検出システムの数え落しの影響を受けた観測強度データの統計的な性質

井田 隆・大矢哲久・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

Statistical Properties of Measured Intensity Affected by Counting Losses of Detection Systems

Takashi Ida, Akihisa Oya and Hisashi Hibino

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
Asahigaoka 10-6-29, Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN

Statistical variance of x-ray intensity affected by counting loss of detection systems has been experimentally evaluated by a repeated Chipman's foil method for a laboratory powder x-ray diffractometer and a high-resolution synchrotron powder diffractometer. The effects of counting loss were modeled by an intermediately extended dead-time model. It has been found that the statistical variance is satisfactorily reproduced applying the parameters evaluated by least-squares analyses on the data measured by a single-shot Chipman's method. It means that the statistical errors attached to the observed intensity data can appropriately be predicted from the results of a rapid calibration measurement.

1．はじめに

計数法による強度測定における検出器の数え落としの影響に関する代表的なモデルとして，非拡張死時間モデルと拡張死時間モデルとがあげられる (Quintana, 1991)。いずれのモデルにおいても，イベントが発生すると死時間 τ を引き起こし，死時間の間に発生した次のイベントはカウントされない。非拡張死時間モデルでは死時間の間に発生されたイベントは数え落とされるだけであるが，拡張死時間モデルでは死時間の間に発生したイベントがその発生時刻を起点として死時間を延長するという違いがある。この 2 つのモデルについては既に統計的な性質が理論的に詳しく調べられており，単位時間あたりのイベント発生率が r であるようなポアソン統計に従うランダムなイベント列が，非拡張死時間モデルの影響を受けて数え落とされる場合には，一定時間 T の間にカウントされるイベント数の期待値が

$$m_{\mathrm{non}} \sim \frac{rT}{1+r\tau} \tag{1}$$

分散が

$$\sigma_{\mathrm{non}}^2 \sim \frac{m_{\mathrm{non}}}{\left(1+\mathrm{t}\tau\right)^2} \tag{2}$$

と近似され (Müller, 1973)，拡張死時間モデルの場合にはイベント数の期待値が

$$m_{\mathrm{ext}} \sim rT\exp\left(-r\tau\right) \tag{3}$$

分散が

$$\sigma_{\mathrm{ext}}^2 \sim m_{\mathrm{ext}}\left[1-2r\tau\exp\left(-r\tau\right)\right] \tag{4}$$

と近似されることが知られている (Laundy & Collins, 2003)。最近，これらの近似式が広い範囲で適用できることもモンテカルロシミュレーションにより確認されている (Ida, 2007)。

しかし，現実の検出システムの数え落とし特性は，これらの伝統的なモデルの中間的な挙動を示すことが一般的である。筆者は現実の検出システムの数え落とし特性を再現するための経験的なモデルとして中間拡張死時間モデルを提案し，通常の校正実験では誤差の範囲で数え落とし特性を再現できることを示した (Ida & Iwata, 2005)。しかし，このモデルで数え落としの影響を受けた実測カウント数の期待値だけでなく，統計的なばらつきも予測できるかは不明であった。そこで，本研究では繰り返し測定により数え落としの影響を受けた実測のカウント数の統計的なばらつきを実験的に評価し，中間拡張死時間モデルに基づいたモデル化が可能であるかについてさらに検討した。

２．理論

中間拡張死時間モデルは，非拡張死時間モデルにより数え落とされたイベント列がさらに拡張死時間モデルにより数え落とされる形式を持ち，カウント数の期待値が以下の式で表される。

$$m_{\mathrm{int}} = \frac{rT}{1+r\tau_1}\exp\left(\frac{r\tau_2}{1+r\tau_1}\right) \tag{5}$$

ここで τ_1，τ_2 はそれぞれ非拡張および拡張死時間モデルにおける死時間に対応する。さらに，全体の平均的な死時間を τ，死時間の拡張度を ρ として，

$$\tau_2 = \sqrt{\rho}\tau \tag{6}$$

$$\tau_1 = \tau - \tau_2 \tag{7}$$

とすれば，$\rho=0$, 1 のとき非拡張および拡張死時間モデルと厳密に一致し，$0<\rho<1$ の領域では連続的に中間的な挙動をモデル化することができる。

