

粉末 X 線回折パターンからの  $K\alpha_2$  線と装置収差の影響の除去

井田 隆・虎谷秀穂

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-19

Elimination of  $K\alpha_2$  Lines and Effects of Instrumental Aberrations  
from Powder X-ray Diffraction Pattern

Takashi IDA and Hideo TORAYA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

Experimental peak profiles measured with a conventional powder X-ray diffractometer are approximated by convolutions of the intrinsic diffraction profiles with various kinds of aberrations of the instruments. A new method to remove the effects of the aberrations from the experimental data has been developed. The method is based on the deconvolution by Fourier method combined with scale transformation and interpolation of data. The effects of axial divergence, flat specimen, sample transparency and spectroscopic profile of the source X-ray are eliminated from the entire diffraction pattern in three-step operations. The peak profiles in the deconvoluted data are well modeled by symmetrical functions. The errors in the deconvoluted data propagated from the statistical errors in the source data are also discussed.

## 1. はじめに

結晶性の良い試料の粉末回折ピークは、かなり鋭いものである。しかし、回折強度曲線を描いたグラフの横軸を拡大して見れば、個々のピークは有限の幅を持っており、また回折角に応じて独特の形状（プロファイル）を示していることに気がつく。

ふつうの粉末回折計では  $\text{CuK}\alpha$  輻射を X 線源として用いることが多いので、ピーク形状の特徴として最も目立つのは、それぞれの回折ピークが  $K\alpha_1$  と  $K\alpha_2$  の二重線からなっていることだろう。結晶分光器を使って  $K\alpha_1$  線のみを取り出したり、あるいは  $K\beta$  線を使えば単一のピークからなる形状が得られるが、そのような測定は、強度を犠牲にしても良いような特殊な目的に限られる。今までに、実測の  $K\alpha$  二重線から余計な  $K\alpha_2$  線を除去するための多くの方法が提案されてきた (Rachinger, 1948; Stokes, 1948; Keating, 1959; Gangulee, 1970; Ladell *et al.*, 1975)。

このうち Keating (1959) による方法は、ある種の級数展開に基づいたものである。この方法は全回折パター

ンをワンステップで解析することができ、一見すると便利のようにも思われる。しかし、少し詳しく吟味すれば、これはかなり極端なモデル化に基づいているので、適用できる対象が限られており、精密なデータ解析の目的で用いることには無理があることがわかる。

Stokes (1948) の方法は、フーリエ変換を利用した装置関数の「逆畳み込み」(デコンボリューション) という数値計算手法を用いるもので、 $K\alpha_2$  線を除去するだけでなく、装置の影響によるピークの広がりも同時に除去できるという点で注目に値する。しかし Stokes の方法は原理的に回折パターンの一部を区分的に解析する場合にしか適用できず、一つ一つの回折ピークを別々に処理する必要があるという点で扱いにくい場合も多い。Stokes は「よく焼きなまされて歪みが少なく結晶粒が十分に成長した試料」について粉末回折測定を行い、この結果得られるピーク形状を装置関数として代用した。この手法は、ある意味で安全で確実な面もあるが、装置関数として代用できるようなピーク形状が現実には得られるかどうかは、理論的にも技術的にも悩ましい問題を含んでいる。

そこで筆者らは、粉末回折パターンから  $K\alpha_2$  線を除去するとともに、装置の主要な光学的な収差を自動的に補正する新しい方法を独自に開発することを試みた (Ida & Toraya, 2002)。この方法は、基本的にはフーリエ法による装置関数のデコンボリューションという Stokes の手法を発展させたものであるが、適切な非線形スケール変換を用いることによって広い角度範囲にわたる回折データを同時に処理することを実現する。装置関数としては「粉末回折計の光学部品の幾何学的な配置と形状」が粉末回折ピーク形状に及ぼす効果を数学的にモデル化したものを用いるので、Stokes の方法と比較して数値的な安定性が高く、技術的にはむしろ計算が容易な面もある。この新しい方法は、従来の方法と比較して理論的な基盤が明確であるという好ましい性格も持っている。全回折パターンの同時処理は必然的にやや規模の大きい計算となるが、データ補間と高速フーリエ変換アルゴリズムを用いることで、典型的な測定データの場合にはパーソナルコンピュータを用いても十分に短い時間で計算が完了する。

