

LiMn₂O₄の電子密度分布におよぼすフーリエ級数打ち切り誤差の影響 —分子動力学シミュレーションと軌道放射光回折データを用いた検討—

立石賢司・Douglas du Boulay・石沢伸夫

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

The effect of Fourier series truncation errors on the electron density distribution of LiMn₂O₄ — Examination using the molecular dynamics simulation and the synchrotron X-ray data —

Kenji Tateishi, Douglas du Boulay and Nobuo Ishizawa

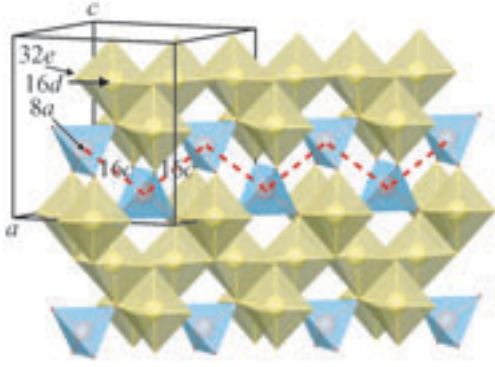
Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

The effect of Fourier series truncation errors on the electron density distribution (EDD) of LiMn₂O₄ has been examined using the single-crystal synchrotron X-ray diffraction data and the molecular dynamics (MD) simulation. The MD crystal structure factors obtained from each MD snapshot taken at 2 fs intervals in real space were time-averaged and then reversely Fourier transformed to calculate EDD in a similar way to the X-ray data. The EDD thus obtained in the range $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ was scarcely affected by the series truncation errors, indicating unambiguously that a small portion of Li does exist close to interstitial positions near the 16c site of the space group $Fd\bar{3}m$. The residual EDD assuming a partial structure with eliminating Li atoms also reproduced a mostly correct picture about the distribution of interstitial Li atoms, even though the value of $\sin\theta/\lambda$ of the MD data was reduced to 0.80 \AA^{-1} . The interpretation of EDD obtained from the single-crystal synchrotron X-ray diffraction data was thus verified and reinforced from the MD simulation, not only by looking at the real space distribution of atoms in the snapshots but also by a close examination of their Fourier transform. [Received February 3, Accepted February 17, 2005]

1. 序 論

近年では、放射光を用いることによってX線回折データの測定精度が向上し、結晶構造の詳細まで検討することが可能となってきた。しかし、X線回折法を用いて実測される電子密度分布は原理的に時間および空間平均されたものであり、また消衰効果・吸収効果・計数誤差などの実験誤差を多少なりとも含んでいる。更に、測定できる反射数にも様々な制限があるのでフーリエ級数の打ち切り誤差の問題が生じる。従って、得られた電子密度の解釈には曖昧さや多義性が残る。本研究では、これらの問題をできるだけ小さくし、より正しい理解に近づくためのひとつの方法として、X線回折法と分子動力学(MD: Molecular Dynamics)法を併用したアプローチを用い、電子密度分布に及ぼす級数打ち切りの影響に

ついて考察した。研究対象とした物質はリチウムイオン二次電池の正極材料としての利用が期待されているスピネル型リチウムマンガン酸化物LiMn₂O₄である。結晶構造は稜共有によりつながるMnO₆八面体と、これと頂点共有によりつながるLiO₄四面体から構成される。空間群は $Fd\bar{3}m$ ($a \approx 8.25 \text{ \AA}$)でLi, Mn, O原子はそれぞれ8a, 16d, 32e席を占有している^{1)~4)}。またスピネル構造中にはLiO₄四面体と面共有によりつながるO原子に八面体的に取り囲まれた空席(16c席)が存在し、既往の報告からは一部のLiが16c八面体内に存在すると考えられている^{5)~7)}。LiMn₂O₄の結晶構造をFig. 1に示す。Liが結晶内を拡散するときには、LiO₄四面体と16c八面体によって三次元につながる空間を移動すると考えられている。

Fig. 1. Structure of LiMn₂O₄ and Li diffusion pathway.

2. 実験

2.1. 単結晶X線回折実験

放射光X線回折データの測定はつくば市にある高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設ビームライン14Aの水平型四軸回折計⁸⁾を用いて行った。X線検出器にはAPD (Avalanche Photodiode Detector)⁹⁾を用い、温度は窒素ガス吹き付け装置 (Oxford社製)により320Kに制御した。波長の校正はSi標準試料の格子定数と文献値の比較により行い、 $\lambda = 0.75059 \text{ \AA}$ とした。格子定数は $53^\circ < 2\theta < 66^\circ$ の25個の反射を用いて $a = 8.25130(10) \text{ \AA}$ と決定した。回折データは $1^\circ < 2\theta < 130^\circ$ ($\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$)の全空間に含まれる8316反射 (独立な反射の数は256個)を測定し、 $F > 3\sigma(F)$ の208個の独立な反射に対して等価反射の一致具合を表す R_{int} は2.5%であった。

