軌道放射光粉末回折測定における粒子統計の効果

井田　隆・後藤大士・日比野　寿

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

Effect of Particle Statistics in Synchrotron Powder Diffractometry

Takashi Ida, Taishi Goto and Hisashi Hibino

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

Theoretical aspects of particle statistics in powder diffraction measurement using synchrotron X-ray source is described. General theory for particle statistics, including formulas applicable to analyses of data measured in asymmetric reflection and capillary transmission methods, has been established. The skewness of the statistical distribution in measured diffraction intensities is connected with the size distribution of crystallites in powder specimen. Practical methods to validate the theory and to evaluate crystallite size distribution are proposed.

1. はじめに

通常の粉末回折データの解析では、粉末試料中に回折条件を満たす結晶粒が相当な数存在することを仮定する。しかし、結晶粒が粗く、回折計の角度分解能が高いほど、この条件を満たすことが難しくなる。

最近、筆者らは実験室型粉末回折計の回転試料台の回転角度をステップ走査して得られた回折強度データを解析することにより、回折測定における粒子統計の効果を定量的に評価しうることを示した (Ida et al., 2009)。また、この測定結果は試料の組織構造に関する情報を含んでおり、適切に利用すれば、従来の回折線幅解析法では不可能だった数 μm オーダーの結晶粒径評価が可能になることを示した。

軌道放射光粉末回折測定では、光源の輝度が高いために、通常光源を用いた粉末回折測定より、さらに粒子統計の効果が強調されることが予想される。一方で、実験室での測定に比べてやや高エネルギー（短波長）のX線が用いられるために透過性が高くなり、有効な照射体積が増大することも予想され、この効果はむしろ粒子統計の影響を弱める働きをする。また、平行性の高いビームを用いることができるので、入射角と出射角の異なる非対称反射法が通常使用される。この場合試料の吸収の効果は実験室で用いられる対称反射法と異なるものになる。

軌道放射光粉末回折実験では、キャピラリに充填した試料を用いた透過型の測定も行われる。平板試料の面内回転と比較すると、キャピラリの軸周りの回転は粒子統計に甚大な影響を与え、回転角度を走査することにより、数万点のオーダーの独立な強度データを得られることが予想される。この場合、観測強度の統計的な分散だけでなく、統計分布の非対称性まで定量的に評価することができると考えられ、平均的な結晶粒径だけでなく、結晶粒径分布の広がりまで評価できる可能性がある。対数正規分布やガンマ分布、ワイブル分布などの代表的な粒径分布モデルは平均的な粒径と分布の広がりの二つのパラメータで特徴づけられるので、これが実現されれば結晶粒径分布を完全にモデル化できるという意味で極めて重要な意義がある。

このことを確認するためには、平均的な結晶粒径が同程度でなおかつ粒径分布の異なる粉末試料を複数調製して、比較実験を行うことが確実な方法であると思われる。しかし、この実験を実施するためには、装置の改造や測定制御／解析ソフトウェアの整備、測定時間の確保等、相当な労力が必要となるので、あらかじめ実験の結果を正しく解釈するための理論的な基盤を確立し、適切な実験計画を策定することが必要である。

実験室型粉末回折計によって観測される回折強度の粒子統計に関する理論は、Alexander ら (1948) と De Wolff (1958) による先駆的な研究によってほぼ完成されているが、非対称反射法、キャピラリ試料を用いた透過法、粒径分布の広がりを解析する目的で適用できる形式は明らかになっていない。本稿では、粒子統計に関する理論を再構築し、軌道放射光粉末回折計を用いた高分解能測定により得られるデータを解析しうる汎用性の高い理論的な形式を導くことを試みる。また、軌道放射光粉

末回折測定によって、現実に粒子統計を定量的に評価しうるかについて理論的に検討する。

2. 粒子統計に関する理論

この節では、Alexander ら (1948) と De Wolff (1958) による粒子統計に関する理論と同等の結果を導き、さらに拡張が可能な汎用性の高い理論的な枠組みを再構築することを試みる。この過程を通じて、従来の理論がどのような仮定のもとに正当化されるのかを明らかにする。

2.1 最も単純なケース

Alexandar ら (1948) と同様に、はじめにすべての結晶粒が等しい大きさを持ち、試料による吸収の効果を無視しうる仮想的な場合について考える。このように特殊なケースは、現実の測定ではありそうにないということには注意すべきだろう。しかし、結晶粒径の統計的な分布や試料によるX線の吸収の効果が無視できない状況であっても、基本的な考え方は共通である。このことの詳細は次節以降で詳述する。

