


Anaconda と Jupyter Notebook を用いた Python プログラミング (4)

※このドキュメントは相互参照型のハイパーテキストを意図しており、Web サイトおよびブックマーク、図表、数式、補足説明へのリンク (参照) を [下線付き青文字](#) で表し、(↪) の記号は初出の参照元へのリンクを表す。

4. 粉末 X 線回折データの読み込みと描画, 逆畳込的处理



4 章と 5 章, 6 章では, Anaconda3 と Jupyter Notebook  を用いて, 粉末 X 線回折 (X-ray diffraction; XRD) 測定装置の「^{こうせい}角度較正」を行い, 実測の粉末 XRD データから正しい回折ピーク位置を求めることを目標とした作業を行うことを試みる。

粉末 X 線回折装置の^{こうせい}角度較正 (calibration) の目的では, 米国国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology; NIST) から頒布される Si 標準参照物質 (standard reference material) SRM640 シリーズ, あるいは LaB₆ 標準参照物質 SRM660 シリーズを用いるのが標準的な方法である。(補足 4.A)

4-1 標準試料測定データの準備

リガク社からデスクトップ型回折測定装置として販売された MiniFlex 600-C に付属する計測制御ユーザ・インターフェース SmartLab Studio II を介して Si 標準粉末 NIST SRM640d について 10 回の粉末 X 線回折強度走査測定を行った。SmartLab Studio II には「リアルタイム 2θ 軸補正 (角度補正)」と称する機能も付属するが, 不合理な方法が用いられているらしいので, この機能は無効化してデータの収集を行った。(補足 4.1.A)

10 回の走査測定の結果を積算して, 回折装置の角度較正を行うためのデータとして用いる。XRD データと一部の Python コードをまとめた圧縮ファイル 20250710MiniFlex.zip へのリンクを担当者の web サイト (<https://takashiida.net/education/20250728学生実験/>) から提供する。

実習を進めるためには, この圧縮ファイル“20250710MiniFlex.zip”をユーザーのホームディレクトリ下「ダウンロード」(Downloads) ディレクトリで展開 (解凍) して生成される「 / Downloads / 20250710MiniFlex」フォルダを所定の位置, 名古屋工業大学の教育用端末では例えば「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken」フォルダに移動すれば良い。OneDrive 下で作業を始めれば, 個人で占有使用できるパソコンで作業を継続することも容易になる可能性がある。(補足 4.1.B)

個人が占有使用できるパソコンに実験データを置くときには, OneDrive ディレクトリ下の「ドキュメント」(Documents) ディレクトリ「 / OneDrive - NITech / Documents」の下に“00jikken”の

ようなサブディレクトリを作成し、例えば「2025年7月10日に MiniFlex という機種名の装置で測定したデータ」であれば“20250710MiniFlex”という名称のサブディレクトリを作成し、その中にまとめるようにすると良い。作業開始時には、たとえば [Figure 4.1.1](#) に示すようなディレクトリ（フォルダ）の構成にする。

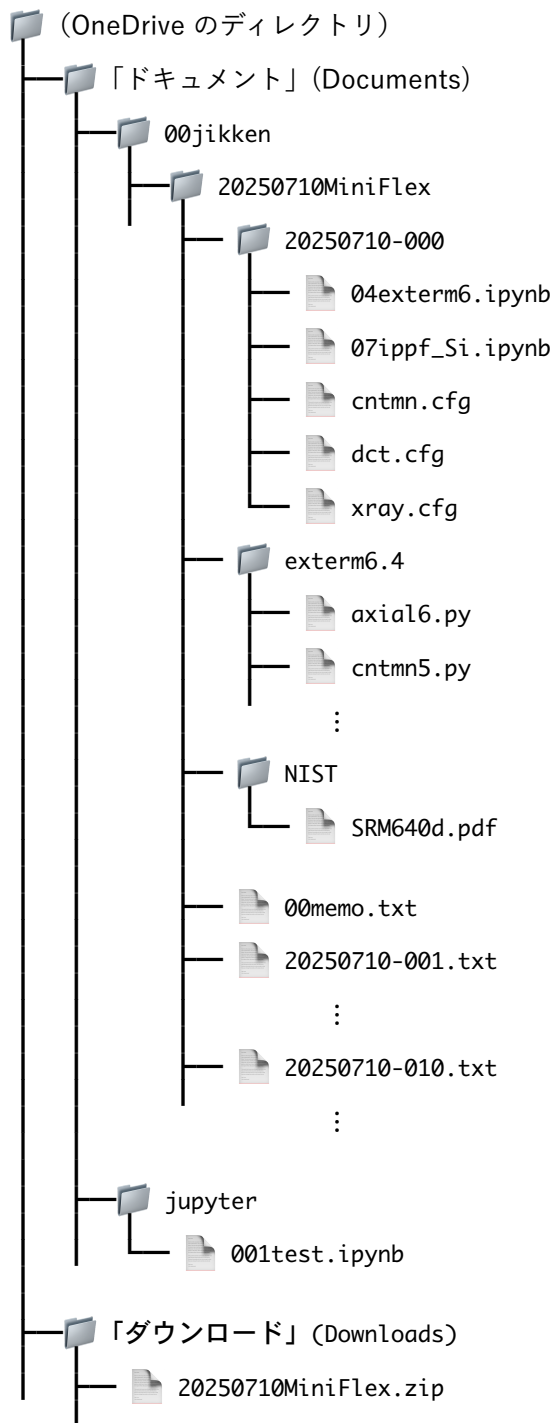









Figure 4.1.1 作業開始時のディレクトリ（フォルダ）とファイル構成例の模式図 (↔)



Windows 11 の標準 web ブラウザ Microsoft Edge  と、ファイル管理システム「エクスプローラー」(File Explorer)  を使って [Figure 4.1.1](#) に示すファイル構成にするためには、例えば、以下のような操作を行えば良い。



- (1) (圧縮ファイルのダウンロード) Microsoft Edge  から担当者の web ページ (<https://takashiida.net/education/20250728学生実験/>) を開き、リンク (https://takashiida.sadist.jp/public/education/20250728ceramic_practice/20250710MiniFlex.zip) をクリック (タップ) する。「ダウンロード」ウィンドウの「ファイルを開く」リンクはクリック (タップ) せず、次に進む。
- (2) (File Explorer の起動・圧縮ファイルの展開) Windows タスクバーの「エクスプローラー」アイコン  をクリック (タップ) し、「ダウンロード」フォルダを開く。
20250710MiniFlex.zip 圧縮ファイルのアイコンを右クリック (二本指タップ) すると表示されるポップアップメニューから、「すべて展開...」を選択する。「展開先を選んでください。」ダイアログから、目的のフォルダを選択する。(例えば、ローカルディスク C:/Users (ユーザー) /ユーザー名/OneDrive - NITech/Documents/00jikken/ など)




Jupyter Notebook  のファイルブラウザから「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken /」フォルダに「 20250710MiniFlex /」フォルダが配置され、[Figure 4.1.1](#) に示すようなディレクトリ構成になっていることを確認する。確認できれば「 / Downloads」フォルダ中の“20250710MiniFlex.zip”圧縮ファイルをチェックし、削除  ボタンをクリック (タップ) して削除する。


4-2 粉末X線回折データの読み込みと描画



「20250710MiniFlex」フォルダには、NIST Si 標準粉末 SRM640d について、発散スリット角 0.625° 設定での 10 回の粉末 X 線回折強度走査測定データを“20250710-001.txt”, ..., “20250710-010.txt” の 10 ファイルとして保存してある。詳細については、測定時に記録として残された“00memo.txt”テキストファイルを参照する。“20250710-***.txt”の各ファイルには「カンマ区切り値」(comma-separated values; CSV) 形式でゴニオメーター角度 (見かけ回折角) 2Θ と強度値 Y とが記載されている。ただし、各ファイル中の冒頭部 424 行は「ヘッダ」(header) として、測定条件などの情報を記載する設定としてある。


Jupyter Notebook のファイル管理システムを使ってこれらの強度データファイルの内容を確認する。2-1 節に示した Jupyter Notebook ファイルブラウザ (Home タブ) 画面から、([4-1 節](#) に示したディレクトリ構成の場合には) 「 / OneDrive / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex /」フォルダ (ディレクトリ) へ移行する。これ以後は、このフォルダを作業用フォルダとする。ファイルのリスト中に表示される「 20250710-001.txt」をダブルクリック (ダブルタップ) すれば、Web ブラウザ上で新しいタブ“20250710-001.txt ...”が開き、ファイルの内容が表示される。冒頭の 424 行がヘッダ部であることと、角度・強度データの並び方を確認し、このファイル内容表示タブ“20250710-001.txt ...”を閉じる。

以下、個々の強度ファイル「 20250710-001.txt」... 「 20250710-010.txt」を読み込み、グラフとして表示するための Python コードを作成する。

Notebook のファイルブラウザ 「 / OneDrive / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex」 画面ファイルリスト右上の [New ▼] プルダウンメニューから「Notebook」項目を選択する。「Select Kernel」ダイアログが表示された場合は「Python 3 (ipykernel)」を選択する。初期ノートブック画面“Untitled - Jupyter Notebook”が表示されたら、File メニューから「Close and Shutdown Notebook」という意味の項目を選択する。Jupyter Notebook のファイルブラウザ (Home タブ) から「 Untitled.ipynb」ファイルにチェックを入れ、[Rename] ボタンからファイル名を“02show_scan.ipynb”と変更する。この操作により「 / OneDrive / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex」ディレクトリに

「 02show_scan.ipynb」という名称の Jupyter Notebook ファイルが作成される。

“02show_scan” ノートブックのコードセルに、[\(Code 4.2.1\)](#) のような Python コードを入力し実行する。Python コードはタイピング入力するのが良いと思われるが、「#」記号以下は「コメント」と呼ばれる部分であり、コードの動作には影響ないので入力しなくても良い。ただし一般的には詳細なコメントを添えるほどコードの管理・デバッグ・再利用などをしやすくなる。[\(補足 4.2.A\)](#) 手や指を動かしにくい人はコピー&ペースト入力するのでも構わない。[\(Code 4.2.1\)](#) を実行すれば [Figure 4.2.1](#) のようなグラフが得られる。[\(Code 4.2.1\)](#) では、この Notebook ファイル「 02show_one_scan.ipynb」が存在するのと同じディレクトリに「 20250710-001.txt」という名称のファイルが存在することを前提とすることに注意する。[\(補足 4.2.B\)](#)

(Code 4.2.1) CSV ファイルの読み込みと描画 "02show_scan.ipynb"
1 番目のコードセル ()

```
# CSV ファイルに記録された強度の描画
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
sRaw = '20250710-001.txt' # 入力ファイル名
nSkip = 424 # ヘッダ部スキップ行数
source = np.loadtxt(sRaw, dtype='float', delimiter=',', skiprows=nSkip)
fig, ax = plt.subplots(figsize=(12,3)) # fig オブジェクトと ax オブジェクトの生成
x = source[:,0] # source 二次元配列 (行列) の各行 0 列目を一次元配列 x とする
y = source[:,1] # source 二次元配列 (行列) の各行 1 列目を一次元配列 y とする
ax.plot(x,y) # x に対する y の折れ線グラフを表示する
ax.set_xlabel(r'$2\Theta$ (^\circ)') # x 軸ラベルの設定
ax.set_ylabel('Intensity (counts)') # y 軸ラベルの設定
ax.set_xlim(3,145) # x 軸描画範囲の設定
ax.set_ylim(0,) # y 軸描画範囲の設定
ax.grid() # グリッド表示
plt.show() # matplotlib.pyplot.show() メソッドの実行
```

()

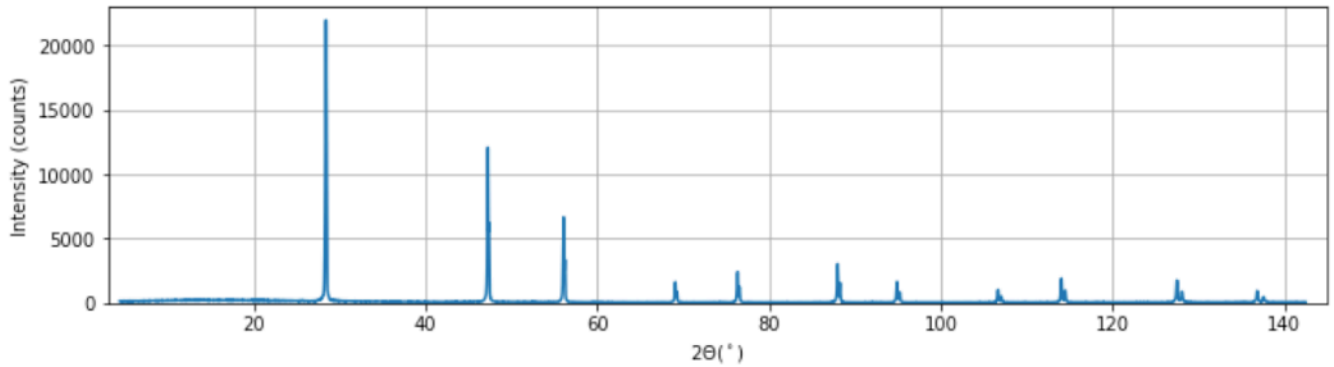


Figure 4.2.1 NIST SRM 640d 標準 Si 粉末試料 XRD 強度データの描画例 (↔)