2.2. MD計算

MD計算プログラムはKawamuraらによって開発されたMXDORTO¹⁰⁾を使用した。MD単位胞の大きさはおよそ $33 \times 33 \times 33 \text{ \AA}^3$ で、これはLiMn₂O₄の格子の $4 \times 4 \times 4$ に相当する。このMD単位胞中にはO原子が2048個、Mn原子が1024個、Li原子が512個含まれる。Mn席には3価と4価のMnが同等の確率で存在するが、これについては擬似乱数を用いて配置した。ポテンシャル関数やパラメータなどMD計算の詳細については既往の論文と同様である^{7), 11)}。

2.3. 電子密度分布と結晶構造因子の計算

電子密度分布 ρ は結晶構造因子 F の逆フーリエ変換として計算されるが、結晶が十分大きい場合は F は h, k, l が整数のところだけ値をもつので、積分は不連続な項の和として

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad (1)$$

と書くことができる。これをフーリエ級数と呼び、この和をとって電子密度分布 ρ を求める方法はフーリエ合成法と呼ばれる。実験的に得られる値は $|F_o(hkl)|$ であるので、電子密度分布の実測は位相項 φ を用いて

$$\rho_o(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_o(hkl)| \exp(i\varphi_o) \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad (2)$$

と表される。構造モデルから結晶構造因子は式(3)により計算される。

$$F_c(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n T_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (3)$$

ここで、 N は単位胞内の原子の総数、 f_n は原子 n の原子散乱因子で $\sin\theta/\lambda$ の関数として与えられる¹²⁾。 T_n は原子 n の原子変位パラメータで、 x_n, y_n, z_n は、構造モデルで仮定した単位胞内の分率座標である。式(2)の φ_o は知ることができないので、 $\varphi_o = \varphi_c$ と仮定すれば、実測とモデルとの残差電子密度分布は

$$\begin{aligned} \Delta\rho(x, y, z) &= \rho_o(x, y, z) - \rho_c(x, y, z) \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{ |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \} \exp(i\varphi_o) \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \end{aligned} \quad (4)$$

である。これは差フーリエ合成法と呼ばれる。差フーリエ合成法は構造モデルの不完全性を知る上で都合が良い。もし不完全性がある場合には、残差電子密度 $\Delta\rho$ に何らかの兆候が観測され、それから、1) 構造モデルで原子を見落としたこと、2) 間違った位置に原子を置いたこと、3) 原子変位パラメータが間違っていること、などの可能性を知ることができる¹³⁾。

MD計算から得られる時刻 t のスナップショットの座標から結晶構造因子は式(5)で計算することができる。

$$F_{md}(t, hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (5)$$

ここで、 t は時刻、 N はMD単位胞に含まれる原子の数(3584個)、 f_n は原子 n の原子散乱因子、 x_n, y_n, z_n は分率座標である。1ステップでの $F_{md}(t, hkl)$ を、 $100\text{ps} < t < 120\text{ps}$ の10000ステップについて平均し、 $4a \times 4a \times 4a$ ($a \approx 8.25 \text{ \AA}$)のMD単位胞を $a \times a \times a$ の結晶学的単位胞に変換して $F_{md}(hkl)$ とした。MD単位胞中のMn席には3価と4価のMnを擬似乱数により分布させた。用いた擬似乱数による依存性を少なくするために、5種類の擬似乱数を用いたMD単位胞を作成し、解析には各MD計算から得られた $F_{md}(hkl)$ の平均値を使用した。構造解析および $F_{md}(hkl)$ の計算にはXtal3.7プログラム¹⁴⁾を使用した。

3. 結果及び考察

3.1. MD計算

Fig. 2 の実線はMD計算から得られた動径方向に沿ったLi座標の頻度分布である。原点は8a席とした。Liの頻度分布は8a席と、そこからおよそ1.5 Å変位したところの合計2つの位置にピークをもっている。8a席から四面体の面（ボトルネック）までの距離は0.64 Åなので、およそ90%のLiは四面体内に、残りの10%が16c八面体内に分布していることがわかる。結晶の周期性を考慮すると、近接する8a席（3.56 Å）にも同様の分布が存在するので結晶中における8a-16c-8aに沿ったLiの頻度分布はFig. 2の破線で示した形となる。

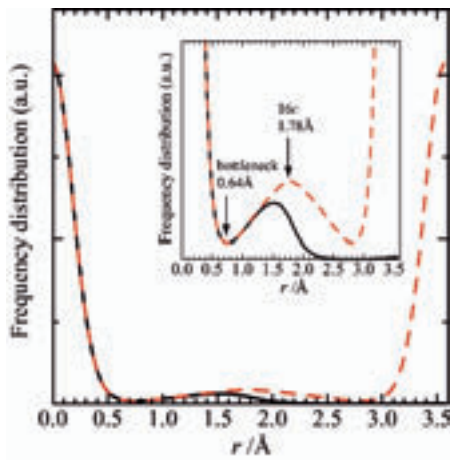


Fig. 2. Frequency distribution of Li atoms obtained from the MD simulations (solid-line) and that being taken into account the periodicity of crystal (dashed-line). The enlarged ordinate is used in the inset.

