

第6章 微小な結晶からの回折

Diffraction from small crystallites

[第5章](#)で、結晶が十分に大きければ、回折条件を満たすときにだけ強い散乱が観測されることを述べました。また、もし結晶の形状が単位格子を平行六面体状に集合させたようなものだとすれば、結晶が有限な大きさの場合の**回折ピークの形状** diffraction peak profile も計算できるということがわかりました。結晶が小さくなれば、そのために回折ピークの幅が広がる傾向があることは、小さな結晶の電子顕微鏡観察の結果と、X線回折測定の結果の比較から裏付けられています。

しかし、小さい結晶で平行六面体の形状を取る場合はそれほど多くはありません。とくに、結晶が非常に小さい場合には、表面エネルギーを減少させる（なるべく表面を小さくする）ために外形が球形に近づく傾向があります。

また、物質によっては方向によって成長のしやすさが違っていて、細長い結晶になりがちな場合や、ひらたい結晶になりがちな場合もあります。任意の形状を持った結晶の厳密な構造因子を実際に計算することは可能でしょうか？

6-1 フーリエ変換に関する数学的な基礎

Mathematical theories for Fourier transformation

この章のはじめに、**フーリエ変換** Fourier transform と呼ばれる数学的な処理に関連した基礎的なことについて、かいつまんで解説をします。

6-1-1 ディラックのデルタ関数 Dirac delta function

ディラックのデルタ関数^{かんすう} Dirac delta は、理学や工学の広い分野で使われるものです。ここでは数学的な厳密さはあまり気にしないことにして、その性質を計算のための道具として利用することにします。

ディラックのデルタ関数 $\delta(x)$ は、原点 $x = 0$ での値が無限大で、それ以外の場合にはゼロの値をとり、その囲む面積は1であるというような関数です。

例えば、

$$g_R(x) \equiv \begin{cases} \frac{1}{w} & \left[-\frac{w}{2} < x < \frac{w}{2}\right] \\ 0 & \left[x \leq -\frac{w}{2} \text{ or } \frac{w}{2} \leq x\right] \end{cases} \quad (6.1.1.1)$$

という関数について $w \rightarrow 0$ の極限をとれば、これがデルタ関数とみなせるものになります。つまり、

$$\delta(x) = \lim_{w \rightarrow 0} g_R(x) \quad (6.1.1.2)$$

と書くことができます。

デルタ関数には、任意の関数 $f(x)$ に対して、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0) \quad (6.1.1.3)$$

が成立すると言う重要な性質があります。この関係は、式 (6.1.1.1) と式 (6.1.1.2) によってデルタ関数 $\delta(x)$ を定義する場合

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = \lim_{w \rightarrow 0} \frac{1}{w} \int_{-w/2}^{w/2} f(x) dx = f(0) \quad (6.1.1.4)$$

のように導かれます。したがって、デルタ関数の1次元でのフーリエ変換ないし逆フーリエ変換（偶関数の場合にはフーリエ変換と逆フーリエ変換は同じことです）は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) e^{\pm 2\pi i k x} dx = 1 \quad (6.1.1.5)$$

となり、逆に「常に1の値を返す関数」のフーリエあるいは逆フーリエ変換がデルタ関数になります。このことを数式で表現すれば、

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\mp 2\pi i k x} dk \quad (6.1.1.6)$$

1次元のデルタ関数を3次元に拡張することは容易です。3次元のデルタ関数は、 $\delta^3(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$ と書いて、このとき

$$\int_{\mathcal{R}^3} \delta^3(\mathbf{r}) dv = 1 \quad (6.1.1.7)$$

$$\int_{\mathcal{R}^3} f(\mathbf{r}) \delta^3(\mathbf{r}) dv = f(\mathbf{0}) \quad (6.1.1.8)$$

という関係がなりたちます。ただし、式 (6.1.1.8) では、 $\mathbf{0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ とします。

6-1-2 畳込と相関 convolution & deconvolution

畳込 convolution とは、二つの関数 $f(x)$, $g(x)$ に対して

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y)dy \quad (6.1.2.1)$$

という式で表される函数のことです。デルタ函数 $\delta(x)$ を使えば、式 (6.1.2.1) の代わりに

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-y-z)f(y)g(z)dydz \quad (6.1.2.2)$$

のように表すこともできます。また、これらの関係を

$$h(x) = f(x) * g(x) \quad (6.1.2.3)$$

(* の記号はアスタリスク asterisk) あるいは

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) \quad (6.1.2.4)$$

(\otimes の記号はオー・タイムズ otimes と呼ばれる場合がある) と表現される場合があります。

畳込 $h(x)$ のフーリエ変換は、成分函数 $f(x), g(x)$ のフーリエ変換の積に等しいという関係があります。この関係を**畳込定理 convolution theorem** と呼びます。

畳込も 3次元に拡張することは容易で、3次元の畳込は

$$h(\mathbf{r}) = \int_{\mathcal{R}^3} f(\mathbf{r}-\mathbf{r}')g(\mathbf{r}')d\mathbf{v}' \quad (6.1.2.5)$$

または

$$h(\mathbf{r}) = \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} \delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')f(\mathbf{r}')g(\mathbf{r}'')d\mathbf{v}'d\mathbf{v}'' \quad (6.1.2.6)$$

と表現できます。

函数 $f(x)$ と $g(x)$ の**相関 correlation** は

$$\text{Corr} [f(x), g(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x+y)g(y)dy \quad (6.1.2.7)$$

と表されます。函数 $f(x)$ と $g(x)$ の相関は、函数 $f(x)$ と $g(-x)$ の畳込と同じことです。函数 $g(x)$ が実函数 (実数値を取る函数) の場合に、 $\text{Corr} [f(x), g(x)]$ のフーリエ変換は、

「 $f(x)$ のフーリエ変換」と「 $g(x)$ のフーリエ変換の複素共役」との積に等しくなります。この関係は**相関定理 correlation theorem** と呼ばれます。

特に $g(x)$ が $f(x)$ に等しいとき、

$$\text{Corr} [f(x), f(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x+y)f(y)dy \quad (6.1.2.8)$$

のことを函数 $f(x)$ の**自己相関 autocorrelation** と呼びます。「自己相関のフーリエ変換」は、「フーリエ変換の絶対値の自乗」に等しくなります。

6-2 微小結晶からの回折強度の散乱ベクトル依存性

dependence of diffraction intensity from a small crystallite upon diffraction vector

