

7. Bragg-Brentano 型粉末回折装置の装置収差

7.4 赤道・試料透過性収差の再検討

国際的に代表的な粉末回折データ解析ソフトウェアである GSAS-II (Toby & von Dreele, [2017](#)) と TOPAS (Coelho, [2018](#)) では、X線源の分光強度分布と粉末回折測定装置の幾何学的なパラメータ、試料についてのパラメータ（基礎パラメータ）に基づいて回折ピーク形状を予想する**基礎パラメータ法**（畳込モデル）（fundamental parameters approach）(Cheary & Coelho, [1992](#), [1994](#)) を利用できる。基礎パラメータ法は、「観測される回折ピーク形状」を「本来の回折ピーク形状」と「装置函数」との畳込として計算できるという考え方に基づく。

欧州やインドなどでは粉末回折データ処理のために FullProf (Rodriguez-Carvajal, [1993](#)) を利用する人も少なくない。日本国内では RIETAN-FP (Izumi & Momma, [2007](#)) を利用する人が多い。FullProf の現行バージョンについては詳細を知らないが、公開された当初は Bragg-Brentano 型回折装置で収集された粉末回折データについて基礎パラメータ法を用いることができなかった。RIETAN-FP も Bragg-Brentano 型回折装置で収集された粉末回折データについて基礎パラメータ法を用いることはできない。

粉末回折データ解析ソフトウェアは、中性子施設やシンクロトロン軌道放射光施設などで収集された回折データを解析するために作成される場合が多く、通常のX線源を用いた Bragg-Brentano 型の粉末X線回折装置に対応することが遅れ気味になる傾向はありうる。

基礎パラメータに基づいて分光特性・装置収差・試料透過性によるピークシフトとピーク形状の非対称な変形をあらかじめ取り除く**逆畳込的処理** (Ida, [2020](#), [2021](#), [2022](#)) が、粉末回折データの**前処理** (preprocessing) のために有効に機能すれば、初期型の FullProf あるいは RIETAN-FP を用いるのであっても、GSAS-II や TOPAS を用いる場合と同等の意味のある解析が可能になることを期待できる。

筆者は半導体ストリップ型 (PIN フォトダイオードアレイ型) X線検出器 (semiconductor strip X-ray detector; SSXD) を用いた擬似 Bragg-Brentano 型 X線回折測定装置で得られる強度データについて光学的な装置収差の影響を修正するために、実用的な計算法を提案した (Ida, [2020](#))。赤道収差と透過性収差を独立と扱えるかは自明でないが、比較的最近試料の有限な幅の影響を受けた試料透過性収差函数の数学的な形式が導かれた (Ida, [2025](#))。

筆者が過去に提案した方法 (Ida, [2020](#), [2021](#), [2022](#), [2025](#)) では、(1) **赤道収差** (equatorial aberration) と **試料透過性収差** (sample transparency aberration) の関係を独立なものとし

て扱い、(2) 試料透過性取差の数式化の際に入射X線ビームの赤道方向への発散の影響を無視し**平行入射ビーム** (parallel incident beam) を仮定した。

一方で、**発散スリット** (divergence slit) (赤道方向へのビーム発散を制限するスリット) の開き角 Φ_{DS} と、試料の有限な**厚さ** (thickness) t 、試料の赤道方向に沿った**幅** (width) W 、検出器の有限な大きさに対応する**画角** (view angle) 2Ψ 、試料と試料ホルダによるX線の**減衰** (attenuation) の効果も、すべて数値計算により得られる1階と3階のキュムラント値のみで評価・モデル化する手法が成立すれば、従来用いた単純化・近似・極端化を用いず、数値計算により実用的な粉末X線回折データ処理アプリケーションを構築しうることを示唆する結果も得られた。

粉末X線回折強度データを数値的に処理するための数式化には(1) **ゴニオメータ角度** (goniometer angle) $2\Theta_G$ と(2) 入射ビームの**赤道方向ずれ角** (equatorial deviation angle) ϕ 、(3) **反射点の深さ** (depth of reflection point) $-z$ 、(4) **検出ストリップのオフセット角** (offset angle of the detector strip) 2ψ に対して、**回折角のずれ** (deviation of diffraction angle) $\Delta 2\Theta = 2\Theta_G + 2\psi - 2\theta$ がどのような数式であらわされるかと、このときの**相対反射強度** (relative reflection intensity) $g(2\Theta_G, \phi, z, \psi)$ がどのような数式で表されるかを明確にすれば良い。

試料ホルダがX線に対して**不透明** (opaque) であるとしても**半透明** (translucent) であるとしても、通常の試料ホルダ (ガラス製あるいはアルミニウム系合金製) を用いて通常の試料についての測定をする場合であれば、典型的な場合には結果が大きく変わらないことも確認された。試料ホルダがX線に対して半透明であることを前提とすれば、試料ホルダがX線に対して不透明であることを前提とする場合より、計算コストは増大するが、計算機を用いた**実装** (implementaion) はむしろ容易になり、ミスを犯しにくくなる (Ida, [2025](#))。

試料ホルダによる入射ビームと回折ビームへの**干渉** (interference) の効果を考慮するためには、[Figure 7.4.1](#) と [Figure 7.4.2](#) に模式的に示すような幾何学的な関係のあることを知れば良い。(補足 7.4.1.A)

[Figure 7.4.1](#) は反射点 (reflection point) の位置が比較的上流側 (upstream side) にあり、入射ビームが試料ホルダの上流側部分からの干渉を受ける場合の幾何学的な関係を示す。試料ホルダと試料の界面での屈折の効果は無視できるとする。そのことが幾何光学的な解釈に大きな矛盾を生じるとは考えなくても良い (e.g. 松山, [2021](#))。ゴニオメータ角を $2\Theta_G$ とし、入射ビームの赤道方向ずれ角を ϕ 、反射点位置の深さを $-z$ 、検出ストリップのオフセット角を 2ψ とする。[Figure 7.4.1](#) では赤道方向ずれ角 ϕ と反射位置高さ z が負の値をとることに注意する。

[Figure 7.4.2](#) は反射点の位置が比較的下流側 (down-stream side) にあり、回折ビームが試料ホルダの下流側部分からの干渉を受ける場合を示す。[Figure 7.4.2](#) ではオフセンターストリップのオフセット角 2ψ と反射位置高さ z が負の値をとることに注意する。

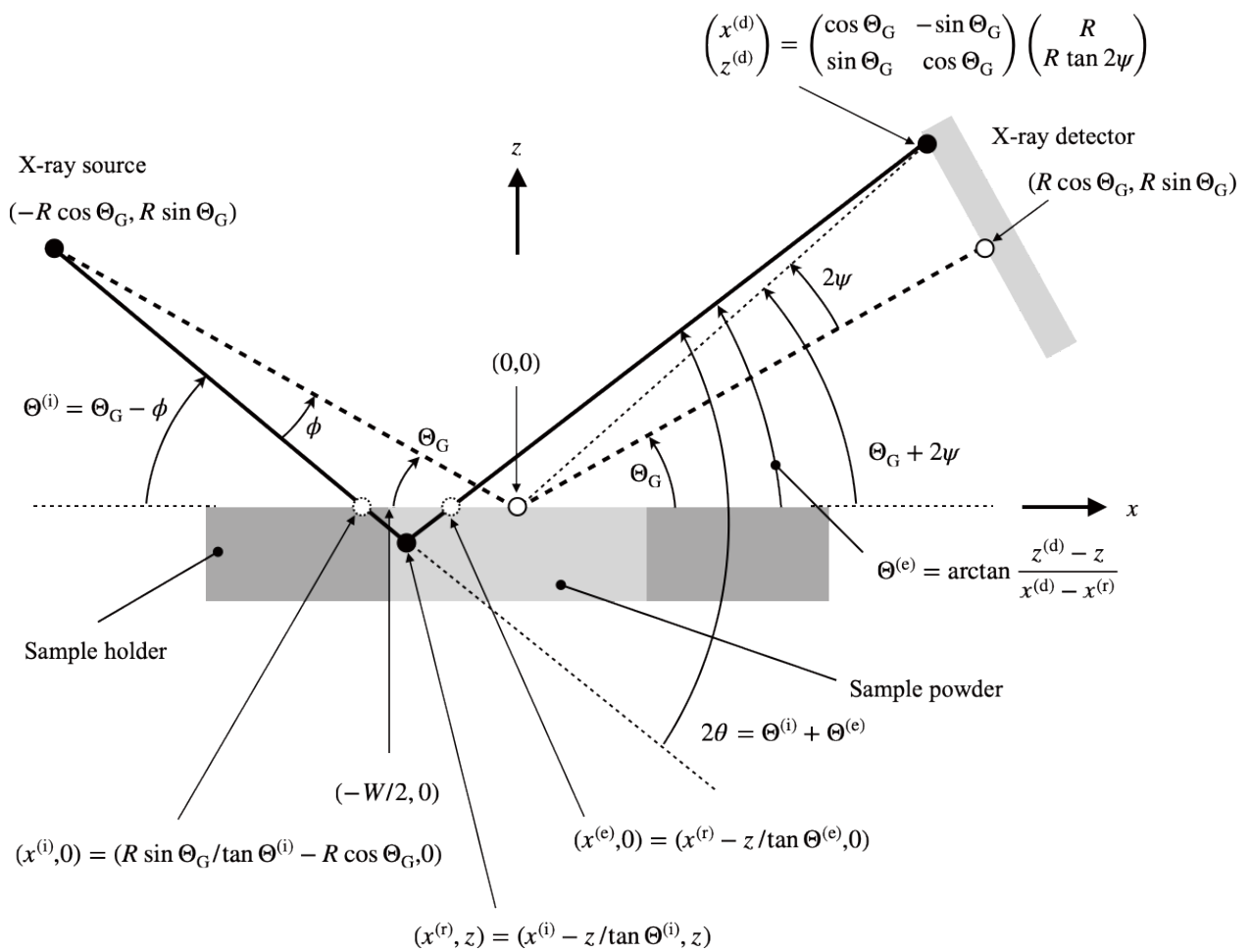


Figure 7.4.1 Schematic illustration for formalization of equatorial-transparency aberration (1). Note that the values of ϕ and z are assumed to be negative in the illustration. (↺)

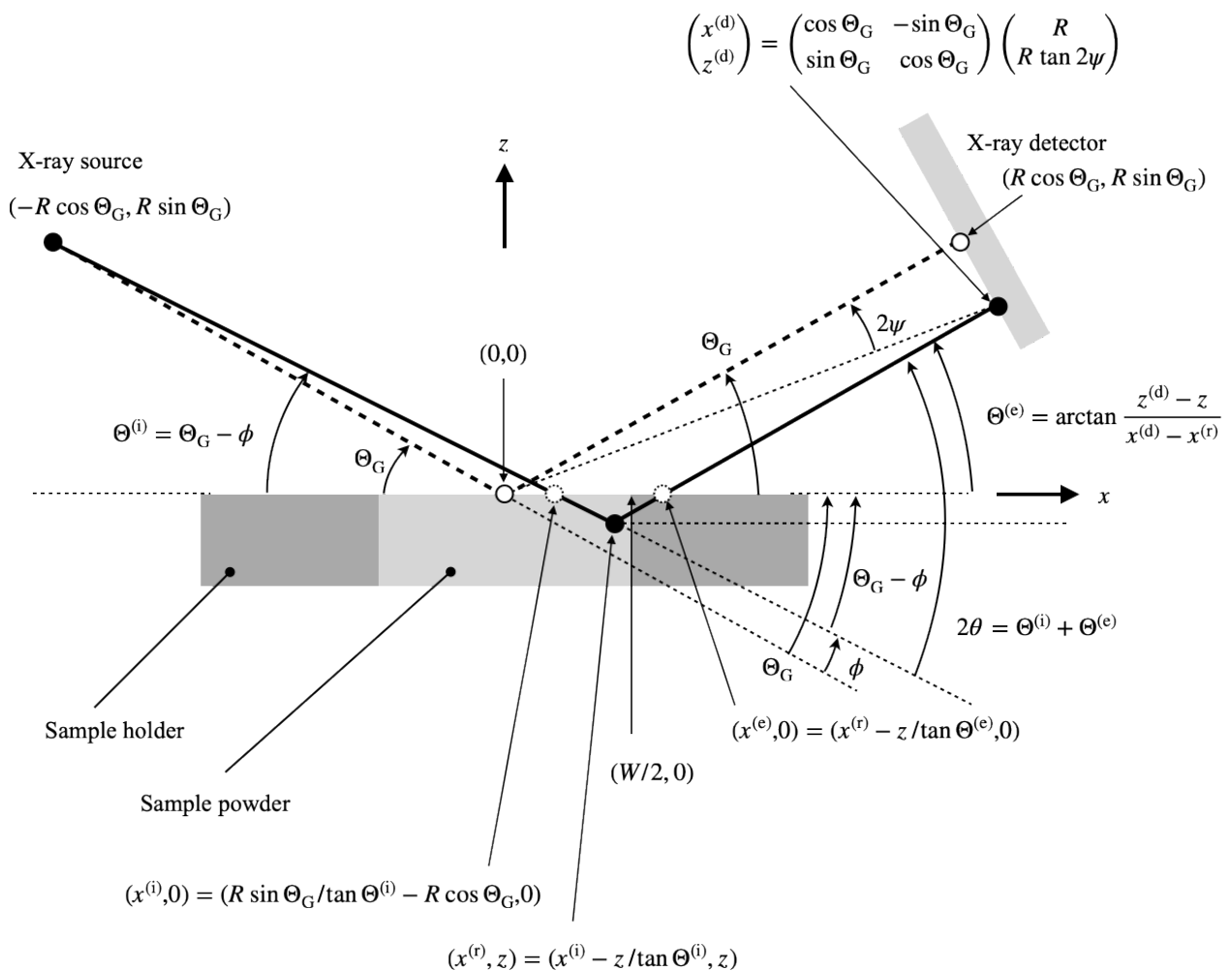


Figure 7.4.2 Schematic illustration for formalization of equatorial-transparency aberration (2). Note that the values of 2ψ and z are assumed to be negative in the illustration. (↺)

7.4.1 擬似 Bragg-Brentano 型粉末回折装置赤道面の解析幾何学

「解析幾何学 (analytical geometry)」とは、2次元の平面図形や3次元の立体図形をベクトルや行列などの数値の組として表現し、算術的・代数学的な方法によって解析を行う手法である。

Bragg-Brentano 型の粉末 X 線回折装置を用いて観測される粉末回折データに現れる装置収差の影響として、軸発散収差と赤道収差、試料透過性収差が知られる。軸発散収差は三次元の幾何学を用いなければ表現できないが、赤道収差と試料透過性収差は二次元の幾何学で表現できる。

現実に用いられる装置の幾何学を解析幾何学的な手法で数式化するためには、以下のような座標系を用いれば想像しやすい。(1) ゴニオメータ軸を水平面内手前から奥方向に取り、 y 軸とする。(2) X 線源を左側、X 線検出器を右側に配置する一般的な粉末回折装置を用いる場合に、平面的な試料の試料面内右方向を x 軸とする。 Θ - 2Θ 型の普及型回折装置では、この方向は水平にならない。試料面に垂直な上方向が z 軸となる。赤道透過性収差は $(x-z)$ 面内の二次元の幾何学で表現される。

試料表面のセンター位置が機械的な回転機構であるゴニオメータ軸位置と一致するとして、この位置を原点 $(x, z) = (0, 0)$ とする。ゴニオメータ半径（カメラ長）を R とする。正しく設計され調整された仮想的な装置のゴニオメータ角を $2\Theta_G$ とすれば、X線源 (X-ray source) の位置は $x-z$ 座標系で $(-R \cos \Theta_G, R \sin \Theta_G)$ と表され、X線検出器 (X-ray detector) のセンター検出ストリップの位置は $(R \cos \Theta_G, R \sin \Theta_G)$ と表される (Figure 7.4.1, Figure 7.4.2)。

通常X線源（実験室で用いられるX線発生用の真空管）から放射されるX線は赤道方向に沿って（赤道面内で）発散する。赤道方向へのずれ角 (equatorial deviation angle) が ϕ であるような入射X線 (incident X-ray) ビームの**入射視射角** (incident glancing angle) $\Theta^{(i)}$ は

$$\Theta^{(i)} = \Theta_G - \phi \quad (7.4.1.1)$$

と表される。

試料表面での**入射位置** (incident point) の (x, z) 座標を $(x^{(i)}, 0)$ とする。この位置の x 座標は

$$x^{(i)} = \frac{R \sin \Theta_G}{\tan \Theta^{(i)}} - R \cos \Theta_G = \frac{R \sin \Theta_G}{\tan(\Theta_G - \phi)} - R \cos \Theta_G \quad (7.4.1.2)$$

と表される。

試料中の深さ $-z$ （高さ z ）の位置で反射が起こるとする。**反射位置** (reflection point) の x 座標 $x^{(r)}$ は

$$\begin{aligned} x^{(r)} &= x^{(i)} - \frac{z}{\tan \Theta^{(i)}} = \frac{R \sin \Theta_G}{\tan(\Theta_G - \phi)} - R \cos \Theta_G - \frac{z}{\tan(\Theta_G - \phi)} \\ &= \frac{R \sin \Theta_G - z}{\tan(\Theta_G - \phi)} - R \cos \Theta_G \end{aligned} \quad (7.4.1.3)$$

と表される。ただし、式 (7.4.1.3) を用いて R と Θ_G, z, ϕ から $x^{(r)}$ の値を計算するとして、 $x^{(r)} < -W/2$ または $W/2 < x^{(r)}$ であれば「試料内部で反射（回折）が起こる」条件が満たされない。このことには次節 (7.4.2 節) で調べる相対強度の数式化と実装の際に対応することとする。

オフセット角 2ψ のオフセンター検出ストリップ (detector strip) 位置の (x, z) 座標は

$$\begin{pmatrix} x^{(d)} \\ z^{(d)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \Theta_G & -\sin \Theta_G \\ \sin \Theta_G & \cos \Theta_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ R \tan 2\psi \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} \cos \Theta_G - \sin \Theta_G \tan 2\psi \\ \sin \Theta_G + \cos \Theta_G \tan 2\psi \end{pmatrix}$$

