

粉末回折データに対する逆畳み込み・畳み込み処理の考え方

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

Concept of Deconvolution-Convolution Treatment on Powder X-ray Diffraction Data

Takashi Ida

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

This article introduces the core concept of a deconvolution-convolution treatment (DCT) on powder diffraction data, recently proposed by the author. The method is based on a realistic spectroscopic profile of X-ray and the results of cumulant analysis of a precise approximate formula for the axial-divergence aberration in Bragg-Brentano geometry. It is demonstrated that the powder diffraction data treated by the method show almost symmetric single peak profile, and small unwanted peaks in the observed data are effectively removed by the method.

Keywords: deconvolution, convolution, cumulant, powder diffraction

1. はじめに

粉末X線回折測定により得られる実測の回折ピーク強度図形が「試料固有の本質的な回折強度図形」と「装置によるぼやけ」との「畳み込み」として表現されること、そして「試料固有の本質的な回折強度図形」の中に、結晶性粒子サイズや歪み、積層不整などに関する有効な情報が含まれているとする説は、1930年代から多くの粉末回折研究者から支持されていた [1, 2]。一方で、当時のように写真乾板あるいは銀塩フィルムに撮影された回折画像の明暗を光電変換に基づく機械式フィードバックにより数値化する方法では、当然「装置によるぼやけ」を先験的に予想することは困難であったと想像される。

フーリエ変換を用いた逆畳み込み計算により、実測回折強度図形データと「装置によるぼやけ」の代数的な表現である「装置関数」とから「試料固有の本質的な回折強度図形」を導く方法は1948年にStokesにより提案された [2]。しかしこの方法は、当時の技術では、「被験試料を焼鈍により十分に結晶成長させるとともに構造欠陥を除去することが可能であり、その実測回折ピーク強度図形を『装置固有のぼやけ』（装置関数）と同一視できる場合」にのみ適用しうる方法であり、有効に利用できる対象は、焼き鈍しの効果的な金属試料に事実上限定されるものであった。

一方で、1940年代にはガイガー・カウンターによりX線強度を電気信号に直接的に変換して記録する方式も

実用化され、1948年にはAlexanderらにより、ガイガー・カウンターを用いて記録された粉末回折強度の統計学的な性質について、本質的に重要な発見も報告されている [3]。

粉末X線回折強度測定において、当初X線検出器として用いられたガイガー・カウンターはその後シンチレーション・カウンタあるいは比例計数管に置き換えられたが、1940年代後半に考案されたとされるソーラー・スリットと呼ばれる平行金属箔スリットにより軸発散収差の効果を抑制するとともに、平板状に充填された粉末試料に対して、線焦点配置のX線源と、検出器の手前に0.1 mm–0.3 mm程度の細かい隙間をつけた「受光スリット」を対称的に配置する装置デザインが1960年代には完成された [4]。幾何学的に合理的で実用的、洗練されたこのデザインの完成には、米国IBMのParrishを中心としたグループが本質的に重要な寄与を果たしたことは、現在国際的に認められている。BraggやBrentanoが用いた装置デザインは、これとはかなり異なるものなので、このデザインをBragg-Brentano型と呼ぶのは不当であるという批判も存在する [5]。しかし、日本国内ではブラッグ・ブレンターノ Bragg-Brentano型と呼ばれるのが通例なので、本稿ではそれに従い、このデザインをBragg-Brentano型と呼ぶことにする。

現在でも実験室系X線源を用いた粉末回折測定装置であれば、このBragg-Brentano型装置デザインが最も汎

用性の高く実用的なものである。広く普及して長い年月にわたって使われ続けているので、装置の特性についても詳しく調べられている。このタイプの装置を用いて記録された実測粉末X線回折データに含まれる「装置による観測ピーク形状のひずみ」は、一般的に入手しやすい市販装置の場合には、以下の順に目立った効果が現れる。(i) X線源の分光ピーク形状、(ii) 軸発散収差、(iii) 平板試料収差、(iv) 試料透過性収差の影響である。これらの効果が局所的な近似としては装置関数との畳み込みとして表現されるということは、1930年代から指摘されていた通りのことである。