結晶の形状を表す関数を**体積関数** volume function と呼ぶことにします（この呼び方は一般的ではありません）。体積関数は、結晶の表面に対応する閉曲面で囲まれた内部でのみ 1 という値を取り、閉曲面の外側では 0 という値を取るような関数とします。

例えば結晶の形状が半径 R の球形の場合に体積関数 $V(\mathbf{r}) = V(x, y, z)$ は

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & [|\mathbf{r}| \leq R] \\ 0 & [R < |\mathbf{r}|] \end{cases} \quad (6.2.1)$$

あるいは

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 1 & [x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2] \\ 0 & [R^2 < x^2 + y^2 + z^2] \end{cases} \quad (6.2.2)$$

のように表現できます。

また、たとえば直方晶（斜方晶）orthogonal crystal の格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ が x, y, z 軸と一致して、結晶の外径が結晶軸の方向に沿った 3 編の長さ A, B, C の直方体形状になっている場合には、

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 1 & \left[|x| \leq \frac{A}{2} \text{ and } |y| \leq \frac{B}{2} \text{ and } |z| \leq \frac{C}{2} \right] \\ 0 & \left[|x| > \frac{A}{2} \text{ or } |y| > \frac{B}{2} \text{ or } |z| > \frac{C}{2} \right] \end{cases} \quad (6.2.3)$$

のように表現できます。

このような体積関数 $V(\mathbf{r}) = V(x, y, z)$ を定義すれば、単位胞構造因子 $F(\mathbf{K})$ を使って結晶全体の構造因子 $F_{\text{total}}(\mathbf{K})$ を

$$F_{\text{total}}(\mathbf{K}) = G(\mathbf{K}) F(\mathbf{K}) \quad (6.2.4)$$

と表すときに、

$$G(\mathbf{K}) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} V(\xi\mathbf{a} + \eta\mathbf{b} + \zeta\mathbf{c}) \exp [2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi\mathbf{a} + \eta\mathbf{b} + \zeta\mathbf{c})] \quad (6.2.5)$$

として、任意の結晶の形状に対して式 (6.2.4) の中の関数 $G(\mathbf{K})$ に明確な意味を持たせることができます。

さらに、デルタ関数の性質から、式 (6.2.5) は

$$G(\mathbf{K}) = \int_{\mathcal{R}^3} \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} V(\mathbf{r}) \delta^3(\mathbf{r} - \xi\mathbf{a} - \eta\mathbf{b} - \zeta\mathbf{c}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (6.2.6)$$

と書き換えることができます。

ここで,

$$\sigma_{\infty}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \delta^3(\mathbf{r} - \xi\mathbf{a} - \eta\mathbf{b} - \zeta\mathbf{c}) \quad (6.2.7)$$

という関数を定義します。関数 $\sigma_{\infty}(\mathbf{r})$ は仮想的に無限に大きい結晶の格子点に、3次元デルタ関数 $\delta^3(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$ を配置したものであるという意味になります。式 (6.2.6) と式 (6.2.7) から、有限の大きさを持つ現実の結晶について、関数 $G(\mathbf{K})$ を

$$G(\mathbf{K}) = \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) \sigma_{\infty}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (6.2.8)$$

のように表すことができます。

式 (6.2.8) は、関数 $G(\mathbf{K})$ が「関数 $V(\mathbf{r})$ と関数 $\sigma_{\infty}(\mathbf{r})$ の積のフーリエ変換」として表されることを意味しており、畳込定理から関数 $G(\mathbf{K})$ は「関数 $V(\mathbf{r})$ のフーリエ変換と関数 $\sigma_{\infty}(\mathbf{r})$ のフーリエ変換の畳込」としても表されることがわかります。

式 (6.2.7) で表されるような関数 $\sigma_{\infty}(\mathbf{r})$ のフーリエ変換はどのような関数になるかを調べます。

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{R}^3} \sigma_{\infty}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} &= \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \int_{\mathcal{R}^3} \delta^3(\mathbf{r} - \xi\mathbf{a} - \eta\mathbf{b} - \zeta\mathbf{c}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} \\ &= \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \exp[2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi\mathbf{a} + \eta\mathbf{b} + \zeta\mathbf{c})] \end{aligned} \quad (6.2.9)$$

から、これは第5章で求めたラウエ関数であり、さらに「結晶の大きさが無限に大きい場合」に対応していることがわかります。

このことは、「 $\sigma_{\infty}(\mathbf{r})$ のフーリエ変換」は「指数 hkl によって指定されるラウエ条件を満たす位置 $\mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ に置いたデルタ関数を、すべての h, k, l について足し合わせたもの」と同等のものになることを意味します。

デルタ関数との畳込はピーク形状を変化させないので、回折ピーク位置 \mathbf{d}_{hkl}^* からの微小なずれにともなう強度変化 $|G(\mathbf{d}_{hkl}^* + \mathbf{k})|^2$ は、体積関数 $V(\mathbf{r})$ のフーリエ変換の絶対値の自乗で表されることになります。

体積関数 $V(\mathbf{r})$ のフーリエ変換を $H(\mathbf{k})$ として、

$$H(\mathbf{k}) \equiv \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (6.2.10)$$

とあらわされるとします。

このとき回折ピークの近くでの散乱ベクトル $\mathbf{d}_{hkl}^* + \mathbf{k}$ に対して、

$$G(\mathbf{d}_{hkl}^* + \mathbf{k}) \sim H(\mathbf{k}) \quad (6.2.11)$$

の関係が成立します。ピーク位置を中心とした回折ピークの強度分布は $|H(\mathbf{k})|^2$ に比例すると考えられ、[6-1-2節](#)に示した相関定理から、 $|H(\mathbf{k})|^2$ は体積函数 $V(\mathbf{r})$ の自己相関のフーリエ変換になります。この関係を数式で表せば、

$$|H(\mathbf{k})|^2 = \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') V(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dv dv' \quad (6.2.12)$$

となります。

6-3 粉末X線回折 powder diffraction

現実の問題として、粉末の中の小さい結晶1粒から、その有限な大きさによる回折ピーク形状の変化を実験的に検出することは困難です。しかし、**粉末回折法 powder diffraction method** を使えば、小さい結晶粒の集まりであるような試料から、結晶の有限な大きさによるピーク形状の変形を観測することが可能です。

粉末回折では、基本的には試料中の小さな結晶の粒はランダムな方向を向いていると仮定します。このとき、回折されるX線は、入射ビームに対して一定の角度をもった円錐面に沿った方向に進みます。これを**回折円錐 diffraction cone** と呼びます ([Figure 6.3.1](#))。

