

2021 年 日本結晶学会年会 北海道大学 (オンライン)

2021 年 11 月 19 日(金) 10:12(?) - 10:30

# 集中法反射型粉末回折測定における 有限厚さ試料の透過性の効果

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



AichiSR



# 内容

## 1. 背景

集中法反射型粉末回折測定の結果性有機化合物への応用  
逆畳込的な処理

## 2. 有限厚試料の透過性

収差関数・尺度変換  
逆畳込的な処理

## 3. シミュレーション

Lorentz 型関数との畳込のシミュレーション  
逆畳込的な処理

## 4. まとめ・補足

# 1. 背景

# 集中法反射型粉末回折測定

## **Bragg-Brentano 型デザイン** (1960 年代～)

共焦点型に近い (高分解能・低背景強度)

発散ビームが有効に利用される (高強度)

メカニズムが単純 (低価格)

## **半導体ストリップ型 X 線検出器連続走査積算測定** (2000 年代～)

Continuous-scan integration of semiconductor strip Xray detector (CSI-SSXD)

従来型検出器 (シンチレーション検出器 = シンチレータ + 光電子増倍管)

と比較して...

実質的な感度： 100 倍以上 (測定時間：約 1/100)

回折に寄与できる結晶粒子数： 数十倍程度以上 (粉碎コスト：約 1/20)

価格上昇： 1.2 倍程度？

→ 1000 倍を超えるコスト・パフォーマンス

# 集中法反射型粉末回折測定

## 結晶性有機化合物評価での反射型測定の問題点

### 1. 赤道収差＋ビームはみだし効果

無機化合物と比較して有機化合物結晶は単位胞が大きく、低角度領域に回折ピークが出現する。

CSI-SSXD データでは、ビームはみ出し効果 (spill-over effect) による強度喪失、装置函数形状が複雑に変化する。

→ **CSI-SSXD データの赤道収差の数学モデル構築・逆畳込的な方法** (deconvolutional method) によって解決された (Ida, 2020a, 2020b)。

