

粉末回折ピーク形状の Pearson VII 関数によるモデル化

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

Pearson VII Model for Powder Diffraction Peak Profile

Takashi Ida

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

Mathematical structure of the Pearson VII function has been analyzed. It is shown that the Fourier transform of the Pearson VII function is proportional to the autocorrelation of the Gamma distribution probability density function, and any order of the cumulants of the Fourier transform are expressed by simple formulas. A convolution model based on Pearson VII function has been examined. It is possible to derive a Pearson VII model for the convolution of the Lorentzian function with the autocorrelation of the Gamma distribution probability function, but the super-Lorentzian profile could not be well reproduced, when the shape parameter is determined by the kurtosis of the Fourier transform. It is suggested that lower order cumulants of the Fourier transform should be treated with more importance. Possible extension of the Pearson VII function is also discussed.

Keywords: Pearson VII, deconvolution, convolution, powder diffraction

1. はじめに

Pearson VII 関数 (Student t- 分布の確率密度関数) は、Voigt 関数あるいは擬 Voigt 関数と同様に、粉末回折ピーク形状をモデル化するために利用される。単純化すれば、以下の数式によって表現される[1]。

$$f_{\text{Pearson VII}}(x; w, \mu) = \frac{\Gamma(\mu)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\mu - 1/2)w} \left(1 + \frac{x^2}{w^2}\right)^{-\mu} \quad (1)$$

ここで $\Gamma(\mu)$ はガンマ関数であり、以下の式で定義される。

$$\Gamma(\mu) \equiv \int_0^\infty t^{\mu-1} e^{-t} dt \quad (2)$$

式 (1) の含むパラメータ w , μ のうち、 w はピークの幅に比例するパラメータであり、半値全幅 (半価幅) H 、積分幅 b との間に

$$H = 2\sqrt{2^{1/\mu} - 1}w \quad (3)$$

$$b = \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(\mu - 1/2)}{\Gamma(\mu)}w \quad (4)$$

の関係がある。指数 μ はピーク形状の尖り方を特徴づけるパラメーターであり、 $\mu \rightarrow \infty$ の時には Gauss 型関数 (正規分布の確率密度関数) に漸近し、 $\mu = 1$ の時には Lorentz 型関数 (Cauchy 分布の確率密度関数) に一

致する。 $1 < \mu < \infty$ の範囲では Gauss 型関数と Lorentz 型関数の中間的な形状を示し、 $1/2 < \mu < 1$ の範囲では Lorentz 型関数より尖った形状 (super-Lorentz 型形状) を示す。 $\mu \leq 1/2$ では積分値が不定となり、ピーク形状モデルとしては使えなくなる。

実験室で一般的に用いられる Bragg-Brentano 型の粉末回折計で測定される実測の回折ピークの形状は、X線源の分光ピーク形状に由来する Lorentz 型の形状と、特異性 (発散や不連続性、微分不連続性) を含む場合の多い装置収差関数の形状の影響を受ける。装置収差の影響が super-Lorentz 型ピーク形状の原因となりうることを示唆する結果が報告されている[2]。

本稿では、粉末回折データ分析のために事実上不可欠な構成要素であるピーク形状モデルとして現実に利用される Pearson VII 関数について、その数学的な構造を明らかにすることに焦点をおき、理論的な側面から現在用いられる解析手法のスケラビリティ (拡張可能性) の向上について検討する。

2. ピーク形状モデル関数としての Pearson VII 関数 2-1 実用的な形式

Pearson VII 関数に関する eq. (1) の表現は数学的には成立しているのだが、現実のピーク形状解析に用いる

場合には問題がある。極限で Gaussian 形状を再現できると言っても、 $\mu \rightarrow \infty$ では $w \rightarrow \infty$ となるので、数値的に Gaussian 形状を再現することはできない。また、線幅が w だけでなく $\sqrt{\mu}$ にも比例するので、パラメータ間の従属性が強い。これらの問題を解消するために、eq. (3) で表される半値全幅 H をパラメータとする方法の取られる場合もある[3–5]が、ここでは以下の表現を用いることとする。類似する表現が用いられる場合も少なくない[6, 7]。

$$\begin{aligned}
 f_{P7}(x; \gamma, \nu) &= f_{\text{Pearson VII}}\left(x; \frac{\gamma}{\sqrt{\nu}}, \frac{1}{\nu}\right) \\
 &= \frac{\Gamma(1/\nu)\sqrt{\nu}}{\sqrt{\pi}\Gamma(1/\nu - 1/2)\gamma} \left(1 + \frac{\nu x^2}{\gamma^2}\right)^{-1/\nu}
 \end{aligned} \quad (5)$$

