

グラムシャリエ級数展開法を用いた非調和熱振動解析とその応用

坂倉輝俊・井田 隆・石澤伸夫

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

Anharmonic Thermal Vibration Analysis Employing Gram-Charlier Series Expansion and Its Application

Terutoshi Sakakura, Takashi Ida, Nobuo Ishizawa

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

Methods to project atomic displacement parameters in reciprocal space to probability density function (PDF) in direct space and to convert PDF into the effective one particle potential have been described. Since the PDF expanded with Gram-Charlier series (GCE) is the most widely used model to express anharmonicity of atomic thermal motion, theories on GCE are covered in detail with their application.

Key words: Anharmonic vibration, Gram-Charlier series expansion (GCE), Effective one-particle potential (Vopp), Probability density function (PDF)

1. はじめに

X線、中性子線、電子線等の回折波の振幅は散乱体密度分布のフーリエ変換で表される。原子核密度の動的分布に依存する項は温度因子と呼ばれ、原子核の存在確率密度分布関数 Pdf (probability density function) のフーリエ変換として

$$T(\mathbf{h}) = \int_{-\infty}^{\infty} Pdf(\mathbf{u}) \exp(2\pi i\mathbf{h}\mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (1)$$

で与えられる。従って、逆空間で温度因子を精密化することは、実空間で原子核の存在確率密度分布を求める事に等価である。厳密にはX線、電子線の場合にはそれらの散乱体の密度分布極大位置の存在確率密度分布を求める事に相当するが、それは原子核の存在確率密度分布に等しいと考えて構わない。

Pdf にどのような展開関数系を用いるかにより、様々な温度因子モデルを立てる事ができるが、広く用いられている Pdf は調和振動近似の範囲内では Gauss 関数、非調和振動近似では Gram-Charlier series expansion (GCE) である。他の非調和温度因子モデルとしては、一粒子ポテンシャル法等^{1), 2)}があるが、あまり使われていない。本稿ではGCE法³⁾⁻⁶⁾の理論と単結晶精密構造解析法でGCE法を用いた事例について説明する。

2. 理論

2.1 調和温度因子

GCE法について説明する前に調和振動モデルの場合の Pdf 及び温度因子について説明する。調和振動を仮定し、 Pdf に Gauss 分布を用いると調和温度因子を得る。一次独立な3方向 u'_i の其々に独立な標準偏差 σ'_i を与えて異方性を表現すると (非等方性温度因子)、確率密度分布関数 Pdf 及び温度因子 T は次で与えられる。

$$\begin{aligned} Pdf(\mathbf{u}') &= \prod_{i=1}^3 \frac{1}{\sigma'_i \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left(\frac{u'_i}{\sigma'_i}\right)^2\right\} \\ &= \sqrt{\frac{\det(\boldsymbol{\Sigma}'^{-1})}{(2\pi)^3}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \mathbf{u}'^t \boldsymbol{\Sigma}'^{-1} \mathbf{u}'\right\} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} T(\mathbf{h}') &= \prod_{i=1}^3 \exp\left\{-2\pi^2 (\sigma'_i h'_i)^2\right\} \\ &= \exp\left\{-2\pi^2 \mathbf{h}'^t \boldsymbol{\Sigma}' \mathbf{h}'\right\} \end{aligned} \quad (3)$$

但し、 \mathbf{u}' は3つの独立な振動方向に沿ったベクトルを基底とした実空間ベクトル、 \mathbf{h}' はこの実空間基底に対するベクトル相反系を基底とした逆空間ベクトルである。 $\boldsymbol{\Sigma}'$ は分散共分散行列で対角成分のみが $\sigma_i'^2$ なる値をもつ。基底の選び方を3つの独立な振動方向から格子並進ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ に選び直すには、格子並進ベクトル

