

解説

マキシマムエントロピー法による電子密度分布

坂田 誠, 西堀英治, 高田昌樹

(受取日: 2003年6月6日, 受理日: 2003年10月10日)

Experimental Charge Density Distribution by the Maximum Entropy Method

Makoto Sakata, Eiji Nishibori, and Masaki Takata

(Received June 6, 2003; Accepted October 10, 2003)

The accurate charge density studies by the Maximum Entropy Method (MEM) utilizing X-ray diffraction is outlined with some examples. The basic concept of the method is stated in some details. In addition, some experimental charge densities are given to demonstrate the usefulness of the method, such as endohedral metallofullerenes, metal hydride and intermetallic compounds. In $\text{La}_2@C_{80}$ metallofullerene case, the extraordinary charge density distribution is revealed, that is two La atoms form pentagonal dodecahedron charge density due to the hopping motion inside fullerene cage. In MgH_2 metal hydride case, charge density peaks of hydrogen atoms are clearly found in MEM charge density map, whereas no such charge density peaks are found in direct Fourier charge density map.

1. はじめに

マキシマムエントロピー法による回折データのイメージングの研究を始めてから、色々な学協会が発行している雑誌に記事を書かせていただいている。¹⁻³⁾しかし、日本熱測定学会から原稿依頼があるとは夢想だにできなかった。熱測定の分野でも、マキシマムエントロピー法による解析が行われているとのことであるが、熱測定の研究を全く行っていない我々にそれを解説することを期待しているわけではないだろう。そこでどのような解説記事を書けば良いのか少し考えて、以下のような観点から書くことにした。

まず、第1に方法論の基本的な考え方を説明することに重点を置くことにする。説明を出来るだけ簡単明瞭にするために、多少厳密さを犠牲にすることになるかもしれない。第2に回折データのイメージングに関して、基本的考え方がどのように適用されているかについて述べる。第3にマ

キシマムエントロピー法が、有効性を発揮する条件について、多少詳しく述べることにする。この点が、今回最も強調したいところである。第4に、具体例を幾つか紹介することにする。

以上のようにした理由は、熱測定に適用されるかもしれない方に基本的な考え方を伝えたいだけでなく、マキシマムエントロピー法が有用性を発揮するための条件のようなものも伝えたいからである。条件が満たされた場合には、時として、マキシマムエントロピー法は、非常に有効な解析法として働く。その結果、X線で見えないなどのこれまでの常識を破るような結果が得られることもある。残念ながら、多くの人にとってマキシマムエントロピー法を理解することは、なかなか困難なようである。この解説記事を読んで、少しでも、興味を持っていただければ幸いである。

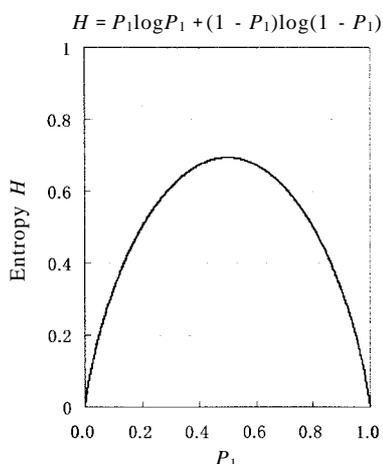


Fig.1 Plots of Entropy function, $H = -P_1 \ln P_1 - (1 - P_1) \ln (1 - P_1)$.

2. マキシマムエントロピー法における論理の流れ

マキシマムエントロピー法を理解する最初の妨げになるのは、その言葉である。物理や化学を習った研究者にとって、エントロピーという言葉は、全く初めて出会う言葉ではない。熱力学あるいは統計力学で必ず習う概念である。そこを理解の出発点とすると、ほとんどの場合成功しないように思う。ここで言う、エントロピーは、熱や粒子の分配とは、全く無縁の情報エントロピーである。情報通信の分野でエントロピーと言えば、情報量の期待値として定義されている情報エントロピーである。アカデミックな興味として、これらエントロピーの間の関係性も議論されているが、少なくとも、マキシマムエントロピー法による回折データのイメージングを理解するのに、これらの間の関連性を理解する必要はない。むしろ、その関係性を重視することは、マキシマムエントロピー法を理解するのに有害であると思う。知らなければならないのは、

$$P = -\sum \rho_i \log_2 \rho_i \quad (1)$$

あるいは

$$P = -\sum \rho_i \log_2 (\rho_i / \tau_i) \quad (2)$$

として表されるエントロピーと呼ばれる評価関数の簡単な数学的性質だけである。ここに、 ρ_i は事象 i の起きる確率を表し、 τ_i は i のベイズ統計における事前確率である。 τ_i については、後のところで詳述する。事象が二つの時、(1)式は、Fig.1 に示されるような簡単な関数になる。よって最大値は、 $\rho_1 = \rho_2 = 1/2$ のときに、 $P = 1$ となる。事象を単位胞内の電子密度とし、 i がピクセルを表していると考え、

