

講座

粉末回折法の使い方(5) —物質の同定と定性分析, データベースの利用—

井田 隆

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭が丘 10-6-29

How to Use Powder Diffraction Method (5) — Identification and Qualitative Analysis, Application of Database —

Takashi IDA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071

Received September 21, 2010; E-mail: ida.takashi@nitech.ac.jp

This article is the fifth part of a series of introduction to powder diffraction method, focused on the practical use of structural database including the powder diffraction file (PDF) to the identification and qualitative analysis, which are known to be the most important applications of the powder diffraction method. Typical methods of preprocessing powder diffraction data for the identification and qualitative analysis are shown. Characteristics of Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Cambridge Structural Database (CSD), Linus Pauling File (LPF) and a newly published AtomWork database system are briefly described. The historical background and current status of the International Centre for Diffraction Data (ICDD), overview of the ICDD-PDF products, and an example of practical application of ICDD-PDF-4+ database system are demonstrated.

Key Words: Powder Diffraction, Identification, Qualitative Analysis, Database, ICDD-PDF

1. はじめに

粉末回折測定は、同定および定性分析、定量分析、結晶構造解析、結晶粒径評価、残留歪み評価など広い用途で用いられ、用途の多様性はさらに拡大する傾向にある。そのうちで、同定と定性分析は、20世紀初期から粉末回折法が活用されてきた最も基本的な用途であり、現在でも粉末回折測定の目的としては最も頻度が高いものであると言われている。

試料の同定とは、被検試料が既知のどのような物質と一致するかを判別することであり、定性分析は、試料中にどのような副成分あるいは不純物が含まれているか調べることを意味する。別の言い方をすると、定性分析は多成分系における副成分を同定することと同じことである。同定と定性分析が、工業材料の品質管理や製造工程管理、既知物質に関する基礎研究において重要であることは当然であるが、むしろ新物質の開発研究において特に重要な事柄だとも言える。新しい物質の発見/発明は、既知のどの物質とも一致しないことを確認して初めて証明される。新奇性の高い物質の合成研究の初期段階においては、新しい物質が多相混合物中の一成分として生成され、これを特定できるかが鍵になる場合も少なくないだろう。

粉末 X 線回折測定は、結晶性物質の同定の手段として、他に比較しうるものがないほど強力なものである。蛍光 X 線法や原子吸光法、ICP 発光分析などの化学分析手法は、物質の同定を補助するために有効な手段であるが、化学組成が決められるだけであり、物質の構造を決めることができない。炭素の同素体であるグラファイトとダイヤモンドの例からも明らかのように、化学組成が同一であっても、結

晶構造が異なれば物質の性質はまったく異なるものになる。物質の同定のために化学分析を行う場合でも、最終的には粉末 X 線回折測定が必要になる。逆に、化学組成が異なれば結晶構造も必ず異なるものになるので、粉末 X 線回折データを比較するだけでも、化学組成の異なる物質を同一の物質と誤認する危険性は低い。

物質を判別するための日常的な同定/定性分析の作業では、特別なソフトウェアやデータベースは必要でない場合も多い。むしろ、被検試料と既知の物質とについて、同じ装置かつ同じ条件で粉末回折測定を行い、実測の粉末回折パターンを比較するのが最も確実な方法である。

しかし、新しい物質や合成法の開発、機能性材料の高精度な分析など先端的な物質/材料研究において、粉末回折データや結晶構造データを集積したデータベースの利用は必要不可欠なものになりつつある。古くからこのようなデータベースは公共性の高い知的財産として集積・維持されてきたが、コンピュータの普及にともなうデータベースの電子化によって、最近の利用環境は劇的に変化した。従来の紙媒体によるデータベースのユーザーは、この変化への対応に戸惑う場合も多かったのではないかと思われるが、現在では電子化されたデータベースの利用環境はかなり安定したものになってきている。今後はさらにデータベース利用が普及し、同定/定性分析の目的で効果的に応用されることになるかと予想される。

本稿は、粉末回折データに基づいた同定/定性分析に関するデータベースの利用に焦点をおく。はじめにデータベース利用を前提としたデータの前処理について述べ、さらに構造データベースの利用、特に粉末回折データベース

ICDD-PDF について、歴史的な背景と現状、個々のデータベース製品の特徴、具体的な使用例について紹介する。

2. 測定データの事前処理

この節では、データベースを利用した同定の際に用いられるデータの前処理の手順について述べる。ただし、データベースに附属する検索/閲覧ソフトウェアには、実測粉末回折パターンシミュレーションをする機能が備わっている場合がある。この場合、データの前処理操作のかなりの部分を省略することも可能である。作業が楽になるだけでなく、不適切な処理によって誤った結果を導く危険を回避できる面があるので、利用できるソフトウェアの機能を確認し、目的に応じて積極的に活用することが勧められる。一般的に、同定/定性分析の作業の初期段階では実験データに適切な前処理をほどこした方が作業の効率は高いが、最終的にはなるべく元のデータに手を加えない状態でシミュレーション結果と比較をする方が良い。

