# 一次元ストリップ型X線検出器の連続走査積算測定における赤道収差

井田　隆

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

# Equatorial Aberration for Continuous-Scan Integration with One-Dimensional Strip X-ray Detector

Takashi Ida

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Exact and approximate mathematical expressions about equatorial aberration for continuous-scan integration with strip-type X-ray detector are presented. The validity of the formulas is tested by numerical calculations and analysis of experimental data.

**Keywords:** Si strip detector, Bragg-Brentano geometry, convolution, powder diffraction

## 1. はじめに

現在でも実験室の粉末X線回折測定装置では、X線検出器としてシンチレーション検出器の用いられる例は少なくないと思われるが、シリコン・ストリップ検出器と呼ばれる一次元半導体X線検出器の利用は急速に拡大している。現時点で装置メーカーから出荷される粉末X線回折装置の概ね 95% 以上に一次元半導体X線検出器または二次元半導体X線検出器が組み込まれると聞く。

シリコン・ストリップ型X線検出器（SSXD）は、幅 50–100 $\mu$m，長さ 10–20 mm 程度の細長い PIN フォトダイオードをストライプ状に配列させた構造を持つ。Fig. 1 に検出素子構成の模式図を示す。N 型半導体領域にプラス、P 型半導体領域にマイナスの電圧（逆バイアス）をかけることにより、荷電担体の枯渇した空乏層が形成され、ここにX線が照射したときに発生する電子・空孔の移動により生じる光電流がパルス信号として検出される。

個々のストリップ素子に集積化された増幅回路・波形整形回路・パルス高弁別回路・計数回路が接続され、それぞれのストリップが「受光スリットとシンチレーション検出器を組み合わせた検出システム」と同等の機能を持つ。

ただし、従来から一次元位置敏感型検出器（linear position sensitive detector; LPSD）と呼ばれるタイプのX線検出器は存在していた。これはガスを満たした電離箱に高い電圧をかけ、X線が照射されてイオン化した分子によって生じる放電電流を、入射方向と垂直な方向に離して配置した二つの電極で捕捉し、二つの信号強度の比較から、放電の発生位置を特定する機能を持つものである。また、ブラッグ・ブレンターノ型粉末回折装置に LPSD を設置して用いた場合に、どのような収差が現れるかについて、既に Cheary & Coelho（1994）と Słowik & Zięba（2001）が報告している［1, 2］。この時点では、LPSD はステップ走査で利用することが前提とされていた。

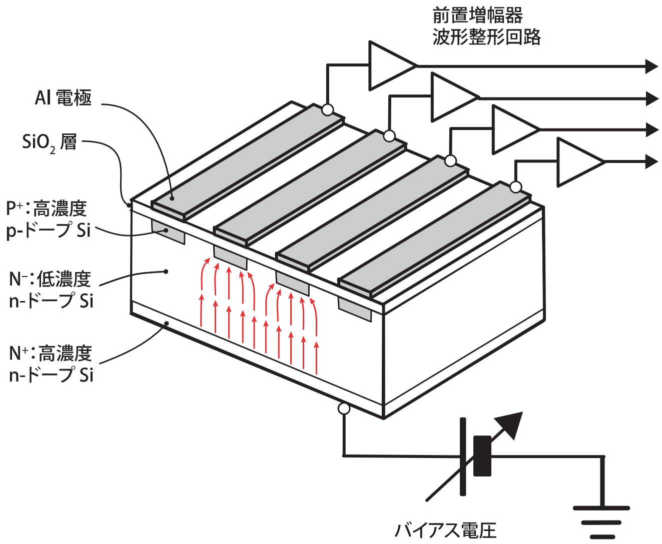


**Fig. 1**　シリコン・ストリップ検出器の構造

シリコン・ストリップ検出器は、位置敏感型ガス封入比例計数器の代わりに使えるだけでなく、X線光子の捕捉率が高く、応答速度も速い。実験室で粉末X線回折測定に用いられる場合、通常は主に迅速性が重視され、ステップ走査（断続回転駆動）ではなく、連続走査（連続

回転駆動）が行われる。このとき、検出器の中心に位置するストリップの角度が、試料面での入射視射角の2倍になるようにゴニオメーターが駆動される。中心からずれた位置にあるストリップが検出したX線の強度は、検出器角度とストリップの位置から見積もられる適切な回折角に割り当てられる強度として積算される。この記事では、このような駆動・データ収集のしかたを、一次元検出器を用いた連続走査積算 continuous scan integration と呼ぶことにする。ただし、初めてこのデータ収集法を実用化した装置メーカーである Malvern Panalytical 社は同じことを実時間多重ストリップ法 real-time multiple strip technology（RTMS）と呼び、リガク社は時間遅延積算 time delay integration（TDI）と呼ぶ。

Cheary & Coelho［1］と Słowik, & Zięba［2］は、一次元X線検出器の連続走査積算測定によって得られる粉末回折データについて、X線ビームの赤道方向に沿った有限な広がりの影響がどのように表現されるかは、示していない。Mendenhall *et al.*（2015）は Si ストリップ検出器を用いることを前提として、基礎パラメーター法（fundamental parameters approach; FPA）［3］で利用するための赤道収差関数の形式について述べている［4］。しかし、示された数式からは、数値積分により畳み込みピーク形状を評価するものと推測され、リートベルト法などの当てはめ（フィッティング）解析に利用する場合には、数値積分を繰り返し計算する負荷のために、解析ソフトウェア・システムのパフォーマンスはやや低下することが予想される。

