

粉末X線回折法による化学分析

8. 逆畳込的処理 Deconvolutional treatment

8.1 逆畳込 Deconvolution

観測される強度データ $h(x)$ が、本質的な（正しい）強度图形 $f(x)$ と、何らかの装置函数 $g(x)$ との畳込 convolution で表されるとする。その関係は以下の数式で表される。

(補足 8.1.A)

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz \quad (8.1.1)$$

ここで $\delta(x)$ はディラックのデルタ函数 Dirac delta である。このときに強度データ（畳込） $h(x)$ のフーリエ変換 Fourier transform $\mathfrak{H}(\xi)$ （“ \mathfrak{H} ”の字形は“H”的フロントウール（亀甲文字）表記）は、

$$\mathfrak{H}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{2\pi i \xi x} dx \quad (8.1.2)$$

と表される。式 (8.1.2) に式 (8.1.1) を代入すれば

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}(\xi) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz e^{2\pi i \xi x} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) e^{2\pi i \xi x} dx f(y) g(z) dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \xi(y+z)} f(y) g(z) dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(y) e^{2\pi i \xi y} dy \int_{-\infty}^{\infty} g(z) e^{2\pi i \xi z} dz \end{aligned} \quad (8.1.3)$$

と変形できる。式 (8.1.3) の変形には、ディラックのデルタ函数 $\delta(x)$ の性質として、任意の函数 $f(x)$ に対して

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0) \quad (8.1.4)$$

の関係が成立することを用いた。

函数 $f(x)$ と $g(x)$ のフーリエ変換をそれぞれ

$$\mathfrak{F}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{2\pi i \xi x} dx \quad (8.1.5)$$

$$\mathfrak{G}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i \xi x} dx \quad (8.1.6)$$

とすれば、式 (8.1.3), 式 (8.1.5), 式 (8.1.6) から、

$$\mathfrak{H}(\xi) = \mathfrak{F}(\xi) \mathfrak{G}(\xi) \quad (8.1.7)$$

の関係が成立する。式 (8.1.7) は、畳込のフーリエ変換が成分函数のフーリエ変換の積 product に等しいことを示す。この関係は畳込定理 convolution theorem と呼ばれる。

フーリエ変換 Fourier transform の逆変換は逆フーリエ変換 inverse Fourier transform と呼ばれ、以下の式で表される (補足 8.1.B)。

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{F}(\xi) e^{-2\pi i \xi x} d\xi \quad (8.1.8)$$

装置函数 $g(x)$ が既知であれば、「観測された強度データ $h(x)$ のフーリエ変換 $\mathfrak{H}(\xi)$ を装置函数 $g(x)$ のフーリエ変換 $\mathfrak{G}(\xi)$ で除した (割り算をした) 値」の逆フーリエ変換をとれば、本来は未知のはずの「本質的な (正しい) 強度図形」を知れることになる。つまり

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathfrak{H}(\xi)}{\mathfrak{G}(\xi)} e^{-2\pi i \xi x} d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{2\pi i \xi x} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i \xi x} dx} e^{-2\pi i \xi x} d\xi \quad (8.1.9)$$

の計算をすれば良い。この「考え方」が逆畳込 deconvolution と呼ばれる。

しかし、現実に観測された粉末X線回折強度データに逆畳込処理を施しても、実際には「本質的な (正しい) 粉末X線回折強度図形」が得られるわけではない (Ida & Toraya, 2002)。

8.1.1 粉末X線回折強度データに対する逆畳込の報告例

1948年に Stokes は「粉末X線回折強度データに対して逆畳込を適用した結果」について報告した (Stokes, 1948)。冷間加工された (cold-worked) 銅の削粉 (切粉) (copper filings) と、この削粉を焼き鈍した試料 (annealed copper) について X線回折ピーク強度図形の測定が行われた。Table 8.1.1 と Table 8.1.2 (Stokes 論文の中の Table 1 と Table 2) に記載された強度値を示す。

Table 8.1.1.1 冷間加工銅の回折ピーク強度 $h(x)$ (Stokes (1948) 論文の Table 1)

x は 0.1 mm 単位

x	$h(x)$	x	$h(x)$	x	$h(x)$	x	$h(x)$
-20	3	-10	33	0	277	10	29
-19	4	-9	42	1	243	11	26

x	$h(x)$	x	$h(x)$	x	$h(x)$	x	$h(x)$
-18	5	-8	50	2	233	12	21
-17	7	-7	60	3	208	13	18
-16	9	-6	82	4	177	14	16
-15	11	-5	102	5	147	15	14
-14	13	-4	140	6	125	16	12
-13	18	-3	194	7	83	17	10
-12	22	-2	237	8	70	18	8
-11	27	-1	267	9	39	19	7
						20	7

Table 8.1.1.2 焼鈍銅の回折ピーク強度 $g(x)$ (Stokes (1948) 論文の Table 2)
 x は 0.1 mm 単位

x	$g(x)$	x	$g(x)$	x	$g(x)$	x	$g(x)$
-13	0	-7	9	0	475	7	60
-12	0	-6	12	1	371	8	19
-11	0	-5	17	2	174	9	12
-10	2	-4	21	3	151	10	8
-9	4	-3	51	4	227	11	5
-8	6	-2	161	5	260	12	3
		-1	369	6	160	13	1

Table 8.1.1 と Table 8.1.2 に記載された冷間加工銅と焼鈍銅の回折ピーク強度値をグラフ化すると, Figure 8.1.1 のようになる。

冷間加工された銅の削粉の粉末回折ピークが, 焼き鈍した金属試料の粉末回折ピークより幅広 (ブロード broad) な形状を示すことは, 1948 年以前から知られた事実であった (補足 8.1.C)。

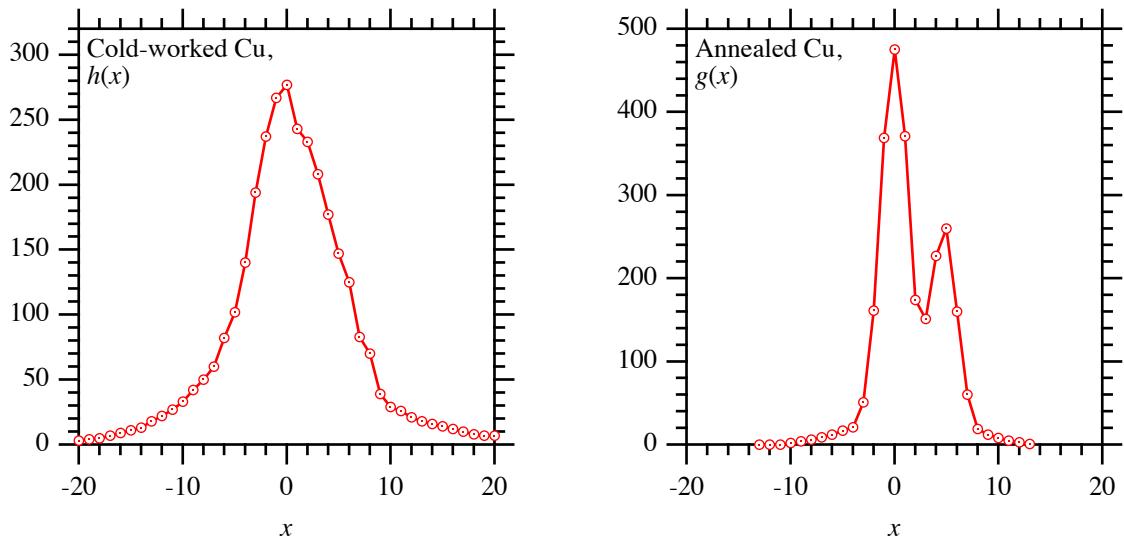


Fig. 8.1.1.1 Stokes 論文 (Stokes, 1948) に示された冷間加工銅 (左) (Stokes 論文の Figure 1) と焼鈍銅 (右) (Stokes 論文の Figure 2) の X 線回折ピーク形状

Figure 8.1.1 の右側に示した焼鈍銅試料の回折ピークは強度比 2 : 1 の二つのピークに分裂しており、それぞれシーグバーン Siegbahn 記法での $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ (IUPAC 推奨記法での KL_3 , KL_2) ピークに対応づけられる。畳込定理に従えば、よく焼き鈍して結晶性の良好な銅試料の示す回折ピーク図形 $g(x)$ を装置函数として、冷間加工銅のピーク形状 $h(x)$ に対する逆畳込処理を施せば、冷間加工によって銅の結晶構造に導入された構造乱れ structural disorder あるいは歪み strain の情報を抽出できるはずである。

