

サイズが対数正規分布に従う球形結晶粒からの理論回折ピーク形状

井田 隆

ida.takashi@nitech.ac.jp

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 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

1. はじめに

結晶の粒が小さいと粉末回折ピークの幅が広がり、逆にその広がりの大きさから結晶粒径を見積もることができるということは良く知られています。ところで、実際には「粒の集まり」には「小さめの粒」もあれば「大きめの粒」も混じっていますよね？こんなことは当たり前のことですが、現実の結晶粒のサイズが統計的な分布を持っていることを回折ピークの線幅の広がりを解析する場合にどのように考慮すれば良いかについて、明確な議論が行われるようになったのはつい最近のことです (Langford *et al.*, 2000; Ungár *et al.*, 2001; Popa & Balzar, 2002; Ida *et al.*, 2003)。意外なことのようにも思えますが、これには理由があります (このことについては後で詳しく述べたいと思います)。

原理的に、「サイズ効果により広がった回折ピーク強度曲線」について、その「積分強度とピーク値の比」として定義される「積分幅」からは、サイズ分布の如何に関わらず「体積加重平均粒径」が見積もられます (Guinier, 1963)。このことは、以下のように説明されます。

1つの結晶粒からの回折ピークの積分強度は「結晶粒の体積」に比例します。一方、回折ピークの幅は「回折ベクトルの方向に沿った結晶粒サイズの逆数」に比例します。仮に回折ベクトルの方向に沿った寸法を $D_{//}$ 、それと垂直な方向に沿った寸法を D_{\perp} とすれば、体積は $D_{//}D_{\perp}^2$ に比例し、ピーク強度は $D_{//}^2D_{\perp}^2$ に比例します。1つの結晶粒からの回折の積分強度とピーク値にはそれぞれ加性 (全体の性質が成分の性質の和として表されること) が成り立つので、例えば N 個の結晶粒の集合体からの回折ピークについて全体の積分幅 B_{total} が

$$B_{\text{total}} \propto \frac{D_{//,1}D_{\perp,1}^2 + D_{//,2}D_{\perp,2}^2 + \cdots + D_{//,N}D_{\perp,N}^2}{D_{//,1}^2D_{\perp,1}^2 + D_{//,2}^2D_{\perp,2}^2 + \cdots + D_{//,N}^2D_{\perp,N}^2} \quad (1.1)$$

という式で表され、この式の右辺の逆数は体積加重平均粒径に対応します。シェラー Scherrer の方法やウィリアムソン-ホール Williamson-Hall 法 (Williamson & Hall, 1953) による結晶粒径評価はこのことに基づいています。

一方、「『規格化された回折ピーク強度曲線』のフーリエ変換の原点付近での傾き」 (フーリエ初期スロープ) からは、面積加重平均粒径が求められます。このことも、1つの結晶粒からの回折強度曲線のフーリエ変換の傾きがサイズの逆数に比例すること、その傾きに加性が成り立つことから、全体のフーリエ初期スロープ A_{total} が

$$A_{\text{total}} \propto \frac{D_{\perp,1}^2 + D_{\perp,2}^2 + \cdots + D_{\perp,N}^2}{D_{//,1}D_{\perp,1}^2 + D_{//,2}D_{\perp,2}^2 + \cdots + D_{//,N}D_{\perp,N}^2} \quad (1.2)$$

という式で表されることに対応しています。フーリエ初期スロープを実験的に求めるため

には、ウォーレン-エーバーバツハ Warren-Averbach の方法 (Warren & Averbach, 1950) と呼ばれる解析方法が用いられることが多いようです。

一般的に結晶粒サイズの統計分布は非対称な分布なので、体積加重平均粒径と面積加重平均粒径の違いから分布の広がりについての情報が得られます。特にサイズが対数正規分布という分布に従うと仮定して良い場合には、2つの異なる平均粒径から、分布の幅を一意に決定することができます。しかし Warren-Averbach の方法は、基本的に「孤立した回折ピーク」にしか適用できません。したがって、回折ピーク形状分析による粒径分布の評価は、もしできるとしても立方晶など回折パターンが単純なものに対象が限定されるものでした。

しかし、例えば「結晶粒が球形でそのサイズ分布が対数正規分布に従う」というところまで仮定することが許されるのなら、「理論回折ピーク形状を直接実験データにあてはめて最適なパラメータを決定する」という単純な操作で、平均的な結晶粒サイズだけでなくサイズ分布の広がり的大小まで評価することができます。

もちろん、「結晶粒が球形である」という仮定も、「サイズ分布が対数正規分布に従う」という仮定も、モデル化の対象を特殊な場合にのみ限定する意味合いを含んでいることは否定できません。そのために、仮に「対数正規分布に従う球形結晶粒の厳密な理論回折ピーク形状の形式」が導かれたとしても、それは一般性のないモデルにとどまってしまう、あまり有効ではないのではないかと疑問視される傾向があったように思われます。

しかし、球形を仮定したモデルから楕円体形状へ拡張することは容易なので、扁平な形状や棒状の形状にも、近似的には対応できます。また、電子顕微鏡で撮影された粒子像や、レーザー回折散乱法によって推定される粒子サイズ分布などを詳しく調べると、現実の粒子サイズ分布が対数正規分布に近い場合が非常に多いこと、あるいは「拡散律速の凝集過程 diffusion-limited agglomeration」で対数正規サイズ分布が理論的に予測されることなど、対数正規サイズ分布モデルがかなり一般性を持っていることを示す事実も多いのです。

この記事では、対数正規サイズ分布にしたがう球形結晶粒からの理論回折ピーク形状に関する最近の報告について解説し、統計的なサイズ分布を持った有限な結晶粒からの回折ピーク形状をどのように解釈するべきかについても述べたいと思います。

2. 理論回折ピーク形状

2. 1 球形結晶粒からの理論回折ピーク形状

実測の粉末X線回折ピーク形状を詳しく分析して結晶粒径やその分布を評価するためには、「結晶粒の大きさや形状によって理論的な回折ピーク形状がどのように変化するか」をはじめに明らかにしておく必要があるでしょう。

ストークス-ウィルソン Stokes-Wilson の理論によれば、原理的には任意の形状の結晶粒からの理論回折ピーク形状を求めることができるはずですが、実際に粉末回折ピークの幅から結晶粒径を求める場合には、結晶粒が球形であるという仮定をおくことが現実的でしょう。結晶粒が球形ではない場合にそのような仮定を適用しても良いかという疑問は当然ですが、そのような場合でも特定の回折ピークの線幅から見積もられる「粒径」は、そ

の回折ベクトルの方向に沿った「楕円体形状を仮定した平均的な寸法」というはっきりした意味を持ちます。例えば、111 反射ピークの線幅から結晶粒径を見積もった場合に、それは「逆格子空間で定義される (111) 方向に沿った平均的な寸法」を意味します。

直径 D の球形結晶粒からの理論回折ピーク形状を、散乱ベクトル長 k の関数として表すと、

$$p_s(k;D) = \frac{\pi D^4}{2s^2} \left[1 - \frac{2 \sin s}{s} + \frac{4 \sin^2(s/2)}{s^2} \right] \quad (2.1)$$

となります (Langford & Wilson, 1978)。ただし、ここで $s = 2\pi kD$ と定義します。散乱ベクトル長 k と回折角 2θ の間には、X線の波長を λ とすると、

$$k = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.2)$$

の関係があります。式 (2.1) の回折ピーク形状関数は以下の関係を満たします。

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_s(k;D) dk = \frac{\pi D^3}{6} \quad (2.3)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} p_s(k;D) = \frac{\pi D^4}{8} \quad (2.4)$$

つまり、積分強度は粒子の体積 $\frac{\pi D^3}{6}$ に等しく、ピーク値は $\frac{\pi D^4}{8}$ という値をとる形式になっています。面積 (k についての積分) が 1 になるように規格化されたピーク形状関数の形式は

$$f_s(k;D) = \frac{3D}{s^2} \left[1 - \frac{2 \sin s}{s} + \frac{4 \sin^2(s/2)}{s^2} \right] \quad (2.5)$$

となります。当然ながら

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_s(k;D) dk = 1 \quad (2.6)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_s(k;D) = \frac{3D}{4} \quad (2.7)$$

の関係があります。図 1 に球形結晶粒からの理論回折ピーク形状を示します。

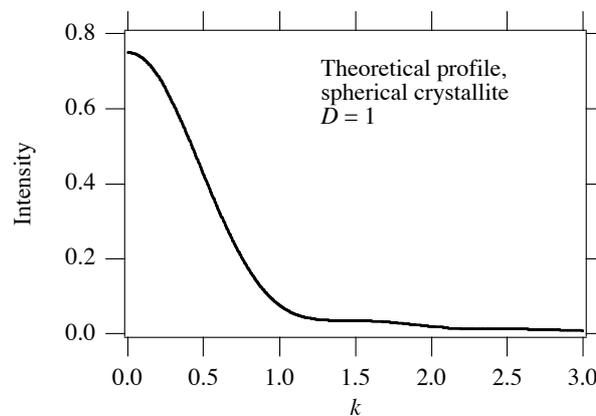


図 1 球形結晶粒からの理論回折ピーク形状

任意のピーク形状に対して積分幅 integral breadth は「積分強度とピーク値の比」として定義されます。つまり、積分幅とは、ピーク形状関数と面積も高さも等しい長方形を描い

