

X線回折による構造解析の技術支援について

佐藤徹哉

機器分析・化学 WG

1 はじめに

粉末 X 線回折分析法は、大気中で測定可能であり、また非破壊の分析法であるため、幅広い分野において定性分析や構造解析を目的として用いられている。定性分析を行う場合、測定データとデータベースの回折角ならびに回折強度比を照合して定性を行う。専用の解析ソフトを用いることで、測定データとデータベースの情報を表示させて、直感的に照合作用が可能である。一方で、リートベルト解析法を用いて構造解析を行う場合、解析作業に頭を悩ます学生が多く見受けられる。これは、初歩的な結晶学の知識や構造解析のための良質な回折データを得る測定技術、ならびに解析の手順など、ある程度の知識や経験が必要であることが原因と考える。そこで、測定から構造解析の作業ができるよう教育プログラムを考案し、技術支援を行ったので報告する。

2 内 容

2.1 教育プログラムについて

支援する対象は研究室学生とし、週 1 回のペースで各回は 1~2 時間程度で実施した。実施した教育プログラムの内容を表 1 に示す。X 線回折パターンには、横軸の回折角は格子定数、縦軸の回折強度は原子の種類・座標に関する情報を含んでいる。しかし、結晶中の原子配置が結晶構造因子を介して X 線回折強度と関係しているという事実を直感的に理解することは困難である。そこで、この事実を体験的に理解するために、まず第 1 回目では Excel を用いて結晶構造因子ならびに原子散乱因子などを計算し、X 線回折パターンの作図シミュレーションを行った。第 2 回目以降では、リートベルト解析を行うに当たり、必要なソフトウェアのインストールを行い、解析を実施した。いきなり構造が未知の物質で解析を行うのではなく、まずは構造既知の物質を用いて解析が成功する標準的な解析プロセスを体験させた。そして、解析のための測定技術の指導を行い、最後に自身で測定したデータを用いて解析を行った。

表 1 教育プログラムの内容

回	内容
第 1 回	Excel を用いた X 線回折パターンの作図シミュレーション
第 2 回	リートベルト解析の概要説明およびプログラムのインストール
第 3 回	標準データを用いたリートベルト解析
第 4 回	結晶構造解析のための測定技術
第 5 回	測定データを用いたリートベルト解析

2.2 技術支援内容

第1回では、表2に示す物質に関して回折パターンの作図シミュレーションを行った。まず格子定数の情報から、すべての反射の指数を列挙し、回折角度などをExcelで算出した。次に原子座標情報から、結晶構造因子 F が0になる場合では、消滅則を適応させて消去した。回折強度は原子散乱因子を計算し、最終的に多重度因子、偏向因子、温度因子を付加して相対強度を算出した。その結果を図1に示す。同じ計算式を用いて金属元素を変化させて比較することで、格子定数ならび元素が変化すれば、回折パターンも変化することが容易に認識可能であり、回折パターンの成り立ちについての理解が促進されることが期待できる。

第2回以降では、RIETAN-FP¹⁾を用いて、リートベルト解析を行った。結晶構造が既知である試料を用いて解析を行い、信頼性因子が収束する標準的な手順を指導した。また良質なデータを得るため、試料の調整方法や測定技術についても指導を行った。最後に、 CeO_2 粉末を用いて測定を行い、そのリートベルト解析結果を図2に示す。信頼性因子は収束し解析が終了していることがわかる。

3 まとめ

X線回折による構造解析のための教育プログラムを考案し、Excelを用いた回折パターンの作図シミュレーション、RIETAN-FPを用いたリートベルト解析法ならびに解析のための測定技術について技術支援を行った。測定から解析作業までの一連の手順を学ぶことで、今後の構造解析に役立てられることが期待される。

参考文献

- 1) F. Izumi and K. Momma, "Three-dimensional visualization in powder diffraction," *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).

本研究内容は、「平成25年度 鳥取大学 機器・分析技術研究会」の報告集に掲載されているものである。

表2 基本データ

化学式	RbCl
結晶系	立方晶
格子定数	$a=6.582 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
X線波長	$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (Cu $\text{K}\alpha$ 線)
空間群	Fm-3m

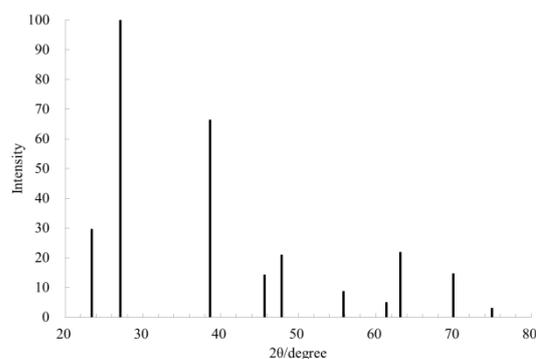


図1 Excelを用いて作図シミュレーションしたRbClの回折パターン

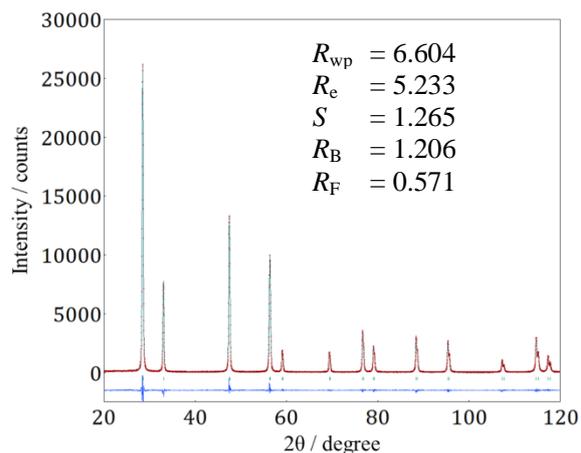


図2 CeO_2 のリートベルト解析結果