全てのピクセルの電子密度が等しい時、即ち、均一な電子密度のとき P (エントロピー) が最大になることを意味している。(2)式は $\rho_i = \tau_i$ の時、 P は最小値 0 をとる関数である。マキシマムエントロピー法とは、(1)式もしくは(2)式を評価関数とする推定法である。

次に、マキシマムエントロピー法では、どのような問題をどのように取り扱うのかを明らかにする。この文章の意味は、説明した後にもう一度振り返ることにする。話を具体的にするために、ここでは、結晶構造因子 F から電子密度 ρ を求める問題を取り扱う。議論を単純にするため、位相は求められているとする。実際に、簡単な構造の物質では、位相決定が問題になることはない。よく知られているように、 F と ρ との間には、単位胞の体積を V とすると次式が成立する。

$$F_{\text{cal}}(k) = V \sum \rho(r) \exp(-2\pi i k \cdot r) \quad (3)$$

この式の逆変換は、

$$\rho = (1/V) \sum F_{\text{cal}}(k) \exp(2\pi i k \cdot r) \quad (4)$$

となる。この関係式は数学的に厳密に成り立っている。よって、実験的に F を求めれば ρ は求められるはずである。しかし、(4)式には、二つの無限の問題が隠されている。第1は、フーリエ級数和を無限に行うことが出来ないこと、第2は、 F を実験的に求める時に、誤差を無限小に出来ないことである。第1の問題は、フーリエ級数の打ち切り効果としてよく知られている。第2の誤差の問題は、これまで議論されることはほとんどなかったように思う。議論を具体的にを行うために、結晶構造因子とか電子密度という言葉を使うが、本質的なことはある関数 ρ を、フーリエ変換の関係にある F から、実験の制約上から生じる二つの無限の問題があるときに、如何にして求めるかと言う問題になる。マキシマムエントロピー法の基本的な考え方は、極めて単純明快である。先ず第1に、真の ρ を求めることを断念する。第2に実験的に求めた F と、 ρ から計算される F とが、誤差の範囲で一致することを解に対する束縛条件とする。簡単に言えば、解として求めている ρ から計算される F と、実験から求めた F が誤差の範囲内で一致しなければ、解としないということである。よって、これらの F が一致する ρ の中から解を選ぶことになるが、これらの電子密度のうち評価関数 P が最大のものを解とする。評価関数は、出来るだけ平坦な電子密度を選ぶように定義されているので、束縛条件を満足する ρ の内、出来るだけ平坦な電子密度を選ぶようとしている。

計算される F と実験から求めた F が誤差の範囲内で一致する中から解を選ぶと言うことは極めて受け入れ易い束縛条件である。また、出来るだけ平坦な電子密度を選ぶと

う評価基準は、束縛条件を満足させるためでなければ構造を作らないことを通じ、極めて妥当な評価基準だと思う。しかし、求めた ρ は真の ρ ではないことは忘れてはならない。そもそも、マキシマムエントロピー法は最初から真の ρ を求めることを放棄して成立している方法である。真の ρ を求められなくて、何か有用性があるのかと問うかも知れないが、答えはこの記事の最後まで読んだ諸兄の判断に任せることにする。ここでは、具体的な議論に始める。

3. マキシマムエントロピー法の基本式

少し、一般論が長くなったが、この章では回折データのイメージングに使用しているマキシマムエントロピー法の式を実際に導くことにする。基本的な考え方と結果を知りたい方は、この章を飛ばして下さい。2章と重なるところもあるが、式の導入は厳格に行うことにする。

マキシマムエントロピー法 (MEM) は、情報理論より発達した逆問題に対する一種の推定法である。⁴⁾ この方法では、逆問題を解くのに、逆関数を必要としない。情報エントロピーを導入することにより、不完全なデータを基に、観測値とは誤差の範囲内で一致し、未観測のデータに対しては、最もバイアスが少なくなるような推定を行う。

では、電子密度分布を求める問題を例に具体的に必要な式を導入する。エントロピー S は、単位胞内任意の点 r の各計算サイクルにおける推定前後の電子密度 $\tau(r), \rho(r)$ により以下のように定義できる。

$$S = - \sum_r \rho'(r) \ln \frac{\rho'(r)}{\tau(r)}, \quad \rho'(r) = \frac{\rho(r)}{\sum_r \rho(r)}, \quad \tau(r) = \frac{\tau(r)}{\sum_r \tau(r)} \quad (5)$$