た時の長方形の幅を意味します。「式 (2.3) と (2.4) 」あるいは「式 (2.6) と (2.7) 」から、球形結晶粒の回折ピーク形状について、横軸に散乱ベクトル長 k を取ったときの積分幅 B_s は粒の直径 D によって一意的に決まり、

$$B_s = \frac{4}{3D} \quad (2.8)$$

で与えられることがわかります。

一般に、「規格化されたピーク形状関数のフーリエ変換」の原点での傾き（フーリエ初期スロープ Fourier initial slope）もピーク形状の幅を特徴づけるパラメータです。ただし、積分幅がピーク近傍の形状で決まるのに対して、フーリエ初期スロープはむしろ「ピークの裾の減衰の遅さ」を表すものになります。

「球形結晶粒からの理論回折ピーク形状」のフーリエ変換は以下の簡単な式で表されます。

$$F_s(L) = \int_{-\infty}^{\infty} f_s(k) \exp(2\pi i k L) dk = \begin{cases} 1 - \frac{3|L|}{2D} + \frac{|L|^3}{2D^3} & [|L| < D] \\ 0 & [|L| \geq D] \end{cases} \quad (2.9)$$

したがって、球形結晶粒のフーリエ初期スロープは

$$A_s = -\left(\frac{\partial F_s(L)}{\partial L} \right)_{L \rightarrow 0} = \frac{3}{2D} \quad (2.10)$$

という式で与えられます。

2. 2 対数正規分布

結晶性の粉末も多結晶試料も、現実の結晶粒径は統計的な分布を持っています。どのような統計分布に従うかは試料の製造プロセスにもよりますが、微粒子の集合体における粒子サイズの分布は、多くの場合に対数正規分布 log-normal distribution に近い分布に従うことが知られています。

中位数（メジアン） m 、対数標準偏差 ω で特徴づけられる対数正規分布の密度関数は

$$f_{LN}(D; m, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D \omega} \exp\left\{ -\frac{[\ln(D/m)]^2}{2\omega^2} \right\} \quad (2.11)$$

累積度数分布関数 cumulative distribution は

$$F_{LN}(D; m, \omega) = \int_0^D f_{LN}(x; m, \omega) dx = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[-\frac{\ln(D/m)}{\sqrt{2}\omega} \right] \quad (2.12)$$

で与えられます。ただし、ここで $\operatorname{erfc}(x)$ は誤差補関数と呼ばれる特殊関数であり、

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (2.13)$$

で定義されます。誤差補関数はデータ解析ソフトウェアには初めから組み込まれていることが多いですし、コンピュータを使った計算のしかたは良く知られています (Press *et al.*,

1986) ので、自力で計算するのも困難ではありません。図 2 に対数正規分布の密度関数を図示します。

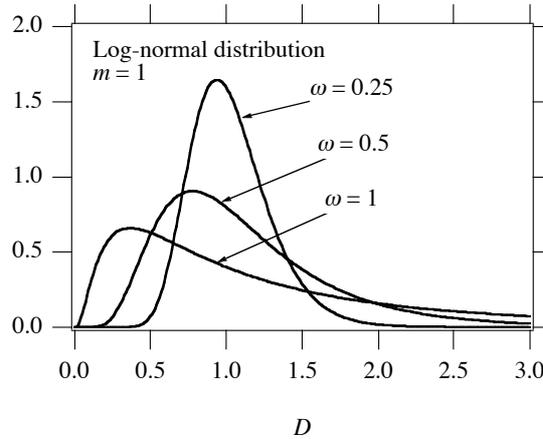


図 2 対数正規サイズ分布。中位数（メジアン）を 1 とする。

対数正規分布密度関数は以下の式で表されるような性質を持ちます。

$$D^j f_{\text{LN}}(D; m, \omega) = m^j \exp\left(\frac{j^2 \omega^2}{2}\right) f_{\text{LN}}(D; m \exp(j\omega^2), \omega) \quad (2.13)$$

したがって、対数正規分布の j 次のモーメント（変数の j 乗の平均）は以下のような式で表されます。

$$\begin{aligned} \langle D^j \rangle &\equiv \int_0^{\infty} D^j f_{\text{LN}}(D; m, \omega) dD \\ &= m^j \exp\left(\frac{j^2 \omega^2}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

さらに、以下のような性質が導かれます。

$$\text{算術平均：} \quad \langle D \rangle = m \exp(0.5\omega^2) \quad (2.15)$$

$$\text{分散：} \quad \sigma^2 = \langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2 = \langle D \rangle^2 [\exp(\omega^2) - 1] \quad (2.16)$$

$$\text{面積加重平均：} \quad \langle D \rangle_A \equiv \frac{\langle D^3 \rangle}{\langle D^2 \rangle} = m \exp(2.5\omega^2) \quad (2.17)$$

$$\text{体積加重平均：} \quad \langle D \rangle_V \equiv \frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle} = m \exp(3.5\omega^2) \quad (2.18)$$

2. 3 対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒からの理論回折ピーク形状（SLN プロファイル）

ここでは対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒からの理論回折ピーク形状（SLN プロファイル）の数学的な形式について詳しく述べます。

サイズの異なる結晶粒の集合体からの回折ピーク形状は、それぞれの結晶粒からの回折強度の和で表されます。したがって、対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒からの回折ピーク形状（SLN プロファイル）は、

$$\begin{aligned}
p_{\text{SLN}}(k; m, \omega) &= \int_0^{\infty} p_{\text{S}}(k; D) f_{\text{LN}}(D; m, \omega) dD \\
&= \int_0^{\infty} \frac{\pi D^3}{6} f_{\text{S}}(k; D) f_{\text{LN}}(D; m, \omega) dD \\
&= \frac{\pi m^3}{6} \exp(4.5\omega^2) \int_0^{\infty} f_{\text{S}}(k; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD
\end{aligned} \tag{2.19}$$

という式で表され、規格化された形式は

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = \int_0^{\infty} f_{\text{S}}(k; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD \tag{2.20}$$

となります。このピーク形状そのものは解析的に解ける形式にはなっていません。しかし、その形状を特徴付ける2つのパラメータ、フーリエ初期スロープ A_{SLN} と積分幅 B_{SLN} は簡単な式で表されます。つまり、フーリエ初期スロープが強度に比例するという関係から、

$$\begin{aligned}
A_{\text{SLN}} &= \int_0^{\infty} \frac{3}{2D} f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD \\
&= \frac{3}{2m} \exp(-2.5\omega^2)
\end{aligned} \tag{2.21}$$

であり、一方、規格化された関数のピーク値が

$$\begin{aligned}
\lim_{k \rightarrow 0} f_{\text{LN}}(k; m, \omega) &= \int_0^{\infty} \frac{3D}{4} f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD \\
&= \frac{3m}{4} \exp(3.5\omega^2)
\end{aligned} \tag{2.22}$$

で表されることから、積分幅は

$$B_{\text{SLN}} = \frac{4}{3m} \exp(-3.5\omega^2) \tag{2.23}$$

となります。さらに、式 (2.17), (2.18) の関係から、

$$A_{\text{SLN}} = \frac{3}{2\langle D \rangle_{\text{A}}} \tag{2.24}$$

$$B_{\text{SLN}} = \frac{4}{3\langle D \rangle_{\text{V}}} \tag{2.25}$$

という関係が成り立ちます。フーリエ初期スロープは面積加重平均粒径、積分幅は体積加重平均粒径と一意に対応することが確認できます。なお、これらの関係は、対数正規分布に限らず任意の確率分布に対しても成立しますが、3/2 や 3/4 などの係数は、球形粒子の直径をサイズの指標とすることからくるものであり、他の形状については異なる係数をとるはずです。

2.4 SLN プロファイルのフーリエ変換

前節で導いた SLN プロファイルは積分の形で表され、この積分を解くことができません。しかし、面白いことに、そのフーリエ変換は解くことができます。なお、ここでは関数 $f(x)$ のフーリエ変換を

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(2\pi i k x) dx \tag{2.26}$$

関数 $F(k)$ の逆フーリエ変換を

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \exp(-2\pi i k x) dk \quad (2.27)$$

と定義することにします。この定義のしかたは結晶学では一般的ですが、数学の公式集などの多くはこれと異なる定義のしかたをしていることを注意してください。ここでの定義に従えば、SLN プロファイル関数のような偶関数（左右対称な関数）について、フーリエ変換と逆フーリエ変換は同一であり、区別する必要がありません。

