

名古屋工業大学 工学部 生命・応用化学科 環境セラミックス分野

セラミックス応用学実験Ⅱ

粉末X線回折データによる結晶構造解析 (6月20日版テキストの修正・追加・補足)

担当： 井田 隆（先進セラミックス研究センター）

1. はじめに

修正・追加・補足はありません。

2. 理論的な背景

修正・追加・補足はありません。

3. 実習の手順

3-1 環境の整備

3-1-1 AtomWork への登録

修正・追加・補足はありません。

3-1-2 テキストエディタの使用

修正・追加・補足はありません。

3-1-3 RIETAN-FP のインストール

テキストの本文には、泉富士夫先生の配布するドキュメンテーション・ファイル
“Readme_Win.pdf” ファイルを開き「指示に従ってインストールを進める」と書いてありま

すが、指示されている内容と同じ意味の操作をすると言う意図で、名古屋工業大学の教育用計算機システムを使う場合に、実際にしなければいけない具体的な操作は、すべてテキストの本文に書いてあります。“Readme_Win.pdf”に書かれている通りに操作すると言う意味ではありません。

3-1-4 RIETAN-FP の動作確認

この動作確認では、形式的にはフッ素アパタイトの実測データから結晶構造を推定する計算をする。

FapatiteJ.bat：バッチ (batch) ファイル

を実行する前に、同じフォルダに

FapatiteJ.ins：計算指示 (instruction) ファイル

FapatiteJ.int：強度データ (intensity data) ファイル

があることを必ず確認する。

「バッチ・ファイル」はオペレーティング・システムに対する指示を記述したファイルである。FapatiteJ.bat には、「RIETAN-FP に “FapatiteJ.ins” という計算指示ファイルと “FapatiteJ.int” という強度ファイルを読み込ませて計算させる」ことを意味する内容が書かれています。

3-1-5 VESTA のインストール

修正・追加・補足はありません。

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

修正・追加・補足はありません。

3-2-2 結晶構造データベースの参照

修正・追加・補足はありません。

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準備

修正・追加・補足はありません。

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

(4) `NPRINT = 1` (51 行目) 出力の詳細さ。RIETAN の仕様が変更され、反射リストが必要な場合には、`NPRINT = 0` に変更してはいけなくなりました。もし変更してあれば `NPRINT = 1` に戻してください。

3-2-4-2 各結晶相に共通のパラメーターの編集

修正・追加・補足はありません。

3-2-4-3 第 1 相に関するパラメータの指定

修正・追加・補足はありません。

3-2-4-4 その他の条件の指定

(1) `NVOXA, NVOXB, NVOXC`: ボクセル数指定 (482~484 行目)。

`NVOXA = 132`: a軸に沿った分割数。

`NVOXB = 132`: b軸に沿った分割数。

`NVOXC = 100`: c軸に沿った分割数。

の部分で、

`NVOXA = 0`: a軸に沿った分割数。

`NVOXB = 0`: b軸に沿った分割数。

`NVOXC = 0`: c軸に沿った分割数。

と変更する。

(19.5) `NCF`: チャージフリッピング用出力指定 (901~902 行目)

`NCF = 0`! チャージフリッピング...出力しない。

`NCF = 1`: チャージフリッピング...出力する。

から

`NCF = 0`: チャージフリッピング...出力しない。

`NCF = 1`! チャージフリッピング...出力する。

と変更する。

(22) NMEM: (979 行目) 最大エントロピー法を用いるための出力指定。。

NMEM = 1

から

NMEM = 0

と変更する。

3-2-5 初期構造の確認

VESTA の新しい版では以前の版とは仕様変更されたので、以下のように操作方法を変更してください。

- (1) VESTA を起動する。
- (2) “File” メニュー → “Open ...” から、入力完了した “BaSO4.ins” ファイルを開く。
- (3) [Edit] メニュー → [Bonds...] で “Bonds - BaSO4.ins” ダイアログを開く。
- (4) Ba-O 結合の結合描画指定を選択し [Delete] ボタンをクリックして削除する。
- (5) [Apply] ボタンをクリックし、S 原子の周りに四面体状に O 原子への結合が表示されることを確認する。
- (6) [Ok] ボタンをクリックし、“Bonds - BaSO4.ins” ダイアログを閉じる。
- (7) [Style] タブを選択し、“Style” セクションから Polyhedral (多面体表示) を選択する。
- (8) 構造に関するパラメータが正しく入力されていれば、図 3 に示すような投影図が表示されるはずである。

