

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……回折条件を満たすことが必要」ということを述べました。一方で、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。どうやら結晶が小さくなってくると、そのせいで回折ピークの幅が広がる傾向があるようです。

実際に、小さな結晶の電子顕微鏡観察の結果と、X線回折測定の結果を比較すると、結晶が小さくなるほど回折ピークの幅が広がる傾向があることが確かめられます。

しかし、現実には結晶の形状がそんな都合の良い形（平行六面体？）になることはありません。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ることは、理論的にも明らかでしょう。

また、もちろん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、平べったい結晶になりがちな場合もあるわけです。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なのでしょうか？

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、フーリエ変換に関連した基礎的なことがらについて、かいつまんで解説をします。もっと詳しいことについては別のところで説明しますので参考にしてください。

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は理学や工学の分野で非常に良く使われるものです。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便利な道具として利用することにしたいと思います。

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、

$$g_R(x) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} & \text{for } -\frac{\gamma}{2} < x < \frac{\gamma}{2} \\ 0 & \text{for } x \leq -\frac{\gamma}{2} \text{ or } \frac{\gamma}{2} \leq x \end{cases} \quad (6.1)$$

という関数について、 $\gamma \rightarrow 0$ での極限をとれば、これがデルタ関数になります。つまり、

$$\delta(x) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} g_{\gamma}(x) \quad (6.2)$$

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、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0) \quad (6.3)$$

が成立するという重要な性質があります。この関係は、上の定義から

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\gamma} \int_{-\gamma/2}^{\gamma/2} f(x)dx = f(0) \quad (6.4)$$

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、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)e^{\pm 2\pi i k x} dx = 1 \quad (6.5)$$

逆に1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。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm 2\pi i k x} dk = \delta(x) \quad (6.6)$$

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

$$\int_{R^3} \delta(\vec{r})dv = 1 \quad (6.7)$$

$$\int_{R^3} f(\vec{r})\delta(\vec{r})dv = f(\vec{0}) \quad (6.8)$$

という関係が成り立つことが簡単に確かめられます。

6-1-2 畳み込みと相関 convolution and correlation

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

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y)dy \quad (6.9)$$

という式で表される関数のことです。また、この関係を

$$h(x) = f(x) * g(x) \quad (6.10)$$

と書きます。

畳み込みのフーリエ変換は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**畳み込み定理** (convolution theorem) と呼びます。

畳み込みも 3次元に拡張することは容易で、3次元の畳み込みは

$$h(\vec{r}) = \int_{R^3} f(\vec{r} - \vec{r}')g(\vec{r}')dV' \quad (6.11)$$

と表現できます。

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

$$\text{Corr}[f(x),g(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x+y)g(y)dy \quad (6.12)$$

で定義されます。これは $f(x)$ と $g(-x)$ との畳み込みと同じことです。関数 $g(x)$ が実関数（実数値を取る関数）の場合に、「 $\text{Corr}[f(x),g(x)]$ の Fourier 変換」は、「 $f(x)$ の Fourier 変換」と「 $g(x)$ の Fourier 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、

$$\text{Corr}[f(x),f(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x+y)f(y)dy \quad (6.13)$$

のことを**自己相関** (autocorrelation) と呼びます。「自己相関の Fourier 変換」は、「Fourier 変換の絶対値の二乗」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。一般的に体積関数は、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です。

例えば結晶の形状が半径 R の球形の場合に体積関数は

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & [|\vec{r}| \leq R] \\ 0 & [|\vec{r}| > R] \end{cases} \quad (6.14)$$

あるいは

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 1 & [x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2] \\ 0 & [x^2 + y^2 + z^2 > R^2] \end{cases} \quad (6.15)$$

となります。

また、たとえば斜方晶の結晶軸 \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} が x , y , z に一致している場合で、結晶軸の方向に沿った 3 辺の長さ A , B , C の直方体形状になっている場合には

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 1 & \left[|x| \leq \frac{A}{2} \quad \text{and} \quad |y| \leq \frac{B}{2} \quad \text{and} \quad |z| \leq \frac{C}{2} \right] \\ 0 & \left[|x| > \frac{A}{2} \quad \text{or} \quad |y| > \frac{B}{2} \quad \text{or} \quad |z| > \frac{C}{2} \right] \end{cases} \quad (6.16)$$