規格化された SLN プロファイルのフーリエ変換は

$$F_{\text{SLN}}(L; m, \omega) = \int_0^{\infty} f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) \exp(2\pi i k L) dk \quad (2.28)$$

で定義されますが、(2.13) 式の関係を使えば、この式を以下のように変形できます。

$$\begin{aligned} F_{\text{SLN}}(L; m, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} f_S(k; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) \exp(2\pi i k L) dD dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^D \int_{-D}^D F_S(x; D) \exp(-2\pi i k x) dx f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD \exp(2\pi i k L) dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{|x|}^{\infty} F_S(x; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD \exp(2\pi i k (L - x)) dx dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{|x|}^{\infty} F_S(x; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD \delta(x - L) dx \\ &= \int_{|L|}^{\infty} F_S(L; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD \\ &= \int_{|L|}^{\infty} \left(1 - \frac{3|L|}{2D} + \frac{|L|^3}{2D^3} \right) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|/m) - 3\omega^2}{\sqrt{2}\omega} \right) - \frac{3|L|}{4m} \exp(-2.5\omega^2) \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|/m) - 2\omega^2}{\sqrt{2}\omega} \right) \\ &\quad + \frac{|L|^3}{4m^3} \exp(-4.5\omega^2) \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|/m)}{\sqrt{2}\omega} \right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

つまり、SLN プロファイルのフーリエ変換の形式は積分が解けて、誤差補関数を使った解の形式が得られます。図 3 に SLN プロファイルのフーリエ変換 $F_{\text{SLN}}(L; m, \omega)$ の形状が対数分布幅 ω の値に対してどのように変化するかを図示します。

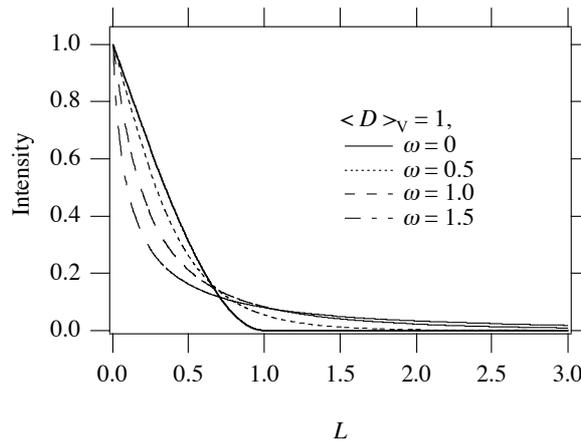


図 3 SLN プロファイルのフーリエ変換。体積加重平均粒径が 1 であるとする。

3. SLNプロファイルの数値計算

SLN プロファイルの Fourier 変換は解けるので、それを逆 Fourier 変換すれば SLN プロファイルが求まります。Fourier 変換の計算は、データが等間隔のときには高速 Fourier 変換 (Fast Fourier Transform; FFT) という巧妙なアルゴリズムを使えるので苦にならないのですが、変数の任意の値に対する関数の値を求めるのにはちょっと難しい面があります。ここではコンピュータを利用した近似的な計算 (数値計算) を使って、SLN プロファイルの正確な値を求める方法について検討します。

3. 1 求積法

「解析的に解けない定積分」で表される式の値を求めるためには、「求積法 quadrature」が用いられます。これは基本的には積分の中身 (被積分関数) の値に定数をかけて足し合わせるだけの単純な作業の繰り返しなので、コンピュータを使えば苦になりません。数値的な計算で積分を求めると言う意味で「数値積分 numerical integral」とも呼ばれます。

求積法は、一般的に

$$\int_a^b f(x)dx \sim \sum_{j=1}^N w_j f(x_j) \quad (3.1)$$

という式で表されます。標本点についての重み $\{w_j\}$ と位置 $\{x_j\}$ の取り方にはいろいろな方法がありますが、最も単純で応用範囲が広いのは

$$w_j = \frac{b-a}{N} \quad (3.2)$$

$$x_j = a + \frac{(b-a)(j-0.5)}{N} \quad (3.3)$$

という形式で表される中点 mid-point 法でしょう。中点法以外にも、台形 trapezoid 法、シンプソン Simpson 法、ロンバーグ Romberg 法、ガウス法 Gauss 法などがありますが (Press et al., 1986), どれも基本的には (3.1) 式を使い、重み $\{w_j\}$ と位置 $\{x_j\}$ の取り方だけが異なるものです。

3. 2 Langford らの方法

SLN プロファイルを数値的に評価する試みは、はじめに Langford ら (2000) によって報告されました。ただし、Langford らの計算は $\omega \leq \sqrt{\ln 1.25} \sim 0.47$ というかなり狭い分布に対象を限定したものでした。計算法の詳細については記述されていませんが、示されている式からは以下のような方法に従っていると推測されます。

SLN プロファイルは

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = \frac{\int_0^\infty D^3 f_S(k; D) f_{\text{LN}}(D; m, \omega) dD}{\int_0^\infty D^3 f_{\text{LN}}(D; m, \omega) dD} \quad (3.4)$$

とも表されます。変数変換 $\text{erfc}(-[\ln(D/m)]/\sqrt{2}\omega)/2 \rightarrow \Lambda$ を用いると、

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = \frac{\int_0^1 D^3 f_S(k; D) d\Lambda}{\int_0^1 D^3 d\Lambda} \quad (3.5)$$

$$D = m \exp(-\sqrt{2}\omega \text{erfc}^{-1}(2\Lambda)) \quad (3.6)$$

と書けます。この形式を求積法で評価する場合、具体的には

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) \cong \frac{\sum_{j=1}^N w_j D_j^3 f_S(k; D_j)}{\sum_{j=1}^N w_j D_j^3} \quad (3.7)$$

$$D_j = m \exp(-\sqrt{2}\omega \text{erfc}^{-1}(2\Lambda_j)) \quad (3.8)$$

という式を用いることになるでしょう。中点法によるならば、

$$w_j = \frac{1}{N} \quad (3.9)$$

$$\Lambda_j = \frac{j-0.5}{N} \quad (3.10)$$

です。対数標準偏差 ω の値が小さいときにはこの方法でも良いのですが、 ω の値が大きときには正確な SLN プロファイルを求めることが困難になります。例えば、この方法で $\omega = 0.5$ の場合について SLN プロファイルを計算した結果を図 4 に示します。図 4 には、厳密なフーリエ解 (図 3) の逆フーリエ変換 (IFT) で求めた値も示しています。求積法の標本点数を増やせば正解に近づきますが、この計算方法では 256 点の求積法を使っても、正しい解からかなり目立ったずれが残ってしまっていることがわかります。

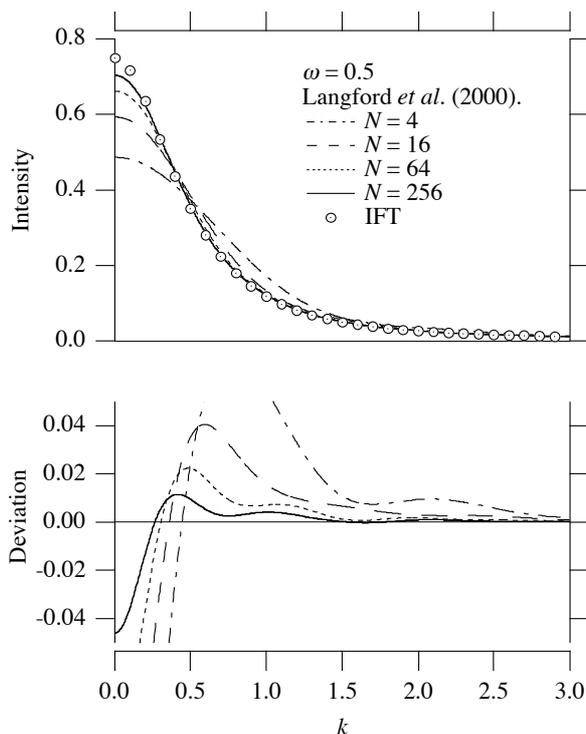


図4 Langford ら (2000) の方法による SLN プロファイルの計算。白丸 (IFT) は厳密なフーリエ解の逆フーリエ変換により計算されたものを示す。

3. 3 Popa & Balzar の方法

Popa & Balzar (2002) は SLN プロファイルの式を

$$\begin{aligned} f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) &= \int_0^{\infty} f_s(k; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD \\ &= m \exp(3.5\omega^2) \int_0^{\infty} \frac{f_s(k; D)}{D} f_{\text{LN}}(D; m \exp(4\omega^2), \omega) dD \end{aligned} \quad (3.11)$$

