

## 検出器多連装型高分解能軌道放射光粉末回折計により測定された

## 回折データの解析法の開発

井田 隆・日比野寿

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Development of Analytical Method for Diffraction Intensity Data

Measured with a High-Resolution Synchrotron X-ray Powder Diffractometer  
with Multiple-Detector System

Takashi IDA and Hisashi HIBINO

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

Asahigaoka 10-6-29, Tajimi 507-0071 Japan

A new analytical method to obtain a series of aberration-free diffraction intensity data from the segmented intensity data collected with a high-resolution synchrotron X-ray powder diffractometer with a multiple-detector system has been developed. The method includes (i) adjustment of variation in peak profiles measured with different detectors, (ii) deconvolution of axial-divergence aberration, and (iii) removal of asymmetry introduced by the aberration of the beamline optics. The method has been applied to analyze the diffraction intensity data of a ZnO powder sample (NIST SRM674) measured with a multiple-detector diffractometer (MDS) on the beamline 4B<sub>2</sub> at the Photon Factory, KEK in Tsukuba. The characteristics of the beamline aberration had been separately evaluated by analyzing the diffraction intensity data of Si powder (NIST SRM640b). It has been confirmed that the observed asymmetry caused by the aberrations of the beamline-optics and the diffractometer can certainly be removed by the method. As a result, the integrated diffraction intensity can easily be evaluated by profile fitting method based on application of a simple symmetric model profile function.

[Received February 10, Accepted February 22, 2005]

## 1. はじめに

つくば高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 軌道放射光科学研究施設 (Photon Factory; PF) の粉末回折ビームライン BL4B<sub>2</sub> には回折 X 線の検出器を 6 系統備えた検出器多連装型粉末回折計 (MDS) (Toraya *et al.*, 1996) が設置されている。検出器は 2 $\theta$  軸上で 25° の間隔で配置されているために、2 $\theta$  軸を例えば 0–30° の範囲でスキャンすれば 0–155° に至る広範囲の回折データが同時に収集される。この回折計は平行性の高い軌道放射光を利用するとともに、回折ビームの選別のために平板単結晶アナライザ (Ge または Si) を採用することにより、極めて分解能が高いという特徴もある。ところが、この高い分解能ゆえに、ステップスキャン法で結晶性の高い試料の鋭な回折ピーク強度データを取りこぼさないようにするためには、測定ステップを細かい値 ( 典型

的には 0.004° または 0.005° ) にする必要がある。ステップ駆動では、2 $\theta$  軸の機械的な移動の間にビームを利用することができないので、検出器の多連装化は、限られたビームタイムの間に効率的にデータを収集するために極めて有効であると言える (Toraya *et al.*, 1996)。

しかし、この回折計のデザインにおいては、各検出系のそれぞれに別のアナライザ結晶が用いられているために、得られる回折データが異なるアナライザ結晶のわずかな方位のずれやモザイク性、結晶取り付けの際に導入される歪みの程度の違いなどの影響を受けてしまう可能性がある。ピーク位置のずれや検出器感度の違いはデータの線形変換により修正できるが、アナライザ結晶のミスアライメントや歪みの影響はピーク幅やピーク形状の違いとして現れるために、線形変換で修正することは本質的に不可能である。

検出器多連装型粉末回折計により得られる区分的な回

折データの間のピーク形状のずれは、異なる検出器の装置関数のわずかな違いに由来するとみなすことができる。そこでわれわれは装置関数をデコンボリューション/コンボリューションする処理により検出器によって異なる特性を補正する方法 (Ida & Hibino, 2005) を開発した。

また、KEK-PF-BL4B<sub>2</sub>-MDS により測定された回折ピーク形状には、回折光学系の軸発散収差を除去した後も明らかに非対称性が残ることが経験的に知られていた。この非対称性は入射ビーム強度の分光分布や発散角依存性によると考えられる。BL4B<sub>2</sub> ビームラインでは偏向磁石により発生された放射光を利用しているために、水平発散をともなう白色ビームを結晶モノクロメータで単色化した後に円筒型 (擬似トロイダル) ミラーにより集光する光学部品配置がとられている。したがって、単色化されたビーム強度の分光分布と発散角依存性は強い相関を持ち、ミラーの湾曲率や配置、回折計上流端に設置された入射スリット断面のサイズや配置にも依存することが予測される。実際に、分光集光光学系を再調整した場合や、スリット条件を変更した場合に、実測のピーク形状がわずかに変化することが実験的にも確認されている。特に回折計の入射スリットについては、測定対象となる試料のサイズや測定の目的によって最適な条件が選ばれ、頻繁に変更されるものであるために装置固有の定数としては扱うことができない。

そこで、筆者はさらに入射 X 線の特性を実験的に評価して適切に補正する方法を新しく開発した (Ida, 2006)。これは、標準物質の回折ピーク形状を詳細に解析して非対称な形状の性格を明らかにし、さらに引き続きデコンボリューション処理により、実測のデータから装置に由来する非対称性を除去する方法である。この一連の手続きはほぼ自動的に遂行され、従来の方法において入射 X 線の波長を校正するために行っていた標準試料測定と比較して、余計な負担が増えるものではない。

これらの方法は、ある意味では検出器多連装型高分解能軌道放射光粉末回折計の使用を前提として特化している面もあるが、全体としては、汎用性が高く新規性を含む要素技術を、新しい概念に基づいて複合化したものである。したがって、この方法の理論的な背景と技術的な側面を含む全体像を明らかにすることの重要性は高いと考えられる。本稿はこれら一連の方法について基本的な概念と技術要素に関して、明確で具体的な記述を提供することを主な目的とするものである。

## 2. データ解析の方法

### 2.1 数え落としの補正

KEK-PF BL4B<sub>2</sub> の粉末回折計 (MDS) ではシンチレーションカウンタが X 線検出器として用いられている。一般的にシンチレーションカウンタの数え落としについては、シンチレータの回復時間に注目した議論がされるこ

とが多いが、実際の検出システムはシンチレータ、光電増倍管 (フォトマル)、前置増幅器 (プリアンプ)、パルス高分析器 (PHA パルハイ) あるいはシングルチャンネルアナライザ (SCA)、タイマカウンタなどから構成されているものであり、現実の検出器系の数え落とし特性はシンチレータの回復時間のみで説明できるような単純なものではない。現状で KEK-PF-BL4B<sub>2</sub>-MDS においては検出系の数え落としの特性はむしろ主に PHA ユニット中の電気回路の時定数により決まっていると考えられる。

われわれは最近、雲母 (mica) 003 反射の X 線回折ピーク形状測定にチップマン Chipman の箱挿入法を適用し、数え落とし特性を正確に評価する方法を考案した (Ida & Iwata, 2005)。この方法によれば、ゴニオメータの動作に厳密な再現性がない場合でも、ピークシフトを補正して精密な数え落とし評価を実現できる。ピーク位置のわずかなずれは、実測の回折ピーク強度データ間の相互相関曲線にローレンツ Lorentz 型関数などのピーク形状モデル関数をあてはめることにより評価され、この結果に基づいて高精度に補正される。

また、本研究においては数え落としの評価と補正に中間拡張死時間近似モデル (Ida & Iwata, 2005) を用いた。このモデルは死時間 dead-time  $\tau$  とその拡張度  $\rho$  をパラメータとして含み、実測の計数率  $n$  と真の計数率  $r$  の間に以下の関係が成立することを仮定する。

$$n = \begin{cases} \frac{1}{t_2} [\exp(-r' t_2) - \exp(-2r' t_2)] & [t_2 \neq 0] \\ r' & [t_2 = 0] \end{cases} \quad (2.1)$$

$$r' = \frac{r}{1 + r t_1} \quad (2.2)$$

$$t_1 = \tau - \frac{3t_2}{2} \quad (2.3)$$

$$t_2 = \sqrt{\frac{6\rho}{13}} \tau \quad (2.4)$$

検出器系の数え落とし特性は実験的に決定された死時間  $\tau$  とその拡張度  $\rho$  により特徴づけられ、以下の式により特性を補正することができる。

$$r = \frac{r'}{1 - r' t_1} \quad (2.5)$$

$$r' = \begin{cases} -\frac{1}{t_2} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - 4n t_2}}{2} & [t_2 \neq 0] \\ n & [t_2 = 0] \end{cases} \quad (2.6)$$

