平成 26 年度シンクロトロン光利用者研究会 第 4 回 XRD グループ

2015年3月5日(木) あいちシンクロトロン光センター 2F 会議室

13:30–14:45

シンクロトロン光を利用した
粉末Ｘ線回折

井田 隆 [1,2]

[1] 名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

[2] 科学技術交流財団 シンクロトロン光センター

AichiSR

内容

はじめに

シンクロトロン光とは

利用施設，シンクロトロン光（放射光）とは，AichiSR,
放射光利用の効果，装置

実験室回折計

Bragg-Brentano 型粉末回折計，畳み込み，逆畳み込み

AichiSR BL5S2 粉末回折ビームライン

X線源の特徴，試料交換ロボット，温度制御，二種類の二次元検出器

シンクロトロン光粉末回折の新展開

背景，最尤推定（さいゆうすいてい）構造解析

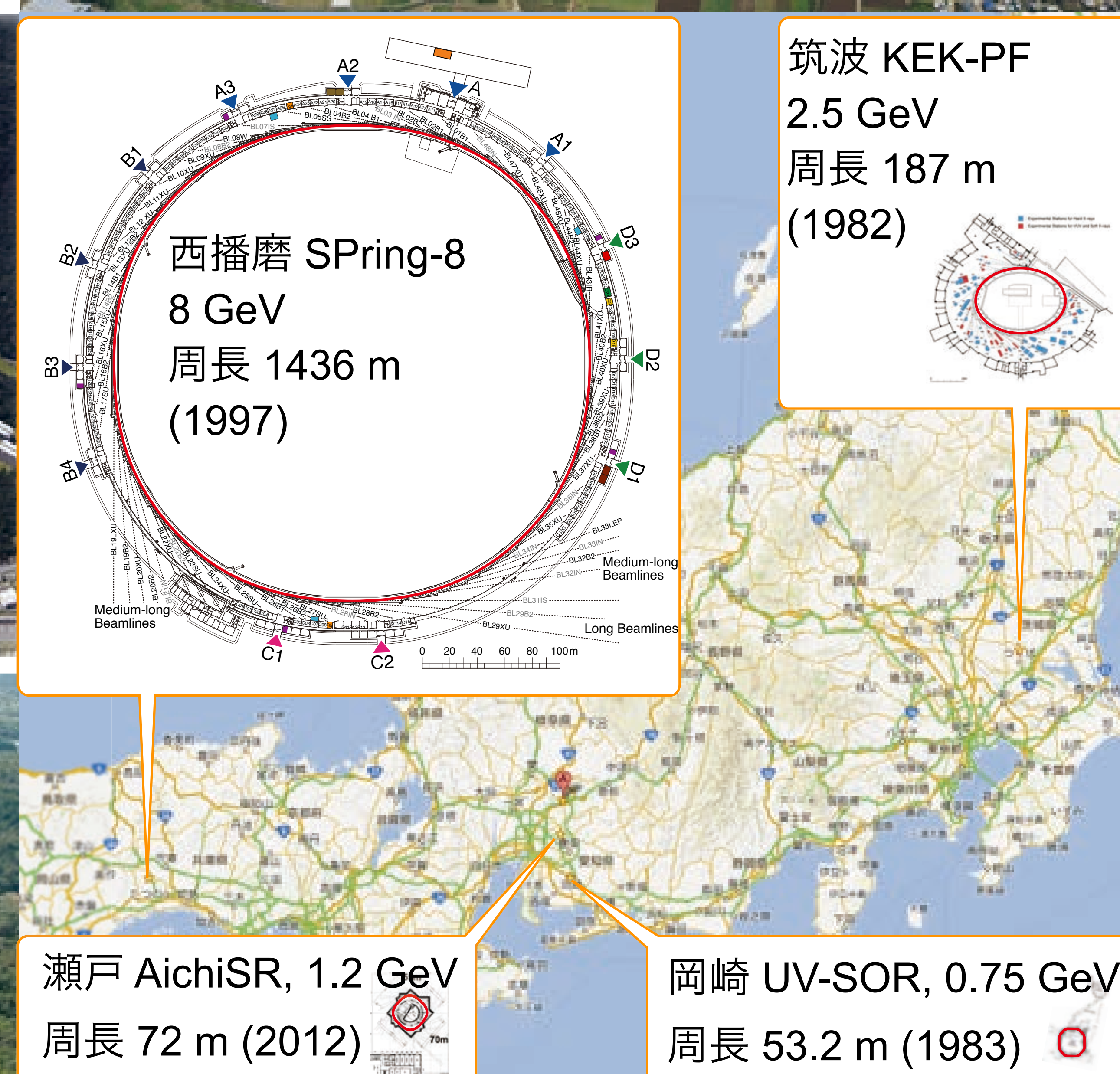
まとめ

はじめに

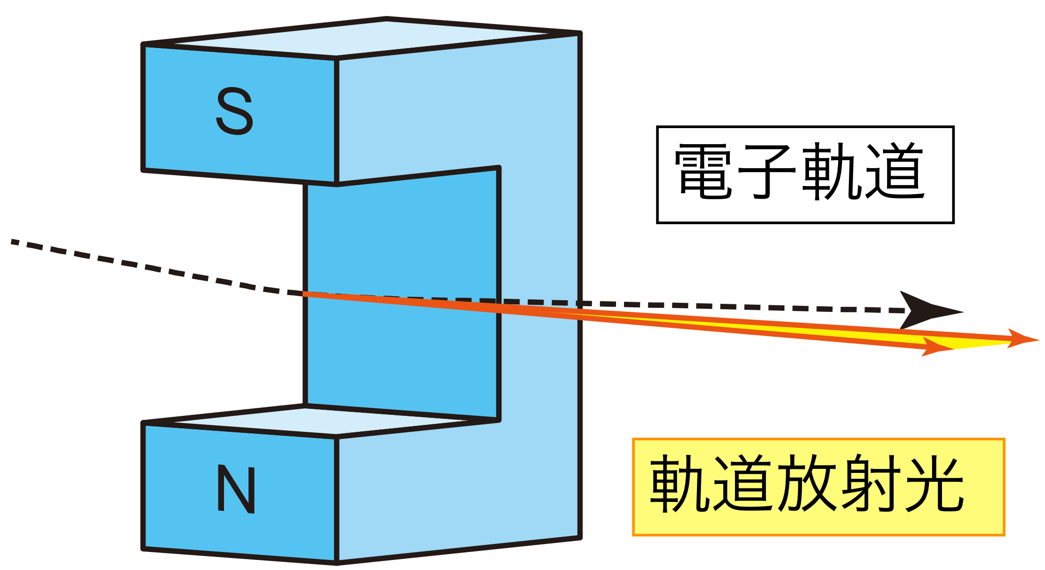
研究の経歴

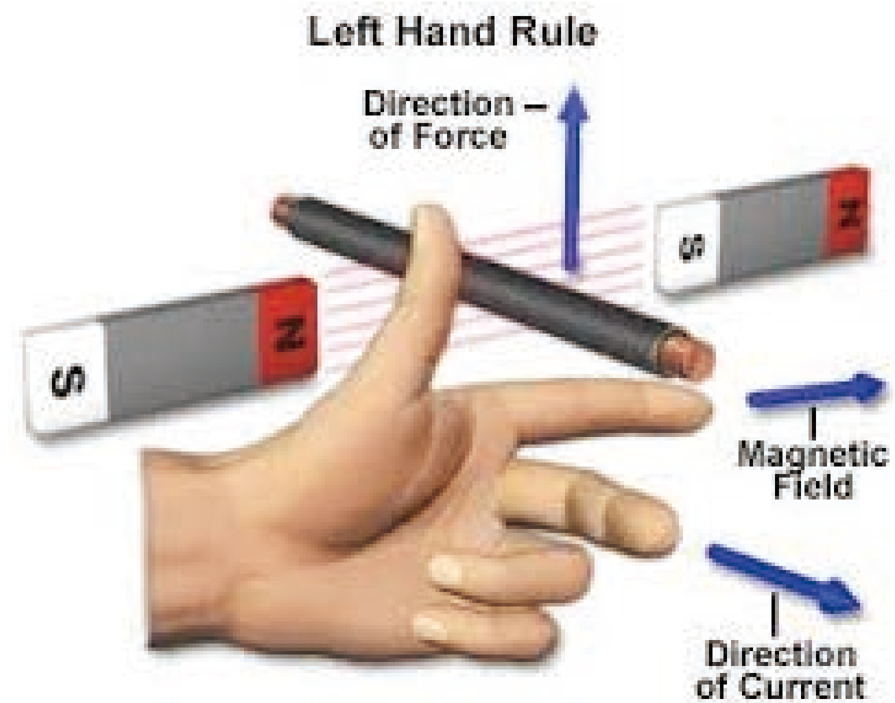
1984~1999	超高圧下における有機電荷移動錯体の分光研究，金属と無機ナノ粒子集合体の磁性・分光特性・イオン伝導性（東大理・分子研・兵庫県立大）
1998~2001	実験室粉末回折計の装置関数と畳み込みによる実測ピーク形状のモデル化
2000~	軌道放射光粉末回折の方法論研究
2002~	逆畳み込み計算による粉末回折装置収差の除去
2003	粉末回折ピーク形状分析による結晶粒径分布評価（< 0.2 μm）
2005~2010	検出器の数え落としの影響を受けた計数統計
2009~	粉末回折強度の統計解析による結晶粒径分布評価（> 数 μm）
2011~	粉末回折強度データ解析への最尤推定法の適用

シンクロトロン光
利用施設



シンクロトロン光（放射光）とは



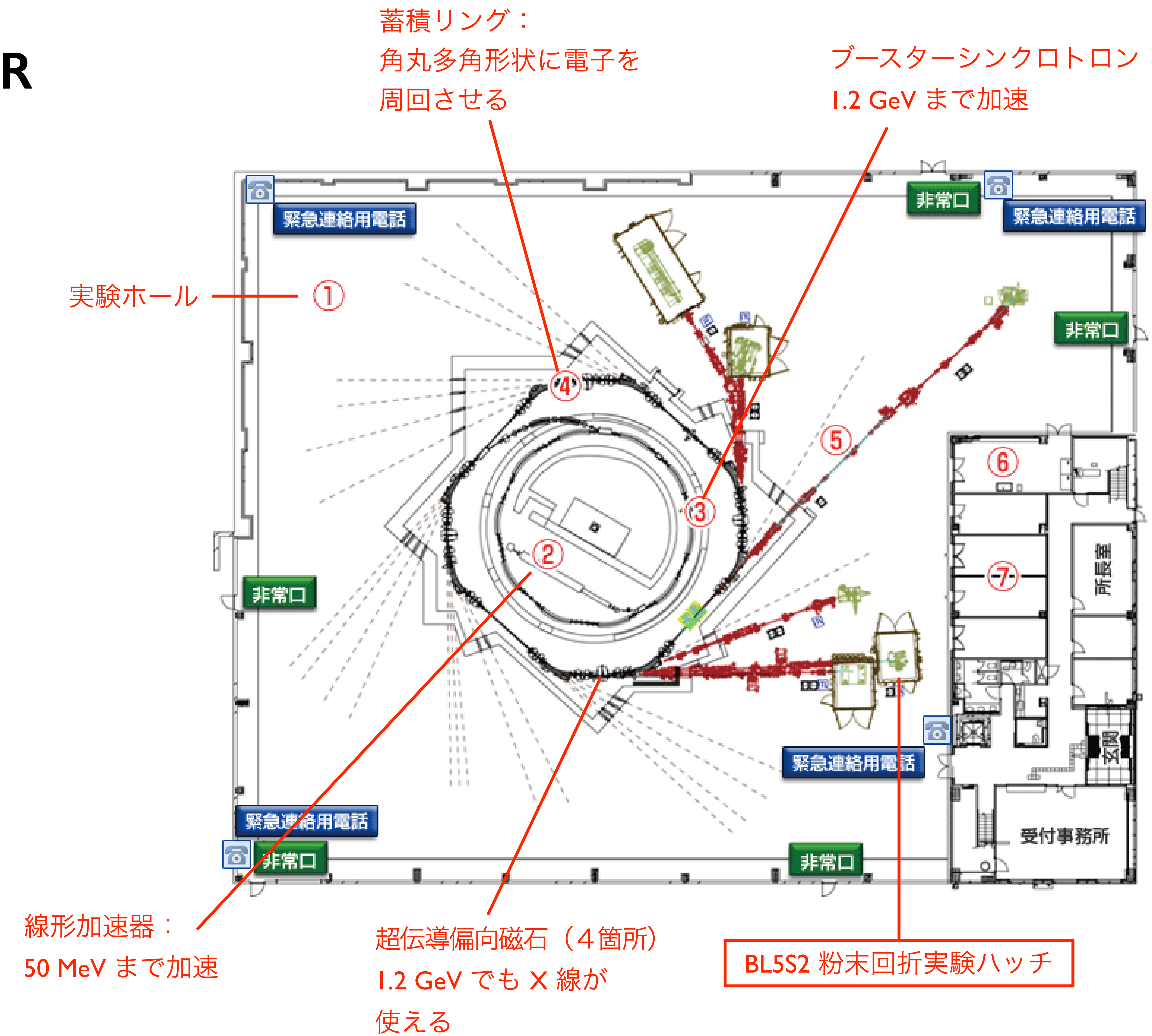


シンクロトロン軌道放射光
軌道放射光
ともよばれる

相対論的な荷電粒子（電子や陽電子など）が磁場で曲げられるとき、その進行方向に放射される電磁波

特徴：白色，高輝度，高指向性

AichiSR



蓄積リング：
角丸多角形状に電子を
周回させる
ブースターシンクロトロン：
1.2 GeV まで加速
実験ホール
①
②
③
④
⑤
⑥
⑦
緊急連絡用電話
非常口
所長室
玄関
受付事務所
線形加速器：
50 MeV まで加速
超伝導偏向磁石（４箇所）
1.2 GeV でも X 線が
使える
BL5S2 粉末回折実験ハッチ

相対論的荷電粒子（電子）？

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%	（実験室型Ｘ線）
200 kV	208,450,037	69.5%	（透過電顕）
1.2 GV	299,792,431	99.999991%	(AichiSR)
2.5 GV	299,792,452	99.999998%	(KEK-PF)
8 GV	299,792,457	99.9999998%	(SPring-8)

