粉末 X 線回折像解析プログラム PIP の進展

Recent Progress in the Powder X-Ray Diffraction Image Analysis Program PIP

藤久 裕司

Hiroshi FUJIHISA

Recent progress in the software PIP is briefly summarized. New algorithms of the divided histogram method and the super sampling method have greatly improved the accuracy for two-dimensional image to one-dimensional profile conversion. The accuracy of peak positions in the one-dimensional pattern has been increased by optimizing their fitting region. Many other issues such as running with a TrueColor mode and porting to other platforms are also introduced. [imaging plate, powder diffraction, structure analysis, high pressure, image integration]

1. はじめに

富士写真フイルム(株)のイメージングプレート(IP)は X 線回折実験、構造解析に革新をもたらした。高圧 X 線回折においても IP は既に 14 年利用されており、今では欠かすことができない物として定着している。筆者はこれまでに高圧粉末 X 線回折実験と構造解析を行う上でのテクニックを文献[1]に、解析プログラム PIP (Powder pattern analyzer for Imaging Plate) の導入法、使用法を文献[2]に解説した。当時のコンピュータの性能はワークステーションで 250 MHz から 480 MHz, PC/AT 機で 133 MHz から 300 MHz の CPU 動作周波数が一般的であった。PC/AT 機はワークステーションの演算速度に追いつこうとしていた時期であった。また PC/AT 機上で走る Linux や BSD 系 UNIX の普及のおかげで、高価なワークステーションを購入しなくても PC/AT 機上で PIP が使用できるようになった[2]。

ここから 5 年経ったわけだが、我々にとっていっそう好ましい状態になったことを挙げてみよう。まずは PC/AT 機の CPU 動作周波数が 1 GHz から 3 GHz が一般的となり、10 倍程度高速になったにもかかわらず、価格は 10 万円以下に下がった。搭載されているハードディスク容量は 5 年前なら 2 GB から 8 GB 程度であったが、今では 40 GB から

400 GB まで増大した。昔は一枚 10 MB の回折イメージデータを取り扱っているとすぐにディスク容量を使い切ってしまうため、こまめにバックアップしなければならなかったのが、今では 10000 枚程度のデータを難なく蓄積できる。ネットワーク環境は当時は 10Base-T が主流で、100Base-TX が部分的に使用されていた。今では 100Base-TX が主流で、1000Base-T が部分的に使用されている。マシン間の回折像データの転送をストレスなく行うことができるようになった。また samba, netatalk 等によるファイル共有により、ftp の転送モード設定ミスから引き起こされる回折イメージデータの破損事故を回避できるようになった。

こうした環境の中で、IP のための解析ソフトウェアにも変化が見られた。Piltz による Platypus[3]はソフト開発が止まり、ほとんどのユーザーは Hammersley による FIT2D[4]に移行した。その間商用ソフトやシェアウェア形態のものが現れたが、あまり使用されていないように思う。国内の大学、研究所では PIP または FIT2D が使われている。フリーであることと、要望に答えてバージョンアップされることが、広く長く利用されるポイントであろう。

PIP を何気なく使っていると何の進歩もないように見えるが、ここ 5 年間でその内部には多くの改良が加えられている。例えば二次元回折画像を一次元回折パターンに変換する積算アルゴリズム[5]の改

良によって、より歪の少ない忠実な強度プロファイルが得られるようになった。本稿はこのような PIP 内部で使用されている新しいアルゴリズムについて紹介する。

2. 分割ヒストグラム法

最もシンプルな積算アルゴリズムであるヒストグラム法[5]（ここで単純ヒストグラム法と呼ぶ）による二次元強度分布から一次元プロファイルへの変換シミュレーションを行い、そこに潜む問題を探ってみよう。Table 1 はシミュレーションに用いた IP 上の二次元強度分布である。座標 (1100, 1100) の周辺の ± 5 ピクセル、横が x 軸、縦が y 軸とする小さな正方形の領域である。強度分布としては回折リングのセンターを (1000, 1000)、回折ピーク位置は $2\theta = 8.0^\circ$ 、ピーク形状はガウシアン、バックグラウンドは 100 カウント、ピーク振幅は 900 カウント、ピーク幅は 0.2° と設定した。センターは Table 1 の左上 45 度方向の領域外に位置する。ジオメトリとして、試料から IP までの距離を $L =$

