

放射光を利用した電子密度マッピングによる

分子内・分子間相互作用の可視化

理化学研究所 播磨研究所 高田昌樹、加藤健一

我々は、第3世代放射光施設 SPring-8 の高輝度・高エネルギー X 線を用いて、先端材料の構造と物性のかかわり（構造物性）を解明するため構造研究を電子密度レベルで行ってきた。その手法は、粉末 X 線回折データを、リートベルト解析とマキシマムエントロピー法を合体した独自の MEM/Rietveld 法により、物質の詳細な電子密度マッピングを行うものである¹⁾。

例えば、**図 1** は、金属絶縁体転移を示す(EDO-TTF)₂PF₆ について**(a)**285K（金属相）と**(b)**260K（絶縁体相）について BL02B2 の大型デバイセラーカメラで測定した粉末回折データをもとに電子密度マッピングしたものである。金属相での平坦な EDO-TTF 分子が絶縁体相で曲がった分子と平坦な分子が規則的に配列し、金属相では+0.6(1)e でほぼ+1/2 価であるのに対して、絶縁体相では平坦な分子については+0.8(1)e、曲がって変形した分子については+0.2(1)e となっており、+1 価と 0 価の分子が並ぶ、電荷整列が生じていることを初めて直接観察した²⁾。

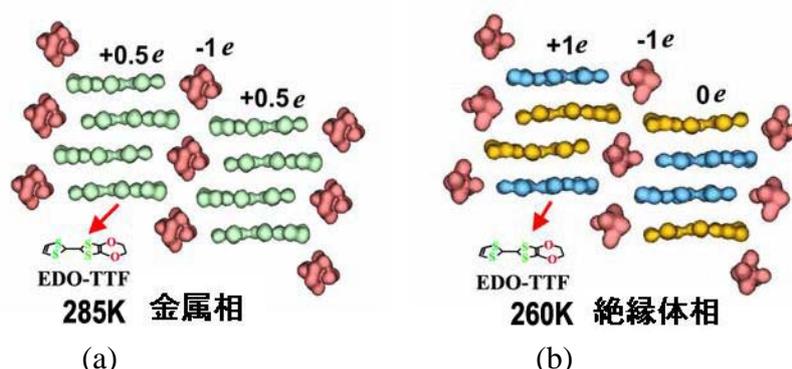
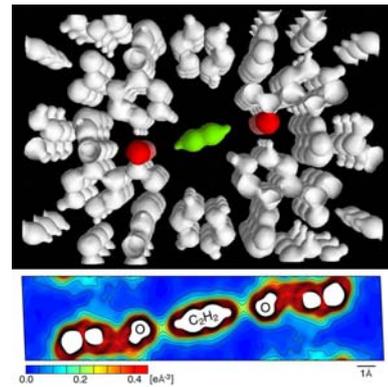
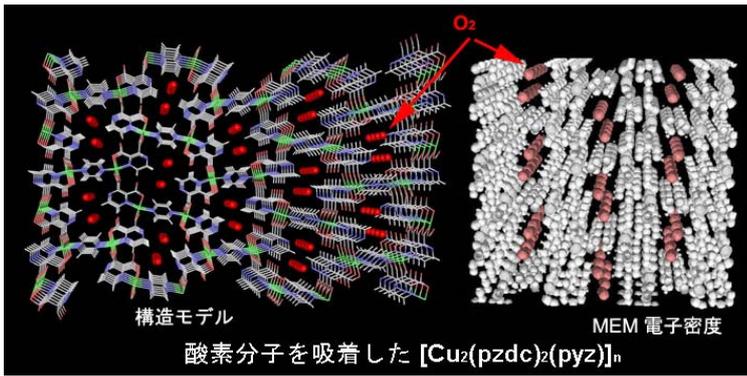


図 1 BL02B2 の大型デバイセラーカメラで測定した粉末回折データをもとに、MEM/Rietveld 解析によりマッピングされた電子密度分布。**(a)** 285K（金属相） **(b)** 260K（絶縁体相）。EDO-TTF 分子の変形や PF₆ 分子の規則不規則構造、そして、絶縁体相での EDO-TTF 分子の電荷秩序の様子がわかる。