2.1 平滑化

後述する自動ピークサーチを適用する場合に、実測の回折強度の統計的な変動によって、検出されるピーク位置が本来の位置から少しずつずれてしまったり、本来ピークが存在しないところに偽のピークを検出してしまったりすることがある。データの平滑化はこのような問題を回避するために効果的である。データを平滑化するソフトウェアは市販の粉末回折計に標準的に附属する場合が多い。

平滑化処理のためには、Savitsky-Golay 法[1]と呼ばれる方法が用いられる。この方法ではデータを区分的に多項式近似し、平滑化された曲線の 2 次の微分係数も同時に算出するので、自動ピークサーチを行う場合には、この時点で求められた 2 次微分係数を利用することができるとされている。

Savitsky-Golay 法では、区分データの幅を広く、多項式の次数を低くするほど平滑化の効果が強くなる。基本的には自動ピークサーチのための前処理なので、自動ピークサーチまで処理を進めた後の結果に問題があれば、平滑化の強さを変更しなおすと良いだろう。Fig.1 に「 α -石英 quartz の

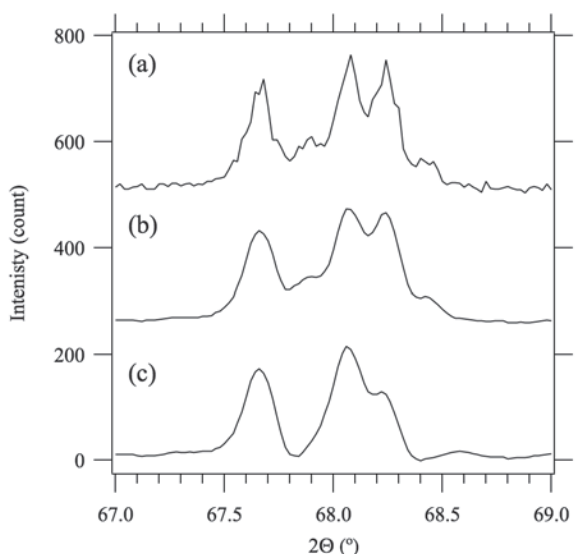


Fig.1 The quintuplet (212, 203, 301-reflections) of α -quartz; (a) raw data, (b) smoothed by 11-point 2nd-order Savitsky-Golay method, (c) subtraction of $K\alpha_2$ subpeaks.

五重線 quintuplet」とよばれる 212/203/301 の重畳した特徴的な回折線の測定例(a)と 11 点 2 次 Savitsky-Golay 平滑化の結果(b)を示す。

平滑化を施すと、測定値の相対誤差が減少するように見えてしまい、データの信頼性について誤解を招く危険がある。2 次微分係数を使った自動ピークサーチを用いないのであれば不要なはずの処理であり、同定の最終段階では平滑化を施す前の回折図形と参照されたピーク位置とを直接比較するべきである。

2.2 バックグラウンド除去

測定データのバックグラウンド強度は十分に低く、除去操作をする必要のない状況が理想的だが、試料からの蛍光 X 線や非晶質相からの散乱によってバックグラウンド強度が極端に高くなる場合もある。そのような場合には、バックグラウンド強度をあらかじめ差し引いておけば、結晶相の回折ピーク強度を比較しやすくなる。自動的にバックグラウンド強度を除去する方法として、Sonneveld-Visser 法[2]という方法が知られている。この方法では、例えば 20 点ごとの測定点をバックグラウンド位置として、各点の強度を前後のバックグラウンド位置での強度値の平均値と比較して、閾値を超えて高い値である場合には平均値に置き換えるという操作を繰り返す。設定するデータ間隔と閾値によって結果が変わるので、データに応じて異なる値を試みると良い。データ間隔としては、結晶相の回折ピークの幅より広く、バックグラウンドのブロードなピークの幅より狭くする必要のあることが目安となるだろう。

平滑化と同様にバックグラウンドの除去はしなくても済めばそれに越したことはないが、バックグラウンドを差し引いた回折図形には、統計的な誤差による強度のばらつきの影響もそのまま残されるので、平滑化と比較すれば危険性が低い面がある。

2.3 $K\alpha_2$ 成分の除去

通常の粉末 X 線回折計では Cu $K\alpha$ 線を X 線源として用いるので、波長がわずかに異なる $K\alpha_1$ 線(波長 1.54059 Å)と $K\alpha_2$ 線(波長 1.54441 Å)[3]による回折ピークが近接した位置に出現する。後述する ICDD-PDF では、標準では Cu $K\alpha_1$ 線による回折パターンが表示されるので、実験データから $K\alpha_2$ サブピークをあらかじめ差し引いておくと比較が容易になる。

