

4 軸回折装置 マニュアル

中尾 裕則

1997 年 4 月 13 日

目次

1	背景・目的	3
2	使用方法	4
2.1	回折装置を使用するための準備	4
2.2	User mxc の環境	4
2.3	ソフトウェア環境設定	4
2.4	コマンド群	6
2.5	使用上の注意	6
2.6	緊急停止	6
3	各コマンドマニュアル	7
3.1	4 軸回折計用 コマンド	7
3.1.1	angscan - 角度スキャン	7
3.1.2	aqcal - 角度から、逆格子の指数を計算	7
3.1.3	autoscan - ub マトリクスの自動最適化	7
3.1.4	chang - マックサイエンスのコントローラーの持っている角度を変更	7
3.1.5	count - 計数	8
3.1.6	count2 - 計数をある時間間隔で繰り返す	8
3.1.7	d-goang - 現在角からのズレ量で角度を移動	8
3.1.8	datum - データム、機械固有のゼロ点にセット	8
3.1.9	goang - 角度を設定	8
3.1.10	hbwscan - HV,BL,WI のスキャン	8
3.1.11	mkub - UB マトリクスを計算	9
3.1.12	p-qscan - Q 空間でスキャンする	9
3.1.13	peak_out - 逆格子の情報を保存する	9
3.1.14	phacfg - HV,BL,WI の値の設定	9
3.1.15	phamode - pha mode 設定	10
3.1.16	prang - 現在角を出力	10
3.1.17	psscan - 現在角のまわりで、角度スキャン	10
3.1.18	qacal - 逆格子の指数から角度を計算	10
3.1.19	qago - 逆格子の反射のピーク位置へ角度を動かす	10
3.1.20	qmap - Q 空間での map をとる	10
3.1.21	qmap2 - qmap とオプションの書式が異なるだけ	11
3.1.22	qscan - Q 空間でスキャンする	11
3.1.23	stop1 - 緊急停止	11
3.2	温調用 コマンド	11
3.2.1	ch_cmode - コントロールモードの変更	11
3.2.2	ch_mpow - ヒーター最大出力の変更	12
3.2.3	ch_pid_mode - 温度コントロールモードの変更	12

3.2.4	ltc_status - LTC-10 の全ての設定状況を出力	12
3.2.5	pr_temp - 現在の温度を出力	12
3.2.6	s_pid - 温度設定	12
3.2.7	s_temp - 温度設定	12
3.2.8	set_temp - 段階的溫度設定	13
4	計算理論	14
4.1	UB マトリクス	14
4.1.1	4 軸回折装置の座標空間と測定角	14
4.1.2	UB マトリクスの生成法	16
4.1.3	格子定数の計算	17
4.1.4	誤差の見積り	17
4.2	ψ スキャン	19
4.3	補正角の計算	21
4.3.1	χ_0 の決定	21
4.3.2	$2\theta_0, \omega_0$ の決定	23
5	プログラムについて	24
6	その他	26
6.1	グラフについて	26
6.2	印刷について	26

1 背景・目的

藤井研の4軸回折装置は、マックサイエンスから購入した。しかし、マックサイエンスのつけたソフトウェアでは、目的の測定を行なうことが出来なかった。そこで本研究室では、マックサイエンスから、プログラムのソースをもらい任意の測定用プログラムを開発することにした。

しかし、本研究室で開発したプログラムとマックサイエンスのプログラムの相性の悪さと、もともとのバグ（UBマトリクス）さらに、回折装置の軸の回転方向の問題などにより計画は、進まなかった。ところが、94年秋回折装置をコントロールしている workstation が故障した。このとき、マックサイエンスのソフトを新しいコントロール用の workstation にインストールしようとしたが、うまく動かなかった。そのため、マックサイエンスのソフトを利用した測定用プログラムの開発を見合わせ、独自のプログラムを開発するに至った。

本研究室の実験で使用するための最低ラインのコマンドを作成した。つまり、角度スキャン、UBマトリクスの生成、それを用いたQスキャンを行なえることを目的とした。

以下に、4軸回折装置を動かす方法及び、コマンドの説明。さらに、それに付随して必要となったUBマトリクスの計算方法や、補正角の計算などについて説明する。

2 使用方法

2.1 回折装置を使用するための準備

workstation に Login する。

Login : mxc [return]

Password : ??????(これは、見えない) [return]

すると、勝手に Open Window が立ち上がる。これで、4 軸回折装置を操作する準備は出来上がりである。すぐに、角度を動かすことも可能である。

2.2 User mxc の環境

Home dir : /home/mxc

実行ファイル dir : /home/mxc/bin

Data dir : /home1/mxc/data

必ず、データをとるときには Data dir の下に自分のデータ用の ディレクトリ を作成して、実験を行なって下さい。(ディレクトリの作り方 - [current dir] > mkdir [directry name]) 余計なところに、ゴミを作らないようにしましょう。最近、 /home/mxc/now というディレクトリをリンクコマンド (ln -s /home1/mxc/data/??? now [??? は自分の作りたいデータディレクトリの名前です]) により作成し使用している。また、削除したいときは、rm now として下さい。

2.3 ソフトウェア環境設定

本プログラムには、環境変数を設定するためのファイル(環境ファイル)が、いくつかあります。必ず、自分の作ったディレクトリに、machine.cfg と user.cfg を用意して下さい。さらに、実行するときは、そのディレクトリで実行して下さい。以下に、環境ファイルを列挙します。

machine.cfg : 装置個有の変数

user.cfg : ユーザーのコメント及び測定条件

user.num : 現在のデータの通し番号

peak.cfg : 測定した、peak のデータ (これをもとに UB matrix を生成する)

ub.cfg : ub matirx と、格子定数

・環境ファイルの内容

< machine.cfg >

2.10 : Version number

-1, 0, 1 : debug mode = 1 ,LTC(0=OFF,1=ON) ,RS-232C(0=OFF,1=ON)

1, 1, 1, 1 : (軸の回転方向の符号) (2θ , ω , χ , ϕ)

1, 1, -1, 1 : (軸の回転方向と回折計の座標空間の関係) (2θ , ω , χ , ϕ)

-1.69, -1.62, 0.90, 0 : angle origin (補正角) (2θ , ω , χ , ϕ)

-10 , -10 , -130 , 0 : limit angle minimum (2θ , ω , χ , ϕ)
60 , 30 , 100 , 100 : limit angle maximum (2θ , ω , χ , ϕ)
1.5405 : wave length Cu $K\alpha_1$
Counter condition
825 , 0.9 , 2.1 : HV,BL,WI (Cu $K\alpha$) (Counter の設定)
2 : pha mode (1:Diff*0.1,2:Diff*1,3:INT)

