

KEK放射光利用技術入門コース - 粉末X線回折による結晶構造解析 -

< 4 . リートベルト法による 粉末構造解析入門 >

本コースは4章からなる。この4章では、リートベルト法による粉末構造解析の入門コースとして、リートベルト法の概念を説明し、物質・材料研究機構で開発されたRIETAN-FPにて実際に解析を進める手順を述べる。

Nanotech CUPAL KEK 事務局

目次

- 4．リートベルト法による粉末構造解析入門
 - 4．1 リートベルト法とは？
 - 4．2 解析の実際

4.1 リートベルト法とは？

粉末X線回折実験により得られる回折プロファイルを、結晶構造やピークプロファイルといったパラメータから再現されるパターンで最小二乗法フィッティングを行うことにより、結晶構造パラメータを精密化する。オランダの結晶学者ヒューゴ・リートベルト (Hugo Rietveld) により考案された。現在、研究者に広く使われているプログラムとして、物質・材料研究機構の泉富士夫博士が開発したRIETAN-FP、フランスLLB (Laboratoire Léon Brillouin) のJuan Rodriguez-Carajalが開発したFullProf、アメリカで開発されたGSAS等がある。

ここでは放射光を用いた測定方法の習得に重きを置いているため、構造解析の理論については以下の資料を参照願いたい。

- (1) 泉富士夫の粉末回折情報館 <http://fujioizumi.verse.jp/>
- (2) 中井 泉 (著)、泉 富士夫 (著)、日本分析化学会X線分析研究懇談会 (編集)
粉末X線解析の実際ーリートベルト法入門
- (3) 坪田雅己、伊藤孝憲、“RIETAN-FP で学ぶリートベルト解析”、情報機構 (2012)。

4.2 解析の実際(1)

- RIETAN-FPによる粉末X線構造解析 -

本講習の目的はリートベルト解析の体験であり、入門編である。本格的な解析方法の展開は、前ページに上げた参考書籍を参照願いたい。ここで用いるRIETAN-FPは、<http://fujioizumi.verse.jp/download/download.html>よりダウンロード可能である。

ここでは、KEK_BL-8Bの端末にダウンロードされたRIETAN-FPに従って以下の解析法を記述する。従って、プログラムの今後のバージョン変更によって以下に記述する行数等が変わる場合があることを予め了解願いたい。

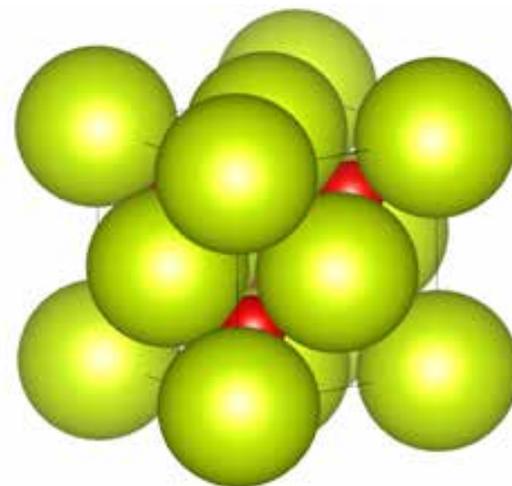
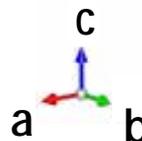
4.2 解析の実際(2)

シミュレーション

構造解析を行う前に、使い方に慣れるためにRIETAN-FPのシミュレーションモードを用いてX線粉末回折プロファイルを再現してみる。波長校正に使用したCeO₂を例とする。

必要な情報

空間群	Cubic Fm-3m (No.225)
格子定数	a=5.4112(10)Å a=90.00 b=5.4112(10)Å b=90.00 c=5.4112(10)Å g=90.00
原子座標	Ce(x, y, z) 0.0000, 0.0000, 0.0000 O(x, y, z) 0.2500, 0.2500, 0.2500



CeO₂の結晶構造

4.2 解析の実際(3)

