

粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

井田 隆

3. 粉末X線回折装置

3.5 粉末X線回折測定の実験装置

X線の検出法には、検出器の受けるX線の光子の一つ一つを数える**計数型**と、検出器の受けるX線のエネルギーを他の物理量（フィルムの黒化度、光電流による放電など）に変換して積算された値を読み取る**積分型**の二通りの方法がある。また検出素子の上でX線光子の入射された位置に関する情報の得られるタイプのものを位置敏感型検出器（position sensitive detector; PSD）と呼び、そのうち1次元の位置情報の得られる検出器を**一次元検出器**、2次元の位置情報の得られる検出器を**二次元検出器**と呼ぶ。検出位置情報の得られない検出器は**ゼロ次元検出器**と呼ばれる。

X線強度の検出のために最近まで主に用いられたシンチレーション検出器はゼロ次元計数型検出器に相当する。現在では半導体検出器の利用が急速に拡大しており、粉末X線回折測定の実験装置では一次元計数型検出器に分類される**シリコン・ストリップ（ストライプ）検出器**が主に利用される。なおX線の検出・強度測定のために電荷結合素子（charge coupling device; CCD）あるいは^{きじん}輝尽性蛍光体塗布フィルム（イメージング・プレート; IP）が用いられる場合もあるが、これらは二次元積分型検出器に相当する（補足3.5.2）。

現在では、まだシンチレーション検出器（3.6節）の利用も多いと思われるが、新規に導入される粉末X線回折装置では、シリコン・ストリップ検出器（3.7節）の採用されることが多くなった。

計数法による強度評価は、**ダイナミックレンジ**（測定可能な最強の信号と最弱の信号の強さの比）が無限に大きい。強い信号と弱い信号が共存する状況で、強い信号を検出するために適した測定条件では、弱い信号はノイズ（ランダムな強度変動）に埋れて検出できない場合がある。計数法による測定であれば、そのような場合には計数時間を長くすれば良い。ノイズ成分は長時間かけて積算すれば平滑化され、弱いシグナルでも検出できるようになり、強いシグナルは計数時間に比例して加算されてゆくのみである。計数回路で一時的にカウント数を記録する記憶素子の有効ビット数の上限は存在するが、計数時間を短く区切って逐次読み取り・積算すれば、その制限は事実上問題にならない。

積分型の検出器では強いX線を当て続ければ「飽和 saturation」が起こる（サチるとも言う）ので、検出器ごとに応答の線形性を保証しうる有限のダイナミックレンジが存在する。しかし、積分型検出器でも応答の線形性の保証される範囲内に積算時間を制限して繰り返し測定・積算する利用の仕方ができれば計数法と同様に制限はなくなるので、このことは必ずしも積分型検出器の致命的な欠点という訳ではない。

計数型の検出システムにおいて、数え落としが無視できる場合には、一定時間に平均 $\langle n \rangle$ 個のX線光子が観測されるはずの状況で、実際に何個のX線光子が観測されるかは、ポアソン Poisson 分布に従うと考えて良い。ポアソン分布では、 n 個のX線光子が検出される確率は、次式で表される。

$$P(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \exp(-\langle n \rangle) \quad (3.5.1)$$

この分布は $\langle n \rangle > 20$ の場合には正規分布（ガウス分布）

$$P(n) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle n \rangle}} \exp\left[-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2\langle n \rangle}\right] \quad (3.5.2)$$

で近似できるとされる（菊田, 1992）。ただし、その妥当性とは無関係に、式 (3.5.1) で表される統計分布の標準偏差は、数学的には厳密に $\sqrt{\langle n \rangle}$ に等しい。そのため、観測されたカウント数が n 個だったときに、その統計誤差が \sqrt{n} に等しいと仮定される場合が多い。しかし、この考え方では、観測されたカウント数が偶然ゼロだった場合に、「誤差がゼロ」という「あり得ない仮定」をしなければならない矛盾が生じる。この論理的な矛盾を解決するために、最尤推定 (Antoniadis et al., 1990) あるいはベイズ推定 (Ida et al., 2018) の考え方をを用いる方法がある。一様事前確率分布を仮定したベイズ推定に基づけば、ポアソン分布に従う観測カウントが n であった場合に、推定カウント数 $\langle n \rangle$ に関する条件付きの確率分布は

$$P(\langle n \rangle | n) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \exp(-\langle n \rangle) \quad (3.5.3)$$

