

7. Bragg-Brentano 粉末回折装置の装置収差

7.2 赤道収差と入射ビームのはみ出しの効果

シンチレーション・カウンタなどのゼロ次元検出器と開き幅 0.1 – 0.3 mm 程度のナイフエッジ型受光スリットを用いた伝統的な Bragg-Brentano 型粉末回折計の場合には、ゴニオメーターの回転軸に対する赤道方向に沿った有限のビーム発散（赤道発散）と、試料面が平板状であることとによって、ローランド (Rowland) の集光条件は厳密には満たされないことになる。このことが要因となる装置収差は「**平板試料収差 flat-specimen aberration**」 (e.g. Cheary & Coelho, [1992](#); Ida & Kimura, [1999](#)) として知られていた。

2000 年代以降に市販される Bragg-Brentano 型粉末回折計では、**半導体ストリップ型X線検出器 (semiconductor strip X-ray detector; SSXD)** が主に搭載されるようになり、赤道発散に由来する収差は、平板試料を用いることだけでなく、平面型（非円筒形）検出器を用いることの影響も受けるようになった。赤道発散に由来する装置収差は「一次元位置敏感型検出器」 (linear position sensitive detector; LPSD) ([補足 7.2.A](#)) を利用する場合と共通する特徴を持ち、**赤道収差 equatorial aberration** と呼ばれるようになった (Cheary & Coelho, [1994](#); Słowik & Zięba, [2001](#))。

7.2.1 半導体ストリップ検出器連続走査積算測定 of 赤道収差

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 (continuous scan integration; CSI)** の利用を前提として装置収差について考える ([補足 7.2.1.A](#))。

[Fig. 7.2.1.1](#) に示すように、X線源の焦点位置を X 、ゴニオメータ軸の位置を G 、半導体検出器の中心ストリップの位置を C とする。検出器画角を 2Ψ とし ([補足 7.2.1.B](#))、検出ストリップのオフセット角を 2ψ とする。X線源焦点位置 X と 検出器中心位置 C の位置を対称に保つ $\Theta - 2\Theta$ スキャンまたは $\Theta - \Theta$ スキャンが実施されるとする

([補足 7.2.1.C](#))。市販装置の走査・積算が「試料面への入射視斜角 $\Theta - \psi$ の時、検出器中心から 2ψ 高角側にずれた位置 D にある検出ストリップが、名目的に回折角 2Θ の回折ビームを検出する」ように行われると仮定する。

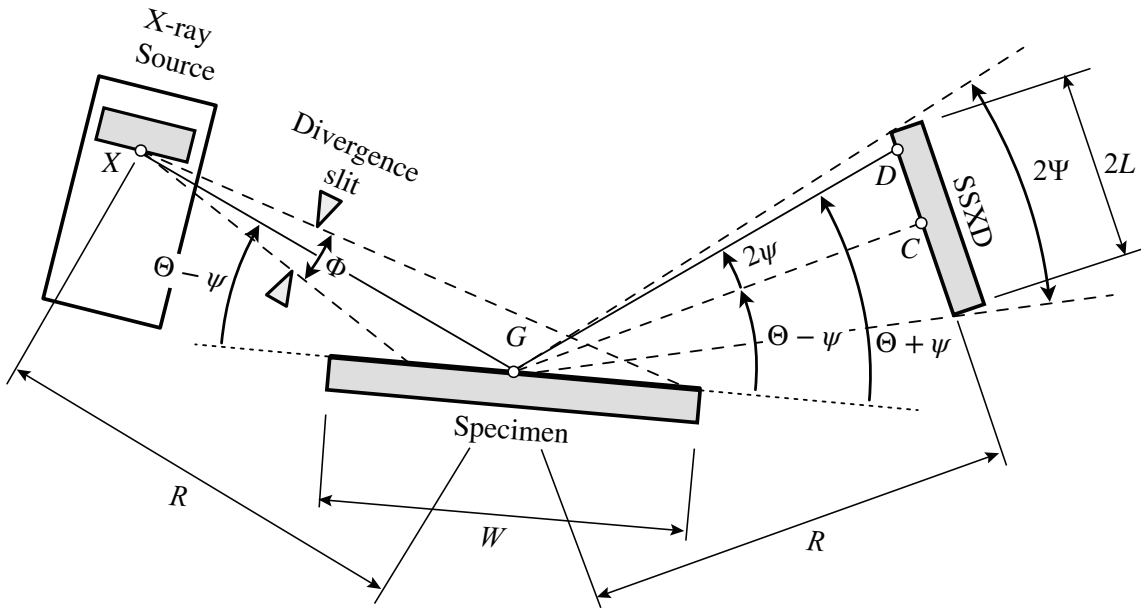


Fig. 7.2.1.1 SSXD 連続走査の赤道収差に関する装置パラメータ

Fig. 7.2.1.2 に示すように、入射ビームの赤道面内ずれ角が ϕ で表される時に、試料面上の位置 P で反射された回折ビームが入射ビームとなす角（真の回折角）を 2θ と表現する。

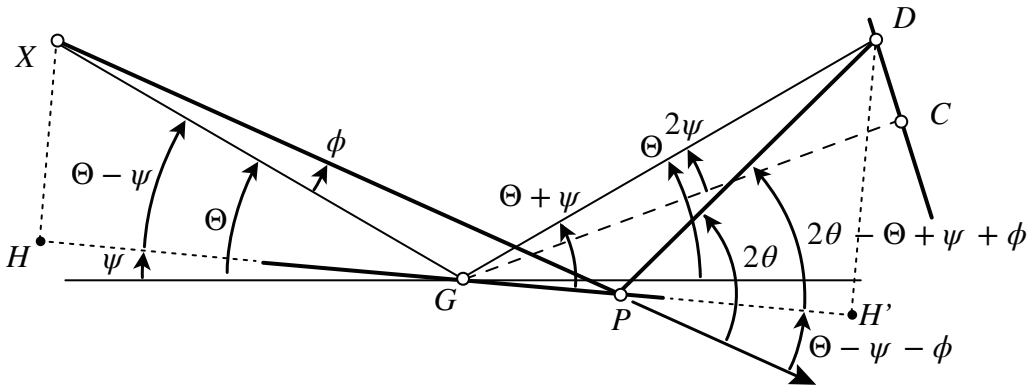


Fig. 7.2.1.2 SSXD の赤道収差に関連する角度 $\Theta, \theta, \psi, \phi$ の間の関係

$\overline{XG} = \overline{GC} = R$ として、平面型検出器を用いる場合には、ゴニオメータ中心から検出ストリップまでの距離は $\overline{GD} = R / \cos 2\psi$ と表される。 \overline{GP} に関する 2 つの表現（左側の 2 つの直角三角形の辺の長さの差と、右側の 2 つの直角三角形の辺の長さの差）

$$\begin{aligned} \overline{GP} &= \overline{PH} - \overline{GH} = \frac{\overline{XH}}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} - \overline{XG} \cos(\Theta - \psi) \\ &= \frac{\overline{XG} \sin(\Theta - \psi)}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} - \overline{XG} \cos(\Theta - \psi) \\ \overline{GP} &= \overline{GH'} - \overline{PH'} = \overline{GD} \cos(\Theta + \psi) - \frac{\overline{DH'}}{\tan(2\theta - \Theta + \psi + \phi)} \end{aligned} \quad (7.2.1.1)$$

$$\begin{aligned}
&= \overline{GD} \cos(\Theta + \psi) - \frac{\overline{GD} \sin(\Theta + \psi)}{\tan(2\theta - \Theta + \psi + \phi)} \\
&= \frac{\overline{GC}}{\cos 2\psi} \left[\cos(\Theta + \psi) - \frac{\sin(\Theta + \psi)}{\tan(2\theta - \Theta + \psi + \phi)} \right] \tag{7.2.1.2}
\end{aligned}$$

から, $\Theta, \theta, \psi, \phi$ の間には, 幾何学的には厳密に以下の関係

$$\begin{aligned}
&\frac{\sin(\Theta - \psi)}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} - \cos(\Theta - \psi) = \frac{1}{\cos 2\psi} \left[\cos(\Theta + \psi) - \frac{\sin(\Theta + \psi)}{\tan(2\theta - \Theta + \psi + \phi)} \right] \\
&\Leftrightarrow \frac{\sin(\Theta - \psi) \cos 2\psi}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} + \frac{\sin(\Theta + \psi)}{\tan(2\theta - \Theta + \psi + \phi)} = \cos(\Theta - \psi) \cos 2\psi + \cos(\Theta + \psi) \tag{7.2.1.3}
\end{aligned}$$

が成立する。見かけの回折角 2Θ と真の回折角 2θ の差を $2\Theta - 2\theta \equiv \Delta 2\Theta$ とし、式 (7.2.1.3) から 2θ を消去すれば、

$$\begin{aligned}
&\frac{\sin(\Theta - \psi) \cos 2\psi}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} + \frac{\sin(\Theta + \psi)}{\tan(\Theta - \Delta 2\Theta + \psi + \phi)} = \cos(\Theta - \psi) \cos 2\psi + \cos(\Theta + \psi) \\
&\Leftrightarrow \Delta 2\Theta = \Theta + \psi + \phi - \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi)}{\cos(\Theta - \psi) \cos 2\psi + \cos(\Theta + \psi) - \frac{\sin(\Theta - \psi) \cos 2\psi}{\tan(\Theta - \psi - \phi)}} \tag{7.2.1.4}
\end{aligned}$$

となる。式 (7.2.1.4) を二つの式に分けて、

$$\Delta 2\Theta = \Theta + \psi + \phi - \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi)}{g(\Theta, \phi, \psi)} \tag{7.2.1.5}$$

$$g(\Theta, \phi, \psi) = \cos(\Theta - \psi) \cos 2\psi + \cos(\Theta + \psi) - \frac{\sin(\Theta - \psi) \cos 2\psi}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} \tag{7.2.1.6}$$

と表現する。

式 (7.2.1.5) と式 (7.2.1.6) の2つの数式が、赤道発散による「見かけ回折角のずれ」 $\Delta 2\Theta$ の値が、見かけ回折角 2Θ と入射ビームの赤道方向ずれ角 ϕ 、検出ストリップのオフセット角 2ψ によってどのように変化するかを^{あらわ}顕に表現する。

また擬似 Bragg-Brentano 配置の半導体ストリップ検出器による連続走査・積算処理によって得られるデータに関する「赤道収差 equatorial aberration」の「厳密な装置関数」は、**ディラックのデルタ関数 Dirac delta $\delta(x)$** を用いて

$$\omega_E(\Delta 2\Theta; \Theta, \Phi, \Psi) = \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\Phi/2}^{\Phi/2} \int_{-\Psi/2}^{\Psi/2} \delta \left(\Delta 2\Theta - \Theta - \psi - \phi + \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi)}{g(\Theta, \phi, \psi)} \right) d\psi d\phi \tag{7.2.1.7}$$

と表現される。

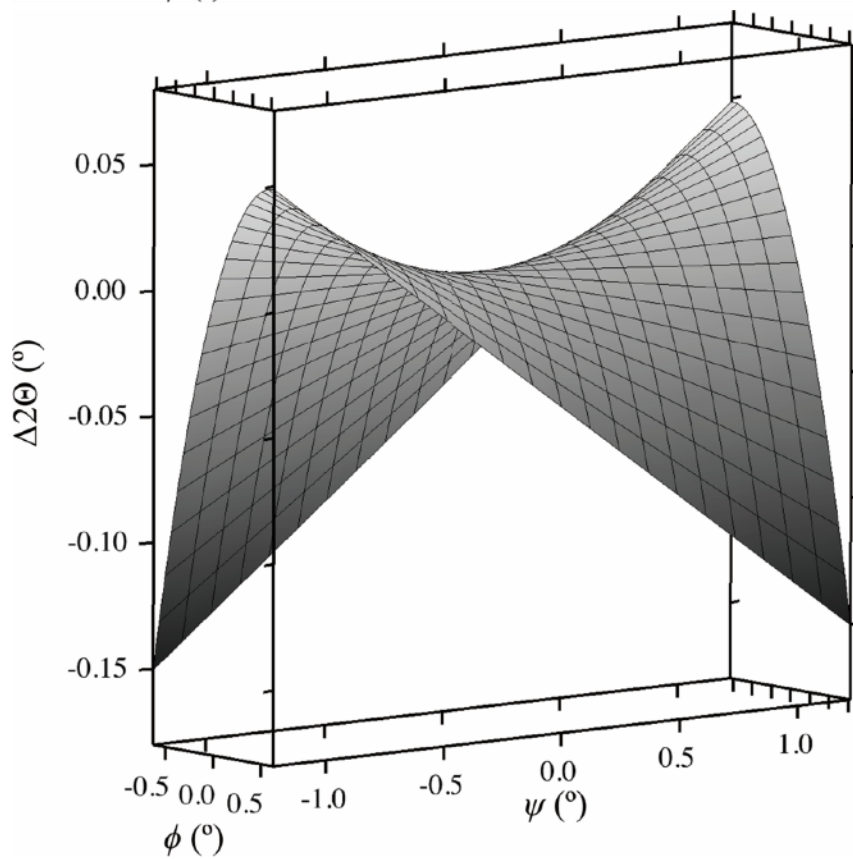
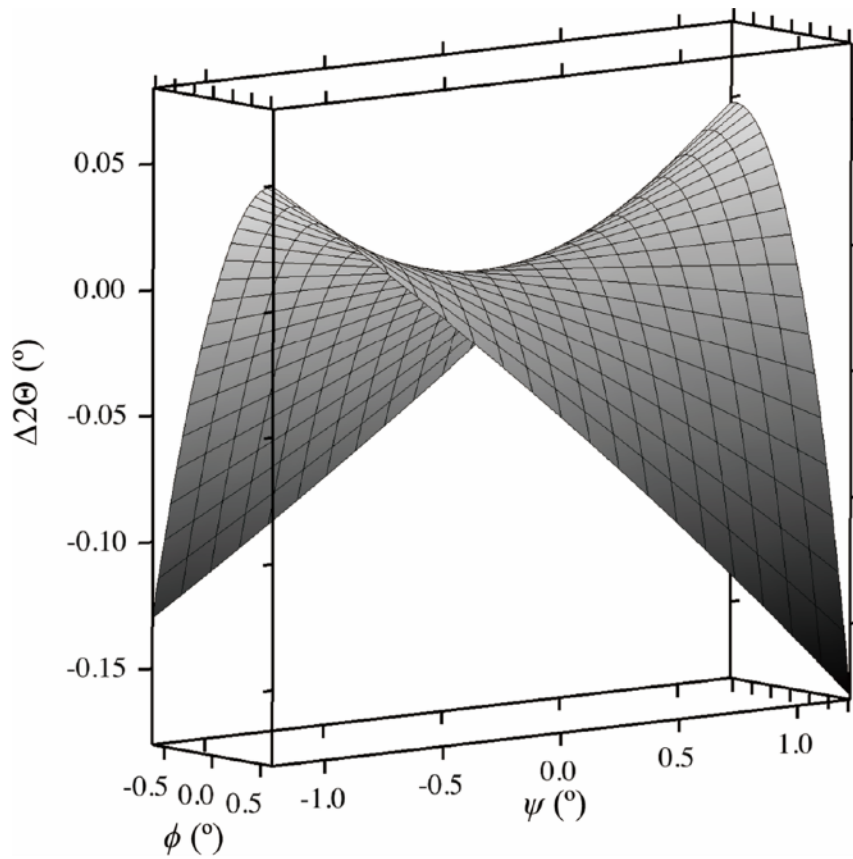


Fig. 7.2.1.3 赤道収差による回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ と赤道ずれ角 ϕ ，ストリップずれ角 2ψ との関係。発散スリット角 $\Phi = 1.25^\circ$ ，検出器見込み角 $2\Psi = 4.89^\circ$ とし， $\phi \in [-\Phi/2, \Phi/2]$ ， $\psi \in [-\Psi/2, \Psi/2]$ ， $2\Theta = 30^\circ$ とする。上：厳密解，下：二次近似形式。

ここで、式 (7.2.1.5) と式 (7.2.1.6) :

$$\Delta 2\Theta = \Theta + \psi + \phi - \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi)}{g(\Theta, \phi, \psi)} \quad (7.2.1.5)$$

$$g(\Theta, \phi, \psi) = \cos(\Theta - \psi) \cos 2\psi + \cos(\Theta + \psi) - \frac{\sin(\Theta - \psi) \cos 2\psi}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} \quad (7.2.1.6)$$

で表される「見かけ回折角のずれ」 $\Delta 2\Theta = 2\Theta - 2\theta$ についての厳密な関係と、Słowik & Zięba (2001) も同等な関係を導いた二次近似形式:

$$\Delta 2\Theta \simeq - \frac{2\phi(\phi + \psi)}{\tan \Theta} \quad (7.2.1.8)$$

とを比較する。

Figure 7.2.1.3 に、シリコンストリップ型 X 線検出器 (Rigaku DteX Ultra-2) を搭載した Rigaku MiniFlex 600-C の標準的な測定条件に沿って $\Phi = 1.25^\circ$, $2\Psi = 4.89^\circ$ とし、 $2\Theta = 30^\circ$ の場合について計算した $\Delta 2\Theta$ の (ϕ, ψ) 依存性について厳密解と二次近似形式との 3D 投影図を示す。二次近似解の示す立体図形は**双曲放物面** hyperbolic paraboloid として知られる**二次曲面** quadratic surface の一種に分類される。

Figure 7.2.1.3 から、二次近似形式は、厳密解での回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ と赤道方向ずれ角 ϕ 、検出ストリップのオフセット角 2ψ との関係をかなり良く再現するが、厳密解との間に、わずかだが明確にずれの現れていることがわかる。

連続走査積算測定 of 赤道収差函数の厳密解を数値的に求めることは極端に困難な問題ではない。Fig. 7.2.1.4 に、計算機を利用する場合の標準的な算法 (アルゴリズム algorithm) を用いて、数値的に評価された赤道収差函数を示す。

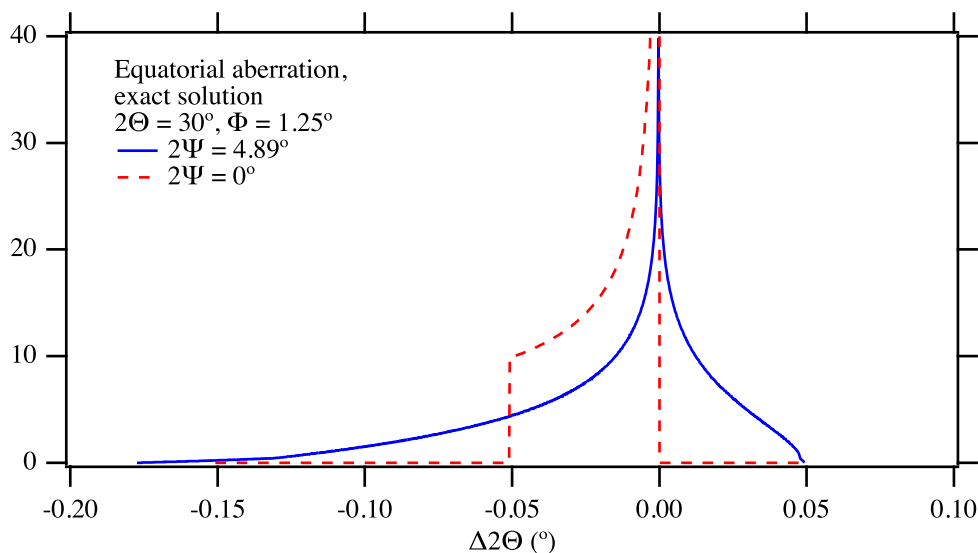


Fig. 7.2.1.4 半導体ストリップ検出器の連続走査積算測定における赤道収差装置収差函数の厳密解。回折角を $2\Theta = 30^\circ$ 、発散スリット角を $\Phi = 1.25^\circ$ とし、検出器画角 $2\Psi = 4.89^\circ$ と $2\Psi = 0.00^\circ$ の場合。

