

Title	分光計測における物質情報抽出最適化手法に関する研究
Author(s)	笹木, 敬司
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24562
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

分光計測における物質情報抽出
最適化手法に関する研究

昭和 60 年 12 月

笹木 敬 司

I47
18
767

分光計測における物質情報抽出
最適化手法に関する研究

昭和 60 年 12 月

笹 木 敬 司

目 次

緒 論	1
第 1 章 分光計測における物質情報抽出のための数学的処理	4
1.1 混合物定量のための波形解析法	4
1.1.1 混合物スペクトルのモデル	4
1.1.2 最小二乗法による成分量推定	5
1.1.3 拘束条件を用いた推定法	6
1.2 定性分析のための波形解析法	7
1.2.1 純物質の同定法	8
1.2.2 混合物の成分数推定法	9
1.3 スペクトルデータの波形処理	10
第 2 章 定量分析における測定波長選択法	12
2.1 緒 言	12
2.2 最適波長選択法	13
2.2.1 二乗平均誤差に基づく選択規範	13
2.2.2 分枝限定法を用いた選択アルゴリズム	15
2.2.3 白色雑音についての下限の導出	17
2.2.4 一般の雑音についての下限の導出	18
2.2.5 シミュレーション	19
2.3 最適波長領域選択法	20
2.3.1 規範と最適化アルゴリズム	20
2.3.2 シミュレーション	21
2.4 選択波長数の最適化	24
2.4.1 多波長選択アルゴリズム	24
2.4.2 波長数最適化のための規範	26
2.4.3 シミュレーション	27
2.5 結 言	30
第 3 章 成分スペクトル推定法の開発とその応用	32
3.1 緒 言	32
3.2 先験情報を用いた成分スペクトル推定法	33
3.2.1 成分スペクトル推定問題	33

3.2.2	混合物スペクトルの主成分分析	34
3.2.3	先験情報による拘束条件	34
3.3	2成分系のアルゴリズム	35
3.3.1	拘束条件を満足する範囲の決定	35
3.3.2	雑音の影響とその除去法	37
3.3.3	シミュレーション	38
3.4	多成分系のアルゴリズム	40
3.4.1	拘束付非線形最適化アルゴリズム	40
3.4.2	シミュレーション	42
3.5	特徴強調規範に基づく成分スペクトル推定法	44
3.5.1	特徴強調規範	44
3.5.2	2成分系アルゴリズム	47
3.5.3	多成分系アルゴリズム	49
3.5.4	シミュレーション	49
3.6	化学反応過程における中間生成物の解析	52
3.7	結 言	54
第4章	多重分光画像からの効率的成分パターン推定	55
4.1	結 言	55
4.2	多重分光画像	56
4.2.1	多重分光画像測定	56
4.2.2	多重分光画像のモデル	57
4.2.3	多重分光画像の演算	58
4.3	成分分布パターン推定法	58
4.3.1	多成分分布画像のモデル	59
4.3.2	最小二乗法による分布パターン推定	60
4.4	成分パターン推定における最適波長選択	61
4.4.1	多重分光画像の測定波長選択法	61
4.4.2	シミュレーション	63
4.5	結 言	65
第5章	多重分光画像の定性・定量的解析法	66
5.1	結 言	66
5.2	未知成分のパターン・スペクトル推定法	66

5.2.1	画像内物質の個数の推定	67
5.2.2	パターンとスペクトルの拘束条件	68
5.2.3	パターンとスペクトルの特徴強調規範	68
5.2.4	非線形最適化アルゴリズム	70
5.3	成分パターン推定のシミュレーション	71
5.3.1	エッジを持つパターンのシミュレーション	71
5.3.2	なめらかなパターンのシミュレーション	74
5.4	結 言	77
第6章	顕微多重分光画像処理の組織化学分析への応用	78
6.1	結 言	78
6.2	顕微多重分光画像処理システムの試作	78
6.3	ラットの肝臓内酵素活性化の分析	79
6.4	結 言	83
総 括		84
謝 辞		87
Appendices		88
Appendix A	漸化不等式((2.11)式)の証明	88
Appendix B	漸化不等式((2.21)式)の証明	90
参考文献		93

緒 論

分光計測で扱われるスペクトル波形は、光と物質の相互作用に基づく種々の物理・化学的情報を持つ。この中から対象とする物質情報をできるだけ高精度で信頼性高く抽出する目的で、古くから様々な数学的処理法が研究開発されてきた。特に、最近関心を集めている生化学分析の分野では、生物細胞や生体組織などが計測対象となるため、測定上の制約が多く十分なデータが得られないという問題がある。それにもかかわらず、複雑な物質情報の抽出が強く要求されるため、高度な数学的処理法が必要不可欠となってきている。これらの需要は、近年のコンピュータ技術の急速な進歩、および、ラボラトリ・オートメーション(Laboratory Automation: LA)化と相まって、分光計測におけるコンピュータ利用処理の役割を次第に重要なものにしていく。

しかし、従来の数学的処理法は、あくまで分光計測の補助手段の存在でしかなく、その処理、あるいは、解析の対象は、すでに測定されたスペクトル波形である。これらの手法では、通常、分光測定と数学的処理を切り離して考えるため、いかに高度な数学的処理を駆使しても、得られる情報は、すでに分光測定の段階で制限を受けている。この意味から、従来の数学的処理法は受動的手法と呼ぶことができる。

これに対し、分光計測への厳しい要求に応じるためには、能動的な手法の開発が望まれる。その一つとして、分光測定の最適化手法がある。この手法は、目的とする物質情報が最も高い精度で得られるように、分光測定の方法、あるいは、測定条件を最適選択するものである。分光測定で取り扱う装置は、実験条件に対する柔軟性の要求から、操作パラメータが多く、その設定範囲も広いので、解析情報に対する機器の最適状態の選択には、従来、実験者の十分な知識と経験が必要であった。これは、実験者にとって大きな負担となるだけでなく、客観性や再現性といった観点からも問題が生じるため、数学的処理に基づく客観性のある選択法が要求されている。分光測定の最適化手法の開発は、従来の受動的手法に比べて、物質情報抽出の精度・信頼性の向上に大きく貢献すると考えられるが、その開発は、まだほとんど成されていない。

このような物質情報抽出の高精度化と共に、現在の分光計測における数学的処理の目標の一つに、抽出可能な物質情報の多種多様化が挙げられる。すなわち、従来の手法では解析することのできなかった物質情報の抽出法が求められるようになっていく。特に、複雑な混合物試料の場合、数多くの定性・定量情報が解析対象となるが、データ上では各構成成分の情報が重畳するため、その解析は非常に困難であり、現在まで、数少ない基本的情報の抽出法しか開発されていない。信号処理の分野では、このような複雑で高度な情報の解析法として、物理的先験情報、例えば、信号値が非負であるとか、存在領域が制限されているといった情報を、推定解の拘束条件や仮定として用いるこ

とにより、データから直接得ることのできない情報を抽出する手法が開発されてきている。分光計測においても、種々の先験情報を利用した処理が可能であり、これらを分光計測の独特な解析法と組み合わせることにより、これまで抽出できなかった情報が得られる新しい数学的処理法の確立が可能となる。

以上のような高度な数学的処理は、最近需要の急増している生物細胞や生体組織の解析には不可欠であるが、生体の機能や構造の解析においては、さらに、物質の空間分布情報が必要となる。この要求に対しては、分光計測における処理法を多次元に拡張した多重分光画像処理法の開発が必要となる。多重分光画像は、画像の持つ2次元情報に、波長軸方向の情報を加えたものであり、物質のスペクトル情報と分布パターン情報を同時に提供する。しかし、その膨大な情報の処理は極めて困難なものであり、まだまだ実用的に十分役立つ処理法は見あたらない。

著者は、これらの点に留意し、物質の定性・定量情報の抽出を目的として、実用的な数学的処理法の開発研究を行った。さらに、それらを多重分光画像処理に拡張することにより、空間的物質情報の抽出法を開発し、その組織化学分析への応用を試みた。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、以下に示す各章で構成されている。

第1章では、分光計測において現在実用化、または、研究されている物質情報抽出のための数学的処理について概説し、それらの問題点、および、残された課題を明らかにする。

第2章では、混合物試料の定量分析において、従来、実験者の直感や経験で決められていたスペクトルの測定波長、あるいは、波長域を自動的に、かつ、短時間で最適選択する手法を提案し、シミュレーション実験によりその有効性を確認する。また、測定波長数の最適化法について述べ、それをシミュレーション実験に適用した結果から、多数の波長で測定するよりも、選択された最少個数の波長で繰り返し測定する、あるいは、積算時間を長くした方が、定量分析の精度が高くなることを示す。

第3章では、混合物試料の定性的情報を数多く提供する構成成分スペクトルを推定するために新しく開発した解析法について述べる。成分スペクトルを推定するためには、従来、混合物中の各成分の成分量情報が必要とされてきたが、本手法では、それらの情報が得られない場合にも、主成分分析法、物理的先験情報に基づく拘束条件、および、スペクトルの特徴を強調する規範により、各成分スペクトルを推定することができる。また、化学反応過程における中間生成物の解析に応用した結果から、その有効性を検証する。

第4章では、多重分光画像処理の現状、および、分光計測における処理法との関連性について概説し、多重分光画像からスペクトル情報を利用して、画像内に混在する複数の物質の空間分布パターンを推定する手法について述べる。また、このパターン推定法において問題となる膨大な多重分光画像データ量を軽減するためのデータ選択法を提案する。この選択法は、第2章で提案する手法

に基づいたものであり、シミュレーション実験により、その有効性を示す。

第5章では、第3章で述べる手法を多次元に拡張し、さらに、物質の分布パターンの特徴情報を利用することにより物質の空間的定性・定量分析を行う新しい手法を提案する。この手法を用いると、多重分光画像の持つ物質のスペクトル情報と分布パターン情報を同時に抽出することができる。

第6章では、第5章で述べる手法を実際に組織化学分析に適用し、試作システムを用いてラットの肝臓内酵素活性化の分析を試みた結果について詳述する。

最後に、本研究の研究成果について概説し、今後の研究課題について考察する。

第1章 分光計測における物質情報抽出のための数学的処理

分光測定により得られるスペクトル波形を対象とした数学的処理は、その目的によって、波形解析法と波形処理に分けられる。波形解析法は、観測スペクトル波形の持つ物質の物理・化学的情報を抽出・分離・分類する手法であり、さらに、目的とする物質情報によって、定量的解析法と定性的解析法に分けられる。一方、波形処理は、波形解析法の精度・信頼性を高めるために、あるいは、人間が認識・理解し易くするために、観測スペクトル波形のSN比や分解能を向上させる処理である。本章では、本論文の序として、現在、実用化、または、研究されている定量・定性的波形解析法のうち、本論文の目的に関連するいくつかの手法、および波形処理の現状について概説する。

1.1 混合物定量のための波形解析法

複数の成分で構成された混合物のスペクトルは、各成分の成分量の関数として与えられる。混合物の定量分析の目的は、この関係を利用して、混合物スペクトルから各成分量を推定することである。

混合物の定量を目的とした波形解析法は、分光計測における数学的処理の中でも、最も古くから開発されている手法の一つであり、1960年代後半には、すでに最小二乗法や重み付最小二乗法を用いた手法⁷⁾が提案されていた。その後、線形計画法⁸⁾、拘束付最小二乗法⁹⁾などの様々な逆問題 (inverse problem) の解法が用いられてきた。これらは実用的にも、 γ 線やX線スペクトル^{7,8)}、可視・赤外域吸収スペクトル⁹⁻¹⁴⁾、質量スペクトル、EEM (Emission Excitation Matrix)¹⁵⁾などの多種類の分光データに適用され、その有効性が示されている。

本節では、混合物スペクトルのモデルを数式化し、代表的な定量的波形解析法について述べる。

1.1.1 混合物スペクトルのモデル

N 個の成分で構成される混合物を分光測定したとき、観測混合物スペクトル $x(\lambda)$ は、 N 個の成分の成分量 c_i , $i = 1, \dots, N$ と単位成分量の成分スペクトル $s_i(\lambda)$, $i = 1, \dots, N$ を用いて、次式の線形モデルで表わされるとする。

$$x(\lambda) = \sum_{i=1}^N c_i \cdot s_i(\lambda) + n(\lambda) \quad (1.1)$$

ただし、 $n(\lambda)$ は加算的雑音であり、 λ は光の波長を表わす。この線形仮定は、吸光測定の場合、透過率スペクトルでなく吸光度スペクトルに対して成り立つ。本論文では、測定系の非線形性や成分スペクトル間の干渉については取扱わないが、これらの問題も多少の補正や近似を用いることにより (1.1) 式に帰着できる場合が多い。¹³⁾ スペクトルは、 L 個の波長 λ_l , $l = 1, \dots, L$ でサ

ンプリング (sampling) されるとすると, (1.1) 式は離散表示して

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^N \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{s}_i + \mathbf{n} \quad (1.2)$$

と表わすことができる。ただし, ベクトル \mathbf{x} , \mathbf{s}_i , \mathbf{n} は, それぞれ,

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x(\lambda_1) \\ x(\lambda_2) \\ \vdots \\ x(\lambda_L) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{s}_i = \begin{bmatrix} s_i(\lambda_1) \\ s_i(\lambda_2) \\ \vdots \\ s_i(\lambda_L) \end{bmatrix}, \quad i=1, \dots, N$$

と,

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} n(\lambda_1) \\ n(\lambda_2) \\ \vdots \\ n(\lambda_L) \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

で与えられる。さらに, (1.2) 式は行列表示を用いて次式で表わされる。

$$\mathbf{x} = \mathbf{S} \mathbf{c} + \mathbf{n} \quad (1.4)$$

ただし, 行列 \mathbf{S} とベクトル \mathbf{c} は, それぞれ,

$$\mathbf{S} = (\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N), \quad \mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

で表わす。

本節で述べる定量分析の目的は, 構成成分がすべて既知であり, 各純成分スペクトルのすべてがライブラリースペクトルとして揃っている場合, つまり, (1.4) 式において \mathbf{S} が既知な場合に, 観測混合物スペクトル \mathbf{x} から各成分量 \mathbf{c} を推定することである。この推定問題は, 信号処理におけるインバース問題として扱うことができる。ただし, 解を求めるためには, 測定波長数 L は構成成分数 N 以上でなければならない。

1.1.2 最小二乗法による成分量推定

最小二乗法を用いた定量分析⁷⁾は, 後述する手法に比べて, 理論的に簡単であり, 必要とする計算量も少ないため, 現在最も多く使われている。

この手法は, 最小二乗誤差規範に基づいて, 二乗誤差 Q

$$Q = (\mathbf{x} - \mathbf{S} \hat{\mathbf{c}})^t (\mathbf{x} - \mathbf{S} \hat{\mathbf{c}}) \rightarrow \min \quad (1.6)$$

を最小にする推定成分量 $\hat{\mathbf{c}}$ を求めることに帰着する。ただし、 \mathbf{t} は転置を表わす。つまり、 $\hat{\mathbf{c}}$ は次の正規方程式を解くことによって与えられる。

$$\frac{\partial Q}{\partial \hat{\mathbf{c}}} = \mathbf{0} \quad (1.7)$$

ただし、 $\mathbf{0}$ はすべての要素が0であるベクトルを表わす。(1.7)式を解くと、

$$\hat{\mathbf{c}} = (\mathbf{S}^t \mathbf{S})^{-1} \mathbf{S}^t \mathbf{x} \quad (1.8)$$

となる。この計算では、 $\mathbf{S}^t \mathbf{S}$ が特異でない限り、つまり、 N 個の成分スペクトル $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N$ が一次独立 (linearly independent) である限り、解が一意的に求まる。

最小二乗法は雑音についての情報を全く必要としないが、雑音の分散、共分散が与えられる場合には、重み付最小二乗法を用いることができる。重み付最小二乗法は、(1.6)式の小乗誤差 Q の代わりに、重み付二乗誤差 Q_w

$$Q_w = (\mathbf{x} - \mathbf{S} \hat{\mathbf{c}})^t \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{S} \hat{\mathbf{c}}) \rightarrow \min \quad (1.9)$$

を最小化する問題である。ただし、 \mathbf{W}^{-1} は重み行列であり、通常、雑音の自己相関行列 (\mathbf{W}) の逆行列を用いる。¹⁶⁾ た例えば、 r 線スペクトルのように雑音が独立なポアソン分布に従うと仮定できる場合、 \mathbf{W} の対角要素に、それぞれ、観測スペクトル \mathbf{x} の各要素を使い、対角要素以外はすべて0とする。(1.9)式の解は、

$$\hat{\mathbf{c}} = (\mathbf{S}^t \mathbf{W}^{-1} \mathbf{S})^{-1} \mathbf{S}^t \mathbf{W}^{-1} \mathbf{x} \quad (1.10)$$

で与えられる。(1.10)式は、正規性雑音を仮定した最尤推定法から導くこともできる。¹⁰⁾

1.1.3 拘束条件を用いた推定法

推定成分量の精度を高めるために、成分量是非負の値であるという物理的先験情報を用いて、推定成分量 $\hat{\mathbf{c}}$ を

$$\hat{\mathbf{c}} \geq \mathbf{0} \quad (1.11)$$

と拘束する手法がある。ただし、不等号はベクトルの各要素について不等式が成り立つことを示す。本項では、拘束条件を用いた推定法として代表的な、拘束付最小二乗法、線形計画法を用いた手法、最小絶対誤差規範に基づく手法について述べる。

拘束付最小二乗法⁹⁾ は、(1.11)式の拘束条件の下で(1.6)式の小乗誤差規範により推定解を求める方法である。しかし、不等式拘束条件のため(1.8)式のような線形演算で推定解を求

めることはできず、二次計画法、非線形最適化手法のシンプレックス法、反復法、などのアルゴリズムを用いる必要がある。

線形計画法を用いた手法⁸⁾は、スラック変数 w を用いて(1.4)のモデルを条件式

$$\begin{cases} x - S\hat{c} - w = 0 \\ w \geq 0 \end{cases} \quad (1.12)$$

に置き換え、(1.11)、(1.12)式の拘束条件の下で次式で与えられる目的関数 R を最小にする解を求める。

$$R = \|x - S\hat{c}\| = \|w\| \rightarrow \min \quad (1.13)$$

ただし、 $\|\cdot\|$ はベクトルの絶対ノルム(各要素の絶対値の和)を表わす。推定成分 \hat{c} は、線形計画法のシンプレックス法を用いて求められる。(1.13)式は最小絶対誤差規範であるが、誤差ベクトル w は(1.12)式より非負に拘束されている。

これに対し、最小絶対誤差規範に基づく手法¹⁷⁾は、同じく線形計画法を利用するが、(1.12)、(1.13)式の代わりに、拘束条件

$$\begin{cases} x - S\hat{c} - w_1 + w_2 = 0 \\ w_1 \geq 0, w_2 \geq 0 \end{cases} \quad (1.14)$$

と目的関数 R_a

$$R_a = \|x - S\hat{c}\| \leq \|w_1\| + \|w_2\| \rightarrow \min \quad (1.15)$$

を用いることにより、誤差ベクトルに対する拘束条件なしに絶対誤差を最小化する方法である。

本節で述べた種々の成分推定法は、それぞれに特徴を持っており、適用するデータや雑音の性質によってそれらの推定精度に差が生じるが、どの手法の推定精度も成分スペクトルを表わす行列 S の数学的条件(condition)によって決まる。 S の条件は、解析対象成分が同じであっても、スペクトルの測定波長によって異なる。特に、測定波長数が少ない場合には、測定波長の選択は、 S の条件に大きく影響するため、成分推定の精度向上には、最適な測定波長の選択が必要となる。

本論文では、第2章でこの問題を取り上げ、効果的な最適波長選択法を新たに提案する。また、第4章では、本節で述べた手法を多次元に拡張した空間的定量情報抽出法、および、その手法で用いる多重分光画像の測定波長の最適化手法について述べる。

1.2 定性分析のための波形解析法

定性分析において解析対象となる物質情報は多種多様であり、それらに応じた数多くの解析法が

提案されている。基本的な定性分析としては、スペクトル波形の特徴量の抽出がある。たとえば、スペクトルのピークの個数、ピーク波長、ピーク高さ、半値幅などの情報を、微分法や Gauss, Lorentz 関数を仮定したパラメータ推定法により求める手法¹⁸⁻²⁰⁾は広く実用化されている。また、フーリエ変換や自己相関関数を用いた特徴抽出法^{19,20)}も多く使われている。

本節では、観測スペクトルから被測定物質を同定する手法と、混合物試料に対して構成成分の個数を推定する手法について述べる。

1.2.1 純物質の同定法

本項で扱う問題は、 N 個の物質のスペクトル \mathbf{s}_i , $i=1, \dots, N$, または、それらの特徴量（ピーク位置など）がライブラリーとして与えられたとき、観測スペクトル \mathbf{y} から、被測定物質がライブラリー中のどの物質であるかを同定することである。^{21,22)}この問題は、画像処理や音声信号処理におけるパターン認識法や多変量解析における判別関数法で扱われる問題と類似である。²³⁻²⁵⁾

まず、最も代表的な同定法である最尤法は、観測スペクトル \mathbf{y} とライブラリースペクトル \mathbf{s}_i 間の類似度の尺度として、

$$g(\mathbf{s}_i) = -\frac{1}{2}(\mathbf{y} - \mathbf{s}_i)^t \mathbf{W}_i^{-1}(\mathbf{y} - \mathbf{s}_i) - \frac{1}{2} \ln |\mathbf{W}_i| \quad (1.16)$$

を定義し、これに基づいて最も類似している。つまり、 $g(\mathbf{s}_i)$ を最大にするスペクトル \mathbf{s}_i に分類することで物質を同定するという手順をとる。ただし、 \mathbf{W}_i は i 番目の物質のスペクトル測定における雑音の自己相関行列を表わす。

雑音の自己相関行列 \mathbf{W} が、物質スペクトル \mathbf{s}_i に依存しないと仮定できる場合には、線形判別関数法が用いられる。この手法では、類似度の尺度として

$$g(\mathbf{s}_i) = -(\mathbf{y} - \mathbf{s}_i)^t \mathbf{W}^{-1}(\mathbf{y} - \mathbf{s}_i) \quad (1.17)$$

を用いる。 $-g(\mathbf{s}_i)$ は \mathbf{y} と \mathbf{s}_i 間のマハラノビス汎距離と呼ばれる。

最短距離法は、 \mathbf{y} と \mathbf{s}_i 間のユークリッド距離に負号を付けた尺度

$$g(\mathbf{s}_i) = -(\mathbf{y} - \mathbf{s}_i)^t(\mathbf{y} - \mathbf{s}_i) \quad (1.18)$$

を最大にする \mathbf{s}_i に分類する。(1.18)式は(1.17)式において $\mathbf{W} = \mathbf{E}$ (単位行列)としたものである。

各ライブラリースペクトル \mathbf{s}_i が二乗ノルムで規格化されている場合 ($\mathbf{s}_i^t \mathbf{s}_i = 1$) には、(1.18)式を用いる最短距離法は、類似度の尺度として

$$g(\mathbf{s}_i) = \mathbf{y}^t \mathbf{s}_i \quad (1.19)$$

を用いる相関法と同じである。相関法は雑音の自己相関行列を必要とせず、計算量も他に比べて少ないので多く用いられている。さらに、必要とする記憶容量や計算量を減らすために、 y , s_i を 2 値化する手法²⁶⁾、ピーク位置とピーク高さの情報だけで相関を求める手法²⁷⁾、また、同定の信頼度を高めるために、 y , s_i のフーリエ変換の位相項だけを使う手法²⁸⁾ などが提案されている。

本項で述べたライブラリースペクトルを用いる同定法の他にも、複数の観測スペクトルを類似度に基づいていくつかの集合に分類していくクラスター解析法²³⁻²⁵⁾などは、物質の構造解析²⁹⁾をはじめとする様々な定性分析に応用され効果を挙げている。

1.2.2 混合物の成分数推定法

混合物のスペクトルは、構成成分の成分量の関数としてその波形が変わるため、前項で述べた同定法をはじめとする純物質の定性情報抽出法を混合物試料に対して直接適用することはできない。そこで、混合物の定性分析においては、まず、構成成分についての基本的な情報の解析から始めなければならない。その中でも最も基本的な解析に、構成成分の個数の推定がある。成分数推定には様々な手法が提案されているが、本項では、いくつかの混合物スペクトルに対し固有値解析 (eigenvalue analysis) を用いる手法について述べる。³⁰⁻³²⁾

1つの混合物スペクトルから成分数を推定することは、成分スペクトルについての情報がない限り不可能である。そこで、ここでは、同じ N 個の成分で構成されるが成分量比の異なる M 個の混合物のスペクトル x_j , $j=1, \dots, M$ が測定されたとする。また、混合物スペクトルは (1.2) 式で示した線形仮定が成り立つとする。

$$x_j = \sum_{i=1}^N c_{ij} s_i + n_j \quad j=1, \dots, M \quad (1.20)$$

ただし、 c_{ij} は j 番目の混合物における i 番目の成分の成分量、 s_i は i 番目の成分スペクトル、 n_j は雑音を表わす。このような複数の混合物スペクトルの測定例としては、1) 中間生成物の個数を求めたい化学反応過程において、ある時間間隔で測定したスペクトル、2) c_{ij} をクロマトグラムと見做せば、 x_j はクロマトグラフにおける各時間のスペクトル、また、3) c_{ij} を i 番目の成分の波長 λ_j での吸収スペクトルと見做せば、EEM (Emission Excitation Matrix) における蛍光スペクトル、などがある。

この M 個の観測混合物スペクトルについて、2次モーメント行列 R を次式で定義する。

$$R = \sum_{j=1}^M x_j x_j^t / M \quad (1.21)$$

雑音がない ($n_j=0$) 場合、(1.20) 式の線形仮定より、行列 R の階数 (rank) は成分数 N と一致する。したがって、(1.21) 式の R の 0 でない固有値の個数として成分数を求めることができる。

雑音や丸め誤差が無視できない場合は、0であるべき固有値がある値を持つが、その値は雑音や丸め誤差の大きさから予測することができるので、あるしきい値以上の固有値（ R は実対称行列なので固有値はすべて非負である）の個数により成分数が求まる。また、雑音の大きさが未知の場合についても、様々な規範に基づいて行列 R の階数を求める手法が開発されている。^{31,32)}

本項では、混合物の構成成分数の推定法について述べたが、混合物の定性分析には、さらに、構成成分のスペクトル情報が要求される。構成成分スペクトルが推定されれば、前項で述べた同定法の利用が可能となり、また、1.1節で述べた分量推定にも成分スペクトルは不可欠である。

そこで、本論文の第3章では、混合物スペクトルから、構成成分のスペクトルを推定する手法を提案する。この手法は、同時に分量情報も抽出することができる。また、第5章では、開発した手法を多次元に拡張し、多重分光画像から物質のスペクトル情報と分布パターン情報を抽出する手法について述べる。

1.3 スペクトルデータの波形処理

本節で述べる波形処理は、分光機器自体が持つ本来の性能の限界を、データ処理技術によって打ち破ろうとする試みに属するものであり、機器性能の間接的向上を目指した処理ともいえる。機器性能を直接ハードウェア的努力で向上させることは、コスト面で大きな制約があるため、これをコンピュータのソフトウェアで補おうという観点に立ったものである。

最も代表的な波形処理として雑音成分の除去法がある。雑音は、その性質から不規則雑音 (random noise) と系統的雑音 (systematic noise) に分けられ、それぞれにその特徴を利用した除去法が提案されている。不規則雑音の除去は、どのような波形処理においても共通した前処理の1つであり、フィルタリング理論に基づく種々の平滑化 (smoothing) 処理が用いられている。分光測定において現在最も普及している手法は、Savitzky と Golay の提案した多項式適合法³³⁾である。この手法は、最小二乗法という数学的に定着した手法を基本としていること、計算が簡単な積和で実行できること、などの特長を持っているが、データのサンプル間隔、平滑化点数、多項式の次数などのパラメータの設定が処理結果に大きく影響するという問題点がある³⁴⁾。最近提案された適応化平滑化法³⁵⁾は、最小二乗平均誤差規範と局所統計量を用いて、場所による波形の性質の違いに適応した平滑化を行うことにより、平滑化に伴うピーク領域の波形歪をほとんどなくした。この手法は、処理結果が平滑化点数などのパラメータに依存しない、計算量は多項式適合法と同程度である、という特長も兼ね備えている。不規則雑音の除去法には、他に積算平均化処理¹⁸⁾があるが、この手法はスペクトル波形が繰り返し測定できる場合のみ適用できる。

分光測定における系統的雑音としてよく問題となるものに、薄膜や液体の赤外吸収スペクトルに加わる周期的波形成分がある。これは、膜内や液体セル内で繰り返し反射した光の干渉が原因で生

じる。この干渉成分を測定装置の工夫で完全に除くことは難かしいため、数学的手法を用いた様々な除去法が提案されている。³⁶⁾最近提案された除去法として、わずかに試料を傾け異なる光路長で測定した2つのスペクトルから、最小二乗誤差規範に基づいて光路長と反射率を推定し、干渉成分を除去する手法がある。³⁷⁾この手法は、現在広く実用化されている。

不規則雑音と同じくフィルタリング理論に基づいた波形処理として、デコンボリューション処理がある。分光測定における代表的な装置関数は、分散型分光系のスリット関数である。十分なSN比を得るために広げられたスリット幅は、当然スペクトル波形を歪ませ系統誤差を与える。従来用いられてきたデコンボリューション法^{19,20)}には、最小二乗誤差規範に基づくインバース・フィルタ、最小二乗平均誤差規範に基づくWienerフィルタなどがあり、また、それらの効果的な解法として反復法をはじめ様々なアルゴリズムが提案されている。最近では、スペクトル波形の先験情報を利用した超分解能波形回復法³⁸⁾や、スリット関数が未知なスペクトルに対するデコンボリューション法³⁹⁾も開発されている。

分解能向上を目的とした波形処理として、フーリエ分光におけるMEM(Maximum Entropy Method)を用いたスペクトル推定法^{40,41)}がある。この手法は、フーリエ分光法において物理的分解限界を越えた分解能を与えることができるため、イメージセンサなどを用いた簡易型フーリエ分光装置で得られたデータなどに応用されている。また、MEMの持つ問題点を克服する手法として、SVD(Singular Value Decomposition)を利用したスペクトル推定法⁴²⁾も開発されている。

第2章 定量分析における測定波長選択法

2.1 緒言

1.1節で述べたように、これまでに種々の数学的手法を用いた混合物の成分量推定法が開発されている。これらの手法は、あくまで、“すでに観測された”混合物スペクトルから、ある規範や条件に基づいて成分量を最も高い精度で推定しようとするものであり、その意味から“*a posteriori*”な処理と呼ぶことができる。これに対し、成分量推定において最も効果的なスペクトル情報が得られる様にスペクトルの測定条件を選択する“*a priori*”な処理がある。この“*a priori*”な処理は、定量分析の精度を高める上で非常に重要であるにもかかわらず、これまで、その開発はほとんど成されていなかった。

本章では、スペクトル測定条件の選択問題として、“測定時間、あるいは、測定点数が制約されているとき、定量分析の精度を最も高くするためには、どの波長で混合物試料を測定すればよいか？”という問題を扱う。たとえば、化学反応過程における成分量変化の追跡、波長可変(tunable)レーザーを用いたレーザー分光分析、マルチバンド(multi-band)スペクトル画像処理など、実時間的測定や装置の簡略化の目的で測定波長が数個に限られる場合、波長選択は定量分析の精度に大きな影響を与える。この波長選択は、従来、実験者の直感や経験に基づいて成されてきた。しかし、客観性、再現性を持たせるためには、数学的手法を基本とした計算機処理による最適波長選択法が望まれる。

波長選択法の開発には、最適な波長の組合せを選ぶための規範、および、それに基づいて最適解を捜し出すための実用的アルゴリズムが必要である。

Honigsらは、予備実験において、成分量の既知ないくつかの混合物を様々な波長の組合せで測定し、それぞれ、そのデータから推定した成分量と真の成分量の二乗誤差を求め、それを最小にする波長の組合せを選ぶという手法を提案した。⁴³⁾しかし、彼らの手法では適当な既知混合物、および、膨大な予備実験を必要とする。

これに対し、本章の2.2節では、波長選択のための最小二乗平均誤差規範を提案する。真の成分量とその推定値の間の二乗平均誤差は、ライブラリースペクトルと雑音の共分散行列から理論的に導かれるため、全く予備実験を必要としない。最適な波長の組合せは、二乗平均誤差を比較していくことにより求まるが、可能な組合せの個数は、通常、膨大であるため、すべての組合せについて二乗平均誤差を計算することは、実際的には不可能である。⁴⁴⁾

そこで、2.2節では、組合せ最適化問題において開発された分枝限定法⁴⁵⁻⁴⁷⁾を波長選択問題に利用した実用的アルゴリズムを提案する。⁶⁾

2.3節では、光学フィルタを用いた分光法のように測定波長がある幅を持つ場合について、その幅もパラメータとした最適化を行う。また、2.4節では、測定波長の個数と定量分析の精度の間の関係について述べ、波長選択が成分量推定精度を高める効果があることを示す。

2.2 最適波長選択法

本節の目的は、 N 個の成分で構成される混合物の定量分析に最小限必要な N 個の測定波長 $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N\}$ を、測定可能な M ($\gg N$)個の波長 $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M\}$ の中から選び、その選択波長における測定データから成分量を推定する場合に、最も精度の高い推定成分量を与える波長の組合せ $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N\}$ を求めることである。ただし、 N 個の測定波長は等間隔である必要はなく、また、 M 個の候補となる波長は、可視・紫外と赤外、または、質量数といったように、不連続な波長、あるいは、全く質の異なるものが混在してもよい。本節では、著者の提案する最適波長選択のための規範、および、分枝限定法を用いた新しい選択アルゴリズムについて述べる。そして、赤外スペクトルを用いたキシレン異性体混合物の定量分析に適用した結果から、その有効性について議論する。

