擬似ブラッグ・ブレンターノ型回折装置により収集された X線回折データに対する適応型逆畳込的処理

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

Adaptive Deconvolutional Treatment on XRD Data Collected with a Quasi-Bragg-Brentano Type Instrument

Takashi Ida

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

Abstract

Simplified two-step deconvolutional method has been developed for treating the effects of equatorial aberration of the incident X-ray beam and transparency of sample powder and sample holder onto the X-ray diffraction（XRD）data collected with a modern powder XRD instrument with a semiconductor-strip type X-ray detector（SSXD）. The treatment did not work nicely for data collected with an instrument（Rigaku MiniFlex）, while it worked almost perfectly for data collected with another instrument（Malvern-Panalytical Aeris）. An adaptive deconvolutional method has been developed for treatment of XRD data collected with Rigaku MiniFlex.

Keywords: Bragg-Brentano geometry, semiconductor strip X-ray detector, sample transparency, powder diffraction

1．はじめに

実験室での粉末X線回折（XRD）測定で用いられる半導体フォトダイオード・アレイ型のX線検出器（一次元検出器）の装着された擬似ブラッグ・ブレンターノ型の装置を用いて取得された XRD データに対して逆畳込的処理を施すソフトウェア開発に関する最近の状況 [1] について述べる。

実験室で粉末 XRD 測定をする場合に用いられる場合の多い Cu *Kα* X線源では、真空（低圧力）下で 40 kV などの電圧で加速した電子線をターゲットとなる Cu 金属板に照射する。Cu *K* 殻（1s 軌道）の電子の束縛エネルギーは 8.98 keV であり、それより高い電圧で加速された電子が Cu 板に衝突するとき、その運動エネルギーの一部は Cu の最内殻（*K* 殻）電子を束縛準位から解放するために使われる。ターゲットとなる Cu 金属板の中の Cu 原子の一部は一時的に内殻電子準位から電子を失う。このような状態は原子・電子分光（X線分光）分野では励起状態（excited state）と呼ばれる。

高いエネルギー準位にある *L* 殻電子の一部が低いエネルギーの *K* 殻準位に遷移する過程で余剰のエネルギーがX線光子のエネルギーとして放出される。

孤立した原子の電子構造についての非相対論的量子力学方程式（シュレーディンガー方程式 Schrödinger equation）の解では、Cu の *L* 殻準位は主量子数 $n = 2$ であり、方位量子数 $l = 0$ の 2s 軌道と方位量子数 $l = 1$ の 2p 軌道とで構成される。

シュレーディンガー方程式の中心力ポテンシャルに対する解は、動径波動関数（radial wave function）と球面調和関数（spherical harmonics）の組み合わせとして表現される。

ラゲール関数系として表される動径波動関数が 主量子数 n と方位量子数 l によって特徴づけられ、三角関数の組み合わせとして表される球面調和関数を特徴づけるのが方位量子数 l と磁気量子数 m という関係がある。

主量子数 $n = 2$ の *L* 殻電子のうち、方位量子数 $l = 1$ の 準位（2p 軌道）の電子は *K* 殻準位に遷移する時に電気双極子を変化させるので、この遷移は光学的に許容な遷移となる。

方位量子数 $l = 1$ の電子準位は磁気量子数 $m = –1, 0, 1$ の縮退した 3 準位からなる。

球面調和関数を特徴づける方位量子数 l と磁気量子数 m のうち磁気量子数 m は、中心力ポテンシャルに対するシュレーディンガー方程式の解としては、原子核を中心として概ね円形の軌道に沿って運動する電子が発生す

る磁場の向きを特徴づける値であるが、非相対論の範囲では、電子スピンとは無関係である。

しかしシュテルン・ゲルラッハ実験などから、電子は質量と電荷を持つだけでなく固有の磁気双極子（電子スピン）を持ちうるとした方が、現実に観測される実験データを合理的に説明できることが明らかとなった。電子スピンが存在するのであれば、電子の軌道運動の発生する磁場と電子スピンとは相互作用を持つことになる。

電子スピンが $S = \pm 1/2$ の2準位を取ることを合わせて、L 殻の量子準位は全角運動量量子数 $j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ の4重に縮退した $L_{3/2}$ 準位と全角運動量量子数 $j = -1/2, 1/2$ の2重に縮退した $L_{1/2}$ 準位とに分裂すると解釈されるようになった。

$L_{3/2}$ 準位と $L_{1/2}$ 準位はいずれも K 殻準位への遷移が光学的に許容され、これらの準位からの K 殻準位への遷移がX線分野で常用されるシーグバーン記法では $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線のように表現される。

Cu の L 殻電子が K 殻に遷移する際の緩和エネルギーの一部は価電子（M 殻電子）を放出（イオン化）するためにも使われ、$K\alpha_1$、$K\alpha_2$ 輻射ピークの低エネルギー側には弱い寄生ピークが現れる。この寄生ピークはシェイク・オフ・サテライトと呼ばれる[2]。

X線の分光強度分布に関する逆畳込的処理では、Cu $K\alpha_1$、$K\alpha_2$ 輻射とそれぞれのシェイク・オフ・サテライト、Ni 箔フィルターにより減衰された Cu $K\beta$ ピーク、Ni K-吸収端位置に現れる段構造を含む現実的な分光強度分布形状[3]についての逆畳込と同時に、Cu $K\alpha_1$ 位置に設置した仮想的な単一 Lorentz 型ピーク形状の畳込、Ni K-吸収端構造モデルの逆畳込の際に導入される雑音的な信号強度を抑制するために幅広の双曲線正割関数の畳込を行う。