$\sum_r \rho(r), \sum_r \tau(r)$ は総電子数である。

観測される結晶構造因子 $F_{\text{obs}}(k)$ は、下記のような束縛関数 C として作用する。

$$C = \frac{1}{N} \sum \frac{(F_{\text{obs}}(k) - F_{\text{cal}}(k))^2}{\sigma(k)^2} \quad (6)$$

ここに、 N は観測された結晶構造因子の数、 $\sigma(k)$ は $F_{\text{obs}}(k)$ の測定誤差、また、 $F_{\text{cal}}(k)$ は新しく推定された電子密度 $\rho(r)$ より下記のフーリエ変換により計算される結晶構造因子である。

$$F_{\text{cal}}(k) = V \sum \rho(r) \exp(-2\pi i k \cdot r) \quad (7)$$

ここに、 V は単位格子の体積である。 $C = 1$ となった時が、誤差の範囲内で観測データと MEM による推定値が一致したことを表している。(6)式はデータセット全体に対する束縛条件であり、個々の構造因子が誤差の範囲内で一致しているわけではない。(7)式を変えることにより、種々の逆問題を解くことが出来る。通常、(7)式中に現れる電子密度分

布 $\rho(r)$ を求めるには(3)式の逆関数を用いるが、マキシマムエントロピー法では逆関数を必要としない。コンヴォリューションの問題などのように、逆関数を求めるのが困難な場合などには、威力を発揮することが理解できると思う。 $\rho(r)$ は連続関数で(7)式は積分表示するほうが数学的には正しいのであるが、解を得るためには相当量の数値計算をするため、デジタル処理をするので最初から和として表した。

この束縛条件とエントロピー S の式より、ラグランジェの未定乗数法を導入すると、

$$Q(\lambda) = - \sum_r \rho'(r) \ln \frac{\rho'(r)}{\tau(r)} - \frac{\lambda}{2} (C - 1) \quad (8)$$

を得る。ここで、 λ は、ラグランジェの未定乗数である。よって、 $\rho(r)$ を求める問題は、関数 $Q(\lambda)$ の最大値問題に帰着する。即ち、束縛条件下でエントロピーが最大となる電子密度を求めることが、マキシマムエントロピー法になっている。

$Q(\lambda)$ が最大となる条件より、以下の式が得られる。

$$\frac{Q(\lambda)}{\rho'(r)} = 0 \quad (9)$$

これを解くことにより、次式が得られる。

$$\rho(r) = \exp[\ln \tau(r) + \frac{\lambda F_0}{N} \sum_k \frac{1}{\rho(k)^2} \{F_{\text{obs}}(k) - F_{\text{cal}}(k)\} \exp(-2\pi i k \cdot r)] \quad (10)$$

ここで、 F_0 は単位格子内の総電子数である。

(10)式の F_{cal} には $\rho(r)$ が含まれているため、この式を解析的に解くことは出来ない。よって実際の計算では(10)式の $\rho(r)$ を1計算サイクル前の電子密度 $\tau(r)$ に置き換え近似式

$$F_{\text{cal}}(k) = V \sum \tau(r) \exp(-2\pi i k \cdot r) \quad (11)$$

を用いる。この近似式の導入により、(10)式の右辺は $\tau(r)$ を与えれば全て計算可能となる。(10)式、(11)式が、我々が使用しているマキシマムエントロピー法の基本式になっている。 $F_{\text{obs}}(k)$ から $\rho(r)$ を求める問題では、この基本式以外使用しない。

$\tau(r)$ として何を選ぶかは一つの問題であるが、我々はエントロピーが最大の状態である均一な電子密度を使用している。 $F_{\text{obs}}(k)$ による束縛が十分ならば、 $\tau(r)$ として均一な電子密度を使用することから全く問題は生じない。近似式を使用しているため(10)式を反復使用することにより $C < 1$ となったところで計算を止め、このときの $\rho(r)$ を収束解

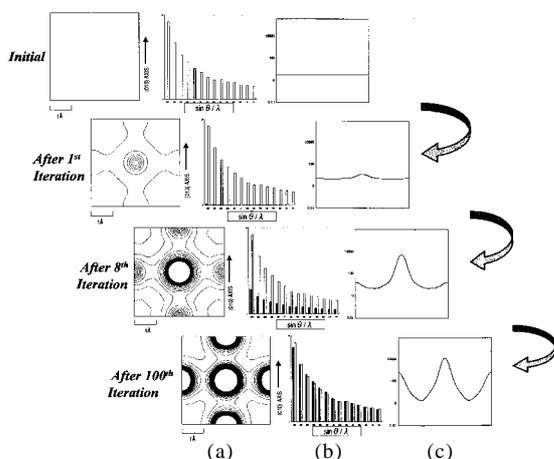


Fig.2 An illustration of iteration process for KMnF_3 in the MEM analysis. (a) MEM charge density for (100) plane. (b) Observed and calculated structure factors. (c) MEM charge density for (100) section.