Fig. 7.2.1.4 に示した図形は，式 (7.2.1.5)，(7.2.1.6)

$$\Delta 2\Theta = \Theta + \psi + \phi - \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi)}{g(\Theta, \phi, \psi)} \quad (7.2.1.5)$$

$$g(\Theta, \phi, \psi) = \cos(\Theta - \psi) \cos 2\psi + \cos(\Theta + \psi) - \frac{\sin(\Theta - \psi) \cos 2\psi}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} \quad (7.2.1.6)$$

で表される幾何学的な厳密解の数学的な表現に基づいて $\phi \in [-\Phi/2, \Phi/2]$ ， $\psi \in [-\Psi/2, \Psi/2]$ の範囲をそれぞれ 1000 分割した交線（格子）点位置で計算した百万の $\Delta 2\Theta$ の数値を 1000 ビン (bin) に分割したヒストグラムとして，折れ線で結んだグラフである。

7.2.2 半導体ストリップ検出器連続走査積算の二次近似赤道収差函数

二次近似形式を用いた場合，赤道収差函数 $\omega_E(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \Phi, \Psi)$ は以下の式 (7.2.2.1)–(7.2.2.5) で表現される（補足 7.2.2.A）。

$$\omega_E(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \Phi, \Psi) = \begin{cases} \frac{\tan \Theta}{\Phi \Psi} \ln \frac{\phi_U}{\phi_L} & [\Delta 2\Theta_{\min} < \Delta 2\Theta < \Delta 2\Theta_{\max}] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.2.2.1)$$

$$\phi_U = \min \left\{ \frac{\Phi}{2}, \frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}} \right\} \quad (7.2.2.2)$$

$$\phi_L = \max \left\{ \frac{\Psi}{4} - \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}}, -\frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}} \right\} \quad (7.2.2.3)$$

$$\Delta 2\Theta_{\min} = -\frac{\Phi \Psi + \Phi^2}{2 \tan \Theta} \quad (7.2.2.4)$$

$$\Delta 2\Theta_{\max} = \begin{cases} \frac{\Psi^2}{8 \tan \Theta} & [\Psi \leq 2\Phi] \\ \frac{-\Phi^2 + \Phi \Psi}{2 \tan \Theta} & [2\Phi < \Psi] \end{cases} \quad (7.2.2.5)$$

式 (7.2.2.1)–(7.2.2.5) を用いて計算された二次近似赤道収差函数の形状を Fig. 7.2.2.1 に示す（補足 7.2.2.B）。

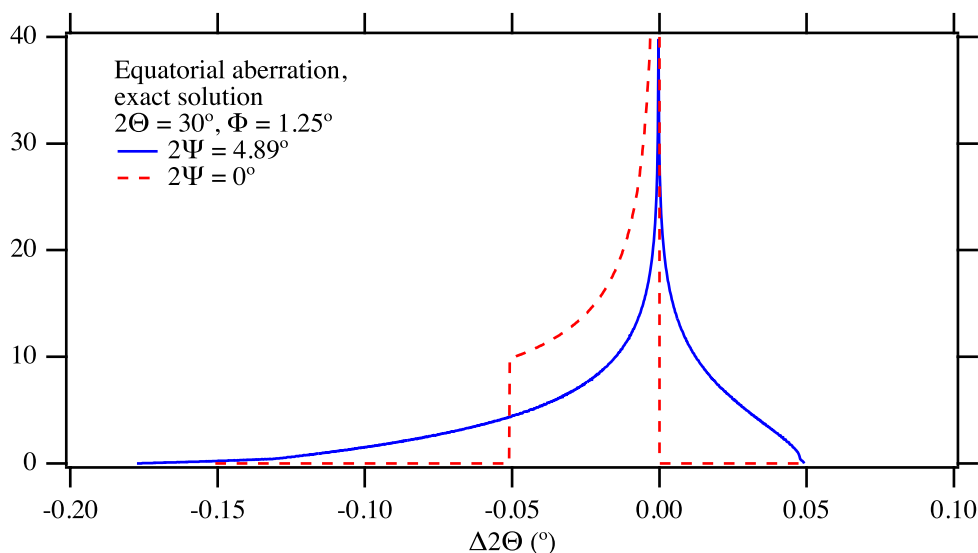


Fig. 7.2.1.4 半導体ストリップ検出器の連続走査積算測定における赤道収差装置収差函数の厳密解。回折角を $2\Theta = 30^\circ$ ，発散スリット角を $\Phi = 1.25^\circ$ とし，検出器画角 $2\Psi = 4.89^\circ$ と $2\Psi = 0.00^\circ$ の場合（再掲）。

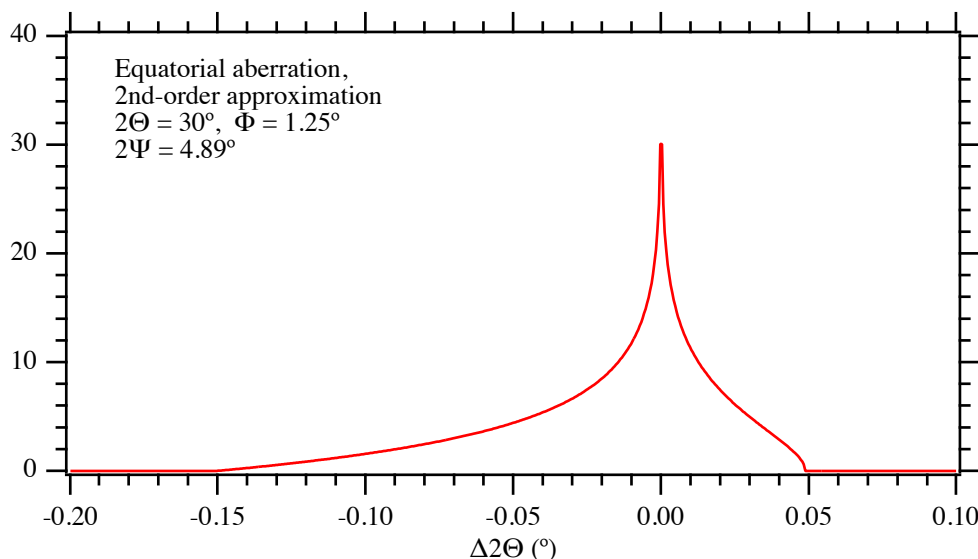


Fig. 7.2.2.1 半導体ストリップ検出器の連続走査積算測定に関する赤道収差装置収差函数の二次近似解。回折角を $2\Theta = 30^\circ$ ，発散スリット角 $\Phi = 1.25^\circ$ ，検出器見込み角 $2\Psi = 4.89^\circ$ の場合。

[Fig. 7.2.1.4](#) と [Fig. 7.2.2.1](#) を比較すれば，式 (7.2.2.1)–(7.2.2.5) で表現される赤道収差函数の二次近似形式は，半導体ストリップX線検出器の連続走査積算を利用した場合の収差函数の主な特徴を良く再現するが，わずかなずれが現れていることもわかる。

7.2.3 半導体ストリップ検出器連続走査積算のはみ出し効果

半導体ストリップ検出器の連続走査積算測定により収集された粉末回折データでは，低い入射視射角で入射ビームの照射範囲が試料面からはみだすこと（**はみ出し効果 spillover effect**）の影響の現れ方は単純ではない。

[Fig. 7.2.1.1](#) と [Fig. 7.2.1.2](#) に示すように、検出器の中心ストリップが試料面に対してX線源焦点位置と対称的に駆動されるので、同じ回折角 2Θ として記録される回折強度であっても、高いオフセット角 2ψ のオフセンター検出ストリップに回折強度が検出される時には、試料面に対する入射視斜角は $\Theta - \psi$ であり、 Θ より浅い角度である。

ナイフエッジ型の固定発散スリットを用いる場合には、発散スリットを通過した入射ビームが試料面を照射する赤道方向の幅は、入射視射角が浅いほど広くなり、ビームのはみ出しが起りやすくなる。SSXDを用いる場合に、高オフセット角のオフ・センター検出ストリップは、センター・ストリップよりはみ出し効果の影響を受けやすい。

半導体ストリップ型X線検出器の連続走査積算測定では、かなり広い角度範囲にわたって「入射ビームが試料面から中途半端に食み出した状態」での測定が行われる。例えば、ゴニオメータ半径 $R = 150$ mm, 試料幅 $W = 20$ mm, 発散スリット開き角 $\Phi = 1.25^\circ$, 検出器見込み角 $2\Psi = 4.89^\circ$ のとき、4つの「はみ出し臨界角」が存在し、低角から順に $2\Theta_{c1} = 15.14^\circ, 2\Theta_{c2} = 17.64^\circ, 2\Theta_{c3} = 20.03^\circ, 2\Theta_{c4} = 22.53^\circ$ という角度をとる。第1臨界角 $2\Theta_{c1}$ は試料上流端で反射されたビームが最低オフセット角の検出ストリップで検出される角度、第2臨界角 $2\Theta_{c2}$ は試料下流端で反射されたビームが最低オフセット角の検出ストリップで検出される角度、第3臨界角 $2\Theta_{c3}$ は試料上流端で反射されたビームが最高オフセット角の検出ストリップで検出される角度、第4臨界角 $2\Theta_{c4}$ は試料下流端で反射されたビームが最高オフセット角の検出ストリップで検出される角度に相当する ([補足 7.2.3.A](#))。

7.2.4 半導体ストリップ検出器連続走査積算の赤道収差, キュムラント

現実的な測定条件でビームがはみ出す場合に出現する複雑な幾何学的な関係について、明示的な代数表現を求めることの有効性は明確でない。ここでは装置収差函数の積分強度 s_0 と1階から4階のキュムラント $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ を数値計算により求めるための形式を示す。検出ストリップのオフセット角 2ψ に応じた「赤道方向への有効ビームずれ角」の下限を $\Phi_L(\psi)$, 上限を $\Phi_U(\psi)$ とする。発散スリット (divergence slit) の開き角を Φ_{DS} とし、二つの角度, $\Phi_L(\psi)$ と $\Phi_U(\psi)$ は以下の式で表される。

$$\Phi_L(\psi) = \max \left\{ -\frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta - \psi - \arctan \frac{\sin(\Theta - \psi)}{\cos(\Theta - \psi) - W/2R} \right\} \quad (7.2.4.1)$$

$$\Phi_U(\psi) = \min \left\{ \frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta - \psi - \arctan \frac{\sin(\Theta - \psi)}{\cos(\Theta - \psi) + W/2R} \right\} \quad (7.2.4.2)$$

積分強度 s_0 と1階から4階のキュムラント $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ は数値積分を利用して求められる。その手順は、以下の一連の式 ([7.2.4.3](#))–([7.2.4.9](#)) によって表される。

$$\kappa_1 = \frac{s_1}{s_0} \quad (7.2.4.3)$$

$$\kappa_2 = \frac{s_2}{s_0} - \frac{s_1^2}{s_0^2} \quad (7.2.4.4)$$

$$\kappa_3 = \frac{s_3}{s_0} - \frac{3s_2s_1}{s_0^2} + \frac{2s_1^3}{s_0^3} \quad (7.2.4.5)$$

$$\kappa_4 = \frac{s_4}{s_0} - \frac{4s_3s_1}{s_0^2} - \frac{3s_2^2}{s_0^2} + \frac{12s_2s_1^2}{s_0^3} - \frac{6s_1^4}{s_0^4} \quad (7.2.4.6)$$

$$s_k = \Psi \sum_{i=0}^{N-1} w_i [\Phi_U(\psi_i) - \Phi_L(\psi_i)] g_\psi(\psi_i) \sum_{j=0}^{N-1} w_j [\Delta 2\Theta(\phi_{ij}, \psi_i)]^k g_\phi(\phi_{ij}) \quad (7.2.4.7)$$

$$\phi_{ij} = \Phi_L(\psi_i) + x_j [\Phi_U(\psi_i) - \Phi_L(\psi_i)] \quad (7.2.4.8)$$

$$\psi_i = -\frac{\Psi}{2} + x_i \Psi \quad (7.2.4.9)$$

上の一連の式の中で、式 (7.2.4.7)–(7.2.4.9) が数値積分を表し、 $\{x_i\}$ と $\{w_i\}$ は数値積分の相対標本点位置と重みを表す (補足 7.2.4.A)。式 (7.2.4.7) 中の $g_\phi(\phi)$ と $g_\psi(\psi)$ は、それぞれ入射ビームずれ角 ϕ に対する強度分布の密度関数、オフセット角 2ψ に対する検出器感度分布の密度関数を表す。ここでは単純化のために、連続一様分布：

$$g_\phi(\phi) = \begin{cases} 1/\Phi & [-\Phi/2 < \phi < \Phi/2] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.2.4.10)$$

$$g_\psi(\psi) = \begin{cases} 1/\Psi & [-\Psi/2 < \psi < \Psi/2] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.2.4.11)$$

を仮定するが、必要があれば「平面型検出器の非円筒面補正 (カメラ長補正および斜入射補正)」などの既知の補正係数をかけることも困難ではない。

ゴニオメータ半径 $R = 150$ mm, 試料幅 $W = 20$ mm, 発散スリット開き角 $\Phi = 1.25^\circ$, 検出器見込み角 $2\Psi = 4.89^\circ$ のときに式 (7.2.4.3)–(7.2.4.9) により計算される積分強度と 1–4 階キュムラントの回折角依存性を計算した。数値積分の計算には 4×4 の二重ガウス・ルジャンドル積分 Gauss-Legendre quadrature を用いた (補足 7.2.4.B)。数値積分の標本点数を 8×8 としても結果に明確な差は認められなかった。

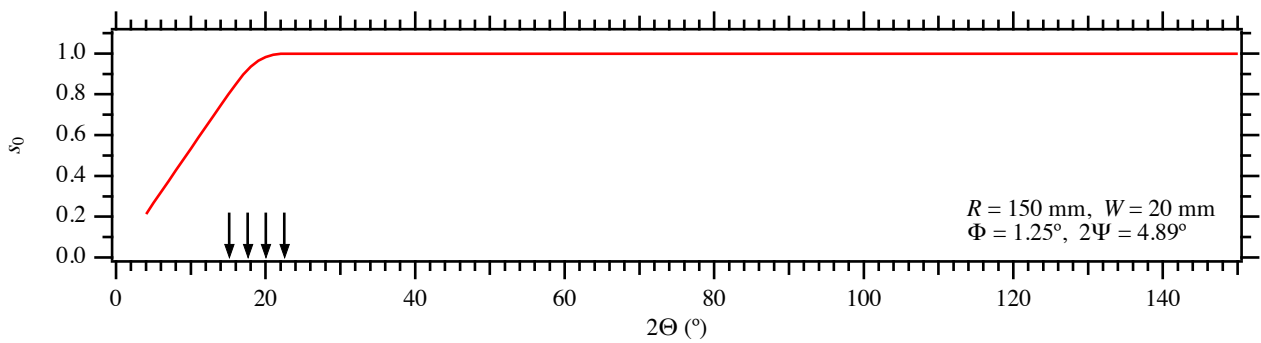


Fig. 7.2.4.1 半導体ストリップX線検出器の連続走査積算測定によって得られる粉末回折データへの「入射ビームはみ出し効果」の影響。強度 s_0 のみかけ回折角 2θ による変化。矢印は四種類のはみ出し臨界角の位置を表す。

ビームはみ出しの効果を考慮した相対強度 s_0 の 2θ 依存性を Fig. 7.2.4.1 に示す。第4 はみ出し臨界角 $2\theta_{c4} = 22.53^\circ$ 以上の角度領域では $s_0 = 1$ だが、それ以下の 2θ の領域では低角になるほど相対強度は減少し、第1臨界角 $2\theta_{c1} = 15.14^\circ$ 以下の領域では回折角 2θ に対して直線的に変化する挙動を示す。

ビームはみ出しの効果を考慮した赤道収差函数の一階キュムラント κ_1 の 2θ 依存性を Fig. 7.2.4.2 に示す。装置収差函数の一階キュムラントは、装置収差による平均ピークシフトに相当する。第4 はみ出し臨界角 $2\theta_{c4} = 22.53^\circ$ 以上の角度領域では低角になるほど低角側へシフトする挙動を示すが、 $2\theta_{c4} = 22.53^\circ$ 以下の 2θ の領域では複雑な回折角依存性を示し、第1臨界角 $2\theta_{c1} = 15.14^\circ$ 以下の領域では、低角になるほど低角側シフトが軽減される挙動を示す。

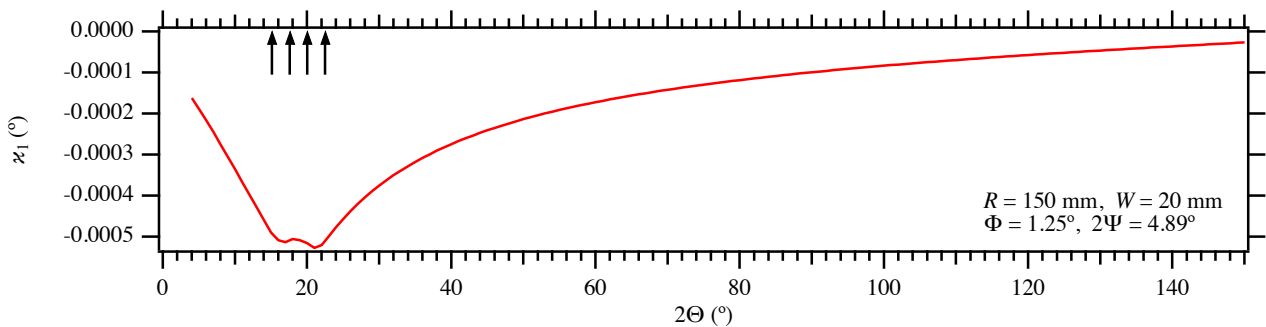


Fig. 7.2.4.2 半導体ストリップX線検出器の連続走査積算測定によって得られる粉末回折データへの「入射ビームはみ出し効果」と「赤道収差」の影響。1階キュムラント（平均ピークシフト） κ_1 の回折角 2θ による変化。矢印は四種類のはみ出し臨界角の位置を表す。

赤道収差函数の二階キュムラントの平方根（標準偏差） $\kappa_2^{1/2}$ の 2θ 依存性を Fig. 7.2.3.3 に示す。収差函数の標準偏差は装置ブロードニング (instrumental broadening) の幅に直接関係づけられる。第4 はみ出し臨界角 $2\theta_{c4} = 22.53^\circ$ 以上の角度領域では低角になるほど線幅が広がる挙動を示すが、それ以下の 2θ の領域では複雑な回折角依存性を示し、第1臨

界角 $2\Theta_{c1} = 15.14^\circ$ 以下の領域では、低角になるほどわずかに線幅が細くなる挙動を示す。

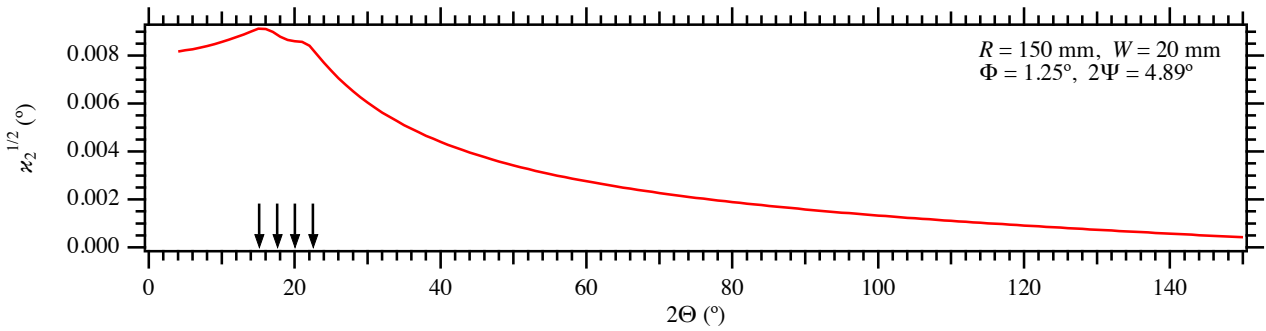


Fig. 7.2.4.3 赤道収差函数の標準偏差 $\kappa_2^{1/2}$ の回折角 2Θ による変化

赤道収差函数の三階還元キュムラント (3rd-order reduced cumulant) $\kappa_3^{(1/3)} \equiv \text{sign}(\kappa_3) |\kappa_3|^{1/3}$ の 2Θ 依存性を Fig. 7.2.4.4 に示す。収差函数の三階還元キュムラントは収差函数形状の**非対称性 asymmetry** あるいは観測ピーク形状の**非対称な変形 asymmetric deformation** に関係づけられるが、標準偏差 $\kappa_2^{1/2} = \sigma$ に比例する性格も持つ。収差函数形状の非対称性を特徴づける**歪度 skewness** $\kappa_3/\kappa_2^{3/2}$ の値を Fig. 7.2.4.5 に示す。第4臨界角 $2\Theta_{c4} = 22.53^\circ$ 以上の角度領域では歪度はほぼ一定だが、低角になるほど低角側に裾を引く非対称性がわずかに増される挙動を示す。それ以下の 2Θ の領域では複雑な回折角依存性を示し、第1臨界角 $2\Theta_{c1} = 15.14^\circ$ 以下の領域では、低角になるほど非対称性が弱められる挙動を示す。

