{ijkl} u_i u_j u_k u_l + \dots) \end{aligned}$$

$k_B$  : Boltzmann constant,  $T$  : temperature,  
 $Z = \int \exp(-V/k_B T) d\mathbf{u}$ ,  $Z' = Z / \exp(-V_0/k_B T)$

解

$$E = \sum_i^3 E'_{n_i} = \sum_i^3 \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i, \quad \omega_i = \sqrt{k_i/m}, \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (2.130)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \prod_i^3 \phi'_{n_i} = \prod_i^3 N_{n_i} H_{n_i}(\alpha_i^{1/2} x_i) e^{-\alpha_i x_i^2/2} \quad (2.131)$$

$$\alpha_i = \omega_i m / \hbar, \quad N_{n_i} = \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^{n_i} n_i!}}$$

$H_{n_i}$  :  $n_i$ -th order of Gauss-Hermite polynomials

## 非調和振動子

非調和振動子の解は先程の調和振動子解の線型結合の高次項までの線型結合で近似する。非調和性にポテンシャル  $V_{anh}$  は摂動として扱う。それは以下で与えられる。

## Schrodinger 方程式

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{har} + V_{anh} \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (2.132)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (2.133)$$

$\phi_n(\mathbf{r})$  : wave functions of anisotropic harmonic oscillator

$c_n$  : expansion coefficients to be solved

## 2.4.3 対称性適応線型結合 SALC の構成法

$V_{anh}$  の対称性が分かれば，どのような線型結合が場の規約基底になるのかを知ることが出来る。ここではそのような基底の導出法についての説明は省略する。

### $\bar{4}3m(Td)$ 場についての例

一般化 Hermite 多項式について 4 次の項までの規約基底関数を計算させた結果を以下に示す。括弧で括られた波動関数は各表現 (A,E,T) に対応する規約基底関数である。 $|lmn\rangle$  は一次元の Hermite 関数の積  $\phi'_l \phi'_m \phi'_n$  を表す。

	1st	2nd
$A_1$		$ 200\rangle +  020\rangle +  002\rangle$
$A_2$		
$E$		$\begin{pmatrix} 2 002\rangle -  200\rangle -  020\rangle \\  200\rangle -  020\rangle \end{pmatrix}$
$T_1$		
$T_2$	$( 100\rangle,  010\rangle,  001\rangle)$	$( 110\rangle,  101\rangle,  011\rangle)$

	3rd	4th
$A_1$	$ 111\rangle$	$ 400\rangle +  040\rangle +  004\rangle$ $ 220\rangle +  202\rangle +  022\rangle$
$A_2$		
$E$		$\begin{pmatrix} 2 004\rangle -  400\rangle -  040\rangle \\  400\rangle -  040\rangle \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 2 220\rangle -  202\rangle -  022\rangle \\  202\rangle -  022\rangle \end{pmatrix}$
$T_1$	$\begin{pmatrix}  210\rangle -  012\rangle \\  021\rangle -  201\rangle \\  102\rangle -  120\rangle \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}  310\rangle -  130\rangle \\  031\rangle -  013\rangle \\  103\rangle -  301\rangle \end{pmatrix}$
$T_2$	$( 300\rangle,  030\rangle,  003\rangle)$ $\begin{pmatrix}  210\rangle +  012\rangle \\  021\rangle +  201\rangle \\  102\rangle +  120\rangle \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}  310\rangle +  130\rangle \\  031\rangle +  013\rangle \\  103\rangle +  301\rangle \end{pmatrix}$ $( 211\rangle,  121\rangle,  112\rangle)$

† Normalization factor is omitted.

この基底関数系について線型結合を作りそれを 2 乗することで場の対称性に適合した負値を持たない PDF を組み上げることができる .

$$\Psi = \sum_i b_i \varphi_i, \quad \varphi_i = \sum_j a_j |l_i m_i n_i\rangle \quad (2.134)$$

$\Psi$  : symmetry adopted wave function of the system

$\varphi_i$  : Hermite basis function of the system

$|lmn\rangle$  : product of one-dimensional Hermite functions  $\phi'_l \phi'_m \phi'_n$

PDF は以下で与えられる .

$$\text{Pdf} = \sum_n p_n \Psi_n^* \Psi_n \quad \text{with normalization} \quad \sum_n p_n = 1. \quad (2.135)$$

$\Psi_n$  : symmetry adopted wave function of the system

$p_n$  : occupancy factor for  $\Psi_n$

例えば以下のような合成関数の波動関数及び密度分布は図 2.3 のようになる .

#### Basis set

$$\varphi_1 = (|200\rangle + |020\rangle + |002\rangle)/\sqrt{3}$$

$$\varphi_2 = |111\rangle$$

#### Wave functions

$$\Psi_1 = |000\rangle$$

$$\Psi_2 = (\varphi_1 + \varphi_2)/\sqrt{2}$$

#### PDF

$$\text{Pdf}(\mathbf{u}) = 0.7\Psi_1^*\Psi_1 + 0.3\Psi_2^*\Psi_2$$

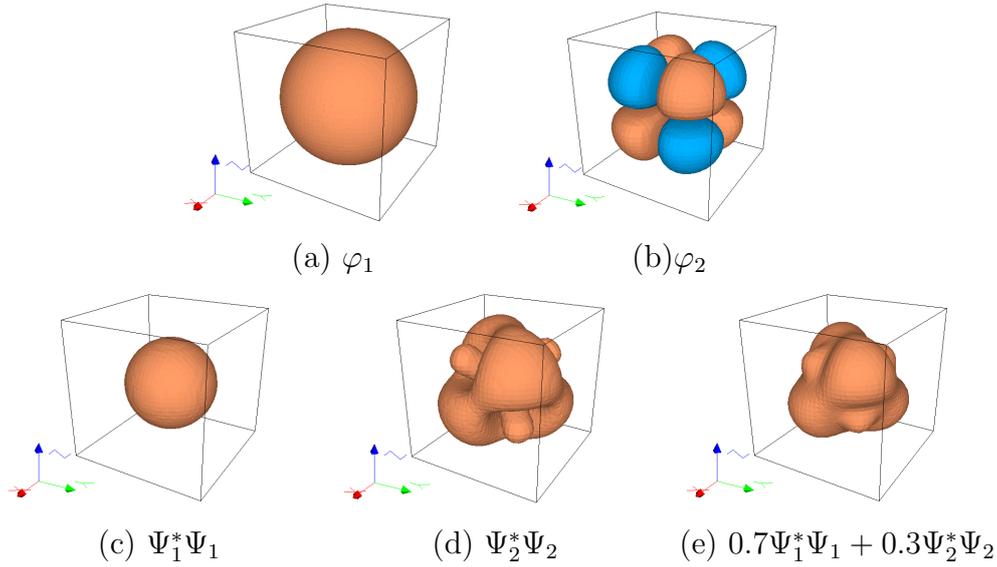


図 2.3: Example of wave function and PDF in  $\bar{4}3m$  (or  $T_d$ ) field symmetry

#### 2.4.4 Gram-Charlier 級数展開に基づく PDF

Gram-Charlier 級数展開は Gauss 関数 Pdf( $\mathbf{u}$ ) に Gram-Charlier 高次級数展開項との積をとることで Gauss 関数からのずれを表現し次のように表される。しかしながら Gram-Charlier 高次級数展開部が正の値だけではなく負の値を取ることも許されているので最小二乗法による各高次項の係数をフィッティングすると、負の領域を持った存在確立密度分布が得られてしまうことがあるのが欠点であるが、最も広く使われている手法である。この問題に対する解決法として量子力学的調和振動子の解を利用する方法があることは前節で示した通りである。

$$\begin{aligned} \text{Pdf}(\mathbf{u}) = \text{Pdf}_{\text{har}}(\mathbf{u}) & \left( 1 + \frac{1}{3!} c^{ijk} H_{ijk}(\mathbf{u}) + \frac{1}{4!} c^{ijkl} H_{ijkl}(\mathbf{u}) \right. \\ & \left. + \frac{1}{5!} c^{ijklm} H_{ijklm}(\mathbf{u}) + \frac{1}{6!} c^{ijklmn} H_{ijklmn}(\mathbf{u}) \right) \end{aligned} \quad (2.136)$$

$H_{ijk\dots}$  : generalized Chebyshev-Hermite polynomials

$c_{ijk\dots}$  : expansion coefficients

## 2.5 有効一粒子ポテンシャル

任意の PDF は Boltzmann 統計を仮定する事で次の式を使って有効一粒子ポテンシャル Effective One Particle Potential に変換することができる。

$$V(u) = -k_B T \ln[\text{Pdf}(u)/\text{Pdf}(u = u_0)] \quad (2.137)$$

$k_B$  : Boltzmann constant       $T$  : temperature

この式からも明らかなように負値に対しては有効一粒子ポテンシャルを定義することができない。

## 2.6 放射光光源を用いた精密測定技術

KEK PF BL-14A における入射 X 線安定強度域測定      安定した回折強度を得るには、結晶を回転させても入射ビームの安定強度域から外れない事、安定強度域に時間的な揺らぎのないことが重要である。ここ 2, 3 度の PF 測定では  $50\mu$  径よりも小さい結晶を用いた場合には等価反射強度が合わない事が続いていたので、今回安定ビーム強度領域の測定を行なった。これは PF 研究課題 2009G005 及び施設留保ビームタイム (2010R-12) に基づく。

### 方法

1. 波長  $0.753\text{\AA}$  , 上流  $0.4\text{mm}$  径ピンホール , 結晶位置に  $0.1\text{mm}$  径治具 でアライメント .
2. 治具を直径約  $50$  マイクロメートルの球形 Si 単結晶試料に載せ替え , センタリング .
3. 結晶位置を上下 , 左右に  $50$  マイクロメートルずらしていく .
4. ずらした位置で  $-2\ 6\ 4$  反射をハーフスリットを用いてセンタリング (axpr) し , その強度 (cps) を測定 .
5. 手順 2 から 手順 4 を繰り返し安定強度域の 2 次元分布を測定する .

### 結果

まず、以下の図で  $x$  及び  $y$  は顕微鏡で見た左右及び上下方向に対応する。試料のセンタリングに用いる顕微鏡の一目盛が約  $100$  マイクロ前後と考えられたことから一目盛を  $100$  として強度分布図を作成した。 $-4\ 6\ 2$  反射をバイセクトで測定するにはオメガが約  $30$  度の位置に来る為、顕微鏡で見た横方向の値に  $\cos 30^\circ$  を掛けたものが入射方向

に対して垂直な断面上の長さとなる．図はこの変換を行い，ビームの入射方向に対して垂直な面上での長さに直してある．しかし顕微鏡から見た像と実体とは上下左右が逆になっているので注意が必要である．

### 上流 0.4mm 径ピンホール

上流に 0.4mm 径ピンホールを入れた場合のビーム強度は以下で，安定強度領域は上下左右約  $300\mu\text{m}$  程度の広がりがあるとみてよい．

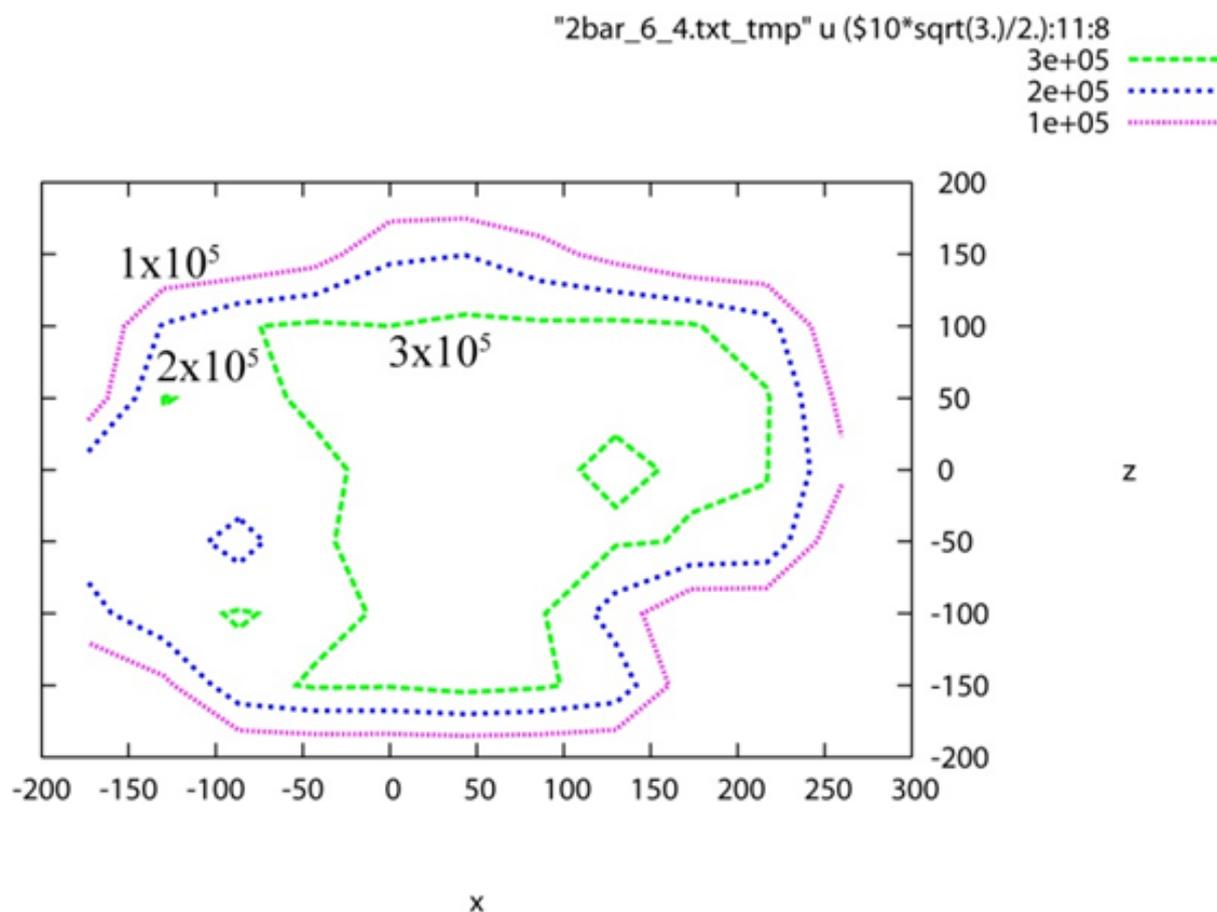


図 2.4: 上流に 0.4mm 径ピンホールを入れた場合のビーム強度：x は水平方向，z は鉛直方向実際顕微鏡を通して見ている為，上下左右は実体とは逆になっている．

