

名古屋市工業研究所

2017年11月9日(木)

X線回折技術の現状と将来の動向予測

井田 隆

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター

ICDD Regional Co-Chair of Eastern Pacific Rim
& Director at Large

Committee member, Commission on Powder
Diffraction, IUCr



AichiSR



内容

実験データの確率論的な解釈

ベイズ推定・最大事後確率推定・最尤推定^{さいゆう},
最小二乗法, 最尤推定結晶構造解析

放射光利用

シンクロトロン光・軌道放射光とは, 利用例

AichiSR BL5S2 粉末回折実験施設

シンクロトロン光と二次元検出器の利用

高次元検出器の利用

二次元検出器の利用

一次元検出器の利用

4-1 実験データの確率論的な解釈

ベイズ推定 (ベイズ推論)

ニューラルネットワーク
神経回路網?



2016年3月15日

Google DeepMind 社 AlphaGo が
囲碁世界チャンピオンに勝利

AI 人工知能?

ディープ・ラーニング
深層学習?

マシン・ラーニング
機械学習?

ベイズ型学習?

2016年5月22日

Ponanza がプロ棋士に勝利



ベイズ型の機械学習と推論

条件付き確率 conditional probability : A が起こったとき B が起こる確率

日本の高校数学では $P_A(B)$ と書くが, $P(B|A)$ と書くのが主流。

同時確率 joint probability : A も B も起こる確率

高校数学では $P(A \cap B)$ と書かれるが, $P(A, B)$ と書くのが主流。

$$P(A, B) = P(B|A)P(A) = P(A|B)P(B) \quad \leftarrow \text{高校数学で習うこと}$$

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)} \quad \leftarrow \text{ベイズの定理 Bayes's theorem}$$

$$P(B) = \sum_A P(A, B) = \sum_A P(B|A)P(A)$$

ベイズ推論 (推定) では

$P(A)$: **事前確率** prior probability $P(A|B)$: **事後確率** posterior probability

$P(B|A)$: **尤度関数** likelihood function $P(B)$: **エビデンス** evidence

という語に対応づけられることが多い。

ベイズ型の機械学習・推論・構造推定

A パラメータ・仮説・構造モデル

B 学習例・データ・X線回折実験の結果

$P(A)$ **事前確率** → 「パラメータ・仮説・構造モデルの確率的な表現」
学習・実験の前に予想された確率。初回は一様分布が仮定される。
2回目以降は前回の学習・実験で得られた事後確率を用いる。

$P(B|A)$ **学習モデル・尤度関数・統計モデル**

パラメータ・構造モデル A に基づき学習例・実験結果 B の
出現確率を予測する理論 ← これが要点

「知りたいこと」：

$P(A|B)$ **事後確率** → 「学習・実験結果 B に基づいて修正された『パラメータ・
仮説・構造モデルの確率的な表現』」

ベイズ定理を使って**事後確率**を求めるには $P(A)$ と $P(B|A)$ があれば良い。

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)} \qquad P(B) = \sum_A P(B|A)P(A)$$

ベイズ型の機械学習・推論・構造推定の利点と難点

1. 利点

- ◆ 反復学習・複数回実験から得られる情報をすべて活用できる。
- ◆ 例えば「モデル a が一番もっともらしい」というだけより有効な「モデル a の正しい確率が 95 % 以上, 他のモデル b, c, ... の正しい確率が 5 % 以下」のような情報が得られる。

〈例題〉「モデル a が正しくそれを採用すれば 10 円儲かり, 正しくないのにそれを採用したら 100 円損をする」状況だとする。

「モデル a の正しい確率が 95 % 以上」→ モデル a を採用する動機になる。

「モデル a が一番もっともらしい」→ モデル a を採用する動機にならない。

2. 難点

- ◆ 演算ステップが多くなり, 抱え込む情報が膨大になりがち。
- ◆ 心理的に受け入れがたい。人間が機械に勝てない...
- ◆ ベイズ推定に関する論説のほとんどが怪しいw

ベイズ型の推論の特徴

事前確率は主観確率とも呼ばれ「先入観」「勝手な思い込み」でも良い。学習や経験・実験を繰り返すことにより、常に考え方を改めて、より真実に近づけることを期待する（ベイズ改訂 Bayesian update）。

最尤推定法では常に一様事前分布の仮定を強制され、過去の経験が全く活かされない。最小二乗法も同じ。

ベイズ推定では、複数の仮説を常に保持し、

しんじつ

「真実はいつもひとつ!!」としない。

天才少年探偵がベイズ推理をしたら、
いつまでも話が完結しないので、
放映時間の枠の中に収められない？



ベイズ推定・最大事後確率推定・最尤推定

・最小二乗推定

最大事後確率推定 maximum *a posteriori* (posterior) probability (MAP) estimation

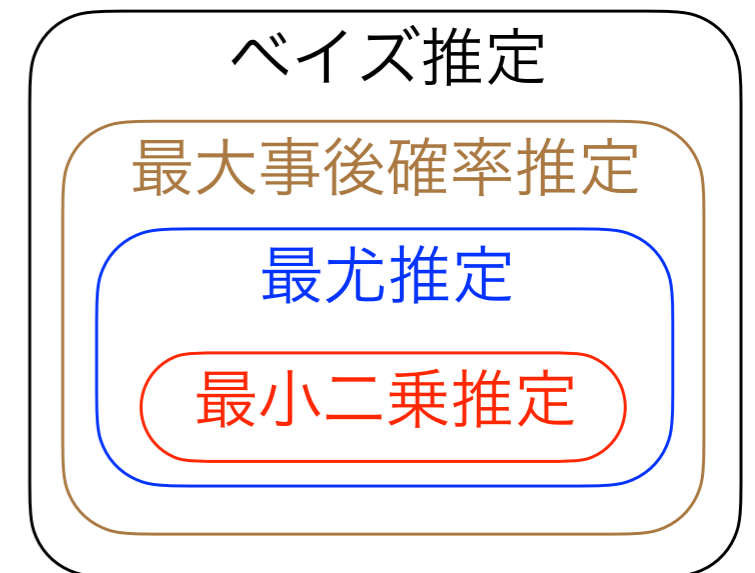
- ◆ 事後確率が最大になるパラメータを選択する。
- ◆ 事前確率は任意。

最尤推定 maximum likelihood estimation

- ◆ 20C 初頭英国の生物統計学者 Fisher により提唱された。
- ◆ 尤度関数が最大になるパラメータを選択する。
- ◆ 一様事前分布を仮定した最大事後確率推定と同じ。

最小二乗推定 least-squares estimation

- ◆ 18C ドイツの数学・物理学・天文学者 Gauss が考案したとされる。
- ◆ 統計誤差が既知な場合の最尤推定とほぼ同じ。



最尤推定結晶構造解析 (Ida & Izumi, 2011)

動機

粉末X線回折測定の結果に現れる**統計変動**（繰り返し粉を詰め直して測定し直すと、そのたびごとに結果が変わる）は、**粒子統計**の影響を強く反映する(Alexander *et al.* (1948))。試料を細かく粉砕すると良い。→ 試料を回転させながら測定すれば改善される (De Wolff, 1958) → なるべく試料を破壊したくなく、試料回転にも問題があるとしたら？（**連続走査**では試料回転周期と同期した強度変動が現れる。「試料回転周期の整数倍計数時間」の**ステップ走査**なら問題ないが、この測定の仕方はムダ時間が長くなる）

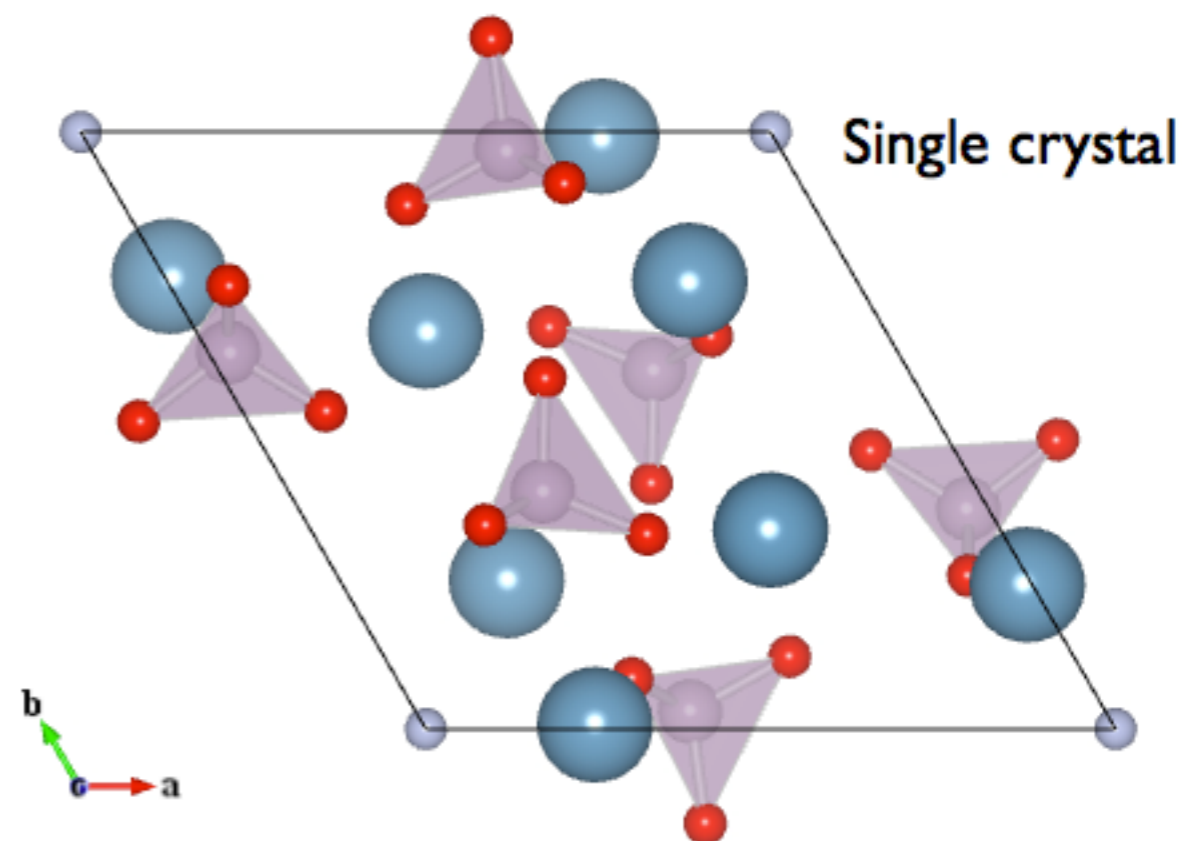
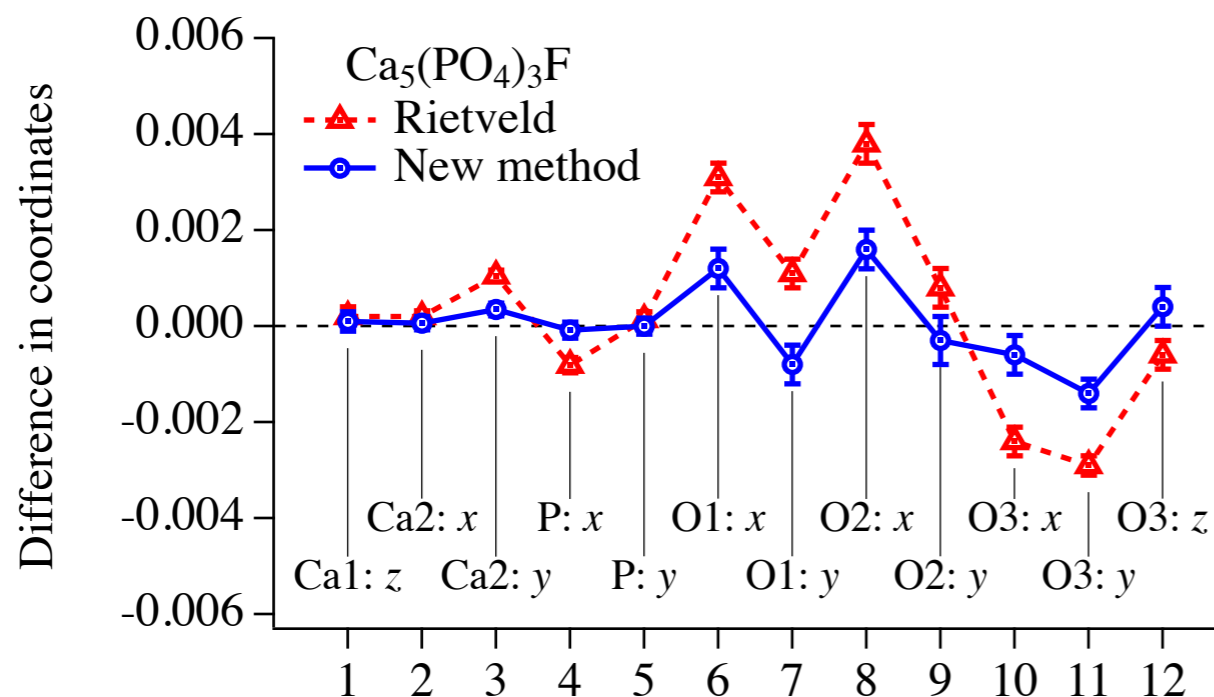
信頼性の低い結果としても、どの程度の信頼性ならあるのか？**未知の誤差**を知りたいので**最小二乗法**は使えない。**最尤推定**なら誤差モデルも最適化できるらしい。

方法

RIETAN-FP パッケージ中の example データに対して、想定される誤差要因（粒子統計誤差 Alexander *et al.*, (1948)；強度に比例する誤差 Toraya (1998)）をパラメータ化した尤度関数を最大化する「最尤推定法」を適用してみた。

最尤推定結晶構造解析

結果 (Ida & Izumi, 2011)



粉末データに「最尤推定構造解析を適用した結果」は同じデータに「平方根誤差を仮定したリートベルト法を適用した結果」より単結晶データの解析結果の方に近い。

最尤推定結晶構造解析

議論

Q1 計算コストは？

A1 リートベルト法の数倍以上

Q2 最適化アルゴリズムは？

A2 Nelder-Mead 法を使ったが、パウエル系でもモンテカルロ系でも...

Q3 誤差モデルの正しいことが重要？

A3 そうかもしれないがそうでもないかもしれない

(この時点 (2011) では誤差モデルに不備があった)。

Q4 ソフトを公開する予定は？

A4 やや消極的 (誤差モデルの不備, 誤用される危険から)。

Q5 単結晶法の方が粉末法より優れている？

A5 結晶構造解析が目的なら。

Broyden-Fletcher-
Goldfarb-Shanno
法が主流？

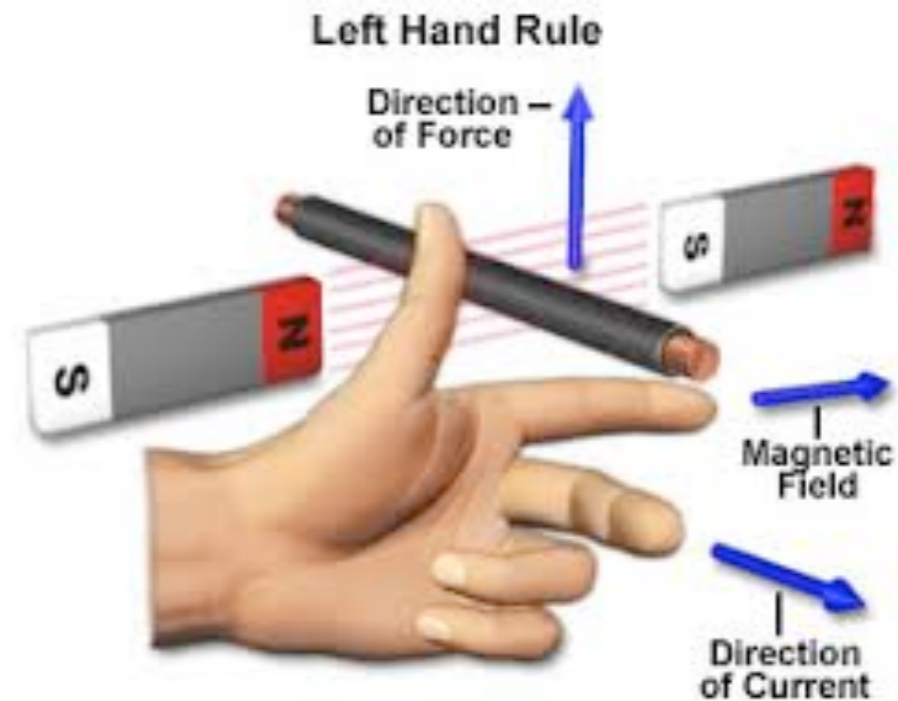
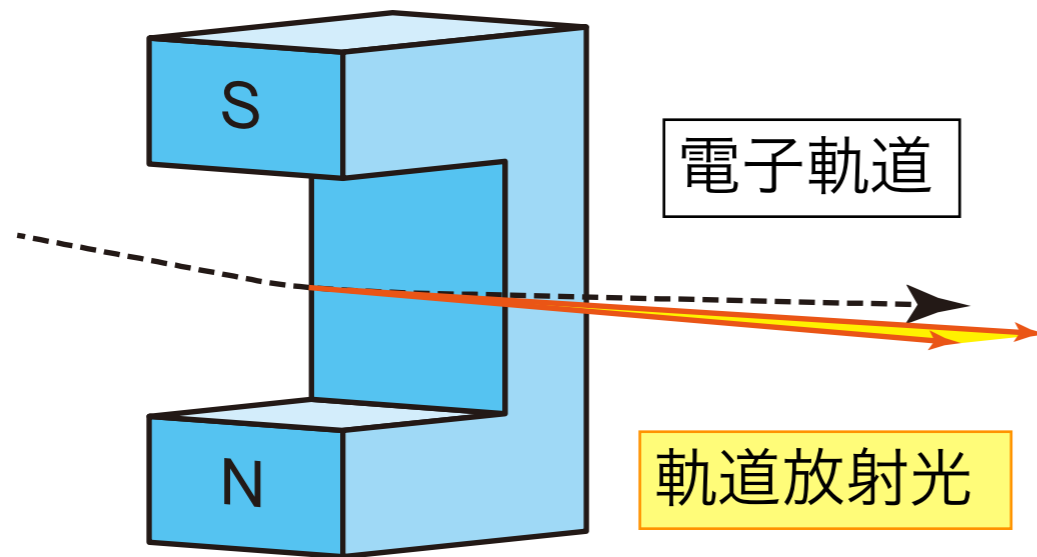
マルコフ連鎖
Markov chain でも,
擬似焼鈍 simulated
annealing でも, 遺伝
的アルゴリズム
genetic algorithm で
も ...