とする。(10)式を解く際に、(6)式以外に、 $\rho(r)$ および $\tau(r)$ は、空間群の対称性を満足し、単位格子内の総電子数 F_0 は保存されると言う束縛も使用している。これは、言わば結晶学的知識により束縛をかけていることになる。また、(10)式は、 $\rho(r)$ が必ず正になるような式となっているので、(10)式を用いることは、 $\rho(r) > 0$ の束縛をかけていることと等しい。

論理的には、上述した束縛もマキシマumentロピー法により推測させることが可能であるが、マキシマumentロピー法により有用な解を得るための秘訣は、出来るだけマキシマumentロピー法により推定する部分を少なくすることである。逆に言えば、出来るだけ多くの(あるいは有効な)束縛をかけることである。出来るだけ精度の高い実験をし、実験で観測不能なところをマキシマumentロピー法により推測させるのが、マキシマumentロピー法の最も有効な使用法だと思っている。 $\rho(r)$ を求める計算では、総電子数が保存量になり、非常に有効な束縛がかかっている。

4. 単純な構造を持つ物質の電子密度

もう少し具体的にマキシマumentロピー法を理解してもらうために、3章で数式として述べたマキシマumentロピー法の解法を、簡単な物質を例に図解することにする。実験データとしては、放射光粉末回折実験で測定した KMnF_3 の結晶構造因子の値を使用する。理解を助けるために、解析のプロセスをFig.2に示す。Fig.2の最上段は、実空間には均一な電子密度が描かれ、逆空間には実験により

得られた結晶構造因子 $F_{\text{obs}}(k)$ が白い棒グラフで示されている。グラフを見やすくするため、 $F(k) = F(h \ k \ l)$ の内、 h, k, l がすべて偶数であるときのみを示した。測定値は、解析の途中で変化しないので白い棒グラフは不変である。(7)式から計算される $F_{\text{cal}}(k)$ を影のついた棒グラフで表すことにすると、均一な電子密度分布から計算される $F_{\text{cal}}(k)$ が、総電子数を表す $F_{\text{cal}}(0)$ 以外は、全て0になるので、最上段では影のついた棒グラフが描かれていない。この時の、マキシマumentロピー法の推定と実験データとの一致具合を示す(2)式の C の値は、160000となっている。これは、次式のR-Factor, R_{MEM} で表すと100%となる。即ち、全く実験データと合っていないことを意味している。

$$R_{\text{MEM}} = \frac{\sum_k F_{\text{obs}}(k) - F_{\text{cal}}(k)}{\sum_k F_{\text{obs}}(k)} \quad (12)$$

均一な結晶構造因子より出発して、(6)式を1回計算すると、Fig.2の上から2段目のグラフになる。これは、 λ を0.01とした時の結果である。やや緩やかな起伏が生じ、 $F_{\text{cal}}(k)$ も影のついた棒グラフで示されるような小さな値を持つ。左端の等高線図は、 $0.0[e^{-3}]$ から $2.0[e^{-3}]$ までの領域を $0.2[e^{-3}]$ ステップで示してある。この時の、束縛開数は、 $C = 154000$, $R_{\text{MEM}} = 99.1\%$ となる。このプロセスを8回繰り返したのが、上から3段目に示したグラフである。実空間の電子密度には、全て基本的な構造が現れている。等高線図の中心が白く表されているのは、電子密度の値が $2.0[e^{-3}]$ 以上であるためである。 $F_{\text{cal}}(k)$ も、測定値の半分程度値を持つ。この時、 $C = 57000$ となり、 $R_{\text{MEM}} = 58.8\%$ であり実験値と一致はまだ良くない。100回iterationを繰り返したのが、上から4段目に示したグラフである。実空間の電子密度の原子位置ピークが、8回iterationを行ったときと比較して、すべて高くなっていることがわかる。 $F_{\text{cal}}(k)$ は、測定値とほぼ同程度の値である。この時、 $C = 3.0$ であり、 $R_{\text{MEM}} = 4.3\%$ であり実験値との一致具合も非常に改善している。最終的にこの計算は、706サイクルで $C < 1$ を満たす $C = 0.99$ となり収束した。このとき $R_{\text{MEM}} = 1.0\%$ であった。Iterationは時として、一万回以上繰り返すこともある。