あるいは

$$x^{(d)} = R (\cos \Theta_G - \sin \Theta_G \tan 2\psi) \quad (7.4.1.4)$$

$$z^{(d)} = R (\sin \Theta_G + \cos \Theta_G \tan 2\psi) \quad (7.4.1.5)$$

と表される。

オフセット角 2ψ のオフセンター検出ストリップが、反射位置 $(x^{(r)}, z)$ で回折されたビームを受けるとき、**出射視射角** (emission glancing angle) $\Theta^{(e)}$ は

$$\tan \Theta^{(e)} = \frac{z^{(d)} - z}{x^{(d)} - x^{(r)}} \Rightarrow \Theta^{(e)} = \arctan \frac{z^{(d)} - z}{x^{(d)} - x^{(r)}} \quad (7.4.1.6)$$

の関係を満たす。

反射位置 $(x^{(r)}, z)$ で回折されたビームの試料表面での**出射位置** (emission position) の x 座標 $x^{(e)}$ は、

$$x^{(e)} = x^{(r)} - \frac{z}{\tan \Theta^{(e)}} = x^{(r)} - \frac{x^{(d)} - x^{(r)}}{z^{(d)} - z} z \quad (7.4.1.7)$$

と表される。

真の回折角 (true diffraction angle) を 2θ と表す。この角度と回折装置の出力する**見かけの回折角** (apparent diffraction angle) 2Θ とは異なることに注意する。真の回折角 2θ は、入射視射角 $\Theta^{(i)}$ と出射視射角 $\Theta^{(e)}$ の和に等しく、

$$2\theta = \Theta^{(i)} + \Theta^{(e)} \quad (7.4.1.8)$$

の関係がある。

一般的なユーザーがX線回折装置製造会社から装置の幾何学や計測制御ソフトウェアの詳細について正確な情報を得ることは困難だが、連続走査積算 (continuous scan integration) の測定制御アルゴリズムでは、見かけ回折角がゴニオメータ角と検出ストリップのオフセット角の和、 $2\Theta = 2\Theta_G + 2\psi$ として扱われていると推定される。そのことを前提として回折角ずれ $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta = 2\Theta_G + 2\psi - 2\theta$ の定式化を行なう。必要に応じて

$$2\Theta_G = 2\Theta - 2\psi \quad (7.4.1.9)$$

と読み替える。

試料の幅 (specimen width) を W とし、厚さ (thickness) を t とする。試料ホルダの幅は無限大とみなせるとする。発散スリット (divergence slit) の開き角を Φ_{DS} とする。試料ホルダは不透明 (opaque) ではなく、半透明 (tranlucent) とする。

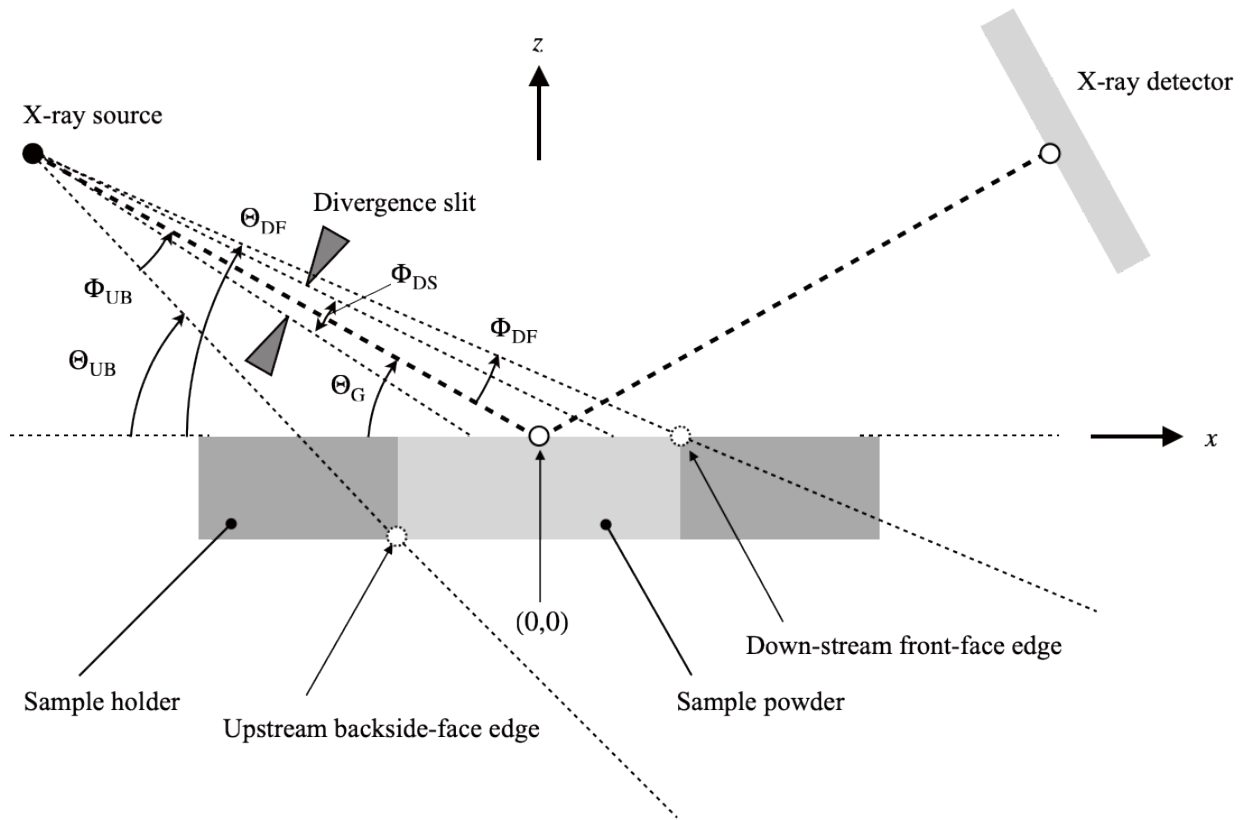


Figure 7.4.1.1 Lower and upper limits of equatorial deviation angle

Figure 7.4.1.1 に示すように、入射ビームの赤道方向ずれ角 (equatorial deviation angle) ϕ の有効範囲の下限 ϕ_L は、(1) 発散スリット (divergence slit) によって制限される $-\Phi_{DS}/2$ と、(2) **試料上流端背面位置** (upstream-side back specimen edge) に到達するときの赤道方向ずれ角 Φ_{UB} のうちの「高い方の角度」として決まる。

試料上流端背面位置の (x, z) 座標は $(-W/2, -t)$ と表され、仮想的に試料上流端背面位置に入射ビームが到達するときの入射視斜角を Θ_{UB} とすれば、

$$\tan \Theta_{UB} = \frac{R \sin \Theta_G + t}{R \cos \Theta_G - W/2} \Rightarrow \Theta_{UB} = \arctan \frac{\sin \Theta_G + t/R}{\cos \Theta_G - W/2R} \quad (7.4.1.10)$$

と表される。このときの入射ビーム赤道方向ずれ角 Φ_{UB} と入射視斜角 Θ_{UB} 、ゴニオメータ角 Θ_G の間には、

$$\Theta_{UB} = \Theta_G - \Phi_{UB} \Leftrightarrow \Phi_{UB} = \Theta_G - \Theta_{UB} \quad (7.4.1.11)$$

の関係がある。赤道方向ずれ角 Φ_{UB} は負の値をとることに注意する。入射ビームの有効赤道方向ずれ角の下限 (lower limit) ϕ_L は、

$$\phi_L = \max \left\{ -\frac{\Phi_{DS}}{2}, \Phi_{UB} \right\} = \max \left\{ -\frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta_G - \arctan \frac{\sin \Theta_G + t/R}{\cos \Theta_G - W/2R} \right\} \quad (7.4.1.12)$$

と表される。

入射ビームの赤道方向ずれ角の上限 ϕ_U は、(1) 発散スリットによって制限される $\Phi_{DS}/2$ と、(2) **試料下流端前面位置** (downstream-side front specimen edge) に到達するときの赤道方向ずれ角 Φ_{DF} とのうちの「低い方の角度」として決まる。試料下流端前面位置の (x, z) 座標は $(W/2, 0)$ と表され、仮想的に試料下流端前面位置に入射ビームが到達するときの入射視斜角を Θ_{DF} とすれば、

$$\tan \Theta_{DF} = \frac{R \sin \Theta_G}{R \cos \Theta_G + W/2} \Rightarrow \Theta_{DF} = \arctan \frac{\sin \Theta_G}{\cos \Theta_G + W/2R} \quad (7.4.1.13)$$

の関係がある。入射ビームの赤道方向ずれ角 Φ_{DF} と試料下流端前面位置への入射視斜角 Θ_{DF} の間には

$$\Theta_G = \Theta_{DF} + \Phi_{DF} \Leftrightarrow \Phi_{DF} = \Theta_G - \Theta_{DF} \quad (7.4.1.14)$$

の関係がある。入射ビーム赤道方向ずれ角 ϕ の上限 (upper limit) ϕ_U は、

$$\phi_U = \min \left\{ \frac{\Phi_{DS}}{2}, \Phi_{DF} \right\} = \min \left\{ \frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta_G - \arctan \frac{\sin \Theta_G}{\cos \Theta_G + W/2R} \right\} \quad (7.4.1.15)$$

と表される。

ここで注意すべきことに、例えば見かけ回折角 $2\Theta = 4.4^\circ$ 、オフセット角 $2\psi = -2.44^\circ$ の検出ストリップの見かけ回折角は $2\Theta = 2\Theta_G + 2\psi = -0.48^\circ$ となってしまう、以上のような定式化が不可能になることがある。現実の装置では低い入射角度の X 線ビームはダイレクト・ビーム・ストッパー (direct-beam stopper) によって遮られ、X 線の強度は観測されない。

常識的な設計では、ユーザに使用を許可する発散スリット角の上限が $\Phi_{DS}^{(max)}$ であれば、ゴニオメータ角 $\Phi_{DS}^{(max)}/2$ 以下の入射ビームを遮断するようなダイレクト・ビーム・ストッパーを設置する。一般的な粉末回折装置のうちの一つ (Rigaku MiniFlex 600-C) では、ユーザが提供される発散スリット (発散制限スリット) の開き角の最大のものが 1.25° であることから、 $\Phi_{DS}^{(max)} = 1.25^\circ$ とみなしても良いかもしれない。ダイレクト・ビーム・ストッパーの影響は、本節で述べる回折角のずれに関する数式化とは独立に、次節 (7.4.2 節) で述べる相対強度の数式化に含める。

以上のことをまとめると、以下のようになる。

ゴニオメータ半径 R 、ゴニオメータ角 $2\Theta_G$ 、検出器面画角 2Ψ 、試料の幅 W 、試料の厚さを t とする。検出ストリップのオフセット角 2ψ は $2\psi \in [-\Psi, \Psi]$ の範囲の値をとる。入射 X 線ビームの赤道方向ずれ角 ϕ は $\phi \in [\phi_L, \phi_U]$ 、反射位置高さ z は $z \in [-t, 0]$ の範囲の値をとる。

見かけ回折角 $2\Theta = 2\Theta_G + 2\psi$ と真の回折角 2θ とのずれ、**回折角ずれ** (diffraction angle deviation) $\Delta 2\Theta = 2\Theta - 2\theta$ は、見かけ回折角 2Θ と赤道方向ずれ角 ϕ 、反射位置高さ z 、検出ストリップのオフセット角 2ψ の関数として表され、

$$\Delta 2\Theta = 2\Theta - 2\theta = f(2\Theta, \phi, z, 2\psi) \quad (7.4.1.16)$$

$$2\Theta_G = 2\Theta - 2\psi \quad (7.4.1.8)$$

$$\phi_L = \max \left\{ -\frac{\Phi_{DS}}{2}, \Phi_{UB} \right\} \quad (7.4.1.11)$$

$$\phi_U = \min \left\{ \frac{\Phi_{DS}}{2}, \Phi_{DF} \right\} \quad (7.4.1.14)$$

$$\Phi_{UB} = \Theta_G - \Theta_{UB} \quad (7.4.1.10)$$

$$\Phi_{DF} = \Theta_G - \Theta_{DF} \quad (7.4.1.13)$$

$$\Theta_{UB} = \arctan \frac{\sin \Theta_G + t/R}{\cos \Theta_G - W/2R} \quad (7.4.1.9)$$

$$\Theta_{DF} = \arctan \frac{\sin \Theta_G}{\cos \Theta_G + W/2R} \quad (7.4.1.12)$$

$$2\theta = \Theta^{(i)} + \Theta^{(e)} \quad (7.4.1.7)$$

$$\Theta^{(i)} = \Theta_G - \phi \quad (7.4.1.1)$$

$$\Theta^{(e)} = \arctan \frac{z^{(d)} - z}{x^{(d)} - x^{(r)}} \quad (7.4.1.6)$$

$$x^{(d)} = R (\cos \Theta_G - \sin \Theta_G \tan 2\psi) \quad (7.4.1.4)$$

$$z^{(d)} = R (\sin \Theta_G + \cos \Theta_G \tan 2\psi) \quad (7.4.1.5)$$

$$x^{(r)} = x^{(i)} - \frac{z}{\tan \Theta^{(i)}} \quad (x^{(r)} \in [-W/2, W/2]) \quad (7.4.1.3)$$

$$x^{(i)} = \frac{R \sin \Theta_G}{\tan(\Theta_G - \phi)} - R \cos \Theta_G \quad (7.4.1.2)$$

$$x^{(e)} = x^{(r)} - \frac{z}{\tan \Theta^{(e)}} \quad (7.4.1.7)$$

として計算すれば良い。

7.4.2 相対反射強度の数式化

見かけ回折角 2Θ ，反射位置深さ $-z$ ，検出ストリップのオフセット角 2ψ ，赤道方向ずれ角 ϕ の X 線ビームに対して，相対反射強度 $g(2\Theta, \phi, z, \psi)$ は，入射 X 線ビームと出射 X 線ビームの (1) 試料ホルダ中での行路長 (path length) l' と (2) 試料中での行路長 l によって変化する。試料ホルダ (sample holder) の X 線線減衰係数 (X-ray linear attenuation coefficient) を μ' とし，試料の X 線線減衰係数を μ とする。

入射ビーム (incident beam) の試料中**行路長** (path length) を $l^{(i)}$ とし，入射ビームの試料ホルダ中行路長を $l^{(i)}$ とする。出射ビーム (emission beam) の試料中行路長を $l^{(e)}$ とし，出射ビームの試料ホルダ中行路長を $l^{(e)}$ とする。**ランバート (Lambert) の法則**から，規格化 (normalization) を無視した相対反射強度は

$$g^{(0)}(2\Theta, \phi, z, \psi) = \exp [-\mu(l^{(i)} + l^{(e)}) - \mu'(l^{(i)} + l^{(e)})]$$

$$= \exp(-\mu l^{(i)} - \mu l^{(e)} - \mu' l'^{(i)} - \mu' l'^{(e)}) \quad (7.4.2.1)$$

と表される。

ここで $\phi \rightarrow 0, \psi \rightarrow 0, l^{(i)} \rightarrow 0, l'^{(i)} \rightarrow 0$ のときに $\int_{-\infty}^0 g(2\Theta, \phi, z, \psi) dz \rightarrow 1$ となるように擬似的な規格化 (normalization) を施す。 ([補足 7.4.2.A](#))

かりに強度函数を

$$g^{(\infty)}(2\Theta, z) = \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) \quad (7.4.2.2)$$

とすれば,

$$\int_{-\infty}^0 g^{(\infty)}(2\Theta, z) dz = \int_{-\infty}^0 \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) dz = \frac{\sin \Theta}{2\mu} \left[\exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) \right]_{-\infty}^0 = \frac{\sin \Theta}{2\mu} \quad (7.4.2.3)$$

となることから、強度函数としては

$$g(2\Theta, \phi, z, \psi) = \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp[-\mu(l^{(i)} + l^{(e)}) - \mu'(l'^{(i)} + l'^{(e)})] \quad (7.4.2.4)$$

を用いれば擬似的な規格化が成立する。さらに、前節 ([7.4.1 節](#)) で示したことを含めて

$$g(2\Theta, \phi, z, \psi) = \begin{cases} \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp(-\mu l - \mu' l') & [|x^{(r)}| \leq W/2 \text{ and } \Phi_{\text{DS}}^{(\max)} < 2\Theta_{\text{G}}] \\ 0 & [W/2 < |x^{(r)}| \text{ or } 2\Theta_{\text{G}} \leq \Phi_{\text{DS}}^{(\max)}] \end{cases} \quad (7.4.2.5)$$

$$l = l^{(i)} + l^{(e)} \quad (7.4.2.6)$$

$$l' = l'^{(i)} + l'^{(e)} \quad (7.4.2.7)$$

と表現すれば実装の際の紛らわしさを軽減できる。

[Figure 7.4.1](#) に示すように、 $(x^{(r)}, z)$ 位置で反射 (回折) が起こるとする。

X線の試料面に対する入射視射角 $\Theta^{(i)}$ は,

$$\Theta^{(i)} = \Theta_{\text{G}} - \phi \quad (7.4.1.1)$$

と表される。ただし、 $\Theta_{\text{G}} = \Theta + \psi$ とする。

入射 X 線ビーム (incident X-ray beam) の試料ホルダ中行路長 $l^{(i)}$ は、入射位置の x 座標 $x^{(i)}$ の値が $-W/2$ 以上の値であればゼロになり、それ以下の値であれば $(-W/2 - x^{(i)})/\cos \Theta^{(i)}$ となることから,

$$l^{(i)} = \begin{cases} 0 & [-W/2 \leq x^{(i)}] \\ (-W/2 - x^{(i)})/\cos \Theta^{(i)} & [x^{(i)} < -W/2] \end{cases} \quad (7.4.2.8)$$