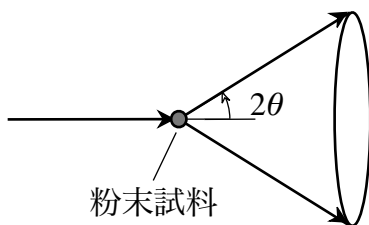


Figure 6.3.1 粉末X線回折での回折条件。回折ビームは円錐面に沿って進む。

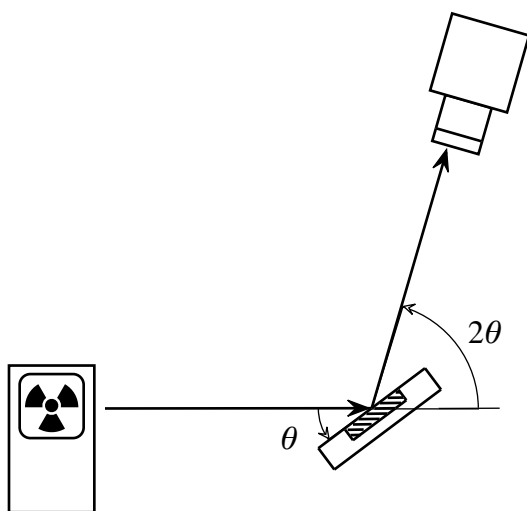


Figure 6.3.2 縦型回折計の模式図

X線検出器を使った粉末回折計では、回折円錐の円錐面を垂直に横切るように検出器を動かします。比較的好く用いられる縦型回折計と呼ばれる装置の模式図を [Figure 6.3.2](#) に示します。X線源は固定して、試料と検出器を連動して回転させます。検出器の手前にある

スリットで、回折円錐の一部を切り出して検出します。[Figure 6.3.3](#)のように、試料を固定してX線源と検出器を対称的に動かすタイプの回折測定装置もあります。このような回折測定装置は「試料水平型」とも「バンザイ（万歳）型」とも呼ばれます。このバンザイ型回折計では、散乱ベクトル \mathbf{K} が必ず垂直上方向を向いているので、イメージしやすいと思います。

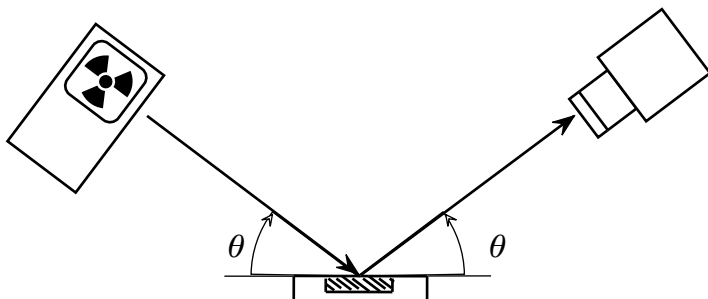


Figure 6.3.3 バンザイ型回折計

バンザイ型回折計では、散乱ベクトルの方向は変わらず、散乱ベクトルの長さが伸びたり縮んだりします ([Figure 6.3.4](#))。

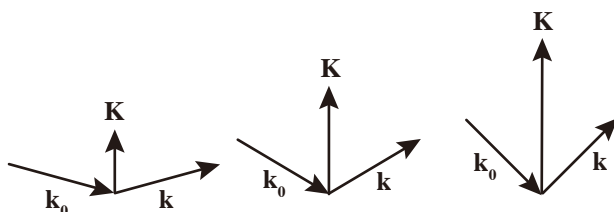


Figure 6.3.4 バンザイ型回折計の動きと散乱ベクトル \mathbf{K} の変化。 \mathbf{k}_0 と \mathbf{k} は入射波と散乱波の波数ベクトルをあらわす。

「一つの結晶」の回折強度が散乱ベクトルによりどのように変化するかは、3次元空間で格子状に配置された斑点のようなものとして表されます。試料の散乱ベクトルが、回折計の散乱ベクトルとたまたま一致したときだけ回折強度が現れます。粉末試料の回折条件はこれを3次元的に回転させて平均化したものと考えられ、タマネギ（球殻状）のような形になります ([Figure 6.3.5](#))。

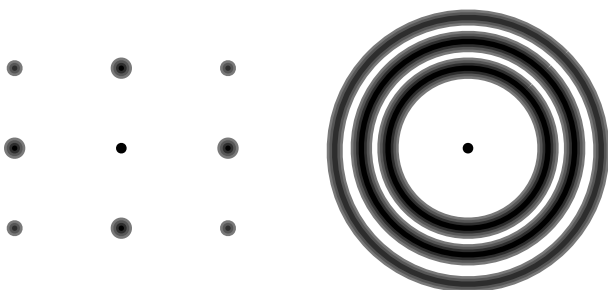


Figure 6.3.5 一つの結晶からの回折（左）と粉末試料からの回折（右）

粉末試料からの回折を測定した場合の強度が散乱ベクトル \mathbf{K} によってどのように変化するかを表す関数 $I_{PD}(\mathbf{K})$ は,

$$I_{PD}(\mathbf{K}) \sim \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \langle |F(\mathbf{K})|^2 \rangle \sin \theta_K d\theta_K d\phi_K \quad (6.3.1)$$

ただし

$$K = |\mathbf{K}| \quad (6.3.2)$$

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K \sin \theta_K \cos \phi_K \\ K \sin \theta_K \sin \phi_K \\ K \cos \theta_K \end{pmatrix} \quad (6.3.3)$$

と書けるはずで。

回折斑点の大きさが散乱ベクトルの長さに比べて十分に小さい場合には、球面を平面で近似しても良いでしょう (Figure 6.3.6)。

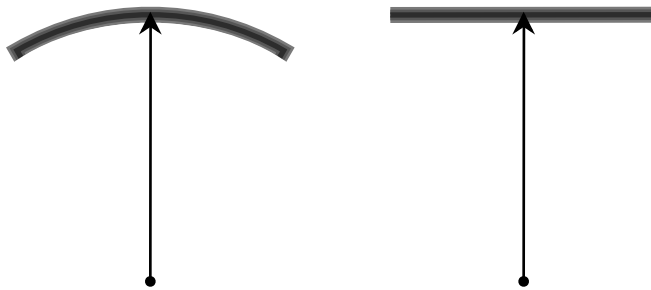


Figure 6.3.6 球面 (左) を平面 (右) で近似する

そうすれば、式 (6.3.1) の代わりに

$$I_{PD}(\mathbf{K}) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle |F(\mathbf{K})|^2 \rangle dK_x dK_y \quad (6.3.4)$$