この式は初等関数の組み合わせのみで表現されており、容易に「数え落とし補正関数」として利用することができる。

箱挿入法では、ビーム強度を減衰した条件で測定された観測強度図形と、減衰していない条件で測定された観測強度図形とを比較するが、減衰された場合でもわずかに数え落としの影響は受けているはずである。したがって実験的に数え落とし特性を評価する際には、数え落とし補正の計算方法が具体化されている必要がある。ここ

で述べた「中間拡張死時間近似モデルに」において、「数え落とし特性関数」の逆関数として定義される「数え落とし補正関数」が初等関数の組み合わせで表されることは、実用的には見た目以上に大きな効果がある。

## 2. 2 軸発散収差の除去

軸発散収差は原理的にソーラースリットの寸法と配置、結晶アナライザの取り付け角度とブラッグ Bragg 角、測定試料の回折角のみで決まると考えられ、ソーラースリットや結晶アナライザを交換しない限り回折計に固有の特性であると考えられる (Ida *et al.*, 2001)。

ここでは結晶アナライザが完全に調整されていることを仮定して、すべての検出器に共通の軸発散収差モデルを用いる。現実にはアナライザ結晶のミスアラインメントによって、検出器ごとに軸発散収差関数にはわずかなずれのあることもわかっているが、このずれは後述する方法によって区分データを接続する際に自動的に補正される。

軌道放射光粉末回折計について軸発散収差の装置関数は以下の式で表される (Ida & Hibino, 2006)。

$$\omega_A(\Delta 2\theta) = \begin{cases} \frac{1}{|\beta_A|} \left( \sqrt{\frac{\beta_A}{\Delta 2\theta}} - 1 \right) & \left[ -1 < \frac{\Delta 2\theta}{\beta_A} < 0 \right] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.7)$$

$$\beta_A = \frac{\Phi^2}{2} (\cot 2\theta + \tan \Theta_A) \quad (2.8)$$

ここで  $\Phi$  はソーラースリットにより制限された軸発散ビームの角度分布の半値全幅であり、 $\Theta_A$  はアナライザ結晶のブラッグ角である (Ida *et al.*, 2001)。この装置関数の形式はすべての回折角  $2\theta$  に対して適用できるが、回折角  $2\Theta_s = \pi/2 + \Theta_A$  に位置する特異点が存在し、この特異点位置では軸発散収差関数がディラック Dirac のデルタ  $\delta$  関数と一致する。

ここで、粉末回折強度図形に関して、「装置収差の影響が畳み込みとして表される」という関係は、局所的のみ成立する近似的な関係でしかないという事実を強調しておきたい。つまり、広い回折角範囲にわたる回折強度データについては、「強度データのフーリエ変換を装置関数のフーリエ変換で割って逆フーリエ変換する」という標準的なデコンボリューションの方法では装置収差を除去することが原理的に不可能である。

しかし、横軸に回折角  $2\theta$  の代わりに適切なスケールを用いれば、全パターンに対して同時にデコンボリューション処理を施して軸発散収差の影響を除去することができる。式 (2.7), (2.8) 式で表される装置関数の場合に必要スケール変換の形式は、

(i)  $0 < 2\theta < 2\Theta_s$  において

$$G_A(2\theta) = (2\theta \sin \Theta_A - \cos \Theta_A \ln |\sin 2\theta \tan \Theta_A + \cos 2\theta|)$$

$$\times \frac{2 \cos \Theta_A}{\Phi^2} \quad (2.9)$$

であり、(ii)  $2\Theta_s < 2\theta < \pi$  において

$$G_A(2\theta) = -(2\theta \sin \Theta_A - \cos \Theta_A \ln |\sin 2\theta \tan \Theta_A + \cos 2\theta|) \times \frac{2 \cos \Theta_A}{\Phi^2} \quad (2.10)$$

となる。

変数変換  $\chi = G_A(2\theta)$  を用いれば (i), (ii) のいずれの場合においても

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta 2\theta} = \frac{1}{|\beta_A|} = \frac{2}{\Phi^2 |\cot 2\theta + \tan \Theta_A|} \quad (2.11)$$

の関係が成立する。つまり、軸発散収差関数は、 $2\theta$  の代わりに  $\chi = G_A(2\theta)$  で定義される  $\chi$  を横軸にとれば一定の形状となる。スケール変換関数  $G_A(2\theta)$  も  $2\Theta_s = \pi/2 + \Theta_A$  において特異性を示すが、この特異性をどのように処理すればよいかについては次節で詳述する。

変換後の変数  $\chi$  を横軸にとった装置関数の形式は、

(i)  $0 < 2\theta < 2\Theta_s$  において

$$w_A(\Delta \chi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{-\Delta \chi}} - 1 & [-1 < \Delta \chi < 0] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.12)$$

であり、(ii)  $2\Theta_s < 2\theta < \pi$  において

$$w_A(\Delta \chi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Delta \chi}} - 1 & [0 < \Delta \chi < 1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.13)$$

となる。装置関数  $w_A(\chi)$  のフーリエ変換  $W_A(\xi)$  は次式で定義される。

$$W_A(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w_A(\chi) \exp(2\pi i \xi \chi) d\chi \quad (2.14)$$

(i)  $0 < 2\theta < 2\Theta_s$  において  $W_A(\xi)$  は以下の解を持つ。

$$W_A(\xi) = \frac{C(2\sqrt{|\xi|}) \text{CiS}(2\sqrt{|\xi|})}{\sqrt{|\xi|}} - \frac{1 - \exp(2\pi i \xi)}{2\pi i \xi} \quad (2.15)$$

ただし、この式で複号  $C$  は  $\pm \xi > 0$  に対応するものであり、 $C(x)$  と  $S(x)$  は以下の式で定義されるフレネル Fresnel 関数である。

$$C(x) \equiv \int_0^x \cos \frac{\pi t^2}{2} dt \quad (2.16)$$

$$S(x) \equiv \int_0^x \sin \frac{\pi t^2}{2} dt \quad (2.17)$$

(ii)  $2\Theta_s < 2\theta < \pi$  の場合  $W_A(\xi)$  の解は

$$W_A(\xi) = \frac{C(2\sqrt{|\xi|}) \pm iS(2\sqrt{|\xi|})}{\sqrt{|\xi|}} + \frac{1 - \exp(-2\pi i \xi)}{2\pi i \xi} \quad (2.18)$$

となる。これら Fourier 変換の解析解を用いればデコンボリューション法による軸発散収差の除去は容易であり、計算に高速フーリエ変換 (fast Fourier transform; FFT) アルゴリズムを用いることができる。

この方法は、入射 X 線のピーク波長および分光分布特

性の決定を目的として Si 標準試料の回折ピークについて分割測定を行った結果に対しても、多連装検出器を用いた全回折パターン測定の結果に対しても、まったく同様に適用することができる。

以下では、より具体的に FFT アルゴリズムを利用した軸発散収差除去のための計算の手順を記述する。

回折角データ、強度データ、誤差データがそれぞれ配列  $\{2\Theta_j\}$ ,  $\{I_j\}$ ,  $\{E_j\}$  [ $j=0, \dots, M-1$ ] に記録されているとする。

