

Anaconda と Jupyter Notebook を用いた Python プログラミング (6)

※このドキュメントは相互参照型のハイパーテキストを意図しており、Web サイトおよびブックマーク、図表、数式、補足説明へのリンク (参照) を [下線付き青文字](#) で表し、(↩) の記号は初出の参照元へのリンクを表す。

6. 粉末 X 線回折測定装置の角度の較正

6-1 装置の角度較正の概要

[4 章](#)と [5 章](#)に示したように、Si 粉末の回折角 140° 以下の回折強度データには 111 反射から 533 反射まで 11 本の回折ピークが現れる。個々の回折ピークは隣接する回折ピークから $5^\circ - 6^\circ$ 程度以上離れた位置にあることを確認する。

粉末試料を市販の粉末 XRD 測定装置に設置して、見かけ回折角 $\{2\theta_j\}$ に対する回折強度 $\{Y_j\}$ の記録を得ることは容易である。しかし、このようにして得られる強度データの横軸値に対応する見かけ回折角 2θ は、一般的には正しい回折角 2θ からずれた値になる。このずれの原因は、[4 章](#)に示したように、装置に由来する要因と試料に由来する要因とからなる。

粉末 XRD 装置に由来する角度のずれは、原則的には較正 (calibration) ^{こうせい キャリブレーション} によってあらかじめ取り除いておかなければならない。XRD 装置の角度較正のためには、米国国立標準技術研究所 NIST (National Institute of Standards and Technology) から頒布される SRM640x シリーズの標準 Si 粉末を用いるのが標準的な方法である。標準 Si 粉末について観測される回折ピーク位置が、NIST 保証書 (certificate) ^{サーティフィケート} に記載された値 (Kaiser & Watters, [2010](#)) からどのようにずれているかを調べれば良い。このために個別ピーク形状当て嵌め ^は (individual peak profile fitting ; IPPF) ^{インディヴィデュアル ピーク プロファイル フィッティング} と呼ばれる操作を行うのが標準的な方法である。

本課題では、市販される粉末 XRD 装置の角度較正を目的とした個別ピーク形状当て嵌めについて、以下の手順をとる。

- (1) 標準 Si について測定された XRD データに対して逆畳込的处理 (deconvolutional treatment; DCT) を施し、X 線源の分光強度形状 (spectroscopic profile of X-ray) と軸発散収差 (axial-divergence aberration), 赤道収差 (equatorial aberration), 試料透過性

収差 (sample transparency aberration) によるピークシフトと非対称なピーク形状の変形を除去する。この操作の具体的な手順は [4章](#) で示した。

- (2) 逆畳込的処理後のデータから、予測されるピーク位置（保証書記載ピーク位置）の $\pm 1^\circ$ の範囲を、個々のピークの強度図形データとして抽出・描画する。
- (3) **曲線当て嵌め** (curve fitting) により、各ピークの位置を推定する。この際のピーク形状モデルとして、Lorentz 型関数モデルに左右対称化された装置関数モデルを畳み込んだ形式を用いる。
- (4) NIST SRM640d 保証書に記載されたピーク位置 2θ (two theta) からの実測ピーク位置 2Θ (two Theta) のずれ $\Delta 2\Theta$ (Delta two Theta) ($\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$) について、ゴニオメータ角度 2Θ 依存性を確認する。
- (5) **素朴ピークシフトモデル** (naive peak-shift model) によって回折角ずれ $\Delta 2\Theta$ の角度 2Θ 依存性をモデル化する。素朴ピークシフトモデルでは、回折角ずれは

$$\Delta 2\Theta \approx \Delta 2\Theta_0 + \frac{2\Delta S \cos \Theta}{R}$$


と表される。ただし、 $\Delta 2\Theta_0$ は 2Θ オフセット誤差、 ΔS は試料表面位置のゴニオメータ回転軸からのずれ (mm)、 R はゴニオメータ半径 (mm) を表す。 ([補足 6.1.A](#))

2Θ オフセット誤差 $\Delta 2\Theta_0$ は、一義的には装置固有の誤差とみなすことができる。 ([補足 6.1.B](#))

試料位置ずれ (specimen displacement) ΔS は、試料調製 (sample preparation) の段階で導入される調整誤差 (alignment error) に相当するものとみなすのが常識的である。しかし、標準試料と未知試料とで、まったく同じ試料位置ずれを再現できるのであれば、この効果は擬似的には装置固有誤差と扱えることになる。また、試料調製の問題ではなく、装置の設計や工作精度、調整方法に問題があることによって引き起こされる可能性も否定しにくい。

試料位置のずれ ΔS を ± 0.05 mm 程度以内に揃えることは、特別に困難なことではない場合も多いが、試料の性状や環境によっては、それが困難になる場合もある。

6-2 ピーク強度図形データの抽出

NIST SRM640d 標準 Si 粉末についての実測の粉末 XRD 図形と逆畳込的処理後の強度図形を再確認する。実測 XRD 強度データのファイル名が“00raw.csv”，逆畳込的処理後の強度図形データのファイル名が“01dct.csv”であるとして、いずれもフォルダ「 / Documents /

00jikken / 20240503MiniFlex / 20240503-021 / 」に配置されているとする。[4章](#)で見たように、全体の XRD パターンは [Figure 6.2.1](#) のようになる。

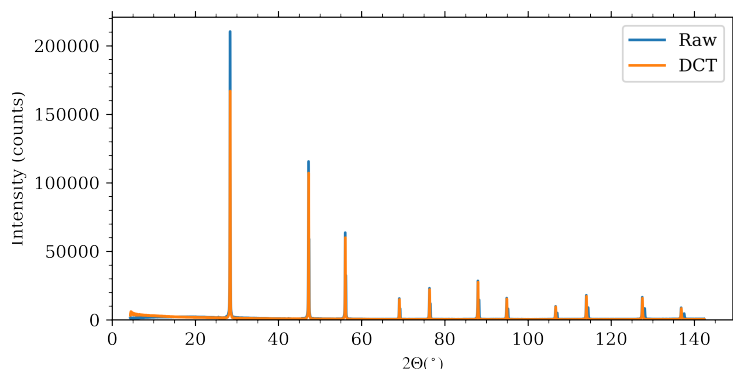



Figure 6.2.1 NIST SRM 640b 実測データ (raw) と逆畳込的処理後データ (DCT) の比較 ([↔](#))

Si 111, 220, 311, 400, 331, 422, 511/333, 440, 531, 620, 533 反射に相当する 11 の反射ピークが出現していること、逆畳込的処理後のデータ (DCT) では、主ピークの主な強度はピーク位置 $\pm 1^\circ$ 程度の範囲に収まっており、隣接するピークの強度の寄与は無視しうることを確認する。

