

PILATUS 測定データの一次元化について

あいちシンクロトロン光センター

BL5S2

1. はじめに

あいちシンクロトン光センターの粉末 X 線回折ビームライン BL5S2 は二次元半導体検出器 4 台をセットにした粉末回折測定装置を装備しています。各検出器はゴニオメータ角度 $2\theta = 25 \text{ deg.}$ の間隔で設置されており、4 台の測定データを繋ぎ合わせることで、短時間で広い角度範囲の回折データを取得することが可能です。検出器は DECTRIS 社製 PILATUS 100K(以下、Pilatus)を使用しています。Pilatus は $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ の大きさのピクセルが 487×195 個並んだ二次元検出器で、検出面の大きさは $83.8 \times 33.5 \text{ mm}^2$ です。

Fig. 1-1 は実際の回折計の写真で、Fig. 1-2 はその模式図です。試料位置を回転中心とする 2θ 軸を中心に検出器を回転することで、最大で回折角度 $2\theta = \sim 130 \text{ deg.}$ までの回折線を測定できます。また、カメラ長（試料位置から検出面までの距離）が 340 mm の時には、Pilatus①を $2\theta = 0 \text{ deg.}$ と 12.5 deg. の 2 つの回転位置のみで測定すれば、Pilatus①～④のすべてのデータをつなぎ合わせることで $2\theta = 0 \sim 90 \text{ deg.}$ のデータを得ることが出来ます。Fig. 1-3 は実際の二次元強度データで、白線は検出されたデバイシェラーリングです。このデータを様々な幾何学的パラメータを基に円環平均して、一次元データに変換します。本資料は、この一次元化方法について簡単に解説したものです。