(Code 4.2.1) 中では、強度データ・ファイルの読み込みに `numpy.loadtxt()` (load text) メソッドを用いている。この強度データ・ファイルでは、角度・強度データはゴニオメーター角度（見かけ回折角） 2θ : $4.38^\circ - 142.47^\circ$ の範囲を 0.01° ステップで測定したものとして記録されている。オブジェクト名 `source` で表される内容は Numpy 配列 (array) 型のオブジェクトであり、ここでは「13811 行 × 2 列」の 2 次元配列（行列）として読み込まれる。

(Code 4.2.1) 中で、グラフの X 軸ラベルを表示する文字列として `r'$2\Theta (\hat{\circ})$'` と指定している。`r'$...$'` 記号で囲んだ範囲は TeX での表現を用いている。TeX では“`\Theta`”はギリシャ文字大文字の Θ (Theta) を表し，“`^`” (hat 記号) は「上付き添字」，“`\circ`”は「サークル」(円; circle) を表す。

4-3 複数回走査強度データの表示

次に、10 回の粉末 X 線回折走査測定の強度データ「`0250710-001.txt`」, ..., 「`0250710-010.txt`」を同時に端末のスクリーン上に表示する。このためには“02show_scan”ノートブックの 2 番目のコードセルに (Code 4.3.1) のような Python コードを入力して実行 (run) すれば良い。(補足 4.3.A)

正常に動作するコード (Code 4.2.1) を持っていれば、タイピング入力に慣れた人であっても、(Code 4.3.1) を入力するために、(Code 4.2.1) の内容をコピー & ペーストして、必要な場所を書き換えるようにすると良い。また書き換える内容の大部分も、元のコードの一部を選択したコピー & ペーストや、必要な箇所インデンテーションの字下げ (indentation) とで済ませる。そのような操作を用いることで、タイピングのミスによる文法エラー (syntax error) シンタックス エラー の発生を回避しやすくなるだけでなく、プログラミング初心者にとって Python コードの論理的な構造を理解しやすくなる面もある。

この Jupyter Notebook ノートブックに記述されたコードは、Notebook ファイル

「`03show_scan.ipynb`」と強度データファイル「`0250710-001.txt`」, ..., 「`0250710-010.txt`」とが、同じディレクトリ (フォルダ) に存在することを前提とする。(Code 4.3.1) を走らせて、[Figure 4.3.1](#) のようなグラフが表示されることを確認する。

(Code 4.3.1) 複数ファイルの強度の描画 "02show_scan.ipynb"
2 番目のコードセル (↩)

```
# 複数ファイル強度の描画
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
sHead = '20250710-' # 入力ファイル名の頭部
sBody = '{:03d}'.format(1) # 入力ファイル名の通し番号部
sTail = '.txt' # 入力ファイル名の尾部
nSkip = 424 # ヘッダ部スキップ行数
sRaw = sHead + sBody + sTail
source = np.loadtxt(sRaw,dtype='float',delimiter=',',skiprows=nSkip)
fig, ax = plt.subplots(figsize=(12,3)) # fig オブジェクトと ax オブジェクトの生成
x = source[:,0] # source 二次元配列 (行列) の各行 0 列目を一次元配列 x とする
y = source[:,1] # source 二次元配列 (行列) の各行 1 列目を一次元配列 y とする
ax.plot(x,y,label=sBody) # x に対する y の折れ線グラフを表示する
for i in range(2,11): # 2 から始まり 10 で終わる
    sBody = '{:03d}'.format(i)
    sRaw = sHead + sBody + sTail
    source = np.loadtxt(sRaw,dtype='float',delimiter=',',skiprows=nSkip)
    y = source[:,1] # 強度値 y を抽出
    ax.plot(x,y,label=sBody) # x に対する y の折れ線グラフを表示する
source = np.stack([x,y], axis=1) # 列方向 (axis=1) に積んだ二次元配列
ax.set_xlabel(r'$2\Theta$ (^\circ)$') # x 軸ラベルの設定
ax.set_ylabel('Intensity (counts)') # y 軸ラベルの設定
ax.set_xlim(3,145) # x 軸描画範囲の設定
ax.set_ylim(0,) # y 軸描画範囲の設定
ax.legend() # 凡例表示
ax.grid() # グリッド表示
plt.show() # matplotlib.pyplot.show() メソッドの実行
```

(↩)

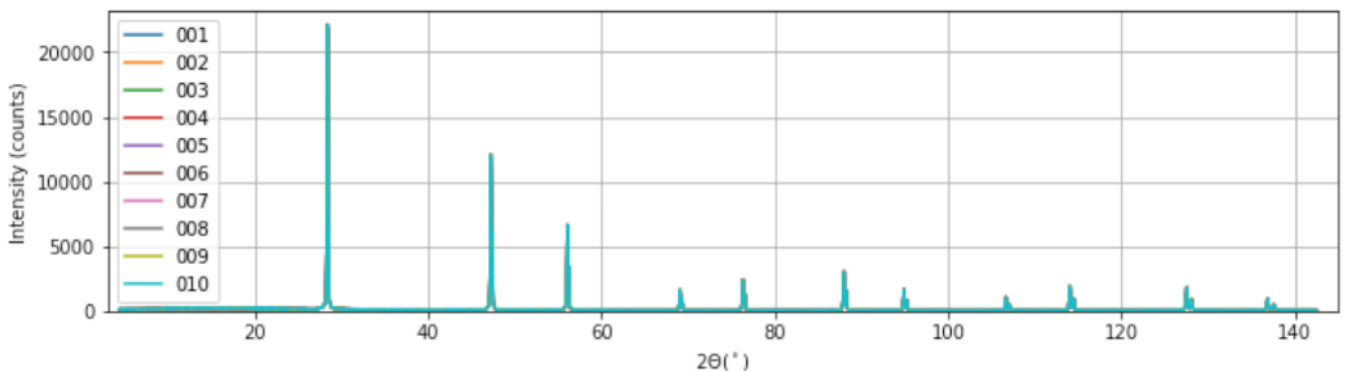





Figure 4.3.1 NIST SRM 640d 標準 Si 粉末試料 10 回走査 XRD 強度データの描画例 (↩)






[Figure 4.2.1](#) に示した 1 回走査強度データと、[Figure 4.3.1](#) に示した 10 回走査強度データとの類似性を確認する。10 回走査の強度値がすべて重なって見えることは、角度の再現性の高い測定が行われたことを意味する。




4-4 複数回走査強度データの積算

10 回の粉末 X 線回折走査測定の強度データ「 20250710-001.txt」, ..., 「 20250710-010.txt」を積算したデータを端末のスクリーン上に描画し、積算によって得られたデータを別名のファイル「 20250710-011.csv」として保存する。このためには“02show_scan”ノートブックの 3 番目のコードセルに ([Code 4.4.1](#)) のような Python コードを入力して実行すれば良い。(補足 [4.3.A](#))

正常に動作するコード ([Code 4.3.1](#)) を持っている状況であれば、タイピング入力に慣れた人であっても、([Code 4.3.1](#)) を入力するために、([Code 4.3.1](#)) の内容をコピー&ペーストして、必要な場所を書き換えるようにすると良い。

この Jupyter Notebook ノートブックに記述されたコードは、Notebook ファイル

「 02show_scan.ipynb」と強度データファイル「 20250710-001.txt」, ..., 「 20250710-010.txt」とが、同じディレクトリ (フォルダ) に存在することを前提とする。一般的なアプリケーション・ソフトウェアとは異なり、コードに限定的な機能しか持たせないことになるが、このノートブックファイル「 02show_scan.ipynb」を保存しておくことで、積算データ「 20250710-011.csv」がどのように作成されたかを明確な記録として残しておける意味がある。

「 20250710-001.txt」, ..., 「 20250710-010.txt」の冒頭部 424 行は、ヘッダ部として読み飛ばす (スキップする) が、積算データ「 20250710-011.csv」にはヘッダ部を付けない。

([Code 4.4.1](#)) を走らせて、[Figure 4.4.1](#) のようなグラフが表示されることを確認する。

(Code 4.4.1) 複数ファイルの強度の積算 "02show_scan.ipynb"
3つ目のコードセル (↩)

```
# 複数ファイルの強度の積算
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
sSave='20250710-011.csv' # 出力ファイル名
# 1 番目のファイルの読み込み...
sHead='20250710-' # 入力ファイル名の頭部文字列
sBody='{:03d}'.format(1) # 入力ファイル名の番号部文字列 "001"
sTail='.txt' # 入力ファイル名の尾部文字列
nSkip=424 # スキップ行数
sRaw=sHead+sBody+sTail # 入力ファイル名
sLoad=np.loadtxt(sRaw,dtype='float',delimiter=',',skiprows=nSkip)
x=sLoad[:,0] # sLoad 二次元配列 (行列) の各行 0 列目を一次元配列 x とする
y=sLoad[:,1] # sLoad 二次元配列 (行列) の各行 1 列目を一次元配列 y とする
# 2 番目から 10 番目のファイルの読み込みと積算...
for i in range(2,11): # 2 から始まり 10 で終わる
    sBody='{:03d}'.format(i) # 入力ファイル名の番号部 "002"- "010"
    sRaw=sHead+sBody+sTail # 入力ファイル名
    sLoad= np.loadtxt(sRaw,dtype='float',delimiter=',',skiprows=nSkip)
    y += sLoad[:,1] # 強度値 y だけ積算する
# 積算強度データの出力...
source = np.stack([x,y], axis=1) # 列方向 (axis=1) に積んだ二次元配列を作成する
np.savetxt(sSave,source,delimiter=',',fmt='% .3f')
# グラフの描画...
fig, ax = plt.subplots(figsize=(12,3))
    # fig (図) オブジェクトと ax (軸) オブジェクトの生成
ax.plot(x,y) # x に対する y の折れ線グラフを表示する
ax.xaxis.set_ticks_position('both') # x軸上下に目盛をつける
ax.yaxis.set_ticks_position('both') # y軸左右に目盛をつける
ax.minorticks_on() # 補助目盛を表示する
ax.set_xlabel(r'$2\Theta$ (^\circ)$') # x軸ラベルの設定
ax.set_ylabel('Intensity (counts)') # y軸ラベルの設定
ax.set_xlim(5,140) # x軸描画範囲の設定
ax.set_ylim(0,) # y軸描画範囲の設定
plt.show() # グラフ表示
```

(↩)

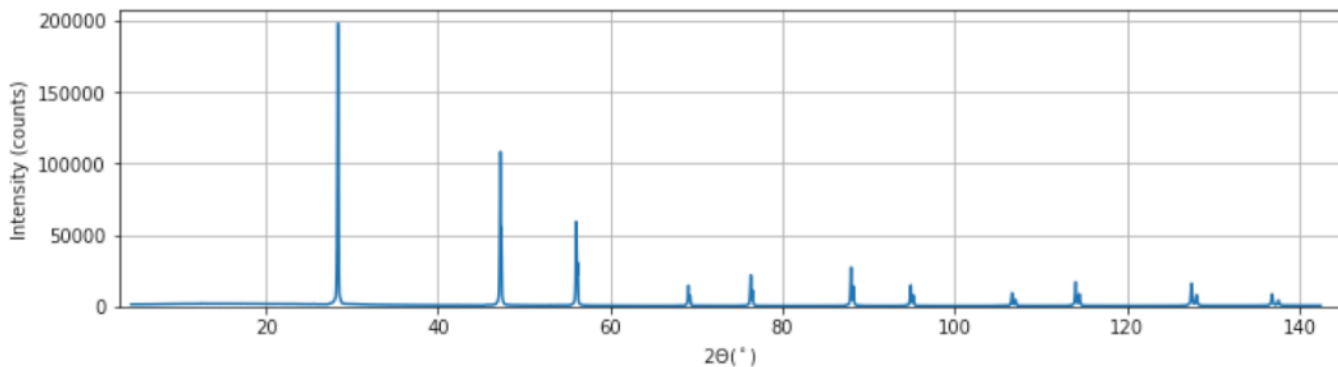


Figure 4.4.1 NIST SRM 640d 標準 Si 粉末試料 10 回走査積算 XRD 強度データの描画例 (↔)




