

解説

## COMPRO12 の使用法 (1)

吉原 一紘\*

シエンタオミクロン (株)

140-0013 東京都品川区南大井 6-16-4

\* [Kazuhiro.Yoshihara@ScientaOmicron.com](mailto:Kazuhiro.Yoshihara@ScientaOmicron.com)

(2017年7月14日受理; 2017年9月19日掲載決定)

Common Data Processing System (COMPRO)はスペクトルデータ処理用のソフトウェアとして、VAMAS プロジェクト(Versailles Project on Advanced Materials and Standards) の下で 1989 年から作成が開始された。COMPRO を用いることにより、データ構造が異なるスペクトルデータを ISO 規格のデータ構造に変換することができ、ISO 規格に基づくエネルギー軸や強度軸の校正が可能で、かつ、多くの研究者が提案した多様なデータ処理法を利用することができる。また、COMPRO はスペクトルデータベースや表面分析に必要な物理定数のデータベースを備えている。

COMPRO はバージョンアップを重ね、現在は Windows 7, 8, 10 上で動く Version 12 (COMPRO12) が公開されている。本解説では COMPRO に用いられている基本的なアルゴリズムの解説も含めて、COMPRO12 の使用法を紹介する。

## The Usage of COMPRO12 (part 1)

K. Yoshihara\*

ScientaOmicron, Inc.

6-16-4, Minami-Oi, Shinagawa-ku, Tokyo 140-0013, Japan

\* [Kazuhiro.Yoshihara@ScientaOmicron.com](mailto:Kazuhiro.Yoshihara@ScientaOmicron.com)

(Received: July 14, 2017; Accepted: September 19, 2017)

We have been constructing the spectral data processing system named Common Data Processing System (COMPRO) under VAMAS (Versailles Project on Advanced Materials and Standards) umbrella since 1989. COMPRO is designed to be a program to convert an original spectral data file structure to ISO formats, to assess the data processing procedures proposed by scientists, to calibrate energy and intensity scales according to ISO standards, to check a spectrum, and to build both spectra and correction factor databases. In this system, the spectral data acquired on different instruments and/or computers can be compared to one another.

COMPRO has been upgraded many times, and the latest one is Version 12 (COMPRO12), which runs on Windows 7, 8 and 10. In this lectures, the usage of COMPRO12 will be explained with the basic introduction of algorithms used in COMPRO.

### 1. COMPRO の目的

COMPRO (Common Data Processing System)を開発する過程はすでに JSA vol.19, No.1, 16-23(2012)に説明してあるので、ここでは詳しくは触れないが、開発の大きな動機は「我々は表面分析装置が実用化されてからの20年間というもの、積み上げた知識を共有化してこなかったのではないか?」という当時

(1980年代後半)の問題提起に応えることであった。データの共有化を目指すためには、メーカー毎に異なったデータ構造を統一すること、エネルギー軸や強度軸の校正法などを決めることが必要であった。このために、我々は VAMAS プロジェクトに参加している機関の協力を得て、スペクトル処理ソフトウェアとして COMPRO の開発をすることになった。



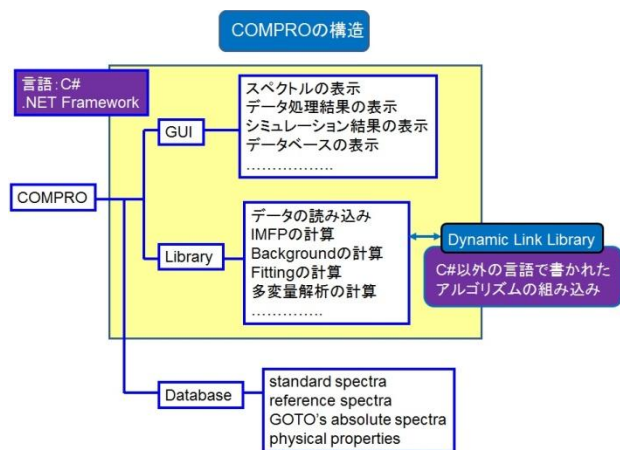


Fig. 4. Structure of COMPRO

#### 4. COMPRO のインストール

COMPRO は表面分析研究会のホームページ (Fig. 5) からダウンロードできる。



Fig. 5. Homepage of SASJ

[COMPRO (Common Data Processing System)の公開、配布]をクリックすると COMPRO のホームページ (Fig.6) が現れる。

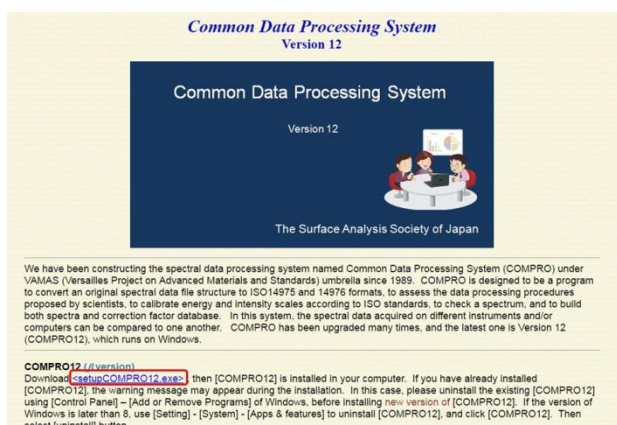


Fig. 6 Download page of COMPRO

<setupCOMPRO12.exe>をクリックする。「製造元を確認できませんでした。このソフトウェアを実行

しますか?」という警告メッセージ (Fig.7) が出ることがあるが、「実行」を選択する。

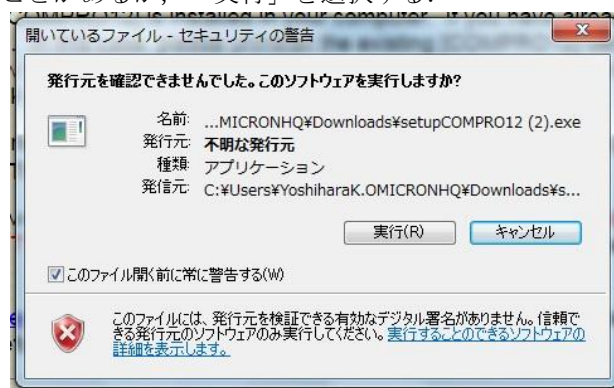


Fig. 7. Warning message during download

[Will you install COMPRO12?]という確認メッセージ (Fig.8) が出るので「はい」を選択する。



Fig. 8. Confirmation message

なお、COMPRO はしばしば小さなバージョンアップがなされるので、すでに COMPRO12 をインストールしてあると、古いバージョンの COMPRO12 をアンインストールするようという警告文 (Fig.9) が現れるので、そのときにはアンインストールしてから、再度ダウンロードを実行し直す。アンインストールの方法は Windows のバージョンごとに若干異なるので、Windows の指示に従ってアンインストールすることが必要である。

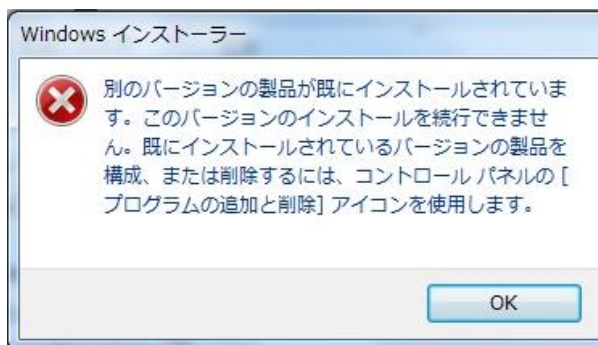


Fig. 9 Warning message for old version of COMPRO12

## 5. COMPRO の機能

メニューバーから COMPRO の機能を選択できる。ただし、スペクトルデータベースがダウンロードされていないと、スペクトルデータベースは表示されない。メニューバーに表示される COMPRO の機能を Fig.10 に示す。機能の内容は順次紹介する。

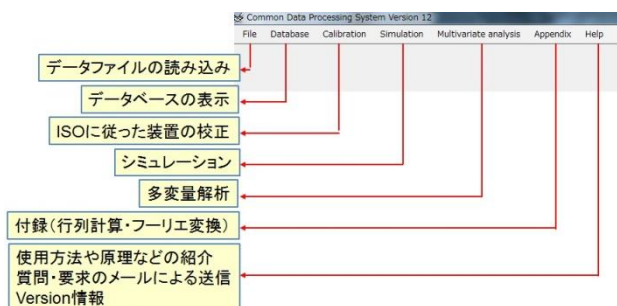


Fig. 10. Function of COMPRO

## 6. データファイルの読み込み

メニューバーから [File] - [Open]を選択すると、Fig.11 に示すデータファイルの選択画面が現れる。

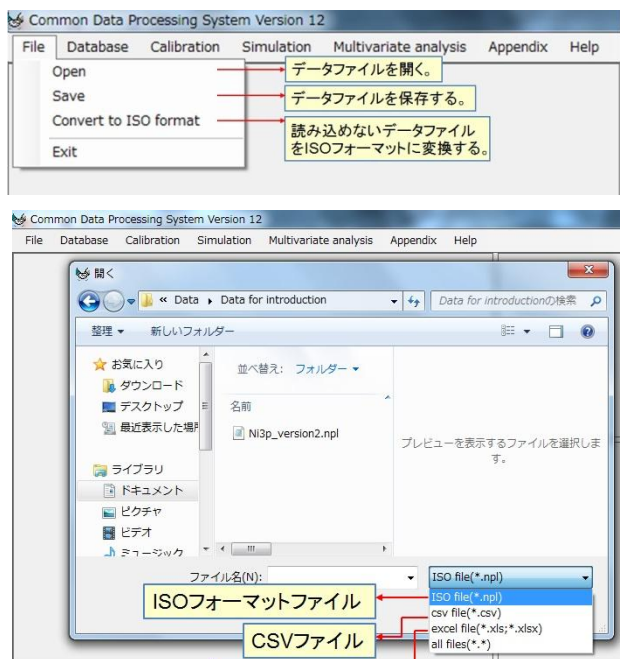


Fig. 11. Selection of data file

ISO フォーマットファイル、CSV ファイル、Excel ファイルが読み込み可能なフォーマットである。ISO フォーマットファイルは選択すれば、直ちにスペクトルが表示される。

画面は Fig.12 (a) に示すように、“溝”で領域が分割されているが、マウスで“溝”をドラッグすると領域の大きさが変更できる。画面の左側には処理

プロセスの選択のためのツールバーが現れる。画面の上部の領域には、選択したスペクトルが表示される。Fig.12 の場合は7個のブロックから構成されている。スペクトル名はスペクトル表示画面のタブに記載されており、タブをクリックするとタブ名のスペクトルが再表示される。スペクトル表示画面の右側 (Fig.12 (b)) にはスペクトル名が登録され、表示される。スペクトルの表示画面の下部はスペクトルに含まれているブロックの内容 (ファイル名、ブロック番号、横軸範囲、遷移名、表示線の色) が表示されている。

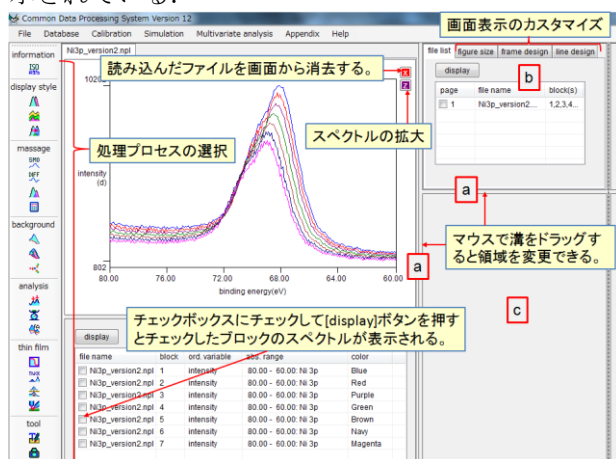


Fig. 12. Display of spectrum with ISO format

ブロックのチェックボックスをチェックし、[display]ボタンをクリックすると指定したブロックのスペクトルが表示される。チェックボックスを複数チェックすると、複数ブロックを指定することが可能である。指定したブロックのスペクトルが表示されると、スペクトル表示画面の右上に青色の[X]ボタンが現れるので、それをクリックすると、元の全スペクトル表示画面に戻る。読み込んだスペクトルを COMPRO から除去したい場合にはスペクトル表示画面の右上の赤色の[X]ボタンをクリックする。

スペクトル表示領域の右側上部には、COMPRO に読み込まれたファイルがボックス (Fig.12 (b)) 内に表示される。このリストの [page]という項目に記載されている数値はスペクトル表示画面のタブの順番と一致している。また、スペクトルの表示画面のカスタマイズが出来る。右側下部の領域 (Fig.12 (c)) には、データ処理に用いる制御画面が現れる。

## 7. 処理プロセスの概要

表示されたスペクトルに対して Fig.13 に示すようなデータ処理が、ツールバーの対応するアイコンをクリックすることにより実行される。各処理プロセスの概要は後刻紹介する。

ツールバーは、7つの領域に分類されている。

- (1) [information] : スペクトルの取得情報
  - (2) [display style] : スペクトル表示方法
  - (3) [message] : データ処理
  - (4) [background] : バックグラウンド差し引き
  - (5) [analysis] : 定性, 定量, 因子解析
  - (6) [thin film] : 薄膜解析
  - (7) [tool] : 文字入力, 画面ダウンロード
- 領域毎に対応するアイコンがまとめられている。

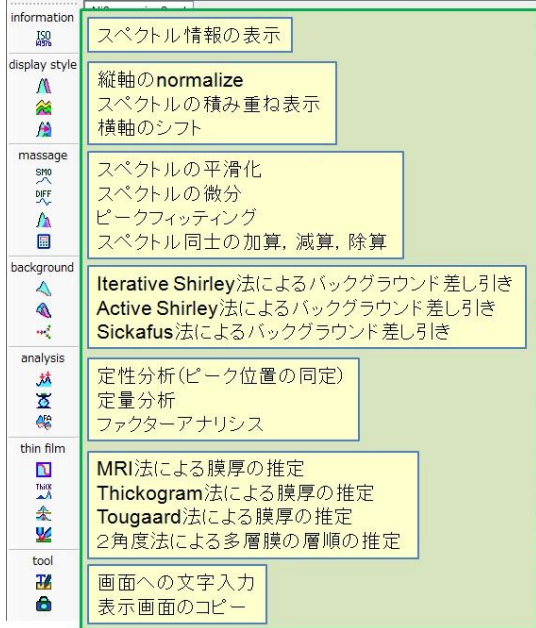


Fig. 13. Tool bar of COMPRO

### 8. スペクトルの拡大

Fig.14 に示すように、スペクトル表示画面の右上の[Z]ボタンをクリックし、マウスで拡大したい領域を囲む。指定した領域の境界線をマウスでドラッグすると指定領域を変更できる。指定領域確定後、再度[Z]ボタンをクリックすると指定領域が拡大される。同時に青色の[X]ボタンが [Z]ボタンの下に出現する。拡大の解除は青色の[X]ボタンをクリックする。