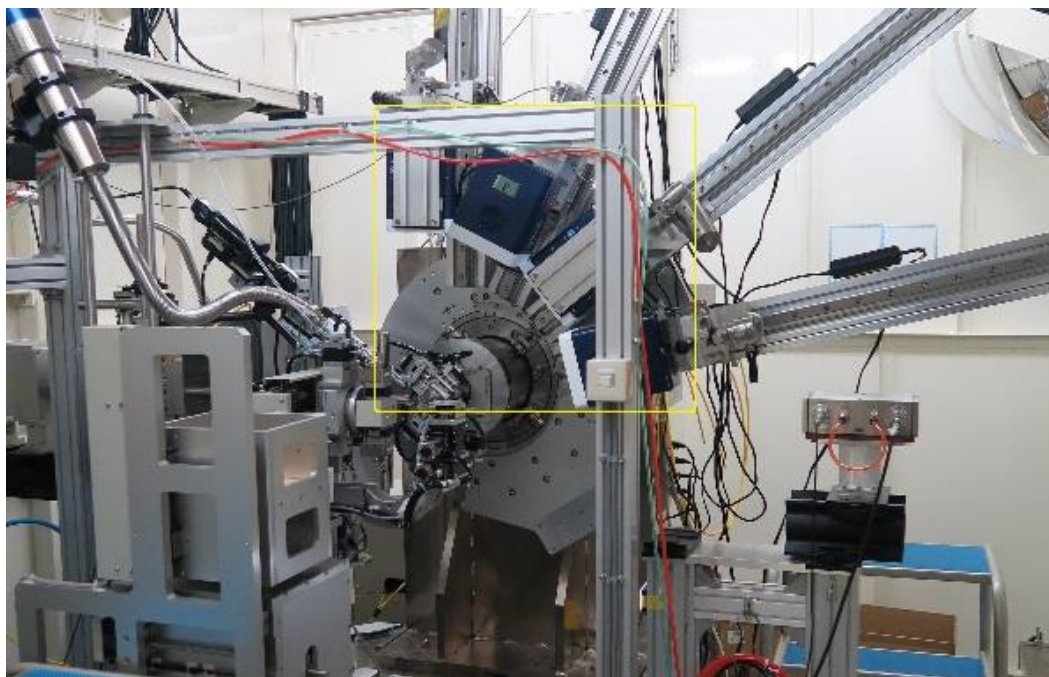


Fig. 1-1 回折計の写真

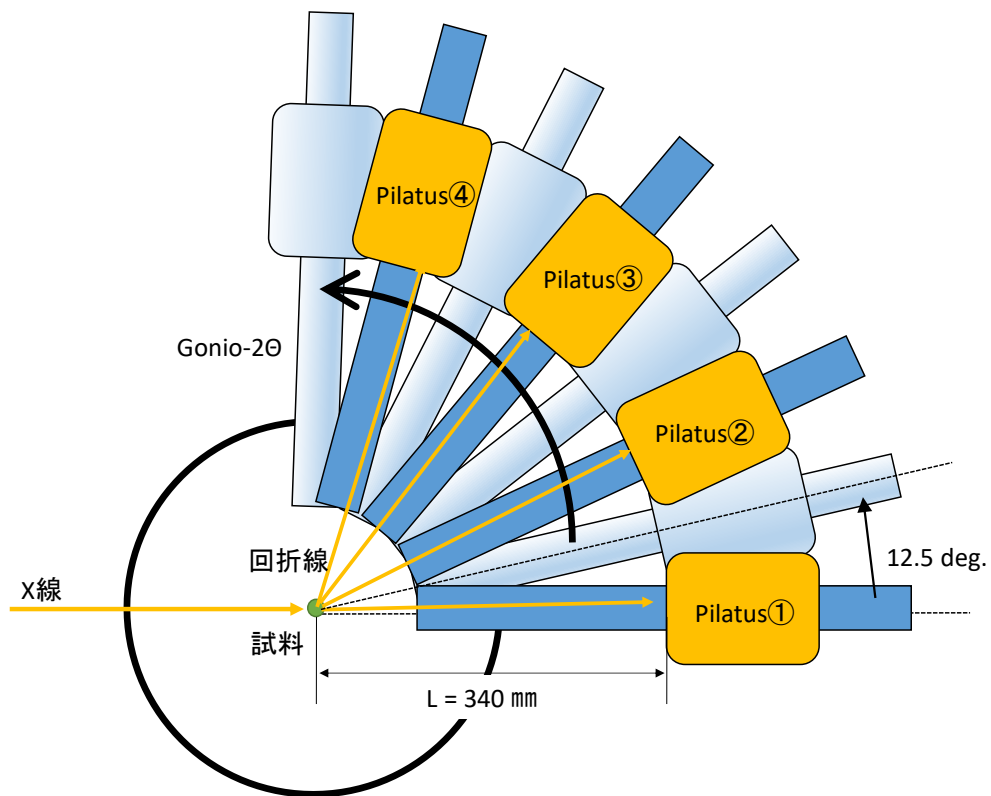


Fig. 1-2 回折計の模式図

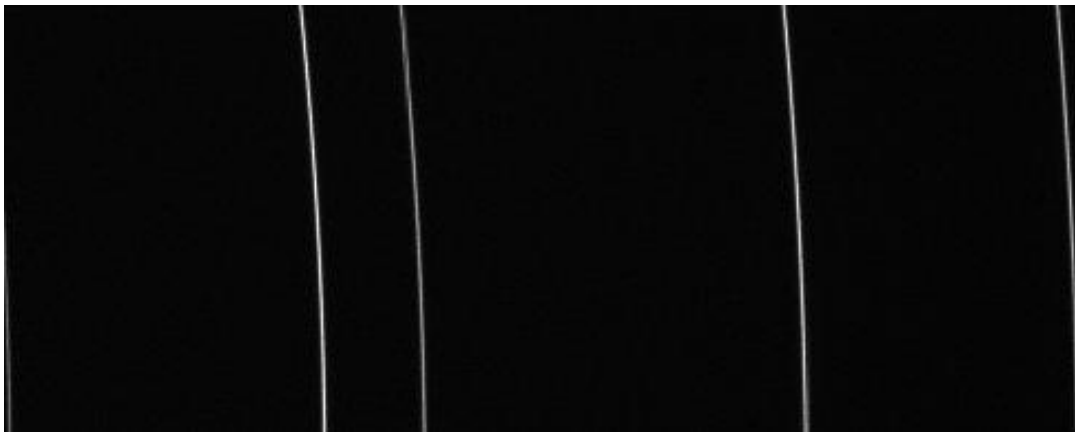


Fig. 1-3 実際の測定画像

2. 二次元強度データの一次元化

当 BL では、Sulyanov らの方法に従って二次元強度データから一次元回折強度を計算します[1]。この方法を拡張した名古屋工業大学・井田隆教授が提唱する方法を用いて、強度補正および標準偏差を計算しています[2]。以下に簡単な解説を記述します。詳細をお知りになりたい場合は、原著論文[1]および[2]をご参照ください。

