

粉末 X 線回折法を用いた結晶構造解析について

佐藤 徹哉
熊本大学 技術部

1. はじめに

未知の結晶構造を解析するために単結晶 X 線構造解析が用いられるが、近年では解析ソフトウェアならびに回折装置の発展により、粉末 X 線回折法を用いた構造解析も可能である。単結晶においては 3 次元の回折強度の情報が、粉末回折パターンでは 1 次元に圧縮されることから、解析に用いることができる情報量としては不利な条件となる。しかし、粉末回折パターンのみで結晶構造を決定することに大きな意義があると考えられる。しかし、粉末回折パターンのみで結晶構造を決定することに大きな意義があると考えられる。単結晶を得ることができない試料や双晶が原因で、単結晶 X 線構造解析法が適応できない場合がある。また実用材料の多くは多結晶であり、その状態での結晶構造を知りたいという要望もある。そして、粉末 X 線回折装置は単結晶 X 線回折装置よりもはるかに普及しているため、既設の装置で測定ならびに解析できる利点もある。そこで、既知の結晶構造ではあるが、粉末 X 線回折法を用いて様々な試料の結晶構造解析を行ったので報告する。

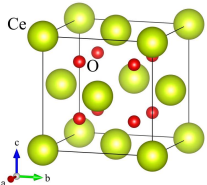
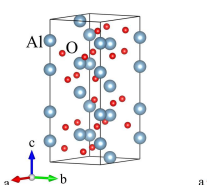
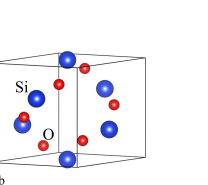
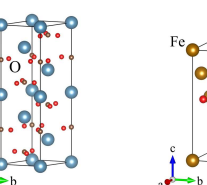
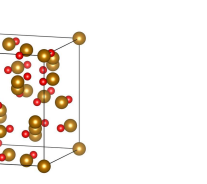
2. 実験方法

粉末 X 線回折装置は、リガク社製 SmartLab を用いた。X 線管球は、回転対陰極式の Cu ターゲットである。X 線光学系として、中分解能平行ビームを用い、受光側では PAS(Parallel Slit Analyzer)ならびに平板モノクロメーターを使用した。測定条件として、ステップ幅は 0.02° 、 $2\theta=120^\circ$ までの範囲を FT(Fixed Time)法で走査を行い、最強線でのカウント強度が 10,000 以上になるよう計数時間を設定した。また、選択配向の影響を低減させるため回転試料台を用いた。解析用の粉末試料として、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaCO_3 、 Fe_3O_4 を用いた。構造解析ソフトウェアは、EXPO2014¹⁾を用いた。解析プロセスとして、まず回折パターンのピークサーチを実行し指数付けがなされ、格子定数を決定する。次に、空間群を推定して重畳したピークの強度を抽出する。そして、初期位相を推定してフーリエ合成を行い、原子位置を推定し初期構造を得ることができたら、最終的にリートベルト法を用いて結晶構造を精密化する。今回の実験では構造が解けるかどうかに着目し、初期構造を得るところまでを検討した。

3. 結果と考察

EXPO2014 を用いて解析した結果を表 1 に示す。空間群や格子定数は、解析によって得られた値である。解析結果を cif に変換し、VESTA²⁾を用いて結晶構造を確認した。すべての試料において、文献値に近い格子定数であり、また空間群や結晶構造も正解が得られた。無機化合物のように、対称性が高く単純な構造であれば、短時間で比較的容易に構造を解くことができることがわかった。また、良質な回折パターンを解析に用いたことも一因と考える。ただ、ピークサーチの段階において、微弱なピークの取りこぼしや、ノイズをピークとして誤認識する場合もあり、誤った解に達する可能性がある。解析途中での状況確認や修正などが適宜必要になることに留意したい。

Table1. EXPO2014 による解析結果

試料	CeO_2	Al_2O_3	SiO_2	CaCO_3	Fe_3O_4
空間群	$Fm\bar{3}m$	$R\bar{3}c$	$P3_121$	$R\bar{3}c$	$Fd\bar{3}m$
格子定数	$a = 5.4103 \text{ \AA}$	$a = 4.7579 \text{ \AA}$ $c = 12.9883 \text{ \AA}$	$a = 4.9126 \text{ \AA}$ $c = 5.4036 \text{ \AA}$	$a = 4.9854 \text{ \AA}$ $c = 17.0610 \text{ \AA}$	$a = 8.3850 \text{ \AA}$
結晶構造					

- Altomare, C. Cuocci, C. Giacobozzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero and A. Falcicchio, *J. Appl. Cryst.* **46**, 1231-1235 (2013).
- K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).