

第5回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム

2016年1月14日(木) 名古屋大学野依記念学術交流館 (東山キャンパス)

BL5S2

ピクセル型二次元検出器の四連装化

井田 隆^{1,2,3}, 尾野翔器¹, 八反大貴¹, 和智健人¹,
立木翔治², 中西裕紀², 佐久間靖博², 和田明生²,
砥綿真一²

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



³ International Centre for Diffraction Data



内容

背景

放射光粉末回折計，装置スタディ，検出器
測定誤差とデータ解析

ピクセル型二次元検出器 4 連装化の概要

実験と解析の例

Sulyanov *et al.* (1994) の方法

PILATUS 強度データのマッピング

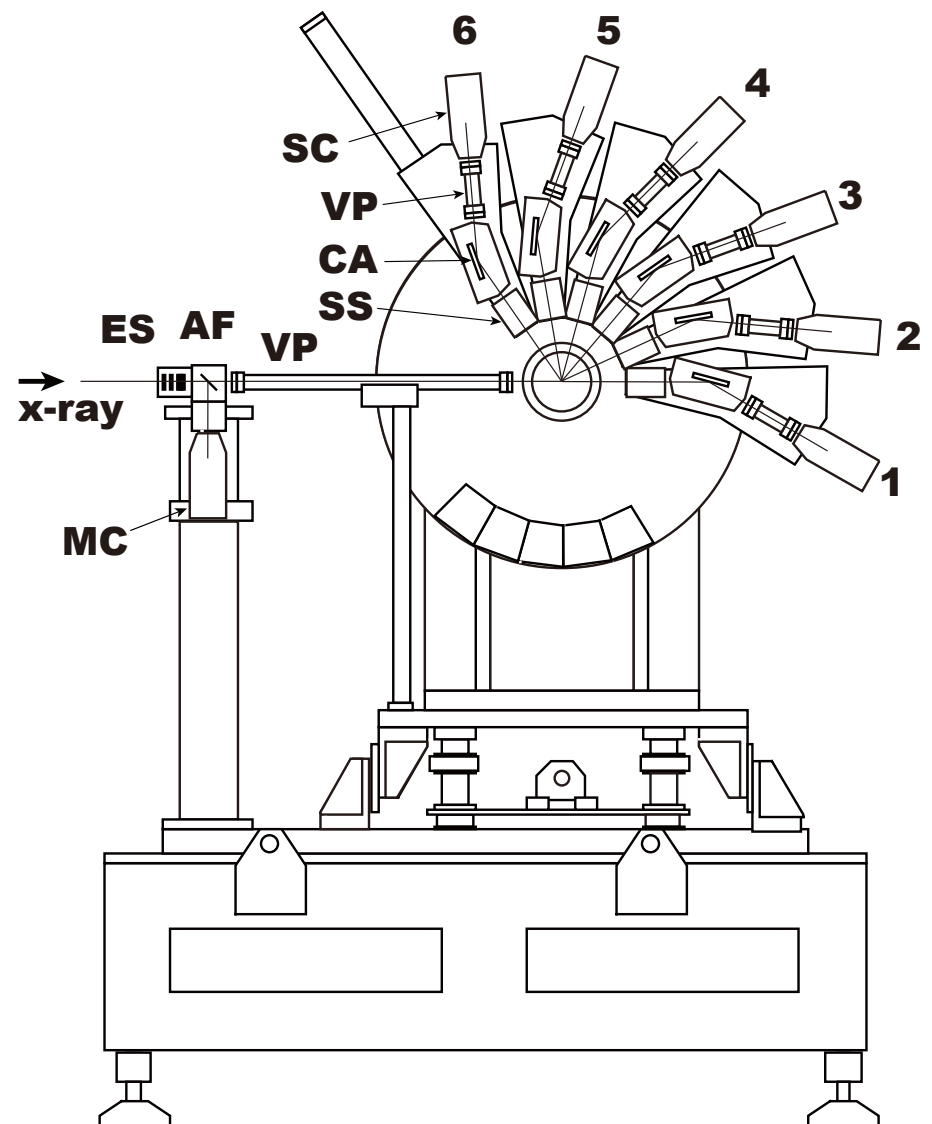
平均ピクセル強度とその標準偏差の算出

区分データの接続と重みつき最小二乗フィッティング

まとめ

背景 1 放射光粉末回折計

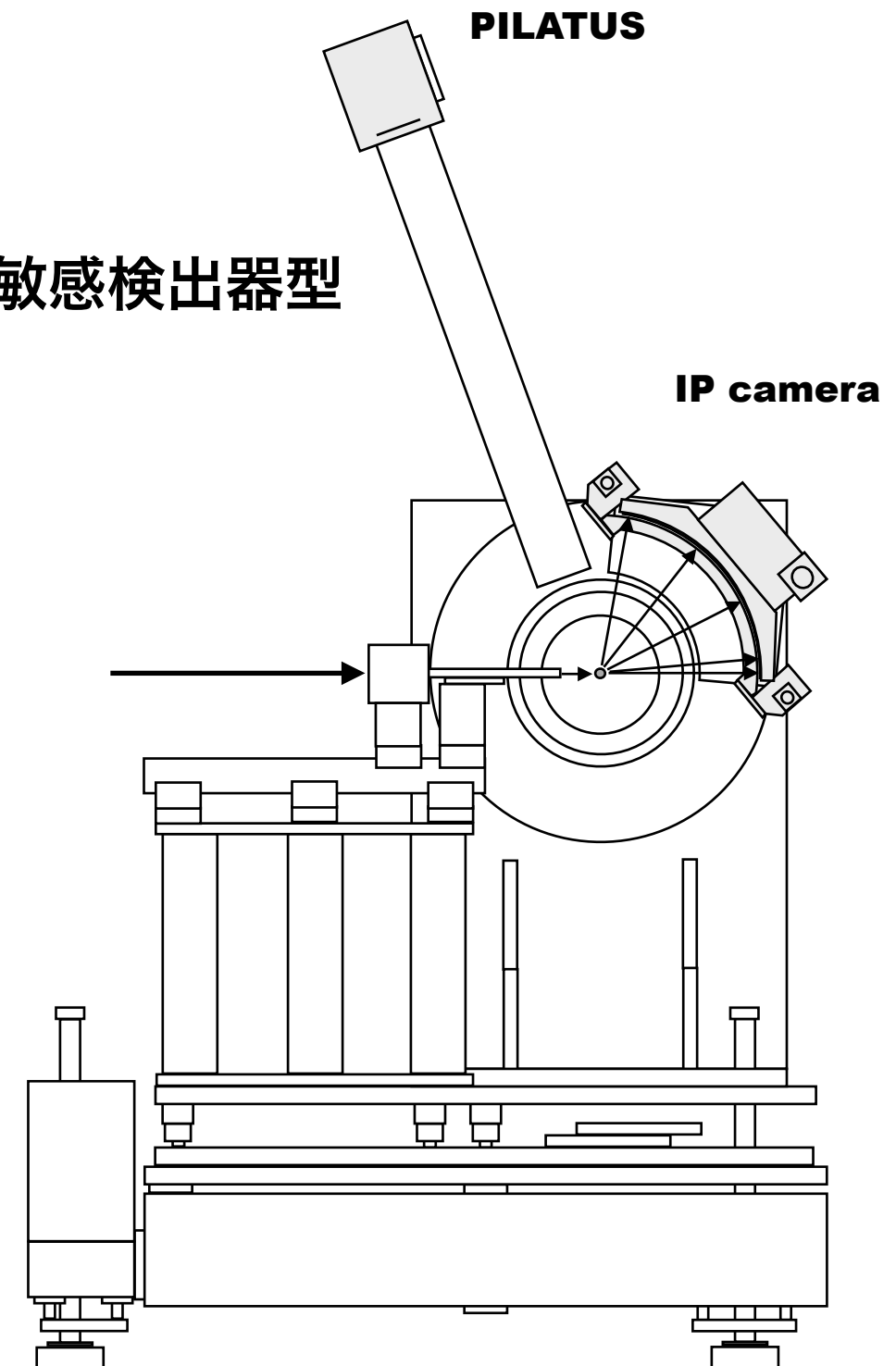
マルチアナライザー型



BL-4B2

- 分解能
- △ バックグラウンド
- × 測定時間

位置敏感検出器型

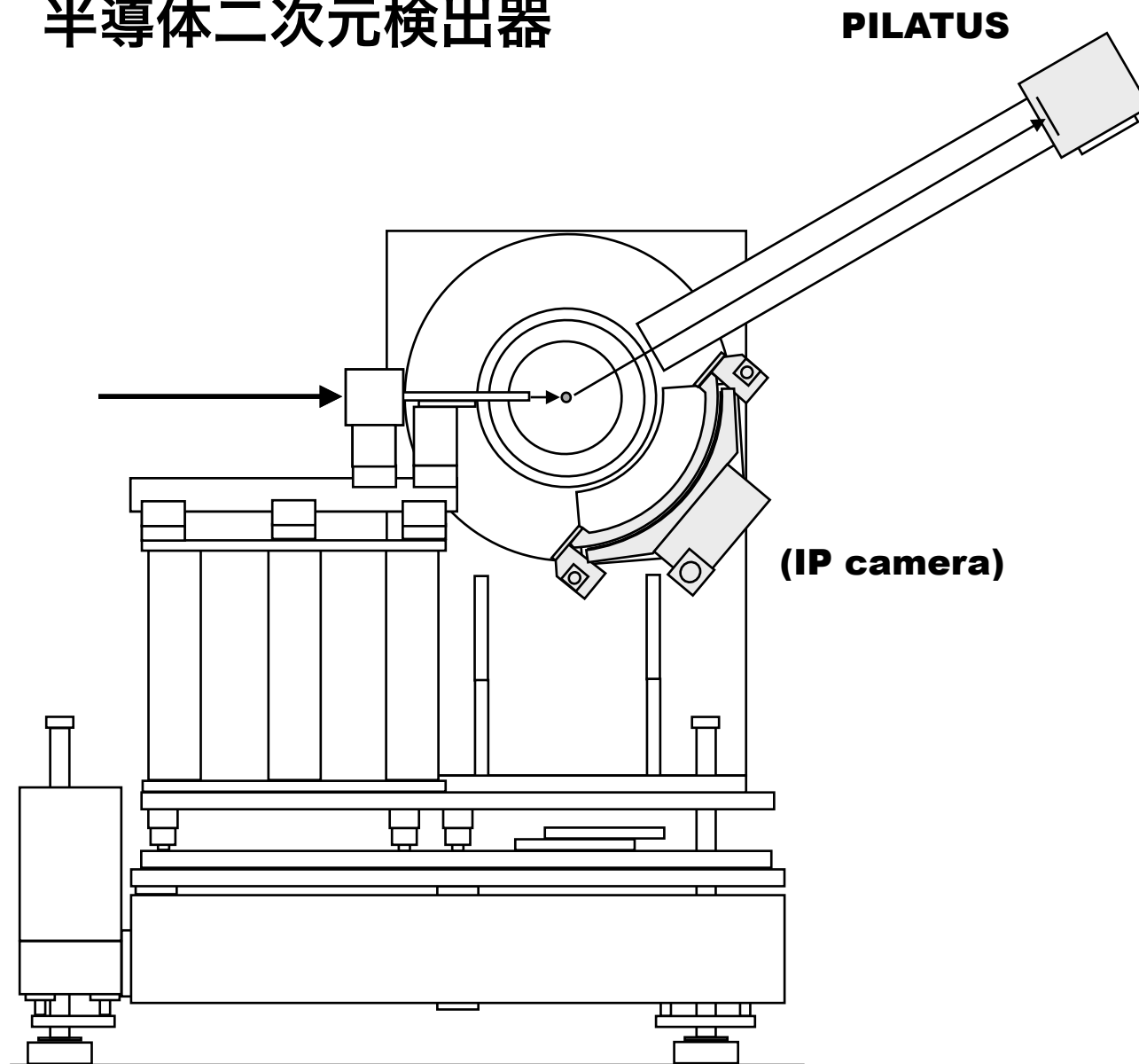


AichiSR
BL5S2

- △ 分解能
- × バックグラウンド
- 測定時間

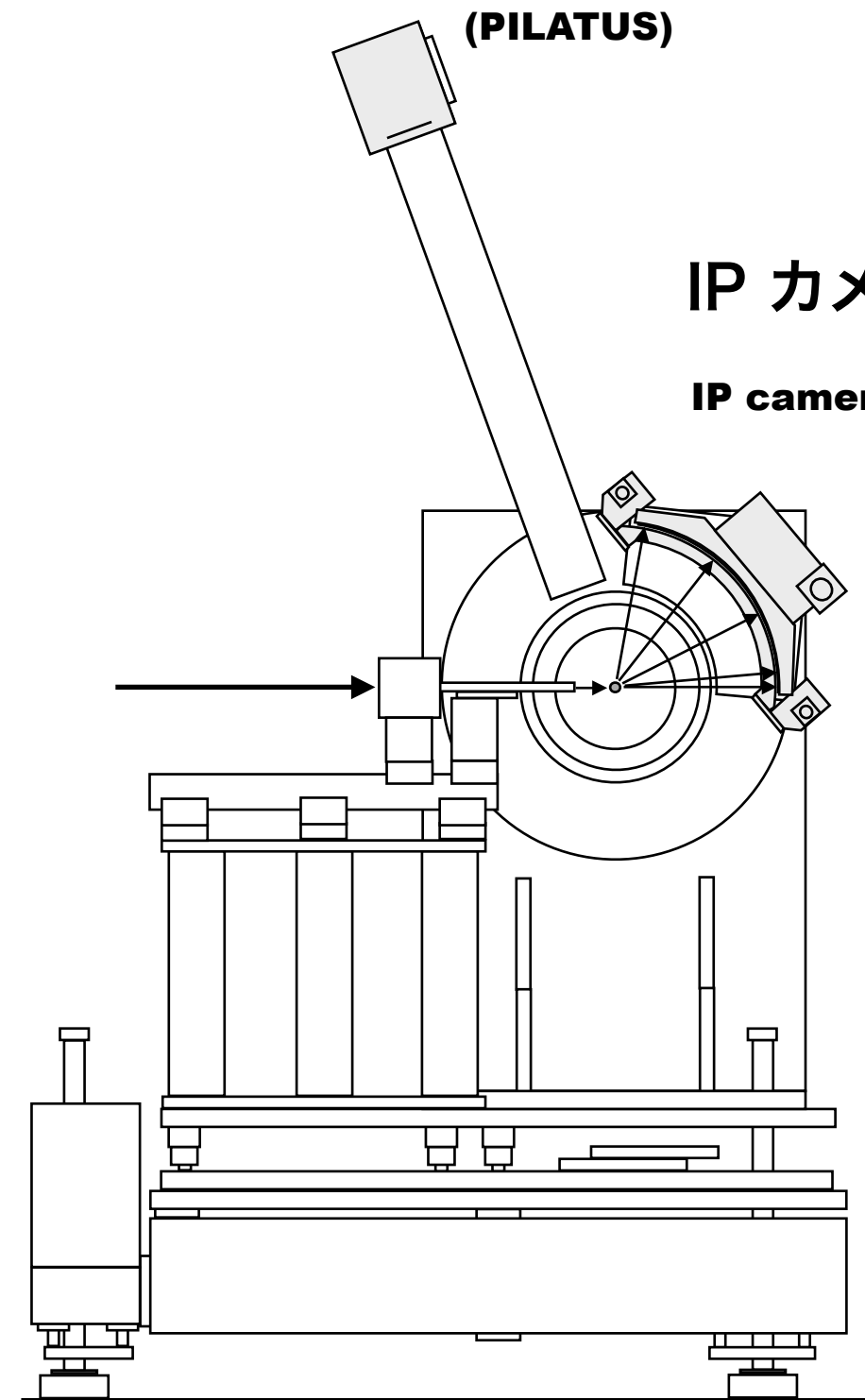
背景 1 AichiSR BL5S2 装置スタディ

半導体二次元検出器



IP カメラ

IP camera



AichiSR
BL5S2

△～○分解能
×～△バックグラウンド
