大型機器分析技術

# 2014年9月4日

初級者のための

# 「粉末回折法による結晶構造解析」

-結晶学の基礎, 試料調整, データの測定・解析, リートベルド解析の手続-

新潟大学 佐藤峰夫

F	1 1/1-
	1 代

7-	4 l' k 17	2
1		 3
1	【	 3
		 3
	1.2 結晶中の格子点(あるいは原子)がつくる面と方向	 4
2	2 回折の基礎 -X 線と結晶との相互作用	 4
	2.1 電磁波と原子との相互作用	 4
	2.2 原子散乱因子	 5
	2.3 結晶による X 線の回折(ブラッグの条件, ラウエの条件)	 6
	2.4 逆格子とその性質	 7
	2.5 格子定数と面間距離	 8
	2.6 構造因子と位相問題	 9
	2.7 逆格子とエワルド球	 10
	2.8 粉末回折パターンの反射強度に及ぼす因子	 10
3	3 結晶の対称性とその表し方	 12
	3.1 対称操作と対称要素	 12
	3.2 結晶点群	 14
	3.3 単位格子の選び方	 15
	3.4 複合格子とブラベ格子	 16
	3.5 空間群	 17
	3.6 消滅則	 19
	3.7 International Tables の見方	 21
4	4 回折測定に使用する電磁波の発生原理	 23
	4.1 実験室系 X 線の発生と性質	 23
	4.2 放射光 X 線の発生と性質	 23
	4.3 中性子ビームの発生と性質	 24
5	5 粉末 X 線回折パターンの測定	 24
	5.1 反射型に用いられる回折装置	 25
	5.2 回折用試料の調整方法	 25
	5.3 データの収集と信頼性の判断	 25
6	5 データプロセッシングと相分析	 26
	6.1 ピークサーチ,スムージング,バックグランド除去	 27

	6.2 プロファイルフィッティングと全パターン分解	28
	6.3 相の同定とデータベース	29
7	指数付けと格子定数の精密化	30
	7.1 指数付けの原理	31
	7.2 指数付けの信頼性	32
	7.3 格子定数の精密化	32
8 🕴	結晶構造解析 -Rietveld 法-	32
	8.1 Rietveld 法の原理	32
	8.2 Rietveld 法に含まれるパラメーターの意味	33
	8.3 初期構造モデルの決定方法	36
	8.4 実験室 X 線, 放射光 X 線および中性子 Rietveld 法の特徴	37
	8.5 実験室 X 線 Rietveld 法に必要な情報	39
	8.6 放射光 X 線 Rietveld 法に必要な情報	39
	8.7 中性子 Rietveld 法に必要な情報	41
	8.8 精密化の手順と各精密化段階における注意点	41
	8.9 CRietanFP システム	43
	8.10 精密化のデモンストレーション	44
	8.11 EXPO を用いた initio Rietveld 構造解析のデモンストレーション	44
9	データプロセッシングと Rietveld 法におけるソフトウェアの紹介	44
	9.1 回折パターン描画用 PatView	44
	9.2 結晶モデルの描画用 StructView	· 44
	9.3 Bond Valence Sum の計算用 BondVal	45
	9.4 RietanFP の多相解析用 ins ファイル作成用 MakeMulti	45
	9.5 その他のプログラム	45
10	まとめ	45
11	参考書	46

はじめに

近年,粉末回折法による結晶構造解析は急速に進歩している. 10 年くらい前では粉末法による構造解 析では初期構造モデルを必要としていたが,最近では,構造モデルを必要としない ab initio 解析が可能 となっている.今回は,実験室粉末 X 線回折データはもとより,放射光および中性子回折データさえあ れば初心者でも構造解析が簡単に行えるための基本的な事項について説明する.最近の実験室粉末 X 線 回折装置には大抵リートベルド解析用のソフトウェアが付属しているが,結晶学の知識が少ない初心者 でも最終的な結果に辿り着くことができる.問題は,その結果が妥当なものであるかを判断する基礎知 識を有しているかどうかである.物理的に意味のない結晶パラメーターを用いて議論してもそれから得 られる結論もまたまったく意味をもたないのである.本講座では,この点に注意を払って初心者が陥り やすい点を強調しながら講義を進めていく予定である.

参加対象者は基本的には粉末 X 線回折装置を使った経験のある人を対象としているが、これから結晶 学を是非とも学んでみたい人も歓迎する.

参加して得られる知識として,結晶学に頻繁に出てくる空間群,逆格子,消滅則等の基本的事項をし っかり身につけることを目標としている.さらに,粉末法における解析結果の善し悪しを決定するのは データの質に決定的に依存するので,良い粉末データを収集する方法と技術を身につけ,解析結果から 正しい結論を種々の観点から導くための方法論を身につけることも重要である.

1 結晶とは -結晶を記述する方法-

結晶とは、原子(あるいはイオンや分子)が三次元空間で周期的に配列した状態の固体である.原子の周期的な配列があるならば、必ず基本となる三次元の単位(結晶学では必ずしも最小体積をもつ単位としては定義されないこともあるが)が存在し、この単位の繰り返しによって結晶が構成される.この単位を単位格子(unit lattice)あるいは単位胞(unit cell)と呼んでいる.単位格子を最も一般的に表わすには平行六面体として取り扱うが、この平行六面体を数学的に取り扱うために、平行六面体の各頂点を格子点と呼んでいる.結晶学では、格子点とは結晶内で空間的に等価な点として定義しており、格子点には必ずしも原子があるとは限らない.従って、格子点の取り方には任意性があり、単位格子の取り方にも任意性があるが、結晶学では単位格子の設定の仕方に一応規則がある.

1.1 単位格子の形

空間を埋め尽くすことができるブロックの最も一般的な形 は図1に示す平行六面体である.この平行六面体を一義的に表 現するためには、6個の格子定数(格子パラメーターともいう), *a*, *b*, *c*, *a*, *β*, *γ*を用いる.これをベクトル, *a*, *b*, *c*を用い て表わすのが都合がよい.これを基本並進ベクトルといい、必 ず右手系で表わすのが習慣となっている.基本並進ベクトルに 数学のベクトル解析を適用すると簡単に格子定数に変換でき る.結晶中での任意の格子点(ベクトルで表現)は次式で表わ すことができる.



図 1 単位格子の基本並進ベクト

#### q = ua + vb + wc

ここで, u, v, w は整数. 結晶構造を完全に理解するためには, 単位格子の中身を知るだけでは不十分で,

単位格子と結晶中の全格子点に関する情報が必要である. しかし,全格子点に関する情報は上式から容易に求める ことができるので,実質的には単位格子の中身を知るこ とが結晶構造解析に相当すると言っても過言ではない. 単位格子内の原子の位置を表わすには原子座標を用いる. そのために,基本並進ベクトル *a*, *b*, *c* と方向が一致す る結晶学的な軸 *X*, *Y*, *Z*を導入し,図2に示すように原



子の位置座標を各単位格子の長さを単位とした (x,y,z) で表わすことにしている. 基本的には  $0 \leq x, y, z < 1$  である.

1.2 結晶中の格子点(あるいは原子)がつくる面と方向

後述するように, X 線などの電磁波の結晶による回折現象は 結晶の格子面との相互作用に基づいて理解することができる. ここでは, 簡単に格子点が作る面と格子点の方向を表現する方 法を述べる.

図3に示すような格子点の配列を考えることにする(c軸は 紙面に垂直な方向である).格子面は図で各種の線分で示した ように実は無限個の面を考えることができる.これらの面を区 別して表現するには,以下の3段階の手順を経る.



(1)面が結晶軸 a, b, c と交わる点を,格子定数を単位として求める

(2)3 つの数の逆数をそれぞれとり、それと同じ比をもつ 3 つの整数の組に変換する(注意:切片が∞のときは 1/∞=0 とする)

(3) 求めた 3 つの整数の組を()でくくる(「,」は不要)

このようにして求めた 3 つの整数の組をミラー指数と呼んでいる.一般的な表現として, (*hkl*), と記述 している(ただし, *h*, *k*, *l*は整数).厳密な使い方は, (*hkl*)とは *h*, *k*, *l*のミラー指数をもつ面を示して いる.図に示すように,基本並進ベクトルの負方向に切片がある場合には数字の上に-(バー)を付ける.

原点から見てある格子点の方向を表わすには、単に原点から目的の格子点までのベクトルの成分を[] に入れて示すが、ベクトルの成分は結晶軸方向の成分と同じ比をもつ最小の整数の組とする.

格子面と格子点の方向には幾つかの面白い性質がある.例えば、次のような簡単な関係が成立する.

(1)すべての晶系で、[100]と a 軸、[010]と b 軸、[001]と c 軸は同じ方向

(2)すべての晶系で、[*hk*0]//(00*l*)面、[*h*0*l*]//(0*k*0)面、[0*kl*]//(*h*00)面

(3)立方晶系では, 必ず[*hkl*]⊥(*hkl*)面

など

2 回折の基礎-X線と結晶との相互作用-

2.1 電磁波と原子との相互作用

電磁気学と物理学を用いてはじめて電磁波と原子との相互作用を正確に理解することがきるが,ここでは少々の厳密性を犠牲にして解り易さに心掛けて説明することにする.

電磁気学でよく知られているように、X線は電場と磁場が交互に振動する場の波であるので、これと 相互作用するのは価電粒子である.原子に着目すると電荷をもつ粒子は電子と陽子であるが、陽子の質 量に比べて圧倒的に小さい電子とX線との相互作用が極めて大きいので、実質的にはX線と電子が相互 作用すると考えてよい.

#### 2.2 原子散乱因子

今,図4に示すように結晶格子のある場所(P点)に おける電子密度をρとする結晶とX線との相互作用を考 えてみる.この場所で電子が振動電場に置かれると,電 子はその振動数に従って強制振動を受け,周期的な加速 運動をすることになる.荷電粒子が周期的加速度運動を するとその周囲にそれと同じ振動数の電磁波を放出する. これが電子によるX線の散乱であり,電子を散乱体とい うことができる.結晶中の電子は1つだけではないので,



多数の散乱体から散乱された X 線は合成波となって我々 図4 結晶中での場所を表わすベクトルの観測にかかる.この過程を数学的に導いてみよう.P 点の位置ベクトルを, i 番目の格子の j 番目の原子の k ベクトル位置を用いて表すことができる.すなわち,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_k = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} + \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_k$$

波はその波長( $\lambda$ ) と進行方向を指定すれば良いので,波をベクトル k (大きさは  $1/\lambda$ ) だけで表現できる. 今,入射 X 線の波数ベクトルを  $k_0$ ,散乱 X 線のそれを  $k_1$ として, $\Delta k = k_1 - k_0$ を散乱(波数) ベクトルと 定義する.結晶から散乱された多数のX線の合成波の振幅 fはこの $\Delta k$ を用いて次式で表すことができる.

$$f = \int_{\text{crystal}} \rho(\mathbf{r}) \exp\left(2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\right) d\mathbf{r}$$

振幅は複素数で表わすことができる.人間が実際に観測できる波の強度は、波の振幅の二乗に等しい. ここで、 $\int_{crystal}$ の意味は、周期的単位格子、単位格子、単位格子内の原子についての積分であり、また  $\rho$ は原子内だけで意味がある.積分をそれぞれ対象とする範囲内に分けて考えると、

$$\begin{split} f &= \int_{\text{crystal}} \rho(\mathbf{r}) \exp\left(2\pi \mathrm{i}\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\right) \mathrm{d}\mathbf{r} \\ &= \int_{\text{crystal}} \rho(\mathbf{r}) \exp\left\{2\pi \mathrm{i}\Delta \mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{r}_{k} + \mathbf{r}_{j} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}\right)\right\} \mathrm{d}\mathbf{r} \\ &= \sum_{u,v,w} \exp\left\{2\pi \mathrm{i}\Delta \mathbf{k} \cdot (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c})\right\} \cdot \sum_{j(\text{unit cell})} \left\{ \exp\left(2\pi \mathrm{i}\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j}\right) \cdot \int_{\text{atom}} \rho(\mathbf{r}_{k}) \exp(2\pi \mathrm{i}\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{k}) \mathrm{d}\mathbf{r}_{k} \right\} \\ &= \sum_{u,v,w} \exp\left\{2\pi \mathrm{i}\Delta \mathbf{k} \cdot (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c})\right\} \cdot \sum_{j(\text{unit cell})} f_{j} \cdot \exp\left(2\pi \mathrm{i}\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j}\right) \end{split}$$
(1)  

$$\mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T} \cup , \end{split}$$

$$f_{j} = \int_{\text{atom}} \rho(\mathbf{r}_{k}) \exp(2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{k}) d\mathbf{r}_{k}$$
(2)  
ここで, (1) 式の 1 番目の∑は各単位格子からの寄与, 2 番目の∑は単位格子内の各原子からの寄与であ

る. (2)式の *f<sub>j</sub>*は原子散乱因子といい,元素に固有な因子である. 次の図 5 を見ていただきたい. 原子散 乱因子は原子によって散乱された X 線の振幅であるから,図では 2 本の平行ビームの幅に相当すると考 えてよい. したがって,散乱角がゼロの時最大値をもち,散乱角の増加に伴って次第に減少していく. 詳しい計算によると挿入図に示すような変化を示す.実験室で使用される X 線(例えば,CuKα 線など) については,*f<sub>i</sub>の値は*散乱角(回折角)に対して数値データ化されている.

次に(1)式の2番目の項について考えてみよう.この項は散乱 X 線の振幅の単位格子からだけの寄与を示している.

$$F = \sum_{j \text{(unit cell)}} f_j \cdot \exp(2\pi i \Delta \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_j)$$

これを結晶構造因子といい,結晶学では最も重要な 式の一つである.後述するように, $\Delta k \cdot r_j = hx_j + ky_j + lz_j$ (ただし, h, k, lはミラー指数,  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$ は原子 座標を表す),の関係があるので





$$\sum_{j(\text{unit cell})} f_j \cdot \exp\{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\} = F(hkl)$$

この F(hkl)を結晶構造因子といい、結晶学では最も重要な式の一つである.使い方の詳細は後述する.

最後に(1)式の1番目の項について考えてみよう.この項は散乱X線の振幅の各単位格子からの寄与を示している.厳密な数学的証明は省略するが,結局次式のように変形することができる.

$$\sum_{u,v,w} \exp[2\pi i\Delta \mathbf{k} \cdot (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c})]$$
  
= 
$$\sum_{m} \exp(2\pi iu\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) \cdot \sum_{n} \exp(2\pi iv\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) \cdot \sum_{p} \exp(2\pi iw\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a})$$
  
= 
$$\ldots = \frac{\sin(\pi u\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a})}{\sin(\pi\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a})} \cdot \frac{\sin(\pi v\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{b})}{\sin(\pi\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{b})} \cdot \frac{\sin(\pi w\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{c})}{\sin(\pi\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{c})}$$
  
= 
$$\ldots = L(u) \cdot L(v) \cdot L(w)$$

L はラウエ関数と呼ばれるもので、Δ*k*·a などがゼロに等しいときのみに値をもち、u などが多きときほど先鋭化する.従って、単位格子すべてに対して共通の因子となる.

以上,まとめてみると,散乱される X 線の振幅,更にはその強度は,含まれる原子の種類と単位格子内の原子座標に依存することになる.

2.3 結晶による X 線の回折 (ブラッグの条件, ラウエの条件)

回折 (diffraction) とは、複数の散乱体により散乱された複数の X 線などの電磁波が互いに干渉しあって特定の方向や特定の強 度に変化して散乱される現象である.多くの教科書に記載されて いるように、結晶による X 線の回折条件としてブラッグの条件、  $2d\sin\theta = n\lambda$ ,が有名である.ここでは、この条件をベクトル を用いて考えてみよう.図6のような単体一次元結晶を考える. 散乱波が干渉し合って振幅が強め合う条件は、



図 6 一次元結晶の X 線の回折

$$h\lambda = |\overrightarrow{AN}| - |\overrightarrow{BM}| = \lambda \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}_1 - \lambda \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}_0 = \lambda (\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})$$
  
$$\therefore \mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = h$$

これが一次元結晶でのブラッグの条件である.ただし、次数 $n \ge h$ で書き直している.実はこのhがミラー指数の最初のhと同じである.さて、これを三次元結晶に拡張することは簡単で、bに対応する整数 $\varepsilon k$ , cに対応する整数 $\varepsilon l$ に置き換えるだけである.すなわち、

 $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = h$  $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{b} = k$  $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{c} = l$ 

この条件はラウエの条件と呼ばれている.

2.4 逆格子とその性質

この条件が意味するものはどんなことであろうか. 今, 基本ベ クトル *a*, *b*, *c* を単位ベクトル *x*, *y*, *z* を用いて, *a=ax*, *b=by*, *c=cz* 表すと,

$$\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} = \frac{h}{a}, \ \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{y} = \frac{k}{b}, \ \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{z} = \frac{l}{c}$$



のように変形できる. Δ*k* の先端が, 1/*a* の整数倍の切片を通る *a* 軸に垂直な平面のいずれかに乗っていることを示している(図 7). *b* と*c* 軸についても同様であり,結局, 3 つの平面が交わるのは1 つの点になるので, Δ*k* の先端は<u>長さの逆の次元をもつ空間</u>(逆格子空間,逆空間という人もいる)において, ラウエの条件を満足する点(逆格子点)に向かうことになる. この逆格子点は, *h*, *k*, *l*の3 つの指数で指定できる. さて,逆格子空間には沢山の逆格子点があるが,これらの格子点を原子が存在する実際の空間(実空間)での基本並進ベクトル *a*, *b*, *c* を用いて表わすにはどうしたらよいか. 少々天下り的ではあるが,次の3 つのベクトルを逆格子空間の基本並進ベクトルに選ぶとラウエの条件を満足しつつ,見通しの良い議論が可能になる.

$$a^* = \frac{b \times c}{(abc)}, b^* = \frac{c \times a}{(abc)}, c^* = \frac{a \times b}{(abc)}$$

ただし、*b×c*等はベクトル積で、新たに生じるベクトルの方向は*bとc*にともに直交し、その方向は*bからc*に向かう右ねじの進む方向である.また、そのベクトルの大きさは*bとc*に囲まれる平行四辺形の面積に等しい.(*abc*)はベクトル3重積で、単位胞の体積に等しい.これらの3つのベクトルを逆格子の基本並進ベクトルという.逆格子空間のなかで*h*,*k*,*l*の3つの指数で指定できる格子点は、*d\*<sub>hkl</sub>=ha\*+kb\*+lc\**、と表すことによって簡単に指定できる.*d\*<sub>hkl</sub>をh、k、lの*3つの指数で指定された逆格子点の逆格子ベクトルという.逆格子ベクトルには極めて重要な2つの性質がある.

(1) **d**\*<sub>hkl</sub>の方向は実空間の(hkl) 面に直交する

(2)  $d^*_{hkl}$ の大きさ  $d^*_{hkl}$ は  $d_{hkl}$ の大きさの逆数に等しい、すなわち、  $d_{hkl} = 1/|d^*_{hkl}|$ 

これらの証明は簡単なので各自試みられることをお勧めする.

2.5 格子定数と面間距離

さて,物理化学の教科書に良くでてくる式として,立方晶系における格子定数 a と(hkl)面の面間距離との関係式を御存じの方は多いと思う.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

この式はどうやって導かれるのだろうか.実は上の2つの性質により導くことができる.次の図8のような結晶軸を考える.

立方晶系の場合, *a*, *b*, *c*は大きさが等しく, 互いに直交しているので, *a*\*, *b*\*, *c*\*も大きさが等しく, 互いに直交している. その大きさは,

$$a^* = \frac{b \times c}{V} = \frac{(by \times cz)}{abc} = \frac{y \times z}{a} = \frac{x}{a}$$
より, 1/a に等しい.

