

全散乱X線：測定から解析まで

吉元 政嗣*

近年、全散乱X線測定は、Liイオン電池の正極材や固体電解質をはじめとする材料の局所構造の評価によく使われている。実測の全散乱強度のフーリエ変換から得られる2体分布関数 $G_{\text{obs}}(r)$ には隣接原子間距離だけではなく、配位数や系内の密度に関わる情報が含まれている。しかし、報告されている多くの $G_{\text{obs}}(r)$ の解析例では、ピーク位置とピーク高さのみから局所構造を評価している。本稿では、測定した全散乱データの補正から構造因子 $S(Q)$ と $G_{\text{obs}}(r)$ 算出までの基本式に戻り、 $G_{\text{obs}}(r)$ に含まれる誤差や、測定した全散乱データの最小値 Q_{min} と最大値 Q_{max} の打ち切り誤差の影響を考慮した $S(Q)$ や $G_{\text{obs}}(r)$ から評価できる局所構造について紹介する。

キーワード：全散乱X線測定，PDF解析，誤差伝播，密度推定

1. 緒言

近年、電池材料や電子デバイスなどの小型化・高性能化に伴い、従来までの結晶性の高い材料だけではなく、結晶と非晶質が混合した材料が多く用いられている。結晶性の高い材料は、粉末X線回折法(Rietveld解析、DD法TMやFP法など)により、結晶構造、結晶相の定量分析や結晶子サイズなどが評価できる。一方、粉末X線回折法の適用が困難な結晶性が低い試料においては、全散乱測定やPDF解析により局所構造が評価できる。

実測した全散乱強度をフーリエ変換すると2体分布関数 $G_{\text{obs}}(r)$ が得られる⁽¹⁾。 $G_{\text{obs}}(r)$ のピーク位置からは隣接原子間距離は明らかになるが、どの原子間の相関に対応しているかを決定するには、構造モデル(結晶構造モデルや分子を含むクラスター構造など)を必要とする。これは詳細な局所構造の評価には、 $G_{\text{obs}}(r)$ だけでなく妥当な構造モデルが重要であることを示している。これまで我々は実測した構造因子 $S(Q)$ や $G_{\text{obs}}(r)$ から試料の原子スケールの数密度の算出や、 $S(Q)$ のhigh- Q 側のフリンジを使ってクラスター(多面体)の形状の評価が可能なることを報告してきた。またreverse Monte Carlo (RMC)法から推定した原子配置を使って詳細な局所構造を評価してきた^(2,3)。ビギナーから熟練者までの幅広いユーザーをカバーした全散乱測定の解析ツールとしてX線分析統合ソフトウェアSmartLab Studio IIで動作するTXSプラグインをリリースしている⁽⁴⁾。

本稿では、実測した全散乱強度から $S(Q)$ や $G_{\text{obs}}(r)$ を算出する基本式に戻って解説し、次に $G_{\text{obs}}(r)$ に含まれる計数揺らぎによる誤差を考慮したピークの評価

方法や Q_{max} と Q_{min} の打ち切り誤差の評価方法と密度推定精度の改善という発展的な内容を取り扱っていく。

2. 方法

2.1. 解析理論項

2体分布関数 $G(r)$ は散乱測定から得られる構造因子 $S(Q)$ のフーリエ変換で算出することができる。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin Qr \, dQ. \quad (1)$$

ここで、 r : 原子間距離で、 Q : 散乱ベクトルである。 Q は以下で定義される。

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}. \quad (2)$$

θ : 全散乱データの散乱角、 λ : X線(または中性子、電子線)の波長である。

実際の全散乱データの計測範囲は有限であることから、得られる2体分布関数 $G_{\text{obs}}(r)$ は式(3)となる。

$$G_{\text{obs}}(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\text{min}}}^{Q_{\text{max}}} Q[S(Q) - 1] \sin Qr \, dQ. \quad (3)$$

ここで、 Q_{min} と Q_{max} はそれぞれ装置で測定可能な Q の最小値と最大値である。

また、式(2)からわかるように、短波長のX線で高角度まで測定することにより、広い Q 範囲の全散乱データを取得できる。広い Q 範囲の全散乱データからはピーク幅の狭い $G_{\text{obs}}(r)$ が、狭い Q 範囲の全散乱データからはピーク幅の広い $G_{\text{obs}}(r)$ が得られる。 Q_{max} と $G_{\text{obs}}(r)$ のピーク幅の指標は実空間分解能 Δr で評価できる。

*株式会社リガク X線研究所

表1. 式(3.2)から算出した各波長の実空間分解能 Δr .

特性 X 線	波長 λ (Å)	実空間分解能 Δr (Å)
Ag K α	0.5609	0.14
Mo K α	0.7107	0.18
Cu K α	1.5418	0.38

$$\Delta r = \frac{\pi}{Q_{\max}}. \quad (4)$$

$2\theta=180^\circ$ の条件から、簡易的に各特性 X 線での実空間分解能 Δr の違いを評価できる。

$$\Delta r \approx \frac{\lambda}{4}. \quad (5)$$

表1に式(5)から算出した各波長に対する実空間分解能 Δr を示す。実験室系装置での全散乱 X 線測定は、Ag K α や Mo K α 線源が適していることがわかる。