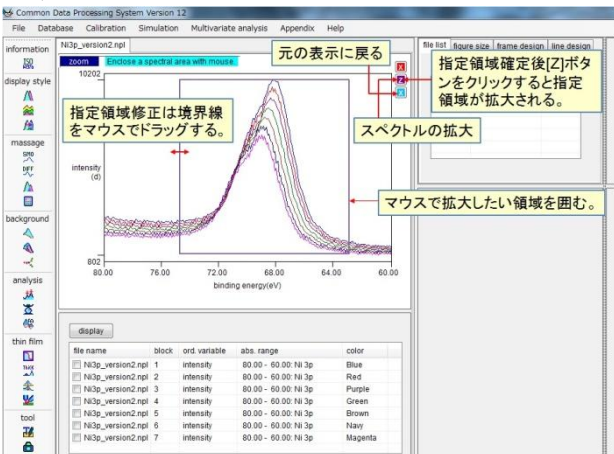


Fig. 14. Zoom spectra

### 9. 画面表示のカスタマイズ

Fig.15 に示すように、スペクトル表示領域のサイズの変更、スペクトルを描く線の種類などは、スペクトル表示領域の右側にある領域のタブを選択することで実行できる。

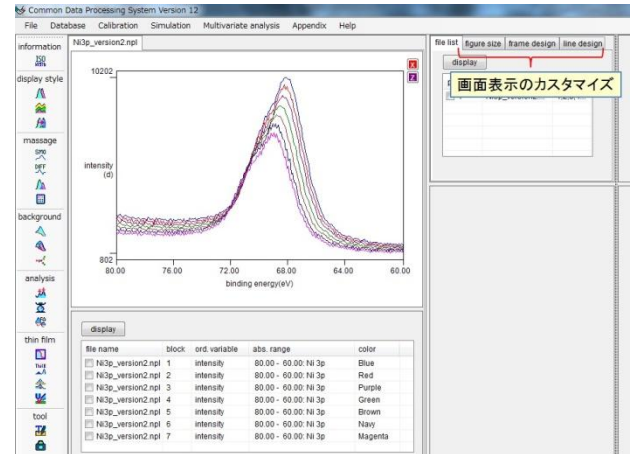


Fig. 15. Selection of customizing menu

Fig.16 に示すように、[figure size]タブを選択すると (Fig.16(a)) , スペクトル表示領域の中にあるスペクトル表示枠の大きさを変更できる。表示枠の設定は[record]ボタンをクリックすると、保存される。[frame design]タブを選択すると (Fig.16(b)) , スペクトル表示枠のデザインの変更ができる。[line design]タブを選択すると (Fig.16(c)) , スペクトル表示線の種類, 太さ, 線色を変更できる。いずれの場合も緑色の[D]ボタンをクリックすると規定値に戻すことができる。

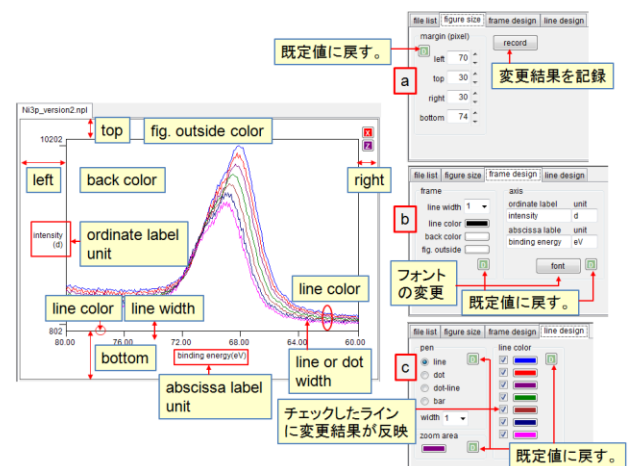


Fig. 16. Customize display screen

### 10. 異なったファイルのスペクトルの同時表示

読み込んだファイル名はスペクトル表示画面のタブと表示画面の右側にあるボックス内に記録されて

いる。右側のボックスのファイル名のチェックボックスにチェックを入れ、[display]ボタンをクリックするとチェックしたファイルが同時に表示され、仮のファイル名が付けられる。チェックしたファイルは、仮のファイルのブロックとして表示される。仮のファイルは[File] - [Save]を選択するとユーザーのディレクトリーに保存することができる。なお、Fig. 17のスペクトル表示画面では、AESとXPSのスペクトルが同時表示されているので、横軸は自動的に[kinetic energy]表示になる。

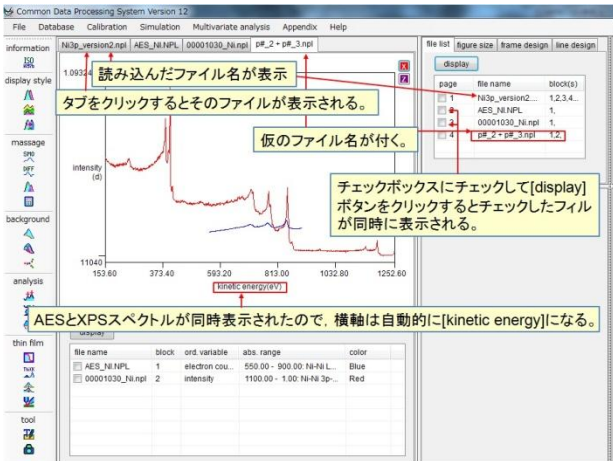



Fig. 17. Simultaneous display of spectra

### 11. スペクトル情報の表示

画面左側のツールバーの一番上のアイコンをクリックすると、表示されているスペクトルの情報がFig.18のように表示される。この画面上で、情報の編集ができる。黄色のテキストボックスの場合にはダブルクリックすると選択肢が現れる。画面はブロック番号毎に表示される。COMPROではXPSのデータはbinding energyで表示させるので、kinetic energy表示のスペクトルの場合は[binding energy]を選択すると自動的にbinding energyに変換される。

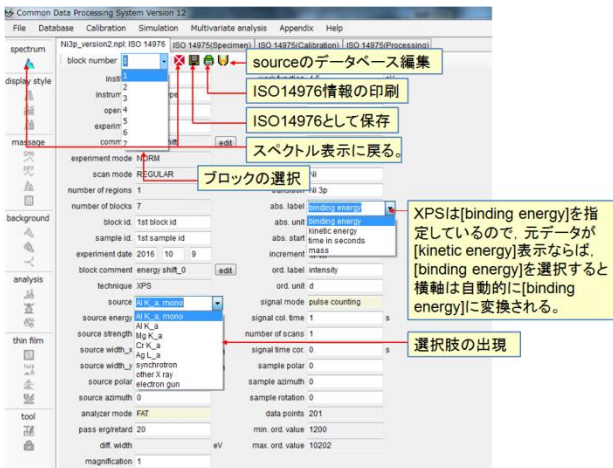




Fig. 18. ISO 14976 of spectrum

元のスペクトル表示画面に戻るには、左側のツールバーの一番上のアイコンをクリックするか、赤色の[X]ボタンをクリックする。項目に変更があると「保存するか」と聞いてくる。なお、ディスクアイコンをクリックすると変更内容を保存することができる。画面上部には[ISO14975 (Specimen)], [ISO14975 (Calibration)], [ISO14975 (Processing)]のタブがあり、ISO14975に基づく記録ができる。

### 12. CSV ファイルの読み込み

最も一般的な CSV 形式はエネルギー軸とカウント軸の2列からなる構造である。

エネルギー	カウント
angle = 2	
491.04	306.00
490.99	321.00
490.94	318.00
490.89	278.00
...	...
483.14	267.00
483.09	249.00
483.04	267.00
482.99	263.00
angle = 30	
491.04	137.00
490.99	120.00
490.94	120.00
490.89	131.00
...	...
483.14	115.00
483.09	104.00
483.04	118.00
482.99	125.00
angle = 60	
491.04	68.00
490.99	69.00
490.94	73.00
490.89	79.00
...	...
483.14	70.00
483.09	85.00
483.04	59.00
482.99	73.00

Fig. 19. CSV data file with 2 columns

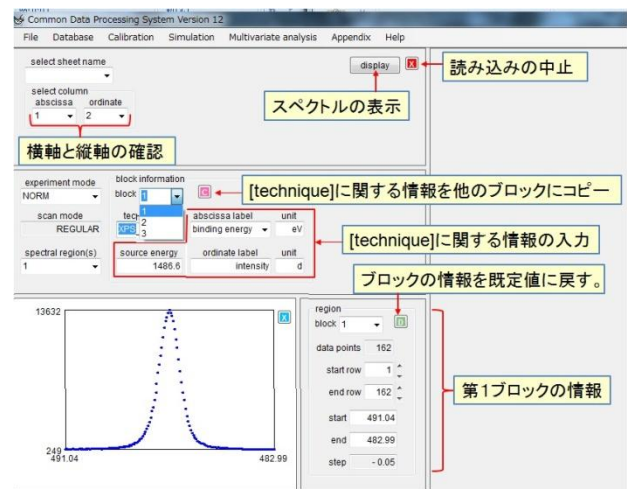


Fig. 20. Conversion of CSV data file

[File] - [Open]メニューでファイルを選択するとき

の拡張子に csv を選択すると、CSV ファイルを読みこみ、Fig.20 に示す ISO 構造への変換画面が現れる。

画面の下部にスペクトルが表示される。[select column]の[abscissa]と[ordinate]に表示される横軸と縦軸の列番号を確認する。データ点数、開始エネルギー、終了エネルギーなどが自動的に表示されるが、不必要な値をデータとして認識することがあるので、チェックする。ブロック毎に選択した[technique]に対応して[source energy], [abscissa label, unit], [ordinate label, unit]に既定値が自動的に入力される。表示内容の修正は可能である。なお、ピンク色の[C]ボタンをクリックすると、[technique]に関する入力情報が他のブロックへコピーされる。

全てのブロックの入力が終了した後、[display]ボタンをクリックすると自動的に ISO フォーマットに変換されたファイルがユーザーのディレクトリーに保存され、スペクトルが表示される。ファイル名は拡張子が csv から npl に変更される。なお、同名のファイルがある場合には上書きするかを聞いてくる。

強度軸として複数のカラムを選択した場合には、[display]ボタンをクリックすると Fig.21 に示すような選択したカラムの一覧表が現れる。カラムのデータをブロックデータとして採用する場合にはチェックボックスにチェックを入れて、再度[display]ボタンをクリックする。

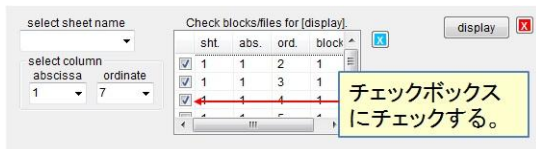


Fig. 21. Selection of columns for display

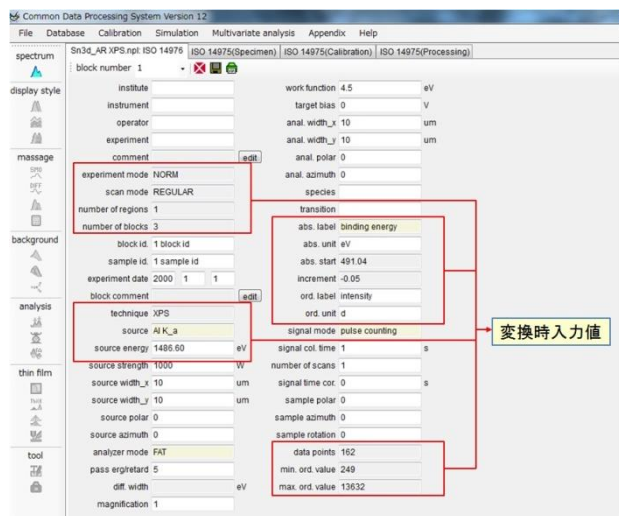


Fig.22. ISO14976 of converted data file

ISO に変換したファイルは、ISO に要求される項目の全てが記入されているわけではないのでスペクトル情報を確認することが望ましい。変換時に入力された項目は Fig.22 の赤枠で示した項目のみで、他は空白か既定値が入力されている。

CSV ファイルの中にはブロック毎に列の組み合わせを作って記録する場合もある。また、最初の列のみがエネルギー値で、次の列からはブロックごとのカウント数というファイルもある。Fig.23 に示す例はブロック数2個のデータ例で、ブロックごとにデータ数、エネルギー値が異なる例である。

第1ブロック		第2ブロック	
エネルギー	カウント	エネルギー	カウント
Energy	Ni	Energy	Fe
1100	613960	1000	730480
1099	611959.9	999	739600
1098	606159.9	998	743320
1097	601120	997	732880
...	...	...	...
...	...	...	...
105	46240	5	14440
104	44440	4	17040
103	42560	3	19200
102	44480	2	21000
101	45080	1	23560
100	43800		
99	40960		
98	42480		
...	...		
...	...		
5	19800		
4	19320		
3	25680		
2	29160		
1	36440		

Fig. 23. Example of CSV data file with 2 blocks

このようなファイルを読み込む場合には、横軸と縦軸の組み合わせを選択する必要がある。

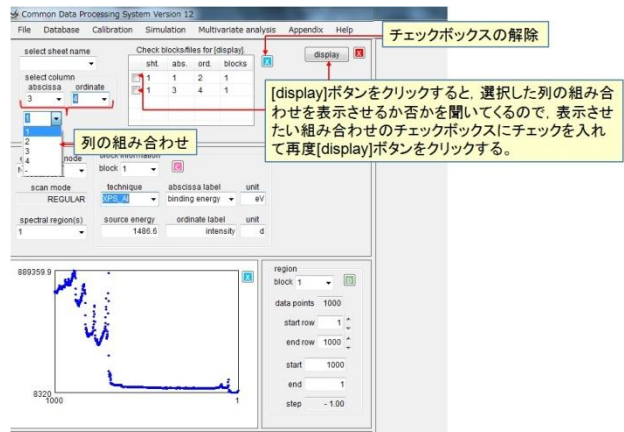


Fig. 24. Conversion of CSV data file with 2 blocks

Fig.23 の場合は、列の組み合わせとして[1] - [2]と[3] - [4] ([abscissa column] - [ordinate column])の組み合わせがある。列の組み合わせ毎に[technique]とそ