Figure 4.2.1 と Figure 4.3.1 に示した 1 回走査強度データと、Figure 4.4.1 に示した 10 回走査強度積算データとの相似性と違いとを確認する。

4-5 逆畳込的処理の適用

NIST SRM 640d 標準 Si 粉末試料の実測 XRD データに対して、^{ぎゃくたみこみてきしより} 逆畳込的処理 (deconvolutional ^{デコンボリューション} treatment) (Ida, 2020; Ida, 2021; Ida, 2025) を適用する。この処理によって、実測データに現れる $\text{CuK}\alpha_2$ ^{サブピーク} 副ピーク (subpeak) や減衰された $\text{CuK}\beta$ ピーク、Ni K 吸収端位置での不連続な強度変化が除去され、さらに装置取差に由来するピークシフトとピーク形状の非対称な変形が自動的に修正される。(補足 4.5.A) この処理の実装について知りたければ担当者の web サイト (<https://takashiida.sadist.jp/public/education/powder-xrd/710instrumental.pdf>) を参考にすれば良い。ただし、現行バージョンの逆畳込的処理ソフトウェア `extern6.4` では、赤道取差と透過性取差の取り扱い方に修正を加えた (https://takashiida.sadist.jp/public/education/powder-xrd/740equatorial_transparency.pdf)。

逆畳込的処理を実施するために開発された Python コードは“20250710MiniFlex”ディレクトリ下“extern6.4”フォルダの中に 6 ファイル“axial6.py”, “cntmn5.py”, “common5.py”, “equat_trnspr6.py”, “extern6.py”として配置してある。このうち“extern6.py”が主プログラムとして機能し、必要に応じて他の 5 つの副プログラム“axial6.py”, “cntmn5.py”, “common5.py”, “equat_trnspr6.py”, “xray5.py”を呼び出す構成としている。(補足 4.5.B)

4-3 節で作成した 10 回走査強度積算データ“20250710-011.csv”を処理対象とする。


(逆畳込的処理作業の概要) Jupyter Notebook  と Windows のエクスプローラ  とを使って逆畳込的処理を実施する。“20250710MiniFlex”ディレクトリ下に“20250710-011”サブディレクトリを新しく作成し、このサブディレクトリ「 / OneDrive / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 20250710-011 /」を逆畳込的処理と個別ピーク形状分析処理の「作業用ディレクトリ」とする。作業用ディレクトリに、処理対象となる強度データファイル (デフォルトのファイル名“00raw.csv”) と設定 (configuration) ^{コンフィギュレーション} ファイル“dct.cfg”, “xray.cfg”, “cntmn.cfg”とを配置する。(補足 4.5.C)

例えば以下の操作を行えば良い。

- (1) (作業用フォルダの作成) エクスプローラー  から「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 」フォルダを開く。
エクスプローラー画面の左上の「新規作成」メニューから「フォルダー」を選択し、生成したフォルダ「新しいフォルダ」の名称を「20250710-011」とする。
- (2) (処理前強度ファイルの設置) エクスプローラー  から「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex」フォルダ中の“20250710-011.csv” ファイルをチェックし、「コピー」アイコン  をクリック (タップ) する。
「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 20250710-011 / 」フォルダを開き、「貼り付け」アイコン  をクリック (タップ) する。
「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 20250710-011 / 」フォルダ中の「 20250710-011.csv」ファイルをチェックし、エクスプローラーの「名前の変更」アイコン  をクリック (タップ) し、名称を「00raw.csv」に変更する。
- (3) (設定ファイルの設置) エクスプローラー  から「 / OneDrive / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 20250710-000 / 」フォルダ中の「 cntmn.cfg」 「 dct.cfg」 「 xray.cfg」ファイルにチェックをし、「コピー」アイコン  をクリック (タップ) する。
「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 20250710-011 / 」フォルダを開き、「貼り付け」アイコン  をクリック (タップ) する。
- (4) (作業ディレクトリの内容の確認) Notebook  の Home タブで「 OneDrive - NITech / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 20250710-011 / 」フォルダを開き「 00raw.csv」 「 cntmn.cfg」 「 dct.cfg」 「 xray.cfg」の4つのファイルのみが含まれていることを確認する。
- (5) (逆畳込的処理の実行) Notebook  の Home タブからの操作で
「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 20250710-011 / 」フォルダに、新規ノートブックを例えば“04extern6.ipynb”として作成する。Notebook のコードセルから、例えば

```
%%time
%run ../extern6.4/extern6.py
print("Finished")
```

のようなコードを実行する。 ([補足 4.5.D](#))
- (6) (逆畳込的処理結果の確認) 「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 20250710-011 / 」フォルダに置かれた「00raw.csv」強度データに対して逆畳込的処理を施した後のデータ「01dct.csv」の生成されたことを確認する。

逆畳込的処理前後の XRD データを描画するためには、「 / OneDrive - NITech / Documents / 00jikken / 20250710MiniFlex / 20250710-011 / 04extern6.ipynb」の新しいコードセルから ([Code](#)

4.5.1) のような Python コードを実行すれば良い。グラフ上の二つの曲線を区別するために凡例^{ほんれい} (legend) を付ける必要があることに注意する。

Figure 4.5.1 のようなグラフが表示される。

(Code 4.5.1) 逆畳込的処理前後の XRD データの描画 (04extern6.ipynb) (↔)

```
# 複数ファイル強度の描画
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
sRaw = '00raw.csv' # DCT 処理前データファイル名
sDCT = '01dct.csv' # 処理後データファイル名
# DCT 処理前データファイルの読み込み...
source1 = np.loadtxt(sRaw,dtype='float',delimiter=',')
x = source1[:,0] # x は各行 0 列目
y1 = source1[:,1] # y は各行 1 列目
# DCT 処理後データファイルの読み込み...
source2 = np.loadtxt(sDCT,dtype='float',delimiter=',')
y2 = source2[:,1] # y は各行 1 列目
# グラフの描画...
fig,ax = plt.subplots(figsize=(6.4,3.2))
ax.plot(x,y1,label='raw') # 折れ線グラフ描画, 凡例ラベル指定
ax.plot(x,y2,label='DCT') # 折れ線グラフ描画, 凡例ラベル指定
ax.xaxis.set_ticks_position('both') # x軸上下に目盛をつける
ax.yaxis.set_ticks_position('both') # y軸左右に目盛をつける
ax.minorticks_on() # 補助目盛を表示する
ax.set_xlabel(r'$2\Theta$ (^\circ)$') # x軸ラベル設定
ax.set_ylabel('Intensity (counts)') # y軸ラベル設定
ax.set_xlim(5,140) # x軸描画範囲設定
ax.set_ylim(0,) # y軸描画範囲設定
plt.legend() # 凡例描画
plt.show()
```

(↔)

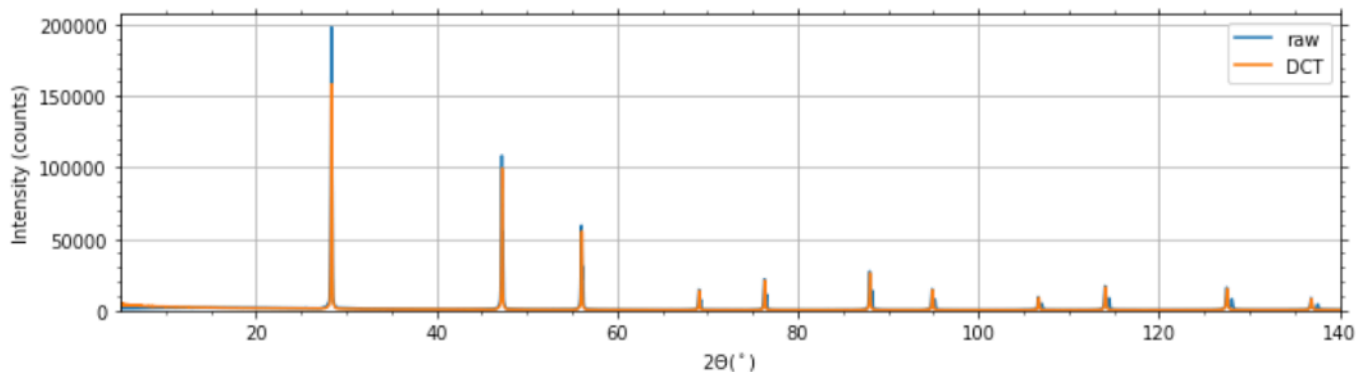


Figure 4.5.1 NIST SRM 640b 実測データ (raw) と逆畳込的処理後データ (DCT) の比較 (↔)

(Code 4.5.1) のうち 22 行目の “ax.set_xlim(5,140)” を “ax.set_xlim(110,140)” と変更し、23 行目の “ax.set_ylim(0,)” を “ax.set_ylim(0,20000)” と変更すれば、x 軸描画範囲が $2\theta \in [110^\circ, 140^\circ]$ 、y 軸描画範囲が $y \in [0, 20000]$ と変更され、[Figure 4.5.2](#) に示すようなグラフが得られる。

配布ファイル “20250710MiniFlex” 中に “NIST/SRM640d.pdf” として添付するように、NIST SRM640d の保証書 (certificate) サーティフィケート を見れば [Figure 4.5.2](#) に表示された 3 つのピークは 531, 620, 533 反射であることがわかる。逆畳込的処理前のデータ (raw) では強度比 2:1 の $\text{CuK}\alpha_1$ 主ピークと $\text{CuK}\alpha_2$ 副ピークが現れているが、逆畳込的処理 (DCT) によって $\text{CuK}\alpha_2$ 副ピークのみが取り除かれていることを確認する。

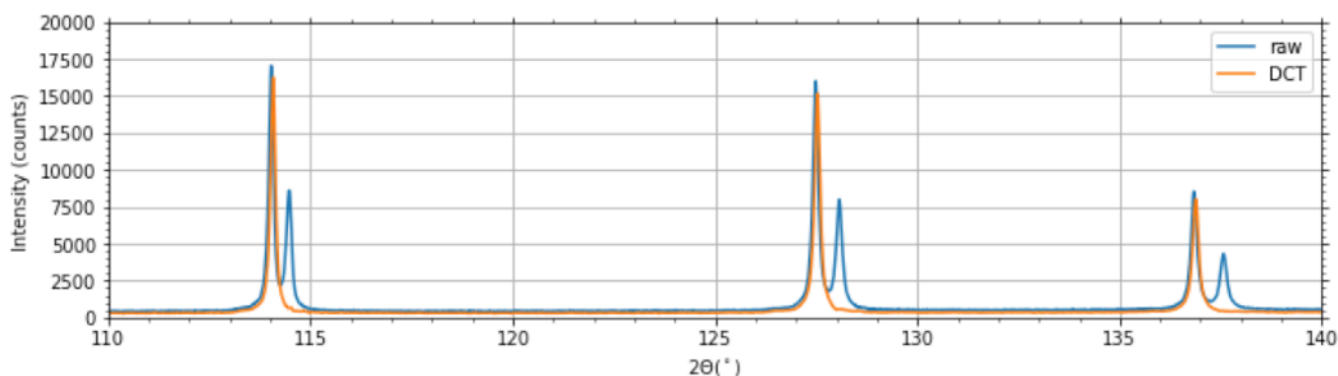


Figure 4.5.2 NIST SRM 640d 実測 XRD データ (raw) と逆畳込的処理後データ (DCT) の比較、高角領域のデータ (↔)

(Code 4.5.1) のうち x 軸描画範囲を $2\theta \in [20^\circ, 60^\circ]$ 、y 軸描画範囲を $y \in [0, 4000]$ と変更してコードの実行をし直せば [Figure 4.5.3](#) に示すようなグラフが得られる。

[Figure 4.5.3](#) のグラフに現れる回折ピークは、Si の 111, 220, 311 反射である。逆畳込的処理前のデータ (raw) では背景強度に現れる「NiK-吸収端による段構造」と「Ni 箔フィルターにより弱められた $\text{CuK}\beta$ ピーク」が、逆畳込的処理後のデータ (DCT) では、取り除かれていることを確認する。