と書けます。

回折斑点の濃さの相対的な分布は、式 (6.2.10) で定義される $H(\mathbf{k})$ の絶対値の自乗 $|H(\mathbf{k})|^2$ に比例すると考えられます。回折ピーク形状 $p_{PD}(k)$ は、

$$p_{PD}(k) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |H(\mathbf{k})|^2 dk_x dk_y \quad (6.3.5)$$

と書けて、式 (6.3.5) と式 (6.2.12) から、

$$\begin{aligned} p_{PD}(k) &\sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dv dv' dk_x dk_y \\ &= \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[2\pi i (k_x x + k_y y + k_z z) \right] dk_x dk_y dv dv' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \delta(x) \delta(y) \exp(2\pi i k_z z) dv dv' \\
&= \int_{\mathcal{R}^3} \int_{-\infty}^{\infty} V(z\mathbf{e}_z + \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \exp(2\pi i k_z z) dz dv' \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} + z\mathbf{e}_z) dv \right] \exp(2\pi i k_z z) dz \tag{6.3.6}
\end{aligned}$$

となります。ここで、 \mathbf{e}_z は z 方向を向いた単位ベクトルとします。

式 (6.3.6) は、 $p_{PD}(k)$ が $\int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} + z\mathbf{e}_z) dv$ を一次元でフーリエ変換したものであることを意味します。この $\int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} + z\mathbf{e}_z) dv$ は、「結晶を \mathbf{e}_z 方向に距離 z ずらしたもの」と「元の位置にある結晶」との共通部分の体積という意味になります (Figure 6.3.7)。

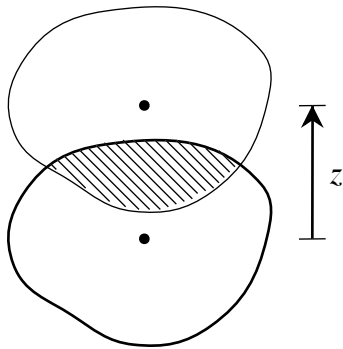


Figure 6.3.7 $\int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} + z\mathbf{e}_z) dv$ の意味。図の斜線部分の体積である。

この関係を使えば、任意の形状の結晶粒について、有限なサイズの効果による粉末回折ピーク形状を求めることができます。このような考え方は **ストークス・ウィルソンの理論 Stokes-Wilson theory** と呼ばれます (Stokes & Wilson, 1942)。

6-4 小さい球形の結晶粒からの粉末回折ピーク形状

Powder diffraction peak profile from a small spherical crystallite

この節では球形の結晶粒に限って、ピーク形状がどうなるかを調べます。結晶粒が直径 D の球形のとき、距離 z ずらしたときに共通部分があるのは、 $-D < z < D$ の場合に限られます。共通部分は Figure 6.4.1 の斜線部のような凸レンズの形をしたものになります。

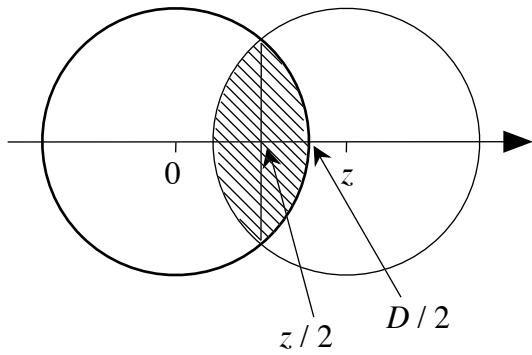


Figure 6.4.1 球形の場合の共通部分（斜線の部分）

位置 z' での断面は円形で、区間 $z/2 < z' < D/2$ に限ればその面積は $\pi \left[(D/2)^2 - z'^2 \right]$ です。したがって共通部分の体積は、 $z > 0$ の場合に

$$\begin{aligned}
 2 \int_{z/2}^{D/2} \pi \left[\left(\frac{D}{2} \right)^2 - z'^2 \right] dz' &= 2\pi \left[\frac{D^2 z'}{4} - \frac{z'^3}{3} \right]_{z/2}^{D/2} \\
 &= 2\pi \left[\left(\frac{D^3}{8} - \frac{D^3}{24} \right) - \left(\frac{D^2 z}{8} - \frac{z^3}{24} \right) \right] = \frac{\pi}{6} \left(D^3 - \frac{3D^2 z}{2} + \frac{z^3}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{6.4.1}$$

となり、 $z < 0$ の場合も含めて書けば、

$$\int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} + z\mathbf{e}_z) dv = \begin{cases} \frac{\pi}{6} \left(D^3 - \frac{3D^2|z|}{2} + \frac{|z|^3}{2} \right) & [|z| < D] \\ 0 & [|z| \geq D] \end{cases} \tag{6.4.2}$$

と表されます。式 (6.4.2) で表される函数をグラフにすれば、Figure 6.4.2 のようになります。

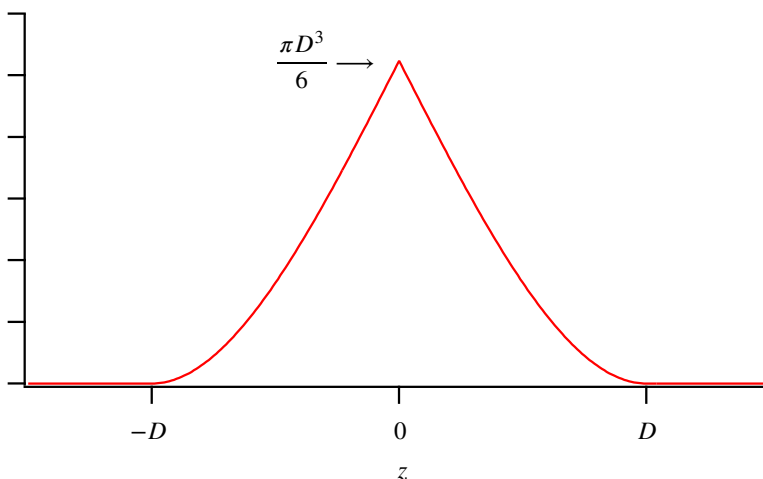


Figure 6.4.2 式 (6.4.2) で表される函数の形状

回折ピークの形状 $p_{\text{PD}}(k)$ は、式 (6.3.5) と式 (6.3.6), 式 (6.4.2) から

$$\begin{aligned}
 p_{\text{PD}}(k_z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |H(\mathbf{k})|^2 dk_x dk_y = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} + z\mathbf{e}_z) dv \right] \exp(2\pi i k_z z) dz \\
 &= \frac{\pi D^4}{2s^2} \left(1 - \frac{2}{s} \sin s + \frac{4}{s^2} \sin^2 \frac{s}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{6.4.3}$$