 $d_{hkl}^{*}^{2}$ を実際に計算してみると,

$$d^{*}_{hkl}{}^{2} = d^{*}_{hkl} \cdot d^{*}_{hkl}$$
  
=  $(ha^{*} + kb^{*} + lc^{*}) \cdot (ha^{*} + kb^{*} + lc^{*})$   
=  $h^{2}a^{*} \cdot a^{*} + k^{2}b^{*} \cdot b^{*} + l^{2}c^{*} \cdot c^{*} + 2(hka^{*} \cdot b^{*} + klb^{*} \cdot c^{*} + lhc^{*} \cdot a^{*})$   
=  $\frac{1}{a^{2}}(h^{2} + k^{2} + l^{2}), \quad \frac{1}{d_{hkl}}{}^{2} = \frac{h^{2} + k^{2} + l^{2}}{a^{2}}$ 

が得られる. ここで, a\*・a\*=1, a\*・b\*=0 等を用いた.

表1には実空間と逆格子空間の格子定数との関係,表2には7つの晶系における格子定数と面間距離 との関係式を挙げた.これらの関係式はいろいろな場所で役に立つはずである.

表1 実格子空間と逆格子空間での格子定数との関係

$$a^{*} = \frac{bc \sin \alpha}{V}, \qquad a = \frac{b^{*}c^{*} \sin \alpha^{*}}{V^{*}}$$

$$b^{*} = \frac{ca \sin \beta}{V}, \qquad b = \frac{c^{*}a^{*} \sin \beta^{*}}{V^{*}}$$

$$c^{*} = \frac{ab \sin \gamma}{V}, \qquad c = \frac{a^{*}b^{*} \sin \gamma^{*}}{V^{*}}$$

$$\cos \alpha^{*} = \frac{(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{\sin \beta \sin \gamma}, \qquad \cos \alpha = \frac{(\cos \beta^{*} \cos \gamma^{*} - \cos \alpha^{*})}{\sin \beta^{*} \sin \gamma^{*}}$$

$$\cos \alpha^{*} = \frac{(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{\sin \beta \sin \gamma}, \qquad \cos \alpha = \frac{(\cos \beta^{*} \cos \gamma^{*} - \cos \alpha^{*})}{\sin \beta^{*} \sin \gamma^{*}}$$

$$\cos \alpha^{*} = \frac{(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{\sin \beta \sin \gamma}, \qquad \cos \alpha = \frac{(\cos \beta^{*} \cos \gamma^{*} - \cos \alpha^{*})}{\sin \beta^{*} \sin \gamma^{*}}$$

$$\cos \beta^{*} = \frac{(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{\sin \gamma \sin \alpha}, \qquad \cos \beta = \frac{(\cos \gamma^{*} \cos \alpha^{*} - \cos \beta^{*})}{\sin \gamma^{*} \sin \alpha^{*}}$$

$$\cos \gamma^{*} = \frac{(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{\sin \gamma \sin \beta}, \qquad \cos \gamma = \frac{(\cos \alpha^{*} \cos \beta^{*} - \cos \gamma^{*})}{\sin \gamma \sin \beta^{*}}$$

$$V = abc(1 - \cos^{2} \alpha - \cos^{2} \beta - \cos^{2} \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \lambda)^{1/2}$$

$$V^{*} = a^{*}b^{*}c^{*}(1 - \cos^{2} \alpha^{*} - \cos^{2} \beta^{*} - \cos^{2} \gamma^{*} + 2\cos \alpha^{*} \cos \beta^{*} \cos \lambda^{*})^{1/2} = 1/V$$



図8 立方晶系の軸の取り方

A2 7 500 間示における格丁足数と面间距離との関係式
Cubic : $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic : $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclinic: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Triclinic: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \right]$
$\frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)]/$
$(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)$

表2 7つの晶系における格子定数と面間距離との関係式

2.6 構造因子と位相問題

さて,既に次式の構造因子について説明した.

$$F = \sum_{j \text{(unit cell)}} f_j \cdot \exp(2\pi i \Delta \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_j)$$

ここで, *j* 番目の原子の位置ベクトルは基本並進ベクトルを用いて,  $r_j = x_j a + y_j b + z_j c$ , で表わすことができる. 一方, 散乱ベクトルはラウエの条件を満足するので,

$$\Delta \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_{j} = \Delta \boldsymbol{k} \cdot (x_{j}\boldsymbol{a} + y_{j}\boldsymbol{b} + z_{j}\boldsymbol{c}) = hx_{j} + ky_{j} + lz_{j}$$

となり,構造因子は,

$$F(hkl) = \sum_{j} f_{j} \exp\{2\pi i(hx_{j} + ky_{j} + lz_{j})\}$$

で表わされることになる. 我々が X 線回折より観測できる物理量は回折 X 線の強度である. 回折振幅と回折強度との間には,

$$I(hkl) = s |F(hkl)|^{2} = s \cdot F(hkl) * F(hkl)$$

の関係がある.ただし,sは尺度因子等を含めた定数,F(hkl)\*はF(hkl)の複素共役である.従って,我々は|F(hkl)|を知ることはできるが,F(hkl)そのものを知ることはできない.|F(hkl)|とF(hkl)との間には,F(hkl) が複素数であることから,

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp(\alpha i)$$

の関係がある.ここで,αは位相角と呼ばれるものである.結晶構造解析とは,回折実験より得られた各 反射(*hkl*)の強度から構造因子中にある原子座標を求めることに他ならないが,αを知らない限り原子座標

を求めることはできない.これが位相問題と呼ばれている難問である.報告例がない未知の結晶構造を 解析する際には避けて通れない問題である. X線構造解析が行われた初期のころには αを決定すること は大変厄介で問題であったが、コンピューターが発達した今では直接法などの計算手法で αを決定する ことはほとんど問題にならない.ここでは、直接法などの位相問題の解決法については触れない.未知 の結晶構造の結晶構造解析の一般的な流れは次のような手順で進めることになる.

(1)直接法により各反射の位相角を推定する

- (2)これを用いて構造の初期モデルを構築する
- (3)フーリエ合成法等により未知の原子位置を推定する

(4)最小自乗法により原子座標を含めた構造パラメーターを精密化する

2.7 逆格子とエワルド球

ここで、もう一度ブラッグの条件あるいはラウエの条件について逆格 子ベクトルとの関係を見てみよう(図9). ブラッグの条件とは $\Delta k$ の先 端が逆格子点と一致することに相当することから、その条件は $\Delta k=d_{hkl}*$ に他ならない.そこで逆格子空間の原点を中心として半径  $1/\lambda$ ( $\lambda$ は X 線の波長)の球を描くと、その球面上に位置する逆格子点が回折点とし て観測されることになる.この球をエワルド球と呼んでいる.図 10 に



示すように,結晶を実空間の原点に置くと,この点を原点とする逆格子空間を考えることができる.X 線回折において回折が観測されるという意味は,エワルド球面上に丁度逆格子点が位置したときに回折 が観測されることである.できるだけ多くの逆格子点をエワルド球面上にもってくるには結晶を回転さ せてやればよい.単結晶による回折データの収集は実際このようにしてできるだけ多くの逆格子点,す なわち,結晶を種々回転させて(*hkl*)の反射強度を測定している.

粉末結晶では、微小な単結晶が多数集合したものであるから、個々の単結晶は統計的にほぼあらゆる 方向を向いていると見なせる.このような状況ではエワルド球面上には多数の逆格子点が乗っており、

その方向も統計的にあらゆる方向 を向いている.その結果,回折斑 点の集合は2次元検出器では同心 円となり,その半径は回折角20に 依存する.図に示すようにこれを1 次元検出器上で記録したものが, 皆さんがよく目にする粉末回折パ ターンに相当する.従って,単結 晶回折の場合とは異なり,逆格子の 方向に関する情報が失われている.



2.8 粉末回折パターンの反射強度に及ぼす因子

粉末回折パターンのブラッグ反射強度は,  $I(hkl) = s |F(hkl)|^2 = s \cdot F(hkl) * \cdot F(hkl)$ ,

で与えられることを述べたが、この式の中に現れる sの中身を少し詳しく見てみよう.表3に回折反射強

度に大きな影響を与える因子の主なものを示す.

表3 回折反射強度に影響を与える主な因子

名称	記号と補正式	意味
尺度因子	P(hkl)	回折装置に関わる諸々の補正をまとめたもの
多重因子	M(hkl)	粉末試料では、例えば、立方晶系の結晶では(100) 反射と(010)反射は同じ20を与える.この反射は 他に(001)など全部で6個ある.この重みを多重 度という.ITでは反射のタイプごとの表がある.
ローレンツ 因子	$L = \frac{1}{\cos\theta\sin 2\theta}$	逆格子点が有限の大きさをもつこと, Ewald 球 が有限の厚さをもつことにより,検出器の計数 効率を 20の関数で補正する項
分極因子	$P \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$	回折 X 線は部分的に偏向した電磁波となっているための補正で,20の関数で補正する項
吸収補正	$A = 1 - \exp(-2\mu_{eff}t / \sin\theta)$ だよど	X 線は測定対象の試料の構成元素により吸収される効果を補正する項.透過法による測定では 重要な補正.
配向因子	例えば, March-Dollase 関数 $T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left[ \tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right]^{-3/2}$	粉末試料が,針状や板状の微結晶から成る場合, ブラッグ反射は特定の逆格子点で優先的に生じ る効果を補正する項
消衰因子	Ε	X 線が結晶子内で何回も反射をされる効果を補 正する項.粉末試料ではほとんど問題にならな いが,単結晶では無視できない.
温度因子	例えば、等方性因子 $t_j = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$	結晶中の原子は結晶の対称性に依存して特定の 方向に熱振動しており,それに伴って電子雲が 広がる効果を補正.等方性と異方性因子がある.

ここで,温度因子(正式には原子変位因子と呼んだ方がよろしいという人もいる)は構造因子のなかに 含めるのが一般的である.温度因子とサイト占有因子(原子のサイトへの占有は通常,1であるが,部分 的に占有していることもある.これを占有因子(率))を含めた結晶構造因子を次式に示す.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{n} g_j t_j(s) f_j(s) \exp\left[2\pi i \left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right]$$
  

$$s = \sin \theta_{hkl} / \lambda$$
  

$$g_j : \text{occupation factor}$$
  

$$t_j : \text{temperature factor}$$

粉末法では,温度因子は通常,等方性因子を用いることが多いが,質の良い粉末データであれば異方性 因子まで精密化することができる.この場合,得られる構造パラメーターの信頼性は格段に良くなるは ずである.異方性因子は次式の形で表わすことができる.

$$\begin{split} t_{j} &= \exp\left[-\left(\beta_{11}^{j}h^{2} + \beta_{22}^{j}k^{2} + \beta_{33}^{j}l^{2} + 2\beta_{12}^{j}hk + 2\beta_{13}^{j}hl + 2\beta_{23}^{j}kl\right)\right] \\ t_{j} &= \exp\left[-\frac{1}{4}\left(\beta_{11}^{j}h^{2}a^{*2} + \beta_{22}^{j}k^{2}b^{*2} + \beta_{33}^{j}l^{2}c^{*2} + 2\beta_{12}^{j}hka^{*}b^{*} + 2\beta_{13}^{j}hla^{*}c^{*} + 2\beta_{23}^{j}klb^{*}c^{*}\right)\right] \\ t_{j} &= \exp\left[-2\pi^{2}\left(U_{11}^{j}h^{2}a^{*2} + U_{22}^{j}k^{2}b^{*2} + U_{33}^{j}l^{2}c^{*2} + 2U_{12}^{j}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}^{j}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}^{j}klb^{*}c^{*}\right)\right] \\ \text{Restricted conditions :} \\ \beta_{ii} &> 0 \\ \beta_{ii}\beta_{jj} &> \beta_{ij}^{2} \end{split}$$

$$\beta_{11}\beta_{22}\beta_{33} + \beta_{12}{}^{2}\beta_{13}{}^{2}\beta_{23}{}^{2} > \beta_{11}\beta_{23}{}^{2} + \beta_{22}\beta_{13}{}^{2} + \beta_{331}\beta_{12}{}^{2}$$

以上の因子を用いて(hkl)反射の回折強度は次式で表わすことができる.

$$I(hkl) = s \times M(hkl) \times L(\theta) \times P(\theta) \times A(\theta) \times T(hkl) \times E(hkl) \times |F(hkl)|^{2}$$

リートベルド解析法では、更に細かい補正項を導入している.

3 結晶の対称性とその表し方

### 3.1 対称操作と対称要素

図11に示すように、単位格子内の分子が体心の位置で丁度180° 回転したような2つの分子の配列に出くわすことがよくある.こ のような2つの分子の中点に2回回転軸があるという.この回転 軸を対称要素という.対称要素と同じような言葉に対称操作とい うのがあるが、この2つの言葉を厳密に区別しておかなければな らない.対称操作とは物体(原子、分子あるいは格子点でもよい) に、ある幾何学的変換操作を施すことによってもう一つの物体を作 りだす操作をいう.これに対して、対称要素とは一つあるいは複数 の対称操作によって作り出された空間的な物体の配置関係を表わす ものである.例えば、図12に示すようにベンゼンの6個の炭素原子 は、ベンゼンの中心を回転軸として一つの炭素原子を逐次 60°の回 転操作を6回施してできる炭素原子間の配置と同等であるから、ベ ンゼンは6回回転軸要素をもつという.ベンゼンに対しては逐次







もあり、さらに同様にして2回回転軸(180°)、1回回転軸(360°)ももっている. 表4は結晶に許される対称操作とそれによって生成される対称要素を示している.回転対称要素は回転角を 360/n(°)で表わすときの n, 対称心は1, 鏡面は m でそれぞれ表わす. 表の中で Proper および Improper 対称要素とは対称操作によって生成された物体が元の物体と同一になる場合, Proper といい、元の物体が反転された物体(光学異性体におけるエナンチオマー関係)になる場合, Improper といっている. また各対称要素の図形記号を表5に示す. これらの記号は, International Tables for Crystallography(以後, Internationa Tables と略す)で頻繁に使用されるので是非覚えておくとよい.

対称操作	対称要素	対称要素の種類と記号	備考
回転 (Rotation)	回転軸(Rotation axis)	1, 2, 3, 4, 6 (n 回回転軸: 360/n)	Proper, 有限対称要素
反転(Inversion)	対称心(Center of inversion)	-1	Improper, 有限対称要素
鏡映(Reflection)	鏡面 (Mirror plane)	m	Improper, 有限対称要素
並進(Translation)	並進ベクトル (Translation)		Proper, 無限対称要素

表4 結晶に許される単純対称操作と対称要素

### 大型機器分析技術

### 2014年9月4日

回転角度	回転軸	図形記号	回反軸	図形記号	
360	1		i	0	
180	2		$\dot{2}(=m)$	<b>—</b> or <b>—</b>	
120	3		3	Δ	
90	4		4		
60	6		6	Ø	

表5 有限対称要素の図形記号

回転,反転,鏡映,並進の操作(単純対称操作)のうち,前者3つは並進操作をしないためこれによって生成するコピー物体は有限個になる.これらを有限対称要素という.一方,並進操作により生成するコピー物体は無限個(実際はアボガドロ数程度であるが)生成するので無限対称要素として分類している.また,回転,反転,鏡映,並進の操作を続けて行うこと(複合対称操作)によって生成する対称要素には,表6に示すように,回反軸,らせん軸,映進面の3つの対称要素がある.これらも有限対称要素と無限対称要素に分類することができる.また各対称要素の図形記号を表7に示す.

表6 結晶に許される複合対称操作と複合対称要素

対称操作	対称要素	対称要素の種類と記号	備考
回転+反転	回反軸 (Roto-inversion axis)	1, 2(=m), 3, 4, 6	Improper, 有限対称要素
回転+並進	らせん軸(Screw axis)	$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$	Proper, 無限対称要素
鏡映+並進	映進面(Glide plane)		Improper, 無限対称要素

表7-1 映進面の記号				
記号	次数	図記号	並進	
а	2		<b>a</b> /2	
b	2		<b>b</b> /2	
С	2	••••	<i>c</i> /2	
n	2	× -	<b>d</b> /2	
d	4	▲ = = =	<b>d</b> /4	

表7-2 らせん軸の記号				
次数	記号	図記号	らせん並進	
2	21	∮ <u>→</u>	1/2	
3	3 <sub>1</sub> , 3 <sub>2</sub>		1/3, 2/3	
4	4 <sub>1</sub> , 4 <sub>2</sub> , 4 <sub>3</sub>	$\lambda \neq \phi$	1/4, 2/4, 3/4	
6	6 <sub>1</sub> , 6 <sub>2</sub> , 6 <sub>3</sub> , 6 <sub>4</sub> , 6 <sub>5</sub>		1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6	

複合対称操作によって生成する複合対称要素としてらせん軸と映進面を例にしてこれら対称要素と実体との関係を図 13 に示す.



図13 らせん軸と映進面によるコピー物体の生成

### 3.2 結晶点群

対称要素にはおもしろい性質がある.例えば 図 14 に示すようにある物体に対して2回回転操 作と反転操作と続けて行うと,2回回転軸に直交 する鏡面要素が必然的に生じる.ここで,対称 操作を続けて行うことを「掛け算」として表現 して,2× $\overline{1}$  = m,のように表わす.すなわち, 複数の対称要素の組み合わせ(掛け算)により, 新たに別の対称要素ができる.

今,ある仮想的な分子が結晶を作り,図15に 示すような結晶構造を構築したとすると,いた るところに2回回転軸が存在することがわかる. 図は2次元的に示しているが,3次元に拡張する ともっと他にも別の対称要素が存在するようになる.すな わち,一つの結晶は一般に数種類の対称要素をもっている. このような複数種類の対称要素を群として扱うことがで きる.数学の群論では群とは次の性質をもつものをいう. (1)閉じていること:掛け算によって生じる新たな要素

もまたその群の元(要素): $G_i \ge G_j = G_k$ 

(2)分配則の成立すること: (G<sub>i</sub> x G<sub>j</sub>) x G<sub>k</sub> = G<sub>i</sub> x (G<sub>j</sub> x G<sub>k</sub>)
(3)単位元が存在すること: E x G<sub>i</sub> = G<sub>i</sub> x E = G<sub>i</sub>

(4) 逆元が存在すること: *G*<sub>i</sub><sup>-1</sup> x *G*<sub>i</sub> = *G*<sub>i</sub> x *G*<sub>i</sub><sup>-1</sup> = *E* 







図 15 2 回回転軸●の存在

表6に挙げた有限対称要素には,独立な要素は10個ある.これらの要素間の掛け算で新たな要素ができ,詳細は省略するが,合計32種類の要素の集合が上記の群の性質を満足する群を形成している.これを(結晶)点群といい,結晶学では大変重要な群である.この際,群を導く過程で3つの結晶学的軸を 定義するが,一般に回転軸あるいは鏡面に直交する軸が結晶学的軸に選ばれている.その結果,三次元

的に許されるすべての結晶点群は次の7つの結晶系に分類することができる(表8)

結晶系	対称要素あるいは対称要素の組み合わせ
三斜晶系	無あるいは対称心
単斜晶系	唯一の2回回転軸あるいは唯一の鏡面
斜方晶系	3 つの互いに直交する 2 回回転軸か 2 回回反軸
三方晶系	唯一の3回回転軸か3回回反軸
正方晶系	唯一の4回回転軸か4回回反軸
六方晶系	唯一の6回回転軸か6回回反軸
立方晶系	立方体の4つの体対角線方向に沿う3つの4回回転軸か4回回反軸

表8 7つの結晶系と対応する対称要素

表9は7つの晶系ごとに分類した32個の結晶点群を示している.第1ポジション,第2ポジション,第3 ポジションとは、対称要素が存在する結晶学的位置を順位付けして示している.前述したように、回転軸は軸方 向と平行,鏡面は軸方向と直交することは言うまでもない.例えば、ある結晶が単斜晶系で主軸(unique:ユニーク) 軸として2の要素をもち、さらにこの主軸に直交する鏡面がある場合には、最初にこの主軸を書き、次にスラッシュ (/,直交するという意味))を付けて鏡面を表わす mを書く(2/m).また、「4/mmm」で示された点群は、主軸の4回 回転軸(Z)に垂直な鏡面(m)、X軸に垂直な鏡面(Z軸に平行)、底対角線方向に垂直な鏡面(Z軸に平行)をもつと いう意味になる、「4/mmm」の表現としては、「4/m m m」のように3つの m の間にスペースを入れるのが正確な表現 である.