まず横軸のスケールを変換するために、式 (2.9) または (2.10) を用いて、標本点位置  $\{2\Theta_j\}$  から変換後の標本点位置  $\{\chi_j\}$  を計算する。

$$\chi_j = G_A(2\Theta_j) \quad [j=0, \dots, M-1] \quad (2.19)$$

また、これに対応して縦軸のスケールも変換する。ローレンツ因子などの幾何学因子補正が必要ならば、このときに補正を施しておく。幾何学補正因子を  $f(2\theta)$  とすれば、変換後の縦軸の値  $\{\eta_j\}$  と誤差  $\{\varepsilon_j\}$  は

$$\eta_j = \frac{\Phi^2 |\cot 2\Theta_j + \tan \Theta_A|}{2} \times f(2\Theta_j) \times I_j \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_j = \frac{\Phi^2 |\cot 2\Theta_j + \tan \Theta_A|}{2} \times f(2\Theta_j) \times E_j \quad (2.21)$$

$[j=0, \dots, M-1]$

となる。

軌道放射光を用いた入射視斜角  $\Theta_i$  固定の非対称反射法では、ローレンツ因子と粉末回折法の強度補正因子、非対称反射の強度補正因子をあわせた幾何学補正因子が

$$f(2\theta) = \sin 2\theta \times \sin \theta \times \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\sin \Theta_i}{\sin(2\theta - \Theta_i)} \right] \quad (2.22)$$

という形式で表される。

FFT 計算を行うためには、データの標本点が等間隔で、その総数は 2 のべき乗でなければならない。そこで、スケール変換の後は補間により等間隔の標本点をとりなおす。また、スケール変換後の標本点間隔  $(\chi_{j+1} - \chi_j)$  [ $j=0, \dots, M-2$ ] のうち最小の値  $\Delta\chi_{\min}$  を探索し、新しい標本点間隔は  $\Delta\chi_{\min}$  を超えない値とする。さらに、装置関数の幅の数倍程度の範囲にわたって、値がゼロのデータを元のデータに付け加える。これを「ゼロ詰め」zero-padding と呼び、フーリエ法による解析の際に左右両端のデータが影響し合うことを防ぐはたらきをする。結局、元データとゼロ詰めデータの合計の配列要素の数が「2 のべき乗」になるようにする必要がある。

ゼロ詰め範囲の幅を  $w_{\text{zero}}$  として、以下の一連の式に従って、新しい等間隔の標本点  $\{x_j\}$  が決定できる（ここでは変換後のスケール上で装置関数の幅が 1 に近いので、たとえば  $w_{\text{zero}} = 5$  とすればよい）。

$$x_j = \chi_0 + j(\Delta x) \quad [j=0, \dots, n-1] \quad (2.23)$$

$$\Delta x = \frac{w_{\text{zero}} + \chi_{M-1} - \chi_0}{n-1} \quad (2.24)$$

$$n = 2^{\text{ceil}(\log_2 v)} \quad (2.25)$$

$$v = \frac{w_{\text{zero}} + \chi_{M-1} - \chi_0}{\Delta\chi_{\min}} \quad (2.26)$$

ただし  $\text{ceil}(x)$  は  $x$  以上の最小の整数を意味する。また、このときに元の標本点範囲内に位置する等間隔データの個数は

$$m = n - \text{ceil}\left(\frac{w_{\text{zero}}}{\Delta x}\right) \quad (2.27)$$

で表される。

標本点を取り直すためには補間法を利用することができるが、その前に以下の式に従って、標本点間隔を変更することによる「みかけの誤差」の修正をあらかじめ施しておく。

$$\varepsilon'_j = \left(\frac{\Delta\chi_j}{\Delta x}\right)^{1/2} \varepsilon_j \quad (2.28)$$

$$\Delta\chi_j = \begin{cases} \chi_1 - \chi_0 & [j=0] \\ \frac{\chi_{j+1} - \chi_{j-1}}{2} & [1 \leq j \leq M-2] \\ \chi_{M-1} - \chi_{M-2} & [j=M-1] \end{cases} \quad (2.29)$$

つまり、元の誤差データ  $\{\varepsilon_j\}$  の代わりに (2.28) 式で計算される  $\{\varepsilon'_j\}$  を求め、このデータの補間により等間隔

標本点に付加する誤差データ  $\{e_j\}$  を導く。これは、人為的にデータを増やす処理により、本来の精度とは無関係に見掛けの精度が上がってしまうのを補償するためである。データ間隔が狭くなる場合に、それに応じてデータに付加する誤差を増やしてやることを意味している。

不等間隔データ  $\{\chi_j\}$ ,  $\{\eta_j\}$ ,  $\{\varepsilon'_j\}$  [ $j=0, \dots, M-1$ ]

に対する 3 次スプライン補間により、等間隔データ  $\{x_j\}$ ,  $\{y_j\}$ ,  $\{e_j\}$  [ $j=0, \dots, m-1$ ] を作成する。ただしゼロ詰めの範囲の配列要素については、

$$y_m = y_{m+1} = \dots = y_{n-1} = 0, \\ e_m = e_{m+1} = \dots = e_{n-1} = 0$$

とする。

強度データの離散フーリエ変換は以下の式で表される。

$$Y_k = \sum_{j=0}^{n-1} y_j \exp\left(\frac{2\pi i k j}{n}\right), \quad \left[ k = -\frac{n}{2}, \oplus, \frac{n}{2} \right] \quad (2.30)$$

実際の計算には一般的な FFT 計算ライブラリを利用することができる。一方、装置関数のフーリエ変換の離散形式は

$$W_k = W_A(\xi_k) \quad (2.31)$$

$$\xi_k = \frac{k}{n(\Delta x)}, \quad \left[ k = -\frac{n}{2}, \oplus, \frac{n}{2} \right] \quad (2.32)$$

により計算される。

以下の式により装置収差を除去した強度データ  $\{z_j\}$  が求められる。

$$z_j = \frac{1}{n} \sum_{k=-n/2}^{n/2} \frac{Y_k}{W_k} \exp\left(-\frac{2\pi i k j}{n}\right) \quad (2.33)$$

この計算にも FFT 計算ライブラリを利用できる。

誤差データにどのような処理を施すべきかはやや複雑であるが、『元のデータが含む誤差の逆数の 2 乗のフーリエ変換』と『装置関数のフーリエ変換の逆フーリエ変換の 2 乗のフーリエ変換の複素共役』の積の逆フーリエ変換の逆数の平方根をとればデコンボリューション後の誤差の指標が得られると考えられる (Ida & Toraya, 2002)。つまり、以下の一連の式にしたがった処理を施せばデコンボリューション処理後の誤差指標  $\{s_j\}$  が見積もられる。

$$s_j = \left[ \frac{1}{n} \sum_{k=-n/2}^{n/2} D_k (W^{2*})_k \exp\left(-\frac{2\pi i k x}{n}\right) \right]^{-1/2} \quad (2.34)$$

$$D_k = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{e_j^2} \exp\left(\frac{2\pi i k x}{n}\right) \quad (2.35)$$

$$(W^{2*})_k = \sum_{j=0}^{n-1} w_j^2 \exp\left(-\frac{2\pi i k x}{n}\right) \quad (2.36)$$

$$w_j = \frac{1}{n} \sum_{k=-n/2}^{n/2} W_k \exp\left(-\frac{2\pi i k x}{n}\right) \quad (2.37)$$

この後に、計算の便宜のために導入された等間隔データを変換して、元のデータ間隔に戻すための処理を施す。デコンボリューション後の等間隔な標本点、強度、誤差データ  $\{x_j\}$ ,  $\{z_j\}$ ,  $\{s_j\}$  ( $j=0, \dots, m-1$ ) から、3 次スプライン補間により不等間隔標本点  $\{x'_j\}$  ( $j=0, \dots, M-1$ ) での強度と誤差の内挿値  $\{\zeta'_j\}$ ,  $\{\sigma'_j\}$  を計算し、誤差データを以下の式で修正する。

$$\sigma_j = \left( \frac{\Delta x'_j}{\Delta x} \right)^{-1/2} \sigma'_j \quad (2.38)$$

