

Bragg-Brentano 型粉末回折装置の試料透過性収差 に及ぼす側壁遮蔽効果の影響

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

Effect of Side-Wall Interruption on Sample Transparency Aberration of Bragg-Brentano Type Powder XRD Instrument

Takashi Ida

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

Side-wall interruption effect on the sample transparency aberration in XRD data collected with a Bragg-Brentano type instrument has been formulated. The effect depends on the apparent diffraction angle 2θ , goniometer radius R , divergence slit angle Φ_{DS} , specimen width along the equatorial direction W , and specimen thickness t . It is likely that XRD peaks in the lower-angle range are affected by the interruption by the side walls of the sample holder in a typical measurement condition. Formulation of deconvolutional treatment for correction of sample transparency aberration is also formulated.

Keywords: Bragg-Brentano geometry, sample transparency, powder diffraction

1. はじめに

通常 X 線源を用いた実験室型の粉末 X 線回折 (XRD) 測定システムでは Bragg-Brentano 型の装置デザインの用いられる場合が多い (Figure 1)。

実測の XRD データに及ぼす Bragg-Brentano 型装置の影響として (1) X 線源の (実効的な) 分光強度分布、(2) 軸発散収差、(3) 赤道収差、(4) 試料透過性収差とがある。このうち試料透過性収差は試料の性状によって変化し、軸発散収差や赤道収差のように純粋な装置収差とは異なる性格を持つが、概ね他の収差と同じように扱える。

実測の強度図形が (理想的な装置で測定された場合の) 本来の強度図形と装置の影響を表す装置関数との畳込と

して表現されるという考え方が (e.g. Jones, 1938; Stokes, 1948)。実測の回折ピーク形状を装置関数との畳込として模擬しようとするアプローチは基礎パラメータ法 (fundamental parameters approach) と呼ばれる (Cheary & Coelho, 1998a, 1998b)。

一方で、畳込定理に従って実測データの Fourier 変換と装置関数の Fourier 変換の商の逆 Fourier 変換を計算し、装置関数の影響を除去する考え方は逆畳込 (deconvolution) と呼ばれる (e.g. Press et al., 1992)。しかし、粉末 XRD データに関しては、逆畳込処理が良好に機能することは現実的でありえない。実測のデータは統計的な誤差を伴うので、文字通りの逆畳込処理を施せば統計変動の影響が計算結果に強調的に伝播され、激しい雑音波形のようなデータしか得られない。巷間で「逆畳込処理を施した」と述べられる内容は、実際には同時に平滑化処理も施されたものである場合が多く、さらにどのような平滑化処理を施したのか明記されない場合も少なくない (e.g. Stokes, 1948)。

装置収差の影響が目に見えて問題となるのは、ピーク位置が本来の位置からずれてしまうこと (ピーク・シフト) と、ピーク形状が非対称に変形することである。粉末 XRD の最も基本的な用途である主成分の同定の目的であっても、ピーク位置の正確な情報は重要である。ま

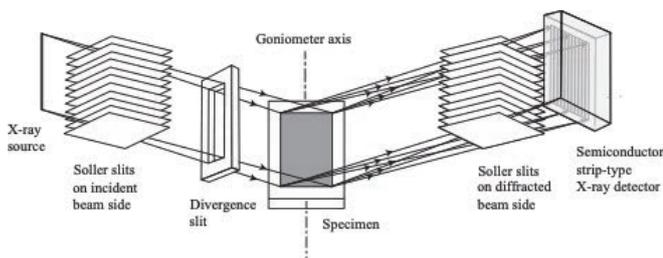


Figure 1 Bragg-Brentano 型粉末回折装置の光学部品の配置

た、ピーク形状が非対称な場合、そもそもピーク位置を明確に定義することも困難となる。

実測の強度データの Fourier 変換を、装置関数の Fourier 変換で除すと同時に、装置関数の Fourier 変換の複素絶対値を乗じてから逆 Fourier 変換を施せば、装置関数の奇数階キユムラントの影響のみ除去され、偶数階キユムラントの影響の維持されることは、数学的に厳密に証明しうる。このことは装置取差によるピーク・シフトとピーク形状の非対称な変形の効果は除去するが、積分強度・線幅・形状の尖りは維持することを意味する。これが筆者の逆畳込処理 (deconvolutional treatment) と呼ぶ方法の基本的な考え方である。

