

X線回折法による混晶の原子置換率の決定

中島 輝三*

Determination of the Replacing Ratios in Mixed Crystals by X-Ray Diffraction Method

Terumi Nakashima*

Crystal structures of a mixed crystal system, $(K_{1-x}Rb_x)SeO_4$, were analyzed for diffracted X-ray intensities observed by a 4-circle diffractometer. Atomic coordinates and thermal parameters were refined with fixed replacing ratios x_1 and x_2 for site 1 and 2 of the alkali metal ions. At the minimum position of the contour map of the residual factor R for the least squared calculations on the x_1-x_2 parameter plane, the replacing ratios were determined independently. The total replacing ratio for both site 1 and 2 was in agreement with that obtained by usual spectroscopic methods. Only diffraction method can give the individual replacing ratio for each site.

1. はじめに

物質の組成を決める方法には、分光分析法、プラズマ分光法、EPMA、蛍光X線分析などが一般的であり、これらの機器は本センターにも設置されており、元素分析に使用される。まず、通常の分光分析では、ペレット状に固めたサンプルや溶媒に溶かしたサンプルに可視、赤外、あるいは紫外の光を当て、原子に特有の吸収や発光の光の波長を分光することで、原子の種類や標準サンプルとの比較で存在比率を求める。プラズマ分光ではサンプルガスを高温加熱し、電子を剥離したプラズマ状態として分光することで、内殻電子状態を調べることが出来るので、化学的に類似の原子の同定が可能となる。誘導結合プラズマ質量分析では同位体を含めて、極微量分析が可能であるが、この装置は本学には未設置である。EPMAや蛍光分析では、物質に電子線やX線を照射し、サンプルから出る特性X線のエネルギーより原子の種類を、強度より構成比を知ることが出来る（なお、単に元素分析装置といえ、有機物の燃焼によりH, C, N, Oの組成比を求めるものであるが、ここでは重原子を含む分析について問題としている）。

分光法では数mgから数gのサンプル全体の組成の平均値が求まる。EPMAでは数ミクロン程度の微小領域の組成が分かる。他方、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡ではサンプルの表面に近い部分の組成あるいは構造そのものを知ることが出来るが、混晶の置換原子の様子を知るには不向きである。

これに対して、X線構造解析では1mm以下のサイズの単結晶があれば、X線回折強度を測定し、これを解析することで結晶構造そのものを知ることが出来る。単位胞中で、どの原子がどの割合で置換しているのか、特に、同種原子が異なるサイトを占めているとき、どのサイトの原子が置換しているのかまで知ることが可能である。X線分析法としては粉末法が簡便であるが、後述のように、原子置換率と原子パラメータ（座標と温度因子）に相関がある場合は精密な構造解析が不可欠であり、測定と解析にかなりの時間と労力を要するが単結晶法を採用せざるを得ない。

本センターには単結晶構造解析用に、2台のX線4軸回折計と、1台のイメージングプレート装着のワイセンベルグカメラがあり、精密構造解析に供されている。このレポートではこの4軸回折

計を使用して、誘電体結晶においてカリウムとルビジウムの置換率の決定を試み、通常元素分析法では分からなかったサイト毎の置換率を求めることが出来たので報告する。

2. 測定方法

単結晶 X 線回折の手順通りに、直径 0.3mm 程度の球形試料を用意する。組成が確定している場合に比べて、精度の良いデータが必要であり、X 線ビームの中心部にサンプルが完浴するように小さめにかつ表面をきれいに準備しなければいけない。また、出来るだけ広角まで測定する。今回は Mo K 線に対して、 2θ が 65° 程度まで測定した。また結晶は斜方晶系であり、独立な反射は逆格子の $1/8$ 球内であるが、一つの指数は正負を測定し、等価な指数を平均化すること（正負の相関は 99% 以上であった）で統計精度を高めた。多重反射に起因すると思われる 10 数個程度の消滅則を満たさない反射は取り除いた。データ処理、最小二乗法は、測定データをパソコンに転送し、AXS89 プログラムシステム（Mashiyama, 1991）を使用して解析した。