次に、実測した全散乱データから $S(Q)$ を算出する過程について説明する。実測した全散乱強度には様々な成分が含まれている。

$$I_{\text{obs}} = I_{\text{coh}} + I_{\text{inc}} + I_{\text{bg}} + I_{\text{XRF}}. \quad (6)$$

ここで、 I_{coh} : 試料の干渉性散乱強度、 I_{inc} : 試料の非干渉性散乱強度、 I_{bg} : 空気散乱や試料を封入した空のコンテナの散乱強度、 I_{XRF} : 試料からの蛍光 X 線である。

I_{bg} は試料からの散乱強度($I_{\text{coh}}+I_{\text{inc}}$)と比較して小さくなるようにし、 I_{XRF} は補正が極めて困難であるので、材料に対して対象元素の吸収端を超えない、あるいは十分に高いエネルギーの適切な光源を選択することが望ましい。

バックグラウンドを除去した試料のみの散乱強度は式(7)から求められる。

$$I_{\text{sample}} = \frac{1}{P} \left(\frac{I_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}}} - \frac{I_{\text{bg}}}{A_{\text{bg}}} \right). \quad (7)$$

A は吸収因子であり、代表的な試料形状と吸収因子を下にまとめる：

平板試料の場合

a. 対称反射の吸収因子(試料が厚い場合； $\mu t \gg 1$)

$$A = \frac{1}{2\mu}. \quad (8.1)$$

b. 対称透過の吸収因子

$$A = \frac{t}{\cos \theta} \left(-\frac{\mu t}{\cos \theta} \right). \quad (8.2)$$

円筒形試料の場合

International Tables for X-ray Crystallography Vol. C の吸収因子⁽⁵⁾を使用する。

偏光因子 P は式(9)で定義される。

$$P = \frac{\alpha + (1 - \alpha) \cos^2 2\theta}{2}. \quad (9)$$

α は入射 X 線の水平偏光率で、特性 X 線では $\alpha=0.5$ となる。式(7)で得た試料のみの散乱強度を原子散乱因子で規格化することにより、構造因子 $S(Q)$ を得ることができる。

$$S(Q) = \frac{a I_{\text{sample}} - (\langle f^2 \rangle + I_{\text{inc}}) + \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2}. \quad (10)$$

I_{inc} はコンプトン散乱であり、 $\langle f^2 \rangle$ および $\langle f \rangle$ は式(11)で定義される。

$$\langle f^2 \rangle = \sum_i c_i f_i^2, \langle f \rangle = \sum_i c_i f_i. \quad (11)$$

c_i と f_i はそれぞれ i 原子のモル濃度と原子散乱因子である。

a はKrogh–Moe–Norman法で算出される原子散乱因子への規格化係数であり、式(12)で算出される^{(6),(7)}。

$$a = \frac{-2\pi^2 \rho_0 + \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \frac{Q^2 (\langle f \rangle^2 + I_{\text{inc}})}{\langle f \rangle^2} dQ}{\int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \frac{Q^2 I_{\text{sample}}}{\langle f \rangle^2} dQ}. \quad (12)$$

2.2. 誤差伝播

実測した $S(Q)$ や $G_{\text{obs}}(r)$ には計数揺らぎによる誤差が必ず含まれており、それらの評価方法はThijssse, TobyやEgamiらによって報告されている^{(8)–(10)}。詳細な導出は文献(8)–(10)を参考いただきたい。 $G_{\text{obs}}(r)$ の計数揺らぎによる誤差 $\delta G_{\text{obs}}^2(r)$ は下式で表現される。

$$\delta G_{\text{obs}}^2(r) = \frac{4}{\pi^2} \sum_i \delta S^2(Q_i) Q_i^2 \sin^2 Q_i r \Delta Q_i^2, \quad (13)$$

ΔQ_i は Q の測定間隔で、 $\delta S(Q_i)$ は $S_{\text{obs}}(Q)$ の計数揺らぎによる誤差であり下式で計算される

$$\delta S(Q) = ab \frac{\sqrt{I_{\text{obs}}(Q)}}{A_{\text{obs}} P}. \quad (14)$$

a は式(12)で示したKrogh–Moe–Norman法で算出した強度の規格化係数、 b は強度を規格化するまでの間に強度スケーリングに使用した係数(例：countsからcps単位変換や分割測定におけるプロファイルをつなぎ合わせたときのスケーリング係数など)、 A_{obs} は試料の吸収因子、 P は偏光因子である。

2.3. $G(r)$ に与える Q の打ち切り誤差の影響

実際には $G_{\text{obs}}(r)$ は式(1)の一部を算出している。式(3)を使って式(1)を整理すると、

$$\begin{aligned}
G(r) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\min}} Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ \\
&\quad + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ \\
&\quad + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\max}}^{\infty} Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ. \\
\therefore G_{\text{obs}}(r) &= G(r) - \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\min}} Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ \\
&\quad - \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\max}}^{\infty} Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ. \quad (15)
\end{aligned}$$

