

粉末結晶構造解析に現れる 数学の問題について

第3回数理連携サロン@筑波大学数理物質融合科学センター
(2015/6/18)

R. Oishi-Tomiyasu (ryoko.tomiyasu@kek.jp)

高エネルギー加速器研究機構/JSTさきがけ

今日の話

結晶学と数学の連携について

主に私が行ってきた研究から

結晶学＝昔から二次形式簡約理論などの数学が応用されてきた分野

単結晶・粉末結晶構造解析

X線・中性子線回折データの解析

教科書にも載っているぐらいの結晶学の古典的なテーマ。

しかし、実用化されている解析手法は、以下のような確率的手法なので、
数学・理論的に達成されていることは少ない ⇒ 連携の意義

- ✓ 直接法（連携サロン第一回 西森先生）
- ✓ 最適化・モンテカルロ

私が始めた動機

- ✓ （2007年頃？ある大先生の講演を聞いて）もっといいやり方がありそう。
- ✓ 整数論の問題に似てる（連携サロン第二回 秋山先生）

単結晶・粉末結晶構造解析の紹介

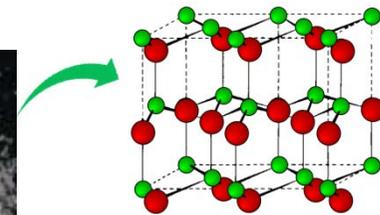
単結晶と粉末結晶のサンプル



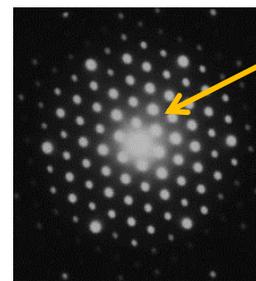
Single crystal
(more difficult to synthesize)



Powder -crystals
tiny crystals of μm size
with random orientation



問題の定式



格子点 (L^*) に
デルタピークが
並ぶ

Diffraction image

ρ : 電子/核密度
(A function on \mathbb{R}^3)



$$|\mathfrak{F}(\rho)(\xi)|^2 > 0$$

ρ のフーリエ変換の絶対値の2乗

単結晶の場合



$$\sum_{l^* \in L^*} |F_\rho(l^*)|^2 \delta(x - l^*) \quad \text{フーリエ級数}$$

$$L := \{z \in \mathbb{R}^3 : \rho(x+z) = \rho(x) \forall x \in \mathbb{R}^3\}$$

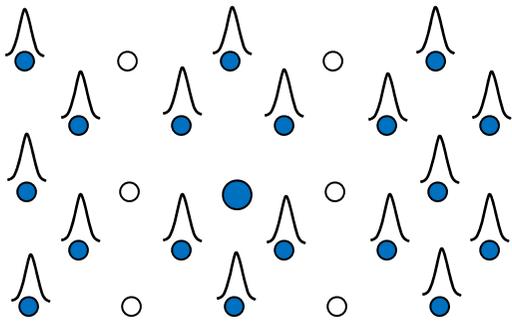
三次元格子

$$F_\rho(l^*) := \int_{\mathbb{R}^3/L} \rho(x) e^{2\pi\sqrt{-1}x \cdot l^*} dx$$

$$L^* := \{x \in \mathbb{R}^N : l \cdot x \in \mathbb{Z} \text{ for any } l \in L\}$$

