

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540315

研究課題名(和文) MEMによる電子構造解析手法の開発と機能性配位高分子への応用

研究課題名(英文) Development of a method analyzing electronic structure by using MEM, and its application to functional coordinated polymers.

研究代表者

田中 宏志 (TANAKA HIROSHI)

島根大学・総合理工学部・准教授

研究者番号：10284019

研究成果の概要(和文)：

X線回折データを最大エントロピー法により解析し、静電ポテンシャルを求める方法を発展させ、任意の結晶系に対して解析できるようにした。また、こうして得られたポテンシャルから電場ベクトル等を計算し、3次元で可視化するソフトの作成を行った。さらに、静電ポテンシャルをもとに電荷密度におけるAIM(Atom in Molecule)解析に対応する解析手法を新たに開発した。そして、これらの手法を様々な物質に適用し、その有効性を示した。

研究成果の概要(英文)：

We extended the method evaluating the electrostatic potential by analyzing X-ray diffraction data on the basis to maximum entropy method, and made it applicable to any crystalline system. We also made software calculating the electric field vectors from the obtained electrostatic potential, and visualizing them in 3 dimensions. Furthermore, we developed an analysis method for electrostatic potential which corresponds to the AIM (Atom in Molecules) analysis in charge density. We applied these methods to several materials, and shows the efficiency of the method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理・物性I

キーワード：MEM, 最大エントロピー法, X線回折, 電子構造解析, 静電ポテンシャル

1. 研究開始当初の背景

X線回折データのMEMによる解析は、限られた反射本数から詳細な電子密度分布を得られるため様々な物質に適用され大きな成果を収めている。申請者はこれまで、この方

法を発展させた新しい解析手法の開発を行ってきた。そのひとつは、価電子密度だけを抜き出すものである。実際に我々は、Siの価電子密度をMEM解析により求め、第一原理計算の結果と比較することで、MEMによる

解析は経験的なパラメータを一切含まないが、第一原理計算の結果と定量的に比較検討しうる精度を持つことが分かった。

また我々は最近、MEMにより得られる電子密度分布を基に結晶中の静電ポテンシャルを計算する新しい方法の開発にも成功した。この方法を $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ に適用したところ、低温では Mn が+3 価と+4 価に分かれて電荷秩序を持つことが実験的に明らかになった。電子密度で見てもその違いは分からないが、静電ポテンシャルで見ると価数の違いがはっきり分かる。これらのことから MEM による電子構造解析は大きな可能性を持っていることが分かる。

2. 研究の目的

本研究では、MEM 解析をさらに発展させ、結晶中の電子密度分布や静電ポテンシャルに加えて、静電エネルギーや電場ベクトル、電場勾配などの様々な物理量を求め3次元で可視化するシステムの開発を行う。また、価電子数解析や電子密度勾配の AIM (Atom in Molecule) 解析に基づき原子分子の結合状態を解明する手法の開発を行う。これらにより観測者は、X線回折データから電子構造について詳細な情報を得ることができ、第一原理計算による結果と精密かつ定量的な比較検討を行うことで理論と実験両面からの電子構造解析が可能となる。

3. 研究の方法

解析プログラムの作成に当たっては、Fortran 90 を用いた。また、可視化プログラムの作成に当たってはフリーのボリュームレンダリングエンジンである VTK を用いた。これにより、ここで作成したプログラムはフリーで配布が可能である。

4. 研究成果

2008 年度

SPring-8に代表される高輝度放射光施設で得られるX線回折データに対して、最大エントロピー法により解析することで詳細な電子密度を求め、さらに静電ポテンシャルを計算するプログラムの開発を行った。また、電子密度の等数値面における静電ポテンシャルの強さを色の違いで表現し3次元で可視化するソフトウェアを開発した。最大エントロピー法は情報科学の分野で開発された手法で、不完全なデータから元のデータを類推する手法の一つである。ここでは観測されなかった高角側の回折データを類推していることに対応する。