れに関連する情報を入力し、データ点数、開始エネルギー、終了エネルギー、ステップ間隔などを確認する (Fig.24) . [display]ボタンをクリックすると選択した列の組み合わせを表示させるか否かを聞いてくるので、正しい (あるいは表示させたい) 組み合わせのチェックボックスにチェックを入れて再度 [display]ボタンをクリックすると、自動的に ISO フォーマットに変換されたファイルがディレクトリーに保存され、スペクトルが表示される。

### 13. Excel ファイルの読み込み

CSV ファイルと異なる点は Excel には sheet があり、sheet 毎に読み込みが行われる (Fig.25) . [display]ボタンをクリックすると、sheet ごとのブロック情報をどのようにまとめるかを決定しなければならない。sheet ごとの別ファイルとするか、一つのファイルに全てをブロックとして登録するかを選択する。

一つのブロックのデータ数が多く、二つのシート、またはブロックに分割されて記入されたデータの場合には、分割されたブロックを一つのブロックに統合するという選択も出現する。

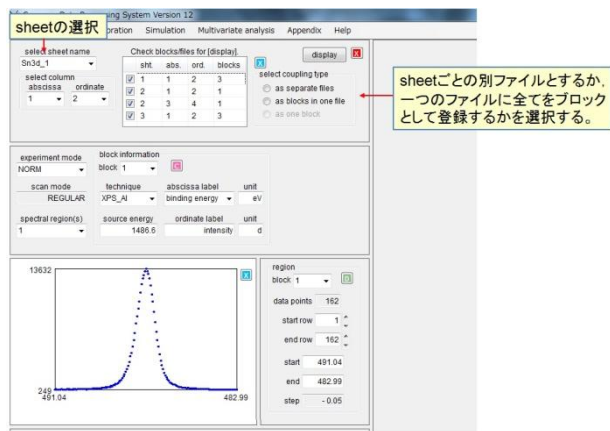


Fig. 25. Excel data file with multiple sheets

### 14. 表示スペクトルの保存

[File] - [Save]を選択すると表示スペクトルを ISO フォーマットで保存できる。拡大したスペクトルやある特定のブロックだけを表示させたスペクトルも表示された形で保存される。

### 15. 複雑な構造を持つファイルの読み込み

CSV ファイルや Excel ファイルは [File] - [Open]メニューで読み込めるが、エネルギー軸とカウント軸の組み合わせ数が複数ある場合には、[File] - [Convert to ISO format]メニューの方が便利である。

また、text ファイルはこのメニューを用いることで ISO フォーマットに変換できる。

Fig.26 は 7 個のブロック (一つのブロックはエネルギー列とカウント列からなる。) から構成されている Excel ファイルの変換例である。

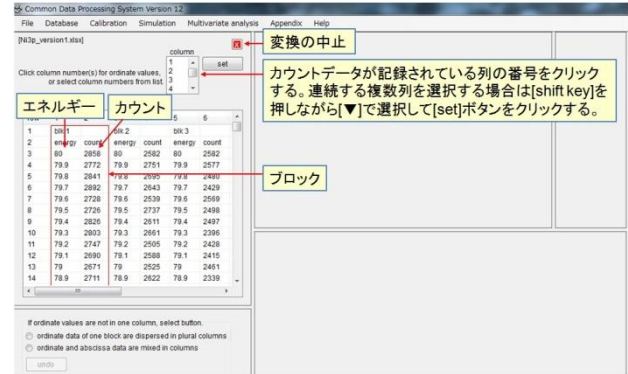


Fig. 26. Excel data file with 7 blocks

カウントデータが記録されている列番号をクリックする。連続する複数列を選択する場合は [shift key] を押しながら [▼] で選択して [set] ボタンをクリックする。 Fig.27 の場合はカウントデータが記録されている列の番号全て (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14) を選択する。

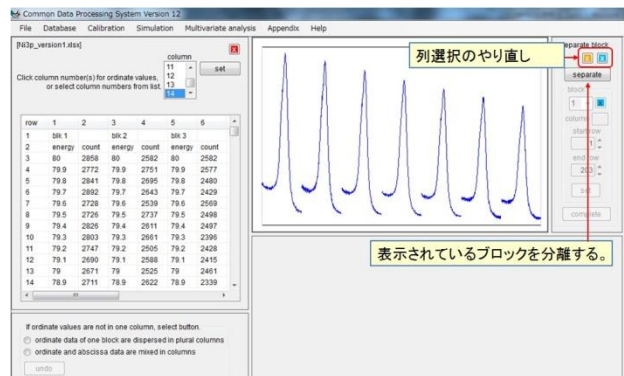


Fig. 27. Display 7 spectra in Excel data file

全てのカウントデータの表示後、[separate]ボタンをクリックすると、ブロック毎のスペクトルが表示される (Fig.28) .

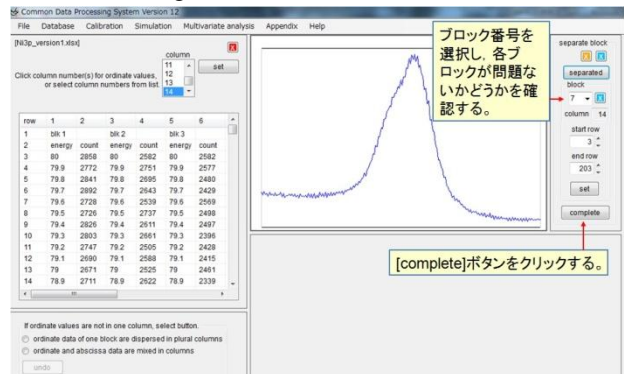


Fig. 28. Display selected block



ブロック番号を選択し、各ブロックが問題ないかどうかを確認し、[complete]ボタンをクリックする。

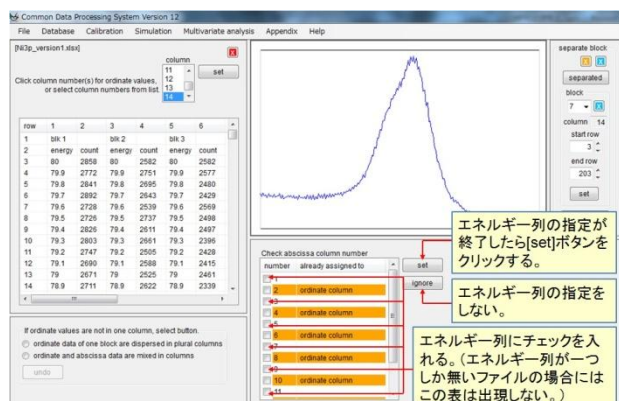


Fig. 29. Selection of abscissa

エネルギー列が一つの場合には Fig.29 は出現せず、直ちに ISO 情報の入力画面 (Fig.30) が現れる。複数個エネルギー列があると推定できるファイルの場合は列の属性を示す表がスペクトル表示画面の下部のパネルに現れる。既にカウント列として指定された列には[ordinate column]の文字が表示されている。全てのエネルギー列にチェックを入れる。エネルギー列の指定が終了したら[set]ボタンをクリックする。エネルギー列を示す列が無い場合には[ignore]ボタンをクリックする。この場合には ISO フォーマットの確認画面での入力が必要となる。

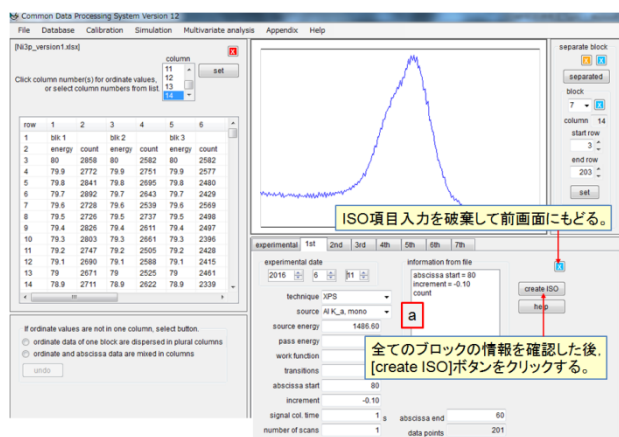



Fig. 30. Input ISO information

[experiment]から始めて、全てのブロックの入力を終了させた後、[create ISO]ボタンをクリックすると自動的に ISO フォーマットに変換されたファイルがユーザーのディレクトリーに保存され、スペクトルが表示される。

ファイルに含まれている文字情報は[information from file]ボックス (Fig.30(a)) の中に示されている。ボックス内のテキストをマウスでクリックし、入力

したいテキストボックスをマウスでクリックすると、テキストボックスに文字情報がコピーされる。

## 16. スペクトルの normalize 表示

ツールバーの[display style]の一番上のアイコンをクリックすると、表示されている全てのスペクトルの最高カウント数を[1.0]、最低カウント数を[0]にして、Fig.31 に示すように表示する。グラフ表示画面の右側の青色の[X]ボタンをクリックすると元の表示に戻る。

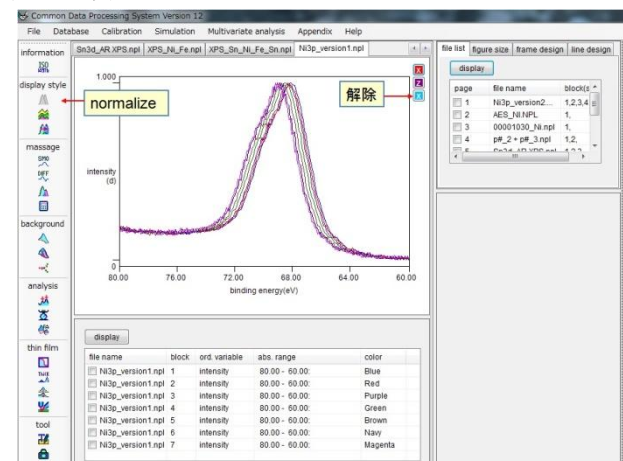



Fig. 31. Normalize ordinate scale of spectra

## 17. スペクトルの積み重ね (stack) 表示

ツールバーの[display style]の二番目のアイコンをクリックすると、Fig.32 に示すように、スペクトルデータの積み重ね表示ができる。

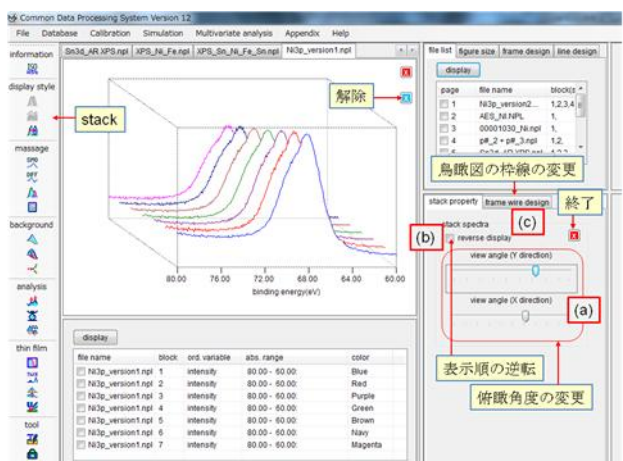


Fig. 32. Stack spectra (bird view)

スペクトル表示画面の右側に表示される制御パネルにあるスライダー ([view angle]) (Fig.32(a)) を動かすことにより、俯瞰角度を変更する事が出来る。[reverse display]チェックボックス (Fig.32(b)) にチェックを入れると、表示の順序 (手前から奥へ) が逆

転する。[frame wire design]タブをクリックすると (Fig.32(c)) , 鳥瞰図の表示方法が変更できる。

### 18. エネルギー値のシフト

SOR 光で励起する場合のように励起光のエネルギーが確定できないとき、あるいはチャージアップによりエネルギー位置がずれるなどしたときには、エネルギー軸のズレを補正することが必要となる。ズレを補正するには、エネルギー値に一定の値を offset 値として付加して補正する方法と、スペクトル中に出現するピーク位置を標準値(参照値)に一致させるように補正する方法がある。


ツールバーの[display style]の三番目のアイコンをクリックすると、[add offset value to abscissa]と[offset peak position]の選択画面が現れる。

Fig.33 に示すように、[add offset value to abscissa]を選択すると、[offset abscissa value]に表示されている値を変更することができ、[offset abscissa value]に入力した値だけ、エネルギー軸をシフトできる。なお、[block number]で[all]を選択すると、入力した[offset abscissa value]の値は全てのブロックに反映され、全てのブロックのスペクトルのエネルギー値を同じ値だけシフトする。Fig.33 の場合は第5ブロックのエネルギー軸を 2eV だけ[+]側にシフトさせた。

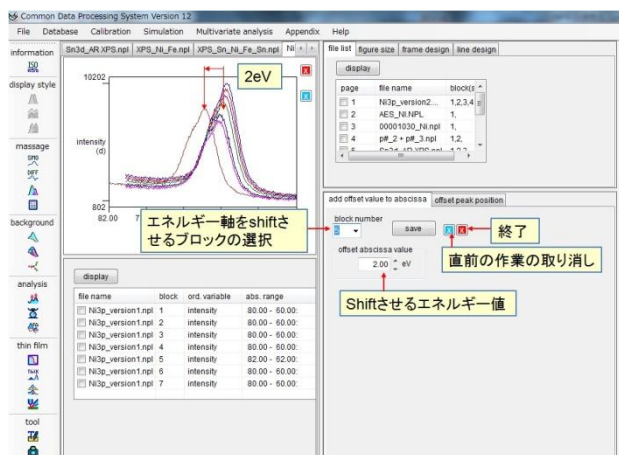


Fig. 33. Add offset value to abscissa

[offset peak position]を選択すると、観測されたピーク位置と参照ピーク位置との差をエネルギー軸のオフセット量として求め、エネルギー軸のズレを補正することが出来る。観測されたピーク位置は、画面下部のスペクトル (Fig.34(a)) のピーク領域をマウスで囲むと自動判定する。Fig.34 の場合は観測されたピーク位置は 68.17eV であり、参照ピーク位置は 68.25eV とした場合を示してある。

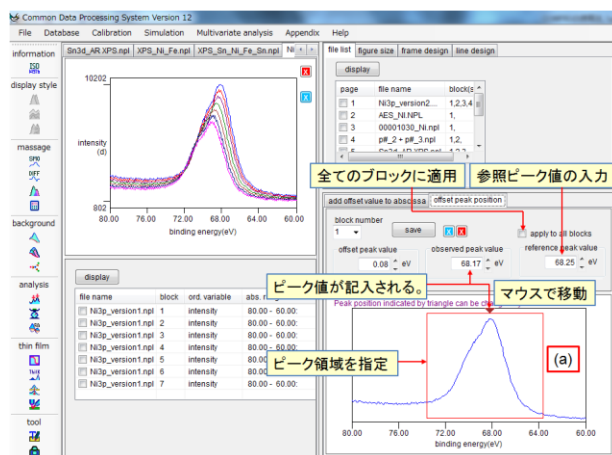


Fig. 34. Offset peak position

[apply to all blocks]ボタンをクリックすると全てのブロックのピーク位置が 68.25eV に揃う (Fig.35) .

