

# RIETAN-FP・VENUS システムと 外部プログラムによる粉末構造解析

## —2. リートベルト解析とパターン分解—

泉 富士夫\*

多岐にわたる RIETAN-FP の諸機能をこの小文ですべて網羅するのは到底無理である。そこで、RIETAN-FP による結晶構造の精密化(リートベルト解析)と積分強度の決定(パターン分解)においてキーポイントとなる機能のうち、粉末 X 線回折に関する書籍<sup>(1)</sup>を始めとする文献<sup>†</sup>に詳述しなかった比較的新しいものをピックアップし、以下紹介していく。

### 2・1 X 線分散の補正項の計算とグラフ化

放射光の利用が拡大の一途をたどっている。そこで hoge.ins において  $f' = f'' = 0$  と入力した元素については、任意の波長における X 線(異常)分散補正項の実部  $f'$  と虚部  $f''$  を自動計算できるようにしてある。

hoge.ins 中で NPRINT=2 に設定し、xdc マクロを実行して元素記号を入力すると、RIETAN-FP がカレント・フォルダーに出力したスクリプト・ファイル xdc.plt とデータファイル xdc.gpd を gnuplot で処理することにより xdc-\*.pdf (\* は元素記号)が生成する。

xdc-\*.pdf では当該元素の  $f'$ ,  $f''$ , 質量減衰係数  $\mu_m$  が波長  $\lambda$ (フォトン・エネルギー  $E$ ) に対してプロットされる(図 2.1)。吸収端の位置が一目で分かるだけでなく、特定の波長における X 線吸収や蛍光 X 線のレベルを推測するのにも役立つ。すなわち、 $\mu_m$  は  $K$  吸収端よりわずかに短波長側(高エネルギー側)で数倍に跳ね上がり、外殻電子が内殻空孔に遷移するとき放出される蛍光 X 線は吸収端より短波長側で強まるのである。

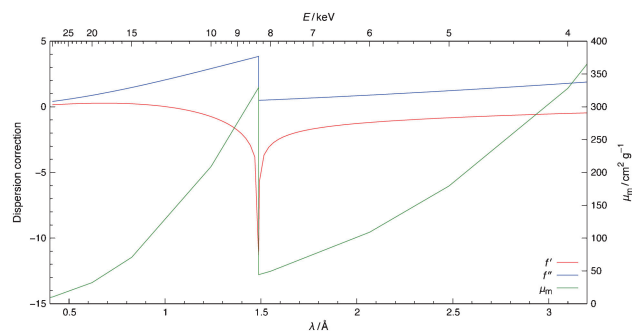


図2.1 Niにおける  $f'$ ,  $f''$ ,  $\mu_m$  と波長(フォトン・エネルギー)との関係。(オンラインカラー)

### 2・2 結晶軸の設定と空間群のシンボル

RIETAN-FP では標準化した結晶構造データを用いると決めておくと、単純で良い。RIETAN-FP に STRUCTURE TIDY<sup>(2)</sup>を実装したのはそのためである。結晶構造データはシミュレーション・モード(NMODE=1)で標準化する。VESTAのUtilitiesメニューでStandardization of Crystal Dataを選ぶという手もある。

STRUCTURE TIDYでは、

- (1) 単斜晶系： $b$ 軸を主軸( $\beta \neq 90^\circ$ )とする。
- (2) 三方晶系：六方格子とする。
- (3) 対称心を含む空間群：対称心を原点に置く。  
を標準の軸設定としている。対称心を原点に置く設定(3)

\* 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 客員研究者(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Structure Analysis by Powder Diffraction with the RIETAN-FP-VENUS System and External Programs —2. Rietveld Analysis and Pattern Decomposition—; Fujio Izumi (Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: powder diffraction, Rietveld analysis, structure refinement, pattern decomposition, Le Bail analysis

† RIETAN-FP・VENUS システム配付ファイルの Web ページ(<http://fujioizumi.verse.jp/download/download.html>) の参考文献を見よ。2016年10月31日受理[doi:10.2320/materia.56.453]