となり、これは形状因子 $n + 1$ 、尺度因子 1 のガンマ分布に相当する。この時、推定平均値は $n + 1$ 、推定標準偏差は $\sqrt{n + 1}$ となるので、実測のカウント数がゼロの場合には「推定カウント数は 1、ただし誤差も 1」と解釈される（補足 3.5.3）。

計数法による強度測定では、積分型検出器のような「飽和型」の挙動は示さないが、「数え落とし」が無視できず「窒息型 suffocation-type」あるいは「麻痺型 paralyzed; paralyzable」とも呼ばれる応答をする。パルス計数回路では、技術的には信号強度が閾値 スレッシュホールド threshold を超えた時にカウントする立ち上がり検出と、信号強度が閾値を下回った時にカウントする立ち下がり検出のいずれかが可能である。立ち上がり検出の場合、1つのパルス信号が入力されてから信号強度が閾値を下回るまでの時間に2つ目のパルス信号が入力された場合、2つ目のパルスは「閾値を超えるイベント」を発生させることができないので、2つ目のパルスが数え落とされることになる。

したがって、光子計数法による強度測定では、光が極端に強い場合には、「光が強くなるほどカウントされるパルス数が減少する」挙動が現れる。検出器が壊れているわけではなく、計数システムの仕組みから当然の挙動であるが、そのような状況では、後述する「数え落とし補正」により本来のパルス数を推定することも困難になる。積分型検出器の応答が「飽和」する挙動より、計数型検出器が「麻痺」する挙動の方が対応は難しい。また、一般的に強すぎる光を当てると検出素子の劣化が早まると言われ、そのような状況であれば、測定の際にアルミニウム箔等を光路に挿入してX線の強度を減衰させる方法を取ることとも考慮すると良いだろう。

光子計数システムが1つの光子を検出してから次の光子を検出できるようになるまでの時間を不感時間あるいは回復時間、死時間 デッドタイム dead time と呼ぶ。死時間はシステム固有の特性値とみなすことが可能であるが、検出素子だけでなく、パルス整形回路や計数回路の特性によって変化する(Omote, 1990) ので、現実の装置を使い、実験的に数え落とし特性を評価し、観測されたカウント数に対して数え落としの補正を施すことが必要となる。

計数回路の設計にも依存するが、一般的な計数型の検出システムでは、数え落とし特性は拡張死時間 extended dead-time (あるいは麻痺型 paralyzable, 窒息型 suffocation-type と呼ばれる) モデルで比較的良く模擬できる。拡張死時間モデルでは、入力パルス列がポアソン過程に従い、平均計数率 (単位時間当たりの計数率の期待値) m , 計数時間 T , 死時間 τ の場合に、出力パルス数の平均 n_{ext} と分散 σ_{ext}^2 は

$$n_{\text{ext}} = mT \exp(-m\tau) \quad (3.5.4)$$

$$\sigma_{\text{ext}}^2 = n_{\text{ext}} [1 - 2m\tau \exp(-m\tau)] \quad (3.5.5)$$

で与えられる (Laundy & Collins, 2003)。計数型の検出システムを用いる場合でも極端に計数率が高くなければ非拡張死時間 non-extended deadtime モデル (飽和モデル) (補足 3.5.3) でも実用上差し支えない例は多い。実測のカウント数 n_{ext} と死時間 τ から本来のカウント数 $n = mT$ を推定するためには式 (3.5.4) を解かなければならないが、そのための数値計算ライブラリーを得るのは困難であり、そもそも拡張死時間モデルを適用しなければならなくなるような状況はやや異常な事態とも言える。

しかし、式 (3.5.4) は以下の式で近似され、

$$m_{\text{ext}} = \frac{n_{\text{ext}}}{T} \sim f_{\text{ext}}(m; \tau) = \frac{\exp(-mt_2) - \exp(-2mt_2)}{t_2} \quad (3.5.6)$$

$$t_2 = \sqrt{\frac{6}{13}} \tau \quad (3.5.7)$$

その解は

$$m = f_{\text{ext}}^{-1}(m_{\text{ext}}; \tau) = -\frac{1}{t_2} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - 4m_{\text{ext}}t_2}}{2} \quad (3.5.8)$$