### 2. 有限厚さ試料の透過性収差＋すり抜け効果

有機化合物はX線の透過性が高い。

すり抜け効果 (pass-through effect) による強度喪失。

試料透過性収差函数 sample transparency aberration function の形状が回折角によって変化する。

← 2020年の時点では、その**処理法の開発**には手をつけていなかった。

# 逆畳込的处理 deconvolutional treatment

## 装置収差逆畳込的处理：

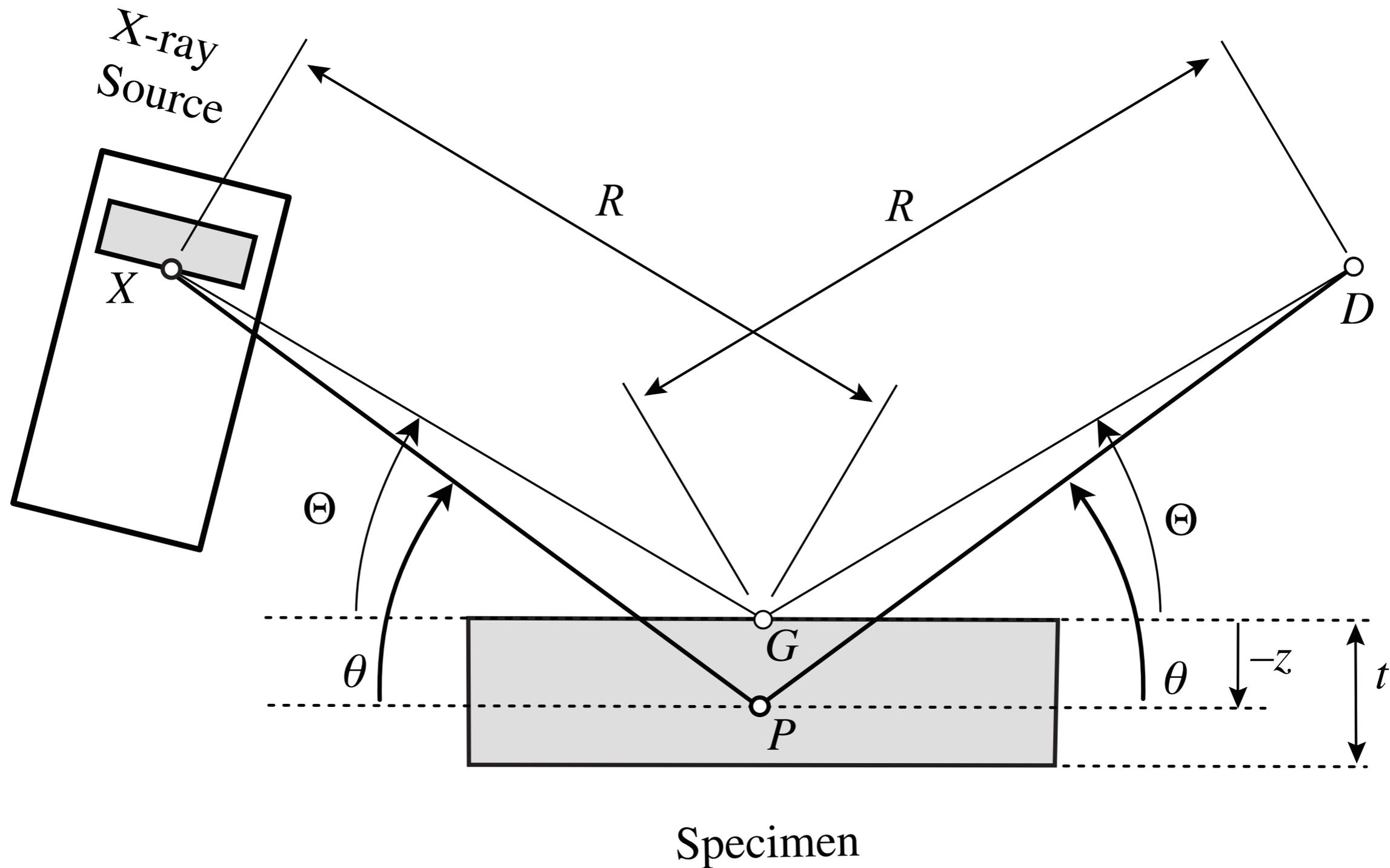
「実測強度データのフーリエ変換」を「装置函数のフーリエ変換」で除し，さらに「装置函数のフーリエ変換の複素絶対値」を乗じてから，逆フーリエ変換をする。装置函数の奇数階キウムラントの影響（平均ピークシフト，ピーク形状の非対称な変形,...）がすべて除去され，偶数階キウムラントの影響（ピーク積分強度，ピーク線幅の広がり，ピーク形状の尖り,...）は変化せず維持される。装置函数の逆畳込・対称化された装置函数の畳込と同等で，対称化装置函数のモデル化も可能。

## 分光強度分布逆畳込的处理：

X線源の現実的な分光プロファイル（Cu K $\alpha$  四重線モデル，K $\beta$  五重線モデル，Ni K-吸収端による背景強度の飛び，W L 輻射による弱小ピーク群，Ni 合金部材に由来する弱小偽 Ni K $\alpha$  ピークを含む）を逆畳み込み，仮想的な対称 Cu K $\alpha_1$  ピーク函数＋滑らかな背景強度函数を畳み込む。対称化された Cu K $\alpha_1$  ピーク以外の弱小偽ピーク群はすべて除去され，Ni K-吸収端での背景強度の飛びも解消される（ように見える）。

## 2. 有限厚さ試料の透過性

# 有限厚さ試料の透過性



# 有限厚さ試料の透過性

収差函数の正確な表現：

$$\omega(\Delta 2\Theta) = \int_{-t}^0 \delta(\Delta 2\Theta - f(z; 2\Theta, R)) g(z; 2\theta) dz$$

$$f(z; 2\Theta, R) = 2\Theta - 2 \arctan \left( \tan \Theta - \frac{z}{R \cos \Theta} \right)$$

$$g(z; 2\theta, \mu) = \frac{2\mu}{\sin \theta} \exp \left( \frac{2\mu z}{\sin \theta} \right)$$

収差函数の近似表現：

$$\omega(\Delta 2\Theta) \approx \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \exp \left( \frac{\Delta 2\Theta}{\gamma} \right) & [-u < \Delta 2\Theta < 0] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases}$$

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R}, \quad u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R}$$

$R$ ：ゴニオ半径，  $\Delta 2\Theta = 2\Theta - 2\theta$  ( $2\Theta$ ：ゴニオ角，  $2\theta$ ：回折角)，  $\mu$ ：線減衰係数，

