

粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

井田 隆

7. Bragg-Brentano 型粉末回折装置の装置収差

7.3 試料透過性収差

ブラッグ・ブレンターノ (Bragg-Brentano) 型粉末回折測定装置を用いた粉末 X 線回折測定で、試料透過性収差 (sample-transparency aberration) と呼ばれる内容は、装置の寸法・配置だけでなく、測定試料の性質にも依存する (Ida & Kimura, 1999b)。このために、試料透過性収差は、装置部品の幾何学的な形状・配置のみで数学的に正確に表現できる軸発散収差 (axial-divergence aberration) や赤道収差 (equatorial aberration) (Ida & Kimura, 1999a; Słowik & Zięba, 2001; Ida, 2020) 等とは異なる性格を持つ。

7.3.1 反射位置と回折角のずれとの関係

Fig. 7.3.1.1 に示すような幾何学的な配置について考える。

X線源 (X-ray source) の発光位置 X から放射される X 線のビーム (beam) が、試料中の深さ $-z$ の位置 (position / point) P で反射され、回折 X 線ビーム (光子 photon) が位置 D にある検出器 (detector) に捕捉されるとする。試料 (specimen) 表面中心位置は、正確にゴニオメーター (goniometer) の回転軸に一致するとする。見掛け回折角 (ゴニオメーターの角度) を 2Θ (Θ はギリシャ文字大文字のシータ Theta), 真の回折角を 2θ (θ はギリシャ文字小文字のシータ theta), ゴニオメーター半径 (goniometer radius) を R とする。

以下の関係が成り立つ (補足 7.3.1.A)。

$$\frac{R \sin \Theta - z}{R \cos \Theta} = \tan \theta \Rightarrow 2\theta = 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta} \right) \quad (7.3.1.1)$$

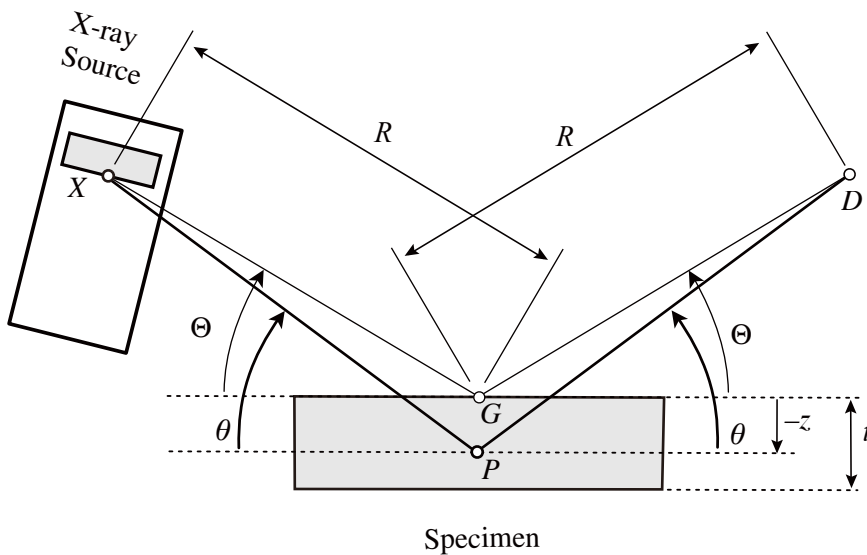


Fig. 7.3.1.1 深さ $-z$ の位置 P での反射。見かけの回折角（ゴニオメータ角度）を 2Θ ，真の回折角を 2θ とする。

また，見掛け回折角 2Θ と真の回折角 2θ の差（回折角のずれ）を $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ とすれば，

$$\Delta 2\Theta = 2\Theta - 2 \arctan \frac{R \sin \Theta - z}{R \cos \Theta} = 2\Theta - 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta} \right) \quad (7.3.1.2)$$

と表される。式 (7.3.1.2) の一次近似として

$$\Delta 2\Theta \approx \frac{2z \cos \Theta}{R} \quad (7.3.1.3)$$

の関係が得られる（[補足 7.3.1.B](#)）。

7.3.2 試料透過性収差函数

式 (7.3.1.2) は，回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ が，反射位置高さ z （深さ $-z$ ）を変数とし，見かけ回折角 2Θ とゴニオメータ半径 R をパラメータとする函数 (function)：

$$\Delta 2\Theta = f(z; 2\Theta, R) = 2\Theta - 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta} \right) \quad (7.3.2.1)$$

として表されることを意味する。また，式 (7.3.1.3) に示した一次近似を用いれば

$$\Delta 2\Theta = f(z; 2\Theta, R) \approx \frac{2z \cos \Theta}{R} \quad (7.3.2.2)$$

と表される。

試料の厚さ (thickness) が t と表されるとすれば，反射位置 z の取り得る値の範囲は $z \in [-t, 0]$ と表される。また，位置 z で反射される場合，ブラッグ・ブレンターノ型粉末

回折測定装置を用いる測定では、入射側と反射側で試料中の行路長 (path length) が等しく $l = -\frac{z}{\sin \theta}$ となる。

試料中での X 線の線減衰係数 (linear attenuation coefficient) を μ (μ はギリシャ文字小文字のミュー mu) とすれば、ランベルト (Lambert) の法則から、観測される X 線の強度は、反射位置高さ z を変数とし、見かけ回折角 2Θ と線減衰係数 μ あるいは X 線の侵入深さ (penetration depth) をパラメータとする函数：

$$g(z; 2\Theta, \mu) = \frac{2\mu}{\sin \theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) \quad (7.3.2.3)$$

として表される (補足 7.3.2.A)。見掛け回折角 2Θ と真の回折角 2θ は式 (7.3.1.1) あるいは近似式 (7.3.2.2) によって関係づけられる。

厚さ t の試料の透過性の影響によって「回折角ずれ $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ に対してどのような強度分布が現れるか」を表す函数 $\omega_{ST}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ (ω はギリシャ文字小文字のオメガ omega) は、

$$\omega_{ST}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) = \int_{-t}^0 \delta(\Delta 2\Theta - f(z; 2\Theta, R)) g(z; 2\Theta, \mu) dz \quad (7.3.2.4)$$

と書ける。ただし $\delta(x)$ はディラックのデルタ函数 (Dirac delta function) である。函数 $f(z; 2\Theta, R)$ と $g(z; 2\Theta, \mu)$ の内容は式 (7.3.2.1) あるいは (7.3.2.2) と (7.3.2.3) に示した。式 (7.3.2.4) で表される函数 $\omega_{ST}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ を試料透過性収差函数 (sample-transparency aberration function) と呼ぶ。

回折角ずれに関する一次近似式 (7.3.1.2) と式 (7.3.2.3), (7.3.2.4) とを組み合わせれば、以下の表現が得られる (補足 7.3.2.B)。

$$\omega_{ST}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) \approx \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}\right) & [-u \leq \Delta 2\Theta \leq 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (7.3.2.5)$$

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.3.2.6)$$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.3.2.7)$$

ただし、式 (7.3.2.4) で表されるような数式を近似によらず解くことも、コンピュータを使った数値計算をすることとすれば、特別に難しいことではない。

7.3.3 試料透過性収差函数の数値計算

式 (7.3.2.4) で表される試料透過性収差函数 (sample-transparency aberration function) の値を現実的なパラメータを仮定して数値的に計算する方法を示す。

例えば、ゴニオメータ半径 $R = 150$ mm, 試料厚さ $t = 0.5$ mm, 侵入深さ $\mu^{-1} = 3.0$ mm の場合に, 見かけ回折角 $2\Theta = 20^\circ$ 付近に現れる回折ピークの形状が, どのように変形するかについて調べる。なお侵入深さ $\mu^{-1} = 3.0$ mm は, 有機化合物を試料とする場合には「ありうる値」である (補足 7.3.3.A) (補足 7.3.3.B)。

数値的な方法で収差函数を求めるための標本点数を仮に $N = 10,000$ 点とする。素朴な考え方は, 例えば

$$z_j = -\frac{0.5+j}{N} t \quad (j = 0, 1, \dots, N-1) \quad (7.3.3.1)$$

の $N = 10,000$ 通りの反射位置 $\{z_j\}$ からの回折強度を足し合わせることである (補足 7.3.3.C)。

このときに得られる試料透過性収差函数のヒストグラムを Fig. 7.3.3.1 に示す。また, 近似式 (7.3.2.5)–(7.3.2.7) を用いて, 強度分布の近似曲線を重ねて描くと, このケースではヒストグラムとほぼ一致する値となることもわかる。

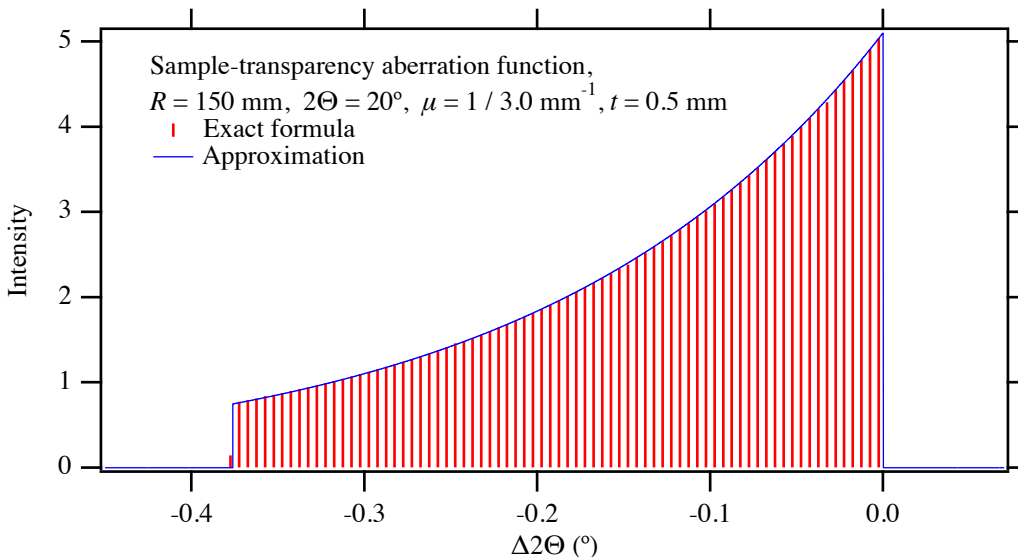


Fig. 7.3.3.1 試料透過性収差函数のヒストグラム表示。 $2\Theta = 20^\circ$, 標本点数 $N = 10,000$ の場合 (赤縦棒)。近似曲線を青実線で示す。

また, 同じ条件で見かけ回折角 $2\Theta = 90^\circ$ として得られるグラフを Fig. 7.3.3.2 に示す。

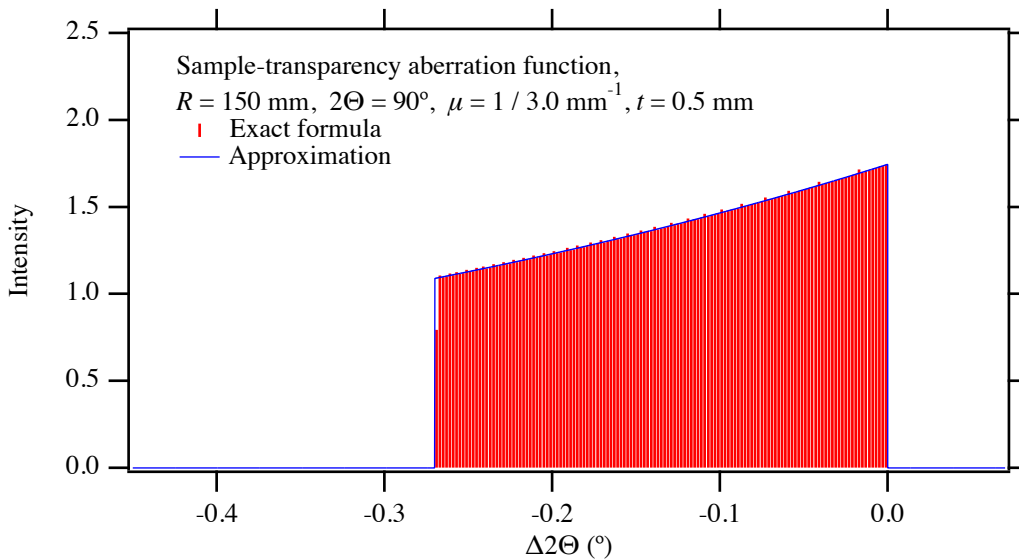


Fig. 7.3.3.2 試料透過性収差関数のヒストグラム表示。 $2\Theta = 90^\circ$ ，標本点数 $N = 10,000$ の場合（赤縦棒）。近似曲線を青実線で示す。

[Fig. 7.3.3.1](#) , [Fig. 7.3.3.2](#) に示すような棒グラフ（ヒストグラム）は、標本数 N を変更しても適切なコード（[補足 7.3.3.D](#)）を用いれば自動的に生成することができる。また計算に必要とされる配列の要素数は \sqrt{N} で表されるので、例えば $N = 10^6$ としても、占有される記憶領域も計算量も実際には苦になるようなレベルにはならない。基本的に「近似」に相当する処理を行っておらず、標本点数 N を増せば、必ず厳密解に近づくことが期待される。ただし現実利用する数値計算システムを使って、複数の標本点数 N の設定で動作を実際に確かめることは必須と考えた方がよい。

7.3.4 試料透過性収差関数のキュムラント

試料透過性収差関数 (sample-transparency aberration function) の積分値を s_0 とすれば、

$$s_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega_{\text{ST}}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) d\Delta 2\Theta = \int_{-t}^0 g(z; 2\Theta, \mu) dz \quad (7.3.4.1)$$

と表される（[補足 7.3.4.A](#)）。また、回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の k 乗（第 k 幂^{べき}； k -th power）と試料透過性収差関数の積の積分値を s_k とすれば、

$$s_k = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta 2\Theta)^k \omega_{\text{ST}}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) d\Delta 2\Theta = \int_{-t}^0 [f(z; 2\Theta, R)]^k g(z; 2\Theta, \mu) dz \quad (7.3.4.2)$$

と表される。式 (7.3.4.2) の形式を用いて s_0 の値を計算することもできる。数値積分によって式 (7.3.4.2) で表される値を計算するためには、以下の一連の式 ([7.3.4.3](#))–([7.3.4.6](#)) を用いればよい（[補足 7.3.4.B](#)）。

$$s_k \approx \frac{1}{2} \left[1 - \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta} \right) \right] \sum_{j=0}^{N-1} W_j f_j^k \frac{\sin \Theta}{\sin \theta_j} \xi_j^{\frac{\sin \Theta}{\sin \theta_j} - 1} \quad (7.3.4.3)$$

$$f_j = 2\Theta - 2\theta_j \quad (7.3.4.4)$$

$$\sin \theta_j = \frac{1}{\sqrt{1 + \left[\left(1 - \frac{\ln \xi_j}{2\mu R} \right) \tan \Theta \right]^2}} = \left\{ 1 + \left[\left(1 - \frac{\ln \xi_j}{2\mu R} \right) \tan \Theta \right]^2 \right\}^{-1/2} \quad (7.3.4.5)$$

$$\xi_j = \frac{1}{2} \left[(1 - X_j) \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta} \right) + 1 + X_j \right] \quad (7.3.4.6)$$

ただし $\{X_j\}$ と $\{W_j\}$ ($j = 0, 1, \dots, N-1$) はガウス・ルジャンドル^{きゅうせきほう}求積法 (Gauss-Legendre quadrature) の標本点^{ひょうほんてん}相対位置^{さうたいいち}と重み^{おも}であり，ここでは標準的な数値計算ライブラリから提供される形式に従い， $X_j \in [-1, 1]$ ， $\sum_{j=0}^{N-1} W_j = 2$ の関係を満たすものとする。

試料透過性取差函数の一階キュムラント κ_1 は試料透過性取差による平均ピークシフト $\langle \Delta 2\Theta \rangle$ に相当し，

$$\kappa_1 = \langle \Delta 2\Theta \rangle = \frac{s_1}{s_0} \quad (7.3.4.3)$$

として計算される。

試料透過性取差函数の二階キュムラント κ_2 は試料透過性取差によるシフトの分散に相当し，

$$\kappa_2 = \frac{s_2}{s_0} - \frac{s_1^2}{s_0^2} \quad (7.3.4.4)$$

として計算される。また， $\kappa_2^{1/2}$ は試料透過性取差函数の標準偏差に相当する [\(補足 7.3.4.C\)](#)。

試料透過性取差函数の三階・四階のキュムラント κ_3, κ_4 は

$$\kappa_3 = \frac{s_3}{s_0} - \frac{3s_2s_1}{s_0^2} + \frac{2s_1^3}{s_0^3} \quad (7.3.4.5)$$

$$\kappa_4 = \frac{s_4}{s_0} - \frac{4s_3s_1}{s_0^2} - \frac{3s_2^2}{s_0^2} + \frac{12s_2s_1^2}{s_0^3} - \frac{6s_1^4}{s_0^4} \quad (7.3.4.6)$$

として計算される。

以下の式によって「還元^{かんげん}キュムラント」(reduced cumulant) $\kappa_k^{(1/k)}$ ^{リデュースト キュムラント} を定義^{ていぎ}する。

$$\kappa_k^{(1/k)} \equiv \text{sign}(\kappa_k) |\kappa_k|^{1/k} \quad (7.3.4.7)$$

$$\text{sign}(x) \equiv \begin{cases} 1 & [x > 0] \\ 0 & [x = 0] \\ -1 & [x < 0] \end{cases} \quad (7.3.4.8)$$

式 (7.3.2.5) で表される試料透過性収差函数の近似形式に対応して、 $(\Delta 2\Theta)^k$ と試料透過性収差函数の積の積分についての近似値 $s_k^{(A)}$ は、以下の漸化式 (recursion formula) ぜんかしき リカージョン フォーミュラ :

$$s_k^{(A)} = -(-u)^k \exp(-v) - \gamma k s_{k-1}^{(A)} \quad (7.3.4.9)$$

$$s_0^{(A)} = 1 - \exp(-v) \quad (7.3.4.10)$$

によって計算される (補足 7.3.4.D) 。式 (7.3.4.9) と式 (7.3.4.10) の中の u と γ の値は、式 (7.3.2.6) と式 (7.3.2.7) :

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.3.2.6)$$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.3.2.7)$$

に示した。また、

$$v \equiv \frac{u}{\gamma} = \frac{2\mu t}{\sin \Theta} \quad (7.3.4.11)$$

とする。

7.3.5 試料透過性収差函数の畳込モデル

式 (7.3.2.5), (7.3.2.6), (7.3.2.7) に示したように、試料透過性収差函数は以下の近似式 $\omega_{ST}^{(A)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu R, t/R)$ で比較的良く モデルか 模型化される。

$$\omega_{ST}^{(A)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu R, t/R) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}\right) & [-u \leq \Delta 2\Theta \leq 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (7.3.2.5)$$

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.3.2.6)$$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.3.2.7)$$

近似式 $\omega_{ST}^{(A)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu R, t/R)$ は、局所的には二つの函数、 $\omega_T(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R)$ と $\omega_S(\Delta 2\Theta; 2\Theta, R, t)$ の畳込として表現される (補足 7.3.5.A) 。

$$\omega_{ST}^{(A)}(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu R, t/R) = \omega_T(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R) * \omega_S(\Delta 2\Theta; 2\Theta, R, t) \quad (7.3.5.1)$$

$$\omega_T(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}\right) & [-\infty \leq \Delta 2\Theta \leq 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (7.3.5.2)$$

$$\omega_S(\Delta 2\Theta; 2\Theta, R, t) = \delta(\Delta 2\Theta) - \exp\left(\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}\right) \delta(\Delta 2\Theta + u) \quad (7.3.5.3)$$

しかし、式 (7.3.5.2) と (7.3.5.3) に含まれる γ (式 (7.3.2.6)) と u (式 (7.3.2.7)) は見掛け回折角 2Θ によって変化するので、式 (7.3.5.1) と (7.3.5.2), (7.3.5.3) の組み合わせでは、有限厚さの試料透過性収差の影響を正確に畳込として表現できていない。