ただし、 $0 < \nu < 2$ とする。この形式を用いれば

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} f_{P7}(x; \gamma, \nu) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\gamma} \exp\left(-\frac{x^2}{\gamma^2}\right) \quad (6)$$

$$f_{P7}(x; \gamma, 1) = \frac{1}{\pi\gamma} \left(1 + \frac{x^2}{\gamma^2}\right)^{-1} \quad (7)$$

となり、Gauss 型関数も Lorentz 型関数も形状パラメータ ν の有限の値（それぞれ $\nu = 0, 1$ ）によってモデル化することが可能である。この時、線幅パラメータ γ と形状パラメータ ν 、半値全幅（半価幅） H 、積分幅 b との間には

$$H = 2\sqrt{\frac{2\nu - 1}{\nu}}\gamma \quad (8)$$

$$b = \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(1/\nu - 1/2)}{\sqrt{\nu}\Gamma(1/\nu)}\gamma \quad (9)$$

の関係が成立する。また、 $\nu \rightarrow 0$ の Gauss 型極限で

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} H = 2\sqrt{\ln 2}\gamma \quad (10)$$

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} b = \sqrt{\pi}\gamma \quad (11)$$

となる。Fig. 1 に、規格化され積分幅が 1 となるような Pearson VII 型ピーク形状の変化を図示する。形状パラメータ ν の値が大きくなると、一見ピークの囲む面積が小さくなっているように見えるが、見た目でのピーク面積の減少は、目視で確認できない裾の領域の寄与が無視できないことを意味する。

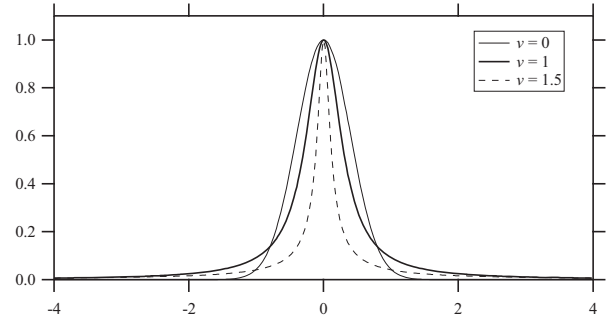


Fig. 1 規格化された Pearson VII 型ピーク形状。積分幅を 1 とする。

2-2 Pearson VII 型ピーク形状の尖り方の特徴づけ

一般的にピーク形状関数の尖り方を特徴付ける尖度 kurtosis は 4 次キュムラント κ_4 と 2 次キュムラント κ_2 の 2 乗の比 $S_2 = \kappa_4/\kappa_2^2$ として定義される。任意の関数 $f(x)$ について、 k 次のキュムラント κ_k は以下の式で与えられる。

$$\kappa_k = \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\partial^k}{\partial \theta^k} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{\theta x} f(x) dx \quad (12)$$

Pearson VII 関数では 2 次キュムラントが確定するのは $\mu > 2 \Leftrightarrow \nu < 1/2$ の場合に限られ、4 次キュムラントを定義できるのは $\mu > 4 \Leftrightarrow \nu < 1/4$ の場合に限られる。しかし、その Fourier 変換については任意の次数のキュムラントが定義され、Fourier 変換のキュムラントによって形状の尖り方を特徴付けることは可能である。原点に位置する左右対称な関数に対象を限定し、関数 $f(x)$ の Fourier 変換 $F(k)$ を以下の式で定義する。

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{2\pi i k x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos 2\pi k x dx \quad (13)$$

Pearson VII 関数の Fourier 変換は式 (5) の表現に対応して、

$$F_{P7}(k; \gamma, \nu) = \frac{2(\pi\gamma k/\sqrt{\nu})^{1/\nu-1/2}}{\Gamma(1/\nu - 1/2)} K_{\frac{1}{\nu}-\frac{1}{2}}\left(\frac{2\pi\gamma k}{\sqrt{\nu}}\right) \quad (14)$$

と表される[7]。ここで $K_\nu(x)$ は第 2 種変形 Bessel 関数 (MacDonald 関数) である。この形式は規格化されていないが、後述するガンマ分布確率密度関数の自己相関関数と同形であり、2 次以上の偶数 n 次キュムラントが単純な数式

$$\kappa_n = 2(n-1)! \nu^{n/2-1} / (2\pi\gamma)^n \quad (15)$$

で表現される。式 (14) の表現は $k = 0$ で特異的だが、規格化された関数に対して、式 (13) で定義される Fourier 変換であるから、式 (14) で表される $F_{P7}(k; \gamma, \nu)$ の原点 $k = 0$ での値は 1 になる。