1. C:\¥RIETAN-FP¥work¥Cupalのceo2.batの編集

SET SAMPLEを変更 ins.fileと同じにする。

(変更前) SET SAMPLE=FapatiteJ

(変更後) SET SAMPLE=ceo2

2. ceo2.insの編集

45行目 タイトルを変更する。

(変更前) Fluorapatite, Ca₅F(PO₄)₃

(変更後) CeO₂

49行目 線源の変更

(変更前) NBEAM = 1: 特性X線を用いる実験室X線回折

(変更後) NBEAM = 2: 放射光X線回折

51行目 simulation mode

(変更前) NMODE = 0: リートベルト解析

NMODE = 1! シミュレーション

(変更後) NMODE = 0! リートベルト解析

NMODE = 1: シミュレーション

4.2 解析の実際(4)

107行目 仮想線源の波長を指定する。
0.6888に変更する。

131行目 化学種を設定する。
(変更前) 'O-' 'P' 'Ca2+' 'F-' /
(変更後) 'Ce3+' 'O2-' /

138行目 異常散乱項を入力する。(注1)
-0.4748 2.8880
0.0105 0.0074

165行目 多相試料の解析を行う時に必要。
ここではCeO₂の1相しか考慮しないので必須ではないが、練習のため変更してみる。
(変更前) PHNAME1 = 'Fluorapatite': Phase name (CHARACTER*25).
(変更後) PHNAME1 = 'ceo2': Phase name (CHARACTER*25).

(注1) 異常散乱項は波長と原子によって異なる。実験室系では波長が幾つかに限られるが、放射光では自由に波長が選べるため、手入力が必要になる。東工大佐々木研究室からデータが公開されている。

<http://lipro.msl.titech.ac.jp/>

4.2 解析の実際(5)

166行目 空間群の番号を225に変更する。

(変更前) VNSI='A-176':(Vol.No. of Int.Tables:A or I)-(Space group No)-(Setting No).

(変更後) VNSI='A-225':(Vol.No. of Int.Tables:A or I)-(Space group No)-(Setting No).

168行目 Hermann-Mauguin記号を入力する。

¥...¥RIETAN_Programs¥Spgr.dafをエディタで開き、No. 136のFm-3mをコピーして張り付ける。マニュアルによると、スペースがある場合でも削らずにcopy & pasteすることが推奨されている。

(変更前)

HKLM1 = 'P 63/m ': hkl and m are generated from the Hermann-Mauguin symbol.#1

HKLM1 = 'P 63/m*! Crystal-structure data based on the Hermann-Mauguin symbol are standardized.#2

(変更後)

HKLM1 = 'F m -3 m ': hkl and m are generated from the Hermann-Mauguin symbol.#1

HKLM1 = 'F m -3 m *! Crystal-structure data based on the Hermann-Mauguin symbol are standardized.#2

4.2 解析の実際(6)

371行目 格子定数の設定をする。

左から、a、b(=a)、c、a、b、g 全体に共通の等方性原子変位パラメータQ。
一番右に並んだ7つの数字はIDと呼ぶ。変更前の1010000とは次のような意味である。

1に設定したa、c Rietvelt解析の時に動かすパラメータ。

0に設定したa、b、g Q Rietvelt解析の時に止めておくパラメータ。

ここではsimulationであるのでIDは全て固定で行う。

(変更前)CELLQ 9.36884 9.36884 6.88371 90.0 90.0 120.0 0.0 1010000

(変更後)CELLQ 5.4112 5.4112 5.4112 90.0 90.0 90.0 0.0 0000000

4.2 解析の実際(7)

380行目 CeとOの原子座標を入力する。

左から順に、

Ce/Ce³⁺:化学種のラベル/131行目で決定した化学種。

1.0: Ce の席占有率、g。

0.0000: Ce の分率座標。x ~ zまで同様。

1.0: 等方性温度因子パラメータB。

00000: g, x, y, z, BのID。ここではsimulationなのですべて0として固定する。

(変更前)

O1/O-	1.0	0.324184	0.485358	0.25	0.737457	01101
O2/O-	1.0	0.591783	0.469823	0.25	0.739035	01101
O3/O-	1.0	0.339149	0.257271	6.98004E-2	0.83381	01111
P/P	1.0	0.39731	0.367878	0.25	0.554302	01101
Ca1/Ca ²⁺	1.0	0.333333	0.666667	1.33E-3	0.647714	00011
Ca2/Ca ²⁺	1.0	0.241793	-7.9608E-3	0.25	0.531388	01101
F/F-	1.0	0.0	0.0	0.25	1.42319	00001