さらに以下の式により縦軸の再スケーリング処理を施す。

$$I'_j = \frac{2}{\Phi^2 |\cot 2\Theta_j + \tan \Theta_A|} \times \frac{1}{f(2\Theta_j)} \times \zeta'_j \quad (2.39)$$

$$E'_j = \frac{2}{\Phi^2 |\cot 2\Theta_j + \tan \Theta_A|} \times \frac{1}{f(2\Theta_j)} \times \sigma'_j \quad (2.40)$$

$$(j=0, \dots, M-1)$$

これで軸発散収差の影響が除去を除去した強度と誤差のデータ  $\{I'_j\}$ ,  $\{E'_j\}$  が得られる。次節では、高分解能軌道放射光粉末回折計により測定された回折強度データから軸発散収差を除去する際に必要な特異性の処理について詳述する。

### 2.3 軸発散収差関数の特異性の処理

軸発散収差関数  $\omega_A(\Delta 2\theta)$  は (i)  $0 < 2\theta < 2\Theta_s$  の場合  $-\beta_A < \Delta 2\theta < 0$  の範囲でのみゼロでない値をとり、(ii)  $2\Theta_s < 2\theta < \pi$  の場合には  $0 < \Delta 2\theta < \beta_A$  の範囲でのみゼロでない値をとりうる。したがって装置関数  $\omega_A(\Delta 2\theta)$

の最大の幅は

$$|\beta_A| = \frac{\Phi^2}{2} |\cot 2\theta + \tan \Theta_A| \quad (2.41)$$

であるとみなせる。上の式について  $2\theta = 2\Theta_s$  を中心にテイラー Taylor 展開すれば

$$|\beta_A| \sim \frac{\Phi^2 |2\theta - 2\Theta_s|}{2 \cos^2 \Theta_A} \quad (2.42)$$

という近似形式が得られる。

ところで、一般に装置関数の幅がデータの間隔に比べてずっと小さい場合にはコンボリューションやデコンボリューションは実質的に何もしないのと同じことである。装置関数が特異性を持つといっても、別の見方をすれば、特異点の付近では収差がないのと同じであるから、この付近ではむしろ何もしなくても良いと考えることができる。そこで、回折角  $2\theta$  が特異点  $2\Theta_s$  に十分に近く、軸発散収差関数の幅が測定ステップの 1/10 よりも狭い領域ではデコンボリューション処理は行わず、上下の領域でのみデコンボリューションを施すことにする。なお、(2.42) 式の近似形を使えば「装置関数最大幅が測定ステップの 1/10 以下になる領域」の計算は容易である。

この方法の考え方を図 1 に示す。

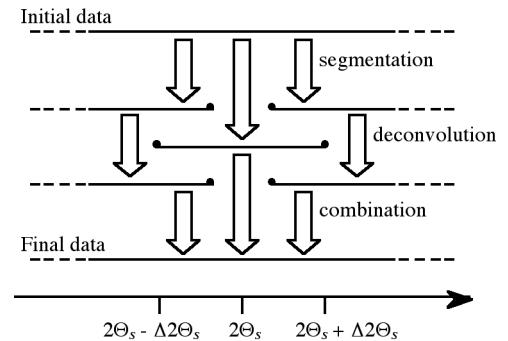


図 1 全パターンデコンボリューション法における装置関数特異点近傍の処理の方法。装置関数の幅が測定ステップの 1/10 より小さい領域とその低角、高角側の領域にデータを 3 分割する。中間領域にはデコンボリューション処理を施さない。特異点近傍からはずれた低角、高角領域のデータはそれぞれ別々にデコンボリューション処理をするが、このときに特異点近傍の中間領域と一部は重ねて領域を取る。

最終的に重なり領域については傾斜重みをつけた平均をとって結合して最終データとする。たとえば、 $\{y_{10}, \dots, y_{1,n-1}\}$  と  $\{y_{20}, \dots, y_{2,n-1}\}$  に対して以下のような重みつき平均をとれば良い。

$$\bar{y}_j = y_{1j} \cos^2 \frac{\pi j}{2} + y_{2j} \sin^2 \frac{\pi j}{2} \quad (2.43)$$

## 2. 4 入射ビームに由来する非対称性の評価

つくば KEK-PF BL-4B<sub>2</sub> において標準 Si 粉末 (NIST SRM640b) の回折ピークを測定し、2.2 節の方法で軸発散収差の効果を除去すると、111 反射など低角の回折ピーク形状において顕著な非対称性は弱められるが、結果として全ての回折ピークについて同様な非対称形状が残ることが確認された (Ida *et al.*, 2003)。また、この非対称性は集光ミラーの湾曲率やスリットの幅、光学系調整のわずかな手順の違いによって変化する傾向が認められた。このことは、軸発散収差除去後に残された回折ピーク形状の非対称性が、ビームラインの分光集光光学系から提供される入射 X 線ビーム強度の分光分布あるいは発散角依存性に由来するものであることを示唆する。

そこで、この非対称なピーク形状を左右対称な擬フォークト pseudo-Voigt 関数と左右非対称な指数分布型関数との畳み込みによりモデル化することを試みた。Pseudo-Voigt 関数は、半値幅の等しいガウス型関数とローレンツ型関数の重み付きの和として定義され、次式で表される。

$$f_{pV}(x; W, \eta) = (1-\eta)f_{\text{Gau}}\left(x; \frac{\sqrt{\pi}W}{2\sqrt{\ln 2}}\right) + \eta f_{\text{Lor}}\left(x; \frac{\pi W}{2}\right) \quad (2.44)$$

$$f_{\text{Gau}}(x; B) = \frac{1}{B} \exp\left(-\frac{\pi x^2}{B^2}\right) \quad (2.45)$$

$$f_{\text{Lor}}(x; B) = \frac{1}{B} \left(1 + \frac{\pi^2 x^2}{B^2}\right)^{-1} \quad (2.46)$$

ここで  $W$  は pseudo-Voigt 関数のピークの半値全幅 FWHM であり、 $\eta$  はローレンツ型成分の割合を表す。パラメータ  $\eta$  は混合パラメータあるいは形状パラメータとも呼ばれ、大きな値ほど「尖った」形状に対応する。

一方、平均位置が原点と一致するような指数分布型関数は以下の式で表される。

$$\omega_E(\Delta 2\theta; \alpha) = \begin{cases} \frac{1}{|\alpha|} \exp\left(-\frac{\Delta 2\theta}{\alpha} - 1\right) & \left[\frac{\Delta 2\theta}{\alpha} > -1\right] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.47)$$

ここで  $\alpha$  は非対称性を表すパラメータであり、 $\alpha > 0$  のときは右側に裾を引き、 $\alpha < 0$  のときは左側に裾を引く形状に対応する。非対称性パラメータ  $\alpha$  は以下の回折角依存性を持つと仮定する。

$$\alpha = \alpha_X \sec \theta + \alpha_Y \tan \theta \quad (2.48)$$

ここで、 $\alpha_X$  と  $\alpha_Y$  は任意のパラメータとして用いられる。この回折角依存性はウィリアムソン・ホール (Williamson & Hall, 1953) の回折線幅解析の際に用いられるのと同じ形式である。形式的には  $\alpha_Y/\alpha_X < -1$  のときに特異性を示すはずだが、実際には後述するように  $\alpha_X = 0$  と扱える。全パターン同時デコンボリューション法を適用する際に必要なスケール変換  $G_E(2\theta)$  と、

$\chi = G_E(2\theta)$  により変換された後の装置関数  $w_E(\Delta\chi)$ 、またそのフーリエ変換  $W_E(\xi)$  は、(i)  $\alpha > 0$  のとき

$$G_E(2\theta) = \frac{2}{\alpha_Y} \ln \left| \frac{\alpha_X}{\alpha_Y} + \sin \theta \right| \quad (2.49)$$

$$w_E(\Delta\chi) = \begin{cases} \exp(-\Delta\chi - 1) & [\Delta\chi > -1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.50)$$

$$W_E(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w_E(\chi) e^{2\pi i \xi \chi} d\chi = \frac{\exp(-2\pi i \xi)}{1 - 2\pi i \xi} \quad (2.51)$$