と変形し, 変数変換 $[\ln(D/m) - 4\omega^2] / \sqrt{2}\omega \rightarrow y$ を用いて,

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = m \exp(3.5\omega^2) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_s(k; D)}{D} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-y^2) dy \quad (3.12)$$

$$D = m \exp(\sqrt{2}\omega y + 4\omega^2) \quad (3.13)$$

とし, この形式をガウス・エルミート法で評価する方法で厳密解を得ることを試みています。この場合,

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) \sim \sum_{j=1}^N \frac{w_j f_s(k; D_j)}{D_j} \quad (3.14)$$

$$D_j = m \exp(\sqrt{2}\omega y_j + 4\omega^2) \quad (3.15)$$

という式を使います。これらの式で $\{w_j\}$ と $\{y_j\}$ はガウス・エルミート法の重みと標本点の位置を表す定数です。具体的な重み $\{w_j\}$ と標本点 $\{y_j\}$ の値は, $N=16$ の場合, 表 1 に示すような値をとります。

表1 16-点 Gauss-Hermite 求積法の重みと標本点位置

j	w_j	y_j
1	1.4978147e-10	-4.68873894
2	1.3094732e-07	-3.86944790
3	1.5300032e-05	-3.17699916
4	5.2598493e-04	-2.54620216
5	7.2669376e-03	-1.95178799
6	4.7284752e-02	-1.38025854
7	1.5833837e-01	-0.82295145
8	2.8656852e-01	-0.27348105
9	2.8656852e-01	0.27348105
10	1.5833837e-01	0.82295145
11	4.7284752e-02	1.38025854
12	7.2669376e-03	1.95178799
13	5.2598493e-04	2.54620216
14	1.5300032e-05	3.17699916
15	1.3094732e-07	3.86944790
16	1.4978147e-10	4.68873894

Popa & Balzar らの方法は、数値積分の計算のための粒径の標本点として体積加重平均粒径付近を密にとることを意味しており、Langford らの方法では算術平均粒径付近を密にとる形式になっているところが違います。このことの効果は絶大で、Popa & Balzar は比較的広い分布の場合についても SLN プロファイルを評価し、 $\omega \leq \sqrt{\ln 7} \sim 1.39$ までの範囲についてそこそこの計算結果を示すことに成功しています。ところが、この結果を見ると、確かに対数分布幅 ω の値がそれほど大きくない範囲では計算結果がかなり正確なようですが、 $\omega \leq \sqrt{\ln 7} \sim 1.39$ の場合には明らかに奇妙な計算結果が示されています。図 5 に Popa & Balzar の方法による $\omega = \sqrt{\ln 7}$ の場合の計算結果を示します。厳密解から遠くない結果が得られていますが、求積法の標本点数が少ない場合にはずれが目立っています。

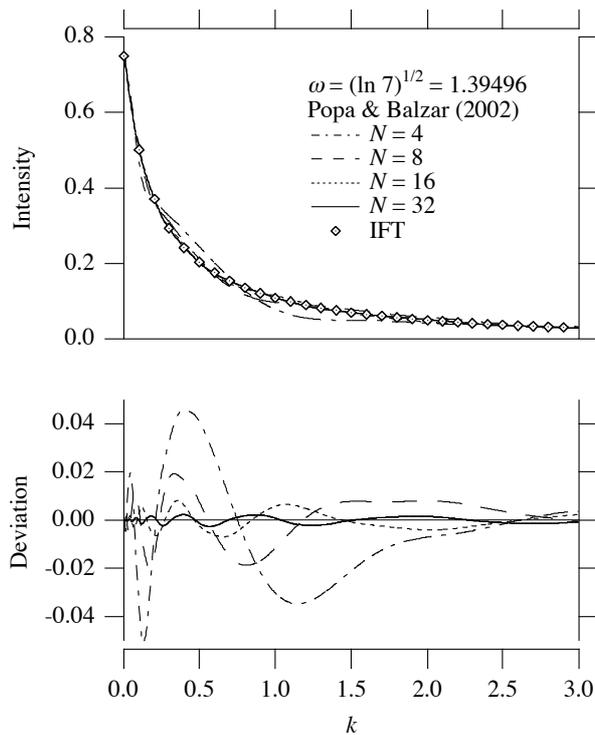


図5 Popa & Balzar (2002) の方法による SLN プロファイルの計算。上図は標本点の数 N を 4, 8, 16, 32 と増やしたときに数値積分の結果得られる SLN プロファイルがどのように変化するかを、厳密 Fourier 解の逆フーリエ変換から得られるプロファイル (IFT) と比較したものである。下図は数値積分による近似解と IFT 解との差をプロットしたものの。

なお、Popa & Balzar は、16-点ガウス・エルミート積分の値を「厳密解」とみなしているのですが、少なくとも $\omega = \sqrt{\ln 7}$ の場合については、目に見えて正しい解からずれていることがわかります。標本点の数を増やせば当然厳密解に近づきますが、32 点まで増やしても厳密解からのずれは 16 点の場合の半分くらいになるだけです。このような挙動は、「ガウスの求積法を使っている効果がまったく現れていない」ことを意味しています。

ガウス・エルミートの求積法は、被積分関数が Gauss 型関数と整級数多項式の積で近似できる場合に良い方法であることが知られています (Press *et al.*, 1986) が、関数 $f_s(k;D)/D$ 、ただし

$$D = m \exp(\sqrt{2}\omega y + 4\omega^2)$$

を y の関数として見た場合、 y の整級数展開は良い近似ではないので、ガウス・エルミートの求積法を使うことの効果が現れないのだと考えられます。さらに、「ガウス・エルミート法の重みと標本点位置を求めるための計算法」は知られています (Press *et al.*, 1986) が、それ自体がやや難しい計算なので、標本点の総数をあまり大きくすることは実際には困難であり、実際に使用できるのは標本点の数がせいぜい 100 点ていどまでの範囲だと思われれます。したがって、Popa & Balzar の方法では、どうがんばっても達成できる精度は 1/100 程度ということになります。その程度の精度で「厳密解」と称するのは、かなり無理があるように思われれます。

以上のように、SLN プロファイルを求積法によって正確に求めることは、特に分布の

幅が広い場合には、かなり困難な問題のようです。

3. 4 高精度な数値計算法

ここでは、はじめにどうして SLN プロファイルを数値計算で評価することが難しいのかについてさらに検討します。

SLN プロファイルは

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = m \exp(3.5\omega^2) \int_0^\infty g(D) f(D) dD \quad (3.16)$$

$$g(D) = \frac{f_s(k; D)}{D} \quad (3.17)$$

$$f(D) = f_{\text{LN}}(D; m \exp(4\omega^2), \omega) \quad (3.18)$$

と表すことができます。関数 $g(x)$ は原点で極大値 $3/4$ を取り、 $x \geq 0$ の範囲で x 軸と囲む面積が $\frac{1}{2k}$ で表されるような関数です。一方、 $f(x)$ は $x = m \exp(4\omega^2)$ 付近で極大となり、 x 軸と囲む面積は 1 です。2つの関数が異なる場所でピークをとるので、これらの積で表される (3.16) 式中の被積分関数 $[g(x)f(x)]$ の積分値を数値的に評価することが本質的に困難なのだと考えられます。

このような状況は、2つのピーク関数の畳み込みを数値的に計算する場合と非常に似かよっています。筆者は2つのピーク関数の畳み込みを数値積分により評価するために、それぞれのピーク関数の原始関数の近似形を利用すれば、精度の高い計算が可能であることを見出しました (Ida, 1998)。ここでは、この方法を SLN プロファイルを計算するために応用することを試みます。

この方法の要点は、

$$S = \int_a^b h(x) dx \quad (3.19)$$

で表される定積分について、原始関数 (不定積分) の近似関数

$$H(x) \sim \int h(x) dx$$

を用いれば、積分変数 x を、

$$\xi = H(x) \quad (3.20)$$

のような関係を満たす変数 ξ に変換して、

$$S = \int_{H(a)}^{H(b)} \frac{h(x)}{H'(x)} d\xi \quad (3.21)$$

という形式が自然に導かれ、この被積分関数 $\frac{h(x)}{H'(x)} \sim 1$ は x について滑らかな関数だとみなせるので、少ない標本点の数でも正確に定積分を評価できるはずであるという単純な予測に基づいています。さらに、二つの関数 $g(x)$, $f(x)$ それぞれの原始関数の近似形がわかっているならば、その積で表される関数 $h(x) = g(x)f(x)$ の原始関数の近似形を自動的に求めることができるということが筆者の方法のポイントとなります。

関数 $g(x)$ を極値と面積の等しい Lorentzian 関数で近似することにすれば、

$$g(x) \sim \frac{3}{4} \left[1 + \left(\frac{3\pi kx}{4} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.22)$$

と書けます。したがって、関数 $g(x)$ の原始関数の粗い近似として

$$\int g(x)dx \sim \frac{1}{\pi k} \arctan\left(\frac{3\pi kx}{4}\right) \equiv G(x) \quad (3.23)$$

が得られます。一方、 $f(x)$ の原始関数は解析的に解くことができ、

$$\int f(x)dx = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(-\frac{\ln(x/m) - 4\omega^2}{\sqrt{2}\omega}\right) \equiv F(x) \quad (3.24)$$