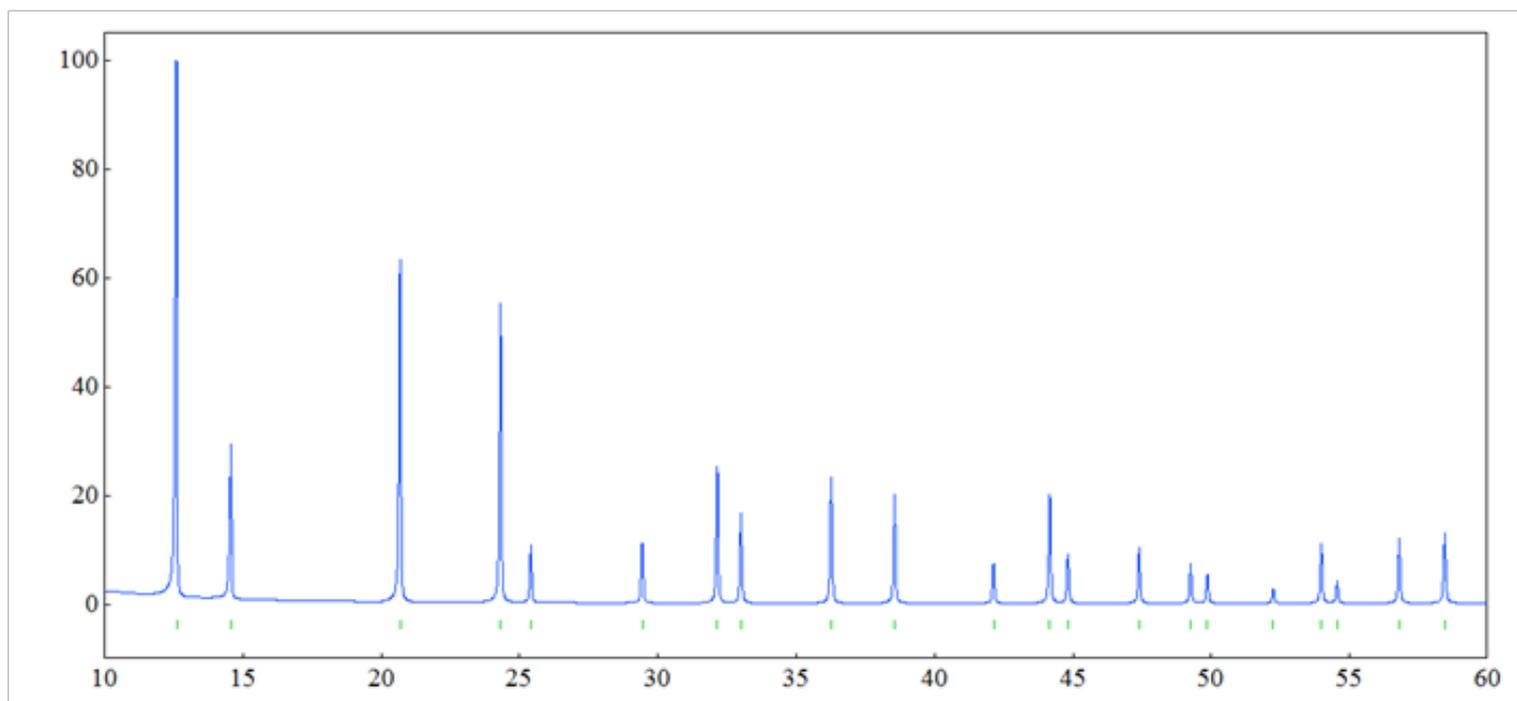
(変更後)

Ce/Ce ³⁺	1.0	0.0000, 0.0000, 0.0000	1.0	00000
O/O ²⁻	1.0	0.2500, 0.2500, 0.2500	1.0	00000

4.2 解析の実際(8)

3. batファイルの実行

ceo2.batをダブルクリックして実行するとceo2.itxとceo2.lstが生成される。
RIETVIEWにて生成された粉末X線回折プロファイルが表示される。
ceo2.lstには構造因子が出力される。