6-3 最小平方法による曲線当て嵌め

最小平方法 (least-squares method) (最小二乗法／最小自乗法) による曲線当て嵌め分析 (curve fitting analysis) は、粉末 XRD データを解析する目的で頻繁に用いられる手法である。結晶構造推定や定量相組成分析を目的として利用されるリートベルト解析 (Rietveld, [1969](#)) は、そのうちの典型的な例の一つである。

最小平方法は、データの統計誤差が既知である場合の最尤推定 (maximum likelihood estimation) とみなすこともできる。 ([補足 6.3.A](#))

[6-1 節](#)に示した (2)–(5) の操作を行うための Python コードを “20240503MiniFlex/ippf1.3” フォルダ中に “ippf_Si.py” として準備した。このコードを利用するためには、Jupyter Notebook の “Home” タブから「 / Documents / 00jikken / 20240503MiniFlex / 20240503-021 / 」フォルダへ移動、Jupyter Notebook の新規ノートブックを “06ippf_Si.ipynb” として作成し、コードセルに

```
%config InlineBackend.figure_formats = ['svg']
%run ../ippf1.3/ippf_Si.py
```

のように入力して実行すれば良い。“%config InlineBackend.figure_formats = ['svg']”の記述は、スクリーン上で図を SVG 形式のベクター画像として表示することを指示する。

ノートブック“06ippf_Si.ipynb”と Python コード“ippf_Si.py”の組み合わせでは、作業用ディレクトリ“20240503-021”に逆畳込的処理前の強度データのファイルが“00raw.csv”という名称で存在し、逆畳込的処理後の強度データのファイルが“01dct.csv”という名称で存在することを前提とする。個別ピーク形状当て嵌めは、逆畳込的処理後の“01dct.csv”のみに適用するが、逆畳込的処理の影響がどのように現れたのか確認するため、処理前のデータ“00raw.csv”の示す強度図形も同時に表示するようにしている。

Python コード“ippf_Si.py”では、`scipy.optimize.leastsq()` クエイサイ ニュートン メソッド メソッドを利用して、準ニュートン法 (quasi-Newton method) の一種と分類される `Levenberg-Marquardt` レヴェンバーク マーカート アルゴリズム (e.g. Press et al., 1992) による最適化を施す。 ([補足 6.1.B](#))

ピーク形状モデル函数としては、以下の式で定義されるような函数 $f_{\text{fit}}(x; b, I, x_0, w, \sigma, k)$ を用いる。

$$f_{\text{fit}}(x; b, I, x_0, w, \sigma, k) = b + I f_{\text{SV}}(x - x_0; w, \sigma, k) \quad (6.1.1)$$

ここで b は定数背景強度 (constant background), I はピーク積分強度 (integrated intensity), x_0 はピーク位置である。超 Voigt 函数 (super Voigt function) $f_{\text{SV}}(x; w, \sigma, k)$ を以下のように定義する。

$$f_{\text{SV}}(x; w, \sigma, k) \equiv f_{\text{Lorentz}}(x; w) * f_{\text{SI}}(x; \sigma, k) \quad (6.1.2)$$

$$f_{\text{Lorentz}}(x; w) \equiv \frac{1}{\pi w} \left(1 + \frac{x^2}{w^2} \right)^{-1} \quad (6.1.3)$$

函数 $f_{\text{SI}}(x; \gamma)$ は、標準偏差 σ , 尖度 (kurtosis) k の対称ピーク形状函数を表す。

ノートブック“06ippf_Si.ipynb”から Python コード“ippf_Si.py”を実行すれば個々のピーク形状パラメータについて、 ([Output 6.3.1](#)) のようなテキスト出力と [Figure 6.3.1](#) のようなグラフが得られる。

([Output 6.3.1](#)) 中の“Background”は定数 (角度に依存しない) 背景強度 b , “Integrated intensity”はピークの積分強度 I , “Peak location”はピーク位置 $2\Theta_0$, “Lorentzian HWHM”はローレンツ型函数成分 $f_{\text{Lorentz}}(x; w)$ かんすう の半値半幅 (half width at half maximum; HWHM) w , “Gaussian sigma”は対称化装置函数 $f_{\text{SI}}(x; \sigma, k)$ はんちはんば の標準偏差 σ , “Asymmetry”は逆畳込的処理後のピーク形状の非対称性を再現するために畳み込んだ裁断指数函数 (truncated exponential function) $f_{\text{TE}}(x; \gamma)$ の減衰幅 γ を表す。 ([補足 6.3.C](#))

(Output 6.3.1) Si 111 反射ピークデータ (実測値・逆畳込的処理後) の抽出と描画, 逆畳込的処理後データへの `scipy.optimize.curve_fit()` メソッドによる曲線当て嵌め (最適化) のテキスト出力 ([↩](#))

Optimization for 111-reflection, leastsq method

Initial Guess...

Background : 300

Integrated intensity : 26826

Peak location : 28.4400

Lorentzian HWHM : 0.0051

Gaussian sigma : 0.0481

Kurtosis: 0.6149

chi**2 = 2606802.169368137

=====

Optimization succeeded.

Optimized ...

Background : 1442 ± 4

Integrated intensity : 24606 ± 17

Peak location : 28.3908 ± 0.0000

Lorentzian HWHM : 0.0168 ± 0.0000

Gaussian sigma : 0.0481 (fixed)

Kurtosis: 0.6149 (fixed)

chi**2 = 17812.782518648746

Number of function calls = 36

(↩)

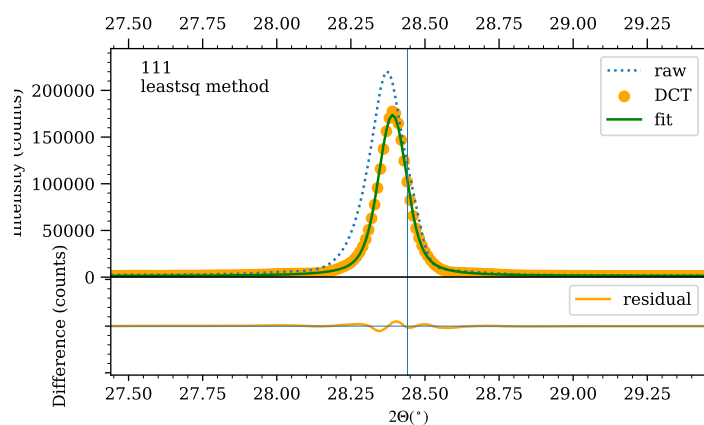


Figure 6.3.1 NIST SRM 640d Si, 111-反射の実測データ (raw) と逆畳込的処理後データ (DCT), DCT データに対して Voigt 関数を Levenberg-Marquardt アルゴリズムによってフィッティングした結果 (fit) の比較。垂直直線は NIST SRM640d 保証書に記載されたピーク位置を示す。下側のパネルに当て嵌め残差 (residual) 曲線を示す (↩)。

