実験ワンプイント

X線回折実験における 統合解析支援ソフトウェアの開発

Development of a Software Suite on X-ray Diffraction Experiments

瀬戸 雄介^{1,*}浜根 大輔²永井 隆哉³佐多 永吉⁴Yusuke SETO^{1,*}Daisuke NISHIO-HAMANE²Takaya NAGAI³Nagayoshi SATA⁴

Angle dispersive powder X-ray diffraction experiments using a flat imaging plate (IP) are one of the most popular methods in high-pressure material science. In order to support such experiments, we developed two software, IPAnalyzer and PDIndexer. IPAnalyzer can convert a two-dimensional Debye-ring pattern to one-dimensional (Bragg-Brentano) geometry. IPAnalyzer can also calibrate experimental parameters (wave length, camera length, and so on) automatically. PDIndexer can display the converted pattern(s) and diffraction peaks calculated for any crystals.

[imaging plate, synchrotron radiation, X-ray diffraction, powder diffraction]

1. はじめに

高圧合成試料の評価において、放射光施設における粉末 X 線回折実験はなくてはならないものとなっている。強力な放射光や高感度カメラを利用することによって、わずか数分から数秒で十分な強度の X 線回折データが得ることが可能である。なかでも平面イメージングプレート (IP) を用いた角度分散透過 X 線回折は光学系が簡便であり、放射光施設でも広く利用されている。

ところで平面 IP で取得したイメージは、通常の実験室で広く用いられている Bragg-Brentano 型集中光学系と比較するため、一次元化して角度 (2θ)-強度プロファイルに変換することが多い。この一次元変換には PIP[1,2]や FIT2D[3]などの優れたフ

リーソフトが広く利用されている。ただし、この変換には X 線の波長、試料と IP の距離、IP のピクセル形状や傾きといったさまざまなパラメータが介在しており、解析の精度に大きな影響を与える。これらのパラメータは一般に実験 (ビームタイム) の度に測定しなければならないため、限られたビームタイムを圧迫する一つの要因になっている。

また、変換した後は表計算ソフトや汎用のデータ解析ソフトを用いて回折ピークの位置・強度などを解析するのが一般的であろう。あるいは RIETAN-FP[4]や GSAS[5]といったリートベルト解析ソフトウェアを利用する方法もある。しかしながらこれらのソフトの助けを借りても、極限状態 (高圧・低温/高温) 下で複数結晶相が出現しているような場合では、相同定や圧力解析をするには幾分手間がか

¹ 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1 神戸大学大学院 理学研究科
Earth and Planetary Sciences, Kobe University, 1-1 Rokkodai-cho, Nada-ku, Kobe 657-8501

² 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 東京大学 物性研究所
Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

³ 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目 北海道大学大学院 理学研究院
Natural History of Science, Hokkaido University, N10 W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810

⁴ 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 2 番地 15 独立行政法人 海洋開発研究機構
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2-15 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-0061

* Electronic address: seto@crystal.kobe-u.ac.jp

かる。

著者らは最近、IP（あるいは CCD ディテクター）イメージの一次元化から回折ピークの解析までを統合的にサポートする「IPAnalyzer」と「PDIndexer」という二つのソフトウェアを開発している。両ソフトウェアとも .Net Framework がインストールされた Windows 環境で動作する。前者は実験パラメータ（波長、カメラ長など）を半自動校正し、強度の一次元化を高精度で実行する。後者は一次元化されたプロファイルをグラフィカルに表示し、任意の結晶の回折線と重ね合わせて表示したり、格子定数の最適化、圧力の算出などをサポートする。本稿ではその計算方法や使用方法について紹介する。

