

7. 装置の影響

7.1 ブラッグ・ブレンターノ型粉末回折装置の収差

Aberrations of Bragg-Brentano type Powder Diffraction Instruments

実験室で用いられる粉末X線回折測定装置の多くは ブラッグ ブレンターノ Bragg-Brentano 型の装置デザインに基づく。Bragg-Brentano 型デザイン固有の**装置収差** instrumental aberration として、**軸発散収差** axial-divergence aberration と **赤道収差** equatorial aberration が知られる。**試料透過性収差** sample-transparency aberration は、試料の線減衰係数（X線侵入深さ）と試料の厚さなどに依存して変化し、装置に関する幾何学的な情報のみから導出できるわけではないが、数学的には軸発散収差および赤道収差と概ね同じように扱うことができる。[Figure 7.1.1](#) に半導体ストリップ型X線検出器を搭載した Bragg-Brentano 型粉末回折測定装置の光学部品の配置を示す。

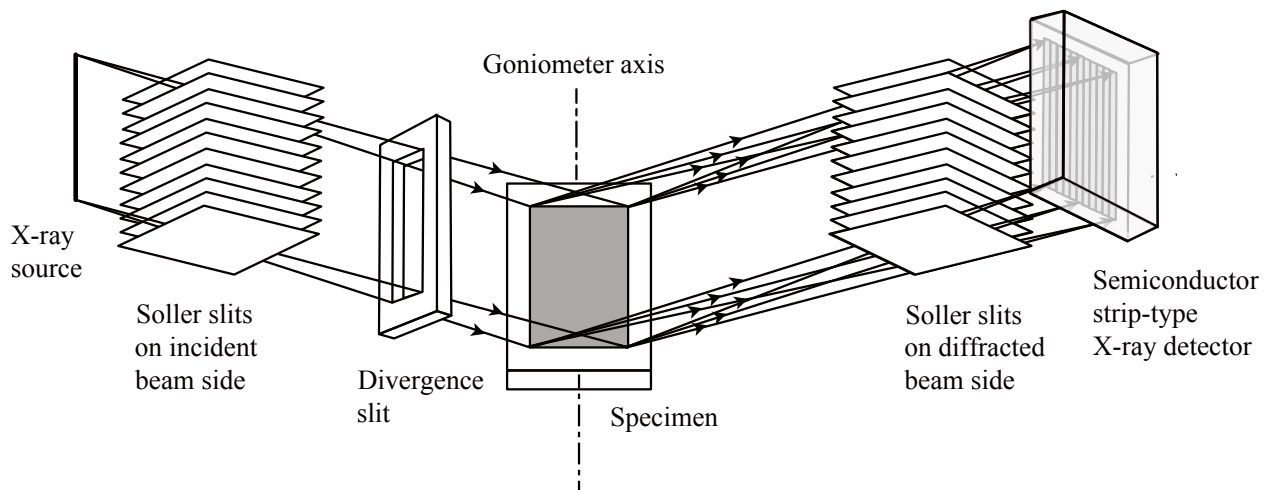


Figure 7.1.1 Bragg-Brentano 型粉末回折測定装置の光学部品の配置。上流側からX線源 (X-ray source), 入射側ソーラー・スリット (Soller slits on incident beam side), 発散スリット (divergence slit), 試料 (specimen), 回折側ソーラー・スリット (Soller slits on diffracted beam side), 半導体ストリップ型X線検出器 (semiconductor strip-type X-ray detector) の順にX線ビームが進行する。

7.1.1 軸発散収差 Axial-divergence aberration

入射ビーム側ソーラー・スリット (Soller slits on incident beam side) の開き角が $\Phi_{SS}^{(i)}$, 回折ビーム側ソーラー・スリット (Soller slits on diffracted beam side) の開き角が $\Phi_{SS}^{(d)}$ と表されるとする。軸発散収差によって, 見かけ回折角 (apparent diffraction angle) 2Θ は, 真の回折角 2θ (true diffraction angle) からずれる。このずれ $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ の 1 階から 4 階のキュムラント $\kappa_1^{(A)}, \kappa_2^{(A)}, \kappa_3^{(A)}, \kappa_4^{(A)}$ は, 以下の一連の式 (7.1.1.1)–(7.1.1.4) によって表される。

$$\kappa_1^{(A)} = s_1^{(A)}/s_0^{(A)} \quad (7.1.1.1)$$

$$\kappa_2^{(A)} = s_2^{(A)}/s_0^{(A)} - [s_1^{(A)}/s_0^{(A)}]^2 \quad (7.1.1.2)$$

$$\kappa_3^{(A)} = s_3^{(A)}/s_0^{(A)} - 3 s_2^{(A)} s_1^{(A)}/s_0^{(A)2} + 2 [s_1^{(A)}/s_0^{(A)}]^3 \quad (7.1.1.3)$$

$$\kappa_4^{(A)} = s_4^{(A)}/s_0^{(A)} - 4 s_3^{(A)} s_1^{(A)}/s_0^{(A)2} - 3 [s_2^{(A)}/s_0^{(A)}]^2 + 12 s_2^{(A)} s_1^{(A)2}/s_0^{(A)3} - 6 [s_1^{(A)}/s_0^{(A)}]^4 \quad (7.1.1.4)$$

ここで $s_k^{(A)}$ は軸発散収差による回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の k 階^{べき}冪積分あるいは k 階冪和を表す。規格化された形式を用いれば $s_0^{(A)}$ は 1 になるはずだが, 規格化された形式を用いたとしても, 数値計算によって計算を行う場合には, 計算誤差 (機械誤差 machine error) のために $s_0^{(A)}$ の値が厳密に 1 になるとは限らない。式 (7.1.1.1) から式 (7.1.1.4) で表される形式を用いることで, 計算誤差の影響をある程度相殺する効果は期待できる。

軸発散収差による回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の k 階冪積分 $s_k^{(A)}$ の数値は, $N \times N$ 標本点の二次元数値積分によって計算できる。軸発散収差の場合には, 以下の一連の式 (7.1.1.5)–(7.1.1.9) を用いれば良い。 (補足 7.1.1.A)

$$s_k^{(A)} \approx 4 \sum_{i=0}^{N-1} w_i \left(1 - \frac{|\phi_i^{(i)}|}{\Phi_{SS}^{(i)}} \right) \sum_{j=0}^{N-1} w_j \left(1 - \frac{|\phi_j^{(d)}|}{\Phi_{SS}^{(d)}} \right) (\Delta 2\Theta_{ij})^k \quad (7.1.1.5)$$

$$\Delta 2\Theta_{ij} = 2\Theta - 2\theta_{ij} \quad (7.1.1.6)$$

$$2\theta_{ij} = \arccos(\cos 2\Theta \cos \phi_i^{(i)} \cos \phi_j^{(d)} + \sin \phi_i^{(i)} \sin \phi_j^{(d)}) \quad (7.1.1.7)$$

$$\phi_i^{(i)} = \Phi_{SS}^{(i)}(-1 + 2x_i) \quad (7.1.1.8)$$

$$\phi_j^{(d)} = \Phi_{SS}^{(d)}(-1 + 2x_j) \quad (7.1.1.9)$$

ただし, $\{x_i\}$, $\{w_i\}$ は数値積分の標本点の相対位置と重みを表し, 式 (7.1.1.5)–(7.1.1.9) の表現では, $x_i \in (0,1)$, $\sum_{i=0}^{N-1} w_i = 1$ とすることを前提とする。 (補足 7.1.1.B)

入射側ソーラー・スリット角 $\Phi_{SS}^{(i)} = 1.25^\circ$, 回折側ソーラー・スリット角 $\Phi_{SS}^{(d)} = 1.18^\circ$ の場合の軸発散収差関数の 1 階キュムラント (平均ピークシフト) の回折角依存性が, ガウス・ルジャンドル積分 (Gauss-Legendre quadrature) の標本点数 N を変えた時にどのように変化するかを Figure 7.1.1 に示す。

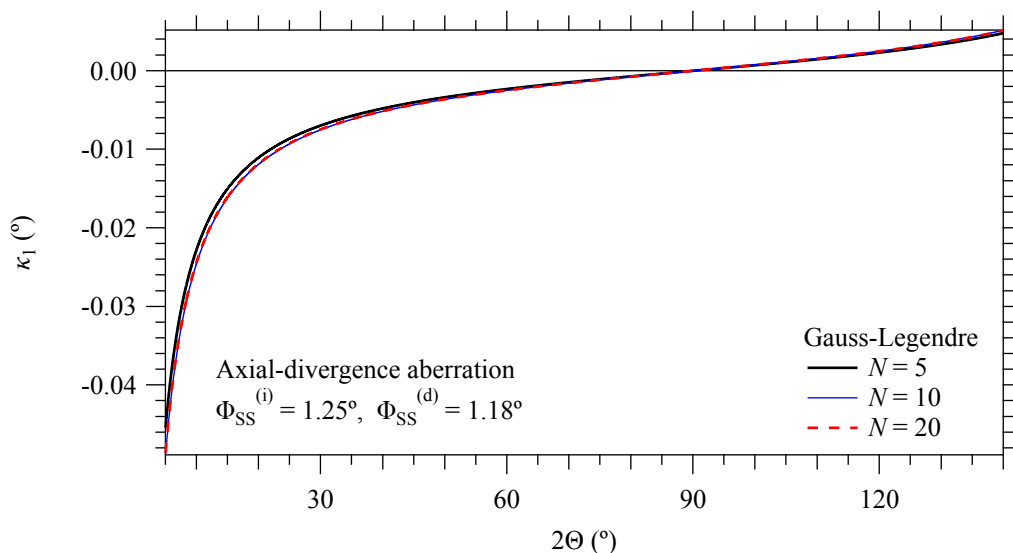


Figure 7.1.1 入射側ソーラスリット角 $\Phi_{SS}^{(i)} = 1.25^\circ$ 、回折側ソーラスリット角 $\Phi_{SS}^{(d)} = 1.18^\circ$ の場合に、 $N \times N$ 標本点のガウス・ルジャンドル積分 (Gauss-Legendre quadrature) によって計算された軸発散収差関数の 1 階キュムラント値 (平均ピークシフト) の回折角依存性

ソーラスリットの開き角を狭くすれば、軸発散収差によるピークシフトとピーク形状の非対称な変形の影響を軽減できるが、同時に X 線検出器で観測しうる回折 X 線光子数を減少させ、粉末 X 線回折測定で用いられる試料中でランダムに配向した結晶粒子が回折条件を満たし観測される回折強度に寄与する確率を低下させ (e.g. Alexandar et al., 1948; de Wolff, 1959; de Wolff et al., 1959; Ida et al. 2009), 粉末 X 線回折強度データの統計精度を劣化させることになる。

Bragg-Brentano 型の装置デザインでは、ソーラスリットの使用によって軸発散収差の影響を軽減することと、強度の低下と統計精度の劣化を回避することとを両立するためには、入射側と回折側で同じ開き角のソーラスリット角を用いるのが最適である

(補足 7.1.1.C)。対称ソーラスリット配置では、二次近似による代数学的な表現 (Ida, 1998; Ida et al., 2018c) を用いることができるが、例えば $\Phi_{SS}^{(i)} = \Phi_{SS}^{(d)} = 1.25^\circ$ の場合に、^{ガウスルジャンドル} 10 × 10 程度の標本点を取って Gauss-Legendre 積分により数値計算をした方が、二次近似形式より正確なキュムラント値が得られる。10 点 Gauss-Legendre 法の標本点位置と重みを Table 7.1.1 に示す。

Table 7.1.1 10 点 Gauss-Legendre 法の標本点位置と重み

i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x_i	0.013047	0.067468	0.160295	0.283302	0.425563	0.574437	0.716698	0.839705	0.932532	0.986953
w_i	0.033336	0.074726	0.109543	0.134633	0.147762	0.147763	0.134633	0.109543	0.074726	0.033336

7.1.2 赤道収差 Equatorial aberration

半導体ストリップ型 (1D) X線検出器 (semiconductor strip-type X-ray detector; SSXD) の連続走査積算 (continuous-scan integration; CSI) データ取得法を用いる場合に、発散スリット角 Φ_{DS} と試料中心位置からの検出器の画角 (view angle) 2Ψ 、試料の赤道方向に沿った幅 W 、ゴニオメータ半径 R によって赤道収差 (equatorial aberration) の現れ方が決まる。CSI-SSXD 測定によって得られたデータについて、入射ビームの照射範囲が試料面からはみ出さない高角領域での赤道収差関数の二次近似に基づく代数的な表現 (arithmetic expressions) は、2020年に導かれた (Ida, 2020)。

標準的な粉末X線回折測定システムでは、低角領域では入射ビームの照射面が試料からはみ出した条件で測定が行われる。このことの影響を有限試料幅効果 (finite specimen-width effect) あるいは、はみ出し効果 (spill-over effect) と呼ぶ。

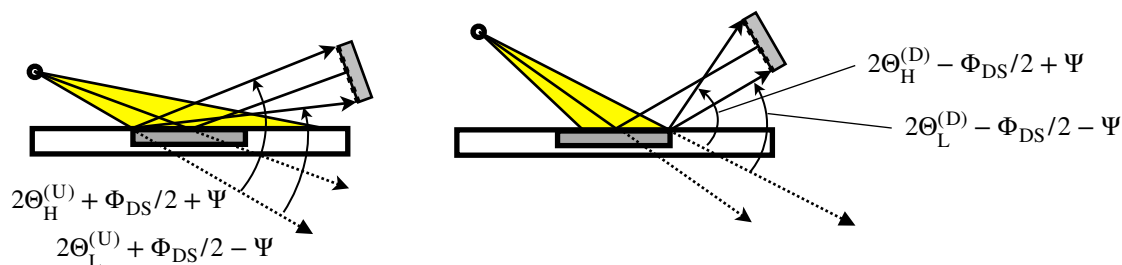


Figure 7.1.2.1 はみ出し効果の現れ方

半導体ストリップ型X線検出器 (SSXD) を用いた連続走査積算 (CSI) 測定の場合、ゴニオメータ回転角 $2\Theta_G$ でオフセット角 ψ の検出ストリップがX線を検出した時に、見かけ回折角は $2\Theta = 2\Theta_G + \psi$ として解釈される。Figure 7.1.2.1 に示すように、オフセット角 ψ の異なる検出ストリップでは「はみ出し効果」の現れ方が異なり、また試料の上流端と下流端とでも「はみ出し効果」の現れ方は異なる。例えばゴニオメータ半径 $R = 150$ mm、試料幅 $W = 20$ mm、発散スリット角 $\Phi_{DS} = 1.25^\circ$ 、SSXD 画角 $2\Psi = 4.89^\circ$ のとき、中心ストリップが上流端 upstream side edge でののはみ出しを検出する 2Θ 角度 $2\Theta_G^{(U)}$ は、方程式

$$R \sin \Theta_G^{(U)} = \left(R \cos \Theta_G^{(U)} - W/2 \right) \tan \left(\Theta_G^{(U)} + \Phi_{DS}/2 \right) \quad (7.1.2.1)$$

を解くことによって得られる。この方程式を二分法 (bisection method) によって数値的に解けば $2\Theta_G^{(U)} = 17.584^\circ$ となる。中心ストリップが下流端 downstream side edge でののはみ出しを検出する 2Θ 角度 $2\Theta_G^{(D)}$ は、方程式

$$R \sin \Theta_G^{(D)} = \left(R \cos \Theta_G^{(D)} + W/2 \right) \tan \left(\Theta_G^{(D)} - \Phi_{DS}/2 \right) \quad (7.1.2.2)$$

を解くことによって得られ、その数値的な解は $2\Theta_G^{(D)} = 20.084^\circ$ となる。

ストリップ型X線検出器の最高オフセット角 (highest offset angle) の検出ストリップがゴニオメータ角度 $2\Theta_G$ でX線を検出すれば、市販装置の測定制御プログラムでは見かけ回折

角 $2\Theta_H = 2\Theta_G + \Psi$ の X 線を検出したと解釈され、最低オフセット角 (lowest offset angle) の検出ストリップがゴニオメータ角度 $2\Theta_G$ で X 線を検出すれば見かけ回折角 $2\Theta_L = 2\Theta_G - \Psi$ の X 線を検出したと解釈される。

高角側から低角側へゴニオメータ回転角 $2\Theta_G$ を変化させると、ビームのはみだしは (1) 最低オフセット角ストリップが試料下流端ではみ出しを感じる見かけ回折角 $2\Theta_L^{(D)} = 22.53^\circ$ 付近から始まり、(2) 最低オフセット角ストリップが試料上流端ではみ出しを感じはじめる見かけ回折角 $2\Theta_L^{(U)} = 20.03^\circ$ 付近、(3) 最高オフセット角ストリップが試料下流端ではみ出しを感じはじめる見かけ回折角 $2\Theta_H^{(D)} = 17.64^\circ$ 付近を経て、(3) 最高オフセット角ストリップが試料上流端ではみ出しを感じはじめる見かけ回折角 $2\Theta_H^{(U)} = 15.14^\circ$ 付近に至るまで、やや複雑な変化を示す。