以下で、 $Q_{\max}$ および $Q_{\min}$ による打ち切り誤差を低減する方法に関して説明する。

2.4. $G(r)$ に与える $Q_{\max}$ の打ち切り誤差の影響

$S_{\text{obs}}(Q)$ をフーリエ変換する時に $S_{\text{obs}}(Q)$ は $Q_{\max}$ で打ち切られるため、式(15)の第3項の影響により $G_{\text{obs}}(r)$ のピーク近傍では sinc 関数型の振動(サイドローブ)が現れる。

$$f(r) = \frac{\sin(Q_{\max}(r - r_0))}{(r - r_0)}. \quad (16)$$

ここで r_0 はピーク位置である。 $G_{\text{obs}}(r)$ のサイドローブの影響を小さくするために、 $S_{\text{obs}}(Q)$ から $G_{\text{obs}}(r)$ へのフーリエ変換時に Lorch 型の窓関数⁽¹¹⁾が広く使われている。Lorch 型の窓関数は以下の通りである。

$$W(Q) = \frac{\sin(\pi Q / Q_{\max})}{\pi Q / Q_{\max}}. \quad (17)$$

2.5. $G(r)$ に与える $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響

次に、式(15)の第2項の影響について考察する。このとき、 $0 \leq Q < Q_{\min}$ のデータを推定することができれば、この項を計算することができる。詳細な導出過程は文献を参考にすると、 $S(0)$ の値は等温圧縮率に比例していることが知られている⁽¹²⁾。測定した試料の等温圧縮率が既知である場合、 $S(0)$ と $S(Q_{\min})$ の内挿によって第1項の推定が可能である。実際の試料では等温圧縮率の値が参照できない場合が多く、第1項の推定が困難である。そこで、別の方法で近似することを考えてみる。実測データの $Q_{\min}$ が十分に小さい値であるのならば、 $0 \leq Q < Q_{\min}$ での $S(Q)$ の変化は小さいと仮定し、定数(すなわち $S(Q_{\min})$)で近似する。これは、十分遠方では平均密度へ収束し長距離不均一性は存在しないと仮定することと等価である。全散乱測定に使う波長 $\lambda_{\text{Ag K}\alpha} = 0.5609 \text{ \AA}$ 、 $\lambda_{\text{Mo K}\alpha} = 0.7107 \text{ \AA}$ と測定開始角 $2\theta = 3^\circ$ から $Q_{\min}$ を計算すると、 $Q_{\min, \text{Ag K}\alpha} = 0.587 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $Q_{\min, \text{Mo K}\alpha} = 0.463 \text{ \AA}^{-1}$ が得られ、 $Q_{\min}$ は十分に小さいとして、式(15)を式(18)のように近似する。

$$\begin{aligned}
G(r) &\approx \frac{2}{\pi} \{S(Q_{\min}) - 1\} \int_0^{Q_{\min}} Q \sin Qr \, dQ \\
&\quad + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ \\
&= \frac{2}{\pi} \{S(Q_{\min}) - 1\} \left(\frac{\sin Q_{\min} r}{r^2} - \frac{Q_{\min} \cos Q_{\min} r}{r} \right) \\
&\quad + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ. \quad (18)
\end{aligned}$$

$S_{\text{obs}}(Q)$ のフーリエ変換時に式(18)を適用し、 $Q_{\min}$ の打ち切り誤差を補正した $G(r)$ を得ることができる。また $G_{\text{obs}}(r)$ に含まれる $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響のみ評価する場合は、式(19)の通りである。

$$\gamma(r) = \frac{2}{\pi} \{S(Q_{\min}) - 1\} \left(\frac{\sin Q_{\min} r}{r^2} - \frac{Q_{\min} \cos Q_{\min} r}{r} \right). \quad (19)$$

3. 実験

全自動多目的 X 線回折装置 SmartLab (検出器集光多層膜ミラー CBO-E, 高エネルギー対応 2 次元検出器 HyPix-3000 HE) を使って SiO_2 ガラスロッド (株) 中原光電子研究所) と空気散乱を測定した。X 線源には $\text{Ag K}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.5609 \text{ \AA}$, $E_{\text{Ag K}\alpha} = 22.11 \text{ keV}$) を使用した。測定範囲は 2θ で $3^\circ \sim 156^\circ$ である (Q 換算で $0.587 \text{ \AA}^{-1} \sim 21.918 \text{ \AA}^{-1}$)。比較用として 3 分 ($50^\circ/\text{min.}$) と 8 時間 ($1^\circ/\text{min.} \times 3$ 回積算) の異なる測定時間のデータセットを測定した。取得した全散乱データからの $S(Q)$ の算出には式(7)～式(12)を適用した。

4. 結果

4.1. 誤差伝播の評価

図1に原子散乱因子に規格化した測定時間が8時間の SiO_2 ガラスの全散乱データを示す。 $Q > 6 \text{ \AA}^{-1}$ において、実測した全散乱強度が原子散乱因子と一致してい

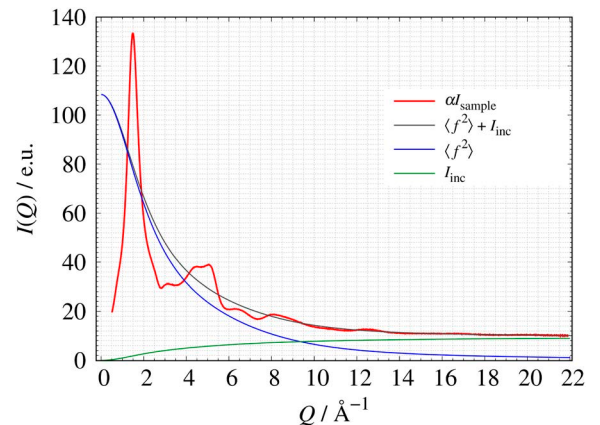


図1. SiO_2 ガラスの試料のみの散乱強度と原子散乱因子の比較。赤線： SiO_2 ガラスの散乱強度、青線：原子散乱因子 $\langle f^2 \rangle$ 、緑線：コンプトン散乱 I_{inc} 、黒線：原子散乱因子とコンプトン散乱の和 $\langle f^2 \rangle + I_{\text{inc}}$ 。