最尤推定結晶構造解析が実現されたことの意味

尤度関数（統計モデル）が導かれたのだとしたら、
ベイズ推定に進むためには「計算すれば良いだけ」。

4-2 放射光利用

シンクロトロン軌道放射光とは？



シンクロトロン軌道放射光
軌道放射光, 放射光,
シンクロトロン光
ともよばれる

「相対論的な運動をする荷電粒子
(電子や陽電子など) の進行方向
が磁場で曲げられるとき、軌道の
接線方向に放射される電磁波」

特徴：白色・短パルス性, 高輝度, 高指向性

相対論的な運動...?

加速電圧 V	電子の速度 v (m/s)	電子の速度 v / 光速 c
40 kV	112,140,313	37.4%
200 kV	208,450,037	69.5%
1.2 GV	299,792,431	99.999991%
2.5 GV	299,792,452	99.999998%
8 GV	299,792,457	99.9999998%

(実験室型 X 線)

(透過電顕)

(AichiSR)

(KEK-PF)

(SPring-8)

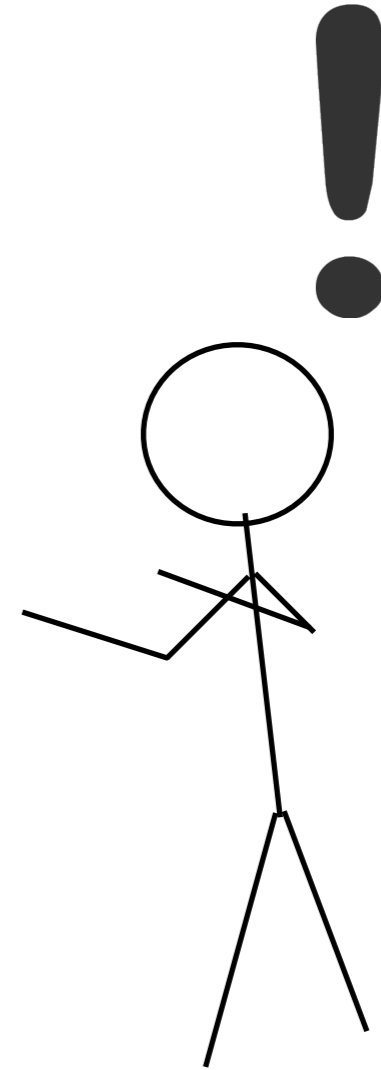
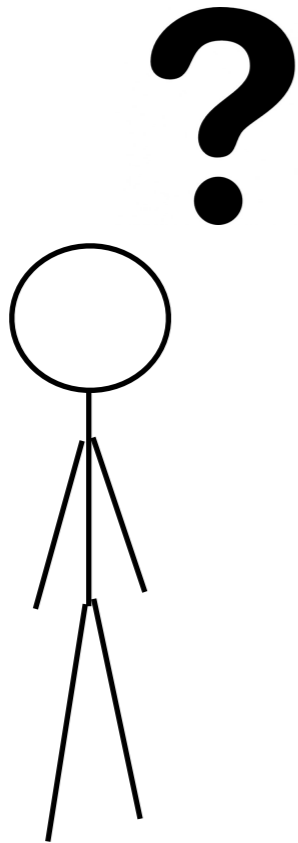
$$v = c \sqrt{1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{eV}{mc^2}\right)^2}} \xrightarrow{eV \ll mc^2} \sqrt{\frac{2eV}{m}}$$

$$e = 1.60217657 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$c = 299,792,458 \text{ m s}^{-1}$$

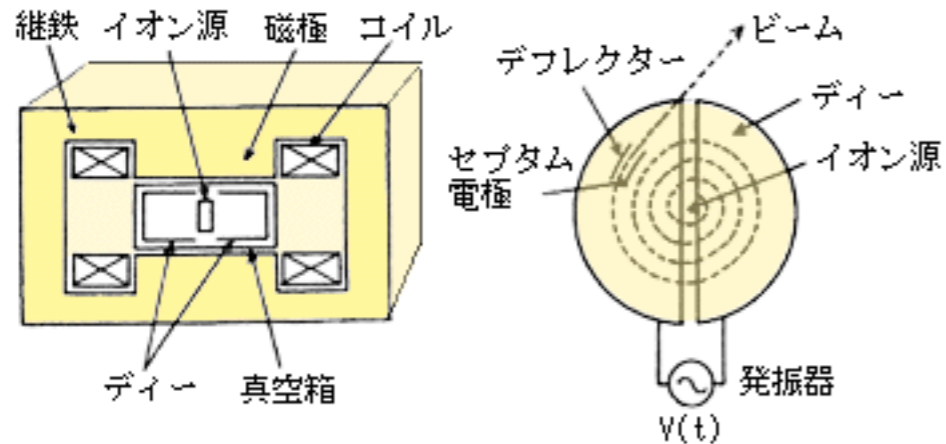
$$m = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

シンクロトロン光の高い指向性



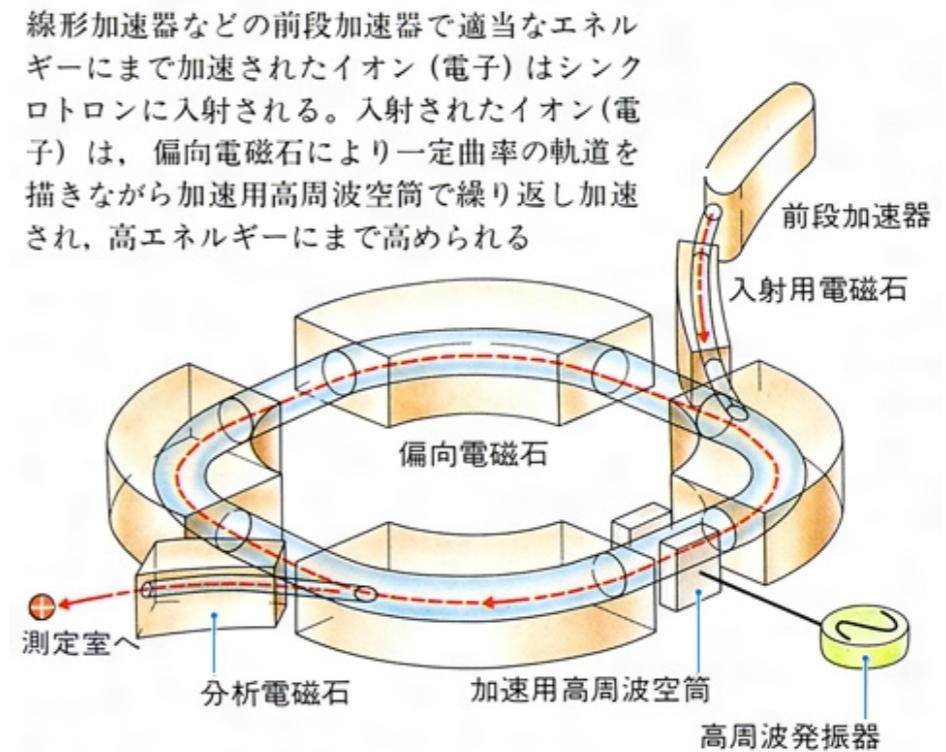
大声を出しながら音速に近い
速さで走る人

放射光？シンクロトロン光？軌道放射光？



サイクロトロン加速器

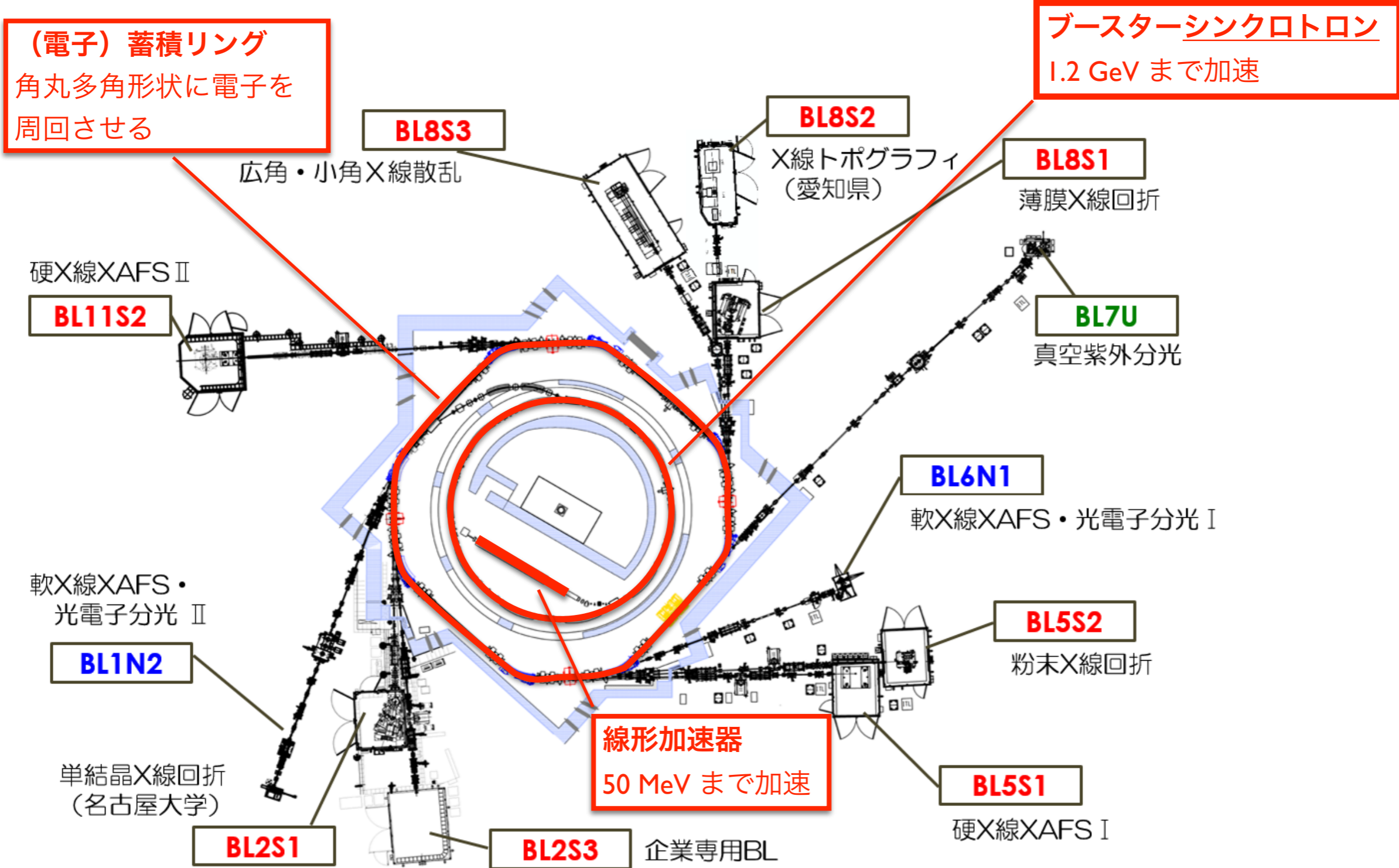
交流電場で加速する。
加速とともに荷電粒子が重くなるので、渦巻き状の軌道になる。



シンクロトロン加速器

荷電粒子が一定の軌道を取るように、
加速すると同時に磁場を強くする（実際には加速用交流電場の周波数を同期（シンクロさせる））。

放射光？シンクロトロン？軌道放射光？AichiSR の場合



どうしてシンクロトロン光を使うのか？

X線吸収分光 **XAS** (←白色性)

⇒ 特定元素の周囲の局所構造 (触媒など)

小角X線散乱 **SAXS** (←高指向性)

⇒ 高分子, 微粒子, 多孔質, ...

X線蛍光分析 **XRF** (←偏光, 高輝度)

⇒ 微量元素分析, 微小部分分析

粉末X線回折 **PXRD** (←大強度, 高輝度)

⇒ 微量試料, 迅速測定, 高分解能測定 (?)

*実験室回折計に比べて信頼性の高いデータが得られるわけではない。

*実験も解析もラク。**XRD** に不慣れな人に向いている。

*温度制御 (その場) 実験では迅速測定が有効



大気

ハンドヘルド
蛍光X線分析装置



ポータブル
X線回折装置

実験室型装置とシンクロトロン光装置の比較 (目安)

項目	実験室型 (0D検出器)	実験室型 (1D検出器)	シンクロトロン (高分解能型)	シンクロトロン (迅速測定型)
測定時間	3 h ~ 12 h (*) 12 h ~ 48 h (**)	5 min ~ 1 h (*) 3 h ~ 12 h (**)	5 ~ 12 h	3 ~ 20 min
試料の 目安量	0.1 ~ 0.5 g	0.1 ~ 0.5 g	0.1 ~ 0.5 g (***) 5 ~ 20 mg (****)	1 ~ 10 mg
角度 分解能	~0.1°	~0.1°	0.01°~0.02°	0.01°~0.07°
バックグ ラウンド	△ (*) ○ (**)	× (*) △ (**)	△	×

(*) 分光器なし, (**) 分光器あり

(***) 平板反射法, (****) キャピラリ透過法

実験室装置と シンクロトロン装置 の比較

α -石英の五重線

もっともありふれた

鉱物 α -石英 (quartz) の

212, 203, 301-反射を実験室

CuK α 線源で測定した図形は

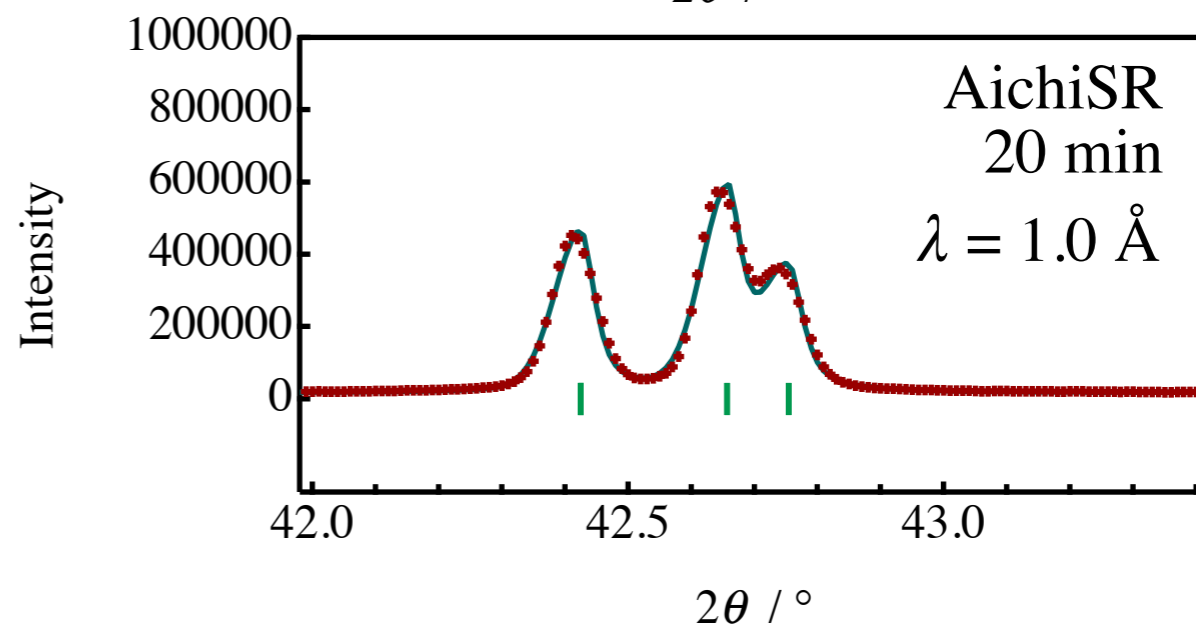
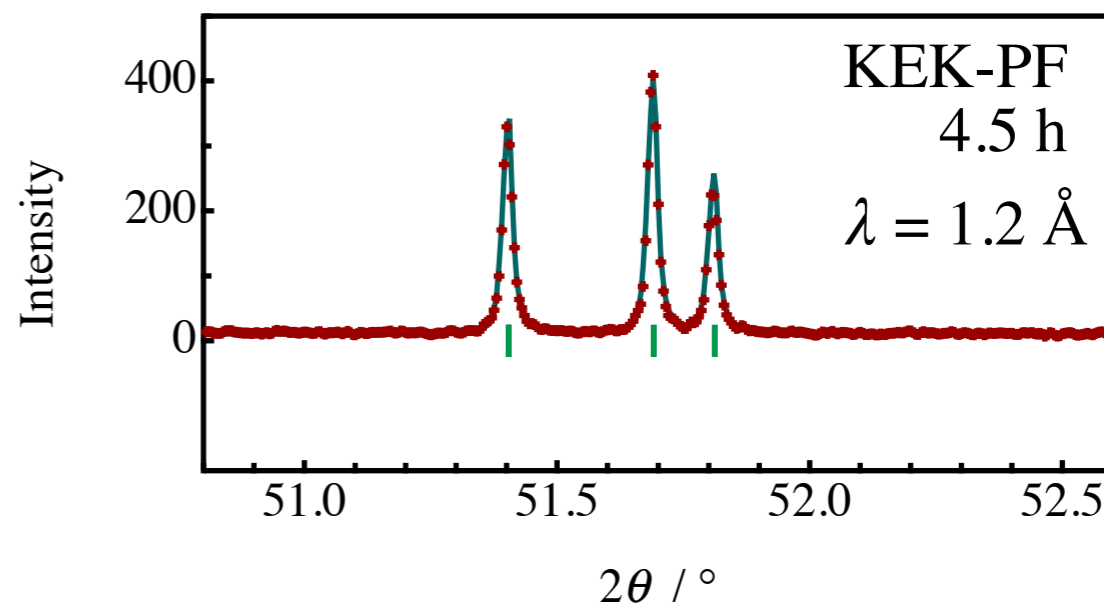
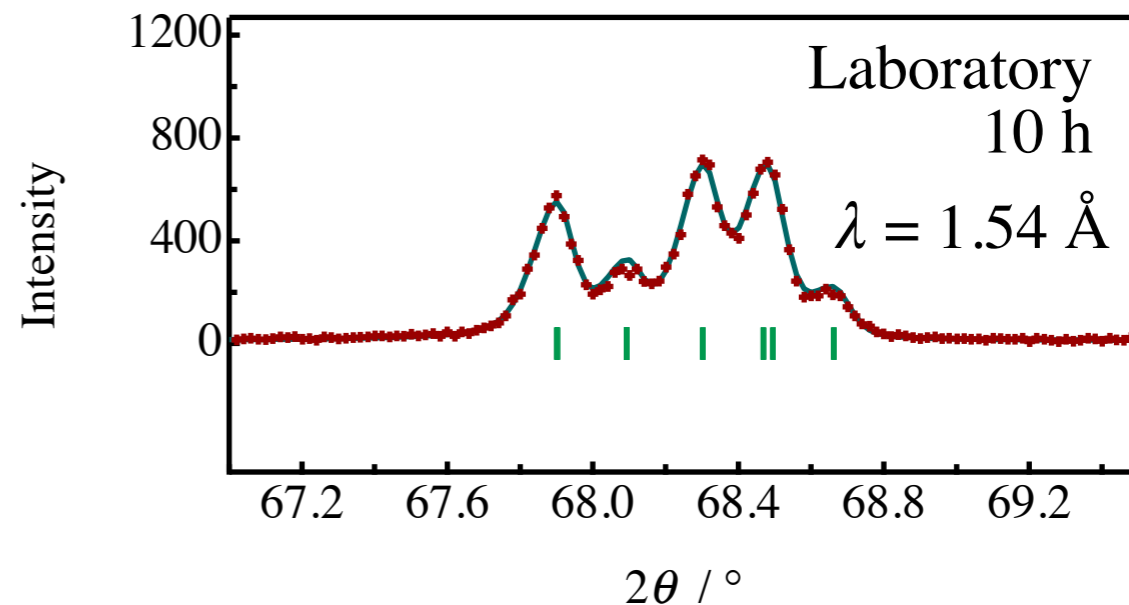
五重線 quintuplet と呼ばれる。