< user.cfg >

H.Nakao and Y.Komaba : Operator
C70 sample No.23 : Sample name
Low temperature experiment : Comment
./data , c70 : Data dir , Name
1.00 , 1.00 , 10.00 , 2.00 : スキャン幅 (2θ , ω , χ , ϕ)
0.10 , 0.10 , 0.50 , 0.20 : スキャンステップ幅 (2θ , ω , χ , ϕ)

< user.num >

27 :Data_number

< peak.cfg >

2 : number of peaks
4.00 0.00 0.00 16.8850 8.4570 1.1260 17.3080 39.5 : h , k ,l , 2θ , ω , χ , ϕ , Intensity
0.0100 0.0100 0.0400 0.0500 : Delta [2θ , ω , χ , ϕ]
-4.00 0.00 0.00 16.8550 8.2400 -1.1260 197.5000 46.0 : h , k ,l , 2θ , ω , χ , ϕ , Intensity
0.2000 0.2000 0.2000 0.2000 : Delta [2θ , ω , χ , ϕ]

< ub.cfg >

0.0877 , -0.1019 , 0.1090 [0.000047 , 0.000053 , 0.000058] : ub[0,0],ub[0,1],ub[0,2] [error]
0.1430 , 0.1313 , -0.0808 [0.000053 , 0.000056 , 0.000053] : ub[1,0],ub[1,1],ub[1,2] [error]
0.1064 , 0.1076 , 0.1054 [0.000066 , 0.000095 , 0.000080] : ub[2,0],ub[2,1],ub[2,2] [error]
1.248 , 1.244 , 1.080 , 107.748 , 74.335 , 57.237 : a*,b*,c*, α^* , β^* , γ^*
0.000353 , 0.000436 , 0.000415 , 0.033709 , 0.024958 , 0.022148 : error
7.125 , 7.226 , 7.272 , 56.154 , 122.895 , 132.833 : a,b,c, α , β , γ
0.003620 , 0.004888 , 0.004778 , 0.040054 , 0.034468 , 0.026780 : error

以上の環境ファイルを書く時の注意は、データとデータの区切りを必ず [Space , ; :] のいずれかにしておかないといけないことと、行の順番の変更は出来ないことである。また、コメント文は行の頭に#を付けることにより使用可能である。machine.cfgの中身と、user.cfgのスキャン環境の変数はきちんと入れておかないと、測定に支障をきたす場合がありますので十分気をつけて下さい。なお、ファイルの情報の変更にはエディターを用いて下さい (emacs を使用することをお勧めします)。

以上の、cfg ファイルは数回のバージョンアップを経ています。そこで区別のために、machine.cfg の初めにバージョンナンバーを入れています。注意して下さい。

2.4 コマンド群

- ・ 計数系 - count , count2 , phacfg , phamode
- ・ 角度 - prang , goang(d-goang) , qago , datum , chang , peak_out
- ・ スキャン - angscan , psscan , qscan(p-qscan) , qmap , qmap2 , hbwscan , autoscan
- ・ 計算 - qacal , aqcal , mkub
- ・ 緊急停止 - stop1

2.5 使用上の注意

本プログラムは、unix 上で動かすため同時に 2 つのプログラムを走らせることが可能となります。しかし、そのような使用方法に耐える使用になっていません。そのため、誤って 2 つのプログラムを走らせるとハングアップします。さらに、異なる端末 (fujilab でない端末 [例 red]) から回折装置を操作することも可能となります。十分に気つけて操作して下さい。

以上のようなことや、それ以外で何かあった場合、次のセクションに書いてある緊急停止を使用して下さい。それでも駄目なら (マックサイエンス製の) コントローラーの電源を切して下さい。落ちついた対応が大切です。

2.6 緊急停止

緊急停止の意味に 2 つあります。まず、1 つはプログラムを終了すること、またもう一つは 4 軸回折装置のコントローラーの動作を止めることである。

前者をするためには、Control-c を行なって下さい。ただし、角度を送っている場合は角度送りは続けながらプログラムは終了します。角度の送りを止めたい時には、絶対に使用しないで下さい。

後者 (Control-\) をすると、角度の送りも止めることが出来ます。しかし、角度の送りを強引に止めるので角度情報が、狂ってしまいます。そこで、このコマンドを使用した後はデータム (機械つまり 4 軸回折装置のゼロ点とコントローラーのゼロ点を合わせる) を必ず行なって下さい。

また、角度の送りを止めたいのに前者のコマンドを送ってしまった場合は、プログラムは終了するが、角度送りは停止しません。そこで、次章のコマンドマニュアルに出ている stop1 を打つことにより止めることが出来る。この場合にも、当然データムの操作が必要となる。

3 各コマンドマニュアル

以下の説明は、各コマンドをオプションをつけずに実行すると出力されるものに多少手を加えたものである。初めに4軸回折計に関するコマンドを、次に温度コントロールに関するコマンドを記述する。また、各々で abc 順に並べた。

3.1 4軸回折計用 コマンド

3.1.1 angscan - 角度スキャン

```
angscan [  $2\theta_1$  ] [  $\omega_1$  ] [  $\chi_1$  ] [  $\phi_1$  ] [  $2\theta_2$  ] [  $\omega_2$  ] [  $\chi_2$  ] [  $\phi_2$  ] [ number ] [ time ]  
scan start angle (  $2\theta_1$  ,  $\omega_1$  ,  $\chi_1$  ,  $\phi_1$  )  
scan step angle (  $2\theta_2$  ,  $\omega_2$  ,  $\chi_2$  ,  $\phi_2$  )  
step number = number    Fixed time = time
```

データは、user.cfg 中の設定より、data_dir/filename_number というファイルに保存される。スキャン終了後、最大の強度の値を示す角度に移動する。また、角度がソフトウェアリミットにかかると、強度ゼロを出して角度は送らない。

3.1.2 aqcal - 角度から、逆格子の指数を計算

```
aqcal [  $2\theta$  ] [  $\omega$  ] [  $\chi$  ] [  $\phi$  ]
```

3.1.3 autoscan - ub マトリクスの自動最適化

```
autoscan [filename] [Fixed time]
```

filename : peak.cfg 形式のファイル

filename に記述されているピークを自動的にリファインし、新たな peak.cfg を作成する。ただし、読み込むファイル名が peak.cfg だと、今までのデータに新たなデータが付け加わるので注意して使用して下さい。

また、開発中のため様々な使用のものが存在しより良いものを考案中である。注意して使して下さい。

3.1.4 chang - マックサイエンスのコントローラーの持っている角度を変更

```
chang [  $2\theta$  ] [  $\omega$  ] [  $\chi$  ] [  $\phi$  ]
```