と書けます。定数 A, B を用いて、

$$\xi = G(AF(x) + B) \quad (3.25)$$

という変数変換の形式を用いるとすると、

$$d\xi = AF'(x)G'(AF(x) + B)dx \quad (3.26)$$

という関係があるので、かりに

$$x \sim AF(x) + B$$

という関係が成り立てば、 ξ は $[f(x)g(x)]$ の原始関数の定数倍を（非常に粗くではあります）近似できるとみなせます。すべての x に対して $x = AF(x) + B$ の関係を成立させることはできませんが、被積分関数 $[f(x)g(x)]$ は $x=0$ と $x = m \exp(4\omega^2)$ で大きな値をとるので、この2点の付近だけで近似が成立すること、つまり、

$$\begin{cases} 0 = AF(0) + B \\ m \exp(4\omega^2) = AF(m \exp(4\omega^2)) + B \end{cases} \quad (3.27)$$

が満たされれば良いとすれば、

$$F(0) = 0$$

$$F(m \exp(4\omega^2)) = \frac{1}{2}$$

を使って

$$\begin{cases} A = 2m \exp(4\omega^2) \\ B = 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

となります。つまり、

$$\xi = G(AF(x)) \quad (3.29)$$

$$A = 2m \exp(4\omega^2) \quad (3.30)$$

という変数変換を用いれば良いと考えられるのです。また便宜的に中間変数

$$y = G^{-1}(\xi) = AF(x) \quad (3.31)$$

を定義すれば、求めたい積分は、

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = \frac{\exp(-0.5\omega^2)}{2} \int_{\alpha}^{\beta} \frac{g(x)}{G'(y)} d\xi \quad (3.32)$$

$$\alpha = G(AF(0)) = 0 \quad (3.33)$$

$$\beta = G(AF(\infty)) = G(A) \quad (3.34)$$

という式で表されます。関数 $F(x)$, $G(x)$ は両方とも逆関数が求められる形式であり、

$$F^{-1}(z) = m \exp\left(4\omega^2 - \sqrt{2}\omega \operatorname{erfc}^{-1}(2z)\right) \quad (3.35)$$

$$G^{-1}(z) = \frac{4 \tan(\pi kz)}{3\pi k} \quad (3.36)$$

と表されます。誤差補関数の逆関数 $\operatorname{erfc}^{-1}(z)$ を求めるための C 言語ルーチンを付録に示

します。

最終的に、積分の値を、

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) \sim H_0 \sum_{j=1}^N \frac{w_j g_j}{G'_j} \quad (3.37)$$

$$D_0 = m \exp(4\omega^2) \quad (3.38)$$

$$G_0 = \frac{1}{\pi k} \arctan \frac{3\pi k D_0}{2} \quad (3.39)$$

$$H_0 = \frac{\exp(-0.5\omega^2)}{2} G_0 \quad (3.40)$$

$$\xi_j = x_j G_0 \quad (3.41)$$

$$D'_j = \frac{4 \tan(\pi k \xi_j)}{3\pi k} \quad (3.42)$$

$$D_j = m \exp\left(4\omega^2 - \sqrt{2}\omega \operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{D'_j}{D_0}\right)\right) \quad (3.43)$$

$$g_j = \frac{f_s(k; D_j)}{D_j} \quad (3.44)$$

$$G'_j = \frac{3}{4} \left[1 + \left(\frac{3\pi k D'_j}{4} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.45)$$

という一連の式で計算できます (Ida *et al.*, 2003)。ここで $\{w_j\}$ と $\{x_j\}$ は求積法の重みと標本位置 (0 から 1 の範囲) です。中点法により

$$w_j = \frac{1}{N}$$

$$x_j = \frac{j-0.5}{N}$$

としても良いのですが、ガウス・ルジャンドル法を用いれば、同じ標本点の数でも、より精度の高い結果が得られる可能性があります。このことについては、後でさらに詳しく議論します。8-点のガウス・ルジャンドル求積法を用いる場合には表 2 に示す値を用いると良いでしょう。

表 2 8-点 Gauss-Legendre 求積法の重みと標本点位置

j	w_j	y_j
1	0.05061427	0.01985507
2	0.11119052	0.10166676
3	0.15685332	0.23723380
4	0.18134189	0.40828268
5	0.18134189	0.59171732
6	0.15685332	0.76276620
7	0.11119052	0.89833324
8	0.05061427	0.98014493

以上のような計算方法を用いて、実際に中点法とガウス・ルジャンドル法によって SLN プロファイルを計算した結果を比較したものを図 6 と図 7 に示します。確かにガウス・

ルジャンドル法ではずれが小さいだけでなく、収束も速いという傾向が見られます。

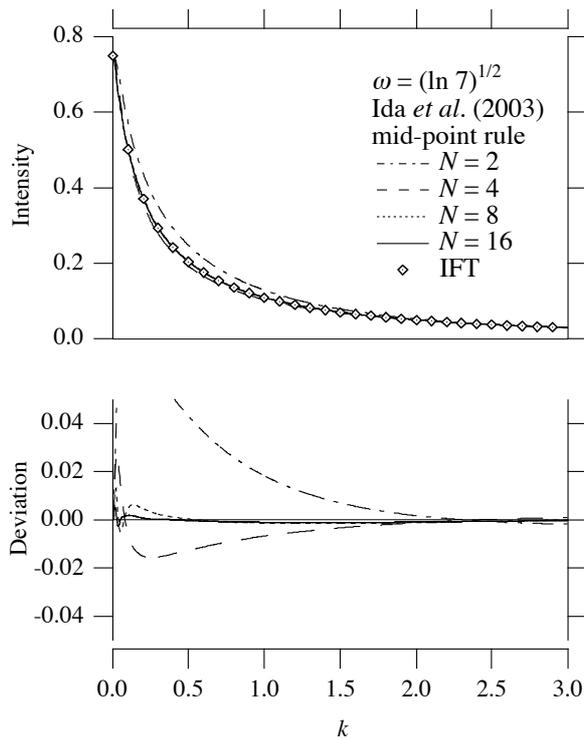


図 6 適切な変数変換と中点法の組み合わせによる SLN プロファイルの計算

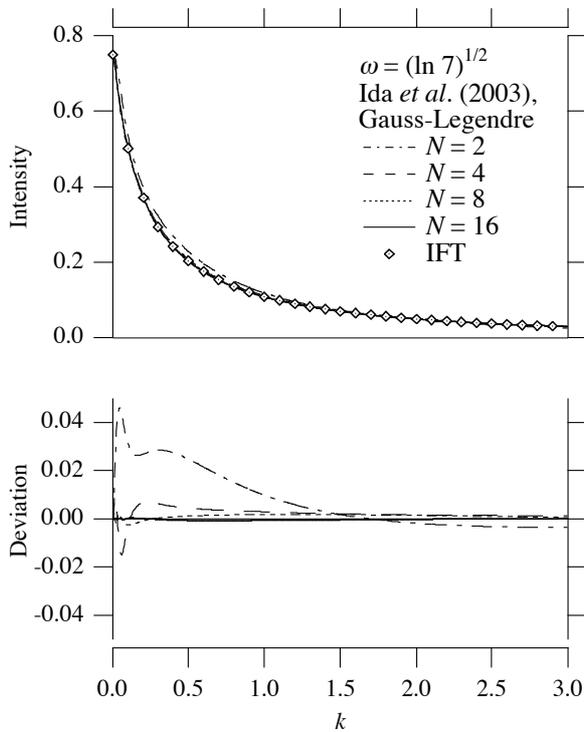


図 7 適切な変数変換とガウス・ルジャンドル法による SLN プロファイルの計算

Popa & Balzar の方法と、適切な変数変換を用いた中点法、ガウス・ルジャンドル法とで計算した SLN プロファイルの厳密解からの最大偏差を、数値積分の項の数に対してプ

ロットしたものを図 8 に示します。Popa & Balzar の方法と「適切な変数変換を用いた中点法」の結果は、概ね項の数を 2 倍にすると最大偏差が 1/2 になるような挙動を示していますが、「適切な変数変換を用いたガウス・ルジャンドル法」では、項の数を 2 倍にしたときに最大偏差が 1/4 程度まで減少する挙動が現れています。筆者の方法では各標本点で逆誤差補関数 $\operatorname{erfc}^{-1}(x)$ の計算が必要になるので、同じ標本点の数だと Popa & Balzar の方法に比べて 2 倍程度の計算時間がかかってしまいます。しかし、ガウス・ルジャンドル法と組み合わせた場合、筆者の方法による 2 点数値積分が、既に Popa & Balzar の 4 点法よりも優れた結果を示しています。標本点数を増やせば、その優位性はよりはっきりとしたものになってきます。SLN プロファイルを正確に求めるためには、筆者が考案した変数変換法とガウス・ルジャンドル法を組み合わせることが Popa & Balzar の方法よりも常に優れた手法であることが明確に示されています。