一方、筆者の提案する逆畳み込み法［5］は、FPA 法と数学的には概ね等価であるが、装置収差関数の評価は全処理を通じて1回のみであり、かりに赤道収差関数を数値積分によって評価するとしても、相対的には重い負担にならない。しかし、1回だけであっても数値積分は避けられる方が好ましい。この記事では、一次元検出器連続走査積算法によって得られる粉末回折データに及ぼす赤道収差の影響について、数学的な形式を明らかにし、また実用的な近似赤道収差関数のあからさまな代数表現を導く。またその妥当性について数値計算と実験により検証した結果を示す。

## 2. 幾何学的な関係

### 2－1　赤道収差関数の厳密解

一次元ストリップ検出器を用いたブラッグ・ブレンターノ回折計の赤道収差効果に関係する装置パラメーターの定義を Fig. 2 に示す。

検出器の中心ストリップが位置 $C$ にあるとする。試料面に対して、X線源の焦点位置 $X$ と中心ストリップ $C$ とが幾何学的に対称的な関係が保たれながら、ゴニオメーター軸 $G$ の周りに回転されると仮定する。また、

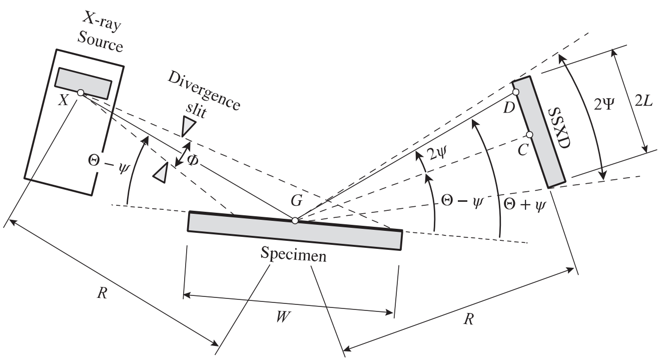


**Fig. 2**　装置パラメーターの定義。$R$ はゴニオメーター半径、$W$ は試料幅、$\Phi$ は発散スリット開き角、$2L$ は一次元検出器（SSXD）の有効長、$2\Psi$ は SSXD の見込み角。

ゴニオメーター半径を $\overline{XG}=\overline{GC}=R$ とする。入射X線ビームの赤道方向発散角は発散スリットによって角度 $\Phi$ に制限される。ゴニオメーター中心 $G$ からの検出器見込み角が $2\Psi$ で表されるとする。この角度 $2\Psi$ は検出器の赤道方向有効長 $2L$ とゴニオメーター半径 $R$ とから、

$$2\Psi = 2\arctan\frac{L}{R} \tag{1}$$

として算出することができる。

試料の赤道方向に沿った幅を $W$ とすると、有効赤道発散角は、ゴニオメーター角 $2\Theta$ が臨界角度 $2\Theta_c \equiv 2\arctan(W\Phi/2R)$ より浅い角度になれば、発散スリットの開き幅 $\Phi$ ではなく試料幅 $W$ で決まることになるが、ここでは $2\Theta_c < 2\Theta$ の範囲に限定して議論を行うこととする。

Fig. 3 に、赤道方向へ角度 $\phi$ ずれた方向に進むビームが、検出器の非中心（オフ・センター）ストリップ $D$ で検出される場合の位置と角度の関係を図示する。ここでは入射ビーム $\overline{XP}$ がビーム中心 $\overline{XG}$ から赤道方向に角度 $\phi$ ずれ、試料面上の位置 $P$ で回折され、回折ビーム $\overline{PD}$ が検出器の非中心ストリップ $D$ で検出されるとする。非中心ストリップ $D$ は、$\overline{GD}$ が $\overline{GC}$ から $2\psi$ で表される角度（オフセット角）に位置するとする。位置 $P$ での「真の回折角」を $2\theta$ とする。この角度は、$\overline{XP}$ と $\overline{PD}$ のなす角度に等しい。

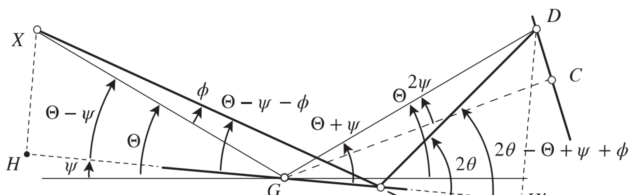


**Fig. 3**　見かけの回折角 $2\Theta$ と、位置 $P$ での真の回折角 $2\theta$、赤道方向ずれ角 $\phi$、非中心ストリップ $D$ のオフセット角 $2\psi$ との間の関係。

Fig. 3 から、以下の関係のあることがわかる。

$$\overline{GP} = \overline{PH} - \overline{GH} \tag{2}$$

$$\overline{GP} = \overline{GH'} - \overline{PH'} \tag{3}$$

$$\overline{PH} = \overline{XH}/\tan(\Theta - \psi - \phi) \tag{4}$$

$$\overline{GH} = \overline{XG}\cos(\Theta - \psi) \tag{5}$$

$$\overline{XH} = \overline{XG}\sin(\Theta - \psi) \tag{6}$$

$$\overline{GH'} = \overline{GD}\cos(\Theta + \psi) \tag{7}$$

$$\overline{PH'} = \overline{DH'}/\tan(2\theta - \Theta + \psi + \phi) \tag{8}$$

$$\overline{GD} = \overline{GC}/\cos 2\psi \tag{9}$$

$$\overline{DH'} = \overline{GD}\sin(\Theta + \psi) \tag{10}$$

$$\overline{XG} = \overline{GC} = R \tag{11}$$

式 (2)–(11) の関係から、見かけの回折角 $2\Theta$ と真の回折角 $2\theta$ の差 $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ は、$\Theta$, $\phi$, $\psi$ の関数 $f(\Theta,\phi,\psi)$ として、以下の形式で表されることがわかる。

$$\Delta 2\Theta = f(\Theta,\phi,\psi) = \Theta + \psi + \phi - \arctan\frac{\sin(\Theta+\psi)}{g(\Theta,\phi,\psi)} \tag{12}$$

$$g(\Theta,\phi,\psi) = \cos(\Theta - \psi)\cos 2\psi + \cos(\Theta + \psi) - \frac{\sin(\Theta - \psi)\cos 2\psi}{\tan(\Theta - \psi - \phi)} \tag{13}$$