昔はシンクロトロン装置を

使う動機になったが、

一次元検出器が普及して

様子が変わっている。

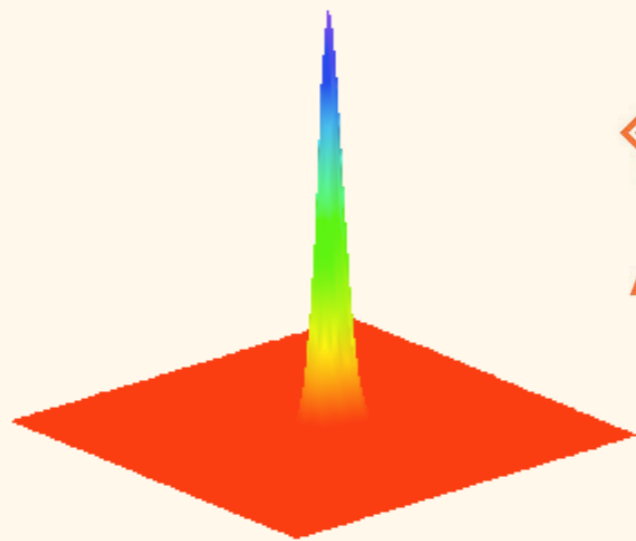
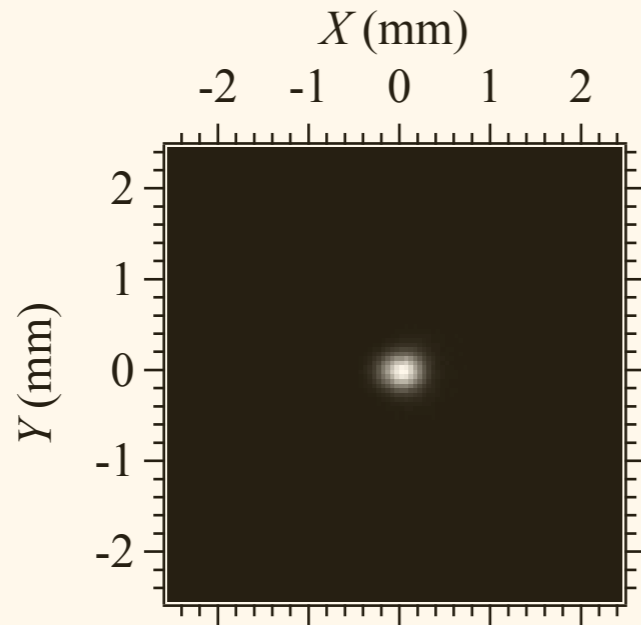


4-3 あいちシンクロトロン AichiSR
粉末回折ビームライン BL5S2
**(シンクロトロンと二次元検出器利
用)**

光源

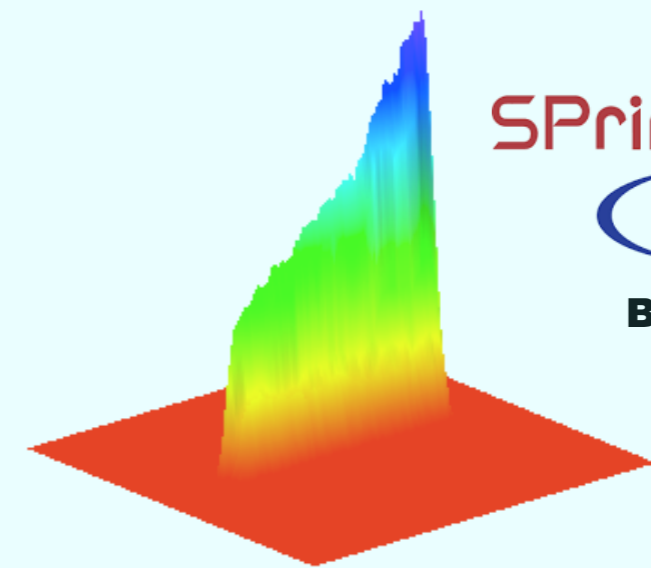
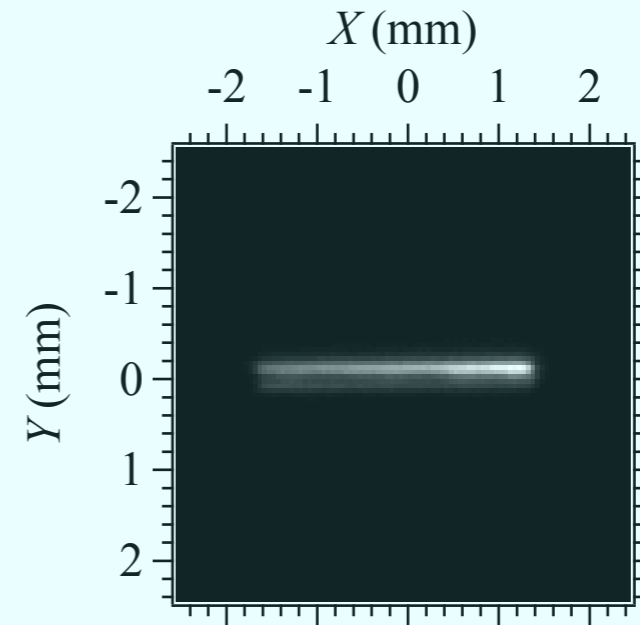
産業利用 AichiSR BL5S2 と Spring-8 BL19B2

AichiSR BL5S2



AichiSR
BL5S2

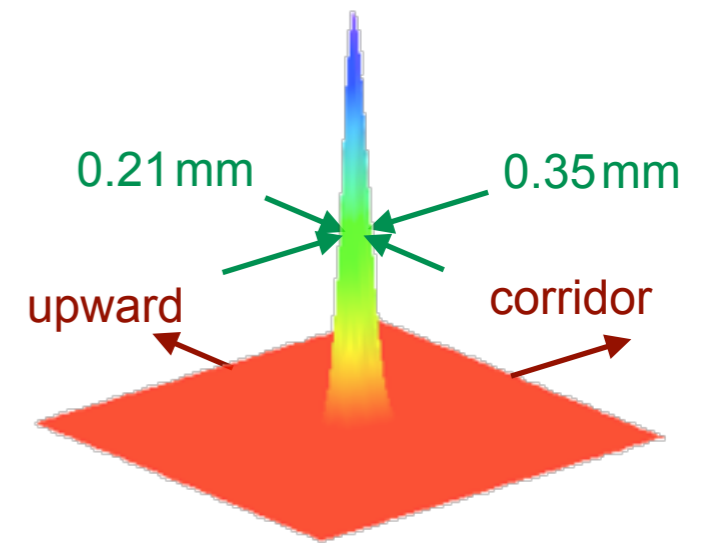
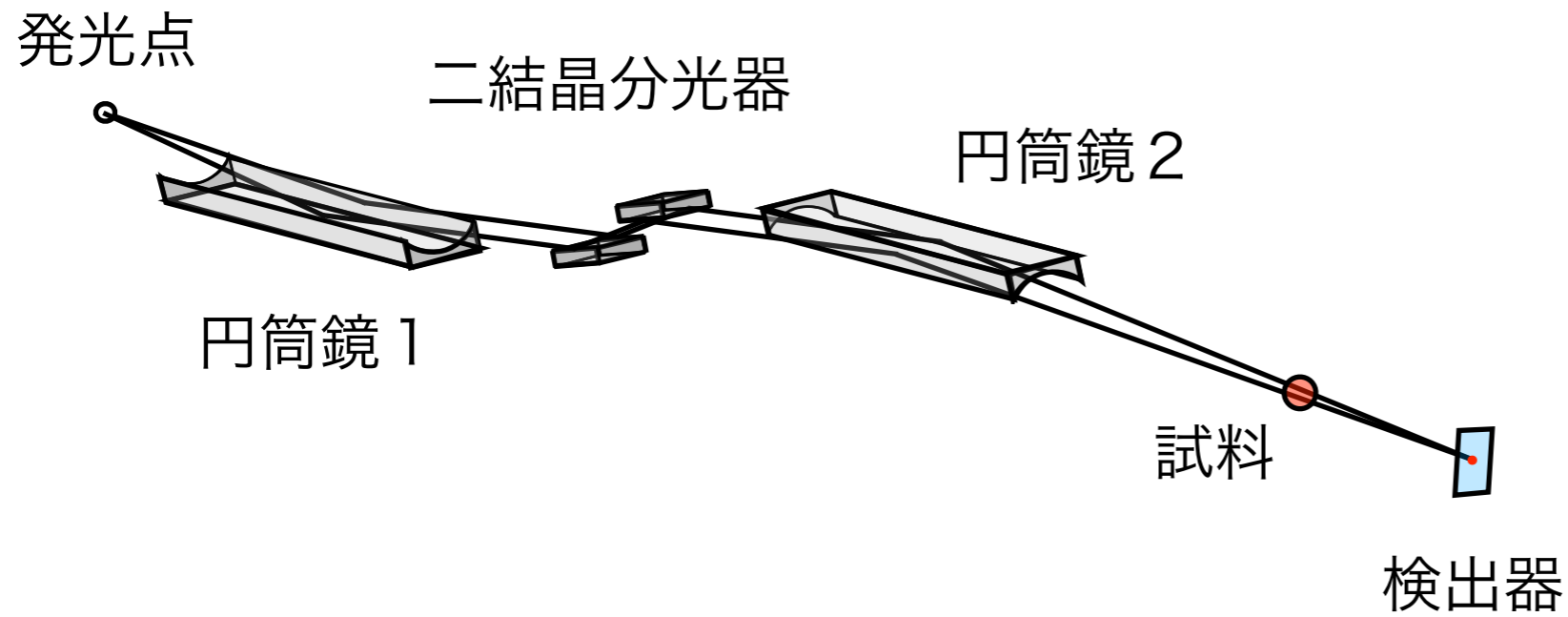
SPring-8 BL19B2



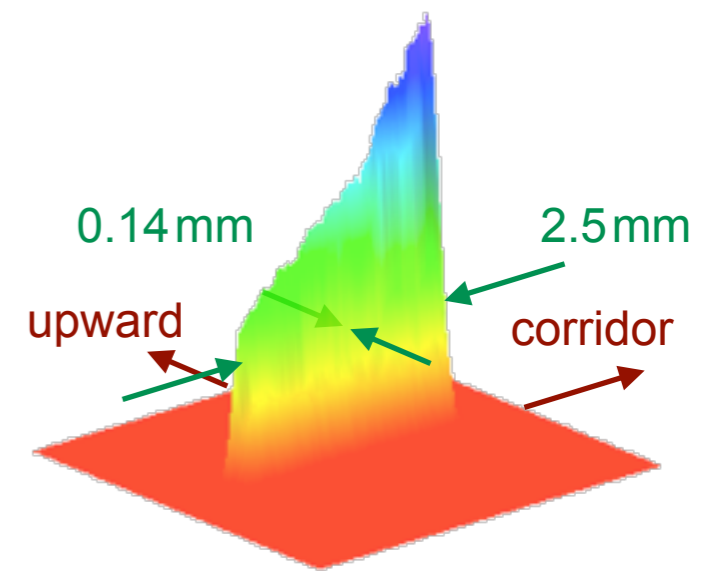
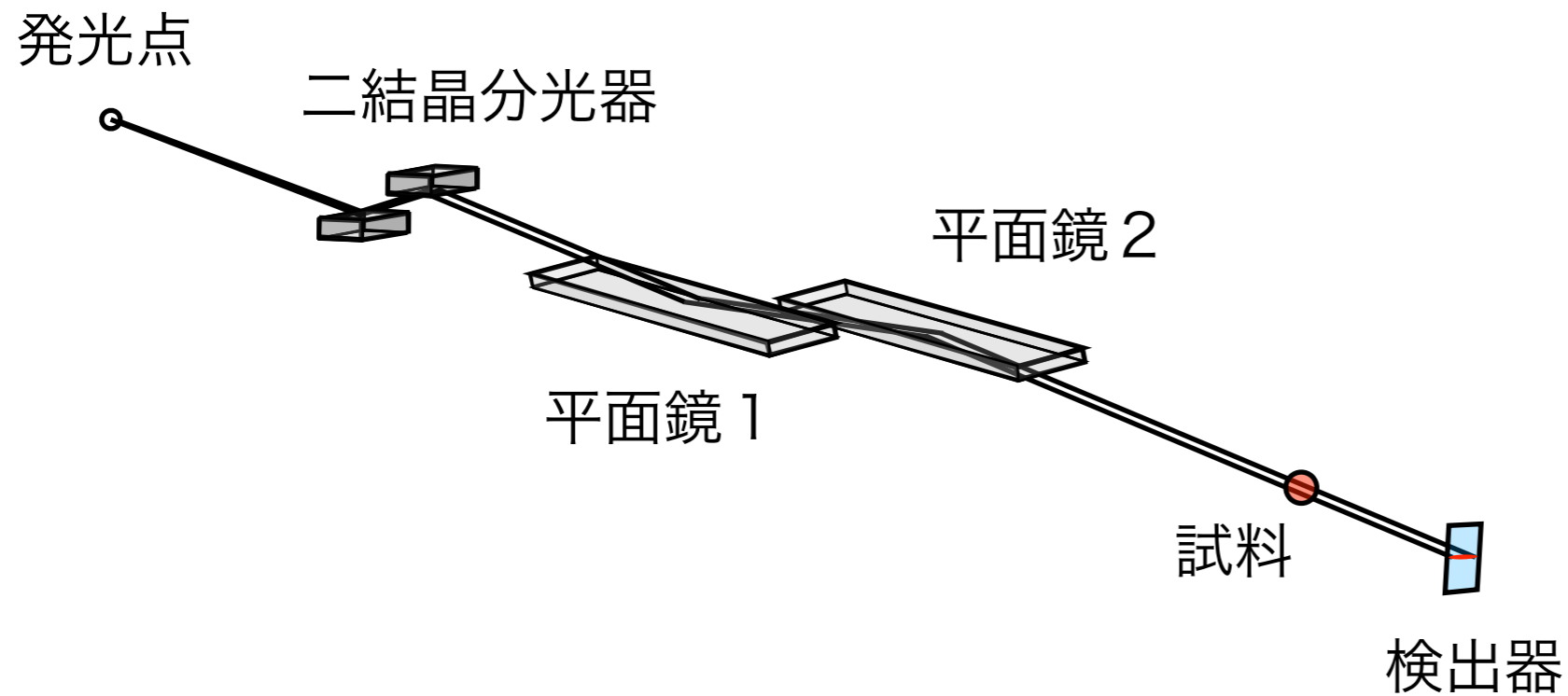
SPring-8