個々の結晶粒が回折条件を満たす確率を ρ とする。各回折線の有効反射多重度を m_{eff}、面内と軸方向へのビーム発散の許容角を $\Delta\omega, \Delta\chi$ とすれば、ランダムに粒が配向した静止試料の場合、この確率は

$$\rho = \frac{m_{\mathrm{eff}} \Delta\omega \Delta\chi}{8\pi \sin\theta} \tag{1}$$

で与えられる。$(\Delta\omega\Delta\chi / 4\pi)$ の値は、試料位置からX線源を見込む立体角と全立体角 4π の比に対応し、装置固有の定数とみなすことができる。通常の粉末回折計ではX線源の有効幅 0.1 mm、ゴニオメータ半径 185 mm、ソーラースリットの開き角 5°程度であり、これらの値から回折条件を満たす確率を概算すれば 3.6×10^{-6} 程度の値になる。

一方、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設 (KEK-PF) 粉末回折ビームライン BL-4B2 で行った予備的な実験では、このビームラインに設置された高分解能型粉末回折計で実効的にX線源を見込む立体角は全立体角の 1.8×10^{-7} 倍に相当すると見積もられ、実験室型粉末回折計の約 1/20 の値となった。軌道放射光実験で用いられる波長 1.2 Å のX線に対して、 Si の吸収係数は、実験室で用いられる CuKα 波長での値の約 1/2 になるが、そのことを考慮しても回折条件を満たす確率は実験室型回折計の約 1/10 の値になる。

さて、一つの結晶粒が回折条件を満たすとき、回折強度は結晶粒によらず共通の値 I_0 をとるとする。このとき、j 番目の結晶粒からの回折強度が I_j という値をとる確率を表す確率密度関数は

$$p_j\left(I_j\right) = (1-\rho)\delta\left(I_j\right) + \rho\delta\left(I_j - I_0\right) \tag{2}$$

と表される。ここで、$\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である。この形式は、ほとんどの結晶粒からの回折強度は 0 であり、稀に I_0 という回折強度を示す結晶粒があるということを意味する。

個々の結晶粒からの回折強度の平均は

$$\left\langle I_j \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I_j p_j\left(I_j\right) dI_j = \rho I_0 \tag{3}$$

分散は

$$\left\langle \left(\Delta I_J\right)^2 \right\rangle = \rho(1-\rho) I_0^2 \tag{4}$$

３次の中心積率は

$$\left\langle \left(\Delta I_J\right)^3 \right\rangle = \rho(1-\rho)(2-\rho) I_0^3 \tag{5}$$

となることは容易に導かれる。

観測される全回折強度は

$$I = \sum_{j=1}^{N} I_j \tag{6}$$

と表される。したがって、全回折強度の統計的な分布は個々の結晶粒からの回折強度に関する統計分布の多重の畳み込みとみなすことができる。つまり、全回折強度が I となる確率を表す確率密度関数は

$$P(I) = \int_0^{\infty} \cdots \int_0^{\infty} \delta\left(I - \sum_{j=1}^{N} I_j\right) p_1\left(I_1\right) \cdots p_N\left(I_N\right) dI_1 \cdots dI_N \tag{7}$$

と表現できる。

畳み込みのキュムラントはキュムラントの和に等しいという一般的な関係がある。平均、分散、３次中心積率は、それぞれ１次、２次、３次のキュムラント $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ と等価であり、いずれもこの加成性が成立する。付録にこれらの関係がどのように導かれるかを述べた。

N 粒子からなる系の全回折強度の平均と分散、３次中心積率は、それぞれ

$$\langle I \rangle = N\rho I_0 \tag{8}$$

$$\left\langle (\Delta I)^2 \right\rangle = N\rho(1-\rho) I_0^2 \tag{9}$$

$$\left\langle (\Delta I)^3 \right\rangle = N\rho(1-\rho)(2-\rho) I_0^3 \tag{10}$$

と表される。全回折強度の平均の二乗と分散の間には、

$$\frac{\langle I \rangle^2}{\left\langle (\Delta I)^2 \right\rangle} = \frac{N\rho}{1-\rho} \sim N\rho \tag{11}$$

という単純な関係が成立する。この値は実験的に評価することが可能な量であり、回折に寄与する粒子数の期待値に等しい。この値を「有効回折粒子数」と呼び、記号 N_{eff} で表す。つまり、

$$N_{\mathrm{eff}} \equiv \frac{\langle I \rangle^2}{\left\langle (\Delta I)^2 \right\rangle} \tag{12}$$