しかし、筆者が1990年代に粉末X線回折装置研究に着手したとき、Bragg-Brentano デザインの装置で2番目に目立った影響を示す軸発散収差の効果を数学的に表現するための装置関数について、「局所的には正確とみなせる表現」でさえ知られていなかった。筆者は解析幾何学的手法で局所的に正確な装置関数の数学的な解を導出し [6]、この関数を畳み込んだ形式を持つ回折ピーク形状モデル関数を効率良く計算する数値計算法も提案した [7]。ほぼ同時期に、以前からこの問題に長く取り組んできた Cheary & Coelho も、筆者とは独立にこの問題を解決する方法を提案した [8, 9]。Cheary & Coelho の手法は、現在 Bruker 社から市販されている TOPAS という名称のソフトウェアに実装されている。Cheary & Coelho の実装は、数値計算技術の面 [10] からは稚拙に映る。しかし、Bragg-Brentano 型粉末回折計デザインが実用化され普及してから、約 30 年にわたって未解決の問題として残されていた軸発散収差のモデル化のかなりの部分が、ほぼ同時期に異なる研究グループにより独立に解決されたことは事実である。

一方で、筆者は「実測の粉末回折データは装置関数との畳み込みとして表現しうる」とする論理の矛盾を解決するための方法論の研究を始め、その論理矛盾のかなりの部分は、適切な非線形スケール変換を用いれば解決しうるという着想を得た。さらにフーリエ変換を用いた逆畳み込み処理により、装置に由来するピークシフトとピーク形状の歪みを高速な数値計算アルゴリズムを用いて矯正しうることを見出した [11]。しかし、この時点では、Bragg-Brentano 型粉末回折計に特有の「軸発散収差」の効果の処理については、十分に満足のいく体系化が実現できていなかった。またこの数値計算処理に伴う誤差伝播と平滑化処理についても、論理的な基盤が必ずしも明確ではなかった。

筆者は 2016 年に初めて一次元X線検出器を搭載した粉末X線回折測定システムを試用する機会を得た。一次元X線検出器を用いる場合、厳密には Bragg-Brentano 型の配置からわずかにずれることになるが、このずれの影響は大きいものではなく、「擬似 Bragg-Brentano 型」と呼んでも差し支えない。検出効率が従来型の検出器の

100 倍程度になることと、連続走査モードで積算する場合粒子統計効果による強度のばらつきが抑制されることから、短時間に十分な統計精度を持つ粉末回折強度データを取得することができる。

実験室系X線源と一次元検出器を利用する場合、Cu K β 線を除去するための Ni 箔フィルターを用いるのが合理的な構成と思われる一方で、そのような装置構成特有の問題が存在する。Ni 箔 Cu K β 除去フィルターを用いた測定の場合、(i) 除去しきれず残った弱い Cu K β ピーク、(ii) Ni K- 吸収端位置でのバックグラウンド強度の不連続的な変化が出現する。しかしこれらは、筆者が 2002 年に提案した「逆畳み込み法」[11] を拡張すれば、容易に除去しうることが予想された。さらに、Bragg-Brentano 型粉末回折計に特有の「軸発散収差」の効果も、体系化された論理に基づいた方法で除去しうる着想を得た。

そこで、筆者が過去に提案した「逆畳み込み法」[11] を拡張・修正し、(i) 「軸発散収差」によるピークシフトと変形をさらに効果的に除去し、(ii) 従来法 [12, 13] より汎用性の高い手法によって、Cu K 放射X線源を用いる場合に出現する Cu K α_2 ピークを除去しうるだけでなく、(iii) 残留する弱い Cu K β ピーク、(iv) Ni K- 吸収端位置でのバックグラウンド強度の不連続な変化をも、除去する数値計算手法を考案した [14, 15]。本稿では、この研究の背景にある問題意識と、この方法の成立した契機となった発想、その論理的な基盤、またどうしてこの方法を「逆畳み込み・畳み込み法」と呼ぶのかについて解説する。

2. 畳み込み

2-1 畳み込みとは？

「畳み込み」と日本語に訳された概念は、ドイツ語で「折りたたみ」という意味を持つファルトトゥンク *Faltung* という語に由来すると思われる。英語では「巻き込む（巻き込んだ）もの」という意味のコンボリューション *convolution* という語が用いられる。確率論的には「畳み込みとは、独立な確率変数の和の統計分布」という解釈のしかた [16] が可能で、「人生はたたみこみ」という解説 [17] もある。

関数 $f(x)$ と $g(x)$ の「畳み込み」は以下の式で定義される。

$$h(x) = (f * g)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y)dy \quad (1)$$

2-2 畳み込みとフーリエ変換

畳み込みのフーリエ変換は成分関数のフーリエ変換の積に等しい。これを畳み込み定理と呼び、以下の一連の式でこの関係が表される。

$$H(k) = F(k)G(k) \quad (2)$$

$$H(k) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x)e^{2\pi ikx} dx \quad (3)$$

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{2\pi ikx} dx \quad (4)$$

$$G(k) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x)e^{2\pi ikx} dx \quad (5)$$