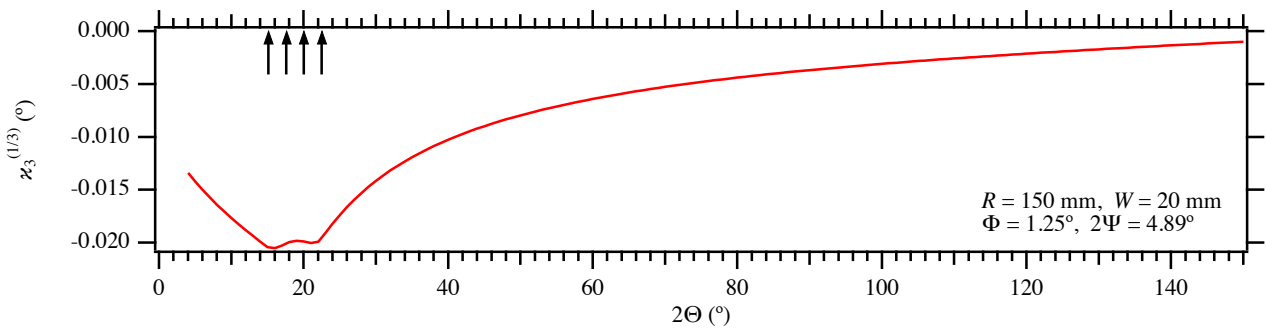


Fig. 7.2.4.4 赤道収差函数の三階還元キュムラント $\kappa_3^{(1/3)} \equiv \text{sign}(\kappa_3) |\kappa_3|^{1/3}$ の回折角 2Θ による変化

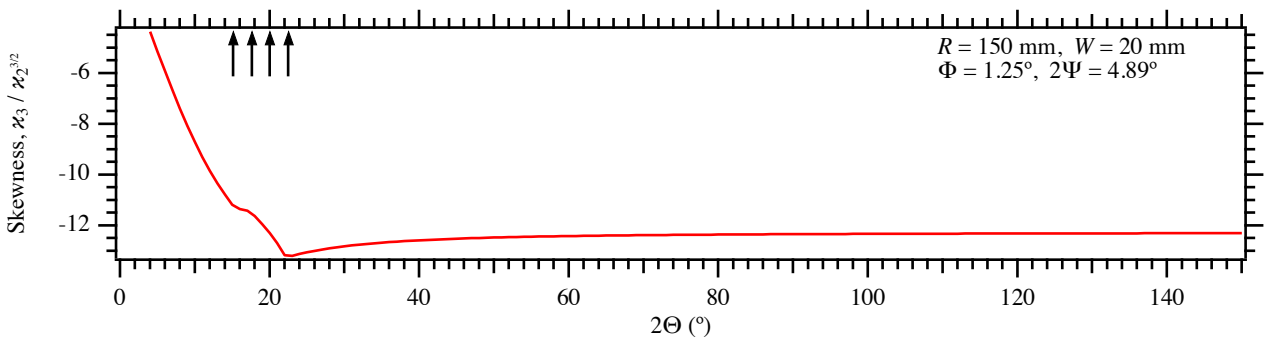


Fig. 7.2.4.5 赤道収差函数の歪度 $\kappa_3/\kappa_2^{3/2}$ の回折角 2Θ による変化

赤道収差函数の四階還元キュムラント (4th-order reduced cumulant) $\kappa_4^{(1/4)} \equiv \text{sign}(\kappa_4)|\kappa_4|^{1/4}$ の 2Θ 依存性を Fig. 7.2.4.6 に示す。収差函数の四階還元キュムラントは収差函数形状の形状の尖りあるいは観測ピーク形状の対称な変形 symmetric deformation に関係づけられるが、標準偏差 $\kappa_2^{1/2} = \sigma$ にも比例する性格を持つ。収差函数形状の形状の尖りを特徴づける尖度 kurtosis κ_4/κ_2^2 の値を Fig. 7.2.4.7 に示す。第4臨界角 $2\Theta_{c4} = 22.53^\circ$ 以上の角度領域では尖度が低角になるほど増す挙動を示す。それ以下の 2Θ の領域では複雑な回折角依存性を示し、第1臨界角 $2\Theta_{c1} = 15.14^\circ$ 以下の領域では、低角になるほど「尖り」が弱められる挙動を示す。

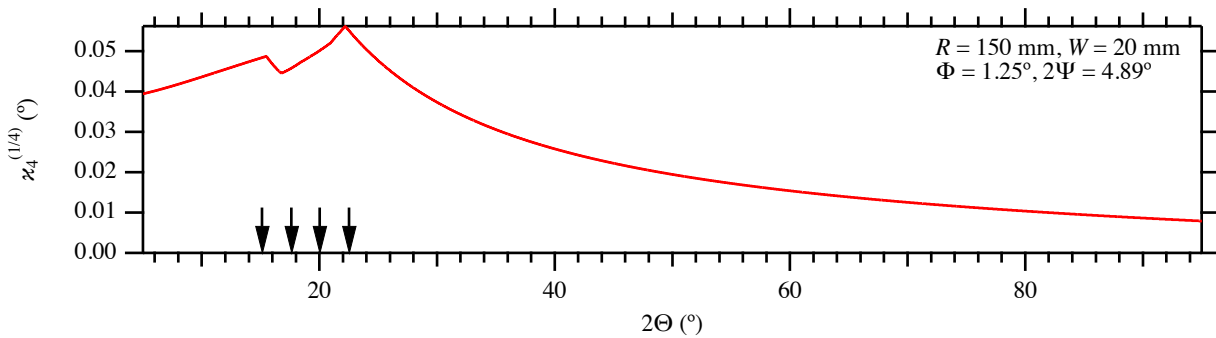


Fig. 7.2.4.6 赤道収差函数の四階還元キュムラント $\kappa_4^{(1/4)} \equiv \text{sign}(\kappa_4)|\kappa_4|^{1/4}$ の回折角 2Θ による変化。

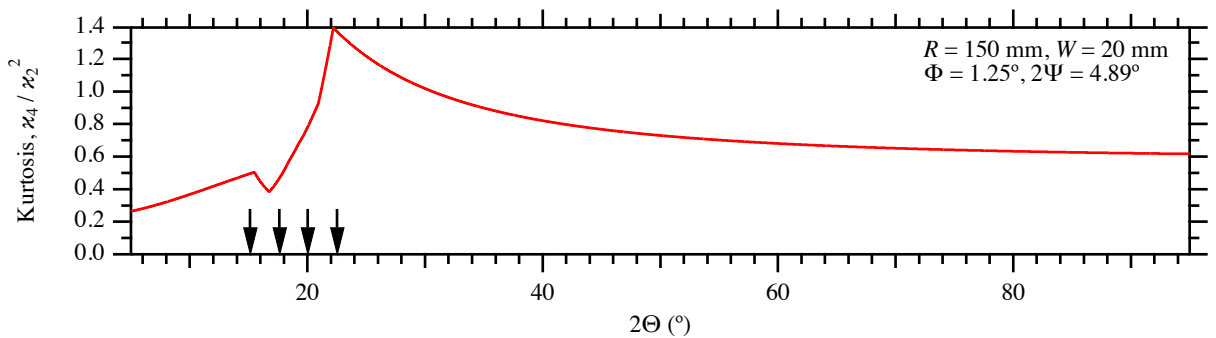


Fig. 7.2.4.7 赤道収差函数の尖度 κ_4/κ_2^2 の回折角 2Θ による変化。

7.2.5 半導体ストリップ検出器連続走査積算の赤道収差, 二次近似のキュムラント

ビームのはみ出しを考慮しない場合、二次近似赤道収差函数の1階から4階までのキュムラントは、

$$\kappa_1 = -\frac{\Phi^2}{6 \tan \Theta} \quad (7.2.5.1)$$

$$\kappa_2 = \frac{\Phi^4}{45 \tan^2 \Theta} \left(1 + \frac{5\Psi^2}{4\Phi^2} \right) \quad (7.2.5.2)$$

$$\kappa_3 = -\frac{2\Phi^6}{945 \tan^3 \Theta} \left(1 + \frac{21\Psi^2}{2\Phi^2} \right) \quad (7.2.5.3)$$

$$\kappa_4 = -\frac{2\Psi^8}{4725 \tan^4 \Theta} \left(1 - \frac{5\Psi^2}{\Phi^2} - \frac{7\Psi^4}{16\Phi^4} \right) \quad (7.2.5.4)$$

と表される (補足 7.2.5.A)。

Fig. 7.2.5.1 に赤道収差函数のキュムラントの厳密解と、はみ出しを考慮しない二次近似解とを比較する。はみ出しの影響の現れない第4臨界角以上の角度であっても、二次近似解と厳密解とでは3階・4階キュムラントに明確なずれが現れている。

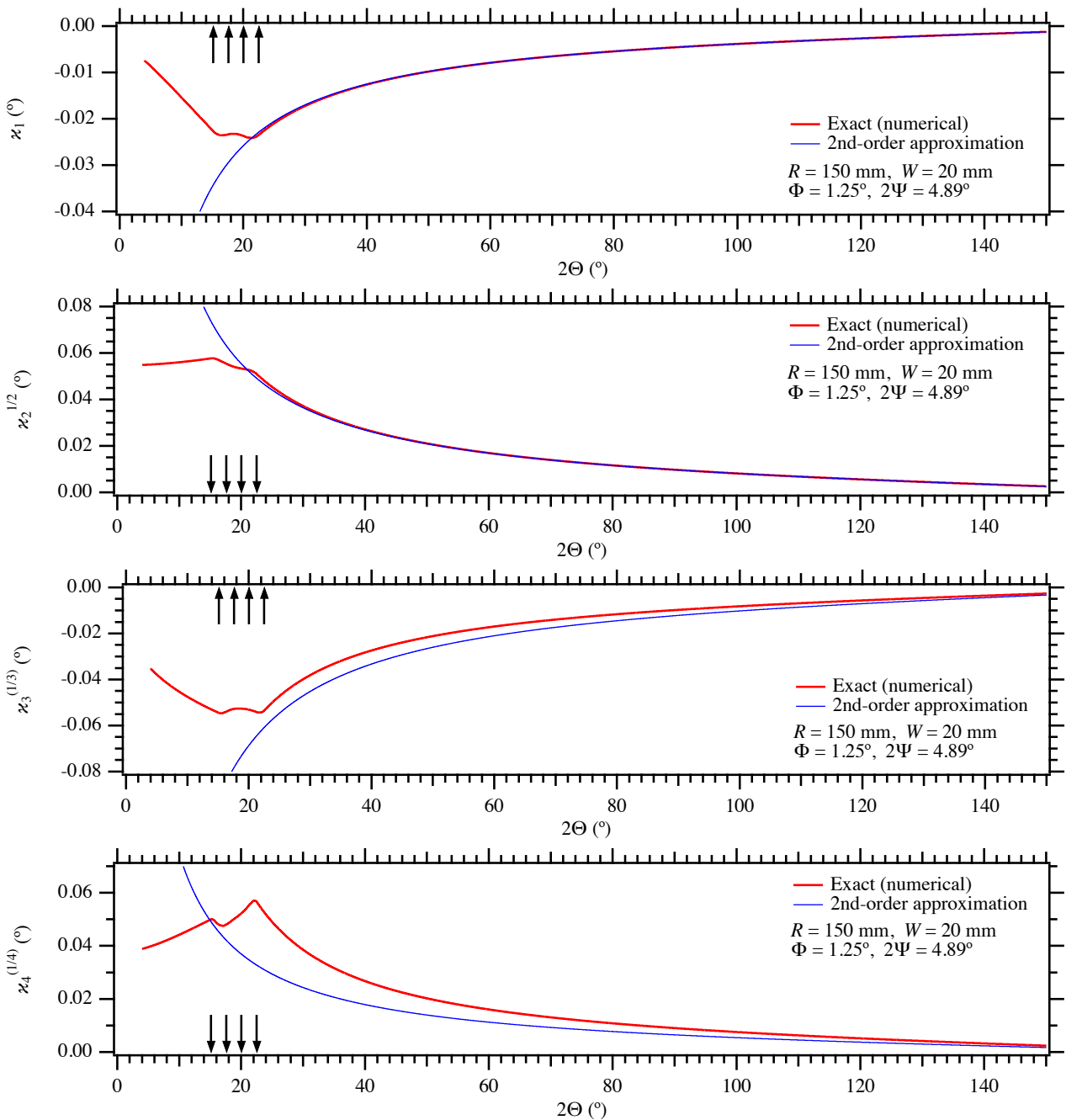


Fig. 7.2.5.1 赤道収差函数の1階から4階までの還元キュムラントの厳密解と二次近似解との比較

7.2.6 赤道収差の安直二段階畳込的处理

[7.2.4 節](#)に示したように、市販される粉末X線回折装置を利用して、半導体ストリップ検出器の連続走査積算測定によって得られる現実的なデータについて、ビームが試料からはみ出す場合に現れる複雑な幾何学的な関係について、明示的な代数表現を求めたが、そのことが有効であるかは明確でない。

その一方で、装置収差函数の積分強度 s_0 と1階から4階のキュムラント $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ を数値計算によって求めることも特別に困難なことではない。

さらに [7.2.5 節](#)に示したように、ビームがはみ出していない領域であっても、赤道収差の3階・4階のキュムラントについては「二次近似形式の厳密解からのずれ」が明確に現れる。これらのことから、現実的なデータ解析の手法としては、二次近似形式を用いずに、厳密形式を用いて数値的な方法で収差函数をモデル化する方が合理的と判断される。二次近似形式による代数学的な表現は、数値計算の結果をチェックするために有効である。

ビームのはみ出す低角領域では、収差函数の形状が変化するが、その一方で試料幅によって赤道方向への実効的なビーム発散が制限されるので、観測される強度データに現れる赤道収差によるピークシフトやピーク形状の変形の影響は抑制されることになる。

ピーク形状モデル函数としては、ビームがはみ出さない高角度領域での二次近似形式の赤道収差函数 ([7.2.2 節](#)) の装置収差函数の形状を全角度範囲にわたって採用することとする。数値的な手法により求めた尺度変換によって1階キュムラントと3階キュムラントについて食み出し効果も考慮した厳密解 (数値解) と1階・3階キュムラントのみを一致させる手法をとることとする。この手法を^{あんちよく}安直二段階逆畳込的处理 naive two-step deconvolutional treatment と呼ぶ ([補足 7.2.6.A](#)) 。

赤道収差ピーク形状モデル函数は、

$$w_E(x; \Phi, \Psi) = \begin{cases} \frac{1}{6\rho} \ln \frac{\phi_U}{\phi_L} & [x_{\min} < x < x_{\max}] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.2.6.1)$$

$$\phi_U = \min \left\{ 2, \rho + \sqrt{D} \right\} \quad (7.2.6.2)$$

$$\phi_L = \max \left\{ \rho - \sqrt{D}, -\rho + \sqrt{D} \right\} \quad (7.2.6.3)$$

$$D = \rho^2 - \frac{4x}{3} \quad (7.2.6.4)$$

$$x_{\min} = -3(1 + \rho) \quad (7.2.6.5)$$

$$x_{\max} = \begin{cases} \frac{3\rho^2}{4} & [\rho \leq 2] \\ -3(1 - \rho) & [2 < \rho] \end{cases} \quad (7.2.6.6)$$

$$\rho \equiv \frac{\Psi}{\Phi} \quad (7.2.6.7)$$

とする。この形式は「赤道発散角 Φ と検出器見込み角 2Ψ によらず 1 階キュムラントが -1 となる」ように尺度の標準化したものである。このとき、赤道収差ピーク形状モデル函数 $w_E(x; \Phi, \Psi)$ の 1 階と 3 階のキュムラント k_1, k_3 は、

$$k_1 = -1 \quad (7.2.6.8)$$

$$k_3 = -\frac{16}{35} \left(1 + \frac{21\rho^2}{4} \right) \quad (7.2.6.8)$$

と表される ([補足 7.2.6.B](#))。

赤道収差ピーク形状モデル函数 $w_E(x; \Phi, \Psi)$ を正の方向に 1 シフトした函数 $w_E(x-1; \Phi, \Psi)$ の 1 階キュムラントは 0 となり、函数 $w_E(x-1; \Phi, \Psi)$ の 3 階キュムラントは k_3 のままである。

2Θ を横軸とする赤道収差函数のキュムラントは数値計算で求める。かりにその 1 階と 3 階のキュムラントが 2Θ の函数として $\kappa_1(2\Theta), \kappa_3(2\Theta)$ と表されるとする。

安直二段階逆畳込的処理の第一段階では、横軸の尺度を 2Θ から以下の式で表される別の尺度 $\chi_3(2\Theta)$ に変換する。

$$\chi_3(2\Theta) = k_3^{(1/3)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta)} \quad (7.2.6.9)$$

ただし、 $x^{(1/3)} = \text{sign}(x)|x|^{1/3}$ とする。次に $\chi_3(2\Theta)$ 尺度で、強度データに対する函数 $w_E(x+k_1; \Phi, \Psi) = w_E(x-1; \Phi, \Psi)$ についての逆畳込的処理を施す。この処理によって収差函数の 3 階キュムラント $\kappa_3(2\Theta)$ の影響は除去されるが、1 階キュムラント $\kappa_1(2\Theta)$ の影響は変化しない。

安直二段階逆畳込的処理の第二段階では、横軸の尺度を 2Θ から以下の式で表される別の尺度 $\chi_1(2\Theta)$ に変換する。

$$\chi_1(2\Theta) = k_1 \int \frac{d2\Theta}{\kappa_1(2\Theta)} \quad (7.2.6.10)$$

3 階キュムラント除去処理の後に、 $\chi_1(2\Theta)$ 尺度では、強度データは全範囲にわたって本来の位置から -1 シフトした状態になっているはずなので、強度データを $+1$ シフトさせる。この操作は函数 $\delta(\chi_1 - k_1) = \delta(\chi_1 + 1)$ についての逆畳込として処理しても、補間・外挿などの処理によっても実現しうる。

以上の二段階の処理によって、形式的には赤道収差函数の 1 階と 3 階のキュムラントの影響を厳密に除去することが可能である。さらに具体的な処理手順を補足として示す ([補足 7.2.6.C](#)) ([補足 7.2.6.D](#))。

7.2.7 赤道収差の安直でない二段階逆畳込的处理

7.2.6 節に示した赤道収差に関する安直二段階逆畳込的处理は、形式的には赤道収差函数の特異点をずらしてしまう性格を持つ。尺度変換を数値計算により導くことにすれば、(1) 特異点 (singularity point) の位置をずらさず (2) 1 階キュムラントと (3) 階キュムラントの影響を無効化するモデル化も困難ではない。

赤道収差函数は、原点で無限大に発散する特異性を持つ。このことから標準偏差 1 のガンマ分布の確率密度函数 (標準ガンマ分布確率密度函数)

$$f_{s\Gamma}(x) = \begin{cases} \frac{x^{\alpha-1} e^{-x}}{\Gamma(\alpha)} & [0 < x] \\ 0 & [x \leq 0] \end{cases} \quad (7.2.7.1)$$