旦玄	第1ポジション(主軸)		第2ポジション		第3ポジション		占光
田不	要素	軸	要素	軸	要素	軸	示中
三斜	1,1	any	無		無		1, <b>1</b>
単斜	2, <i>m</i> ,2/ <i>m</i>	Y	無		無		2, <i>m</i> , <b>2</b> / <i>m</i>
斜方	2 <i>,m</i>	X	2 <i>,m</i>	Y	2, <i>m</i>	Ζ	222, mm2, <b>mmm</b>
正方	4,4,4/m	Ζ	無,2, <i>m</i>	Х	無,2, <i>m</i>	底対角	4, $\bar{4}$ , $4/m$ , 422, $4mm$ , $\bar{4}2m$ , $4/mmm$
三方	3,3	Ζ	無,2, <i>m</i>	X	無		3, $\bar{3}$ , 32, 3 <i>m</i> , $\bar{3}m$
六方	6,6,6/m	Ζ	無,2, <i>m</i>	X	無,2, <i>m</i>	底対角	6, 6, 6/m, 622, 6mm, 62m, 6/mmm
立方	2,m,4,4	X	3,3	体対角	無,2, <i>m</i>	面対角	23, $m\bar{3}$ , 432, $\bar{4}3m$ , $m\bar{3}m$

表9 3つの結晶学的軸を考慮した結晶学点群

・太字で示した点群はラウエ群を示す

単結晶あるいは多結晶(粉末)の如何にかかわらず,電磁波(X線,電子線,中性子線)の結晶による回折パタ ーンは,結晶がもつ結晶点群を反映したものである.結晶が反転対称心(単に対称心)を有するかを問わず,回 折パターンは常に対称心をもつ.このことは,結晶点群のうち対称心をもつ点群だけが回折パターンに現れること を意味しており,対称心をもつ点群を特にラウエ群と呼んでいる.表 6 にはラウエ群を太字で示している.さらに, 粉末法では,回折データが1次元だけの情報に還元されるので観測される点群は更に減って,1,2/m,mmm, 4/mmm,6/mmm,m3m だけになる.言わば粉末ラウエ群とでも言うことができる.

3.3 単位格子の選び方

表10に7つの晶系についてその格子定数に課せられる条件を示す.

	医口力 成則 1	
晶系	単位胞の対称性	格子定数に対する制限
三斜晶系 (triclinic)	1	$a\neq b\neq c, \alpha\neq \beta\neq \gamma\neq 90^{\circ}$
単斜晶系 (monoclinic)	2/ <i>m</i>	<i>a≠b≠c</i> , <i>α=γ</i> =90°, β≠90°
斜方晶系(orthorhombic)	mmm	<i>a≠b≠c</i> , <i>α=β=γ=</i> 90°
正方晶系(tetragonal)	4/ <i>mmm</i>	<i>a=b≠c</i> , <i>α=β=γ=</i> 90°
六方晶系 (hexagonal) と三方晶系 (trigonal)	6/ <i>mmm</i>	<i>a=b≠c</i> , <i>α=β=</i> 90°,γ=120°
立方晶系(cubic)	m3m	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$

表10 単位胞の選び方-規則1

六方晶系と三方晶系では通常,同じ格子のタイプとして表わすことができることを考慮すると,粉末ラウェ群が各 晶系の単位格子の対称要素になっていることがわかる(表 7).単位格子の選び方は通常,幾通りも考えることが できる.図 16 に示すような単斜晶系の格子点から単位格子をどのように設定できるかについて考えてみよう.主

軸を紙面に垂直な方向に取ってある. ここでは, a, b, c ベクトルを右手系にして 2 つの取り方の 例を示している. ベクトルの方向を左手系まで 許すと, この単純な単位格子でも合計 18 通り の軸の取り方が可能である. いずれの場合も, 表 7 の単斜晶系の格子定数に課せられる条件 と粉末ラウエ群の要素である 2/m を満足してい ることを確かめてほしい. さらに, 図 9(b)に示す ように単位格子内に 1 つの格子点をもつ場合



も単斜晶系に課せられる条件を満足している.この種の単位格子を複合格子という.このように単位格子の軸の 取り方は,過言すれば無限個存在する.そこで,単位格子の軸の取り方に一定の規則を設けてこの規則に合致 するような単位格子を選ぶことが推奨されている.この規則を表 11 に示した.結晶学では,できるだけこの規則を 推奨しているものの,原子の配列を見通しよく考える上で,複合格子を単位格子として選んだ方が便利なことも多 い.

晶系	標準設定(第1設定)	第2設定
三斜	結晶軸間の角度はできるだけ 90° に近く(90° 以上)	90°以下の角度も許す
半公	Y軸は唯一の2回回転軸と平行(あるいは鏡面に垂	標準設定と同じであるが、Y軸の代わ
中小	直). βはできるだけ 90º に近くとる(90º 以上)	りに Z 軸, βの代わりに y も許される
创士	結晶軸は3つの相互に直交する2回回転軸と平行(あ	無
ホイノノ	るいは鏡面とに垂直)	
正士	Z軸は常に唯一の4回回転(回反)軸と平行.X,Y軸	無
正刀	はZ軸と90°に,また互いに90°	
六方と	Z軸は常に唯一の3回あるいは6回回転(回反)軸と平	三方晶系では3回回転軸は単純単位格
三方	行. X, Y軸はZ軸と90°に,また互いに120°になる	子の体対角線方向. <i>a=b=c</i> , <i>α=β=γ≠</i> 90°
÷+	結晶軸は3つの相互に直交する2回又は4回回転軸.	無
ШЛ	4 つの3回回転(回反)軸は立方体の体対角線と平行	

表11 単位胞の選び方-規則2

3.4 複合格子とブラベ格子

結晶学では複合格子として次の格子を用いている. P格子は最も一般性のある格子で,単位格子内に1つの格子点だけを含む. I 格子では体心の位置に, F格子では平行六面体の各面心に等価な格子点をもち,単位格子内にそれぞれ2つと4つの格子点をもつ. C 格子では, ab 面の面心位置に等価な格子点をもつものをいうが, bc 面心位置および ca 面心位置にも等価格子点をもつことができ, これらの場合, それぞれ A 格子および B 格子と呼んでいる. 三方晶系は一般に六方晶系のP格子で表わすことができるが(表



図17 単位格子を設定するときに使われる格子の型

表 12 ブラベ格子

P, I, F

P, C, I, F

P, I

Р

R(P)

P, C

Р

格子の型

晶系

立方晶系

正方晶系

斜方晶系

7), これとは異なる格子型, *R* 格子, で表現することができる. 図 17 で示された格子は少し解りづらいが, 六方晶系の*P*格子に新たに(1/3,2/3,2/3)と(2/3,1/3,1/3)に格子点を加えることにより, 体積が 1/3 に減少した *P* 格子を作ることができる. この格子の形が菱形の面を 6 つもつ平行六面体であることから *R* (稜面体: rhombohedra)格子と呼んでいる. *R* 格子の格子定数は, a=b=c,  $\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ$ , の条件を満足している.

このような格子の型を考えるとどのようなメリットがあるのだろう.結論 六方晶系 からいうと,7つの晶系と上記の5つの格子型を組み合わせることによって, 三方晶系 三次元空間で許されるすべての格子を14種類の単位格子の型に分類するこ 単斜晶系 とができる.これをブラベ(Bravais)格子といい,表12に示した.ブラベ 三斜晶系 格子の記号は後述する空間群を理解する上でとても重要である.

3.5 空間群

実在する結晶は様々な点群をもっているが、点群を用いるだけでは結晶構造を再現することはできない. すなわち、結晶に備わっている並進対称性を考慮しなければならない. 32 の点群に並進対要素を組み込んで群論に従って整理すると、いわゆる 230 個の元から成る群が構築される. これが空間群と呼ばれるものである. 個々の空間群を表わす記号はブラベ格子+点群記号から成る.

結晶学に関する著書や文献では、空間群の記述方法が簡略化された表現やときには間違った記述が見 受けられる.ここでは結晶学のバイブルである International Tables に則った正しい記述を学ぶことにする. No.14 の空間群について考えてみよう.

### $P \ 1 \ 2_1/c \ 1$

空白で区切られた 4 つのパートから成り立っている.最初の P はブラベ格子,2 番目は結晶学的 X 軸に 関する対称要素,3 番目は結晶学的 Y 軸に関する対称要素,最後は結晶学的 Z 軸に関する対称要素を表わ している.対称要素1は1回回転軸(360°/1)で何もしないことと同じであるので省略されることがある. Y 軸に関する対称要素 2<sub>1</sub>/c は,Y 軸と平行な2回らせん軸とこの軸と直交し,Z 軸に走る映進面(c で表 現)があることを示している.International Tables ではこの空間群には6 つの軸設定が記述されている. 前述したように単斜晶系ではa,b,cの基本並進ベクトルの取り方によって実に18 種類の単位格子の設定が

可能である. そのすべてを表 13 に示す.

表 13 No.14 空間群で可能な軸設定とその表現							
	標準	abc(b)	<b>c-ba</b> ( <b>b</b> )	<i>abc</i> ( <i>c</i> )	<b>ba-c</b> ( <b>c</b> )	abc(a)	- <i>acb</i> ( <i>a</i> )
<i>c</i> 1		<i>P</i> 1 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> 1	$P \ 1 \ 2_1/a \ 1$	$P \ 1 \ 1 \ 2_1/a$	$P \ 1 \ 1 \ 2_1/b$	$P 2_1/b 1 1$	$P 2_1/c 1 1$
<i>c</i> 2	$P 2_1/c$	$P \ 1 \ 2_1/n \ 1$	$P \ 1 \ 2_1/n \ 1$	$P \ 1 \ 1 \ 2_1/n$	$P \ 1 \ 1 \ 2_1/n$	$P 2_1/n 1 1$	$P 2_1/n 1 1$
<i>c</i> 3		$P \ 1 \ 2_1/a \ 1$	$P \mid 2_1/c \mid 1$	<i>P</i> 1 1 2 <sub>1</sub> / <i>b</i>	$P \ 1 \ 1 \ 2_1/a$	$P 2_1/c 1 1$	$P 2_1/b 1 1$

・( )内の軸が主軸

・太字の空間群が International Tables に記載されている

ほとんどの文献ではこの空間群は省略形でしかも空白も省略されている. 例えば,  $P_{2_1}/n$  であれば, 主軸 が **b** 軸(すなわち,  $\beta \neq 90^\circ$ )で  $c_2 \circ abc(b)$ 設定(International Tables では 2 番目の設定)である. また,  $P_{2_1}/a$  であれば, 主軸が **c** 軸(すなわち,  $\gamma \neq 90^\circ$ )で  $c_1 \circ abc(c)$ 設定(International Tables では 4 番目の設 定)である. 「International Tables for Crystallography, Volume A」には各空間群に関する詳細な情報が載っ ているので参照されたい. 次の表はすべての空間群を点群ごとにまとめたものである.