かりに「実測の回折図形」 $h(x)$ が「試料固有の本質的な粉末回折図形」 $f(x)$ と「装置関数」 $g(x)$ との畳み込みで表現されるとする。「装置関数」 $g(x)$ が既知であれば、「実測の回折図形」 $h(x)$ から「試料固有の本質的な粉末回折図形」 $f(x)$ を導くには、 $h(x)$ のフーリエ変換を $g(x)$ のフーリエ変換で割り、その結果に逆フーリエ変換を施せば良いというのが「逆畳み込み」deconvolution の考え方である。この考え方を数式で表せば、

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k)e^{-2\pi ikx} dk \quad (6)$$

$$F(k) = \frac{H(k)}{G(k)} \quad (7)$$

$$H(k) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x)e^{2\pi ikx} dx \quad (8)$$

$$G(k) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x)e^{2\pi ikx} dx \quad (9)$$

となる。

フーリエ変換と逆フーリエ変換には、いずれも「高速フーリエ変換」と呼ばれる高効率な計算アルゴリズムを利用することができるので、かなりデータ点数が多くても、この計算に要する時間は短い。

ここで注意すべきことは、この「逆畳み込み」という考え方には、「実測の回折強度図形」 $h(x)$ が「試料固有の本質的な粉末回折図形」 $f(x)$ と「装置関数」 $g(x)$ との畳み込みで表現されることが平均的に成立するとしても、現実には、その通りになるとは限らないという根本的な問題があることだろう。実測の回折図形は、必ず統計的な測定誤差を含んでいるので、期待される値から、ずれた値をとるはずだからである。

2-3 畳み込みとキュムラント

関数 $f(x)$ の v 次のキュムラントは以下の式で定義される。

$$\kappa_v \equiv \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\partial^v}{\partial \theta^v} \ln \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{\theta x} dx \quad (6)$$

この定義から、1 次のキュムラントは

$$\kappa_1 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx} \quad (7)$$

となるが、関数 $f(x)$ が規格化されている場合、別の言い方をすれば何らかの確率密度関数とみなせる場合、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad (8)$$

の関係が成立するので、1 次のキュムラント κ_1 は「平均」

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x) dx \quad (9)$$

に等しい。同様に 2 次のキュムラント κ_2 は「分散」

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 f(x) dx \quad (10)$$

に等しく、3 次のキュムラント κ_3 は「3 次の中心積率」

$$\langle (x - \langle x \rangle)^3 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^3 f(x) dx \quad (11)$$

に等しい。

畳み込みのキュムラントは、成分関数のキュムラントの和に等しいという関係がある。この関係を「(畳み込みに関する)キュムラントの加成性」と呼ぶ。例えば、「畳み込みの平均は成分関数の平均の和」に等しく、「畳み込みの分散は成分関数の分散の和」、「畳み込みの 3 次中心積率は成分関数の 3 次中心積率の和」…に等しいという関係が常に成立する。

3. スケール変換

3-1 X線源分光プロファイルのためのスケール変換

「実測の粉末回折強度図形が装置関数との畳み込みで表現される」とする論理の矛盾が最も明確になるのは、X線源の分光プロファイルの影響である。通常の Cu $K\alpha$ 線源を用いた装置で、結晶性の良い粉末試料の回折データを記録すると、実測の回折ピークは $K\alpha_1$ ピークと $K\alpha_2$ ピークの 2 本に分裂する。仮にその分裂の大きさや $K\alpha_2/K\alpha_1$ 相対強度比が全データ範囲にわたって一定であれば、それは「分光プロファイルの影響が畳み込みとして表現される」ことを意味するだろう。ところが、実測の回折図形は Fig. 1(a) に示されるようになっていて、分裂幅が一定ではなく、高角反射ほど広がっている。

「畳み込み論者」は「ピーク位置ごとに異なる関数との畳み込みで表現される」と言うのだが、実測の強度図形が「共通の関数」との畳み込みとして表現できる場合にのみ「畳み込み」と言う概念は意味を持つのであり、実測の強度図形が「位置によって異なる関数」との畳み込みとして表現されることを許せば「任意の図形がなにか畳み込みとして表現される」ことになるのであるから、