となります。ただし、 $s = 2\pi k_z D$ とします。 (補足 6.4.A)

式 (6.4.3) の函数の値は、 $s \rightarrow 0$ のとき、

$$p_{\text{PD}}(k_z) \rightarrow \frac{\pi D^4}{8} \tag{6.4.4}$$

となります。 (補足 6.4.B)

ピーク形状図形 $p_{\text{PD}}(k_z)$ の面積は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_{\text{PD}}(k_z) dk_z = \frac{\pi D^3}{6} \tag{6.4.5}$$

となります。 (補足 6.4.C)

式 (6.4.3) で表される回折ピーク形状を Figure 6.4.3 に図示します。

任意のピークの形状について、面積と高さの等しい長方形の幅を**積分幅** integral breadth と呼びます。直径 D の球形結晶子について、有限なサイズによる回折ピーク形状の積分幅は $\frac{\pi D^3/6}{\pi D^4/8} = \frac{4}{3D}$ になります。

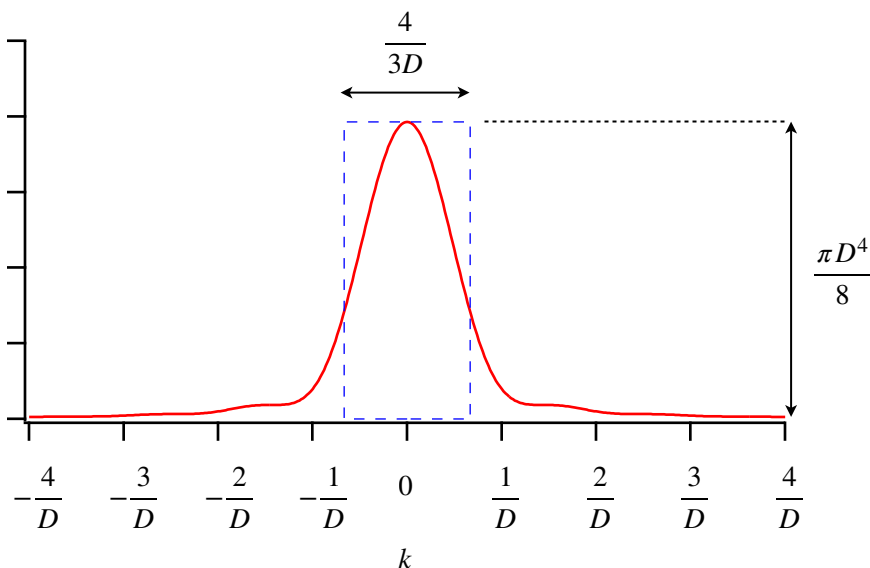


Figure 6.4.3 直径 D の球形結晶粒からの回折ピーク形状 (赤実線)。

青破線はこのピーク図形と面積も高さも等しい長方形で、幅が $4/3D$ になる。

6-5 結晶子の大きさの分布の効果 Effect of crystallite size distribution

6-4節まで、結晶の粒がすべて「同じ形」で「同じ大きさ」の場合の回折ピーク形状が求められるらしいことを示しました。しかし、現実の粉末試料では、粒子の大きさや形状は必ず統計的な分布を持っています。その効果は、ピーク形状に影響を与えます。

ここでも結晶粒（結晶子 crystallite）の形状が球形であることを仮定して、直径 D が統計的な分布を持つ場合について扱います。（補足 6.5.A）

大きさの分布 size distribution の確率密度関数が $f_{SD}(D)$ で表されるとします。粒子の大きさの統計分布モデルには数種類ありますが、たとえば「対数正規分布 log-normal distribution」という分布の確率密度関数は

$$f_{SD}(D; m, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega}D} \exp\left[-\frac{(\ln D - \ln m)^2}{2\omega^2}\right] \quad (6.5.1)$$

のような数式で表されます。ここで m はメジアン径、 ω は対数尺度での標準偏差を意味します。（補足 6.5.B）

一つの結晶からの回折ピークの積分強度は、体積あるいは D^3 に比例し、一方ピークの高さは D^4 に比例します。このことから、 N 個の粒子のうちの j 番目の粒子の大きさを D_j と

すれば、全体からの回折ピークの積分強度は粒径の 3 乗の平均 $\langle D^3 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N D_j^3$ に比例

し、ピークの高さは $\langle D^4 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N D_j^4$ に比例します。粒子の大きさの分布がどのような分布関数に従うかによって、結晶粒の集合体からの回折ピーク形状は変化しますが、積分幅

integral breadth は積分強度と高さの比で定義されるので、どのような確率分布によるかは関係なく $\frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle}$ で決まります。粒径の 4 乗の平均と 3 乗の平均との比は**体積加重平均粒径**

径 volume weighted average diameter $\langle D \rangle_V$ と呼ばれ、

$$\langle D \rangle_V \equiv \frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle} \quad (6.5.2)$$

という式で定義されます。

結晶粒の形状が球形とみなせる場合には、散乱ベクトル長 K を横軸に取ったときの積分幅は

$$\beta = \frac{4}{3\langle D \rangle_V} \quad (6.5.3)$$

と表されます。波長を λ 、回折角を 2θ としたときに、

$$K = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (6.5.4)$$

の関係があることから、

$$\Delta K = \frac{2 \cos \theta}{\lambda} \Delta \theta = \frac{(\Delta 2\theta) \cos \theta}{\lambda} \quad (6.5.5)$$

の関係が導かれます。球形結晶子の集合体についての測定で求められる回折ピークの積分幅 β をラジアン単位で表せば、体積加重平均粒径 $\langle D \rangle_V$ との間に

$$\langle D \rangle_V = \frac{4\lambda}{3\beta \cos \theta} \quad (6.5.6)$$

の関係が成り立ちます。式 (6.5.6) を用いれば、回折ピークの積分幅から体積加重平均粒径（体積加重平均結晶子径）が求まることとなります。

シェラーの式 Scherrer equation は、回折ピークの線幅から結晶子径を見積もるために用いられ、一般的には、以下の式で表されます (Scherrer, 1918)。 (補足 6.5.C)

$$D = \frac{K_{\text{Scherrer}} \lambda}{(\Delta 2\theta) \cos \theta} \quad (6.5.7)$$