と表現できるわけです。

このような体積関数を定義すれば、結晶構造因子 $F(\vec{K})$ を使って結晶全体の構造因子を

$$F_{\text{total}}(\vec{K}) = G(\vec{K})F(\vec{K}) \quad (6.17)$$

としたときに

$$\begin{aligned} G(\vec{K}) &= \sum_{\xi, \eta, \zeta} \exp\left[2\pi i \vec{K} \cdot (\xi \vec{a} + \eta \vec{b} + \zeta \vec{c})\right] \\ &= \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} V(\xi \vec{a} + \eta \vec{b} + \zeta \vec{c}) \exp\left[2\pi i \vec{K} \cdot (\xi \vec{a} + \eta \vec{b} + \zeta \vec{c})\right] \end{aligned} \quad (6.18)$$

と書けることがわかります。さらに、デルタ関数の性質から、

$$= \int_{R^3} \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} V(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \xi \vec{a} - \eta \vec{b} - \zeta \vec{c}) e^{2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}} dv \quad (6.19)$$

とも書けます。ここで、

$$\sigma_{\infty}(\vec{r}) \equiv \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \xi \vec{a} - \eta \vec{b} - \zeta \vec{c}) \quad (6.20)$$

という関数を定義すれば、

$$G(\vec{K}) = \int_{R^3} V(\vec{r}) \sigma_{\infty}(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}} dv \quad (6.21)$$

と書けます。つまり、 $G(\vec{K})$ は「 $V(\vec{r})$ と $\sigma_{\infty}(\vec{r})$ の積」のフーリエ変換です。畳み込み定理から、これは「 $V(\vec{r})$ のフーリエ変換」と「 $\sigma_{\infty}(\vec{r})$ のフーリエ変換」の畳み込みと等しくなります。

さて、「 $\sigma_{\infty}(\vec{r})$ のフーリエ変換」はどのような関数でしょうか？

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} \sigma_{\infty}(\vec{r}) dv &= \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} \delta(\vec{r} - \xi \vec{a} - \eta \vec{b} - \zeta \vec{c}) dv \\ &= \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \exp\left[2\pi i \vec{k} \cdot (\xi \vec{a} + \eta \vec{b} + \zeta \vec{c})\right] \end{aligned}$$

ですが、これは第5章で求めたラウエ関数で、結晶の大きさが無限大のときに対応し、 $\vec{k} = \vec{d}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ (h, k, l は整数)を満たす場合にだけ値を持ち、それ以外の場合にゼロになります。つまり、「 $\sigma_{\infty}(\vec{r})$ のフーリエ変換」は、ミラー指数 h, k, l によって特定されるラウエ条件を満たす位置 $\vec{d}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ 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になります。したがって、それぞれのラウエ条

件の近傍での回折ピーク形状を考える時に、ラウエ位置からの微小なずれ \vec{k} にもなう構造因子の変化 $G(\vec{d}_{hkl}^* + \vec{k})$ は「 $V(\vec{r})$ のフーリエ変換」そのもので表されると考えられます。「 $V(\vec{r})$ のフーリエ変換」を $H(\vec{k})$ と定義します。つまり、

$$H(\vec{k}) \equiv \int_{R^3} V(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{v} \quad (6.22)$$

とします。このとき回折ピーク近傍の散乱ベクトル $(\vec{d}_{hkl}^* + \vec{k})$ に対して、

$$G(\vec{d}_{hkl}^* + \vec{k}) \sim H(\vec{k}) \quad (6.23)$$

とみなすことができるわけです。ピーク位置を中心とした回折ピークの強度分布は $|H(\vec{k})|^2$ に比例すると考えられますが、相関定理から $|H(\vec{k})|^2$ は「 $V(\vec{r})$ の自己相関」のフーリエ変換になります。つまり、

$$|H(\vec{k})|^2 = \int_{R^3} \int_{R^3} V(\vec{r} + \vec{r}') V(\vec{r}') d\vec{v}' e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{v} \quad (6.24)$$

です。

6-3 粉末X線回折 powder diffraction

現実の問題として、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非常に困難です。しかし、**粉末回折法 powder diffractometry** 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、試料中の小さな結晶の粒はでたらめ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。