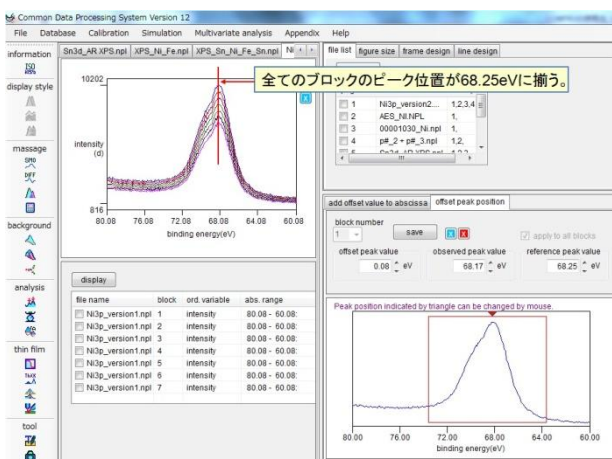


Fig. 35. Adjust peak positions of all blocks

### 19. スペクトルの平滑化

スペクトルデータを処理するとき、測定点をなめらかに結ぶことが必要となることがある。これにはサビツキー (Savitzky) およびゴーレイ (Golay) によって考案された方法が広く利用される。Savitzky-Golay 法は、ノイズを含む曲線を最小二乗法により平滑化することである。Fig.36 に示すように、ある測定点  $i$  を中心としてその前後  $m$  点 (あわせて  $(2m + 1)$  点) を通る二次曲線  $y(j) = aj^2 + bj + c$  を最小二乗法により求める。ここで  $j$  は測定点  $i$  を中心とした測定点で、 $-m, -m+1, \dots, -1, 0$  (測定点  $i$ ) ,  $1, \dots, m-1, m$  という値をとる。

実際の測定点の値を  $x(i)$  とすると、

$$\sum_{j=-m}^m \{x(i+j) - y(j)\}^2$$

が最小になるように  $a, b, c$  の値を決める。これにより求めた  $j = 0$  での値、すなわち  $c$  が平滑点の値

となる。この操作を測定値ごとに1点ずつ繰り返して各測定点の平滑点を求める。

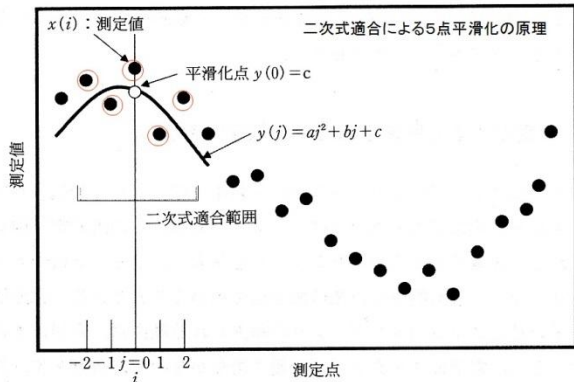


Fig. 36. Basis of Savitzky-Golay

実際には各点での最小二乗計算を行わなくても、Savitzky-Golay 法による(2m+1)点平滑化の重み係数 w(j) は以下の式から求められる。

$$w(j) = \frac{1}{W} \{3m(m+1) - 5j^2\}; j = -m, \dots, -1, 0, 1, \dots, m$$

$$W = \sum_{j=-m}^m w(j) = (4m^2 - 1)(2m + 3)/3$$

重み係数が求めれば、測定点 i の平滑値 y(0)は以下のように求めることができる。

$$y(0) = \frac{1}{W} \sum_{j=-m}^m x(i+j)w(j)$$

この作業を測定点をずらしながら続けていけば、平滑化されたスペクトルが得られる。

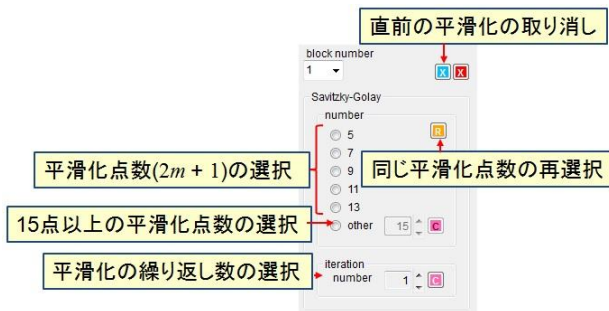



Fig. 37. Smoothing

ツールバーの[massage]の一番上のアイコン  をクリックすると、Fig.37 に示す平滑化点数の選択画面が現れるので、平滑化点数(2m+1)を選択する。平滑化点数が大きいほどスペクトルは滑らかになる。選択した点数に対応した平滑化スペクトルが表示される。15点以上の平滑化点数は[other]のボタンを選択してテキストボックスに点数を表示させ、ピンク色の[C]ボタンをクリックする。なお同じ平滑化点数を再選択したいときには、オレンジ色の[R]ボタンをクリックすると再計算ができる。何度も同じ平滑化

を繰り返したいときには[iteration]のグループボックスで繰り返し回数を指定してピンク色の[C]ボタンをクリックする。

## 20. スペクトルの微分

オージェスペクトルのように、検出したい小さいピークが大きなバックグラウンドの上に乗っているようなスペクトルで、ピークを強調したいときには、スペクトルを微分することが行われる。スペクトルの微分には Savitzky-Golay 法で得られた平滑化曲線 y(j)を微分する事が一般的である。

$$\frac{dy(j)}{dj} = y'(j) = (aj^2 + bj + c)' = 2aj + b$$

これにより求めた j = 0 での値、すなわち b が微分値となる。この場合も平滑化と同様に、各点での最小二乗計算を行わなくても、Savitzky-Golay 法による(2m + 1)点微分の重み係数 w(j)は以下の式から求められる。

$$w(j) = \pm j; j = -m, \dots, -1, 0, 1, \dots, m$$

$$W = \sum_{j=-m}^m (w(j))^2 = m(m+1)(2m+1)/3$$

したがって、測定点 i の微分値 y'(0)は以下のように求めることができる。

$$y'(0) = \frac{1}{W} \sum_{j=-m}^m x(i+j)w(j)$$

この作業を測定点をずらしながら続けていけば、微分されたスペクトルが得られる。

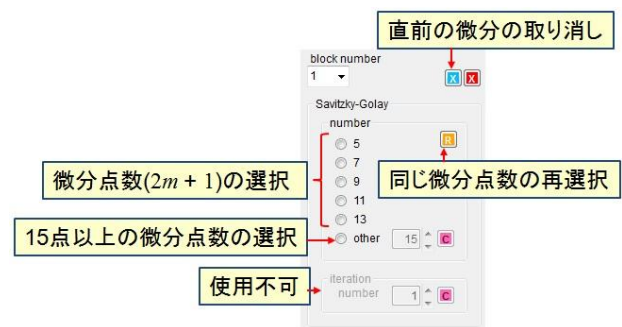



Fig. 38. Differentiation

ツールバーの[massage]の二番目のアイコン  をクリックすると、Fig.38 に示す微分点数の選択画面が現れるので、微分点数(2m+1)を選択する。選択した点数に対応した微分スペクトルが表示される。15点以上の微分点数は[other]のボタンを選択してテキストボックスに点数を表示させ、ピンク色の[C]ボタンをクリックする。この作業を再度繰り返すと2次微分されたスペクトルが得られる。なお同じ微分点数を再選択したいときには、オレンジ色の[R]ボタン

をクリックすると再計算ができる。ただし、平滑化の際には使用できた[iteration]グループボックスは使用できない。

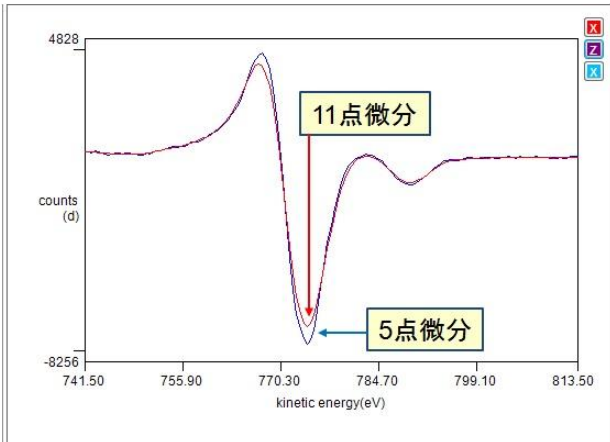


Fig. 39. Change of peak shape with differentiation number

Savitzky-Golay 法に基づく微分はスペクトルの平滑化を伴うので、微分点数が大きいくほどより平滑化されたスペクトルを微分することになる。すなわち、Fig.39 に示すように、微分後のピーク高さは微分点数に依存することに留意する必要がある。

## 21. ピークフィッティング

エネルギー分析器から得られるスペクトルの多くは、特定の成分に固有の孤立ピークの重なりとして観察される。重なったスペクトルから固有スペクトルを分離する方法がピークフィッティング（ピーク分離）である。これには、曲線適合法を基本とした合成的分離法が用いられる。合成的分離法では、各ピーク成分が特定の解析関数で表現できると仮定する。この仮定に基づき、いくつかのピーク関数を生成・合成し、各ピーク関数に含まれるパラメータを調整して観測波形との偏差を最小化する。Gauss（ガウス）関数と Lorentz（ローレンツ）関数、及びそれらを足し合わせた pseudo Voigt（疑似ホイクト）関数が解析関数としてよく使われるが、特に高精度の適合が必要なときには、二つの関数をコンボリューションした Voigt（ホイクト）関数も用いられる。

$$\text{Gauss 関数: } f(x) = h \exp \left\{ -\ln 2 \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2} \right\}$$

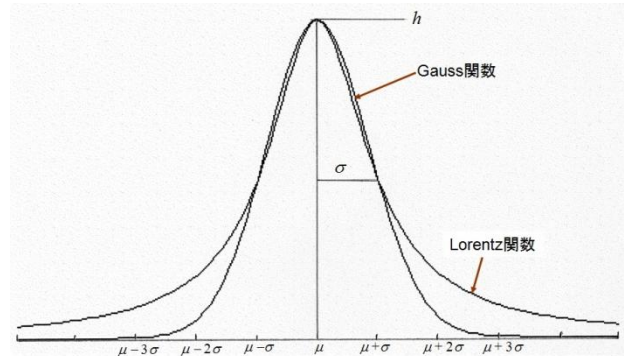
$$\text{Lorentz 関数: } f(x) = \frac{h}{1 + \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}}$$

$$\text{pseudo Voigt 関数: } f(x) = (1-\alpha)f(x)_{\text{Gauss}} + \alpha f(x)_{\text{Lorentz}}$$

$$\text{Voigt 関数: } f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{h \exp \left\{ -\ln 2 \frac{t^2}{\sigma_{\text{Gauss}}^2} \right\}}{1 + \frac{(x-\mu-t)^2}{\sigma_{\text{Lorentz}}^2}} dt$$

$h$ : ピーク高さ,  $\mu$ : 中央値,  $\sigma$ : 半値半幅である。

実際に波形分離を行うときには、まず一定間隔でサンプルした  $m$  点からなる観測スペクトル ( $y(j)$   $j = 1, 2, \dots, m$ ) に対して、各ピークの形、バックグラウンドの形、およびピークの個数 ( $n$ ) を推定する。



同じ半値半幅( $\sigma$ )のGauss関数とLorentz関数。Lorentz関数はGauss関数に比べて、ピーク近傍では鋭いが、裾を引いている。

Fig. 40. Gauss function and Lorentz function

続いて各ピークおよびベースラインに含まれるパラメータを適当に与え、次式のようなモデルスペクトルを作る。

$$c(j, p) = \sum_{i=1}^n f_i(j, p) + b(j)$$

ここで  $p$  は各ピークの形状を決定するパラメータ、 $f_i(j, p)$  はピークごとのスペクトル、 $b(j)$  はバックグラウンドである。このパラメータ  $p$  を調整して、モデルスペクトルと観測スペクトルの残差 2 乗和

$$E(p) = \sum_{j=1}^m W_j \{c(j, p) - y(j)\}^2$$

が最小となるように  $p$  を推定する。スペクトルのデータ点数は  $m$  点である。ここで、 $W_j$  は重み係数で、観測スペクトルに含まれる雑音の影響を抑え、精度の高い適合を行うことを目的としたパラメータであるが、偏差の 2 乗和を最小にするときには  $W_j \equiv 1$  である。計算の手順としては、ピークの形状（Gauss 関数、Lorentz 関数、Voigt 関数など）を選択した後、ピークの個数、その位置、高さ、半値半幅をパラメータの初期値として、上式の値を最小とするような最適解を求める。残差二乗和が最小となる組み合わせを見つけるためには Gauss-Newton 法が用いられることが多いので Gauss-Newton 法の概略を説明する。残差二乗和が最小となる組み合わせを見つけるた

めには、パラメータ  $\vec{p}; (p_1, p_2, \dots, p_i, \dots, p_n)$  ( $n =$  パラメータ数  $\times$  フィッティングピーク数) をわずかな量  $\vec{e}$  だけ移動させたときに、以下の式が成立するようなパラメータの組み合わせを見つけたい。

$$\frac{\partial}{\partial \vec{p}} E(\vec{p} + \vec{e}) = 0$$

$$E(\vec{p}) = \sum_{j=1}^m s_j^2$$

$$s_j = c(j, \vec{p}) - y(j); j = 1, 2, \dots, m$$

( $m$  はデータ点数)

