

11月28日(土) 通常講演2 (15:30~17:15)

15:30~17:15 オーラルセッション (A会場)

14:50~15:00 接続テスト

15:30~16:00 座長：水牧 仁一朗 (高輝度光科学研究センター)

OA-II-01 J-PARC/MLF中性子単結晶構造解析装置SENJUの現状

○鬼柳亮嗣・大原高志・中尾朗子・宗像孝司・石川喜久・森山健太郎・中村龍也・金子耕士・田村格良
(原研J-PARC・総合科学研究機構)

OA-II-02 シリコンストリップ型X線検出器の連続走査積算により収集された粉末回折データにおける赤道収差

○井田隆 (名工大セラ研)

16:00~16:15 接続テスト

16:15~17:15 座長：鬼柳 亮嗣 (日本原子力研究開発機構)

OA-II-03 二次元検出器用粉末回折強度処理プログラムFLAT-Xの開発

○安部友啓・廣海朋子・森吉千佳子・河口彰吾 (広大院理・広大理・広大院先進理工・高輝度光科学研究センター)

OA-II-04 LASSOおよびTree Searchによる全粉末パターンフィッティング用最適バックグラウンド関数の探索

○虎谷秀穂 (株式会社リガク)

OA-II-05 角運動量合成時の角運動量演算子行列及び回転群の表現行列

○鹿内文仁

OA-II-06 磁気モーメントへの対称操作

○鹿内文仁

OA-II-01

J-PARC/MLF 中性子単結晶構造解析装置 SENJU の現状

○鬼柳亮嗣¹、大原高志¹、中尾朗子²、宗像孝司²、石川喜久²、
森山健太郎²、中村 龍也¹、金子 耕士¹、田村 格良¹
(¹原子力機構 J-PARC、²総合科学研究機構)

J-PARC/MLF の BL18 に設置されている TOF-Laue 型中性子単結晶構造解析装置 SENJU は、無機物質や小型の分子性結晶、磁性体の磁気構造解析などを主なターゲットとした装置である。J-PARC/MLF で発生する大強度の白色中性子と広い立体角をカバーする検出器により、小さな試料でも効率的に逆空間を測定できることが SENJU の特徴であり、これまで多くのユーザー実験を行うとともに、装置の高度化を進めてきた。

SENJU では主に円筒形に配置された 37 台の 2 次元検出器により広い立体角のカバーが実現されているが、特殊環境下での測定など、試料の回転軸が 1 つ (ω 軸) しかない場合は測定領域が限定されてしまうことが問題であった。そこで、従来型の検出器よりも薄くコンパクトな検出器を開発し、試料の斜め下の位置にも検出器を追加設置した。これによりカバーする立体角が約 10% 増加し、1 度に測定できる領域が広がるとともに、より高

効率な測定を行うことが可能となった。

また、2 次元検出器の特徴を活かしたより高効率な測定のため、複数結晶の同時測定を検討している。テストケースとして 3 つの単結晶の同時測定を行い解析したところ、それぞれの結晶の方位決定、強度の抜き出しを行うことができた。今後、小さな試料の効率的な測定などに利用できると思われる。

2 次元検出器の特徴を活かした別の測定として、単結晶からの散漫散乱の測定・解析も行っている。粉末試料を用いた結晶 PDF 解析は多く行われているが、同様な解析を単結晶を用いて 3 次元で行うという試みである。テストケースとして、リラクサー型誘電体の測定・解析を行ったところ、長距離秩序からのずれを明確に捉えることに成功した。

当日は、上記の詳細に加え、解析ソフトウェアの最新の状況などについても紹介する予定である。

OA-II-02

シリコンストリップ型 X 線検出器の連続走査積算により収集された 粉末回折データにおける赤道収差

○井田隆

(名古屋工業大学先進セラミックス研究センター)

Si ストリップ型 X 線検出器(SSXD) の利用は急速に一般化し、既に市販粉末回折装置では標準的な構成要素として組み入れられている。特に Bragg-Brentano 型の装置デザインに基づいて、従来用いられた受光スリットとシンチレーション計数器の組み合わせを SSXD に置き換えることにより、実質的な感度が 100 倍程度以上になることが注目されるであろう。