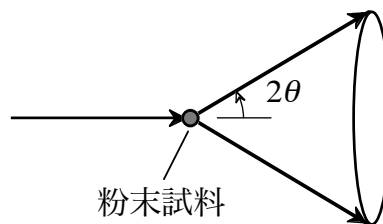


図 6.1 粉末X線回折での回折条件。回折ビームは円錐面に沿って進む。

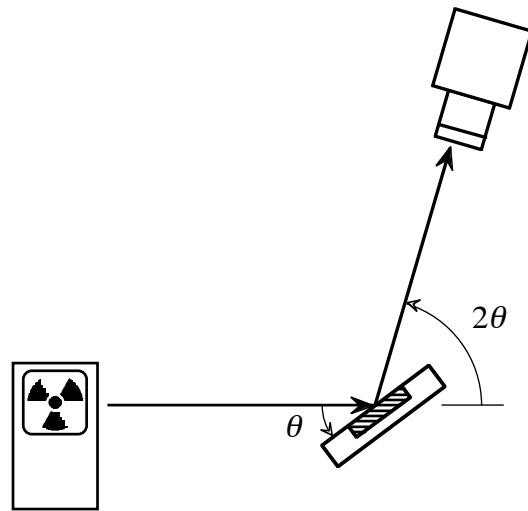


図 6.2 縦型回折計の模式図

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。図 6.2 がよく使われる縦型回折計と呼ばれるものの模式図で、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するとみることができます。図 6.3 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計もあります。このような回折計は「バンザイ（万歳）型回折計」と呼ばれます。このバンザイ型回折計では、理想的には散乱ベクトルが必ず垂直上方向を向いているのでイメージしやすいのではないかと思います。

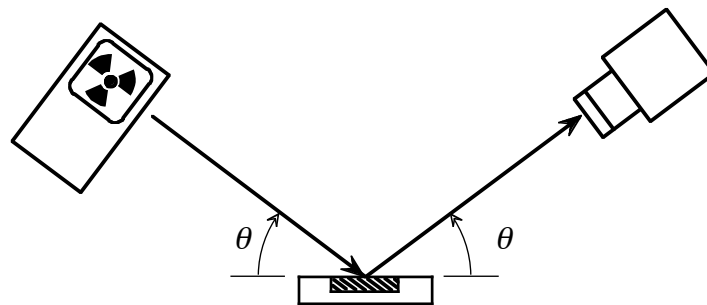


図 6.3 バンザイ型回折計

バンザイ型の回折計がやっていることは、散乱ベクトルの方向はそのままで、散乱ベクトルの長さを伸ばしたり縮めたりしているだけです（図 6.4）。

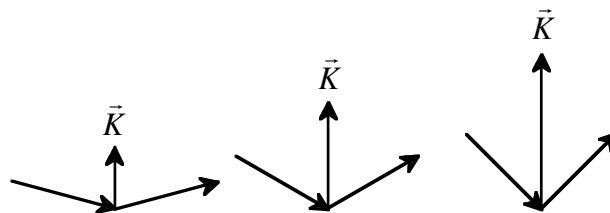


図 6.4 バンザイ型回折計の動きと散乱ベクトルの変化

「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で表されます。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）のようなものになります（図 6.5）。

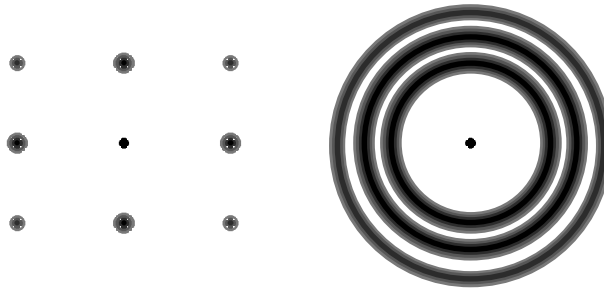


図 6.5 一つの結晶からの回折（左）と粉末試料からの回折（右）

したがって、粉末試料からの回折を測定した場合の強度分布は、

$$I_{\text{PD}}(K) \sim \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left\langle \left| F_{\text{cryst}}(\vec{K}) \right|^2 \right\rangle \sin\theta_K d\theta_K d\varphi_K \quad (6.25)$$

ただし

$$K = |\vec{K}| \quad (6.26)$$

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K \sin\theta_K \cos\varphi_K \\ K \sin\theta_K \sin\varphi_K \\ K \cos\theta_K \end{pmatrix} \quad (6.27)$$