である。これが中間拡張死時間モデル (Ida & Iwata, 2005) の特殊例である擬似拡張死時間モデルに基づいた数え落としの模擬・補正の形式であり、厳密な拡張死時間モデルと置き換えて利用することができる (Ida, 2008)。

現実の粉末X線回折測定装置のシンチレーション検出システムの死時間は1~2 μsに相当し、例えば計数率 10^4 cps (cps = counts per second; 1秒あたりのカウント数) での数え落としの割合は1~2%に達する。定量的な強度評価が必要な場合、最高計数率が数千 cps を超えるなら、数え落とし特性の評価と補正が必要になる。シンチレーション検出システムを用いるなら、事実上すべての場合で数え落とし特性の評価と補正を本来施すべきと考えた方がよい。

数え落とし特性の実験的な評価には、チップマンの箱挿入法 (Chipman, 1969) が用いられる。Cu K α X線源を用いる場合、例えば α -石英粉末の101/011-反射ピークについて、X線光路上に0.1 mm程度の厚さのAl箔を挿入して減衰させた場合の強度図形 ($Y_{\text{low}})_j$ と減衰しない場合の強度図形 ($Y_{\text{high}})_j$ を記録して、比較すればよい。以下の式を当てはめて死時間 τ が推定される。

$$\frac{Y_{\text{low}}}{T} = b + f_{\text{ext}} \left(a f_{\text{ext}}^{-1} \left(\frac{Y_{\text{high}}}{T}; \tau \right); \tau \right) \quad (3.5.9)$$

ここで b は光路中に金属箔を挿入することにより発生する背景強度の増加分、 a は箔の透過率、 T は計数時間である。

Fig. 3.5.1 に0.13 mm厚さのAl箔を挿入して減衰された強度の図形、Fig. 3.5.2 に減衰させず測定した強度図形を示す。これらを比較すれば、Al箔を挿入することにより、ピーク頂上付近がやや鋭くなるピーク形状変化が現れていること、背景強度が相対的にやや高めになっていることがわかる。背景強度の増大の原因は明確ではないが、Al箔の吸収により制動輻射X線の分光強度分布が変化すること、あるいはAlによる散乱の効果である可能性がある。