このように実効的なX線分光強度分布の影響を畳込として扱う場合には、ブラッグの法則（Bragg's law）に従い、横軸には対数正弦尺度（ln sin Θ）を用いなければならない。このことは

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{\tan x} = \ln \sin x \tag{1}$$

の関係を知れば受け入れやすい。

装置収差に関する逆畳込的処理の考え方は、強度データのフーリエ変換を装置収差関数のフーリエ変換で除し、装置収差関数のフーリエ変換の絶対値で乗じてから逆フーリエ変換を施すことを意味する。この処理は装置収差関数の奇数階キュムラントの影響を除去し、偶数階キュムラントの影響を変化させない。結果として装置収差による平均ピークシフト（1階キュムラント）と非対称なピーク形状の変形の主要因（3階キュムラント）が修整される。

本稿では筆者が比較的最近用いる単純化逆畳込的処理について解説し、この手法を実測の回折データに応用する試みについて述べる。

2. 単純化逆畳込的処理

粉末X線回折装置の収差によるピーク形状の非対称な変形とピーク位置のずれ（シフト）を除去することに目的を限定する。赤道・透過性収差の1階と3階のキュムラントは常に負の値を取り、低角側へのピーク・シフトと低角側に長い裾を引く非対称なピーク形状の変形をもたらす。

3階キュムラントの影響を無効化できる適切な尺度でシフト補正裁断型指数関数（shift-corrected truncated exponential function）（sTE 関数）

$$f_{\mathrm{sTE}}(x) = \begin{cases} \mathrm{e}^{x-1} & [x < 1] \\ 0 & [1 \le x] \end{cases} \tag{2}$$

について逆畳込的処理を施す。sTE 関数の1階キュムラントは0であり、3階キュムラントは –2 である。

装置収差関数の1階、3階キュムラントが、見かけ回折角 2Θ の関数として κ_1（2Θ）、κ_3（2Θ）と表されるとする。3階キュムラント κ_3（2Θ）を無効化する際に必要な尺度変換は

$$\chi_3 = -2^{1/3} \int \frac{\mathrm{d}2\Theta}{\kappa_3^{1/3}(2\Theta)} \tag{3}$$

と表される。κ_3（2Θ）は常に負の値をとるので、式（3）で定義される尺度 χ_3 は 2Θ に対して単調増加の関数となり、横軸尺度変換として利用しうる。

尺度変換のための積分の計算に高い精度は必要とされない。積分と微分方程式を解くことは、数学的にはほぼ同じことである。ここでは微分方程式の解を求める計算手法として最も基本的なオイラー法（Euler's method）を用いれば良い。式（3）で定義される尺度 χ_3 上での sTE 関数についての逆畳込的処理はピーク位置を変化させず、装置収差関数の1階キュムラント $\kappa_1(2\Theta)$ で表されるピーク・シフトが残る。このピーク・シフトを修整するためには複雑な計算は必要とされず、$2\Theta \to 2\Theta - \kappa_1(2\Theta)$ と読み替えるだけで良い。その後のデータ処理のために標本点の等間隔なデータを得ることが好ましければ、一般的な数値計算ライブラリで提供される補間（interpolation）の処理を施せば良い。

キュムラントは例えば 0.01° 間隔でサンプリングされる全ての標本点について定義され、計算により値を求めることも困難ではないが、キュムラントの見かけ回折角依存性は急峻な変化を示さない。キュムラントの計算は 1° 間隔で行い、補間により 0.01° 間隔の値を得ることにすれば、実質的な計算コストを 1/100 に抑制することができる。計算のためには Python 言語を介して数値計算ライブラリ NumPy[4]・科学技術計算ライブラリ SciPy[5] などを利用する。

3. 装置の較正

NIST SRM 640d 標準参照物質 Si を用いて市販装置（Rigaku MiniFlex 600-C）の角度較正を試みた。装置の計測制御ソフトウェアに付属する「リアルタイム 2 Θ 軸補正」と称される機能は無効化した。Si 粉末はX線に対する透過性が低くなく、粉末の充填率が変わればピーク位置も変わる。また赤道収差の影響は発散スリット幅によって変化する。装置に付属するソフトウェアとマニュアルに記載された方法は、Si 粉末の透過性による収差の影響も赤道収差によるピーク・シフトの影響も考慮されていない。マニュアルの通りの方法では、装置の角度較正は原理的に不可能であると判断された。

装置に付属する公称深さ 0.5 mm のガラス製試料ホルダの試料充填部の容積は 0.240 mL、平均深さ（試料厚さ）は t = 0.603 mm であった。粉末試料の秤取値 0.210 g から求められた嵩密度は ρ_{bulk} = 0.877 g/cm^3 であり、NIST の標準参照データ SRD 126 [6] に掲載される元素ごとの質量減衰係数から算出された Si 粉末試料の線減衰係数は μ = 55.9 cm^{-1} であり、X線侵入深さは μ^{-1} = 0.179 mm であった。