Panalytical 社は SSXD の中心位置と X 線源焦点位置を試料面に対して対称的な配置に保ちながら角度を連続走査し、非中心ストリップで取得された光子計数値を相当する検出器角 2Θ に対する計数値として積算する機能を提供した。この機能を連続走査積算と呼ぶ。

Bragg-Brentano 型装置デザインでは、Rowland 集光条件からのずれに由来する装置収差は平板試料収差として知られていたが、SSXD の連続走査積算では、検出器の有限な大きさの影響もあり、実質的な装置収差関数

は平板試料収差関数と異なるものになる。この収差を赤道収差と呼ぶ。

連続走査積算データの赤道収差の 2 次近似形式と対応する近似収差関数の代数表現は明らかになっているが [1], 装置構成やデータ解析の目的によっては、厳密解と近似解とのずれが問題となりうる。また固定発散スリットを用いた測定では、入射視射角が特定の角度より低い場合には、X 線照射範囲が試料面からはみ出すことになるが、この効果について逆畳み込み処理を施すための数学的な形式は明らかにされていなかった。

本研究では、数値積分を一部利用することにより、連続走査積算データの赤道収差の 1 次および 3 次キュムラント（平均ピークシフトと非対称なピーク形状変化の主要部分）を厳密に除去しうる簡便な処理法と、その適用可能性について調査した。

[1] T. Ida, *J. Appl. Cryst.* **53**, 679 (2020).

OA-II-03

二次元検出器用粉末回折強度処理プログラム FLAT-X の開発

○安部 友啓¹, 廣海 朋子², 森吉 千佳子³, 河口 彰吾⁴
(¹ 広大院理, ² 広大理, ³ 広大院先進理工, ⁴ 高輝度光科学研究センター)

近年, X線源や検出器の高性能化に伴い, 多数の二次元X線回折データを簡単にかつ迅速に取得することが可能になってきた. 二次元X線回折データを処理するソフトウェアには, Fit2D[1]や DIOPTAS[2]などが存在するが, これらは多機能であるが故に, 必ずしも二次元粉末回折データの迅速処理には向いていない. そこで今回, 粉末回折実験に特化した二次元検出器用回折強度処理プログラム FLAT-X (FLat panel Analysis Tool for two-dimensional powder X-ray data)を開発した.

図1に FLAT-X の GUI (Graphical User Interface)を示す. ソースコードは Python3 で書かれている. FLAT-X では, 光学系のキャリブレーションやマスク, 二次元データの一次元化などの基本的な処理に加えて, 測定されたデータの自動一次元化や, 複数の二次元データに対するバッチ処理および動画化の機能を備えている. キャリブレーションと一次元化の一部には pyFAI ライブラリ[3]を利用している. また, デバイリング上の強

度の均一性を自動で判定する機能も有している.

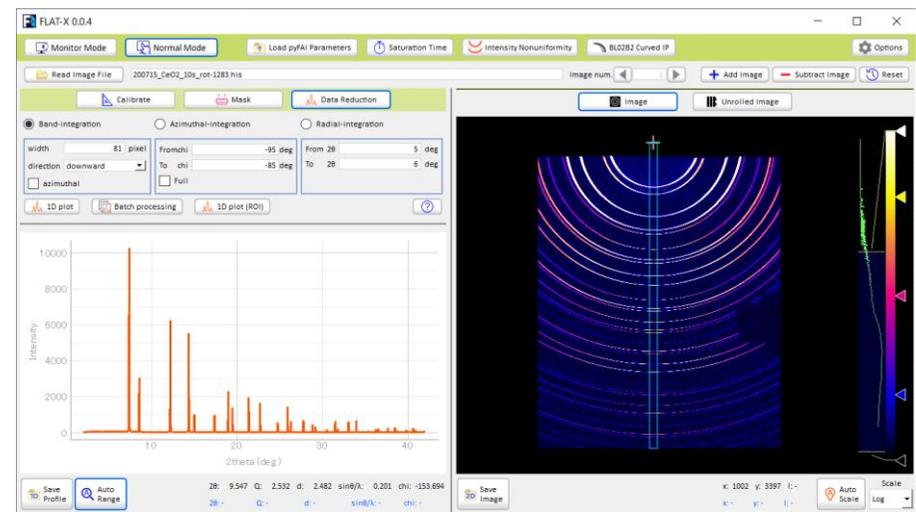


図1. FLAT-X の GUI.