と、この函数を左右反転させた函数 $f_{s\Gamma}(-x)$ との畳込として赤道収差函数をモデル化することは自然な発想と思われる。

標準ガンマ分布確率密度函数 $f_{s\Gamma}(x)$ のモーメント母函数 (moment generating function) $M_{s\Gamma}(t)$ は

$$M_{s\Gamma}(t) = (1 - t)^{-\alpha} \quad (7.2.7.2)$$

であり、キュムラント母函数 (cumulant generating function) $K_{s\Gamma}(t)$ が

$$\begin{aligned} K_{s\Gamma}(t) &\equiv \ln M_{s\Gamma}(t) = -\alpha \ln(1 - t) = -\alpha \left(-t - \frac{t^2}{2} - \frac{t^3}{3} - \frac{t^4}{4} - \dots \right) \\ &= \alpha \left(t + \frac{t^2}{2} + \frac{t^3}{3} + \frac{t^4}{4} + \dots \right) \end{aligned} \quad (7.2.7.3)$$

と表されることから、一階キュムラント $k_1^{(s\Gamma)}$ は

$$k_1^{(s\Gamma)} \equiv \left[\frac{\partial K_{s\Gamma}(t)}{\partial t} \right]_{t=0} = \alpha \quad (7.2.7.4)$$

となり、二階キュムラント $k_2^{(s\Gamma)}$ は

$$k_2^{(s\Gamma)} \equiv \left[\frac{\partial^2 K_{s\Gamma}(t)}{\partial t^2} \right]_{t=0} = \alpha, \quad (7.2.7.5)$$

三階キュムラント $k_3^{(s\Gamma)}$ は

$$k_3^{(s\Gamma)} \equiv \left[\frac{\partial^3 K_{s\Gamma}(t)}{\partial t^3} \right]_{t=0} = 2\alpha, \quad (7.2.7.6)$$

k 階キュムラント $k_k^{(s\Gamma)}$ が

$$k_k^{(s\Gamma)} \equiv \left[\frac{\partial^k K_{s\Gamma}(t)}{\partial t^k} \right]_{t=0} = (k-1)! \alpha \quad (7.2.7.7)$$

と表される単純な関係を持つ。また標準ガンマ分布の Fourier 変換も

$$\mathfrak{F}_{s\Gamma}(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f_{s\Gamma}(x) e^{2\pi i k x} dx = (1 + 2\pi i k)^{-\alpha} \quad (7.2.7.8)$$

と単純な数式で表される。

見かけ回折角 2Θ のときに、数値計算によって得られた赤道収差函数の 1 階キュムラントが $\kappa_1(2\Theta)$ であり、3 階キュムラントが $\kappa_3(2\Theta)$ であるとする。還元 3 階キュムラントを

$$\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta) \equiv \text{sign}[\kappa_3(2\Theta)] |\kappa_3(2\Theta)|^{1/3} \quad (7.2.7.9)$$

と定義する。

成分函数 $f_{s\Gamma}(x)$ と $f_{s\Gamma}(-x)$ のそれぞれについて、尺度 $\chi^{(+)}$ と $\chi^{(-)}$ を用いて畳込モデルを構築し逆畳込的処理を施す。

畳込におけるキュムラントの可加算性 (additivity) ([補足 7.2.7.A](#)) とキュムラントの尺度不変性 (scale invariance) ([補足 7.2.7.B](#)) から、尺度 $\chi^{(+)}$ と $\chi^{(-)}$ とは

$$\begin{aligned} \chi^{(\pm)} &= \pm k_1^{(s\Gamma)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_1^{(\pm)}(2\Theta)} = \pm k_3^{(s\Gamma)1/3} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(1/3)(\pm)}(2\Theta)} \\ \Leftrightarrow \frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} &= \pm \frac{k_1}{\kappa_1^{(\pm)}(2\Theta)} = \pm \frac{k_3^{1/3}}{\kappa_3^{(1/3)(\pm)}(2\Theta)} \end{aligned} \quad (7.2.7.10)$$

$$\kappa_1^{(+)}(2\Theta) + \kappa_1^{(-)}(2\Theta) = \kappa_1(2\Theta) \quad (7.2.7.11)$$

$$\kappa_3^{(+)}(2\Theta) + \kappa_3^{(-)}(2\Theta) = \kappa_3(2\Theta) \quad (7.2.7.12)$$

の関係を満たすものとする。これらの関係は未知数が $\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta}$ と $\kappa_1^{(\pm)}(2\Theta)$, $\kappa_3^{(\pm)}(2\Theta)$ の 6 つ、等式が 6 本の連立方程式なので解ける。この連立方程式の解は

$$\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} = \left[\pm \frac{\kappa_1(2\Theta)}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3(2\Theta)}{3k_3\kappa_1(2\Theta)} - \frac{\kappa_1^2(2\Theta)}{12k_1^2}} \right]^{-1} \quad (7.2.7.13)$$

で与えられる。 ([補足 7.2.7.C](#))

尺度 $\chi^{(\pm)}$ を求めるには、

$$\chi^{(\pm)} = \int \frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} d2\Theta \quad (7.2.7.14)$$

を数値的に計算すれば良い。オイラーの方法 (Euler's method) を使うこととして、 $\{2\Theta_j\}$ に対して、

$$\chi_{j+1}^{(\pm)} = \chi_j^{(\pm)} + \left(\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} \right)_{2\Theta=2\Theta_j} (2\Theta_{j+1} - 2\Theta_j) \quad (7.2.7.15)$$

すれば良い。ガンマ分布確率分布の形状パラメータ α の選択には任意性があるが、例えば $\alpha = 0.5$ としたときに逆畳込的処理が概ね良好に機能する場合のあることは確認されている。

7.2.8 半導体ストリップ検出器のステップ走査測定

7.2.8.1 検出ストリップごとの赤道収差のキュムラント

[7.2.1 節](#)に示したように半導体ストリップ検出器の連続走査積算 (continuous-scan integration) データの処理に必要な数式は導かれたが、半導体ストリップ検出器から、ストリップごとのカウント数を得ることも技術的には可能である。

この場合には検出ストリップごとの赤道収差を考慮することに意味のある可能性がある。による回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ が式 [\(7.2.1.5\)](#) と式 [\(7.2.1.6\)](#) :

$$\Delta 2\Theta = \Theta + \psi + \phi - \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi)}{g(\Theta, \phi, \psi)} \quad ((7.2.1.5))$$

$$g(\Theta, \phi, \psi) = \cos(\Theta - \psi) \cos 2\psi + \cos(\Theta + \psi) - \frac{\sin(\Theta - \psi) \cos 2\psi}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} \quad (7.2.1.6)$$

で表現されることは変わらない。また発散スリット (divergence slit) の開き角を Φ_{DS} として、検出ストリップのオフセット角 2ψ に対して有効赤道方向ずれ角の下限と上限、 $\Phi_L(\psi)$ と $\Phi_U(\psi)$ は、式 [\(7.2.4.1\)](#) と式 [\(7.2.4.2\)](#) で示したように以下の式で表される。

$$\Phi_L(\psi) = \max \left\{ -\frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta - \psi - \arctan \frac{\sin(\Theta - \psi)}{\cos(\Theta - \psi) - W/2R} \right\} \quad (7.2.4.1)$$

$$\Phi_U(\psi) = \min \left\{ \frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta - \psi - \arctan \frac{\sin(\Theta - \psi)}{\cos(\Theta - \psi) + W/2R} \right\} \quad (7.2.4.2)$$

積分強度 s_0 と 1 階から 4 階のキュムラント $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ は数値積分を利用して求められる。

オフセット角 2ψ の検出ストリップの赤道収差関数は

$$\omega_E(\Delta 2\Theta; \Theta, \Phi, \psi) = \frac{1}{\Phi} \int_{\Phi_L(\psi)}^{\Phi_U(\psi)} \delta \left(\Delta 2\Theta - \Theta - \psi - \phi + \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi)}{g(\Theta, \phi, \psi)} \right) d\phi \quad (7.2.8.1)$$

と表され、その k 階冪平均 s_k は

$$s_k = \langle (\Delta 2\Theta)^k \rangle = \frac{1}{\Phi} \int_{\Phi_L(\psi)}^{\Phi_U(\psi)} \left[\Theta + \psi + \phi - \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi)}{g(\Theta, \phi, \psi)} \right]^k d\phi \quad (7.2.8.2)$$

と表される。ただし s_0 は、はみ出しの生じない場合の強度を基準とした相対強度とする。標本点の相対位置を $-1 < x_0^{(GL)} < \dots < x_{m-1}^{(GL)} < 1$ 、重みを $w_0^{(GL)} + \dots + w_{m-1}^{(GL)} = 2$ とするよ
うな標準的な m 標本点 Gauss-Legendre 積分のライブラリを用いるとすれば、回折角ずれの k 階冪平均は

$$s_k = \frac{\Phi_U(\psi) - \Phi_L(\psi)}{\Phi} \sum_{i=0}^{m-1} \frac{w_i^{(GL)}}{2} \left[\Theta + \psi + \phi_i - \arctan \frac{\sin(\Theta + \psi)}{g(\Theta, \phi_i, \psi)} \right]^k \quad (7.2.8.3)$$

$$\phi_i = \frac{(1 - x_i^{(GL)}) \Phi_L(\psi) + (1 + x_i^{(GL)}) \Phi_U(\psi)}{2} \quad (7.2.8.4)$$

として計算され、1階から4階のキュムラントは、式(7.2.4.3)–(7.2.4.6)に示したように

$$\kappa_1 = \frac{s_1}{s_0} \quad (7.2.4.3)$$

$$\kappa_2 = \frac{s_2}{s_0} - \frac{s_1^2}{s_0^2} \quad (7.2.4.4)$$

$$\kappa_3 = \frac{s_3}{s_0} - \frac{3s_2s_1}{s_0^2} + \frac{2s_1^3}{s_0^3} \quad (7.2.4.5)$$

$$\kappa_4 = \frac{s_4}{s_0} - \frac{4s_3s_1}{s_0^2} - \frac{3s_2^2}{s_0^2} + \frac{12s_2s_1^2}{s_0^3} - \frac{6s_1^4}{s_0^4} \quad (7.2.4.6)$$

として計算できる。

補足

(補足 7.2.A) 一次元位置敏感型検出器 (↔)

一次元位置敏感型検出器 (linear position sensitive detector; LPSD) と呼ばれる X線検出器は、1990年代には既に存在していた (Cheary & Coelho, 1994; Słowik & Zięba, 2001)。

ガスを満たした空間の周囲に高い電圧をかけた電極を配置し、X線照射によりイオン化したガス分子による放電電流を検知するタイプの X線検出器には、ガイガー・ミュラー計数管 (Geiger-Müller counter) や比例計数管 (proportional counter)、電離箱 (イオン・チャンバー) (ionization chamber) などがある。「位置敏感型検出器」 (linear position sensitive detector; LPSD) は、電離箱式の X線検出器であり、離れた位置に2つの電極を配置して、それぞれの電極に流れる放電電流の大小から「どちらの電極にどれだけ近い場所で放電が発生したか」という意味で、放電の起点の位置 (X線の入射位置) を推定できる機能を持つものである。

半導体ストリップ型検出器は、半導体加工技術・微細電子回路製作技術を X線の検出に応用するものである。典型的な半導体ストリップ型 X線検出器は、たとえば 0.075 mm の間隔で配置された検出ストリップを

半導体基板の上に 128 本集積したものである。それぞれの検出ストリップには、微細な信号増幅回路アンプリファイア (amplifier) やフィルター回路、計数回路が独立に接続される。微細なゼロ次元 X 線検出器を、狭い空間に 128 個集積したものと同等とみることもできる。製造会社から計数回路設計の詳細について公開されることは無いが、現時点では、それぞれの検出回路は位置敏感能を持つように設計されているのでは無いと想像される。半導体ストリップ型検出器が「位置敏感型検出器」と呼ばれることには違和感が持たれるが、事実上従来の「位置敏感型検出器」の代わりに使うことが可能である。ただしガス封入型の位置敏感型検出器 (LPSD) より、感度・位置精度・検出器 (センサー) としての応答性も優れることは明白である。 (↔)

(補足 7.2.1.A) 半導体ストリップ X 線検出器の連続走査積算 (↔)

典型的な半導体ストリップ型 X 線検出器は、例えば 0.075 mm の間隔で配置された半導体検出ストリップを 128 本備えたものである。シンチレーション検出器などのゼロ次元検出器の用いられる場合には、一定ステップ角度送って、検出器を静止させた状態で強度を測定するステップ走査と呼ばれる方法の用いられることが多かったが、半導体ストリップ型 X 線検出器を利用する場合は、一定角速度で検出器を連続回転させながら、一定時間間隔で強度を記録する連続走査の用いられることが標準的となった。それでも信号処理の遅延は必ず発生するが、二組のまったく同等な処理回路を並列に作動させ、「二組の処理回路を切り替えて用いることにより、遅延時間は『切り替えにかかる時間のみ』という測定方法」(ゼロ死時間測定)も実用化されている。

現実の技術では「X 線の光子」がそのまま検出して数えられるわけではない。X 線光子の照射により生成された電子・正孔対が移動をする際に雪崩現象により光電流が増幅され、前置増幅器による電気的な信号増幅を経て、パルス信号として検出されると想像される。

連続走査積算の方法は、実験室 Bragg-Brentano 型粉末 X 線回折装置で Si ストリップ型検出器利用を初めて実現した Panalytical 社の測定制御プログラム (Panalytical, Data Collector) で用いられた。Panalytical 社はこの方法を RTMS (Real Time Multiple Strip) (実時間多重ストリップ) 技術と呼ぶ。リガク社は同じ方法を TDI (Time Delay Integration) (時間遅延積算) と呼ぶ。 (↔)

(補足 7.2.1.B) 検出器画角 (↔)

英語では detector view angle か detector viewing angle のように表現するので、日本語では検出器視野角と呼んでも良いかもしれないが、「検出器の視野」と誤解されそうである。Fig. 7.2.1.1 の表現の中の 2Ψ 記号で意図することは「試料位置からは検出器がどのような視野角に見えるかということ」なので、この記事では「検出器画角」と呼ぶことを試みる。本来の意味での検出器の視野角はほぼ 180° である (↔)。

(補足 7.2.1.C) Θ - 2Θ スキャンと Θ - Θ スキャン (↔)

Θ - 2Θ スキャンと Θ - Θ スキャンについては、[3.4 節](#) で述べた。 (↔)

(補足 7.2.2.A) 赤道収差函数の二次近似表現 (↔)

SSXD の連続走査積算 continuous-scan integration 測定によって得られた回折強度図形に関する赤道収差の影響は、 $z = \Delta 2\Theta$ としたときの近似装置函数：

$$\omega_E(z; \Theta, \Phi, \Psi) = \frac{2}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} \delta\left(z + \frac{2\phi(\phi + \psi)}{\tan\Theta}\right) d\psi d\phi \quad (7.2.2.A.1)$$

について、 ψ から y への積分変数変換：

$$z + \frac{2\phi(\phi + \psi)}{\tan\Theta} \equiv y \quad (7.2.2.A.2)$$

を用いれば、

$$2\phi(\phi + \psi) = (y - z)\tan\Theta \Rightarrow \psi = \frac{(y - z)\tan\Theta}{2\phi} - \phi \Rightarrow d\psi = \frac{dy \tan\Theta}{2\phi} \quad (7.2.2.A.3)$$

$$\psi : \quad -\frac{\Psi}{2} \quad \rightarrow \quad \frac{\Psi}{2} \quad (7.2.2.A.4)$$

$$y : \quad z + \frac{2\phi(\phi - \Psi/2)}{\tan\Theta} \quad \rightarrow \quad z + \frac{2\phi(\phi + \Psi/2)}{\tan\Theta}$$

から、

$$\begin{aligned} \omega_E(z; \Theta, \Phi, \Psi) &= \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{z + \frac{2\phi(\phi - \Psi/2)}{\tan\Theta}}^{z + \frac{2\phi(\phi + \Psi/2)}{\tan\Theta}} \delta(y) \frac{\tan\Theta dy}{2\phi} d\phi \\ &= \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \frac{\tan\Theta}{2\phi} \int_{z + \frac{2\phi(\phi - \Psi/2)}{\tan\Theta}}^{z + \frac{2\phi(\phi + \Psi/2)}{\tan\Theta}} \delta(y) dy d\phi \end{aligned} \quad (7.2.2.A.5)$$

となる。一般的に

$$\int_a^b \delta(x) dx = \begin{cases} 1 & [a \leq 0 \leq b] \\ -1 & [b \leq 0 \leq a] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (7.2.2.A.6)$$

の関係が成立するので、式 (7.2.2.A.5) のうち y についての積分は解けて、

$$\begin{aligned} \omega_E(z; \Theta, \Phi, \Psi) &= \frac{\tan\Theta}{2\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \frac{1}{\phi} \left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \left[z + \frac{2\phi(\phi - \Psi/2)}{\tan\Theta} < 0 < z + \frac{2\phi(\phi + \Psi/2)}{\tan\Theta} \right] \\ -1 \quad \left[z + \frac{2\phi(\phi + \Psi/2)}{\tan\Theta} < 0 < z + \frac{2\phi(\phi - \Psi/2)}{\tan\Theta} \right] \\ 0 \quad [\text{otherwise}] \end{array} \right\} d\phi \\ &= \frac{\tan\Theta}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \frac{1}{\phi} \left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \left[z + \frac{2\phi(\phi - \Psi/2)}{\tan\Theta} < 0 < z + \frac{2\phi(\phi + \Psi/2)}{\tan\Theta} \right] \\ 0 \quad [\text{otherwise}] \end{array} \right\} d\phi \end{aligned} \quad (7.2.2.A.7)$$

となる。式 (7.2.2.A.7) 中で

$$z + \frac{2\phi(\phi - \Psi/2)}{\tan\Theta} < 0 < z + \frac{2\phi(\phi + \Psi/2)}{\tan\Theta} \quad (7.2.2.A.8)$$

の条件から、函数 $\omega_E(z; \Theta, \Phi, \Psi)$ が 0 でない値をとりうる z の範囲は、

$$\frac{z \tan\Theta}{2} + \phi\left(\phi - \frac{\Psi}{2}\right) < 0 < \frac{z \tan\Theta}{2} + \phi\left(\phi + \frac{\Psi}{2}\right)$$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \left(\phi - \frac{\Psi}{4}\right)^2 - \frac{\Psi^2}{16} + \frac{z \tan \Theta}{2} < 0 < \left(\phi + \frac{\Psi}{4}\right)^2 - \frac{\Psi^2}{16} + \frac{z \tan \Theta}{2} \\
&\Rightarrow \begin{cases} \left(\phi - \frac{\Psi}{4}\right)^2 - \frac{\Psi^2}{16} + \frac{z \tan \Theta}{2} < 0 \\ 0 < \left(\phi + \frac{\Psi}{4}\right)^2 - \frac{\Psi^2}{16} + \frac{z \tan \Theta}{2} \end{cases} \\
&\Rightarrow \frac{2}{\tan \Theta} \left[\frac{\Psi^2}{16} - \left(\phi + \frac{\Psi}{4}\right)^2 \right] < z < \frac{2}{\tan \Theta} \left[\frac{\Psi^2}{16} - \left(\phi - \frac{\Psi}{4}\right)^2 \right] \tag{7.2.2.A.9}
\end{aligned}$$

と書き直せる。

装置函数がゼロでない値をとる z の範囲の最大値 (maximum) は, $\frac{\Phi}{2} < \frac{\Psi}{4} \Leftrightarrow 2\Phi < \Psi$ の場合には $\phi = \frac{\Phi}{2}$ のときなので,

$$z_{\max} = \frac{2}{\tan \Theta} \left[\frac{\Psi^2}{16} - \left(\frac{\Phi}{2} - \frac{\Psi}{4}\right)^2 \right] = \frac{2}{\tan \Theta} \left(-\frac{\Phi^2}{4} + \frac{\Phi\Psi}{4} \right) = \frac{-\Phi^2 + \Phi\Psi}{2 \tan \Theta} \tag{7.2.2.A.10}$$

となり, $\frac{\Phi}{2} \geq \frac{\Psi}{4} \Leftrightarrow \Psi \leq 2\Phi$ の場合には $\phi = \frac{\Psi}{4}$ のときなので

$$z_{\max} = \frac{2}{\tan \Theta} \frac{\Psi^2}{16} = \frac{\Psi^2}{8 \tan \Theta} \tag{7.2.2.A.11}$$

