

xDNA™



xDNAの世界

はじめに

光は、測定プロセスにおいて、素材や塗料の構造について理解するために利用される物質との間に、2つのユニークな相互作用があります。最初の特性は、あらゆる物質が光を分散させるということです。さらにいうと、物質が光を屈曲させる度合い(屈折率)は、青い光(波長:400nm)と赤い光(波長:700nm)では異なり、物質の外見の色(光の吸収特性)にかかわらず、光を屈曲させるという変化は存在します。漆黒または鏡のように輝いて見える素材でも、光が単純に表面上で反射しているのではなくむしろ、表面下に入光して反射や吸収しており、分散をしています。¹ 2番目の特性は、素材の中での光の散乱です。素材の中での光の散乱は、いくつかの異なる方法で説明されておりますが、どの方法で説明しても散乱の特性は波長に依存します。従って青い光の散乱は、赤い光とは異なっています。

見かけ上は透明なガラスでも、あらゆる素材は光を散乱させます。素材(または塗装)によって散乱した光を、高感度の分光光度計を使用して測定し、例えば青い光が散乱したときと赤い光が散乱したときのわずかな偏りを比較することにより、素材の物理的な特性と構造を決定することができます。さらにエネルギーは常に一定であるというエネルギー保存の法則から、光源のエネルギー特性を理解し、素材から戻ってくる光の特性を測定することにより、ますます複雑になったモデルの解析ができるようになります。光は、反射、屈折、分散・散乱、吸収が発生し、エネルギーは常に保存されるのです。²

複雑な系をモデル化するにあたって、数ある理論の中で最も単純なモデルは、電磁気学の理論から派生したEffective Medium Theory(有効中間値理論)をあげることができます。塗装や素材がどれほど複雑なものであったとしても、この理論によって比較的単純な記述で表すことができるので、複雑な素材を単一の同質な素材として扱うことができるようになります。たとえば3層と9つの成分によって形成されている塗装は、加重平均化された成分と、各層の厚さや層の境界での構造を通して同じく加重平均化された層全体によって、まるで単一の素材であるかのように扱うことができるようになるのです。調色(成分と層構造)された塗装は、固有の散乱特性を持つようになるのです。従って、調色の何かが変化した場合、これらの固有の散乱特性も変化することになります。わずかなサイズの粒子の分布が変化すれば、固有の散乱特性もまた変化します。

¹ ここで我々が着目しているのは、散乱性のある各素材の誘電率です。複雑な屈折係数(屈曲+吸収)は、誘導率の平方根に比例しているからです。

² 光が素材と相互に作用する現象は他にも多数存在し、偏光のような事項についても説明する必要がありますが、ここではできる限り簡単な説明が必要ですので、詳細を省きます。また干渉による特殊な条件もありますが、こちらも省略します。

Effective Medium Theory(有効中間値理論)と同様に、光の散乱に関する挙動を説明する比較的簡単な方法の1つとして、光を放射(反射)するサンプル表面に対して、光が散乱する空間の中で測定するという方法があります。この方法において光の散乱は、大きさをもった吸収されていない光エネルギーに対する、入射受光面上の方向および入射受光面偏角面への偏りとして表現することができます。特定の方向に対して散乱・分散および反射される光が多くなるほど、その方向に対する大きさは増加します。各波長に対してこの方法を適応すると、素材または塗装の固有の散乱特性を分析するさいに役立てることができます。以上のことから推論すると、すべての波長を一様に反射し、すべての方向へ一様に散乱させる素材の特性は、どの方向にも偏っていないということになります。この特性にかなり近似している素材は、Spectralon™(スペクトラロン)であり、スペクトラロンは、すべての光源ジオメトリの条件下で、またすべての観測角度において、一様な拡散をしています。従って、適切に用意されたスペクトラロンは、非常に高い入射角においても、キラキラ(感)や光沢はありません。エネルギーの偏りを計算する最も簡単な方法は、各観測角度を、サンプルの測定中心から分光測色計の各入射瞳の中心へ向かう固定ベクトルとして表現することです。各観測角度の各波長に対して1つのベクトルを作成し、このベクトルの大きさが測定対象のエネルギー量に相当するものとします。そして波長ごとに、すべての観測角度のベクトルを合成し、偏りを求めます。この結果、波長ごとの単一の偏りを表すベクトルが得られることとなります。以上のような合成ベクトル演算を組み合わせ、Effective Medium Theoryによる推論を適応させた演算・解析プロセスを我々は、X-Rite Digital Numerical Analysis「xDNA」™と名付けました。

xDNA

xDNAは、多角度による分光データを数値処理して、2次元または3次元の分光データに変換する手法です。xDNAは、各方向の反射係数が重み付けとして、各測定角度の重み付けされたベクトルの総和になります。この総和が、2次元または3次元空間における測定箇所のスペクトルであり、波長ごとに1つのポイントが存在します。