また、Keating や Stokes の方法を含む従来のデータ解析法には、「処理後のデータが含む誤差」についての明確な議論が伴っていなかった。このことは、統計的な手法に基づいた現代的なデータ解析の立場からは満足がいくものとは言えない。われわれは、新しい解析方法を開発するのと同時に、フーリエ法を用いたデータ処理を通じて測定誤差がどのように伝播するかを理論的に明らかにし、さらに、これをモデル化した結果としての実用的な誤差の指標を提案する。この指標を用いれば、処理後のデータが含んでいる誤差を近似的に表現することができるので、引き続いて最小二乗最適化法に基づいたリートベルト法や精密プロファイルフィッティングなどの解析を実施する際に、「データへの適切な重みづけ」をすることができる。この結果、条件付きの確率を最大化するという意味で「最も尤もらしい」構造パラメータの値が得られるとともに、推定されたパラメータの値が含む誤差も正しく評価することができる。

ところで、粉末回折のピーク位置が正確に求めれば、ブラッグの法則  $\lambda = 2d \sin\theta$  から面間隔  $d$  が求められ、さらに複数の  $d$  値の組から格子定数を求めることができる。しかし、現実の回折計は光学的な収差をともなっているため、精密な格子定数を求めるためには収差にともなう系統的な誤差を補正することが必要になる。系統誤差を補正するためには、あらかじめ正確な格子定数のわかっている標準試料のピーク位置を測定することが伝統的な方法であった。ただし、目的の試料と標準試料を別々に測定する方法 (外部標準法) では、異なる測定でのわずかな条件のずれを補正することが難しい。目的の試料の粉末を標準試料の粉末と均一に混合する方法 (内部標準法) を用いればより正確な結果が得られるが、粉末回折測定に使った試料を他の目的で使えなくなってしまう。精度の高い格子定数が保証されるような標準試料

粉末は高価 (たとえば 10g で数万円くらい) であるし、目的の試料そのものが貴重で他の試料を混合したくない場合も多い。

これに対して、われわれの新しい方法では、与えられた装置パラメータから装置の収差によるピークシフトが自動的に補正される。したがって、原理的には標準試料をいっさい使わなくても精密に格子定数を決定することが実現できるので、実用的にも極めて便利である。もちろん、装置パラメータを実験的に評価するために標準試料の測定結果を利用することもできる。この場合でも、装置の光学部品の幾何学的な配置を変更しない限り装置パラメータを定数として扱うことができるので、従来の方法と比較して有利である。

## 2. 理論的な枠組み

### 2.1. デコンボリューション

二つの関数  $f(x)$  と  $w(x)$  に対して、

$$g(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)w(y)dy$$

で定義される関数  $g(x)$  のことを  $f(x)$  と  $w(x)$  の「畳み込み」あるいはコンボリューションと呼ぶ。また、それぞれの関数のフーリエ変換を

$$F(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\exp[2\pi i k x] dx$$

$$W(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w(x)\exp[2\pi i k x] dx$$

$$G(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} g(x)\exp[2\pi i k x] dx$$

と定義すれば、

$$G(k) = F(k) W(k)$$

の関係がある。この関係のことを「畳み込み定理」と呼ぶ。また、フーリエ変換と元の関数の間には

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k)\exp[-2\pi i k x] dk$$

の関係も成り立つ。この式にしたがって、フーリエ変換された関数から元の関数に戻すことができる。この変換のことは「逆フーリエ変換」と呼ばれる。

実測のデータ  $g(x)$  が、装置の影響を受ける前の仮想的なデータ  $f(x)$  と、現実の装置の影響を表す関数 (装置関数)  $w(x)$  との畳み込みで表されるとする。このとき、 $g(x)$  と  $w(x)$  とから、 $f(x)$  を求めることができる。つまり、実測のデータ  $g(x)$  のフーリエ変換  $G(k)$  を装置関数  $w(x)$  のフーリエ変換  $W(k)$  で割ってやれば  $F(k)$  が求められ、 $F(k)$  にさらに逆フーリエ変換を施せば  $f(x)$  が求められる。一般的にはこの一連の操作のことを「逆畳み込み」あるいはデコンボリューションと呼ぶ。

フーリエ変換と逆フーリエ変換は一見複雑な計算のようにも見えるが、いずれもコンピュータを使って高速に計算できる巧妙な計算アルゴリズム (高速フーリエ変換)

が知られている (Press *et al.*, 1986)。高速フーリエ変換アルゴリズムを利用すれば、かなり大規模なデータでも短時間のうちに処理することができる。

