日本結晶学会令和5年(2023年)度年会

2023 年 10 月 29 日（日）

山口大学常盤キャンパス，2023年10月27日-29日

Bragg-Brentano 型 XRD 測定システムの軸発散収差

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

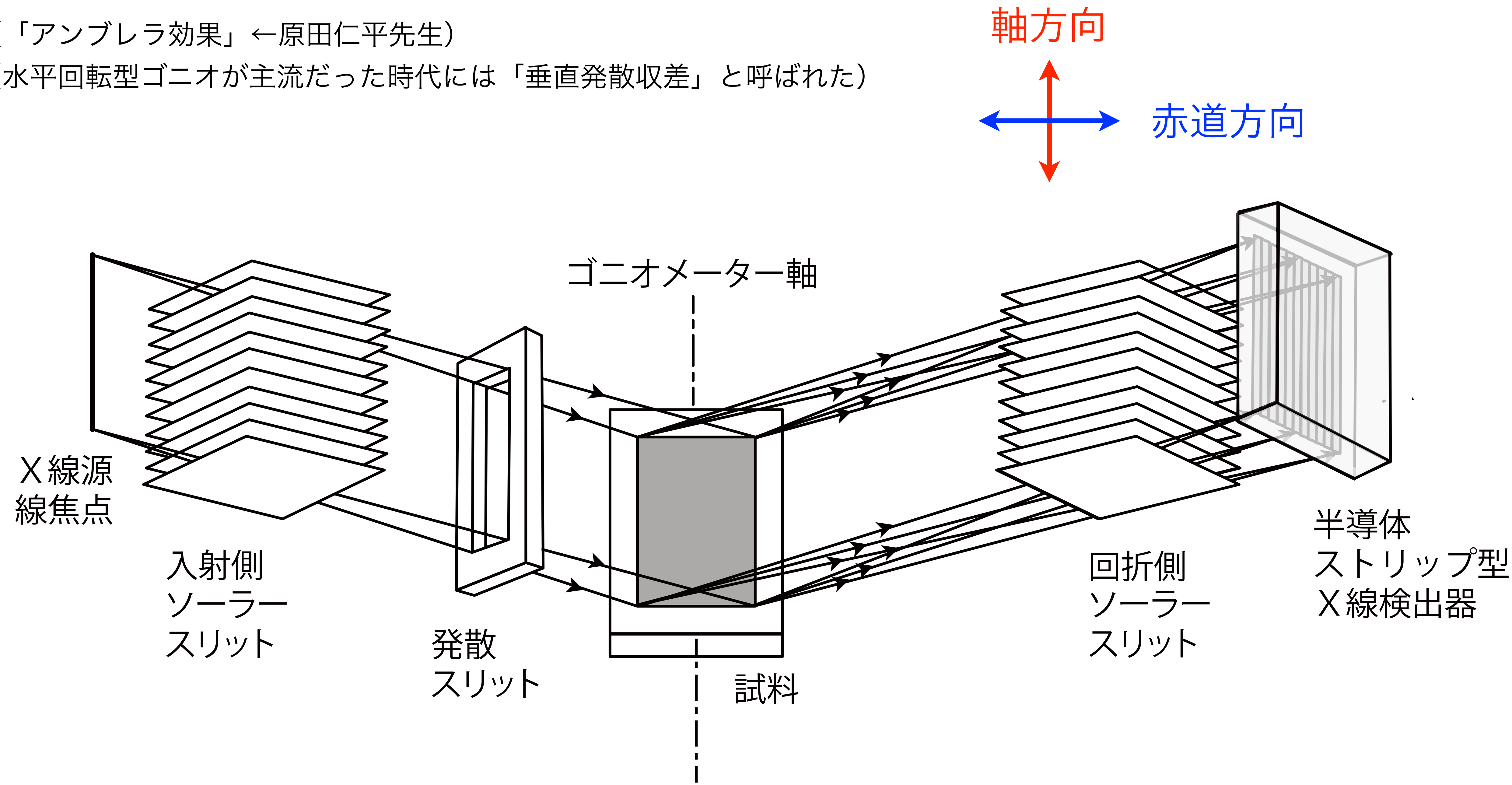
教授 井田 隆

あいちシンクロトロン光センター 主幹研究員

Regional Co-chair of Eastern Pacific Rim & Director at Large, International Centre for Diffraction Data

軸発散収差

（「アンブレラ効果」←原田仁平先生）
（水平回転型ゴニオが主流だった時代には「垂直発散収差」と呼ばれた）



Bragg-Brentano 型粉末回折装置の光学部品配置

軸方向へわずかに斜めに進行するビームが許容される
→ ピーク位置のずれ，非対称なピーク形状の変形

軸発散収差

軸発散収差による「真の回折角 2θ からの観測回折角 2Θ のずれ」（二次近似）

$$\Delta 2\Theta = 2\Theta - 2\theta \approx -\frac{(\phi^{(\mathrm{i})} - \phi^{(\mathrm{d})})^2}{4\tan\Theta} + \frac{(\phi^{(\mathrm{i})} + \phi^{(\mathrm{d})})^2}{4\cot\Theta}$$