ここで，非拡張死時間モデルに従って数え落とされたイベントは，単純にはポアソン分布に従わないことに注意すべきである。式 (5) の表現は，非拡張死時間モデルで数え落とされたイベント列が，仮想的にポアソン分布に従うことを暗黙のうちに仮定していると見ることができる。このことを前提とすれば，式 (5) で表現されるカウント数の期待値は，以下の式で表されるような統計的なばらつきをともなうと仮定できる。

$$\sigma_{\mathrm{int}}^2 = g(r,T;\tau,\rho) = m_{\mathrm{int}}\left[1-2r\tau_2\exp(-r\tau_2)\right] \tag{8}$$

なお，式 (5)-(7) で表される関数は，以下の関数：

$$f(r,T;\tau,\rho) = \frac{T}{t_2}\left[\exp\left(-\frac{rt_2}{1+rt_1}\right)-\exp\left(-\frac{2rt_2}{1+rt_1}\right)\right] \tag{9}$$

$$t_2 = \sqrt{\frac{6\rho}{13}}\tau \tag{10}$$

$$t_1 = \tau - \frac{3t_2}{2} \tag{11}$$

により高精度に近似され，式 (9) の逆関数の形式は

$$f(m,T;\tau,\rho) = -\left[t_2\left(\ln\frac{1-\sqrt{1-4mt_2/T}}{2}\right)^{-1}+t_1\right]^{-1} \tag{12}$$

により与えられる (Ida & Iwata, 2005)。この関係は後述する Chipman の箔挿入法 (Chipman, 1969) により数え落とし特性を評価するために特に有効である。

３．実験

検出システムの数え落とし特性の評価を，Chipman の箔挿入法により行った。この方法では，段階的に X 線の強度を変化させ，各ステップで Al 箔を挿入したときと Al 箔を挿入しないときの強度を比較する。計数値の統計的なばらつきと X 線強度の時間的な変動の寄与を分離するために，Al 箔を挿入して計数測定を 100 回行った後に Al 箔を撤去して計数測定を 100 回行う測定を 1 セットとし，各 X 線強度ステップにおいて，実験室型回折計では 10 セット，軌道放射光粉末回折計では 5 セットの測定を繰り返した。

3-1　実験室型粉末 X 線回折計

この研究で用いた実験室型粉末 X 線回折計 (Rigaku RAD2C) では，X 線源として CuKα 封入管が用いられ，循環型冷却送水装置により X 線管が冷却される。X 線管は電圧 40 kV, 電流 30 mA で使用した。回折計のゴニオメータ半径は 185 mm であり，検出器の手前には湾曲グラファイトモノクロメータが備えられている。分散／散乱スリットとして 1/2°，受光スリットとして 0.3 mm 幅のものを用いた。受光スリットの下流側に固定減衰器として 20 μm 厚の Al 箔を 4 枚挿入した。検出器の手前には 0.6 mm 幅のモノクロ受光スリットを挿入した。シンチレーションカウンタ内の光電増倍管に加える電圧は 870 V とし，パルス高分析器によりピークパルス高に対して相対高さ 26 % から 140 % の範囲のパルスを検出する条件で測定を行った。

試料位置には数え落とし補正用の quartz (SiO_2) 結晶を設置し，003 反射ピーク付近を細かく 2Θ／Θ ステップスキャンすることにより，段階的に回折光強度を変化させた。可動減衰器としては，20 μm 厚の Al 箔を 9 枚重ねたものを用いた。試料の上流側に可動減衰器を挿入および撤去して測定を行うことを繰り返した。

3-2　軌道放射光粉末回折計

つくばフォトンファクトリー粉末回折ビームライン BL-4B2 に設置されている検出器多連装型高分解能軌道放射光粉末回折計 (Toraya *et al.*, 1996) を用いた実験を行った。この回折計には，シンチレーションカウンタを検出器として用いる 6 系統の検出系が備えられているが，このうち最も低角側の角度領域を分担する No.1 検出器の数え落とし特性について調べた。Si 標準粉末 (NIST SRM640c) を用いて校正された入射光の波長は 1.208 Å であった。入射スリット幅 2.5 mm, 高さ 0.05 mm とし，10 μm 厚の Mo 箔を固定減衰器として用いて，検出器にダイレクトビームを導入した。シンチレーションカウンタ内の光電増倍管に加える電圧は 805 V とし，パルス高分析により相対高さ 50 % から 150 % の範囲のパルスを