と表現できる。

入射ビームの試料中行路長 $l^{(i)}$ は、入射位置の x 座標 $x^{(i)}$ の値が $-W/2$ 以上の値であれば $-z/\sin \Theta^{(i)}$ あるいは $(x^{(r)} - x^{(i)})/\cos \Theta^{(i)}$ と表され、それ以下の値であれば $(x^{(r)} + W/2)/\cos \Theta^{(i)}$ となる。このことから、入射ビームの試料中行路長 $l^{(i)}$ は、

$$l^{(i)} = \begin{cases} -z/\sin \Theta^{(i)} & [-W/2 \leq x^{(i)}] \\ (x^{(r)} + W/2)/\cos \Theta^{(i)} & [x^{(i)} < -W/2] \end{cases} \quad (7.4.2.9)$$

と表される。

反射位置 $(x^{(r)}, z)$ 、検出器位置 $(x^{(d)}, z^{(d)})$ のとき、出射視射角 $\Theta^{(e)}$ は式 (7.4.1.6) :

$$\tan \Theta^{(e)} = \frac{z^{(d)} - z}{x^{(d)} - x^{(r)}} \Rightarrow \Theta^{(e)} = \arctan \frac{z^{(d)} - z}{x^{(d)} - x^{(r)}} \quad (7.4.1.6)$$

と表される。

X線ビーム (emitting X-ray beam) の試料ホルダ中行路長 (path length) $l^{(e)}$ は、出射位置の x 座標 $x^{(e)}$ の値が $W/2$ 以下の値であればゼロになり、それ以上の値であれば $(x^{(e)} - W/2)/\cos \Theta^{(e)}$ であることから、

$$l^{(e)} = \begin{cases} 0 & [x^{(e)} \leq W/2] \\ (x^{(e)} - W/2)/\cos \Theta^{(e)} & [W/2 < x^{(e)}] \end{cases} \quad (7.4.2.10)$$

と表される。

出射ビームの試料中行路長 $l^{(i)}$ は、出射位置の x 座標 $x^{(e)}$ の値が $W/2$ 以下の値であれば $-z/\sin \Theta^{(e)}$ あるいは $(x^{(e)} - x^{(r)})/\cos \Theta^{(e)}$ と表され、 $W/2$ 以上の値であれば $(W/2 - x^{(r)})/\cos \Theta^{(e)}$ と表される。このことから、出射ビームの試料中行路長 $l^{(e)}$ は、

$$l^{(e)} = \begin{cases} -z/\sin \Theta^{(e)} & [x^{(e)} \leq W/2] \\ (W/2 - x^{(r)})/\cos \Theta^{(e)} & [W/2 < x^{(e)}] \end{cases} \quad (7.4.2.11)$$

と表される。

7.4.3 連続走査積算測定 of 赤道透過性収差函数

市販される擬似 Bragg-Brentano 型の粉末 X線回折装置で用いられる**連続走査積算** (continuous scan integration; CSI) 測定 (Ida, 2021) の場合には、赤道透過性収差函数は以下の一連の数式 :

$$\omega^{(\text{CSI})}(\Delta 2\Theta) = \frac{1}{\Phi_{\text{DS}} \Psi} \int_{-\Psi/2}^{\Psi/2} \int_{-t}^0 \int_{\phi_{\text{L}}}^{\phi_{\text{U}}} \delta(\Delta 2\Theta - f(2\Theta, \phi, z, 2\psi)) g(2\Theta, \phi, z, 2\psi) d\phi dz d\psi \quad (7.4.3.1)$$

$$f(2\Theta, \phi, z, 2\psi) = 2\Theta - 2\theta \quad (7.4.3.2)$$

$$2\theta = \Theta^{(i)} + \Theta^{(e)} \quad (7.4.1.7)$$

$$2\Theta_G = 2\Theta - 2\psi \quad (7.4.1.8)$$

$$\Theta^{(i)} = \Theta_G - \phi \quad (7.4.1.1)$$

$$\Theta^{(e)} = \arctan \frac{z^{(d)} - z}{x^{(d)} - x^{(r)}} \quad (7.4.1.5)$$

$$x^{(i)} = R \left(\frac{\sin \Theta_G}{\tan \Theta^{(i)}} - \cos \Theta_G \right) \quad (7.4.1.2)$$

$$x^{(r)} = x^{(i)} - \frac{z}{\tan \Theta^{(i)}} \quad (x^{(r)} \in [-W/2, W/2]) \quad (7.4.1.3)$$

$$x^{(d)} = R (\cos \Theta_G - \sin \Theta_G \tan 2\psi) \quad (7.4.1.4)$$

$$z^{(d)} = R (\sin \Theta_G + \cos \Theta_G \tan 2\psi) \quad (7.4.1.5)$$

$$g(2\Theta, \phi, z, \psi) = \begin{cases} \frac{2\mu}{\sin \Theta} \exp(-\mu l - \mu' l') & [|x^{(r)}| \leq W/2 \text{ and } \Phi_{DS}^{(\max)} < 2\Theta_G] \\ 0 & [W/2 < |x^{(r)}| \text{ or } 2\Theta_G \leq \Phi_{DS}^{(\max)}] \end{cases} \quad (7.4.2.5)$$

$$l = l^{(i)} + l^{(e)} \quad (7.4.2.6)$$

$$l' = l'^{(i)} + l'^{(e)} \quad (7.4.2.7)$$

$$l'^{(i)} = \begin{cases} 0 & [-W/2 \leq x^{(i)}] \\ (-W/2 - x^{(i)})/\cos \Theta^{(i)} & [x^{(i)} < -W/2] \end{cases} \quad (7.4.2.9)$$

$$l^{(i)} = \begin{cases} -z/\sin \Theta^{(i)} & [-W/2 \leq x^{(i)}] \\ (x^{(r)} + W/2)/\cos \Theta^{(i)} & [x^{(i)} < -W/2] \end{cases} \quad (7.4.2.10)$$

$$l'^{(e)} = \begin{cases} 0 & [x^{(e)} \leq W/2] \\ (x^{(e)} - W/2)/\cos \Theta^{(e)} & [W/2 < x^{(e)}] \end{cases} \quad (7.4.2.11)$$

$$l^{(e)} = \begin{cases} -z/\sin \Theta^{(e)} & [x^{(e)} \leq W/2] \\ (W/2 - x^{(r)})/\cos \Theta^{(e)} & [W/2 < x^{(e)}] \end{cases} \quad (7.4.2.12)$$

で表される。

式 (7.4.3.1) で表される積分を数値的に解くためには、 $W/\sin \Theta < R\Phi_{DS}$ の比較的高角の領域では変数変換：

$$\exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) \equiv u \quad \Leftrightarrow \quad z = \frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln u$$

$$dz = \frac{\sin \Theta du}{2\mu u}$$

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

$$u : \quad \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) \quad \rightarrow \quad 1$$

を用いることが有効と考えられ、

$$w^{(\text{CSI})}(\Delta 2\Theta) = \frac{\sin \Theta}{2\mu \Phi_{\text{DS}} \Psi} \int_{u_{\text{L}} - \Psi/2}^{u_{\text{U}}} \int_{-\Psi/2}^{\Psi/2} \int_{\phi_{\text{L}}}^{\phi_{\text{U}}} \delta(\Delta 2\Theta - f(\phi, z, \psi)) g(2\Theta, \phi, z, \psi) d\phi d\psi \frac{du}{u} \quad (7.4.3.3)$$

$$u_{\text{L}} = \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) \quad (7.4.3.4)$$

$$u_{\text{U}} = 1 \quad (7.4.3.5)$$

とする。

一方で、 $R\Phi_{\text{DS}} < W/\sin \Theta$ の比較的低角の領域ではこの変数変換が有効とは限らないことも予想される。

連続走査積算測定における赤道・透過性収差の ν 階冪平均は

$$s_{\nu}^{(\text{CSI})} = \frac{\sin \Theta}{2\mu \Phi_{\text{DS}} \Psi} \int_{-\Psi/2}^{\Psi/2} \int_{\exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right)}^1 \int_{\phi_{\text{L}}}^{\phi_{\text{U}}} [f(\phi, z, \psi)]^{\nu} g(2\Theta, \phi, z, \psi) d\phi \frac{du}{u} d\psi \quad (7.4.3.6)$$

と表される。

一般的に数値積分は標本点位置を $\{x_i\}$ 、標本点位置での被積分函数値にかける重みを $\{w_i\}$ としたとき、

$$\int_a^b f(x) dx \approx (b-a) \sum_i w_i f(x_i) \quad (7.4.3.7)$$

のように計算される。ただしこの表現では $\sum_i w_i = 1$ とすることを前提とする。

連続走査積算測定の赤道透過性収差の ν 階冪平均は、数値計算を用いる場合には

$$\begin{aligned} s_{\nu}^{(\text{CSI})} &\approx \frac{\sin \Theta}{2\mu \Phi_{\text{DS}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right)\right] \sum_i (\phi_i^{(\text{U})} - \phi_i^{(\text{L})}) \sum_j \frac{1}{u_j} \sum_k [f(\phi_{ijk}, z_j, \psi_i)]^{\nu} \\ &\quad \times g(2\Theta, \phi_{ijk}, z_j, \psi_i) \\ &= \frac{\sin \Theta}{2\mu \Phi_{\text{DS}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right)\right] \sum_i (\phi_i^{(\text{U})} - \phi_i^{(\text{L})}) \sum_j \frac{1}{u_j} \sum_k [f(\phi_{ijk}, z_j, \psi_i)]^{\nu} \\ &\quad \times \frac{2\mu \exp\left[-\mu(l_{ijk}^{(\text{i})} + l_{ijk}^{(\text{e})}) - \mu'(l_{ik}^{(\text{i})} + l_{ijk}^{(\text{e})})\right]}{\sin \Theta} \\ &= \frac{1}{\Phi_{\text{DS}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right)\right] \sum_i (\phi_i^{(\text{U})} - \phi_i^{(\text{L})}) \sum_j \frac{1}{u_j} \sum_k [f(\phi_{ijk}, z_j, \psi_i)]^{\nu} \\ &\quad \times \exp\left[-\mu(l_{ijk}^{(\text{i})} + l_{ijk}^{(\text{e})}) - \mu'(l_{ik}^{(\text{i})} + l_{ijk}^{(\text{e})})\right] \end{aligned} \quad (7.4.3.8)$$

のように計算できる。以下、 $s_{\nu}^{(\text{CSI})}$ の代わりに s_{ν} と省略した表現を用いる。

連続走査積算測定の赤道透過性収差の 1 階から 4 階のキュムラント、 $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ は

$$\kappa_1 = \frac{s_1}{s_0} \quad (7.4.3.9)$$

$$\kappa_2 = \frac{s_2}{s_0} - \frac{s_1^2}{s_0^2} \quad (7.4.3.10)$$

$$\kappa_3 = \frac{s_3}{s_0} - \frac{3s_2s_1}{s_0^2} + \frac{2s_1^3}{s_0^3} \quad (7.4.3.11)$$

$$\kappa_4 = \frac{s_4}{s_0} - \frac{4s_3s_1}{s_0^2} - \frac{3s_2^2}{s_0^2} + \frac{12s_2s_1^2}{s_0^3} - \frac{6s_1^4}{s_0^4} \quad (7.4.3.12)$$

として計算する。

7.4.4 連続走査積算測定 of 赤道透過性収差函数 of キュムラント of 数値計算

ゴニオメータ半径を R ，試料 of 赤道方向に沿った幅を W ，試料 of 厚さを t ，発散スリット of 開き角を Φ_{DS} ，半導体ストリップ型 X 線検出器 of 画角を 2Ψ ，試料 of 線減衰係数を μ ，試料ホルダ of 線減衰係数を μ' とする。

擬似 Bragg-Brentano 型 of 粉末回折測定装置 of 連続走査積算測定によって得られる強度データについて赤道・透過性収差函数 of ν 階乗平均を，標本点数 $n_z \times n_\psi \times n_\phi$ の **中点法** (mid-point method) による数値積分で求めるためには，以下 of ような数式を用いれば良い。

$$s_\nu \approx \frac{1}{n_\psi n_z n_\phi \Phi_{DS}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) \right] \sum_{i=1}^{n_\psi} \left(\phi_i^{(U)} - \phi_i^{(L)} \right) \sum_{j=1}^{n_z} \frac{1}{u_j} \sum_{k=1}^{n_\phi} f_{ijk}^\nu g_{ijk} \quad (7.4.4.1)$$

ここで $\phi_i^{(L)}$ と $\phi_i^{(U)}$ は入射ビーム of 赤道方向ずれ角 ϕ の取りうる角度 of 下限 (lower limit) と上限 (upper limit) を意味する。反射位置深さ $-z_j$ に対して $u_j = \exp(2\mu z_j / \sin \Theta)$ とする。 f_{ijk} は，「見かけ回折角」 2Θ と「真 of 回折角」 $2\theta_{ijk}$ と of 差を意味し， g_{ijk} は相対強度に相当する値を意味する。これら of 値は以下 of 一連 of 式を用いて計算される。

$$\phi_i^{(L)} = \max \left\{ -\frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta_{G,i} - \arctan \frac{\sin \Theta_{G,i} + t/R}{\cos \Theta_{G,i} - W/2R} \right\} \quad (7.4.4.2)$$

$$\phi_i^{(U)} = \min \left\{ \frac{\Phi_{DS}}{2}, \Theta_{G,i} - \arctan \frac{\sin \Theta_{G,i}}{\cos \Theta_{G,i} + W/2R} \right\} \quad (7.4.4.3)$$

$$f_{ijk} = 2\Theta - 2\theta_{ijk} \quad (7.4.4.4)$$

$$g_{ijk} = \begin{cases} \exp(-\mu l_{ijk} - \mu' l'_{ijk}) & \left[\left(|x_{ijk}^{(t)}| \leq \frac{W}{2} \right) \wedge (\Phi_{DS} < 2\Theta_{G,i}) \wedge (0 < \Theta^{(e)}) \right] \\ 0 & \text{[otherwise]} \end{cases} \quad (7.4.4.5)$$

$$l_{ijk} = l_{ijk}^{(i)} + l_{ijk}^{(e)} \quad (7.4.4.6)$$

$$l'_{ijk} = l'_{ik}^{(i)} + l'_{ijk}^{(e)} \quad (7.4.4.7)$$

$$2\Theta_{G,i} = 2\Theta - 2\psi_i \quad (7.4.4.8)$$

$$2\theta_{ijk} = \Theta_{ik}^{(i)} + \Theta_{ijk}^{(e)} \quad (7.4.4.9)$$

$$\Theta_{ik}^{(i)} = \Theta_{G,i} - \phi_{ik} \quad (7.4.4.10)$$

$$\Theta_{ijk}^{(e)} = \arctan \frac{z_i^{(d)} - z_j}{x_i^{(d)} - x_{ijk}^{(r)}} \quad (7.4.4.11)$$

$$x_{ik}^{(i)} = R \left(\frac{\sin \Theta_{G,i}}{\tan \Theta_{ik}^{(i)}} - \cos \Theta_{G,i} \right) \quad (7.4.4.12)$$

$$x_{ijk}^{(r)} = -\frac{z_j}{\tan \Theta_{ik}^{(i)}} \quad (7.4.4.13)$$

$$x_i^{(d)} = R (\cos \Theta_{G,i} - \sin \Theta_{G,i} \tan 2\psi_i) \quad (7.4.4.14)$$

$$z_i^{(d)} = R (\sin \Theta_{G,i} + \cos \Theta_{G,i} \tan 2\psi_i) \quad (7.4.4.15)$$

$$x_{ijk}^{(e)} = x_{ijk}^{(r)} - \frac{z_{ij}}{\tan \Theta_{ijk}^{(e)}} \quad (7.4.4.16)$$

$$l'_{ik}^{(i)} = \begin{cases} 0 & [-W/2 \leq x_{ik}^{(i)}] \\ (-W/2 - x_{ik}^{(i)})/\cos \Theta_{ik}^{(i)} & [x_{ik}^{(i)} < -W/2] \end{cases} \quad (7.4.4.17)$$

$$l'_{ijk}^{(i)} = \begin{cases} -z_j/\sin \Theta^{(i)} & [-W/2 \leq x_{ik}^{(i)}] \\ (x_{ijk}^{(r)} + W/2)/\cos \Theta^{(i)} & [x_{ik}^{(i)} < -W/2] \end{cases} \quad (7.4.4.18)$$

$$l'_{ijk}^{(e)} = \begin{cases} 0 & [x_{ijk}^{(e)} \leq W/2] \\ (x_{ijk}^{(e)} - W/2)/\cos \Theta_{ijk}^{(e)} & [W/2 < x_{ijk}^{(e)}] \end{cases} \quad (7.4.4.19)$$

$$l'_{ijk}^{(e)} = \begin{cases} -z_j/\sin \Theta_{ijk}^{(e)} & [x_{ijk}^{(e)} \leq W/2] \\ (W/2 - x_{ijk}^{(r)})/\cos \Theta_{ijk}^{(e)} & [W/2 < x_{ijk}^{(e)}] \end{cases} \quad (7.4.4.20)$$

$$\psi_i = -\frac{\Psi}{2} + \frac{i - 1/2}{n_\psi} \Psi \quad (7.4.4.21)$$

$$z_j = \frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln u_j \quad (7.4.4.22)$$

$$u_j = \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta} \right) + \frac{j - 1/2}{n_z} \left[1 - \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta} \right) \right] \quad (7.4.4.23)$$

$$\phi_{ik} = \phi_i^{(L)} + \frac{k - 1/2}{n_\phi} (\phi_i^{(U)} - \phi_i^{(L)}) \quad (7.4.4.24)$$

7.4.5 相対回折強度とキュムラントの数値計算例の検討

7.4.5.1 喪失された回折強度の自動復元

GSAS-II や TOPAS, RIETAN-FP などの典型的な粉末回折データ処理アプリケーションや、ICDD-PDF のような粉末回折データベースでは、(1) 試料が無限に広い幅を持つか入射ビームの発散角が十分に小さいこと、また (2) 試料が無限に厚いか試料の線減衰係数が十分に高いことを仮定して回折強度が計算される。しかし現実の試料の幅も厚さも入射ビームの発散角も試料の線減衰係数も有限の値であり、現実には観測される回折強度は、無限幅・無限厚さ試料あるいはゼロ発散・線減衰係数無限大の場合より低い値しか得られない。