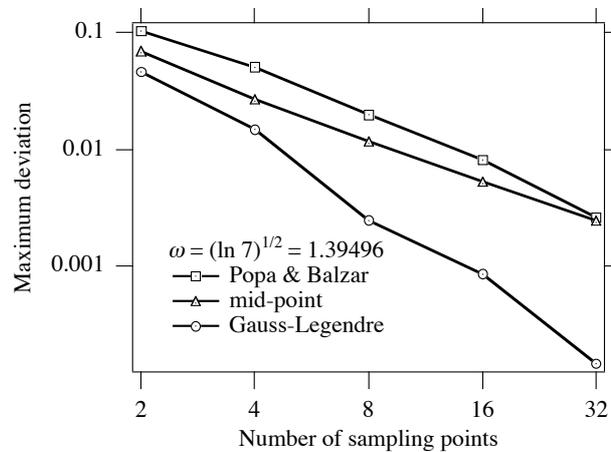


図 8 標本点の数に対する最大偏差の変化。"mid-point" と "Gauss-Legendre" はそれぞれ適切な変数変換と中点法、ガウス・ルジャンドル法を組み合わせさせた結果を示す。

4. SLN プロファイルの近似形式

4. 1 擬 Voigt 関数による近似

Langford らは、SLN プロファイルを擬 Voigt 関数 (Wertheim *et al.*, 1974) によって近似することについて検討しています (Langford *et al.*, 2000)。擬 Voigt 関数は半値全幅の等しい Gaussian 関数と Lorentzian 関数の重み付きの和で表される関数で、Gaussian 形状と Lorentzian 形状の中間的な形状を良く再現できるために、粉末回折ピーク形状分析の目的でしばしば用いられてきました。半値全幅 Γ_{p-v} の擬 Voigt 関数は以下の式で表されます。

$$f_{p-v}(k; \Gamma_{p-v}, \eta) = (1 - \eta) f_G\left(k; \frac{\Gamma_{p-v}}{2\sqrt{\ln 2}}\right) + \eta f_L\left(k; \frac{\Gamma_{p-v}}{2}\right) \quad (4.1)$$

ここで規格化された Gaussian 関数を

$$f_G(k; \gamma_G) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\gamma_G} \exp\left(-\frac{k^2}{\gamma_G^2}\right) \quad (4.2)$$

規格化された Lorentzian 関数を

$$f_L(k; \gamma_L) = \frac{1}{\pi \gamma_L} \left[1 + \left(\frac{k}{\gamma_L} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.3)$$

で表しています。式 (4.1) 中で η は Lorentzian 成分の混合比を意味しており mixing parameter と呼ばれます。規格化された擬 Voigt 関数のピーク値は

$$f_{p-v}(0; \Gamma_{p-v}, \eta) = \frac{2}{\Gamma_{p-v}} \left[\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} (1 - \eta) + \frac{\eta}{\pi} \right] \quad (4.4)$$

で表されるので、積分幅は単純にその逆数：

$$B_{p-v} = \frac{\Gamma_{p-v}}{2} \left[\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} (1 - \eta) + \frac{\eta}{\pi} \right]^{-1} \quad (4.5)$$

と書けます。

Langford らはピーク形状を特徴付けるパラメータとして、「半値全幅と積分幅の比」を用いることを提案しています (Langford *et al.*, 2000)。この比が小さければ「尖った」形状を、小さければ「鈍い」形状を表現できます。擬 Voigt 関数について半値全幅と積分幅の比は

$$\frac{\Gamma_{p-v}}{B_{p-v}} = 2 \left[\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} (1 - \eta) + \frac{\eta}{\pi} \right] \quad (4.6)$$

という η についての一次式で表されます。しかし、SLN プロファイルの形状を特徴づけるために「半値全幅と積分幅の比」を用いるとすると、「SLN プロファイルの半値全幅」を求めることが必要になります。SLN プロファイルに限らず、ピーク形状モデル関数の半値全幅の値を正確に求めるのには厄介な数値計算が必要な場合が多いので、「半値全幅と積分幅の比」は、あまり便利な指標ではないと思います。たとえば、ピーク形状モデルとして良く用いられる関数の一つである「Gaussian 関数と Lorentzian 関数の畳み込みとして定義される Voigt 関数」についても半値全幅を簡単な式で表すことは不可能です。

半値全幅の代わりにフーリエ初期スロープを用い、「フーリエ初期スロープと積分幅の比」を形状パラメータとして用いる方がむしろすっきりとするように思われます。半値全幅を使った場合と概ね同様で、この比が小さければ「尖った」形状、大きければ「鈍い」形状を表現できます。擬 Voigt 関数のフーリエ変換は

$$F_{p-v}(x; \Gamma_{p-v}, \eta) = (1 - \eta) \exp\left(-\frac{\pi^2 \Gamma_{p-v}^2 x^2}{4 \ln 2}\right) + \eta \exp(-\pi \Gamma_{p-v} x) \quad (4.7)$$

で表されるので、フーリエ初期スロープは単純に

$$A_{p-v} = \pi \eta \Gamma_{p-v} \quad (4.8)$$

で表されるということがわかります。したがって積分幅との比は

$$\frac{A_{p-v}}{B_{p-v}} = 2\eta \left[\sqrt{\pi \ln 2} (1 - \eta) + \eta \right] \quad (4.9)$$

という η についての 2 次式で表されます。この式の値は

$$\eta \rightarrow \frac{\sqrt{\pi \ln 2}}{2(\sqrt{\pi \ln 2} - 1)} \sim 1.55 \quad (4.10)$$

のとき極大値

$$\frac{A_{p-v}}{B_{p-v}} \rightarrow \frac{\pi \ln 2}{2(\sqrt{\pi \ln 2} - 1)} \sim 2.29 \quad (4.11)$$

をとります。

本来の Voigt 関数が Lorentzian と Gaussian の中間のどちらかという「鈍い」形状しか再現できないのに対して、擬 Voigt 関数には、 $\eta > 1$ の領域では Lorentzian 関数よりも「尖った」形状 (super-Lorentzian 形状) を表すことができるという特徴があります。しかし、その範囲はごく限られており、Lorentzian 形状 ($A_L / B_L = 2$) よりほんの少し尖った形状 (せいぜい $A_{p-v} / B_{p-v} < 2.29$) までしか再現できません。さらに、 $1 < A_{p-v} / B_{p-v} < 2.29$ の範囲では、フーリエ初期スロープと積分幅の比で特徴づけられる形状パラメータ A_{p-v} / B_{p-v} に対して η が二通りの値 (したがって二通りの異なる形状) をとりうることになり、擬 Voigt 関数によるピーク形状のモデル化が本質的に不安定性を含むものであることを意味します。

4. 2 Pearson VII 関数

Langford らは次式で定義されるピアソン・セブン Pearson VII 関数による SLN プロファイルの近似についても検討しています (Langford *et al.*, 2000)。

$$f_{p7}(k; \gamma_{p7}, \mu) = \frac{\Gamma(\mu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu - 1/2) \gamma_{p7}} \left[1 + \left(\frac{k}{\gamma_{p7}} \right)^2 \right]^{-\mu} \quad (4.12)$$

ここで γ_{p7} は Pearson VII 関数の幅を表すパラメータで、半値全幅が $\Gamma_{p7} = 2\sqrt{2^{1/\mu} - 1} \gamma_{p7}$ で表されます。上の式で関数 $\Gamma(x)$ は

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt \quad (4.13)$$

で定義され、ガンマ関数と呼ばれる特殊関数です。パラメータ μ は Pearson VII 関数の形状を特徴付けるパラメータであり、 $\mu = 1$ のときには半値全幅 $2\gamma_{p7}$ の Lorentzian 関数と一致し、 $\mu \rightarrow \infty$ のときには Gaussian 関数に近づきます。 $1 < \mu$ の範囲では Lorentzian と Gaussian の中間的な「鈍い」形状の関数ですが、 $0 < \mu < 1$ の範囲では Lorentzian よりも「尖った」形状の関数になります。

Pearson VII 関数のピーク値が

$$f_{p7}(0; \gamma_{p7}, \mu) = \frac{\Gamma(\mu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu - 1/2) \gamma_{p7}} \quad (4.14)$$

と表されることから、積分幅は

$$B_{p7} = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu - 1/2) \gamma_{p7}}{\Gamma(\mu)} \quad (4.15)$$

となります。したがって、「半値全幅と積分幅の比」は

$$\frac{\Gamma_{p7}}{B_{p7}} = \frac{2\sqrt{2^{1/\mu} - 1} \Gamma(\mu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu - 1/2)} \quad (4.16)$$

と表されます。

Pearson VII 関数のフーリエ変換は解くことができ、その解は

$$F_{p7}(L; \gamma_{p7}, \mu) = \frac{2(\pi \gamma_{p7} |L|)^{\mu-1/2}}{\Gamma(\mu - 1/2)} K_{\mu-1/2}(2\pi \gamma_{p7} |L|) \quad (4.17)$$