Pearson VII 関数の Fourier 変換の積分値 M_0 は

$f_{P7}(x; \gamma, \nu)$ の原点での値（積分幅 b の逆数）に等しく、

$$M_0 = \frac{1}{b} = \frac{\sqrt{\nu}\Gamma(1/\nu)}{\sqrt{\pi}\Gamma(1/\nu - 1/2)\gamma} \quad (16)$$

となる。また、Fourier 変換の 2 次モーメントは

$$M_2 = \int_{-\infty}^{\infty} k^2 F_{P7}(k; \gamma, \nu) dk = \frac{\sqrt{\nu}\Gamma(1/\nu)}{2\pi^{5/2}\Gamma(1/\nu - 1/2)\gamma^3} \quad (17)$$

と表され、2 次キュムラントは

$$K_2 = \frac{M_2}{M_0} = \frac{2}{(2\pi\gamma)^2} \quad (18)$$

となる。また、4 次モーメントは

$$M_4 = \int_{-\infty}^{\infty} k^4 F_{P7}(k; \gamma, \nu) dk = \frac{\sqrt{\nu}(1+\nu)\Gamma(1/\nu)}{2\pi^{5/2}\Gamma(1/\nu - 1/2)\gamma^5} \quad (19)$$

と表され、4 次キュムラントは

$$K_4 = \frac{M_4}{M_0} - \frac{3M_2^2}{M_0^2} = \frac{12\nu}{(2\pi\gamma)^4} \quad (20)$$

と表される。Pearson VII 関数の Fourier 変換の尖度 $S_2 = K_4/K_2^2$ の値

$$S_2 = 3\nu \quad (21)$$

は Pearson VII 関数のピーク形状の尖り方を特徴付ける値の一つとみなすことができ、形状パラメーター ν と単純な関係で結びつけられる。

2-3 装置の影響のモデル化

実験室で広く利用される Bragg-Brentano 型粉末回折装置で測定される回折強度図形は、装置の影響として、目立つ影響の現れる順に (i) X線源の分光強度分布、(ii) 軸発散収差、(iii) 平板試料収差、(iv) 試料透過性収差があげられる。このうち (i) 分光強度分布は遷移金属元素の内殻準位間遷移に由来するので、主成分に由来する主ピークだけでなく X線源中の不純物元素に由来する微小ピークも含めて Lorentz 型ピーク形状の線形和としてモデル化される[8, 9]。(ii) - (iv) のように装置収差に分類される要因については、解析幾何学的なモデル化とキュムラント解析に基づいて、仮想的に対称化を施す処理が有効である[2]。

装置収差関数は一般的に有界な関数なので、任意次数のキュムラントを定義できるとみなすのは自然であろう。対称化された装置収差関数は偶数次数のキュムラントのみで特徴付けられるが、ピーク形状の尖り方を特徴付ける 4 次キュムラントまで再現できれば、現実には問題のない例が多いと思われる。

対称化された装置関数を、ガンマ分布の確率密度関数

$$f_{\Gamma}(x; \theta, \alpha) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)\theta} \left(\frac{x}{\theta}\right)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{x}{\theta}\right) \quad (22)$$

の自己相関関数

$$f_{|\Gamma|^2}(x; \theta, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Gamma(\alpha)\theta} \left(\frac{x}{2\theta}\right)^{\alpha-1/2} K_{\alpha-1/2}\left(\frac{x}{\theta}\right) \quad (23)$$

によってモデル化することについて考える。なお、式 (23) の形式は $x \approx 0$ の近傍で特異的な挙動を示すが、 $x = 0$ の場合に限れば

$$f_{|\Gamma|^2}(0; \theta, \alpha) = \frac{\Gamma(\alpha - 1/2)}{2\sqrt{\pi}\Gamma(\alpha)\theta} \quad (24)$$

の関係が成立する。ガンマ分布確率密度自己相関関数 $f_{|\Gamma|^2}(x; \theta, \alpha)$ の偶数 n 次キュムラントは

$$(\kappa_n)_{|\Gamma|^2} = 2(n-1)! \alpha \theta^n \quad (25)$$

と表される。2 次・4 次キュムラントと尖度 $(S_2)_{|\Gamma|^2}$ は

$$(\kappa_2)_{|\Gamma|^2} = 2\alpha\theta^2 \quad (26)$$

$$(\kappa_4)_{|\Gamma|^2} = 12\alpha\theta^4 \quad (27)$$

$$(S_2)_{|\Gamma|^2} = (\kappa_4)_{|\Gamma|^2} / (\kappa_2)_{|\Gamma|^2}^2 = 3/\alpha \quad (28)$$

と表され、形式的には無限に尖度の高いピーク形状もモデル化できる。逆に 2 次・4 次キュムラントが知られていれば、パラメータ θ , α を確定することは容易である。ここでは、2 次・4 次キュムラントの知られた対称化装置収差関数の多重畳み込みを、ガンマ分布確率密度自己相関関数でモデル化することを試みる。