3. 構造解析

今回の結晶は K_2SeO_4 と Rb_2SeO_4 の混晶である。室温ではともに $Pnam$ ($Z = 4$) の対称性をもち、図 1 の構造をとる。アルカリ金属イオンは 2 つの等価でないサイト（サイト 1 と 2 といひ、大きさの異なる小球で表現している）を占める。アルカリ金属と隣接するのは SeO_4 四面体の頂点に位置する酸素である。サイト 1 は 11 個の、サイト 2 は 9 個の酸素で取り囲まれている。 K_2SeO_4 では前者の平均距離は 3.14 Å で、後者は 2.93 Å であるので、K よりイオン半径の大きい Rb で K を置換すると、Rb はサイト 1 に入りやすいと考えられていた（重松ら：2002）。

単位胞内の j 原子の原子形状因子を f_j 、占有確率を a_j 、相対座標を r_j 、温度因子を W_j とすると、ミラー指数 hkl の回折強度は、構造因子

$$F(hkl) = \sum_j a_j f_j e^{-W_j} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad A$$

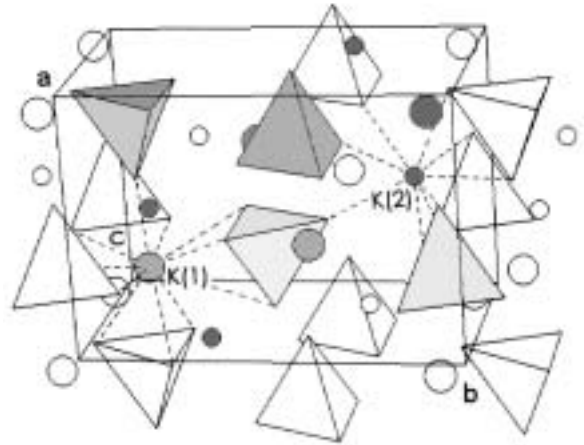


図 1. K_2SeO_4 結晶の単位

の絶対値の二乗に比例する。ここで、和 j は単位胞内の全ての原子について行う。もし、ある原子（原子形状因子 f_j ）が割合（ $0 < x_j < 1$ ）で別の原子（原子形状因子 f'_j ）と置換されると、各原子 j に相当する部分は

$$(1 - x_j) a_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-W_j} + x_j a_j f'_j e^{2\pi i(hx'_j + ky'_j + lz'_j)} e^{-W'_j} \quad B$$

となる。一般的には座標や温度因子が僅かであれ、変わることが予想され、'をつけて表現されている。しかし、

$$\begin{cases} \delta x_j = x'_j - x_j \\ \delta y_j = y'_j - y_j \\ \delta z_j = z'_j - z_j \\ \delta W_j = W'_j - W_j \end{cases} \quad C$$

とおくと、B 式は

$$a_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-W_j} \times \left\{ 1 + x_j \left[\frac{f'_j}{f_j} e^{2\pi i(h\delta x_j + k\delta y_j + l\delta z_j)} e^{-\delta W_j} - 1 \right] \right\} \quad D$$

となる。これより、置換比率 x_j を変えることと、座標の変化 (x_j, y_j, z_j) や温度因子の変化量 W_j を変えることは類似の効果を及ぼし、両者を同時に正確に決めることは容易ではないことが想起される。実際、最小二乗法を実行すると、これらのパラメータ間の相関があり、計算はなか

なか収斂しなかったり、温度因子や原子座標が発散的になることが少なくない。

そこで、置換比率 x_j と原子パラメータ

$\{ x_j, y_j, z_j, W_j \}$ を同時に自動的に最適化することは止めて、置換比率を固定して原子パラメータを最小二乗法で最適化し、定常値となるR因子を求めた。ここで、R因子とは、

$$R \equiv \sum_q \frac{|F_{\text{obs}}(\mathbf{q}) - |F_{\text{cal}}(\mathbf{q})||}{|F_{\text{obs}}(\mathbf{q})|} \quad \text{E}$$