$\phi^{(\mathrm{i})}, \phi^{(\mathrm{d})}$：入射・回折ビームの軸方向偏角

軸発散収差による平均ピークシフト（二次近似）

$$\langle \Delta 2\Theta \rangle \approx \frac{\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})2} + \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})2}}{24} (\tan\Theta - \cot\Theta)$$

$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})}, \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}$：入射側・回折側ソーラースリット開き角（ラジアン単位）

（金属箔の間隔と長さの比の逆正接）

観測回折強度・ランダム配向結晶粒が**観測回折強度**に**寄与**しうる**確率**

いずれも $\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})}\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}$ に比例する。

軸発散収差

相加平均（算術平均）は**相乗平均**（幾何平均）より**大きい**か**等しい**

$$
\begin{cases}
\dfrac{\Phi_1^2 + \Phi_2^2}{2} = \Phi_1 \Phi_2 & \left[\Phi_1 = \Phi_2\right] \\
\dfrac{\Phi_1^2 + \Phi_2^2}{2} > \Phi_1 \Phi_2 & \left[\Phi_1 \neq \Phi_2\right]
\end{cases}
$$

データの**統計精度**を**劣化**させずに**軸発散収差**による**ピークシフト・変形**を抑制するためには**対称ソーラースリット配置**（$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} = \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}$）が**最適。**

軸発散収差

データの**統計精度**を**劣化**させずに**軸発散収差**による**ピークシフト・変形**を**抑制**するためには**対称ソーラースリット配置**（$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} = \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}$）が**最適**。

→　**対称ソーラースリット配置**を前提とした軸発散収差**二次近似形式** (Ida, 1998)

→　軸発散収差の**二重畳込モデル・二段階逆畳込的処理**

(Ida & Toraya, 2002; Ida et al., 2018)

軸発散収差

データの**統計精度**を**劣化**させずに**軸発散収差**による**ピークシフト・変形**を**抑制**するためには**対称ソーラースリット配置**（$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} = \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}$）が**最適**。

→　対称ソーラースリット配置軸発散収差二次近似形式の解析解 (Ida, 1998)

→　軸発散収差の二重畳込モデル・逆畳込的処理 (Ida & Toraya, 2002; Ida et al., 2018)

装置製造の立場では，**納期短縮・製造コスト低減**等のために非対称ソーラースリット配置（$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} \neq \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}$）を選択する場合はありうる。

軸発散収差

データの**統計精度**を**劣化**させずに**軸発散収差**による**ピークシフト・変形**を**抑制**するためには**対称ソーラースリット配置**（$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} = \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}$）が**最適**。

→　対称ソーラースリット配置軸発散収差二次近似形式の解析解 (Ida, 1998)

→　軸発散収差の二重畳込モデル・逆畳込的処理 (Ida & Toraya, 2002; Ida et al., 2018)

装置製造の立場では，**納期短縮・製造コスト低減**等のために非対称ソーラースリット配置（$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} \neq \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}$）を選択する場合はありうる。

Rigaku MiniFlex 600-C「ソーラースリット $2\Phi_{\mathrm{SS}} = 2.5^\circ$ 仕様（Rigaku 仕様では金属箔の間隔と長さの比の逆正接の２倍）」では

入射側金属箔長 23 mm, 間隔 0.5 mm　⇒　$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} = 1.25^\circ$

回折側金属箔長 34 mm, 間隔 0.7 mm　⇒　$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})} = 1.18^\circ$

（回折側の間隔 0.75 mm として $\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})} = 1.26^\circ$ にしたかったが，0.75 mm 厚のスペーサが規格品にはないため）

逆畳込的処理の考え方

半導体ストリップ型X線検出器と**連続走査積算測定**の急速な普及

計算機技術・アプリ開発プラットフォームの**充実**

二次近似形式 (Ida, 1998; Ida et al., 2018)の**適用可能性**について再調査

$\rightarrow \quad \ldots \quad \rightarrow$

対称ソーラースリット配置であっても，**二次近似形式**による**代数的**な**表現**より

10×10 標本点の二次元 **Gauss-Legendre 積分**の方が**軸発散収差**について正確な

キュムラント値を求められる。

（**半導体ストリップ型X線検出器・連続走査積算測定**データの**赤道収差** (Ida, 2021)

については 5×5 標本点の二次元 **Gauss-Legendre 積分**で良い）

逆畳込的処理のための軸発散収差二重畳込モデル

軸発散収差函数 $\omega(\Delta 2\Theta)$ の**特異性** (singularity)：$\omega(\Delta 2\Theta) \xrightarrow[\Delta 2\Theta \to 0]{} +\infty$

軸発散収差函数の**対称性** (symmetry)：$\omega(\Delta 2\Theta; 2\Theta) = \omega(-\Delta 2\Theta; \pi - 2\Theta)$

畳込における**キュムラント**の**可加算性** (additivity)

キュムラントの**尺度不変性** (scale invariance)：$\kappa_1 \propto \kappa_2^{1/2} \propto \kappa_3^{1/3} \propto \cdots$

原点で無限大に発散する特異性を持つ非対称な成分函数モデル

$$f_\Gamma(x, \alpha) = \begin{cases} \dfrac{x^{\alpha-1}\,\mathrm{e}^{-x}}{\Gamma(\alpha)} & \left[0 < x\right] \\ 0 & \left[x \le 0\right] \end{cases}$$