ゴニオメータ半径を $R = 150 \text{ mm}$ 、試料の赤道方向に沿った幅を $W = 20 \text{ mm}$ 、試料の厚さを $t = 0.6 \text{ mm}$ 、赤道方向発散角を $\Phi_{DS} = 1.25^\circ$ 、半導体ストリップ型 X 線検出器の画角を $2\Psi = 4.89^\circ$ 、 $\text{CuK}\alpha$ X 線のガラス製試料ホルダに対する侵入深さを $\mu'^{-1} = 0.13 \text{ mm}$ とする。

粉末試料の X 線侵入深さを (a) $\mu^{-1} = 0.22 \text{ mm}$ 、(b) $\mu^{-1} = 1.2 \text{ mm}$ とした場合について、相対強度の 2Θ 角度依存性を 1° 間隔の角度ステップで $20 \times 20 \times 20$ 標本点の数値積分により求めた。

粉末試料の平均的な X 線侵入深さは、粉末の**空間充填率 (filling factor)** あるいは**かさ密度 (bulk density)** によって変化するが、

(a) $\mu^{-1} = 0.22 \text{ mm}$ はシリコン (Si) 粉末の示す典型的な侵入深さの値であり、極端に透過性が高いわけでも低いわけでもない「中透過性 (中程度の透過性) (modest transparency) の場合」とみなせる。

(b) $\mu^{-1} = 1.2 \text{ mm}$ は有機化合物 (e.g. γ -glycine) 粉末の示す典型的な侵入深さの値であり、「高透過性 (high transparency) の場合」とみなせる。

計算結果を [Figure 7.4.5.1.1](#) に示す。

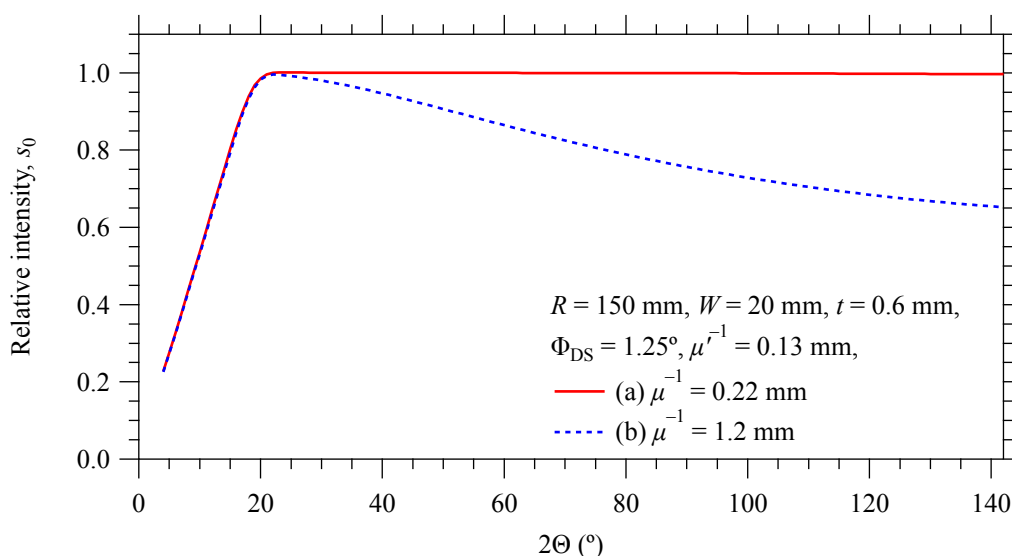


Figure 7.4.5.1.1 (a) 典型的な無機化合物 (Si) 粉末 ($\mu^{-1} = 0.22$ mm) と (b) 有機化合物 (γ -glycine) 粉末 ($\mu^{-1} = 1.2$ mm) の示すと予想される相対回折強度。

標本点 $20 \times 20 \times 20$ の三重数値積分にかかる計算コストは無視できないほど重い。しかし、相対回折強度の見掛け回折角 (2θ) 依存性は急峻ではなく、実際の測定が 0.01° の角度ステップで行われたとしても、各回折角での相対回折強度は 1° の角度ステップで計算した結果から内挿によって得ることにすれば、計算コストを $1/100$ に節約できる。[Figure 7.4.5.1.1](#) に示した曲線は相対強度の回折角依存性は十分に滑らかなものであり、そのような簡略化処理が特段の問題を起こさないと予想されることを支持する。

中透過性試料 (a) と高透過性試料 (b) に共通して $2\theta \approx 20^\circ$ から低角側へ向かって強度が減少することは、主に入射ビームの「はみ出し (spill-over) 効果」あるいは「有限試料幅効果 (finite specimen width effect)」と呼ばれる効果による。試料表面での赤道方向に沿った X 線照射幅が低角反射では試料の幅を超えて、入射ビームの一部が観測される回折強度に寄与できなくなることに由来すると考えて良い。ただし入射ビームと回折ビームが試料ホルダからの干渉の影響を受けると解釈する方が正確であり、そのように仮定する方が数式化も実装も容易である (Ida, [2025](#))。

中透過性試料 (a) の場合に $2\theta \approx 20^\circ$ 付近から高角度の領域では、試料の厚さが有限であることによる強度喪失は実際には無視しうる。このことには、従来用いられた伝統的な手法は中透過性試料の場合には正当化される意味がある。

高透過性試料 (b) の場合に $2\theta \approx 20^\circ$ から高角側へ向かって強度が減少することは、透過性の高い試料では入射ビームの一部が試料を貫通してしまい、観測される回折強度に寄与できなくなる「貫通効果 (pass-through effect)」あるいは「有限試料厚さ効果 (finite specimen thickness effect)」と呼ばれる効果による。高透過性試料が測定対象となる場合には従来の「伝統的な粉末 X 線回折データ解析手法」は正当化されない。

装置取差に関する逆畳込的処理は回折ピーク強度を変化させないが、観測回折強度を相対観測回折強度 s_0 で除せば「本来の回折強度」を推定できる。逆畳込的処理アプリケーション [exterm 6.3](#) には、逆畳込的処理とは別に、喪失強度の自動復元 (automatic recovery of lost intensities) 機能を搭載する。

7.4.5.2 赤道透過性取差による平均ピークシフト

擬似ブラッグ・ブレンターノ型光学系の赤道透過性取差函数の1階キュムラントは、平均ピークシフトに対応する。 $R = 150 \text{ mm}$, $W = 20 \text{ mm}$, $t = 0.6 \text{ mm}$, $\Phi_{\text{DS}} = 1.25^\circ$, $\mu'^{-1} = -0.13 \text{ mm}$ とし、(a) $\mu^{-1} = 0.22 \text{ mm}$ の中透過性試料と (b) $\mu^{-1} = 1.2 \text{ mm}$ の高透過性試料について1階キュムラントを計算した。計算結果を [Figure 7.4.5.2.1](#) に示す。ここでも 1° の角度ステップで標本点 $20 \times 20 \times 20$ の数値積分を用いた。また、[Figure 7.4.5.2.1](#) には、比較のために入射側ソーラスリット角 $\Phi_{\text{SS}}^{(i)} = 1.25^\circ$, 回折側ソーラスリット角 $\Phi_{\text{SS}}^{(d)} = 1.18^\circ$ の場合の軸発散取差によるピークシフトも描き入れてある。

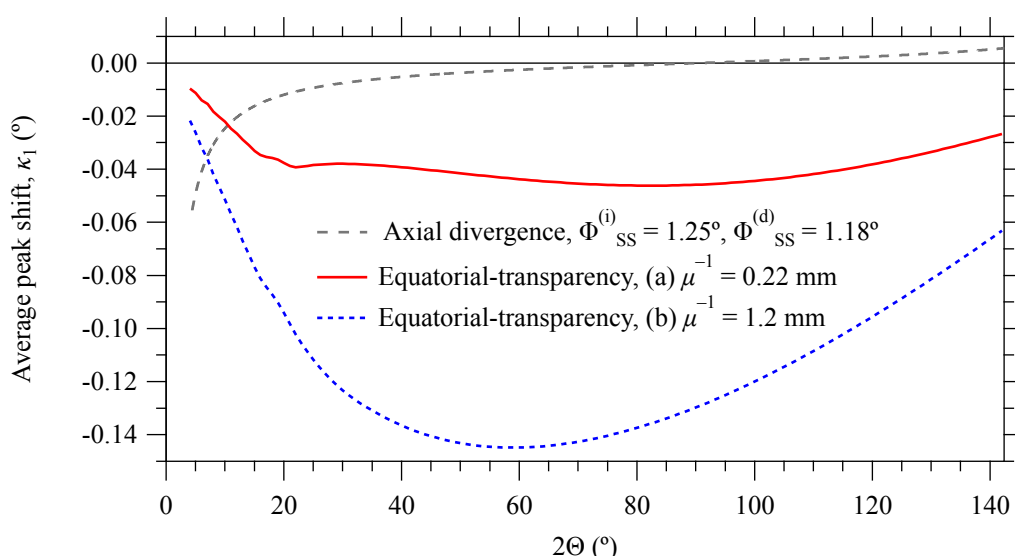


Figure 7.4.5.2.1 赤道・透過性取差による平均ピークシフトの 2Θ 依存性

試料の幅 (width) W が十分に広い場合には、赤道取差による平均ピークシフトは $-\Phi_{\text{DS}}^2 / \tan \Theta$ に比例し、低角になるほどピークシフトの絶対値が大きくなる単調な傾向を示すはずだが、試料幅が有限な場合には有効な赤道発散角が低角になるほど低下する。また (a) 中程度の透過性の試料では試料透過性取差による平均ピークシフトは $-\mu^{-1} \sin 2\Theta$ に比例し $2\Theta = 90^\circ$ で極小を示すはずだが、(b) 透過性の高い試料では高角になるほど貫通効果により試料透過性取差によるピークシフトが抑えられる。ゴニオメータ半径 $R = 150 \text{ mm}$ の標準的な粉末回折装置 (例えばリガク MiniFlex 600-C) で $W = 20 \text{ mm}$ の標準的な試料ホルダを用いるのであれば (a), (b) のいずれの場合でも $2\Theta \approx 20^\circ$ 付近で回折角 2Θ 依存性に変化が現れる。

またソーラースリット角 $\Phi_{SS} \approx 1.25^\circ$ 設定は、伝統的なブラッグ・ブレンターノ型装置で用いられてきた $\Phi_{SS} = 2.5^\circ$ 設定に比べて光量を 1/4 にするだけでなく、ランダム配向した結晶粒が回折条件を満たす確率も 1/4 に低下させるので、観測される回折強度の統計精度を 1/2 程度に劣化させることが予想された。

幅の狭いソーラースリットを用いることにより、軸発散収差によるピークシフトが抑制される効果はあるが、[Figure 7.4.5.2.1](#) に見られるように、回折角 $2\Theta \approx 20^\circ$ 以上の領域では、軸発散収差によるピークシフトの絶対値が、赤道透過性収差によるピークシフトの絶対値と比較して極端に低い値であり、ソーラースリット角 $\Phi_{SS} \approx 1.25^\circ$ 設定は、「過剰に軸発散角を制限するもの」に見える。

しかし中程度の透過性の試料では $2\Theta \approx 10^\circ$ 付近、高透過性試料では $2\Theta \approx 7^\circ$ 付近で軸発散収差と赤道透過性収差の影響の強さが逆転する。このことから、ソーラースリット角 $\Phi_{SS} \approx 1.25^\circ$ 設定は、ゼオライトや MOF (metal organic framework)、有機化合物のように、低角に回折ピークが出現するような試料の評価に用いることが想定される場合には、「必ずしも不合理な選択とは限らない可能性がある」とも言える。

中透過性試料 (a) と高透過性試料 (b) のいずれの場合も $2\Theta \approx 20^\circ$ 付近の 2 箇所、平均ピークシフトの 2Θ -依存性に挙動の変化が見られる。

高角側 $2\Theta \approx 23^\circ$ 付近に現れる 2Θ -依存性の挙動の変化は試料ホルダの下流側壁からの干渉により、低角側 $2\Theta \approx 17^\circ$ 付近に現れる変化は試料ホルダの上流側壁からの干渉によると解釈できる。

[Figure 7.4.5.2.2](#) にこれらの変化の生ずる状況を模式的に示す。高角側から低角側へ 2Θ を変化させたとき、試料下流端でビームのはみ出しの起こる 2Θ 角度は、試料上流端でビームのはみ出しの起こる 2Θ 角度より高い。

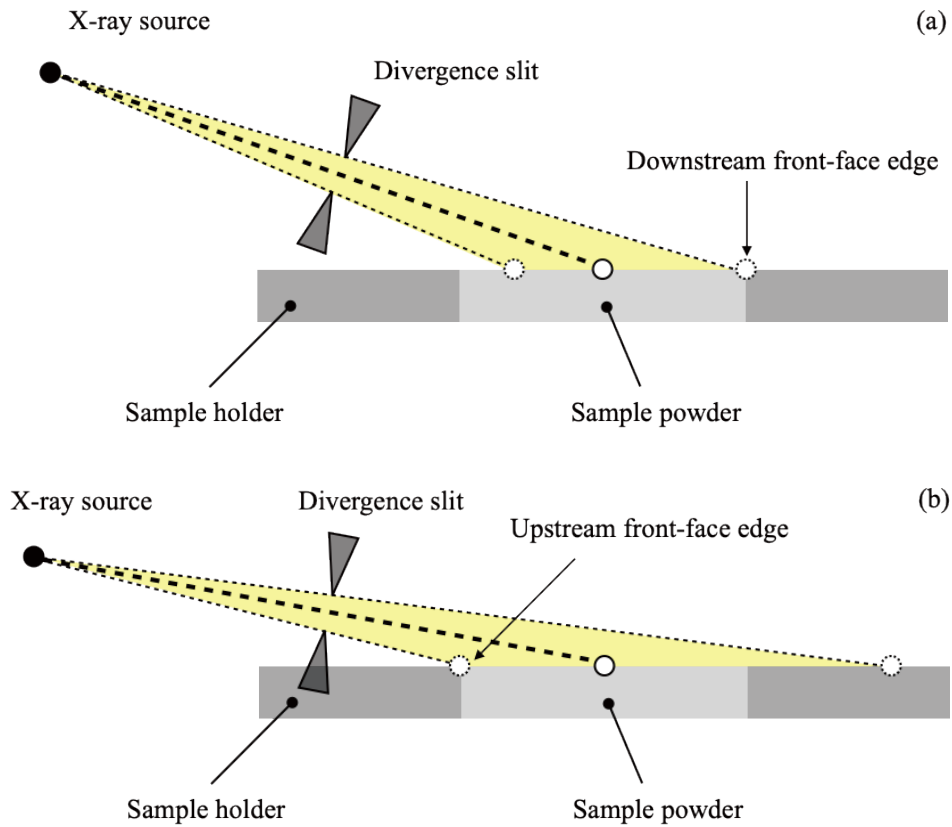


Figure 7.4.5.2.2 赤道透過性収差による平均ピークシフトの回折角 (2Θ) 依存性の挙動に影響する二つの状況。(a) 試料下流端ではみ出しが起こる場合 (上パネル) と (b) 試料上流端ではみ出しが起こる場合 (下パネル)。

Figure 7.4.5.2.1 に示した平均ピークシフト κ_1 計算値では、 $2\Theta \approx 20^\circ$ 以下の低角領域で 2Θ -依存性に不規則な挙動が現れている。この角度領域では用いている変数変換が有効に機能せず計算誤差の影響が目立つことになるからと考えられる。

数値積分の際、全角度領域にわたって

$$\exp\left(\frac{2\mu z}{\sin\Theta}\right) \equiv u \Leftrightarrow z = \frac{\sin\Theta}{2\mu} \ln u \Rightarrow z = \frac{\sin\Theta}{2\mu} \ln u$$

$$z : -t \rightarrow 0$$

$$u : \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin\Theta}\right) \rightarrow 1$$

の変換を用いて

$$\frac{2\mu}{\sin\Theta} \int_{-t}^0 f(z) dz = \frac{2\mu}{\sin\Theta} \int_{\exp(-u_L)}^1 f(z) \frac{\sin\Theta du}{2\mu u} = \int_{\exp(-u_L)}^1 f(z) \frac{du}{u} \quad (7.4.5.2.1)$$

$$z = \frac{\sin\Theta}{2\mu} \ln u \quad (7.4.5.2.2)$$

としていたが、これを $-z \leq (W/2) \tan \Theta$ の場合に限定し、 $(W/2) \tan \Theta < -z$ の領域では別の変数変換を用いることについても検討したが、現実には効果がある変数変換を見出せていない。(補足 7.4.5.2.A)

7.4.5.3 赤道透過性収差によるピーク線幅広がり

赤道透過性収差の2階キュムラント κ_2 は、ピーク形状の「幅の広がり」に対応づけられる。2階キュムラント κ_2 の値は分散 (variance) に対応し、その平方根である標準偏差 $\sigma = \kappa_2^{1/2}$ を取れば、横軸 2Θ と同じ尺度になり比較しやすくなる。平均 \bar{x} 、標準偏差 σ の正規分布の確率密度関数

$$f_N(x; \bar{x}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (7.4.5.3.1)$$

はガウス型函数 (Gaussian function), 釣鐘函数 (bell function) とも呼ばれ、この函数を知っていれば、2階キュムラント値 (標準偏差) の値がどの程度の線幅広がりを意味するか想像しやすい。式 (7.4.5.3.1) で表されるガウス型函数の半値全幅 (full width at half maximum; FWHM) は $2\sqrt{\ln 2} \sigma \approx 1.67 \sigma$ である。