### 上流 0.8mm 径ピンホール

$\chi$  サークルの中心から左右方向 (x) のみ及び，上下 (y) 方向のみを粗く測定して得られた一次元の強度分布を示す．

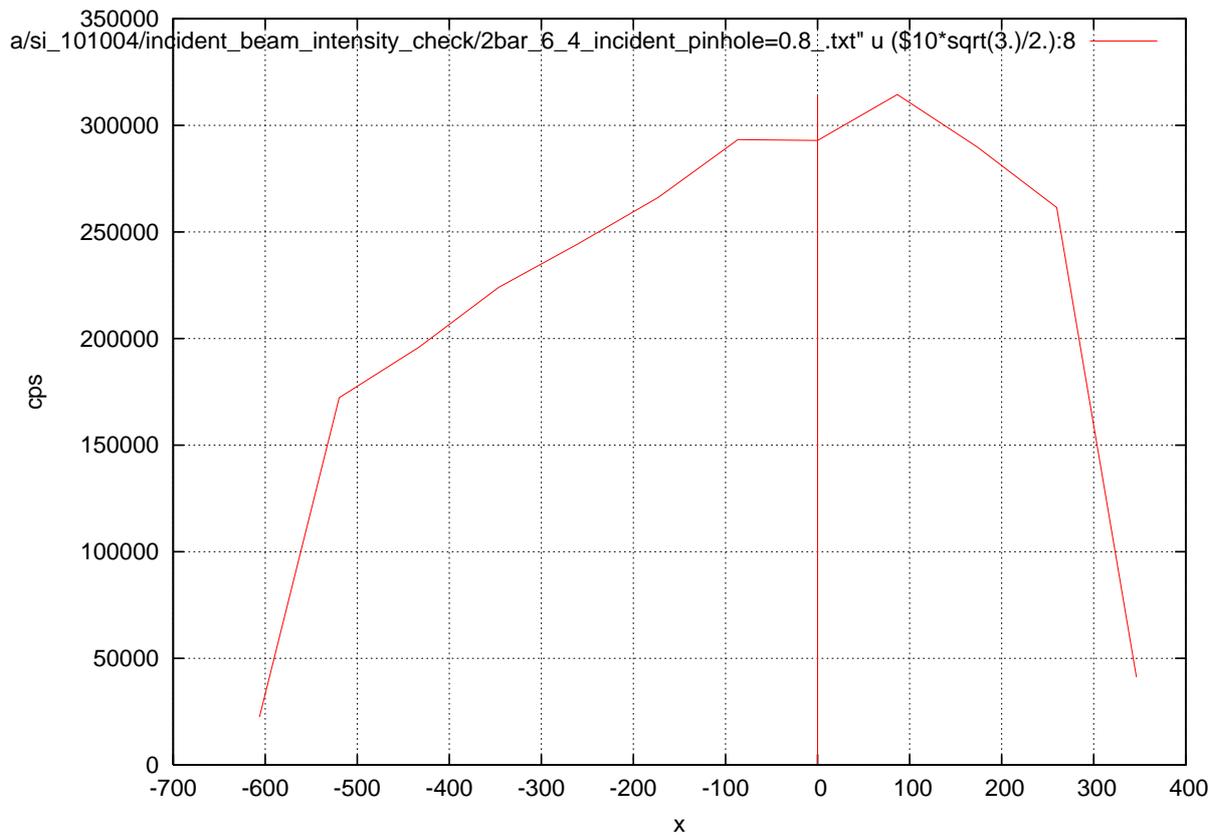


図 2.5: 横方向 (x) の強度分布

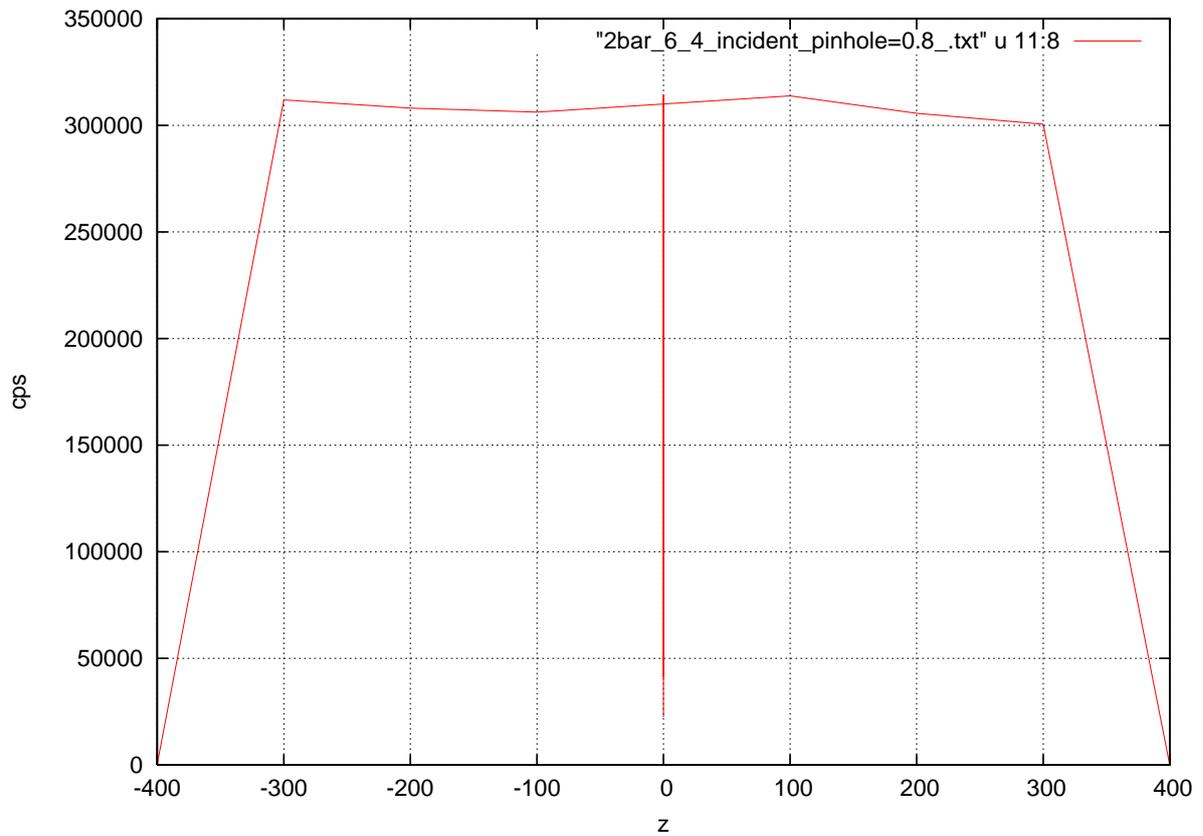


図 2.6: 縦方向 ( $z$ ) の強度分布

上下方向に比べ、左右は強度変化が著しく非対称であるが、これは湾曲ミラーを使っていることによると考えられる。

安定強度域は十分に確保できているように見受けられる。しかしながら微結晶で安定に強度測定を行えないのは何らかの原因がある筈で、それは動的な揺らぎによる可能性もある。その揺れの周期がどの程度かは不明であるが、蓄積リング内の電子軌道のぶれ等による可能性が考えられる。

## 参考文献

- [1] L. V. Azároff. Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation. *Acta Crystallographica*, Vol. 8, No. 11, pp. 701–704, Nov 1955.
- [2] P. J. Becker and P. Coppens. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General formalism for primary and secondary extinction and their applications to spherical crystals. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 30, No. 2, pp. 129–147, Mar 1974.
- [3] P. J. Becker and P. Coppens. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. II. Refinement of extinction in spherical crystals of  $\text{SrF}_2$  and  $\text{LiF}$ . *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 30, No. 2, pp. 148–153, Mar 1974.
- [4] P. J. Becker and P. Coppens. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 31, No. 4, pp. 417–425, Jul 1975.
- [5] C. Scheringer. Negative volumes and central moments of anharmonic probability density functions. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 44, No. 3, pp. 343–349, May 1988.

# 第3章 希土類ケイ酸オキシアパタイト $\text{Sr}_1\text{Pr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の構造物性

## 3.1 はじめに

希土類ケイ酸アパタイトは酸化物イオン伝導体として知られ、固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) の固体電解質、及びガスセンサ等への応用が盛んに研究されている。

その電導性の発見は1995年で Nakayama 等による [16, 17]。この報告の中で、彼らは希土類種の違いによる電導度の違いを報告しており、 $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) について電導度の順が  $\text{La} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Dy}$  であることを示し、イオン半径の順であることを示した [16]。c軸に平行な方向の電導度がc軸に垂直な方向よりも一桁程高く [20]、このc軸方向の伝導パスを明らかにする研究も理論計算及び結晶構造解析等により、盛んに為されている。本研究は希土類ケイ酸アパタイトの一種  $\text{Sr}_1\text{Pr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  についての単結晶 X線精密構造解析である。

### 3.1.1 結晶構造と電導度

空間群は一般に  $P6_3/m$  及びその部分群の  $P6_3, P3$  に属する。 $P6_3/m$  では金属陽イオンに割り当てられる結晶学席は3種で、M1, M2 及び T である。酸化物イオンには4つの席 O1, O2, O3, 及び O4 が割り当てられる。これらの位置関係を図 3.1 に示す。組成は一般に  $\text{M}_{14}\text{M}_6(\text{TO}_4)_3\text{O}_x$  である。ここで  $x=1$  のとき、O1 から O4 の酸素の結晶学席は全て占有される。 $x < 1$  は酸素欠損型、 $x > 1$  は酸素過剰型であり、酸素過剰型では格子間隙 O5 席を酸素が占有する。O5 席の位置については報告間 [1, 35, 11] で異なり、一致を見ていない。

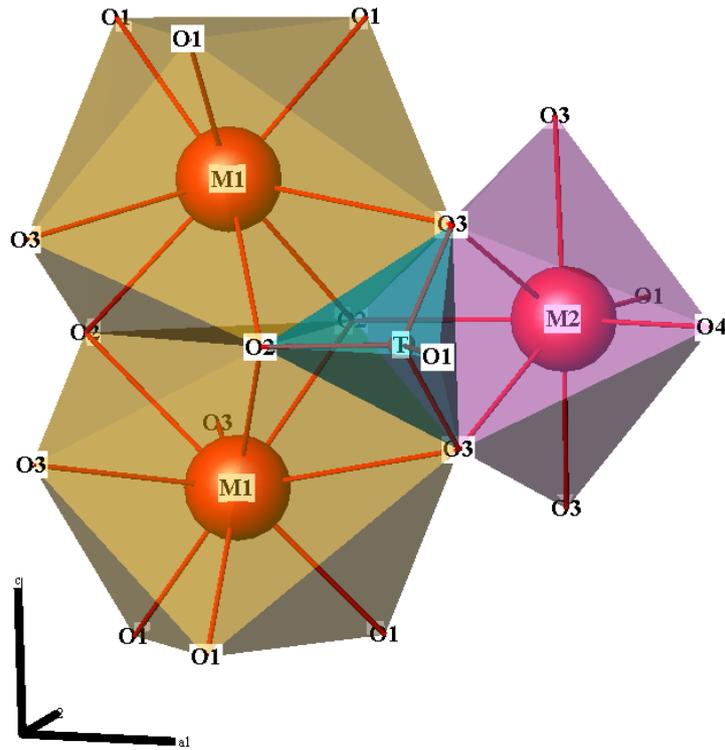


図 3.1: 結晶構造

RE を希土類，AE をアルカリ土類，A をアルカリ金属，□ を空孔として表すと，M1，M2，T の金属陽イオン席を占有する一般的なイオン種は次のように整理される．

M1 席： $RE^{3+}$ ， $AE^{2+}$ ， $A^+$ ，□ ．

M2 席： $RE^{3+}$  ．

T 席： $Si^{4+}$  ．

M1 席は  $RE^{3+}$  と  $AE^{2+}$  及び  $A^+$  が固溶可能で， $AE^{2+}$  及び  $A^+$  の代わりに空孔 □ を持つ事も多い．M1 席に空孔を持つものは，アルカリ土類を固溶させる等して M1 に空孔を持たせなくした系列に比べ，2 から 3 桁高い電導度を示すことが知られる．図 3.2 にこれを示す．

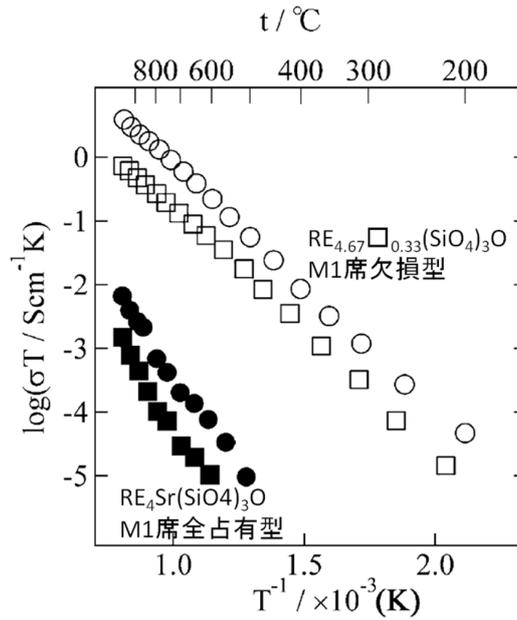


Fig. 2. Temperature dependence of electrical conductivity for sintered samples:  
 (○)  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ; (●)  $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ; (□)  $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ; (■)  
 $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

図 3.2: M1 空孔型と M1 全占有型の温度に対する電導度 [15]

希土類ケイ酸アパタイトでは M2 席は空孔ができにくく、M2 席に空孔をもつ例は殆ど報告されていない。四面体席 T は  $\text{Si}^{4+}$  が占有するが、その一部は  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等で置換が可能であることが知られる。この 3 価ないし 2 価の陽イオンによる T 席の置換は電導度を増大させる効果を示す事が知られる。また、含まれる希土類種のイオン半径に依存して格子状数は大きくなり、イオン伝導度も大きくなる。そして酸化物イオン伝導の活性化エネルギーはイオン半径が大きい程低下する [16, 17, 18, 29]。イオン半径と格子定数の関係を図 3.3 に、イオン半径と物性の関係を図 3.4 に示す。

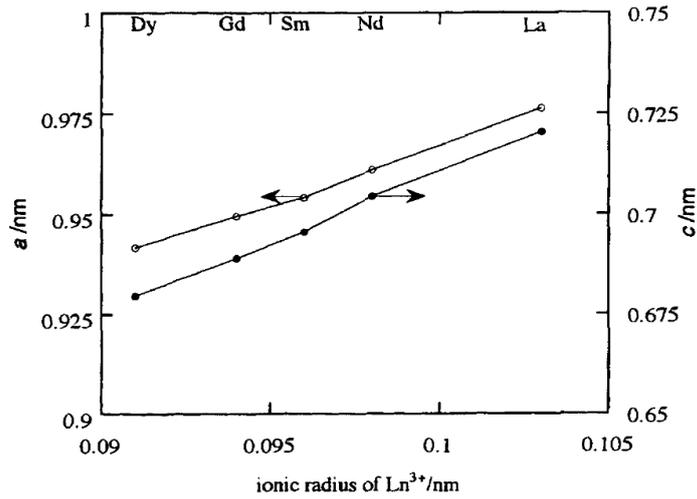


Fig. 2 Relationship between the ionic radius of  $\text{Ln}^{3+}$  and the lattice constants of  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  with the hexagonal structure

図 3.3: 希土類のイオン半径と格子定数 [17]

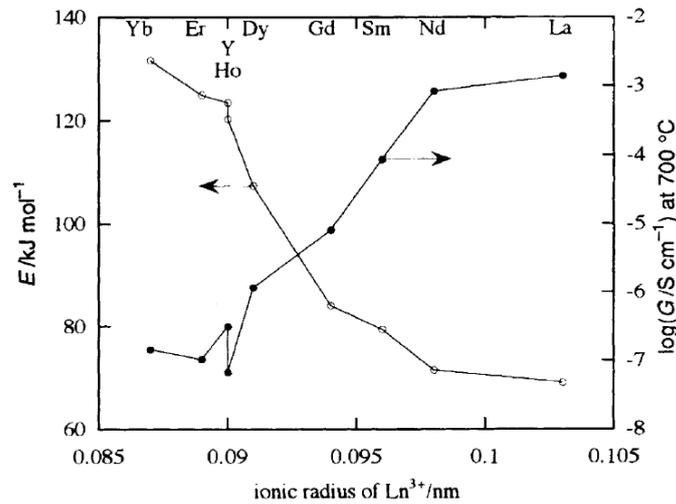


Fig. 4 Relationship between the ionic radius of  $\text{Ln}^{3+}$  and the electrical properties. Note that the four samples with smaller ionic radius ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$  and  $\text{Yb}$ ) are monoclinic, while the others are hexagonal.

図 3.4: 希土類のイオン半径と物性 [17]

### 3.1.2 伝導パス

M1 席欠損型, M1 席全占有型, 過剰酸素イオン型等について既往の研究による伝導パスモデルを示す.