（標準ガンマ分布の確率密度関数）

Fourier 変換：$\mathfrak{F}_\Gamma(k, \alpha) \equiv \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} f_\Gamma(x, \alpha)\,\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} k x}\,\mathrm{d}x = (1 + 2\pi \mathrm{i} k)^{-\alpha}$

キュムラント：$\left[\dfrac{\partial^k}{\partial \theta^k} \ln \displaystyle\int \mathrm{e}^{\theta x} f_\Gamma(x, \alpha) \mathrm{d}x\right]_{\theta=0} = \alpha\,(k-1)\,!$

軸発散収差二重畳込モデルのための尺度変換

尺度 $\chi^{(\pm)}$ で定義される函数モデル $w^{(\pm)}(\chi^{(\pm)}) = f_\Gamma(\pm\chi^{(\pm)})$ の**畳込**

軸発散収差の１階キュムラント $\kappa_1(2\Theta)$ と３階キュムラント $\kappa_3(2\Theta)$ は

数値計算で求める。

モデル函数 $f(x)$ の１階・３階キュムラント k_1, k_3 は既知

（函数 $f_\Gamma(x,\alpha)$ の１階以上のキュムラントは $k_1 = k_2 = \cdots = \alpha$）

軸発散収差函数の**特異性**と**対称性**，**キュムラント**の**可加算性**と**尺度不変性**から

$$\chi^{(\pm)} = \pm\int \frac{k_1\,\mathrm{d}2\Theta}{\kappa_1^{(\pm)}(2\Theta)} = \pm\int \frac{k_3^{1/3}\,\mathrm{d}2\Theta}{\kappa_3^{(\pm)(1/3)}(2\Theta)}$$

$$\kappa_1^{(+)}(2\Theta) + \kappa_1^{(-)}(2\Theta) = \kappa_1(2\Theta)$$

$$\kappa_3^{(+)}(2\Theta) + \kappa_3^{(-)}(2\Theta) = \kappa_3(2\Theta)$$

（未知数６個，等式６本の連立微分方程式）を解けば良い。

軸発散収差の二重畳込モデル

尺度 $\chi^{(\pm)}$ で定義される函数モデル $w^{(\pm)}(\chi^{(\pm)}) = f_\Gamma(\pm\chi^{(\pm)})$ の**畳込**

軸発散収差収差の１階・３階キュムラント $\kappa_1(2\Theta)$, $\kappa_3(2\Theta)$

モデル函数 $f(x)$ の１階・３階キュムラント k_1, k_3 は既知と扱える。

$$\chi^{(\pm)} = \pm\int \frac{k_1\,\mathrm{d}2\Theta}{\kappa_1^{(\pm)}(2\Theta)} = \pm\int \frac{k_3^{1/3}\,\mathrm{d}2\Theta}{\kappa_3^{(\pm)(1/3)}(2\Theta)}$$

$$\kappa_1^{(+)}(2\Theta) + \kappa_1^{(-)}(2\Theta) = \kappa_1(2\Theta)$$

$$\kappa_3^{(+)}(2\Theta) + \kappa_3^{(-)}(2\Theta) = \kappa_3(2\Theta)$$

（未知数６個, 等式６本の連立微分方程式）を解けば良い。

$$\Downarrow$$

$$\frac{\mathrm{d}\chi^{(\pm)}}{\mathrm{d}2\Theta} = \left[\pm\frac{\kappa_1(2\Theta)}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3(2\Theta)}{3k_3\kappa_1(2\Theta)} - \frac{\kappa_1^2(2\Theta)}{12k_1^2}}\right]^{-1}$$

軸発散収差の二重畳込モデル

尺度変換（数値積分対応形式）

$$\frac{\mathrm{d}\chi^{(\pm)}}{\mathrm{d}2\Theta} = \left[\pm \frac{\kappa_1(2\Theta)}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3(2\Theta)}{3k_3\kappa_1(2\Theta)} - \frac{\kappa_1^2(2\Theta)}{12k_1^2}} \right]^{-1}$$

横軸尺度：$\chi^{(\pm)} = \int \frac{\mathrm{d}\chi^{(\pm)}}{\mathrm{d}2\Theta}\,\mathrm{d}2\Theta$　（Euler 法で解ける）

縦軸尺度：$\eta^{(\pm)} = \frac{Y}{L(2\Theta)} \left(\frac{\mathrm{d}\chi^{(\pm)}}{\mathrm{d}2\Theta} \right)^{-1}$