低角領域でのビームはみだしの効果 (spill-over effect) を考慮して、赤道収差 (equatorial aberration) によって引き起こされる「見かけ回折角 2Θ の真の回折角 2θ からのずれ」 $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ の 1 階から 4 階までのキュムラント $\kappa_1^{(E)}, \kappa_2^{(E)}, \kappa_3^{(E)}, \kappa_4^{(E)}$ は、軸発散収差と同様に、以下の式 (7.1.2.3)–(7.1.2.6) で表される形式を使って計算できる。

$$\kappa_1^{(E)} = s_1^{(E)}/s_0^{(E)} \quad (7.1.2.3)$$

$$\kappa_2^{(E)} = s_2^{(E)}/s_0^{(E)} - [s_1^{(E)}/s_0^{(E)}]^2 \quad (7.1.2.4)$$

$$\kappa_3^{(E)} = s_3^{(E)}/s_0^{(E)} - 3s_2^{(E)}s_1^{(E)}/s_0^{(E)2} + 2[s_1^{(E)}/s_0^{(E)}]^3 \quad (7.1.2.5)$$

$$\kappa_4^{(E)} = s_4^{(E)}/s_0^{(E)} - 4s_3^{(E)}s_1^{(E)}/s_0^{(E)2} - 3[s_2^{(E)}/s_0^{(E)}]^2 + 12s_2^{(E)}s_1^{(E)2}/s_0^{(E)3} - 6[s_1^{(E)}/s_0^{(E)}]^4 \quad (7.1.2.6)$$

ここで $s_k^{(E)}$ は赤道収差による回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の k 階冪和を表す。ビームはみだしが起こっていない場合 (試料幅が無大とみなせる場合) に $s_0^{(E)}$ の値は 1 となるように規格化する。ビームはみだしの起こる低角領域では、 $s_0^{(E)}$ は相対強度を表すとする。このことでビームはみだしによって喪失された強度を自動復元するためのコーディングが容易になる。

赤道収差による回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の k 階冪和 $s_k^{(E)}$ は、以下の式 (7.1.2.7)–(7.1.2.13) で表される $N \times N$ 標本点の二次元数値積分：

$$s_k^{(E)} = \frac{1}{\Phi_{DS}} \sum_{i=0}^{N-1} w_i (\Phi_{1,i} - \Phi_{0,i}) \sum_{j=0}^{N-1} w_j (\Delta 2\Theta_{ij})^k \quad (7.1.2.7)$$

$$\Delta 2\Theta_{ij} = \Theta + \psi_i + \phi_{ij} - \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi_i)}{g_{ij}} \quad (7.1.2.8)$$

$$g_{ij} = \cos(\Theta - \psi_i) \cos 2\psi_i + \cos(\Theta + \psi_i) - \frac{\sin(\Theta - \psi_i) \cos 2\psi_i}{\tan(\Theta - \psi_i - \phi_{ij})} \quad (7.1.2.9)$$

$$\psi_i = -\frac{\Psi}{2} + x_i\Psi \quad (7.1.2.10)$$

$$\phi_{ij} = (1 - x_j)\Phi_{0,i} + x_j\Phi_{1,i} \quad (7.1.2.11)$$

$$\Phi_{0,i} = \max \left\{ -\frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta - \psi_i - \arctan \frac{\sin(\Theta - \psi_i)}{\cos(\Theta - \psi_i) - W/2R} \right\} \quad (7.1.2.12)$$

$$\Phi_{1,i} = \min \left\{ \frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta - \psi_i - \arctan \frac{\sin(\Theta - \psi_i)}{\cos(\Theta - \psi_i) + W/2R} \right\} \quad (7.1.2.13)$$

によって計算される。ただし $\{x_i\}, \{w_i\}$ は数値積分の標本点位置と重みであり、 $x_i \in (0,1)$ は積分区間中の標本点の相対位置を表し、重みは $\sum_{i=0}^{N-1} w_i = 1$ となるようにととする。

発散スリット角 $\Phi_{DS} = 1.25^\circ$ 、検出器画角 $2\Psi = 4.89^\circ$ 、ゴニオメータ半径 $R = 150 \text{ mm}$ 、試料の赤道方向への幅 $W = 20 \text{ mm}$ の場合に $N \times N$ 標本点の Gauss-Legendre 積分によって計算された赤道収差関数の 1 階キュムラント値（平均ピークシフト）の回折角依存性を [Figure 7.1.2.2](#) に示す。

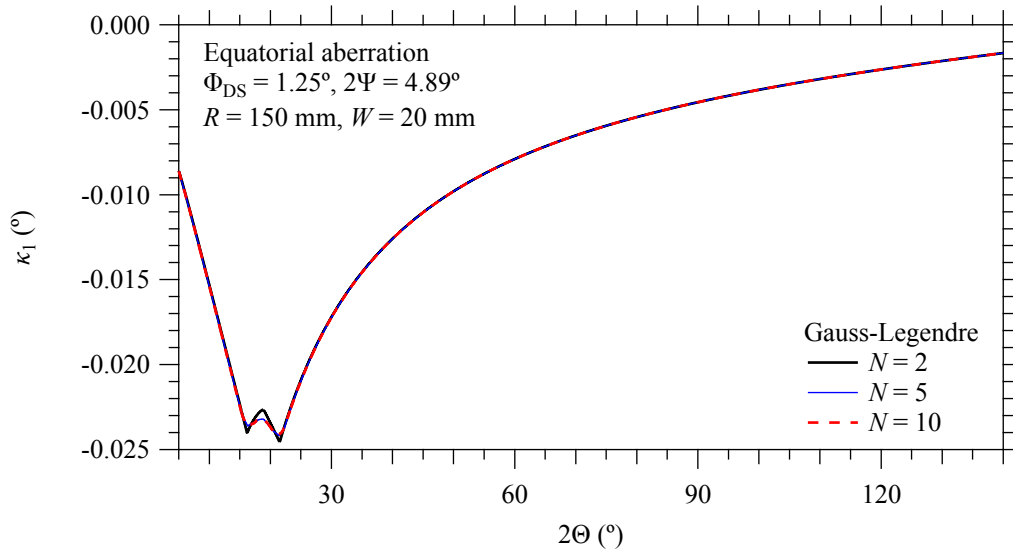


Figure 7.1.2.2 発散スリット角 $\Phi_{DS} = 1.25^\circ$ 、検出器画角 $2\Psi = 4.89^\circ$ 、ゴニオメータ半径 $R = 150 \text{ mm}$ 、試料の赤道方向への幅 $W = 20 \text{ mm}$ の場合に $N \times N$ 標本点の Gauss-Legendre 積分によって計算された赤道収差関数 1 階キュムラント値（平均ピークシフト）の回折角依存性

[Figure 7.1.2.2](#) にも見られるように、赤道収差のキュムラントを求めるには、 5×5 標本点の二次元 Gauss-Legendre 積分で十分な精度が得られる。5 点 Gauss-Legendre 法の標本点位置と重みを [Table 7.1.2.1](#) に示す。

Table 7.1.2.1 5点 Gauss-Legendre 法の標本点位置と重み

i	0	1	2	3	4
x_i	0.046910	0.230765	0.500000	0.769235	0.953090
w_i	0.118463	0.239314	0.284444	0.239314	0.118463

7.1.3 試料透過性収差 Sample transparency aberration

試料中を通過する X 線強度の減衰の効果を厳密に扱うことは容易でない (e.g. Ida, [2010](#))。

ここでは、Bragg-Brentano 型の粉末回折測定装置に特有の試料透過性収差について、平行ビームを仮定した一次近似に基づく形式を用いる。また分析対象とする試料としては有機化合物を想定し、珪酸塩ガラスあるいは金属アルミニウムが材料として用いられる場合の多い試料ホルダの線減衰係数 (linear attenuation coefficient) が、試料の線減衰係数より十分に高いとする。

[Figure 7.1.3.1](#) に示すように、高角側から低角側へ向けて (a) 入射ビームも回折ビームも試料ホルダの側壁から干渉を受けない状態から、(b) 回折ビームの一部が試料ホルダの下流側の側壁で遮られる状態を経て、(c) 入射ビームも回折ビームも一部が試料ホルダの側壁で遮られるが、入射ビームの一部は試料背面まで到達する状態、あるいは (c') 入射ビームは試料ホルダ上流側壁の干渉を受けないが下流側壁の干渉により試料背面には実質的に到達できなくなる状態を経て、(d) 入射ビームも回折ビームも試料ホルダ側壁による遮蔽を受け、X 線ビームが試料背面まで到達できなくなる状態へと遷移する。試料ホルダの側壁による遮蔽によって、観測される回折強度は低下し、収差関数の形状も変化する。この効果のことを側壁遮蔽効果 (side-wall interruption effect) と呼ぶ。

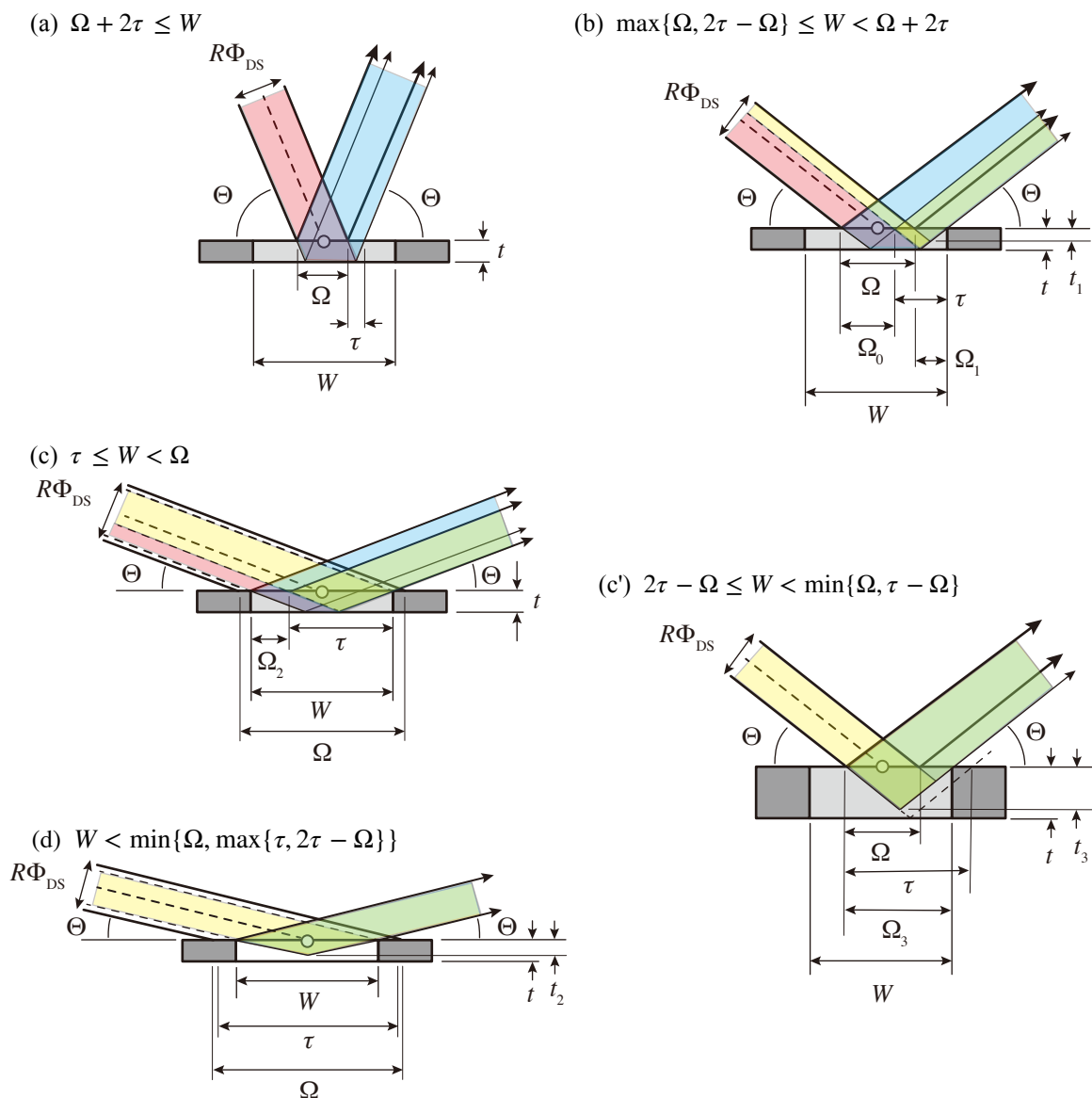


Figure 7.1.3.1 試料透過性収差を扱うための5通りの場合分け

試料の線減衰係数を μ 、試料厚さを t 、ゴニオメータ半径を R 、試料幅を W とする。有限な試料厚さと試料幅を考慮した場合に試料透過性収差による回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の1階から4階までのキュムラント $\kappa_1^{(T)}, \kappa_2^{(T)}, \kappa_3^{(T)}, \kappa_4^{(T)}$ は、 $\Delta 2\Theta$ の k 階冪和 $s_k^{(T)}$ を介して、以下の一連の式 (7.1.3.1)–(7.1.3.4) によって計算できる。

$$\kappa_1^{(T)} = s_1^{(T)}/s_0^{(T)} \quad (7.1.3.1)$$

$$\kappa_2^{(T)} = s_2^{(T)}/s_0^{(T)} - [s_1^{(T)}/s_0^{(T)}]^2 \quad (7.1.3.2)$$

$$\kappa_3^{(T)} = s_3^{(T)}/s_0^{(T)} - 3s_2^{(T)}s_1^{(T)}/s_0^{(T)2} + 2[s_1^{(T)}/s_0^{(T)}]^3 \quad (7.1.3.3)$$

$$\kappa_4^{(T)} = s_4^{(T)}/s_0^{(T)} - 4s_3^{(T)}s_1^{(T)}/s_0^{(T)2} - 3[s_2^{(T)}/s_0^{(T)}]^2 + 12s_2^{(T)}s_1^{(T)2}/s_0^{(T)3} - 6[s_1^{(T)}/s_0^{(T)}]^4 \quad (7.1.3.4)$$

ここで $s_0^{(T)}$ は試料面上での X 線照射幅 $\Omega = R\Phi_{DS}/\sin\Theta$ が有限な場合に期待される回折強度を基準として、試料の有限な厚さの効果 (finite-thickness effect) と側壁遮蔽効果 (side-wall

interruption effect) を考慮した相対回折強度の k 階^{べき}平均 (k -th order power average)を表すと
 する。試料の線減衰係数を μ , 試料厚さを t , ゴニオメータ半径を R , 試料の赤道方向に
 沿った幅を W とする。

Figure 7.1.3.1 中で $\tau = 2t/\tan \Theta$ は試料背面から視野角 $\pi - 2\Theta$ で望む試料表面の視野幅を
 表す。また, $\Omega_0 = W/2 + \Omega/2 - \tau$ と $\Omega_1 = W/2 - \Omega/2$, $\Omega_2 = W - \tau$, $\Omega_3 = W/2 + \Omega/2$ は,
 それぞれの状況で試料表面位置での有効照射幅を意味する値であり, $t_1 = \Omega_1 \tan \Theta/2$ と
 $t_2 = W \tan \Theta/2$, $t_3 = \Omega_3 \tan \Theta/2$ は有効侵入深さ (有効な試料厚さ) に相当する値である。

ケース (a): $\Omega + 2\tau \leq W$ の場合の試料透過性収差函数 k 階^{べき}平均は,

$$s_k^{(T)} = s_k^{(\infty)}(u), \quad (7.1.3.5)$$

ケース (b): $\max\{\Omega, 2\tau - \Omega\} \leq W < \Omega + 2\tau$ の場合の収差函数 k 階^{べき}平均は,

$$s_k^{(T)} = \frac{\Omega_3}{\Omega} s_k^{(\infty)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(\infty)}(u)}{\Omega u} - \frac{\Omega_1}{\Omega} s_k^{(\infty)}(u_1) - \frac{\Omega_1 s_{k+1}^{(\infty)}(u_1)}{\Omega u_1} \quad (7.1.3.6)$$

ケース (c): $\tau \leq W < \Omega$ の場合の収差函数 k 階^{べき}平均は,

$$s_k^{(T)} = \frac{W}{\Omega} s_k^{(\infty)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(\infty)}(u)}{\Omega u} \quad (7.1.3.7)$$

ケース (c'): $\Omega \leq W < 2\tau - \Omega$ の場合の収差函数 k 階^{べき}平均は,

$$s_k^{(T)} = \frac{\Omega_3}{\Omega} s_k^{(\infty)}(u) + \frac{\Omega_3 s_{k+1}^{(\infty)}(u_3)}{\Omega u_3} \quad (7.1.3.8)$$

ケース (d): $W < \min\{\Omega, \max\{\tau, 2\tau - \Omega\}\}$ の場合の収差函数 k 階^{べき}平均 s_k は,

$$s_k^{(T)} = s_k^{(\infty)}(u_2) + \frac{s_{k+1}^{(\infty)}(u_2)}{u_2} \quad (7.1.3.9)$$

