分光データ処理のための数学的手法

第6講 デコンボリューション

中條利一郎・合志陽一*・前田浩五郎**

東京工業大学工学部高分子工学科
東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152)

* 東芝総合研究所エネルギー機器研究所
川崎市川崎区浮島町 4-1 (〒210)

** 電子技術総合研究所量子技術部
東京都田無市向台町 5-4-1 (〒188)

(1975年11月18日受理)

Mathematical Basis for Data Processing in Spectroscopy (6) Deconvolution

Riichirō CHŪJŌ, Yohichi GOHSHI*, and Kogoro MAEDA**

Department of Polymer Chemistry, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

* Power and Control Laboratory, Toshiba Research and Development Center
4-1, Ukishima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210

** Electrotechnical Laboratory, Division of Quntum Engineering
5-4-1, Mukodai-machi, Tanashi. Tokyo 188

(Received November 18, 1975)

1. デコンボリューションとは何か

その昔、中学生時代にはじめてスペクトルなるものに接した時、連続スペクトルでない限り、それはナトリウムの D 線のような輝線スペクトルであったり、ブラウンホーファー線であったりしたが、いずれも中学生の感覚としては、文字通り幾何学的な線であった。しかし、これらはいずれも自然現象であり、現実には必ずなにがしかの幅をもったものである。このことがこれから述べようとするデコンボリューションの出発点になる。

分光学的方法の一つとして例えば吸光分光法に共通的な特長をブロック図で示すと Fig. 1 のようになる。この図にもとづいてスペクトル線が幅をもつ原因を考えてみよう。エネルギー源は分光学的方法に限らず、すべての物理的な測定で、測定対象系に与える刺激の発生源で

ある。これが電磁波であると、エネルギー源のエネルギー（あるいはエネルギーに換算できる量、周波数、波長など）は不確定性原理によって有限の幅をもつ。現実には装置上、測定上の制約により、不確定性原理から期待されるものより、大きい幅をもっているのが普通である。このことは単色光に近づけようとするほど、窓が狭くなり、したがって電磁波源の強度が落ち、これが信号雑音比の低下、測定時間の増大などにつながることを考えれば、容易に理解できるであろう。

つぎに、測定対象はあとまわしにして、スペクトロメ

Fig. 1. 吸光分光法における入力と出力。

一タの段階でスペクトルが幅をもつ原因をみてみよう。刺戟に対する測定対象の応答を受信する際に、必ずしもある単一エネルギーのものだけを選択的に拾い出すことができない。いわゆる分解能が足りないのである。

このように測定対象以外に入力（刺戟）の側にも出力（応答）の側にも、スペクトルが幅を生じる原因がある。^{*}これらの外的原因によって ω の位置に現われるべきスペクトルがひろがりを持った関数 $g(\nu-\omega)$ になるものとすれば、真のスペクトル $f(\omega)$ は

$$h(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega)g(\nu-\omega)d\omega \quad (1)$$

に変換されて観測される。 $f(\omega)$ は線スペクトルでも、幅をもったものでも、あるいはそれらの組合せでもよい。ところで(1)式の演算を関数 f と g とのたたみこみという。これは英語の convolution, ドイツ語の Faltung の訳語で、われわれの目的は $h(\nu)$ が観測された時、真のスペクトル $f(\omega)$ を知ることにあり、これはちょうど convolution の演算をもとに戻すことになるので、deconvolution という。わが国では特に訳語を設けず、そのままデコンボリューションと仮名書きにしている。この講座でも、仮名書きのままにしておく。

あるスペクトル中に、研究者が予期しない、例えば不純物にもとづくピークが観測された場合を考えてみよう。これは研究者の意識としては不必要なものであり、事実それゆえに不純物とよばれるのである。しかし、実体としての測定対象の側からみれば、それは測定対象中にまじしく含まれているものであり、スペクトルから取除いてしまったり、数学的处理によって取除いてはならないものである。実際、そのような不純物が含まれる原因の解明が、測定対象の研究にフィードバックされることもしばしばある。それと同じ意味で、測定対象の部分に、スペクトルに幅を生じさせる原因があったとしても、これはデコンボリューションの対象にしてはならない。例えば、核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの幅はスピンスピン相互作用時間という格子系のゆらぎの時定数の関数であり、これをスペクトルの幅が大きすぎて困るというような理由で、デコンボリューションすることは許されない。

ところで、一枚のスペクトルは通常一つの連続曲線で、厳密には、これは点の集合にすぎないが、しかし、

^{*} 発光分光法の場合は入力側の幅は問題にならないが、出力の側に幅を生じる原因があることは吸光分光法と同じである。その意味では、幅の問題はすべての分光法に共通と言えよう。

われわれからみれば、それは連続曲線とみなしてもよいものである。ということは、一枚のスペクトルの中に含まれている情報の量は、われわれにとって連続無限とみなしてもよいほど多いということになる。それにくらべれば、実際にわれわれがスペクトルから得た情報として用いている量は極めて少ない。このことは、スペクトルの中に含まれている情報の大部分は捨てていることになる。したがって、ある特定の情報だけを取り出すのにデコンボリューション、あるいはそれに類似の操作を施した方が都合がよいというのであれば、その場合は測定対象に起因するスペクトルの広がりに対しても、そのような操作を加えることが事実上許されることになる。例えば、スペクトルのピークの位置を正確に決めるというのが唯一の目的であれば、無理矢理にデコンボリューションと同様の操作を施してやれば、ピークが鋭くなり、ピークの位置の決定は容易になる。また、幅の広いプラトーが実は何本かのピークの裾が重なりあったものであるとき、ピークの本数を決めるのが唯一の目的の場合も同様である。これらの場合、演算操作としてはデコンボリューションと変るところはないが、通常分解能の向上 (resolution enhancement) と呼んで区別している^{*}。この講座では、分解能の向上も含めて述べることにする。

ビンボケの原板からビントのあったプリントは得られないという。いままでの話から、デコンボリューションないし分解能の向上はボケた焦点をシャープにするのに似た操作であることに気づかれたと思う。だとすれば、そのようなことがなぜ可能なのであろうか。これはやはり情報という概念を用いて説明するのが便利である。もとの曲線、すなわち、スペクトルにどんな演算を施しても、得られた曲線に含まれる情報が増えることはない。むしろ、演算の途中で脱落して行くのが普通である。デコンボリューションの場合といえども例外ではなく、ピークの幅を小さくするというに的を絞った結果、他の情報を犠牲にしているのである。具体的な計算は 2. で示すことにして結論だけを言えば、信号雑音比, S/N を犠牲にしているのである。つまり、ビンボケの写真でも、粒度のあれを犠牲にするのであれば、この方法によりビントのあった写真は得られるのである。その意味では、デコンボリューションは決してオールマイティーで

^{*} デコンボリューションと分解能の向上、二つの用語の本来の意味とここでの用法は逆転している。これらの二つの術語の定義はまだ確立したものとは言えないが、通常ここで述べたような用い方をしているので、ここでもそれにしたがう。

はない。他の得失も含めて詳しいことは 3. で述べるが、このことだけは認識した上で以下の章を読んでほしい。

以上の観点から、この講座では、つぎの 2. でデコンボリューションの情報処理について述べたあと、3. で得られた情報の得失について述べる。そして、最後に 4. で 8 種類の装置ごとの応用例を述べることにする。