Fig. 3.5.3 に減衰時と非減衰時の強度の関係のプロットと、式(3.5.9)の関係を当てはめた曲線を示す。

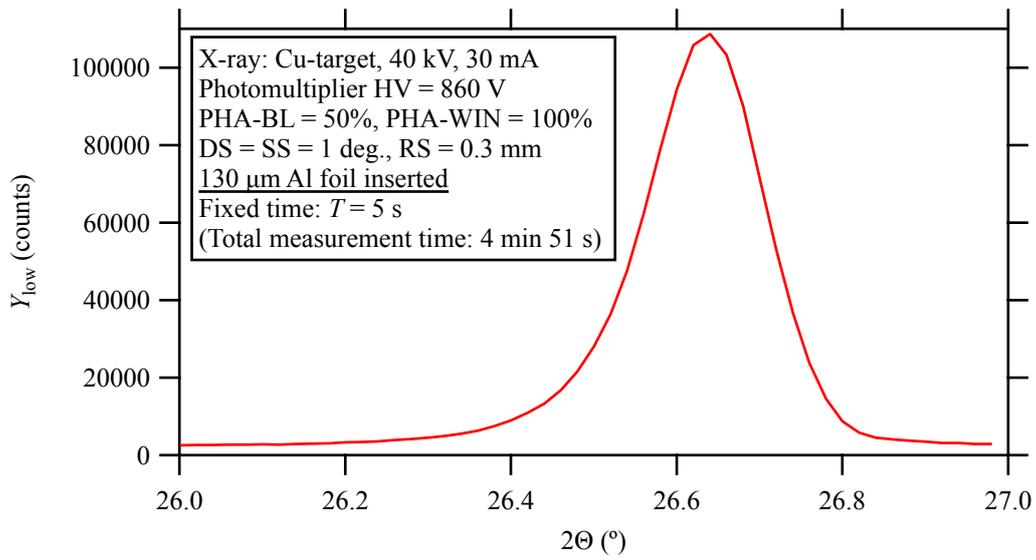


Fig. 3.5.1 X線の行路に厚さ 0.13 mm の Al 箔を挿入して減衰させた α -石英粉末の 101/011-反射強度図形

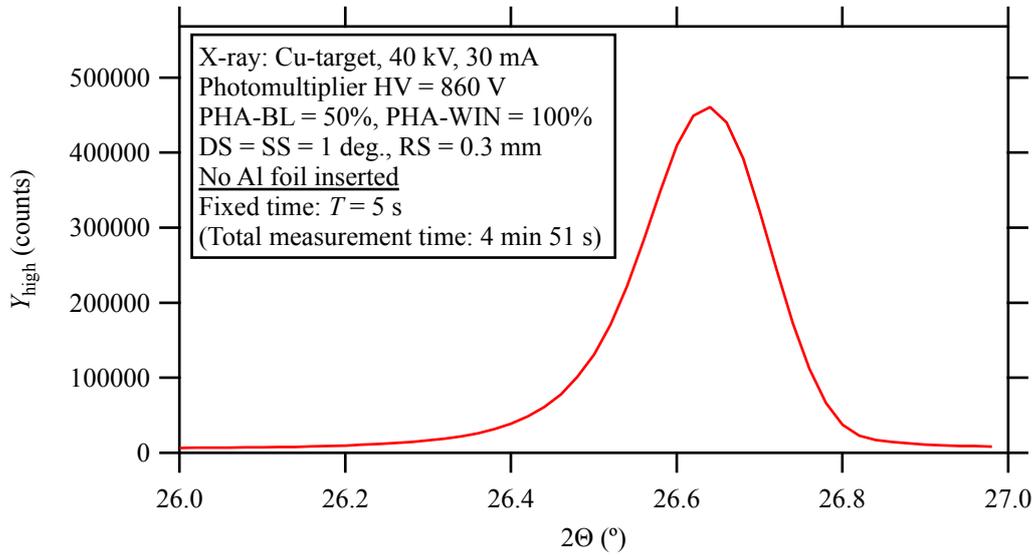


Fig. 3.5.2 減衰せず測定した α -石英粉末の 101/011-反射強度図形

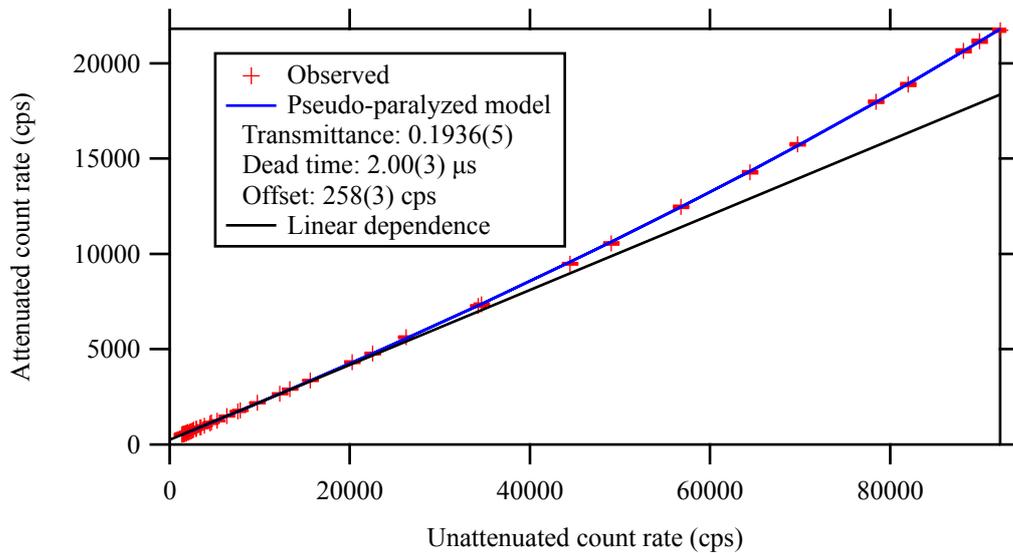


Fig. 3.5.3 減衰・非減衰時の強度の比較。横軸に非減衰時，縦軸に減衰時の計数率を赤いマーカでプロットする。青線は擬似拡張死時間モデルによる当てはめ曲線，黒線は低計数率極限での直線関係を表す。

市販の粉末X線回折装置には，数え落とし特性評価と自動補正の機能が装備されている場合が多いと思われるが，数え落とし補正を施したカウント数 n の確率分布はポアソン分布に従わない。したがって，補正後の強度の統計誤差を $\sigma = \sqrt{n}$ とすることも $\sigma = \sqrt{n+1}$ とすることも論理的には矛盾し，もしこれらを仮定すれば，計数率が高いほど誤差を過小評価する結果となる。

