

粉末X線回折ピーク形状における有限な結晶粒サイズの効果

井田 隆

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Effects of Finite Crystallite Size on Powder Diffraction Peak Profiles

Takashi IDA

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

New attempts to model the broadening of powder diffraction peak profiles caused by crystallite size distribution as well as the averaged size by analyzing powder diffraction peak profiles are reviewed. Precise expressions and practical methods for evaluating the theoretical diffraction peak profile from spherical crystallites with log-normal size distribution are presented. It has been found that the pseudo-Voigt and Pearson VII functions, which have been frequently used for analyzing the experimental peak profiles, are both unsatisfactory to model the size-broadened profile. It is shown that an experimentally observed Lorentzian or super-Lorentzian diffraction line profile is naturally related to broad size distribution of crystallites.

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、逆にその広がり大きさから結晶粒径を見積もることができるとことは良く知られている。しかし、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のようである (Langford *et al.*, 2000; Ungár *et al.*, 2001; Popa & Balzar, 2002; Ida *et al.*, 2003)。

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る (Guinier, 1963)。このことは、以下のように説明される。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する。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する。仮に回折ベクトルの方向に沿った寸法を D_{\parallel} 、それと垂直な方向に沿った寸法を D_{\perp} とすれば、体積は $D_{\parallel}D_{\perp}^2$ に比例し、ピーク強度は $D_{\parallel}^2D_{\perp}^2$ に比例する。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成性が成り立つので、例えば N 個の結晶粒の集合体について全体の積分幅 B_{total} が

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

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する。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る。

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る。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、その傾きに加成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

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

という式で表されることに対応している。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-アバーバッチ 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。

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る。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る。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ない。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あった。

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、その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の大きさまで評価することができる。

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ない。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い、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る。

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ある程度は対応できる。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はかなり一般性を持っているように思われる。

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述べる。

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だろう。

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、結晶粒が球形であると仮定される場合が多い。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だが、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」という一定の意味を持つ。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する。

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、

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

となる (Langford & Wilson, 1978)。ただし、ここで $s \equiv 2\pi k D$ と定義する。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、

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

の関係がある。式 (2.1) の回折ピーク形状関数は以下の関係を満たす。

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

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

つまり、積分強度は粒子の体積 $\pi D^3/6$ に等しく、ピーク値は $\pi D^4/8$ という値をとる形式になっている。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

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

となる。当然ながら

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

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

の関係がある。図1に球形結晶粒からの理論回折ピーク形状を示す。

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る。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する。式 (2.3) と (2.4) あるいは (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る。

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ある。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」を表すものである。

球形結晶粒の回折ピーク形状のフーリエ変換は以下の

簡単な式で表される。

$$F_S(L) = \int_{-\infty}^{\infty} f_s(k) \exp(2\pi i k L) dk$$

$$= \begin{cases} 1 - \frac{3|L|}{2D} + \frac{|L|^3}{2D^3} & [|L| < D] \\ 0 & [|L| \geq D] \end{cases} \quad (2.9)$$

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る。

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る。どのような統計分布に従うかは試料によるが、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る。

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

$$F_{LN}(D; m, \omega) = \int_0^D f_{LN}(x; m, \omega) dx$$

$$= \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[-\frac{\ln(D/m)}{\sqrt{2}\omega}\right] \quad (2.12)$$

で与えられる。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、

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

で定義される。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る (Press *et al.*, 1986)。図2に対数正規分布の密度関数を図示する。

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つ。

$$D^j f_{LN}(D; m, \omega) = m^j \exp\left(\frac{j^2 \omega^2}{2}\right) \times f_{LN}(D; m \exp(j\omega^2)\omega) \quad (2.14)$$