2. IPAnalyzer による一次元回折パターンへの変換

2.1 IPAnalyzer の概要

IPAnalyzer は IP で撮影した回折図形を一次元化するソフトウェアである。メイン画面のスクリーンショットを Fig. 1 に示した。現在、Fuji BAS2000/2500, Bruker CCD, Rigaku R-AXIS IV/V で取得した画像の読み込みに対応しており、拡大/縮小、コントラスト調整などをすべてマウス操作でおこなうことが出来る。また、回折スポットの除去やダイレクトスポット（中心点）の検出をおこなうことが出来る。さらに取得画像がカメラのダイナミックレンジに収まっているかどうかをチェックするため、取得した全画素の強度頻度図を表示する機能も備えている。紙面の都合上すべての機能を詳しく述べられないので、本稿では特に実験パラメータをどのように解析するかについて説明したい。

2.2 透過光学系の幾何学

粉末結晶試料に単色 X 線を照射すると円錐状に回折線が散乱し、その円錐の回折角は X 線の波長に依存する。円錐を平面で切り取ったとき、その断面にはデバイリングと呼ばれる 2 次曲線が現れる。IP が入射 X 線に垂直なときはデバイリングは完全な真円となるが、傾いているときは楕円状の回折リングが照射される。また、IP が完全に垂直に設置出来たとしても、「読み取ったデバイリング」が完全な真円となるとは限らない。なぜなら IP の読み取りレーザーは、画像の縦・横軸が独立したモーターで駆動しており、ピクセルの形状が正確に正方形にならないからである。その結果、読み取った画像フ

Fig. 1. (Color online) A screenshot of the main form of “IPAnalyzer”. An IP image is displayed in the upper part of the form. The frequency diagram of the intensities is shown in the lower part.

ァイル上のデバイリングはゆがんで見えることになる。ただし CCD ディテクタの場合、ピクセル形状は製造プロセスによるためこのような効果は少ない。このようにデータの一次元化には多くのパラメータが介在しているが、IPAnalyzer で取り扱うパラメータを模式的に Fig. 2 に示した。IP は完全に平面であると仮定している。原点は IP 上のダイレクトスポット位置であり、サイズを無限小と考えた時のサンプルと原点の距離をカメラ長と定義する。Z 軸は X 線の進行方向に一致する。X 軸は、IP が傾いていないときの、IP の読み取りレーザーの走査方向と一致させている。IP の傾きは原点を通る XY 平面上の直線を軸とした回転で表現する。すなわち X 軸とのなす角が ϕ である赤い直線の周りを τ だけ回転する状態を考える。画素の形状は

Fig. 2. (Color online) A schematic diagram of the considered geometrical setting of a powder X-ray diffraction experiment using a flat imaging plate. The inclination of IP plane relative to Z axis (X-ray direction) are represented as τ and ϕ . The definition of the pixel shape parameters are shown in the lower right.

PixSizeX, PixSizeY, ξ で表される平行四辺形を考える。 ξ が 0 でないときは、IP の読み取りレーザーの縦スキャン方向と横スキャン方向が直交していないことを意味している。ただし、本ソフトウェアではそのずれの量は Y 軸に対して一定であると仮定して計算をおこなっている。

2.3 パラメータの決定

上述のパラメータは互いに相関しているため、すべてを一度に解析するのは困難である。そのため本ソフトウェアでは初期パラメータから徐々に真の値に近づけていく逐次的な方法でパラメータを校正する。以下に、いわゆる“ダブルカセット法”とよばれる 2 枚の IP 画像からどのようにパラメータを校正するかについて具体的な計算の流れを説明する。

- i. なるべく、細粒・均質で、格子定数が高い精度で分かっている標準粉末結晶（たとえば Ag や CeO_2 ）を用いて、カメラ長の異なる二枚の画像を撮像する。このとき、カメラ長の差 (ΔCL) はマグネスケールなどを用いて高精度で測定しておく。
- ii. 次にこの二枚の IP 画像をそれぞれ扇型（セクター）に n 分割（数値は任意）し、それぞれの領域について 2θ -強度パターンを求める。このとき、角度ステップにどのように強度を割