### 大型機器分析技術

### 2014年9月4日

表 14 230 空間群

$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	晶系	点群	空間群(番号)
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Triclinic	1	P1(1)
Monoclinic (13)         2 m         P2(3) P2.(4) C2(5) P1(0) P2/m(11) C2/m(12) P2/c(13) P2./c(14) C2/c(15) P2/m(10) P2/m(11) C2/m(12) P2/c(13) P2./c(14) C2/c(15) P2/m(10) P2/m(11) C2/m(12) P2/c(13) P2./c(14) C2/c(15) P2/2(20) P22.2(21) P22.2(21) P22.2(21) P22.2(21) P22.2(22) P22.2(22) P22.2(22) P22.2(21) P22.2(25) P4.2(20) P4.2(21) P4.2(21) P4.2(20) P4.2(21) P4.2(20) P	(2)	-1	<b>P-1</b> (2)
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Manaalinia	2	$P2(3) P2_1(4) C2(5)$
	(12)	m	Pm(6) Pc(7) Cm(8) Cc(9)
222         P222(16) P222(17) P22,22(18) P22,22(19) P222(20) P222(15) P22(150)	(15)	2/m	$P2/m(10) P2_1/m(11) C2/m(12) P2/c(13) P2_1/c(14) C2/c(15)$
222         12,2,2,2(24) Pmn2(25) Pmc2(26) Pcc2(27) Pma2(28) Pcc2(30) Pmc2(30)		222	P222(16) P222 <sub>1</sub> (17) P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2(18) P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19) C222 <sub>1</sub> (20) C222(21) F222(22) I222(23)
Orthorhombic (59)         mm2         Ama2(40) Aba2(3) Pna2(3) Cmm2(35) Cmc2(36) Amm2(38) Abm2(39) Ama2(40) Aba2(41) Fmm2(42) Fdd2(43) Imm2(44) Iba2(45) Ima2(46) Pmmm(47) Pnnn(48) Pccm(49) Pban(50) Pmma(51) Pnna(52) Pmma(53) Pcca(54) Pbam(55) Pccn(56) Pbcm(57) Pnnm(58) Pmmm(79) Pbcn(60) Pbca(61) Pnma(62) Cmcm(63) Cmca(64) Cmmm(65) Cccm(66) Cmma(67) Ccca(68) Fmmm(69) Fddd(70) Immm(71) Ibam(72) Ibca(73) Imma(74)           4         44(75) P4,(76) P4,(77) P4_3(78) I4(79) I4,(80)			I2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (24) Pmm2(25) Pmc2 <sub>1</sub> (26) Pcc2(27) Pma2(28) Pca2 <sub>1</sub> (29) Pnc2(30) Pmm2 <sub>1</sub> (31)
			Pba2(32) Pna2 <sub>1</sub> (33) Pnn2(34) Cmm2(35) Cmc2 <sub>1</sub> (36) Ccc2(37) Amm2(38) Abm2(39)
	Orthorhombic	mm2	Ama2(40) Aba2(41) Fmm2(42) Fdd2(43) Imm2(44) Iba2(45) Ima2(46) Pmmm(47)
Pbam(55) Pecn(56) Pbcm(57) Pnnm(58) Pmm(59) Pbcn(60) Pbca(61) Pnna(62) Cmcm(63) Cmca(64) Cmmm(65) Cccm(66) Cmma(67) Ccca(68) Fmmm(69) Fddd(70) Immm(71) Ibam(72) Ibca(73) Imma(74)           4         P4(75) P4,(76) P4 <sub>2</sub> (77) P4 <sub>3</sub> (78) 14(79) 14,(80)           4.4         P4(78) P4 <sub>2</sub> (77) P4 <sub>3</sub> (78) 14(79) 14,(80)           4.4         P4(83) P4 <sub>2</sub> /m(84) P4/n(85) P4 <sub>2</sub> /n(86) 14/m(87) 14,/a(88)           4.7         P422(89) P42,2(90) P4,22(91) P4 <sub>2</sub> 2,2(92) P4 <sub>2</sub> 22(93) P4 <sub>2</sub> 2,2(94) P4 <sub>3</sub> 22(95) P4 <sub>3</sub> 2,2(96)           422         P422(89) P42,2(90) P4,22(91) P4_2,12(92) P4 <sub>2</sub> 22(93) P4 <sub>2</sub> 2,2(95) P4 <sub>3</sub> 2,2(96)           422         P42mm(99) P4bm(100) P4 <sub>2</sub> cm101) P4 <sub>2</sub> cm(102) P4cc(103) P4nc104) P4 <sub>2</sub> mc(105)           94         P42mm(99) P4bm(100) P4 <sub>2</sub> cm(101) P4 <sub>2</sub> cm(112) P42c(114) P-4d2(115) P-4c2(116) P-4b2(117)           4mmm         P42m(111) P-42c(112) P-42m(113) P-42c(114) P-4d2(122)           P4/mm(123) P4/mc(130) P4/mc(131) P4/mc(132) P4/mm(138) P4/mm(139)           4/mmm         P4/mmm(129) P4/mc(130) P4/mc(131) P4/mc(132) P4/mm(134)           P4/mmm(129) P4/mc(130) P4/mmc(135) P4/mm(136) P4/mm(136)           7         P3(143) P3, (144) P3 <sub>2</sub> (145) P31c(159) P3m(160) P3c(161)           7         P3m1(156) P31m(157) P3c1(158) P31m(160) P3c(161)           7         P3m1(156) P31m(157) P3c1(158) P31m(165) P3m(166) R-3c(167)           6         P6(m(175) P6 <sub>2</sub> (171) P6 <sub>2</sub> (2178) P6 <sub>2</sub> 2(180) P6 <sub>2</sub> (2181) P6 <sub>2</sub> 2(181) P6 <sub>2</sub> 2(182)           7         P3m3(200) P-3(201	(59)		Pnnn(48) Pccm(49) Pban(50) Pmma(51) Pnna(52) Pmna(53) Pcca(54)
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			<b>Pbam</b> (55) <b>Pccn</b> (56) <b>Pbcm</b> (57) <b>Pnnm</b> (58) <b>Pmmm</b> (59) <b>Pbcn</b> (60) <b>Pbca</b> (61) <b>Pnma</b> (62)
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		mmm	Cmcm(63) Cmca(64) Cmmm(65) Cccm(66) Cmma(67) Ccca(68) Fmmm(69)
$ \begin{array}{rrrr} 4 & P4(75) P4_1(76) P4_2(77) P4_3(78) 14(79) 14_1(80) \\ +4 & P-4(81) 1-4(82) \\ 4/m & P4/m(83) P4_2/m(84) P4/n(85) P4_2/n(86) 14/m(87) 14_1/a(88) \\ 422 & P422(89) P42_12(90) P4_12_2(92) P4_222(93) P4_22_12(94) P4_322(95) P4_32_12(96) \\ 1422(97) 14_122(98) \\ 422 & P422(89) P42_1(10) P4_2mn(102) P4cc(103) P4nc104) P4_2mc(105) \\ P4_2bc(106) 14mm(107) 14cm(108) 14_1md(109) 14_1cd(110) \\ P-42m(111) P-42c(112) P-42_m(113) P-42_1c(114) P-4m2(115) P-4c2(116) P-4b2(117) \\ P-4m2 & P4mmm(123) P4/mcc(124) P4/mbm(125) P4/mc(126) P4/mbm(127) P4/mnc(128) \\ P4/mmm(123) P4/mcc(130) P4/mcm(131) P4/mcm(132) P4_mbc(133) P4_mmn(134) \\ P4_mmm(123) P4/mcc(130) P4/mcm(131) P4/mcm(132) P4_mbc(133) P4_mmn(134) \\ P4_mmm(125) P4/mc(136) P4_mmc(137) P4_mcm(138) 14/mmm(139) \\ 14/mcm(140) 14_1/amd(141) 14_1/acd(142) \\ \hline Trigonal \\ (25) & 3m & P31n(156) P31m(157) P3c1(158) P31c(159) P33m(160) R3c(161) \\ -3m & P-31m(162) P-31c(163) P-3m1(164) P-3c1(165) R-3m(166) R-3c(167) \\ \hline P6(168) P6_6(169) P6_5(170) P6_2(170) P6_2(2180) P6_422(181) P6_322(182) \\ 6nm & P6(m(175) P6_3/m(176) \\ 6c & P-6(n74) \\ 6mm & P6(m(175) P6_3/m(176) \\ 6cm & P6(m(183) P6_2(2179) P6_222(180) P6_422(181) P6_322(182) \\ 6mm & P6(m(183) P6_2(170) P6_2(2179) P6_22(180) P6_42(2181) P6_322(182) \\ 6mm & P6(m(183) P6_2(184) P6_2(170) P6_2(170) P6_3(173) \\ 6cm & P6(m(183) P6_2(218) P6_3(220) P6_432(210) P4_32(212) P4_32(213) \\ 6mm & P6(mm(191) P6/mcc(192) P6_3/mmc(186) \\ -6m2 & P-6m2(187) P-6c2(188) P-62m(189) P6_3(109) \\ m-3 & Pm-3(200) Pn-3(201) Fm-3(202) Fd-3(203) Im-3(204) Pa-3(205) Ia-3(206) \\ 6mm & P6/mmm(191) P6/mcc(192) P6_3/mmc(193) P6_3/mmc(194) \\ 23 & P23(195) F23(196) I23(197) P2_3(210) H32(211) P4_33(221) P4_32(213) \\ 14_32(214) \\ (36) & -3m & Pm-3(200) Pn-3(202) Pn-3n(223) Pn-3m(224) Pm-3m(225) Fm-3c(226) \\ fd-3m(227) Fd-3c(228) Im-3m(224) Fm-3m(224) Fm-3m(225) Fm-3c(226) \\ Fd-3m(227) Fd-3c(228) Im-3m(229) Ia-3d(230) \\ \end{array}$			Fddd(70) Immm(71) Ibam(72) Ibca(73) Imma(74)
$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} 4 & P-4(81) 1-4(82) \\ 4/m & P4/m(83) P4_2/m(86) P4_2/n(86) I4/m(87) I4_1/a(88) \\ 422 & P422(89) P4_2,2(90) P4_122(91) P4_2,2(92) P4_222(93) P4_22,2(94) P4_322(95) P4_32,2(96) \\ I422(97) I4_22(98) & P42mm(102) P4cc(103) P4mc104) P4_2mc(105) \\ P4_2bc(106) I4mm(107) I4cm(108) I4_1md(109) I4_cd(110) \\ -4m2 & P-42m(111) P-42c(112) P-42_1m(113) P-42_1c(114) P-4m2(115) P-4c2(116) P-4b2(117) \\ P-4mm(123) P4/mcc(124) P4/mbm(125) P4/mnc(126) P4/mbm(127) P4/mnc(128) \\ P4/mmm(123) P4/mcc(130) P4/mcm(131) P4/mcm(132) P4_2/nbc(133) P4_2/nnm(134) \\ P4/mbc(135) P4_2/mmn(136) P4_2/mmc(137) P4/mc(138) I4/mmm(139) \\ I4/mcm(140) I4_1/amd(141) I4_1/acd(142) \\ \end{array} $		4	P4(75) P4 <sub>1</sub> (76) P4 <sub>2</sub> (77) P4 <sub>3</sub> (78) I4(79) I4 <sub>1</sub> (80)
$ \begin{array}{c} \mbox{4mm} & \mbox{P4/m}(83) \mbox{P4/m}(85) \mbox{P4/m}(85) \mbox{P4/m}(87) \mbox{P4/a}(88) \\ \mbox{P422}(89) \mbox{P422}(90) \mbox{P4_22}(92) \mbox{P4_22}(93) \mbox{P4_22}(29) \mbox{P4_22}(210) \mbox{P4_2m}(100) \mbox{P4_2m}(100) \mbox{P4_2m}(100) \mbox{P4_2m}(110) \mbox{P4_2m}(112) \mbox{P4_2m}(112) \mbox{P4_2m}(112) \mbox{P4_2m}(112) \mbox{P4_2m}(112) \mbox{P4_2m}(112) \mbox{P4_2m}(121) \mbox{P4_2m}(121) \mbox{P4_2m}(121) \mbox{P4_2m}(122) \mbox{P4_mm}(123) \mbox{P4_mm}(123) \mbox{P4_mm}(123) \mbox{P4_mm}(132) \mbo$		-4	P-4(81) I-4(82)
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} 422 & \mbox{P42}(29) \ \mbox{P4}, 2(20) \mbox{P4}, 2(20) \ \mbox{P4}, 2(20) \$		4/m	$P4/m(83) P4_2/m(84) P4/n(85) P4_2/n(86) I4/m(87) I4_1/a(88)$
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		422	P422(89) P4212(90) P4122(91) P41212(92) P4222(93) P42212(94) P4322(95) P43212(96)
$ \begin{array}{c} \mbox{Tetragonal} \\ (68) \\ (61) \\ (68) \\ (68) \\ (61) \\ (68) \\ (61) \\ (68) \\ (61) \\ (68) \\ (61) \\ (68) \\ (61) \\ (68) \\ (61) \\ (68) \\ (68) \\ (68) \\ (68) \\ (61) \\ (68) \\ (68) \\ (68) \\ (68) \\ (61) \\ (76) \\ (7$			$1422(97) 14_122(98)$
$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \mbox{(68)} \\ \mbox{(66)} $	Tetragonal	4mmm	P4mm(99) P4bm(100) P4 <sub>2</sub> cm101) P4 <sub>2</sub> nm(102) P4cc(103) P4nc104) P4 <sub>2</sub> mc(105)
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	(68)		$P4_2bc(106)$ $I4mm(107)$ $I4cm(108)$ $I4_1md(109)$ $I4_1cd(110)$
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	( )	-4m2	$P-42m(111) P-42c(112) P-42_1m(113) P-42_1c(114) P-4m2(115) P-4c2(116) P-4b2(117)$
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			P-4n2(118) I-4m2(119) P-4c2(120) I-42m(121) I-42d(122) P4/mmm(122) P4/mmm(123) P4/mmm(124) P4/mmm(125) P4/mmm(126) P4/mmm(127) P4/mmm(127)
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			P4/mmm(123) P4/mcc(124) P4/mm(125) P4/mnc(120) P4/mbm(127) P4/mnc(128) P4/mmm(120) P4/max(120) P4/max(121) P4/max(122) P4/mbx(122) P4/max(124) P4/max(124) P4/max(124) P4/max(125) P4/mbx(124) P4/max(125) P4/max(125) P4/max(125) P4/mbx(125) P4/max(125) P4/ma
$\frac{14/\text{mcn}(140) 14_1/\text{amd}(141) 14_1/\text{acd}(142)}{14_1/\text{amd}(141) 14_1/\text{acd}(142)}$ $\frac{3}{14/\text{mcn}(140) 14_1/\text{amd}(141) 14_1/\text{acd}(142)}{14_1/\text{acd}(142)}$ $\frac{3}{14/\text{mcn}(140) 14_1/\text{amd}(141) 14_1/\text{acd}(142)}{14_1/\text{acd}(142)}$ $\frac{3}{14/\text{mcn}(140) P3_2(145) P3_2(145) P3_2(152) P3_2(153) P3_2(1154) P3_2(155) P3_2(154) P3_2(155) P3_2(154) P3_2(155) P3_2(156) P3_1(165) P3_1(165) P3_1(165) P3_1(165) P3_1(165) P3_1(166) P3_2(161) P3_1(165) P3_1(166) P3_2(161) P3_2(165) P3_1(166) P3_2(161) P3_2(165) P3_1(166) P3_2(167) P3_1(166) P3_2(167) P6_2(171) P6_4(172) P6_3(173) P6_6(174) P6_6(175) P6_3/m(176) P6_6(174) P6_5(170) P6_2(2(170) P6_2(2(180) P6_4(22(181) P6_32(182) P6_2(187) P6_2(187) P6_3/m(185) P6_3mc(186) P6_6mm P6/mm(183) P6cc(184) P6_3cm(185) P6_3mc(186) P6_6mm P6/mm(191) P6/mcc(192) P6_3/mm(193) P6_3/mmc(194) P6_3/mm(191) P6/mcc(192) P6_3/mm(193) P6_3/mm(194) P6_3/mm(191) P6/mcc(192) P6_3/mm(193) P6_3/mm(194) P3_2(217) P4_3(207) P4_3(201) Fm-3(202) Fd-3(203) Im-3(204) Pa-3(205) Ia-3(206) P432(207) P4_32(207) P4_32(208) F432(209) F4_132(210) 1432(211) P4_332(212) P4_132(213) I4_132(214) P4_32(214) P4_332(212) P4_132(213) P3_3/m(215) F-43m(215) F-43m(216) I-43m(217) P-43n(218) F-43c(219) I-43d(220) Pm-3m(221) Pn-3n(222) Pm-3n(223) Pn-3m(224) Fm-3m(225) Fm-3c(226) Fd-3(203) Im-3m(224) Fm-3m(225) Fm-3c(226) Fd-3(203) Pa-3m(224) Fm-3m(225) Fm-3c(226) Fd-3(228) Im-3m(229) Ia-3d(230)$		4/mmm	$\mathbf{F}$ 4/mmm(125) $\mathbf{F}$ 4/mcc(150) $\mathbf{F}$ 4/mmc(151) $\mathbf{F}$ 4/mcm(152) $\mathbf{F}$ 42/mbc(155) $\mathbf{F}$ 42/mmm(154) $\mathbf{F}$ 4/mba(125) $\mathbf{F}$ 4/mmm(126) $\mathbf{F}$ 4/mma(127) $\mathbf{F}$ 4/mam(128) $\mathbf{I}$ 4/mmm(120)
$\frac{3}{(25)} = \frac{3}{3} = \frac{3}{23} + \frac{3}{23}$			$I = \frac{1}{2} I = $
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		3	$P_{14} = P_{14} = P$
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		_3	$P_3(147) P_3(148)$
$ \begin{array}{cccc} (25) & 32 & 1 \\ 3m & 1 \\ 3m & 23m(156) \\ -3m & 23m(156) \\ -5m & 2m(162) \\ -6 & 26(163) \\ -6 & 26(163) \\ -6 & 26(163) \\ -6 & 26(174) \\ -6 & 26(184) \\ -6 & 2$	Trigonal	32	$P_{3}(147) R_{3}(140) P_{3}(150) P_{3}(12(151) P_{3}(21(152) P_{3}(12(153) P_{3}(21(154) P_{3}(155) P_{3}(15$
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	(25)	3m	$P_{3m1(156)} P_{31m(157)} P_{3c1(158)} P_{31c(159)} R_{3m(160)} R_{3c(161)}$
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		-3m	P-31m(162) P-31c(163) P-3m1(164) P-3c1(165) R-3m(166) R-3c(167)
$\begin{array}{c} \text{Hexagonal} \\ (27) \\ \begin{array}{c} -6 \\ 6/m \\ 6/m \\ 622 \\ 70 \\ \hline 6/2 \\ 622 \\ 70 \\ \hline 6/2 \\ 6mm \\ -6m2 \\ -6m2 \\ -6m2 \\ -6m2 \\ 6mm \\ -6m2 \\ -6m2 \\ -6m2 \\ 6mm \\ -6m2 \\ -6m2 \\ 6mm \\ -6m2 \\ -6m \\ -6m2 \\$		6	$P6(168) P6_{2}(169) P6_{2}(170) P6_{2}(171) P6_{4}(172) P6_{2}(173)$
$\begin{array}{c} \text{Hexagonal} \\ (27) \\ \begin{array}{c} 6/m \\ 622 \\ 6mm \\ -6m2 \\ -6m2 \\ 6mm \\ -6m2 \\ -6m2 \\ -6m2 \\ 190 \\ -6m2 \\ 6mm \\ -6m2 \\ -6m2 \\ -6m2 \\ -6m2 \\ 190 \\ -6m2 \\ -6mm \\ -6mm \\ -6m2 \\ -6mm \\ -7mm \\ -7m$		-6	P-6(174)
$\begin{array}{c} \mbox{Hexagonal} \\ (27) & 622 & P622(177) \ P6_122(178) \ P6_522(179) \ P6_222(180) \ P6_422(181) \ P6_322(182) \\ 6mm & P6mm(183) \ P6cc(184) \ P6_3cm(185) \ P6_3mc(186) \\ -6m2 & P-6m2(187) \ P-6c2(188) \ P-62m(189) \ P-62c(190) \\ 6/mmm & P6/mmm(191) \ P6/mcc(192) \ P6_3/mcm(193) \ P6_3/mmc(194) \\ \hline & 23 & P23(195) \ F23(196) \ I23(197) \ P2_13(198) \ I2_13(199) \\ \hline & {\bf m-3} & {\bf Pm-3}(200) \ {\bf Pn-3}(201) \ {\bf Fm-3}(202) \ {\bf Fd-3}(203) \ {\bf Im-3}(204) \ {\bf Pa-3}(205) \ {\bf Ia-3}(206) \\ P432(207) \ P4_232(208) \ F432(209) \ F4_132(210) \ I432(211) \ P4_332(212) \ P4_132(213) \\ I4_132(214) & I4_132(214) \\ \hline & -43m & P-43m(215) \ F-43m(216) \ I-43m(217) \ P-43n(218) \ F-43c(219) \ I-43d(220) \\ \hline & {\bf Pm-3m}(221) \ {\bf Pn-3n}(222) \ {\bf Pm-3m}(223) \ {\bf Pn-3m}(224) \ {\bf Fm-3m}(225) \ {\bf Fm-3c}(226) \\ \hline & {\bf Fd-3m}(227) \ {\bf Fd-3c}(228) \ {\bf Im-3m}(229) \ {\bf Ia-3d}(230) \\ \hline \end{array}$	1	6/m	$P6/m(175) P6_3/m(176)$
$ \begin{array}{c} (27) \\ 6mm \\ -6m2 \\ -6m2 \\ 6mm(183) \ P6cc(184) \ P6_3cm(185) \ P6_3mc(186) \\ -6m2 \\ -6m2 \\ 6mmm(191) \ P6cc2(188) \ P-62m(189) \ P-62c(190) \\ 6mmm \\ \hline P6mm(191) \ P6mcc(192) \ P6_3/mcm(193) \ P6_3/mmc(194) \\ \hline \\ 23 \\ P23(195) \ F23(196) \ I23(197) \ P2_13(198) \ I2_13(199) \\ \hline \\ \mathbf{m-3} \\ P\mathbf{m}-3(200) \ \mathbf{Pn-3}(201) \ \mathbf{Fm-3}(202) \ \mathbf{Fd-3}(203) \ \mathbf{Im-3}(204) \ \mathbf{Pa-3}(205) \ \mathbf{Ia-3}(206) \\ P432(207) \ P4_232(208) \ F432(209) \ F4_132(210) \ I432(211) \ P4_332(212) \ P4_132(213) \\ I4_132(214) \\ (36) \\ \hline \\ \mathbf{m-3m} \\ \hline \\ \mathbf{m-3m} \\ \mathbf{m-3m} \\ \mathbf{P-43m}(215) \ \mathbf{F-43m}(216) \ \mathbf{I-43m}(217) \ \mathbf{P-43n}(218) \ \mathbf{F-43c}(219) \ \mathbf{I-43d}(220) \\ \hline \\ \mathbf{Fd-3m}(227) \ \mathbf{Fd-3c}(228) \ \mathbf{Im-3m}(229) \ \mathbf{Ia-3d}(230) \\ \hline \end{array} $	Hexagonal	622	$P622(177) P6_{1}22(178) P6_{2}22(179) P6_{2}22(180) P6_{4}22(181) P6_{3}22(182)$
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	(27)	6mm	$P6mm(183) P6cc(184) P6_3cm(185) P6_3mc(186)$
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		-6m2	P-6m2(187) P-6c2(188) P-62m(189) P-62c(190)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		6/mmm	P6/mmm(191) P6/mcc(192) P6 <sub>3</sub> /mcm(193) P6 <sub>3</sub> /mmc(194)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		23	P23(195) F23(196) I23(197) P2 <sub>1</sub> 3(198) I2 <sub>1</sub> 3(199)
$\begin{array}{cccc} Cubic & 432 & P432(207) P4_232(208) F432(209) F4_132(210) I432(211) P4_332(212) P4_132(213) \\ & I4_132(214) & I4_132(214) \\ & -43m & P-43m(215) F-43m(216) I-43m(217) P-43n(218) F-43c(219) I-43d(220) \\ & Pm-3m(221) Pn-3n(222) Pm-3n(223) Pn-3m(224) Fm-3m(225) Fm-3c(226) \\ & Fd-3m(227) Fd-3c(228) Im-3m(229) Ia-3d(230) \end{array}$		m-3	Pm-3(200) Pn-3(201) Fm-3(202) Fd-3(203) Im-3(204) Pa-3(205) Ia-3(206)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.1.	122	P432(207) P4 <sub>2</sub> 32(208) F432(209) F4 <sub>1</sub> 32(210) I432(211) P4 <sub>3</sub> 32(212) P4 <sub>1</sub> 32(213)
$\begin{array}{cccc} & -43m & P-43m(215) \ F-43m(216) \ I-43m(217) \ P-43n(218) \ F-43c(219) \ I-43d(220) \\ & \mathbf{Pm-3m}(221) \ \mathbf{Pn-3n}(222) \ \mathbf{Pm-3m}(223) \ \mathbf{Pn-3m}(224) \ \mathbf{Fm-3m}(225) \ \mathbf{Fm-3c}(226) \\ & \mathbf{Fd-3m}(227) \ \mathbf{Fd-3c}(228) \ \mathbf{Im-3m}(229) \ \mathbf{Ia-3d}(230) \end{array}$	(26)	432	$I4_{1}32(214)$
m-3m         Pm-3m(221) Pn-3n(222) Pm-3n(223) Pn-3m(224) Fm-3m(225) Fm-3c(226)           Fd-3m(227) Fd-3c(228) Im-3m(229) Ia-3d(230)	(30)	-43m	P-43m(215) F-43m(216) I-43m(217) P-43n(218) F-43c(219) I-43d(220)
Fd-3m(227) Fd-3c(228) Im-3m(229) Ia-3d(230)		m_3m	Pm-3m(221) Pn-3n(222) Pm-3n(223) Pn-3m(224) Fm-3m(225) Fm-3c(226)
		-5m	<b>Fd-3m</b> (227) <b>Fd-3c</b> (228) <b>Im-3m</b> (229) <b>Ia-3d</b> (230)

・太字は対称心を有する空間群

・反転を表わす上付きの"□"はマイナス記号で示している

・紙面の都合上、点群記号の間のスペースは省略した

3.6 消滅則

格子の型として5つのタイプを挙げた.このうち複合格子である*I*, *C*(あるいは*A*, *B*)および*F*格子では、ある特定のミラー指数をもつ反射の*F*(*hk1*)(構造因子*F*(*hk1*)についての詳細は後述)がゼロ、すなわち反射強度がゼロになることがある.これについて*I*格子を例にして説明してみよう.議論を単純化す

るために *I* 格子をもつ単体結晶を考える.この結晶の原子座標は,(0,0,0)と(1/2,1/2,1/2)の2つである.この座標を用いて一般構造因子(詳細は後述)を計算する.



$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp\left[2\pi i \left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right]$$
  

$$F(hkl) = f \exp\left[2\pi i \left(h \times 0 + k \times 0 + l \times 0\right)\right] + f \exp\left[2\pi i \left(h \times \frac{1}{2} + k \times \frac{1}{2} + l \times \frac{1}{2}\right)\right]$$
  

$$= f \exp(0) + f \exp[\pi i (h + k + l)]$$
  

$$= f \{1 + \exp[\pi i (h + k + l)]\}$$

ここで, h+k+l が奇数であれば, すなわち h+k+l=2n+1 (n は整数), F(hkl)=0 となり, I(hkl)=|F(hkl)|<sup>2</sup>=0. これを I 格子の消滅則といい, I 格子をもつ結晶では h+k+l=2n+1 (n は整数) を満足するブラック反射は 観測されないことを意味している.逆に, 未知の結晶において観測された反射指数の中にこの条件を満 足する反射がなかったならば, この結晶の格子の型は I 格子である可能性が高いといえるのである.すな わち, 消滅則から格子の型を推定することができる.実際に, 未知結晶の結晶構造解析においては最初 になすべきことは消滅則を用いて格子の型を判断することであり, そしてこれが最初のステップである. 表 15 にブラベ格子における消滅則を示す.