以上、マキシマumentロピー法の解を得るプロセスを詳述した。データに十分精度があれば、結合電子を見ることも可能である。

次に、フーリエ法とマキシマumentロピー法とを比較する。Fig.3に、 KMnF_3 におけるMEMにより推定された構造因子 $F_{\text{cal}}(k)$ と観測構造因子 $F_{\text{obs}}(k)$ を示す。この図から、 $F_{\text{cal}}(k)$ は $\sin \theta/\lambda > 1.8$ の領域にも存在しており、測定できなかった高次の反射についてもMEMにより値が推定されていることがわかる。この領域における、 $F_{\text{obs}}(k)$ は観測さ

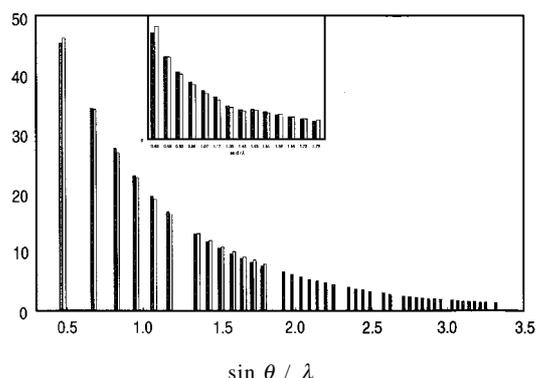


Fig.3 The calculated and observed structure factors of KMnF_3 . The calculated values were obtained from the MEM charge density shown in Fig.2(c).

れていないため値を持たない。実験により観測が行われた $F_{\text{obs}}(k)$ が値をもつ $\sin \theta / \lambda < 1.8$ の領域では $F_{\text{obs}}(k)$ と $F_{\text{cal}}(k)$ が良く一致していることもわかる。フーリエ法では、Fig.3の白い棒グラフを用いて電子密度を求めているのに対し、マキシムエントロピー法では、影のついた棒グラフを使用して電子密度を計算していることに相当している。ここでは、両者で求めたシリコンの電子密度分布^{3,4)}をFig.4及びFig.5に示す。それぞれ、(a)は電子密度の高い領域、(b)は電子密度の低い領域を表している。全く同一のデータを使用しているにもかかわらず、非常に異なった結果が得られている。電子密度の高い領域では、マキシムエントロピー法による電子密度分布のcore電子のピーク値が非常に高くなること以外視覚的には顕著な相違が見られない。しかし、電子密度の低い領域では様相が全く異なっている。マキシムエントロピー法では、 $\rho(r) > 0$ の束縛がかかっているため、負の領域が生じることはないが、フーリエ法で求めた電子密度分布には、物理的に意味の無い負の領域がある。そのために、シリコンの共有結合電子を観測することは、不可能となっている。一方、マキシムエントロピー法により求めた電子密度分布では、共有結合電子が非常に明瞭に観測されている。

Fig.4とFig.5の差が、白と影のついた棒グラフによって生じている。マキシムエントロピー法では、直接的に未観測結晶構造因子の推定を行っているわけではないが、束縛条件下の最大値問題を解くことにより、いわば、間接的に未観測データの推定を行っている。マキシムエントロピー法の立場からすると、未観測のデータを強制的にゼロとすることは、未観測データに対して非常に大きなバイアスをかけていることになる。

マキシムエントロピー法による電子密度分布のcore電

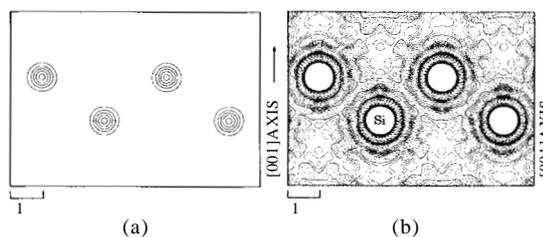


Fig.4 The direct Fourier transformed electron density distributions of Si(110) plane. The contour lines are (a) 20.0 e^{-3} , (b) 0.5 e^{-3} intervals.

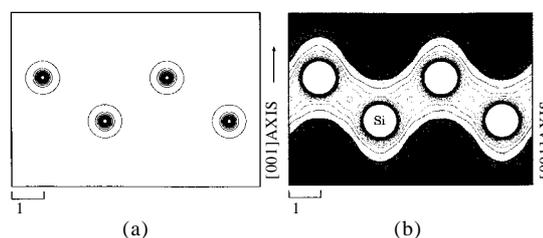


Fig.5 The electron density distributions of Si(110) plane obtained by MEM. The contour lines are (a) 20.0 e^{-3} , (b) 0.1 e^{-3} intervals.