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る。

$$\langle D^j \rangle \equiv \int_0^{\infty} D^j f_{LN}(D; m, \omega) dD$$

$$= m^j \exp\left(\frac{j^2 \omega^2}{2}\right) \quad (2.15)$$

さらに、以下のような性質が導かれる。

$$\text{算術平均: } \langle D \rangle = m \exp(0.5\omega^2) \quad (2.16)$$

$$\text{分散: } \sigma^2 = \langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2 = \langle D \rangle^2 [\exp(\omega^2) - 1] \quad (2.17)$$

$$\text{面積加重平均: } \langle D \rangle_A \equiv \frac{\langle D^3 \rangle}{\langle D^2 \rangle} = m \exp(2.5\omega^2) \quad (2.18)$$

$$\text{体積加重平均: } \langle D \rangle_V \equiv \frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle} = m \exp(3.5\omega^2) \quad (2.19)$$

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る。

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る。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、

$$p_{SLN}(k; m, \omega) = \int_0^{\infty} p_S(k; D) f_{LN}(D; m, \omega) dD$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{\pi D^3}{6} f_S(k; D) f_{LN}(D; m, \omega) dD$$

$$= \frac{\pi m^3}{6} \exp(4.5\omega^2) \int_0^{\infty} f_S(k; D) f_{LN}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD \quad (2.20)$$

という式で表され、規格化された形式は

$$f_{SLN}(k; m, \omega) = \int_0^{\infty} f_S(k; D) f_{LN}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD \quad (2.21)$$

となる。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ない。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る。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、

$$A_{SLN} = \int_0^{\infty} \frac{3}{2D} f_{LN}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD$$

$$= \frac{3}{2m} \exp(-2.5\omega^2) \quad (2.22)$$

であり、一方、規格化された関数のピーク値が

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_{SLN}(k; m, \omega) = \int_0^{\infty} \frac{3D}{4} f_{LN}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD$$

$$= \frac{3m}{4} \exp(3.5\omega^2) \quad (2.23)$$

で表されることから、積分幅は

$$B_{SLN} = \frac{4}{3m} \exp(-3.5\omega^2) \quad (2.24)$$

となる。さらに、式 (2.17)、(2.18) の関係から、

$$A_{SLN} = \frac{3}{2\langle D \rangle_A} \quad (2.25)$$

$$B_{SLN} = \frac{4}{3\langle D \rangle_V} \quad (2.26)$$

という関係が成り立つ。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る。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するが、 $3/2$ や $4/3$ 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。

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ない。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る。なお、ここでは関数 $f(x)$ のフーリエ変換を

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

関数 $F(k)$ の逆フーリエ変換を

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \exp(-2\pi i k x) dk \quad (2.28)$$

と定義することにする。この定義のしかたは結晶学では一般的だが、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おく。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、区別する必要がない。

規格化されたSLN プロファイルのフーリエ変換は

$$F_{\text{SLN}}(L; m, \omega) = \int_0^{\infty} f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) \exp(2\pi i k L) dk \quad (2.29)$$

で定義されるが、この式を以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} F_{\text{SLN}}(L; m, \omega) &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f_s(k; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)) \\ &\quad \times \exp(2\pi i k L) dD dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-D}^D F_s(x; D) \exp(-2\pi i k x) \\ &\quad \times f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)) dD \exp(2\pi i k L) dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{|x|}^{\infty} F_s(x; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)) dD \\ &\quad \times \exp(2\pi i k (L-x)) dx dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{|x|}^{\infty} F_s(x; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)) \\ &\quad dD \delta(x-L) dx \\ &= \int_{|L|}^{\infty} F_s(L; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)) dD \\ &= \int_{|L|}^{\infty} \left(1 - \frac{3|L|}{2D} + \frac{|L|^3}{2D^3} \right) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)) dD \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|/m) - 3\omega^2}{\sqrt{2}\omega} \right) \\ &\quad - \frac{3|L|}{4m} \exp(-2.5\omega^2) \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|/m) - 2\omega^2}{\sqrt{2}\omega} \right) \\ &\quad + \frac{|L|^3}{4m^3} \exp(-4.5\omega^2) \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|/m)}{\sqrt{2}\omega} \right) \quad (2.30) \end{aligned}$$

