

# 粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

井田 隆

## 9. 装置のその他の影響

### Other effect of instrument

#### 9.1 試料変位の効果 Specimen displacement effect

##### 9.1.1 試料変位によるピークシフト

ブラッグ・ブレンターノ型粉末回折計では、試料面の位置が本来の位置からずれた場合に、観測されるピーク位置がずれることが良く知られている。

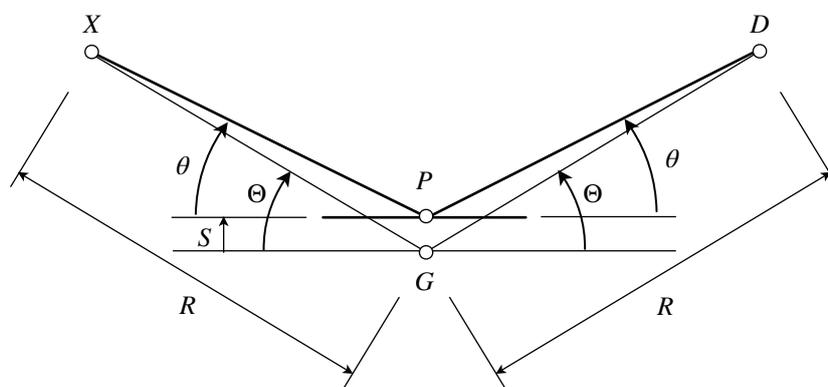


Fig. 9.1.1 試料変位によるピークシフトに関する模式図。X：X線源，G：ゴニオメーター軸，D：検出器，P：試料面上の反射位置，R：ゴニオメーター半径，S：試料変位， $2\Theta$ ：見かけの回折角， $2\theta$ ：真の回折角。

ピークシフトの大きさは以下の式

$$\Delta 2\Theta = \frac{2S \cos \Theta}{R} \quad (9.1.1)$$

で与えられる (McCusker *et al.*, 1999)。ただし  $R$  はゴニオメーター半径， $S$  は試料面の垂直上方向への変位量である。この関係の導出は容易である (補足 9.1.A)。この効果は原則的にピーク位置のみに影響し、ピーク形状を変化させない。

## 9.1.2 極端に試料変位が大きい場合の影響

試料の位置のずれが極端に大きい場合には、X線ビーム照射範囲が試料からはみ出してしまい、観測される強度が低下する場合がある。試料幅を  $W$ 、発散スリット開き角を  $\Phi$  とする。

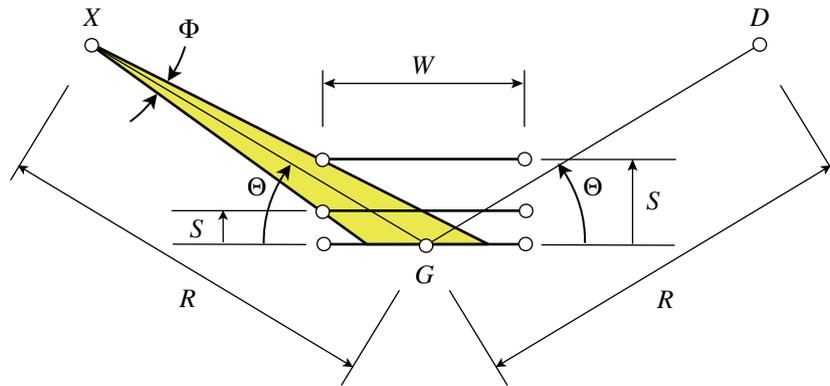


Fig. 9.1.2 上方向への試料変位が極端に大きく、試料照射範囲が試料幅を超える場合に関する模式図。X：X線源，G：ゴニオメーター軸，D：検出器，R：ゴニオメーター半径，S：試料変位， $2\Theta$ ：見かけの回折角。

試料が上方向に極端に大きく変位している場合、試料の上流側の縁でビームのはみ出しがおこる。変位量を  $S$  とする。また、入射視射角を浅くしてビームがはみ出しはじめる上限の見かけ回折角度を  $2\Theta_{u+}$ 、さらにビームが試料から完全にはみだして、強度の得られなくなる見かけ回折角度を  $2\Theta_{u-}$  とする。

これらの関係は

$$\frac{R \sin \Theta_{u\pm} - S}{R \cos \Theta_{u\pm} - W/2} = \tan \left( \Theta_{u\pm} \pm \frac{\Phi}{2} \right) \quad (9.2.1)$$