と定義する。

観測回折強度分布の歪度は

$$\frac{\kappa_3}{\kappa_2^{3/2}} = \frac{2-\rho}{(N\rho)^{1/2}(1-\rho)^{1/2}} \sim \frac{2}{N_{\rm eff}^{1/2}} \tag{13}$$

で表される。このことは、回折に寄与する結晶粒の数が少なければ高強度側にわずかに裾を引いた分布になるが、大きさの揃った結晶粒が相当な数存在する状況であれば、左右対称な統計分布に近づく傾向があることを意味している。

2.2　結晶粒径分布の効果

次に、試料によるＸ線の吸収の効果を無視するが、結晶粒の大きさが確率的に分布を持つことを考慮した形式を導く。結晶粒の大きさ v_j の統計分布を、$p_{\rm size}(v_j)$ という確率密度関数で表す。回折強度が結晶粒の体積に比例し、体積あたりの散乱能が s であるとすれば、個々の結晶粒が回折条件を満たしたときの回折強度は、 sv_j で表される。この場合 j 番目の結晶粒からの回折強度が I_j という値をとる確率を表す確率密度関数は

$$p_j(I_j) = (1-\rho)\delta(I_j) + \rho\int_0^\infty \delta(I_j - sv_j)p_{size}(v_j)dv_j \tag{14}$$

と表される。この式を解けば

$$p_j(I_j) = (1-\rho)\delta(I_j) + \rho s^{-1} p_{size}(s^{-1}I_j) \tag{15}$$

という解が得られる。個々の結晶粒からの回折強度の平均と分散、３次の中心積率は、それぞれ

$$\langle I_j \rangle = \rho s \langle v_j \rangle \tag{16}$$

$$\left\langle (\Delta I_j)^2 \right\rangle = \rho s^2 \left(\langle v_j^2 \rangle - \rho \langle v_j \rangle^2 \right) \tag{17}$$

$$\left\langle (\Delta I_j)^3 \right\rangle = \rho s^3 \left(\langle v_j^3 \rangle - 3\rho \langle v_j^2 \rangle \langle v_j \rangle + 2\rho^2 \langle v_j \rangle^3 \right) \tag{18}$$

となる。ここで、$\langle v_j \rangle$ と $\langle v_j^2 \rangle$, $\langle v_j^3 \rangle$ はそれぞれ粒子体積の平均、二乗平均、三乗平均であり、いずれも

$$\langle v_j^k \rangle = \int_0^\infty v_j^k p_{\rm size}(v_j) dv_j \tag{19}$$

で定義される。

有効回折粒子数は、式 (12) の定義から

$$N_{\rm eff} = \frac{N\rho\langle v_j \rangle^2}{\langle v_j^2 \rangle - \rho\langle v_j \rangle^2} \sim \frac{N\rho\langle v_j \rangle^2}{\langle v_j^2 \rangle} = \frac{fV\rho\langle v_j \rangle}{\langle v_j^2 \rangle} \tag{20}$$

と表される。ここで、試料の体積を V, 充填率を f とし、$N = fV / \langle v_j \rangle$ の関係を用いた。この式は、結晶粒径に統計的な分布がある場合でも、有効回折粒子数が $\langle v_j^2 \rangle / \langle v_j \rangle$ の共通体積を持つ粒子の集合体と同じ値をとることを意味している。

観測回折強度分布の歪度は

$$\frac{\kappa_3}{\kappa_2^{3/2}} \sim \frac{\langle v_j^3 \rangle}{(N\rho)^{1/2}\langle v_j^2 \rangle^{3/2}} = \frac{\langle v_j^3 \rangle \langle v_j \rangle^{1/2}}{(fV\rho)^{1/2}\langle v_j^2 \rangle^{3/2}} = \frac{\langle v_j^3 \rangle \langle v_j \rangle}{N_{\rm eff}^{1/2}\langle v_j^2 \rangle^2} \tag{21}$$

という式で与えられる。したがって、有効回折粒子数が等しい場合であっても、粒径分布の広がりが異なれば、回折強度分布の歪度は $\langle v_j^3 \rangle \langle v_j \rangle / \langle v_j^2 \rangle^2$ に比例して変化する。逆に、強度分布の歪度を実験的に評価することができれば、平均的な結晶粒径だけでなく結晶粒径分布を特徴づけるもう一つのパラメータを決定できるはずである。