Figure 6.3.1 に示した Si 111 反射ピークの強度曲線から、逆畳込的処理後 (DCT) のピークの位置は逆畳込的処理前 (raw) のデータより NIST 保証書記載値に近くなっていることが

わかる。また、左右対称な当て嵌め曲線 (fit) と良く一致することから、逆畳込的处理後のデータに見られる回折ピーク形状は、本質的に左右対称な性格を持つことを示す結果となっている。

リートベルト解析を含むX線ピーク形状当て嵌め分析 (XRD peak profile fitting analysis) では、[Figure 6.3.1](#) のように「実測値と当て嵌め曲線との差」のプロット (difference plot) を同時に示すべきとされる。「実測のデータをグラフ化した結果と、理論的な計算で得られた曲線とが良く合っている」ことを好ましく感じる人は多い。「何の物理的な根拠もなく、当てはまり方を良く見せかけるだけの小手先の技術」も多く存在する。しかし、実測値と理論的な計算により予測された値との間に差・違いがある場合には、「仮説・理論が間違っている」ことを前提とした検討をすべきである。

差プロットの形状は、理論的な予測のどこに問題があるか、どのように変更すれば解決しうるかについての情報を含む。

Python コード “ippf_Si.py” では、Si の 111 反射から 533 反射まで観測可能な 11 の回折ピークのすべてを処理対象とする。

Si 533 反射に関するピーク形状当て嵌め解析の出力の部分を ([Output 6.3.2](#)) に示す。

(Output 6.3.2) Si 533 反射ピークデータ (実測値・逆畳込的处理後) の抽出と描画, 逆畳込的处理後データへの `scipy.optimize.leastsq()` メソッドによる曲線当て嵌め (最適化) についてのテキスト出力 (↪)

```
*****
Optimization for 533-reflection, leastsq method
Initial Guess...
  Background : 300
  Integrated intensity : 2395
  Peak location : 136.8800
  Lorentzian HWHM : 0.0508
  Gaussian sigma : 0.0324
  Kurtosis: 1.5911
----
chi**2 = 20348.13214853871
=====
Optimization succeeded.
Optimized ...
  Background : 404 ± 2
  Integrated intensity : 2292 ± 7
  Peak location : 136.8727 ± 0.0003
  Lorentzian HWHM : 0.0769 ± 0.0004
  Gaussian sigma : 0.0324 (fixed)
  Kurtosis: 1.5911 (fixed)
----
chi**2 = 297.1566181526608
```

6-4 素朴ピークシフトモデル

粉末 XRD 測定のための試料調製では、粉末試料の表面の位置がゴニオメーターの回転軸と厳密に一致するように注意深く作業が行われるが、試料の性状によっては 0.01 mm 程度の位置のずれを回避することが困難な場合もある。

また、一般的な粉末 XRD 装置のゴニオメーター角 2Θ は、装置の機構から角度の相対値は再現性よく正確な値が得られるが、散乱角 0° に相当する角度を基準とした絶対値としては 0.01° 程度の一定の角度値のずれの現れることも普通である。このずれのことを 2Θ オフセットあるいは 2Θ オフセット誤差と呼ぶ。

[6-1 節](#)に示したように、素朴ピークシフトモデルでは、回折角ずれは

$$\Delta 2\Theta \approx \Delta 2\Theta_0 + \frac{2\Delta S \cos \Theta}{R} \quad (6.4.2)$$

と表される。ただし、 $\Delta 2\Theta_0$ は 2Θ オフセット誤差、 ΔS は試料表面位置のゴニオメータ回転軸からのずれ (mm)、 R はゴニオメータ半径 (mm) を表す。

[6-3 節](#)に示した個別ピーク形状分析により最適化されたピーク位置の NIST SRM640d 保証書記載値からのずれ $\Delta 2\Theta$ の回折角依存性と素朴ピークシフトモデル (naive peak shift model) による当て嵌め解析の結果を ([Output 6.4.1](#)) と [Figure 6.4.1](#) に示す。

([Output 6.4.1](#)) 中の “ $\Delta 2\Theta_0$ ” は 2Θ オフセット誤差 $\Delta 2\Theta_0$ ，“Specimen displacement” は試料位置ずれ ΔS を表す。

(Output 6.4.1) Si の 10 反射ピークの回折角依存性に対する素朴ピークシフトモデルによる曲線当て嵌め解析結果の出力 (↵)

```
*****
Optimization for peak shift by a naive model
*****
Initial Guess...
  Δ2θ_0 (°) : 0.0100
  Specimen displacement (mm) : 0.0100
  chi**2 = 5222069.089059557
Optimization starts...
Optimization finished.
  Δ2θ_0 = 0.0172° ± 0.0002°
```

Specimen displacement: -0.0863 ± 0.0003 mm

$\chi^2 = 20216.088179919592$

(↔)

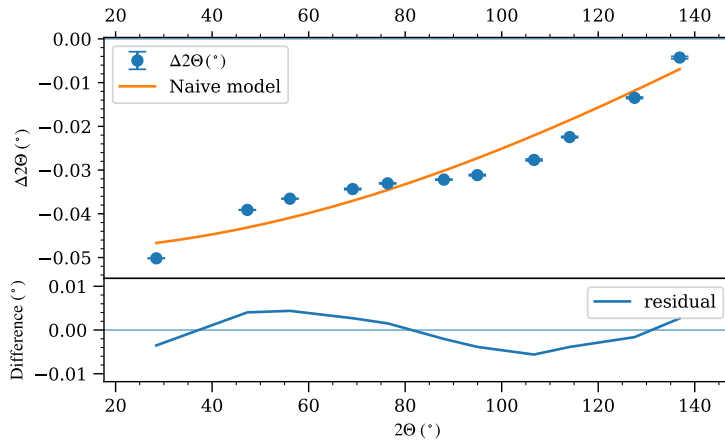


Figure 6.4.1 NIST SRM 640d Si, 逆畳込的处理後データのピーク位置ずれ $\Delta 2\theta$ の回折角依存性に対する素朴ピークシフトモデルの当て嵌め解析結果 (↔)

(Output 6.4.1) から、形式的には 2θ オフセット誤差 $\Delta 2\theta_0 = 0.0172(2)^\circ$ 、試料位置ずれ $\Delta S = -0.0863(3)$ mm としてモデル化されたことになる。