$t$ ：試料厚さ，  $\delta(x)$ ：ディラックのデルタ函数

# 有限厚さ試料の透過性

## 有限厚試料透過性収差函数の問題点

収差函数形状が回折角  $2\Theta$  によって変化するので、実測回折データは**畳込**として表現できない → **二重畳込モデル**と適切な**尺度変換**によって解決？

## 減衰効果函数と打切り効果函数による二重畳込表現

$$\omega(\Delta 2\Theta; 2\Theta, R, \mu, t) = \omega_T(\Delta 2\Theta; 2\Theta, R, \mu) * \omega_S(\Delta 2\Theta; 2\Theta, R, t)$$

減衰効果函数： $\omega_T(\Delta 2\Theta; 2\Theta, R, \mu) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta 2\Theta}{\gamma}\right) & [\Delta 2\Theta \leq 0] \\ 0 & [0 < \Delta 2\Theta] \end{cases}$

(無限厚試料透過性収差函数)

$$\gamma \equiv \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R}$$

打切り効果函数： $\omega_T(\Delta 2\Theta; 2\Theta, R, \mu) = \delta(\Delta 2\Theta) - \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right) \delta(\Delta 2\Theta + u)$

$$u \equiv \frac{2t \cos \Theta}{R}$$

# 有限厚さ試料の透過性

減衰効果処理のための尺度変換  $(2\Theta, Y) \rightarrow (\chi_T, \eta_T)$

$$\text{横軸} : \chi_T = \int \frac{d2\Theta}{\gamma} = 2\mu R \ln \tan \Theta$$

$$\text{縦軸} : \eta_T = \gamma Y = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} Y$$

$$\text{減衰効果関数} : w_T(\chi_T) = \begin{cases} \exp(\chi_T) & [\chi_T \leq 0] \\ 0 & [0 < \chi_T] \end{cases}$$

横軸上の位置  $\chi_T$  を変えても  
形状が変化しない。

打切り効果処理のための尺度変換  $(2\Theta, Y) \rightarrow (\chi_S, \eta_S)$

$$\text{横軸} : \chi_S = \int \frac{d2\Theta}{u} = \frac{R}{t} \ln \left[ \frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1 \right]$$

$$\text{縦軸} : \eta_S = uY \exp\left(-\frac{u\chi_S}{\gamma}\right)$$

$$\text{打切り効果関数} : w_S(\chi_S) = \delta(\chi_S) - \delta(\chi_S + 1)$$

横軸上の位置  $\chi_S$  を変えても  
形状が変化しない。

# 有限厚さ試料の透過性

減衰効果処理のための尺度変換  $(2\Theta, Y) \rightarrow (\chi_T, \eta_T)$

$$\text{横軸} : \chi_T = \int \frac{d2\Theta}{\gamma} = 2\mu R \ln \tan \Theta$$

$$\text{縦軸} : \eta_T = \gamma Y = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} Y$$

$$\text{減衰効果関数} : w_T(\chi_T) = \begin{cases} \exp(\chi_T) & [\chi_T \leq 0] \\ 0 & [0 < \chi_T] \end{cases}$$

打切り効果処理のための尺度変換  $(2\Theta, Y) \rightarrow (\chi_S, \eta_S)$

$$\text{横軸} : \chi_S = \int \frac{d2\Theta}{u} = \frac{R}{t} \ln \left[ \frac{2}{1 - \tan(\Theta)} \right]$$

$$\text{縦軸} : \eta_S = uY \exp\left(-\frac{u\chi_S}{\gamma}\right)$$

$$\text{打切り効果関数} : w_S(\chi_S) = \delta(\chi_S) - \delta$$

典型的な条件で必要な**指数部 15 bit 以上**



IEEE 754-1985 64 bit 浮動小数点数の

**指数部 : 11 bit**

IEEE 754-2008 128 bit 浮動小数点数の

**指数部 : 15 bit**

# 有限厚さ試料の透過性

## 減衰効果処理のための尺度変換

$$(2\Theta, Y) \rightarrow (\chi_T, \eta_T)$$

$$\text{横軸} : \chi_T = \int \frac{d2\Theta}{\gamma} = 2\mu R \ln \tan \Theta$$

$$\text{縦軸} : \eta_T = \gamma Y = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} Y$$

$$\text{減衰効果関数} : w_T(\chi_T) = \begin{cases} \exp(\chi_T) & [\chi_T \\ 0 & [0 \end{cases}$$