100 mm、ピクセルサイズを $100 \mu\text{m}$ と設定した。ビンニングのステップを 0.05° とした。このような条件下で、センター (1000, 1000) から各ピクセルまでの距離から計算される 2θ を Table 2 に示す。同じ色のピクセルは同じビンに入ることを意味する。たとえば $2\theta = 8.125^\circ$ から 8.175° までの回折角をもつ緑で示したピクセルは、一次元プロファイルにおける $2\theta = 8.15^\circ$ のビンに格納される。

単純ヒストグラム法で得られた一次元プロファイルを Fig. 1 (a) の青の四角の点に示す。滑らかな青の曲線は、理想的なガウシアンを示す。よく見ると両者は完全には一致せず、部分的に大きな差が見られる。その差を緑の折れ線で示す。赤の点と赤の曲線は、それぞれ一次元プロファイル（青の四角）の差分と理想的なガウシアンの微分を示す。両者に差があることが見て取れる。強度の微分はピーク位置を求める際に必要な情報であり、一次元プロファイルの歪は積分強度のみでなくピーク位置にも悪影響を与える。Fig. 1 (b) は単純ヒストグラム法による積算を行った際の各ビンに入ったピクセルの出現頻度である。バーの色は Table 2 の色と対応させてい

Table 1. Simulated Debye-Scherrer ring. The numeric represents simulated intensity. Colors represent the intensity level for every 100 counts.

	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105
1095	143.5	183.7	249.2	345.8	474.2	625.6	780.2	910.3	987.6	992.9	924.0
1096	183.7	248.4	343.5	469.9	619.3	772.9	903.9	984.5	995.2	932.6	810.7
1097	249.2	343.5	468.5	616.2	768.5	899.5	982.1	996.6	938.9	821.5	670.0
1098	345.8	469.9	616.2	767.0	897.3	980.5	997.5	943.2	829.5	680.5	524.5
1099	474.2	619.3	768.5	897.3	980.0	997.8	945.8	834.8	688.1	533.1	393.3
1100	625.6	772.9	899.5	980.5	997.8	946.6	837.4	692.6	538.9	399.3	287.7
1101	780.2	903.9	982.1	997.5	945.8	837.4	694.1	541.9	403.0	291.4	211.2
1102	910.3	984.5	996.6	943.2	834.8	692.6	541.9	404.2	293.3	213.1	160.9
1103	987.6	995.2	938.9	829.5	688.1	538.9	403.0	293.3	213.7	161.7	130.8
1104	992.9	932.6	821.5	680.5	533.1	399.3	291.4	213.1	161.7	131.1	114.4
1105	924.0	810.7	670.0	524.5	393.3	287.7	211.2	160.9	130.8	114.4	106.2

Table 2. Binning procedure. The numeric represents 2θ value from center. The points that belong to the same bin were painted with the same color. The binning width was set to 0.05° .

	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105
1095	7.652	7.692	7.732	7.772	7.813	7.853	7.894	7.935	7.976	8.018	8.059
1096	7.692	7.731	7.771	7.811	7.852	7.892	7.933	7.974	8.015	8.056	8.097
1097	7.732	7.771	7.811	7.851	7.891	7.931	7.972	8.012	8.053	8.094	8.135
1098	7.772	7.811	7.851	7.891	7.930	7.970	8.011	8.051	8.092	8.132	8.173
1099	7.813	7.852	7.891	7.930	7.970	8.010	8.050	8.090	8.130	8.171	8.212
1100	7.853	7.892	7.931	7.970	8.010	8.049	8.089	8.129	8.169	8.210	8.250
1101	7.894	7.933	7.972	8.011	8.050	8.089	8.129	8.169	8.209	8.249	8.289
1102	7.935	7.974	8.012	8.051	8.090	8.129	8.169	8.208	8.248	8.288	8.328
1103	7.976	8.015	8.053	8.092	8.130	8.169	8.209	8.248	8.288	8.327	8.367
1104	8.018	8.056	8.094	8.132	8.171	8.210	8.249	8.288	8.327	8.367	8.407
1105	8.059	8.097	8.135	8.173	8.212	8.250	8.289	8.328	8.367	8.407	8.446