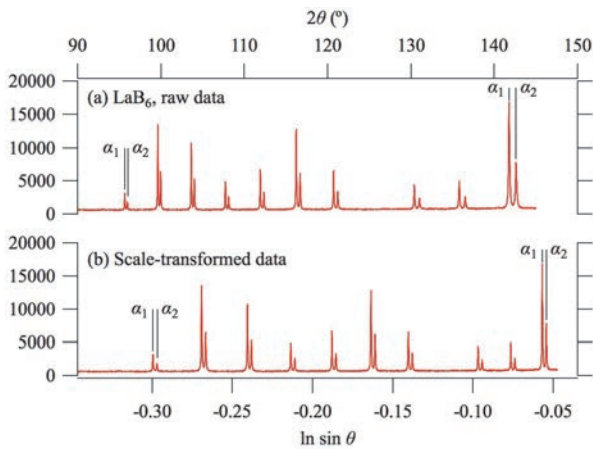


Fig. 1 (a) LaB₆の粉末回折強度図形と (b) 対数正弦スケール変換を施した図形。

この「畳み込み論者」の説は無意味であると言うのが筆者の見解である。

さて、Braggの法則を知っていれば、 $K\alpha_1$ ピークと $K\alpha_2$ ピークの分裂の大きさがどのように近似されるかを導くことは困難でない。 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 波長をそれぞれ、 λ_1 、 $\lambda_2 = \lambda_1 + \Delta\lambda$ として、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ ピーク位置をそれぞれ $2\theta_1$ 、 $2\theta_2 = 2\theta_1 + \Delta 2\theta$ とすれば、Braggの法則：

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

から、

$$\frac{d\lambda}{d2\theta} = \frac{d \cos \theta}{2} \quad (13)$$

なのであるから、

$$\Delta 2\theta \approx \frac{2\Delta\lambda}{\lambda} \tan \theta \quad (14)$$

の関係が成立する。 $\Delta\lambda/\lambda$ の値は一定だから、 $K\alpha_1$ ピークと $K\alpha_2$ ピークの分裂幅は「近似的に」 $\tan\theta$ に比例する。 θ の小さい低角ピークほど分裂は小さく、 θ の大きい高角ピークほど分裂が大きくなるのは当然である。ただし、この近似が成立するのは、 $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ の値が、例えば $\lambda_1 = 1.5405929\text{\AA}$ 、 $\lambda_2 = 1.5444274\text{\AA}$ という値 [18] に比べて小さいとみなせる場合に限られる。

Fig. 1(a)の図形を見れば、「横軸スケールを、高角部では縮め、低角部では引き延ばすような変換を施せば、 $K\alpha_1$ ピークと $K\alpha_2$ ピークの分裂幅の等しい図形が得られる」こと、つまり「実測の強度図形を、正しい意味で『畳み込み』として表現しうる」と思うのは自然であろう。そのスケール変換を

$$x = f(2\theta) \quad (15)$$

と表現した場合、の代わりに用いるべき横軸スケールが満たすべき関係は、

$$\frac{dx}{d2\theta} \propto \frac{1}{\tan \theta} = \cot \theta \quad (16)$$

である。かりに

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{1}{\tan \theta} = \cot \theta \quad (17)$$

とすれば、横軸スケール x に関するこの微分方程式の解は

$$x = \ln \sin \theta \quad (18)$$

である。式 (18) を微分すれば、式 (17) が得られることは、高校数学で習う「合成関数の微分」の規則を知っていればわかるだろう。

さて、この $x = \ln \sin \theta$ スケールでの $K\alpha_2$ ピーク位置 $x_2 = \ln \sin \theta_2$ と $K\alpha_1$ ピーク位置 $x_1 = \ln \sin \theta_1$ の差(分裂幅)はどうなるだろうか？

$$\begin{aligned} x_2 - x_1 &= \ln \sin \theta_2 - \ln \sin \theta_1 \\ &= \ln \frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \end{aligned} \quad (19)$$

となり、厳密に一定の値になる。横軸を 2θ とする粉末回折図形で分裂幅が $\tan\theta$ に比例することは、「近似的な関係」でしかなかったが、横軸を $x = \ln \sin \theta$ とすれば、分裂幅が「厳密に一定になる」ことをもう一度強調しておく。

X線源の分光プロファイルの影響は、回折角 2θ の代わりに $\ln \sin \theta$ を用いれば畳み込みとして表現できる。このように主張したのは、筆者が初めてのようである。このスケールを「対数正弦スケール」と呼ぶことにする。Fig. 1(b) のように、実際に横軸を対数正弦スケールとしたグラフを描いて見れば、理由はわからなくとも $K\alpha_1$ ピークと $K\alpha_2$ ピークの分裂幅の等しい図形が得られることを確認できるだろう。

3-2 軸発散収差効果除去のためのスケール変換

Bragg-Brentano型回折計の軸発散収差の効果が「局所的には畳み込みで表現される」としても間違いではないが、「大域的には畳み込みとして表現できない」ことも自明である。軸発散収差の効果による変形は、「低角ピークでは低角度側に裾を引き、高角ピークでは高角度側に裾を引く」性格を持つ。