## M1 席欠損型

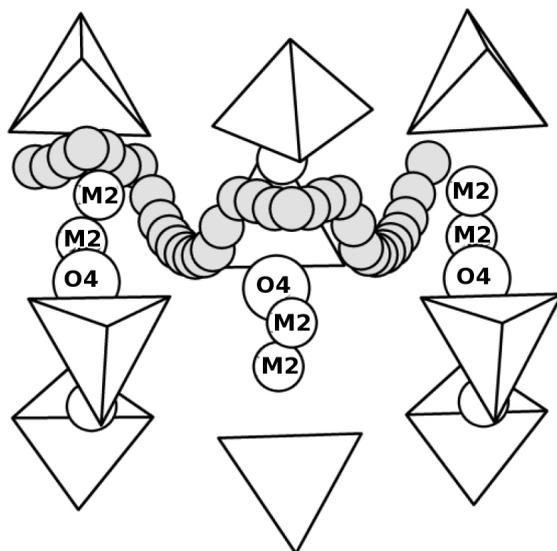


図 3.5: M1 席欠損型の伝導パス :  $c$  軸は紙面平行方向 [7]

酸素は格子間隙を図 3.5 中に灰色で示した経路を通して伝導する [7].

## M1 席全占有型

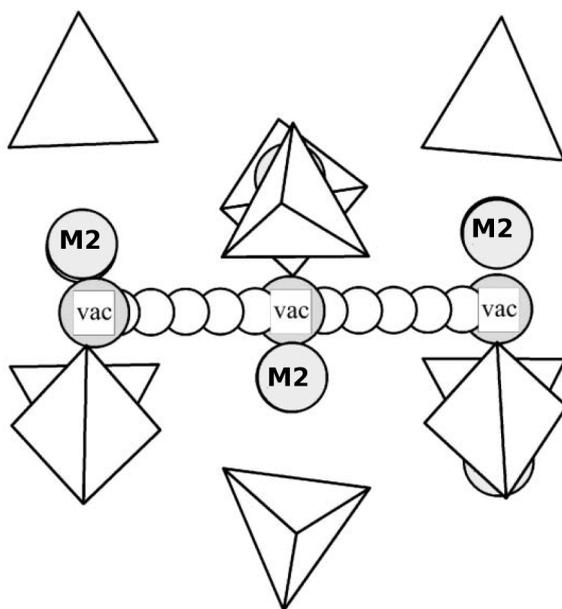


図 3.6: M1 席全占有型の伝導パス :  $c$  軸は紙面平行方向 [32]

M1 に欠損がない場合には O4 の欠損を埋める形で O4 から O4 へと酸素が伝導する [32].

## 過剰酸素イオン型

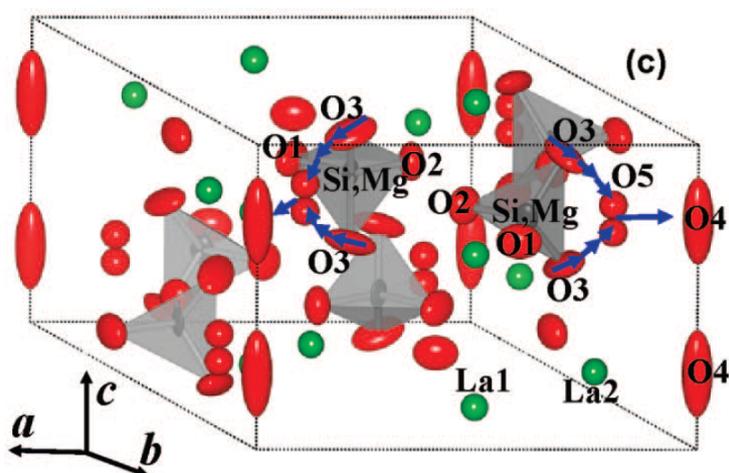


図 3.7: 過剰酸素イオン型の伝導パス : c 軸は紙面上下方向 [1]

過剰酸素イオンのある場合には過剰酸素イオンの席 O5 を介して O3 が O4 席へと流れて c 軸方向に伝導する [1, 35] .

## 3.2 目的

伝導パス解明の手掛かりを得ることを目的に希土類ケイ酸アパタイト一種  $\text{Sr}_1\text{Pr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  について結晶構造の変化を室温から  $900^\circ\text{C}$  の範囲で調べた . この系は M1 全占有型で M1 欠損型よりも 2,3 桁低い伝導度を示す . しかしながら M1 に欠損がないことから , 欠損周囲の構造の乱れが存在しないので欠損がない部分の構造と熱振動を把握するのに適している利点がある . また , 伝導度の高い M1 欠損型の重要な比較対象になる系でもある .

## 3.3 測定と解析

測定は CCD を検出器とする 3 軸回折系 (BrukerAXS Smart Apex II ,  $\text{MoK}_\alpha$ ) を使用した . 測定温度は RT ,  $300^\circ\text{C}$  ,  $500^\circ\text{C}$  ,  $700^\circ\text{C}$  , 及び  $900^\circ\text{C}$  で行った . 逆空間の測定領域はこれらの全温度において共通に取った . 解析は M1 席及び M2 席に対しては 4 次の GCE 非調和熱振動モデルを適用して行った .

### 3.4 結果と考察

#### 3.4.1 M1 席近傍の存在確率密度分布

M1 席近傍の調和熱振動解析による 50%等確率密度分布面を図 3.8 に示す。

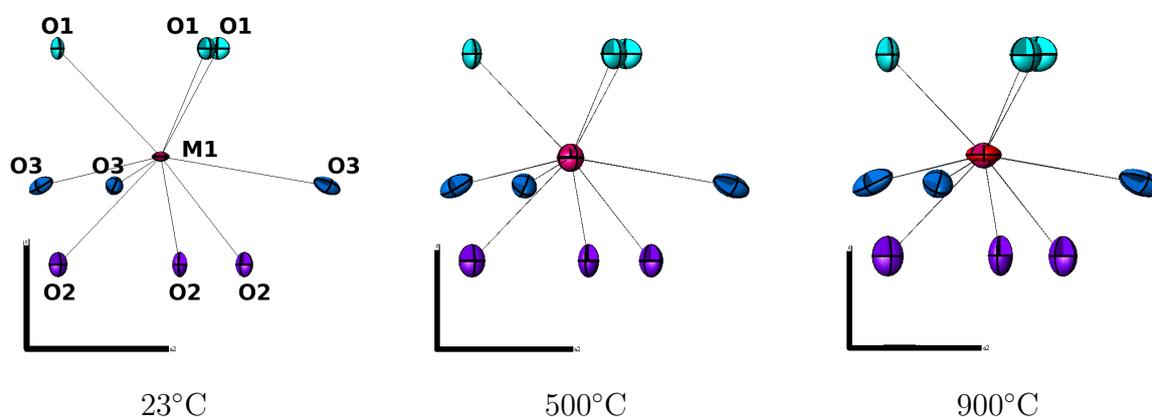


図 3.8: M1 席近傍の調和振動解析による 50%等確率密度分布面：c 軸方向は紙面上下方向

M1 席の非調和熱振動解析による 90%等確率密度分布面を図 3.9 に示す。

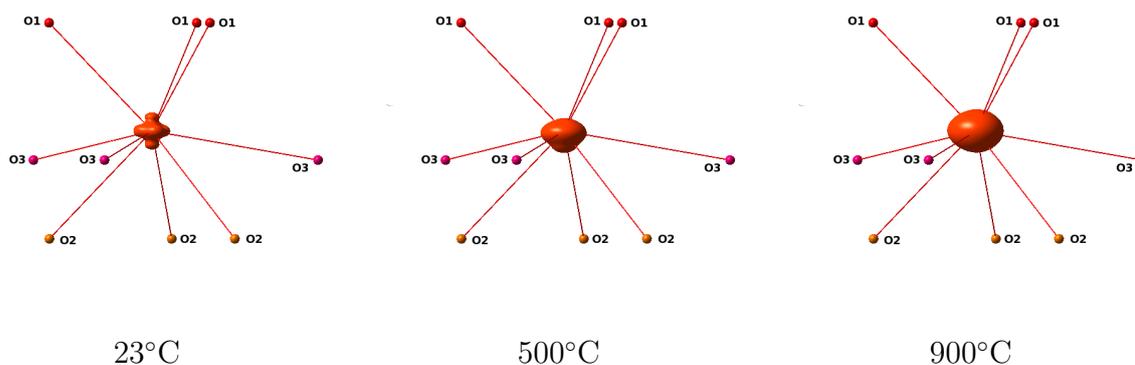


図 3.9: M1 席の非調和熱振動解析による 90%等確率密度分布面：c 軸方向は紙面上下方向

O3 の熱振動の異方性は大きく，c 軸に垂直な方向に伸びた存在確率密度を持つ．M1 の存在確率密度分布は高温で c 軸に垂直な方向に広がっている事が確認できる．従って M1-O3 結合は高温側で動的に揺動している事がうかがえる．

#### 3.4.2 M2 席近傍の存在確率密度分布

M2 席近傍の調和熱振動解析による 50%等確率密度分布面を図 3.10 に示す。

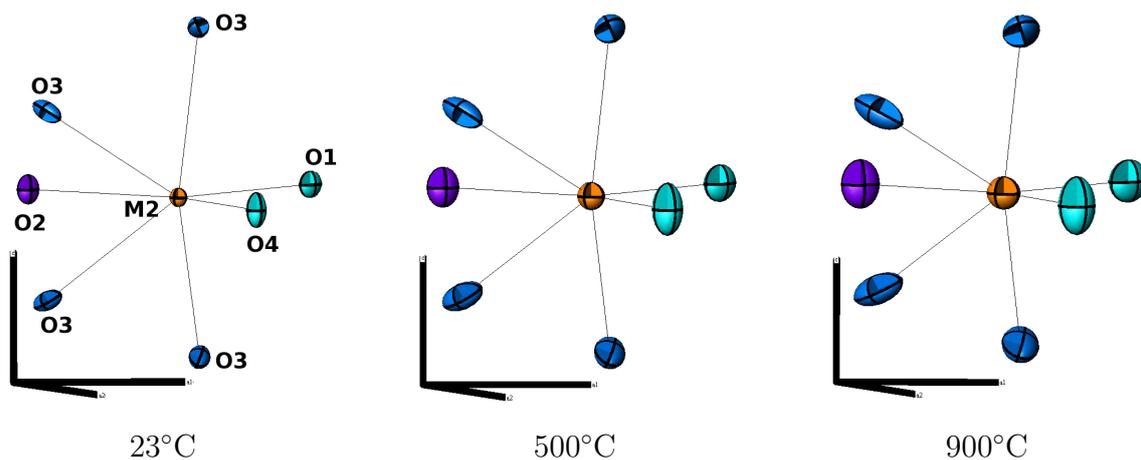


図 3.10: M2 席近傍の調和振動解析による 50%等確率密度分布面 : c 軸方向は紙面上下方向

M2 席の非調和熱振動解析による 90%等確率密度分布面を図 3.11 に示す .

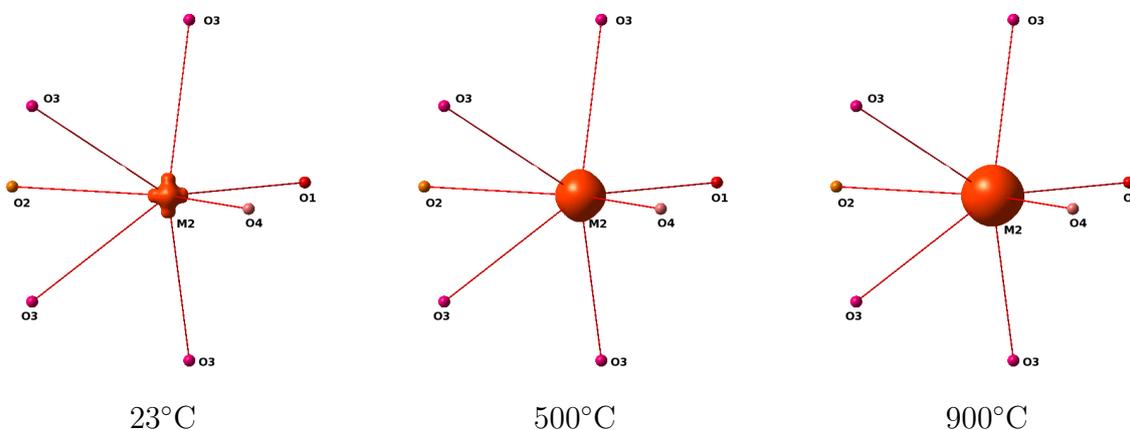


図 3.11: M2 席の非調和熱振動解析による 90%等確率密度分布面 : c 軸は紙面上下方向

M2 の存在確率密度分布の異方性は高温になるほど低下し , 温度の上昇に伴い球形に近づく事が確認できる . O4 は熱振動の異方性が大きい , 温度の上昇に伴い異方性が低下する傾向がある .

### 3.4.3 キャリアの生成箇所

M1 の酸素空孔濃度と伝導度の関係及び M1 席が全て占有されている場合に酸素空孔濃度と伝導度の関係を調べた既往の研究 [14] から , どの席の酸素イオンがキャリアになっているのかをある程度絞り込むことが可能と考えられる . これらをそれぞれ図 3.12 及び図 3.13 に示す .

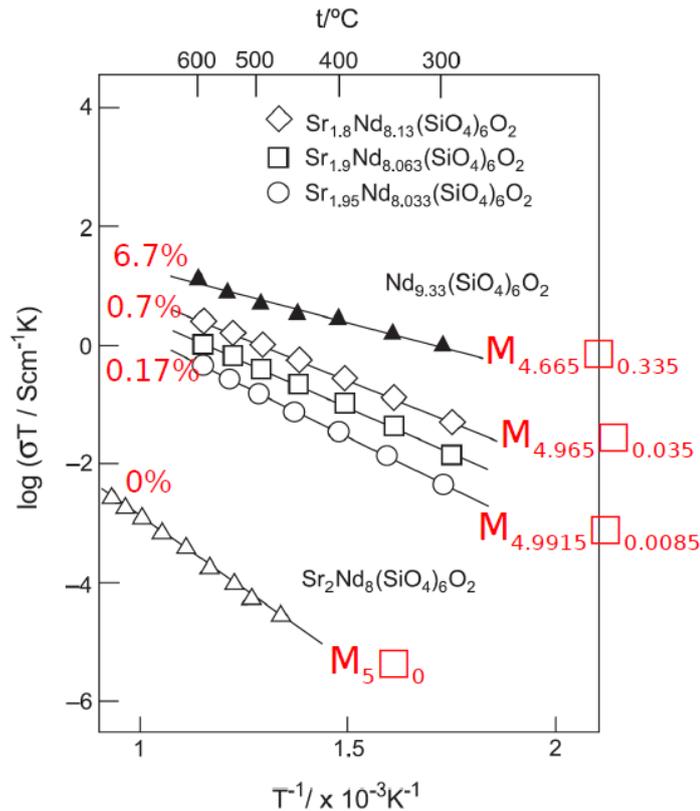


Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivities along the *c*-axis for  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_{8+2x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , NSO and SNSO single crystals.

図 3.12: M1 の酸素空孔濃度と伝導度の関係: アレニウスプロットの左側に示した数字は M1 席と M2 席の総数に占める空孔の百分率 .

図 3.12 は M1 を占有する希土類の 3 価陽イオンを 2 価のアルカリ土類金属イオンで置換した場合のアレニウスプロットである . アレニウスプロットの傾きは活性化エネルギー , 切片がキャリア濃度を表すと考えられるが , 図 3.12 は M1 席の空孔の割合が零に近づくとき急激にキャリア濃度が低下する事を示している . これは以下のように解釈できると考えられる . M1 空孔は M1 に結合する酸素すなわち O1 , O2 , O3 のどれかまたは全てを不安定な状態にする . そしてこれらがキャリアになる . しかしながら M1 空孔濃度が零になると移動先になる酸素欠損を失う為に伝導が不可能となり , モット絶縁体になり急激にキャリア濃度が低下する . しかしながら M1 空孔が全て塞がれた状態においても活性化エネルギーはそれ程大きくなっていないことから , 伝導パス自体は M1 空孔型 , 及び M1 全占有型共に同じ経路を使用したイオン伝導が起きていると考えられる .