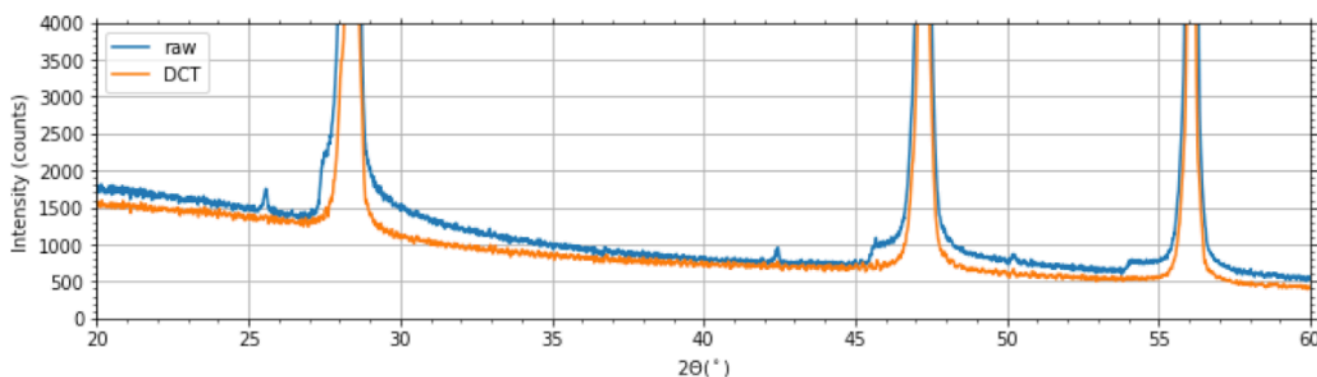


Figure 4.5.3 NIST SRM 640d 実測データ (raw) と逆畳込的処理後データ (DCT) の比較、低角領域の背景強度データ (↔)

補足

(補足 4.A) NIST 標準試料 (↻)

2023年4月29日の時点では、Si 標準粉末 NIST SRM640 シリーズの最新版である SRM640f (Black et al., [2020a](#)) は、日本の商社から例えば 178,000 円 / 7.5 g で購入できたが、2024年3月30日には品切れの状態になった。六硼化ランタン LaB₆ 標準粉末 NIST SRM660 シリーズの最新版である SRM660c (Black et al., [2020b](#)) は 210,000 円 / 6 g という価格設定がされているが、2024年3月30日の時点では、やはり品切れの状態となった (オーバーシーズ・エックスレイ・サービス <https://www.oxs.co.jp>, 2024年3月30日閲覧)。

シリコン Si は単体 (elementary substance) であり、複数の元素から構成される化合物と異なり、化学組成が化学量論比からずれる懸念がない。超高純度の原料を比較的容易に入手できる。空間群記号 $Fd\bar{3}m$ (エフ・ディー・スリーバー・エム) (空間群番号 227) の面心立方、ダイヤモンド型構造であり、近い角度に異なる (等価ではない) 回折ピークの出現することがない。さらに面心立方の複合格子であることとダイヤモンド映進対称 (diamond glide plane symmetry) を持つ空間群対称性から、出現しうる反射が限られたものになる。面心立方対称から指数 hkl はすべて奇数かすべて偶数かに限られ、ダイヤモンド映進対称性から $h+k+l$ の値に対する 4 を除数とする除算の剰余が 2 である反射は禁制反射となる。(補足 4.A.1) 重元素を含まず、高い回折角のピークの強度は比較的低くなる。CuK α_1 X線に対する質量減衰係数は $(\mu/\rho)_{\text{Si}} = 63.7 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、計算密度は $\rho_{\text{calc, Si}} = 2.33 \text{ g/cm}^3$ であり、バルク固体の線減衰係数は $\mu_{\text{solid, Si}} = 148 \text{ cm}^{-1}$ 、X線侵入深さは $\mu_{\text{solid, Si}}^{-1} = 0.067 \text{ mm}$ である。ゴニオメータ半径 $R = 150 \text{ mm}$ 、発散スリット開き角 $\Phi_{\text{DS}} = 1.25^\circ$ 、X線ビーム幅 $W_{\text{X-ray}} = 10 \text{ mm}$ の測定条件の場合、有効照射体積は

$$\begin{aligned} V_{\text{eff, Si}} &= R \Phi_{\text{DS}} W_{\text{X-ray}} \mu_{\text{solid, Si}}^{-1} \\ &= (150 \text{ mm}) \times \left(1.25^\circ \times \frac{\pi}{180^\circ} \right) \times (10 \text{ mm}) \times (0.067 \text{ mm}) \approx 2.20 \text{ mm}^3 \end{aligned}$$

と見積もられる。NIST SRM640f の代表的な粒径は $5.3 \mu\text{m}$ とされており、有効照射体積中に $(2.2 \text{ mm}^3)/(5.3 \times 10^{-3} \text{ mm})^3 \approx 1.5 \times 10^7$ 個程度の結晶粒の含まれることが期待できる。半導体検出器の画角 (view angle) $\Psi = 4.89^\circ$ 、ソーラースリット開き角 $\Phi_{\text{SS}} = 1.25^\circ$ の場合、ランダム配向した結晶子が回折条件を満たす確率は

$$p_{\text{Si}} = \left(4.89^\circ \times \frac{\pi}{180^\circ} \right) \times \left(1.25^\circ \times \frac{\pi}{180^\circ} \right) \times \frac{1}{2\pi} \approx 3.0 \times 10^{-4}$$

と概算される。ダイヤモンド型構造で反射多重度が最小の 6 となる $h00$ 反射に属する 400 反射であっても $(1.5 \times 10^7) \times (3.0 \times 10^{-4}) \times 6 \approx 24000$ 個程度の結晶粒が観測回折強度に寄与するとみなせる。 $1/\sqrt{24000} \approx 0.006$ から、観測される回折強度に寄与する粒子数が有限であることによる粉末 X 線回折ピーク強度の相対的な統計誤差は 0.6% 以下と期待して良い。

Si の場合、最低角度に出現する 111 反射のピーク位置は、波長 $\lambda \approx 1.5406 \text{ \AA}$ の CuK α_1 X線では 28.4° 付近なので、何らかの較正曲線により 28.4° より低い角度の較正をしたとしても、それを正当化することが困難になる面がある。また角度較正に用いる場合、Si 粉末試料の X 線に対する透過性に由来するピークシフトの寄与を正しく考慮する必要がある。

六硼化ランタン LaB₆ は二元系の化合物であるから、現実に入手できる物質の化学組成が化学量論比からずれる場合がありうることを否定できない。空間群記号 $Pm\bar{3}m$ (空間群番号 221) の立方晶であり、近い位置に異なる hkl 指数反射の現れることはないが、単純立方格子であり、螺旋・映進などの空間群対称性を持たないので、すべての hkl 指数の反射が回折ピークとして出現する。重元素 La を含むので、高い回折角のピークでも比較的高い強度が観測される。CuK α_1 X線に対する質量減衰係数は $(\mu/\rho)_{\text{LaB}_6} = 221.8 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、計算密度は $\rho_{\text{calc, LaB}_6} = 4.71 \text{ g/cm}^3$ であり、固体の線減衰係数は $\mu_{\text{solid, LaB}_6} = 1045 \text{ cm}^{-1}$ 、X線侵入深さは $\mu_{\text{solid, LaB}_6}^{-1} = 0.010 \text{ mm}$ である。ゴニオメータ半径 $R = 150 \text{ mm}$ 、発散スリット開き角 $\Phi_{\text{DS}} = 1.25^\circ$ 、X線ビーム幅 $W_{\text{X-ray}} = 10 \text{ mm}$ の測定条件の場合、有効照射体積は $V_{\text{eff, LaB}_6} = (150 \text{ mm}) \times [1.25^\circ \times \pi/(180^\circ)] \times (10 \text{ mm}) \times (0.010 \text{ mm}) \approx 0.33 \text{ mm}^3$ と見積もられる。NIST SRM660c の代表的な粒径は約 $10 \mu\text{m}$ とされており、有効照射体積中に 3.3×10^5 個程度の結晶粒の含まれることしか期待できない。

半導体検出器の画角 $\Psi = 4.89^\circ$ ，ソーラースリット開き角 $\Phi_{SS} = 1.25^\circ$ の場合，ランダム配向した結晶子が回折条件を満たす確率は 3.0×10^{-4} と概算される。反射多重度が 6 の 100, 200, ... 反射の場合には約 600 個程度の結晶粒しか観測される回折強度に寄与しうるとみなせない。 $1/\sqrt{600} \approx 0.04$ から，4% 程度の相対的な統計誤差を伴う可能性がある。最低角度に出現する 100-反射のピーク位置は 21.4° 付近なので， 21.4° より高い角度領域であれば，較正を正当化することができる。線減衰係数が高い（X線侵入深さが浅い）ので，試料の透過性に由来するピークシフトを無視しても事実上問題にならない。 (↔)

(補足 4.A.1) ダイヤモンド構造の消滅則 (↔)

ダイヤモンド構造の空間群対称性は $Fd\bar{3}m$ であり，面心立方格子であることから，反射指数 h, k, l がすべて奇数か全て偶数の場合にしか回折強度が現れない。このことは，以下のように理解することができる。面心立方構造は A 底心，B 底心，C 底心のすべての対称性を持つ。

A 底心構造では，任意の原子の分率座標 (x, y, z) に対して $(x, y + 1/2, z + 1/2)$ の位置は等価な原子位置となる。これらの原子によって散乱された散乱波の位相は

$$e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[hx+k(y+1/2)+l(z+1/2)]} = e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \left[1 + e^{2\pi i(k/2+l/2)} \right]$$

と表される。 $e^{\pi i} = -1$ の関係から $k + l$ の値が偶数の場合には散乱強度が観測されるが， $k + l$ の値が奇数の場合には散乱強度が観測されない。このことは k, l がともに奇数であるか，ともに偶数の場合にしか観測強度が観測されないことを意味する。同様に B 底心構造の場合に散乱強度が観測されるのは $h + l$ の値が偶数である場合に限られ，C 底心構造の場合に散乱強度が観測されるのは $h + k$ の値が偶数である場合に限られる。面心立方構造では h, k, l の値がすべて奇数であるかすべて偶数の場合にしか散乱強度が観測されないことになる。

ダイヤモンド構造は，ダイヤモンド映進面 (diamond glide plane) 対称を持つ。この対称性は「 d 映進」(d -glide) と呼ばれる。単位胞の体対角線方向 ([111] 方向) に半周期平行移動して鏡映操作を施すと元の構造と一致するような対称性である。ダイヤモンド映進の対称性について「対角映進面 (diagonal glide plane) 対称」と書かれる例も見られるが，「結晶学」の分野では「対角映進面対称」は体対角線方向ではなく面对角線方向 ([110] 方向) への平行移動を含む対称操作を意味し「 n 映進」(n -glide) と呼ぶ方が標準的である。

ダイヤモンド構造では原子の分率座標 (x, y, z) に対して $(x + 1/4, y + 1/4, z + 1/4)$ の位置は等価な原子位置となる。これらの原子によって散乱された散乱波の位相は

$$e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[h(x+1/4)+k(y+1/4)+l(z+1/4)]} = e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \left[1 + e^{2\pi i(h+k+l)/4} \right]$$

と表される。 $e^{\pi i} = -1$ の関係から $h + k + l$ の値が 4 で割って 2 余る数の場合には回折強度が現れない。低回折角（長い面間隔）側から高回折角（短い面間隔）側へ向かって，CuK α X線源を使った回折装置で観測できるのは，111, 220, 311, 400, 331, 422, 511/333, 440, 531, 620, 533 の 11 本の反射のみである。 (↔)

(補足 4.1.A) リガク SmartLab Studio II の「リアルタイム 2 θ 軸補正」 (↔)

リガク社が粉末 X 線回折装置 MiniFlex 600-C に添付する計測制御ユーザ・インターフェース SmartLab Studio II には，「リアルタイム 2 θ 軸補正 (角度補正)」と称する機能が付けられている。この方法は，標準 Si 粉末試料の測定を行い，測定可能な 11 本の実測回折ピーク位置と理論回折ピーク位置との差を表にして，補間によって実測データの角度から差し引くという方法であるように見える。

しかし Si は X 線の減衰能が高い物質ではなく，通常の測定条件では，主に試料の X 線に対する透過性の効果によって，実測の回折ピーク位置は理論回折ピーク位置から必ず低角側にずれる。このことは基礎パラメータ法 (fundamental parameters approach) による畳込ピーク形状モデル (e.g. Cheary & Coelho, 1992) を用いた曲線当て嵌め解析か，逆畳込的処理 (e.g. Ida, 2025) を用いれば解決できるはずだが，リガク社のソフトウェアにそのような処理をした痕跡は認められず，リガクの「リアルタイム 2 θ 軸補正 (角度補正)」では装置の角度較正をできたことにならない。

