IPAnalyzer のアルゴリズム

1 平面 IP の幾何

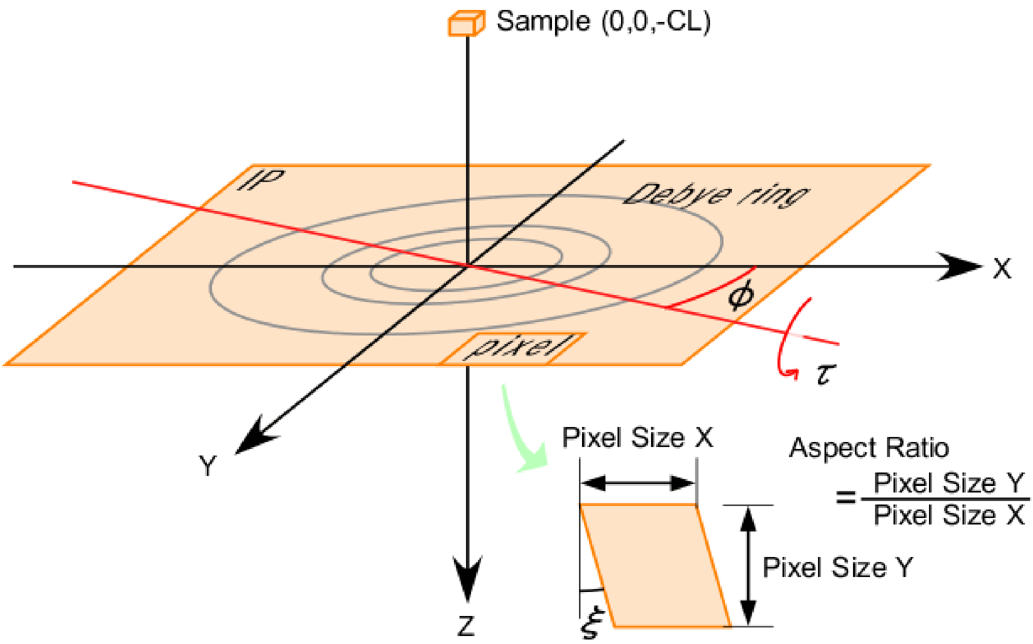
平面 IP で粉末試料の X 線回折写真を撮影する場合の幾何学を簡単に説明します。

座標系とパラメータ

X 線の波長は、線源に特性 X 線を用いている場合は既知の数値を使えばいいのですが、放射光施設で用いるような X 線はモノクロメータの位置によって波長が変わってしまうため、実験の都度決定する必要があります。IP は通常 X 線光軸に垂直に設置されるように設計されていますが、注意深く設置したとしても 0.1°程度のずれは存在します。また IP の画素形状は読み取りレーザーの走査速度(すなわちモータの移動速度)に依存してしまうため、設置環境の変化や経年変化によって影響をうけます。CCD カメラのような半導体検出器の場合、画素サイズがカタログ値と大きく異なることはないかもしれません。さらに細かい要素としては、IP が真に平面か否か、画素サイズは画像全体に対して同一か、など考えられますが、複雑になりすぎるので本ソフトウェアでは考慮しません。

本ソフトで取り扱う重要なパラメータは以下のとおりです。

・X 線の波長 (Wave Length: λ)
・サンプルとカメラあるいはフィルム(IP)までの距離 (Camera Length: CL)
・IP 平面と X 線光軸との傾き (Tilt Correction φ, τ)
・IP の画素形状(Pixel Size X, Pixel Size Y, ξ)



これらの変数を本ソフトウェアでは上図のように定義しています。本ソフトの内部では全て右手系を採用しています。原点は IP 上のダイレクトスポットであり、Z 軸は X 線の進行方向に一致し

ます。すなわちサンプルを無限小と考えると、サンプルの座標は(0,0,-CL)になります。*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しています(重力に対して水平方向とは限らない)。IP の傾きは図のように原点を通る *XY* 平面上の直線を軸とするような回転で表現しています。3 次元物体の自由回転を表現するには本来なら独立な 3 軸の回転が必要ですが、デバイリングの分布は Z 軸の回転に対して不変なので、X 軸を恣意的に選ぶことができ、そのため自由度が一つ減って、2 つの変数 φ, τ で IP の傾きを表現できることになります。画素の形状は Pixel Size X, Pixel Size Y, ξ で表される平行四角形を考えます。ξ が 0 でないときは、IP の読み取りレーザーのスキャン開始点の位置にずれがあることを意味しています。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行っています。