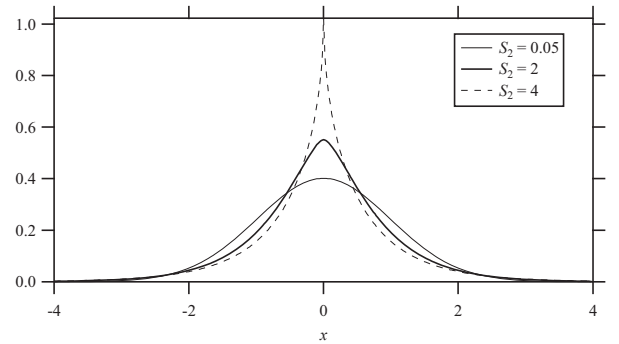


Fig. 2 ガンマ分布確率密度自己相関関数の形状。標準偏差を 1 として、尖度 S_2 を変化させた時の形状の変化。

Fig. 2 に標準偏差が 1 に等しく尖度の異なるガンマ分布確率密度自己相関関数の形状を図示する。

次に、Lorentz 型関数とガンマ分布確率密度自己相関関数の畳み込みを Pearson VII 関数でモデル化することについて考える。Lorentz 型関数

$$f_L(x; w_L) = \frac{1}{\pi w_L} \left(1 + \frac{x^2}{w_L^2}\right)^{-1} \quad (29)$$

のフーリエ変換 $F_L(k; w_L)$ は

$$F_L(k; w_L) = \exp(-2\pi w_L |k|) \quad (30)$$

と表され、ガンマ分布確率密度自己相関関数 $f_{|\Gamma|^2}(x; \theta, \alpha)$ の Fourier 変換 $F_{|\Gamma|^2}(k; \theta, \alpha)$ は Pearson VII 関数と同形

になり、

$$F_{|\Gamma|^2}(k; \theta, \alpha) = \frac{1}{(1 + 4\pi^2\theta^2 k^2)^\alpha} \quad (31)$$

と表されるので、Lorentz 型関数とガンマ分布確率密度自己相関関数の畳み込み $f_{L*|\Gamma|^2}(x; w_L, \theta, \alpha)$ の Fourier 変換は

$$F_{L*|\Gamma|^2}(k; w_L, \theta, \alpha) = \frac{e^{-2\pi w_L |k|}}{(1 + 4\pi^2\theta^2 k^2)^\alpha} \quad (32)$$

と書ける。

以下の式：

$$A_n(p, q) = \int_0^\infty \frac{x^n e^{-px} dx}{(1 + x^2)^q} \quad (33)$$

で関数 $A_n(p, q)$ を定義すれば、Lorentz 型関数とガンマ分布確率密度自己相関関数の畳み込み $f_{L*|\Gamma|^2}(x; w_L, \theta, \alpha)$ の Fourier 変換 $F_{L*|\Gamma|^2}(k; w_L, \theta, \alpha)$ の積分値は

$$M_0 = \frac{1}{\pi\theta} A_0\left(\frac{\theta}{w_L}, \alpha\right) \quad (34)$$

となり、2 次モーメントに相当する値は

$$M_2 = \frac{1}{4(\pi\theta)^3} A_2\left(\frac{\theta}{w_L}, \alpha\right) \quad (35)$$

などとなる。 $A_0(p, q)$ と $A_2(p, q)$ については解析的な解が得られ、

$$\begin{aligned} A_0(p, q) &= -2qp^{q-1/2} S_{1/2-q, 3/2+q}^{(2)}(p) \\ &\quad + (1 + 2q)p^{q-3/2} S_{3/2-q, 1/2+q}^{(2)}(p) \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} A_2(p, q) &= (2q - 1)/p \\ &\quad - 2q[-p^2 + 2(2q - 1)(q - 1)] \\ &\quad \times p^{q-5/2} S_{1/2-q, 3/2+q}^{(2)}(p) \\ &\quad - [(4q - 1)p^2 + 2(q - 1)(1 - 4q^2)] \\ &\quad \times p^{q-7/2} S_{3/2-q, 1/2+q}^{(2)}(p) \end{aligned} \quad (37)$$