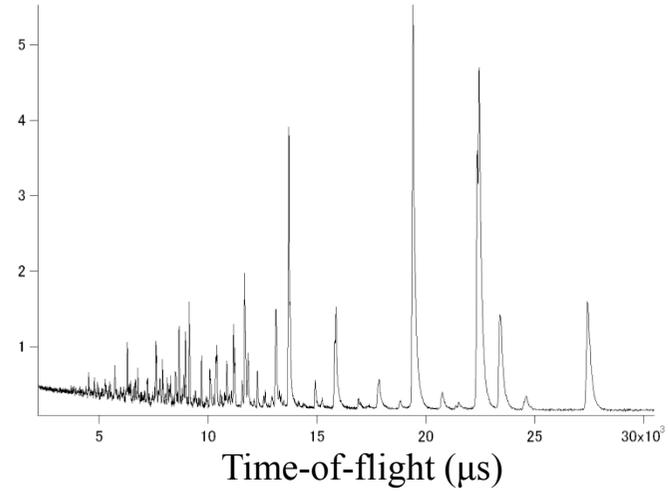
L の逆格子

粉末結晶の場合



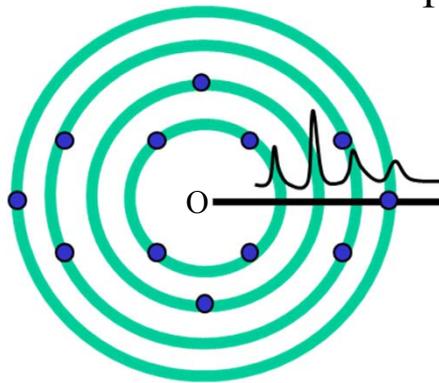
単結晶の回折像

$I(Q)$

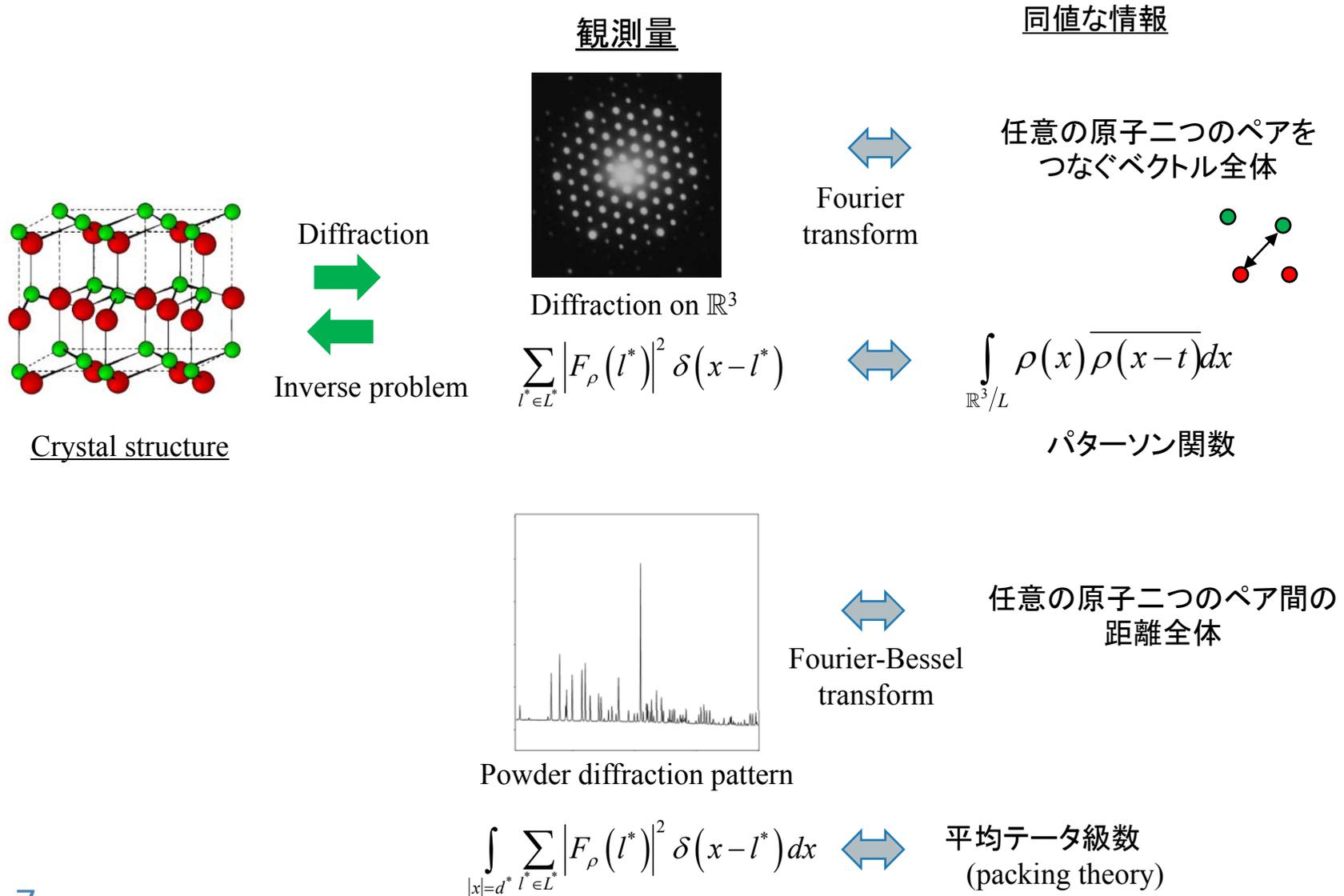


powder diffraction pattern ($\mathbb{R}_{>0}$)

$$I(Q) = \int_{|\xi|=Q} |\mathfrak{F}(\rho)(\xi)|^2 d\xi$$

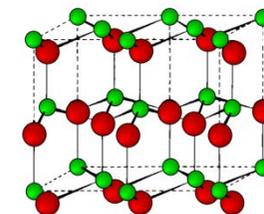


未知構造解析と同値な数学の問題



平均テータ級数の定義

- L : 3次元格子として以下の周期的点集合を考える。



結晶構造のモデル

$$P := \bigcup_{i=1}^m x_i + L \subset \mathbb{R}^N$$

- 以下は、「平均テータ級数」の定義式

$$\Theta_P(z) := \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{l \in L} e^{\pi \sqrt{-1} z |l + x_i - x_j|^2}$$

- 上記の P, θ_P は、結晶構造（周期的密度分布）を、原子位置に現れるデルタ関数の和として考えている。

平均テータ級数の定義の拡張

- 実際の結晶構造はガウス分布のようなピーク形状分布の和と見なすべきだが、結晶構造を表す密度分布 ρ を用いた定義に拡張することは容易。

$$\Theta_{\rho}(z) := \sum_{l \in L} \int_{(\mathbb{R}^N/L)^2} \rho(x)\rho(y) e^{\pi\sqrt{-1}z|l+x_i-x_j|^2} dx dy$$