と書ける。また、赤道面内で入射ビームの強度分布が一樣であると仮定できれば、 $2\Theta_{u-} < 2\Theta < 2\Theta_{u+}$  の角度領域で強度は以下の係数をかけたものになる。

$$A(2\Theta; R, W, \Phi, S) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\Phi} \left( \Theta - \arctan \frac{R \sin \Theta - S}{R \cos \Theta - W/2} \right) \quad (9.2.2)$$

試料が凹む方向の変位 ( $S < 0$ ) の場合には、試料の下流側の縁でビームのはみだしがおこり、はみ出しが開始する見かけ回折角の上限と下限をそれぞれ  $2\Theta_{d+}$ 、 $2\Theta_{d-}$  とすれば、

$$\frac{R \sin \Theta_{d\pm} - S}{R \cos \Theta_{d\pm} + W/2} = \tan \left( \Theta_{d\pm} \mp \frac{\Phi}{2} \right) \quad (9.2.3)$$

と書ける。

$2\Theta_{d-} < 2\Theta < 2\Theta_{d+}$  の角度領域で強度は以下の係数をかけたものになる。

$$A(2\Theta; R, W, \Phi, S) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\Phi} \left( \Theta - \arctan \frac{R \sin \Theta - S}{R \cos \Theta + W/2} \right) \quad (9.2.4)$$

$\Phi$  が十分に小さい場合には、いずれの場合でも

$$2\Theta_{u\pm} \approx 2\Theta_{d\pm} \approx 2 \arctan \frac{2|S|}{W} \pm \Phi \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right) \quad (9.2.5)$$

と近似され、強度係数は

$$A(2\Theta; R, W, \Phi, S) \approx \frac{2\Theta - 2\Theta_{(u,d)-}}{2\Phi} \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)^{-1} \quad (9.2.6)$$

と書ける。

なお、試料変位  $S$  の絶対値が小さい場合には、変位の方向によらず

$$2\Theta_{u\pm} \approx 2\Theta_{d\pm} \approx \pm \frac{2R\Phi}{W} \quad (9.2.7)$$

と近似できる。

たとえば、ゴニオメーター半径  $R = 150$  mm, 試料幅  $W = 20$  mm, 発散スリット開き角  $\Phi = 1.25^\circ$  のときに、試料変位を  $S = -5, -4, \dots, 5$  mm と変化させたときに、バイセクション法 (補足 9.1.C) により数値的に見積もられる  $2\Theta_{u\pm}$ ,  $2\Theta_{d\pm}$  値と、一次近似式から得られる値は Table 9.2.1 のようになる。

Table 9.2.1. ゴニオメーター半径  $R = 150$  mm, 試料幅  $W = 20$  mm, 発散スリット開き角  $\Phi = 1.25^\circ$  のときにビームが試料から一部はみ出す回折角領域の下限  $2\Theta_-$  と上限  $2\Theta_+$ 。試料変位を上方向に  $S$  とする。

$S$ (mm)	Exact		Approximate	
	$2\Theta_-$ (°)	$2\Theta_+$ (°)	$2\Theta_-$ (°)	$2\Theta_+$ (°)
-5	35.05	71.21	36.19	70.07
-4	24.88	62.33	26.47	60.74
-3	14.12	52.68	16.11	50.69
-2	2.90	42.34	5.21	40.03
-1	-8.57	31.41	-6.06	28.90
0	-17.58	17.58	-17.50	17.50
1	-6.07	28.91	-6.06	28.90
2	5.40	39.84	5.21	40.03
3	16.62	50.18	16.11	50.69
4	27.38	59.83	26.47	60.74
5	37.55	68.71	36.19	70.07