これを避けるためには，式 (3.5.9) を適用して数え落とされた出力の推定統計誤差 σ_{ext} を求めた後に，以下の式を適用すれば良いとされる (Laundy & Collins, 2003)。

$$\sigma = \sigma_{\text{ext}} \left(\frac{dm_{\text{ext}}}{dm} \right)^{-1} \tag{3.5.10}$$

$$\frac{dm_{\text{ext}}}{dm} = 2 \exp(-2mt_2) - \exp(-mt_2) \tag{3.5.11}$$

Fig. 3.5.2 に示した回折強度に関する補正の結果，補正されたカウント数の平方根，誤差伝播を考慮して推定された誤差を Fig. 3.5.4 に示す。数え落とし補正後の強度について推定される誤差は，補正後のカウント数の平方根より大きくなる。

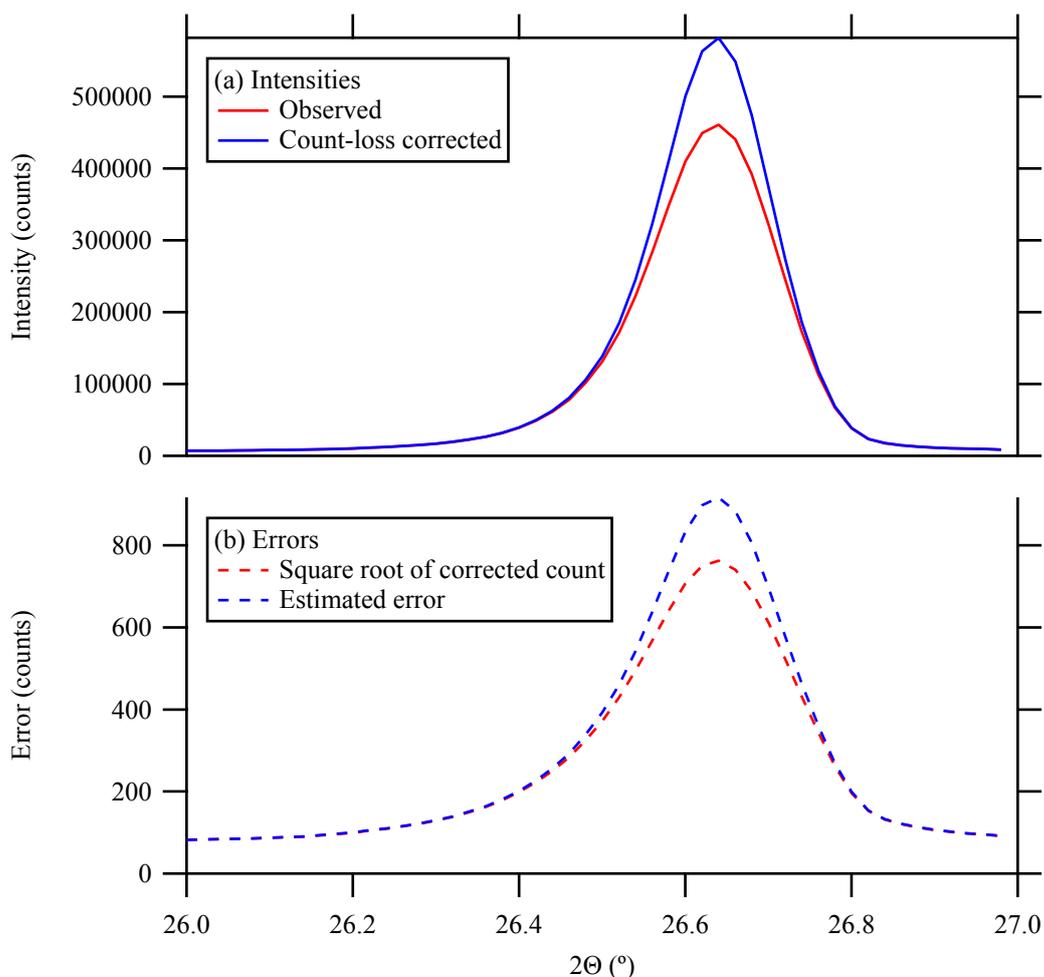


Fig. 3.5.4 (a) 数え落とし補正前の強度図形（赤実線）と数え落とし補正後の強度図形（青実線）。補正前の図形は Fig. 3.5.2 に示したものと同一である。補正後の図形は図形は減衰された条件で測定されたもの（Fig. 3.5.1）に近くなる。(b) 数え落とし補正後の強度の平方根と誤差伝播を考慮して推定された誤差（青破線）。数え落とし補正後の強度について推定された誤差は、補正後のカウント数の平方根より大きくなる。