子のピーク値が非常に高くなることについて一言述べておきたい。マキシムエントロピー法では、束縛条件がない限り、出来るだけ平坦な図形を描くように、評価関数を選んで居る。それなのに、シリコンの場合マキシムエントロピー法の方が2倍も高くなっている。原著論文⁵⁾に詳しく述べたが、マキシムエントロピー法の値の方が真実に近い事は明白である。この事は、未観測データを無意識のうちにはあるがゼロとすることの不合理性を意味している。

5. イメージングの実例

基本的なことは述べたので、実例をいくつか紹介することにする。最初の例は $\text{La}_2@C_{80}$ ⁶⁾である。金属内包フラーレン化合物の一種であるが、 C_{80} のケージは、 I_h と言う非常に高い対称性を持っている。対称性を保ったまま、どのようにして2個のランタン原子が内包されているか、大きな疑問があった。Fig.6に示す解析結果は、この疑問に見事な答えを出している。2個のランタン原子は、接頭20面体状に20箇所のPotential Minimaを飛び移ることにより、対称性を満足していることが分かった。

2番目の例は、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{84}$ ⁷⁾であるこの物質も金属内包フラーレン化合物の一種であるが、 $\text{Sc}_2@C_{86}$ であるのか、炭

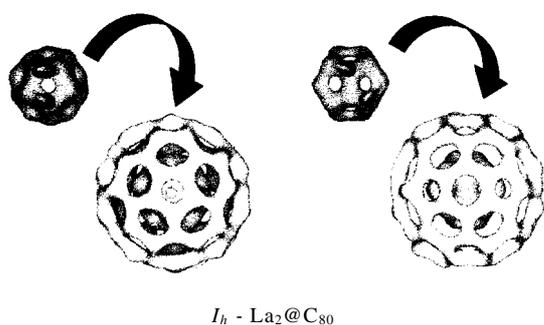


Fig.6 The MEM equal-charge density of $\text{La}_2@C_{80}$ molecules at $1.7 e/\text{\AA}^3$. Pentagonal dodecahedral La_2 charge density is recognized in Icosahedral C_{80} fullerene.

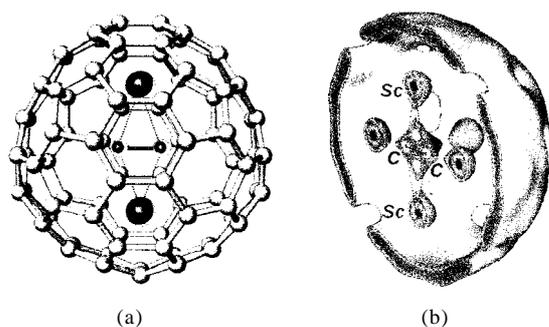


Fig.7 The structure of $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{84}$ molecules: (a) schematic model, (b) half section of equi-density ($1.9 e/\text{\AA}^3$) surface of MEM charge density.

素がフラーレン・ケージに内包されているのが、他の方法では同定できなかった。炭素が内包されている可能性を考えると、内包されている炭素の数により、あらゆる場合が想定され、この問題の決着が望まれていた。Fig.7に示す解析結果から、 Sc_2C_2 と言う分子状態で、しかも、3種類の Disorder 状態にあることが判明した。

3番目の例は、 MgH_2 ⁸⁾である。水素吸蔵の可能性から注目されている物質であるが、構造解析の立場からは、原子番号12番と金属としては原子番号の小さいMg原子と共存したときに、水素がX線検出可能なのかという興味がある。結果はFig.8に示したが、フーリエ法では検出できないが、マキシмумエントロピー法では、非常に明瞭に水素の異方的な電子密度が観察されている。

最後の例は、測定された結合電子の信頼性を見るために、X線回折データから求めた電子密度と第1原理計算により

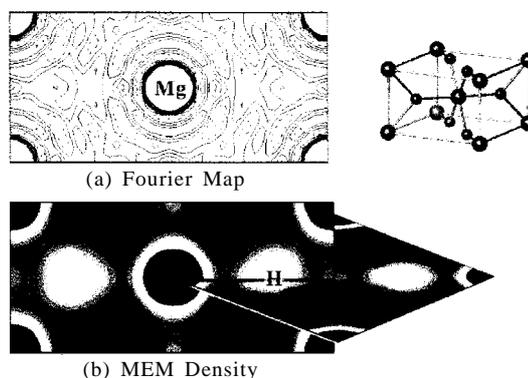


Fig.8 The electron density distributions of MgH_2 obtained by (a) direct Fourier transform, (b) MEM.