Beevers-Lipson strips (補足 8.1.1.A) を用いてフーリエ変換の計算をするためには、函数 $h(x)$ と $g(x)$ の最大値は 99 以下である必要がある。Stokes は、函数 $h(x)$ のフーリエ変換の実数部 $H_r(t)$ と虚数部 $H_i(t)$ 、函数 $g(x)$ のフーリエ変換の実数部 $G_r(t)$ と虚数部 $G_i(t)$ を計算するために、以下の式 (8.1.1.1)–(8.1.1.4) を用いた。

$$H_r(t) = \frac{1}{5} \sum_{x=-N}^N h(x) \cos \frac{2\pi x t}{60} \quad (8.1.1.1)$$

$$H_i(t) = \frac{1}{5} \sum_{x=-N}^N h(x) \sin \frac{2\pi x t}{60} \quad (8.1.1.2)$$

$$G_r(t) = \frac{1}{10} \sum_{x=-N}^N g(x) \cos \frac{2\pi x t}{60} \quad (8.1.1.3)$$

$$G_i(t) = \frac{1}{10} \sum_{x=-N}^N g(x) \sin \frac{2\pi x t}{60} \quad (8.1.1.4)$$

また、函数 $f(x)$ のフーリエ変換の実数部 $F_r(t)$ と虚数部 $F_i(t)$ は、

$$F_r(t) = \frac{H_r(t)G_r(t) + H_i(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)} \quad (8.1.1.5)$$

$$F_i(t) = \frac{H_i(t)G_r(t) - H_r(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)} \quad (8.1.1.6)$$

として計算される。

Table 8.1.1.3 函数 $h(x), g(x), f(x)$ のフーリエ成分。式 (8.1.1.1)–(8.1.1.6) による計算値。Stokes (1948) 論文の Table 3 の空欄に相当する数値を青字で、ダッシュ記号の記入された欄に相当する数値を赤字で示す。

t	$H_r(t)$	$H_i(t)$	$G_r(t)$	$G_i(t)$	$F_r(t)$	$F_i(t)$
0	619	0	258	0	2.40	0.00
1	518	21	242	39	2.10	-0.25
2	332	27	201	65	1.53	-0.36
3	205	28	150	72	1.19	-0.38
4	123	24	103	60	1.00	-0.35
5	60	7	69	36	0.73	-0.28
6	31	-11	51	8	0.56	-0.31
7	19	-20	47	-16	0.48	-0.26
8	10	-22	52	-33	0.32	-0.22
9	9	-17	61	-38	0.23	-0.14
10	5	-10	67	-33	0.12	-0.09
11	0	-7	67	-21	0.03	-0.10
12	-1	-5	61	-8	0.00	-0.09
13	-2	-4	50	2	-0.05	-0.08
14	-2	-5	36	8	-0.09	-0.11
15	1	-4	23	10	-0.01	-0.17
16	1	-1	13	8	-0.01	-0.11
17	-1	-1	6	5	-0.14	-0.01
18	2	-1	3	2	0.27	-0.63
19	3	-3	2	0	1.79	-1.89
20	5	-6	1	-1	4.65	-1.79

式 (8.1.1.1)–(8.1.1.6) の数式に基づいて、コンピュータ (Wavemetrics, Igor Pro ver. 9 / Apple MacBook) を使って計算された数値を [Table 8.1.1.3](#) に示す (補足 8.1.1.B)。Table 8.1.1.3 に示した数値は Stokes 論文 (Stokes, 1948) の Table 3 に対応するものである。Stokes (1948) 論文の Table 3 に記載された数値は、[Table 8.1.1.3](#) に示した数値と比較して、わずかなずれはあるのだが、概ね正確な数値であることを確認できる。

[Table 8.1.1.3](#) では、Stokes (1948) 論文の Table 3 の中で「空白」にされた欄 (セル) について計算した数値を青字で記載し、ダッシュ記号 (–) のつけられた欄の数値を赤字で記載している (補足 8.1.1.C)。

高次のフーリエ係数を無視するのは「フーリエ解析をする人」の使う常套手段である。例えば「高次のフーリエ係数は雑音 (noise) についての情報しか含まないから」などと理由づけがされる。

Stokes は、以下の数式を用いて $F_r(t) + i F_i(t)$ の逆フーリエ変換 inverse Fourier transform の計算を行なった。

$$\begin{aligned} f(x) &= 40 \sum_{t=-12}^{12} [F_r(t) + i F_i(t)] \exp\left(-\frac{2\pi ixt}{60}\right) \\ &= 40 \sum_{t=-12}^{12} F_r(t) \cos \frac{2\pi xt}{60} + 40 \sum_{t=-12}^{12} F_i(t) \sin \frac{2\pi xt}{60} \end{aligned} \quad (8.1.1.7)$$

同じように [Table 8.1.1.3](#) に記載された $F_r(t), F_i(t)$ の数値から $f(x)$ を計算すれば、[Fig. 8.1.1.2](#) に示すピーク形状図形が得られる。

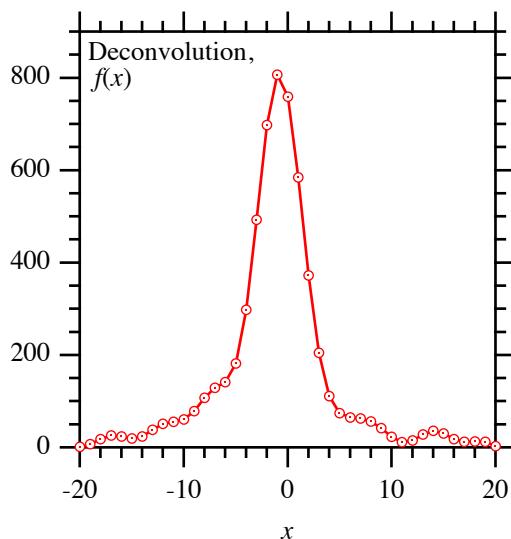


Fig. 8.1.1.2 Stokes 論文 (Stokes, 1948) に示された逆置込計算結果
(Stokes 論文の Figure 3 に対応)

[Figure. 8.1.1.2](#) に示すピーク形状図形が、冷間加工 cold work によって金属物質の内部に導入される構造秩序の乱れ・歪みを表すものとすれば、そのことには重要な意味がある。

Stokes の導いたピーク形状はガウス型形状 Gaussian profile よりローレンツ型形状 Lorentzian profile に近い。Figure 8.1.1.3 にガウス型函数（正規分布の確率密度函数）とローレンツ型函数（コーシー分布の確率密度函数）による曲線当て嵌め curve fitting の結果を示す。

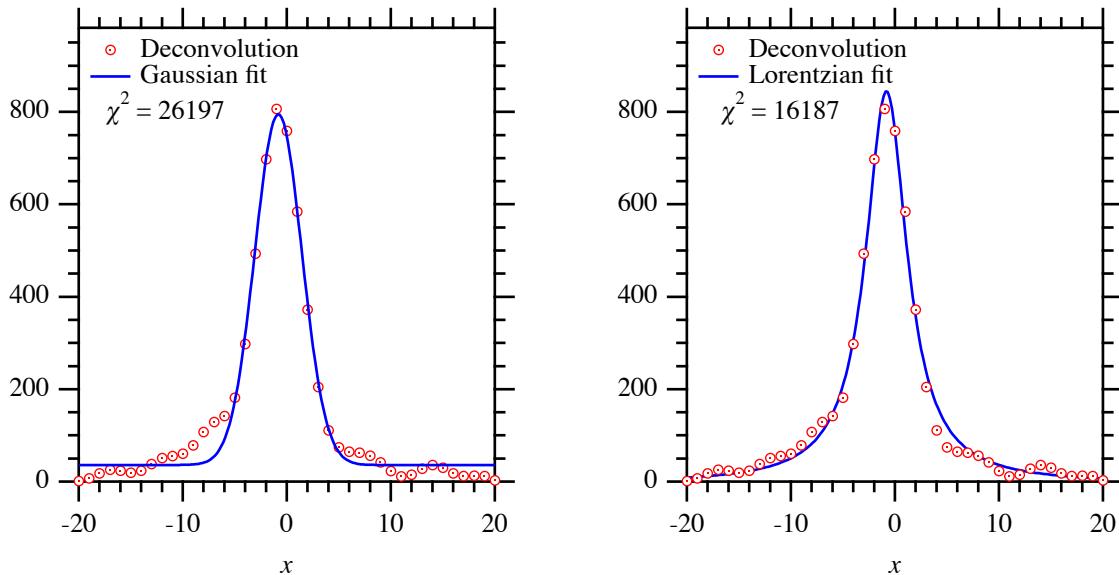


Fig. 8.1.1.3 Stokes 論文 (Stokes, 1948) に示された逆畳込計算結果に対するガウス型函数 (左) とローレンツ型函数 (右) によるフィッティング図