Figure 6.4.1 から、仮定した誤差（エラーバーの長さ）に比べて実際の偏差（マーカー位置の当て嵌め曲線からのずれ）が大きく、見積もられたパラメータの誤差は過小に評価されていると推定される。また、約 $90 \mu\text{m}$ の位置ずれは、注意深く調製された試料について測定された結果としては、やや大きすぎる印象が持たれる。

しかし、このモデルを仮定すれば、測定装置の機械誤差として許容しうる 0.01° 程度以内に偏差が抑えられると予想されることから、このモデルの正当性を否定することは困難であるとも言える。

補足

(補足 6.1.A) 試料位置ずれの効果 (↔)

ブラッグ プレンターノ

Bragg-Brentano 型の粉末 X 線回折測定装置を用いる場合、試料粉末表面の高さが、ゴニオメーターの回転軸となるべく厳密に一致するように調整しなければならない。ゴニオメーター軸と精度良く一致するように調整されている基準面と、試料板との間に、粉末や塵埃などを挟み込んでしまい、試料板の角度や位置の狂うことのないように注意する。

Figure 6.1.A.1 に示すように、Bragg-Brentano 型の回折計について、試料の面がゴニオメーター軸からずれている場合に、どれだけ回折ピーク位置がずれるかは、ゴニオメーター半径 R と試料の位置ずれ ΔS によって決まる。試料面の上方に試料の位置がずれた場合に ΔS が正の値をとるとして、試料位置ずれ効果 (specimen displacement effect) によるピークの位置のずれ $\Delta 2\theta_{SD}$ は

$$\Delta 2\theta_{SD} = \frac{2\Delta S \cos \Theta}{R} \tag{6.1.A.1}$$

と表される。回折ピーク位置のずれは $\cos \Theta$ に比例して変化する。

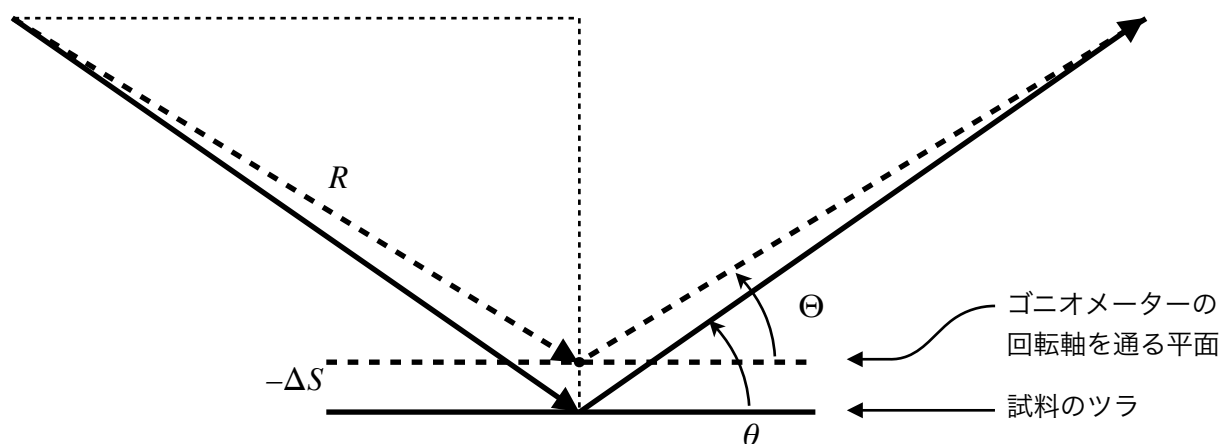


Figure 6.1.A.1 試料位置ずれの効果。ゴニオメーターの角度を 2Θ (Θ はギリシャ大文字のシータ) , 回折角を 2θ (θ はギリシャ小文字のシータ) で表す。試料のツラが凹んでいると、本来の回折角 2θ より浅い (低い) ゴニオメーター角度 2Θ で回折ピークが出現し、回折ピーク位置が低角側にずれる。 (↔)

ゴニオメーター半径 R , ゴニオメーター角 2Θ , 試料位置ずれ ΔS (高すぎの場合プラス, 低すぎの場合マイナスの数値) , ずれた位置での回折角 $2\theta \equiv 2\Theta + \Delta 2\theta$ とすれば, Figure 6.1.A.1 から, 一般的に

$$\begin{aligned} R \cos \Theta \tan \theta &= R \sin \Theta - \Delta S \\ \Rightarrow R \cos \Theta \tan(\Theta + \Delta\theta) &= R \sin \Theta - \Delta S \end{aligned} \tag{6.1.A.1}$$

の関係が成立する。回折角のずれ $\Delta 2\theta$ が十分に小さい値であれば, 三角関数の加法定理と $\lim_{x \rightarrow 0} \tan x = x$ の関係から,

$$\tan(\Theta + \Delta\theta) = \frac{\tan \Theta + \tan \Delta\theta}{1 - \tan \Theta \tan \Delta\theta} \simeq \frac{\tan \Theta + \Delta\theta}{1 - \Delta\theta \tan \Theta} \tag{6.1.A.2}$$

だから,

$$\begin{aligned} \frac{R \cos \Theta (\tan \Theta + \Delta\theta)}{1 - \Delta\theta \tan \Theta} &\simeq R \sin \Theta - \Delta S \\ \Rightarrow R \sin \Theta + R \Delta\theta \cos \Theta &\simeq R \sin \Theta - R \Delta\theta \tan \Theta \sin \Theta - \Delta S + \Delta S \Delta\theta \tan \Theta \\ \Rightarrow R \Delta\theta \cos \Theta &\simeq -R \Delta\theta \tan \Theta \sin \Theta - \Delta S + \Delta S \Delta\theta \tan \Theta \\ \Rightarrow (R \cos \Theta + R \sin \Theta \tan \Theta) \Delta\theta &\simeq -\Delta S \\ \Rightarrow \frac{R(\cos^2 \Theta + \sin^2 \Theta) \Delta\theta}{\cos \Theta} &\simeq -\Delta S \\ \Rightarrow \Delta\theta &\simeq -\frac{\Delta S \cos \Theta}{R} \\ \Rightarrow \Delta 2\theta &\simeq -\frac{2\Delta S \cos \Theta}{R} \end{aligned} \tag{6.1.A.3}$$

となる。マクローリン展開 (Maclaurin expansion) を使って、ほぼ機械的な手順で同じ関係式を導くこともできる ([補足 6.1.A.1](#))

試料粉末の面が高過ぎれば、回折角 2θ はゴニオメーター角 2Θ より浅い角度になり、試料粉末の面が低過ぎれば、回折角 2θ はゴニオメーター角 2Θ より深い角度になる。