2.2.1 二乗平均誤差に基づく選択規範

混合物の定量分析における精度の尺度として、真の成分量 $\{c_1, c_2, \dots, c_N\}$ とそれらの推定値 $\{\hat{c}_1, \hat{c}_2, \dots, \hat{c}_N\}$ との間の二乗平均誤差 U_N

$$U_N = E \left\{ \sum_{i=1}^N |c_i - \hat{c}_i|^2 \right\} \quad (2.1)$$

を用いる。ただし、 E は期待値を表わす。この U_N は、測定波長 $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N\}$ の選び方によって異なり、最適な波長の組合せは、 U_N を最小にするものとして与える。

ところで、 N 個の波長 $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N\}$ で測定された混合物スペクトルは、(1.4)式で示した線形仮定

$$\mathbf{x} = \mathbf{S}\mathbf{c} + \mathbf{n} \quad (2.2)$$

が成り立つとする。ただし、ベクトル \mathbf{x} 、 \mathbf{c} 、 \mathbf{n} と行列 \mathbf{S} は、それぞれ、

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x(\omega_1) \\ x(\omega_2) \\ \vdots \\ x(\omega_N) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}, \quad \mathbf{n} = \begin{bmatrix} n(\omega_1) \\ n(\omega_2) \\ \vdots \\ n(\omega_N) \end{bmatrix}$$

と、

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} s_1(\omega_1) & s_2(\omega_1) & \cdots & s_N(\omega_1) \\ s_1(\omega_2) & s_2(\omega_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_1(\omega_N) & \cdots & \cdots & s_N(\omega_N) \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

また、 $x(\omega_l)$ 、 $s_i(\omega_l)$ 、 $n(\omega_l)$ は、それぞれ、波長 ω_l における混合物スペクトル、 i 番目の成分スペクトル、および、雑音を表わす。観測混合物スペクトル x から、成分スペクトル \mathbf{S} を用いて、成分量 \mathbf{c} を推定する処理に、代表的な最小二乗法を使うとすると、推定成分量 $\hat{\mathbf{c}}$ は、(1.8)式において \mathbf{S} が正方行列である場合として、次式で与えられる。

$$\hat{\mathbf{c}} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{x} \quad (2.4)$$

(2.2)、(2.4)式を(2.1)式に代入すると、 U_N は

$$\begin{aligned} U_N &= E\{(\mathbf{c} - \hat{\mathbf{c}})^t (\mathbf{c} - \hat{\mathbf{c}})\} \\ &= E\{(\mathbf{S}^{-1} \mathbf{n})^t (\mathbf{S}^{-1} \mathbf{n})\} \\ &= E\{\text{Tr}[(\mathbf{S}^{-1} \mathbf{n})(\mathbf{S}^{-1} \mathbf{n})^t]\} \\ &= \text{Tr}[\mathbf{S}^{-1} \cdot E\{\mathbf{n} \mathbf{n}^t\} \cdot (\mathbf{S}^{-1})^t] \\ &= \text{Tr}[\mathbf{S}^t \mathbf{W}^{-1} \mathbf{S}]^{-1} \end{aligned} \quad (2.5)$$

と表わされる。ただし、 Tr は行列のトレース(trace)を表わし、 $\mathbf{W}(=E\{\mathbf{n} \mathbf{n}^t\})$ は雑音の自己相関行列である。 \mathbf{S} は、(2.3)式に示したように、測定波長 $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N\}$ の関数なので、 U_N も測定波長の関数となる。

雑音が、平均値0の無相関過程に従う場合(白色雑音)、 \mathbf{W} は対角行列となる。この \mathbf{W} を次式で定義される行列 \mathbf{Y}

$$\mathbf{W} = \mathbf{Y} \mathbf{Y}^t \quad (2.6)$$

に分解すると、(2.5)式は

$$U_N = \text{Tr}[\{(\mathbf{Y}^{-1} \mathbf{S})^t (\mathbf{Y}^{-1} \mathbf{S})\}^{-1}] \quad (2.7)$$

となる。この $\mathbf{Y}^{-1} \mathbf{S}$ を予め求めておけば、 U_N を最小化する場合に測定雑音に対する考慮が不用となる。

(2.7)式で、さらに雑音の分散が測定波長に依存せず一定値 σ^2 であると仮定すると、

$$U_N = \sigma^2 \cdot \text{Tr}[(\mathbf{S}^t \mathbf{S})^{-1}] \quad (2.8)$$

となる。雑音の自己相関関数が未知な場合には、(2.8)式の U_N を用いて波長選択を行えばよい。

2.2.2 分枝限定法を用いた最適化アルゴリズム

測定可能な M 個の波長から N 個の測定波長を選ぶすべての組合せの中から U_N を最小にする組合せを捜し出す問題は、組合せ最適化問題 (combinatorial optimization problem)、または、離散的最適化問題 (discrete optimization problem) として扱われる。類似な問題としては、パターン認識やオペレーションズ・リサーチ (operations research) の分野における、特徴選択 (feature selection)、最短路問題 (shortest path problem)、スケジューリング問題 (scheduling problem) などがある。⁴⁵⁻⁴⁸⁾

最適な波長の組合せは、可能なすべての組合せについて、それぞれ U_N を計算し比較していけば求まる (列挙法: enumerative method) が、計算量の点から見て実用的な手法ではない。可能な波長の組合せの個数 ${}_M C_N (= \frac{M!}{N!(M-N)!})$ は、通常、膨大であり、例えば、200個の波長から5個の波長を選ぶ組合せの個数は ${}_{200} C_5 = 2,535,650,040$ である。このとき、1つの組合せについて U_N を計算するのに1msec かかるとすると、すべての組合せに要する計算時間は約29日である。

本項では、列挙法に比べて計算量の大幅に少ない選択アルゴリズムを提案する。このアルゴリズムは、数多くの組合せ最適化問題に適用されている分枝限定法の原理⁴⁵⁻⁴⁷⁾に基づいており、以下の2つの操作を行う。

まず、 ${}_M C_N$ 個の組合せを要素とする全体集合を、ある測定可能な波長 λ_l を含む組合せと含まない組合せによって2つの部分集合に分ける。これを分枝操作 (branching process) と呼ぶ。それぞれの部分集合において、最小の U_N を与える組合せが求められれば、その2つを比べることにより全体集合における最適解が求まる。部分集合は、さらに、ある波長 $\lambda_{l'} (l' \neq l)$ を含むか含まないかによって、それぞれ、部分集合に分けられる。もう1つの操作は、分枝操作により部分集合が作られたとき、その部分集合に属する組合せが持つ U_N について、その集合内での下限 L を求め、その L を、それまでに得られた U_N の最小値 U_{Nmin} と比較することである。これを限定操作 (bounding process) と呼ぶ。

以上の操作を探索図 (search tree) を使って具体的に説明する。Fig.2.1は5つの測定可能な波長 $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_5\}$ の中から最適な3つの波長の組合せ $\{\omega_1, \omega_2, \omega_3\}$ を捜し出すための探索図である。節点 (node) 0は、 ${}_5 C_3 (= 10)$ 個のすべての組合せを持つ集合を表わす。この集合は2つの部分集合に分けられる。1つは、波長 λ_1 を含む ${}_4 C_2$ 個の組合せ ($\omega_1 = \lambda_1$) の集合であり、これを節点1で表わす。もう1つは、波長 λ_1 を含まずに波長 $\lambda_2, \dots, \lambda_5$ の中の3つで作られる ${}_4 C_3$ 個の組合せの集合であり、これを節点2で表わす。さらに、節点1の集合は、波長 λ_2 を含む組合せと含まない組合せによって節点3と節点4の2つの部分集合に分けられる。同様な手順により、各節点は、順に2つの部分集合に分けられていく。

この分枝操作は、次の2つの条件のどちらかが満足されるまで続けられる。

1. N 個の測定波長 $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N\}$ がすべて固定された場合、つまり、部分集合に属する要素が1つである場合。たとえば、Fig.2.1において、節点5, 7, 9, 13の集合では、 $\{\omega_1, \omega_2, \omega_3\}$ がすべて固定されている。

2. 部分集合について求めた下限 L が、それまでの最小値 U_{Nmin} よりも大きい場合。

条件1を満足する節点は端点(leaf)と呼ばれ、可能な波長の組合せの1つを表わす。端点では、その組合せについて U_N を計算し、それまでの最小値 U_{Nmin} よりも小さければ、 U_{Nmin} をその U_N に置き換え、暫定解としてその組合せを記憶しておく。ただし、 U_{Nmin} の初期値は無限大とする。条件2を満足する節点は、それ以上、分枝操作を行っても最適解を与える可能性がないので終端される。たとえば、Fig.2.1の節点14では、 $L_{14}(\omega_1 = \lambda_2) > U_{Nmin} (= U_N(\sigma^2, \{\lambda_1,$

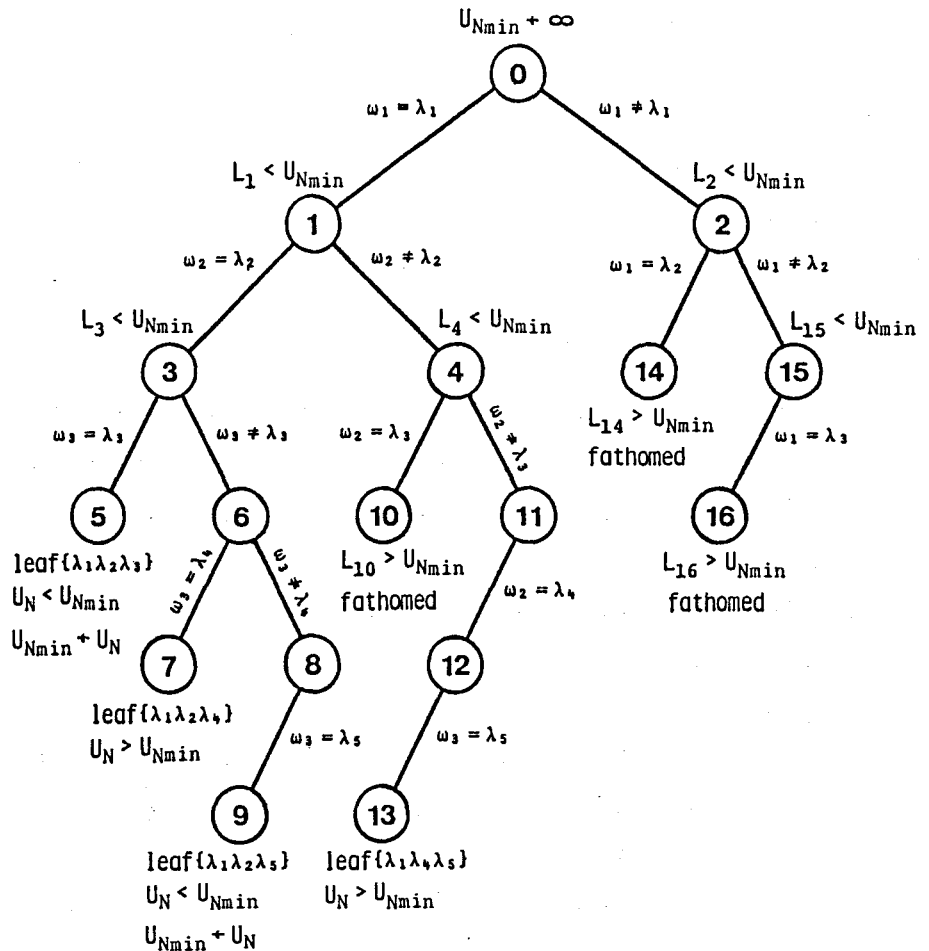


Fig.2.1 最適波長選択問題に対する探索図の例

$\lambda_2, \lambda_5\}$))であるので、 ω_2 と ω_3 が $\lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$ の中から選ばれる以前に終端される。このアルゴリズムの計算量は、終端される節点の個数が多くなるほど減少する。Fig.2.1では、12個の節点における下限 L と4個の端点(節点5, 7, 9, 13)における U_N を調べることにより、最適解 $\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_5\}$ が節点9として求まっている。

2.2.3 白色雑音についての下限の導出

本項と次項では、前項で述べたアルゴリズムで最も重要な部分である下限 L の求め方について説明する。下限 L の数学的定式化における必要条件は、1) L は与えられた部分集合内の U_N の最小値以下でなければならないが、その差は小さいほどよい、2) L の計算量は U_N の計算量よりも十分少なくなければならない、ことである。これらの条件を満足する下限の導出法は、オペレーションズ・リサーチの分野で数多く提案されている⁴⁵⁻⁴⁷⁾が、(2.5)、(2.7)式、あるいは、(2.8)式を最小化する波長選択問題に直接適用できる導出法はない。本項では、無相関雑音を仮定する場合、つまり、(2.7)式、または、(2.8)式の U_N を最小化する場合の下限を導出する⁶⁾。(2.7)式の U_N は、 $Y^{-1}S$ を改めて成分スペクトル S とすると、(2.8)式と同じ形になるので、ここでは(2.8)式の U_N だけを取り扱う。

今、ある節点において、 n ($\leq N$)個の測定波長 $\{\omega_1, \dots, \omega_n\}$ は m ($\leq M$)個の波長 $\{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}$ の中から選ばれて固定され、残りの $N-n$ 個の測定波長 $\{\omega_{n+1}, \dots, \omega_N\}$ は $M-m$ ($\geq N-n$)個の波長 $\{\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_M\}$ の中から任意に選べるとする。この節点に対して U_n を次式で定義する。

$$U_n(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) = \sigma^2 \cdot \text{Tr}[(S_n^t S_n)^+] \quad (2.9)$$

ただし、

$$S_n = \begin{bmatrix} s_1(\omega_1) & s_2(\omega_1) & \cdots & s_N(\omega_1) \\ s_1(\omega_2) & s_2(\omega_2) & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ s_1(\omega_n) & \cdots & \cdots & s_N(\omega_n) \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

$n \times N$ 行列 S_n は(2.3)式の S のはじめの n 行からなる。また、(2.9)式の $(S_n^t S_n)^+$ は $N \times N$ 特異行列 $S_n^t S_n$ (階数は n ($\leq N$))の一般逆行列を表わす。(2.9)式は、 $n=N$ の場合に(2.8)式と等しくなる。 U_n は次式に示す性質を持つ。(証明はAppendix Aに示す。)

$$U_{n+1}(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n, \omega_{n+1}\}) \geq U_n(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + V(\sigma^2, \omega_{n+1}) \quad (2.11)$$

ただし、 $V(\sigma^2, \omega_j)$ は次式で定義される。

$$V(\sigma^2, \omega_j) = \sigma^2 \cdot \left\{ \sum_{i=1}^N s_i^2(\omega_j) \right\}^{-1} \geq 0 \quad (2.12)$$

(2.11)式の関係は、固定された波長 $\{\omega_1, \dots, \omega_n\}$ に加えて波長 ω_{n+1} が新たに固定されたとき、 U_{n+1} は U_n より少なくとも $V(\sigma^2, \omega_{n+1})$ だけ大きくなることを示す。(2.11)式の性質より、ある節点における組合せが持つ U_N の最小値は、その節点に対する U_n, V を用いて次式のように制限することができる。

$$\begin{aligned}
& \min_{\{\omega_{n+1}, \dots, \omega_N\} \subset \{\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_M\}} U_N(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n, \omega_{n+1}, \dots, \omega_N\}) \\
& \geq \min_{\{\omega_{n+1}, \dots, \omega_N\} \subset \{\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_M\}} [U_n(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + \sum_{j=n+1}^N V(\sigma^2, \omega_j)] \\
& = U_n(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + \min_{\{\omega_{n+1}, \dots, \omega_N\} \subset \{\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_M\}} \sum_{j=n+1}^N V(\sigma^2, \omega_j) \\
& \geq U_n(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + (N-n) \cdot \min_{\lambda_k \in \{\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_M\}} V(\sigma^2, \lambda_k) \tag{2.13}
\end{aligned}$$

(2.13)式より、下限Lを次式で与えることができる。

$$L = U_n(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + (N-n) \cdot \min_{\lambda_k \in \{\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_M\}} V(\sigma^2, \lambda_k) \tag{2.14}$$

(2.14)式のLの計算に要する乗除算の演算回数は、 U_N のその約 $(n/N)^3$ である。

測定可能な波長 $\{\lambda_1, \dots, \lambda_M\}$ を、予め、 $V(\sigma^2, \lambda_k)$ の小さいものから順に並べておけば、

(2.14)式は、

$$L = U_n(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + (N-n) \cdot V(\sigma^2, \lambda_{m+1}) \tag{2.15}$$

と書き直すことができ、通常、終端される節点の個数も増える。

2.2.4 一般の雑音についての下限の導出

本項では、雑音の自己相関関数 \mathbf{W} が与えられる場合、つまり、(2.5)式の U_N を用いて波長選択を行う場合の下限Lを導出する。

まず、(2.9)式と(2.12)式を一般化することにより、任意の \mathbf{W} に対して適用できる U_n と V を以下のように与える。

$$U_n(\mathbf{W}_n, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) = \text{Tr}[(\mathbf{S}_n^t \mathbf{W}_n^{-1} \mathbf{S}_n)^+] \tag{2.16}$$

$$V(\mathbf{W}_n, \omega_j) = \{\sigma^2(\omega_j) - \mathbf{w}(\omega_j) \mathbf{W}_n^{-1} \mathbf{w}(\omega_j)^t\} \left\{ \sum_{i=1}^N s_i^2(\omega_j) \right\}^{-1} \geq 0 \tag{2.17}$$

ただし、 $\mathbf{W}_n, \sigma^2(\omega_j), \mathbf{w}(\omega_j)$ は、それぞれ、

$$\mathbf{W}_n = \begin{bmatrix} E\{n^2(\omega_1)\} & E\{n(\omega_1)n(\omega_2)\} & \dots & E\{n(\omega_1)n(\omega_n)\} \\ E\{n(\omega_2)n(\omega_1)\} & E\{n^2(\omega_2)\} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ E\{n(\omega_n)n(\omega_1)\} & \dots & \dots & E\{n^2(\omega_n)\} \end{bmatrix} \tag{2.18}$$

$$\sigma^2(\omega_j) = E\{n^2(\omega_j)\} \quad (2.19)$$

と、

$$w(\omega_j) = (E\{n(\omega_j)n(\omega_1)\}, E\{n(\omega_j)n(\omega_2)\}, \dots, E\{n(\omega_j)n(\omega_n)\}) \quad (2.20)$$

である。(2.16), (2.17)式より, (2.11)式の漸化不等式は次式のように一般化することができる。(証明はAppendix Bに示す。)

$$U_{n+1}(W_{n+1}, \{\omega_1, \dots, \omega_n, \omega_{n+1}\}) \geq U_n(W_n, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + V(W_n, \omega_{n+1}) \quad (2.21)$$

この性質により, (2.13)式と同じ手順で下限L

$$L = U_n(W_n, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + (N-n) \cdot \lambda_k \in \{\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_M\} \min V(W_n, \lambda_k) \quad (2.22)$$

が求まる。

2.2.5 シミュレーション

本項では, 赤外吸収スペクトルを用いたキシレン異性体混合物の定量分析に前述した最適波長選択法を適用した結果を示す。Fig.2.2(a), (b), (c)は o-, m-, p-キシレン異性体のライブラリースペクトルである。各スペクトルは 1200 cm^{-1} から 964 cm^{-1} の間の60個の標本点から成る。この60個の波長の中から, 3つの異性体の定量分析に最小限必要な3つの波長を, (2.8)式の規範を用いて選択した結果を, Fig.2.2に実線で示す。実験者の直感や経験を用いたときに選ばれると思われる波長の組合せは, $\{\lambda_a, \lambda_c, \lambda_d\}$ とか $\{\lambda_a, \lambda_b, \lambda_d\}$ であり, 比較のため, Fig.2.2に点線で示してある。しかし, これらについての二乗平均誤差 U_N は, 最適な波長の組合せに対する U_N の, それぞれ, 6.4倍と1.5倍であった。

開発したアルゴリズムを用いて, Fig.2.2に示した最適な3つの波長を捜し出すのに要した計算時間は, 0.092 secであった。ただし, 使用した計算機はNEC ACOS 77システム1000である。比較として, すべての可能な組合せに

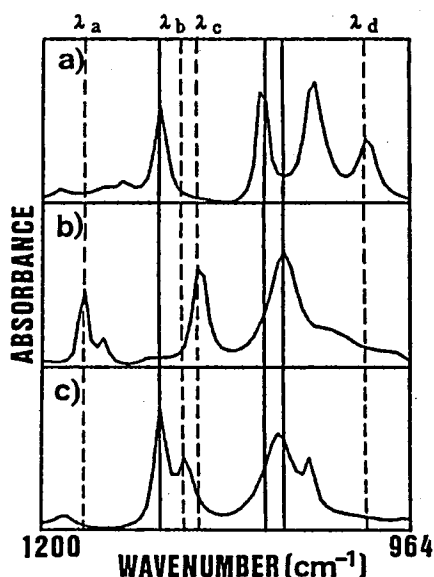


Fig.2.2 キシレン異性体 (a) o-, (b) m-, (c) p-キシレン) の定量分析における最適波長選択 (実線は最適波長, 点線は直感により選ばれた波長を示す。)

ついて U_N を計算する列挙法で波長選択を行ったところ、計算時間は、7.358secであった。また、提案したアルゴリズムにおいて実際に U_N を計算した組合せの個数は268個であり、可能な組合せの個数 (${}_{60}C_3 = 34,220$) の1/100以下であった。この計算量の減少により、市販の分光光度計に取り付けられたデスクトップコンピュータ (desk-top computer) でも、最適波長選択を実行することが十分可能となる。Fig.2.2 に示した波長選択をパーソナルコンピュータ (personal computer) NEC PC-9801F (16ビットCPU) で実行すると、計算時間は約33secであった。

2.3 最適波長領域選択法

スペクトルの測定点数が数個に限られる場合、装置の簡略化や観測光強度を大きくする目的で、光学フィルタ (以後、単にフィルタと呼ぶ) を用いた分光法がよく利用される。本節では、数枚のフィルタからの出力データを用いて混合物の定量分析を行う場合に、成分量の推定精度を最も高くするには、どのようなフィルタを使えばよいか、という問題を扱う。ただし、前節と同様に N 成分混合物に対し、 N 枚のフィルタを使って測定し、また、 N 枚のフィルタは $M (\gg N)$ 枚の使用可能なフィルタの中から選ぶとする。フィルタ選択が前項の波長選択と異なる点は、フィルタのバンド幅 (band width) がパラメータとして加わることである。バンド幅が広いほど透過光強度は大きくなり信号のSN比が高くなるが、広過ぎると各成分の特徴情報が失われ ((2.4) 式においてインバースをとる行列 S の条件が悪くなる)、成分量推定の精度が低くなる。したがって、これらの兼合いから最適なバンド幅を求めなければならない。

以下、最適なフィルタ選択のための規範、および、選択アルゴリズムを説明し、さらに、シミュレーション実験において、バンドパスフィルタ (band-pass filter) のバンド幅と中心波長の最適化を行った結果を示す。

2.3.1 規範と最適化アルゴリズム

M 枚の使用可能なフィルタの透過率特性を $\{T_1(\lambda), T_2(\lambda), \dots, T_M(\lambda)\}$ 、それらの中から選ばれて測定に使用される N 枚のフィルタの透過率特性を $\{F_1(\lambda), F_2(\lambda), \dots, F_N(\lambda)\}$ と表わすと、混合物スペクトル $x(\lambda)$ に対する l 番目の選択フィルタ $F_l(\lambda)$ の出力 x'_l は、

$$x'_l = \int F_l(\lambda) x(\lambda) d\lambda \quad (2.23)$$

で与えられる。同様に i 番目の成分スペクトル $s_i(\lambda)$ に対する出力 s'_{li} は次式で表わされる。

$$s'_{li} = \int F_l(\lambda) s_i(\lambda) d\lambda \quad (2.24)$$

(1.1) 式の線形仮定と (2.23), (2.24) 式より、次式が導ける。

$$\mathbf{x}' = \mathbf{S}'\mathbf{c} + \mathbf{n}' \quad (2.25)$$

ただし、ベクトル \mathbf{x}' , \mathbf{n}' と行列 \mathbf{S}' は、それぞれ

$$\mathbf{x}' = \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_N \end{bmatrix}, \quad \mathbf{n}' = \begin{bmatrix} n'_1 \\ n'_2 \\ \vdots \\ n'_N \end{bmatrix}$$

と、

$$\mathbf{S}' = \begin{bmatrix} s'_{11} & s'_{12} & \cdots & s'_{1N} \\ s'_{21} & s'_{22} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ s'_{N1} & \cdots & \cdots & s'_{NN} \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

また、 n'_l は l 番目のフィルタの出力に加わる雑音である。

(2.25) 式の線形仮定は、 \mathbf{x}' , \mathbf{S}' , \mathbf{n}' を、それぞれ、 \mathbf{x} , \mathbf{S} , \mathbf{n} に置き換えると、(2.2) 式と同じになる。したがって、前節と同様に (2.1) 式の二乗平均誤差 U_N に基づいてフィルタ選択を行うとすると、前項の $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N\}$ と $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M\}$ の代わりに $\{F_1, F_2, \dots, F_N\}$ と $\{T_1, T_2, \dots, T_M\}$ を、また、 \mathbf{S} と \mathbf{W} の代わりに \mathbf{S}' と $\mathbf{W}' (=E\{\mathbf{n}'\mathbf{n}'^t\})$ 、(または、 $s_i(\omega_l)$ と $n(\omega_l)$ の代わりに s'_{li} と n'_l) を用いることになる。その結果、(2.5), (2.7), (2.8) 式の U_N 、および、前項で述べた分枝限定法に基づく選択アルゴリズムをそのまま適用することができる。

2.3.2 シミュレーション

本項では、3成分混合物のシミュレーション実験において、最適な3枚のフィルタを選択した結果を示す。フィルタには、Fig.2.3 に示すような、中心波長 ω とバンド幅 b をパラメータとするバンドパスフィルタを仮定する。また、ここでは3枚のフィルタのバンド幅を等しくするという条件を設ける。

Fig.2.4 (a), (b), (c) は、それぞれ、インジゴカーミン (indigo carmine), メチルオレンジ (methyl orange), プロモクレゾールグリーン (bromocresol green) の pH=2 における可視吸収スペクトルである。各スペクトルは 300 nm から 700 nm の間の 50 個の標本点 (波長間隔 8 nm) から成る。この3つの色素を成分とする混合物試料の定量分析に対して、最適な3つのバンドパスフィルタを選択した結果を Fig.2.4 中の band 1, 2, 3 で示す。バンドパスフィルタとしては、中心波長は

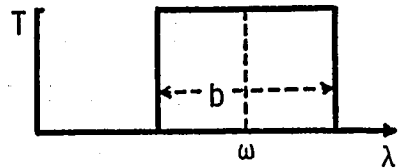


Fig.2.3 バンドパスフィルタ

300~700nmの間で、またバンド幅は最小8nm(標本点1個分)から最大400nmまで、それぞれ、8nm間隔にとり、合計1275($=\sum_{n=1}^{50} n$)枚のフィルタを仮定した。このフィルタ選択では、3枚のフィルタのバンド幅を等しくするという条件に従い、以下の3つの手順を踏む;1) 1275枚のフィルタをバンド幅の等しいフィルタの集合に分ける、2) 各集合内での最適な3枚のフィルタの組合せを、それぞれ、前節で述べたアルゴリズムにより求める、3) それらの中で U_N の最小値を与える組合せを捜し、それを最適解とする。Fig.2.4に示したフィルタ選択に要した計算時間は、パーソナルコンピュータ NEC PC-9801Fを使って、約20minであった。

Fig.2.4に示した最適なフィルタは、バンド幅が136nm、中心波長が、それぞれ、396nm、516nm、612nmである。比較として、この色素のスペクトルに対し、前節で述べた最適波長

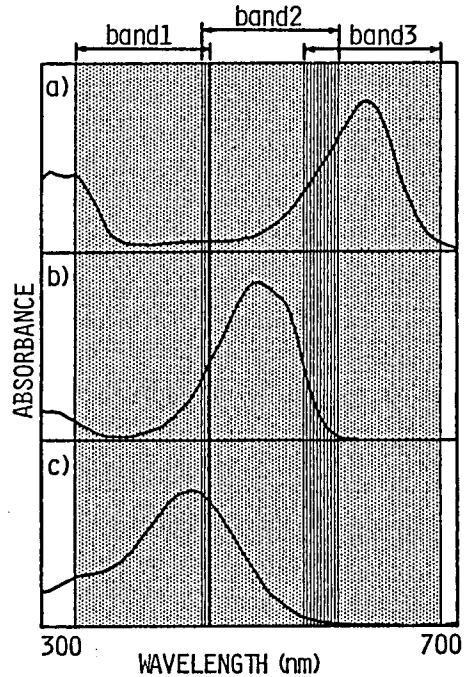


Fig.2.4 3つの色素 (a)インジゴカーミン(IC), (b)メチルオレンジ(MO), (c)プロモクレゾールグリーン(BG)の定量分析における最適フィルタ選択 (band 1, 2, 3は、各最適フィルタの透過波長領域を示す。)

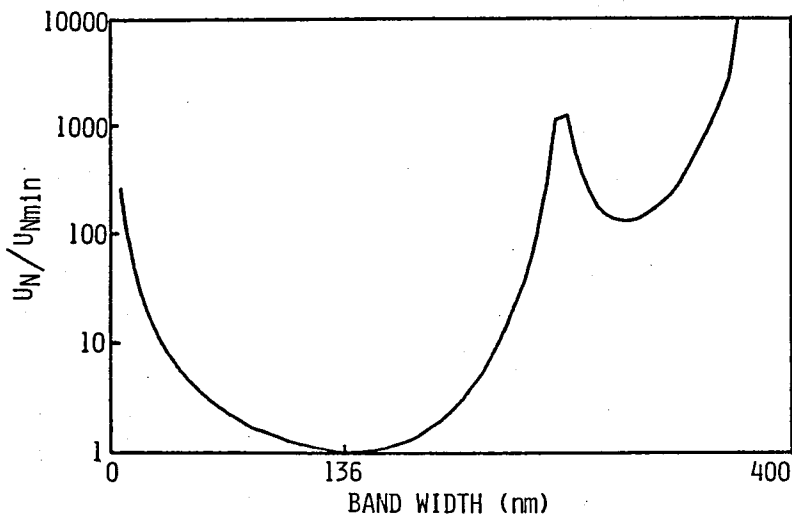


Fig.2.5 Fig.2.4のフィルタ選択におけるバンド幅と二乗平均誤差 U_N の関係

選択を行ったところ、428nm, 516nm, 604 nmが得られた。フィルタ選択において、3枚のフィルタのバンドはできるだけ重ならないように選ばれる傾向がある。その結果、最適フィルタの中心波長と最適波長のずれが生じるものと思われる。

このフィルタ選択の手順 2)において各バンド幅に対する最適な組合せを求めたが、それらの組合せについての U_N をバンド幅の関数として表わしたものをFig.2.5に示す。最適バンド幅(136nm)までは、バンド幅の拡大に伴う透過光強度の増加によりSN比が高くなるが、それ以後は、バンド幅が広がるにつれて(2.26)式の行列 S' の条件が悪くなる影響の方が強くなり、次第に U_N は大きくなる。

Fig.2.6は、2.2.5項で最適波長選択を行ったキシレン異性体のスペクトルに対し、ここでは最適なフィルタを選択した結果である。この選択には、60個の標本点に対し $1830 (= \sum_{n=1}^{60} n)$ 枚のバンドパスフィルタを仮定した。計算時間は約37minであった。

Fig.2.6に示した最適フィルタは、バンド幅が 60cm^{-1} 、中心波長が、それぞれ、 1132cm^{-1} 、

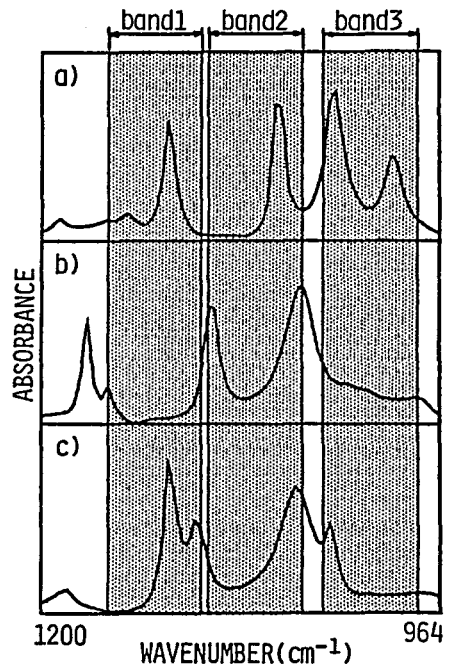


Fig.2.6 キシレン異性体 (a) o-, (b) m-, (c) p-キシレン)の定量分析における最適フィルタ選択

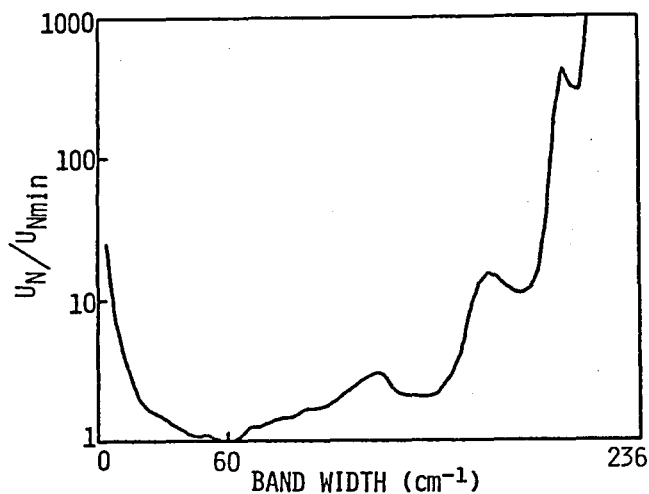


Fig.2.7 Fig.2.6のフィルタ選択におけるバンド幅と二乗平均誤差 U_N の関係

1072 cm^{-1} , 1004 cm^{-1} である。この結果を Fig.2.2 の最適波長と比較すると、キシレンのスペクトルのように多数のピークを持つ場合、最適波長から最適フィルタを推測することは難かしいことがわかる。Fig.2.7 は、Fig.2.6 のフィルタ選択について、Fig.2.5 と同様に U_N をバンド幅の関数として表わしたものである。スペクトルが多数のピークを持つため、極小がいくつか存在している。