高角反射では $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の 2 本の回折ピークが分裂して現れる場合もあるが、低角反射では分裂幅が狭くなるので、 $K\alpha_2$ 線による回折ピークは、 $K\alpha_1$ 線による主ピークの高角側の肩構造として現れる。この場合、見かけのピーク位置は $K\alpha_1$ ピークの本来の位置より高角側にずれることになる。

$K\alpha_2$ 線を除去する方法としては Rachinger の方法[4]が一般的である。Rachinger の方法では $K\alpha_1$ 線に対する $K\alpha_2$ 線の相対強度をパラメータとして指定する。この値は本来 0.5 に近い値になるはずだが、モノクロメータを用いた回折計ではこの値が 0.5 からずれるので、値を調整する必要がある。

モノクロメータ結晶の角度と位置を調整する場合に、Si 111 反射のピーク回折強度が最大になるように調整するのが一般的な方法である。この場合、モノクロメータは $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の中間の波長で、なおかつやや $K\alpha_1$ 線よりの X 線波長で強度を最大にするように最適化されることになる。したがって、 $K\alpha_2$ 線の実効的な相対強度は 0.5 よりやや小さい値になるのが普通である。装置のデザインや調整法にもよるが、回折ビーム側に湾曲グラフィートモノクロメータを設置した場合に、高角反射の実測ピーク形状に対するプロフ

ファイルフィッティングで求められた実効的な相対強度が、0.4に近い値になることもある。実際に Fig.1 (a)の測定例は、 $K\alpha_2$ の相対強度約 0.43の条件で測定されたものであり、Fig.1 (c)には、相対強度値 0.43を仮定した $K\alpha_2$ 除去の結果を示している。

同定が主な目的の場合には、 $K\alpha_2$ 成分除去後の回折ピーク図形を見ながら、指定する相対強度値の変更を繰り返し、過不足無く $K\alpha_2$ 成分除去のできる値を探すのが良いだろう。

なお、オリジナルの Rachinger の方法には、高角反射の $K\alpha_2$ 成分を引ききれないという本質的な問題がある。これは $K\alpha_2$ ピークが $K\alpha_1$ ピークよりわずかに高角に現れるので、主に $1/\sin 2\theta$ に比例する粉末回折強度因子のために、回折角 2θ が 90° より高角の回折ピークでは、高角反射ほど実際に観測される $K\alpha_2$ ピークの相対強度が高くなる傾向があるからである。粉末回折図形全体に強度補正を施してから $K\alpha_2$ 線除去をして、逆強度補正で元に戻すことにすれば解決できるはずの問題だが[5]、一般的な解析ソフトウェアでの Rachinger 法の実装には、この効果が考慮されていない場合が多いのではないと思われる。ただし、この影響が目立って現れるのは、特に高い回折角に位置する反射だけなので、同定が目的の場合には、実際には気にならない場合も多い。

また、Cu $K\alpha_2$ 線は $K\alpha_1$ 線と比べて本質的にわずかにブロードなものであると推定されているが[6]、Rachinger の方法では $K\alpha_2$ 線は $K\alpha_1$ 線とまったく相似な形状であることが仮定されており、これが問題になる場合もある。平均的には最適な値を用いて $K\alpha_2$ 成分を差し引いたときであっても、 $K\alpha_2$ ピークの中心位置付近では引き過ぎになり、 $K\alpha_2$ ピークの裾に相当する位置では逆に引き足りなくなる傾向がある。

軸発散収差や平板試料収差などが原因となって、低角に現れる反射は本来のピーク位置より低角側にシフトし、低角側に裾を引く非対称な形状になる傾向があることにも注意すべきである。 $K\alpha_2$ 線除去を施す前には高角側へのシフトと打ち消し合って本来のピーク位置に近く見えていたものが、 $K\alpha_2$ 線除去を施した後では装置収差による低角シフトのみが残ってしまい、むしろ本来のピーク位置からのずれが大きくなるのは普通に見られる現象である。この問題を解決するためには、筆者が開発したデコンボリューション法[5]を適用することが有効であるが、物質の同定の目的では「 $K\alpha_2$ 線除去を施した後は、低角反射ほどピーク位置が低角側にシフトしたものになる」ということを知っていれば良いのではないと思われる。

2.4 自動ピークサーチ

自動ピークサーチでは、回折強度曲線の2次微分係数の極小値をピーク位置とする方法が用いられる。この方法では、強いピークの近くに位置して極大を示さない肩状のピークも抽出することが可能である。ただし、2次微分係数は実測の回折強度の統計的な変動の影響を強く受けるので、自動ピークサーチを行うためには、あらかじめデータに平滑化をほどこしておくことが必要不可欠と考えた方がよい。