となる。

装置函数がゼロでない値をとる z の範囲の最小値 (minimum) z_{\min} は, Φ, Ψ の値の大小関係によらず, $\phi = \frac{\Phi}{2}$ のときであり,

$$z_{\min} = \frac{2}{\tan \Theta} \left[\frac{\Psi^2}{16} - \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{4}\right)^2 \right] = \frac{2}{\tan \Theta} \left(-\frac{\Phi^2}{4} - \frac{\Phi\Psi}{4} \right) = -\frac{\Phi^2 + \Phi\Psi}{2 \tan \Theta} \tag{7.2.2.A.12}$$

と表される。

式 (7.2.2.A.7) の積分:

$$\omega_E(z; \Theta, \Phi, \Psi) = \frac{\tan \Theta}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \frac{1}{\phi} \begin{cases} 1 & \left[z + \frac{2\phi(\phi - \Psi/2)}{\tan \Theta} < 0 < z + \frac{2\phi(\phi + \Psi/2)}{\tan \Theta} \right] \\ 0 & \text{[otherwise]} \end{cases} d\phi \tag{7.2.2.A.7}$$

の積分区間のうち有効な範囲は,

$$\begin{cases} \left(\phi - \frac{\Psi}{4}\right)^2 - \frac{\Psi^2}{16} + \frac{z \tan \Theta}{2} < 0 \\ 0 < \left(\phi + \frac{\Psi}{4}\right)^2 - \frac{\Psi^2}{16} + \frac{z \tan \Theta}{2} \end{cases} \tag{7.2.2.A.9}$$

と表され, その下限 (lower limit) ϕ_L は, $0 < z < z_{\max}$ の時,

$$\left(\phi_L - \frac{\Psi}{4}\right)^2 - \frac{\Psi^2}{16} + \frac{z \tan \Theta}{2} = 0 \Rightarrow \phi_L = \frac{\Psi}{4} - \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{z \tan \Theta}{2}} \tag{7.2.2.A.13}$$

$z_{\min} < z < 0$ の時

$$\left(\phi_L + \frac{\Psi}{4}\right)^2 - \frac{\Psi^2}{16} + \frac{z \tan \Theta}{2} = 0 \Rightarrow \phi_L = -\frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{z \tan \Theta}{2}} \quad (7.2.2.A.14)$$

となる。式 (7.2.2.A.13) と式 (7.2.2.A.14) をまとめて、式 (7.2.2.A.7) の積分区間の下限 ϕ_L を、

$$\phi_L = \max \left\{ \frac{\Psi}{4} - \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{z \tan \Theta}{2}}, -\frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{z \tan \Theta}{2}} \right\} \quad (7.2.2.A.15)$$

とも書ける。

式 (7.2.2.A.7) の積分区間の上限 (upper limit) ϕ_U は、

$$\left(\phi_U - \frac{\Psi}{4}\right)^2 - \frac{\Psi^2}{16} + \frac{z \tan \Theta}{2} = 0 \Rightarrow \phi_U = \frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{z \tan \Theta}{2}} \quad (7.2.2.A.16)$$

となる場合と

$$\phi_U = \frac{\Phi}{2} \quad (7.2.2.A.17)$$

となる場合があるが、式 (7.2.2.A.16) と式 (7.2.2.A.17) をまとめて

$$\phi_U = \min \left\{ \frac{\Phi}{2}, \frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{z \tan \Theta}{2}} \right\} \quad (7.2.2.A.18)$$

と書くことができる。

以上のことから、擬似 Bragg-Brentano 回折装置 SSXD の連続走査積算に関する赤道発散収差の二次近似装置函数の^{あらわ}顕な形式は、以下の一連の式 (7.2.2.A.19)–(7.2.2.A.23) で表される。

$$\begin{aligned} \omega_E(\Delta 2\Theta; \Theta, \Phi, \Psi) &= \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} \delta\left(\Delta 2\Theta + \frac{2\phi(\phi + \psi)}{\tan \Theta}\right) d\psi d\phi \\ &= \begin{cases} \frac{\tan \Theta}{\Phi\Psi} \int_{\phi_L}^{\phi_U} \frac{1}{\phi} d\phi & [\Delta 2\Theta_{\min} < \Delta 2\Theta < \Delta 2\Theta_{\max}] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \\ &= \begin{cases} \frac{\tan \Theta}{\Phi\Psi} \ln \frac{\phi_U}{\phi_L} & [\Delta 2\Theta_{\min} < \Delta 2\Theta < \Delta 2\Theta_{\max}] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \end{aligned} \quad (7.2.2.A.19)$$

$$\Delta 2\Theta_{\min} = -\frac{\Phi^2 + \Phi\Psi}{2 \tan \Theta} \quad (7.2.2.A.20)$$

$$\Delta 2\Theta_{\max} = \begin{cases} \frac{-\Phi^2 + \Phi\Psi}{2 \tan \Theta} & [2\Phi < \Psi] \\ \frac{\Psi^2}{8 \tan \Theta} & [\Psi \leq 2\Phi] \end{cases} \quad (7.2.2.A.21)$$

$$\phi_L = \max \left\{ \frac{\Psi}{4} - \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}}, -\frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}} \right\} \quad (7.2.2.A.22)$$

$$\phi_U = \min \left\{ \frac{\Phi}{2}, \frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}} \right\} \quad (7.2.2.A.23)$$

(↩)

(補足 7.2.2.B) 二次近似赤道収差函数の描画 (↩)

式 (7.2.2.1)–(7.2.2.5) によって二次近似赤道収差函数の形状を描くために用いた Igor マクロ言語のコードを以下に示す。

```
#pragma TextEncoding = "UTF-8"
#pragma rtGlobals=3      // Use modern global access method and strict wave access.

// Equatorial aberration function
// (2nd-order approximation)
Function fEquat(degDelta,degTwot,degPhi,degPsi)
    variable degDelta; // deviation angle [deg.]
    variable degTwot; // 2Theta angle [deg.]
    variable degPhi; // divergence slit angle [deg.]
    variable degPsi; // half of detector view angle [deg.]
    variable pi_180 = pi/180;
    variable delta = degDelta * pi_180;
    variable twot = degTwot * pi_180;
    variable theta = twot/2;
    variable phi = degPhi * pi_180;
    variable psi = degPsi * pi_180;
    variable tanT = tan(theta);
    variable phiU = min(phi/2,psi/4+sqrt(psi^2/16-delta*tanT/2));
    variable phiL;
    phiL = psi/4-sqrt(psi^2/16-delta*tanT/2);
    phiL = max(phiL, -psi/4+sqrt(psi^2/16-delta*tanT/2));
    variable twotMin = -phi*(psi+phi)/2/tanT;
    variable twotMax;
    if (2*phi < psi)
        twotMax = phi*(psi-phi)*0.5/tanT;
    else
        twotMax = psi^2/8/tanT;
    endif;
    variable ans;
    if ((twot < twotMin) %| (twotMax < twot))
        ans = 0;
    else
        ans = tanT *ln(phiU/phiL) / (phi*psi);
    endif;
    ans *= pi/180;
    Return ans;
End Function; // fEquat(degDelta,degTwot,degPhi,degPsi)
```

(↩)

(補足 7.2.3.A) 入射ビームのはみ出し効果の具体例 (↩)

リガク社の MiniFlex 600-C はゴニオメータ半径が $R = 150$ mm である。ストリップ間隔 0.1 mm, ストリップ本数 128 の検出器 (D/teX Ultra-2) を設置した場合, 検出器の画角は $2\Psi = 4.89^\circ$ に相当する。開き幅 $\Phi = 1.25^\circ$ の発散スリットを設置し, 幅 $W = 20$ mm の試料ホルダに充填した試料について測定をする場合について考える。

この場合 4 種類の「はみ出し臨界角」 $2\Theta_{c1}, 2\Theta_{c2}, 2\Theta_{c3}, 2\Theta_{c4}$ が存在し, 順に $15.14^\circ, 17.64^\circ, 20.03^\circ, 22.53^\circ$ という角度をとる。

第一^は食^だみ出し臨界角 $2\Theta_{c1}$ は, 試料の上流端の縁で反射された回折ビームが最低オフセット角の検出ストリップで検出される角度である。以下の関係が成立する。

$$\tan\left(\Theta_{c1} - \psi + \frac{\Phi}{2}\right) = \frac{\sin(\Theta_{c1} - \psi)}{\cos(\Theta_{c1} - \psi) - W/2R} \quad (7.2.3.A.1)$$

ただし、検出ストリップのオフセット角を 2ψ とするので、ここでは $\psi = -\Psi/2$ である。 $R = 150 \text{ mm}$, $W = 20 \text{ mm}$, $\Phi = 1.25^\circ$, $2\Psi = 4.89^\circ$ のとき、 $2\Theta_{c1} \approx 15.14^\circ$ となる。

第二はみ出し臨界角 $2\Theta_{c2}$ は、試料の下流端の縁で反射された回折ビームが最低オフセット角の検出ストリップで検出される角度である。以下の関係が成立する。

$$\tan\left(\Theta_{c2} - \psi - \frac{\Phi}{2}\right) = \frac{\sin(\Theta_{c2} - \psi)}{\cos(\Theta_{c2} - \psi) + W/2R} \quad (7.2.3.A.2)$$

ここで $\psi = -\Psi/2$ である。 $R = 150 \text{ mm}$, $W = 20 \text{ mm}$, $\Phi = 1.25^\circ$, $2\Psi = 4.89^\circ$ のとき、 $2\Theta_{c2} \approx 17.64^\circ$ となる。

第三はみ出し臨界角 $2\Theta_{c3}$ は、試料の上流端の縁で反射された回折ビームが最高オフセット角の検出ストリップで検出される角度である。以下の関係が成立する。

$$\tan\left(\Theta_{c3} - \psi + \frac{\Phi}{2}\right) = \frac{\sin(\Theta_{c3} - \psi)}{\cos(\Theta_{c3} - \psi) - W/2R} \quad (7.2.3.A.3)$$

ここでは $\psi = \Psi/2$ である。 $R = 150 \text{ mm}$, $W = 20 \text{ mm}$, $\Phi = 1.25^\circ$, $2\Psi = 4.89^\circ$ のとき、 $2\Theta_{c3} \approx 20.03^\circ$ となる。

第四はみ出し臨界角 $2\Theta_{c4}$ は、試料の下流端の縁で反射された回折ビームが最高オフセット角の検出ストリップで検出される角度である。以下の関係が成立する。

$$\tan\left(\Theta_{c3} - \psi - \frac{\Phi}{2}\right) = \frac{\sin(\Theta_{c3} - \psi)}{\cos(\Theta_{c3} - \psi) + W/2R} \quad (7.2.3.A.4)$$

ここで $\psi = \Psi/2$ である。 $R = 150 \text{ mm}$, $W = 20 \text{ mm}$, $\Phi = 1.25^\circ$, $2\Psi = 4.89^\circ$ のとき、 $2\Theta_{c4} \approx 22.53^\circ$ となる。

与えられた装置パラメータ $R, W, \Phi, 2\Psi$ から臨界角 $2\Theta_{c1}, 2\Theta_{c2}, 2\Theta_{c3}, 2\Theta_{c4}$ を求めたければ、**二分法 bisection method** などを利用すれば良い。[\(補足 7.2.3.A.1\)](#)

ただし、ここに示した例では

$$2\Theta_{c1,2,3,4} = 2 \arctan \frac{R\Phi}{W} \pm \frac{\Psi}{2} \pm \Phi \quad (7.2.3.A.5)$$

としても、はみ出し臨界角の概算は可能である。例えば、 $R = 150 \text{ mm}$, $W = 20 \text{ mm}$, $\Phi = 1.25^\circ$, $2\Psi = 4.89^\circ$ のとき、

$$2\Theta_c = \frac{360^\circ}{\pi} \times \arcsin \frac{150 \text{ mm} \times 1.25^\circ \times \pi/180^\circ}{20 \text{ mm}} \approx 18.835^\circ$$

$$2\Theta_{c1} \approx 18.835^\circ - \frac{4.89^\circ}{2} - 1.25^\circ \approx 15.14^\circ$$

$$2\Theta_{c2} \approx 18.835^\circ - \frac{4.89^\circ}{2} + 1.25^\circ \approx 17.64^\circ$$

$$2\Theta_{c3} \approx 18.835^\circ + \frac{4.89^\circ}{2} - 1.25^\circ \approx 20.03^\circ$$

$$2\Theta_{c4} \approx 18.835^\circ + \frac{4.89^\circ}{2} + 1.25^\circ \approx 22.53^\circ$$

となり、式(7.2.3.A.5)を用いるのであっても、度 (degree) 単位で小数点以下2桁まで正確な値が得られる。

(↔)

(補足 7.2.3.A.1) はみ出し臨界角の算出 (↔)

4種類のはみ出し臨界角を度 (°) 単位で小数点以下2桁まで算出するために、例えば以下のような Igor マクロのコードを利用することができる。

【はみ出し臨界角算出 Igor マクロ】

```
Function fCritical(theta,phi,psi,W_2R)
    variable theta,phi,psi,W_2R;
    variable ans;
    ans = tan(theta - psi + phi/2)
    ans -= sin(theta-psi) / (cos(theta-psi) -sign(phi)*W_2R);
    return ans;
End Function; // fCritical(phi,psi,W,R)
Function ShowCriticalAngles()
    variable degPhiDS = 1.25; // divergence slit open angle [deg.]
    variable deg2Psi = 4.89; // viewing angle of detector [deg.]
    variable W = 20; // sample width [mm]
    variable R = 150; // goniometer radius [mm]
    variable radPhiDS = degPhiDS * pi/180;
    variable radPsi = deg2Psi * pi/360;
    MAKE/D/O wPhi = {radPhiDS,-radPhiDS,radPhiDS,-radPhiDS};
    MAKE/D/O wPsi = {-radPsi/2,-radPsi/2,radPsi/2,radPsi/2};
    variable W_2R = 0.5*W/R;
    variable iC;
    For (iC = 0; iC < 4; iC += 1)
        variable theta0 = 1 * pi/180;
        variable theta2 = 89.5 * pi/180;
        variable s0 = sign(fCritical(theta0,wPhi[iC],wPsi[iC],W_2R));
        variable s2 = sign(fCritical(theta2,wPhi[iC],wPsi[iC],W_2R));
        Do
            variable thetal = (theta0 + theta2) / 2;
            variable s1 = sign(fCritical(thetal,wPhi[iC],wPsi[iC],W_2R));
            If (s0 == s1)
                theta0 = thetal;
                s0 = s1;
            Else
                theta2 = thetal;
                s2 = s1;
            EndIf; // (s0 == s1)
            While(abs(theta2 - theta0) > 0.01*pi/180);
            printf "Critical(%d) = %.2f\n", iC, (theta2+theta0) * 180/pi;
        EndFor; // (iC = 0; iC < 4; iC += 1)
    End Functions; // ShowCriticalAngles()
```

(↔)

(補足 7.2.4.A) 数値積分の相対標本点位置と重み (↔)

数値積分 numerical integral の手法として、一般的にはコーディングの容易さなどから、まず中点法 mid-point method を利用することが勧められる。中点法を用いる場合、相対標本点位置と重みとして

$$x_i = \frac{i + 0.5}{N} \quad (i = 0, 1, \dots, N - 1) \quad (7.2.4.A.1)$$

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

(7.2.4.A.2)

とすれば良い。

しかし、[Fig. 7.2.1.3](#)に見られるように、被積分函数が積分変数 ϕ, ψ に対して、**二次曲面** quadric surface の一種に分類される**双曲放物面** hyperbolic paraboloid で良く近似されることから、**ガウス・ルジャンドル積分** Gauss-Legendre quadrature を用いれば、高効率に正確な解を求められると予想することも常識的である。

ガウス・ルジャンドル積分の標本点相対位置と重みを求めるために、以下のような Igor マクロのコードを利用することができる。

【ガウス・ルジャンドル積分の標本点相対位置と重みを求める Igor マクロ】

```
#pragma TextEncoding = "UTF-8"
#pragma rtGlobals=3          // Use modern global access method and strict wave access.
//| This routine creates Gauss-Legendre abscissa and weights
//| for 0<x<1 region as
//| xGL[0],xGL[1],...,xGL[n*(n+1)/2-1]
//| wGL[0],wGL[1],...,wGL[n*(n+1)/2-1]
//| For example,
//| the1st abscissa & weight of 1-terms Gauss-Legendre sum are indexed by
//|   xGL[0], wGL[0],
//| the 1st data of 2-term Gauss-Legendre are xGL[1],wGL[1],
//| the 2nd data of 2-term Gauss-Legendre are xGL[2],wGL[2],
//| the 1st data of 3-term Gauss-Legendre are xGL[3],wGL[3],
//|   .....,
//| the j-th data of n-term Gauss-Legendre are
//|   xGL[n*(n-1)/2+j-1], wGL[n*(n-1)/2+j-1]
//|   .....,
//| the n-th data of n-term Gauss-Legendre are
//|   xGL[n*(n+1)/2-1], wGL[n*(n+1)/2-1]
//|
function GauLegInit(n0)
    variable n0
    variable/d x1,x2;
    variable m,n,nL,j,i;
    variable/d z1,z,xm,xl,pp,p3,p2,p1;

    x1=0;
    x2=1;
    Make/D/O/N=(n0*(n0+1)/2) xGL,wGL;

    xGL[0]=0.5;
    wGL[0]=1;
    nL=1;
    For (n=2; n<=n0; n+=1)
        m=floor((n+1)/2);
        xm=0.5*(x2+x1);
        xl=0.5*(x2-x1);
        For (i=1; i<=m; i+=1)
            z=cos(Pi*(i-0.25)/(n+0.5));
            do
                p1=1.0;
                p2=0.0;
                For (j=1; j<=n; j+=1)
                    p3=p2;
                    p2=p1;
                    p1=((2.0*j-1.0)*z*p2-(j-1.0)*p3)/j;
                EndFor; // (j=1; j<=n; j+=1)
                pp=n*(z*p1-p2)/(z*z-1.0);
                z1=z;
                z=z1-p1/pp;
```

```

        while (abs(z-z1) > 3.0e-11);
        xGL[nL+i-1]=xm-x1*z;
        xGL[nL+n-i]=xm+x1*z;
        wGL[nL+i-1]=2.0*x1/((1.0-z*z)*pp*pp);
        wGL[nL+n-i]=wGL[nL+i-1];
    EndFor; // (i=1; i<=m; i+=1)
    nL+=n;
EndFor; // (n=2; n<=n0; n+=1)
return 0;
end;

```

SciPy ライブラリの special モジュールには、ガウス・ルジャンドル積分の標本点位置と重みの得られるメソッド roots_legendre() メソッドが備わる。

【ガウス・ルジャンドル積分の標本点相対位置と重みを求める roots_legendre() メソッドの利用】

```

#import scipy.special as sp
roots,weights = sp.roots_legendre(n)

```

ただし、上記のコードでは $-1 < \text{roots}[0] < \dots < \text{roots}[-1] < 1$, $\text{weights}[0] + \dots + \text{weights}[-1] = 2$ となるよ

うな標本点と重みが得られる。 $\int_a^b f(x) dx$ の形式の積分を計算するには、例えば以下のように実装する。

【ガウス・ルジャンドル積分の計算の仕方】

```

import numpy as np
import scipy.special as sp
roots,weights = sp.roots_legendre(10)
def f(x):
    return np.sqrt(1-x**2)
a,b = 0,1
integral = np.sum(weights/2*f((a*(1-roots)+b*(1+roots))/2))
print('integral_0^1 sqrt(1-x**2) dx = ',integral)

```

このコードを実行すれば

```

integral_0^1 sqrt(1-x**2) dx = 0.7855...

```

と出力され、確かに厳密解 $\pi/4 = 0.7853\dots$ に近い値の得られていることが確認できる。

(↔)

【補足 7.2.4.B】 はみ出し効果を考慮した赤道収差函数のキュムラントの計算, Igor マクロ版 (↔)

はみ出し効果を考慮した強度補正と赤道収差関数の 1 階から 4 階のキュムラントを計算するために、以下のよ

うな Igor マクロのコードを利用できる。ただし、(補足 7.2.4.A) に示したガウス・ルジャンドル積分の

```

Function CalcDeltaTwot(theta, phi, psi)

```

```

    variable theta, phi, psi;
    variable g;
    g = cos(theta-psi)*cos(2*psi) + cos(theta+psi);
    g -= sin(theta-psi)*cos(2*psi)/tan(theta-psi-phi);
    variable deltaTwot;
    deltaTwot = theta + psi + phi - atan(sin(theta+psi)/g);
    Return deltaTwot;

```

```

End Function; // CalcDeltaTwot(theta, phi, psi)

```

```

Function CalcCumulants()

```

```

    variable degPhi = 1.25; // divergence slit open angle [deg.]