注意-現在のところ使用しなくても測定に支障はない。ただし、クライオスタットを使用する時に $\chi = 180^\circ$ を $\chi = 0^\circ$ に変更するために使用している。

3.1.5 count - 計数

count [fixed time]

出力はカウントである (cps ではない)。

3.1.6 count2 - 計数をある時間間隔で繰り返す

count2 [fixed time] [wait time(min)] [count number]

出力はカウントである (cps ではない)。

3.1.7 d-goang - 現在角からのズレ量で角度を移動

d-goang [$\Delta\theta$] [$\Delta\omega$] [$\Delta\chi$] [$\Delta\phi$]

現在角から、($\Delta\theta$, $\Delta\omega$, $\Delta\chi$, $\Delta\phi$) だけズレた角度に移動する。

3.1.8 datum - データム、機械固有のゼロ点にセット

datum [mode]

mode 1: all angle

2: 2θ

3: ω

4: χ

5: ϕ

緊急停止などして、表示の角度(コントローラーのもっている角度情報)と実際の角度(機械的に決まっている角度)がズレたらデータムを行ない調整する。データムするときには必ず、 2θ , ω , χ , ϕ を、マイナス側(軸の回転方向の符号は正で考える)に持っていかないといけない。つまり、現在クライオスタットを使用する時は ϕ の回転方向を逆転しているが、このときは ϕ だけプラス側に持っていかないといけない。

3.1.9 goang - 角度を設定

goang [2θ] [ω] [χ] [ϕ]

3.1.10 hbwscan - HV,BL,WI のスキャン

hbwscan [hv1] [bl1] [wi1] [hv2] [bl2] [wi2] [number] [time]

scan start hbw (hv1 , bl1 , wi1)

scan step hbw (hv2 , bl2 , wi2)

step number = number Fixed time = time

あまり、高い HV をかけないように注意。PHA の mode が何になっているかも、注意した

方がよい。

☆標準的使用例

- ・ HV scan
hbwscan 650 1.0 2.0 5 0 0 51 1
- ・ BL scan
hbwscan hv1 0.3 0.1 0 0.1 0 41 1

3.1.11 mkub - UBマトリクスを計算

```
mkub [mode]
mode 0: Least Square(Not Weighted)
      1: Least Square(Weighted) with Deviations
      2: 2 Reflection Method
      3: 3 Reflection Method
```

peak.cfg 中の値を使用して計算する。計算結果は、ub.cfg へ格納する。

3.1.12 p-qscan - Q 空間でスキャンする

```
p-qscan [h] [k] [l] [number] [time] scan center present hkl scan step hkl ( h , k ,
l ) step number = number×2+1 Fixed time = time
```

データは、user.cfg 中の設定より、data_dir/filename_number というファイルに保存される。スキャン終了後、最大の強度の値を示す逆格子(角度)に移動する。また、角度がソフトウェアリミットにかかると、強度ゼロを出して角度は送らない。

3.1.13 peak_out - 逆格子の情報を保存する

```
peak_out [h] [k] [l] [fixed time]
```

現在いる角度、その逆格子の指数、ピーク強度を peak.cfg に保存する。出力結果のピーク強度は、cps である。

3.1.14 phacfg - HV,BL,WI の値の設定

```
phacfg [hv] [bl] [wi]
```

3.1.15 phamode - pha mode 設定

```
phamode [n]
mode 1: Diff*0.1
      2: Diff*1
      3: INT
```

Diff*0.1 は動作不良(?) のため Diff*1 を用いるのが良い。

3.1.16 prang - 現在角を出力

```
prang [return] オプションは、ない。
```

3.1.17 psscan - 現在角のまわりで、角度スキャン

```
psscan [mode] [Fixed time]
mode 0: all angle
      1:  $\theta - 2\theta$ 
      2:  $2\theta$ 
      3:  $\omega$ 
      4:  $\chi$ 
      5:  $\phi$ 
```

スキャンの条件は、user.cfg の中で定義されているスキャン幅とステップ幅を用いる。データは、user.cfg の中の設定より、data_dir/filename_number というファイルに保存される。スキャン終了後、最大の強度の値を示す角度に移動する。all angle を用いるとすべての角度をスキャンしその中で最大の強度の角度に移動する。

また、角度がソフトウェアリミットにかかると、強度ゼロを出して角度は送らない。

3.1.18 qacal - 逆格子の指数から角度を計算

```
qacal [h] [k] [l]
2 等分法により  $2\theta$  ,  $\omega$  ,  $\chi$  ,  $\phi$  の角度を求める。
```

3.1.19 qago - 逆格子の反射のピーク位置へ角度を動かす

```
qago [h] [k] [l]
逆格子の指数から角度を計算し、その角度に設定
```

3.1.20 qmap - Q 空間での map をとる

```
qmap [h0] [k0] [l0] [h1] [k1] [l1] [h2] [k2] [l2] [num1] [num2] [time]
scan start hkl ( h0 , k0 , l0 )
```

```
scan step vector1 ( h1 , k1 , l1 )
scan step vector2 ( h2 , k2 , l2 )
step number = num1 , num2    Fixed time = time
```

データは、user.cfg の中の設定より、data_dir/filename_number というファイルに保存される。スキャン終了後、最大の強度の値を示す角度に移動する。また、角度がソフトウェアリミットにかかると、強度ゼロを出して角度は送らない。

3.1.21 qmap2 - qmap とオプションの書式が異なるだけ

```
qmap2 [h0] [k0] [l0] [h1] [k1] [l1] [h2] [k2] [l2] [num1] [num2] [time]
scan center hkl ( h0 , k0 , l0 )
scan step vector1 ( h1 , k1 , l1 )
scan step vector2 ( h2 , k2 , l2 )
step half number = num1 , num2    Fixed time = time
```

3.1.22 qscan - Q 空間でスキャンする

```
qscan [h1] [k1] [l1] [h2] [k2] [l2] [number] [time]
scan start hkl ( h1 , k1 , l1 )
scan step hkl ( h2 , k2 , l2 )
step number = number    Fixed time = time
```

データは、user.cfg の中の設定より、data_dir/filename_number というファイルに保存される。スキャン終了後、最大の強度の値を示す逆格子(角度)に移動する。また、角度がソフトウェアリミットにかかると、強度ゼロを出して角度は送らない。

3.1.23 stop1 - 緊急停止

```
stop1 [return]
```

コマンドの実行は止まるが、プログラム自体はハングアップすると思われる。停止後、Control-c にて終了する。ただし、どのコマンドも Control-c で停止するのでこのコマンドはほとんど必要ない。

3.2 温調用 コマンド

3.2.1 ch_cmode - コントロールモードの変更

```
ch_cmode [mode]
mode 1: CONTROL Mode (温度コントロールモード)
mode 2: MONITOR Mode
```