2. 側壁遮蔽効果

2-1 側壁遮蔽効果の現れ方

ここでは医薬品薬効成分を含む結晶性有機化合物の分析に XRD を用いる用途に焦点をおく。有機化合物結晶は X 線に対する透過率が高く、比較的高い角度では入射された X 線ビームの一部は試料を貫通してしまう。また有機化合物結晶は単位胞が大きく、比較的低角に回折ピークが出現する。浅い角度で入射された X 線ビームの一部は、試料ホルダの側壁により干渉を受ける。一般的な XRD 解析ソフトウェアでは、これらのことが考慮されていない。

試料ホルダ側壁による遮蔽の効果の現れ方は、みかけ回折角 2Θ とゴニオメータ半径 R 、発散スリット開き角 Φ_{DS} 、試料の幅 W 、試料の厚さ t によって変化し、5 通りの場合分けが必要になる。試料表面での赤道方向への照射幅を $\Omega = R \Phi_{DS} \csc \Theta$ とし、厚さ t の試料背面位置から視野角 $\pi - 2\Theta$ で望む試料表面での幅を $\tau = 2t \cot \Theta$ とする。

5 通りの場合分け (a)、(b)、(c)、(c')、(d) がどのように表されるかを Figure 2 に示す。ただし単純化のために試料ホルダの透過性は無視できるものとし、入射ビームは幅 $R \Phi_{DS}$ の平行ビームとみなせるとする。

ケース (a) では、入射ビームも回折ビームも試料ホルダの側壁の干渉を受けない。入射ビームは試料中を通過することによって減衰するが、減衰した入射ビームは試料背面にまで到達する。