と表される。ただし $S_{\mu, \nu}^{(2)}(x)$ は Lommel 関数のうちのひとつで、以下の式で定義される。

$$\begin{aligned} S_{\mu, \nu}^{(2)}(z) &= S_{\mu, \nu}^{(1)}(z) \\ &\quad + 2^{\mu-1} \Gamma\left(\frac{\mu - \nu + 1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\mu + \nu + 1}{2}\right) \\ &\quad \times \left[J_\nu(z) \sin \frac{\pi(\mu - \nu)}{2} - Y_\nu(z) \cos \frac{\pi(\mu - \nu)}{2} \right] \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} S_{\mu, \nu}^{(1)}(z) &= \frac{z^{\mu+1}}{(\mu - \nu + 1)(\mu + \nu + 1)} \\ &\quad \times {}_1F_2\left(1; \frac{3 + \mu - \nu}{2}, \frac{3 + \mu + \nu}{2}; -\frac{z^2}{4}\right) \end{aligned} \quad (39)$$

ここで $J_\nu(x)$ は第 1 種 Bessel 関数、 $Y_\nu(x)$ は第 2 種 Bessel 関数 (Neumann 関数) であり、 ${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; x)$ は一般化された超幾何関数で、

$${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a_1)_k \cdots (a_p)_k z^k}{(b_1)_k \cdots (b_q)_k k!} \quad (40)$$

と表される。 $(a)_k$ は Pochhammer 記号であり、

$$(a)_k = a(a+1) \cdots (a+k-1) = \frac{\Gamma(a+k)}{\Gamma(a)} \quad (41)$$

を意味する。一般化された超幾何関数は Perger らのアルゴリズム [10] により計算できる。

式 (36)、(37) の表現は、通常利用しうる計算システムでは数値的に不安定な挙動を示すが、厳密解について解析的な表現が得られることは確認しておくべきであろう。

ここでは、数値的な安定性を重視して、必要であれば式 (33) の形式を置換積分によって

$$A_n(p, q) = \frac{1}{p^{n+1}} \int_0^1 \frac{(\ln t)^n dt}{[1 + (\ln t)^2/p^2]^q} \quad (42)$$

と変形し、数値積分によって畳み込みのモーメントおよびキュムラントを評価することとする。

3. Pearson VII 関数によるピーク形状のモデル化

Lorentz 型関数とガンマ分布確率密度自己相関関数の畳み込みピーク形状について、2 節に示した手順を用いて Pearson VII 関数でモデル化した場合と、畳み込みに関する数値解または厳密解により畳み込みピーク形状を計算した結果について比較する。畳み込みの厳密解は

$$\begin{aligned} f_{L*|\Gamma|^2}(x; w_L, \theta, \alpha) \\ = \int_{-\infty}^{\infty} f_{|\Gamma|^2}(x - y; \theta, \alpha) f_L(y; w_L) dy \end{aligned} \quad (43)$$

と表されるが、数値積分のためには変数変換

$$y = w_L \tan \pi \varphi \quad (44)$$

$$\left(1 + \frac{y^2}{w_L^2}\right)^{-1} dy = \pi w_L d\varphi \quad (45)$$

を用いることとする。

3-1 Gauss 型装置関数の場合

ガンマ分布確率密度自己相関関数は尖度 0 の極限では Gauss 型形状になるので、Lorentz 型関数との畳み込みによるピーク形状の厳密解は Voigt 関数で表される。標準偏差 1 の規格化された Gauss 型関数

$$f_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad (46)$$

の Fourier 変換は

$$F_G(k) = \exp(-2\pi^2 k^2) \quad (47)$$

であり、半値半幅 w_L の規格化された Lorentz 型関数の Fourier 変換は

$$F_L(k) = \exp(-2\pi w_L |k|) \quad (48)$$

である。したがって、これらの畳み込みの Fourier 変換は

$$F_{L*G}(k; w_L) = \exp(-2\pi^2 k^2 - 2\pi w_L |k|) \quad (49)$$

となり、畳み込みの Fourier 変換の積分値は、

$$M_0 = \int_{-\infty}^{\infty} F_{L*G}(k; w_L) dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{w_L^2}{2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{w_L}{\sqrt{2}}\right) \quad (50)$$

と表される。ここで $\operatorname{erfc}(x)$ は補誤差関数であり、次の式で定義される。

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (51)$$

となる。また、畳み込みの Fourier 変換の 2 次モーメントは

$$\begin{aligned} M_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} k^2 F_{L*G}(k; w_L) dk \\ &= -\frac{w_L}{4\pi^3} + \frac{1 + w_L^2}{4\sqrt{2}\pi^{5/2}} \exp\left(\frac{w_L^2}{2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{w_L}{\sqrt{2}}\right) \end{aligned} \quad (52)$$

4 次モーメントは

$$\begin{aligned} M_4 &= \int_{-\infty}^{\infty} k^4 F_{L*G}(k; w_L) dk \\ &= -\frac{5w_L + w_L^3}{16\pi^5} + \frac{3 + 6w_L^2 + w_L^4}{16\sqrt{2}\pi^{9/2}} \exp\left(\frac{w_L^2}{2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{w_L}{\sqrt{2}}\right) \end{aligned} \quad (53)$$