粉末回折ピークは、回折角 2θ がブラッグ条件を満たす時に現れる。**回折角 2θ とゴニオメーター角 2Θ とは意味が違うこと**、粉末回折データは、**ゴニオメーター角 2Θ に対して回折強度を記録するものであること**に注意する。粉末回折データの横軸の値 2Θ を便宜上「回折角」と呼ぶことも実際には多いが、正しくは「理想的な場合には回折角に相当する値」「見かけの回折角」として理解すべきである。

試料の面が高過ぎれば、回折データ中でピークが出現する 2Θ 位置は回折角 2θ より高い角度になり、ピークは高角側へシフトしているように見える。

試料の面が低過ぎれば、回折データ中でピークが出現する 2Θ 位置は回折角 2θ より低い角度になり、ピークが低角側へシフトしているように見える。

これらのことから、「粉末回折データに関するピーク・シフト・モデル」としては、むしろ「ゴニオメーター角のずれ」を $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$ と定義して、

$$\Delta 2\Theta \simeq + \frac{2\Delta S \cos \Theta}{R} \quad (6.1.A.4)$$

と表現する方がわかりやすい。

この効果のことを **試料位置ずれ効果 specimen displacement effect** と呼ぶ。

例えば、ゴニオメーター半径 $R = 185 \text{ mm}$ 、回折角 (ゴニオメーター角) $2\Theta = 30^\circ$ 、位置ずれ $\Delta S = +0.05 \text{ mm}$ の時、見た目の回折ピーク位置のずれは、

$$\Delta 2\Theta \simeq \frac{2 \times 0.05 \times \cos(30^\circ \times \pi/360^\circ)}{185} \times \frac{180^\circ}{\pi} \simeq 0.0299^\circ$$

となり、ピークの位置が 0.03° 程度高角側にずれることになる。このずれは、十分に検出可能な大きさである。

試料位置ずれ効果は、純粋に装置に由来するのではなく、試料によって変化する。試料位置ずれ効果によるピークシフトを補正するためには、実測の回折データを再現するように、式 ([6.1.A.4](#)) 中の位置ずれパラメーター ΔS の値を調整する方法をとる場合がある。 ([↔](#))

(補足 6.1.A.1) マクローリン展開を使った試料位置ずれ効果のモデル化 ([↔](#))

式 ([6.1.A.1](#)) に基づいて、

$$\cos \Theta \tan(\Theta - \Delta\Theta) = \sin \Theta - \Delta S/R \quad (6.1.A.1.1)$$

とする。式 ([6.1.A.1.1](#)) から $\Delta S = 0$ のとき $\Delta\Theta = 0$ となることはすぐにわかる。

式 ([6.1.A.1.1](#)) の両辺を ΔS で微分すれば、

$$\frac{\partial}{\partial \Delta S} [\cos \Theta \tan(\Theta - \Delta\Theta)] = -\frac{1}{R} \Rightarrow -\frac{\partial \Delta\Theta}{\partial \Delta S} \cos \Theta \sec^2(\Theta - \Delta\Theta) = -\frac{1}{R} \quad (6.1.A.1.2)$$

$\Delta S = 0$ のとき

$$-\left(\frac{\partial \Delta\Theta}{\partial \Delta S}\right)_{\Delta S=0} \sec \Theta = -\frac{1}{R} \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta 2\Theta}{\partial \Delta S}\right)_{\Delta S=0} = \frac{2 \cos \Theta}{R} \quad (6.1.A.1.3)$$

となる。 $\Delta 2\Theta$ の ΔS についてのマクローリン展開 (Maclaurin expansion) の一次の項までをとれば,

$$\Delta 2\Theta = (\Delta 2\Theta)_{\Delta S=0} + \left(\frac{\partial \Delta 2\Theta}{\partial \Delta S} \right)_{\Delta S=0} \Delta S + \dots \approx \frac{2\Delta S \cos \Theta}{R} \quad (6.1.A.1.4)$$

となる。 ([↔](#))

(補足 6.1.B) 2 Θ オフセット誤差 ([↔](#))

粉末 XRD 装置に 2 Θ オフセット誤差 $\Delta 2\Theta_0$ が存在することは, XRD 装置がユーザーに提供する「回折角に相当する値」2 $\Theta^{(\text{user})}$ が, 本来の「回折角 2 Θ に相当する値」から一定の角度 $\Delta 2\Theta_0$ ずれていることを意味する。このような角度のずれはあるまじきものと思われるかもしれないが, この実習課題に示すように, ブラッグ・ブレンターノ (Bragg-Brentano) 型の装置では, オフセット誤差 $\Delta 2\Theta_0$ を正しく評価することは必ずしも容易なことではない。 ([↔](#))

(補足 6.3.A) 最小平方法と最尤推定 ([↔](#))

最小平方法 (最小自乗法/最小二乗法) (least-squares method) は, データの統計誤差が既知である場合の最尤推定 (maximum likelihood estimation) に相当するものと考えても良い。

横軸値 $\{x_j\}$ ($j = 0, 1, \dots, n-1$) に対して観測された強度値が $\{y_j\}$ であり, 強度値の統計誤差が $\{\epsilon_j\}$ と表されるとする。強度値 $\{y_j\}$ が横軸値 $\{x_j\}$ の関数として

$$y_j \approx f(x_j, \mathbf{a}) \quad (6.3.A.1)$$

とモデル化されるとする。 $\mathbf{a} = (a_0, a_1, \dots, a_{m-1})$ が, 強度モデル $f(x_j, \mathbf{a})$ の含む「調整可能なパラメータ」であるとする。

最尤推定は, 観測結果 $\{y_j\}$ の実現確率が最大となるようなパラメータの組 \mathbf{a} を求めることとみなせる。

通常の粉末 XRD 装置では, X線の強度は光子計数法 (photon counting method) によって測定され, X線の強度は「観測されたX線光子のカウント数」として記録される。現代的な半導体X線検出器は, 適切に設計・選定され, 適切な制御・信号処理が施される場合には, 例えば 95% 以上の量子効率でX線光子を信号パルスとして検出する。

計数回路が十分に高速に動作する光子計数検出システムでは, 光子検出のイベントはポアソン (Poisson) 過程に従うと仮定しうる。ポアソン過程では, 平均カウント数 λ のときに n カウントされる確率はポアソン分布に従い, 確率質量関数 (probability mass function; PMF) が

$$P_{\text{Poisson}}(n; \lambda) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad (6.3.A.2)$$

と表される。ポアソン分布の平均が λ であれば, 分散も λ であり, 標準偏差は $\sqrt{\lambda}$ となる。ポアソン分布には (平均と分散も含む) 1 階以上のキュムラントはすべて λ になると言う特徴がある。 ([補足 6.3.A.1](#))