せんたん せせい ひず
剪断応力 shear stress により塑性変形 plastic deformation を生じた金属の「歪み」の回折
ピーク形状がローレンツ Lorentz 型になること自体は自然である。

塑性変形により、積層不整 stacking fault がポアソン過程 Poisson process に従ってランダムに導入される場合、可干渉性領域 coherent domain のサイズの統計分布は指数分布に従う。指数分布の確率密度函数は裁断指数函数 truncated exponential function

$$f(x) = \begin{cases} e^{-ax} & [0 \leq x] \\ 0 & [x < 0] \end{cases} \quad (8.1.1.8)$$

で表され、裁断指数函数 $f(x)$ のフーリエ変換 $\mathfrak{F}(k)$ は

$$\mathfrak{F}(k) = \int_0^\infty e^{-ax} e^{2\pi i k x} dx = \left[\frac{1}{-a + 2\pi i k} e^{(-a+2\pi i k)x} \right]_0^\infty = \frac{1}{a - 2\pi i k} \quad (8.1.1.9)$$

となるから、回折強度に相当する「フーリエ変換 $\mathfrak{F}(k)$ の複素絶対値の自乗 $|\mathfrak{F}(k)|^2$ 」は

$$|\mathfrak{F}(k)|^2 = \frac{1}{a^2 + 4\pi^2 k^2} \quad (8.1.1.10)$$

となる。式 (8.1.1.10) の右辺は k を変数とするローレンツ型函数である。

また、構造の乱れが主に転位 dislocation によるものとすれば、転位の近傍では大きな格子面間隔変化が生じるが、転位から位置が離れるにつれて弾性的な変形 elastic deformation によって面間隔変化も緩和される。そのような面間隔変化は、やはり裁断指数函数で表さ

れるはずであり、そのフーリエ変換の複素絶対値の自乗として、「ローレンツ型の回折ピーク広がり」が予想される（[補足 8.1.1.D](#)）。

そせい塑性変形を起こした金属の回折ピークの幅の広がり方が、ガウス型よりむしろローレンツ型に近いことは、本来なら [Fig. 8.1.1.1](#) に示した二つのピーク形状を見ただけで気づくべきと思われるが、[Fig. 8.1.1.2](#) あるいは [Fig. 8.1.1.3](#) のような図形を示す方が、閲覧者に受け入れられやすいだろう。そのような意味で、[Stokes \(1948\)](#) 論文は、内容そのものにはあまり本質的な意味がなかったとしても、価値のある論文と評価される。

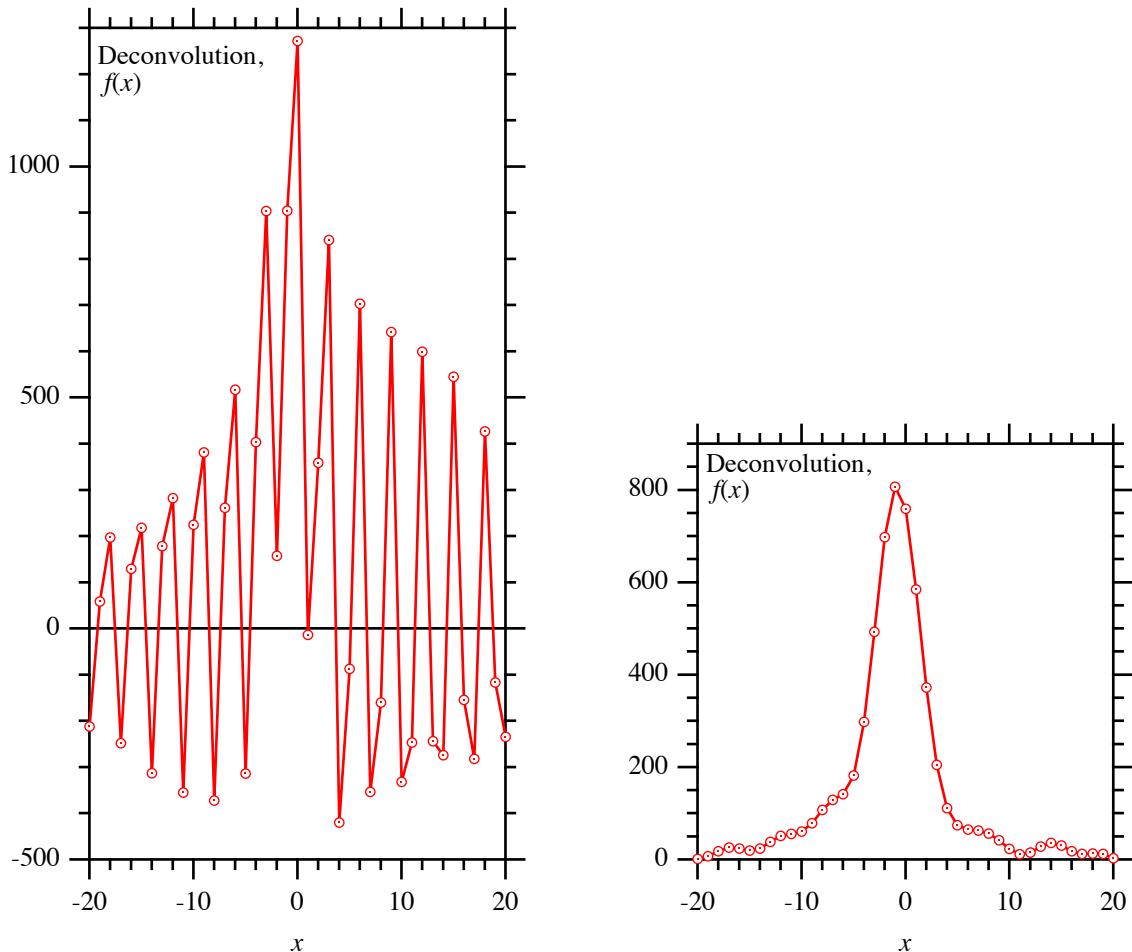


Fig. 8.1.1.4 Stokes 論文 ([Stokes, 1948](#)) に示されたデータに対して、20 次までのフーリエ係数を用いて「逆畳込」計算をした場合に得られる図形（左）と Stokes が 12 次までのフーリエ係数のみを用いて「逆畳込」と呼んだ図形（右、[Fig. 8.1.1.2](#) 再掲）。

「フーリエ解析をする者の常套手段」である「高次数のフーリエ係数を強制的にゼロとみなす」ことが正当化されるのかは問題である。Stokes は 13 次以上のフーリエ係数を 0 とみなした場合に、逆フーリエ変換として [Fig. 8.1.1.2](#) のような図形を導けることを示した。それに対して、[Table 8.1.1.3](#) に示した 20 次のフーリエ係数をすべて切り捨てずに使うこととして、式 [\(8.1.1.7\)](#)

$$f(x) = 40 \sum_{t=-12}^{12} F_r(t) \cos \frac{2\pi x t}{60} + 40 \sum_{t=-12}^{12} F_i(t) \sin \frac{2\pi x t}{60} \quad (8.1.1.7)$$

の代わりに、函数 $f(x)$ を

$$f(x) = 40 \sum_{t=-20}^{20} F_r(t) \cos \frac{2\pi x t}{60} + 40 \sum_{t=-20}^{20} F_i(t) \sin \frac{2\pi x t}{60} \quad (8.1.1.11)$$

として計算すれば、[Fig. 8.1.1.4](#) の左側に示した図形が得られる。Stokes が 13 次以上のフーリエ係数をゼロとみなす処置を施したことには、意図があった。

