

装置分解能とたたみ込み

平成 17 年 11 月 15 日

松村 武*

実験で観測されるピークの形状は装置分解能の影響を含んでいる。どのようにしたら、そこから系本来のピーク形状が導き出せるか。本来の形状を表す関数と装置分解能を表す関数の**たたみ込み (convolution)**が実験で観測されるピークになるので、たたみ込んだ後の関数を用いてフィッティングを行う必要がある。Igor-Pro を用いたフィッティングについて説明する。

1 スペクトル関数

物質がもっている様々な構造¹を調べるため、我々は X 線や中性子線という**波**を物質に当て、そこから散乱された波が回折を通してどのような干渉パターンを出すか、さらには物質とどのようなエネルギーのやりとりを行ったかを調べるという研究手法をとっている。波数空間 (逆格子空間) に現れる回折ピークやエネルギースペクトルでのピークがどの位置にどれくらいの強度で現れるかといった情報は言うまでもなく、そのピークが鋭いか、幅広いかな、あるいは歪んでいるかといった、形状そのものにも重要な情報が隠されている。

波数空間やエネルギー空間での測定で観測しているのは、それぞれ実空間相関および時間相関をフーリエ変換したものであるから、実験結果をそのままフーリエ変換すれば、原理的には実空間での相関や時間相関がどうなっているかが解るわけであるが、その相関の様子をより象徴化して特徴的に人間の頭で認識するため、ピークの形状を関数を用いて表現することが多い。そのような関数のことを**プロファイル関数**とか**スペクトル関数**と呼んでいる。代表的な関数を以下に挙げておこう。

1.1 Lorentzian

$$P(k) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(k - k_0)^2 + \Gamma^2} \quad (1)$$

このように表すと、 k についての積分は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(k) dk = 1 \quad (2)$$

となる。フーリエ変換は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(k) e^{-ikx} dk = \exp(-\Gamma|x|) \exp(-ik_0x) \quad (3)$$

である。 $\exp(-\Gamma|x|)$ の部分は $1/\Gamma$ のスケールで減衰する様子を表しており、物理的なイメージとつながりやすい。たとえば式 (1) が波数空間における何らかの Bragg ピークを表すとすると、そのフーリエ変換 (3) はその Bragg ピークを作っている散乱体の実空間での相関を表す。この意味は、ある散乱体と別の散乱体との距離が、式 (1) の半値半幅 (half width at half maximum) Γ の逆数 $1/\Gamma$ 程度離れると、両者の相関は $1/e$ 程度に減少する、ということである。結晶格子による回折ピークは逆格子点での δ 関数として表されるという、固体物理の教科書の初歩にある解説は、原子の周期的な配列という”相関”が無限に続いているということを前提としているのであって、どこかでこの相関が途切れている場合の回折ピークは δ 関数ではなくなる。回折ピークが Lorentzian で表されるような幅を持つとき、 $1/\Gamma$ という距離が相関が途切れる距離のだいたい目安となる。この意味で、 $1/\Gamma$ は**相関**

* 東北大学大学院理学研究科物理学専攻 E-mail: tmatsu@iiyo.phys.tohoku.ac.jp

¹単に原子の並び方という意味での構造に限らず、磁気モーメント、電子軌道、電荷といった、“電子状態”そのものがどのように配列しているかという意味での構造も含む。

長と呼ばれる。一方、式 (1) がエネルギースペクトルのピークを表す場合は², (3) は時間相関を表すので、 $1/\Gamma$ はピークの起源となっている励起状態の**寿命**に相当すると考えればよい。

しかし、式 (3) は $x = 0$ のところがとんがっている。つまり、微分が $x \geq 0$ 側と $x \leq 0$ 側とで不連続となっており、解析的でない。この点が色々と扱いにくさをもたらす。たとえば式 (1) で k が非常に大きくなってもなかなか $P(k)$ が減衰せず、ずっと裾を引くようなところは、これが原因である。統計学の教科書を読むと、統計分布が Lorentzian である場合³, 最頻値はピークを中心であるが、平均値が不定、分散が無限大といった数学的特徴を持つことが書かれている。

1.2 Gaussian

$$P(k) = \frac{1}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(k - k_0)^2}{2\Gamma^2}\right) \quad (4)$$