であり、(ii)  $\alpha < 0$  のとき

$$G_E(2\theta) = -\frac{2}{\alpha_Y} \ln \left| \frac{\alpha_X}{\alpha_Y} + \sin \theta \right| \quad (2.52)$$

$$w_E(\Delta\chi) = \begin{cases} \exp(\Delta\chi - 1) & [\Delta\chi < 1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.53)$$

$$W_E(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w_E(\chi) e^{2\pi i \xi \chi} d\chi = \frac{\exp(2\pi i \xi)}{1 + 2\pi i \xi} \quad (2.54)$$

となる。

標準 Si 粉末試料のカーブフィッティングに用いられるピーク形状モデル関数は以下の形式を持つ。

$$p(2\theta; b, S, 2\theta_0, W, \eta, \alpha) = b + S \times f_{pV^*E}(2\theta - 2\theta_0; W, \eta, \alpha) \quad (2.55)$$

$$f_{pV^*E}(x; W, \eta, \alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f_{pV}(x-y; W, \eta) \omega_E(y; \alpha) dy \quad (2.56)$$

式 (2.56) の形式の積分は、適切な変数変換を施した後に数値積分を実行すれば効率良く計算できる (Ida & Kimura, 1999)。

実際のピーク形状解析から見積もられた非対称性パラメータ  $\alpha$  の回折角依存性を解析した例を図 2 に示す。式 (2.48) の回折角依存性を仮定してフィッティングをした結果、 $\sec \theta$  項の係数  $\alpha_X$  は誤差の範囲で 0 となった。つまり、ほぼ  $\tan \theta$  に比例する回折角依存性になっている。ブラッグ Bragg の法則

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

から

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta}$$

の関係があり、入射 X 線の分光強度分布の影響が  $2\theta$  を横軸とする粉末回折図形においては  $\tan \theta$  に比例することは容易に導かれる。したがってこの非対称性の大部分が入射 X 線の非対称な分光強度分布によるとみなしても矛盾しない結果となっている。

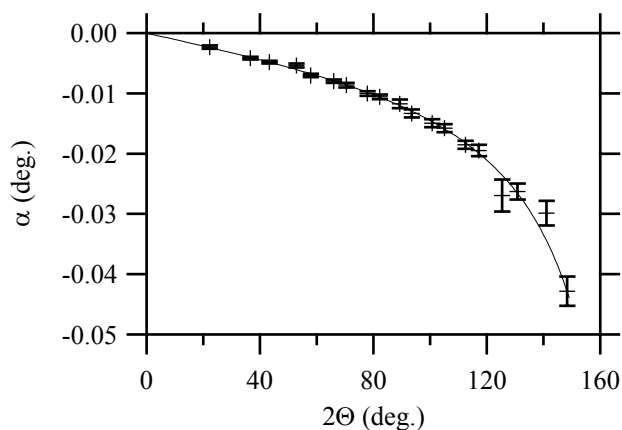


図 2 非対称性パラメータ  $\alpha$  の回折角依存性の測定例。マークは 19 本の回折ピークを個別に形状分析することにより見積もられた実測値、実線は  $\tan \Theta$  に比例する曲線を示す。

## 2. 5 非対称性の除去

前節の方法で経験的に求められた非対称性は 2.2 節と同様の方法に従って、デコンボリューションにより除去することができる。この際に使用すべき関数の形式は 2.4 節で述べた。

しかし、十分な統計精度が得られない場合、このデコンボリューション処理を施した後のデータは統計的な変動による波うちが強調されたものになる。また、ここで用いる指数分布型関数はあくまでも経験的なモデルであり、現実のピーク形状の非対称性を表現するために最適なモデルと仮定できるような理論的な根拠は存在しない。そこで、非対称関数をデコンボリューションにより除去すると同時に、同程度の幅を持った左右対称なピーク形状関数を畳み込んでデータを平滑化する。

たとえば第 2 種変形ベッセル関数  $K_0(x)$  を用いて以下の式で定義される対称関数

$$w_s(\Delta\chi) = \frac{1}{\pi} K_0(\Delta\chi) \quad (2.56)$$

のフーリエ変換は

$$W_s(\xi) = \frac{1}{\sqrt{1+4\pi^2\xi^2}} \quad (2.57)$$

で表され、 $W_s(\xi) = |W_E(\xi)|$  の関係がある。この関数を指

数分布型関数のデコンボリューションの際に同時に畳み込むことにすれば、非対称性のみが除去される一方で、対称な成分の性格には大きな変更が加えられずに済む。

## 2. 6 多連装データの接続

検出器多連装型粉末回折計 MDS で全回折パターンを測定する際には  $2\theta$  で  $5^\circ$  から  $10^\circ$  ていどの範囲を隣り合う検出器で重ねて測定するようにスキャン範囲を設定する。この重ねて測定されたデータを利用して、はじめに線形変換により検出器ごとのピーク位置のシフト

とバックグラウンド、感度の差を補正し、さらに検出器系ごとの装置関数の違いによるわずかなピーク形状の差を修正するためにフーリエ法を利用してデータの変換を行う。

### 2.6.1 ピークシフトの補正

光学系の調整の際には各検出器アームに設置されている結晶アナライザの角度 ( $\Theta_A$ ) も調整されるが、狭い空間の中に設置せざるを得ないアナライザ駆動機構の精度は  $2\Theta$  軸の駆動機構ほど高くない。そこでアナライザ角度を調整した後に、減衰したダイレクトビームに対して  $2\Theta$  スキャンによる強度図形を測定し、ピーク位置から検出器ごとのピークのシフト (補正角) を求める。しかし、この補正を行っても、実際に多連装 (オールアーム) 測定を行った場合に、検出器ごとにピーク位置が補正角からわずかに異なっていることを無視することができないことも多い。ここでは多連装測定の結果を用いてピーク位置のシフトを補正する方法について述べる。

1 番目の検出器で標本点  $\{2\Theta_{10}, \dots, 2\Theta_{1,M-1}\}$  における強度データ、2 番目の検出器では標本点  $\{2\Theta_{20}, \dots, 2\Theta_{2,N-1}\}$  における強度データが記録されており、二つの検出器で共通に測定されている領域は  $2\Theta_{20} < 2\Theta < 2\Theta_{1,M-1}$  であるとする。 $2\Theta$  角度がエンコーダにより測定されている場合に 2 組のデータの標本点位置が一致するとは限らないが、標本点の間を 3 次スプライン補間すれば、測定ステップ  $\Delta 2\Theta$  に対応した等間隔な共通の標本点  $\{x_j\} = \{x_0, \dots, x_{m-1}\}$  が導かれる。具体的には以下の式によって標本点を決定すれば良い。

$$x_j = x_0 + j \times \Delta 2\Theta, \quad (2.58)$$

$$x_0 = \text{ceil}(2\Theta_{20}/\Delta 2\Theta) \times \Delta 2\Theta, \quad (2.59)$$

$$x_{m-1} = \text{floor}(2\Theta_{1,M-1}/\Delta 2\Theta) \times \Delta 2\Theta, \quad (2.60)$$

ここで  $\text{floor}(x)$  は  $x$  を超えない最大の整数を意味する。等間隔標本点の数は

$$m = \text{round}\left(\frac{x_{m-1} - x_0}{\Delta 2\Theta}\right) + 1 \quad (2.61)$$