(↔)

(補足 4.1.B) クラウドストレージでのプログラミング作業 (↔)

クラウドストレージ (cloud storage) を使ったプログラミングやデータ処理の作業は、個人的な利用であってもメリットは多い。インターネット通信のトラブルによって作業性の低下する場合があります、インターネットに接続しない環境では使えないことになるが、最近の状況では、それらのことが気になることは稀まれになっている。(↔)

(補足 4.2.A) コンピュータ・プログラミングでのコメント・ドキュメンテーションの重要性 (↔)

Python 言語を用いる場合に限らず、コンピュータ言語を用いた実用的なアプリケーションの開発では、ソース・コードにコメントを付けながらコーディングの作業が行われる。アプリケーションのユーザーにとってはソース・コード中のコメントは意味のないものと思われるかもしれないが、コメントの挿入をせずに実用的で意味のあるアプリケーションがコーディングされることは、現実的にはありえない。

また、実用的なアプリケーションの開発では、コンピュータ言語を用いた「コーディング」の作業より、システムの仕様 (specification) や技術情報、参考文献、取扱説明書 (instruction manual)、初心者向けのチュートリアル、ヘルプ・メッセージ、使用例、デモンストレーションなど「自然言語」で記述されたメッセージ、文書、ドキュメンテーションを作成する作業のために時間も労力も多く費やされる。(↔)

(補足 4.2.B) Jupyter Notebook を使う場合のディレクトリ (フォルダ) の構成 (↔)

市販のアプリケーションプログラムはメモリの占有量が多いので、複数の場所に同じ内容のアプリケーションを置く使い方はしない。それに対して Python スクリプトや Jupyter Notebook のファイルは (一般的には) メモリの占有量が多くないので、データを保存・加工するために利用するコードは、データを保存したサブディレクトリごとに配置する使い方をするので良い。

データから何らかの情報を抽出ちゅうしゅつしたとして、それがどのような処理を施して得られた情報であるかを記録して、後から参照・検証できるようにすることは重要である。記憶の曖昧あいまいさから生じる紛らわしさを軽減し、データやコードの保守・再利用・更新・修正などを容易にするメリットがある。

データとコードをまとめておくスタイルをとることは、プログラミング初心者にとっては難度の高い場合の多い「ファイル入出力のためのコーディング」を簡素化できるメリットもある。(↔)

(補足 4.3.A) 繰り返し走査強度データを描画する意味 (↔)

測定に用いた装置 Rigaku MiniFlex 600-C と半導体ストリップ型 X 線検出器 Rigaku D/teX Ultra-2 の組み合わせでは、 5° 付近から 140° 付近の範囲を $10^\circ / \text{min}$ の角速度で走査するのが標準的な使用法と考えて良い。この測定条件でも多くの目的で有効な情報が得られる。ゴニオメータ (精密な回転機構) の 2θ 軸の可動範囲 (ソフトウェア・リミット) は見かけ回折角で 4.38° から 142.47° までとされ、検出器面角 $2\Psi = 4.89^\circ$ を加えて実際の回転角は $142.47^\circ - 4.38^\circ + 4.89^\circ = 142.98^\circ$ となる。この場合、一回の走査測定に概ね 15 min の時間がかかる。

しかしこの測定条件では、装置の角度較正の目的に利用できるような十分な統計精度を得ることは難しい。

走査測定強度データの統計精度を高める方法として、(i) 複数回同一条件での走査測定を繰り返して観測強度の積算をする方法と (ii) 走査速度を落とした測定をして、単位時間あたりのカウント数を増やす方法とがある。それぞれの方法には、メリットもデメリットもある。

装置の較正をするために、標準試料について複数回走査の積算を行うことのメリットに (1) 「被験試料と標準試料をまったく同じ条件で測定しなければ、『較正の意味がない』と思われる」ことを回避できること、(2) 「毎回同じような粉末 X 線回折データが得られるのなら、装置の設計・加工・組み付けや、測定制御プログラムの動作に問題がないと確認できる」こと、(3) 落雷による停電など突発的な事態で測定が停止されたり、粉末試料がホルダから脱落しても、それまでに収集したデータを再利用できる可能性のあることがある。

装置の較正をするために、標準試料について複数回走査をして積算を行うことのデメリットには以下のようなことがある。(1)「1°/min」の1回走査より「10°/min」の10回走査の方がわずかに長い時間がかかる。140°の範囲をスキャンするために概ね14分程度かかるが、走査終了位置から走査開始位置に検出器を戻すためには30秒程度の時間がかかる。また(2)走査条件を指定するために装置製造会社から提供されるユーザー・インターフェースが自動的な連番ファイル出力を提供しない場合、出力ファイル名の指定に余計な手間がかかる。(3)CSV(カンマ区切り)形式のASCIIファイルから数値を読み取って比較や積算をするスキル(技能)を持たぬユーザには「使えないデータ」になる。(↔)

(補足 4.5.A) 逆畳込的処理の理論的な基礎 (↔)

ブラッグ ブレンターノ

Bragg-Brentano 型の粉末X線回折装置によって観測される回折ピークの位置ずれと変形の要因には、主に以下4つの要因がある。

- (1) **X線源の分光強度分布 (spectroscopic intensity distribution of source X-ray)**: 銅ターゲットのX線源とNi箔フィルターを用いる場合には、主ピークであるCuK α_1 線の約1/2の強度を持つCuK α_2 線による副ピーク、Ni箔フィルターにより減衰されたCuK β ピーク、NiK-吸収端に由来する段構造が現れる。これらX線源の分光強度分布の影響はtan Θ に比例する回折角依存性を示す。このことは以下のように説明できる。ブラッグの式:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

を微分すれば

$$\Delta \lambda = d \cos 2\theta \Delta 2\theta \Rightarrow \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta}$$

となる。この式は、回折角 2θ に依存しない分光強度分布の影響 $\Delta \lambda/\lambda$ が、回折角 2θ を横軸にとればtan θ に比例して現れるとみることができる。横軸を 2θ から対数正弦尺度:

$$\chi_X = \int \frac{d2\theta}{2 \tan \theta} = \ln \sin \theta$$

に変換すれば分光強度分布の影響が畳込として表現される。

- (2) **軸発散収差 (axial-divergence aberration)**: X線ビーム進行方向のゴニオメータ回転軸と並行な方向(軸方向)へのずれに由来する装置収差。最適設計である対称ソーラースリット配置では、軸発散収差はソーラースリット(Soller slits)の開き角 Φ_{SS} によって決まる。担当者は軸発散収差の数式化の際にソーラー・スリットの間隔と長さの比の逆正接に相当する角度を「ソーラースリット角」と呼んだ。パナリティカル社も同じ呼び方をするが、リガク社はその二倍の値を「ソーラースリット角」と呼ぶことに注意する。また「軸発散収差」のことがリガク社では「アンブレラ効果」と呼ばれる場合がある。軸発散収差の装置函数 $\omega_A(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \Phi_{SS})$ は

$$\omega_A(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \Phi_{SS}) = \frac{1}{\Phi_{SS}^2} \int_{-\Phi_{SS}}^{\Phi_{SS}} \int_{-\Phi_{SS}}^{\Phi_{SS}} \delta(\Delta 2\Theta - f_A(\alpha, \beta; 2\Theta)) \left(1 - \frac{|\alpha|}{\Phi_{SS}}\right) \left(1 - \frac{|\beta|}{\Phi_{SS}}\right) d\alpha d\beta$$

$$f_A(\alpha, \beta; 2\Theta) = 2\Theta - \arccos(\cos 2\Theta \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta)$$

と表される。ただし $\delta(x)$ はディラックのデルタ函数(Dirac delta)を表す。

軸発散収差による平均ピークシフト $\Delta 2\Theta_A$ は

$$\Delta 2\Theta_A = \frac{1}{\Phi_{SS}^2} \int_{-\Phi_{SS}}^{\Phi_{SS}} \int_{-\Phi_{SS}}^{\Phi_{SS}} f_A(\alpha, \beta; 2\Theta) \left(1 - \frac{|\alpha|}{\Phi_{SS}}\right) \left(1 - \frac{|\beta|}{\Phi_{SS}}\right) d\alpha d\beta$$

と表される。2次近似では軸発散収差による平均ピークシフト $\Delta 2\Theta_A$ は

$$\Delta 2\Theta_A \approx \frac{\Phi_{SS}^2}{12} \left(\tan \Theta - \frac{1}{\tan \Theta} \right)$$

と表される。

Rigaku MiniFlex 600-C のように入射側ソーラースリット角 $\Phi_{SS}^{(i)}$ と回折側ソーラースリット角 $\Phi_{SS}^{(d)}$ の異なる装置の場合、2次近似では軸発散収差による平均ピークシフト $\Delta 2\Theta_A$ は

$$\Delta 2\Theta_A \approx \frac{\Phi_{SS}^{(i)2} + \Phi_{SS}^{(d)2}}{24} \left(\tan \Theta - \frac{1}{\tan \Theta} \right)$$

と表される。

- (3) 赤道・透過性収差 (equatorial and transparency aberration) : ゴニオメータ回転軸と垂直な方向 (赤道方向) への X線ビーム進行方向のずれと試料内部に X線が侵入することによる装置収差。発散スリット開き角 Φ_{DS} とフォトダイオードアレイ (シリコン・ストリップ) 型 X線検出器の画角 2Ψ , ゴニオメータ半径 R , 試料の幅 W , 試料の厚さ t , 試料の線減衰係数 μ , 試料ホルダの線減衰係数 μ' によって決まる。赤道・透過性収差の装置函数 $\omega_{ET}(\Delta 2\Theta)$ は, 以下の一連の式で表される。

$$\omega_{ET}(\Delta 2\Theta) = \frac{1}{\Phi_{DS}\Psi} \int_{-\Psi/2-t}^{\Psi/2} \int_{-\phi_L}^0 \int_{\phi_L}^{\phi_U} \delta(\Delta 2\Theta - f_{ET}(2\Theta, \phi, z, 2\psi)) g_{ET}(2\Theta, \phi, z, 2\psi) d\phi dz d\psi$$

$$\phi_L = \max \left\{ -\frac{\Phi_{DS}}{2}, \Phi_{UB} \right\}$$

$$\phi_U = \min \left\{ \frac{\Phi_{DS}}{2}, \Phi_{DF} \right\}$$

$$f_{ET}(2\Theta, \phi, z, 2\psi) = 2\Theta - 2\theta$$

$$g_{ET}(2\Theta, \phi, z, \psi) = \begin{cases} \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp(-\mu l - \mu' l') & \left[|x^{(r)}| \leq W/2 \text{ and } \Phi_{DS}^{(\max)} < 2\Theta_G \right] \\ 0 & \left[W/2 < |x^{(r)}| \text{ or } 2\Theta_G \leq \Phi_{DS}^{(\max)} \right] \end{cases}$$

$$\Phi_{UB} = \Theta_G - \Theta_{UB}$$

$$\Phi_{DF} = \Theta_G - \Theta_{DF}$$

$$2\theta = \Theta^{(i)} + \Theta^{(e)}$$

$$\Theta_{UB} = \arctan \frac{\sin \Theta_G + t/R}{\cos \Theta_G - W/2R}$$

$$\Theta_{DF} = \arctan \frac{\sin \Theta_G}{\cos \Theta_G + W/2R}$$

$$2\Theta_G = 2\Theta - 2\psi$$

$$\Theta^{(i)} = \Theta_G - \phi$$

$$\Theta^{(e)} = \arctan \frac{z^{(d)} - z}{x^{(d)} - x^{(r)}}$$

$$x^{(i)} = R \left(\frac{\sin \Theta_G}{\tan \Theta^{(i)}} - \cos \Theta_G \right)$$

$$x^{(r)} = x^{(i)} - \frac{z}{\tan \Theta^{(i)}} \quad (x^{(r)} \in [-W/2, W/2])$$

$$x^{(d)} = R (\cos \Theta_G - \sin \Theta_G \tan 2\psi)$$

$$z^{(d)} = R (\sin \Theta_G + \cos \Theta_G \tan 2\psi)$$

$$l = l^{(i)} + l^{(e)}$$

$$l' = l'^{(i)} + l'^{(e)}$$

$$l^{(i)} = \begin{cases} 0 & [-W/2 \leq x^{(i)}] \\ (-W/2 - x^{(i)})/\cos \Theta^{(i)} & [x^{(i)} < -W/2] \end{cases}$$

$$l^{(e)} = \begin{cases} -z/\sin \Theta^{(i)} & [-W/2 \leq x^{(i)}] \\ (x^{(r)} + W/2)/\cos \Theta^{(i)} & [x^{(i)} < -W/2] \end{cases}$$

$$l'^{(e)} = \begin{cases} 0 & [x^{(e)} \leq W/2] \\ (x^{(e)} - W/2)/\cos \Theta^{(e)} & [W/2 < x^{(e)}] \end{cases}$$

$$l'^{(i)} = \begin{cases} -z/\sin \Theta^{(e)} & [x^{(e)} \leq W/2] \\ (W/2 - x^{(r)})/\cos \Theta^{(e)} & [W/2 < x^{(e)}] \end{cases}$$