結晶粒径 D_j が対数正規分布：

$$p_{LN}(D_j; D_m, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\omega D_j} \exp\left[-\frac{1}{2\omega^2}\left(\ln\frac{D_j}{D_m} \right) \right] \tag{22}$$

に従う場合、

$$\langle v_j^k \rangle \propto \exp\left(\frac{9k^2\omega^2}{2} \right) \tag{23}$$

の関係が成立するので、有効回折粒子数について

$$N_{\rm eff} = N\rho\exp(-9\omega^2) \tag{24}$$

歪度の変調に関して

$$\frac{\langle v_j^3 \rangle}{\langle v_j^2 \rangle \langle v_j \rangle} = \exp(18\omega^2) \tag{25}$$

などの関係が期待される。

筆者らは走査型電子顕微鏡と実験室型の粉末回折計を用いて、沈降法により分級された３種の石英粉末試料の粒子統計解析を行った (Ida et al., 2009)。顕微鏡写真の画像解析から得られた結晶子径の分布は対数正規分布で良くモデル化され、有効結晶子径 $D_{\rm eff}$ および最適化された対数正規分布のパラメータは以下のようになった。

試料番号	1	2	3
$D_{\rm eff}$ (μm)	7.0	12.0	28
$D_{\rm m}$ (μm)	4.83	9.24	21.0
ω	0.284	0.240	0.194
$\exp(18\omega^2)$	4.3	2.8	2.0

各分画試料についても、粒径分布の広がりが観測強度分布の歪度に与える影響を表す $\exp(18\omega^2)$ の値に差が認められるが、適切な比率で試料を混合すれば、さらに粒径分布の広い粉末試料を調製できるはずである。観測強度の平均と強度分布の分散から有効回折粒子数が求められ、さらに強度分布の歪度から粒径分布の広がりが推定できるはずだが、実際にこれを実験的に検証しうると予想される。装置あるいは測定条件に依存して観測強度分布の歪度が異なる場合には、粒径分布既知の標準試料の測定結果と比較することによって較正すれば良いはずである。しかし、試料に依存する観測強度分布の歪度の変化の原因として、粒径分布以外に、例えば試料による吸

収の効果も寄与する可能性がある。次節ではこのことについて検討する。

2.3　平板試料非対称反射の吸収の効果

試料の表面から深さ z_j ($z_j > 0$) の位置にある結晶粒からの回折強度は、X線が試料を透過する際の減衰の影響を受けるので、表面で反射された回折強度より弱くなる。試料の線吸収係数を μ、回折角を 2θ とすると、入射視射角 α の非対称反射の場合、この関係を以下のように表現できる。

$$I_j\left(z_j\right) = I_0 \exp\left(-\beta z_j\right) \tag{26}$$

ただし、

$$\beta = \mu\left[\operatorname{cosec}\alpha + \operatorname{cosec}\left(2\theta - \alpha\right)\right] \tag{27}$$

とする。試料の厚さを Z とすれば、個々の結晶粒からの回折強度が吸収の影響を受けた場合に、強度が以下の統計的な分布を持つことと等価である。

$$p_{\text{flat}}\left(I_j\right) = \frac{1}{Z}\int_0^Z \left[\left(1-\rho\right)\delta\left(I_j\right) + \rho\delta\left(I_j - I_0 \exp\left(-\beta z_j\right)\right)\right] dz_j \tag{28}$$

この式を解けば、

$$p_{\text{flat}}\left(I_j\right) = \begin{cases} \left(1-\rho\right)\delta\left(I_j\right) + \dfrac{\rho}{\beta Z I_j} & \left[I_0 e^{-\beta Z} < I_j < I_0\right] \\ \left(1-\rho\right)\delta\left(I_j\right) & \left[\text{elsewhere}\right] \end{cases} \tag{29}$$

という解が得られる。個々の結晶粒からの回折強度の平均、分散、3次中心積率は、それぞれ

$$\left\langle I_j \right\rangle = \frac{\rho I_0}{\beta Z}\left(1 - e^{-\beta Z}\right) \tag{30}$$

$$\left\langle \left(\Delta I_j\right)^2 \right\rangle = \frac{\rho I_0^2}{2\beta Z}\left(1 - e^{-2\beta Z}\right) - \left\langle I_j \right\rangle^2 \tag{31}$$

$$\left\langle \left(\Delta I_j\right)^3 \right\rangle = \frac{\rho I_0^3}{3\beta Z}\left(1 - e^{-3\beta Z}\right) - 3\left\langle I_j^2 \right\rangle\left\langle I_j \right\rangle + 2\left\langle I_j \right\rangle^3 \tag{32}$$

