

2-6 粉末 X 線構造解析

概要

本節では、粉末試料による X 線回折データを用いて構造解析をおこなうためのリートベルト解析ソフトを紹介し、結晶構造パラメーターから結晶構造モデルを可視化するための結晶構造描画 VESTA の使用方法について解説する。

2-10-1 リートベルト解析への第一歩

構造解析を行うにあたり、単結晶を用いた構造解析が望ましいが、必ずしも測定にかかりうる単結晶が得られるとはかぎらない。この場合、多結晶粉末を用いた粉末回折法により構造の精密化を行う。粉末回折データを用いた構造解析は、リートベルト(Rietveld)解析として知られている。リートベルト解析用ソフトウェアとして、FullProf、GSAS、JANA、RIETAN などいくつかあるが、日本では、物質・材料研究機構の泉富士夫博士らが開発した RIETAN が最も普及している。RIETAN-94、RIETAN-2000 の version を経て、近年、最も新しい version の RIETAN-FP が公開された。その詳細については、泉氏のホームページおよび成書を参照されたい。本稿では、リートベルト解析への第一歩として、RIETAN-FP のダウンロードの仕方について紹介する。

まず、泉富士夫氏のホームページに行ってみよう。ここには、リートベルト解析に必要な情報が書かれている。今回はダウンロードということで、RIETAN-FP・VENUS 配布ファイルのところをクリックする。Windows 用配付ファイルと Mac OS X 用配付ファイルが用意されているので、使用する方のファイルをダウンロードする。配布ファイルに含まれるマニュアル、Read me ファイルにインストールの方法が詳細に記載されている。Windows では秀丸エディタ、MacOSX では Jedit X による統合支援環境が用意されており、これらのテキストエディタソフトを用いると、構造解析から結晶構造の描画までの一連の作業をより簡便に行うことができる。構造解析をやってみたい、X 線回折パターンのシミュレーションをやってみたいという人は、チャレンジしてみてください。よくわからないという人は、研究室にいらしてください。

粉末 X 線回折については、実験室の X 線回折装置を使った測定により、データの収集が可能である。高強度のデータまたは角度分解能の高いデータを得たければ、SPring-8 BL02B2 line、高エネルギー加速器機構の BL line4B-2 などで行うことができる。また、中性子に関しては、国内では、東海村の JRR3 または、J-PARK において測定をおこなう。いずれにおいても共同利用実験に申請することが必要である。

リートベルト解析について

- ・泉富士夫, "実験化学講座 11 物質の構造 III 回折," 第 5 版, 日本化学会編, 丸善 (2006) 第 4 章.

執筆者

化学科 助教 森 大輔(daisuke.mori@gakushuin.ac.jp)

化学科 教授 稲熊宜之(yoshiyuki.inaguma@gakushuin.ac.jp)

- ・ "粉末 X 線解析の実際," 第 2 版, 中井泉, 泉富士夫編, 朝倉書店 (2009).

ホームページ

- ・ 泉富士夫氏ホームページ <http://homepage.mac.com/fujioizumi/>
- ・ 高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所 放射光施設
<http://pfwww.kek.jp/indexj.html>
- ・ SPring-8 (高輝度光科学研究センター) <http://www.spring8.or.jp/ja/>
- ・ J-PARK (大強度陽子加速器施設) <http://j-parc.jp/>
- ・ JRR-3 (日本原子力機構) <http://sangaku.jaea.go.jp/3-facility/04-facility/11-jrr3-1.html>
- ・ 秀丸エディタ <http://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html>
- ・ Jedit http://www.artman21.com/jp/jedit_x/

参考文献 粉末 X 線回折の実際 第 2 版, 中井泉, 泉富士夫編, 朝倉書店 (2009).