ケース (b) では、入射ビームは試料ホルダの上流端側壁の干渉を受けないが、回折ビームの一部は下流端側壁の干渉を受ける。

ケース (c) では、入射ビームも回折ビームも試料ホルダ側壁の干渉を受けるが、入射ビームの一部は試料背面に到達する。

ケース (c') では、入射ビームは上流端側壁の干渉を受けないが、回折ビームが下流端側壁の干渉を受けるために、実効的には試料背面に到達できない状態になる。

ケース (d) では、入射ビームも回折ビームも試料ホ

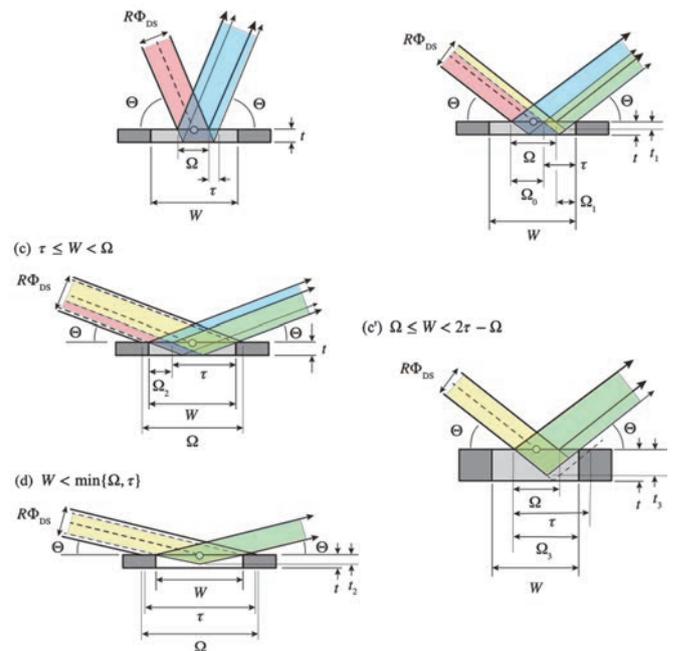


Figure 2 側壁遮蔽効果の5通りの現れ方

ルダ側壁の干渉を受け、入射ビームは試料背面に到達できない。

2-2 試料透過性取差関数

ケース (a)、(b)、(c)、(c')、(d) での試料透過性取差関数は、(I) 無限幅・有限厚さの場合の取差関数形式 (I 型関数) $\omega_I(\Delta 2\Theta, v)$ と (II) 有限幅・無限厚さの場合の取差関数形式 (II 型関数) $\omega_{II}(\Delta 2\Theta, v)$ とを組み合わせたことで表現できる。

$$\omega_I(\Delta 2\Theta, v) = \begin{cases} \frac{e^{-\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}}}{\gamma} & [-v < \Delta 2\Theta < 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (1)$$

$$\omega_{II}(\Delta 2\Theta, v) = \begin{cases} \frac{\left(1 + \frac{\Delta 2\Theta}{v}\right) e^{-\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}}}{\gamma} & [-v < \Delta 2\Theta < 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (2)$$

ただし試料の X 線に対する線減衰係数が μ であり、

$$\gamma = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (3)$$

と表されるとする。I 型関数は指数関数を $\Delta 2\Theta = -v$ の位置と原点 $\Delta 2\Theta = 0$ で打ち切った形式を持ち、II 型関数は一次 Laguerre 関数を、はじめの節の位置 $\Delta 2\Theta = -v$ で打ち切った形式を持つ。

ケース (a) での試料透過性取差関数は I 型関数で表され、

$$\omega^{(a)}(\Delta 2\Theta) = \omega_I(\Delta 2\Theta, u) \quad (4)$$

$$u = \frac{2t \cos \Theta}{R} \quad (5)$$

となる。

ケース (b) での試料透過性取差の現れ方はやや複雑である。Figure 3 に示すように、入射ビームのうち (b-1)

試料背面に到達する部分と (b-2) 下流端側壁の干渉を受けて試料背面に到達できない部分とに分けて考える。つまり (b) = (b-1) + (b-2) とする。成分 (b-2) は、そのままでは I 型関数でも II 型関数でも表現できない。しかし、Figure 3 (b-2-a) に示すように、入射ビームの下流側に、試料の下流端まで照射する仮想入射ビームを付け加えれば II 型関数で表現される形式となり、仮想入射ビームによる反射成分も Figure 3 (b-2-b) として示すように II 型関数で表現される形式となる。つまり (b-2) = (b-2-a) - (b-2-b) と表現される。

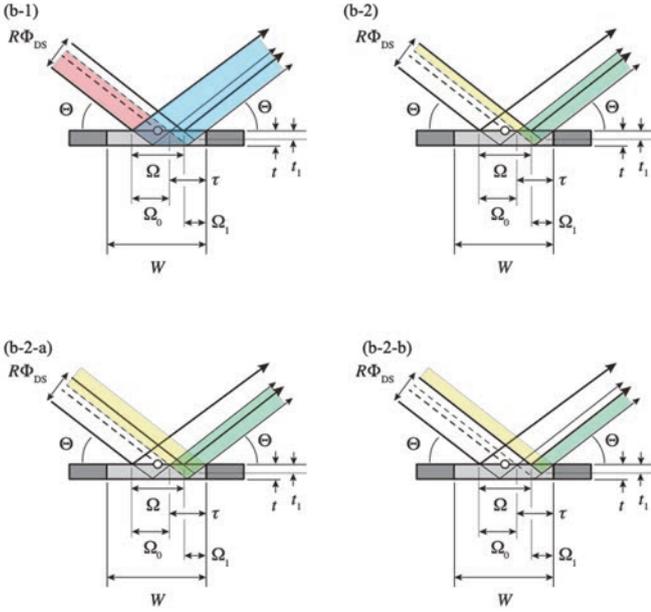


Figure 3 ケース (b) の構成

成分 (b-1) の試料透過性収差関数は有効照射幅 $\Omega_0 = (W + \Omega)/2$ の I 型関数で表され、

$$\omega^{(b1)}(\Delta 2\theta) = \frac{\Omega_0}{\Omega} \omega_I(\Delta 2\theta, u) \quad (6)$$