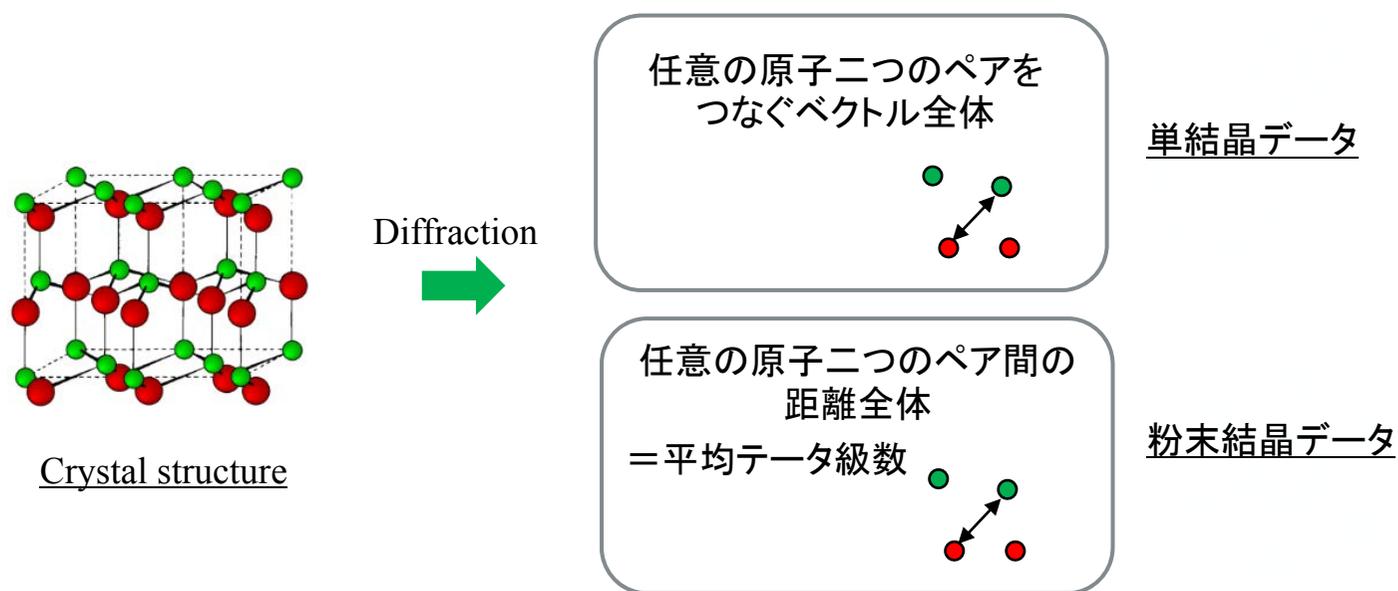
- 以下は、上記の平均テータ級数の関数等式。

$$\Theta_{\rho}(z) = \frac{1}{\text{vol}(\mathbb{R}^N/L)} \left(\frac{\sqrt{-1}}{2z} \right)^N \sum_{l^* \in L^*} e^{-\frac{\pi\sqrt{-1}}{2z}|l^*|^2} |\hat{\rho}(l^*)|^2$$

- 上記をフーリエ変換すると、通常使用されている粉末回折パターンの理論式と完全に一致するものが得られる。

未知構造解析の解の一意性について

- 解の一意性・有限性の議論は、どの逆問題を扱う場合も必要になる。
- また、右の集合が一致する二つの異なる構造を考えることは、化学的な意味もあるのではないかな？



構造解析の一意性に関わる状況あれこれ

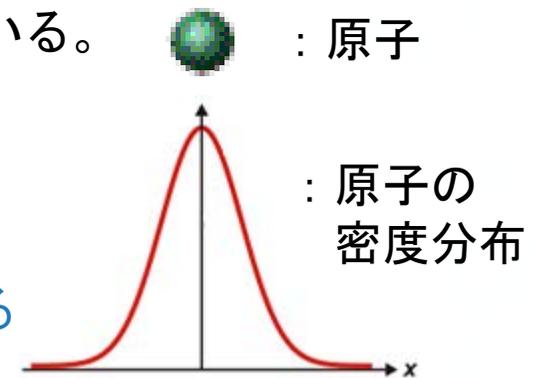
- 結晶構造の密度分布の平行移動・キラルは同じ回折データを与える。
また、粉末の場合、密度分布を回転させても同じ回折データを与える。

以下では、そういった例は除いて考える。

- 解は一意ではない（要確認。ちゃんと書かれた証明は見たことがない。）

- 結晶構造解析は、結晶構造において成り立つ以下の範囲ならば、幅広いケースで解は一意である、ということを前提にしている。

- ・ Atomicity: 原子間距離 $>$ ある正数(1~2 Å?)が成立.
- ・ Positivity: 密度分布 $\rho \geq 0$
(実は、X線でも中性子線でも成立しない例外がある)



数学で知られていること

以下は、「太鼓の形が聞こえますか」で知られるM. Kacの等スペクトル多様体に関する問題に関連して調べられた結果になる。

- 粉末回折データの場合、 $N \geq 4$ として、 \mathbb{R}^N に原子が格子状に並ぶ（つまり \mathbb{R}^N/L に一個しか原子がない）場合でも、解は一意ではない。

（ L が一意に決まらない \Rightarrow 結晶構造が一意に決まらない） Schiemann (1990)

- ただし、 $N \leq 3$ のとき、上記の状況では解は一意。 Schiemann (1997)