で与えられる。ρ が充分に小さい場合には

$$\left\langle \left(\Delta I_j\right)^2 \right\rangle \sim \frac{\rho I_0^2}{2\beta Z}\left(1 - e^{-2\beta Z}\right) \tag{33}$$

$$\left\langle \left(\Delta I_j\right)^3 \right\rangle \sim \frac{\rho I_0^3}{3\beta Z}\left(1 - e^{-3\beta Z}\right) \tag{34}$$

さらに、試料が充分に厚いと仮定できる場合には、

$$\left\langle I_j \right\rangle \sim \frac{\rho I_0}{\beta Z} \tag{35}$$

$$\left\langle \left(\Delta I_j\right)^2 \right\rangle \sim \frac{\rho I_0^2}{2\beta Z} \tag{36}$$

$$\left\langle \left(\Delta I_j\right)^3 \right\rangle \sim \frac{\rho I_0^3}{3\beta Z} \tag{37}$$

と近似できる。試料厚さ Z の範囲に N 個の結晶粒が存在するとすれば、有効回折粒子数は

$$N_{\text{eff}} = \frac{2N\rho\left(1 - e^{-\beta Z}\right)^2}{\beta Z\left(1 - e^{-2\beta Z}\right)} \sim \frac{2N\rho}{\beta Z} \tag{38}$$

強度分布の歪度は

$$\frac{\kappa_3}{\kappa_2^{3/2}} \sim \frac{\left(8\beta Z\right)^{1/2}\left(1 - e^{-3\beta Z}\right)}{\left(9N\rho\right)^{1/2}\left(1 - e^{-2\beta Z}\right)^{3/2}} \sim \left(\frac{8\beta Z}{9N\rho}\right)^{1/2} \tag{39}$$

で与えられる。上のいずれの式においても、2段階目の近似の際に、ずれの1次の項は、除算によって打ち消される形になっている。したがって βZ の値が極端に大きい値でなくても、この近似は良く成立することが予想される。ここで注目すべきことは、試料の吸収の効果によって有効回折粒子数も歪度も変化するが、はじめに有効回折粒子数の値を実験的に決定することを前提とすれば、観測強度分布の歪度に及ぼす吸収の効果は、線吸収係数の影響を受けない形式となっていることである。歪度に及ぼす吸収の効果は $(8/9)^{1/2} \sim 0.943$ という定数で表される。

入射ビームの断面積を S とすると、試料面の上でX線が照射される面積は $S / \sin\alpha$ で与えられる。試料の単位体積あたりの粒子数を n とすれば、$N\ /\ (Z\ S\ /\ \sin\alpha) = n$ の関係から、

$$N_{\text{eff}} \sim \frac{2nS\rho}{\beta\sin\alpha} \sim nV_{\text{eff}}\rho \tag{40}$$

と書ける。ただし、

$$V_{\text{eff}} = \frac{2S}{\mu\sin\alpha}\left[\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin\left(2\theta - \alpha\right)}\right]^{-1} \tag{41}$$

とする。したがって、この V_{eff} の値を「有効照射体積」とみなすことができる。この値は、対称反射の場合には回折角 2θ によらずビーム断面積 S とX線侵入深さ μ^{-1} の積に等しくなるが、非対称反射法の場合は回折角に依存して変化する。

2.4　任意の独立なパラメータの影響

この節では、現実の粉末回折測定で粒子統計に影響を及ぼしうる種々の影響を一般化した取り扱いについて検討する。この節で導かれる結果は、有効回折粒子数に関して De Wolff (1958) が導いた形式を回折強度分布の歪度に関して拡張したものになる。

任意の独立な変数 $x_1, x_2, \cdots$ を変化させたときに、結晶粒が回折条件を満たす場合に示す強度が、関数 $f_1\ (x_1)\ f_2\ (x_2)\ \cdots$ に比例して変化する一般的な場合について考える。また、それぞれの変数の値が出現する頻度に相当する確率密度関数が $p_1\ (x_1)\ p_2\ (x_2)\ \cdots$で表されるとする。前節までに扱った結晶粒の体積 v_j と結晶粒の位置の表面からの深さ z_j は、深さによって粒径が変化する傾向が

