

Title	実験データの微分について
Author(s)	井上, 恒一
Citation	大阪大学低温センターだより. 61 P.23-P.25
Issue Date	1988-01
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/7645
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

実験データの微分について

理学部 井上恒一 (豊中4162)

最近パーソナルコンピューターが普及してちょっとした物性実験のデータでも大量の数値データとして計算機に取り込まれ、容易にフーリエ変換や平滑化などの処理ができるようになった。その一つに実験データの一次や二次の微分をもとめることがある。微分値そのものに物理的意味がある場合(例えば速度をもとめる場合など)のほかにも、分光学分野ではブロードなスペクトルに埋もれた微細な構造を調べるためにスペクトルの二次微分スペクトルをもとめることが行われる。これはモデュレーション・スペクトロスコピーと呼ばれるものの一つで、大きなオフセットやなだらかな変化分は微分することによって取り除き、漣のような成分のみを浮かび上がらせるという仕組みである。以下に微分を簡便に求める方法を紹介する。(参考: A. Savitzky and M. J. E. Golay, Analytical Chemistry, vol. 36 (1964) pp. 1627-1639.)

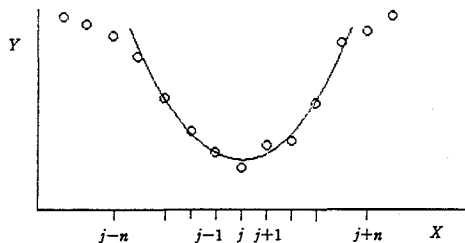


図1. $X = X_j$ の前後 $\pm n$ 点について測定データに二次式を当てはめる。

離散的な点 X において測定されたデータ $Y(X)$ があるとする。 $X = X_j$ の点における微分係数 dY/dX 、 d^2Y/dX^2 を求めることを考える。もし $X = X_j$ の近くで $Y = A_0 + A_1 \cdot (X - X_j) + A_2 \cdot (X - X_j)^2 / 2$ という二次式に書けるとすると A_1 、 A_2 が求める微分係数である。そこで図1に示すように X_j のまわりで最小二乗法をもちいて二次式を測定データに当てはめ、そのときのパラメータ A_1 、 A_2 を求めれば良いということになる。この操作を各点 X で行えば微分グラフが得られる。この方法は一点の値を求めるために近傍の多くの点(図1では $2n + 1$ 点)をもちいるので、平滑化操作を同時に行っていることになり、ノイズに非常に強い。また A_0 の値はまさに平滑化したデータであり、この方法で平滑化すると、単純移動平均法にみられる「なまり」を抑えることができる。この方法はもっと一般化することができるが、まずは図1のような

$$Y = A_0 + A_1 \cdot (X - X_j) + A_2 \cdot (X - X_j)^2 / 2$$

という二次式による計算をしてみよう。最小二乗法により、

$$S = \sum \{ Y_{j+i} - A_0 - A_1 \cdot (X_{j+i} - X_j) - A_2 \cdot (X_{j+i} - X_j)^2 / 2 \}^2$$

を最小にするパラメータ A_0 、 A_1 、 A_2 を求める。(和 Σ は i についてとる。)

すなわち、

$$\partial S / \partial A_k = 0 \quad (k = 0, 1, 2)$$

という3つの方程式を解けばよい。

いま X は等間隔で $X_{j+i} = X_j + \delta i$ と書けるとすると、 $X_{j+i} - X_j$ は j によらなくなるので、方程式の係数行列は次のように簡単になる。

$$\begin{bmatrix} \Sigma 1 & \delta \Sigma i & \delta^2 \Sigma i^2 \\ \delta \Sigma i & \delta^2 \Sigma i^2 & \delta^3 \Sigma i^3 \\ \delta^2 \Sigma i^2 & \delta^3 \Sigma i^3 & \delta^4 \Sigma i^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_0 \\ B_1 \\ B_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Sigma (Y_{j+i} - Y_j) \\ \delta \Sigma (Y_{j+i} - Y_j) i \\ \delta^2 \Sigma (Y_{j+i} - Y_j) i^2 \end{bmatrix}$$

ただし $B_0 = A_0 - Y_j$ 、 $B_1 = A_1$ 、 $B_2 = A_2 / 2$ を新たなフィッティングパラメータにとった。

さらに i についての和 Σ を j のまわりに対称にとる。すなわち、 $i = -n, -n+1, \dots, 0, \dots, n-1, n$ とすると、 i について奇数次の和は 0 となり、結局、奇数次の項と偶数次の項とを分離することができる。

$$\begin{bmatrix} \Sigma 1 & \delta^2 \Sigma i^2 \\ \delta^2 \Sigma i^2 & \delta^4 \Sigma i^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_0 \\ B_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Sigma (Y_{j+i} - Y_j) \\ \delta^2 \Sigma (Y_{j+i} - Y_j) i^2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \delta^2 \Sigma i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta \Sigma (Y_{j+i} - Y_j) i \end{bmatrix}$$