と表される。ただし $s_k^{(\infty)}(v)$ は無限大の幅と有限な厚さ v を持つ場合の収差函数に関する
 k 階^{べき}積分あるいは k 階^{べき}和に相当する値であり, 漸化式 (recursive formula) :

$$s_k^{(\infty)}(v) = -(-v)^k e^{-v/\gamma} - k\gamma s_{k-1}^{(\infty)}(v) \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (7.1.3.10)$$

$$s_0^{(\infty)}(v) = 1 - e^{-v/\gamma} \quad (7.1.3.11)$$

によって計算できる。また,

$$u = \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.1.3.12)$$

$$u_1 = \frac{(W - \Omega) \sin \Theta}{2R} \quad (7.1.3.13)$$

$$u_2 = \frac{W \sin \Theta}{R} \quad (7.1.3.14)$$

$$u_3 = \frac{(W + \Omega) \sin \Theta}{2R} \quad (7.1.3.15)$$

$$\gamma = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.1.3.16)$$

とする。式 (7.1.3.10) と (7.1.3.11) 中の ν (ギリシャ小文字のウプシロン, *upsilon*) は u, u_1, u_2, u_3 のいずれかの値を取るものとする。(補足 7.1.3.A)

Figure 7.1.3.2 にグリシン (Wako Pure Chemicals > 99.0%) についての粉末 X 線回折強度測定例と、角度領域によって側壁遮蔽効果の現れ方がどのように変化するかを示す。この例では高角から低角にかけて、(a) → (b) → (c) → (d) と遷移する。

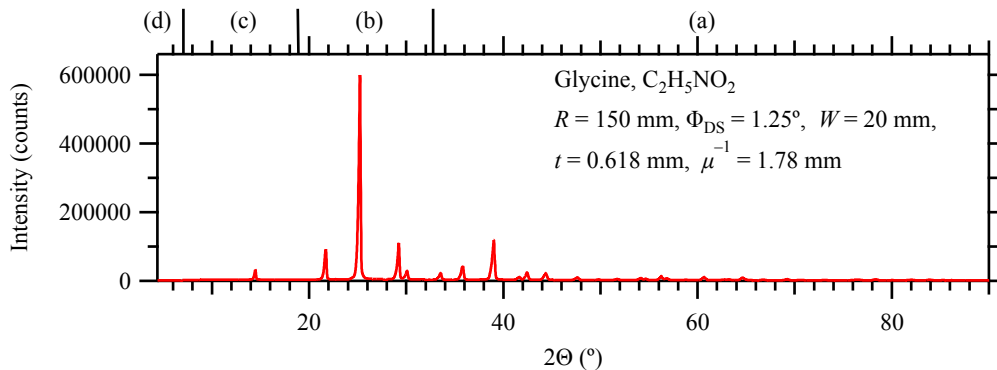


Figure 7.1.3.2 グリシンの粉末回折強度図形の測定例と側壁遮蔽効果の現れ方。

Figure 7.1.3.3 にアルミナ焼結体 (NIST SRM1976c) についての X 線回折強度測定例と、角度領域によって側壁遮蔽効果の現れ方がどのように変化するかを示す。この例では高角から低角にかけて、(a) → (b) → (c) → (d) と遷移する。ただし、ここでも試料ホルダの透過性は無視しうると仮定した。

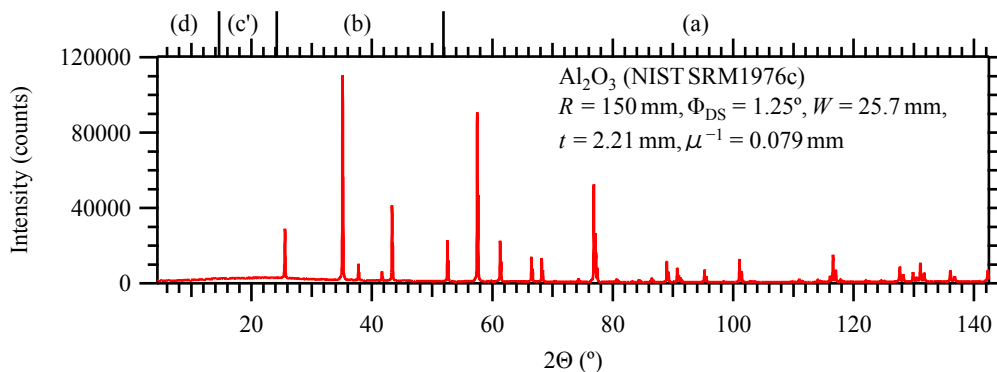


Figure 7.1.3.3 アルミナ焼結体の回折強度図形の測定例と側壁遮蔽効果の現れ方。

Bragg-Brentano 型粉末回折装置を用いた標準的な測定では、現実に観測される主要な回折ピークの多くが側壁遮蔽効果の影響を受けているとみなされる。

7.1.4 強度補正と畳込のキュムラント correction of intensity & cumulants of convolution

ICDD-PDF を含む粉末 XRD データベースに記載されるデータも、RIETAN-FP (e.g. Izumi, 2017) を含む粉末 XRD データのシミュレーション・解析ソフトウェアの多くも、試料が無限に広く、無限に厚いとみなせることを前提とする。しかし 7.1.2 節と 7.1.3 節に示したように、**有限試料幅効果** (finite specimen width effect) と **有限試料厚さ効果** (finite specimen thickness effect), **側壁遮蔽効果** (side-wall interruption effect) によって実測の回折強度は低下し、また見かけ回折角 2θ に依存して装置収差関数の形状も変化する。

7.1.2 節と 7.1.3 節に示した $s_0^{(E)}$ と $s_0^{(T)}$ とを用いれば、試料の幅と厚さが有限であることを考慮した回折強度の補正は可能である。ただし $s_0^{(T)}$ としては、7.1.3 節で示したように有限な試料幅の効果（はみ出し効果 spill-over effect）の影響をあらかじめ除外した形式を用いる。 $s_0 = s_0^{(E)}s_0^{(T)}$ として、観測された強度を s_0 で除せば喪失された強度のかんりの部分を復元できることが期待される。

強度補正曲線の例を Figure 7.1.4.1 に示す。

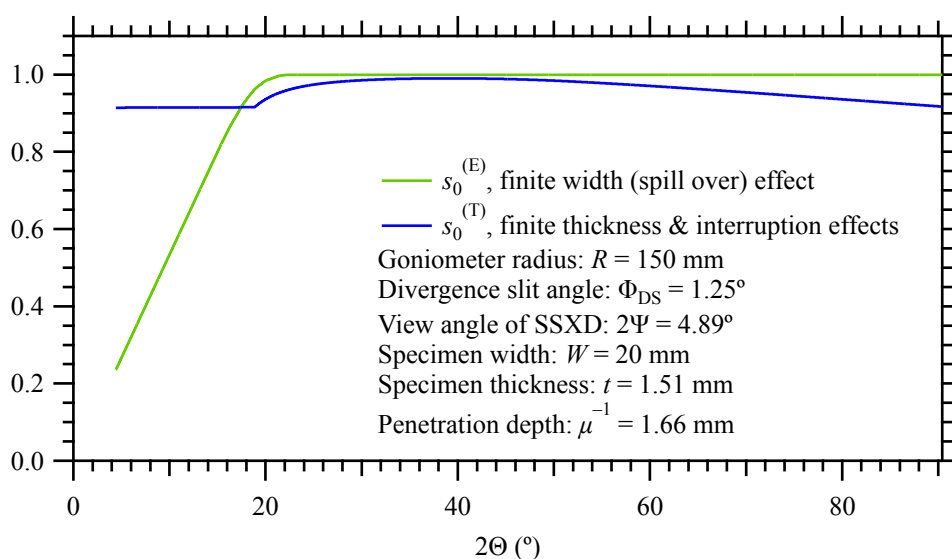


Figure 7.1.4.1 強度補正曲線の例

有限試料幅効果は、ゴニオメータ半径 R と発散スリット角 Φ_{DS} 、試料幅 W と半導体ストリップ型 X 線検出器の画角 2Ψ によって決まり、低角で単調に強度が減少する挙動を示す。

有限試料厚さ効果はゴニオメータ半径 R と試料厚さ t 、試料に対する X 線侵入深さ（線減衰係数 linear attenuation coefficient μ の逆数） μ^{-1} によって決まり、高角ほど強度が低下する挙動を示す。

側壁遮蔽効果はゴニオメータ半径 R と発散スリット角 Φ_{DS} , 試料幅 W , 試料厚さ t , 試料に対する X 線侵入深さ μ^{-1} によって決まり, 低角になるほど強度が減少する性格を持つが, 最低角の領域では有限試料幅効果と相殺されて一定の値になる。

軸発散収差と赤道収差, 試料透過性収差の畳込の k 階キュムラントは,

$$\kappa_k = \kappa_k^{(A)} + \kappa_k^{(E)} + \kappa_k^{(T)} \quad (7.1.4.1)$$

として計算できる。

7.1.5 畳込モデル convolution model

ここでは軸発散収差と赤道収差, 試料透過性収差を畳込としてモデル化することについて述べる。

現在でも「実測の回折強度図形は『本来の回折強度図形』と『装置函数』との畳込である」と解釈される例は多い。この解釈は必ずしも全面的に誤っているわけではないが, これは局所的・近似的にのみ成立する関係であり, 大域的には成立しない。横軸を見かけ回折角 (apparent diffraction angle) 2Θ , 縦軸を観測回折強度 Y とする粉末回折強度データの全体を装置函数との畳込として数学的に表現することは不可能である。このことは粉末回折強度データを処理するためのコードを複雑化し, 処理効率を劣化させる原因となりうる。

実測のデータに対する装置の影響のうち, X 線源の (実効的な) **分光強度分布** の影響は単純である。

ブラッグの式

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (7.1.5.1)$$

と回折角 2θ に関する微分形式

$$\Delta\lambda = (d \cos \theta) \Delta 2\theta \quad (7.1.5.2)$$

とから,

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta} \quad (7.1.5.3)$$

の関係は即座に導かれる。したがって, 横軸を見かけ回折角 2Θ の代わりに $\chi_X = \ln \sin \Theta$ とする尺度変換 (scale transformation) を施せば, χ_X 軸上では粉末 X 線回折データを分光強度分布曲線との畳込として表現することが可能である。一段階の逆畳込的な処理によって, $\text{CuK}\alpha_2$ 副ピーク (subpeak) および Ni 箔フィルターを用いる場合に NiK 吸収端位置での急激な分光強度分布の変化により導入される背景強度の段構造, 減衰されてはいても検出可能な $\text{CuK}\beta$ 微小ピークなどをすべて除去することができる (e.g. Ida et al., [2018a](#), [2018b](#))。

X 線源の分光強度分布の影響と比べて, 装置収差の影響はやや複雑だが, 装置収差函数を適切な尺度の上で畳込としてモデル化することができれば, 二段階の逆畳込的な処理によ

り収差による1階キュムラント（ピーク位置ずれ）と3階キュムラント（ピーク形状の非対称な変形の主要部分）の影響を無効化（修整）しうる。

7.1.5.1 軸発散収差と赤道収差の畳込モデル

軸発散収差と赤道収差について、1階キュムラントと3階キュムラントを再現するための畳込モデルを構築するというだけでは自由度が高すぎ、方針を定めることが困難である。ここでは、ある意味では恣意的な制約条件を課すことを試みる。

軸発散収差函数と赤道収差函数は原点で函数値が $+\infty$ に発散する**特異性** (singularity)

$\omega(\Delta 2\Theta) \xrightarrow{\Delta 2\Theta \rightarrow 0} +\infty$ を持つ。

軸発散収差函数はゴニオメーター角 $2\Theta = 90^\circ$ を境界として低角側と高角側で形状が左右反転する**対称性** (symmetry) を持つ。このことから、軸発散収差については、原点で無限大に発散する特異性を持つ非対称な形状の函数 $f(x)$ と適切な尺度変換 $2\Theta \rightarrow \chi^{(\pm)}$ とを用いて、尺度 $\chi^{(+)}$ 上で右側成分函数 $w^{(+)}(\chi^{(+)}) = f(\chi^{(+)})$ との畳込を行い、左右反転させた尺度 $\chi^{(-)}$ 上で左側成分函数 $w^{(-)}(\chi^{(-)}) = f(-\chi^{(-)})$ との畳込を行うことによってモデル化することとする。

収差函数の1階と3階のキュムラントがそれぞれ $\kappa_1(2\Theta)$ と $\kappa_3(2\Theta)$ と表され、モデル函数 $f(x)$ の1階と3階のキュムラントが k_1, k_3 と表されるとする。以下のことを考慮する。

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。これを畳込におけるキュムラントの**可加算性** (additivity) と呼ぶ。またキュムラントは、以下の式で表されるような**尺度不変性** (scale invariance)

$$\kappa_1 \propto \kappa_2^{1/2} \propto \kappa_3^{1/3} \propto \kappa_4^{1/4} \propto \dots \quad (7.1.5.1.1)$$

を持つ。二重畳込モデルで軸発散収差函数の特異性と対称性、キュムラントの可加算性と尺度不変性の要請を満たすための尺度変換 $2\Theta \rightarrow \chi^{(\pm)}$ は、以下の関係式によって一意に確定する。

$$\chi^{(\pm)} = \pm \int \frac{k_1 d2\Theta}{\kappa_1^{(\pm)}(2\Theta)} = \pm \int \frac{k_3^{1/3} d2\Theta}{\kappa_3^{(\pm)(1/3)}(2\Theta)} \quad (7.1.5.1.2)$$

$$\kappa_1^{(+)}(2\Theta) + \kappa_1^{(-)}(2\Theta) = \kappa_1(2\Theta) \quad (7.1.5.1.3)$$

$$\kappa_3^{(+)}(2\Theta) + \kappa_3^{(-)}(2\Theta) = \kappa_3(2\Theta) \quad (7.1.5.1.4)$$

式 (7.1.5.1.2)–(7.1.5.1.4) の連立方程式 (simultaneous equations) を解くことにより、一変数の微分方程式

$$\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} = \left[\pm \frac{\kappa_1(2\Theta)}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3(2\Theta)}{3k_3\kappa_1(2\Theta)} - \frac{\kappa_1^2(2\Theta)}{12k_1^2}} \right]^{-1} \quad (7.1.5.1.5)$$

が得られる。したがって、見かけ回折角 2Θ と観測 X 線強度（カウント数） Y の組として与えられる $(2\Theta, Y)$ データに対して、

$$\chi^{(\pm)} = \int \frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} d2\Theta \quad (7.1.5.1.6)$$

$$\eta^{(\pm)} = \frac{Y}{f_{Lp}(2\Theta)} \frac{d2\Theta}{d\chi^{(\pm)}} \quad (7.1.5.1.7)$$

とする尺度変換を施せば良い。(補足 7.5.1.A) ここで $f_{Lp}(2\Theta)$ は幾何学的な強度補正因子 (ローレンツ・偏光因子) であり, 単結晶分光器 (single crystal monochromator) や湾曲高配向熱分解黒鉛分析器 (curved highly oriented pyrolytic graphite analyzer), 傾斜積層型人工超格子膜鏡 (Goebel mirror) などの回折光学素子を用いない光学系であれば

$$f_{Lp}(2\Theta) = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin 2\Theta \sin \Theta} \quad (7.1.5.1.8)$$

と表される。

赤道収差函数には軸発散収差函数のような対称性は存在しないが, 1階と3階のキュムラントが数値計算で求められることに変わりはない。軸発散収差処理と同様の方法を赤道収差処理に適用することを試みる。

実際の計算では, $\{2\Theta_j, Y_j\}$ データに対して, オイラー法 (Euler method) を用いて

$$\chi_0^{(\pm)} = 0 \quad (7.1.5.9)$$

$$\left(\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right)_j = \left[\pm \frac{\kappa_1(2\Theta_j)}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3(2\Theta_j)}{3k_3\kappa_1(2\Theta_j)} - \frac{\kappa_1^2(2\Theta_j)}{12k_1^2}} \right]^{-1} \quad (j = 1, 2, \dots) \quad (7.1.5.10)$$

$$\chi_j^{(\pm)} = \chi_{j-1}^{(\pm)} + \left(\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right)_j (2\Theta_j - 2\Theta_{j-1}) \quad (j = 1, 2, \dots) \quad (7.1.5.11)$$

$$\eta_j^{(\pm)} = \frac{Y_j}{f_{Lp}(2\Theta_j)} \left(\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right)_j^{-1} \quad (7.1.5.12)$$

