

論文の内容の要旨

論文題目 位相幾何学的な手法による結晶データベースの活用と品質管理
—ペロブスカイト系銅酸化物を例題として—

Utilization and Quality Control of Crystallographic Databases
by Topological Approaches
—Perovskite-Related Copper-Oxides as a Case Study—

氏名 コトリアロフ ユーリー
Kotliarov Yuri

1. はじめに

本研究は、結晶構造データのライフサイクルの中に現れる幾つかの研究分野において、「活用」と「品質管理」の二つの分野に主に焦点をあてたものである。前者のデータの「活用」では、単純な質問要求によってデータベースからデータを検索するだけでなく、データ間の深い関係を注意深く調べ、それらの関係と新たな知識から、新たな意味論を推測するための種々の手法を結合させる。その過程は、データマイニングや知識発見のための研究として知られている。

結晶構造の多様性、それらの比較や分類の難しさは、データの活用を効果の無い不明瞭なものとしてしまう。それ故、結晶構造の記述に関する新たなアプローチを、構造の本質に対する僅かな変換による影響を防ぎながら、開発しなければならない。

このような目的に対し、本研究は結晶構造と構造基本単位に焦点をあてる。2次元的な層の積み重ねとして表現される層順列を一般的な結晶学的情報に加えて解析するが、ペロブスカイト関連構造を持つ銅酸化物系においてその順列には規則性が隠されている。その化合物系の多くは高温超電導体であり、そこで示された構造規則性は、他の研究者のこれからの実験的・理論的研究に大きな影響を与えると期待される。

しなしながら、真に信頼できる情報は品質のよいデータからのみ引き出される。データの品質をチェックするための先進的で自動化された手法を用意するのが重要であり、さらにそれは熟練者が規則原理に基づき再検査や更新を行うべきである。本著者は、データの品質管理もデータのライフサイクルに対する重

要な研究分野であると考え。幾何学的に切断されたトポロジーを持つような誤った結晶構造を決定する、グラフ理論に基づいた方法を提案する。

2. 層単位による結晶構造の記述とその応用

知られている全てのペロブスカイト関連構造は、実際、異なる構造的要素の積み重ねとして導くことができる。この要素は、ペロブスカイト (図 1) や岩塩型ブロック、または金属-酸素層である。化学的組成が既知であるとすれば、層構造は、層内の原子配置と、単位格子における特定の結晶学的方向に沿った層の順列として記述することができる。

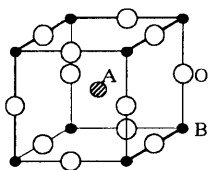


図 1. ABO₃ 型ペロブスカイト構造の模式図

このような型の基本格子は、 $a, b=3.8\sim 4.2 \text{ \AA}$ の格子パラメータを持った CuO₂ 組成の平面的なネットワークである。このような短い格子パラメータでは、CuO₂ に見合った可能な陽イオン-陰イオン格子の (種類の) 数は限られている。単純化するために、一般的な原子位置を次のように記述する。A: 比較的大きな陽イオンの位置。(通常そのイオン半径 r_A は、 $r_A > 0.9 \text{ \AA}$ 。) B: 小さいもしくは中間的な大きさを持つ陽イオンの位置。

X: 陰イオンの位置。また、下付きの添え字 {o, c, x, y} で座標原点からの相対的な (層内) 並進ベクトルを表すことにする。それぞれの添え字の定義は $o=(0,0)$; $c=(1/2,1/2)$; $x=(1/2,0)$; $y=(0,1/2)$ である。さらに単純化するために、個々のパターンを数字で表す。この数字自身は原子配置を記述していないが、パターンの研究を簡単化するためには重要である。図 2 にペロブスカイト関連化合物に可能な原子ネットワークの模式図を示す。

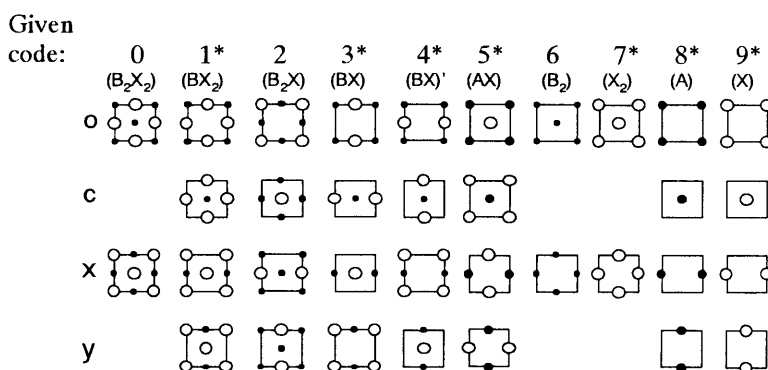


図 2. ペロブスカイト関連化合物に可能な原子ネットワーク。添え字の "*" は実存する層の型を示している。

この符号化を CaTiO₃ (図 1) のペロブスカイト構造に適用すると、順列 [(BX₂)_o(AX)_c] が得られる。ここで A は Ca、B は Ti、X は O である。さらに単純化された表現は、1o5c である。銅酸化物系の 2 番目の主構成ブロックである岩塩構造は、[(AX)_o(AX)_c] または 5o5c と記述される。

ここで提案したアプローチは、膨大な量の物質データから、ある特定されたデータを得ることを目的としている。このアプローチを用いる際にあらかじめ必要な条件、既存の手法に対する優位性、データ活用のための高度な手法の開発に対する制限と可能性、といったこれらに対する議論を、無機結晶構造データベース(ICSD)[1]から引き出したデータの解析に基づいて行う。引き出したデータから層順列の自動生成を行うプログラムはC言語およびSgInfoルーチンライブラリ[2]を用いて作成した。