## 2.2. 畳み込みとしてのピークプロファイル

粉末回折ピークの形状が、入射X線の分光分布や種々の装置関数と「多結晶試料の本質的な回折形状」との畳み込みであるということは広く認められている (Ladell *et al.*, 1959)。Cu K $\alpha$  特性X線を用いた場合には回折ピークがK $\alpha_1$ とK $\alpha_2$ の二重線となるが、これも「仮想的な単色X線によるピーク形状」と「分光分布形状関数」との畳み込みとして表現される。

しかし、逆説的に「粉末回折図形は畳み込みとして表現できない」と言うこともできる。確かにひとつひとつの回折ピークをとれば、局所的には「実測のピーク形状は試料の本質的な回折形状と装置関数の畳み込みである」と言える。しかし、もっと広い範囲で見れば、粉末回折計の装置関数の形状は、ピーク位置によって確実に変化する。たとえば回折角が低いピークほど、装置の収差の影響によって低角側へ長い裾を引いた形状になるということは良く知られていることである。装置関数の形状が変化するを前提とするならば、「実測のピーク形状が装置関数との畳み込みにより表現される」ということ自体には、あまり意味がないということになってしまう。

従来考え方は、暗黙の内に「装置関数の形状は変化するとしてもゆるやかにしか変化しない」ということを前提としている。つまり、「局所的には装置関数の形状は一定である」とみなすわけである。われわれは、装置関数の形状が回折角に応じてどのように変化するかがわかっている場合に、これをどのように利用したら良いかということについて、もう一歩踏み込んで考えることにする。

## 2.3. スケール変換

回折角  $2\theta$  による装置関数の形状の変化が、回折角に依存する線幅パラメータ  $\gamma(2\theta)$  のみで特徴付けられる場合には、横軸のスケールを変換することによって一定の形状を持った装置関数の形式を導くことができる。

$2\theta$ -スケールの装置関数  $\omega(\Delta 2\theta)$  の線幅のみが回折角に依存する場合、

$$\omega(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{1}{\beta \gamma(2\theta)} u\left(\frac{\Delta 2\theta}{\beta \gamma(2\theta)}\right) \quad (1)$$

と書ける。ここで、 $\beta$  は回折角に依存しない任意の定数である。

さて、この装置関数に対して、線幅パラメータの逆数の原始関数、つまり

$$G(2\theta) \equiv \int \frac{d(2\theta)}{\gamma(2\theta)} \quad (2)$$

で定義される関数  $G(x)$  を用いたスケール変換：

$$x \leftarrow G(2\theta)$$

によって横軸のスケールを  $2\theta$  から  $x$  に変換すれば、式(1)と

$$\frac{\Delta x}{\Delta(2\theta)} = \frac{1}{\gamma(2\theta)} \quad (3)$$

から、

$$\omega(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{1}{\beta \gamma(2\theta)} u\left(\frac{\Delta x}{\beta}\right) \quad (4)$$

の関係が導かれる。このときに、データの縦軸を  $\gamma(2\theta)$  倍したものを新しく  $\eta$  で表すことにすれば、横軸  $x$ 、縦軸  $\eta$  で表される図形は、一定の形状の装置関数  $\frac{1}{\beta} u\left(\frac{\Delta x}{\beta}\right)$  が畳み込まれたものと同様である。

実際に、特性X線分光プロファイルと平板試料効果、試料透過性効果を表す装置関数の形状変化は、回折角によって変化する線幅パラメータのみによって特徴付けられることが既にわかっている (Ida & Kimura, 1999a, 1999b)。そこで、これらの効果の影響を取り除くためには、それぞれの線幅パラメータの角度依存性に対応したスケール変換を利用すればよい。つまり、元のデータに対して、「スケール変換→デコンボリューション→逆スケール変換」という一連の操作を、繰り返し施せばよいという、おおまかな道筋をつけることができる。

## 2.4. データの補間

高速フーリエ変換は極めて強力な数値計算手法であるが、データが等間隔でなおかつ標本点の総数が2のべき乗で表されなければならないという制約を持っている。粉末回折データはふつう  $2\theta$  のスケールで等間隔のデータであるが、前節のスケール変換をほどこした後はもはや等間隔にはなっていない。したがって、高速フーリエ変換アルゴリズムを利用するためには、ちょっとした工夫が必要になる。