このように表すと、 k についての積分は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(k) dk = 1 \quad (5)$$

となる。フーリエ変換は

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(k) e^{-ikx} dk = e^{-\Gamma^2 x^2 / 2} e^{-ik_0 x} \quad (6)$$

である。Gaussian のフーリエ変換は、やはり Gaussian となる。この意味で、数学的にはとても扱いやすく、簡単である。しかし、式 (6) から Lorentzian のときの相関長や寿命のような意味での物理的イメージを引き出すのは、素直にはいかない。式 (6) は $x = 0$ のところでの微分がゼロ、つまり $x = 0$ 付近では相関は変化しないことになってしまう。少し x が大きくなったところで急に相関が減り始め、 $1/\Gamma$ の 5 倍もいくとほとんど相関ゼロになる。寿命を例にとると、本来の考え方では、未崩壊の粒子数を N とするとき、時間 Δt 後には $N\Delta t$ に比例した数だけ崩壊して減る、というように考え、 $dN/dt = -\Gamma N t$ という微分方程式をたてる。この解が $\exp(-\Gamma t)$ であり、従ってエネルギースペクトルは Lorentzian となる。相関長についても同様に考えることができるので、物理的なイメージとしては Lorentzian のほうが理解しやすい。

1.3 Squared Lorentzian

Lorentzian と Gaussian の中間にあるような関数として、

$$P(x) = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma^3}{\{(x - x_0)^2 + \Gamma^2\}^2} \quad (7)$$

がある。このように表すとき、 x についての積分は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1 \quad (8)$$

となっている⁴。

2 たたみこみ

ピークの形状を議論し、特にその幅から相関長や寿命といった物理量を引き出すことができるわけだが、実験装置には必ず装置分解能というものがあり、 δ 関数で表されるはずのピークを測定しても分解能による幅をもった

² k は $\hbar\omega$ の ω , x は時間 t に置き換えればよい。

³統計学ではコーシー分布と呼ばれている。

⁴フーリエ変換はどうなるだろうか。私は知らない。

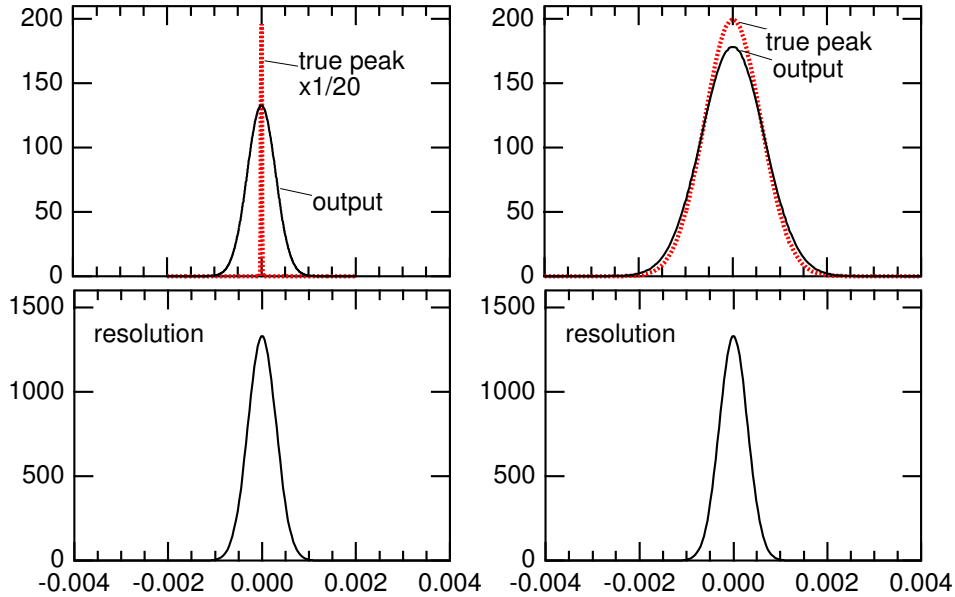


図 1: 下段に示すような装置分解能で観測するとき、上段の点線で表されるような真のピークがどのように観測されるかを表した図。装置分解能および真のピーク形状は $\exp(x^2/2\Gamma^2)$ 型の Gauss 関数で表してある。装置分解能の Γ は 0.0003, 左上の真のピークの Γ は 0.00001 で、分解能の幅より十分に狭く、右上の真のピークの Γ は 0.0006 で、分解能の幅の 2 倍である、