BL19B2

光源 集光ビームと平行ビーム 分光器と集光鏡

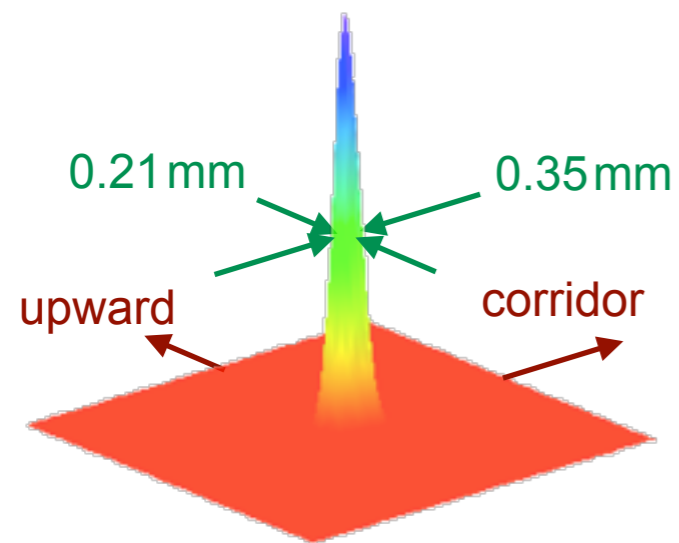


AichiSR BL5S2

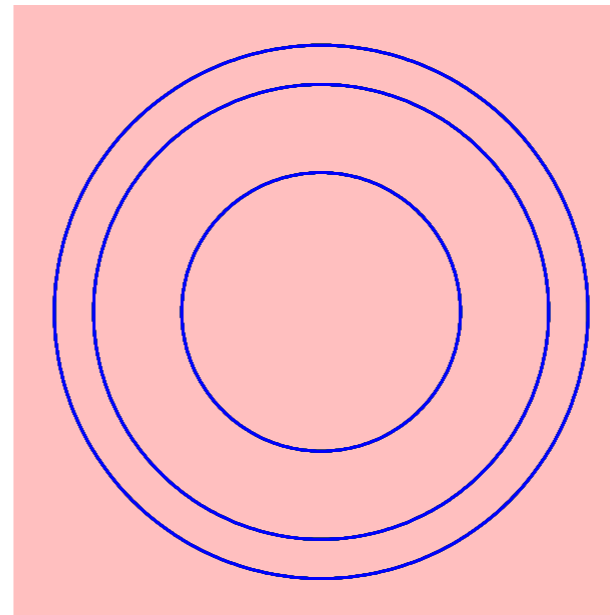


SPring-8 BL19B2

光源 ビーム断面強度分布と予想される粉末回折図形

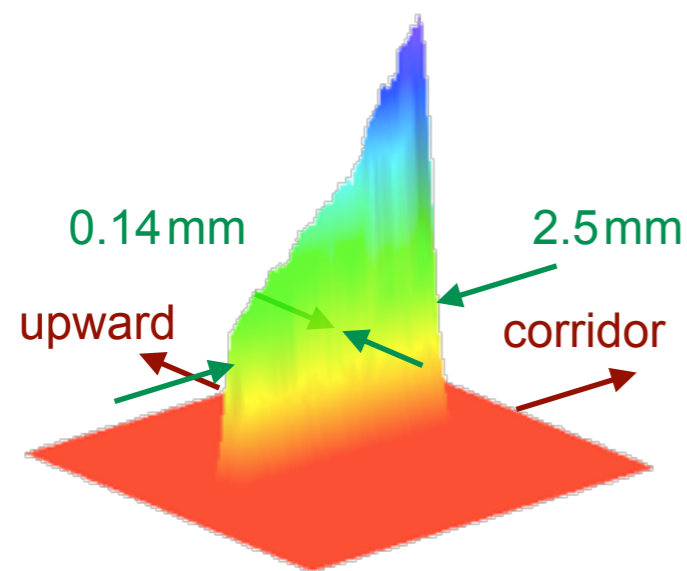


AichiSR BL5S2

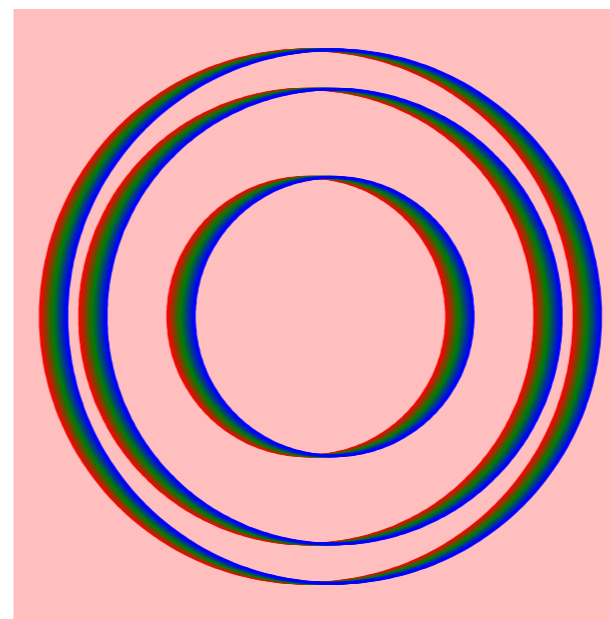


子午線上以外の場所でも回折環の太さがあまり変わらない。低角度反射でも問題ない。

二次元検出器が有効



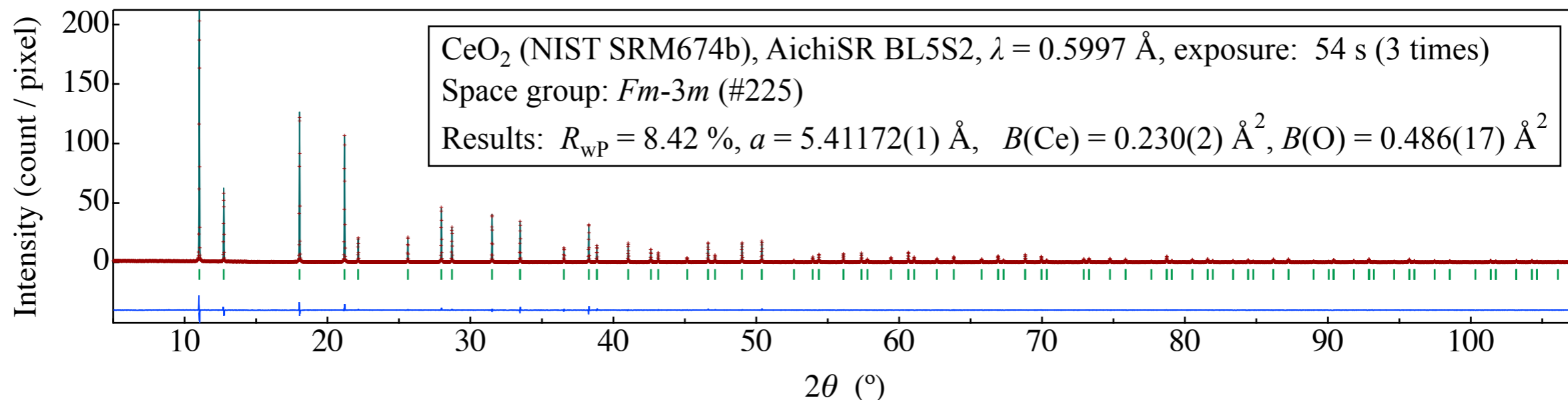
SPring-8 BL19B2



子午線上で細い。低角度反射では少し太くなりピーク形状が歪む。

一次元検出器が有効

AichiSR BL5S2 測定・解析例



試料：CeO₂ (NIST SRM674b) 0.1 mmφ キャピラリ,

測定条件： $\lambda = 0.5997 \text{ \AA}$, カメラ長 340 mm, 54 s 露光 3 セット

解析：RIETAN-FP (Izumi & Momma, 2007), 定数ピークシフト $-0.0045(8)^\circ$,

半値幅 50 倍カットオフ, 10 次多項式バックグラウンド,

対称擬フオークト関数, 線幅 Caglioti *et al.* (1958) モデル, 中性原子散乱因子,

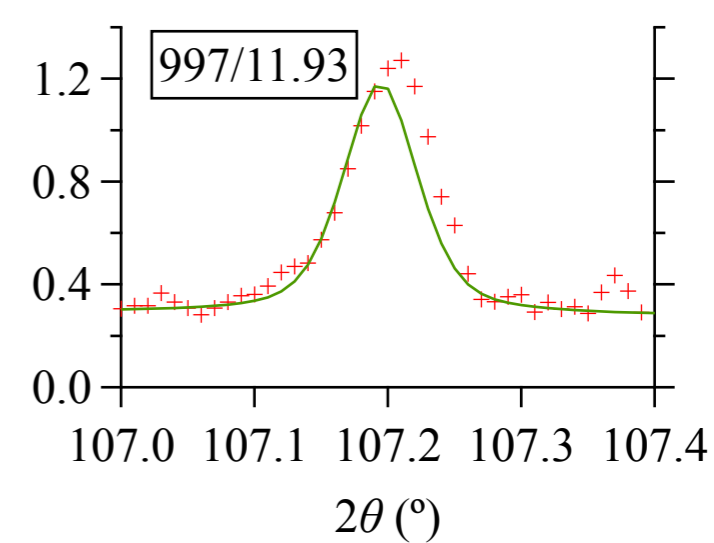
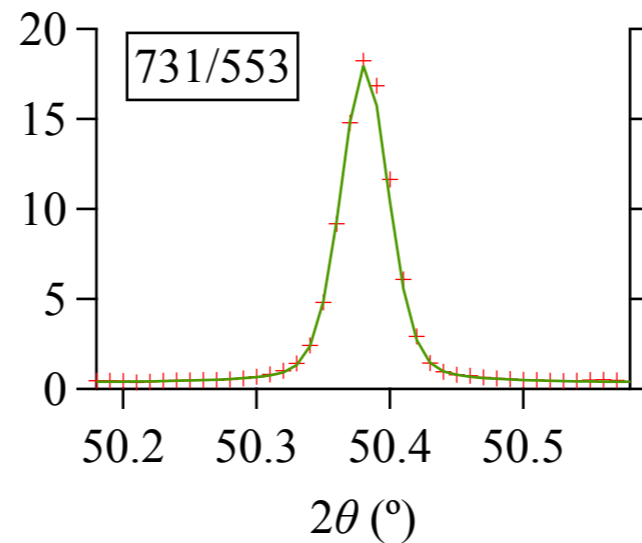
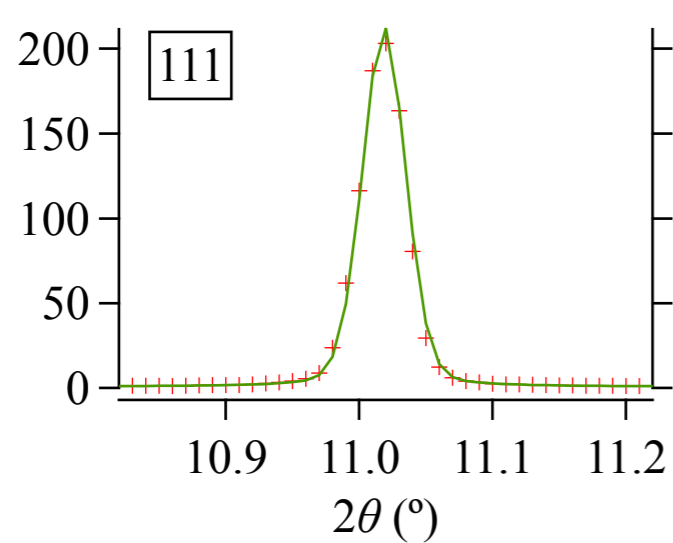
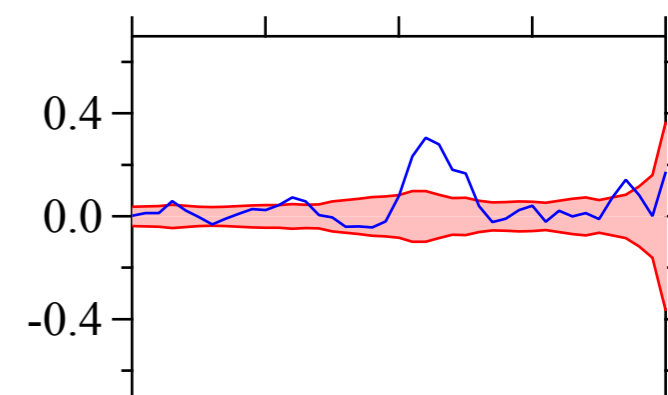
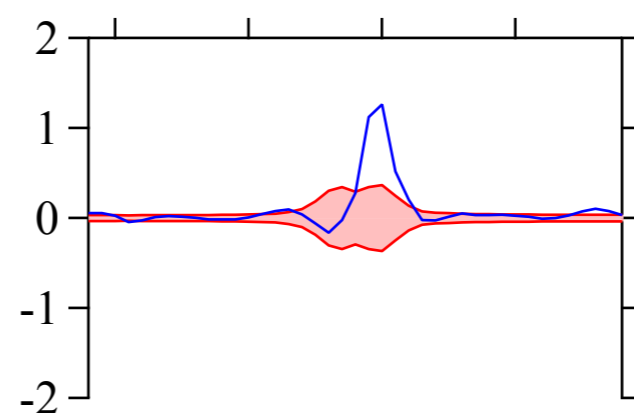
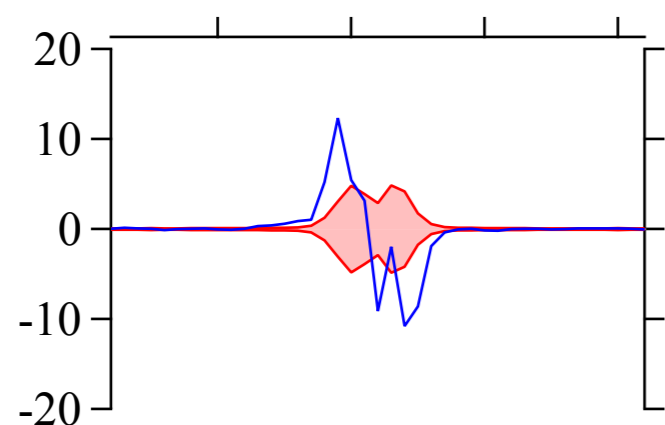
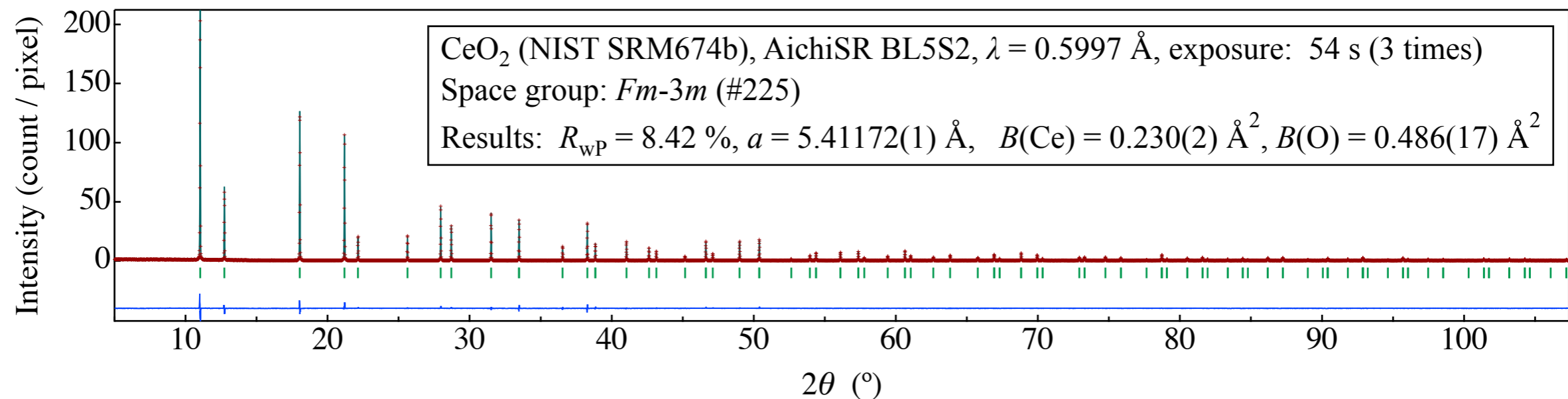
等方性原子変位

結果： $R_{\text{WP}} = 8.42 \%$, $R_{\text{P}} = 6.41 \%$, $R_{\text{B}} = 2.68 \%$, $S = 1.15$,

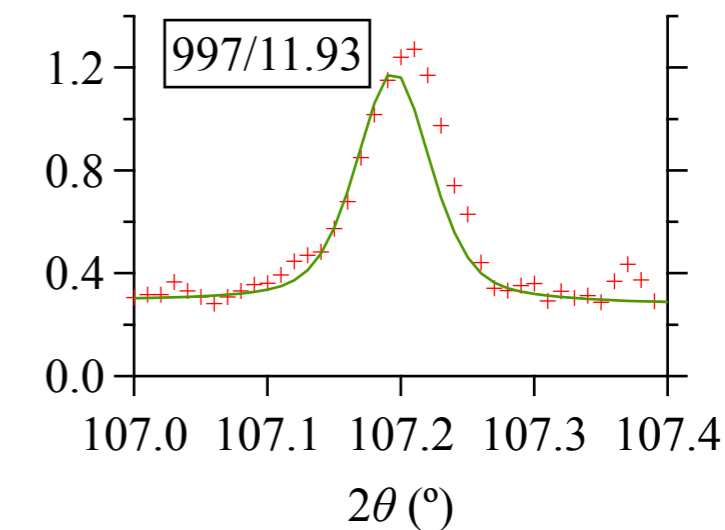
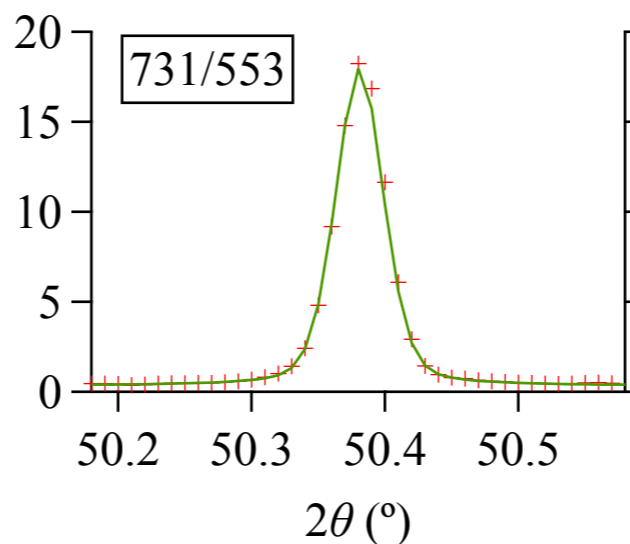
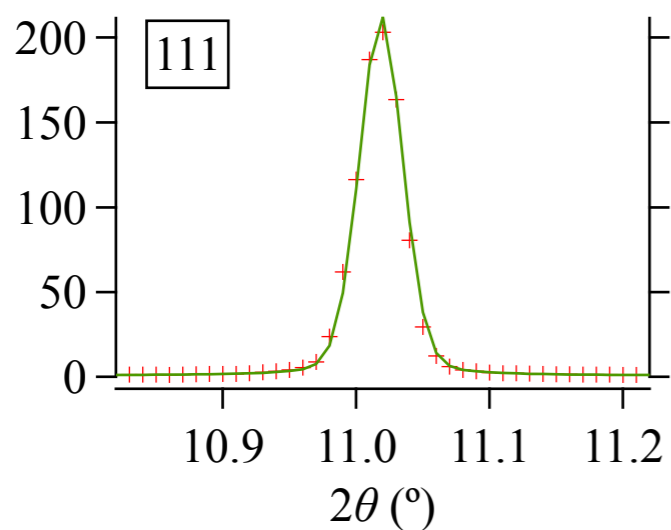
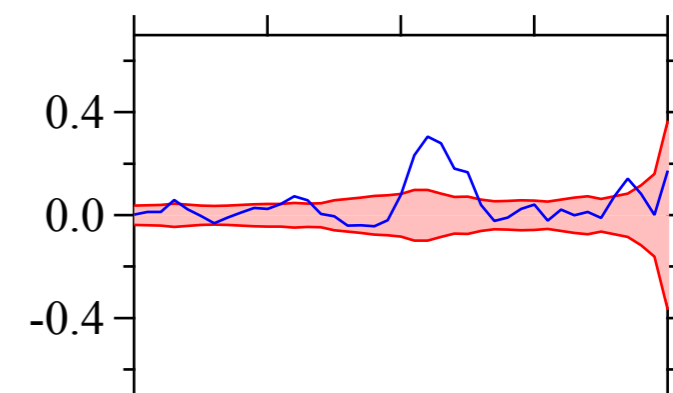
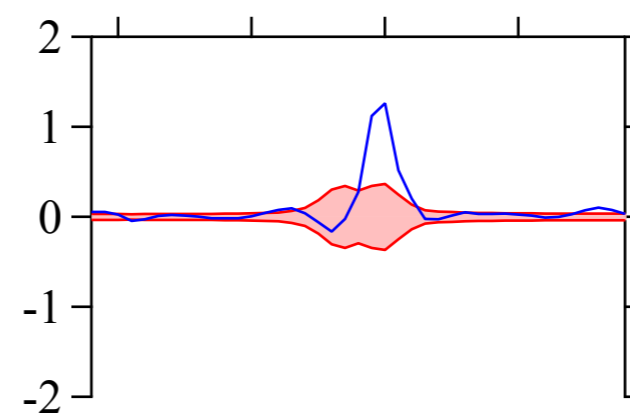
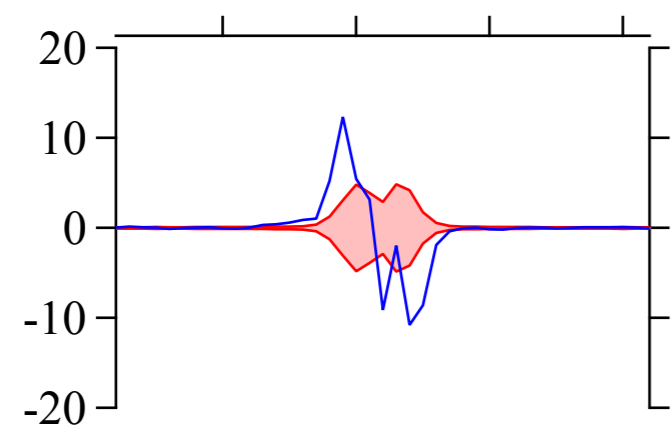
$a = 5.41172(1) \text{ \AA}$ (参考値 $5.41165(6) \text{ \AA}$),