Poisson 分布は, $\lambda \geq 20$ では平均 λ , 標準偏差 $\sqrt{\lambda}$ の正規分布で良く近似できる (e.g. 菊田, [1992](#))。つまり,

$$P_{\text{Poisson}}(n; \lambda) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda}} \exp \left[-\frac{(n - \lambda)^2}{2\lambda} \right] \quad (6.3.A.3)$$

と近似できる。

Figure 6.3.A.1 に $\lambda = 20.0$ の場合のポアソン分布の確率質量関数 (probability mass function; PMF) $P_{\text{Poisson}}(n, \lambda)$ の値と平均 $\lambda = 20.0$, 標準偏差 $\sqrt{\lambda} = \sqrt{20}$ の正規分布の確率密度関数 (probability density function; PDF) $f_{\text{normal}}(x; \lambda, \sqrt{\lambda}) = \exp\left[-(x - \lambda)^2 / 2\lambda\right]$ の値とを示す。離散確率分布の確率質量関数と連続確率分布の確率密度関数とは本来まったく意味が異なるはずだが, ここでは離散確率変数 n の間隔が 1 なので, 結果的にポアソン分布の確率質量関数値と正規分布の確率密度関数値とが直接比較しうる値になっている。

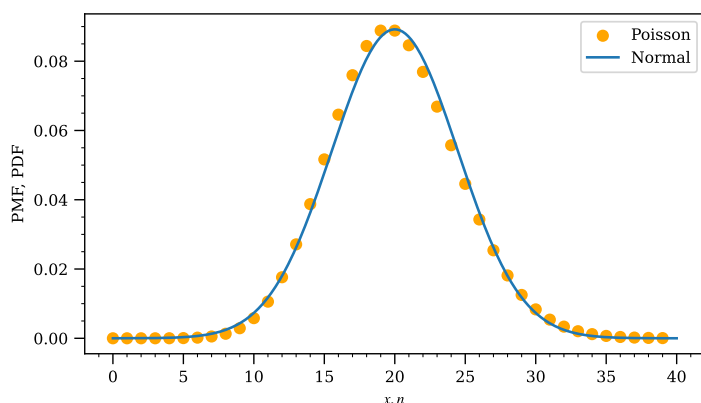


Figure 6.3.A.1 平均 $\lambda = 20$ の Poisson 分布の確率質量関数 (橙色のマーカー) と, 平均 $\lambda = 20$, 標準偏差 $\sqrt{\lambda} = \sqrt{20}$ の正規分布 (normal distribution) の確率密度関数 (水色の曲線) (↔)

「X線回折の分野」では, 計数法によって得られたX線光子のカウント数が n だったとき, 統計分布が「平均 n , 標準偏差 \sqrt{n} の正規分布」に従うとする仮定の用いられることが多い。しかし現実起こりうる「カウント数ゼロ」の場合に, 論理的には決定的な不整合をもたらす場合がある。仮に標準偏差がカウント数の平方根に等しいとすれば, 「カウント数ゼロ」は「標準偏差 (誤差) ゼロ」を意味することになる。式 (6.3.A.3) の表現では「ゼロで割る」ことになり, 通常の数値計算システムでは「実行時エラー (runtime error)」を発生する。

歴史的には, その矛盾を回避するために「カウント数ゼロのデータは除外する」という方法のとられた場合が現実に存在した。しかし, 観測されたカウント数がゼロであることは, 「期待される観測強度が小さい」という情報を含んでいるのに, このやり方では, その情報をまったく無視してしまうことになる。

Antoniadis ら (1990) は, リートベルト精密化 (Rietveld refinement) の際に, 例えば初めの最適化ではゼロデータを除外するが, 2回目以降の精密化では, ゼロデータの出現した標本点位置であっても, リートベルト精密化の結果推定された強度値の平方根を誤差値と仮定し直して最適化を繰り返す方法を提案した。リートベルト精密化で推定された強度値が正の値になり, このような精密化を繰り返して収束に至れば, 論理的な不整合性は回避できることになる。Antoniadis らは, このような解析手法を最尤推定 (maximum likelihood method) と称した。しかし, この手法を用いることによりリートベルト解析の結果が顕著に改善されるような実例が示されたわけではない。Antoniadis らの手法は, 確かに当時に有力であった粉末X線回折データ解析ソフトウェアの含む論理的な不整合を回避しうるものであったが, 実際の粉末 XRD データの解析で効果が現れるのは, ごく特殊な場合に限られたことも推測される。(補足 6.3.A.2)

単純化のため単一ピークの形状分析の場合について検討する。すべての観測強度値 $\{Y_j\}$ が統計的に互いに独立であり, その観測強度値は, 横軸の値 $\{X_j\}$ とパラメータ $\mathbf{a} = (a_0, \dots, a_{m-1})$ の関数 $Y_j = f(X_j; \mathbf{a})$ としてモデル化されるとする。統計分布の標準偏差 $\{e_j\}$ が知られているとすれば, 観測された強度値 $\{Y_0, \dots, Y_{n-1}\}$ の実現する確率 $P(Y_0, \dots, Y_{n-1}; \mathbf{a})$ は,

$$P(Y_0, \dots, Y_{n-1}; \mathbf{a}) \approx \prod_{j=0}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon_j}} \exp \left\{ -\frac{[Y_j - f(X_j; \mathbf{a})]^2}{2\epsilon_j^2} \right\} \quad (6.3.A.4)$$

と近似できる。この函数 $P(Y_0, \dots, Y_{n-1}; \mathbf{a})$ は尤度函数 (likelihood function) あるいは単に「尤度」と呼ばれ、この函数を最大化するパラメータ \mathbf{a} を求めることを「最尤推定」と呼ぶ。最尤推定を、文字の通りに「最も尤もらしい推定」と解釈しても良い。対数函数 $\ln x$ は単調増加関数なので、尤度を最大化することと尤度の対数 (対数尤度 ログリズミック ライクリフッド logarithmic likelihood) を最大化することとは、同じことである。対数尤度

$\ln P(Y_0, \dots, Y_{n-1}; \mathbf{a})$ は

$$\ln P(Y_0, \dots, Y_{n-1}; \mathbf{a}) \approx \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon_j}} - \sum_{j=0}^{n-1} \frac{[Y_j - f(X_j; \mathbf{a})]^2}{2\epsilon_j^2} \quad (6.3.A.5)$$

と表され、式 (6.3.A.5) の右辺第 1 項はパラメータ \mathbf{a} によらない定数項であるから、最尤推定は「重み付き残差平方和」 $\sum_{j=0}^{n-1} [Y_j - f(X_j; \mathbf{a})]^2 / 2\epsilon_j^2$ を最小化することと概ね同じことになる。「XRD データ解析の分野」で、重み付き最小平方方法 (weighted least-squares method) が好んで使われることには、このような背景が存在する。