となる。

成分 (b-2-a) の試料透過性収差関数は有効照射幅 τ の II 型関数で表され、

$$\omega^{(b2a)}(\Delta 2\theta) = \frac{\tau}{\Omega} \omega_{II}(\Delta 2\theta, u) \quad (7)$$

となる。

成分 (b-2-b) の試料透過性収差関数は有効照射幅 $\Omega_1 = (W - \Omega)/2$ の II 型関数で表され、

$$\omega^{(b2b)}(\Delta 2\theta) = \frac{\Omega_1}{\Omega} \omega_{II}(\Delta 2\theta, u_1) \quad (8)$$

$$u_1 = \frac{\Omega_1}{\Omega} \sin \theta \quad (9)$$

となる。

ケース (b) の試料透過性収差関数は

$$\omega^{(b)}(\Delta 2\theta) = \omega^{(b1)}(\Delta 2\theta) + \omega^{(b2a)}(\Delta 2\theta) - \omega^{(b2b)}(\Delta 2\theta) \quad (10)$$

と表される。

ケース (c) での試料透過性収差の現れ方は、(c-1) 試料背面に到達する成分と、(c-2) 試料ホルダの下流端側壁で遮蔽され実効的に試料背面に到達できない成分とから構成される。成分 (c-1) の装置関数は有効照射幅 $\Omega_2 = W - \tau$ の I 型関数で表され、成分 (c-2) の装置関数は有効照射幅 τ の II 型関数で表されることから、

$$\omega^{(c)}(\Delta 2\theta) = \frac{\Omega_2}{W} \omega_I(\Delta 2\theta, u) + \frac{\tau}{W} \omega_{II}(\Delta 2\theta, u) \quad (11)$$

と表される。

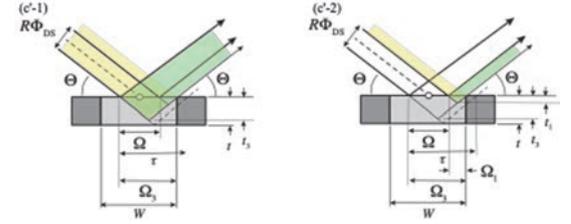


Figure 4 ケース (c) の構成。(c-1) 反射と (c-2) 反射の差と等価である。

ケース (c) は、Figure 4 に示すように、有効照射幅 $\Omega_3 = (W + \Omega)/2$ の II 型反射と有効照射幅 $\Omega_1 = (W - \Omega)/2$ の II 型反射の差として表現される。装置収差関数は

$$\omega^{(c)}(\Delta 2\theta) = \frac{\Omega_3}{\Omega} \omega_{II}(\Delta 2\theta, u_3) - \frac{\Omega_1}{\Omega} \omega_{II}(\Delta 2\theta, u_1) \quad (12)$$

$$\Omega_3 = \frac{W + \Omega}{2} \quad (13)$$

$$u_3 = \frac{(W + \Omega) \sin \theta}{2R} \quad (14)$$

となる。

ケース (d) では、収差関数は有効照射幅 W の II 型関数として表され、

$$\omega^{(d)}(\Delta 2\theta) = \omega_{II}(\Delta 2\theta, u_2) \quad (15)$$

$$u_2 = \frac{W \sin \theta}{R} \quad (16)$$

となる。

2-3 試料透過性収差関数のキュムラント

I 型関数 $\omega_I(\Delta 2\theta, v)$ の回折角ずれ $\Delta 2\theta$ についての積分値 $s_0(v)$ は

$$s_0(v) = 1 - e^{-v/\gamma} \quad (17)$$

と表され、回折角ずれ $\Delta 2\theta$ の k 階乗の平均 $s_k(v) = \langle (\Delta 2\theta)^k \rangle$ は、漸化式