IP の傾き

IP の光軸(すなわち Z 軸)に対する傾きを表現するために、回転行列 R による一次変換を用いています。IP の横方向(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

$$R=\begin{pmatrix}\cos^2\phi+\cos\tau\sin^2\phi & \cos\phi\sin\phi(1-\cos\tau) & \sin\phi\sin\tau\\ \cos\phi\sin\phi(1-\cos\tau) & \cos^2\phi\cos\tau+\sin^2\phi & -\cos\phi\sin\tau\\ -\sin\phi\sin\tau & \cos\phi\sin\tau & \cos\tau\end{pmatrix}$$

$$=R2\cdot R1\cdot R2^{-1}=\begin{pmatrix}\cos\phi & -\sin\phi & 0\\ \sin\phi & \cos\phi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\tau & -\sin\tau\\ 0 & \sin\tau & \cos\tau\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\phi & \sin\phi & 0\\ -\sin\phi & \cos\phi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

この回転行列によってXY平面上のある点P_1=(X,Y,0)が回転した場合、回転後の点P_2=(X',Y',Z')は

$$P_2=\begin{pmatrix}X'\\ Y'\\ Z'\end{pmatrix}=R\cdot P_1=\begin{pmatrix}X(\cos^2\phi+\cos\tau\sin^2\phi)+Y\cos\phi\sin\phi(1-\cos\tau)\\ X\cos\phi\sin\phi(1-\cos\tau)+Y(\cos^2\phi\cos\tau+\sin^2\phi)\\ -X\sin\phi\sin\tau+y\cos\phi\cos\tau\end{pmatrix}$$

ここでP_2とサンプル位置(0,0,CL)を結ぶ直線がXY平面と交わる点P_3はIPが傾いていないときに受け持つべき座標です。すなわち

$$P_3=\begin{pmatrix}x\\ y\\ 0\end{pmatrix}=\frac{CL}{CL-X\sin\phi\sin\tau+y\cos\phi\cos\tau}\begin{pmatrix}X(\cos^2\phi+\cos\tau\sin^2\phi)+Y\cos\phi\sin\phi(1-\cos\tau)\\ Y(\cos^2\phi\cos\tau+\sin^2\phi0)+X\cos\phi\sin\phi(1-\cos\tau)\\ 0\end{pmatrix}$$

ここで*CL*はカメラ定数。またP_1をP_3であらわすと

$$P_1 = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{CL}{CL\cos\tau + (x\sin\phi - y\cos\phi)\sin\tau} \begin{pmatrix} x(\cos^2\phi\cos\tau + \sin^2\phi) - y\cos\phi\sin\phi(1-\sin\tau) \\ y(\cos^2\phi + \cos\tau\sin^2\phi) - x\cos\phi\sin\phi(1-\sin\tau) \\ 0 \end{pmatrix}$$

ややこしい行列表現ではありますが、結局のところ線形変換になるので、コンピュータ上では高速に IP の傾きを計算することができます。

ピクセル補正

ピクセル方形の歪みは一画素の X 軸方向の長さを *PixelSizeX*、Y 軸方向の長さを *PixelSizeY*、XY 軸の直角からのずれを ε として表現します。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、その画素の実座標 *P* は

$$P = \begin{pmatrix} PixSizeX & PixSizeY\cdot\sin\varepsilon & 0 \\ 0 & PixeSizeY & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} PixNumX \\ PixNumY \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} PixNumX\cdot PixSizeX + PixNumY\cdot PixSizeY\cdot\sin\varepsilon \\ PixNumY\cdot PixSizeY \\ 0 \end{pmatrix}$$

となります。この変換と上で述べた傾き補正を組み合わせると、傾いた IP 上の画素を XY 平面上に変換することができます。

2 パラメータの決定

IP 画素の位置は上述のような幾何学に支配されるため、間違ったパラメータを用いると、間違った場所の X 線強度を読み取ってしまうことになります。ここではどのようにして真のパラメータを決定するかについて述べます。

スタンダード

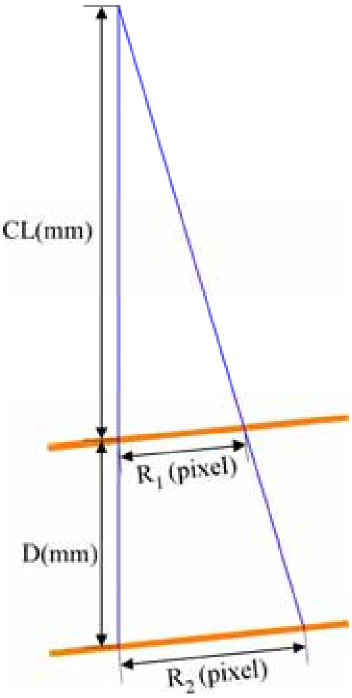
まずなにはなくとも、格子定数が既知のスタンダード物質を測定する必要がある。どのような物質が適しているかはあらためて説明するまでもありませんが、なるべく多数の回折リングが、高い SN 比で、なるべく疎らに位置し、配向性がないような試料が望ましいと考えられます。とくにこだわりがなければ CeO2、Ag といった重原子をふくむ立方晶系の結晶を用いることをお勧めします。もちろん格子定数が有効数字で 5 桁程度までわかっている必要があります。