自動ピークサーチで求められるピーク位置は必ずしも正確な値とは限らないということも注意すべきである。正確なピーク形状モデルを使ったプロファイルフィッティングでピーク位置を推定する方法がもっとも正確な結果を与えると考えられているが、狭い回折角範囲に複数の回折ピークが存在すると、やはり正しいピーク位置の評価は困難になる。このような状況では、ピーク位置を正確に求めることが本質的に困難であるということを知っておくべきであろう。

自動ピークサーチで検出されたピーク位置が適切であるかについて、最終的には測定者が粉末回折ピーク図形を見ながら確認する作業が必要だと言われている。少し偽ピークも検出するような甘い条件で自動ピークサーチを行い、手動操作で不要なピーク位置を削除することにすれば、検出するピークの漏れは少なくなるが、本来のピーク位置から少しずれた位置にピークを検出してしまいう傾向は強くなる。

$K\alpha_2$ 成分の除去と自動ピークサーチを併用する場合には特に注意が必要である。データ処理によって $K\alpha_2$ 成分を除去した場合に、元々 $K\alpha_2$ ピークが存在していた位置では、平均的な強度は下がるが測定データが持っていた統計誤差はそのまま残るので、相対誤差が極端に大きいものになる。したがって、かなり強い平滑化をかけたり、ピーク検出のための条件を厳しくしたとしても、 $K\alpha_2$ 成分が除去された位置では偽ピークを検出しやすくなる傾向がある。

3. 構造データベースの利用

同定/定性分析の目的では、粉末回折データベースあるいは結晶構造データベースを利用することが効果的である。粉末回折測定に基づく物質の同定を主な目的とした国際標準データベースとして ICDD-PDF (International Centre for Diffraction Data - Powder Diffraction File)[7]が利用されている。1941年から現在に至るまで長い年月をかけて蓄積されてきたデータベースであり、現在はかなり膨大な内容を含むものになっている。検索ソフトウェアも充実しており、例えば最強3回折線の位置(面間隔)から該当する物質を検索する方法(Hanawalt法)[8,9]も利用できるので、どのような結晶相が含まれるか予測できない場合でも、さらにどのような元素が含まれているかに関する情報が得られていない場合でさえも構造の検索を実施できる。

一方で、どのような結晶相が含まれるかある程度予測できる場合や、少なくともどのような元素を含んでいるかが知られていれば、比較的安価な結晶構造データベースを利用して、計算された粉末回折パターンと実測粉末回折パターンの比較を行うことで同定/定性分析の目的を達成できる場合も多い。

結晶構造データベースとしては、ドイツのカールスルーエ専門情報センター(FIZ; Fachinformationszentrum Karlsruhe)および米国の国立標準技術研究所(NIST; National Institute of Standards and Technology)が制作した無機結晶構造データベース(ICSD; Inorganic Crystal Structure Database)と、英国のケンブリッジ結晶学データセンター(CCDC; The Cambridge Crystallographic Data Centre)が有機結晶の構造データを蓄積したケンブリッジ結晶構造データベース(CSD; Cambridge Structural Database)が代表的なものである。いずれのデータベースも日本国内では(社)化学情報協会(JAICI; Japan Association for International Chemical Information)から頒布されている[10]。

また、2010年6月から、日本の物質・材料研究機構(NIMS; National Institute for Materials Science)が、スイスのMPDS (Materials Phases Data Systems)、科学技術振興機構(JST; Japan Science and Technology Agency)と共同で開発した無機材料データベース(AtomWork)をWebサイトから公開している[11]。2010年7月の時点で約82,000件とICSD(約130,000件)に匹敵する規模の結晶構造データが収録されており、計算された粉末回折パターンや結晶構造投影図を参照することも可能になっている。このデータベースにアクセスするためにはユーザー登録が必要だが、登録料は無料

なので、無機物質/材料研究者にとっては、かなりのインパクトがあるのではないと思われる。

4. ICDDについて

ICDD(The International Centre for Diffraction Data, 国際回折データセンター)は結晶性物質の同定のために用いられる粉末回折データファイル(Powder Diffraction File, PDF)の収集および編集, 整理, 頒布を行う非営利の科学組織である。米国ペンシルバニア州に本拠地を置くが, 全世界から約 300名の科学者がボランティアのメンバーとしてその運営に参画している。