なければ、独立な変数と扱えるものである。

すべての要因の影響を同時に考慮に入れると、個々の結晶粒からの回折強度は、以下の式で表される統計的な分布を持つと仮定できる。

$$p_j\left(I_j\right)dx_j = \left(1-\rho\right)\delta\left(I_j\right) + \rho\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\delta\left(I_j - I_0 f_1\left(x_1\right)\cdots f_m\left(x_m\right)\right) \times p_1\left(x_1\right)\cdots p_m\left(x_m\right)dx_1\cdots dx_m \qquad (42)$$

このとき、各粒子からの回折強度の k 乗の平均は、

$$\left\langle I_j^k\right\rangle = \int_0^{\infty} I_j^k p_j\left(I_j\right)dI_j = \rho I_0^k \int_{-\infty}^{\infty}\left[f_1\left(x_1\right)\right]^k p_1\left(x_1\right)dx_1\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\left[f_m\left(x_m\right)\right]^k p_m\left(x_m\right)dx_m = \rho I_0^k\left\langle\left[f_1\left(x_1\right)\right]^k\right\rangle\cdots\left\langle\left[f_m\left(x_m\right)\right]^k\right\rangle \qquad (43)$$

となる。

強度の二次以上のベキ乗の平均には、畳み込みに関する加成性は成立しないが、個々の粒子からの回折強度の k 次のキュムラントが

$$\left(\kappa_k\right)_j = \left\langle I_j^k\right\rangle - k\left\langle I_j^{k-1}\right\rangle\left\langle I_j\right\rangle + \cdots \qquad (44)$$

のように展開されるので、ρ の値が小さい場合には、回折強度の k 乗平均に近似的に等しくなる。

したがって、観測される回折強度の平均の二乗と分散の比として定義される有効回折粒子数は、一般的に

$$N_{\mathrm{eff}} \sim \frac{N\rho\left\langle f_1\left(x_1\right)\right\rangle^2\cdots\left\langle f_M\left(x_M\right)\right\rangle^2}{\left\langle\left[f_1\left(x_1\right)\right]^2\right\rangle\cdots\left\langle\left[f_M\left(x_M\right)\right]^2\right\rangle} \qquad (45)$$

と表され、強度分布の歪度は

$$\frac{\kappa_3}{\kappa_2^{3/2}} \sim \frac{\left\langle\left[f_1\left(x_1\right)\right]^3\right\rangle\cdots\left\langle\left[f_m\left(x_m\right)\right]^3\right\rangle}{\left(N\rho\right)^{1/2}\left\langle\left[f_1\left(x_1\right)\right]^2\right\rangle^{3/2}\cdots\left\langle\left[f_m\left(x_m\right)\right]^2\right\rangle^{3/2}} \qquad (46)$$

という関係を満たす。

3. キャピラリ試料の粉末回折強度に関する粒子統計

この節では、キャピラリに充填された試料について透過法で測定したデータを解析する場合に必要な理論的な形式を導き、さらにその適用可能性、具体的な結晶粒径評価の手順について考察する。

3.1 キャピラリ試料の粒子統計に関する理論

回折角 2θ の反射について、線吸収係数 μ、半径 R のキャピラリ試料中の位置 $(x_j, y_j) = (r_j \cos\varphi_j, r_j \sin\varphi_j)$ からの回折強度は

$$I_j\left(r_j,\varphi_j\right) = I_0 \exp\left\{-\mu\left[R^2 - r_j^2\sin^2\left(\varphi_j+\theta\right)\right]^{1/2} - \mu\left[R^2 - r_j^2\sin^2\left(\varphi_j-\theta\right)\right]^{1/2}\right\}\exp\left(-2\mu r_j\sin\theta\sin\varphi_j\right) \qquad (47)$$

と表される。なお、円柱型試料の吸収補正係数の計算式は Dwiggins (1975) により導かれており、以下のように表されている。

$$A\left(\mu R,\theta\right) = \frac{1}{A^*\left(\mu R,\theta\right)} = \frac{2}{\pi}\int_{-\pi/2}^{\pi/2}\int_0^1 x\exp\left\{-\mu R\left[1-x^2\sin^2\left(\varphi+\theta\right)\right]^{1/2} - \mu R\left[1-x^2\sin^2\left(\varphi-\theta\right)\right]^{1/2}\right\}\exp\left(-2\mu Rx\sin\theta\sin\varphi\right)dxd\varphi \qquad (48)$$