Y：回折Ｘ線カウント数

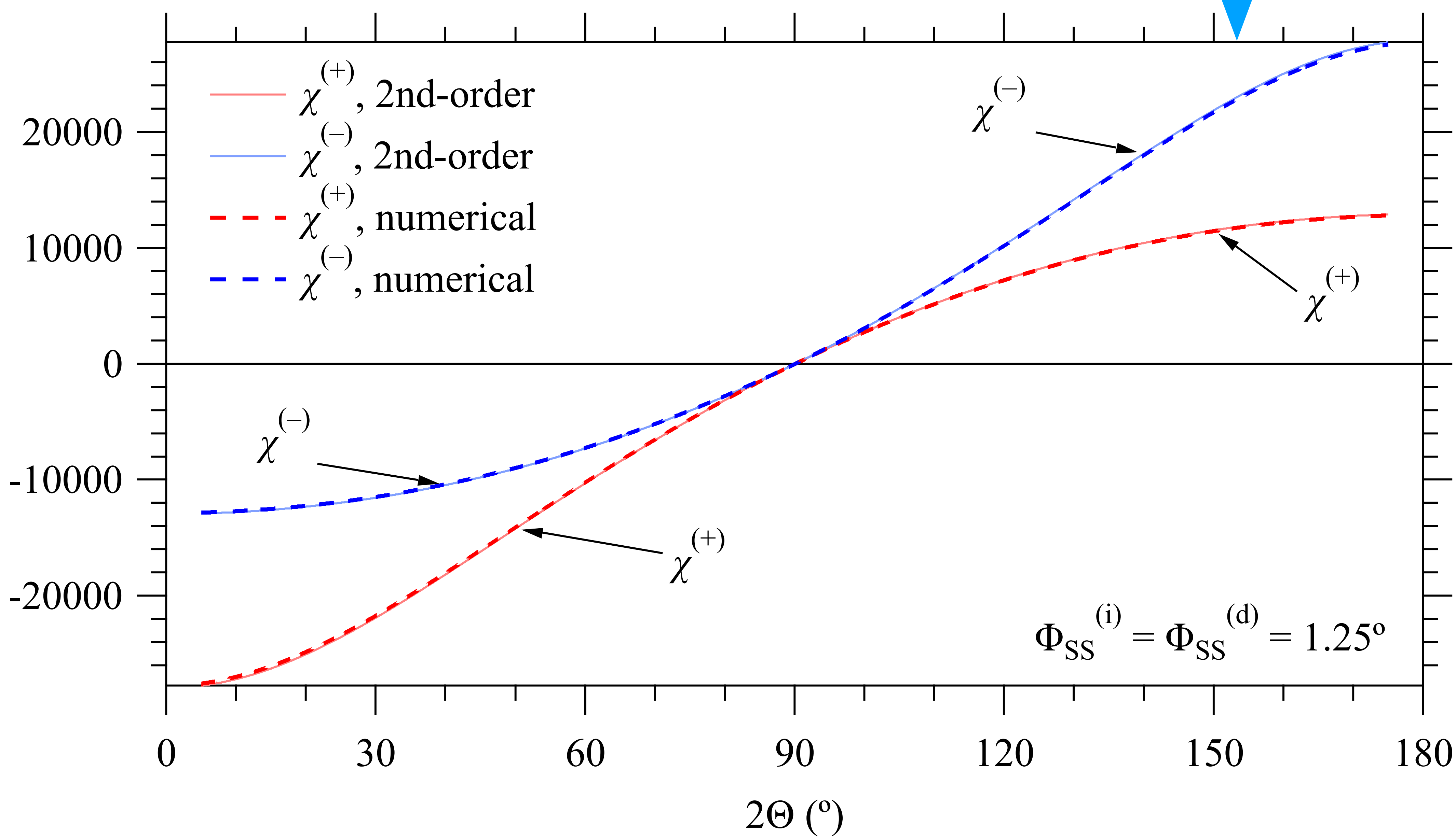
$L(2\Theta)$：幾何学的な強度補正因子

軸発散収差二重畳込モデルのための尺度変換

尺度変換（数値積分対応形式）

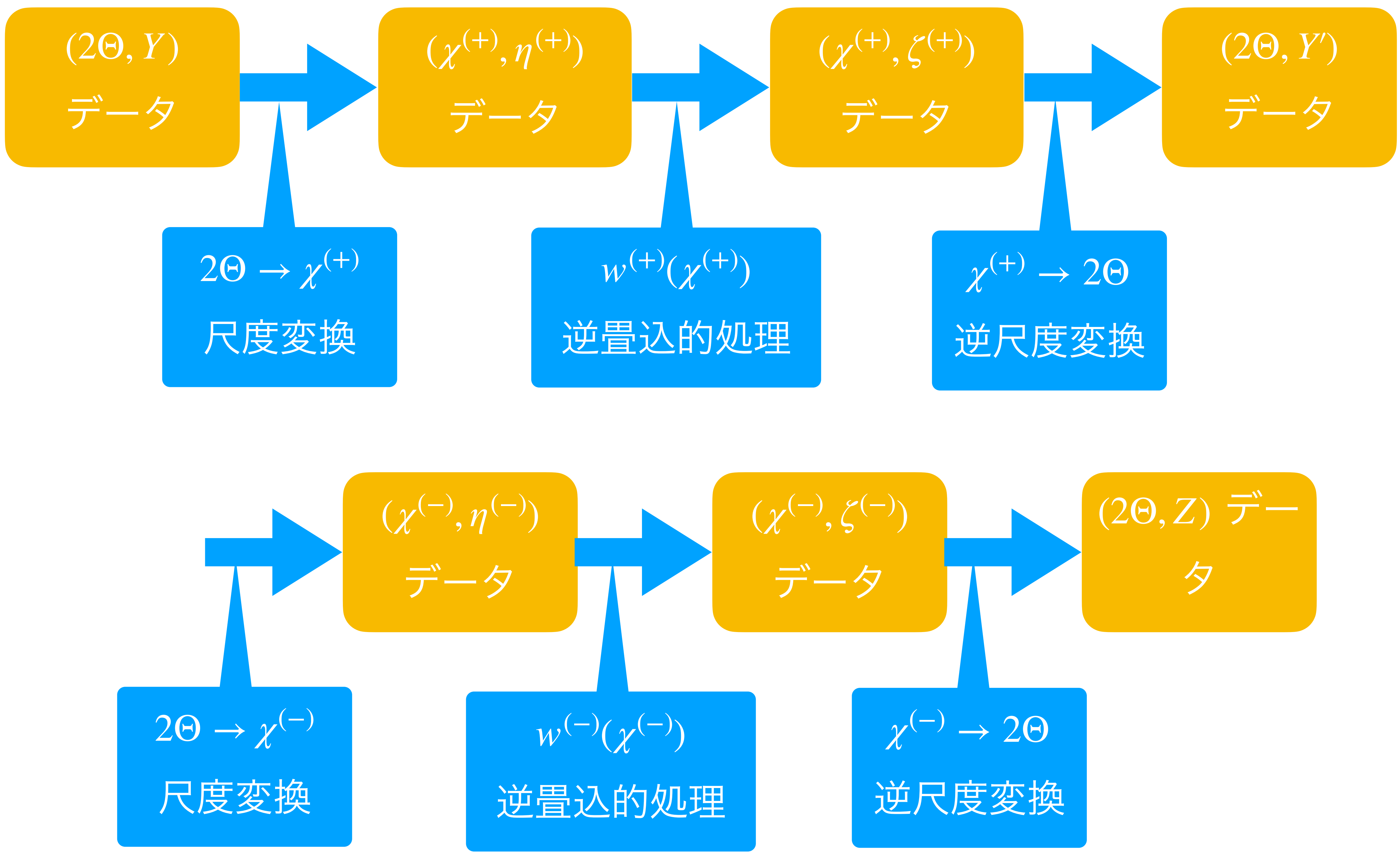
$$\frac{d\chi^{(\pm)}}{d2\Theta} = \left[\pm \frac{\kappa_1(2\Theta)}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_1\kappa_3(2\Theta)}{3k_3\kappa_1(2\Theta)} - \frac{\kappa_1^2(2\Theta)}{12k_1^2}} \right]^{-1}$$

対称ソーラースリット配置での２次近似形式と数値積分対応形式との比較



軸発散収差二重畳込モデルの逆畳込的処理

処理の流れ



二重畳込モデル・数値積分対応形式