4.1 ICDDの歴史

20世紀初頭に粉末X線回折法が開発されてから, 比較的早い時期に既知結晶相の粉末回折パターンを集積したデータベースの必要性が認識されるようになった。1930年代にダウ(Dow)社の研究者 Hanawalt らにより, 粉末回折データを用いた相分析の実現に関する重要な論文[8,9]が発表され, 1941年には主に米国材料試験協会(ASTM; American Society for Testing Materials)の支援を受けた合同委員会により, 粉末X線回折データの一次標準としてのデータベースが策定された。このデータベースはPDF(Powder Diffraction File)として知られる。1969年にはPDFを維持管理するための専門機関として「粉末回折標準のための合同委員会」(JCPDS; Joint Committee on Powder Diffraction Standards)が設立された。さらに, 全世界の科学者がこの活動に参画していることを強調するために, 1978年には組織の名称が「国際回折データセンター」(ICDD; International Centre for Diffraction Data)と変更された。現在の粉末回折データベースの名称はICDD-PDFであるが, これは従来ASTMカード, JCPDSカードと呼ばれていた紙媒体のカード型データベースを電子化し, 発展させたものである。Adobe社の策定した可搬文書形式(PDF; Portable Document Format)とも, 粉末回折強度図形のフーリエ変換を意味する原子対相関関数(PDF; Pair Distribution Function)とも紛らわしいので注意されたい。

4.2 ICDDの活動

ICDDは非営利団体であるが, その活動資金の大部分はICDD-PDFデータベースの利用料金によってまかなわれている。ICDD-PDFの価格は非営利組織が提供するデータベースとしてはやや高価な印象を受けるが, 米国政府からの資金援助を受けておらず, そのおかげで政治的な中立性が確保されている面もあるように思われる。実際に, ICDDのメンバーには旧共産圏や中国, 南米の科学者も多い。

ICDD-PDFは世界中の大学および試験研究機関, 民間企業などで利用されているが, 国別では現時点で日本が最大の顧客であり, ICDDの本拠地である米国よりも利用者が多いということは特筆すべきであろう。日本の製造業が, 原料や製品の品質を高いレベルで管理するために, 信頼性の高いデータベースを効果的に利用し, そのための資金の投入を惜しまない傾向があることを反映しているように思われる。

4.3 ICDD-PDF

ICDD-PDFデータベースは, ICDDが独自に集積した粉末回折データだけでなく, ドイツのFIZおよび米国のNISTから提供されるICSD, 英国のCCDCから提供されるCSD, スイスのMPDSから提供されるポーリングの物性データベース(LPFF; Linus Pauling File)をも包括した内容になっている。しかし, その成立の経緯からも想像できるように, これら

の結晶構造データベースとは, 本質的に性格が異なる面もある。

ICDD-PDFにも結晶構造データが記載されている例は多いが, 粉末回折データのみが知られていて, 結晶構造が確定していない物質が収録されている例も多い。明確に定義できる方法で合成される物質で, 再現性の高い粉末回折データを与えるのであれば, 結晶構造が解かれていなくても「同じ物質かどうか」を判定できると考えられる。そのような意味で, ICDD-PDFは結晶構造データベースより実践的な性格を持っていると言える。

Table 1に示すように, 現在頒布されているICDD-PDFは主に4種類の製品, PDF-2, PDF-4+, PDF-4/Minerals, PDF-4/Organicsに分類される。このうちでPDF-4/MineralsはPDF-4+に収録されているデータのうち鉱物関連データに限定されたサブセットという位置づけであり, PDF-4+と比較して価格が低く設定されている。なお, MPDSから提供されるLPFデータも, ICSDデータに収録されている結晶構造データ(原子座標)も, PDF-4+では参照できるが, PDF-2では参照できない設定になっていることに注意されたい。CCDCから提供されるCSDデータはPDF-4/Organicsにのみ収録されている。したがって, 無機物質のためのデータベースとしてはPDF-4+, 有機物質のためのデータベースとしてはPDF-4/Organicsが既知の結晶構造データも包括する完全なデータセットであると言える。

無機物質を対象とするPDF-4+はPDF-2に比べて明らかに豊富な内容を含んでいるのにも関わらず, PDF-2とまったく同じ価格に設定されている。しかし, PDF-4シリーズの製品であるPDF-4+, PDF-4/Minerals, PDF-4/Organicsのライセンスの有効期間は, いずれも1年間に限定されており, 使用を継続するためには毎年更新料を支払う必要がある。PDF-2のライセンス期間は5年間に設定されているが, 無料でさらに5年間延長することが可能なので, 一度購入すれば10年間の間, 更新料を支払わなくても継続して使用すること

Table 1 ICDD-PDF 2010 products overview.