と表されます。ここで $K_\nu(x)$ は第2種変形ベッセル関数と呼ばれる特殊関数です。この式から、フーリエ初期スロープについて、

$$A_{p7} = \begin{cases} \infty & [0 < \mu < 1] \\ 2\pi\gamma_{p7} & [\mu = 1] \\ 0 & [1 < \mu] \end{cases} \quad (4.18)$$

となることがわかります。したがって、「フーリエ初期スロープと積分幅の比」は

$$\frac{A_{p7}}{B_{p7}} = \begin{cases} \infty & [0 < \mu < 1] \\ 2 & [\mu = 1] \\ 0 & [1 < \mu] \end{cases} \quad (4.19)$$

という3通りの値しかとりえません。フーリエ初期スロープによって「ピークの裾の減衰の遅さ」が特徴付けられるという観点からすると、Pearson VII 関数は「3通りの裾の引き方しかモデル化できない」ということを意味します。サイズに分布を持った結晶粒からの回折ピーク形状は、分布の程度に応じて「フーリエ初期スロープと積分幅の比」が連続的に変化するので、Pearson VII 関数によって回折ピーク形状を近似することには、やはり本質的に無理があることがわかります。

4. 3 Popa & Balzar の近似関数

Popa & Balzar は SLN プロファイルをモデル化するために Gaussian 関数と2つの幅が異なる Lorentzian 関数の重み付きの和で表現されるような近似形式を導くことも試みています (Popa & Balzar, 2002)。前述のように、Popa & Balzar は不正確な数値計算の結果を厳密解とみなしてしまっていて、その「不正確な値」をフィットするような近似形式を求める結果となっているので、その時点で説得力を欠いてしまっています。しかしながら、プロファイルフィッティングなどに応用した場合に計算コストを節約できる可能性のある近似関数の形式について検討する価値はあると思われます。Popa & Balzar の提案した関数形は以下のようなものです。

$$\bar{\Phi}(x) = \frac{8}{3(1+c)^3} \left[\frac{\eta_1}{a_1} \left(1 + \frac{4x^2}{a_1^2}\right)^{-1} + \frac{\eta_2}{a_2} \left(1 + \frac{4x^2}{a_2^2}\right)^{-1} + \frac{1-\eta_1-\eta_2}{a_3} \left\{ \frac{\exp(-4x^2/\pi a_3^2)}{(1+4x^2/a_3^2)^{-1}} \right. \left. \begin{array}{l} [c \leq 1] \\ [c > 1] \end{array} \right\} \right] \quad (4.20)$$

ただし、

$$c = \frac{\sigma^2}{\langle D \rangle^2} = \exp(\omega^2) - 1 \quad (4.21)$$

です。ところで

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Phi}(x) dx = \frac{4\pi}{3(1+c)^3} = \frac{4\pi}{3} \exp(-3\omega^2) \quad (4.22)$$

ですが、

$$x = \pi k \langle D \rangle = \pi k m \exp(0.5\omega^2) \quad (4.23)$$

と定義されているので、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Phi}(x) dk = \frac{4}{3m} \exp(-3.5\omega^2) = \frac{4}{3\langle D \rangle_V} \quad (4.24)$$

となります。したがって、規格化されたピーク形状の形式は、

$$f_{\text{PB}}(k; m, \omega) = \frac{3\langle D \rangle_V}{4} \bar{\Phi}(\pi k \langle D \rangle) \quad (4.25)$$

と表せます。式中の定数 η_1 , η_2 , a_1 , a_2 , a_3 は c の関数として扱われ、以下の一連の式で計算されます。

$$\eta_1 = 0.25631 + 0.018638c + 0.001155c^2 + 3.5671c \exp(-2.0467c^{0.93346}) \quad (4.26)$$

$$a_1 = 4.02326 \exp(-44.6429c) + 3.13982 \exp(-7.01128c) \\ + 0.580742 \exp(-0.413958c) + 0.381245 \exp(-1.10827c) \quad (4.27)$$

$$\eta_2 = \begin{cases} 0 & [c \leq 0.4] \\ 0.59951 - 0.020058(c - 0.4) - \frac{0.45347}{1 + 3.3933(c - 0.4)^2} - 0.14604 \exp[-0.49272(c - 0.4)^2] & [c > 0.4] \end{cases} \quad (4.28)$$

$$a_1 = 0.32781 \left[1 + 1.5399(c - 0.4) - 0.21223(c - 0.4)^2 + 0.18158(c - 0.4)^3 \right]^{-1} \quad (4.29)$$

$$a_3 = \frac{1 - \eta_1 - \eta_2}{3(1+c)^3/8 - \eta_1/a_1 - \eta_2/a_2} \quad (4.30)$$

上の式から

$$\bar{\Phi}(0) = 1 \quad (4.31)$$

であり、積分幅は

$$B_{\text{PB}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Phi}(x) dk}{\bar{\Phi}(0)} = \frac{4}{3\langle D \rangle_V} \quad (4.32)$$

となります。つまり、近似形式ではありますが、積分幅については厳密解と常に等しい値になるように調整されています。

さて、Popa & Balzar の近似プロファイル関数について、横軸の値を固定して、分布幅 ω を変化させた時に関数の値がどのように変化するか計算した結果を図 9 に示します。Popa & Balzar の近似式はごちゃごちゃしていて見た目に美しくないだけでなく、計算結果にも奇妙な挙動が現れることに気づきます。ピーク形状モデル関数の値が、形状を特徴付けるパラメータの変化に対して滑らかな変化を示さないと言うことは、プロファイルフィッティングなどに応用する場合には致命的な欠陥となるでしょう。結局、Popa & Balzar の提案した近似関数の形式は、残念ながら使い物にならないようです。

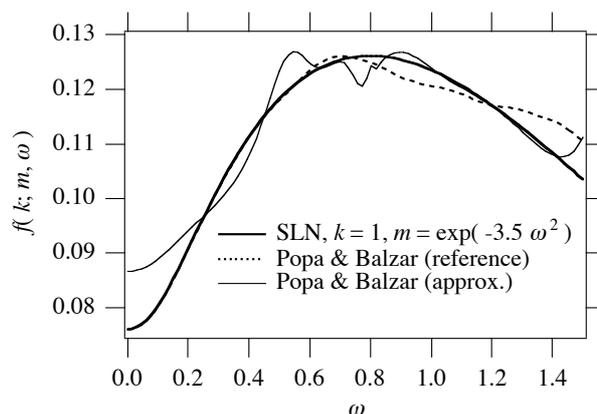


図9 分布幅を変化させたときのSLNプロファイルの値の変化。太い実線は厳密値、点線はPopa & Balzar (2002)の方法で誤って厳密値とみなしてしまっている曲線で、 ω が大きくなるとおかしな挙動を示していることがはっきりとわかる。細い実線はPopa & Balzarが提案した近似式により計算される値であり、妙なギザギザが現れていることがわかる。

5. 実測回折ピーク形状との比較

5. 1 SLN プロファイルと Lorentzian ピーク形状

微細な結晶粒からなる粉末の回折ピーク形状が Lorentzian 関数で表される形状に近くなることは、実際にしばしば観測されることですが、従来はどうしてそのような形状が観測されるかについて明確には説明されていませんでした。

本稿の議論に基づけば、結晶粒の有限なサイズに由来する回折ピーク形状が Lorentzian 形状に近くなることは、結晶粒のサイズが特定の分布幅をもった対数正規分布に従うものと仮定して自然に説明できます。

Lorentzian 関数は一般的に

$$f_L(k; \gamma_L) = \frac{1}{\pi \gamma_L} \left[1 + \left(\frac{k}{\gamma_L} \right)^2 \right]^{-1}$$

と表されます。ここで γ_L は半値半幅です。この形式は k について規格化されており、ピーク値が $f_L(0; \gamma_L) = \frac{1}{\pi \gamma_L}$ 、積分幅が $\pi \gamma_L$ となることは容易に確認できます。上の式のフーリエ変換は

$$F_L(L; \gamma_L) = \int_{-\infty}^{\infty} f_L(k; \gamma_L) \exp(2\pi i k L) dk = \exp(-2\pi \gamma_L |L|) \quad (4.33)$$

という簡単な式で表され、フーリエ初期スロープが $2\pi \gamma_L$ と表されることも容易に導かれます。

したがって、Lorentzian ピーク形状は「フーリエ初期スロープと積分幅の比が2である」という特徴を持っていると言えます。一方、SLN プロファイルのフーリエ初期スロープと積分幅の比は

$$\frac{A_{SLN}}{B_{SLN}} = \frac{9}{8} \exp(\omega^2) \quad (4.34)$$

と表されます。したがって、対数正規分布の幅が

$$\omega = \sqrt{\ln \frac{16}{9}} \sim 0.76$$

という特定の値を持つ時には $\frac{A_{SLN}}{B_{SLN}} = 2$ となり、SLNプロファイルは Lorentzian 形状に近い形状になることが予測されます。実際に、このような条件を満たす SLN プロファイルと Lorentzian プロファイルとを比較したものを図 10 に示します。わずかなずれはありますが、確かにピーク形状の特徴が良く一致していることがわかります。