数値積分で求めた**キュムラント**に対応した**尺度変換**の形式が導かれたので，従来型（二次近似形式）より（わずかに）正確な軸発散収差処理が可能になった。

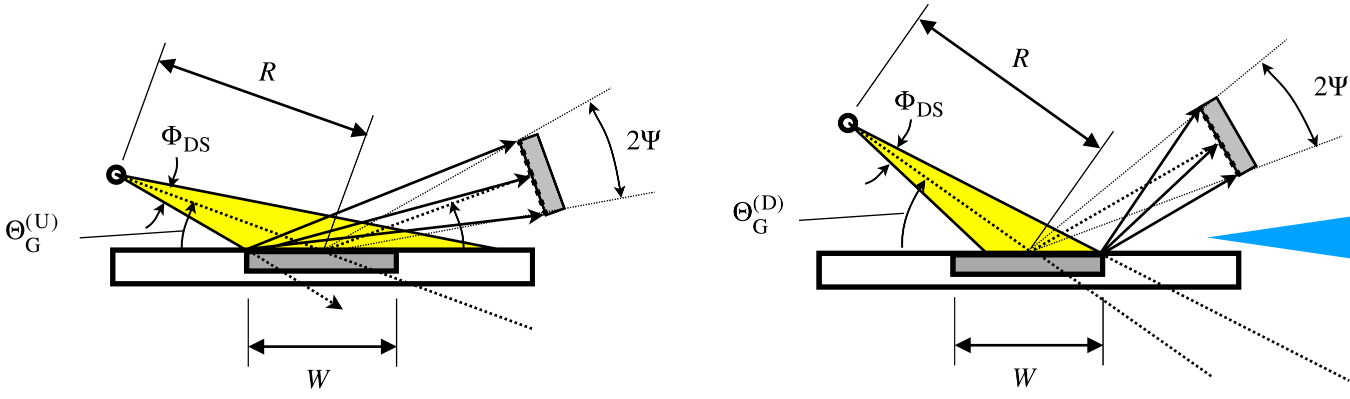
→　**二次近似形式**は**不要**になった。データ処理アプリケーションとしての実装はむしろ容易になった。

非対称ソーラースリット配置でも数値積分で軸発散収差のキュムラントを求めるための**計算コスト**は変わらない。

→　**非対称ソーラースリット配置**でも軸発散収差の影響を合理的に処理できる。

数値積分対応二重畳込モデル

有限試料幅 (finite specimen width)（ビームはみ出し; spill-over）効果



オフセット角の異なる検出ストリップでは, ビームはみ出しの見え方が違う。上流側と下流側ではみ出し方が違う。(Ida, 2020, 2021)

赤道収差の形式は５通りの場合わけが必要

有限試料厚 (finite specimen width)