筆者の2002年の時点での発想は、「それでも、多重のスケール変換を用いた多重の畳み込みとして近似しうる」というものであった。確かに、対数正弦スケール $\ln \sin \theta$ と対数正割スケール $\ln \sec \theta = -\ln \cos \theta$ を用いた二重畳み込みにより、軸発散収差効果の「低角ピークで低角度側に裾を引き、高角ピークで高角度側に裾を引く」特徴は概ね再現しうる [11]。

しかし、対数正弦スケールと対数正割スケールの組み合わせでは、Bragg-Brentano型回折計の軸発散収差効果の特徴を完全には再現できないことが、筆者にとって悩ましい問題だった。

筆者は1990年代から、Bragg-Brentano型粉末回折計の軸発散収差効果の局所的な装置関数 $\omega_A(\Delta 2\theta)$ は、

$$\omega_A(\Delta 2\theta) = \frac{1}{\Psi^2} \int_{-\Psi}^{\Psi} \int_{-\Psi}^{\Psi} \left(1 - \frac{|\alpha|}{\Psi}\right) \left(1 - \frac{|\beta|}{\Psi}\right) \times \delta\left(\Delta 2\theta + \frac{(\alpha - \beta)^2}{\tan \theta} - \frac{(\alpha + \beta)^2}{\cot \theta}\right) d\alpha d\beta \quad (20)$$

と表現できることを指摘していた。ここで $\delta(x)$ はディラック Dirac のデルタ関数であり、 Ψ は軸発散角である。筆者はこの式の解を初等関数の組み合わせで表現することが可能であることも見出したが [6]、そのこと自体にそれほど重要な意味があるとは思わない。

しかし、この局所的な軸発散収差関数のキュムラントは、高校数学の知識で計算できるので、そのことは知るべきだろう。局所的な軸発散収差関数の 1 次キュムラント $\langle 2\theta \rangle_A$ は

$$\langle 2\theta \rangle_A = \frac{\Psi^2}{12} (\tan \theta - \cot \theta) \quad (21)$$

となる。2 次キュムラント $\langle (\Delta 2\theta)^2 \rangle_A$ は

$$\langle (\Delta 2\theta)^2 \rangle_A = \frac{17\Psi^4}{1440} \left(\tan^2 \theta + \frac{6}{17} + \cot^2 \theta \right) \quad (22)$$

である。3 次キュムラント $\langle (\Delta 2\theta)^3 \rangle_A$ は

$$\langle (\Delta 2\theta)^3 \rangle_A = \frac{169\Psi^6}{60480} \left(\tan^3 \theta + \frac{81 \tan \theta}{169} - \frac{81 \cot \theta}{169} - \cot^3 \theta \right) \quad (23)$$

となる。これらのことから、対数正弦スケールと対数正割スケールを用いた二重畳み込みでは、3 次のキュムラントが再現できないことがわかる。対数正弦スケールと対数正割スケールを用いた二重畳み込みでは、 $(\tan^3 \theta - \cot^3 \theta)$ に比例する 3 次キュムラントしか導くことができない。

そこで筆者は対数正弦スケールと対数正割スケールを捨て、

$$\frac{\Delta 2\theta}{\Delta \chi_+} = \tan \theta + \beta \cot \theta \quad (24)$$

$$\frac{\Delta 2\theta}{\Delta \chi_-} = \beta \tan \theta + \cot \theta \quad (25)$$

という関係を満たすような新しいスケールを用いれば良いと、考え方を変更することにした。これらの関係が成立すれば、二重の畳み込みであっても 1 次キュムラントが $(1 - \beta)(\tan \theta - \cot \theta)$ に比例し、3 次キュムラントが $(\tan \theta + \beta \cot \theta)^3 - (\cot \theta + \beta \tan \theta)^3$ に比例する形式となる。したがって適当な β の値を選べば、式 (9) と式 (11) を同時に満たすことが可能であり、その解は

$$\beta = \frac{71 - 14\sqrt{22}}{27} \approx 0.197562 \quad (26)$$

である。また、

$$\int \frac{d2\theta}{\tan \theta + \beta \cot \theta} = \frac{\ln[1 + \beta - (1 - \beta) \cos 2\theta]}{1 - \beta} \quad (27)$$

$$\int \frac{d2\theta}{\beta \tan \theta + \cot \theta} = -\frac{\ln[1 + \beta + (1 - \beta) \cos 2\theta]}{1 - \beta} \quad (28)$$

であるから、これらをまとめて

$$\chi_{\pm} = \pm \frac{\ln[1 + \beta \mp (1 - \beta) \cos 2\theta]}{1 - \beta} \quad (29)$$

と表されるスケールを用いれば良い。

このスケールでは式 (22) で表される 2 次キュムラントは再現できないが、装置関数の逆畳み込み処理と同時に、装置関数と等しい偶数次数キュムラントを持つ左右対称な関数を畳み込む処理も必ず施すことにすれば、実用的には問題にならない。