となる。

$w_L = 0.5, 1, 2$ の場合に、畳み込みの Fourier 変換の尖度 $S_2 \equiv M_4 M_0 / M_2^2 - 3$ の値は、 $S_2 = 0.395, 0.766, 1.388$ となり、これを再現するための Pearson VII 関数の形状パラメーターは eq. (21) から $\nu = S_2/3 = 0.132, 0.255, 0.463$ となる。さらに、Fourier 変換の 2 次キュムラントを再現する制約をつければ、eq. (18) から Pearson VII モデルの固有線幅パラメーター $\gamma = \sqrt{M_0/2M_2}/\pi$ の値を確定できることになるが、ここではピーク強度を再現することを優先して、

$$\gamma = \frac{\sqrt{\nu}\Gamma(1/\nu)}{\sqrt{\pi}\Gamma(1/\nu - 1/2)M_0} \quad (54)$$

とする。

Gauss 型関数の標準偏差が σ の場合には、Lorentzian 半値半幅を w_L/σ に置き換えて上述の方法でパラメーター ν, γ を求めた後に $\gamma\sigma$ の値を Pearson VII 関数の固有線幅パラメーターとして用いれば良い。

Fig. 3 (a) に規格化され積分幅が 1 となるように調整した Voigt 型関数の形状を示し、Fig. 3 (b) に上述の方法によってこれらをモデル化した Pearson VII プロファイル、Fig. 3 (c) に差プロファイルを示す。

ここで導かれた Pearson VII モデルは、Voigt 型ピーク形状の変化を定性的には再現しているが、定量的には必ずしも良好な再現性を示しているとは言えないように

見える。

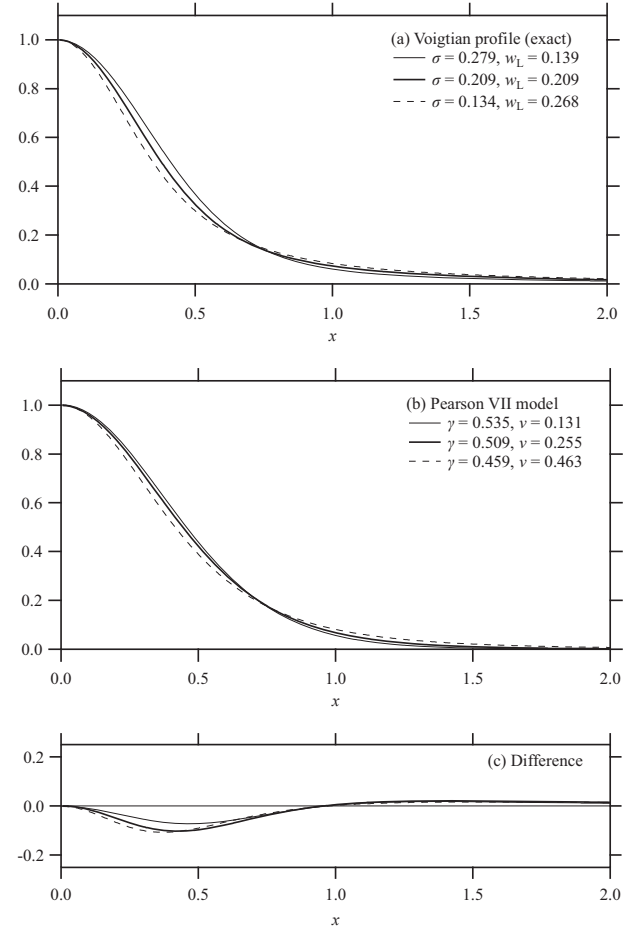


Fig. 3 (a) 積分幅 1 の規格化された Voigt 型ピーク形状、(b) Pearson VII 関数によるモデル化、(c) 差プロット

3-2 対称指数分布型装置関数の場合

ガンマ分布確率密度自己相関関数 $f_{|\Gamma|^2}(x; \theta, \alpha)$ は尖度が $S_2 = 3$ の場合には $\alpha = 1$ となり、対称指数関数型形状

$$f_{|\Gamma|^2}(x; \theta, 1) = \frac{1}{2\theta} \exp\left(-\frac{|x|}{\theta}\right) \quad (55)$$

になる。この関数の標準偏差は $\sigma = \sqrt{2}\theta$ である。また、Fourier 変換は Lorentz 型の形状

$$F_{|\Gamma|^2}(k; \theta, 1) = \frac{1}{1 + 4\pi^2\theta^2 k^2} \quad (56)$$

になる。半値半幅 w_L の Lorentz 型関数との畳み込みの Fourier 変換は

$$F_{L*|\Gamma|^2}(k; w_L, \theta, 1) = \frac{\exp(-2\pi w_L |k|)}{1 + 4\pi^2\theta^2 k^2} \quad (57)$$