この構成は 3 人の著者が何回か集って討論を重ねた上でのものである。3 人は研究対象、研究手段、所属、出身大学、出身学科どれをとっても共通点のない者の集まりである。この 3 人が最終的に到達した結論が、この構成であるから、読者はできれば書かれた順序にしたがって読み、著者の論理の流れを汲みとって欲しい。しかし、なかには数学は苦手という人もあろう。その人は 2. はあとまわしにしてもよい。自分が使用している装置の応用例からはいる方が親しみやすい人はそれでもよい。そういう読み方もできるような配慮もしたつもりである。

2. デコンボリューションのデータ処理

2.1 コンボリューションとデコンボリューション

前章で (1) 式に示したように、コンボリューションとデコンボリューションは互に逆方向の操作あるいは現象である。Fig. 2 にその様子を示す。真のスペクトル $f(t)$ が、分光器などの装置を通過して変形し、実測スペクトルは $h(t)$ となる。その過程が装置の関数 $g(x)$ を仲立ちとして (2) 式となる*。物理的イメージを言葉であらわすと次のようになる。分光器のスリットの中心が t の位置にあるとき、そこに入ってくる光を厳密にしらべてみると色々の波長の光が混在している。 t から x だけはなれたところの光は、もともと $f(t+x)$ の強度である。分光器により $g(-x)$ に弱まっているので**、実測強度は、 $f(t+x)g(-x)$ となる。 x について $-\infty$ から $+\infty$ まで積分すれば、 t 点の実測強度 $h(t)$ がもとまる。式で示せば次のようになる。

$$h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t+x)g(-x)dx \quad (2)$$

(1) 式とすこしこととなるが、(1) 式の方は次のように考えればよい。分光器を走査させて、あとで乾板をしらべ

* スペクトルの横軸に対応するパラメーターを示す変数の形は何であってよい。その意味でここでは (1) 式と違った形のものを使っている。

** $g(y)$ は通常、単色光を受けて、その光が波長目盛 y の位置でどの位の強度で測定されるかを示す。したがって、 $+x$ の位置からの光は $+x$ の位置にスリットの中心があったときの強度で入ってくることになる。すなわち $g(-x)$ である。

Fig. 2. コンボリューションとデコンボリューション。

たとしてみよう。波長目盛 t 点で乾板のうけた光の総量は $h(t)$ となる。ここにあたる光の量は、分光器のスリットの位置を x とすると、 $f(x)g(t-x)$ となり、総量はスリットを $-\infty$ から $+\infty$ の波長目盛位置までうごかして積分すれば求まる。これが (1) 式である。ところで、(2) 式の x を $x-t$ とあらためると、同じ式になる。同じ式でも物理的イメージの描き方はいくつもある。このようなことを強調するのは、データ処理によって情報の物理的意味を見失わないよう、常に注意したいためである。コンボリューションの計算は容易である。単なる積分にすぎない。

デコンボリューションとなると様子はちがってくる。

(1) 式において、積分記号のなかに入っているものを知るわけであるから、一般論として積分方程式をとく必要がでてくる。もっとも、極めて限定された形式の積分方程式であり、かつ、測定精度を考慮すれば t も $h(t)$ も離散表示*であらわされるため、具体的な解法はそれほど難しいものではない。

さて、今までのところ、説明はすべて一方の軸を波長・エネルギー・波数・周波数などのような親しみやすい変数とし、もう一方の軸には強度、光子数などを考えてきた。この見方は一般によく知られており、物理的イメージをつかみやすい。なるべくこの領域で考えをすすめたいが、どうしてもフーリエ変換された領域について触れないわけにはいかない。フーリエ変換そのものについては、本講座第 4 講²⁾にくわしく、また、教科書³⁾も数多く著わされているのでここでは触れない。干渉分光法などを除くと、多くの場合、分光測定で得られるスペクトルは時間領域の表示といわれる。そのスペクトルにフーリエ変換を行うと、周波数領域の表示が得られる。前者を $h(t)$, $f(t)$, $g(t)$ などとすれば、後者を $H(\omega)$, $F(\omega)$, $G(\omega)$

* 離散表示、すなわちデジタル化についての詳しい説明は本講座第 5 講¹⁾をみていただきたい。

と書くことが多い。たとえば $h(t)$ をフーリエ変換すれば $H(\omega)$ となる。 $H(\omega)$ にフーリエ逆変換を施すと、再び $h(t)$ にもどる、といった具合である。

さて、ここで、分光学に関わる者にとって、大変迷惑なことがある。分光学関係者には周波数といえば振動数・波数・波長・エネルギーなどと密接な言葉である。しかし、ここでいう周波数はそれらとは関係ない。波数・波長・エネルギーなどは、むしろ時間領域の時間軸に対応する。周波数領域の周波数は直感的イメージとは結びつけにくい抽象的な概念である。このような混乱をまねきやすい用語が使われるようになってしまったのは、今までフーリエ変換を利用していたのが主として時系列解析などの情報処理の分野であったためであろう。フーリエ解析の教科書をみると、ほとんどが時間領域から周波数領域へという形式で記述されている。この点、混乱のないよう注意していただきたい。この 2. では以後 t 領域（分光学では横軸、波長・エネルギー・波数など）と ω 領域という用語で話をすすめる。

t 領域からフーリエ変換で ω 領域にうつしたとき、数学的操作はどのようになるであろうか。くわしいことは第 4 講又は教科書などにゆずるとして、当面関係の深いものをならべると、次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{コンボリューション*} : f(t) \otimes g(t) \\ \leftrightarrow F(\omega) \cdot G(\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{デコンボリューション} : \text{積分方程式をとく} \\ \leftrightarrow H(\omega)/G(\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{微 分} : h'(t) \\ \leftrightarrow i\omega H(\omega) \end{aligned}$$

そのほか、基本的なものでは

$$\text{相 似 (横軸の伸縮)} : h(at)$$

$$\leftrightarrow \frac{1}{|a|} H\left(\frac{\omega}{a}\right)$$

$$\begin{aligned} \text{和} : h_1(t) + h_2(t) \\ \leftrightarrow H_1(\omega) + H_2(\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{移 動} : h(t-a) \\ \leftrightarrow \exp(-i a \omega) H(\omega) \end{aligned}$$

2.2 スペクトルとデコンボリューション

Fig. 2 は線スペクトルでのコンボリューション・デコンボリューションの関係であったが、現実のスペクトルはもっと複雑である。あるエネルギー単位間の遷移を実際に測定したとする。エネルギー差からみて、 t_0 の位置

* (1) 式のようなコンボリューションをいまいち書くのはめんどうなので $\otimes$ あるいは $*$ であらわすことが多い。ここでは $\otimes$ を用いる。

Fig. 3. スペクトルとコンボリューション.