ることから SiO_2 ガラスのみからの散乱強度を測定できていることがわかる。測定時間の異なる SiO_2 ガラスの $S_{\text{obs}}(Q)$ と誤差を図2に示す。測定時間が3分の SiO_2 ガラスの $S_{\text{obs}}(Q)$ では、かろうじて信号成分の存在を認識できるが、雑音成分が非常に大きい。一方、測定時間が8時間の SiO_2 ガラスの $S_{\text{obs}}(Q)$ は、相対的に雑音成分が小さい測定ができていることがわかる。図3には各 $S_{\text{obs}}(Q)$ をフーリエ変換して得られた $G_{\text{obs}}(r)$ と、式(13)から算出した $\pm 2\sigma$ を誤差としたものを破線で示している。 SiO_2 ガラスの $G_{\text{obs}}(r)$ は、測定時間3分と8時間ではそれぞれ $r < 4 \text{ \AA}$ 、 $r < 9 \text{ \AA}$ で有意な信号が得られていた。

次に、高角度側の計数揺らぎによる誤差を小さくするように分割測定した全散乱データ(以後 分割測定)

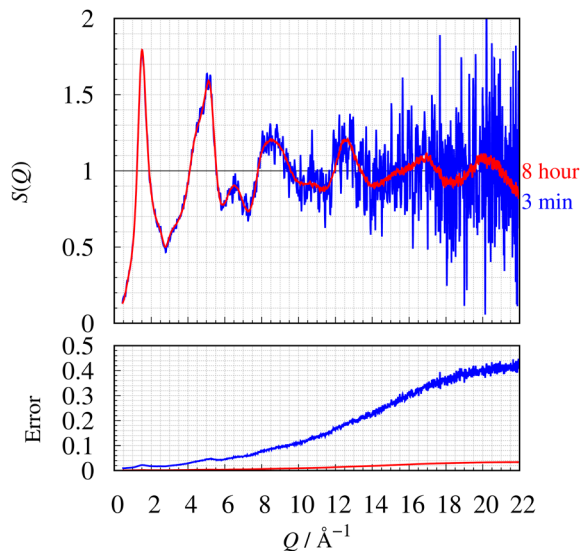


図2. 異なる測定時間の SiO_2 ガラスの $S(Q)$ の比較。青線：3分測定，赤線：8時間測定 下図は式(13)から算出した計数揺らぎによる誤差。

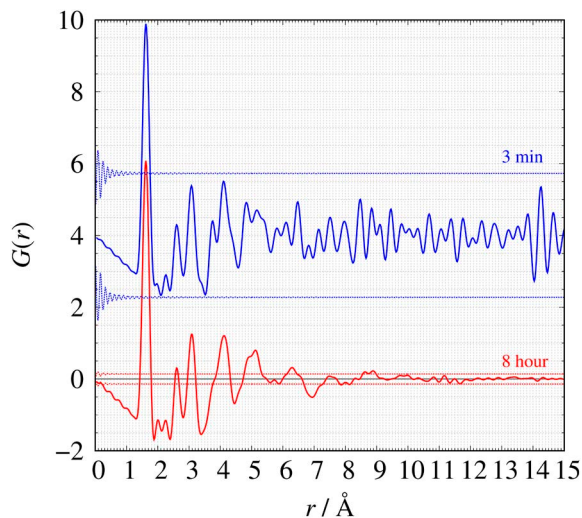


図3. 異なる測定時間の SiO_2 ガラスの $G_{\text{obs}}(r)$ の比較。青線：3分測定，赤線：8時間測定 図中の破線は $G_{\text{obs}}(r)$ に含まれる計数揺らぎによる誤差 $\pm 2\sigma$ 。

と全角度範囲のスキャンデータ(以後 スキャン測定)を比較する。どちらの $S_{\text{obs}}(Q)$ も約8時間で測定した。分割測定とスキャン測定の $S_{\text{obs}}(Q)$ を図4上，各測定法の誤差を図4下に示す。high- Q 側の分割測定の誤差はスキャン測定と比較して小さくなった。一方，low- Q 側では分割測定の測定時間はスキャン測定と比較して短くなったことから，誤差はスキャン測定と比較して大きくなった。図5に分割測定とスキャン測定の $G_{\text{obs}}(r)$ を示す。分割測定とスキャン測定データから算出した $G_{\text{obs}}(r)$ とその誤差はほとんど同程度であった。図4下からわかるように， $G_{\text{obs}}(r)$ の誤差は $S(Q)$ の high- Q 側の誤差の影響を大きく受けていることが予想される。

以上，得られた $G_{\text{obs}}(r)$ に対する計数揺らぎによる誤差を明示的に示したことにより， $G_{\text{obs}}(r)$ のピークが誤差なのか，実際に存在するのかの指標を評価する指標を得ることができた。