Liのような軽原子が16c席近傍に少数だけ統計的に分布するような場合の情報を、フーリエ合成法によってどの程度知ることができるであろうか。電子密度 ρ_o は式(2)で得られるが、この和は h, k, l の値を無限までとることを前提としている。実際の計算ではどこかで打ち切る必要があり、そのために電子密度に関する情報が多少なりとも損なわれるはずである。この様子について調べた。

$\sin\theta/\lambda < 1.00, 1.21$ および 3.33 \AA^{-1} の範囲に含まれる $F_{\text{meas}}(hkl)$ (独立な反射の数はそれぞれ141個, 236個, 4052個) から得られた8a-16c席に沿った電子密度分布の実測値 ρ_o をFig. 3に、電子密度分布の計算値 ρ_c をFig. 4に、残差電子密度 $\Delta\rho (= \rho_o - \rho_c)$ をFig. 5に示す。いずれも、理想的スピネルモデル (LiMn₂O₄モデルと呼ぶ) を用いて精密化された、原子位置や熱振動振幅などに関する構造パラメータを位相値の計算に用いている。

この構造モデルではすべてのLiが8a席に存在すると仮定しているため、Liの存在しない16c席付近での ρ_c はほぼゼロになるはずである (近傍原子の電子分布の広が

りから必ずしも完全にゼロにはならないこともありうる)。実際、 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ のデータを用いて計算された ρ_c の分布 (Fig. 4, 実線) は16c近傍でほぼ平坦であり、打ち切り誤差の影響を免れている。しかし同じ位相を用いて計算された ρ_o の分布 (Fig. 3, 実線) には16c席から $\pm 0.28 \text{ \AA}$ の位置に電子密度の極大が観測される。これは残差電子 $\Delta\rho$ の分布 (Fig. 5, 実線) をみるより明瞭である。この分布は、MD計算から実空間で直接的に求められたLiの頻度分布 (Fig. 2) とよく対応し、真の構造は理想的LiMn₂O₄モデルからやや異なり、Liの統計的分布をもつことを示している。

一方、 $\sin\theta/\lambda < 1.00 \text{ \AA}^{-1}$ および $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$ のデータから得られる ρ_c の分布 (Fig. 4, 破線および点線) は、16c席近傍で波を打っており、フーリエ級数の打ち切り誤差の影響を受けている。 ρ_o (Fig. 3, 破線および点線) も波を打っているが、この波は、打ち切り誤差と、構造モデルの問題の両方の影響を受けている。しかし式(4)の差フーリエ合成法で得られる $\Delta\rho$ は、仮定した構造モデルが真に正しければ、打ち切り部分はキャンセルされて級数打ち切りによる影響はあまり現れない。たとえ仮定した構造モデルがわずかに違っていても、 $\Delta\rho$ の分布は ρ_o のそれにくらべて級数打ち切りの問題から相当程度免れる。実際、 $\sin\theta/\lambda < 1.00 \text{ \AA}^{-1}$ および $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$ のデータをもちいた $\Delta\rho$ の分布 (Fig. 5, 破線および点線) には16c席から $\pm 0.28 \text{ \AA}$ の位置に極大が観測されている。もちろん、これらのピークは、 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ のデータ (Fig. 5, 実線) から得られるピークほどには鋭くない。これは $\sin\theta/\lambda$ の範囲をどこまで広くとるかによって決定される分解能の問題であって、少ない反射から得られたピークがぼやけるのはやむをえない。

以上の考察では、構造モデルとして理想的スピネルモデル (LiMn₂O₄モデル) を用いている。このモデルはLiのすべてを8a席に置くという、いわば間違えた部分構造を内包するモデルである。差フーリエ合成法をつかって構造解析を進めるには、問題のある部分構造を省き、残りの真 (と思われる) の構造モデルのみをつかって位相を決め、残る部分構造を順次解明していくのが一般的である。このやり方に従って次に検討しよう。

出発となる構造モデルはLiを構造モデルに含めないモデル (Mn₂O₄モデルと呼ぶ) である。このMn₂O₄モデルから計算される ρ_c の分布にはLiによるピークが現れない。 ρ_o にはLiの情報が含まれているから、 $\Delta\rho$ の分布には、Liが存在する位置に正の残差電子が観測されるはずである。 $\sin\theta/\lambda < 0.80, 1.00, 1.21 \text{ \AA}^{-1}$ の3つの範囲のデータを用いて求めた $\Delta\rho$ をFig. 6に示す。 $\Delta\rho$ の分布はいずれのデータでもほぼ一致し、 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ のデータを用いて得られた ρ_o の分布 (Fig. 3, 実線) と基本的に類似している。このことから、出発モデルに紛れのない部分構造のみを用い、差フーリエ合成法によって残る部分を確定していくという方法は大変実際的であることがわかる。