ブラベ格子	Allowed reflections	Extinct (forbidden) reflections
Р	All	None
Ι	h+k+l=2n	<i>h</i> + <i>k</i> + <i>l</i> =2 <i>n</i> +1
F	$h+k=2n$ and $k+l=2n$ and $h+l=2n^a$	h+k=2n+1 or $k+l=2n+1$ or $h+l=2n+1$
А	k+l=2n	<i>k</i> + <i>l</i> =2 <i>n</i> +1
В	h+l=2n	<i>h</i> + <i>l</i> =2 <i>n</i> +1
С	h+k=2n	h+k=2n+1
$R^b$	-h+k+l=3n(hexagonal basis)	-h+k+l=3n+1 and $3n+2$
R <sup>c</sup>	<i>h-k+l=3n</i> (hexagonal basis)	h-k+l=3n+1 and $3n+2$

表15 ブラベ格子における消滅則

a: *h*,*k*,*l*が「すべて偶数か, すべて奇数」でもよい

b:標準設定

c:逆設定

消滅則は格子の型だけでなく並進対称性の無限対称要素にも現れる.例 えば、図 19 に示す n 映進面について考える.実体の重心の座標は図に示 した通り.それぞれの原子座標を行列を用いて次のように表わす(三次元 アフィン変換という). (1 0 0 0) (1 0 0 1/2)

$$\boldsymbol{x}_{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{x}_{2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

位相角部分を計算すると,



$$2\pi(\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{x}_1) = 2\pi(hx + ky + lz)$$
  
$$2\pi(\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{x}_2) = 2\pi(hx - ky + lz) + \pi(h + l)$$

ここで, (h0l)反射において h+l=2n+1 であれば

$$F_{h0l} = f_j \exp[2\pi i(hx + 0y + lz)] + f_j \exp[2\pi i(hx - 0y + lz) + \pi i(h + l)]$$
  
=  $f_j \exp[2\pi i(hx + lz)](1 + \exp[\pi i(h + l)])$   
=  $f_j \exp[2\pi i(hx + lz)](1 - 1) = 0$ 

となり, Y 軸に垂直な n 映進面をもつ結晶の h+l=2n+1 を満たす(h0l)反射は観測されない. 言い換えると, (h0l)反射では h+l=2n の条件のときのみ観測される. このような消滅則は, 結晶がもっている無限対称要素を見つける上で, すなわち空間群を推定する上で決定的に重要な役割を演じる. すなわち, 空間群は 消滅則を用いて導くことができるのである. 表 16 と 17 に映進面とらせん軸に現れる消滅則を挙げた.

	1 10	人陸面に死れる	日初风风门
	Orientation	Reflection type	Allowed condition
	(010)	h0l	h=2n
а	(001)	hk0	h=2n
	(110)	hhl	h=2n
1	(100)	0 <i>kl</i>	k=2n
D	(001)	hk0	k=2n
	(100)	0 <i>kl</i>	<i>l</i> =2 <i>n</i>
_	(010)	h0l	l=2n
С	(110)	hhl	l=2n
	(110)	hhl	l=2n
	(100)	0 <i>kl</i>	k+l=4n(k,l=2n)
1	(010)	h0l	h+l=4n(h,l=2n)
a	(001)	hk0	h+k=4n(h,k=2n)
	(110)	hhl	2h+l=4n(l=2n)
	(100)	0 <i>kl</i>	k+l=2n
п	(010)	h0l	h+l=2n
	(001)	hk0	h+k=2n
	(110)	hhl	l=2n

表 16 映進面に現れる消滅則

表 17 らせん軸に現れる消滅則

c ·			
Screw axis	Orientation	Reflection type	Allowed condition
2 4	[100]	<i>h</i> 00	h=2n
2 <sub>1</sub> , 4 <sub>2</sub>	[010]	0 <i>k</i> 0	k=2n
2 <sub>1</sub> , 4 <sub>2</sub> , 6 <sub>1</sub>	[001]	001	l=2n
	[100]	<i>h</i> 00	h=4n
4 <sub>1</sub> , 4 <sub>3</sub>	[010]	0 <i>k</i> 0	<i>k</i> =4 <i>n</i>
	[001]	001	<i>l</i> =4 <i>n</i>
3 <sub>1</sub> , 3 <sub>2</sub> , 6 <sub>2</sub> , 6 <sub>4</sub>	[001]	001	l=3n
6 <sub>1</sub> , 6 <sub>5</sub>	[001]	001	<i>l</i> =6 <i>n</i>

### 3.7 International Tables の見方

ここでは、比較的対称性の低い(対称要素の数が少ない)先に挙げた No.14 の空間群 P12<sub>1</sub>/c1 (P2<sub>1</sub>/c) を例にして説明してみよう.空間の表は 1 つの空間群に対して見開き 2 ページになっているのが普通である (図 20).



図 20 International Tables に記載の No.14 の空間群 P121/c1 (P21/c)

第1列目に Hermann-Maugin の空間群記号  $P2_1/c$ , Schoenflies の空間群記号  $C_{2h}^{6}$ , 点群 2/m, 晶系が与え られている. 第2列には、空間群番号 14, Hermann-Maugin の空間群記号の完全表記  $P12_1/c1$ , パターソ ン関数の空間群 p12/m が載っている. b 軸と平行な 2回らせん軸およびこの軸と直交し、c 軸に走る映進 面があることを示している.

第4列目には、主軸のb軸, cellの設定番号1が与えられている.この空間群では、全部で18通りの軸の設定が可能であるが、International Tablesでは次ページ以降6種類の設定について記述されている.

次の4枚の図は3つの軸方向から投影した対称要素の配置を表わしている.単斜晶系では左上図は主軸(b軸)方向,右上図はa軸方向,左下図はc軸方向からの投影図で,最後の右下図は左上図と同じ投影での等価位置を示しており,一般位置の原子が単位格子内でどのように配置されているかが与えられている.4つの投影図の投影方向は晶系により異なっているが,詳細について成書を参考されたい.右下図に描かれている〇と「,」のカンマの入っている〇印はこれら2つが互いに鏡像関係にある対掌体であることを示している.この記号の横にある+,-,1/2+,1/2-の記号は投影方向での座標値で,この場合,+y,-y,1/2+y,1/2-yを意味する.

原点 (origin) の行には、空間群表でどこを原点に取ったかが与えられている.この場合、対称心(1) 上にある.原則として、対称心をもつ空間群では対称心の位置に、それがない場合には最も対称性に高 い席対称 (site symmetry) の位置を選ぶことになっている.非対称単位 (asymmetric unit) は単位格子中 で独立な領域が、この場合、 $0 \le x \le 1, 0 \le y \le 1/4, 0 \le z \le 1$ 、であることを示している.これ以外の領域の原 子は対象要素により導きだせるので、結晶構造解析では非対称単位の原子座標を1つ示すだけでよい.

対称操作(symmetry operation)の行には、対称操作に関係した対称要素とその位置が示されている(詳

細は省略).

生成元 (generators) の行には, 座標 x, y, z から一般位置の全ての等価点を生成するのに必要な対称 操作が与えられている (詳細は省略).

Wyckoff 位置は、席対称を考慮した等価点の結晶内位置の集合として定義される.Wyckoff 位置での多 重度(multiplicity)は単位格子内にある等価点の数で、一般等価位置の多重度をその空間群が属する点群 の位数とし、特殊位置の多重度は一般位置の多重度の徐数となる.例えば、特殊位置 2d での等価点の数 は 2 で、これは一般位置 4e の多重度 4 の 1/2 であり、一般位置の等価点のうち、2 個重なることを示し ている.席対称(site symmetry)は原子位置がもつ対称性のこと.

原子座標(coordinates)は既に説明した単位格子の長さを単位とした座標.この座標の中で, x, y, z の値が構造解析において精密化できる部分である.一般位置の原子座標は,右下の投影図の単位格子内 にある原子の座標と一致していることに注目してほしい.

反射の条件 (reflection conditions) には、一般位置に原子があるときの消滅則 (実際は出現則) が General に与えられている.特殊位置では General の他にここに与えられた規則が加わる.

「Symmetry of specials projections」以下については、結晶学のより専門的知識が必要であるので、ここでは省略する.

4 回折測定に使用する電磁波の発生原理

X線は1895年にレントゲンによって発見された.最初はその正 体がわからず X線の名前が付く由来となったが,その後の数々の 実験によって波長の短い電磁波であることが予想され,1912年に はラウエらによって早くも ZnS 結晶の回折実験に使われた.現在 においても結晶学にとって X線は最も強力な実験手段となってい る.



### 4.1 実験室系 X 線の発生と性質

実験室で使われる X 線発生装置は数十から数百 kV に加速された電子を金属ターゲットに衝突させる ことによって X 線を発生させている. 図 21 はこのような発生装置を用いて放出される X 線のスペクト ルである.発生する X 線の種類には、ターゲット金属元素の電子軌道間の遷移に基づく特性 X 線(線ス ペクトル)と照射電子がターゲット内で制動(エネルギーを失う過程)を受ける際に発生する白色(連 続) X 線(連続スペクトル)の 2 種類があるが、結晶回折実験に用いられるのは一定波長をもつ特性 X 線である.結晶の回折実験に良く用いられるのは銅ターゲットより発生する CuKα 線である.回折実験

では理想的には単一波長の X 線を用いた方が都合がよい.そこで,発生した X 線をフィルターを通過させて Kβ や白色 X 線をカットして用いている. Ka2線については,波長が既知でしかも Ka1線に対する強度も一定であるので通常一緒に用いている.フィルターに用いられる金属はターゲット金属より原子番号が一つ少ない元素を用いるとよい.表 18 に各種金属ターゲットに対する金属フィルターを示す.

表	18	X 線カ	ット	、フ	イ	ルタ	_
1	10	2 X //2/ / V			- 1		

Target	Filter
Cr	V
Fe	Mn
Cu	Ni
Мо	Zr,Nb

4.2 放射光 X 線の発生と性質

放射光 X 線は,実験室 X 線発生装置では邪魔な存在であった白色 X 線をモノクロメーターとスリットを用いてほぼ単一波長に切り出 した X 線であると考えてよい.ただし,SPring-8 に代表される放射 光発生装置ではシンクロトロン加速器中で極めて高いエネルギーで 加速された電子 (SPring-8 では 8GeV)の運動方向を変えて X 線を発 生させている (図 22)ので,その強度は実験室 X 線発生装置に比べ て桁違いに大きい.また,任意の波長を選択できることも特徴の一 つである.



### 4.3 中性子ビームの発生と性質

中性子は粒子であるが、量子力学によると波動性も示す.中性子の運動エネルギーを適当なレベルに すると実在結晶の回折実験にちょうど良い物質波を示し、これを用いて結晶構造解析が盛んに行われて いる.中性子のもう一つの特徴はスピン 1/2 のフェルミ粒子であることから磁気モーメントと相互作用す る.これを利用して磁性結晶に対して磁気構造を解析できる.回折実験用の中性子を発生させるには原 子炉を利用する方法(日本原子力研究開発機構 JRR3M)やパルス中性子を利用する方法(日本高エネル ギー加速器研究機構 KENS,最近稼働した大強度陽子加速施設 J-PARC)などがある.中性子は物質を容 易に放射化する能力が高いので、使用に当たっては十分注意する必要がある.

5 粉末 X 線回折パターンの測定

粉末回折法は,粉体あるいは薄膜などの試料の形態,結晶構造あるいは結晶子のひずみなど調べたい 物理的性質,など何を知りたいかの目的に応じていろいろなタイプがある.表 19 に回折測定で用いられ る光学系のタイプを分類した.

実験室 X 線回折装置では,装置上,一点から発生する発散ビームとなるため効率よく X 線ビームを使 うことができる集中型光学系を用いるのが一般的である.放射光 X 線や中性子を用いる場合はビームが 走る距離を十分に取っているためほぼ平行ビームになっている.試料に対して線源と検出器が対称的に 位置変化させる方法が対称法である.回折ビームを取りだす方法には,試料表面から反射したビームを 検出する反射法と試料内部を透過したビームを検出する透過法がある.放射光 X 線や中性子を用いる場 合はほとんど透過法が用いられているが,実験室 X 線源では両方の方法がある.透過法では試料による ビームの吸収を考慮しなければならない.これら光学系の詳細については他書を参考にされたい.

線源の種類	線源の照射 の方法	線源,試料, 検出器の相 対関係	回折ビームの 取り出し方	方法の名称	備考
		计称注	反射法		
	作由法	对机石	透過法		
集中型光学系	来干伝	七步手	反射法	反射ギニエ法	
		开刈桥伍	透過法	透過ギニエ法	実験室 X 線源
		対称法	豆针汁	ブラッグ・ブレンタ	
	疑似集中法		<b> </b>	ーノ法	
		非対称法	透過法		
平行ビーム光学系			反射法		
		刈你伝	透過法		放射光X線や中
		北安东	反射法		性子
		开刈你法	透過法	デバイ・シェラー法	

表 19 粉末回折光学系の分類

## 5.1 反射型に用いられる回折装置

実験室 X 線回折装置でよく用いられる反射法タイプのブ ラッグ・ブレンターノ法について少し触れたい. 試料の置き 方には大きく分けて水平型と垂直型がある(図 23). 水平型 は線源と検出器を連動させて動かすので試料は水平を保つ ことができ,液体を含むような試料に最適である. これに類 似したタイプに,線源を固定し,20=0°のとき試料板を水平 にし,20>0 では試料板と検出器を連動させて動かすタイプ がある.現在では,このタイプが実験室 X 線回折装置では標 準となっている.線源から発生した X 線は試料表面のみに照



射されるように発散スリットにより絞り,反射された X線は受光スリットで絞り込まれて検出器に入る. ここでは詳細については触れないが,発散スリットと受光スリット選択は回折ピークの分解能や形状に 大きな影響を与える.付属マニュアルに従って正しい選択をすることが重要である.

### 5.2 回折用試料の調整方法

反射型の平板試料板に試料をマウントするときの注意事 項を述べる.粉末回折測定に供する試料の一次粒子の形態 は球形であることが望ましい.しかし,実際の試料ではこ のような試料はまれである.結晶性の粉末の一次粒子は板 状あるいは針状になっていると言って過言ではない.そこ で,試料板に試料をマウントする際には図24に示すように, 配向性を極力低減することをお勧めする.この他にも,粉



末試料をセメダインなどの接着剤と混ぜ合わせてから乳鉢で粉砕してから試料板の溝に入れる方法もある.各自工夫していただきたい.

5.3 データの収集と信頼性の判断

粉末回折データをリートベルド法などで解析する場合には、回折データをステップスキャン法で収集 するのが一般的である.ステップスキャン法では、20の測定範囲、ステップ幅、1ステップ当たりの計 測時間などの測定条件を適切に選ばなければならない.測定データの信頼性を統計学的に判断すること が望ましい.測定したデータの分散 σ と誤差 ε をポアッソン分布に従うとすると、

> $\sigma = \sqrt{N}$  (Poisson's distribution)  $\varepsilon = \frac{Q\sigma}{N} = \frac{Q}{\sqrt{N}} \times 100\%$

で与えられる.ただし,

Q	0.67	1.64	2.59	3.09
信頼度係数 α	50%	90%	99%	99.9%

ここで,Nは全カウント数である.統計学でお馴染みの信頼度係数とは,平たく言えば「許容できる誤 差の範囲は 100-α(%)である」ことを意味している.この式に従って信頼度係数と誤差を指定して必要な カウント数を求めてみると,

表 20 測定データのカウント数

条件	カウント数
α=50%, ε=3%	約 500cps
α=99%, ε=3%	約 7,400cps
α=50%, ε=1%	約 4,500cps
α=99%, ε=1%	約 67,00cps

勿論,これらの結果は理想的な測定条件のもとで推定した値であるので,実際には適切な光学系の選択 とステップスキャンの条件(2θの測定範囲,ステップ幅,1ステップ当たりの計測時間などの測定条件) の選択を考慮して判断しなければならない. ICDD (The International Centre for Diffraction Data)では,

(1) 最強強度の 50% あるいはそれ以上のピークの全計数値は少なくとも 50,000 cps

(2)最強強度の 5%あるいはそれ以上のピークの全計数値は少なくとも 5,000cps の推奨値を示している. 一般的な測定,例えば,ステップ数 4000 のデータ点に対しては,

表 21	測定の種類とカウン	ト数
~ `		• //•

測定の種類	time/step(sec)
大雑把な測定	0.5~2
十数時間の測定	6~10
数日間の測定	<20

が目安となろうか.

6 データプロセッシングと相分析

粉末回折データが得られたら,最初にしなければならないことは,相の同定である.相を同定するた めには、回折ピークの2θ値からブラッグの条件式よりd値を求め、データベースと比較しながら試料中 に含まれる目的物質の生成、不純物の同定、格子定数の精密化などの作業が必要になってくる.これら の一連の作業はデータプロセッシングといい、粉末回折データに対してピークサーチ、バックグラウン ドの除去, Ka,の除去, スムージングなどの処理が必要になってくる場合が多い.また, ピークの積分強 度や半値幅などの数値データなどはリートベルド解析の初期値として必要になることもある. さらに, 回折パターン全体をフィッティングする全パターン分解も粉末法による未知構造の結晶構造解析にとっ ては大変重要な前処理過程となる.これらデータプロセッシングは最近の粉末 X 線回折装置に付属して いるソフトウェアを用いて簡単に行うことができる.その際重要なことは、ソフトウェアの中の計算で はどんなことが行われているかをある程度理解しておくことが必要である.処理によって得られた結果 が妥当なものであるかを利用者自身が適切に判断しなければならない。以下に、それぞれの処理におい て使われている方法を述べる.

6.1 ピークサーチ,スムージング,バックグランド除去

ピークサーチは、ピークトップあるいは半値幅の中点を如何にして求めるか、という問題に還元され る. ピーク付近のデータに対して一次微分と二次微分をもとめて極大値

を特定するのである.数値微分は次式を用いて簡単に行うことができる.





>

図 25 のように一次微分だけでは極大値なのか極小値なのか判断できな 図 25 ピークの一次と二次微分 いが,二次微分を用いると極大値を正確に判定できる.

また、一般に選択したデータ範囲を多項式でフィッティングしておけば、あとは解析的に極大値を求 めることができる. 求められたピーク位置は、利用者の目視で確認することが望ましい. このような判 断は、実は人間の目が最も優れているのである.

Ka,の除去は、ターゲット金属元素ごとに Ka,に対する Ka,の強度と波長の比が一定であることを利用 している. 銅ターゲットでは,

$$\sin \theta_1 / \lambda_1 = \sin \theta_2 / \lambda_2$$
$$I_{K_{rel}} : I_{K_{rel}} = 2:1$$

の関係が成り立っている.

スムージングはピークサーチが困難な場合などに行い、プロファイルフィッティングやリートベルド 解析を行う場合にはスムージングしたデータを使ってはいけない.人間がデータに手を加えたことにな

るからである.

良く用いられるスムージング法は Box Car Smoothing といわれる方法で、特定の個数の隣接するデータ を適当な重みを掛けて平均化する方法である.次式は隣接する 5 点 (Smoothing point)を用いてスムージ ングを行う式である.