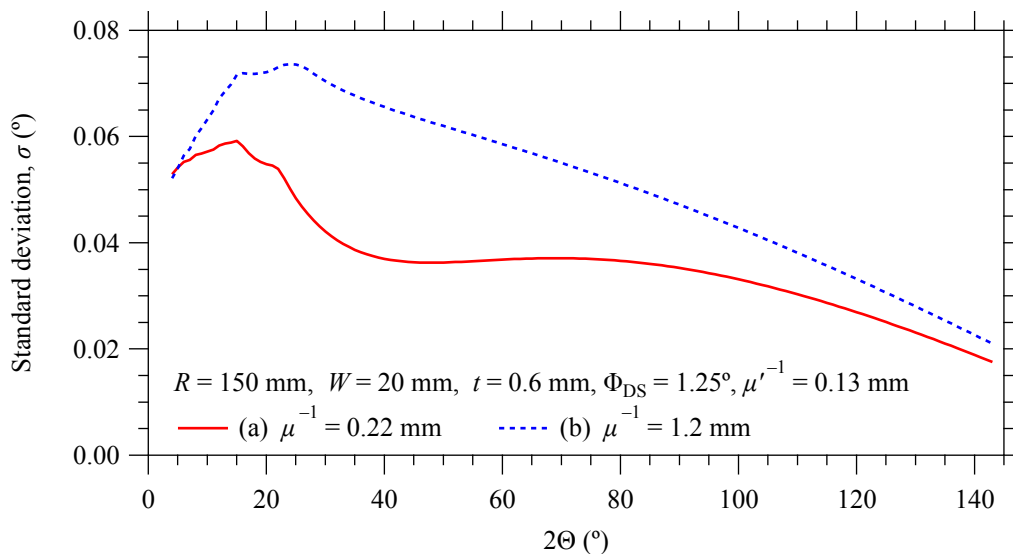


Figure 7.4.5.3.1 赤道透過性収差による標準偏差の 2Θ 依存性

Figure 7.4.5.3.1 に (a) 中程度透過性試料と (b) 高透過性試料について、赤道透過性収差による標準偏差 σ の 2Θ 依存性を示す。高透過性試料の方が中程度透過性試料に比べて線幅広がりが大きくなることは当然であるが、試料厚さが $t = 0.6 \text{ mm}$ の場合、数値的には極端に大きく違うわけではない。特に最低角の領域ではビームはみ出しの効果が優勢になり、高透過性試料と中程度透過性試料とで同程度の線幅広がりを示す。

7.4.5.4 赤道透過性収差によるピーク形状の非対称な変形

赤道透過性収差の3階キュムラント κ_3 は、ピーク形状の非対称性の強さに対応づけられ、符号の正/負は、ピークの高角側/低角側に長い裾を引く非対称性に対応する。還元3階キュムラント (reduced third order cumulant) $\kappa_3^{(1/3)} \equiv \text{sign}(\kappa_3) |\kappa_3|^{1/3}$ を用いればピーク形状の非対称性の強さを想像しやすくなる。(補足 7.4.5.4.A)

赤道透過性収差の還元3階キュムラントの回折角依存性を [Figure 7.4.5.4.1](#) に示す。

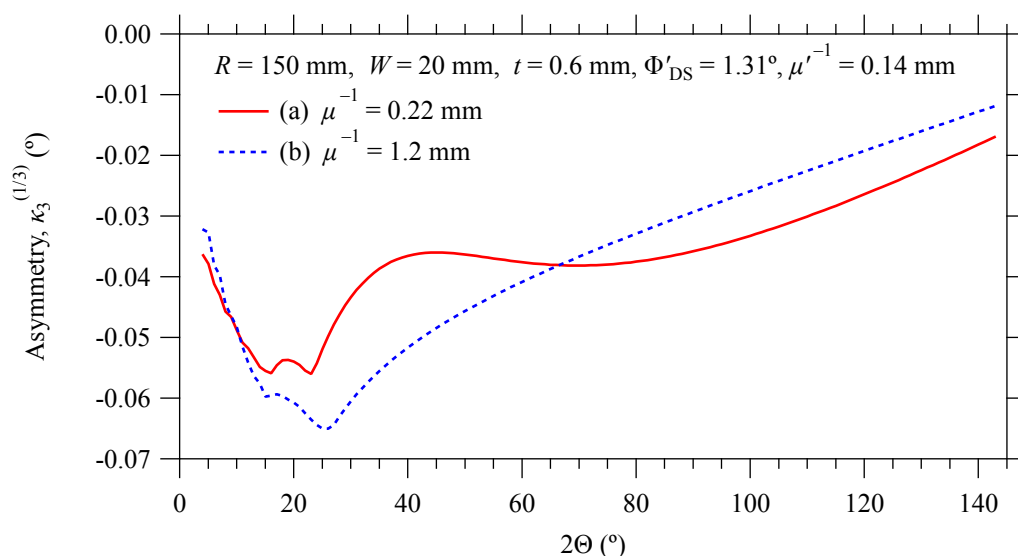


Figure 7.4.5.4.1 赤道透過性収差の還元3階キュムラント $\kappa_3^{(1/3)}$ の 2Θ -依存性。

[Figure 7.4.5.4.1](#) に見られるように、 $2\Theta \approx 20^\circ$ 以下の低角領域で還元3階キュムラント $\kappa_3^{(1/3)}$ の 2Θ -依存性に関する数値計算の結果には不規則な挙動が現れている。この角度領域では用いる変数変換：

$$\exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) \equiv u \Leftrightarrow z = \frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln u \Rightarrow z = \frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln u$$

が、有効に機能せず計算誤差の影響が目立つことになると推測される。

7.4.6 赤道透過性収差の安直二段階逆畳込的处理

7.4.6.1 逆畳込的处理とは

観測される回折強度図形や分光強度図形などが「本来の（試料固有の本質的な）強度図形」と「装置函数」(instrumental function) との畳込 convolution として表されるとする考え方は多くの場合に成立する。

函数 $f(x)$ と函数 $g(x)$ の畳込が $h(x)$ であるとする。この関係は

$$\begin{aligned}
 h(x) &= f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y) g(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} f(y) g(x-y) dy \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-y-z) f(y) g(z) dy dz
 \end{aligned}
 \tag{7.4.6.1.1}$$

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

函数 $f(x)$ と函数 $g(x)$ ，函数 $h(x)$ の**フーリエ変換** (Fourier transform) をそれぞれ

$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{2\pi i k x} dx$ ， $G(k) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i k x} dx$ ， $H(k) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{2\pi i k x} dx$ とする。このとき、

$$H(k) = F(k) G(k) \tag{7.4.6.1.2}$$

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」という関係がある。このことは**畳込定理 convolution theorem** と呼ばれる。

逆フーリエ変換 (inverse Fourier transform) はフーリエ変換の逆変換であり、この場合には $f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{-2\pi i k x} dk$ ， $g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(k) e^{-2\pi i k x} dk$ ， $h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} H(k) e^{-2\pi i k x} dk$ と表される。(補足 7.4.6.1.A)

畳込定理とフーリエ変換・逆フーリエ変換の性質から

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(k)}{G(k)} e^{-2\pi i k x} dk \tag{7.4.6.1.3}$$

の関係が成立する。観測された強度図形 $h(x)$ と装置函数 $g(x)$ が知られていれば、装置の影響を受ける前の本来の強度図形 $f(x)$ が求められるはずである。そのためには「観測された強度図形 $h(x)$ のフーリエ変換」と「装置函数 $g(x)$ のフーリエ変換」の商の逆フーリエ変換ぎやくたみこみ デコンヴォリューションの計算をすればよい。この考え方を**逆畳込 deconvolution** と呼ぶ。

しかし、このような意味での逆畳込が現実によく機能する例は稀である。「観測される強度図形」は必ず統計的な変動（統計誤差）を含んでおり、逆畳込計算は常に統計誤差の影響を強調する性格を持つ。

逆畳込的処理^{てき} deconvolutional treatment は筆者が考案した手法であり、式 (7.4.6.1.3) の代わりに

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(k) |G(k)|}{G(k)} e^{-2\pi i k x} dk \tag{7.4.6.1.4}$$

の計算をする (e.g. Ida & Toraya, 2002)。 $|G(k)|$ は装置函数 $g(x)$ のフーリエ変換の複素絶対値を表す。

逆畳込的処理 (deconvolutional method) は装置函数の偶数階数のキュムラントの影響は変化させず奇数階数のキュムラントの影響のみを無効化する。このことは、畳込のキュムラントは成分函数のキュムラントの和に等しいという関係 (補足 7.4.6.1.B) を使えば容易に証明できる。(補足 7.4.6.1.C) 逆畳込的処理はピークの積分強度 (ゼロ階キュムラント) と

ピークの線幅（2階キュムラント）、ピーク形状の尖り（尖度 kurtosis；4階キュムラント）を処理の前後で変化させず、装置取差によるピーク位置のシフト（1階キュムラント）とピーク形状の非対称な変形（3階キュムラント）のみを修正する。

7.4.6.2 RSG 関数モデルの利用

赤道透過性取差の1階と3階のキュムラントは、見かけ回折角 2Θ によらず、いずれも負の値をとる。装置関数の形状の非対称性に対応づけられる3階キュムラントの影響は、適切な尺度変換を施した後に、以下の式で定義される反転標準ガンマ分布確率密度関数 (reflected standard Gamma distribution probability density function) (RSG 関数) $f_{\text{RSG}}(x; \alpha)$:

$$f_{\text{RSG}}(x; \alpha) = \begin{cases} \frac{|x|^{\alpha-1} e^x}{\Gamma(\alpha)} & [x < 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (7.4.6.2.1)$$

を用いて再現することとする。RSG 関数の逆畳込的処理によって装置取差の3階キュムラントの影響を除去することを試みる。[Figure 7.4.6.2.1](#) に形状パラメータ $\alpha = 0.5, 1, 2$ の RSG 関数の形状を示す。

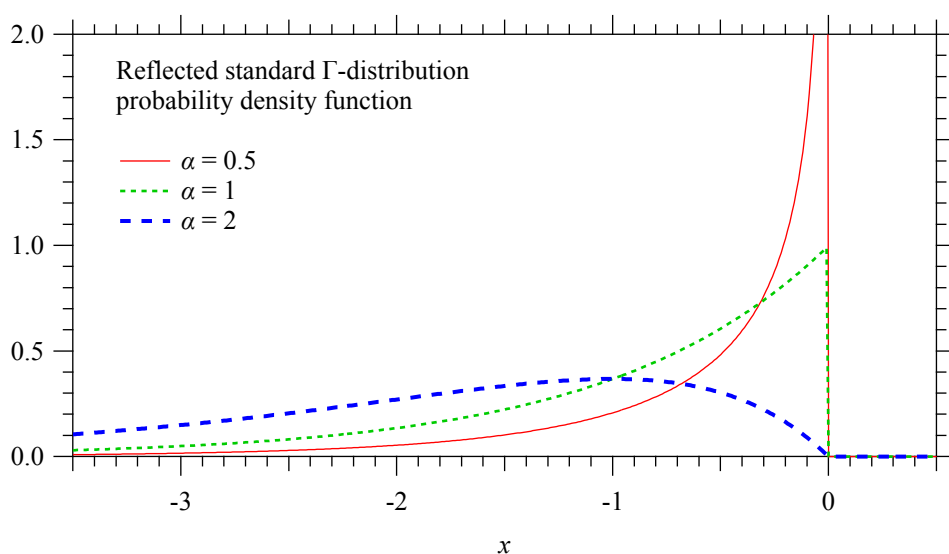


Figure 7.4.6.2.1 RSG 関数の形状

正しい取差関数ではない RSG 関数を用いて赤道透過性取差の3階キュムラントを無効化する逆畳込的処理によって、赤道透過性取差の1階キュムラントの影響は「不十分である」か「過剰な」処理の施されることになる。この効果を横軸値のシフトによって調整する あんちよく 安直二段階逆畳込的処理 (naive two-step deconvolutional method) (Ida, [2021](#)) を用いる。RSG 関数の含む形状パラメータ α の値は任意とし、ユーザーに選択させることとする。

RSG 函数 $f_{\text{RSG}}(x; \alpha)$ の 1 階キュムラントは $k_1^{(\text{RSG})} = -\alpha$, 3 階キュムラントは $k_3^{(\text{RSG})} = -2\alpha$ である。

赤道・透過性収差の 3 階キュムラントが $\kappa_3(2\Theta)$ と表されるとする。

$$\frac{d\chi^{(\text{RSG})}}{d2\Theta} = -\frac{(2\alpha)^{1/3}}{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta)} \Rightarrow \chi^{(\text{RSG})} = -(2\alpha)^{1/3} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta)} \quad (7.4.6.1.2)$$

によって、横軸を 2Θ 尺度から $\chi^{(\text{RSG})}$ 尺度に変換する。(補足 7.4.6.2.A) 赤道・透過性収差について還元 3 階キュムラント $\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta) \equiv \text{sign}(\kappa_3(2\Theta))|\kappa_3(2\Theta)|^{1/3}$ は常に負の値を取り、 $d\chi^{(\text{RSG})}/d2\Theta$ の値は常に正の値を取ることに注意する。このことは、変換後の $\chi^{(\text{RSG})}$ 尺度には、横軸尺度として必要な「単調増加函数であること」を保証する。

$\chi^{(\text{RSG})}$ 尺度上で RSG 函数 $f_{\text{RSG}}(x; \alpha)$ について逆畳込的处理を施せば、赤道透過性収差の 1 階キュムラントのうち

$$-\alpha \left(\frac{d\chi^{(\text{RSG})}}{d2\Theta} \right)^{-1} = -\alpha \left[-\frac{(2\alpha)^{1/3}}{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta)} \right]^{-1} = \alpha \frac{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta)}{(2\alpha)^{1/3}} = \frac{\alpha^{2/3} \kappa_3^{(1/3)}(2\Theta)}{2^{1/3}} \quad (7.4.6.1.3)$$

に相当する部分が取り除かれる。

残された赤道透過性収差の 1 階キュムラントの影響は

$$\Delta\kappa_1(2\Theta) = \kappa_1(2\Theta) - 2^{-1/3} \alpha^{2/3} \kappa_3^{(1/3)}(2\Theta) \quad (7.4.6.1.4)$$

と表される。

この時点での強度データが $\{2\Theta_j, Y_j\}$ と表されるのであれば、データを $\{2\Theta_j - \Delta\kappa_1(2\Theta_j), Y_j\}$ と読み替えれば「残された横軸値のシフトの除去」あるいは「過剰に除去された横軸シフト分の補填」が実現される。

この結果得られるデータは等間隔にならないが、その後の処理のために等間隔データを得ることが好ましい場合には、**補間 (interpolation)** を用いれば良い。

データム (datum) (データ data の単数形) の添字を $j = 0, \dots, n-1$ とする。

$\Delta\kappa_1(2\Theta_0) < 0$ の場合は $2\Theta_0 < 2\Theta_0 - \Delta\kappa_1(2\Theta_0)$ となり、また $0 < \Delta\kappa_1(2\Theta_{n-1})$ の場合には $2\Theta_{n-1} - \Delta\kappa_1(2\Theta_{n-1}) < 2\Theta_{n-1}$ となり、シフト処理後のデータ $\{2\Theta_j - \Delta\kappa_1(2\Theta_j), Y_j\}$ から $\{2\Theta_j\}$ 位置への補間ができなくなる。

そのために、両端点では、必要があれば**補外 (extrapolation)** の処理を行う。

左側端点 $2\Theta_0 - \Delta\kappa_1(2\Theta_0)$ の左側に付け加えるべき仮想的なデータム数を n_L , 右側端点の右側に付け加えるべき仮想的なデータム数を n_R とし、元のデータの角度ステップを $2\Theta_{\text{step}}$ とする。 n_L と n_R を求めるには、例えば

$$n_L = \max \left\{ \left\lceil -\Delta\kappa_1(2\Theta_0)/2\Theta_{\text{step}} \right\rceil, 0 \right\}$$

$$n_R = \max \left\{ \left\lceil \frac{\Delta\kappa_1(2\Theta_{n-1})}{2\Theta_{\text{step}}} \right\rceil, 0 \right\}$$

とすればよい。ただし $[x]$ は天井函数 (ceiling function) を表すとし、 x を下回らない最小の整数 (切り上げ) を表すものとする。

横軸値については、

$$2\Theta_{j'}^{(e)} \leftarrow \begin{cases} 2\Theta_0 - \Delta\kappa_1(2\Theta_0) - (n_L - j')(2\Theta_{\text{step}}) & [0 \leq j' < n_L] \\ 2\Theta_{j'-n_L} - \Delta\kappa_1(2\Theta_{j'-n_L}) & [n_L \leq j' < n_L + n] \\ 2\Theta_{n-1} - \Delta\kappa_1(2\Theta_{n-1}) + (j' - n_L - n)(2\Theta_{\text{step}}) & [n_L + n \leq j' < n_L + n + n_R] \end{cases}$$

とし、縦軸値については、

$$Y_{j'}^{(e)} \leftarrow \begin{cases} Y_0 & [0 \leq j' < n_L] \\ Y_{j'-n_L} & [n_L \leq j' < n_L + n] \\ Y_{n-1} & [n_L + n \leq j' < n_L + n + n_R] \end{cases}$$

とする。

このように拡張されたデータのデータムの総数は $n' = n_L + n + n_R$ となる。

拡張データ $\{2\Theta_{j'}^{(e)}, Y_{j'}^{(e)}\}$ ($j' = 0, \dots, n' - 1$) から補間により $2\Theta_j$ ($j = 0, \dots, n - 1$) 位置での Y_j の値を求める。ただし、利用できる数値計算ライブラリの「補間」(interpolation) のメソッドに「はじめからその機能がついている」場合には、その機能を利用するだけで良いかと思われる。

7.4.6.2 NIST SRM640d Si 標準粉末の回折データに対する

安直二段階逆畳込的处理例

7.4.6.1 節に示した安直二段階逆畳込的处理を NIST SRM640d 標準粉末について測定された粉末回折データに適用した。

NIST SRM640d Si 111-反射について、(1) 実測のピーク形状 (Raw) と (2) X線源分光強度分布について逆畳込的处理を施した形状 (DCT-X), (3) さらに軸発散収差について逆畳込的处理を施した形状 (DCT-XA), (4) さらに赤道透過性収差の3階キュムラントを無効化するために、安直二段階逆畳込的处理の第一段階である反転標準ガンマ分布確率密度 (RSG) 函数の逆畳込的处理のみを施した図形 (DCT-XAE') を [Figure 7.4.6.2.1](#) に示す。RSG 函数の形状パラメータとして $\alpha = 0.5, 1.0, 2.0$ の値を用いた。