X線が試料中を進行する際の減衰の効果 $\omega_T(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R)$ と、試料の有限な厚さによる打ち切りの効果 $\omega_S(\Delta 2\Theta; 2\Theta, R, t)$ とに分けて考えて、二種類の尺度変換スケールへんかんを用いれば、有限厚さの試料透過性収差の影響を正確に畳込として表現できる。

X線が試料中を進行する際の減衰の効果 $\omega_T(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R)$ は、横軸の値 2Θ から χ_T (χ はギリシャ文字小文字のカイ chi) への尺度変換スケールへんかん

$$\chi_T = \int \frac{d2\Theta}{\gamma} = 2\mu R \ln \tan \Theta \quad (7.3.5.4)$$

と、縦軸の値 y から η_T (η はギリシャ文字小文字のイータ eta) への尺度変換スケール

$$\eta_T = \gamma y \quad (7.3.5.5)$$

とを用いれば、以下の式で定義される函数かんすう $w_T(\chi_T)$

$$w_T(\chi_T) \equiv \begin{cases} \exp(\chi_T) & [\chi_T < 0] \\ 0 & [0 \leq \chi_T] \end{cases} \quad (7.3.5.6)$$

との畳込たたみこみとして表現される。

試料の有限な厚さによる打ち切りの効果をモデル化するために、横軸の値 2Θ から χ_S (χ はギリシャ文字小文字のカイ chi) への尺度変換

$$\chi_S = \int \frac{d2\Theta}{u} = \frac{R}{t} \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1 \right] \quad (7.3.5.7)$$

と、縦軸の値 y から η_S (η はギリシャ文字小文字のイータ eta) への尺度変換

$$\eta'_S = uy \exp\left(-\frac{u\chi_S}{\gamma}\right) \quad (7.3.5.8)$$

とを用いれば、以下の式で定義される函数かんすう $w_S(\chi_S)$

$$w_S(\chi_S) \equiv \delta(\chi_S) - \delta(\chi_S + 1) \quad (7.3.5.9)$$

との畳込たたみこみとして表現される。

しかし、式 (7.3.5.8) で表されるような縦軸尺度変換を用いる場合、 η_S の値の変化する範囲が大きくなり、現在の標準的な計算システムで利用可能な アイ・トリプル・イー IEEE 754-1985 きかく 規格の 64 ビット bit 浮動小数点数 (floating point number) では η_S の値を変則的にしか扱うことはできない。計算処理を通じて η_S の代わりに $\ln \eta_S$ を用いることとするのも可能とみられるが、ここでは きょうどち 強度値 y から以下の式で表される縦軸尺度変換を用いることとする。

$$\eta_{S+} = uy \tag{7.3.5.10}$$

$$\eta_{S-} = uy \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right) \tag{7.3.5.11}$$

(補足 7.3.5.B)。試料の有限の厚さによる打ち切りの効果は、

$$\eta_S(\chi_S) = \eta_{S+}(\chi_S) - \eta_{S-}(\chi_S + 1) \tag{7.3.5.12}$$

と表現できる。この表現をとることは、たたみこみ 打ち切り効果を畳込として扱うことになってはいないが、これを「たたみこみてき 畳込的表現」と呼ぶことにする。

7.3.6 試料透過性収差函数の畳込的計算の例

試料透過性収差に関する たたみこみ 畳込的計算の動作を確認するために、仮想的な粉末回折強度データについてシミュレーションを行う。ここでは、 $2\Theta = 10^\circ, 30^\circ, \dots, 130^\circ$ の位置に積分強度 1 の回折ピークが存在するとする。試料透過性収差の影響を受ける前の回折ピーク形状は Deutsch らの にじゅうせんモデル Cu $K\alpha$ 二重線模型での Cu $K\alpha_1$ 成分の分光強度形状 (Deutsch *et al.*, 2004) により、 $\chi_X = \ln \sin \Theta$ 尺度での半値半幅が 0.000 142 と表されるとした。

ゴニオメータ半径を $R = 150$ mm, X線の試料に対する侵入深さを $\mu^{-1} = 3$ mm として、回折ピーク形状の変化を計算した結果を Fig. 7.3.6.1 (a), (b) (c) に示す。

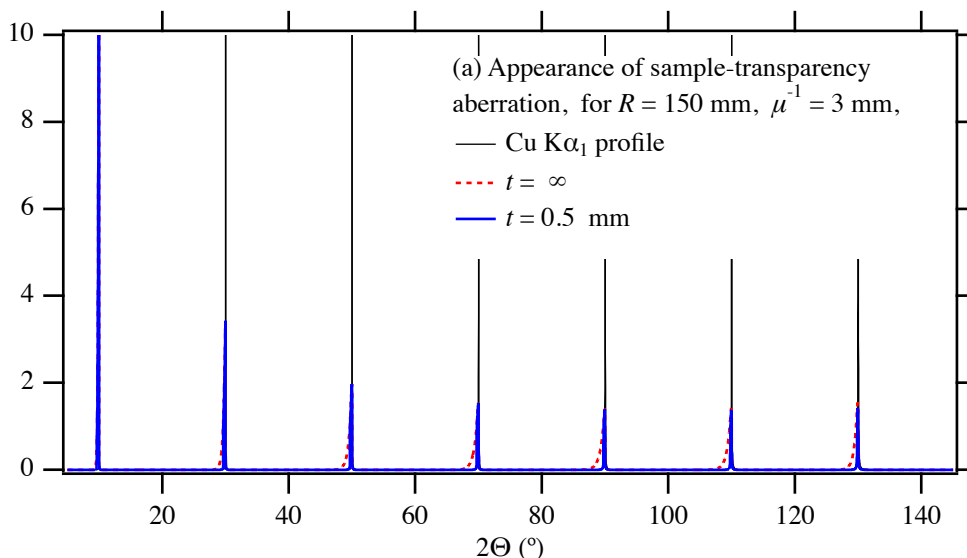


Fig. 7.3.6.1 (a) 有限厚さの試料透過性収差による回折ピーク形状の変化

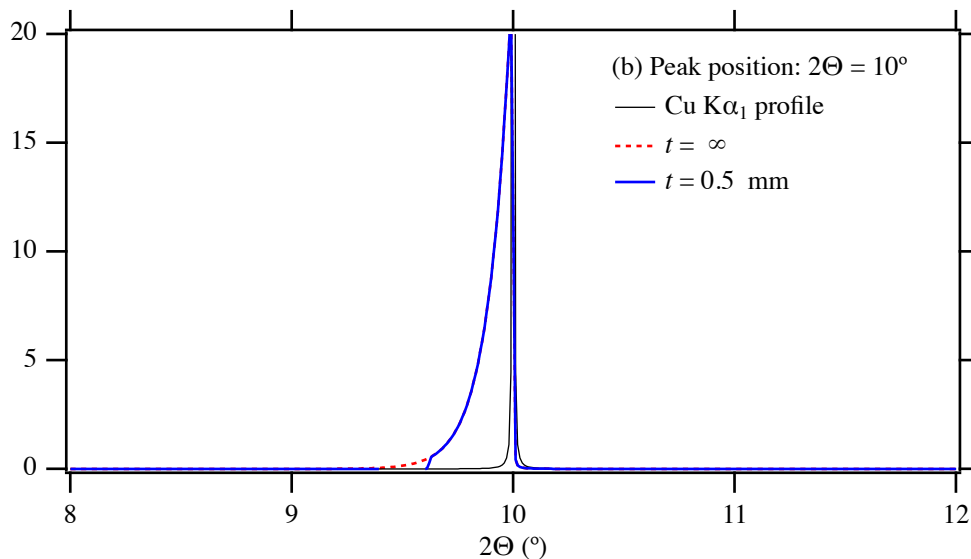


Fig. 7.3.6.1 (b) 回折ピーク位置 $2\Theta = 10^\circ$ での試料透過性収差による回折ピーク形状の変化。減衰幅は $\gamma \approx 0.10^\circ$ と見積もられ、試料厚さ $t = 0.5$ mm のときの打切幅は $u \approx 0.38^\circ$ と見積られる。

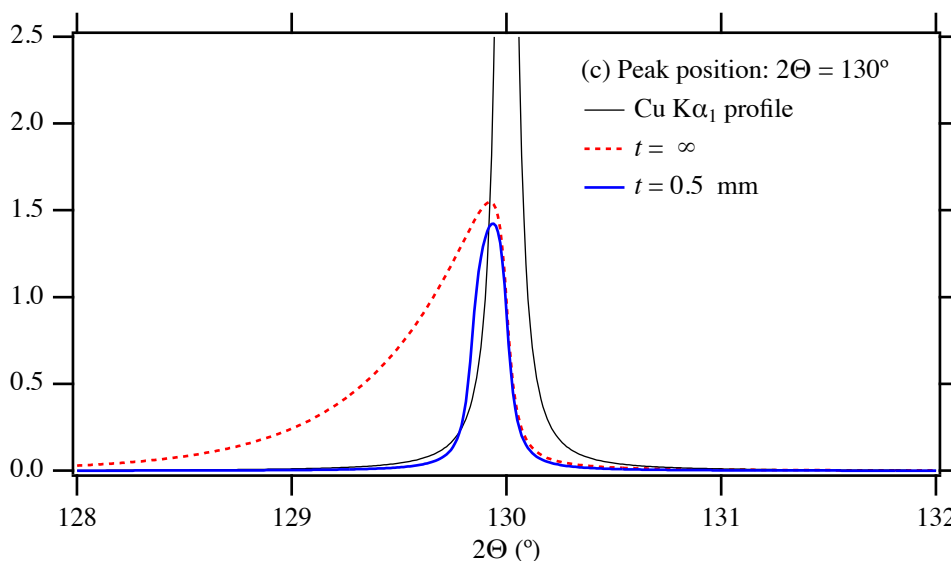


Fig. 7.3.6.1 (c) 回折ピーク位置 $2\Theta = 130^\circ$ での試料透過性収差による回折ピーク形状の変化。 $2\Theta = 130^\circ$ での減衰幅は $\gamma \approx 0.44^\circ$ ，試料厚さ $t = 0.5$ mm のときの打切幅は $u \approx 0.16^\circ$ と見積られる。

この一連の計算では、以下の手順をとった。

(I) 分光ピーク形状の作成

$\chi_X = \ln \sin \Theta$ の尺度で、^{スケール} 半値半幅 (half width at half maximum) $w = 0.000142$ の Lorentz 型ピーク形状関数を配置する。このようにして計算される強度図形形状を $\eta_X^{(0)}$ と表す。

$$\eta_X^{(0)} = \sum_{i_{\text{peak}}=1}^{n_{\text{peak}}} f_{\text{Lorentz}} \left(\chi_X - \chi_{X,i_{\text{peak}}}^{(\text{peak})}, w \right)$$

$$f_{\text{Lorentz}}(x, w) \equiv \frac{1}{\pi w} \left(1 + \frac{x^2}{w^2} \right)^{-1}$$

$$\chi_X = \ln \sin \Theta$$

$$\chi_{X,i_{\text{peak}}}^{(\text{peak})} = \ln \sin \Theta_{i_{\text{peak}}}^{(\text{peak})}$$

$$2\Theta_{i_{\text{peak}}}^{(\text{peak})} = 10^\circ, 30^\circ, \dots, 130^\circ$$

とする。

$$\frac{d\chi_X}{d2\Theta} = \frac{1}{2 \tan \Theta}$$

の関係から、

$$y^{(0)} = 2\eta_X^{(0)} \tan \Theta$$

として、 2Θ 上での強度値 $y^{(0)}$ を求める。

(II) 無限厚さ ($t \rightarrow \infty$) での透過性収差の畳込

$\chi_T = \mu R \ln \tan \Theta$ の尺度での強度値 $\eta_T^{(0)}$ を以下の式

$$\eta_T^{(0)} = y^{(0)} \gamma$$

$$\gamma = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R}$$

で求め、函数

$$f_T(\chi_T) = \begin{cases} \exp(\chi_T) & [\chi_T < 0] \\ 0 & [0 \leq \chi_T] \end{cases}$$

との畳込を計算する。

$$\eta_T^{(1)}(\chi_T) = \eta_T^{(0)}(\chi_T) * w_T(\chi_T)$$

とする。また

$$y^{(1)} = \frac{\eta_T^{(1)}}{\gamma}$$

とする。

(III) 有限厚さでの打ち切り

$\chi_s = \frac{R}{t} \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1 \right]$ の尺度での二系列の強度値 $\eta_{S+}^{(1)}, \eta_{S-}^{(1)}$ を以下の式

$$\eta_{S+}^{(1)} = y^{(1)}u$$

$$\eta_{S-}^{(1)} = y^{(1)}u \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right)$$

$$u = \frac{2t \cos \Theta}{R}$$

で求め、 $\eta_{S-}^{(1)}$ 強度図形を χ_s 尺度で -1 シフトした図形を求め $\eta_{S-}^{(2)}$ とする。有限厚さでの打ち切りに相当する操作として

$$\eta_S^{(2)} = \eta_{S+}^{(1)} - \eta_{S-}^{(2)}$$

とする。また

$$y^{(2)} = \frac{\eta_S^{(2)}}{u}$$

とする。

[Fig. 7.3.6.1 \(a\), \(b\) \(c\)](#) に示した結果から、前節に記した尺度変換形式を用いることにより、確かに試料透過性収差の影響を畳込として模型化できることが確認できる。

7.3.7 試料透過性収差に関する逆畳込的な処理

試料透過性収差の影響が畳込として表現されるのであれば、逆畳込 (deconvolution) を計算すれば「試料透過性収差の影響を受ける前の本来の回折強度図形が得られる」と思われるかもしれない。しかし、現実の測定データに対して、逆畳込の計算をすると、統計的な強度変動の影響が強調され、粉末X線回折の利用者からは「好ましくない」と思われる見た目になるのが普通である。

「逆畳込的な処理」(deconvolutional treatment) では、収差函数に関する逆畳込処理を行うのと同時に「対称化された収差函数」の畳込も行う。Fourier 変換を用いた処理の際には、「収差函数の Fourier 変換」による除算と同時に「収差函数の Fourier 変換の複素絶対値」の乗算をするだけなので、論理的な紛らわしさが少なく、実装も容易である。

しかし、有限厚さの試料の透過性収差の影響に関する畳込表現はやや変則的であり、従来の「逆畳込的な処理」をそのままでは使えない。ここでは有限厚さによる打ち切りの効果についての逆変換処理 (逆打ち切り処理) を施した後に、指数函数的な減衰による変形についてのみ「逆畳込的な処理」を施すことにする ([補足 7.3.7.A](#))。この結果として「本

来の回折強度図形」が得られるわけではなく、「本来の回折強度図形を既知の対称ピーク形状函数によりぼやけさせた強度図形」が得られる。

「逆畳込」も「逆畳込的な処理」も、基本的にはデータの線形変換 (linear transformation) でしかないので、データの含む情報量は変化しない。しかし医薬品 (pharmaceuticals) など有機物の結晶性粉末試料についての測定結果に「逆畳込的な処理」を施すことにより、有限厚さ試料の透過性の影響による強度減少とピーク位置シフト、非対称な変形が自動的に修整されるので、粉末X線回折データの最も基本的な応用のしかたである「回折ピーク位置と回折強度の出現パターンからの物質の同定・特定」の目的で有効であることは期待できる。

非対称なピーク形状変形の効果が自動的に修整されるので、比較的単純なピーク形状モデル函数を用いて曲線当て嵌め (curve fitting) 解析を実施しうる。このことについては次の7.3.8節で述べる。

7.3.6節で得た模擬的な回折強度図形に対して「逆畳込的な処理」を施した結果を Fig. 7.3.7.1 (a), (b), (c) に示す。

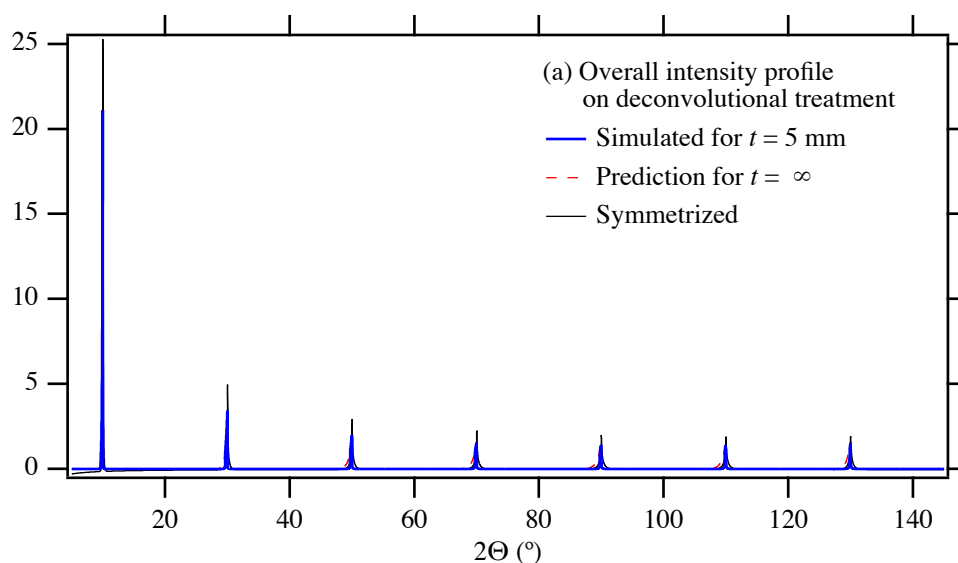


Fig. 7.3.7.1 (a) 有限厚さの試料透過性収差の影響を受けた模擬強度図形 (青実線) と、既知のパラメータを用いて打ち切り効果を補正した強度曲線 (赤破線)、対称化処理後の強度図形 (黒細線)。

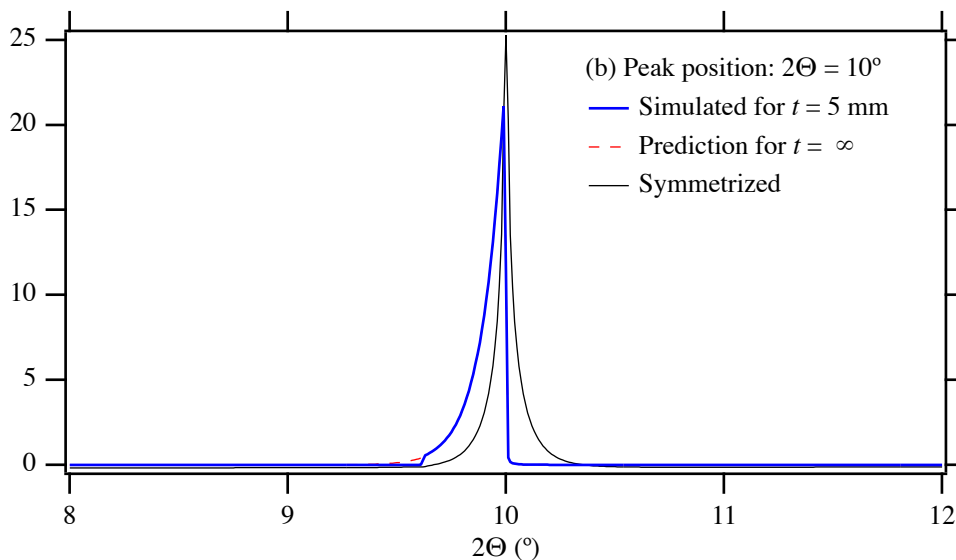


Fig. 7.3.7.1 (b) 逆畳込的な修整処理による位置 $2\theta = 10^\circ$ の回折ピーク形状の変化。

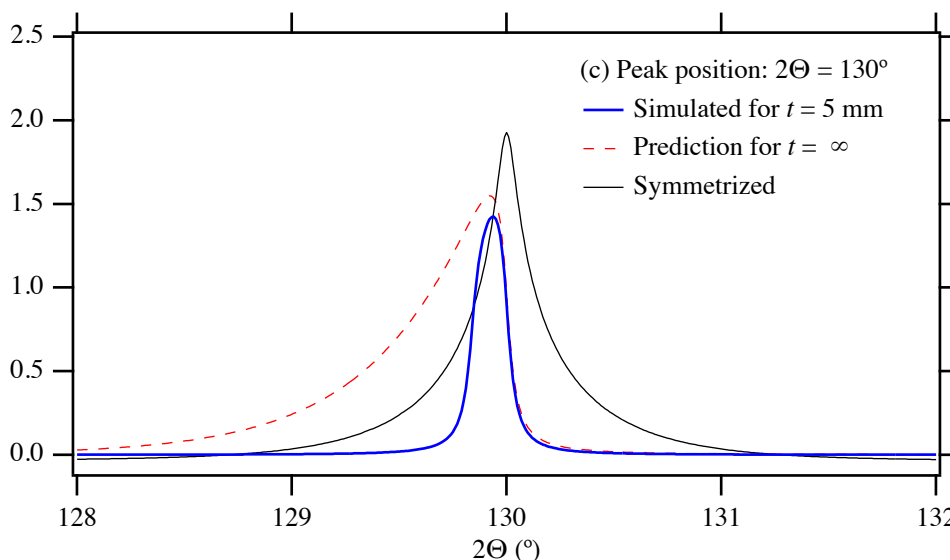


Fig. 7.3.7.1 (c) 逆畳込的な修整処理による位置 $2\theta = 130^\circ$ の回折ピーク形状の変化。

Fig. 7.3.7.1(b) から、低角度領域で強い非対称性を示す模擬実測回折ピーク形状が、逆畳込的な修整処理の後には、ほぼ左右対称なピーク形状へ変化することがわかる。