に鋭いピークが出るはずのものとする $\{f_i(t)\}$ 。実際には t_0 を中心にした大きくひろがったスペクトルがみられる。Fig. 3 に様子を示す。まず t_0 のまわりに自然幅（寿命による）による拡がり $\{f_2(t)\}$ が生ずる。次に磁場が作用してゼーマン分裂 $\{f_3(t)\}$ をおこすとする。さらに高温のためドップラー効果で $f_4(t)$ の拡がりが出る。分光器に入り、スリットにより $g_1(t)$ の拡がり分光素子の不完全性のため $g_2(t)$ 乾板の粒子により $g_3(t)$ 、マイクロメータのスリットで $g_4(t)$ 拡がったとする。以上を t 領域および ω 領域で示すと次のようになる。

$$\begin{aligned} h(t) = f_1(t) \otimes f_2(t) \otimes f_3(t) \otimes f_4(t) \\ \otimes g_1(t) \otimes g_2(t) \otimes g_3(t) \otimes g_4(t) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} H(\omega) = F_1(\omega) \cdot F_2(\omega) \cdot F_3(\omega) \cdot F_4(\omega) \\ \cdot G_1(\omega) \cdot G_2(\omega) \cdot G_3(\omega) \cdot G_4(\omega) \end{aligned} \quad (4)$$

さてスペクトルを測定するからには、何らかの情報を得ることを期待しているわけである。その情報には大別して2種類ある。第1は、上記の $f_i(t)$ のいずれか特定の1つ、またはいくつかを正確に求めたいとき。第2は、 $f_i(t)$ (i は一つとは限らない) に関する何らかの指標を求めたいとき（たとえば高さ、面積、モーメント、重心など）。いずれにしても、関心をもっている情報を担っている $f_i(t)$ 以外のものは不要であり、とりのぞきたい。そのためにデコンボリューションが必要とされる。したがって、どのような情報を要求しているかを明確にすることが第一である。次に出来るかぎり工夫して、関心ある $f_i(t)$ 以外の影響をすくなくする。具体的には δ 関数に近づける、いいかえれば鋭い関数となるよう努力する。この過程は、 S/N の関係もあり、簡単にはいかない。ともかく、このような努力をして得たスペクトル $h(t)$ について、欲しい情報をデコンボリューションでとり出

すことになる。1. で述べたように、真のスペクトルといわれる $f(t)$ には特別な意味があるわけではない。 $f(t)$ を構成している各 $f_j(t)$ のうち、必要な $f_i(t)$ 以外はすべて $g_k(t)$ と同列であり、分光器のスリットなどと同じと見なしても良いわけである*。

次に具体的な話に入るが、その前にここでよく登場する関数の t 領域表示および同じ関数の ω 領域での表示をあげておこう。

t 領域

$$\text{ガウス波形} \quad x(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}(t/\sigma)^2\right\}$$

σ : 標準偏差

$$\text{ローレンツ波形} \quad x(t) = \frac{1}{2\pi} \frac{W}{t^2 + \frac{W^2}{4}}$$

W : FWHM**

ω 領域

$$\text{ガウス波形} \quad X(\omega) = \exp\left(-\frac{\sigma^2\omega^2}{2}\right)$$

$$\text{ローレンツ波形} \quad X(\omega) = \exp(-W\omega/2)$$

なお、ガウス波形同志のコンボリューションはガウス波形、ローレンツ波形同志のそれも同様にローレンツ波形であり、標準偏差が $\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ 、FWHM が $W_1 + W_2$ となることは、上記の式から容易にわかるであろう。なお、ガウス波形とローレンツ波形のコンボリューションは、Voigt 波形とよばれ、実測スペクトルの近似としてよく使われている。

2.3 デコンボリューションの方法

デコンボリューションを行なうには、 t 領域では積分方程式を解くことになる。実際のスペクトルは、 t に関して数多くの点を取り、その強度を測定して得たものが多い。したがって積分方程式を解かなくとも、離散表示をすれば多元連立一次方程式になり、それを解けばよ

い。一方、 ω 領域では事情がちがう次のような手順でコンボリューションを行う。

$$\begin{array}{ccc} h(t) & \xrightarrow{\text{フーリエ変換}} & H(\omega) \\ g(t) & \xrightarrow{\quad \quad \quad} & G(\omega) \\ H(\omega)/G(\omega) (=F(\omega)) & \xrightarrow{\text{フーリエ逆変換}} & f(t) \end{array} \quad (5)$$

(5) 式の関係は (3), (4) 式から導かれるが、よくみると、 $H(\omega)$ に $1/G(\omega)$ を掛けたことになる。 $1/G(\omega)$ を convolver と呼ぶこともある。名称はともかく、(5) 式の関係は結局、実測スペクトル $H(\omega)$ に何らかの関数を作させてから t 領域にもどしている。このように実測スペクトルに作用させるものを一般的に数値フィルターと称している。数値フィルターの概念は大変ひろい。問題にしているコンボリューション・デコンボリューションのほか微分、平滑化など、多くの演算が、数値フィルターの選び方一つで実現できる⁴⁾。(もっとも、 ω 領域と t 領域は互に対応しており、数値フィルター自体も上述の連立一次方程式の解法とその係数行列の選択に対応したものがあふ)。このほか、 ω 領域と t 領域での処理を組合せたものもある。

2.3.1 連立変位法 (t 領域)

コンボリューションとスペクトルの実際のプロファイルがあらわれる情況の関係を連立方程式のうえで示す次のようになる。

$$\begin{array}{l} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \cdots + a_{1n}x_n = C_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \cdots + a_{2n}x_n = C_2 \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + \cdots + a_{3n}x_n = C_3 \\ \vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + a_{n3}x_3 + \cdots + a_{nn}x_n = C_n \end{array} \quad (6)$$

x_i : i 点の本来のスペクトル強度

C_i : i 点の実測スペクトル強度

a_{ij} : コンボリューションの関数、もしガウス形あるいはローレンツ形のような左右対称の関数であれば、 $a_{ij} = a_{ji}$ 即ち対称行列であり、 a_{ii} が最大、一定であり、かつ $a_{i+k,i} = a_{i-k,i}$ である。すなわち、 a_{ii} を中心としてたて方向(同じ列内)にも対称である。また $k(\geq 0)$ が増すにしたがって $a_{i\pm k,i}$ は小さくなることが多い。但し、常に正である。

この連立方程式の物理的な意味を考えてみよう。 i 点で本来 x_i の強度のスペクトルがあればコンボリューションの過程で i 点の前後に強度が分散する。その情況がたて方向の列内にあらわれる。 $a_{i\pm k,i}$ は中心位置 i 点のま

* 後の方で装置関数として $g(t)$ あるいは $G(\omega)$ という表現をするが、これは必ずしも字義どおりの装置の関数とはかぎらない。不要な情報を担っている $f_j(t)$ あるいは $F_j(\omega)$ も含めて考えていく。より正確には smearing function というべきであろう。

** FWHM: full width at half maximum. HWHM: half width at half maximum もよく使われる。訳語は半値幅あるいは、半価幅であるが、これは FWHM にも HWHM にも用いられているから、いずれを表わしているか、その都度注意する必要がある。

わりに分散する強度の割合であり、 $a_{i\pm k, i}x_i$ が実測の強度である。各点についての寄与の和が横方向の行内の和ということになる。見方をかえて、 C_i という強度がどうして観測されるかを考えてみてもよい。 C_i 点への寄与は x_i が最も大きく a_{ii} の割合である。 k はなれた点の本来のスペクトル $x_{i\pm k}$ からの寄与は $a_{i, i\pm k}$ の割合で弱くなるため $a_{i, i\pm k}x_{i\pm k}$ となる。各点についての和が実測強度 C_i となる。どちらの見方も同じことである。前節でコンボリューションの二つの見方を示したが、それらと対応しているわけである。このように、連立一次方程式であっても、極めて特殊なものである。上記の説明は、単一ピークで左右対称なコンボリューション関数についての例である。分光学で現実に出会うコンボリューション関数は対称とは限らないし、場合によっては単一ピークではなく、いくつかのピークをもつ場合さえある。しかし、基本的には上述の説明を中心にして考えてゆけば良い。