3.2.2 ch_mpow - ヒーター最大出力の変更

ch_mpow [Heater Power mode]

mode: 0 OFF
1 0.05W
2 0.5 W
3 5 W
4 50 W

3.2.3 ch_pid_mode - 温度コントロールモードの変更

ch_pid_mode [mode]

mode: 0 AUTO P
1 AUTO PI
2 AUTO PID
3 PID
4 TABLE
5 DEFAULT

3.2.4 ltc_status - LTC-10 の全ての設定状況を出力

ltc_status [return] オプションはない。

3.2.5 pr_temp - 現在の温度を出力

pr_temp [return] オプションはない。

3.2.6 s_pid - 温度設定

<Change heater PID>

s_pid 1 [P] [I] [D] [P0]

<Change Analog PID>

s_pid 2 [P] [I] [D] [P0] [Gain] [Offset]

3.2.7 s_temp - 温度設定

s_temp [target Temperature(K)]

3.2.8 set_temp - 段階的温度設定

- set_temp [start temp] [target temp] [num] [time]

- set_temp [target temp] [num] [time]

Start T(K)= Present temperature!

4 計算理論

細かい議論は、専門書に譲るとして、大まかな考え方及びプログラム中で、行なっている計算理論を以下に述べる。

4.1 UBマトリクス

指数 $\vec{Q} = (H, K, L)$ で表される逆格子点の、4軸回折装置の座標空間における座標 \vec{R} は、UBマトリクスと呼ばれる 3×3 行列 U を用いて、

$$\vec{R} = U\vec{Q} \quad (1)$$

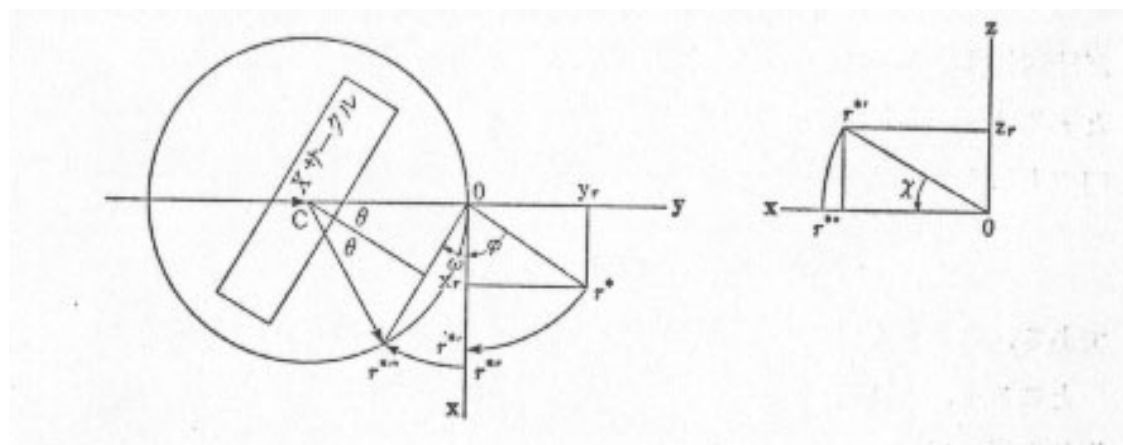
により計算される。 \vec{R} が求めれば、その逆格子の測定角 $(2\theta, \omega, \chi, \phi)$ は以下(4.1.1)に述べる方法により計算できるので、UBマトリクスが決定されれば、任意の逆格子が測定できることになる。また、UBマトリクスの逆行列を用いれば、任意に測定されたピークの測定角から、そのピークに指数をつけることができる。

4.1.1 4軸回折装置の座標空間と測定角

試料位置を原点にとり、入射X線方向をy軸に、鉛直方向をz軸に、直交座標を設定する。これを4軸回折装置の座標系とする。特に、試料のオイラー角が $(\omega, \chi) = (0, 0)$ のとき、y軸は χ の回転軸に、z軸は ω, ϕ の回転軸に一致する。

- $\vec{R} = (x, y, z)$ から測定角を求めること

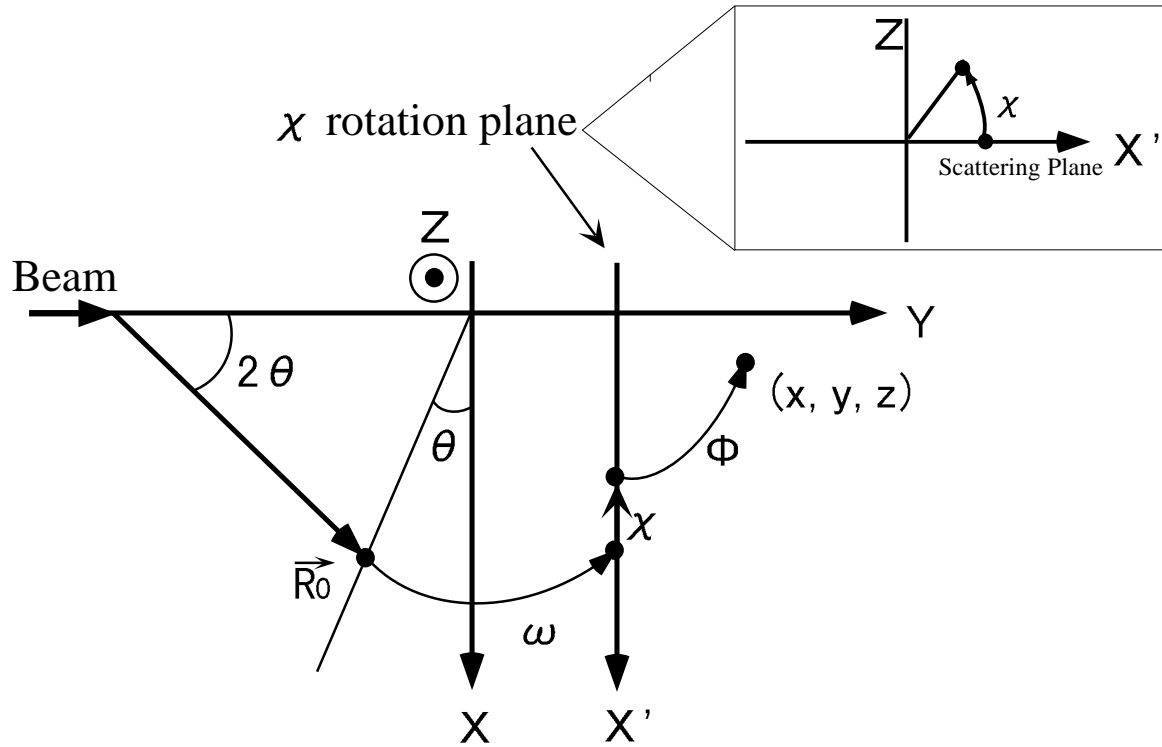
測定角を求める方法にはいくつかの方法が考えられるが、このプログラムでは、二等分法と呼ばれる方法を用いている。



$$\begin{aligned} \phi &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \\ \chi &= \arctan\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2}}\right) \\ \theta &= \omega = \arcsin\left(\frac{q}{2k}\right) \end{aligned}$$