カメラ長

カメラ長はサンプルとフィルム上のダイレクトスポットを結ぶ長さとして定義しています。カメラ長を変えた 2 枚の回折図形を撮影すればフィルム距離の絶対値を決定することができます。カメラ長の差 *D* はマグネスケールなどを用いれば比較的精度よく制御できます。

$$CL = \frac{R_1 D}{R_2 - R_1}$$

R_1,R_2はピクセル数のままでよいし、下で述べるような傾き補正やピクセルサイズの補正が正確でなくてもカメラ長を求めることができます。スタンダード物質の格子定数すら不正確でかまいません。このようにカメラ長は他のパラメータとの相関が少ないため、最初に決めるべきパラメータであるといえます。また



ただし、

波長とピクセルサイズの決定

2 本の回折線が撮影できたとき、そのピーク位置(の Pixel 数)と面間隔の比が分かれば、*Pixel size* や *Camera length* が分からなくても回折角(θ_1,θ_2)を計算することが出来ます。
2 本の回折線の位置(pixel 数)を $pixel_1$, $pixel_2$、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…

$2d_1\sin(\theta_1) = \lambda$　かつ　$2d_2\sin(\theta_2) = \lambda$　　　…*(i)*
だから $d_1 / d_2 = \sin(\theta_2) / \sin(\theta_1)$
また
$pixel_1 \cdot Pixelsize = \tan(2\theta_1) \cdot CL$　かつ　$pixel_2 \cdot Pixelsize = \tan(2\theta_2) \cdot CL$　…*(ii)*
だから $pixel_1 / pixel_2 = \tan(2\theta_1) / \tan(2\theta_2)$

結局 d_1/d_2 を D, $pixel_1/pixel_2$ を P とおけば、
$D\sin(\theta_1)=\sin(\theta_2)$

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

という形になるので $\sin(\theta_1)$について解けばよいということになります。この方程式は 3 次方程式になり、解析的に解くためには虚数の取り扱いをしなければいけないため、本ソフトでは解析的に解かずに数値計算的に解いて値を求めています。P 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)誤差なしで決まります。回折角がわかれば、カメラ長は上の方法で独立に決められるので、*(i)*と*(ii)*から波長(λ)やピクセルサイズも容易に計算できます。ただし、IP の傾きがわからない場合は*(ii)*の条件が成り立たなくなってしまうため正確な値を求めることができません。このときは傾き補正と波長補正を交互に行い、逐次的に解を真の値に近づけていきます。

IP の傾き量の決定

いま円錐角 2θ の回折リングをかんがえると、XY 平面上では半径 R=CLtan2θ の真円として観察されるはずです。しかし傾いた IP 上ではリングの形は楕円になり、さらに楕円の中心あるいは焦点とビーム中心は一致しません。すなわち φ, τ で傾いた IP 平面上ではこの楕円上の点(x, y)は以下のような式をみたすと考えられます(ただし、このときの x, y は X,Y 軸を φ, τ で傾けたときの座標系で考える)。