また、一様な強度分布・感度分布を仮定できれば、見かけ回折角 $2\Theta$ 、発散スリット角 $\Phi$ 、検出器見込み角 $2\Psi$ のとき、赤道収差の装置関数 $\omega_{\mathrm{E}}(\Delta 2\Theta; \Theta, \Phi, \Psi)$ は、以下の式で与えられることになる。

$$\omega_{\mathrm{E}}(\Delta 2\Theta) = \frac{1}{\Phi\Psi}\int_{-\frac{\Phi}{2}}^{\frac{\Phi}{2}}\int_{-\frac{\Psi}{2}}^{\frac{\Psi}{2}} \delta\big(\Delta 2\Theta - f(\Theta,\phi,\psi)\big)\,\mathrm{d}\psi\mathrm{d}\phi \tag{14}$$

ただし、$\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である。

3 節で述べる実験で用いた条件に沿って $\Phi = 1.25°, 2\Psi = 4.89°$ とし、$2\Theta = 30°$ としたときの回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ が、$\phi$ と $\psi$ の値によってどのように変化するか、式 (12)、(13) を用いて計算した値を Fig. 4 に図示する。

さらに、$\phi$と $\psi$ のとりうる値の範囲（$\phi \in [-\Phi/2, \Phi/2], \psi \in [-\Psi/2, \Psi/2]$）を $1000 \times 1000$ 格子に分割し、格子点で計算された $10^6$ 個の $\Delta 2\Theta$ の数値について、1000- ビン（区分）・ヒストグラムをとってグラフ化した結果を Fig. 5 に示す。

このヒストグラムは、式 (14) に示した赤道収差関数の厳密解 $\omega_{\mathrm{E}}(\Delta 2\Theta; \Theta, \phi, \psi)$ と事実上同一視できることを、格子数とビン（ヒストグラムの区分）数を変化させた複数の試行により確認した。

## ２－２　赤道収差関数の近似解

Słowik & Zięba は、既に一次元検出器の赤道収差に関する合理的な近似関係を導いていた [2]。この近似を正当化する論理に不明瞭な部分が含まれている印象はあるが、この近似関係は、式 (12)、(13) で表される厳密解を $\phi$ と $\psi$ について 2 次項まで展開した形式と正確に一致しており、本稿中の記号を使えば、

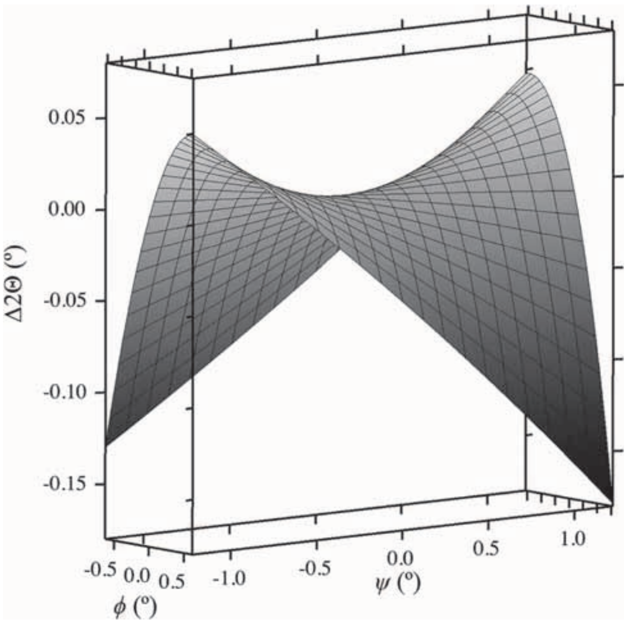


**Fig. 4**　式 (12)、(13) で計算される回折角ずれ $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ の赤道方向ずれ角 $\phi$ と非中心ストリップ・オフセット半角 $\psi$ 依存性。

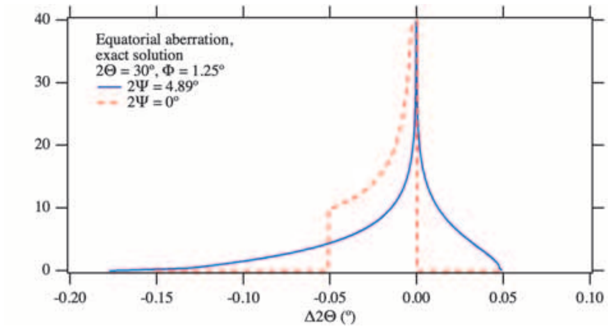


**Fig. 5**　式 (12)、(13) で計算される回折角ずれ $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ のヒストグラム。

$$\Delta 2\Theta \approx -\frac{2(\phi^2 + \phi\psi)}{\tan\Theta} \tag{15}$$

と書ける。この近似形式に基づいて、Fig. 2 と同様に回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の $\phi$ , $\psi$ 依存性を計算した結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 4 と Fig. 6 を比較すれば、わずかな違いのあることも認知しうるが、赤道収差の主な特徴は、式 (15) の近似形式で良く再現されていることを確認できる。