RIETVIEWで表示されたCeO₂の粉末X線回折プロファイル

4.2 解析の実際(9)

4. TiO₂(ルチル構造)での解析例

空間群 Fm-3m (No.225)

格子定数

$$a=4.5937\text{\AA} \quad \alpha=90.00$$

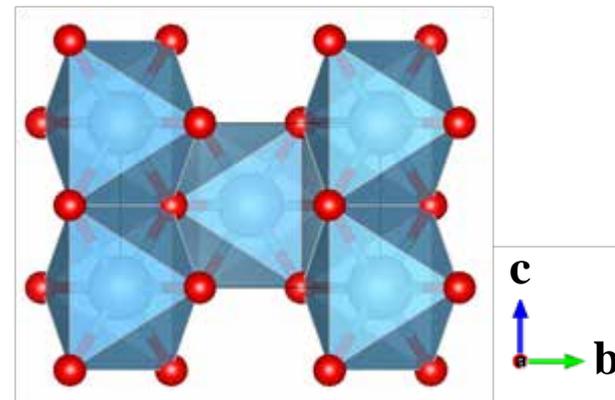
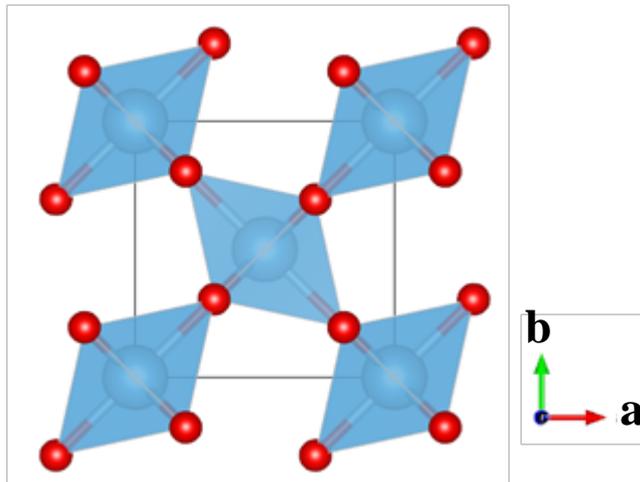
$$b=4.5937\text{\AA} \quad \beta=90.00$$