Five point smoothing  

$$Y_0^{smoothed} = \frac{w_2 Y_{-2} + w_1 Y_{-1} + w_0 Y_0 + w_1 Y_1 + w_2 Y_2}{2w_2 + 2w_1 + w_0}$$

$$w_0 = 1, \ w_1 = 0.5, \ w_2 = 0.25$$
(aproximation by 1 th order equation)

原理的に Smoothing point が大きい数ほどデータは滑らかになるが、大きすぎるとピーク形状が不自然に なるので注意が必要である. この場合も目視で確認することが必要である.

バックグランド除去もピークサーチが困難な場合などの場合のみに行うことが望ましい.一般に,バ ックグランド除去は人間がデータを見ながらバックグラウンドであると思われるデータ点を数点選び, これらの点を最小自乗法で適当なバックグラウンド関数にフィッティングすることにより行われる.良 く用いられるバックグラウンド関数を以下に挙げておく.

- Polynominal function :  $b_i = \sum_{m=0 \text{ or } -1}^{N} B_m (2\theta_i)^m$
- Diffuse function (for amorphous phases) :

$$b_i = B_1 + B_2 Q_i + \sum_{m=1}^{N-2} \frac{B_{2m+1} \sin(Q_i B_{2m+2})}{Q_i B_{2m+2}}$$
, where  $Q_i = \frac{2\pi}{d_i} (d_i : d \text{ - spacing for } 2\theta_i)$ 

• Chebyshev polynominal function :

$$b_i = \sum_{m=0}^{N} B_m t_m(x_i), \text{ where } x_i = \frac{2(2\theta_i - 2\theta_{\min})}{2\theta_{\max} - 2\theta_{\min}} - 1, t_{n+1}(x) + 2x \cdot t_n(x) + t_{n-1}(x) = 0$$

• Fourier polynominal function :  $b_i = B_1 + \sum_{m=2}^{\infty} B_m \cos(2\theta_{m-1})$ 

6.2 プロファイルフィッティングと全パターン分解

これら 2 つのパターンフィッティング法は前述したように、未知構造のリートベルド解析の初期値を 推定する目的で用いられることが多い.

プロファイルフィッティング法で得られる情報は、ピーク位置、半値幅、積分ピーク強度、など各回 折ピークの数値データである.用いられるピークプロファイル関数としては、Pseudo-Voigt 関数、 Peason-VII 関数、などがある.この手法では一般に、BG 除去が必要である.

有名な La Bail 法 (RietanFP でも適用可能) は全パターン分解の分類に入る.回折パターン全体を Pseudo-Voigt 関数や Peason-VII 関数でフィッティングするので,一度の計算で一応,すべてのピークにつ いて積分強度が得られるのが特徴である.ミラー指数(*hkl*)と積分強度のデータ対が得られるので,単結晶 構造解析と同じ出発点に立っているといえる.従って,以後,単結晶構造解析と同様に直接法,フーリ エ合成,構造パラメーターの精密化の手法が使える.しかし,あくまでも粉末回折法より得られるデー タなので,単結晶回折に比べて圧倒的にデータ量が少ない.構造解析の最後まで到達する保証は少ない のが現状である.これらの方法は,かなりの熟練と知識が必要と思われる.詳細については,丁寧な解 説書が沢山あるのでそちらを参照されたい.

6.3 相の同定とデータベース

粉末回折パターンに含まれるピーク位置とピーク強度は、結晶に固有な"Fingerprint"といっても過言で はない程の情報である.これらの情報を、これまで得られた既知結晶のそれと比較することによって比 較的簡単に試料中に存在する結晶相を同定することができる.良く知られた粉末結晶のデータベースと して、ICDD が発行している PDF (Powder Diffraction Files)ファイルがある.ファイルは紙媒体では以下 のようになっている (図 26).各項目はデータベース化されていて、コンピューターにより自動検索も可 能である.

1	200	
	- 200	Ŀ

Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	dÅ	Int	hk <b>l</b>	dÅ	Int	hk <b>l</b>
Cerium Sulfate (2)	9.5 8.0 6.7	6 2 4		1.56 1.50 1.46	14 4 4	
<b>Rad.</b> MoK $\alpha_1$ $\lambda$ 0.709 <b>Filter</b> Beta <b>d-sp</b> <b>Cut off Int.</b> $I/I_{cor.}$ <b>Ref.</b> Hanawalt L Rinn H. Frevel L. Anal Chem. <b>10</b> 457 (1938) (2)	6.1 5.5 4.85	50 100 4		1.43 1.37 1.32	4 4 20	
Sys. S.G.	4.33 3.50 <b>3.03</b> 2.85	16 50 80		1.28 1.26 1.22 1.19	8 8 6 2	
$ \begin{array}{cccc} \alpha & \beta & \gamma & 2 & mp \\ Ref. & & & & & \\ \end{array} $	2.71 2.60 2.47	4 2 14		1.17 1.14 1.11	4 2 2	
Dx         Dm 3.912         SS/FOM           Color Colorless, green         CAS#: 13454-94-9. Color and measured density from Data on Chemicals for Ceramic Use, National Research Council Bulletin 107. Decomposition temperature is 920 C at 746 mm.	2.37 2.27 2.15 2.08 2.01	14 14 35 4 8		1.09 1.05	4 4	
(5)	1.93 1.87 1.82	6 60 2				
	1.70 1.71 1.68 1.63	20 12 4				6

図 26 PDF ファイルの中身

各項目の意味は以下のとおりである.

①ファイル番号

②物質の一般的情報

③測定条件

④結晶学的データ - 格子定数など

⑤物質の性質,追加情報,色,コメント(合成方法など)

⑥データ - 20(d 値), 強度, hkl のリスト

PDFファイルは粉末回折測定だけから推定した情報がかなり含まれているため,情報の信頼性にやや 欠ける.原子座標等の構造パラメーターはほとんど記載されていない.場合によっては,間違った指数 付けをしていることもよくある.我々の研究室では,NISTが発行している ICSD (Inorganic Crystal Structure Data)を専ら使用している.このデータベースは単結晶構造解析および粉末構造解析より得られた結晶 構造パラメーターを記載しているので,かなり正確な情報源であるといえる.使い方としては,このデ ータベースを基にして粉末パターンをシミュレートして,実際に得られたパターンと比較するのである.

国際結晶学会では、CIF (Crystallographic Information File)フォーマットによる精密化構造データの記述を推奨している.データの書き方の詳細は沢山の成書があるのでそちらを参考にされたい.ファイルはテキストファイル形式になっているのでコンピューター上で閲覧できる.結晶学の専門誌では論文の

投稿時に必ず CIF ファイルの提出を要求する.Web 上では掲載された論文は必ず CIF ファイルを閲覧あ るいはダウンロードできるシステムになっているのでこのファイルを参考にするのもよい.

次の表は良く知られている結晶データベースを一覧にしたものであるので,目的に応じて導入するの も一考であろう.

表 22 主な結晶データベース

データベース	内容	エントリー数
ICDD	PDF-2 と PDF-4 実験値と計算値(ICSD より) PDF-4 Organics 実験値と計算値(CSD より)	~149,000 実験値:~90,000, 計算値:~69,000 >137,000 実験値:~122,000, 計算値:~25,000
NIST-Crystal data Pauling File	格子定数,対称性,文献 無機物質	構造:28,300 パターン:30,000 ダイヤグラム:8,000 物性データ:17,300
ICSD-Inorganic Crystal Structure Data	原子座標を含む無機物質結晶データ	64,734
CSD-Cambridge Structural Database	有機物・錯体の結晶データ	257,162
CRYSMET-Metals and Alloys Database	合金,金属間化合物,鉱物の結晶データ	~70,000
PDB-Protein Data Bank;	タンパク質データ	18,566
Nucleic Acids Database	オリゴヌクレオチドと核酸	1,904
IZA-Zeolite database	全セオライト構造	136 タイプ
Mineralogy Database	鉱物関係	4,255

7 指数付けと格子定数の精密化

粉末回折パターンに現れるピークに対してミラー指数を割り 振ることは,結晶系を推定して格子定数を求めることに他ならな い.前述したように,逆格子点は本来,逆格子空間という三次元 空間に位置しているが,粉末回折パターンではこれらの点を一次 元空間に投影したものであるから(図27),逆格子点の方向に関 する情報が失われている.これを再び三次元空間内に戻さなけれ ばならないのである.図からわかるように,低角の回折ピークほ どピークの重なりが少なく,しかもミラー指数に0や1の値が多 い.従って,低角の回折ピークには指数付けのための重要な情報 が入っている.指数付けに必要な情報は,逆格子ベクトル,



### $d_{hkl}^{*}=ha^{*}+kb^{*}+lc^{*}$

の中にすべて入っている.粉末回折パターンに対する指数付けの概略は以下に示す.

(1)測定範囲内で回折ピークの d 値のリストを作成

(2)結晶系を仮定する:一般的には,対称性に高い順に立方晶系,正方晶系,斜方晶系,六方晶系,... (3)最も低角の反射について,まず予想される最も小さい指数を仮定する

(4)格子定数と d 値との関係式から格子定数の値を推定する

(5)以下、より高角の回折ピークについて同様な作業を行い、つじつまの合う格子定数を見つける

(6)最終的に *d*<sup>obs</sup> と *d*<sup>cal</sup> の差が最小になるように最小自乗法で格子定数を精密化し, (*hkl*)のリストが完成 する

このように粉末回折パターンでの指数付けは試行錯誤の連続になる.これらの作業を手計算で行うこと は至難の業であり、実際には優れた指数付けプログラムが公開されている.代表的な指数付けプログラ ムには、外国製として TREOR, DICVOL, ITO,国産として CELL,などがある.

7.1 指数付けの原理

ではこのようなプログラムの中で は何が行われているのだろうか.利 用者がプログラムのすべてを理解す ることは必要ないが,その原理を知 っておくことは重要なことである. プログラムから得られた結果の妥当 性を判断するのも利用者自身であり, しかもその結果から推定した結論に 対しても利用者自身が責任を負わな ければならないからである.

最も対称性の高い立方晶系におけ る指数付けのフローチャートを図に 示す.やっていることの中身は,チ ャート図 28 を見れば理解できると



図 28 立方晶系における指数付けの原理

思う.ここで、図中で「禁制の数値はないか?」の判断があるが、Aは $h^2+k^2+l^2$ を表わしているので、例 えば 7 という数値はあり得ないことになる.立方晶系であれば手計算でも指数付けは比較的簡単に行う ことができる.私は大学 3 年生に次のような問題を課している.皆さん解いてみたら如何でしょうか?

問 モリブデン金属の結晶をX線回折法で調べたところ,20=40.5°,58.60°,73.64°,87.62°,101.38°,116.00°, 132.6° などの反射が観測された.ただし,X線の波長は1.5405Å.この結晶は立方晶系であると仮定して, 各ピークに指数をつけ, Bravais 格子の型と格子定数を求めよ.

$2\theta$	d	$a^2/d^2$	(hkl)	$2a^2/d^2$	(hkl)
40.5					
58.60					
73.64					
87.62					
101.38					
116.00					
132.6					

やるべきことはフローチャートに示したことを忠実に行うだけである. Bravais 格子の型は得られた(hkl)

の組に見出される消滅則から判断する.

7.2 指数付けの信頼性

さて,指数付けが一応,できたとしよう.その結果が,本当に正しいのか判断しなければならない. これは,次式に示す残差自乗和 *ε* が信頼性の目安を与える.

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{N} (2\theta_{h_i k_i l_i}^{obs} - 2\theta_{h_i k_i l_i}^{calc})^2$$

εが同程度の複数の解があるときには、次のような経験則に従うとよい.

- 対称性の高い晶系
- 単位胞の小さい体積
- P格子<I格子, C格子<F格子

さらに、外国製のプログラムでは、Figure of merit (FOM)という指数を用いることが多い. FOM は次の ように定義されている.

$$F(OM)_N = \frac{N}{N_{poss}} \times \frac{1}{\left|\Delta 2\theta\right|} = \frac{N^2}{N_{poss}\sum_{i=1}^{N} \left|2\theta_i^{obs} - 2\theta_i^{calc}\right|}$$

ここで、*N*:観測された反射の数、*Nposs* は測定範囲内に存在する可能な反射の数である.用い方は、表記 法として  $F_N$ =Value( $|\Delta 2\theta|$ ,  $N_{poss}$ )のスタイルで Value が大きいほど信頼性があることを意味している.例え ば、 $F_{22}$ =26.1(0.0037,23)のように表記する.

#### 7.3 格子定数の精密化

指数付けが成功すれば,格子定数を精密化するのは簡単である.観測値である20には誤差が含まれているので,これを考慮して標準偏差付きの格子定数を求めることは多少厄介である.用いるべき式は

$$f(h,k,l,a,b,c,\alpha,\beta,\gamma) = d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}}$$
$$\sigma d = \frac{\lambda\cos\theta_{hkl}}{2\sin^2\theta_{hkl}}\sigma\theta_{hkl}$$

である.詳細は省略するが、すべての  $\theta_{hkl}$ を用いて、最小二乗法で求めることになる.より精密に格子定数を精密化したい場合には、試料変位やゼロ点シフトを考慮するが、詳細は省略する.ただし、リートベルド解析ではすべてを考慮しているので、こちらの方が手っ取り早い.格子定数だけを精密に知りたい場合以外、格子定数の精密化は必要ないかもしれない.

#### 8 結晶構造解析 -Rietveld 法-

粉末回折データによる結晶構造解析では、イコール「リートベルド法によって行う」といってよいく らいリートベルド法が有名になっている.この方法の詳細は、「Rietan」の製作者である泉先生の成書が あるのでそちらを参考にしていただきたい.ここで、簡単な説明を加えるにとどめたい.

#### 8.1 Rietveld 法の原理

リートベルド法を簡単に表現すると、「格子定数、結晶構造パラメーター(原子座標、原子席占有率、

温度因子)などの情報を含んだある関数で粉末回折パターン全体を非線形最小自乗法でフィッティング し、精密化された結晶構造パラメーターを抽出する方法」である.このことを数式で表現すると,

$$S(\mathbf{x}) = \sum_{i} w_{i} [y_{i} - f_{i}(\mathbf{x})]^{2}$$

の *S*(*x*)の最小値を求めることに相当する.ここで,*y*<sub>i</sub>はステップスキャン法で得られた一連の回折強度デ ータ,*f*(*x*)は結晶学的情報を含んだ関数,*S*(*x*)は実測値と理論値との残差 2 乗和,*w*<sub>i</sub>は重み係数,*x* は精 密化すべきパラメーターを表わすベクトルである.*S*(*x*)の最小値を求める方法には非線形の最小自乗法を 用いる.非線形の最小自乗法では,*x*パラメーターの初期値が必要であり,更に反復計算を行って逐次*x* パラメーターの値を更新していく.それでは,どの時点で計算を終了するのか.次に示す指標を使って 実験者自身が判断する.

$$\begin{split} R_{p} &= \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} \left| y_{i}^{obs} - y_{i}^{cal} \right|}{\sum\limits_{i=1}^{n} y_{i}^{obs}}, \\ R_{wp} &= \left[ \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} w_{i} (y_{i}^{obs} - y_{i}^{cal})^{2}}{\sum\limits_{i=1}^{n} w_{i} (y_{i}^{obs})^{2}} \right]^{1/2}, \\ R_{B} &= \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} \left| I_{i}^{obs} - I_{i}^{cal} \right|}{\sum\limits_{i=1}^{n} I_{i}^{obs}}, R_{F} = \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} \left| F_{i}^{obs} - F_{i}^{cal} \right|}{\sum\limits_{i=1}^{n} \left| F_{i}^{obs} \right|} \\ R_{exp} &= \left[ \frac{n - m}{\sum\limits_{i=1}^{n} w_{i} (y_{i}^{obs})^{2}} \right]^{1/2}, R_{e} = \left[ \frac{n - p}{\sum\limits_{i=1}^{n} w_{i} (y_{i}^{obs})^{2}} \right]^{1/2} \\ \chi^{2} &= \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} w_{i} (y_{i}^{obs} - y_{i}^{cal})^{2}}{n - p} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^{2}, S = \frac{R_{wp}}{R_{e}} \end{split}$$

この中で、 $R_{wp}$ は残差 2 乗和 S(x)対する指数でパターン全体のフィッティングの善し悪しを示している. 通常、10%以下であれば構造は本質的に正しいと判断されている.  $R_p$ は重み係数を用いない  $R_{wp}$ に相当する.  $R_{wp}$  と  $R_p$  はともに分母に観測強度の総和が入っているので、バックグラウンドの大きいデータの場合、 $R_{wp}$  と  $R_p$ の値は見た目より随分と小さくなる.そこで、Re(統計的に予想される最小の $R_{wp}$ ) と  $R_{wp}$  との比である S 指標が実質的な指標として役立つ. S が 1 近いほど満足すべき結果といえる(通常、S=1.3 付近であれば満足).  $R_B$  と  $R_F$  はそれぞれ積分強度と構造因子に対する指標で、単結晶構造解析に現れる R 因子に相当する.

### 8.2 Rietveld 法に含まれるパラメーターの意味

それではフィッティングすべき関数  $f_i(\mathbf{x})$ の中身を見てみよう.リートベルド解析用プログラムごとに 相違があるので、ここでは日本では標準になっている RietanFP について見ることにする.

$$f_i(2\theta_i) = sS_R(\theta_i)A(\theta_i)D(\theta_i)\sum_K M_K \left|F_K\right|^2 P_K L(\theta_K)\Phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i)$$

が RietanFP に用いられているプロファイル関数である. RietanFP のインストラクションファイル(拡張 子が.ins のファイル)ではすべてのパラメーター初期値を記述しなければならないので,詳しく見ていこ う.

sは尺度因子でただの数値. $S_{\mathbb{R}}(\theta_i)$ は表面荒さ補正因子で次の関数になっている.

Suortti model:  $S_R(\theta_i) = 1 - p \exp(-q) + p \exp(-q/\sin\theta_i)$ Sparks model:  $S_R(\theta_i) = 1 - t(\theta_i - \pi/2)$ Combined model:  $S_R(\theta_i) = r_s[1 - p \exp(-q) + p \exp(-q/\sin\theta_i)] + (1 - r_s)[t(\theta_i - \pi/2)]$ Pitschke model:  $S_R(\theta_i) = 1 - pq(1-q) - \frac{pq(1-q/\sin\theta_i)}{\sin\theta_i}$ 

私はこのパラメーターを精密化したことがないので、どのモデルが良いか判断しかねる. ins ファイルでは「NSURFR」のキーワードで使用するモデルを指定する. 精密化すべきパラメーターは, *p*, *q*, *t*, *r*<sub>s</sub>で、「ROUGH」の場所で初期値を指定する.

*A*(*θ<sub>i</sub>*)は吸収因子のことで, Bragg-Belentano 系では一定と見なせるが, 放射光 X 線の場合には必ず補正 することが重要である(放射光データの解析で詳しく説明する). ins ファイルでは「NTRAN」のキーワ ードで光学系を指定する.

D(θ<sub>i</sub>)は一定照射幅補正因子のことで、市販の実験室 X 線回折装置にもこの機能は大抵付属している.

$$D(\theta_i) = \frac{2\tan\theta_i}{\omega} \left| \left\{ \left( \frac{R_g}{l_s\cos\theta_i} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} - \frac{R_g}{l_s\cos\theta_i} \right|^2 \right|^{1/2}$$

精密化すべきパラメーターは $\omega$ (低角における発散角, ins ファイルでは「DSANG」),  $R_g$ (ゴニオメーター半径, ins ファイルでは「DSANG」) および  $l_s$ (試料の照射幅, ins ファイルでは「SWIDTH」) で値を指定する. この機能を用いた測定をしたことがあるが,実にうまくフィッティングするので驚いたことがある.