- [1] A. P. Hammersley, J. Appl. Cryst. **49**, 646-652 (2016).
- [2] C. Prescher, High Pressure Research **35**, 223-230 (2015)
- [3] G. Ashiotis, A. Deschidre, Z. Nawaz, J. P. Wright, D. Karkoulis, F. E. Picca, and J. Kieffer, J. Appl. Cryst. **48**, 510-519 (2015).

LASSO および Tree Search による 全粉末パターンフィッティング用 最適バックグラウンド関数の探索

虎谷秀穂
(株式会社リガク)

粉末回折データを用いたリートベルト法や全パターン分解法等では、バックグラウンド (BG) のモデル化に多項式が広く使用されている。我々は $b_{Ln}x^{-n/2}$ および $b_{Hn}(1-x)^{-n/2}$ ($x = 2\theta/180$) を項とする線形関数を有力な BG 関数の候補として提案してきた¹⁾。問題は、解析対象の回折データに対してどの項を ON ($b_{Ln}/b_{Hn} \neq 0$) として精密化し、残りを OFF ($b_{Ln}/b_{Hn} = 0$) とすべきかということである。昨年の結晶学会年会において、LASSO (least absolute shrinkage and selection operator)²⁾ を適用し、観測パターンに対して最適フィットを与える BG 関数の係数 (ON/OFF) を自動で決める手法に関して報告した。しかし、我々の最終的な目的は、現在流通している計算機用プログラムに組み込んで、LASSO を使用せずに、他の解析型関数と同じように使用できる BG 関数の探索である。

LASSO は与えられたデータ (本件の場合、粉末回折パターン) に対して最適解をもたらす。しかし、逆にデータ毎に異なる係数の ON/OFF の組み合わせを与える。本件 (係数の総数 14 個) の場合、ON/OFF の組み合わせは $2^{14} = 16,384$ 通りに達する。そこで、まず、21 件の回折データ (BG 強度のみ) およびそれらに

対して低角側 10 通り、高角側 10 通り、合わせて $21 \times 10 \times 10 = 2,100$ のデータセットに対して、 χ^2 を用いて LASSO が導いた解を評価した。次いで、出力された解を係数の ON/OFF に沿って 1110111 1000000 といった binary codes で表し、さらにこれらを tree structure の nodes とし、 χ^2 評価付き nodes を用いて trees の構築を試みた。求めている解は root node から leaf node までの一番評価の高い single path の探索と考えることができる。

得られた最終解なる BG 関数を全パターン分解法プログラムに組み込み、Chebyshev polynomials 等、多項式と比較・評価を行った。本 BG 関数は多項式特有の undulations 等を起こすことがなく、安定してフィッティングに使用できることが示された。なお、本 BG 関数は多項式で次数を変えて用いるのと同様に、データに応じて係数の項数を順次増減させて使用できる。

- 1) Toraya, H. & Omote, K. (2019). *J. Appl. Cryst.* **52**, 13–22.
- 2) Tibshirani, R. (1996). *J. Roy. Statist. Soc. B*, **58**, 267–286.