またxDNAの値は、一般的な反射率と比較できるようにするために、重み付けされたベクトルの総和は、理想的な白色ランバート反射面のベクトルの総和の大きさによってスケールリングされています。xDNAで使用する座標系は、反射角方向(z軸)、反射角に直交する入射角方向(y軸)、これら2つの軸に囲まれた平面に直行する方向(x軸)によって定義されます。

またxDNAで使用する角度は、以下のように定義されます。

- サンプル表面に垂直な方向から定義される光源の角度
- 入射受光面上の観測角度
- 光源の角度を基準とするアジマス角

文字「as」と「az」を使用してこれらの角度を区別して使用します。たとえば、45°光源を使用し、入射受光角(aspecular)を25°、アジマス角(azimuth)を90°での測定結果は、「45as25az90」と表記します。測定方向に対応する(x, y, z)の座標は、「 ψ as Φ az θ 」で表され、書き換えると $(\sin(\Phi) \cdot \sin(\theta), \sin(\Phi) \cdot \cos(\theta), \cos(\Phi))$ になります。

xDNAの例

表1に、測定サンプルのスペクトルとそれに対応するxDNAの座標値を示します。

Table 1. Ten Angle Spectral Data And xDNA coordinates

WL	45as-15az0	45as15az0	45as25az-90	45as25az0	45as25az90	45as45az0	45as60az-54.7	45as60az54.7	45as75az0	45as110az0	x	y	z
400	34.1	98.5	8.1	43.2	6.9	4.8	1.5	1.4	1.3	1	-0.08	5.62	24.89
410	28.6	75.9	5.4	40.9	4.8	6.5	1.5	1.4	1.5	1	-0.04	5.09	20.55
420	33.4	49.6	4	30.9	3.5	7.2	1.3	1.3	1.7	1	-0.03	3.52	16.28
430	49.1	31.3	3.5	21	3.2	6.6	1.1	1.1	1.8	1	-0.02	1.70	14.56
440	75.5	21.4	4.2	13.9	3.7	5.2	0.9	0.9	1.7	1	-0.03	-0.13	15.82
450	112.6	18.1	5.8	9.8	5.1	3.8	0.8	0.8	1.5	1	-0.04	-1.94	19.91
460	153.6	21.1	8.5	8.3	7.4	2.9	0.8	0.8	1.3	0.9	-0.06	-3.46	25.94
470	184.9	29.8	12.1	9	10.4	2.3	0.8	0.8	1.1	0.9	-0.10	-4.29	31.95
480	197	44.7	16	11.9	13.6	2	0.9	0.9	1	0.9	-0.14	-4.06	36.64
490	185.2	67.3	19.2	17.5	16.4	2.1	1	1	1	0.9	-0.16	-2.52	39.47
500	158.4	93.6	20.4	25.9	17.4	2.4	1.1	1.1	1.1	0.9	-0.17	-0.15	40.74
510	127.5	117.8	19.4	36.2	16.5	3.1	1.3	1.2	1.1	0.9	-0.17	2.43	40.98
520	99.4	132.8	17.1	46.6	14.5	4.2	1.5	1.4	1.2	0.9	-0.16	4.66	40.15
530	77.6	131.3	14.3	53.1	12.1	5.7	1.6	1.5	1.4	0.9	-0.13	5.91	37.46
540	60.6	119.5	11.6	54.3	9.8	7.1	1.6	1.5	1.5	0.9	-0.11	6.31	33.40
550	46.8	101.1	9.3	50.7	7.9	8.3	1.6	1.5	1.7	0.9	-0.09	6.08	28.41
560	37.4	82.6	7.5	44.1	6.4	8.7	1.4	1.4	1.9	0.9	-0.06	5.44	23.62
570	31.2	67	6.1	37	5.2	8.5	1.3	1.2	1.9	0.9	-0.06	4.67	19.58
580	27.8	53.8	5.1	30.5	4.4	7.7	1.1	1.1	1.8	0.9	-0.04	3.85	16.32
590	27	43.1	4.3	24.8	3.7	6.7	1	1	1.7	0.9	-0.03	3.07	13.85
600	29.2	34.8	3.8	20.2	3.3	5.8	0.9	0.9	1.6	0.9	-0.03	2.33	12.29
610	35.2	28.3	3.7	16.5	3.2	4.9	0.8	0.8	1.4	0.8	-0.03	1.55	11.65
620	44.9	23.8	3.7	13.7	3.3	4.2	0.7	0.7	1.3	0.8	-0.02	0.81	11.91
630	58.6	20.7	4.1	11.6	3.6	3.6	0.7	0.7	1.1	0.8	-0.03	0.02	13.05
640	76.1	18.4	4.8	9.8	4.2	3.1	0.7	0.7	1	0.8	-0.03	-0.83	14.90
650	98.5	18.5	6	8.8	5.2	2.7	0.7	0.7	1	0.8	-0.05	-1.70	17.93
660	124.1	20.2	7.5	8.4	6.6	2.4	0.7	0.7	0.9	0.8	-0.05	-2.59	21.73
670	150.6	24	9.5	8.7	8.3	2.2	0.7	0.7	0.9	0.8	-0.07	-3.38	26.12
680	175.1	29.6	11.7	9.6	10.2	2.1	0.8	0.8	0.9	0.9	-0.08	-3.97	30.62
690	194.4	37.5	14.1	11.3	12.2	2	0.8	0.8	0.9	0.9	-0.11	-4.28	34.88
700	213	47.5	17	13.7	14.6	2.1	0.9	0.9	0.9	0.9	-0.14	-4.42	39.54