```

```

variable deg2Psi = 4.89; // viewing angle of detector [deg.]
variable W = 20; // sample width [mm]
variable R = 150; // goniometer radius [mm]
variable radPhi = degPhi * pi/180;
variable radPsi = deg2Psi * pi/360;
variable W_2R = 0.5*W/R;
variable degTwotL = 4, degTwotR = 150;
variable degTwotS = 0.01;
variable nP = round((degTwotR-degTwotL)/degTwotS+1);
MAKE/D/O/N=(nP) wS0;
SetScale/P x (degTwotL),(degTwotS),"",wS0;
wS0 = 0;
DUPLICATE/O wS0 wS1,wS2,wS3,wS4,wK1,wK2,wK3,wK4;
variable nGL = 4;
GauLegInit(nGL);
WAVE xGL, wGL;
variable iP;
For (iP = 0; iP < nP; iP += 1)
  variable degTwot = degTwotL + iP * degTwotS;
  variable theta = degTwot * pi/360;
  variable vT0=0,vT1=0,vT2=0,vT3=0,vT4=0;
  variable iPsi
  For (iPsi = 0; iPsi < nGL; iPsi += 1)
    variable psi;
    psi = -radPsi/2 + xGL[nGL*(nGL-1)/2+iPsi] * radPsi;
    variable wPsi = wGL[nGL*(nGL-1)/2+iPsi]; // weight
    variable phi0, phil;
    phi0 = theta - psi;
    phi0 -= atan(sin(theta-psi)/(cos(theta-psi)-W_2R));
    phi0 = max(-radPhi/2, phi0);
    phil = theta - psi;
    phil -= atan(sin(theta-psi)/(cos(theta-psi)+W_2R));
    phil = min(radPhi/2, phil);
    variable iPhi;
    For (iPhi = 0; iPhi < nGL; iPhi += 1)
      variable phi;
      phi = phi0 + xGL[nGL*(nGL-1)/2+iPhi] * (phil-phi0);
      variable wPhi = wGL[nGL*(nGL-1)/2+iPhi]; // weight
      variable vC = wPsi*(phil-phi0)/radPhi*wPhi; // coefficient
      variable vT = CalcDeltaTwot(theta,phi,psi);
      vT0 += vC;
      wS0[iP] += vC;
      wS1[iP] += vC * vT;
      wS2[iP] += vC * vT^2;
      wS3[iP] += vC * vT^3;
      wS4[iP] += vC * vT^4;
    EndFor; // (iPhi = 0; iPhi < nGL; iPhi += 1)
  EndFor; // (iPsi = 0; iPsi < nGL; iPsi += 1)
EndFor; // (iP = 0; iP < nP; iP += 1)
wK1 = wS1/wS0;
wK2 = wS2/wS0 - (wS1/wS0)^2;
wK3 = wS3/wS0 - 3*wS2*wS1/wS0^2 + 2*(wS1/wS0)^3;
wK4 = wS4/wS0 - 4*wS3*wS1/wS0^2 - 3*(wS2/wS0)^2;
wK4 += 12*wS2*wS1^2/wS0^3 - 4*(wS1/wS0)^4;
wK1 = wK1 * 180/pi;
wK2 = sqrt(wK2) * 180/pi;
wK3 = sign(wK3) * abs(wK3)^(1/3) * 180/pi;
wK4 = sign(wK4) * abs(wK4)^(1/4) * 180/pi;
End Function; // CalcCumulants()

```

以上の Igor マクロ中 CalcCumunants() によって強度補正データを wS0 に、度 (degree) 単位の 1 階から 4 階の還元キュムラントをウェーブ wK1, wK2, wK3, wK4 として出力する。 (↩)

(補足 7.2.5.A) ビームはみ出しの起きない領域での二次近似赤道収差函数のキュムラント (↩)

ビームはみ出し spill-over の起きない比較的高角の領域での二次近似赤道収差函数について 1 階から 4 階のキュムラントは以下のように求められる。

1 階キュムラント (平均位置) $(\kappa_1)_E$ は

$$\begin{aligned}
 (\kappa_1)_E &= \int_{-\infty}^{\infty} z w_E(z) dz = \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} z \delta\left(z + \frac{2\phi^2 + 2\phi\psi}{\tan\Theta}\right) d\psi d\phi dz \\
 &= \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} \left(-\frac{2\phi^2 + 2\phi\psi}{\tan\Theta}\right) d\psi d\phi = -\frac{1}{\Phi\Psi \tan\Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \left[2\phi^2\psi + \phi\psi^2\right]_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} d\phi \\
 &= -\frac{2}{\Phi\Psi \tan\Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} (\phi^2\Psi + 0) d\phi = -\frac{2}{\Phi \tan\Theta} \left[\frac{\phi^3}{3}\right]_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} = -\frac{2}{\Phi \tan\Theta} \left(\frac{\Phi^3}{12}\right) \\
 &= -\frac{\Phi^2}{6 \tan\Theta}
 \end{aligned} \tag{7.2.5.A.1}$$

となる。平方平均 $\langle z^2 \rangle$ は

$$\begin{aligned}
 \langle z^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \omega_E(z) dz = \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} z^2 \delta\left(z + \frac{2\phi^2 + 2\phi\psi}{\tan\Theta}\right) d\psi d\phi dz \\
 &= \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} \left(-\frac{2\phi^2 + 2\phi\psi}{\tan\Theta}\right)^2 d\psi d\phi = \frac{4}{\Phi\Psi \tan^2\Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} (\phi^4 + 2\phi^3\psi + \phi^2\psi^2) d\psi d\phi \\
 &= \frac{4}{\Phi\Psi \tan^2\Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \left[\phi^4\psi + \frac{\phi^2\psi^3}{3}\right]_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} d\phi = \frac{4}{\Phi\Psi \tan^2\Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \left(\phi^4\Psi + \frac{\phi^2\Psi^3}{12}\right) d\phi \\
 &= \frac{1}{\Phi \tan^2\Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \left(4\phi^4 + \frac{\phi^2\Psi^2}{3}\right) d\phi = \frac{1}{\Phi \tan^2\Theta} \left[\frac{4\phi^5}{5} + \frac{\phi^3\Psi^2}{9}\right]_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \\
 &= \frac{1}{\Phi \tan^2\Theta} \left(\frac{\Phi^5}{20} + \frac{\Phi^3\Psi^2}{36}\right) = \frac{1}{\tan^2\Theta} \left(\frac{\Phi^4}{20} + \frac{\Phi^2\Psi^2}{36}\right)
 \end{aligned} \tag{7.2.5.A.2}$$

となるから、2 階キュムラント $(\kappa_2)_E$ は、

$$\begin{aligned}
 (\kappa_2)_E &= \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \omega_E(z) dz - \left[\int_{-\infty}^{\infty} z \omega_E(z) dz\right]^2 = \frac{1}{\tan^2\Theta} \left(\frac{\Phi^4}{20} + \frac{\Phi^2\Psi^2}{36}\right) - \frac{\Phi^4}{36 \tan^2\Theta} \\
 &= \frac{1}{\tan^2\Theta} \left(\frac{4\Phi^4}{4 \times 5 \times 9} + \frac{\Phi^2\Psi^2}{18}\right) = \frac{1}{\tan^2\Theta} \left(\frac{\Phi^4}{45} + \frac{\Phi^2\Psi^2}{36}\right) = \frac{\Phi^4}{45 \tan^2\Theta} \left(1 + \frac{5\Psi^2}{4\Phi^2}\right)
 \end{aligned} \tag{7.2.5.A.3}$$

となる。

立方平均 $\langle z^3 \rangle$ は

$$\begin{aligned}
 \langle z^3 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} z^3 w_E(z) dz = \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} z^3 \delta\left(z + \frac{2\phi^2 + 2\phi\psi}{\tan\Theta}\right) d\psi d\phi dz \\
 &= \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} \left(-\frac{2\phi^2 + 2\phi\psi}{\tan\Theta}\right)^3 d\psi d\phi
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{8}{\Phi\Psi \tan^3 \Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} (\phi^6 + 3\phi^5\psi + 3\phi^4\psi^2 + \phi^3\psi^3) d\psi d\phi \\
&= -\frac{16}{\Phi\Psi \tan^3 \Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_0^{\frac{\Psi}{2}} (\phi^6 + 3\phi^4\psi^2) d\psi d\phi \\
&= -\frac{16}{\Phi\Psi \tan^3 \Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} [\phi^6\psi + \phi^4\psi^3]_0^{\frac{\Psi}{2}} d\phi = -\frac{8}{\Phi\Psi \tan^3 \Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \left(\phi^6\Psi + \frac{\phi^4\Psi^3}{4} \right) d\phi \\
&= -\frac{1}{\Phi \tan^3 \Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} (8\phi^6 + 2\phi^4\Psi^2) d\phi = -\frac{1}{\Phi \tan^3 \Theta} \left[\frac{8\phi^7}{7} + \frac{2\phi^5\Psi^2}{5} \right]_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \\
&= -\frac{1}{\Phi \tan^3 \Theta} \left(\frac{\Phi^7}{7 \times 8} + \frac{\Phi^5\Psi^2}{5 \times 8} \right) = -\frac{1}{\tan^3 \Theta} \left(\frac{\Phi^6}{56} + \frac{\Phi^4\Psi^2}{40} \right) \tag{7.2.5.A.4}
\end{aligned}$$

となるから、3階キュムラント $(\kappa_3)_E$ は、

$$\begin{aligned}
(\kappa_3)_E &= \langle z^3 \rangle - 3\langle z^2 \rangle \langle z \rangle + 2\langle z \rangle^3 \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} z^3 w_E(z) dz - 3 \left[\int_{-\infty}^{\infty} z^2 w_E(z) dz \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} z w_E(z) dz \right] + 2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} z w_E(z) dz \right]^3 \\
&= -\frac{1}{\tan^3 \Theta} \left(\frac{\Phi^6}{56} + \frac{\Phi^4\Psi^2}{40} \right) - 3 \left[\frac{1}{\tan^2 \Theta} \left(\frac{\Phi^4}{20} + \frac{\Phi^2\Psi^2}{36} \right) \right] \left(-\frac{\Phi^2}{6 \tan \Theta} \right) + 2 \left(-\frac{\Phi^2}{6 \tan \Theta} \right)^3 \\
&= -\frac{1}{\tan^3 \Theta} \left(\frac{\Phi^6}{56} + \frac{\Phi^4\Psi^2}{40} - \frac{\Phi^6}{40} - \frac{\Phi^4\Psi^2}{72} + \frac{\Phi^6}{108} \right) \\
&= -\frac{1}{\tan^3 \Theta} \left(\frac{\Phi^6}{8 \times 7} + \frac{\Phi^4\Psi^2}{8 \times 5} - \frac{\Phi^6}{8 \times 5} - \frac{\Phi^4\Psi^2}{8 \times 9} + \frac{\Phi^6}{4 \times 27} \right) \\
&= -\frac{1}{\tan^3 \Theta} \left[\frac{(135 - 189 + 70)\Phi^6}{8 \times 27 \times 5 \times 7} + \frac{(9 - 5)\Phi^4\Psi^2}{8 \times 9 \times 5} \right] \\
&= -\frac{1}{\tan^3 \Theta} \left(\frac{2\Phi^6}{27 \times 5 \times 7} + \frac{\Phi^4\Psi^2}{2 \times 9 \times 5} \right) = -\frac{1}{\tan^3 \Theta} \left(\frac{2\Phi^6}{945} + \frac{\Phi^4\Psi^2}{90} \right) \\
&= -\frac{2\Phi^6}{945 \tan^3 \Theta} \left(1 + \frac{21\Psi^2}{2\Phi^2} \right) \tag{7.2.5.A.5}
\end{aligned}$$

となる。

また、4階^{べき}平均 $\langle z^4 \rangle$ は

$$\begin{aligned}
\langle z^4 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} z^4 \omega_E(z) dz = \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} z^4 \delta \left(z + \frac{2\phi^2 + 2\phi\psi}{\tan \Theta} \right) d\psi d\phi dz \\
&= \frac{1}{\Phi\Psi} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} \left(-\frac{2\phi^2 + 2\phi\psi}{\tan \Theta} \right)^4 d\psi d\phi \\
&= \frac{16}{\Phi\Psi \tan^4 \Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} (\phi^8 + 4\phi^7\psi + 6\phi^6\psi^2 + 4\phi^5\psi^3 + \phi^4\psi^4) d\psi d\phi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{32}{\Phi\Psi \tan^4 \Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \left[\phi^8 \psi + 2\phi^6 \psi^3 + \frac{\phi^4 \psi^5}{5} \right]_0^{\frac{\Psi}{2}} d\phi = \frac{32}{\Phi\Psi \tan^4 \Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \left(\frac{\phi^8 \Psi}{2} + \frac{\phi^6 \Psi^3}{4} + \frac{\phi^4 \Psi^3}{160} \right) d\phi \\
&= \frac{1}{\Phi \tan^4 \Theta} \int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}} \left(16\phi^8 + 8\phi^6 \Psi^2 + \frac{\phi^4 \Psi^4}{5} \right) d\phi = \frac{2}{\Phi \tan^4 \Theta} \left[\frac{16\phi^9}{9} + \frac{8\phi^7 \Psi^2}{7} + \frac{\phi^5 \Psi^4}{25} \right]_0^{\frac{\Phi}{2}} \\
&= \frac{1}{\Phi \tan^4 \Theta} \left(\frac{\Phi^9}{16 \times 9} + \frac{\Phi^7 \Psi^2}{8 \times 7} + \frac{\Phi^5 \Psi^4}{16 \times 25} \right) = \frac{\Phi^4}{\tan^4 \Theta} \left(\frac{\Phi^4}{16 \times 9} + \frac{\Phi^2 \Psi^2}{8 \times 7} + \frac{\Psi^4}{16 \times 25} \right) \quad (7.2.A.5.6)
\end{aligned}$$

となるから、4階キュムラント $(\kappa_4)_E$ は

$$\begin{aligned}
(\kappa_4)_E &= \langle z^4 \rangle - 4\langle z^3 \rangle \langle z \rangle - 3\langle z^2 \rangle^2 + 12\langle z^2 \rangle \langle z \rangle^2 - 6\langle z \rangle^4 \\
&= \frac{\Phi^4}{\tan^4 \Theta} \left(\frac{\Phi^4}{16 \times 9} + \frac{\Phi^2 \Psi^2}{8 \times 7} + \frac{\Psi^4}{16 \times 25} \right) \\
&\quad - 4 \left[-\frac{1}{\tan^3 \Theta} \left(\frac{\Phi^6}{56} + \frac{\Phi^4 \Psi^2}{40} \right) \right] \left(-\frac{\Phi^2}{6 \tan \Theta} \right) - 3 \left[\frac{1}{\tan^2 \Theta} \left(\frac{\Phi^4}{20} + \frac{\Phi^2 \Psi^2}{36} \right) \right]^2 \\
&\quad + 12 \left[\frac{1}{\tan^2 \Theta} \left(\frac{\Phi^4}{20} + \frac{\Phi^2 \Psi^2}{36} \right) \right] \left(-\frac{\Phi^2}{6 \tan \Theta} \right)^2 - 6 \left(-\frac{\Phi^2}{6 \tan \Theta} \right)^4 \\
&= \frac{\Phi^4}{\tan^4 \Theta} \left(\frac{\Phi^4}{16 \times 9} + \frac{\Phi^2 \Psi^2}{8 \times 7} + \frac{\Psi^4}{16 \times 25} \right) \\
&\quad + \frac{\Phi^4}{\tan^4 \Theta} \left(-\frac{\Phi^4}{4 \times 3 \times 7} - \frac{\Phi^2 \Psi^2}{4 \times 3 \times 5} \right) - \frac{3\Phi^4}{\tan^4 \Theta} \left(\frac{\Phi^2}{4 \times 5} + \frac{\Psi^2}{4 \times 9} \right)^2 \\
&\quad + \frac{\Phi^4}{\tan^2 \Theta} \left(\frac{\Phi^4}{4 \times 3 \times 5} + \frac{\Phi^2 \Psi^2}{4 \times 27} \right) - \frac{\Phi^8}{8 \times 27 \tan^4 \Theta} \\
&= \frac{\Phi^4}{\tan^4 \Theta} \left(\frac{\Phi^4}{16 \times 9} + \frac{\Phi^2 \Psi^2}{8 \times 7} + \frac{\Psi^4}{16 \times 25} \right) \\
&\quad + \frac{\Phi^4}{\tan^4 \Theta} \left(-\frac{\Phi^4}{4 \times 3 \times 7} - \frac{\Phi^2 \Psi^2}{4 \times 3 \times 5} \right) - \frac{\Phi^4}{\tan^4 \Theta} \left(\frac{3\Phi^2}{16 \times 25} + \frac{\Phi^2 \Psi^2}{8 \times 3 \times 5} + \frac{\Psi^4}{16 \times 27} \right) \\
&\quad + \frac{\Phi^4}{\tan^2 \Theta} \left(\frac{\Phi^4}{4 \times 3 \times 5} + \frac{\Phi^2 \Psi^2}{4 \times 27} \right) - \frac{\Phi^8}{8 \times 27 \tan^4 \Theta} \\
&= \frac{\Phi^8}{16 \times 9 \tan^4 \Theta} + \frac{\Phi^6 \Psi^2}{8 \times 7 \tan^4 \Theta} + \frac{\Phi^4 \Psi^4}{16 \times 25 \tan^4 \Theta} \\
&\quad - \frac{\Phi^8}{4 \times 3 \times 7 \tan^4 \Theta} - \frac{\Phi^6 \Psi^2}{4 \times 3 \times 5 \tan^4 \Theta} - \frac{3\Phi^8}{16 \times 25 \tan^4 \Theta} - \frac{\Phi^6 \Psi^2}{8 \times 3 \times 5 \tan^4 \Theta} - \frac{\Phi^4 \Psi^4}{16 \times 27 \tan^4 \Theta} \\
&\quad + \frac{\Phi^8}{4 \times 3 \times 5 \tan^4 \Theta} + \frac{\Phi^6 \Psi^2}{4 \times 27 \tan^4 \Theta} - \frac{\Phi^8}{8 \times 27 \tan^4 \Theta} \\
&= \frac{\Phi^8}{16 \times 9 \tan^4 \Theta} - \frac{\Phi^8}{4 \times 3 \times 7 \tan^4 \Theta} - \frac{3\Phi^8}{16 \times 25 \tan^4 \Theta} + \frac{\Phi^8}{4 \times 3 \times 5 \tan^4 \Theta} - \frac{\Phi^8}{8 \times 27 \tan^4 \Theta} \\
&\quad + \frac{\Phi^6 \Psi^2}{8 \times 7 \tan^4 \Theta} - \frac{\Phi^6 \Psi^2}{4 \times 3 \times 5 \tan^4 \Theta} - \frac{\Phi^6 \Psi^2}{8 \times 3 \times 5 \tan^4 \Theta} + \frac{\Phi^6 \Psi^2}{4 \times 27 \tan^4 \Theta} \\
&\quad + \frac{\Phi^4 \Psi^4}{16 \times 25 \tan^4 \Theta} - \frac{\Phi^4 \Psi^4}{16 \times 27 \tan^4 \Theta}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\Phi^8 (3 \times 25 \times 7 - 4 \times 9 \times 25 - 81 \times 7 + 4 \times 9 \times 5 \times 7 - 2 \times 25 \times 7)}{16 \times 27 \times 25 \times 7 \tan^4 \Theta} \\
&\quad + \frac{\Phi^6 \Psi^2 (27 \times 5 - 2 \times 9 \times 7 - 9 \times 7 + 2 \times 5 \times 7)}{8 \times 27 \times 5 \times 7 \tan^4 \Theta} \\
&\quad + \frac{\Phi^4 \Psi^4 (27 - 25)}{16 \times 27 \times 25 \tan^4 \Theta} \\
&= -\frac{32\Phi^8}{16 \times 81 \times 25 \times 7 \tan^4 \Theta} + \frac{16\Phi^6\Psi^2}{8 \times 27 \times 5 \times 7 \tan^4 \Theta} + \frac{2\Phi^4\Psi^4}{16 \times 27 \times 25 \tan^4 \Theta} \\
&= -\frac{2\Phi^8}{27 \times 25 \times 7 \tan^4 \Theta} + \frac{2\Phi^6\Psi^2}{27 \times 5 \times 7 \tan^4 \Theta} + \frac{\Phi^4\Psi^4}{8 \times 27 \times 25 \tan^4 \Theta} \\
&= -\frac{1}{\tan^4 \Theta} \left(\frac{2\Phi^8}{4725} - \frac{2\Phi^6\Psi^2}{945} - \frac{\Phi^4\Psi^4}{5400} \right) = -\frac{2\Psi^8}{4725 \tan^4 \Theta} \left(1 - \frac{5\Psi^2}{\Phi^2} - \frac{7\Psi^4}{16\Phi^4} \right) \quad (7.2.5.A.7)
\end{aligned}$$