ピークとして観測される。測定対象物質による本来のピーク形状を求めるためには、分解能の影響を取り除いてやらねばならない。ここで **たたみ込み (convolution)** の考え方が必要となる。

系本来のスペクトル関数を $f(x)$, 分解能関数を $g(x)$ とするとき、観測されるピークの形状 $I(x)$ は、

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y)dy \quad (9)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y)dy \quad (10)$$

で表される。 $I(x)$ のことを $f(x)$ と $g(x)$ のたたみ込み (convolution) と呼ぶ。Gaussian の分解能で Gaussian のピークをたたみ込んだ例を図 1 に示した。真のピーク幅が分解能よりも狭ければ、分解能の幅しか観測されない。これを系本来の幅であると勘違いしてはならない。それに対し、真のピーク幅のほうが分解能よりも十分に広ければ、観測されたピークの形状をそのまま本来のピーク形状と考えても差し支えない。

分解能関数 $g(x)$ は、 $f(x) = \delta(x - x_0)$ で表されることがわかっている信号を測定することで、 $x = x_0$ における $g(x)$ を知ることができる⁵。例えば波数空間の分解能は (非常に完全性の高い) 結晶からの Bragg ピーク、エネルギー空間の分解能は $x_0 = 0$ に現れる非干渉性散乱を用いて測定することができる。試料からのピークを観測した位置を $x = x_1$, 分解能を測定した位置を $x = x_0$ とするとき、理想的には x_0 と x_1 が一致して、試料からのピークを観測した位置における分解能が解るのが望ましいが、それが無理な場合は、内挿、外挿、計算の補助などを駆使して、なんとかして $x = x_1$ での分解能を見積もるしかない。結晶の不完全性から来る、いわゆる **モザイク幅** も、対象物質本来の幅であることに違いはないが、これは研究対象としているピークにとってはむしろ外部要因と考えられるので、分解能関数に含めてしまった方がよい。

試料の測定を行った点 $x = x_1$ での分解能関数が解ったとしよう。このとき $g(x)$ は、 $x_1 = 0$ であるとして記

⁵中性子の三軸分光器のように、計算で求められる場合もある。

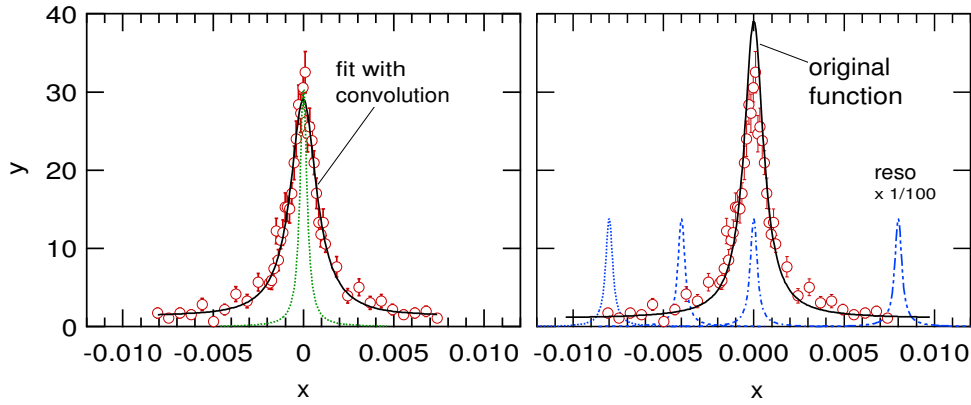


図 2: 左: Lorentzian のスペクトル関数と分解能関数をたたみ込んで生データをフィットした結果. 点線は分解能関数をピークトップに規格化したもの. 右: たたみ込みを行うときに分解能関数が移動していく様子とフィッティングの結果得られた本来のスペクトル関数.

述して式 (9) や (10) で用いる. ということかという, 例えば $\delta(x - x_1)$ で表されるピークを測定した結果が $\exp(-\frac{(x-x_1)^2}{2\Gamma^2})$ でフィットできた場合, $g(x) = \frac{1}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \exp(-\frac{x^2}{2\Gamma^2})$ と表す. また, $g(x)$ は積分して 1 になるような形で表しておく.