試料ホルダの元素分析は実施しなかったが、密度が約 2.2 g/cm^3 と見積もられたことから、ダウ・コーニング社からパイレックス（Pyrex）の商品名で販売され化学実験器具用ガラスとして普及の広がった硼珪酸塩ガラス（硬質ガラス）と推定した。硼珪酸塩ガラスは主成分の SiO_2 以外に副成分として Na、Ca、B などを含むが、それらを考慮してもX線に対する線減衰係数は SiO_2 と大きく変わるわけではない。かりに組成を SiO_2 とした場合には線減衰係数は μ = 78.9 cm^{-1}、X線侵入深さは μ^{-1} = 0.127 mm と見積もられた。また、装置較正のための測定ではX線ビームは試料ホルダからの干渉を受けない条件で測定が行われると仮定した。

Figure 1 に NIST SRM 640d Si 標準粉末の 111- 反射について MiniFlex を用いて記録された回折ピーク形状（Raw）と装置パラメータに基づく逆畳込的処理後の図形（DCT）、逆畳込的処理後の図形にフォークト関数を当てはめた結果（Voigtian fit）を示す。逆畳込的処理後のピーク形状には明確な非対称性が現れた。このことは、MiniFlex を用いて取得されたデータを対象とする場合に筆者の研究グループが用いていた赤道透過性収差のモデルが不完全であることを示唆する。

2025 年度に名古屋工業大学環境セラミックス分野の共同利用機器として導入された粉末X線回折装置（Malvern-Panalytical Aeris）を試用する機会を得た。Si の回折強度図形を記録し、従来 MiniFlex データに用いていた方法と同様の処理を施した。結果を Figure 2 に示す。

MiniFlex と Aeris はいずれも出力 600 W、デスクトップ型とも呼ばれる概ね同規模の小型X線回折装置である。

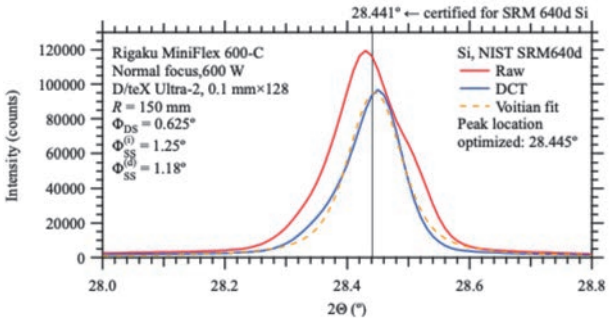


Figure 1 Rigaku MiniFlex 600-C を用いて収集された Si 111- 反射の回折ピーク形状（Raw）（赤実線）と逆畳込的処理後の図形（DCT）（青実線）、フォークト関数を当てはめた結果（Voigtian fit）（橙破線）

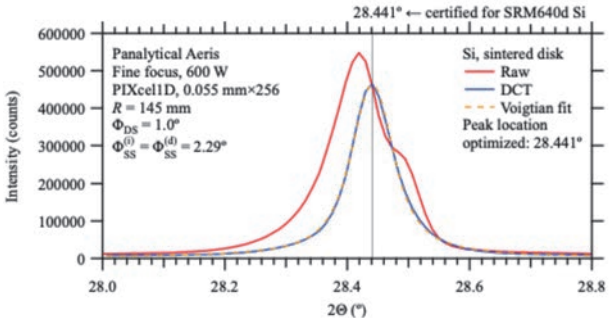


Figure 2 Panalytical Aeris を用いて収集された Si 111- 反射の回折ピーク形状（Raw）（赤実線）と逆畳込的処理後の図形（DCT）（青実線）、フォークト関数を当てはめた結果（Voigtian fit）（橙破線）

Aeris による測定に用いた試料は装置に付属する Si の焼結体であるが、MiniFlex を用いて同様の Si 焼結体を再測定し同一のデータ処理を行った結果は、Si 粉末についての結果と大きく変わらなかった。

Figure 1 と Figure 2 に示されるように MiniFlex に比べて Aeris では観測された強度が約 5 倍になった。このことは、主に MiniFlex では入射ビーム側と回折ビーム側にそれぞれ 1.25° と 1.18° とやや極端に開き角の狭いソーラー・スリットが取り付けられているのに対して、Aeris では典型的な無機化合物の測定に適した 2.29° の開き角のソーラー・スリットが取り付けられていることによる。

狭い開き角のソーラー・スリットを用いることにより軸発散収差の影響は軽減される。狭すぎるソーラー・スリットを装着すれば、典型的な無機化合物を測定対象とする場合には強度を低下させ、さらに回折条件を満たす結晶粒を減少させることにより統計精度を二重に劣化させる効果しか目立たない。しかしゼオライトや金属有機枠組構造化合物（MOF）、分子性結晶のように単位胞が大きく低角に回折ピークの出現する物質を測定対象とする特定の場合には、この設定が有効に機能する可能性があることは否定できないので、装置の設計に本質的な瑕

疵があるとは言えない。

MiniFlex と Aeris とで観測された Si 111- 反射のピーク形状（Raw）には顕著な違いは現れていないが、Aeris を用いて取得されたデータに対して装置製造会社から提供されるパラメータを用いた逆畳込的処理を施すと左右対称なピーク形状が得られるだけでなく、較正を施すことなくピーク位置が NIST SRM 640d Si 保証書に記載された値と一致したことに驚かされた。