式 (6.5.7) の $\Delta 2\theta$ は回折ピークの線幅をラジアン単位で表したものであり、 K_{Scherrer} はシェラー定数 Scherrer constant と呼ばれます。シェラー定数 K_{Scherrer} の値としては、0.94 または 0.89, 0.9 という値の使われる例が多いようです (Wong-Ng, 2019)。シェラー定数は粒子の形状によっても変わりますが、線幅 $\Delta 2\theta$ として積分幅を使うか半値全幅をつかうか、ピーク形状関数モデルとしてどのような関数を使うかによっても変わります (Patterson, 1939)。式 (6.5.7) で用いられる線幅として積分幅を用いれば、サイズ分布によらず体積加重平均径に相当する値が得られます。

補足 6

(補足 6.4.A) 球形結晶子の回折ピーク形状の導出過程 (↔)

式 (6.4.3) に示すように、

$$\begin{aligned} p_{\text{PD}}(k_z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |H(\mathbf{k})|^2 dk_x dk_y = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} + z\mathbf{e}_z) d\mathbf{v} \right] \exp(2\pi i k_z z) dz \\ &= \int_{-D}^D \frac{\pi}{6} \left(D^3 - \frac{3D^2|z|}{2} + \frac{|z|^3}{2} \right) \exp(2\pi i k_z z) dz \\ &= \frac{\pi}{3} \int_0^D \left(D^3 - \frac{3D^2z}{2} + \frac{z^3}{2} \right) \cos(2\pi k_z z) dz \end{aligned} \quad (6.4.A.1)$$

となります。 $k_z = k$ と置き換えて、

$$p_{\text{PD}}(k) = \frac{\pi}{3} \int_0^D \left(D^3 - \frac{3D^2z}{2} + \frac{z^3}{2} \right) \cos(2\pi k z) dz$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\pi}{3} \left\{ \left[\left(D^3 - \frac{3D^2z}{2} + \frac{z^3 \sin(2\pi kz)}{2 \cdot 2\pi k} \right) \right]_0^D - \frac{3}{4\pi k} \int_0^D (-D^2 + z^2) \cos(2\pi kz) dz \right\} \\
&= \frac{1}{4k} \left\{ \left[-(D^2 - z^2) \frac{\cos(2\pi kz)}{2\pi k} \right]_0^D - \frac{1}{\pi k} \int_0^D z \cos(2\pi kz) dz \right\} \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} - \frac{1}{4\pi k^2} \left\{ \left[\frac{z \sin(2\pi kz)}{2\pi k} \right]_0^D - \frac{1}{2\pi k} \int_0^D \sin(2\pi kz) dz \right\} \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} - \frac{1}{4\pi k^2} \left\{ \frac{D \sin(2\pi kD)}{2\pi k} - \frac{1}{2\pi k} \left[-\frac{\cos(2\pi kz)}{2\pi k} \right]_0^D \right\} \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} - \frac{1}{4\pi k^2} \left[\frac{D \sin(2\pi kD)}{2\pi k} + \frac{\cos(2\pi kD) - 1}{4\pi^2 k^2} \right] \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} - \frac{1}{4\pi k^2} \left[\frac{D \sin(2\pi kD)}{2\pi k} - \frac{\sin^2(\pi kD)}{2\pi^2 k^2} \right] \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} \left[1 - \frac{D \sin(2\pi kD)}{\pi kD} + \frac{\sin^2(\pi kD)}{\pi^2 k^2 D^2} \right] \tag{6.4.A.2}
\end{aligned}$$

さらに $s \equiv 2\pi kD$ とすれば,

$$p_{\text{PD}}(k) = \frac{\pi D^4}{2s^2} \left(1 - \frac{2}{s} \sin s + \frac{4}{s^2} \sin^2 \frac{s}{2} \right) \tag{6.4.A.3}$$

の表現が得られます。 (↔)

(補足 6.4.B) 球形結晶子回折ピーク形状関数のピーク値 (↔)

直径 D の球形結晶子の回折ピーク形状は、式 (6.4.3) のように $s = 2\pi kD$ として、函数

$$p_{\text{PD}}(k) = \frac{\pi D^4}{2s^2} \left(1 - \frac{2}{s} \sin s + \frac{4}{s^2} \sin^2 \frac{s}{2} \right) \tag{6.4.B.1}$$

のように表されます。函数 $p_{\text{PD}}(k)$ は $k = 0$ にピークを持ちますが、式 (6.4.B.1) の形式は、 $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$ の関係を使っても「ゼロをゼロで割る」関係は消えません。

式 (6.4.B.1) を級数展開すれば、

$$\begin{aligned}
p_{\text{PD}}(k) &\sim \frac{\pi D^4}{2s^2} \left[1 - \frac{2(s - s^3/6 + s^5/120 - \dots)}{s} + 4 \left(\frac{s/2 - s^3/48 + s^5/3840 - \dots}{s} \right)^2 \right] \\
&= \frac{\pi D^4}{2s^2} \left[1 - 2 \left(1 - \frac{s^2}{6} + \frac{s^4}{120} - \dots \right) + \left(1 - \frac{s^2}{24} + \frac{s^4}{1920} - \dots \right)^2 \right] \\
&= \frac{\pi D^4}{2s^2} \left(1 - 2 + \frac{s^2}{3} - \frac{s^4}{60} + \dots + 1 - \frac{s^2}{12} + \frac{s^4}{576} + \frac{s^4}{960} - \dots \right) \\
&= \frac{\pi D^4}{2s^2} \left(\frac{s^2}{3} - \frac{s^2}{12} - \frac{s^4}{60} + \frac{s^4}{576} + \frac{s^4}{960} + \dots \right)
\end{aligned}$$

$$= \frac{\pi D^4}{2} \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{12} - \frac{s^2}{60} + \frac{s^2}{576} + \frac{s^2}{960} + \dots \right)$$

$$\xrightarrow{s \rightarrow 0} \frac{\pi D^4}{8} \quad (6.4.B.2)$$

となることがわかります。 (↔)

(補足 6.4.C) 球形結晶子回折ピーク形状関数の面積 (↔)