したがって、以下の式を満足する  $\vec{e}$  を見つけることになる。

$$\frac{\partial}{\partial p_i} E(\vec{p} + \vec{e}) \approx 2 \sum_{j=1}^m \left\{ s_j \frac{\partial s_j}{\partial p_i} + e_k \frac{\partial s_j}{\partial p_k} \frac{\partial s_j}{\partial p_i} \right\} = 0$$

初めに適当なパラメータ  $\vec{p}$  を設定して、 $\vec{e}$  を求め、次に  $\vec{p} + \vec{e}$  を新たな初期値として再び同様の計算を繰り返す。収束点の判定は変動幅が 1% 以下になった時とする。

$$\frac{E(\vec{p}_{k-1\_times}) - E(\vec{p}_{k\_times})}{E(\vec{p}_{k\_times})} < 0.01$$

COMPRO ではスペクトルの二階微分値が極小値を取る点をピーク位置、その点におけるスペクトル強度をピーク高さ、ピーク位置近傍のスペクトルの幅をピーク幅とした Gauss 関数を初期値として計算を開始する。

$n$  個のデータ点からなる観測されたスペクトルと合成されたスペクトルの一致の程度は、次式で定義されるカイ二乗検定で判断できる。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\text{観測値} - \text{期待値}}{\text{標準偏差}} \right)^2$$

電子分光の計測値はポアソン分布に従うので、合成されたスペクトルのデータ点の値を期待値と仮定し、上式中の標準偏差は観測値の平方根と仮定すると、カイ二乗が計算できる。観測値と期待値が良く一致すればカイ二乗は  $n$  (データ点数) 程度の値をとる。

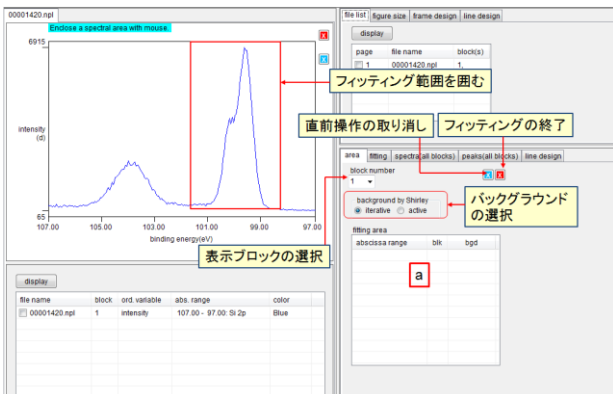



Fig. 41. Selection of peak fitting region

ツールバーの[massage]の三番目のアイコンをクリックすると Fig.41 の画面が表示される。複数ブロックのスペクトルデータの場合にも表示されるブロック数は1個である。表示させるスペクトルのブロックは[block number]のコンボボックスから選択できる。バックグラウンド差し引き法として [iterative Shirley]か[active Shirley]の選択画面が現れる。デフォルトは[iterative Shirley]である。 [fitting area]のリスト (Fig.41(a)) には 実行したフィッティング範囲 ([abscissa range]), ブロック番号 ([blk]), バックグラウンド差し引き法 ([bgd]) が表示される。

マウスでフィッティングする範囲を囲むと、選択したバックグラウンド差し引き法 (図の場合は iterative Shirley 法) でバックグラウンドが差し引かれたスペクトルに対してピークフィッティングが行われ、結果が Fig.42 に示すように表示される。

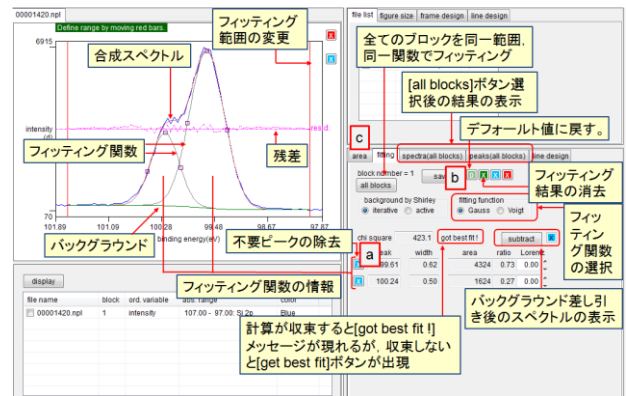


Fig. 42. Result of peak fitting (default)

スペクトルにはフィッティングに使用された Gauss 関数とそれらを足し合わせた合成スペクトル、及び合成スペクトルと測定値の差 (残差: [resid.]) が表示される。関数にはピーク高さや位置、ピーク幅がマウスで変更できるハンドルが付加されている。フィッティングに使用された関数の情報は右側画面に表示される。不要なピークは関数情報に付属した青色の[X]ボタン (Fig.42(a)) をクリックすると削除できる。計算が収束すると [got best fit!] メッセージが現れるが、収束しないと [get best fit] ボタンが出現する。その場合には、ピークの数、位置、高さ、幅を変更して [get best fit] ボタンをクリックする。 [subtract]ボタンをクリックするとバックグラウンドを除去したスペクトルが表示される。

デフォルトのフィッティング関数は Gauss 関数だが、 [fitting function]グループの [Voigt]ボタンを選択すると、 pseudo Voigt 関数でフィッティングする。制御領域画面の上部 (Fig.42(b)) にある薄い緑色の [D]

ボタンをクリックすると最初のフィッティング結果が表示される。隣の緑色の[X]ボタンをクリックするとフィッティング結果が消去され、バックグラウンド差し引き画面が表示される。[area]タブを選択すると (Fig.42(c)), 元のスペクトル領域 (Fig.43) が表示される。別な領域をフィッティングしたい場合にはフィッティング範囲をマウスで囲む。フィッティング範囲はリストボックスに表示される。表示された範囲の一つを選択して[fitting]タブを選択すると、その範囲のフィッティング結果が表示される。

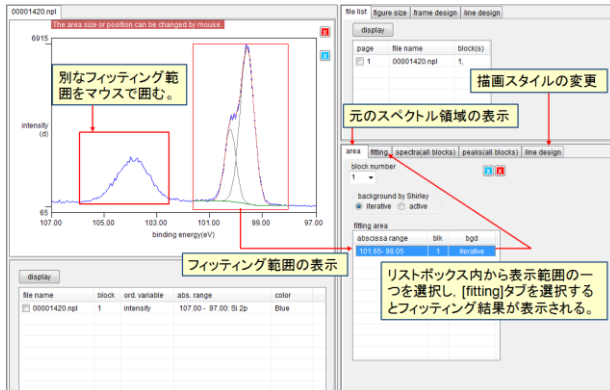


Fig. 43. Peak fitting of another region of spectrum

### フィッティング結果の修正

フィッティング範囲の修正は、Fig.44 に示すようにスペクトルの両端にある赤色の垂直線をマウスでドラッグする。またデフォルトでは Gauss 関数をフィッティング関数として用いていたが、Voigt 関数に変更したいときには[fitting function]グループボックスの[Voigt]を選択すると自動的に pseudo Voigt 関数を計算してフィッティングする。

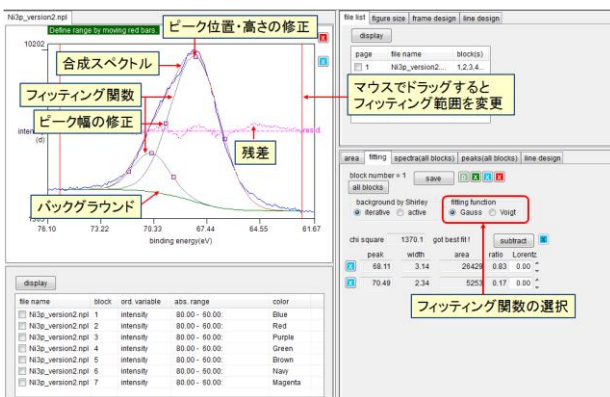


Fig. 44. Modify fitting range and fitting function

デフォルトで得られた結果を修正したいときには、「(1) ピークの位置、高さ、幅を変更する。(2) 新しいピークを付け加える。(3) デフォルトで得られた結果を全て消去して、手で全てのピークを加える。(4) ピークの除去」という方法がある。

(1) ピークの位置、高さ、幅を変更する (Fig.45).

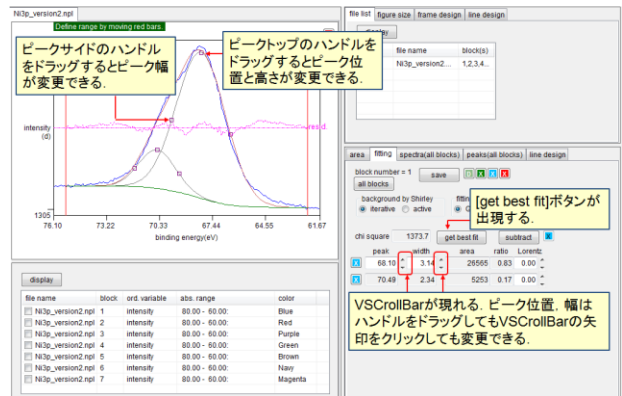


Fig. 45. Modify peak position, height and width

ピークサイドにあるハンドルをドラッグするとピーク幅が変更できる。ピークトップにあるハンドルをドラッグするとピーク位置と高さを変更できる。ハンドルをドラッグすると [get best fit] ボタンと VScrollBar がピーク位置と幅の値を示す text box の横に出現する。ピーク位置、幅はハンドルをドラッグしても VScrollBar の矢印をクリックしても変更できる。変更後、[get best fit] ボタンをクリックする。もし [get best fit] ボタンをクリックする以前に、ピーク位置とピーク幅を同時に変更した場合には、収束判定にはピーク位置を優先する。収束しない場合には、変更したピークが除去されることがある。

(2) 新しいピークを付け加える (Fig.46, Fig.47).

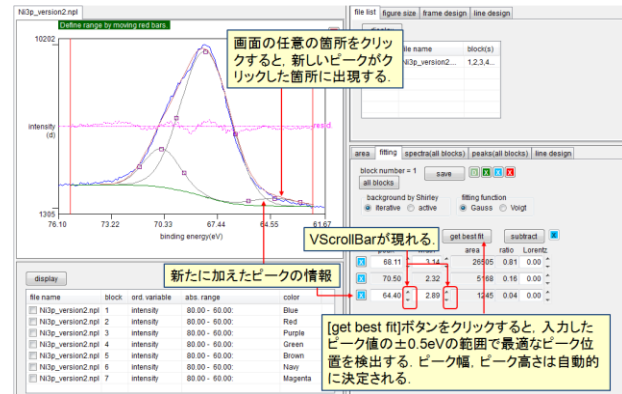


Fig. 46. Add new peak

画面の任意の場所をクリックすると、新しいピークがクリックした箇所に出現する。ピークは指定した関数で設定される。Voigt 関数を選択した場合には Lorentz 関数の割合のデフォルト値は 0.10 である。新たに設定したピークの情報画面右側に新たに追加された text box の列に記入される。[get best fit] ボタンをクリックすると、入力したピーク値の  $\pm 0.5\text{eV}$

の範囲で最適なピーク位置を検出する。ピーク幅、ピーク高さは自動的に決定される。もし、収束しない場合には、新たに付加したピークは削除されることがある。得られた結果のピーク位置、ピーク幅は変更することができる。

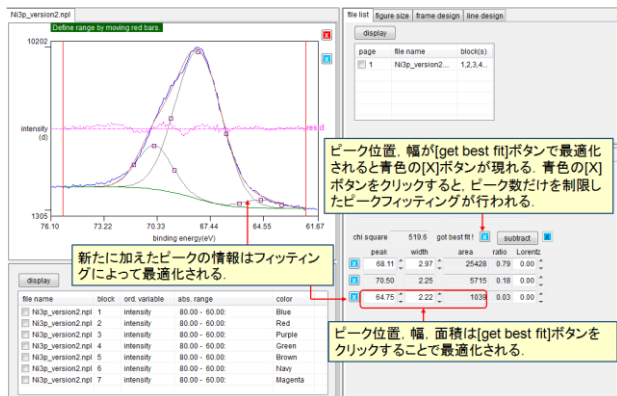


Fig. 47. Fitting with newly added peak

[get best fit]ボタンをクリックすると、ピーク位置、幅、面積が最適化されて、Fig.47 のように表示される。同時に青色の[X]ボタンが[got best fit!]ラベルの隣に現れる。この青色の[X]ボタンをクリックすると、ピーク位置、幅、高さの制限は無くなり、ピーク数だけを制限したピークフィッティングが行われる。

(3)デフォルトで得られた結果を全て消去して、手動で全てのピークを加える。

緑色の[X]ボタン (Fig.42(b)) をクリックすると、全てのピークは画面から消去されてバックグラウンドだけが残る。任意の場所をクリックしてピークを作り、ピーク位置、高さ、幅を変更して[get best fit]ボタンをクリックするという作業を繰り返すことにより、手動でピークフィッティングすることが可能である。

#### (4) ピークの除去

ピークの情報に記述した text box の先頭にある青色の[X]ボタン (Fig.42(a)) をクリックすると、クリックしたピークが除去され、[get best fit]ボタンが現れる。クリックすると、ピークが除去された条件下でフィッティングされる。

### 複数ブロックの同時フィッティング

複数ブロックを含むスペクトルの場合には、フィッティング条件を設定したいブロックを[area]タブ中の[block number]コンボボックスで選択して表示させる。

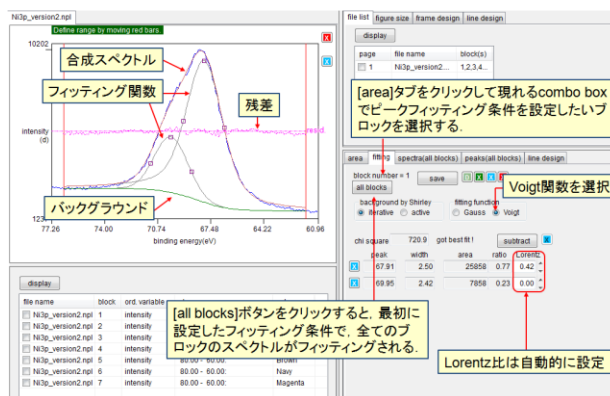


Fig. 48. Simultaneous fitting of multi blocks

Fig.48 の場合は、ブロック数 7 個のスペクトルの第 1 ブロックを pseudo Voigt 関数を用いてフィッティングした結果を示す。pseudo Voigt 関数の Lorentz 関数の割合は自動的に最適値が計算される。その後[all blocks]ボタンをクリックすると、他のブロックも同一範囲、同一関数でフィッティングされ、最後のブロックのフィッティング結果と[spectra(all blocks)]タブが Fig.49 に示すように表示される。