で定義され、和は、全ての観測指数 $q = (h, k, l)$ に対して取り、 F_{obs} は測定した回折強度の平方根に適当なスケール因子を掛けたもので、 $|F_{\text{cal}}|$ はAとB式で計算した構造因子の絶対値である。もし測定に統計的な誤差がなく、また、正しい原子パラメータが推定できたならば相対残差Rは零となるが、実際の測定データではそれは無理である。一般に、相対残差Rが数%以内となるように原子パラメータが求まれば、構造解析は成功したと評価される。我々は、サイト1の置換比率 x_1 とサイト2の置換比率 x_2 の関数としてのR因子を計算し、 (x_1, x_2) 空間で最小のRを与える (x_1, x_2) をサイト1,2の最もらしい置換比率と推定することにした。これは測定した結晶全体の平均の置換比率を与える。

4. 混晶仕込み値50%における置換率の推定

上述のように、置換率を推定しようとする場合、原子座標、温度因子、置換率を初期値から出発して最小二乗法を実行しても、パラメータは自動的に求まりがたい。これは温度因子と置換率の畳み込みに由来するものであり、反射データにはこれらを区別できる情報はほとんど失われているためである。機械的な最小二乗法は、残差の視点のみから見て都合の良いように温度因子と置換率を変更するために、うまくいかないものと理解できる。

代わって、適当な値に置換率を固定して解析者の監視の元で最小二乗法を実行する方法が考え出された。解析者によって温度因子、原子座標を監視し、十分に収束させて相対残差Rを得ることを、

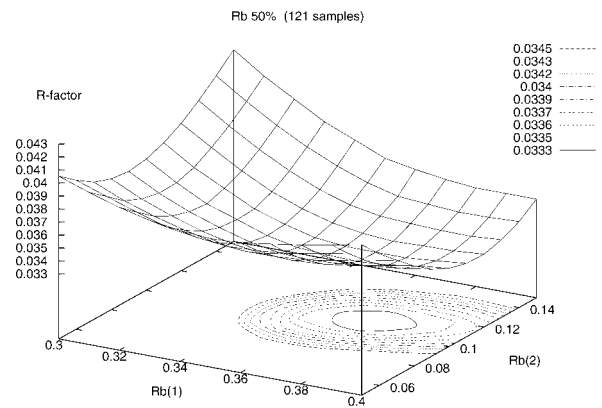


図2. 混晶仕込み値50%での推定の様子。
(0.37,0.11)において最小値0.0332を得た。

複数の多重度の組について繰り返せば、最少の相対残差Rを与えるサイト1とサイト2の置換率の組を最適値として得ることができる。実際には、100～200の置換率の組を格子状にとり、それに対する相対残差を得て置換率の推定を行った。

一例として、混晶仕込み値50%での結果を示す。ここで、混晶仕込み値50%とは、 K_2SeO_4 と Rb_2SeO_4 を1:1のモル比で仕込んだ溶液から析出した単結晶のことであり、元素分析の結果(重松:2002)はRbは46.45%であった。図2に我々のX線構造解析の結果を示す。ここで、面の高さは各多重度の組に対する相対残差Rを表しており、面の格子点の一つ一つが前述の方法で固定された置換率のサンプル点 (x_1, x_2) である。等高線の一部を底面に射影してある。図から見てとれるように、相対残差の等高線は一意的な極小を示しており、その値は約3%で十分低く、構造解析の信頼性は十分高いと思われる。具体的な置換率は、サイト1のKは約37%がRbと置換し、サイト2は約11%が置換していると推定される。これを化学式で書くと $(\text{K}_{0.52}\text{Rb}_{0.48})_2\text{SeO}_4$ となっており、全体としての置換率は48%であり、元素分析の値46.45%とほぼ一致する。繰り返すようであるが、X線構造解析法では結晶全体での置換率に加えてサイト毎の置換率を求めることができる。