Data entry source	2010 PDF-2	2010 PDF-4+	2010 PDF-4/Minerals	2010 PDF-4/Organics
00-ICDD	105,573	105,573	11,344	31,534
01-FIZ	114,706	59,802	12,107	4,181
02-CCDC	0	0	0	371,031
03-NIST	10,067	3,635	221	27
04-MPDS	0	132,272	12,364	0
Total No. of data sets	230,346	301,282	36,036	406,773
New entries in 2010	11,736	25,194	1,824	35,929
Total No. with atomic coordinates	0	147,393	15,715	452

が可能である。

また、実用的に重要な物質の多くは古くから知られているものであり、ほとんどの場合に PDF-2 にも収録されている。実用性に乏しいことの多い「新しい物質」のデータが PDF-4+に追加されていたとしても、メリットを見出せないと判断される場合が多いのではないと思われる。

しかしながら、現在の PDF 製品の初期導入/更新料金設定に基づけば、PDF-2 より PDF-4+を導入する方が、多くのユーザーにとって確実に有利である。これは、例えば PDF-2 を購入して 5 年後に最新版に更新する場合に要する更新料が、1 年毎の更新料のちょうど 5 倍に設定されているおり、PDF-4+を購入して 5 年間毎年更新する場合に要する費用の総額も、まったく同じ金額となるからである。一見奇妙な料金設定に思われるが、ICDD は非営利組織なので、製品の頒布によって利潤を上げてはならないという厳しい制約が課せられていることによるらしい。もしデータベースを毎年更新することがユーザーにとって割高になるとすると、更新料収入によって ICDD が利潤を得ていると解釈されてしまうからである。

PDF-2 を購入しても、いずれ更新しなければならない時期が来る。PDF-4+を導入して毎年更新しても費用総額が変わらなかつたら、ユーザーにとっては、豊富な内容を含み常に最新のデータベースを使う方が得であるのは明らかである。また、PDF データベースの年度更新は、必ずしも新しい物質のデータを追加するだけのものではない。粉末回折測定技術も解析技術も年々向上しているので、既にデータが収録されている物質であっても、より高品質で信頼性の高いデータに置き換えられ、不正確なデータは削除される (Deleted マークが付けられデータそのものは残される) ような変更が加えられている。つまり量的だけではなく質的にもデータベースの内容は毎年向上している。

現実の問題として、現在の粉末回折ユーザーが通常使用している粉末回折計で測定を行えば、古い PDF カードに記載されていたデータよりも高品質のデータが得られる場合が多い。最新のデータベースを利用すれば、原料の純度や合成条件の違いによって生じるわずかな構造の違いまで検出しうる可能性があり、このような意味でも毎年 PDF データベースの更新を行う必要性は高い。

5. PDF-4+の使用例

この節では、筆者が最近 $Ba_{1-x}Ca_xSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ という組成を持つ一連の固溶体化合物の精密な構造解析を行うための前段階として、ICDD-PDF4+ 2009 データベースを使用した際の具体的な手順を紹介する。なお、この物質について、電子顕微鏡を用いた EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) で評価された化学組成は、仕込み組成と概ね一致するものであったが、格子欠陥の生成によりわずかに組成がずれていることも示唆された。

5.1 インストールと起動

ICDD-PDF4+ 2009 は 1 枚の DVD で提供される。Windows パソコンへのインストール時の操作感は、一般的な商用ソフトウェアと同様であった。検索/表示ソフトウェアとしては DDView+というアプリケーションプログラムが附属する。ソフトウェアを起動したときに、Fig.2 に示すように「使用許諾期間」と「使用可能残り日数」が記載されたウィンドウが表示される。しばらくすると、デフォルトでは「Tips of the Day」というメッセージが表示される。[Close]ボタンをクリックすると、Fig.3 に示すようなウィンドウが表示される。Fig.3 ではウィンドウの下の方に配置されている[Search]ボタ

ンなどが隠れてしまっているが、右端のスライドバーを操作すれば隠れている部分を表示することができる。

5.2 中間組成化合物の検索

はじめに、「Ba, Ca, Sc, Nb, O を含む五元系化合物」が登録されているかを以下の手順で調べた。(1)「Elements」タブを選択、(2)「Empirical Formula」セクションの「Contains」ラジオボタンを選択し、テキストボックスに「Ba Ca Sc Nb O」と入力、(3)「Number of Elements」セクションから「5」を選択、(4)ウィンドウ下端の[Search]とボタンをクリックする。この結果、「291,440 件のうち該当するデータは 0 件」という検索結果が示された。このことから、中間組成 ($0 < x < 1$) の化合物の構造はまだ解かれていないことが確認できたことになる。

5.3 極端組成化合物の検索

次に、極端組成 ($x = 0$) の化合物について調べるために、「Ba, Sc, Nb, O を含む四元系化合物」を前節と同様の手順で調べた。この場合には $BaSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ と組成まで確定しても良さそうに見えるが、格子欠陥が導入されて組成がずれる可能性もあるので、はじめはこのように緩い検索条件にしておいた方が無難と考えた。



Fig.2 Opening message of ICDD PDF-4+ 2009.