Fig. 7.3.7.1(c) では、模擬実測回折ピーク形状は強い非対称性を示していないが、本来 $2\theta = 130^\circ$ に位置するはずの回折ピーク位置が -0.06° 程度シフトしているのに対して、逆畳込的な処理の後には $\pm 0.01^\circ$ 以内の精度で正しい位置へと修整されていることがわかる。有限厚さ試料の透過性の影響に関する逆畳込的な処理は、ピーク形状をぼやけさせる効果を示すはずであり、実際に処理後の図形のピークの裾の部分が広がるような変形を示す。しかしピーク頂上付近の曲線はむしろ鋭くなり、ピーク位置検出の目的で不利になるとは限らないことがわかる。このことについては [7.3.8 節](#) で議論する。

7.3.8 試料透過性収差に関する逆畳込的な処理を施した回折ピーク形状のモデル化

7.3.7 節で得られた「逆畳込的な処理を施した回折ピーク形状」は、仮定した Lorentz 型 Cu K α_1 線形と「仮想的な無限厚さを仮定して対称化された裁断指数関数」との畳込として表現されるはずである。

通常対称化処理では偶数階のキュムラントは変化しないが、有限厚さ試料の打切り効果の逆変換によって、7.3.7 節で述べた処理により得られるデータは仮想的な無限厚さ試料の収差関数を対称化」したものと等価になり、偶数階のキュムラントも変化する。

無限厚さ試料の透過性収差関数の k 乗平均を s_k とすれば、

$$s_k = -\gamma k s_{k-1} \quad (7.3.8.1)$$

$$s_0 = 1 \quad (7.3.8.2)$$

となり、

$$s_1 = -\gamma \quad (7.3.8.3)$$

$$s_2 = 2\gamma^2 \quad (7.3.8.4)$$

$$s_3 = -6\gamma^3 \quad (7.3.8.5)$$

$$s_4 = 24\gamma^4 \quad (7.3.8.6)$$

となる。無限厚さの透過性収差関数の k 次キュムラントを κ_k とすれば、

$$\kappa_1 = -\gamma \quad (7.3.8.7)$$

$$\kappa_2 = s_2 - s_1^2 = \gamma^2 \quad (7.3.8.8)$$

$$\kappa_3 = s_3 - 3s_2s_1 + 2s_1^3 = -2\gamma^3 \quad (7.3.8.9)$$

$$\kappa_4 = s_4 - 4s_3s_1 - 3s_2^2 + 12s_2s_1^2 - 6s_1^4 = 6\gamma^4 \quad (7.3.8.10)$$

となり、対称化された関数のキュムラント $\kappa_k^{(S)}$ は

$$\kappa_1^{(S)} = 0 \quad (7.3.8.11)$$

$$\kappa_2^{(S)} = \gamma^2 \quad (7.3.8.12)$$

$$\kappa_3^{(S)} = 0 \quad (7.3.8.13)$$

$$\kappa_4^{(S)} = 6\gamma^4 \quad (7.3.8.14)$$

となり、尖度は 6 である。対称化された裁断指数関数 (symmetrized truncated exponential function) の代数的な関数表現は明確ではない。

尖度 6 をとりうるピーク形状関数として、以下の式で定義される対称ロジン・ラムラ一型関数 (symmetric Rosin-Rammler function)

$$f_{\text{SRR}}(x; g, h) \equiv \frac{h}{2g} \left(\frac{|x|}{g} \right)^{h-1} \exp \left[- \left(\frac{|x|}{g} \right)^h \right] \quad (7.3.8.15)$$

が存在する。この函数の含む g を幅パラメータ、 h を形状パラメータとみなすことができる。

分散は

$$\sigma_{\text{SRR}}^2 = g^2 \Gamma(1 + 2/h) \quad (7.3.8.16)$$

という値をとるので、 $g = \frac{\sigma}{[\Gamma(1 + 2/h)]^{1/2}}$ とすれば分散の値が σ^2 となる。ただし、 $\Gamma(x)$ は完全ガンマ関数であり、

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad (7.3.8.17)$$

と定義される。

対称ロジン・ラムラー型函数の k 階平均は

$$\langle x^k \rangle_{\text{SRR}} = g^k \Gamma(1 + k/h) \quad (7.3.8.18)$$

と表されることから、尖度は

$$(\text{kurtosis})_{\text{SRR}} = \frac{\langle x^4 \rangle_{\text{SRR}}}{\langle x^2 \rangle_{\text{SRR}}^2} - 3 = \frac{\Gamma(1 + 4/h)}{[\Gamma(1 + 2/h)]^2} - 3 \quad (7.3.8.19)$$

として計算できる。

分散 1 に尺度化された裁断指数函数 $f_{\text{TE}}(x)$ と、以下の逆フーリエ計算により数値的に求められる対称化された裁断指数函数

$$|f_{\text{TE}}(x_j)| = \frac{1}{N} \sum_{-N/2}^{N/2} \left| 1 + \frac{2\pi i k j}{N \Delta x} \right|^{-1} = \frac{1}{N} \sum_{-N/2}^{N/2} \left| 1 + \left(\frac{2\pi k j}{N \Delta x} \right)^2 \right|^{-1/2} \quad (7.3.8.20)$$

と分散 1、尖度 6 の対称ロジン・ラムラー型函数 $f_{\text{SRR}}(x; 0.594, 0.85)$ とを [Fig. 7.3.8.1](#) で比較する。

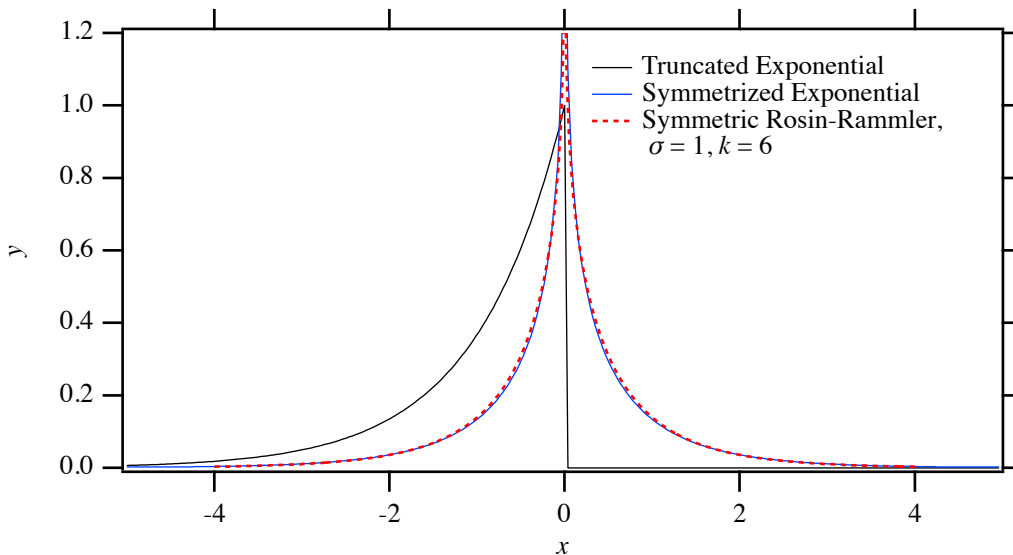


Fig. 7.3.8.1 分散及び標準偏差 1 の裁断指数関数 $f_{TE}(x)$ と対称化された裁断指数関数 $|f_{TE}|(x)$ ，対称ロジ
ン・ラムラー型関数 $f_{SRR}(x; 0.594, 0.85)$ 。

対称化された裁断指数関数 $|f_{TE}|(x)$ と対称ロジン・ラムラー型関数 $f_{SRR}(x; g, h)$ とは異なる関数だが，[Fig. 7.3.8.1](#) から，2階と4階のキュムラントが一致する場合に近い形状が得られることがわかる。

対称ロジン・ラムラー型関数 $f_{SRR}(x; g, h)$ の原始関数（累積分布関数）は

$$F_{SRR}(x; g, h) = \frac{\text{sign}(x)}{2} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{|x|}{g} \right)^h \right] \right\} \quad (7.3.8.21)$$

$$\text{sign}(x) = \begin{cases} 1 & [x > 0] \\ 0 & [x = 0] \\ -1 & [x < 0] \end{cases} \quad (7.3.8.22)$$

と表され，原始関数の逆関数が

$$F_{SRR}^{-1}(y; g, h) = \text{sign}(y)g \left[-\ln(1 - 2|y|) \right]^{1/h} \quad (7.3.8.23)$$

と表されるので，Lorentz 型関数との畳込計算に「効率の良い数値積分法」を用いることができる。

補足

(補足 7.3.1.A) 式 (7.3.1.1) の導出 (↔)

[Fig. 7.3.1.1](#) に示した幾何学的な関係から式 (7.3.1.1) を導くことに難しさを感じるのであれば，[Fig. 7.3.1.A.1](#) のように補助線を描き入れて，二つの直角三角形， $\triangle XGH$ と $\triangle XPH'$ とを比べてみれば良い。

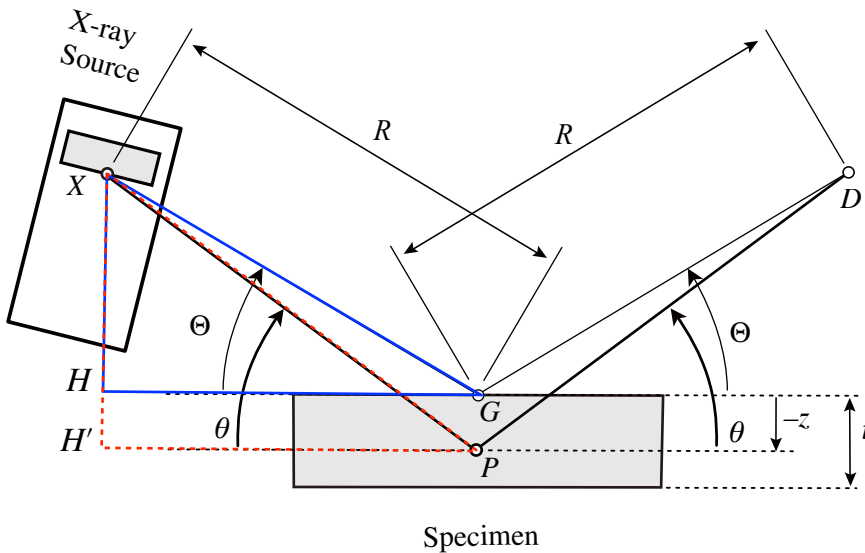


Fig. 7.3.1.A.1 Fig. 7.3.1.1 の図に補助線を描き入れる。

Fig. 7.3.1.A.1 から、以下のことがわかる。

線分 \overline{XH} は、斜辺 (\overline{XG}) の長さ R の直角三角形 $\triangle XGH$ について、角度 Θ の内角を持つ頂点 G と向かい合う辺なので、その長さは、

$$\overline{XH} = R \sin \Theta \quad (7.3.1.A.1)$$

と表される。

線分 \overline{GH} は、斜辺 (\overline{XG}) の長さ R の直角三角形 $\triangle XGH$ について、角度 Θ の内角を持つ頂点 G をはさむ二つの辺のうち「斜辺 (\overline{XG}) ではない方の辺」なので、その長さは、 $\overline{GH} = R \cos \Theta$ と表され、また線分 \overline{PH} の長さと線分 \overline{GH} の長さは等しい。このことをまとめれば、

$$\overline{GH} = \overline{PH} = R \cos \Theta \quad (7.3.1.A.2)$$

となる。

直角三角形 $\triangle XPH'$ では、角度 θ の内角を持つ頂点 P と向かい合う辺が $\overline{XH'}$ であり、頂点 P をはさむ二つの辺のうち「斜辺 (\overline{XP}) ではない方の辺」が $\overline{PH'}$ なので、

$$\tan \theta = \frac{\overline{XH'}}{\overline{PH'}} \quad (7.3.1.A.3)$$

の関係がある。

線分 \overline{XH} と $\overline{XH'}$ とを比べれば、

$$\overline{XH'} = \overline{XH} - z \quad (7.3.1.A.4)$$

の関係がある。ただし、 $z < 0$ であるとする。

式 (7.3.1.A.1)-(7.3.1.A.4) から以下の関係：

$$\frac{R \sin \Theta - z}{R \cos \Theta} = \tan \theta \quad (7.3.1.A.5)$$

を導くことは困難ではないだろう。 (↔)

(補足 7.3.1.B) 式 (7.3.1.3) の導出 (↔)

式 (7.3.1.2) の関係：

$$\Delta 2\Theta = 2\Theta - 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta} \right) \quad (7.3.1.2)$$

の一次近似形式を求めるためには、以下のようにする。

はじめに

$$(\Delta 2\Theta)_{z=0} = 0 \quad (7.3.1.B.1)$$

であることを確認する。

次に、

$$\frac{d}{d\theta} \tan \theta = \frac{1}{\cos^2 \theta} = 1 + \tan^2 \theta \Rightarrow \frac{d}{dx} \arctan x = \frac{1}{1+x^2} \quad (7.3.1.B.2)$$

の関係を使えば、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta 2\Theta}{\partial z} &= (-2) \left(-\frac{1}{R \cos \Theta} \right) \left[1 + \left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta} \right)^2 \right]^{-1} \\ &= \frac{2}{R \cos \Theta} \left[1 + \left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta} \right)^2 \right]^{-1} \end{aligned} \quad (7.3.1.B.3)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta 2\Theta}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{2}{R \cos \Theta} (1 + \tan^2 \Theta)^{-1} = \frac{2 \cos \Theta}{R} \quad (7.3.1.B.4)$$

となることから、一次近似形式として

$$\begin{aligned} \Delta 2\Theta &\approx (\Delta 2\Theta)_{z=0} + \left(\frac{\partial \Delta 2\Theta}{\partial z} \right)_{z=0} z \\ &= \frac{2z \cos \Theta}{R} \end{aligned} \quad (7.3.1.B.5)$$

が得られる。(↔)

(補足 7.3.2.A) 式 (7.3.2.2) の導出 (↔)

ランベルト (Lambert) の法則に従えば、試料の線減衰係数 (linear attenuation coefficient) を μ (μ はギリシャ文字小文字のミュー mu) としたときに、試料中の全行路長 (total path length) $2l = -\frac{2z}{\sin \theta}$ を通過した X 線の強度は $\exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right)$ に比例する。任意の係数を C として観測 X 線強度は

$$g(z) = C \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) \quad (7.3.2.A.1)$$

と表される。

厚さ t の試料について、式 (7.3.2.A.1) で表される強度 $g(z)$ の積分をすれば、

$$\int_{-t}^0 g(z) dz = C \left[\frac{\sin \theta}{2\mu} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) \right]_{-t}^0 = \frac{C \sin \theta}{2\mu} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta}\right) \right] \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{C \sin \theta}{2\mu} \quad (7.3.2.A.2)$$

となる。

粉末X線回折データの解析には、伝統的に回折強度は「反射型の測定の場合に、仮想的な無限厚さ試料について期待される値」として扱われてきた。この慣習に従って、函数 $g(z)$ の比例係数は

$$C = \frac{2\mu}{\sin \theta} \quad (7.3.2.A.3)$$

とし、

$$g(z) = \frac{2\mu}{\sin \theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) \quad (7.3.2.A.4)$$

とする。

有限の厚さ t の試料では積分強度 (integrated intensity) の値が

$$\int_{-t}^0 g(z) dz = 1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta}\right) \quad (7.3.2.A.5)$$

と表されることになる。函数 $g(z)$ は「規格化されていない函数」として扱う。

現実には、回折角 2θ (θ はギリシャ文字小文字のシータ theta) そのものを直接測定することは不可能だが、「検出器角度」あるいは「ゴニオメータ角度」「見かけの回折角」 2Θ (Θ はギリシャ文字大文字のシータ Theta) を知ることはできる。このことは、物質によるX線の回折・散乱に関する理論や測定装置の仕組みなどを知らぬまま「X線回折の測定」や「X線回折測定の結果として得られたデータの解析」をしようとする者を混乱させる場合が多い。

回折X線の強度が、反射位置の高さ z (深さ $-z$) と見かけ回折角 2Θ 、試料の線減衰係数 μ とで決まることをはっきりとさせるために、式 (7.3.2.A.4) を、

$$g(z; 2\Theta, \mu) = \frac{2\mu}{\sin \theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) \quad (7.3.2.A.6)$$

と書き直す。式 (7.3.2.A.6) の右辺では見かけ回折角 2Θ を頭にしていないが、見かけ回折角 2Θ と真の回折角 2θ とは、式 (7.3.1.2) で表される関係：

$$2\theta = 2 \arctan\left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta}\right) \quad (7.3.1.2)$$

あるいは式 (7.3.1.3) で表される近似的な関係：

$$2\Theta - 2\theta \approx \frac{2z \cos \Theta}{R} \quad (7.3.1.3)$$

で結びついている。式 (7.3.1.2) の中の $\arctan x$ は逆正接 (arctangent) と呼ばれる初等函数であり、標準的な数値計算システムの函数ライブラリには、必ず搭載されていると考えて良い。

式 (7.3.1.2) から、式 (7.3.2.A.6) は

$$g(z; 2\Theta, \mu) = 2\mu \csc \arctan \frac{\sin \Theta - z/R}{\cos \Theta} \exp\left(2\mu z \csc \arctan \frac{\sin \Theta - z/R}{\cos \Theta}\right) \quad (7.3.2.A.7)$$

と書き直せることになる。ここで $\text{csc } x$ は余割 (cosecant) と呼ばれる初等関数であるが、 $\text{csc } x \equiv \frac{1}{\sin x}$ というだけのことなので、数値計算システムの関数ライブラリに搭載されないことも普通である。

また、逆正接 (arctangent) は Fig. 7.3.2.A.1 に示すような幾何学的な意味を持つので、

$$\sin \arctan x = \frac{x}{\sqrt{1+x^2}} \quad (7.3.2.A.8)$$

$$\text{csc } \arctan x = \frac{\sqrt{1+x^2}}{x} \quad (7.3.2.A.9)$$

の関係が成立する。式 (7.3.2.A.9) を使って式 (7.3.2.A.7) をさらに書き直すこともできる。ただし、式 (7.3.2.A.6) からの数式の変形は、重要なことではない。

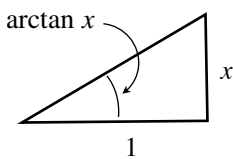


Fig. 7.3.2.A.1 逆正接 (arctangent) の幾何学的な意味

見かけ回折角 2Θ が真の回折角 2θ からどれだけずれるかを「回折角ずれ」として $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ と表す。式 (7.3.1.2) の関係：

$$\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta = 2\Theta - 2 \arctan \frac{\sin \Theta - z/R}{\cos \Theta} \quad (7.3.1.2)$$