xDNAの例

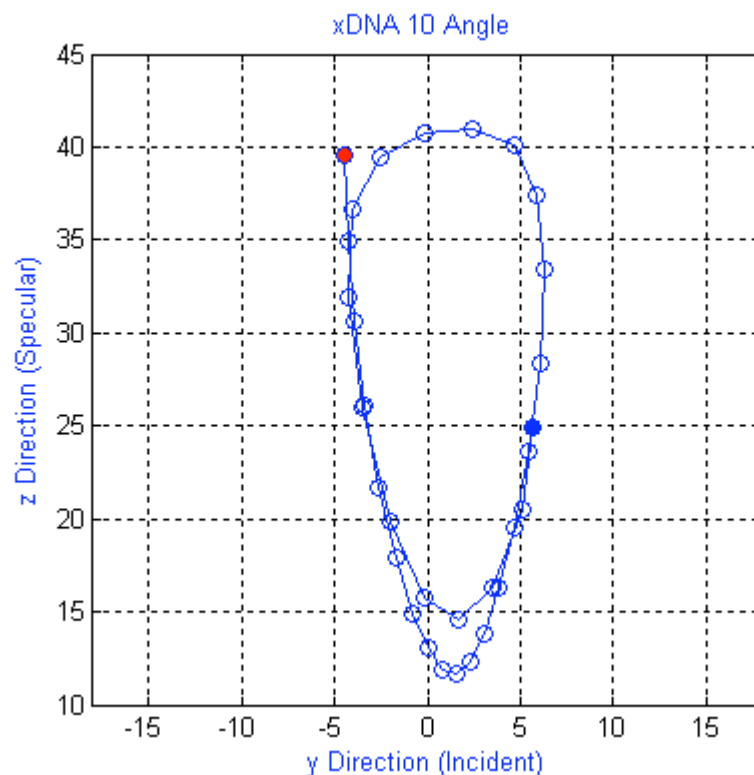
表2に測定方向に対応するxDNAの座標値を示します。表1の例の波長700nmから、これらの値に重み付けしてxを求めると、 $x = 17 * (-0.42) + 14.6 * (0.42) + 0.9 * (-0.71) + 0.9 * (0.71) = -1.01$ になり、同様の計算によって $y = -32.94, z = 294.99$ になります。ここで完全拡散反射板のベクトル総和の長さ(7.46)で割ると、表1の値が得られます。

Table 2. Measurement Direction (x,y,z) coordinates

	45as-15az0	45as15az0	45as25az-90	45as25az0	45as25az90	45as45az0	45as60az-54.7	45as60az54.7	45as75az0	45as110az0
x	0.00	0.00	-0.42	0.00	0.42	0.00	-0.71	0.71	0.00	0.00
y	-0.26	0.26	0.00	0.42	0.00	0.71	0.50	0.50	0.97	0.94
z	0.97	0.97	0.91	0.91	0.91	0.71	0.50	0.50	0.26	-0.34