数え落としの無視できない場合の統計誤差に関するベイズ的な解釈は単純ではないが、数え落とし補正を施した後の推定平均値と推定分散に単純に 1 を加えることにしても良いかと思われる。

(補足 3.5.1) ポアソン分布

ポアソン分布に関する解説記事は容易に得られるが、ポアソン分布に従う現実的な実験データとして、光子計数システムにより観測される光子数の統計分布は、最も受け入れやすい実例と思われる。計数時間を T とし、仮想的にその時間を n 分割した短い時間を Δt とする。つまり $T = n\Delta t$ とする。単位時間あたりのカウント数（計数率）の期待値は、「時刻によらず」 m であるとする。時間は無限に短く分割することが可能と考えられ、分割数 n を無限に多くした時の微小時間 Δt には、光子は 1 カウントされるか、1 カウントもされないかのどちらかしかあり得ない。この微小時間 Δt に光子がカウントされる確率は $p = m\Delta t = \frac{mT}{n}$ 、カウントされない確率は $1 - p$ で表される。

有限の計数時間 T の間に j カウントされる確率 $P(j)$ は、独立な n 回の試行における j 回の実現確率であると考えられ、二項分布：

$$P_n(j) = {}_n C_j (1-p)^{n-j} p^j = \frac{n!}{(n-j)! j!} (1-p)^{n-j} p^j$$

で表される。 $p = \frac{mT}{n}$ を代入すれば、

$$P_n(j) = \frac{n!}{(n-j)! j!} \left(1 - \frac{mT}{n}\right)^{n-j} \left(\frac{mT}{n}\right)^j$$

であり、 $n \rightarrow \infty$ の極限では、

$$P(j) = \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(j) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n!}{(n-j)! j!} \left(1 - \frac{mT}{n}\right)^{n-j} \left(\frac{mT}{n}\right)^j$$

となるが、

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n = e^{-x}$$

の関係と $n \gg j$ から、

$$\begin{aligned} P(j) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n!}{(n-j)! j!} e^{-mT} \left(1 - \frac{mT}{n}\right)^{-j} \frac{(mT)^j}{n^j} \\ &= \frac{(mT)^j}{j!} e^{-mT} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n(n-1)\cdots(n-j+1)}{n^j} \\ &= \frac{(mT)^j}{j!} e^{-mT} \end{aligned}$$

という関係が導かれる。

ポアソン分布のすべての次数のキュムラントは $\langle n \rangle = mT$ に一致することが知られており、標準偏差は $\sigma = \sqrt{\langle n \rangle}$ で表される。

逆に、現実の光子計数システムで、有限の不感時間が無視できない場合は、「単位時間あたりのカウント数が時刻によらない」前提が成立しないので、本来はポアソン分布には従わないはずである。

(補足 3.5.2) 積分型検出システム

CCD やイメージングプレート (IP) は積分型検出システムなので、観測された強度の誤差がポアソン分布に従う理由は存在しない (雨宮・伊藤, 2003)。IP の場合には、輝尽性蛍光体の光刺激発光 photo-stimulated luminescence (PSL) 強度により記録された X 線強度を数値化するが、PSL を光子計数システムによって評価したとしても、その計数統計誤差を観測された X 線強度の誤差とみなせるわけではない。

(補足 3.5.3) ポアソン過程のベイズ的な解釈

ベイズ推定では何らかの事前確率分布を仮定して、観測結果に基づいてその確率分布を修正した事後確率を得る。原則的に事前確率分布は任意であるが、事前情報が得られない場合、普通は一様分布が仮定される。平均カウント数 $\langle n \rangle$ は 0 以上の値しか取り得ない。かりに 0 から十分に大きいカウント数 N までの値を同じように取りうるとすれば、平均カウント数の事前確率分布の密度関数は、

$$P(\langle n \rangle) = \begin{cases} \frac{1}{N} & [0 \leq \langle n \rangle \leq N] \\ 0 & [\langle n \rangle < 0, N < \langle n \rangle] \end{cases} \quad (3.5.12)$$

