**１９.** **粉末Ｘ線回折データによる結晶構造解析**

**１．はじめに**

天然の鉱物や，金属，セラミックスなどの実用材料の多くは，小さい結晶の粒が凝集したかたまり（多結晶体）の構造をとることが多い。粉末Ｘ線回折法は多結晶体あるいは結晶性の粉末試料における結晶相の同定／定性分析を主な目的として広く用いられる実験方法である。

「試料が既知のどの物質と同じものであるか」判定することを「同定」と呼ぶ。また，多相混合物の場合に，副成分まで同定すること，特に「不純物として何が含まれているか」調べることを定性分析という。さらに，各相が含まれている割合（分率）を求めることを定量分析と呼ぶ。結晶構造解析とは，結晶性の物質の中でどのような元素がどのような配置をとっているか推定することである。粉末Ｘ線回折測定に基づく結晶構造解析はやや進んだ利用法であるが，新しい機能を持つ材料を開発する現場では，原料の組成や処理温度によるわずかな結晶構造の違いを判別することが要求されることもあり，近年では結晶構造解析のための粉末Ｘ線回折測定の利用は拡大する傾向がある。

　産業的には以下のような局面で粉末Ｘ線回折が利用される。

（１）原料調達：天然の鉱物や化学的に合成された原料は，産地や製造会社，製造時期によって品位が異なるのが普通である。原料を購入する場合，特に不純物としてどのような物質がどの程度含まれるかを知り，適切な原料を選択することが重要とされる。

（２）製造プロセス管理：一般的な材料製造プロセスでは，粉砕や分級，混合，合成，精製など多段階の手順が踏まれる。製造コストを低減する目的でプロセスの合理化を達成するためには，最終製品だけでなく，中間製品／原料を評価することが必要となる。

（３）製品管理：最終的な製品の品質を評価することは最も重要である。製品を品質によって分類できれば，顧客の用途に適した品質の製品を供給することにより，トータルの製造コストが低減できる場合もある。

　製造系，とくに材料系の民間企業では社内に粉末Ｘ線回折測定装置を所有することが少なくない。また公設および民間の工業・技術系試験研究機関の多くが粉末Ｘ線回折の依頼試験サービスを提供している。粉末Ｘ線回折測定は，日本薬局方で医薬品の試験項目としても指定されている。

　この課題では，泉富士夫客員教授の開発したリートベルト解析（多目的粉末回折データ解析）プログラムシステム RIETAN-FP [1] を利用して，粉末回折データから結晶構造を推定し，その結果を報告としてまとめることについて実習する。また，門馬綱一氏と泉富士夫客員教授の開発した三次元可視化プログラム VESTA [2] を利用して，結晶構造投影図を描画するとともに，結合長や結合角などの構造化学的な情報を求める。

**２．理論的な背景**

何らかの構造モデルと原子配置を仮定すれば，どのようなＸ線回折図形が現れるか（どのような位置にどのような強さの回折ピークが現れるか）を理論的に予測し，コンピュータを使って計算することができる。結晶構造解析では，計算した図形が観測された図形と「なるべく良く合うように」原子の配置を調整し，「最も良く合う（最適な）原子配置」を求める。リートベルト解析プログラムを用いる場合，ほとんどの計算プロセスはコンピュータプログラムによって自動的に進行するが，あらかじめ適切な構造モデルを選択し，最適化された構造について適切な解釈をおこなうことは人間の仕事として残されている。このためには，結晶学や化学結合論をはじめとする構造化学の知識が基礎となり，さらに固体物理学や熱力学／統計力学，量子力学の知識に基づく解釈へと進む場合もある。

**2-1** **実験データに基づく推定**

2-1-1 偏差のノルム

「予想された値の組」 から「観測された値の組」がどれだけずれているかを表す指標は偏差（ずれ）のノルムと呼ばれる。許容偏差（誤差）を としたとき，偏差のノルムは一般的に以下の式で表される。