赤道・透過性収差による平均ピークシフト $\Delta 2\Theta_{ET}$ は

$$\Delta 2\Theta_{ET} = \frac{1}{\Phi_{DS}\Psi} \int_{-\Psi/2}^{\Psi/2} \int_{-t}^0 \int_{\phi_L}^{\phi_U} f_{ET}(2\Theta, \phi, z, 2\psi) g_{ET}(2\Theta, \phi, z, 2\psi) d\phi dz d\psi$$

と表される。

2次近似では、入射ビームが試料からはみ出さない角度領域での赤道収差による平均ピークシフト $\Delta 2\Theta_E$ は

$$\Delta 2\Theta_E \approx -\frac{\Phi_{DS}^2}{6 \tan \Theta}$$

と表される。

試料厚さ t が X 線侵入深さ μ^{-1} より十分に大きい場合 ($t \gg \mu^{-1}$) には、1次近似の試料透過性収差による平均ピークシフトは

$$\Delta 2\Theta_T \approx -\frac{\sin 2\Theta}{2\mu R}$$

と表される。

- (4) **試料位置ずれ効果 (specimen displacement effect)** : 試料の表面がゴニオメータの回転軸からずれた位置にあることによる回折ピーク位置のずれ。回折ピーク形状は変化しない。ゴニオメータ半径 R と試料の位置ずれ ΔS によって決まる。試料面の上方方向に位置がずれた場合に ΔS が正の値をとるとして、ピークの位置のずれは1次近似では

$$\Delta 2\Theta_{SD} \approx \frac{2\Delta S \cos \Theta}{R}$$

と表される。試料位置ずれによる回折ピーク角度のずれは $\cos \Theta$ に比例して変化する。

2つの関数 $f(x)$ と $g(x)$ の たたみこみ コンボリューション **畳込 (convolution)** は、通常 $f(x) * g(x)$ と表される。印刷物等では Python などのコンピュータ言語で乗算記号として用いられるアスタリスク「*」と同じ記号を使って表現されるが、乗算という意味でないことに注意する。TeX を使える環境であれば $f(x) \otimes g(x)$ ($f(x) \ \backslash \otimes \times \ g(x)$) のように表現することもできる。

関数 $f(x)$ と $g(x)$ の畳込は

$$f(x) * g(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y) g(y) dy \quad (4.5.A.1)$$

あるいは

$$f(x) * g(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-y-z) f(y) g(z) dy dz \quad (4.5.A.2)$$

と表現される。ただし $\delta(x)$ は **ディラックのデルタ関数 (Dirac delta)** である。

畳込の フーリエ Fourier 変換は成分関数の Fourier 変換の積に等しい。 $h(x) = f(x) * g(x)$ のとき、

$$\mathfrak{H}(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{2\pi i k x} dx \quad (4.5.A.3)$$

$$\mathfrak{F}(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{2\pi i k x} dx \quad (4.5.A.4)$$

$$\mathfrak{G}(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i k x} dx \quad (4.5.A.5)$$

とすれば、 ($\mathfrak{H}, \mathfrak{F}, \mathfrak{G}$ はそれぞれ H, F, G のフラクトゥール文字)

$$\mathfrak{H}(k) = \mathfrak{F}(k) \mathfrak{G}(k) \quad (4.5.A.6)$$

の関係が成立する。この関係を たたみこみていり コンボリューション セオレム **畳込定理 (convolution theorem)** と呼ぶ。

かりに $h(x)$ が実測の強度データ、 $f(x)$ が装置の影響でシフトや変形をする前の本来の強度データ、 $g(x)$ が装置取差の影響によるピークの位置シフトと変形を表す函数「装置函数 (instrumental function)」^{インストゥルメンタル ファンクション} であるとすれば、

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathfrak{H}(k)}{\mathfrak{G}(k)} e^{-2\pi i k x} dk \quad (4.5.A.7)$$

の計算をすることによって「実測の強度データ」と「装置函数」とから「装置の影響を受ける前の本来の強度データ」を求められるはずである。この考え方を逆畳込^{ぼやくたみごみ} (deconvolution) ^{デコンボリューション} と呼ぶ。

しかし、現実には逆畳込が有効に機能する場合は稀であり、逆畳込計算の結果を意図的にぼやけさせる平滑化処理^{へいかつかしより} (smoothing) ^{スムージング} も同時に施されるのが普通である。

粉末 X 線回折強度図形に現れる X 線の分光強度分布の影響については、ゴニオメータ角度を 2Θ 、強度値を Y とする $(2\Theta, Y)$ データから

$$\chi_X = \ln \sin \Theta \leftarrow 2\Theta \quad (4.5.A.8)$$

$$\eta_X = \frac{Y}{L(2\Theta)} \frac{d2\Theta}{d\chi_X} = \frac{2Y \tan \Theta}{L(2\Theta)} \leftarrow Y \quad (4.5.A.9)$$

$$L(2\Theta) = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin \Theta \sin 2\Theta} \quad (4.5.A.10)$$

のように対数正弦尺度変換 (logarithmic sine scale transform) と幾何学的な補正 (逆補正) を施して (χ_X, η_X)

(χ はギリシャ文字小文字のカイ ; chi) (η はギリシャ文字小文字のイータ ; eta) のように変換すれば、実測の XRD データは分光強度分布との畳込として表現される。式 (4.4.A.10) で表される $L(2\Theta)$ は幾何学的な補正因子であり、ローレンツ・偏光因子と呼ばれる場合もあるが、典型的な粉末回折測定の場合にはデバイ環 (Debye ring) の半径が $\sin 2\Theta$ に比例して変化することが加味されて強度補正が行われるので、ローレンツ・偏光因子という呼び方は正確ではないと思われる。

分光強度分布については、Deutsch ら (Deutsch et al., 2004) による (1) $\text{CuK}\alpha$ 四重線^{しじゅう}モデルと (2) $\text{CuK}\beta$ 五重線モデルを減衰させたモデル、また NiK 吸収端については裁断指数函数 (truncated exponential function) :

$$f_{\text{TE}}(\chi; \chi_{\text{NiK}}, \gamma_{\text{NiK}}) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\chi - \chi_{\text{NiK}}}{\gamma_{\text{NiK}}}\right) & [\chi \geq \chi_{\text{NiK}}] \\ 0 & [\chi < \chi_{\text{NiK}}] \end{cases} \quad (4.5.A.11)$$

の和としてモデル化する。式 (4.4.A.11) 中の χ_{NiK} は NiK 吸収端位置、 γ_{NiK} (γ はギリシャ文字小文字のガンマ ; gamma) は裁断指数函数の減衰幅を表す。

分光強度分布モデルについて逆畳込処理を施すのと同時に、 $\text{CuK}\alpha_1$ 位置に $\text{CuK}\alpha_1$ 線と同程度の線幅^{せんば} w_{Lor} を持つローレンツ型函数 :

$$f_{\text{Lor}}(\chi; \chi_{\text{CuK}\alpha_1}, w_{\text{Lor}}) = \frac{1}{\pi w_{\text{Lor}}} \left[1 + \left(\frac{\chi - \chi_{\text{CuK}\alpha_1}}{w_{\text{Lor}}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.5.A.12)$$

と、 NiK 吸収端の除去に用いた裁断指数函数と同程度の強度と広がりを持つ双曲正割函数

$$f_{\text{sech}}(\chi; \chi_{\text{CuK}\alpha_1}, w) = \text{sech} \left(\frac{\chi - \chi_{\text{CuK}\alpha_1}}{w_{\text{sech}}} \right) \quad (4.5.A.13)$$

を畳み込む。

装置取差については、装置取差函数の逆畳込計算と平滑化処理をする代わりに、実測値の Fourier 変換 $\mathfrak{H}(k)$ に装置取差函数の Fourier 変換 $\mathfrak{G}(k)$ との除算を施すのと同時に、装置取差函数の Fourier 変換の複素絶対値 $|\mathfrak{G}(k)|$ との乗算を施してから逆 Fourier 変換を施すことを提案する。つまり、

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathfrak{H}(k) \mathfrak{G}(k)}{\mathfrak{G}(k)} e^{-2\pi i k x} dk \quad (4.5.A.14)$$

の計算を行う。このことを^{ぎやくたみこみてき}逆畳込的処理 (deconvolutional treatment) と呼ぶ。

逆畳込的処理は、装置取差函数 $g(x)$ の偶数階数キュムラント (cumulant) の影響は変化させず、奇数階数キュムラントの影響を無効化する。函数 $g(x)$ の k 階キュムラント κ_k (k はギリシャ文字小文字の κ ^{カッパ}) は、

$$\kappa_k \equiv \left[\frac{\partial^k}{\partial t^k} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{tx} g(x) dx \right]_{t=0} \quad (4.5.A.15)$$

として定義される。

装置取差に関する逆畳込的処理は、0 階のキュムラントに対応付けられる積分強度、2 階のキュムラントに対応付けられる線幅広がり、4 階のキュムラントに対応付けられる「ピーク形状の尖り」^{とが}は変化させず、1 階のキュムラントに対応付けられるピークシフト、3 階のキュムラントに対応付けられる「ピーク形状の非対称な変形」を修正する。結果として、装置取差の影響を受ける前の「本来の位置」に左右対称なピーク形状が現れることが期待される。

装置取差函数が

$$\omega(\Delta 2\Theta; \alpha_{\min}, \alpha_{\max}, \beta_{\min}, \beta_{\max}) = \int_{\alpha_{\min}}^{\alpha_{\max}} \int_{\beta_{\min}}^{\beta_{\max}} \delta(\Delta 2\Theta - f(\alpha, \beta)) g(\alpha, \beta) d\beta d\alpha \quad (4.5.A.16)$$

の形式で表される場合、 $\Delta 2\Theta$ の k 階^{べき}平均 $\langle (\Delta 2\Theta)^k \rangle$ は

$$\langle (\Delta 2\Theta)^k \rangle = \int_{\alpha_{\min}}^{\alpha_{\max}} \int_{\beta_{\min}}^{\beta_{\max}} [f(\alpha, \beta)]^k g(\alpha, \beta) d\beta d\alpha \quad (4.5.A.17)$$

として計算できるので、装置取差函数そのものを求めることが難しい場合でも、装置取差函数の 4 階までのキュムラントを求めることは難しくない。 ([補足 4.5.A.1](#))

畳込のキュムラントは成分函数のキュムラントの和に等しい。この関係を「畳込におけるキュムラントの^{かかさんせい}可加算性」 (additivity of cumulants on convolution) と呼ぶ。この関係から多重の畳込のキュムラントを求めることも容易である。

([↔](#))

(補足 4.5.A.1) 低階^{べき}のキュムラント ([↔](#))

強度曲線を表す函数 $f(x)$ について、変数 x の k 階^{べき}の積分 s_k を

$$s_k = \int_{-\infty}^{\infty} x^k f(x) dx \quad (4.5.A.1.1)$$

とすれば、積分強度 s_0 と k 階^{べき}キュムラント κ_k は

$$\kappa_0 = \ln s_0, \quad (4.5.A.1.2)$$

$$\kappa_1 = \frac{s_1}{s_0}, \quad (4.5.A.1.3)$$

$$\kappa_2 = \frac{s_2}{s_0^2} - \frac{s_1^2}{s_0^2}, \quad (4.5.A.1.4)$$

$$\kappa_3 = \frac{s_3}{s_0^3} - \frac{3s_2s_1}{s_0^3} + \frac{2s_1^3}{s_0^3}, \quad (4.5.A.1.5)$$

$$\kappa_4 = \frac{s_4}{s_0^4} - \frac{4s_3s_1}{s_0^4} - \frac{3s_2^2}{s_0^4} + \frac{12s_2s_1^2}{s_0^4} - \frac{6s_1^4}{s_0^4} \quad (4.5.A.1.6)$$