式 (15) の近似形式を用いれば、赤道収差関数のキュムラントの代数的な表現を求めることも、極端に困難な作業ではない。近似赤道収差関数の 1 次から 4 次のキュムラント $\kappa_1$, $\kappa_2$, $\kappa_3$, $\kappa_4$ について以下の表現が得られる。

$$\kappa_1 = -\frac{\Phi^2}{6\tan\Theta} \tag{16}$$

$$\kappa_2 = \frac{1}{\tan^2\Theta}\left(\frac{\Phi^4}{45} + \frac{\Phi^2\Psi^2}{36}\right) \tag{17}$$

$$\kappa_3 = -\frac{1}{\tan^3\Theta}\left(\frac{2\Phi^6}{945} + \frac{\Phi^4\Psi^2}{90}\right) \tag{18}$$

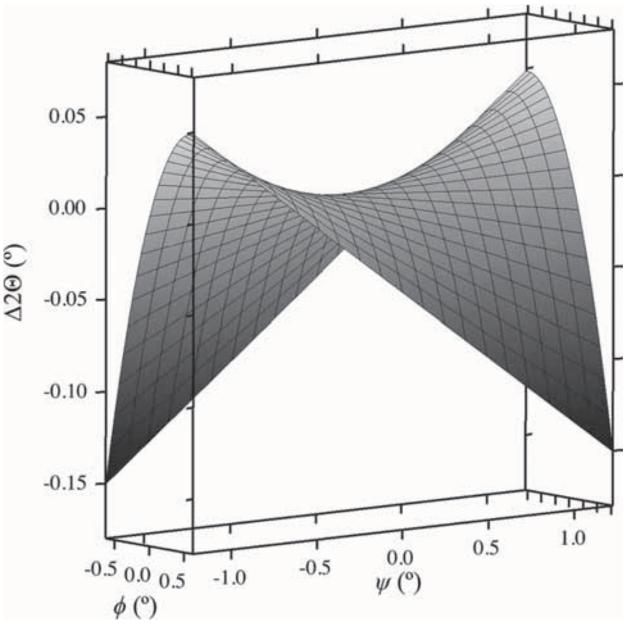


**Fig. 6**　式 (15) で計算される回折角ずれ $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ の赤道方向ずれ角 $\phi$ と非中心ストリップ・オフセット半角 $\psi$ 依存性。

$$\kappa_4 = -\frac{1}{\tan^4\Theta}\left(\frac{2\Phi^8}{4725} - \frac{2\Phi^6\Psi^2}{945} - \frac{\Phi^4\Psi^4}{5400}\right) \tag{19}$$

式 (16) から、1 次キュムラント（平均ピークシフト）$\kappa_1$ は検出器の有限の大きさ $2\Psi$ の影響を受けないが、式 (17)–(19) から、2 次キュムラント（幅の広がり）も 3 次キュムラント（非対称性）、4 次キュムラント（尖り）も、有限な検出器サイズ $2\Psi$ の影響を受けることがわかる。検出器サイズ $2\Psi$ を大きくすることには、検出効率も統計精度も向上する明確なメリットはあるのだが、その一方で、観測されるピークの幅は広がり、ピーク形状の非対称性が強くなり、ピーク頂点付近の形状はあまり変わらないが相対的には少し弱くなり、ピークの裾の部分が特に広がることが予想される。

さらに、式 (15) の近似形式を前提としうる状況であれば、以下の式 (20)–(25) で表されるように、一次元検出器連続走査積算によって得られる粉末X線回折データに関する近似的な赤道収差関数の明示的な表現 $\omega_{\mathrm{A}}(\Delta 2\Theta; \Theta, \Phi, \Psi)$ も得られる。

$$\omega_{\mathrm{A}}(\Delta 2\Theta) = \begin{cases} \dfrac{2\tan\Theta}{\Phi\Psi}\ln\dfrac{\phi_{\mathrm{U}}}{\phi_{\mathrm{L}}} & [\Delta 2\Theta_{\mathrm{L}} < \Delta 2\Theta < \Delta 2\Theta_{\mathrm{U}}] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \tag{20}$$

$$\Delta 2\Theta_{\mathrm{L}} = -\frac{\Phi^2 + \Phi\Psi}{2\tan\Theta} \tag{21}$$

$$\Delta 2\Theta_{\mathrm{U}} = \begin{cases} \dfrac{\Psi^2}{8\tan\Theta} & [\Psi \le 2\Phi] \\ \dfrac{-\Phi^2 + \Phi\Psi}{2\tan\Theta} & [2\Phi < \Psi] \end{cases} \tag{22}$$

$$\phi_{\mathrm{L}} = \max\left\{-\frac{\Psi}{4} + \sqrt{D}, \frac{\Psi}{4} - \sqrt{D}\right\} \tag{23}$$

$$\phi_{\mathrm{U}} = \min\left\{\frac{\Phi}{2}, \frac{\Psi}{4} + \sqrt{D}\right\} \tag{24}$$

$$D = \frac{\Psi^2}{16} - \frac{\Delta 2\Theta \tan\Theta}{2} \tag{25}$$

式 (20)–(25) によって計算される装置収差関数の形状を Fig. 7 に示す。装置パラメーターは $\Phi = 1.25°$, $2\Theta = 30°$, $2\Psi = 4.89°, 0.001°$ とした。