$$c=2.9587\text{\AA} \quad \gamma=90.00$$

原子座標

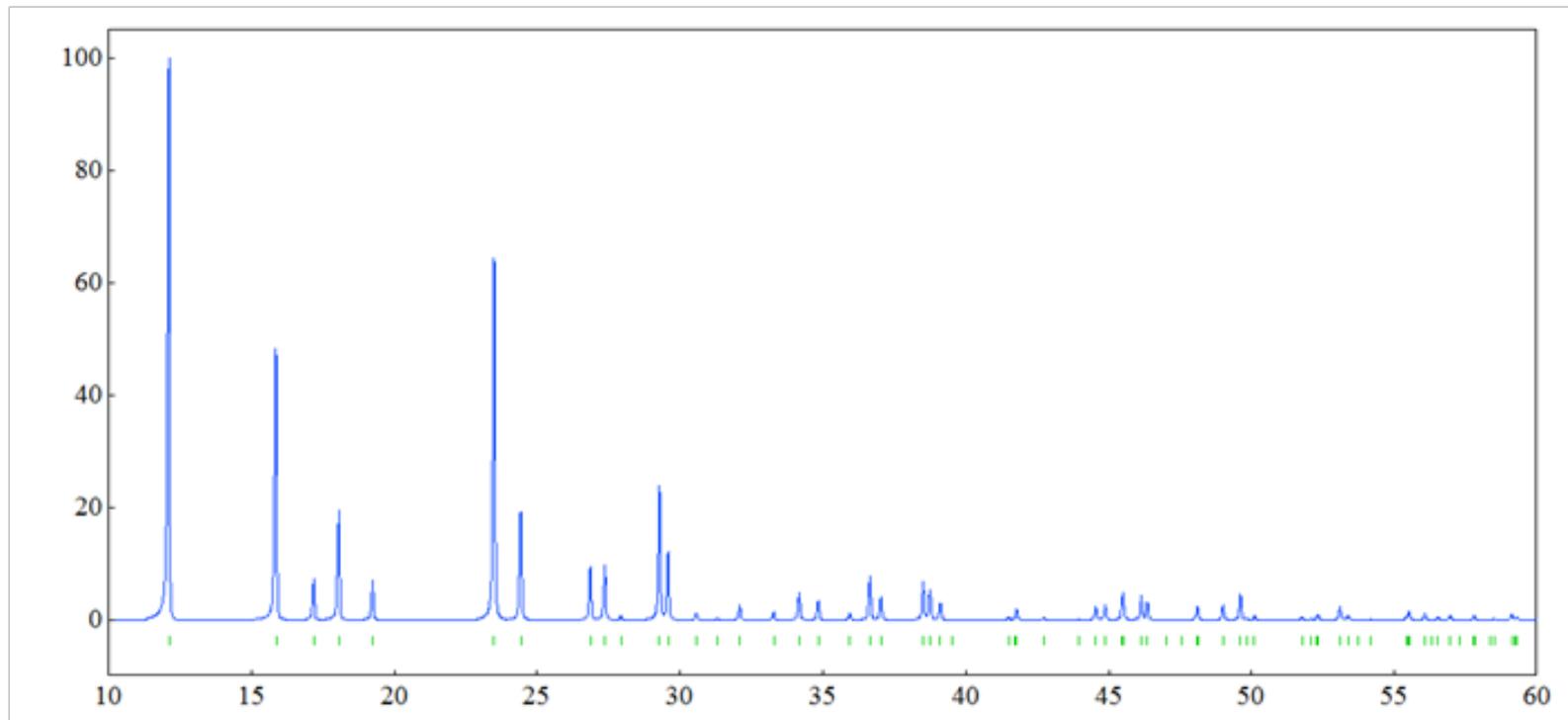
$$\text{Ti}(x, y, z) \quad 0.0000, 0.0000, 0.0000$$

$$\text{O}(x, y, z) \quad 0.2500, 0.2500, 0.2500$$



TiO₂の結晶構造

4.2 解析の実際(10)



RIETVIEWで表示されたTiO₂の粉末X線回折プロファイル

4.2 解析の実際(11)

リートベルト法による結晶構造パラメータの最適化

シミュレーションで使用したCeO₂のins fileをさらに修正して使用する。
CeO₂は対称性が高く原子位置は全て特殊位置にあるため、原子座標は固定され
たままである。温度因子やプロファイル関数、バックグラウンドなどが最適化される。

51行目 simulation modeからリートベルト解析へ変更
(変更後) NMODE = 0: リートベルト解析
NMODE = 1! シミュレーション

460行目 一部の測定点を除いてパラメーターを精密化する。
(変更前) NEXC = 0: 全ての測定点を使用してパラメーターを精密化する。
NEXC = 1! 一部の測定点を除いてパラメーターを精密化する。
(変更後) NEXC = 0! 全ての測定点を使用してパラメーターを精密化する。
NEXC = 1: 一部の測定点を除いてパラメーターを精密化する。

4.2 解析の実際(12)

463行目 精密化に使わない12qの範囲を指定する。

精密化に使わない12qの範囲

$$\left\{ \begin{array}{cc} 0.0 & 14.99 \\ 130.01 & 180.0 \end{array} \right\}$$

除外2q範囲の入力はこれで終了。

ここで一度解析を行う。ceo2.batをダブルクリックすると解析を開始する。パラメータが収束すれば順調に解析が進んでいる。収束しない場合はプロファイル(ピーク形状)が正しくないなので、プロファイルの値を変える。

例えば、

355行目 半値幅パラメータを増やす。

(変更前)

半値幅パラメータ、U、V、W、a dummy.

FWHM3 5.874843E-3 -2.614835E-3 5.290567E-3 0.0 1110

(変更後)

半値幅パラメータ、U、V、W、a dummy.