2.4 選択波長数の最適化

2.2 節と 2.3 節では、混合物の構成成分数と同数の測定波長、または、フィルタを選択する手法について述べた。本節では、まず、構成成分数以上の測定波長(フィルタ)を選択するための規範、および、選択アルゴリズムについて述べる。選択アルゴリズムとしては、測定波長の個数の増加に伴い計算量が指数オーダー以上で増えることを避けるために、必ずしも厳密な最適解ではないが近似最適解を与える近似解法^{49,50)}を用いる。次に、測定波長の個数と定量分析の精度の関係について調べ、測定波長の最適な個数を求めるための規範を提案する。また、この規範をいくつかのシミュレーション実験に適用した結果を示し、それらから、測定波長の個数は成分数と同数で十分であると推断する。このことは、測定波長の個数が制限されない場合でも、波長選択を行った方が、定量分析の精度の面でも良いことを意味している。

2.4.1 多波長選択アルゴリズム

N 個の成分で構成される混合物の定量分析に対して、 $L (> N)$ 個の測定波長 $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_L\}$ を測定可能な $M (>> L)$ 個の波長 $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M\}$ の中から選ぶとできる。フィルタ選択の場合も 2.3 節で述べたのと同様な問題として扱うことができる。

この最適波長選択の規範としては、(2.1) 式と同様に、推定成分量の真値からの二乗平均誤差

U_L

$$U_L = E \left\{ \sum_{i=1}^N |c_i - \hat{c}_i|^2 \right\} \rightarrow \min \quad (2.27)$$

を利用する。また、推定成分量 $\hat{\mathbf{c}}$ として、(1.10) 式の重み付最小二乗解 ($L=N$ の場合(前節までの問題)には、最小二乗解と一致する)を用いると、(1.4) 式の線形仮定より、 U_L は、

$$\begin{aligned} U_L &= E \left\{ [(\mathbf{c} - \hat{\mathbf{c}})^t (\mathbf{c} - \hat{\mathbf{c}})] \right\} \\ &= E \left\{ [(\mathbf{S}^t \mathbf{W}^{-1} \mathbf{S})^{-1} \mathbf{S}^t \mathbf{W}^{-1} \mathbf{n}]^t [(\mathbf{S}^t \mathbf{W}^{-1} \mathbf{S})^{-1} \mathbf{S}^t \mathbf{W}^{-1} \mathbf{n}] \right\} \\ &= \text{Tr} [(\mathbf{S}^t \mathbf{W}^{-1} \mathbf{S})^{-1}] \end{aligned} \quad (2.28)$$

と表わされる。ただし、成分スペクトル \mathbf{S} は、非正方行列

$$S = \begin{bmatrix} s_1(\omega_1) & s_2(\omega_1) & \cdots & s_N(\omega_1) \\ s_1(\omega_2) & s_2(\omega_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_1(\omega_L) & \cdots & \cdots & s_N(\omega_L) \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

であり、雑音の自己相関行列 $W (= E \{ nn^t \})$ は、 L 次正方行列となる。平均値 0、分散 σ^2 の無相関雑音を仮定すると（このとき、重み付最小二乗法は最小二乗法と一致する）、 U_L は、

$$U_L = \sigma^2 \text{Tr} \{ (S^t S)^{-1} \} \quad (2.30)$$

となる。

(2.28) 式と (2.30) 式は、それぞれ、(2.5) 式、(2.8) 式と同形である。しかし、2.2.3 項、および 2.2.4 項で示した U_N の下限は、 $L > N$ の場合に定義できないため、2.2 節で述べた選択アルゴリズムを直接適用することはできない。そこで、必ずしも厳密な最適解ではないが、近似最適解を与える近似解法^{49,50)}を用いる。これは、選択波長数 L が多くなると、選択波長が多少異なっても U_L はほとんど影響されないのに対し、厳密な最適解の選択に要する計算時間は、通常、 L の指数オーダー以上で増えるためである。

以下、2つの近似解法を提案する。

1) 逐次選択法

この手法は、“測定波長を l 個選ぶ場合の最適波長は、 $l+1$ 個選ぶ場合の最適波長にすべて含まれる、”という近似（厳密には成り立たない）に基づいている。具体的な実行は、以下の手順に従う。

1. 成分数 N と同数の波長 $\{\omega_1, \dots, \omega_N\}$ を、2.2 節で述べたアルゴリズムを用いて求める。
（後述するように、この N 個の波長は重要なので厳密解を求める。）
2. この N 個の波長を固定し、これと残りの $M-N$ 個の候補波長を 1 つずつ組み合わせて、 $N+1$ 個の波長から成る組合せを $M-N$ 個作る。
3. 各組合せに対して U_{N+1} ((2.30) 式、または、(2.28) 式) を計算し、最小の U_{N+1} を与える組合せを求めて、 $N+1$ 個の選択波長に対する近似最適解とする。
4. N を $l (=N+1, N+2, \dots, L-1)$ に置き換えて、2., 3. の操作を繰り返し、順に 1 つずつ測定波長を選ぶ。
5. 最終解 $\{\omega_1, \dots, \omega_N, \dots, \omega_L\}$ を、 L 個の選択波長に対する近似最適解とする。

この手法の計算量は、 L の増加に対して、高々 1 次のオーダーでしか増えない。

2) 非線形最適化手法を用いた選択法

この手法は、測定可能な M 個の波長 $\{\lambda_1, \dots, \lambda_M\}$ の各波長間隔が十分短かく、対応する各成分スペクトルが連続波形と見做しうる（サンプリング定理を満足している）場合に適用できる。

この手法では、(2.30)式(または(2.28)式)を L 個の選択波長 $\{\omega_1, \dots, \omega_L\}$ の関数 $U_L(\{\omega_1, \dots, \omega_L\})$ で表わし、パラメータ $\omega_1, \dots, \omega_L$ についての非線形最適化手法^{51,52)}を用いて、 U_L の最小化を行う。非線形最適化手法としてシンプレックス法を用いるために、各成分スペクトルに対して、各標本点間を直線で補間して、 $\omega_l, l=1, \dots, L$ を連続値として扱い、また、選択波長が測定可能波長領域を越えないように、 ω_l を λ_1 と λ_M の間に拘束する。初期パラメータは任意でよいが、各成分スペクトルが複数のピークを持つ場合には、いくつかの初期パラメータを用いて反復を行う必要がある。補間を用いるため、最適解 $\{\omega_1, \dots, \omega_L\}$ は、必ずしも $\{\lambda_1, \dots, \lambda_M\}$ の中の L 個の波長と対応せず、中間波長 $(\alpha\lambda_l + (1-\alpha)\lambda_{l+1}, 0 < \alpha < 1)$ となることもあるが、この場合には、最も近い波長に対応させればよい。

L 個の選択波長の中に、同じ波長が2つ以上含まれることを禁止する場合には、各パラメータ ω_l の間隔が、候補波長の波長間隔以下にならない様に、シンプレックス法において拘束条件を設ければよい。この拘束条件を用いない場合には、 L 個の波長の選択に対して、 L 個以下の波長しか与えない(重複して選択する)こともあるが、これは、後述する測定波長数の最適化が同時に行われているためである。

2.4.2 波長数最適化のための規範

前項までは、測定波長の個数 L (または N)が与えられた場合に対しての最適波長選択法を示したが、本項では、測定波長数 L も選択が可能であり、最適化の対象となる場合を扱う。

この場合も、最適化の規範として、(2.27)式の二乗平均誤差 U_L を用いる。つまり、最小限必要な波長数 N 以上の $L(=N, N+1, \dots)$ に対して、それぞれ、 U_L の最小解($U_{L\min}$)を求め、さらにそれらの $U_{L\min}$ の中で最小値を与える L を最適波長数とする。

最小二乗法、および、線形仮定を用いて、(2.27)式を(2.30)式(または(2.28)式)で置き換えるとすると、雑音の分散 σ^2 (または W)が測定波長数 L に依存しない場合には、 L が大きくなるほど、 U_L が小さくなり((2.30)式、または(2.28)式より明らか)、したがって L は大きいほど良い、ということになる。しかし、各波長ごとに測定を行う場合、測定時間は L に比例して長くなる。

そこで、全測定時間は、 L に依らず一定値 T として、 U_L の比較を行う。この場合、1波長当りの測定時間(積分時間)は、 T/L となり、したがって、雑音の分散 σ^2 は、 L/T に比例すると仮定できる。積分時間 T に対する雑音の分散を σ_T^2 と表わすと、(2.30)式は、

$$U_L = L\sigma_T^2 \text{Tr}[\mathbf{S}^t \mathbf{S}]^{-1} \quad (2.31)$$

となる。この U_L を最小にする L を、一定の測定時間についての最適波長数とする。

(2.31)式では、測定時間だけを考慮したが、測定波長数 L が大きくなるほど、測定(装置)が複雑になり、また、最小二乗法に要する計算時間、記憶容量も増加する。これらに対する考慮が必要な場合には、それらを L の関数として定量的に表わし、(2.31)式の U_L に加えるか、許容範囲内の U_L の差であれば、 L の小さい方を選択する、という操作を用いればよい。

2.4.3 シミュレーション

本項では、前述した多波長選択アルゴリズムを計算機シミュレーション、および、シミュレーション実験に適用した結果から、その有効性を確認し、また、測定波長数の最適化について検討する。

Fig.2.8は、計算機で作った3つの成分スペクトルである。標本点数は64点であり、各波長を1から64の番号で表わす。各成分スペクトルは、ピーク位置が、それぞれ、16, 32, 48、標準偏差が10のGauss関数で与えた。この3つの成分の定量分析に対し、提案した逐次選択法

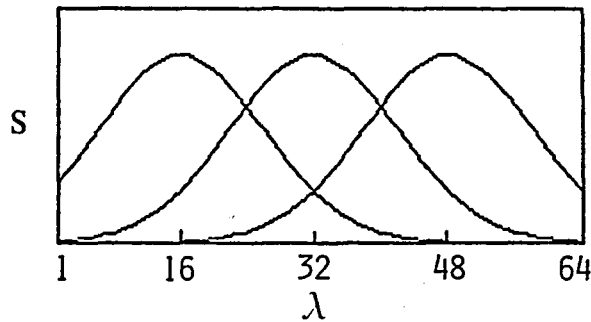


Fig.2.8 計算機シミュレーションデータ

Table 2.1 Fig.2.8のデータに対する逐次選択法の多波長選択結果 (選択波長数 $L=3\sim 16$)

L	Selected Wavelengths
3	13 32 51
4	13 32 51 52
5	12 13 32 51 52
6	12 13 31 32 51 52
7	12 13 14 31 32 51 52
8	12 13 14 31 32 50 51 52
9	12 13 14 31 32 33 50 51 52
10	12 13 14 31 32 33 49 50 51 52
11	12 13 14 31 32 33 34 49 50 51 52
12	12 13 14 15 31 32 33 34 49 50 51 52
13	12 13 14 15 30 31 32 33 34 49 50 51 52
14	12 13 14 15 30 31 32 33 34 49 50 51 52 53
15	11 12 13 14 15 30 31 32 33 34 49 50 51 52 53
16	11 12 13 14 15 30 31 32 33 34 48 49 50 51 52 53

((2.30) 式の規範を用いる) により選ばれた波長を Table 2.1 に示す。選択波長数 L は、最小限必要な 3 個から 16 個までとした。6 個までの選択波長は、列挙法により得られた最適解と一致した。(それ以上の個数の場合は、計算時間の問題で列挙法は実行できなかった。)

Fig. 2.9 は、Table 2.1 に示した選択波長、および、すべての波長を選ぶ場合について、(2.31) 式の U_L を表わしたものである。3 個の選択波長が U_L の最小値を与え、16 個までは U_L の値がほとんど変わらない。この結果は、測定波長数は 3 個で十分であることを示している。

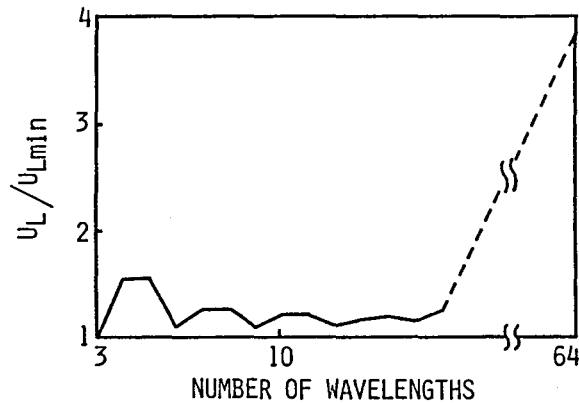


Fig.2.9 Fig.2.8 の波長選択における選択波長数と二乗平均誤差 U_L の関係

Table 2.2 は、Fig. 2.8 のデータに対し、シンプレックス法を用いた多波長選択法を適用した結果である。ただし、同一波長を 2 個以上選ばないという条件は用いなかった。この結果で注目すべきことは、測定波長数の最適化が同時に行われていることである。つまり、 L 個の異なる波長よりも L 個以下の波長を重複して用いた方が U_L を小さくできる場合には、それを選択することができる。

Table 2.2 Fig.2.8 のデータに対するシンプレックス法の多波長選択結果
(選択波長数 $L=3\sim 7$)

L	Selected Wavelengths								
3	13.3	32.0	50.6						
4	12.0	13.0	31.1	50.0					
5	13.0	13.0	32.0	52.0	52.0				
6	13.2	13.4	32.0	32.0	50.5	51.0			
7	13.1	13.9	32.0	32.1	51.0	51.0	51.0		

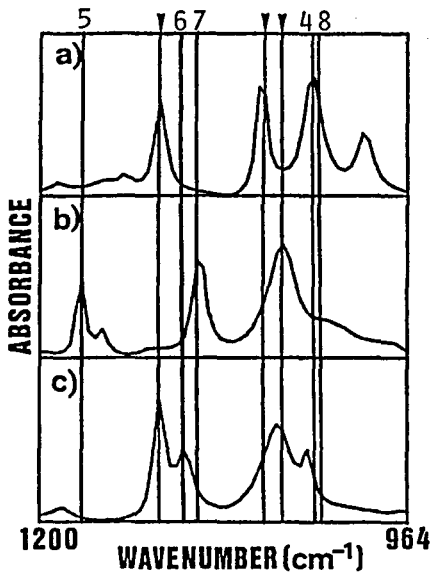


Fig.2.10 キシレン異性体 (a) o-, (b) m-, (c) p-キシレン) の定量分析における多波長選択 (矢印は最適な3波長, 番号(4~8)は選択された順番を示す。)

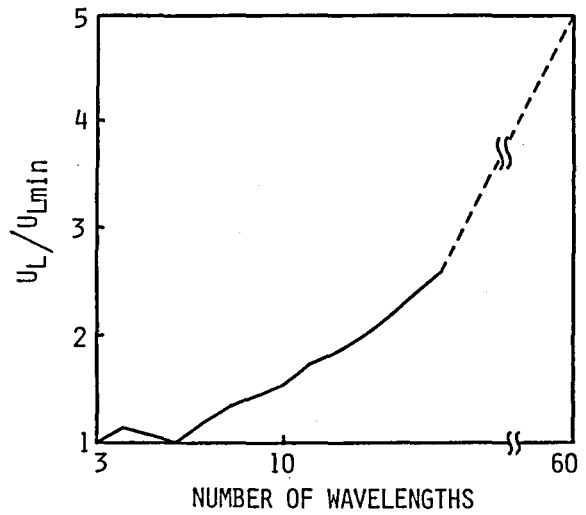


Fig.2.11 Fig.2.10の波長選択における選択波長数と二乗平均誤差 U_L の関係

次に、2.2.5項で用いたキシレン異性体の赤外吸収スペクトルに対し、多波長選択、および、測定波長数の最適化を行った。Fig.2.10に、逐次選択法を適用した結果を示す。矢印の3つの波長は、最初に選ばれた3つの波長 (Fig.2.2の結果と同じ) であり、以後選ばれた順に番号(4~8)を付けてある。このデータに対しては、シンプレックス法を用いた手法を適用できなかった。これは、各成分スペクトルが多数のピークを持つため、目的関数 U_L が複雑(多峰性)になり、最小解に収束しないからである。

Fig.2.11は、Fig.2.9と同様に、 U_L と選択波長数の関係を示したものである。このデータの場合、最適波長数は6個であったが、3個の場合との相対的な差は1%以下であった。2.4.2項で述べたように、他の条件も考慮すると、測定波長数は最少の3個で十分であるといえる。

これらの結果を下にして、実際にシミュレーション実験を行った。測定試料は、o-, m-, p-キシレン異性体を1:1:1の成分量比で混ぜ合わせたキシレン混合物である。この試料に対し、Perkin-Elmer製赤外分光光度計モデル983を使って、2種類の測定を行った。1つの測定は、Fig.2.10に矢印で示す最適な3つの波長における測定であり、もう1つは、全波長(60波長)での測定である。ただし、全測定時間を同じにするために、3波長の場合の各波長における積分時間は、60波長の場合の20倍長くした。この2つの測定を、それぞれ、100回ずつ行い、

Table 2.3 最適選択波長を用いた定量分析と全波長を用いた定量分析の推定精度の比較
(成分量比1:1:1のキシレン異性体混合物の場合)

component	selected-wavelength data		full-wavelength data	
	variance	(average)	variance	(average)
<u>o</u> -xylene	1.8 x10 ⁻⁴	(0.37)	6.3 x10 ⁻⁴	(0.37)
<u>m</u> -xylene	4.6	(0.32)	6.6	(0.32)
<u>p</u> -xylene	3.4	(0.35)	7.5	(0.34)

1回ごとに成分量を推定した。Table 2.3は、100回の平均推定成分量とその分散を、2種類の測定について示したものである。Table 2.4は、o-、m-キシレンの成分量比1:1の混合物試料に対して、Table 2.3と同様な実験を行った結果である。これらの表は、最適波長選択を用いた定量分析の方が、全波長データを使った定量分析よりも、推定値の分散が小さい、つまり、推定精度が高い、ということを示している。これは、Fig.2.11の結果とも一致する。ただし、Table 2.3, 2.4における各測定の分散の比は、Fig.2.11に示す U_3 と U_{60} の比よりも小さい。これは、 U_L の導出に使った雑音についてのいくつかの仮定が、実験において完全には成り立っていないためと考えられる。

Table 2.4 最適選択波長を用いた定量分析と全波長を用いた定量分析の推定精度の比較
(成分量比1:1:0のキシレン異性体混合物の場合)

component	selected-wavelength data		full-wavelength data	
	variance	(average)	variance	(average)
<u>o</u> -xylene	3.3 x10 ⁻⁴	(0.54)	7.2 x10 ⁻⁴	(0.54)
<u>m</u> -xylene	2.9	(0.50)	4.2	(0.50)
<u>p</u> -xylene	3.4	(0.00)	4.7	(0.00)

2.5 結 言

本章では、混合物試料の定量分析において最適な測定波長、または、フィルタを選択する手法について述べた。この手法は、推定成分量の真値からの最小二乗平均誤差規範に基づいている。成分数と同数の波長選択に対しては、分枝限定法を利用した選択アルゴリズムを提案し、シミュレーション実験によりその有効性を確認した。このアルゴリズムは、列挙法に比べて計算量が大幅に少な

く、かつ、必ず厳密な最適解を与えるという特徴を持っている。

また、測定波長数の最適化法を開発し、それをシミュレーション実験に適用した結果から、測定波長数は成分数と同数で十分であるという結論を導いた。これは、多くの波長で測定するよりも、より情報の多い最少個数の波長で測定した方が良好な結果が得られることを意味している。この結論は、従来の考え方、すなわち、定量分析の精度を上げるためには、できるだけ多くの波長でスペクトルを測定し数学的処理を施した方が良いという見方、をある意味で否定するものである。ただし、単に波長数を減らすのではなく、提案した最適波長選択法を用いてこそ、この結論は意味を持つ。

第3章 成分スペクトル推定法の開発とその応用

3.1 緒言

1.2.2項で混合物の定性情報抽出法として有用な成分数推定法について述べたが、本章では、数多くの定性的情報を与える構成成分スペクトルの新しい推定法を考案したのでそれについて説明する。成分スペクトル推定は、構成成分の同定や構造・性質の解析などに必要とされるだけでなく、1.1節で述べた定量分析の前処理として、つまり、未知成分や予測できない成分のライブラリースペクトルを揃えるため（すべての構成成分のスペクトルが与えられなければ定量分析はできない）に利用できる。

Lawton と Sylvestre は、この目的に対し、分量比の異なるいくつかの混合物のスペクトルから、各構成成分のスペクトルを推定する手法を提案した。⁵³⁾ 彼らの手法は、混合物スペクトルについての主成分分析 (principal component analysis), および、スペクトルと分量に関する物理的先験情報、に基づいたものである。この手法は、ライブラリーを全く使わずに成分スペクトルを推定する点で非常に勝れている。Lawton と Sylvestre はこの手法を化学反応過程における可視吸収スペクトルの推定に応用し、その有効性を示した。⁵⁴⁾ また、MacNaughton らはクロマトグラフのデータにおいて重畳するピークの分離に利用し、⁵⁵⁾ Warner らは、混合物の EEM (Emission Excitation Matrix) から各成分の EEM を推定する手法として用いる⁵⁶⁾ など、様々な分光データに応用され効果を挙げている。⁵⁷⁾ しかし、彼らの手法には、次の3つの本質的な問題点が存在する。

- 1) 雑音を考慮していないので、小さな雑音でも推定結果に大きな影響を及ぼす危険がある。
- 2) 彼らの手法で用いられるアルゴリズムは、2成分混合物にしか適用できず、3成分以上の混合物に対して拡張することができない。
- 3) 各成分スペクトルは、1本の波形として一意的に推定されるのではなく、先験情報に矛盾しない解の集合として求められる。この集合は、2本の波形にはさまれたバンド状のスペクトルとして表わされるため、そのままでは、定量分析に利用することができず、また、定性分析にもあいまいさを与えてしまう。

本章では、これらの問題点を克服した新しい成分スペクトル推定法を提案し、実験結果を通してその有効性を確認する。3.2節で Lawton と Sylvestre の手法の理論を多成分系に拡張し、3.3節、3.4節では、それぞれ、2成分系と多成分系について、雑音の影響を軽減した推定アルゴリズムを提案する。^{1,4)} さらに、3.5節で一意的な推定解を求めるための規範を提案する。^{2,3)} 3.6節では、開発した手法を、化学反応過程における中間生成物の解析に応用した結果を示し、その有効性を確認する。

3.2 先験情報を用いた成分スペクトル推定法

成分波形分離処理は、その目的によって2つのカテゴリーに分類される。1つは、複雑な構造を持つスペクトルを、いくつかのパラメータを持つ成分波形（通常、簡単な解析関数）の重ね合わせと仮定し、それらのパラメータを推定する手法である。^{19,20)} 代表的な成分波形としては、Gauss関数やLorentz関数などがあり、これらのパラメータ（ピーク位置、ピーク高さ、半値幅）は非線形最小二乗法により求められる。一方、1.2.2項で述べた混合物の成分推定と同様に、成分波形の重ね合わせの比率が異なる（混合物の場合、成分比が異なる）いくつかのスペクトルを測定することができる場合に、任意の成分波形を推定する手法が提案されている。⁵³⁾ この手法は、成分波形についての仮定やライブラリーを必要としないため、セルフモデリング波形分解（Self-Modeling Curve Resolution；以下SMCRと略す）と呼ばれる。本節では、LawtonとSylvestreが考案したSMCRの理論を多成分系に拡張する。

3.2.1 成分スペクトル推定問題

同じ N 個の成分で構成されるが成分比の異なる M 個の混合物試料が L 個の波長 λ_l , $l=1, \dots, L$ で測定されるとする。また、観測混合物スペクトル x_j , $j=1, \dots, M$ は(1.20)式と同様に線形仮定が成り立つとする。

$$x_j = \sum_{i=1}^N c_{ij} s_i \quad j=1, \dots, M \quad (3.1)$$

ただし、 c_{ij} は j 番目の混合物における i 番目の成分の成分量、 s_i は i 番目の成分スペクトルを表わす。(3.1)式では、SN比が十分大きい場合を仮定して、雑音の項が省略されている。雑音の影響については3.3節と3.4節で検討する。

(3.1)式において、混合物スペクトル $\{x_j | j=1, \dots, M\}$ が観測されたとき、成分スペクトル $\{s_i | i=1, \dots, N\}$ か、または、成分量 $\{c_{ij} | i=1, \dots, N, j=1, \dots, M\}$ のどちらかが既知であれば、未知な方も、インバース問題の解法により求めることができる。これに対し、本章の目的は、成分量 $\{c_{ij}\}$ が未知なときに、観測混合物スペクトル $\{x_j\}$ から成分スペクトル $\{s_i\}$ を推定することである。しかし、(3.1)式で雑音を無視したにもかかわらず、明らかに、未知数 $\{c_{ij}\}$, $\{s_i\}$ の個数の方が、(3.1)式の方程式の個数よりも多いため、(3.1)式の仮定だけから $\{s_i\}$ を求めることはできない。

そこで、物理的先験情報や3.5節で提案する規範を用いて成分スペクトル $\{s_i\}$ を推定する手法を考案した。

3.2.2 混合物スペクトルの主成分分析

本項では、まず、未知数の個数を減らすために、混合物スペクトル $\{x_j\}$ に対し主成分分析法を適用する。

(1.21) 式と同様に、観測混合物スペクトルの2次モーメント行列 R を次式で定義する。

$$R = \sum_{j=1}^M x_j x_j^t / M \quad (3.2)$$

1.2.2項で述べたように、(3.1)式の線形仮定により、行列 R の0でない固有値の個数は、成分数 N と一致する。また、0でない固有値に対応する固有ベクトル $\{v_k | k=1, \dots, N\}$ を求めると、成分スペクトル $\{s_i\}$ を次式のように表わすことができる。

$$s_i = \sum_{k=1}^N t_{ik} v_k \quad i=1, \dots, N \quad (3.3)$$

ただし、 t_{ik} は線形結合の係数である。

成分スペクトル $\{s_i\}$ を推定するためには、(3.3)式において $(N \times N)$ 個の未知係数 $\{t_{ik} | i=1, \dots, N, k=1, \dots, N\}$ を求めればよい。係数 $\{t_{ik}\}$ が求めれば、(3.1), (3.3)式より、成分量 $\{c_{ij}\}$ も次式で与えられる。

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^N t'_{ik} (v_k^t x_j) \quad (3.4)$$

ただし、 t'_{ik} は、 t_{ik} を要素とする行列 T の逆行列 T^{-1} における ik 番目の要素を表わす。

3.2.3 先験情報による拘束条件

(3.1)式の仮定は、係数 $\{t_{ik}\}$ についての情報を全く与えない。そこで、LawtonとSylvestreは、次の2つの物理的先験情報に基づいて、係数 $\{t_{ik}\}$ をある範囲に制限する手法を提案した。⁵³⁾

(1) スペクトルは、どの波長においても非負である。

$$s_{il}(\{t_{ik}\}) \geq 0 \quad \text{for all } i, l \quad (3.5)$$

ただし、 s_{il} は i 番目の成分スペクトル s_i の波長 λ_l における値である。

(2) 成分量は非負である。

$$c_{ij}(\{t_{ik}\}) \geq 0 \quad \text{for all } i, j \quad (3.6)$$

この2つの拘束条件は、スペクトルや成分量に特別な仮定を設けるものではなく、すべての分光データに適用することができる。

さらに、成分スペクトルは、その形状を求めるのが目的なので、面積で規格化する。

$$\sum_{l=1}^L s_{il} (\{t_{ik}\}) = 1 \quad \text{for all } i \quad (3.7)$$

(3.5), (3.6), (3.7)式の拘束条件により, 係数 $\{t_{ik}\}$ は, 一意的には与えられないがある範囲に制限される。この範囲が求まれば, それを(3.3)式に代入することにより, 成分スペクトルを2本の波形にはさまれたバンド状のスペクトル, つまり, スペクトルの集合として推定できる。 $\{t_{ik}\}$ の求め方は, 2成分系について3.3節で, 3成分以上の系について3.4節で述べる。

3.3 2成分系アルゴリズム

本節では, 係数 $\{t_{ik}\}$ の範囲の求め方として, 2成分混合物を対象としたアルゴリズムを説明する。このアルゴリズムは, 次節で述べるアルゴリズムに比べて, 計算量が少ないので, 2成分混合物の場合, つまり, (3.2)式の行列 R の0でない固有値の個数が2つであった場合には有効である。ただし, 3成分以上の混合物には適用することができない。

以下, LawtonとSylvestreの開発したアルゴリズムを説明し, その問題点である雑音の影響を大幅に軽減する手法を提案する⁴⁾。そして, シミュレーション実験に適用した結果から, その有効性を示す。

3.3.1 拘束条件を満足する範囲の決定

2成分混合物($N=2$)の場合, (3.5)式の拘束条件は, (3.3)式を用いると

$$s_i = t_{i1} v_1 + t_{i2} v_2 \geq 0 \quad i=1, 2 \quad (3.8)$$

となる。固有ベクトル v_1, v_2 の要素を, それぞれ $v_{1l}, v_{2l}, l=1, \dots, L$ と表わすと, (3.8)式の不等式は,

$$-\left\{ \max_l \left(\frac{v_{2l}}{v_{1l}} \right) \right\}^{-1} \leq \frac{t_{i2}}{t_{i1}} \leq -\left\{ \min_l \left(\frac{v_{2l}}{v_{1l}} \right) \right\}^{-1} \quad i=1, 2 \quad (3.9)$$

と表わすことができる。ただし, 混合物スペクトル $x_j, j=1, \dots, M$ は非負なので, v_l の要素はすべて非負($v_{1l} \geq 0, l=1, \dots, L$)であるという条件を用いた。

(3.6)式の拘束条件は, (3.4)式を用いると

$$\begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} v_1^t x_j \\ v_2^t x_j \end{pmatrix} \geq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{for all } j \quad (3.10)$$

となる。 $t_{12}/t_{11} > t_{22}/t_{11}$ とすると(添字の付け方の定義であり, 新たな仮定ではない), (3.10)式の不等式は,

$$\frac{t_{12}}{t_{11}} \geq \max_j \left(\frac{v_2^t x_j}{v_1^t x_j} \right)$$

$$\frac{t_{22}}{t_{21}} \leq \min_j \left(\frac{v_2^t x_j}{v_1^t x_j} \right) \quad (3.11)$$

と表わすことができる。

Fig.3.1は、これらの拘束条件を $t_{i1} - t_{i2}$ 座標系に表わしたものである。(3.9)式の不等式は、図中の直線 B_1 と B_2 (それぞれ、右と左の不等式において等号が成り立つ場合) にはさまれた扇形の領域を示し、(3.11)式の不等式は、図中の直線 C_1 と C_2 (それぞれ、等号が成り立つ場合) が、それぞれ、 t_{i2} 軸との間に作る扇形の領域を示す。したがって、(3.9), (3.11) 式の2つの拘束条件を満足する領域は、図中に斜線で示す領域 I ((t_{11} , t_{12})の範囲) と領域 II ((t_{21} , t_{22})の範囲) である。

さらに、(3.7)式の規格化条件は、係数 $\{t_{ik}\}$ について

$$\left(\sum_{l=1}^L v_{1l} \right) t_{i1} + \left(\sum_{l=1}^L v_{2l} \right) t_{i2} = 1 \quad (3.12)$$

となり、Fig.3.1の直線Aで表わされる。したが

って、係数 $\{t_{ik}\}$ の範囲は、Fig.3.1における線分 D_I と D_{II} となり、これらは、(3.9), (3.11), (3.12) 式を解くことにより求まる。4つの直線 B_1, B_2, C_1, C_2 と直線Aの交点の座標を、それぞれ、 $(t_{11}^*, t_{12}^*), (t_{21}^*, t_{22}^*), (t_{11}^{**}, t_{12}^{**}), (t_{21}^{**}, t_{22}^{**})$ と表わすと、推定成分スペクトル \hat{s}_i , $i=1, 2$ は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \hat{s}_1 &= a_1 s_1^* + (1 - a_1) s_1^{**} & 0 \leq a_1 \leq 1 \\ \hat{s}_2 &= a_2 s_2^* + (1 - a_2) s_2^{**} & 0 \leq a_2 \leq 1 \end{aligned} \quad (3.13)$$