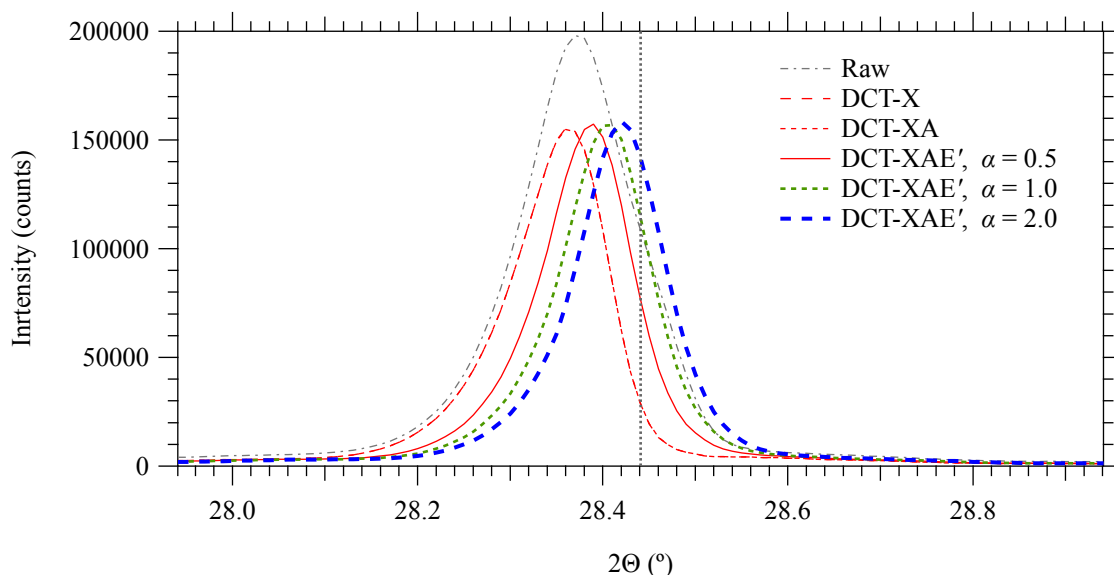


Figure 7.4.6.2.1 NIST SRM640d Si 粉末 111-反射の (1) 実測回折ピーク形状 (Raw) (灰色一点鎖線) と (2) X線源分光強度分布について逆畳込的处理を施した図形 (DCT-X) (赤色細破線), (3) さらに軸発散収差について逆畳込的处理を施した図形 (DCT-XA), (4) 赤道透過性収差の3階キュムラントを形状パラメータ $\alpha = 0.5, 1.0, 2.0$ の反転標準ガンマ分布確率密度 (RSG) 函数の逆畳込的处理で無効化した図形 (DCT-XAE') (それぞれ赤色細実線, 緑色破線, 青色太破線)。垂直の点線は NIST SRM640d の保証書に記載されたピーク位置 (28.441°) を示す。

[Figure 7.4.6.2.1](#) に見られるように, (1) 生データ (raw) と比較して, (2) X線分光強度分布に関する逆畳込的处理の結果 (DCT-X) では, $\text{CuK}\alpha_2$ サブピークが除去され, 積分強度は概ね $2/3$ になり, 見かけピーク位置はやや低角にシフトする。(3) 軸発散収差に関する逆畳込的处理の結果 (DCT-XA) では, 軸発散収差による低角側へのピークシフトが補正され, 結果的に生データ (raw) より見かけのピーク位置はやや高角側へ移動する。この時点で得られたピーク形状はピークの低角側にやや長い裾を引く非対称なものである。このことは, 低角側に長い裾を引く非対称性を持つ赤道透過性収差函数の影響と解釈される。

[Figure 7.4.6.1.1](#) に示したように $\alpha = 0.5, 1.0, 2.0$ の RSG 函数の形状はかなり異なるが, 赤道透過性収差の3階キュムラントを無効化处理するための逆畳込的处理を施すことでほぼ共通で概ね左右対称なピーク形状の得られることが確認された。

さらに安直二段階逆畳込处理の二段階目であるシフト处理を施した図形 (DCT-XAE) を [Figure 7.4.6.2.2](#) に示す。

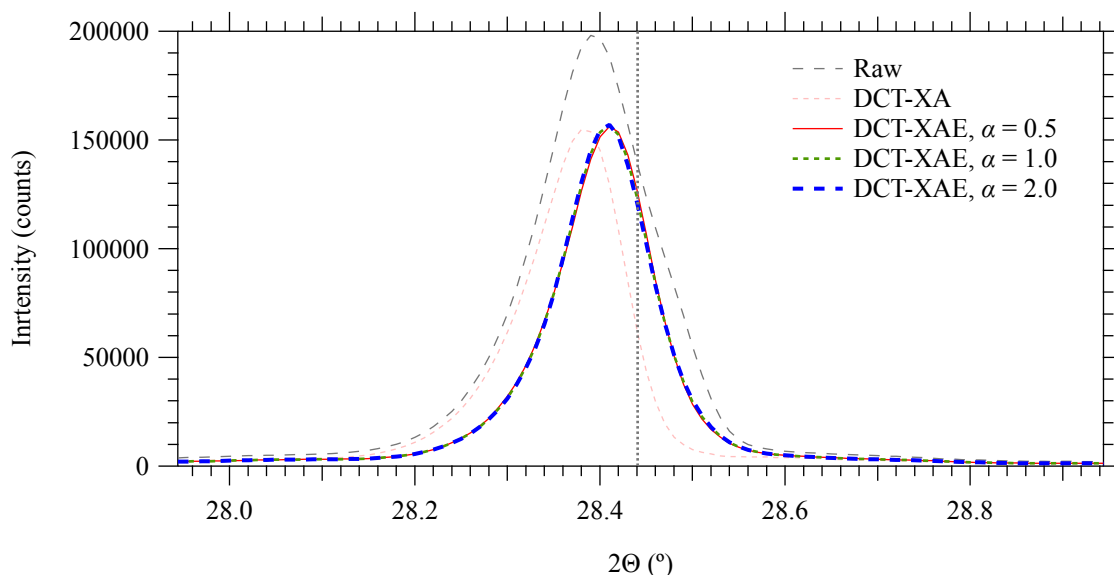


Figure 7.4.6.2.2 NIST SRM640d Si 粉末 111-反射の (1) 実測回折ピーク形状 (Raw) (灰色一点鎖線) と (2) X線源分光強度分布について逆畳込的处理を施した図形 (DCT-X) (赤色細破線), (3) さらに軸発散収差について逆畳込的处理を施した図形 (DCT-XA), (4) 赤道透過性収差の3階キュムラントを形状パラメータ $\alpha = 0.5, 1.0, 2.0$ の反転標準ガンマ分布確率密度 (RSG) 関数の逆畳込的处理で無効化し, さらに安直二段階逆畳込的处理の第二段階であるシフト处理を施した図形 (DCT-XAE) (それぞれ赤色細実線, 綠色破線, 青色太破線)。垂直の点線は NIST SRM640d の保証書に記載されたピーク位置 (28.441°) を示す。

[Figure 7.4.6.2.2](#)に示すように, 赤道透過性収差の影響を除去するための安直二段階逆畳込的处理は, 概ね予想された通りの機能を示した。非対称モデル関数の形状パラメータ α として最適な値は自明でないが, 異なる値 ($\alpha = 0.5, 1.0, 2.0$) を用いても結果は許容される誤差 (約 0.01°) の範囲で一致するので, アプリケーションとしての実装の際には, 例えば $\alpha = 1.0$ をデフォルト値とするので良いと考えられる。

X線源分光分布と軸発散収差, 赤道透過性収差についての逆畳込的处理後のピーク位置が NIST SRM640d 保証書記載位置と許容しうるずれの範囲を超え, 低角側へ 0.03° – 0.04° 程度ずれている。このことについてはさらに検討が必要になる。

以下, DCT-XAE ピーク形状を略して DCT ピーク形状と呼ぶ。Si の 111, 422, 533-反射の DCT ピーク位置付近の強度データを抽出し, 左右対称な Voigt ピーク形状モデル関数を当て嵌めた結果を [Figure 7.4.6.2.3](#), [Figure 7.4.6.2.4](#), [Figure 7.4.6.2.5](#) に示す。

ピーク形状モデルとしては, 以下の式で表される関数を用いた。

$$f_{\text{fit}}(x; b, I, x_0, \sigma, w) = b + I f_{\text{Voigt}}(x - x_0; \sigma, w) \quad (7.4.6.2.1)$$

ここで b は定数背景強度 (constant background), I はピーク積分強度 (integrated intensity), x_0 はピーク位置 (peak location) である。Voigt 関数 (Voigt function)

$f_{\text{Voigt}}(x; \sigma, w)$ は以下のように定義される。

$$f_{\text{Voigt}}(x; \sigma, w) \equiv f_{\text{Gauss}}(x; \sigma) * f_{\text{Lorentz}}(x; w) \quad (7.4.6.2.2)$$

$$f_{\text{Gauss}}(x; \sigma) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.4.6.2.3)$$

$$f_{\text{Lorentz}}(x; w) \equiv \frac{1}{\pi w} \left(1 + \frac{x^2}{w^2}\right)^{-1} \quad (7.4.6.2.4)$$

ただし σ は Gauss 型函数成分の**標準偏差** (standard deviation), w は Lorentz 型函数成分の**半値半幅** (half width at half maximum; HWHM) である。

なお Voigt 函数をピーク形状モデルとして曲線当て嵌め (curve fitting) に用いる場合, 二つの線幅パラメータ (σ と w) の相関が強いので, 一般的な数値計算ライブラリに含まれる最適化アルゴリズムはうまく機能しない場合が少なくないことに注意すべきである。よく用いられる手法として, 最適化すべきパラメータとして「 b, I, x_0, σ と w 」でなく「 b, I, x_0, σ と w/σ 」を指定する方法がある。ここではその手法を用いる。

誤差が既知のデータであれば, 重み付き残差平方和のパラメータによる二階微分に相当する**ヘッセ行列** (Hessian matrix) からパラメータ誤差を推定することが可能である。パラメータ間の相関が弱ければ, 「ヘッセ行列の逆行列の対角要素の二倍の平方根」が各パラメータの誤差に相当する。「 σ と w のそれぞれの誤差を知りたい」という気持ちはわからないでもないが, Voigt 函数モデルを用いた個別ピーク形状分析 (individual peak profile fitting; IPPF) では「 σ と w のそれぞれの誤差は (普通の意味では) 求められない」ことを知っておくべきである。

誤差が既知のデータに対する曲線当て嵌め解析では, 「ヘッセ行列の逆行列の二倍」は, パラメータ間の**共分散行列** (covariance matrix) に相当する。この行列が (非対角要素がすべて 0 である) **対角行列** (diagonal matrix) であれば, 対角要素の平方根を誤差と見做して良いが, Voigt 函数モデルを用いた個別ピーク形状分析ではヘッセ行列も逆ヘッセ行列も対角行列にはならない。

さらに注意すべきことに, 一般的に粉末 X 線回折強度データは, 誤差が既知のものとして得られるわけではないことがある。X 線検出器が X 線光子をカウントする数の平方根を誤差とみなす粉末回折ユーザは現在でも少なくないが, その考え方が正当化されたのは, X 線源が弱く X 線検出器の検出効率も低かった 1950 年代以前の話である。1948 年には X 線光子の検出効率の低い「ガイガー・ミュラー計数管」を用いた光子計数法による強度測定であってもポアソン統計による「計数統計誤差」よりランダムに配向した結晶粒が回折条件を満たす確率が低いことによる統計的な変動の高いことは既に指摘されていた (Alexander et al., [1948](#))。このことを支持する実験結果も少なくない (e.g. Ida et al., [2009](#))。

現時点で X 線検出器の誤差を既知のものとして粉末 X 線回折強度データが得られると扱えるのは, 筆者の知る限りでは, あいちシンクロトロン (AichiSR) の粉末回折ビームライン

(BL-5S2)のみである (e.g. Ida, 2016)。この装置は Bragg-Brentano 型のデザインと異なる設計に基づいている。

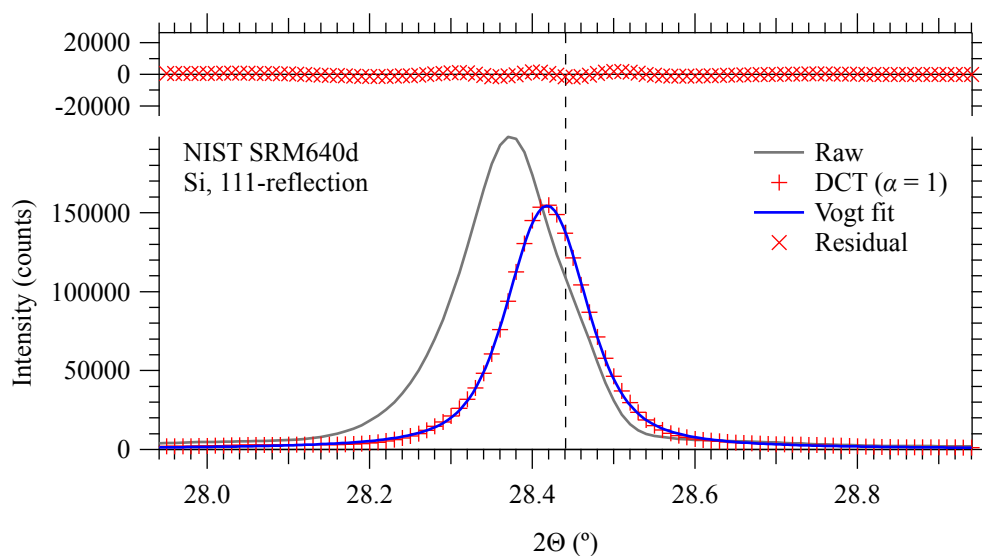


Figure 7.4.6.2.3 赤道透過性収差についての逆畳込的処理を施した結果 (DCT) から Si 111-反射ピーク付近のデータを抽出し、Voigt ピーク形状モデルを当て嵌めた結果。垂直の破線は NIST SRM640d の保証書に記載されたピーク位置 (28.441°) を示す。

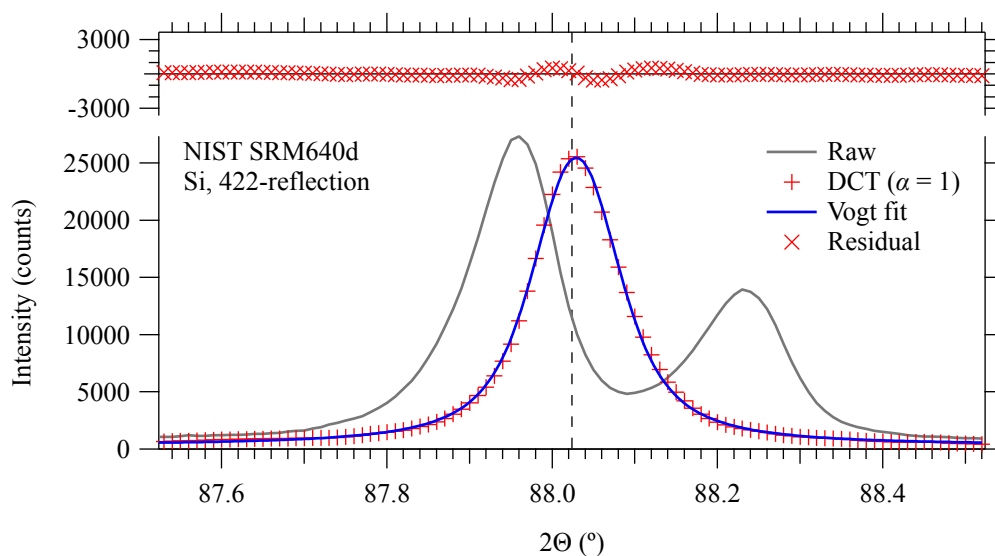


Figure 7.4.6.2.4 赤道透過性収差についての逆畳込的処理を施した結果から 422-反射ピーク形状を抽出し、Voigt ピーク形状モデルを当て嵌めた結果。垂直の破線は NIST SRM640d の保証書に記載されたピーク位置 (88.024°) を示す。

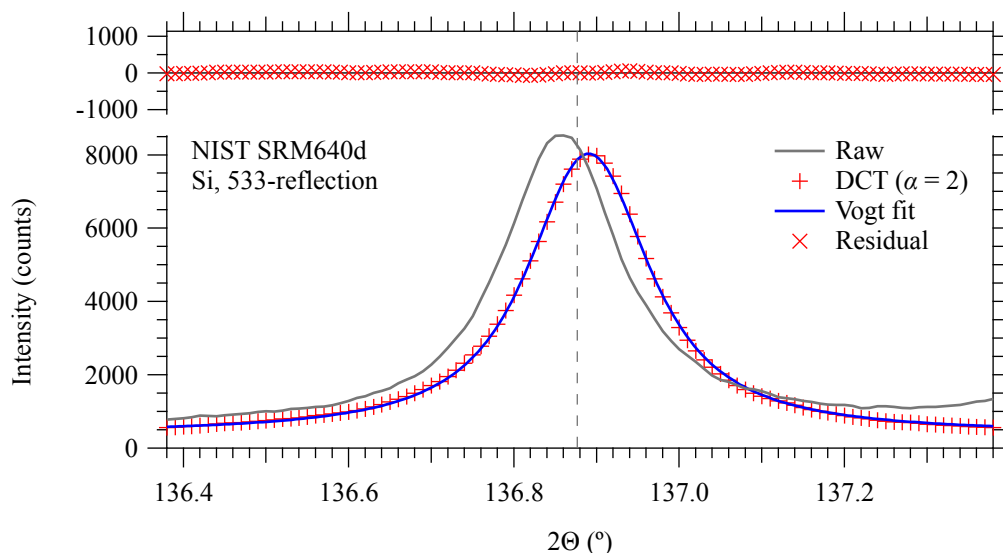


Figure 7.4.6.2.5 赤道透過性収差についての逆畳込的处理を施した結果から 533-反射ピーク形状を抽出し、Voigt ピーク形状モデルを当て嵌めた結果。垂直の破線は NIST SRM640d の保証書に記載されたピーク位置 (136.877°) を示す。