OA-II-05

角運動量合成時の角運動量演算子行列及び回転群の表現行列

○鹿内文仁
(無所属)

紙面に限りがあるので得られた結果のみを示す。

角運動量 L, S から J を合成する時, 角運動量演算子行列ではベクトルモデル $L_z + S_z = J_z$ は成立せず, $(J_\alpha^{(J=|L-S|)} \oplus \dots \oplus J_\alpha^{(J=L+S)}) = U(L_\alpha \otimes I^{(S)} + I^{(L)} \otimes S_\alpha)U^\dagger$, ($\alpha = z, +, -$), $|JM_J\rangle = U|LM_L SM_S\rangle$ となる ($I^{(L)}, I^{(S)}$ は $2L+1, 2S+1$ 次元の単位行列, U は C-G 係数の行列). この時, $L \cdot S = L_z \otimes S_z + \frac{1}{2}(L_+ \otimes S_- + L_- \otimes S_+)$ となる. また, l_{iz}, s_{iz} の同時固有状態 $|m_{l1} m_{l2} \dots m_{s1} m_{s2} \dots\rangle$ に作用する演算子を用いると $L \cdot S = U_{LS(ls)}(\sum_i l_i \cdot s_i + \sum_{i \neq j} l_i \cdot s_j)U_{LS(ls)}^\dagger$ となる $|LM_L SM_S\rangle = U_{LS(ls)}|m_{l1} m_{l2} \dots m_{s1} m_{s2} \dots\rangle$. 行列 $L \cdot S$ は $|JM_J\rangle$ で対角化されるので $|JM_J\rangle$ は $L \cdot S$ の固有状態で固有値は $\frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$, $2J+1$ 重に縮退しランデの間隔則が厳密に成立する. J_z の固有状態 $|JM_J\rangle$ に回転操作 R を施すと回転群の表現を作る $R|JM_J\rangle = D^{(J)}|JM_J\rangle$. 結晶内では回転操作が限定されるので, $D^{(J)}$ は点群 (J 半整数の時は 2 重点群) と同型の群をはる. L_z, S_z の固有状態についても同様で同じ回転操作に対して $R|LM_L\rangle = D^{(L)}|LM_L\rangle$, $R|SM_S\rangle = D^{(S)}|SM_S\rangle$ となる. 合成

時には $(D^{(J=|L-S|)} \oplus \dots \oplus D^{(J=L+S)}) = U(D^{(L)} \otimes D^{(S)})U^\dagger$ となり角運動量演算子行列と同様の関係式が得られる. 回転群の指標は $\sum_{J=|L-S|}^{J=L+S} \sin(J + \frac{1}{2})\theta / \sin \frac{\theta}{2} = (\sin(L + \frac{1}{2})\theta / \sin \frac{\theta}{2}) (\sin(S + \frac{1}{2})\theta / \sin \frac{\theta}{2})$ が成り立つが, 点群 (2 重点群) の規約表現で簡約すると (取りうる J の規約表現の和) = (L の規約表現) \otimes (S の規約表現) となる. これら数学的厳密な関係を多電子の系に適用すると l によらず電子数 $n \geq 3$ で排他率に反する状態が混入する. これを解決すべく下記の式を満たす X_J を求めた. u_{ex} は Slater 行列式*への変換行列である. (*に相当. 行列式そのものは誤り. $n \geq 4$ で破綻)

$$\begin{aligned} X_J u_{ex} \left(\sum l_i \cdot s_j \right) u_{ex}^\dagger X_J^\dagger &= \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) I^{(J)} \\ X_J u_{ex} \left(\sum l_{i\alpha} \right) u_{ex}^\dagger X_J^\dagger &= U(L_\alpha \otimes I^{(S)})U^\dagger \\ X_J u_{ex} \left(\sum s_{i\alpha} \right) u_{ex}^\dagger X_J^\dagger &= U(I^{(L)} \otimes S_\alpha)U^\dagger \quad (\alpha = z, +, -) \\ X_J u_{ex} (D^{(l)} \otimes D^{(l)} \otimes \dots \otimes D^{(s)} \otimes D^{(s)}) u_{ex}^\dagger X_J^\dagger &= (D^{(J=L_1-S_1)} \oplus \dots \oplus D^{(J=L_q+S_q)}) \\ X_J u_{ex} (D^{(l)} \otimes D^{(l)} \otimes \dots \otimes I^{(s)} \otimes I^{(s)}) u_{ex}^\dagger X_J^\dagger &= U[(D^{(L_1)} \otimes I^{(S_1)}) \oplus \dots \oplus (D^{(L_q)} \otimes I^{(S_q)})]U^\dagger \\ X_J u_{ex} (I^{(l)} \otimes I^{(l)} \otimes \dots \otimes D^{(s)} \otimes D^{(s)}) u_{ex}^\dagger X_J^\dagger &= U[(I^{(L_1)} \otimes D^{(S_1)}) \oplus \dots \oplus (I^{(L_q)} \otimes D^{(S_q)})]U^\dagger \end{aligned}$$