を基底として表現したベクトルを \mathbf{u} として、 $\mathbf{u}=\mathbf{R}\mathbf{h}$ (逆空間では $\mathbf{h}=\mathbf{R}^{-1}\mathbf{h}$) なる基底変換を行なえばよい。但し、 \mathbf{R} は3行3列の変換行列である。これにより、式(2)及び(3)はそれぞれ式(4)及び(5)に変換される。

$$Pdf(\mathbf{u}) = \sqrt{\frac{\det(\boldsymbol{\Sigma}^{-1})}{(2\pi)^3}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\mathbf{u}^t\boldsymbol{\Sigma}^{-1}\mathbf{u}\right\} \quad (4)$$

$$T(\mathbf{h}) = \exp\left\{-2\pi^2\mathbf{h}^t\boldsymbol{\Sigma}\mathbf{h}\right\} \quad (5)$$

ここで、 $\boldsymbol{\Sigma}$ は温度因子のB表記を用いれば、 $\boldsymbol{\Sigma}=2\pi^2\mathbf{B}$ である。更に、用いる基底の組を $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ から、それらを 1\AA を1として規格化した単位ベクトル $\hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{b}}, \hat{\mathbf{c}}$ に変換すると、 \AA^2 を単位とする、分散共分散行列 \mathbf{U} (温度因子のU表現) を用いて表せて、

$$\boldsymbol{\Sigma} = s_{ij} = U_{ij} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}^* \quad (6)$$

である。

2.2 GCEによる非調和温度因子

ポテンシャルの非調和性及び更なる異方性を導入する為にGCE法がよく用いられ、

$$\begin{aligned} Pdf_{GCE}(\mathbf{u}) = & (1 - c^i D_i + \frac{1}{2!} c^{ij} D_i D_j \\ & - \frac{1}{3!} c^{ijk} D_i D_j D_k \\ & + \frac{1}{4!} c^{ijkl} D_i D_j D_k D_l \\ & + \dots) Pdf_{har}(\mathbf{u}) \end{aligned} \quad (7)$$

で与えられる。ここで $c^{ijkl\dots}$ は展開係数、 Pdf_{har} は式(4)で表される Gauss分布関数、 D_i は u_i 方向の偏微分演算子 $D_i = \partial/\partial u_i$ である。即ち、Gram-Charlier 高次級数展開は式(4)の調和振動モデルの Gauss 分布関数とその高次偏導関数との和で表現したものである。しかしながら、結晶解析ではこのうち1次と2次の項は用いない。その理由は1次の項は密度極大位置のシフトを意味すること、2次の項は Pdf_{har} 自体が既に2次形式を含んでいる為に最小二乗フィッティングの新たなパラメータとして不適である為である。

3次元の場合に拡張された一般化

Chevyshev-Hermite 多項式は

$${}^n H_{ijk\dots}(\mathbf{u}) = (-)^n P^{-1}(\mathbf{u}) D_i D_j D_k \dots P(\mathbf{u}) \quad (8)$$

で与えられる。ここで n は次数、 $P(\mathbf{u})$ は式(4)のGauss分布関数、 $P^{-1}(\mathbf{u})$ は $P^{-1}(\mathbf{u})=1/P(\mathbf{u})$ である。つまり式(8)は

$${}^n H_{ijk\dots}(\mathbf{u}) P(\mathbf{u}) = (-)^n D_i D_j D_k \dots P(\mathbf{u}) \quad (9)$$

に等価である。この一般化 Chevyshev-Hermite 多項式の具体的な表現は

$${}^0 H(\mathbf{u}) = 1$$

$${}^1 H_i(\mathbf{u}) = w_i$$

$${}^2 H_{ij}(\mathbf{u}) = w_i w_j - s_{ij}$$

$${}^3 H_{ijk}(\mathbf{u}) = w_i w_j w_k - 3\langle w_i s_{jk} \rangle \quad (10)$$

$${}^4 H_{ijkl}(\mathbf{u}) = w_i w_j w_k w_l - 6\langle w_i w_j s_{kl} \rangle + 3\langle s_{ij} s_{kl} \rangle$$

$$\begin{aligned} {}^5 H_{ijklm}(\mathbf{u}) = & w_i w_j w_k w_l w_m \\ & - 10\langle w_i w_j w_k s_{lm} \rangle + 15\langle w_i s_{jk} s_{lm} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^6 H_{ijklmn}(\mathbf{u}) = & w_i w_j w_k w_l w_m w_n - 15\langle w_i w_j w_k w_l s_{mn} \rangle \\ & + 45\langle w_i w_j s_{kl} s_{mn} \rangle - 15\langle s_{ij} s_{kl} s_{mn} \rangle \end{aligned}$$