また , 空孔の占める割合が僅か 0.7% の試料と 6.7% もの試料とではキャリア濃度に比較的大きな変化が見られないが , これは , 高い空孔濃度が電導パスの不連続性を高める

事に繋がる為であろう。即ち、キャリアになりうる酸素数は増加しても、それを伝達可能な連続なパスの数が低下すると考えられるのである。連続性を確保した上でキャリア濃度を高めた場合にはより高い電導度が実現できる可能性がある。

実際の主たる電導モデルに、M2で正三角形に囲まれたO4のc軸方向への電導が実現されている場合には、この結果を説明するのは難しい。何故なら、M1に空孔ができてO4による電導パスの不連続性等が増すとはいえ難い。この為、空孔濃度の上昇は直接的にキャリア濃度の上昇に繋がり、それにより電導度は顕著に上昇すると考えられる。O4による電導機構で本結果を説明するには、より複雑な機構を考案する必要がある。

活性化エネルギーに関しては、3価希土類陽イオンのみがM1を占有する場合の方が2価アルカリ土類金属陽イオンがM1に固溶する場合に比べ低い事が分かる。これは連続性の確保されているパスでは、3価のみで構成されたパスの方が局所的に2価が混在するパスよりも抵抗が低い為であろう。

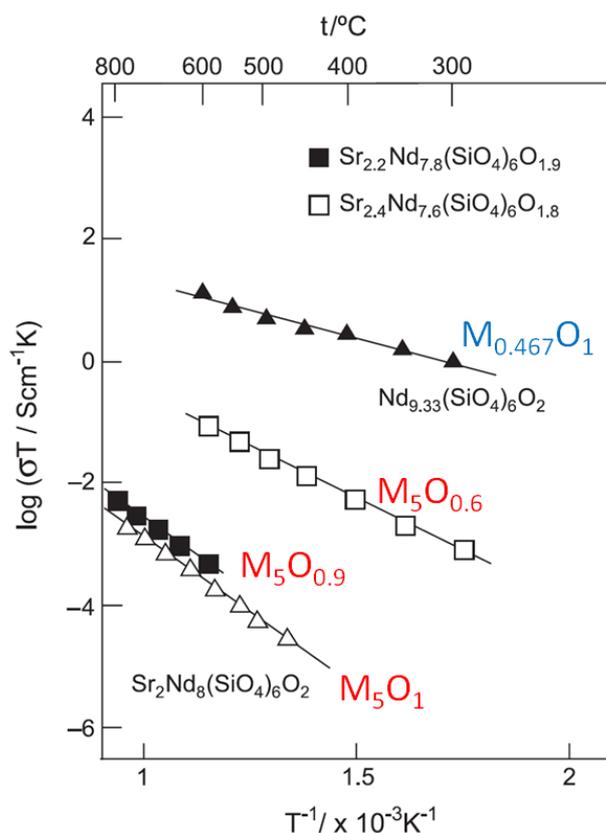


Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivities along the *c*-axis for  $\text{Sr}_{2+y}\text{Nd}_{8-y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-y/2}$  single crystals.

図 3.13: M1 席が全て占有されている場合の酸素空孔濃度と伝導度の関係

更に 3 価陽イオンの希土類元素の割合を減らし、2 価陽イオンのアルカリ土類の割合

を増やすと，M1 席を全て占有させたまま酸素欠陥を導入する事ができる．その場合の電導度が図 3.13 である．この結果も M1 に結合する酸素 O1，O2，O3 の中からキャリアが生成されている事を示唆している．M2 席には欠損はできにくい事，M2 には 2 価のアルカリ土類は入らない事を考えると酸素欠損は M1 に結合する O1，O2，O3 の中から生じたと考えるのが自然であろう．またこの欠陥から欠陥への伝導メカニズムも活性化エネルギーに劇的な変化は見られず，M1 空孔型と M1 全占有型の中間に位置する．この事は酸素欠損型 M1 空孔型と同じ伝導パスを使っている事を示唆する．

### 3.4.4 伝導パス

M1 空孔濃度を变化させた場合のアレニウスプロット及び M1 席が総て占有されている状態で酸素欠損濃度を变化させた場合のアレニウスプロットは，キャリアの生成元は M1 に結合する O1，O2，O3 のどれかであることを示唆した．また X 線結晶解析の結果からは O1，O2，O3 の中で最も異方性が大きいのは O3 であり，温度の上昇に伴い M1-O3 結合の動的揺動が大きくなる傾向のあることが示された．従って O3 がキャリアとして働いている可能性が最も高いと考えられる．O4 はその異方性の大きさにおいては最大の酸素であるが，希土類 3+ イオンのみが占有する M2 席が作る正三角形の重心に位置し， $sp^2$  混成軌道による強固な結合をこれらと作っていると考えられ，伝導への寄与は殆どないと考えられる．M2 席が空孔を許容せず，また +2 価のアルカリ土類を許容しないのもその為と考えられる．

故に伝導パスとしては O3 から O3 へと直接ないし間接に伝導するメカニズムが最も有力と考えられる．O3 と O3 とを結ぶと図 3.14 に示すような形状になる．O3-O3 を結んだ線の連なりは c 軸に垂直な方向から見た場合には六角形の形状をしておりその中心に O4 が位置する．

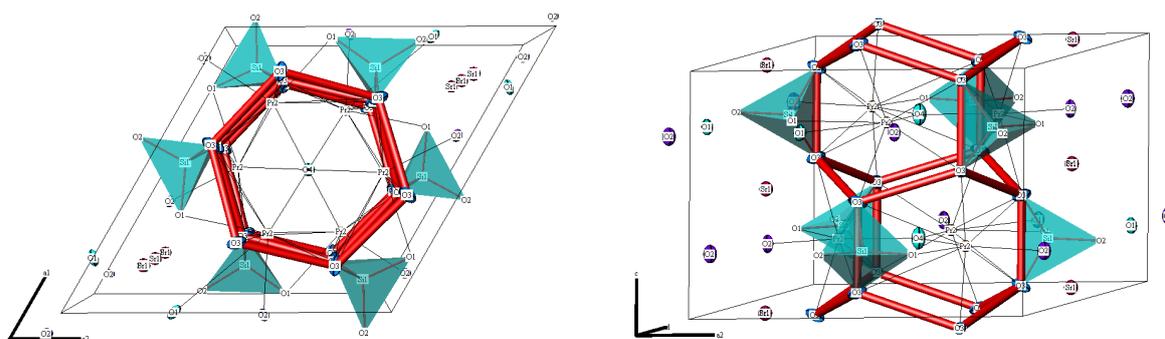


図 3.14: O3-O3 の空間的な並び：O3-O3 を赤線で結んだ．

O<sub>3</sub>がO<sub>3</sub>までどのように移動するのは不明であるが、Islam 等の間隙を伝導するパスモデル [7] はここまでの議論と整合性のあるモデルである。従ってこのような経路を取っている可能性が考えられる。また、O<sub>3</sub>が最もキャリアとしての役割を果たすというモデルは T-O 結合が切断される事を意味する。従って T 席を Si<sup>4+</sup> から、Al<sup>3+</sup> や Mg<sup>2+</sup> 等のより価数の低いイオン種で一部置換すると伝導度が大きくなるという事実とも整合性がある。なぜなら低価数の陽イオンでの T 席置換は T-O 結合を弱める働きをされると考えられるからである。

## 参考文献

- [1] Roushown Ali, Masatomo Yashima, Yoshitaka Matsushita, Hideki Yoshioka, Kenji Ohoyama, and Fujio Izumi. Diffusion Path of Oxide Ions in an Apatite-Type Ionic Conductor  $\text{La}_{9.69}(\text{Si}_{5.70}\text{Mg}_{0.30})\text{O}_{26.24}$ . *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 16, pp. 5203–5208, 2008.
- [2] G. Blasse. Influence of local charge compensation on site occupation and luminescence of apatites. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 14, No. 2, pp. 181 – 184, 1975.
- [3] R. P. Gunawardane, R. A. Howie, and F. P. Glasser. Structure of the oxyapatite  $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 38, No. 5, pp. 1564–1566, May 1982.
- [4] M. Hata, F. Marumo, S.-I. Iwai, and H. Aoki. Structure of a lead apatite  $\text{Pb}_9(\text{PO}_4)_6$ . *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 36, No. 9, pp. 2128–2130, Sep 1980.
- [5] Mikio Higuchi, Hiroyuki Katase, Kohei Kodaira, and Susumu Nakayama. Float zone growth and characterization of  $\text{pr}_{9.33}(\text{siO}_4)_6\text{o}_2$  and  $\text{sm}_{9.33}(\text{siO}_4)_6\text{o}_2$  single crystals with an apatite structure. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 218, No. 2-4, pp. 282 – 286, 2000.
- [6] Mikio Higuchi, Kohei Kodaira, and Susumu Nakayama. Growth of apatite-type neodymium silicate single crystals by the floating-zone method. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 207, No. 4, pp. 298 – 302, 1999.
- [7] Islam, M. Saiful and Tolchard, Julian R. and Slater, Peter R. An apatite for fast oxide ion conduction. *Chem. Commun.*, pp. 1486–1487, 2003.

- [8] Kendrick, E. and Sansom, J. E. H. and Tolchard, J. R. and Islam, M. S. and Slater, P. R. Neutron diffraction and atomistic simulation studies of mg doped apatite-type oxide ion conductors. *Faraday Discuss.*, Vol. 134, pp. 181–194, 2007.
- [9] Tomohiro Kinoshita, Tomoyuki Iwata, Emilie Bchade, Olivier Masson, Isabelle Julien, Eric Champion, Philippe Thomas, Hideto Yoshida, Nobuo Ishizawa, and Koichiro Fukuda. Effect of Mg substitution on crystal structure and oxide-ion conductivity of apatite-type lanthanum silicates. *Solid State Ionics*, Vol. 181, No. 21-22, pp. 1024 – 1032, 2010.
- [10] S. Lambert, A. Vincent, E. Bruneton, S. Beaudet-Savignat, F. Guillet, B. Minot, and F. Bouree. Structural investigation of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26-}$  and  $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$ -doped apatites-type lanthanum silicate (AE=Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 179, No. 8, pp. 2602 – 2608, 2006. Von Schnering 75th Birthday.
- [11] Laura Len-Reina, J. Manuel Porras-Vzquez, Enrique R. Losilla, and Miguel A.G. Aranda. Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites. *Solid State Ionics*, Vol. 177, No. 15-16, pp. 1307 – 1315, 2006.
- [12] Laura Leon-Reina, Enrique R. Losilla, Maria Martinez-Lara, Sebastian Bruque, and Miguel A. G. Aranda. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes. *J. Mater. Chem.*, Vol. 14, pp. 1142–1149, 2004.
- [13] Laura Leon-Reina, Enrique R. Losilla, Maria Martinez-Lara, Sebastian Bruque, Anna Llobet, Denis V. Sheptyakov, and Miguel A. G. Aranda. Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites. *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, pp. 2489–2498, 2005.
- [14] Yuji Masubuchi, Mikio Higuchi, Shinichi Kikkawa, Kohei Kodaira, and Susumu Nakayama. Single crystal growth and oxide ion conductivity of oxyapatite type Sr-bearing neodymium silicate. *Solid State Ionics*, Vol. 175, No. 1-4, pp. 357 – 360, 2004. Fourteenth International Conference on Solid State Ionics.
- [15] Yuji Masubuchi, Mikio Higuchi, Takashi Takeda, and Shinichi Kikkawa. Oxide ion conduction mechanism in  $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE=La, Nd)

- from neutron powder diffraction. *Solid State Ionics*, Vol. 177, No. 3-4, pp. 263 – 268, 2006.
- [16] Susumu Nakayama, Hiromichi Aono, and Yoshihiko Sadaoka. Ionic Conductivity of  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy). *Chemistry Letters*, Vol. 24, No. 6, pp. 431–432, 1995.
- [17] Susumu Nakayama, Tatsuya Kageyama, Hiromichi Aono, and Yoshihiko Sadaoka. Ionic conductivity of lanthanoid silicates,  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb). *J. Mater. Chem.*, Vol. 5, pp. 1801–1805, 1995.
- [18] Susumu Nakayama and Masatomi Sakamoto. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, No. 10, pp. 1413 – 1418, 1998.
- [19] Susumu Nakayama and Masatomi Sakamoto. Ionic conductivities of apatite-type  $\text{La}_X(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{1.5X-12}$  (X=8-9.33) polycrystals. *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 20, No. 17, pp. 1627 – 1629, 2001.
- [20] Susumu Nakayama, Masatomi Sakamoto, Mikio Higuchi, Kohei Kodaira, Mineo Sato, Shinichi Kakita, Toshihisa Suzuki, and Katsuhiko Itoh. Oxide ionic conductivity of apatite type  $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  single crystal. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, No. 4, pp. 507 – 510, 1999.
- [21] Nakayama, Susumu and Higuchi, Mikio. Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors  $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE = Pr, Nd and Sm) single crystals. *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 20, pp. 913–915, 2001. 10.1023/A:1010928800227.
- [22] Shuji Oishi, Noriyuki Michiba, Nobuo Ishizawa, Juan Carlos Rendon-Angeles, and Kazumichi Yanagisawa. Growth of Barium Chlorapatite Crystals from a Sodium Chloride Flux. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 72, No. 9, pp. 2097–2101, 1999.
- [23] Shuji Oishi, Mai Mitsuya, Takaomi Suzuki, Nobuo Ishizawa, Juan Carlos Rendon-Angeles, and Kazumichi Yanagisawa. Growth of Strontium Chlorapatite Crystals

- from a Sodium Chloride Flux. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 74, No. 9, pp. 1635–1639, 2001.
- [24] Hiroki Okudera, Akira Yoshiasa, Yuuji Masubuchi, Mikio Higuchi, and Shinichi Kikkawa. Temperature dependence of structural parameters in oxide-ion-conducting  $\text{Nd}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ : single crystal x-ray studies from 295 to 900K. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, No. 12, pp. 4451 – 4458, 2004.
- [25] P.J. Panteix, I. Julien, P. Ablard, and D. Bernache-Assollant. Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, No. 4, pp. 821 – 828, 2008.
- [26] Marco Pasero. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 22, pp. 163–179(17), March 2010.
- [27] Terutoshi Sakakura, Minami Kamoshita, Hironaga Iguchi, Jun Wang, and Nobuo Ishizawa. Apatite-type  $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ . *Acta Crystallographica Section E*, Vol. 66, No. 9, p. i68, Sep 2010.
- [28] J. E. H. Sansom, D. Richings, and P. R. Slater. A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Solid State Ionics*, Vol. 139, No. 3-4, pp. 205 – 210, 2001.
- [29] J. Sansom, E. Kendrick, J. Tolchard, M. Islam, and P. Slater. A comparison of the effect of rare earth vs si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 10, pp. 562–568, 2006. 10.1007/s10008-006-0129-8.
- [30] Jonathan E. H. Sansom, Julian R. Tolchard, M. Saiful Islam, David Apperley, and Peter R. Slater. Solid state  $^{29}\text{Si}$  NMR studies of apatite-type oxide ion conductors. *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, pp. 1410–1413, 2006.
- [31] J.R. Tolchard and P.R. Slater. A high temperature powder neutron diffraction structural study of the apatite-type oxide ion conductor,  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, No. 10, pp. 2433 – 2439, 2008.

- [32] Tolchard, Julian R. and Islam, M. Saiful and Slater, Peter R. Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *J. Mater. Chem.*, Vol. 13, pp. 1956–1961, 2003.
- [33] F. Werner and F. Kubel. Apatite-type  $\text{Pr}_9\text{K}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ —a potential oxide ion conductor. *Materials Letters*, Vol. 59, No. 28, pp. 3660 – 3665, 2005.
- [34] A. A. Yaremchenko, A. L. Shaula, V. V. Kharton, J. C. Waerenborgh, D. P. Rojas, M. V. Patrakeev, and F. M. B. Marques. Ionic and electronic conductivity of  $\text{La}_{9.83-x}\text{Pr}_x\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26 \pm \delta}$  apatites. *Solid State Ionics*, Vol. 171, No. 1-2, pp. 51 – 59, 2004.
- [35] Masatomo YASHIMA. Diffusion pathway of mobile ions and crystal structure of ionic and mixed conductors  
- a brief review. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 117, No. 1370, pp. 1055–1059, 2009.
- [36] Hideki Yoshioka, Yoshihiro Nojiri, and Shigeo Tanase. Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions. *Solid State Ionics*, Vol. 179, No. 38, pp. 2165 – 2169, 2008.
- [37] Yoshioka, Hideki. Enhancement of Ionic Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped With Cations. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, No. 10, pp. 3099 – 3105, 2007.