(補足 9.1.A) 試料変位効果によるピークシフト

Peak shift caused by specimen displacement effect

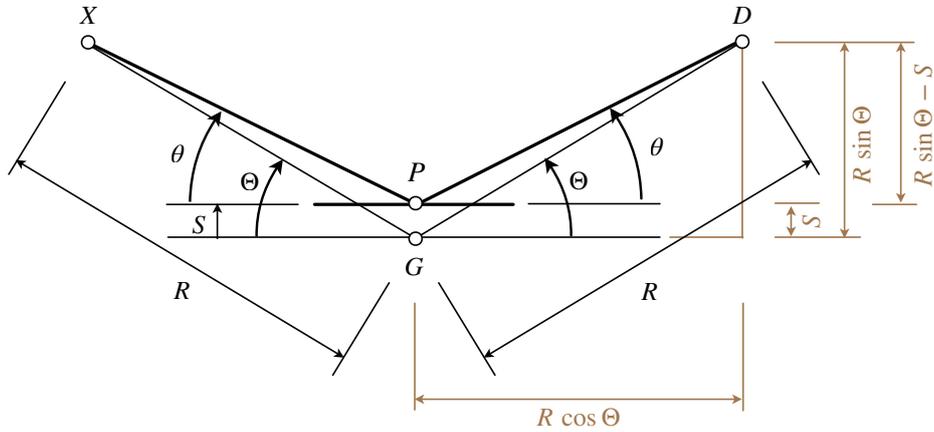


Fig. 9.1.A.1 Illustration about specimen displacement effect.

Fig. 9.1.A.1 に示すように試料面の中心位置  $P$  がゴニオメーターの回転軸  $G$  から試料面上方向に  $S$  の距離ずれている場合について考える。

見かけ回折角が  $2\Theta$ ，試料変位が  $S$  のとき，真の回折角が  $2\theta$  で表されるとすると，

$$\frac{R \sin \Theta - S}{R \cos \Theta} = \tan \theta \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\sin \Theta - S/R}{\cos \Theta} = \tan \theta$$

となる。 $S/R \equiv s$  とすれば，

$$\frac{\sin \Theta - s}{\cos \Theta} = \tan \theta \quad \Leftrightarrow \quad 2\theta = 2 \arctan \frac{\sin \Theta - s}{\cos \Theta}$$

から，見かけ回折角と真の回折角の差  $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$  は，

$$\Delta 2\Theta = 2\Theta - 2 \arctan \frac{\sin \Theta - s}{\cos \Theta}$$

と書ける。 $s = 0$  のとき  $\Delta 2\Theta = 0$  となる。

$$\frac{d \arctan x}{dx} = \frac{1}{1+x^2}$$

の関係から，

$$\frac{\partial \Delta 2\Theta}{\partial s} = -2 \left[ 1 + \left( \frac{\sin \Theta - s}{\cos \Theta} \right)^2 \right]^{-1} \left( -\frac{1}{\cos \Theta} \right) = \frac{2}{\cos \Theta} \left[ 1 + \left( \frac{\sin \Theta - s}{\cos \Theta} \right)^2 \right]^{-1}$$

だから，

$$\left( \frac{\partial \Delta 2\Theta}{\partial s} \right)_{s=0} = \frac{2}{\cos \Theta} \left( 1 + \tan^2 \Theta \right)^{-1} = 2 \cos \Theta$$

となる。 $s$  が十分に小さい値として，Taylor 展開 (Maclaurin 展開)

$$\Delta 2\Theta = (\Delta 2\Theta)_{s=0} + s \left( \frac{\partial \Delta 2\Theta}{\partial s} \right)_{s=0} + \frac{s^2}{2} \left( \frac{\partial^2 \Delta 2\Theta}{\partial s^2} \right)_{s=0} + \dots$$

の1次の項までとれば,

$$\Delta 2\Theta \approx 2s \cos \Theta = \frac{2S \cos \Theta}{R}$$

と近似できる。

たとえば, ゴニオメーター半径  $R = 150 \text{ mm}$ , 試料変位  $S = +0.1 \text{ mm}$ , 見かけ回折角  $2\Theta = 30^\circ$  のときに, ピークシフトの厳密解は

$$\Delta 2\Theta = 30^\circ - 2 \arctan \frac{\sin 15^\circ - (0.1 \text{ mm}) / (150 \text{ mm})}{\cos 15^\circ} = +0.07380^\circ$$

となるのに対して, 近似解は

$$\Delta 2\Theta \approx \frac{2 \times (0.1 \text{ mm}) \times \cos 15^\circ}{150 \text{ mm}} = +0.07391^\circ$$

となり, この場合には, 一次近似形式と厳密解の差は実際上は問題にならないことがわかる。

### (補足 9.1.B) 大きな試料変位の影響 Effect of large specimen displacement

試料が上方方向に大きく変位した場合, 試料の上流側の縁でビームのはみ出しが<sup>おこ</sup>る。はみ出しが開始する上限の見かけ回折角度を  $2\Theta_{u+}$ , またビームが試料から完全にはみだして強度のまったく得られなくなる「見かけ回折角」を  $2\Theta_{u-}$  とする。