論理的整合性の高い数学形式としても、  
 現実にコンピュータを使って  
 計算できなければ無意味。  
 実測データに対する尺度変換で  
 畳込として表現することを諦める

## 打切り効果処理のための尺度変換

$$(2\Theta, Y) \rightarrow (\chi_S, \eta_S)$$

$$\text{横軸} : \chi_S = \int \frac{d2\Theta}{u} = \frac{R}{t} \ln \left[ \frac{2}{1 - \tan(\Theta)} \right]$$

$$\text{縦軸} : \eta_S = uY \exp\left(-\frac{u\chi_S}{\gamma}\right)$$

$$\text{打切り効果関数} : w_S(\chi_S) = \delta(\chi_S) - \delta(\chi_S - \chi_{S, \max})$$

典型的な条件で必要な指数部 **15 bit** 以上



IEEE 754-1985 64 bit 浮動小数点数の

**指数部 : 11 bit**

IEEE 754-2008 128 bit 浮動小数点数の

**指数部 : 15 bit**

# 有限厚さ試料の透過性

減衰効果処理のための尺度変換  $(2\Theta, Y) \rightarrow (\chi_T, \eta_T)$

$$\text{横軸} : \chi_T = \int \frac{d2\Theta}{\gamma} = 2\mu R \ln \tan \Theta$$

$$\text{縦軸} : \eta_T = \gamma Y = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} Y$$

$$\text{減衰効果関数} : w_T(\chi_T) = \begin{cases} \exp(\chi_T) & [\chi_T \leq 0] \\ 0 & [0 < \chi_T] \end{cases}$$

打切り効果処理のための尺度変換 (妥協案)

$$\text{横軸} : \chi_S = \int \frac{d2\Theta}{u} = \frac{R}{t} \ln \left[ \frac{2}{1 - \tan(\Theta/2)} - 1 \right]$$

$$\text{縦軸} : \eta_S = uY = \frac{2t \cos \Theta}{R} Y$$

$$\begin{aligned} \text{打切り効果関数} : w_S(\chi_S) &= \delta(\chi_S) - \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right) \delta(\chi_S + 1) \\ &= \delta(\chi_S) - \exp\left(-\frac{\mu t}{2 \sin \Theta}\right) \delta(\chi_S + 1) \end{aligned}$$

位置シフトと・指数関数値  
との乗算・減算で  
打切り効果の計算はできる

函数形状が横軸上の位置  
 $\chi_S$  によって変化する。  
畳込ではない

# 有限厚さ試料の透過性

減衰効果の逆畳込的处理  $(\chi_T, \eta_T) \rightarrow (\chi_T, \zeta_T)$

強度値の Fourier 変換： $\mathfrak{Y}_T(k_T) = \int_{-\infty}^{\infty} \eta_T(\chi_T) e^{2\pi i k_T \chi_T} d\chi_T$

収差函数の Fourier 変換： $\mathfrak{W}_T(k_T) = \int_{-\infty}^{\infty} w_T(\chi_T) e^{2\pi i k_T \chi_T} d\chi_T$

逆畳込的处理： $\zeta_T(\chi_T) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathfrak{Y}_T(k_T) | \mathfrak{W}_T(k_T) |}{\mathfrak{W}_T(k_T)} e^{-2\pi i k_T \chi_T} dk_T$

逆打切り处理 (打切り处理の逆変換)  $(\chi_S, \eta_S) \rightarrow (\chi_S, \zeta_S)$

逆打切り处理：
$$\zeta_S(\chi_S) = \eta_S(\chi_S) * \left[ \delta(\chi_S) + \sum_{j=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{uj}{\gamma}\right) \delta(\chi_S + j) \right]$$
$$= \eta_S(\chi_S) + \sum_{j=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu t j}{2 \sin \Theta}\right) \eta_S(\chi_S + j)$$

位置シフトと指数関数値との乗算，加算の繰り返り。逆打切り处理はできる

# 3. シミュレーション

# シミュレーション

## 収差関数のキュムラント

$$k \text{ 階キュムラントの定義: } \kappa_k \equiv \left[ \frac{\partial^k}{\partial \theta^k} \ln \int_{-\infty}^{\infty} \omega_T(x) e^{\theta x} dx \right]_{\theta=0}$$