逆畳込的処理は、数学的には畳込ピーク形状モデル[6, 7]を用いたピーク形状当てはめ分析と概ね等価である。Panalytical 社では装置の角度較正の際に畳込ピーク形状モデルを用いている可能性がある。

しかし、Panalytical 社の製造した装置で角度較正のために畳込ピーク形状モデルが用いられているとすれば、ユーザが調査対象の物質について測定した結果を解析する際にも、畳込ピーク形状モデルを利用するか、筆者の提案する逆畳込的処理を利用しなければいけないことになると考えられる。

実測の粉末回折強度図形が本質的な回折強度図形と装置関数との畳込として表されることは、粉末回折分野でも 1940 年代には知られていた。一方で、日本国内で利用者の多い粉末回折データ解析ソフトウェアである RIETAN-FP では畳込ピーク形状モデルを利用できない。国際的に利用者の多い粉末回折データ解析ソフトウェアである GSAS-II あるいは TOPAS であれば、畳込ピーク形状モデルを用いることが可能とされるので、Aeris を用いて取得されたデータであれば GSAS-II あるいは TOPAS を用いることで粉末X線回折データについて適切な解析をできる可能性はある。

MiniFlex を用いて取得された LaB_6 500/430- 反射付近のピーク形状を Figure 3 に示す。実測のピーク形状はシェイク・オフ・サテライトのため高角側に長い裾を引く非対称な形状を示すが、逆畳込的処理後は $K\alpha_2$ サブピークが除去され、$K\alpha_1$ 位置に左右対称な単一ピーク形状のみが残る。逆畳込的処理後の図形にフォークト関数を当てはめた。カウント数の平方根を誤差と同一視して見積もられた χ^2 の値は 31.3 であった。最適化されたピーク位置は 135.79º となり、NIST 保証書記載値 135.81º から –0.02º ずれたが、これは概ね許容範囲内のずれとみなせる。逆畳込的処理によりピーク位置がわずかに高角側にシフトするように見えるのは、シェイク・オフ・サテライトが除去され、左右対称なピーク形状が得られることと、逆畳込的処理により軸発散収差の効果が修整されることによると推測される。

LaB_6 321- 反射付近のピーク形状を Figure 4 に示す。逆畳込的処理後は $K\alpha_2$ 副ピークが除去され、$K\alpha_1$ ピーク位置に左右対称な単一ピーク形状が残る。逆畳込的処理後の図形にフォークト関数モデルを当てはめた結果、最適化されたピーク位置は 87.78º となり、NIST 保証書記載値 87.79º と僅かに異なるが、許容範囲内で一致するとみなせる結果となった。

LaB_6 回折データの背景強度を拡大したグラフを Figure 5 に示す。実測データでは弱い Cu $K\beta$ ピークと Ni K- 吸収端位置に段構造が現れたが、逆畳込的処理後にはこれらの構造が取り除かれる。

シェイク・オフ・サテライトを含む Cu $K\alpha$ 四重線モデルは基礎パラメータ法[6, 7]の実装されたリートベルト解析ソフトウェアで利用することも可能だが、Ni 箔フィルタにより減衰された Cu $K\beta$ 線と Ni K- 吸収端構造に対応するリートベルト解析ソフトウェアが開発されるこ

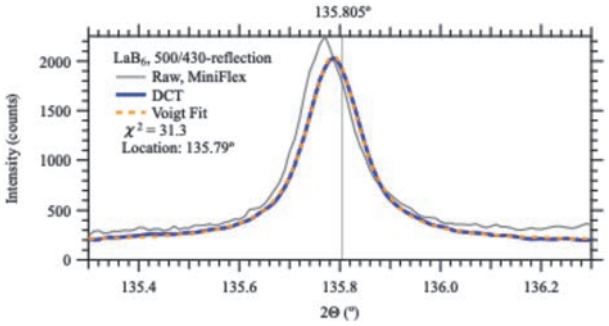


Figure 3 LaB_6 500/430 反射のピーク形状。実測のデータ Raw（灰色線）と逆畳込的処理後データ DCT（青実線）、DCT データに対するフォークト関数当てはめ曲線（橙色破線）。細い垂直の灰色線は NIST SRM 660c 保証書に記載されたピーク位置を表す。