直径 D の球形結晶子の回折ピーク形状は、式 (6.4.3) のように $s = 2\pi kD$ として、函数

$$p_{PD}(k) = \frac{\pi D^4}{2s^2} \left(1 - \frac{2}{s} \sin s + \frac{4}{s^2} \sin^2 \frac{s}{2} \right) \quad (6.4.3)$$

のように表されます。

球形結晶子の回折ピーク形状関数 $p_{PD}(k)$ の囲む面積 S_{PD} は、式 (6.4.3) の積分を解いても良いのかもしれませんが、ここでは別の方法で面積 S_{PD} を求めます。

式 (6.3.5) の関係

$$p_{PD}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |H(\mathbf{k})|^2 dk_x dk_y \quad (6.3.5)$$

から、

$$S_{PD} = \int_{-\infty}^{\infty} p_{PD}(k_z) dk_z = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |H(\mathbf{k})|^2 dk_x dk_y dk_z \quad (6.4.C.2)$$

と表されます。

式 (6.2.12) の関係

$$|H(\mathbf{k})|^2 = \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dv dv' \quad (6.2.12)$$

を使えば、式 (6.4.C.2) は

$$\begin{aligned} S_{PD} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dv dv' dk_x dk_y dk_z \\ &= \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dk_x dk_y dk_z \right] dv dv' \\ &= \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \delta^3(\mathbf{r}) dv dv' \\ &= \int_{\mathcal{R}^3} [V(\mathbf{r})]^2 dv \end{aligned} \quad (6.4.C.3)$$

と書き換えられますが、6-2節で定義したように、体積函数 $V(\mathbf{r})$ は、球の内部で1、外部で0の値をとる函数としているので、式 (6.4.C.3) の代わりに

$$S_{PD} = \int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r}) dv \quad (6.4.C.4)$$

と書いても同じことです。式 (6.4.C.4) の右辺は球の体積を意味するので、

$$S_{\text{PD}} = \int_{-\infty}^{\infty} p_{\text{PD}}(k_z) dk_z = \frac{\pi D^3}{6} \quad (6.4.C.5)$$

という関係が導かれます。 (↔)

(補足 6.5.A) 球形結晶子の仮定 (↔)

物質によって、あるいは結晶化の方法によって、極端に微小な結晶であっても特定の結晶軸に沿って細長く成長しがちになったり、特定の結晶面が広く成長しがちになる場合があります。ただし、結晶方位に対する結晶形態の異方性があるとしても、その異方性の特徴が楕円体 ellipsoid の軸比として表現されるのであれば、球形 sphere を仮定した形式に尺度化を施せば対応できるはずです。

結晶構造の対称性によっても変わりますが、たとえば **c** 軸に沿って細長く成長した粒子の集合体であれば、 $00l$ 反射は有限サイズ効果による線幅広がり弱く、 $hk0$ 反射は有限サイズ効果による線幅広がり強く現れるという非等方的な線幅の広がりが見られる場合があります。

球形粒子以外に立方体 cube と正四面体 regular tetrahedron, 正八面体 regular octahedron については、サイズ効果による回折線幅の広がり求められています(Langford & Wilson, [1978](#))。ただそのこと自体には特別に実用的な意味があるというわけではありません。 (↔)

(補足 6.5.B) 粒子サイズの統計分布モデル (↔)

粒子サイズの統計分布に用いられる統計分布モデルとしては、**ロジン・ラムラー分布** Rosin-Rammler distribution (Rosin & Rammler, [1933](#)) (**ワイブル分布** Weibull distribution (Weibull, [1951](#))) , **ガンマ分布** Gamma-distribution, **対数正規分布** log-normal distribution, **一般化ガンマ分布** generalized Gamma-distribution などが知られています。ガンマ分布は粒子の形成のプロセスに数学的な意味づけをできそうな性格を持ちますが、極端に広がったサイズ分布を再現することはできないので、実際に使われる例は多く無いようです。他の分布は「観測結果と良く合いそうだ」ということから用いられるだけで、いずれも明確な理論的な根拠があるわけではありません。 (↔)

(補足 6.5.C) シェラー式とデバイ・シェラー式 (↔)

シェラー式 Scherrer equation は、「デバイ・シェラー式 Debye-Scherrer equation」と間違っって呼ばれる場合が多いが、そもそも「デバイ・シェラー式」というものは存在しないという意見があります (Holtzwarth & Gibson, [2011](#))。 (↔)

(補足 6.5.D) シェラー定数 (↔)

シェラー定数の解釈については混乱があるようですが、シェラー (Scherrer, [1918](#)) は

$$h = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \cdot \frac{1}{\cos \theta} \quad (6.5.C.1)$$

という表現を用いており、 h を半値全幅とし、 λ は X 線の波長、 Λ は立方体形状の結晶の一辺の長さ、 2θ は回折角に相当する値としています (Leoni, [2019](#))。

散乱ベクトルが立方体の一辺に平行として、[第 5 章](#)で扱ったストークス・ウィルソンに沿って計算を進めます。体積関数 $V(\mathbf{r})$ の自己相関に相当する値は

$$\int_{\mathcal{R}^3} V(\mathbf{r})V(\mathbf{r} + z\mathbf{e}_z) dv = \Lambda^2 \begin{cases} (1 - |z|/\Lambda) & [|z| < \Lambda] \\ 0 & [|z| \geq \Lambda] \end{cases} \quad (6.5.C.2)$$

のように表されます。式 (6.5.C.2) で表される函数のフーリエ変換は

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Lambda^2 \begin{cases} (1 - |z|/\Lambda) & [|z| < \Lambda] \\ 0 & [|z| \geq \Lambda] \end{cases} e^{2\pi i k_z z} dz &= \Lambda^2 \int_{-\Lambda}^{\Lambda} \left(1 - \frac{|z|}{\Lambda}\right) e^{2\pi i k_z z} dz \\ &= 2\Lambda^2 \int_0^{\Lambda} \left(1 - \frac{z}{\Lambda}\right) \cos(2\pi k_z z) dz \\ &= 2\Lambda^2 \left\{ \left[\frac{1}{2\pi k_z} \left(1 - \frac{z}{\Lambda}\right) \sin(2\pi k_z z) \right]_0^{\Lambda} + \frac{1}{2\pi k_z \Lambda} \int_0^{\Lambda} \sin(2\pi k_z z) dz \right\} = \frac{\Lambda}{\pi k_z} \int_0^{\Lambda} \sin(2\pi k_z z) dz \\ &= \frac{\Lambda}{\pi k_z} \left[-\frac{\cos(2\pi k_z z)}{2\pi k_z} \right]_0^{\Lambda} = \frac{\Lambda}{2\pi^2 k_z^2} [1 - \cos(2\pi k_z \Lambda)] = \frac{\Lambda \sin^2(\pi k_z \Lambda)}{\pi^2 k_z^2} \end{aligned} \quad (6.5.C.3)$$