連立一次方程式であれば、解法は確立しているの、それを解けば本来のスペクトルが得られるはずである。しかし現実にはそう簡単にはいかない。第一に、元数が極めて多い。測定点が数百というのは珍しいことではなく、数千点になることもまれではない。第二に各行、各列の係数が極めて似通っている。各行・各列で隣合ったものは一測定点分のズレしかないためである。行列式の性質からいって、各行、各列が似ていると、行列式の値が小さくなる。とくに a_{ij} , C_i に誤差があるときは解の誤差が大きくなりやすく、ill condition といわれている。これらの事情から、連立方程式 (6) を直接解いても良い結果は得られない。そこで物理的なイメージをもとに近似解法が採用される。代表的なものが連立変位法 (Jacobi 反復法ともいわれる。) である。これは式 (6) を次のように変形したものから出発する。

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{a_{11}}(C_1 - a_{12}x_2 - a_{13}x_3 - \cdots - a_{1n}x_n) \\ x_2 &= \frac{1}{a_{22}}(C_2 - a_{21}x_1 - a_{23}x_3 - \cdots - a_{2n}x_n) \\ x_3 &= \frac{1}{a_{33}}(C_3 - a_{31}x_1 - a_{32}x_2 - \cdots - a_{3n}x_n) \\ &\vdots \\ x_n &= \frac{1}{a_{nn}}(C_n - a_{n1}x_1 - a_{n2}x_2 - \cdots - a_{n, n-1}x_{n-1}) \end{aligned} \quad (7)$$

この式の右辺で x_i を最初すべて 0 とおく。そうすると第 1 の近似解 $x_i^{(1)}$ として次の値が得られる。

$$\begin{aligned} x_1^{(1)} &= \frac{1}{a_{11}}C_1 \\ x_2^{(1)} &= \frac{1}{a_{22}}C_2 \\ x_3^{(1)} &= \frac{1}{a_{33}}C_3 \\ &\vdots \\ x_n^{(1)} &= \frac{1}{a_{nn}}C_n \end{aligned} \quad (8)$$

これらの近似解を (7) 式の右辺に定数として代入する。あらためて左辺を計算し、 $x_i^{(2)}$ を求める。このようにして $x_i^{(r)}$ を定数として右辺に入れ、左辺を計算し $x_i^{(r+1)}$ を求める過程をくりかえし $x_i^{(r+1)}$ と $x_i^{(r)}$ の差が十分小さくなるまでつづける。この手法は連立一次方程式の解法としてよく知られている連立変位法で、初期値を 0 とおく特定の場合である。

以上の説明は全く数学的なものであるが、物理的意味を考えると次のようになる。Fig. 4 はデコンボリューションの実用的方法の一つとしてよく知られている擬似デコンボリューション (pseudo deconvolution)⁵⁾ の原理を示している。最初に何かスペクトルのプロファイルを仮定し (Fig. 4A), それが本来のスペクトルであるかのように考える。(ふつう、最初に仮定するスペクトルは実測スペクトルを用いることが多い。) それに、デコンボリューションしたい関数、たとえば装置関数 $G(x)$ をコンボリューションする。出来あがったスペクトル (Fig. 4B) と実測スペクトル (Fig. 4C) を比較する。B と C が一致すれば、A は本来のスペクトルであると見なし、よい。もし、C と B に差があれば、その差だけ A を修正し、あらためて上記のプロセスをくり返す。この方法は物理的イメージがはっきりしており、計算の手順も簡単のため、広く行われている。とくに高速の電算機と

Fig. 4. 擬似デコンボリューション.

組合せると有効である。さて、この擬デコンボリューションが⁸、実は前に述べた連立変位法と全く同じなのである。 $x_i^{(r)} = x_i^{(r-1)} + \Delta x_i^{(r-1)}$ と考え、修正分 $\Delta x_i^{(r-1)}$ を左辺に残し、式 (7) を書きなおすと次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta x_1^{(r-1)} &= \frac{1}{a_{11}} (C_1 - a_{11}x_1^{(r-1)} - a_{12}x_2^{(r-1)} - a_{13}x_3^{(r-1)} \dots a_{1n}x_n^{(r-1)}) \\ \Delta x_2^{(r-1)} &= \frac{1}{a_{22}} (C_2 - a_{21}x_1^{(r-1)} - a_{22}x_2^{(r-1)} - a_{23}x_3^{(r-1)} \dots a_{2n}x_n^{(r-1)}) \\ \Delta x_3^{(r-1)} &= \frac{1}{a_{33}} (C_3 - a_{31}x_1^{(r-1)} - a_{32}x_2^{(r-1)} - a_{33}x_3^{(r-1)} \dots a_{3n}x_n^{(r-1)}) \\ &\vdots \\ \Delta x_n^{(r-1)} &= \frac{1}{a_{nn}} (C_n - a_{n1}x_1^{(r-1)} - a_{n2}x_2^{(r-1)} - a_{n3}x_3^{(r-1)} \dots a_{nn}x_n^{(r-1)}) \end{aligned} \quad (9)$$

↓ ↓ ↓
修正分 実測 $x_i^{(r-1)}$ (Fig. 4A) をもとに
スペクトル Fig. 4C 作った近似スペクトル
Fig. 4B

この式をみれば、擬デコンボリューションが連立変位法の一例ということがよくわかるであろう。擬似とはいいい加減なものということではなく、厳密な数学的裏付けがあるのである。この方法を実際に適用するにあたって問題となるのは、解の収束があまり速くないことと、雑音による誤差が生ずることである。このため、色々の工夫が行われている。一つは Δx_i に適当な係数をかけ、0 への収束を速くすることであり^{*}、雑音については、平滑化（多くの場合、最小 2 乗法による多項式のあてはめを利用）⁷⁾ である。いろいろの場合について比較検討した詳細な報告がある^{8,9)}。また、連立変位法に近いものとして Gauss-Seidel の方法がある^{*}。これは、式 (7) あるいは (8) で、 $x_i^{(r)}$ あるいは $\Delta x_i^{(r-1)}$ を計算するとき、 $j-1$ までは、すでに $x_l^{(r)}$ ($l=1, \dots, j-1$) が求まっているので、その値を右辺に代入する方法である。収束が早くなることと、電算機のメモリー数が節約できるため、よく採用されている⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。

今までの考察は t 領域ですすめてきた。ここで ω 領域で考えてみよう。すでに述べたように、コンボリューションは ω 領域では積となる。したがって pseudo deconvolution は次のように表現できる。

$$F^{(r)} = F^{(r-1)} + (H - F^{(r-1)} \cdot G) \quad (10)$$

* 大きな連立一次方程式の解法として確立している方法で SOR (逐次過剰緩和) 法と呼ばれている。くわしくは文献⁶⁾などをみよ。

この漸化関係をまとめると次式のようになる。

$$F^{(r)} = H \cdot \frac{1 - (1-G)^{r+1}}{G} \quad (11)$$

本来のスペクトル F は $H = F \cdot G$ の関係で実測スペクトルと結びついている。したがってこの式 (11) をみると近似計算のくり返し数 r を十分大きくしたとき $(1-G)^{r+1}$ が 0 に収束すれば

$$F^{(r)} \approx H/G = F \quad (11)'$$

となり、デコンボリューションの目的を達成できる。そのための条件は、 $|1-G| < 1$ である。ガウス形やローレンツ形の場合、この条件は満足されている。ここで、実際に近い状況を想定して考察をすすめてみよう。次のモデルを考える。