となる。平均カウント数が $\langle n \rangle$ であり、同時に観測カウント数が n となる事象の確率（同時確率）に関する密度関数は、

$$P(\langle n \rangle, n) = P(\langle n \rangle) P(n | \langle n \rangle) = P(n) P(\langle n \rangle | n) \quad (3.5.13)$$

と書ける。ここで $P(n | \langle n \rangle)$ は平均カウント数が $\langle n \rangle$ の時に、観測カウント数が n となる事象の出現確率であり、ポアソン分布の仮定から

$$P(n | \langle n \rangle) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} \quad (3.5.14)$$

である。ベイズ推定の文脈では関数 $P(n | \langle n \rangle)$ は尤度関数 ゆうどかんすう likelihood function と呼ばれ、 $P(n)$ は周辺尤度 しゅうへんゆうど marginal likelihood マージナル あるいは証拠、エビデンス evidence などと呼ばれる。以下の関係：

$$P(n) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\langle n \rangle) P(n | \langle n \rangle) d\langle n \rangle = \int_0^N \frac{1}{N} \times \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} d\langle n \rangle \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \quad (3.5.15)$$

から、観測カウント数が n の時に平均カウント数が $\langle n \rangle$ となる事象の条件付き確率密度関数は、

$$P(\langle n \rangle | n) = \frac{P(\langle n \rangle) P(n | \langle n \rangle)}{P(n)} = \frac{\frac{1}{N} \times \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle}}{\frac{1}{N}} = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} \quad (3.5.16)$$

となる（一般的に一様事前分布を仮定した場合の条件付き確率の形式は尤度関数の形式に等しくなる）。この場合、関数の数式は同一だが、確率変数が離散変数 n から連続変数 $\langle n \rangle$ に変わり、条件付き確率密度関数 $P(\langle n \rangle | n)$ は尺度パラメータ θ 、形状パラメータ α のガンマ分布の確率密度関数：

$$f_{\Gamma}(x; \theta, \alpha) = \frac{x^{\alpha-1} e^{-x/\theta}}{\Gamma(\alpha) \theta^{\alpha}} \quad (3.5.17)$$

の $\theta = 1$ 、 $\alpha = n + 1$ の場合に一致する。ここで関数 $\Gamma(x)$ はガンマ関数と呼ばれ、

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad (3.5.18)$$

で定義される特殊関数である。

ガンマ分布の平均は $\alpha\theta$ 、分散は $\alpha\theta^2$ であり、観測カウント数が n の時に推定平均カウント数の期待値は $n + 1$ 、標準偏差は $\sqrt{n + 1}$ となる。

ただし、事前の予想として「カウント数が無限大になることもありうる」と言う非常識な仮定を前提としているので、この方法で予想されるカウント数は「常識的に予想されるカウント数」より過大な値であると解釈することもできる。

（補足 3.5.4）非拡張死時間モデル

非拡張死時間モデルでは、入力パルス列がポアソン分布に従い、平均計数率（単位時間当たりの計数率の期待値） m 、計数時間 T 、死時間 τ_{non} の場合に、出力パルス数の平均 n_{non} と分散 σ_{non}^2 は

$$n_{\text{non}} = \frac{mT}{1 + m\tau} \quad (3.5.19)$$

$$\sigma_{\text{non}}^2 = \frac{n_{\text{non}}}{(1 + m\tau)^2} \quad (3.5.20)$$

で与えられる (Müller, 1974)。

Fig. 3.5.1, 3.5.2 に示したデータに対して拡張死時間モデルによるフィッティングの結果を Fig. 3.5.3 に示したが、この場合には非拡張死時間モデルによるフィッティングでも、死時間が $\tau = 2.37(3) \mu\text{s}$ と見積もられる以外に結果には大差なく、実測と計算の差プロット (Fig. 3.5.5) は、いずれのモデルでも概ね想定される誤差範囲内におさまる。