として $\{\chi_j^{(\pm)}, \eta_j^{(\pm)}\}$ に変換してから逆畳込的处理を施せば良い。

7.1.5.2 標準ガンマ分布の確率密度関数

軸発散収差と赤道収差の装置函数を二重の畳込としてモデル化するための成分函数として標準ガンマ分布の確率密度函数 (probability density function of standard Gamma distribution) :

$$f_{\Gamma}(x, \alpha) = \begin{cases} \frac{x^{\alpha-1} e^{-x}}{\Gamma(\alpha)} & [0 < x] \\ 0 & [x \leq 0] \end{cases} \quad (7.1.5.2.1)$$

を用いることができる。ただし $\Gamma(\alpha)$ は完全ガンマ函数 (complete Gamma function) であり,

$$\Gamma(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-t} dt \quad (7.1.5.2.2)$$

と定義される。函数 $f_{\Gamma}(x, \alpha)$ の k 階キユムラントは

$$k_k = (k-1)! \alpha \quad (7.1.5.2.3)$$

と表され、 $k_1 = \alpha$, $k_2 = \alpha$, $k_3 = 2\alpha$, $k_4 = 6\alpha$, ... などとなる。

函数 $f_{\Gamma}(x, \alpha)$ の Fourier 変換 $\mathfrak{F}_{\Gamma}(k, \alpha)$ は

$$\mathfrak{F}_{\Gamma}(k, \alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\Gamma}(x, \alpha) e^{2\pi i k x} dx = (1 - 2\pi i k)^{-\alpha} \quad (7.1.5.2.4)$$

と表される。 ([補足 7.1.5.2.A](#))

形状パラメータ α としてどのような値を選ぶべきかは明確でない。粉末回折データ前処理ソフトウェア `exterm 5.x` シリーズでは、ユーザーに任意の値を指定させることとする。

成分函数モデルとしてガンマ分布の確率密度函数以外の函数を利用することもできる。

([補足 7.1.5.2.B](#))

7.1.5.3 試料透過性収差函数の畳込モデル (1)

試料透過性収差函数の二重畳込モデルを構築するために、`exterm5.x` では、軸発散収差・赤道収差の畳込モデルとは異なるアプローチも試みる。

試料透過性収差函数 $\omega_{\Gamma}(\Delta 2\Theta)$ は、原点 $\Delta 2\Theta = 0$ で函数値が不連続に変化する特異性 (singularity) を持つが、この特異性は、函数値が原点で無限大に発散する軸発散収差・赤道収差の特異性とは性格が異なる。また、試料透過性収差函数は、すべての見かけ回折角 2Θ にわたって、収差函数がゼロでない値をとるのは $\Delta 2\Theta \leq 0$ の領域に限られる特徴を持つ。

試料の厚さが無限大とみなせる場合、尺度を無視すれば試料透過性収差函数の形状は、標準裁断指数函数 (standard truncated exponential function)

$$f_{\text{exp}}(x) = \begin{cases} e^x & [x \leq 0] \\ 0 & [0 < x] \end{cases} \quad (7.1.5.3.1)$$

で表される ([Figure 7.1.5.3.1](#))。

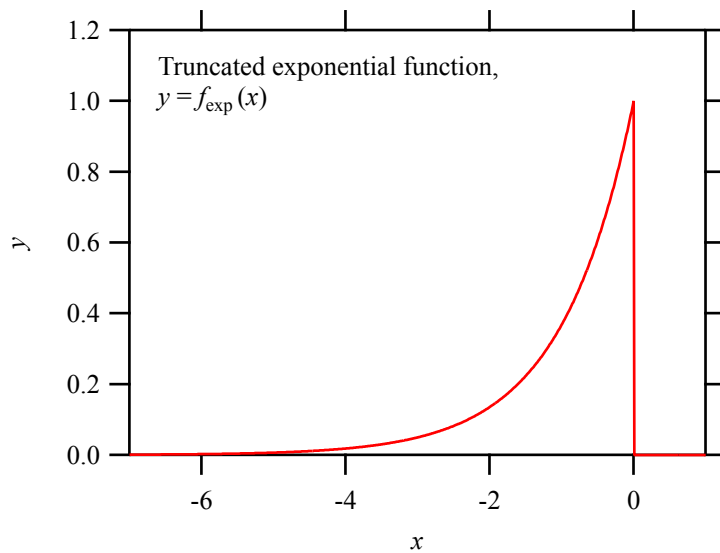


Figure 7.1.5.3.1 標準裁断指数函数 $y = f_{\text{exp}}(x)$ の形状

逆に試料の厚さが無限小と見做せる極限では試料透過性収差函数の形状は、矩形 (rectangular) (正方形; square) 函数

$$f_{\text{rect}}(x) = \begin{cases} 1 & [-1 \leq x \leq 0] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.1.5.3.2)$$

になる。(Figure 7.1.5.3.2)

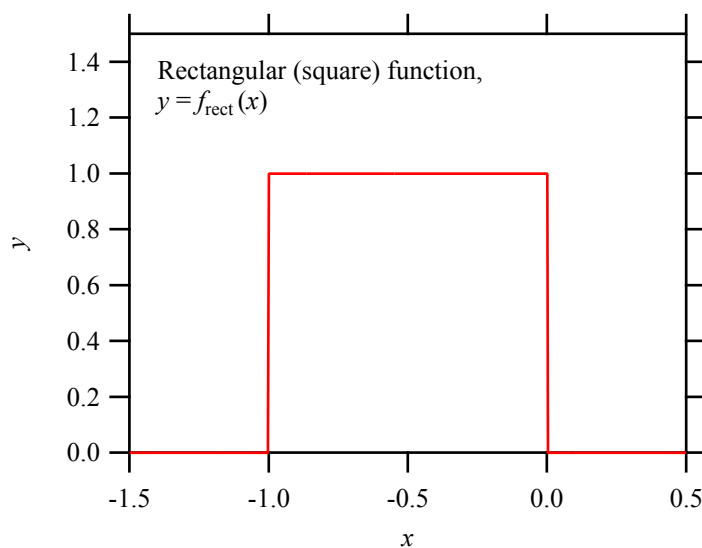


Figure 7.1.5.3.2 矩形 (正方形) 函数の形状

試料の有限な厚さと幅，線減衰係数によらず，試料透過性収差の3階キュムラント立方根 $\kappa_3^{(T)1/3}$ と1階キュムラント $\kappa_1^{(T)}$ の比が最大値 $\kappa_3^{(T)1/3}/\kappa_1 = 2^{1/3}$ をとるのは装置収差函数の形状が裁断指数函数 $f_{\text{exp}}(x)$ で表される場合であり，最小値 $\kappa_3^{(T)1/3}/\kappa_1 = 0$ をとるのは収差函数が矩形函数 $f_{\text{rect}}(x)$ で表される場合である。裁断指数函数と矩形函数との畳込によるモデ

ル化が可能であれば、原理的には試料透過性収差のとりうる1階と3階のすべてのキュムラントの組を再現しうることになる。

有限厚さ t ・無限幅 $W \rightarrow \infty$ 試料の透過性収差関数の形状は二重裁断指数関数 (doubly truncated exponential function)

$$\omega_T^{(\infty)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, t) \approx \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}\right) & [-u < \Delta 2\Theta < 0] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.1.5.3.3)$$

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.1.5.3.4)$$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.1.5.3.5)$$

で表される (Figure 7.1.5.3.3)。

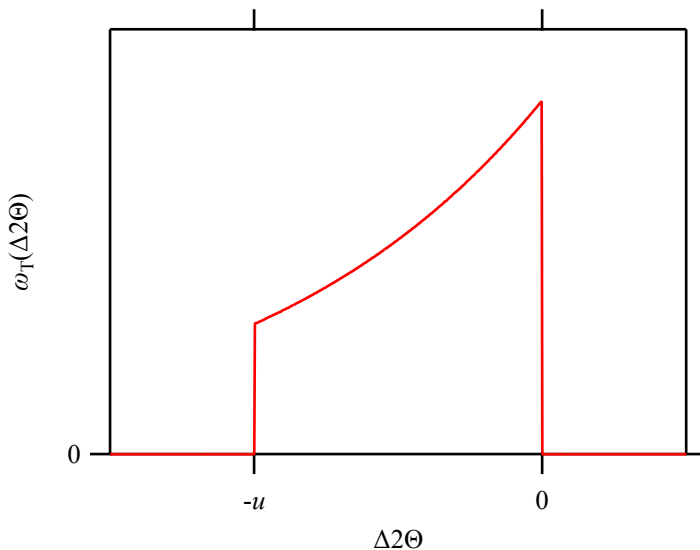


Figure 7.1.5.3.3 無限幅・有限厚さ試料の透過性収差関数（二重裁断指数関数）の形状

標準裁断指数関数 $f_{\text{exp}}(x)$ と矩形関数 $f_{\text{rect}}(x)$ の畳込では二重裁断指数関数の形状を再現できないことは明白だが、原点 $\Delta 2\Theta = 0$ に特異性 (singularity) を持つことと、収差関数がゼロでない値をとるのが $\Delta 2\Theta \leq 0$ の領域に限られる条件には適合する。

標準裁断指数関数 $f_{\text{exp}}(x)$ の1階キュムラントは $k_1^{(\text{exp})} = -1$ 、3階キュムラントは $k_3^{(\text{exp})} = -2$ である。また、矩形（正方形）関数 $f_{\text{rect}}(x)$ の1階キュムラントは $k_1^{(\text{rect})} = -0.5$ 、3階キュムラントは $k_3^{(\text{rect})} = 0$ である。

矩形関数成分 $f_{\text{rect}}(x)$ の3階キュムラントがゼロ $k_3^{(\text{rect})} = 0$ であることから、標準裁断指数関数成分のための尺度変換 $d\chi^{(\text{exp})}/d2\Theta$ は、漸化式によって得られる試料透過性収差関数の3階キュムラント $\kappa_3^{(T)}(2\Theta)$ のみから

$$\frac{d\chi^{(\text{exp})}}{d2\Theta} = \frac{[k_3^{(\text{exp})}]^{1/3}}{[\kappa_3^{(\text{T})}(2\Theta)]^{1/3}} = \frac{2^{1/3}}{|\kappa_3^{(\text{T})}(2\Theta)|^{1/3}} \quad (7.1.5.3.6)$$

として確定する。一方で、試料透過性取差函数の1階キュムラント $\kappa_1^{(\text{T})}(2\Theta)$ については、畳込におけるキュムラントの可加算性 (additivity) から、

$$\kappa_1^{(\text{T})}(2\Theta) = k_1^{(\text{exp})} \frac{d2\Theta}{d\chi^{(\text{exp})}} + k_1^{(\text{rect})} \frac{d2\Theta}{d\chi^{(\text{rect})}} = - \frac{d2\Theta}{d\chi^{(\text{exp})}} - 0.5 \frac{d2\Theta}{d\chi^{(\text{rect})}} \quad (7.1.5.3.7)$$

の関係が成立するので、矩形函数成分のための尺度変換 $d\chi^{(\text{rect})}/d2\Theta$ も、

$$\frac{d\chi^{(\text{rect})}}{d2\Theta} = \frac{k_1^{(\text{rect})}}{\kappa_1^{(\text{T})}(2\Theta) - k_1^{(\text{exp})}/(d\chi^{(\text{exp})}/d2\Theta)} \quad (7.1.5.3.8)$$

として確定する。 ([補足 7.1.5.3.A](#))

しかし、式 (7.1.5.3.8) の表現は数値的な不安定性を含む。試料が無限に厚いとみなせる ($t \rightarrow \infty$) 場合、自然に $\kappa_1^{(\text{T})}(2\Theta) \approx k_1^{(\text{exp})}/(d\chi^{(\text{exp})}/d2\Theta)$ となり、式 (7.1.5.3.8) の分母がゼロに近くなる。このことは、そのような状況では矩形函数成分が Dirac のデルタ函数 (Dirac delta) に近くなることを意味し、一般的に利用しうる数値計算システムを用いる限り、例外的な処理が必要になる (e.g. Ida et al., [2003](#))。ここでは、式 (7.1.5.3.8) を少し修正し、

$$\frac{d\chi^{(\text{rect})}}{d2\Theta} = \min \left\{ \frac{1}{\epsilon}, \left| \frac{k_1^{(\text{rect})}}{\kappa_1^{(\text{T})}(2\Theta) - k_1^{(\text{exp})}/(d\chi^{(\text{exp})}/d2\Theta)} \right| \right\} \quad (7.1.5.3.9)$$

とする。例えば $\epsilon = 0.0001^\circ$ とすれば、幅 0.0001° 相当の矩形函数について強制的に逆畳込的な処理を施すことになるが、逆畳込的な処理のコーディングに大きな変更をせずに数値的な不安定性を回避することができる。通常の装置では 0.0001° の角度精度は期待できないので、不要な処理を強制することになるとしても実質的に問題になる可能性は低い。ただし高速フーリエ変換 (fast Fourier transform) アルゴリズムを効果的に利用するために、尺度変換後のデータに対して、補間と再標本化により等間隔化する時点で一時的にデータが巨大化することになるので、計算効率は低下することになる。

粉末X線回折データの前処理ソフトウェア `exterm 5.5` では、このような尺度変換形式に関する数値計算上の不安定性あるいは処理効率の劣化を回避するための方法として、既に動作を確認した複数のコードのうち、いずれかをユーザーに選ばせる方法をとることとする。現時点では (1) 繰り返し計算により試料の有限厚さの影響を無効化する方法 (Ida, [2021](#)), (2) 安直二段階逆畳込的な処理 (naive two-step deconvolutional treatment) により、試料の有限厚さ効果と側壁遮蔽効果の影響の1階・3階キュムラントを無効化する方法 (Ida, [2022](#)), (3) 安直でない二段階逆畳込的な処理により試料の有限厚さと側壁遮蔽効果の影響の1階・3階キュムラントを無効化する方法 (Ida, [2023](#)) とを提供し、ユーザーに選択させることとした。

7.1.6 円盤形状試料の赤道収差と透過性収差

セラミックスの焼結体試料は円盤（ディスク disk/disc）状に成形される場合も多い。直径 1 インチ (25.4 mm) のディスクであれば、通常の粉末回折測定装置の標準的な測定条件で回折データの収集を行える。NIST SRM1976c Al_2O_3 標準試料も円盤状に成形された焼結体である。

有限幅 W 直方体形状試料の赤道収差キュムラントが見かけ回折角 2Θ とゴニオメータ半径 R 、半導体ストリップ型検出器画角 2Ψ 、発散スリット角 Φ_{DS} の函数として $\kappa_k^{(\text{E})}(2\Theta, W, R, \Phi_{\text{DS}}, 2\Psi)$ と表されたとする。また試料透過性収差キュムラントが見かけ回折角 2Θ と試料の線減衰係数 μ 、試料厚さ t 、ゴニオメータ半径 R 、試料幅 W 、発散スリット角 Φ_{DS} の函数として $\kappa_k^{(\text{T})}(2\Theta, W, R, \Phi_{\text{DS}}, \mu, t)$ と表されたとする。

試料が直径 D_s の円盤形状であるとし、X線ビーム幅を W_X とする。この場合の赤道収差のキュムラント $\kappa_k^{(\text{E})}(2\Theta, W_X, D_s, R, \Phi_{\text{DS}}, 2\Psi)$ は

$$\kappa_k^{(\text{E})}(2\Theta, W_X, D_s, R, \Phi_{\text{DS}}, 2\Psi) = \frac{1}{W_X} \int_{-W_X/2}^{W_X/2} \kappa_k^{(\text{E})} \left(2\Theta, \sqrt{D_s^2 - 4y^2}, R, \Phi_{\text{DS}}, 2\Psi \right) dy \quad (7.1.6.1)$$

と表される。

直径 D_s の円盤形状、X線ビーム幅を W_X の場合の試料透過性収差のキュムラント $\kappa_k^{(\text{T})}(2\Theta, W_X, D_s, R, \Phi_{\text{DS}}, \mu, t)$ は

$$\kappa_k^{(\text{T})}(2\Theta, W_X, D_s, R, \Phi_{\text{DS}}, \mu, t) = \frac{1}{W_X} \int_{-W_X/2}^{W_X/2} \kappa_k^{(\text{T})} \left(2\Theta, \sqrt{D_s^2 - 4y^2}, R, \Phi_{\text{DS}}, \mu, t \right) dy \quad (7.1.6.2)$$

と表される。式 (7.1.6.1) や式 (7.1.6.2) のような積分を数値計算で解くためには、例えばガウス・チェビシエフ求積法 (Gauss-Chebyshev quadrature) を用いれば良いと考えられる。

(補足 7.1.6.A)

(補足 7.1.1.A) 軸発散収差の解析幾何学的なモデル化 (↔)

軸発散収差を解析的に表現するためには、3次元空間での幾何学が前提となり、直観的に理解しにくい面がある。このような場合には、幾何学的な位置を3次元の座標で表現し、代数学的な手法で解けば間違いにくい。このような手法を解析幾何学 (analytical geometry) 的な手法と呼ぶ。

平面状の試料の法線方向がz軸と一致し、ゴニオメータ軸がy軸と一致とする。見かけ回折角を 2Θ と

して、試料面の中心位置が $\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ 、X線発光位置が $\mathbf{X} = \begin{pmatrix} -R \cos \Theta \\ 0 \\ R \sin \Theta \end{pmatrix}$ 、検出面の中心位置が