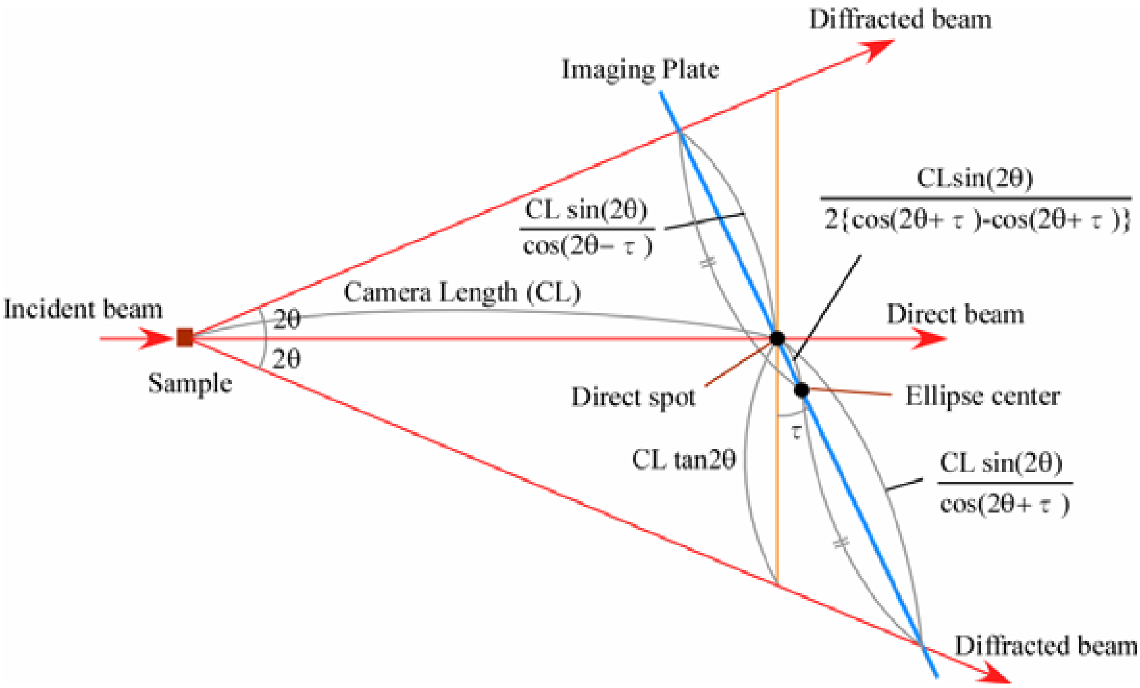
$$Ax^2+2Bxy+Cy^2+Dx+Ey=$$
$$(\frac{\cos^2\phi+\cos^2\tau\sin^2\phi}{R^2}-\frac{\sin^2\phi\sin^2\tau}{CL^2})x^2+\frac{2(R^2+CL^2)\sin\phi\cos\phi\sin^2\tau}{R^2CL^2})xy$$
$$+(\frac{\cos^2\phi\cos^2\tau+\sin^2\phi}{R^2}-\frac{\cos^2\phi\sin^2\tau}{CL^2})y^2+\frac{2\sin\phi\sin\tau}{CL}x-\frac{2\cos\phi\sin\tau}{CL}y=1$$

この方程式は

$$\begin{pmatrix}x & y\end{pmatrix}\begin{pmatrix}A & B\\ B & C\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}D & E\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\end{pmatrix}=$$
$$\begin{pmatrix}x & y\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{\cos^2\phi+\cos^2\tau\sin^2\phi}{R^2}-\frac{\sin^2\phi\sin^2\tau}{CL^2} & \frac{(R^2+CL^2)\sin\phi\cos\phi\sin^2\tau}{R^2CL^2}\\ \frac{(R^2+CL^2)\sin\phi\cos\phi\sin^2\tau}{R^2CL^2} & (\frac{\cos^2\phi\cos^2\tau+\sin^2\phi}{R^2}-\frac{\cos^2\phi\sin^2\tau}{CL^2})\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\end{pmatrix}$$
$$+\begin{pmatrix}\frac{2\sin\phi\sin\tau}{CL} & -\frac{2\cos\phi\sin\tau}{CL}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\end{pmatrix}=1$$

という行列の形に直すことができます。初等的な線形代数の知識を使うと、$\begin{pmatrix} A & B \\ B & C \end{pmatrix}$の固有値問題をとけば楕円の長軸・短軸の方向と長さが求まり、また楕円の中心は$\left(-\dfrac{D}{2A} \quad -\dfrac{E}{2B}\right)$になることがわかます。

さて、今度は楕円が与えられたとき、傾きを計算する方法を考えてみます。楕円の中心位置を(Cx, Cy)としたとき、傾きφの方向は$(-Cy, Cx)$になることはすぐわかります。問題は、傾き量τを如何に求めるかですが、図を描くと大分分かりやすくなります。φの方向から投影したものが下の図です。



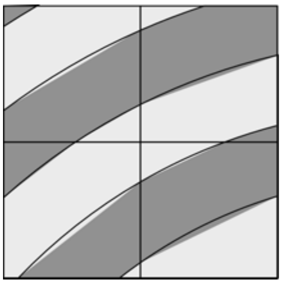
ややこしい図ですが、よくみると Direct Spot から楕円の中心までの距離 R はカメラ長 CL と傾き量τとその回折リングの回折角2θの関数になって

$$R = \frac{CL\sin(2\theta)}{2}\left(\frac{1}{\cos(2\theta+\tau)} - \frac{1}{\cos(2\theta-\tau)}\right)$$

という関係になることがわかります。複数の回折リングが得られた場合には、リング毎のτの加重平均をとって真の値を求めればよいと考えられます。

3 画像積分・フィッティング・その他

積分時の画素分割



画像積分時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は大きな問題です。本ソフトでは図のようにステップを区切る線と画素との交点を計算し、その面積を求めることで強度を分配しています。各画素の中では円弧ではなく直線として取り扱いますが、これは計算速度上の問題です。この近似は実際上はほとんど問題にならないと思います。また傾き補正とピクセル補正が必要なとき、画素の形状は厳密には方形になりません。そこで本ソフトでは画素の四隅の座標を逐次計算し、四角形の形を求めています。