△～○測定時間
○ 将来性・信頼性

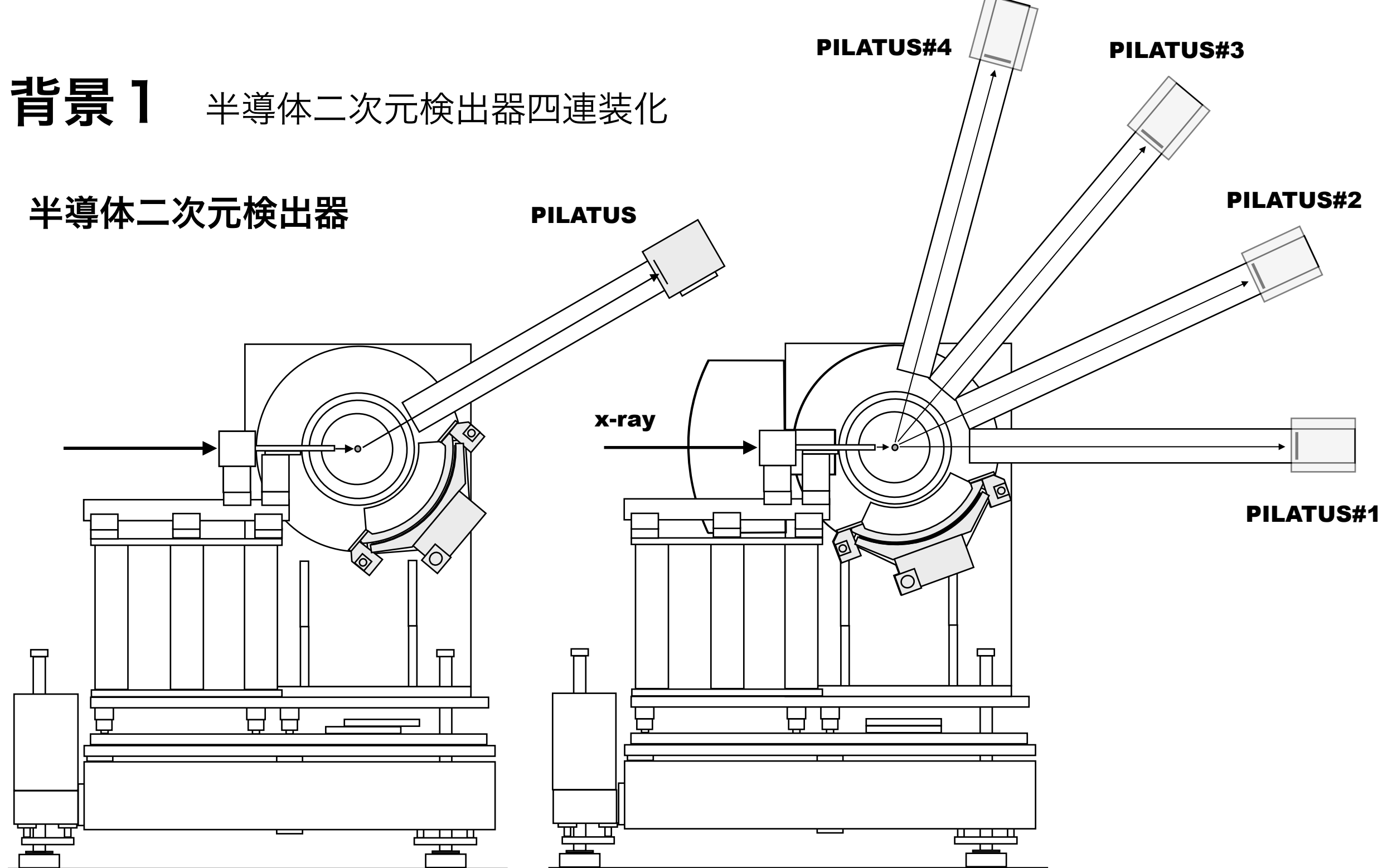


AichiSR
BL5S2

△分解能
× バックグラウンド
○測定時間
× 将来性・信頼性

背景 1 半導体二次元検出器四連装化

半導体二次元検出器



AichiSR
BL5S2

- 分解能
- △バックグラウンド
- △測定時間
- 信頼性



AichiSR
BL5S2

- 分解能
- △バックグラウンド
- 測定時間
- △信頼性

背景 2 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。

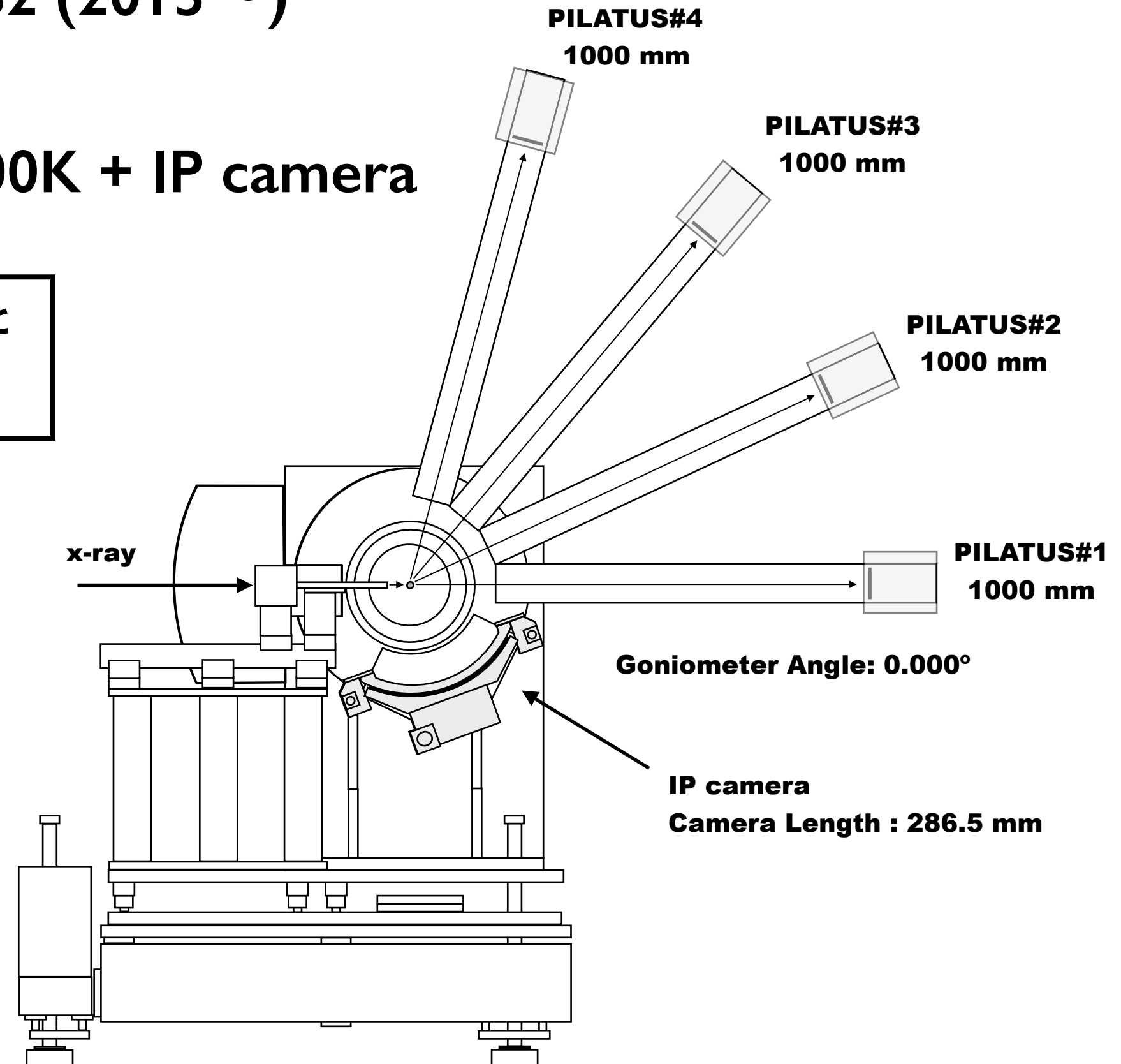
二次元検出器を使えば観測強度の統計的な変動を実測しうる。

→ **最小二乗法でも最尤構造推定が可能**

AichiSR BL5S2 (2015～)