$\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ という範囲に含まれるすべての回折データを実験的にもれなく正確に収集するのは大変なことである。この範囲を測定するには、波長を0.3Åまで短くして、なおかつ 2θ が180°ぎりぎりまで測定しなければならない。放射光実験で用いた波長0.75ÅのX線では、限界球をはるかに超えていて理論的に無理である。差フーリエ合成法を用いて、 $\sin\theta/\lambda < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ という比較的低角の反射データのみを含む回折データからでもLiの統計的分布に関して $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ の結果と類似の結論を出せるということは、この意味ですばらしいことである。もちろん、低角のデータだけでいつも十分というわけではなく、次の2点についてコメントしておくことは重要であろう。

1) LiMn₂O₄の単位胞中に含まれるLiの数はMnやO原子に較べて少なく、かつLi原子は電子を3個しかもたない。したがってMn₂O₄構造モデルは結晶構造因子の位相の大半を決定しており、Liを含めなくてもその位相はかなりの程度正しかった。どのような結晶でも、任意の部分構造から残りの部分が正しく求められるという保証はない。

2) 本計算では、MDデータから $\Delta\rho$ を求めている。すなわち、式(4)のフーリエ係数である $\{|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|\}$ のなかの、 $|F_o(hkl)|$ の値として、MD原子配置からシミュレーションで求められた「観測値」を使っている。この「観測値」には、実際の回折実験では大きな問題となる「測定誤差」あるいは「実験誤差」と呼ばれる類の誤差が含まれていない。

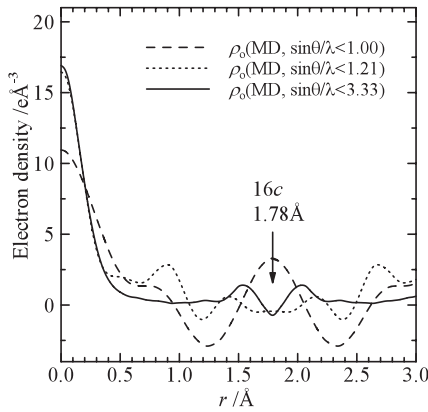


Fig. 3. Observed electron density distribution ρ_o along the $8a$ - $16c$ tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 (dotted line) and 3.33 \AA^{-1} (solid line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

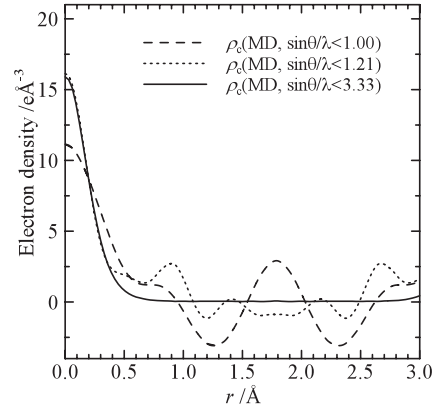


Fig. 4. Calculated electron density distribution ρ_c along the $8a$ - $16c$ tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 (dotted line) and 3.33 \AA^{-1} (solid line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

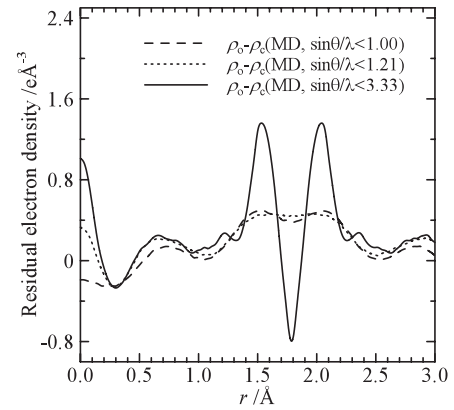


Fig. 5. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the $8a$ - $16c$ tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 (dotted line) and 3.33 \AA^{-1} (solid line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

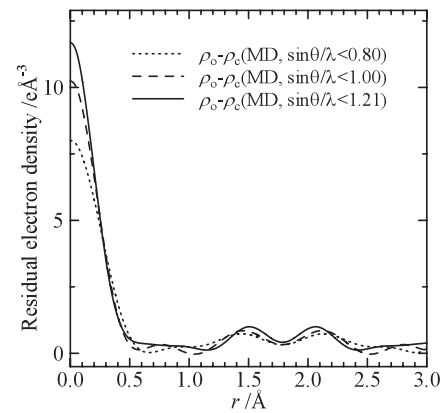


Fig. 6. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the $8a$ - $16c$ tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 0.80$ (dotted line), 1.00 (dashed line) and 1.21 \AA^{-1} (solid line). Phases φ_c were calculated from the Mn₂O₄ model structure eliminating Li atoms.