（ビームすり抜け pass-through）効果と

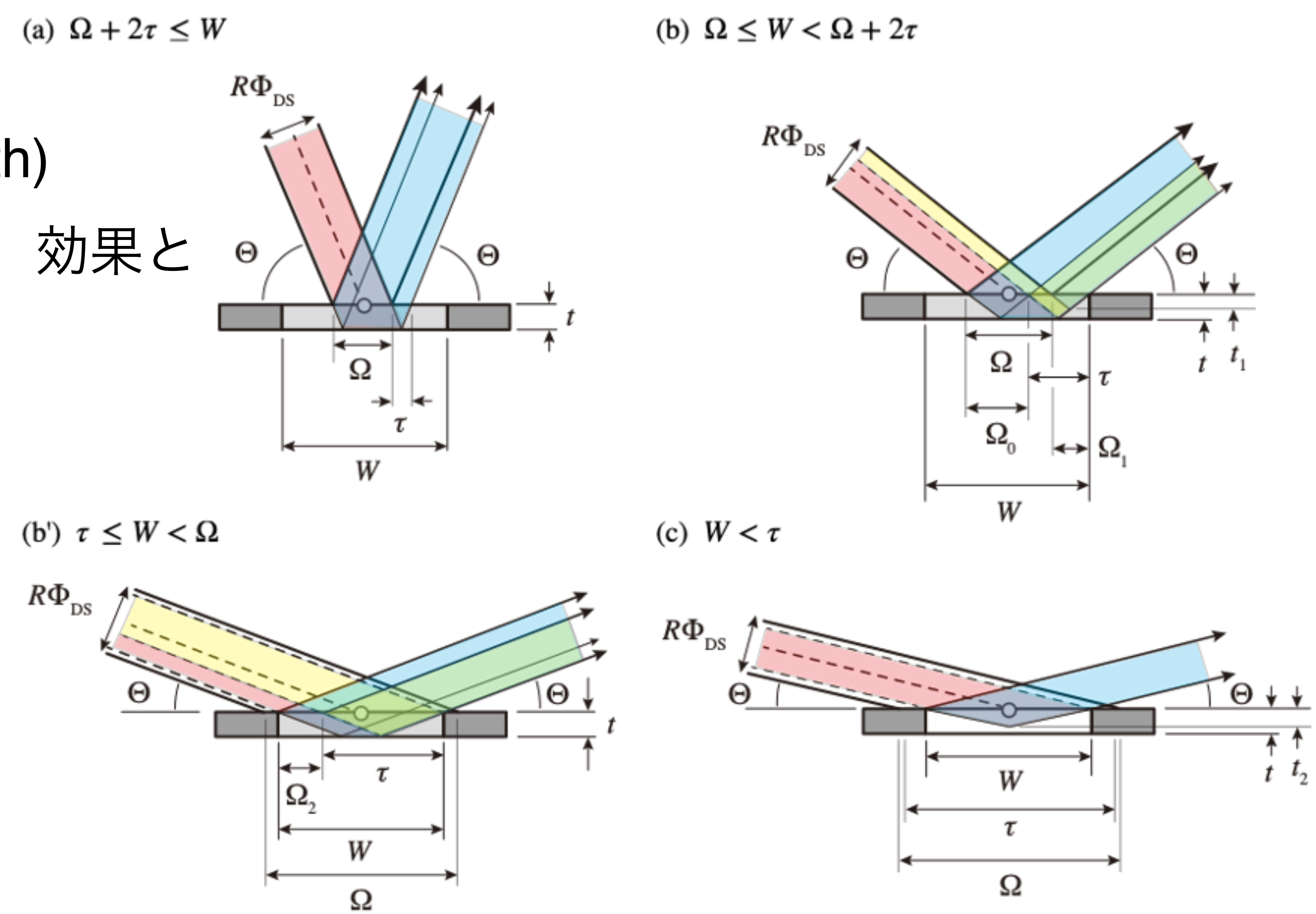
試料ホルダ側壁遮蔽

(side-wall interruption) 効果

試料透過性収差の形式は

４通りの場合わけが必要

(Ida, 2022)



安直二段階逆畳込的処理で...

二重畳込モデル・数値積分対応形式

数値積分で求めた**キュムラント**に対応した**尺度変換**の形式が導かれたので，従来型（二次近似形式）より（わずかに）正確な軸発散収差処理が可能になった。

→　**二次近似形式**は**不要**になった。実装はむしろ容易になった。

非対称ソーラースリット配置でも数値計算で軸発散収差のキュムラントを求めるための計算コストは変わらない。

→　**非対称ソーラースリット配置**でも軸発散収差の影響を合理的に処理できる。

赤道収差処理にもまったく同じ手法を使える。

試料透過性収差を打切り型指数函数と矩形函数の二重畳込としてモデル化し「似た方法」を適用できる。

→　**安直二段階逆畳込的処理** (naive two-step deconvolutional treatment) は**不要**

１階と３階のキュムラントの影響は無効化するが，収差函数の特異点の位置を少し動かしてしまう

分光分布，軸発散・赤道・試料透過性収差の逆畳込的処理例

Sucrose $C_{12}H_{22}O_{11}$

Rigaku MiniFlex 600-C (Cu Kα)