$$s_k(v) = -(1 - v) e^{-v/\gamma} - k\gamma s_{k-1}(v) \quad (18)$$

によって求められる。また、II 型関数 $\omega_{II}(\Delta 2\theta, v)$ につ

いて $\Delta 2\theta$ の k 階冪の平均 $s_k^{(II)}(v) = \langle (\Delta 2\theta)^k \rangle$ は、 $s_k(v)$ を用いて

$$s_k^{(II)}(v) = s_k(v) + s_{k+1}(v)/v \quad (19)$$

と表される。

I 型関数と II 型関数について、回折角ずれ $\Delta 2\theta$ の任意階冪平均が求められ、ケース (a)、(b)、(c)、(c')、(d) のいずれについても収差関数の任意階冪平均が計算できる。

回折角ずれ $\Delta 2\theta$ の k 階冪平均を s_k とすれば、1 階から 4 階のキュムラント κ_k は、

$$\kappa_1 = \frac{s_1}{s_0} \quad (20)$$

$$\kappa_2 = \frac{s_2}{s_0} - \frac{s_1^2}{s_0^2} \quad (21)$$

$$\kappa_3 = \frac{s_3}{s_0} - \frac{3s_2s_1}{s_0^2} + \frac{2s_1^3}{s_0^3} \quad (22)$$

$$\kappa_4 = \frac{s_4}{s_0} - \frac{4s_3s_1}{s_0^2} - \frac{3s_2^2}{s_0^2} + \frac{12s_2s_1^2}{s_0^3} - \frac{6s_1^4}{s_0^4} \quad (23)$$

として計算できる。

2-4 試料透過性収差の逆畳込処理

試料透過性収差関数は、原点 $\Delta 2\theta = 0$ で関数値が不連続に変化する特異性 (singularity) を持ち、 $\Delta 2\theta < 0$ の領域でのみ非ゼロ値を持つ特徴がある。

適切な尺度変換を用いて、収差関数を 2 つの関数の畳込としてモデル化する。成分関数としては、以下の数式で表される裁断指数関数 $f_{\text{exp}}(x)$

$$f_{\text{exp}}(x) = \begin{cases} e^x & [x < 0] \\ 0 & [0 \leq x] \end{cases} \quad (24)$$

と原点に上限を持つ矩形関数 $f_{\text{rect}}(x)$

$$f_{\text{rect}}(x) = \begin{cases} 1 & [-1 < x < 0] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (24)$$

を用いる。

裁断指数関数の 1 階キュムラントは $k_1^{(\text{exp})} = -1$ 、3 階キュムラントは $k_3^{(\text{exp})} = -2$ である。矩形関数の 1 階キュムラントは $k_1^{(\text{rect})} = -0.5$ 、3 階キュムラントは $k_3^{(\text{rect})} = 0$ となる。

収差関数の 1 階キュムラントが κ_1 、3 階キュムラントが κ_3 であるとする。畳込におけるキュムラントの可加算性 (additivity) とキュムラントの尺度不変性 (scale invariance) から、裁断指数関数との畳込によって収差関数の 3 階キュムラントを再現するための尺度変換は

$$\frac{dx^{(\text{exp})}}{d2\theta} = \frac{[k_3^{(\text{exp})}]^{1/3}}{\kappa_3^{1/3}} \quad (25)$$

と確定する。

裁断指数関数と矩形関数との畳込によって収差関数の

1 階キュムラントを再現するためには、矩形関数のための尺度変換として

$$\frac{dx^{(\text{rect})}}{d2\theta} = \frac{k_1^{(\text{rect})}}{\kappa_1 - \frac{k_1^{(\text{exp})}}{\frac{dx^{(\text{exp})}}{d2\theta}}} \quad (26)$$

を用いれば良い。

式 (26) の表現は数値的には不安定な表現であるが、この不安定性を回避するためには、例えば $\varepsilon = 0.0001^{\circ}$ として、

$$\frac{dx^{(\text{rect})}}{d2\theta} = \min \left\{ \frac{1}{\varepsilon}, \frac{k_1^{(\text{rect})}}{\kappa_1 - \frac{k_1^{(\text{exp})}}{\frac{dx^{(\text{exp})}}{d2\theta}}} \right\} \quad (27)$$