り振るかについては 2.3.1 で説明する。

- iii. 得られたパターン中の複数のピークを Pseudo-Voigt 関数でフィッティングし、ダイレクトスポットから回折ピークまでの距離 (mm あるいはピクセル数) を決める。
  - iv. あるセクターからのパターンに含まれる 2 つ以上のピーク位置の比を使って X 線波長とピクセルサイズを求める。この方法の詳細は 2.3.2 を参照されたい。さらに、同一セクター方向でカメラ長の異なる n 対のペアを用いて、カメラ長をもとめる。すなわち、 ΔCL だけカメラ長の異なる 2 つのパターン中に現れる同一指数のピーク位置の比を用いて三角形の相似問題としてカメラ長を算出する。
  - v. iv で求めたカメラ長および X 線波長をもとに、ii ~ iii を再計算する。
  - vi. セクターの方向とピーク位置からデバイリングを楕円方程式でフィッティングする。この楕円形状をもとに、2.3.3 あるいは 2.3.4 で紹介するような方法で IP の傾きとピクセル形状を補正する。さらにこの時ダイレクトスポット（原点）の位置も同時に求める。
  - vii. vi で求めたパラメータをもとに再び ii の段階に戻る。
- このような方法で ii から vii を 10 回程度繰り返すと、各パラメータは十分収束する。

2.3.1 画像の積算方法

強度の一次元化における最大の問題は、一次元化をする際の角度のステップ間隔が画素間隔（すなわち画素サイズ）より小さい場合、複数のステップにまたがる画素の強度をどのように各ステップに配分するか、である。もっとも単純な「画素の中心が所属するステップに、画素強度のすべてを配分する」という方法では、ノイズが多くのもってしまう。そのため[2]の文献では分割ヒストグラム法、スーパーサンプリング法などを用いて上述の問題にアプローチしている。詳しい説明は文献[2]を参考されたい。本ソフトでは PC の高性能化を背景に、計算量は大きくなるがより単純なアプローチをとった。すなわち、Fig. 3 のようにステップを区切る線（緑破線）と画素との交点（オレンジ色三角形）を計算し、あるステップに含まれる画素中の面積（ハッチ部分）を求めることで強度を分配する。また後述するように IP の傾きやピクセル形状が歪んでいる場合は画

Fig. 3. (Color online) A two dimensional diffraction pattern and the algorithm of the intensity distribution. Intersections (orange triangles) of step separators (green dashed circular arcs) and four sides of a pixel (rectangle enclosed by pink circles) are calculated using IP tilt and pixel shape parameters, and the intensity corresponding to the area (the hatched area) is distributed to the step.

素の形状は正確な正方形ではない。本ソフトでは画素の四隅の座標（ピンク色丸点）を逐次計算し、四角形の形状を求めている。この方法によって原理的にはステップをどれだけ小さくしても画素強度は各ステップに滑らかに配分される。このアルゴリズムはパラメータフィッティングだけでなく、全画像積算の際にも使用している。

2.3.2 波長とピクセルサイズの決定

同一画像から2本の回折線が撮影出来たとき、そのピーク位置（の pixel 数）と面間隔の比を利用して波長（ λ ）を計算する方法を説明する。2本の回折線の回折角を θ_1, θ_2 、その回折線の d 値を d_1, d_2 としたときブラッグ条件から $d_1/d_2 = \sin(\theta_2)/\sin(\theta_1)$ という関係がある。 d_1/d_2 を D とおけば $D \sin(\theta_1) = \sin(\theta_2)$ となる。また2本の回折線の中心からの距離（pixel 座標）を $pixel_1, pixel_2$ 、pixel 座標における1 pixel の実際の長さを $Pixelsize$ 、カメラ長を CL とすると、IP の傾きがなければ $pixel_1 \cdot Pixelsize = \tan(\theta_1) \cdot CL$ かつ $pixel_2 \cdot Pixelsize = \tan(\theta_2) \cdot CL$ だから $pixel_1/pixel_2 = \tan(\theta_1)/\tan(\theta_2)$ という関係が得られる。さらに $pixel_1/pixel_2$ を P とおけば、