3 たたみ込みながらのフィッティング — Igor Pro 使用 —

3.1 具体例

分解能関数がわかったら, スペクトル関数 $f(x)$ を仮定し, 式 (9) または (10) でたたみ込みを行って $I(x)$ を求め, それと実験データとを比較しながら, 最もフィッティング誤差が小さくなるような $f(x)$ を決める. 実験データがもつピーク幅が分解能の幅より十分に広い場合は, データを直接スペクトル関数でフィットしてパラメータを決定しても差し支えないが, そうでない場合はたたみ込み後の関数 $I(x)$ でフィッティングを行ってパラメータを決定する必要がある.

実際に実験データをフィットするときの様子を図 2 の右図に示す. ここでは式 (10) を用いる. また, 分解能関数と本来のスペクトル関数のいずれも Lorentzian を仮定している. フィッティングを行うには, 全データ点の x 座標において, 元の関数 $f(x)$ と分解能関数 $g(x)$ をたたみ込んで得られる $I(x)$ を計算しなければならない. $I(x)$ とデータ点との誤差が最も小さくなるような $f(x)$ のパラメータ (強度, 位置, 幅) を求める最小 2 乗のルーチンは Igor-Pro に任せることにして, 我々は $I(x)$ を計算する簡単な関数を書いてみよう.

例えば $x = 0$ における $I(x = 0)$ の値は, $f(x)$ (実線) と $x = 0$ の位置に中心がある $g(-x)$ (一点鎖線) との積の関数を積分したものである. $g(-x)$ は $g(x)$ を左右反転させることを表している. 特に $g(x)$ が非対称な場合⁶ $g(x)$ は反転させておかないと間違った結果になる. $f(x)$ も $g(x)$ も $x = 0$ でピークを持つので, この $x = 0$ での積関数も $x = 0$ でピークを作り, その積分は当然大きな値を持つ. また, 例えば $x = -0.004$ での $I(x = -0.004)$ の値は, $f(x)$ (実線) と $x = -0.004$ の位置に中心がある $g(-0.004 - x)$ (破線) との積の関数を積分したものである. この積関数は $x = -0.004$ と $x = 0$ の 2 カ所にピークを持つが, $x = 0$ での $g(-0.004 - x)$ は無視できるほど小さくなっているため, $x = -0.004$ にできるピークの方が大きい. しかし $f(x = -0.004)$ もかなり裾のほうに来ているので, 積分した結果の $I(x = -0.004)$ は小さくなる.

次は, 元の関数 $f(x)$ の wave を `orgfcn`, 分解能関数 $g(x)$ の wave を `reso` とするとき, $x = h$ におけるたたみ込み $I(h)$ を返す関数である. これを User Defined Function として定義し, フィッティングに使えばよい.

⁶結晶のモザイクが分解能になっている場合やパルス中性子による非弾性散乱のエネルギー分解能などは非対称になる.

```

Function convofit(w,h)
Wave w; Variable h
Wave orgfcn,reso,fg
orgfcn=(w[0]+w[1]*w[3]*(1/((x-w[2])^2+w[3]^2))/pi)
fg=orgfcn(x)*reso(h-x)
return area(fg,leftx(orgfcn),rightx(orgfcn))
End

```

手順は次の通り.