とすれば良い。

ただし、高速 Fourier 変換アルゴリズムを効果的に利用するために、尺度変換後のデータに補間・再標本化を行う場合に、線減衰係数が高く試料が厚い時など、一時的にデータが巨大化することになり、計算効率は低下することになる。

状況によっては過去に提案した方法 (Ida, 2021, 2022) の適用も検討する余地があると思われる。

3. 現実的な条件での場合分け

ゴニオメータ半径 $R = 150$ mm、発散スリット開き角 $\Phi_{\text{DS}} = 1.25^{\circ}$ 、試料幅 $W = 20$ mm、試料厚さ $t = 0.618$ mm、X 線侵入深さ $\mu^{-1} = 1.78$ の条件で測定された γ -グリシン (Wako Pure Chemicals, > 99.0%) の回折図形と、角度領域による場合分けを Figure 5 に示す。

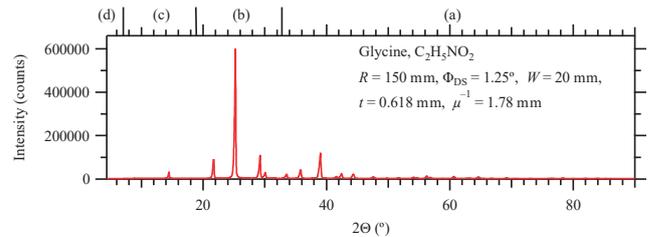


Figure 5 γ -グリシンの回折図形と角度領域の場合分け

標準的な測定条件では、 γ -グリシンの主要な回折ピークの多くが側壁遮蔽効果の影響を受ける角度領域 (b) と (c) に現れることがわかる。

4. おわりに

透過性の高い試料の XRD データを Bragg-Brentano 型の粉末回折装置で収集した場合、低角では入射・回折 X 線ビームの一部が試料ホルダ側壁により遮蔽される。試料ホルダ側壁の干渉を受けた試料透過性収差関数の数学的な形式は、幾何学的なパラメータに応じて 5 通りの場合分けを必要とする。いずれの場合でも収差関数の 1 階と 3 階のキュムラント値を求めることができる。

収差関数の 1 階と 3 階のキュムラントの影響を無効化するための逆畳込処理について、新しい手法を提案した。さらに実験的な検証を進め、実用的なデータ解析手法として確立することが望まれる。

参考文献

- Cheary, R. W. & Coelho, A. A. (1998a) "Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer I. Theoretical foundations", *Journal of Applied Crystallography* **31**, 851–861
[DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889898006876>]
- Cheary, R. W. & Coelho, A. A. (1998b) "Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer II. Realization and evaluation in a fundamental-parameter profile fitting procedure", *Journal of Applied Crystallography* **31**, 862–868
[DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889898006888>]
- Ida, T. (2021) "Convolution and deconvolutional treatment on sample transparency aberration in Bragg-Brentano geometry", *Powder Diffraction* **36**, 169–175
[DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715621000567>]
- Ida, T. (2022). "Effect of finite width of specimen on sample transparency aberration in Bragg-Brentano geometry", Denver X-ray Conference, Bethesda, MD, USA (to be published in *Advances in X-ray Analysis*).
- Jones, F. W. (1938) "The measurement of particle size by the X-ray method", *Proceedings of the Royal Society A* **166**, 16–43.
[DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0079>]
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. & Flannery, B. P. (1992) *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, 2nd edition, Cambridge University Press (Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney)
[ISBN: 0-521-43108-5]
- Stokes, A. R. (1948) "A numerical Fourier-analysis method for the correction of width and shapes of lines on X-ray powder photographs", *Proceedings of the Physical Society of London* **61**, 382–391.
[DOI: <https://doi.org/10.1088/0959-5309/61/4/311>]