- 測定角から $\vec{R} = (x, y, z)$ を求めること

測定角からその逆格子の座標を求めることは、UBマトリクスを計算する際に、また、任意に測定されたピークに指数づけをする際に、必要となる。



$$\vec{R} = \mathbf{R}_z(\phi)\mathbf{R}_y(-\chi)\mathbf{R}_z(\omega)\vec{R}_0 \quad (2)$$

ここで $\mathbf{R}_z(\omega)$ は z 軸に関する ω の回転を表す。また、

$$\vec{R}_0 = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

である。書き下すと、

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\omega - \theta) \cos \chi \\ \sin(\omega - \theta) \\ \cos(\omega - \theta) \sin \chi \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる。

4.1.2 UBマトリクスの生成法

3つ以上のブラッグピークからUBマトリクスを生成する方法を述べる。

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \quad (5)$$

測定されたブラッグピークの4軸回折装置の座標空間における座標 $\vec{R}_i = (x_i, y_i, z_i)$ を、測定角から、前節で述べた方法によりもとめる。この反射の指数を $\vec{Q}_i = (H_i, K_i, L_i)$ として式(1)に代入すると、

$$x_i = a_x H_i + b_x K_i + c_x L_i \quad (6)$$

$$y_i = a_y H_i + b_y K_i + c_y L_i \quad (7)$$

$$z_i = a_z H_i + b_z K_i + c_z L_i \quad (8)$$

の3式が得られる。従って、3つの反射 $\vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{Q}_3$ が測定されれば、その測定角から、例えば、

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_1 & K_1 & L_1 \\ H_2 & K_2 & L_2 \\ H_3 & K_3 & L_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ b_x \\ c_x \end{pmatrix} \quad (9)$$

となるから、 a_x, b_x, c_x が計算される。残りの成分についても同様である。これを3反射法という。

ブラッグピークの測定角 $(2\theta_i, \omega_i, \chi_i, \phi_i)$ にまったく誤差がない場合、3反射法によって、UBマトリクスを正確に定めることができる。しかし実際には、スキャンステップ程度の誤差が含まれるので、できるだけ多くのブラッグピークから最小自乗法により回帰して求めたほうがよい。すなわち、 \vec{R}_i に含まれる誤差を $\vec{\sigma}_i = (\sigma_{ix}, \sigma_{iy}, \sigma_{iz})$ としたとき、

$$\chi_x^2(a_x, b_x, c_x) = \sum_{i=1}^N \frac{(a_x H_i + b_x K_i + c_x L_i - x_i)^2}{\sigma_{ix}^2} \quad (10)$$

$$\chi_y^2(a_y, b_y, c_y) = \sum_{i=1}^N \frac{(a_y H_i + b_y K_i + c_y L_i - y_i)^2}{\sigma_{iy}^2} \quad (11)$$

$$\chi_z^2(a_z, b_z, c_z) = \sum_{i=1}^N \frac{(a_z H_i + b_z K_i + c_z L_i - z_i)^2}{\sigma_{iz}^2} \quad (12)$$

をそれぞれ最小にするように、UBマトリクスを定めればよい。ただし N は決定に用いたブラッグピークの数である。これは、それぞれの、UBマトリクスの成分による微分が0になるように要請することで実行される。たとえば、 (a_x, b_x, c_x) は次の式により決定される。

$$\frac{\partial \chi_x^2}{\partial a_x} = 0, \quad \frac{\partial \chi_x^2}{\partial b_x} = 0, \quad \frac{\partial \chi_x^2}{\partial c_x} = 0 \quad (13)$$

整理すると、3 元連立 1 次方程式

$$\begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \frac{H_i^2}{\sigma_{ix}^2} & \sum_{i=1}^N \frac{H_i K_i}{\sigma_{ix}^2} & \sum_{i=1}^N \frac{H_i L_i}{\sigma_{ix}^2} \\ \sum_{i=1}^N \frac{K_i H_i}{\sigma_{ix}^2} & \sum_{i=1}^N \frac{K_i^2}{\sigma_{ix}^2} & \sum_{i=1}^N \frac{K_i L_i}{\sigma_{ix}^2} \\ \sum_{i=1}^N \frac{L_i H_i}{\sigma_{ix}^2} & \sum_{i=1}^N \frac{L_i K_i}{\sigma_{ix}^2} & \sum_{i=1}^N \frac{L_i^2}{\sigma_{ix}^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ b_x \\ c_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \frac{x_i H_i}{\sigma_{ix}^2} \\ \sum_{i=1}^N \frac{x_i K_i}{\sigma_{ix}^2} \\ \sum_{i=1}^N \frac{x_i L_i}{\sigma_{ix}^2} \end{pmatrix} \quad (14)$$

になるので、これを解けばよい。残りの成分についても同様である。

4.1.3 格子定数の計算

UB マトリクスから格子定数を計算することができる。UB マトリクスのそれぞれの列ベクトルは、逆格子の基本ベクトルを 4 軸回折装置の座標空間で表したものである。すなわち、UB マトリクス (5) において、

$$\vec{a}^* = 2\pi \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}, \vec{b}^* = 2\pi \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix}, \vec{c}^* = 2\pi \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{pmatrix} \quad (15)$$

である。これを用いて、

$$\vec{a} = \frac{V}{4\pi^2} \vec{b}^* \times \vec{c}^* \quad (16)$$

等に代入することにより、実空間の基本格子ベクトルが得られる。ただし、 V は実空間における単位胞の体積であり、逆格子の基本ベクトルを用いて、

$$V = \frac{8\pi^3}{\vec{a}^* \cdot (\vec{b}^* \times \vec{c}^*)} \quad (17)$$

のように計算される。

4.1.4 誤差の見積り

一般に、 x_i の関数 $f(x_i)$ に含まれる誤差 Δf は、 x_i に含まれる誤差を Δx_i として、

$$(\Delta f)^2 = \sum_i (f(x_i + \Delta x_i) - f(x_i))^2 \quad (18)$$

により、見積られる。逆格子点の回折装置の座標系における位置 $\vec{R}_i = (x_i, y_i, z_i)$ に対する誤差 σ_i は測定角 $2\theta_i, \omega_i, \chi_i, \phi_i$ の関数であるから、それらに含まれる誤差 $\Delta(2\theta_i), \Delta\omega_i, \Delta\chi_i, \Delta\phi_i$ を用いて式 (18) により直接計算される。測定角に含まれる誤差としては、測定角を決定したときのスキャンステップを用いる (必要に応じて、カーブフィットにより求めてもよい。このときは peak.cfg を書き換える必要がある)。