上記の状況では、「平均テータ級数」 = 「テータ級数」

これまでの主な研究成果

➤ アルゴリズム開発（特に、以下のソフトウェア）

✓ リートベルト解析ソフトウェアZ-Rietveld（J-PARC神山崇先生）

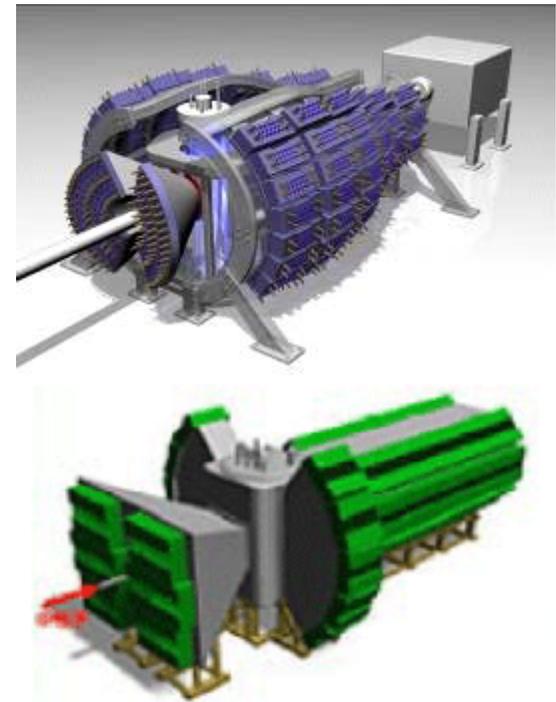
✓ 粉末指数付けソフトウェアConograph

✓ 観測誤差に安定なブラベー格子決定プログラム

※ 基本的に全てオープンソース。

（Z-Rietveld以外）

※ J-PARCは中性子線だが、上記は、X線または
原子炉のデータでも使える共通の部分になる。

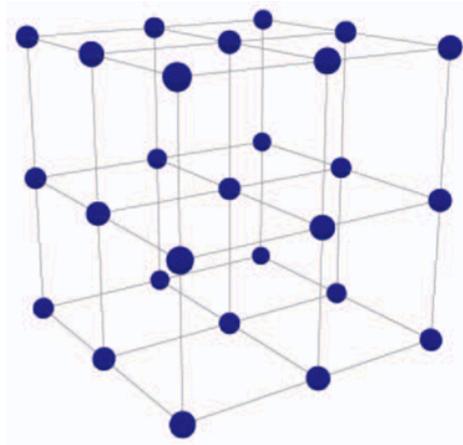


J-PARC の粉末回折装置

粉末指数付け

「粉末指数付け」＝粉末未知構造解析に先だって行われる処理

右の集合に関する情報から、左の L を決定する。



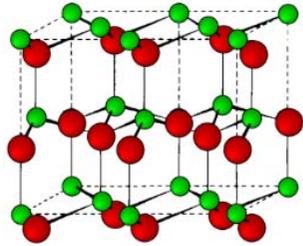
→
単射でない

$$\{ |l| : 0 \neq l \in L \}$$

解は非一意、有限。

粉末指数付けの概略

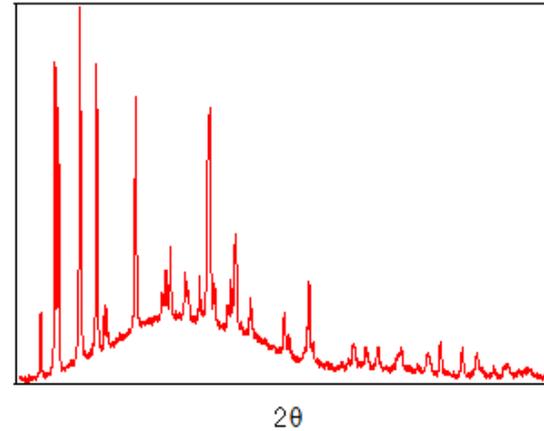
結晶構造



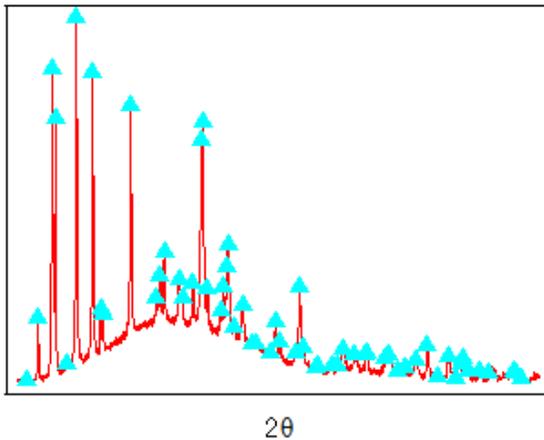
回折



粉末回折パターン

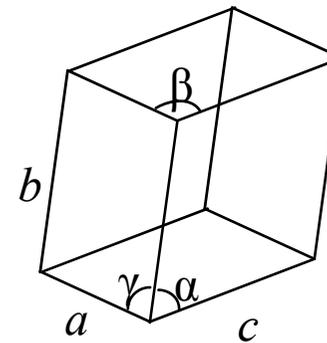


ピークサーチ



ピーク位置 (横軸の座標) を取得

粉末指数付け

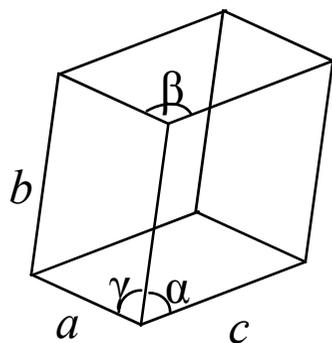


格子定数: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

格子パラメータの取り方

- 3次元格子 L に対応して、以下で2次形式(3×3 の対称行列)を定めることが出来る。