から、試料の透過性によって生じる回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ が、反射位置の高さ z (深さ $-z$) と見かけ回折角 2Θ 、ゴニオメータ半径 R とで決まることを明白にするために、

$$\Delta 2\Theta = f(z; 2\Theta, R) = 2\Theta - 2 \arctan \frac{\sin \Theta - z/R}{\cos \Theta} \quad (7.3.2.A.10)$$

と書き直す。

厚さ t の試料の透過性 (sample transparency) の影響を受けて、「見かけ回折角 2Θ の変化 $\Delta 2\Theta$ によって、強度がどのように変わるか」を表す関数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ は

$$w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) = \int_{-t}^0 \delta(\Delta 2\Theta - f(z; 2\Theta, R)) g(z; 2\Theta, \mu) dz \quad (7.3.2.A.11)$$

と書ける。ただし $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数 (Dirac delta function) である (δ はギリシャ文字小文字のデルタ delta)。関数 $f(z; 2\Theta, R)$ と $g(z; 2\Theta, \mu)$ の内容は式 (7.3.2.A.10) と (7.3.2.A.6) に示した。式 (7.3.2.A.11) で表される関数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R)$ を試料透過性収差関数 (sample-transparency aberration function) と呼ぶ。

コンピュータ計算機を使えば、式 (7.3.2.A.11) で表される試料透過性収差関数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R)$ の値を得ることができる。 (↔)

(補足 7.3.2.B) 回折角ずれ一次近似形式を用いた試料透過性収差函数 (↔)

式 (7.3.2.3) を

$$g(z; 2\Theta, \mu) \approx \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) \quad (7.3.2.B.1)$$

と表現される近似的な関係に置き換えるとする。

式 (7.3.2.4) と式 (7.3.2.2), (7.3.2.B.1) を組み合わせれば

$$\begin{aligned} w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) &= \int_{-t}^0 \delta(\Delta 2\Theta - f(z; 2\Theta, R)) g(z; 2\Theta, \mu) dz \\ &\approx \int_{-t}^0 \delta\left(\Delta 2\Theta - \frac{2z \cos \Theta}{R}\right) \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) dz \end{aligned} \quad (7.3.2.B.2)$$

となるが,

$$\Delta 2\Theta - \frac{2z \cos \Theta}{R} \equiv u \Leftrightarrow z = \frac{R(\Delta 2\Theta - u)}{2 \cos \Theta} \quad (7.3.2.B.3)$$

と積分変数を変換すれば,

$$\begin{aligned} dz &= -\frac{R du}{2 \cos \Theta} \\ z : -t &\rightarrow 0 \\ u : \Delta 2\Theta + \frac{2t \cos \Theta}{R} &\rightarrow \Delta 2\Theta \end{aligned}$$

の関係から

$$\begin{aligned} w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) &\approx \int_{\Delta 2\Theta + \frac{2t \cos \Theta}{R}}^{\Delta 2\Theta} \delta(u) \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp\left[\frac{2\mu}{\sin \Theta} \frac{R(\Delta 2\Theta - u)}{2 \cos \Theta}\right] \left(-\frac{R du}{2 \cos \Theta}\right) \\ &= \frac{\mu R}{\sin \Theta \cos \Theta} \int_{\Delta 2\Theta}^{\Delta 2\Theta + \frac{2t \cos \Theta}{R}} \delta(u) \exp\left[\frac{\mu R(\Delta 2\Theta - u)}{\sin \Theta \cos \Theta}\right] du \\ &= \begin{cases} \frac{\mu R}{\sin \Theta \cos \Theta} \exp\left(\frac{\mu R \Delta 2\Theta}{\sin \Theta \cos \Theta}\right) & \left[\Delta 2\Theta \leq 0 \leq \Delta 2\Theta + \frac{2t \cos \Theta}{R}\right] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \\ \int_a^b \delta(x) f(x) dx &= \begin{cases} f(0) & [a \leq 0 \leq b] \\ -f(0) & [b \leq 0 \leq a] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \\ &= \begin{cases} \frac{\mu R}{\sin \Theta \cos \Theta} \exp\left(\frac{\mu R \Delta 2\Theta}{\sin \Theta \cos \Theta}\right) & \left[-\frac{2t \cos \Theta}{R} \leq \Delta 2\Theta \leq 0\right] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \\ &= \begin{cases} \frac{2\mu R}{\sin 2\Theta} \exp\left(\frac{2\mu R \Delta 2\Theta}{\sin 2\Theta}\right) & \left[-\frac{2t \cos \Theta}{R} \leq \Delta 2\Theta \leq 0\right] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \end{aligned} \quad (7.3.2.B.4)$$

となる。

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.3.2.B.5)$$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.3.2.B.6)$$

とすれば、式 (7.3.2.B.4) は

$$w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) \approx \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}\right) & [-u \leq \Delta 2\Theta \leq 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (7.3.2.B.7)$$

と書き直すことができる。 (↔)

(補足 7.3.3.A) 蔗糖粉末の質量減衰係数 (↔)

例えば、普通は砂糖と呼ばれる甘味料の主成分である蔗糖 (スクロース sucrose) (PDF 00-024-1977) は、 $C_{12}H_{22}O_{11}$ の化学式 (chemical formula) を持ち、元素ごとのモル質量 (molar mass) は C : 12.01 g mol⁻¹, H : 1.01 g mol⁻¹, O : 16.00 g mol⁻¹ である。蔗糖の分子構造を Fig. 7.3.3.A.1 に示す。

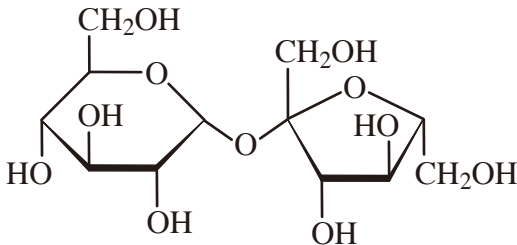


Fig. 7.3.3.A.1 蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ の分子構造

粉末 X 線回折測定に用いられる Cu $K\alpha$ (copper K alpha) 特性 X 線 (characteristic X-ray) は波長 1.54 Å (Å はオングストローム ångström; 1 Å = 10⁻¹⁰ m) 光子エネルギー (photon energy) 8040 eV (eV はイー・ヴィー; electron volt; 1 eV = 1.602 176 634 × 10⁻¹⁹ J) であり、この X 線に対する元素ごとの質量減衰係数 (mass attenuation coefficient; μ/ρ ; mu over rho) は (μ/ρ)_C = 4.52 cm²/g, (μ/ρ)_H = 0.39 cm²/g, (μ/ρ)_O = 11.45 cm²/g と見積もられる (補足 7.3.3.B)。

これらのことから、蔗糖 (スクロース sucrose) の質量減衰係数は

$$(\mu/\rho)_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{4.52 \times 12.01 \times 12 + 0.39 \times 1.01 \times 22 + 11.45 \times 16.00 \times 11}{12.01 \times 12 + 1.01 \times 22 + 16.00 \times 11} \approx 7.45 \text{ (cm}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$$

と計算される。

粉末試料の線減衰係数 (linear attenuation coefficient; μ ; mu) は質量減衰係数に嵩密度 (bulk density) をかけた値になる。蔗糖 (スクロース sucrose) の計算密度 (calculated density) は $\rho_{\text{calc}} = 1.588 \text{ g cm}^{-3}$ とされ (PDF 00-024-1977), かりに空間充填率 30% で粉末が充填された場合には、線減衰係数は

$$\mu = (7.45 \text{ cm}^2/\text{g}) \times (1.588 \text{ g/cm}^3) \times 0.3 \approx 3.54 \text{ cm}^{-1}$$

と言う値をとる。

線減衰係数の逆数 μ^{-1} を侵入深さ (penetration depth) と呼ぶ。線減衰係数 μ を用いるよりも、侵入深さ μ^{-1} を用いる方が、現実的な試料の厚さとの比較がし易くなる。この場合侵入深さ μ^{-1} は

$$\mu^{-1} \approx 1/3.54 \text{ cm}^{-1} = 10 \text{ mm}/3.54 \approx 2.82 \text{ mm}$$

と見積もられ、典型的な試料厚さ 0.2 ~ 0.5 mm より深い値になる。 (↔)

(補足 7.3.3.B) 質量減衰係数の求め方 (↔)

過去には質量吸収係数 (mass absorption coefficient) と呼ばれる値が用いられたが、2004 年以降は質量減衰係数 (mass attenuation coefficient) と呼ばれる値が用いられるようになったこと (Creagh & Hubbell, 2004) は、しばらく混乱を招くかもしれない。物質中を通過する X 線の減衰は、主に物質による X 線の吸収によるものと考えても間違いではないが、吸収が光子エネルギーを物質に移行させるタイプの現象であるのに対して、光子エネルギーの変化しない弾性散乱によっても透過光の強度は低下する。2004 年頃までに X 線透過率測定についての正確な実験結果が出揃ってきたので、2004 年以降は「吸収の効果」に「弾性散乱の効果」を合わせた減衰係数の値が用いられることになった。

現時点で X 線に対する物質の質量減衰係数を知るためには、米国の国立標準技術研究所 (National Institute of Standards & Technology; NIST) の物理測定部門 (Physical Measurement Laboratory; PML) から公開されている情報 “X-Ray Mass Attenuation Coefficients” (NIST Standard Reference Database 126) (URL: <https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients>) を参照すれば良い。

NIST の web サイトから、炭素 (carbon) C と水素 (hydrogen) H、酸素 (oxygen) O の質量減衰係数 (mass attenuation coefficient; μ/ρ ; ミュー・オーヴァ・ロー) として、Table 7.3.2.C.1 に示すような情報が得られる。

Table 7.3.3.B.1 炭素 C と水素 H, 酸素 O の質量減衰係数 (NIST web サイトによる)

Element	C	H	O
Energy (MeV)	μ/ρ (cm ² /g)	μ/ρ (cm ² /g)	μ/ρ (cm ² /g)
6×10^{-3}	10.95	0.4042	27.70
8×10^{-3}	4.576	0.3914	11.63
1×10^{-2}	2.373	0.3854	5.952

Table 7.3.3.B.1 のようなデータから、光子エネルギー 8.04 keV の Cu $K\alpha$ (copper K alpha) X 線に対する質量減衰係数を求めるためには、「内挿」あるいは「補間」(interpolation) と呼ばれる作業をすることになる。ここでは、質量減衰係数の対数値 $\ln(\mu/\rho)$ についての線形補間 (linear interpolation) を用いるとする。これは線形尺度では指数関数を使った補間をすることと同じことである。このとき (x_0, y_0) , (x_1, y_1) を端点とする x 位置での補間値 y は

$$y = \exp \left[\frac{(x_1 - x) \ln y_0 + (x - x_0) \ln y_1}{x_1 - x_0} \right] \quad (7.3.2.B.1)$$

と表される。炭素 (carbon) C と水素 (hydrogen) H, 酸素 (oxygen) O のそれぞれについて, 8.04 keV の X線 に対する質量減衰係数は

$$\exp \left[\frac{(10 - 8.04) \ln 4.576 + (8.04 - 8) \ln 2.373}{10 - 8} \right] \approx 4.516$$

$$\exp \left[\frac{(10 - 8.04) \ln 0.3914 + (8.04 - 8) \ln 0.3854}{10 - 8} \right] \approx 0.3913$$

$$\exp \left[\frac{(10 - 8.04) \ln 11.63 + (8.04 - 8) \ln 5.952}{10 - 8} \right] \approx 11.48$$

と見積もられる。

Fig. 7.3.2.B.1 に NIST の web サイトに掲載された炭素についての質量減衰係数の値と, 線形尺度ではここで の補間に用いたことになる曲線とを図示する。E = 8 keV の位置で曲線の傾きが不連続に変化することは気 になるが, 「対数尺度での線形補間」という単純な手法が実用的に大きな問題を起すことがありうるか は, 一般的な用途では, はっきりとしない程度のことであることが推測される。

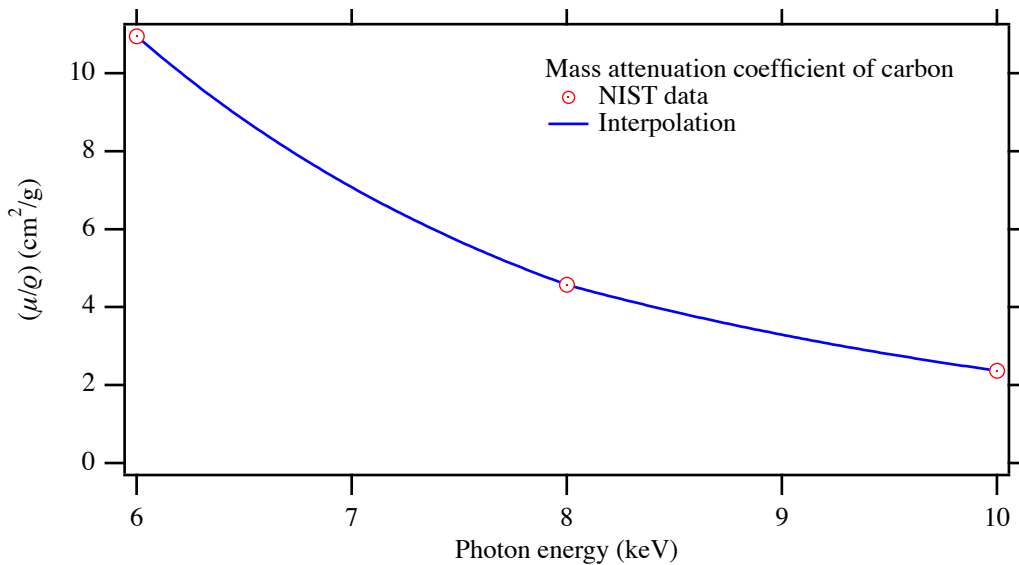


Fig. 7.3.3.B.1 炭素の質量減衰係数の値 (NIST data) と補間 (interpolation)

以上のような手順で Cu Kα (copper K alpha) X線に対する炭素・水素・酸素の質量減衰係数の値は (μ/ρ)_C = 4.516 cm²/g, (μ/ρ)_H = 0.3913 cm²/g, (μ/ρ)_O = 11.45 cm²/g と見積もられた。 (↔)

(補足 7.3.3.C) 収差函数のヒストグラム表示 (↔)

以下の式 (7.3.2.4), (7.3.2.1), (7.3.2.3) :

$$\omega(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) = \int_{-t}^0 \delta(\Delta 2\Theta - f(z; 2\Theta, R)) g(z; 2\Theta, \mu) dz \quad (7.3.2.4)$$

$$f(z; 2\Theta, R) = 2\Theta - 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta} \right) \quad (7.3.2.1)$$

$$g(z; 2\Theta, \mu) = \frac{2\mu}{\sin \theta} \exp \left(\frac{2\mu z}{\sin \theta} \right) \quad (7.3.2.3)$$

で表される試料透過性収差函数 $\omega(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ を数値的な方法で計算する。

式 (7.3.2.4) の積分を数値計算するための標本点数を仮に $N = 10,000$ 点とする。例えば

$$z_j = -\frac{0.5 + j}{N} t \quad (j = 0, 1, \dots, N - 1) \quad (7.3.3.C.1)$$

の $N = 10,000$ 通りの反射位置 $\{z_j\}$ からの回折強度を、該当する回折角 $\Delta 2\Theta_j$ の位置ごとに足し合わせる。それぞれの強度が観測される回折角は、式 (7.3.2.1) で表される角度のずれ $\Delta 2\Theta_j$

$$\Delta 2\Theta_j = f(z_j; 2\Theta, R) = 2\Theta - 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z_j}{R \cos \Theta} \right) \quad (7.3.3.C.2)$$

を伴う。

真の回折角 $2\theta_j$ は、式 (7.3.1.1) から

$$2\theta_j = 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z_j}{R \cos \Theta} \right) \quad (7.3.3.C.3)$$

として計算される。

反射光の強度 G_j は標本点あたりの幅 (厚さ) が $\Delta z = \frac{t}{N}$ と表されることと式 (7.3.2.3) とから、

$$G_j = g(z_j; 2\Theta, \mu) \Delta z = \frac{2\mu t}{N \sin \theta_j} \exp \left(\frac{2\mu z_j}{\sin \theta_j} \right) \quad (7.3.3.C.4)$$

として計算される。

式 (7.3.3.1) によって定義される標本点位置 $\{z_j\}$ に対して、式 (7.3.3.2) から計算される回折角のずれ $\{\Delta 2\Theta_j\}$ の値のとりうる範囲の下限 (lower limit) $\Delta 2\Theta_L$ は

$$\Delta 2\Theta_L = f(z_{N-1}; 2\Theta, R) = 2\Theta - 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z_{N-1}}{R \cos \Theta} \right) \quad (7.3.3.C.5)$$

上限 (upper limit) $\Delta 2\Theta_U$ は

$$\Delta 2\Theta_U = f(z_0; 2\Theta, R) = 2\Theta - 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z_0}{R \cos \Theta} \right) \quad (7.3.3.C.6)$$

となる。この具体例では $z_{999} = -999.5/1000 \times 0.5 \text{ mm} = -0.49975 \text{ mm}$,

$z_0 = -0.5/1000 \times 0.5 \text{ mm} = -0.00025 \text{ mm}$,

$$\Delta 2\Theta_L = 20^\circ - \frac{360^\circ}{\pi} \arctan \left(\tan \left(10^\circ \times \frac{\pi}{180^\circ} \right) - \frac{-0.49975 \text{ mm}}{(150 \text{ mm}) \times \cos(10^\circ \times \pi/180^\circ)} \right)$$

$$\approx -0.375762^\circ$$

$$\Delta 2\Theta_U = 20^\circ - \frac{360^\circ}{\pi} \arctan \left(\tan \left(10^\circ \times \frac{\pi}{180^\circ} \right) - \frac{-0.00025 \text{ mm}}{(150 \text{ mm}) \times \cos(10^\circ \times \pi/180^\circ)} \right)$$

$$\approx -0.000188^\circ$$

である。

区間 $[\Delta 2\theta_L, \Delta 2\theta_U]$ を「幅の等しいビン (bin)」に区切って、各ビンごとに、該当する強度値 G_j を積算する。ビンの総数として標本数の平方根 $\sqrt{N} = 100$ 程度の数を選び、ビンの区切り位置と幅には「十進数で切りの良い数」（仮数 significand が 1, 2, 5 のいずれかになる数）を選ぶとする。このことから、ビンの幅を $w_B = 0.005^\circ$ として、最低ビン $[-0.380^\circ, -0.375^\circ]$ から最高ビン $[-0.005^\circ, 0.000^\circ]$ まで $N_B = 76$ 個のビンに区切ることとする。このとき最低ビンの代表値は $\bar{x}_{\min} = -w_B(N_B - 0.5) = -0.3775$ である。任意の回折角 $\Delta 2\theta_j$ に対して該当するビンの指数 (index) i_B は

$$i_B = \left\lfloor (\Delta 2\theta_j - \bar{x}_{\min}) / w_B + 0.5 \right\rfloor \quad (7.3.3.C.7)$$

と表される。ここで $[x]$ の記号は、変数を x とする床関数 (floor function) を表し、「 x を上回らない最大の整数値」を返すものとする。指数 i_B ($i_B = 0, 1, 2, \dots, N_B - 1$) で指定されるビンの代表値 \bar{x}_{i_B} は、

$$\bar{x}_{i_B} = \bar{x}_{\min} + i_B w_B \quad (7.3.3.C.8)$$

と表され、各ビンごとの強度値 G_{i_B} は

$$G_{i_B} = \sum_{\Delta 2\theta_j \in [x_{i_B} - \frac{w_B}{2}, x_{i_B} + \frac{w_B}{2}]} G_j \quad (7.3.3.C.9)$$

のように表現することができる。

ビンごとの強度値 G_{i_B} から「強度分布の密度に相当する値」 g_{i_B} を求めるためには、

$$g_{i_B} = \frac{G_{i_B}}{w_B} \quad (7.3.3.C.10)$$

とすれば良い。 (↔)

(補足 7.3.3.D) 試料透過性収差関数の数値計算 (↔)