7.4.7 相対回折強度とキュムラントの数値計算の再検討

7.4.7.1 積分経路に関する検討

数値積分は、被積分函数がなるべく一様な値を取るように積分経路を選択することにより計算効率が良くなる。検出ストリップのオフセット角 2ψ を積分変数とすることには、ほぼ問題ないと考えられる、赤道面内ずれ角 ϕ を積分変数とすることにもあまり問題はないと思われる。

その一方で、反射点の高さ z を積分変数として選ぶことは、何らかの変数変換を用いても、問題が大きいと思われる。

一つの考え方として、X線源から反射点までの距離 r を積分変数として選ぶとどうなるかという考え方がある。ゴニオメータ半径 R 、ゴニオメータ角 $2\Theta_G = 2\Theta - 2\psi$ 、赤道方向ずれ角が ϕ のとき、入射視射角は $\Theta^{(i)} = \Theta_G - \phi$ と表される。試料中心を原点 $(x, z) = (0, 0)$ とする $x-z$ 座標系では、反射点の z 座標は

$$\begin{aligned} z &= r \sin \Theta^{(i)} - R \sin \Theta_G = r \sin(\Theta_G - \Theta^{(i)}) - R \sin \Theta_G \\ &= r \sin [\Theta_G - (\Theta_G + \psi)] - R \sin \Theta_G \end{aligned}$$

と表される。

補足

(補足 7.4.1.A) 試料位置にずれのある場合 (↔)

試料位置にずれがある場合、試料面上の入射位置や出射位置、赤道方向ずれ角の下限と上限の値なども変化するが大幅な変更が必要になるわけではない。7.4.1 節に示した Figure 7.4.1.1 と Figure 7.4.1.2, Figure 7.4.1.3 の代わりに Figure 7.4.1.A.1 と Figure 7.4.1.A.2, Figure 7.4.1.A.3 に示す幾何学的な関係があることを考慮すれば良いだけである。

(補足 7.4.2.A) 擬似的な規格化, カメラ長効果と斜入射効果の検討 (↔)

本文中でも述べたとおり、装置製造会社が顧客に提供するソフトウェア (TOPAS など) も、無料公開され一般的に広く用いられる粉末回折ソフトウェア (GSAS-II, FULLPROF, RIETAN-FP など), 有料で頒布されるソフトウェア (ICDD の製品など) も、擬似ブラッグ・ブレンターノ型の粉末回折測定装置で測定されたデータについて、赤道透過性収差や試料ホルダによる干渉に関連する強度喪失には対応しない。「擬似的な規格化」は、それらのソフトウェアも使えるように「喪失強度の自動復元機能」を前処理ソフトウェアに実装することを意図するものである。

本来は、センター・ストリップに対してオフ・センター・ストリップでは回折ビームの行路長がわずかに長くなり、(1) 検出素子面積あたりに受ける光量がわずかに減少することと、(2) 大気による X 線の散乱・吸収による減衰もわずかに強くなり、このことによる強度低下も考慮すべきと考えられる。これらを合わせてカメラ長効果 (camera-length effect) と呼び、これらの効果を考慮して強度補正を施すことをカメラ長補正 (camera length correction) と呼ぶ。

市販される粉末 X 線回折装置 (Rigaku MiniFlex 600-C) のゴニオメータ半径 $R = 150 \text{ mm}$ に対して、標準的に装備される半導体ストリップ型 X 線検出器 (Rigaku D/teX Ultra-2) の末端ストリップのセンター・ストリップからの位置ずれは $\pm 6.4 \text{ mm}$ に相当する。ゴニオメータ軸からセンター・ストリップへの距離が

$R = 150 \text{ mm}$ の場合、ゴニオメータ軸から末端ストリップまでの距離は $\sqrt{150^2 + 6.4^2} \text{ mm} \approx 150.14 \text{ mm}$ であるとして、末端ストリップの中心ストリップとの相対強度比は $150^2/150.14^2 \approx 0.998$ に相当する。検出器の受ける光量は検出器までの距離 (カメラ長) の平方に反比例する。このことが理解しにくければ、点光源から放出される光が球面波として進行しすること (ホイヘンス・フレネルの原理 Huygens-Fresnel principle) を認められれば良いと思われる。

大気を窒素 N_2 と O_2 の分圧比 4 : 1 の混合気体とする。波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ の X 線に対する質量減衰係数は $(\mu/\rho)_{\text{N}_4\text{O}} = 8.33 \text{ cm}^2/\text{g}$ と見積もられ、大気の密度を $\rho_{\text{air}} = 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ とすれば、線減衰係数は

$(\mu/\rho)_{\text{N}_4\text{O}} \rho_{\text{air}} = 8.33 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} = 8.33 \times 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$ となり、 0.14 mm の距離の違いは

$\exp(-8.33 \times 10^{-4} \times 0.14) \approx 0.99988$ に相当する。大気中に 0.98% 程度含まれるアルゴン Ar は、窒素 N_2 と酸素 O_2 に比べて X 線をやや強く減衰させる。波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ の $\text{CuK}\alpha_1$ X 線に対する質量減衰係数は

$(\mu/\rho)_{\text{Ar}} = 116.3 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ と見積もられる。このことから通常の大気の質量減衰係数を

$(\mu/\rho)_{\text{N}_{80}\text{O}_{20}\text{Ar}} = 11.2 \text{ cm}^2/\text{g}$ と見積もり、大気の密度を $\rho_{\text{air}} = 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ とし、線減衰係数を

$11.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} = 11.2 \times 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$ とすれば、大気による X 線の減衰の影響について、 0.14 mm の距離の違いは相対強度では $\exp(-11.2 \times 10^{-4} \times 0.14) \approx 0.99984$ に相当するものになる。

カメラ長効果による強度減衰は (ホイヘンス・フレネルの原理から) 最大でも 0.2% 程度にしかならぬものであり、実質的には無視して良いとみなせる。現実の粉末 X 線回折実験では、観測される回折強度が 1% 程度以上の統計変動を伴うのが普通である (Alexander et al., 1948)。

また、センター・ストリップに対してオフ・センター・ストリップでは回折ビームがわずかに斜めに入射することによって、正入射 (normal incidence) の場合より単位面積当たりを受ける光量が減少する。このことは斜入射効果 (oblique incidence effect) と呼ばれる。このことを考慮して強度補正を施すことは斜入射補正 (oblique correction) と呼ばれる。Rigaku MiniFlex 600-C と Rigaku D/teX Ultra-2 の組み合わせの場合には、末端ストリップの入射角は $\pm 2.44^\circ$ に相当し、 $\cos(2.44^\circ \times \pi/180^\circ) \approx 0.9991$ である。このことから、斜入射効果も実質的には無視しうるとみなされる。 (↔)

(補足 7.4.5.2.A) 高さ方向の積分に関する変数変換 (↔)

単純化のために対称反射を仮定し、 $x = 0$ 位置での透過率について考える。 $t \leq (W/2) \tan \Theta$ の場合には、 $z \in [-t, 0]$ の全領域で透過率は $\exp(2\mu z/\sin \Theta)$ と表される。

$(W/2) \tan \Theta < t$ の場合には、 $z \in [-(W/2) \tan \Theta, 0]$ の領域で透過率は $\exp(2\mu z/\sin \Theta)$ と表される。

$z \in [-t, -(W/2) \tan \Theta]$ の場合、試料中の行路長は $2l = W/\cos \Theta$ のまま一定で、試料ホルダ中の行路長が $2l' = -2z/\sin \Theta - W/\cos \Theta$ と表されるので、透過率 (transmittance) T は近似的に

$$\begin{aligned} T &\approx \exp(-2\mu l - 2\mu' l') = \exp[-\mu W/\cos \Theta - \mu'(-2z/\sin \Theta - W/\cos \Theta)] \\ &= \exp(-\mu W/\cos \Theta + 2\mu' z/\sin \Theta + \mu' W/\cos \Theta) \\ &= \exp[-(\mu - \mu')W/\cos \Theta + 2\mu' z/\sin \Theta] \end{aligned} \quad (7.4.6.A.1)$$

と表される。

二つの領域の境界 (臨界) 高さ (critical height) は $z_c = -(W/2) \tan \Theta$ である。

高さ z のときの透過率 $T(z)$ は近似的に

$$T(z) \approx \begin{cases} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) & [z_c \leq z] \\ \exp\left[-\frac{(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} + \frac{2\mu' z}{\sin \Theta}\right] & [z < z_c] \end{cases} \quad (7.4.6.A.2)$$

と表される。

変換後の変数 u での境界 (critical point) u_c は、

$$u_c = \exp\left(-\frac{\mu W}{\cos \Theta}\right) \quad (7.4.6.A.3)$$

と表されることになる。変数

とすれば、対応する反射点高さ z_c は、 $z_c = -W/\tan \Theta$

$$u_{\min} = \begin{cases} \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta}\right) & \left[t \leq \frac{W \tan \Theta}{2}\right] \\ \exp\left[-\frac{(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} - \frac{2\mu' t}{\sin \Theta}\right] & \left[\frac{W \tan \Theta}{2} < t\right] \end{cases} \quad (7.4.6.A.4)$$

$$u = \begin{cases} \exp\left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta}\right) & \left[-\frac{W \tan \Theta}{2} < z < 0\right] \\ \exp\left[-\frac{(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} + \frac{2\mu' z}{\sin \Theta}\right] & \left[-t \leq z < -\frac{W \tan \Theta}{2}\right] \end{cases} \quad (7.4.6.A.5)$$

とし、

$$z : \quad -t \quad \rightarrow \quad -\frac{W \tan \Theta}{2} \quad \rightarrow \quad 0$$

$$u : \quad \exp \left[-\frac{(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} - \frac{2\mu't}{\sin \Theta} \right] \quad \rightarrow \quad \exp \left(-\frac{\mu W}{\cos \Theta} \right) \quad \rightarrow \quad 1$$

から、改めて

$$u_{\min} = \exp \left[-\frac{(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} - \frac{2\mu't}{\sin \Theta} \right] \Leftrightarrow \ln u_{\min} = -\frac{(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} - \frac{2\mu't}{\sin \Theta} \quad (7.4.6.A.6)$$

$$u_c = \exp \left(-\frac{\mu W}{\cos \Theta} \right) \Leftrightarrow \ln u_c = -\frac{\mu W}{\cos \Theta} \quad (7.4.6.A.7)$$

とする。 $u_{\min} < u < u_c$ のとき、

$$u = \exp \left[-\frac{2(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} + \frac{2\mu'z}{\sin \Theta} \right] \Leftrightarrow \ln u = -\frac{2(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} + \frac{2\mu'z}{\sin \Theta} \quad (7.4.6.A.8)$$

$$\Leftrightarrow \ln u + \frac{2(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} = \frac{2\mu'z}{\sin \Theta} \Leftrightarrow z = \frac{\sin \Theta}{2\mu'} \ln u + \frac{(\mu - \mu')W \tan \Theta}{\mu'}$$

$$\Rightarrow dz = \frac{\sin \Theta du}{2\mu'u} \quad (7.4.6.A.9)$$

$u_c < u < 1$ のとき

$$u = \exp \left(\frac{2\mu z}{\sin \Theta} \right) \Leftrightarrow \ln u = \frac{2\mu z}{\sin \Theta} \Leftrightarrow z = \frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln u$$

$$\Rightarrow dz = \frac{\sin \Theta du}{2\mu u} \quad (7.4.6.A.10)$$

ということなので、

$$\begin{aligned} \frac{2\mu}{\sin \Theta} \int_{-t}^0 f(z) dz &= \frac{2\mu}{\sin \Theta} \int_{u_{\min}}^1 f(z) \frac{dz}{du} du \\ &= \frac{2\mu}{\sin \Theta} \int_{u_{\min}}^{u_c} f(z) \frac{dz}{du} du + \frac{2\mu}{\sin \Theta} \int_{u_c}^1 f(z) \frac{dz}{du} du \\ &= \frac{2\mu}{\sin \Theta} \int_{u_{\min}}^{u_c} f \left(\frac{\sin \Theta}{2\mu'} \ln u + \frac{(\mu - \mu')W \tan \Theta}{\mu'} \right) \frac{\sin \Theta du}{2\mu'u} + \frac{2\mu}{\sin \Theta} \int_{u_c}^1 f \left(\frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln u \right) \frac{\sin \Theta du}{2\mu u} \\ &= \frac{\mu}{\mu'} \int_{u_{\min}}^{u_c} f \left(\frac{\sin \Theta}{2\mu'} \ln u + \frac{(\mu - \mu')W \tan \Theta}{\mu'} \right) \frac{du}{u} + \int_{u_c}^1 f \left(\frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln u \right) \frac{du}{u} \end{aligned} \quad (7.4.6.A.11)$$

となる。中点法による数値積分を用いる場合には、変数変換として

$$u_{\min} = \begin{cases} \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \Theta} \right) & \left[t \leq \frac{W \tan \Theta}{2} \right] \\ \exp \left[-\frac{(\mu - \mu')W}{\cos \Theta} - \frac{2\mu't}{\sin \Theta} \right] & \left[\frac{W \tan \Theta}{2} < t \right] \end{cases} \quad (7.4.6.A.12)$$

$$u_j = u_{\min} + \frac{j+0.5}{n} (1 - u_{\min}) \quad (7.4.6.A.13)$$

$$du = \frac{1 - u_{\min}}{n} \quad (7.4.6.A.14)$$

$$z_j = \begin{cases} \frac{\sin \Theta}{2\mu'} \ln u_j + \frac{(\mu - \mu')W \tan \Theta}{\mu'} & [u_j < u_c] \\ \frac{\sin \Theta}{2\mu} \ln u_j & [u_c \leq u_j] \end{cases} \quad (7.4.6.A.15)$$

$$dz_j = \begin{cases} \frac{\sin \Theta du}{2\mu' u_j} & [u_j < u_c] \\ \frac{\sin \Theta du}{2\mu u_j} & [u_c \leq u_j] \end{cases} \quad (7.4.6.A.16)$$

を用いればよいと考えた。通常のコーディングでは条件分岐を1回、追加する行は数行だけなので煩雑な作業ではない。しかし、結果的にはこの変数変換はあまり効果のないことがわかった。 (↔)

(補足 7.4.6.1.A) フーリエ変換と逆フーリエ変換の理解のしかた (↔)

フーリエ変換が理解しにくいと思われるのは普通のことである。

その理由の一つに「現実には観測される物理現象は実数で表されるのに、どうして複素数を使わなければいけないのか？」という当然の疑問があると思われる。**オイラーの公式** (Euler's formula) :

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (7.4.6.1.A.1)$$

があるとして、三角関数ではなく複素数の表現を用いることが、どのように役に立つのか？と思われるだろう。

また、フーリエ変換の数値計算では、実際には高校の数学で習う三角関数（正弦関数 $\sin \theta$ と余弦関数 $\cos \theta$ ）が使われている。現実の数値計算システムでは、加減乗除（足し算・引き算・掛け算・割り算）の四則演算に比べて、三角関数を計算するためのコストは高い。複素数の表現を使うこと自体は計算効率とはあまり関係なく「その方が数式を簡潔に表現できる」からと考えて良い。

例えば一万個以上の数値が連続するデータが処理対象であるとする。この場合でも、三角関数の計算は「2回だけ」で良い。高校の数学で学習される「三角関数の倍角公式」:

$$\sin 2\Theta = 2 \sin \Theta \cos \Theta \quad (7.4.6.1.A.2)$$

$$\cos 2\Theta = \cos^2 \Theta - \sin^2 \Theta \quad (7.4.6.1.A.3)$$

を使えば、変数 Θ の値が二倍になったとしても、 $\sin \Theta$ と $\cos \Theta$ の値を知っていれば、 $\sin 2\Theta$ と $\cos 2\Theta$ の値は三角関数と比較して計算コストの低い乗算と減算だけで計算できる。そのことを繰り返し利用して大幅に計算コストを節約するアルゴリズム（計算のしかた）が**高速フーリエ変換アルゴリズム** (fast Fourier transform algorithm; FFT) (e.g. Press et al., 2007) と呼ばれるものの本質と思われる。ただし、このアルゴリズムが有効に機能するのは、原則的に標本点が等間隔であり、標本点数が2の整数^{べき}で表され、周期的なデータの場合である。

粉末X線回折強度データは、見かけの回折角 $\{2\Theta_j\}$ ($j = 0, 1, \dots, n-1$) については等間隔とみなせて、回折強度値 $\{Y_j\}$ ($j = 0, 1, \dots, n-1$) は 360° の周期性を持つとみなすこともできるが、赤道・透過性収差についての畳込モデルでは、以下の**尺度変換** (scale transform) :

$$\chi \leftarrow k_3^{(1/3)} \int \frac{d2\Theta}{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta)} \quad (7.4.6.1.A.4)$$

を用いなければならない。このとき強度値 $Y(2\Theta)$ には

$$\eta(\chi) \leftarrow Y(2\Theta) C(2\Theta) \left(\frac{d\chi}{d2\Theta} \right)^{-1} \quad (7.4.6.1.A.5)$$

の変換を施す。ただし $C(2\Theta)$ は幾何学的な補正因子 (geometric correction factor) であり、典型的なブラッグ・ブレンターノ型粉末回折装置の場合

$$C(2\Theta) = \frac{\sin 2\Theta \sin \Theta}{1 + \cos^2 2\Theta} \quad (7.4.6.1.A.6)$$