## 第4章 擬三元系ルテニウム複合化合物の構造

### 4.1 はじめに

Ru は+2 から+8 までの幅広い原子価をとる 4d 遷移金属である．RuO<sub>6</sub> 八面体構造を持つ化合物の次元性は 3 次元的，2 次元的，及び 1 次元的に連なったものが知られている．しかしながらゼロ次元構造はこれまで知られていない．この様な背景から我々のグループでは Ru を含む低次元構造物質を探求していたが，その過程で (Ln,AE)<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>24</sub> を見出した．ここで Ln は希土類，AE はアルカリ土類金属である．この化合物の構造を単結晶 X 線回折法により評価した．

### 4.2 実験

フラックス法により合成された (Nd,Ca)<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>24</sub> 単結晶を X 線構造解析に用いた．結晶は自形が出ており，直径約 30 $\mu$ m の球に近い形状であった．線源には MoK $\alpha$  を用い，CCD を検出器とする 3 軸回折計 (Bruker Smart ApexII) にて室温で測定した．測定条件及び結晶学的データは表 4.1 に示す．

表 4.1: (Ln,AE)<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>24</sub> の測定条件及び結晶学的データ

*Crystal data*

Ca <sub>4.175</sub> Nd <sub>6.825</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>24</sub>	$D_x = 6.331 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 1940.16$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Tetragonal, $I4_1$	Cell parameters from 7875 reflections
Hall symbol: I 4bw	$\theta = 2.2\text{--}40.0^\circ$
$a = 11.2426 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 21.11 \text{ mm}^{-1}$
$c = 16.1043 (3) \text{ \AA}$	$T = 296 \text{ K}$
$V = 2035.52 (6) \text{ \AA}^3$	Block, black
$Z = 4$	$0.03 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$
$F(000) = 3444$	

*Data collection*

Bruker APEXII CCD diffractometer	5779 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube graphite	5453 reflections with $I > 2\sigma(I)$
$\varphi$ and $\omega$ scans	$R_{\text{int}} = 0.019$
Absorption correction: numerical (SAINT; Bruker, 2008)	$\theta_{\text{max}} = 40.0^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 2.2^\circ$
$T_{\text{min}} = 0.507$ , $T_{\text{max}} = 0.863$	$h = -19 \rightarrow 20$
17423 measured reflections	$k = -20 \rightarrow 19$
	$l = -29 \rightarrow 27$

*Refinement*

Refinement on $F^2$	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0127P)^2 + 23.2349P]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.021$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.047$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$
$S = 1.08$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 3.05 \text{ e \AA}^{-3}$
5779 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.85 \text{ e \AA}^{-3}$
125 parameters	Extinction correction: SHELXL97 (Sheldrick, 2008), $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
0 restraints	Extinction coefficient: 0.000440 (12)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Absolute structure: Flack (1983), 2535 Friedel pairs
	Flack parameter: 0.44 (2)

### 4.3 空間群決定

(Ln,AE)<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>24</sub> に類似組成の化合物については次のようなものが知られ、 $I4_1$ 、 $I4_1/a$ 、 $I2/a$  等の空間群として報告されている。Ca<sub>11</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>24</sub> ( $I4_1$ )、Sr<sub>11</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>24</sub> ( $I4_1/a$ )、Ba<sub>11</sub>Os<sub>4</sub>O<sub>24</sub> ( $I4_1/a$ )、Sr<sub>11</sub>Os<sub>4</sub>O<sub>24</sub> ( $I2/a$ )。空間群の決定において重要なのは消滅則及び等価反射間の強度の一致具合である。図 4.1 には  $(hk0)^*$  面の逆空間断面を示す。図中赤丸で示した反射強度に代表されるように (Nd,Ca)<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>24</sub> の逆空間断面には 4 回対称が確認できる。従ってラウエ群は  $4/m$  または  $4/mmm$  であり、正方晶に属する。また、 $I4_1/a$  では図中黄色の円で示したような  $h+k$  が奇数となるような反射は消滅反射であり強度が検出されない筈であるが、この様な反射が複数存在している事が図 4.1 にも確認できる。

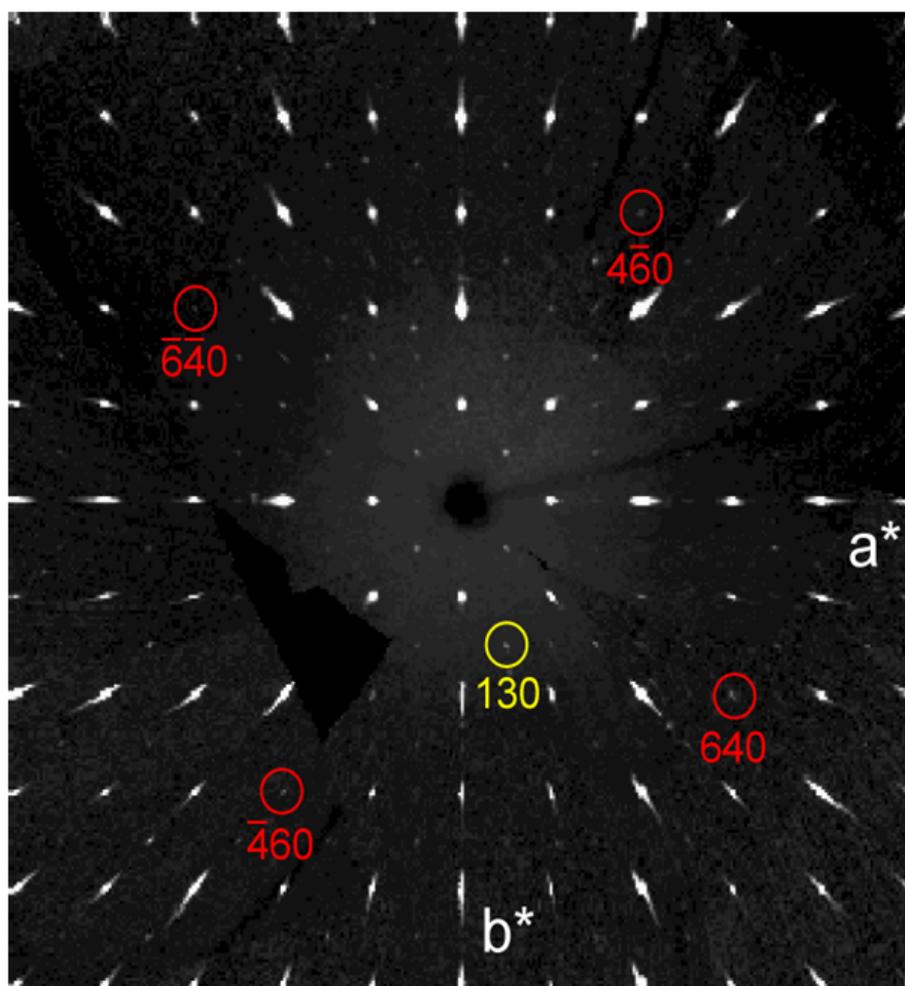


図 4.1: (Nd,Ca)<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>24</sub> の  $(hk0)^*$  逆空間断面

精密測定はシンチレーションカウンタを 4 軸回折計に搭載して行うのが主流であった。この方法ではシンチレーションカウンタが零次元検出器である為に、一点ずつ測定せね

ばならないという欠点があった．一点ずつの測定は測定反射数に比例した測定時間が必要であり，また逆空間を網羅した測定は不可能である．しかしながら CCD 等の優れた 2 次元検出器の登場により微弱な回折強度であっても精度よく測定する事が可能となった．2 次元検出器での測定は指定した逆空間領域内を網羅しての測定が可能であり，厳密な空間群決定においては CCD 等の高精度 2 次元検出器の利用が重要である．

## 4.4 構造精密化

空間群に  $I4_1/a$  を仮定しての最小二乗解析による構造精密化の結果はパラメータ数 68 に対して， $R1=0.034$ ，独立反射数 3163 であった．これに対し空間群  $I4_1$  を仮定しての解析ではパラメータ数 125 に対して， $R1=0.021$ ，独立反射数 5779 であった．空間群に  $I4_1/a$  を仮定しての解析と  $I4_1$  を仮定しての解析とでは信頼度因子  $R1$  については有意な差が確認できるものの， $I4_1/a$  から  $I4_1$  への対称性の低下は最小二乗パラメータ数を 1.8 倍に増やす．しかしながら独立反射数も 1.83 倍に増えていることを考えると，この信頼度因子の差はやはり有意であろう．また， $I4_1/a$  よりも  $I4_1$  の方が適切であることは節 4.3 で触れたように消滅則破りの反射の存在を空間群  $I4_1/a$  では説明不能である事から明らかである．これらの反射の強度統計を表表 4.2 に示す．また，空間群に  $I4_1/a$  を仮定した場合と  $I4_1$  を仮定した場合に解かれた構造の違いを図 4.2 に示す．

表 4.2: a 映進を破る反射の強度統計

	個数	$R_F$ 因子
All	83	0.553
$F > 1(\sigma)F$	70	0.490
$F > 4(\sigma)F$	36	0.509
$F > 10(\sigma)F$	12	0.367

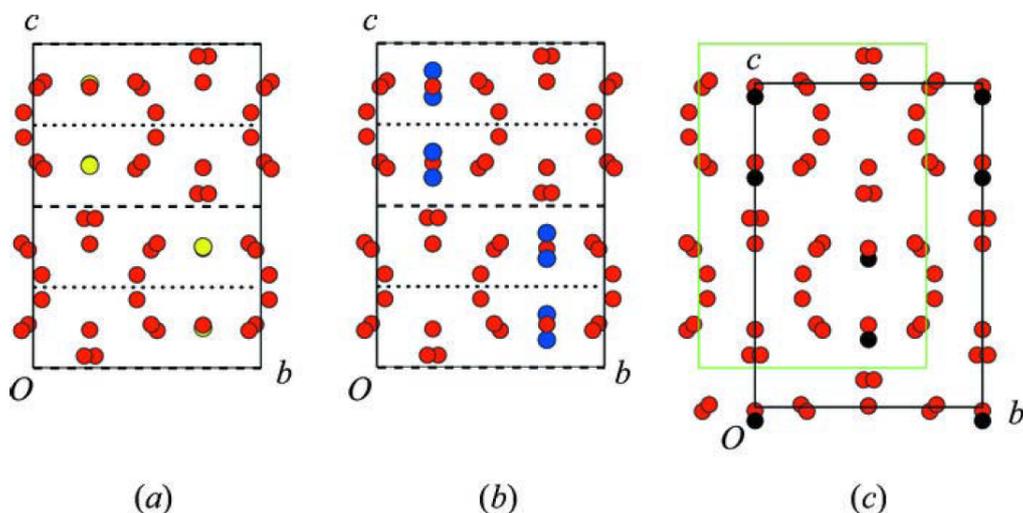


図 4.2:  $I4_1/a$  及び  $I4_1$  を仮定して解いた結晶構造の違い : (a)  $I4_1/a$  秩序モデル , (b)  $I4_1/a$  無秩序モデル , (c)  $I4_1$  モデル

$I4_1/a$  秩序モデルによる解析 (図 4.2(a)) では図中に黄色で示した M4 席が異常な温度因子を持った . 残渣電子密度は  $3.05\text{e}\text{\AA}^{-3}$  の山が M4 から  $0.66\text{\AA}$  に ,  $-1.85\text{e}\text{\AA}^{-3}$  の谷が M4 上に残った . この結果は M4 の扱いが不適當であることを示しており , M4 をスプリットさせて扱わねばならなかった . 図 4.2(b) は空間群に  $I4_1/a$  を仮定し M4 にスプリットアトムモデルを適用した解析により得られた結晶構造であり , 図中青でスプリットした M4 を示した . このモデルでは M4 の温度因子は異常値を取らなくなった . 空間群を  $I4_1/a$  から対称性を低下させて ,  $I4_1$  を仮定して構造精密化を行った結果が図 4.2(c) である . このモデルではスプリットさせることなく構造を解くことができ , 原子をスプリットさせて扱う必要性はなかった . 代わりに図 4.2(c) 中に黒で示した M7 原子が極性を持って秩序配列した構造がラセミ双晶を形成しているとして説明できた . この空間群では対掌体は元の構造を反転して b 軸方向に  $1/2$  並進して得られる . 4.2(c) に黄緑で示した長方形は図 4.2(a) , (b) の単位胞に対応する部分である .

## 4.5 結晶構造の特徴

解かれた結晶構造を表 4.3 に示す .  $\text{RuO}_6$  八面体は 2 種類が存在し ,  $\text{Ru1O}_6$  及び  $\text{Ru2O}_6$  は表 4.3 中水色及び青色の八面体に対応する . 図 4.3 から分かるようにこれら 2 種類の  $\text{RuO}_6$  多面体は図中赤色で示した Nd 及び Ca により隔てられており , 零次元の構造を取っている事が分かる .

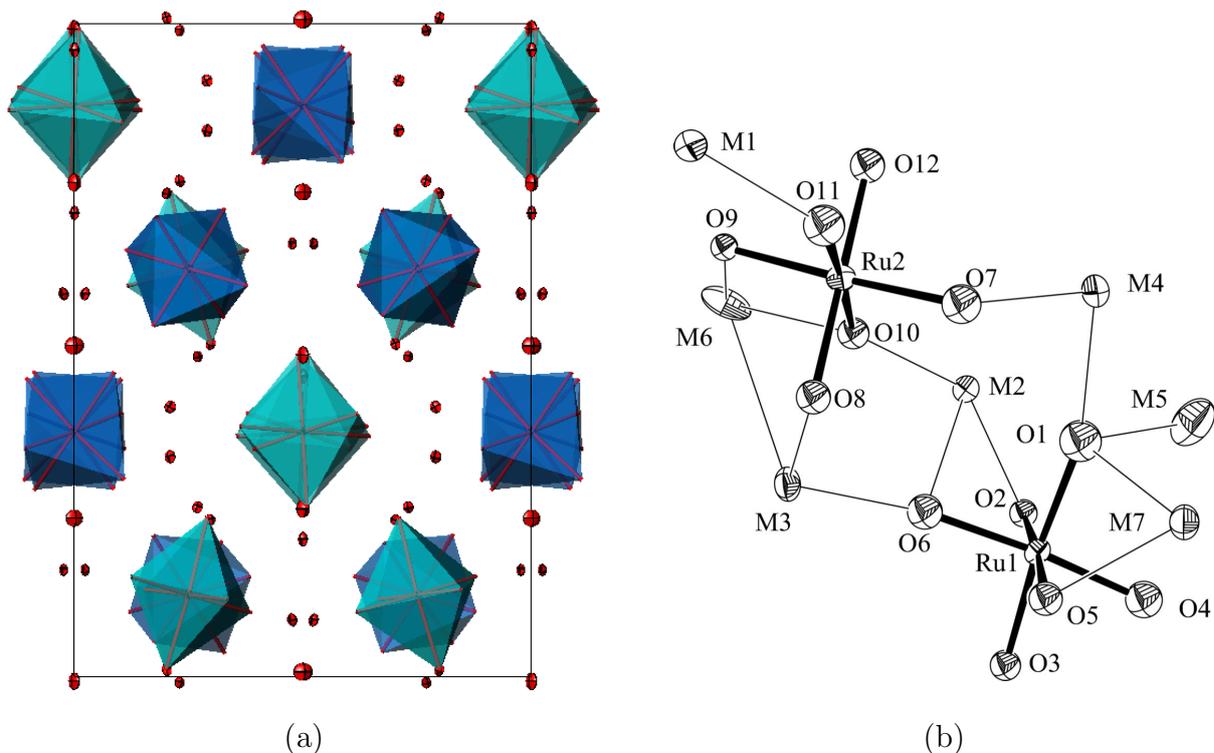


図 4.3:  $(\text{Nd,Ca})_{11}\text{Ru}_4\text{O}_{24}$  の結晶構造 : (a) 単位胞の構造 .  $\text{Ru}_1\text{O}_6$  は水色 ,  $\text{Ru}_2\text{O}_6$  は青色 , 赤い熱楕円体は Nd 及び Ca . 熱楕円体は 50%存在確率密度の等数値面 . (b) 非対称要素の構造 . 熱楕円体は 95%存在確率密度の等数値面 .