図1は、同じサンプルのxDNAの(y, z)をプロットしたものです。

Figure 1. xDNA Plot



光学ジオメト

xDNAの方法論は、任意の多角度ジオメトリに適用できると考えています。特定の素材を測定するために必要なジオメトリは、測定されるサンプルの物理的な特性によって異なります。たとえば、拡散性のある素材は、単一角度の測定で正確に特性化できます。また伝統的に、メタリック顔料による塗装を特性化するには、入射受光面上の3つの観測角度を使用すれば十分であると考えられていました。パール顔料を使用した塗装を適切に測定するには、従来の(多)角度に対して角度を追加する必要があります。

xDNAの原理

xDNAのスペクトルに関係する2つの主要な原理には、目視原理と構造原理があります。

- 目視原理: xDNAのスペクトルは、測定表面の色の外観を表します。
- 構造原理: xDNAのスペクトルの形状によって、測定表面での光学特性を表されます。

構造原理において別の見方をすれば、xDNAスペクトルの形状が調色も表します。これらの原理によれば、同一形状を持ちながら座標空間内では位置と方向が異なる2つのサンプルは、それぞれのxDNAの位置と方向の差異がプロセスの違いを表しているように、異なった色として観測されます。

xDNA変換

xDNAのスペクトル変換目的には多くの目的があり、その目的は、

- プロセスの違いと調色の違いの区別
- プロセスの安定性の監視
- 塗料の調色に際して、プロセス変更を通常の状態へ誘導

プロセスと調色の影響を完全に分離するのは、非常に難しい作業です。従って計測した結果が、プロセスと調色の相互関係によるものであるということを常に意識することは重要なことです。たとえば、わずかな光輝材または粒子のサイズが変化すると、設備の設定を変更しなくてもプロセスの変化が生じます。また、燻蒸されたシリカのような自動車の塗料への添加物などは、調色の変化とプロセスの変化を区別するのがより難しくなります。燻蒸されたシリカは、塗装の際にメタリック顔料の配向性をコントロールするために使用される添加物です。添加物は目に見えないことが前提となっているので、燻蒸されたシリカの屈折係数は、一般的な溶剤の屈折率に非常によく似ています。この添加物が測定にもたらす影響は、光輝材の配向性に影響をもたらすことを除き、目に見えないのです。従って、特定の塗料に関する2つのサンプルに対応するxDNAのプロファイルを比較する場合、測定値の違いが噴出量や霧状化のようなプロセスの変数の結果なのか、燻蒸されたシリカのような存在によるものなのか、詳細な分析をする必要が生じることがあります。

また塗装設備の設定がもたらす影響は、当然のことですが、その塗装設備に固有のものになります。したがって、2つのサンプルのxDNAスペクトルの形状が同一である場合、測定値の違いはプロセスの違いに起因するものであると判断できますが、同じ設備の異なる設定、異なる塗装設備、光輝材の配向性をコントロールする添加物、湿度の違い、その他塗装プロセスに影響を及ぼす条件のうち、どれが原因なのか正確に分類できる光学的基準は現在、存在しておりません。

変換、回転、スケーリング

xDNAスペクトルの形状が同一であるかどうか判断・決定するために、変換、回転、スケーリングという線形（リニア）な操作を行います。すべての変換は、基準に対して相対的に行われます。変換ベクトル、回転行列、スケール係数はサンプルのxDNAスペクトルから、基準のxDNAスペクトルに対して最小2乗法の計算を行うために、プロクラステスアルゴリズムを使用して同時に計算されます。基準と比較する目的で、変換処理と回転処理を行っているとき、基準の中心に対して位置合わせを行うよう更に変換が行われます。

xDNAスペクトルの変換とは、全波長にわたって基準に対する3次元でのオフセットの平均値を求めることを意味します。変換の大きさは「xT」と表記され、各座標系の成分は「xTx」、「xTy」、「xTz」と表記されます。また基準の中心に対して位置合わせされるxDNAスペクトルの変換は、「xDNA_t」と表記されます。調色レシピが等しい2つのサンプル間に違いをもたらす大きな原因は、プロセスの違いが挙げられます。たとえば、塗装プロセスで塗布量と霧化を変更すると、サンプルに付着する液滴のサイズとその運動エネルギーが変化し、付着状態も変化します。

最初の2回転による、変換されたxDNAスペクトルは、「xDNA_a」と表記されます。回転は通常、プロセスと調色レシピの配合に対する変更と関連付けられる特性です。塗装プロセスの回転結果に差異がある場合これは、プロセスの変化を原因とするもので、調色レシピにある粒子サイズに関する配合の変化、またはサンプルに付着する粒子のサイズか又は配向の変更という結果によるものと考えられます。