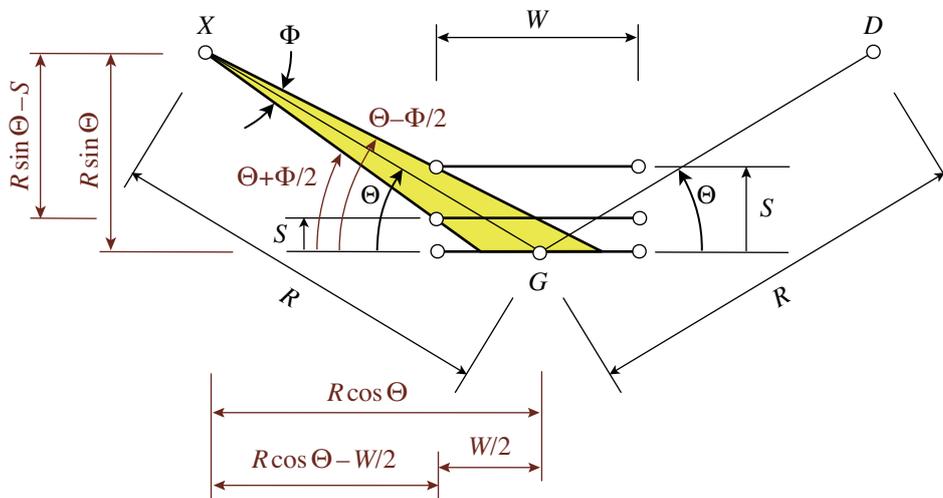


Fig. 9.1.B.1 上方方向への試料変位  $S$ , 見かけ回折角  $2\Theta$ , 発散スリット開き角  $\Phi$ , ゴニオメーター半径  $R$ , 試料幅  $W$  の関係。

はみ出し角度領域の端点  $2\Theta_{u\pm}$  とゴニオメーター半径  $R$ , 試料幅  $W$ , 試料変位  $S$  の間には,

$$\frac{R \sin \Theta_{u\pm} - S}{R \cos \Theta_{u\pm} - W/2} = \tan \left( \Theta_{u\pm} \pm \frac{\Phi}{2} \right)$$

の関係が成立する。  $S/R \equiv s$ ,  $W/R \equiv w$  とする。

通常の測定条件では  $s, w, \Phi$  は比較的小さい値と考えられるが, とくに  $\Phi = 0$  とすれば,

$$\sin(\Theta_{u\pm})_0 - s = \tan(\Theta_{u\pm})_0 \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \frac{w}{2} \right] \Leftrightarrow s = \frac{w}{2} \tan(\Theta_{u\pm})_0$$

$$\Leftrightarrow (\Theta_{u\pm})_0 = \arctan \frac{2s}{w}$$

である。また、

$$\sin \Theta_{u\pm} - s = \tan \left( \Theta_{u\pm} \pm \frac{\Phi}{2} \right) \left( \cos \Theta_{u\pm} - \frac{w}{2} \right)$$

を  $\Phi$  で偏微分すれば

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \cos \Theta_{u\pm} &= \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \pm \frac{1}{2} \right) \sec^2 \left( \Theta_{u\pm} \pm \frac{\Phi}{2} \right) \left( \cos \Theta_{u\pm} - \frac{w}{2} \right) \\ &\quad + \tan \left( \Theta_{u\pm} \pm \frac{\Phi}{2} \right) \left( -\frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \sin \Theta_{u\pm} \right) \\ \Leftrightarrow \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \cos \Theta_{u\pm} &= \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \pm \frac{1}{2} \right) \sec^2 \left( \Theta_{u\pm} \pm \frac{\Phi}{2} \right) \left( \cos \Theta_{u\pm} - \frac{w}{2} \right) - \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \tan \left( \Theta_{u\pm} \pm \frac{\Phi}{2} \right) \sin \Theta_{u\pm} \end{aligned}$$