= キュムラント母関数（モーメント母関数の自然対数）の Maclaurin 展開係数

0 階キュムラント  $\kappa_0$  : **積分強度**の自然対数值

1 階キュムラント  $\kappa_1$  : **平均ピークシフト**

2 階キュムラント  $\kappa_2$  : 分散 (**ピークの幅**, 標準偏差  $\sigma = \sqrt{\kappa_2}$ )

3 階キュムラント  $\kappa_3$  : ピーク形状の**非対称性** (**歪度**) (skewness) =  $\kappa_3/\kappa_2^{3/2}$

4 階キュムラント  $\kappa_4$  : ピーク形状の**尖度** (kurtosis) =  $\kappa_4/\kappa_2^2$

**畳込**における**キュムラントの可加算性 additivity** :

「**畳込のキュムラントは成分関数のキュムラントの和に等しい**」

⇒ **多重畳込のために多重積分**を計算する必要はなく, **加算**をすれば良い。

⇒ 通常の**逆畳込的な処理**では, 偶数階キュムラントは変化せず,

奇数階キュムラントは 0 になる。

# シミュレーション

## 有限厚試料透過性収差函数のキュムラント

収差函数の  $k$  階モーメント :  $m_k = -(-u)^k \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right) - \gamma k m_{k-1}$  ( $k = 1, 2, \dots$ )

収差函数の 0 階モーメント (積分強度) :  $m_0 = 1 - \exp\left(-\frac{u}{\gamma}\right)$

収差函数の 1 階キュムラント  $\kappa_1 = \frac{m_1}{m_0}$  : 平均ピーク位置

収差函数の 2 階キュムラント  $\kappa_2 = \frac{m_2}{m_0} - \frac{m_1^2}{m_0^2}$  : (→ ピークの幅)

収差函数の 3 階キュムラント  $\kappa_3 = \frac{m_3}{m_0} - \frac{3m_2m_1}{m_0^2} + \frac{2m_1^3}{m_0^3}$  : (→ <sup>わいど</sup>歪度)

収差函数の 4 階キュムラント  $\kappa_4 = \frac{m_4}{m_0} - \frac{4m_3m_1}{m_0^2} - \frac{3m_2^2}{m_0^2} + \frac{12m_2m_1^2}{m_0^3} - \frac{6m_2^4}{m_0^4}$  :

(→ <sup>せんど</sup>尖度)

# シミュレーション

## 逆打切・逆畳込的处理後のキュムラント

逆打切り・逆畳込的处理は、奇数階キュムラントを 0 に変化させるだけでなく、偶数階キュムラントを変化させる。

逆打切・逆畳込的处理後の収差函数 = 対称化無限厚試料透過性収差函数：

$$\begin{aligned} |\omega|(\Delta 2\Theta) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \omega_T(\Delta 2\Theta') e^{2\pi i k \Delta 2\Theta'} d\Delta 2\Theta' \right| e^{-2\pi i k \Delta 2\Theta} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left| \int_{-\infty}^0 \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta 2\Theta'}{\gamma}\right) e^{2\pi i k \Delta 2\Theta'} d\Delta 2\Theta' \right| e^{-2\pi i k \Delta 2\Theta} dk \end{aligned}$$

処理後収差函数の 0 階モーメント (積分強度) :  $m_0 = 1$

処理後収差函数の 1 階キュムラント  $\kappa_1 = 0$

処理後収差函数の 2 階キュムラント  $\kappa_2 = \gamma^2$ , 標準偏差  $\sigma = \gamma = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R}$