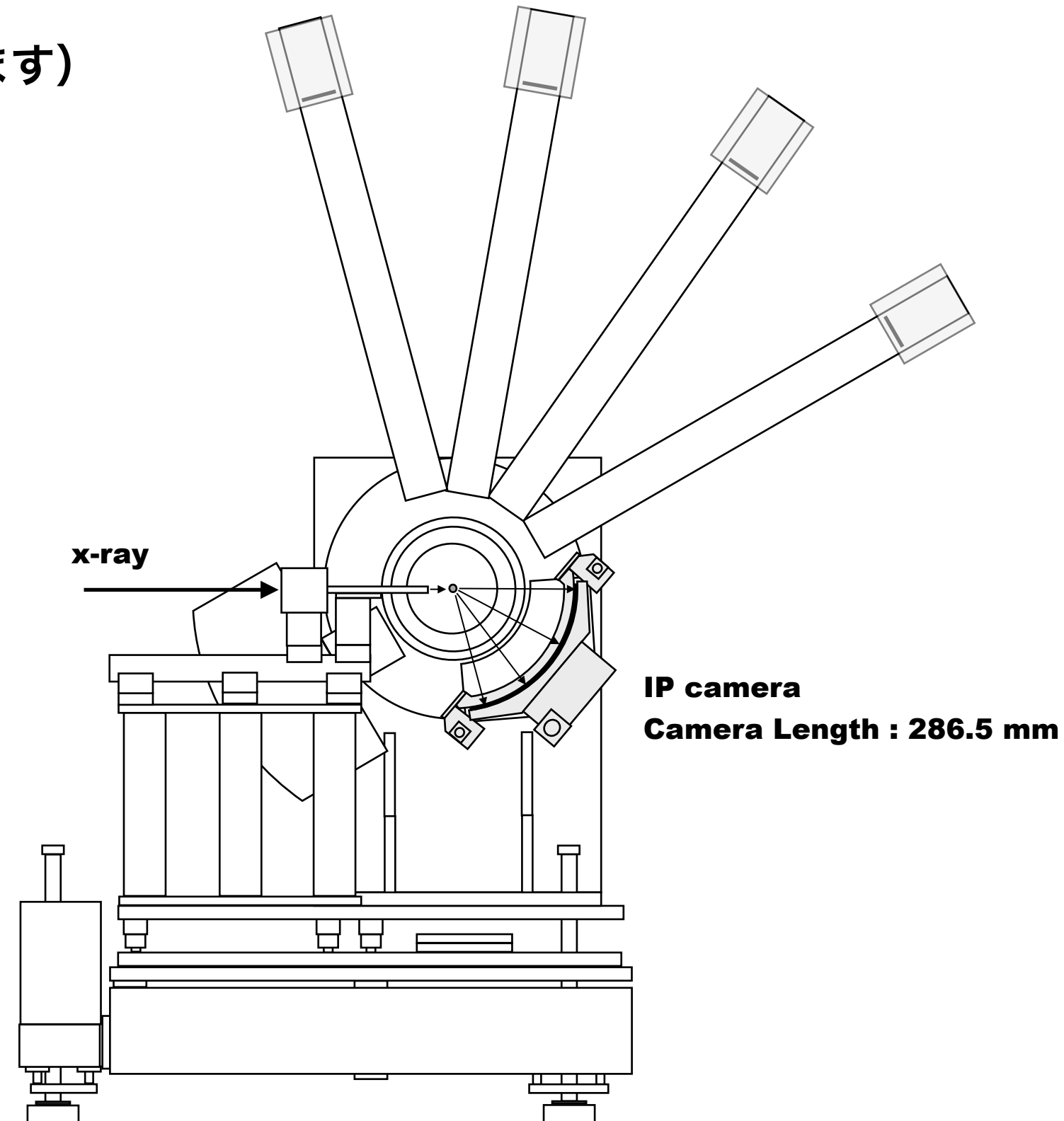
4-PILATUS100K + IP camera

PILATUS が主力と
なりました。



AichiSR BL5S2 の 4-PILATUS100K + 円筒型 IP カメラ

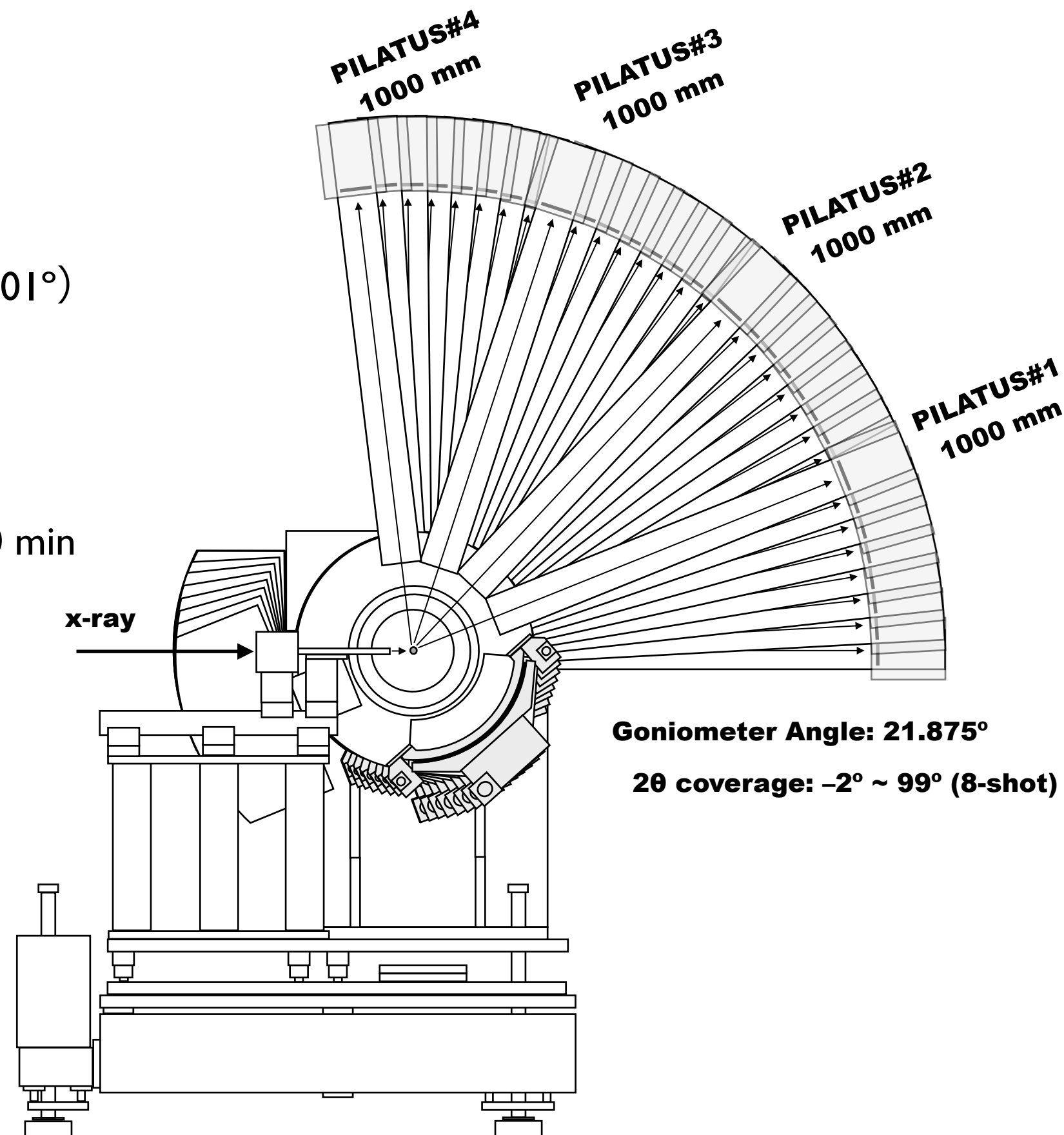
(IP カメラも使えます)



PILATUS を使った
高分解能測定
(ピクセル分解能 0.01°)

8 ショットで
 $-2^\circ \sim 99^\circ$

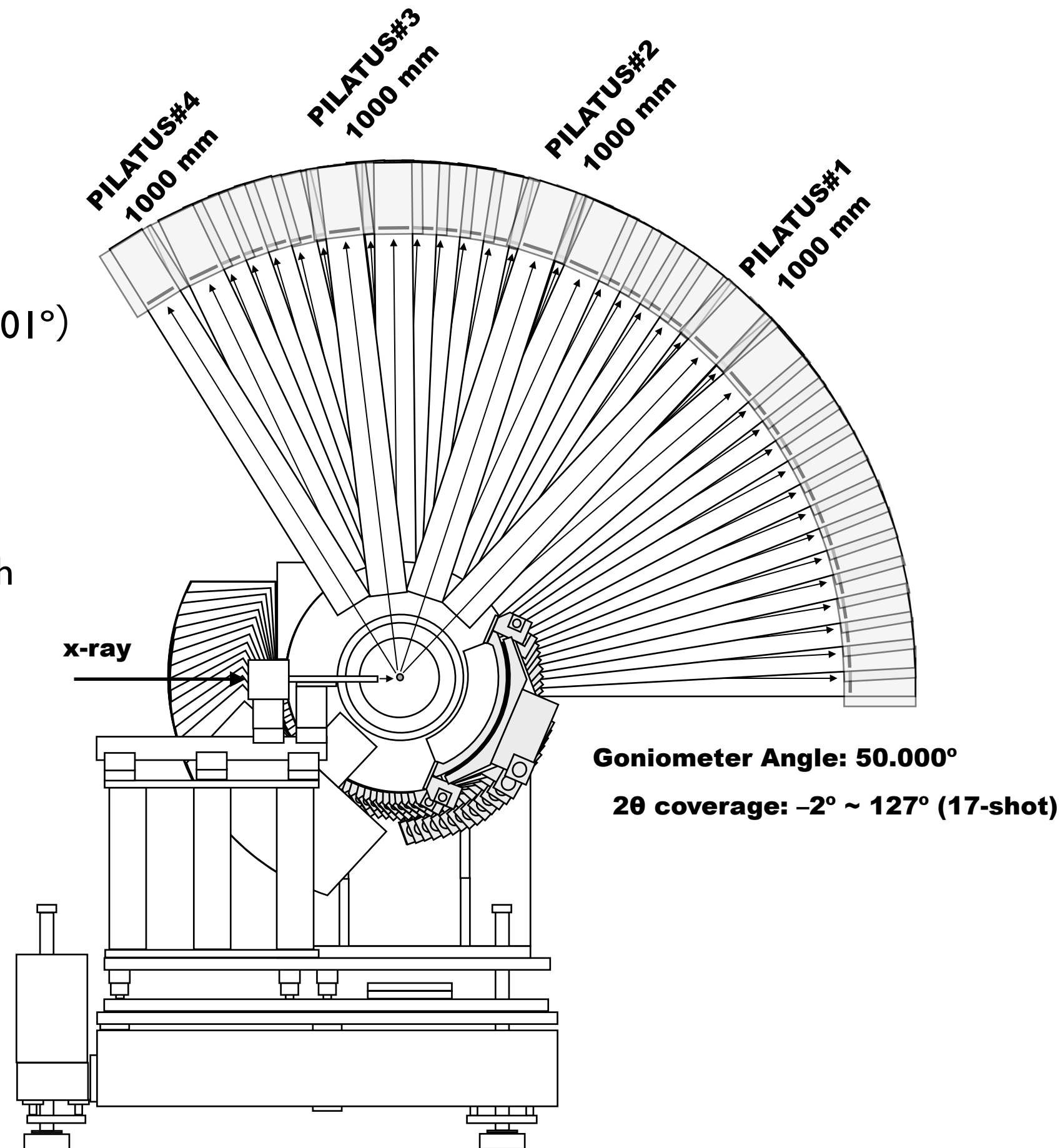
測定時間の目安：30 min



PILATUS を使った
高分解能測定
(ピクセル分解能 0.01°)