ただし、

$$\begin{aligned} s_i^* &= t_{i1}^* v_1 + t_{i2}^* v_2 \\ s_i^{**} &= t_{i1}^{**} v_1 + t_{i2}^{**} v_2 \quad i=1, 2 \end{aligned} \quad (3.14)$$

となる。つまり、推定成分スペクトル \hat{s}_i は、2つの波形 s_i^* と s_i^{**} にはさまれたバンド状のスペクトルとして与えられる。

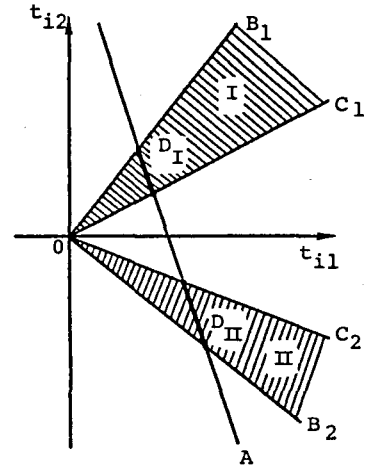


Fig.3.1 t 平面における拘束条件 ((3.9), (3.11) 式の拘束条件を満足する領域は、直線 B_1 と C_1 , B_2 と C_2 にはさまれた領域 I, II であり、直線 A は (3.12) 式の規格化条件を表わす。)

3.3.2 雑音の影響とその除去法

(3.1)式の仮定では雑音成分を無視したが、実際の測定では必ず雑音や量子化誤差が存在し、推定結果に影響を及ぼす。本項では、この雑音の影響を検討し、考案した雑音除去法について述べる。⁴⁾

観測混合物スペクトル x_j に加わった雑音は、まず、固有ベクトル v_1, v_2 を歪ませる。この歪みは、(3.13), (3.14)式より、直接、推定成分スペクトル \hat{s}_1, \hat{s}_2 に影響する。しかし、主成分分析の性質により、観測混合物スペクトルの個数 M を増やせば、固有ベクトルの歪みを小さくすることができる。これに対し、係数 $\{t_{ik}\}$ の範囲の推定については、非常に小さな雑音でも大きな誤差を与える危険がある。これは、(3.9)式の不等式条件の計算で、母分の v_{1l} が0に近い値を持つ場合、 v_{1l} の誤差は、大幅に増幅されるためである。(3.11)式の名母の $v_1^t x_j$ は、通常、0に近い値は持たない。)その結果、真のスペクトルを含まないバンド状スペクトルを推定してしまうことがある。

この問題を克服するために、前項で述べたアルゴリズムを修正し、雑音レベル以下の大きさの v_{1l} を自動的に無視する手法を考案した。この手法では、(3.9)式において v_{1l} の代わりに

$$v'_{1l} = \frac{v_{1l}^2 + \alpha^2}{v_{1l}} \quad (3.15)$$

を用いる。ただし、 α は雑音レベルに基づいて決められる定数である。Fig.3.2は v'_{1l} と v_{1l} の間の関係を示している。 v_{1l} が α より十分大きいとき、 v'_{1l} は v_{1l} と同じ値であるが、 v_{1l} が α より小さい場合には、 v'_{1l} は大きな値となるため、(3.9)式の最大値、最小値を求める計算で削除される。(3.15)式の変換は、Wiener フィルタと類似な効果を持つものである。

α の値の決定には、次式で推定される雑音の標準偏差 σ_n を用いる。

$$\sigma_n = \left\{ \frac{P_n}{P_s} \cdot (v_1^t v_1) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

ただし、 P_n/P_s は、

$$\frac{P_n}{P_s} = \frac{1}{M-2} \sum_{j=3}^M \mu_j \quad (3.17)$$

で与えられ、また、 μ_j は2次モーメント行列 R の j 番目に大きい固有値を表わす。 α の値は、経験的に $3\sigma_n$ から $10\sigma_n$ の間が適している。

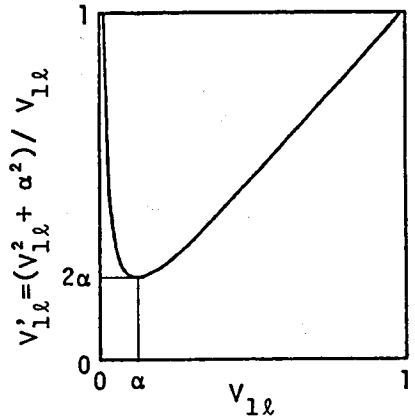


Fig.3.2 v'_{1l} と v_{1l} の関係

3.3.3 シミュレーション

本項では、前述した手法の有効性を示すために、計算機シミュレーション、および、シミュレーション実験を行った結果を示す。

Fig.3.3 (a), (b)は、計算機上で作った混合物スペクトルの集合である。成分スペクトルとしてピーク位置の異なる2つのGauss関数を仮定し、5つのスペクトルは、それぞれ、成分比を0.5 : 0.2, 0.5 : 0.4, 0.5 : 0.6, 0.5 : 0.8, 0.5 : 1.0としたものである。スペクトルには正規性白色雑音を加えられており、(a)ではSN比が140, (b)では28である。ただし、SN比は、雑音の標準偏差に対する混合物スペクトルの平均強度の比で定義する。Fig.3.3 (c), (d)は、それぞれ、(a), (b)のデータから、3.3.2項で述べた手法により得られた結果である。2本の波形にはさまれた斜線の部分が推定されたバンド状のスペクトルである。Fig.3.3 (e), (f)は、3.3.1項で述べたLawton-Sylvestre法により得られた結果である。また、Fig.3.3 (c)-(f)に、それぞれ、真の成分スペクトルを点線で示す。(c), (d)では、実線と重なってわかりにくい。) Lawton-Sylvestre法では、真の成分スペクトルを含まない誤まったバンド状のスペクトルが求まっている。これに対し、提案した手法では、雑音の影響で波形が歪んではいるが、真の成分スペクトルを含むバンドが得られており、また、雑音の大きさによりバンド幅が変わらないことから、係数 $\{t_{ik}\}$ について良好な推定が行われていることがわかる。

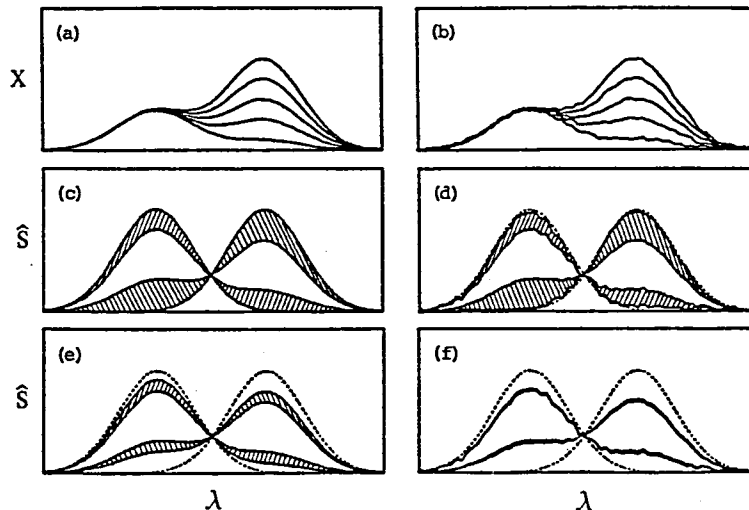


Fig.3.3 雑音の影響についての計算機シミュレーション ((a), (b)は計算機上で作った混合物スペクトル: (a) SN比=140, (b) SN比=28, (c), (d)は、それぞれ、(a), (b)のデータから提案した手法を用いて推定した結果, (e), (f)は、同じく Lawton-Sylvestre法の推定結果である。)

次に、メチルオレンジ(MO)とプロモクレゾールグリーン(BG)の混合物の可視吸収スペクトルに対して開発した手法を適用した。Fig.3.4はMOとBGを、それぞれ、成分量比0.5:0.2, 0.5:0.4, 0.5:0.6, 0.5:0.8で混ぜ合わせて作った混合物を硫酸でpH=2に調整した試料のスペクトルである。測定には、島津製ダブル・ビーム可視・紫外分光光度計モデルUV-180を用いた。スペクトルは300nmから620nmまで波長間隔4nmで測定した。したがって、標本点数は81点である。Fig.3.5(a), (b)は、それぞれ、純粋なBGとMOの観測スペクトルである。これに対し、(c), (d)は提案した手法により推定されたスペクトル、(e), (f)はLawton-Sylvestre法の推定スペクトルである。ただし、Fig.3.3と同様に推定スペクトルは、2本の波形にはさまれたバンドとして表わされる。この実験でも、Lawton-Sylvestre法は、真の成分スペクトルを含まない推定結果を与えるのに対し、考案した手法では、吸収のほとんどない部分の雑音の影響

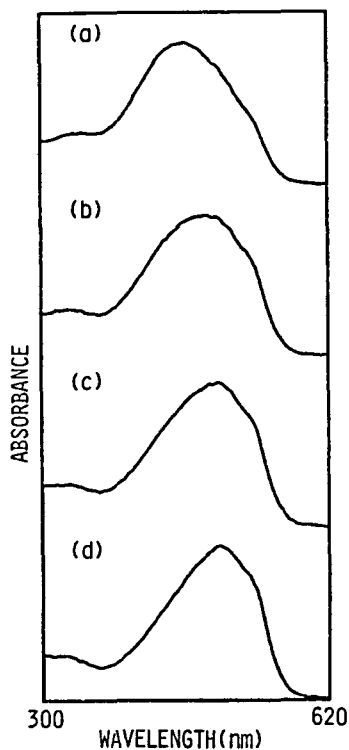


Fig.3.4 メチルオレンジ(MO)とプロモクレゾールグリーン(BG)の混合物の観測スペクトル(成分量比は、(a)0.5:0.2, (b)0.5:0.4, (c)0.5:0.6, (d)0.5:0.8である。)

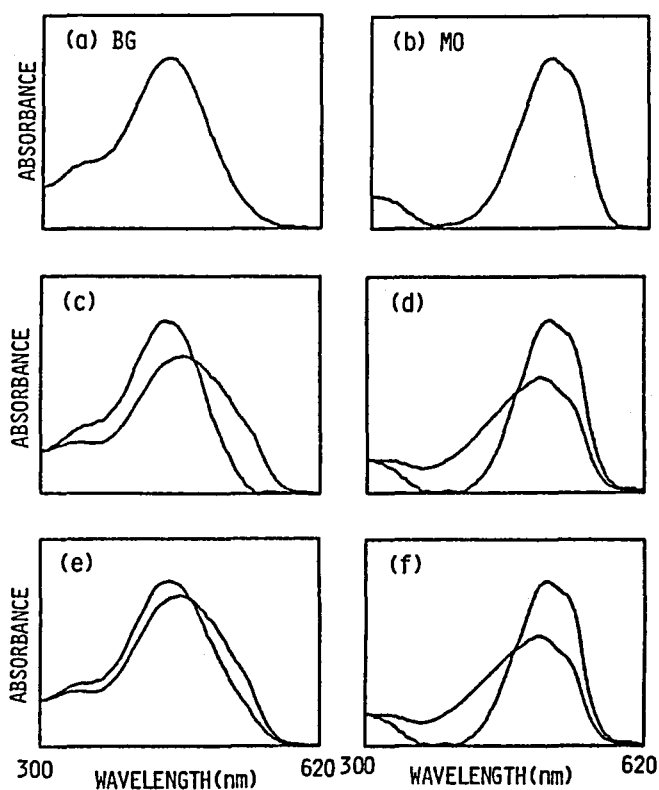


Fig.3.5 BGとMOの推定成分スペクトル((a), (b)は、それぞれ、BGとMOの純粋成分の観測スペクトル、(c), (d)は提案した手法の推定結果、(e), (f)はLawton-Sylvestre法の推定結果である。)

響も小さく、良好な推定結果が得られている。計算時間は、NEC PC-9801を用いて22 secであった。

3.4 多成分系のアルゴリズム

前節で述べたアルゴリズムは2成分混合物にしか適用できない。これは、3成分以上の混合物の場合、(3.5)、(3.6)式の実験情報に基づく拘束条件を(3.9)、(3.11)式のように係数 $\{t_{ik}\}$ に対する簡単な不等式で表わすことができないためである。この問題に対し、OhtaはMonte Carlo法を用いたアルゴリズムを開発した。⁵⁸⁾この手法は、多成分混合物にも適用できるが、推定成分スペクトルは、拘束条件を満足するスペクトルの集合のいくつかの要素によって与えられ、集合全体を表わすバンド状のスペクトルとしては求まらない。そのため、推定スペクトルの解析は非常に困難である。

そこで、本節では、多成分混合物に対しても、拘束条件を満足する解の集合をバンド状スペクトルとして求める新しい手法を提案する。¹⁾この手法は拘束付非線形最適化手法⁵¹⁾に基づいたものである。また、3.3.2項で述べた手法と同様に、雑音の影響を小さくする機能も持っている。

3.4.1 拘束付非線形最適化アルゴリズム

Fig.3.6は、3成分混合物($N=3$)について、拘束条件を係数 $\{t_{i1}, t_{i2}, t_{i3}\}$ の座標系に表わしたものである。(3.7)式の規格化条件は図中の平面Aで表わしてある。この平面上で、(3.5)

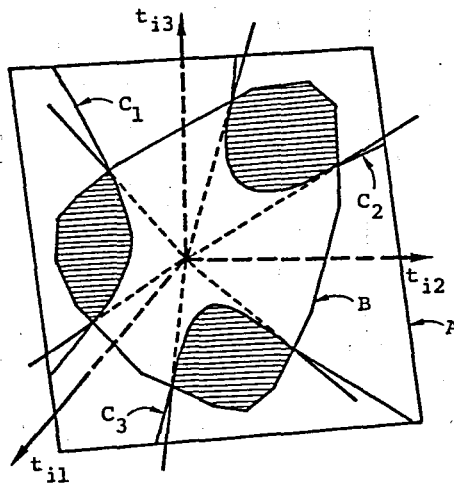


Fig.3.6 t 空間における拘束条件(平面Aは(3.7)式の規格化条件, 多角形Bの内側は(3.5)式の不等式条件, 曲線 C_1, C_2, C_3 の外側は(3.6)式の不等式条件を表わす。)

式の拘束条件は、図中の多角形Bの内側を表わし、(3.6)式の不等式は、図中の曲線 C_1, C_2, C_3 の外側を表わす。したがって、3つの拘束条件を満足する係数 $\{t_{ik}\}$ の範囲は、図中の斜線で示される3つの領域となり、各々が3つの成分スペクトルの集合を表わす。Fig. 3.1の2成分系の場合とは異なり、これらの集合は複雑な形で与えられ、また、各成分間で互いに影響するため、前節の様に解析的に成分スペクトルを推定することはできない。

拘束条件を満足する解の集合をバンド状のスペクトルとして表わすためには、(3.5), (3.6), (3.7)式の条件の下で、 s_{il} が取りうる値の最大値と最小値をすべての i と l について求めればよい。この目的に対し、逐次制約条件なし最小化手法(Sequential Unconstrained Minimization Technique: SUMT)⁵¹⁾に基づく手法を提案する。¹⁾ この手法では、目的関数(objective function)として、 s_{il} の最小化には $U_{il}^{(+)}$ を、また、 s_{il} の最大化には $U_{il}^{(-)}$ を、次式で定義し、それらを最小にする解を求める。

$$\begin{aligned} U_{il}^{(+)} &= s_{il} + P \rightarrow \min & i=1, \dots, N, l=1, \dots, L \\ U_{il}^{(-)} &= -s_{il} + P \rightarrow \min \end{aligned} \quad (3.18)$$

ただし、 P は次式で定義されるペナルティ関数(penalty function)である。

$$P = \gamma \cdot \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^L F(s_{il}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M F(c_{ij}) \right\} \quad (3.19)$$

ただし、 γ はスカラーのパラメータであり、関数 F は、

$$F(y) = \begin{cases} 0 & (y \geq 0) \\ y^2 & (y < 0) \end{cases} \quad (3.20)$$

で与えられる。すべての s_{il} と c_{ij} が(3.5), (3.6)式の条件を満足すれば、ペナルティ関数 P は0となるが、条件に反して負値を取ると、その2乗の γ 倍の値が P に加わる。したがって、 $\gamma \rightarrow \infty$ の極限で、 $U_{il}^{(+)}$ (または、 $U_{il}^{(-)}$)を最小にする解は、拘束条件の下での s_{il} の最小値(または、最大値)に対応する。つまり、ペナルティ関数の導入により、拘束付最小化問題が拘束のない最小化問題に置き換えられた。

$U_{il}^{(+)}$ と $U_{il}^{(-)}$ は、(3.3), (3.4)式より、係数 $\{t_{ik}\}$ の非線形関数として表わすことができるので、最小化は $\{t_{ik}\}$ をパラメータとして行った。非線形最小化手法としては、シンプレックス法⁵¹⁾を用いた。この手法は、(3.18)式のような複雑な関数に対しても発散したり、極小解に収束する危険が少ない。ただし、初期値が最小解から大きく離れているときに、大きな値の γ を用いると、雑音の影響で解が発散する場合がある。そこで、まず、小さな値の γ を用いて最小解を求め、その解を初期値とし、 γ を少し大きくして最小解を求める。この操作を γ が十分大きくなるまで繰り返す。⁵¹⁾ γ の最終値は観測スペクトルのSN比に基づいて決められる。これは、3.3.2

項で述べたように、スペクトルの0に近い値が雑音の影響でわずかな負値を取る場合、それに厳密な非負拘束条件を適用すると、係数 $\{t_{ik}\}$ の推定に大きな影響を及ぼすためである。つまり、開発したアルゴリズムは、 r の増加を有限値で打ち切ることにより、わずかな負値を許容し、推定結果に与える雑音の影響を軽減することができるという特徴を持っている。

3.4.2 シミュレーション

本項では、前述した手法をキシレン異性体のスペクトル推定に適用した結果を示す。Fig.3.7は19個のキシレン混合物試料の赤外吸収スペクトルである。これらの混合物は、3つのキシレン異性体(o-, m-, p-キシレン)(純度は98%以上)を様々な成分量比で混ぜ合わせて作った試料である。測定には、日本分光製赤外分光光度計モデルA-3を用い、液体セルの厚さは50 μm 、窓材は As_2Se_3 であった。各スペクトルは、1200 cm^{-1} から948 cm^{-1} の間を波長間隔4 cm^{-1} で測定した。標本点数は64点である。

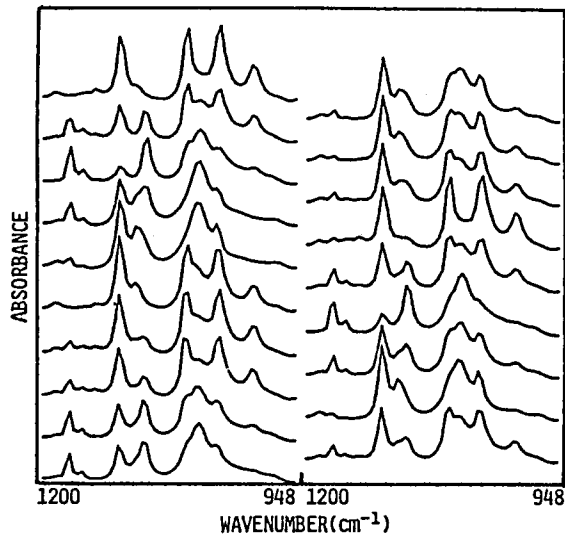


Fig.3.7 様々な成分量比を持つ19個のキシレン混合物の赤外吸収スペクトル

Fig.3.8はFig.3.7の混合物スペクトルの2次モーメント行列の固有値を大きい順に並べたものである。4番目の固有値は3番目の固有値の $\frac{1}{30}$ 以下なので、混合物の構成成分数は3であると推断した。Fig.3.9(a), (b), (c)は3番目までの固有値に対応する固有ベクトルを示している。

Fig.3.10(a), (b), (c)は開発したアルゴリズムで推定した3つの成分スペクトルを示している。推定解は2本の波形にはさまれたバンドとして表わしてある。比較のために、o-, m-, p-キ

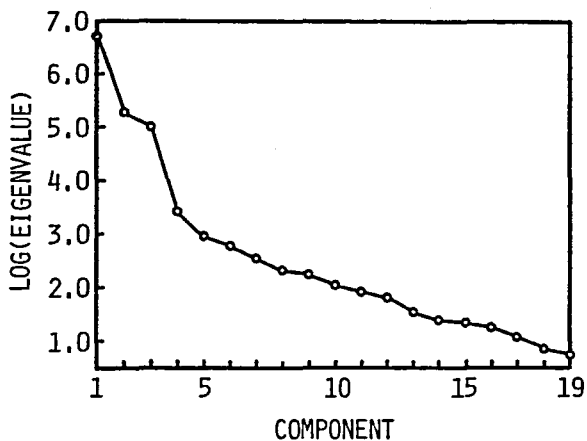


Fig.3.8 混合物スペクトル (Fig.3.7) の2次モーメント行列の19個の固有値

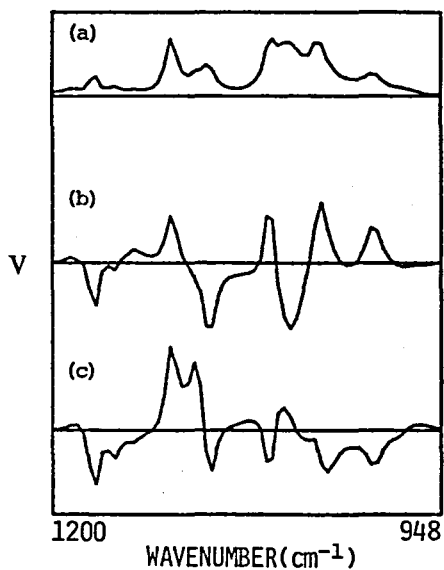


Fig.3.9 (a)最大, (b)2番目, (c)3番目の固有値に対応する固有ベクトル

シレンの純粋成分スペクトルをそれぞれFig.3.11 (a), (b), (c)に示す。Fig.3.10は提案した手法が良好な推定結果を与えることを例証している。

以上の計算は、大型計算機NEC ACOS77システム1000により実行した。プログラムは

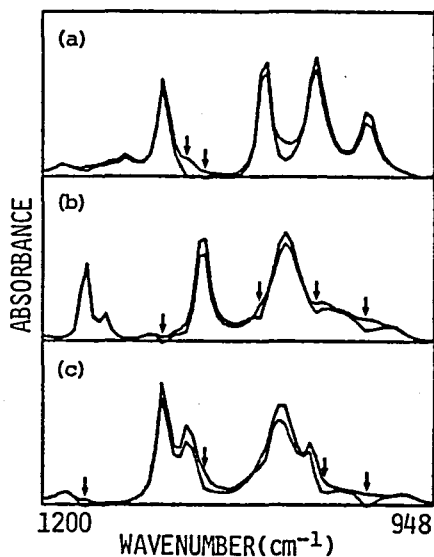


Fig.3.10 推定成分スペクトル

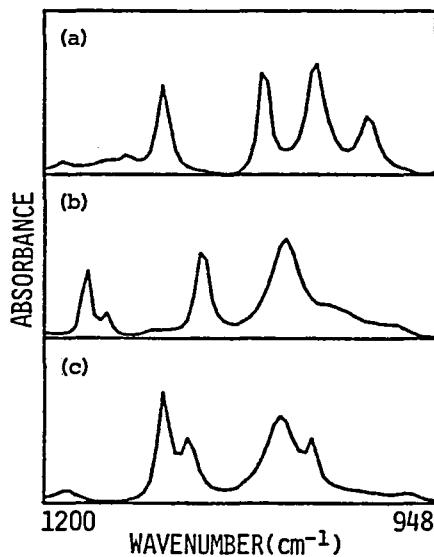


Fig.3.11 (a) o-, (b) m-, (c) p-キシレンの純粋成分スペクトル

FORTRAN言語で構成した。また、シンプレックス法には、大阪大学大型計算機センターから提供されているライブラリープログラムを用いた。Fig.3.10の推定において、 τ の最終値は観測混合物スペクトルの平均値の 10^4 倍とした。推定に要した計算時間は、約100 secであった。

3.5 特徴強調規範に基づく成分スペクトル推定法

3.2節の理論により得られるバンド状のスペクトルは、先験情報と(3.1)式の線形仮定(雑音を含まない)が成り立つ限り、真の成分スペクトルを必ず含む。しかし、バンド状のスペクトルでは、ピーク位置、ピーク高さ、半値幅、などの特徴量の抽出にあいまいさを与えるだけでなく、見かけ上のピークを生じることがある。また、ライブラリーを用いた成分同定法や成分量推定法などの波形解析法を適用することもできない。そこで、拘束条件を満足する解の集合の中から最も尤らしい解を選び、一意的に成分スペクトルを推定することが望まれる。

この目的に対し、LawtonとSylvestreは、成分スペクトルがある波長で0である、という仮定を設け⁵³⁾(3.9)式の等号が成り立つ場合、つまり、(3.14)式の s_i^* 、 $i=1,2$ を推定成分スペクトルとした。^{59,60)}しかし、3成分以上の系に対しては、Fig.3.6からも明らかのように、この仮定だけでは、解を一意的に求めることはできない。そこで、Vandeginsteらは、この仮定の下で、2乗ノルムで規格化された推定成分スペクトルの面積を最小にする解を求めた。⁶¹⁾また、Knorrらは、ある成分以外の成分スペクトルはすべて0であるような波長が、各成分について存在する、という仮定により、一意的に成分スペクトルを推定した。しかし、以上の手法は、その仮定のため、ある特殊なスペクトルにしか適用できない。

そこで、本節では、先験情報に基づく拘束条件を満足する解の集合の中から一意的な推定解を求めるための規範を提案する。^{2,3)}また、拘束付最適化アルゴリズムについて述べ、シミュレーション実験の結果から開発する手法の有効性を確認する。

3.5.1 特徴強調規範

提案する規範を説明するために、まず、計算機シミュレーションを用いて、拘束条件を満足するバンド状成分スペクトルの特徴について述べる。Fig.3.12(a)は、計算機上で作った2成分混合物のスペクトル(実線)の集合である。2つの成分スペクトル(点線)は、Gauss関数に定数を加えた波形で、それぞれ、波長 λ_p と λ_q にピークを持つ。2成分の成分量比は、5つの混合物について、それぞれ、0.9:0.4、0.7:0.4、0.5:0.4、0.3:0.4、0.1:0.4である。Fig.3.12(b)は、3.3節で述べた手法により推定された成分スペクトルのうち、 λ_p にピークを持つ成分スペクトルの推定結果である。波形IとIIには含まれた推定バンドは真の成分スペクトルT(点線)を含む。ここでの問題は、このバンドから真の波形Tを如何にして抽出するかということである。

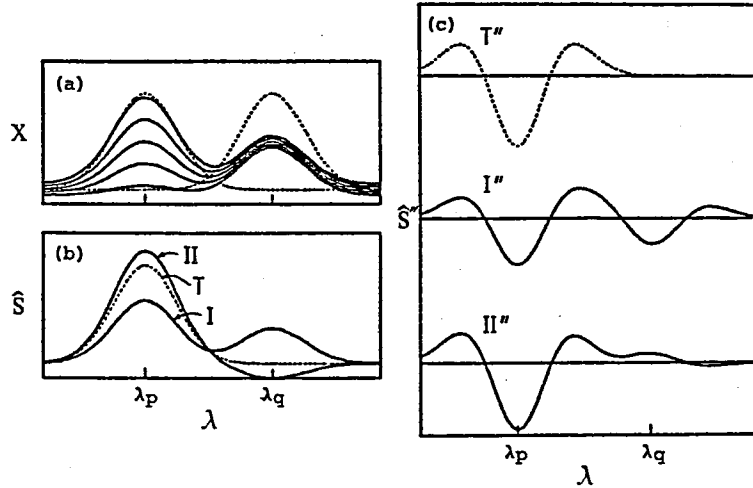


Fig.3.12 特徴強調規範の説明のための計算機シミュレーション (a)の実線は計算機上で作った混合物スペクトル, 点線は純粋成分スペクトルであり, (b)はバンド状の推定成分スペクトル (波形IとIIの間の領域, Tは真のスペクトル), (c)は(b)の波形T, I, IIの2次微分波形を表わす。)

ある。

波形IとIIは, 共に拘束条件を満足するが, 波長 λ_q に, それぞれ, 疑似のピークとくぼみを持つ。推定波形におけるこのような疑似の特徴は, 明らかに, 波長 λ_q にピークを持つもう1つの成分スペクトルの影響である。この現象は, 次に述べることから説明される。推定された係数 $\{\hat{t}_{i'k}\}$ の範囲によって与えられる推定成分スペクトル $\hat{S}_{i'}$ は,

$$\hat{S}_{i'} = \sum_{k=1}^N \hat{t}_{i'k} v_k \quad i' = 1, \dots, N \quad (3.21)$$

(3.3)式を用いて v_k を消去すると, 次式の様に表わされる。

$$\hat{S}_{i'} = \sum_{i=1}^N r_{i'i} s_i \quad (3.22)$$

ただし,

$$r_{i'i} = \sum_{k=1}^N \hat{t}_{i'k} t'_{ki} \quad (3.23)$$

である。(3.22)式は推定成分スペクトルが N 個の真の成分スペクトルの線形結合で与えられることを示している。また, (3.23)式より, $\hat{t}_{i'k}$ が範囲で表わされるため $r_{i'i}$ も範囲で与えられる。この範囲の中に真値を与える $r_{i'i}$ の集合

$$r_{i'i} = \begin{cases} 1 & (i' = i) \\ 0 & (i' \neq i) \end{cases} \quad (3.24)$$

を必ず含むが、これ以外は、 $r_{i'i} (i' \neq i)$ が正值、または、負値を持つため、 i' 番目の成分の推定スペクトルに他成分 ($i (\neq i')$ 番目の成分) のスペクトルが加算、または、減算される。この結果、推定成分スペクトルに他成分の特徴ピークが、ピークやくぼみとなって表われてしまう。この現象は、Fig. 3.10 のキシレンスペクトルの推定結果においても、矢印で示す部分で明確に表われている。一方、Fig. 3.10 や Fig. 3.12 において、真の成分スペクトルが特徴ピークを持つ波長では、推定バンド内のどのスペクトルもピークを持つ。これは、拘束条件により $r_{i'i} (i' \neq i)$ が $r_{i'i} (i' = i)$ に比べて十分 0 に近い値に制限されていることを示している。

これらの現象は、スペクトルに対してハイパスフィルタ (high-pass filter)、たとえば、微分フィルタを適用することにより強調される。これは、ハイパスフィルタが、スペクトルの特徴を表わすピークやくぼみの情報を抽出する効果を持つためである。Fig. 3.12 (c) は、(b) の波形 T, I, II の 2 次微分波形 T'', I'', II'' を示している。波長 λ_p の付近では、波形 T'', I'', II'' はどれも大きな絶対値を持ち、また、 λ_q の付近では、真の波形の 2 次微分 T'' が 0 に近い値であるのに対し、I'', II'' はある値を持つ。

以上述べた推定バンドの性質は、他の多くの実験や計算機シミュレーションからも示される。この性質を利用して、バンドの中から一意的な解を求めるための規範を導出するために、まず、次の仮定を設ける。

1. 各成分スペクトルは特徴的なピークを持つ。特徴的なピークとは、そのピークの波長、あるいは、その近傍の波長に他成分のピークが存在しない (他成分のスペクトルは、0 である必要はなく、ピーク近傍以外のなめらかな領域、つまり、2 次微分の絶対値が十分小さい領域であればよい) ようなピークである。これは、異なる成分が同じ波長にピークを持つことを否定するものではなく、重畳するピーク以外に特徴ピークを持つという仮定である。
2. 先験情報に基づく拘束条件により、 $r_{i'i} (i' \neq i)$ は $r_{i'i} (i' = i)$ に比べて十分 0 に近い値に制限されている。十分 0 に近い値とは、成分スペクトル中のあるピークが、重畳するピークを持つ他成分のスペクトルの減算 ($r_{i'i} < 0, i' \neq i$) により打ち消されない程度に $r_{i'i}$ の絶対値が小さいことを示す。これは、真の成分スペクトルがピークを持つ領域では、推定バンド内のどのスペクトルもピークを持つという仮定である。

仮定 1 は成分スペクトルに対する特殊な仮定ではなく、実際のスペクトルデータのほとんどすべてに適用できる。もし、この仮定に反して、異なる成分のスペクトルがすべて同じ波長にピークを持つとすれば、それらの重畳波形は、分離しなくても、多くの定性的情報を抽出することができる。仮定 2 は、多くのシミュレーション実験、および、計算機シミュレーションに対して成

り立つことが示されている。

この2つの仮定、および、推定バンドの性質に基づいて、次の最適化規範を提案する²⁾：

“拘束条件を満足する成分スペクトルの集合の中で、どの要素のスペクトルもピークを持つ領域を除いた領域において、最もなめらかな要素スペクトルを最適解とする。つまり、2次微分の絶対値波形がどの要素に対しても大きな値を持つ領域以外で、できるだけ小さな値を持つスペクトルを選ぶ。”

この規範は真のスペクトルがピークを持つ領域以外では、他成分の特徴ピークの影響でピークやくぼみを持つことを避けるために必要なものである。この規範は、情報エントロピーの概念を用いて、次式の様に定式化できる。

$$h_i = - \sum_{l=1}^L p_{il} \cdot \ln p_{il} \rightarrow \min \quad i=1, \dots, N \quad (3.25)$$