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

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

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

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

放射光利用の効果

Ｘ線吸収分光 **XAFS**（←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，微小部分析

粉末回折 **PXRD**（←大強度，高輝度）

⇒　微量試料，迅速測定，高分解能測定（？）

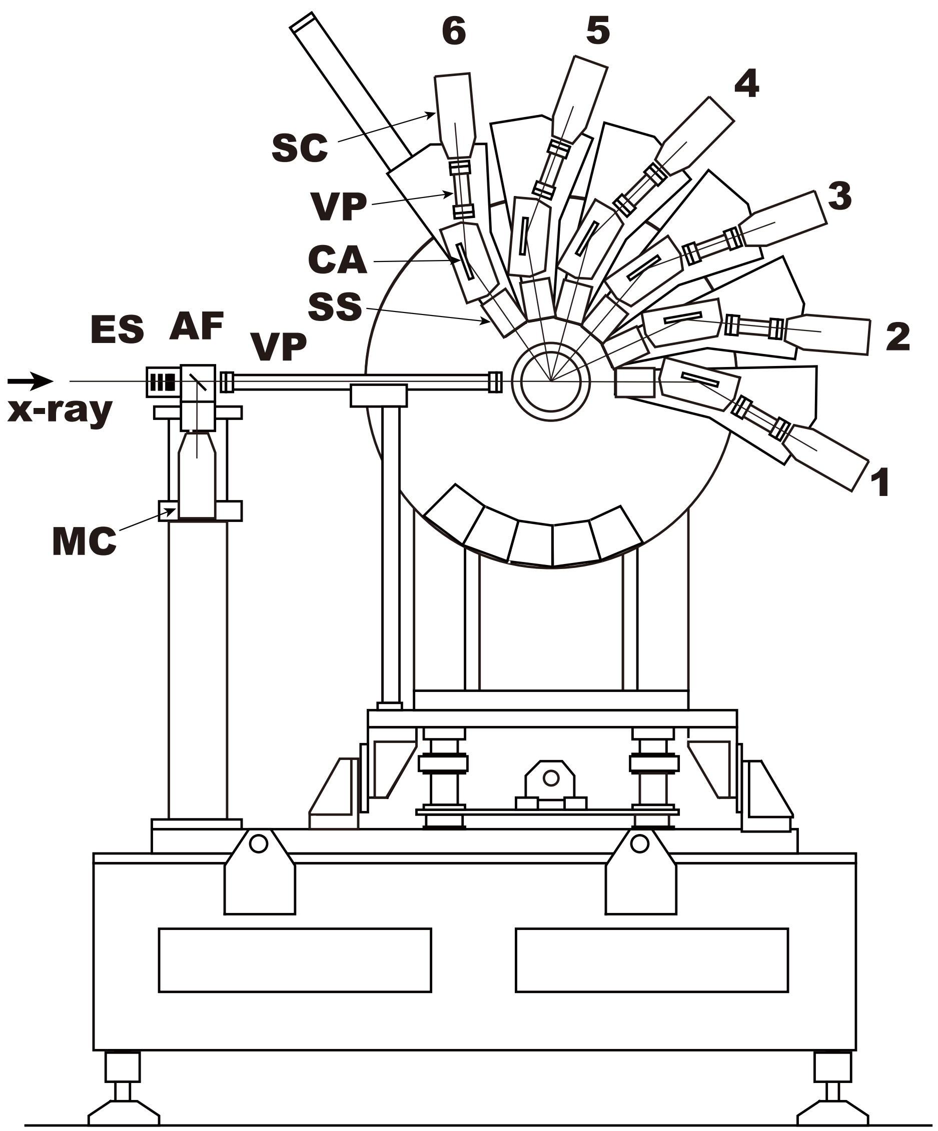
＊実験室回折計に比べて高精度なデータが得られるというわけではない。

＊実験も解析もラク。XRD に不慣れな人に向いている。

＊温度制御実験では迅速測定が有効

放射光粉末回折測定装置

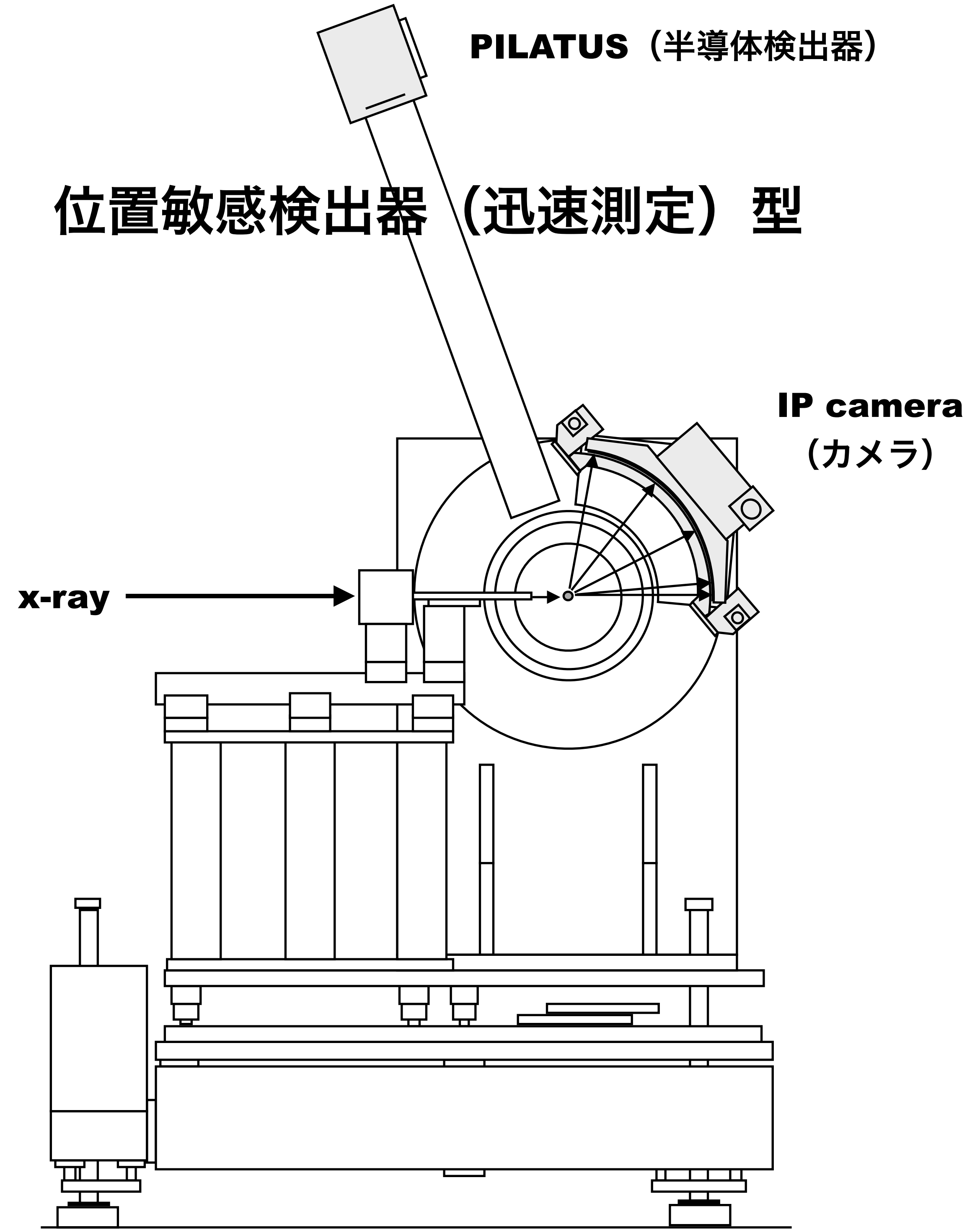
マルチアナライザー（高分解能）型



BL-4B2

○分解能
△バックグラウンド
× 測定時間

位置敏感検出器（迅速測定）型



AichiSR
BL5S2

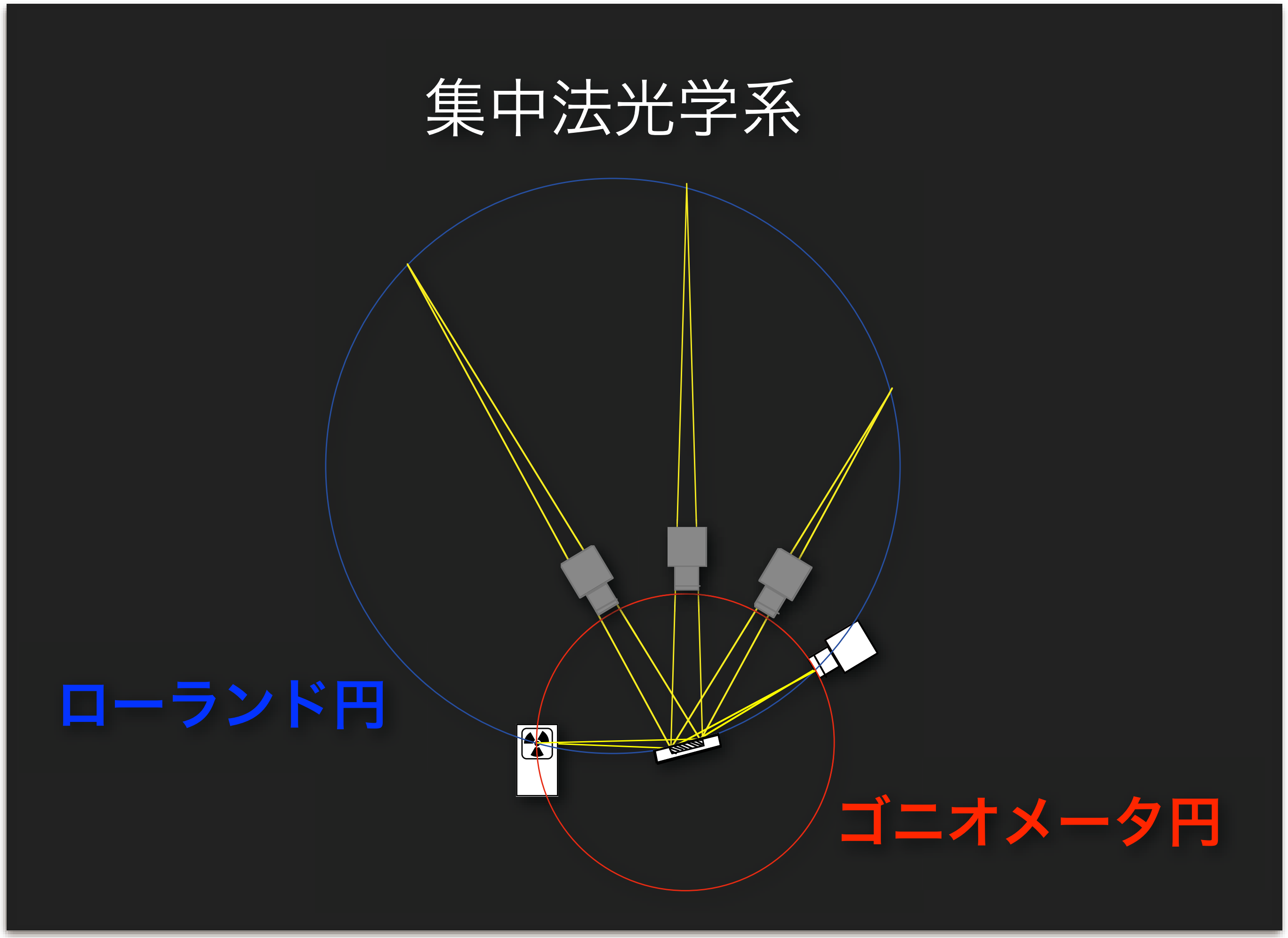
△分解能
× バックグラウンド
○測定時間

実験室系との比較

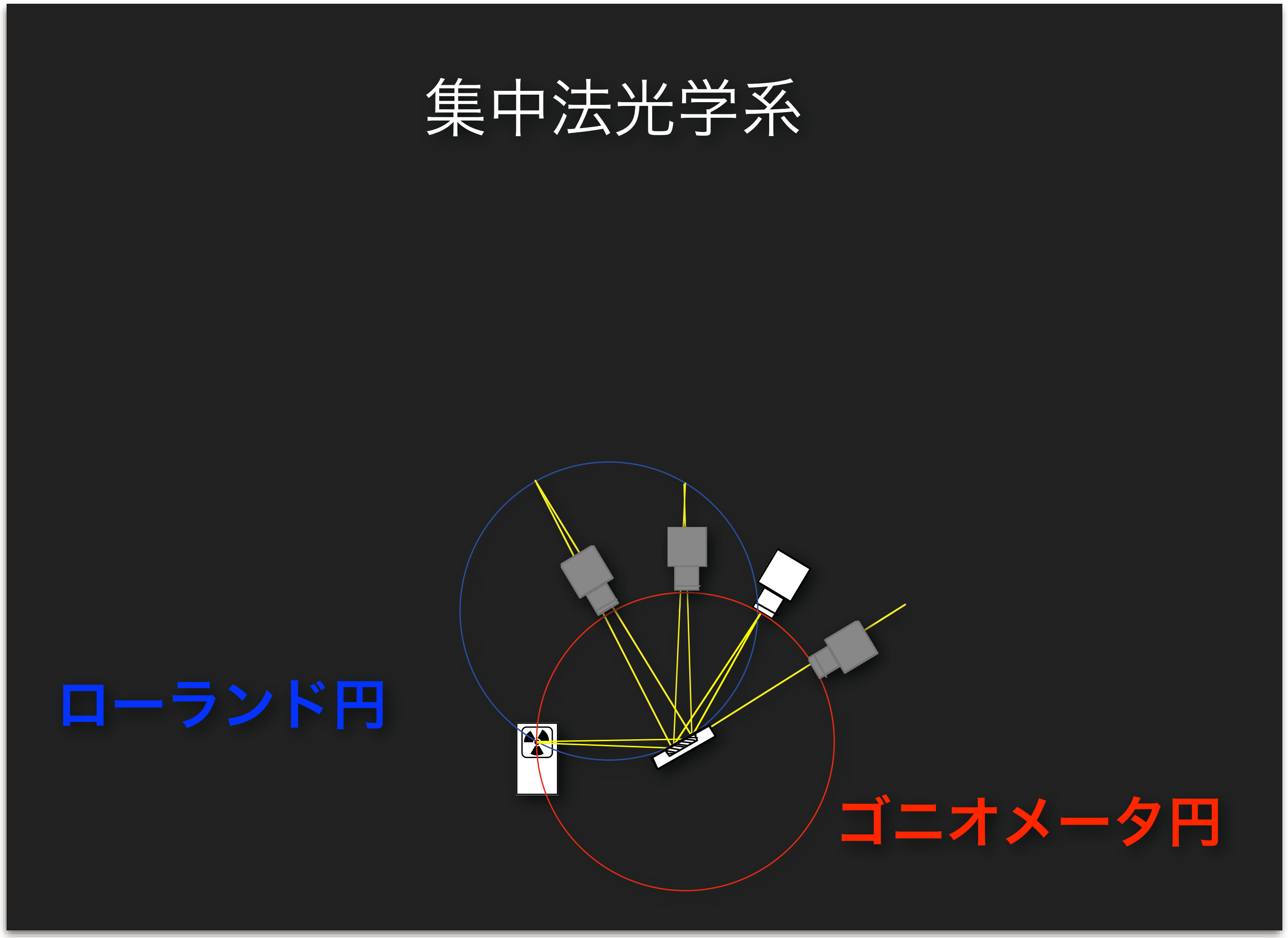
項目	実験室系	放射光 (高分解能型)	放射光 (迅速測定型)
測定時間	3 h ~ 12h	5 ~ 12 h	5 ~ 20 min
試料の量	0.1 ~ 0.5 g	0.1 ~ 0.5 g (*) 5 ~ 20 mg (**)	1 ~ 10 mg
角度分解能	~0.1°	0.01°~0.02°	0.01°~0.07°
バックグラウンド	○	△	×

(*) 平板反射法, (**) キャピラリ透過法

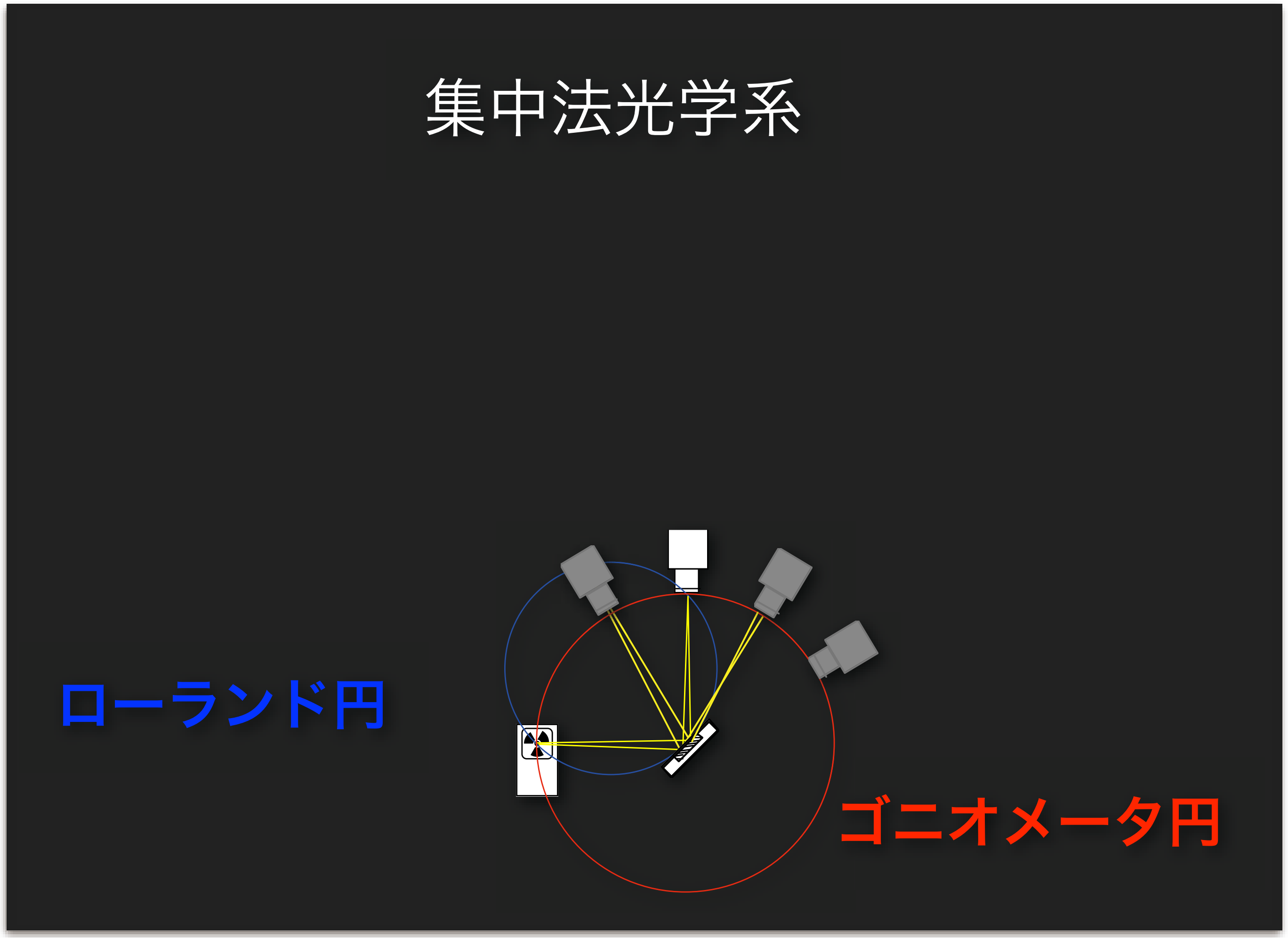
実験室型粉末回折計



実験室型粉末回折計



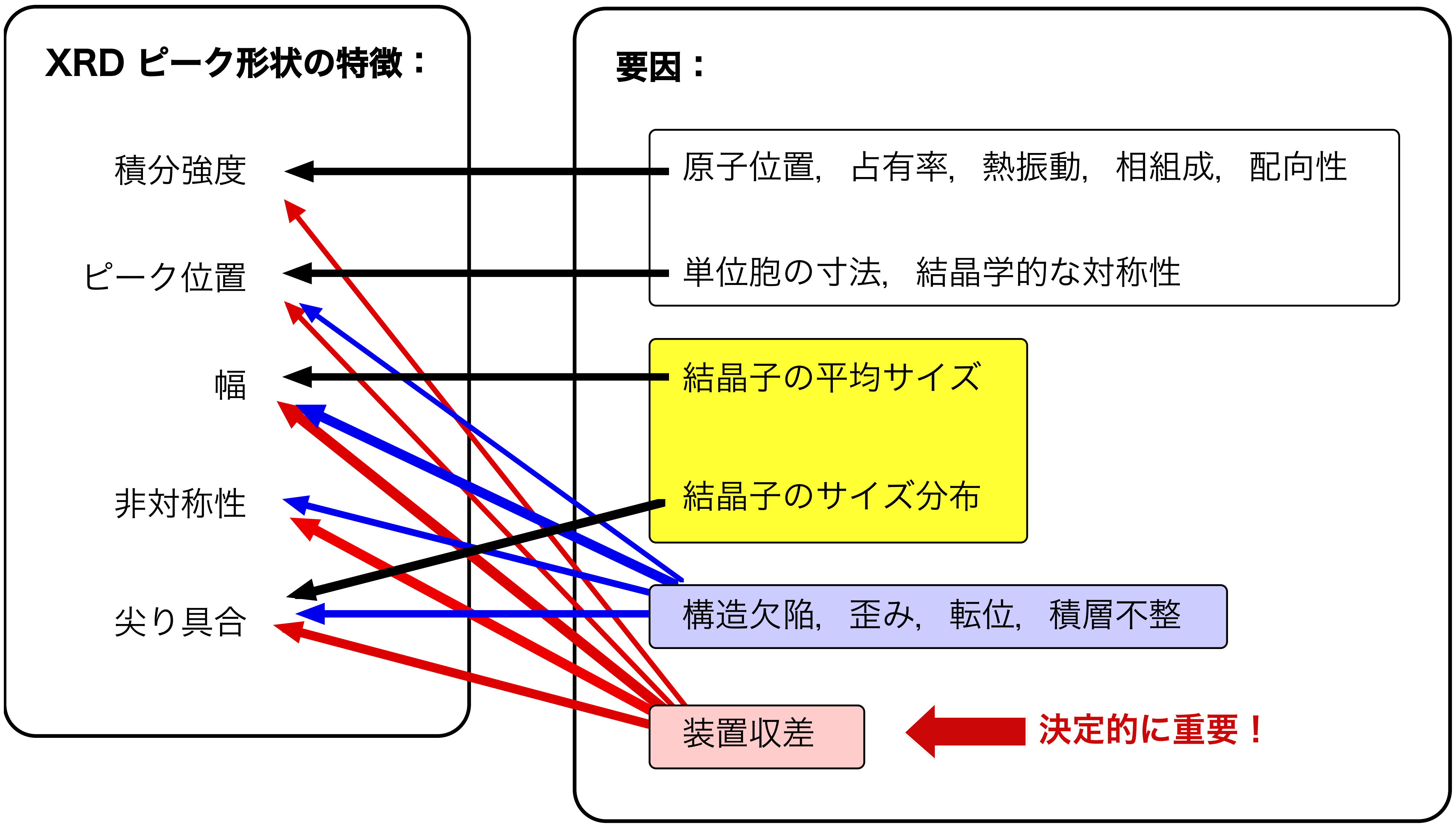
実験室型粉末回折計



検出器を角度 2θ 回転させるとき，連動させて試料を角度 θ 回転させる。

Bragg 条件を満たす回折ビームは，ゴニオメータ円に沿って移動する検出器の直前で焦点を結ぶので，ここに細いスリット（受光スリット）を設置すれば，試料位置で回折条件を満たす散乱ビームのみを効果的に抽出できる。