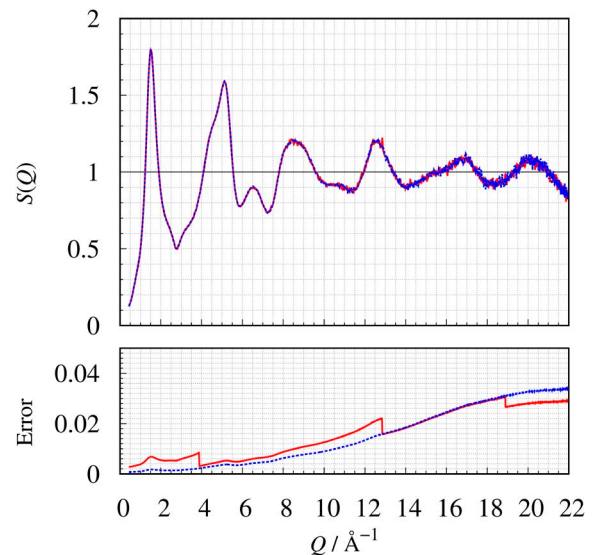


図4. 異なる測定方法での SiO_2 ガラスの $S(Q)$ の比較。赤線：分割測定，青線：スキャン測定。

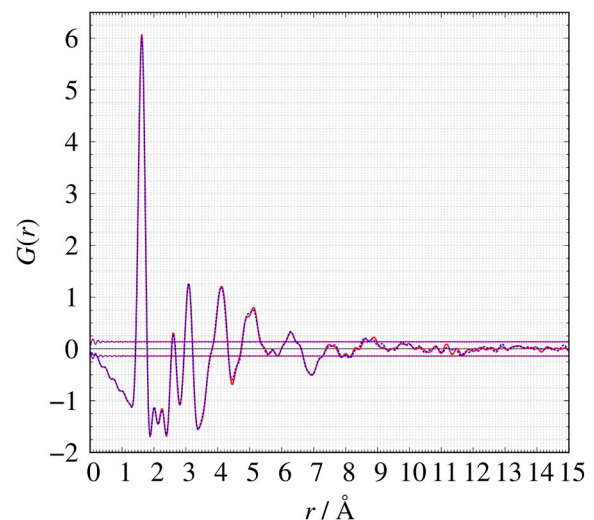


図5. 異なる測定方法での SiO_2 ガラスの $G_{\text{obs}}(r)$ の比較。赤線：分割測定，青線：スキャン測定。

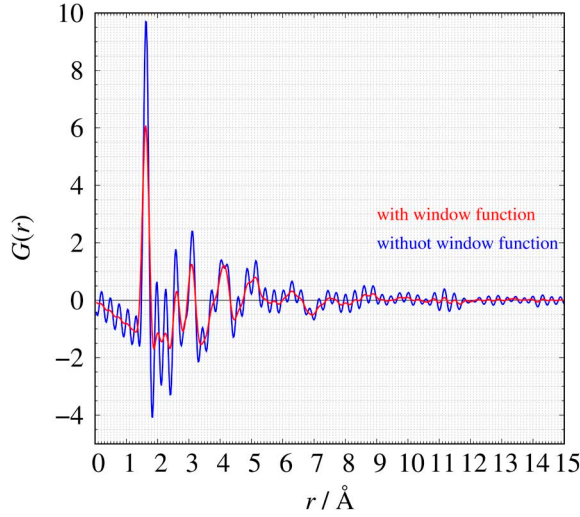


図6. 窓関数ありなしのSiO₂ガラスの $G_{\text{obs}}(r)$ の比較. 赤線：窓関数あり，青線：窓関数なし.

4.2. $G_{\text{obs}}(r)$ に与える Q_{max} の打ち切り誤差の評価

$G_{\text{obs}}(r)$ 中の計数誤差の影響を比較するために，窓関数適用前後の $G_{\text{obs}}(r)$ を図6に示す．窓関数を適用した $G_{\text{obs}}(r)$ では，ピーク近傍のサイドローブが抑制されていることが確認できる．また窓関数の適用により， $G_{\text{obs}}(r)$ のピーク高さは小さく，ピーク幅は広くなることに注意しなければならない．

ピークとサイドローブの関係について，SiO₂ガラスの $G_{\text{obs}}(r)$ とSiO₄四面体の相関を使いながら説明していく．SiO₂ガラス中のSiO₄四面体内の相関 $G_{\text{SiO}_4}(r)$ は以下の式から計算される．

$$G_{\text{SiO}_4}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\text{max}}} \left\{ 4 \frac{2c_{\text{Si}}f_{\text{Si}}f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} \frac{\sin Qr_{\text{SiO}}}{r_{\text{SiO}}} + 6 \frac{c_{\text{O}}f_{\text{O}}f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} \frac{\sin Qr_{\text{OO}}}{r_{\text{OO}}} \right\} dQ. \quad (20)$$

ここで， r_{SiO} ， r_{OO} はそれぞれSi-O，O-O間距離である．SiO₄四面体を正四面体だと仮定すると， $r_{\text{OO}} = \sqrt{8/3}r_{\text{SiO}}$ であるため式(20)は式(21)となる

$$G_{\text{SiO}_4}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\text{max}}} \left\{ 4 \frac{2c_{\text{Si}}f_{\text{Si}}f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} \frac{\sin Qr_{\text{SiO}}}{r_{\text{SiO}}} + 6 \frac{c_{\text{O}}f_{\text{O}}f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} \frac{\sin Q\sqrt{8/3}r_{\text{SiO}}}{\sqrt{8/3}r_{\text{SiO}}} \right\} dQ. \quad (21)$$