$$H = F \cdot G + N \quad (12)$$

N : ノイズ、実測スペクトルの測定誤差

これを式 (11) に入れると (13) 式となる。

$$F^{(r)} = (F \cdot G + N) \cdot \frac{1 - (1-G)^{r+1}}{G} \quad (13)$$

g が一定の幅をもったなめらかな関数ならば G は高 ω 領域では絶対値が小さくなる。そのときは (13) 式は近似的に次のようになる。

$$F^{(r)} \approx F \cdot G(r+1) + N(r+1) \quad (14)$$

一方、定義どおりに考えると、デコンボリューションは

$$H/G = F + N/G \quad (15)$$

である。 N はノイズの性質にもよるが、一般に、高 ω でも低 ω でも振幅（絶対値）はあまり変らない、白色雑音のときは常に一定である^{*}。この式 (15) からわかることは、高 ω になるほど左辺（デコンボリューションの結果）は増大し発散の傾向を示すという事実である。 t 領域でいえば、間隔の狭いリップルが非常に大きくなる。多くの場合、とても実用にならないような変動になってしまう。一方、前式 (14) で $F^{(r)}$ をみると、高 ω 領域では振幅が $(r+1)$ 倍となっている。発散ではなく一定比に近づくわけである。ここに pseudo deconvolution の特色があらわれている。 t 領域の処理では、(15) 式は連立一次方程式を厳密にとくことを意味する。一方 pseudo deconvolution は連立変位法による近似解法であるが、単なる近似としては片づけられない物理的意味をもつことがわかるであろう。以上の状況を Fig. 5 に

* 白色雑音でないときの処理も報告されている¹²⁾。

Fig. 5. デコンボリューションによる雑音の増幅.

示しておく.

なお、雑音成分の成長をおさえるため、計算の過程で平滑化⁷⁾を行なうこともあるがそれについてはすでに述べた。これは Fig. 5 でいえば ω_c に近い部分をおさえる効果をもつものであり、どのような平滑化関数を作作用させるかは F と N および G の性質によってきまる。ケースバイケースで最適なものをさがす必要がある。この選択はデコンボリューションが成功するか否かのキーポイントになることが多い。一般論でとりあつかいにくいので事前に十分シミュレーションを行って最適な平滑化関数を求めておく必要がある。さらに忘れてはならないことに誤差（主として雑音による）の評価がある。これも、多くの場合、数式による一般論はほとんど無力である。実測のスペクトルと似た条件でシミュレーションを行い具体的数値として把握しておく必要がある。

t 領域での処理には、数値計算上の特殊なテクニックを使うことはない。ただし、一般に n 点の関数のコンボリューションにはすくなくとも n^2 回の掛け算が必要であり、計算時間が馬鹿にならない。このとき、全領域を l 個に分割して計算し、あとで再びつなげてスペクトルを復元する方法を使うと、計算が $l \times (n/l)^2$ 回、すなわち、そのままで計算する場合の $1/l$ の時間で済む¹³⁾。さらにガウス形あるいはローレンツ形の関数は、 $1/m$ の幅の関数の m 回、あるいは m^2 回のコンボリューションであらわせることを利用すると、時間、メモリー数共に大幅に節約可能となる。このあたりのことは文献でみていただきたい¹³⁾。また、コンピュータでは浮動小数点の計算よりも整数で計算した方が速いことを利用し、一度整数にしてからデコンボリューションを行なう試みもある⁹⁾。

2. 3. 2 数値フィルター法 (ω 領域)

t 領域で得たスペクトルをフーリエ変換し、 ω 領域でデコンボリューション、および必要に応じて平滑化処理を行い、再び t 領域にもどす方法である。 ω 領域では、

コンボリューションは単なる掛算にすぎないので計算が著るしく早くなる。しかし、以前はフーリエ変換および逆変換に時間がかかったため、実用的ではなかった。最近高速フーリエ変換 (FFT) のアルゴリズムが見出されてからは事情が一変した。FFT によるとデータの点数が多い場合には計算時間がいままでのアルゴリズムにくらべて飛躍的に短くなる。このため、一度 ω 領域にデータを移して数値処理を加え、再び t 領域にもどしてやる方が t 領域だけで処理するよりもむしろ速くなってしまった。そのため、最近では ω 領域での数値フィルターの方法がよく使われるようになっている。FFT については本講座第 4 講に解説がある²⁾。また具体的なプログラムはサブルーチンとしてコンピュータメーカーあるいは各機関の計算センターから入手可能であるから、ここではふれない。一例をあげると、文献 14) には FORTRAN で書いたものがのっている。

ω 領域での処理は、大別して二つある。第一は t 領域での処理を忠実に ω 領域で翻訳して実行する行き方である。物理的なイメージが明確である点が強味である。第二は t 領域をはなれて、 ω 領域のみで考えるゆき方で、より一般的な見方である。この立場をとると、第一の行き方は、無限にある数値フィルターのうち、ごく一部のものを取りあつかうにすぎず、第二の方法の特殊な場合ということになる。

第一の方法については 2. 3. 1 で述べたことを ω 領域で実行し再び t 領域にもどすだけであり、 ω 領域においての考察もそこで加えておいた。したがって、ここでは、あらためてふれることはしない。

第二の方法は、より一般的である。デコンボリューションは ω 領域では割算にすぎない。したがって F 、すなわち H/G が直ちに求まる。問題はノイズである。ノイズがあるとき、 H/G (Fig. 5) は発散の傾向を示す。この高 ω 成分をどのようにおさえるかということである⁵⁰⁾。

目的とするスペクトルに関する信号を含む領域と雑音の領域が ω 軸上で分離できれば、事態は簡単で高 ω 成分を切ればよい。現実には信号 (スペクトル) と雑音領域が重なっていることが多い。そのため $f_t(t)$ の物理的イメージを損わないようにするには第一の方向をとらざるを得ない。それ以外の方向は、我々が必要とする情報が何かという問題とかかわってくる。2. 2 で述べた第 2 のケースである。これは大きな問題であるから次章でくわしく考察する。

2. 3. 3 複合法 (t 領域および ω 領域)

前節までで述べてきた方法はデータ処理を t あるいは

ω 領域で考察し、その領域で処理を加えている。当然、両方の領域は対応しているので、何らかの関係はあるにしても、一つの領域で完結した処理であった。これからふれる方法は、一方の領域での考察からでてきた処理を他の領域で行うものであり、とりわけ、フーリエ変換をいちいち行わなくても良いように、 t 領域のみで処理する行き方である。

微分、級数展開法¹⁵⁾：デコンボリューションが、 ω 領域での割算に相当することは既に述べた。その割算を ω の級数に展開すると、次のようになる。

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \frac{H(\omega)}{G(\omega)} d\omega \quad (16)$$

$$\approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} H(\omega) \sum A_n \omega^n d\omega \quad (17)$$

2.1 でふれたように $i\omega$ を ω 領域でかけることは 1 回微分することを意味する。したがって、この (17) 式は、一般に $f(t)$ が次のように展開できることを意味する。

$$f(t) = h(t) + \sum_{l=1} B_l \frac{d^l}{dt^l} h(t) \quad (18)$$

ここで B_l はデコンボリューションの関数によりきまる係数である。最小 2 乗法、あるいはテーラー展開で求めればよい。ただし、左右対称の関数であれば偶数次の微分のものしか残らず、またガウス形あるいはローレンツ形の $g(t)$ であれば係数 B_l はあらかじめ数式から求めておくことができる。通常、ノイズ成分が問題となるので、あまり高次の項までとることはなく、2 次あるいは 4 次程度までの微分を求めて、近似することが多い。これは、 ω 領域での考察から出てきたものであるが、実際の演算は t 領域で簡単に行えるため、簡便法として使われることが多い。要するに、デコンボリューションを t 領域で微分による一種の級数展開としてあつかうものである。当然ながら、高次の項まで生かすほど、ノイズの問題が大きくなる。さて、このデコンボリューションの状況を Fig. 5 についてみてみよう。 ω の n 次式で表現することは $H(\omega)/G(\omega)$ の右あがりの傾向を ω の n 次式であらわすことになる。とりわけ、左右対称な関数のとき、たとえばガウス形やローレンツ形では、 ω の 2 次、4 次……などの偶数次の項であらわすことになる。擬似デコンボリューションが、高 ω 部を $r+1$ 倍するような行き方であったのに対し、この方法は $A_n \omega^n$ として強調するわけである。したがって、 ω 領域で考えて、 $H(\omega)/G(\omega)$ が発散しないようにしながら強調する仕方の