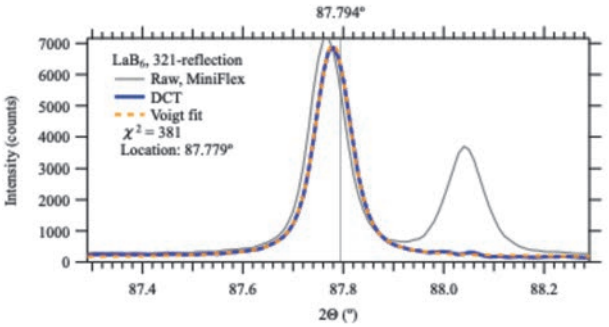


Figure 4 LaB_6 321 反射のピーク形状（Raw）と逆畳込的処理後の図形（DCT）、フォークト関数によるフィッティングの結果（Voigt fit）

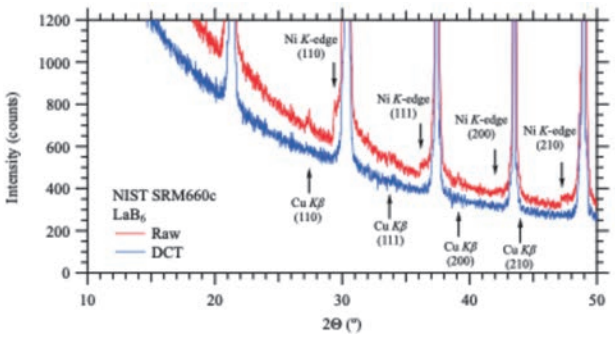


Figure 5 LaB_6 回折データの背景強度と逆畳込的処理の結果

とは期待しづらい。逆畳込的処理は、Cu $K\alpha_2$ サブピークを除去して不純物ピークと主相の Cu $K\alpha_2$ サブピークの重なりを回避できること、Cu $K\beta$ ピークを不純物ピークと誤認することを避けられることなどの利点もあるが、比較的単純な論理で構成されるリートベルト解析のための前処理ソフトウェアとしても有望と考えられる。

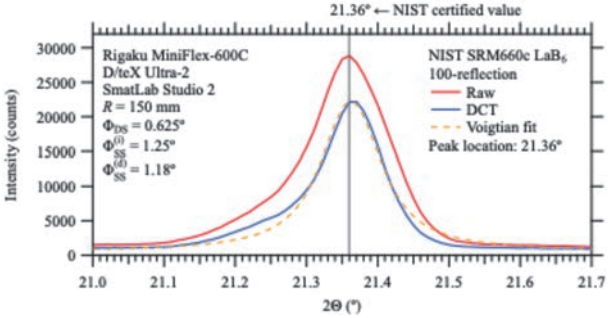
LaB_6 100 反射付近のピーク形状を Figure 6 に示す。

逆畳込的処理後に 100- 反射の $K\alpha_2$ サブピークは除去されている効果はあるが、$K\alpha_1$ 位置のピーク形状は、明確に低角側に長い裾を引く非対称な形状となった。一方で逆畳込的処理後の図形に Voigt 関数を当てはめた結果、最適化されたピーク位置は 21.36º となり、NIST 保証書記載値 21.36º と一致した。

Figure 1 に見られたように、MiniFlex を用いて記録された Si の回折強度図形に逆畳込的処理を施した結果、Si 111- 反射は非対称なピーク形状を示した。一方で Figure 2 に見られるように Aeris を用いて記録されたデータに逆畳込的処理を施すと、ほぼ左右対称なピーク形状が得られ、ピーク位置が NIST 保証書記載値と正確に一致した。Figure 6 に示した LaB_6 100- 反射に見られる非対称性は装置に由来するものと推定される。

Figure 7 に、0.5 mm 厚さのアルミニウム板を X 線行路中に挿入し減衰させたダイレクト・ビームについて MiniFlex の測定制御システムでも利用可能なステップ走査を実施し、検出ストリップ毎に観測された強度を積算した結果を示す。この測定を実施するためには MiniFlex でユーザ・インターフェスとして用いられる Windows 10 PC と装置制御のために用いられる RINC システムと検出器制御のために用いられる D/teX システムとの間のイーサネット（ethernet）通信を傍受・記録・解析し、独自の測定制御システムを構築する必要があった。

Figure 7 から、MiniFlex に装着された一次元検出器 D/teX の検出ストリップ感度は、中心ストリップが周縁ストリップより低い不均一性を持つように見える。中心ストリップより周縁ストリップの方が赤道収差の影響を強く受けるので、全体的には赤道収差の影響を強く受けることになり、ピーク形状の過剰な非対称性が導入されることを定性的には説明しうる。しかし感度の不均一性の程度は ± 40% 程度で極端に強いわけではなく、このことによって明確に観測されたピーク形状の非対称性を説明することはできない。



Figuure 6 LaB_6 100- 反射付近の回折強度図形

Figure 8 に検出ストリップのオフセット角の分、角度値をシフトして全ての検出ストリップについて合算したダイレクト・ビームの強度プロファイルを示す。

Figure 8 に示した強度プロファイルは、一義的には赤道面内に発散する入射ビームが赤道面内での角度のずれによってどのように強度を変化させるかを意味する。

一般的なブラッグ・ブレンターノ型の回折装置ではダイレクトビームは入射ビーム側に設置される発散スリットによって赤道方向への発散が制限される。発光源が線焦点であれば、開き角 $\Phi_{DS} = 0.625°$ の発散スリットを用いた場合に、検出器位置で観測されるダイレクト・ビームについては $\pm 0.625°$ の範囲で一様な強度分布を示すことが予想される。

Figure 8 には予想された連続一様分布（長方形）のプロファイルも示す。実測の結果は、それとかなり異なる強度プロファイルを示し、幅の狭い成分と幅広の成分を重ね合わせたもののように見える。実測の強度プロファイルに対して二重ガウス型強度形状モデルと二重三角形型強度形状モデルを当てはめた。