$r_{\text{SiO}} = 1.62 \text{ Å}$ として， $G_{\text{SiO}}(r)$ と $G_{\text{OO}}(r)$ と $G_{\text{SiO}_4}(r)$ を算出した．

図7に $Q_{\text{max}} = 22.0 \text{ Å}^{-1}$ ， 17.4 Å^{-1} の $G_{\text{obs}}(r)$ を示す． $G_{\text{obs}}(r)$ の第1，2ピーク位置が正四面体を仮定した $G_{\text{SiO}_4}(r)$ のピークと一致していることから，SiO₂ガラス中でもSiO₄四面体の構造が維持されていることがわかる．図7(a)，7(b)の $G_{\text{obs}}(r)$ において， $2.0 \text{ Å} < r < 2.3 \text{ Å}$ でそれ

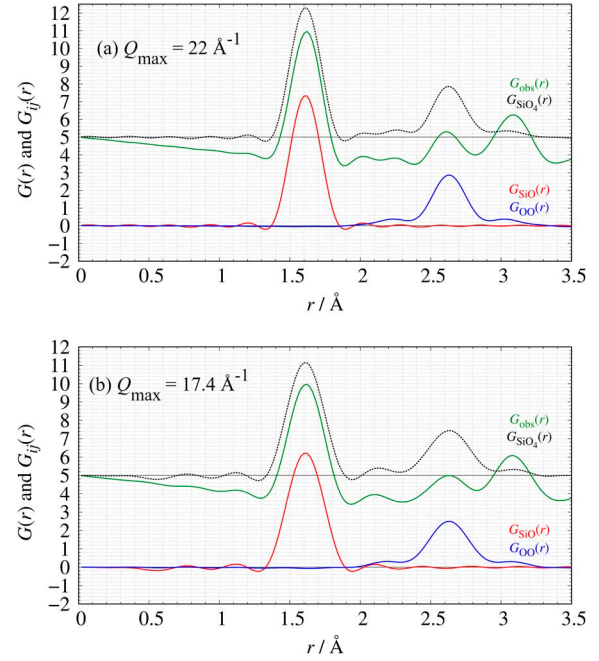


図7. SiO₂ガラスの $G_{\text{obs}}(r)$ (緑実線)とSiO₄正四面体の $G_{\text{SiO}_4}(r)$ (黒破線)と部分相関 $G_{\text{SiO}}(r)$ (赤実線)， $G_{\text{OO}}(r)$ (青実線)の比較. (a): $Q_{\text{max}} = 22.0 \text{ Å}^{-1}$ ，(b): $Q_{\text{max}} = 17.4 \text{ Å}^{-1}$ の計算結果.

ぞれ2つ，1つの小さなフリンジが生じている． $G_{\text{SiO}}(r)$ と $G_{\text{OO}}(r)$ から， $2.0 \text{ Å} < r < 2.3 \text{ Å}$ で観測されたフリンジは， Q_{max} の打ち切り誤差によって生じたサイドローブであった．クラスターモデルを使うことにより，短距離側に現れるフリンジが試料由来のシグナルかサイドローブかどうか判別できることがわかった．しかし，実際の材料では局所構造をSiO₄四面体のような単純に表現できるものは少なく， Q_{max} の打ち切り誤差によるサイドローブとピークの間を別の方法で評価しなければならない．式(16)に示したsinc関数は $r-r_0=0$ の時 $f(r)=Q_{\text{max}}$ となり，最初の正の値となるサイドローブ位置は，ピーク位置から $r-r_0 = \pm 5\pi/2Q_{\text{max}}$ に現れる．さらに最隣接，第2隣接付近のサイドローブの影響は，最初の正のサイドローブの高さとピーク高さの比から評価でき，おおよそ $f(5\pi/2Q_{\text{max}})/Q_{\text{max}} \approx 0.127$ となる．Lorch型の窓関数を適用後の $G_{\text{obs}}(r)$ においても，この近似はおおむね成立する．先ほど説明したどちらのSiO₂ガラスの $G_{\text{obs}}(r)$ においても， 2.0 Å 付近に現れるサイドローブの高さは，SiO相関の第1ピーク高さの12.7%以下である． $G_{\text{obs}}(r)$ の小さなピークの評価には， Q_{max} の打ち切り誤差の影響を考慮する必要があることがわかった．

4.3. $G_{\text{obs}}(r)$ に与える Q_{min} の打ち切り誤差の評価

4.3.1. 液体Arのデータによる評価

Q_{min} の打ち切り誤差の影響を見積もるために，Yarnellらによって報告された液体Ar⁽¹³⁾の赤線で示す $S(Q)$ と， $Q \leq 0.5 \text{ Å}^{-1}$ のデータをカットした黒丸で示す $S(Q)$ を図8に示す．図9にはそれぞれの $S(Q)$ をフーリエ変

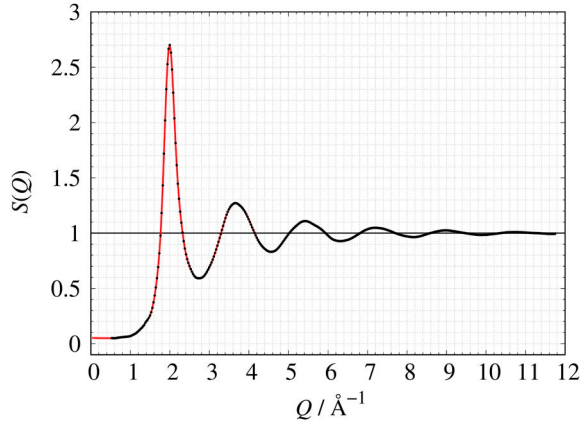


図8. 液体 Ar の $S(Q)$. 赤線: $0 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 11.75 \text{ \AA}^{-1}$ の $S(Q)$, 黒丸: $0.5 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 11.75 \text{ \AA}^{-1}$ の $S(Q)$.