 $\sum_{K} M_{K} |F_{K}|^{2} P_{K} L(\theta_{K})$ の中の $\theta_{K}$ はブラッグ反射の角度を表わしている.既に述べたように $\theta_{K}$ は,

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = d *_{hkl}^2 = h^2 a * \cdot a * + k^2 b * \cdot b * + l^2 c * \cdot c * + 2(hka * \cdot b * + klb * \cdot c * + lhc * \cdot a *)$$

の式で表わすことができる.この式の中に格子定数に関するすべての情報が入っている.格子定数 a, b, c, a,  $\beta$ ,  $\gamma$ の求め方は他書を参考されたい.

M<sub>K</sub>は K 番目のブラッグ反射に対する多重度で,RietanFP が自動的に計算してくれる.

 $|F_{\kappa}|$ はお馴染みの構造因子である.席占有率,原子座標,温度因子などで,各自 ins ファイルの中で適切な値を指定する.

 $P_K$ は配向パラメーターで下記の March-Dollase 関数を用いる.

$$P_K = \frac{1}{m_K} \sum_{j=1}^{m_K} \left( r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j \right)^{-3/2}$$

各パラメーターの意味は、 $\alpha_j$ は選択配向ベクトル $h_pa^*+k_pb^*+l_pc^*$ と反射jの逆格子ベクトル $h_ja^*+k_jb^*+l_jc^*$ とのなす鋭角(選択配向ベクトルは板状結晶では劈開面に垂直であり、針状結晶では伸長方向に等しい)、  $\Sigma_j$ は K と等価な全反射についての和を表し、立方晶系あるいは選択配向ベクトルが対称軸と一致しない時にだけ、分母の $m_K$ とともに必要となる. ins ファイルの中では、IHA、IKA、ILA に格子ベクトルの指数を指定し、IHP、IKP、ILP に配向ベクトルの指数を指定し、更に PREF のパラメーターの精密化フラグを1にする.

 $P_{K}$ および $L_{K}$ は前述の分極因子とローレンツ因子である.いずれもRietanFPが自動的に計算してくれる.

Φ(Δ2θ<sub>ik</sub>)はブラッグ反射ピークの形状を表わす関数である.かなりややこしい関数であるが,大変重要なので理解しておくことが望ましい.ここでは, RietanFP に用意されている関数の内,比較的よく使われる擬フォークト関数の説明にとどめる. 関数は次式で与えられる.

$$\begin{split} \varPhi(\Delta 2\theta_{iK}) &= \eta \frac{2}{\pi H_K} \left[ 1 + 4 \left( \frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} H_K} \exp\left[ -4\ln 2 \left( \frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K} \right)^2 \right] \\ & \mathsf{Q} \, \eta = 1.36603 \frac{H_{KL}}{H_K} - 0.47719 \left( \frac{H_{KL}}{H_K} \right)^2 + 0.11116 \left( \frac{H_{KL}}{H_K} \right)^3, \\ & H_K = (H_{KG}^5 + 2.69269 H_{KG}^4 H_{KL} + 2.42843 H_{KG}^3 H_{KL}^2 + 4.47163 H_{KG}^2 H_{KL}^3 + 0.07842 H_{KG} H_{KL}^4 + H_{KL}^5)^{1/5} \\ & H_{KG} = \left[ 8\ln 2(U \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W + P \sec^2 \theta_K \right]^{1/2} \\ & H_{KL} = (X + X_e \cos \varphi_K) \sec \theta_K + (Y + Y_e) \tan \theta_K \end{split}$$

上式の中で,第1項がローレンツ関数で第2項がガウス関数を表わしており,これらが $\eta$ :1- $\eta$ の割合で積 分値を表現している.この関数の中で精密化パラメーターは*U*, *V*, *W*, *P*, *X*, *X*<sub>e</sub>, *Y*, *Y*<sub>e</sub>である. ins フ ァイルの中では,ガウス成分に関しては「GAUSS01」,ローレンツ成分は「LORENTZ01」で指定する. それぞれの意味は,*U*, *Y*, *Y*<sub>e</sub>は格子ひずみに起因するプロファイルの拡がりに関係し,*P*, *X*, *X*<sub>e</sub>は結晶 子サイズの効果によるプロファイルの拡がりに関係する.*V* 

と W は試料の結晶性とは無関係で、回折装置・光学系ごと に関係するパラメーターである。 $\phi_K$  は既に説明した選択配 向の  $a_i$  と同じもの.

この関数はピークトップ位置に関して左右対称関数であ るが,粉末回折ピークは一般に左右非対称化する(図 29).特 にブラック・ブレンターノ光学系では低角度側のテーリング が著しい.これを補正するためにプロファイル関数に対して 非対称化を行う関数を導入している.非対称化法には Howard 法, Finger 法,虎谷法などがある.ここでも良く使 われる虎谷法による擬フォークト関数の非対称化関数を示しておく.



Split PseudoVoigt function :

$$\Phi(\Delta 2\theta_{iK}) = \frac{(1+A)[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)}{\eta_L + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_L) + A[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]} \times \left\{ \eta_L \frac{2}{\pi H_K} \left[ 1 + \left(\frac{1+A}{A}\right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K}\right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta_L) \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{2}{\pi H_K} \exp\left[ -\ln 2 \left(\frac{1+A}{A}\right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K}\right)^2 \right] \right\}$$

大変複雑な式であるが、要するにピークトップ位置の低角度側と高角度側に対して個々に擬フォークト 関数のパラメーターを指定し、ピークトップ位置で関数値を一致させることをしているだけである. 具 体的には、下付の *L* と *H* はそれぞれ  $\Delta 2\theta_{iK} < 0$  と  $\Delta 2\theta_{iK} > 0$  の  $2\theta$ 範囲を示す. いずれの式も  $\Delta 2\theta_{iK} < 0$  の 低角側にだけ通用する.  $\Delta 2\theta_{iK} > 0$  の高角側では、*L* と *H* を交換するとともに *A* を 1/*A* で置き換えなけれ ばならない. 精密化パラメーターは、*U*、*U*<sub>e</sub>、*V*、*W*、*P*<sub>e</sub>、 $\eta_{L0}$ 、 $\eta_{L1}$ 、 $\eta_{H0}$ 、 $\eta_{H1}$ 、 $A_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ である. ins フ ァイルの中では、NPRFN=1 (分割型 pseudo-Voigt 関数を適用)にして、

「FWHM12」に対して、U、V、W

「ASYM12」に対して、A<sub>0</sub>、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>

「ETA12」に対して、 $\eta_{L0}$ 、 $\eta_{L1}$ 、 $\eta_{H0}$ 、 $\eta_{H1}$ 

「ANISOBR12」に対して、 $U_e$ ,  $P_e$ 

をそれぞれ指定する. ゼロ点シフトに起因するピークシフトの精密化は, この関数の中の Δ2θ<sub>ik</sub> で行われ ている. 虎谷法による擬フォークト関数では下記の式を用いている.

 $\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 \cos \theta_K + t_2 \sin 2\theta_K + t_3 \tan \theta_K$  $\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 (2\theta_K) + t_2 (2\theta_K)^2 + t_3 (2\theta_K)^3$  $\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 \tan \theta_K + t_2 \tan^2 \theta_K + t_3 \tan^3 \theta_K$  $\Delta 2\theta_K = \sum_{i=0}^3 t_j F_j(q_K)$ 

ここで,  $F_j(q_K)$ は  $2\theta_K$  あるいは  $\tan\theta_K$ を-1~1 で規格化したルジャンドル多項式. 精密化パラメーターは  $t_0$  ~ $t_3$ で,「SHIFT」で指定している.

最後の y<sub>b</sub>(2θ<sub>i</sub>)がバックグラウンド関数である. RietanFP では関数形バックグラウンドを精密化する関数 としては、下記のルジャンドル直交多項式を用いている.

$$y_b(2\theta_i) = \sum_{j=1}^M b_j F_j(q_i)$$
 where  $F_j(q_i) = \left(\frac{2j-1}{j}\right) q_i F_{j-1}(q_i) - \left(\frac{j-1}{j}\right) F_{j-2}(q_i)$ 

ただし,  $F_j(q_i)$ はルジャンドル直交関数で, 精密化パラメーターは 12 個の  $b_j$  である. ins ファイルでは「BKGD」で指定している.

### 8.3 初期構造モデルの決定方法

既に述べたように、リートベルド法は非線形の最小自乗法に基づいているために、必然的に初期値、 すなわち初期結晶モデルが必要である.従って、リートベルド法を適用する前に初期結晶モデルを構築 しておかなければならない.対象とする化合物が固溶体の場合や既知化合物の同形置換体である場合に は既に空間群や原子座標の推定値がある程度わかっていることが多い.このよう場合、即座にリートベ ルド解析に移行できる.全くの未知構造であった場合は諦めるしかないのだろうか.実は方法がある. それが逆格子空間法と実空間法である.

逆格子空間法では,既に述べているが,粉末データを LeBail 法などの全パターンフィッティング法を 用いて回折反射指数と反射の積分強度,すなわち(*hkl*)と|*F*(*hkl*)|の対になったデータセットを作る.これ以 後の解析は単結晶構造解析とまったく同様に,直接法を用いて位相を決定し,差のフーリエ合成より未 知の原子を見つけることによって,初期結晶モデルを構築するのである.我々の研究室では,全パター ンフィッティング,直接法の適用,差のフーリエ合成による未知の原子の探索,の一連の解析を統合し て行える「EXPO」というソフトウェアを用いてリートベルド解析用の初期結晶モデルを構築している.

EXPO は次に述べる実空間法のシミュレーテッド・アニーリング法も装備しており,実に強力なソフトウェアである. 簡単な使い方をデモンストレーションでお見せする. 単結晶構造解析でも当てはまることであるが,逆格子空間法では化学組成が決定的な役割を演じる. NaCl 結晶では,単位格子内に4 つの NaCl 単位がある. すなわち Z=4 である. 直接法が失敗する原因の多くが,間違った Z 値を入力していることに起因している. 格子定数がわかっていれば,

$$\rho = \frac{MZ}{VN_A}, \quad Z = \frac{\rho V N_A}{M}$$

の式より Z 値を求めることができるが,密度を測定するのは結構大変である.密度はいろいろな知見からある程度推定できる.有機結晶であれば大抵,1.0~2.0 の範囲に,錯体結晶であれば高々2.0 くらいか, 無機結晶の場合,軽元素だけならば3.0 くらいが上限,重元素を含む結晶では5.0~6.0 くらいであろうか. 類似組成の結晶の密度を参考にするのもよい.更に重要なことは,定比組成の結晶であればZ値は必ず 整数になる.また,六方晶系以外では,Z=1,2,4,8,12 などの値,六方晶系では,Z=1,3,6,12 な どの値をとることが多い.これらのことを参考にすればZ 値の推定はそれほど困難なことではない. 「EXPO」を実行する際にもZ値が要求される.

もう一つの実空間法は、私自身あまりよく知らないが、実にユニークな方法である. その原理は、ま ず、結晶データベースなどからの結晶学的情報をもとにしてモデルをつくるのであるが、要点は、組成 が同じタイプの結晶構造パラメーター、あるいは原子の性質から結合角度や結合距離などから構造を推 定して、実空間で適当に結晶モデルを作るのである. このモデルを基にして粉末回折パターンをシミュ レートし、実測パターンとの残差自乗和を見積もる. 次の段階として、モデル構造の原子座標を適当に 動かしながら残差自乗和が最小となるような原子座標を見つけていくのである. このとき、構造モデル の探索に使うアルゴリズムの種類によって、モンテカルロ (MC) 法、シミュレーテッド・アニーリング 法、遺伝的アルゴリズム (GA) などの方法がある. 一種のシミュレーションであろうか. この種の解析 ソフトとして、市販の DASH や Endeavour が有名である. 意外と機能するとのうわさである. また、有 機結晶に対して有効である特徴をもつ.

### 8.4 実験室 X 線, 放射光 X 線および中性子 Rietveld 法の特徴

回折実験に用いられる入射ビームとしては、X線(放射光X線も含めて)、中性子ビーム、電子ビーム がある.ここではリートベルド解析を念頭に置いているので、X線と中性子ビームとの相違を簡単に述 べてみたい.

X 線はご承知の通り電磁波であるので、物質中で相互作用する相手は電子である.これまで見てきた ように、回折 X 線の強度は構造因子中の原子散乱因子の大きさに大きく依存することから(回折角にも 依存するが)、軌道電子を沢山もっている重原子ほどその強度は大きくなる.そのため、一般には、軽元 素、特に水素原子の位置を粉末法で特定することは困難である.ただし、単結晶法では、間接的ではあ るが、金属元素を含まない有機結晶に対しては差のフーリエ合成によって特定できる.これは、単結晶 法では、信頼性の高い回折反射を多数収集できるからである.重原子を含む錯体結晶では必ずしもこの 方法がうまくいくとは限らない.このことは何を意味しているのだろうか.それは、重原子を含む錯体 結晶からの強度の高い回折の多くは X 線散乱能の高い重金属に関係しているため、重金属に対する軽元 素の回折強度比が極めて低くなり、軽元素からの回折強度はバックグラウンドに埋もれてしまうからで ある.すなわち、X 線回折では、重元素と軽元素を含む結晶に対しては軽元素に関する情報は信頼性が

低いのである. では, 軽元素だけから成る結晶(特に無機結晶)では軽元素に関する情報は信頼できる のか?その答えは、元素の組み合せによるとしか言いようがない、というのが筆者の考えである、最近、 リチウムイオン電池の正極材料の粉末 X 線結晶構造解析にリートベルド法が良く用いられている. 正極 材料のグラム当たりのエネルギー密度が重要であるため、リチウムと組み合わせる元素として第一遷移 金属元素が良く選ばれる.リートベルド法でリチウムの位置をある程度特定できるが、原子座標の標準 偏差は一般に、かなり大きい.この結果をどう判断するかは、実験者自身の問題である.

同じ X 線でも入射 X 線強度が桁違いに高い放射光 X 線をもっているので状況が少し異なる. 入射 X 線 強度が高いということは回折 X 線強度も高くなることに繋がる. 回折 X 線強度が高ければデータの S/N 比が高くなり,実験室 X 線回折ではバックグラウンドに埋もれていた反射も見えてくるようになる.ま た, 放射光 X 線は実験室 X 線源と異なり, 単一波長でしかも任意の波長を選択できる. このことは, 実 験室 X 線源では回折線が重なってくる d 値の小さい範囲でも、波長を選択することにより独立した反射 が得られることを意味しており、回折データの質の向上につながっている。従って、軽元素に関する情 報の信頼性が向上し、これが放射光 X 線回折の大きな特徴であるといえる. 放射光 X 線の利点を次表に まとめたので参考にしていただきたい.

機能	特徴
連続X線源であるため,モノクロメー ターにより単色化されたX線源	$K\beta$ 線や $Ka_1$ と $Ka_2$ 線による反射の重なり等が なくなり、高分解能の回折パターンが得られ る
実験室系X線の10 <sup>3</sup> ~10 <sup>6</sup> 倍もの高輝度 なX線源	極微小(〜数 μ <u>m</u> )の試料を扱え,あるいは非 常に短時間で回折データの収集が行える
発散の少ない光源であるため,平行ビ ーム光学系を採用	波長の単色性が優れていること,ガウス分布 関数に近い対称性のよい,半値幅の小さな回 折プロファイルが得られる
目的に合った波長(短波長,長波長, 吸収端前後の波長など)の選択が可能	試料を構成している元素の吸収端前後の波長 を用いて回折データを収集することにより, 原子散乱因子の近い隣り合った原子番号の元 素を区別することができる.
	機能 連続X線源であるため,モノクロメー ターにより単色化されたX線源 実験室系X線の10 <sup>3</sup> ~10 <sup>6</sup> 倍もの高輝度 なX線源 発散の少ない光源であるため,平行ビ ーム光学系を採用 目的に合った波長(短波長,長波長, 吸収端前後の波長など)の選択が可能

**キ う お**時火火泊た同転字験に用いて欧の利占

一方,中性子は空間的に極めて小さい領域を占める原子核によって散乱を受ける.これが X 線回折に 対する中性子回折の最も際立った相違である.原子核による散乱を受けるとどんな特徴を有することに なるのか.まず、中性子回折強度は含まれる原子の軌道電子数に依存しない.同じ元素でも同位体が異 なると中性子散乱能も異なるので同位体の違いも区別することができる。水素やリチウムを含む化合物 に対して中性子回折が威力を発揮しているのはこのためである. ただし, 中性子をほとんど散乱しない V あるいは逆に中性子を吸収してしまう Cd や希土類元素などもあり, 中性子回折を利用する際には元素の 中性子散乱能をチェックすることを怠ってはいけない.原子核との相互作用によるもう一つの特徴は、 中性子は非常に小さい原子核と相互作用するので、X線における電子雲との相互作用と大きく異なり、 散乱因子が高角度の回折角においても減少しないことである. すなわち, 高角度での測定や低温実験で

も強い回折パターンを得ることができるのである.このような特徴から,X線では決定が困難であるような結晶中においても原子の位置を正確に決定できるメリットがある.その他の中性子回折の利点も含めて次表にまとめたので参考にしていただきたい.

表 24	中性子を回折実験に用いろ際の利占
13 27	

	機能	特徴
散乱能	中性子は原子核と相互作用するため原 子番号に依存しない散乱能をもつ	軽元素である水素,重水素,リチウムなどの 位置情報は信頼性高く得られる
散乱能の角度 依存性	中性子散乱能は, sinθ/λ 依存性がない	高角度での測定や低温実験でも強い回折パタ ーンを得ることができる
結合距離の信 頼性	中性子回折から得られる情報は原子核 の位置情報である	X 線は電子雲によって散乱されるので,分極 した結合では電子雲がひずみ,真の結合距離 が求められないが,中性子回折では核間距離 を求めることができる
中性子の物質 透過性と磁気 散乱能	中性子回折に用いられる熱中性子の有 効侵入深さは,一般に数 mm から数十 mm と大きい	物質内部の結晶配列や磁気構造の情報を取得 可能である

8.5 実験室 X線 Rietveld 法に必要な情報

リートベルド解析に先立ち,前もって準備しておかなければならないことは,どんな種類の回折デー タを用いる場合でも共通していえることではあるが,

- (1)質の良い(例えば、バックグラウンドとピーク強度との S/N 比が適切など)回折データを準備して いること
- (2)構造が既知の化合物や端組成が既知の固溶体などの場合,たとえ不純物を含む回折パターンであったとしても,存在する相の数とそれに関係する結晶構造パラメーターが記述された資料を準備していること

の2点は必要最小限の条件である.また実験室X線でルーティンワーク的にリートベルド解析を使うの であればこれだけで十分な場合もある.実際,我々の研究室では,試料を合成して不純物を定量する場 合,このような使い方をしている.時間がかかる作業は結晶構造パラメーターが記載された資料を用意 することであり,このためにもICSDやCIFファイルを集めておくことが作業の効率化に大きく貢献する.

#### 8.6 放射光 X線 Rietveld 法に必要な情報

放射光 X 線回折の場合には上記に挙げた項目を準備する前に、回折データを収集する測定条件を検討 してから測定に取りかからなければならない. 放射光 X 線回折測定では一般に、回折データはガラスキ ャピラリーに試料を充填して、透過法で回折データを収集することが多い. この際、次の事項を予め決 めておく必要がある.

(1)X線の波長の決定,(2)試料のその波長での吸収係数の見積もり,の2点が重要である.実験室X線で はターゲット金属の種類によって入射X線の波長が決まっており、その波長に対する元素の線吸収係数

は表の形式でデータベース化されている.大抵の構造解析ソフトウェアは,試料に含まれる元素の種類 と組成を入力するだけで対象物質の線吸収係数を自動的に計算してくれるはずで,利用者が特に考慮す る必要はない.しかし,入射X線の波長を利用者が任意に選択できる放射光X線では,この作業を利用 者自身が行う必要がある.この吸収係数の見積もりは大変重要なので少し紙面を割いて詳しく説明して みよう.

