

Visual RIETAN

(結晶構造の原子座標精密化ソフトウェア)

大学院理工学研究科物質科学部門 柳瀬 郁夫

本機種は、科学分析支援センター4階のX線室(蛍光X線装置の左脇)に設置されています。

1. リートベルト解析

Visual RIETAN はリートベルト法を用いた結晶構造(原子座標)を精密化するソフトウェアの名称であり、物質材料研究機構・物質研究所の泉富士夫博士が中心として開発された結晶構造解析プログラム“RIETAN2000”¹⁾を用いています。“RIETAN2000”によって精密化した原子座標の情報は、物質・化合物の特徴や物性などを結晶構造の観点から評価する際に活用されます。

“RIETAN2000”は、単結晶でなく多結晶体の集合体(例えば、結晶性の粉末状態の試料)でも結晶構造の解析が行えるよう開発されたものであり、最小自乗法による原子座標の精密化によって、結晶のX線回折パターンの“計算プロファイル”を“測定プロファイル”にできるかぎり近づけることが、おおまかに言って、本ソフトウェアでの主な作業になります。

そのため、結晶構造の精密化を成功させるには、試料の“X線回折パターン”を正確に測定することが要求されます。

“RIETAN2000”による原子座標の精密化では、結晶の各(hkl)面からの回折線の『ピーク強度』、『ピーク形状』及び『ピーク位置』は特に重要であり、これらを正確に得るために以下の①～③に注意を払う必要があります。

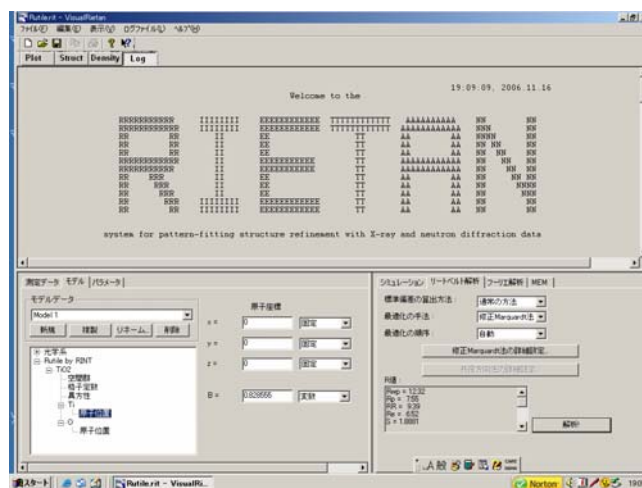


図 1. Visual RIETAN の一画面

- ① 個々の粒子はまったく無秩序にあらゆる方向を向いていること. 結晶面の配向があるとピーク強度が変化するため注意が必要です. 特に板状結晶などは、粉末 X 線回折装置に用いるガラスホルダーに擦りつける際に特定の面が配向するため要注意です.
- ② 微細な結晶になるよう十分に粉砕しておくこと. 粉砕が十分だとピーク強度の精度が落ちることがあります. ただし、過度の粉砕は格子歪みを生じさせることになり、回折ピークの対称性や回折線のピーク幅(半価幅)に影響を及ぼすことがあります.
- ③ 原子座標とともに格子定数が精密化されるため、Si 標準試料などで X 線回折測定ピーク位置の補正を行う必要があります.

2. 解析の一例

図 2 は、酸化チタン(TiO_2 , ルチル型)の原子座標が精密化された後の粉末 X 線回折プロファイル(黒点)と計算プロファイル(赤実線)です. 実測データ(黒点)と精密化データ(赤実線)のプロファイルがほぼ重なっており, 構造モデルが正しく, 精密化が順調に進んだことを示しています.

※ リートベルト解析に用いる XRD パターンは, 一定の角度間隔(2θ), 一定時間で測定(step scan 法, FT 法)して得られる強度データを用いるため, 実測値は図 2 の黒点のように表わされます. 精密化により得られた TiO_2 (ルチル)の結晶構造は以下ようになります.