不等間隔のデータに対して高速フーリエ変換を適用するためには、とびとびのデータの間を滑らかな曲線で結んで(データの補間)、あらためて等間隔に刻んだデータを取り出してやれば良い。データを補間するためのアルゴリズムは数値解析の分野では詳しく調べられており、このうち数学的に「もっとも滑らかな」区分3次関数で補間するものは3次スプライン補間と呼ばれ、広い目的で使われている (Press *et al.*, 1986)。

ここで問題になるのは、データを補間した時に元のデータが含んでいる誤差をどのように考慮したらよいかということである。直観的には補間によってデータを水増しした場合には、それぞれのデータ値の信頼性が低下することになるだろう。より正確には、データの刻みの間隔が十分に小さければ、補間して局所的なデータ密度が  $n$  倍になったときに、誤差が  $n^{-1/2}$  倍になったものと同様であるとみなすことができる。スケール変換に応じてデータ間隔がどのように変化するかを導くことは困難

ではない。さらにデコンボリューションによって誤差がどのように伝播するかが明らかになれば、実験誤差を正しく取り入れた解析を実現することができる。

## 2.5. デコンボリューションによる誤差の伝播

実験データ  $\{y_n\}$  の含む誤差  $\{\sigma_n\}$  がデコンボリューションによってどのように変換後のデータ  $\{z_n\}$  に伝播するかという問題はやや複雑であるが、以下のように導くことができる (Ida & Toraya, 2002)。

装置関数が離散形式  $\{w_n\}$  で表されるとき、畳み込みの関係は

$$y_n = \sum_{m=0}^{N-1} z_{n-m} w_m \quad (5)$$

と書けるが、装置関数の離散フーリエ変換：

$$W_k = \sum_{n=0}^{N-1} w_n \exp[2\pi i k n / N] \quad (6)$$

と、その逆数の離散逆フーリエ変換：

$$w_n^{(-1)} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \frac{\exp[-2\pi i k n / N]}{W_k} \quad (7)$$

で「逆装置関数」 $\{w_n^{(-1)}\}$  を定義すれば、 $\{z_n\}$  は  $\{y_n\}$  と  $\{w_n^{(-1)}\}$  の畳み込み

$$z_n = \sum_{m=0}^{N-1} y_{n-m} w_m^{(-1)} \quad (8)$$

として表すことができる。

そこで、 $\{z_n\}$  の共分散行列の各要素を  $S_{mn}$  ( $m, n=0, \dots, N-1$ ) と書けば、

$$S_{mn} = \sum_{l=0}^{N-1} \sigma_l^2 w_{l-m}^{(-1)} w_{l-n}^{(-1)} \quad (9)$$

という関係がただちに導かれる。この式から、「デコンボリューション後のデータが伴う共分散行列の非対角要素」は一般的にはゼロでない値を持つことがわかる。共分散行列の非対角要素が値を持つ場合には、最尤推定法としての最小二乗法は

$$\chi^2 = \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{n=0}^{N-1} [z_m - f(x_m)] T_{mn} [z_n - f(x_n)] \quad (10)$$

を最小化する問題とみなされる。ただし、ここで  $f(x)$  はモデル関数であり、 $T_{mn}$  は共分散行列の逆行列 (重み行列) の行列要素である。 $T_{mn}$  は元のデータの誤差  $\{\sigma_n\}$  と以下の式によって関係付けられる。

$$T_{mn} = \sum_{l=0}^{N-1} \sigma_l^2 w_{l-m} w_{l-n} \quad (11)$$

式(10)と(11)とを用いれば、デコンボリュート後のデータについても実験誤差を正しく考慮に入れて最小二乗フィッティングによるパラメータ推定を実現することができる。

一般的な最小二乗法のライブラリプログラムは、重み行列の非対角要素が値を持つ場合には対応していないし、標本点が多いときにすべての行列要素を計算に取り入れるためには膨大なメモリ空間と計算量が必要になる。しかし、重み行列の非対角要素が無視できれば、対角要素の平方根の逆数を誤差の指標とみなすことが可能であり、通常の最小二乗法を適用することができる。