$$L = \mathbb{Z}l_1 + \mathbb{Z}l_2 + \mathbb{Z}l_3 \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} l_1 \cdot l_1 & l_1 \cdot l_2 & l_1 \cdot l_3 \\ l_1 \cdot l_2 & l_2 \cdot l_2 & l_2 \cdot l_3 \\ l_1 \cdot l_3 & l_2 \cdot l_3 & l_3 \cdot l_3 \end{pmatrix}$$

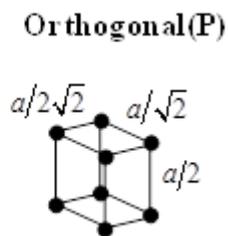
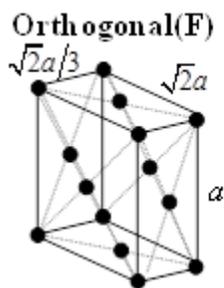
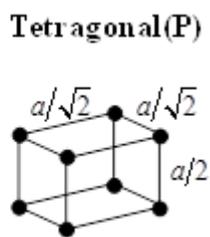
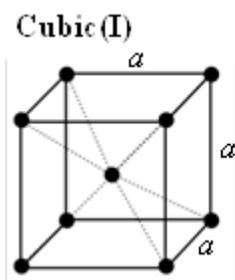


$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix} a^2 & abc \cos \gamma & ac \cos \beta \\ abc \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix}$$

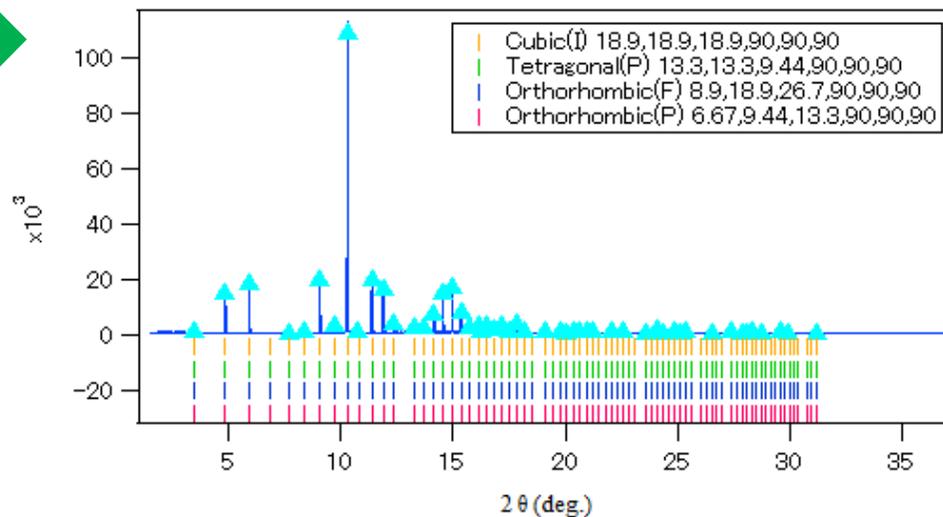
格子定数: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

粉末指数付けの解の一意性(1/2)

- 粉末指数付けで解が一意でないケースは、格子の対称性が高いケースでは結晶学においても知られていた(Mighell & Santoro, 1975)。



ピーク位置が完全に一致！



粉末指数付けの解の一意性(2/2)