2-10-2 結晶構造モデルの描画

概要

結晶構造パラメーターから結晶構造モデルを可視化することは、結晶構造を理解する上で非常に大きな助けとなる。ここでは結晶構造描画ソフトウェア VESTA の使用方法について解説する。

2-10-2-1 はじめに

無機化合物をはじめとする様々な物質において、結晶構造は物質の性質を決定づける重要な因子である。例えば、炭素のみから構成されるダイヤモンドは、無色透明で屈折率が高い、天然で最も硬い、熱伝導性が非常に高いという性質を示す。一方で、同様に炭素のみから成るグラファイトは、黒色で良好な電気伝導性を持ち、はがれやすい(劈開性)ために鉛筆の芯として利用されている。これらの性質の大きな違いは結晶構造、すなわち炭素原子の配列に起因している。ダイヤモンドは四面体配位した近接の炭素原子が共有結合で三次元的に連なった構造を持つのに対し、グラファイトは層状構造を持ち、層内では共有結合した炭素原子が六角形に配列しており、各層の層間はファンデルワールス力で結合している。このように物質の性質と構造とは密接な相関があることから、物質の化学的、物理的性質を深く知る上で、構造を理解することは大変重要である。

一般に文献やデータベース中では、物質の構造は格子定数、原子座標などの構造パラメーターで記述されている。入門者が結晶構造を深く理解するためには、結晶構造を三次元的に描画し、各原子の配位状態、結合距離、角度などの情報を視覚的に捉えることが何より重要である。結晶構造描画ソフトウェアには ATOMS, Crystal Maker, Ball and Stick などの

ソフトウェアが有償または無償で公開されているが、ここでは、教育・研究用として無償で公開されている VESTA について、インストールおよび使用方法を述べる。VESTA は(独)物質・材料研究機構の泉富士夫博士と門馬綱一博士により開発された結晶構造、電子・核密度分布等の三次元可視化プログラムで、Windows, MacOS, Linux の各 OS で動作し、結晶構造モデルと電子密度分布や波動関数等を同時に扱うことが可能、20 種以上のファイル形式から構造データの入力ができるという特徴を備えている。

2-10-2-2 ソフトウェアのインストール

VESTA は門馬氏の Web サイト「JP-Mineral」内の Software/VESTA のページよりダウンロードが可能である。Window、MacOS とともにダウンロードした圧縮ファイルを解凍し、“Program files”または“Applications”フォルダに移動させるだけで使用できる。ダウンロード、インストールの際にはライセンス、使用上の注意をよく読むこと。

2-10-2-3 結晶構造の描画

a)構造パラメーターの取得

結晶構造の描画には構造パラメーターの入力が必要となる。ここでは構造パラメーターを直接入力する方法と cif(Crystallographic information file)ファイルから入力する方法について説明する。結晶構造の描画に必要な構造パラメーターは論文もしくは ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)や CSD(Cambridge Structural Database)といった結晶構造データベースから得ることができる。cif ファイルはこれらのデータベースから書き出すことができる。または Actacrystallographica などの結晶学系の論文誌や結晶構造を扱っている材料化学、鉱物系の論文誌の電子ジャーナルサイトからダウンロードすることが可能である。

b)構造パラメーターの直接入力

“メインメニュー/File/New structure”を選択し、パラメーター入力用のウィンドウを開く(図 1)。空間群(a)、格子定数(b)、原子座標パラメーター(c)を入力する。“Atom Number”は自動で入力される。“Symbol”から元素を選択し、 x, y, z, g, B に分率座標、占有率、原子変位パラメーター(温度因子)をそれぞれ入力する。“Label”には各原子を区別するための記号を任意で入力する。パラメーター入力後、“Add”をクリックすると情報が登録される。全ての原子について必要な情報を入力後、“OK”をクリックすると結晶構造が描画さ