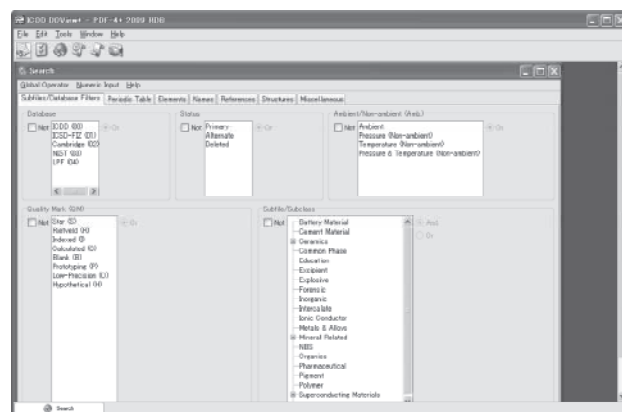


Fig.3 Initial window of ICDD DDView+.

この検索条件では、Fig.4 に示すように、10 件のデータがヒットした。このうちで $\text{BaSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ 組成に該当するのは、単純ペロブスカイト構造(空間群 $Pm-3m$)の 4 件(#00-024-1032, #01-089-3118, #04-002-9374, #04-006-0849)と、 $2 \times 2 \times 2$ 超格子の二重ペロブスカイト構造(空間群 $Fm-3m$)に対応する 3 件(#04-005-7532, #04-008-2284, #04-010-0028)のみであることがわかる。

PDF #	Mineral Name	SM	Aa/Cat #	Ac/Cat #	Ba/Cat #	Reason	Chemical Formula	CIFID
00-024-1032		0	4,112		59,53	LPF 06	Ba Sc 1 Nb 0.5 O3	00-024-1032
01-089-3118		0	4,112		59,53	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	01-089-3118
04-002-9374		0	12,836	3,90	59,53	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	04-002-9374
04-006-0849		0	4,112		59,53	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	04-006-0849
04-005-7532		0	8,223		118,89	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	04-005-7532
04-008-2284		0	12,836	3,90	59,53	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	04-008-2284
04-010-0028		0	4,112		59,53	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	04-010-0028
04-009-4949		0	4,112		59,53	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	04-009-4949
04-009-4949		0	12,836	4,3	59,53	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	04-009-4949
04-009-2294		0	8,223		118,89	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	04-009-2294
04-009-8028		0	8,223		118,89	LPF 06	Ba Sc Nb 0.5 O3	04-009-8028

Fig.4 Search results of 4-element compounds including Ba, Sc, Nb and O.

Table 1 の“Data entry source”欄に記載したように、#00 で始まる PDF カード番号は ICDD のオリジナルデータであることを意味するが、#01 と #04 では始まる番号は、それぞれ ICSD, LPF データベースから転載されたデータであることを意味する。PDF-2 では #04 では始まるカードは収録されていないことに注意してほしい。もし PDF-2 データベースを使っていたら、二重ペロブスカイト構造($Fm-3m$)を報告している 3 件のカードはいずれも見つからなかったことになる。

なお、この物質の粉末 X 線回折測定では超格子反射が観測されなかったため、当初は単純ペロブスカイト構造($Pm-3m$)と推定していた。しかし、注意深い電子回折像撮影の結果、非常に弱く散漫な超格子反射が観測され、二重ペロブスカイト構造($Fm-3m$)であることも検討する必要があることが実験的にも明らかになった。

5.4 PDF カードの表示

検索結果画面のカード番号をダブルクリックすれば、該当する PDF カードが表示される。Fig.5 は PDF#04-010-0028 カードを最前面に表示したときの画面である。初期画面で

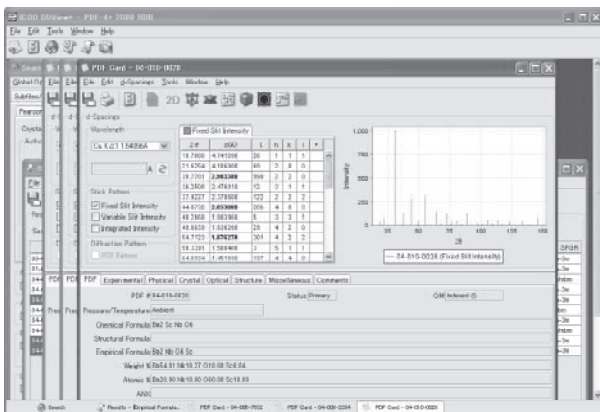


Fig.5 PDF card #04-010-0028.