Nd 及び Ca には M1 から M7 までの結晶学席が存在し , それら各席の席占有率は表 4.3 に示す通りであった . M1 及び M2 はほぼ Nd のみが占有し , M7 はほぼ Ca のみが占有する . それ以外の席では Nd 及び Ca 6 割から 4 割弱の範囲で固溶する . 何故これらの結晶学席の占有比率がこの様な傾向を示すのかは現時点では未解明である .

表 4.3: 結晶学席と Nd , Ca の席占有率の関係

結晶学席	Nd	Ca
M1	0.901(3)	0.099(3)
M2	0.878(3)	0.122(3)
M3	0.599(3)	0.401(3)
M4	0.611(3)	0.389(3)
M5	0.422(4)	0.578(4)
M6	0.379(4)	0.621(4)
M7	0.047(3)	0.953(3)

## 4.6 (Nd<sub>11-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Ru<sub>4</sub>O<sub>24</sub> (x=4.175) の組成と Ru の酸化状態

表 4.4 に Ru1O<sub>6</sub>, Ru2O<sub>6</sub> 八面体における Ru-O 結合長を示す。Ru1-O1, Ru1-O3 の結合長は他に比べて長い値を取っているが、これは正方ヤーンテラー歪みによるものと考えられる。この結晶に対して行った EDS 解析の結果からは Sr と Nd の組成比は Ca:Nd = 4.1(3) : 6.9(3) であった。X 線結晶解析において Ca 及び Nd の M1 から M7 席への固溶率を解析した結果からは Ca:Nd = 4.175 : 6.825 でと求まり、両者は誤差の範囲で一致を見た。また X 線から求めた組成比を用い Ca, Nd, O の原子価をそれぞれ +2, +3, -2 価と仮定して Ru の平均原子価を求めると +4.79 と求まった。この Ru の平均原子価については次のような解釈が可能と考えられる。

先ず Ru の酸化状態を +5 と仮定して Bond Valence Sum (BVS) を計算すると Ru1 は +4.80 に Ru2 は +5.00 と求まった。また、酸化状態に +4 を仮定すると Ru1 は +4.05 に Ru2 は +4.20 と求まった。これは Ru1 の方が Ru2 に比べ +4 価の Ru の存在比率が高い事を示している。そこで Ru1 は +4 価と +5 価の Ru が混在し、Ru2 は +5 価のみが占有すると考えると Ru1 席の Ru<sup>4+</sup> と Ru<sup>5+</sup> の存在比率は x=4.175 の時に 40:60 になる。この比率では Ru1 の平均 BVS は 4.50 となる。これは Ru1 席は Ru<sup>4+</sup> と Ru<sup>5+</sup> とがほぼ 50:50 で占有している事を示唆する。若し Ru<sup>4+</sup> と Ru<sup>5+</sup> とが等分率で Ru1 を占有する場合には酸化状態は +4.75 となり、理想的な組成としては Ca<sub>4</sub>Nd<sub>7</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>24</sub> すなわち x=4 となる。これは解析から求めた x=4.175 によく一致している。

表 4.4: Ru1O<sub>6</sub>, Ru2O<sub>6</sub> 八面体における Ru-O 結合長と多面体体積

Ru1O <sub>6</sub> octahedron		Ru2O <sub>6</sub> octahedron	
Ru1-O4	1.931(5)	Ru2-O10	1.936(4)
Ru1-O6	1.942(4)	Ru2-O11	1.942(5)
Ru1-O2	1.973(4)	Ru2-O12	1.966(5)
Ru1-O5	1.989(4)	Ru2-O9	1.965(4)
<b>Ru1-O1</b>	<b>2.005(4)</b>	Ru2-O7	1.981(4)
<b>Ru1-O3</b>	<b>2.046(4)</b>	Ru2-O8	1.981(5)
Volume = 10.26Å <sup>3</sup>		Volume = 9.92Å <sup>3</sup>	

## 参考文献

- [1] Stefan Adams. Relationship between bond valence and bond softness of alkali halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 57, No. 3, pp. 278–287, Jun 2001.
- [2] K. G. Bramnik, G. Miehe, H. Ehrenberg, H. Fuess, A. M. Abakumov, R. V. Shpanchenko, V. Yu. Pomjakushin, and A. M. Balagurov. Preparation, Structure, and Magnetic Studies of a New  $\text{Sr}_{11}\text{Re}_4\text{O}_{24}$  Double Oxide. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 149, No. 1, pp. 49 – 55, 2000.
- [3] I. D. Brown. Chemical and steric constraints in inorganic solids. *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 48, No. 5, pp. 553–572, Oct 1992.
- [4] H. D. Flack. On enantiomorph-polarity estimation. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 39, No. 6, pp. 876–881, Nov 1983.
- [5] Wolfgang Jeitschko, Horst A. Mons, Ute Ch. Rodewald, and Manfred H. Moller. The Crystal Structure of the Potential Ferroelectric Calcium Rhenate(VI, VII)  $\text{Ca}_{11}\text{Re}_4\text{O}_{24}$  and its Relation to the Structure of  $\text{Sr}_{11}\text{Os}_4\text{O}_{24}$ . *Zeitschrift fur Naturforschung B*, Vol. 53, pp. 31–36, 1998.
- [6] Terutoshi Sakakura, Keita Okada, Hironaga Iguchi, Jun Wang, and Nobuo Ishizawa.  $(\text{Ca}_x\text{Nd}_{11-x})\text{Ru}_4\text{O}_{24}$  ( $x = 4.175$ ). *Acta Crystallographica Section E*, Vol. 66, No. 12, p. i80, Dec 2010.
- [7] George M. Sheldrick. A short history of *SHELX*. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 64, No. 1, pp. 112–122, Jan 2008.
- [8] Anthony L. Spek. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D*, Vol. 65, No. 2, pp. 148–155, Feb 2009.

- [9] A. Tomaszewska and H. Muller-Buschbaum. Ein Neues gemischtvalents Oxoosmat(VI,VII):  $\text{Sr}_{11}\text{Os}_2^{6+}\text{Os}_2^{7+}\text{O}_{24}$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 619, pp. 1738–1742, 1993.
- [10] Makoto Wakeshima and Yukio Hinatsu. Crystal structure and magnetic ordering of novel perovskite-related barium osmate  $\text{Ba}_{11}\text{Os}_4\text{O}_{24}$ . *Solid State Communications*, Vol. 136, No. 9-10, pp. 499 – 503, 2005.
- [11] Simon P. Westrip. *publCIF*: software for editing, validating and formatting crystallographic information files. *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 43, No. 4, pp. 920–925, Aug 2010.

# 第5章 $\text{KNbO}_3$ の強誘電相転移に伴う構造変化

## 5.1 はじめに

圧電セラミックスは医療装置，通信機器や自動車産業等に幅広く使われる．しかしこれらの圧電セラミックスは鉛を含むチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT:[ $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})$ ]: Lead Titanate Zirconate) であり，環境問題の観点から非鉛系の圧電セラミックスの研究開発が世界的に行われている．PZT の代替材料の候補としての圧電セラミックスの最も重要な系は  $\text{KNbO}_3 - \text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  系である． $\text{KNbO}_3$  及び  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  は3度の相転移を起こすことが知られ，低温側から順に菱面体晶 (R)-斜方晶 (O)-正方晶 (T)-立方晶 (C) へと変化する．この相転移はマクロスコピックには不可逆であることが知られ，図 5.1 に示すように昇温時と降温時とで転移温度が異なる．このそれぞれの相転移メカニズムが主として変位型であるのか，それとも秩序無秩序型であるのかは明らかにされていない．これまで，この点を明かにすることを目的とした研究は数多くあり，最も歴史が古い秩序無秩序型の転移モデルは8サイトモデルと呼ばれるモデルである．このモデルでは高温の立方晶では Nb 原子が  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  方向に等分率で変位しているが，温度が下がり対称性が低下するにつれ，占有される  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  方向の席の数が減少するというものである [10](図 5.2 参照)．しかしながら，近年の XAFS を用いた研究，及び理論計算等からはこの8サイトモデルと異なるモデルが考えられている．このような背景から私たちは  $\text{KNbO}_3$ ， $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  の精密構造解析を室温から  $500^\circ\text{C}$  の範囲で行い構造変化を調べた．本章ではその内の  $\text{KNbO}_3$  の高温相である立方晶における原子レベルでの構造の乱れに関する研究について説明する．

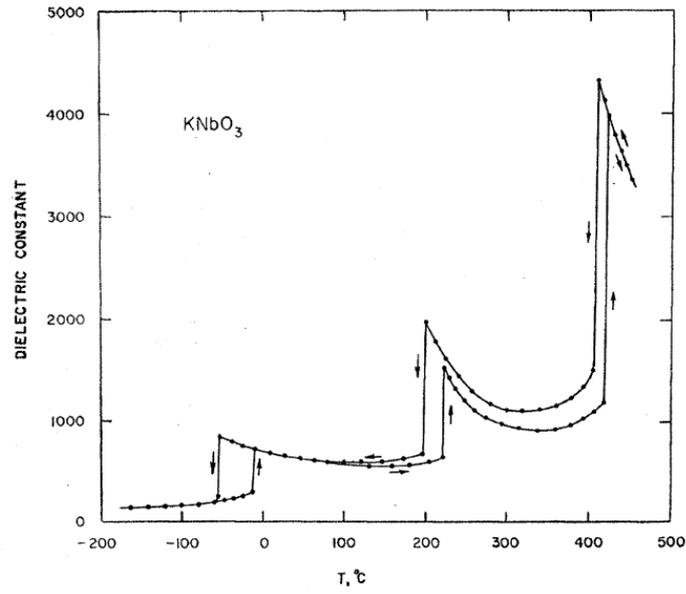
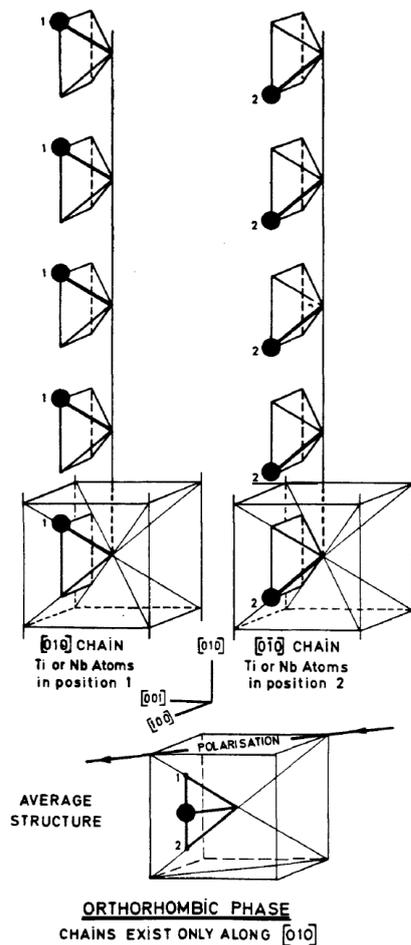


FIG. 1. Dielectric constant of KNbO<sub>3</sub>.

図 5.1: KNbO<sub>3</sub> の誘電率の温度依存性 [10]



**FIG. 2**

The Ti or Nb displacements in the  $[010]$  and  $[010]$  chains of the average orthorhombic structure.

図 5.2: 8 サイトモデル [2]

## 5.2 実験

単結晶 X 線回折法による回折強度測定は CCD を検出器とする 3 軸回折計 (Bruker Smart ApexII,  $\text{MoK}\alpha$ ) を用いて行った。フラックス法にて合成した  $80\mu\text{m}$  角の  $\text{KNbO}_3$  単結晶を試料として用い、ザウエライゼンセメント (#970000, Niraco (株)) で石英ガラスキャピラリの先端に接着して X 線回折強度測定を行なった。

測定温度は立方晶についての 2 点で、712K と 792K である。  $2\theta < 118^\circ$  の独立反射総てを含むように逆空間の測定領域を定めて測定を行った。 $\text{KNbO}_3$  については 6 次項までの GCE を使用して総ての原子種について非調和熱振動を考慮した解析を行った。

### 5.3 調和熱振動解析結果

調和熱振動解析後の (1 1 0) 面の差フーリエ合成図を図 5.3 に示す .

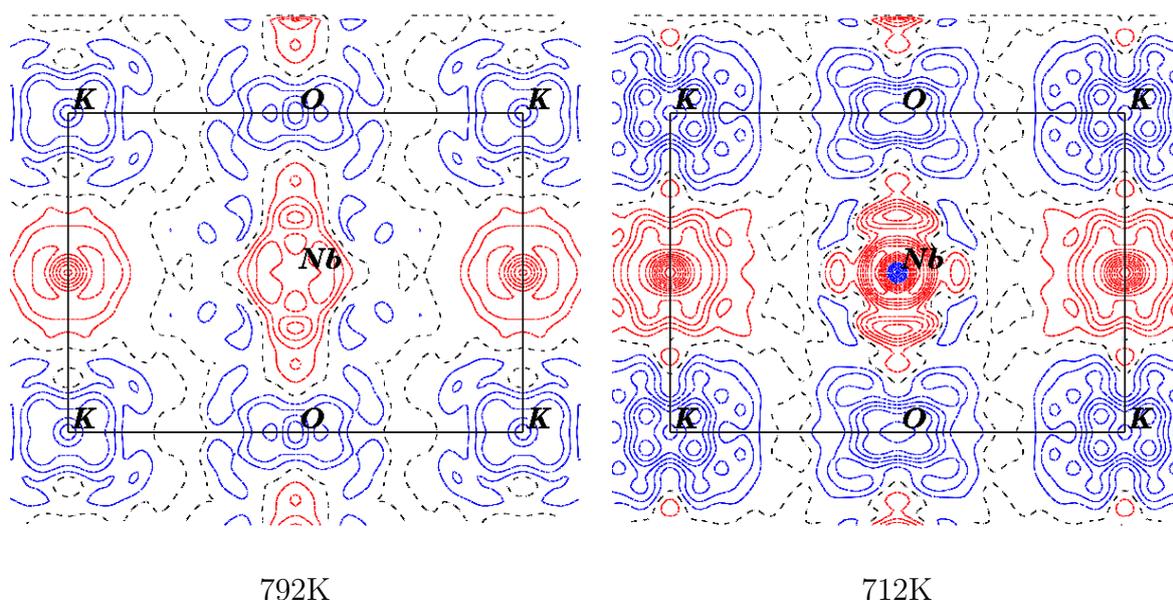


図 5.3: 調和熱振動解析後の (1 1 0) 面の差フーリエ合成図 : 赤は正 , 青は負を表す . 等高線間隔は  $0.2\text{e}\text{\AA}^{-3}$

最大の密度ピークは K と K との結合の中間に位置し , 高さは  $1.50\text{e}\text{\AA}^{-3}$  負の最大ピークは K に位置し , 高さは  $-1.14\text{e}\text{\AA}^{-3}$  . このピークは  $425^\circ\text{C}$  においてより顕著で高さは  $1.82\text{e}\text{\AA}^{-3}$  . 原子が存在しない位置なのでゴーストの可能性はあるが , 非調和熱振動解析を行っても消えずに残った . また 792K よりも 712K において電子密度の異方性が顕著であることが確認できる .

### 5.4 非調和熱振動解析結果

6 次項まで含めた GCE による非調和熱振動解析を行った結果の差フーリエ合成図を図 5.4 に示す .