これらを解いて、

$$B_0 = \frac{3 \Sigma \{Y_{j+i} - Y_j\} \{ (3n^2 + 3n - 1) - 5i^2 \}}{(2n - 1) (2n + 1) (2n + 3)}$$

$$B_1 = \frac{3 \Sigma \{Y_{j+i} - Y_j\} i}{\delta n (n + 1) (2n + 1)}$$

$$B_2 = \frac{15 \Sigma \{Y_{j+i} - Y_j\} \{ 3i^2 - n(n + 1) \}}{\delta^2 n (n + 1) (2n - 1) (2n + 1) (2n + 3)}$$

を得る。これらの式を見てわかるように、微分値は X_j のまわりの重みつき平均、 $\Sigma c_i \cdot Y_{j+i}$ の形をしている。ただし重み c_i は負の値もとる。また、奇数次と偶数次とが分離しているので、二次式の代わりに三次式の当てはめを行っても、 B_0 と B_2 の表式は変わらない。

上では二次式を考えたが一般に m 次式を用いることができる。次数 m が大きいほど「なまり」なしに平滑化数 $2n + 1$ を大きくできるが、実用上は $m = 4, 5$ 程度で充分であり、簡便な用途には $m = 2$ が便利である。最小二乗当てはめの範囲も一般には任意でよいのであるが、上に述べたように等間隔に対称にとる方が計算が簡単になる。測定間隔が等間隔でない場合でも等間隔とみなして計算し、後で補正する方がよい。(例えば光スペクトルの場合にはエネルギー等間隔ではなく波長等間隔の測定が普通であるので、エネルギー微分は波長微分を求めてから変換する。)

同様に四次式による計算式を求めたのでまとめておく。 B_1 については三次式、 B_0, B_2 については五次式によるものと同じである。

$$B_i = \Sigma C_{ki} \cdot \{Y_{j+i} - Y_j\} \quad (\text{和 } \Sigma \text{ は } i = -n, -n+1, \dots, n-1, n)$$

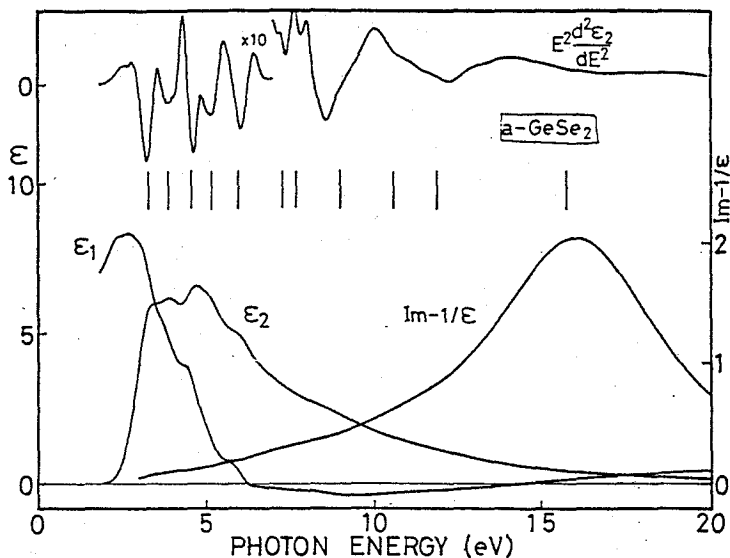


図2 アモルファスGeSe₂の誘電率スペクトルとその二次微分スペクトル。

という形に表すと、

$$C_{\alpha} = \frac{15 [5n(n+1) \{3n(n+1)-10\} + 12-35 \{2n(n+1)-3\} i^2 + 63i^4]}{4 [(2n-3)(2n-1)(2n+1)(2n+3)(2n+5)]}$$

$$C_{ii} = \frac{5 [5 \{3n(n+1)(n(n+1)-1)+1\} i - 7 \{3n(n+1)-1\} i^3]}{\delta [(n-1)(2n-1)n(2n+1)(n+1)(2n+3)(n+2)]}$$

$$C_{\alpha} = \frac{105 [a + 21\{4n(n-1)(n+1)(n+2)+5\} i^2 - 15 \{6(n-1)(n+2)+7\} i^4]}{4 \delta^2 [(2n-3)(n-1)(2n-1)n(2n+1)(n+1)(2n+3)(n+2)(2n+5)]}$$

ただし $a=5 \{3-2n(n+1)\} (n-1)n(n+1)(n+2)$ 、となる。

最後に実際の応用として、われわれの研究室で測定を行ったアモルファスGeSe₂の誘電率スペクトルとその二次微分スペクトルを図2に示す。エネルギー微分は波長微分から次の関係によって求めた。

$$E^2 d^2 Y / d E^2 = \lambda^2 d^2 Y / d \lambda^2 + 2 \lambda d Y / d \lambda$$

ϵ_2 スペクトルのピークは二次微分スペクトルの顕著なディップとなる。以上のように計算は重みを掛けて和をとるだけであるから、マイクロコンピュータで充分できる。