

GSAS で用いられている角度分散型 ($\lambda = \text{一定}$) X線・中性子回折装置用のプロファイル関数について

(文献[9] GSAS Manual P147~P167, 文献[5] P120 7.3 節 プロファイル関数にも同様の内容あり)
マニュアルに詳細は記述されているが、様々な情報が散逸しているので、ここにまとめてみる。

0. GSAS に組み込まれているプロファイル関数は5つあるが、そのうち最も一般的なのが CW profile function 3 である。これは Gauss 関数と Lorentz 関数の畳み込みである Voigt 関数を近似した擬 Voigt 関数を Finger らによる方法(Finger, Cox & Jephcoat, J. Appl. Cryst., 27, 892-900 (1994))によって非対称化したものである。

1. pseudo-Voigt 関数について

pseudo-Voigt 関数 $P(t)$ は Lorentz 関数 $L(t, \Gamma)$ と Gauss 関数 $G(t, \sigma^2)$ を $\eta:1-\eta$ の積分強度比で足し合わせた関数である。

$$P(t) = \eta L(t, \Gamma) + (1 - \eta) G(t, \sigma^2)$$

ここで、Lorentz 関数 $L(t, \Gamma)$ と Gauss 関数 $G(t, \sigma^2)$ は以下のように定義される。

$$L(t, \Gamma) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{[(\Gamma/2)^2 + t^2]}$$

$$G(t, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right]$$

Lorentz 関数は $t=0$ にピーク中心を持ち、 Γ の半値全幅 (FWHM) を持つ。Gauss 関数も $t=0$ にピークを持つが、その FWHM は

$$\Gamma_g = \sqrt{(8 \ln 2) \sigma^2}$$

である点に注意する。

ちなみに、これらの関数の定義にはいくつかの様式があって、特に、 $t=-\infty \sim \infty$ までの定積分が 1 となるように規格化したもの (正規分布) や、Gauss 関数で σ^2 の代わりに Γ_g を変数にする定義(RIETAN で採用されている)はよく用いられる。

pseudo-Voigt 関数は、Lorentz 関数 $L(t, \Gamma)$ と Gauss 関数 $G(t, \sigma^2)$ のコンボリューションとして定義される Voigt 関数 $f(t, \Gamma, \sigma^2)$ の近似式である。Voigt 関数は、非常に計算時間のかかり、かつ数値計算上煩雑な複素誤差関数を内部に含むので、pseudo-Voigt 関数を使う。(Voigt 関数の具体的な形については、文献[8] P188 を参照)

Thompson, Cox & Hastings (J. Appl. Cryst., 20, 79-83, 1987、よく TCH と省略される)は、Lorentz 成分の半値幅 γ (マニュアルでは、なぜか突然 Γ から γ になる。ここではマニュアルどおりの記述とするが、混乱しないように)とし、 Γ は全プロファイルの半値幅として η を γ/Γ の 3 次関数として近似する式を導いた。

$$\eta = 1.36603 \frac{\gamma}{\Gamma} - 0.47719 \left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right)^2 + 0.11116 \left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right)^3$$

ただし、 Γ は

$$\Gamma = (\Gamma_g^5 + 2.69269 \Gamma_g^4 \gamma + 2.42843 \Gamma_g^3 \gamma^2 + 4.47163 \Gamma_g^2 \gamma^3 + 0.07842 \Gamma_g \gamma^4 + \gamma^5)^{1/5}$$

となることがわかっているので、

σ^2 と γ が決まれば、 Γ と η が求められ、pseudo-Voigt 関数 $P(t)$ がかける。

これまでは、 $t=0$ にピークがある場合を考えたが、 K 番目の反射の計算回折角を $2\theta_K$ とし、 i 番目の観測角度を $2\theta_i$ として、 t を次の ΔT^* で置き換えれば、

$P(\Delta T^v)$ は $(2\theta_K - S_s \cos\theta - T_s \sin 2\theta)$ を中心とする pseudo-Voigt 関数となる。