磁気モーメントへの対称操作

○鹿内文仁
(無所属)

磁気モーメント(軸性ベクトル)への対称操作は等価な円電流を考えれば良く, 通常の対称操作との違いは反転 I と鏡映 m に現れる. また, ダッシュがついた場合対称操作後に更に反転させる. この操作から(磁気)空間群の解っている結晶の可能な磁気構造を求める事が出来る. 以前にマルチフェロイック物質 $Tb_2(MoO_4)_3$ (TMO) の空間群の変化 ($P\bar{4}2_1m \rightarrow Pba2$) の必要条件としてゾーン境界の複素共役な表現 M_5, M_6 の対称性を満たす原子変位及び磁気構造(図)を報告した. また $Pba2$ の可能な磁気構造から常磁性 $\rightarrow Pba2$ の対称性の磁気構造に相転移するハミルトニアンを導出し, 結晶場準位が得られれば実際に常磁性相から図の磁気構造への相転移(及びそれに伴う磁化, 磁化率, 比熱等の物性)が計算出来る事を報告した. この時, 複素数の指標をどうするか? という問題が出てくる. 複素数の指標の M_5, M_6 表現の対称操作で磁気モーメントの向きが ab 面内で 90 度変わるので, $C_{4z}M_x = iM_y$ として図を求めた.

一方で, 角運動量演算子行列の数学的厳密な関係を求めると, $C_{4z}J_x C_{4z}^3 = J_y$ (半整数では $C_{4z}J_x \bar{C}_{4z}^3 = J_y$) の関係式が得られ (C_{4z} 等は回転群の表現行列), 前出の式とは整合しない. この部分には磁性や磁気相転移に関する本質的な部分に関係してると考えられるので議論する. 尚, 現状正解は得ていない.

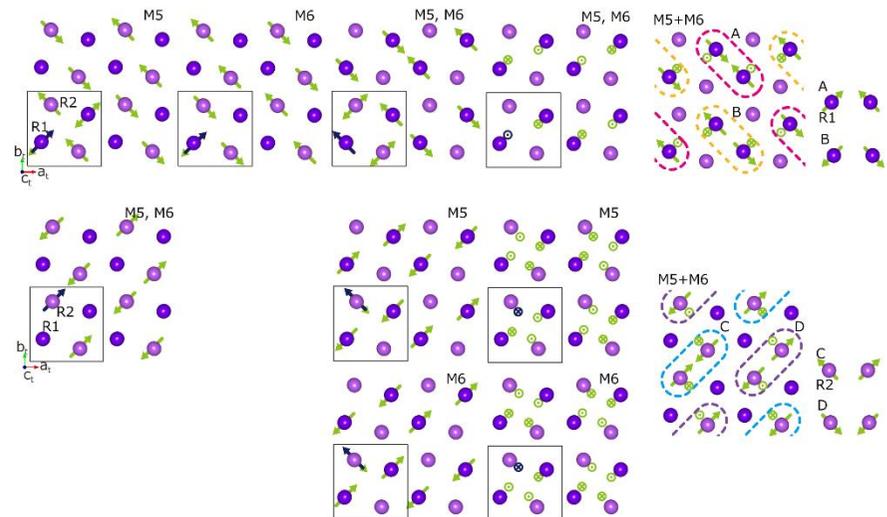


図 1. M_5, M_6 表現の対称性を持つ磁気構造