る。例えば Table 2 の緑の $2\theta = 8.15^\circ$ のビンに入るピクセルは 17 個あり、それが Fig. 1 (b) のバーの高さになっている。隣り合うピクセルの出現頻度にはばらつきが見られる。

一次元プロファイルの歪の原因は二つある。ひとつは元々滑らかであった二次元デバイシェーリングが IP 上のピクセルとしてメッシュに区切られ、ピクセルごとに強度が平均化され、情報量が少なくなってしまうことである。これは IP の読み取りの時点で決定されるので、最小のピクセルサイズを選択するか、既にそうになっているなら測定時に試料から IP までの距離を遠くして対処するしかない。もうひとつは二次元情報を一次元化するときも情報量が落ちることである。出現頻度のばらつきはその表れである。緑の $2\theta = 8.15^\circ$ のビンに入っているピクセルのいくつかは隣の水色の $2\theta = 8.10^\circ$ や黄色の $2\theta = 8.20^\circ$ のビンに近いものが存在する。境界近傍またはちょうど境界上に位置するピクセルであってもビンニングによって強制的にひとつのビンに納められてしまう。

この問題に対処すべく考案されたアルゴリズムが

分割ヒストグラム法である。その内容は、ひとつのピクセルの強度をふたつのビンに重みをつけて格納するものである。例えば境界に位置する $2\theta = 8.125^\circ$ のピクセルならば、 $2\theta = 8.10^\circ$ と 8.15° のビンそれぞれに重み 0.5 で格納する。 $2\theta = 8.14^\circ$ のピクセルならば、 $2\theta = 8.10^\circ$ のビンには重み 0.2 で、 $2\theta = 8.15^\circ$ のビンには重みは 0.8 で格納する。 $2\theta = 8.15^\circ$ 丁度のピクセルならば、 $2\theta = 8.10^\circ$ のビンには重み 0 で（実質格納しないことに等しい）、 $2\theta = 8.15^\circ$ のビンには重みは 1 で格納する。このようにひとつのピクセルの持つ 2θ から近いふたつのビンに対して、距離に応じて重みを決定する。

この分割ヒストグラム法によって Table 1 のデータを一次元化すると Fig. 2 (a) の青の四角が得られた。青の曲線で示した理想的なガウシアンとの一致の様子が向上しているのがよくわかる。緑の折れ線で示したこれらの差は、単純ヒストグラム法の場合よりも半分以下に抑えられた。また赤で示した微分の比較でも当然改善が見られた。単純ヒストグラム法での出現頻度は、分割ヒストグラム法では各ビンに格納された重みの合計に対応する。それを

Fig. 1. (a) One-dimensional profile obtained by the simple histogram method. (b) 2θ bin versus number of pixels.

Fig. 2. (a) One-dimensional profile obtained by the divided histogram method. (b) 2θ bin versus sum of weight.

Fig. 2 (b) に示す。単純ヒストグラム法の Fig. 1 (b) に見られたビンニングによるばらつきが平滑化され、どのビンにも分け隔てなくピクセルからの寄与が分配されていることが分る。なお山のような形はセンターの位置からの円弧を、右下 45 度に位置するシミュレーションで用いた正方形の領域が切り出したときの弧の長さに対応している。

この分割ヒストグラム法のアルゴリズムは 2000 年 10 月 31 日の PIP バージョン 1.3.0 から採用されている。一次元プロファイルへの変換精度は確実に上がっているにもかかわらず、計算量、計算時間の増加は体感できないほどわずかであり、良い改善であったと言える。

