

高分解能粉末 X 線回折データを用いた電子密度分布解析

西堀英治、青柳忍、澤博・名大工

電荷・軌道秩序、熱電変換といった興味深い物性・機能を理解する上で、電子密度分布、中でも価電子の密度分布を実験から観測することが重要である。なぜなら、物質の性質を特徴づける電子状態は電子密度分布に畳み込まれているからである。

近年、X線回折実験に基づく電子密度分布解析に関わる手法の開発と発展が著しい。計算機とソフトウェアの進歩に伴い、例えば 2001 年には、マキシマムエントロピー法 (MEM) ^[1,2]による電子密度分布解析の対象が大幅に拡大した。一方、2006 年にはこれまで周期律表の中で比較的軽原子のみを対象としていた電子密度の多極子展開解析^[3]における解析対象となる原子の数が倍近くにまで拡張された。これによりランタノイドなどの重原子を含む物質の多極子展開解析が可能となった。秩序状態をとるとされる物質の価電子密度分布、*d* 軌道の占有状態を観測することも可能となりつつある。

MEM 電子密度分布解析、多極子展開解析などの精密構造解析を行うためには、測定される回折データに二つの重要な要求が存在する。一つは高 *Q* 分解能であり^[4]、もう一つが高い統計精度である。前者は、空間分解能を 0.2 Å 程度の精度で解析できなければ、結合電子や軌道電子を再構成することが出来ないことに対応する。後者は、各原子の閉殻をなす電子雲に対する価電子帯の電子密度を議論するために、強度に関する広いダイナミックレンジを保証する必要があるためである。

我々は TopUp 運転によって保障される安定度の高い SPring-8 の放射光粉末回折実験により、実験室系の X 線では到達し得ない *d* > 0.2 Å の分解能をもつ粉末回折データを測定し、精密な実験電子密度分布を得る研究を進めている。最近では、得られた電子密度分布に Bader 電荷分布解析法^[5]を適用し原子間の結合性や電子の遍歴性をも特徴付けられるようになってきた。今後、種々の物質の実験電子密度分布を精密に観測することで、理論では予測しきれない発見や物性理解が期待される。発表では高分解能な放射光粉末 X 線回折データを用いた電子密度分布解析の現状を述べる。

[1] M. Sakata and M. Sato: *Acta Cryst.* **A46**, 263 (1990).

[2] Takata, M. & Sakata, M. *Acta Cryst.* **A52**, 287. (1996).

[3] P. Coppens. *X-RAY CHARGE DENSITIES AND CHEMICAL BONDING*. (1997).

[4] Nishibori, E., Sunaoshi, E., Yoshida, A., Aoyagi, S., Kato, K., Takata, M. & Sakata, M. *Acta Cryst.* **A63**, 43-52. (2007).

[5] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, (1990).