$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} R \cos \Theta \\ 0 \\ R \sin \Theta \end{pmatrix}$ にある配置について考える。発光位置から軸方向へ角度 $\phi^{(i)}$ ずれた方向へ進行する入射ビー

ムは、試料面上の位置 $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 0 \\ R \tan \phi^{(i)} \\ 0 \end{pmatrix}$ で反射される。さらにxz面から軸方向に角度 $\phi^{(d)}$ ずれた方向へ進

行する回折ビームは、検出器面上の $\mathbf{D} = \begin{pmatrix} R \cos \Theta \\ R \tan \phi^{(i)} + R \tan \phi^{(d)} \\ R \sin \Theta \end{pmatrix}$ の位置で検出される。このとき、「入射

ビームと回折ビームとのなす角度」を意味する「真の回折角 2θ 」と「入射ビームの進行方向を表すベクトル $\mathbf{P} - \mathbf{X}$ 」と「回折ビームの進行方向を表すベクトル $\mathbf{D} - \mathbf{P}$ 」の間には、ベクトルの内積の公式から

$$(\mathbf{P} - \mathbf{X}) \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{P}) = |\mathbf{P} - \mathbf{X}| |\mathbf{D} - \mathbf{P}| \cos 2\theta \quad (7.1.1.A.1)$$

の関係がある。

$$\mathbf{P} - \mathbf{X} = \begin{pmatrix} R \cos \Theta \\ R \tan \phi^{(i)} \\ -R \sin \Theta \end{pmatrix} \quad (7.1.1.A.2)$$

$$\mathbf{D} - \mathbf{P} = \begin{pmatrix} R \cos \Theta \\ R \tan \phi^{(d)} \\ R \sin \Theta \end{pmatrix} \quad (7.1.1.A.3)$$

$$(\mathbf{P} - \mathbf{X}) \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{P}) = R^2 (\cos^2 \Theta + \tan \phi^{(i)} \tan \phi^{(d)} - \sin^2 \Theta) = R^2 (\cos 2\Theta + \tan \phi^{(i)} \tan \phi^{(d)}) \quad (7.1.1.A.4)$$

$$|\mathbf{P} - \mathbf{X}| = R \sqrt{1 + \tan^2 \phi^{(i)}} = R \sec \phi^{(i)} \quad (7.1.1.A.5)$$

$$|\mathbf{D} - \mathbf{P}| = R \sqrt{1 + \tan^2 \phi^{(d)}} = R \sec \phi^{(d)} \quad (7.1.1.A.6)$$

の関係から、式(7.1.1.A.1)の関係は

$$\begin{aligned} \cos 2\Theta + \tan \phi^{(i)} \tan \phi^{(d)} &= \sec \phi^{(i)} \sec \phi^{(d)} \cos 2\theta \\ \Leftrightarrow \cos 2\Theta \cos \phi^{(i)} \cos \phi^{(d)} + \sin \phi^{(i)} \sin \phi^{(d)} &= \cos 2\theta \\ \Leftrightarrow 2\theta &= \arccos(\cos 2\Theta \cos \phi^{(i)} \cos \phi^{(d)} + \sin \phi^{(i)} \sin \phi^{(d)}) \end{aligned} \quad (7.1.1.A.7)$$

と書き直せる。

見かけ回折角 2Θ と真の回折角 2θ との差 $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ は、変数 2Θ 、 $\phi^{(i)}$ 、 $\phi^{(d)}$ の関数 $f(2\Theta, \phi^{(i)}, \phi^{(d)})$ として、

$$\Delta 2\Theta = f(2\Theta, \phi^{(i)}, \phi^{(d)}) = 2\Theta - \arccos(\cos 2\Theta \cos \phi^{(i)} \cos \phi^{(d)} + \sin \phi^{(i)} \sin \phi^{(d)}) \quad (7.1.1.A.8)$$

と表される。

ソーラー・スリット中の金属箔の間隔と長さの逆正接(arctangent)として定義されるソーラー・スリット開き角が、入射側と回折側でそれぞれ $\Phi_{SS}^{(i)}$ 、 $\Phi_{SS}^{(d)}$ と表されるとき、それぞれのソーラー・スリットを通過するX線ビームの強度は

$$g^{(i)}(\phi^{(i)}; \Phi_{SS}^{(i)}) = \begin{cases} \frac{1}{\Phi_{SS}^{(i)}} \left(1 - \frac{|\phi^{(i)}|}{\Phi_{SS}^{(i)}}\right) & [|\phi^{(i)}| < \Phi_{SS}^{(i)}] \\ 0 & [\Phi_{SS}^{(i)} \leq |\phi^{(i)}|] \end{cases} \quad (7.1.1.A.9)$$

$$g^{(d)}(\phi^{(d)}; \Phi_{SS}^{(d)}) = \begin{cases} \frac{1}{\Phi_{SS}^{(d)}} \left(1 - \frac{|\phi^{(d)}|}{\Phi_{SS}^{(d)}}\right) & [|\phi^{(d)}| < \Phi_{SS}^{(d)}] \\ 0 & [\Phi_{SS}^{(d)} \leq |\phi^{(d)}|] \end{cases} \quad (7.1.1.A.10)$$

と表される。

軸発散取差の装置函数（軸発散取差函数） $\omega^{(A)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \Phi_{SS}^{(i)}, \Phi_{SS}^{(d)})$ は、ディラックのデルタ函数 (Dirac delta) $\delta(x)$ を用いて、

$$\begin{aligned} \omega^{(A)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \Phi_{SS}^{(i)}, \Phi_{SS}^{(d)}) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\Delta 2\Theta - f(2\Theta, \phi^{(i)}, \phi^{(d)})) g^{(i)}(\phi^{(i)}; \Phi_{SS}^{(i)}) g^{(d)}(\phi^{(d)}; \Phi_{SS}^{(d)}) d\phi^{(i)} d\phi^{(d)} \\ &= \int_{-\Phi_{SS}^{(d)}}^{\Phi_{SS}^{(d)}} \int_{-\Phi_{SS}^{(i)}}^{\Phi_{SS}^{(i)}} \delta(\Delta 2\Theta - f(2\Theta, \phi^{(i)}, \phi^{(d)})) g^{(i)}(\phi^{(i)}; \Phi_{SS}^{(i)}) g^{(d)}(\phi^{(d)}; \Phi_{SS}^{(d)}) d\phi^{(i)} d\phi^{(d)} \end{aligned} \quad (7.1.1.A.11)$$

と表される。

現在利用できる典型的な数式処理ソフトウェア（Maple や Mathematica など）では、ディラックのデルタ函数を含む積分式は解けない場合が多い。入射側と回折側のソーラー・スリット角の等しい対称ソーラー・スリット配置（ $\Phi_{SS}^{(i)} = \Phi_{SS}^{(d)}$ ）の場合には、二次近似形式での軸発散取差函数 $\omega^{(A)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \Phi_{SS}^{(i)}, \Phi_{SS}^{(d)})$ の代数学的な表現は 1998 年に導かれた (Ida, 1998) が、本稿で示すように、典型的な装置パラメータで計算する場合、二次近似による代数学的な形式を用いるより、数値計算による方法を用いる方が、わずかだがより正確なキュムラント値を求められる。

回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の k 階累平均 $s_k^{(A)} = \langle (\Delta 2\Theta)^k \rangle$ は、

$$\begin{aligned} s_k^{(A)} = \langle (\Delta 2\Theta)^k \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta 2\Theta)^k \omega^{(A)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \Phi_{SS}^{(i)}, \Phi_{SS}^{(d)}) d(\Delta 2\Theta) \\ &= \int_{-\Phi_{SS}^{(d)}}^{\Phi_{SS}^{(d)}} \int_{-\Phi_{SS}^{(i)}}^{\Phi_{SS}^{(i)}} [f(2\Theta, \phi^{(i)}, \phi^{(d)})]^k g^{(i)}(\phi^{(i)}; \Phi_{SS}^{(i)}) g^{(d)}(\phi^{(d)}; \Phi_{SS}^{(d)}) d\phi^{(i)} d\phi^{(d)} \end{aligned} \quad (7.1.1.A.12)$$

と表され、数値積分によって比較的低い階数のキュムラント値を得ることは困難でない。 (↔)

（補足 7.1.1.B）数値積分の標本点位置と重み (↔)

一般的に

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (7.1.1.B.1)$$

の形式を持つ定積分は、数値的には

$$I \approx (b - a) \sum_{i=0}^{n-1} w_i f(a + (b - a)x_i) \quad (7.1.1.B.2)$$

として計算できる。実装をしやすい確実に動作するのは中点法 (mid-point method) であり,

$$x_i = \frac{i + 0.5}{n} \quad (7.1.1.B.3)$$

$$w_i = \frac{1}{n} \quad (7.1.1.B.4)$$

とすれば良い。

Python 言語で利用できる数値計算ライブラリである NumPy を用いて中点法数値積分を実装する場合には、例えば

```
import numpy as np
def f(x):
    ...
x=np.linspace((n-0.5)*a+0.5*b)/n,(0.5*a+(n-0.5)*b)/n,n)
I = np.sum(f(x)) * (b-a)/n
```

のようなコードを書けば良い。

関数 $f(x)$ が変数 x の整数冪多項式 (polynomial) で近似できる場合には、中点法より Gauss-Legendre 積分を用いる方が計算効率が高い。

Python 言語で利用できる科学技術計算ライブラリ SciPy を用いるなら `scipy.integrate` モジュール中で Gauss-Legendre 積分を含むメソッド `scipy.integrate.quad()` を利用することもできるが、適応型の (adaptive) アルゴリズムが含まれており、必要とされる計算精度と許容する計算コストを設定して計算コードの動作を最適化したい状況では、むしろ扱いにくい面がある。

Gauss-Legendre 積分は $x \in [-1, 1]$ を変数域とする Legendre 多項式 $P_n(x)$ について方程式 $P_n(x) = 0$ の根 (roots) の位置を標本点とする考え方に基づく。標本点数 n を明示的に指定した Gauss-Legendre 積分を実装したい場合に `scipy.special` モジュールに含まれる `scipy.special.roots_legendre()` メソッドを用いて

```
import numpy as np
from scipy.special import roots_legendre
def f(x):
    ...
roots, weights = roots_legendre(n)
I = (b-a)/2 * f( (a+b)/2 + (b-a)/2*roots ).dot(weights)
```

のようにすれば良い。この実装の仕方では、標本点の相対位置を `0.5+0.5*roots`、重みを `0.5*weights` に対応させることになる。 (↔)

(補足 7.1.1.C) 対称ソーラースリット配置が最適設計であること (↔)

入射側と回折側のソーラースリット開き角が $\Phi_{SS}^{(i)}$ と $\Phi_{SS}^{(d)}$ であるとする。また入射側と回折側での軸方向への偏角をそれぞれ $\phi^{(i)}$ と $\phi^{(d)}$ とする。このとき見かけ回折角 2Θ と真の回折角 2θ の差 $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ は式 (7.1.1.A.8) に示したように

$$\Delta 2\Theta = 2\Theta - \arccos(\cos 2\Theta \cos \phi^{(i)} \cos \phi^{(d)} + \sin \phi^{(i)} \sin \phi^{(d)}) \quad (7.1.1.A.8)$$

と表されるが、2次近似では

$$\Delta 2\Theta \approx -\frac{[\phi^{(i)} - \phi^{(d)}]^2}{4 \tan \Theta} + \frac{[\phi^{(i)} + \phi^{(d)}]^2}{4 \cot \Theta} \quad (7.1.1.C.1)$$

と書ける (e.g. Ida, 1998)。したがって軸発散収差による平均ピークシフトは

$$\Delta 2\Theta \approx \frac{1}{\Phi_{SS}^{(i)} \Phi_{SS}^{(d)}} \int_{-\Phi_{SS}^{(d)}}^{\Phi_{SS}^{(d)}} \int_{-\Phi_{SS}^{(i)}}^{\Phi_{SS}^{(i)}} \left\{ -\frac{[\phi^{(i)} - \phi^{(d)}]^2}{4t} + \frac{[\phi^{(i)} + \phi^{(d)}]^2}{4c} \right\} \\ \times \left(1 - \frac{|\phi^{(i)}|}{\Phi_{SS}^{(i)}} \right) \left(1 - \frac{|\phi^{(d)}|}{\Phi_{SS}^{(d)}} \right) d\phi^{(i)} d\phi^{(d)} \quad (7.1.1.C.2)$$

と書ける。ただし $t = \tan \Theta$, $c = \cot \Theta$ とする。記号を簡略化して

$$\frac{1}{AB} \int_{-B}^B \int_{-A}^A \left[-\frac{(x-y)^2}{4t} + \frac{(x+y)^2}{4c} \right] \left(1 - \frac{|x|}{A} \right) \left(1 - \frac{|y|}{B} \right) dx dy \\ = \frac{1}{AB} \int_{-B}^B \int_{-A}^A \left(-\frac{x^2 - 2xy + y^2}{4t} + \frac{x^2 + 2xy + y^2}{4c} \right) \left(1 - \frac{|x|}{A} \right) \left(1 - \frac{|y|}{B} \right) dx dy \\ = \frac{1}{AB} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{t} \right) \int_0^B \int_0^A (x^2 + y^2) \left(1 - \frac{x}{A} \right) \left(1 - \frac{y}{B} \right) dx dy \\ = \frac{t-c}{AB} \int_0^B \left(1 - \frac{y}{B} \right) \int_0^A (x^2 + y^2) \left(1 - \frac{x}{A} \right) dx dy \\ = \frac{t-c}{AB} \int_0^B \left(1 - \frac{y}{B} \right) \int_0^A \left(y^2 - \frac{y^2 x}{A} + x^2 - \frac{x^3}{A} \right) dx dy \\ = \frac{t-c}{AB} \int_0^B \left(1 - \frac{y}{B} \right) \left[y^2 x - \frac{y^2 x^2}{2A} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4A} \right]_0^A dy \\ = \frac{t-c}{AB} \int_0^B \left(1 - \frac{y}{B} \right) \left(Ay^2 - \frac{Ay^2}{2} + \frac{A^3}{3} - \frac{A^3}{4} \right) dy = \frac{t-c}{B} \int_0^B \left(1 - \frac{y}{B} \right) \left(\frac{y^2}{2} + \frac{A^2}{12} \right) dy \\ = \frac{t-c}{B} \int_0^B \left(\frac{A^2}{12} - \frac{A^2 y}{12B} + \frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{2B} \right) dy = \frac{t-c}{B} \left[\frac{A^2 y}{12} - \frac{A^2 y^2}{24B} + \frac{y^3}{6} - \frac{y^4}{8B} \right]_0^B \\ = \frac{t-c}{B} \left(\frac{A^2 B}{12} - \frac{A^2 B}{24} + \frac{B^3}{6} - \frac{B^3}{8} \right) = (t-c) \left(\frac{A^2}{24} + \frac{B^2}{24} \right) = \frac{A^2 + B^2}{24} (\tan \Theta - \cot \Theta) \quad (7.1.1.C.3)$$

となることから、軸発散収差による平均ピークシフトは、2次近似では

$$\Delta 2\Theta \approx \frac{\Phi_{SS}^{(i)2} + \Phi_{SS}^{(d)2}}{24} (\tan \Theta - \cot \Theta) \quad (7.1.1.C.4)$$

と書け、入射側と回折側のソーラースリット開き角の平方平均 $(\Phi_{SS}^{(i)2} + \Phi_{SS}^{(d)2})/2$ に比例する。

一方で観測される回折強度も、ランダムに配向した結晶粒が偶然回折条件を満たし観測される回折強度に寄与する確率も、いずれも入射側と回折側のソーラースリット開き角の積 $\Phi_{SS}^{(i)} \Phi_{SS}^{(d)}$ に比例する。

$$\begin{cases} \frac{\Phi_{SS}^{(i)2} + \Phi_{SS}^{(d)2}}{2} = \Phi_{SS}^{(i)} \Phi_{SS}^{(d)} & [\Phi_{SS}^{(i)} = \Phi_{SS}^{(d)}] \\ \frac{\Phi_{SS}^{(i)2} + \Phi_{SS}^{(d)2}}{2} > \Phi_{SS}^{(i)} \Phi_{SS}^{(d)} & [\Phi_{SS}^{(i)} \neq \Phi_{SS}^{(d)}] \end{cases} \quad (7.1.1.C.5)$$

の関係から、Bragg-Brentano 型の粉末回折装置について、観測されるデータの統計精度を劣化させずに軸発散収差によるピークシフトを抑制するためには、対称ソーラースリット配置 ($\Phi_{SS}^{(i)} = \Phi_{SS}^{(d)}$) が最適であることは自明である。 (↔)

(補足 7.1.3.A) 試料の有限な幅と厚さを考慮した試料透過性収差 (↔)