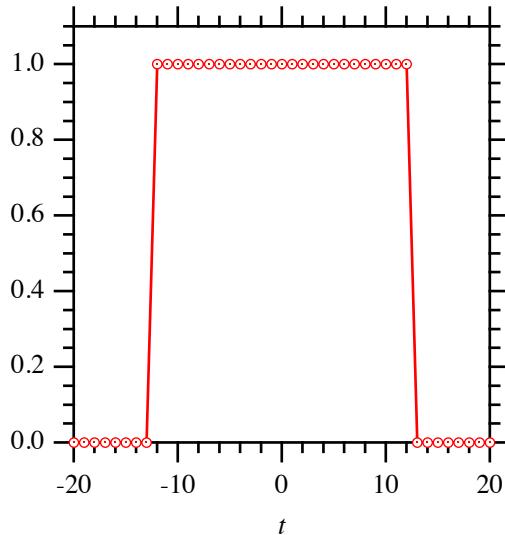


Fig. 8.1.1.5 Stokes の用いた窓函数（フィルター） $S(t)$

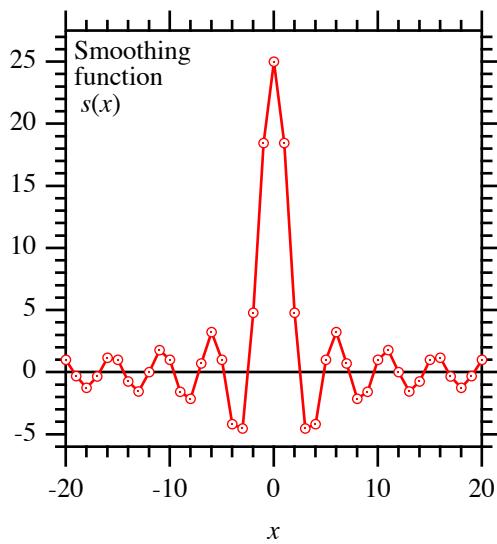


Fig. 8.1.1.6 Stokes の用いた平滑化函数 $s(x)$

一般的に、逆置込処理（逆フーリエ変換処理）の際に、何次以上のフーリエ係数を打ち切るべきかは単純な論理で決定できることではない。適切な次数は、強度データのサンプリング（標本）間隔によっても、強度データの統計精度によっても、処理後のデータをどの

ような目的で利用するかによっても変わる。高次のフーリエ係数を打ち切ることは、オーディオ（音響）機器や電気楽器などで古くから利用された「音色制御」(tone control)あるいは「ロー・パス・フィルター」を作動させることに近い（[補足 8.1.1.E](#)）。周波数に応じて出力強度を変化させることは「フィルターをかける」とも呼ばれ、フーリエ解析・信号処理 signal processing の分野では「窓函数 window function をかける」とも言われる。

ロー・パス・フィルターをかけることは、実時間での音圧変動に対して平滑化 smoothing を施すことと同じことである。フーリエ解析（信号処理）の分野では多様なフィルター（窓函数）が用いられ、Stokes の用いた窓函数は「矩形窓 rectangular window」と呼ばれる。Stokes の用いた窓函数 $S(t)$ を [Fig. 8.1.1.5](#) に示す。

Stokes の用いた窓函数 $S(t)$ に対応する平滑化函数 (smoothing function) $s(x)$ は、例えば

$$s(x) = 40 \sum_{t=-20}^{20} S(t) \cos \frac{2\pi xt}{60} \quad (8.1.1.12)$$

として計算できる。式 [\(8.1.1.12\)](#) により計算される平滑化函数 $s(x)$ を [Fig. 8.1.1.6](#) に示す。

Stokes (1948) が Fig. 3 (本稿中の [Fig. 8.1.1.2](#)) として示した图形は、「試料固有の歪み」を表す图形とは言い切れない。「試料固有の歪み」を表す函数に [Fig. 8.1.1.6](#) に示すような平滑化函数 $s(x)$ を畳み込んだもの（畳み込み convolution）であり、「試料固有の歪み」を表す（かもしれない）图形を意図的に畳けさせたものとも言える。装置函数についての逆畳込的な処理を施して得られた「歪み」を特徴づける图形がローレンツ型線形を示すことが「もっともらしいこと」だとしても、その線形が [Fig. 8.1.1.6](#) に示すような平滑化函数 $s(x)$ を結果的には意図的に導入したこと（畳み込んだこと）により変形をしているはずである。

8.1.2 逆畳込的処理 deconvolutional treatment

筆者は 2002 年に粉末X線回折強度データに対して「逆畳込的処理」を施すことを提案した (Ida & Toraya, [2002](#))。当初は装置函数の逆畳込と、対称化処理を施した装置函数との畳込とを同時に適用する方法として「逆畳込・畳込法」deconvolution-convolution method と称していたが、Stokes (1948) 論文にも見られるように、フーリエ変換 Fourier transform のような手法を用いて「逆畳込」deconvolution をする者は、明示的か暗黙的かの違いはあっても、必ず「畳込」もしていることが事実に近い。「逆畳込・畳込法」の呼称では、巷間で「逆畳込」deconvolution と呼ばれることとの違いが不明確であることもあり、逆畳込的処理 deconvolutional treatment と呼ぶこととした。

筆者が粉末X線回折データの処理法として提案したことの一つは、装置収差函数 $g(x)$ の逆畳込的な処理については、式 [\(8.1.9\)](#) :

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathfrak{H}(\xi)}{\mathfrak{G}(\xi)} e^{-2\pi i \xi x} d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{2\pi i \xi x} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i \xi x} dx} e^{-2\pi i \xi x} d\xi \quad (8.1.9)$$

の逆畳込式の代わりに,

$$\begin{aligned} f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathfrak{H}(\xi) |\mathfrak{G}(\xi)|}{\mathfrak{G}(\xi)} e^{-2\pi i \xi x} d\xi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{2\pi i \xi x} dx \left| \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i \xi x} dx \right|}{\int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i \xi x} dx} e^{-2\pi i \xi x} d\xi \end{aligned} \quad (8.1.2.1)$$

を用いることである。ただし、分光特性函数についての逆畳込的な処理の際には「現実的なX線源の分光プロファイル」についての逆畳込処理と「左右対称・単一ピーク形状の仮想的な $K\alpha_1$ 分光プロファイル」についての畳込処理とを同時に行う。

式 (8.1.2.1) で表される処理は、装置函数 $g(x)$ の逆畳込処理の際に、フィルターとして $|\mathfrak{G}(\xi)|$ を用いる発想であるとも言えるし、装置函数を対称化した函数の畳込を施すことも言える。対称化された装置函数 symmetrized instrumental function を $|g|(x)$ と表記する。対称化装置函数 $|g|(x)$ は以下の式によって定義される。

$$|g|(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} |\mathfrak{G}(\xi)| e^{-2\pi i \xi x} d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i \xi x} dx \right| e^{-2\pi i \xi x} d\xi \quad (8.1.2.2)$$

式 (8.1.2.2) で定義される対称化装置函数 $|g|(x)$ の奇数階キュムラントはすべて 0 であり、函数 $|g|(x)$ の偶数階キュムラントは函数 $g(x)$ の偶数階キュムラントに等しい (補足 8.1.2.A)。

8.1.3 尺度変換の適用

粉末X線回折測定に用いられるX線源の**分光形状** spectroscopic profile と**装置収差** instrumental aberration の影響が局所的には**畳込** convolution として近似的に表現されることは、1930年代には粉末回折研究者の支持を得ていた (e.g. Jones, 1938)。しかし、分光形状と装置収差の影響は、回折ピークの位置 (回折角 2θ) によって変化する。畳込モデルを用いる場合には「位置によって形状の変化する装置函数」が用いられる。

「位置によって形状の変化する装置函数との畳込としてモデル化する」ことが「まったく無意味」というわけではないが、そのままでは粉末X線回折データの広い範囲にわたって**高速フーリエ変換アルゴリズム** fast Fourier transform algorithm を利用した逆畳込処理・畳込処理を適用することは不可能である。

標準的な実験室型粉末X線回折測定装置の意匠 (デザイン) では、主に (1) X線源の**分光形状** spectroscopic profile, (2) **軸発散収差** axial-divergence aberration, (3) **赤道収差** equatorial aberration, (4) **試料透過性収差** sample-transparency aberration の影響によって回折ピークの形状が変化し、ピークの位置がシフトする (補足 8.1.3.A)。

このうちでX線源の分光形状の影響の解釈は比較的容易である。

ブラックの法則 Bragg's law から、 X線の波長 λ , 格子面間隔 d , 回折角 2θ の間には,

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (8.1.3.1)$$

の関係がある。式 (8.1.3.1) を回折角 2θ で微分すれば,

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta 2\theta} = d \cos \theta \quad (8.1.3.2)$$

となる。式 (8.1.3.1) と式 (8.1.3.2) から,

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta} \quad (8.1.3.3)$$

の関係が導かれる。分光幅 $\Delta\lambda$ の影響は回折角 2θ を横軸とした場合には $\tan \theta$ に比例する。以下の関係を用いて横軸の値を 2θ 尺度から χ_X 尺度に変換する。

$$\chi_X = \int \frac{d2\theta}{2 \tan \theta} = \ln \sin \theta \quad (8.1.3.4)$$

式 (8.1.3.4) を微分すれば,

$$\Delta\chi_X = \frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (8.1.3.5)$$

となり、 $\chi_X = \ln \sin \theta$ の尺度 (対数正弦尺度 logarithmic sine scale) を用いれば、分光幅 $\Delta\lambda$ の影響は一定になる。