である。ここで $w_i = (\boldsymbol{\Sigma}\mathbf{u})_i$ 、 s_{ij} は式(6)で既出のように行列 $\boldsymbol{\Sigma}$ の成分である。また $\langle w_i s_{jk} \rangle$ 等は添え字を巡回させた項の平均を取ることを意味し、例えば3次のエルミート多項式に出てくる $\langle w_i s_{jk} \rangle$ は $(w_i s_{jk} + w_j s_{ki} + w_k s_{ij})/3$ である。1次と2次の項を省略した GCE による Pdf は一般化 Chevyshev-Hermite 多項式を用いて、

$$\begin{aligned} Pdf_{GCE}(\mathbf{u}) = & (1 + \frac{1}{3!} c^{ijk} H_{ijk} + \frac{1}{4!} c^{ijkl} H_{ijkl} \\ & + \frac{1}{5!} c^{ijklm} H_{ijklm} + \frac{1}{6!} c^{ijklmn} H_{ijklmn} \\ & + \dots) Pdf_{har}(\mathbf{u}) \end{aligned} \quad (11)$$

と表される。またそのフーリエ変換である温度因子は

$$\begin{aligned} T(\mathbf{h}) = & (1 + \frac{(2\pi i)^3}{3!} c^{ijk} h_i h_j h_k \\ & + \frac{(2\pi i)^4}{4!} c^{ijkl} h_i h_j h_k h_l \\ & + \frac{(2\pi i)^5}{5!} c^{ijklm} h_i h_j h_k h_l h_m \\ & + \dots) \exp\left\{-2\pi^2\mathbf{h}^t\boldsymbol{\Sigma}\mathbf{h}\right\} \end{aligned} \quad (12)$$

と表す事が出来る。

2.3 有効一粒子ポテンシャル $V_{effective}$

任意の密度分布は Boltzmann 統計を仮定する事で有効一粒子ポテンシャルに変換する事ができる。これは

$$V_{effective} = -k_B T \ln\left(\frac{Pdf(\mathbf{u})}{Pdf(\mathbf{u}_0)}\right) \quad (13)$$

と表される³⁾。ここで k_B は Boltzmann 定数、 \mathbf{u}_0 は零ベクトルである。この式から明らかなのは密度分布が負値を取る場合には $V_{effective}$ は定義されない事である。しかしながら、GCEによる温度因子を最小二乗法でフィッティングする場合、 Pdf が負域をもつようにフィッティングされる事がしばしばである。これは結晶構造解析にGCE法を用いる場合の欠点の一つである⁷⁾。

2.4 数学的補足説明

ここでは Gauss 関数及び、Hermite 多項式と Gauss 関数の積のフーリエ変換についてその具体的な手順を説明する。

2.4.1 Gauss 関数のフーリエ変換

一次元の場合について Gauss 関数のフーリエ変換を示す。 $\exp(-ax^2)$ のフーリエ変換は次で与えられる。

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\left(ax^2 - i\omega x\right)\right\} dx \\ &= \exp\left\{-\frac{\omega^2}{4a}\right\} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\left(\sqrt{ax} - \frac{i\omega}{2\sqrt{a}}\right)^2\right\} dx \\ & \quad (\text{ここで、} y = \sqrt{ax} - \frac{i\omega}{2\sqrt{a}} \text{ とおいて}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{a}} \exp\left\{-\frac{\omega^2}{4a}\right\} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-y^2\} dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{a}} \exp\left\{-\frac{\omega^2}{4a}\right\} \sqrt{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-(y^2 + z^2)\} dy dz\right)} \end{aligned} \quad (14)$$