粉末 XRD データの解析に最尤推定が効果的に機能する事例は、Antoniadis (1990) らとはまったく異なる文脈で示された (Ida & Izumi, 2011)。 (↔)

(補足 6.3.A.1) ポアソン分布のキュムラント (↔)

ポアソン分布のモーメント母函数 (moment generating function) $M(\theta)$ は、

$$M(\theta; \lambda) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{n\theta} P(n; \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{n\theta} \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\lambda e^\theta)^n}{n!} = \exp(\lambda e^\theta - \lambda)$$

と表される。キュムラント母函数 (cumulant generating function) $K(\theta)$ は、

$$K(\theta, \lambda) \equiv \ln M(\theta) = \lambda e^\theta - \lambda$$

と表され、1 階以上の偏微分が

$$\frac{\partial}{\partial \theta} K(\theta, \lambda) = \lambda e^\theta \xrightarrow{\theta \rightarrow 0} \lambda$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} K(\theta, \lambda) = \lambda e^\theta \xrightarrow{\theta \rightarrow 0} \lambda$$

⋮

などとなることから、1 以上の任意の k について

$$\frac{\partial^k}{\partial \theta^k} K(\theta, \lambda) = \lambda e^\theta \xrightarrow{\theta \rightarrow 0} \lambda$$

となることを確認できる。 (↔)

(補足 6.3.A.2) 粉末 XRD データの統計誤差 (↔)

通常の実験室型 XRD 装置のように、真空管中の金属ターゲットへ高電圧 (数万ボルト) で加速した電子線を照射することによって発生する X 線を用いるか、直流磁場と交流電場を協調させて光速近くまで電子を加速するシンクロトロン加速器の放出する軌道放射光を使うかによらず、多くの粉末 XRD データ解析ソフトウェアでは「観測される X 線回折強度が、ランダムに配向した多数の結晶粒からの回折に由来すること」を

前提とすることが通例であった。回折X線を写真フィルムに照射して検出していた20世紀中頃の時期までは、この前提が問題とされることはなかったと推測される。

1940–1950年頃にガイガー計数器 (Geiger counter) やシンチレーション計数器 (scintillation counter) などの計数型X線検出器が実用化された。その普及が進むことにもなって、粉末XRD測定のために用いる粉末試料は、丁寧に細かく粉砕する必要があることなども経験的に知られるようになった。

光子計数法 (photon counting method) により測定されたX線強度がポアソン統計に従い、カウント数の平方根に相当する統計誤差をとまなうこと自体は正しい。この統計誤差は**計数統計誤差 (counting statistical error)**と呼ばれる。一方で、現実的な測定条件で粉末XRD測定を行うと、ランダムに配向した結晶子 (結晶粒) のうち、偶然回折条件を満たす配向をとり、観測される回折X線強度に寄与しうる結晶子 (結晶粒) の数は限られたものになることが粉末XRDデータの統計的な誤差のうち主要な要因になる場合が少なくないことも知られるようになった (Alexander et al., 1948; Wolff, 1958; Wolff et al., 1959)。この統計誤差は**粒子統計誤差 (particle statistical error)**あるいは標本化誤差 (sampling error) などと呼ばれることがある。しかし、素粒子論分野で用いられる「粒子統計」という語とも、主に医薬分野・生物統計学分野などで用いられる標本誤差 (sampling error) とも意味する内容がまったく異なり、曖昧な用語の使用が混乱を招いてきた傾向もあるように思われる。 (↔)

(補足 6.1.B) 準ニュートン法による曲線当て嵌め解析 (↔)

Scipy ライブラリでは、個別ピーク形状分析のような曲線当て嵌め (curve fitting) 解析に使うことのできるメソッドとして、`scipy.optimize.curve_fit()` メソッドと `scipy.optimize.leastsq()` メソッド、`scipy.optimize.least_squares()` メソッド、`scipy.optimize.minimize()` メソッドが提供される。このうち `curve_fit()` メソッドと `leastsq()` メソッド、`least_squares` メソッドでは、デフォルトでは準ニュートン法に属する Levenberg-Marquardt アルゴリズムを選択できる。`minimize()` メソッドでは多様な最適化アルゴリズムを選択可能であり、準ニュートン法系のアルゴリズムである BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) アルゴリズムを選択することもできる。一方で、`curve_fit()` と `minimize()` メソッドでは最適化関数の最大呼び出し回数を明示的に指定できない。`least_squares()` メソッドはヘッセ (Hesse) 行列あるいはその逆行列を参照できず、最適化されたパラメータの誤差推定が困難である。この課題のように粉末XRDの個別ピーク形状分析に用いるためには、`leastsq()` メソッドが扱いやすいと思われる。

計算位置 $\{x_j\}$ で実測強度値 $\{y_j\}$ が観測されたとする。また、各強度値の統計誤差が $\{\epsilon_j\}$ と表されるとする。強度値がモデル関数 $f(x; \mathbf{p})$ によって、

$$y_j \approx f(x_j; \mathbf{p})$$

と近似できるとする。ここで $\mathbf{p} = \{p_1, p_2, \dots, p_m\}$ はモデル関数 $f(x; \mathbf{p})$ の含むパラメータを表す。

重み付き最小平方最適化 (least squares optimization) では、関数

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{j=1}^n \frac{[y_j - f(x_j; \mathbf{p})]^2}{\epsilon_j^2}$$

が最小になるときのパラメータ \mathbf{p} の値を求める。

$S(\mathbf{p})$ が極値をとるときの \mathbf{p} の値を求めるためには、方程式

$$\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{0} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \partial S(\mathbf{p}) / \partial p_1 \\ \partial S(\mathbf{p}) / \partial p_2 \\ \vdots \\ \partial S(\mathbf{p}) / \partial p_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

と解けば良い。初期値 \mathbf{p}_0 に関して、一般的なニュートン・ラフソン法 (Newton-Raphson method) の形式をそのまま当てはめれば、極位置は

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 - \frac{[\partial S(\mathbf{p})/\partial \mathbf{p}]_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0}}{\{\partial [\partial S(\mathbf{p})/\partial \mathbf{p}]/\partial \mathbf{p}\}_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0}}$$

と予想される。

準ニュートン法 (quasi-Newton method) は、最適化のプロセスの中で、以下の式で定義される ヘッセ行列 (ヘシアン) (Hesse matrix; Hessian) \mathbf{H}

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_1^2} & \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_1 \partial p_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_1 \partial p_m} \\ \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_2 \partial p_1} & \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_2 \partial p_m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_m \partial p_1} & \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_m \partial p_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_m^2} \end{pmatrix}$$