重み行列の対角要素を  $\{\delta_n^{-2}\}$  と定義すれば、

$$\delta_n^{-2} = \sum_{l=0}^{N-1} \sigma_l^2 w_{l-n}^2 \quad (12)$$

であるから、 $\{\delta_n^{-2}\}$  は元のデータが伴う分散の逆数と装置関数の二乗との「相互相関」と呼ばれるものに等しい。したがって、データの分散の逆数と装置関数の二乗のフーリエ変換をそれぞれ  $\{V_k^{(-1)}\}$ 、 $\{W_k^{(2)}\}$  と書くことにすれば、離散相関定理によって

$$\delta_n^{-2} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} V_k^{(-1)} (W_k^{(2)})^* \exp[-2\pi i k n / N] \quad (13)$$

となる。ただし、ここで  $(W_k^{(2)})^*$  は  $W_k^{(2)}$  の複素共役を意味する。

## 2.6. 軸発散効果

軸発散効果の装置関数は以下の式で表される (Ida, 1998)。

$$\omega_A(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{2}{\pi \psi^2} \exp\left[\left(t - \frac{1}{t}\right) \frac{\Delta 2\theta}{\psi^2}\right] K_0\left(\left(t + \frac{1}{t}\right) \frac{\Delta 2\theta}{\psi^2}\right) \quad (14)$$

$$\Psi_A = 2(\ln 2)^{1/2} \psi \quad (15)$$

ここで  $t = \tan \theta$  であり、 $\Psi_A$  は軸発散の半値全幅、 $K_0(x)$  は第 2 種変形ベッセル関数である。この関数は図 1 (a) に示すように回折角により複雑に形状が変化し、式(1)で表されるような単純な形式になっていない。

しかし、幸運なことにこの関数は以下の 2 つの関数：

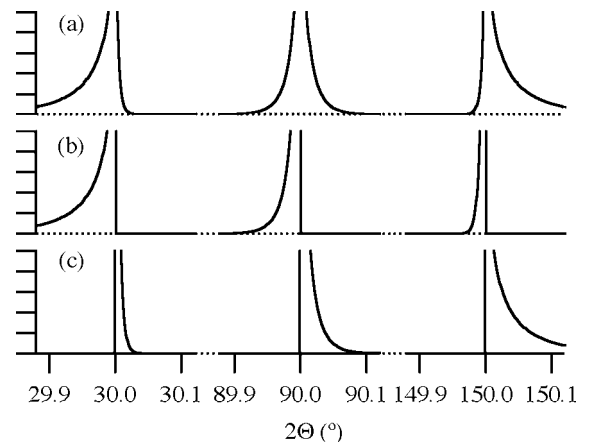


図 1 (a) 軸発散収差関数  $\omega_A(\Delta 2\theta)$  と (b) 低角側成分関数  $\omega_{A-}(\Delta 2\theta)$ 、(c) 高角側成分関数  $\omega_{A+}(\Delta 2\theta)$ 。

$$\omega_{A-}(\Delta 2\theta) = \frac{2t}{\sqrt{\pi}\psi^2} \sqrt{-\frac{\psi^2}{2t\Delta 2\theta}} \exp\left[\frac{2t\Delta 2\theta}{\psi^2}\right] \quad (16)$$

for  $\Delta 2\theta < 0$

$$\omega_{A+}(\Delta 2\theta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}\psi^2} \sqrt{\frac{t\psi^2}{2\Delta 2\theta}} \exp\left[\frac{2\Delta 2\theta}{t\psi^2}\right] \quad (17)$$

for  $\Delta 2\theta > 0$

の畳み込みと厳密に等価である。つまり、

$$\omega_A(\Delta 2\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega_{A-}(\Delta 2\theta - y) \omega_{A+}(y) dy \quad (18)$$

と書ける。関数  $\omega_{A-}(\Delta 2\theta)$  と  $\omega_{A+}(\Delta 2\theta)$  の形状を図 1(b), (c) に示した。これらの関数は、それぞれ軸発散収差関数の低角側成分と高角側成分とみなすことができる。関数  $\omega_{A-}(\Delta 2\theta)$  と  $\omega_{A+}(\Delta 2\theta)$  はいずれも式(1)と同じ構造を持ち、回折角によって線幅パラメータのみが変化する関数になっている。