➤ 以下の無限系列において、解の一意性が成立しないことも知られていた。

(六方晶、三方晶の場合に解の一意性が成立してないことに対応)

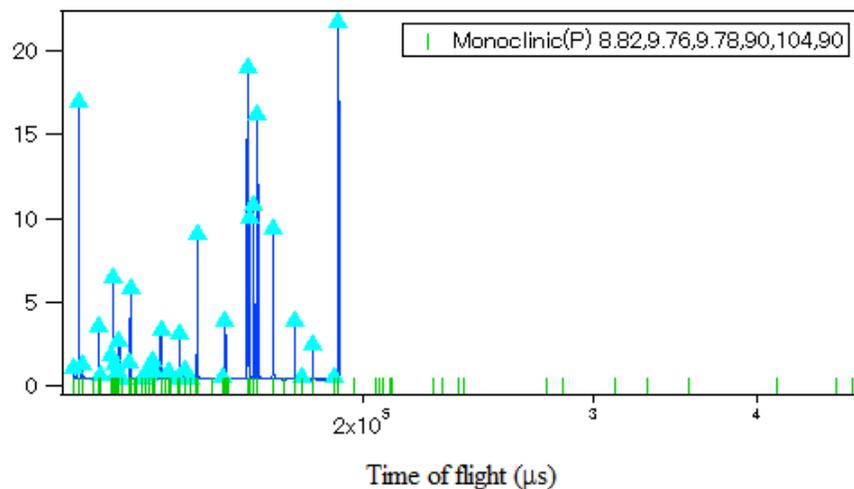
$$1. \quad d_1 \begin{pmatrix} 1 & -1/2 & 0 \\ -1/2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + d_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad d_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + d_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$2. \quad d_1 \begin{pmatrix} 1 & -1/2 & 0 \\ -1/2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + d_2 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 3 \\ 3 & 3 & 9 \end{pmatrix}, \quad d_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + d_2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 9 \end{pmatrix}$$

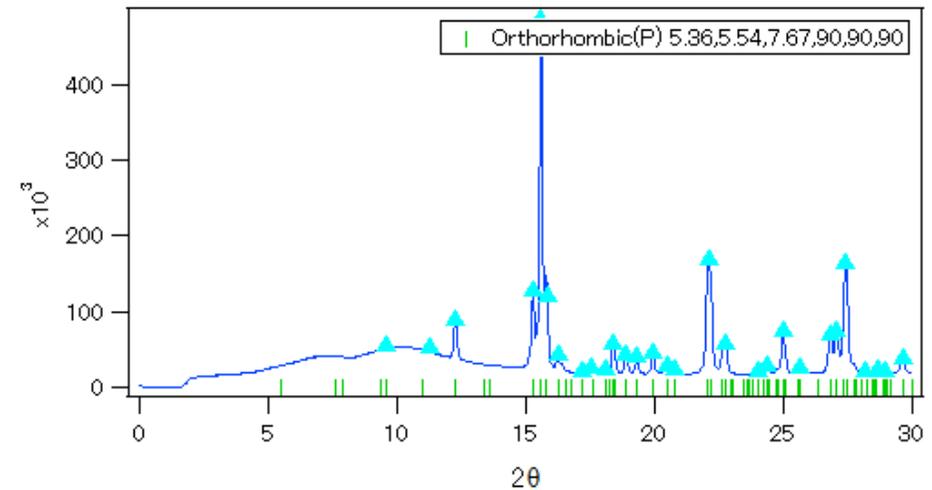
粉末指数付けソフトウェアConograph

- 理論的に証明された方法に基づく唯一の粉末指数付けソフトウェア。
- 徹底探索を謳うソフトウェアの中では最速で、かつ他のソフトウェアで解析出来なかった例に一度で成功したケースがすでにいくつもある。