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る。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する。

3. SLN プロファイルの数値計算

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、求積法が用いられる。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らない。数値的な計算で積分を求めると言う意味で数値積分とも呼ばれる。

求積法は、一般的に

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

という式で表される。重み $\{w_j\}$ と標本点 $\{x_j\}$ の値の取り方にはいろいろな方法があるが、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 法というものであろう。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 法などがあるが (Press et al., 1986)、どれも基本的には (3.1) 式を使い、 $\{w_j\}$ と $\{x_j\}$ の取り方だけが異なるものである。

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ある。計算法の詳細については記述されていないが、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考えられる。

SLN プロファイルは

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

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

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

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

となる。この形式を求積法で評価する場合、具体的には

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

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

という式を用いることになる。中点法によるならば、

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

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

である。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る。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うことがわかる。

3. 3 Popa & Balzar の方法

Popa & Balzar (2002) は SLN プロファイルの式を

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

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

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

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

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る。この場合、

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

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

という式を使う。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ある。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る。

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 は、この方法を用いて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計算結果を示している。対数分布幅 ω の値が小さい範囲では、確かに計算結果はかなり正確なようだが、 $\omega = \sqrt{\ln 7} \sim 1.39$ の場合には奇妙な計算結果が示されている。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す。確かに厳密解から遠くない結果が得られるが、求積法の標本点数が少ない場合にはずれが目立っている。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る。標本点の数を増やせば当然厳密解に近づくが、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ある。このような挙動は、数値計算の技術という観点からは大いに不満である。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る (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思われる。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る (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 点でいどまでの範囲だと思われる。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る。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る。

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ある。

3. 4 高精度な数値計算法

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検討する。

SLN プロファイルは

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

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

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

と表すことができる。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 $1/2k$ で表されるような関数である。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 である。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る。

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る。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る。

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、積分変数を、

$$\xi = H(x) \sim \int h(x) dx \quad (3.20)$$

のような関係を満たす変数 ξ に変換すれば、

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

という形式が自然に導かれ、この被積分関数は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る。

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、

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

と書ける。したがって、関数 $g(x)$ の原始関数の粗い近似として

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

が得られる。一方、 $f(x)$ の原始関数は解析的に解くことができ、

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

と書ける。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 (非常に粗くではあるが) 近似できるとみなせる。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、

$$F(0) = 0$$

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

を用いて

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

となる。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。また便宜的に

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

を定義すれば、求めたい積分は、

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

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

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

という式で表される。関数 $F(x)$, $G(x)$ は両方とも逆関数が求められる形式になっており、

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

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

と表される。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る (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) である。中点法により

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

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

としても良いが、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る。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に示す値を用いれば良い。

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る。

Popa & Balzar の方法と、変数変換を用いた中点法、変数変換を用いたガウス・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に示す。Popa & Balzar の方法と中点法の結果は、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るが、ガウス・ルジャンドル法では項の数を2倍にすると最大偏差が $1/4$ 程度まで減少する挙動が現れている。筆者の方法では各標本点で $\operatorname{erfc}^{-1}(x)$ 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う。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る。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くる。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る。

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る(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る。半値全幅 $\Gamma_{p,v}$ の擬Voigt関数は以下の式で表される。

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

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

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

で表している。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

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

と書ける。

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る(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る。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る。しかし、SLNプロファイルの半値全幅を正確に求めるのには厄介な計算が必要であるし、それは例えばGaussian関数とLorentzian関数の畳み込みとして定義されるVoigt関数についても同様である。

したがって、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る。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。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次式で表される。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

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

をとる。

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る。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までしか再現できない。さらに、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 が二通りの値をとりうるということは、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さを含むものであることを意味する。