回転は、3種類の回転から構成され、次の順序で実行されその結果が表示されます。

1. xy平面(xR方位角)上の回転(z軸周りの回転)
2. xz平面(xR余緯度)上の回転(y軸周りの回転)
3. yz平面(xA位置合わせ)上の回転(x軸周りの回転)

xDNA_aスペクトルをスケーリングした結果を「xDNA_s」と表記します。

位置合わせ後のスペクトルxDNA_aと、スケーリング後のスペクトルxDNA_sのうちどちらの値が調色の違いをよりよく検出できるかは、常に明白であるとは限りません。例えば、プロセスの条件のみが異なる2つのサンプル間で、位置合わせ後のスペクトルxDNA_aが大きく異なることがある場合、サンプル間の違いの原因が調色の違いではなく本当にプロセスの違いであることを確認するためには、スケーリング後のスペクトルxDNA_sを検討する必要があります。一方、互いに異なった拡散性のある灰色など、顕著な調色の違いが存在するサンプルに対して、xDNA_sが非常に小さい値を示すのも珍しいことではありません。

生物学的な比喩を再度使うと、変換前のxDNAスペクトルとスケーリング後のxDNA_sスペクトルとの関係は、生物の表現型と遺伝子型との関係にある程度似ていると考えることができます。有機体の表現型は、遺伝子の性質による結果だけではなく、環境との相互作用の結果でもあります。同様に、xDNAは、xDNA_sによって特性化される材料に含まれる素材、およびプロセスの条件に代表されるような環境との相互作用によってもたらされる結果になります。

変換、回転、スケーリング

続き

xDNAの変換について考えるとき、変換後のスペクトルと同様に、変換パラメータの両方を考慮する必要があります。多角度による測定で現在使用されている色彩値には、角度ごとの $L^*a^*b^*$ 値と、ハイライトとシェードの間で見られる明度の相対的な変化である、フロップインデックスが含まれます。パラメータ xT 、 xA 、および xS は、いずれもさまざまな角度での反射の違いに関係していますが、フロップインデックスとは異なる条件での分析結果を表します。

仮説的な状況として、メタリックの光輝材含む塗料のフロップインデックスを小さくするために、より乾燥した状況でその塗料を塗装するか、塗料の中でより滑らかな光輝材を使用したとします。これらの変化を検出できる可能性が高いのは、おそらくフロップインデックスではなく、 $xT \cdot xA \cdot xS$ を使用する方法だと考えられます。

ただし、この例はフロップインデックスが役に立たないという意味ではありません。多角度の反射率が多次元で表されるような素材を観察する場合は、多角度による測定は非常に役に立つということなのです。また、様々な状況において、捉えたい現象すべてを1つの数字で捉えることは、非常に難しいのではないかとことです。係数や、色差式のような1つの値を使用する理由は、その簡潔さにありますが、それらの値が求められるときに扱われる情報の多くは、処理を行う際にほとんど失われていることを知っておく必要があります。

色差関数

色彩値の関数を一般化し、xDNA座標系のデータを対象とする色差関数について説明します。また、反射データを直接使用した関数、空間的に変換されたxDNAデータに対してこれらすべての関数を適用することも考慮します。

DF色差関数

分光データからある標準光源・標準観測者の重課係数、その他の重課係数から色彩値を求めるのと同様に、3次元のxDNAスペクトルから色彩値を求めることもできます。色差関数を一般化して、より高次のスペクトルにすることが可能なアプローチとして、次のようなものを挙げるができます。

1. XYZ、 $L^*a^*b^*$ のような色彩値を計算し、 x 、 y 、 z の各平面に対して、色差を計算します。各平面の色差の二乗和の平方根による計算に使われる、各平面の色差を組み合わせます。
2. x 、 y 、 z の各平面に対してXYZデータを計算します。これらの値は、 x 、 y 、 z ベクトルから構成されるベクトル X 、 Y 、 Z として使用され、次に3次元としての X 、 Y 、 Z ベクトルの大きさを計算します。最後に、1次元である X 、 Y 、 Z の大きさを使用して、 $L^*a^*b^*$ と、色差を計算します。