となる。 (↔)

(補足 7.2.6.A) 安直二段階逆畳込処理 (↔)

観測される強度データ $h(x)$ が、本質的な (正しい) 強度図形 $f(x)$ と、何らかの装置函数 $g(x)$ との たみこみ 畳込 convolution として表される時に、以下の関係が成立する。

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz \quad (7.2.6.A.1)$$

このときに強度データの **フーリエ変換** Fourier transform $\mathfrak{H}(\xi)$ は、

$$\begin{aligned}
\mathfrak{H}(\xi) &= \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{2\pi i \xi x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz e^{2\pi i \xi x} dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) e^{2\pi i \xi x} dx f(y) g(z) dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \xi (y+z)} f(y) g(z) dy dz \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} f(y) e^{2\pi i \xi y} dy \int_{-\infty}^{\infty} g(z) e^{2\pi i \xi z} dz \quad (7.2.6.A.2)
\end{aligned}$$

と変形できる (“ \mathfrak{H} ”の字形は“H”のフラクトゥール (亀甲文字) 表記)。この式変形には、任意の函数 $f(x)$ に対して

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0) \quad (7.2.6.A.3)$$

の関係が成立することを用いた。

函数 $f(x)$ と $g(x)$ のフーリエ変換をそれぞれ

$$\mathfrak{F}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{2\pi i \xi x} dx \quad (7.2.6.A.4)$$

$$\mathfrak{G}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i \xi x} dx \quad (7.2.6.A.5)$$

とすれば、式 (7.2.6.A.2)、式 (7.2.6.A.4)、式 (7.2.6.A.5) から、

$$\mathfrak{H}(\xi) = \mathfrak{F}(\xi) \mathfrak{G}(\xi) \quad (7.2.6.A.6)$$

の関係が成立する。つまり、畳込のフーリエ変換は、成分函数のフーリエ変換の積に等しい。この関係は **畳込定理 convolution theorem** と呼ばれる。

フーリエ変換 Fourier transform の逆変換は逆フーリエ変換 inverse Fourier transform と呼ばれ、以下の式で表される。

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{F}(\xi) e^{-2\pi i \xi x} d\xi \quad (7.2.6.A.7)$$

そこで、装置函数 $g(x)$ がわかっていれば、観測された強度データ $h(x)$ のフーリエ変換 $\mathfrak{H}(\xi)$ を装置函数 $g(x)$ のフーリエ変換 $\mathfrak{G}(\xi)$ で除した（割り算をした）値の逆フーリエ変換をとれば、本来は未知の「本質的な（正しい）強度図形 $f(x)$ 」が得られることになる。このことを数式で表現すれば、

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathfrak{H}(\xi)}{\mathfrak{G}(\xi)} e^{-2\pi i \xi x} d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} h(x') e^{2\pi i \xi x'} dx'}{\int_{-\infty}^{\infty} g(x') e^{2\pi i \xi x'} dx'} e^{-2\pi i \xi x} d\xi \quad (7.2.6.A.8)$$

となる。

しかし、現実はこの方法を使つてうまくいく行く例は稀である。 (↔)

(補足 7.2.6.B) モデルピーク形状函数 (↔)

式 (7.2.2.1)–(7.2.2.5) の二次近似赤道収差函数

$$\omega_E(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \Phi, \Psi) = \begin{cases} \frac{\tan \Theta}{\Phi \Psi} \ln \frac{\phi_U}{\phi_L} & [\Delta 2\Theta_{\min} < \Delta 2\Theta < \Delta 2\Theta_{\max}] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.2.2.1)$$

$$\phi_U = \min \left\{ \frac{\Phi}{2}, \frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}} \right\} \quad (7.2.2.2)$$

$$\phi_L = \max \left\{ \frac{\Psi}{4} - \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}}, -\frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}} \right\} \quad (7.2.2.3)$$

$$\Delta 2\Theta_{\min} = -\frac{\Phi \Psi + \Phi^2}{2 \tan \Theta} \quad (7.2.2.4)$$

$$\Delta 2\Theta_{\max} = \begin{cases} \frac{\Psi^2}{8 \tan \Theta} & [\Psi \leq 2\Phi] \\ \frac{-\Phi^2 + \Phi \Psi}{2 \tan \Theta} & [2\Phi < \Psi] \end{cases} \quad (7.2.2.5)$$

に対して、1階キュムラントが式 (7.2.5.1) :

$$\kappa_1 = -\frac{\Phi^2}{6 \tan \Theta} \quad (7.2.5.1)$$

のように表されるので、

$$\chi = \frac{12 \ln \sec \Theta}{\Phi^2} = -\frac{12 \ln \cos \Theta}{\Phi^2} \quad (7.2.6.B.1)$$

とすれば、

$$\frac{d\chi}{d2\Theta} = \frac{6 \tan \Theta}{\Phi^2} \Rightarrow \Delta \chi = \frac{6 \tan \Theta}{\Phi^2} \Delta 2\Theta \quad (7.2.6.B.2)$$

から、

$$\Delta 2\Theta = 2 \cot \Theta \Delta \chi = \frac{\Phi^2 \Delta \chi}{6 \tan \Theta} \quad (7.2.6.B.3)$$

となる。

$$w_E(\Delta \chi; \Theta, \Phi, \Psi) \Delta \chi = \omega_E(\Delta 2\Theta; \Theta, \Phi, \Psi) \Delta 2\Theta \quad (7.2.6.B.4)$$

の関係が成り立つ。また、 $\rho \equiv \Psi/\Phi$ を定義する。

$$\begin{aligned} w_E(\Delta \chi; \Phi, \Psi) &= \frac{d2\Theta}{d\chi} \omega_E(\Delta 2\Theta; \Theta, \Phi, \Psi) = \frac{\Phi^2}{6 \tan \Theta} \omega_E\left(\frac{\Phi^2 \Delta \chi}{6 \tan \Theta}; \Theta, \Phi, \Psi\right) \\ &= \frac{\Phi^2}{6 \tan \Theta} \begin{cases} \frac{\tan \Theta}{\Phi \Psi} \ln \frac{\phi_U}{\phi_L} & [\Delta 2\Theta_{\min} < \Delta 2\Theta < \Delta 2\Theta_{\max}] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \\ &= \begin{cases} \frac{1}{6\rho} \ln \frac{\phi_U}{\phi_L} & [\Delta \chi_{\min} < \Delta \chi < \Delta \chi_{\max}] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \end{aligned} \quad (7.2.6.B.5)$$

$$\Delta \chi_{\min} = \frac{6 \tan \Theta}{\Phi^2} \Delta 2\Theta_{\min} = \frac{6 \tan \Theta}{\Phi^2} \left(-\frac{\Phi^2 + \Phi \Psi}{2 \tan \Theta} \right) = -3(1 + \rho) \quad (7.2.6.B.6)$$

$$\Delta \chi_{\max} = \frac{6 \tan \Theta}{\Phi^2} \Delta 2\Theta_{\max} = \frac{6 \tan \Theta}{\Phi^2} \begin{cases} \frac{\Psi^2}{8 \tan \Theta} & [\Psi \leq 2\Phi] \\ \frac{-\Phi^2 + \Phi \Psi}{2 \tan \Theta} & [2\Phi < \Psi] \end{cases} = \begin{cases} 3\rho^2/4 & [\rho \leq 2] \\ -3(1 - \rho) & [2 < \rho] \end{cases} \quad (7.2.6.B.7)$$

$$\begin{aligned} \phi_L &= \max \left\{ \frac{\Psi}{4} - \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}}, -\frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}} \right\} \\ &= \max \left\{ \frac{\Psi}{4} - \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Phi^2 \Delta \chi}{12}}, -\frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Phi^2 \Delta \chi}{12}} \right\} \end{aligned} \quad (7.2.6.B.8)$$

$$\phi_U = \min \left\{ \frac{\Phi}{2}, \frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan \Theta}{2}} \right\} = \min \left\{ \frac{\Phi}{2}, \frac{\Psi}{4} + \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Phi^2 \Delta \chi}{12}} \right\} \quad (7.2.6.B.9)$$

となり、式(7.2.6.B.8)と式(7.2.6.B.9)に同じ定数をかけても式(7.2.6.B.5)は成立するので、

$$\phi_L = \max \left\{ \rho - \sqrt{\rho^2 - \frac{4\Delta \chi}{3}}, -\rho + \sqrt{\rho^2 - \frac{4\Delta \chi}{3}} \right\} \quad (7.2.6.B.10)$$

$$\phi_U = \min \left\{ 2, \rho + \sqrt{\rho^2 - \frac{4\Delta \chi}{3}} \right\} \quad (7.2.6.B.11)$$

としても良い。この函数の1階から4階のキュムラント k_1, k_2, k_3, k_4 は、

$$k_1 = -1 \quad (7.2.6.B.12)$$

$$k_2 = \frac{4}{5} + \rho^2 \quad (7.2.6.B.13)$$

$$k_3 = -\frac{16}{35} \left(1 + \frac{21\rho^2}{4} \right) \quad (7.2.6.B.14)$$

$$k_4 = -\frac{96}{175} \left(1 - 5\rho^2 - \frac{7\rho^4}{16} \right) \quad (7.2.6.B.15)$$

となる (Ida, 2021)。 (↔)

(補足 7.2.6.C) 安直二段階逆畳込的处理の具体的な手順, 一段階目 (↔)

粉末回折強度データの横軸値が $\{2\Theta_0, 2\Theta_1, \dots, 2\Theta_{n-1}\}$, 縦軸 (強度) 値が $\{Y_0, Y_1, \dots, Y_{n-1}\}$ として与えられるとする。式 (7.2.6.9)

$$\chi_3(2\Theta) = k_3^{(1/3)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta)} \quad (7.2.6.9)$$

で表した積分は, $\chi_3(2\Theta_j) = (\chi_3)_j$ として, 以下の漸化式によって数値的に計算する。

$$(\chi_3)_0 = 0 \quad (7.2.6.C.1)$$

$$(\chi_3)_j = (\chi_3)_{j-1} + \frac{k_3^{(1/3)} (2\Theta_j - 2\Theta_{j-1})}{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta_j)} \quad (7.2.6.C.2)$$

装置取差形状モデル函数 $w_E(\chi)$ の三階キュムラント k_3 の値は, 式 (7.2.6.8)

$$k_3 = -\frac{16}{35} \left(1 + \frac{21\rho^2}{4} \right) \quad (7.2.6.8)$$

に示した。式 (7.2.6.C.2) で表されるような手法をとることは, 微分方程式の数値的な解法として**オイラー法 Euler method**を用いることを意味する。

式 (7.2.6.C.2) から,

$$\frac{d2\Theta}{d\chi_3} \approx \frac{2\Theta_j - 2\Theta_{j-1}}{(\chi_3)_j - (\chi_3)_{j-1}} \approx \frac{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta_j)}{k_3^{(1/3)}} \quad (7.2.6.C.3)$$

の関係が成立する。また式 (7.2.6.C.2) による横軸の $\{2\Theta_j\}$ から $\{(\chi_3)_j\}$ への変換にともなって, 強度データ $\{Y_0, Y_1, \dots, Y_{n-1}\}$ に対しては,

$$(\eta'_3)_j = \frac{d2\Theta}{d\chi_3} Y_j \approx \frac{2\Theta_j - 2\Theta_{j-1}}{(\chi_3)_j - (\chi_3)_{j-1}} Y_j \approx \frac{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta_j)}{k_3^{(1/3)}} Y_j \quad (7.2.6.C.4)$$

によって, $\{Y_j\}$ から $\{(\eta'_3)_j\}$ への尺度変換を施す。さらに幾何学的な補正係数を $f_{\text{corr}}(2\Theta)$ として,

$$(\eta_3)_j = (\eta'_3)_j f_{\text{corr}}(2\Theta_j) \quad (7.2.6.C.5)$$

とする。無偏光 (ランダム偏光) 光源で回折光学素子を用いない Bragg-Brentano 型粉末回折測定では, 幾何学的な補正係数 $f_{\text{corr}}(2\Theta_j)$ は

$$f_{\text{corr}}(2\Theta_j) = \frac{1 + \cos^2 2\Theta_j}{2 \sin \Theta_j \sin 2\Theta_j} \quad (7.2.6.C.6)$$

と表される。

式 (7.2.6.C.1)–(7.2.6.C.6) で表される処理によって, 尺度変換の施された横軸値 $\{(\chi_3)_0, (\chi_3)_1, \dots, (\chi_3)_{n-1}\}$ と縦軸値 $\{(\eta_3)_0, (\eta_3)_1, \dots, (\eta_3)_{n-1}\}$ を得る。

この時点で横軸値は等間隔になっていないので、間隔 $\{(\chi_3)_1 - (\chi_3)_0, (\chi_3)_2 - (\chi_3)_1, \dots, (\chi_3)_{n-1} - (\chi_3)_{n-2}\}$ のうち最小の間隔を求め、その半分の値を仮の標本化（サンプリング）間隔 $\Delta\chi_{\text{temp}}$ とする。つまり、

$$\Delta\chi_{\text{temp}} = \frac{1}{2} \max \{ (\chi_3)_j - (\chi_3)_{j-1} \} \quad (7.2.6.C.7)$$

とする。

χ_3 尺度での有効データ幅 $(\chi_3)_{n-1} - (\chi_3)_0$ に、ユーザーから χ_3 あるいは χ_1 の尺度で指定される余白領域の幅 $\Delta\chi_{\text{margin}}$ を加えて、仮の間隔 $\Delta\chi_{\text{temp}}$ で割って切り上げた値を仮の標本数 N_{temp} とする。

$$N_{\text{temp}} = \frac{(\chi_3)_{n-1} - (\chi_3)_0 + \Delta\chi_{\text{margin}}}{\Delta\chi_{\text{temp}}} \quad (7.2.6.C.8)$$

仮の標本数 N_{temp} を下回らず 2 の整数^{べき}で表される数を標本数 N とする。標本数 N の値は、

$$N = 2^m \quad (7.2.6.C.9)$$

$$m = \left\lceil \log_2 \frac{(\chi_3)_{n-1} - (\chi_3)_0 + \Delta\chi_{\text{margin}}}{\Delta\chi_{\text{temp}}} \right\rceil \quad (7.2.6.C.10)$$

のようにして決定できる。

また有効データ幅 $(\chi_3)_{n-1} - (\chi_3)_0$ に対応する標本数（有効標本数） N_{valid} を、

$$N_{\text{valid}} = \left\lceil \frac{[(\chi_3)_{n-1} - (\chi_3)_0] N}{(\chi_3)_{n-1} - (\chi_3)_0 + \Delta\chi_{\text{margin}}} \right\rceil \quad (7.2.6.C.11)$$

とする。標本間隔 $\Delta\chi$ を

$$\Delta\chi = \frac{(\chi_3)_{n-1} - (\chi_3)_0}{N_{\text{valid}} - 1} \quad (7.2.6.C.12)$$

とする。等間隔標本点

$$\chi_j = (\chi_3)_0 + j\Delta\chi \quad (j = 0, 1, \dots, N - 1) \quad (7.2.6.C.13)$$

のうち、有効領域 ($j = 0, 1, \dots, N_{\text{valid}} - 1$) に対する強度値 $\{\eta_j\}$ の値を、横軸値 $\{(\chi_3)_0, (\chi_3)_1, \dots, (\chi_3)_{n-1}\}$ と縦軸値 $\{(\eta_3)_0, (\eta_3)_1, \dots, (\eta_3)_{n-1}\}$ からの内挿（補間）interpolation により求める。

余白領域は三等分し、はじめの領域は $(\eta_3)_{n-1}$ の値で埋め、おわりの領域は $(\eta_3)_0$ の値で埋める。中間の領域は、直線で補間する。つまり、余白領域の強度を、

$$\eta_j = \begin{cases} (\eta_3)_{n-1} & \left[N_{\text{valid}} \leq j < \frac{2N_{\text{valid}} + N}{3} \right] \\ \frac{3[(N-j)(\eta_3)_0 + (j - N_{\text{valid}})(\eta_3)_{n-1}]}{N - N_{\text{valid}}} & \left[\frac{2N_{\text{valid}} + N}{3} \leq j < \frac{N_{\text{valid}} + 2N}{3} \right] \\ (\eta_3)_0 & \left[\frac{N_{\text{valid}} + 2N}{3} \leq j < N \right] \end{cases} \quad (7.2.6.C.14)$$

のように埋めることにする。

横軸値 $\{\chi_j\}$ と縦軸値 $\{\eta_j\}$ で表される等間隔データに対して、式 (7.2.6.1)–(7.2.6.6)

$$w_E(x; \Phi, \Psi) = \begin{cases} \frac{2}{\rho} \ln \frac{\phi_U}{\phi_L} & [x_{\min} < x < x_{\max}] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (7.2.6.1)$$

$$\phi_U = \min \left\{ 2, \rho + \sqrt{\rho^2 - 16x} \right\} \quad (7.2.6.2)$$

$$\phi_L = \max \left\{ \rho - \sqrt{\rho^2 - 16x}, -\rho + \sqrt{\rho^2 - 16x} \right\} \quad (7.2.6.3)$$

$$x_{\min} = -\frac{1+\rho}{4} \quad (7.2.6.4)$$

$$x_{\max} = \begin{cases} \frac{\rho^2}{16} & [\rho \leq 2] \\ \frac{-1+\rho}{4} & [2 < \rho] \end{cases} \quad (7.2.6.5)$$

$$\rho \equiv \frac{\Psi}{\Phi} \quad (7.2.6.6)$$

で表される装置取差形状モデル函数を使って, $w_E(\chi_3 - 1; \Phi, \Psi) = w_E(\chi_3; \Phi, \Psi) * \delta(\chi_3 - 1)$ について逆畳込的な処理を施す。

数値的な方法で $\{\eta_j\}$ の離散フーリエ変換 $\mathfrak{Y}_k = \mathfrak{Y}(\xi_k)$ と函数 $w_E(x - 1; \Phi, \Psi)$ の離散フーリエ変換

$(\mathfrak{W}_E)_k = \mathfrak{W}_E(\xi_k)$ を

$$\mathfrak{Y}_k = \mathfrak{Y}(\xi_k) = \sum_{j=0}^{N-1} \eta_j \exp \left[2\pi i \xi_k (\chi_j - 1) \right] \quad (7.2.6.C.15)$$

$$(\mathfrak{W}_E)_k = \mathfrak{W}_E(\xi_k) = \sum_{j=0}^{N-1} w_E(\chi_j - 1; \Phi, \Psi) \exp \left[2\pi i \xi_k (\chi_j - 1) \right] \quad (7.2.6.C.16)$$

$$\xi_k = \frac{k}{N\Delta\chi} \quad \left(k = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} \right) \quad (7.2.6.C.17)$$

のようにして求める。

逆畳込的な処理後の強度データのフーリエ変換 \mathfrak{Z}_k は

$$\mathfrak{Z}_k = \frac{\mathfrak{Y}_k |\mathfrak{W}_k|}{\mathfrak{M}_k} \quad (7.2.6.C.18)$$