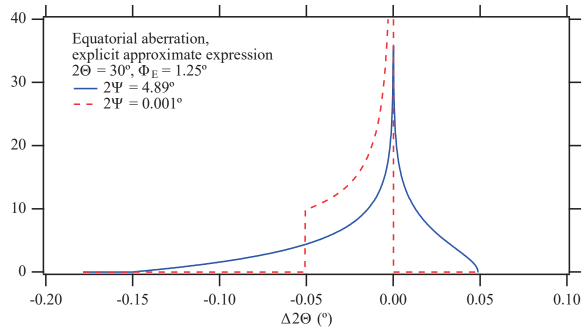


**Fig. 7**　式 (20)–(25) で計算される赤道収差関数。

Fig. 5 と Fig. 7 を比較すると、厳密解と近似解とでは、赤道収差関数がゼロでない値をとる下限の付近 ($\Delta 2\Theta \sim -0.15°$) でわずかに挙動の異なることも確認できるが、厳密な収差関数形状の主な特徴が式 (20)–(25) の表現で、ほぼ再現できていることを確認できる。

式 (20)–(25) の表現は $2\Psi = 0$ のときに特異的になるが、Fig. 7 中に示すように、一般的に利用しうる計算システムを使って $2\Psi = 0.001°$ を仮定しても、数値的に合理的な計算結果が得られた。例えばゴニオメーター半径 $R = 240$ mm、検出器（受光スリット）幅 $2L = 0.05$ mm のように、スリット幅が比較的狭い場合であっても $2\Psi = 0.012°$ にしかならないので、式 (20)–(25) の形式は、ゼロ次元検出器を使って測定されたデータに適用しても、現実に用いられる有限な受光スリット幅とゴニオメーター半径の比を有限な値の $2\Psi$ として取り入れれば、数値的に安定な解の得られることが裏付けられる。

式 (12)、(13) で表される厳密解と、式 (15) の近似解、式 (16)–(19) の近似関数キュムラント、式 (20)–(25) の明示的な近似収差関数表現の間の整合性を検証するために、次元を揃えた 1 − 4 次の赤道収差関数キュムラント $\kappa_1$, $\kappa_2^{1/2}$, $\kappa_3^{1/3}$, $\kappa_4^{1/4}$ ($k$ 次キュムラントの $k$ 乗根) について $\Phi = 1.25°$, $2\Psi = 4.89°$, $2\Theta = 30°$ としたときの値を計算した。計算結果を Table I に示す。厳密解のキュムラントは、収差関数の数値的な算出 (Fig. 5) を行なった際と同様に、$\phi$ と $\psi$ のとりうる範囲を $1000 \times 1000$ の格子に分割し、各格子点での $\Delta 2\Theta$ の計算値から数値的に求めた。近似形式については、3 通りの異なる方法、(i) 厳密解と同様に式 (15) のみに基づく数値的な計算、(ii) 式 (20) – (25) に示す装置収差関数の表現に基づく 1000 標本点の数値積分、(iii) 式 (16)–(19) の代数表現による計算によって数値を算出した。

Table I に示した計算結果から、式 (15) の表現と式 (20)–(25) の表現、式 (16)–(19) の表現は互いに矛盾しないが、数値計算手法 (i) では 0.0001° 程度に相当す

**Table I**　厳密解・近似解、異なる手法で計算される赤道収差関数のキュムラントの値の比較。$\Phi = 1.25°$, $2\Psi = 4.89°$, $2\Theta = 30°$とする。

| 形式 | 厳密解 | 近似解 | | |
|---|---|---|---|---|
| 算出法 | (i) | (i) | (ii) | (iii) |
| $\kappa_1$ (°) | -0.0173 | -0.0170 | -0.0170 | -0.0170 |
| $\kappa_2^{1/2}$ (°) | 0.0373 | 0.0366 | 0.0365 | 0.0365 |
| $\kappa_3^{1/3}$ (°) | -0.0381 | -0.0362 | -0.0361 | -0.0361 |
| $\kappa_4^{1/4}$ (°) | 0.0379 | 0.0326 | 0.0325 | 0.0325 |

る計算誤差がありうること、また､厳密解と近似解のキュムラント値は近いが、計算誤差を明確に超えたずれのあることが確認される。

式 (16)–(19) で示されるように、式 (15) の近似形式から導かれる $\kappa_k^{1/k}$ $(k = 1, 2, 3, 4)$ の値は、すべて $1/\tan\Theta$ に比例するが、厳密解に関してはそのような関係が成り立つとは限らない。Fig. 8 に、次元を揃えたキュムラント $\kappa_k^{1/k}$ に $\tan\Theta$ を乗じた値を $2\Theta$ の異なる値に対して計算した結果を示す。

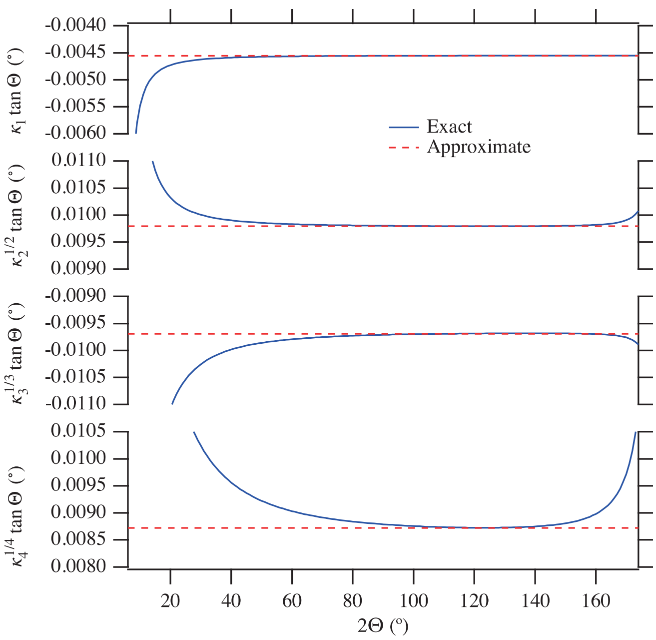


**Fig. 8**　赤道収差関数の厳密解（exact）と近似解（approximate）について、次元を揃えたキュムラント $\kappa_k^{1/k}$ に $\tan\Theta$ を乗じて計算される値の $2\Theta$ 依存性。$\Phi = 1.25°$, $2\Psi = 4.89°$とする。