$B(\text{Ce}) = 0.230(2) \text{ \AA}^2$, $B(\text{O}) = 0.486(17) \text{ \AA}^2$

AichiSR BL5S2 測定・解析例



AichiSR BL5S2 測定・解析例



ほぼ左右対称なピーク形状

→ 実質的に装置収差が存在しない。

誤差が見積もられているらしいということは？

→ 最小二乗法（リートベルト法）でも最尤推定構造解析ができる。

4-4 高次元検出器の利用

二次元検出器の利用

粉末X線回折測定で二次元X線検出器利用の有効性が明確なのは、

AichiSR BL5S2 粉末回折ビームライン（公開，有料，企業利用で混雑）

Dectris, PILATUS-100K (0.174 mm/pixel) 4 連装

AichiSR BL2S3 企業専用ビームライン (XAS, XRD タンデム構成)（非公開）

Rigaku HyPix-3000 (0.100 mm/pixel) 1 基

二次元検出器を使えば回折環に沿った強度の**平均**と，強度変動（**分散**）が容易に見積もられる。強度変動には「計数統計誤差」「粒子統計誤差」「**2 θ** 誤差伝播」(Ida, 2013) の全てが含まれる。

「実験的に誤差評価が可能」な世界で初めてのシンクロトロン粉末回折システム

→ **リートベルト法**（最小二乗法）でも**最尤構造解析**が可能。

（ただし「一番もっともらしい構造を導く」ことに意味があるわけではない）

→ 精密化された**格子定数**や**原子座標**の**誤差**を評価することが可能。

（これには「どれくらい信頼できる値か」という意味がある）

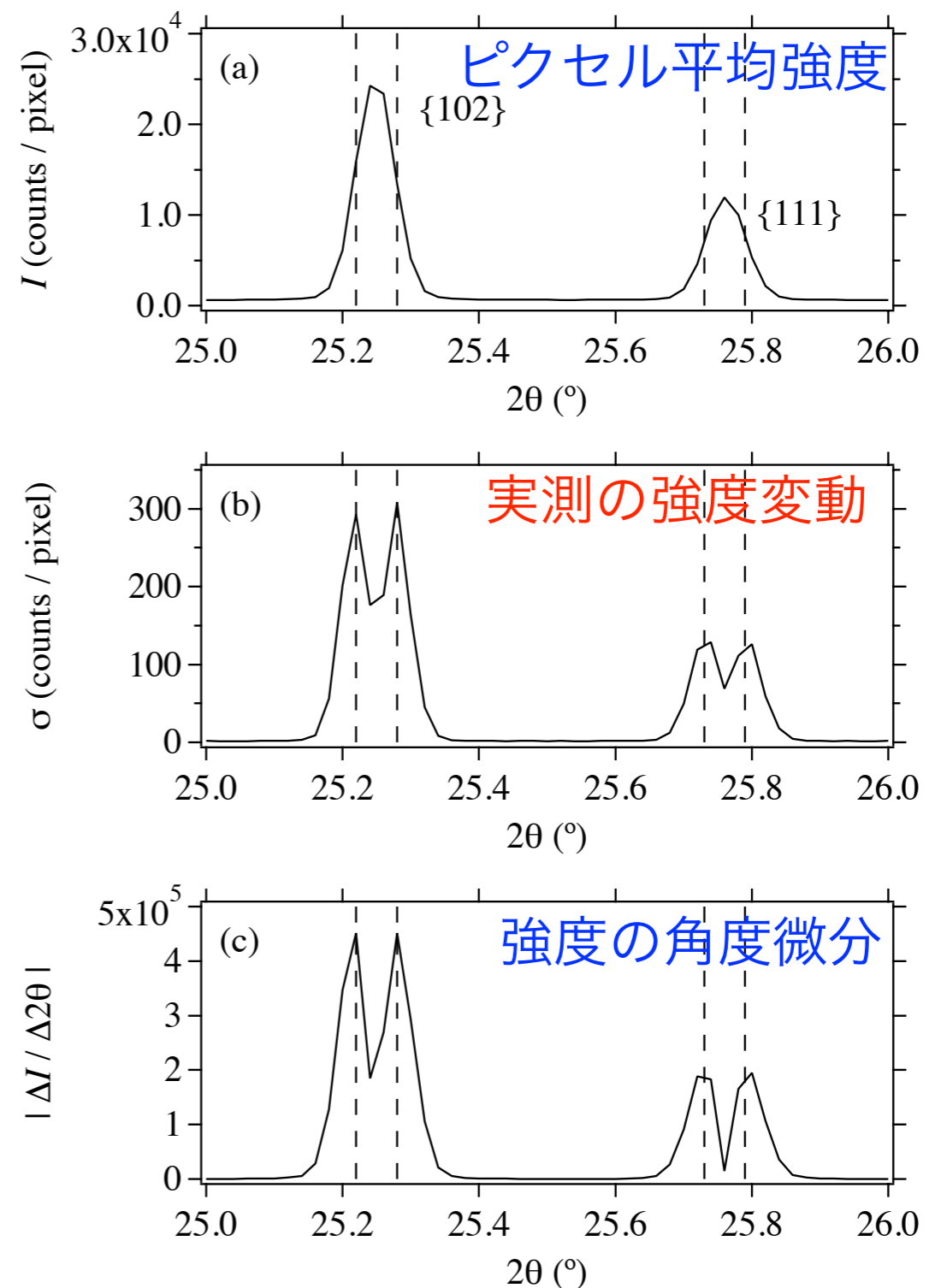
二次元検出器利用の結果

ソフト最尤推定で当初用いた「**虎谷誤差**」（強度に比例する誤差）のうち、かなりの部分「**2θ 誤差伝播**」という予想 (Ida, 2013) の通りの結果になった。

ゼロ次元検出器でも**一次元検出器**・**二次元検出器**でも共通なはずの誤差。

粒子統計誤差と異なり、ほぼ**先験的に予測**できるので、**最尤推定**の必要性は低い（簡単な計算で推定される誤差を付け加えれば良いだけ） (Ida, 2016)。

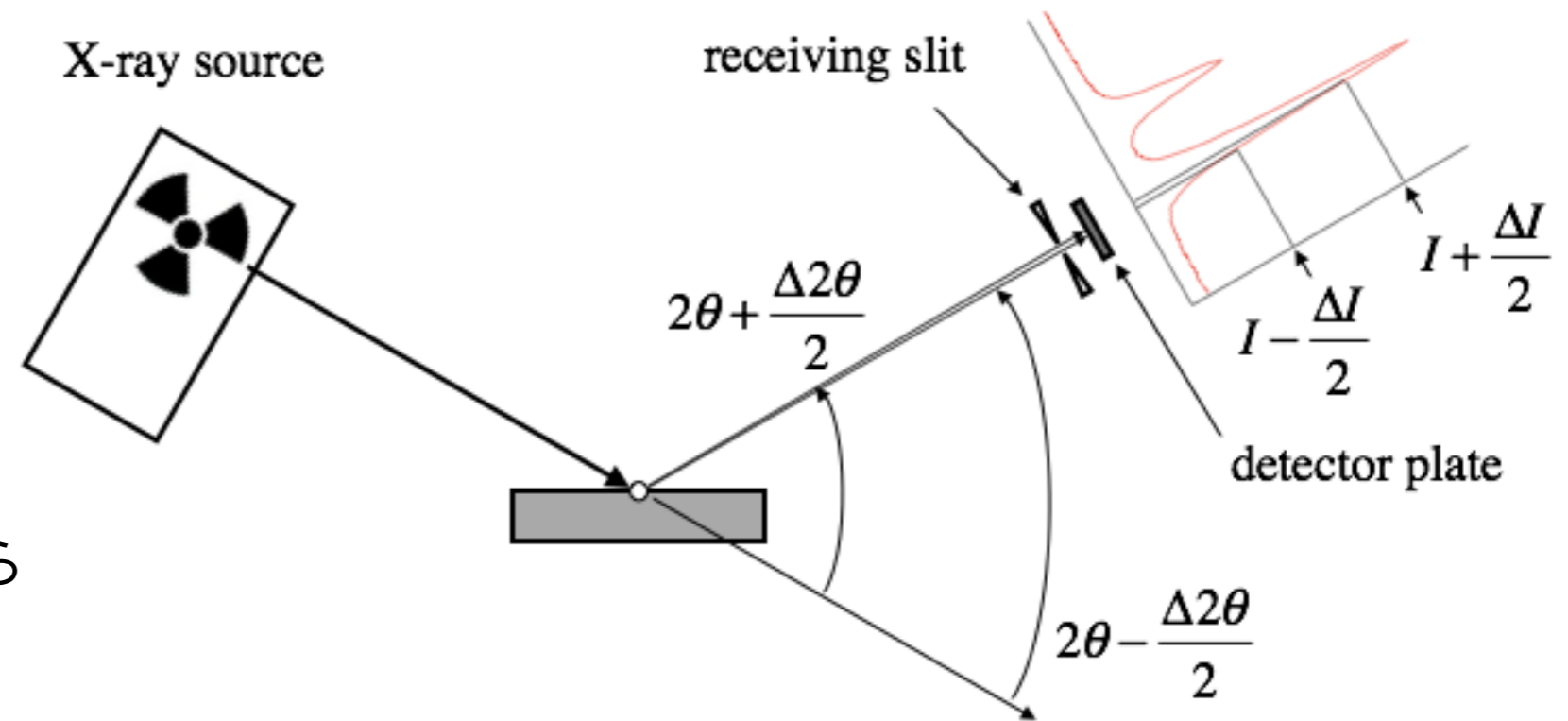
実験するまでもなく、考えればわかること？でも「今までの粉末X線解析の仕方は全部ダメ。もう使えない」という意味かもしれないので...



2θ 誤差伝播（思考実験：ゼロ次元検出器の場合）

受光スリットが回折角 2θ の位置にあるとする。
受光スリットの有限な幅が角度 $\Delta 2\theta$ に相当するとする。

検出器は回折角 $2\theta - \Delta\theta$ から $2\theta + \Delta\theta$ の範囲の回折線は区別することができない。



「受光スリットの有限な幅 $\Delta 2\theta$ 」を「回折角 2θ が『幅 $\Delta 2\theta$ の一様分布に従う誤差を持つ』こと」と同一視すれば、

「回折角誤差を考慮しない解析」では、仮定する強度誤差に標準偏差 $\frac{\Delta 2\theta}{2\sqrt{3}} \left| \frac{\Delta I}{\Delta 2\theta} \right|$ の誤差を付加すべき (Ida, 2013)。

2θ 誤差伝播は強度の変化率（角度微分）の絶対値に比例する。

これを無視することが「格子定数の有効数字が異常に多い」一因になる。

一次元検出器の利用

実験室に「結晶構造解析」も目的として粉末X線回折装置を導入するなら、**Cu K α** 封入管、一次元 **Si** ストリップ検出器として、**Ni** フィルタも使える組み合わせにするのがオススメ。

分光器を使うとピーク形状が崩れ、強度の狂う傾向があるので、定性分析用途以外では勧められない。



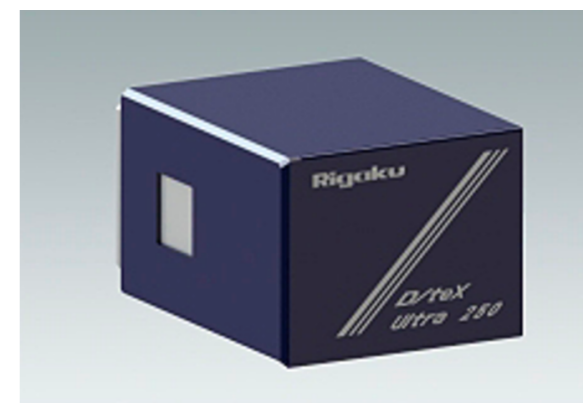
封入管X線源



PANalytical X'Celerator
75(?) μm , 128 strips



Bruker LINXEYE
75 μm , 192 strips



Rigaku D/teX
Ultra 250
75 μm , 256 strips

一次元検出器利用のメリットとデメリット

利点

ゼロ次元検出器の 100 倍程度以上速く測定できる。

連続走査でストリップごとの積算をする走査法だと「粒子統計誤差」が改善される（回折に寄与する結晶粒子の数も 100 倍程度以上になる）。

エネルギー分解により蛍光によるバックグラウンドを低減できること可能性があるらしい。

Ni フィルタを用いれば、ピーク形状が崩れないので $K\alpha_2$ ピークの除去が容易。装置収差によるピーク形状の変形やピークシフトも容易に修正できる。弱い Cu $K\beta$ ピークや Ni K-吸収端構造の除去も容易。

難点

ゼロ次元検出器と比較するとバックグラウンドは高めになる。


積算するなら「実験的な誤差評価」もできそうなのに、提供されなさそう。

一次元検出器 + Ni フィルタ + Cu K α 線源で 測定したデータの処理

方法

現実的な分光形状モデルと、正確な装置収差モデルを用いて、逆畳み込み-畳み込み処理を施す (Ida *et al.*, submitted (1), (2), (3))。