この形式は式 (47) を試料内で積分した形と等価である。この形式を利用すれば、個々の結晶粒からの回折強度の k 乗の平均は

$$\left\langle I_j^k\right\rangle = I_0^k A\left(k\mu R,\theta\right) \qquad (49)$$

で与えられる。したがって、有効回折粒子数は以下の関数：

$$f_{\mathrm{cap}}\left(\mu R,\theta\right) = \frac{\left[A\left(\mu R,\theta\right)\right]^2}{A\left(2\mu R,\theta\right)} \qquad (50)$$

との積となり、観測強度分布の歪度は

$$g_{cap}\left(\mu R,\theta\right) = \frac{A\left(3\mu R,\theta\right)}{\left[A\left(2\mu R,\theta\right)\right]^{3/2}} \qquad (51)$$

との積になることが期待される。

例えば、波長 1.2 Å に対する線吸収係数 26.8 cm^{-1} の Si 粉末を直径 0.54 mm のキャピラリに封入した場合 $\mu R = 0.72$ となり、中心付近での透過率は 0.237 程度であるが、全体の透過率 A と f_{cap}, g_{cap} の値は回折角 2Θ の値に依存して以下の値をとる。

2Θ (°)	0	30	60	90	120	150
A	0.305	0.310	0.323	0.341	0.361	0.376
f_{cap}	0.916	0.877	0.803	0.745	0.711	0.692
g_{cap}	1.173	1.273	1.410	1.468	1.476	1.473

これらの値を用いれば、粒径分布既知の Si 粉末をキャピラリに封入した標準試料として用いて、任意の試料の結晶粒径分布を評価することが可能であると考えられる。

3.2 理論の検証実験と結晶粒径分布評価の手順

キャピラリ充填試料について、結晶粒径分布を考慮し

た有効回折粒子数の形式は、式 (20), (50) から、

$$N_{\mathrm{eff}} = \frac{fV\rho\langle v_j\rangle\left[A(\mu R,\theta)\right]^2}{\langle v_j^2\rangle A(2\mu R,\theta)} \tag{52}$$

と表される。入射ビームのキャピラリ軸に沿った幅を W とすれば $V=\pi R^2 W$ である。また、バルク試料のＸ線吸収係数を μ_0 とすれば $f=\mu/\mu_0$ であるという関係がある。さらに式 (1) を適用すれば

$$N_{\mathrm{eff}} = \frac{\mu R^2 W m_{\mathrm{eff}}\Delta\omega\Delta\chi\langle v_j\rangle\left[A(\mu R,\theta)\right]^2}{8\mu_0\langle v_j^2\rangle A(2\mu R,\theta)\sin\theta} \tag{53}$$

という関係が導かれる。この式の右辺が含む変数のうち、μ, R は、例えば光学顕微鏡観察と透過率測定により決定できる。試料の組成と構造がわかっていれば μ_0, m_{eff} も既知の値になる。したがって、標準試料の有効粒子体積 $\langle v_j^2\rangle/\langle v_j\rangle$ がわかっていれば、キャピラリに充填された標準試料に関するスピナースキャン測定の結果から装置固有の定数 ($\Delta\omega\Delta\chi$) を決定できる。

装置固有の定数 ($\Delta\omega\Delta\chi$) は本来ならば入射ビームを制限するスリットや回折ビーム側で軸方向へのビームの発散を制限するソーラースリット、結晶アナライザの分解能などで決まると考えられるが、実際の測定では、いずれについても平板試料とキャピラリ試料で共通のものが用いられる。従って、原理的には ($\Delta\omega\Delta\chi$) を決定するために平板試料ホルダに充填された標準試料の測定結果も利用できることになる。しかし直観的には標準試料と目的試料とは同じ太さのキャピラリを用いて測定する方が良いと思われ、このことについては実験的に検証するべきであろう。

目的試料のスピナースキャン測定の結果と、標準試料の測定によって決定された ($\Delta\omega\Delta\chi$) の値を用いれば、式 (53) から目的試料の有効粒子体積 $\langle v_j^2\rangle/\langle v_j\rangle$ が見積もられる。

次に、観測強度分布の歪度は、式 (21), (51) から、

$$\frac{\kappa_3}{\kappa_2^{3/2}} \sim \frac{\langle v_j^3\rangle\langle v_j\rangle^{1/2} A(3\mu R,\theta)}{(fV\rho)^{1/2}\langle v_j^2\rangle^{3/2}\left[A(2\mu R,\theta)\right]^{3/2}} \tag{54}$$