は基本情報しか表示されないが、“Experimental”タブをクリックすると、以下のような一次文献の書誌情報が表示される。

Reference: “Über die Ordnung von B3 und M5 in Perowskiten vom Typ $A_2B_3M_5O_6$ ($A_2=\text{Ba, Sr}$; $M_5=\text{Sb, Nb, Ta}$)”, Wittmann U., Rauser G., Kemmler Sack S.Z. Anorg. Allg. Chem. 48, 143 (1981). Calculated from LPF using POWD-12++.

また、PDF カードの“Comments”タブをクリックすると、以下の記載が表示された。

Color: white. LPF Collection Code: 1705730. Sample Preparation: STARTING MATERIAL: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Nb_2O_5 , Sc_2O_3 . Compound Formation: dissolved and evaporated to dryness, heated at 1273 K and at 1473 K for 1 d, at 1573 K for 1-10 d and at 1673-1773 K up to 10 d with intermediate grindings. CRUCIBLE: corundum crucible. ATMOSPHERE: air. SOLVENT: aqueous nitric acid. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

原著論文はドイツ語で書かれているが、ICDD-PDF のコメントには、原料と合成法が英語で記載されている。このカードに記載されている物質が、筆者が測定を行った試料と少し異なる方法で合成されていることがすぐにはわかった。合成法が異なれば、超格子秩序の相関距離が変わり、超格子反射の強度や線幅が異なる値をとることは充分にありうることである。このように、原著論文が英語以外の言語で書かれていても、要点が英語で記載されていることは、実際上 ICDD-PDF の有利な点の一つであろう。

6. まとめと補足

粉末回折測定の最も基本的な用途である物質の同定/定性分析に関するデータベース利用について述べた。この目的では、どのようなデータベースを利用するかが重要である。無機物質が対象であれば ICDD の PDF-4+データベースが最も完全性の高いものである。現状ではまだ PDF-2 データベースも好まれる傾向があるようだが、もはや PDF-2 は推奨しづらいものになっていることをあらためて強調しておきたい。

筆者は 2008 年に ICDD の regional co-chair を拝命し、ICDD の活動に部分的には協力をしているが、現状では ICDD-PDF がかなり高価であることが、普及を妨げている主な原因であることは明らかなだと考えている。しかし、ICDD の支出の大部分は ICDD 専任スタッフの人件費に当てられており、PDF データベースを維持管理するためには、これよりもコストを削減することは困難な状況のようである。一方で、電子化されたソフトウェア製品はスケールメリットが極めて大きいので、普及すれば普及するほどライセンス料金を引き下げることが可能になることが予測される。

ICDD-PDF のようなデータベースを有効に活用するためには、ユーザーにもある程度の能力が必要である。日本の ICDD-PDF ユーザーが世界で最も多いことは、日本人が特にその能力に長けていることも意味していると思われる。さらに多くの方に ICDD-PDF データベースを活用していただくことを願っている。また日本には科学者の立場で ICDD に助言をする ICDD メンバーが少ないことも悩ましい問題である。結晶学や材料科学の研究者には、ぜひ ICDD メンバーとして ICDD の運営に参画することも検討していただきたい。

2010 年 6 月に物質・材料研究機構(NIMS)から無料で公開された AtomWork データベースについては、筆者自身もまだ使いこなす段階には至っていない。しかし、従来の代表的な無機結晶構造データベースである ICSD に収録件数が匹敵するだけでなく、ICSD には記載されていない構造データが収録されている例があることも既に確認した。このよう

に充実した結晶構造データベースが無料で公開されたことには、本当に驚かされる。ICSD のユーザーであるかに関わらず、ぜひ AtomWork データベースにユーザー登録をして活用されることをお勧めする。

References

- 1) A. Savitsky, M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, **1964**, *36*, 1627.
- 2) E. J. Sonneveld, J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, **1975**, *8*, 1.
- 3) U. W. Arndt, D. C. Creagh, R. S. Deslattes, J. H. Hubbell, P. Indelicato, E. G. Kessler Jr., E. Lindroth, “*International Tables for Crystallography, Volume C*”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, **1999**, 203.
- 4) W. A. Rachinger, *J. Sci. Instrum.*, **1948**, *25*, 254.
- 5) T. Ida, H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **2002**, *35*, 58.
- 6) G. Holtzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Hartwig, E. Forster, *Phys. Rev. A*, **1997**, *56*, 4554.
- 7) International Centre for Diffraction Data, Web site: <http://www.icdd.com/>
- 8) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1936**, *8*, 244.
- 9) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1938**, *10*, 457.
- 10) Japan Association for International Chemical Information Web site: <http://www.jaici.or.jp/>
- 11) National Institute for Materials Science, Materials Database Web site: <http://mits.nims.go.jp/>