粉末回折ピーク形状の特徴とその要因



実験室型粉末回折計の装置関数

集中法型粉末回折計の装置関数を求める試み

1．Ｘ線源の分光特性　　　　（特性Ｘ線のスペクトルに由来）

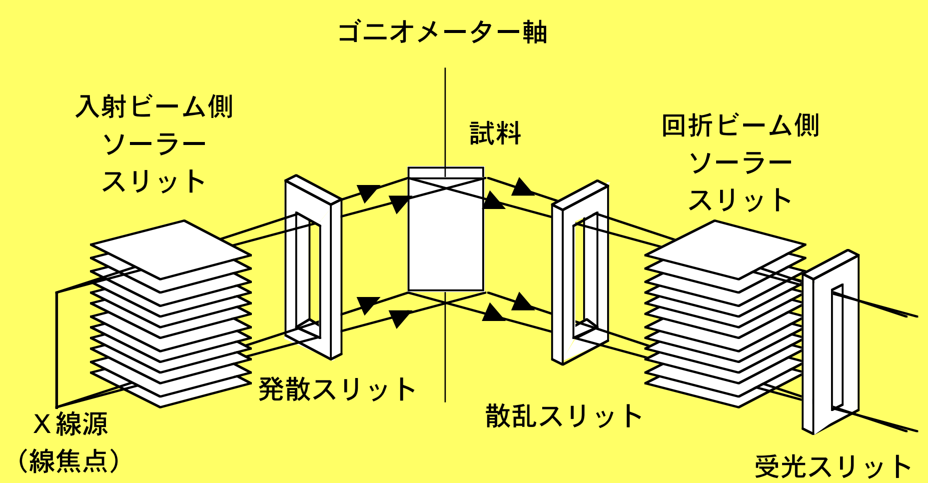
2．軸発散収差　　　　　　（垂直方向へのビーム発散に由来）

3．平板試料収差　（水平方向へのビーム発散とローランド条件からのずれに由来）

4．試料透過性効果　　　　（Ｘ線が試料の内部に侵入することによる）

が系統誤差を与える主な要因として指摘されていた。

➡ 実測ピーク形状が個々の装置収差の多重の**畳み込み**で表現されるという発想



集中法型（Bragg-Brentano）粉末回折計

分光特性の装置関数,
平板試料収差の装置関数,
試料透過性の装置関数は
解くのが簡単。
ソーラースリットによる制限を
受けた軸発散収差の装置関数は
解かれていなかった…

軸発散収差の装置関数（実験室型回折計）

軸発散収差の装置関数（ビームの軸方向へのずれの２次まで展開）：

$$
w_{\mathrm{A}}(x;\Phi_{\mathrm{A}},2\theta)=\begin{cases}
\dfrac{4}{\Phi_{\mathrm{A}}^2}\left[-\dfrac{(1+ut^2)\left(3t+\sqrt{1-u(1-t^2)}\right)}{2\left(1+t\sqrt{1-u(1-t^2)}\right)}+\left(1-\dfrac{1+t^2}{2}u\right)\ln\dfrac{1+\sqrt{1-u(1-t^2)}}{\sqrt{-u}(1+t)}\right] \\
\qquad\qquad \textit{for}\quad -\dfrac{\Phi_{\mathrm{A}}^2}{t}\le x\le -\dfrac{\Phi_{\mathrm{A}}^2(1-t^2)}{4t}, \\
\dfrac{4}{\Phi_{\mathrm{A}}^2}\left[-\dfrac{(1-u)\left(3+t\sqrt{1-u(1-t^2)}\right)}{2\left(t+\sqrt{1-u(1-t^2)}\right)}+ut+2\sqrt{-u(1-t^2)}+\ln\dfrac{1+\sqrt{1-u(1-t^2)}}{\sqrt{-u}(1+t)}\right. \\
\qquad \left.+\dfrac{1+t^2}{2}u\ln\dfrac{(1-t)\left(1+\sqrt{1-u(1-t^2)}\right)}{\sqrt{-u}(1+t)^2}\right] \quad \textit{for}\quad -\dfrac{\Phi_{\mathrm{A}}^2(1-t^2)}{4t}<x<0, \\
\dfrac{4}{\Phi_{\mathrm{A}}^2}\left[-\dfrac{(1-u)\left(3+t\sqrt{1-u(1-t^2)}\right)}{2\left(t+\sqrt{1-u(1-t^2)}\right)}+\left(1+\dfrac{1+t^2}{2}u\right)\ln\dfrac{1+\sqrt{1-u(1-t^2)}}{\sqrt{u}(1+t)}\right] \\
\qquad\qquad \textit{for}\quad 0\le x\le \Phi_{\mathrm{A}}^2 t, \\
0 \qquad\qquad \textit{elsewhere}
\end{cases}
$$

ただし， x はピーク位置からのずれ，Φ_{A} は軸発散の半値全幅，2θ は回折角，$t\equiv\tan\theta$，$u\equiv\dfrac{x}{\Phi^2 t}$

畳み込みピーク形状モデルの現実的な問題

軸発散収差の装置関数の近似形式：

$$w_{\mathrm{A}}(x;\Phi_{\mathrm{A}},2\theta)\cong\frac{2}{\pi\gamma_{\mathrm{A}}}\exp\left[\left(t-\frac{1}{t}\right)\frac{x}{\gamma_{\mathrm{A}}}\right]\mathrm{K}_0\left[\left(t+\frac{1}{t}\right)\frac{|x|}{\gamma_{\mathrm{A}}}\right]$$

ただし，Φ_{A}は軸発散の半値全幅，2θは回折角，

$t\equiv\tan\theta$，$\gamma_{\mathrm{A}}\equiv\dfrac{\Phi_{\mathrm{A}}^2}{4\ln 2}$，$\mathrm{K}_0(x)$は第２種変形ベッセル関数

分光特性の装置関数：

$$w_{\mathrm{X}}(x;2\theta)=\frac{\lambda}{2\tan\theta}f\left(\frac{\lambda x}{2\tan\theta}\right)$$

ただし，λ はピーク波長，

$f(\Delta\lambda)$は分光強度分布

平板試料収差の装置関数：

$$w_{\mathrm{F}}(x;\Phi_{\mathrm{F}},2\theta)=\begin{cases}\dfrac{1}{2\gamma_{\mathrm{F}}}\left(-\dfrac{x}{\gamma_{\mathrm{F}}}\right)^{-\frac{1}{2}} & for \quad -\gamma_{\mathrm{F}}<x<0,\\ 0 & elsewhere\end{cases}$$

ただし，Φ_{F}は面内発散の幅，$\gamma_{\mathrm{F}}\equiv\dfrac{\Phi_{\mathrm{F}}^2}{2\tan\theta}$

試料透過性収差の装置関数：

$$w_{\mathrm{T}}(x;\mu,R,T,2\theta)=\begin{cases}\dfrac{1}{\gamma_{\mathrm{T}}}\exp\left(\dfrac{x}{\gamma_{\mathrm{T}}}\right) & for \quad -x_{\mathrm{T}}<x<0,\\ 0 & elsewhere\end{cases}$$

ただし，μ と T は試料の線吸収係数と厚さ，

R はゴニオメータ半径，$\gamma_{\mathrm{T}}\equiv\dfrac{\sin 2\theta}{2\mu R}$，$x_{\mathrm{T}}\equiv\dfrac{2T\cos\theta}{R}$

実測のピーク形状：

$$P_{\mathrm{obs}}(x)=P_0(x)*w_1(x)*\cdots*w_N(x)$$

ただし，$P_0(x)$は本来のピーク形状，

$w_j(x)$は装置関数，$f(x)*g(x)$ は

畳み込み

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

どのように計算するかが大問題

畳み込みピーク形状の高効率計算アルゴリズム

畳み込みを評価するための効率の良い計算法

求積法（数値積分）による畳み込み計算：

関数 $f(x)$ と $g(x)$ が $x=0$ にピークを持つ関数のとき，畳み込み：

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

を数値積分で計算してもうまくいかない。

被積分関数 $f(x-y)g(y)$ は $y=0$ と $y=x$ でピークを持つ。$g(y)$ が装置関数のとき，$y=0$ では特異性を持つことも多い。

関数 $f(x)$ と $g(x)$ の原始関数の近似形

$$F(x) \cong \int f(x)dx, \quad G(x) \cong \int g(x)dx$$

がわかっているとき，これを利用できる。

変数変換：

$$\xi \equiv \frac{F(x)-F(0)}{x} G\left(\frac{x(F(x)-F(x-y))}{F(x)-F(0)}\right)$$

$$y: \quad -\infty \quad \to \quad \infty$$

$$\xi: \quad \alpha \quad \to \quad \beta$$

とする**置換積分**。**厳密に**

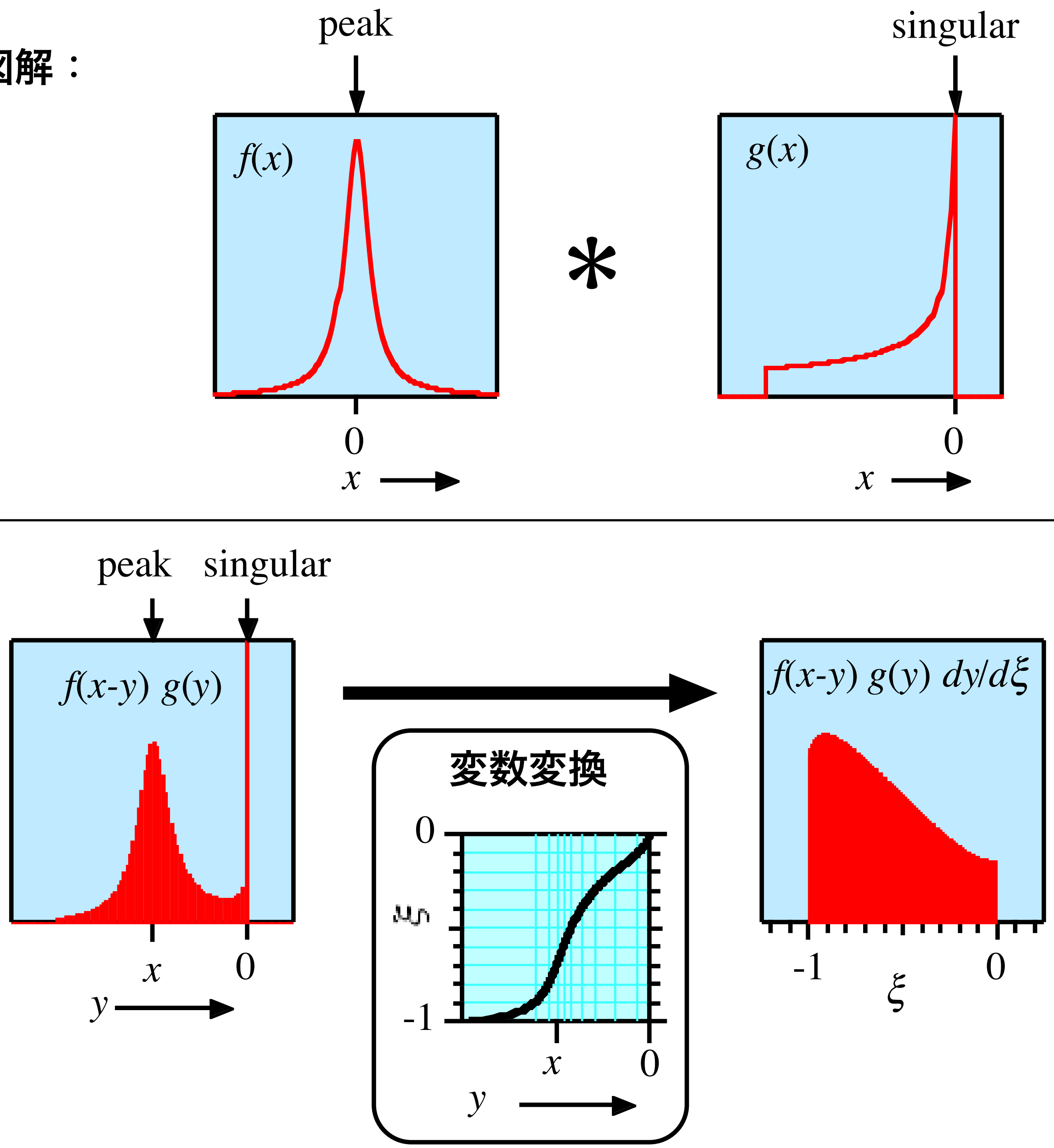
$$f(x)*g(x) = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{f(x-y)g(y)d\xi}{F'(x-y)G'\left(\frac{x(F(x)-F(x-y))}{F(x)-F(0)}\right)}$$

である。

被積分関数が 1 に近い滑らかな関数になるので，求積法により高精度に積分を評価できる。

畳み込みピーク形状の高効率計算アルゴリズム

図解：

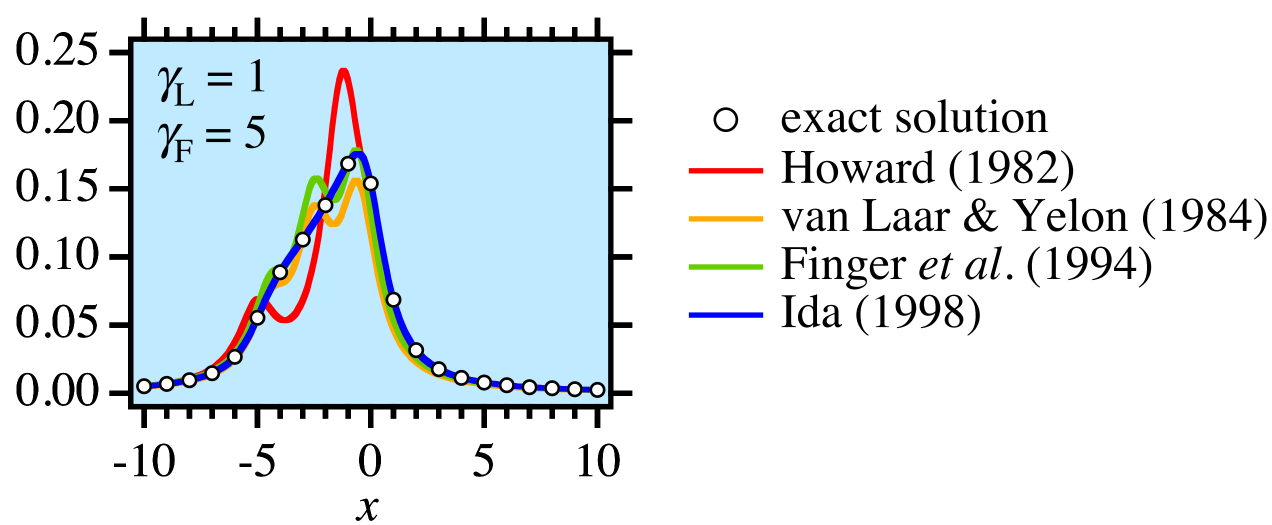


粗い刻みの求積法でも良い結果が得られ，刻みを細かくすれば厳密解に近付く。原始関数の粗い近似を使っても効果があり，精密な近似を使うほど効果的。

畳み込みピーク形状の高効率計算アルゴリズム

その効果のほどは...(1)