5. 置換率推定の精密化

この例のような手順で、Rb10%からRb90%までのすべての試料について、置換率の設定値を0.01～0.02の間隔で選んで多数の組み合わせにつ

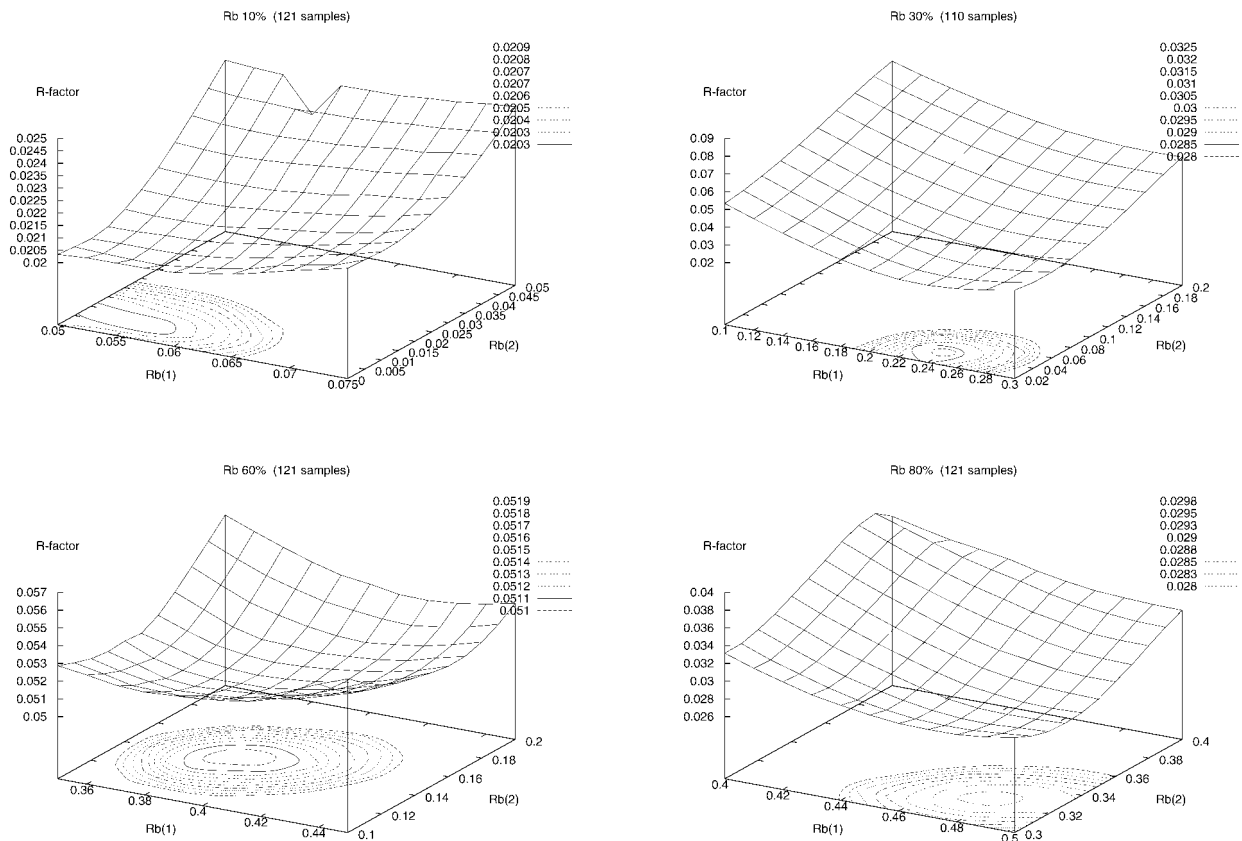


図3．その他のさまざまな仕込み値における結果。

いて構造解析の最小二乗法を実行した。その一部を図3に示す。

ところで、最小二乗法による精緻化では、若干ではあるが初期パラメータに依存する。置換率の多数の組み合わせについて相対残差が十分に収斂するまで計算することは必ずしも容易ではない。また、より細かい置換率を求めようとする、出発点となるサイト毎の置換率の値を細かく設定しなければならなくなる。そこで、さらに細かく設定する代わりに、十数個の組み合わせの計算結果を元に、相対残差の曲面を楕円放物面で近似することによって極小を求めることにした。一般に、関数の極小値を求めるアルゴリズムは得られる精度が低くなる傾向があるため、さらに最小二乗法を繰り返して最小値を求めても精度の改善はあまり期待できない。代わりに、極小値付近9～25個の点において放物面による近似を行った方が、手軽でかつ充分正確な値が得られると考えられるからである。

このようにして、仕込み値が10%から90%の結

晶について、置換率を求めた結果を表1にまとめる。置換率60%以上のサンプルは理学部4年生の澤江君と柳原君の卒論のデータである。表ではサイト1, 2のRbの存在比Rb(1)とRb(2), および残っているKの存在比率K(1), K(2)がまとめられているほか、混晶の化学式を $(K_{1-x}Rb_x)SeO_4$ と書いたときの結晶全体のRbとKの比率が書かれている。この結果を元に、仕込み値に対してサイト毎の置換率を表したグラフが図4である。こ

表1．精密化した置換率の一覧

仕込み値	Rb(1)	Rb(2)	K(1)	K(2)		R因子
0.1	0.05591	0.00657	0.44409	0.49343	0.06248	0.02016
0.2	0.11876	0.01294	0.38124	0.48706	0.1317	0.02478
0.3	0.23866	0.03722	0.26134	0.46278	0.27588	0.02755
0.4	0.28522	0.04052	0.21478	0.45948	0.32574	0.03279