Fig. 8 に示す結果から、厳密解と近似解には系統的なずれがあり、低角になるほどそのずれは強調されることがわかる。一方で、近似解の厳密解からのずれが問題となる場合があるとしても、近似の精度を高めることによってその一部は解消しうることも示唆される。

## 3. 実験と解析

### ３－１　実験

標準 Si 粉末（NIST SRM640d）を実測平均深さ 0.399mm の凹部を持つガラス製試料ホルダーに充填した。重量測定から見積もられた粉末の嵩密度は $\rho = 0.892\ \mathrm{g/cm^3}$ であり、8.048 keV の Cu K$\alpha$ X線に対する Si の質量減衰係数の値 $(\mu/\rho) = 63.5\ \mathrm{cm^2/g}$ を仮定して、X線侵入深さは $\mu^{-1} = 0.177$ mm と見積もられた。

ゴニオメーター半径 $R = 150$ mm のデスクトップ型粉末回折装置（Rigaku, MiniFlex 600-C）を用いて粉末回折データの収集を行った。X線源としては、Cu をターゲットとする封入管（Canon Electron Tubes & Devices, A-21-Cu）を線焦点配置で用いた。この封入管はノーマル・フォーカスと呼ばれるタイプのものであり、公称実効焦点サイズは、赤道方向に 0.1 mm、軸方向に 10 mm である。この封入管型X線源を装置（MiniFlex 600-C）の最大定格加速電圧 40 kV、放電電流 15 mA（600 W）で運転した。X線検出器としては、間隔 0.1 mm の 128 ストリップから構成されるストリップ型一次元検出器（Rigaku, D/teX Ultra2）を用いた。検出器の見込み角は $2\Psi = 2\arctan(6.4\ \mathrm{mm}/150\ \mathrm{mm}) = 4.89°$ と見積もられる。入射ビーム側には公称開き角 $\Phi = 1.25°$ の発散スリット、回折ビーム側には Cu K$\beta$ 減衰フィルターとして厚さ 0.023 mm の Ni 箔を挿入した。使用した装置の仕様では、入射ビーム側と回折ビーム側に、金属箔の間隔と長さの比の逆正接として定義される開き角の値が 1.25°（リガク社の呼称では 2.5°）のソーラースリットが設置されている。

粉末回折データを収集するためには、装置に付属するソフトウェアシステム（Rigaku, SmartLab Studio II）の計測制御ユニットを用いた｡検出器回転角（$2\Theta$）4.39° – 142.49° の範囲にわたって、回転速度 0.2°/min の連続走査を行い、0.01°/step（3 s/step）で強度データを記録した。ステップあたりの有効計数時間は 3 s/strip × 128 strip = 384 s と見積もられる。実際の測定時間は約 12 h であった。

### ３－２　解析

得られた回折データに、筆者が既に提案している逆畳み込み処理［5］を施した。この処理は全て Python 言語と SciPy ライブラリによって実装されている。以前のコード［5］では、赤道収差処理の目的では $2\Psi = 0$ に相当する特殊な条件を仮定し、Fresnel 関数の組み合わせとして表現される解析的なフーリエ変換形式を用いていたが、ここでは式（20）–（25）の明示的な表現を用いて計算される近似赤道収差関数のフーリエ変換を、高速フーリエ変換アルゴリズムによって数値的に求めるようにコードを変更した。赤道収差関数の特異点である（関数値が無限大に発散する）$\Delta 2\Theta = 0$ に相当する関数値は、自動的に数値的な規格化条件が満たされるように設定した。

逆畳み込み処理に先立って、以前の方法［5］と同様

に、近似収差関数の回折角 $(\cot\Theta)$ 依存性を隠蔽する働きを持つ対数正割スケール変換 $\chi = \ln\sec\Theta$ を施した。変換後のスケールでは、収差関数の変数 $\Delta\chi$ と $\phi, \psi$ の間には、式 (15) に対応して

$$\Delta\chi = \phi^2 + \phi\psi \tag{26}$$

の関係が成立する。また、対数正割変換後のスケール上では、装置関数 $w_{\mathrm{A}}(\Delta\chi;\Phi,\Psi)$ は、以下の一連の式で与えられる。

$$w_{\mathrm{A}}(\Delta\chi;\Phi,\Psi) = \begin{cases} \dfrac{2}{\Phi\Psi}\ln\dfrac{\phi_{\mathrm{U}}}{\phi_{\mathrm{L}}} & [\chi_{\mathrm{L}} < \chi < \chi_{\mathrm{U}}] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \tag{27}$$

$$\chi_{\mathrm{L}} = -\frac{\Phi^2 + \Phi\Psi}{4} \tag{28}$$

$$\chi_{\mathrm{U}} = \begin{cases} \dfrac{\Psi^2}{16} & [\Psi \le 2\Phi] \\ \dfrac{-\Phi^2 + \Phi\Psi}{4} & [2\Phi < \Psi] \end{cases} \tag{29}$$