$$\begin{aligned} P &= \frac{\tan(\theta_1)}{\tan(\theta_2)} \\ &= \frac{2 \sin(\theta_1) \sqrt{1 - \sin^2(\theta_1)} (1 - 2 \sin^2(\theta_2))}{2 \sin(\theta_2) \sqrt{1 - \sin^2(\theta_2)} (1 - 2 \sin^2(\theta_1))} \\ &= \frac{2 \sin(\theta_1) \sqrt{1 - \sin^2(\theta_1)} (1 - 2D^2 \sin^2(\theta_1))}{2D \sin(\theta_1) \sqrt{1 - D^2 \sin^2(\theta_1)} (1 - 2 \sin^2(\theta_1))} \end{aligned}$$

という $\sin^2(\theta_1)$ についての3次方程式になり、（計算機を使えば）簡単に解くことが出来る。 D は面間隔の比なので、結晶の対称性によっては（たとえば立方晶系では）誤差なしの有理定数を利用出来る。また観測値である P はピーク位置（pixel 単位）の比率であり、 $Pixelsize$ の値には依存しない。このようにしてピークの回折角 θ を求めれば、標準物質の格子定数から決定した d 値とブラッグ条件 $2d \cdot \sin(\theta) = \lambda$ を用いて波長を計算することが出来る。この方法の利点は、一枚のIP画像からだけでも波長を求めることが出来る点である。そのため、ダブルカセット法が実験セッティング上難しい場合でも波長を決定することが出来る。ダブルカセット法が利用できる場合、カメラ長 CL は2.3.ivで述べたように三角形の相似問題として独立に計算するため、 $pixel \cdot Pixelsize = \tan(\theta) \cdot CL$ という関係を用いて $Pixelsize$ を計算することが出来る。ダブルカセット法が利用できない場合は CL を独立に求めることができないため、 $Pixelsize$ と CL の両方を同時にフィッティングすることは出来ない。

ところでIPの傾きが無視できない場合は、そもそも $pixel \cdot Pixelsize = \tan(\theta) \cdot CL$ の条件が正確には成り立たない。この場合は次に述べる傾き補正を交互に行い、逐次的に解を真の値に近づけていく。

2.3.3 IPの傾き補正

IPの傾きを補正するためには、撮影したIP中のある点（ダイレクトスポットを原点としたIP画像座標）が、本来の垂直設置条件であればどの座標に対応するかが分かればよい。IPの光軸（Z軸）に

対する傾きを, IP の水平方向 (X 軸) を軸とする回転 (R1) と, 光軸 (Z 軸) を軸とする回転 (R2) で IP の傾きを表現した場合下のような形になる。

$$R = R2 \cdot R1 \cdot R2^{-1}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \tau & -\sin \tau \\ 0 & \sin \tau & \cos \tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

この回転行列によって XY 平面 (光軸垂直に設置された時の IP 平面) 上のある点 $P_1 = (X, Y, 0)$ が回転した場合, 回転後は点 $P_2 = (X', Y', Z') = R \cdot P_1$ に移動する。サンプル位置 $(0, 0, CL)$ と P_2 を結ぶ直線が XY 平面と交わる点を $P_3 (x, y, 0)$ とすると, P_3 は IP が X 線に対して垂直に設置した時に対応するはずの座標である。すなわち, IP 上の (X, Y) 位置で読み取った強度は, IP が傾いていない理想的な設置状態であれば $P_3 (x, y, 0)$ 位置に観察される。この効果によって, デバイリングは楕円になり, さらに楕円の中心はダイレクトスポットからずれていく。ところで, 楕円の中心がずれる効果は IP の傾きのみに起因するが, 真円が楕円になる効果は 2.3.4 で説明するピクセル形状の歪みにも起因している。したがって, 2.3 の vi で求めた楕円方程式を求めたのち, 中心位置情報のみを使って IP の傾き方向と量を決定しなければならない。詳細な計算式は省くが, IP の傾き方向 ϕ と傾き量 τ は, 各楕円中心座標とカメラ長 CL と回折角 2θ の関数として表現できる。この中心分布のばらつきを最小 2 乗法でフィッティングし, ϕ と τ を計算している。