と書けるはずです。

回折斑点の大きさが散乱ベクトルの大き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（図 6.6）。

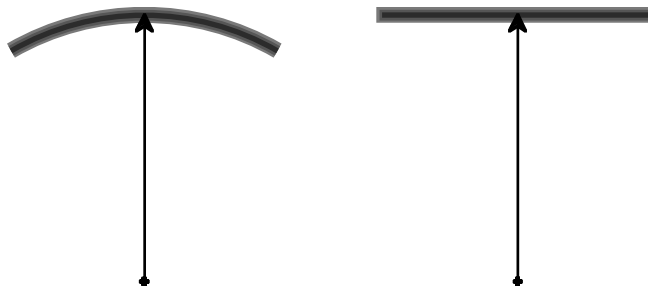


図 6.6 球面（左）を平面（右）で近似する

そうすれば,

$$I_{PD}(K) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \left| F_{\text{cryst}}(\vec{K}) \right|^2 \right\rangle dK_x dK_y \quad (6.28)$$

と書けます。斑点の濃さの相対的な分布は $|H(\vec{k})|^2$ に比例すると考えられます。そこで、ピーク形状は,

$$\begin{aligned} p_{PD}(k) &\sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |H(\vec{k})|^2 dk_x dk_y \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{R^3} \int_{R^3} V(\vec{r} + \vec{r}') V(\vec{r}') dv' e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} dv dk_x dk_y \\ &= \int_{R^3} \int_{R^3} V(\vec{r} + \vec{r}') V(\vec{r}') dv' e^{2\pi i (k_x x + k_y y + k_z z)} \delta(x) \delta(y) dv \\ &= \int_{R^3} \int_{-\infty}^{\infty} V(z\vec{e}_z + \vec{r}') V(\vec{r}') e^{2\pi i k_z z} dz dv' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{R^3} V(\vec{r}) V(\vec{r} + z\vec{e}_z) dv \right] e^{2\pi i k_z z} dz \end{aligned} \quad (6.29)$$

となります。ここで、 \vec{e}_z は z 方向を向いた単位ベクトルです。

これは、「 $\int_{R^3} V(\vec{r}) V(\vec{r} + z\vec{e}_z) dv$ を一次元で Fourier 変換したもの」という形になっていますが、ここで $\int_{R^3} V(\vec{r}) V(\vec{r} + z\vec{e}_z) dv$ は、「結晶の形を z 方向に距離 z だけずらしたものの」と、「元の位置にある結晶の形」との共通部分の体積という意味になります (図 6.7)。

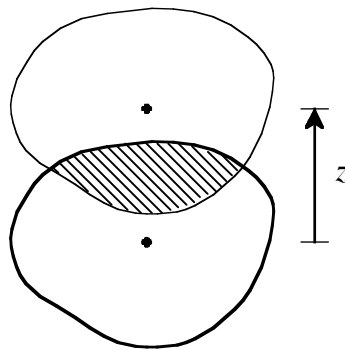


図 6.7 $\int_{R^3} V(\vec{r}) V(\vec{r} + z\vec{e}_z) dv$ の意味。図の斜線部分の体積である。

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。このことは **ストークス-ウィルソン Stokes-**

Wilson の理論として知られています。

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 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てみたいと思います。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。共通部分は図 6.8 の斜線部のような凸レンズの形をしたものになります。

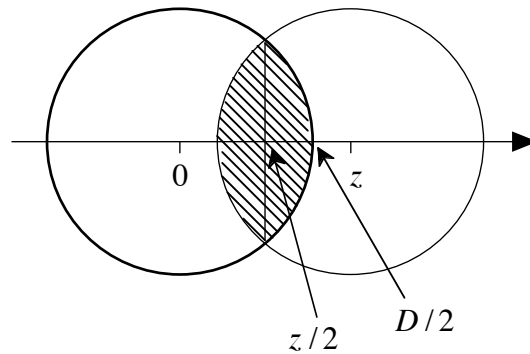


図 6.8 球形の場合の共通部分（斜線の部分）

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 $\pi[(D/2)^2 - z'^2]$ です。したがって共通部分の体積は、 $z > 0$ の場合に

$$\begin{aligned} 2 \int_{z/2}^{D/2} \pi \left[\left(\frac{D}{2} \right)^2 - z'^2 \right] dz' &= 2\pi \left[\frac{D^2 z'}{4} - \frac{z'^3}{3} \right]_{z/2}^{D/2} = 2\pi \left[\left(\frac{D^3}{8} - \frac{D^2 z}{8} \right) - \left(\frac{D^3}{24} - \frac{z^3}{24} \right) \right] \\ &= \frac{\pi}{6} \left(D^3 - \frac{3D^2 z}{2} + \frac{z^3}{2} \right) \end{aligned} \quad (6.30)$$