測定

産業技術総合研究所中部センターに設置された  AIST

PANalytical X'Pert Pro システム

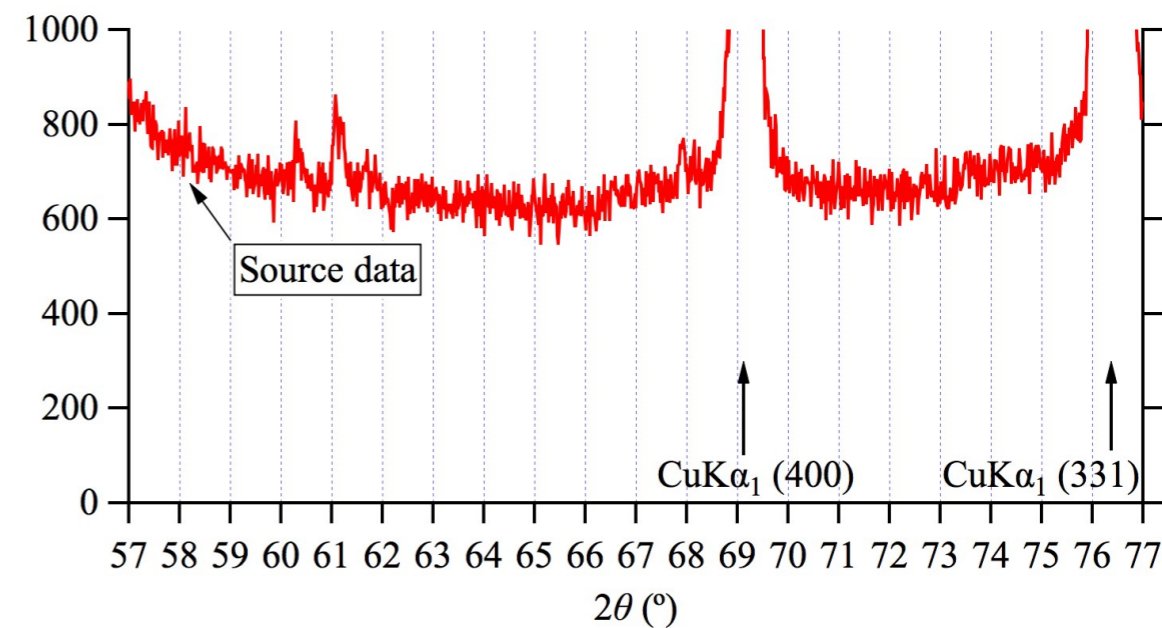
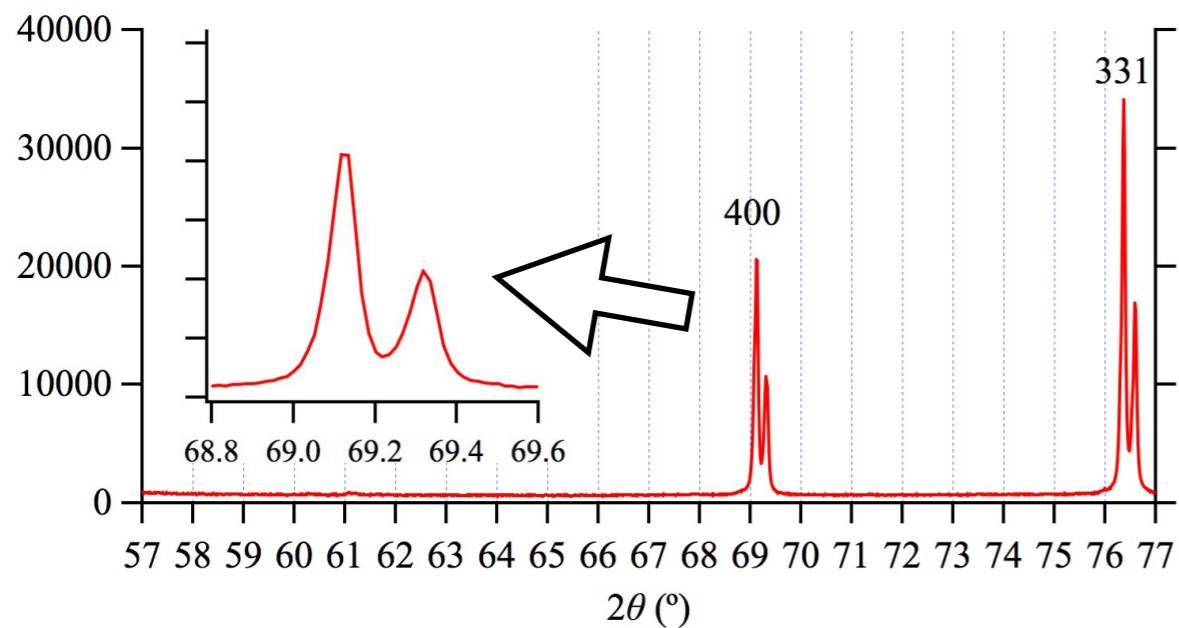
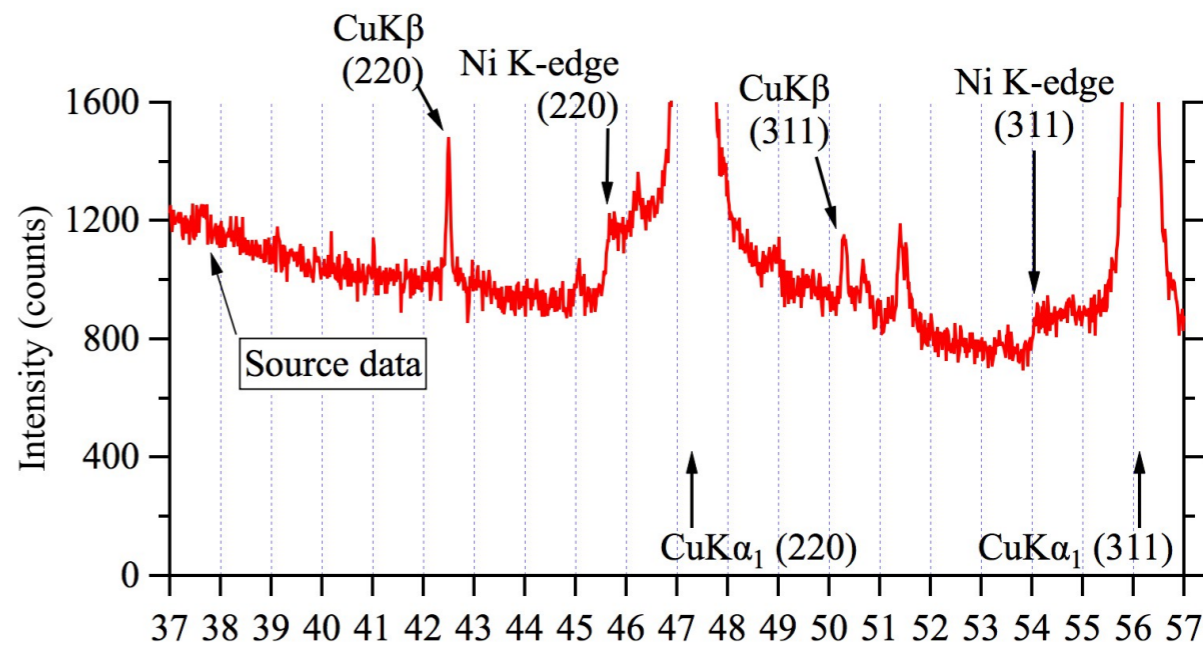
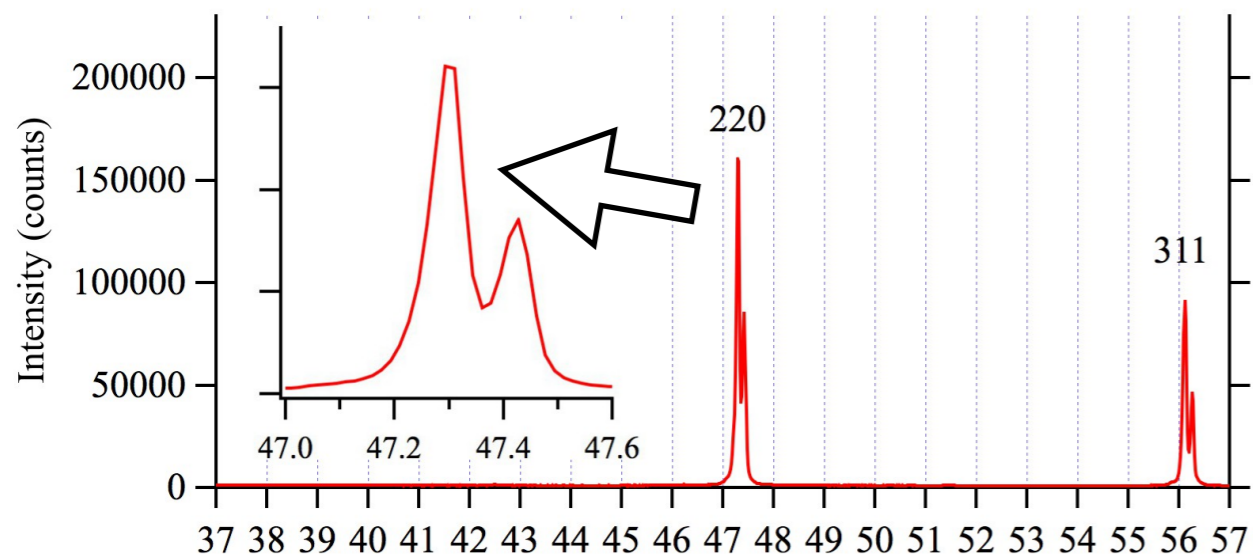
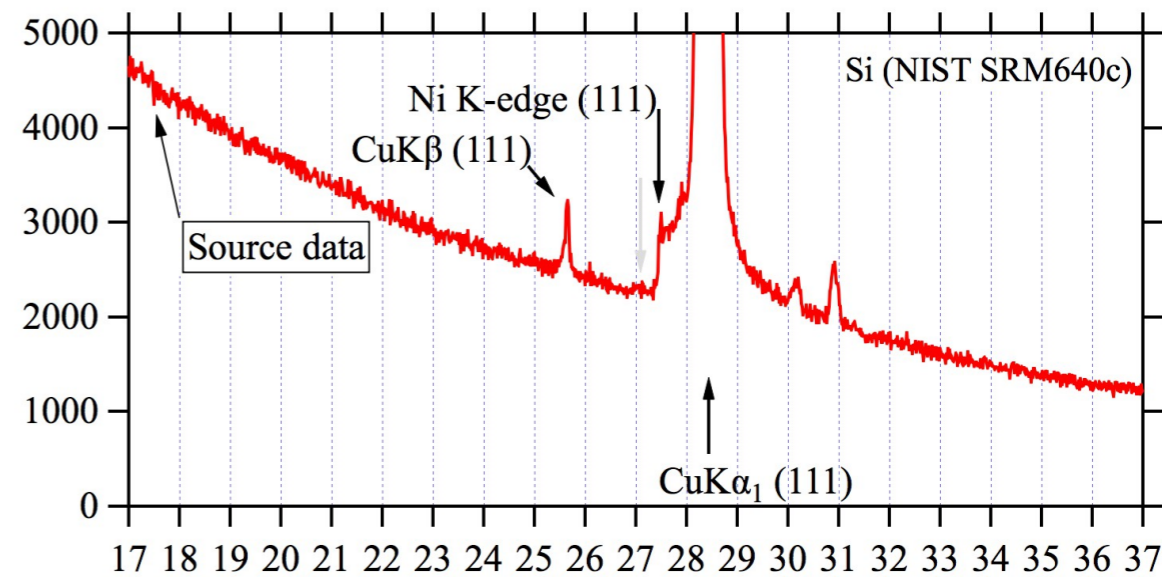
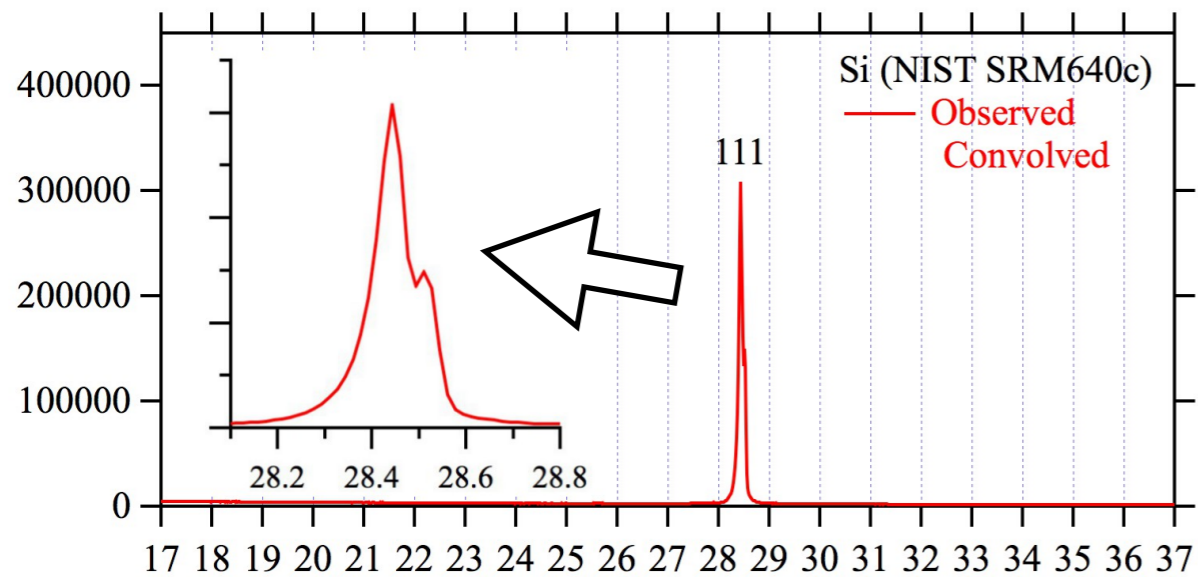
X線管球：PANalytical EMPYREAN TUBE 9430-033-7310, 45 kV, 40 mA

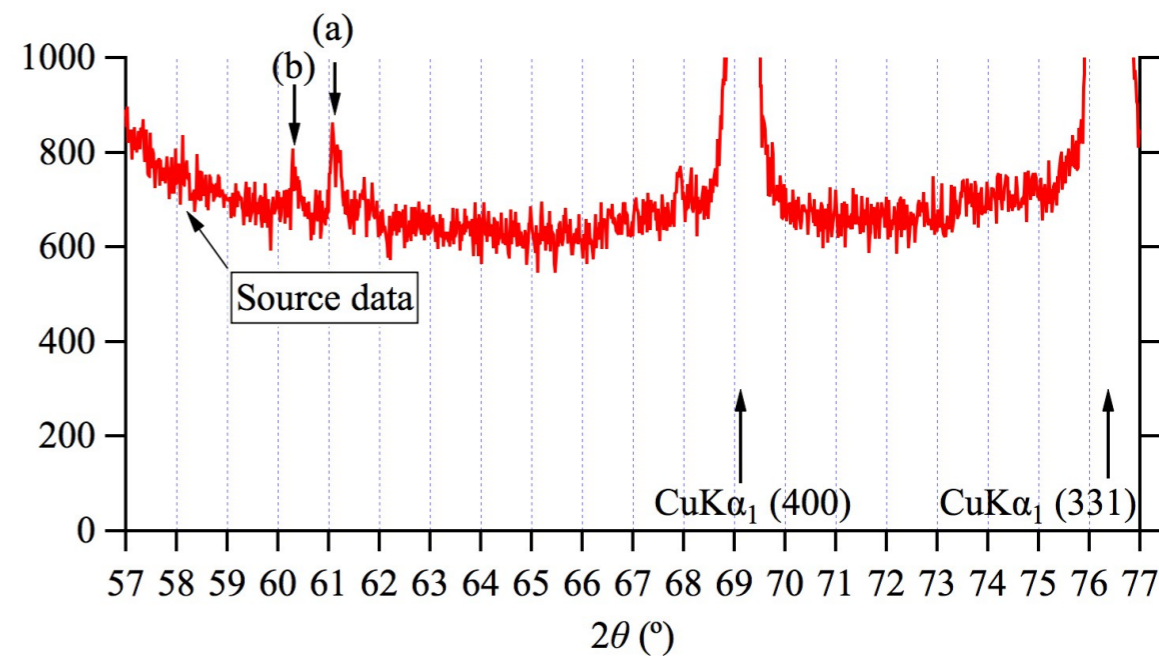
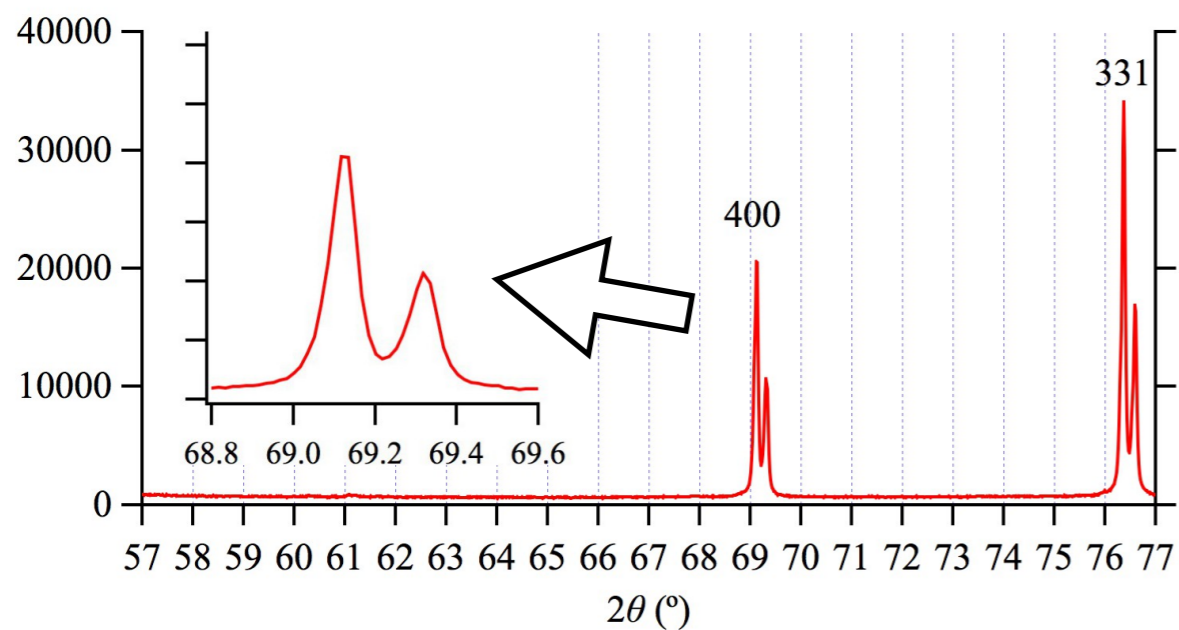
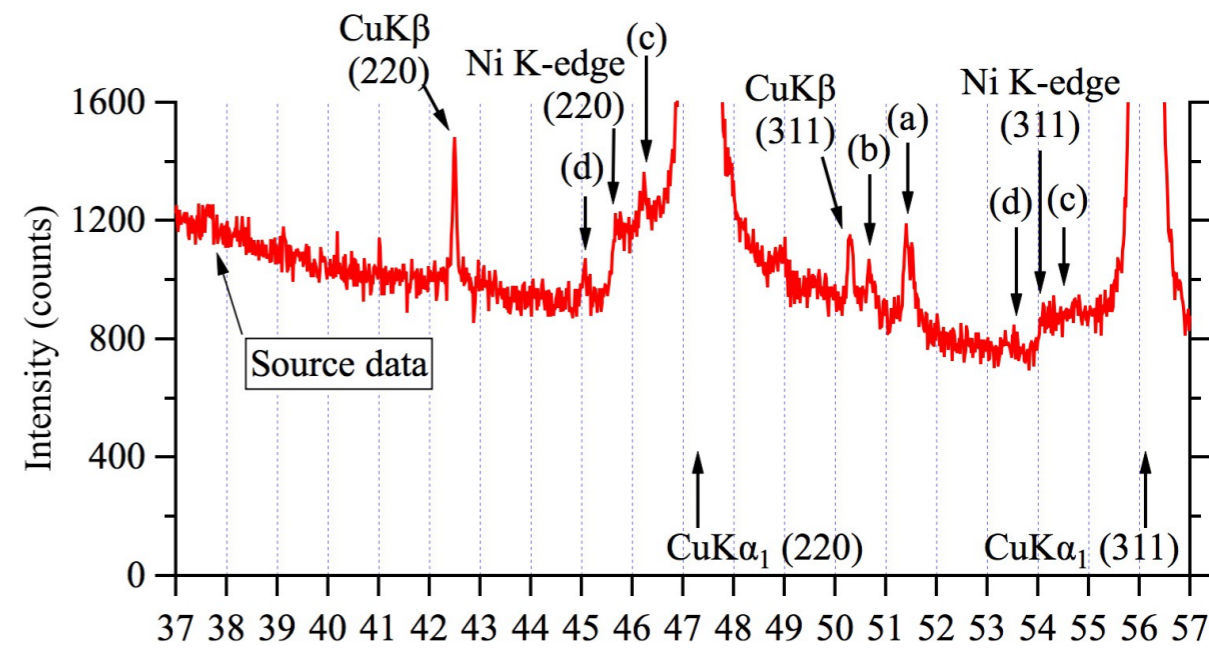
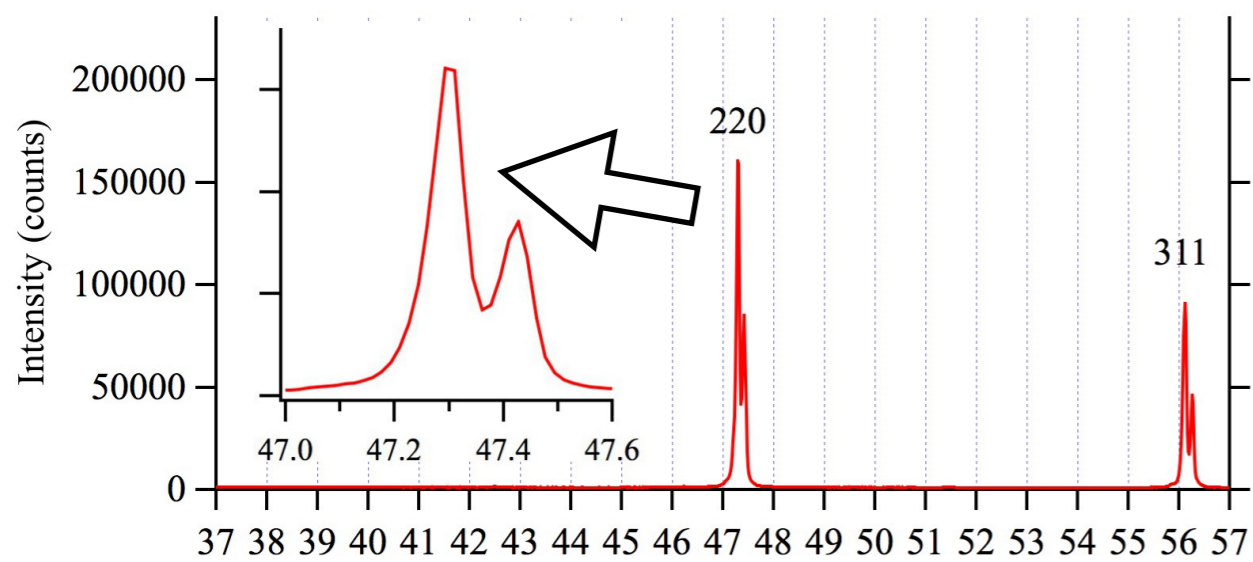
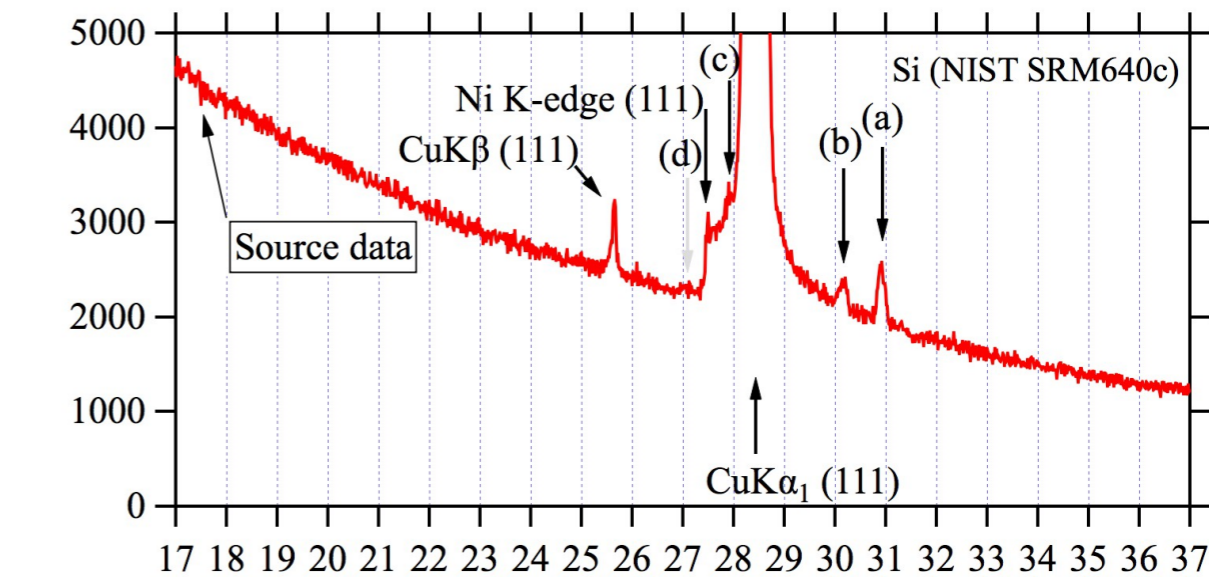
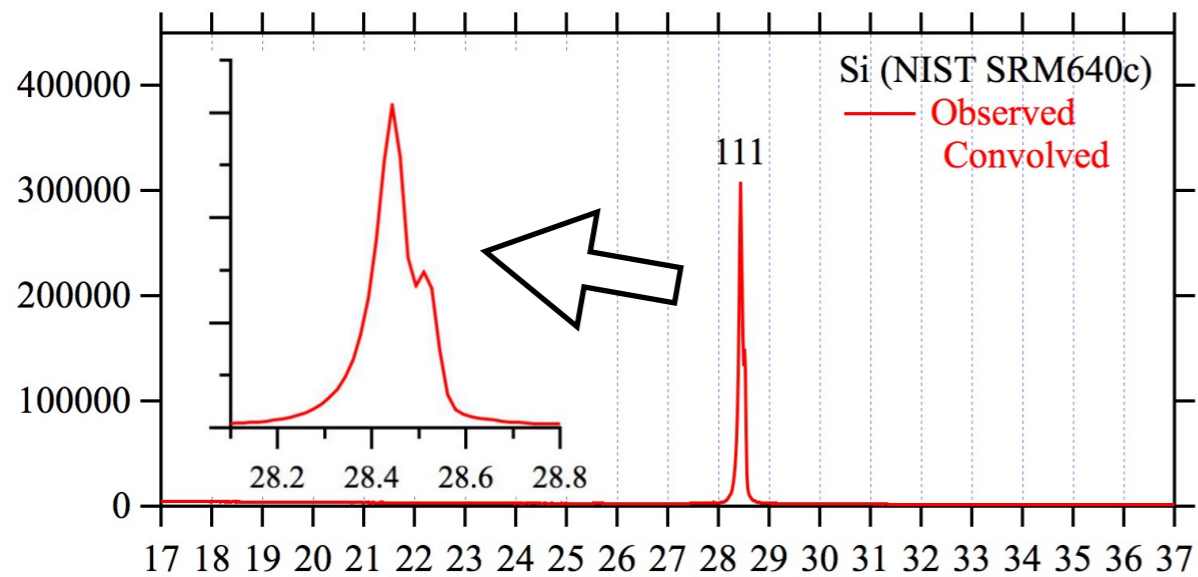
Ni フィルタ：0.02 mm 厚