ただし、 p_{il} は i 番目の推定成分スペクトルの波長 λ_l における2次微分 \hat{s}_{il}'' の絶対値をその面積で規格化した値である。

$$p_{il} = \frac{|\hat{s}_{il}''|}{\sum_{l=1}^L |\hat{s}_{il}''|} \quad (3.26)$$

(3.25) 式の h_i は、推定成分スペクトルの2次微分絶対値波形を離散型確率密度関数と見做した場合のエントロピーであり、これを最小化することは、情報理論的にはあいまいさを小さくすることであり、また、熱力学的には粒子の局在化であるが、この場合には、スペクトルのピーク領域を局在化させる効果を持つ。この意味から、この規範を特徴(ピーク)強調規範と呼ぶ。

すべての成分スペクトルを同時に推定するためには、 h_i , $i=1, \dots, N$ の和 H

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \rightarrow \min \quad (3.27)$$

を最小化すればよい。

3.5.2 2成分系アルゴリズム

2成分混合物の場合、3.3節のアルゴリズムを用いると、拘束条件を満足する推定成分スペクトル \hat{S}_1, \hat{S}_2 の集合は、(3.13)式に示されるように、それぞれ、 a_1, a_2 の関数となる。したがって、(3.25)式の h_1, h_2 の最小化は、それぞれ、 a_1, a_2 をパラメータとする1変数の非線形最適化問題として扱うことができる。この問題に対しては、直接探索法の1種である黄金分割法 (golden section search) を用いた。この手法は、 $h_i(a_i)$, $i=1, 2$ について、それぞれ、以下の手順により最適化を行う⁴⁾

1. 初期条件 ($m=0$) として, a_i に対する推定区間 ($b_1^{(m)}, b_2^{(m)}$) を,

$$\begin{aligned} b_1^{(0)} &= 0 \\ b_2^{(0)} &= 1 \end{aligned} \quad (3.28)$$

と与える。また, a_i に対する2つの探索点 $z_1^{(m)}, z_2^{(m)}$ を

$$\begin{aligned} z_1^{(0)} &= 1 - \tau \\ z_2^{(0)} &= \tau \end{aligned} \quad (3.29)$$

とする。

2. 探索点 $z_1^{(m)}, z_2^{(m)}$ について, $h_i(z_1^{(m)}), h_i(z_2^{(m)})$ を求め,

$h_i(z_1^{(m)}) \geq h_i(z_2^{(m)})$ ならば,

$$\begin{aligned} b_1^{(m+1)} &= z_1^{(m)} \\ b_2^{(m+1)} &= b_2^{(m)} \\ z_1^{(m+1)} &= z_2^{(m)} \\ z_2^{(m+1)} &= b_2^{(m)} - (z_2^{(m)} - z_1^{(m)}) \end{aligned} \quad (3.30)$$

$h_i(z_1^{(m)}) < h_i(z_2^{(m)})$ ならば,

$$\begin{aligned} b_1^{(m+1)} &= b_1^{(m)} \\ b_2^{(m+1)} &= z_2^{(m)} \\ z_1^{(m+1)} &= b_1^{(m)} + (z_2^{(m)} - z_1^{(m)}) \\ z_2^{(m+1)} &= z_1^{(m)} \end{aligned} \quad (3.31)$$

とする。

3. $m = m + 1$ とし, 2. に戻る。

以上の操作を推定区間が十分小さくなるまで繰り返し, 最終の推定値 \hat{a}_i としては, $b_1^{(m)}$ と $b_2^{(m)}$ の平均値, または, この2つの内, より小さい h_i を与える方を採用する。ただし, (3.29) 式の τ は, 黄金分割比

$$\tau = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \approx 0.618 \quad (3.32)$$

である。

得られた $\hat{a}_i, i = 1, 2$ を (3.13) 式の a_i に代入することにより, 拘束条件の下で (3.25) 式の h_i を最小にする推定成分スペクトルが求まる。

3.5.3 多成分系アルゴリズム

多成分混合物の場合には、3.4節と同様にSUMTに基づくアルゴリズムを用いる。^{2,3)}このアルゴリズムでは、拘束条件の下で(3.27)式のHを最小にする解を、次式で与えられる目的関数Uの最小解として求める。

$$U = H + P \rightarrow \min \quad (3.33)$$

ただし、Pは(3.19)式で与えられるペナルティ関数であり、(3.5)、(3.6)式の拘束条件を満足させるためのものである。(3.33)式の最小化には、シンプレックス法を使い、3.4節と全く同じ手順で反復を行う。

3.4節で述べたバンド状のスペクトル推定法では、(3.18)式に示される $2NL$ 個の目的関数 $U_{il}^{(+)}$ 、 $U_{il}^{(-)}$ 、 $i=1, \dots, N$ 、 $l=1, \dots, L$ を最小化しなければならないのに対し、本項のアルゴリズムは1つの目的関数Uの最小化だけでよい。つまり、一意的な解を求めることにより、計算量も大幅に減少させることができるという特長を有している。

3.5.4 シミュレーション

本項では、提案した特徴強調規範、および、最適化アルゴリズムの有効性を調べるために、シミュレーション実験を行った結果を示す。

Fig.3.13(a)-(d)は、o-キシレンとp-キシレンの4種類の混合物試料の赤外吸収スペクトルである。各混合物の成分量比は、0.2 : 0.8, 0.4 : 0.6, 0.6 : 0.4, 0.8 : 0.2である。これらのスペクトルは、3.4.2項で示したシミュレーション実験と同じ装置、条件で測定したが、測定波長域は 1200cm^{-1} から 946cm^{-1} であり、波長間隔 2cm^{-1} 、したがって、標本点数は128点である。Fig.3.14の(a)、(b)は、純粋なp-キシレンと、o-キシレンの観測スペクトルである。これに対し、(c)、(d)は、Fig.3.13のデータから、3.3節のアルゴリズムを用いて求めたバンド状の推定成分スペクトルであり、(e)、(f)は、特徴強調規範、および、3.5.2項のアルゴリズムを用いて一意的に推定した結果である。黄金分割法では、5回の反復を行った。Fig.3.14 (e)、(f)の推定結果は、

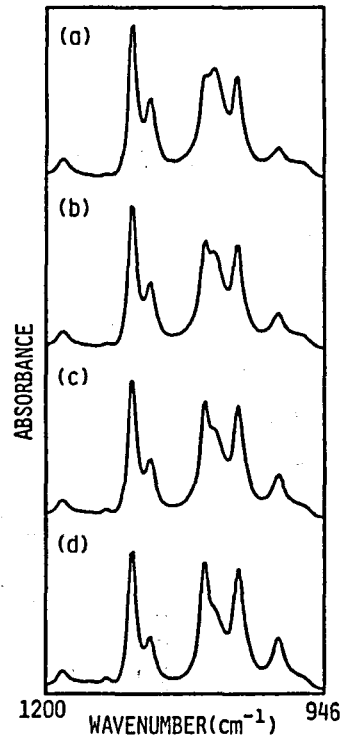


Fig.3.13 o-キシレンとp-キシレンの混合物の観測スペクトル (成分量比は、(a)0.2 : 0.8, (b)0.4 : 0.6, (c)0.6 : 0.4, (d)0.8 : 0.2である。)

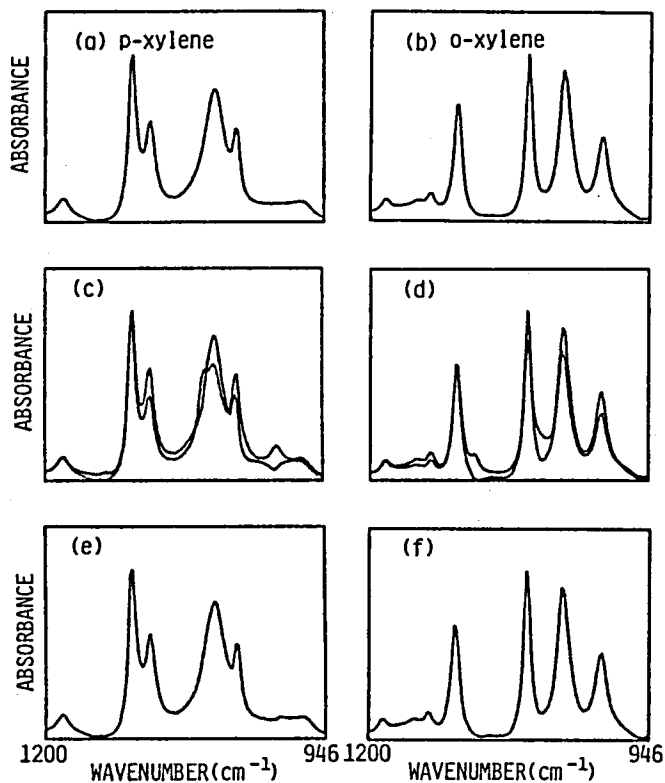


Fig.3.14 p-キシレンとo-キシレンの推定成分スペクトル (a), (b) は、それぞれ、p-, o-キシレンの純粋成分スペクトル, (c), (d)は拘束条件を満足するバンド状の成分スペクトル, (e), (f) は特徴強調規範による一意的推定結果である。

(a), (b)の真の成分スペクトルとよく一致しており, (c), (d)のバンドの中からうまく選び出されていることがわかる。計算時間は、パーソナルコンピュータNEC PC-9801を用いて、107secであった。

次に、3.3.3項でバンド状のスペクトル推定に用いたメチルオレンジ(MO)とプロモクレゾール

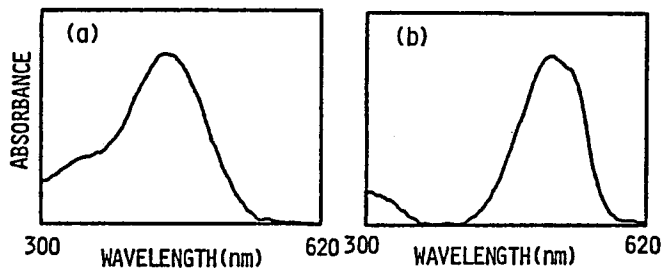


Fig.3.15 プロモクレゾールグリーン (BG) とメチルオレンジ(MO) の混合物スペクトル (Fig.3.4) からの推定成分スペクトル

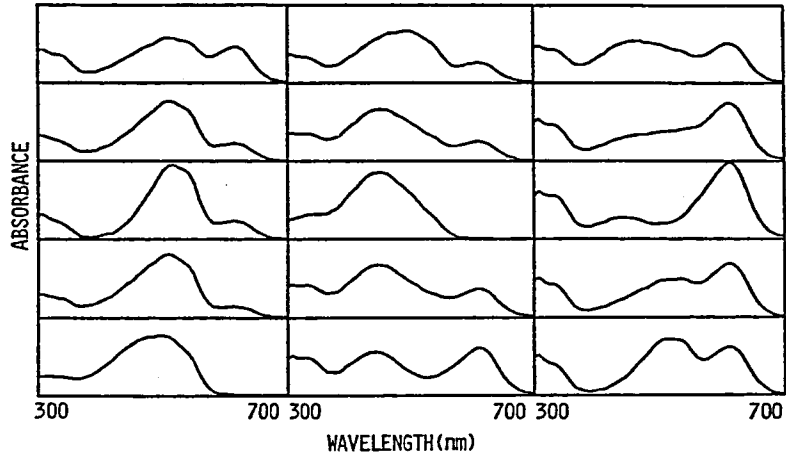


Fig.3.16 MO, BG, とインジゴカーミン (IC) の 15 個の混合物の可視吸収スペクトル

ルグリン (BG) の混合物スペクトルデータ (Fig.3.4) に対して、開発した一意的推定法を適用した。Fig.3.15 に推定結果を示す。Fig.3.5 に示した純粋成分スペクトルと比較すると、良好な結果が得られていることがわかる。黄金分割法の反復回数は 5 回であり、計算時間は 67 sec であった。

Fig.3.16 は、MO と BG にインジゴカーミン (IC) を加えて 3 成分系とした溶液 (pH=2) を、15 種類の成分量比について測定したスペクトルを表わす。これらのスペクトルは 3.3.3 項と同じ装置、条件で測定したが、波長領域は 300 nm から 700 nm で、波長間隔 8 nm、標本点数 51 点で

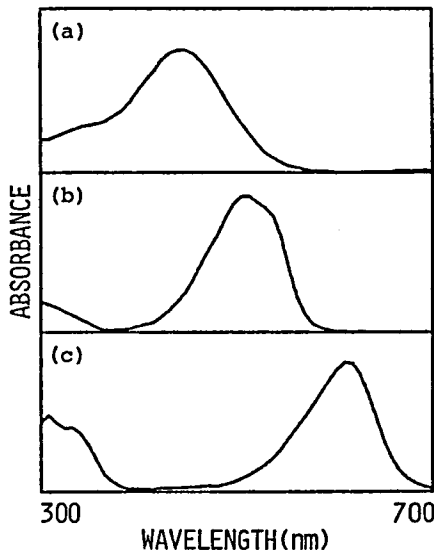


Fig.3.17 推定成分スペクトル

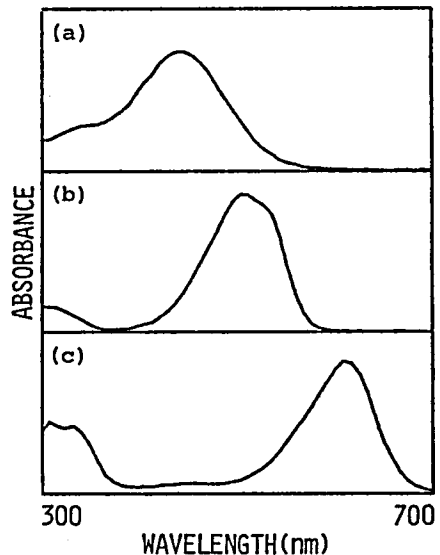


Fig.3.18 (a) BG, (b) MO, (c) IC の純粋成分スペクトル

ある。Fig.3.17は、特徴強調規範、および3.5.3項のアルゴリズムを用いて推定した各成分スペクトルである。比較のために、Fig.3.18にBG, MO, ICの純粋成分スペクトルを示す。計算は、大型計算機NEC ACOS77システム1000で実行した。計算時間は、4secであった。ただし、SUMTにおける γ の最終値は、データの平均値の 10^4 倍とした。

次に3.4.2項のシミュレーション実験に用いたキシレン混合物のスペクトルデータ(Fig.3.7)から成分スペクトル推定を行った。Fig.3.19に推定成分スペクトルを示す。この結果は、Fig.3.11(a), (b), (c)に示したo-, m-, p-キシレンの純粋成分スペクトルとよく一致しており、拘束条件を満足する解の集合(Fig.3.10)の中からうまく選び出されていることがわかる。計算時間は、5sec

であり、バンド状の成分スペクトル推定に要した計算時間100sec(3.4.2項参照)の1/20であった。これは、3.5.3項で述べたように、3.4節の手法では、 $2NL(=2 \times 3 \times 51 = 306)$ 個の目的関数の最小化を必要とするのに対し、本節の一意的推定法は、目的関数を1つしか持たないためである。

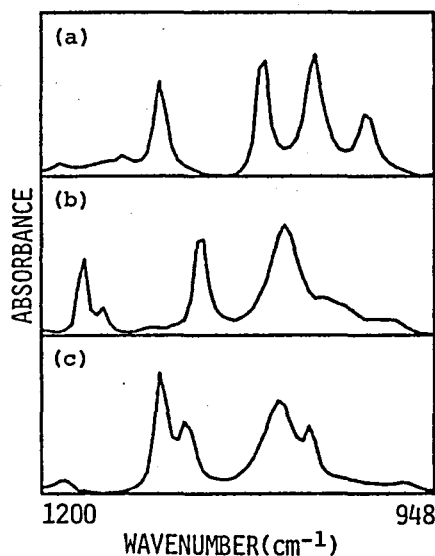


Fig.3.19 キシレン混合物のスペクトル(Fig.3.7)からの推定成分スペクトル

3.6 化学反応過程における中間生成物の解析

本章で提案した成分スペクトル推定法は、シミュレーションによりその有効性が確認されたので、本節では、実際に未知物質の解析へ応用した例を示す。

解析対象は、化学反応において反応物から生成物に至る途中の反応経路上に生ずる中間生成物(反応中間体: intermediate product)である。中間生成物の分析は、反応機構を明らかにする上で重要であるが、中間生成物には、化学的処理により単離できる安定な物質と、純粋状態では存在しない不安定な物質があり、後者の場合、その解析は一般に困難であった。これに対し、本章で述べた手法を用いれば、時間と共に変化するスペクトルから中間生成物のスペクトルを推定することが可能であり、多くの定性的情報を与えることができる。本節では、中間生成物の分析の一例として、クラウン化アゾフェノール色素とDabcoの反応の解析結果を示す。

なお、本節で扱う試料、および、そのスペクトルは、産業科学研究所三角研究室より提供して頂

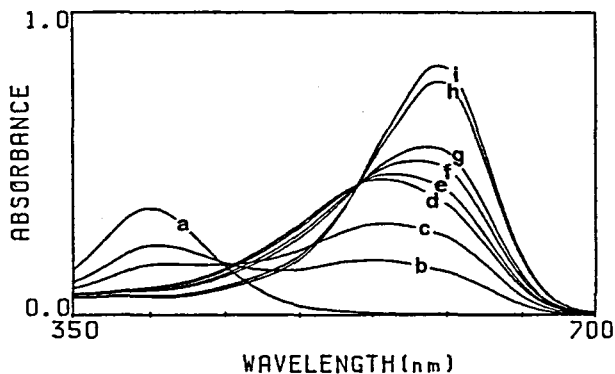


Fig.3.20 COOH-dye と Dabco の反応過程中的観測スペクトル

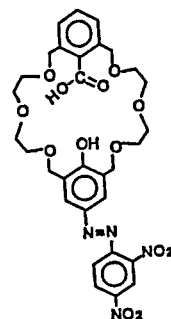


Fig.3.21 クラウン化合物 (COOH-dye)

いたものであり、処理結果に対しては、同研究室の兼田隆弘博士、石崎結香氏に考察して頂いた。

Fig.3.20 a は、Fig.3.21 の構造式を持つクラウン化合物 (以下COOH-dye と略す) のクロロホルム中での可視吸収スペクトルである。この溶液にDabco (1, 4-ジアザビシクロ [2.2.2.] オクタン) をCOOH-dye の500倍、 10^3 倍、 10^4 倍 mol 加えたときのスペクトルを、それぞれ、Fig.3.20 b~d に示す。さらに、 10^4 倍のDabco を加えた時点からのスペクトルの経時変化をFig. 3.20 e~i に示す。このCOOH-dye は、ジアミン類との間で1:1錯体と1:2錯体を形成し、それぞれ、異なった色を示すが、ジアミンの構造によっては、1:1錯体を生成しないことが報告されている。⁶²⁾ ジアミンの1種であるDabcoの場合、その構造が強く固定されているため、安定な1:1錯体は生成しないのではないかと考えられた。そこで前節で述べた一意的な成分スペクトル推定法をFig.3.20のデータに適用した。Table 3.1は、主成分分析により得られた固有値を大きい順に並べたものである。明らかに成分数は3個 (COOH-dye, 1:1錯体, 1:2錯体) であることを示している。Fig.3.22は、推定成分スペクトルを表わしている。ピーク位置から、aはCOOH-dye、

	Eigenvalues
1	0.59
2	0.39×10^{-1}
3	0.11×10^{-1}
4	0.56×10^{-4}
5	0.45×10^{-5}
6	0.31×10^{-6}
7	0.15×10^{-6}
8	0.11×10^{-6}
9	0.76×10^{-7}

Table 3.1 特異値分解における9個の固有値

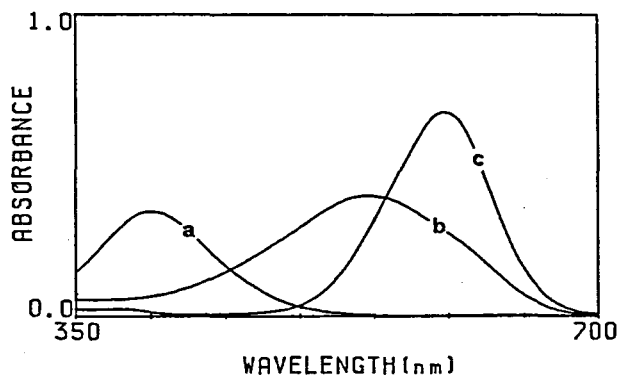


Fig.3.22 推定成分スペクトル

cはDabcoとの1:2錯体のスペクトルと考えられるが、bの吸収ピーク(548nm)は、通常の1:1錯体のピーク位置(535nm付近)とは異なる。これは、Dabcoの2つのアミノ基が1:1錯体を生成するのに不都合な方向に固定されているために、COOH-dyeと強く相互作用し得ず、歪んだ水素結合をした1:1錯体を生成しているためと考えられる。

3.7 結 言

本章では、複数の未知混合物スペクトルから、各構成成分のスペクトルを推定することを目的とし、3つの手法を提案した。それらは、

- 1) 2成分混合物に対し、物理的先験情報(成分スペクトルと成分量は非負であること)に基づく拘束条件を満足する解の集合を、雑音の影響を考慮して求める方法、
- 2) 3成分以上の混合物に対し、拘束付非線形最適化手法を用いて、1)と同様な拘束条件を満足するバンド状の成分スペクトルを求める方法、
- 3) 拘束条件を満足する解の集合の中から、さらに、特徴強調規範を用いて、一意的に成分スペクトルを推定する方法、

である。1)、2)の方法が与えるバンド状の成分スペクトルは、その中に必ず真の成分スペクトルを含むという特徴を持ち、また、バンド幅は、3)の方法が与える一意的な解の信頼度の目安としても利用できる。一方、3)の方法は、雑音が全くない場合でも、必ず真の成分スペクトルを与えるという保証はない。しかし、特徴強調規範の導出に用いた仮定は、通常のスเปクトルデータにおいて満足されるものであり、多くのシミュレーション実験からもその有効性が確認された。この手法では、一意的な解が得られるため、推定結果からの定性・定量分析が容易に行えるという実用上の特長がある。

本章で提案した手法は、3.6節で述べた中間生成物の解析をはじめ、様々な未知物質の分析に利用でき、また、対応する物理量を置き換えることにより、EEMやクロマトグラフのデータにも適用できる。

第4章 多重分光画像からの効率的成分パターン推定

4.1 緒言

人間が目から得る情報、つまり、視覚情報は、全感覚情報の60%を占めるといわれるように、画像の持つ情報量は膨大である。そのため、画像から必要な情報を抽出するには、高度で複雑な処理を必要とする。人間の視覚情報処理能力が非常に優れていることは、今さら言うまでもないことであるが、これに対し、従来の画像処理は、1) 雑音除去、画像強調、画像修正など、人間の視覚情報処理や他の画像処理の前処理として、2) 画像計測、画像解析など、視覚情報処理を補う目的で、また、3) 画像認識など、視覚情報処理系に置き換わるものとして、研究、開発が成されてきた。

このような処理に対し、人間の視覚情報処理系では扱うことのできない多次元的な情報を解析する多次元画像処理が、近年、注目されている。この多次元画像処理とは、画像の持つ2次元情報に、波長軸、空間を表わす第3の座標軸、時間軸などを加えて多数枚の画像を観測することにより、従来の画像処理や視覚情報処理では得られない情報を抽出する手法である。代表的な多次元画像処理としては、1) 光の波長情報(色情報)を利用した多重分光画像処理(Multispectral Image Processing)⁶³⁾、3次元物体を物理的にスライス(slice)することなく、その3次元分布情報を複数枚の投影データから再構成する3次元CT(Computed,または、Computerized Tomography)⁶⁴⁾、また、時間軸を追加して運動物体の計測・解析を行う動画像処理(Moving Image Processing)⁶⁵⁾などがある。

本論文の第4章から第6章では、これらの多次元画像処理の中で、特に、多重分光画像処理に的を絞り、その実用化を目指した処理法の開発、および、その応用について述べる。多重分光画像は、画像内物質のスペクトル情報とその分布パターン情報を同時に持つため、最近需要の急増している生物細胞や生体組織の解析に、全く新しい道を切り拓く可能性を持っている。しかし、膨大で複雑な多重分光画像データから必要な情報を抽出することは従来の処理法では難しい。そこで、本章以後では、第1章から第3章で述べた分光計測における処理法を拡張し、さらに、画像の持つ2次元情報を利用した新しい多重分光画像処理法の開発を目的としている。

本章では、まず、多重分光画像から、画像内に存在する複数の物質のスペクトル情報を用いて、それらの分布パターン情報を抽出するための効率的な処理法について述べる。4.2節では、多重分光画像、および、その処理の現状について概説し、4.3節では、分布パターン推定法の原理を説明する。また、4.4節では、4.3節で示す推定法を効率化するための前処理として、多重分光画像測定を最適化する手法を提案する。

4.2 多重分光画像

多重分光画像とは、2次元的分布を持つ試料の吸収像(absorption image)、放射像(emission image)、または、反射像(reflection image)などを、複数の波長で観測した画像の集合のことである。測定波長としては、解析の目的によって、可視、紫外、赤外、あるいは、X線、 γ 線などの様々な電磁波のみならず、音波、電子線、NMR(Nuclear Magnetic Resonance, 核磁気共鳴)なども利用できる。また、医学、生物学的微小試料を対象とした顕微画像から、地球や月面を対象とするリモートセンシング(remote sensing)画像まで、様々な大きさの対象物が扱われる。

本節では、第4章から第6章の序として、多重分光画像の測定法、および、処理の現状について概説する。

4.2.1 多重分光画像測定

最も代表的な多重分光画像は、気象観測、地理学、土地利用、海洋調査、環境汚染調査、地下資源開発などの分野に重要な情報を提供しつつあるリモートセンシング画像である。⁶³⁾ リモートセンシング多重分光画像は、現在、資源探査衛星LANDSAT、気象衛星NIMBUS、あるいは、日本の気象衛星GMS(ひまわり)、海洋観測衛星MOSなどの観測衛星やスペースシャトル(Space Shuttle)、観測用航空機などで観測されている。^{66,67)} これらに搭載された多重分光画像測定装置(マルチスペクトルスキャナ: Multi-Spectral Scanner, 以下MSSと略す)を画像の測定方式により分類すると、⁶⁸⁾ 1) MSSを搭載したプラットフォームの相対的な移動による1次元走査と、走査鏡の回転、振動による走査を、垂直方向に組み合わせた機械的走査方式、2) 同じくプラットフォームの移動による走査と、それに垂直な方向に並べた1次元アレイセンサ(2000~5000個の検出素子から成る)による電子的走査を用いたPush Broom方式、3) 2次元アレイセンサにより電子的に2次元走査を行うStaring走査方式、などがある。MSSでは、通常、フィルターを用いて可視から赤外の波長領域を数バンドから数十バンドに分光するが、最近、回折格子を用いて数百個の波長で観測する装置も開発されている。⁶⁷⁾

他の多重分光画像として、医用診断に用いられるX線多重分光画像がある。X線多重分光画像測定には、通常のデジタルX線画像測定装置のX線発生管の電圧を変えると共に、X線フィルタを変えて、異なるX線光源スペクトルを作り、相対的に異なったX線波長(単一波長ではない)の吸収画像を観測する方法がある。^{69,70)} このX線多重分光画像は、体内の組織(骨部、軟部組織など)によるX線吸収スペクトルの違いを利用して、各組織ごとのパターンを抽出する目的(4.3節参照)に使われる。

その他に、白血球の自動分類などに用いられる顕微多重分光画像がある。⁷¹⁾ 自動化を目指して開発された顕微多重分光画像処理システムは、顕微鏡光学系とその制御部(焦点合せ、ステージの

移動など), 画像入力部, コンピュータによる処理部に加えて, 顕微鏡の照明系に分光器を装備し, これもコンピュータで制御する。白血球の自動分類において, 波長(色)情報は, 画像から赤血球のパターンを除去し, 白血球のパターンだけを抽出するために用いられる。

次項以後では, これらの多重分光画像から必要な情報を抽出するための数学的処理法について述べる。

4.2.2 多重分光画像のモデル

波長 λ_l , $l=1, \dots, L$ で観測された画像 $i(x, y, \lambda_l)$ をベクトル表示して,

$$i(\lambda_l) = (i(x_1, y_1, \lambda_l), \dots, i(x_1, y_K, \lambda_l), \dots, i(x_m, y_n, \lambda_l), \dots, i(x_J, y_K, \lambda_l))^t$$

$$l = 1, \dots, L \quad (4.1)$$

と表わす。ただし, J, K は, それぞれ, x, y の標本点数であり, 画素数 $M (=J \times K)$ がベクトル $i(\lambda_l)$ の次元となる。多重分光画像は, $i(\lambda_1), i(\lambda_2), \dots, i(\lambda_L)$ を並べた行列 I

$$I = (i(\lambda_1), i(\lambda_2), \dots, i(\lambda_L)) \quad (4.2)$$

で表わされる。

一方, m, n 番目の画素のデータを波長の順に並べたベクトル x_{mn}

$$x_{mn} = (i(x_m, y_n, \lambda_1), i(x_m, y_n, \lambda_2), \dots, i(x_m, y_n, \lambda_L))^t \quad (4.3)$$

を用いると, 多重分光画像 I を,

$$I = (x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1K}, \dots, x_{mn}, \dots, x_{JK})^t \quad (4.4)$$

と表わすこともできる。

つまり, 多重分光画像 I は, (4.2)式のように各波長の画像 $i(\lambda_l)$ を並べたものと見做せると同時に, (4.3)式で与えられる各画素のスペクトル x_{mn} を(4.4)式のように並べたもの(この

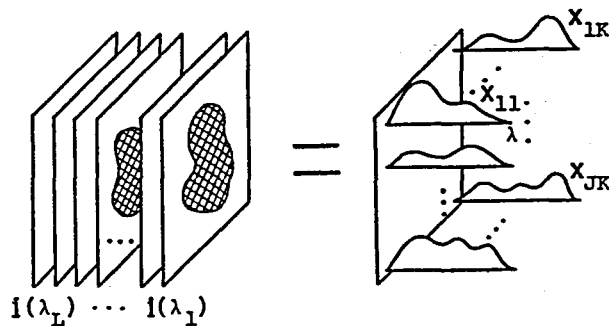


Fig.4.1 多重分光画像のモデル

意味から、ベクトル画像と呼ばれる)と見做すことができる(Fig.4.1)。これは、多重分光画像が、物質のパターン情報とスペクトル情報を兼ね備えていることを示している。したがって、多重分光画像処理では、パターン計測、および、分光計測の両面からのアプローチが必要となる。

4.2.3 多重分光画像の演算

多重分光画像処理の試みは、比較的古くから行われている。その中で最も簡単な処理法として、異なる2つの波長における画像間の四則演算がある。⁶³⁾ただし、四則演算は対応する各画素間で行われる。たとえば、差演算は、白血球の自動分類において、赤血球の透過率がほぼ等しい(白血球の透過率は異なる)2つの波長の画像を用いて、赤血球のパターンを除去するのに利用されている。⁷¹⁾また、比演算は、リモートセンシング画像において太陽光の照射変動を補正するのに利用されている。⁶⁶⁾

これに対し、多波長情報を利用する手法として、2つの多重分光画像間の内積演算がある。⁶³⁾これは、2つの多重分光画像の対応する画素におけるスペクトル $x_{mn}^{(1)}$ 、 $x_{mn}^{(2)}$ の内積をすべての画素について求めるものである。たとえば時間的に異なる2つの多重分光画像の内積演算の結果は、分光特性の時間不変領域を最も強調した画像となる。また、一方の多重分光画像の代わりに、ある物質のスペクトルをすべての画素について並べたベクトル画像を用いると、内積演算により、その物質の分布する領域が最も強調される。一方、外積演算も提案されており、⁶³⁾内積演算とは逆に、時間不変領域やある物質の分布領域を消去する効果がある。その他に、各波長の画像に、それぞれ、異なる色(測定波長とは一般に異なる)を持たせ、それらを重ね合わせた画像は、人間の色に対する識別能力を利用して、ある物質を強調、識別させる効果を持つ。

しかし、以上の処理法は、人間が物質情報を認識し易い形に画像を変換、強調する画像強調の一種であり、得られた結果が何らかの物理量に直接対応するものではない。

本論文では、画像計測・画像解析の立場から、多重分光画像の持つ物質情報を解析し、定性・定量的な結果を提供する新しい処理法について述べる。

4.3 成分分布パターン推定法

本節では、多重分光画像の持つ物質のスペクトル情報はすでにライブラリーとして与えられているとし、それらを用いて物質の空間的分布パターン情報を抽出する手法について述べる。

この目的に対し、リモートセンシングの分野では、地表対象物を自動識別(分類)し、各カテゴリの分布図を作製する手法がすでに開発されている。^{63,72)}この手法は、多重分光画像の各画素において、その画素のスペクトル x_{mn} と各ライブラリースペクトルの間の類似度に基づいて、その画素の物質を同定する(1.2.1項で述べた様々な物質同定法が利用される)ことにより、画面全体を各

ライブラリー物質に割り振るものである。この識別法は、土地利用、環境評価、資源探査などの解析に実用化されている。しかし、この手法は、1) 各画素には1つの物質しか存在しないという仮定に基づいているため、複数の物質の分布パターンが重畳する場合には適用できず、また、2) 処理結果は、物質が存在する(1)か、しない(0)かの2値であり、物質の定量的情報を持たない。

これに対し、Lehmannらは、多重分光画像から、重畳する複数の物質分布パターンを定量的に分離・推定する手法を考案した。⁶⁹⁾ この手法は、成分数と同数の波長で観測した多重分光画像から連立方程式の解として成分パターンを求めるものである。彼らは、この手法を用いて、医用X線多重分光画像から骨部のパターンと軟部組織のパターンを分離抽出し、医師に診断、研究のための新しい情報を提供した。本節では、彼らの手法を多波長(成分数以上の波長)情報を持つ多重分光画像に拡張して述べ、次節で、この手法を適用する多重分光画像の測定法に関する最適化手法を提案する。