と表される。 $w_L/\sigma = 0.5, 1, 2$ として、数値計算によって Lorentz 型関数との畳み込みの積分幅が概ね 1 になるように調整した対称指数関数の標準偏差は $\sigma = 0.3339, 0.2275, 0.1378$ である。また、そのそれぞれについて、畳み込みの Fourier 変換のモーメント M_0, M_2, M_4

およびキュムラント K_2 , K_4 , 尖度 S_2 を数値計算によって求めると、

$$M_0 = 1.000, 1.000, 1.000$$

$$M_2 = 0.412, 0.391, 0.412$$

$$M_4 = 1.386, 0.956, 0.949$$

$$K_2 = 0.412, 0.390, 0.412$$

$$K_4 = 0.876, 0.499, 0.439$$

$$S_2 = 5.16, 3.27, 2.58$$

となった。畳み込みの Fourier 変換の尖度を再現するための Pearson VII 関数の形状パラメーターの値は eq. (21) から $\nu = S_2/3 = 1.719, 1.090, 0.859$ となる。ここで、 $\nu > 1$ は super-Lorentz 型形状を意味することに注目する。ここでもピーク値を再現するように、eq. (54) に従って Pearson VII モデルの線幅パラメーター γ を決定する。

Fig. 4 (a) に Lorentz 型関数と対称指数関数との畳み込みの数値計算結果、Fig. 4 (b) にこれをモデル化する Pearson VII プロファイル、Fig. 4 (c) に差プロットを示す。

Fig. 4 に示されている図形から、結果的に super-Lorentz 型形状とみなされる場合に、Pearson VII 関数によるモデル化の結果が、畳み込みプロファイルから大きくずれていることがわかる。その一方で、Lorentz 型に近い Voigt 的な畳み込みピーク形状は、ガンマ分布確率密度自己相関関数のキュムラント値のみからパラメーターを決定した Pearson VII 関数で良く再現されている。

今回試みた方法では、Pearson VII 関数による super-Lorentz 型形状のモデル化はうまく機能しないと言える。このことは、Fourier 変換の尖度によってピーク形状の尖り方を特徴づけようとしたことに、本質的な問題があることを意味すると思われる。

この方法では、Fourier 変換の 0 次キュムラントは再現しているが、2 次キュムラントも 4 次キュムラントも再現できていない。Fourier 変換の 4 次キュムラントの一致は無視して、2 次キュムラントを一致させる選択はありうる。この場合に Pearson VII 関数の形状パラメーター ν を決定するためには特殊関数を含む方程式を解かなければならないが、数値的には Newton 法などの方法で解くことが可能なので、技術的には特別に困難というわけではない。

また、数値的には解析幾何学的な手法で導かれる装置収差関数の 4 次キュムラントまで求めることも困難ではないので、このことに基づけば、Pearson VII 関数や Voigt 関数のように 2 つのパラメーターのみを含むピーク形状モデルでなく、形式的には 3 パラメーターを含むピーク形状モデルを確定することができる。従来 Pearson VII 関数でも Voigt 関数でも、実測のピーク形状に当てはめた時に、系統的なずれの検知される例は多