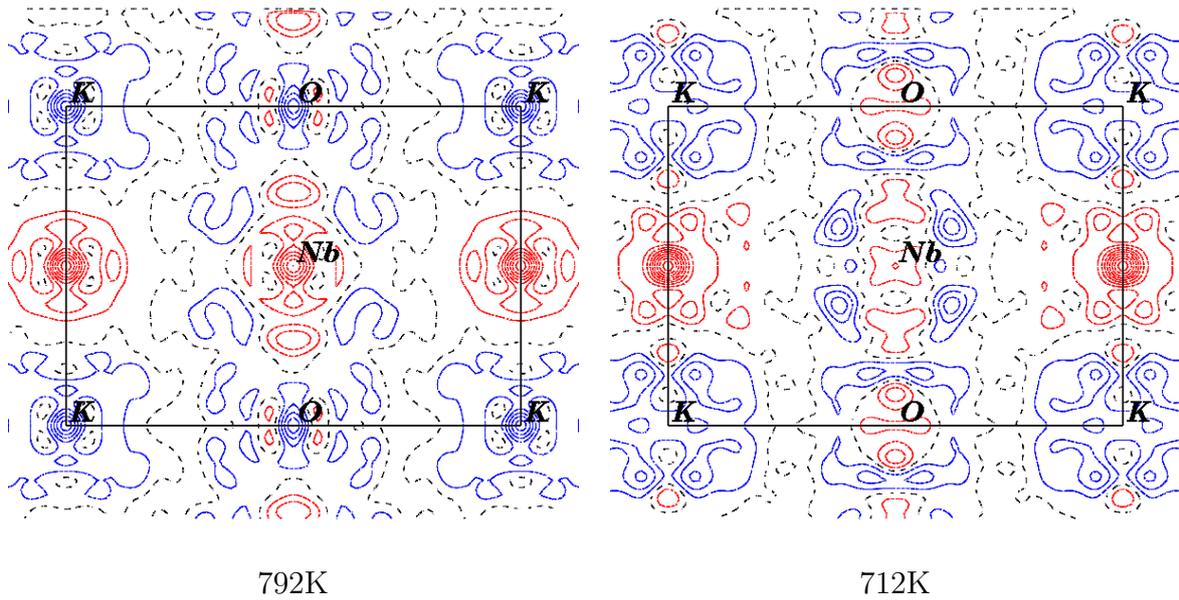


図 5.4: 非調和熱振動解析後の (1 1 0) 面の差フーリエ合成図 : 等高線の色及び間隔は図 5.3 に同じ .

最大の密度ピークはやはり K-K 結合の中心で  $1.60\text{e}\text{\AA}^{-3}$  . 負の最大値は  $-1.18\text{e}\text{\AA}^{-3}$  . K, Nb, O 近傍の電子密度の異方性は非調和熱振動モデルを適用した解析により計算モデルに取り込まれ, 実測との差が小さくなった事が確認できる . 以下では解析によりフィッティングされた各原子の存在確率密度分布を使って議論を展開する .

## 5.5 GCE による effective one particle potential

792K において 6 次項まで GCE 展開してフィッティングした PDF から計算した 各原子の 95% PDF 等数値面を図 5.5 に示す .

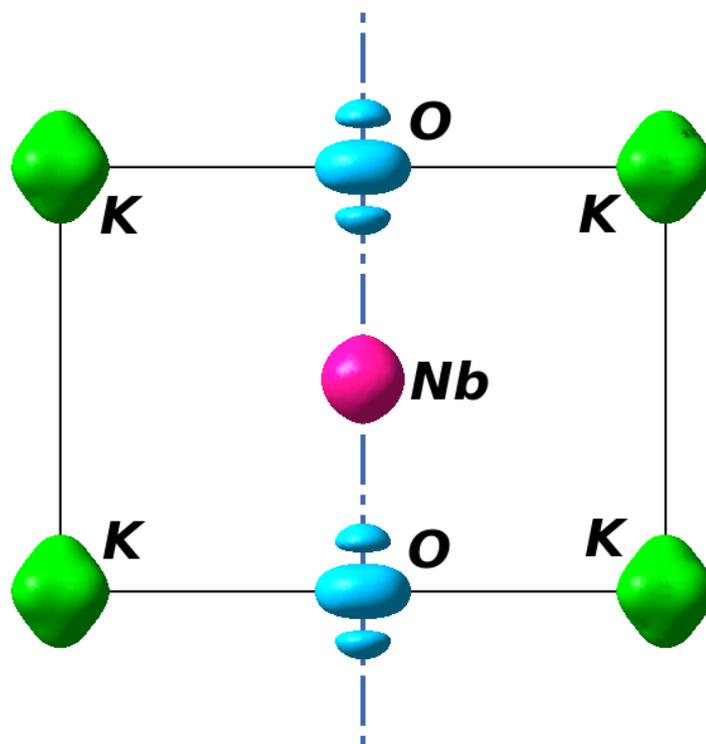


図 5.5: 792K における  $(1\ 1\ 0)$  面上の 95%PDF 面

O-Nb-O 方向は  $\langle 001 \rangle$  方向であるが、図 5.5 からはこの方向に酸素の存在確率密度の副極大が存在する事が確認できる。792K における  $(1kl)^*$  逆空間断面を図 5.6 に示すが、 $\langle 001 \rangle^*$  方向に幽かに散漫散乱を認める事ができる。この散漫散乱は酸素原子の  $\langle 001 \rangle$  方向への揺動を反映したものと考えられる。

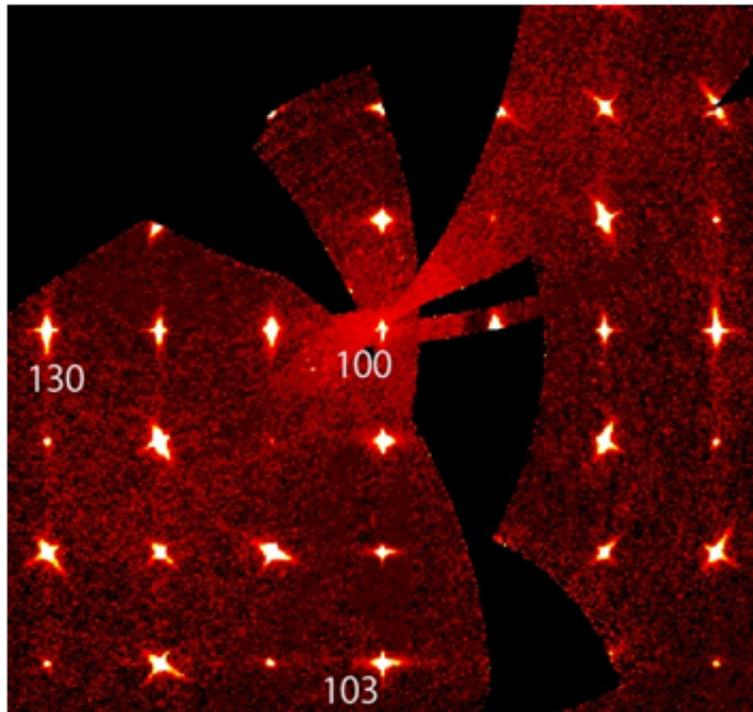


図 5.6: 792K における  $(1kl)^*$  逆空間断面

各原子に対してフィッティングされた PDF 及び、それに基づいて計算された有効一粒子ポテンシャル  $V_{effective}$  を以下に示す．酸素については図 5.7 に赤丸で示したものを選んでこれらを描いた．

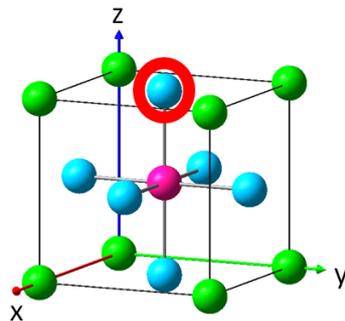


図 5.7: 結晶構造図

Nb の PDF と  $V_{effective}$

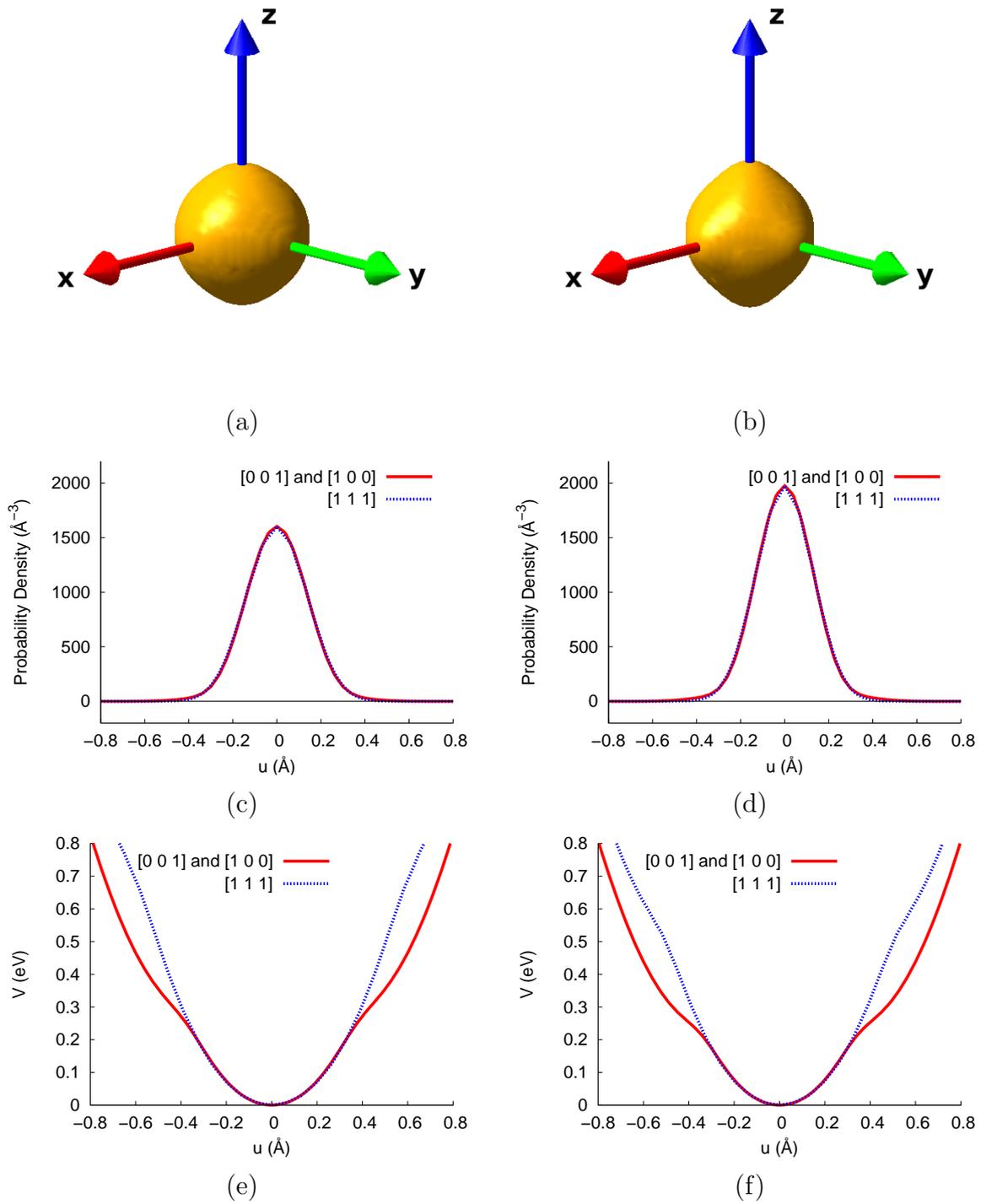


図 5.8: Nb の 95% PDF 及び  $V_{effective}$  : (a),(b) はそれぞれ 792K 及び 712K における 95% PDF . (c),(d) はそれぞれ 792K 及び 712K における PDF の一次元プロット . (e),(f) はそれぞれ 792K 及び 712K における有効一粒子ポテンシャル  $V_{effective}$  の一次元プロット .

K の PDF と  $V_{effective}$

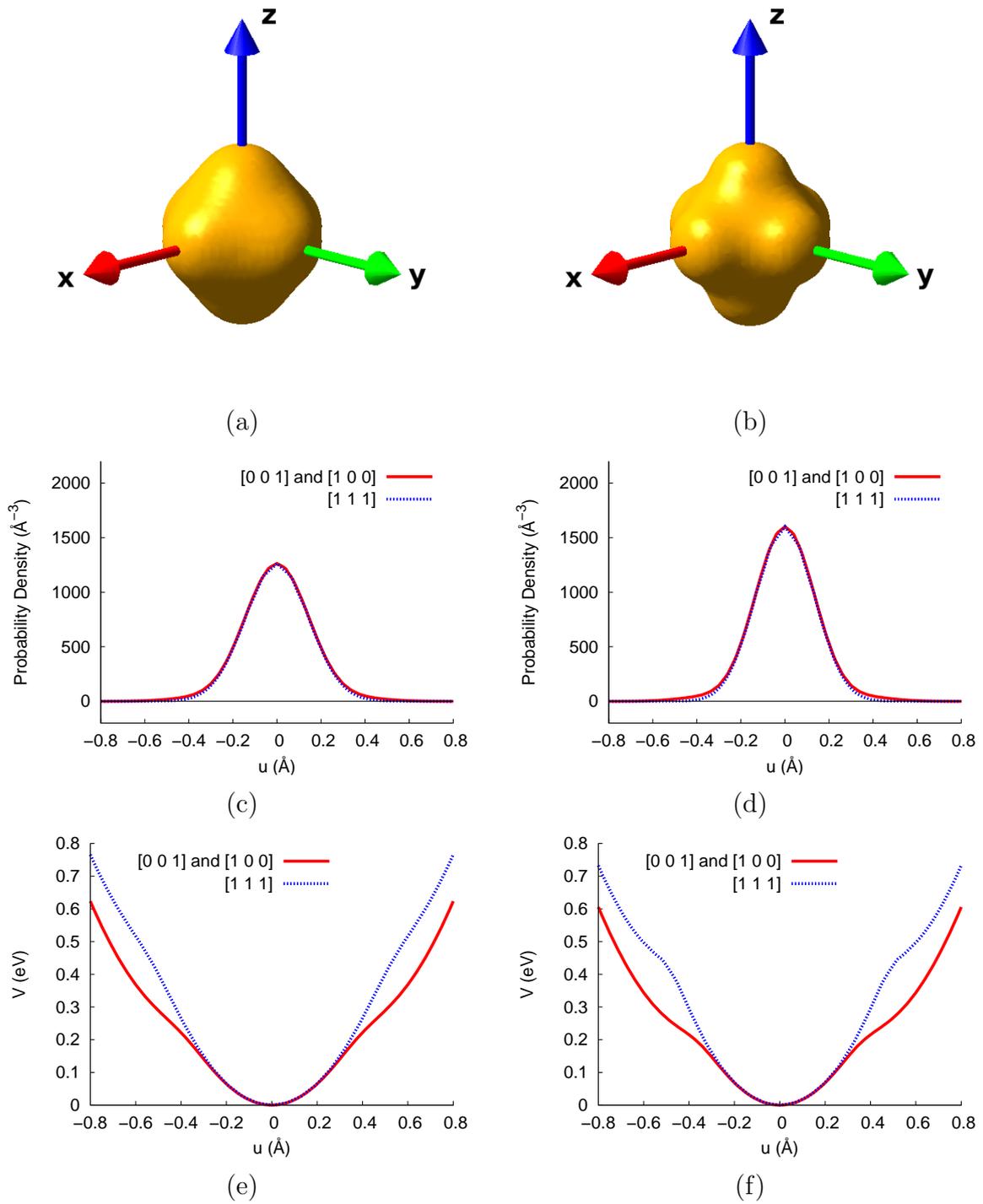


図 5.9: K の 95% PDF 及び  $V_{effective}$  : (a) から (f) の説明については図 5.8 に同じ .