で与えられる。ここで  $\text{round}(x)$  は  $x$  の小数点以下を四捨五入して整数値に丸めることを意味する。標本点  $\{x_j\}$  が決まったら、2 つの検出器により測定された強度データから、3 次スプライン補間により 2 組の強度データ

$$\{y_{1j}\} = \{y_{10}, \dots, y_{1,m-1}\}$$

$$\{y_{2j}\} = \{y_{20}, \dots, y_{2,m-1}\}$$

をとりなおす。また、それぞれのデータが伴っている誤差  $\{e_{1j}\}, \{e_{2j}\}$  を同様の方法で見積もる。

重なりデータの解析によりピークシフトを求めるには、(i) 相互相関を用いる方法と (ii) 最小二乗法を用いる方法とが考えられる。

(i) 相互相関を用いてピークシフトを求めるためには、相互相関関数  $\text{Corr}(\sigma)$  の値を  $-\tau \leq \sigma \leq \tau$  の範囲で極大にする  $\sigma$  の値を求めれば良い。ここで  $\tau$  はシフトの許容

範囲 tolerance を表し、回折計が正しく調整されていれば  $0.1^\circ$  程度以内の大きさと考えて良い。

離散形式では、 $\Delta j = \text{ceil}(\tau/\Delta 2\Theta)$  として、 $-\tau < \sigma_j < \tau$  に対応する相互相関

$$(\text{Corr})_j = \sum_{k=\Delta j}^{n-1-\Delta j} y_{1k} y_{2k+j} \quad [j = -\Delta j, \odot, \Delta j] \quad (2.62)$$

を  $\sigma_j = j \times \Delta 2\Theta$  に対してプロットする。相互相関の誤差は近似的に

$$(\Delta \text{Corr})_j = \left[ \sum_{k=\Delta j}^{n-1-\Delta j} (e_{1k}^2 y_{2k+j}^2 + y_{1k}^2 e_{2k+j}^2) \right]^{1/2} \quad (2.63)$$

と与えられる。

相互相関曲線に対して、たとえばローレンツ型関数を用いたカーブフィッティングを行って、最大となる位置を求めればシフト量が決定される。カーブフィッティングを利用することにより、測定ステップ  $\Delta 2\Theta$  よりも細かい精度でシフト量を求めることが可能である。

一方、最小二乗法によりピークシフトを求めるためには、離散的な  $\{\sigma_j\}$  のそれぞれの値に対して以下の残差二乗和

$$(\text{SQ})_j = \sum_{k=\Delta j}^{n-1-\Delta j} \frac{(y_{1k} - a - b y_{2k+j})^2}{e_{1k}^2 + e_{2k+j}^2} \quad (2.64)$$

を最小化する。最小化後の残差二乗和を  $\{\sigma_j\}$  に対してプロットしてカーブフィッティングにより最小となる位置を求めれば、相互相関を用いた方法と同様に、 $\{\sigma_j\}$  の間隔より細かい精度でシフト量を決められる。

以上の表現において、いずれの方法についても求められる  $\sigma$  の値は 2 番目の検出器で測定されたデータを 1 番目のデータに合わせて修正するために加えるべきシフトの量に対応するものである。

2 番目の検出器で測定された強度データ全体にわたってピークシフトを補正するためには、以下の手順を用いればよい。標本点  $\{2\Theta_{20}, \dots, 2\Theta_{2,N-1}\}$  における強度データを 3 次スプライン関数により補間し、補正值  $\sigma$  の分だけずらした等間隔標本点  $\{x_0 - \sigma, \dots, x_{n-1} - \sigma\}$  での強度を求め、 $\{y_0, \dots, y_{n-1}\}$  とする。ここでの等間隔標本点の定め方は式 (2.58), (2.59), (2.60) と同様であり、範囲のみを広げたものになる。具体的な形式を以下に示す。

$$x_j = x_0 + j \times \Delta 2\Theta, \quad (2.65)$$

$$x_0 = \text{ceil}\left(\frac{2\Theta_{20} + \sigma}{\Delta 2\Theta}\right) \times \Delta 2\Theta, \quad (2.66)$$

$$x_{n-1} = \text{floor}\left(\frac{2\Theta_{2,N-1} + \sigma}{\Delta 2\Theta}\right) \times \Delta 2\Theta, \quad (2.67)$$

補間により求められる標本点  $\{x_0 - \sigma, \dots, x_{n-1} - \sigma\}$  での強度データを、標本点  $\{x_0, \dots, x_{n-1}\}$  に対する強度データと読み換えれば、「横軸をずらした等間隔データ」が得られる。なお、このシフト処理後のデータの個数は

$$n = \text{round}\left(\frac{x_{n-1} - x_0}{\Delta 2\Theta}\right) + 1 \quad (2.68)$$

となる。

## 2.6.2 検出器感度とバックグラウンドの補正

前節で示したように、ピークシフトの補正をコンピュータを用いた自動計算で実現するためにはやや複雑な処理が必要とされる。一方で、ピークシフトを補正した後では、検出器ごとの感度とバックグラウンドの違いは直線回帰により容易に修正できる。2つの検出器で重ねて測定された回折角領域において No. 1 検出器で測定された強度データが  $\{y_{10}, \dots, y_{1,n-1}\}$ , No. 2 検出器で測定された強度データが  $\{y_{20}, \dots, y_{2,n-1}\}$  であるとする、もつとも単純な線形モデルでは

$$y_{1j} = a + b y_{2j} \quad (2.69)$$

と表される。ここで  $b$  は「二つの検出器の感度の比」に対応し、 $a$  は「バックグラウンドの違いのうちで感度に比例しない部分の大きさ」を表す。

## 2.6.3 フーリエ法による装置関数補正

二つの検出器の装置関数がそれぞれ  $w_1(x)$ ,  $w_2(x)$  であるとする。また、装置の影響を受ける前の本来の強度データが  $y = f(x)$  と表されるとする。

たたみこみの関係は以下の式で表される。

$$g_1(x) = f(x) * w_1(x) \quad [x_{1L} \leq x \leq x_{1H}]$$

$$g_2(x) = f(x) * w_2(x) \quad [x_{2L} \leq x \leq x_{2H}]$$

ここで  $f(x) * w(x)$  は関数  $f(x)$  と  $w(x)$  のたたみこみを意味するものとし、以下の式で定義される。

$$f(x) * w(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)w(y)dy$$

2 番目の検出器で測定したデータから装置関数  $w_2(x)$  の影響をデコンボリューションにより除去した後、装置関数  $w_1(x)$  を畳み込む処理を施せば、「仮想的に 1 番目の検出器で測定した場合の回折強度曲線」が得られるはずである。

装置関数  $w_1(x)$ ,  $w_2(x)$  の厳密な形がわからなくても、ストークスの方法 (Stokes, 1948) と同様の方法によりデコンボリューション/コンボリューション処理を実行することができる。もちろん重ねて測定した領域  $x_{2L} \leq x \leq x_{1H}$  の幅が装置関数の幅に比べて十分に広い必要がある。

このデコンボリューション処理とコンボリューション処理を合わせた処理を、仮想的に「修正関数  $g_{1/2}(x)$  の畳み込み」と同等とみなすことができる。

この修正関数  $g_{1/2}(x)$  は「2つの検出器で測定されたデータのフーリエ変換」の比の逆フーリエ変換として定義され、以下の一連の式で表現される。

$$g_{1/2}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{1/2}(\xi) \exp(-2\pi i \xi x) d\xi \quad (2.70)$$

$$G_{1/2}(\xi) = \frac{G_1(\xi)}{G_2(\xi)} \quad (2.71)$$



$$G_1(\xi) = \int_{x_{2L}}^{x_{1U}} g_1(x) \exp(2\pi i \xi x) dx \quad (2.72)$$

$$G_2(\xi) = \int_{x_{2L}}^{x_{1U}} g_2(x) \exp(2\pi i \xi x) dx \quad (2.73)$$

修正関数  $g_{1/2}(x)$  は重ねて測定された領域のデータのみから見積もられるので、離散フーリエ変換を用いた場合には、その間隔が2番目の検出器で測定した全データのフーリエ変換の間隔よりも広くなる（元のデータの間隔は等しいので、フーリエ変換の範囲は等しい）。