無偏光 (ランダム偏光) 光源を用いた典型的な粉末回折強度測定システムでは、幾何学補正因子 geometrical correction factor は

$$f_{\text{gcf}}(2\theta) = \frac{2 \sin \theta \sin 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta} \quad (8.1.3.6)$$

と表される。

横軸値を 2θ から χ_X へ変換する際に、強度値 Y を η_X に変換する。尺度変換の際に積分強度を維持するためには $Y \Delta 2\theta = \eta_X \Delta\chi_X$ の関係が成立すれば良いことと、幾何学補正因子を考慮して、強度値の変換式として

$$\eta_X = f_{\text{gcf}}(2\theta) \frac{\Delta 2\theta}{\Delta\chi_X} Y = 2Y f_{\text{gcf}}(2\theta) \tan \theta \quad (8.1.3.7)$$

の表現を用いる。

Cu K α 線源を用いて測定された六硼化ランタン LaB₆ の粉末X線回折強度データに対数正弦尺度変換 $\chi_X = \ln \sin \theta$ を適用した例を Fig. 8.1.3.1 に示す。ただし、比較を容易にするために Fig. 8.1.3.1 では式 (8.1.3.7) で表される縦軸変換は施していない。また筆者はゴニオメータ角度 2Θ と回折角 2θ を大文字と小文字で区別する習慣を持つが、ここではその 2 つの角度を同一視する。

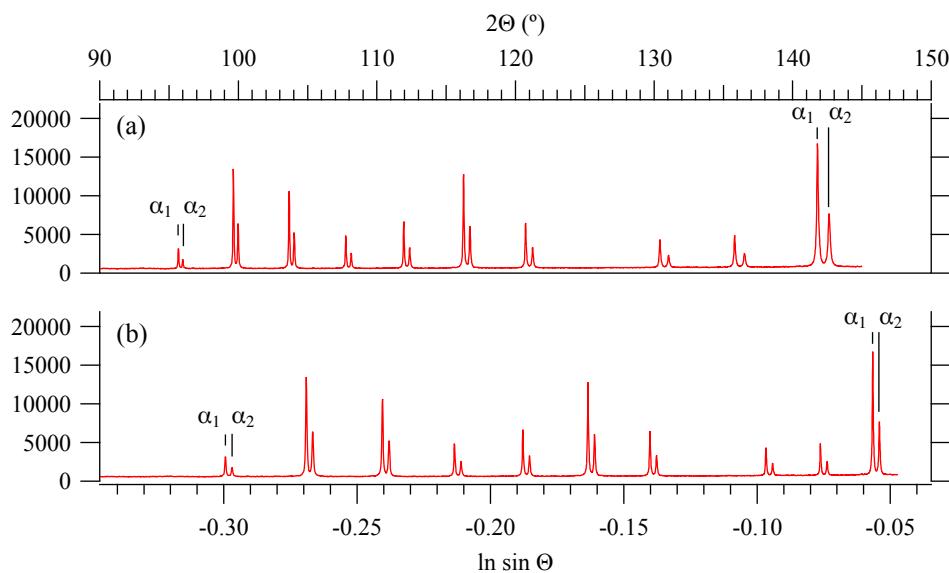


Fig. 8.1.3.1 六硼化ランタン LaB_6 の (a) 実測粉末回折強度データと, (b) 横軸値に対数正弦尺度を用いた図形

Fig. 8.1.3.1 を見れば, 横軸を 2Θ として描いた図形では二重縮退した L_3 準位から K 準位への電子遷移に由来する $K\alpha_1$ 輻射による回折ピークと L_2 準位から K 準位への電子遷移に由来する $K\alpha_2$ 輻射による回折ピークの分裂幅が変化する一方で, 対数正弦 $\ln \sin \Theta$ の尺度では $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の分裂幅がどの回折ピークでも同じ間隔になることを確認できる (補足 8.1.3.B)。

精密なX線分光測定の結果, $\text{Cu } K\alpha_1$ ピークも $\text{Cu } K\alpha_2$ ピークも低エネルギー (長波長) 側に裾を引く非対称なピーク形状を示すことが知られるようになった (Deutsch et al., 2004; Ito et al., 2016)。このことは, 内殻電子がX線を放出してエネルギー緩和をする際に外殻電子 (価電子) が原子束縛から解放されるシェイクオフ効果によるとされる (e.g. Kuroda, 1976)。シェイクオフ効果による本質的な $\text{Cu } K\alpha_1$ ピークの非対称性の影響も, 筆者の提案するX線分光強度分布に関する逆置込的処理を適用すれば, 合理的に除去することができる。

8.1.4 Deutsch らの $\text{CuK}\alpha$ 四重線モデルの利用

Deutsch ら (2004) は, $\text{Cu } K\alpha$ 輻射の分光強度分布をピーク位置 $(E_g)_i, (W_g)_i, (I_g)_i$, 半値全幅 $(E_g)_i, (W_g)_i, (I_g)_i$, 強度 $(E_g)_i, (W_g)_i, (I_g)_i$ の異なる 4 つのローレンツ型函数の和としてモデル化した。 $(E_g)_i, (W_g)_i, (I_g)_i$ の値については曲線当て嵌め curve fitting により最適化が行われた。 $R_w = 0.7\%$ の当て嵌め結果として, Table 8.1.4.1 の値が示された。このモデルを $\text{CuK}\alpha$ 輻射についての Deutsch らの四重線 quartet モデルと呼ぶ。Deutsch らの当て嵌めかたには過剰当て嵌め overfitting の傾向も認められるが, そのことは実用的には問題にならない。

Table 8.1.4.1 CuK α 輻射分光プロファイルについての Deutsch らの四重線モデル (2004)

Component	E_g (eV)	W_g (eV)	I_g	I_{integ}
α_{11}	8047.837(2)	2.285(3)	0.957(2)	0.579
α_{12}	8045.367(22)	3.358(27)	0.090(1)	0.080
α_{21}	8027.993(5)	2.666(7)	0.334(1)	0.236
α_{22}	8026.504(14)	3.571(23)	0.111(1)	0.105

Table 8.1.4.1 に記載した数値を用いて Deutsch らの四重線モデルをグラフ化すれば、Fig. 8.1.4.1 のようになる。

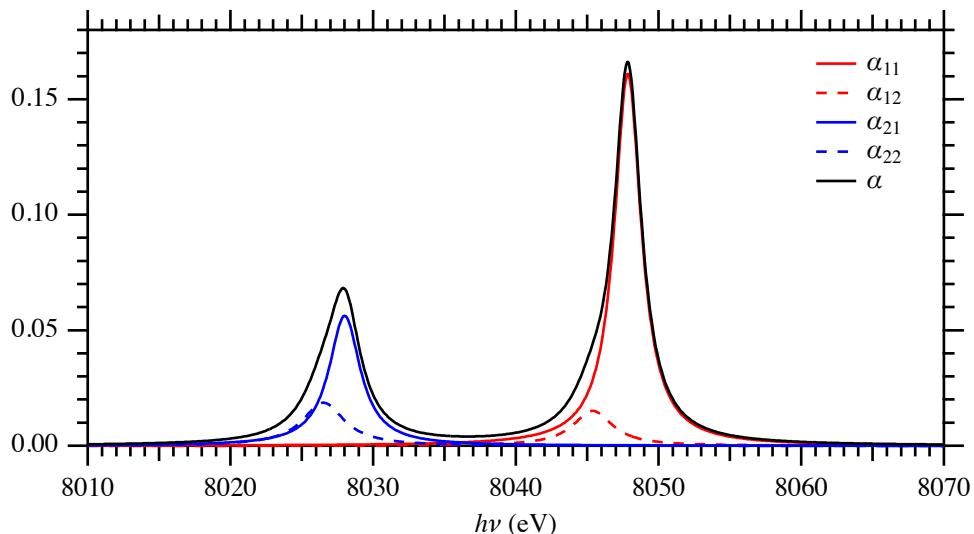


Fig. 8.1.4.1 CuK α 輻射分光プロファイルについての Deutsch らの四重線モデル (2004)

現時点では、Deutsch らの CuK α 四重線モデルを利用することが合理的な選択と思われる (補足 8.1.4.A)。しかし、分光プロファイルの影響を畠込として表現するためには、Deutsch らが当て嵌めに用いた形式は、そのままでは扱いづらい。

光子エネルギーを E 、プランク定数を $h = 6.626\ 070\ 15 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、振動数を ν 、光速を $c = 299\ 792\ 458 \text{ m s}^{-1}$ 、波長を λ とすれば、