(ここで、 $2\pi r dr = dy dz$ と変数変換して)

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{a}} \exp\left\{-\frac{\omega^2}{4a}\right\} \sqrt{2\pi \int_0^{+\infty} r \exp\{-r^2\} dr} \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left\{-\frac{\omega^2}{4a}\right\} \end{aligned}$$

式(14)で $a=1/(2\sigma^2)$ 及び $\omega=2\pi h$ と置き、 $1/(\sigma\sqrt{2\pi})$

を乗じれば、フーリエ変換演算子を \mathcal{F} として、

$$\mathcal{F}\left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)\right] = \exp(-2\pi^2\sigma^2 h^2) \quad (15)$$

を得る。

2.4.2 Hermite 多項式と Gauss 関数の積のフーリエ変換

一次元の場合について示す。Gauss 関数を $Pdf(x)$ と置き、 n 次の Hermite 多項式 ${}^n H(x)$ と $Pdf(x)$ の積を $f^n(x) = {}^n H(x) Pdf(x)$ と置けば、そのフーリエ変換は $\omega=2\pi h$ を用いて、 $\int_{-\infty}^{+\infty} f^n(x) \exp(i\omega x) dx$ と書ける。

$f^n(x) \exp(i\omega x)$ は n が零以外の場合には $\pm\infty$ で零を取るるので、 n を零に近付けるように部分積分を繰り返せば、 $(i\omega)^n \int_{-\infty}^{+\infty} f^0(x) \exp(i\omega x) dx$ のみが非零の項として残る。 $f^0(x)$ は Gauss 関数であるので、この項は式(15)に $(i2\pi h)^n$ を乗じた形 $(i2\pi h)^n \exp(-2\pi^2\sigma^2 h^2)$ に

フーリエ変換される。3次元の場合も同様にしてフーリエ変換可能で、式(11)のフーリエ変換は式(12)を与える。

3. GCE法により得られた Pdf_{GCE} 及び $V_{\text{effective}}$ の計算例

約925°Cにおける $\text{Pr}_4\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_3$ (hexagonal, $P6_3/m$, $a=9.6914\text{\AA}$, $c=7.1872\text{\AA}$) の Pr2 (6h席)の非調和温度因子を4次項近似のGCE法で解析した。その結果、非調和熱振動パラメータは次のように求まった。但し、記述していない項は零であり、誤差は省略した。

Table 1. Anharmonic atomic displacement parameters up to the 4th order of Pr2 at 6h site in apatite-type $\text{Pr}_4\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_3$ (hexagonal, $P6_3/m$, $a=9.6914\text{\AA}$, $c=7.1872\text{\AA}$) single crystal heated to $\sim 925^\circ\text{C}$.

2nd terms (\AA^{-2})				
U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	
0.024687	0.025473	0.025065	0.011130	
3rd terms ($\times 10^3$)				
c^{111}	c^{112}	c^{122}	c^{133}	
0.000281	0.000086	0.000229	-0.000089	
4th terms ($\times 10^4$)				
c^{1111}	c^{1112}	c^{1122}	c^{1133}	c^{1222}
0.000314	0.000220	0.000202	-0.000016	0.000214
c^{1233}	c^{2222}	c^{2233}	c^{3333}	
-0.000008	0.000437	0.000011	0.000228	