は、一般等価位置の座標に $(-x, -y, -z)$ が含まれることで容易に見分けが付く。

空間群のシンボルとしては、RIETAN\_VENUSフォルダ一中のテキストファイル Spgr.daf に記録されている最初の短縮形を入力する。文字列中のスペースも含めて入力するので、Spgr.daf からコピー・アンド・ペーストするのが安全である。

### 2.3 収束の安定化

リートベルト法では回折強度を計算するためのパラメータの初期値を入力し、非線形最小二乗のサイクルを通じて徐々に収束させていく。できるだけ真の値に近い初期値を与えることが順調な収束につながる。解析前にできるだけ計算パターンを実測パターンに当てはめておくことが望ましい。多すぎるパラメータを一度に精密化したり、互いに相関の強いパラメータを同時に精密化したりすると、すんなり収束しない(ときには発散する)可能性が増す。段階的精密化の利用が得策である。解析中に実測・計算・残差パターンをプロットし、必要なら一部の領域を拡大表示し、未収束の原因を探ることも推奨する。

とくに重要なのが格子定数の初期値である。分解能が高い回折データではなおさら注意しなければならない。前号で述べたようにピークサーチと指数づけで得られた値を使うのがもっとも手軽な実践法である。

粉末 X 線回折では、

- ゼロ点シフト
- X 線の試料透過(試料の密度と質量減衰係数に依存)
- 軸発散による回折プロファイルの非対称化

などがピーク位置をシフトさせる。ピーク・シフトに関係するパラメータは格子定数との相関がきわめて強く、格子定数と同時に精密化するのは不可能に近い。厳密に言えば、格子定数を高確度で決定するには、NIST SRM 640e (Si 粉末)のような回折角度標準試料を内部標準として混ぜ、標準試料の格子定数を固定した多相リートベルト解析を行うべきである。とはいえ、標準試料は非常に高価であり、試料が回収できなくなり、しかも多相試料だと解析の確度・精度が悪化してしまう。したがって、リートベルト解析のたびに標準試料を混ぜて回折データを測定するのは現実的でない。

測定試料と同程度の線減衰係数 $\mu$ をもつ物質と標準試料を混合して測定した強度データから決定したパラメータに固定するという妥協策をとることを推奨する。ただし、測定ごとに変わりやすいゼロ点シフト $Z$ は常に精密化の方がよからう。もちろん外部標準は回折計の使用条件や試料などに応じて臨機応変に添加すべきである。

### 2.4 散乱能が近い元素の占有率の見積もり

一般に、占有率 $g$ と等方性原子変位パラメータ $B$ は互いに相関が強く、同時に精密化するのが難しい。構造因子の

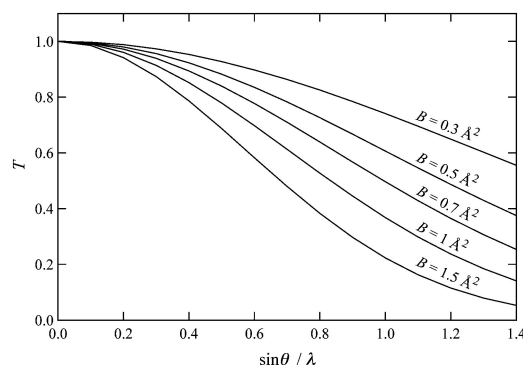


図2.2 0.5~1.5 Å<sup>2</sup>の $B$ に対するデバイーワラー因子の $\sin \theta/\lambda$ 依存性。

計算式の右辺には $g$ とデバイーワラー(温度)因子 $T$ の積が含まれている。 $g$ が $\sin \theta/\lambda$ と無関係に一定なのに対し $T$ は $\sin \theta/\lambda$ に依存する。