ここで、 S_s および T_s はそれぞれ試料の偏心および試料の X 線透過率に関するパラメータである。

Bragg-Brentano 光学系の場合、試料の偏心（試料板の高さのずれ）を s とすると、簡単な幾何学から（図 1 参照）、

R : ディフラクトメーター半径

となる。

また、有効吸収係数を μ_{eff} とすると、上式の s を $\sin\theta/2\mu_{\text{eff}}$ で置き換えると考えることができるので、

GSAS の内部では、角度の単位が centidegree であることに注意すると、以下の関係を得る。

図 1. 試料の偏心による回折角のずれ(試料板が規定の位置から s だけ上方にずれた場合)

ブラッグ角 θ_0 の反射が θ で測定される。 s の符号を下向きに正ととると、 $\angle ODP = \theta - \theta_0$ から、上式の関係が導かれる。

GSAS では、CW profile function 2 で C.J. Howard (1982) J. Appl. Cryst., 15, 615-620 の方法、CW profile function 3 では Finger, Cox and Jephcoat (1994) J. Appl. Cryst., 27, 892-900 の方法により、デバイコーンの一部だけを切ることによって生じるピークプロファイルを非対称化している。後者は、ディフラクトメーター半径 L 、試料高さ(幅) H および検出器の高さ(幅) S との比である、 H/L と S/L をパラメータとしているという点で物理的に意味のある方法という評価もある一方、内部で使用している積分方法に問題があり、発散しやすいアルゴリズムであると指摘されている(Ida (1998) Rev. Sci. Instrum., 69, 3837-3839)。現段階では、有効な非対称化法が Rietveld プログラム中に実装されていない、というのが実情である。今のところは、CW profile function 3 を使うほかないか・・・。

3. ピーク幅の角度依存性

Rietveld 解析では、1 本 1 本のピークプロファイルパラメータを独立に精密化するのではなく、Gauss 成分、Lorentz 成分のピーク幅の角度依存性を決定するパラメータを精密化する。GSAS をはじめ多くの Rietveld プログラムでは、Gaussian 成分のピーク幅の角度依存性について Cagliotti, Pauletti and Ricci (1958) Nucl. Instrum., 3, 223 の式

$$\sigma^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta}$$

が採用されている。P は結晶子サイズの影響によるブロードニングを示す項であるが、多くの場合（少なくとも初期値は）0 とし、結晶子サイズが 1 μm より小さいことが明らかで、かつ全 d 領域で良質なパターンが得られたときのみ精密化する。

Lorentz 成分のピーク幅 γ の角度依存性は、

$$\gamma = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta$$

と表せるが、さらに異方的な結晶子サイズやひずみ、積層不整などによるプロファイルの広がりを表す $X_e, Y_e, X_s, \gamma_L, \gamma_{11}, \gamma_{22}, \gamma_{33}, \gamma_{12}, \gamma_{13}, \gamma_{23}$ の各パラメータが導入されている。必要に応じてパラメータを増やしていけばよいが、解析の初期では X, Y 以外のパラメータは 0 としてよい。

結論だけ述べると、U と X は結晶子サイズ、Y は格子歪に起因するプロファイルの広がりを表し、V と W は試料の結晶性とは無関係で、装置・光学系に依存する。したがって V と W を標準試料から求めた値に固定し、U, X, Y を可変パラメータとするとある程度収束する。

CW profile function3 のプロファイルパラメータと GSAS 中での名前をまとめておく。

Parameter	U	V	W	P	X	Y	S/L	H/L	T _s	S _s
Name in GSAS	GU	GV	GW	GP	LX	LY	S/L	H/L	trns	shft
Parameter	Ye	Xe	Xs	γ_{11}	γ_{22}	γ_{33}	γ_{12}	γ_{13}	γ_{23}	
Name in GSAS	stec	ptec	sfec	L11	L22	L33	L12	L13	L23	

GSAS では、角度の単位が centidegree であり、他のソフトウェアでは degree や radian となっているが、他のソフトウェアで得られたパラメータを使って GSAS で解析する場合（あるいはその逆）の際、パラメータの変換には注意を要する。