3.2. 放射光X線回折

MD計算と同様な操作を放射光X線回折データを用いて行った。Fig. 7からFig. 10にはそれぞれLiMn₂O₄モデルから得られた8*a*-16*c*に沿った ρ_o 、 ρ_c 、 $\Delta\rho$ 、Mn₂O₄モデルから得られた $\Delta\rho$ を示した。 ρ_o および ρ_c の形状はMD計算の結果と類似しているが、Fig. 9の $\Delta\rho$ の形状からはLiの分布を示唆するピークは観測されなかった。一方、Fig. 10の $\Delta\rho$ の形状はMD計算の結果とよく一致している。Fig. 9とFig. 10の結果が矛盾している原因については現在検討中であるが、NMRにより報告されているLiの分布⁵⁾やMD計算の結果を考慮すると、実際のLiMn₂O₄においてもMD計算と同様な分布をしているであろうと考えている。放射光データの解析結果の詳細は膨大なので、別な論文に投稿予定である。

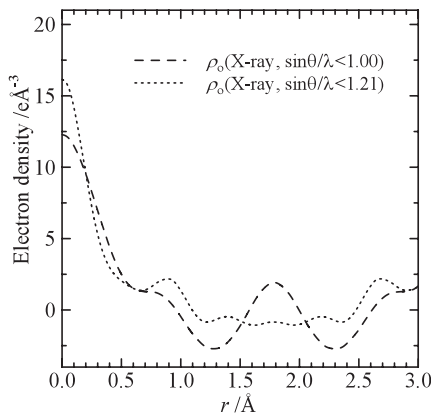


Fig. 7. Observed electron density distribution ρ_o along the 8*a*-16*c* tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 \AA^{-1} (dotted line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

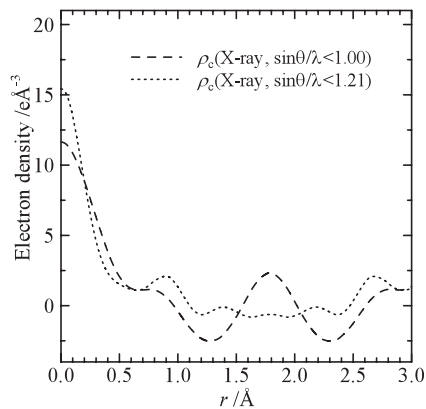


Fig. 8. Calculated electron density distribution ρ_c along the 8*a*-16*c* tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 \AA^{-1} (dotted line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

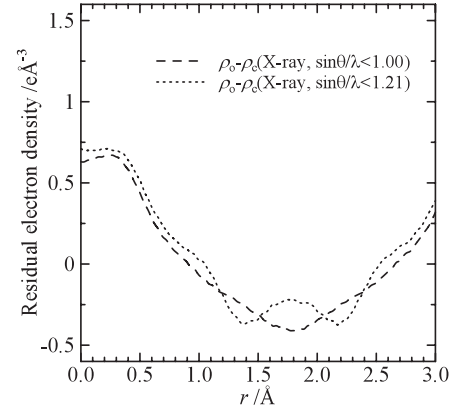


Fig. 9. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the 8*a*-16*c* tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 \AA^{-1} (dotted line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

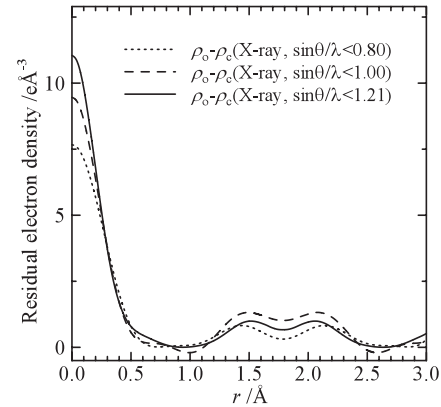


Fig. 10. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the 8*a*-16*c* tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 0.80$ (dotted line), 1.00 (dashed line), 1.21 \AA^{-1} (solid line). Phases φ_c were calculated from the Mn₂O₄ model structure eliminating Li atoms.

3.3. MDとX線回折を併用する有用性

Liを構造モデルに含めずに差フーリエ合成を行うと、Liの分布に起因する残差の他にも多くの残差が観測される。Fig. 11およびFig. 12はそれぞれLiMn₂O₄モデルとMn₂O₄モデルから得られた($\bar{1}10$)面の $\Delta\rho$ マップである(MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$)。Fig. 13はLiMn₂O₄モデルから計算される φ_c を使って得られる ρ_o 、Fig. 14はMn₂O₄モデルから計算される φ_c を使って得られる ρ_o マップ(MD, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$)である。 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲のデータを用いているのでフーリエ級数打ち切り誤差は極めて小さい。Fig. 11, 12, 13, 14から空孔四面体席(Vt)に関して次のことがわかる。

- 1) LiMn₂O₄モデルの $\Delta\rho$ マップ (Fig. 11, MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) の空孔四面体席位置には電子はほとんど存在しない。