FFT を利用するためには、重ねて測定された領域の強度データ  $\{y_j\} [j=0, \dots, n-1]$  の標本数  $n$  と等しいかそれ以上の数で、2 のべき乗で表されるような整数のうちで最小の値、つまり  $n' = 2^{\text{ceil}(\log_2 n)}$  と表されるような整数  $n'$  を求め、配列  $\{y_j\}$  の次元を  $n'$  次元に拡張する。拡張された配列要素にはゼロ詰めをする。つまり、 $y_{1n} = \dots = y_{1, n'-1} = 0, y_{2n} = \dots = y_{2, n'-1} = 0$  とする。

離散フーリエ変換の形式では修正関数  $\{G_{1/2,k}\}$  は

$$G_{1/2,k} = \frac{Y_{1k}}{Y_{2k}}, \quad \left[ k = -\frac{n'}{2}, \textcircled{\ominus}, \frac{n'}{2} \right] \quad (2.74)$$

$$Y_{1k} = \sum_{j=0}^{n'-1} y_{1j} \exp\left(\frac{2\pi i k j}{n'}\right) \quad (2.75)$$

$$Y_{2k} = \sum_{j=0}^{n'-1} y_{2j} \exp\left(\frac{2\pi i k j}{n'}\right) \quad (2.76)$$

と表される。配列  $\{Y_{1k}\}, \{Y_{2k}\}, \{G_{1/2,k}\}$  はいずれも複素数配列であるが、実数部が偶関数で虚数部が奇関数になるので、Wavemetrics Igor Pro における FFT 計算ライブラリでは  $k \geq 0$  の添字 ( $k = 0, \dots, n'/2$ ) のみを含む ( $n'/2 + 1$ ) 次元の複素数配列として扱われる。また、添字 0 と添字  $n'/2$  の配列要素はいずれも実数（虚数部がゼロ）になるので、“Numerical Recipes” (Press et al., 1986) のライブラリのように、占有するメモリを節約するためにこれらをまとめて ( $n'/2$ ) 次元の複素数配列あるいは全体を  $n'$  次元の実数配列として扱う場合もあるので注意が必要である。

変数  $\xi$  に関する離散表現  $\{\xi_k\}$  と添字  $k$  との間には

$$\xi_k = \frac{k}{n'(\Delta x)} \quad \left[ k = -\frac{n'}{2}, \textcircled{\ominus}, \frac{n'}{2} \right] \quad (2.77)$$

の関係がある。

No. 2 検出器で測定された全データ  $\{y_{2j}\}, (j=0, \dots, N-1)$  に対しても同様に、2 のべき乗で表される整数のうちで  $N$  以上の最小の数  $N' = 2^{\text{ceil}(\log_2 N)}$  を求め、配列  $\{y_{2j}\}$  を  $N'$  次元に拡張し、拡張された配列要素にはゼロ詰めをする。このデータに修正関数を畳み込むには、修正関数のフーリエ変換についての離散表現  $\{G_{1/2,k}\} [k' = -N'/2, \dots, N'/2]$  が必要になる。

原理的には、修正関数のフーリエ変換は「重なり領域」の強度データのフーリエ変換の比に等しくなるはずであり、単純に考えれば実験的に得られたデータのフーリエ

変換の比を内挿して求めればよいはずである。

しかし、実験データのフーリエ変換は、原点から離れるほど統計的な変動の影響を強く受けるものになり、実験値のフーリエ変換の比をそのまま使うと処理後のデータは2つの測定の誤差の影響が重畳されたものになってしまう。図3に実験値のフーリエ変換の比の実測例を示す。原点付近ではこの比は1に近いが、原点から離れると統計的な誤差の影響を受けて1からずれた値になることがわかる。

装置関数の主要な性格は、フーリエ変換においては原点付近の挙動でほぼ決まるので、誤差の重畳を避けるためには、単純に内挿を行うだけではなく、同時に平滑化処理をほどこせば良いと考えられる。

#### 2.6.4 フーリエ修正関数のモデル化

実験的に求められたフーリエ比データ  $\{G_{1/2,k}\}$  から平滑化されたフーリエ修正関数モデル  $G_{1/2}(\xi)$  を導くために、 $\xi$  の多項式をあてはめることについて検討した。この際に、適切な重みをつければ統計誤差の影響が著しく軽減されることを見出した (Ida & Hibino, 2005)。

実験的なフーリエ比の分散は以下の式で表現される。ここで記号  $\langle X \rangle$  は  $X$  の平均を意味する。

$$\sigma_k^2 \equiv \left\langle \left( G_{1/2,k} - \langle G_{1/2,k} \rangle \right)^2 \right\rangle$$

フーリエ変換の分散行列の非対角項を無視すれば以下の近似形式が得られる。

$$\sigma_k^2 \sim \frac{1}{|G_{2k}|^2} \left( \sum_{j=0}^{n-1} e_{1j}^2 + \frac{|G_{1k}|^2}{|G_{2k}|^2} \sum_{j=0}^{n-1} e_{2j}^2 \right)$$

この分散の逆数をフィッティングの重みとして用いることにより、原点近くでの挙動を良く再現する近似曲線が得られる (図3)。この多項式フィッティングにおいて、

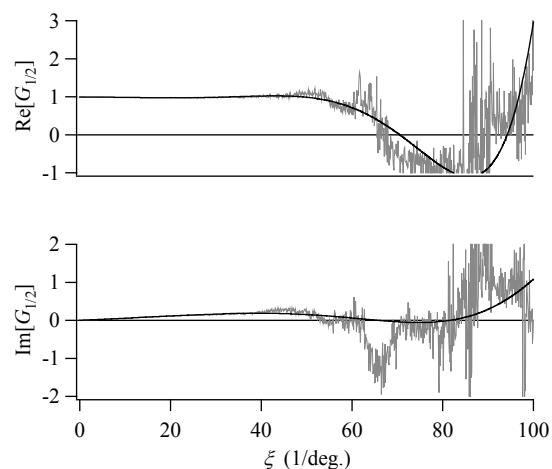


図3 No. 1 検出器と No.2 検出器で重ねて測定されたデータのフーリエ変換の比 (上: 実数部, 下: 虚数部)。灰色線と黒線はそれぞれ実測曲線と多項式フィッティングの結果を示す。

表 1 ZnO の構造パラメータ。KEK-PF BL4B2 高分解能検出器多連装型回折計で測定されたデータから見積もられた値と、過去の報告による値とを比較する。

Specimen	This work		Abrahams & Bernstein (1969)	Albertsson & Abrahams (1989)	
	Powder (capillary)	Powder (flat-specimen)	Single crystal	Single crystal	
Source	Synchrotron X-ray		MoK $\alpha$	Neutron	CuK $\alpha$
Wavelength (Å)	1.306581(19)	1.306143(7)	0.70926	0.833	1.540598
No. of reflections	42 / 45	42 / 45	141 / 374	301 / 394	
<i>a</i> (Å)	3.25005(5)	3.249957(19)	3.249871(6)	3.24992(5)	
<i>c</i> (Å)	5.20695(8)	5.20669(3)	5.206625(2)	5.20658(8)	
<i>z</i> (O)	0.3851(7)	0.3847(14)	0.3825(14)	0.3819(1)	
<i>U</i> (Zn)			0.0080(3)		
<i>U</i> (O)			0.0086(9)		
<i>U</i> <sub>11</sub> (Zn)	0.0052(2)	0.0071(4)		0.0073(4)	
<i>U</i> <sub>33</sub> (Zn)	0.0054(3)	0.0070(7)		0.0094(4)	
<i>U</i> <sub>11</sub> (O)	0.0051(9)	0.0063(16)		0.0056(4)	
<i>U</i> <sub>33</sub> (O)	0.0059(16)	0.0081(30)		0.0064(4)	
<i>R</i> (%)	0.60	1.45	3.78	2.31	
<i>R</i> <sub>w</sub> (%)	1.01	2.08	5.12	3.67	