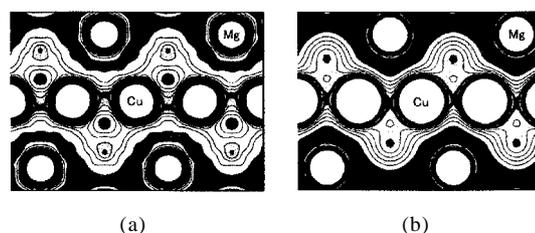


Fig.9 The electron density distribution of MgCu_2 obtained by (a)MEM and (b) FLAPW calculation.

計算した電子密度をFig.9に示す。 MgCu_2 ⁹⁾の結果である。実験は、室温の結果であり、計算は0 Kである。基本的な描像は、同一であると考えている。

6. マキシмумエントロピー法とは何か

マキシмумエントロピー法とは、何なのかを考察するために、マキシмумエントロピー法と最小自乗法などの仮説演繹法とを対比してみる。上述の論理構造からすれば当然のことであるが、真の解を仮定し、そこから演繹的に実験事実が合うかどうかを判断する方法とは、全く論理の流れが逆転しているところがマキシмумエントロピー法の特徴である。そのために、仮説演繹法は、Bottom Closedな推論と言われ、マキシмумエントロピー法はBottom Openな推論と言われる。マキシмумエントロピー法では束縛条件が変われば解が変わることである。例えば、測定する反射の数が増えれば解は変わる。精度を上げて解は変わる。真の解を仮定し、そこから演繹的に求めた計算値が実験値に合うかどうかを判断する仮説演繹的論理構造になれた人には、このような解の不確定性に慣れるのが難しいようだ。

仮説演繹法では、仮説が崩れることはこれまでの仮説（即ち、真理）が崩れることで大問題になる。マキシマムエントロピー法では、より多くの F をより精度よく測定することで、新たな $\rho(r)$ が得られることは、言わば分解能が向上したことにより新しい知見が得られたことを意味するだけで、特に、問題となることはない。仮説演繹法に慣れた人は「前の $\rho(r)$ は嘘だったのか。今度の $\rho(r)$ は、本当なのか。」と言う問いを投げかけたくなるようだが、どちらも真の $\rho(r)$ でないと言うことは、最初から認めていることなのである。真の解が得られないと思うから、エントロピーと言う評価関数を導入してマキシマムエントロピー法の解を得ているのである。

以上のような一般論を述べると、マキシマムエントロピー法の解は有用なのか疑問を持つかも知れない。有用な解をマキシマムエントロピー法により得るには、何よりも、非常に精度の高い実験データを測定することが重要である。例えば、我々は粉末回折データから結合電子の情報を得ているが、結合電子の情報は低角の反射に含まれているため、粉末回折によりその情報を得ることは可能である。現在、SPring8 BL02B2に設置された大型デバイ・シェラー・カメラにより実験を行っているが、マキシマムエントロピー法の解析には、通常2時間露出し、イメージングプレートにより、データ収集を行っている。イメージングプレートのピクセルサイズから考えて、もし、シングル・カウンターで各ステップ2時間の実験をしたのなら、半年以上かかる実験をしたことに相当する。通常、リートヴェルト解析には実験室系で2時間程度で収集したデータが使用されているようだが、この程度の統計では原子位置を決めるためのCoreの電子を見ることは可能でも、結合電子を見ることはほとんど出来ない。結合電子は、統計精度に隠されてしまう。マキシマムエントロピー法は忠実にこのことを教えてくれる。また、高角の粉末回折データの統計性が足りないときに、重畳した強度を自己無撞着に解くことにより、電子密度が変わることが指摘されているが、実験データの精度を上げることで解決すべきであろう。マキシマムエントロピー法による解析を始めて感じることは、精度の高い実験データを収集しても、それを生かせる解析法が無ければ、精度の高い実験を行わなくなってしまふ。それが、最大の問題であるように思う。

精度の高い実験データを収集したことを前提とすれば、解の有用性は実験データ以外の束縛条件に依存する。今回紹介した $\rho(r)$ を求める問題では、総電子数の保存、対称性の条件を満足することなど有効な束縛をかけることが可能であった。これは、言わば知識を生かした束縛と言えると思う。推定可能な範囲内でマキシマムエントロピー法を使用すれば、マキシマムエントロピー法は非常に良い推定を

するように思う。

7. おわりに

マキシマムエントロピー法の説明を一通りしたので、最初の問い、「マキシマムエントロピー法では、どのような問題をどのように取り扱うのか」について述べたい。マキシマムエントロピー法では、逆問題を解くときに、逆関数を使用しないで実験により得られる不完全な情報から、実験事実には合致している中で評価関数の最も高い解を得ている。実験で得られる情報は、不完全なため、実験事実と合致する解は無数にある。実験事実と合うかどうかだけでは、解は確定しない。解の不確定性、あるいは曖昧さをエントロピーと言う評価関数により、決着している。また、実験より得られる情報が不完全なため、真の解を求めることを断念していることも理解できよう。それにも係わらず、多くの場合、精度の高いデータを使用して、マキシマムエントロピー法により求めた電子密度は非常に有用である。何故なら、マキシマムエントロピー法の解は、真ではないかも知れないが、これまで知りえなかった情報が含まれていることが多いからである。