静電ポテンシャルは原子の電荷や分極に敏感な物理量であり、電荷秩序をしめす物質や強誘電体において電子密度解析だけでは分からない詳細な電子構造に関する情報を与えてくれる。そのため、様々な物性の解析や材料設計などに有用である。

静電ポテンシャルをX線回折の実験から求める手法はこれまでも幾つか提唱されてきたが、本研究で開発した手法は、経験的なパラメータをいっさい含まず、誰が解析しても同じ結果が得られる点で優れている。この方法は、特に強誘電体の解析に対して有効であると認識され日韓強誘電体会議で招待講演を行った。

2008 年度はさらに、ここで開発した方法を積層薄膜コンデンサーの強誘電体層の材料として期待される $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ に適用し、その強誘電特性を電子密度分布や分極の立場から明らかにすることを試みた。

2009 年度

主に以下の3点の研究を行った。

・MEM解析に基づいて電場ベクトルを計算するプログラムを開発し、全ての空間群に対応させる

・各原子の価電子数を様々な定義に従って解析的に計算する手法の開発

・静電ポテンシャルや電場ベクトルを3次元で可視化するプログラムの開発

価電子数の数え方には、マリケン電荷による方法、ボロノイ多面体による方法、電荷密度勾配を用いる方法などさまざまな方法があるが、それぞれの定義に従って価電子数を計算するプログラムの開発を行った。これにより電荷秩序や電荷移動、結合状態の解析等が可能となった。

また、3次元可視化プログラムでは、

・任意の結晶面における静電ポテンシャルの等高線図を描く

・等電子密度面を静電ポテンシャルの大きさで色付けする

・電場ベクトルを3次元のベクトル線図で描く

・上記を組み合わせた図形を描く

といった機能を持たせた。我々の開発した Limner は、オープンソースでマルチプラットフォームをサポートするグラフィックスエンジンである GTK を用いている。そのため、Windows から Mac OSX, Linux など幅広い OS で利用が可能である。

2010 年度

本年度の研究成果は以下の通りである。まず、解析手法の開発という観点から本年は、MEM により求めた静電ポテンシャルをもとに電場ベクトルを計算し、その流線の特異点を結ぶ面を調べることにより、各イオン核の静電ポテンシャルの及ぶ範囲を求める解析手法

を開発した。これは電子密度における AIM(Atom in molecule)解析に対応するものである。

さらに、この手法をラットリングにより高い性能を示す熱電材料に適用し、熱電特性を解析した。その結果、ラットリングファクターと名付けた、それぞれのイオン核の静電ポテンシャルが及ぶ範囲の体積で熱電特性の性能指数を整理すると、線形な相関が有る事を見いだした。これは、結晶構造の変化だけを見ていても分からず、静電ポテンシャルを解析して初めて分かる事である。

また、静電ポテンシャル解析の応用では、ブルシアンブルー類似体でリチウムイオン電池の電極材として用いられる物質の解析を行った。解析結果から、電荷移動にさいし電子は非局在化して比較的広範囲に分布することがわかり、この事が電気の出し入れに対して、この物質を劣化しにくくしている事が分かった。この成果は山陰中央新報に掲載された。

我々はこれまで、静電ポテンシャルの解析において、イオン核からの効果を点電荷として扱ってきたが、原子における熱振動の効果を取り入れる事で、より精密な静電ポテンシャル解析を可能とする手法の開発も行った。これらは、当初の研究計画に無かったもので、予定以上の成果をあげられる事ができたと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

① 'Extended d-Electron State of Fe(CN)₆ Unit in Prussian Blue Analogue', J. Kim, H. Tanaka, K. Kato, M. Takata, and Y. Moritomo, Appl. Phys. Exp. 4, 025801-1-3 (2011).

② 'An Electrostatic Potential Study of

Asymmetric Ionic Conductivity in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals',

S. J. Kim, W.-K. Kim, S. Park, I. K. Jeong, Y. S. Yang, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi, H. Tanaka, and M. Takata, *Current Appl. Phys.* 11, 649-652 (2011).