2.3.4 ピクセル形状の補正

画像解析において実際に座標として利用出来るのはピクセル単位であるため, 一次元化の際にはピクセル座標から実空間座標へ変換する必要がある。もし IP 読み取り時のピクセル形状が歪んでいればデバイリングは楕円状に観察される。ただし歪みかたが全ピクセルで同一であればリングの中心位置がずれることはない。本ソフトウェアではピクセル方形の歪みを一画素の X 軸方向の長さを $PixSizeX$, Y 軸方向の長さを $PixSizeY$, XY 軸の直角からのずれを ξ として表現する。中心画素に対して, ある画素の X 方向のピクセル数を $PixNumX$, Y 方向を $PixNumY$ としたとき, その画素の実空間座標 $P = (X, Y, 0)$ は

$$P = \begin{pmatrix} PixSizeX & PixSizeY \cdot \tan \xi & 0 \\ 0 & PixSizeY & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} PixNumX \\ PixNumY \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} PixNumX \cdot PixSizeX + PixNumY \cdot PixSizeY \cdot \tan \xi \\ PixNumY \cdot PixSizeY \\ 0 \end{pmatrix}$$

となる。この変換と上で述べた傾き補正を組み合わせると, ピクセル座標と実空間座標を相互に変換することが出来る。実際には 2.3.3 で述べた方法で IP の傾きによる楕円効果を除去したのち, さらにデバイリングが完全に真円になるようにピクセル形状パラメータを決定する。

2.3.5 パラメータ校正の実際

実際に本ソフトウェアによって校正したパラメータの例を Table 1 に示す。標準物質には CeO_2 を使用した。IP データはすべて Rigaku R-AXIS-IV を使用し, 3000×3000 ピクセル (ピクセルサイズ $100 \times 100 \mu m$) の画像を取得した。ダブルカセット法の ΔCL 量は SP8 BL10XU では $100 mm$, PF 13A では $50 mm$, PF-AR NE1 では $30 mm$ で測定している。なお, PF-AR NE1 の IP システムは移転前の PF 13A のシステムと同一のものである。校正計算は $3 GHz$ 程度の CPU で 15 分程度で終了し, 有効数字 6 桁程度のパラメータを求めることが出来た。X 線波長とカメラ長の誤差は, 2.3. iv で求めた同一セクター方向でカメラ長の異なる n 対のペアから算出した値のばらつきから計算した。IP の傾きとピクセル形状の誤差は 2.3. vi で求めた各リングの楕円方程式のばらつきから計算した。表のように RAXIS-IV システムではピクセル歪みである ξ の値が非常に小さくほぼ無視できることが分かる。また, IP の回転量 (τ) が小さいときはその回転軸方向 (ϕ) を精密にきめることが難しい。そのため PF 13A のデータのように τ が小さい値を示すときは ϕ の値の誤差が大きくなる。

3. PDIndexer による一次元回折パターンの解析

3.1 PDIndexer の概要

高圧下で合成した試料について 2 節で述べたような方法で一次元パターンを取得したあと, 多くの研究者が次にすることは, どのような結晶がどのような格子定数で出現したかを調べることであろう。例

Table 1. Examples of the calibrated parameters for three synchrotron beamlines. Units in parentheses represent standard deviations. Details of the parameter definitions are shown in the text and Fig. 2.