検出する条件で測定を行った。試料位置に 0.05 mm 幅のスリットを設置し，Θ 軸の回転により検出器が受けるビームの強度を段階的に変化させた。可動減衰器は BL-4B2 ビームラインの出射ポートの直下に取り付けた。

４．結果と考察

4-1　実験室型粉末回折計

繰り返し箔挿入法により測定した実験室粉末回折計の強度データの測定例を Fig. 1 に示す。ここで観測されたカウント数には約 400 s を周期とした時間変化があらわれているが，各測定セグメントに対して線形フィッティングを施すことにより得られる残差は概ね統計的なばらつきとみなせるものとなった。周期的な強度の時間変化は実験室の空調機あるいは循環型冷却水送水装置の周期的な動作の影響による可能性がある。

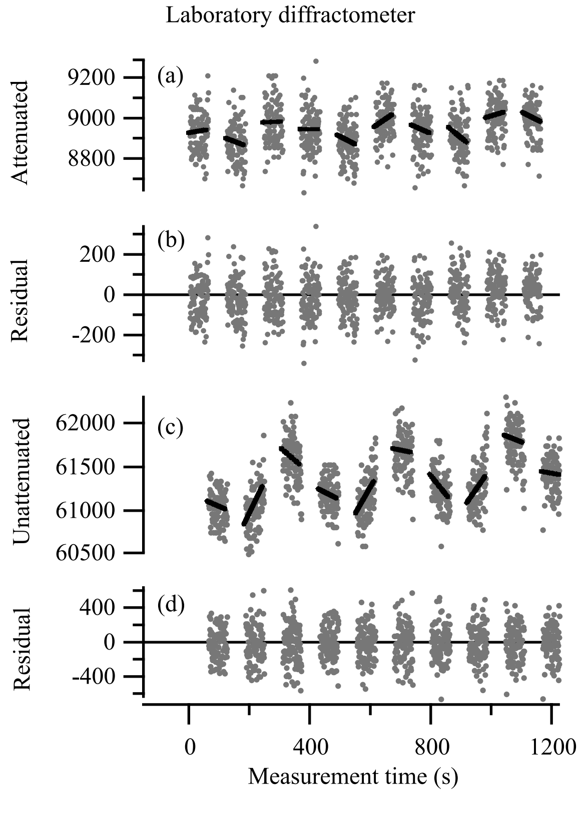

Fig. 1. Example of repeated measurement by Chipman's foil method for a laboratory x-ray diffractometer (Rigaku, RAD-2C); (a) attenuated intensity (grey circles) and results of segmented linear fitting (solid lines), (b) residuals of the segmented linear fitting for the attenuated intensity, (c) unattenuated intensity (grey circles) and results of segmented linear fitting (solid lines), and (d) residuals of the segmented linear fitting for the unattenuated intensity.

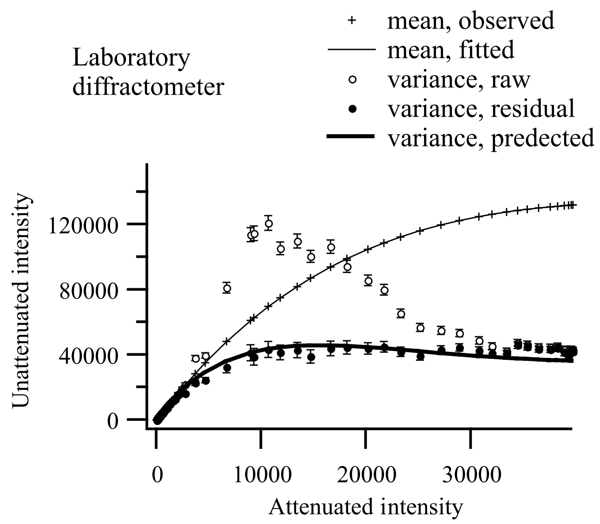

Fig. 2. Mean and variance of the unattenuated intensity versus mean attenuated intensity measured with a laboratory diffractometer. The variance of the observed unattenuated intensity is plotted as open circles and the variance of the residuals from segmented linear fitting are plotted as solid circles.