　ゴニオ半径：$R = 150\,\mathrm{mm}$

　試料幅：$W = 20\,\mathrm{mm}$

　試料厚：$t = 1.51\,\mathrm{mm}$

　X線侵入深さ：$\mu^{-1} = 1.66\,\mathrm{mm}$

　発散スリット角：$\Phi_{\mathrm{DS}} = 1.25°$

　入射側 Soller slits 角：$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} = 1.25°$

　回折側 Soller slits 角：$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})} = 1.18°$

　検出器画角：$2\Psi = 4.89°$

測定角度範囲：2Θ：$4.83° - 94.83°$

測定ステップ：$0.01°$，$0.6\,\mathrm{s}$

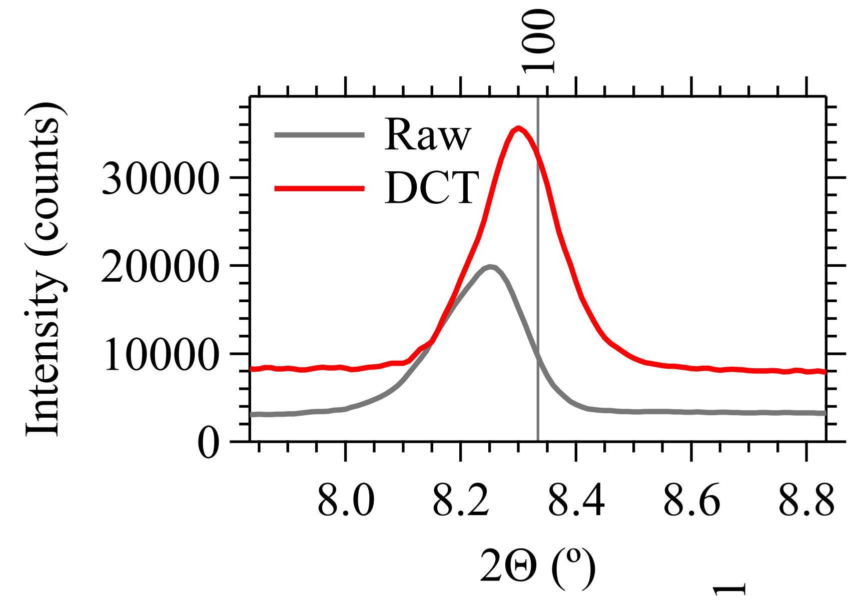
測定時間：$1.5\,\mathrm{h}$

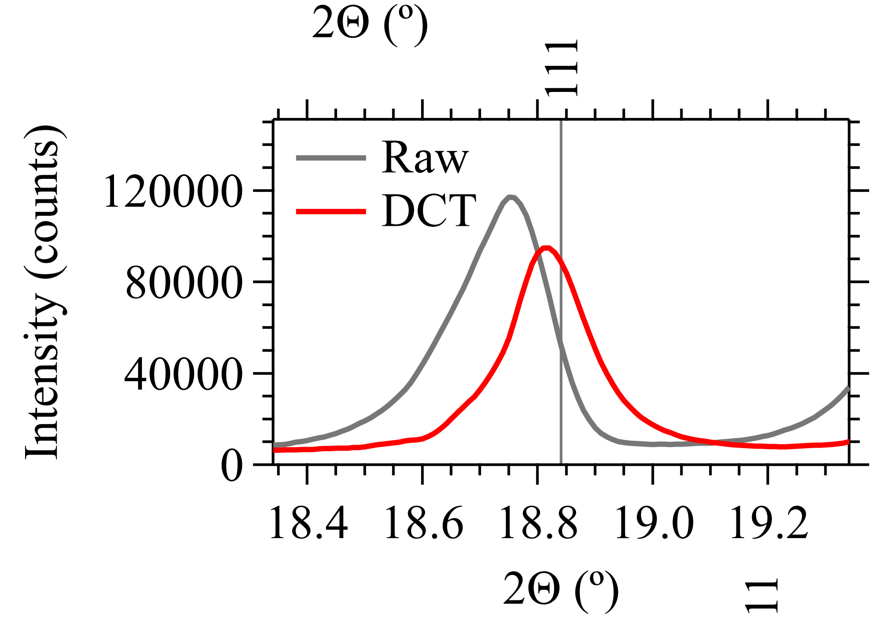
実装：

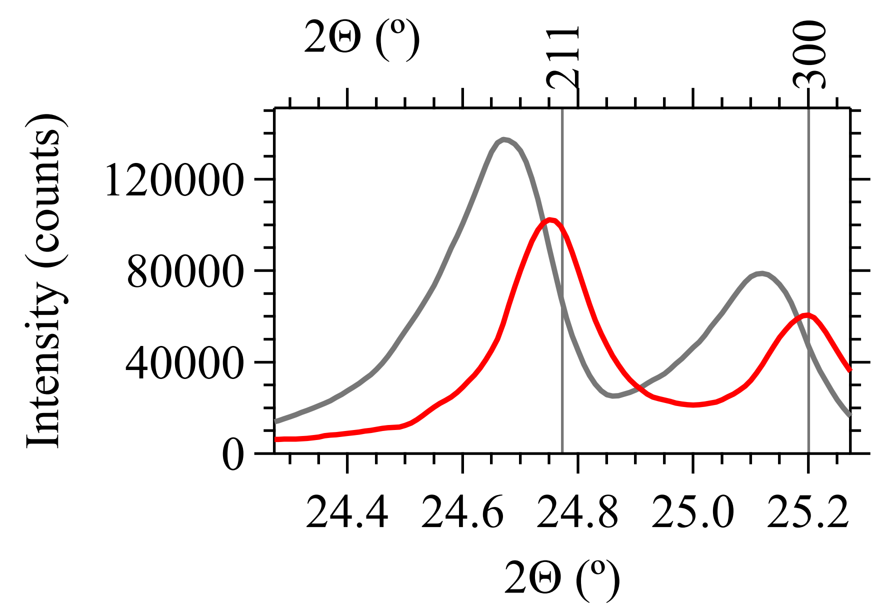
　Wavemetrics Igor Pro macro

　Python3 (+ NumPy + SciPy) / Anaconda distribution

　　CPU time: 2.4 s, Wall time: 1.4 s







結論

Bragg-Brentano 型粉末回折装置の**軸発散収差**は，**二次近似形式**より 10×10 標本点の**数値積分**（二次元 Gauss-Legendre 積分）を用いる方が正確に扱える。

数値積分によって得られる**１階・３階キュムラント**を再現し**二重畳込モデル**を成立させ特異点を動かさない**尺度変換**を導く形式が得られた。**二段階逆畳込的処理**は**非対称ソーラースリット配置**の**軸発散収差**にも対応しうる。

半導体ストリップ型（PIN フォトダイオードアレイ型）**Ｘ線検出器**の**連続走査積算 (CSI-SSXD)** 測定を用いる場合の**赤道収差**の処理に「安直でない」**二段階逆畳込的処理**を適用できる。

試料透過性収差の処理にも「安直でない」方法を使える。

単位胞の寸法が大きく低角に回折ピークが出現し，**Ｘ線透過性**の高い**有機化合物**の評価に利用しうる。

参考文献

Ida, T. (1998). Rev. Sci. Instrum. **69**, 3837–3839.

Ida, T. & Toraya, H. (2002). J. Appl. Crystallogr. **35**, 58–68.

Ida et al. (2018). Powder Diffr. **33**, 121–133.

Ida, T. (2021). Powder Diffr. **36**, 169–175.

補足（1）

対称ソーラースリット配置（ソーラースリット角：$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} = \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})} = \Phi_{\mathrm{SS}}$）での軸発散収差のキュムラント（**二次近似**）

$$\kappa_1(2\Theta) = \frac{\Phi_{\mathrm{SS}}^2}{12}(\tan\Theta - \cot\Theta)$$