4. 逆畳み込み・畳み込み処理

実測の粉末回折図形が、試料固有のサイズ効果や歪み効果によるブロードニングで支配される場合には、逆畳み込み処理のみでも意味のある結果が得られるだろう。しかし、結晶性の高い粉末試料では、実測の粉末回折図形は装置によるブロードニングにより支配される。そのような場合、逆畳み込み処理後のピーク形状はデルタ関数状になると思われるかもしれない。しかし現実にはそうならず、ランダムな測定誤差の増幅された図形が得られることになる。

そこで、X線源の分光プロファイルあるいは装置収差関数の逆畳み込み処理と同時に、左右対称な形状の関数を畳み込む処理を施すことにする。本稿で解説するデータ処理の仕方を「逆畳み込み・畳み込み処理」と呼ぶのは、そのことに由来する。

4-1 X線源分光プロファイルの逆畳み込み・畳み込み処理

主ピーク以外に副ピークを含む実測の粉末回折データから、副ピークのみを除去することを目的とする場合、現実的な分光プロファイルに関する逆畳み込み処理を行うと同時に、主ピークの形状のみをモデル化するピーク形状関数を畳み込む処理を施せば良い [14]。

4-2 装置収差関数の逆畳み込み・畳み込み処理

軸発散収差を含む装置収差によるピークのシフトと非対称な変形を除去する目的では、装置収差関数に関する逆畳み込み処理を施すのと同時に、対称化された装置関数を畳み込む処理を施すことにする。筆者は 2006 年にそのような対称化処理を既に提案していた [19] が、その時点ではこの処理を正当化する根拠は必ずしも明確でなかった。

装置関数を $g(x)$ として、この関数のフーリエ変換の絶対値の逆フーリエ変換を、対称化された装置関数と呼び、 $|g|(x)$ と記すことにする。この関数は以下の式で定義される。

$$|g|(x) = \int_{-\infty}^{\infty} |G(k)|e^{-2\pi i k x} dk \quad (30)$$

$$G(k) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x)e^{2\pi i k x} dx \quad (31)$$

関数 $|g|(x)$ が左右対称であることは、式 (30) の定義により

$$|g|(x) = |g|(-x) \quad (32)$$

の関係が常に成立することから明らかである。また、関数 $|g|(x)$ の奇数次数キュムラントはすべてゼロになる。一方で、関数 $|g|(x)$ の偶数次数キュムラントは、関数 $g(x)$ の偶数次数キュムラントに等しい。このことは以下のように説明できる。

関数 $g(x)$ とそれ自身との相関、あるいは関数 $g(x)$ と関数 $g(-x)$ の畳み込みを自己相関関数と呼ぶ。ここではこれを $|g|^2(x)$ と記すことにする。自己相関関数は左右対称な関数であり、奇数次数のキュムラントはすべてゼ

ロになる。キュムラントの加性から、関数 $|g|^2(x)$ の偶数次数のキュムラントは、関数 $g(x)$ のキュムラントの2倍になる。また関数 $|g|^2(x)$ は、関数 $|g|(x)$ とそれ自身との畳み込みあるいは相関に等しいので、関数 $|g|(x)$ のキュムラントは関数 $|g|^2(x)$ のキュムラントの半分になる。

したがって、式 (30) , (31) で定義される関数 $|g|(x)$ は、 $g(x)$ と面積、幅、尖り度など偶数次数キュムラントで特徴づけられる特徴がすべて等しい関数となる。

このことから、装置関数 $g(x)$ の逆畳み込みと同時に、対称化された装置関数 $|g|(x)$ の畳み込みを施す処理を「対称化処理」と呼ぶことができる。対称化処理によれば、ピークのシフトや非対称な変形は修正されるが、面積や幅、形状の尖り度などの特徴は変化しないことが、数学的に保証される。この処理に用いる装置関数モデルは、正しい装置関数と奇数次数キュムラントのみが一致していれば良い。過去に提案した軸発散収差除去法 [11] を改良した新しい方法 [15] の考案に至ったのはこの理由による。