一種とみなすことができる。実行にあたって、 B_l の求め方と微係数の求め方が問題となるが、それぞれ、具体例があるので⁷⁾¹⁵⁾、参照していただきたい。

荷重係数法¹⁶⁾： t 領域で等間隔のサンプリングにより得られたスペクトルは離散表示になっているので、連立一次方程式 (6) を厳密にとけば、デコンボリューション可能である。すでに述べたように実際には雑音のため、これには困難があるが、この点を一応考慮からはずして考察してみる。(6) 式を行列表示でかけば

$$AX = C \quad (19)$$

となる。もし $AA^{-1} = I$ となるような行列 A^{-1} が存在すれば

$$X = A^{-1}C \quad (20)$$

となり、簡単に X がもとまる。ただし I は対角要素がすべて 1 で他の要素は 0 の単位行列である。行列式の解法としてどの教科書にも書いてある。結局 A の逆行列 A^{-1} がわかっていれば、それと実測スペクトル (n 点であれば n 次元の列ベクトルとなる) である列ベクトル C との積から直ちに列ベクトル X (デコンボリューションされたスペクトル) が求まるわけである。これは、 A^{-1} と C のコンボリューションであると考えてもよい。ミクロにみてみると行列の演算の規則から

$$x_i = \sum_j a_{ij}^{-1} C_j \quad (21)$$

となっており、 a_{ij}^{-1} と C_j の積であらわされている。 ω 領域で考えると、 $G(\omega)$ によるデコンボリューションはこれも既に述べたように $F(\omega) = H(\omega)/G(\omega)$ である。そして、これが $1/G(\omega)$ という関数をかけることに相当し、とりまなおさずコンボリューションでもあることも述べた。この $1/G(\omega)$ に対応するのが A^{-1} ということになる。

さて、ここで式 (21) の係数の性質を考えてみよう。現実のスペクトルでは、線スペクトルが測定領域のどの部分にあっても (正確には、領域の端部を除いて考えた方がよい)、実測のプロファイルは同一である。このことは、(21) 式で a_{ij}^{-1} は j に依存するよりは $i-j$ によってきまることを意味する。したがって、一組の係数 a_{i-j}^{-1} と C_j の積ということになり、計算はかなり簡単になる。0 でない要素 a_{i-j}^{-1} がいくつあるかは問題であるが、ともかく、一組の荷重係数 a_{i-j}^{-1} と C_j の積でデコンボリューションが実行できることになる。具体的な係数を求めるには、 ω 領域で考えた方が見通しが良い、すなわち、 $1/G(\omega)$ の逆フーリエ変換で $g^{(-1)}(t)$ をもとめれば

良い。それがとりもなおさず a_{eff} になる。実際にこれを実行するには、雑音を考慮せねばならず、平滑化をあらかじめ $h(t)$ にほどこしておくか、あるいは ω 領域で平滑化のフィルター $S(\omega)$ を入れて、 $S(\omega)/G(\omega)$ の t 領域表示をし、 a_{eff} にすることが多い。いずれにしても、 C_j に係数をかけて x_i を求めている点が、荷重係数法といわれるゆえんであり、また t 領域での逆コンボルバーなどとも称されている。補足すると、前節の微分・級数展開法は、この荷重係数を求める近似的な方法であり、基本的には同じことである。この方法の実例は、文献¹⁶⁾をみていただきたい。荷重係数をもとめるときだけ、汎用のコンピュータを用い、一度係数がきまれば、それを定数として、小さなコンピュータで積和の演算をすれば良いため、便利な方法といえる。

以上で具体的な演算処理についての概要を紹介したが、一般的な議論は文献²⁾⁴⁾⁹⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾でみていただきたい。とりわけ強調したいのは、雑音を除くための平滑化の重要性である。残念ながら、これはケースバイケースで処理しなければならないため、事前に入念なシミュレーションをしておく必要があることを再度強調しておく。

3. デコンボリューションで得られる情報 と失われる情報

前章で述べた処理によって得られたスペクトルから、どういう情報を受取ることができるかというのが本章の主題である。その際、1. で述べたように、ある種の情報を得た代償として、別の種類の情報を失うことになる。そこで、得られる情報と失われる情報との関係についても、併せて述べることにする。

3.1 横軸に関する情報

分光学的方法によって得られるスペクトルというのは、系に含まれる各エネルギー成分をもつ振動子の確率である。連続曲線の場合は、微小エネルギー域に含まれる振動子の確率密度である。いずれにしても、図形化されたスペクトルを頭に描くかぎり、横軸はエネルギーか、周波数、波数、磁束密度などのエネルギーに換算できる量である*。したがって、分光学から量子力学ないし量子化学的数据を得ようとする研究者にとっては、横軸に関する情報への関心が最も強い。

一般に曲線（直線を含む）と曲線との交点を図形的に

* ここで用いている周波数という用語は、本来の次元における周波数を指している。分光学で慣用されている用語との関係については前章を見よ。

求めようとするとき、交点で二つの曲線（の接線）のなす角が直角に近ければ近いほど、正確に定めるのが容易である。その意味ではスペクトルのピーク（赤外吸収のように谷底になる場合でも事情は同じ）の位置を決定することは難しい問題である。なぜなら、ピークの位置では微係数は0であり、曲線と横軸は平行になるからである。そのくせ、ピークの位置は確率密度の極大の点、言い換えれば、分布の中心であり、横軸に関する情報の中では最も重要なものである。広幅 NMR や ESR のように、変調回路を挿入して、微分曲線を観測するのは、ピークの位置を決定するには便利なおものである*。しかし、数値微分という演算は雑音からの寄与の方が信号からの寄与を上まわる危険性もあり、すべての分光学的方法に使えるというものではない。そこで、デコンボリューションないし分解能の向上が登場して来る。

デコンボリューションについて言えば、(1) 式の $g(\nu-\omega)$ や、(3) 式の $g_1(t)$, $g_2(t)$, $g_3(t)$ が非対称の場合、上で述べた困難さのほかに、ピークの位置にバイアスがかかることになる。この場合は、たとえ、観測されたピークの位置が正しく求まったとしても、 g の中に含まれる奇関数成分からの寄与のため、その位置は本来ピークの出るべき位置とは言い難い。その意味で、デコンボリューションにより、奇関数成分を除き、本来のピークの位置にピークが観測されるよう補正してやる必要がある。そのつぎに、(3) 式で言えば f_i のいくつかも含めてスペクトルに幅を生じる原因となっているものを全部除いてやる。この操作は、横軸に関する情報という目的であれば、分解能の向上の操作と同じになるので、以下まとめて述べることにしよう。

デコンボリューションにせよ、分解能の向上にせよ、幅を小さくしても、依然としてピークの位置で微係数が0であることに変わりはない。しかし、幅を狭くした結果、ピークの両側では急速に微係数の値が変化する。したがって、大きい正の微係数をもった部分と大きい負の微係数をもった部分の中点として、ピークの位置が正確に決まるようになるのである。