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る (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、半値全幅は $\Gamma_{P7} = 2\sqrt{2^{1/\mu}-1} \gamma_{P7}$ で表される。上の式で関数 $\Gamma(x)$ は

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

で定義され、ガンマ関数と呼ばれる特殊関数である。 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 関数に近づく。 $0 < \mu < 1$ の範囲では Lorentzian よりも尖った形状の関数になる。

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

$$B_{P7} = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu-1/2) \gamma_{P7}}{\Gamma(\mu)} \quad (4.15)$$

となる。したがって、半値全幅と積分幅の比は

$$\frac{\Gamma_{P7}}{B_{P7}} = \frac{2\sqrt{2^{1/\mu}-1} \Gamma(\mu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu-1/2)} \quad (4.16)$$

と表される。

Pearson VII 関数のフーリエ変換は解くことができ、その解は

$$F_{P7}(L; \gamma_{P7}, \mu) = \frac{2(\pi\gamma_{P7}|L|)^{\mu-1/2}}{\Gamma(\mu-1/2)} K_{\mu-1/2}(2\pi\gamma_{P7}|L|) \quad (4.17)$$

と表される。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ある。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。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ないことがわかる。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」ということを意味する。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、本質的に無理があることがわかる。

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る (Popa & Balzar, 2002)。前述のように、Popa & Balzar は不正確な値を厳密値とみなしているため、その時点で説得力を欠いてしまっているが、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る。Popa & Balzar の提案した関数形は以下のようなものである。

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

ただし、

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

である。

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

であるが、

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

と定義されているので、

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

となる。規格化されたピーク形状の形式は、

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

と表せる。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る。

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

$$a_1 = 4.02326 \exp(-44.6429c) + 3.13982 \exp(-7.01128c) + 0.580742 \exp(-0.0413958c) + 0.381245 \exp(-1.10827c) \quad (4.27)$$

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

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

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

上の式から

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

であり、積分幅は

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

となる。つまり、近似形式ではあるが、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る。

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に示す。Popa & Balzar の近似式は見た目には美しくないだけでなく、計算結果にも奇妙な挙動が現れている。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することは、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。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に思われる。

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あるが、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なかった。

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る。

Lorentzian 関数は一般的に

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

と表される。ここで γ_L は半値半幅である。この形式は k について規格化されており、ピーク値が $1/\pi\gamma_L$ 、積分幅が $\pi\gamma_L$ となることは容易に確認できる。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る。

したがって、Lorentzian 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る。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

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

と表される。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、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る。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に示す。わずかなずれはあるが、ピーク形状の特徴は良く一致していることがわかる。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、いかにも現実にはありそうなサイズ分布のように思われる。

このように、微細な結晶粒の集合体が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。

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る。この場合、回折ピーク形状を散乱ベクトル長 $k = 2(\sin \theta)/\lambda$ 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

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

は即座に見積もられる。さらに、

$$\Delta k = (\Delta 2\theta)(\cos\theta)/\lambda \quad (4.37)$$

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、

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

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

となる。

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る。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ある (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に思われる。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」と示唆している (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?」と思ってしまうだろう。

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いるが、精度の悪い計算結果をもとにした議論なので、あまり説得力がなかった。

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 ω 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ある (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」だと思われるきらいがあったようだが、筆者の解釈ではこれはむしろ「ふつうの」回折ピーク形状である。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った。

「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 形状をとることは自然に予測される。

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、結晶粒のサイズ効果をモデル化するためには不適切である。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る。