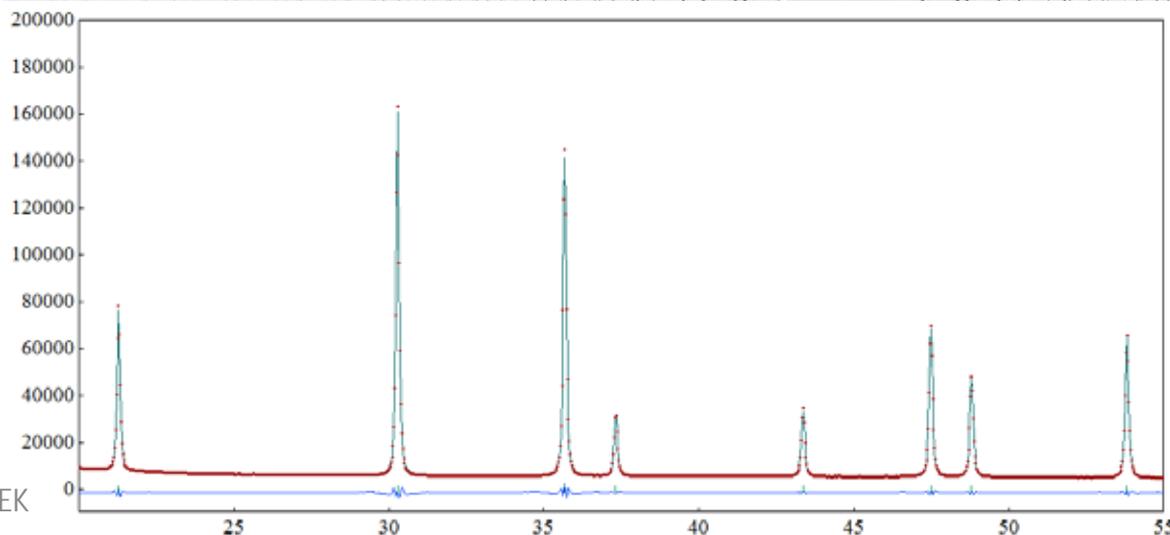
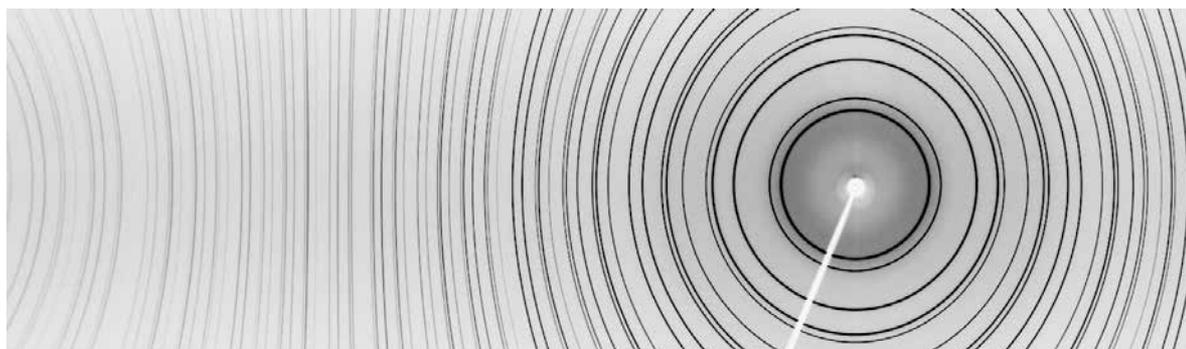
FWHM3 1.074843E-2 -2.614835E-3 5.290567E-3 0.0 1110

あとは、うまくプロファイルが合うように試行錯誤を繰り返す。プロファイルの形は試料の状態に依存するので一概に良い方法がある訳ではない。色々試すことが大切である。

4.2 解析の実際(13)

CeO₂でのリートベルト解析例

パラメータ設定がうまくいけば、測定値と計算値の差(下図の青線)がほとんど0(ゼロ)になる。うまく収束しない場合には、狭い散乱角範囲から合わせこみ、少しずつ散乱角を広げていくとうまくいくことがある。下図から、さらに角度範囲を広げて解析の精度を上げていく。



粉末X線回折第4部 / 全4部

資料作成・監修

KEK物質構造科学研究所 熊井玲児 教授

KEK物質構造科学研究所 佐賀山基 准教授

Nanotech CUPAL KEK 事務局

2016年6月6日作成