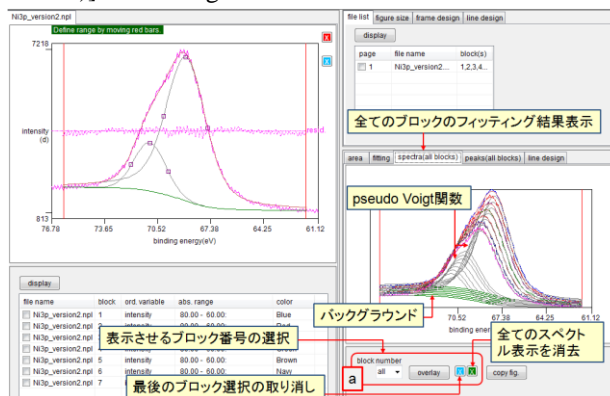


Fig. 49. Results of simultaneous fitting of multi blocks

[spectra(all blocks)]タブでは、全てのブロックのフィッティング結果が表示されるが、画面下部の[block number]コンボボックス (Fig.49(a)) で表示させたいブロックが選択できる。[overlay]ボタンをクリックすると複数ブロックを表示させることが出来る。青色の[X]ボタンをクリックすると直前の選択が取り消される。緑色の[X]ボタンをクリックすると全ての表示スペクトルを画面から消去できる。

[peaks(all blocks)]タブを選択するとフィッティング関数のピークの情報 Fig.50 のように表示される。ピーク情報として、ピークエネルギー、ピーク幅、面積比、面積の項目が選択表示できる。

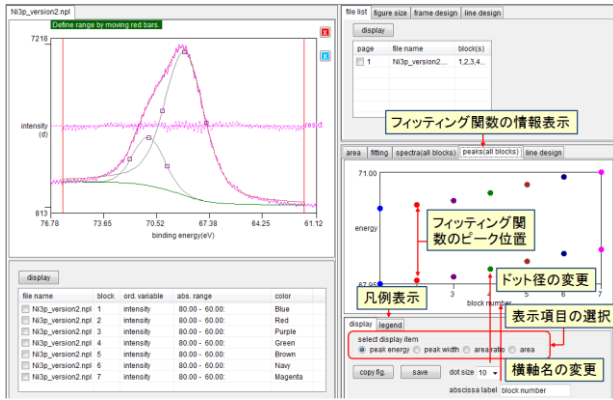


Fig. 50. Information of peaks

[area]タブを選択すると、Fig.51に示すように、最後にフィッティングされたブロックのフィッティング結果が元のスペクトル領域に表示される。同時にリストボックスにフィッティングされたエネルギー範囲と全てのブロック番号が表示される。

リストボックスの中の項目を選択（クリック）すると、自動的に[fitting]タブが開かれ、そのブロックのフィッティング結果が表示される。

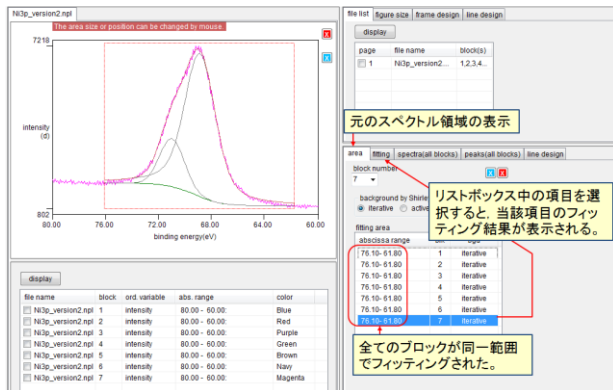


Fig. 51. List of fitting area of multi blocks

### Active Shirley 法によるフィッティング

バックグラウンド差し引き法として、[background by Shirley] グループボックスの中で[active]ボタンを選択すると active Shirley 法によりバックグラウンドが差し引かれる。詳しくは 24 章で述べるが、active Shirley 法によるバックグラウンド差し引き法は、推定で求めた pseudo Voigt 関数で記述される複数のピークとそれらから Shirley 法に基づいて再計算したバックグラウンドの和を求め、生データとの間の差が小さくなるように pseudo Voigt 関数における各パラメータを自動的に決定し、バックグラウンドを最適化する。

すなわち、バックグラウンドを決定する手順の中にフィッティングが含まれているので、使用された pseudo Voigt 関数を表示することがフィッティング

となる。[active Shirley]ボタンを選択すると[Lorentz ratio]グループボックスと[detection Level]グループボックスが現れる。pseudo Voigt 関数の Lorentz 関数の割合の設定法は「固定[fixed to]」と「変動[variable between]」の 2 種類がある。ピーク検出の感度 ([detection level]) は変更できる。これらの数値を変更することによりピークフィッティングで求められるピーク位置や高さなどを変更することが出来る。これらの数値の範囲や意味は 24 章で述べる。

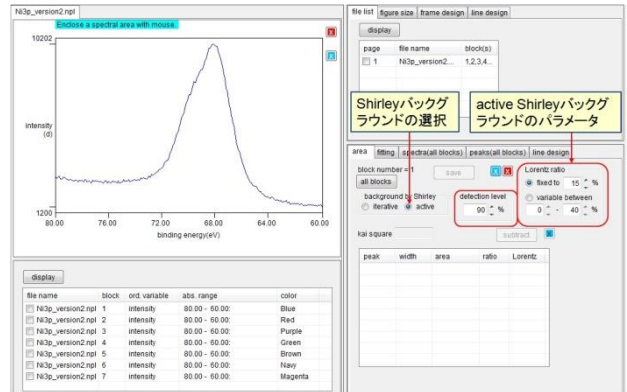


Fig. 52. Fitting parameters by active Shirley

フィッティングしたい範囲をマウスで囲むと自動的に active Shirley 法でバックグラウンドが差し引かれ、用いられた pseudo Voigt 関数のピーク位置、幅、面積が表示される。

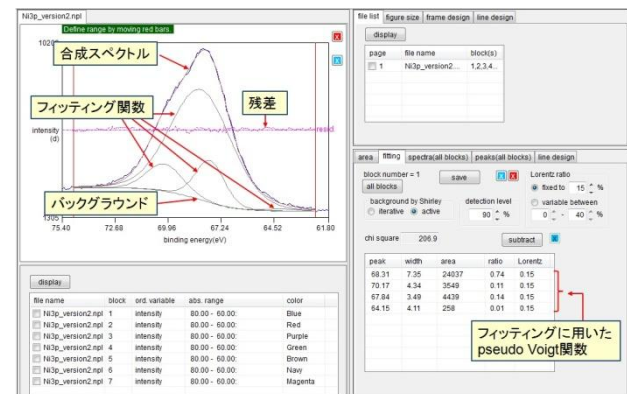


Fig. 53. Result of fitting by active Shirley

## 22. スペクトル同士の加算, 減算, 除算

ツールの [massage] の四番目のアイコン をクリックする。画面にエネルギー軸に共通部分がある複数のスペクトルが表示されていることが必要である。3 個以上のブロックがあるスペクトル、または 3 個以上のスペクトルが表示されている場合には第 1 ブロックと第 2 ブロックのスペクトル、または第 1 スペクトルと第 2 スペクトルが表示される。



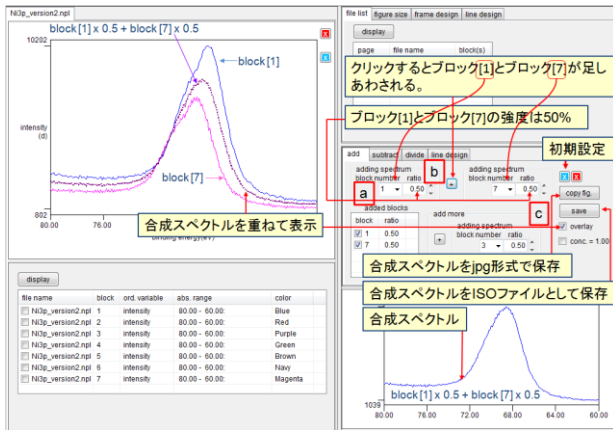


Fig. 54. Add spectra

[add]タブを選択して、加算に用いるブロック番号を選択する (Fig.54(a)). なお、デフォルトは第1ブロックと第2ブロックである。選択したブロックのスペクトルが画面に表示される。それぞれのブロックの加算割合を[ratio]ボックスの表示を変えて決定する (Fig.54(b)). なお、デフォルトは0.5である。[+]ボタンをクリックすると、加算が行われ、加算結果が左側の画面に表示されると同時に演算部分の下部にも表示される。[overlay]のチェックボックス (Fig.54(c)) のチェックを外すと、合成スペクトルは左側の画面には表示されない。[copy fig.]ボタンをクリックすると合成スペクトルを jpg 形式で保存できる。[save]ボタンをクリックすると合成スペクトルを ISO ファイルとして保存できる。青色の[X]ボタンをクリックすると最初の設定に戻る。

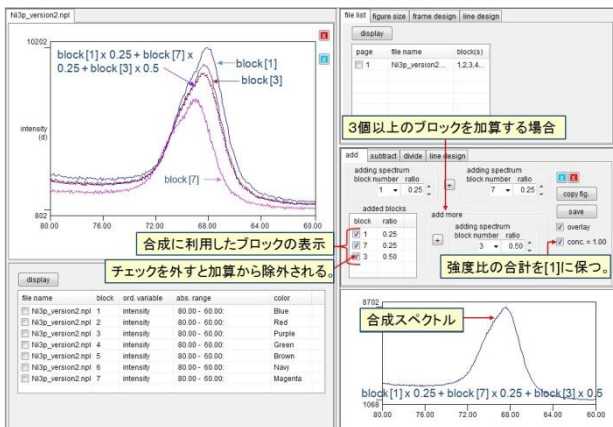


Fig. 55. Add more than 3 spectra

3 個以上のスペクトルを加算する場合は [add more]グループボックス内にある [block number]コンボボックスで加えたいブロック番号を選択し、[ratio]ボックスで強度比を指定する。なお、全てのブロックの強度比の合計を[1]に保ちたい場合には[conc. = 1]チェックボックスにチェックを入れる。合成に利

用したブロックは[added blocks]リストに表示される。ブロックの項目のチェックを外すと加算から除外される。

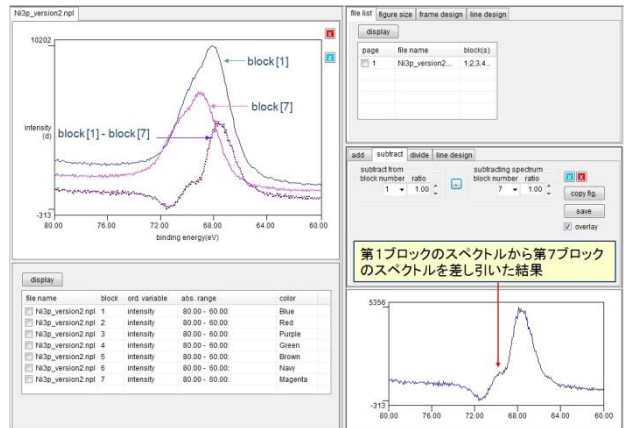


Fig. 56. Subtract spectra

[subtract]タブを選択すると、[subtract from]グループボックスに表示されたブロックのスペクトルから [subtracting spectrum]グループボックスに表示されたブロックのスペクトルを差し引く演算処理画面が Fig.56 のように表示される。それぞれのブロック番号を選択し、スペクトル強度を[ratio]ボックスの表示を変えて設定する。デフォルトは1.0である。選択したブロックのスペクトルが画面に表示される。[-]ボタンをクリックすると減算結果が左側の画面に表示されると同時に演算部分の下部にも表示される。

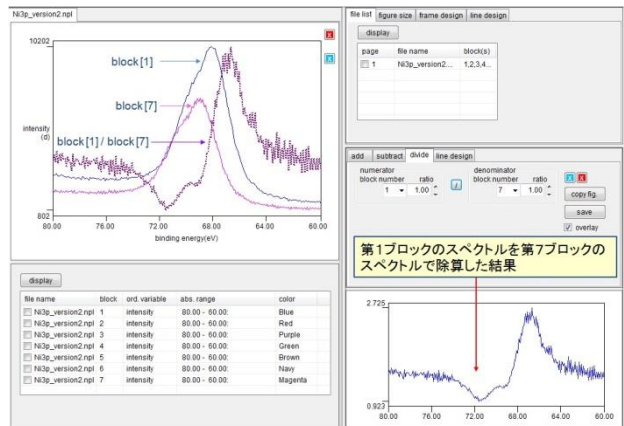


Fig. 57. Divide spectra

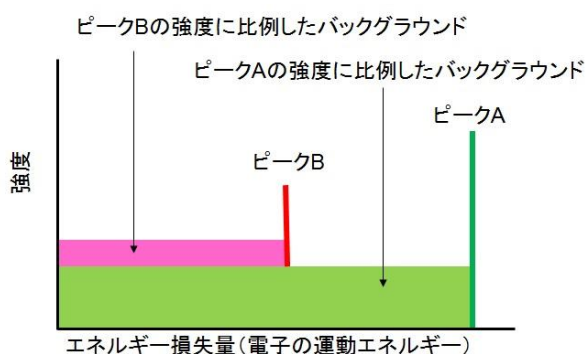
[divide]タブを選択すると、[numerator]グループボックスに表示されたブロックのスペクトルを [denominator]グループボックスに表示されたブロックのスペクトルで除算する演算処理画面が Fig.57 のように表示される。

それぞれのブロック番号を選択し、スペクトル強度を[ratio]ボックスの表示を変えて設定する。デフォルトは1.0である。選択したブロックのスペ

クトルが画面に表示される。[I]ボタンをクリックすると除算結果が左側の画面に表示されると同時に演算部分の下部にも表示される。

### 23. Iterative Shirley 法によるバックグラウンド差し引き

Shirley 法はバックグラウンドを構成する非弾性散乱電子の数はピーク強度には比例するが、エネルギー損失量に対する依存性は無いという仮定に基づいている (Fig.58)。



シャーリー法の基準となるバックグラウンドの発生原理。ピークの強度に比例したバックグラウンドが、パルス状に発生したピークの低エネルギー(運動エネルギーとして)側に生成する。