UBマトリクスに含まれる誤差、たとえば、 a_x, b_x, c_x に対する誤差は、式(14)に現れる 3×3 行列 \mathbf{A}_x として、その逆行列の対角項によって与えられる。つまり、 $\Delta a_x^2 = \mathbf{A}_x^{-1}[1, 1], \Delta b_x^2 = \mathbf{A}_x^{-1}[2, 2], \Delta c_x^2 = \mathbf{A}_x^{-1}[3, 3]$ である。

格子定数に対する誤差は、UBマトリクスに含まれる誤差を用いて、式(18)から求めることができる。

4.2 ψ スキャン

指数 $\vec{Q} = (H, K, L)$ で表される逆格子点を観測するとき、その4軸回折装置における測定角 $(2\theta, \omega, \chi, \phi)$ は、本プログラムでは二等分法と呼ばれる方法によって計算されるが、その解が唯一というわけではなく、実際、クライオスタットや χ サークルによる幾何学的制約によって、二等分法による解では測定が不可能となり、それらの制約を満足する他の測定角が要求されることがある。ここでは、UBマトリクス U が既知であるとき、 $\vec{Q} = (H, K, L)$ の指数を持つ反射の測定角を求める、より一般的な計算方法について解説する。

反射の、4軸回折装置の座標空間における座標 $\vec{R} = (x, y, z)$ は、式(1)により計算される。この逆格子点がオイラー回転 (ω, χ, ϕ) によって移される点の座標を求める。

\vec{x} を \vec{l} のまわりに反時計回りに ω 回転させるとき、 \vec{x} は次のベクトル \vec{X} に移る。

$$\begin{aligned}\vec{X} &= \vec{x} \cdot \frac{\vec{l}}{|\vec{l}|} + \cos \omega (\vec{x} - \vec{x} \cdot \frac{\vec{l}}{|\vec{l}|}) + \sin \omega \left\{ \frac{\vec{l}}{|\vec{l}|} \times (\vec{x} - \vec{x} \cdot \frac{\vec{l}}{|\vec{l}|}) \right\} \\ &= \vec{x} \cdot \frac{\vec{l}}{|\vec{l}|} + \cos \omega (\vec{x} - \vec{x} \cdot \frac{\vec{l}}{|\vec{l}|}) + \sin \omega (\frac{\vec{l}}{|\vec{l}|} \times \vec{x})\end{aligned}\quad (19)$$

オイラー回転は、 $(0,0,-1)$ まわりの ϕ 回転、 $(0,-1,0)$ まわりの χ 回転、 $(0,0,-1)$ まわりの ω 回転を順に行うことである。 $\vec{R} = (x, y, z)$ に対してこの回転を施すと、公式(19)によって

$$\begin{pmatrix} \cos \phi \cos \chi \cos \omega - \sin \phi \sin \omega & \sin \phi \cos \chi \cos \omega + \cos \phi \sin \omega & -\sin \chi \cos \omega \\ -\sin \phi \cos \omega - \cos \phi \cos \chi \sin \omega & \cos \phi \cos \omega - \sin \phi \cos \chi \sin \omega & \sin \chi \sin \omega \\ \cos \phi \sin \chi & \sin \phi \sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}\quad (20)$$

に移ることが計算される。

散乱条件は $G = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ として、この点が $(G \cos \theta, -G \sin \theta, 0)$ に一致することである。ただし、 θ は X 線の波数を k として、 $\sin \theta = \frac{G}{2k}$ により計算される。ひとつの ϕ に対するこの方程式の解を求める。

z 方向の散乱条件、

$$(x \cos \phi + y \sin \phi) \sin \chi + z \cos \chi = 0\quad (21)$$

より、 χ は、

1. $z = 0$ のとき $\sin \chi = 0$ 、すなわち、 $\chi = 0^\circ$
2. $z \neq 0$ のとき
 - (a) $x \cos \phi + y \sin \phi = 0$ ならば、 $\cos \chi = 0$ 、すなわち、 $\chi = \pi/2$ または $\chi = -\pi/2$ であるが、本プログラムでは後者を選択した。
 - (b) $x \cos \phi + y \sin \phi \neq 0$ ならば、 $\chi = \arctan \left(\frac{-z}{x \cos \phi + y \sin \phi} \right)$

のように求まる。また ω は、 x 方向と y 方向の散乱条件

$$\begin{pmatrix} (x \cos \phi + y \sin \phi) \cos \chi - z \sin \chi & -x \sin \phi + y \cos \phi \\ -x \sin \phi + y \cos \phi & -(x \cos \phi + y \sin \phi) \cos \chi + z \sin \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \omega \\ \sin \omega \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} G \cos \theta \\ -G \sin \theta \end{pmatrix} \quad (22)$$

に、上で求めた χ を代入して、 $\cos \omega$ と $\sin \omega$ とを独立に求めることによって得られる。

以上 ϕ を与えたときの測定角の一般的な解を示したが、 χ や ω が与えられていても、(20) で与えられる座標が $(G \cos \theta, -G \sin \theta, 0)$ に一致するように他の四軸角を定めればよいことに変わりはない。

結晶方位を変えながら、ひとつの反射の強度変化を測定することを ψ (プサイ) スキャンという。上の計算を用いてこのスキャンができる。ある測定角で反射が観測されたとき、測定角から、その逆格子点の 4 軸回折装置の座標空間における座標 $\vec{R} = (x, y, z)$ が求められる。この座標を式 (20) に代入すれば、任意の ϕ に対する測定角が計算できる。例えば ϕ を 1° ずつずらし、それぞれの ϕ に対する測定角 (ω, χ) を計算すればよい。散乱条件を満たしながら結晶方位を変えることは、観測する逆格子ベクトルのまわりで結晶を回転させることに対応している。

4.3 補正角の計算

UBマトリクスの計算でも書いたが、4軸回折装置の座標空間と測定角の空間の関係は試料のオイラー角が $(\omega, \chi) = (0, 0)$ のとき、y軸は χ の回転軸に、z軸は ω, ϕ の回転軸に一致するようになっているとしてUBマトリクスを定義している。ところが、実際の回折系の原点と計算上の原点は一致していない。そこで、原点からのズレより補正角を決定しなければならない。