0.5	0.36952	0.10865	0.13048	0.39135	0.47817	0.03314
0.6	0.38837	0.14459	0.11163	0.35541	0.53296	0.05091
0.7	0.44005	0.21975	0.05995	0.28025	0.6598	0.02515
0.8	0.47816	0.32381	0.02184	0.17619	0.80197	0.02787
0.9	0.48759	0.4515	0.01241	0.0485	0.93909	0.04374

れより、イオンサイズの大きいRbはサイト1のKと置換しやすい傾向が読みとれる。

6. まとめ

本研究の発端は、 $(K_{1-x}Rb_x)_2SeO_4$ 混晶系の物性を研究している重松氏がRbはサイト1のKとまず置換するであろうという「仮説」を提案し、この混晶の低温での物性の説明を試みたことにある。彼は粉末結晶X線解析で、格子定数がRbの仕込み値に比例して増大すること、分光分析で、平均の置換率がほぼ仕込み値に一致することを見いだした。しかし、本当にサイト1のKが優先的にRbと置換することの証拠はなかった。そこで、我々は重松氏の依頼によりX線構造解析でサイト毎の置換率を決定することを試みた。パラメータの相関のため、コンピュータ任せの自動解析ではうまくいかなかったが、解析者が置換率を固定し、数十の組み合わせについて網羅的に解析することにより（この作業のかなりの部分は自動化できるようになっているが）、確かにサイト1のKがまずRbに置換することを確認できた。しかし、Rbが20%を越えるとサイト2にも入っていく。逆にRb₂SeO₄でRbをKにて置換すると、最初はサイト2が置換するが、Kが20%を越えるとサイト2にも入っていく。最も典型的な50%仕込み値のサンプルでは、サイト1での構成比はK : Rb = 0.74 : 0.26であり、サイト2では0.22 : 0.78で

あった。このとき、R因子は3.32%である。もし、50%仕込み値のサンプルで、サイト1が100%Rbでサイト2が100%Kだとすると、R因子は10.7%となって、そのモデルは明らかに排除されるべきである。

いずれにせよ、このKとRbの混晶ではサイト間での偏りはあるものの、原理的にランダムに原子置換が起こっている。そのため、平均構造はPnamに保たれており、ブラッグピークの半値幅が広がるようなことはなかった。置換率により相対残差Rが系統的に変わることもなかった。