2.2. 各ピクセルの幾何学的強度補正

「1. はじめに」で述べたとおり、各ピクセル強度には以下のような幾何学的な補正が適用されます[2]。

(1) 非球面補正

Pilatus は平面検出器であるため、検出器中心($2\theta = 0 \text{ deg.}$ の時、ダイレクトビームが当たる位置)とその外側では試料からの距離が異なります。したがって、試料から検出器に到達するまでの空気による吸収を補正する必要があります。検出器中心を原点とする任意のピクセル座標(x, y)と試料との間の距離 r は、

$$r = \sqrt{L^2 + x^2 + y^2}$$

となり、空気の線吸収係数を μ とすると非球面補正係数 $F_{NS}(x, y)$ は

$$\begin{aligned} F_{NS}(x, y) &= \frac{r^2}{L^2} \exp[\mu(r - L)] \\ &= \frac{L^2 + x^2 + y^2}{L^2} \exp\left[\mu\left(\sqrt{L^2 + x^2 + y^2} - L\right)\right] \end{aligned}$$

となります。

(2) 斜入射補正

Pilatus は平面検出器であるため、検出器中心とその外側では回折光の検出器への入射角が異なります。検出器中心を原点とする任意のピクセル座標(x, y)における回折光の入射角 $2\theta(x, y)$ は、

$$\cos 2\theta(x, y) = \frac{L}{r}$$

であるので、斜入射補正係数 $F_{OI}(x, y)$ は、

$$F_{OI}(x, y) = \frac{1}{\cos 2\theta(x, y)} = \frac{\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}{L}$$

となります。

(3) 偏光補正

BL5S2 は超伝導偏向電磁石からの水平偏向した光を利用しています。したがって、入射光軌道を含む鉛直面外への散乱に対しては偏光補正をする必要があります。偏光補正係数 $F_P(x, y)$ は、

$$F_P(x, y) = \frac{L^2 + x^2}{L^2}$$

となります。

以上より、各ピクセルの補正強度 I_{corr} は上記補正係数を観測強度 I に掛け合わせることで以下のように計算されます。

$$\begin{aligned} I_{corr} &= I \times F_{NS}(x, y) \times F_{OI}(x, y) \times F_P(x, y) \\ &= I \times \frac{(L^2 + x^2 + y^2)^{3/2}(L^2 + x^2)}{L^5} \\ &\quad \times \exp \left[\mu \left(\sqrt{L^2 + x^2 + y^2} - L \right) \right] \end{aligned}$$

2.3. 一次元強度と標準偏差の計算

二次元強度データを一次元化する時に、一次元データの角度間隔が十分に大きければ、ある回折角に対応する二次元強度ピクセルは複数存在します。例えば、当 BL の標準的な測定（カメラ長 340 mm、積算間隔 0.01 deg.）において、その値は約 60 ピクセルにあり、算出される一次元強度はそれらのピクセル強度の平均値になります。実際の計算手順は以下の通りです。

初めに Fig. 2-2 の右表のような、積算角度間隔（Fig. 2-2 では 0.01 deg.）毎に並んだ 2θ の二次元配列を用意します。配列の成分は左からそれぞれ回折角（ 2θ ）、ピクセル強度和（ $\Sigma Int.$ ）、ピクセル強度二乗和（ $\Sigma (Int.)^2$ ）、足し合わせ回数（ N ）、平均強度（ I ）および標準偏差（ σ ）です。その後、読み込んだ二次元データの任意のピクセルに対して回折角（ $2\theta_{pxl}$ ）を計算して、対応する回折角の行要素に補正したピクセル強度とその二乗を足し合わせ、足し合わせ回数 N をカウントアップします。この操作を（不良ピクセルを除く）全てのピクセルに対して行った後、各行要素の平均強度（ I_i ）と標準偏差（ σ_i ）を以下の式から計算します[1, 2]。

$$I_i = \frac{(\sum Int.)_i}{N_i}$$

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{(\sum (Int.)^2)_i - N_i I_i^2}{N_i(N_i - 1)}}$$