処理後収差函数の 3 階キュムラント  $\kappa_3 = 0$ , 歪度 (skewness) = 0

処理後収差函数の 4 階キュムラント  $\kappa_4 = 6\gamma^4$ , 尖度 (kurtosis) = 6

# シミュレーション

## 有限厚試料透過性収差函数の逆打ち切り・逆畳込的处理

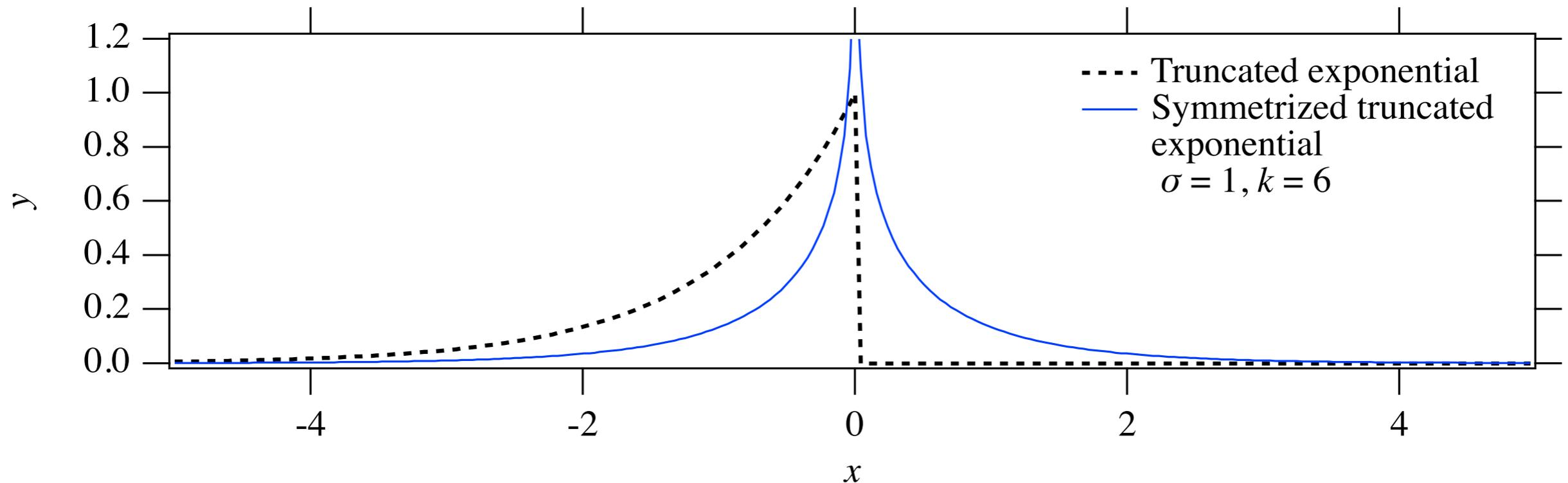
有限厚試料の透過性収差函数について逆打ち切り・逆畳込的处理を施すと、試料透過性収差函数の形状は回折角  $2\Theta$  に依存せず**固定された形状**になる。

標準偏差  $\sigma = \gamma = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R}$ , **尖度** (kurtosis) = 6 で**左右対称**な形状。

$2\Theta$  : ゴニオメータ角,  $\mu$  : 線減衰係数,  $R$  : ゴニオメータ半径

# シミュレーション

## 対称化された無限厚さ試料透過性収差関数の形状



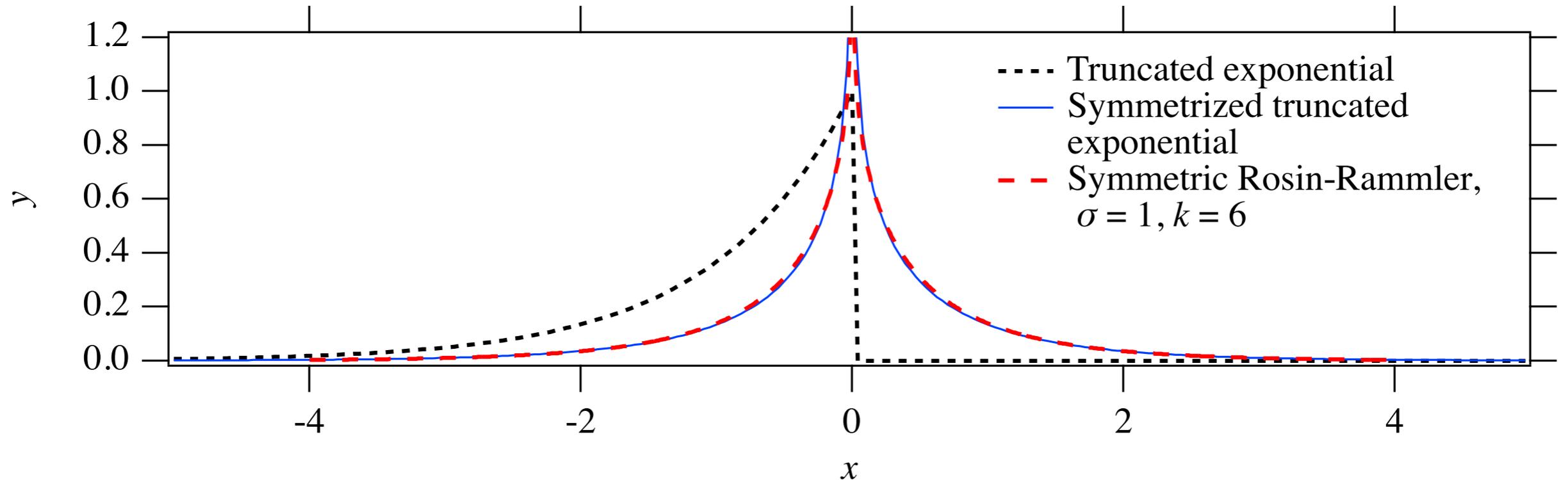
**黒破線**：標準偏差  $\sigma = 1$  の（左右反転）指数分布密度関数  
（無限厚試料透過性収差関数）