③ 'Core/Shell Structure of Ferroelectric ($\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}$) TiO_3 Grains',
Y. Iwahori, H. Tanaka, M. Takata, Y. Terado, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, *J. Korean Phys. Soc.* 55, 830-834 (2009).

④ 'A New Method for Evaluating the Electrostatic Potential by Using a MEM X-Ray Diffraction Analysis',
H. Tanaka, Y. Kuroiwa, and M. Takata, *J. Korean Phys. Soc.* 55, 803-806 (2009).

⑤ 'Size Dependent Cation Chanel in Nanoporous Prussian Blue Lattice',
Y. Moritomo, K. Igarashi, J. Kim, and H. Tanaka, *Appl. Phys. Exp.* 2, 085001-1-3 (2009).

⑥ 'Derivation of a Differential Equation Exhibiting Replicative Time-Evolution Patterns by Inverse Ultra-Discretization',
H. Tanaka, A. Nakajima, A. Nishiyama, and T. Tokihiro, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 034002-6 (2009).

⑦ 'Visualization of charge ordering in a half-doped maganite by an electrostatic potential analysis',
K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, H. Tanaka, and N. Hamada, *Phys. Rev. B* 77, 081181(R) (2008).

[学会発表] (計9件)

① 'MEM Electrostatic Potential Imaging', *Invited*,
H. Tanaka,
AsCA' 09 (Joint Conference of the Asian Crystallographic Association & Chinese Crystallography Society), (Oct. 22-25, 2009, Beijing, China).

② 熱振動を考慮した MEM 静電ポテンシャル解析
井上充, 田中宏志, 高田昌樹
日本物理学会秋季大会, 2009年9月25日-28日, (熊本大学, 熊本)

③ GPUによるMEM電子密度解析の高速化

服部知典, 田中宏志, 高田昌樹
日本物理学会秋季大会, 2009年9月25日-28日, (熊本大学, 熊本)

④ Co-Fe シアノ錯体のカチオンの伝導経路
守友浩, 五十嵐一泰, 金廷恩, 田中宏志
日本物理学会秋季大会, 2009年9月25日-28日, (熊本大学, 熊本)

⑤ 結晶水制御したシアノ錯体の静電ポテンシャル変化
金廷恩, 田中宏志, 加藤健一, 高田昌樹, 守友浩
日本物理学会秋季大会, 2009年9月25日-28日, (熊本大学, 熊本)

⑥ 多孔性配位高分子における原子・分子吸着機構の第一原理計算による解析
津秋俊夫, 田中宏志, 久保田佳基, 大場正昭, 北川進, 高田昌樹
日本物理学会秋季大会, 2008年9月20日-23日, (岩手大学, 盛岡)

⑦ 'Visualization of electrostatic potential of Magneli-phase $\text{h-Mo}_4\text{O}_{11}$ by maximum entropy method',
S. Sakai, Y. Terado, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Tanaka, S. Negishi, and M. Takata,
The 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectricity (Aug. 6-9, 2008, Cheju National University, Jeju, Korea).

⑧ 'Charge density distribution and electrostatic potential of ferroelectric ($\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}$) TiO_3 ',
Y. Iwahori, H. Tanaka, M. Takata, Y. Terado, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa,
The 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectricity (Aug. 6-9, 2008, Cheju National University, Jeju, Korea).

⑨ 'A new method evaluating the electrostatic potential by MEM x-ray diffraction analysis and its application to ferroelectric materials', *Invited*,
H. Tanaka, Y. Kuroiwa, and M. Takata,
The 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectricity (Aug. 6-9, 2008, Cheju National University, Jeju, Korea).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

「高分子型リチウムイオン電池材料・島大准
教授ら構造解明」
山陰中央新報 2011 年 2 月 4 日朝刊

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 宏志 (TANAKA HIROSHI)
島根大学・総合理工学部・准教授
研究者番号：10284019