試料の有限な幅 W と厚さ t を考慮した試料透過性収差の形式は, Figure 7.1.3.A.1 に示すように, 5通りの場合に分けて考える必要がある。ただし, 赤道方向へのビームの発散は無視し, 入射ビームの幅はゴニオメータ半径 R と発散スリット (divergence slit) 開き角 Φ_{DS} の積として $R\Phi_{DS}$ と表されるとする。

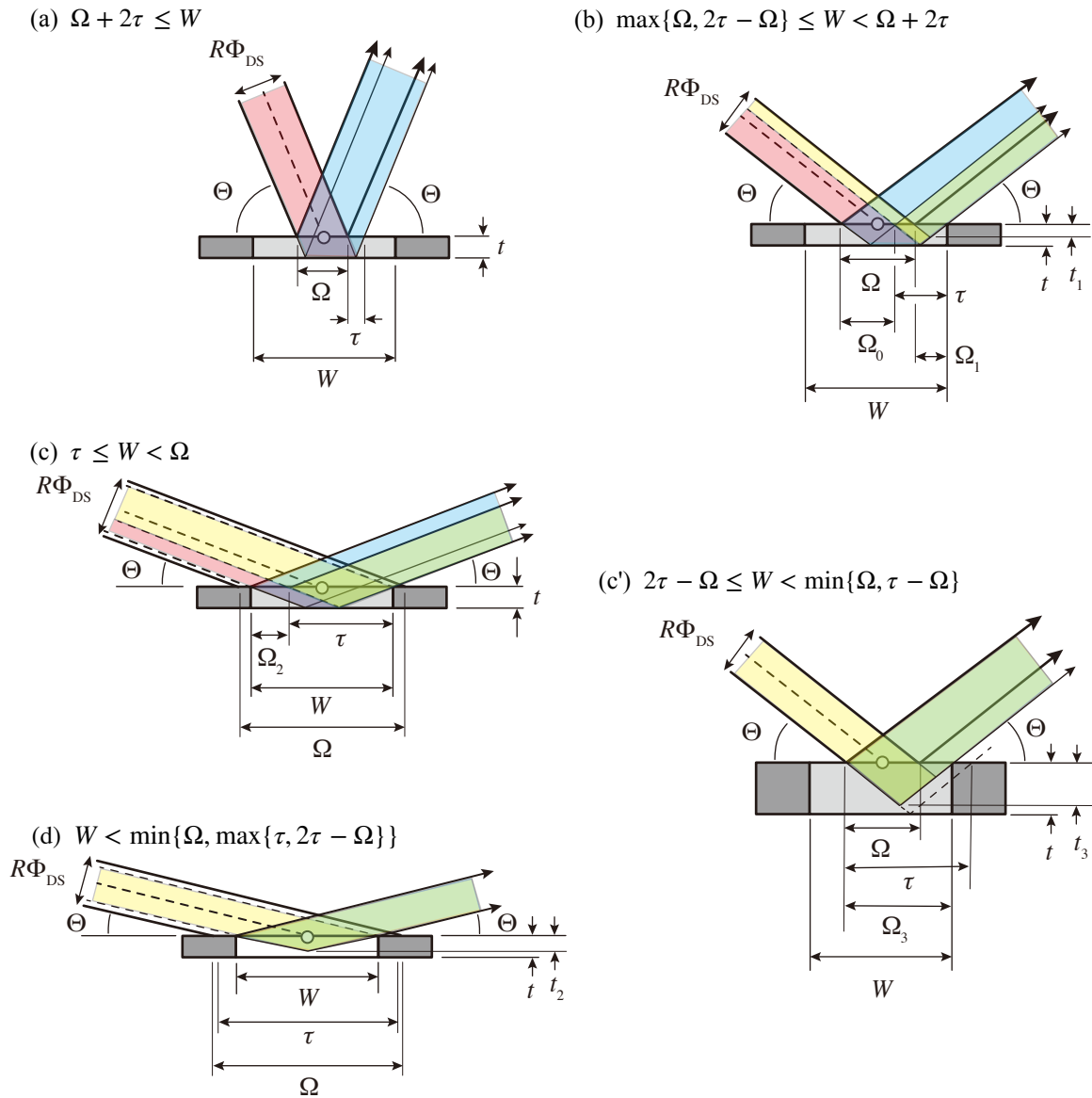


Figure 7.1.3.A.1 試料透過性収差を扱うための5通りの場合分け

試料面上での照射幅を $\Omega = R\Phi_{DS}/\sin\Theta$ とする。試料背面での反射について, 試料表面での入射位置から射出位置までの距離を $\tau = 2t/\tan\Theta$ とする。ケース (a), (b), (c), (c'), (d) のいずれの場合についても, 装置関数は (I) 無限幅・有限厚さの場合の装置関数形式 (I型関数)

$$\omega_I(\Delta 2\Theta, v) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} e^{\Delta 2\Theta/\gamma} & [-v < \Delta 2\Theta < 0] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.1.3.A.1)$$

と, 有限幅・無限厚さの場合の装置関数形式 (II型関数)

$$\omega_{II}(\Delta 2\Theta, v) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{\Delta 2\Theta}{v} \right) e^{\Delta 2\Theta/\gamma} & [-v < \Delta 2\Theta < 0] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.1.3.A.2)$$

とを組み合わせることによりモデル化できる。

ケース **(a)**: $\Omega/2 + \tau \leq W/2 \Leftrightarrow \Omega + 2\tau \leq W$ の場合、入射ビームも出射ビームも試料ホルダ側壁との干渉を受けない。装置関数は

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \omega_I(\Delta 2\Theta; u) \quad (7.1.3.A.3)$$

$$u = \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.1.3.A.4)$$

と表される。

ケース **(b)**: $W < \Omega + 2\tau$ の場合には、回折ビームが試料ホルダ下流側側壁の干渉を受ける。試料幅が狭い（ビーム幅が広い）場合、 $\tau \leq W$ の関係が成立すれば入射ビームの一部は試料背面まで到達する。

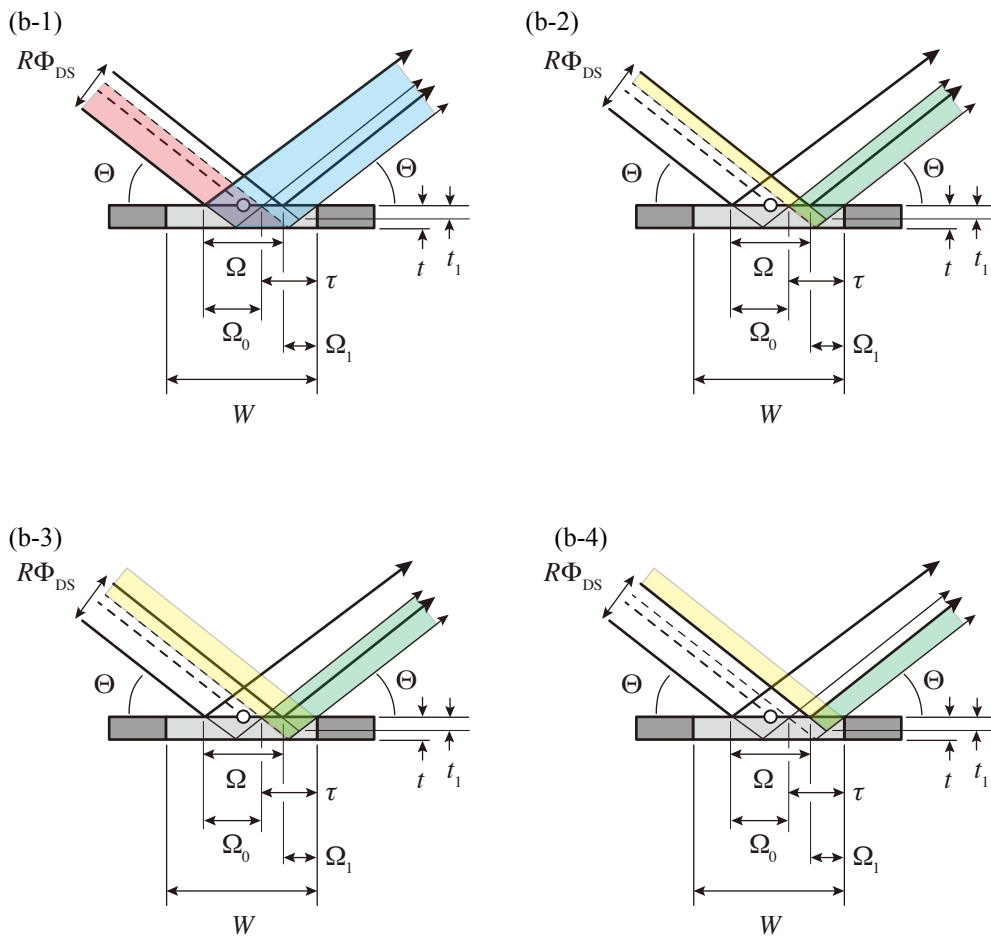


Figure 7.1.3.A.2 ケース (b) での試料透過性の影響の考え方

Figure 7.1.3.A.2 示すように、ケース **(b)** で試料透過性差の影響は **(b-1)** 照射幅 $\Omega_0 = \Omega/2 + W/2 - \tau$ の試料背面に到達する入射ビームと **(b-2)** 照射幅 $\Omega - \Omega_0$ の試料背面に到達できない入射ビームによる回折強度の和として表される。

(b-1) 試料ホルダ下流側側壁の影響を受けない部分の照射幅は $\Omega_0 = \Omega/2 + W/2 - \tau$ と表される。この部分の装置関数は

$$\omega_0(\Delta 2\Theta) = \frac{\Omega_0}{\Omega} \omega_I(\Delta 2\Theta; u) \quad (7.1.3.A.5)$$

と表される。

(b-2) 試料ホルダ下流側側壁の影響を受ける部分は、**(b-3)** 照射幅が τ 、試料厚さが t の場合の装置函数の形式

$$\omega_1(\Delta 2\Theta) = \omega_{\text{II}}(\Delta 2\Theta; u) \quad (7.1.3.A.6)$$

から、**(b-4)** 照射幅が $\Omega_1 = W/2 - \Omega/2$ 、試料厚さが $t_1 = (\Omega_1/2) \tan \Theta$ の場合の形式

$$\omega_2(\Delta 2\Theta) = \omega_{\text{II}}(\Delta 2\Theta; u_1) \quad (7.1.3.A.7)$$

$$u_1 = \frac{2t_1 \cos \Theta}{R} = \frac{\Omega_1 \sin \Theta}{R} \quad (7.1.3.A.8)$$

の場合を差し引いたものとして表現できる。ケース **(b)** の場合の装置収差函数は

$$\begin{aligned} \omega(\Delta 2\Theta) &= \omega_0(\Delta 2\Theta) + \omega_1(\Delta 2\Theta) - \omega_2(\Delta 2\Theta) \\ &= \frac{\Omega_0}{\Omega} \omega_{\text{I}}(\Delta 2\Theta; u) + \frac{\tau}{\Omega} \omega_{\text{II}}(\Delta 2\Theta; u) - \frac{\Omega_1}{\Omega} \omega_{\text{II}}(\Delta 2\Theta; u_1) \end{aligned} \quad (7.1.3.A.9)$$

と表される。後述するように、このケース **(b)** は $W < \Omega$ または $W/2 + \Omega/2 < \tau \Leftrightarrow W < 2\tau - \Omega$ となるまで継続する。ケース **(b)** の成立条件を $\max\{\Omega, 2\tau - \Omega\} \leq W < \Omega + 2\tau$ と表現できる。

ケース **(c)** : [Figure 7.1.3.A.1 \(c\)](#) に示すように、ケース **(b)** より低角で $W < \Omega$ となった場合、試料ホルダの上流壁も下流壁も X 線ビームに干渉するが、 $\tau \leq W$ の範囲であれば入射ビームの一部は試料背面に到達する。上流側で干渉を受けない照射幅を $\Omega_2 = W - \tau$ として、装置収差函数は

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \frac{\Omega_2}{\Omega} \omega_{\text{I}}(\Delta 2\Theta; u) + \frac{\tau}{\Omega} \omega_{\text{II}}(\Delta 2\Theta; u) \quad (7.1.3.A.10)$$

と表される。さらに低角で $W < \tau$ となったときに入射ビームは試料背面に到達できなくなる。ケース **(c)** の成立条件は $\tau \leq W < \Omega$ である。

ケース **(c')** : [Figure 7.1.3.A.1 \(c'\)](#) に示すように、ケース **(b)** より低角で $\Omega_3 = W/2 + \Omega/2 < \tau$ となった場合、試料ホルダの上流壁は X 線ビームに干渉しないが、回折ビームが試料ホルダ下流壁で遮られることにより、実質的に入射ビームが試料背面に到達できなくなる。有効な照射幅は $\Omega_3 = W/2 + \Omega/2$ となり、有効な試料厚さは $t_3 = (\Omega_3/2) \tan \Theta$ となる。装置収差函数は

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \frac{\Omega_3}{\Omega} \omega_{\text{II}}(\Delta 2\Theta; u_3) = \frac{W + \Omega}{2\Omega} \omega_{\text{II}}(\Delta 2\Theta; u_3) \quad (7.1.3.A.11)$$

$$u_3 = \frac{2t_3 \cos \Theta}{R} = \frac{(W + \Omega) \sin \Theta}{2R} \quad (7.1.3.A.12)$$

と表される。さらに低角で $W < \Omega$ となれば入射ビームが試料ホルダ上流壁の干渉をうけることになる。

ケース **(c')** の成立条件は $\Omega \leq W < 2\tau - \Omega$ である。

ケース **(d)** : $(W < \Omega) \wedge (W < \tau)$ の場合あるいは $(W < 2\tau - \Omega) \wedge (W < \Omega)$ の場合には、試料ホルダの上流壁も下流壁も X 線ビームに干渉し、X 線ビームは試料の背面に到達しない。到達できる深さを $t_2 = (W/2) \tan \Theta$ とする。ケース **(d)** の成立条件は

$$\begin{aligned} [(W < \Omega) \wedge (W < \tau)] \vee [(W < 2\tau - \Omega) \wedge (W < \Omega)] &= [(W < \tau) \vee (W < 2\tau - \Omega)] \wedge (W < \Omega) \\ &= (W < \max\{\tau, 2\tau - \Omega\}) \wedge (W < \Omega) = (W < \min\{\Omega, \max\{\tau, 2\tau - \Omega\}\}) \end{aligned}$$

である。

装置収差函数は

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \omega_{\text{II}}(\Delta 2\Theta; u_2) \quad (7.1.3.A.13)$$

$$u_2 = \frac{2t_2 \cos \Theta}{R} = \frac{W \sin \Theta}{R} \quad (7.1.3.A.14)$$

と表される。

これらのことから、試料透過性収差の k 階冪平均をそれぞれの場合に分けて計算できる。 ([補足 7.1.3.A.1](#))

(↔)

(補足 7.1.3.A.1) 試料透過性収差の k 階冪平均 (↔)

I 型函数 $\omega_I(\Delta 2\Theta; v)$ の k 階冪平均 $s_k^{(I)}(v)$ は、 $k = 0$ のとき

$$s_0^{(I)}(v) = \frac{1}{\gamma} \int_{-v}^0 e^{x/\gamma} dx = \left[e^{x/\gamma} \right]_{-v}^0 = 1 - e^{-v/\gamma} \quad (7.1.3.A.1.1)$$

$k > 0$ のとき

$$s_k^{(I)}(v) = \frac{1}{\gamma} \int_{-v}^0 x^k e^{x/\gamma} dx = \left[x^k e^{x/\gamma} \right]_{-v}^0 - k \int_{-v}^0 x^{k-1} e^{x/\gamma} dx = -(-v)^k e^{-v/\gamma} - k s_{k-1}^{(I)}(v) \quad (7.1.3.A.1.2)$$

のように漸化式 (recursion formula) で表現できる。また、I 型函数 $\omega_I(\Delta 2\Theta; v)$ は無限幅試料、打切り位置 v の装置収差函数に対応づけられるものであり、 k 階冪平均 $s_k^{(I)}(v)$ を改めて $s_k^{(\infty)}(v)$ と表現することとする。

II 型函数 $\omega_{II}(\Delta 2\Theta; v)$ の k 階冪平均 $s_k^{(II)}(v)$ は、

$$s_k^{(II)}(v) = \frac{1}{\gamma} \int_{-v}^0 x^k \left(1 + \frac{x}{v} \right) e^{x/\gamma} dx = s_k^{(I)}(v) + \frac{s_{k+1}^{(I)}(v)}{v} = s_k^{(\infty)}(v) + \frac{s_{k+1}^{(\infty)}(v)}{v} \quad (7.1.3.A.1.3)$$

として I 型函数の k 階冪平均 $s_k^{(I)}(v) = s_k^{(\infty)}(v)$ の値から求められる。

ケース (a): $\Omega + 2\tau \leq W$ の場合の試料透過性収差函数

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \omega_I(\Delta 2\Theta; u) \quad (7.1.3.A.1.4)$$