などのように表される。 ([↔](#))

(補足 4.5.B) 逆畳込的処理のための Python コード (↔)

逆畳込的処理を実施するための 6 ファイルからなる Python コードは、それぞれ以下の機能を持つ。

- (1) “axial6.py”: 装置の軸発散収差 (axial-divergence aberration) の修正 (13 kB)
- (2) “cntmn5.py”: 当初は X 線発生部である銅 Cu ターゲットへのタングステン W 蒸着による汚染 (contamination) に対応することを意図して開発したが、X 線源中の Ni 合金部材から発生する X 線によると推測される偽ピークを除去する目的に用途を変更した。パナリティカル (Panalytical) (旧フィリップス Philips) 社製の X 線源を用いるときに必要となる場合がある。キャノン電子管デバイス (旧東芝真空管) の X 線源を用いるときに必要となる場合は確認していない。(24 kB)
- (3) “common5.py”: 逆畳込的処理 (deconvolutional treatment) で共通して (commonly) 用いるルーチンをまとめたもの (10 kB)
- (4) “equat_transpr6.py”: 装置の赤道・透過性収差 (equatorial and transparency aberration) の修正
- (5) “exterm6.py”: 逆畳込的処理の主プログラム (19 kB)
- (6) “xray5.py”: X 線源の分光強度分布の影響の処理 (15 kB)

exterm6.py では、コマンドライン引数として 3 つの引数を指定できる仕様とした。

第 1 引数は入力 (生データ) ファイル名であり、省略時は “00raw.csv” とする。

第 2 引数は出力 (逆畳込的処理後のデータ) ファイル名とし、省略時は “01dct.csv” とする。

第 3 引数は逆畳込的処理の主設定ファイル名とし、省略時は “dct.cfg” とする。

(↔)

(補足 4.5.C) 逆畳込的処理のための設定ファイル dct.cfg (↔)

逆畳込的処理アプリケーション exterm6.4 を利用するためには、測定装置のデザインと試料の性状、測定条件に適合させた cntmn.cfg, dct.cfg, xray.cfg の 3 つの設定ファイルを用いる。キャノン電子管デバイス (Canon Electron Tubes & Devices) 社 A-21 Cu を X 線源とし、公称厚さ 0.023 mm の Ni 箔フィルターを用いた XRD 測定結果を処理するためには dct.cfg の内容のみを書き換えれば良い。

以下のような情報が必要となる。

- (1) 装置のデザイン。ブラッグ・ブレンターノ (Bragg-Brentano) 型以外の場合には対応しない。
- (2) ゴニオメータ半径 (goniometer radius) (カメラ長) R
- (3) 発散スリット開き角 (divergence-slit open angle) Φ_{DS}
- (4) 対称配置ソーラーズリット (Soller slits) 角 (ソーラーズリット中の金属箔の間隔と長さの比の逆正接 アークトアンジェント \arctangent) Φ_{SS} 。または、非対称配置ソーラーズリットの場合の入射側ソーラーズリット角 $\Phi_{SS}^{(i)}$ と回折側ソーラーズリット角 $\Phi_{SS}^{(d)}$ 。日本に本拠地を置く XRD 装置製造会社であるリガク社では $2\Phi_{SS}$ に相当する値を「ソーラーズリット角」と称するやや例外的な慣習があることに注意する。
- (5) フォトダイオードアレイ型 (ストリップ stripe 型) X 線検出器の画角 (view angle) 2Ψ (ツーサイ two psi) または検出ストリップの間隔 Δs_{strip} と検出ストリップの本数 N_{strip} 、ゴニオメータ半径 R 。 $2\Psi = 2 \arctan \frac{N_{strip} \Delta s_{strip}}{2R}$ の関係がある。
- (6) X 線源の種類。キャノン電子管デバイス $CuK\alpha$ 線源以外の X 線源以外の場合には注意が必要である。(補足 4.5.C.1)

- (7) $K\beta$ 線減衰フィルタの種類と厚さ。Cu $K\alpha$ 線源で厚さ 0.023 mm の Ni 箔フィルタを用いる場合と異なるフィルタを用いる場合には xray.cfg の書き換えが必要になる。
- (8) 回折光学素子 (分光器 (monochromator) ・ 結晶分析器 (crystal analyzer) ・ 高配向熱分解黒鉛 (highly-oriented pyrolytic graphite; HOPG) 分析器 ・ 人工超格子多層膜鏡 (Goebel mirror) ^{ゲーベルミラー}) あるいは高分解能パルス高分析器 (pulse-height analyzer; PHA) ^{こう}の使用の有無。これらのいずれかを装備した装置から出力されるデータには、原則的に対応しない。
- (9) 試料粉末の線X線減衰係数 μ , あるいは化学組成と嵩密度 (bulk density) ^{かさ} ([補足 4.5.C.2](#))
- (10) 試料ホルダの線X線減衰係数 μ'
- (11) 粉末試料の有効幅 W
- (12) 粉末試料の有効厚さ t

これらの情報に適合するように設定ファイル“dct.cfg”を書き換えてから利用する。

本演習で用いる設定ファイル“dct.cfg”の内容を以下に示す。

```
# -*- coding: utf-8 -*-
# dct.cfg
# configuration file for deconvolver "extern6.3"

# Sample: Si, NIST SRM640d, prepared by Makoto Usuda on May 13, 2025
# Instrument was operated by Takashi Ida, on July 10, 2025
#####
# Control parameters except X-ray & contamination
# X-ray parameters are in xray.cfg
# contamination parameters are in cntmn.cfg
#####

[Control]
# Select error evaluation model
# 0: no error evaluation, other type has been implemented but not tested
error_type = 0

# Line numbers of header part in the data file
# headerLines = 424 for full header setting of Rigaku SmartLab Studio II
headerLines = 0

# Skip any process (skip... = 1)
# Output cumulant file (skip... = 2)
skipXray = 0
skipAxial = 2
skipEquat = 2
skipContamination = 1

# Angular error (possibly used in error estimation) (deg.)
# sqrt( ( (0.1/185)**2 + (0.15/185)**2 ) / 12 ) * 180 / PI = 0.0161
# sqrt( ( (0.1/150)**2 + (0.1/150)**2 ) / 12 ) * 180 / PI = 0.0156
```

```

# sqrt(0.0156^2+0.01^2) = 0.0185
hrz_error = 0.0185

# Margin parameter for deconvolutional treatment of spectroscopic profile
marginXray = 10.0

# Axial divergence angle (deg.) (used for axial-divergence correction)
degAxial = 1.25
degAxial2 = 1.18
# Shape parameter for axial model
alphaAxial = 0.80
# Margin parameter for deconvolutional treatment of axial-divergence effect
marginAxial = 10.0

# Divergence Slit Open Angle (deg.) (used for correction of equatorial aberration)
# degDS = 1.25
degDS = 0.625
# View angle (deg.) of Si strip x-ray detector
# 2 arctan((number of strips)*(strip interval)/(2 gonioR))
degLPSD = 4.89
# gonioR: goniometer radius
gonioR = 150
# specW: specimen width (mm)
specW = 20.0
# specS: specimen shape
specS = rect
# Shape parameter for equatorial model
alphaEquat = 1.0
# Margin parameter for deconvolutional treatment of equatorial aberration
marginEquat = 10.0
# Select algorithm (modeEquat = 1) for equatorial aberration
modeEquat = 1

# muInv: penetration depth (mm)
muInv = 0.179
# muInv2: penetration depth of holder (mm)
muInv2 = 0.138
# specT: specimen thickness (mm)
specT = 0.603
# nPsi: sampling points of numerical integral along Z
nPhi = 20
# nZ: sampling points of numerical integral along X
nZ = 20
# nPsi: sampling points of numerical integral along X
nPsi = 20

```

同じ装置・測定条件で異なる試料について測定をした場合には、試料のX線侵入深さ μt (μ inverse; μ^{-1}) と試料の厚さ t (specimen thickness; t) を変更する。

(↔)

(補足 4.5.C.1) 逆畳込的処理のための設定ファイル cntmn.cfg と xray.cfg (↔)

Python コード cntmn.py とそのための設定ファイル cntmn.cfg (configuration file for contamination) は、逆畳込的処理ソフトウェア exterm シリーズを開発する初期段階では、銅ターゲットX線源のタングステン汚染に対応する意図であったが、その後にパナリティカル (Panalytical) (旧フィリップス Philips) 社の製造したX線源中の Ni 合金部材から発生すると推測される偽ピークを除去する目的に用途を変更した。

銅ターゲットのタングステン汚染により出現する WL ピークには xray.cfg を書き換えることで対応できる。パナリティカル (旧フィリップス Philips) 社製のX線源を用いる場合には cntmn.cfg を書き換えることの必要となる場合がある。キャノン電子管デバイス (旧東芝真空管) 社の製造したX線源を使用する場合に cntmn.cfg の書き換えの必要になる事例は確認していない。

このことはパナリティカル社の製品よりキャノン電子管デバイス社の製品の方が優れていることを意味するわけではない。精密な測定を目的とする場合には、X線発生部付近の温度上昇により金属部材が熱膨張することによって、発光点位置のずれることが懸念点になる。装置設計者の立場からは、熱膨張係数の小さい Ni 合金部材をX線発生装置で効果的に利用することは当然の発想である。

銅以外のターゲットを用いたX線源を用いる場合や、厚さ 0.023 mm 以外の Ni 箔フィルターを用いる場合であっても、xray.cfg を書き換えれば対応しうる。(↔)

(補足 4.5.C.2) 化学組成と嵩密度からX線減衰係数を求める方法 (↔)

粉末X線回折測定に使用したX線が $\text{CuK}\alpha$ 線であるとする。X線の波長は $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ としても良い。粉末X線回折データを解析するためのX線減衰係数の見積には高い精度は必要とされない。

X線の光子エネルギー (photon energy) $h\nu$ を電子ボルト (eV) 単位で表現した値を求める。このためには、

$$eV = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow V = \frac{hc}{e\lambda} \quad (4.4.C.2.1)$$

の関係を用いる。ここで $e \equiv 1.60217663 \times 10^{-19} \text{ C}$ は素電荷、 $h \equiv 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Js}$ はプランク定数、 $c \equiv 299792458 \text{ m s}^{-1}$ は真空中の光速を表す。また $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ の関係を用いる。

SciPy から基礎的な物理定数の数値を参照することができる。Jupyter Notebook を利用して $\text{CuK}\alpha$ X線の光子エネルギーを求めるためには (Code 4.4.C.2.1) に示すようなコードを走らせれば良い。

(Code 4.5.C.2.1) 指定波長の光子エネルギー (↔)

```
from scipy.constants import *
wL = 1.5406E-10 # wave length of X-ray in [m]
eV = h*c/(e*wL) # X-ray photon energy in [eV]
print(eV)
```

(↔)

(Code 4.5.C.2.1) を走らせれば 8047.786... と数値が表示されることから、波長 1.5406 \AA のX線について光子エネルギーは 8.048 keV あるいは 8.05 keV とみなせることがわかる。

任意の化学組成を持つ化合物のX線質量減衰係数 (X-ray mass attenuation coefficient) を求めるためには、”20250710MiniFlex/xmac3”フォルダの中に置いた Python コード “xmac3.py” を用いれば良い。この Python コードは担当者の web サイト (https://takashiida.net/codes/code-x-ray_mass_attenuation_coefficient/) から公開している。2451 行にわたる長大な Python コードであるが、その内容の大部分は、米国国立標準技術研究所が web サイトから NIST

Standard Reference Database (SRD) 126 (2004) として公開されている「元素ごとの質量減衰係数」(Table 3)を参照して、自動的に Python コードを生成する機能を持つ別の自作 Python コードによって作成したものである。

この Python コード xmac3.py を用いて得た質量減衰係数に基づく内容を公開するためには、例えば本文中で

「X線波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ での質量減衰係数は、NIST Standard Reference Database 126 (2004) に基づいて見積もった。」

などと引用 (citation) をし、参考文献 (reference) の節に

NIST Standard Reference Database 126 (2004). URL: <https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients> (最終閲覧 2023 年 5 月 1 日)

と記載するなど、適切な引用を行わなければならない。

Jupyter Notebook での作業用フォルダのサブフォルダ “xmac3” に “xmac3.py” が置かれている場合に、CuK α_1 特性 X 線 (波長 1.5406 \AA) に対する六硼化ランタン LaB₆ の質量減衰係数を求めたければ、Notebook のコードセルから

```
%run xmac3/xmac3.py 1.5406 LaB6
```