Fig. 58. Basis of Shirley background subtraction

この方法を実際のスペクトルに応用するには、バックグラウンドを差し引く範囲の低運動エネルギー側の強度と高運動エネルギー側の強度との差を、ピーク面積に応じて差し引けば良い。ピーク面積が引かれるバックグラウンドの大きさに依存するので、バックグラウンドを求めてはピーク面積比例のバックグラウンドを引き直すという繰り返し計算を行って、バックグラウンド差し引き後のピーク面積が変化しなくなったところで計算を終了する。

データが等間隔  $h$  で並んでいるスペクトルを仮定して、バックグラウンドの差し引きエネルギー範囲を  $E_{start}$  (測定点 1) から  $E_{end}$  (測定点  $k$ ) までとする。シャーリー法では、あるエネルギー (測定点:  $x$ ) でのバックグラウンド  $B(x)$  は、「測定点:  $x$ 」より大きいエネルギーを持つピーク面積に比例するとしているから、次式で表される。

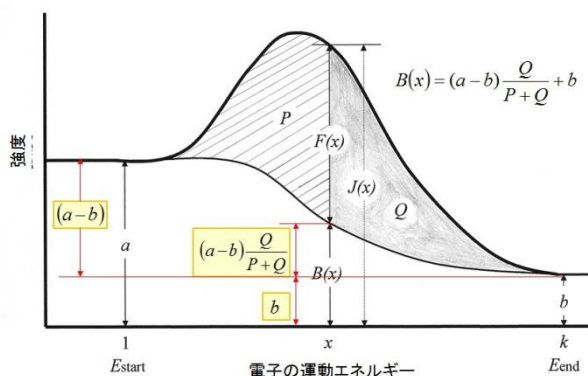
$$B(x) = (a-b) \frac{Q}{P+Q} + b$$

ここで、 $P+Q$  はバックグラウンドを除去した全ピーク面積、 $Q$  はある点  $x$  から測定点  $k$  までのバックグラウンドを除去した面積、 $a$  は測定点 1 における強度、 $b$  は測定点  $k$  における強度である。具体的

な計算手順としては、第 1 回目は  $B(x) = b$  (定数) として  $P+Q$  と  $Q$  を求める。各点のスペクトル強度を  $J(i)$  として、測定点  $x$  から測定点  $k$  までのピーク面積  $Q$  と、測定点 1 から測定点  $k$  までのピーク面積 ( $P+Q$ ) を求める。この二つの値を使って、第 1 回目の  $B(x)$  を求め、仮の  $F(x)$  を次式により求める。

$$F(x) = J(x) - B(x)$$

第 2 回目は、求めた  $F(x)$  を  $(J(x) - b)$  の代わりに用いて、 $B(x)$  を求め直し、再度  $P+Q$  と  $Q$  を求める。この操作を  $P+Q$  の値が変化しなくなるまで繰り返す。各記号の意味は Fig.59 を参照。



Shirley法によるバックグラウンド差し引き法の式に現れる各項の意味

Fig. 59. Notation of Shirley background subtraction

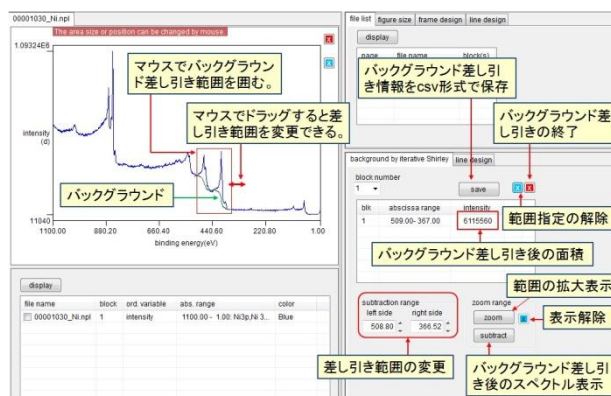



Fig. 60. Background subtraction by iterative Shirley

ツールバーの[background]の一番上のアイコンをクリックする。マウスでバックグラウンドを差し引く範囲を囲むと、iterative Shirley 法でバックグラウンドが差し引かれ、計算結果がリストボックスに表示される (Fig.60)。ただし、計算結果が収束しない場合には、バックグラウンド線は薄い緑色 (通常は緑色) で描かれ、[N]の文字がリストボックスに表示され、リストボックスの下部に[N: not converged]と表示される。収束しない場合、バックグラウンド差し引き後の面積は[0]と表示されることがある。

バックグラウンド差し引き範囲は指定した範囲を示す枠をマウスでドラッグすると変更できる。また、結果を表示するリストボックスの下にある [subtraction range] グループボックス内の [left side] と [right side] の値を変更することにより、差し引き範囲を変更できる。 [save] ボタンをクリックすると、バックグラウンド差し引き結果が csv 形式で保存される。青色の [X] ボタンをクリックすると、直前の範囲指定が解除される。赤色の [X] ボタンをクリックするとバックグラウンド差し引き処理が終了する。

[zoom range] グループボックス内の [zoom] ボタンをクリックするとバックグラウンド差し引き範囲のスペクトルが拡大表示される (Fig.61)。 [subtract] ボタンをクリックするとバックグラウンド差し引き後のスペクトルが表示される。 [zoom range] グループボックス横の青色の [X] ボタンをクリックすると表示は解除され、元の画面に戻る。

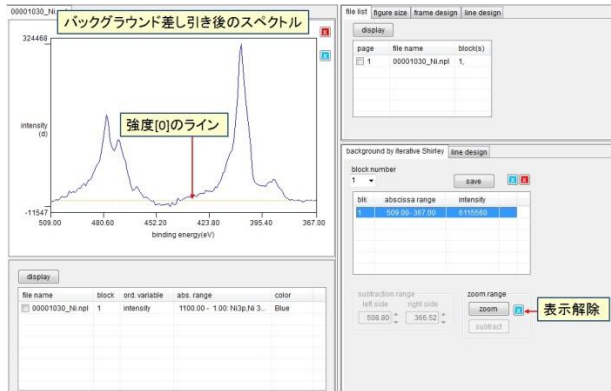


Fig. 61. Display background subtracted spectrum

複数ブロックを有するスペクトルは [all] を選択すると、同じ差し引き範囲で同時にバックグラウンドを差し引くことが出来る (Fig.62)。

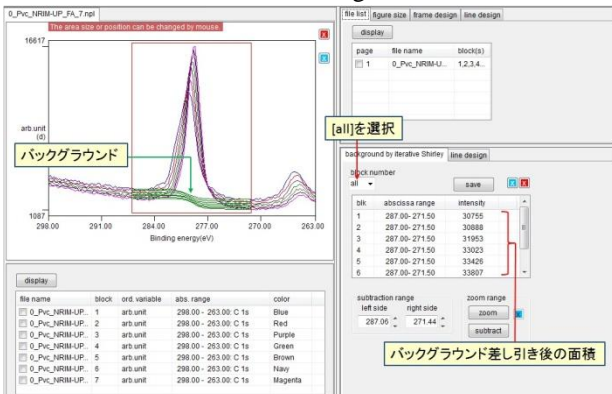


Fig. 62. Background subtraction of multi blocks spectra

[line design] タブを選択するとスペクトル画面の表示画面の線の色や形状 (ドットかライン) 等のスタイルを変更できる (Fig.63)。バックグラウンド差し

引き範囲の指定方法を四角 (enclosure) にするか2本の直線 (range bar) にするかが選択できる。直線を選択した場合には、直線をマウスでドラッグすると領域の範囲の変更ができる。

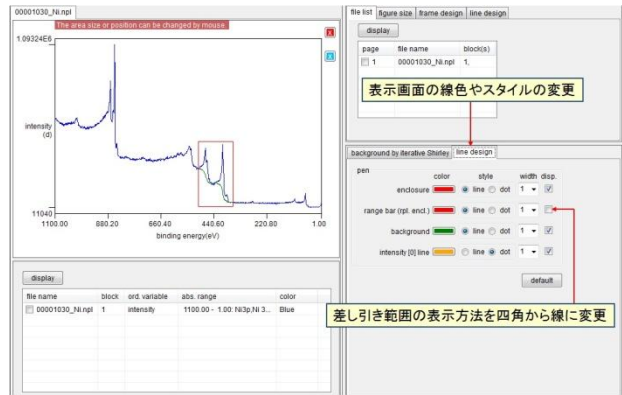
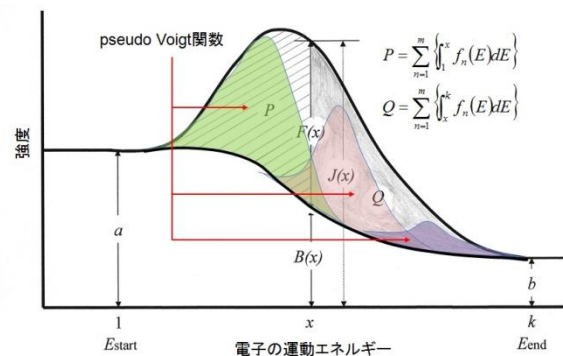


Fig. 63. Customize display style

## 24. Active Shirley 法によるバックグラウンド差し引き

active Shirley 法によるバックグラウンド差し引きは以下の手順によって行われる (Fig.64)。



ピークの面積強度  $P$ ,  $Q$  は、ピークフィッティングした各 pseudo Voigt 関数の面積の和とする。

Fig. 64. Basis of active Shirley background subtraction

(1) 読み込んだスペクトルの端点強度を  $a$ ,  $b$  として non-iterative Shirley 法による初期バックグラウンドの推定を行う。

(2) 生データから初期バックグラウンドを除去した後のスペクトルから pseudo Voigt 関数で記述される複数のピークを抽出する。

(3) Shirley 法の計算で用いるピーク的面積強度  $P$ ,  $Q$  は、ピークフィッティングした各 pseudo Voigt 関数の面積の和とする。各 pseudo Voigt 関数とバックグラウンド  $B(x)$  の和が元のスペクトルに近づくように、バックグラウンドのパラメータ ( $a$ ,  $b$ ) を調整し  $B(x)$  を求める。その  $B(x)$  を使ってバックグラウンドを除去したスペクトルを求め、これに適合した pseudo Voigt 関数のパラメータを再計算する。この繰

り返し計算によって, pseudo Voigt 関数の形とバックグラウンドの形が, 互いに影響し合いながら最適化される。

(4) 差分スペクトルが小さくなるように, 線形結合された複数の pseudo Voigt 関数における各パラメータを最適化するためには, Marquardt 法を用いる。

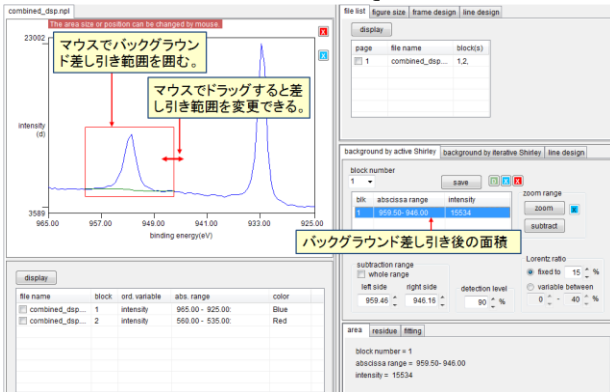


Fig. 65. Set subtraction range

ツールバーの[background]の二番目のアイコンをクリックする。マウスでバックグラウンドを差し引く範囲を囲むと, active Shirley 法でバックグラウンドが差し引かれ, バックグラウンド差し引き後の面積がリストボックスに表示される (Fig.65)。active Shirley ではピークフィッティングを行いながらバックグラウンドを設定していくが, フィッティングに用いる関数形は pseudo Voigt 関数を用いる。

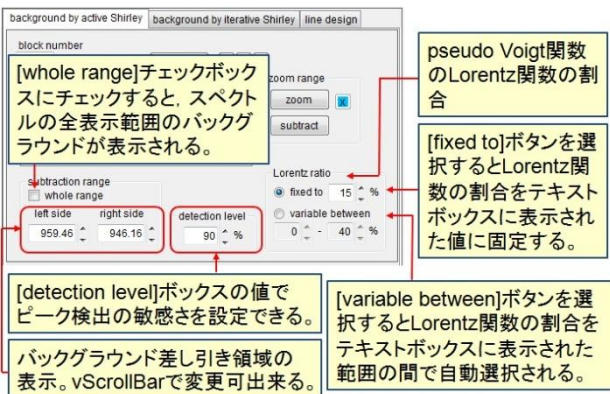


Fig. 66. Parameters of active Shirley

Fig.66 に示すように, 制御パネルの[Lorentz ratio] ボックスの中で, pseudo Voigt 関数の Lorentz 関数の割合やピーク検出レベルの設定が出来る。

Lorentz 関数の割合の設定法は「固定[fixed to]」と「変動[variable between]」の2種類がある。「固定[fixed to]」の場合のデフォルト値は15%であるが, ユーザーが変更できる。「変動[variable between]」の場合は上限と下限が設定できる。デフォルト値は

0%~40%である。

[detection level]ボックスの値でピーク検出の敏感さを設定できる。デフォルトは90%にしてある。これは, 元のスペクトルの最大値の10%以上の強度を持つピークをピークとして抽出するという意味である。

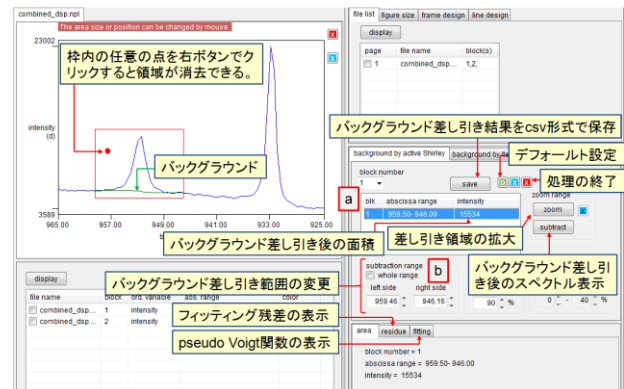


Fig. 67. Results of active Shirley background subtraction

結果表示パネル (Fig.67(a)) にはブロック番号 ([blk]), バックグラウンド差し引き領域 ([abscissa range]), バックグラウンド差し引き後の面積 ([intensity]) が表示される。ここで (Fig.67(b)), [left side]と[right side]の値を変更するとバックグラウンド差し引き領域を変更する事が出来る。また, [whole range]チェックボックスをチェックすると全表示範囲にわたってバックグラウンドが差し引ける。[zoom]ボタンをクリックするとバックグラウンド差し引き領域が拡大されて表示される。[subtract]ボタンをクリックするとバックグラウンドが差し引かれたスペクトルが表示される。