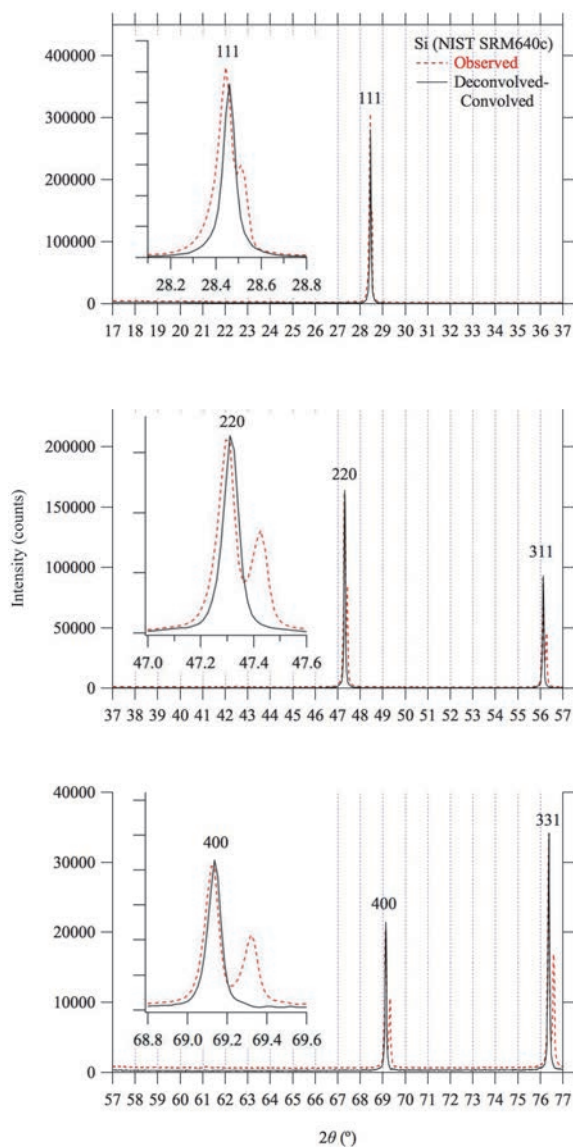


Fig. 2 Si の粉末回折強度図形 (点線) と逆畳み込み・畳み込み処理を施した図形。

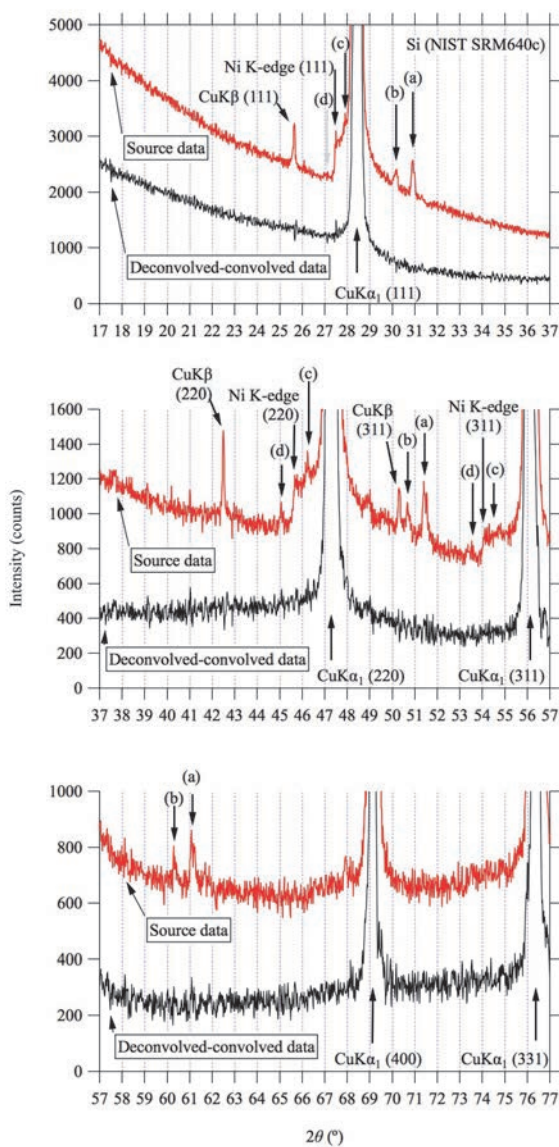


Fig. 3 Si の粉末回折強度図形と逆畳み込み・畳み込み処理を施した図形の拡大図。描画範囲は Fig. 2 と同じ。

5. 解析例

Fig. 2, 3 に Si 標準粉末 (NIST SRM640c) の回折強度を一次元検出器粉末回折計 (PANalytical, Expert Pro) を用いて記録した図形と、逆畳み込み・畳み込み処理を施した強度図形とを示す。実験の詳細は別稿 [14, 15] に述べた。

Fig. 2 から、逆畳み込み・畳み込み処理によって Cu $K\alpha_2$ 副ピークが除去されているだけでなく、比較的低位の反射ピークでは低角度側に裾を引く形状がほぼ左右対称なピーク形状に修正されていることがわかる。