となります。式 (6.5.C.3) で表される函数を k_z について積分した値は、式 (6.5.C.2) から Λ^2 となるはずだから、規格化されたピーク形状函数としては

$$f_{\text{Laue}}(k_z; \Lambda) = \frac{\sin^2(\pi k_z \Lambda)}{\pi^2 k_z^2 \Lambda} \quad (6.5.C.4)$$

の形式が得られます。この形式は、第5章で扱ったラウエ函数 Laue function の特定の逆格子点近傍の形状に相当し、ここではこれも便宜的にラウエ函数と呼ぶことにします。また、このラウエ函数のピーク値は

$$\lim_{k_z \rightarrow 0} f_{\text{Laue}}(k_z; \Lambda) = \lim_{k_z \rightarrow 0} \frac{\sin^2(\pi k_z \Lambda)}{\pi^2 k_z^2 \Lambda} = \Lambda \lim_{k_z \rightarrow 0} \frac{\sin^2(\pi k_z \Lambda)}{\pi^2 k_z^2 \Lambda^2} = \Lambda \quad (6.5.C.5)$$

となるので積分幅は $1/\Lambda$ となります。シェラーの式 (6.5.C.1) は、ラウエ函数を積分幅の等しいガウス型函数

$$f_{\text{Gauss}}(k_z; \Lambda) = \Lambda \exp(-\pi k_z^2 \Lambda^2) \quad (6.5.C.6)$$

で近似する考え方に基づいています。Figure 6.5.C.1 にラウエ函数と積分幅の等しいガウス型函数を重ねて示します。

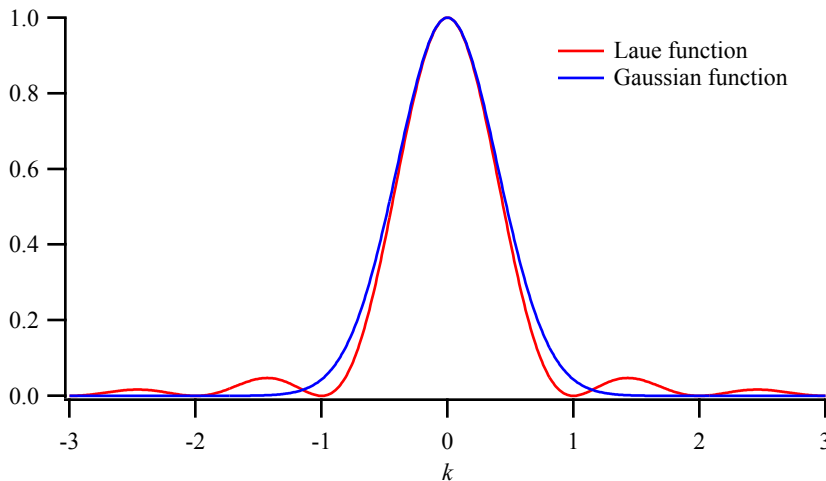


Figure 6.5.C.1 積分幅の等しいラウエ函数とガウス型函数

式 (6.5.C.6) で表されるガウス型関数の半値全幅 full width at half maximum は,

$$h = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Lambda} \quad (6.5.C.7)$$

と表されます。このことは、式 (6.5.C.6) の k_z に半値半幅の値 $\sqrt{(\ln 2)/\pi}/\Lambda$ を当てはめれば

$$f_{\text{Gauss}}\left(\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Lambda}; \Lambda\right) = \Lambda \exp(-\ln 2) = \frac{\Lambda}{2} \quad (6.5.C.8)$$

となることから確かめることができます。 $2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \approx 0.939437$ なので、このようにすれば、シェラー定数を $K_{\text{Scherrer}} = 0.94$ と解釈することは可能です。この値は直径 D の球形結晶子の場合に積分幅が $4/3D \approx 1.33/D$ と表されることと、かなりかけ離れているように思われるかもしれませんが、直径 D の球と体積の等しい立方体の一辺の長さは $\sqrt[3]{\frac{\pi}{6}} D \approx 0.806 D$ となるので、同じ体積で比較すれば、極端に大きな違いになるわけではありません。 (↔)

参考文献6

- Holzwarth, U. & Gibson, N. (2011). “The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’,” *Nat. Nanotechnol.* **6**, 534. [doi: [10.1038/nnano.2011.145](https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145)] (↔)
- Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. (1978). “Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size,” *J. Appl. Crystallogr.* **11**, 102–113. [doi: [10.1107/s0021889878012844](https://doi.org/10.1107/s0021889878012844)] (↔)
- Leoni, M. (2019). “Chapter 5.1. Domain size and domain-size distributions,” *International Tables for Crystallography, Volume H, Powder diffraction*, pp. 524–537. [doi: [10.1107/97809553602060000115](https://doi.org/10.1107/97809553602060000115)] (↔)
- Patterson, A. I. (1939). “The Scherrer formula for X-ray particle size determination,” *Phys. Rev.* **56**, 978–982. [doi: [10.1103/PhysRev.56.978](https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978)] (↔)
- Rosin, P. & Rammler, E. (1933), “The laws governing the fineness of powdered coal”, *J. Inst. Fuel*, **7**, 29-36. (↔)
- Scherrer, P. (1918). “Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1918, 98–100. [URL: <http://eudml.org/doc/59018>] (↔)
- Stokes, A. R. & Wilson, A. J. C. (1942). “A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines,” *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **38**, 313–322. [doi: [10.1017/s0305004100021988](https://doi.org/10.1017/s0305004100021988)] (↔)
- Weibull, W. (1951). “A statistical distribution function of wide applicability”, *J. Appl. Mech.-Trans. ASME*, **18**, 293-297. (↔)
- Wong-Ng, W. (2019). “Section 7.8.3.2.2. Crystallite size,” *International Tables for Crystallography, Volume H, Powder diffraction*, pp. 815–816. [doi: [10.1107/97809553602060000115](https://doi.org/10.1107/97809553602060000115)] (↔)