この式の中の *ν* は「ノルムの次数」であり，任意の値をとることができる。

2-1-2 最小二乗推定

「*L*2 ノルム」は，普通の意味での（ユークリッド空間での）「距離」という意味があり，「ユークリッド・ノルム」と呼ばれることがある。最小二乗推定は「*L*2 ノルム」を最小化する推定法であり，最も頻繁に用いられる。

　観測データの出現確率が互いに独立な正規分布に従い，統計誤差が既知の場合， *L*2 ノルムを最小にする「最小二乗推定解」は，観測データの出現確率を最大にするという意味で最尤（さいゆう）推定解になる。

　同じ条件で繰り返し測定を行ったときの観測値の算術平均

（算術平均）= 

をとることは，「*L*2 ノルム」を最小化する最小二乗推定のうちの一例である。

2-1-3 ロバスト推定

観測データが「予期しない突発的な現象」で生じうる「はずれ値」を含む場合に， *ν* < 2 のノルムを用いれば，「はずれ値」の影響を受けにくくなる。 *ν* < 2 のノルムを最小化する推定法を一般的に「ロバスト推定」と呼び，画像認識（指紋認証，顔認証）などの分野で主に用いられる。「*L*1 ノルム」



を最小化するのが典型的な例である。「*L*1 ノルム」は「マンハッタン・ノルム」「イエローキャブ・ノルム」などと呼ばれることもある。

　同じ条件で繰り返し測定を行ったときの観測値 について *L*1 ノルムを最小化することは，中央値（中位数，メジアン）を選ぶことと同じである。ただし，データ数が偶数の場合には，「*L*1 ノルムを最小化する推定値」は「一定の範囲の間の任意の値」をとることができ，一意に確定しない。

2-1-4 ミニマックス推定

ロバスト推定とは逆に， *ν* > 2 のノルムを用いる推定法もある。特に *ν* → ∞ の極限でのノルムを最小化する推定法はミニマックス法と呼ばれる。 *ν* → ∞ のノルムは



と表され，「*L*∞ ノルム」は「許容誤差の逆数の重みをつけた偏差（ずれ）」のうちの最大値と等しい。つまり「*L*∞ ノルム」を最小化することは，「最大偏差を最小にする」ことと同じである。ミニマックス法は，数値計算における関数近似や，リスクマネジメント（危機管理）の目的で用いられる。「最悪の事態が起こった場合の被害を最小限におさえる」選択を意味する。

　同じ条件で繰り返し測定を行ったときの観測値に対するミニマックス推定（ *L*∞ ノルムの最小化）は，「最大値と最小値の平均を選ぶこと」と同じである。

**2-2** **リートベルト法**

結晶性の良い物質の回折強度図形が理想的な装置によって測定されれば，非常に鋭いピーク状の図形として観測されるはずである。しかし実際に観測される粉末回折データでは，主に装置による「ぼやけ」の影響により個々の回折ピークが有限の幅を持つ。試料中の結晶の不完全さ（有限なサイズ，ひずみ）によって回折ピークの幅が広がる場合もある。

　また，散乱光や蛍光，迷光，電気的なノイズなどの影響で，ピーク位置以外の回折角でも有限の強度（バックグラウンド）が現れるのが普通である。リートベルト法では，計算されるピーク位置にピーク形状モデル関数（プロファイル関数）を配置し，バックグラウンドモデル関数との和として全体の回折強度図形が計算される。

　リートベルト法における最適化計算には，観測図形と計算図形の 「*L*2 ノルム」を最小化する最小二乗法が用いられる。個々のピークの合い方（フィッティング）には，(1) ピークの強度，(2) ピーク位置，(3) ピーク幅，(4) ピーク形状の非対称性（歪み），(5) ピーク形状の尖り具合の順に強い影響が表れる。