として求められる。

逆畳込的な処理後強度のフーリエ変換 \mathfrak{Z}_k について, 離散逆フーリエ変換を計算する。

$$\zeta_j = \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2}^{N/2} \mathfrak{Z}_k \exp(-2\pi i \xi_k \chi_j) \quad (7.2.6.C.19)$$

等間隔標本位置 $\{\chi_j\}$ での逆畳込的な処理後強度の値 $\{\zeta_j\}$ から, 補間により横軸値 $\{(\chi_3)_0, (\chi_3)_1, \dots, (\chi_3)_{n-1}\}$ に対する縦軸値 $\{(\zeta_3)_0, (\zeta_3)_1, \dots, (\zeta_3)_{n-1}\}$ を得る。

幾何学的な補正係数を $f_{\text{corr}}(2\Theta)$ として,

$$(\zeta'_3)_j = \frac{(\zeta_3)_j}{f_{\text{corr}}(2\Theta_j)} \quad (j = 0, 1, \dots, n-1) \quad (7.2.6.C.20)$$

とする。逆畳込的な処理後の強度データ $\{Z_j\}$ ($j = 0, 1, \dots, n-1$) は

$$Z_j = \frac{d\chi_3}{d2\Theta} (\zeta'_3)_j \approx \frac{(\chi_3)_j - (\chi_3)_{j-1}}{2\Theta_j - 2\Theta_{j-1}} (\zeta'_3)_j \approx \frac{k_3^{(1/3)}}{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta_j)} (\zeta'_3)_j \quad (7.2.6.C.21)$$

として計算される。 (\leftrightarrow)

(補足 7.2.6.D) 安直二段階逆畳込的处理の具体的な手順, 二段階目 (↔)

粉末回折強度データの横軸値が $\{2\Theta_0, 2\Theta_1, \dots, 2\Theta_{n-1}\}$, 縦軸 (強度) 値が $\{Y_0, Y_1, \dots, Y_{n-1}\}$ として与えられるとする。式 (7.2.6.10)

$$\chi_1(2\Theta) = k_1 \int \frac{d2\Theta}{\kappa_1(2\Theta)} \quad (7.2.6.10)$$

で表した積分は, $\chi_1(2\Theta_j) = (\chi_1)_j$ として, 以下の漸化式によって数値的に計算する。

$$(\chi_1)_0 = 0 \quad (7.2.6.D.1)$$

$$(\chi_1)_j = (\chi_1)_{j-1} + \frac{k_1 (2\Theta_j - 2\Theta_{j-1})}{\kappa_1(2\Theta_j)} \quad (7.2.6.D.2)$$

装置収差形状モデル函数 $w_E(\chi)$ の一階キュムラント k_1 の値は, 式 (7.2.6.7)

$$k_1 = -1 \quad (7.2.6.7)$$

に示した。

式 (7.2.6.D.2) から,

$$\frac{d2\Theta}{d\chi_1} \approx \frac{2\Theta_j - 2\Theta_{j-1}}{(\chi_1)_j - (\chi_1)_{j-1}} \approx \frac{\kappa_1(2\Theta_j)}{k_1} \quad (7.2.6.D.3)$$

の関係が成立する。また式 (7.2.6.D.2) による横軸の $\{2\Theta_j\}$ から $\{(\chi_1)_j\}$ への変換にともなって, 強度データ $\{Y_0, Y_1, \dots, Y_{n-1}\}$ に対しては,

$$(\eta'_1)_j = \frac{d2\Theta}{d\chi_1} Y_j \approx \frac{2\Theta_j - 2\Theta_{j-1}}{(\chi_1)_j - (\chi_1)_{j-1}} Y_j \approx \frac{\kappa_1(2\Theta_j)}{k_1} Y_j \quad (7.2.6.D.4)$$

によって, $\{Y_j\}$ から $\{(\eta'_1)_j\}$ への尺度変換を施す。さらに幾何学的な補正係数を $f_{\text{corr}}(2\Theta)$ として,

$$(\eta_1)_j = (\eta'_1)_j f_{\text{corr}}(2\Theta_j) \quad (7.2.6.D.5)$$

とする。無偏光 (ランダム偏光) 光源で回折光学素子を用いない Bragg-Brentano 型粉末回折測定では, 幾何学的な補正係数 $f_{\text{corr}}(2\Theta_j)$ は

$$f_{\text{corr}}(2\Theta_j) = \frac{1 + \cos^2 2\Theta_j}{2 \sin \Theta_j \sin 2\Theta_j} \quad (7.2.6.D.6)$$

と表される。

式 (7.2.6.D.1)–(7.2.6.D.6) で表される処理によって, 尺度変換の施された横軸値 $\{(\chi_1)_0, (\chi_1)_1, \dots, (\chi_1)_{n-1}\}$ と縦軸値 $\{(\eta_1)_0, (\eta_1)_1, \dots, (\eta_1)_{n-1}\}$ を得る。

この時点で横軸値は等間隔になっていないので, 間隔 $\{(\chi_1)_1 - (\chi_1)_0, (\chi_1)_2 - (\chi_1)_1, \dots, (\chi_1)_{n-1} - (\chi_1)_{n-2}\}$ のうち最小の間隔を求め, その半分の値を仮の標本化 (サンプリング) 間隔 $\Delta\chi_{\text{temp}}$ とする。つまり,

$$\Delta\chi_{\text{temp}} = \frac{1}{2} \max \{ (\chi_1)_j - (\chi_1)_{j-1} \} \quad (7.2.6.D.7)$$

χ_1 尺度での有効データ幅 $(\chi_1)_{n-1} - (\chi_1)_0$ に, ユーザーから χ_3 あるいは χ_1 の尺度で指定される余白領域の幅 $\Delta\chi_{\text{margin}}$ を加えて, 仮の間隔 $\Delta\chi_{\text{temp}}$ で割って切り上げた値を仮の標本数 N_{temp} とする。

$$N_{\text{temp}} = \frac{(\chi_1)_{n-1} - (\chi_1)_0 + \Delta\chi_{\text{margin}}}{\Delta\chi_{\text{temp}}} \quad (7.2.6.D.8)$$

仮の標本数 N_{temp} を下回らず^{べき}2の整数幂で表される数を標本数 N とする。

$$N = 2^m \quad (7.2.6.D.9)$$

$$m = \left\lceil \log_2 N_{\text{temp}} \right\rceil = \left\lceil \log_2 \frac{(\chi_1)_{n-1} - (\chi_1)_0 + \Delta\chi_{\text{margin}}}{\Delta\chi_{\text{temp}}} \right\rceil \quad (7.2.6.D.10)$$

また有効データ幅 $(\chi_1)_{n-1} - (\chi_1)_0$ に対応する標本数（有効標本数） N_{valid} を、

$$N_{\text{valid}} = \left\lceil \frac{[(\chi_1)_{n-1} - (\chi_1)_0] N}{(\chi_1)_{n-1} - (\chi_1)_0 + \Delta\chi_{\text{margin}}} \right\rceil \quad (7.2.6.D.11)$$

とする。標本間隔 $\Delta\chi$ を

$$\Delta\chi = \frac{(\chi_1)_{n-1} - (\chi_1)_0}{N_{\text{valid}} - 1} \quad (7.2.6.D.12)$$

とする。等間隔標本点

$$\chi_j = (\chi_1)_0 + j\Delta\chi \quad (j = 0, 1, \dots, N-1) \quad (7.2.6.D.13)$$

のうち、有効領域 ($j = 0, 1, \dots, N_{\text{valid}} - 1$) に対する強度値 $\{\eta_j\}$ の値を、横軸値 $\{(\chi_1)_0, (\chi_1)_1, \dots, (\chi_1)_{n-1}\}$ と縦軸値 $\{(\eta_1)_0, (\eta_1)_1, \dots, (\eta_1)_{n-1}\}$ からの内挿（補間）interpolation により求める。

余白領域の強度は、

$$\eta_j = \begin{cases} (\eta_1)_{n-1} & \left[N_{\text{valid}} \leq j < \frac{2N_{\text{valid}} + N}{3} \right] \\ \frac{3[(N-j)(\eta_1)_0 + (j - N_{\text{valid}})(\eta_1)_{n-1}]}{N - N_{\text{valid}}} & \left[\frac{2N_{\text{valid}} + N}{3} \leq j < \frac{N_{\text{valid}} + 2N}{3} \right] \\ (\eta_1)_0 & \left[\frac{N_{\text{valid}} + 2N}{3} \leq j < N \right] \end{cases} \quad (7.2.6.D.14)$$

として埋める。

横軸値 $\{\chi_j\}$ と縦軸値 $\{\eta_j\}$ で表される等間隔データに対して、ディラックのデルタ関数を -1 シフトした関数 $\delta(\chi_3 + 1)$ について逆畳込的な処理を施す。

数値的な方法で $\{\eta_j\}$ の離散フーリエ変換 $\mathfrak{Y}_k = \mathfrak{Y}(\xi_k)$ と関数 $\delta(x + 1)$ の離散フーリエ変換 $(\mathfrak{B}_E)_k = \mathfrak{B}_E(\xi_k)$ を

$$\mathfrak{Y}_k = \mathfrak{Y}(\xi_k) = \sum_{j=0}^{N-1} \eta_j \exp \left[2\pi i \xi_k (\chi_j - 1) \right] \quad (7.2.6.D.15)$$

$$(\mathfrak{B}_E)_k = \mathfrak{B}_E(\xi_k) = \exp(-2\pi i \xi_k) \quad (7.2.6.D.16)$$

$$\xi_k = \frac{k}{N\Delta\chi} \quad \left(k = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} \right) \quad (7.2.6.D.17)$$

のようにして求める。

逆畳込的な処理後の強度データのフーリエ変換 \mathfrak{Z}_k は

$$\mathfrak{Z}_k = \frac{\mathfrak{Y}_k | \mathfrak{B}_k |}{\mathfrak{M}_k} = \mathfrak{Y}_k \exp(2\pi i \xi_k) \quad (7.2.6.D.18)$$

として求められる。

逆畳込の処理後強度のフーリエ変換 \mathfrak{Z}_k について、離散逆フーリエ変換を計算する。

$$\zeta_j = \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2}^{N/2} \mathfrak{Z}_k \exp(-2\pi i \xi_k \chi_j) \quad (7.2.6.D.19)$$

等間隔標本位置 $\{\chi_j\}$ での逆畳込の処理後強度の値 $\{\zeta_j\}$ から、補間により横軸値 $\{(\chi_1)_0, (\chi_1)_1, \dots, (\chi_1)_{n-1}\}$ に対する縦軸値 $\{(\zeta_1)_0, (\zeta_1)_1, \dots, (\zeta_1)_{n-1}\}$ を得る。

幾何学的な補正係数を $f_{\text{corr}}(2\Theta)$ として、

$$(\zeta'_1)_j = \frac{(\zeta_1)_j}{f_{\text{corr}}(2\Theta_j)} \quad (j = 0, 1, \dots, n-1) \quad (7.2.6.D.20)$$

とする。逆畳込の処理後の強度データ $\{Z_j\}$ ($j = 0, 1, \dots, n-1$) は

$$Z_j = \frac{d\chi_1}{d2\Theta} (\zeta'_1)_j \approx \frac{(\chi_1)_j - (\chi_1)_{j-1}}{2\Theta_j - 2\Theta_{j-1}} (\zeta'_1)_j \approx \frac{k_1}{\kappa_1(2\Theta_j)} (\zeta'_1)_j \quad (7.2.6.D.21)$$

として計算される。 ([↔](#))

(補足 7.2.7.A) 畳込におけるキュムラントの可加算性 ([↔](#))

畳込におけるキュムラントの可加算性 (additivity) とは、「畳込のキュムラントは成分関数のキュムラントの和に等しい」と言う関係である。この関係は以下のように証明できる。関数 $f(x)$ と関数 $g(x)$ の畳込を $h(x)$ とすれば、

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz \quad (7.2.7.A.1)$$

と表されることから、関数 $f(x)$ と $g(x)$, $h(x)$ のキュムラント母関数 (cumulant generating function) をそれぞれ $K^{(f)}(t)$, $K^{(g)}(t)$, $K^{(h)}(t)$ とすれば、

$$\begin{aligned} K^{(h)}(t) &= \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{tx} h(x) dx = \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{tx} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz dx \\ &= \ln \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{t(y+z)} f(y) g(z) dy dz = \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{ty} f(y) dy \int_{-\infty}^{\infty} e^{tz} g(z) dz = K^{(f)}(t) + K^{(g)}(t) \end{aligned} \quad (7.2.7.A.2)$$

となる。 ([↔](#))

(補足 7.2.7.B) キュムラントの尺度不変性 ([↔](#))

キュムラントの尺度不変性 (scale invariance) とは、還元キュムラント $\kappa_k^{(1/k)} \equiv \text{sign}(\kappa_k) |\kappa_k|^{1/k}$ を定義した場合

に、 $\rho_{k/k'} \equiv \frac{\kappa_k^{(1/k)}}{\kappa_{k'}^{(1/k'')}}$ の値が尺度によらず一定になることを意味する。 ([↔](#))

(補足 7.2.7.C) 二段階逆畳込の処理のための尺度変換 ([↔](#))

式 [\(7.2.7.10\)](#)–[\(7.2.7.12\)](#) に示したように、尺度 $\chi^{(+)}$ と $\chi^{(-)}$ とは

$$\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} = \pm \frac{k_1}{\kappa_1^{(\pm)}(2\Theta)} = \pm \frac{k_3^{1/3}}{\kappa_3^{(1/3)(\pm)}(2\Theta)} \quad (7.2.7.10)$$

$$\kappa_1^{(+)}(2\Theta) + \kappa_1^{(-)}(2\Theta) = \kappa_1(2\Theta) \quad (7.2.7.11)$$

$$\kappa_3^{(+)}(2\Theta) + \kappa_3^{(-)}(2\Theta) = \kappa_3(2\Theta) \quad (7.2.7.12)$$

の関係を満たすものとする。 $\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} = c_{\pm}$ と書き換えれば、

$$\kappa_1^{(\pm)} = \pm \frac{k_1}{c_{\pm}} \quad (7.2.7.C.1)$$

$$\kappa_3^{(\pm)} = \pm \frac{k_3}{c_{\pm}^3} \quad (7.2.7.C.2)$$

$$k_1 \left(\frac{1}{c_+} - \frac{1}{c_-} \right) = \kappa_1 \quad (7.2.7.C.3)$$

$$k_3 \left(\frac{1}{c_+^3} - \frac{1}{c_-^3} \right) = \kappa_3 \quad (7.2.7.C.4)$$

となる。式 (7.2.7.C.4) を式 (7.2.7.C.3) で除せば

$$\frac{k_3}{k_1} \left(\frac{1}{c_+^2} + \frac{1}{c_+c_-} + \frac{1}{c_-^2} \right) = \frac{\kappa_3}{\kappa_1} \Rightarrow \frac{1}{c_+^2} + \frac{1}{c_+c_-} + \frac{1}{c_-^2} = \frac{k_1\kappa_3}{k_3\kappa_1} \quad (7.2.7.C.5)$$

となり、式 (7.2.7.C.3) から

$$\frac{1}{c_+} - \frac{1}{c_-} = \frac{\kappa_1}{k_1} \Rightarrow \frac{1}{c_+} = \frac{\kappa_1}{k_1} + \frac{1}{c_-} \quad (7.2.7.C.6)$$

を式 (7.2.7.C.5) に代入すれば

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\kappa_1}{k_1} + \frac{1}{c_-} \right)^2 + \left(\frac{\kappa_1}{k_1} + \frac{1}{c_-} \right) \frac{1}{c_-} + \frac{1}{c_-^2} = \frac{k_1\kappa_3}{k_3\kappa_1} \Rightarrow \frac{\kappa_1^2}{k_1^2} + \frac{2\kappa_1}{k_1c_-} + \frac{1}{c_-^2} + \frac{\kappa_1}{k_1c_-} + \frac{1}{c_-^2} + \frac{1}{c_-^2} - \frac{k_1\kappa_3}{k_3\kappa_1} = 0 \\ & \Rightarrow \frac{3}{c_-^2} + \frac{3\kappa_1}{k_1c_-} + \frac{\kappa_1^2}{k_1^2} - \frac{k_1\kappa_3}{k_3\kappa_1} = 0 \Rightarrow 3 \left(\frac{1}{c_-} + \frac{\kappa_1}{2k_1} \right)^2 - \frac{3\kappa_1^2}{4k_1^2} + \frac{\kappa_1^2}{k_1^2} - \frac{k_1\kappa_3}{k_3\kappa_1} = 0 \\ & \Rightarrow 3 \left(\frac{1}{c_-} + \frac{\kappa_1}{2k_1} \right)^2 + \frac{\kappa_1^2}{4k_1^2} - \frac{k_1\kappa_3}{k_3\kappa_1} = 0 \Rightarrow \left(\frac{1}{c_-} + \frac{\kappa_1}{2k_1} \right)^2 = \frac{k_1\kappa_3}{3k_3\kappa_1} - \frac{\kappa_1^2}{12k_1^2} \\ & \Rightarrow \frac{1}{c_-} = -\frac{\kappa_1}{2k_1} \pm \sqrt{\frac{k_1\kappa_3}{3k_3\kappa_1} - \frac{\kappa_1^2}{12k_1^2}} \end{aligned} \quad (7.2.7.C.7)$$

となる。 $\chi^{(-)}$ は単調増加関数であり、 $c_- = d\chi_-/d2\Theta > 0$ から

$$\begin{aligned} \frac{1}{c_-} &= -\frac{\kappa_1}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3}{3k_3\kappa_1} - \frac{\kappa_1^2}{12k_1^2}} \Rightarrow \frac{1}{c_-} = -\frac{\kappa_1}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3}{3k_3\kappa_1} - \frac{\kappa_1^2}{12k_1^2}} \\ & \Rightarrow \frac{d\chi^{(-)}}{d2\Theta} = c_- = \left[-\frac{\kappa_1}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3}{3k_3\kappa_1} - \frac{\kappa_1^2}{12k_1^2}} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (7.2.7.C.8)$$

また式 (7.2.7.C.6) から、

$$\frac{d\chi^{(+)}}{d2\Theta} = c_+ = \left[\frac{\kappa_1}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3}{3k_3\kappa_1} - \frac{\kappa_1^2}{12k_1^2}} \right]^{-1} \quad (7.2.7.C.9)$$

となる。式 (7.2.7.C.8) と式 (7.2.7.C.9) をまとめて

$$\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} = \left[\pm \frac{\kappa_1(2\Theta)}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3(2\Theta)}{3k_3\kappa_1(2\Theta)} - \frac{\kappa_1^2(2\Theta)}{12k_1^2}} \right]^{-1} \quad (7.2.7.C.10)$$

となる。 (↩)

参考文献 7.2

Cheary, R. W. & Coelho, A. (1992). “A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting,” *J. Appl. Crystallogr.* **25**, 109–121. [doi: [10.1107/S0021889891010804](https://doi.org/10.1107/S0021889891010804)]

Cheary, R. W. & Coelho, A. (1994). “Synthesizing and fitting linear position-sensitive detector step-scanned line profiles,” *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 673–681. [doi: [10.1107/S0021889893014165](https://doi.org/10.1107/S0021889893014165)]

Ida, T. (2020). “Equatorial aberration of powder diffraction data collected with an Si strip X-ray detector by a continuous-scan integration method,” *J. Appl. Crystallogr.* **53**, 679–685. [doi: [10.1107/S1600576720005130](https://doi.org/10.1107/S1600576720005130)]

Ida, T. (2021). “Equatorial aberration for powder diffraction data collected by continuous-scan integration of a silicon strip X-ray detector,” *Powder Diffr.* **36**, 169–175. [doi: [10.1017/S0885715621000403](https://doi.org/10.1017/S0885715621000403)]

Ida, T. & Kimura, K. (1999). “Flat-specimen effect as a convolution in powder diffractometry with Bragg-Brentano geometry,” *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 634–640. [doi: [10.1107/S0021889899003222](https://doi.org/10.1107/S0021889899003222)]

Słowik, J. & Zięba, A. (2001). “Geometrical equatorial aberrations in a Bragg-Brentano powder diffractometer with a linear position-sensitive detector,” *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 458–464. [doi: [10.1107/S0021889801007877](https://doi.org/10.1107/S0021889801007877)]