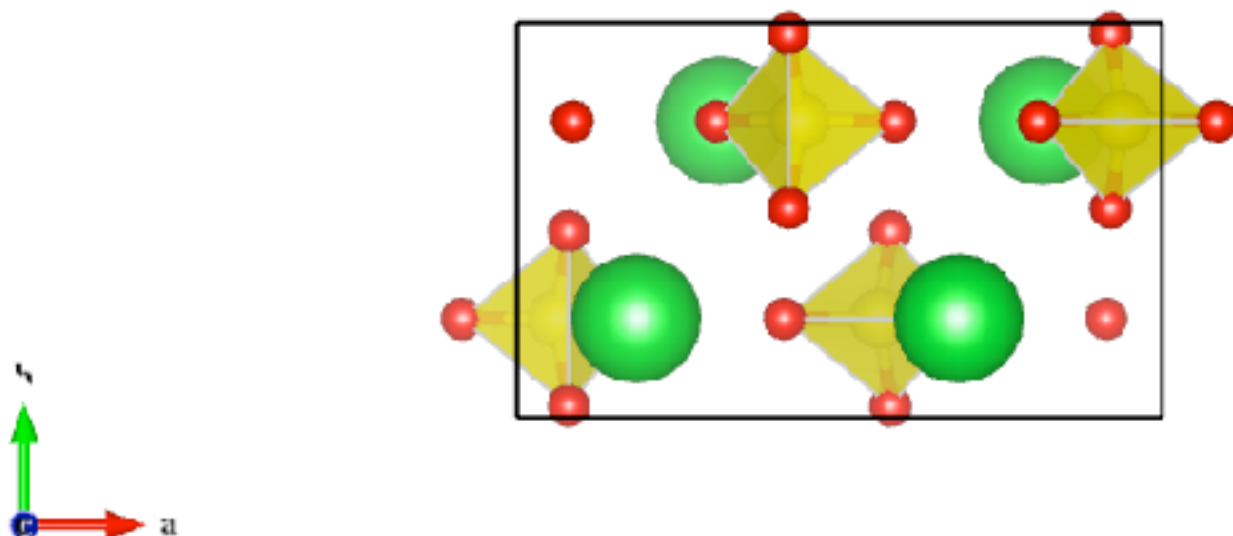


図3 BaSO₄ の結晶構造投影図 // [001]

- (9) 投影図の部分をクリックして投影方向を変えるなどして、投影された構造に異常がないかを確認する。近づきすぎている原子がないか、配位多面体の形状が歪んでいないかなどに注意する。異常に気づいたら、“*.ins” ファイルをテキストエディタで開き直し、冒頭部の空間群の指定 (VNS1)，格子定数 (CELLQ)，原子座標の数値を調べて誤りを修正する。

3-2-6 指示ファイルの複製の保存

修正・追加・補足はありません。

3-2-7 はじめの最適化計算

修正・追加・補足はありません。

3-2-8 最適化計算

最適化計算を実行すると、RIETAN が指示ファイル BaSO₄.ins の内容を書き換えようとします。TeraPad にはそれを検知する仕組みがないので、BaSO₄.ins を開いたままだと不具合が生じます。TeraPad で BaSO₄.ins の内容に必要な変更を施して BaSO₄.bat を実行する前には、毎回 TeraPad からは BaSO₄.ins を保存して閉じる操作をしてください。

3-2-8-1 シフトパラメータの最適化

修正・追加・補足はありません。

3-2-8-2 線幅パラメータの最適化

修正・追加・補足はありません。

3-2-8-3 ピーク形状非対称性パラメータの最適化

修正・追加・補足はありません。

3-2-8-4 ピーク形状尖り度パラメータの最適化

修正・追加・補足はありません。

3-2-8-5 重元素の位置の最適化

修正・追加・補足はありません。

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

修正・追加・補足はありません。

3-2-8-7 軽元素の原子変位パラメータの最適化

修正・追加・補足はありません。

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

出力ファイル“*.lst”中の“Reliability factors, ...”の表記は, “Reliability indices, ...”に変更されています。