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (8.1.4.1)$$

の関係から、Cu K α_1 のピークエネルギーを E_1 、ピーク波長を λ_1 として、

$$\frac{E_1}{E_j - E_1} = \frac{\lambda_j - \lambda_1}{\lambda_1} \quad (8.1.4.2)$$

となるので、

$$\chi_i = \ln \frac{E_1}{E_i} \quad (8.1.4.3)$$

$$w_i = \frac{W_i}{2E_1} \quad (8.1.4.4)$$

$$s_i = (I_{\text{integ}})_i \quad (8.1.4.5)$$

として、分光プロファイル装置函数を

$$w_X(\chi_X) = \sum_{i=1}^4 s_i f_{\text{Lor}}(\chi_X - \chi_i; w_i) \quad (8.1.4.6)$$

$$f_{\text{Lor}}(x; w) \equiv \frac{1}{\pi w} \left[1 + \left(\frac{x}{w} \right)^2 \right]^{-1} \quad (8.1.4.7)$$

とすれば扱いやすくなる。

Deutsch らの研究により、 $\text{Cu}K\alpha_1$ ピークも $\text{Cu}K\alpha_2$ ピークも非対称な形状を持つことが明確にされたことには、重要な意味がある。例えば、粉末回折データから格子定数を求める場合、「 $\text{Cu}K\alpha_1$ の波長を $\lambda_{K\alpha_1} = 1.540\,593\text{ \AA}$ としたときに …」という文脈の用いられるのが普通である。しかし、その波長として用いるべきなのは α_{11} の波長なのか、 α_{11} 波長と α_{12} 波長の重み付き平均なのか、二重線モデルを当て嵌めた時の最適値なのか、いずれの値を用いるにしても混乱は不可避になる。

$\text{Cu}K\alpha_1$ ピークも $\text{Cu}K\alpha_2$ ピークも左右対称なローレンツ型函数で表されるとする「 $\text{Cu}K\alpha$ 二重線モデル」を用いても、実用的には問題にならない場合もあると思われるが、それを正当化しうる根拠は明確ではない。

(補足 8.1.A) 置込の数式表現 (↔)

現実には、たたみこみ 置込についての式 (8.1.1) の表現

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz \quad (8.1.1)$$

より、以下の表現：

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x - y) g(y) dy \quad (8.1.A.1)$$

の方が一般的である。

式 (8.1.A.1) のように表現すれば、ディラックのデルタ函数を使わずに済むし、積分記号も一つ減らせる。しかし、例えば置込が可換 commutative な演算であり、

$$f(x) * g(x) = g(x) * f(x) \quad (8.1.A.2)$$

の関係があることは、式 (8.1.1) の表現では明確だが、式 (8.1.A.1) の表現では、置込の可換性 commutative property が成立するか疑問に思われる場合もある。

また多重の畳込を表現するために、式 (8.1.1) の表現に基けば

$$h(x) = f_1(x) * f_2(x) * \dots * f_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(x - \sum_{j=1}^n x_j\right) \prod_{j=1}^n f_j(x_j) dx_n \dots dx_2 dx_1 \quad (8.1.A.3)$$

のように、自然に拡張した表現が得られるのに対して、式 (8.1.1.A.1) の表現に基づく場合、

$$h(x) = f_1(x) * f_2(x) * \dots * f_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f_1\left(x - \sum_{j=2}^n x_j\right) \prod_{j=2}^n f_j(x_j) dx_n \dots dx_3 dx_2 \quad (8.1.A.4)$$

のように、どこか対称性の悪い表現になってしまう。

本文中に示す通り、畳込定理 convolution theorem は、式 (8.1.1) の表現によれば、容易に導出される。

フーリエ展開 Fourier expansion とキュムラント展開 cumulant expansion は似た性格を持つ。

畳込 convolution のフーリエ変換 Fourier transform が、成分函数のフーリエ変換の積に等しいことが畳込定理 convolution theorem と呼ばれるることは良く知られている。式 (8.1.1) の表現

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz \quad (8.1.1)$$

に従えば、畳込 $h(x)$ のフーリエ変換 $\mathfrak{H}(\xi)$ (\mathfrak{H} は H の亀甲文字表現) (補足 8.1.A.1) は

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}(\xi) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \xi x} h(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \xi x} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz \right] dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \xi x} \delta(x - y - z) dx \right] f(y) g(z) dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \xi (y+z)} f(y) g(z) dy dz = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \xi y} f(y) dy \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \xi z} g(z) dz \right] \end{aligned} \quad (8.1.A.5)$$

と変形できることも本文中に示した通りである。

畳込のキュムラントが成分函数のキュムラントの和に等しいことが意外なほど知られていない。式 (8.1.1) の表現によれば、「畳込におけるキュムラントの可加算性 additivity」も即座に導ける。

函数 $f(x)$ のキュムラントは、キュムラント母函数

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

の k 階微分係数に相当し、畳込のキュムラント母函数は

$$\begin{aligned} K_{f*g}(\theta) &= \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) f(y) g(z) dy dz dx \\ &= \ln \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} \delta(x - y - z) dx \right] f(y) g(z) dy dz \\ &= \ln \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta(y+z)} f(y) g(z) dy dz = \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta y} f(y) dy \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta z} g(z) dz \\ &= \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta y} f(y) dy + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta z} g(z) dz = K_f(\theta) + K_g(\theta) \end{aligned}$$

となる。キュムラントで函数を特定できれば、**多重畳込** multiple convolution の計算のために**多重積分** multiple integration の計算をする必要はない。**加算** (足し算) addition をすれば良いだけである。 (leftrightarrow)

(補足 8.1.A.1) 龜甲文字 (フラクトゥール) と花文字 (カリグラフィー) (leftrightarrow)

標準的なセリフ系字体 (Times フォントなど) で

A,B,C,D,E,F,...

と表現される文字は、亀甲文字 (フラクトゥール) (ドイツ語: Fraktur) では

Α, Β, Κ, Δ, Ε, Ζ,...

と表現される。LaTeX では \mathfrak{A} とタイプすれば Α と表示される。

似た表現に花文字 (カリグラフィー) (calligraphy) があり、LaTeX で \mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}, \mathcal{D}, \mathcal{E}, \mathcal{F},... と入力すれば

Α, Β, Κ, Δ, Ε, Ζ,...

と表現される。 (leftrightarrow)

(補足 8.1.B) フーリエ変換と逆フーリエ変換 (leftrightarrow)

函数 $f(x)$ のフーリエ変換 $\mathfrak{F}(\xi)$ は

$$\mathfrak{F}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{2\pi i \xi x} dx \quad (8.1.B.1)$$

と表される。函数 $\mathfrak{F}(\xi)$ に対して、 $e^{-2\pi i \xi x}$ をかけて ξ についての積分をする操作をすれば、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{F}(\xi) e^{-2\pi i \xi x} d\xi &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(y) e^{2\pi i \xi y} dy e^{-2\pi i \xi x} d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(y) e^{2\pi i \xi(y-x)} dy d\xi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(y) \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \xi(y-x)} d\xi \right] dy = \int_{-\infty}^{\infty} f(y) \delta(y-x) dy = f(x) \end{aligned} \quad (8.1.B.2)$$

となる。 (leftrightarrow)

(補足 8.1.C) 金属の削り粉の粉末回折ピーク (leftrightarrow)

金属の冷間加工 (研削・研磨・切断など) によって生ずる金属の削り粉 (切粉) の粉末回折ピークがブロードな回折ピーク形状を示すことは、古くから知られていた。このことは、主に金属材料に機械的な剪断応力 shear stress が加えられることにより、塑性剪断変形 plastic shear deformation が起こり、結晶構造 crystal structure に乱れが生じるからと解釈される。そのような結晶構造の乱れの一部は、積層不整 stacking fault (2次元の構造欠陥) によるものとして説明される。現実に観測される線幅拡がり (ブロードニング) は、積層不整のみで合理的に説明することができるとは限らないが、積層不整の出現位置がランダムであり、特別な規則性を持たなければ、確率論的にはポアソン過程 Poisson process として解釈される。ポアソン過程に従うイベント (事象) の出現する間隔の統計分布が指数分布 exponential distribution に従うこと、古くから知られている。積層不整の間隔、可干渉性領域長 coherent domain size が指数分布に従うのであれば、そのフーリエ変換の複素絶対値自乗がローレンツ型函数 Lorentzian function (コーシー Cauchy 分布の確率密度函数) に近い函数で表されることは、必然であるとも言える。