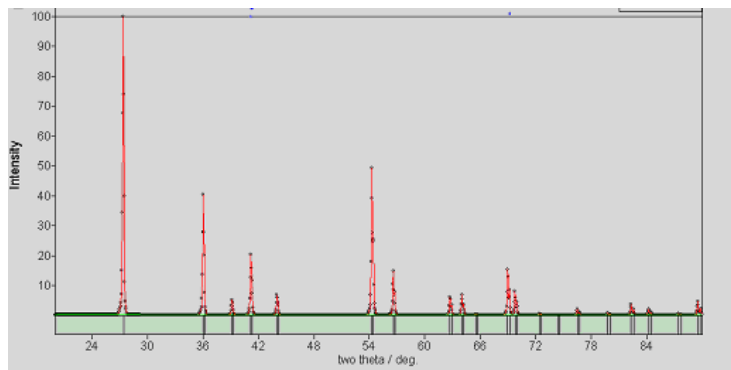


図 2. 酸化チタンの X 線回折パターン(実測値と計算値)

結晶系; 正方晶

空間群; $P4_2/mnm$ (Vol.A, No.136)

格子定数

$a = 4.58869 \text{ nm}$

$c = 2.95573 \text{ nm}$

Ti の原子サイト (0, 0, 0) ※

O の原子サイト (0.305621, 0.305621, 0)

※ この空間群に属する TiO_2 は Ti サイトが固定サイトとなり, 精密化されません. ここに記載した数値では, 格子定数(a 軸, c 軸)と O サイト(x , y 座標)が精密化されています. O サイト(z 座標)は固定サイトです.

精密化には, 対象とする結晶の初期情報(初期値)が必要で, この値をもとにした最小自乗法により, 原子座標等が精密化されます. 従って, この初期値が不適切だと, 精密化が成功しません. 利用者はあらかじめ, その結晶データを文献等で調べておく必要があります.

また, 各原子の熱振動パラメータ, 各座標のサイト占有率などを精密化することも可能です. 図 3 には U , V , W といった回折プロファイルの半価幅パラメータも精密化されており, 回折ピークの形状の精度もまた重要であることがわかります.

図 4 は TiO_2 (ルチル)の結晶構造です. 精密化で得られた原子座標に基づいた結晶構造の描画も可能で, “Visual”の観点からサポートされています.

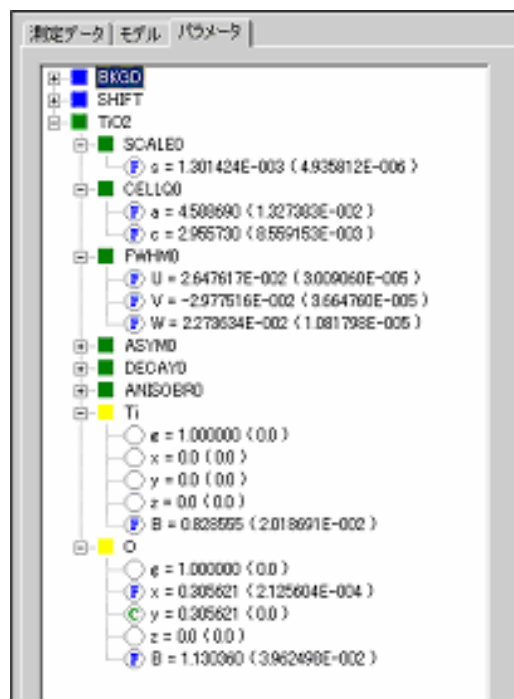


図 3. 精密化画面の一例

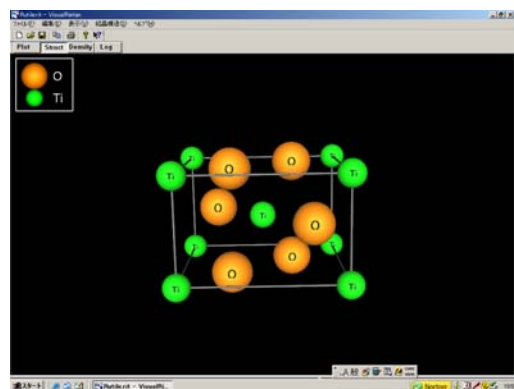


図 4. TiO_2 (ルチル)の結晶構造

文献

1. 例えば, 泉富士夫, 池田卓史, 日本結晶学会誌, vol.42, 516 (2000).