以下に試料透過性収差の厳密形式と近似形式を使って収差関数を計算するための Igor マクロのコードを掲載する。

```
Function fDegDeltaTwot(z, degTwot, R)
    variable z; // height [mm]
    variable degTwot; // apparent 2Theta [deg.]
    variable R; // goniometer radius [mm]
    variable tanT = tan(degTwot*pi/360);
    variable cosT = cos(degTwot*pi/360);
    variable degDeltaTwot;
    degDeltaTwot = degTwot;
    degDeltaTwot -= 360/pi*atan(tanT - z/(R*cosT));
    return degDeltaTwot;
End Function; // fDegDeltaTwot(z, degTwot, R);
```

```
Function fIntensity(z, degTwot, mu, R)
    variable z; // height [mm]
    variable degTwot; // apparent 2Theta [deg.]
    variable mu; // linear attenuation coeff. [1/mm]
    variable R; // goniometer radius [mm]
    variable tanT = tan(degTwot*pi/360);
    variable cosT = cos(degTwot*pi/360);
```

```

variable theta; // true Bragg angle [rad.]
theta = atan(tanT - z/(R*cosT));
variable sinT = sin(theta);
return 2*mu/sinT*exp(2*mu*z/sinT);
End Function; // fIntensity(z, degTwot, mu, R);

Function MakeHistogram(R, degTwot, t, mu, N)
variable R //= 150; // goniometer radius [mm]
variable degTwot //= 90.0; // apparent diffraction angle [deg.]
variable t //= 0.5; // thickness [mm]
variable mu //= 1/3.0; // linear attenuation coeff. [1/mm]
variable N //= 10000;
variable zLow = -t;
variable zHigh = 0;
variable xLow = fDegDeltaTwot(zLow, degTwot, R);
variable nB = sqrt(N); // number of bin
variable wB = abs(xLow)/nB; // width of bin
variable logB = floor(log(wB));
variable fB = wB / 10^logB; // significand
if (fB < sqrt(2))
    wB = 10^logB;
elseif (fB < sqrt(10))
    wB = 2*10^logB;
elseif (fB < sqrt(50))
    wB = 5*10^logB;
else
    wB = 10*10^logB;
endif;
nB = ceil(abs(xLow) / wB);
MAKE/D/O/N=(nB) wFreq;
SetScale/P x (-wB*(nB-0.5)),(wB),"",wFreq;
wFreq = 0;
variable j;
for (j = 0; j < N; j += 1)
    variable z_j = zLow + (zHigh-zLow)*(j+0.5)/N;
    variable degTwot_j;
    degTwot_j = fDegDeltaTwot(z_j, degTwot, R);
    variable iB; // index of bin
    iB = round( ( degTwot_j - LeftX(wFreq) ) / wB );
    variable g_j;
    g_j = fIntensity(z_j, degTwot, mu, R);
    wFreq[iB] += g_j;
endfor; // (j = 0; j < N; j += 1)
wFreq *= (t/N)/wB;
End Function; // MakeHistogram(R, degTwot, t, mu, N);

// Approximate Sample-Transparency aberration function
Function ApproxST(degDeltaTwot,degTwot,muR,t_R)
variable degDeltaTwot;
variable degTwot;
variable muR;
variable t_R
variable gammaST = 180/pi*sin(degTwot*pi/180)/(2*muR);
variable uST = 360/pi*t_R*cos(degTwot*pi/360);
if ((degDeltaTwot < -uST) %| (0 < degDeltaTwot))
    return 0;
else
    return exp(degDeltaTwot/gammaST)/gammaST;
endif;
End Function; // ApproxST(degDeltaTwot,degTwot,muR,t_R);

```

(↔)

(補足 7.3.4.A) 試料透過性収差関数の積分値 (↔)

試料透過性収差関数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ に対して、以下のように「変数 $\Delta 2\Theta$ の k 乗との積の積分値」 s_k を定義する。

$$s_k \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta 2\Theta)^k w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) d\Delta 2\Theta \tag{7.3.4.A.1}$$

式 (7.3.4.A.1) で定義される s_k は、関数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ が規格化されている場合には「 k 乗平均」 (第 k 乗平均 average of k -th power of $\Delta 2\Theta$) とも呼べるが、ここでは試料透過性収差関数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ は規格化された関数として扱わないので、そのような呼び方は当て嵌まらない。

一般的に

$$\begin{aligned} s_k &= \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta 2\Theta)^k w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) d\Delta 2\Theta \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta 2\Theta)^k \int_{-t}^0 \delta(\Delta 2\Theta - f(z; 2\Theta, R)) g(z; 2\Theta, \mu) dz d\Delta 2\Theta \\ &= \int_{-t}^0 \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta 2\Theta)^k \delta(\Delta 2\Theta - f(z; 2\Theta, R)) d\Delta 2\Theta g(z; 2\Theta, \mu) dz \\ &= \int_{-t}^0 [f(z; 2\Theta, R)]^k g(z; 2\Theta, \mu) dz \end{aligned} \tag{7.3.4.A.2}$$

の関係が成立する。このことは、 s_k が「デルタ関数 $\delta(x)$ を含まない積分式」で表現されることを意味する。コンピュータを使って数値計算をするのであっても、デルタ関数 $\delta(x)$ を含む装置収差関数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ を導くためには少し工夫をしなければならぬが、 s_k の数値は何も特別な工夫をしなくても計算できる。

試料透過性収差関数の積分値は s_0 に相当し、式 (7.3.2.4) と式 (7.3.4.A.2) とから、

$$s_0 = \int_{-\infty}^{\infty} w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) d\Delta 2\Theta = \int_{-t}^0 g(z; 2\Theta, \mu) dz \tag{7.3.4.A.3}$$

となり、式 (7.3.2.3) で表される関係を使って、

$$s_0 = \int_{-t}^0 \frac{2\mu}{\sin \theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) dz \tag{7.3.4.A.4}$$

と書ける。ただし、式 (7.3.1.1) に示したように

$$2\theta = 2 \arctan\left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta}\right) \tag{7.3.4.A.5}$$

の関係があり、見かけ回折角 2θ を固定した場合に真の回折角 2θ は z に依存して変化するので、式 (7.3.4.A.4) は普通の代数計算では解けない。

式 (7.3.2.B.1) のような近似関係を用いることにすれば、

$$s_0 \approx \int_{-t}^0 \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) dz = \left[\exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) \right]_{-t}^0 = 1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) \quad (7.3.4.A.6)$$

となる。

一方で、式(7.3.4.A.4)に対して、「素朴な考え方」をしても、以下の一連の形式による数値積分を行えば、式(7.3.2.B.1)のような近似関係を用いる必要は無い。

$$s_0 \approx \frac{t}{2} \sum_{j=0}^{N-1} W_j \frac{2\mu}{\sin \theta_j} \exp\left(\frac{2\mu z_j}{\sin \theta_j}\right) = \mu t \sum_{j=0}^{N-1} \frac{W_j}{\sin \theta_j} \exp\left(\frac{2\mu z_j}{\sin \theta_j}\right) \quad (7.3.4.A.7)$$

$$\theta_j = \arctan\left(\tan \Theta - \frac{z_j}{R \cos \Theta}\right) \quad (7.3.4.A.8)$$

$$z_j = \frac{-t(1 - X_j)}{2} \quad (7.3.4.A.9)$$

ここで、 $\{X_j\}$ と $\{W_j\}$ は数値積分に用いる標本点の相対位置と重みである。式(7.3.4.A.7)の表現は「有限な標本点数 N を用いる限り、やはり近似でしかない」とも言えるが、標本点数 N を増やせば、必ず正解に近づくことが期待されるので、近似式(7.3.4.A.6)とは全く意味が異なる。ここではガウス・ルジャンドル求積法(Gauss-Legendre quadrature)を用いることとして、数値計算ライブラリから標準的に提供される場合の多い「 $X_j \in [-1, 1]$, $\sum_{j=0}^{N-1} W_j = 2$ とする形式」に対応する表現を採用する。

また、 $2\theta \approx 2\Theta$ の関係がわかっているので、変数変換として

$$\xi \equiv G(z; 2\Theta, \mu) = \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) \Leftrightarrow z = \frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln \xi \quad (7.3.4.A.10)$$

(ξ はギリシャ文字小文字のグザイ xi) を用いて、

$$dz = \frac{\sin \Theta d\xi}{2\mu \xi} \quad (7.3.4.A.11)$$

$$\begin{aligned} z &: -t && \rightarrow 0 \\ \xi &: \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) && \rightarrow 1 \end{aligned} \quad (7.3.4.A.12)$$

の関係から、式(7.3.2.3)で表される厳密な関係を維持したまま、

$$\begin{aligned} s_0 &= \int_{\exp(-2\mu t/\sin \Theta)}^1 g(z; 2\Theta, \mu) \left(\frac{\sin \Theta d\xi}{2\mu \xi}\right) \stackrel{\text{eq. (7.3.2.3)}}{=} \int_{\exp(-2\mu t/\sin \Theta)}^1 \frac{2\mu}{\sin \theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) \left(\frac{\sin \Theta d\xi}{2\mu \xi}\right) \\ &= \int_{\exp(-2\mu t/\sin \Theta)}^1 \frac{\sin \Theta}{\sin \theta} \exp\left(\frac{\sin \Theta}{\sin \theta} \ln \xi\right) \frac{d\xi}{\xi} = \int_{\exp(-2\mu t/\sin \Theta)}^1 \frac{\sin \Theta}{\sin \theta} \xi^{\frac{\sin \Theta}{\sin \theta} - 1} d\xi \end{aligned} \quad (7.3.4.A.13)$$

のように表すことができる。このことから、式(7.3.4.A.7)–(7.3.4.A.9)の代わりに

$$s_0 \approx \frac{1}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) \right] \sum_{j=0}^{N-1} W_j \frac{\sin \Theta}{\sin \theta_j} \xi_j^{\frac{\sin \Theta}{\sin \theta_j} - 1} \quad (7.3.4.A.14)$$

$$\sin \theta_j = \sin \arctan\left(\tan \Theta - \frac{z_j}{R \cos \Theta}\right) = \sin \arctan\left(\tan \Theta - \frac{\tan \Theta}{2\mu R} \ln \xi_j\right)$$

$$= \sin \arctan \left[\left(1 - \frac{\ln \xi_j}{2\mu R} \right) \tan \Theta \right] = \frac{\left(1 - \frac{\ln \xi_j}{2\mu R} \right)}{\sqrt{1 + \left[\left(1 - \frac{\ln \xi_j}{2\mu R} \right) \tan \Theta \right]^2}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\left[\left(1 - \frac{\ln \xi_j}{2\mu R} \right) \tan \Theta \right]^2}}}$$

(7.3.4.A.15)

$$\xi_j = \frac{(1 - X_j) \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) + 1 + X_j}{2}$$

(7.3.4.A.16)

のようにすれば、コンピュータを使った計算の効率が良くなると予想するのは「常識的なこと」(伊理・藤野, 1985)である。式(7.3.4.A.14)の表現は「有限な標本点数 N を用いる限り、やはり近似でしかない」とも言えるが、標本点数 N を増やせば、必ず正解に近づくことが期待されることは、式(7.3.4.A.7)の表現と同じことである。

7.3.3節で扱ったように、ゴニオメータ半径 $R = 150$ mm, 試料厚さ $t = 0.5$ mm, 侵入深さ $\mu^{-1} = 3.0$ mm の場合、見かけ回折角 $2\Theta = 20^\circ$ 付近に現れる回折ピークの積分強度がどのように変化するかを知りたいとする。Igor マクロ言語を使う場合には、以下のようなコード (Code 7.3.4.A.0) を作成して、コンピュータ (Igor 計算システム) に実行させれば良い。

Code 7.3.4.A.0 Igor マクロによる常識的な数値積分コード

```
Function CalcSumk(degTwot, R, t, mu, k, N)
  variable degTwot; // apparent diffraction angle [deg.]
  variable R; // goniometer radius [mm]
  variable t; // thickness of specimen [mm]
  variable mu; // linear attenuation coefficient [1/mm]
  variable k; // order of power
  variable N; // number of sampling points
  variable sinThetaA = sin(degTwot * pi/360);
  variable tanThetaA = tan(degTwot * pi/360);
  variable exp_2muT_sinT = exp(-2*mu*t/sinThetaA);
  variable t_j, sinTheta_j, f_j;
  WAVE xGL, wGL; // Gauss-Legendre relative location & weight
  variable sum0 = 0.0;
  variable j;
  for (j = 0; j < N; j += 1)
    variable X_j = xGL[N*(N-1)/2+j];
    variable W_j = wGL[N*(N-1)/2+j];
    variable xi_j;
    xi_j = 0.5 * ( (1 - X_j) * exp_2muT_sinT + (1 + X_j) );
    t_j = ( 1 - ln(xi_j)/(2*mu*R) ) * tanThetaA;
    sinTheta_j = (1 + 1 / t_j^2)^(-0.5);
    f_j = degTwot - 360/pi * asin(sinTheta_j);
    variable r_j, term_j;
    r_j = sinThetaA / sinThetaE;
    term_j = r_j * xi_j^(r_j - 1);
```

```

term_j *= W_j * f_j^k;
sum0 += term_j;
endfor; // (j = 0; j < N; j += 1)
sum0 *= 0.5 * (1 - exp_2muT_sinT);
return sum0;
End Function; // CalcSum0(degTwot, R, t, mu, N)

```

ただし、ガウス・ルジャンドル求積法で用いる位置と重みの数値を、あらかじめ配列 (Igor では wave と呼ばれる) x_{GL} と w_{GL} に保存してあるとする。このコード (Code 7.3.4.A.0) を使って、標本点数 N を変えて s_0 の値を計算した結果をグラフ化すれば、Fig. 7.3.4.A.1 のようになる。

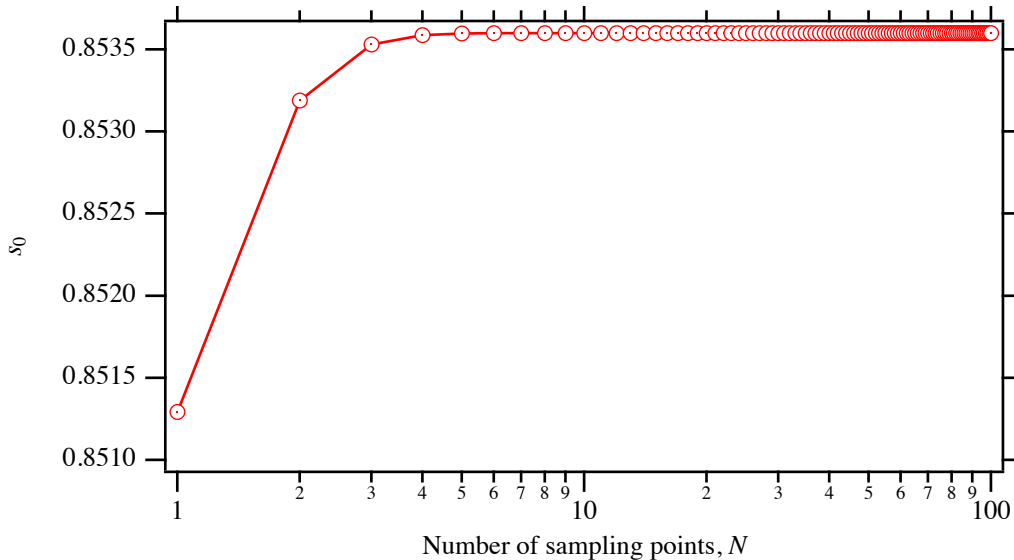


Fig. 7.3.4.A.1 式 (7.3.4.A.14)–(7.3.4.A.16), Code 7.3.4.A.0 を使った常識的な数値計算の結果。

式 (7.3.2.B.1) で表されるような近似関係を使えば、

$$s_0 \approx 1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) = 0.85333\dots$$

となるのに対して、Fig. 7.3.4.A.1 に示した図形を見れば、近似を使わずに解が得られ、(要求される精度に依存するとしても) 厳密解とみなせる値が得られること、厳密解と近似解とは異なる値になること、この場合には「3 標本点のガウス・ルジャンドル積分」で、近似解より厳密解に近い値が得られるらしいことなどがわかる。適切な変数変換を用いたガウス・ルジャンドル積分では、標本点数 N として 5~6 程度の数を選べば「実用的には厳密解とみなせる値」が得られるのは普通のことである。

一方で、式 (7.3.4.A.7)–(7.3.4.A.9) の素朴な表現は、Igor マクロ言語では、以下のようなコード (Code 7.3.4.A.1) で実装できる。

Code 7.3.4.A.1 素朴な数値積分コード

```

Function CalcSumk_1(degTwot, R, t, mu, k, N)
variable degTwot; // apparent diffraction angle [deg.]
variable R; // goniometer radius [mm]
variable t; // thickness of specimen [mm]
variable mu; // linear attenuation coefficient [1/mm]
variable k; // order of power

```

```

variable N; // number of sampling points
variable sinThetaA = sin(degTwot * pi/360);
variable cosThetaA = cos(degTwot * pi/360);
variable tanThetaA = tan(degTwot * pi/360);
variable f_j;
WAVE xGL, wGL; // Gauss-Legendre relative location & weight
variable sumk = 0.0;
variable j;
for (j = 0; j < N; j += 1)
  variable X_j = xGL[N*(N-1)/2+j];
  variable W_j = wGL[N*(N-1)/2+j];
  variable z_j = -0.5 * t * (1 - X_j);
  variable theta_j = atan(tanThetaA - z_j / (R*cosThetaA));
  variable sinTheta_j = sin(theta_j);
  variable Theta_j = asin(theta_j);
  variable term_j = 1 / sinTheta_j * exp(2*mu*z_j/sin(theta_j));
  term_j *= W_j * f_j^k;
  sumk += term_j;
endfor; // (j = 0; j < N; j += 1)
sumk *= mu * t;
return sumk;
End Function; // CalcSum0_1(degTwot, R, t, mu, N)

```

この素朴なコード (Code 7.3.4.A.1) を使った計算結果を、常識的なコード (Code 7.3.4.A.0) による計算結果と Fig. 7.3.4.A.2 で比較する。いずれのコードでも計算結果は共通の値 $s_0 = 0.85360$ となり、近似解 $s_0 \approx 0.85333$ とは、わずかではあるが、明白に異なる値を示した。 $N = 3$ の場合に、素朴なコード (Code 7.3.4.A.1) の方が、常識的なコード (Code 7.3.4.A.0) より、むしろ厳密解に近い値を示す。しかし、そのことを理由として「素朴なコード」を採用すべきということにはならない。

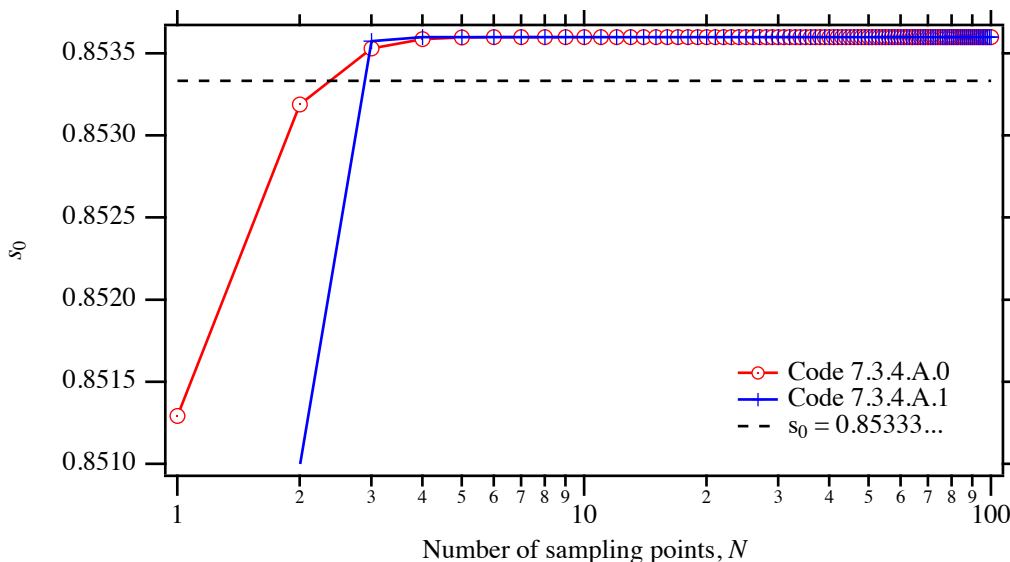


Fig. 7.3.4.A.2 Code 7.3.4.A.0 と Code 7.3.4.A.1 を使った数値計算の結果の比較。侵入深さ $\mu^{-1} = 3$ mm の場合。