3. スーパーサンプリング法

単純ヒストグラム法において、ピクセルサイズよりも 2θ のステップが小さい (0.01° 以下) ときに一次元プロファイルにビートノイズが発生するケースがあった。その例を Fig. 3 の赤で示す。これはアルミナとシリコンの混合粉末の二次元回折イメージを 2θ ステップを 0.005° として単純ヒストグラム法で変換したものである。シリコンの方には激しいビートが見られるがアルミナのピークは正常であり、 2θ ステップが細かくなったことによる統計誤差の増加が原因であるとは考えられない。その原因はイメージ上のスポットの存在とビンサイズ (2θ ステップ) に関連している。この問題は次に説明するスーパーサンプリング法と名づけたアルゴリズムにより改善することができる。同じ二次元回折イメージをスー

Fig. 3. Diffraction patterns of a mixed powder of Al_2O_3 and Si converted by the simple histogram method (red) and the super sampling method (green).

パーサンプリング法により変換した一次元プロファイルを図 3 の緑に示す。赤で見られたシリコンのビートが完全に消失しているのが分る。

まずスポットが存在するとなぜビートが発生するかを説明しよう。Fig. 4 (a) のは IP 上の横 4 個、縦 4 個のピクセルの並びを示す。それをよぎる多数の円弧は一定の 2θ を持ち、となり合う円弧と円弧の隙間はひとつのビンに対応する。中心部の 4 個のピクセルに強い強度を持つスポットが存在したとする。それらのピクセルを赤で示してある。Fig. 4 (b) は単純ヒストグラム法での積分過程の原理図である。

Fig. 4. (a) Two-dimensional image and (b) one-dimensional intensity sum by the simple histogram method. An effect of spot was shown by red.

Fig. 5. (a) Two-dimensional image and (b) one-dimensional intensity sum by the super sampling method. An effect of spot was shown by red.

横軸が 2θ に対応するビン番号、縦軸は出現頻度で平均する前の積分強度である。Fig. 4 (a) の色づけされたピクセルとの対応が分るように Fig. 4 (b) の短冊にも同じ色を付けてある。ここで赤で示したスポットの強度は、Fig. 4 (b) では分断されたビン番号に格納されたことがわかる。ビン番号は Fig. 4 (a) の青で示したピクセルの中心位置から決定されるので、ピクセルが隣でもビン番号は連続していない。これがビートノイズの正体である。2章で説明した分割ヒストグラム法を用いるとかなり改善されるが、ビンサイズがピクセルサイズの半分以上の場合にはビートは完全には消失しない。

ビン番号の不連続性を解消するためには、ピクセルのレイアウト情報がビンニング領域に伝わればよい。そこでひとつのピクセル内から複数の座標を選び出し、それぞれの 2θ 、ビン番号を決定する方法を試みた。これをスーパーサンプリング法と名づける。Fig. 5 (a) はピクセル内に青で示すように 3×3 の9点のサブピクセルを選び出した例である。それぞれの青の点に対してヒストグラム処理を行った結果が Fig. 5 (b) である。赤のピクセルは連続的なビン番号に分布していることが分かる。さらに Fig. 4 (b) で見られた両端部のピクセル情報の欠落も Fig. 5 (b) では解消され、より正確にピクセルの連続性が一次元情報に反映されている。

一ピクセル内のサブピクセルは $4 \times 4 = 16$ 点、 $5 \times 5 = 25$ 点等、原理的にはいくらかでも多く取れる。単純ヒストグラム法での計算時間が10秒であるなら、スーパーサンプリング法では同じピクセル領域でも160秒、250秒かかる。しかしサブピクセルを増やしても計算量が点数に比例する割には、精度の向上はすぐに頭打ちになる。2002年6月6日のPIPバージョン1.3.2以降では $3 \times 3 = 9$ 点がバランスが取れた状態として採用している。またスーパーサンプリング法においてもサブピクセルごとに分割ヒストグラム法が併用されており、さらに回折プロファイルの安定性を増している。