とあらわされる。

式 (7.4.6.1.A.4) で表される尺度変換と数値積分を用いて横軸値 (標本点位置) $\{2\Theta_0, \dots, 2\Theta_{n-1}\}$ を尺度変換された値 $\{\chi_0, \dots, \chi_{n-1}\}$ へと以下のように変換する。

$$\chi_0 = 0 \quad (7.4.6.1.A.7)$$

$$\chi_{j+1} = \chi_j + \left(\frac{d\chi}{d2\Theta} \right)_j d2\Theta \quad (7.4.6.1.A.8)$$

$$\left(\frac{d\chi}{d2\Theta} \right)_j = \frac{k_3^{(1/3)}}{\kappa_3^{(1/3)}(2\Theta_j)} \quad (7.4.6.1.A.9)$$

尺度変換後の数値データ $\{\chi_j\}$ は等間隔ではない。

高速フーリエ変換アルゴリズムを効果的に利用するために、非等間隔データ $\{\chi_j, \eta_j\}$ から補間 (interpolation) により等間隔データ $\{\chi_j, y_j\}$ を作成する。非等間隔データ $\{\chi_j, \eta_j\}$ の最小間隔 $\Delta\chi_{\min}$ を求め、その半分以下の間隔 Δx を持ち標本点数が 2 の整数冪となるような等間隔データを作成する。 (補足 7.4.6.1.A.1)

高速フーリエ変換アルゴリズムでは周期的なデータが仮定されるので、後尾の数値 $\eta(\chi_{n-1})$ と次の周期の先頭の数値 $\eta(\chi_0)$ との間は連続的に変化する数値で補間する。この部分を余白 (margin) 領域と呼び、その幅をユーザに指定させる。余白領域の初めの 1/3 の区間はデータの最後の数値 $\eta(\chi_{n-1})$ で埋め、余白領域の最後の 1/3 の区間はデータの初めの数値 $\eta(\chi_0)$ で埋める。中間の 1/3 の区間は直線的に数値を変化させることとする。

フーリエ変換の数値計算技術では、余白領域の強度をゼロとする「ゼロ詰め」 (zero-padding) という方法の取られる場合もあるらしいが、不連続に強度値を変化させると、その影響を受けて処理後のデータの両端に不自然な振動構造が現れるのが普通である。

余白領域での値を連続的に変化させ、余白を含めた標本点数を 2 の整数冪とし、両端点 (χ_0, η_0) 、 (χ_{n-1}, η_{n-1}) での値を必ず含むようにする補間のためには、例えば以下のようなアルゴリズムを用いれば良い。

$$\Delta\chi_{\text{temp}} \leftarrow \frac{\Delta\chi_{\min}}{2} \quad (\text{仮の補間データ間隔})$$

$$m_{\text{temp}} \leftarrow \left\lceil \frac{\chi_{n-1} - \chi_0 + (\text{margin})}{\Delta\chi_{\text{temp}}} \right\rceil \quad (\text{仮の補間データ標本点数})$$

$$p \leftarrow \left\lceil \log_2 m_{\text{temp}} \right\rceil \quad (\text{補間データ標本点数は } 2^p \text{ とする})$$

$$\Delta\chi_{\text{temp}} \leftarrow \frac{\chi_{n-1} - \chi_0 + (\text{margin})}{2^p} \quad (\text{仮のデータ間隔})$$

$$m_{\text{valid}} = \left\lceil \frac{\chi_{n-1} - \chi_0}{\Delta\chi_{\text{temp}}} \right\rceil + 1 \quad (\text{補間データ有効標本点数})$$

$$\Delta x \leftarrow \frac{\chi_{n-1} - \chi_0}{m_{\text{valid}} - 1} \quad (\text{最終的な補間データの間隔})$$

$x_i \leftarrow \chi_0 + i \Delta x \quad (i = 0, \dots, 2^p - 1)$ (補間データの標本点位置)

$$y_i \leftarrow \begin{cases} \text{interpolation from } (\chi_j, \eta_j) & [i = 0, \dots, m_{\text{valid}} - 1] \\ \eta_{n-1} & [i = m_{\text{valid}}, \dots, m_1 - 1] \\ \frac{(m_1 - i) \eta_{n-1} + (i - m_{\text{valid}}) \eta_0}{m_1 - m_{\text{valid}}} & [i = m_1, \dots, m_2 - 1] \\ \eta_0 & [i = m_2, \dots, 2^p - 1] \end{cases}$$

(↔)

(補足 7.4.6.1.A.1) ナイキスト・シャノンの標本化定理 (↔)

異なる文脈で用いられる場合も多いと思われるが、アナログ信号をデジタル情報化する場合に、元の信号（原音）の最高周波数の2倍以上の周波数でサンプリング（標本化）すれば原音を忠実に再現することができるという意味のことが**ナイキスト・シャノンの標本化定理** Nyquist-Shannon sampling theorem と呼ばれる (e.g. Press et al., [2007](#))。

このことから、尺度変換により得られた非等間隔データの最小間隔の半分以下の間隔でサンプリングをすれば情報の欠落が生じないことが期待される。 (↔)

(補足 7.4.6.1.B) 畳込とキュムラント (↔)

函数 $f(x)$ のモーメント母函数 (moment generating function) は

$$M(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx \quad (7.4.6.1.B.1)$$

と定義される。函数 $f(x)$ の ν 階モーメント μ_ν は

$$\mu_\nu \equiv \left[\frac{\partial^\nu M(\theta)}{\partial \theta^\nu} \right]_{\theta=0} \quad (7.4.6.1.B.2)$$

と表される。函数 $f(x)$ がピーク形状函数の場合、ゼロ階モーメント μ_0 は

$$\mu_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \quad (7.4.6.1.B.3)$$

と表され、積分強度に等しい。1階モーメント μ_1 は

$$\mu_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx \quad (7.4.6.1.B.4)$$

と表され、函数 $f(x)$ が確率密度関数のように規格化された函数の場合には平均位置 $\langle x \rangle$ に対応する。

一般的に ν 階モーメントは規格化された函数の場合には ν 階冪平均に対応する。

函数 $f(x)$ のキュムラント母函数 $K(\theta)$ は

$$K(\theta) \equiv \ln M(\theta) = \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx \quad (7.4.6.1.B.5)$$

と定義され、キュムラント (cumulant) κ_ν は、以下の式で定義される。

$$\kappa_\nu \equiv \left[\frac{\partial^\nu K(\theta)}{\partial \theta^\nu} \right]_{\theta=0} = \left[\frac{\partial^\nu}{\partial \theta^\nu} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx \right]_{\theta=0} \quad (7.4.6.1.B.6)$$

1階のキュムラント κ_1 は

$$\kappa_1 = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx \right]_{\theta=0} = \left[\frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{\theta x} f(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx} \right]_{\theta=0} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx} \quad (7.4.6.1.B.7)$$

となり、函数 $f(x)$ が規格化されているかによらず**平均 (average)** $\langle x \rangle$ に対応する値になる。

2階のキュムラント κ_2 は

$$\begin{aligned} \kappa_2 &= \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx \right]_{\theta=0} = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{\theta x} f(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx} \right] \right]_{\theta=0} \\ &= \left[\frac{\left[\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{\theta x} f(x) dx \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx \right] - \left[\int_{-\infty}^{\infty} x e^{\theta x} f(x) dx \right]^2}{\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx \right]^2} \right]_{\theta=0} \\ &= \frac{\left[\int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x) dx \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \right] - \left[\int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx \right]^2}{\left[\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \right]^2} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx} - \left[\frac{\int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx} \right]^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \end{aligned} \quad (7.4.6.1.B.8)$$

となり、**分散 (variance)** に等しいことを確認できる。

同様に3階キュムラント κ_3 は

$$\kappa_3 = \langle x^3 \rangle - 3\langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3 = \langle (x - \langle x \rangle)^3 \rangle \quad (7.4.6.1.B.9)$$

となり、函数の形状の非対称性を特徴づける値になる。

4階キュムラント κ_4 は

$$\kappa_4 = \langle x^4 \rangle - 4\langle x^3 \rangle \langle x \rangle - 3\langle x^2 \rangle^2 + 12\langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6\langle x \rangle^4 = \langle (x - \langle x \rangle)^4 \rangle - 3\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle^2 \quad (7.4.6.1.B.10)$$

となり、函数の形状の尖り方を特徴づける値となる。

函数 $f^{(1)}(x)$ と $f^{(2)}(x)$ のキュムラント母函数を $K^{(1)}(\theta)$ 、 $K^{(2)}(\theta)$ とすれば、畳込：

$$f(x) = f^{(1)}(x) * f^{(2)}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_1 - x_2) f^{(1)}(x_1) f^{(2)}(x_2) dx_1 dx_2$$

のキュムラント母函数は

$$\begin{aligned} K(\theta) &= \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_1 - x_2) f^{(1)}(x_1) f^{(2)}(x_2) dx_1 dx_2 dx \\ &= \ln e^{\theta(x_1+x_2)} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f^{(1)}(x_1) f^{(2)}(x_2) dx_1 dx_2 = \ln \left\{ \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x_1} f^{(1)}(x_1) dx_1 \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x_2} f^{(2)}(x_2) dx_2 \right] \right\} \\ &= \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x_1} f^{(1)}(x_1) dx_1 + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x_2} f^{(2)}(x_2) dx_2 = K^{(1)}(\theta) + K^{(2)}(\theta) \end{aligned} \quad (7.4.6.1.B.11)$$

となり、成分函数のキュムラント母函数の和に等しい。畳込のキュムラントは常に成分函数のキュムラントの和に等しくなる。このことを畳込における**キュムラントの可加算性 (additivity)** と呼ぶ。 (↔)

(補足 7.4.6.1.C) 逆畳込的处理とキュムラント (↔)

函数 $f(x)$ のキュムラント母函数 (cumulant generating function) を $K^{(+)}(\theta)$ とし, 函数 $f(x)$ を左右反転させた函数 $f(-x)$ のキュムラント母函数を $K^{(-)}(\theta)$ とする。これらの母函数は,

$$K^{(+)}(\theta) = \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx$$

$$K^{(-)}(\theta) = \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(-x) dx = \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\theta x} f(x) dx$$

と表される。

函数 $f(x)$ と $f(-x)$ の奇数階数キュムラント $\kappa_{\nu(\text{odd})}^{(+)}, \kappa_{\nu(\text{odd})}^{(-)}$ と偶数階数キュムラント $\kappa_{\nu(\text{even})}^{(+)}, \kappa_{\nu(\text{even})}^{(-)}$ には

$$\kappa_{\nu(\text{odd})}^{(+)} = -\kappa_{\nu(\text{odd})}^{(-)}$$

$$\kappa_{\nu(\text{even})}^{(+)} = \kappa_{\nu(\text{even})}^{(-)}$$

の関係がある。函数 $f(x)$ を左右反転させた函数 $f(-x)$ の偶数階数のキュムラントは変化せず, 奇数階数のキュムラントは符号が反転する。

函数 $f(x)$ と函数 $f(-x)$ の畳込は**自己相関 autocorrelation** と呼ばれ, 偶数階数のキュムラントは 2 倍になり, 奇数階数のキュムラントはゼロになる。ここでは自己相関を $|f|^2(x)$ と表す。函数 $f(x)$ のフーリエ変換が

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k x} f(x) dx$$

と表される時, 自己相関 $|f|^2(x)$ のフーリエ変換は, $F(k)$ とその複素共役 $F^*(k)$ の積であり, 函数 $F(k)F^*(k) = |F(k)|^2$ で表される。函数 $|F(k)|$ の逆フーリエ変換を $|f|(x)$ とすれば,

$$|f|(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i k x} |F(k)| dk$$

であり, $|f|(x)$ と $|f|(x)$ の畳込は自己相関に等しい。したがって, 函数 $|f|(x)$ の奇数階のキュムラントはゼロであり, 偶数階のキュムラントは函数 $f(x)$ のキュムラントに等しい。 (↔)

(補足 7.4.6.2.A) 還元キュムラントの尺度不変性 (↔)

函数 $f(x)$ のキュムラント母函数 $K(\theta)$ が

$$K(\theta) \equiv \ln M(\theta) = \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x/s)/s dx \tag{7.4.6.1.D.1}$$

と表されるのに対して, **尺度パラメータ (scale parameter)** を s として尺度化された函数 $f(x/s)/s$ のキュムラント母函数 $K^{(s)}(\theta)$ は

$$K^{(s)}(\theta) = \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x/s)/s dx \tag{7.4.6.1.D.1}$$

と表され, キュムラント (cumulant) $\kappa_{\nu}^{(s)}$ は, 以下の式で表される。

$$\kappa_{\nu}^{(s)} \equiv \left[\frac{\partial^{\nu} K(\theta)}{\partial \theta^{\nu}} \right]_{\theta=0} = \left[\frac{\partial^{\nu}}{\partial \theta^{\nu}} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x/s)/s dx \right]_{\theta=0}$$

$$\begin{aligned} &= \left[\frac{\partial^\nu}{\partial \theta^\nu} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta s y} f(y) dy \right]_{\theta=0} = s^\nu \left[\frac{\partial^\nu}{\partial \theta^\nu} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta y} f(y) dy \right]_{\theta=0} = s^\nu \kappa_\nu \quad (7.4.6.1.B.6) \\ \uparrow & \\ x/s = y & \\ dx = s dy & \end{aligned}$$

還元キュムラント $\kappa_\nu^{(1/\nu)} \equiv \text{sign}(\kappa_\nu) |\kappa_\nu|^{1/\nu}$ を定義した場合に、異なる階数の還元キュムラントの比の値は

$$\frac{\kappa_\nu^{(s)(1/\nu)}}{\kappa_{\nu'}^{(s)(1/\nu')}} = \frac{\text{sign}(\kappa_\nu) |\kappa_\nu|^{1/\nu}}{\text{sign}(\kappa_{\nu'}) |\kappa_{\nu'}|^{1/\nu'}}$$

となり、尺度パラメータ s によらず一定になる。このことを還元キュムラントの**尺度不変性** scale invariance と呼ぶ。 (↔)

(補足 7.4.5.4.A) 還元キュムラント (↔)

ν 階キュムラント κ_ν に対して還元 ν 階キュムラント $\kappa_\nu^{(1/\nu)}$ を

$$\kappa_\nu^{(1/\nu)} \equiv \text{sign}(\kappa_\nu) |\kappa_\nu|^{1/\nu}$$

と定義する。

以下のように定義される裁断指数函数 (truncated exponential function)

$$f_{\text{TE}}(x; \gamma) = \begin{cases} e^{x/\gamma} / \gamma & [x \leq 0] \\ 0 & [0 < x] \end{cases}$$

の還元 3 階キュムラントが $\kappa_3^{(\text{TE})(1/3)} = -2^{1/3} \gamma \approx -1.26 \gamma$ と表されることから、例えば $\kappa_3^{(1/3)} = -0.05^\circ$ の還元 3 階キュムラントは、減衰係数 $\gamma \approx 0.04^\circ$ の裁断指数函数の非対称性と同等の非対称性を意味する。

(↔)

参考文献 7.4

Alexander, L., Klug, H. P. and Kummer, E. (1948). “Statistical factors affecting the intensity of x-rays diffracted by crystalline powders,” *Journal of Applied Physics* **19**, 742–753. [doi: [10.1063/1.1698200](https://doi.org/10.1063/1.1698200)] (↔)

Cheary, R. W. & Coelho, A. (1992). “A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting,” *Journal of Applied Crystallography*, **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,” *Journal of Applied Crystallography*, **27**, 673–681. [doi: [10.1107/S0021889893014165](https://doi.org/10.1107/S0021889893014165)] (↔)

Coelho, A. (2018). “TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++,” *Journal of Applied Crystallography*, **51**, 210–218. [doi: <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>] (↔)

Ida, T. (1998). “An efficient method for calculating asymmetric diffraction peak profiles,” *Review of Scientific Instruments*, **69**, 3937–3839. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1149220>] (↔)

Ida, T. (2016). “Experimental estimation of uncertainties in powder diffraction intensities with a two-dimensional X-ray detector,” *Powder Diffraction*, **31**, 216–222. [doi: <https://doi.org/10.1017/S0885715616000324>] (↔)

- Ida, T. (2020). “Equatorial aberration of powder diffraction data collected with an Si strip X-ray detector by a continuous-scan integration method,” *Journal of Applied Crystallography*, **53**, 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 Diffraction*, **36**, 169–175. [doi: [10.1017/S0885715621000403](https://doi.org/10.1017/S0885715621000403)] (↔)
- Ida, T. (2022). “Convolution and deconvolutional treatment on sample transparency aberration in Bragg–Brentano geometry,” *Powder Diffraction*, **37**(1), 13–21. [doi: <https://doi.org/10.1017/S0885715622000021>] (↔)
- Ida, T. (2025). “Deconvolutional treatment about sample transparency aberration interfered by opaque and translucent sample holders in Bragg–Brentano geometry,” *Powder Diffraction*, **40**, 1–9. [doi: <https://doi.org/10.1017/S088571562500003X>] (↔)
- Ida, T., Goto, T. & Hibino, H. (2009). “Evaluation of particle statistics in powder diffractometry by a spinner-scan method”, *Journal of Applied Crystallography*, **42**, 597–606. [doi: <https://doi.org/10.1107/S0021889809020378>]. (↔)
- Ida, T. & Toraya, H. (2002). “Deconvolution of the instrumental functions in powder X-ray diffractometry”, *Journal of Applied Crystallography*, **35**, 58–68. [doi: <https://doi.org/10.1107/S0021889801018945>]. (↔)
- Izumi, F. & Momma, K. (2007). “Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction,” *Solid State Phenomena*, **130**, 15–20. [doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.130.15>] (↔)
- Press, W. H., Teukolsky, S. S., Vetterling, W. & Flannery, B. P. (2007). *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press. ISBN-10: 0521880688 ISBN-13: 978-0521880688. (↔)
- Rodriguez-Carvajal, J. (1993). “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction,” *Physica B: Condensed Matter*, **192** (1–2), 55–69. [doi: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)] (↔)
- 松山智至 (2021) 「X線を精密に制御する新時代のX線分析・イメージングのために」 [url: https://cd.engg.nagoya-u.ac.jp/press_e/research/r47_64.html] (Last viewed Mar. 11, 2025) (↔)