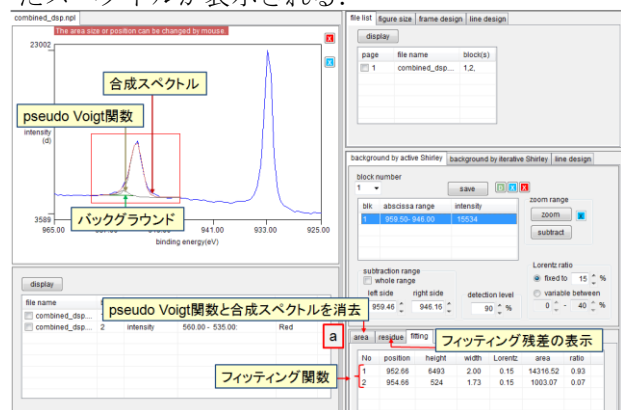


Fig. 68. Fitting by active Shirley background subtraction

[residue]または[fitting]のタブ (Fig.68(a))をクリックするとフィッティングに用いた pseudo Voigt 関数とその合成スペクトルが重ね書きされる。[area]タブをクリックすると, 重ね書きされた関数は消去され, バックグラウンドのみが表示される。

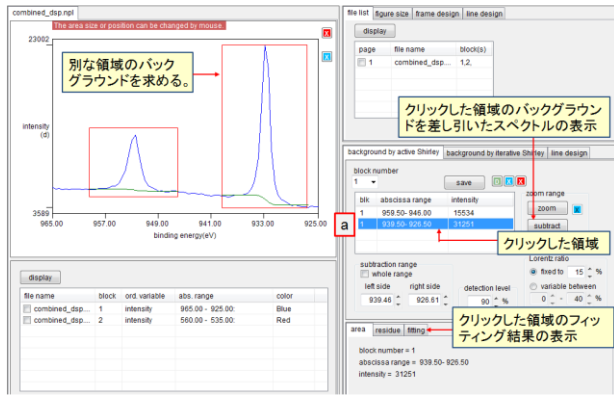


Fig. 69. Background subtraction of another range

別な領域のバックグラウンドを求めたいときには、新たにマウスでバックグラウンド差し引き領域を囲む。新たに囲んだ領域の情報は(背景が青色に)強調されて表中 (Fig.69(a)) に記入される。表中の指定行をクリックするとクリックした領域のフィッティング結果が表示される。また、[subtract]ボタンをクリックするとバックグラウンドを差し引いたスペクトルが表示される。

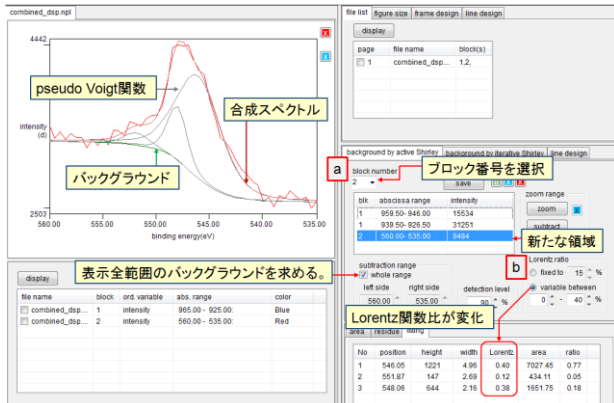


Fig. 70. Background subtraction of multi blocks

複数ブロックのファイルの場合、[block number]コンボボックス (Fig.70(a)) からブロック番号を選択すると、別なブロックのスペクトルが表示され、バックグラウンドが求められる。Fig.70では Lorentz 関数比を 0~40%の範囲で可変として (Fig.70(b)), 表示された全範囲のバックグラウンドを求めた結果を表示する。

[background by iterative Shirley]タブをクリックすると active Shirley 法と iterative Shirley 法の双方で求めたバックグラウンドが同時表示され、Iterative Shirleyによるバックグラウンド差し引き後の面積値が表示される。

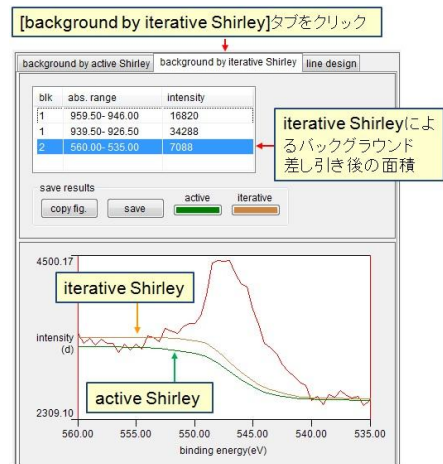


Fig. 71. Comparison of active Shirley with iterative Shirley

## 25. Sickafus 法によるバックグラウンド差し引き

Sickafus が提案したバックグラウンド差し引き法は direct モードで取得された AES スペクトルに適用される。入射電子により励起された二次電子のバックグラウンドの生成に関する Sickafus の考え方を Fig.72 に示す。

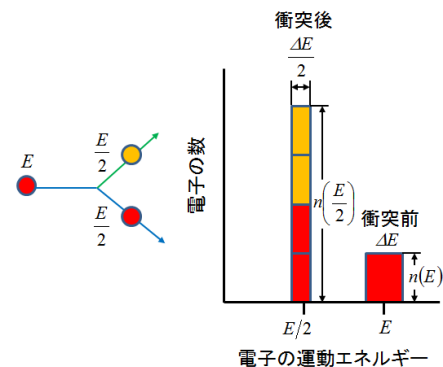


Fig. 72. Basis of Sickafus background subtraction

静止している電子にエネルギー  $E$  の電子  $n(E)$ 個が衝突し、エネルギーが  $1/2$  ずつ振り分けられて新たにもう一つの電子が動き出すとする。したがって、衝突後に動いている  $E/2$  のエネルギーを持つ電子の数  $(n(E/2) \cdot \Delta E/2)$  は、衝突前の電子の数  $(n(E) \cdot \Delta E)$  の2倍になる。これが様々なエネルギーについてカスケード的に繰り返されるために、次式が成立する。

$$2n(E)dE = n\left(\frac{E}{2}\right) \cdot \frac{dE}{2}$$

$$n(E) = kE^{-m} \text{ とすると}$$

$$2kE^{-m} \cdot dE = k\left(\frac{E}{2}\right)^{-m} \cdot \frac{dE}{2} = kE^{-m} \cdot 2^m \cdot \frac{dE}{2}$$


上式から、 $4=2^m$ であるから  $m=2$  となり、電子のエネルギー分布は

$$n(E) = kE^{-2}$$

とかける。これが入射電子の励起による二次電子の生成量を表している。上式の対数をとると

$$\log(n(E)) = -2 \log E + \log k$$

すなわち、Sickafus のバックグラウンドは  $n(E) = kE^{-m}$  と表せるので、スペクトルの両対数をとって直線を引けば、それが入射一次電子の励起によるバックグラウンドとなる。

ツールバーの[background]の三番目のアイコンをクリックする。強度軸とエネルギー軸が対数に変換されたスペクトルが表示され、デフォルトの位置に Sickafus の式で表すバックグラウンドの線が表示される。Fig.73 の場合には、傾きは図中に[gradient = -1.33]と表示されている (Fig.73(a))。傾きから  $m = 1.33$  であるから一つの電子が静止した電子に衝突したとき、動き出す電子の数は  $m - 1 = 0.33$  個ということになる。すなわち3個の電子が衝突したときに、新たに1個の電子が動くことと推定できる。バックグラウンドの位置、傾きはバックグラウンドに付属しているハンドルをマウスでドラッグすると変更できる。なお、バックグラウンドの差し引き領域は [subtraction range] グループボックス内 (Fig.73(b)) の [left side] と [right side] の値によっても設定できる。

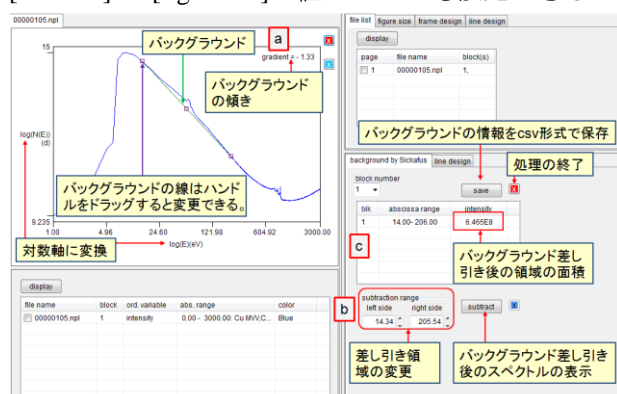


Fig. 73. Background subtraction by Sickafus

バックグラウンド差し引き後の面積は表中 (Fig.73(c)) に表示される。バックグラウンド差し引き後のスペクトルは[subtract]ボタンをクリックすると Fig.74 のように表示される。強度軸、エネルギー軸はもとの単位に戻って表示される。青色の[X]ボタン (Fig.74(a)) をクリックすると、強度軸、エネルギー軸は対数軸に変換され、バックグラウンド差し引き画面に戻る。

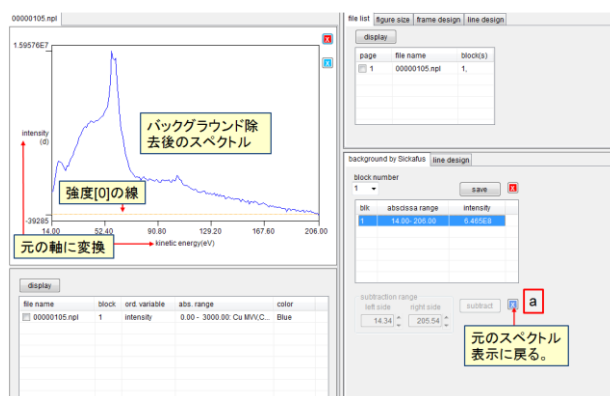


Fig. 74. Background subtracted spectrum

## 著者のコメント

(編集部注：本記事は、第 48 回表面分析研究会 (2017 年 2 月 17 日, 大阪) と第 49 回表面分析研究会 (2017 年 6 月 27 日, 沼津) でおこなわれた著者による講演「COMPRO12 の使用法 (1)」 「COMPRO12 の使用法 (2)」の予稿をまとめて題を「COMPRO12 の使用法 (1)」とした解説記事です。投稿にあたり、著者より、研究会当日の質疑に基づいたコメントをいただいておりますので、読者の参考のために掲載します)

(1) 「Savitzky-Golay を用いた 3 点平滑化は意味が無いから除いたらどうか」というご指摘がありました。確かに 3 点平滑化は意味がありませんが、3 点微分はもちろん可能です。しかし、COMPRO では平滑化と微分は同じ GUI を用いていますし、また、ユーザーが 3 点微分を使う可能性はほとんどないでしょうから、12 ページの平滑化と微分の図は双方とも「3 点を選択できない」図に変更しました。併せてソフトも修正します。

(2) 14 ページのカイ二乗検定の記述に関して「カイ二乗検定の標準偏差に観測値の平方根ではなく、期待値の平方根を使うべきでは無いか」というご指摘がありました。この指摘に対しては、「誤差論の教科書には、標準偏差には観測値の誤差を使う。」となっていると申し上げたのですが、会場ではご納得いただけなかったようでした。Taylor 教授の誤差論の教科書 (John R. Taylor (林茂雄, 馬場涼訳), “計測における誤差解析入門”, p. 271, 東京化学同人) には「2 変数  $x$  と  $y$  の測定を  $N$  回行い、 $N$  個のデータ  $(x_i, y_i)$  を測定したとする。これらのデータは  $y=f(x)$  と表せるとし、このとき  $x_i$  の誤差は無視できるほど小さく、 $y_i$  の誤差はあらかじめ  $\sigma_i$  と分かっているものとする。 $y_i$  の期待値は  $y_i=f(x_i)$  であるから  $y$  と  $f(x)$  の一致度の検定は  $\sum((y_i - f(x_i))/\sigma_i)^2$  で計算することで求められる。」とあります。電子分光の場合、この記述に従えば  $x_i$  はエネルギー値、 $y_i$  は測定カウント数ですから、カイ二乗検定の標準偏差には観測値 (測定値) の平方根を使うことになります。Taylor 教授は誤差論では著名な方ですし、上記の説明で私は納得していますので、本稿では予稿のままとし、変更はしません。実際には観測値を使っても期待値を使ってもカイ二乗値はほとんど違いませんが、COMPRO ではカイ二乗値は表示させているだけで、計算ルーティンの収束判定には使っておりま

せん。したがって、ソフト自体には関係の無い話題です。

(3) フィッティングの際に旧バージョンではできたことが現バージョンでは出来なくなっている。」というご指摘がありました。また、査読者からも同様の指摘がありましたので、手動でピークフィッティングが設定できるようにソフトを変更し、あわせて記述も変更いたします。

## 査読者との質疑応答

### 査読者 1. 匿名, 査読内容非公開

### 査読者 2. 高野みどり (パナソニック)

本解説は現在公開されている COMPRO12 の概要が説明され、画面レイアウトや機能説明も含めた詳細な使用法が記載されています。また、データ処理のアルゴリズムの解説もあり、COMPRO 使用者にとって分かり易いマニュアルとして、また、データ処理の解説書として JSA 読者にとって有意義な記事と考えます。JSA 読者がこの記事を読みながら COMPRO を使用し、広く普及していくことを期待しております。

### [査読者 2-1]

ピークフィッティングにおいて、現在はほぼ自動フィッティングになっていますが、存在すると考えられる成分が消えてしまうことがあります。自分で考えた成分ピークに変動範囲制限を設定して、その範囲内で再フィッティングを行う機能が欲しいと思います。

### [著者]

ご指摘に対処するために、手動でピーク設定 (位置 (指定位置から  $\pm 0.5eV$  の範囲で変動させて再フィッティングを実施)、高さ、ピーク幅) が出来るような機能を付け加えたバージョン (Version 12.40) をアップロードいたします。それに伴い、原稿には手動フィッティングの説明を付け加えました。しかし、GUI に課題があり、Version 12.40 には変動範囲をユーザーが設定できる機能は付いておりません。次のバージョンで対応いたします。