4. ピーク位置の決定アルゴリズム

PIPでは横軸ピクセルまたは 2θ の一次元回折プロファイル中のピーク位置として、ピークトップの微係数が0になる位置を採用していた。これは厳密にはバックグラウンドの傾きや、接近した別のピークからの影響を受ける。このような場合にはPIPの

ピークリストに表示されたピーク位置情報から最終的な格子定数を求めるのではなく、それらを別のプログラムを使って解析するための初期値として用いることが望ましい。PIPにバックグラウンド除去やプロファイルフィッティングの機能が今のところないために以上のような制約はあるが、その中でもできるだけピーク位置の精度を上げる改良が加えられた。軽元素を扱っていないバックグラウンドがあまり目立たない場合、それほど乱れた結晶でない場合など、ほとんどの人にとってこの改良は有効である。改良前のアルゴリズムではピークトップ周辺の5点を取り出して、そこから3点の微分を計算し、微分が0になる点を最小二乗法で求めている。5点に固定する弱点は、ピークがシャープなときには5点取ると隣のピークにかかったり、ピークがブロードなときには5点では先端部分しか取り出しておらず位置精度が落ちたり、高压で多様に変化するピーク幅に追従しないことである。

新しいアルゴリズムではピークに左右に存在する変曲点を探し出し、それらの間を位置決定に使用することにした。こうすることでピークがシャープであってもブロードであっても、最適な点数を選び出すことができる。さらにとくに別のピークが存在する場合にも変曲点は別のピークを避ける側に移動するので、自動的にその影響から逃れることができる。実際のPIPではピークごとに使用する点数を変曲点から最低4点から最高13点まで選び出し、微分を最低2点から最高11点計算し、最小二乗法で微分が0になる点を求めている。このアルゴリズムは2002年6月6日のPIPバージョン1.3.2から採用されている。この変更でピーク位置の精度が最高0.2点向上した。

5. その他の改良

2, 3, 4章で紹介した内部アルゴリズムの改良のみでなく、目に見える部分での使いやすさの向上も図られているので、紹介しておこう。PIPにはIP画像上での不要なデータをマスクすることができるが、その領域は緑で表示されていた。一度緑で表示されると元の画像は見えなくなるので、マスク領域を変更したいときには一度アンマスクしてから再度マスクする必要があった。現在ではマスクの色は半透明の緑にしておき、塗りつぶした後も下地の画像が見えるようになった。

PIP で作成された二次元回折パターンは、Rietveld 解析などのため Windows や Macintosh 等の別なコンピューター環境に移動させることは良くあることである。その際、環境に合わせてテキストの改行コードを変換が必要になることが多い。これまでは一度テキスト変換したパターンを PIP 上で解析したい場合は、再び Unix 用にテキスト変換しなければならなかった。この煩わしさを避けるために現在では、UNIX, Windows, Macintosh のどのテキスト形式でもロードできるようになった。

最近 Spring-8 では IP の代わりに二次元回折像のリアルタイム測定が可能な Bruker 社の CCD を用いた実験も行われている。Bruker CCD フォーマットのデータも PIP で解析したい要望が上がったので、ロードできるようにした。今後も新しいフォーマットの二次元回折像があれば、できるだけ PIP で解析できるように努力するつもりである。

PIP の実行環境である X-Window system では 8 ビット PseudoColor モードにおけるカラーセルの取り扱いが難しい。1999 年以前では Linux はシンプルなテキストモードで起動していたが、最近の多くの Linux ディストリビューションでは初めからカラフルなグラフィカルログイン、ウィンドウマネージャー、パネル、アプレットを多用しており、8 ビット PseudoColor モードで X-Window を起動すると既にカラーセルに空きがない状態になっている。これに対応するため、PIP は専用のカラーマップを使用することができるようにした。カラーセルの空きがなくても実行可能となった。難点として他のアプリケーションとの切り替え時に画面の色がチカチカ変化してしまうことである。