1. 分解能関数を表す wave を reso という名前で作っておく. 幅より十分に広い範囲で x-range をとり, 裾がピークに比べて無視できるほど小さくなるようにしておく⁷. ピークも滑らかになるように, 十分な点数を確保しておく⁸. また, x で積分すると 1 になるようにしておくこと⁹.
2. 元の関数を表す wave を orgfcn という名前で作っておく. データ点より広い x-range をとっておく必要がある. なぜなら, 図 2 のデータ点の x-range は $-0.008 \sim 0.008$ であるが, $x = -0.008$ での $I(x = -0.008)$ を求める場合, 右図で $f(x)$ (実線) と $x = -0.008$ の位置に中心がある $g(-0.008 - x)$ (点線) との積の関数を積分せねばならない. このとき reso は $x = -0.01$ くらいまで裾を引いているので, orgfcn のほうもそこまで定義されていないと, $x = -0.008$ での正しい積分値が出てこない. データ点の x-range の端っこから, reso の Γ の 10 倍くらい飛び出したところまで, orgfcn の x-range をとっておこう. また, orgfcn のピークが滑らかになるよう十分な点数をとっておくことも必要である.
3. duplicate/o orgfcn fg で積関数 fg を作る.
4. fit_data=convofit(w,x) で convolution の結果がある程度データ点の形状を再現することを確認. fit_data はデータを普通に関数フィットするときに自動生成される wave の名前. w は orgfcn のパラメータが入った wave.
5. FuncFit/C/H="1000" convofit w data /X=data_x /W=data_err /I=1 /D でフィッティング. ここで, data, data_x, data_err は, それぞれデータの y 値, x 値, エラーが入った wave. いきなりすべてのパラメータを振るのではなくて, 1 つずつフリーにしていく.

図 2 のデータは分解能より幅が広く, フィッティングで得られた元の関数は, convolution を行わないで普通にフィットして得られる結果とそれほど違いはない. 図 3 にはもう少し幅が狭くなったデータをフィットした結果を示す. 得られた元の関数はデータ点よりもシャープになっているのがわかる.

3.2 誤差

分解能による幅の広がりがある中で, 本来のスペクトルに存在する幅の広がりほどの程度まで観測可能か. 分解能関数とデータ点を重ねてみて, 実験誤差を考慮に入れてもなおデータ点のほうが幅が広いように見れば, convolution を入れたフィッティングにより本来の幅を求めることは可能である. 生データを Lorentzian や Gaussian でそのままフィットしてみて, その幅が分解能の幅よりも誤差以上に大きければ, 本来のピークの幅はおよその幅の差の程度はあると見てよいだろう. その評価はどのくらい正確に出来るだろうか. 生データのピーク幅のほうは測定の統計精度を上げることでより正確に評価することができる. しかし, データをとった点での分解能関数がどうなっているかを知るのは容易ではない. 正しく評価できる位置での分解能を基準にして, 計算, 内挿, 外挿を駆使して予想することになるが, そうして得られた分解能関数に比べて, データ点がほんのわずかしかが広がっていない場合, 本質的に幅が存在しているか, **分解能限界 (resolution limit)** に達しているとみるかは, 分解能の評価にどれくらい自信があるかによるだろう.

⁷Gaussian の場合は 10Γ で十分, Lorentzian の場合は 20Γ 以上.

⁸256 点は必要.

⁹area(reso, -1, 1) などで確認. Lorentzian の場合, x-range をいくら広くとっても 1 にはならないので, 20Γ くらいで妥協する.

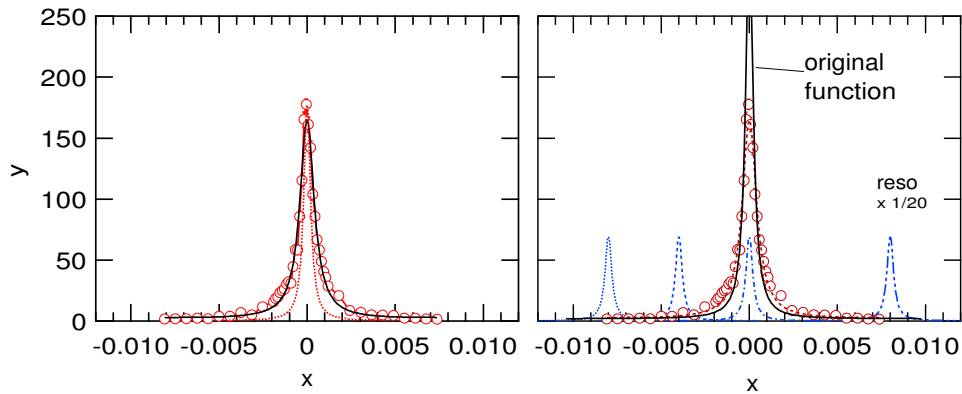


図 3: 左: Lorentzian のスペクトル関数と分解能関数をたたみ込んで生データをフィットした結果. 点線は分解能関数をピークトップに規格化したもの. 右: たたみ込みを行うときに分解能関数が移動していく様子とフィッティングの結果得られた本来のスペクトル関数. 図 2 よりシャープになっている.