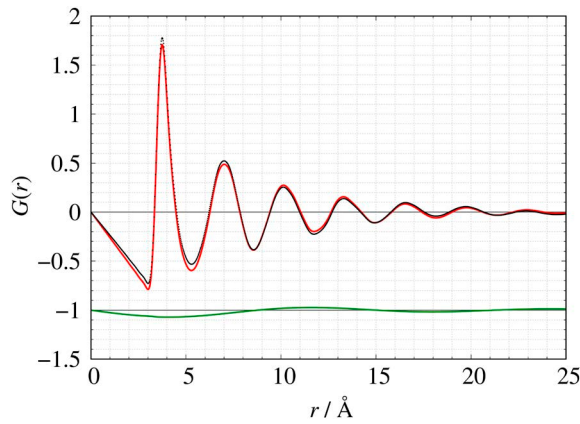


図9. 液体 Ar の $G(r)$ の比較. 赤線: $0 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 11.75 \text{ \AA}^{-1}$ の $G(r)$, 黒丸: $0.5 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 11.75 \text{ \AA}^{-1}$ の $G_{\text{obs}}(r)$, 緑線: $G_{\text{obs}}(r) - G(r)$ の差分プロファイル.

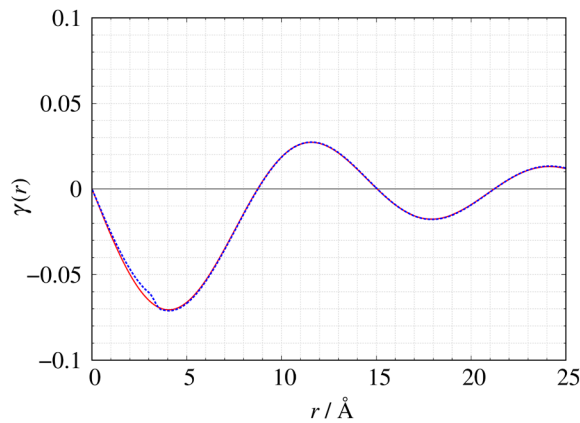


図10. 式(14)から計算した $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響と図7の差分プロファイル(緑線)の比較.

換して得られた $G_{\text{obs}}(r)$ を示した. $Q \geq 0 \text{ \AA}^{-1}$ の $S(Q)$ から求めた $G(r)$ (赤線)と比較すると, $Q \geq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の $S(Q)$ から求めた $G_{\text{obs}}(r)$ (黒丸)では r の広範囲に緩やかなフリンジが生じている. 図9のフリンジと式(19)の計算結果を比較してみると, 両フリンジの周期と振幅が一致していた(図10). 式(18)から算出した $G(r)$ と, $Q \geq 0 \text{ \AA}^{-1}$ の $S(Q)$ から求めた $G(r)$ (赤線)の比較を図11

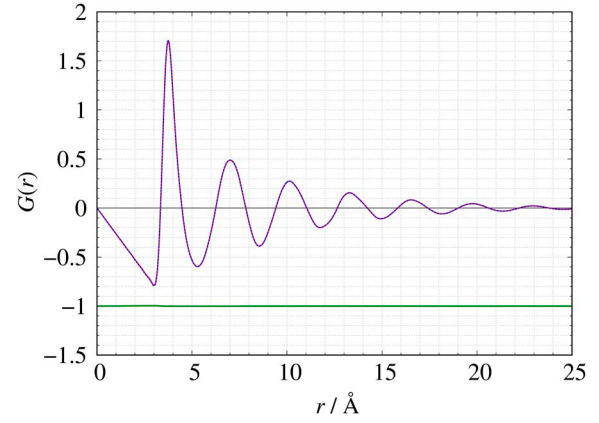


図11. $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の補正前後の液体 Ar の $G(r)$ の比較. 赤実線: $0 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 11.75 \text{ \AA}^{-1}$ の $S(Q)$ から算出した $G(r)$, 青破線: $Q_{\min}$ の打ち切り誤差を補正した $G(r)$ ($S(Q)$ のデータ範囲 $0.5 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 11.75 \text{ \AA}^{-1}$).

に示す. 両データの差分はほとんどゼロであることから, 式(18)を適用することで $Q_{\min}$ の打ち切り誤差を補正した $G(r)$ が得られることがわかった.