の k 階冪平均 $s_k^{(T)}$ は、

$$s_k^{(T)} = s_k^{(I)}(u) = s_k^{(\infty)}(u) \quad (7.1.3.A.1.5)$$

と表される。

ケース (b): $\max\{\Omega, 2\tau - \Omega\} \leq W < \Omega + 2\tau$ の場合の装置函数

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \frac{\Omega_0}{\Omega} \omega_I(\Delta 2\Theta; u) + \frac{\tau}{\Omega} \omega_{II}(\Delta 2\Theta; u) - \frac{\Omega_1}{\Omega} \omega_{II}(\Delta 2\Theta; u_1) \quad (7.1.3.A.1.6)$$

の k 階冪平均 $s_k^{(T)}$ は、

$$\begin{aligned} s_k^{(T)} &= \frac{\Omega_0}{\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau}{\Omega} s_k^{(II)}(u) - \frac{\Omega_1}{\Omega} s_k^{(II)}(u_1) \\ &= \frac{\Omega_0}{\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau}{\Omega} \left[s_k^{(I)}(u) + \frac{1}{u} s_{k+1}^{(I)}(u) \right] - \frac{\Omega_1}{\Omega} \left[s_k^{(I)}(u_1) + \frac{1}{u_1} s_{k+1}^{(I)}(u_1) \right] \\ &= \frac{\Omega_0 + \tau}{\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(I)}(u)}{\Omega u} - \frac{\Omega_1 s_k^{(I)}(u_1)}{\Omega} - \frac{\Omega_1 s_{k+1}^{(I)}(u_1)}{\Omega u_1} \\ &= \frac{\frac{\Omega_0 + W}{2} - \tau + \tau}{\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(I)}(u)}{\Omega u} - \frac{\Omega_1 s_k^{(I)}(u_1)}{\Omega} - \frac{\Omega_1 s_{k+1}^{(I)}(u_1)}{\Omega u_1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\Omega + W}{2\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(I)}(u)}{\Omega u} - \frac{\Omega_1}{\Omega} s_k^{(I)}(u_1) - \frac{\Omega_1 s_{k+1}^{(I)}(u_1)}{\Omega u_1} \\
&= \frac{\Omega_3}{\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(I)}(u)}{\Omega u} - \frac{\Omega_1}{\Omega} s_k^{(I)}(u_1) - \frac{\Omega_1 s_{k+1}^{(I)}(u_1)}{\Omega u_1} \\
&= \frac{\Omega_3}{\Omega} s_k^{(\infty)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(\infty)}(u)}{\Omega u} - \frac{\Omega_1}{\Omega} s_k^{(\infty)}(u_1) - \frac{\Omega_1 s_{k+1}^{(\infty)}(u_1)}{\Omega u_1}
\end{aligned} \tag{7.1.3.A.1.7}$$

と表される。

ケース **(c)** : $\tau \leq W < \Omega$ の場合の装置函数

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \frac{\Omega_2}{\Omega} \omega_I(\Delta 2\Theta; u) + \frac{\tau}{\Omega} \omega_{II}(\Delta 2\Theta; u) \tag{7.1.3.A.1.8}$$

($\Omega_2 = W - \tau$) の k 階冪平均 $s_k^{(T)}$ は,

$$\begin{aligned}
s_k^{(T)} &= \frac{\Omega_2}{\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau}{\Omega} \left[s_k^{(I)}(u) + \frac{1}{u} s_{k+1}^{(I)}(u) \right] = \frac{\Omega_2 + \tau}{\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(I)}(u)}{\Omega u} \\
&= \frac{W}{\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(I)}(u)}{\Omega u} = \frac{W}{\Omega} s_k^{(\infty)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(\infty)}(u)}{\Omega u}
\end{aligned} \tag{7.1.3.A.1.9}$$

と表される。

ケース **(c')** : $\Omega \leq W < 2\tau - \Omega$ の場合の装置函数

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \frac{\Omega_3}{\Omega} \omega_{II}(\Delta 2\Theta; u_3) = \frac{W + \Omega}{2\Omega} \omega_{II}(\Delta 2\Theta; u_3) \tag{7.1.3.A.1.10}$$

の k 階冪平均 $s_k^{(T)}$ は,

$$s_k^{(T)} = \frac{\Omega_3}{2\Omega} \left[s_k^{(I)}(u_3) + \frac{s_{k+1}^{(I)}(u_3)}{u_3} \right] = \frac{\Omega_3}{\Omega} s_k^{(\infty)}(u_3) + \frac{\Omega_3 s_{k+1}^{(\infty)}(u_3)}{\Omega u_3} \tag{7.1.3.A.1.11}$$

と表される。

ケース **(d)** : $W < \min\{\tau, 2\tau - \Omega\}$ の場合の装置函数

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \omega_{II}(\Delta 2\Theta; u_2) \tag{7.1.3.A.1.12}$$

の k 階冪平均 $s_k^{(T)}$ は,

$$s_k^{(T)} = s_k^{(II)}(u_2) = s_k^{(\infty)}(u_2) + \frac{s_{k+1}^{(\infty)}(u_2)}{u_2} \tag{7.1.3.A.1.13}$$

と表される。

ケース **(a) & (b)** : $\Omega + 2\tau = W$ の場合, $\Omega_1 = \tau = (W - \Omega)/2$, $t_1 = t$ の関係が成り立ち

$$u_1 = \frac{2t_1 \cos \Theta}{R} = u \tag{7.1.3.A.20}$$

$$s_k^{(T)} = \frac{\Omega + W}{2\Omega} s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(I)}(u)}{\Omega u} - \frac{\tau}{\Omega} \left[s_k^{(I)}(u) + \frac{s_{k+1}^{(I)}(u)}{u} \right] = s_k^{(I)}(u) \tag{7.1.3.A.21}$$

となることが確認できる。

ケース **(b) & (c)** : $\Omega = W$ の場合, $\Omega_1 = \tau = 0$, $t_1 = 0$ となり,

$$u_1 = \frac{2t_1 \cos \Theta}{R} = 0 \tag{7.1.3.A.22}$$

$$s_k^{(T)} = s_k^{(I)}(u) \quad (7.1.3.A.23)$$

となる。

ケース (c) & (d) : $W = \tau$ の場合, $t_2 = t$ の関係があり,

$$u_2 = \frac{2t_2 \cos \Theta}{R} = \frac{2t \cos \Theta}{R} = u \quad (7.1.3.A.24)$$

$$s_k^{(T)} = s_k^{(I)}(u) + \frac{\tau s_{k+1}^{(I)}(u)}{Wu} = s_k^{(I)}(u) + \frac{s_{k+1}^{(I)}(u)}{u} \quad (7.1.3.A.25)$$

となることが確認できる。 (↔)

(補足 7.1.5.1.A) 1階と3階のキュムラントを再現し, 特異点の位置を変化させない尺度変換 (1)

(↔)

原点に特異点を持つ非対称なモデル函数 $f(x)$ の1階と3階のキュムラントが k_1, k_3 として, $\chi^{(+)}$ 尺度上の函数 $w^{(+)}(\chi^{(+)}) \equiv f(\chi^{(+)})$ と $\chi^{(-)}$ 尺度上の函数 $w^{(-)}(\chi^{(-)}) \equiv f(-\chi^{(-)})$ の畳込として装置収差をモデル化する。

以下の関係が成立するようにする。

$$\chi^{(+)} = k_1 \int \frac{d2\Theta}{\kappa_1^{(+)}} = k_3^{1/3} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(+)(1/3)}} \Leftrightarrow \frac{d\chi^{(+)}}{d2\Theta} = \frac{k_1}{\kappa_1^{(+)}} = \frac{k_3^{1/3}}{\kappa_3^{(+)(1/3)}} \quad (7.1.5.1.A.1)$$

$$\chi^{(-)} = -k_1 \int \frac{d2\Theta}{\kappa_1^{(-)}} = -k_3^{1/3} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(-)(1/3)}} \Leftrightarrow \frac{d\chi^{(-)}}{d2\Theta} = -\frac{k_1}{\kappa_1^{(-)}} = -\frac{k_3^{1/3}}{\kappa_3^{(-)(1/3)}} \quad (7.1.5.1.A.2)$$

$$\kappa_1^{(+)} + \kappa_1^{(-)} = \kappa_1 \quad (7.1.5.1.A.3)$$

$$\kappa_3^{(+)} + \kappa_3^{(-)} = \kappa_3 \quad (7.1.5.1.A.4)$$

$\kappa_1, \kappa_3, k_1, k_3$ は既知であり, $\kappa_1^{(+)}, \kappa_1^{(-)}, \kappa_3^{(+)}, \kappa_3^{(-)}$ が未知であるが, 関係式が4つあるので解ける。あるいは $d\chi^{(+)}/d2\Theta$ と $d\chi^{(-)}/d2\Theta$ を未知数として6変数の連立方程式と見ることでもできるが, その場合にも関係式が6本あるので解ける。

$$\frac{d\chi^{(+)}}{d2\Theta} = \frac{k_1}{\kappa_1^{(+)}} = \frac{k_3^{1/3}}{\kappa_3^{(+)(1/3)}} \equiv \frac{1}{x_+} \quad (7.1.5.1.A.5)$$

$$\frac{d\chi^{(-)}}{d2\Theta} = -\frac{k_1}{\kappa_1^{(-)}} = -\frac{k_3^{1/3}}{\kappa_3^{(-)(1/3)}} \equiv \frac{1}{x_-} \quad (7.1.5.1.A.6)$$

とする。 $\kappa_1^{(+)} = k_1 x_+$, $\kappa_3^{(+)} = k_3 x_+^3$, $\kappa_1^{(-)} = -k_1 x_-$, $\kappa_3^{(-)} = -k_3 x_-^3$ から

$$k_1(x_+ - x_-) = \kappa_1 \quad (7.1.5.1.A.7)$$

$$\Rightarrow x_+ = x_- + \kappa_1/k_1 \quad (7.1.5.1.A.8)$$

$$k_3(x_+^3 - x_-^3) = \kappa_3 \quad \Rightarrow \quad \frac{k_3}{k_1}(x_+^2 + x_+x_- + x_-^2) = \frac{\kappa_3}{\kappa_1}$$

divide by Eq. (7.1.5.1.A.7)

$$\Rightarrow x_+^2 + x_+x_- + x_-^2 = k_1\kappa_3/k_3\kappa_1$$

$$\Rightarrow (x_- + \kappa_1/k_1)^2 + (x_- + \kappa_1/k_1)x_- + x_-^2 = k_1\kappa_3/k_3\kappa_1$$

substitute by Eq. (7.1.5.1.A.8)

$$\Rightarrow x_-^2 + \frac{2x_- \kappa_1}{k_1} + \frac{\kappa_1^2}{k_1^2} + x_-^2 + \frac{x_- \kappa_1}{k_1} + x_-^2 = \frac{k_1 \kappa_3}{k_3 \kappa_1}$$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow 3x_-^2 + \frac{3x_- \kappa_1}{k_1} + \frac{\kappa_1^2}{k_1^2} - \frac{k_1 \kappa_3}{k_3 \kappa_1} = 0 \Rightarrow x_-^2 + \frac{x_- \kappa_1}{k_1} + \frac{\kappa_1^2}{3k_1^2} - \frac{k_1 \kappa_3}{3k_3 \kappa_1} = 0 \\
&\Rightarrow x_- = -\frac{\kappa_1}{2k_1} \pm \sqrt{\frac{\kappa_1^2}{4k_1^2} - \frac{\kappa_1^2}{3k_1^2} + \frac{k_1 \kappa_3}{3k_3 \kappa_1}} \\
&\Rightarrow x_- = -\frac{\kappa_1}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1 \kappa_3}{3k_3 \kappa_1} - \frac{\kappa_1^2}{12k_1^2}} \\
&\Rightarrow x_{\pm} = \pm \frac{\kappa_1}{2k_1} + \sqrt{D}, \quad D = \frac{k_1 \kappa_3}{3k_3 \kappa_1} - \frac{\kappa_1^2}{12k_1^2}
\end{aligned} \tag{7.1.5.1.A.9}$$

となることから、尺度変換として

$$\chi^{(\pm)} = \int \left[\pm \frac{\kappa_1(2\Theta)}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1 \kappa_3(2\Theta)}{3k_3 \kappa_1(2\Theta)} - \frac{\kappa_1^2(2\Theta)}{12k_1^2}} \right]^{-1} d2\Theta \tag{7.1.5.1.A.10}$$

を用いれば良い。

ただし、軸発散収差函数の場合、 $2\Theta \rightarrow \pi/2$ で $\kappa_1(2\Theta) \rightarrow 0$, $\kappa_3(2\Theta) \rightarrow 0$ となる。式 (7.1.5.1.A.10) は、数値的には不安定性を含む表現である。この数値的な不安定性を回避するためには、例えば、以下のような実装をすれば良い。

度 (°) 単位の見かけ回折角値データ (昇順配列) $\{2\Theta_i\}$ ($i = 0, \dots, n-1$) について、 $|2\Theta_i - 90^\circ|$ の最小となるインデクス i が i_{90° であるとする。

(1) インデクス $i = i_{90^\circ}$ が $0 < i < n-1$ の場合、 $\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{i-1}}$ の値と $\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{i+1}}$ の値とから内挿

(補間 interpolation) により $\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_i}$ の値を推測する。以下の式を用いる。

$$\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_i} \leftarrow \frac{2\Theta_{i+1} - 2\Theta_i}{2\Theta_{i+1} - 2\Theta_{i-1}} \left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{i-1}} + \frac{2\Theta_i - 2\Theta_{i-1}}{2\Theta_{i+1} - 2\Theta_{i-1}} \left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{i+1}} \tag{7.1.5.1.A.11}$$

(2) インデクス $i = i_{90^\circ}$ が $i = 0$ の場合、 $\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_1}$ の値と $\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_2}$ の値とから外挿

(extrapolation) により $\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_0}$ の値を推測する。以下の式を用いる。

$$\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_0} \leftarrow \frac{2\Theta_2 - 2\Theta_0}{2\Theta_2 - 2\Theta_1} \left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_1} + \frac{2\Theta_0 - 2\Theta_1}{2\Theta_2 - 2\Theta_1} \left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_2} \tag{7.1.5.1.A.12}$$

(3) インデクス $i = i_{90^\circ}$ が $i = n-1$ の場合、 $\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{n-3}}$ の値と $\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{n-2}}$ の値とから外挿

(extrapolation) により $\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{n-1}}$ の値を推測する。以下の式を用いる。

$$\left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{n-1}} \leftarrow \frac{2\Theta_{n-2} - 2\Theta_{n-1}}{2\Theta_{n-2} - 2\Theta_{n-3}} \left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{n-3}} + \frac{2\Theta_{n-1} - 2\Theta_{n-3}}{2\Theta_{n-2} - 2\Theta_{n-3}} \left[\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right]_{2\Theta=2\Theta_{n-2}} \quad (7.1.5.1.A.13)$$

(↔)

(補足 7.1.5.2.A) ガンマ分布の確率密度関数の Fourier 変換 (↔)

ガンマ分布の確率密度関数

$$f_{\Gamma}(x, \alpha) = \begin{cases} \frac{x^{\alpha-1} e^{-x}}{\Gamma(\alpha)} & [0 < x] \\ 0 & [x \leq 0] \end{cases} \quad (7.1.5.2.A.1)$$

の Fourier 変換 $\mathfrak{F}_{\Gamma}(k, \alpha)$ は

$$\mathfrak{F}_{\Gamma}(k, \alpha) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} e^{-x} e^{2\pi i k x} dx = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} e^{-(1-2\pi i k)x} dx \quad (7.1.5.2.A.2)$$

$$y \equiv (1 - 2\pi i k)x \Leftrightarrow x = \frac{y}{1 - 2\pi i k} \quad (7.1.5.2.A.3)$$

$$dx = \frac{dy}{1 - 2\pi i k} \quad (7.1.5.2.A.4)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{\Gamma}(k, \alpha) &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} \left(\frac{y}{1 - 2\pi i k} \right)^{\alpha-1} e^{-y} \frac{dy}{1 - 2\pi i k} = \frac{1}{(1 - 2\pi i k)^{\alpha}} \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} y^{\alpha-1} e^{-y} dy \\ &= \frac{1}{(1 - 2\pi i k)^{\alpha}} \end{aligned} \quad (7.1.5.2.A.5)$$

となる。(↔)

(補足 7.1.5.2.B) 収差関数の畳込成分函数モデルの例, 冪乗函数 (↔)

収差函数を畳込としてモデル化するための成分函数として, 冪乗函数

$$f_{P1}(x, \alpha) = \begin{cases} \alpha x^{\alpha-1} & [0 < x < 1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.1.5.2.B.1)$$

を用いることもできる。函数 $f_{P1}(x, \alpha)$ の k 階冪平均は

$$s_k = \frac{\alpha}{\alpha + k} \quad (7.1.5.2.B.2)$$

と表される。函数 $f_{P1}(x, \alpha)$ の Fourier 変換 $\mathfrak{F}_{P1}(k, \alpha)$ は

$$\mathfrak{F}_{P1}(k, \alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{P1}(x, \alpha) e^{2\pi i k x} dx = \frac{\alpha \gamma(\alpha, 1)}{(2\pi i k)^{\alpha}} \quad (7.1.5.2.B.3)$$