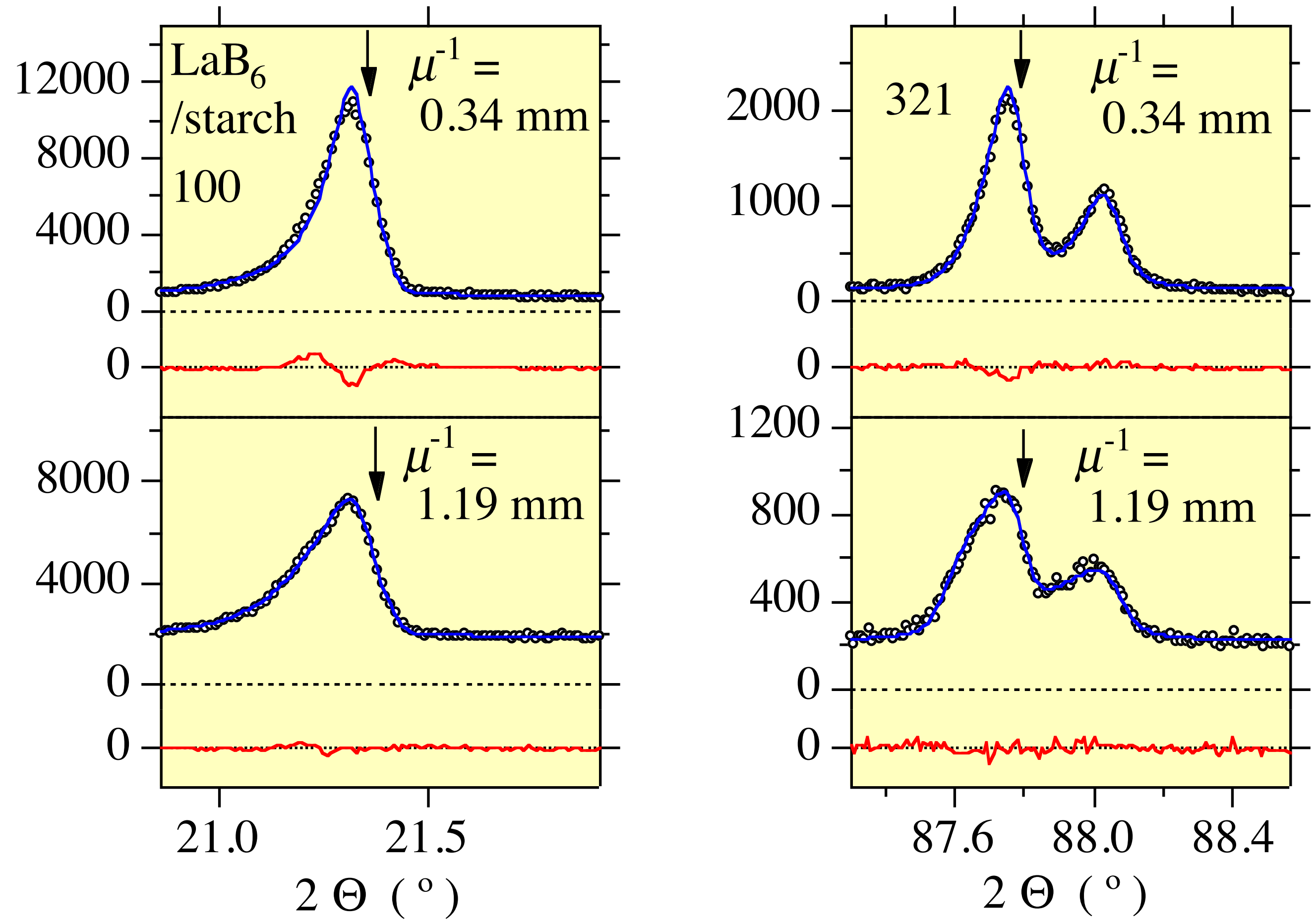
畳み込みにより表現されるあるピーク形状関数を３項の数値積分で評価した結果：



たった３項の数値積分で，厳密解と見た目で区別がつかないくらい正確な結果が得られる。余計な波打ちが生じないので，Newton 法を応用した最適化計算の収束性も良好である。

畳み込みピーク形状の高効率計算アルゴリズム

その効果のほどは...(2)



LaB_6 をデンプンで希釈した試料；**実測ピーク形状**が**計算ピーク形状**と**ぴったり一致**した。**正しい積分強度**と**本来のピーク位置**を求めるのにも有効であることがわかる。

ここで示した計算曲線の形状は可変ではなく，LaB_6/デンプン混合比と粉末の充填率，装置関数から先験的 *a priori* な計算で予想したもの。

畳み込み→逆畳み込み

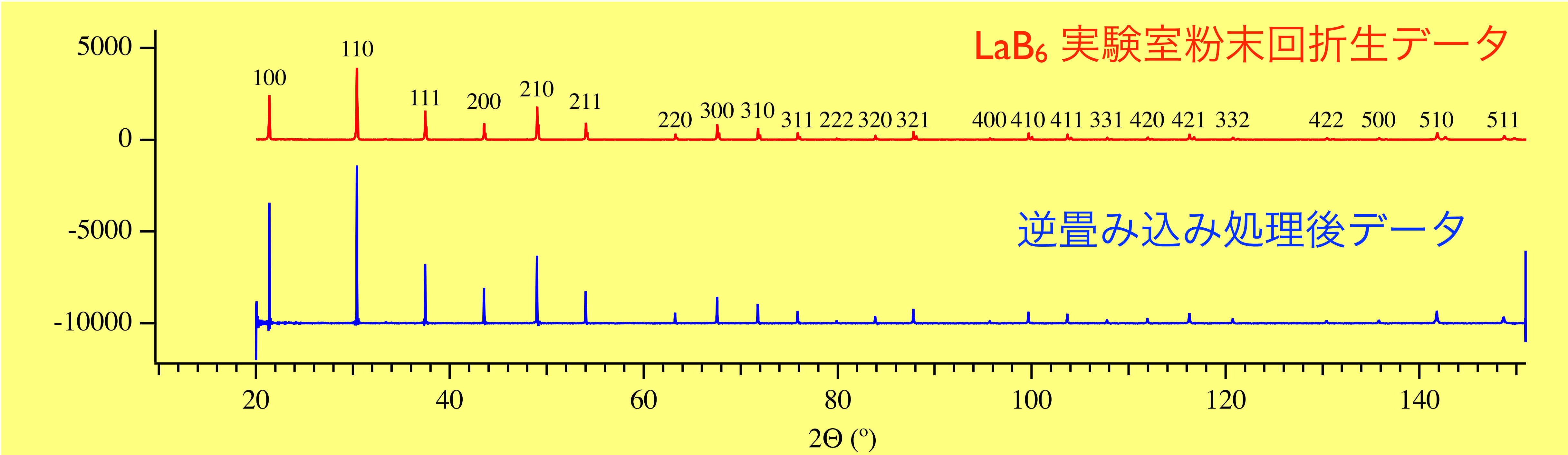
?

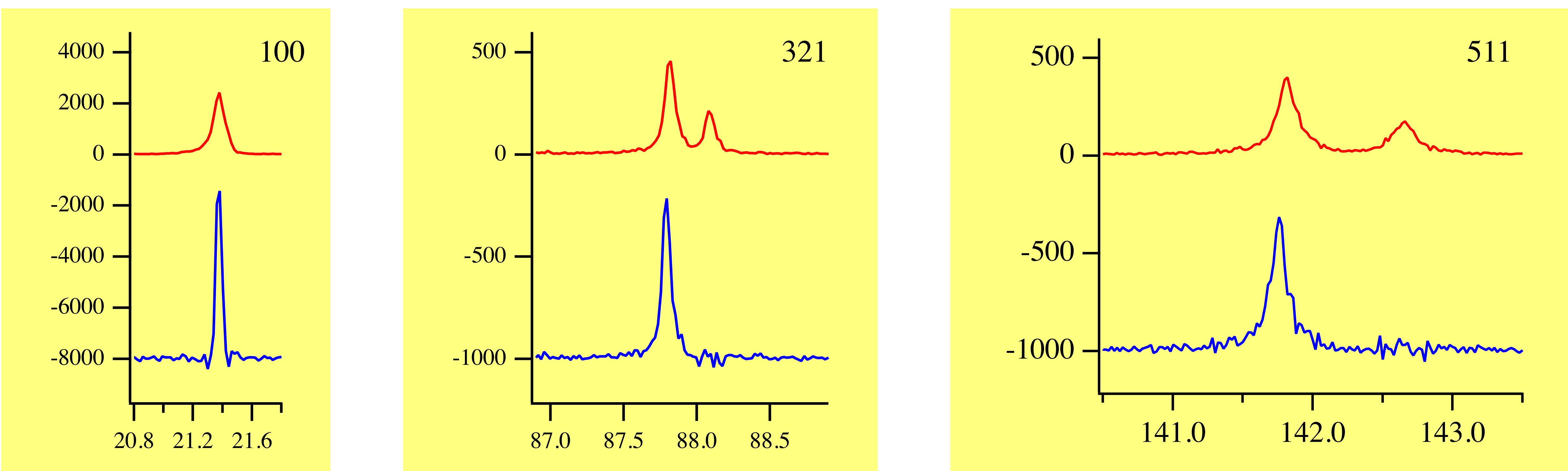
Image created by convolution with a filter

deconvolution

The Birth of Venus
(Uffizi musium)
Botticelli (Sandro Filipepi, called il)
(Florence 1445-1510):

実験室粉末回折データの逆畳み込み処理 (Ida, 2002)



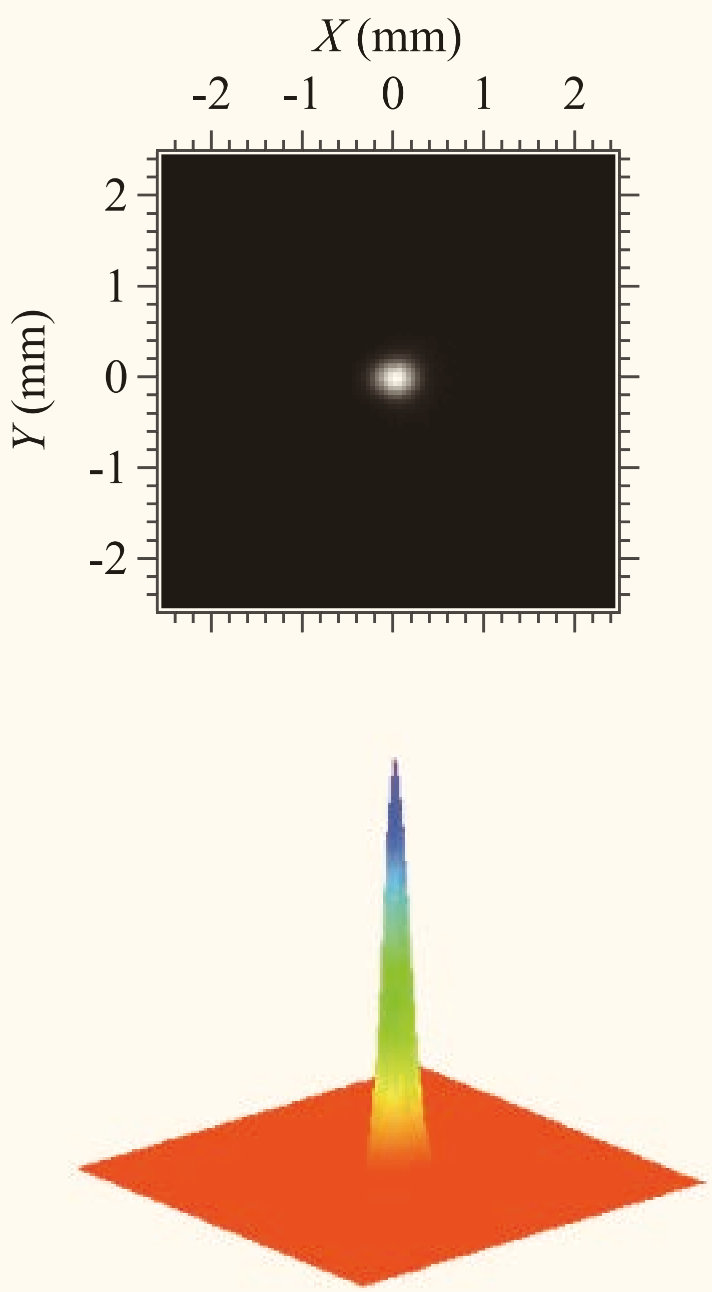
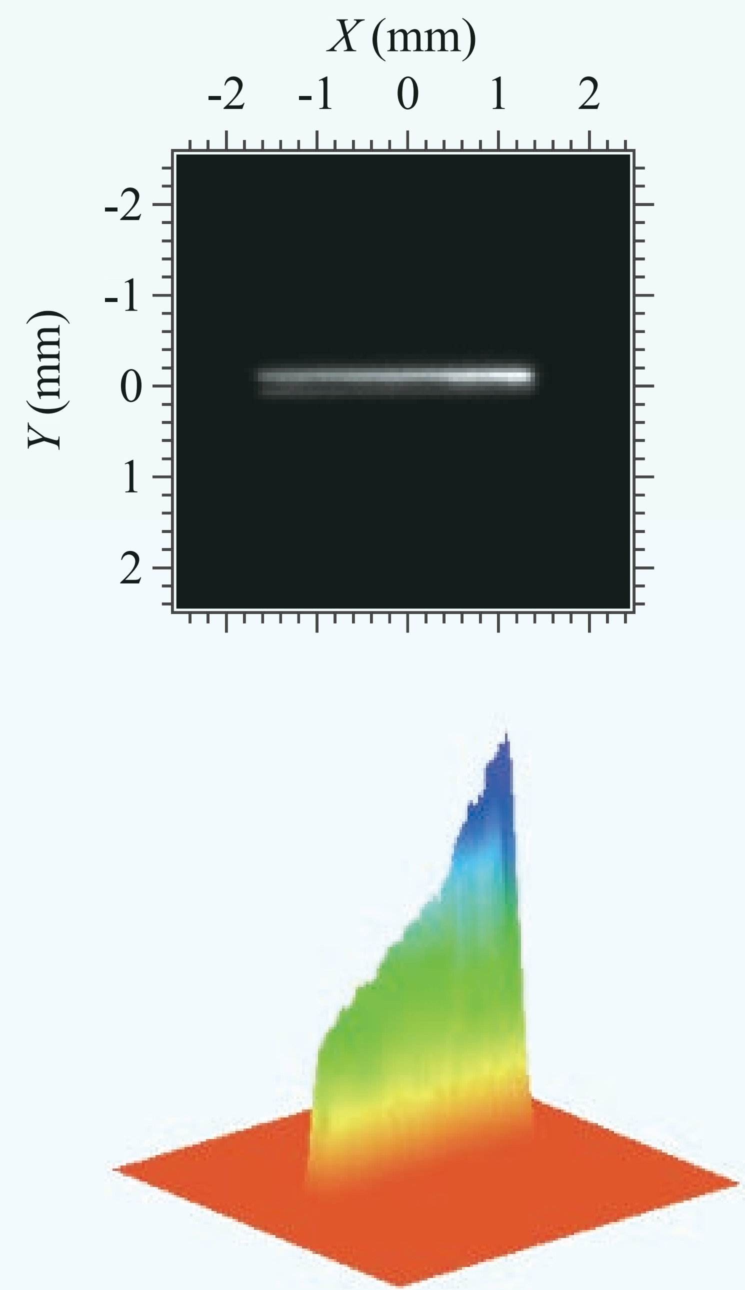


BL5S2 ビームラインの **光源**（1）特性

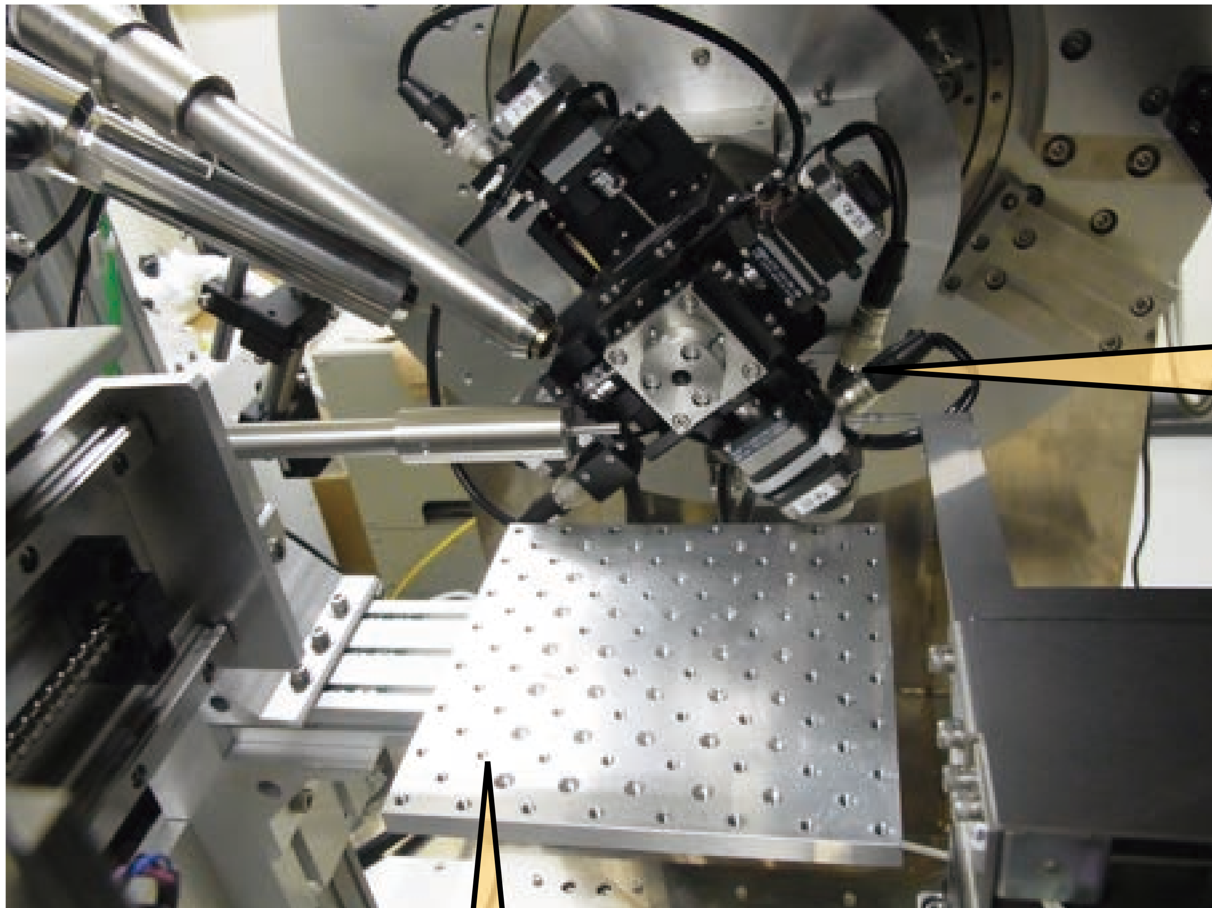
	AichiSR BL5S2 粉末回折 ビームライン	SPring-8 BL19B2 産業利用 ビームライン
発光源	超伝導偏向磁石	偏向磁石
光子エネルギー	5 〜 23 keV	5 〜 72 keV
光子数	1.4×10^{11} photons / s @ 12 keV (1 Å)	〜10^{9} photons / s (*)
分解能 (E / ΔE)	7,000 @ 12 keV	〜10,000 (*)
ビームサイズ	幅 0.35 mm 高さ 0.21 mm	幅 2.5 mm 高さ 0.14 mm