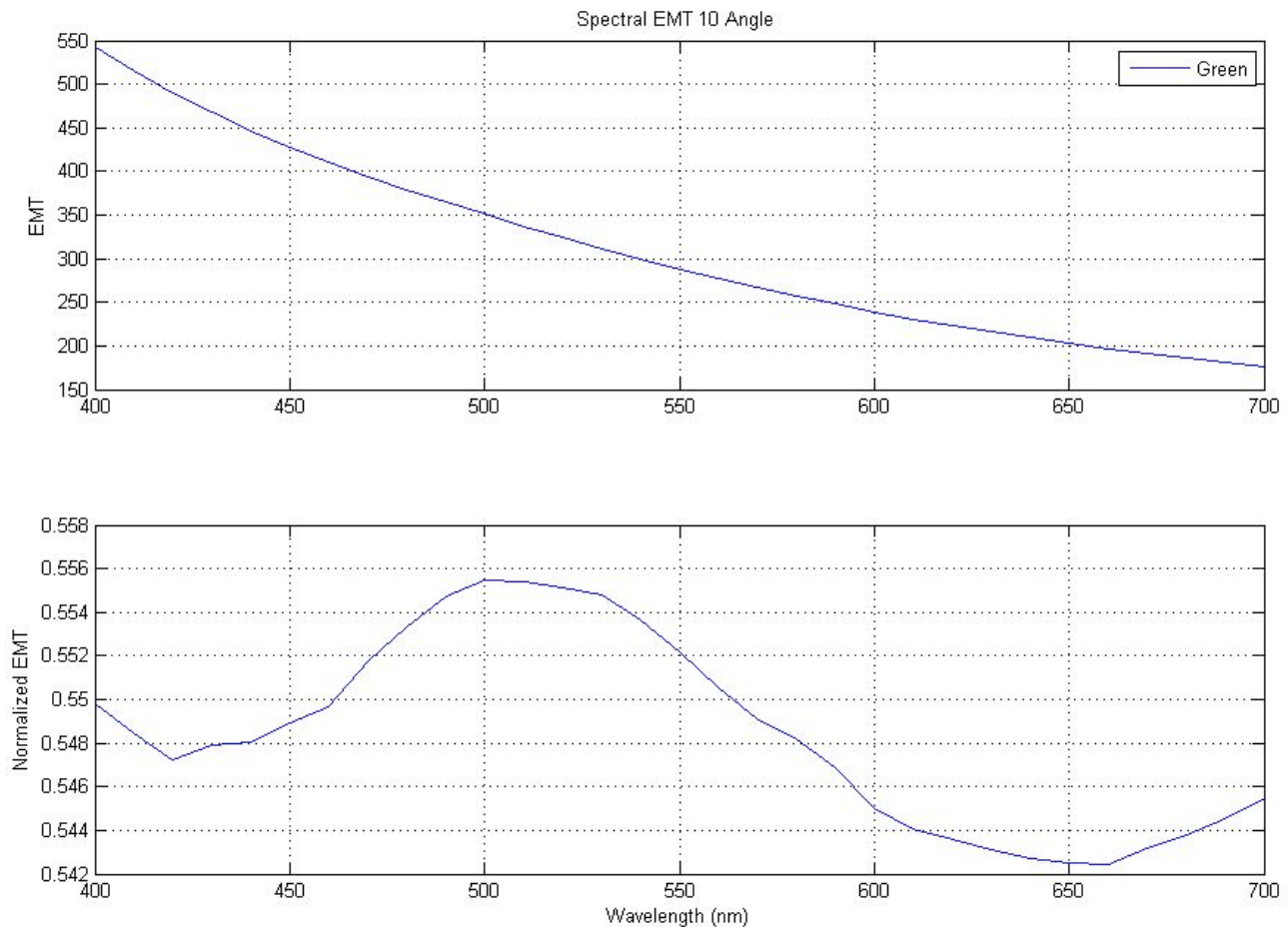
1つ目のアプローチによって、通常のDelta Eを一般化することによって計算された色差を「DF」という表記を使用します。

色彩関数は、人間が認識する色差に近似するために構築されており、xDNA t 、xDNA a 、xDNA s のような変換されたxDNAスペクトルに対しては、最適な比較・判断は出来ないかも知れません。とはいえ、色差式を一般化するための上記のアプローチは、変換されていないxDNAと同様に、変換されたスペクトルも機能します。

Delta Eから様々な変換されたスペクトルに適用した結果は、「DF t 」、「DF a 」、「DF s 」と表記され、これらはスペクトルの名称に一致します。

EMT (Effective Medium Theory)