$$\phi_{\mathrm{L}} = \max\left\{-\frac{\Psi}{4} + \sqrt{D}, \frac{\Psi}{4} - \sqrt{D}\right\} \tag{30}$$

$$\phi_{\mathrm{U}} = \min\left\{\frac{\Phi}{2}, \frac{\Psi}{4} + \sqrt{D}\right\} \tag{31}$$

$$D = \frac{\Psi^2}{16} - \Delta\chi \tag{32}$$

実際のデータ処理は、(i) データの対数正割スケール変換、(ii) 3 次スプライン補間によるデータの等間隔化、(iii) データと装置関数数値モデルの高速フーリエ変換、(iv) データのフーリエ変換と、装置関数フーリエ変換の徐算・装置関数フーリエ変換複素絶対値の乗算、(v) 高速逆フーリエ変換、(vi) 3 次スプライン補間による逆サンプリング、(vii) 逆対数正割スケール変換の順に行った [5]。

Fig. 9–11 に、観測された Si 111, 422, 533- 反射の回折ピーク形状が、(a) X 線源の分光強度分布修整処理

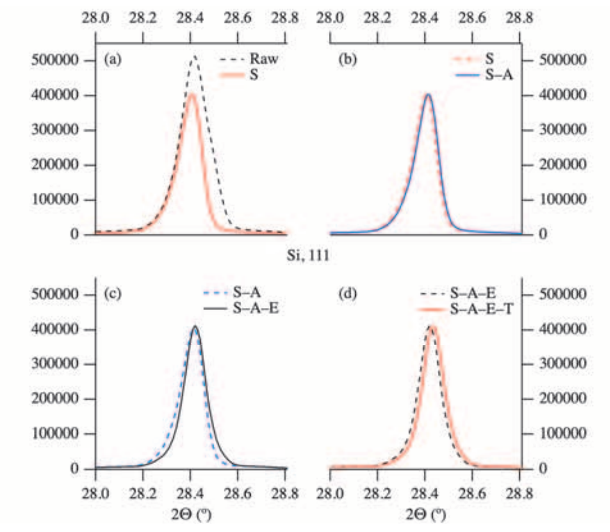


**Fig. 9**　段階的な逆畳み込み処理による Si 111- 反射ピーク形状の変化。
(a) 生データ (raw) と分光強度分布処理結果 (S)。
(b) 軸発散収差処理結果 (S–A)。(c) 赤道収差処理結果 (S–A–E)。
(d) 試料透過性収差処理結果 (S–A–E–T)。

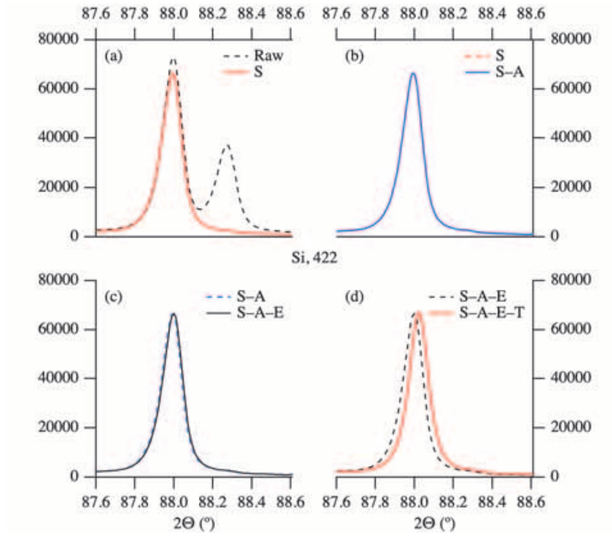


**Fig. 10**　段階的な逆畳み込み処理による Si 422- 反射ピーク形状の変化。

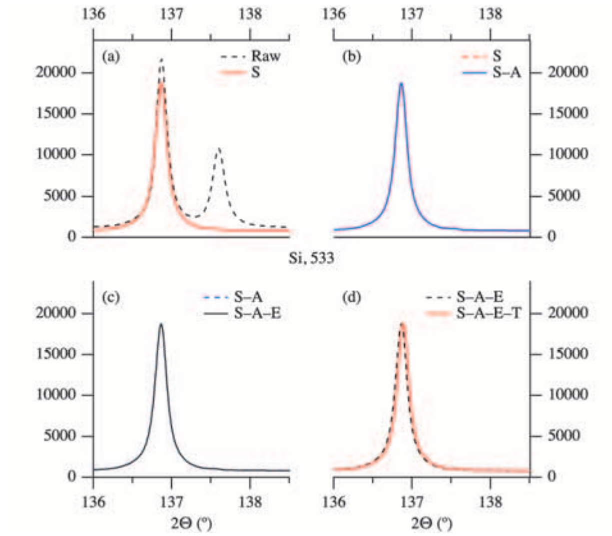


**Fig. 11**　段階的な逆畳み込み処理による Si 533- 反射ピーク形状の変化。

(raw から S)、(b) 軸発散収差補正処理 (S から S–A)、(c) 赤道収差補正処理 (S–A から S–A–E)、(d) 試料透過性効果補正処理 (S–A–E から S–A–E–T) の各過程でどのように変化するか、段階的な逆畳み込み処理を施して比較した結果を示す。