の逆行列 \mathbf{H}^{-1} を勾配 (gradient) $[\partial S(\mathbf{p})/\partial \mathbf{p}]_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0}$ にかけて、移動方向と移動の大きさ $(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$ を決めるという手順を含む。

最適化計算が完了したとき、ヘッセ行列の逆行列 $(H_{ik})^{-1}$ はパラメータ \mathbf{p} の共分散行列に対応し、対角項の平方根がパラメータ誤差に相当するとされる (e.g. <https://blogs.sas.com/content/iml/2023/11/06/stderr-mle.html>, 2024年4月11日閲覧)。(↔)

(補足 6.3.C) フォークト関数 (↔)

フォークト関数 (Voigt function) $f_{\text{Voigt}}(x; \sigma, w)$ は、標準偏差 σ の Gauss 型関数

$$f_{\text{Gauss}}(x; \sigma) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

と半値半幅 w の Lorentz 型関数

$$f_{\text{Lorentz}}(x; w) \equiv \frac{1}{\pi w} \left(1 + \frac{x^2}{w^2}\right)^{-1}$$

との畳込

$$f_{\text{Voigt}}(x; \sigma, w) \equiv f_{\text{Gauss}}(x; \sigma) * f_{\text{Lorentz}}(x; w) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f_{\text{Gauss}}(x - y; \sigma) f_{\text{Lorentz}}(y; w) dy$$

として定義される。(↔)

(補足 6.1.D) 非対称化フォークト関数 (↔)

Voigt 型モデル関数 $f_{\text{Voigt}}(x; \sigma, w)$ と裁断指数関数 (truncated exponential function) 型モデル関数

$$f_{\text{TE}}(x; \gamma) = \begin{cases} e^{-x/\gamma} / |\gamma| & [x/\gamma > 0] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases}$$

との畳込により非対称化フォークト関数 (asymmetrized Voigt function) 型モデル $f_{\text{AV}}(x; \sigma, w, \gamma)$ を定義する。

$$f_{AV}(x; \sigma, w, \gamma) \equiv f_{Voigt}(x; \sigma, w) * f_{TE}(x; \gamma)$$

$$= \begin{cases} \int_{-\infty}^0 f_{Voigt}(x-y; \sigma, w) \left(-\frac{1}{\gamma}\right) e^{-y/\gamma} dy & [\gamma < 0] \\ \int_0^{\infty} f_{Voigt}(x-y; \sigma, w) \left(\frac{1}{\gamma}\right) e^{-y/\gamma} dy & [\gamma > 0] \\ f_{Voigt}(x; \sigma, w) & [\gamma = 0] \end{cases}$$

$e^{-y/\gamma} \equiv z$ とすれば, $y = -\gamma \ln z$, $-\frac{1}{\gamma} e^{-y/\gamma} dy = dz$ であり, $\gamma < 0$ のとき

$$y : -\infty \rightarrow 0$$

$$z : 0 \rightarrow 1$$

$\gamma > 0$ のとき

$$y : 0 \rightarrow \infty$$

$$z : 1 \rightarrow 0$$

となるから,

$$f_{AV}(x; \sigma, w, \gamma) = \begin{cases} \int_0^1 f_{Voigt}(x + \gamma \ln z; \sigma, w) dz & [\gamma < 0] \\ -\int_1^0 f_{Voigt}(x + \gamma \ln z; \sigma, w) dz & [\gamma > 0] \\ f_{Voigt}(x; \sigma, w) & [\gamma = 0] \end{cases}$$

$$= \begin{cases} \int_0^1 f_{Voigt}(x + \gamma \ln z; \sigma, w) dz & [\gamma \neq 0] \\ f_{Voigt}(x; \sigma, w) & [\gamma = 0] \end{cases}$$

となる。中点法 (mid-point method) では, $\gamma \neq 0$ のとき

$$f_{AV}(x; \sigma, w, \gamma) \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_{Voigt}(x + \gamma \ln z_i)$$

$$z_i = \frac{i - 0.5}{n}$$

と近似できる。

参考文献

Alexandar, L., Klug, H. P. & Kummer, E. (1948). “Statistical factors affecting the intensity of x-rays diffracted by crystalline powders”, *Journal of Applied Physics*, **19**(8), 742-753. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1698200>. (↔)

Antoniadis, A., Berruyer, J. & Filhol, A. (1990). “Maximum-likelihood methods in powder diffraction refinements”, *Acta Crystallographica A* **46**, 692-711. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108767390004500>. (↔)

Byrd, R. H., Lu, P., Nocedal, J. & Zhu, C. (1995). “A limited memory algorithm for bound constrained optimization”, *SIAM Journal on Scientific Computing*, **16**(5), 1190-1208. DOI: <https://doi.org/10.1007%2FBF01582063>. (↔)

Ida, T. & Kimura, K. (1999). “Effect of sample transparency in powder diffractometry with Bragg-Brentano geometry as a convolution”, *Journal of Applied Crystallography*, **32**, 982-991. DOI: <https://dx.doi.org/10.1107/S0021889899008894>. (↔)

Ida, T. & Izumi, F. (2011). “Application of a theory for particle statistics to structure refinement from powder diffraction data”, *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 921–927. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889811031013>. (↩)

Kaiser, D. L. & Watters, Jr., R. L. (2010). “Certificate, Standard Reference Material 640d, Si powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction”, National Institute of Standards & Technology. URL: <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/archives/640d.pdf> (viewed on Apr. 18, 2024) (↩)

Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. & Flannery, B. P. (1992) *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing, 2nd edition*, Cambridge University Press (Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney) [ISBN: 0-521-43108-5] (↩)

Rietveld, H. M. (1969). “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65–71. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>. (↩)

Wolff, P. M. de (1958). “Particle statistics in X-ray diffractometry: I. general theory”, *Applied Scientific Research, Section B*, **7**, 102–112. Google Scholar: [link](#). (↩)

Wolff, P. M. de, Taylor, J. M. & Parrish, W. (1959). “Experimental study of effect of crystallite size statistics on X-ray diffractometer intensities”, *Journal of Applied Physics*, **30**, 63–69. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1734976>. (↩)

Zhu, C., Byrd, R. H. & Lu, H. (1997). “L-BFGS-B: algorithm 778: L-BFGS-B, FORTRAN routines for large scale bound constrained optimization”, *ACM Transactions on Mathematical Software*, **23**(4), 550–560. DOI: <https://doi.org/10.1145%2F279232.279236>. (↩)

菊田惺志 (1992). 「物理工学実験 15 X線回折・散乱技術 上」東京大学出版会. ISBN: 978-4130630351 (↩)