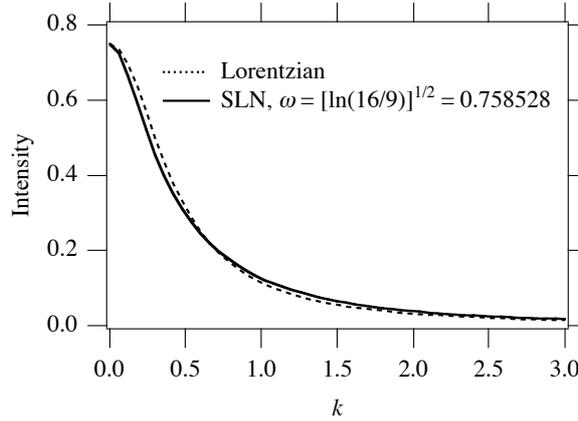


図 10 Lorentzian ピーク形状（点線）と、 $\omega = 0.758528$ の SLN プロファイル

さらに、

$$\exp\left(\sqrt{\ln \frac{16}{9}}\right) \sim 2.14$$

$$1 - \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sim 0.68$$

から、このような分布は、「全体の粒子のうち約 68% が代表的なサイズの $1/2.14$ から 2.14 倍の間のサイズをとる」ことを意味しており、いかにも現実でありそうなサイズ分布のように思われます。

このように、微細な結晶粒の集合体を示す回折ピーク形状が Lorentzian 形状に近くなる場合が多いことは、極めて自然に説明されるのです。

逆に、微細な結晶性粉末について、その有限サイズによる回折ピーク形状が Lorentzian 形状に近いことが実験的に確認できる場合、その結晶粒サイズは大まかに「全体の粒子のうち約 70% が代表的なサイズの $1/2$ から 2 倍の間のサイズをとる」ような対数正規分布に従っているとみなしても良いと考えられます。この場合、回折ピーク形状を散乱ベクトル長 $k = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ に対してプロットし、その半値全幅 $\Gamma_L = 2\gamma_L$ を求めれば、球形を仮定した面積加重平均粒径

$$\langle D \rangle_A = \frac{3}{2\pi\Gamma_L} = \frac{3}{4\pi\gamma_L} \quad (4.35)$$

と体積加重平均粒径

$$\langle D \rangle_V = \frac{8}{3\pi\Gamma_L} = \frac{4}{3\pi\gamma_L} \quad (4.36)$$

が即座に見積もられます。回折角単位での幅を使いたい場合には、

$$\Delta k = \frac{(\Delta 2\theta)\cos\theta}{\lambda} \quad (4.37)$$

の関係から、ラジアン単位の回折角での半値全幅を $\Delta 2\theta$ とすれば、

$$\langle D \rangle_A = \frac{3\lambda}{2\pi(\Delta 2\theta)\cos\theta} \sim \frac{0.48\lambda}{(\Delta 2\theta)\cos\theta} \quad (4.38)$$

$$\langle D \rangle_V = \frac{8\lambda}{3\pi(\Delta 2\theta)\cos\theta} \sim \frac{0.85\lambda}{(\Delta 2\theta)\cos\theta} \quad (4.39)$$

という式を使えます。

5. 2 Super-Lorentzian 形状とSLNプロファイル

既に述べたように、擬 Voigt 関数には、 $\eta > 1$ の領域では Lorentzian 関数よりも少しだけ尖った形状 (super-Lorentzian 形状) を表すことができるという特徴があります。そして、そのようなピーク形状は、あまり結晶性の良くない試料などで実際にしばしば観測されるものです (Plévert & Louër, 1990)。

従来はこの super-Lorentzian 形状の解釈について非常に混乱があったようです。Langford らは、「そのようなピーク形状はサイズ分布が単峰性 (分布のピークが1つ) の分布ではなく、二峰性の分布の時に現れる」と示唆しています (Langford *et al.*, 2000)。試料を作製した人の気が弱かったら「試料の作り方が悪くて、うっかり粗大な結晶粒が混入してしまったのではないか？」とってしまうでしょう。

Popa & Balzar ら (2002) は幅の広い対数正規分布では super-Lorentzian 形状が現れうることを指摘してはいるのですが、精度の悪い計算結果をもとにした議論なので、あまり説得力がありませんでした。

Super-Lorentzian ピーク形状を、「フーリエ初期スロープと積分幅の比が2より大きいピーク形状」と定義することができて、球形結晶粒の場合には単峰性の対数正規分布の幅についても

$$\omega > \sqrt{\ln \frac{16}{9}} \sim 0.76$$

の関係があれば自然に説明されるということは、筆者らが初めて明確に指摘したことです (Ida *et al.*, 2003)。

Super-Lorentzian ピーク形状は、今まではどちらかという「奇妙なピーク形状」だと思われるくらいがあったようですが、筆者の解釈ではこれはむしろ「ふつうの」回折ピーク形状です。今までそのように尖ったピーク形状が目立たなかったのは、測定装置の分解能が限られているために、本来尖った回折ピーク形状のものがぼやけたものとしてしか観測されていなかったことによると思われる。

6. おわりに

対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒からの理論回折ピーク形状 (SLN プロファイル) を正確に計算する方法を示しました。従来有限サイズの結晶粒からの粉末回折ピーク

形状の解釈についてはかなり混乱していましたが、筆者らの研究によって初めて明確な議論が可能になりました。

「全体の粒子のうち約 70 % が代表的なサイズの 1/2 から 2 倍の間のサイズをとる」ような場合に Lorentzian 形状に近い回折ピーク形状が観測されること、さらに広い分布をとる場合には super-Lorentzian 形状をとることが自然に予測されます。

従来回折ピーク形状分析に用いられて来た擬 Voigt 関数も Pearson VII 関数も、新しく提案された Popa & Balzar の近似関数も、結晶粒のサイズ効果をモデル化するためには不適切です。より適切なモデル関数の形式を導くことが今後の課題として残されています。

付録

A. 逆誤差補関数の C 言語ルーチン

次式で定義される誤差補関数

$$z = \operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$$

の逆関数 $x = \operatorname{erfc}^{-1}(z)$ を近似的に計算するためには、以下のような C 言語ルーチンを用いることができます。これは公開ソフトウェア gnuplot [<http://www.gnuplot.info/>] から抜粋した内容を一部書き直したものです。

```
#include <math.h>

double erfcinv(double X)
{
    double Z,W,WI,F,D,Z2;

    if (X>1.0) {
        return -erfcinv(2.0-X);
    }
    Z=1.0-X;
    if (Z>0.85) {
        W=sqrt(-log(X+X*Z));
        if (W>=2.5) {
            if (W>=4.0) {
                WI=1.0/W;
                F=0.01078639*WI-0.1498384;
                F=(F*WI-0.002028152)*WI;
                D=WI-0.06888301;
                D=D*WI+0.5211733;
                D=D*WI+0.09952975;
                return W+W*(0.1851159E-3+F/D);
            } else {
                F=0.06208963*W-0.3166501;
                F=(F*W+0.3937021)*W;
                D=W-2.962883;
                D=D*W+4.666263;
                D=D*W-6.266786;
                return W+W*(-0.05668422+F/D);
            }
        } else {
            F=0.05073975*W-0.2368201;
```

```

        F=(F*W-0.1314774)*W;
        D=(W-7.586103)*W+21.98546;
        D=D*W-44.27977;
        return W+W*(-0.1146666+F/D);
    }
} else {
    Z2=Z*Z;
    F=-1.187515+Z2;
    F=-2.374996+Z2-0.05496261/F;
    F=-3.293474+Z2-1.896513/F;
    F=-0.1137730-0.5751703*Z2/F;
    return Z+Z*F;
}
}

```

参考文献

- Guinier, A. (1963). *X-ray Diffraction*. San Francisco: Freeman.
- Ida, T. (1998). *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3837-3839.
- Ida, T., Shimazaki, S., Hibino, H. & Toraya, H. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 1107-1115.
- Langford, J. I., Louër, D. & Scardi, P. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 964-974.
- Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 102-113.
- Plévert, N. C. & Louër, D. (1990). *J. Chim. Phys.* **87**, 1427-1440.
- Popa, N. C. & Balzar, D. (2002). *J. Appl. Cryst.* **35**, 338-346.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. & Vetterling, W. T. (1986). *Numerical Recipes*. Cambridge University Press.
- Ungár, T., Gubicza, J., Ribárik, G. & Borbély, A. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 298-310.
- Warren, B. E. & Averbach, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595-599.
- Wertheim, G. K., Butler, M. A., West, K. W. & Buchanan, D. N. E. (1974). *Rev. Sci. Instrum.* **11**, 1369-1371.
- Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). *Acta Metall.* **1**, 22-31.