(*) http://www.spring8.or.jp/wkg/BL19B2

BL5S2 ビームラインの 光源（2）入射ビームの断面強度プロファイル

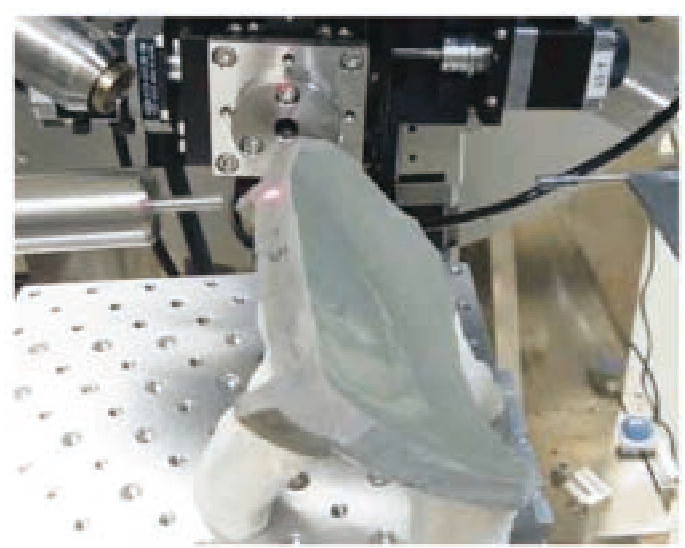
AichiSR BL5S2	SPring-8 BL19B2
	

試料まわり（1）試料ステージ



キャピリ試料用５軸ステージ
自動調整可能
連続回転測定可能

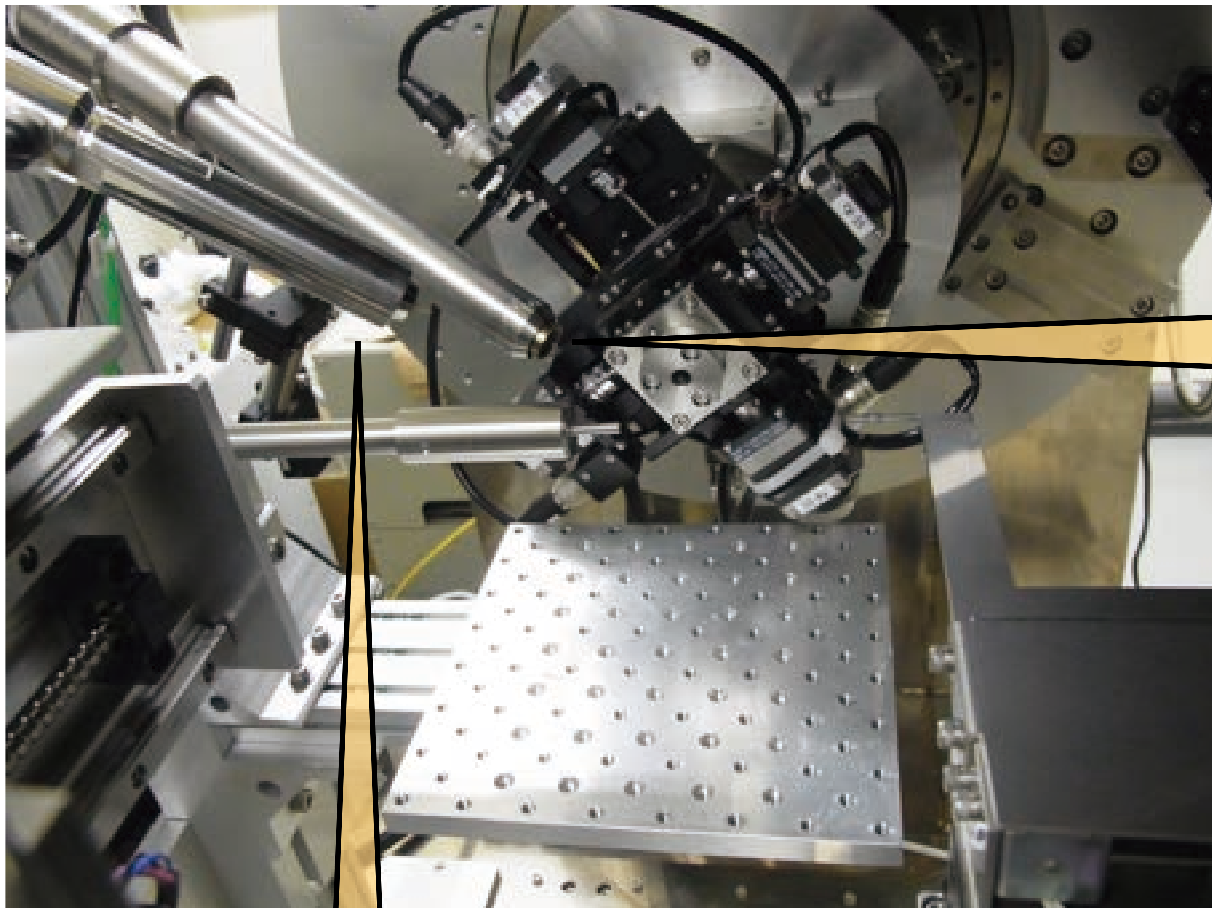
巨大試料用汎用架台
100 mm 程度の試料設置可能
※今後の課題：揺動機構,
位置合わせ機構の整備