同様なことは、何本かのピークが接近していてプラトーになっている場合にも言える。この場合には、ピークの位置についての情報だけでなく、ピークの本数についての情報まで得られるようになるのである。

ところで、デコンボリューションという操作は、前章にも述べたように、横方向の伸縮に代表されるようなフーリエ変換と同等ではない。高周波成分ほど大きい効果

* 変調回路はピークの位置を正確を決めるという目的のために導入されたものではない。

を受ける。したがって、信号よりも雑音の方が高周波成分を含む一般の場合には、雑音にもとづくピークの方がより鋭くなり、結果的には S/N を下げることになる。結局、位置を正確に決めるのか、スペクトルを見たとき S/N が大きい方がよいのかという二者択一を迫られるが、それは研究者の目的によるということになる。

なお、前章で述べた平滑化も高周波成分に対して大きい効果を与えるので、平滑化の後にデコンボリューションを行えば、 S/N の問題はある程度は解決する。これも程度問題であり、あまり平滑化しすぎると信号に関する情報まで失われてしまう。どの程度までの平滑化が許されるかは、標準化の粗さなどほかの条件にもよるので、具体的に数字で示すことはできない。実際には、平滑化にせよ、デコンボリューションにせよ、パラメータの値さえ変更すればよいようなプログラムを作っておき、パラメータの値を変えながら、研究者が視覚的に判断するのが最良のようである。

3.2 縦軸に関する情報

縦軸に関する情報も横軸のそれに劣らず重要である。前節で確率密度という言葉を使ったことからわかるように、分光法から統計力学ないし反応速度論のデータを得ようとする研究者にとっては、最も関心の強い情報である。

標準化された各エネルギーにおける縦軸の値を議論することはスペクトルの形そのものを議論することにはほかならないので、これは次節で述べることにし、本節ではもう少し別の観点から述べることにする。例えば、ある反応によって2種類のものが生じ、それらが混在した形でスペクトルを測定したものとしよう。それぞれで横軸の値が異なるところにピークを生じるのであれば、それぞれのピークと横軸とで囲まれた強度（面積）が2種類の生成物のモル比かモル比に換算できる量を与える。この場合、2本のピークの間隔がそれぞれのピークの幅にくらべて十分大きければ何も問題はない。しかし、2本のピークの間隔があまり小さくなく、たがいに裾が重なりあったり、あるいは NMR におけるスピン結合や ESR における超微細結合のように、上でピークと呼んだものが実はさらに何本かのピークの包絡線であったりすると、話は厄介になる。このような場合はデコンボリューションによって幅を生じる原因を取除いたり、さらには分解能の向上によって自然幅よりも狭い幅にしたりしなければならない。

問題は、この場合、これらの処理によって正しい強度が与えられるかどうかということになる。デコンボリューションの場合は問題ない。なぜなら、デコンボリューション

の操作によって、強度が変わることがあったとしても、それはむしろ変わった結果の方が正しい強度を与えることもあるからである。

一方、分解能の向上の場合は、ただスペクトルの各ピークを鋭くするという目的だけで、物理的意味の明確でないフィルターを用いることになるので、注意が肝要である。具体的には前章で述べた級数展開法が、この節の目的にかなったものになっている。(1)式の記号を用いれば、この方法では

$$f(\nu) = h(\nu) + \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i C_i \frac{d^{2i} h(\nu)}{d\nu^{2i}} \quad (22)$$

によって、分解能を向上している。ただし、 C_i は定数である。それぞれのピークがもし十分分離していれば、ピークの強度はベースラインからピークが立ち上りはじめる点 (ν_l とする) からつぎにふたたびベースラインに戻る点 (ν_u とする) までの曲線の面積として定義される。これら両端の位置では、 $h(\nu)$ の奇数階の微係数はすべて0になる。したがって、(22)式より

$$\begin{aligned} \int_{\nu_l}^{\nu_u} f(\nu) d\nu &= \int_{\nu_l}^{\nu_u} h(\nu) d\nu + \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i C_i \left. \frac{d^{2i-1} h(\nu)}{d\nu^{2i-1}} \right|_{\nu_l}^{\nu_u} \\ &= \int_{\nu_l}^{\nu_u} h(\nu) d\nu \end{aligned} \quad (23)$$

となり、分解能向上の操作で、各ピークの強度は不変に保たれる。実際の処理に際しては(22)式の $i=1$ の項だけ、すなわち2階の導関数だけを用いることが多いが、この場合も同様である。また、二つ以上のピークが接近していて、ピークの強度を必ずしも上記の ν_l から ν_u までの面積として計算できない場合もある。その場合、一つ手前のピークとの間の谷底からつぎのピークとの間の谷底までの面積で強度を定義すれば、やはり上の議論はそのまま成立つ。

数値フィルターの方法を用いる場合は、各ピークがそれぞれの中心のまわりに対称であれば、指数関数フィルター法がちょうど上の議論に対応している。指数関数をテーラー展開したあとフーリエ変換すれば、展開した各項のうち、偶数階の導関数を含む項だけが残って来るからである(2.3.3参照)。具体的な計算は読者の演習にゆだねよう。その際、フィルターを $\exp(\alpha t)$ とおけば、 α と(22)式の C_i ($i=1, 2, \dots$) との関係も求まるはずである。

3.3 形状に関する情報

この講座の主題であるデコンボリューションの定義に

さかのぼって考えれば、スペクトルの正しい形状を求めることがデコンボリューションにはかならない。その意味では原理的には前章の議論でつきている。しかし、現実にはいくつかの問題点が生ずる。

前章の数学的处理はいずれもデコンボリューションを目的としたものであるが、これらの処理によって本来期待したことのほかに、いくつかの効果が現われる。3.1で述べた S/N の低下はその典型的な例である。このような高周波成分からの大きすぎる寄与を避けるために、デコンボリューションに先立って、平滑化の処理が行なわれることが多い。平滑化は同時にピークをひろげる役割も果すので、平滑化を考慮に入れないフィルターを用いたとしても、それはなお真のピークよりは若干ひろがったピークが得られる。このように、ある操作が副次的な効果を生じ、それを打消そうとするとまた別の副次的効果を生じるということで、実際に真のスペクトルの形状を知るといことは不可能に近い。したがって、デコンボリューションによって得られた形状といえども、真のスペクトルの形状にはまだなっていないということを認識しなければならない。

分解能の向上はこの場合にはまったく意味のない操作であることもいうまでもない。分解能の向上をした結果得られたスペクトルについて、議論を形状にまでひろげることは避けなければならない。

4. デコンボリューションの実例

以上デコンボリューションの基本的な意味、具体的な演算の内容、その心得るべき限界などについて大凡の輪郭をのべて来たが、その手法を実際に得られるスペクトルに適用する場合、分光装置によってその仕方がかなり異なったものになる。それは装置によって装置関数の形が違っていることと、装置毎に必要なとする情報の質が必ずしも共通ではないためである。本講では 1, 2, 3. で述べたことをより正しく理解して戴くためと、各種の分光装置の現状を勘案して8種の分光装置による観測結果の処理の例をとりあげてみた。

4.1 IR

赤外領域の分光では光源、検出器などの制限があってスペクトルの分解能はスリット幅できまることが多いがスリット幅を狭くすると S/N が悪くなり、測定信頼度が失われるので高分解スペクトルを得るにはデコンボリューションは必要な手続きであり、有効な手段である。