1930 年代以降, 透過型電子顕微鏡 transmission electron microscopy (TEM) の技術が実用化され, 「金属加工によって生ずる削り粉には, 転位 dislocation (1 次元の構造欠陥) が存在すること」「転位は刃状転位 edge-type dislocation と螺旋転位 screw-type dislocation に分類されること」などが明らかにされた。転位が存在する場合に, 転位の周囲の空間は 2 次元的に弾性変形 elastic deformation をすると考えられる。転位の近傍では強い格子面間隔変化が生じ, 転位の位置から離れるほどその変化は緩和される。弾性変形を仮定すれば, 格子面間隔の変化の度合いは指数分布に従うと予想され, そのフーリエ変換の複素絶対値自乗がローレンツ型函数 Lorentzian function (コーチー Cauchy 分布の確率密度函数) に近い函数で表されることも自然に予想される。

歪んだ結晶の示す回折ピーク图形がガウス型函数 Gaussian function (正規分布 normal distribution の確率密度函数) に従うはずとする意見も存在するが, その根拠は明確でない。 (☞)

(補足 8.1.1.A) Beevers-Lipson strips (☞)

Beevers-Lipson strips は, コンピュータ (計算機) を利用できなかった初期の結晶学者が主に結晶構造解析を目的としたフーリエ変換の計算をするために用いた道具で, 細長い紙 (ストリップ) に 99 までの数と三角函数値との積の値が印刷される。正弦ストリップと余弦ストリップがある。定数と周期ごとに異なるストリップを揃えて木の箱に納めたものである。 (☞)

(補足 8.1.1.B) Igor マクロ言語でのフーリエ計算 (☞)

Stokes の論文 (1948) の Table 3 に相当する Table 8.1.1.3 を作成するために, 以下の Igor マクロを用いた。ただし ウエーブ wH に $h(x)$ の値, ウエーブ wG に $g(x)$ の値が入力済みであるとする。

```
Function MAKE_Fourier()
    WAVE wH; // h(x), cold-worked copper
    WAVE wG; // g(x), annealed copper
    MAKE/D/O/N=21 wHr,wHi,wGr,wGi,wFr,wFi;
    variable t;
    For (t = 0; t < 21; t += 1)
        wHr[t] = 0;
        wHi[t] = 0;
        variable x;
        variable i;
        For (i = 0; i < 41; i += 1)
            x = -20 + i;
            wHr[t] += 0.2 * wH[i]*cos(2*pi*x*t/60);
            wHi[t] += 0.2 * wH[i]*sin(2*pi*x*t/60);
        EndFor; // (i = 0; i < 41; i += 1)
        wGr[t] = 0;
        wGi[t] = 0;
        For (i = 0; i < 27; i += 1)
            x = -13 + i;
            wGr[t] += 0.1 * wG[i]*cos(2*pi*x*t/60);
            wGi[t] += 0.1 * wG[i]*sin(2*pi*x*t/60);
        EndFor; // (i = 0; i < 27; i += 1)
        wFr[t] = wHr[t]*wGr[t]+wHi[t]*wGi[t];
        wFr[t] /= wGr[t]^2+wGi[t]^2;
        wFi[t] = wHi[t]*wGr[t]-wHr[t]*wGi[t];
        wFi[t] /= wGr[t]^2+wGi[t]^2;
    EndFor; // (t = 0; t < 21; t += 1)
    wHr = round(wHr);
    wHi = round(wHi);
    wGr = round(wGr);
    wGi = round(wGi);
    wFr = round(wFr*100)/100;
    wFi = round(wFi*100)/100;
End Function; // MAKE_Fourier();
```

([返信](#))

(補足 8.1.1.C) Stokes (1948) 論文の Table 3 ([返信](#))

Stokes の論文 ([1948](#)) の Table 3 では、冷間加工銅の観測回折強度 $h(x)$ のフーリエ変換（フーリエ展開） $H_r(t), H_i(t)$ について次数の高いフーリエ係数の値は空欄にされているが、フーリエ変換の計算をしなかったか、計算をしたのに記載しなかったかは明確ではない。 ([返信](#))

(補足 8.1.1.D) 歪みによるブロードニング ([返信](#))

歪みによるブロードニング（線幅の広がり）がローレンツ型函数で表されると予想するのは自然である。「粉末回折」「結晶学」「中性子回折」などの分野で、歪みの影響がガウス型函数で表されるものとされる場合もあるが、何かの根拠があってそのように主張されているわけではない。 ([返信](#))

(補足 8.1.1.E) ロー・パス・フィルター ([返信](#))

音響機器などの音色調節器 tone control として用いられるロー・パス・フィルター low pass filter は、例えばキャパシタ capacitor と可変抵抗器 variable resistor とを [Fig. 8.1.1.E.1](#) のように接続するものである。通常は可変抵抗器は最大の抵抗値で用い、高音成分を弱めるときに抵抗値を下げる。

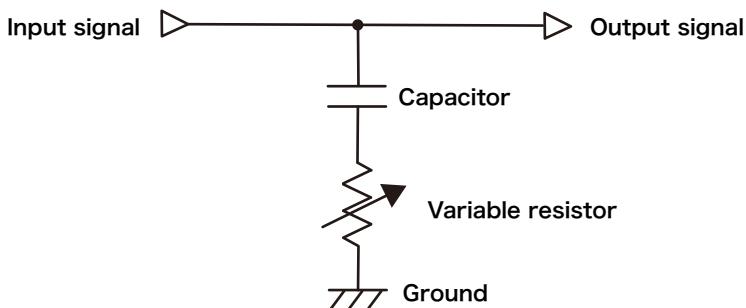


Fig. 8.1.1.E.1 受動 (passive) ロー・パス・フィルター (low pass filter) の例。

([返信](#))

(補足 8.1.2.A) 対称化装置函数のキュムラント ([返信](#))

式 [\(8.1.2.2\)](#)

$$|g|(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} |\mathfrak{G}(\xi)| e^{-2\pi i \xi x} d\xi \quad (8.1.2.2)$$

で定義される**対称化装置函数** simmetrized instrumental function $|g|(x)$ の奇数階キュムラントはすべて 0 であり、偶数階キュムラントは装置函数 $g(x)$ のキュムラントに等しい。このことを受け入れにくければ、以下のように考えれば良い。

函数 $g(x)$ と函数 $g(-x)$ の畳込は、函数 $g(x)$ の**自己相関** autocorrelation と呼ばれる。ここでは函数 $g(x)$ の自己相関を $|g|^2(x)$ と表記する。自己相関函数 $|g|^2(x)$ は、以下のように表現できる。

$$|g|^2(x) = g(x) * g(-x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - y - z) g(y) g(-z) dy dz \quad (8.1.2.A.1)$$

函数 $g(x)$ のフーリエ変換が

$$\mathfrak{G}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2\pi i \xi x} dx \quad (8.1.2.A.2)$$

と表されるとき、函数 $g(-x)$ のフーリエ変換は

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(-x) e^{2\pi i \xi x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} g(y) e^{-2\pi i \xi y} dy \quad (8.1.2.A.3)$$

と表現され、函数 $g(x)$ のフーリエ変換 $\mathfrak{G}(\xi)$ の複素共役 complex conjugate $\mathfrak{G}^*(\xi)$ と同一である。畳込定理 convolution theorem から、自己相関函数 $|g|^2(x)$ のフーリエ変換は、 $\mathfrak{G}(\xi) \mathfrak{G}^*(\xi) = |\mathfrak{G}(\xi)|^2$ となる。

一方で、函数 $g(x)$ の k 階キュムラントを

$$\kappa_k = \left[\frac{\partial^k}{\partial \theta^k} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} g(x) dx \right]_{\theta=0} \quad (8.1.2.A.4)$$

とすれば、函数 $g(-x)$ の k 階キュムラント κ_k^- は

$$\kappa_k^- = \left[\frac{\partial^k}{\partial \theta^k} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} g(-x) dx \right]_{\theta=0} = \left[\frac{\partial^k}{\partial \theta^k} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\theta x} g(x) dx \right]_{\theta=0} = \begin{cases} \kappa_k & [k : \text{even}] \\ -\kappa_k & [k : \text{odd}] \end{cases} \quad (8.1.2.A.5)$$

となる。

畳込におけるキュムラントの可加算性 additivity から、自己相関函数 $|g|^2(x)$ の偶数階キュムラントは $2\kappa_k$ となり、奇数階キュムラントは 0 である。

対称化装置函数 $|g|(x)$ は $|\mathfrak{G}(\xi)|$ の逆フーリエ変換

$$|g|(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} |\mathfrak{G}(\xi)| e^{-2\pi i \xi x} d\xi \quad (8.1.2.2)$$