銅酸化化合物の層構造に関係したこれまでの研究[3-5]では、特性に関する記述を有し、主たる構造構成ブロックを分解しこれらの化合物に共通した結晶学的特徴を明らかにするためにこのモデルを用いていた。本著者は、本研究において、類似ではあるが異なる結晶構造を持つ化合物系の探索に対し、層による記述の適用を先進的なデータマイニングの方法として初めて提案した。ある研究者が、同族の系列元素を含んだものや固溶体、派生構造等の類似構造をもつ化合物を見つけようとする場合、単位格子の対称性に基づくスタンダードな原理は大して役に立たない。加えて本研究では、これらの興味深い物質の分類と設計のための、可能な新しい手法の適用を提案する。

3. 結晶学的データ品質管理へのグラフ理論の応用

上に述べた層間の距離の解析から、データベース中に幾つかの誤りを発見した。そこでは互いの層が非現実的なほどの大きなギャップを形成して離れている。(図3) このように、層を用いた方法は、結晶構造データベースの品質管理の遂行を簡単なものになっている。しかし、この構造中のギャップは大雑把にしか吟味できない。なぜなら、層間距離は原子間距離より短く、原子間の実際の結合を反映していないからである。本研究で開発したもうひとつの方法は、結晶構造をグラフ理論により記述し、データの品質管理をさらに改善することができる

というものである。これにより、上で述べた不利を克服することができる。ここで提案する方法は、位相幾何学的アプローチによる利便性により、どんな結晶構造に対してもその管理を行うことができる強力なツールとなっている。

全ての結晶構造は、頂点(=原子)とそれらを繋ぐ(稜)線(=原子間の結合)とで表される位相幾何学的グラフとして記述できる。そのようなグラフは空間的な原子配置や対称性の情報を失うが、原子間の結合を数学的に表現できる。これに基づき、位相幾何学を用いた新しいアプローチを、切断構造探知のための普遍的で新しい方法の開発に用いた。

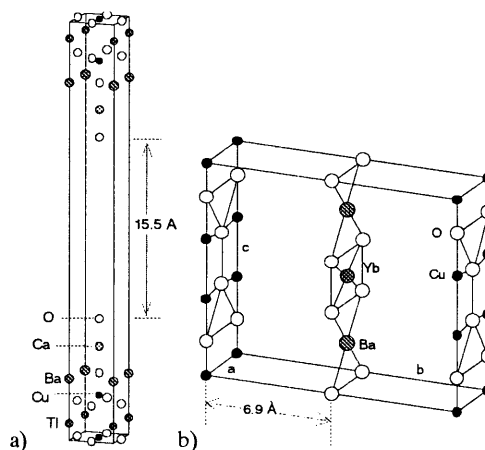


図3. 切断されている結晶構造の例:
a) $Tl_{1.5}Ca_2Ba_2Cu_{2.10}O_{8.8}$ (collection code 71342)
b) $YbBa_2Cu_3O_{6.952}$ (collection code 67645)

二つの原子が、あらかじめ決められたある臨界距離 d_c より短い距離 d_{ij} で結合していたとする。原子のペア全ての間でそれらを繋ぐ経路が存在していれば、この構造グラフは「結合している」と呼ばれる。結合の基準となる d_c は、切断したグラフが、誤った（切断されている）構造を意味するように決められる。

新たな手法における重要なステップは、グラフの構築の基準となる適切な距離の選択であり、これは本

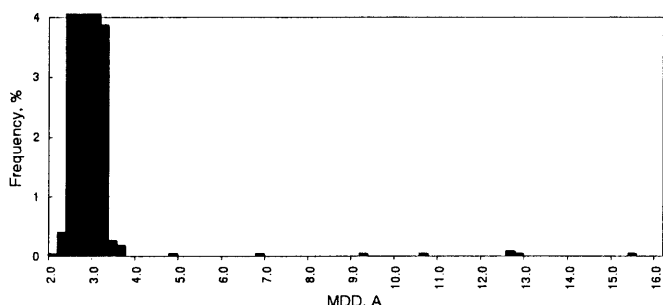


図4. ペロブスカイト関連構造における最大切断距離(MDD)の分布。

我々の定義に基づくと誤りであるとされる八つの切断構造がICSD内に発見された。これら八つの項目は結晶構造データの品質に対する伝統的な検査では認識されておらず、この新たなアプローチが強力であることを示している。

4. 結論

構造情報を扱う既に確立したアプローチに加え、本論文は、物質世界の持つ高いポテンシャルから新たな観点を導くための新しいアプローチを提案する。その主たる優位性は、結晶構造の対称性よりも空間内の原子間の関係を記述している点であり、それらの対称性とは独立に複数の類似構造を同時に扱える可能性を示している。伝統的な手法と結び付けられた先進的なデータマイニングに向けたこのアプローチの適用は、物質研究に携わる我々に新たな機会を与えてくれるであろう。

5. 参考文献

- 1) Bergerhoff G, Hundt R, Sievers R, Brown ID. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1983; 23:66-69.
- 2) Grosse-Kunstleve RW. *SgInfo*: <http://www.kristall.ethz.ch/LFK/software/sginfo/>
- 3) Santoro A, Beech F. *Physica C*, 1988, 156:693-700.
- 4) Poole CP, Datta T, Farach HA. *J. Superconductivity*, 1989, 2:369-386.
- 5) Solodovnikov S. *Problem of Crystallochemical Design of Superconducting Oxides*. Preprint of Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, 1990, 15-22 (in Russian).