4.3.1 多成分分布画像のモデル

N 個の物質で構成される試料を波長 λ_l , $l=1, \dots, L$ で観測した多重分光画像 $i(x, y, \lambda_l)$ は、各物質の密度分布パターン $p_i(x, y)$, $i=1, \dots, N$ と単位密度の物質スペクトル $s_i(\lambda)$, $i=1, \dots, N$ を用いて、次式で与えられる(Fig.4.2)。

$$i(x, y, \lambda_l) = \sum_{i=1}^N p_i(x, y) s_i(\lambda_l) + n(x, y, \lambda_l) \quad l=1, \dots, L \quad (4.5)$$

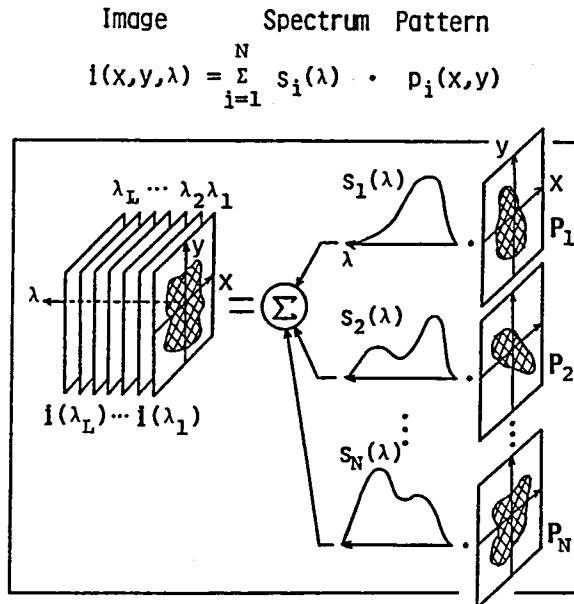


Fig.4.2 多成分分布画像のモデル

ただし、 $n(x, y, \lambda_l)$ は加算的雑音である。吸収（または、反射）試料の場合、 $s_i(\lambda)$ は吸光度スペクトルであり、観測画像も各画素に対して吸光度を求める演算が必要である。観測画像は $M(=J \times K)$ 個の画素に標本化されているとすると、(4.5)式は行列表示して

$$I = PS^t + N \quad (4.6)$$

と表わされる。ただし、 I は(4.1),(4.2)式で与えられ、 P, S, N は、それぞれ

$$P = \begin{bmatrix} p_1(x_1, y_1) & p_2(x_1, y_1) & \cdots & p_N(x_1, y_1) \\ p_1(x_1, y_2) & & & p_N(x_1, y_2) \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ p_1(x_1, y_K) & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ p_1(x_m, y_n) & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ p_1(x_J, y_K) & \cdots & \cdots & p_N(x_J, y_K) \end{bmatrix}$$

$$S = \begin{bmatrix} s_1(\lambda_1) & s_2(\lambda_1) & \cdots & s_N(\lambda_1) \\ s_1(\lambda_2) & s_2(\lambda_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ s_1(\lambda_L) & \cdots & \cdots & s_N(\lambda_L) \end{bmatrix}$$

$$N = \begin{bmatrix} n(x_1, y_1, \lambda_1) & n(x_1, y_1, \lambda_2) & \cdots & n(x_1, y_1, \lambda_L) \\ n(x_1, y_2, \lambda_1) & & & n(x_1, y_2, \lambda_L) \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ n(x_1, y_K, \lambda_1) & & & \vdots \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ n(x_m, y_n, \lambda_1) & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ n(x_J, y_K, \lambda_1) & \cdots & \cdots & n(x_J, y_K, \lambda_L) \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

本節の成分パターン推定の目的は、画像内に存在する物質がすべて既知であり、各純物質のスペクトル S がライブラリースペクトルとして揃っている場合、つまり、(4.6)式において S が既知な場合に、観測された多重分光画像 I から、各物質の空間分布パターン P を推定することである。この推定問題は、多重分光画像の各画素において、その画素のスペクトルから各成分の成分量を推定する、という見方をすると、1.1節で述べた混合物の定量分析の問題と類似であることがわかる。

4.3.2 最小二乗法による分布パターン推定

(4.6)式モデルに最小二乗法を適用して、 P を求めるための必要条件としては、 S が既知で

あることの他に、 $L \times N$ 行列 S の階数が N 、つまり、 N 個の成分スペクトルが1次独立でなければならない。このためには、少なくともスペクトルの標本点数 L を成分数 N 以上にする必要がある。 $L \gg N$ とすれば、通常、各成分スペクトルは独立となる。

これらの条件の下で最小二乗法を用いると、推定成分分布パターン \hat{P} は、二乗誤差 Q

$$Q = \text{Tr}[(I - \hat{P}S^t)^t(I - \hat{P}S^t)] \rightarrow \min \quad (4.8)$$

を最小にする解として与えられる。この解は、

$$\hat{P} = IS(S^tS)^{-1} \quad (4.9)$$

となる。(4.9)式に、観測多重分光画像 I と既知成分スペクトル S を代入すれば、成分分布パターン P が推定できる。さらに、(1.9)、(1.10)式と同様に、各波長における雑音の分散、共分散を考慮して、重み付最小二乗法

$$\hat{P} = IW^{-1}S(S^tW^{-1}S)^{-1} \quad (4.10)$$

も用いることができる。

4.4 成分パターン推定における最適波長選択

前節で述べた成分分布パターン推定の実用化に際して、必要となることに、多重分光画像データの選択・圧縮がある。これは、膨大な画素数を持つ画像に対し、さらに波長軸を加えた多重分光画像では、1) 計算機の記憶容量の制約や、2) (4.9)式(または(4.10)式)の最小二乗法の実行に必要な計算時間の制約から、波長軸の標本点数、つまり、測定波長の個数が数個に制限されることに起因する。さらに、3) 複雑な多重分光画像測定装置の簡略化や、4) 測定時間の短縮、の目的にも測定波長数が少ない方が良い。このように多重分光画像の測定波長数が制限された場合、選択する波長によって、推定成分分布パターンのSN比は大きな影響を受ける。

そこで、本節では、この問題を克服するために成分分布パターン推定において、多重分光画像の最適な測定波長を選択することを目的とし、第2章で述べた波長選択法を応用する。さらに、シミュレーション実験から、その必要性、および有効性を検討する。

4.4.1 多重分光画像の測定波長選択法

N 個の物質の空間分布パターン推定に最小限必要な N 個の多重分光画像測定波長 $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N\}$ を、測定可能な $M (\gg N)$ 個の波長 $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M\}$ の中から選ぶとする。

この目的に対し、最適な波長を選択するための規範として、真の物質分布パターン P とその推定解 \hat{P} の間の二乗平均誤差 U_N

$$U_N = E \{ \text{Tr} [(P - \hat{P})^t (P - \hat{P})] \} \quad (4.11)$$

を利用し、この U_N を最小にする波長の組合せ $\{\omega_1, \dots, \omega_N\}$ を最適解とする。

\hat{P} として最小二乗解を用いると、(4.9)式において S が正方行列である場合として、

$$\hat{P} = I (S^t)^{-1} \quad (4.12)$$

と与えられる。ただし、多重分光画像 I と成分スペクトル S は、それぞれ、(4.2)式、(4.7)式と同様に

$$I = (i(\omega_1), i(\omega_2), \dots, i(\omega_N)) \quad (4.13)$$

$$S = \begin{bmatrix} s_1(\omega_1) & s_2(\omega_1) & \dots & s_N(\omega_1) \\ s_1(\omega_2) & s_2(\omega_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ s_1(\omega_N) & \dots & \dots & s_N(\omega_N) \end{bmatrix}$$

で与えられる。(4.6)式の線形仮定と(4.12)式を(4.11)式に代入すると、 U_N は、

$$\begin{aligned} U_N &= E \{ \text{Tr} [(N(S^t)^{-1})^t (N(S^t)^{-1})] \} \\ &= \text{Tr} [S^{-1} \cdot E \{ N^t N \} \cdot (S^{-1})^t] \\ &= \text{Tr} [(S^t W^{-1} S)^{-1}] \end{aligned} \quad (4.14)$$

と表わされる。ただし、 $W (= E \{ N^t N \})$ は、各画素における測定波長間の雑音の自己相関行列を、全画素に渡って積算した行列である。雑音は、平均値0の無相関過程に従い、かつ、各波長の画像に含まれる雑音のパワー(power)は、波長に依存せず一定値 σ^2 であるとすると、(4.14)式は、

$$U_N = \text{Tr} [(S^t S)^{-1}] \quad (4.15)$$

となる。

(4.14)式、または、(4.15)式の U_N を最小にする波長の組合せを求めるためには、組合せ最適化問題の解法を必要とするが、これらの規範は、第2章で述べた定量分析における最適波長選択の規範((2.5),(2.8)式)と全く同じ形を持つので、第2章で提案した組合せ最適化アルゴリズムを、そのまま、多重分光画像の最適測定波長選択に適用することができる。

さらに、フィルタを用いた多重分光画像測定における最適なフィルタの選択にも、2.3節で述べた手法がそのまま適用できる。また、多重分光画像の測定波長の個数に関しても、2.4節と同じ推論から、測定波長数は成分数と同数で十分であることを導くことができる。

4.4.2 シミュレーション

本項では、前項で提案した多重分光画像の最適測定波長選択法をシミュレーションデータに適用した結果から、その有効性を示すと共に、最適波長選択が成分分布パターン推定の精度を高める効果を持つことを示す。

Fig.4.3(a), (b), (c)の3つの波形は、計算機上で作った成分スペクトルである。標本点数は60点であり、各波長を1～60の番号で表わす。各成分スペクトルは、それぞれ、15と45、25と45、15と35に2つずつピークを持つ。この3つの成分が混在する混合物の多重分光画像から各成分の分布パターンを推定する場合に、多重分光画像の最適な3つの測定波長を選択した結果を、Fig.4.3の点線で示す。選択波長は、14、30、46であった。この最適波長の U_N ((4.15)式)と直感で選んだ波長15、25、35の U_N を比較すると、後者は前者の1.4倍であった。

Fig.4.4(a), (b), (c)は、Fig.4.3の3つの成分スペクトルに対応する各成分の密度分布パターンをFig.4.5(a), (b), (c)で与えた場合の、最適波長14、30、46における多重分光画像である。各画像は、 $16 \times 16 (=256)$ 画素から成り、SN比15で正規性白色雑音を加えてある。Fig.4.5において、密度は輝度レベルが高いほど大きい。Fig.4.6は、Fig.4.4の多重分光画像データから(4.9)式の最小二乗法を用いて推定した各成分の密度分布パターンである。これに対して、全波長(60波長)における多重分光画像を、Fig.4.4と同様に作り、それから推定した結果をFig.

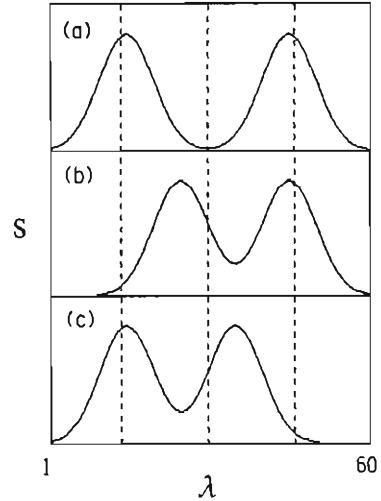


Fig.4.3 計算機シミュレーションデータに対する最適測定波長選択(点線は最適波長を示す。)

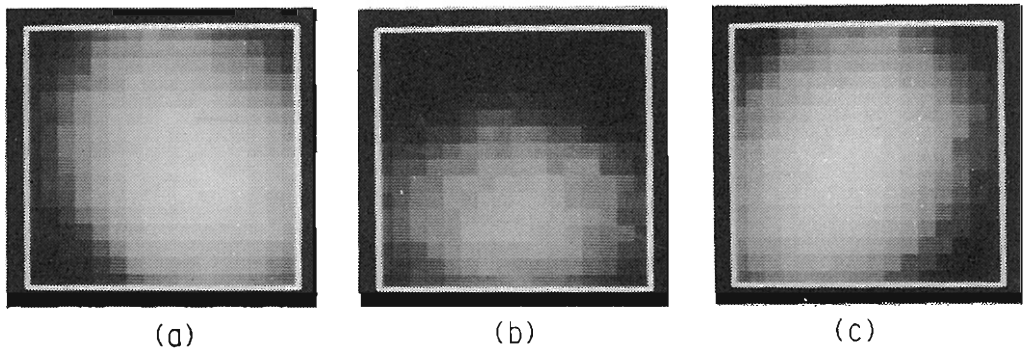


Fig.4.4 最適選択波長における多重分光画像(SN比=15)

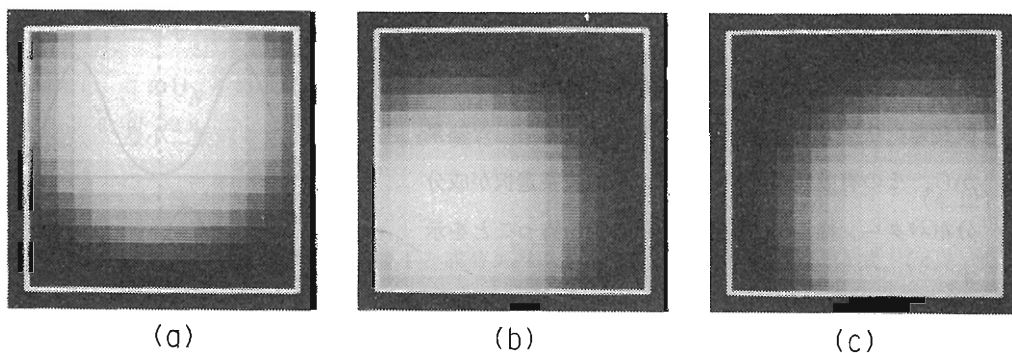


Fig.4.5 3成分の密度分布パターン

4.7に示す。ただし、全測定時間が一定の場合を想定し、雑音の分散をFig.4.4の場合の20(=60/3)倍にした。Fig.4.6とFig.4.7の推定結果を比較すると、明らかに最適選択波長を用いた方が、SN比の大きい良好な推定結果が得られていることがわかる。この事実は、最適波長選択法が、多重分光画像のデータ量を最少限にとどめるために必要なだけでなく、成分分布パターン推定の精度を高める効果を持つことを示している。つまり、多数の波長で画像を測定するより、選択された少数の波長でじっくりと測定した方が推定精度の点で良いことが検証できた。

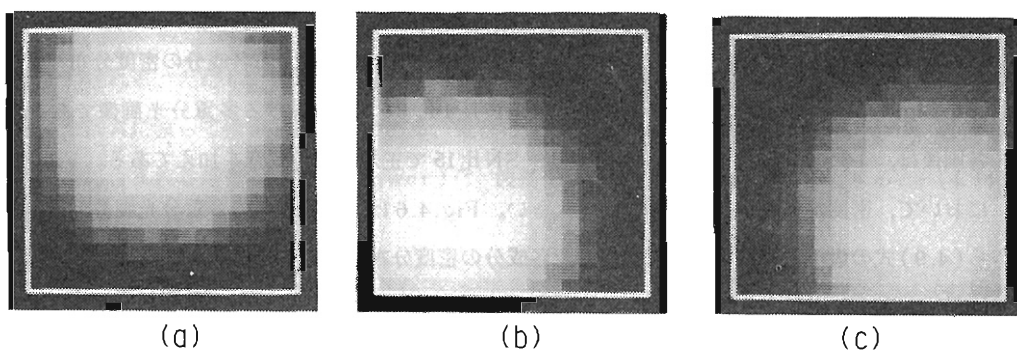


Fig.4.6 Fig.4.4のデータから推定した成分分布パターン

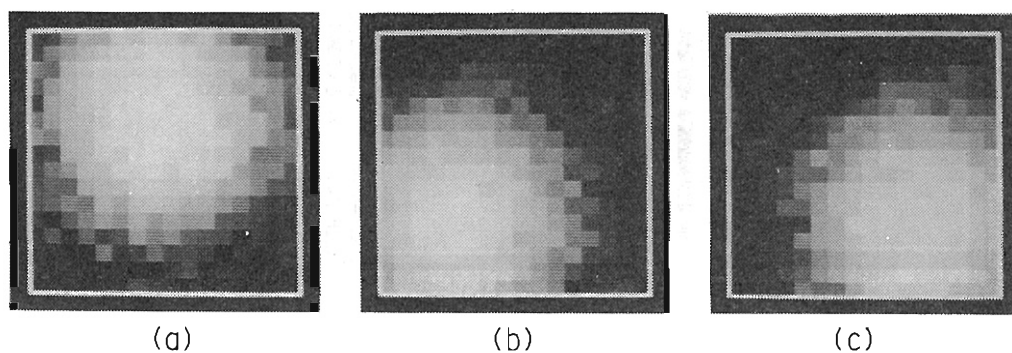


Fig.4.7 全波長(60波長)における多重分光画像から推定した成分分布パターン

4.5 結 言

本章では、多重分光画像から、画像内に存在する物質のスペクトルを用いて、各物質の分布パターンを推定する手法について述べた。また、その推定精度に基づいて、多重分光画像の測定波長を最適化する手法を提案した。このようなデータを選択・圧縮法は、多重分光画像をはじめとする多次元画像処理、多次元データ処理においては、必要不可欠なものである。開発した最適波長選択法は、インバース問題として扱うことのできる他の様々なデータ処理法にも応用が可能であるという特長をもっている。

第5章 多重分光画像の定性・定量的解析法

5.1 緒言

画像計測・画像解析には、単に画像内の対象パターンの長さ、面積、濃度、あるいは、対象物の個数、などを計測する手法（計量的方法）から、画像内に存在する物質の定性・定量情報を認識・推定する手法（知能的方法）までである。本章の目的は後者であり、複数の成分物質が混在し、かつ、重畳している画像データから、各成分物質を個々に認識し、その空間分布パターンを推定する手法、すなわち、物質の空間的な定性・定量情報抽出法を開発することである。⁵⁾

この目的に対して、よく用いられる手法に、テクスチャー解析法 (texture analysis) がある。⁷³⁾ この手法は、各物質の空間的な統計的性質（空間周波数分布）の違いを利用し、空間周波数フィルタリングにより各物質のパターンを抽出（または、除去）する。しかし、物質情報が空間周波数的特徴として現われる場合に限られるため、この手法の実用的な応用範囲は非常に制限される。

これに対して、多重分光画像を観測すれば、前章で述べたように、各物質固有のスペクトル情報から各物質の分布パターン情報を得ることができる。しかし、この手法は、すべての物質のスペクトルが既知な場合にしか適用できない。もし、画像内に1つでも未知物質が存在すると、その物質の分布パターンだけでなく、他の既知物質の分布パターンも推定できない。そのため、何らかの方法で画像内のすべての物質を知る必要があり、さらに、ライブラリーや予備実験により各物質のスペクトルを与えなければならない。このような制約は、実用上の問題点となる場合が多い。特に、第6章で述べる生物細胞、生体組織を対象とする場合、存在する物質（および、そのスペクトル）を非破壊的に知ることは困難であり、そのため、物質のスペクトル自体も解析・推定の対象となることがよくある。

本章では、多重分光画像から、スペクトル情報を用いずに、各物質の定量的分布パターンを推定する手法を提案する。⁵⁾ この手法は、各物質のスペクトルも同時に求まるので、物質の定性的認識・理解も可能であるという特長もっている。この手法は、第3章で述べた混合物の成分スペクトル推定法を多重分光画像に応用し、さらに、各成分スペクトルの特徴だけでなく、各成分の分布パターンの特徴も利用するものである。また、開発した手法を用いてシミュレーションを行い、その有効性を論ずる。

5.2 未知成分のパターン・スペクトル推定法

4.2.2項でも述べたように、多重分光画像は、複数の波長で観測した画像の集合であると同時に、各画素において測定したスペクトルの集合と見做すことができる。画像内に複数の物質が混在し、

かつ、各物質の分布パターンが異なる場合、各画素のスペクトルは、それぞれに成分比が異なる混合物のスペクトルと見ることができる。このことは、多重分光画像から各物質の分布パターンとスペクトルを推定することが、第3章の目的、すなわち、複数の混合物スペクトルから各成分の成分量とスペクトルを推定すること、と類似であることを示している。したがって、本章の目的に対し、第3章で述べた手法を応用することが可能である。

一方、多重分光画像は、複数の混合物スペクトルにはない情報として、パターン情報を持っている。すなわち、多重分光画像では、各画素（各混合物）における成分量が、各画素間で無関係ではなく、全画素で1つのパターンを形成する。したがって、第3章で提案した手法では、一意的な解を求めるために、成分スペクトルの特徴（波長軸方向の情報）しか利用していない（3.5節参照）のに対し、本節で提案する新しい手法では、それに加えて成分分布パターンの特徴（空間軸方向の情報）も利用する。

5.2.1 画像内物質の個数の推定

N 個の物質が混在する画像（画素数 M ）を、 L 個の波長 λ_l , $l=1, \dots, L$ で観測した多重分光画像 I は、(4.6)式と同様に、各物質の分布パターン P とスペクトル S を用いて次式のように与えられるとする。

$$I = PS^t \quad (5.1)$$

ただし、 $M \times L$ 行列 I 、 $M \times N$ 行列 P 、 $L \times N$ 行列 S は、それぞれ(4.1),(4.2),(4.7)式で与えられる。(5.1)式では、(3.1)式と同様に雑音を考慮しない。本節の目的は、分布パターン P 、スペクトル S のどちらも未知として、観測多重分光画像 I から P と S を推定することである。この目的に対し、まず、本項では、物質の個数 N の推定法について述べる。

行列 P と S の階数は、どちらも N 、つまり、 N 個の物質分布パターンと N 個の成分スペクトルは、それぞれに一次独立であるとする（ $M \gg N$, $L \gg N$ の場合、通常、この条件は満足される）と、(5.1)式より I の階数も N となる。したがって、画像内に存在する物質の個数は、観測画像 I の階数を調べればよい。そこで、 I を特異値分解する⁷⁴⁾。すなわち、

$$I = U \Lambda V^t \quad (5.2)$$

ただし、 Λ は II^t （または $I^t I$ ）の0でない固有値の平方根を対角要素とする対角行列であり、 U , V は、それぞれ、 II^t , $I^t I$ について、各固有値に対応する固有ベクトルを並べた行列である。このとき、正方行列 Λ の次数が成分数 N と一致する。また、 U , V は、それぞれ、 $M \times N$, $L \times N$ 行列となる。

5.2.2 パターンとスペクトルの拘束条件

(5.1), (5.2) 式を用いると, 分布パターン P とスペクトル S を次のように表わすことができる。

$$P = UT \quad (5.3)$$

$$S = V\Lambda(T^t)^{-1} \quad (5.4)$$

ただし, T は係数行列 (N 次正方行列) である。 T が求めれば, P と S は同時に推定されるが, 観測画像 I は T に関する情報を全く持たない。そこで, 3.2 節と同様に, 物理的先験情報に基づく 2 つの拘束条件を導入し, それらを満足する範囲内に T の存在域を絞る。すなわち,

1) どの成分の密度分布も, すべての画素において, 非負である:

$$P_{ji} \geq 0 \quad \text{for all } j, i \quad (5.5)$$

2) 成分スペクトルは, どの波長においても非負である:

$$S_{li} \geq 0 \quad \text{for all } l, i \quad (5.6)$$

ただし, P_{ji} , S_{li} は, それぞれ, 行列 P と S の要素を表わす。さらに, 各成分分布パターンは, 二乗ノルムで規格化する。

$$\sum_{j=1}^M P_{ji}^2 = 1 \quad \text{for all } i \quad (5.7)$$

(5.5), (5.6) 式の拘束条件と (5.7) 式の規格化条件を満足する T の範囲を (5.3), (5.4) 式に代入すれば, 各物質の分布パターンとスペクトルを, それぞれ, 2 つの曲面にはさまれた層状のパターン, および, 2 本の曲線にはさまれたバンド状のスペクトルとして推定することができる。 T の範囲は, 3.3 節, または 3.4 節で述べたアルゴリズムで求めることができる。しかし, 本節では, この範囲を求めるのではなく, その中から一意的な解を推定することを目的とするため, T の範囲を求めるアルゴリズムについての具体的な説明は省略する。

5.2.3 パターンとスペクトルの特徴強調規範

本項では, 前項で述べた拘束条件を満足する解の集合の中から, 一意的に解を求めることを目的とする。そのために, ここでは 3.5 節で提案した 1) 成分スペクトルの特徴 (ピーク) 強調規範, および, 本項で新たに提案する 2) 成分パターンの特徴強調規範, を適用する。

1) 成分スペクトルの特徴強調規範

係数行列 T の推定解 \hat{T} が与える推定成分スペクトル \hat{S} は, (5.4) 式より

$$\begin{aligned} \hat{S} &= V\Lambda(\hat{T}^t)^{-1} \\ &= S T^t (\hat{T}^t)^{-1} \end{aligned} \quad (5.8)$$

と表わされる。拘束条件を満足する \hat{S} の集合は, その中に必ず真の $S(\hat{T}=T)$ を含むが, その

他の要素 ($\hat{T} \approx T$) は、(5.8)式より、真の成分スペクトルの線形変換 ($T^t (\hat{T}^t)^{-1}$ を変換行列とする) となる。したがって、各成分の推定スペクトルは、 N 個の真の成分スペクトルの線形結合として与えられる。この結果、推定成分スペクトルに他成分の特徴 (ピーク) が、ピークやくぼみとなって表われる。この性質に基づいて、スペクトルの特徴強調規範：スペクトルのピーク領域を局在化させ、その他の領域をできるだけなめらかにする規範、を考案した (3.5節参照)。この規範は、(3.25), (3.26), (3.27) 式と同様に、情報エントロピーの式を利用して、以下のように表わすことができる。

$$H_S = - \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^N a_{li} \cdot \ln a_{li} \rightarrow \min \quad (5.9)$$

$$a_{li} = \frac{|\hat{S}_{li}''|}{\sum_{l=1}^L |\hat{S}_{li}''|} \quad (5.10)$$

ただし、 \hat{S}_{li}'' は、 i 番目の推定成分スペクトルの2次微分波形 (スペクトルのピークやくぼみを強調した波形) の波長 λ_l における値である。この H_S を最小化する T を求めると、パターン P とスペクトル S は一意的に推定される。

この規範の有効性は、すでに、3.5節と3.6節で示したが、これは、各成分がそれぞれに特徴的なピークを持つことが前提となる。多重分光画像の測定波長数は数個に制限されることが多く (4.4節参照)、そのような場合、成分スペクトルの特徴 (ピークやくぼみ) を十分表現できないため、このスペクトルの特徴強調規範を適用できないこともある。この場合には、次の規範を適用する。

2) 成分分布パターンの特徴強調規範

(5.8)式と同様に、推定成分パターン \hat{P} は、(5.3)式より

$$\begin{aligned} \hat{P} &= U \hat{T} \\ &= P T^{-1} \hat{T} \end{aligned} \quad (5.11)$$

と表わされる。(5.11)式は、各成分の推定分布パターンが、 N 個の真の成分分布パターンの線形結合で与えられることを示している。したがって、真値以外 ($\hat{T} \approx T$) の推定分布パターンには、他成分のパターンの特徴の影響が表われる。ここで、パターンの特徴とは、密度分布の2次元的ピークやエッジなどの密度変化が大きい部分を意味する。この特徴は、空間的ハイパスフィルタ (例えば、ラプラシアン演算： $\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$) により強調される。

以上の性質を利用すると、(5.9), (5.10)式のスペクトルの特徴強調規範と同様に、次に示す成分分布パターンの特徴強調規範が導出できる。⁵⁾

$$H_P = - \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N b_{ji} \cdot \ln b_{ji} \rightarrow \min \quad (5.12)$$

$$b_{ji} = \frac{|\hat{P}_{ji}''|}{\sum_{j=1}^M |\hat{P}_{ji}''|} \quad (5.13)$$

ただし、 \hat{P}_{ji}'' は i 番目の推定分布パターンのラプラシアン像の j 番目の画素における値である。 H_P の最小化は、各成分の推定分布パターンのピークやエッジの領域を局在化させ、その他の領域をできるだけなめらかにする効果を持つ。この規範は、各成分の分布パターンが特徴的なピークやエッジを持つこと、および、拘束条件により \hat{T} は十分小さな領域に絞られていること、を前提とするが、これらは、次節にも示すように、通常のデータにおいて成り立つ条件である。

H_S と H_P の選択は、観測対象成分がスペクトルと分布パターンのどちらにより多く特徴を持っているかに依る。

5.2.4 非線形最適化アルゴリズム

(5.5), (5.6), (5.7) 式の拘束条件の下で、 H_S (または H_P) を最小にする解は、解析的には求まらないので、3.5.3 項で述べた SUMT⁵¹⁾ に基づくアルゴリズムを適用する。

まず、(5.5), (5.6) 式の非負拘束条件の代わりにペナルティ関数 Q を次式で定義する。

$$Q = \tau \{ F(\hat{P}) - F(\hat{S}) \} \quad (5.14)$$

ただし、 $F(\cdot)$ は、行列の負値を持つ要素の 2 乗和を与える関数を表わす。(5.14) 式中の τ が無限大のとき、

$$R_S = H_S + Q \rightarrow \min \quad (5.15)$$

または、

$$R_P = H_P + Q \rightarrow \min \quad (5.16)$$

を最小にする解は、拘束条件の下での H_S 、または、 H_P の最小解と一致する。 R_S (または、 R_P) の最小化にはシプレックス法を用いた。⁵¹⁾ ただし、初期値が最小解から大きく離れているときに τ に大きな値を用いると、丸め誤差や雑音の影響で解が発散してしまうので、まず、小さな値の τ を用いて最小解を求め、その解を初期値とし、 τ を少し大きくして最小解を求める。この操作を τ が十分大きくなるまで繰り返す。 τ の最終値は、推定結果に与える雑音の影響を考慮し、多重分光画像データの SN 比に基づいて決められる (3.4 節参照)。

以上の手法を多重分光画像データに適用する場合、通常、画素数 M が非常に大きいため、 R_S

(R_p)の計算量は膨大となり、そのため、 $R_S(R_p)$ を様々な \hat{T} に対して繰り返し計算するシンプレックス法⁵¹⁾は、膨大な計算時間が必要となる。そこで、計算時間が制約される場合には、予め、多重分光画像データの画素を間引く、または、近傍の数画素で平均することにより、画素数 M を減少させる方法をとる。画素数 M が減少すると、固有ベクトル V のSN比が小さくなり、拘束条件を満足する \hat{T} の範囲が広がるが、データのSN比が十分高く、また、 \hat{T} の領域の広がりが特徴強調規範の適用に問題とならない程度(3.5節、または、5.2.3項参照)であれば、推定結果は、ほとんど影響を受けない。ただし、推定成分スペクトル \hat{S} は、(5.4)式より、直接求まるが、推定成分パターン \hat{P} については、(5.3)式を用いず、(4.9)式に、 \hat{S} と元の(画素数を削減していない)多重分光画像データ I を代入することにより、元の分解能のまま \hat{P} を求めることができる。

本項では、任意の成分数 N に対して適用できるアルゴリズムを示したが、特異値分解により2成分系($N=2$)であることが示された場合には、3.3項で述べた2成分系アルゴリズムを応用した方が計算時間の点で有利である。(応用法は、本項の多成分系の場合から類推されるので、具体的な説明は省略する。)

5.3 成分パターン推定のシミュレーション

本節では、前節で述べた物質のパターン・スペクトル推定法の有効性を確認するために、空間的特徴の異なる2つのデータに適用したシミュレーション実験の結果を示す。1つは、エッジを持つ、つまり、空間周波数の高い成分を局部的に持つパターンの場合であり、もう1つは、空間周波数の低い成分から成るなめらかなパターンのシミュレーションである。

5.3.1 エッジを持つパターンのシミュレーション

Fig.5.1の16枚の画像は、計算機上で作った16波長に対する多重分光画像である。これらは、画像内に3つの物質が混在するとし、各物質のスペクトル、および、分布パターンを、それぞれ、Fig.5.2(a), (b), (c)とFig.5.3(a), (b), (c)で与えた場合に、(5.1)式のモデルから求めたものである。各画像は、 16×16 画素から成り、SN比25で雑音を加えてある。Fig.5.3において、密度は輝度レベルが高いほど大きい。Fig.