他の条件は共通として、侵入深さを $\mu^{-1} = 3$ mm から $\mu^{-1} = 0.1$ mm として計算を行なった結果を Fig. 7.3.4.A.3 に示す。侵入深さ $\mu^{-1} = 0.1$ mm は、地殻 (crust) 上の天然鉱物 (珪酸化合物など) を粉碎して得られる粉末状の試料に見られる典型的な値に近い。式 (7.3.2.B.1) で表される近似関係を用いれば

$$s_0 \approx 1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) = 1.00000$$

という値が得られる。粉末 X 線回折測定・解析の分野では、現実に「試料の透過性と有限な厚さによる観測回折強度の低下は無視しうること (s_0 を 1 とみなせること)」が前提とされる場合が多かったことは事実であり、そのことを正当化する根拠がなかったわけではない。

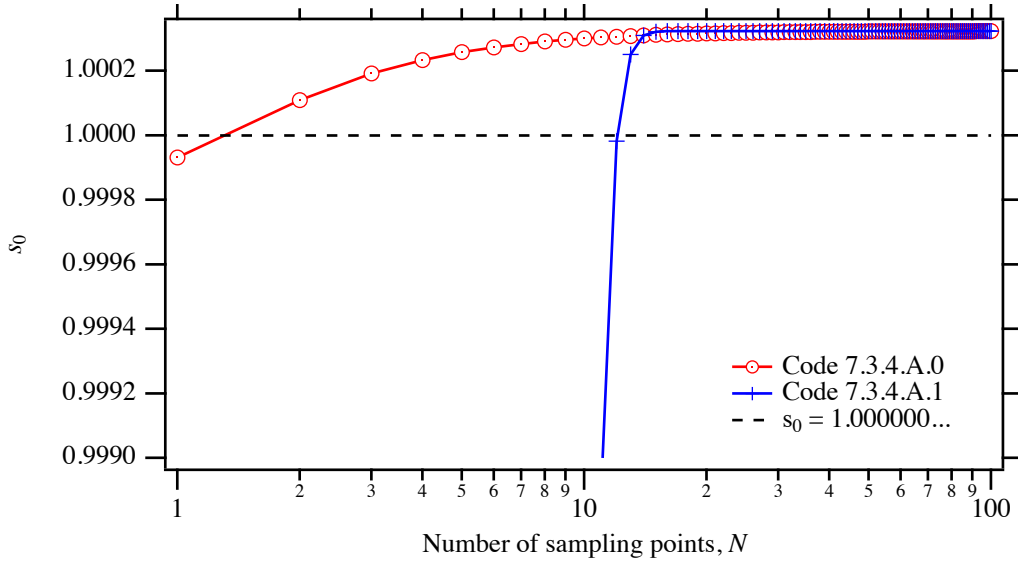


Fig. 7.3.4.A.3 Code 7.3.4.A.0 と Code 7.3.4.A.1 を使った装置収差函数積分強度 s_0 の数値計算の結果の比較。侵入深さ $\mu^{-1} = 0.1$ mm の場合。

Fig. 7.3.4.A.3 のグラフからは、「常識的なコードによる数値積分」を用いれば問題は起こりにくそうだが、中途半端な知識で「素朴なコードによる数値積分」を用いるよりは、むしろ式 (7.3.2.B.1) で表されるような近似関係を使うことにした方が「まだまし」と言えそうであることがわかる。また、数値積分で効率良く正解を導くためには「ガウス・ルジャンドル法を使うこと」が重要と言うわけではなく、「適切な変数変換を用いること」が重要であるという「数値計算の常識」(伊理・藤野 1985) と言われることは、ここでも当て嵌まる。

侵入深さ $\mu^{-1} = 0.1$ mm の場合に、積分強度に相当する s_0 の厳密解とみなせる値が、実用的には無視しうるレベルとしても、わずかではあるが 1 より大きい値をとることは、一見奇妙に思われるかもしれない。このことは以下のように解釈される。

深さ $-z$ の位置での反射では、見かけ回折角 2Θ より深い (大きい) 角度 2θ で反射することになる。つまり、 $2\Theta < 2\theta$ の関係が成立する。このとき全行路長 $2l = -\frac{2z}{\sin \theta}$ は、見かけ回折角 2Θ を仮定して計算される全行路長 $2l' = -\frac{2z}{\sin \Theta}$ より短い (小さい) 値になる。行路長が短ければ減衰も弱いことになり、見かけ回折角 2Θ での反射を仮定して予想された強度よりわずかに高い強度となることは不思議なことではない。

「実用的には問題にならないレベル」であることは強調すべきだが、粉末 X 線回折測定・解析の分野で暗黙のうちに前提とされ続けられていたように思われる「『見かけの回折角』 2Θ で反射するとみなせる」という仮定が「そもそも間違っていた」とすれば良いだけである。

また、Fig. 7.3.4.A.3 のグラフは、ガウス・ルジャンドル求積法の応用例としては、やや例外的に厳密値への近づき方が遅い印象がある。このことは「ガウス・ルジャンドル法は、被積分関数が積分変数の低次の多項式 (polynomial) で近似される場合に特に有効である」のに対して、このケースでは「被積分関数が積分変数の低次の多項式 (polynomial) で良く近似されるわけではない」からとして説明される。「それなら、わざわざガウス・ルジャンドル法を使う必要はない」とも言えるが、逆にガウス・ルジャンドル法を使えるのなら、あえて使わない選択をするほどのことではないとも言える。 (↔)

(補足 7.3.4.B) 試料透過性収差による平均ピークシフト (↔)

式 (7.3.4.A.1) に示したように、試料透過性収差関数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ に対して、「回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の k 乗との積の積分値 s_k 」は

$$s_k \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta 2\Theta)^k w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) d\Delta 2\Theta \quad (7.3.4.A.1)$$

と定義され、式 (7.3.4.A.2) に示したように、

$$s_k = \int_{-t}^0 [f(z; 2\Theta, R)]^k g(z; 2\Theta, \mu) dz \quad (7.3.4.A.2)$$

と書き直せば、コンピュータを使った数値計算によって、近似を使わずに、常識的な計算手法で s_k の数値が得られる。

試料透過性収差関数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ の平均位置 (位置の期待値) $\langle \Delta 2\Theta \rangle$ は、一階キュムラント (first-order cumulant) と言い換えることもできる。このことを強調するために κ_1 (κ はギリシャ文字小文字のカップパ kappa) と書くことにする。また、この値は「試料の透過性による平均ピーク位置シフト」と意味付けることもできる。 $\kappa_1 = \langle \Delta 2\Theta \rangle$ の値は、以下の数式：

$$\kappa_1 = \langle \Delta 2\Theta \rangle = \frac{s_1}{s_0} \quad (7.3.4.B.1)$$

で表される。式 (7.3.4.B.1) 右辺の s_1 の値は

$$s_1 = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta 2\Theta) w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t) d\Delta 2\Theta = \int_{-t}^0 f(z; 2\Theta, R) g(z; 2\Theta, \mu) dz \quad (7.3.4.B.2)$$

と表現される。

式 (7.3.2.1) と式 (7.3.2.3) とを用いれば、式 (7.3.4.B.2) は

$$s_1 = \int_{-t}^0 \left[2\Theta - 2 \arctan \left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta} \right) \right] \frac{2\mu}{\sin \theta} \exp \left(\frac{2\mu z}{\sin \theta} \right) dz \quad (7.3.4.B.3)$$

eq.(7.3.2.1)

eq.(7.3.2.3)

と表され、式 (7.3.4.A.10)–(7.3.4.A.12) と同一の変数変換：

$$\xi \equiv G(z; 2\Theta, \mu) = \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) \Leftrightarrow z = \frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln \xi \quad (7.3.4.A.10)$$

$$dz = \frac{\sin \Theta d\xi}{2\mu \xi} \quad (7.3.4.A.11)$$

$$\begin{aligned} z &: -t \rightarrow 0 \\ \xi &: \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) \rightarrow 1 \end{aligned} \quad (7.3.4.A.12)$$

(ξ はギリシャ文字小文字の ξ)

を用いれば、式 (7.3.2.B.1) で表される近似関係でなく、式 (7.3.2.3) で表される厳密に正しい関係を維持したまま、式 (7.3.2.B.5) を

$$\begin{aligned} s_1 &= \int_{\exp(-2\mu t/\sin \Theta)}^1 \left[2\Theta - 2 \arctan\left(\tan \Theta - \frac{\sin \Theta \ln \xi}{2\mu R \cos \Theta}\right) \right] \frac{2\mu}{\sin \theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) \left(\frac{\sin \Theta d\xi}{2\mu \xi}\right) \\ &= \int_{\exp(-2\mu t/\sin \Theta)}^1 \left[2\Theta - 2 \arctan\left(\tan \Theta - \frac{\sin \Theta \ln \xi}{2\mu R \cos \Theta}\right) \right] \frac{\sin \Theta}{\sin \theta} \exp\left(\frac{\sin \Theta}{\sin \theta} \ln \xi\right) \frac{d\xi}{\xi} \\ &= \int_{\exp(-2\mu t/\sin \Theta)}^1 \left[2\Theta - 2 \arctan\left(\tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta}\right) \right] \frac{\sin \Theta}{\sin \theta} \xi^{\frac{\sin \Theta}{\sin \theta} - 1} d\xi \end{aligned} \quad (7.3.4.B.4)$$

と書き換えられる。

式 (7.3.2.B.4) で表現される s_1 の正確な値をコンピュータを使った数値計算によって得ることは、困難ではない。

積分値 s_0 を計算するために利用したコードが存在すれば、積分値 s_1 を計算するために必要な変更も、任意の整数値 (次数) k についての積分値 s_k を得るために必要な変更も、基本的には「一行から二行程度のコードを追加するだけ」であり、次数 k を増やすことによる計算コストの増大は「無視できるレベル」である。これは「回折角 $\Delta 2\Theta$ に関する一次近似」を使って「代数的な手法で解く」場合に、次数 k を高くするたびに「数式を解く」ために必要な作業時間が急激に増大するのと全く状況が違う。

任意の次数 k に対する値 s_k を求めるためには、式 (7.3.4.A.14)–(7.3.4.A.16) を参考にして、

$$s_k \approx \frac{1}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) \right] \sum_{j=0}^{N-1} W_j f_j^k \frac{\sin \Theta}{\sin \theta_j} \xi_j^{\frac{\sin \Theta}{\sin \theta_j} - 1} \quad (7.3.4.B.5)$$

$$f_j = 2\Theta - 2\theta_j \quad (7.3.4.B.6)$$

$$\sin \theta_j = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\left[\left(1 - \frac{\ln \xi_j}{2\mu R} \right) \tan \Theta \right]^2}}} \quad (7.3.4.B.7)$$

$$\xi_j = \frac{(1 - X_j) \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) + 1 + X_j}{2} \quad (7.3.4.B.8)$$

とすれば良い。

一方で、式(7.3.2.B.1)で表される近似的な関係と、式(7.3.2.2)で表される近似的な関係を組み合わせれば、

$$\begin{aligned}
 s_1 &\approx \int_{-t}^0 \left(\frac{2z \cos \Theta}{R} \right) \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp \left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta} \right) dz \\
 &= \left[\frac{2z \cos \Theta}{R} \exp \left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta} \right) \right]_{-t}^0 - \frac{2 \cos \Theta}{R} \int_{-t}^0 \exp \left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta} \right) dz \\
 &= \frac{2t \cos \Theta}{R} \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta} \right) - \frac{2 \cos \Theta}{R} \left[\frac{\sin \Theta}{2\mu} \exp \left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta} \right) \right]_{-t}^0 \\
 &= \frac{2t \cos \Theta}{R} \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta} \right) \\
 &= -\frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} + \left(\frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} + \frac{2t \cos \Theta}{R} \right) \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta} \right) \tag{7.3.4.B.9}
 \end{aligned}$$

となる。式(7.3.2.6)と式(7.3.2.7)で定義した γ_{ST} と u_{ST} について、簡略化のために、ここでは記号を

$$G = \gamma_{ST} \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \tag{7.3.4.B.10}$$

$$U = u_{ST} \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \tag{7.3.4.B.11}$$

と置き換える。さらに $V = U/G$ とすれば、

$$V = \frac{u_{ST}}{\gamma_{ST}} = \frac{2t \cos \Theta}{R} \frac{2\mu R}{\sin 2\Theta} = \frac{2\mu t}{\sin \Theta} \tag{7.3.4.B.12}$$

の関係がある。式(7.3.4.B.9)は

$$s_1 \approx -G + (G + U) e^{-V} = G [-1 + (1 + V) e^{-V}] \tag{7.3.4.B.13}$$

と書き換えられる。式(7.3.4.A.6)から $-\frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \left[1 - \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta} \right) \right]$

$$s_0 \approx 1 - e^{-V} \tag{7.3.4.B.14}$$

と書けることを組み合わせれば、

$$\langle \Delta 2\Theta \rangle = \frac{s_1}{s_0} \approx \frac{G [-1 + (1 + V) e^{-V}]}{1 - e^{-V}} \tag{7.3.4.B.15}$$

とも書き換えられる。

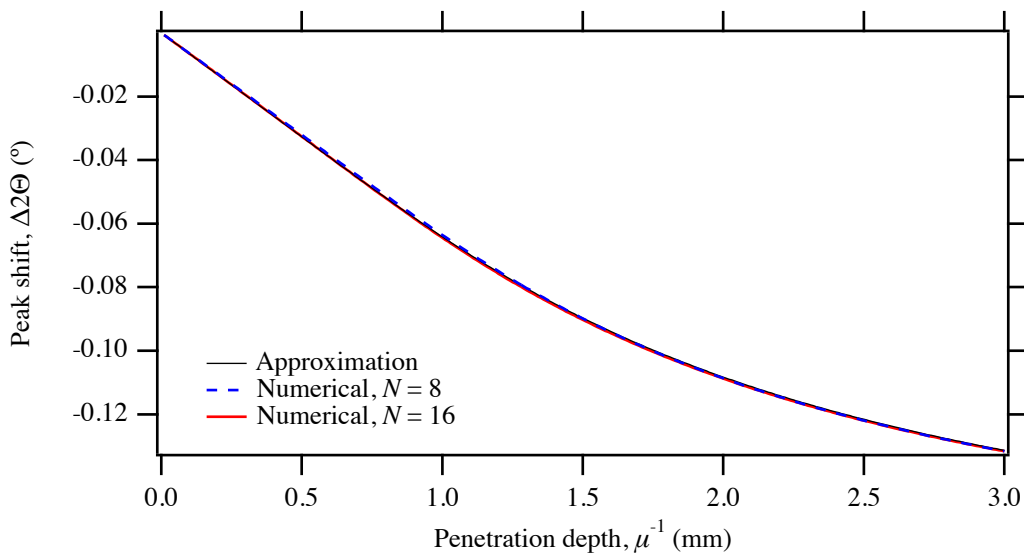


Fig. 7.3.4.B.1 平均ピークシフト $\langle \Delta 2\Theta \rangle$ の計算値。式 (7.3.4.B.15) の近似式 (Approximation) と、標本点数 $N = 8$, $N = 16$ のガウス・ルジャンドル積分の結果。

常識的な測定条件 (見かけ回折角 $2\Theta = 20^\circ$, ゴニオメーター半径 $R = 150 \text{ mm}$, 試料厚さ $t = 0.5 \text{ mm}$) で、X 線侵入深さ μ^{-1} を常識的な範囲 ($\mu^{-1} : 0 \sim 3 \text{ mm}$) で変化させた時に試料透過性による平均ピークシフト $\langle \Delta 2\Theta \rangle$ として計算される値がどのように変化するかを Fig. 7.3.4.B.1 に示す。

Fig. 7.3.4.B.1 から、式 (7.3.4.B.15) の近似表現と標本点数 $N = 8$ のガウス・ルジャンドル積分による計算結果は、厳密解に近いと推定される標本点数 $N = 16$ のガウス・ルジャンドル積分による計算結果とわずかにずれているが、侵入深さ $\mu^{-1} : 0 \sim 3$ の範囲で実用的には問題のなさそうな計算結果の得られるらしいことがわかる。 (↔)

(補足 7.3.4.C) 試料透過性収差函数の分散と標準偏差 (↔)

式 (7.3.4.A.1) に示したように、試料透過性収差函数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ に対して、「回折角 $\Delta 2\Theta$ の k 乗との積の積分値 s_k 」を求めることができる。分散あるいは二階キュムラントは

$$\kappa_2 = \langle (\Delta 2\Theta)^2 \rangle - \langle \Delta 2\Theta \rangle^2 = \frac{s_2}{s_0} - \left(\frac{s_1}{s_0} \right)^2 \quad (7.3.4.C.1)$$

と表され、標準偏差は $\sqrt{\kappa_2}$ となる。数値計算を用いれば式 (7.3.4.C.1) で表される κ_2 の数値的な解を得ることは特別に難しいことではない。

一方で、式 (7.3.2.B.1) で表される近似的な関係と、式 (7.3.2.2) で表される近似的な関係とを組み合わせれば、

$$s_2 \approx \int_{-t}^0 \left(\frac{2z \cos \Theta}{R} \right)^2 \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp \left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta} \right) dz \quad (7.3.4.C.2)$$

と書いて、変数変換：

$$y \equiv \frac{2\mu z}{\sin \Theta} \Leftrightarrow z = \frac{y \sin \Theta}{2\mu} \quad (7.3.4.C.3)$$

$$dz = \frac{\sin \Theta}{2\mu} dy \quad (7.3.4.C.4)$$

$$z : \quad -t \quad \rightarrow \quad 0$$

$$y : \quad -\frac{2\mu t}{\sin \Theta} = -\frac{U}{G} = -V \quad \rightarrow \quad 0 \quad (7.3.4.C.5)$$

もちいで、代数学的な手法を使うこともできる。

ただし、ここでは

$$G \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.3.4.C.6)$$

$$U \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.3.4.C.7)$$

$$V \equiv \frac{U}{G} = \frac{2\mu t}{\sin \Theta} \quad (7.3.4.C.8)$$

とする。

「『回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ 』の二乗」の平均値 s_2 は

$$\begin{aligned} s_2 &\approx \int_{-t}^0 \left(\frac{2z \cos \Theta}{R} \right)^2 \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) dz = \int_{-V}^0 \left(\frac{2 \cos \Theta \sin \Theta}{R} \frac{\sin \Theta}{2\mu} y \right)^2 \frac{2\mu}{\sin \Theta} e^y \left(\frac{\sin \Theta}{2\mu} dy \right) \\ &= \int_{-V}^0 \left(\frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} y \right)^2 e^y dy = \int_{-V}^0 (G y)^2 e^y dy = G^2 \int_{-V}^0 y^2 e^y dy \\ &= G^2 \left\{ [y^2 e^y]_{-V}^0 - 2 \int_{-V}^0 y e^y dy \right\} \\ &= G^2 \left\{ -V^2 e^{-V} - 2 [y e^y]_{-V}^0 + 2 \int_{-V}^0 e^y dy \right\} = G^2 \left(-V^2 e^V - 2V e^{-V} + 2 - 2e^{-V} \right) \\ &= 2G^2 - G^2 (2 + 2V + V^2) e^{-V} \end{aligned} \quad (7.3.4.C.9)$$