X線の試料による吸収は、いわゆる次式のLambert-Beerの法則に従う.

### $I = I_0 \exp(-\mu x)$

ここで, µは線吸収係数, x は X 線の透過距離である. 種々の波長における X 線吸収係数はデータベース 化されており, 例えば, Web 上でも次のサイトを利用できる.

### http://lipro.msl.titech.ac.jp/abcoeff/abcoeff2.html

このデータベースには原子吸収係数( $M_A$ )と原子質量吸収係数( $M_R$ )の2種類の係数がある.原子吸収係数を用いた場合の結晶の吸収係数は次式で見積もることができる.

$$\mu_c = \frac{Z \sum M_{Ai}}{V \cdot 10^{-24}} (\text{cm}^{-1})$$

ここで、Z はお馴染みのZ 値、V は単位胞の体積(単位 Å)、  $\Sigma$  は *i* のすべての原子について総和をとる ことを意味する.

具体的に計算してみよう.対象化合物を Tl<sub>2</sub>CaBa<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Z=2, V=435Å<sup>3</sup>)とし,  $\lambda$ =0.5Å の放射光の場合 の  $M_A$  は、Tl=0.156·10<sup>-19</sup>, Ca=0.449·10<sup>-21</sup>, Ba=0.350·10<sup>-20</sup>, Cu=0.192·10<sup>-20</sup>, O=0.135·10<sup>-22</sup> となる.よって、

$$\mu_{c} = \frac{Z \sum_{i} M_{Ai}}{V \cdot 10^{-24}} = \frac{2 \cdot (2 \cdot 0.156 \cdot 10^{-19} + 0.449 \cdot 10^{-21} + 2 \cdot 0.350 \cdot 10^{-20} + 2 \cdot 0.192 \cdot 10^{-20} + 8 \cdot 0.135 \cdot 10^{-22})}{435 \cdot 10^{-24}}$$

=195.8 cm<sup>-1</sup>

さて、この値をどのように使うのか.既に述べたように、放射光 X 線では、透過法により回折データ を収集する.円柱状の試料形状を仮定した場合には、吸収係数(または、吸収係数の逆数である透過係 数)は回折角 20の関数(詳しい関数形は省略)になることがわかっているので、測定する回折角範囲内 で吸収の割合を考慮しなければならない.すなわち、例えば高角側の上限を 20-80°とすると、20-0°と 20-80°の両方の位置で吸収の影響が無視できる X 線の波長を選択しなければならないことを意味する. ここで、「無視できる」を具体的な数値にしておかなくてはいけない.推奨値は 1%以内とされている. この計算を手計算で行うことは、できないことはないが、やりたくないのが人情である.SPring-8 の久保 田氏はこの面倒な作業を簡単な入力だけ行える「apt」というプログラムを作製している.筆者もまった く同じ計算をする「XTrans」プログラムを作って研究室で利用している.このプログラムでは、使用す る波長とキャピラリーのサイズ(X線の透過距離と見做している)に対する試料の透過因子を計算して、 その値が 20-0°と 80°(または 60°)で何%異なるかを表示する.具体的には次の値を計算し、通常、我々 はこの値により吸収効果が無視できる波長やキャピラリーのサイズを選択する.

$$RTr(2\theta) = \frac{\left|Tr(0) - Tr(2\theta)\right|}{Tr(0)}$$

- 40 -

ここで, Tr(20)は回折角 20 における透過因子.

図 30 は Li<sub>2</sub>ZnGeO<sub>4</sub> について *RTr*(60°)と *RTr*(80°)を計算した結果である. ガラスキ ャピラリー0.3mm(X線の透過距離に等し いと仮定)として得られたものである. 上図は大きな透過率比の領域を表わして おり, Zn の吸収端に相当する鋭いエッジ がみられる. 我々の興味は透過率比の低 い領域(下図)で,透過率比が1%未満を 満たす波長を選択することである. いず れの場合も 0.5 Å以下の波長を選択すれ ばよいことがわかる. 実際, 我々は 0.3mm のガラスキャピラリーに試料を充填して



0.5 Åの放射光で回折データを収集した. RietanFP においても ins ファイル中で「XMUR2」に「(線吸収係数)×(キャピラリー内試料の半径)」の値を入力しなければならない.

放射光を用いる場合,もう一つ厄介な問題がある.使用した波長における異常分散の補正項(ΔfとΔf") を化学種ごとに入力しなければならないことである.これも波長が固有の実験室 X 線では解析プログラ ムが自動的に考慮してくれるものである.RietanFPにおいても ins ファイル中で入力しなければならない. 筆者は,化学式を入力するだけで瞬時に 2 つの補正項を計算する「XAbsor」というプログラムを開発し て解析の効率化を図っている.

8.7 中性子 Rietveld 法に必要な情報

中性子回折データを収集する前に、特別に準備しておくべきことはない. ただし、実験室 X 線のよう に常時使用できるような代物ではないので、中性子の特徴を生かした使い方と、予め実験室 X 線等の他 の手段で充分解析を行った結果を吟味してから中性子回折測定をすべきである. 利用できる中性子実験 施設の性能にもよるが、一般に実験室 X 線で用いている試料の量では中性子回折データは極めて貧弱な データしか収集できない. 例えば、JRR3M の HERMES 装置では、一般に 5~10g 程度の試料重量が必要 である. その他、中性子の波長は施設の稼働状況によって変動するので装置を使用する都度、波長デー タを確認しておく.

8.8 精密化の手順と各精密化段階における注意点

ここでは、RietanFP を用いていることを前提にして、解析の各段階で注意しなければならなことを述べるにとどめよう.

(1)実際のリートベルド解析をする前に

最も簡単な例として, 既知化合物の解析をする 場合, まず, インストラクションファイルに構造 パラメーターの初期値をセットする. これ以外の



- 41 -

ピークプロファイル関数の初期値は、ソフトウェアに付属しているサンプル用インストラクションファ イルの値を流用する.この段階でインストラクションファイルが完成したら、直ぐにリートベルド解析 に移らず、まずこの初期値で粉末パターンのシミュレーションを実行することを勧める. RietanFP には この機能が付いているので、是非試みることである.図 31 はその例である.ピーク強度は実測値と計算 値が全く合致していないが、ピーク位置は見事に一致している.このことを確認する意味は大きい.す なわち、インプットした構造パラメーター(空間群、格子定数、原子座標)は解析に対して妥当である と結論づけられる. RietanFP ではこのシミュレーションモードがうまく実行できない(失敗)ときは、 インプットファイルの書式に誤りがあることを示しているので、この段階でファイルの記述がどこか間 違っていることもわかる.

(2)リートベルド解析の初期段階

精密化の初期段階

i)大変時間がかかるが、共役方向法モードにする

ii)精密化できるパラメーターを一気に精密化しない

プロファイルパラメータ,格子定数,バックグラウンドの順に精密化フラグを ON (1 にすること) にしていくと計算が発散し難い

iii)計算する度にフィッティングの様子をグラフ化して目で確認することが望ましい

このとき、ピークが存在する辺りを拡大してピークプロファイルが妥当な形状をしているか確認する ことが重要.変なピーク形状になっていたら、プロファイルパラメータが変な極小値に落ち込んでい る可能性が高いのでプロファイルパラメータの値を初期値に戻す方がよい.

iv)いずれの段階でも R<sub>wp</sub>を監視しながら、この値が逐次減少していくようだったら順調

(3)精密化の中間段階

i) R<sub>wp</sub>が20%を切る段階

構造パラメーターのうち,重い原子の原子座標の精密化フラグを ON にしてこの座標を精密化する ii)原子座標を精密化し始める段階

この段階での原子座標を使って必ず結晶モデルを描写する.モデル描写では必ず結合すべき原子間 で結合手を描くようにする.これをしないと物理的に意味のない原子座標のまま精密化を行い,得 られた結果も科学的に意味をなさない.

iii) *R<sub>wp</sub>*の値がいくら計算しても減少しないようであったら, Gauss-Neuwton 法に切り替えて計算を行う.
 修正 Marquardt 法は発散しやすいので注意が必要.

iv)軽い原子の原子座標の精密化

すべての原子の精密化可能な原子座標の精密化がある程度まで進んだら,各原子の等方性温度因子の 精密化フラグを ON. 無機結晶では,軽い酸素原子ならば *B*=5.0 くらいの値になることもある.重い 原子であればこの値より小さく *B*=2.0 くらいまで.*B* の値が負である場合は論外(意味をなさない) なので,どうしても負に収束するようであったら,適当な値(例えば,*B*=1.0)に固定する.

(4)精密化の最終段階

すべてのパラメーターが物理的に意味のある値に収束したらこれでおしまいではない. やるべきこと はたくさんある.

i)原子間距離の吟味

RietanFP では NDA が設定されていれば, ORFFE を実行して原子間距離の表を作成する.原子間距離

を Shanon のイオン半径などを用いて妥当かどうか判断する.

ii) Bond Valence Sum の計算

上述と同じことをすることになるが, Bond Valence Sum を計算して妥当な Valence になっているか確認する

iii) 配位多面体インデックスの計算

無機結晶であれば,陽イオンの配位多面体が形成されることが多い.妥当な多面体になっているか配 位多面体が描けるソフト(VESTA など)で確認する.VESTA では四面体と八面体については配位多 面体インデックスが計算できる.

vi)CIF ファイルの作成

RietanFP では瞬時にできる.

(5)結果の考察

これは利用者自身が考えることである.リートベルド解析の結果を有効に使って斬新なアイデアを導いてほしい.

ここに示した注意事項はごく一般的な話であることを認識していほしい.解析がこんなにうまくいく ことはまずない.精密化の計算が途中でストップすることは必ず起こる.その場合は、まず自分自身で その原因を自分で探ることが専門家になるための道でもある.どうしてもわからなときは、人に聞くこ とである.親身に一緒になって考えてくれる人が多いのが研究者の世界である.

#### 8.9 CRietanFP システム

筆者は 40 代に入ってからある研究テーマに関係して 結晶構造解析に興味をもつようになった. そのころ,泉 先生が Rietan を既に開発されていたので先生に手紙を 書いて Rietan97 のソースコードを頂き,大学の ACOS という計算機にインストールして粉末構造解析をする ようになった. このソフトウェアを使ううちに計算結果 を直ちにグラフィックの形で確認したいために,自身で リートベルド解析の結果をグラフ化できるプログラム を開発してきた.最初は自分自身のためであったが,私 は大学の教官であることから学生への啓蒙を兼ねてこの

Up 📷   <u>L.</u> 🛠 🔝   🧣 🔳		
Image: Second Synthesis (Second Synthesis (	X.Ray         X.Ray           NTARO:         4CuKa         ▼           R12(4/42):         0.5         0.7998           NSURFR         0.Nutefity         N           NTRAN:         0.8-9 free         0           DSANO:         0.5         0.5           ROON:         0.5         0.5           SABS:         1.0         XMURI	Synchoteon XLMDX (A) 5501 PODR: 005 CTHM2: 00 CTHM2: 00 DateP1 and DateP2: Citch on update. Find Dates: 564
NAUTO:21/Inter by Auto         Ocaput option           NCYCL:100         FINC:20         NUPDT(update)         0 Uncht           OKW:00001         MTER         NUPDT(update)         0 Uncht           NCONV         6         STEP:002         NMEMAME         0 No Oc           TK:         620.01         ACC:1005         NDA/ORFFE         1 Output	mge         Imedia         Imedia <td>LOR: 0 LFOFC: 0 EPSD: 0.001 TSCAT1: 5000 TSCAT2: 0.0</td>	LOR: 0 LFOFC: 0 EPSD: 0.001 TSCAT1: 5000 TSCAT2: 0.0

図 32 CRietanFP システム

プログラムを改良して、今では研究室の学生指導や講義等でも活用している. これが CRietanFP システム である.研究室の HP はほとんど更新していないのでアップロードしている CRietanFP は RietanFP の現バ ージョンである v23 には対応していないので悪しからず. この冊子の補遺にこのシステムの概要、イン ストールの仕方、解析例、などを丁寧に記述したので参考にしていただきたい. このシステムの特徴は、 8.8 節で述べた事柄を GUI の環境下で即座に行うことができることである. ご希望の方には無償で提供す ることができる. ただし、マニュアル類は作っていないので使い方は難しいかもしれません.

8.10 精密化のデモンストレーション

補遺の「CRietanFP システムによる解析例」をパソコン上で実行する.

- 8.11 EXPO を用いた initio Rietveld 構造解析のデモンストレーション 補遺の「指数付けと空間群の推定」をパソコン上で実行する.
- 9 データプロセッシングと Rietveld 法におけるソフトウェアの紹介

ここの挙げるプログラムの多くは CRietan FP 用に特化しているので, Rietan FP の ins と lst ファイル, ICSD テキストファイル, CIF ファイルのファイルはいずれも読み込める. これらのファイルをモニター 上でドラッグ&ドロップしてもよい.

9.1 回折パターン描画用 PatView

PatView は粉末 X 線回折パターンを描画するプログラ ムで,主な機能は次の 2 つの機能に分類される.1 つは RietanFP 用のファイルの作成と表示,もう1つは粉末 X 線回折データの種々の解析に利用できる.どこにでもある ソフト.ただし,上述の CRietanFP システムとして使用 すると,効率的な作業ができる.粉末 X 線回折データ解析 として,



・種々の粉末X線ファイル形式の読み込み

- ・パターンの画像ファイルへの出力
- ・スムージング
- ・ピークサーチ
- 指数付け
- 格子定数の精密化

・粉末パターン分解プログラム EXPO の入力ファイルの 作成と実行

9.2 結晶モデルの描画用 StructView

これもごく普通のどこにでもある結晶モデルを描画す るプログラム. CRietanFP と連動してい使用するようにし てある. VESTA 程の性能と汎用性はないが,原子間の結合 手の表示と配位多面体の描画は即座にできるようにしてあ

- る. 主な機能は,
- ・読み込めるファイルタイプ RietanFPの ins と lst ファイル, ICSD, CIF, その他
- ・画像出力ファイルタイプ BMP 形式と Clip Board へのコピー
- ・構造表示タイプ Wireframe type, Ball & Stick type, Capped Sticks type, Coordination Polyhedra
- ・VESTA にも装備されている配位多面体インデックスの計算
- ・ICSD と CIF ファイルの読み込み時に空間群が有しているほぼすべての軸設定の選択が可能



図 33 PatView



図 34 StructView

9.3 Bond Valence Sum の計算用 BondVal

Bond Valence Sum (BVS) を計算するプログラム. 一応, html 形式のマニュアルはある.特徴は,ほん のわずかなステップで BVS を計算できることと原子 間距離も標準偏差を伴って計算することである.

f BondVal [File	Nam	e : c:)	¥criet	anfpv2	3¥exa	mples¥	cunb2c	6¥ri	
File(E) Execute(E) View(V)	Help(H)								
D 🖨 🖬 🔯 🖼 🏹 🖇	· 🔳								
Crystal data	Atom	c coordina	ates						
Title expo	No.	Species	Valence	g	x	у	z	d max	^
Space group	1	Nb1	0.0000	1.00000	0.34087	0.18194	0.78247	2.50	-
P 21/6 2/6 21/6	2	Cul	0.0000	1.00000	0.50000	0.32867	1.25000	2.50	
50 1 21/0 2/0 21/1	3	01	0.0000	1.00000	0.25993	0.13174	0.45153	2.50	
SG No. 60	4	O2	0.0000	1.00000	0.41645	0.40128	0.65537	2.50	
Setting No. 1	5	O3	0.0000	1.00000	0.40718	0.10459	1.09166	2.50	
Lattice parameters									
Par Value sigma									
a 14.10840 0.00000									
ъ 5.60914 0.00000									
c 5.12557 0.00000									
alpha 90.00000 0.00000									
beta 90.00000 0.00000									
gamma 90.00000 0.00000									
Search cell limit									~
Min -3								1.	
Max 3								7	
b7°r								NUM	

#### ⊠ 35 BondVal

9.4 RietanFP の多相解析用 ins ファイル作成用 MakeMulti

RietanFP の使用に慣れていたとしても複数の相から系の ins ファイルを準備することはなかなか大変である.これを 手抜きして計算機にやらせるのがこのプログラムである.使 用例は,補遺の「放射光二相解析の例」に記述しているので そちらを参照.

🚟 MakeMulti 🛛 🔀
Making multiphase ins file from single phase ins file Phase number Template ins file : 2 •
(A single-phase file written by EUC must be selected as the template file !)
File type Target ins file : RietanFP2.0 💌
Convert Results Exit

図 36 MakeMulti

9.5 その他のプログラム

その他のプログラムを列挙しておく.

CrystFile – ICSD と CIF ファイルに記載されている空間群の軸設定をおこなう

変換した空間群記号、格子定数、原子座標パラメーターを出力

SGInfo – 指定した空間群の詳細情報を表示する(空間群の検索の可能)

XTrans - 前述

LatEnergy – マーデルングポテンシャルの計算

GenHKL - 結晶データベースの情報から粉末回折パターンを出力

10 まとめ

粉末回折データにリートベルド法を適用して結晶構造パラメーターを精密化しようとする人はそれぞ れ固有の理由をもっていて、解析結果から引き出したい情報の量も質も個人によって異なっている.す べての利用者の目的に見合った解析に必要なノウハウを紹介することは、私の能力を遥かに超えている. 実際にリートベルド解析に取り組み、精通するためには、「習うより慣れろ」の精神が最も近道であろう. その際、解析途中で精密化に幾度も失敗することだろうが、これは決して無駄なことではない.時間が かかることもあるが、その原因を探ることが重要である.失敗の原因を探る過程で、筆者の経験からし て結晶学の知識が身についてくることも事実であり、リートベルド解析に用いられている数多くの数式 の意味も理解できるようになるはずである.このことを肝に銘じて、リートベルド解析に親しんで行け ば、いつの間にかリートベルド解析や構造解析の専門家になっている自分自身に気づくことでしょう.

- 11 参考書
- International Tables for Crystallography, Volume A, Kluwer Academic Publishers.
- Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materiaks, Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij, Kluwer Academic Publishers.
- 結晶解析ハンドブック,共立出版,1999.
- 粉末X線解析の実際 第2版,日本分析化学会X線分析研究会懇談会編,中井泉・泉富士夫編著,朝 倉書店.
- RIETAN-FP で学ぶリートベルド解析, 坪田雅己・伊藤孝憲著, 情報機構
- X線結晶解析の手引き,桜井敏雄著,裳華房

レポート課題

私のホームページ上に,(x,y)形式の次の2つの粉末回折パターンのデータがあります.いずれもCuK α を線源とする汎用実験室用粉末 X 線回折装置で収集したデータです.

- 1. 「Mn2O3.xy」 構造は未知, 斜方晶系
- 2. 「PbSO4.xy」 構造は既知, 斜方晶系

これら2つのデータについて、CRietanFPv23システムを用いて結晶構造解析を行う.手順は

CRietanFPv23 システム内にある「指数付けと空間群の推定.pdf」と「解析方法の例.pdf」を参考にすること.

レポートには解析の各段階を図や表を用いて説明し、最終的に結晶のデータを表と構造図を示す. さらに、得られた構造について、原子距離や配位関係を考察すること.

PbSO4の結晶データは ICSD データベースに載っているが,指数付けと空間群の推定にはその情報を使用 しないことが望ましい.

CRietanFPv23 システム(約 380Mb)は私の研究室まで USB メモリーを持参して入手すること.または, 佐藤研あるいは戸田研の供用コンピューターからでも入手できるようにしておきます.

提出先:自然科学研究科学務係 提出期間:9月8日から9月19日16:00まで