$$\kappa_2(2\Theta) = \frac{17\,\Phi_{\mathrm{SS}}^4}{1440}\left(\tan^2\Theta + \frac{6}{17} + \cot^2\Theta\right)$$

$$\kappa_3(2\Theta) = \frac{169\,\Phi_{\mathrm{SS}}^6}{60\,480}\left(\tan^3\Theta + \frac{81\tan\Theta}{169} - \frac{81\cot\Theta}{169} - \cot^3\Theta\right)$$

補足（2）

対称ソーラースリット配置（ソーラースリット角：$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} = \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})} = \Phi_{\mathrm{SS}}$）での軸発散収差二重畳込モデルのための尺度変換（**二次近似**）

$$\chi^{(\pm)} = \pm \frac{\ln\left[1 + \beta \mp (1-\beta)\,\cos 2\Theta\right]}{1-\beta}$$

$$\beta = \frac{71 - 14\sqrt{22}}{27} \approx 0.197\,562$$

補足（3）

非対称ソーラースリット配置（ソーラースリット角：$\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})} \neq \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}$）での軸発散収差のキュムラント（**数値計算**）

$$\kappa_1(2\Theta) = s_1(2\Theta), \quad \kappa_2(2\Theta) = s_2(2\Theta) - s_1^2(2\Theta),$$

$$\kappa_3(2\Theta) = s_3(2\Theta) - 3s_2(2\Theta)s_1(2\Theta) + 2s_1^3(2\Theta)$$

$$s_k(2\Theta) \approx 4\sum_{i=0}^{N-1} w_i \left(1 - \frac{|\phi^{(\mathrm{i})}|}{\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})}}\right) \sum_{j=0}^{N-1} w_j \left(1 - \frac{|\phi^{(\mathrm{d})}|}{\Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}}\right) \Delta 2\Theta_{ij}^k$$

$$\Delta 2\Theta_{ij} = 2\Theta - 2\Theta_{ij}$$

$$2\theta_{ij} = \arccos(\cos 2\Theta \cos \phi_i^{(\mathrm{i})} \cos \phi_j^{(\mathrm{d})} + \sin \phi_i^{(\mathrm{i})} \sin \phi_j^{(\mathrm{d})})$$

$$\phi_i^{(\mathrm{i})} = \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{i})}(-1 + 2x_i)$$

$$\phi_j^{(\mathrm{d})} = \Phi_{\mathrm{SS}}^{(\mathrm{d})}(-1 + 2x_j)$$

$\{x_i\}, \{w_i\}$ は Gauss-Legendre 積分の標本点位置と重み

補足（4）

粉砕時間の違いによるピーク形状の変化