また**図 2** に示したのは、集積型金属錯体のナノ細孔中に吸着された酸素分子とアセチレン分子がそれぞれ規則的に配列した様子を明らかにしたものである。電子密度マップから酸素分子から電荷移動のない物理吸着であることが明らかになった³⁾。一方、アセチレンの場合は分子がナノ細孔壁の酸素分子と水素結合をした化学吸着であることがわかった⁴⁾。

このようにマッピングされた電子密度から、

1. ナノ細孔を持つ集積型錯体への気体分子吸着などについて、細孔と気体分子の相互作用を明らかにする。
 2. 圧力、温度、光などによって誘起された金属絶縁体転移などに伴う電荷移動・電荷整列などの解明
 3. 電子密度マッピングによる光励起現象の時分割観測
- 等を研究目標として、分子アンサンブル研究を展開している。



(a)

(b)

図2 集積型金属錯体のナノ細孔に吸着した(a)酸素分子、及び(b)アセチレン分子の電子密度マップ。

これらの研究を遂行していくために、分子内、分子間の相互作用を可視化するための手法として、実験的に得られた詳細な電子密度マップから詳細な静電ポテンシャルを実験的に導き出す手法の開発を、田中宏志助教授（島根大）と共同で行った。

図3に示したのは強誘電体である PbTiO_3 のMEM電子密度に基づく静電ポテンシャルである。等電子密度面上のポテンシャルの違いをカラーで示したもので、TiOの分極の様子がよくわかる⁵⁾。

図4は、軌道整列を伴った電荷整列が起こるといわれている CE-type の磁気構造をもつマンガン酸化物 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ のMEM静電ポテンシャルである。これまで、MEM電子密度では軌道整列の様子は可視化できるが、電荷整列の情報は差が小さく可視化が困難であった。MEM静電ポテンシャルにより、Mnの電荷整列の様子が明瞭に可視化されているのがわかる。

講演では、放射光実験及びMEM静電ポテンシャルの解析法の詳細について報告する。また、SPring-8で展開しているナノビームを用いた40ピコ秒の時分割計測法の開発を目的としたCREST/JSTプロジェクト「反応現象のピンポイント構造計測」についても紹介する予定である。

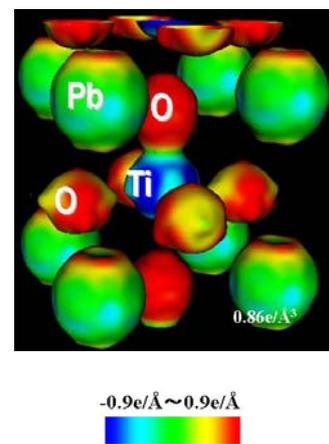


図3 PbTiO_3 のMEM静電ポテンシャル

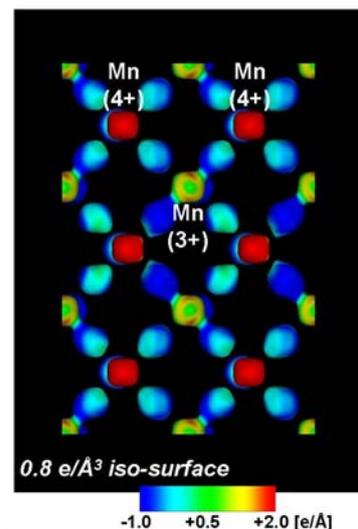


図4 CE-type マンガン酸化物のMEM電子密度上の静電ポテンシャル。軌道整列と電荷整列が可視化されている。

- 1) *Z. Kristallogr.* **216**, 71 (2001).
- 2) *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3670 (2004).
- 3) *Science*, **298**, 2358 (2002).
- 4) *Nature* **436**, 238 (2005).
- 5) *Phys. Rev. B* (2006) *in press*.