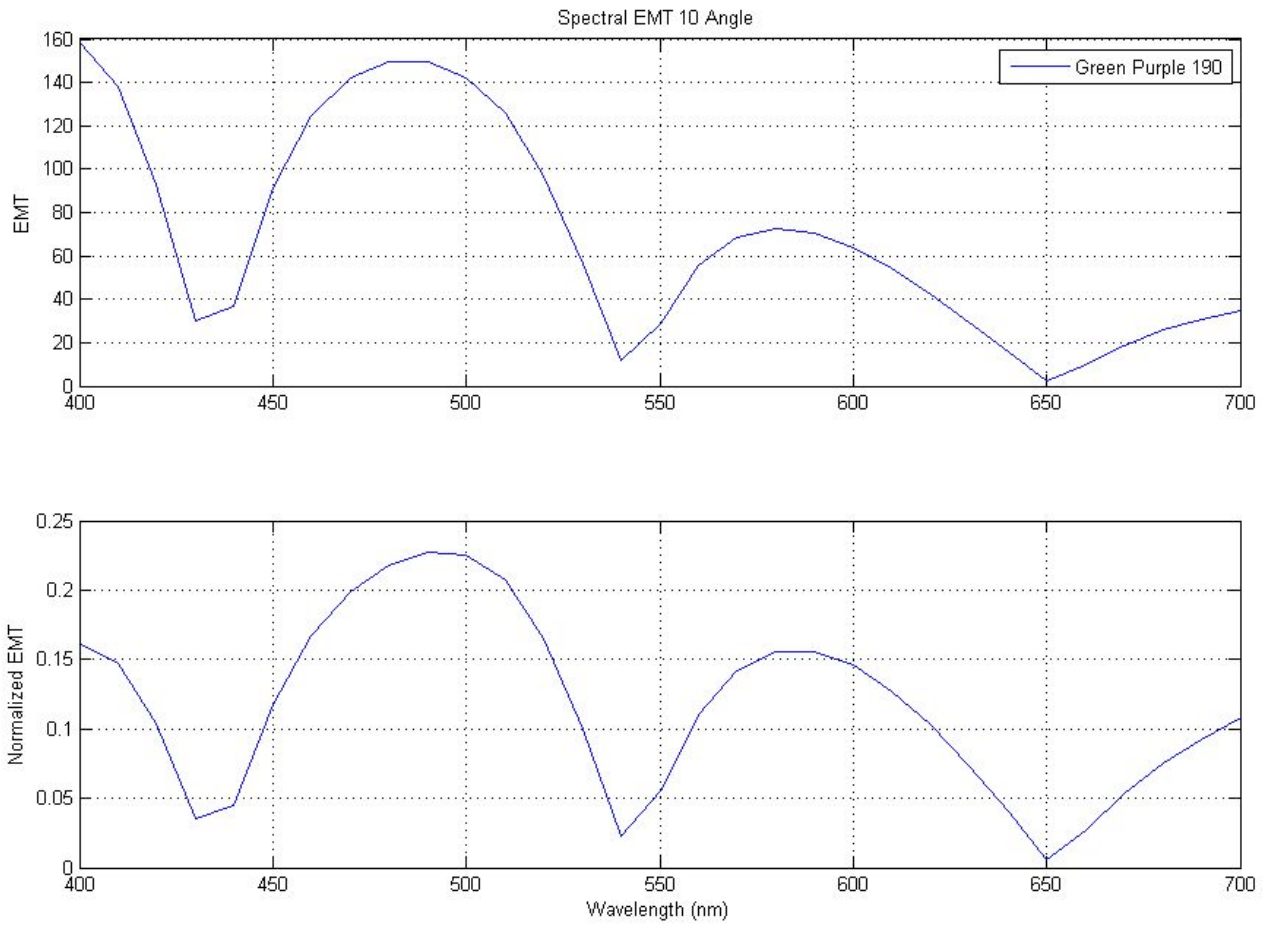
不透明さの制約がなく、Effective Medium Theory (有効中間値理論) を採用によって、非常に複雑な構造を持った塗装または素材に対して、固有の散乱特性を持つ固有の誘電率を備えた単一の同質な素材として表現することができるようになります。複雑な光学的屈折係数 (屈曲+ 吸収) は誘電率に比例するので、屈折率に比例する結果を利用して、屈折率の結果を予測し散乱曲線をえることができるようになるのです。以下に、単純で同質な吸収塗装を示します。