陶磁器片設置例

試料まわり（2）キャピラリ試料交換／調整ロボット

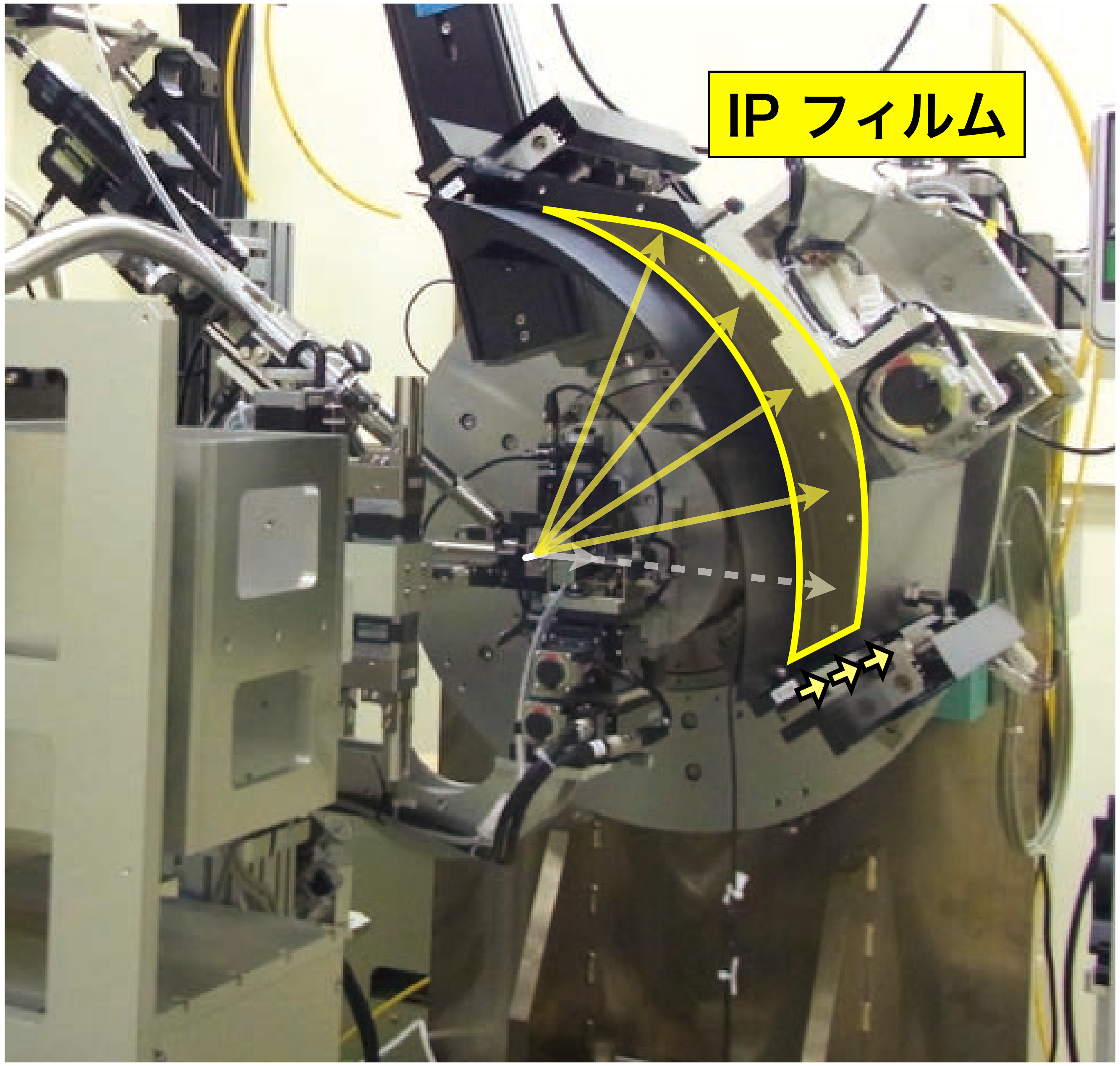
試料まわり（3）高温／低温窒素ガス吹き付け装置



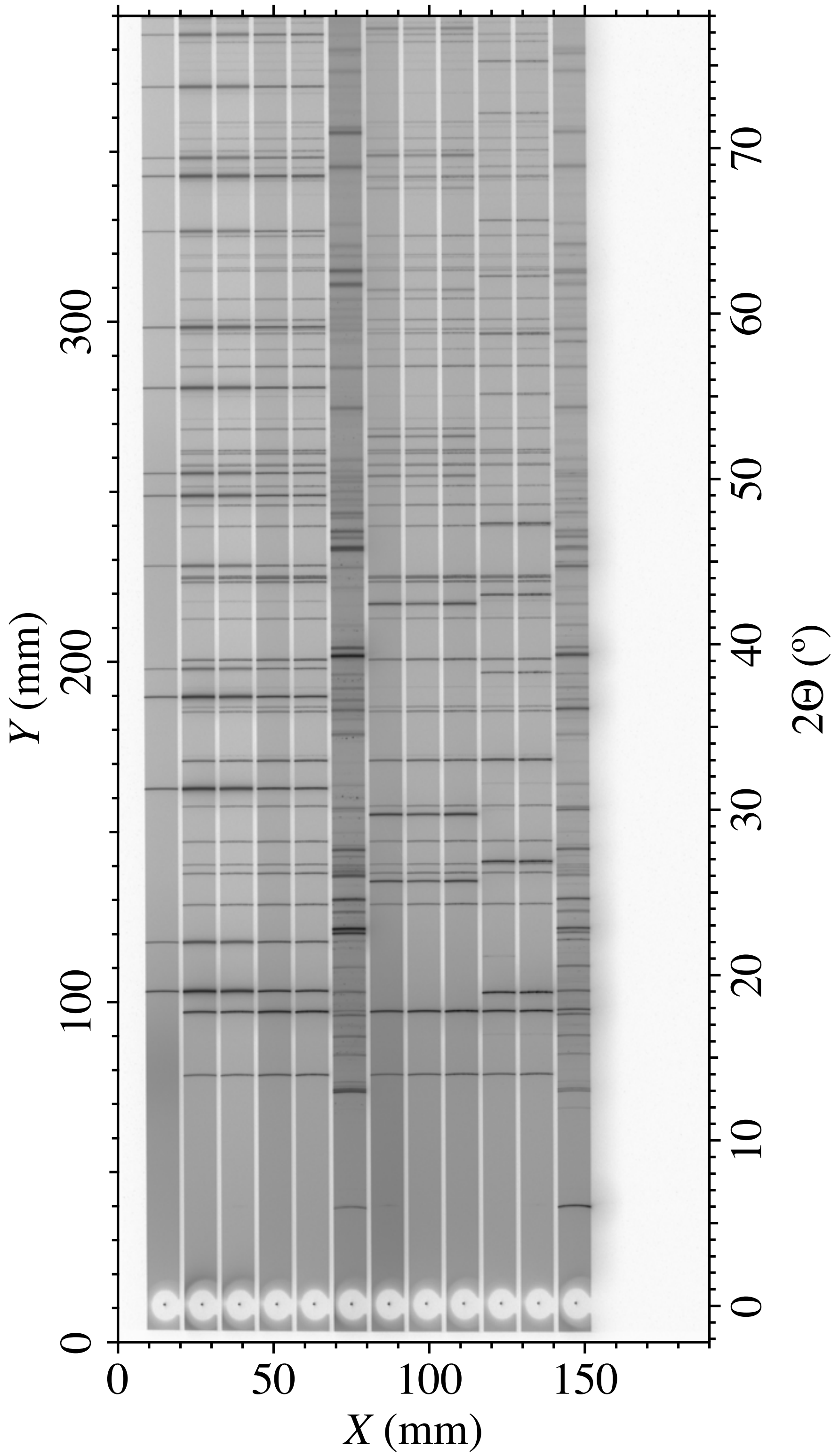
高温ガス吹き付けノズル
室温 〜 800 K

低温ガス吹き付けノズル
140 K 〜 室温

X線検出器（1）湾曲 IP カメラ

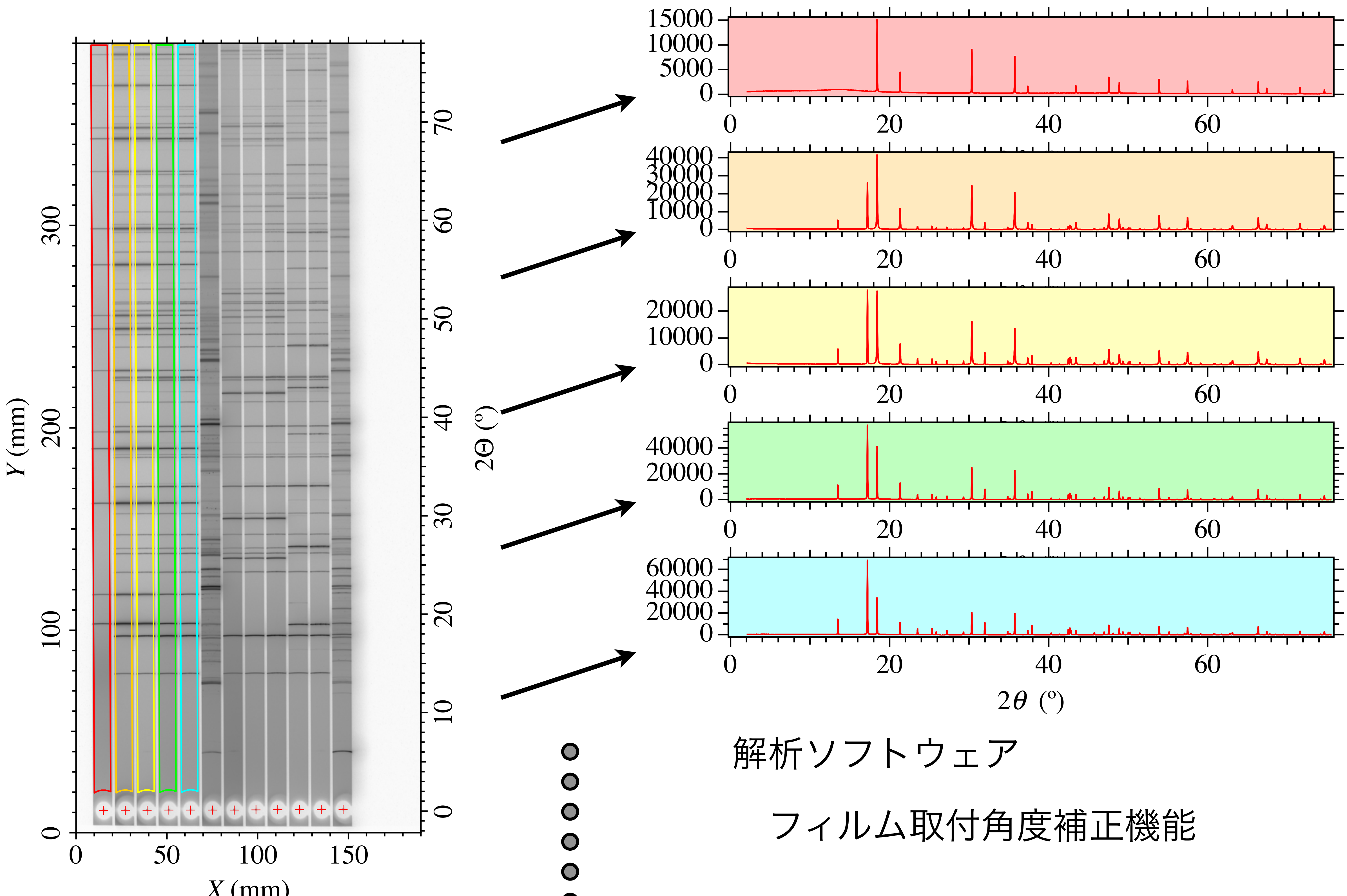


10 mm 幅，12 mm ステップ
最大 15 試料の連続自動測定



12 試料の測定例

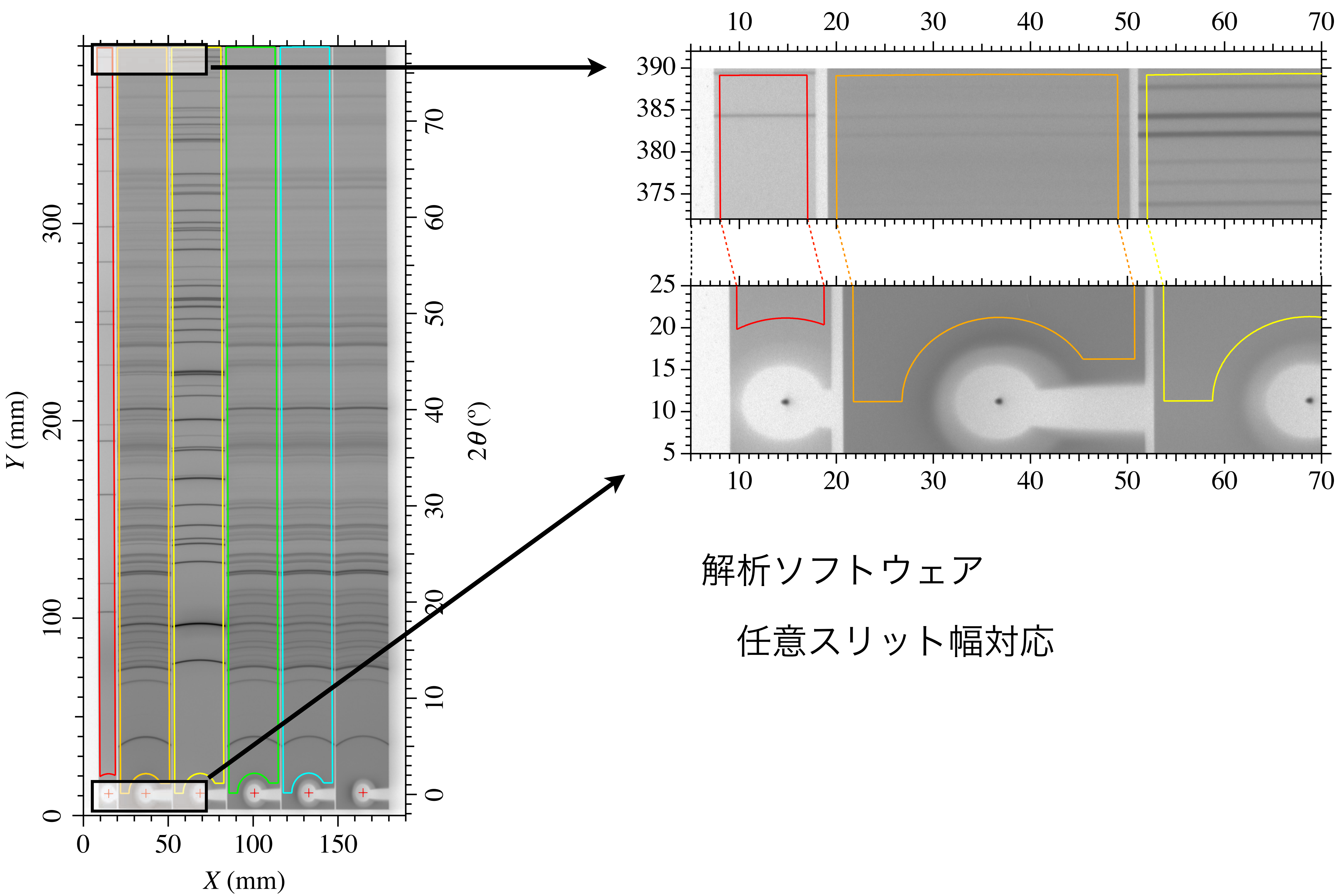
X線検出器（1）湾曲 IP カメラ



解析ソフトウェア

フィルム取付角度補正機能

X線検出器（1）湾曲 IP カメラ



解析ソフトウェア

任意スリット幅対応

X線検出器（1）湾曲 IP カメラ

	AichiSR BL5S2	SPring-8 BL19B2
カメラ半径	286.5 mm	286.5 mm
カメラスリット幅	10 〜 30 mm 可変	10 mm 固定
強度積算幅	9 mm〜 29 mm 可変	2.5 mm 固定
像角度／歪み補正	可能	対応しない
強度積算方向	デバイ環状	直線状
軸発散収差	無視しうる	無視できない
統計誤差推定	可能	対応しない

X 線検出器（1）湾曲 IP カメラ

	AichiSR BL5S2	SPring-8 BL19B2
カメラ半径	286.5 mm	
カメラスリット幅	10 〜 30 mm 可変	10 mm 固定
強度積算幅	9 mm〜 29 mm 可変	2.5 mm 固定
像角度／歪み補正	可能	
強度積算方向	デバイ環状	直線状
軸発散収差補正	不要	
統計誤差推定	可能	対応しない