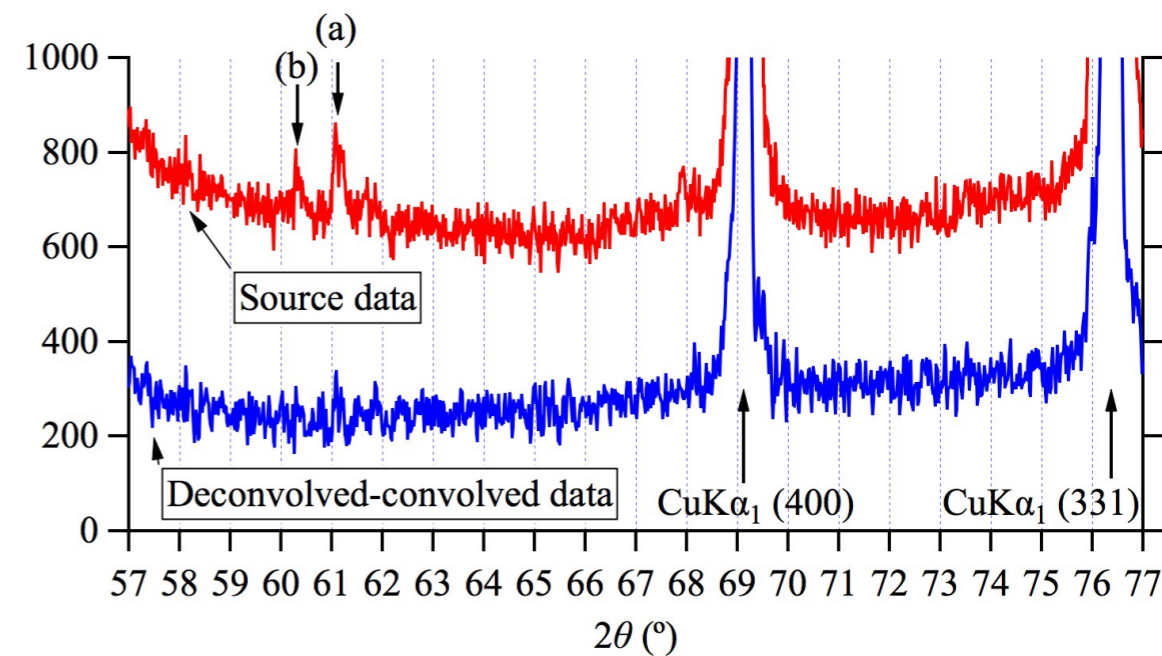
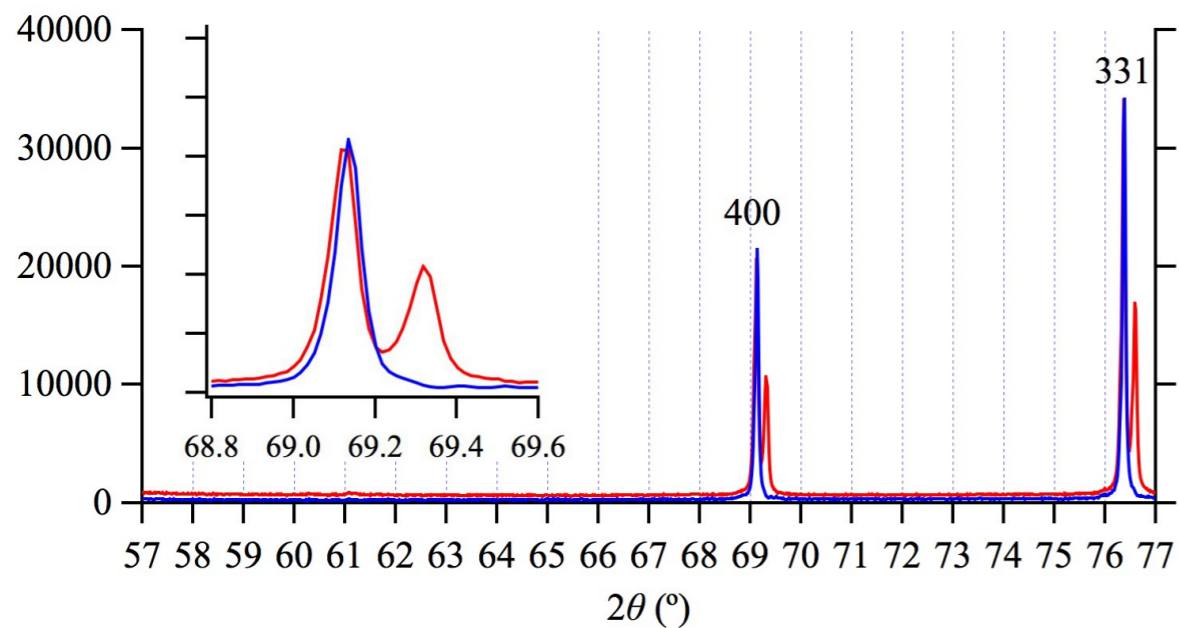
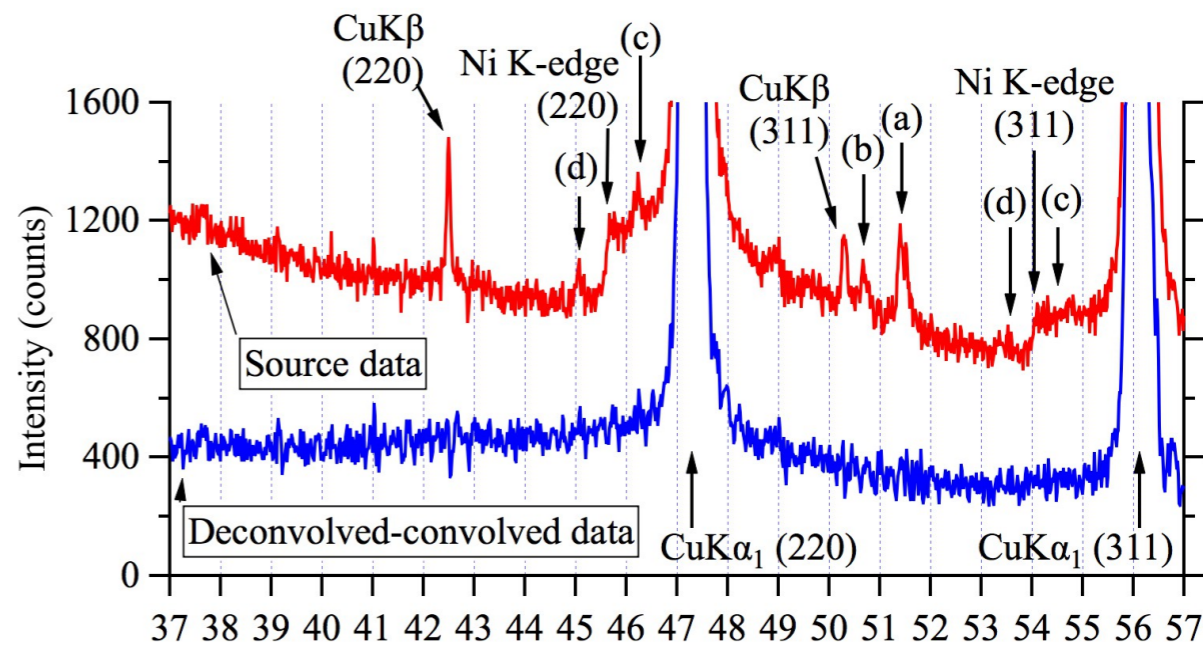
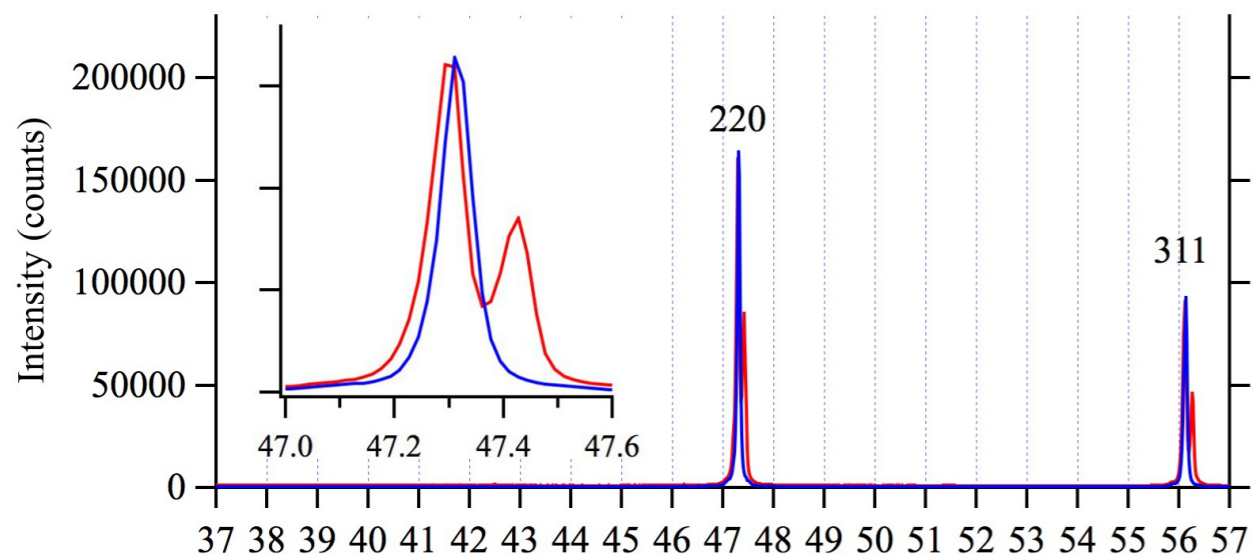
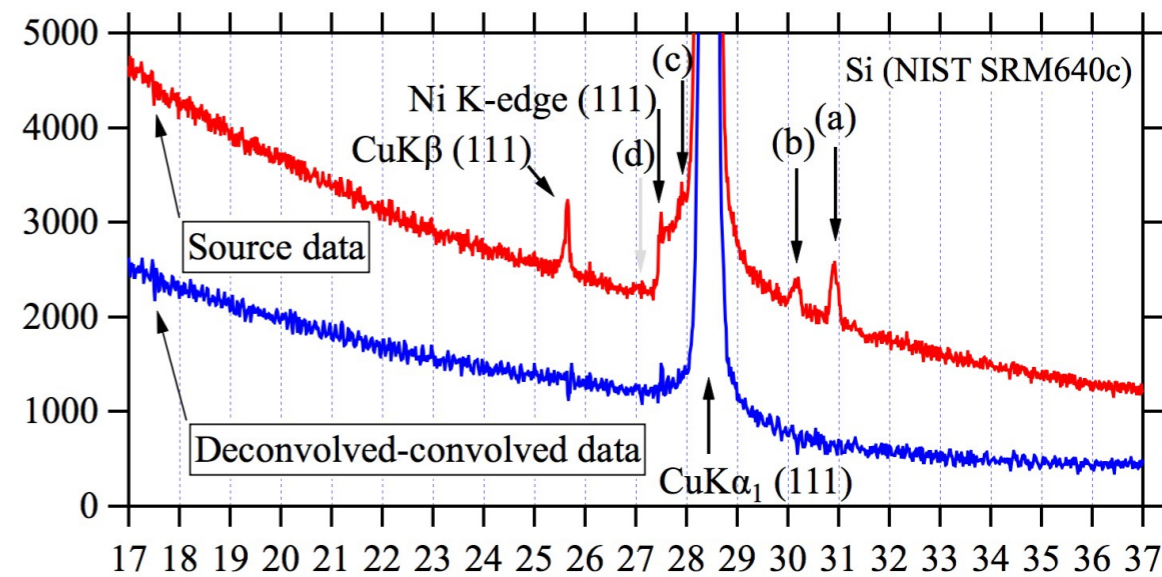
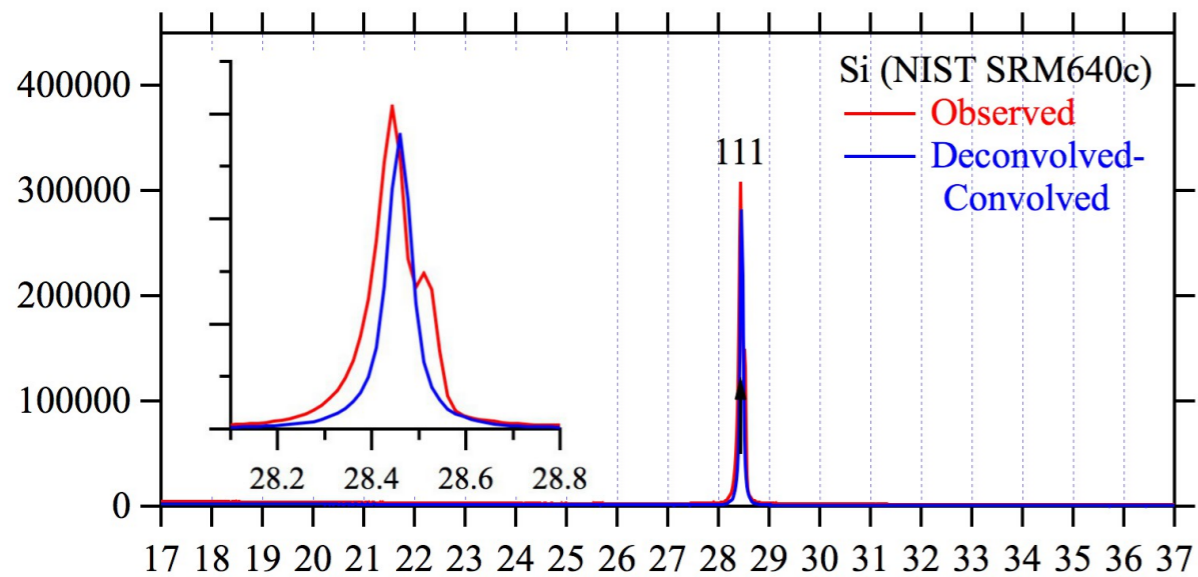
ソーラーリット：0.04 rad