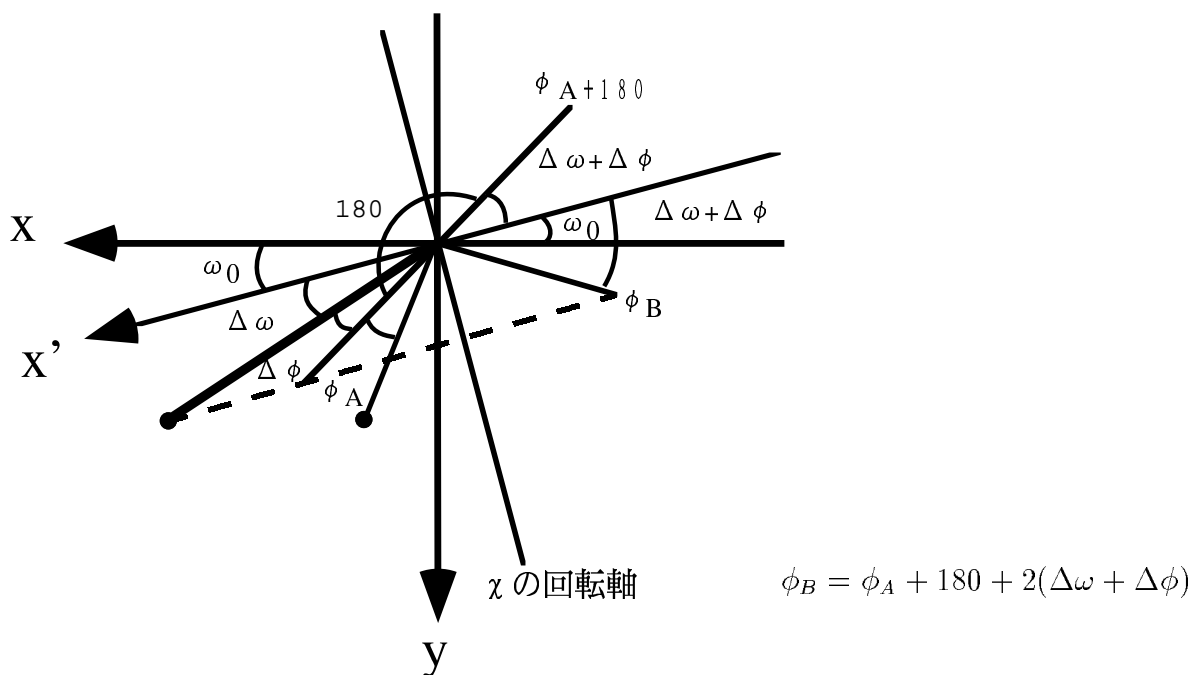
ある観測したピーク $(2\theta_A, \omega_A, \chi_A, \phi_A)$ は、UBマトリクスから計算される角度 $(2\theta, \omega, \chi, \phi)$ に、補正角 $(2\theta_0, \omega_0, \chi_0, \phi_0)$ を加えたものと、本プログラムでは定義する。

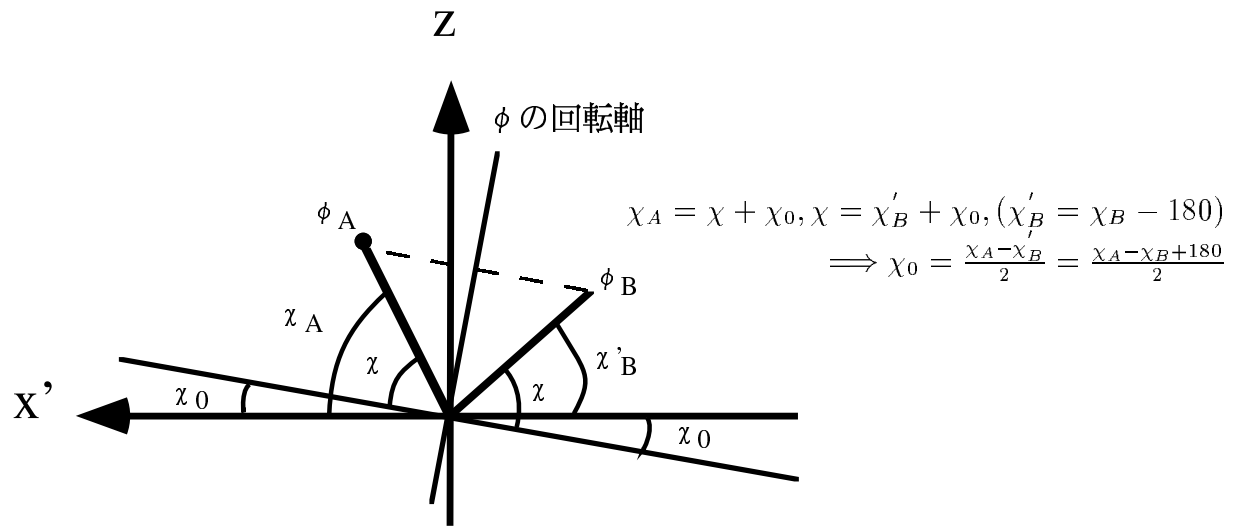
$$(2\theta_A, \omega_A, \chi_A, \phi_A) = (2\theta, \omega, \chi, \phi) + (2\theta_0, \omega_0, \chi_0, \phi_0)$$

補正角を測定するためには、 $(2\theta_A, \omega_A, \chi_A, \phi_A)$ をまず測定する。つぎに、この反射を別の等価なセッティングで測定することにより補正角を決定することが出来る。

4.3.1 χ_0 の決定

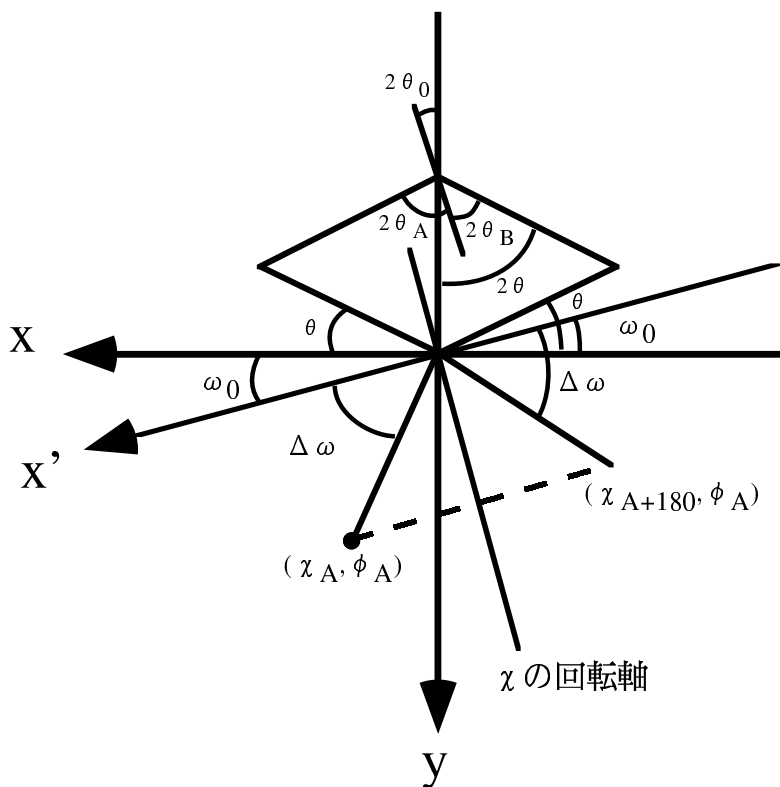
まず、 χ_0 を決定する時は、等価なセッティング $(2\theta_A, \omega_A, 180-\chi_A, \phi_A+180)$ を用いる。 χ と ϕ をリファインし最大の強度を得る。角度は、 $(2\theta_A, \omega_A, \chi_B, \phi_B)$ と求まる。図を見れば良くわかるが、 χ と ϕ をリファインすることにより以前の角度の状態(R)に完全に一致させることが可能となり等価な反射を測定することができる(等価なセッティングの意味そのもの)。