二重ガウス型関数モデルと二重三角形型関数モデルに

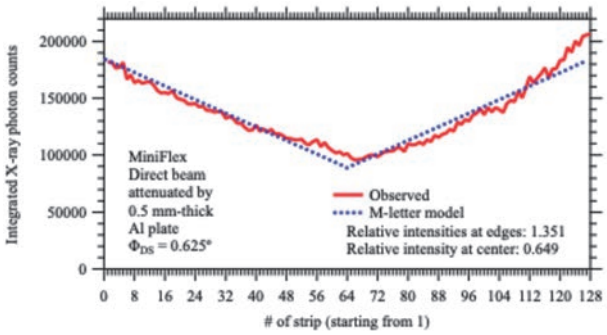


Figure 7 Rigaku MiniFlex、D/teX Ultra-2 を用いて減衰させたダイレクト・ビームのステップ走査で得られた 128 本の検出ストリップごとの積分強度

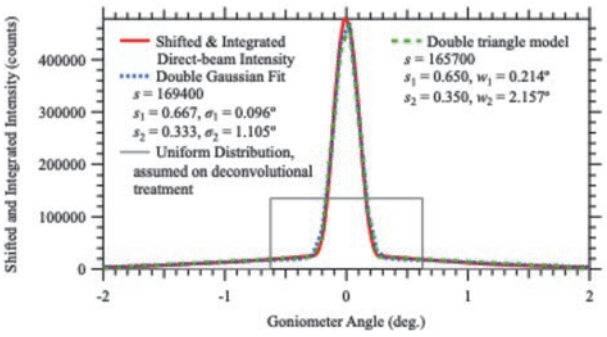


Figure 8 Rigaku D/teX の検出ストリップのオフセット角分をシフトして合算したダイレクト・ビームの強度プロファイル（赤線）と当て嵌められた二重ガウス型関数曲線（青点線）、二重三角形型関数（緑破線）。

共通して、幅約 0.2º の鋭いピークと幅約 2º の広いピークを強度比 0.65 : 0.35 で重ね合わせたような強度図形が示された。予想された強度分布と観測された強度分布が大きく違うことの原因は現時点では明確でないが、赤道収差によるピーク形状の非対称性は発散スリット角の自乗 Φ_{DS}^2 に比例する[9]ので、MiniFlex の場合には発散スリットが赤道発散を抑制するために有効に機能しておらず幅広の成分の寄与が残り、そのことが MiniFlex を用いて記録された回折ピーク形状の過剰な非対称性の要因になっている可能性がある。

4. 非対称化フォークト関数当てはめ

NIST SRM 660c LaB_6 粉末について観測されたピーク形状の非対称性をモデル化して、逆畳込的処理によって装置由来の非対称性を除去することを試みる。以下のように非対称化フォークト関数 $f_{aV}(x;\sigma,w,\gamma)$ を定義する。

$$f_{aV}(x;\sigma,w,\gamma) = f_V(x;\sigma,w) * f_a(x;\gamma) \quad (4)$$

$$f_V(x;\sigma,w) = f_G(x;\sigma) * f_L(x;w) \quad (5)$$

$$f_G(x;\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6)$$

$$f_L(x;w) = \frac{1}{\pi w}\left(1+\frac{x^2}{w^2}\right)^{-1} \quad (7)$$

$$f_a(x;\gamma) = \begin{cases} e^{-x/\gamma-1}/|\gamma| & [x < |\gamma|] \\ 0 & [|\gamma| \le x] \end{cases} \quad (8)$$

ここで σ はガウス型関数成分の標準偏差、w はローレンツ型関数成分の半値半幅（HWHM）を表す。γ は非対称性を特徴づけるパラメータであり、ここでは負の値を持つと仮定する。式（8）で表される非対称化関数の 1 階キュムラントはゼロであり、3 階キュムラントは $2\gamma^3$ である。

LaB_6 の回折データに対して装置パラメータに基づく逆畳込的処理を施し、さらに非対称化フォークト関数を当てはめる解析を行った。最適化された非対称性パラメータ γ の回折角依存性を Figure 9 に示す。

非対称性パラメータ γ は概ね逆正接関数 cot Θ に比例する回折角依存性を示し、主に赤道収差に由来するものと推定される。比例係数から過剰分に相当する赤道発散幅を算出すると 1.16º となり、設定した発散スリット幅 $\Phi_{DS} = 0.625º$ を大きく上回る値となった。

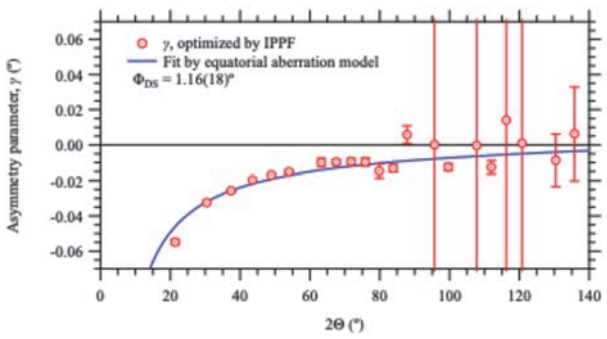


Figure 9 MiniFlex データに関する非対称性パラメータ γ の回折角依存性

5. 二重非対称化フォークト関数当てはめ

Figure 10 に NIST SRM 660c LaB_6 粉末について観測された 100- 反射の回折ピーク形状と、装置パラメータを用いた逆畳込的処理の結果、式（4）–（8）に示した非対称化フォークト関数 $f_{aV}(x;\sigma,w,\gamma)$ を当てはめた曲線を示す。