可動減衰器を挿入しないときの強度の平均 m_{high} および分散 σ^2_{high} を，減衰器を挿入したときの強度の平均 m_{low} に対してプロットした曲線を Fig. 2 に示す。このプロットを作成するためには約 17 hr の測定時間が必要であった。分散に関するエラーバーの長さ ε は，強度データ y に対して以下の式：

$$\varepsilon^2 = \frac{1}{N-P}\left\langle \left[\left(y - \langle y \rangle \right)^2 - \left\langle \left(y - \langle y \rangle \right)^2 \right\rangle \right]^2 \right\rangle \quad (13)$$

により見積もった。ここで N はデータ数，P は区分線形フィッティングの総パラメータ数で，$\langle y \rangle$ は y の平均を表す。

可動減衰器の透過率を a とすれば，観測強度の平均値の間の関係は以下の式

$$m_{\mathrm{high}} = f\left(\frac{1}{a} f^{-1}\left(m_{\mathrm{low}}, T; \tau, \rho \right), T; \tau, \rho \right) \quad (14)$$

でモデル化されると考えられる。この関数を非線形最小二乗フィッティングによりあてはめた曲線は Fig. 2 に示すように Chipman 法による観測強度の間の関係を良く再現した。フィッティングにより最適化されたパラメータの値は，$a = 0.1169$，$\tau = 1.66\,\mu\mathrm{s}$，$\rho = 0.69$ であった。

ここで最適化されたパラメータを式 (8) に代入して計算される曲線は，Fig. 2 に示されるように，概ね実測の統計誤差を再現することがわかった。

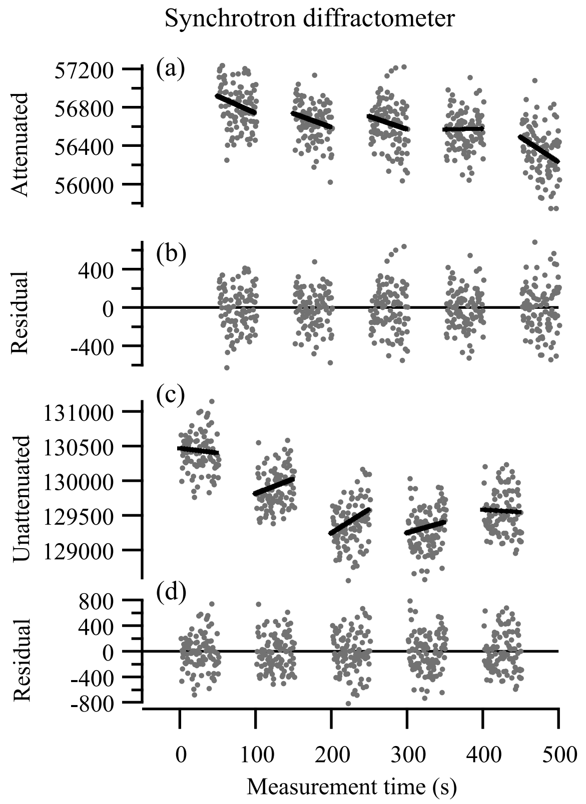

Fig. 3. Example of repeated measurement by Chipman's foil method for a synchrotron powder diffractometer (KEK-PF BL-4B2 MDS); see the caption of Fig. 1 for definitions.