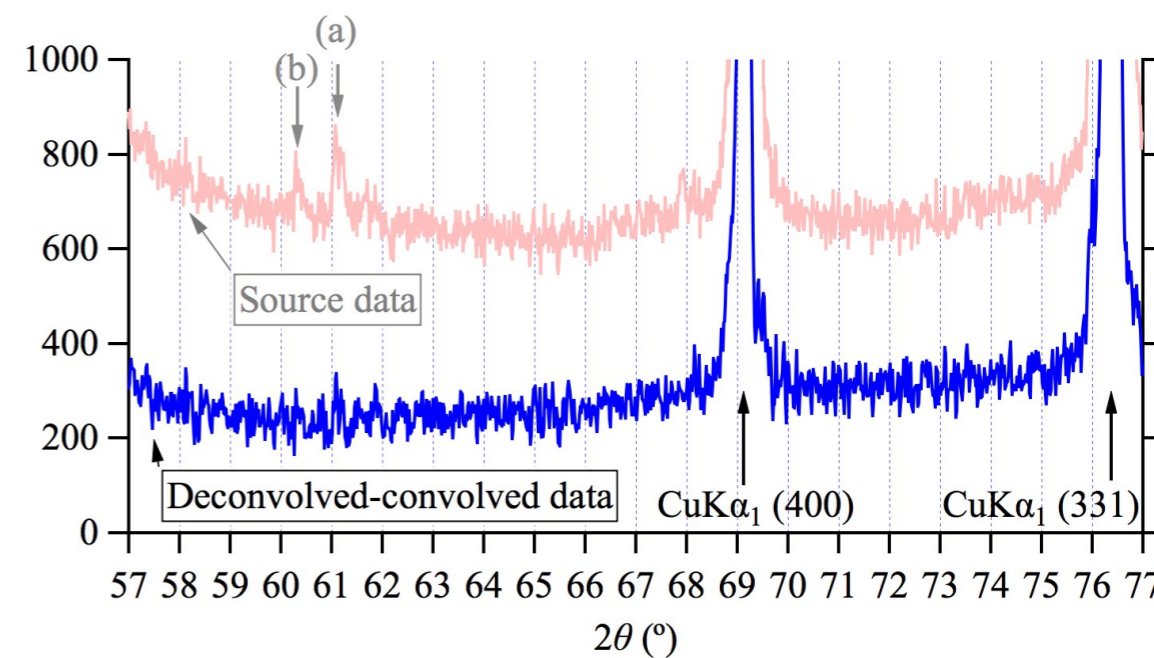
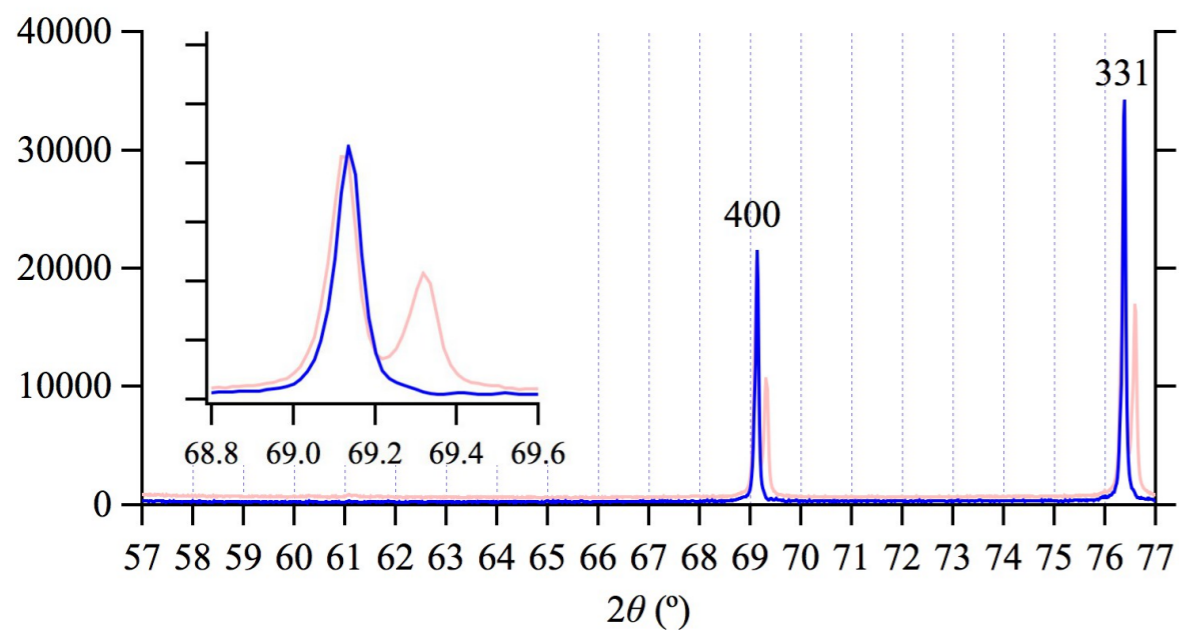
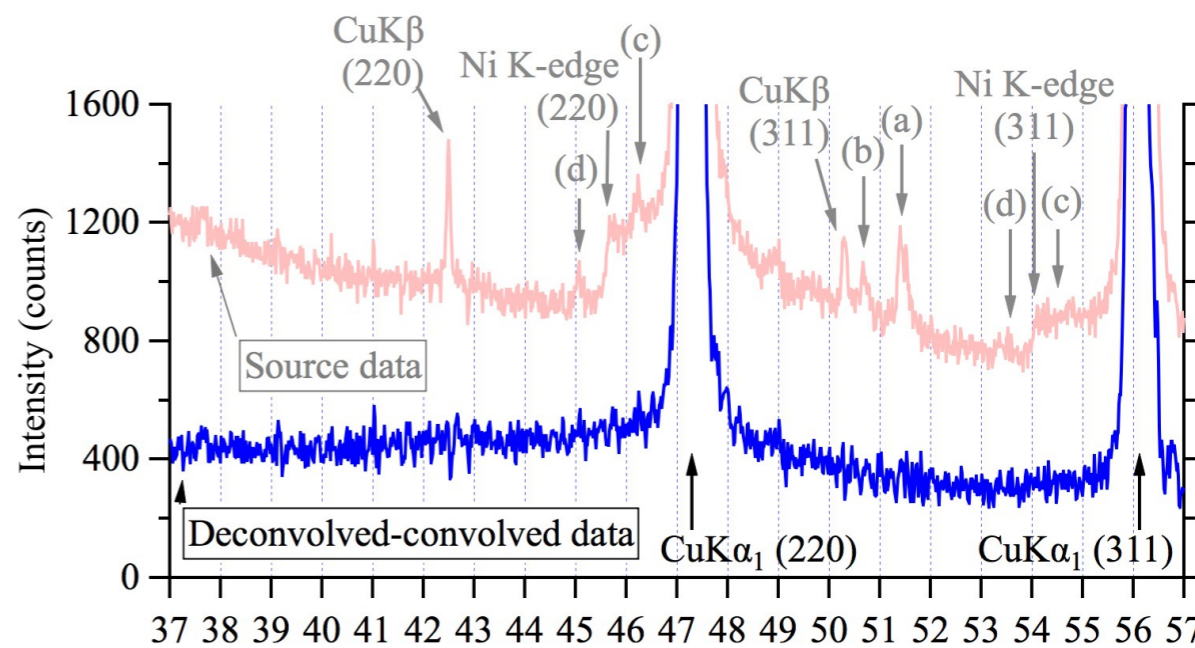
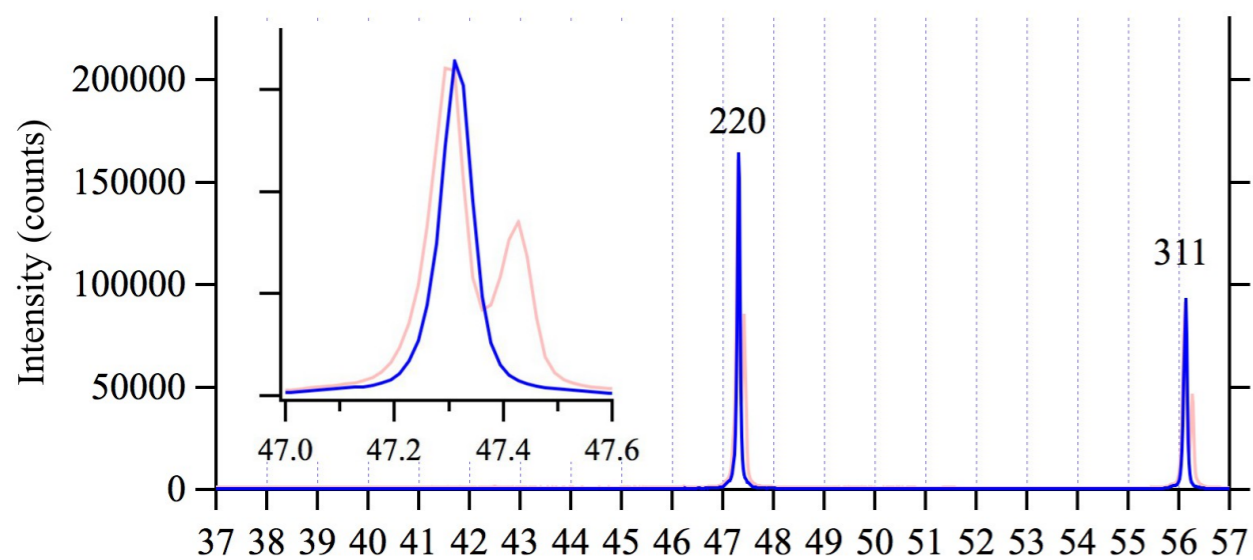
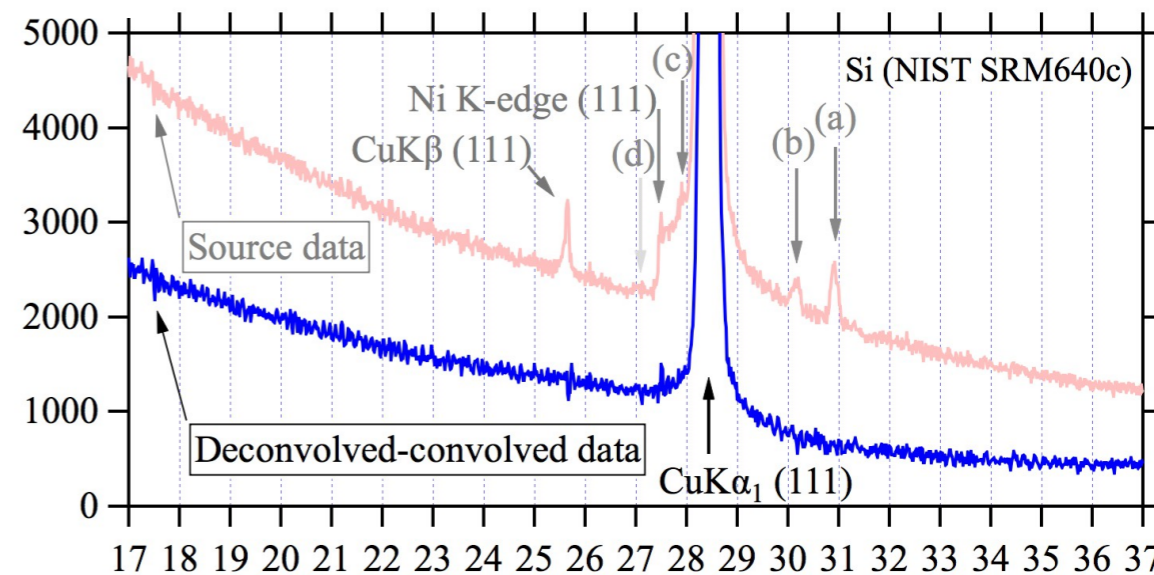
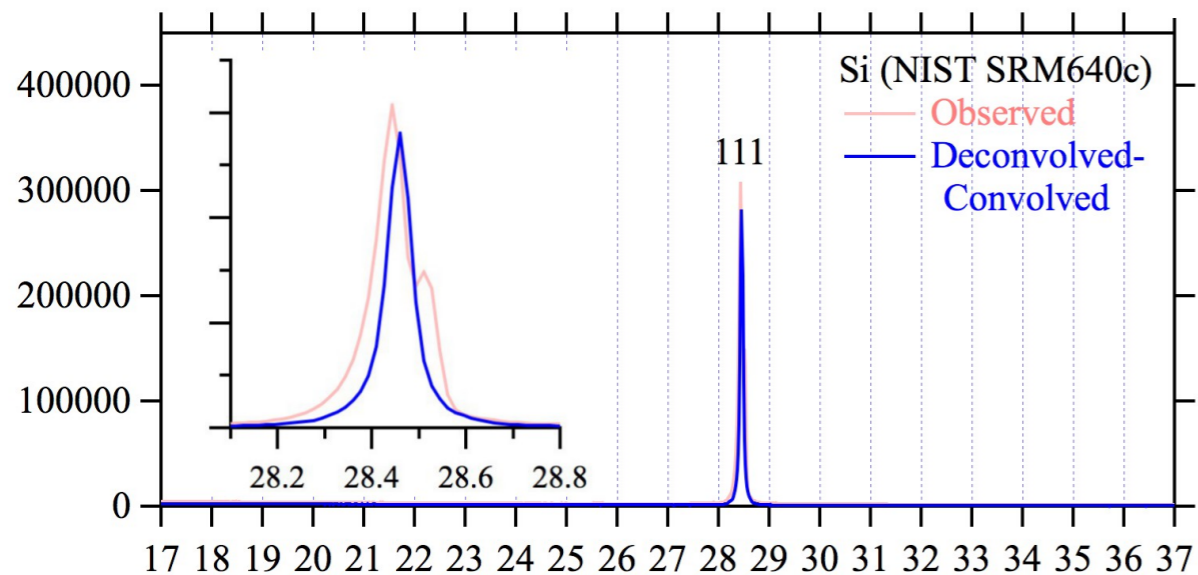
一次元検出器：PANalytical X'Celerator, カメラ長 240 mm

を用いた。









一次元検出器 + Ni フィルタ + Cu $K\alpha$ 線源の勧め

一次元検出器と Ni フィルタ, Cu $K\alpha$ 線源の組み合わせなら, ほぼ先験的に (実験せずに) 解析幾何学的な手法で, 満足のいく回折装置のモデル化が完了している (Ida *et al.*, submitted(1), (2)). X線管球の汚染による寄生ピークは, 一部実験的な方法でパラメータを求めれば除去できる (Ida *et al.*, submitted (3)).

- 装置収差によるピークシフトと変形は自動的に修正できる。
- 物理的な意味のない非対称ピーク形状モデルやピークシフトモデルなどを使わずにすむ。

入射側分光器？

不要ピークを除去できるとしても, 装置収差によるピーク形状の変形やシフトを補正できる訳ではない。装置の解析幾何学的なモデル化が困難になり, 装置収差除去は現時点では不可能。

傾斜積層型人工多層膜鏡？

装置のモデル化がさらに困難になる。

文献

- Alexander, L., Klug, H. P. & Kummer, E. (1948). “Statistical factors affecting the intensity of x-rays diffracted by crystalline powders,” *J. Appl. Phys.* **19**, 742–253.
- De Wolff, P. M. (1958). “Particle statistics in x-ray diffractometry,” *Appl. Sci. Res. B* **7**, 102–112.
- Ida, T. (2013). “Powder x-ray structure refinement applying a theory for particle statistics,” *Solid State Phenomena*, **203–204**, 3–8.
- Ida, T. (2016). “Experimental estimation of uncertainties in powder diffraction intensities with a two-dimensional x-ray detector,” *Powder Diffr.* **31**, 216–222.
- Ida, T. & Izumi, F. (2011). “Application of a theory for particle statistics to structure refinement from powder diffraction data,” *J. Appl. Cryst.* **44**, 921–927.
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. submitted (1). “Deconvolution-convolution treatment on powder diffraction data collected with Cu K α x-ray and Ni K β filter,” *Powder Diffr.*
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. submitted (2). “Improvement of deconvolution-convolution treatment of axial-divergence aberration in Bragg-Brentano geometry,” *Powder Diffr.*
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. submitted (3). “Removal of small parasite peaks in powder diffraction by a multiple deconvolution method,” *Powder Diffr.*
- Toraya, H. (1998). “Weighting scheme for the minimization function in Rietveld refinement,” *J. Appl. Cryst.* **31**, 327–332.