で、 $z < 0$ の場合も含めて書けば

$$\int_{R^3} V(\vec{r}) V(\vec{r} + z\vec{e}_z) dv = \begin{cases} \frac{\pi}{6} \left(D^3 - \frac{3D^2|z|}{2} + \frac{|z|^3}{2} \right) & [|z| < D] \\ 0 & [|z| \geq D] \end{cases} \quad (6.31)$$

という式で表されます。この関数を図示すると、図 6.9 のようになります。

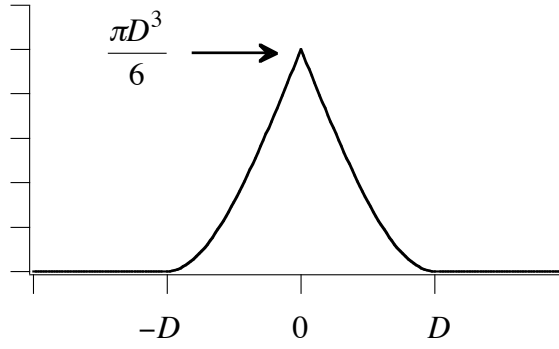


図 6.9 式 (6.31) で表される関数の形状

回折ピークの形状は,

$$\begin{aligned}
p_{\text{PD}}(k) &\sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |H(\vec{k})|^2 dk_x dk_y = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{R^3} V(\vec{r}) V(\vec{r} + z\vec{e}_z) dv \right] e^{2\pi i k z} dz \\
&= \int_{-D}^D \frac{\pi}{6} \left(D^3 - \frac{3D^2|z|}{2} + \frac{|z|^3}{2} \right) e^{2\pi i k z} dz \\
&= \frac{\pi}{3} \int_0^D \left(D^3 - \frac{3D^2z}{2} + \frac{z^3}{2} \right) \cos(2\pi k z) dz \\
&= \frac{\pi}{3} \left\{ \left[\left(D^3 - \frac{3D^2z}{2} + \frac{z^3}{2} \right) \frac{\sin(2\pi k z)}{2\pi k} \right]_0^D - \frac{3}{4\pi k} \int_0^D (-D^2 + z^2) \sin(2\pi k z) dz \right\} \\
&= \frac{1}{4k} \left\{ \left[-(D^2 - z^2) \frac{\cos(2\pi k z)}{2\pi k} \right]_0^D - \frac{1}{\pi k} \int_0^D z \cos(2\pi k z) dz \right\} \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} - \frac{1}{4\pi k^2} \left\{ \left[\frac{z \sin(2\pi k z)}{2\pi k} \right]_0^D - \frac{1}{2\pi k} \int_0^D \sin(2\pi k z) dz \right\} \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} - \frac{1}{4\pi k^2} \left\{ \frac{D \sin(2\pi k D)}{2\pi k} - \frac{1}{2\pi k} \left[-\frac{\cos(2\pi k z)}{2\pi k} \right]_0^D \right\} \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} - \frac{1}{4\pi k^2} \left[\frac{D \sin(2\pi k D)}{2\pi k} + \frac{\cos(2\pi k D) - 1}{4\pi^2 k^2} \right] \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} - \frac{1}{4\pi k^2} \left[\frac{D \sin(2\pi k D)}{2\pi k} - \frac{\sin^2(\pi k D)}{2\pi^2 k^2} \right] \\
&= \frac{D^2}{8\pi k^2} \left[1 - \frac{\sin(2\pi k D)}{\pi k D} + \frac{\sin^2(\pi k D)}{\pi^2 k^2 D^2} \right]
\end{aligned}$$

$$= \frac{\pi D^4}{2s^2} \left[1 - \frac{2 \sin s}{s} + \frac{4 \sin^2(s/2)}{s^2} \right] \quad (6.32)$$