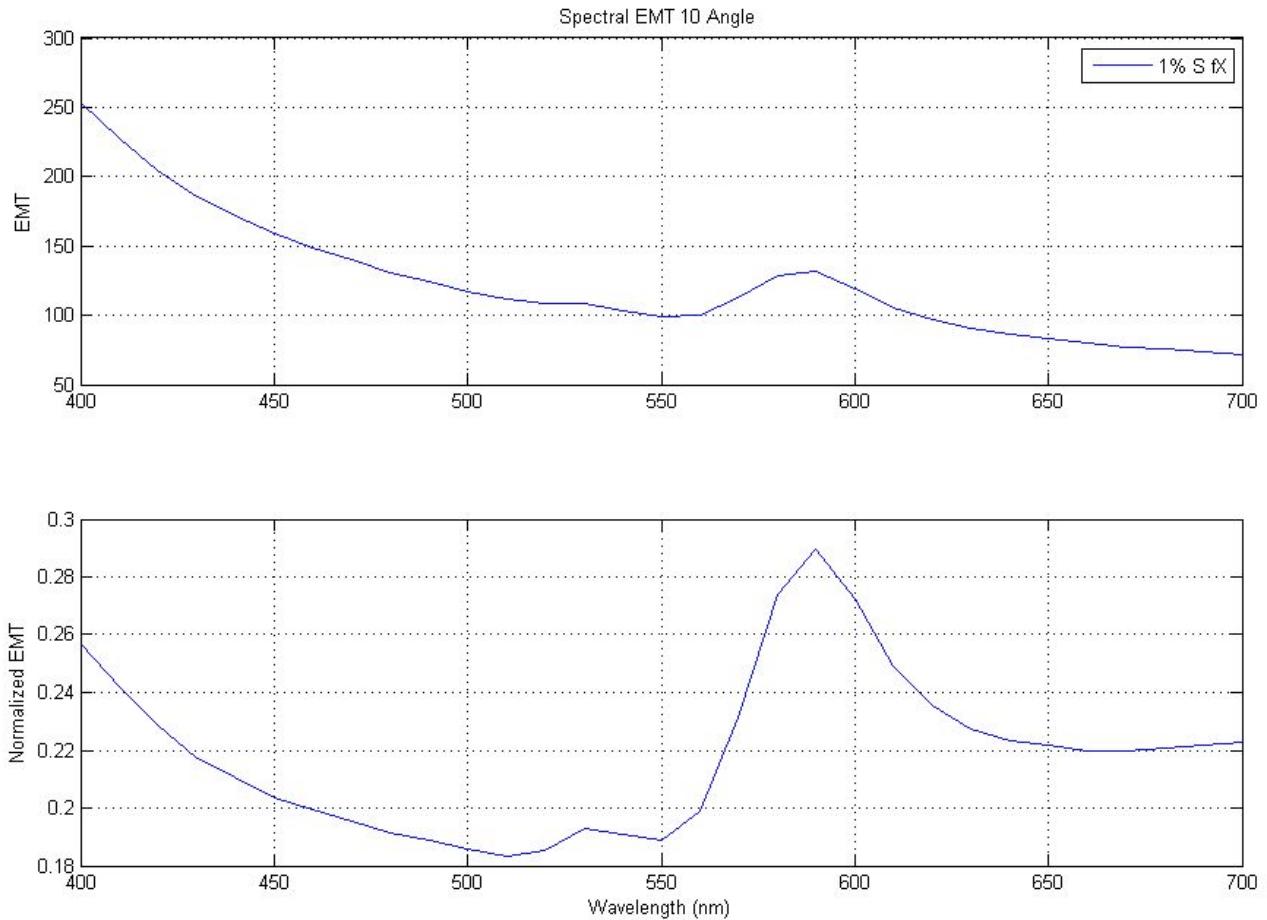
これは、特定の顔料を検出する場合や、顔料や他の添加物の濃度の変化を検出する場合に非常に役立ちます。吸収性のある顔料に関していうと、吸収が散乱の相互作用における自由経路の長さの平均値、および表面の総面積に直接関連付けられるように、顔料の光学的性質はそのサイズに直接関連付けることができます。したがって、より散乱性の高い EMTモデルになるのです。

$$\langle \text{EMT}_{ba} \rangle = (16\pi^2 / \lambda^4) \cos^2 \theta_i \Phi_{ba}(\varphi_s) R_a(\theta_i)$$

特殊効果を持つ顔料のようなより複雑な素材に関しては、光に対する妨げが存在するため、インピーダンスミスマッチが発生し、散乱曲線は以下ようになります。



吸収と特殊効果の両方が混在する塗料に関して、EMTは形状が素材の重み付けに依存している2つの素材の組み合わせになります。



または、このような例では、最初にx-y平面で投射された大きさと、測定された反射率のベクトルの大きさを計算します。次に、z方向とx-y平面での大きさによる方向余弦を求めます。EMTは、波長ごとに、方向余弦に $\frac{16\pi^2}{4}$ を乗法することによって求められます。

角度ごとの測色

従来の測色または、MA68多角度分光測色計による測色と同様に、L*a*b*のような色彩値を角度ごとに比較することが引き続き、役に立ちます。

このような場合でも、入射受光面偏角からの測定によって、他の可能性のある光源下での外観の違いに関する問題を明らかにできることがあります。