Ex) Time of flight



Ex) 消滅則による欠損



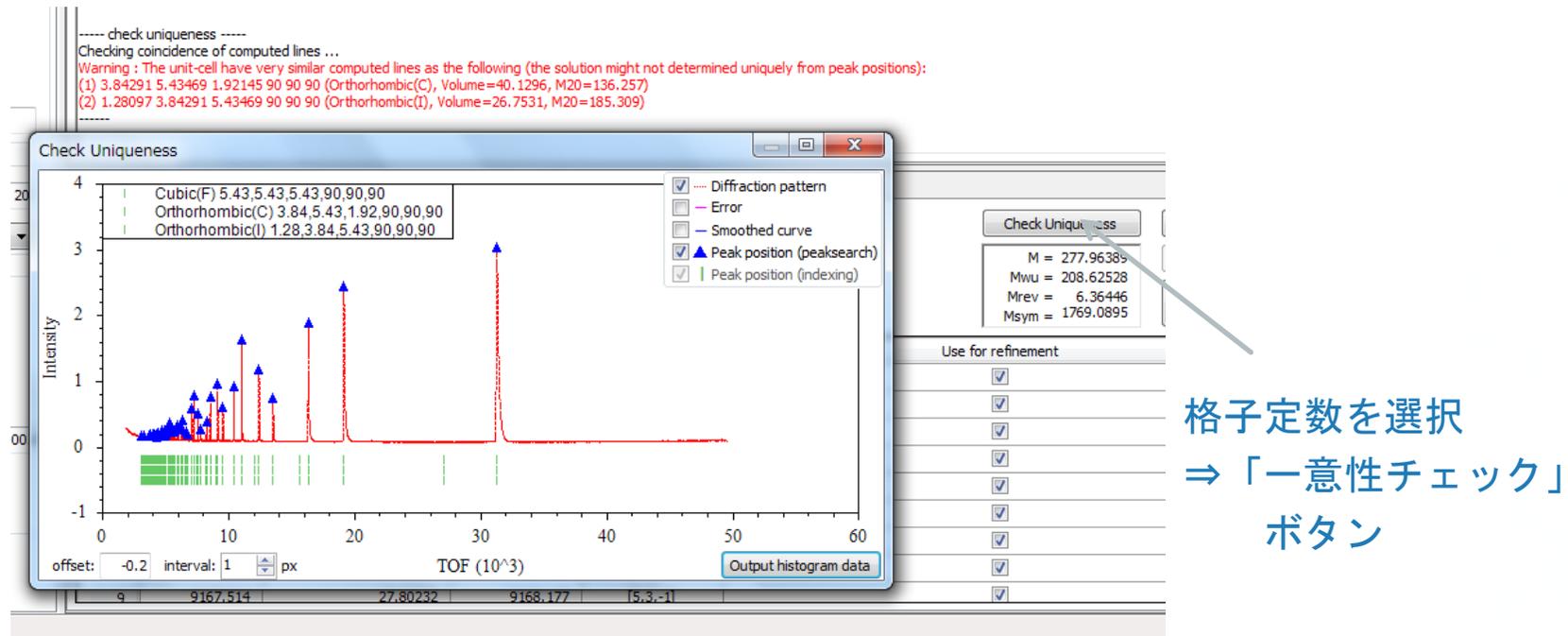
*M. Tsubota, *et. al.*, JPSJ, 74 (2005)

特に、解が一意でない場合 \Rightarrow 解の全てが出力リストに含まれればよい。

解の一意性をチェックする関数

またConographにはおいて、以下の関数も初めて実装された。

解として得られた格子を一つ決めて、以下のボタンを押すと、その格子とほぼ一致するピーク位置（観測誤差の範囲で）を持つ格子が全て出力される。



粉末指数付けで解の一意性が成立しない全てのケースの列挙

もともと、以下の数学の既存結果があった。

Thm. (by many mathematicians, Watson 1979&1980) 2次元格子で解の一意性が成立しない場合、それらは格子基底を取り直すことで、以下の二次形式に対応している。

$$d\begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ -1/2 & 1 \end{pmatrix}, \quad d\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$$

まとめ

➤ 未知構造解析の概要とこれまでに数学の応用として得られた結果を紹介した。

- 1) R. Oishi-Tomiyasu: *J. Appl. Cryst.* **47**, 2055 (2014)
- 2) R. Oishi-Tomiyasu: *J. Appl. Cryst.* **47**, 593 (2014)
- 3) R. Oishi-Tomiyasu: *Acta Cryst.* **A69**, 603 (2013)