分光強度分布修整処理 (a) では Deutsch らの報告した分光強度分布 [6] に基づく現実的な分光強度分布モデルに関する逆畳み込み処理と、ピーク位置の光子エネルギー 8.04783 keV、波長 1.5405902 Å の仮想的な単一対称ピーク形状モデルに関する畳み込み処理を施した。Fig. 10 と Fig. 11 では、処理後のピーク形状 (S) で Cu K$\alpha_2$ サブピークの大部分が除去されているが、その後に引き続く処理の結果 (S–A, S–A–E, S–A–E–T) にも共通して、Cu K$\alpha_2$ 位置のやや低角側に、わずかに異常な挙動が現れていることもわかる。このわずかな異常

は、ここで採用した Deutsch らの分光強度分布モデル［6］あるいはその実装の問題による可能性も否定できないが、光子エネルギーの異なるX線が試料中での減衰係数も異なることの影響を正しく考慮するための枠組みを、現時点ではまだ整備していないことなどによる可能性なども残り、このことは今後の課題となりうる。

従来の典型的な粉末X線回折測定システムのデザインでは、軸発散収差の影響が赤道収差の影響より目立って現れるのが普通であったが、今回測定に用いた装置（Rigaku MiniFlex 600-C、ソーラースリット開き角 1.25° 仕様、リガク社の呼称では 2.5° 仕様）では、開き角 $\Phi = 1.25°$ の発散スリットを用いる場合に、Fig. 9（a）と Fig. 9（b）に見られるように、赤道収差の影響の方が目立つ。軸発散収差処理（S から S–A）ではピーク形状はほとんど変化せず、非対称性は残ったままだが、Fig. 9（c）に見られるように赤道収差処理（S–A から S–A–E）によって、ほぼ左右対称なピーク形状が得られている。

過去にリガク社から販売された装置では、他社と同様にソーラースリット開き角は 2.5° とする仕様が標準的であった。ソーラースリット開き角 1.25° 仕様では、やや過剰に軸発散が制限される可能性がある。一方で、著者が Fig. 9（b）中に示した S–A ピーク形状の予想外に強い非対称性を初めて見た時に、この装置を用いて取得されたデータについて正しい解析を施すためには、正確な赤道収差関数を導くことが不可欠と気づいたことが、本研究の直接的な動機づけになった面がある。

試料透過性収差の影響は $2\Theta \sim 90°$ で最も顕著に現れ、実測のピークシフトと非対称な変形の要因になることが予想される［7］。Fig. 9、10、11 を比較すると、確かにそのような傾向が現れているように見える。低角のピーク（Fig. 9）と高角のピーク（Fig. 11）では赤道収差処理後（S–A–E）にほぼ左右対称なピーク形状が得られているが、$2\Theta \sim 90°$ のピーク（Fig. 10）では、透過性収差処理（S–A–E から S–A–E–T）によって、ピーク形状のわずかな非対称性が確かに修整される効果が現れている。

## 4. おわりに

一次元検出器を用いた連続走査積算測定は、2000 年代には実用化され、現在は急速に普及が進んでいるのにも関わらず、逆畳み込み処理［5］において直接利用できるような実効的な装置収差関数の明示的な数学的な表現は、明らかにされていなかった。数値積分に基づく基礎パラメーター法での実装は可能と思われるが、不合理な装置モデルに基づいていれば､その解析結果の信頼性・意義は著しく低下することになりかねないので、注意すべきである。

本研究では、一次元検出器を用いた連続走査積算測定によって得られるデータに赤道収差が及ぼす影響を表現する装置関数について、厳密な形式と、近似形式とを示した。近似形式の中の 2 つの積分変数と回折角ずれとの間の関係は、2001 年に Słowik & Zięba が提案した形式と一致することを確認し、代数的な積分の解として明示的な収差関数形式を導いた。近似形式の妥当性と適用可能性について、数値計算と実験データの解析により検証を行なった。数値計算から近似形式の限界を示す結果も得られたが、この近似形式は、現時点では実用的に有効と考えられる。この形式を基礎パラメーター法に応用すれば、多重の数値積分のうちの 1 回分を回避することにより、パフォーマンスが向上されることも期待しうる。

なお本研究と並行して制作した逆畳み込み処理ソフトウェア（Windows 版）は、著者の web サイト http://www.takashiida.com において無料で公開を行なっている。

## 謝辞

本研究中の実験的な検証の部分は JSPS 科研費 19H02747 の助成を受け実施された。

## 参考文献

［1］R. W. Cheary & A. Coelho, “Synthesizing and fitting linear position-sensitive detector step-scanned line profile,” *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 673–687（1994）.

［2］J. Słowik, J. & A. Zięba, “Geometrical equatorial aberrations in a Bragg-Brentano powder diffractometer with a linear position-sensitive detector,” *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 458–464（2001）.

［3］R. W. Cheary & A. Coelho, “A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting,” *J. Appl. Crystallogr* **25**, 109–121（1992）.

［4］M. H. Mendenhall, K. Mullen & J. P. Cline, “An implementation of the fundamental parameters approach for analysis of X-ray powder diffraction line profile,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **120**, 223–251（2015）.

［5］T. Ida, “Application of deconvolutional treatment to powder diffraction data collected with a Bragg-Brentano diffractometer with a worn-out X-ray tube and a Ni filter,” *Powder Diffr.*（submitted）.

［6］M. Deutsch, E. Förster, G. Hölzer, J. Härtwig, K. Hämäläinen, C.-C. Kao, S. Huotari & R. Diamant, “X-ray spectrometry of copper: new results on an old subject,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **109**, 75–98（2004）.

［7］T. Ida & K. Kimura, “Effect of sample transparency in powder diffractometry with Bragg-Brentano geometry as a convolution,” *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 982–991（1999）.