17 ショットで
 $-2^\circ \sim 128^\circ$

測定時間の目安：1 h



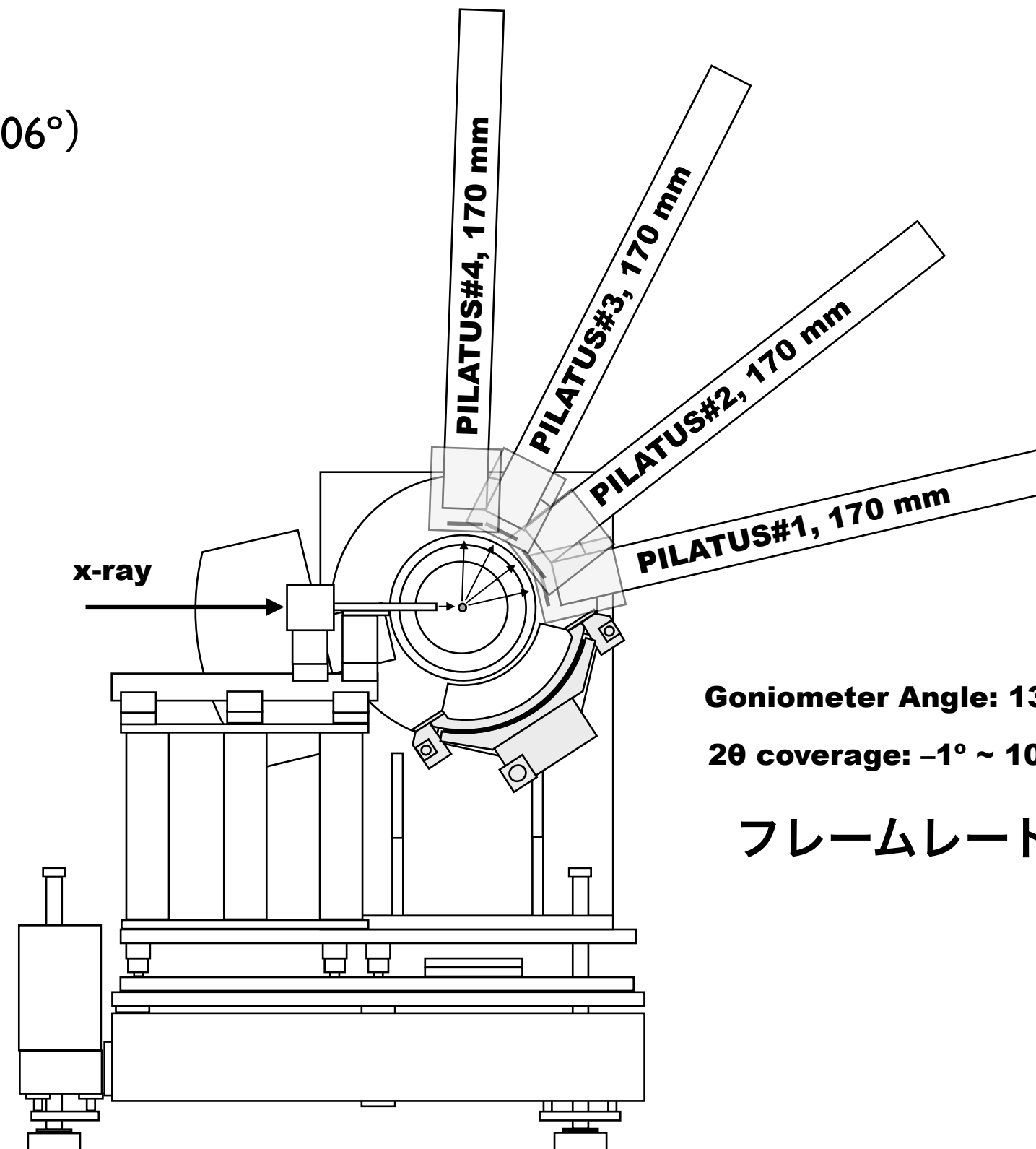
AichiSR の 4-PILATUS 100K

ワンショット配置
(ピクセル分解能 0.06°)

1 ショットで
 $-1^\circ \sim 101^\circ$

最大 100 試料連続
自動測定可能
になる予定

測定時間の目安：
10–20 s



Goniometer Angle: 13.0°

2θ coverage: $-1^\circ \sim 101^\circ$ (1-shot)

フレームレート : 300 Hz

AichiSR の 4-PILATUS 100K

オススメ配置

中分解能測定

(ピクセル分解能 0.03°)

2 ショットで

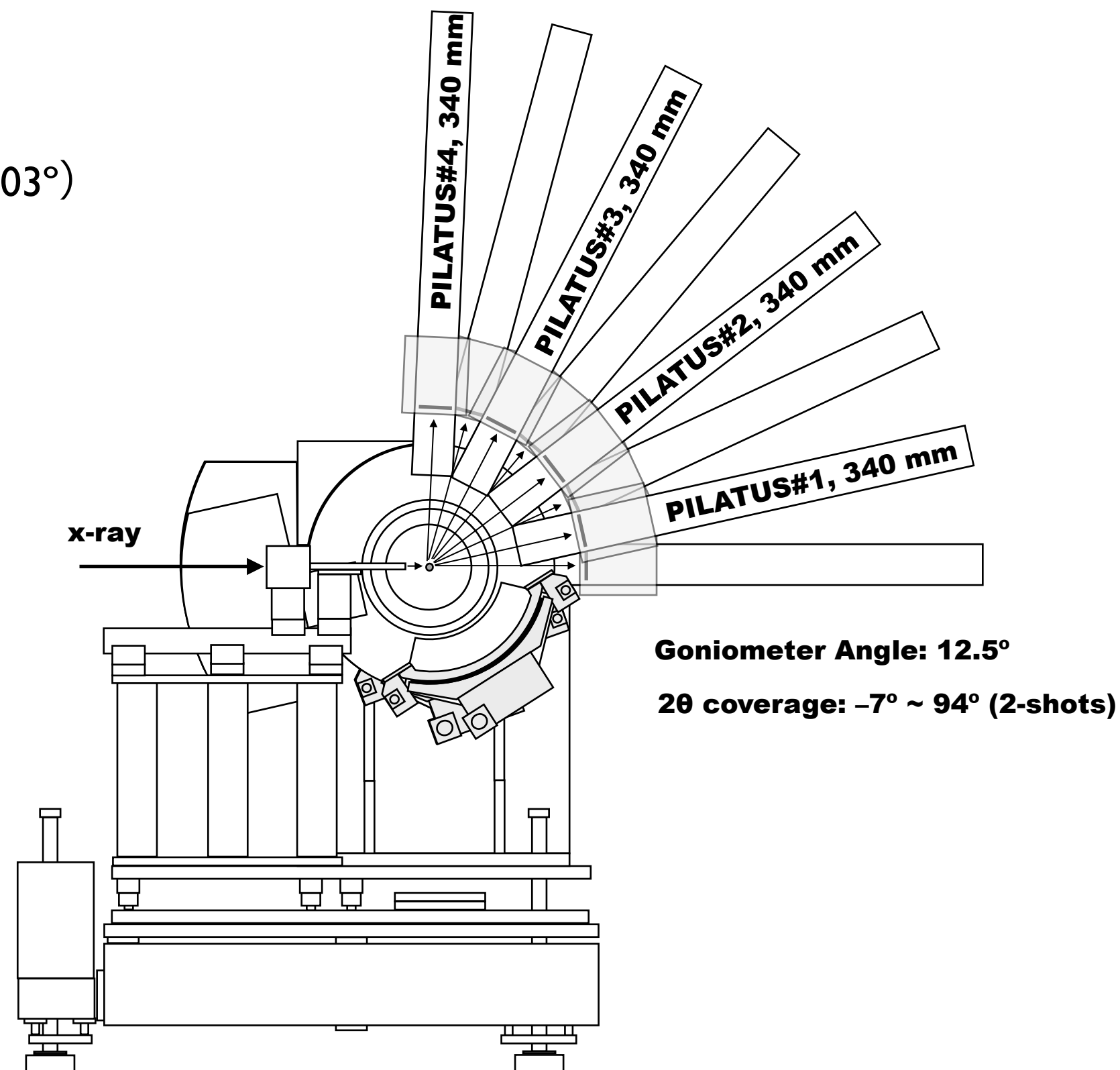
$-7^\circ \sim 94^\circ$

あるいは

$-1^\circ \sim 100^\circ$

測定時間の目安：

3 min



二次元ピクセル強度データの処理

Sulyanov et al. (1994) の方法

すべてのピクセルの各ピクセル毎に中心位置の 2θ 値を計算し、
ピクセル強度に**非球面（カメラ長）補正**、**斜入射補正**、**偏光補正**をかけ、
離散的な 2θ 値で区切った「**強度 bin**」の該当する bin に足しこみ、
同時に同じ区切りの「**ピクセル数 bin**」の該当する bin に 1 を足す。
最後に bin ごとに積算強度を積算ピクセル数で割る
→ 子午線位置での仮想的な**平均ピクセル強度**が求まる。

平面型検出器のピクセル 2θ と補正因子（直線偏光を仮定）：

$$2\theta = \arccos \frac{R \cos 2\Theta - Y \sin 2\Theta}{\sqrt{R^2 + X^2 + Y^2}}$$

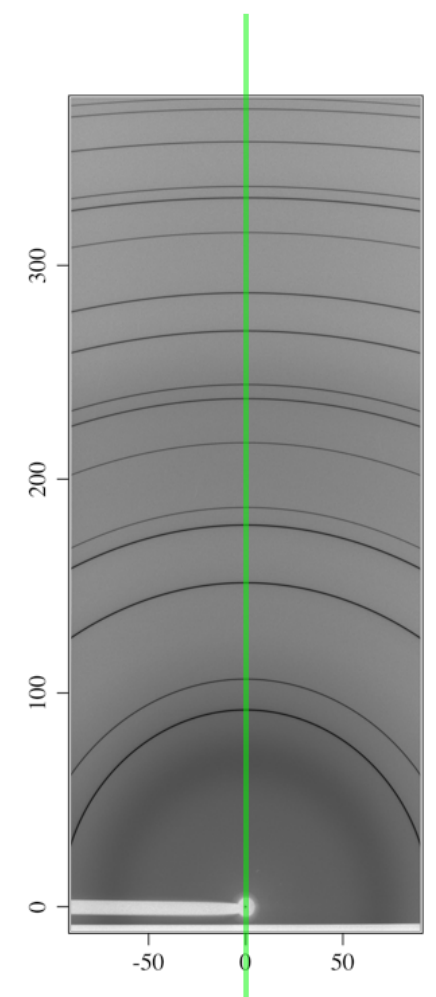
$$f_{\text{flat}}(X, Y) = \frac{(R^2 + X^2 + Y^2)^{3/2} (R^2 + Y^2)}{R^5}$$