のようなコードを実行すれば良い。

以下、Python コードの利用などに特別な難しさを感じる人にとっては、参考になるかもしれない情報を記す。

NIST SRD126 (2004) の Table 3 では、例えばランタン (Lanthanum) La と硼素 (Boron) B の質量減衰係数 (mass attenuation coefficient) と質量エネルギー吸収係数 (質量吸収係数) (mass energy-absorption coefficient) について、[Table 4.5.C.2.1](#) と [Table 4.5.C.2.2](#) のような表が示される。質量減衰係数は μ/ρ (μ over ρ) の記号で表され、質量吸収係数は μ_{en}/ρ の記号で表される。X線が物質を透過する際の減衰の大部分はエネルギー移動をともなう吸収 (absorption) あるいは非弾性散乱 (inelastic scattering) によるが、一部はエネルギー移動をともなわない弾性散乱 (elastic scattering) によっても起こされることから、粉末 X 線回折実験などで X 線の減衰を考慮した解析を行うためには、質量吸収係数でなく質量減衰係数を用いるのが正しい。

Table 4.5.C.2.1 ランタン La の X 線質量減衰係数 μ と質量吸収係数 μ_{en} (一部) ([↔](#))

	Energy (MeV)	μ/ρ (cm ² /g)	μ_{en}/ρ (cm ² /g)
	6.26630E-03	5.654E+02	5.221E+02
L1	6.26630E-03	6.518E+02	6.003E+02
	8.00000E-03	3.529E+02	3.290E+02
	1.00000E-02	1.967E+02	1.847E+02

Table 4.5.C.2.2 硼素 B の X 線質量減衰係数 μ と質量吸収係数 μ_{en} (一部) ([↔](#))

	Energy (MeV)	μ/ρ (cm ² /g)	μ_{en}/ρ (cm ² /g)
	8.00000E-03	2.346E+00	2.072E+00
	1.00000E-02	1.255E+00	1.006E+00

[Table 4.5.C.2.1](#) に示されるように、CuK α X 線の光子エネルギー 8.05 keV はランタン La の L1 吸収端エネルギー 6.2663 keV と遠くないが、8 keV から 10 keV の間には吸収端が存在しない。ランタン La についても硼素 (Boron) B についても、光子エネルギー 8.05 keV での質量減衰係数は 8 keV での値と 10 keV での値の補間 (内挿) (interpolation) によって求められる。

質量減衰係数は光子エネルギーに対して概ね指数函数的に変化するので、元素 X の「光子エネルギー 8.05 keV での質量減衰係数」 $(\mu/\rho)_X(8.05 \text{ keV})$ を求めるためには、8 keV での値 $(\mu/\rho)_X(8 \text{ keV})$ と 10 keV での値 $(\mu/\rho)_X(10 \text{ keV})$ とから、重み付きの相乗平均 (weighted geometric mean) :

$$(\mu/\rho)_X(8.05 \text{ keV}) = [(\mu/\rho)_X(8 \text{ keV})]^{1.95/2} [(\mu/\rho)_X(10 \text{ keV})]^{0.05/2} \quad (4.5.C.2.2)$$

として見積もる。

Jupyter Notebook を用いて式 (4.5.C.2.2) のような数式に沿った計算をする場合には、(Code 4.5.C.2.2) のような Python コードを走らせれば良い。

(Code 4.5.C.2.2) 8.05 keV X線に対する La と B の質量減衰係数 (↩)

```
print('Mass attenuation coefficients for Cu Kα')
print(' La: ', 352.9**(1.95/2)*196.7**(0.05/2))
print(' B: ', 2.346**(1.95/2)*1.255**(0.05/2))
```

(↩)

Jupyter Notebook から (Code 4.5.C.2.2) を走らせれば、ランタン La の質量減衰係数は $(\mu/\rho)_{\text{La}} = 347.8 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、^{ほうそ}硼素 (Boron) B の質量減衰係数は $(\mu/\rho)_{\text{B}} = 2.310 \text{ cm}^2/\text{g}$ と見積もられることがわかる。

ランタン La の原子量を $m_{\text{La}} = 138.9$ 、硼素 B の原子量を $m_{\text{B}} = 10.8$ とすれば、六硼化ランタン LaB_6 の $\text{CuK}\alpha$ X線に対する質量減衰係数は

$$(\mu/\rho)_{\text{LaB}_6} = \frac{m_{\text{La}}(\mu/\rho)_{\text{La}} + 6 m_{\text{B}}(\mu/\rho)_{\text{B}}}{m_{\text{La}} + 6 m_{\text{B}}} \quad (4.5.C.2.3)$$

として見積もられる。

Jupyter Notebook を用いて式 (4.5.C.2.3) に示すような計算をする場合には、(Code 4.5.C.2.3) に示すような Python コードを走らせれば良い。

(Code 4.5.C.2.3) 8.05 keV X線に対する LaB_6 の質量減衰係数 (↩)

```
print('Mass attenuation coefficients of La, B, LaB6 for Cu Kα')
m_La, n_La = 138.9, 1 # atomic weight, number of atoms for La
m_B, n_B = 10.8, 6 # atomic weight, number of atoms for B
# 8.05 keV での La と B の質量減衰係数の計算...
mu_over_rho_La = 352.9**(1.95/2)*196.7**(0.05/2)
mu_over_rho_B = 2.346**(1.95/2)*1.255**(0.05/2)
# LaB6 の質量減衰係数の計算...
mu_over_rho_LaB6 = n_La * m_La * mu_over_rho_La
mu_over_rho_LaB6 += n_B * m_B * mu_over_rho_B
mu_over_rho_LaB6 /= n_La * m_La + n_B * m_B
print(' La: ', mu_over_rho_La)
print(' B: ', mu_over_rho_B)
print(' LaB6: ', mu_over_rho_LaB6)
```

(↩)

Jupyter Notebook から (Code 4.5.C.2.2) を走らせれば、 LaB_6 の質量減衰係数は $(\mu/\rho)_{\text{LaB}_6} = 237.9 \text{ cm}^2/\text{g}$ と見積もられることがわかる。(補足 4.5.C.2.1)

質量減衰係数 (mass attenuation coefficient) $(\mu/\rho)_{\text{LaB}_6}$ に粉末の^{かさ}嵩密度 (bulk density) ρ_{bulk} をかければ線減衰係数 (linear attenuation coefficient) μ が求まる。

測定に用いた LaB_6 粉末の嵩密度が $\rho_{\text{bulk}} = 1.18 \text{ g}/\text{cm}^3$ であったとすれば、X線の線減衰係数 (linear attenuation coefficient) μ は $\mu = (\mu/\rho)_{\text{LaB}_6} \rho_{\text{bulk}} = 280.7 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられ、X線侵入深さ (penetration depth) は $\mu^{-1} = 0.036 \text{ mm}$ と見積もられる。(↩)

(補足 4.5.C.2.1) 任意の化学式から X 線減衰係数を求めること (↔)

(補足 4.5.C.2) で、web ブラウザを用いて NIST Standard Reference Database (SRD) 126 (2004) から比較的信頼性の高い質量減衰係数の情報を得られることを示した。

NIST SRD 126 では、原子番号 1 番の水素 (Hydrogen) H から、原子番号 92 番のウラン (Uranium) U までの X 線質量減衰係数が、“<https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/z01.html>” から “<https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/z92.html>” まで、規則的な web ページ名称 (uniform resource locator; URL) によって提供されているので、インターネットから自動的にデータを収集する (scrape) する Python コードを制作することは困難でない。

NIST SRD 126 のデータに基づいて、X 線の波長 (Å 単位) と化学式を入力すれば任意の化合物の X 線減衰係数を計算する Python コードを `xmac3/xmac3.py` として用意した。ただし括弧付きの化学式には対応しない。

Jupyter Notebook で `xmac3.py` を配置した `xmac3` ディレクトリの親ディレクトリで作業する場合にコードセルに

```
%run ../xmac3/xmac3.py 1.5406 LaB6
```

と入力して走らせれば、(Output 4.5.C.2.1.1) に示すような出力が得られる。

(Output 4.5.C.2.1.1) `xmac3.py` の出力 (↔)

```
#-----  
# X-ray Mass Attenuation Coefficient & Mass Absorption Coefficient  
# based on NIST Standard Reference Database 126  
# URL https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients  
# (coded by Takashi Ida, May 3, 2023)  
# (updated by Takashi Ida, Oct. 25, 2023)  
#-----  
Chemical formula: LaB6  
Wavelength: 1.5406 Å  
Photon energy: 8.048 keV  
-----  
Element symbol: La, Number of atoms: 1  
Atomic number: 57, Atomic molar mass: 138.91 g/mol  
Mass attenuation coefficient at 8.0 keV: 352.9 cm**2/g  
Mass attenuation coefficient at 10.0 keV: 196.7 cm**2/g  
Mass attenuation coefficient at 8.048 keV: 348.006 cm**2/g  
Mass absorption coefficient at 8.0 keV: 329.0 cm**2/g  
Mass absorption coefficient at 10.0 keV: 184.7 cm**2/g  
Mass absorption coefficient at 8.048 keV: 324.493 cm**2/g  
-----  
Element symbol: B, Number of atoms: 6  
Atomic number: 5, Atomic molar mass: 10.81 g/mol  
Mass attenuation coefficient at 8.0 keV: 2.346 cm**2/g  
Mass attenuation coefficient at 10.0 keV: 1.255 cm**2/g  
Mass attenuation coefficient at 8.048 keV: 2.311 cm**2/g  
Mass absorption coefficient at 8.0 keV: 2.072 cm**2/g  
Mass absorption coefficient at 10.0 keV: 1.006 cm**2/g  
Mass absorption coefficient at 8.048 keV: 2.037 cm**2/g  
-----  
Chemical formula: LaB6  
Formula molar mass: 203.770 g/mol  
Mass attenuation coefficient at 8.048 keV: 237.971 cm**2/g  
Mass absorption coefficient at 8.048 keV: 221.855 cm**2/g
```

(↔)

(補足 4.5.D) Jupyter Notebook のマジックコマンド (↔)

Jupyter Notebook のコードで % 記号で始まる行は Python 言語のコードではなく、Jupyter Notebook (iPython) 特有のコマンドであり、マジックコマンド (magic commands) と呼ばれる。そのうち “`%run ...`” のように % 記号一つで始まる

ものはラインマジック (line magic) と呼ばれ、1 行で動作が完了する。“%%time”のように二つの % 記号で始まるものはセルマジック (cell magic) と呼ばれ。コードセルの内容全体が操作の対象となる。

“%run xxx.py”は、ファイル名“xxx.py”の Python コードを実行するラインマジックであり、“%%time”はコードセルの実行にかかった時間を表示するセルマジックである。 (↔)

参考文献

Black, D. R., Mendenhall, M. H., Henins, A., Filliben, J. & Cline, P. (2020a). “Certification of SRM 640f line position and line shape standard for powder diffraction”, *Powder Diffraction*, **35**, 156–150.

DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715620000366> (↔)

Black, D. R., Mendenhall, M. H., Brown, C. M., Henins, A., Filliben, J. & Cline, J. P. (2020b).

“Certification of standard reference material 660c for powder diffraction”, *Powder Diffraction*, **35**, 17–22.

DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715620000068> (↔)

Cheary, R. W. & Coelho, A. (1992). “A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting”,

Journal of Applied Crystallography, **25**, 109–121. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889891010804> (↔)

Deutsch, M., Förster, E., Hölzer, G., Härtwig, J., Hämäläinen, K., Kao, C.-C., Huotari, S. & Diamant, R.

(2004). “X-ray spectrometry of copper: new results on an old subject”, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **109**, 75–98. DOI: <https://doi.org/10.6028/jres.109.006> (↔)

Ida, T. (2020). “Application of deconvolutional treatment to powder diffraction data collected with a

Bragg-Brentano diffractometer with a contaminated Cu target and a Ni filter”, *Powder Diffraction*, **35**, 166–177. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715620000445> (↔)

Ida, T. (2021). “Equatorial aberration for powder diffraction data collected by continuous scan of a silicon strip X-ray detector”, *Powder Diffraction*, **36**, 159–175.

DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715621000403> (↔)

Ida, T. (2025). “Deconvolutional treatment about sample transparency aberration interfered by opaque and translucent sample holders in Bragg–Brentano geometry”, *Powder Diffraction*, **40**, 1–9.

DOI: <https://doi.org/10.1017/S088571562500003X> (↔)

NIST Standard Reference Database 126 (2004). URL: <https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients>, accessed May 1, 2023 (↔)