　このうち (1) 強度に関係するパラメータには構造パラメータ（原子の種類，原子位置の席占有率 *g* と原子の *x*, *y*, *z* 座標，原子変位パラメータ *B*）とスケール因子（強度図形全体を定数倍する因子），回折面方位に依存する選択配向パラメータがあり，(2) ピーク位置には格子定数（*a*, *b*, *c*, *α*, *β*, *γ*）とピークシフト・パラメータが影響を与える。ピーク形状をモデル化するための (3), (4), (5) の値は回折角と回折面方位に依存した適当なモデル関数で表されると仮定し，このモデル関数を特徴づけるパラメータが最適化される。

**2-3** **結合価数和 BVS**

ポーリング Pauling は，イオン結晶中の陽イオンが持つ価数（形式電荷，酸化数）は，配位している陰イオンとの結合ごとに割り振ることができると考え，結合ごとに割り振った価数を結合価数 bond valence と名付けた。

　Brown と Altermatt は結合価数の考え方を拡張し，以下の式で表される結合価数和 bond valence sum という考え方を提案した。



ここで，陽イオンには *n* 個の陰イオンが配位しているとする。 は配位している各原子から陽イオンへの距離である。 は原子の組み合わせによって決まるパラメータであり bond valence parameter と呼ばれる。パラメータ *b* には原子の組み合わせによらない定数（0.37 Å）が用いられる。Brown と Altermatt は 1985 年の論文で 141 の bond valence parameter を発表した [3] が，他の研究者によって追加されたリストも入手可能となっている。パラメータ *b* の値をイオンの組み合わせによって変更することで精度を高めることも試みられている。

　BVS は，形式的には「結晶構造からイオンの価数を求める」式であるが，逆に「イオンの価数から考えて推定された構造が妥当か」を判断するためにも用いることができる。

**３．実習の手順**

実習の具体的な手順についてはオンラインのテキストを参照する。内容は以下の項目からなる。

**3-1　環境の整備**

3-1-1　AtomWork への登録

3-1-2　テキストエディタの使用

3-1-3　RIETAN-FP のインストール

3-1-4　RIETAN-FP の動作確認

3-1-5　VESTA のインストール

**3-2　BaSO4 の粉末結晶構造解析**

3-2-1　作業用フォルダの作成と回折強度データファイルの準備

3-2-2　結晶構造データベースの参照

3-2-3　リートベルト解析用バッチファイルと指示ファイルの作成

3-2-4　リートベルト解析用指示ファイル (\*.ins) の編集

3-2-4-1　冒頭部の編集

3-2-4-2　各結晶相に共通のパラメータの編集

3-2-4-3　第１相に関係するパラメータの指定

3-2-4-4　その他の条件の指定

3-2-5　初期構造の確認

3-2-6　指示ファイル(\*.ins)の複製の保存

3-2-7　はじめの最適化計算

3-2-8　最適化計算

3-2-8-1　シフトパラメータの最適化

3-2-8-2　線幅パラメータの最適化

3-2-8-3　ピーク形状非対称性パラメータの最適化

3-2-8-4　ピーク形状尖り度パラメータの最適化

3-2-8-5　重元素の位置の最適化

3-2-8-6　重元素の原子変位パラメータと軽元素の位置の最適化

3-2-8-7　軽元素の原子変位パラメータの最適化

3-2-9　最適化計算結果の検討

3-2-9-1　残差曲線と R 因子の調査

3-2-9-2　選択配向補正パラメータの最適化

3-2-10　解析結果のまとめ

3-2-11　結果の解釈

3-2-11-1　結合長と結合角

3-2-11-2　BVS

3-2-11-3　文献値との比較

**４．レポートの作成**

**4-1　注意事項**

不正行為が発覚した場合には，該当する単位を取得できないだけでなく，事実上留年せざるを得なくなるので，そのようなことのないように注意すること。

**4-2　レポートの提出期限，提出方法**

指示に従って提出すること。

【参考文献】

[1] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15–20 (2007).

[2] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).

[3] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41**, 244–247 (1985).

[4] M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa and S. Iwai, *Am. Mineral.,* **63**, 506–510 (1978).