本論とは関係がないかもしれないが、この解説記事で情報エントロピーと称してきた量は、本来、幾何学的エントロピーあるいは図形エントロピーと呼ぶほうが相応しいように思う。数学的表現は同じであるが、イメージングに使用する場合は、このエントロピーにより、図形の平坦さと言う性質により電子密度と言う一種の幾何学的図形を評価しているからである。

方法論を説明するために、多少、込み入ったことを書いてしまった。しかし、マキシマムエントロピー法を実践するには、特に、問題は無い。もし、イメージングを行いたいのなら、我々が開発したプログラム、ENIGMA¹⁰が利用できるので我々に知らせて欲しい。その他にも、幾つかのプログラムが開発されている。マキシマムエントロピー法が使われているもう一つの分野としてスペクトル解析があるようだ。そもそも、マキシマムエントロピー法という方法は、Burgにより地震波の解析に使用されたことに端を発している。和田孝夫著の「生体の揺らぎとリズム」(講談社)によると、Burgの考え方は、自己回帰モデル(Auto-regressive Model: ARモデル)と呼ばれるスペクトル解析法と等価であることが赤池らにより証明されているそうである。もし、熱測定のデータをスペクトル解析の手法により解析したいのなら、この本には、ARモデル、Burg法のプログラムが、CR-ROMとして提供されている。このように、マキシマムエントロピー法のプログラムは色々な形で入手可能である。興味のある方には門戸は開かれている。

文 献

- 1) 坂田 誠, 高田昌樹, 日本結晶学会誌 **32**, 175 (1990).
- 2) 坂田 誠, 高田昌樹, 放射光 **4**, 15 (1991).
- 3) 坂田 誠, 日本物理学会誌 **48**, 79 (1993).
- 4) E. T. Jaynes, *IEEE Trans. Syst. Sci. Cybern.* **SSC4**, 227 (1969).
- 5) M. Sakata and M. Sato, *Acta Cryst.* **A46**, 263 (1990).
- 6) E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Taninaka, and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int'l Ed.* **40**, 2998 (2001).
- 7) C.-R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int'l Ed.* **40**, 397 (2001).
- 8) T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2008 (2002).
- 9) Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata, T. Ohba, K. Kifune, and T. Tadaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 1253 (2000).
- 10) H. Tanaka, M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, T. Iishi and M. Sakata, *J. Appl. Cryst.* **35**, 282 (2002).

要 旨

X線回折を用いたマキシマムエントロピー法による精密電子密度分布解析について、幾つかの例とともに、その概要を説明した。基本的な考え方については、多少、詳しく述べた。この方法の有用性を示すために金属内包フラーレン金属水素化物、金属間化合物の解析例を示した。金属内包フラーレン $\text{La}_2@C_{80}$ においては、2個のLa原子が、フラーレン・ケージ中でのホッピング運動により5角形からなる正20面体型になっていると言う大変に変わった電子密度分布が見出された。金属水素化物 MgH_2 においては、直接フーリエ法による電子密度ではまったく見られない水素原子の電子密度ピークがMEM電子密度により発見されているという興味深い結果が得られている。

坂田 誠 Makoto Sakata
 名古屋大学工学研究科応用物理学専攻,
 Dept. of Applied Physics, Nagoya Univ.,
 TEL. 052-789-4453, FAX. 052-789-3724,
 e-mail: sakata@cc.nagoya-u.ac.jp
 研究テーマ：MEMによる精密構造物性
 研究

趣味：音楽鑑賞，散歩

西堀英治 Eiji Nishibori
 名古屋大学工学研究科応用物理学専攻,
 Dept. of Applied Physics, Nagoya Univ.,
 TEL. 052-789-3702, FAX. 052-789-3724,
 e-mail: o47271a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp
 研究テーマ：放射光と新しい解析手法を
 用いた構造物性研究

趣味：ドライブ

高田昌樹 Masaki Takata
 名古屋大学工学研究科応用物理学専攻お
 よび財団法人高輝度光科学研究センター,
 Dept. of Applied Physics, Nagoya Univ.,
 and Japan Synchrotron Radiation
 Research Institute, TEL. 52-789-4455,
 FAX. 052-789-3724, e-mail: a41024a@
 nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

研究テーマ：ナノ構造体の精密構造物性
 研究，タンパク質電子密度分布解析

趣味：写真撮影