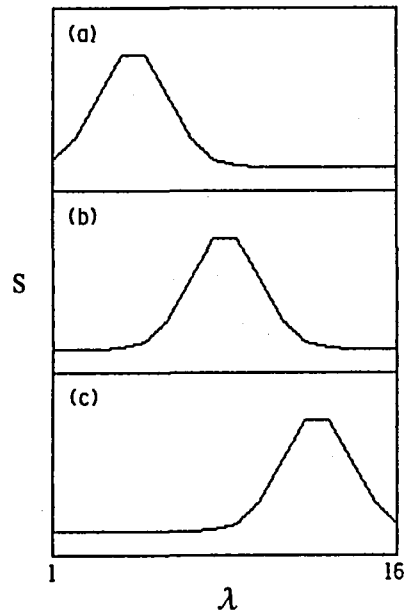


Fig.5.2 成分スペクトル

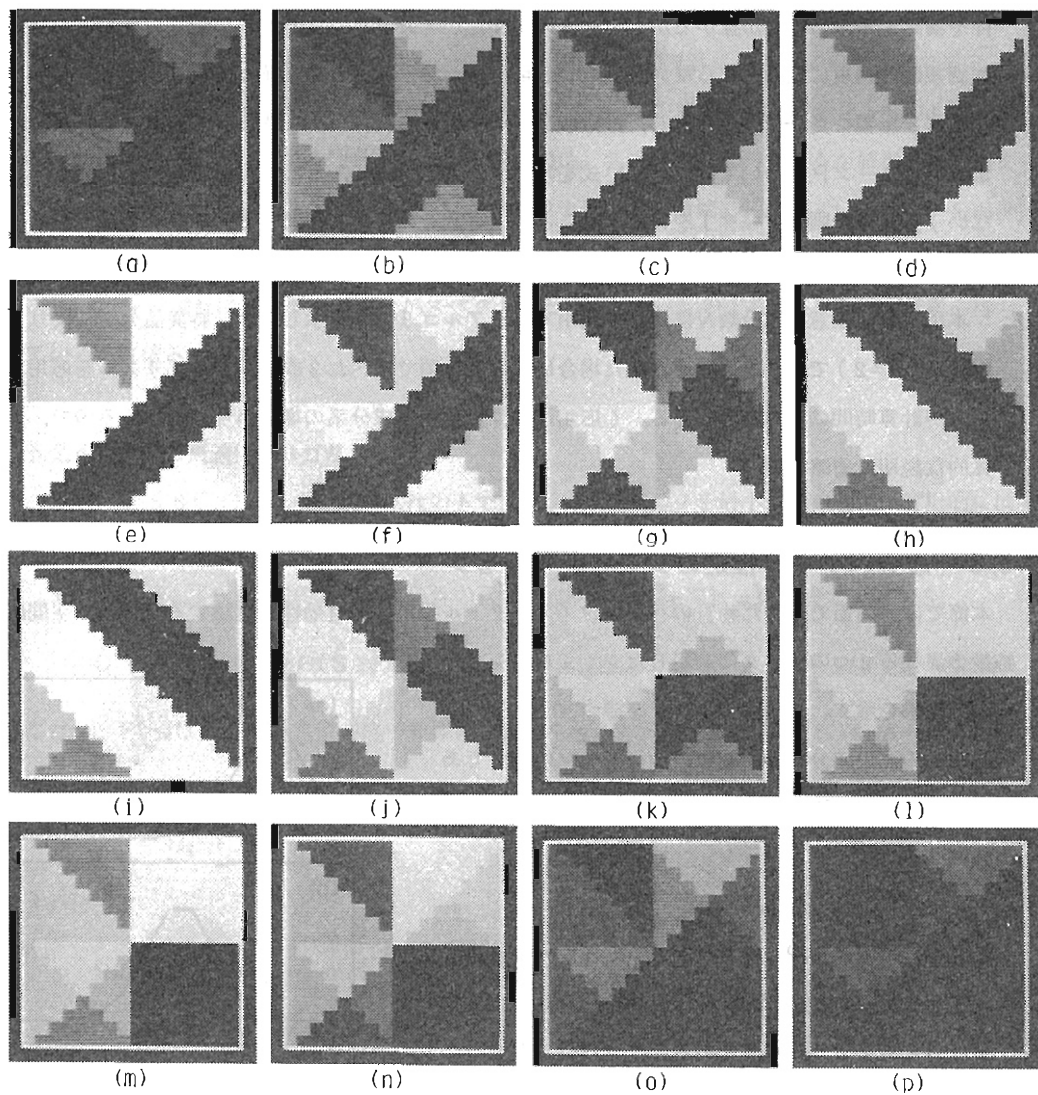


Fig.5.1 多重分光画像データ (スペクトルとパターンをFig.5.2
とFig.5.3で与えた場合。SN比=25)

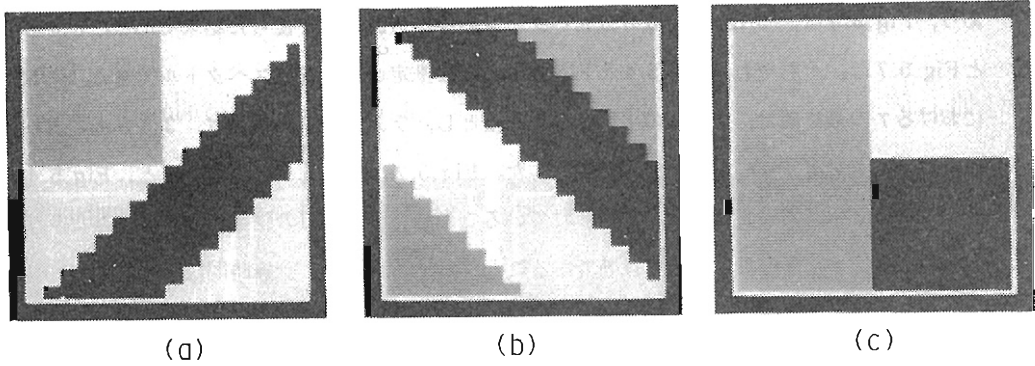


Fig.5.3 エッジを持つ成分分布パターン

5.1の画像の中には、Fig.5.3の3つの分布パターンと一致するものはなく、また、たとえ存在しても、スペクトル情報が与えられない限り、各分布パターンを推測することは難しい。そこで、前節で述べた手法を用いて、Fig.5.1の多重分光画像データだけから各物質の分布パターンを推定した結果をFig.5.4とFig.5.5に示す。Fig.5.4は、一意的にパターンとスペクトルを推定するための規範として、(5.9)式で与えられる成分スペクトルの特徴強調規範を用いた結果で

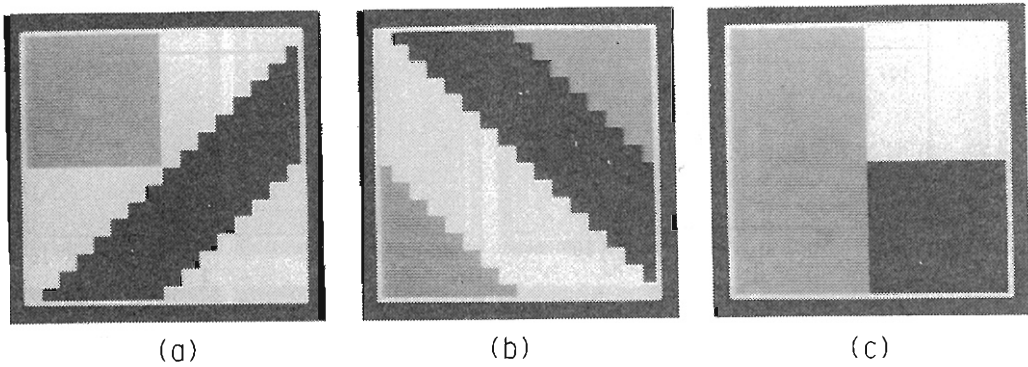


Fig.5.4 スペクトルの特徴強調規範に基づく推定成分分布パターン

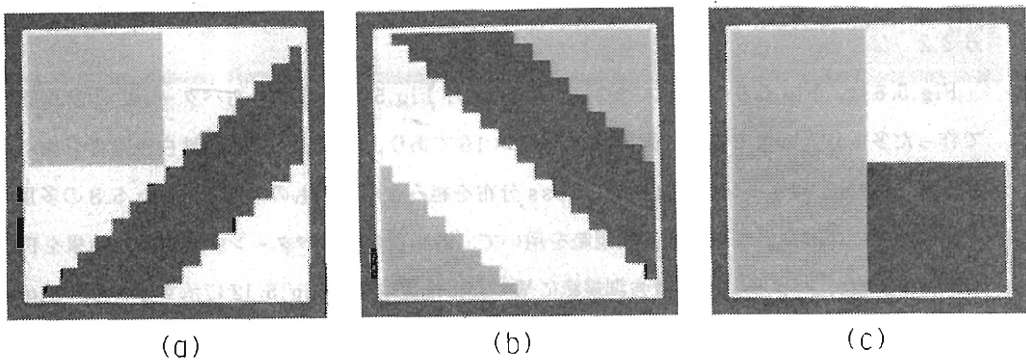


Fig.5.5 分布パターンの特徴強調規範に基づく推定成分分布パターン

あり、Fig.5.5は、(5.12)式の成分分布パターンの特徴強調規範を使った結果である。Fig.5.6とFig.5.7は、それぞれ、Fig.5.4とFig.5.5と共に推定された成分スペクトルである。SUMTにおける γ の最終値は、データの平均値の 10^4 倍とし、ラプラシアン演算は、 3×3 点の重み行列を用いたコンボリューション演算で実行した。Fig.5.2、Fig.5.3と比較すると、Fig.5.4 - Fig.5.7には、非常に良好な結果が得られていることがわかる。この結果から、提案した手法が空間的な定性・定量分析に極めて有効であることが確かめられた。計算時間は、NEC ACOS77システム1000を用いて、10secであった。

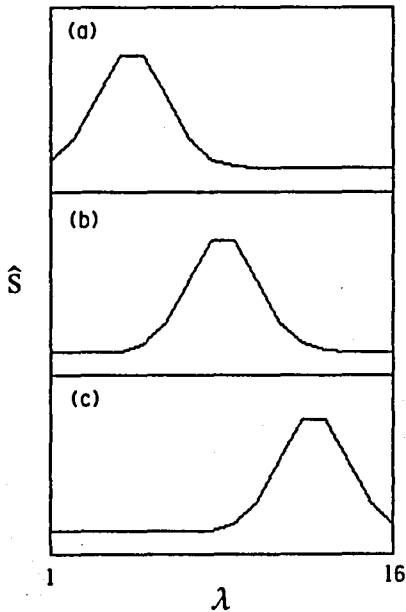


Fig.5.6 スペクトルの特徴強調規範に基づく推定成分スペクトル

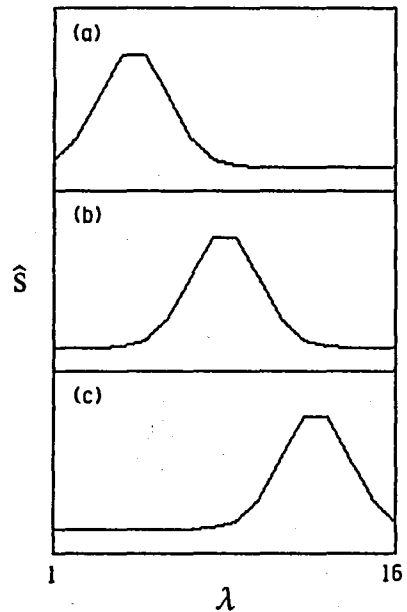


Fig.5.7 分布パターンの特徴強調規範に基づく推定成分スペクトル

5.3.2 なめらかなパターンのシミュレーション

Fig.5.8は、Fig.5.9の成分スペクトル、および、Fig.5.10の成分分布パターンから計算機上で作った多重分光画像である。画素数は、 16×16 であり、SN比40で正規性白色雑音を加えた。Fig.5.10の分布パターンは、2次元Gauss分布を組み合わせたものである。Fig.5.8の多重分光画像から、スペクトルの特徴強調規範を用いて、各物質の分布パターンを推定した結果をFig.5.11に、また、パターンの特徴強調規範に基づいた推定結果をFig.5.12に示す。また、Fig.5.11、Fig.5.12に対応して推定された成分スペクトルを、それぞれFig.5.13、Fig.5.14に示す。SUMT、および、ラプラシアン演算は、前項と同じ要領で行った。これらの推定結果は、なめ

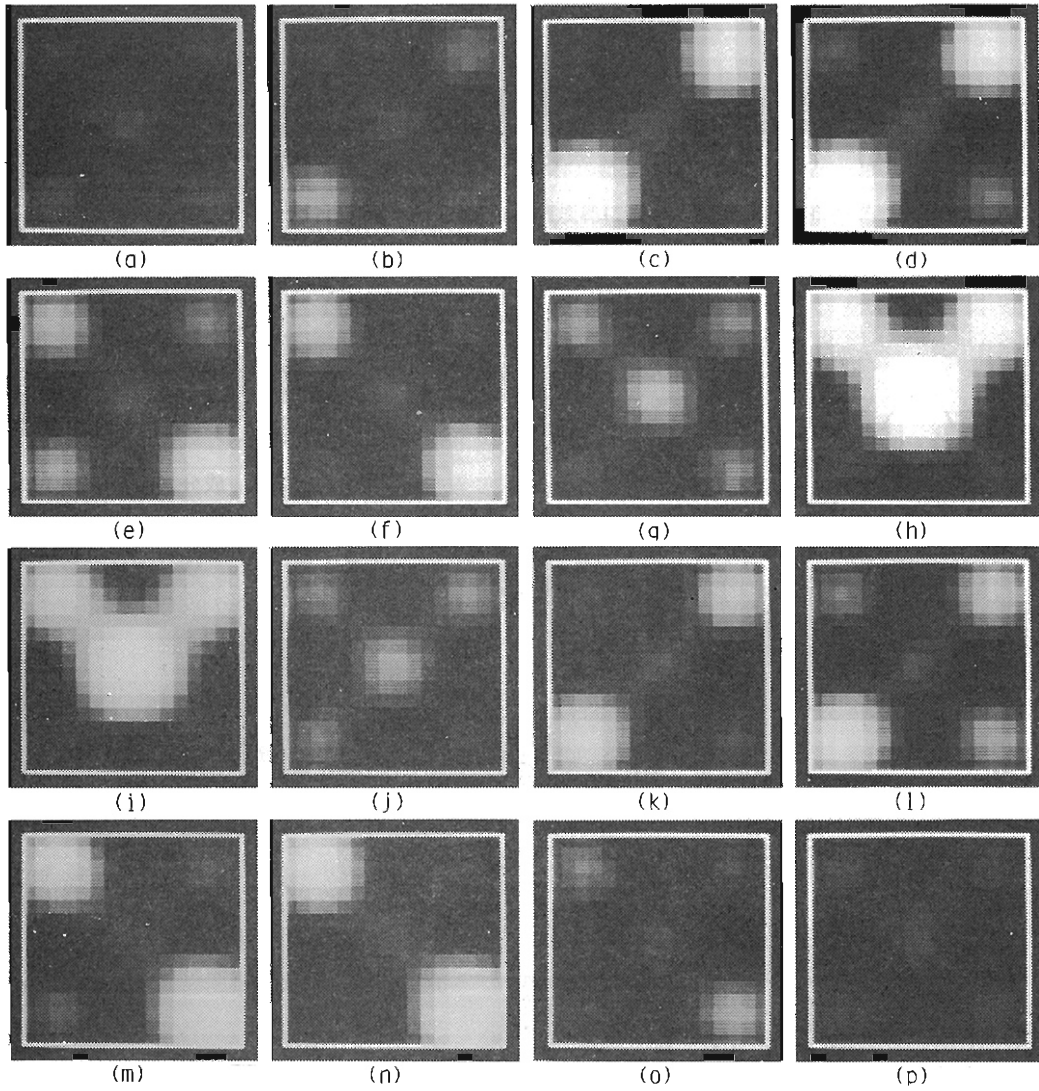


Fig.5.8 多重分光画像データ（スペクトルとパターンをFig.5.9
とFig.5.10で与えた場合。SN比=40）

らかなパターンに対しても，提案した2つの特徴強調規
 範が有効であることを示している。計算時間は，11
 secであった。

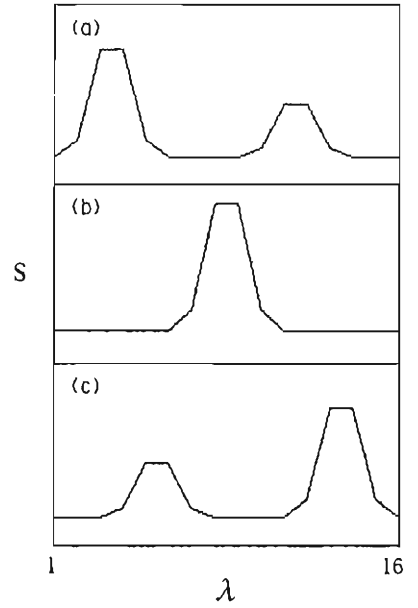


Fig.5.9 成分スペクトル

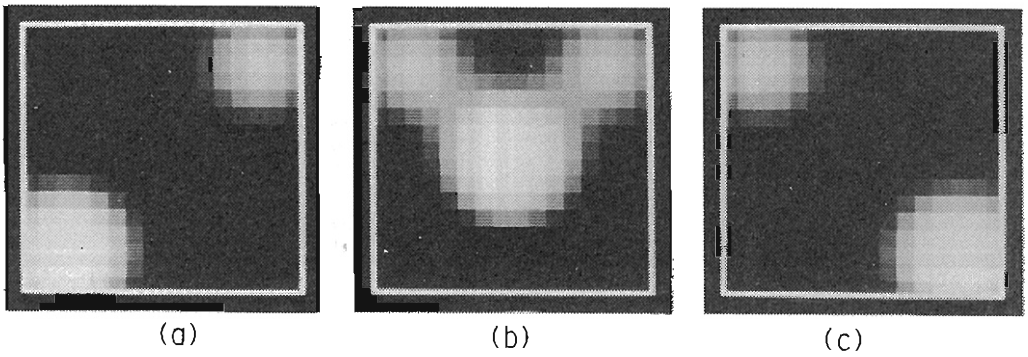


Fig.5.10 なめらかな成分分布パターン

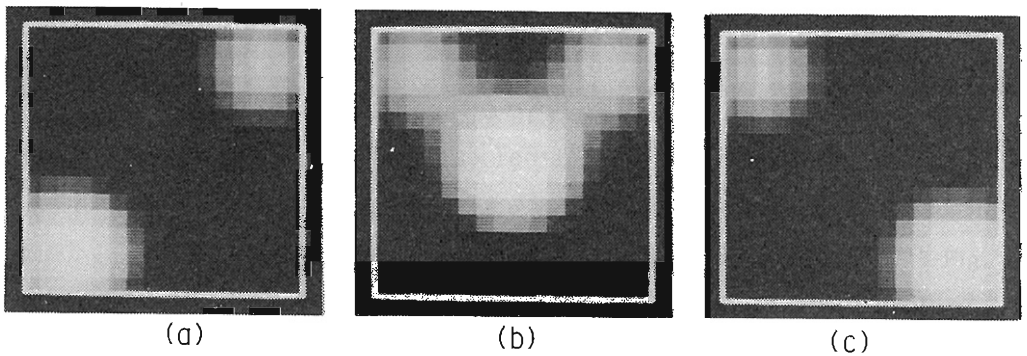


Fig.5.11 スペクトルの特徴強調規範に基づく推定成分分布パターン

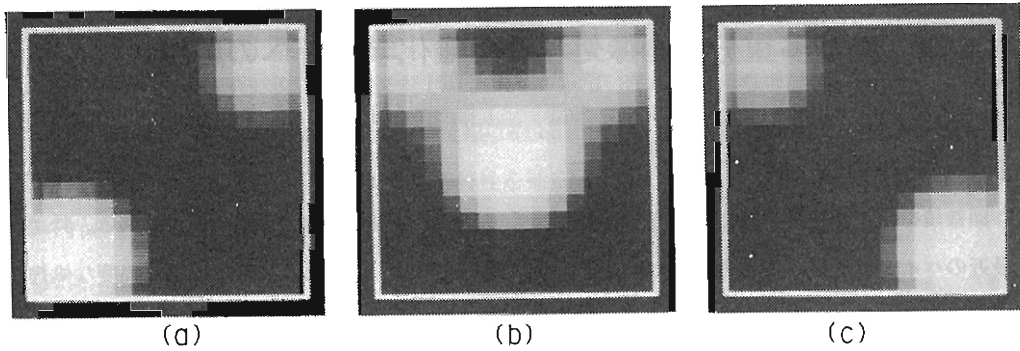


Fig.5.12 分布パターンの特徴強調規範に基づく推定成分分布パターン

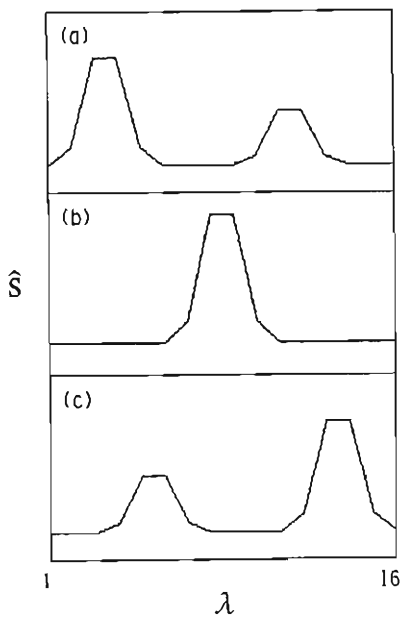


Fig.5.13 スペクトルの特徴強調規範に基づく推定成分スペクトル

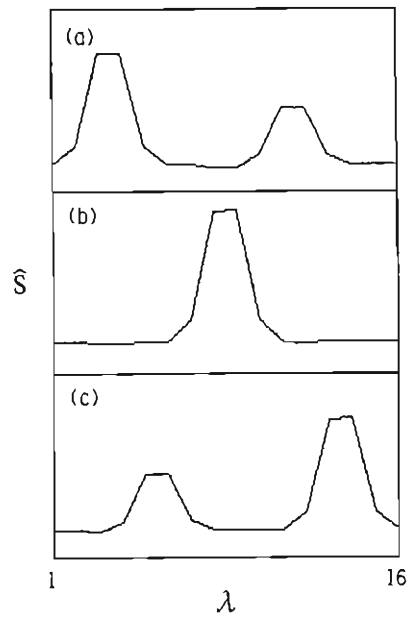


Fig.5.14 分布パターンの特徴強調規範に基づく推定成分スペクトル

5.4 結 言

本章では、画像内に混在する成分物質のスペクトルと分布パターンを、多重分光画像から推定する手法について述べた。また、空間的特徴の異なる2つのデータに適用したシミュレーション実験の結果から、提案した手法の有効性を示した。この手法の最大の特長は、ライブラリーを一切必要とせず、未知物質の空間的定性・定量分析が同時に実行できるということである。その結果、様々な目的に応用できるものと考えられる。第6章では、その一例として、組織化学分析に適用した結果を示す。

第6章 顕微多重分光画像処理の組織化学分析への応用

6.1 緒言

顕微鏡を使った細胞や組織の検査・解析は、医学・生物学の分野で広く用いられている。特に、最近のバイオテクノロジーの進歩に伴ない、その需要は急増し、また、次第に複雑で高度な処理法が必要とされるようになってきた。本章では、著者が提案した多重分光画像処理法を組織化学分析に応用した結果について詳述する。

生物試料内の物質を定性的に認識するためには、従来、化学的処理が用いられてきた。しかし、化学的処理により、生物試料の物理・化学的状態が変化することは避けられず、解析対象物質を自然な状態（生きた状態）で分析することは困難である。また、生物試料は複雑で未知な部分が多いため、適当な化学的処理を選択することも難かしい。さらに、細胞や組織の構造・機能などの解析では、物質の空間分布情報が必要とされるが、これらは従来 of 処理法では得ることが難しかった。

そこで、本章では、前章で述べた多重分光画像処理法を用いて、生体組織の空間的定性・定量分析を行った結果を示す。まず、6.2節では、この目的のために試作した顕微多重分光画像処理システムについて説明し、6.3節で、実際にラットの肝臓内酵素活性化の分析を行った例を示す。

6.2 顕微多重分光画像処理システムの試作

Fig.6.1 に試作システムのブロック図を示す。試作システムは、顕微鏡光学系、画像入力装置、画像処理装置で構成する。以下、それぞれについて具体的に説明する。

1) 顕微鏡光学系

実験には、OLYMPUS製透過型生物顕微鏡（モデルBH2）を用いた。この顕微鏡は、多重分

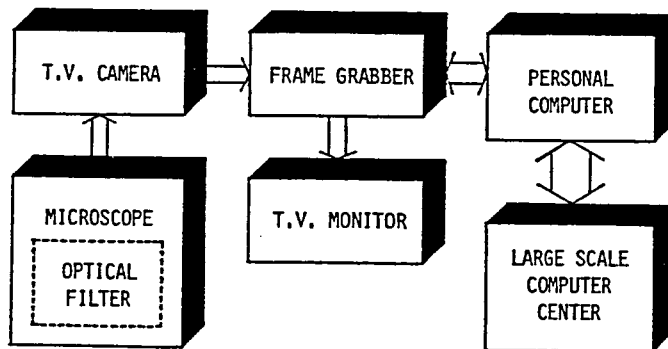


Fig.6.1 試作システムのブロック図

光画像測定のために、顕微鏡照明系に干渉フィルタ（日本真空光学製、IF-W型）が挿入できるようになっている。実験では、13枚の干渉フィルタを用いた。それぞれは、400nmから700nmまで25nm刻みに中心波長を持ち、半値全幅は約15nm、最大透過率は約45%である。顕微鏡光学系、および、TVカメラの分光透過率特性を補正し、どの波長でもほぼ同じ明るさの画像が得られるように、干渉フィルタはNDフィルタと重ねて用いた。

2) 画像入力装置

TVカメラには、CCDカメラ（NEC製、TI-22A）を用いた。CCDカメラの出力信号は、入力光強度に比例する（ $r=1$ ）ので、画像の定量的解析に補正なしで用いることができる。TVカメラの信号は、ADS製ビデオフレームメモリIP-2により、256×256画素、256階調に量子化される。ビデオフレームメモリは、メモリの内容をCRTモニタ上に表示する機能を持つ。

3) 画像処理装置

画像データは、IEEE-488標準インターフェイス・バスを通して、ビデオフレームメモリとパーソナルコンピュータNEC PC-9801Fの間を転送される。ビデオフレームメモリ、および、バスの制御は、パーソナルコンピュータが行い、そのためのプログラムは、処理速度を考慮して機械語を用いた。画像転送時間は、128×128画素の画像で約1secである。パーソナルコンピュータは、384K bytesのメモリを持ち、その中の256K bytes（128×128画素の画像が16枚分）が画像格納用に使われる。また、外部記憶装置としてフロッピー・ディスク（640K bytes×2台）を持つ。さらに、パーソナルコンピュータと大型計算機NEC ACOS77システム1000（大阪大学大型計算機センター）の間を電話回線で結び、前章の多重分光画像処理法はすべて大型計算機で実行し、その前処理、および、結果の表示、格納をパーソナルコンピュータで行った。

6.3 ラットの肝臓内酵素活性化の分析

生体組織における酵素活性化の分析は、組織の機能を解析する上で、非常に重要な分析の一つである。⁷⁵⁾本節では、ラットの肝臓内における酵素の活性化量を、第5章で考案した処理法、および、前項で述べた試作システムを用いて解析した結果について述べる。

なお、本節で用いられる試料は、徳島大学医学部第1解剖より提供して頂いたものであり、処理結果に対しては、同研究室の荒木勉博士と鳴門教育大学近森憲助博士に考察して頂いた。

Fig. 6.2は10 μ mにスライスされたラットの肝臓をニトロブルーテトラゾリウム塩（nitro-blue tetrazolium chloride：2, 2'-di-p-nitrophenyl-5, 5'-diphenyl-3, 3'-ditetrazolium chloride：以下NBTと略す）で染色した試料の顕微鏡画像である。使用した対物レンズは開口数0.16、倍率4倍（OLYMPUS）であり、画像の大きさは、約400 μ m×500 μ mに対応する。画像は128×128画素で構成されている。目的とする酵素の活性化量は、酵素の活性化に必要な補

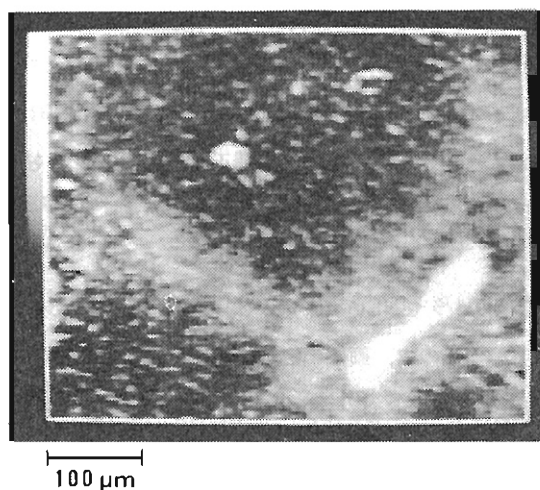


Fig.6.2 Nitro-blue tetrazolium chloride(NBT)
により染色されたラットの肝臓の顕微画像

酵素の供給する水素の量で表わされ、さらに、この水素により NBT が還元されて生じたフォルマザン (formazan) の量から求まる。⁷⁵⁾ところが、フォルマザンには2種類あり、1 mol の NBT と 1 mol の水素が結合してできるフォルマザン (half-formazan) と、1 mol の NBT に対し 2 mol の水素が結合したフォルマザン (diformazan) が生じる。このため、酵素活性化量を求めるためには、2種類のフォルマザンをそれぞれ定量しなければならないが、それらは混在しており、half-formazan は単離できないため、これまで定量することができなかった。⁷⁵⁻⁷⁷⁾

そこで、第5章で提案した手法を用いた。Fig.6.3は、前項で述べた試作システムにより測定した13波長における多重分光吸収画像である。ただし、輝度レベルが高いほど透過率が高いことを示す。この多重分光画像から、スペクトルについての特徴強調規範を用いて各成分のスペクトルを推定した結果をFig.6.4に示す。成分数は、3個とし、また、8×8画素の平均を用いて画素数を16×16(=256)とした(5.2.4項参照)。スペクトルBは、diformazanのスペクトルと良く一致しており、スペクトルAは、そのピーク位置から half-formazanのものと考えられる。また、スペクトルCは、反応しなかった NBT などのバックグラウンド成分のものと思われる。

Fig.6.5 A, B, Cは、それぞれ、Fig.6.4のスペクトル

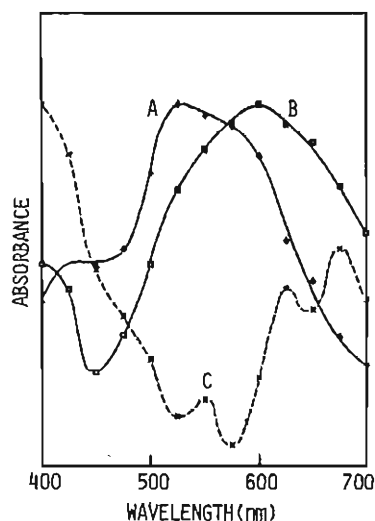


Fig.6.4 推定成分スペクトル

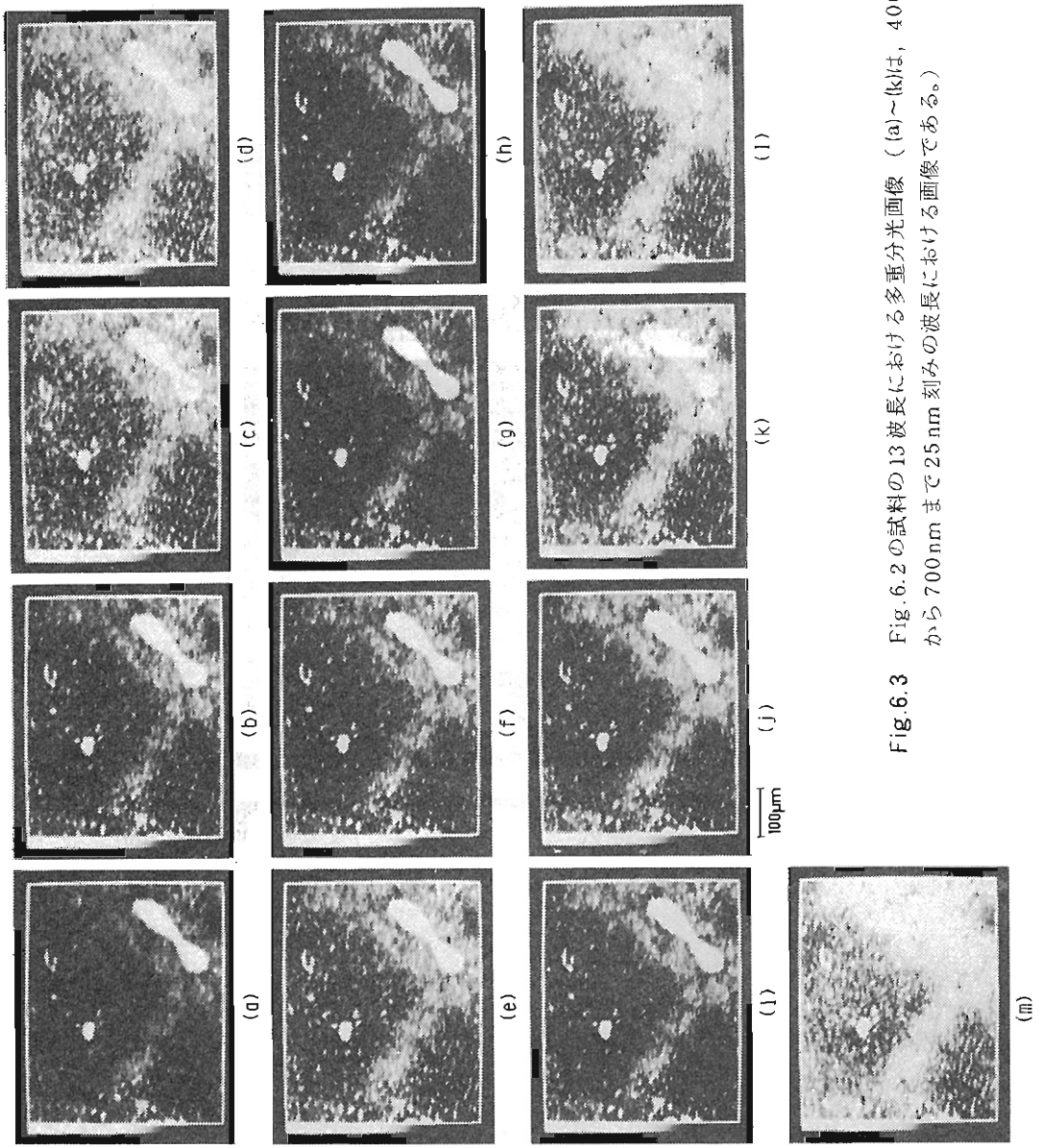


Fig. 6.3 Fig. 6.2 of the material of 13 wavelengths on the multiple wavelength image (a)~(k) is, 400 nm from 700 nm up to 25 nm increments of the wavelength on the image.