3-2-9-2 選択配向補正パラメータの最適化

修正・追加・補足はありません。

3-2-1 0 解析結果のまとめ

修正・追加・補足はありません。

3-2-1 1 結果の解釈

VESTA の新しい版では以前の版とは操作方法が変わりました。

3-2-1 1-1 結合長と結合角

- (1) VESTA を起動し，[File] メニュー → [Open...] から “BaSO4.ins” ファイルを開く。結晶構造投影図が描画される。
- (2) [Edit] メニュー → [Bonds...] で “Bonds - BaSO4.ins” ダイアログを開く。
- (3) “Bonds - ...” ダイアログではデフォルトの結合描画指定の入力された状態になる場合がある。以下の手順に従うためには，リスト領域に表示されている全ての行を選択して [Delete] ボタンをクリックする。
- (4) [New] ボタンをクリックし，“Search mode” として “Search A2 bonded to A1” ラジオボタンを選択，“Boundary mode” として “Search additional atoms if A1 is included in the boundary” ラジオボタンを選択する。プルダウンメニューから “A1:” として “S” を，“A2” として “O” を選択し，“Max. length:” として “3” を入力する。
- (5) [Apply] ボタンをクリックし，S 原子の周りに四面体状に O 原子への結合が表示されることを確認する。
- (6) [Ok] ボタンをクリックし，“Bonds - BaSO4.ins” ダイアログを閉じる。
- (7) [Style] タブを選択し，“Style” セクションから Polyhedral（多面体表示）を選択する。
- (8) 左端のカーソルモードエリアから “Select” アイコン（上から 2 番目の白矢印）をクリックし，“Select”（選択）モードに変更する。
- (9) 描画エリア上に表示されている SO₄ 配位四面体の一つをクリックする。この操作により下側のテキストエリアに表示される結合長をメモする。
- (10) 左端のカーソルモードエリアから “bond angle” アイコン（上から 6 番目）をクリックし，“bond angle”（結合角）モードに変更する。
- (11) 描画エリアから，3 つの原子を選択する。“O1-S-O2” の結合角を求めたければ，O1 → S → O2 の順にクリックする。6 通りの結合角をすべて求めてメモを残しておく。

表2 リートベルト法により最適化された SO₄ 配位四面体の結合長と結合角

Bond type	length (Å)
S-O1	1.418(8)
S-O2	1.508(8)
S-O3, S-O3'	1.476(4)

Bond type	angle (°)
O1-S-O2	117.5(3)
O2-S-O3, O2-S-O3'	107.0(3)
O1-S-O3, O1-S-O3'	107.9(3)
O3-S-O3'	109.3(3)

3-2-1 1-2 BVS

Ba イオンの BVS (Bond Valence Sum, 結合価数和) を算出する。

- (1) テキスト・エディタを使って、泉客員教授の Web サイトからダウンロードした “documents” フォルダ中、あるいは VESTA フォルダにあるボンド・バレンス・パラメータが記述されたファイル “bvparm2016.cif” をテキストエディタで開く。
- (2) “bvparm2016.cif” 中で

Ba 2 O -2 ...

で始まる行を探す。これは Ba +2 価、O -2 価の場合のパラメータであることを意味する。5 つ目のカラムに記載されている “bond valence parameter” (r_0) の値を確認する。また、6 つ目のカラムに記載されている数値 (b パラメータ) が 0.37 であることを確認する。VESTA を用いた BVS 値の算出では b パラメータとして常に 0.37 が仮定される仕様となっているからである。

- (3) VESTA の [Edit] メニュー → [Bonds...] で “Bonds - BaSO4.ins” ダイアログを開く。
- (4) “Ba - O” の結合を表示する設定が含まれていなければ、[New] ボタンをクリックする。“Search mode” として “Search A2 bonded to A1” ラジオボタンを選択, “Boundary mode” として “Search additional atoms if A1 is included in the boundary” ラジオボタンを選択, プルダウンメニューから “A1” として “Ba”, “A2” として “O” を選択し, “Max “S -

O”として“3”を入力する。[Apply] で表示を確かめ [Ok] ボタンをクリックしてダイアログを閉じる。

- (5) VESTA ウィンドウの左端に表示された白抜き矢印のアイコンをクリックし、原子選択モードに移行する。[Ctrl] キーを押しながら描画エリアの Ba 原子をクリックする。
- (6) Bond valence parameter の入力要求に対して、“bvparm2016.cif”に記載されている r_0 の数値 (“2.223” など) を入力する。酸化数 oxidation number の入力要求に対して “2” を入力する。
- (7) VESTA の下部テキストエリアに “bond valence sum” の値が表示される。BVS の値が価数 (形式電荷) から 0.2 程度の値ずれることは珍しいことではない。それ以上の大きなずれがある場合に、本当に「異常な価数」を持つことを意味する場合もありうるが、構造モデルあるいは実験条件、解析方法が不適切であることによる可能性が高い。

3-2-1 1-3 文献値との比較

修正・追加・補足はありません。

4. レポートの作成

修正・追加・補足はありません。