となり、 $\Phi = 0$  を代入すれば

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \cos(\Theta_{u\pm})_0 &= \left[ \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \pm \frac{1}{2} \right] \sec^2(\Theta_{u\pm})_0 \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \frac{w}{2} \right] \\ &\quad - \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \tan(\Theta_{u\pm})_0 \sin(\Theta_{u\pm})_0 \\ &= \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \sec^2(\Theta_{u\pm})_0 \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \frac{w}{2} \right] \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \sec^2(\Theta_{u\pm})_0 \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \frac{w}{2} \right] - \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \tan(\Theta_{u\pm})_0 \sin(\Theta_{u\pm})_0 \\ \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \sec^2(\Theta_{u\pm})_0 \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \frac{w}{2} \right] &+ \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \tan(\Theta_{u\pm})_0 \sin(\Theta_{u\pm})_0 \\ &= \pm \frac{1}{2} \sec^2(\Theta_{u\pm})_0 \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \frac{w}{2} \right] \\ \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \sec(\Theta_{u\pm})_0 + \frac{w}{2} \sec^2(\Theta_{u\pm})_0 + \tan(\Theta_{u\pm})_0 \sin(\Theta_{u\pm})_0 \right] \\ &= \pm \frac{1}{2} \sec^2(\Theta_{u\pm})_0 \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \frac{w}{2} \right] \\ \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 \frac{w}{2} \sec^2(\Theta_{u\pm})_0 &= \pm \frac{1}{2} \sec^2(\Theta_{u\pm})_0 \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \frac{w}{2} \right] \\ \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 &= \pm \frac{1}{w} \left[ \cos(\Theta_{u\pm})_0 - \frac{w}{2} \right] \end{aligned}$$

となる。また、 $\cos x = (1 + \tan^2 x)^{-1/2}$  の関係と、 $(\Theta_{u\pm})_0 = \arctan \frac{2s}{w}$  から、

$$\left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 = \pm \frac{1}{w} \left[ \left( 1 + \frac{4s^2}{w^2} \right)^{-1/2} - \frac{w}{2} \right] = \pm \left[ (w^2 + 4s^2)^{-1/2} - \frac{1}{2} \right]$$

と書ける。 $\Phi$  が十分に小さい値として、Taylor 展開 (Maclaurin 展開)

$$2\Theta_{u\pm} = 2(\Theta_{u\pm})_0 + 2\Phi \left( \frac{\partial \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi} \right)_0 + \Phi^2 \left( \frac{\partial^2 \Theta_{u\pm}}{\partial \Phi^2} \right)_0 + \dots$$

の1次の項までとれば,

$$2\Theta_{u\pm} \approx 2 \arctan \frac{2s}{w} \pm 2\Phi \left[ \left( w^2 + 4s^2 \right)^{-1/2} - \frac{1}{2} \right] = 2 \arctan \frac{2S}{W} \pm \Phi \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)$$

と近似できる。

また,  $S \ll W \ll R$  の関係が成立すれば,

$$2\Theta_{u\pm} \approx \pm \frac{2R\Phi}{W}$$

とも書ける。

たとえば, ゴニオメータ半径  $R = 150 \text{ mm}$ , 試料幅  $W = 20 \text{ mm}$ , 発散スリット開き角  $\Phi = 1.25^\circ$ , 試料変位  $S = +0.1 \text{ mm}$  のときに, 発散スリット開き角  $\Phi$  に関する一次展開による近似式からは

$$2\Theta_{u\pm} \approx \frac{360^\circ}{\pi} \arctan \frac{2 \times (0.1 \text{ mm})}{20 \text{ mm}} \pm 2 \times (1.25^\circ) \times \left[ \frac{150 \text{ mm}}{\sqrt{(20 \text{ mm})^2 + 4 \times (0.1 \text{ mm})^2}} - 0.5 \right]$$

$$= 1.15^\circ \pm 17.50^\circ$$

$$2\Theta_{u+} = 18.65^\circ$$

$$2\Theta_{u-} = -16.35^\circ$$

となる。

一方で,  $S \ll W \ll R$  を仮定した近似式からは,

$$2\Theta_{u\pm} \approx \pm \frac{2 \times (150 \text{ mm}) \times 1.25^\circ}{20 \text{ mm}} = \pm 18.75^\circ$$

となり, この場合には, 大きく値が変わるわけではない。

また, 方程式:

$$\frac{R \sin(2\Theta_{u\pm}/2) - S}{R \cos(2\Theta_{u\pm}/2) - W/2} - \tan \left( \frac{2\Theta_{u\pm}}{2} \pm \frac{\Phi}{2} \right) = 0$$

