OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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. 1988, 61, p. 23-25
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7645
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

実験メモ

実験データの微分について

理学部　井　上　恒　一（豊中４１６２）

最近は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、分光学の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.）

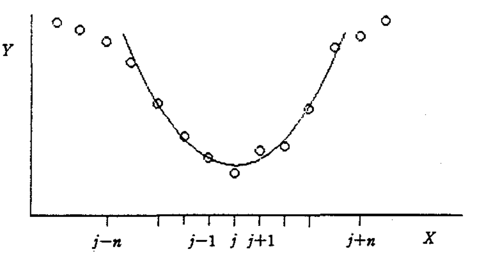

図１．$X=X_j$ の前後$\pm n$ 点について測定データに二次式を当てはめる。

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、

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

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

すなわち、

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

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、$i=-n, -n+1, ..., 0, ..., n-1, n$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は負の値もとり得る。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。

$$B_k=\Sigma C_{ki}\cdot\{Y_{j+i}-Y_j\}\qquad (\text{和}\Sigma\text{は}i=-n,\ -n+1,\ \cdots,\ n-1,\ n)$$

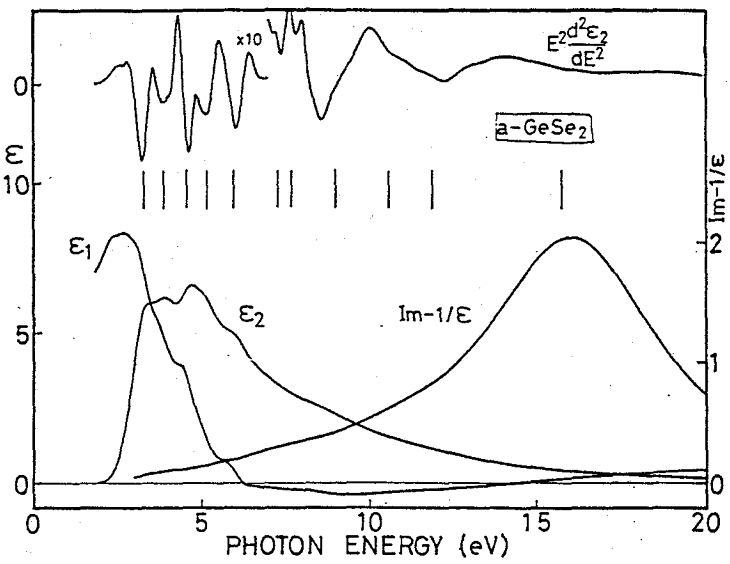

図2　アモルファスGeSe$_2$の誘電率スペクトルとその二次微分スペクトル。

という形に表すと、

$$C_{0i}=\frac{15\left[5n(n+1)\{3n(n+1)-10\}+12-35\{2n(n+1)-3\}i^2+63i^4\right]}{4\left[(2n-3)(2n-1)(2n+1)(2n+3)(2n+5)\right]}$$

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

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

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GeSe$_2$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。

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

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ーで充分できる。