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る。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ある。

```
#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.

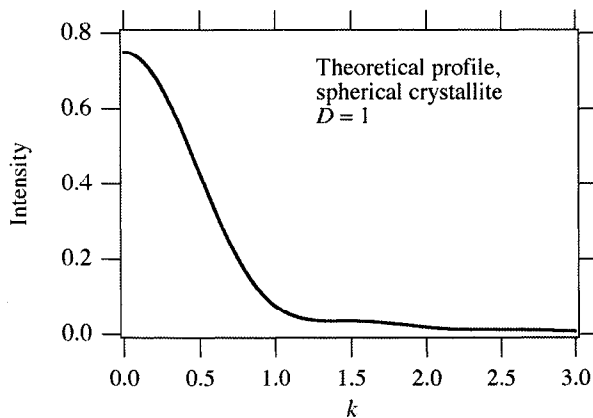


図1 球形結晶粒からの理論回折ピーク形状

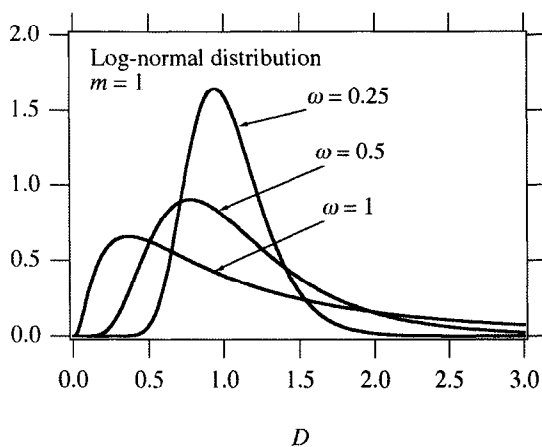


図2 対数正規サイズ分布。中位数（メジアン）を1とする。

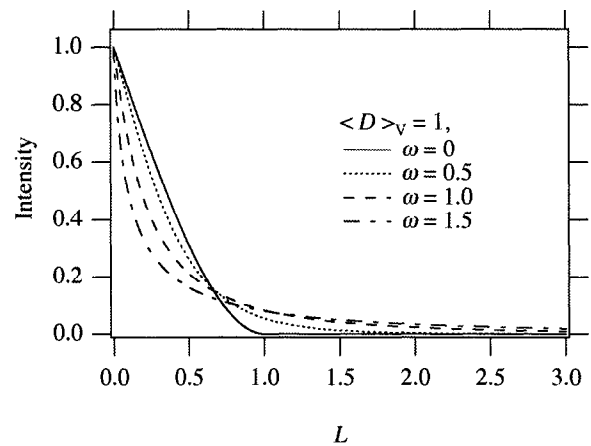