- 2) 同様に、LiMn₂O₄モデルの ρ_o マップ (Fig. 13, MD, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$) の空孔四面体席位置には電子はほとんど存在しない。
- 3) しかしMn₂O₄モデルの ρ_o マップ (Fig. 14, MD, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$) では φ_c の不確実性によって正負の電子密度が ρ_o マップの空孔四面体席位置に観測される。
- 4) 類似の特徴が同じMn₂O₄モデルの $\Delta\rho$ マップ (Fig. 12, MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) にも現れている。

MD計算の結果を実空間で直接調べると空孔四面体席にLiは存在しない。すなわち、3)および4)で述べた空孔四面体席のピークは真の構造とは無関係の偽のピークである。1)と2)から、このような偽のピークが現れた理由は級数打ち切りによるものではないことがわかる。この問題の解決は位相を決定しているモデルの正確さの度合い、すなわち φ_c の確度に求めざるを得ない。LiMn₂O₄モデルには一部(約10%)のLi位置に問題を内在したモデルであるとはいえ、Mn₂O₄モデルではすべてのLiを無視して位相を決定しているのに較べると、モデルとしての正確さはより高いのであろう。なお、Liの統計的分布に関してはMn₂O₄モデルのほうが低角のデータのみで正しい情報を抽出できたことは既に述べた。このあたりが差フーリエ法の微妙なところで、真の構造をとらえるには結晶構造に関する深い知識と解析経験が必要になる所以かもしれない。

フーリエ合成の級数打ち切り問題と構造の乱れに関する上記の議論は、1) 全ての原子の座標が既知である、2) $F_{md}(hkl)$ の値をフーリエ級数打ち切り誤差を無視できる範囲まで拡大して使用できるという、MD計算の恩恵にあずかって進めることができた。もし、X線の結果のみしか利用できない場合はどのようなことになるだろうか?

Fig. 15は放射光X線回折から得られたMn₂O₄モデルの $\Delta\rho$ マップ (Mn₂O₄モデル, 放射光X線, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) である。空孔四面体席には正負の残差電子が観測される。Fig. 16はLiMn₂O₄モデルの $\Delta\rho$ マップ (LiMn₂O₄モデル, 放射光X線, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) である。空孔四面体席には正負の残差電子がほとんど観測されず、フーリエ法で得られたMDのデータと同様な傾向を示していた。興味深いことは、Fig. 16 (LiMn₂O₄モデル, 放射光X線, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) においてLiに起因する16c八面体空席の過剰電子も見えないことである。これはMDで得られた結果 (Fig. 11, LiMn₂O₄モデル, MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) と異なっていた。おそらく放射光をもちいてビームライン14Aで測定された回折強度が、何らかの系統的な実験誤差をわずかに含むことに起因していると解釈せざるを得ない。

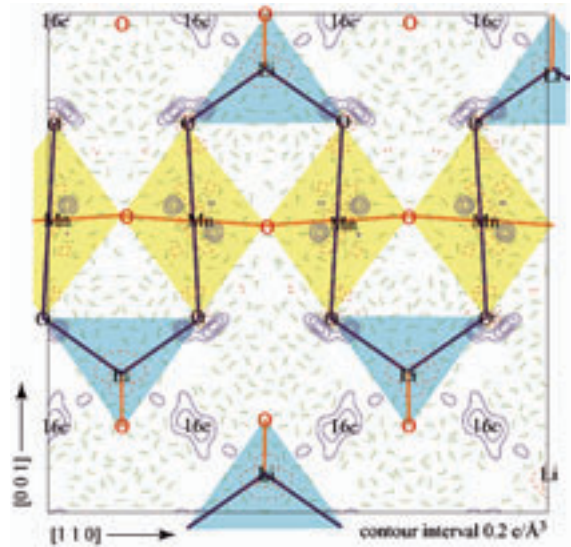


Fig. 11. Difference Fourier map ($\Delta\rho$ map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with 0.2 e/\AA^3 contour intervals, calculated from the LiMn₂O₄ model structure (MD data, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$). Solid and dashed lines denote positive and negative levels, respectively. The atoms and bonds on the plane are marked in black and those close to but not exactly on the plane in gray. Projections of MnO₆ octahedra and LiO₄ tetrahedra are shown in pale colors.

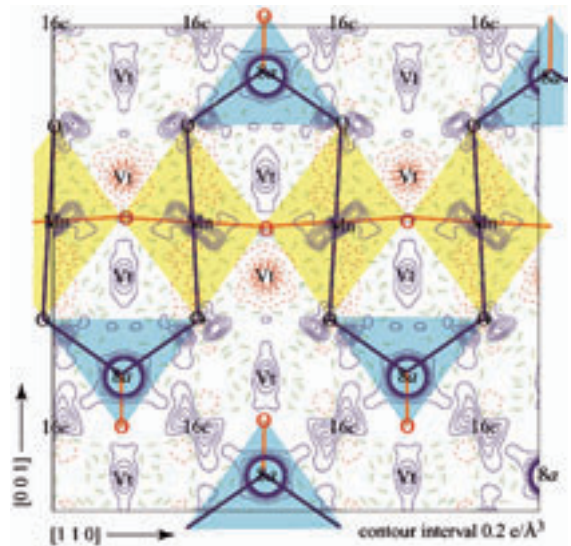


Fig. 12. Difference Fourier map ($\Delta\rho$ map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with 0.2 e/\AA^3 contour intervals, calculated from the Mn₂O₄ model structure (MD data, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$).