5つの異なる $B$ に対し $T$ を $\sin \theta/\lambda$ の関数としてプロットしたグラフを図2.2に示す。この図から明らかなように、 $\sin \theta/\lambda$ の増加とともに $T$ はゆるやかに減少する。 $T=1$ に漸近していく低角領域を除いて各曲線を平行移動すると、他の曲線とほぼ重なる。このような傾向から、 $g$ と $B$ の相関が非常に強く、低角領域の反射が確度・精度の高い $g$ と $B$ を得るのに役立つことが直感的に理解できよう。逆に低角反射が測定されていないと、 $g$ と $B$ の確度・精度は低下してしまう。開き角の大きなソーラーズリットを装着したプラグゲブレンターノ型回折計を使う場合は、そういう恐れがあることを覚悟しておくべきである。また $B$ が小さい方が $\sin \theta/\lambda$ の増加に伴う $T$ の減衰が緩やかなので、 $g$ と $B$ の相関は必然的に強まる。原子散乱因子がかなり違う金属を数%以上置換する場合は、 $g$ を精密化することによって比較的容易に金属の分配が決定できる。

一方、原子散乱因子が互いに近く、しかも置換量が比較的少ないときは、高確度の $g$ を得るのが困難となる。上述のように、 $g$ は $B$ との相関が強く、いろいろな誤差の「はきだめ」と化しやすいためである。しかも、非常に $2\theta$ が低い領域の反射を含むX線回折データを解析する際には、金属の酸化状態(たとえば $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ )としてどれを選ぶかで、 $g$ の値が変わってくる。外核電子は低角反射に主として寄与するからである。原子番号が比較的小さい金属で、この効果はとりわけ増大する。

そこで、格子定数や分率座標は $g$ よりはるかに高い確度と精度で精密化しようという事実に基づき、当該金属に配位している陰イオンとの結合距離(格子定数と各サイトの分率座標から計算)に着目することを推奨したい。固溶体の場合、端成分も含め、ドーパ量の異なる試料を数個、用意する。これらの試料のリートベルト解析結果から結合距離を計算し、各金属サイトについて結合距離の固溶量依存性を調べる。ドーパした金属イオンのイオン半径が置換される金属イオンのイオン半径とかなり異なる場合は、こうして混合金属サイト

の  $g$  を推定できる可能性がある。たとえば、Jones<sup>(3)</sup> は Al と Si が同一サイトを占めるアルミノケイ酸塩の場合、(Si, Al)-O 結合距離から  $g(\text{Si})$  と  $g(\text{Al})$  をかなり高い確度で推定できることを明らかにした。

## 2・5 結合距離・結合角に対する抑制条件付加の自動化

非対称単位内の原子が多く複雑な構造をもつ化合物を扱う際には、幾何学的パラメーター(結合距離や結合角など)に対する抑制条件の数が増え、それらの入力に長時間を費やすことになる。必然的に入力ミスも増える。RIETAN-FPには、結合を形成する化学種を指定するだけで全抑制条件を自動的に発生する機能が備わっている。

抑制条件の自動発生機能を利用するには、RIETAN-FPの標準入力ファイル hoge.ins において、各サイトのラベル(サイト名)を化学種+通し番号(たとえば Fe1, Ti2, O3)という形で入力する。化学種名はサイト名の先頭のアルファベット(大文字・小文字)部分であり、元素記号と無関係に与えられる。

この方式では、便宜上、Car(芳香環中の炭素、ar: aromatic ring), Cth(sp<sup>3</sup> 混成軌道をもつ四面体配位の炭素、th: tetrahedral), Ctr(sp<sup>2</sup> 混成軌道をもつ平面3配位炭素、tr: triangular), Osb(単結合の酸素、sb: single bond), Odb(二重結合の酸素、d: double bond), Alt(4配位のアルミニウム、t: tetrahedral), Alo(6配位のアルミニウム、o: octahedral) というようなサイト名の使用により、結合距離の異なる化学種を容易に区別できる。情報処理の分野ではデータに関する情報を記述した付加的なデータをメタデータ(meta data)と呼ぶ。サイト名はそのサイトを占める化学種の結合距離についての情報を含むことから、一種のメタデータとみなせる。抑制条件は、結合に含まれる原子の化学種名、hoge.ffe から選び出す結合距離あるいは結合角の最小値、最大値、予想値、許容範囲を入力することにより指定する。最小値を入力するのは、分割原子モデルにおいて、みかけ上、異常に短い結合が選ばれる恐れがあるためである。

