

リートベルト法による $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 結晶の構造解析

島本 裕太 (指導教員: 深水 孝則)

・はじめに

リートベルト法とは、粉末X線・中性子回折パターン全体を対象として構造パラメーターと格子定数を直接精密化することを指し、シミュレーションとリートベルト解析の2つから成る。また、シミュレーションはX線の生データとシミュレーションによる計算結果を比較してサンプルがうまくできているかを確認するのに用い、リートベルト解析は格子定数や各結晶パラメーターを精密化するとき使用する。

今回、解析をする KH_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 結晶は、KDP 型強誘電体結晶に属する。 KH_2PO_4 結晶は常誘電-強誘電相転移を 123K で起こし、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 結晶は常誘電-反強誘電相転移を 148K で起こすことが知られている。また、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 結晶は、4つの相転移点を持ち、低温で強誘電相、室温で強弾性相、高温の相 I・II ではプロトンが結晶内を自由に動くことができる超イオン伝導体であることが知られている。本研究の目的は、これらの結晶について、室温のもと粉末X線測定を行い、そのデータをもとにリートベルト法を用いて構造解析を行うことである。

・実験・解析

上述の3結晶は、水溶液から蒸発法を用いて合成し、得られた結晶を乳鉢で細かくしてX線測定用の試料とした。これら3試料について2回ずつX線測定 (Cu: 30-40kV、30mA) を行った。図1

に得られた $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 結晶の X 線データを示す。図2にリータン 2000 を使って得られたシミュレーションの結果を示す。これらから低角の反射強度が著しく違っていることが分かる。そこで、この反射を含めないで、リートベルト解析を行った。その結果、R 因子 ($R = \sum |y - f(x)| / \sum y$) は 3.75% に収束した。測定値と得られた計算値を図3に示す。

・まとめ

低角の測定強度の著しい減少は消衰効果のためであると考えられる。これを防ぐためには結晶粒子をより小さくする必要があることが分かった。 KH_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 結晶についてはこの効果のため反射強度の著しい違いがあり、解析を行うことはできなかった。今後、試料の温度を変えて測定できるようにして、相転移による構造の変化に関する研究を行えばよいであろう。

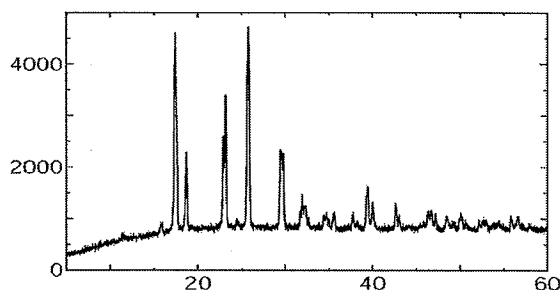


図1: $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 測定結果

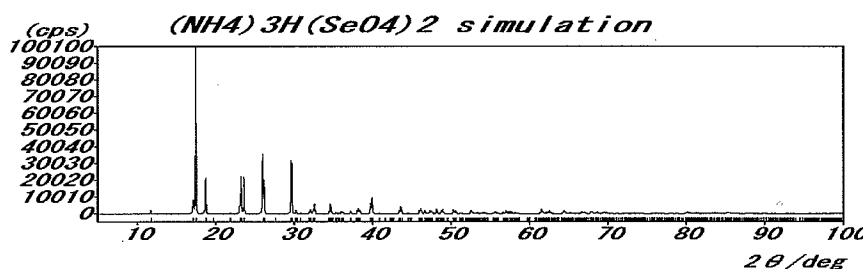


図2: $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 結晶シミュレーション結果

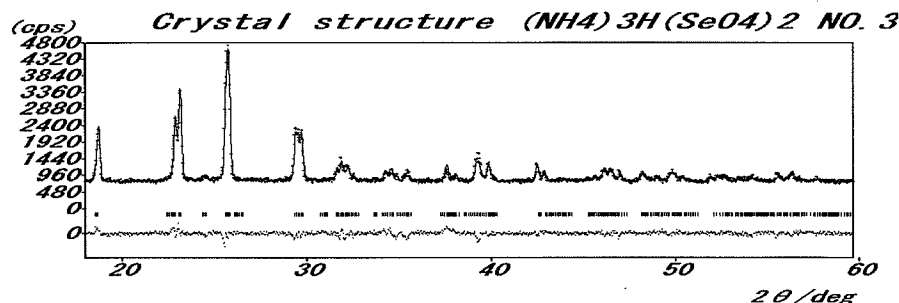


図3: 計算結果