単結晶X線回折法は、時間と労力を要するが、他の方法では得られないサイト毎の置換率を求めるといふ、精緻な元素分析が行えることが分かり、そのための経験的ノウハウが得られたので、ここに報告する。

最後に、本研究に当たって多大のご指導を賜りました増山博行教授をはじめとする理学部構造相転移研究室の方々に感謝を申し上げます。また、未発表のデータと混晶試料を提供してくださいました島根大学教育学部理科教育研究室の重松宏武助教授に感謝いたします。

(2003/3/1)

参考文献

- [1] H. Mashiyama (1991). Journal of the Physical Society of Japan, Vol.60. No.1,

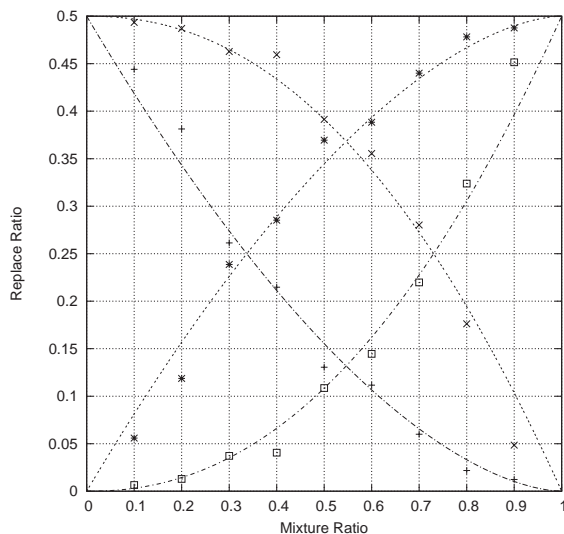


図4. 仕込み値に対する各サイト毎の置換率 (Rb(1)、 : Rb(2)、 + : K(1)、 × : K(2))。

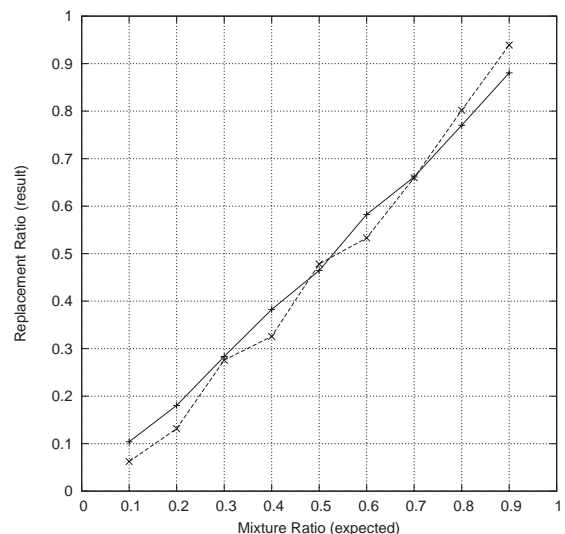


図5. 科学分析値との比較。× : X線回折、+ プラズマ分光による科学分析値 (重松 : 2002)

p180-187.および, AXS89の最新版は,
[http://www.info.sci.yamaguchi-u.ac.jp/
mashi/struct/axs02/index.html](http://www.info.sci.yamaguchi-u.ac.jp/mashi/struct/axs02/index.html)

- [2] 重松宏武, 秋重幸邦, 東條壮男, 川路均, 阿竹徹, 松井恒雄 (2002); 日本物理学会講演概要集, 第57巻, 第2号, 第4分冊, p.791 (2002年秋季大会, 2002年9月, 中部大学).

- [3] 澤江晋亮, 柳原卓朗 (2003); 平成14年度理学部卒業論文.

[http://www.info.sci.yamaguchi-u.ac.jp/
mashi/struct/soturon/index.html](http://www.info.sci.yamaguchi-u.ac.jp/mashi/struct/soturon/index.html)