## 2・6 VESTA におけるサイト名と幾何学的パラメーターの表示

リートベルト解析では幾何学的パラメーターのチェックが欠かせない。ORFFE の出力ファイル hoge.dst は数値データしか含んでいないので、VESTA でサイト名を表示した上で、各幾何学的パラメーターが球棒模型のどれに相当するのかを把握することが、精密化した構造の妥当性を検証するのに役立つ。

サイト名を表示するには、オブジェクトタブをクリックし、各原子の 'L' (Label) をチェックすればよい。

ORFFE を二回続けて実行すると結合距離と結合角が次の3段階で計算される。

(1) 201命令を実行した後、特定サイトの結合をすべて組み

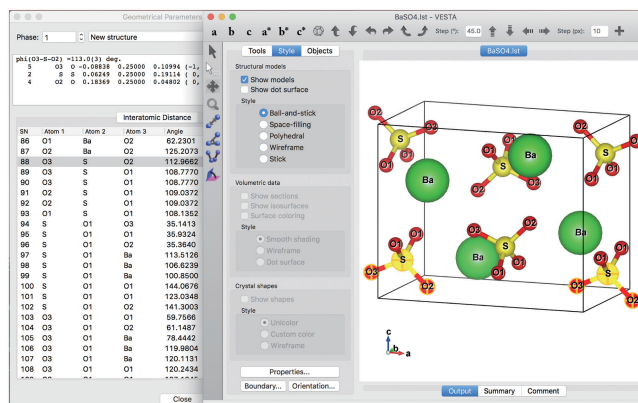


図2.3 BaSO<sub>4</sub> のリートベルト解析後に ORFFE で原子間距離と結合角を計算し、Geometrical Parameters ダイアログボックス(左)で O3-S-O2 結合角をクリックして、球棒模型でハイライト表示したところ。(オンラインカラー)

合わせた002命令が hoge.xyz の末尾に追加される。

(2) hoge.ffe を更新するために削除しておく。

(3) 201命令を再実行した後、002命令により結合角が計算される。

次に VESTA で hoge.lst を読み込んで球棒模型を表示し、サイト名を表示した後、Utilities メニューで Geometrical Parameters を選んで hoge.ffe を読み込む。次に Interatomic Distance または Bond Angle タブをクリックし、目的の幾何学的パラメーターをクリックすると、結晶模型上の該当原子に黄色の+印と輪郭が施され、一目で識別できるようになる(図2.3)。

二面角に対する抑制条件は分子中の5・6員環が同一平面から逸脱するのを防ぐのに役立つ。VESTA で二面角に関する情報を取得するには、まず hoge.ins あるいは hoge.lst を読み込み、球棒模型を表示する。Manipulation パネルで Angle モードをチェックし、シフトキーを押しながら4個の原子1, 2, 3, 4を選択すると、グラフィックエリアの下(テキストエリア)に二面角とともにそれらの原子のサイト番号、サイト名、化学種、分率座標  $x, y, z$  ( $a, b, c$  方向への並進)+、等価位置の座標が出力される。これら4行を hoge.ins にコピー・アンド・ペーストすると、当該二面角に抑制条件を付加するのに再利用できる。

## 2・7 結晶子サイズとマイクロ歪みの決定

RIETAN-FP では Williamson-Hall<sup>(4)</sup> および Halder-Wagner<sup>(5)</sup> の方法により結晶子サイズ  $D$  とマイクロ歪み  $\varepsilon$  (格子面間隔  $d$  の変動  $\Delta d/d$ ) を見積もる。リートベルト解析だけでなく Le Bail 解析やハイブリッド・パターン分解(2・8参照)でも利用できる。擬フォークト関数に含まれる  $U, X, Y$  のような他のプロファイル・パラメーターとの相関が強いプロファイル・パラメーターから  $D$  と  $\varepsilon$  を決定するより