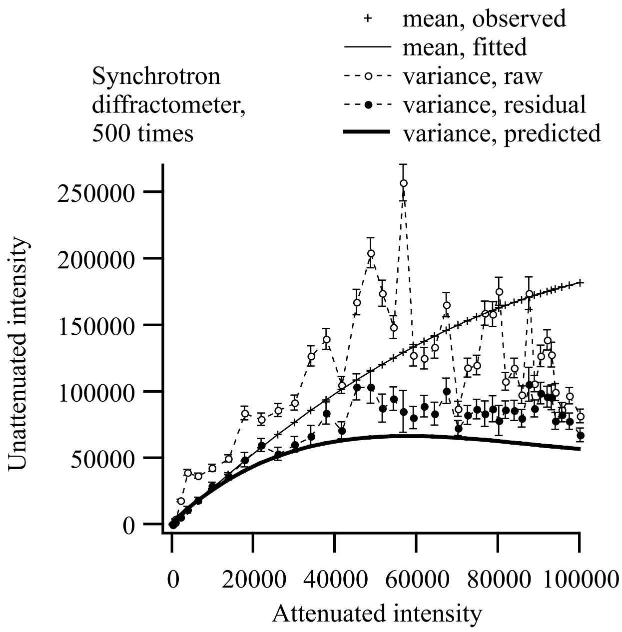

Fig. 4. Mean and variance of the unattenuated intensity versus mean attenuated intensity measured with a synchrotron diffractometer. See the caption of Fig. 2 for definitions.

4-2　軌道放射光粉末回折計

繰り返し箔挿入法により測定した軌道放射光粉末回折計 (KEK-PF BL-4B2 MDS) の強度データの測定例を Fig. 3に示す。ここで観測されたカウント数には約200 s を周期とした周期的な変動とさらに長周期あるいは連続的な変動も現れている。ここでも各測定セグメントに対して線形フィッティングを施した残差は概ね統計的なばらつきに対応するものと考えられるが，実験室粉末回折計のデータと比較すると，系統的な強度変化の影響が一部残っている可能性がある。

実験室粉末回折計の場合と同様に，可動減衰器を挿入しないときの強度の平均 m_{high} および分散 σ^2_{high} を，減衰器を挿入したときの強度の平均 m_{low} に対してプロットしたものと，平均強度に関するフィッティング曲線，フィッティングから予想される分散の計算曲線を Fig.4 に示す。このプロットを作成するための測定には約 9 hr の測定時間が必要であった。

平均強度の間の関係に対するフィッティングにより最適化されたパラメータの値は，$a = 0.3445$，$\tau = 0.98\,\mu\mathrm{s}$，$\rho = 0.93$ であった。予想された分散の曲線に比べて，実験データから見積もられた統計的な分散は常に少し大きい値をとる傾向がみられるが，計算曲線が強度データの統計的なばらつきを再現しているとしても矛盾しないと考えられる。

4-3　数え落とし特性評価の手順の検討

軌道放射光回折計では使用する波長を変更すると検出システムの数え落とし特性が変化するために，原則的に波長を変更するたびに数え落とし特性を評価しなおすべきである。しかし，軌道放射光のビームタイムは貴重なので，短時間に数え落とし特性評価のための測定を完了する必要がある。ここでは，Chipman の箔挿入法による測定を，各強度ステップごとに 1 組だけ行う操作について検討する。今回測定した 500 組のデータから 1 組のデータを選び出して以下の手順により数え落とし特性の評価を試みた。

(i) 非減衰時の観測強度の平方根 $y^{1/2}_{\mathrm{high}}$ を誤差 Δy とみなして強度曲線のあてはめを行った。この結果，最適化されたパラメータとして，$a = 0.3417(9)$，$\tau = 1.008(9)$ μs，$\rho = 0.85(3)$ を得た。

(ii) 減衰時の観測強度の統計的な誤差の影響を取り入れるために，誤差を以下の式により再評価した。

$$(\Delta y)^2 = y_{\mathrm{high}} + \left[f\left(\frac{1}{a} f^{-1}\left(y_{\mathrm{low}} + y_{\mathrm{low}}^{1/2}, T; \tau, \rho\right), T; \tau, \rho\right) - f\left(\frac{1}{a} f^{-1}\left(y_{\mathrm{low}}, T; \tau, \rho\right), T; \tau, \rho\right)\right]^2 \quad (15)$$

この誤差を適用して最小二乗法により最適化されたパラメータとして，$a = 0.3416(16)$，$\tau = 1.009(15)\,\mu\mathrm{s}$，$\rho =$