O の PDF と  $V_{effective}$

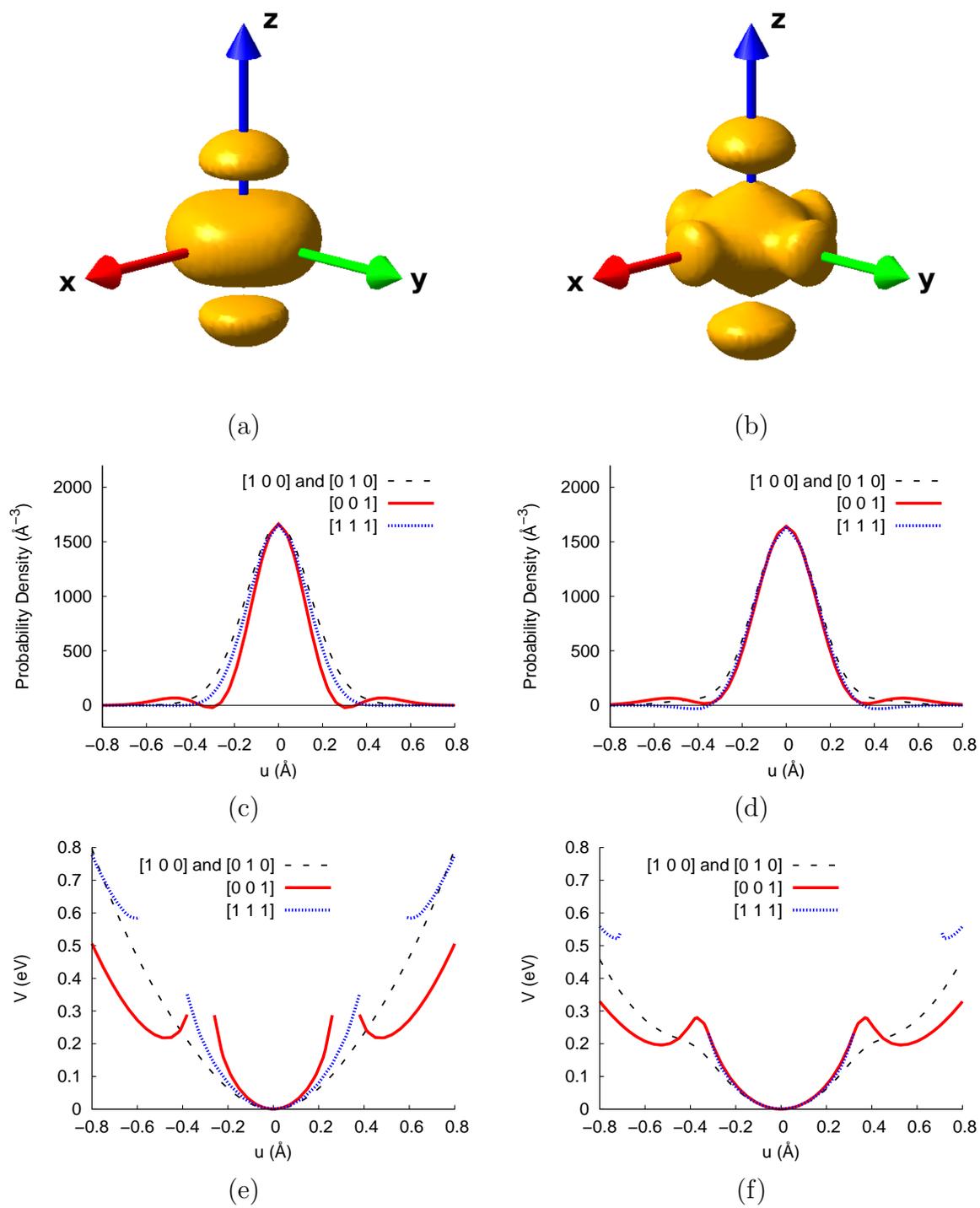


図 5.10: O の 95% PDF 及び  $V_{effective}$  : (a) から (f) の説明については図 5.8 に同じ .

## 5.6 考察

$\text{KNbO}_3$  の正方晶から立方晶への相転移点は 710K 前後であり, 712K はその直上であり, 792K は転移点より十分な高温である. 先ず個々の原子の PDF と  $V_{\text{effective}}$  の傾向について整理する. 差フーリエ合成図に見られた傾向と同様に, 712K の方が 792K よりも各原子の異方性が著しい. しかしながらその異方性の程度は原子毎に全く異なっており  $\text{Nb} < \text{K} \ll \text{O}$  の順に異方性が大きくなっている事が確認できる. 各原子の  $V_{\text{effective}}$  の形状からは  $[111]$  方向のポテンシャル形状は 792K, 712K のどちらにおいても  $<100>$  方向よりも鋭くこの方向への振動は比較的小さい事が伺える. 8 サイトモデルは立方晶においては Nb が  $<111>$  方向に変位している事を予測したモデルであるが, 今回の結果とは整合性がないと結論づける事ができる.

次に-O-Nb-O-鎖の構造を比較する. 図 5.11 に 792K 及び 712K の 95% PDF を示す.

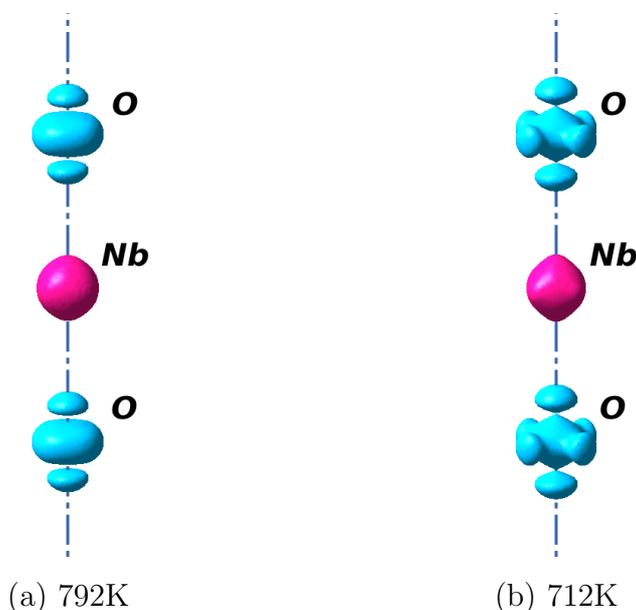


図 5.11: 792K 及び 712K における -O-Nb-O-鎖の構造 : (a), (b) 共に酸素が-O-Nb-O-方向に副極大を持つ. また 712K では -O-Nb-O- に垂直な方向に 4 つの密度極大が存在する. O, Nb 共に 95% PDF 面を示した.

792K, 712K 共に酸素の PDF の副極大が -O-Nb-O-Nb-鎖方向に存在する. これは酸素がこの方向に互いに相関を持って揺動する為と考えられる. このモデルを図 5.12 に示す.

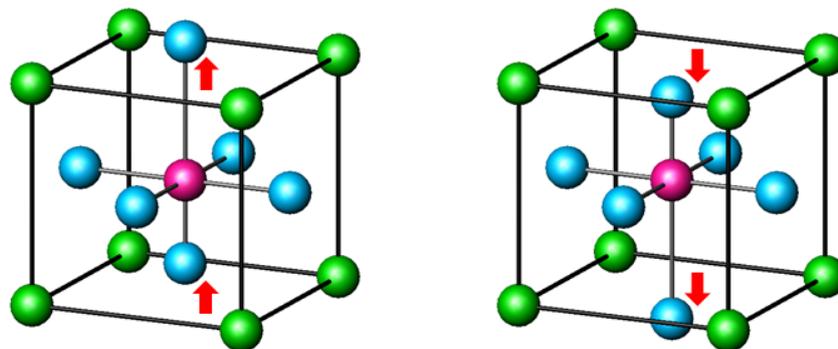


図 5.12: 792K における酸素の相関のある揺動モデル

$\text{KNbO}_3$  の相転移は 8 サイトモデルではなくこの様な -O-Nb-O-鎖方向の一次元的な酸素の動きによって説明されるべきであることが示唆される．712K ではこのような -O-Nb-O-鎖方向への酸素の動き以外にこれに垂直な方向への動的ないしは静的な密度極大が  $[1\ 0\ 0]$  及び  $[0\ 1\ 0]$  方向に確認される．これらの 712K のみに確認される密度極大の可能性としてはやはり動的及び静的原因が考えられ，一つには 立方-正方転移点直上では  $[1\ 0\ 0]$  及び  $[0\ 1\ 0]$  方向にも酸素が動的に変位する振動モードが支配的になっている為とも考えられる．もう一つには立方-正方転移点の直上では正方晶の微小ドメインが  $\langle 100 \rangle$  方向に僅かに成長しているためと考えることもできる．後者のモデルとしては正方晶になった為に -O-Nb-O-鎖方向への相関のある酸素の揺動が凍結して図 5.13 に示すような構造が  $\langle 100 \rangle$  方向に成長したという解釈が考えられる．

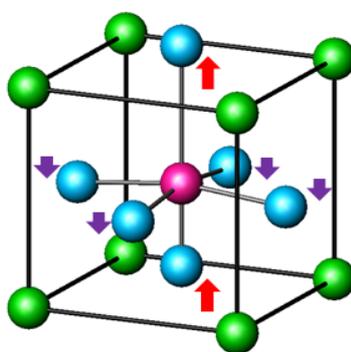


図 5.13: -O-Nb-O-鎖方向への酸素の揺動が凍結した構造

## 参考文献

- [1] Chenggang Xu and Dunmin Lin and K.W. Kwok. Structure, electrical properties and depolarization temperature of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sciences*, Vol. 10, No. 7, pp. 934 – 940, 2008.
- [2] R. Comes, M. Lambert, and A. Guinier. The chain structure of  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{KNbO}_3$ . *Solid State Communications*, Vol. 6, No. 10, pp. 715 – 719, 1968.
- [3] Kazuhiko Higashide, Ken ichi Kakimoto, and Hitoshi Ohsato. Temperature dependence on the piezoelectric property of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xLiNbO}_3$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, No. 13-15, pp. 4107 – 4110, 2007. Refereed Reports ELECTROCERAMICS X 2006, ELECTROCERAMICS X.
- [4] Kuprina, Yu. and Teslenko, P. and Kofanova, N. and Kupriyanov, M. and Kabirov, Yu. Radiographic study of the phase formation process in obtaining  $\text{KNbO}_3$ . *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 50, pp. 561–565, 2009. 10.1007/s10947-009-0085-0.
- [5] M D Fontana and G Metrat and J L Servoin and F Gervais. Infrared spectroscopy in  $\text{KNbO}_3$  through the successive ferroelectric phase transitions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 17, No. 3, p. 483, 1984.
- [6] Chikako Moriyoshi, Jun ichi Kato, Yoshihiro Terado, Satoshi Wada, Masaki Takata, and Yoshihiro Kuroiwa. Electron Charge Density Study of  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  in Cubic Structure. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 9, pp. 7745–7748, 2008.
- [7] Nobuo Ishizawa and Jun Wang and Terutoshi Sakakura and Yumi Inagaki and Ken-ichi Kakimoto. Structural evolution of  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  at high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 183, No. 11, pp. 2731 – 2738, 2010.
- [8] Phillpot, S. and Sepliarsky, M. and Stachiotti, M. and Migoni, R. and Streiffer, S. Order-disorder behavior in  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$  solid solutions and super-

- lattices by molecular-dynamics simulation. *Journal of Materials Science*, Vol. 40, pp. 3213–3217, 2005. 10.1007/s10853-005-2687-z.
- [9] Sepliarsky, M. and Stachiotti, M. G. and Migoni, R. L. and Rodriguez, C. O. Dynamic mechanisms of the structural phase transitions in  $\text{KNbO}_3$  : Molecular dynamics simulations. *Ferroelectrics*, Vol. 234, No. 1, pp. 9–27.
- [10] Shirane, G. and Danner, H. and Pavlovic, A. and Pepinsky, R. . Phase Transitions in Ferroelectric  $\text{KNbO}_3$ . *Phys. Rev.*, Vol. 93, No. 4, pp. 672–673, Feb 1954.
- [11] Shirane, G. and Newnham, R. and Pepinsky, R. . Dielectric Properties and Phase Transitions of  $\text{NaNbO}_3$  and  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ . *Phys. Rev.*, Vol. 96, No. 3, pp. 581–588, Nov 1954.

## 第6章 総括

第1章では本研究の意義について述べた。第2章では現在のX線回折技術が抱える問題の一部を明らかにし、今後どのような解決及び改善法が可能であるのかその方向性を示した。X線回折技術は材料物性評価の為に無数の技術の中の一つであり、優れた評価技術であるが万能ではない。原理的にX線回折法が抱えている限界を正しく理解し問題点を明かにすることは次代のX線回折技術の開発をする上で極めて重要である。

第3章では希土類ケイ酸アパタイトの構造と物性について議論した。この物質は酸化物イオン伝導体であり、工業的にはガスセンサ及びSOFCの電解質等への応用研究が盛んになされている重要な物質でもある。理論計算、X線、中性子線等による構造解析のどちらの手法でもその伝導パスの解明に必ずしも成功しているとは言えないのが現状であり、私たちの研究結果でも複数の伝導機構の中から整合性のある結果を絞り込む事は為し得ても解明に漕ぎ着ける事はできていない。更なる技術の向上が必要であることを示した結果とも取れる。

第4章ではルテニウムを含んだ化合物の構造決定の仮定を示した。2次元検出器を使って短時間で高精度に逆空間を隈なく測定する技術が確立されたことはX線回折技術の地味ではあるが重要な発展であるといえる。またこの章で示した用いた構造決定のノウハウを誰でも使える技術としてソフトウェアに組み込む等の努力は回折技術者達の重要な仕事と考える。

第5章では非鉛圧電セラミックスとして古くから注目されてきた $\text{KNbO}_3$ の精密構造解析を行い、8サイトモデルと呼ばれるモデルは不適である事を示し、代わりに酸素イオンが-O-Nb-O鎖方向に相関を持って揺動くモデルが成立している可能性を示唆した。

測定手法、解析手法共に改善の余地があり、それを行っていく事が回折技術を専門とする私たちの今後の重要な仕事であることを記してこの節を終える。

# 謝辞

先ず長い学生生活にピリオドを打つ方向へと導いてくださった石澤伸夫教授に心から感謝致します。先生のご指導がなければ路頭に迷う事になっていた事でしょう。高エネルギー加速器研究機構の岸本俊二准教授，北海道教育大学函館校の竹中康之准教授，名古屋工業大学の井田隆准教授，籠宮功准教授にも暖かいご指導を賜りました。心から感謝致します。名古屋工業大学技術職員技術職員の日比野寿氏，技術職員 OB の幸松明美氏にも感謝致します。嘗ての指導教官である名古屋工業大学名誉教授の田中清明氏にも感謝致します。本研究は文部科学省科学研究費補助金一般 B (課題番号 22360272) 及び一般 A (課題番号 18206071) の補助の下に行なわれました。また本研究の一部は，PF 研究課題 2007G027，2007G028，2009G005，及び 2010R-12 を通じて行なわれました。記して感謝の意を表します。

思い起こせば，私の研究生活は嘗ての研究室 OB の波多野桂一氏との出会いから始まりました。彼は私に Linux を紹介し，研究に関して彼が持つ知識の全てを私に授けてくれました。回折技術がどうあるべきか，ソフトウェアがどうあるべきか等々を彼と語り合った日々こそは私の掛け替えのない財産であり，その後の方向性を決定付けるきっかけでした。心より感謝申し上げます。NIMS の舟橋司朗氏には学部 4 年の頃から今日に至る迄長きに渡りお世話になりました。徹夜で実験に付き合う等多数のサポートを戴きました。蒔田良子氏，小森隆史氏には研究上の議論だけでなく悩みや愚痴を聞いていただいた事も多いです。それががどれ程私の心を落ち着かせてくれたか分かりません。岡田晃治氏にも度々研究の相談に乗っていただきました。実に率直な批評を与えてくれたことに感謝しています。

本年 4 月からの一年間共に学びサポートを戴いた解析システム研究グループの王俊氏，井口浩詠氏，二宮佳亮氏，岩本卓也氏にも心から感謝致します。また事務手続き等で大変お世話になりました名古屋工業大学セラミックス基盤工学センター事務職員の林友美氏，成瀬敦子氏にも感謝致します。

最後にこれまでの人生を支えて続けてくれた両親と家族に感謝致します。