3.3 分解能関数が x に依存して変化する場合

上の例は, 分解能関数が固定されていることを想定した方法であるが, パラメータ x を振ったときに分解能関数も同時に変化していくような場合には対応できない. 図 2 右や図 3 右の分解能関数を, たたみ込み積分を評価する点 x ごとに変化させる必要がある. 例えば次の図 4 に示す例は, 中性子非弾性散乱スペクトルを分解能関数でたたみ込んでフィットする場合である. Gaussian で表されるエネルギー分解能は図 4 (a) に示すようなエネルギー依存性を示すので, 図 4 (c) のような実験データをフィットするときは, 分解能がエネルギーによって変化することを考慮する必要がある. この場合, 次のような User Defined Function を使う.

```
Function convofit2(w,h)
Wave w; Variable h
Wave orgfcn,reso,fg,resoFWHM
Variable gamma
orgfcn=x/(1-exp(-x*11.6045/w[0]))*(
    w[1]*w[3]*(1/((x-w[2])^2+w[3]^2)+1/((x+w[2])^2+w[3]^2))/2/pi
    +w[4]*w[6]*(1/((x-w[5])^2+w[6]^2)+1/((x+w[5])^2+w[6]^2))/2/pi)
gamma=resoFWHM(h)/2.35482
reso=(exp(-x^2/2/gamma^2))/gamma/sqrt(2*pi)
fg=orgfcn(x)*reso(h-x)
return area(fg,leftx(orgfcn),rightx(orgfcn))
End
```

先程の例とほとんど同じであるが, たたみ込みを評価する点 h ごとに分解能関数を表す $reso$ が変わる場所が異なっている. あらかじめ $resoFWHM$ には Gaussian で表される分解能関数の半値全幅が入っており, それを使って分解能関数 $reso$ を決めている. $x/(1-\exp(-x*11.6045/w[0]))$ は中性子散乱の式で現れる温度因子である.

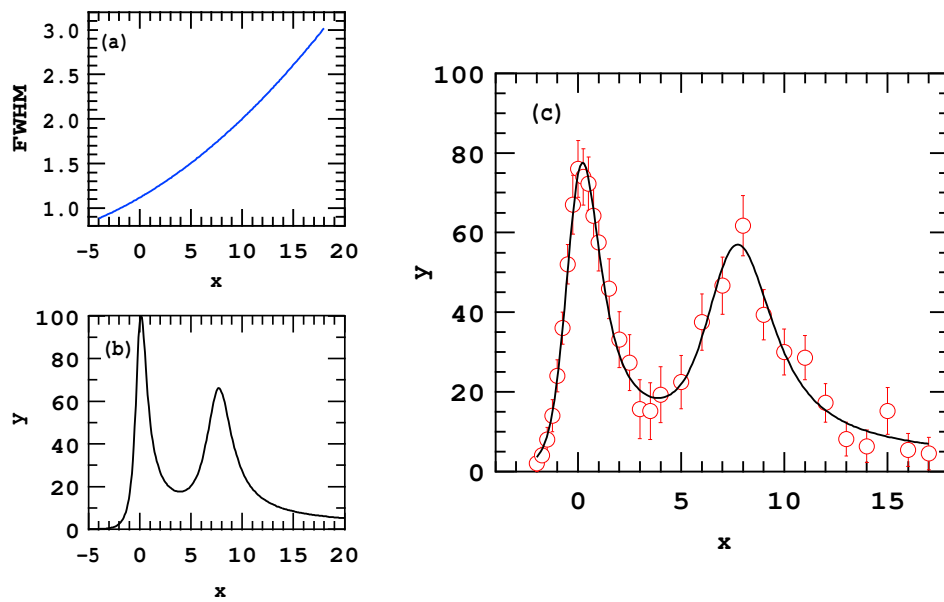


図 4: (a) Gaussian で表される分解能関数の半値全幅の x 依存性. (b) 元の関数. $x=0$ と $x \sim 8$ のダブルピークで, どちらも Lorentzian. (c) 各 x で分解能関数の幅を変化させながらたたみ込みを行って, フィットした結果.