0.85(4) を得た。

(iii) さらに，以下の式を用いて誤差を評価しなおした。

$$\left(\Delta y\right)^2 = \left(\Delta y_{\mathrm{high}}\right)^2 + \left[f\left(\frac{1}{a} f^{-1}\left(y_{\mathrm{low}} + \Delta y_{\mathrm{low}}, T; \tau, \rho \right), T; \tau, \rho \right) - f\left(\frac{r_{\mathrm{low}}}{a}, T; \tau, \rho \right) \right]^2 \quad (16)$$

$$\left(\Delta y_{\mathrm{high}}\right)^2 = g\left(r_{\mathrm{high}}, T; \tau, \rho\right)$$

$$\left(\Delta y_{\mathrm{low}}\right)^2 = g\left(r_{\mathrm{low}}, T; \tau, \rho\right)$$

$$r_{\mathrm{high}} = f^{-1}\left(y_{\mathrm{high}}, T; \tau, \rho\right)$$

$$r_{\mathrm{low}} = f^{-1}\left(y_{\mathrm{low}}, T; \tau, \rho\right)$$

ここで見積もられた誤差を適用して，最終的に最小二乗法により最適化されたパラメータとして，a= 0.3417(8), τ=1.008(7) μs, ρ=0.85(2) を得た。最終的なフィッティングの結果と見積もられた分散の曲線を Fig. 5 に示す。この結果は Fig. 4 に示した繰り返し測定に基づいて評価された結果に十分に近く，誤差の見積もりには高い精度が必要ないことを考慮すれば，引き続き最小二乗法によるリートベルト解析やピーク形状分析を行う際に，一回の Chipman 法測定から見積もられる誤差を用いることは十分に許容しうるものである。一回の Chipman 法測定であれば，強度ステップを 40 点としても測定は数分以内に完了する。計数法による強度測定システム，特に軌道放射光粉末回折測定システムにおいては，適宜数え落とし特性評価を実施しうる環境を整備することが測定データの信頼性を向上するために有益であると考えられる。

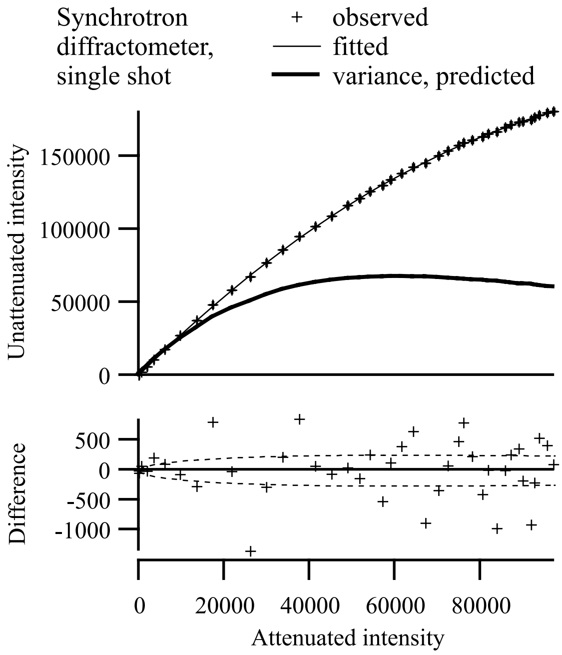

Fig. 5. Least-squares analysis and prediction of variance from single-shot calibration data measured with a synchrotron diffractometer. The broken lines in the difference plot on the lower panel show the evaluated errors.

参考文献

Chipman, D. R. (1969). *Acta Cryst*. A**25**, 209-219.

Ida, T. & Iwata, H. (2005). *J. Appl. Cryst*. **38**, 426-432.

Ida, T. (2007). *J. Appl. Cryst*. **40**, 964-965.

Laundy, D. & Collins, S. (2003). *J. Synchrotron Rad*. **10**, 214-218.

Müller, J. W. (1973). *Nucl. Instrum. Methods*, **112**, 47-57.

Toraya H., Hibino, H.& Ohsumi, K. (1996). *J. Synchrotron Rad*. **3**, 75-83.

Quintana, J. P. (1991). *J. Appl. Cryst*. **24**, 261-262.