となるが、式 (52) を用いれば、

$$\frac{\kappa_3}{\kappa_2^{3/2}} \sim \frac{\langle v_j^3\rangle\langle v_j\rangle A(3\mu R,\theta)A(\mu R,\theta)}{N_{\mathrm{eff}}^{1/2}\langle v_j^2\rangle^2\left[A(2\mu R,\theta)\right]^2} \tag{55}$$

の関係が導かれる。この関係は、有効回折粒子数 N_{eff} が決まれば目的試料の観測強度分布の歪度のみから粒径分布を特徴づけるパラメータ $\langle v_j^3\rangle\langle v_j\rangle/\langle v_j^2\rangle^2$ が求められることを意味し、標準試料の回折強度分布の歪度評価は必要がないことを意味する。この関係が成立すれば、粒径分布評価の手順は単純である。実際にこの関係が成立するかについての実験的な検証も興味深い課題である。

4. 結　論

粉末回折強度測定における粒子統計に関して汎用性の高い理論的な枠組みを構築した。この過程を通じて、軌道放射光粉末回折測定により得られたデータを解析する際の理論的な困難の大部分が克服された。軌道放射光粉末回折計を用いて、キャピラリ試料に対するスピナー走査測定を適用することにより、実験室型の粉末回折計では実質的に不可能な結晶粒径分布評価が実現可能となることが予想される。

付　録

A.　キュムラントの定義と統計的な諸量との関係

任意の確率密度関数 $p(x)$ に対して、k 次のキュムラントは

$$\kappa_k \equiv \lim_{\theta\to 0}\frac{\partial^k}{\partial\theta^k}\ln\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x}p(x)dx \tag{56}$$

で定義される。この定義式から、１次のキュムラントは

$$\kappa_1 = \lim_{\theta\to 0}\frac{\partial}{\partial\theta}\ln\int_{-\infty}^{\infty}\exp(\theta x)p(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx \tag{57}$$

となり、平均 $\langle x\rangle$ と等価であることは容易に導かれる。

２次のキュムラントは

$$\kappa_2 = \lim_{\theta\to 0}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\ln\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x}p(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x)dx - \left[\int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx\right]^2 \tag{58}$$

から、分散 $\left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^2\right\rangle$ に等しくなることが確かめられる。

同様に３次のキュムラントは

$$\kappa_3 = \langle x^3\rangle - 3\langle x^2\rangle\langle x\rangle + 2\langle x\rangle^3 = \left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^3\right\rangle \tag{59}$$

となり、３次の中心積率（モーメント）に等しい。

４次のキュムラントは

$$\kappa_4 = \left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^4\right\rangle - 3\left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^2\right\rangle^2 \tag{60}$$

と表され、４次の中心積率から分散の二乗の３倍を引いた値になる。また、統計分布の歪度 skewness と尖度 kurtosis はそれぞれ、$\kappa_3/\kappa_2^{3/2}$ 、κ_4/κ_2^2 で定義されるのが一般的である。

B.　畳み込みのキュムラント

２つの独立な確率密度関数 $p(x)$ と $q(x)$ に対して、畳み込みは

$$p(x)*q(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-y-z)p(y)q(z)dydz \tag{61}$$

で定義される。ここで $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である。
畳み込みのキュムラントは、

$$\kappa_k = \lim_{\theta\to 0}\frac{\partial^k}{\partial\theta^k}\ln\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-y-z)\,p(y)\,q(z)\,dydzdx$$

$$= \lim_{\theta\to 0}\frac{\partial^k}{\partial\theta^k}\ln\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta y}p(y)\,dy + \lim_{\theta\to 0}\frac{\partial^k}{\partial\theta^k}\ln\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta z}q(z)\,dz \quad (62)$$

のように変形できるので、成分関数のキュムラントの和に等しくなることを証明できる。

謝　辞

理論的な形式を導くための予備実験は KEK-PF の粉末回折ビームライン BL-4B2 で行われた。ここに謝意を表する。

参考文献

Alexander, L., Klug, H. P. & Kummer, E. (1948). *J. Appl. Phys.,* **19**, 742-753.

De Wolff, P. M. (1958). *Appl. Sci. Res.,* **7**, 102-112.

Dwiggins, Jr., C. W. (1975). *Acta Cryst. A,* **31**, 146-148.

Ida, T., Goto, T. & Hibino, H. (2009). *J. Appl. Cryst.,* **42**, 597-606.