4.3.2. $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響を考慮した密度推定値の比較

今までの結果から r 全体にわたり $G_{\text{obs}}(r)$ に $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響が現れることを示した. 特に第一ピークまでの間には比較的大きなフリンジが現れることがわかる(図9, 10 参照). 筆者らは, 試料の干渉性散乱成分のみを正しく測定できていれば, 第一ピーク未満の距離 $r < r_{\min}$ の $G_{\text{obs}}(r)$ を使うことで試料の数密度を推定できることを報告した⁽²⁾. しかし, 当時は $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響は小さいものと考えており, $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響を補正せずに数密度を算出していた. 今回 $Q_{\min}$ の打ち切り誤差を定量的に評価していくなかで, $G_{\text{obs}}(r)$ 中の $Q_{\min}$ の打ち切り誤差を補正すると, 試料の数密度の誤差が小さくなることが明らかになった. 以下にその概略を紹介する. 試料の数密度 ρ_0 は $r < r_{\min}$ において $G_{\text{obs}}(r)$ と理想的な $G(r < r_{\min}) = -4\pi r \rho_0$ の残差 2 乗和 RSS を小さくするスケール因子である.

$$\text{RSS} = \sum_i (\alpha(Q_i) - \rho_0 \beta(Q_i))^2. \quad (22)$$

ここで $\alpha(Q)$ と $\beta(Q)$ はそれぞれ下式で与えられる.

$$\begin{aligned} \alpha(Q) &= \int_0^{r_{\min}} G_{\text{obs}}(r) \frac{\sin Qr}{Q} dr, \\ \beta(Q) &= -4\pi \int_0^{r_{\min}} r \frac{\sin Qr}{Q} dr. \end{aligned} \quad (23)$$

$Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響の補正項 $\gamma(r)$ (式(19) 参照) を考慮した $\alpha(Q)$ を式(24)に示す.

$$\alpha(Q) = \int_0^{r_{\min}} (G_{\text{obs}}(r) + \gamma(r)) \frac{\sin Qr}{Q} dr. \quad (24)$$

表2に $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の補正前後で推定した密度

表2. $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の補正有無での密度推定値の比較.

データセット	密度 ρ_0 (atoms/Å ³)	$\rho_0/\rho_{\text{bulk}}$	誤差 (%)
液体 Ar			
文献値	0.02125	1.0	—
$0.0 < Q \leq 11.75$ Å	0.02086	0.982	1.8
補正有 ($0.5 < Q \leq 11.75$ Å)	0.02097	0.987	1.3
補正無 ($0.5 < Q \leq 11.75$ Å)	0.01904	0.896	11.0
SiO ₂ ガラス			
文献値	0.06621	1.0	—
補正有	0.06574	0.993	0.7
補正無	0.06405	0.967	3.3

の値をまとめる. 液体 Ar と SiO₂ ガラスの結果ともに $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の補正を組み込むことによって, 推定した試料の数密度の値が改善していた. これらの結果は, $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の補正の導入により試料の数密度を高精度で推定できたことを示している.

5. まとめ

本解説では, 再度 $S(Q)$ と $G(r)$ の基本式に戻りピークと計数誤差によるエラーの見分け方や $G_{\text{obs}}(r)$ に含まれるその他のエラーについて取り扱ってきた. これまで全散乱測定や PDF 解析では, 実空間分解能の高い $G_{\text{obs}}(r)$ を得るために $Q_{\max}$ のみに着目されてきたが, 実際には $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響が $G_{\text{obs}}(r)$ 全体に現れることがわかった. SmartLab で測定したデータは十分に低い $Q_{\min}$ まで測定できるので, 単純な補正の導入により実測値に現れる $Q_{\min}$ の打ち切り誤差を含まない $G(r)$ が算出可能であることや精度良く材料の数密度を推定できることを紹介した.

最後に, 本解説で取り扱ってきた $S_{\text{obs}}(Q)$ から $G_{\text{obs}}(r)$ への誤差伝播の表示機能や, $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の補正は順次プラグインの機能として実装していく予定である.

謝辞

X線研究所 先端解析技術研究部 構造可視化グループの皆様とプロダクト本部 XRD アプリケーションソフトウェア開発部の姫田章宏氏と室山知宏氏に有意義なディスカッションで大変お世話になりました. この場を借りて御礼申し上げます.

参考文献

- (1) T. Egami, and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 2012.
- (2) M. Yoshimoto, and K. Omote: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **91** (2022), 104602. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.91.104602>.
- (3) M. Yoshimoto, K. Omote: *Appl. Phys. Exp.*, **16** (2023), 015005. <https://doi.org/10.35848/1882-0786/acb2b0>.
- (4) リガクジャーナル, **54** (2023), No. 2, 37–40.
- (5) E. Prince (Ed.): *International Tables for Crystallography Vol. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, 3rd Ed., Wiley (2004), pp. 599–608.
- (6) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, **9** (1956), 951–953. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56002655>.
- (7) N. Norman, *Acta Cryst.*, **10** (1957) 370–373. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57001085>.
- (8) B. J. Thijsse, *J. Appl. Crystallogr.*, **17** (1984), 61–76. <https://doi.org/10.1107/S002188988401102X>.
- (9) B. H. Toby, and T. Egami: *Acta Crystallogr.*, **A48** (1992), 336–346. <https://doi.org/10.1107/S0108767391011327>.
- (10) B. H. Toby, S. J. L., Billinge: *Acta Crystallogr.*, **A60** (2004), 315–317. <https://doi.org/10.1107/S0108767304011754>.
- (11) E. Lorch: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **2** (1969), 229–237. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/2/2/305>. A.B.
- (12) Bhatia, and D. E. Thornton: *Phys. Rev.*, **B2** (1970), 3004–3012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.3004>.
- (13) J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, and S. H. Koenig: *Phys. Rev.*, **A7** (1973), 2130–2144. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.7.2130>.