R : カメラ中心距離

2Θ : カメラ中心角度

X : ピクセル横方向位置

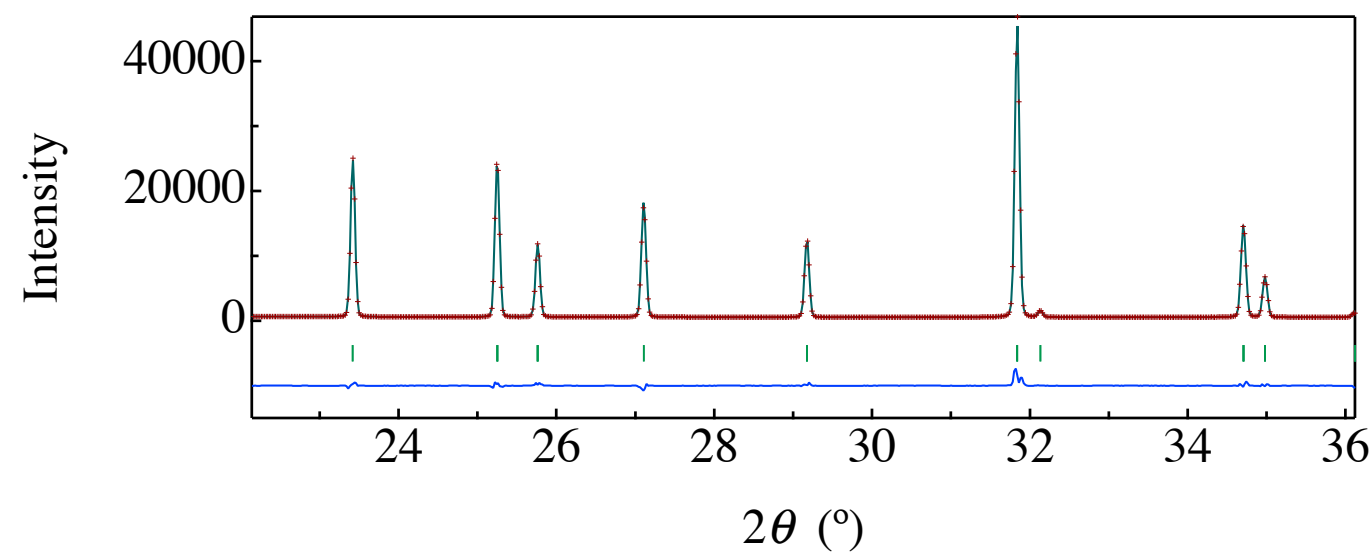
Y : ピクセル縦方向位置



子午線

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：II 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

PILATUS100K 四連装化の課題

検出器の調整と較正の高精度化・効率化

No.1 検出器の調整・較正は容易。

どこまで精度をあげられるか調査中。

No.2, No.3, No.4 検出器の較正は単純ではない。

ワンショット配置のデータ処理

複数の異なる手法を検討中

二次元データ→1次元データ化の効率化

検出器ごとの装置パラメータが決まれば後の処理は容易

検出器ごとに異なる感度の補正

データ接続の効率化

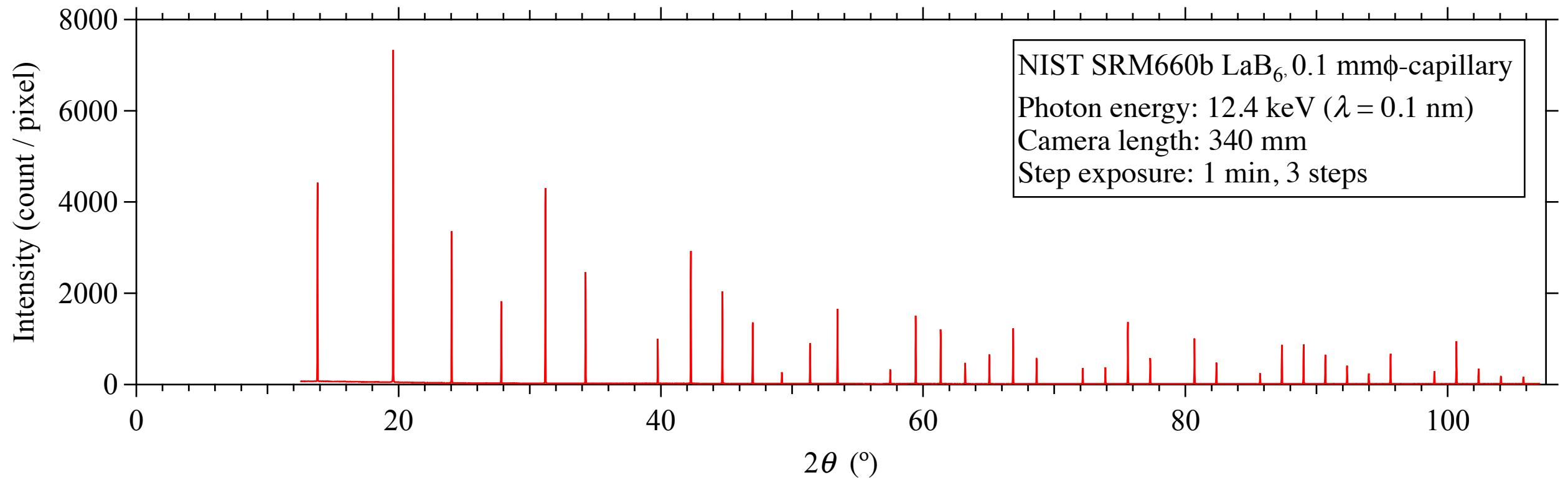
ずらして拡大縮小して平均化

ずれの原因 ← メカニズムの問題

将来はフーリエ変換を使った順逆フーリエ変換処理も？

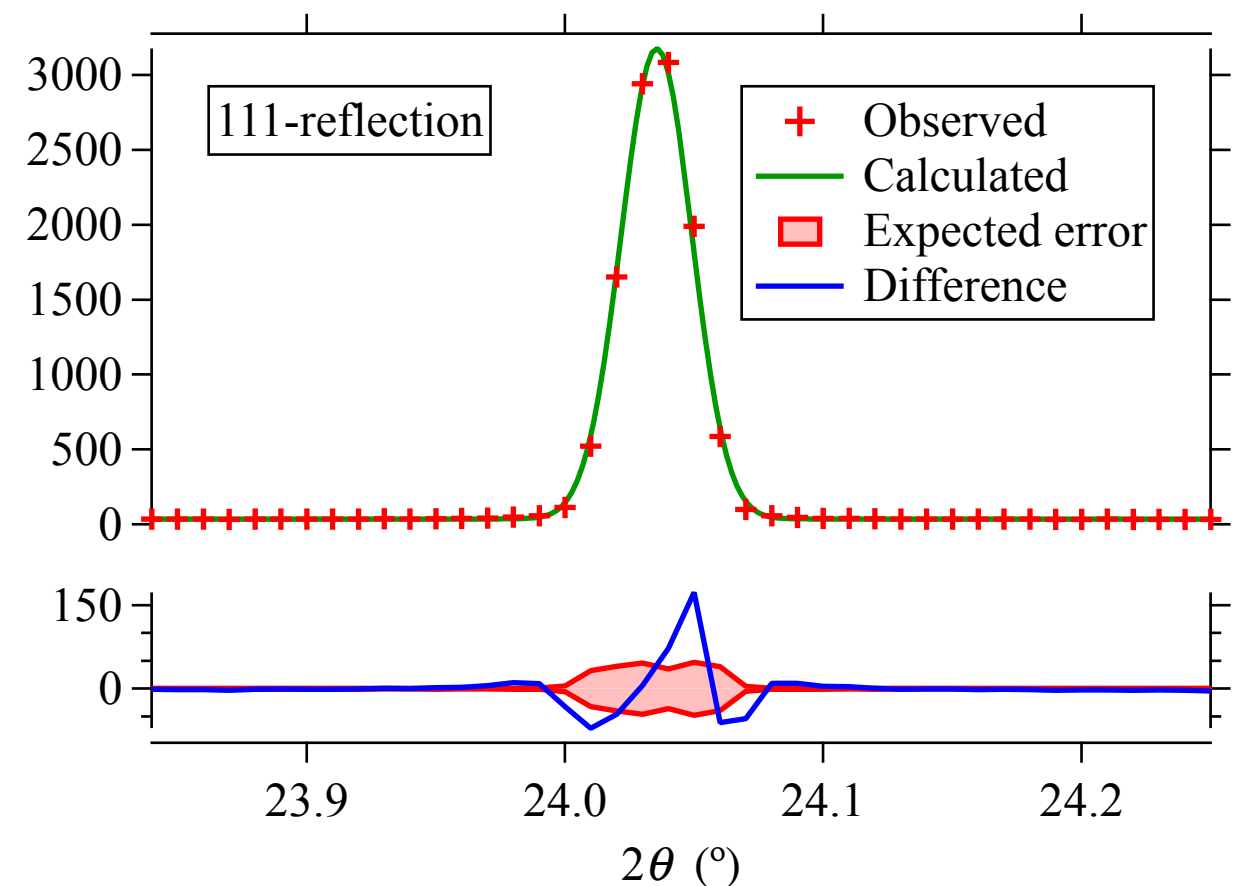
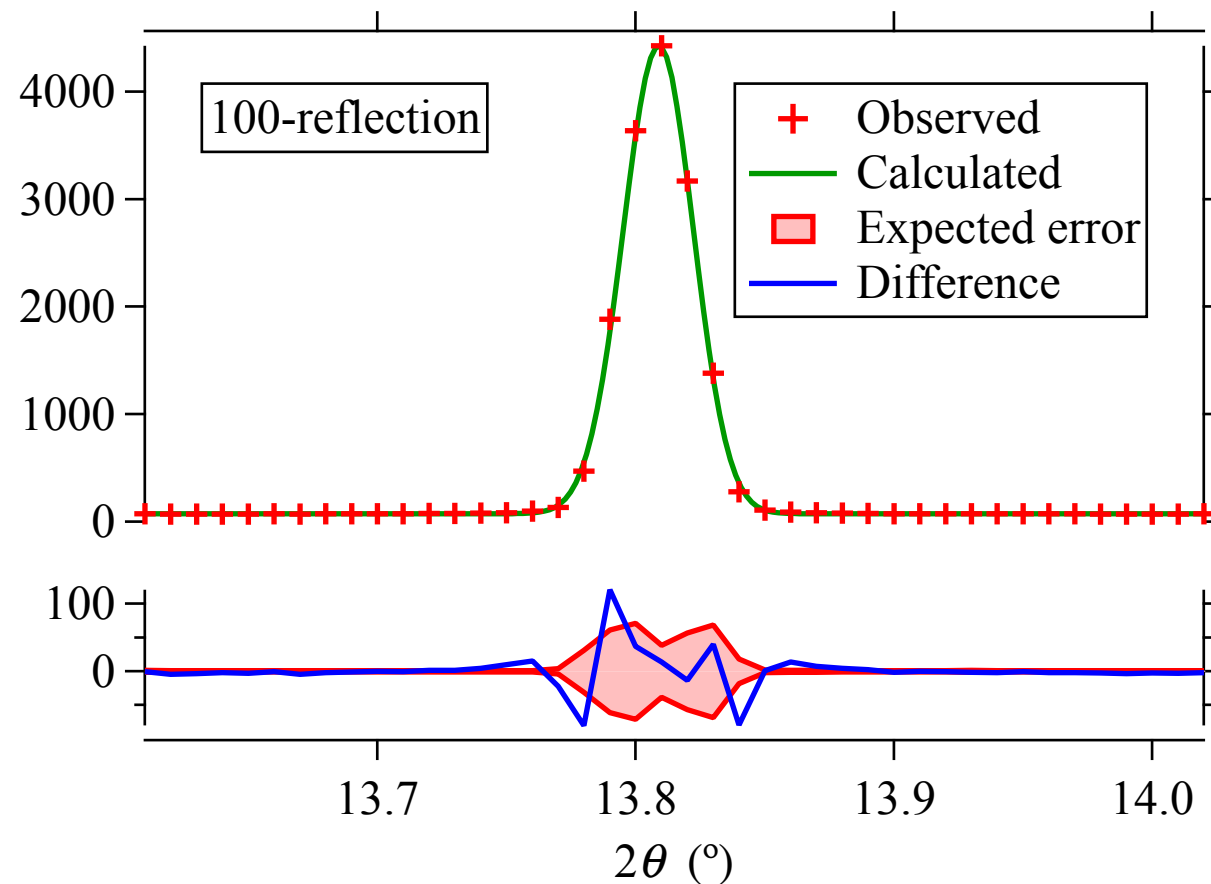
実験と解析