4.3.2 $2\theta_0, \omega_0$ の決定

χ_0 を決定する時と同様に、今度は等価なセッティング $(-2\theta_A, -\omega_A, \chi_A+180, \phi_A)$ を用いる。 2θ と ω をリファインし最大の強度を得る。角度は、 $(2\theta_B, \omega_B, \chi_A+180, \phi_A)$ と求まる。ここでも、 χ_A+180, ϕ_A を用いることにより xy 平面内に散乱ベクトルを持つてくることができ、 2θ と ω により等価な反射を測定することが出来る (等価なセッティング)。



$$2\theta = 2\theta_A - 2\theta_0 = 2\theta_B + 2\theta_0$$

$$\implies 2\theta_0 = \frac{2\theta_A - 2\theta_B}{2}$$

$$\omega_A = \theta + \Delta\omega + \omega_0$$

$$\omega_B = \theta + \Delta\omega - \omega_0$$

$$\implies \omega_0 = \frac{\omega_A - \omega_B}{2}$$

$2\theta_B, \omega_B, \chi_B$ 各々に回転の方向を考慮させれば

$$2\theta_0 = \frac{2\theta_A + 2\theta_B}{2}, \quad \omega_0 = \frac{\omega_A + \omega_B}{2}, \quad \chi_0 = \frac{\chi_A + \chi_B - 180}{2}$$

5 プログラムについて

ここでは、さらにプログラムを改良及び作成する人のために現在のプログラムの概略を書く。そこで、ある程度のC言語の常識はあるものとする。簡単に、プログラムをするためには4-c-v.hをインクルードし、ライブラリであるlib4-c.a (/home/mxc/bin/lib)を組み込むようにコンパイルすればよい。すると、4-circle.hの中で定義されている関数(下に書いてある(3)~(6))を使いたいていのが実行可能となっている。細かいコンパイルの仕方は通常Makefileを用いて行なうようになっていきますのでそちらを参考にしてください。

また、温度コントロールもltc-v.hをインクルードしライブラリであるlibltc11.a (/home/mxc/bin/lib)を組み込めば同様に使用することができ、その中身の構成もほぼ同じである。

・変数の取り扱い

各関数間は、構造体を用いることにより効率的に変数を受け渡すことが出来ている。

環境ファイルなどから取った、様々なところで使われる変数は外部変数として定義しており、どこでもすぐに使える。しかし、現在のところ変更するつもりはないがこの変数をすべて構造体で定義すれば、関数同士で変数を受け渡す方式にすることが可能となる。

・4-circle.h 内の関数

大きく6つのグループに分けられる。

- (1) RS-232C に直接アクセスする関数
- (2) ex_*** - コントローラーに送るコマンド群
- (3) ex2_*** - 装置固有の角度送りやりミッターを含めた基本的な関数群
- (4) mxc_*** - スキャンコマンド
- (5) cal_*** - 一般的な計算用関数
- (6) get_*** , ***_ - 環境ファイルの入出力

・デバッグモードについて

デバッグの方法はいろいろあるようだが、勉強不足のため自分で勝手に作成した。何か変数がおかしいなどのトラブルが起きた時にmachine.cfgの中のdebug_flagを1にすると必要な変数を出力されるようにした。ぜひ、活用していただきたい。

使用例

```
if ( debug_flag == 1 ) fprintf ( stderr , " Debug Mode ON !! " );
```

・バッチファイルについて

バッチファイルを作ることにより、無理にプログラムを書かなくても必要なコマンドを作ることが出来ます。

使用例

まず、バッチファイルを作成する。

<作成するバッチファイル [qago-psscan] の中身>

```
qago %1 %2 %3
```

```
psscan 0 1
```

これは、任意の (h,k,l) へ角度を持っていきそこで、ピークの角度をリファインするという意味になる。次に実行型のファイルにこのファイルを変更する。

```
chmod u+x qago-psscan
```

以上により、コマンドラインで実行することが可能となる。

6 その他

6.1 グラフについて

本プログラムには、グラフを描く機能は付いていません。グラフを描きながらスキャンをすることを可能にすることは最終目標ではありますが、優秀なグラフソフトがフリーソフト (gnuplot) として存在していますのでそれを使用しない手はありません。その使用方は、付属のマニュアルを参照して下さい。(回折計をコントロールしているワークステーションには、カーブフィットを行なうためのプログラムが gnuplot3.6 という名前が入っていますので御使用下さい。)

6.2 印刷について

まず、印刷はプリンターを選択するところから始まります。基本的には、藤井研のプリンター (flp) を標準で選択しています。また、学生の居室にあるプリンターは alp という名前です。

テキストを印刷する場合には次のようにして下さい。

```
a2ps [text filename] | lpr (-Pflp)
```

ポストスクリプトファイル (上記のグラフソフトで作ったグラフを印刷したりするとき使用する印刷用中間ファイルのこと) の印刷は、通常は以下のようになれば A4 いっぱいに印刷する。

```
lpr (-Pflp) [filename]
```

絵のサイズを変更したい場合には 例えば 以下のようになればとすれば、A4 に 2 つの絵を印刷してくれる。

```
psmulti2 [filename1] [filename2]
```

詳しくは、a2ps , psmulti 各々のマニュアルを参照して下さい。

謝辞

ここで、初期のソフトウェアの開発を行なわれた、藤久さん、川田さんに感謝致します。また藤井研に来て早々から ub の計算や ψ スキャンに取り組んでくれた今井君に感謝します。最後に開発に当たり、さまざまな相談に乗っていただいた野田先生(千葉大学)に深く感謝致します。