実数部は 10 次の偶関数, 虚数部は 9 次の奇関数を用いている。

### 3. 解析例

#### 3. 1 実験

格子定数標準 Si 粉末試料 (NIST SRM640b) と強度標準 ZnO 粉末試料 (NIST SRM674) の測定を行い, ZnO 試料について回折強度データを抽出し, 構造パラメータを最適化する計算を行った。粉末回折データは KEK-PF BL4B<sub>2</sub> MDS (Toraya *et al.*, 1996) を用いて収集した。キャピラリー試料を用いた透過法による測定と, 平板試料ホルダに充填された粉末の非対称反射法による測定を行い, 結果を比較した。

#### 3. 2 透過法測定

分光強度分布評価用試料として標準 Si 粉末の 6.1 mg を直径 0.5 mmφ のガラスキャピラリーに充填した。充填部の長さの実測値 30.6 mm から粉末の平均密度は 1.01 g cm<sup>-3</sup>, 充填率 44 % と見積もられた。Si 111-533 反射の 11 本の回折強度曲線から軸発散収差を除去し, 非対称プロファイルモデルのフィッティングから見積もられた非対称性パラメータ  $\alpha$  に対して  $\alpha = \alpha_Y \tan \theta$  の回折角依存性を仮定すると,  $\alpha_Y = -0.0168(9)^\circ$  と見積もられた。この非対称性は入射 X 線の分光強度分布によるものとみなすことができる。この非対称性をデコンボリューション法により除去し, 左右対称な擬 Voigt 関数を用

いたフィッティングにより各回折ピーク位置を求めた。ピークシフトのモデルとして

$$2\Theta_{\text{obs}} = 2\Theta_{\text{calc}} + \Delta 2\Theta_0 + \Delta 2\Theta_1 \cos(2\Theta_{\text{calc}} - 2\Theta_2)$$

の形式を用いてフィッティングを行った。この結果, ピーク波長  $\lambda = 1.306581(19)$  Å, 零調整誤差  $\Delta 2\Theta_0 = 0.0086(18)^\circ$ , 偏心誤差振幅  $\Delta 2\Theta_1 = 0.0118(6)^\circ$ , 偏心誤差最大位置  $2\Theta_2 = 114(7)^\circ$  と見積もられた。ただし, ここで標準 Si 試料 NIST SRM640b の格子定数保証値 5.430940 Åを用いている。

強度標準 ZnO 粉末の 4.0 mg を直径 0.5 mmφ のキャピラリーに充填したものを試験試料とした。充填部の長さ 31.7 mm から粉末の平均密度は 0.64 g cm<sup>-3</sup>, 充填率 12 % と見積もられた。これから試料の線吸収係数  $\mu$  と試料半径 *R* の積の値は  $\mu R = 0.436$  と見積もられた。ZnO 粉末の回折強度を 6 つの検出器により測定した。測定  $2\Theta$  ステップは 0.005° とし, 各ステップあたりの計数時間は 3 s とした。回折強度測定の間, キャピラリーは毎秒 1 回転の速さで回転させた。

各検出器からの区分的な強度データを接続して得られる全回折パターンから, デコンボリューション法により軸発散収差と分光強度分布に由来するピーク形状の非対称性を除去した。ピーク形状を対称化したデータを用いて構造の精密化を行った。

ウルツァイト Wulzite 構造を持つ ZnO について, 回折ピークが測定可能な範囲にある 100-216 反射のうち, 回折ピークを観測できなかった 301, 303, 305 反射の 3 本を除く 42 本の回折ピークの積分強度を求めた。積分

強度評価のためには、Voigt 関数を用いた個別プロファイルフィッティング法を用いた。

円柱型試料に関する吸収補正を施して、最小二乗法により構造パラメータを精密化した。この結果を表 1 に示す。最適化された構造パラメータは単結晶法により精密化された値に近く、信頼度因子は  $R = 0.60\%$ 、 $R_w = 1.01\%$  と極めて小さい値になった。原子変位パラメータは等方的で Zn と O 原子に共通と仮定しても矛盾しない結果になっており、この点でもっともらしい結果となっている。

フーリエ法によるデータの接続と、デコンボリューションによるピーク形状の対称化を施すことによって、容易に正しい回折強度を見積もることができることを支持する結果となった。

最適化された O 原子の位置と非等方性原子変位パラメータは、既往の報告とやや食い違う結果となっているが、測定に用いている試料が同一ではないので、このずれは試料に由来するものである可能性がある。

### 3. 3 反射法測定

Si 標準粉末と ZnO 試料はいずれも直径 30 mmφ の平板試料ホルダに充填した。粉末回折測定の間、試料は面法線方向を軸として毎秒 2 回転の速さで回転させた。入射視斜角は  $8^\circ$  とし、入射ビームは幅 10 mm、高さ 1 mm に制限した。

Si の 11 本の反射 (111, 220, 311, 400, 422, 440, 533, 711/551, 642, 731/553, 800 反射) の回折ピーク形状分析から、 $\alpha_Y = -0.018(10)^\circ$ 、 $\lambda = 1.306143(7)\text{Å}$ 、零調整誤差  $\Delta 2\theta_0 = 0.0060(12)^\circ$ 、偏心誤差振幅  $\Delta 2\theta_1 = 0.0120(5)^\circ$ 、偏心誤差最大位置  $2\theta_2 = 106(5)^\circ$  と見積もられた。

ZnO 粉末の回折強度は多連装検出器を用いて測定した。測定  $2\theta$  ステップは  $0.005^\circ$  とし、各ステップあたりの計数時間は 4 s とした。

測定結果を 3. 2 節とまったく同様の方法で解析した。ただし、ここでは非対称反射の強度補正を施した。最小二乗法により精密化された構造パラメータを表 1 に示す。信頼度因子は  $R = 1.45\%$ 、 $R_w = 2.08\%$  となった。

反射法により測定されたデータの解析により得られた構造パラメータは概ね透過法の結果と一致するが、原子変位パラメータには誤差の範囲を超えたずれが認められる。このことは、数え落とし補正や吸収補正などが現状では不完全であることを示唆しており、今後の課題として検討すべきであると思われる。

## 4. おわりに

つくば高エネルギー加速器研究機構軌道放射光科学研究施設 KEK-PF の粉末回折ビームライン BL4B<sub>2</sub> に設置されている検出器多連装型の高分解能粉末回折計 MDS を用いて収集された区分的な回折強度データから、滑らかに接続された 1 本の回折強度データを得る方法、さらに軸発散収差と入射ビームの分光特性に由来するピーク形状の非対称性を除去する方法を開発し、その妥当性を実験的に検証した。一連の処理はコンピュータを用いて自動的に遂行することができる。

ピーク形状を対称化することは、積分強度の抽出、回折ピーク位置の評価、ピーク形状の詳細な解析のいずれの目的に対しても有効である。この方法が確立されることによって、検出器多連装型高分解能軌道放射光粉末回折計の本来の性能を引き出すことが初めて可能になったと言えるだろう。

## 参考文献

- Albertsson, J. & Abrahams, S. C. (1989). *Acta Cryst.* **B45**, 34-40.
- Abrahams, S. C. & Bernstein, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1233-1236.
- Ida, T. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 795-803.
- Ida, T., Ando, M. & Toraya, H. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 1311-1316.
- Ida, T. & Hibino, H. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 90-100.
- Ida, T., Hibino, H. & Toraya, H. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 181-187.
- Ida, T. & Iwata, Y. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 426-432.
- Ida, T. & Kimura, K. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 982-991.
- Ida, T. & Toraya, H. (2002). *J. Appl. Cryst.* **35**, 58-68.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. & Vetterling, W. T. (1986). *Numerical Recipes*. Cambridge University Press.
- Stokes, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc.* **61**, 382-391.
- Toraya, H., Hibino, H., & Ohsumi, K. (1996). *J. Synchrotron Rad.* **3**, 75-83.
- Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). *Acta Metall.* **1**, 22-31.