**青実線**：対称化された指数分布密度関数，**黒破線**の強度曲線の Fourier 変換の  
複素絶対値の逆 Fourier 変換

「**青実線**」の函数形状をモデル化できる函数システムが存在しない → **自作**

# シミュレーション

## 対称化された無限厚さ試料透過性収差関数の形状



**黒破線**：標準偏差  $\sigma = 1$  の（左右反転）指数分布密度関数  
（無限厚試料透過性収差関数）

**青実線**：対称化された指数分布密度関数，**黒破線**の強度曲線の Fourier 変換の  
複素絶対値の逆 Fourier 変換

**赤破線**：標準偏差  $\sigma = 1$ ，尖度  $k = 6$  の「対称 Rosin-Rammler 型関数」

# シミュレーション

## 対称ロジン・ラムラー型関数

Symmetric Rosin-Rammler-type function

幅パラメータ  $g$ , 形状パラメータ  $h$  の対称ロジン・ラムラー型関数：

$$f_{\text{SRR}}(x; g, h) = \frac{h}{2g} \left( \frac{|x|}{g} \right)^{h-1} \exp \left[ - \left( \frac{|x|}{g} \right)^h \right]$$

原始関数：

$$F_{\text{SRR}}(x; g, h) = \frac{\text{sign}(x)}{2} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{|x|}{g} \right)^h \right] \right\}$$

定義域は  $x \in (-\infty, \infty)$ ,  $x > 0$  の領域に限れば,

ロジン・ラムラー分布 (Rosin & Rammler, 1933) (ワイブル分布 Weibull, 1951) と同形。ただし  $h \leq 1$  として, 原点で**特異性 singularity** を持つことを前提として用いる。再現できる**尖度**は  $k \in [3, \infty)$