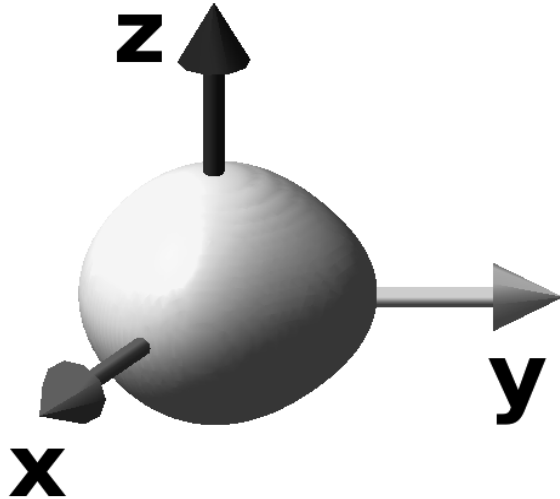
これらを用いて \mathbf{u} における Pdf_{GCE} を計算する手順は次の通りである。1) 式(6)を用いて温度因子の2次項から Σ 行列を計算し、 s_{ij} を求める。2) ある \mathbf{u} に対し $\mathbf{w} = \Sigma \mathbf{u}$ を計算する。3) 式(11)において $c^{ijkl\dots}$ が非零の項について式(10)を用いて $H_{ijkl\dots}$ を計算する。更に式(4)で Pdf_{har} を計算し、式(11)に則り $Pdf_{\text{GCE}}(\mathbf{u})$ 値を求める。

これを複数の点について計算するには手順2)と3)とでループを掛ける事になる。 $V_{\text{effective}}$ の計算は簡単で、式(13)に則り $-k_B T \ln(Pdf(\mathbf{u})/Pdf(\mathbf{u}_0))$ を \mathbf{u} の各点で計算していただくだけである。

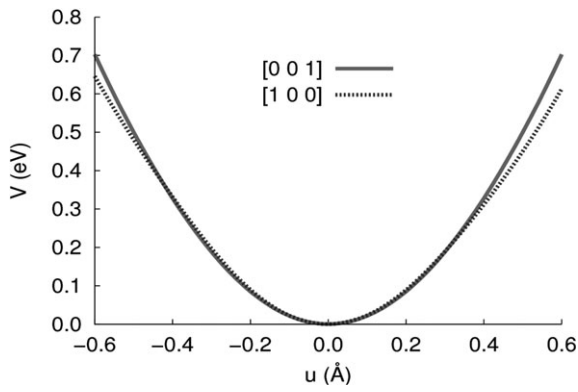
Fig.1(a)には Pdf の90%等数値面を、Fig.1(b)には方向毎の $V_{\text{effective}}$ を、Fig.1(c)には方向毎の Pdf を示す。

References

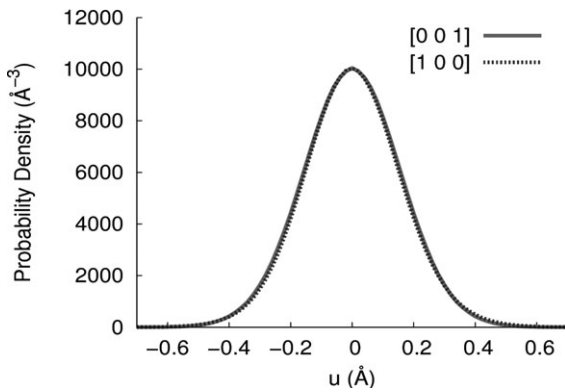
- 1) B. T. M. Willis, *Acta Cryst.* **A25**, (1969) 277-300.
- 2) K. Tanaka, F. Marumo, *Acta Cryst.* **A39**, (1983) 631-641.
- 3) U. H. Zucker, H. Schulz, *Acta Cryst.* **A38**, (1982) 563-568.
- 4) U. H. Zucker, H. Schulz, *Acta Cryst.* **A38**, (1982) 568-576.
- 5) W. F. Kuhs, *Acta Cryst.* **A40**, (1984) 133-137.
- 6) W. F. Kuhs, *Acta Cryst.* **A48**, (1992) 80-98.
- 7) C. Scheringer, *Acta Cryst.* **A44**, (1988) 343-349.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Pdf and $V_{effective}$ converted from parameters tabulated in Table 1; (a) 90% isosurface of Pdf , (b) $V_{effective}$ along [001] and [100], and (c) Pdf along [001] and [100].