と表される。ただし $\gamma(\alpha, x)$ は不完全ガンマ函数 (incomplete gamma function) であり,

$$\gamma(\alpha, x) \equiv \int_0^x t^{\alpha-1} e^{-t} dt \quad (7.1.5.2.B.4)$$

と定義される。

また, 収差函数を畳込としてモデル化するために

$$f_{P2}(x, \alpha) = \begin{cases} \frac{\alpha}{1-\alpha} (x^{\alpha-1} - 1) & [0 < x < 1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.1.5.2.B.5)$$

を用いることもできる。

函数 $f_{P2}(x, \alpha)$ の k 階冪平均は

$$s_k = \frac{\alpha}{1-\alpha} \left(\frac{1}{\alpha+k} - \frac{1}{k} \right) \quad (7.1.5.2.B.6)$$

と表される。函数 $f_{P2}(x, \alpha)$ の Fourier 変換 $\mathfrak{F}_{P2}(k, \alpha)$ は

$$\mathfrak{F}_{P2}(k, \alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{P2}(x, \alpha) e^{2\pi i k x} dx = \frac{\alpha \gamma(\alpha, 1)}{(1-\alpha)(2\pi i k)^\alpha} - \frac{\alpha(e^{2\pi i k} - 1)}{2\pi i k(1-\alpha)} \quad (7.1.5.2.B.7)$$

と表される。 (\leftrightarrow)

(補足 7.5.1.3.A) 二重裁断指数函数のキュムラント (\leftrightarrow)

試料幅無限大極限 ($W \rightarrow \infty$) での試料透過性取差函数の k 階冪平均は

$$\begin{aligned} s_k^{(\infty)} &= \int_{-u}^0 (\Delta 2\Theta)^k \omega_T^{(\infty)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, t) d\Delta 2\Theta = \frac{1}{\gamma} \int_{-u}^0 x^k e^{x/\gamma} dx = \left[x^k e^{x/\gamma} \right]_{-u}^0 - k \int_{-u}^0 x^{k-1} e^{x/\gamma} dx \\ &= \begin{cases} -(-u)^k e^{-u/\gamma} - k s_{k-1}^{(\infty)} & [k \neq 0] \\ 1 - e^{-u/\gamma} & [k = 0] \end{cases} \end{aligned} \quad (7.1.5.3.A.1)$$

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.1.5.3.A.2)$$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.1.5.3.A.3)$$

のように、漸化式を使って計算できる。

(補足 7.5.2.B.1) 冪乗函数の Fourier 変換 (\leftrightarrow)

冪乗函数

$$f_P(x, \alpha) = \begin{cases} \alpha x^{\alpha-1} & [0 < x < 1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.5.2.B.1.1)$$

の Fourier 変換 $\mathfrak{F}_P(k, \alpha)$ は

$$\mathfrak{F}_P(k, \alpha) = \alpha \int_0^1 x^{\alpha-1} e^{2\pi i k x} dx$$

$$y \equiv 2\pi i k x \Leftrightarrow x = \frac{y}{2\pi i k}$$

$$dx = \frac{dy}{2\pi i k}$$

$$\mathfrak{F}_P(k, \alpha) = \alpha \int_0^1 \left(\frac{y}{2\pi i k} \right)^{\alpha-1} e^{-y} \frac{dy}{2\pi i k} = \frac{\alpha}{(2\pi i k)^\alpha} \int_0^1 y^{\alpha-1} e^{-y} dy = \frac{\alpha \gamma(\alpha, 1)}{(2\pi i k)^\alpha}$$

ただし $\gamma(\alpha, x)$ は不完全ガンマ函数で

$$\gamma(\alpha, x) \equiv \int_0^x t^{\alpha-1} e^{-t} dt$$

と定義される。 (↔)

(補足 7.1.5.3.A) 1階と3階のキュムラントを再現し、特異点の位置を変化させない尺度変換 (2)

(↔)

原点に特異点を持つモデル函数 $f_1(x)$ の1階と3階のキュムラントが $k_1^{(1)}, k_3^{(1)}$, 左右対称な形状のモデル函数 $f_2(x)$ の1階のキュムラントが $k_1^{(2)}$ と表されるとする。左右対称な形状のモデル函数 $f_2(x)$ の3階キュムラントは $k_3^{(2)} = 0$ となる。 $\chi^{(1)}$ 尺度上の函数 $w^{(1)}(\chi^{(1)}) \equiv f_1(\chi^{(1)})$ と $\chi^{(2)}$ 尺度上の函数 $w^{(2)}(\chi^{(2)}) \equiv f_2(\chi^{(2)})$ の畳込として装置取差をモデル化する。

以下の関係が成立するようにする。

$$\chi^{(1)} = k_1^{(1)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_1^{(1)}} = k_3^{(1)(1/3)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(1)(1/3)}} \Leftrightarrow \frac{d\chi^{(1)}}{d2\Theta} = \frac{k_1^{(1)}}{\kappa_1^{(1)}} = \frac{k_3^{(1)(1/3)}}{\kappa_3^{(1)(1/3)}} \quad (7.1.5.3.A.1)$$

$$\chi^{(2)} = k_1^{(2)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_1^{(2)}} \Leftrightarrow \frac{d\chi^{(2)}}{d2\Theta} = \frac{k_1^{(2)}}{\kappa_1^{(2)}} \quad (7.1.5.3.A.2)$$

$$\kappa_1^{(1)} + \kappa_1^{(2)} = \kappa_1 \quad (7.1.5.3.A.3)$$

$$\kappa_3^{(1)} = \kappa_3 \quad (7.1.5.3.A.4)$$

$\kappa_1, \kappa_3, k_1^{(1)}, k_3^{(1)}, k_1^{(2)}$ は既知であり, $\kappa_1^{(1)}, \kappa_1^{(2)}, \kappa_3^{(1)}$ が未知であるが, 関係式が3つあるので解ける。

式 (7.1.5.3.A.4) から

$$\frac{d\chi^{(1)}}{d2\Theta} = \frac{k_3^{(1)(1/3)}}{\kappa_3^{(1/3)}} \quad (7.1.5.3.A.5)$$

となり, 式 (7.1.5.3.A.3) から

$$\begin{aligned} k_1^{(1)} \left[\frac{d\chi^{(1)}}{d2\Theta} \right]^{-1} + k_1^{(2)} \left[\frac{d\chi^{(2)}}{d2\Theta} \right]^{-1} &= \kappa_3 \\ \Rightarrow \frac{d\chi^{(2)}}{d2\Theta} &= \frac{k_1^{(2)}}{\kappa_3 - k_1^{(1)} \left[d\chi^{(1)}/d2\Theta \right]^{-1}} \end{aligned} \quad (7.1.5.3.A.6)$$

とすれば良い。

試料透過性取差は無限厚さ極限では裁断指数函数

$$f_E(x) = \begin{cases} e^x & [x < 0] \\ 0 & [0 \leq x] \end{cases} \quad (7.1.5.3.A.7)$$

で表される。函数 $f_E(x)$ の1階から4階のキュムラントは, $k_1^{(E)} = -1, k_2^{(E)} = 1, k_3^{(E)} = -2, k_4^{(E)} = 6$ である。

試料透過性取差は, 無限薄さ極限では矩形函数

$$f_R(x) = \begin{cases} 1 & [-1 < x < 0] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.1.5.3.A.8)$$

で表され, 冪平均が

$$\langle x \rangle = \int_{-1}^0 x dx = \left[\frac{x^2}{2} \right]_{-1}^0 = -\frac{1}{2} \quad (7.1.5.3.A.9)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-1}^0 x^2 dx = \left[\frac{x^3}{3} \right]_{-1}^0 = \frac{1}{3} \quad (7.1.5.3.A.10)$$

$$\langle x^3 \rangle = \int_{-1}^0 x^3 dx = \left[\frac{x^4}{4} \right]_{-1}^0 = -\frac{1}{4} \quad (7.1.5.3.A.11)$$

などとなり，1階と3階のキュムラントは

$$k_1^{(R)} = -\frac{1}{2} \quad (7.1.5.3.A.12)$$

$$k_3^{(R)} = \left(-\frac{1}{4}\right) - 3\left(\frac{1}{3}\right)\left(-\frac{1}{2}\right) + 2\left(-\frac{1}{2}\right)^3 = -\frac{1}{4} + \frac{1}{2} - \frac{1}{4} = 0 \quad (7.1.5.3.A.13)$$

となる。矩形関数の3階キュムラントが0になるのは，左右対称な形状の関数なので自明であるとも言える。

$$\begin{aligned} \chi^{(E)} &= k_1^{(E)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_1^{(E)}} = k_3^{(E)(1/3)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(E)(1/3)}} \Leftrightarrow \frac{d\chi^{(E)}}{d2\Theta} = \frac{k_1^{(E)}}{\kappa_1^{(E)}} = \frac{k_3^{(E)(1/3)}}{\kappa_3^{(E)(1/3)}} \\ &\Leftrightarrow \frac{d\chi^{(E)}}{d2\Theta} = -\frac{1}{\kappa_1^{(E)}} = -\frac{2^{1/3}}{\kappa_3^{(E)(1/3)}} \end{aligned} \quad (7.1.5.3.A.14)$$

$$\begin{aligned} \chi^{(R)} &= k_1^{(R)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_1^{(R)}} = k_3^{(E)(1/3)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(E)(1/3)}} \Leftrightarrow \frac{d\chi^{(R)}}{d2\Theta} = \frac{k_1^{(R)}}{\kappa_1^{(R)}} = \frac{k_3^{(R)(1/3)}}{\kappa_3^{(R)(1/3)}} \\ &\Leftrightarrow \frac{d\chi^{(R)}}{d2\Theta} = -\frac{1}{2\kappa_1^{(R)}} = 0 \end{aligned} \quad (7.1.5.3.A.15)$$

$$\kappa_1^{(E)} + \kappa_1^{(R)} = \kappa_1 \quad (7.1.5.3.A.16)$$

$$\kappa_3^{(E)} = \kappa_3 \quad (7.1.5.3.A.17)$$

から，

$$\frac{d\chi^{(E)}}{d2\Theta} = -\frac{2^{1/3}}{\kappa_3^{(1/3)}} \quad (7.5.1.3.A.18)$$

$$\frac{d\chi^{(R)}}{d2\Theta} = -\frac{1}{2\kappa_1^{(R)}} = -\frac{1}{2[\kappa_1 - \kappa_1^{(E)}]} = -\frac{1}{2[\kappa_1 - \kappa_1^{(E)(1/3)}/2^{1/3}]} = -\frac{1}{2\kappa_1 - 2^{2/3}\kappa_3^{(E)(1/3)}} \quad (7.5.1.3.A.19)$$

とすれば良いと考えられる。

赤道収差関数を冪関数

$$f_p^{(\pm)}(x; \alpha) = \begin{cases} \alpha(\pm x)^{\alpha-1} & [0 < \pm x < 1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases}$$

の畳込としてモデル化することについて考える。

冪関数 $f_p(x; \alpha)$ の k 階冪平均は

$$\begin{aligned} \langle x^k \rangle &= \int_0^1 x^k f_p^{(+)}(x; \alpha) dx = \alpha \int_0^1 x^{k+\alpha-1} dx = \frac{\alpha}{k+\alpha} \\ \langle x \rangle &= \frac{\alpha}{1+\alpha}, \langle x^2 \rangle = \frac{\alpha}{2+\alpha}, \langle x^3 \rangle = \frac{\alpha}{3+\alpha}, \langle x^4 \rangle = \frac{\alpha}{4+\alpha} \end{aligned}$$

と表される。 (\Leftarrow)

(補足 7.1.6.A) ガウス・チェビシェフ積分 (↔)

円盤形状試料に対応するために Python 言語で利用できる科学計算ライブラリである SciPy を用いて

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

の形の積分をガウス・チェビシェフ求積法で計算するには, `scipy.special` モジュールに含まれる `scipy.special.roots_chebyu()` メソッドを用いて

```
import numpy as np
from scipy.special import roots_chebyu
...
def f(x):
    ...
nGC = 5 # number of sampling points for Gauss-Chebyshev
roots,weights,mu = roots_chebyu(nGC,mu=True)
I = (b-a)/2 * f((a+b)/2 + (b-a)/2*roots).dot(weights)/mu
```

のようにすれば良い。 `.dot()` メソッドを用いた内積計算に難しさを感じるのであれば

```
...
nGC = 5 # number of sampling points for Gauss-Chebyshev
roots,weights,mu = roots_chebyu(nGC,mu=True)
I = 0
for iGC in range(nGC):
    I += f((a+b)/2 + (b-a)/2*roots[iGC]) * weights[iGC]
I *= (b-a)/2/mu
```

としても良い。 Python 言語によるこのような実装のしかたは, 処理速度を犠牲にすることになるが, 円盤形状試料に対応するための数値積分は比較的外側で回すループなので, 実際には大きな問題にはならないと思われる。 (↔)

参考文献

- Alexander, L., Klug, H. P. & Kummer, E. (1948). “Statistical factors affecting the intensity of X-rays diffracted by crystalline powders”, *Journal of Applied Physics*, **19**(8), 742–753. [doi: <https://doi.org/10.1063/1.1698200>] (↔)
- de Wolff, P. M. (1959). “Particle statistics in x-ray diffractometry I. General theory”, *Applied Scientific Research, Section B*, **7**, 102–112. [doi: <https://doi.org/10.1007/BF02921902>] (↔)
- de Wolff, P. M., Taylor, J. M. & Parrish, W. (1959). “Experimental study of effect of crystallite size statistics on x-ray diffractometer intensities”, *Journal of Applied Physics*, **30**(1), 63–69. [doi: <https://doi.org/10.1063/1.1734976>] (↔)
- Ida, T. (1998). “Formula for the asymmetric diffraction peak profiles based on double Soller slit geometry”, *Review of Scientific Instruments*, **69** (6), 2268–2272. [doi: <https://doi.org/10.1063/1.1148930>] (↔)
- Ida, T., Goto, T. & Hibino, H. (2009). “Evaluation of particle statistics in powder diffractometry by a spinner-scan method”, *Journal of Applied Crystallography*, **42**, 597–606. [doi: <https://doi.org/10.1107/S0021889809020378>] (↔)
- Ida, T. (2010). “Efficiency in the calculation of absorption corrections for cylinders”, *Journal of Applied Crystallography*, **43**(5), 1124–1125. [doi: <https://doi.org/10.1107/S0021889810021199>] (↔)
- Ida, T. (2020). “Equatorial aberration of powder diffraction data collected with an Si strip X-ray detector by a continuous-scan integration method”, *Journal of Applied Crystallography*, **53**(3), 679–685. [doi: <https://doi.org/10.1017/S0885715620000445>] (↔)
- Ida, T. (2021). “Convolution and deconvolutional treatment on sample transparency aberration in Bragg-Brentano geometry”, *Powder Diffraction*, **36**(3), 169–175. [doi: <https://doi.org/10.1017/S0885715621000567>] (↔)
- Ida, T. (2022). “Effect of finite width of specimen on sample transparency aberration in Bragg-Brentano geometry”, Denver X-ray Conference, Bethesda, MD, USA (to be published in *Advances in X-ray Analysis*). (↔)
- Ida, T. (2023). “Deconvolutional treatments of instrumental aberrations in Bragg-Brentano geometry”, in preparation. (↔)
- Ida, T., Hibino, H. & Toraya, H. (2003). “Deconvolution of instrumental aberrations for synchrotron powder X-ray diffractometry”, *Journal of Applied Crystallography*, **36** (2), 181–187. [doi: <https://doi.org/10.1107/S0021889802021131>] (↔)
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. (2018a). “Deconvolution–convolution treatment on powder diffraction data collected with CuK α X-ray and NiK β filter”, *Powder Diffraction*, **33** (2), 80–87 (Jun. 2018). [doi: <https://doi.org/10.1017/S0885715618000258>] (↔)
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. (2018b). “Removal of small parasite peaks in powder diffraction data by a multiple deconvolution method”, *Powder Diffraction*, **33** (2), 108–114. [doi: <https://doi.org/10.1017/S0885715618000337>] (↔)
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. (2018c). “Improvement of deconvolution-convolution treatment of axial-divergence aberration in Bragg-Brentano geometry”, *Powder Diffraction*, **33** (2), 121–133. [doi: <https://doi.org/10.1017/S0885715618000349>] (↔)
- 泉富士夫 (2017). 「RIETAN-FP・VENUSシステムと外部プログラムによる粉末構造解析—1. RIETAN-FP・VENUS統合支援環境—」*まてりあ*, **56**(6), 393–396. URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/materia/56/6/56_56.393/article-char/ja/. doi: <https://doi.org/10.2320/materia.56.393> [in Japanese] (↔)