**Lorentz 型関数**との畳込を計算しやすい。→曲線当て嵌め解析に使える。

# シミュレーション

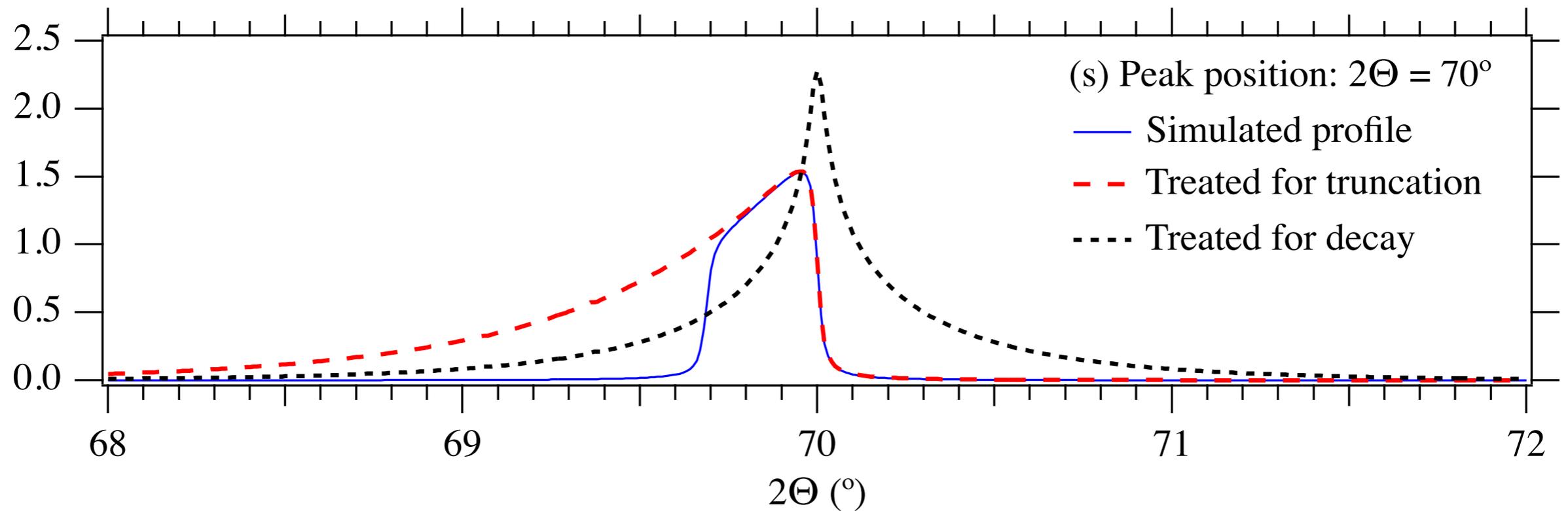
Lorentz 型関数と**有限厚**試料透過性収差関数の畳込

↓ **逆打ち切り処理**

Lorentz 型関数と**無限厚**試料透過性収差関数の畳込（**強度回復, ブロードニング**）

↓ **逆畳込的处理**

Lorentz 型関数と**対称化**収差関数の畳込（**対称化, ピークシフト修整**）



# まとめ

反射型粉末回折測定での有限厚さ試料の**透過性収差** sample transparency aberration と**すり抜け効果** (pass-through effect) を表現する数学的な形式と、**逆打ち切り・逆畳込的处理**を同時に実現する数学的な形式を導いた。

有限厚試料**透過性収差**についての「**逆打ち切り・逆畳込的处理**」は、**自動的に喪失された強度を回復し**、収差由来の**ピーク位置シフトを修整し**、収差由来の**非対称なピーク形状の変形を修整し**左右対称なピーク形状とする。

**ブロードニング**により線幅は広がるが、**尖度**が維持されることから、対称化されたピークの頂上付近はむしろ鋭い形状になる。

一方で**裾広**になるので、積分強度抽出の曖昧さは増すことになる。

処理後の収差函数の**キュムラント**が確定しているので、サイズ効果・歪み効果・積層不整・化学組成や構造の不均一性などに由来する「**試料固有の回折ピーク形状**」に関する情報も、曲線当て嵌め解析等によって実測データから抽出しうる。

## 参考資料

Ida, (2020a) *J. Appl. Crystallogr.* **53**, 679. [doi: [10.1107/S1600576720005130](https://doi.org/10.1107/S1600576720005130)]

Ida, (2020b) *Powder Diffr.*, **35**, 166. [doi: [10.1017/S0885715620000445](https://doi.org/10.1017/S0885715620000445)]

Ida, (2021a) *Powder Diffr.*, **36**, 169. [doi: [10.1017/S0885715621000403](https://doi.org/10.1017/S0885715621000403)]

Ida, (2021b) *Powder Diffr.*, **36**, ???.. [doi: [10.1017/S0885715621000567](https://doi.org/10.1017/S0885715621000567)]

Ida, (2022?) to be published in *Powder Dffr.*

Ida & Toraya (2002) *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 58.

[doi: [10.1107/S0021889801018945](https://doi.org/10.1107/S0021889801018945)]

## 逆畳込的处理アプリ Python ソースコード



## 応用事例



# 集中法反射型粉末回折測定

## 半導体ストリップX線検出器 (SSXD) 連続走査積算 (CSI) の問題点

### 1. X線源の分光強度分布

実験室（通常光源）装置では Cu ターゲット + Ni 箔フィルタの組み合わせが標準的

回折側アナライザは使えない（使っても良いがゼロ次元検出器と同じになる）

入射側結晶分光器（ヨハンソン分光器）または傾斜積層型人工多層膜鏡

（ゲーベル・ミラー）の選択肢はあるが、**数学モデル**の構築が困難になる。

→ **Ni K** 吸収端位置で背景強度が不連続に変化する。

弱められた **Cu K $\beta$**  ピークがめだつ。

これらを正しく取り入れられる粉末回折データ解析ソフトウェアが存在しない。

### 2. 赤道収差 (equatorial aberration)

#### + ビームはみだし効果 (spill-over effect)

ゼロ次元検出器では比較的単純だったが、**CSI-SSXD** ではかなり複雑。

これらを正しく取り入れられる粉末回折データ解析ソフトウェアも存在しない。