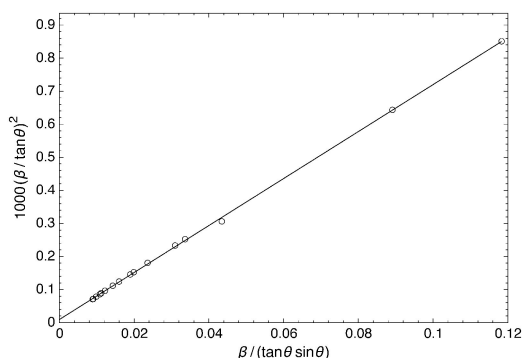


図2.4 CeO<sub>2</sub> ナノ結晶の Halder-Wagner プロット. 直線は線形回帰により求めた.

健全かつ合理的に見える.

MSCS マクロを実行すると、ストリーム・エディター sed が hoge.plt の後半部分から注釈化された Williamson-Hall または Halder-Wagner プロットの作画命令を抜き出し、パイプを通じて gnuplot に渡す. その結果生成した PDF ファイル hoge-mscs.pdf は PDF 閲覧プログラムで表示される.

$D$  と  $\varepsilon$  によるプロファイルの広がりを実質的に無視できる標準試料の回折データを事前に解析し、得られた hoge.gpd を instrument.gpd と改名してカレントフォルダーに置くと、観測された積分幅  $\beta(\text{obs})$  (=ピーク面積/ピーク強度) から装置に由来する広がり  $\beta(\text{instr})$  を

$$[\beta(\text{sample})]^n = [\beta(\text{obs})]^n - [\beta(\text{instr})]^n$$

という式で差し引くことにより試料の広がり  $\beta(\text{sample})$  を算出できる. hoge.ins にデータをコピーする必要がないので、利便性が高い.  $n$  は 1~2 の実数であり,  $n=1$  がローレンツ関数,  $n=2$  がガウス関数で表現される広がりに対応する.

CeO<sub>2</sub> ナノ結晶のラウンドロビン試料<sup>(6)</sup>の Halder-Wagner プロットを図2.4に示す. 回帰直線の傾きから求めた体積加重平均結晶子サイズ  $\langle D \rangle_V$  は 28.92 nm だった. この値はラウンドロビンの結果  $\langle D \rangle_V = (32 \pm 11)$  nm とよく一致している. 縦軸の切片から、マイクロ歪みが無視できるほど小さいことが一目でわかる.

## 2・8 ハイブリッド・パターン分解

粉末回折データから積分強度  $|F|^2$  を求めるパターン分解は Le Bail 法<sup>(7)</sup>と Pawley 法に二分される. 既存ソフトを超えるパフォーマンスの実現を目指し、ハイブリッド・パターン分解と呼ばれる折衷法を RIETAN-FP に追加した.

ハイブリッド・パターン分解の手続きは

- (1) バックグラウンド・ファイル hoge.bkg の作成(前処理),
- (2) Le Bail 解析,
- (3)  $|F|^2$  だけを精密化する一連の個別プロファイル・フィッティング(以後「積分強度の精密化」と呼ぶ),
- (4) Marquardt 法により全パラメーターを 1 サイクルだけ精密化する Le Bail 解析

という 4 つのプロセスからなる. ハイブリッド・パターン分解では、Le Bail 解析と積分強度の精密化が互いに相補的な役割を担うことにより、最終的に最良のフィットをもたらす.

1・5 で述べたように粉末回折用グラフィックツール WinPLOTTR はバックグラウンド(離散点)を計算し、拡張子 bgr のファイルに出力できる. グラフをチェックして不要なバックグラウンドを除去し、より適切のように思えるバックグラウンドの追加が可能なので、バックグラウンド強度の見積りの柔軟性が高まる. WinPLOTTR は一般(X-Y)形式などの強度ファイルを直接入力できるので、WinPLOTTR による hoge.bgr の作成には、さほど時間と手間がかからない. そこで、RIETAN-FP が特定の条件下で hoge.bgr 中の離散バックグラウンド強度の補間により hoge.bkg を作成できるようにしてある.