データの接続とピーク形状分析



実験と解析

データの接続とピーク形状分析



ピーク形状モデル関数：

ベータ分布の確率密度関数

有界かつ連続

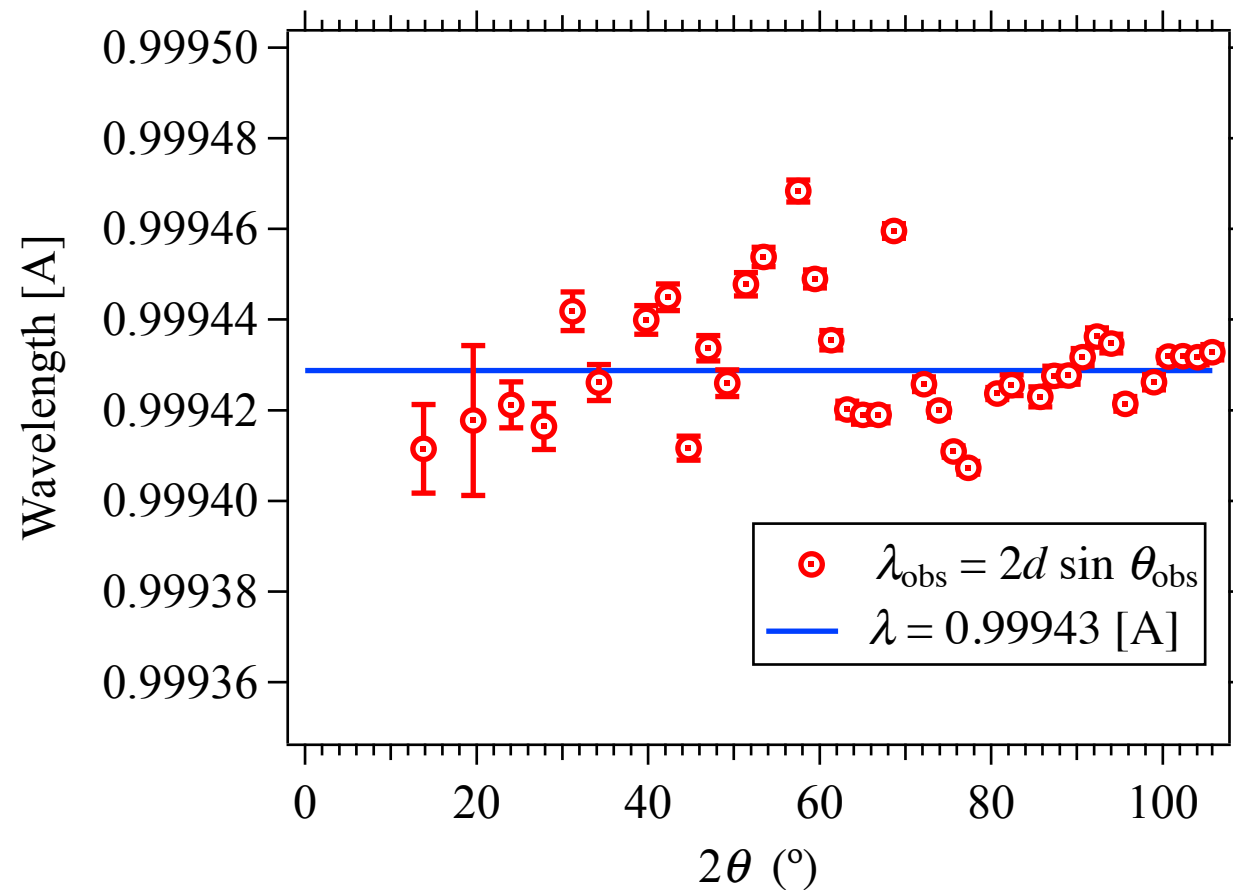
平均，標準偏差，歪度，尖度を定義可能

$$g_B(x; \alpha, \beta) = \begin{cases} 0 & [x \leq 0, 1 \leq x] \\ \frac{x^{\alpha-1}(1-x)^{\beta-1}}{B(\alpha, \beta)} & [0 < x < 1] \end{cases}$$