図3 SLN プロファイルのフーリエ変換。体積加重平均粒径が1であるとする。

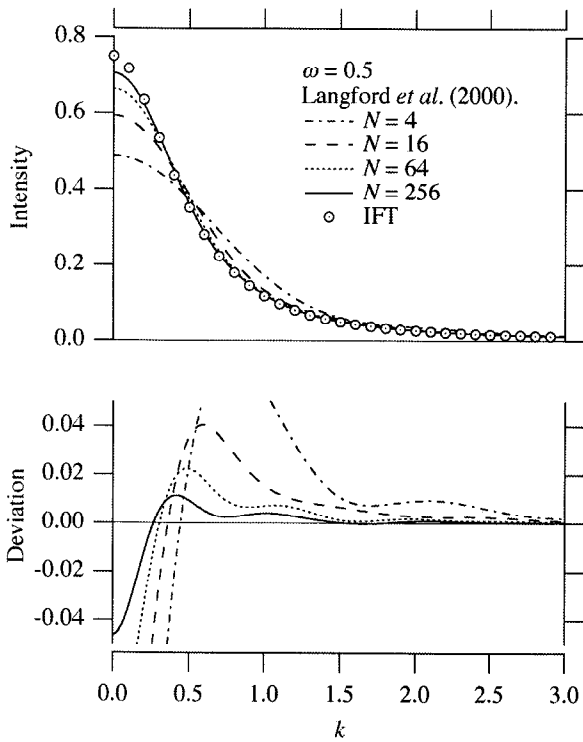


図4 Langford ら (2000) の方法による SLN プロファイルの計算。白丸 (IFT) は厳密なフーリエ解の逆フーリエ変換により計算されたものを示す。

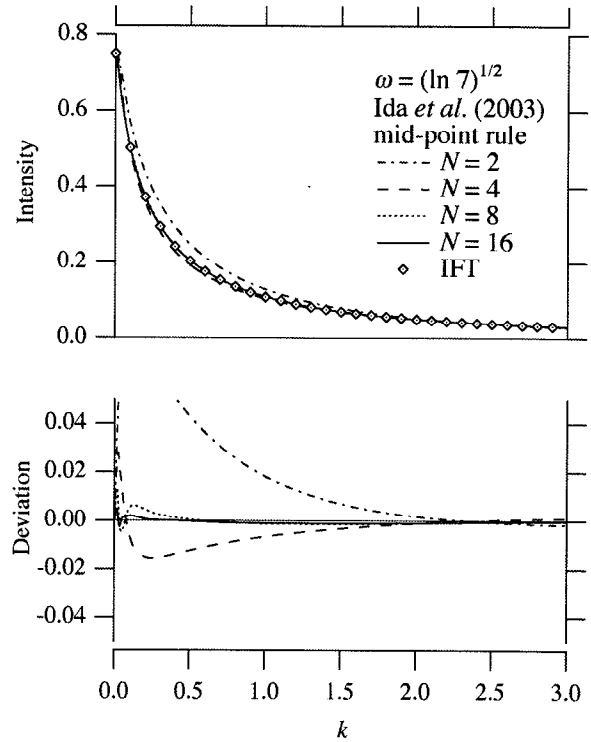


図6 適切な変数変換と中点法の組み合わせによる SLN プロファイルの計算

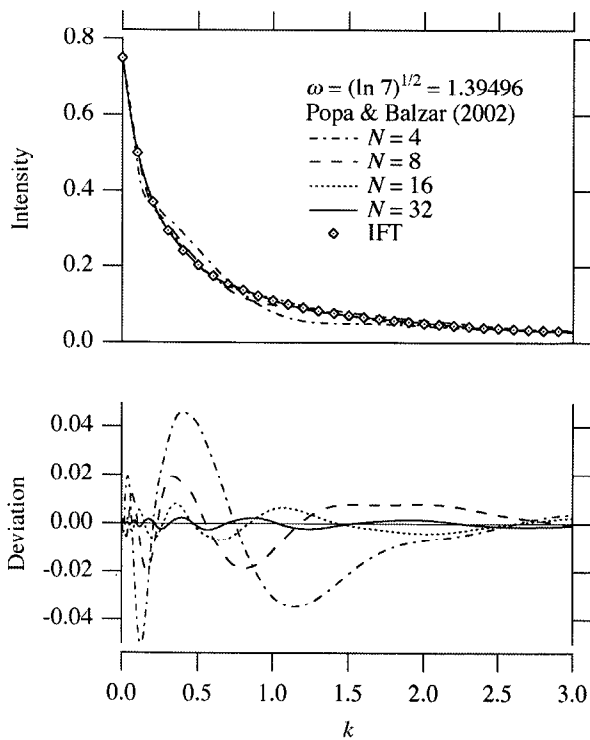


図5 Popa & Balzar (2002) の方法による SLN プロファイルの計算。

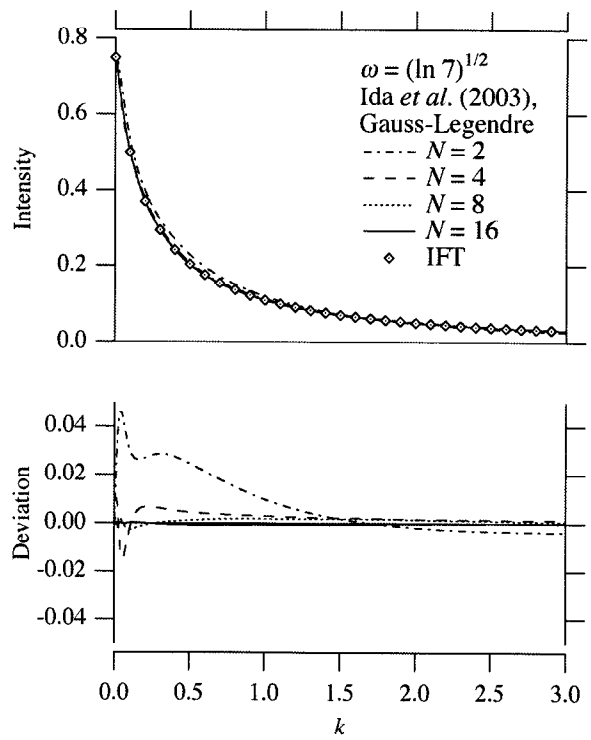