として定義されるので、対称化装置函数 $|g|(x)$ のフーリエ変換は $|\mathfrak{G}(\xi)|$ である。

対称化装置函数 $|g|(x)$ の自己相関函数のフーリエ変換は $|\mathfrak{G}(\xi)|^2$ で表され、函数 $g(x)$ の自己相関函数のフーリエ変換と等しい。このことは、 $|g|(x)$ の自己相関函数と函数 $g(x)$ の自己相関函数とは同一であることを意味する。畳込におけるキュムラントの可加算性から、対称化装置函数 $|g|(x)$ の偶数階キュムラントは κ_k となり、奇数階キュムラントは 0 となる。 (☞)

(補足 8.1.3.A) 装置収差によるピークシフト (☞)

装置収差によるピークシフト（ピーク位置のずれ）のことが系統誤差 systematic error と呼ばれる場合がある。しかし、装置収差の影響は装置の幾何学的な構成とブレーグの法則とから自然に予想・予測されることであり、誤差 error と呼ぶべきものにはあたらず、無知 ignorance と呼ぶべきと思われる。 (☞)

(補足 8.1.3.B) 対数正弦尺度を用いる理由 (☞)

X線源の分光強度プロファイルの影響について処理をする場合には対数正弦尺度 logarithmic sine scale を用いる。回折角 2θ 尺度では粉末回折データを X線源の分光プロファイルとの畳込 convolution として表現する

ことは不可能 impossible だが、対数正弦 $\ln \sin \theta$ 尺度を用いれば、粉末回折データを X 線源の分光プロファイルとの畳込 convolution として表現しうる。

プラグの法則から

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (8.1.3.B.1)$$

と書ける。X 線波長の微小変化 $\Delta\lambda$ は回折角の微小変化 $\Delta 2\theta$ に対して

$$\Delta\lambda = (d \cos \theta) \Delta 2\theta \quad (8.1.3.B.2)$$

の関係にあるから、

$$\Delta 2\theta = 2 \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \tan \theta \quad (8.1.3.B.3)$$

の関係が成立する。X 線源の分光強度分布 $f(\Delta\lambda/\lambda)$ の回折ピーク形状に及ぼす影響は、回折角 2θ の尺度では $\tan \theta$ に比例する形状として現れる。このことは、 $\text{Cu } K\alpha$ X 線源を利用した回折実験で $\text{Cu } K\alpha_1$ ピークと $K\alpha_2$ の分裂幅が概ね $\tan \theta$ に比例することからも確認できる。

X 線源の分光強度プロファイルの影響は、強度データの横軸を回折角 2θ とした場合には、畳込として表現されない。「位置によって形状の変わる装置函数との畳込」と解釈される場合もあるが、そのことを前提とする場合には、全粉末回折パターンの同時処理を行うことが不可能になる。

強度データの横軸の尺度を回折角 2θ から対数正弦尺度

$$\chi = \ln \sin \theta \quad (8.1.3.B.4)$$

に変換すれば、

$$\Delta\chi = \frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (8.1.3.B.5)$$

となり、対数正弦尺度 $\chi = \ln \sin \theta$ では、X 線源の分光強度分布の影響がどの位置でも同様に現れ、強度図形は X 線源の分光強度分布の影響の畳込として表現される。

逆畳込処理・畳込処理を施すためには、横軸の対数正弦尺度変換にともなって、強度値 Y を

$$\eta = 2Y \tan \theta$$

と変換すれば、回折ピークの積分強度値は維持され、 $(2\theta, Y)$ データに対する幾何学的な補正（ローレンツ・偏光補正）を (χ, η) データに対しても同じように適用できる。

Fig. 8.1.2.1.1 に示したように、対数正弦尺度 $\ln \sin \theta$ を用いれば、粉末 X 線回折データを X 線源の分光プロファイルの影響との畳込 convolution として表現できることは事実である。逆に、回折角 2θ 尺度では、X 線分光プロファイルの影響は畳込として表現できない。（[←](#)）

(補足 8.1.4.A) Deutsch らの $\text{Cu } K\alpha$ 四重線モデルの利用 ([←](#))

Deutsch らのグループは 2004 年以前から $\text{Cu } K\alpha_1$ 輻射と $\text{Cu } K\alpha_2$ 輻射は非対称なピーク形状を示すことを指摘していた (e.g. Hölzer et al., [1997](#))。このことは、かなり深刻な問題を含むものであった。粉末 X 線回折データは長い期間にわたって $\text{Cu } K\alpha$ X 線源を $\text{Cu } K\alpha_1$ と $\text{Cu } K\alpha_2$ の二重線として扱わっていた。そして、二重線モデルを用いるのであっても、実用的には問題にはならなかった。

一般的な粉末 X 線回折データの解析方法を用いる場合、二重線モデルを四重線モデルに置き換えると、必要となる計算コストが 2 倍になり、処理のパフォーマンスが半分に落ちる。ユーザーにどちらのモデルを用い

るか選択させる方法はありうるが、ユーザー（特に初心者）にとっては、選択させられる項目を増やされるのは気持ちの良いことではない。

粉末X線回折データから単位胞の寸法（格子定数 lattice constants）を求める作業は、粉末X線回折測定の主な目的である同定・定性分析においても決定的に重要である。このときに例えば「Cu $K\alpha_1$ 線のピーク波長を $\lambda = 1.540\,592\,9\text{\AA}$ として、 …」と言うような文脈が用いられる。しかし、Deutsch らの四重線モデルを採用した場合に、その「Cu $K\alpha_1$ 線のピーク波長」とは「Cu $K\alpha_{11}$ 線のピーク波長」なのか「Cu $K\alpha_{11}$ 線と Cu $K\alpha_{12}$ 線の重み付きの平均としてのピーク波長」なのか、重み付き平均をとるとして、それは算術平均 arithmetic mean $\sum_i w_i \lambda_i$ なのか調和平均 harmonic mean $\left(\sum_i w_i / \lambda_i \right)^{-1}$ なのかなど、多くの疑問・曖昧さが出現する。

筆者の提案は「Deutsch の四重線モデルの逆畳込」と「Cu $K\alpha_1$ の位置にある仮想的な左右対称・単一の Lorentz 型函数の畳込」とを組み合わせる処理をすることである。この処置を施せば、ユーザーは「左右対称な単一 Lorentz 型函数との畳込」として表される函数のみしかピーク形状モデルについて選択の余地がなくなり、「ピークの位置」の意味づけに関する曖昧さは回避されることになる。[\(←\)](#)

参考文献

Deutsch, M., Förster, E., Hölzer, G., Härtwig, J., Hämäläinen, K., Kao, C.-C., Huotari, S. & Diamant, R. (2004). “X-ray spectroscopy 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)] (↔)

Hölzer, G., Fritsch, M., Deutsch, M., Härtwig, J., Wolf, J., Fritsch, M. & Förster, E. (1997). “ $K\alpha_{1,2}$ and $K\beta_{1,3}$ x-ray emission lines of 3d transition metals,” *Phys. Rev. A* **56**, 4554–4568. [doi: [10.1103/PhysRevA.56.4554](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.56.4554)] (↔)

Ida T. & Toraya, H. (2002). “Deconvolution of the instrumental functions in powder X-ray diffractometry,” *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 58–68. [doi: [10.1107/S0021889801018945](https://doi.org/10.1107/S0021889801018945)] [Reprint PDF : <http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/research/reprints/deconv.pdf>]

Ito, Y., Tochio, T., Ohashi, H., Yamashita, M., Fukushima, S., Polasik, M., Stabkowska, K., Syrocki, Ł., Szymańska, E., Rzadkiewicz, J., Indelicato, P., Marques, J. P., Maetins, M. C., Santos, J. P. & Parente, F. (2016). “ $K\alpha_{1,2}$ x-ray linewidth, asymmetry indices, and [K M] shake probabilities in elements Ca to Ge and comparison with theory for Ca, Ti, and Ge,” *Phys. Rev. A* **94**, 042506. [doi: [10.1103/PhysRevA.94.042506](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.94.042506)] (↔)

Jones, F. W. (1938). “The measurement of particle size by the X-ray method,” *Proc. Roy. Soc. A* **166**, 16–43. [doi: [10.1098/rspa.1938.0079](https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0079)] (↔)

Kuroda, H. (1976). 「スペクトル分析による固体の研究」 日本結晶学会誌, **18**, 189–195. [doi:<https://doi.org/10.5940/jcrsj.18.189>] [URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcrsj1959/18/2/18_2_189/_pdf/-char/ja] (↔)

Stokes, A. R. (1948). “A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Width and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs,” *Proc. Phys. Soc.* **61**, 382–391. [doi: [10.1088/0959-5309/61/4/311](https://doi.org/10.1088/0959-5309/61/4/311)] (↔)