実験と解析

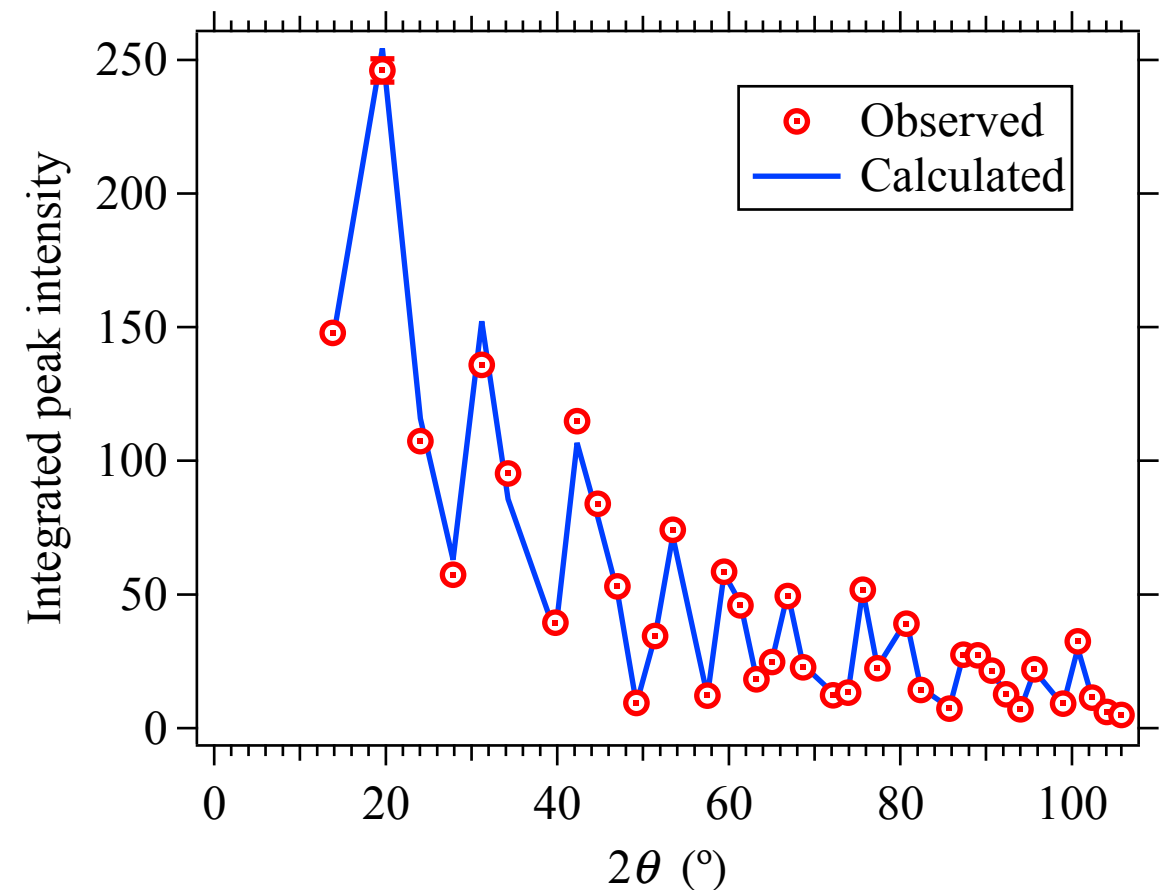
データの接続とピーク形状分析

ピーク位置（平均位置）



データ接続時にピークシフト調整
偏荷重による角度誤差？
→エンコーダ利用により改善のみこみ

ピーク強度（積分強度）



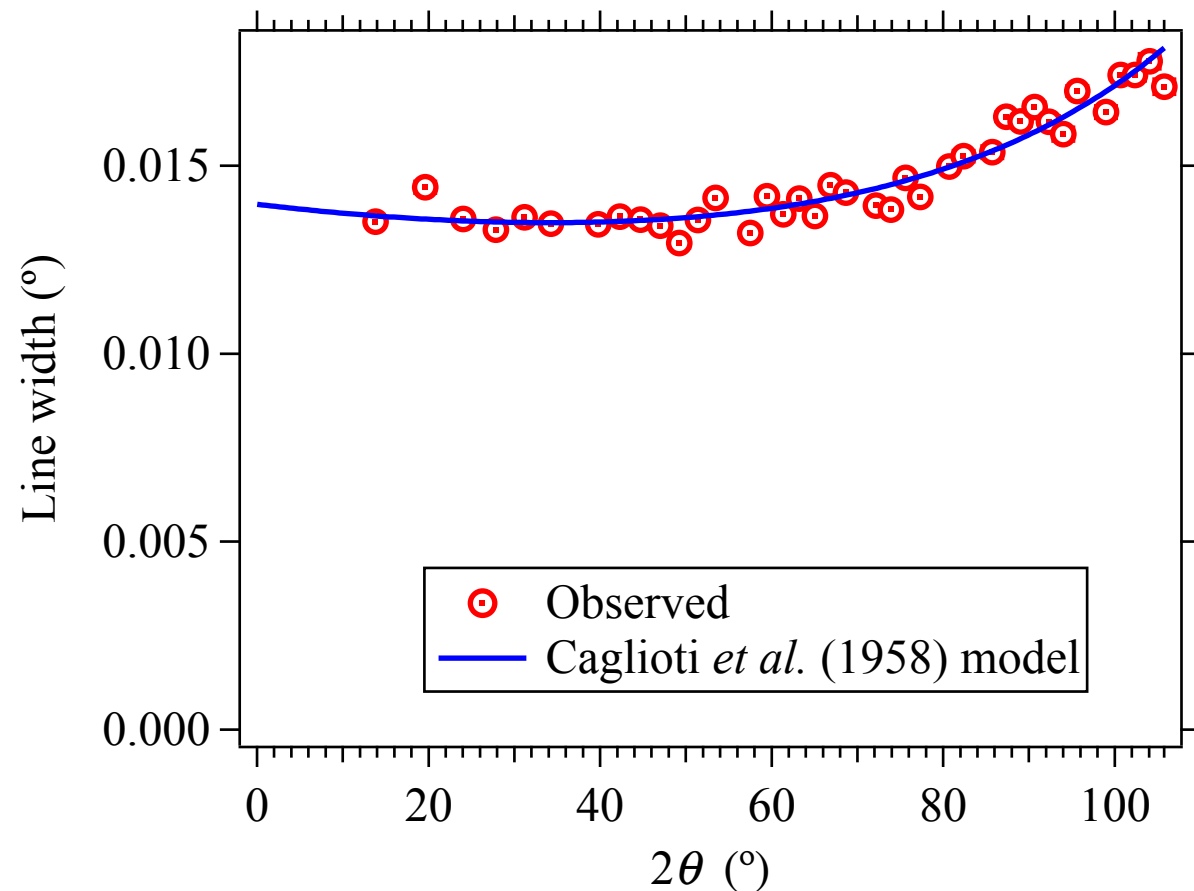
強度モデル：Pm-3m

LaB6 化学量論比組成，中性原子
等方性原子変位，無配向
一様強度分布，円柱形状吸収補正

実験と解析

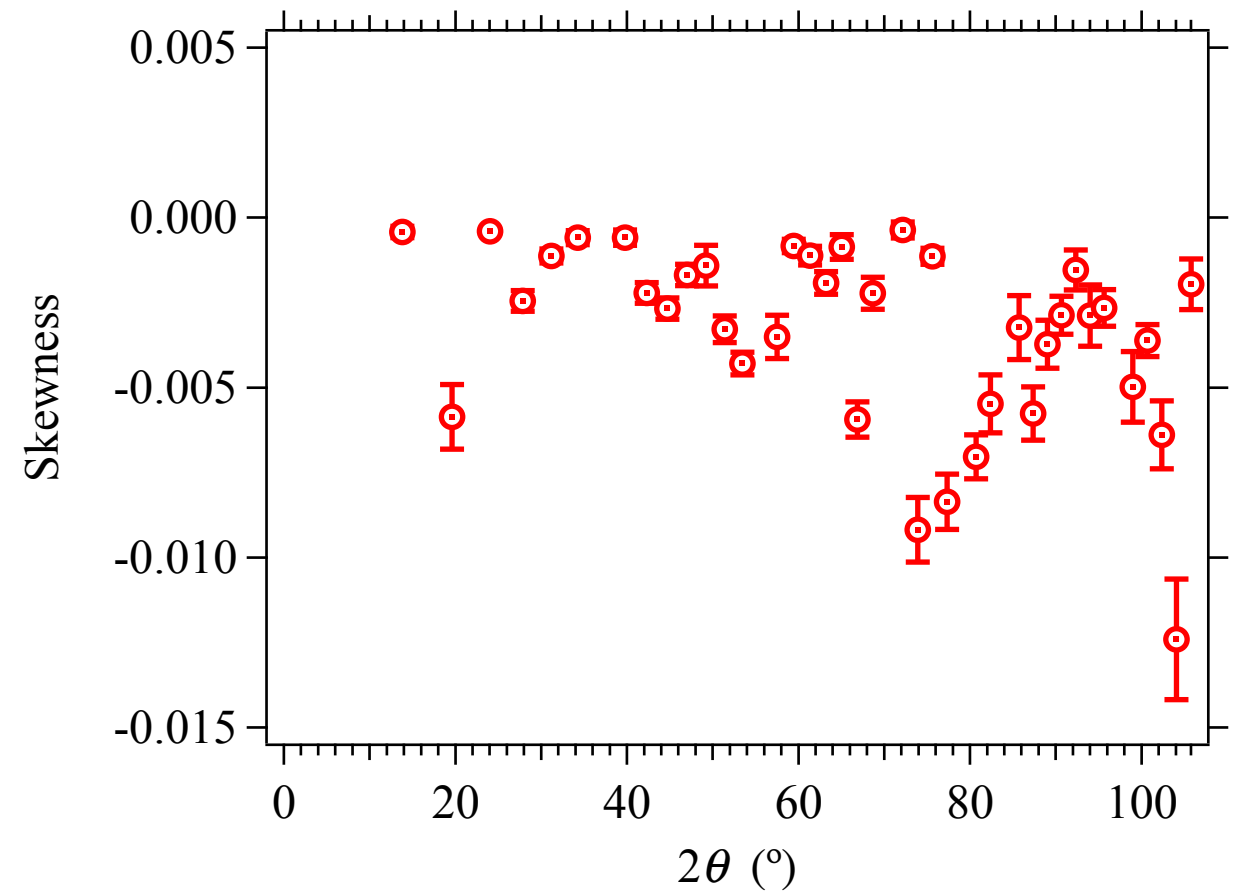
データの接続とピーク形状分析

回折線幅（標準偏差）



概ねカメラ長 340 mm での
ピクセル分解能 0.035° 相当
分光幅 $\Delta\lambda / \lambda$ の影響は小さい

ピーク形状の非対称性（歪度）



誤差範囲で左右対称？
わずかに低角度側に裾を引く？

まとめ

AichiSR BL5S2 粉末回折ビームラインにおいて、二次元検出器 PILATUS を四連装化した。

通常目的では一試料測定の所要時間は約 3 分。

誤差評価が可能。リートベルト法でも最尤推定構造解析可能。

実測回折ピーク形状は、有界な変数域で定義されるベータ分布の確率密度関数で良くモデル化される。

→リートベルト解析で伝統的に用いられてきた「不連続なピーク形状関数（打ち切り型 Gaussian, Lorentzian, Voigt, 擬 Voigt 関数...）モデル」の不都合を解消しうる？

（ピーク形状非対称性の原因は謎？）