ただし、 $s = 2\pi kD$ とします。なお、 $s \rightarrow 0$ のとき、

$$\begin{aligned} &= \frac{\pi D^4}{2s^2} \left[1 - \frac{2(s - s^3/6 + s^5/120 - \dots)}{s} + 4 \left(\frac{s/2 - s^3/48 + s^5/3840 - \dots}{s} \right)^2 \right] \\ &= \frac{\pi D^4}{2s^2} \left[1 - 2 \left(1 - \frac{s^2}{6} + \frac{s^4}{120} - \dots \right) + \left(1 - \frac{s^2}{24} + \frac{s^4}{1920} - \dots \right)^2 \right] \\ &= \frac{\pi D^4}{2s^2} \left(1 - 2 + \frac{s^2}{3} - \frac{s^4}{60} + \dots + 1 + \frac{s^4}{576} + \dots - \frac{s^2}{12} + \frac{s^4}{960} - \dots \right) \\ &= \frac{\pi D^4}{2s^2} \left(\frac{s^2}{4} - \frac{s^4}{72} + \dots \right) \rightarrow \frac{\pi D^4}{8} \end{aligned} \quad (6.33)$$

となります。このピーク形状の面積は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_{\text{PD}}(k) dk \sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |H(\vec{k})|^2 dk_x dk_y dk_z = \int_{R^3} V(\vec{r}) V(\vec{r}) dv = \int_{R^3} V(\vec{r}) dv = \frac{\pi D^3}{6} \quad (6.34)$$

です。

図 6.10 に式 (6.32) で表される回折ピーク形状を図示します。

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。

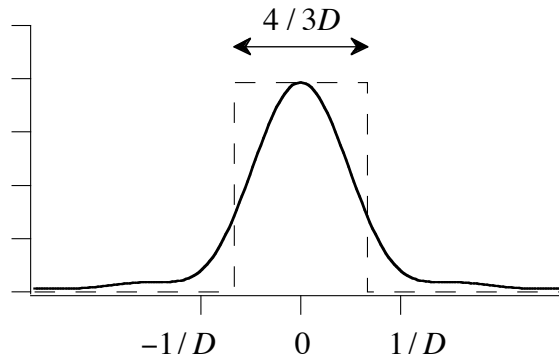


図 6.10 直径 D の球形の結晶粒からの回折ピーク形状（実線）。破線は面積と高さの等しい長方形で、幅が $4/3D$ になる。

6-5 粒子の大きさの分布の効果

Effect of size distribution

前節まで、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ことが示されました。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ると考えられます。

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。たとえば「対数正規分布 log-normal distribution」という分布の確率密度は

$$f_{SD}(D;m,\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega D}} \exp\left\{-\frac{[\ln(D/m)]^2}{2\omega^2}\right\} \quad (6.35)$$

という式で表されます。ここで、 m はメジアン（中位数）径、 ω は対数スケールでの標準偏差です。

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。つまり、 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 $\langle D^3 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N D_j^3$ 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、積分幅は積分強度と高さの比で定義されるので、分布によらず $\langle D^4 \rangle / \langle D^3 \rangle$ 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 volume weighted average diameter** と呼ばれ、

$$\langle D \rangle_V \equiv \langle D^4 \rangle / \langle D^3 \rangle \quad (6.36)$$

という式で定義されます。結晶粒の形状を球形とみなせる場合には、散乱ベクトルの大きさ K を横軸に取ったときの積分幅 β は、

$$\beta = \frac{4}{3\langle D \rangle_V} \quad (6.37)$$

という式で表されます。波長を λ 、回折角を 2θ としたときに、

$$K = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (6.38)$$

の関係から、

$$\Delta K = \frac{2\cos\theta}{\lambda} \Delta\theta = \frac{(\Delta 2\theta)\cos\theta}{\lambda} \quad (6.39)$$

したがって、

$$\langle D \rangle_V = \frac{4\lambda}{3(\Delta 2\Theta)\cos\theta} \quad (6.40)$$

ただし、 $\Delta 2\Theta$ は散乱角を横軸にとったときの回折ピークの積分幅（ラジアン単位）です。この式を使えば、回折ピークの積分幅から体積加重平均粒径を求めることができます。これが、結晶子が球形の場合の**シェラー Scherrer の式**になります。結晶子の形が球形でない場合でも、体積加重平均粒径 $\langle D \rangle_V$ は $\frac{\lambda}{(\Delta 2\Theta)\cos\theta}$ に比例しますが、係数は粒子の形状によって変わるということ、また積分幅 ($\Delta 2\Theta$) は半値全幅や標準偏差などとは意味が違うということに注意して下さい。