軸発散効果の低角側成分  $\omega_{A-}(\Delta 2\theta)$  の線幅は

$$\gamma_1(2\theta) = \frac{2}{\tan\theta} \quad (19)$$

に比例するから、変数変換として、

$$G_1(2\theta) = \int \tan\theta d\theta = -\ln(\cos\theta) \quad (20)$$

をほどこせば、形状が横軸に依存しない関数になる。同様に、軸発散効果の高角側成分  $\omega_{A+}(\Delta 2\theta)$  の線幅は

$$\gamma_2(2\theta) = 2\tan\theta \quad (21)$$

に比例するので、変数変換として、

$$G_2(2\theta) = \int \frac{d\theta}{\tan\theta} = \ln(\sin\theta) \quad (22)$$

をほどこせば、形状が横軸に依存しなくなる。

そこで、軸発散効果の影響を一段階で除去することはできないが、二段階にわけて「スケール変換→デコンボリューション→逆スケール変換」をほどこせば全回折角範囲にわたって完全に除去できることになる。

## 2.7. 平板試料と分光プロファイル、試料透過性の効果

平板試料効果を表す装置関数は

$$\omega_F(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{1}{2\beta_F \gamma_1(2\theta)} \left[ -\frac{\Delta 2\theta}{\beta_F \gamma_1(2\theta)} \right]^{1/2} \quad (23)$$

for  $-\beta_F < \Delta 2\theta < 0$

と書ける (Ida & Kimura, 1999a)。ただし、面内発散角  $\Phi_F$  に対して  $\beta_F \equiv \Phi_F^2/4$  と定義する。ここで  $\gamma_1(2\theta)$  は式(19)で定義されているものと同一のものである。したがって軸発散効果の低角側成分と同じように式(20)の変数変換によって横軸に依存しない形状になる。

X線源の分光プロファイルの効果は

$$\omega_X(\Delta 2\theta; 2\theta) = (1-\rho)\delta(\Delta 2\theta) + \rho f_L(\Delta 2\theta - 2\theta_2 + 2\theta_1; w_2 - w_1) \quad (24)$$

$$f_L(x; w) = \frac{1}{\pi w} \left[ 1 + \left( \frac{x}{w} \right)^2 \right]^{-1} \quad (25)$$

と書ける。ここで  $\delta(x)$  はデルタ関数で、 $\rho$  は  $K\alpha_2$  ピークの強度の割合を表すパラメータであり、 $2\theta_1$  と  $w_1$  はそれぞれ  $K\alpha_1$  線のピーク位置と線幅である。ブラッグの法則  $\lambda = 2d \sin \theta$  から、

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{1}{2 \tan \theta} \quad (26)$$

であるから、軸発散効果の高角側成分と同様に、式(22)のスケール変換をほどこせば、分光プロファイルの効果も横軸に依存しない形になる。

最後に、試料のX線に対する透過性によって引き起こされる収差は、試料が十分に厚い場合には、

$$\omega_T(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{1}{\gamma_T} \exp\left[\frac{\Delta 2\theta}{\gamma_T}\right] \quad (27)$$

for  $\Delta 2\theta < 0$

という装置関数で表される (Ida & Kimura, 1999b)。ここで、線吸収係数  $\mu$  とゴニオメータ半径  $R$  に対して、

$$\gamma_T = \frac{\sin 2\theta}{2\mu R} \quad (28)$$

である。したがって、試料の透過性の効果を除去するためには、

$$G_3(2\theta) = \int \frac{d\theta}{\sin 2\theta} = -\ln \frac{1 + \cos 2\theta}{1 - \cos 2\theta} \quad (29)$$

という関数で表されるスケール変換をほどこしてやればよい。

## 3. 実験データの解析

この節では Si の標準試料 (NIST SRM640b) について実際に測定された粉末回折パターンから、 $K\alpha_2$  線と軸発散効果、平板試料効果、試料の透過性の効果をデコンボリューションにより除去した結果を示す。これらの装置関数をデコンボリュートすると、低角部分のピーク形状は主に粉末回折計の受光スリットの幅で決まり、高角部分のピーク形状は  $K\alpha_1$  の分光形状で決まることになるはずである。原理的には受光スリットの幅の効果も  $K\alpha_1$  の分光形状もデコンボリュートできるが、これらをデコンボリュートすると結果は幅が無限小のデルタ関数に近くなり、有限の間隔を持ったデータで表現することが困難になると思われる。

### 3.1. 実験

Si 標準粉末試料を深さ 0.549(7) mm のガラス製試料ホルダに充填率 46.8(6) % で詰めた。Cu  $K\alpha$  X線の侵入深さは 0.140(2) mm と計算され、試料の厚さに比べて十分に短い。