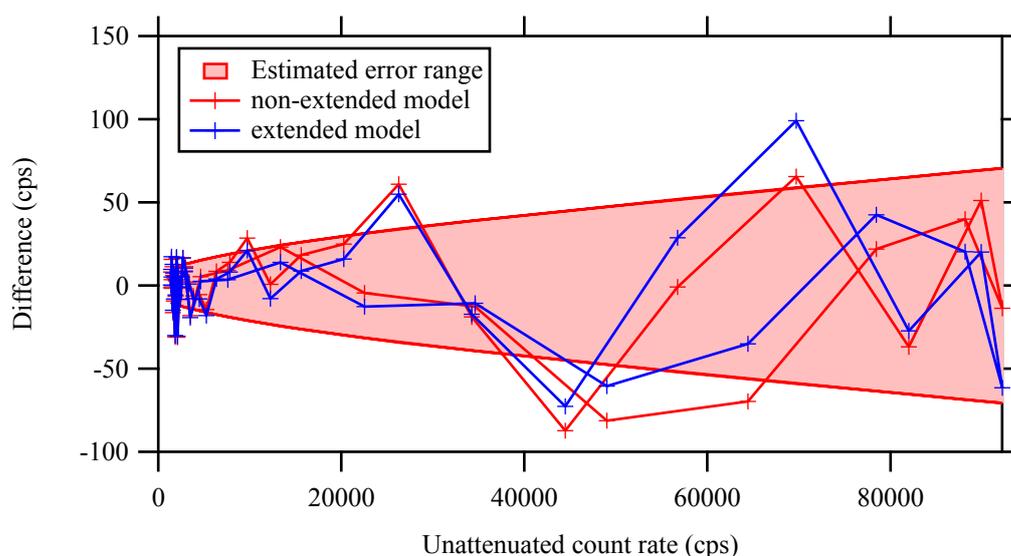


Fig. 3.5.5 非拡張死時間モデルと拡張死時間モデルによるフィッティング残差曲線の比較。

参考文献 3.5

- Antoniadis, A., Berruyer, J., Filhol, A. (1990). “Maximum-likelihood methods in powder diffraction refinements,” *Acta Crystallogr. A* **46**, 692–711. [doi: [10.1107/S0108767390004500](https://doi.org/10.1107/S0108767390004500)]
- Chipman, D. R. (1969). “Conversion of relative intensities to an absolute scale,” *Acta Crystallogr. A* **25**, 209–214. [doi: [10.1107/S0567739469000350](https://doi.org/10.1107/S0567739469000350)]
- Ida, T. (2008). “Statistical properties of measured X-ray intensities affected by counting loss,” *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 1019–1021. [doi: [10.1107/S0021889808030732](https://doi.org/10.1107/S0021889808030732)] [full-text: http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/research/reprints/count_loss_3.pdf]
- Ida, T. & Iwata, Y. (2005). “Correction for counting loss in X-ray diffractometry,” *J. Appl. Crystallogr.*, **38**, 426–432. [doi: [10.1107/S0021889805005637](https://doi.org/10.1107/S0021889805005637)] [full-text: http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/research/reprints/count_loss.pdf]
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Tackats, Y. & Nomura, K. (2018). “Deconvolution-convolution treatment on powder diffraction data collected with Cu K α X-ray and Ni K β filter,” *Powder Diffr.*, **33**, 121–133.

Laundy, D. & Collins, S. (2003). “Counting statistics of X-ray detectors at high counting rates,” *J. Synchrotron Rad.*, **10**, 214–218. [doi: [10.1107/S0909049503002668](https://doi.org/10.1107/S0909049503002668)]

Müller, J. W. (1974). “Some formulae for a dead-time-distorted Poisson process: To André Allisy on the completion of his first half century,” *Nucl. Instrum. Methods*, **117**, 401–404. [doi: [10.1016/0029-554X\(74\)90283-3](https://doi.org/10.1016/0029-554X(74)90283-3)]

Omote, K. (1990). “Dead-time effects in photon counting distributions,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **293**, 582–588.

雨宮慶幸・伊藤和輝 (2003). “実験室系単結晶 X線構造解析における二次元検出器利用のきんどころ (1) 二次元 X線検出器の原理と性能 – イメージングプレート versus X線 CCD,” *日本結晶学会誌*, **45**, 163–170. [J-SAGE: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcrsj1959/45/3/45_3_163/_article/-char/ja/]

菊田惺志 (1992). “X線回折・散乱技術 上；物理工学実験 15,” 東京大学出版会.