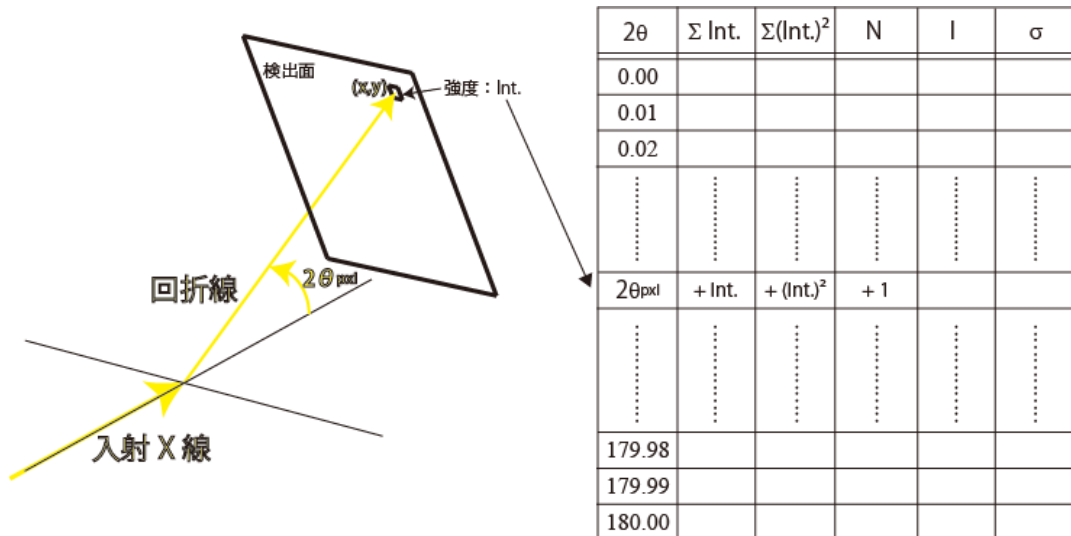


Fig. 2-2 積算手順

3. 異なる二次元データ間の接続と接続例

[1. はじめに] で記述したように、各 Pilatus は 25 deg. 間隔で配置されているので、 2θ が連続的となる一次元データを得るためには検出器間を補うような測定フレームで得た二次元データを 1 つにまとめる必要があります。[2] では各フレームのデータをそれぞれ一次元化した後に重み平均を使用して接続する方法が記述されていますが、当 BL では Fig. 2-2 の二次元配列に対象となる全てのフレームのデータを積算して、一括で平均強度と標準偏差を計算しています。また、本測定装置はコリメータ上流に入射光モニタ用イオンチャンバを装備しており、各フレーム中の積算入射光強度を記録しています。その値は実験ホール内気温などの要因により 2~3 % 程度の変動が観測されます。そこで各フレーム間で積算入射光強度が一致するように、以下のような式で積算入射光強度を規格化して強度補正值 I を計算しています。

$$I = \frac{A_0}{A_n} \times I_n$$

ここで、 A_n と I_n はそれぞれ n 番目の測定フレームの積算入射光強度およびピクセル強度を、 A_0 は積算入射光強度の規格値で通常は1番目の測定フレームの積算入射光強度値を設定します。

Fig. 3の上の画像は波長 1 \AA のX線で測定した粉末 CeO_2 標準試料の二次元強度データで、カメラ長 340 mm で 2θ がそれぞれ 25 deg. 、 37.5 deg. および 50 deg. の位置で撮影したものです。下のグラフは3つのデータを上述の方法により一次元化してつなぎ合わせたもので、グラフ中の黄色い四角は回折角が重なり合う領域です。

(参考文献)

- [1] S. M. Sulyanov, *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, **27**, 934-942 (1994).
- [2] T. Ida, *Powder Diffr.*, **31**, 216-222 (2016).