積分強度の精密化ではプロファイル・パラメーター、格子定数、バックグラウンド・パラメーターは Le Bail 解析で精密化された値に固定し、Le Bail 解析で求めた積分強度を出力値とし、限られた  $2\theta$  範囲の粉末回折データを対象として共役方向法により残差二乗和を最小化する積分強度を逐次求める. Le Bail 法で推定した積分強度の場合、系統的な相関(serial correlation)が目立つ  $2\theta$  領域におけるフィットが向上する. 残差二乗和を共役方向法で最小化するのには、プログラミングが簡単で、微分係数を使う Marquardt 法や Gauss-Newton 法に比べ、局所的な最小値に落ち込みにくいためである. 局所的なカーブフィッティングを繰り返すという仕様を採用したのは、

- 残差二乗和に対する各反射の積分強度の寄与を十分大きくするため,
  - 共役方向法では精密化するパラメーターの数が増すと急激に収束が遅くなるため
- という二つの理由に基づく.

当初は hoge.ins におけるバックグラウンド・パラメーターの入力行を

```
BKGD 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 000000000000
```

とすることを推奨する. こうすればバックグラウンド強度の初期計算値が hoge.bkg 中のデータと実質的に等しくなり、Wilson 統計により計算する初期積分強度の確度が高まる. 収束確認後に精密化するバックグラウンド・パラメーターの数は適宜増やしてよい.

NOPT=1 に設定すると、通常の Le Bail 解析の後に積分強度の精密化へと移行する. ただしハイブリッド・パターン分解は単相試料にしか適用できない.

こうして精密化した積分強度をフィードバックした Le Bail 解析を 1 サイクルだけ実行すれば、結晶構造と無関係なすべてのパラメーターが同時に精密化され、極限までフィットを改善しうる.

CuI 含有 Na-FAU の放射光粉末 X 線回折データ ( $\lambda = 0.85$  Å) のハイブリッド・パターン分解で得た解析パターンを図 2.5 に示す. 計算パターンがブラッグ反射だけでなく複雑にうねっているバックグラウンドにもよく当てはまっているの

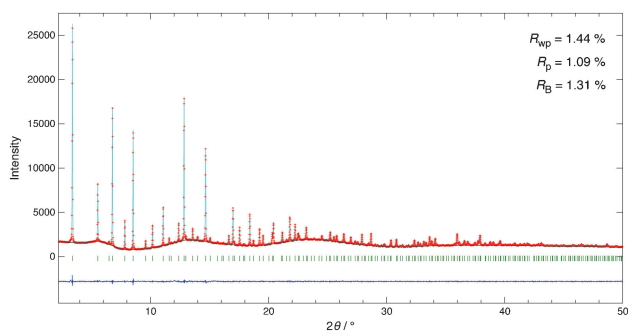


図2.5 CuIを含むゼオライト Na-FAU の放射光粉末回折データをハイブリッド・パターン分解で解析した結果. 池田卓史博士(産業技術総合研究所)に提供して頂いた. (オンラインカラー)

が一目瞭然である.

前号の1・4で述べたように, 等分配された重畳反射の積分強度は MEP 法で改善できる. MEP 法は未知構造の解析で威力を発揮する可能性があるため, その利用を強く呼びかけたい.

(つづく)

## 文 献

- (1) 粉末 X 線解析の実際, 第 2 版, 朝倉書店, (2009), 7, 9, 11 章.
- (2) L. M. Gelato and E. Parthé: *J. Appl. Crystallogr.*, **20**(1987), 139-143.
- (3) J. B. Jones: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24**(1968), 355-358.
- (4) G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1**(1953), 22-31.
- (5) N. C. Halder and C. N. J. Wagner: *Acta Crystallogr.*, **20**(1966), 312-313.
- (6) D. Balzar *et al.*: *J. Appl. Crystallogr.*, **37**(2004), 911-924.
- (7) A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet: *Mater. Res. Bull.*, **23**(1988), 447-452.