明るさ 4〜12 倍

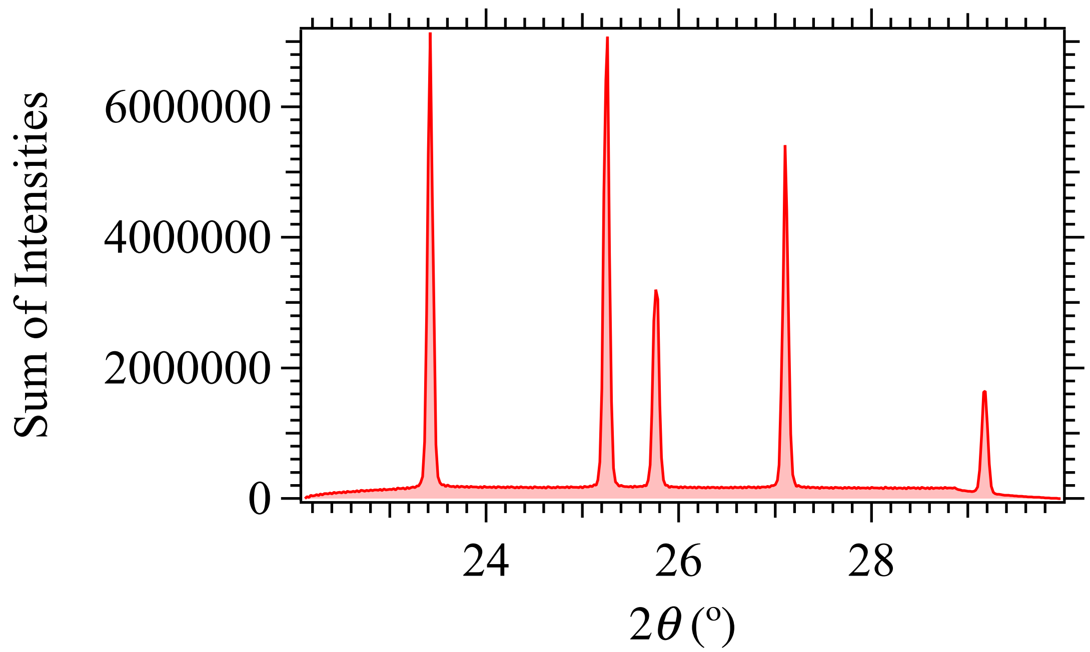
操作が容易，確実

精密な解析の容易な
きれいなデータ

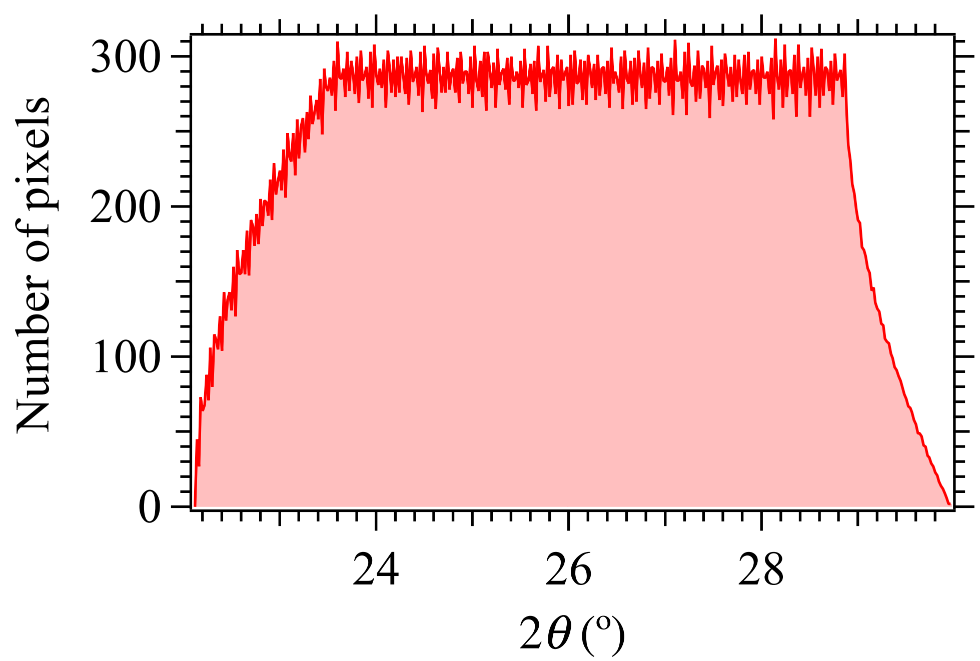
信頼性が高い

実験と解析

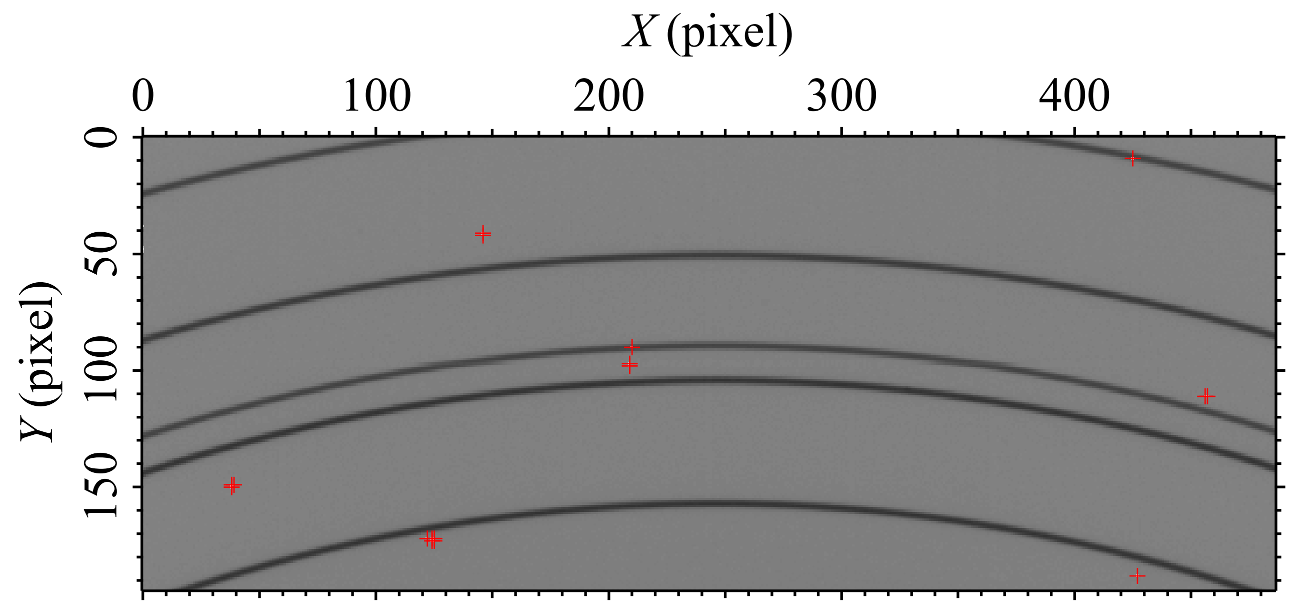
PILATUS 強度データのマッピング



積算強度



積算ピクセル数



PILATUS100K, BL5S2@AichiSR

487×195 pixel^2, 0.172 mm/pixel

X線波長 λ = 1.00058 Å

カメラ中心距離 R = 284.19 mm

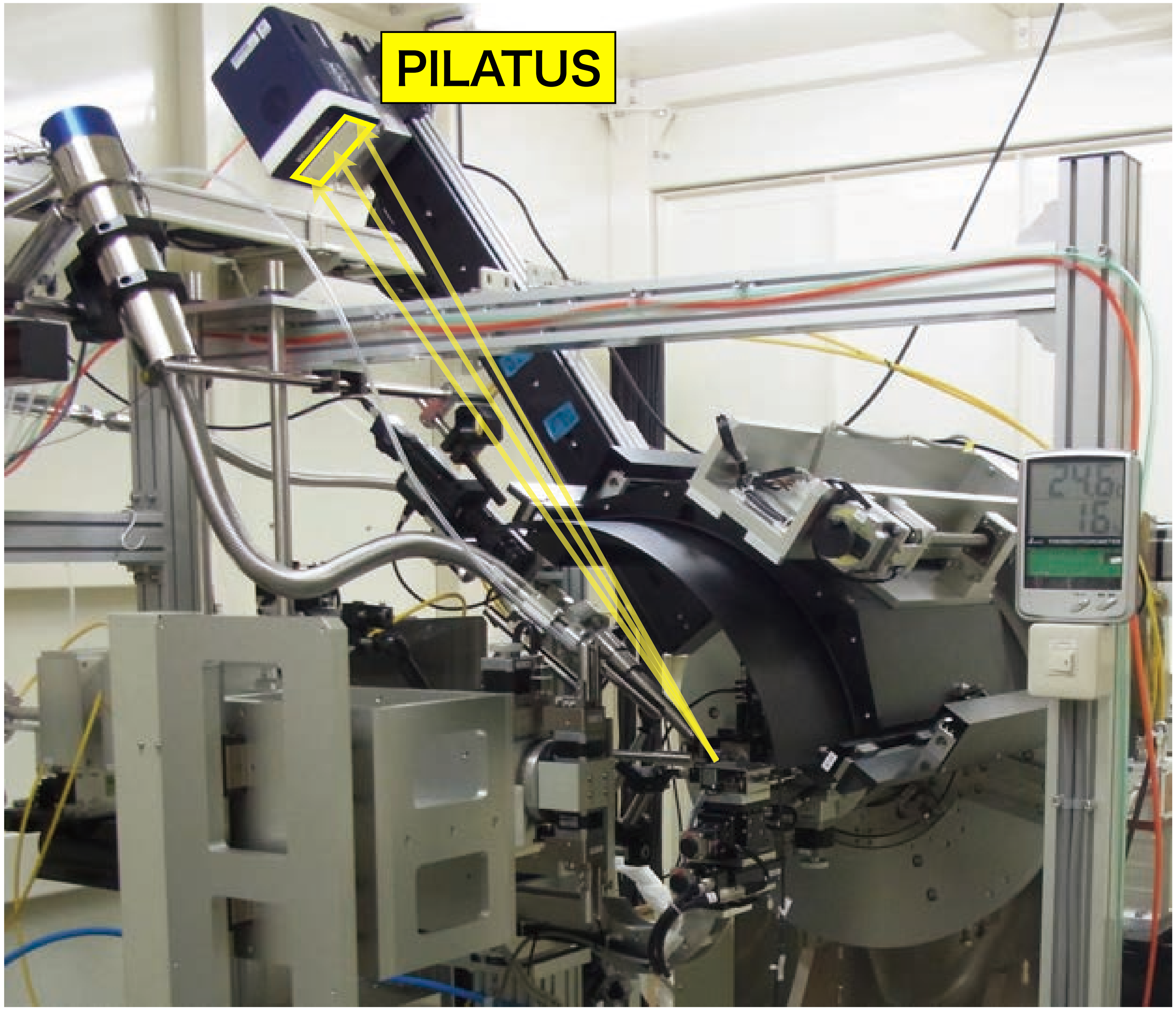
（カメラ中心位置での分解能 0.035°）

カメラ中心角度 2Θ = 25.4°

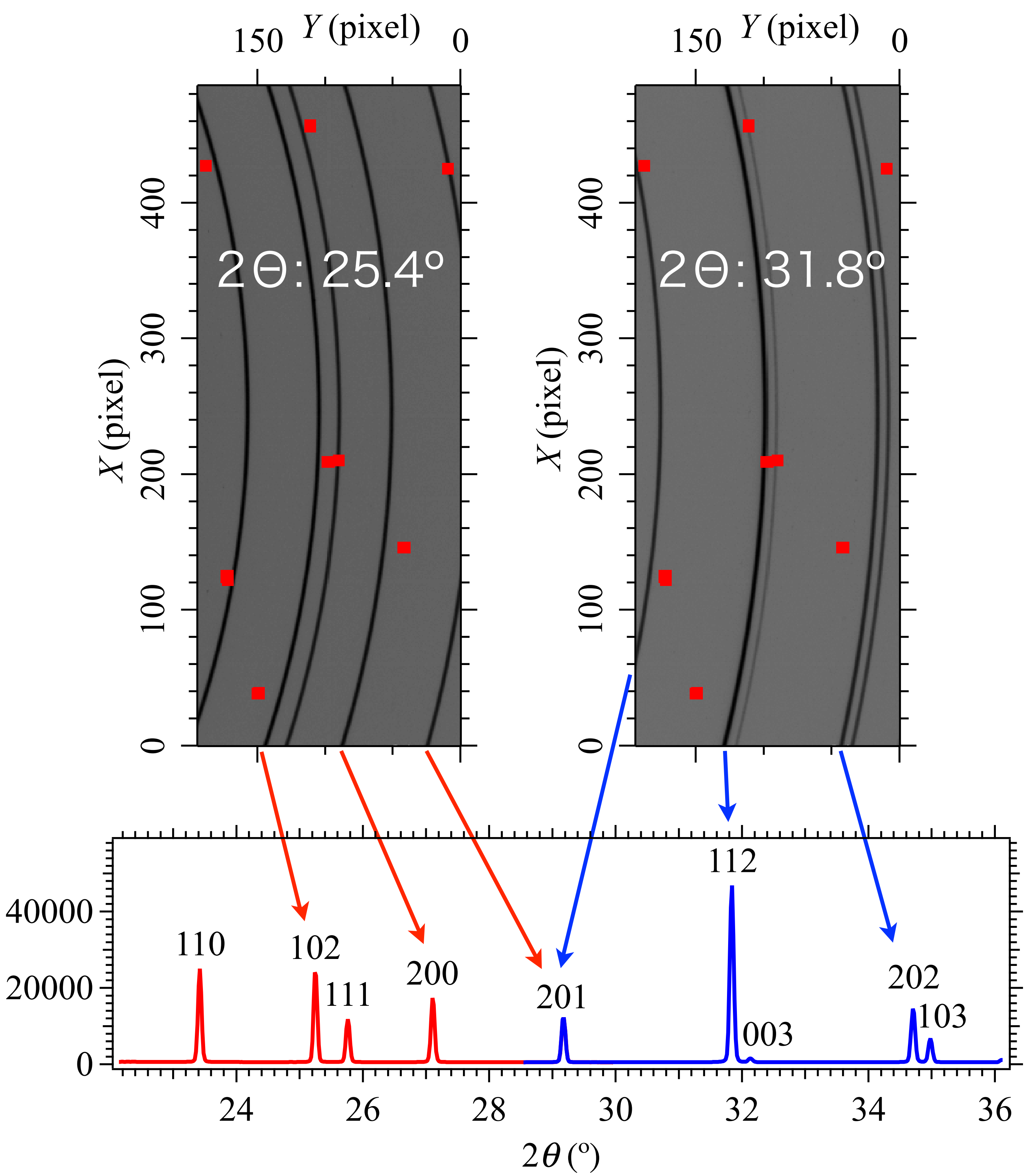
試料 Quartz (<3 μm) 0.5 mmΦ キャピラリ

露光時間 600 s,　ビン間隔 $\Delta 2\theta$ = 0.02°

X線検出器（2）ピクセル型平面半導体検出器 PILATUS



X線検出器（2）ピクセル型平面半導体検出器 PILATUS

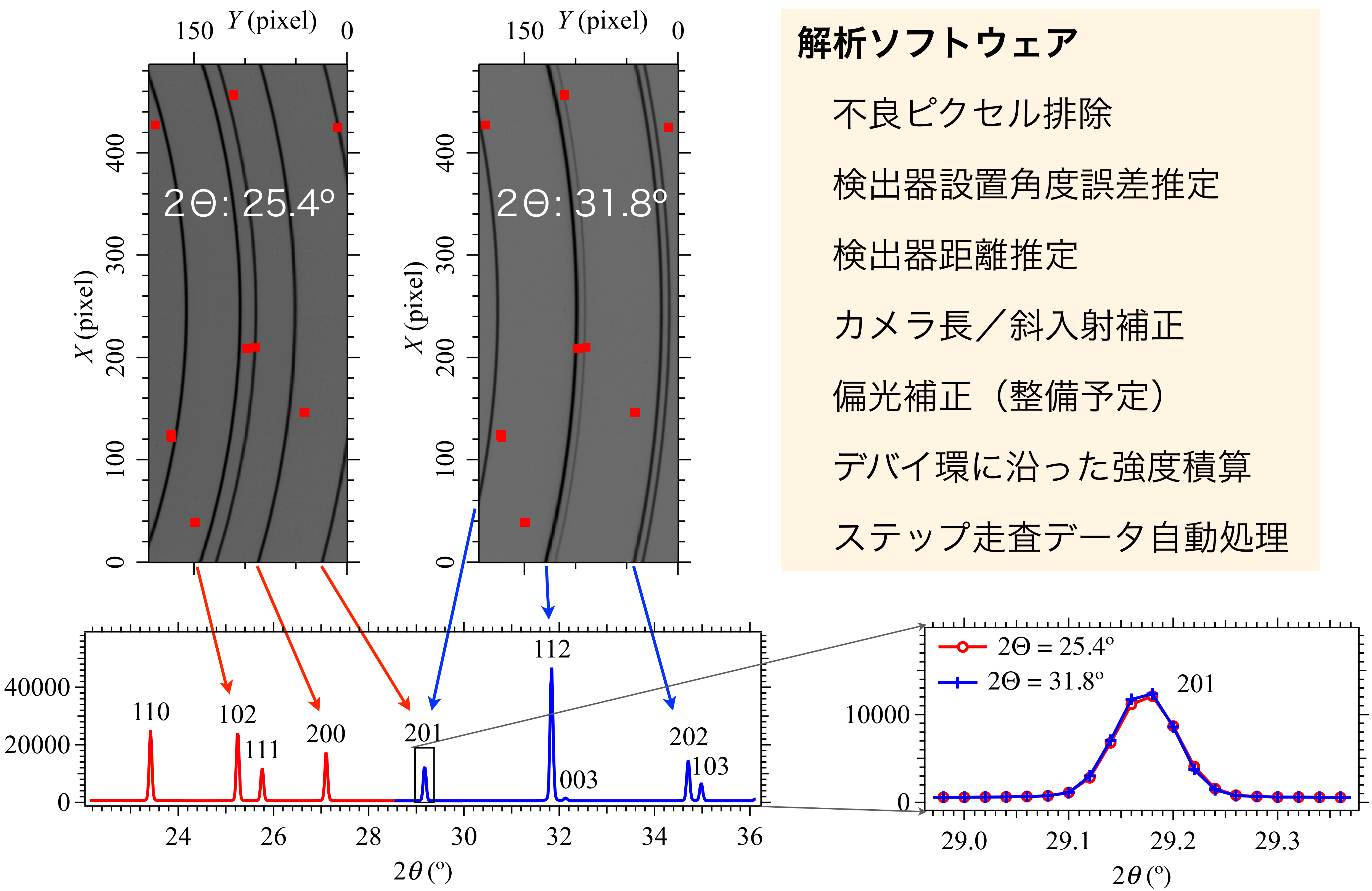


解析ソフトウェア

- 不良ピクセル排除
- 検出器設置角度誤差推定
- 検出器距離推定
- カメラ長／斜入射補正
- 偏光補正（整備予定）
- デバイ環に沿った強度積算
- ステップ走査データ自動処理

石英粉末試料，回折画像とピクセル平均粉末回折強度図形。画像中赤点は不良ピクセル位置

X線検出器（2）ピクセル型平面半導体検出器 PILATUS



解析ソフトウェア

不良ピクセル排除

検出器設置角度誤差推定

検出器距離推定

カメラ長／斜入射補正

偏光補正（整備予定）

デバイ環に沿った強度積算

ステップ走査データ自動処理

新展開　背景　測定誤差とデータ解析

粉末回折測定の系統誤差

→　概ね解決されてきた。

粉末回折測定の統計誤差

→　大強度，高分解能，微量試料測定ほど誤差評価が困難

最小二乗法の粉末回折データ解析への応用 [Rietveld, 1969]：

放射光粉末回折データでは構造パラメータの誤差が過小評価される傾向

さいゆう
最尤推定法の粉末回折データ解析への応用 [Ida & Izumi, 2011]：

統計誤差モデルが未知パラメータを含んでも

観測されたデータから統計モデルを最適化できる。

構造パラメータの誤差を正しく推定しうる。

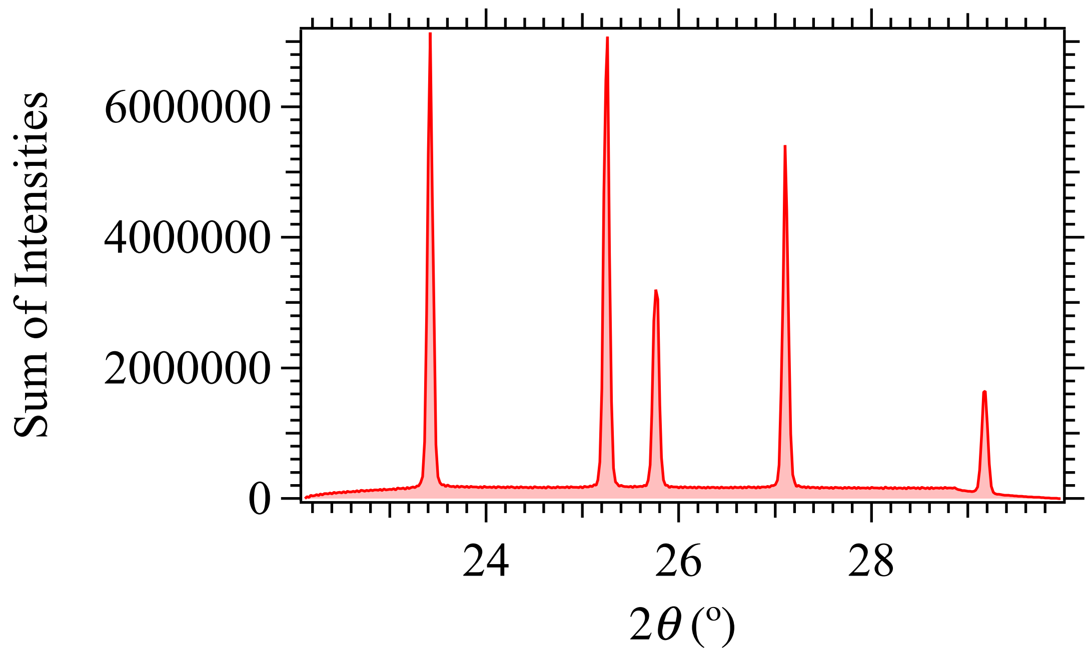
誤差モデルが正しくなければ無意味かもしれない。

二次元検出器を使えば観測強度の統計的な変動を実測しうる。

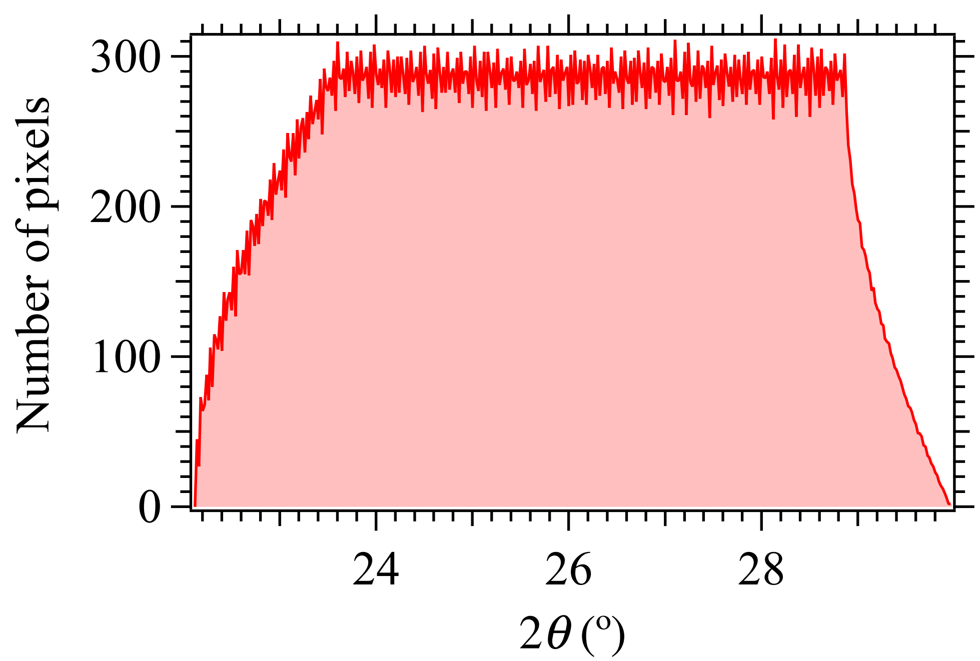
→　**最小二乗法でも最尤構造推定が可能？**

実験と解析

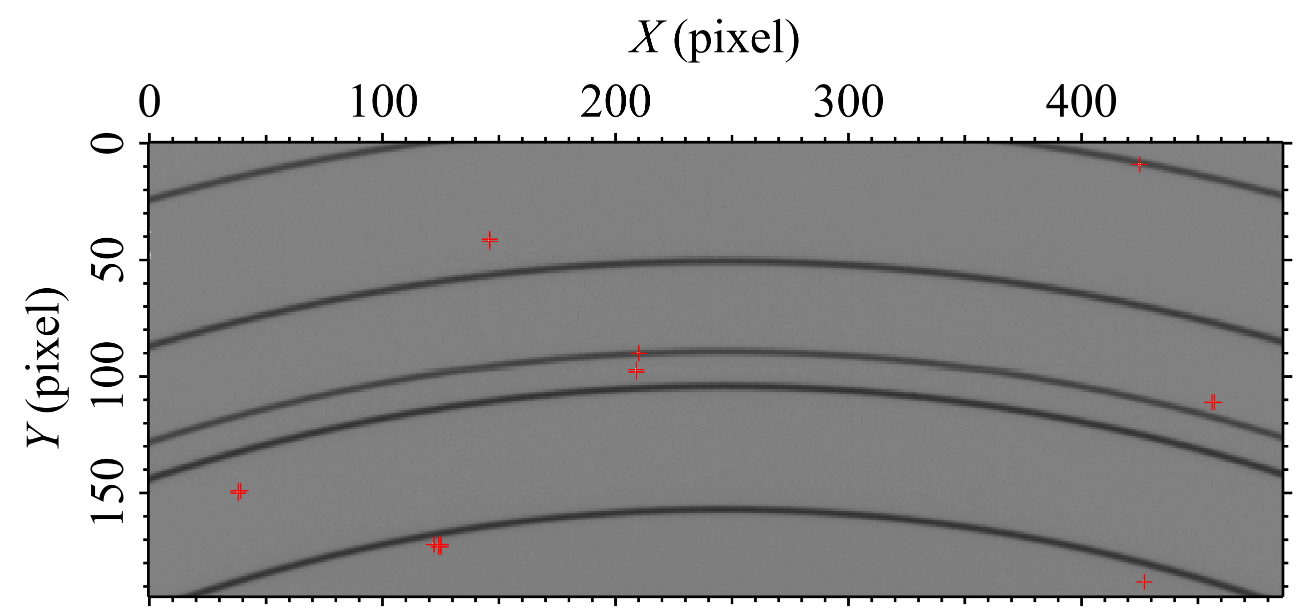
PILATUS 強度データのマッピング



積算強度



積算ピクセル数



PILATUS100K, BL5S2@AichiSR

487×195 pixel^2, 0.172 mm/pixel

X 線波長 λ = 1.00058 Å

カメラ中心距離 R = 284.19 mm

（カメラ中心位置での分解能 0.035°）

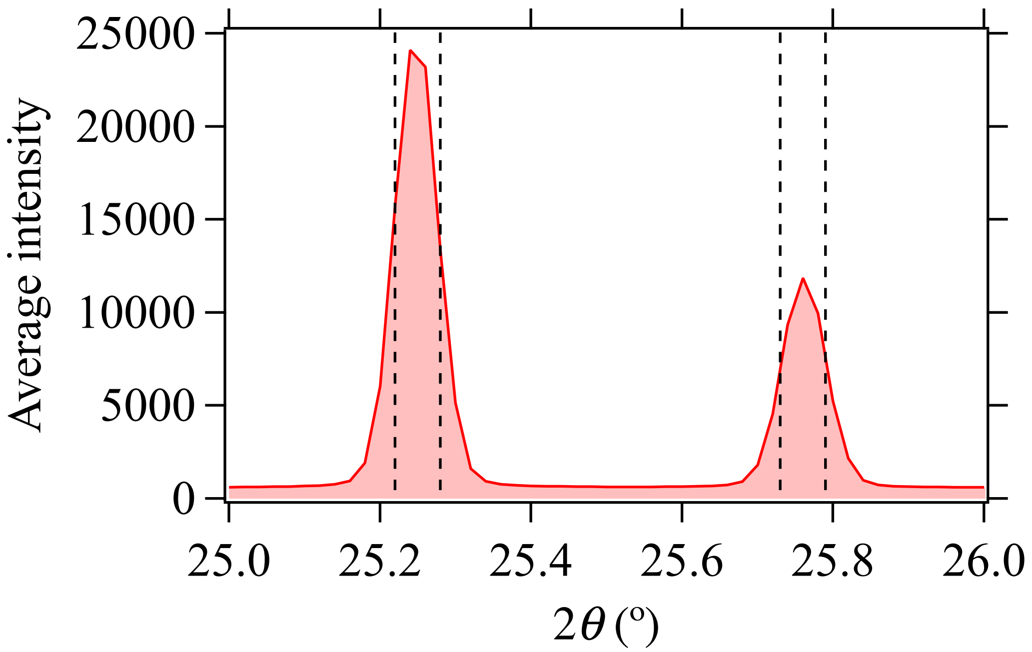
カメラ中心角度 2Θ = 25.4°

試料 Quartz (<3 μm) 0.5 mmΦ キャピラリ

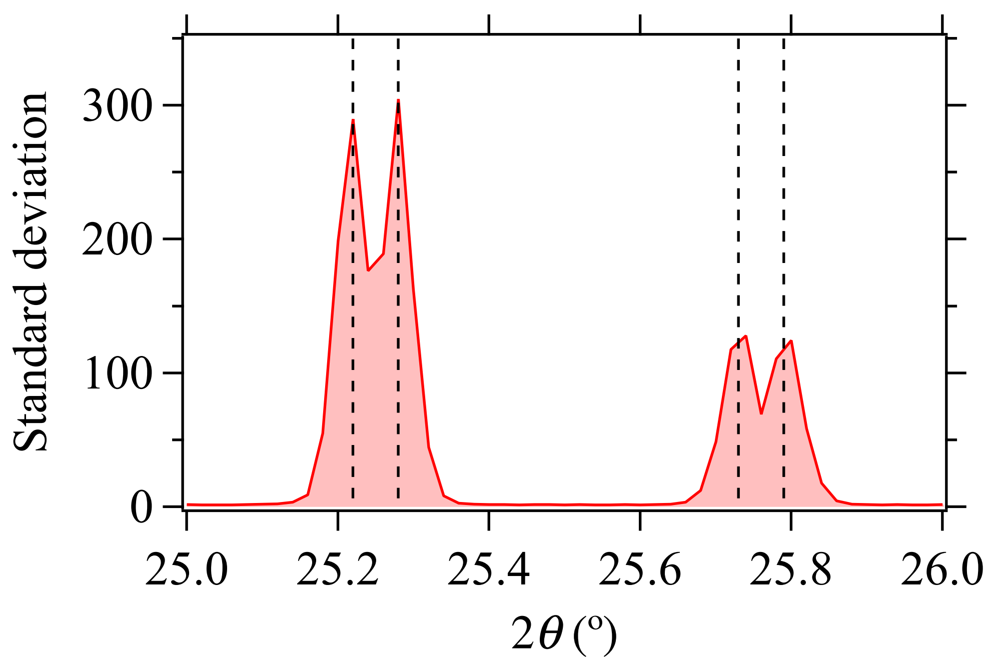
露光時間 600 s,　ビン間隔 $\Delta 2\theta$ = 0.02°