		SPring-8 BL10XU	PF 13A	PF-AR NE1
Experimental date		February 13, 2010	December 4, 2008	November 23, 2009
Wave length λ (Å)		0.41376 (6)	0.42662 (9)	0.41331 (7)
Camera length CL (mm)		345.942 (8)	325.08 (1)	344.79 (1)
Pixel Shape	PixSizeX (μm)	100.304 (12)	100.0733 (5)	100.048 (7)
	PixSizeY (μm)	100.090 (5)	99.879 (7)	99.860 (6)
	ξ (degree)	-0.006 (2)	-0.0002 (10)	-0.002 (3)
IP tilt	ϕ (degree)	-58 (2)	21 (6)	32.4 (7)
	τ (degree)	0.071 (3)	0.050 (1)	0.397 (6)

えば、標準試料の格子定数をもとに圧力を見積もったり、あるいは相転移実験などで系統的に圧力や温度を変化させる実験をおこなった場合には複数のプロフィールから特定のピークが出現/消滅しているかどうか注意到することになる。いずれにしても、高圧下での結晶の格子定数は常圧でのそれと異なるため、あるピークがどの結晶のどの結晶面の回折線に対応するかを注意深く調べる必要がある。このような作業をサポートするため、PDIndexer は次のような機能を提供する。

3.2 複数プロフィールの表示と結晶の回折線の重ね合わせ表示

PDIndexer は前述の IPAnalyzer からクリップボードを介して直接データを受信出来るため、撮影後すぐに回折パターンを確認出来る。PIP, Fit2D あるいは CSV 形式の角度-強度データを読み込むことも可能である。また、原子番号 98 番までの元素の特性 X 線波長 (K, L シリーズ) を内蔵しており、管球線源を用いた実験室 X 線回折装置のデータも読み込むことが出来る。エネルギー分散型のディテクタ (EDX) で取得した散乱角固定のスペクトル (Gennie, NPD) 形式を読み込むことも出来る。プロフィールは複数同時表示することが出来て、系統的な温度/圧力変化によるピーク位置の変化を追う際に便利である。また一旦読み込んだパターンの横軸を以下の 3 つに相互に変換することが可能である。

- 任意の波長 (X 線・電子線) に対する仮想的なブラッグ角
- 任意の取出角に対する仮想的なエネルギー (eV)

• 面間隔 (d 値)

このような変換をおこなうことで、実際には異なる波長で取得した回折パターンや EDX によるスペクトルを同一横軸スケール上で比較することが出来る。

PDIndexer では、回折パターンの表示に加えて複数の結晶の粉末回折ピーク位置を重ね合わせることが出来る。初期状態で数十ほど典型的な結晶を利用出来るが、任意の結晶を作成/保存することも出来る (3.3 参照)。さらに表示された回折線をマウスでドラッグすると、マウスの動きに追従して格子定数を等方的に変化させ、回折線の位置 (角度) をシフトさせることが出来る。この機能を使えば化学組成や温度圧力の違いで文献値と異なる格子定数を持つ結晶の同定が容易になる。ところで実際の結晶は (立方晶系を除いて) 結晶学的方位ごとに圧縮率が異なるため、このような等方的な圧縮/膨張で大きく格子定数を変化させた場合は対応できない。このような場合は 3.4 で説明するピークフィッティングをおこなえばよい。Fig. 4 に PDIndexer で複数の一次元回折パターンと結晶の計算上の回折線位置を表示している様子を示す。表示する色や線の太さは自由に変えることが出来る。

3.3 結晶情報

任意の空間群・格子定数・原子種類・原子位置を入力すれば、測定角度範囲内でのその結晶の回折ピークの角度と強度を計算し、表示することが出来る。空間群と格子定数のみを入力した場合は、強度比情報なしの回折位置 (角度) だけが表示される。空間群は International Tables for Crystallography

Fig. 4. (Color online) A screenshot of the main form of “PDIndexer”. The one-dimensional patterns selected in the upper right list box are shown in the left. The diffraction peaks of the crystals selected in the lower right are overlapped on the patterns.