また、Fig. 3 は Fig. 2 の縦軸を拡大して表示したグラフであり、実測の回折データに含まれていた弱い Cu $K\beta$ 副ピークと Ni K- 吸収端に由来する段構造だけでなく、さらに (a), (b), (c), (d) とマークした微小ピークも逆畳み込み・畳み込み処理により取り除かれていることを示す。これらの微小ピークは現時点では現象論的なモデル化に基づいて除去されているが、このモデルの妥当性については現在検討中である。

6. おわりに

この記事では、筆者の考案した逆畳み込み・畳み込み処理の考え方について述べた。この処理法を開発する最も強い動機となったのは、従来の畳み込みモデルの含む論理的な矛盾であり、変則的なことをしている訳ではなく、むしろ適切なスケール変換を施すことにより、論理的な整合性が向上していることを強調したい。

ただし、試料固有の本質的な回折ピーク形状がブロードな場合、対称化された装置関数の畳み込みを除外する要求も想定される。この場合、軸発散収差装置関数の偶数次数キュムラントの回折角依存性と整合するような別のスケールを用いて、三重以上の畳み込みとしてモデル化することになると思われる。

参考文献

[1] F. W. Jones, "The measurement of particle size by the X-ray method," *Proc. Roy. Soc. A* **166**, 16–43 (1938).
 [2] A. R. Stokes, "A numerical Fourier-analysis method for the correction of width and shapes of lines on X-ray powder photographs," *Proc. Phys. Soc. London* **61**, 382–391 (1948).
 [3] L. Alexander, H. P. Klug and E. Kummer, "Statistical factors affecting the intensity of X-rays diffracted by crystalline powders," *J. Appl. Phys.* **61**, 382–391 (1948).
 [4] W. Parrish, *X-ray Analysis Papers*, Centrex, Eindhoven (1965).
 [5] W. Parrish and J. I. Langford, *International Tables for Crystallography Vol. C*, Chapter 2.3, pp. 42–79, International Union of Crystallography (2006).
 [6] T. Ida, "Formula for the asymmetric diffraction peak

profiles based on double Soller slit geometry," *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2268–2272 (1998).

- [7] T. Ida, "An efficient method for calculating asymmetric diffraction peak profiles," *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3837–3839 (1998).
 [8] R. W. Cheary and A. A. Coelho, "Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer I. Theoretical foundations," *J. Appl. Crystallogr.* **31**, 851–861 (1998).
 [9] R. W. Cheary and A. A. Coelho, "Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer II. Realization and evaluation in a fundamental-parameter profile fitting procedure," *J. Appl. Crystallogr.* **31**, 862–868 (1998).
 [10] 伊理正夫・藤野和建「数値計算の常識」共立出版 (1985).
 [11] T. Ida and H. Toraya, "Deconvolution of the instrumental functions in powder X-ray diffractometry," *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 58–68 (2002).
 [12] W. A. Rachinger, "A correction for the $\alpha_1 \alpha_2$ doublet in the measurement of width of X-ray diffraction," *J. Sci. Instrum.* **25**, 254–255 (1948).
 [13] J. Ladel, A. Zagofsky and S. Pearlman, "Cu $K\alpha 2$ elimination algorithm," *J. Appl. Crystallogr.* **8**, 499–506 (1975).
 [14] T. Ida, S. Ono, D. Hattan, T. Yoshida, Y. Takatsu and K. Nomura, "Deconvolution-convolution treatment on powder diffraction data collected with Cu $K\alpha$ X-ray and Ni $K\beta$ filter," *Powder Diffr.* (submitted).
 [15] T. Ida, S. Ono, D. Hattan, T. Yoshida, Y. Takatsu and K. Nomura, "Improvement of deconvolution-convolution treatment of axial-divergence aberration in Bragg-Brentano geometry" *Powder Diffr.* (submitted).
 [16] 井田隆「粉末回折測定における粒子統計の効果」、http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/research/introduction/particle_statistics/index-j.html (2012).
 [17] 中川朋子「初心者用 畳み込み (たたみこみ) 解説 – 東北工業大学」、東北工業大学情報通信工学科中川研究室 <http://www.ice.tohotech.ac.jp/~nakagawa/laplacetrans/convolution1.htm> (2017).
 [18] M. Deutsch, E. Förster, G. Hölzer, J. Härtwig, K. Hämäläinen, C.-C. Kao, S. Huotari and R. Diamant, "X-Ray spectrometry of copper: New results on an old subject," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **109**, 75–98 (2004).
 [19] T. Ida and H. Hibino, "Symmetrization of diffraction peak profiles measured with a high-resolution synchrotron X-ray powder diffractometer," *J. Appl. Crystallogr.*, **39**, 90–100 (2006).