Figure 10 に見られるように、非対称化フォークト関数は MiniFlex を用いて取得されたデータに対する逆畳込的処理後のピーク形状の非対称性の主な部分を概ね再現できるが、必ずしも細部まで良く再現できるわけではない。さらに以下の式で表される二重非対称化フォークト関数 $f_{2aV}(x;\sigma,w,\gamma)$ を当てはめる解析を行った。

$$f_{2aV}(x;\sigma,w,\gamma) = f_V(x;\sigma,w) * f_{2a}(x;\gamma,\rho,\delta) \quad (9)$$

$$f_{2a}(x;\gamma,\rho,\delta) = f_{2a'}(x-\rho\delta;\gamma,\rho,\delta) \quad (10)$$

$$f_{2a'}(x;\gamma,\rho,\delta) = (1-\rho)f_a(x;\gamma) + \rho f_a(x-\delta;\gamma) \quad (11)$$

式（11）で定義される二重非対称化関数の 1 階キュムラントは $\rho\delta$ であり、式（10）で定義される関数の 1 階キュムラントはゼロになる。

LaB_6 100- 反射に対して装置製造会社から得られた情報に基づいて逆畳込的処理を施した後のピーク形状に対して二重非対称化フォークト関数を当てはめて最適化されたピーク形状パラメータは $\sigma = 0.040º$、$w = 0.014º$、$\gamma = -0.035º$ であり、副ピークの相対強度比は $\rho = 0.10$、主ピークに対する副ピークの相対位置 $\delta = -0.137º$、主ピーク位置は 21.357º となった。最適化された二重非対称化フォークト関数の形状を Figure 10 に示す。逆畳込的処理を用いる場合には、二重非対称化関数成分のみを計算すれば良く、フォークト関数成分あるいは畳込の計算はする必要がない。非対称化関数成分の形状を

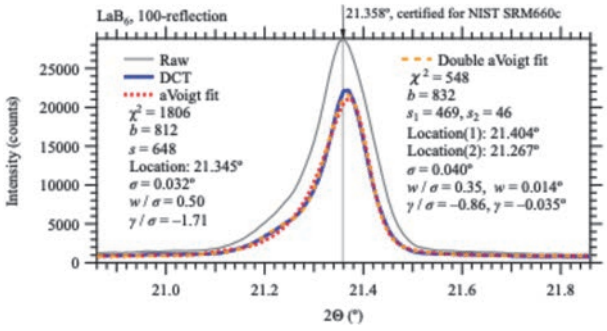


Figure 10 NIST SRM 660c LaB_6 粉末 100- 反射について観測されたピーク形状（灰色実線）と、装置パラメータを用いた逆畳込的処理の結果（青色実線）、非対称化フォークト関数を当てはめた曲線（赤色点線）、二重非対称化フォークト関数を当てはめた曲線（橙色破線）

Figure 11 に示す。

LaB_6 100- 反射について装置パラメータに基づいた逆畳込的処理を施した後にさらに式（10）で表される二重非対称化関数について逆畳込的処理を施した結果と、左右対称なフォークト関数を当てはめた結果を Figure 12 に示す。

Figure 12 に見られるように実測の LaB_6 100- 反射データに対して装置パラメータに基づく逆畳込的処理を施しても左右対称なピーク形状は得られなかったが、処理後のデータに基づいてモデル化された二重非対称化関数について局所的な逆畳込的処理を施した結果はフォークト関数で良く再現される左右対称なピーク形状となった。フォークト関数当てはめにより最適化されたピーク位置は NIST 保証書記載値から 0.007º 高角側にずれた。このずれは許容しうる範囲とも言えるが、例えば NIST SRM640d Si 標準粉末のX線回折測定と本稿で示した方法を用いた角度較正をし直すことによってずれはさらに小さい値に抑えることも可能と思われる。

このような手順を取ることで MiniFlex を用いてX線回折データを収集することの問題が全て解決されたことにならないことには注意すべきである。MiniFlex で観測されたピーク形状の過剰な非対称性の原因が、入射ビームの赤道発散が抑制されていないことによるのであれば、筆者が既に実装した低角での入射ビームのはみ出しの効果の修整の機能を含めて前提としたことが成立しなくなる。MiniFlex の入射X線ビームについて赤道発散の抑制されていない成分は全体の 10% 程度と見積もられ、現実には目立った問題にならない場合が多いことも推測されるが、論理的な整合性の破れは、いずれ混乱をもたらす。

入射ビームの赤道発散を抑制するために追加のスリットを設置する対応は考えられるが、ゴニオメータ半径 150 mm の小型回折装置では入射ビーム側の作業スペースが限られ、現時点で実現はやや困難と判断される。