Vol. A に記載されている 230 種類を含めて、軸のセッティングを考慮した 530 種類の Hall 表記[6]に対応しており、それらの消滅則やワイコフ位置などの情報をすべて内蔵している。例えば斜方晶系ペロブスカイトは標準表記では *Pnma* という空間群に属するが、実際はその同値表現である *Pbnm* という表記が歴史的によく用いられている。このような場合でも本ソフトウェアでは *Pbnm* という空間群でそのまま入力出来る。原子散乱因子は International Tables for Crystallography Vol. C に記載されている原子番号 98 までのデータ (X 線・電子線) を内蔵しており、X 線だけでなく電子線の散乱強度を計算することも出来る。

結晶構造入力の際には手作業ではなく、データベースを利用したいことが多いだろう。著者らの開発・公開しているソフトウェアの一つに **CSManager** がある。紙面の都合上詳細な説明は別の機会にしたいが、このソフトウェアはアメリカ鉱物学会が公開している **American Mineralogist Crystal Structure Database** (<http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) で公開されている 3 万件以上の結晶構造データを利用することが出来、検索した結晶情報はクリップボードを介して **PDIndexer** に送信することが出来る。

3.4 格子定数精密化と状態方程式

体積弾性率を測定する際には、圧力を徐々に変化させて対象結晶の格子定数の変化を逐次解析していくことが多い。また標準物質を実験試料とともに封入している場合は、標準物質の体積変化から圧力-

密度（-温度）状態方程式を利用して実験圧力を求めることもよくある。本ソフトウェアは素早く高压下での結晶の格子定数を解析するために、得られた一次元パターン中の回折ピーク群に対して関数フィッティングをおこない、その結果を使って格子定数精密化をする機能がある。プロファイル関数として擬フォークト関数あるいはピアソンⅦ関数形に対応しており、マルカート法による非線形最小二乗法によって関数パラメータのフィッティングをおこなう。フィッティングによって回折ピークの中心位置（角度）が決まれば、ただちに重み付き最小二乗法による格子定数の精密化をおこなうことが出来る。また、ピークが近接しているような場合は、局所的ピーク分離をおこなう機能も備えている。また、PDIndexer は代表的な結晶について状態方程式を内蔵しており、上で述べたような方法で格子定数がきまれば直ちに圧力を算出することが出来る。現在対応している結晶は Au, Pt, NaCl (B1, B2), MgO, Al₂O₃, Ar, Re などがあり、それぞれについて複数の文献による圧力計算が可能である。あるいは任意の結晶に状態方程式（Birch-Murnaghan, Vinet, Mie-Grüneisen など）を設定し、圧力を算出する機能も備えている。

4. 最後に

本稿では主に機能を説明しただけで、実際の使用方法に関しては分かりづらい点も多いかと思う。紹介したソフトウェアは <http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto/> で公開しており、具体的な使用マニ

ュアルも整備しつつあるので参考にしていただきたい。現在開発中の機能もあり、すべてが完全に動作しない可能性があることをご容赦願いたい。

謝 辞

ソフトウェアの改良にあたっては、多くの方からご助言を頂いている。特に北海道大学大学院理学院自然史科学専攻地球惑星物質科学グループのメンバーの方々には開発当初からデバッグに協力して頂いた。全ての方の名前を上げるにはスペースが足りないため、ここで紙面を通じて御礼申し上げたい。また IPAnalyzer については藤久裕司氏 (AIST) のご厚意により PIP のソースを参考にさせて頂いており、その設計や機能に大いに影響をうけている。深く感謝いたします。さらに原稿の改訂に関してコメント頂いた査読者と担当編集者にも謝意を表した

い。本研究の一部は科学研究費補助金 (21740378) の補助を得ておこなわれた。

参考文献

- [1] 藤久裕司：高圧力の科学と技術, **9**, 65 (1999).
- [2] 藤久裕司：高圧力の科学と技術, **15**, 29 (2005).
- [3] A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, D. Hausermann: High Press. Res., **14**, 235 (1996).
- [4] F. Izumi, K. Momma: Solid State Phenom., **130**, 15 (2007).
- [5] A.C. Larson, R.B. Von Dreele: Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86 (1994).
- [6] S.R. Hall: Acta Cryst. A, **37**, 517 (1981).

[2010 年 4 月 15 日受付, 2010 年 4 月 30 日受理]

© 2010 日本高圧力学会