実験と解析

ピクセル平均強度の標準偏差の算出



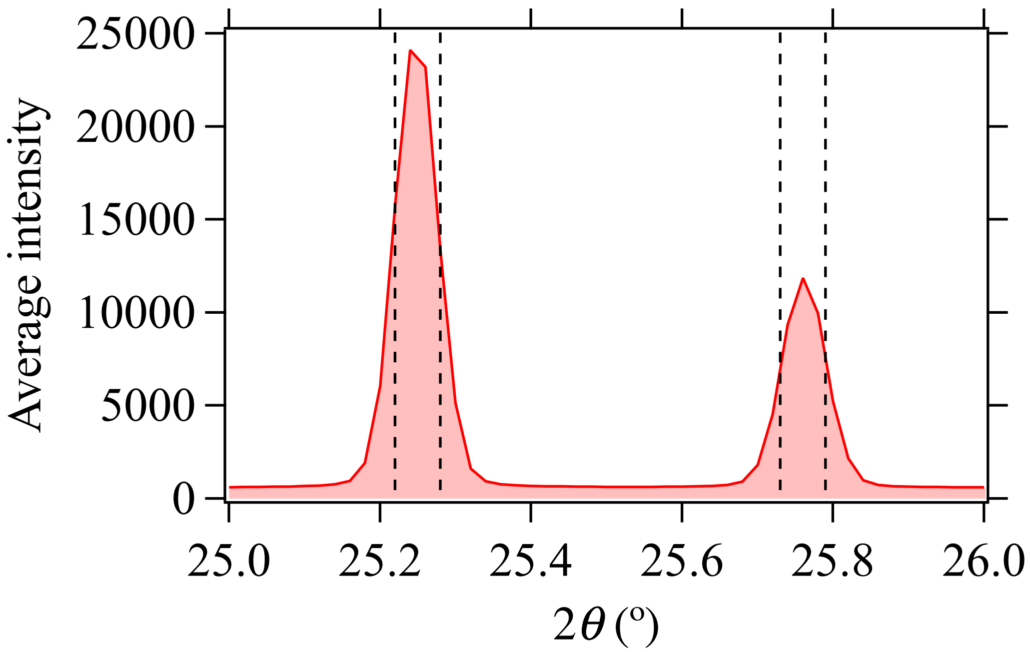
平均強度



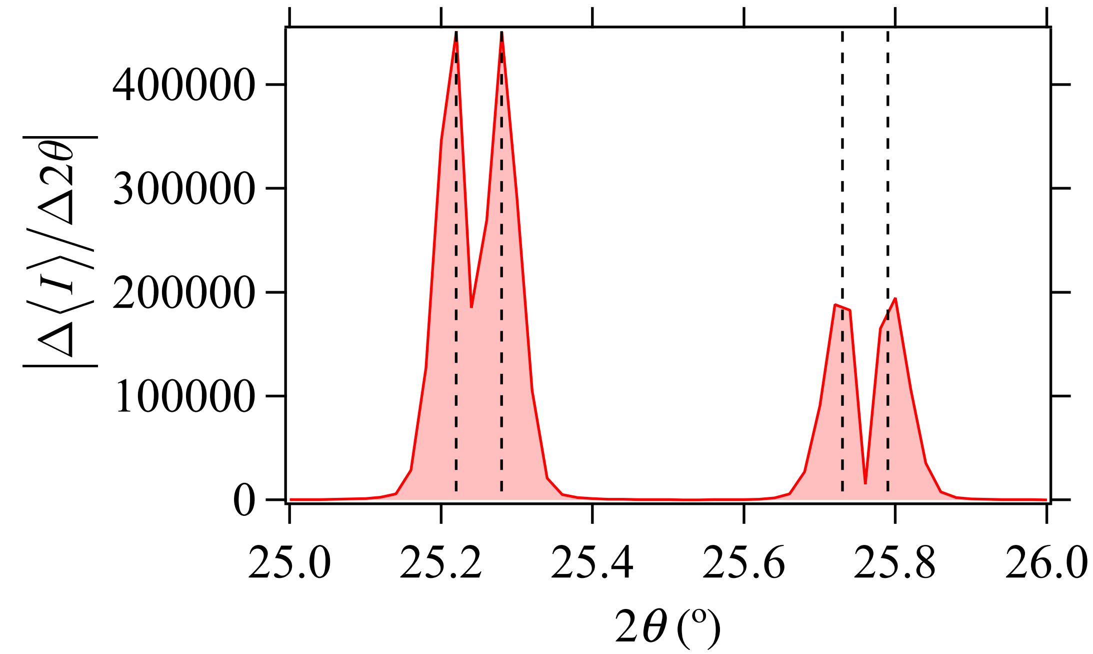
平均強度の標準偏差

実験と解析

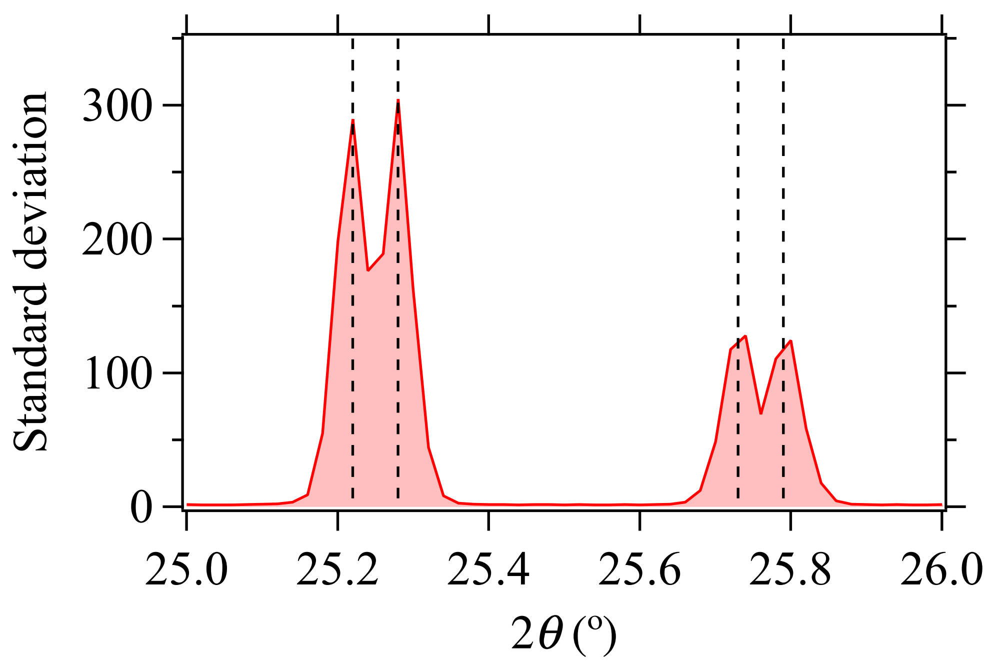
ピクセル平均強度の標準偏差の算出



平均強度



微分の絶対値

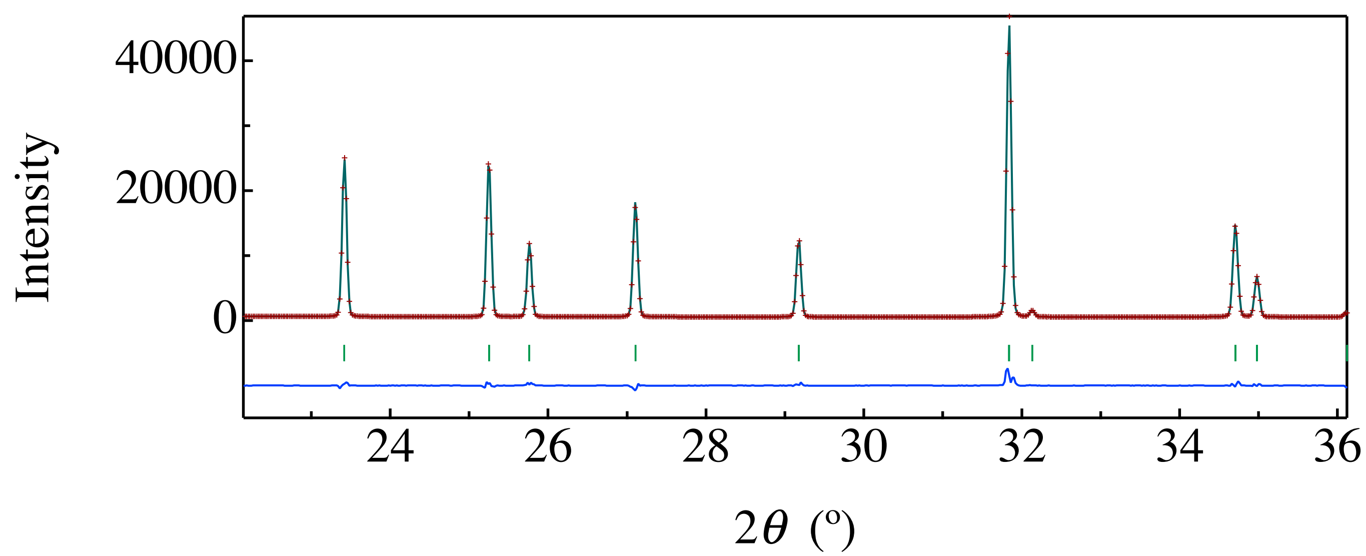


平均強度の標準偏差

Δ2θ ~ 0.001° 程度の誤差が伝播した値に相当する。
ピクセルサイズは **0.035°** 相当だが，平均化処理により実効的な誤差が抑えられているとみなせる。

実験と解析

誤差の逆数の重みつきをつけた最小二乗法によるフィッティング



誤差	実験値	平均強度平方根
R_{wP} (%)	0.86	2.81
R_P (%)	2.93	1.88
R_B (%)	3.61	3.14
S	2.98	1.08
a (Å)	4.9307(4)	4.93026(9)
c (Å)	5.4236(2)	5.42342(6)

RIETAN-FP (Izumi & Momma, 2007)

プロファイル：対称擬 Voigt 関数

ピークシフト：定数シフト

ピーク幅：Caglioti *et al.* (1958)

バックグラウンド：11 次多項式

石英, trigonal, $P3_121$ (S.G. #152)

原子散乱因子：中性原子

分散補正：Cromer & Liberman (1981)

等方性原子変位因子

← 有効数字少なめ

まとめ

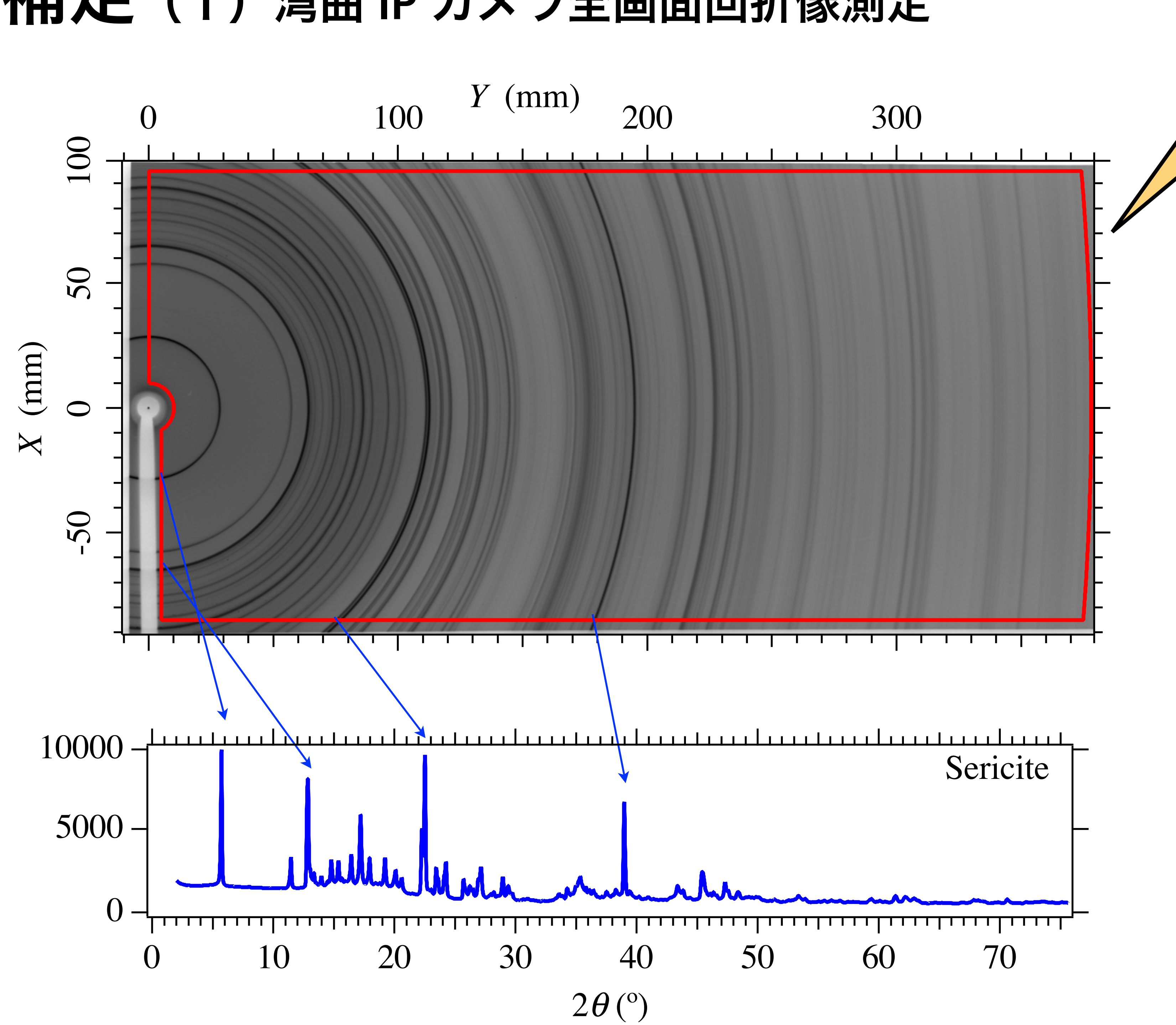
シンクロトロン光を使った粉末Ｘ線回折測定は不慣れなユーザーに向いている。

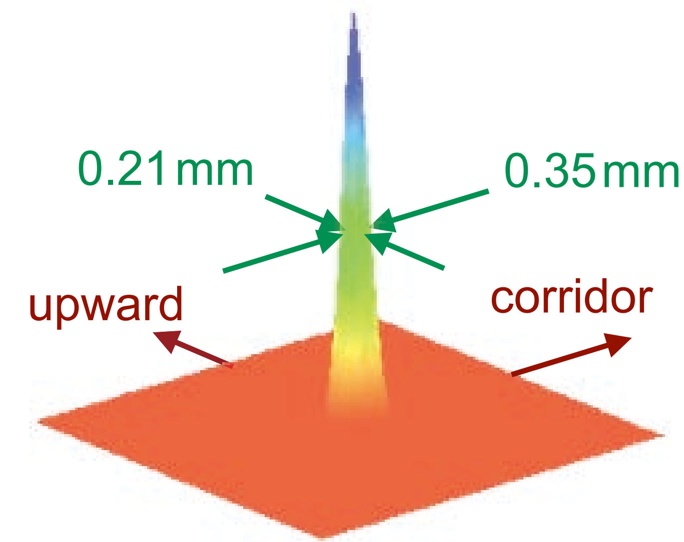
二次元Ｘ線検出器を用いた強度マッピングにより
　ほぼ左右対称なピーク形状が得られる。
　平均観測強度の誤差を推定できる。

最小二乗法に基づく「リートベルト解析」は多くの場合最尤構造推定（さいゆうこうぞうすいてい；最ももっともらしい構造の推定）にはなっていないが，
二次元粉末回折図形データの統計処理により算出された誤差を用いれば，リートベルト解析でも最尤構造推定が可能になる。

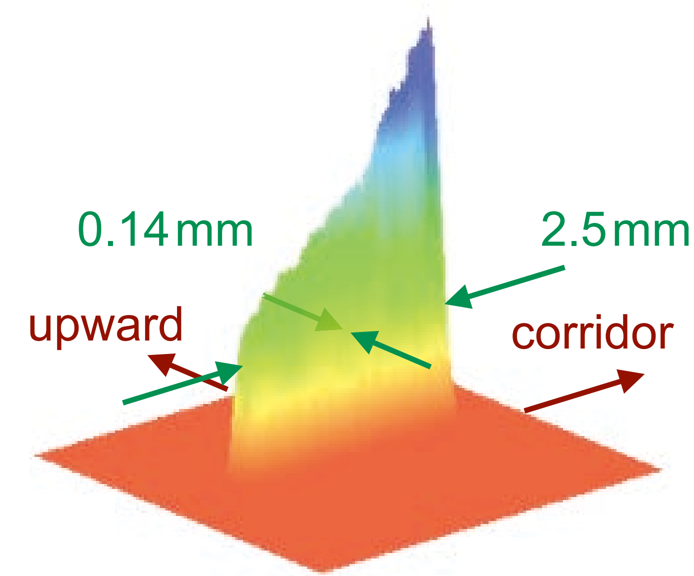
導出される格子寸法の有効数字が異常に多くなる状況を回避しうる。

補足（1）湾曲 IP カメラ全画面回折像測定





AichiSR BL5S2



SPring-8 BL19B2