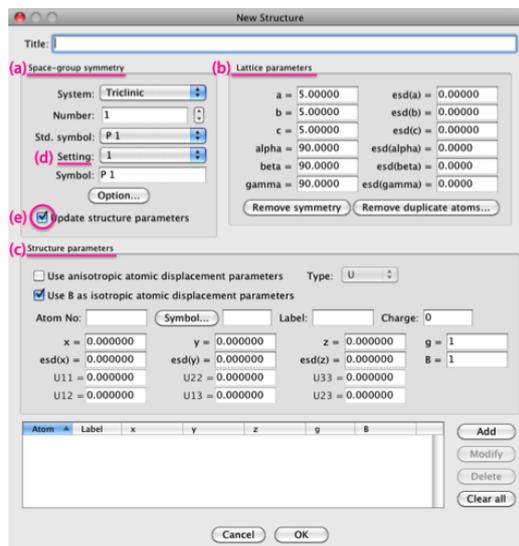


図 1. 構造パラメーターの入力画面

れる。

c) cif ファイルによる構造パラメーターの入力

“メインメニュー/File/Open”もしくは”Import data”を選択し、任意の cif ファイルを選択すると結晶構造が描画される。VESTA では cif ファイル中の軸の設定の情報を読み込むことができないことに注意する。読み込まれた軸の設定が異なっている場合、正しい構造、原子配列が表示されないため、軸の設定を手動で変更する必要がある。軸の設定は”メインメニュー/Edit/Structure”を開き、”Space-group Symmetry”の”Setting”(d)を変更する。この際、”update structure parameters”(e)のチェックを外しておく。

2-10-2-4 描画モードと結合の付加

無機化合物では結晶構造を単にばらばらな原子の配列ではなく、配位多面体の集合体として捉えた方が性質について議論しやすい場合が多い(図 2)。VESTA では 5 種類の結晶構造の描画モードがあり、配位多面体を表示には”polyhedral”モードを使用する。配位多面体を表示するためには、まず原子間の結合を付加する必要がある。”メインメニュー/Edit/Bonds”を開き、結合を付加する原子”A1”と”A2”を選択し、結合距離の最小値と最大値を入力した後、”Add”をクリックする。作成された結合がリスト中に表示されたら、”メインメニュー/Object/Structure/Model/Polyhedral”もしくはウィンドウ左側上部の”Structure Model”の”Style”から”Polyhedral”を選択すると、結晶構造が配位多面体により表示される。多面体が表示されない場合はリストから該当する結合を選択し、最大結合距離の値をより大きく変更し、”Modify”をクリックすることで調整する。結合距離の値を変えることにより、ある程度選択的に結合を付与することができる。

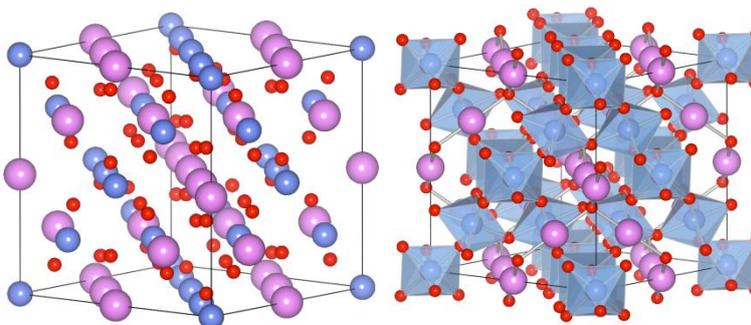


図 2. VESTA により描画した結晶構造モデル

2-10-2-5 粉末 X 線回折図形のシミュレーション

VESTA では結晶構造を描画するだけでなく、リートベルト解析プログラム RIETAN-FP との連携により、粉末 X 線回折図形のシミュレーションを行う機能を備えている。RIETAN-FP のインストール等に関しては開発者である泉氏の web サイトや成書を参考にされたい。シミュレーションを行うためには、”メインメニュー/Utilities/Powder Diffraction Pattern”を選択するだけでよい。RIETAN-FP がバックグラウンドでシミュレーションを行い、*.itx というファイルを作成する。*.itx ファイルは角度、強度データと各反射の指数に関する情報を含み、グラフ作成・データ解析ソフト IGOR Pro でそのまま読み込める。IGOR Pro

がない場合でも角度、強度データは EXCEL 等で読み込むことが可能である。

ホームページ

- VESTA http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/jp/vesta.html
- 泉富士夫氏ホームページ <http://homepage.mac.com/fujioizumi/download/download.html>

RIETAN-FP について

“粉末 X 線回折の実際” 第 2 版, 中井 泉、泉 富士夫編, 朝倉書店 (2009).