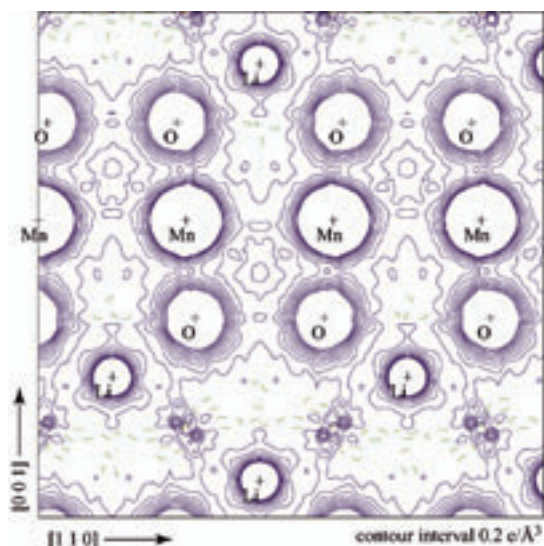


Fig. 13. Fourier map (ρ_0 map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with 0.2 e/\AA^3 contour intervals, calculated from the LiMn_2O_4 model structure (MD data, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$).

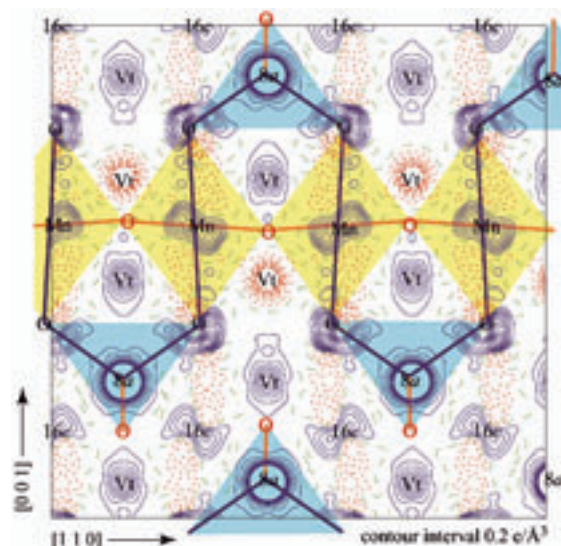


Fig. 15. Difference Fourier map ($\Delta\rho$ map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with 0.2 e/\AA^3 contour intervals, calculated from the Mn_2O_4 model structure (synchrotron X-ray diffraction, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$).

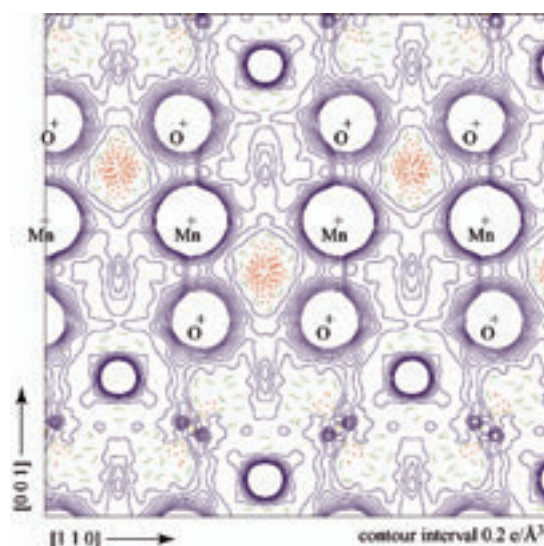


Fig. 14. Fourier map (ρ_0 map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with 0.2 e/\AA^3 contour intervals, calculated from the Mn_2O_4 model structure eliminating Li atoms (MD data, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$).

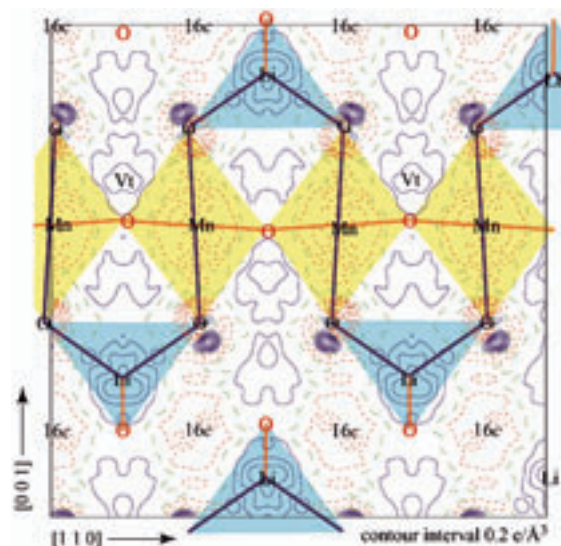


Fig. 16. Difference Fourier map ($\Delta\rho$ map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with 0.2 e/\AA^3 contour intervals, calculated from the LiMn_2O_4 model structure (synchrotron X-ray diffraction, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$).