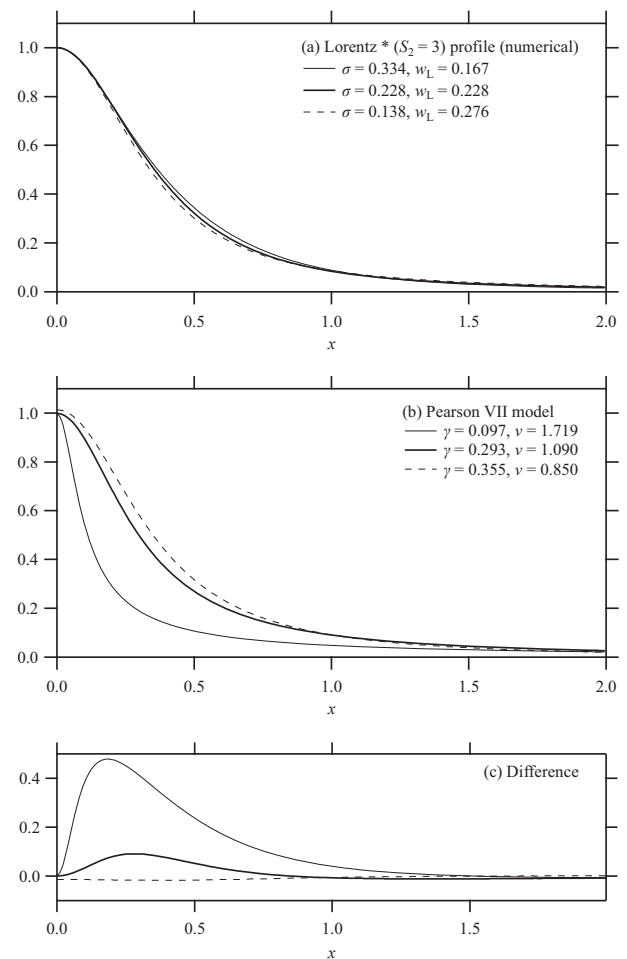


Fig. 4 (a) Lorentz 型ピーク形状関数と対称指数型関数の畳み込みプロファイル。積分幅 1 で規格化したもの、(b) Pearson VII 関数によるモデル化、(c) 差プロット

かったが、3 パラメーターを含むモデル関数を用いることにより、そのようなずれを抑制しうる可能性がある。

Pearson VII 関数の Fourier 変換がガンマ分布の確率密度関数の自己相関関数と同形であり、任意次数のキュムラントが単純な数式で表現されることは重要である。Pearson VII 関数を拡張した 3 パラメーターモデルとして、例えば Pearson VII 関数に Lorentz 型関数あるいは Gauss 型関数など 1 パラメーターのピーク形状モデルを乗じた関数が考えられる。そのようなモデル関数の Fourier 変換は、成分関数の Fourier 変換の畳み込みとして表現される。畳み込みに関するキュムラントの加成性から、Fourier 変換の 0・2・4 次キュムラントが既知であれば、そのようなピーク形状を決定する 3 パラメーターを確定することは困難ではないと考えられる。

4. おわりに

Pearson VII 関数は、現実に粉末回折ピーク形状モデルとして利用されているにも関わらず、現象論的なモデルとして扱われて来た。しかし、Pearson VII 関数の Fourier 変換は、ガンマ分布確率密度関数の自己相関関数と同形であり、任意次数のキュムラントが単純な数式

で表現される。したがって、Fourier 変換のキュムラントから Pearson VII 関数の形状を決定することは容易である。

この記事では、装置収差関数をガンマ分布確率密度自己相関関数でモデル化し、X線源の分光プロファイルを Lorentz 型関数でモデル化した場合に、その畳み込みの Fourier 変換のキュムラントを計算する方法を示した。このことに基づいて、Pearson VII 関数に、これらの畳み込みピーク形状をモデル化しうる関数として、物理的な意味づけを施すことを試みた。

Pearson VII 関数は形式的には Lorentz 型ピーク形状より尖った形状 (super-Lorentz 型形状) を示すことができるが、Fourier 変換の尖度によって Pearson VII 関数の形状パラメーターを決定する方法では、装置収差に由来する super-Lorentz 型ピーク形状をモデル化することは困難であることがわかった。この問題を解決するために、Fourier 変換の低次キュムラントをより重視する方向性と、Pearson VII 関数を拡張・変更したモデルを新しく構築する方向性は、いずれも検討する価値があると考えられる。

参考文献

- [1] S. K. Gupta, "Peak decomposition using Pearson Type VII function," *J. Appl. Crystallogr.* **31**, 474–476 (1998).
- [2] 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.* **33**, 121–133 (2018).
- [3] H. Toraya, "Whole-powder-pattern fitting without reference to a structure model: application to x-ray powder diffractometer data," *J. Appl. Crystallogr.* **19**, 440–447 (1986).
- [4] H. Toraya, "Array-type universal profile function for powder pattern fitting," *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 485–491 (1990).
- [5] A. Altomare, "EXTRA: a program for extracting structure-factor amplitudes from powder diffraction data," *J. Appl. Crystallogr.* **28**, 842–846 (1995).
- [6] R. A. Young and D. B. Wiles, "Profile shape functions in Rietveld refinements," *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 430–438 (1982).
- [7] M. M. Hall, Jr., "The approximation of symmetric x-ray peaks by Pearson type VII distribution," *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 66–68 (1977).
- [8] T. Ida, S. Ono, D. Hattan, T. Yoshida, Y. Takatsu and K. Nomura, "Deconvolution-convolution treatment on powder diffraction data collected with Cu K α X-ray and Ni K β filter," *Powder Diffr.* **33**, 80–87.
- [9] T. Ida, S. Ono, D. Hattan, T. Yoshida, Y. Takatsu and K. Nomura, "Removal of small parasite peaks in powder diffraction data by a multiple deconvolution method," *Powder Diffr.* **33**, 108–114 (2018).
- [10] W. F. Perger, A. Bhalla and M. Nardin, "A numerical evaluator for the generalized hypergeometric series," *Comput. Phys. Commun.*, **77**, 249–254 (1993).