粉末回折パターンの測定は伝統的なデザインの粉末X線回折計 (リガク RAD2C) を用いて行った。回折計の

ゴニオメータ半径は  $R=250\text{mm}$  であり、回折側に彎曲グラフィートモノクロメータが取り付けられている。Cu  $K\alpha$  封入管を X 線源として用いて、管電圧 40kV、管電流 30mA で使用した。発散/散乱スリットにより制限される面内発散角は  $\Phi_F=1^\circ$  であり、軸発散は対称的に配置された一対のソーラスリットで  $\Phi_A=2.5^\circ$  に制限される。受光スリットとしては 0.15mm 幅のものを用いた。

回折角範囲  $20^\circ < 2\theta < 150^\circ$  にわたって、 $0.02^\circ$  ステップで測定されたすべてのデータを解析に用いた。

### 3.2. 計算

計算はパーソナルコンピュータ (Apple, iBook, PowerPC G3 500MHz) で、汎用データ解析ソフトウェア (WaveMetrics, Igor Pro) を用いて行った。ソフトウェアに標準で搭載されている 3 次スプライン補間と高速フーリエ変換の機能を利用した。

- (1)  $\ln(\sin \theta)$  - スケールによる  $K\alpha_2$  と軸発散効果高角成分の除去、
- (2)  $-\ln(\cos \theta)$  - スケールによる軸発散効果低角成分と平板試料効果の除去、
- (3)  $-\ln[(1+\cos 2\theta)/(1-\cos 2\theta)]$  - スケールによる試料の透過性の効果の除去

の 3 ステップに分けてデコンボリューションを実行した。

元のデータは 6751 点の標本点を持つが、補間によって計算の途中ではこれより多い標本点が作成される。ス

テップ(1), (2)では 65536 点、ステップ(3)では 16384 点の一時データが作成された。

高速フーリエ変換アルゴリズムを利用することにより、計算はかなり高速に実行される。Igor Pro のマクロ言語で書かれてコンパイルされたプログラムを用いて、全データに対するすべてのデコンボリューションと誤差評価の計算は 20 秒以内に完了した。

### 3.3. デコンボリューションの結果

装置関数のデコンボリューションの各段階で、Si の 111, 422, 533- 反射ピークの形状がどのように変化するかを図 2 に示す。

$K\alpha_2$  と軸発散効果高角側成分がデコンボリュートされる最初のステップでは、すべての反射ピークで  $K\alpha_2$  線が確かに除去されており、さらに 533- 反射では軸発散効果による高角側の裾が取り除かれていることがわかる。

軸発散効果低角側成分と平板試料効果がデコンボリュートされる 2 番目のステップでは、111- 反射の低角側の裾が取り除かれるとともに、低角側へのピーク位置のずれが補正されている。

試料の透過性の効果がデコンボリュートされる 3 番目のステップの効果はあまり目立たないが、422- 反射では低角側の裾がやや弱められ、ピークシフト補正の効果が現れていることがわかる。