そこで 24 ビット TrueColor モードへの対応の要望が高まった。これにはかなり大掛かりな変更が必要で、筆者はなかなか対応に踏み切れなかった。そういった中でタイミングが良いことに、株式会社ネットワーク応用通信研究所の生越昌己氏が TrueColor モードへの対応を進めて下さった。これにより最近の Linux ディストリビューションではデフォルトになっている TrueColor モードで、他のアプリケーションと干渉することなく、PIP を使用できるようになった。さらに従来はユーザーインターフェイスを構築するために古いライブラリである Motif を使用していた。株式会社ネットワーク応用通信研究所の山崎裕美氏は、Motif から脱却できるよう、新しいライブラリである GTK+2 を使った

GPIP を作成された。これにより将来より洗練されたユーザーインターフェイスを取り入れるための道が開けたといえる。なお GPIP ならびにオリジナルの PIP は、産総研の山脇浩氏の Web ページ[6]から入手可能である。

PIP の Windows 版を望む声も多かった。これにはユーザーインターフェース、グラフィック、マウスの取り扱い等、プログラム全体にわたる手直しと、作業時間が必要になってくる。またタイミングが良いことに、原研放射光センターの金子洋氏が Windows 版である WinPIP の作成を進めて下さった[7]。さらに理研の伊藤和輝氏から Motif を使ったオリジナル Unix 版は、変更を加えることなく Mac OS X 上で動作するとの報告を受けている。このように、多くの方々のご助力により、ほぼすべてのワークステーション、パソコンで PIP を使用することができるようになった。これは PIP の開発を始めた 1995 年当時では想像できなかった進化である。ハードウェアのみでなく、プログラム開発環境もここ 10 年で大きく進化しているわけである。

6. おわりに

最後に、今後 PIP にどんな機能があれば良いか考えてみた。ひとつめは湾曲 IP への対応である。湾曲 IP は広い 2θ 範囲をカバーしており、多くの場面で活躍している。ふたつめは X-Window のカラーモード、カラーセルの空き状況を起動時に判断し、ダイナミックに動作モードを切り替えることである。これでユーザーのコンパイル時の負担や、X-Window の立ち上げ直しなどの煩わしさを大幅に軽減させることができるであろう。筆者のみでは不具合や良い追加機能等になかなか気が付かないことが多い。そこでユーザーから報告、意見を集約することを目的に、株式会社ネットワーク応用通信研究所の生越昌己氏の御好意により 2004 年 5 月に PIP のためのメーリングリストが開設された。随時参加可能なので、参加登録希望者は筆者までご連絡下さい。

謝 辞

ここで紹介したプログラム PIP を改良するにあたり、多くの御助言を頂きました原研放射光センターの青木勝敏氏、物材機構の竹村謙一氏、理研播磨研の伊藤和輝氏、産総研の山脇浩氏、東北大学の中尾

裕則氏に謝意を表します。また PIP の TrueColor 化, GPIP 版の作成, メーリングリストの開設を行って下さいました株式会社ネットワーク応用通信研究所の生越昌己氏, 山崎裕美氏に感謝いたします。そして WinPIP を作成して頂きました原研放射光センターの金子洋氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] 藤久裕司, 青木勝敏: 高圧力の科学と技術, **8**, 4 (1998).
- [2] 藤久裕司: 高圧力の科学と技術, **9**, 65 (1999).
- [3] R.O. Piltz, M.I. McMahon, J. Crain, P.D. Hatton, R.J. Nelmes, R.J. Cernik, G. Bushnell-Wye: Rev. Sci. Instrum., **63**, 700, (1992).
- [4] A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, D. Hausermann: High Pressure Research, **14**, 235 (1996).
- [5] O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Y. Amemiya, T. Matsushita: Rev. Sci. Instrum. **63**, 967 (1992).
- [6] 以下は産総研の山脇浩氏による高圧科学, 技術紹介のトップページならびに PIP, GPIP のページへのインターネットリンクである.
<http://staff.aist.go.jp/h.yamawaki/index-j.html>
<http://staff.aist.go.jp/h.yamawaki/PIP-soft/PIP.html>
- [7] 金子洋, 藤久裕司, 池田智宏: 第 44 回高圧討論会講演要旨集, 1D08, p. 64 (2003).

[2004 年 11 月 3 日受理]