の厳密な解を, バイセクション法 bisection method (二分法) (補足 9.1.C) によって数値的に求めれば,

$$2\Theta_{u+} = 18.73^\circ$$

$$2\Theta_{u-} = -16.44^\circ$$

となり, やはり一次近似式を用いても, 大きなずれにはならないことがわかる。

$2\Theta_{u-} < 2\Theta < 2\Theta_{u+}$  のとき, 試料上流端での赤道面内ずれ角  $\phi_F$  は

$$\frac{R \sin \Theta - S}{R \cos \Theta - W/2} = \tan(\Theta - \phi_F)$$

$$\Rightarrow \phi_F = \Theta - \arctan \frac{R \sin \Theta - S}{R \cos \Theta - W/2}$$

となる。かりに発散スリットを通過したビームの強度が赤道面内ずれ角によらず一様であるとすれば, 試料上流端での赤道面内ずれ角  $\phi_F$  のときに試料にあたるビームの割合  $A(2\Theta; R, W, \Phi, S)$  は

$$A(2\Theta; R, W, \Phi, S) = \frac{\Phi/2 - \phi_F}{\Phi} = \frac{1}{2} - \frac{\phi_F}{\Phi} = \frac{1}{2} - \frac{1}{\Phi} \left( \Theta - \arctan \frac{R \sin \Theta - S}{R \cos \Theta - W/2} \right)$$

となるはずである。ただし、 $2\Theta \leq 2\Theta_{u-}$  のとき  $A(2\Theta; R, W, \Phi, S) = 0$ 、 $2\Theta_{u+} \leq 2\Theta$  のとき  $A(2\Theta; R, W, \Phi, S) = 1$  となる。

一次近似を使った場合には、

$$2\Theta \approx 2 \arctan \frac{2S}{W} + 2\phi_F \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)$$

$$2\Theta_{u\pm} \approx 2 \arctan \frac{2S}{W} \pm \Phi \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)$$

となるはずだから、

$$2\Theta_{u+} - 2\Theta \approx 2 \left( \frac{\Phi}{2} - \phi_F \right) \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)$$

となり、

$$A(2\Theta; R, W, \Phi, S) = \frac{1}{\Phi} \left( \frac{\Phi}{2} - \phi_F \right) \approx \frac{2\Theta_{u+} - 2\Theta}{2\Phi} \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)^{-1}$$

と対応づけられる。

試料が下方向に大きく変位した場合、試料の下流側の縁でビームのはみ出しがおこる。はみ出しが開始する上限の見かけ回折角度を  $2\Theta_{d+}$ 、またビームが試料から完全にはみだして、強度のまったく得られなくなる「見かけ回折角」を  $2\Theta_{d-}$  とする。

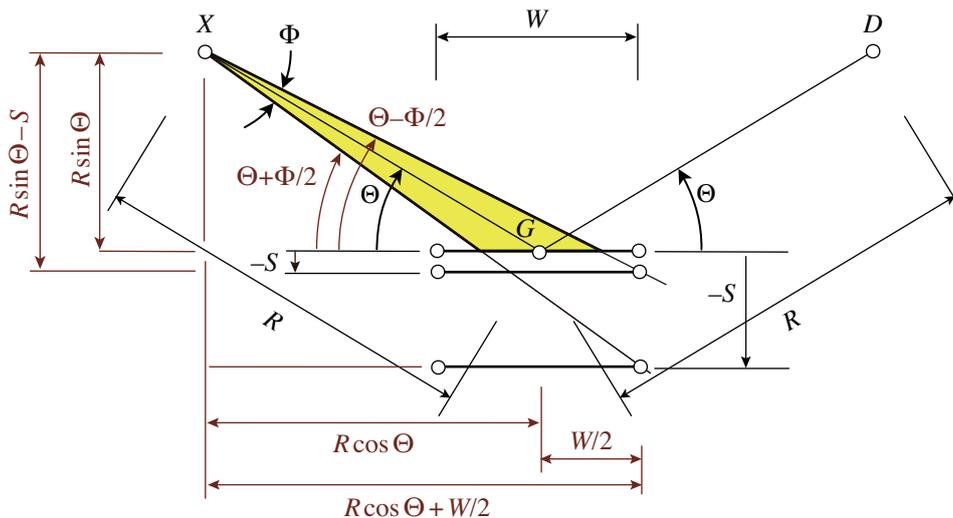


Fig. 9.1.B.2 下方向への試料変位  $-S$ 、見かけ回折角  $2\Theta$ 、発散スリット開き角  $\Phi$ 、ゴニオメーター半径  $R$ 、試料幅  $W$  の関係。