となるから、「『回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ 』の分散」 $\langle (\Delta 2\Theta)^2 \rangle = \kappa_2$ は

$$\langle (\Delta 2\Theta)^2 \rangle = \frac{s_2}{s_0} \approx \frac{2G^2 - G^2 (2 + 2V + V^2) e^{-V}}{1 - e^{-V}} \quad (7.3.4.C.10)$$

$$\begin{aligned} \kappa_2 &= \langle (\Delta 2\Theta)^2 \rangle - \langle \Delta 2\Theta \rangle^2 \approx \frac{2G^2 - G^2 (2 + 2V + V^2) e^{-V}}{1 - e^{-V}} - \left[\frac{-G + (G + U) e^{-V}}{1 - e^{-V}} \right]^2 \\ &= G^2 \left\{ \frac{2 - (2 + 2V + V^2) e^{-V}}{1 - e^{-V}} - \left[\frac{-1 + (1 + V) e^{-V}}{1 - e^{-V}} \right]^2 \right\} \\ &= \frac{G^2 \left\{ (1 - e^{-V}) \left[2 - (2 + 2V + V^2) e^{-V} \right] - [-1 + (1 + V) e^{-V}]^2 \right\}}{(1 - e^{-V})^2} \end{aligned} \quad (7.3.4.C.11)$$

となる。

ここで、

$$\begin{aligned}
& (1 - e^{-V}) \left[2 - (2 + 2V + V^2) e^{-V} \right] - [-1 + (1 + V) e^{-V}]^2 \\
&= 2 - (4 + 2V + V^2) e^{-V} + (2 + 2V + V^2) e^{-2V} - [1 - 2(1 + V) e^{-V} + (1 + V)^2 e^{-2V}] \\
&= 1 - (2 + V^2) e^{-V} + e^{-2V}
\end{aligned} \tag{7.3.4.C.12}$$

から、

$$\kappa_2 = \langle (\Delta 2\Theta)^2 \rangle - \langle \Delta 2\Theta \rangle^2 \approx \frac{G^2 \left[1 - (2 + V^2) e^{-V} + e^{-2V} \right]}{(1 - e^{-V})^2} \tag{7.3.4.C.13}$$

とも書き換えられる。

見かけ回折角 $2\Theta = 20^\circ$ 、ゴニオメーター半径 $R = 150 \text{ mm}$ 、試料厚さ $t = 0.5 \text{ mm}$ として、X線侵入深さ μ^{-1} を常識的な範囲 ($\mu^{-1} : 0 \sim 3 \text{ mm}$) で変化させた時に試料透過性によるピークシフトの標準偏差 $\sqrt{\kappa_2}$ として計算される値がどのように変化するかを Fig. 7.3.4.C.1 に示す。

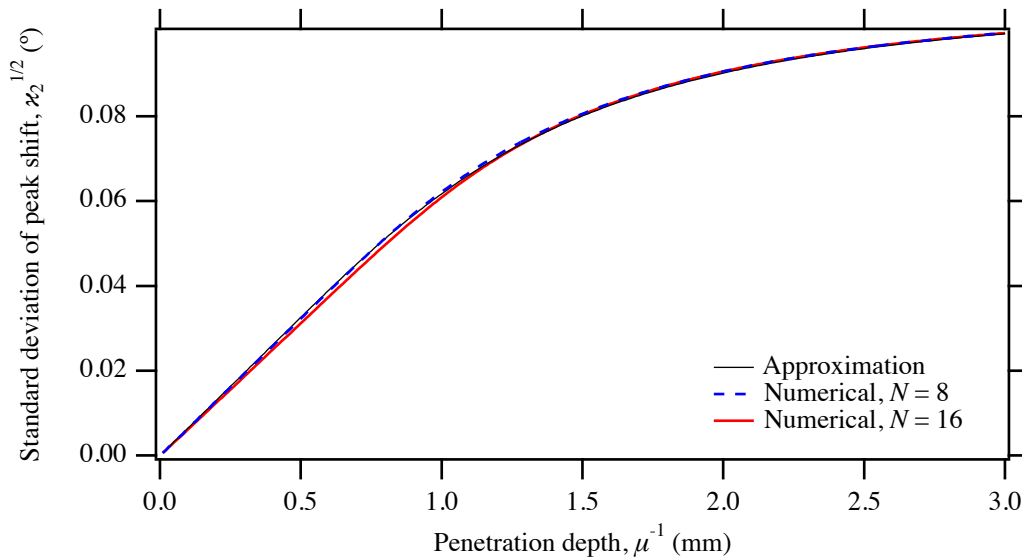


Fig. 7.3.4.C.1 試料透過性収差函数の標準偏差 $\kappa_2^{1/2} = \sqrt{\langle (\Delta 2\Theta)^2 \rangle - \langle \Delta 2\Theta \rangle^2}$ の計算値。見かけ回折角 $2\Theta = 20^\circ$ 、ゴニオメーター半径 $R = 150 \text{ mm}$ 、試料厚さ $t = 0.5 \text{ mm}$ の場合。回折角ずれに関する一次近似 (Approximation) と、標本点数 $N = 8, 16$ のガウス・ルジャンドル積分の結果。

Fig. 7.3.4.C.1 に示したグラフでは、一次近似 (Approximation) による計算結果と、標本点数 $N = 8$ のガウス・ルジャンドル積分の結果との差ははっきりとしないが、標本点数 $N = 16$ のガウス・ルジャンドル積分の結果には差が現れていることがわかる。標本点数 $N = 8$ のガウス・ルジャンドル積分で目に見えて差が現れていることは、ガウス・ルジャンドル積分が効果的ではないことを示唆する。 (↔)

(補足 7.3.4.D) 試料透過性収差函数の三次・四次キュムラント (↔)

試料透過性収差函数 $w(\Delta 2\Theta; 2\Theta, \mu, R, t)$ の三階・四階キュムラント κ_3, κ_4 は

$$\kappa_3 = \frac{s_3}{s_0} - \frac{3s_2s_1}{s_0^2} + \frac{2s_1^3}{s_0^3} \quad (7.3.4.D.1)$$

$$\kappa_4 = \frac{s_4}{s_0} - \frac{4s_3s_1}{s_0^2} - \frac{3s_2^2}{s_0^2} + \frac{12s_2s_1^2}{s_0^3} - \frac{6s_1^4}{s_0^4} \quad (7.3.4.D.2)$$

として計算される。

次数 k が高くなるほど回折角 θ に関する一次近似式に基づいて s_k を近似計算するための数式は複雑になるが、漸化式 (recursion formula) を用いれば表現を簡略化できる。

変数変換：

$$y \equiv \frac{2\mu z}{\sin \Theta} \Leftrightarrow z = \frac{y \sin \Theta}{2\mu} \quad (7.3.4.D.4)$$

$$dz = \frac{\sin \Theta}{2\mu} dy \quad (7.3.4.D.5)$$

$$\begin{aligned} z &: -t \rightarrow 0 \\ y &: -\frac{2\mu t}{\sin \Theta} = -\frac{U}{G} = -V \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (7.3.4.D.6)$$

を用いる。ただし、

$$G \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.3.4.D.7)$$

$$U \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.3.4.D.8)$$

$$V \equiv \frac{U}{G} = \frac{2\mu t}{\sin \Theta} \quad (7.3.4.D.9)$$

とする。以下のように数式を変形すれば漸化式 (recursion formula) が得られる。

$$\begin{aligned} s_k &\approx \int_{-t}^0 \left(\frac{2z \cos \Theta}{R} \right)^k \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp \left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta} \right) dz = \int_{-V}^0 \left(\frac{2 \cos \Theta \sin \Theta}{R} \frac{\sin \Theta}{2\mu} y \right)^k \frac{2\mu}{\sin \Theta} e^y \left(\frac{\sin \Theta}{2\mu} dy \right) \\ &= \int_{-V}^0 \left(\frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} y \right)^k e^y dy = \int_{-V}^0 (G y)^k e^y dy = G^k \int_{-V}^0 y^k e^y dy \\ &= G^k \left\{ \left[y^k e^y \right]_{-V}^0 - k \int_{-V}^0 y^{k-1} e^y dy \right\} = -G^k (-V)^k e^{-V} - G^k k \int_{-V}^0 y^{k-1} e^y dy \\ &= -(-GV)^k e^{-V} - Gk s_{k-1} = -(-U)^k e^{-V} - Gk s_{k-1} \end{aligned} \quad (7.3.4.D.10)$$

ただし、

$$s_0 \approx 1 - e^{-V} \quad (7.3.4.B.14)$$

である。

また、以下の式で定義される還元キュムラント (reduced cumulant) $\kappa_k^{(1/k)}$ を用いれば、計算の結果の比較をしやすくなる。

$$\kappa_k^{(1/k)} \equiv \begin{cases} \kappa_k^{1/k} & [\kappa_k \geq 0] \\ -|\kappa_k|^{1/k} & [\kappa_k < 0] \end{cases} \quad (7.3.4.D.11)$$

数値積分と一次近似形式に基づいて求められた $\kappa_3^{(1/3)}$ と $\kappa_4^{(1/4)}$ の値を Fig. 7.3.4.D.1 と Fig. 7.3.4.D.2 に示す。

Fig. 7.3.4.D.1 に見られるように、標本点数 $N = 16$ のガウス・ルジャンドル求積法 (Gauss-Legendre quadrature) により計算された還元三次キュムラント $\kappa_3^{(1/3)}$ の値は、標本点数 $N = 32$ のガウス・ルジャンドル求積法により計算された $\kappa_3^{(1/3)}$ の値からわずかにずれており、一次近似に基づいて計算された値の方がむしろ標本点数 $N = 32$ のガウス・ルジャンドル求積法により計算された値に近い。

また、Fig. 7.3.4.D.2 に示した還元四次キュムラント $\kappa_4^{(1/4)}$ の値にも似た挙動が現れている。ただし、一次近似に基づいて計算される $\kappa_4^{(1/4)}$ の符号の変化する位置はわずかにずれる。

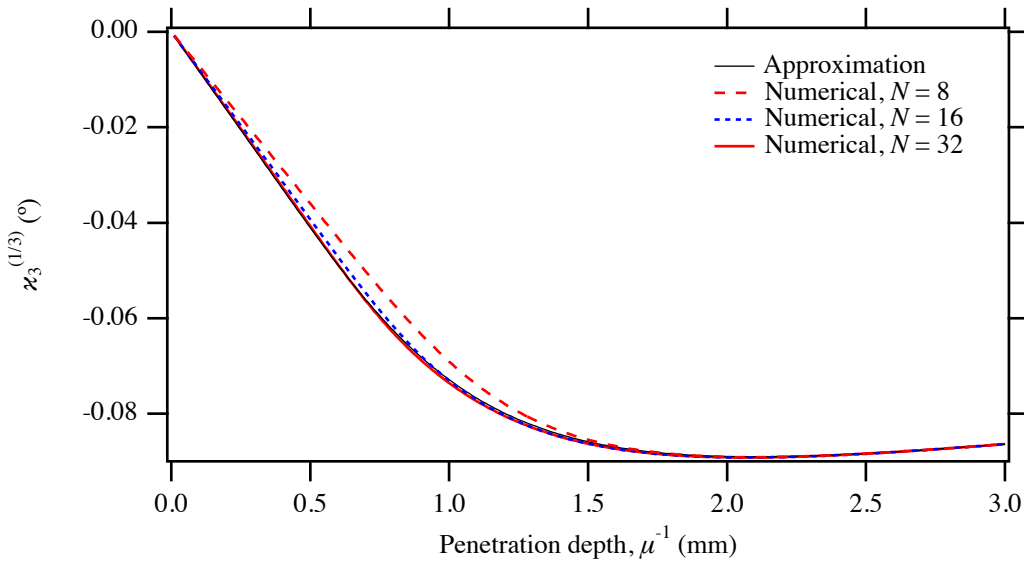


Fig. 7.3.4.D.1 試料透過性収差函数の還元三次キュムラント $\kappa_3^{(1/3)}$ の計算値。見かけ回折角 $2\Theta = 20^\circ$ 、ゴニオメーター半径 $R = 150$ mm、試料厚さ $t = 0.5$ mm の場合。回折角ずれに関する一次近似 (Approximation) と、標本点数 $N = 8, 16, 32$ のガウス・ルジャンドル積分の結果。

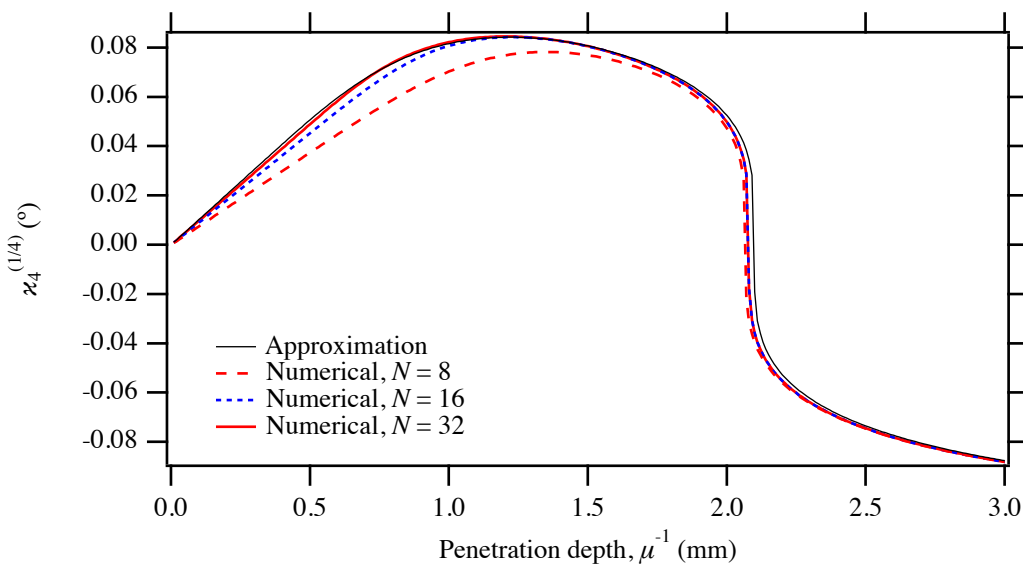


Fig. 7.3.4.D.2 試料透過性収差函数の還元四次キュムラント $\kappa_4^{(1/4)}$ の計算値。見かけ回折角 $2\Theta = 20^\circ$ 、ゴニオメーター半径 $R = 150 \text{ mm}$ 、試料厚さ $t = 0.5 \text{ mm}$ の場合。回折角ずれに関する一次近似 (Approximation) と、標本点数 $N = 8, 16, 32$ のガウス・ルジャンドル積分の結果。

還元四階キュムラント $\kappa_4^{(1/4)}$ の値の符号の変化する侵入深さ μ^{-1} の値がわずかにずれることは、必ずしも重要な問題ではない。実装のしかたに依存する可能性はあるが、試料透過性収差について処理を行うためには、実用的には一次近似に基づく形式を利用することが合理的な選択である場合が多いと思われる。 (↔)

(補足 7.3.5.A) 試料透過性収差函数の畳込モデルと畳込的モデル (↔)

式 (7.3.2.5)–(7.3.2.7) に示したように、試料透過性収差函数 sample-transparency aberration function は以下の近似式 $\omega_{\text{ST}}^{(A)}(\Delta 2\Theta; \gamma, u)$ で比較的良くモデル化される。

$$\omega_{\text{ST}}^{(A)}(\Delta 2\Theta; \gamma, u) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}\right) & [-u \leq \Delta 2\Theta \leq 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (7.3.5.A.1)$$

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.3.5.A.2)$$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.3.5.A.3)$$

裁断指数函数 (truncated exponential function) $\omega_{\text{T}}(x; \gamma)$:

$$\omega_{\text{T}}(x; \gamma) \equiv \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{x}{\gamma}\right) & [x \leq 0] \\ 0 & [0 < x] \end{cases} \quad (7.3.5.A.4)$$

を用いれば、式 (7.3.5.A.1) で表される函数は、形式的には、位置と強度を変えた裁断指数函数の差として、

$$\omega^{(A)}(\Delta 2\Theta; \gamma, u) = \omega_{\text{T}}(\Delta 2\Theta; \gamma) - \omega_{\text{T}}(\Delta 2\Theta + u; \gamma) \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right) \quad (7.3.5.A.5)$$

と書ける。

さらに、局所的には二つの函数の畳込として表現することもできる。

$$\omega^{(A)}(\Delta 2\Theta; \gamma, u) = \omega_{\text{T}}(\Delta 2\Theta; \gamma) * \omega_{\text{S}}(\Delta 2\Theta; \gamma, u) \quad (7.3.5.A.6)$$

$$\omega_{\text{S}}(\Delta 2\Theta; \gamma, u) = \delta(\Delta 2\Theta) - \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right) \delta(\Delta 2\Theta + u) \quad (7.3.5.A.7)$$

ただし、 2Θ の値が変われば γ と u の値は変わるので、式 (7.3.5.A.4) と (7.3.5.A.6), (7.3.5.A.7) の組み合わせでは、有限厚さ試料の透過性の効果を、正確な意味で畳込として表現できるわけではない。

($2\Theta, y$) データから ($\chi_{\text{T}}, \eta_{\text{T}}$) データへの尺度変換

$$\chi_{\text{T}} \equiv \int \frac{d2\Theta}{\gamma} \approx \int \frac{2\mu R d2\Theta}{\sin 2\Theta} = 2\mu R \ln \tan \Theta \Leftrightarrow 2\Theta = 2 \arctan \exp\left(\frac{\chi_{\text{T}}}{2\mu R}\right) \quad (7.3.5.A.8)$$

$$\eta_T = \frac{d2\Theta}{d\chi_T} y \approx \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} y = \gamma y \quad (7.3.5.A.9)$$

を用い^{もち}れば,

$$\frac{d\chi_T}{d2\Theta} = \frac{1}{\gamma} \quad (7.3.5.A.10)$$

の関係から,

$$\eta_T = \gamma \frac{d\chi_T}{d2\Theta} \omega_T \left(\frac{d2\Theta}{d\chi_T} \Delta\chi_T; \gamma \right) = \gamma \left(\frac{1}{\gamma} \right) \omega_T (\gamma \Delta\chi_T; \gamma) = \begin{cases} \exp(\Delta\chi_T) & [\Delta\chi_T \leq 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (7.3.5.A.11)$$

と装置取差函数について「横軸 χ_T 上の位置によらない形式」が得られる。したがって、X線が試料中を進行する際の減衰の効果は、横軸 χ_T 、縦軸 η_T の尺度では、正確な意味で畳込として表現できる。

一方で $(2\Theta, y)$ データから (χ_S, η_S) データへの尺度変換

$$\chi_S \equiv \int \frac{d2\Theta}{u} \approx \int \frac{R d2\Theta}{2t \cos \Theta} = \frac{R}{t} \ln \frac{\cos \frac{\Theta}{2} + \sin \frac{\Theta}{2}}{\cos \frac{\Theta}{2} - \sin \frac{\Theta}{2}} = \frac{R}{t} \ln \frac{1 + \tan \frac{\Theta}{2}}{1 - \tan \frac{\Theta}{2}} = \frac{R}{t} \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1 \right] \quad (7.3.5.A.12)$$

$$\Leftrightarrow \frac{t\chi_S}{R} = \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1 \right] \Leftrightarrow \exp \left(\frac{t\chi_S}{R} \right) = \frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1$$

$$\Leftrightarrow 1 + \exp \left(\frac{t\chi_S}{R} \right) = \frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} \Leftrightarrow \frac{2}{1 + \exp(t\chi_S/R)} = 1 - \tan \frac{\Theta}{2}$$

$$\Leftrightarrow \tan \frac{\Theta}{2} = 1 - \frac{2}{1 + \exp(t\chi_S/R)}$$

$$\Leftrightarrow \Theta = 2 \arctan \left[1 - \frac{2}{1 + \exp(t\chi_S/R)} \right] = 2 \arctan \left[\frac{\exp(t\chi_S/R) - 1}{\exp(t\chi_S/R) + 1} \right] = 2 \arctan \tanh \frac{t\chi_S}{2R}$$

$$\Leftrightarrow 2\Theta = 4 \arctan \tanh \frac{t\chi_S}{2R} \quad (7.3.5.A.13)$$

$$\eta_S = \frac{d2\Theta}{d\chi_S} y \approx \frac{2t \cos \Theta}{R} y = u y \quad (7.3.5.A.14)$$