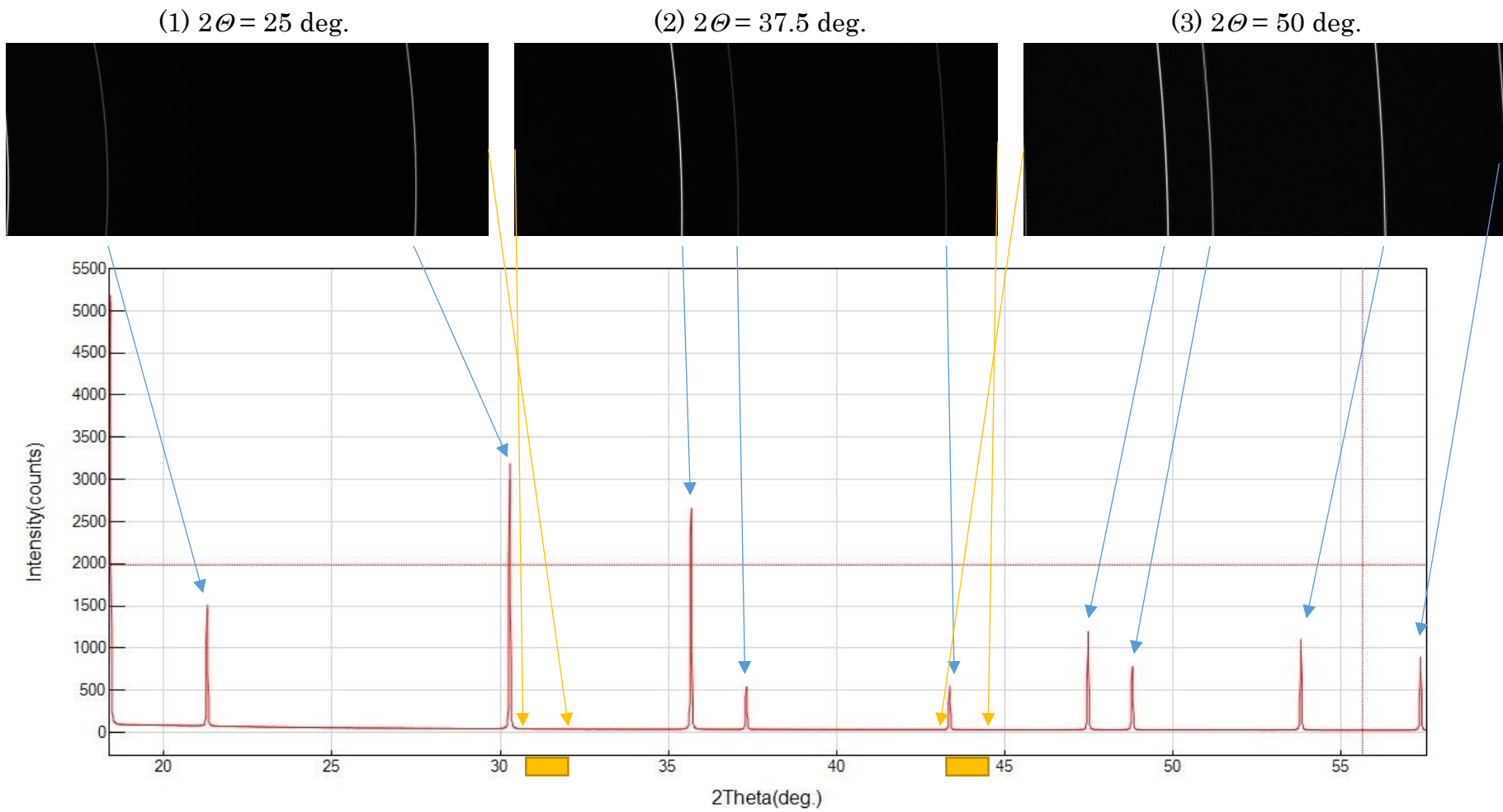


Fig. 3 CeO₂ 標準試料の測定例

以上