4. 総括

MD計算から得られる時間毎の座標データから結晶構造因子 $F_{md}(hkl)$ を計算した。動径方向に沿ったLiの座標分布を求め、およそ10%のLiが $8a$ 席から 1.5 \AA の位置に統計的に分布していること明らかにし、このLiの分布をフーリエ合成法によってどの程度知ることができるかということについて検討した。 $16c$ 席近傍の電子密度分布は $\sin\theta/\lambda$ に依存し、 $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲の回折

データを用いるとフーリエ級数打ち切り誤差が大きく、正確な電子密度分布を得ることはできなかった。 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ ではほぼ正確な電子密度分布を得ることができた。Liを構造モデルに含めないで差フーリエ合成を行うと、 $\sin\theta/\lambda < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でも $8a-16c$ 席に沿ったLiの分布を正しく示していた。また、この残差電子密度の $\sin\theta/\lambda$ 依存性は小さいことがわかった。構造モデルに依存して変化する φ_c の違いがフーリエ合成に与える影響について考察し、Liを構造モデルに含

めないことで空孔四面体席周辺の電子密度が影響を受けること、一方で16c席周辺に与える影響は小さいことがわかった。

放射光X線回折から得られた電子密度および残差電子密度分布はMD計算の結果とほぼ一致しており、実際のLiMn₂O₄結晶内においてもMD計算と同様なLiの分布をしていると推測される。

MD法だけでは、使用したポテンシャル関数およびパラメータが現実の系をよく再現しているかという問題が常に残り、X線回折法では実験誤差、フーリエ級数打ち切り誤差、構造モデルの不完全性、化学結合などに起因した電子密度の変形などの問題が残る。2つの手法を組み合わせることで、双方の利点と欠点を吟味することができる。このことは絶対的に信用できるデータを得ることが難しい実験科学的アプローチにとって重要な意味をもつ。LiMn₂O₄だけでなく、構造の乱れをもつような無機化合物の構造物性を調べる上で同様なアプローチが極めて有用であると考えられる。

本研究を遂行するにあたり、下記の助成金および共同研究プログラムを利用いたしました。記して謝します。

- ・名古屋工業大学・平成16年度大学研究活性化経費〔基礎研究〕“イオン導電体酸化物の構造物性”。
- ・文部省科学研究費補助金・特定領域研究(B)領域番号740“リチウムイオン伝導性全固体イオニクス素子用材料の探求と界面反応”。
- ・文部省科学研究費補助金・基盤研究(C) No. 14550663“放射光を利用した固溶体セラミックスの局所構造解析技術の高度化”。
- ・高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験課題2002G042, 2004G037および2004G048。

参考文献

1) C. Fong, B. J. Kennedy, and M. M. Elecombe,

Zeitschrift für Kristallographie **209** (1994) 941.
 2) J. Rodríguez-Carvajal, G. Rouse, C. Masquelier, and M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4660.
 3) J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3246.
 4) J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *J. Cryst. Growth* **229** (2001) 405.
 5) V. W. J. Verhoeven, I. M. de Schepper, G. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, E. M. Kelder, J. Schoonman, and F. M. Mulder, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4314.
 6) N. Ishizawa, D. du Boulay, M. Hayatsu, S. Kuze, Y. Matsushima, H. Ikuta, M. Wakihara, Y. Tabira, and J. R. Hester, *J. Solid State Chem.* **174** (2003) 167.
 7) K. Tateishi, D. du Boulay, N. Ishizawa, and K. Kawamura, *J. Solid State Chem.* **174**, (2003) 175.
 8) Y. Satow, and Y. Iitaka, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 2390.
 9) S. Kishimoto, N. Ishizawa, and T. P. Vaalsta, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 384.
 10) K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange #026 (private communication).
 11) K. Suzuki, Y. Oumi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. Kikuchi, N. Yamazaki, and M. Mita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 4318.
 12) *International Tables for Crystallography Vol. C* (2004).
 13) C. Giacovazzo (ED.), *Fundamentals of Crystallography Second Edition*, Oxford University Press (2002) 466.
 14) S. R. Hall, D. du Boulay, and R. Olthoff-Hazekamp, (2000). Editors. *Xtal3.7*. University of Western Australia, Perth: Lamb. URL: <http://Xtal.crystal.uwa.edu.au/>.