結果として、Si (NIST SRM640b) 粉末の実測の回折データから装置関数をデコンボリュートして得られる回

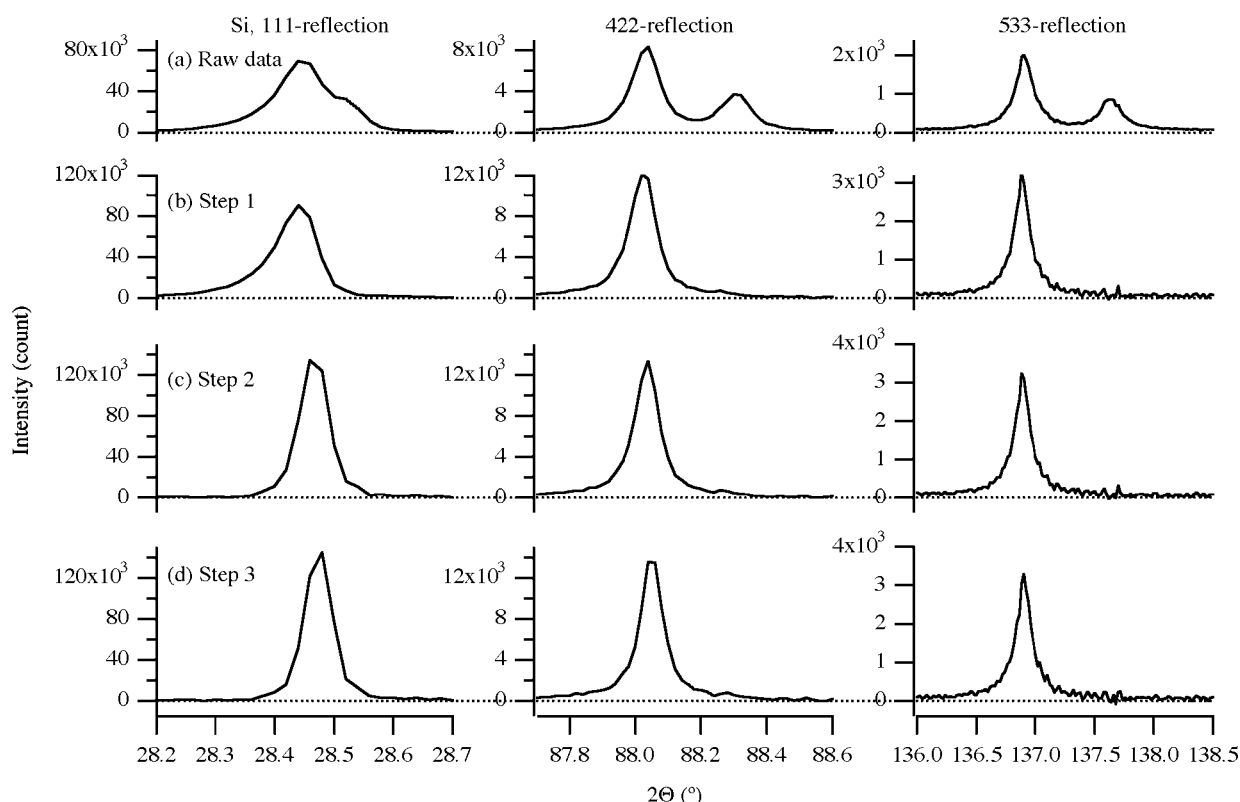


図 2 デコンボリューションの各ステップにおけるピーク形状の変化。(a) 生データ、(b) 軸発散収差の高角側成分と  $K\alpha_2$  線を除去した結果、さらに (c) 軸発散収差の低角側成分と平板試料効果を除去した結果、(d) 試料の透過性による収差を除去した結果を示す。

折ピークの形状は、左右対称で幅が細い単一のピークとなった。

また、このデータ処理にともなう誤差の伝播が近似的に評価される。詳しくは原著論文 (Ida & Toraya, 2002) を参考にさせていただきたいが、この方法によって導かれた誤差の指標は引き続きプロファイルフィッティング解析のための重み付けとして妥当であるという結果が得られている。

#### 4. 結 論

スケール変換とデータの補間、高速フーリエ変換を組み合わせた新しい方法により、伝統的なデザインの粉末回折計で測定されたデータから、装置の主要な収差の影響を効果的に取り除くことができる。デコンボリュート後のデータのともなう誤差は、元のデータに含まれる誤差の二乗の逆数と装置関数の二乗との相互相関の平方根の逆数で近似される。装置関数をデコンボリュートした粉末回折ピークの形状は結晶性の良い試料であれば左右対称な単純な関数であらわされるので、引き続きリートベルト精密化やプロファイル解析のプログラミングが容易になるとともに計算が高速になる。一方、結晶性の悪い試料では、結晶学的な不完全性に基づく本質的な回折ピーク形状が抽出されることになるので、有限サイズ効果や転位、積層欠陥などによるピークの拡がりの効果を

高感度に検出できることが期待される。

#### 参考文献

- Gangulee, A. (1970). *J. Appl. Cryst.*, **3**, 272-277.  
Ida, T. (1998). *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 2268-2272.  
Ida, T. & Kimura, K. (1999a). *J. Appl. Cryst.*, **32**, 634-640.  
Ida, T. & Kimura, K. (1999b). *J. Appl. Cryst.*, **32**, 982-991.  
Ida, T. & Toraya, H. (2002). *J. Appl. Cryst.*, **35**, 58-68.  
Keating, D. T. (1959). *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, 725-727.  
Ladell, J., Parrish, W. & Taylor, J. (1959). *Acta Cryst.*, **12**, 561-567.  
Ladell, J., Zagofsky, A. & Pearlman, S. (1975). *J. Appl. Cryst.*, **8**, 499-506.  
Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. & Vetterling, W. T. (1986). *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press.  
Rachinger, W. A. (1948). *J. Sci. Instrum.*, **25**, 254-255.  
Stokes, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc.*, **61**, 382-391.