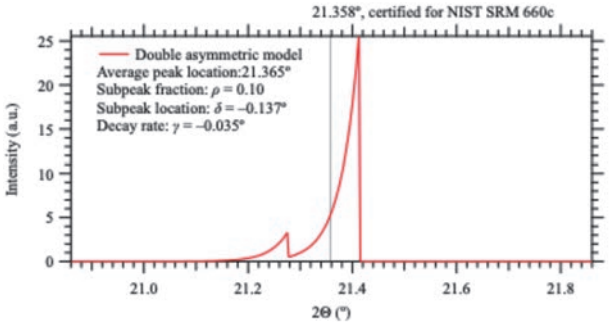


Figure 11 LaB_6 100- 反射への個別ピーク形状当てはめ分析で最適化された二重非対称化関数の形状

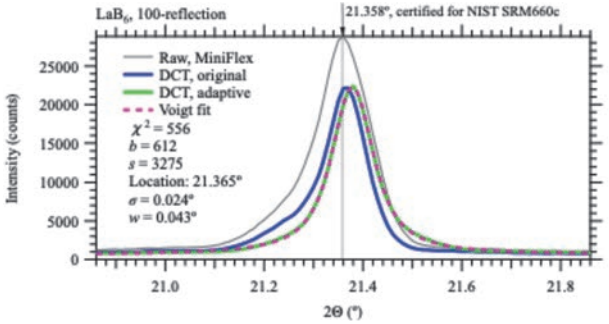


Figure 12 NIST SRM 660c LaB_6 粉末について観測された 100- 反射のピーク形状（灰色実線）と、装置パラメータを用いた逆畳込的処理の結果（青色実線）、さらに二重非対称化関数についての逆畳込的処理を施した結果（緑色実線）、二重非対称化関数について逆畳込的処理を施した曲線にフォークト関数を当てはめた曲線（赤色破線）

6. おわりに

デスクトップ型粉末X線回折装置（Rigaku MiniFlex 600-C）を用いて取得された Si 粉末の回折強度データに対して装置パラメータに基づいた逆畳込的処理を施しても 111- 反射ピークについては左右対称な形状は得られなかった。一方で別の装置（Malvern-Panalytical Aeris）で取得されたデータに、装置パラメータに基づく逆畳込的処理を施すと、見た目のピーク形状がほぼ左右対称になるだけでなく、装置納品時の設定のままで正確なピーク位置を示す結果が得られた。

MiniFlex により取得されたデータに対する本稿で示した現象論的なモデル化は姑息な方法とも言えるが、MiniFlex を用いる場合には有効に機能する可能性がある。

謝辞

Malvern-Panalytical Aeris による回折データの収集の際に名古屋工業大学環境セラミックス分野漆原准教授の援助を得たことに感謝する。

参考文献

［1］Ida, T., “Deconvolutional treatment about sample transparency aberration interfered by opaque and translucent sample holders in Bragg–Brentano geometry,” Powder Diffraction, **40**, 105–113（2025）.
［DOI: https://doi.org/10.1017/S088571562500003X］

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

［3］Deutsch, M., Förster, E, Hölzer, G, Härtwig, J., Hämäläinen, K., Kao, C.-C., Huotari, S. and Diamant, R.（2004）. “X-Ray Spectrometry of Copper: New Results on

an Old Subject," Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, **109**, 75–98（2004）. ［DOI: https://doi.org/10.6028%2Fjres.109.006］

［4］Harris, C.R., Millman, K.J., van der Walt, S.J., Gommers, R., Virtanen, P., Cournapeau, D., Wieser, E., Taylor, J., Berg, S., Smith, N.J., Kern, R., Picus, M., Hoyer, S., van Kerkwijk, M.H., Brett, M., Haldane, A., Fernández del Río, J., Wiebe, M., Peterson, P., Gérard-Marchant, P., Sheppard, K., Reddy, T., Weckesser, W., Abbasi, H., Gohlke, C., and Oliphant, T.E.（2020）"Array Programming With NumPy" Nature **585**, 357–362. ［DOI: https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2］

［5］Virtanen, P., Gommers, R., Oliphant, T. E., Haberland, M., Tyler Reddy, T., Cournapeau, D., Burovski, E., Peterson, P., Weckesser, W., Bright, J., van der Walt, S.J., Brett, M., Wilson, J., Millman, K. J., Mayorov, N., Nelson, A.R.J., Jones, E., Kern, R., Larson, E., Carey, CJ., Polat, İ, Feng, Y., Moore, E.W., VanderPlas, J., Laxalde, D., Perktold, J., Cimrman, R., Henriksen, I., Quin-tero, E.A., Harris, C.R, Archibald, A.M., Ribeiro, A.H., Pedregosa, F., van Mulbregt, P.（2020）"SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python," Nature Methods, **17**（3）, 261–272（2020）. ［DOI: https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2］

［6］Hubbell, J. H. & Seltzer, S.M. "X-ray mass attenuation coefficients – elemental data", NIST Standard Reference Database 126［URL: https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients］（Last viewed April 9, 2026）

［7］Cheary, R. W. & Coelho, A. "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting" , Journal of Applied Crystallography, **25**, 109–121（1992）. ［DOI: 10.1107/S0021889891010804］

［8］Cheary, R. W. & Coelho, A. "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting," Journal of Applied Crystallography, **25**, 109–121（1992）. ［DOI: 10.1107/S0021889891010804］

［9］Ida, T. "Formula for the asymmetric diffraction peak profiles based on double Soller slit geometry," Review of Scientific Instruments, **69**, 2268–2272（1998）. ［DOI: https://doi.org/10.1063/1.1148930］

［10］Ida, T. & Kimura, K. "Flat-specimen effect as a convolution in powder diffractometry with Bragg-Brentano geometry," Journal of Applied Crystallography, **32**, 634–640（1999）.［DOI: https://doi.org/10.1107/S0021889899003222］