$2\Theta_{d\pm}$  とゴニオメーター半径  $R$ 、試料幅  $W$ 、試料変位  $S$  の間には、

$$\frac{R \sin \Theta_{d\pm} - S}{R \cos \Theta_{d\pm} + W/2} = \tan \left( \Theta_{d\pm} \mp \frac{\Phi}{2} \right)$$

の関係が成立し、

$$2\Theta_{d\pm} \approx -2 \arctan \frac{2S}{W} \pm \Phi \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)$$

と近似される。|S| ≈ 0 のときは

$$2\Theta_{d\pm} \approx \pm \frac{2R\Phi}{W}$$

である。また、 $2\Theta_{d-} < 2\Theta < 2\Theta_{d+}$  の範囲で試料下流端での赤道面内ずれ角  $\phi_F$  は

$$\frac{R \sin \Theta - S}{R \cos \Theta + W/2} = \tan (\Theta - \phi_F)$$

$$\Rightarrow \phi_F = \Theta - \arctan \frac{R \sin \Theta - S}{R \cos \Theta + W/2}$$

となる。発散スリットを通過したビームの強度が赤道面内ずれ角によらず一様であるとすれば、試料下流端での赤道面内ずれ角  $\phi_F$  のときに試料にあたるビームの割合は

$$A(2\Theta; R, W, \Phi, S) = \frac{\phi_F + \Phi/2}{\Phi} = \frac{\phi_F}{\Phi} + \frac{1}{2}$$

に等しくなるはずであり、強度係数は

$$A(2\Theta; R, W, \Phi, S) = \frac{\phi_F + \Phi/2}{\Phi} = \frac{\phi_F}{\Phi} + \frac{1}{2} = \frac{1}{\Phi} \left( \arctan \frac{R \sin \Theta - S}{R \cos \Theta + W/2} - \Theta \right) + \frac{1}{2}$$

となる。一次近似形式を用いる場合には

$$2\Theta \approx -2 \arctan \frac{2S}{W} + 2\phi_F \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)$$

$$2\Theta_{d\pm} \approx -2 \arctan \frac{2S}{W} \pm \Phi \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)$$

から

$$2\Theta - 2\Theta_{d-} \approx 2 \left( \phi_F + \frac{\Phi}{2} \right) \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)$$

となり、強度係数は

$$A(2\Theta; R, W, \Phi, S) = \frac{1}{\Phi} \left( \frac{\Phi}{2} + \phi_F \right) \approx \frac{2\Theta - 2\Theta_{d-}}{2\Phi} \left( \frac{2R}{\sqrt{W^2 + 4S^2}} - 1 \right)^{-1}$$

となる。

### (補足 9.1.C) バイセクション法 Bisection method

一変数の方程式を数値的に解くための方法で、二分法とも呼ばれる。コンピューターを使えるのであれば、はじめに知っておくべきテクニックと言えるだろう。

方程式が

$$f(x) = 0$$

と表されるとする。この方程式の解を含む範囲がわかっている  $x \in [x_L, x_U]$  であるとする。はじめに

$$y_L \leftarrow f(x_L)$$

$$y_U \leftarrow f(x_U)$$

$$s_L \leftarrow \text{sign}(y_L)$$

$$s_U \leftarrow \text{sign}(y_U)$$

とする。ただし、 $\text{sign}(x)$  は  $x$  の符号を返す関数とする。

$y_L$  と  $y_U$  が同符号 ( $s_L = s_U$ ) であれば、基本的にバイセクション法は使えないと考えて良い。。

$y_L$  と  $y_U$  が異符号 ( $s_L \neq s_U$ ) のとき、以下の計算・代入を繰り返す。

$$x_m \leftarrow \frac{x_L + x_U}{2}$$

$$y_m \leftarrow f(x_m)$$

$$s_m \leftarrow \text{sign}(y_m)$$

$$\begin{cases} x_L \leftarrow x_m & \text{for } s_L = s_m \\ x_U \leftarrow x_m & \text{for } s_U = s_m \end{cases}$$

範囲  $[x_L, x_U]$  が十分に狭くなったら繰り返しを終了する。

## 参考文献 9.1

McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E. Louër, D & Scardi, P. (1999). “Rietveld Refinement Guidelines,” *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 36–50. [doi: [10.1107/S0021889898009856](https://doi.org/10.1107/S0021889898009856)]