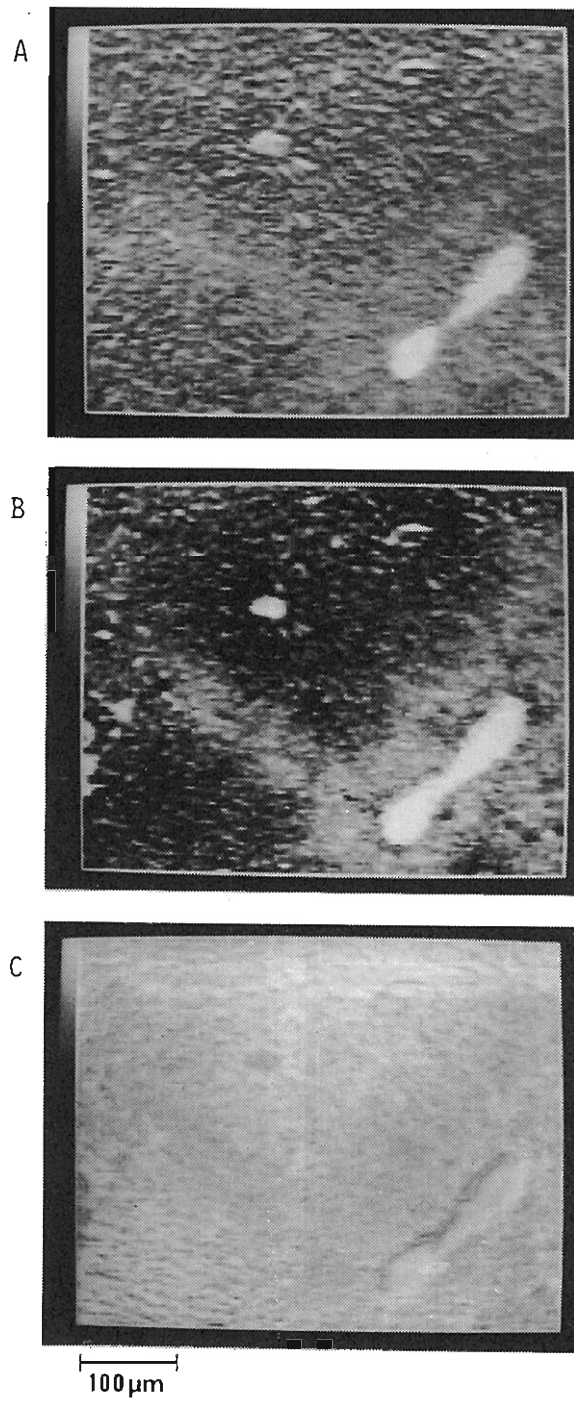


Fig.6.5 推定成分分布パターン

に対応する物質の推定分布パターンである。ただし、吸収画像に対応させるために、分布パターンは、吸光度から透過率への変換（指数変換した値の逆数）と同様な演算を施して表示してある。したがって、輝度レベルが低いほど成分密度は大きい。Fig.6.5の結果により、酵素活性化の空間的定量情報が与えられた。Fig.6.4とFig.6.5の推定に要した計算時間は、10secであった。

6.4 結 言

本章では、生体試料の空間的定性・定量分析を目的として、顕微多重分光画像処理システムを試作し、実際に組織化学分析へ応用した例を示した。この試作システムに残された問題点としては、色収差の影響がある。本章の実験では倍率が低かったため、それ程問題とならなかったが、色収差は多重分光画像処理を行う上で非常に重要な問題である。本章で述べた処理を行う場合、色収差は推定パターンに微分効果を与える。この問題は、反射対物レンズを用いることにより、軽減することが可能と思われる。

総 括

本論文では、分光計測により得られるスペクトルデータから物質の定性・定量的情報を抽出することを目的とした実用的な数学的処理法の開発研究についてまとめた。また、それらを多重分光画像処理に拡張することにより、空間的物質情報の抽出法を開発し、組織化学分析へ応用した結果についても詳述した。本研究により得られた知見および成果を以下各章毎に総括し、今後の研究課題について言及する。

第1章では、分光計測における数学的処理を定性情報と定量情報の抽出法に分類して基本的な理論を概説し、それらの抱える問題点や課題を明らかにした。

第2章では、混合物の定量的解析を行う場合に、スペクトルの最適な測定波長を選択する新しい手法を提案した。この手法では、最小二乗法による推定成分量と真値の間の二乗平均誤差を最小化するという規範に基づいて、最適波長を選択する。この規範は、成分量推定法で用いるライブラリースペクトルと雑音の自己相関関数で表わすことができ、真の成分量に依存しないため、従来の実験条件最適化法のような予備実験を全く必要としない。

一方、測定可能な波長の膨大な組合せの中から、最小二乗平均誤差規範に基づいて最適波長を捜し出すための実用的なアルゴリズムを提案した。このアルゴリズムは、分枝限定法に基づくものであり、選択に必要な計算時間は列挙法に比べて大幅に短かく、かつ、必ず厳密な最適解を与えするという特徴を持つ。分枝限定法を適用する場合に必要な二乗平均誤差の下限は、白色雑音とその他の雑音について、それぞれ、QR分解法を用いて導出した。また、この最適波長選択法の規範、および、アルゴリズムは、光学フィルタを用いた分光法におけるフィルタの選択にも適用できることを示し、シミュレーション実験からバンドパスフィルタのバンド幅と定量分析精度の関係について考察した。

また、測定波長数の最適化法について述べ、それをシミュレーション実験に適用した結果から、測定波長数は混合物を構成する成分の個数と同数で十分であることを明らかにした。これは、従来の概念に比べて、多数の波長で測定するよりも選択された最少個数の波長で測定した方が定量分析精度の面で良いという新規性を示すものである。

第3章では、混合物の定性的情報の抽出を目的として、複数の未知混合物スペクトルから、各構成成分のスペクトルを推定する手法を提案した。これは、ライブラリーを全く必要とせず、各成分の成分量も未知でよいという特徴を持つ。この手法は、構成成分数、および、必要とする情報により、以下の3つの場合に分けられる。

1) 2成分混合物の場合に、物理的先験情報(成分スペクトルは負値を持たないこと、と成分量は

非負であること)を満足する成分スペクトルの集合を、雑音の影響を考慮して求める。

2) 3成分以上の混合物の場合に、1)と同様な先験情報に基づき、拘束付非線形最適化手法を用いて、解の集合をバンド状のスペクトルとして表わす。

3) 先験情報に矛盾しない解の集合が持つ特徴に基づいて導出した特徴強調規範により、その集合の中から一意的に成分スペクトルを推定する。この手法では、2)の手法よりも短時間で一意的解が得られ、また、その推定結果から、定性・定量分析が容易に行える。

1), 2)の手法が与える解の集合は、必ずその中に真値を与える解を含み、ピークの位置、幅などの定性的情報は十分把握することができる。また、その集合の大きさは、3)の手法の推定結果の信頼度の目安としても利用できる。一方、3)の手法は雑音が全くない場合でも、必ず真のスペクトルを与えるという保証はないが、特徴強調規範の導出に用いた仮定は、通常のスペクトルデータに対して満足されるものであり、多くのシミュレーション実験からもその有効性を示すことができた。さらに、実用的応用として、有機物質の化学反応過程における中間生成物のスペクトル推定を行い、その構造解析に利用した結果について詳述した。

第4章では、まず、多重分光画像処理の現状について概説し、分光計測における処理法との関連性について述べた。また、多重分光画像が物質のスペクトル情報(定性的情報)と分布パターン情報(定量的情報)を持つことを示し、多重分光画像から、画像内に混在する複数の物質の各分布パターンを推定する手法について述べた。さらに、このパターン推定法の推定精度に着目し、多重分光画像の測定波長の選択法を示した。この選択法は、第2章で提案した実用的アルゴリズムにより実行される。このようなデータの選択・圧縮法は、多重分光画像をはじめとする多次元画像処理、多次元データ処理のように膨大なデータを扱う場合、必要不可欠なものとなっており、開発した選択法は、インバース問題として扱われる他の様々なデータ処理法にも適用することができる。

第5章では、画像内の成分物質の各分布パターンだけでなく、各成分スペクトルも同時に推定することを目的とした多重分光画像の空間的定性・定量情報抽出法を提案した。この手法は、すべての物質が既知でなければならない、という第4章の分布パターン推定法の実用上の問題点を解決し、未知物質の定性的分析をも可能とした。この方法は、第3章で開発した処理法を多次元に拡張し、さらに、各物質の分布パターンの特徴情報を利用したものである。また、空間的特徴の異なる2つのシミュレーション実験に適用した結果から、提案した手法の有効性を示した。

第6章では、第5章で述べた手法を実際に組織化学分析に適用し、試作した顕微多重分光画像処理システムを用いて、ラットの肝臓内酵素活性化の分析を行った結果について述べた。そして、提案した多重分光画像処理法が新しい生化学分析法として実用化可能であることの確証を得た。生物試料は物理・化学的に複雑で未知な部分が多く、また、その測定においては様々な制約を受けるため、このような物質情報抽出法は、今後、さらにその役割が大きくなるものと考えられる。

本研究では、物質情報の抽出を目的とした様々な数学的手法を開発したが、これらの手法がその効果を十分発揮するためには、各手法の基本となるモデルや仮定が十分成立するような測定装置の開発も同時に必要となる。また、今後、さらに高精度で複雑な情報が要求されたとき、逆にモデルや仮定をできるだけ現実に近づけるという努力も不可欠であると思われる。

謝 辞

本研究は大阪大学工学部応用物理学教室南研究室において1981年10月より1985年11月の期間にわたって行ったものである。終りに臨み、終始懇切なる御指導と御助言を賜りました大阪大学工学部 南 茂夫教授に深く感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたり、その細部にわたるまで終始貴重な御教示と御助言を頂きました本学工学部助手 河田 聡 博士に厚く御礼申し上げます。本学応用物理学教室西田俊夫教授、同教室興地斐男教授、同教室一岡芳樹教授、本学精密工学教室 牧之内三郎教授には、論文作成にあたり御検討頂き、貴重な御示唆、御教示を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。本学産業科学研究所三角研究室の兼田隆弘博士、石崎結香氏には、化学反応過程の解析に使用した試料の提供および有益な御討論を頂きました。ここに謹んで御礼申し上げます。また、貴重なラットの肝臓試料を提供して頂きました徳島大学医学部助手 荒木 勉 博士、鳴門教育大学助手近森憲助博士に改めて御礼申し上げます。筆者が本研究を遂行するにあたり、御協力頂いた米田英彦氏、ならびに終始暖かい激励と援助を頂きました本学工学部内田照雄助教授、本学工学部助手千賀康弘氏、本学事務官鶴谷美幸氏をはじめとする研究室の方々に心から感謝いたします。

Appendices

Appendix A : 漸化不等式((2.11)式)の証明

(2.10)式の $n \times N$ 行列 S_n (階数 n) は, $N \times N$ 直交行列 $Q(Q^t Q = E, E$ は単位行列) を用いて, 次式の様に変換できる。

$$S_n Q = [R_n : 0_{n \times (N-n)}] \quad (\text{A.1})$$

ただし, R_n は $n \times n$ 正則下三角行列, $0_{n \times (N-n)}$ は $n \times (N-n)$ 零行列である。^{74,78)}

証明) S_n の第1行を N 次元行ベクトル a_1 で表わし, この a_1 に対して, $N \times N$ 行列 Q_1 を次式で定義する。

$$Q_1 = E - \frac{2b_1^t b_1}{b_1 b_1^t} \quad (\text{A.2})$$

$$b_1 = a_1 + \sigma e_1 \quad (\text{A.3})$$

ただし,

$$e_1 = (1, 0, 0, \dots, 0) \quad (\text{A.4})$$

$$\sigma = \begin{cases} +\sqrt{a_1 a_1^t} & \text{if } a_{11} \geq 0 \\ -\sqrt{a_1 a_1^t} & \text{if } a_{11} < 0 \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

a_{11} は a_1 の第1成分を表わす。この Q_1 は (A.2) 式より, 明らかに直交行列となり, また, a_1 を次式のように変換する。

$$a_1 Q_1 = -\sigma e_1 \quad (\text{A.6})$$

(A.6) 式より, $S_n Q_1$ の第1行は第2成分から第 N 成分までが 0 となる。

次に, $S_n Q_1$ の第2行の第2成分から第 N 成分で構成される $N-1$ 次元行ベクトル a_2 に対して, (A.6) 式と同様な変換を行う $(N-1) \times (N-1)$ 直交行列 P_2 を (A.2)–(A.5) 式と同様に定義し,

$$Q_2 = \begin{bmatrix} 1 & & : & 0_{1 \times (N-1)} \\ & & & \\ & & & \\ 0_{(N-1) \times 1} & & : & P_2 \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

とすると, $S_n Q_1 Q_2$ は第2行までの対角より右の成分はすべて 0 となる。

同様な操作を順に繰り返し, Q_3, Q_4, \dots, Q_n を定義すると, 行列 Q

$$Q = Q_1 Q_2 \cdots Q_n \quad (\text{A.8})$$

は、(A.1)式を与える。また、 Q_1, Q_2, \dots, Q_n は直交行列ゆえ、 Q も直交行列となる。

(証明終り)

(2.9)式で定義される U_n は、(A.1)式を用いると、次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 U_n(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) &= \sigma^2 \cdot \text{Tr}[(S_n^t S_n)^+] \\
 &= \sigma^2 \cdot \text{Tr}[(S_n S_n^t)^{-1}] \\
 &= \sigma^2 \cdot \text{Tr}[(R_n R_n^t)^{-1}] \\
 &= \sigma^2 \cdot \text{Tr}[(R_n^{-1})^t R_n^{-1}]
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

一方、波長 ω_{n+1} を追加した $n+1$ 個の波長 $\{\omega_1, \dots, \omega_n, \omega_{n+1}\}$ に対して用いる $(n+1) \times N$ 行列 S_{n+1}

$$S_{n+1} = \begin{bmatrix} S_n & \\ s_1(\omega_{n+1}), s_2(\omega_{n+1}), \dots, s_N(\omega_{n+1}) \end{bmatrix} \tag{A.10}$$

もまた、直交行列 Q' により、

$$S_{n+1} Q' = [R_{n+1} : \mathbf{0}_{(n+1) \times (N-n-1)}] \tag{A.11}$$

と変換される。ただし、 R_{n+1} は $(n+1) \times (n+1)$ 正則下三角行列である。この R_{n+1} は、 R_n と次式の関係にある。

$$R_{n+1} = \begin{bmatrix} R_n : \mathbf{0}_{n \times 1} \\ \mathbf{r} : r_{n+1, n+1} \end{bmatrix} \tag{A.12}$$

ただし、行ベクトル $\mathbf{r} = (r_{n+1,1}, r_{n+1,2}, \dots, r_{n+1,n})$ と $r_{n+1,i}, i=1, \dots, n+1$ は R_{n+1} の第 $n+1$ 行の成分である。

証明) S_{n+1} の第 $n+1$ 行 $(s_1(\omega_{n+1}), s_2(\omega_{n+1}), \dots, s_N(\omega_{n+1}))$ を表わす行ベクトル \mathbf{d}_{n+1} を、

(A.1)式の Q で変換したベクトル $\mathbf{d}_{n+1} Q$ の第 $n+1$ 成分から第 N 成分で構成される $N-n$ 次元行ベクトルを \mathbf{a}_{n+1} と表わす。この \mathbf{a}_{n+1} を、前の証明と同様に、単位ベクトル方向に変換する $(N-n) \times (N-n)$ 直交行列 P_{n+1} を求め、

$$Q_{n+1} = \begin{bmatrix} E_n & : & \mathbf{0}_{n \times (N-n)} \\ \mathbf{0}_{(N-n) \times n} & : & P_{n+1} \end{bmatrix} \tag{A.13}$$

とする。ただし、 E_n は n 次単位行列を表わす。このとき、

$$Q' = Q Q_{n+1} \tag{A.14}$$

は、(A.11)式を満足し、また、 Q_{n+1} は行列の最初の n 行には変化を与えないことから、

(A.12)式が成り立つ。(証明終り)

(A.11), (A.12)式, および, \mathbf{Q}' の直交性を用いると, (2.12)式で定義される $V(\sigma^2, \omega_{n+1})$ は,

$$\begin{aligned} V(\sigma^2, \omega_{n+1}) &= \sigma^2 \cdot \left\{ \sum_{i=1}^N s_i^2(\omega_{n+1}) \right\}^{-1} \\ &= \sigma^2 \cdot \left\{ \mathbf{r} \mathbf{r}^t + (r_{n+1, n+1})^2 \right\}^{-1} \\ &\leq \sigma^2 \cdot (r_{n+1, n+1})^{-2} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

と与えられる。

また, 三角行列の性質より,

$$\mathbf{R}_{n+1}^{-1} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_n^{-1} & : & \mathbf{0}_{n \times 1} \\ \mathbf{r}' & : & (r_{n+1, n+1})^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{A.16})$$

となる。ただし, 行ベクトル \mathbf{r}' は, 次式で与えられる。

$$\mathbf{r}' = - (r_{n+1, n+1})^{-1} \mathbf{r} \mathbf{R}_n^{-1} \quad (\text{A.17})$$

(A.9), (A.15), (A.16)式を用いると,

$$\begin{aligned} &U_{n+1}(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n, \omega_{n+1}\}) \\ &= \sigma^2 \cdot \text{Tr}[(\mathbf{R}_{n+1}^{-1})^t \mathbf{R}_{n+1}^{-1}] \\ &= \sigma^2 \cdot \left\{ \text{Tr}[(\mathbf{R}_n^{-1})^t \mathbf{R}_n^{-1}] + \mathbf{r}' \mathbf{r}'^t + (r_{n+1, n+1})^{-2} \right\} \\ &\geq \sigma^2 \cdot \text{Tr}[(\mathbf{R}_n^{-1})^t \mathbf{R}_n^{-1}] + \sigma^2 \cdot (r_{n+1, n+1})^{-2} \\ &\geq U_n(\sigma^2, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + V(\sigma^2, \omega_{n+1}) \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

これにより, (2.11)式を証明できた。

Appendix B : 漸化不等式((2.21)式)の証明

(2.18)式で与えられる雑音の $n \times n$ 自己相関行列 \mathbf{W}_n は, 正値対称行列なので, 正則下三角行列 \mathbf{Y}_n により, 次のように分解できる。

$$\mathbf{W}_n = \mathbf{Y}_n \mathbf{Y}_n^t \quad (\text{B.1})$$

証明) 正値対称行列 \mathbf{W}_n は, n 次正則行列 \mathbf{A} により

$$\mathbf{A}^t \mathbf{W}_n \mathbf{A} = \mathbf{E} \quad (\text{B.2})$$

と表わすことができる。 $\mathbf{B} = (\mathbf{A}^t)^{-1}$ と置くと, (B.2)式は

$$W_n = B B^t \quad (\text{B.3})$$

となる。この正方行列 B を、(A.1)式と同様に、直交行列 Q を用いて、下三角行列 Y_n に変換する。

$$B Q = Y_n \quad (\text{B.4})$$

(B.4)式を(B.3)式に代入し、 Q の直交性を用いると(B.1)式が得られる。(証明終り)

(2.16)式で定義される U_n の一般形は、 Y_n と(A.1)式の R_n を用いて次式で表わされる。

$$\begin{aligned} U_n(W_n, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) &= \text{Tr}[(S_n^t W_n^{-1} S_n)^t] \\ &= \text{Tr}[\{(Y_n^{-1} S_n)^t (Y_n^{-1} S_n)\}^t] \\ &= \text{Tr}[\{(Y_n^{-1} S_n)(Y_n^{-1} S_n)^t\}^{-1}] \\ &= \text{Tr}[\{Y_n^{-1} S_n S_n^t (Y_n^{-1})^t\}^{-1}] \\ &= \text{Tr}[\{Y_n^{-1} R_n R_n^t (Y_n^{-1})^t\}^{-1}] \\ &= \text{Tr}[Y_n^t (R_n^{-1})^t R_n^{-1} Y_n] \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

一方、 $n+1$ 個の選択波長に対して用いる $(n+1) \times (n+1)$ 雑音自己相関行列 W_{n+1} は

$$W_{n+1} = \begin{bmatrix} W_n & : & w(\omega_{n+1})^t \\ w(\omega_{n+1}) & : & \sigma^2(\omega_{n+1}) \end{bmatrix} \quad (\text{B.6})$$

と表わされる。ただし、 $\sigma^2(\omega_{n+1})$ と行ベクトル $w(\omega_{n+1})$ は、それぞれ、(2.19)式、(2.20)式で与えられる。 W_{n+1} は、(B.1)式と同様に、下三角行列 Y_{n+1} に分解され、

$$W_{n+1} = Y_{n+1} Y_{n+1}^t \quad (\text{B.7})$$

また、 Y_{n+1} は Y_n を用いて次式で表わすことができる。

$$Y_{n+1} = \begin{bmatrix} Y_n & : & 0_{n \times 1} \\ y & : & y_{n+1, n+1} \end{bmatrix} \quad (\text{B.8})$$

ただし、行ベクトル y と $y_{n+1, n+1}$ は、

$$y = w(\omega_{n+1})(Y_n^{-1})^t \quad (\text{B.9})$$

$$\begin{aligned} y y^t + (y_{n+1, n+1})^2 &= w(\omega_{n+1}) W_n^{-1} w(\omega_{n+1})^t + (y_{n+1, n+1})^2 \\ &= \sigma^2(\omega_{n+1}) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

により与えられる。また、(A.15)式の導出と同様に、(2.17)式と(B.10)式より、 $V(W_n, \omega_{n+1})$ は、

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{W}_n, \omega_{n+1}) &= \{ \sigma^2(\omega_{n+1}) - \mathbf{w}(\omega_{n+1}) \mathbf{W}_n^{-1} \mathbf{w}(\omega_{n+1})^t \} \left\{ \sum_{i=1}^N s_i^2(\omega_{n+1}) \right\}^{-1} \\
&= (y_{n+1, n+1})^2 \left\{ \sum_{i=1}^N s_i^2(\omega_{n+1}) \right\}^{-1} \\
&\leq (y_{n+1, n+1})^2 (r_{n+1, n+1})^{-2}
\end{aligned} \tag{B.11}$$

となる。(A.16), (B.5), (B.8), (B.11)式を用いると,

$$\begin{aligned}
&U_{n+1}(\mathbf{W}_n, \{\omega_1, \dots, \omega_n, \omega_{n+1}\}) \\
&= \text{Tr} [\mathbf{Y}_{n+1}^t (\mathbf{R}_{n+1}^{-1})^t \mathbf{R}_{n+1}^{-1} \mathbf{Y}_{n+1}] \\
&= \text{Tr} [\mathbf{Y}_n^t (\mathbf{R}_n^{-1})^t \mathbf{R}_n^{-1} \mathbf{Y}_n] \\
&\quad + (r' \mathbf{Y}_n + \mathbf{y} (r_{n+1, n+1})^{-1}) (r' \mathbf{Y}_n + \mathbf{y} (r_{n+1, n+1})^{-1})^t \\
&\quad + (y_{n+1, n+1})^2 (r_{n+1, n+1})^{-2} \\
&\geq U_n(\mathbf{W}_n, \{\omega_1, \dots, \omega_n\}) + V(\mathbf{W}_n, \omega_{n+1})
\end{aligned} \tag{B.12}$$

これにより, (2.21)式を証明できた。

参 考 文 献

著者発表論文

- 1) K. Sasaki, S. Kawata, and S. Minami; "Constrained Nonlinear Method for Estimating Component Spectra from Multicomponent Mixtures", *Appl. Opt.* **22**, 3599 (1983).
- 2) K. Sasaki, S. Kawata, and S. Minami; "Estimation of Component Spectral Curves from Unknown Mixture Spectra", *Appl. Opt.* **23**, 1955 (1984).
- 3) K. Sasaki, S. Kawata, and S. Minami; "Estimation of Spectral Components from Infrared Spectra of Unknown Mixtures", 9th International Conference on Infrared and Millimeter Waves, Conf. Digest, 183 (1984).
- 4) S. Kawata, H. Komeda, K. Sasaki, and S. Minami; "Advanced Algorithm for Determining Component Spectra Based on Principal Component Analysis", *Appl. Spectrosc.* **39**, 610 (1985).
- 5) 河田 聡, 笹木敬司, 南 茂夫; "多重分光画像における成分パターン計測" 第16回画像工学コンファレンス論文集 p219 (1985).
- 6) K. Sasaki, S. Kawata, and S. Minami; "Optimal Wavelength Selection for Quantitative Analysis", *Appl. Spectrosc.* **40**, No. 2 (1986).

その他の文献

- 7) J.A. Blackburn, *Anal. Chem.* **37**, 1000 (1965).
- 8) F.J. Kerrigan, *Anal. Chem.* **38**, 1677 (1966).
- 9) D.J. Leggett, *Anal. Chem.* **49**, 276 (1977).
- 10) D.R. Morgan, *Appl. Spectrosc.* **31**, 404 (1977).
- 11) M.K. Antoon and J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* **31**, 518 (1977).
- 12) W.R. Hruschka and K.H. Norris, *Appl. Spectrosc.* **36**, 261 (1982).
- 13) D.M. Haaland and R.G. Easterling, *Appl. Spectrosc.* **36**, 665 (1982).
- 14) 笹木敬司, 河田 聡, 南 茂夫; インターフェース, No.69, 286, CQ出版社, 1983年2月号.
- 15) I.M. Warner and E.R. Davidson, *Anal. Chem.* **49**, 2154 (1977).
- 16) D.E. Sands, *J. Chem. Educ.* **51**, 473 (1974).
- 17) F.B. Barrett and R.N. Devich, *SPIE Proceeding* **74**, 152 (1976).
- 18) 南 茂夫, 喜利元貞, 桜井捷海; "機器分析のためのコンピュータ入門" (講談社, 1982).
- 19) 南 茂夫, ふんせき, **63**, 178 (1980).

- 20) 南 茂夫, 応用物理, **49**, 395 (1980).
- 21) A.S. Zachor, *Appl. Opt.* **22**, 2699 (1983).
- 22) C.F. Bender and B.R. Kowalski, *Anal. Chem.* **46**, 284 (1974).
- 23) 奥野忠一他; “多変量解析法”, (日科技連, 1971).
- 24) T.W. Anderson, “Introduction to Multivariate Analysis”, (John Wiley, New York, 1958).
- 25) M.G. Kendall, “Multivariate Analysis”, (Charles Griffin, London, 1975).
- 26) H.B. Woodruff, G.L. Ritter, S.R. Lowry, and T.L. Isenhour, *Appl. Spectrosc.* **30**, 213 (1976).
- 27) K. Tanabe, J. Hiraishi, S. Saeki, I. Suzuki, and M. Tasumi, *Computer Enhanced Spectroscopy* **2**, 13 (1984).
- 28) J.L. Horner and P.D. Gianino, *Appl. Opt.* **23**, 812 (1984).
- 29) S.L. Morgan and C.A. Jacques, *Anal. Chem.* **54**, 741 (1982).
- 30) E.R. Malinowski, *Anal. Chem.* **49**, 606 (1977).
- 31) E.R. Malinowski, *Anal. Chem.* **49**, 612 (1977).
- 32) J.L. Koenig and M.J.M.T. Rodriguez, *Appl. Spectrosc.* **35**, 543 (1981).
- 33) A. Savitzky and M.J.E. Golay, *Anal. Chem.* **36**, 1627 (1964).
- 34) S. Fujiwara and H.B. Mark, Jr. ed., “Information Chemistry”, (Univ. Tokyo Press, 1975).
- 35) S. Kawata and S. Minami, *Appl. Spectrosc.* **38**, 49 (1984).
- 36) T. Hirschfeld, *Appl. Opt.* **17**, 1400 (1978).
- 37) J.P. Hawranek, P. Neelakantan, R.P. Voung, and R.N. Jones, *Spectrochim. Acta.* **32A**, 75 (1976).
- 38) S. Kawata, O. Nakamura, and S. Minami, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 1470A (1983).
- 39) Y. Senga, K. Minami, S. Kawata, and S. Minami, *Appl. Opt.* **23**, 1601 (1984).
- 40) 笹木敬司, 河田 聡, 南 茂夫; インターフェース, No.69, 276, CQ出版社, 1983年2月号.
- 41) S. Kawata, K. Minami, and S. Minami, *Appl. Opt.* **22**, 3593 (1983).
- 42) K. Minami, S. Kawata, and S. Minami, *Appl. Opt.* **24**, 162 (1985).
- 43) D.E. Honigs, G.M. Hieftje, and T. Hirschfeld, *Appl. Spectrosc.* **38**, 844 (1984).
- 44) T. Hirschfeld and E.W. Stark, “Near-Infrared Reflectance Analysis of Foodstuffs”, in *Analysis of Foods and Beverages*, G. Charalambous, Ed. (Academic Press, New York, 1984) Chap. 16, p. 535.

- 45) C.H. Papadmitriou and K. Steiglitz, "Combinatorial Optimization: Algorithms and Complexity", (Prentice-Hall, New Jersey, 1982).
- 46) H.M. Salkin, "Integer Programming", (Addison-Wesley, Menlo Park, 1975).
- 47) 西川禪一, 三宮信夫, 茨木俊秀; "最適化", (岩波書店, 1982):
- 48) 小林竜一; "OR概論", (共立出版, 1970).
- 49) K.S. Fu, P.J. Min, and T.J. Li, IEEE Trans. Syst. Sci. Cybern. **SSC-6**, 33 (1970).
- 50) R.C. Ahlgren, H.F. Ryan, and C.W. Swonger, IEEE Trans. Comput. **C-20**, 1067 (1971).
- 51) J. Kowalik and M.R. Osborne, "Method for Unconstrained Optimization Problems", (American Elsevier, New York, 1968).
- 52) S.N. Deming and S.L. Morgan, Anal. Chem. **45**, 278A (1973).
- 53) W.H. Lawton and E.A. Sylvestre, Technometrics **13**, 617 (1971).
- 54) E.A. Sylvestre, W.H. Lawton, and M.S. Maggio, Technometrics **16**, 353 (1974).
- 55) D. MacNaughtan, L.B. Rogers, and G. Wernimont, Anal. Chem. **44**, 1421 (1972).
- 56) M. Warner, G.D. Christian, and E.R. Davidson, Anal. Chem. **49**, 564 (1977).
- 57) M.A. Sharaf and B.R. Kowalski, Anal. Chem. **54**, 1921 (1982).
- 58) N. Ohta, Anal. Chem. **45**, 553 (1973).
- 59) F.J. Knorr and J.H. Futrell, Anal. Chem. **51**, 1236 (1979).
- 60) P.C. Gillete, J.B. Lando, and J.L. Koenig, Anal. Chem. **55**, 630 (1983).
- 61) B. Vandeginste, R. Essers, T. Bosman, J. Reijnen, and G. Kateman, Anal. Chem. **57**, 971 (1985).
- 62) 石崎結香, 兼田隆弘, 三角荘一; 日本化学会第51秋季年会予稿集(I), 273 (1985).
- 63) 辻内順平編; "応用画像解析", (共立出版, 1981).
- 64) 河田 聡; "トモグラフィック光学顕微鏡イメージング", 光学 **14**, 333 (1985).
- 65) T.S. Huang, Ed., "Image Sequence Processing and Dynamic Scene Analysis", (Springer-Verlag, New York, 1983).
- 66) 豊田弘道, 藤村貞夫, 稲村 實; 計測と制御, **21**, 43 (1982).
- 67) W.C. Chiou, Appl. Opt. **24**, 2085 (1985).
- 68) 輿石 肇; 計測と制御, **21**, 253 (1982).
- 69) L.A. Lehmann, R.E. Alvarez, A. Macovski, W.R. Brody, N.J. Pelc, S.J. Riederer, and A.L. Hall, Med. Phys. **8**, 659 (1981).
- 70) 石田正光, 加藤久豊; 医用電子と生体工学, **22**, 53 (1984).

- 71) J.W. Bacus and E.E. Gose, IEEE Trans. Syst. Man. Cybern. **SMC-2**, 513 (1972).
- 72) K.S. Fu, D.A. Landgrede, and T.L. Phillips, Proc. IEEE **57**, 639 (1969).
- 73) W.K. Pratt, "Digital Image Processing", (John Wiley, New York, 1978).
- 74) C.L. Lawson and R.J. Hanson, "Solving Least Squares Problems", (Prentice-Hall, New Jersey, 1974).
- 75) H. Möllering, A.W. Wahlefeld, and G. Michal, "Visualization of NDA(P)-Dependent Reaction", in Principles of Enzymatic Analysis, H.U. Bergmeyer, Ed. (Verlag Chemie, New York, 1978).
- 76) R.G. Butcher and F.P. Altman, Histochemie **37**, 351 (1973).
- 77) F.P. Altman, Histochemie **38**, 155 (1974).
- 78) 牧之内三郎, 鳥居達生; "数值解析", (オーム社, 1975).