を用い^{もち}れば、試料の有限な厚さによる打ち切り効果の影響を表す函数は、

$$\frac{d\chi_S}{d2\Theta} = \frac{1}{u} \quad (7.3.5.A.15)$$

の関係から,

$$\eta_S = u y = w_S(\Delta\chi_S) = \gamma \frac{d\chi_S}{d2\Theta} \omega_S \left(\frac{d2\Theta}{d\chi_S} \Delta\chi_S; \gamma, u \right) = \delta(\Delta\chi_S) - \exp \left(-\frac{u}{\gamma} \right) \delta(\Delta\chi_S + 1) \quad (7.3.5.A.16)$$

と書ける。任意の函数 $f(x)$ に対して

$$f(x)\delta(x) = f(0)\delta(x) \quad (7.3.5.A.17)$$

$$f(x)\delta(x+1) = f(-1)\delta(x+1) \quad (7.3.5.A.18)$$

の関係が成立するから、縦軸変換として

$$\eta'_S = uy \exp\left(-\frac{u\chi_S}{\gamma}\right) \quad (7.3.5.A.19)$$

を用いれば、装置収差函数は

$$\begin{aligned} w'_S(\Delta\chi_S) &= uy \exp\left(-\frac{u\chi_S}{\gamma}\right) = \delta(\Delta\chi_S) - \exp\left(\frac{u}{\gamma}\right) \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right) \delta(\Delta\chi_S + 1) \\ &= \delta(\Delta\chi_S) - \delta(\Delta\chi_S + 1) \end{aligned} \quad (7.3.5.A.20)$$

と表され「横軸値 χ_S によらず一定の形状を持つ函数形となり、横軸 χ_S 、縦軸 η'_S の尺度を用いれば、有限な試料厚さによる打ちりの効果を、正確な意味で畳込として表現できることになる。しかし、式 (7.3.5.A.19) の縦軸変換を施すと、縦軸値 η'_S のとりうる値の範囲が極端に大きくなり、変則的な扱いをしなければならなくなる。

例えばゴニオメータ半径 $R = 150 \text{ mm}$ 、試料厚さ $t = 0.5 \text{ mm}$ 、侵入深さ $\mu^{-1} = 0.1 \text{ mm}$ で $2\Theta : 5^\circ \rightarrow 145^\circ$ の範囲の測定データに適用する場合、

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.3.5.A.2)$$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.3.5.A.3)$$

$$\chi_S = \frac{R}{t} \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1 \right] \quad (7.3.5.A.12)$$

$$\eta'_S = uy \exp\left(-\frac{u\chi_S}{\gamma}\right) \quad (7.3.5.A.19)$$

の関係から、

$$\gamma(2\Theta = 5^\circ) = \frac{\sin(5^\circ \times \pi/180^\circ)}{2 \times 150 \text{ mm}/0.1 \text{ mm}} \approx 2.905 \times 10^{-5},$$

$$\gamma(2\Theta = 145^\circ) = \frac{\sin(145^\circ \times \pi/180^\circ)}{2 \times 150 \text{ mm}/0.1 \text{ mm}} \approx 0.0001912$$

$$u(2\Theta = 5^\circ) = \frac{2 \times 0.5 \text{ mm} \times \cos(5^\circ \times \pi/360^\circ)}{150 \text{ mm}} \approx 0.00666,$$

$$u(2\Theta = 145^\circ) = \frac{2 \times 0.5 \text{ mm} \times \cos(145^\circ \times \pi/360^\circ)}{150 \text{ mm}} \approx 0.00200$$

$$\chi_S(2\Theta = 5^\circ) = \frac{150 \text{ mm}}{0.5 \text{ mm}} \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(5^\circ \times \pi/720^\circ)} - 1 \right] \approx 13.09,$$

$$\chi_S(2\Theta = 145^\circ) = \frac{150 \text{ mm}}{0.5 \text{ mm}} \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(145^\circ \times \pi/720^\circ)} - 1 \right] \approx 561.4,$$

$$\eta'_S(2\Theta = 5^\circ) \approx 0.00666 \times y \times \exp\left(-\frac{0.00666 \times 13.09}{2.905 \times 10^{-5}}\right) \approx y \exp(-3006) \approx 2^{-4336} y \approx 2^{-2^{12.1}} y,$$

$$\eta'_S(2\Theta = 145^\circ) \approx 0.00200 \times y \times \exp\left(-\frac{0.00200 \times 561.4}{0.0001912}\right) \approx y \exp(-593) \approx 2^{-856} y \approx 2^{-2^{9.74}} y,$$

$$\frac{\eta'_S(2\Theta = 145^\circ)}{\eta'_S(2\Theta = 5^\circ)} \approx 2^{-3480} \approx 2^{-2^{11.8}},$$

となり、浮動小数点数として表現する場合に指数部に最低でも 12 bit が必要となる。強度値のダイナミックレンジが $10^6 \approx 2^{19.9} \approx 2^{2^{4.3}}$ 程度ありうるとすれば、指数部には 16 bit 程度以上が必要になると予想される。また、透過性が低く、侵入深さが浅い場合に、必要な指数部のビット数は増える傾向がある。

現時点で多くの数値計算ライブラリで利用可能な IEEE754-1985 規格の 64 bit 浮動小数点数（指数部：11 bit）では、 η_S の値を浮動小数点数で表現するような実装では、正しく処理をできる可能性は無いと考えるべきである。将来 IEEE754-2005 規格の 128 bit 浮動小数点数（指数部：15 bit）が利用可能になったとしても、許容範囲にあまり余裕はない。

「横軸の位置横軸に関する尺度変換には式 (7.3.5.A.11) :

$$\chi_S = \frac{R}{t} \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1 \right] \quad (7.3.5.A.11)$$

の形式を用いて、縦軸尺度変換としては式 (7.3.5.A.14) :

$$\eta_S = u y \quad (7.3.5.A.14)$$

を用いれば、打ち切り効果を表す収差函数は式 (7.3.5.A.16) :

$$w_S(\Delta\chi_S) = \delta(\Delta\chi_S) - \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right) \delta(\Delta\chi_S + 1) \quad (7.3.5.A.16)$$

と表される。この収差函数は横軸の位置 χ_S によって形状が変化するので、厳密な意味では畳込として表現できない。しかし形式的には強度曲線 η_S を χ_S 軸上で -1 シフトして指数函数値をかけた値を、強度 η_S から差し引けば良いので、全回折パターンにわたって一括処理を施すことが可能である。

(←)

(補足 7.3.5.B) 試料透過性収差函数の畳込的处理 (←)

しりょうとうかせいしゅうさ えいきょう
試料透過性収差の影響を受ける前の強度プロファイルが、見かけ回折角 $\{2\Theta_i\}$ ($i = 0, \dots, n-1$) に対して $\{y_i^{(0)}\}$ と表されるとする。

データの横軸尺度を 2Θ から χ_T に変換するために、式 (7.3.5.A.2), (7.3.5.A.8), (7.3.5.A.9) :

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (7.3.5.A.2)$$

$$\chi_T \equiv \int \frac{d2\Theta}{\gamma} \approx \int \frac{2\mu R d2\Theta}{\sin 2\Theta} = 2\mu R \ln \tan \Theta \quad (7.3.5.A.8)$$

$$\eta_T = \frac{d2\Theta}{d\chi_T} y \approx \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} y = \gamma y \quad (7.3.5.A.9)$$

で示したように

$$\chi_{T,i} = 2\mu R \ln \tan \Theta_i \quad (7.3.5.B.1)$$

$$\gamma_i = \frac{\sin 2\Theta_i}{2\mu R} \quad (7.3.5.B.2)$$

$$\eta_{T,i}^{(0)} = \gamma y_i^{(0)} \quad (7.3.5.B.3)$$

として, $\{\chi_{T,i}\}$, $\{\gamma_i\}$, $\{\eta_{T,i}^{(0)}\}$ の計算をする。

次に, 式 (7.3.5.A.10) に示した χ_T 尺度での減衰効果関数

$$w_T(\chi_T) = \begin{cases} \exp(\chi_T) & [\chi_T \leq 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (7.3.5.A.10)$$

についての畳込:

$$\eta_T^{(1)}(\chi_T) = \eta_T^{(0)}(\chi_T) * w_T(\chi_T) \quad (7.3.5.B.4)$$

の計算をする。

このときに, 補間 (interpolation) によって等間隔データを作成し, 高速フーリエ変換 (fast Fourier transform) を用いた計算をすれば良い。補間後の横軸値を

$$\chi_{T,j}^{(1)} = \chi_{T,0} + j\Delta\chi_T \quad (j = 0, \dots, N-1) \quad (7.3.5.B.5)$$

としたときに, 強度補間値が $\{\eta_{T,j}^{(0)(1)}\}$ となるとする。

高速フーリエ変換により強度補間値の $\{\eta_{T,j}^{(0)(1)}\}$ のフーリエ係数 $\{Y_{T,k}^{(0)(1)}\}$, ($k = -N/2, \dots, N/2$)

$$Y_{T,k}^{(0)(1)} = \sum_{j=0}^{N-1} \eta_{T,j}^{(0)(1)} \exp \frac{2\pi i k j}{N} \quad (7.3.5.B.6)$$

を求める。ここで i の記号は虚数単位 (imaginary unit) を表すとする。

式 (7.3.5.A.10) で表される χ_T 尺度での減衰効果関数 $w_T(\chi_T)$ のフーリエ変換を求めるためには, 数値計算 (高速フーリエ変換) を用いても良いし, 代数的な関係式:

$$\begin{aligned} W_T(\xi) &= \int_{-\infty}^{\infty} w_T(\chi) \exp(2\pi i \xi \chi) d\chi = \int_{-\infty}^{\infty} \begin{cases} \exp(\chi) & [\chi \leq 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \exp(2\pi i \xi \chi) d\chi \\ &= \int_{-\infty}^0 \exp(\chi) \exp(2\pi i \xi \chi) d\chi = \int_{-\infty}^0 \exp[(1 + 2\pi i \xi) \chi] d\chi = \left[\frac{\exp[(1 + 2\pi i \xi) \chi]}{1 + 2\pi i \xi} \right]_{-\infty}^0 \\ &= \frac{1}{1 + 2\pi i \xi} \end{aligned} \quad (7.3.5.B.7)$$

から,

$$W_{T,k} = \left(1 + \frac{2\pi i k}{N\Delta\chi_T} \right)^{-1} \quad (7.3.5.B.8)$$

として計算しても良い。標準的な高速フーリエ変換・高速逆フーリエ変換ライブラリを利用する場合には, 要素数 $N/2 + 1$ の複素数配列を確保して,

$$W_{T,0} = 1 \quad (7.3.5.B.9)$$

$$W_{T,k} = \left(1 + \frac{2\pi i k}{N\Delta\chi_T} \right)^{-1} \quad \left(k = 1, \dots, \frac{N}{2} \right) \quad (7.3.5.B.10)$$

$$W_{T,N+1-k} = \left(1 - \frac{2\pi ik}{N\Delta\chi_T}\right)^{-1} \quad \left(k = 1, \dots, \frac{N}{2}\right) \quad (7.3.5.B.11)$$

とする。

$k = 0$ でのフーリエ係数の値が 1 であればピーク形状関形の積分強度が変化しないことが保証されるので、式 (7.3.5.C.9) の表現を用いる方が、むしろ紛らわしさが少なくなる面もある。ただし、適した実装の仕方は、利用する数値計算ライブラリの仕様に依存することには注意すべきである。

畳込計算はフーリエ係数の積として

$$Y_{T,k}^{(1)(1)} = Y_{T,k}^{(0)(1)} W_{T,k} \quad (7.3.5.B.12)$$

と表される。補間 χ_T 尺度で減衰効果関数の畳込の結果は、以下の式：

$$\eta_{T,j}^{(1)(1)} = \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2}^{N/2} Y_{T,k}^{(1)(1)} \exp\left(-\frac{2\pi ikj}{N}\right) \quad (7.3.5.B.13)$$

で表される高速逆フーリエ変換によって求める。

補間前の χ_T 値 $\{\chi_{T,i}\}$ に対する強度値 $\{\eta_{T,i}^{(1)}\}$ を得るためには、もう一度補間処理をする。

見かけ回折角 $\{2\Theta_i\}$ に対応する強度値 $\{y_i^{(1)}\}$ を得るためには、

$$y_i^{(1)} = \frac{\eta_{T,i}^{(1)}}{\gamma_i} \quad (7.3.5.B.14)$$

の計算をすればよい。

試料の有限な厚さの影響について処理をするためには、横軸に関する尺度変換には式 (7.3.5.A.12) と式 (7.3.5.A.3)

$$\chi_S = \frac{R}{t} \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1 \right] \quad (7.3.5.A.12)$$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (7.3.5.A.3)$$

に示したように

$$\chi_{S,i} = \frac{R}{t} \ln \left[\frac{2}{1 - \tan(\Theta_i/2)} - 1 \right] \quad (7.3.5.B.15)$$

$$u_i = \frac{2t \cos \Theta_i}{R} \quad (7.3.5.B.16)$$

の形式を用いる。

縦軸値として、二系列の χ_S 尺度強度値

$$\eta_{S+,i}^{(1)} = u_i y_i^{(1)} \quad (7.3.5.B.17)$$

$$\eta_{S-,i}^{(1)} = u_i y_i^{(1)} \exp\left(-\frac{u_i}{\gamma_i}\right) \quad (7.3.5.B.18)$$

を用いるとする。

二系列の χ_S 尺度強度値のうち $\{\eta_{S-}^{(1)}\}$ 強度値を χ_S 尺度上で -1 シフトする。このためには $\{\chi_{S,i}\}$ 配列から

$$\chi_{S-,i} = \chi_{S,i} - 1 \quad (7.3.5.B.19)$$

の操作で $\{\chi_{S-,i}\}$ 配列を作成する。「横軸値 $\{\chi_{S-,i}\}$ に対する強度値 $\{\eta_{S-}^{(1)}\}$ の関係」は「 χ_S 尺度で -1 シフトされた強度値」を意味する。シフト前の χ_S 尺度での位置 $\{\chi_{S,i}\}$ に対応する強度値を求めるには、 $\{\chi_{S-,i}\}$ $\{\eta_{S-}^{(1)}\}$ データから $\{\chi_{S,i}\}$ 位置での値を見積もるための補間を用いれば良い。補間によって得られた強度値を $\eta_{S-,i}^{(2)}$ とする。

試料の有限な厚さによる打ち切りの影響は、

$$\eta_{S,i}^{(2)} = \eta_{S+,i}^{(1)} - \eta_{S-,i}^{(2)} \quad (7.3.5.B.20)$$

として計算される。見かけ回折角 $\{2\Theta_i\}$ に対応する強度値 $\{y_i^{(2)}\}$ を得るためには、

$$y_i^{(2)} = \frac{\eta_{S,i}^{(2)}}{u_i} \quad (7.3.5.B.21)$$

とすれば良い。 ([←](#))

(補足 7.3.7.A) 試料透過性収差の逆畳込的处理

はじめに、形式的にフーリエ変換を用いることとする。

$$F_S(k_S) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f_S(\chi_S) \exp(2\pi i k_S \chi_S) d\chi_S \quad (7.3.7.A.1)$$

$$W_S(k_S) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w_S(\chi_S) \exp(2\pi i k_S \chi_S) d\chi_S \quad (7.3.7.A.2)$$

$$H_S(k_S) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} h_S(\chi_S) \exp(2\pi i k_S \chi_S) d\chi_S \quad (7.3.7.A.3)$$

とすれば、

$$W_S(k_S) = \int_{-\infty}^{\infty} [\delta(\chi_S) - \delta(\chi_S + 1)] \exp(2\pi i k_S \chi_S) d\chi_S = 1 - \exp(-2\pi i k_S) \quad (7.3.7.A.4)$$

の関係から、

$$\begin{aligned} f(\chi_S) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(k_S)}{W_S(k_S)} \exp(-2\pi i k_S \chi_S) dk_S = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(k_2) \exp(-2\pi i k_2 \chi_2)}{1 - \exp(-2\pi i k_2)} dk_2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} H(k_S) \exp(-2\pi i k_S \chi_S) \sum_{j=0}^{\infty} [\exp(-2\pi i k_S)]^j dk_S \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} H(k_S) \exp(-2\pi i k_S \chi_S) \exp(-2\pi i j k_S) dk_S \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} H(k_2) \exp[-2\pi i k_S (\chi_S + j)] dk_S \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} h(\chi_S + j) \\ &= h(\chi_S) + h(\chi_S + 1) + h(\chi_S + 2) + \dots \end{aligned} \quad (7.3.7.A.5)$$

となり、^{かんすう}函数 $w_S(\chi_S)$ の^{ぎやくたみこみ}逆畳込は、^{かんすう}函数シフトと^{かさん}加算の繰り返りとして表されることがわかる。

必要な繰り返りの回数は^{げんすいはば}減衰幅 (extinction width) γ に対して打ち切り幅 u_j が十分に大きく「十分に減衰するとみなせる範囲」までとればよいので、極端に多い回数が必要になるわけではない。例えばゴニオメーター半径 $R = 150$ mm, 試料厚さ $t = 0.5$ mm, 侵入深さ $\mu^{-1} = 3.0$ mm のとき, 相対強度が $\epsilon = 10^{-4}$ まで減衰するのに必要な繰り返り回数は,

$2\Theta = 5^\circ$ のとき

$$N_{2\Theta=5^\circ} = \left(\ln \frac{\gamma}{\epsilon u} \right)_{2\Theta=5^\circ} = \left(\ln \frac{\sin \Theta}{2\epsilon \mu t} \right)_{2\Theta=5^\circ} = \ln \frac{(3.0 \text{ mm}) \times \sin(5^\circ \times \pi/360^\circ)}{2 \times 10^{-4} \times (0.5 \text{ mm})} \approx 7.17$$

$2\Theta = 145^\circ$ のとき

$$N_{2\Theta=145^\circ} = \left(\ln \frac{\gamma}{\epsilon u} \right)_{2\Theta=145^\circ} = \left(\ln \frac{\sin \Theta}{2\epsilon \mu t} \right)_{2\Theta=145^\circ} = \ln \frac{(3.0 \text{ mm}) \times \sin(145^\circ \times \pi/360^\circ)}{2 \times 10^{-4} \times (0.5 \text{ mm})} \approx 10.26$$

なので、この場合には 11 回の計算をすればよい。また、上限角度を指定しなくても、

$$N_{2\Theta=180^\circ} = \left(\ln \frac{\gamma}{\epsilon u} \right)_{2\Theta=180^\circ} = \left(\ln \frac{\sin \Theta}{2\epsilon \mu t} \right)_{2\Theta=180^\circ} = \ln \frac{\mu^{-1}}{2\epsilon t} = \ln \frac{3.0 \text{ mm}}{2 \times 10^{-4} \times (0.5 \text{ mm})} \approx 10.39$$

なので、結果は変わらない。ただし、試料が薄く透過性が高ければ、さらに繰り返り回数を増やす必要がある。

参考文献 7.5

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)]

Creagh, D. C. & Hubbell, J. H. (2004). "International Tables for Crystallography, Vol. C, 3rd ed." §4.2.4, Kluwer Academic Publishers (Dordrecht/Boston/London). [ISBN-10: 1402019009; ISBN-13: 978-1402019005]

Deutsch, M., Förster, E., Hölzer, G., Härtwig, J., Hämaläinen, K., Kao, C.-C., Huotari, S. & Diamant, R. (2004). "X-ray spectrometry of copper: new results on an old subject," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **109**, 75–98. [doi: [10.6028/jres.109.006](https://doi.org/10.6028/jres.109.006)]

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**(3), 679–685. [doi: [10.1107/S1600576720005130](https://doi.org/10.1107/S1600576720005130)]

Ida, T. & Kimura, K. (1999a). "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)]

Ida, T. & Kimura, K. (1999b). "Effect of Sample Transparency in Powder Diffractometry with Bragg-Brentano Geometry as a Convolution," *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 982–991. [doi: [10.1107/S0021889899008894](https://doi.org/10.1107/S0021889899008894)]

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)]

伊理 正夫, 藤野 和建 (1985) 「数値計算の常識」 共立出版 [ISBN-10: 4320013443] [ISBN-13: 978-4320013 438]