図7 適切な変数変換とガウス・ルジャンドル法による SLN プロファイルの計算

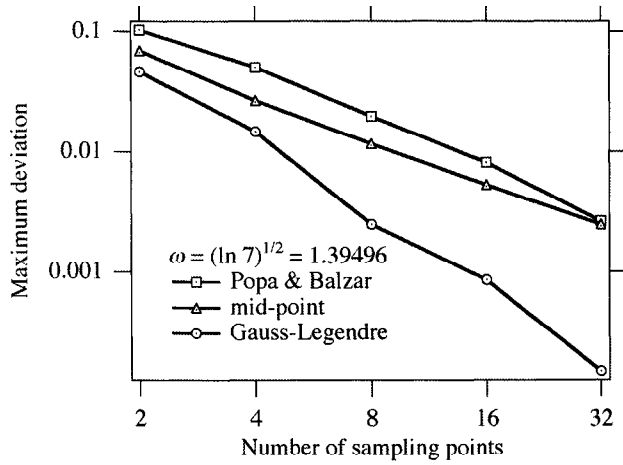


図 8 標本点の数に対する最大偏差の変化

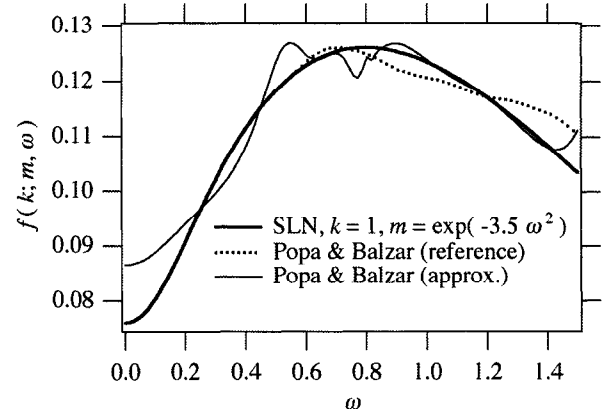
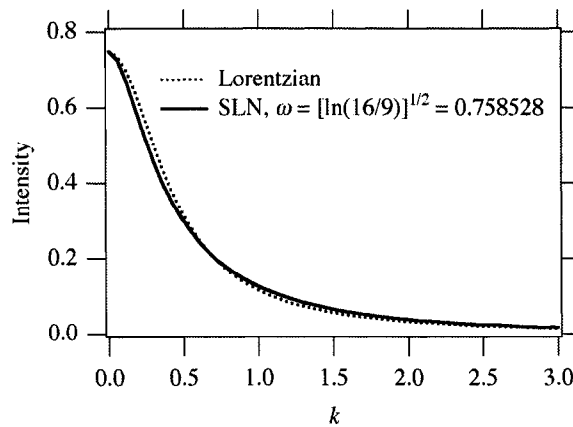


図 9 分布幅を変化させたときのSLN プロファイルの値の変化。太い実線は厳密値，点線は Popa & Balzar (2002) が誤って厳密値とみなした曲線，細い実線は Popa & Balzar が提案した近似式により計算される値を示す。

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