一般に市販されている分光光度計のスリットによる装

Fig. 6. アンモニアの 830 cm^{-1} 近傍の吸収スペクトルに分解能向上処理を施した例。

置の関数はスリット幅を極端にせましくない限り回折や収差による影響は無視出来てほぼ三角形として取扱ってよい²⁰⁾、Fig. 6 はアンモニアの 830 cm^{-1} 近傍での測定結果 (左上) を幅 0.64 cm^{-1} の三角形スリット関数を用いて van Cittert の方法⁵⁾ を 2, 5, 10 回繰り返した時の結果を示したものである²¹⁾。回数を重ねるにつれて 0.85 cm^{-1} の間隔をもつ二つの吸収が明瞭に分離されてくるのがわかる。データ総点 1000 点につき 1 回の反復計算は 30 秒程度と報告されている²⁰⁾。

van Cittert の方法をアナログ演算装置で処理するときは被処理データを何回も繰り返して演算する方法なので、少しの演算誤差も最終的には大きな誤差要因になる²⁰⁾。デジタル処理ではその問題は少いがしかし実際にコンピューターによる演算処理を行なうには演算誤差が最終結果に大きな影響をもたらさぬよう注意が必要で、繰り返しの回数も雑音成分が強調されない処で止めるべきである。

赤外領域でのデコンボリューションで繰り返し計算中の雑音の増大を抑える方法が、いわゆる数値フィルターを挿入する方式で Jones らによって考案され、それなりに効果をあげてはいるが²²⁾、しかし、この方法では少しでも波形歪が生ずるとこれが累積してかえって結果に良くない影響を与え、処理能力に制限が生じて来る可

Fig. 7. 1000 cm^{-1} 附近のアンモニアの赤外吸収スペクトルの実測結果 $g'(\nu)$ [スリット幅 0.67 cm^{-1}] に平滑処理をして $g(\nu)$ を得、それに2回から8回迄繰り返し処理をした結果。

能性があるので注意を要する²⁰⁾。Jones らの方法のプログラムの全貌は赤外分光全般の一連のデータ処理の一環として公開されているので²³⁾、必要のむきは参照されるとよい。プログラムは FORTRAN IV で記述されているので利用し易い。

Fig. 7 は同じくアンモニアガスの 1000 cm^{-1} 近傍の実測値 $g'(\nu)$ をこのままでは雑音が多く演算処理が行なえないので、25 点の重み付平滑化を行った結果 $g(\nu)$ にスリット幅 0.67 cm^{-1} の三角形装置函数を用いて繰り返しデコンボリューションを行なった結果で、8 回の繰り返しでかなり改善されているのがわかる⁹⁾。

しかし最近 Jones らが Digilab Inc. の FTS-14 による boxcar apodization 関数を用いた干渉分光法を適用することにより、やはりアンモニアガスの 1000 cm^{-1} 近傍でかなりよい結果を得たと報告している²⁴⁾、高分解能赤外スペクトルを得る立場ではこの方式についても、合せて検討する必要がある。

4.2 UV

紫外スペクトル領域でのデコンボリューションは、原子スペクトルの場合、分光器のスリットによるひろがりの補正で行われている例が多い。Fig. 8⁹⁾ はミニコンを使い、 t 領域での反復法で処理したものである。一般にデータ数が多いため、カセット MT を補助メモリとしてミニコンのメモリ容量を補う工夫をしている。反復の過程でのスペクトルの変化をみると、15 回程度で十分収束している。ただし、装置関数の選択には十分注意が必要である。

固体からのスペクトル、とくに X 線領域に近いときは分光器のスリットのほか、固体内の相互作用によるひろがりを考慮しなければならず、問題が複雑になってくる。

デコンボリューションは、3. でもふれたように、スペクトルに含まれている情報のうち、一部のものを測定した全領域にわたって強調してとり出すことになる。一

Fig. 8. スリット幅 $4.50 \text{ \AA}$ の $3650 \text{ \AA}$ 附近の Hg の発光スペクトルの実測値に平滑化操作を加えた $g(\lambda)$ にデコンボリューションを2回から20回迄繰り返して行なって得た結果.

方, よく用いられる最小二乗法によるあてはめは, スペクトル線の数・位置・強度プロファイルが大体わかっているときに, そのパラメータを精密に知るのに適している. そこで, デコンボリューションで大体の情報を得て, あとでそのパラメータを最小二乗法で精密にきめるという行き方が考えられる²⁵⁾. 両者の特色を生かした方法といえよう. 一般的にいうと, デコンボリューションは, 予期せぬことを見出すのに有効であり, 一方, 最小二乗法は, すでに見出されていることを精密化するのに適しているといえる.

4.3 X-rays

X 線スペクトル領域でのデコンボリューションは,

目的が二つある. 第一は装置関数によるひろがりを除くことであり, 他の領域と変わらない. 第二は, 自然幅によるひろがりをとることである. このほか, 熱振動によるスペクトルの変形を補正することなどが考えられるが, 一般には, この二つである. とりわけ, 第二の場合が多い. 一例として, X 線回折などでよく利用される $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ 線をみてみよう. 教科書では $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ は CuK_{α_1} と CuK_{α_2} の2本からなり, どの化合物から発生しても変わらないとされている. もっとも, 精密測定によれば, X 線スペクトルにはいろいろの変化がある²⁶⁾. 変化のすくない CuK_{α_1} の場合でも, 自然幅の計算値 (FWHM) 2.08 eV に対し, 実測では Cu_2O の 2.29 eV から CuO

の 2.42 eV まで若干の変化がみとめられる²⁷⁾。しかし高分解能で測定すると、ともかく、実測の幅の 90% 近くが自然幅であり、装置関数、化学結合の影響などは比較的小さな部分を占めているにすぎない。したがって、X 線スペクトル領域でのデコンボリューションは、第一に自然幅を除くことであり、さらに装置関数を補正することも場合によっては行われる、ということになる。自然幅が大部分を占めていることは都合の良いことである。デコンボリューションの関数があいまいさを含まない解析的表現（ローレンツ形）であらわされるわけで、データ処理の結果の信頼性が高い。また、しばしば問題になるノイズに関しても、ほとんどの場合、強度の 1/2 乗の標準偏差をもつ正規分布である。このように、性質がはっきりしていれば、事前のシミュレーションで誤差を正しく予測することができる。したがって、X 線スペクトル領域では、デコンボリューションは、あいまいさをもちこまず、誤差を事前に十分予測しつつ実行できる点が他の領域と比べ、具合のよいことである。一方、実測の幅の 50% 以上をデコンボリューションすることは、ノイズが増幅され、不利な点である。計算手法の点でも反復法では時間がかかり、工夫を要する。

実例として、高分解能蛍光 X 線スペクトルでの微細構造をあげよう。Fig. 9 は二結晶分光器でとった化合物からの $MnK\alpha$ スペクトルである²⁸⁾。微細構造を示さないと考えられている反磁性の $KMnO_4$ で 1.95 eV、常磁性の MnF_2 では 3.90 eV の幅で、微細構造のきざしがみえている。これを自然幅でデコンボリューションすると Fig. 10 のようになる。デコンボリューションにあたって、自然幅をどのようにとるかが問題である。理論計算も相当行われているが²⁹⁾³⁰⁾ときには実験値の方が狭い幅

Fig. 9. MnF_2 , $KMnO_4$ における $MnK\alpha$ の高分解能スペクトル。

Fig. 10. MnF_2 , $KMnO_4$ の $K\alpha$ スペクトル (前図) に 1.4 eV の自然幅を用いてデコンボリューションした結果。

を示すことさえあり、また全ての遷移について計算されているわけでもないで、妥当な値をさがす必要がある。適当な値が報告されていないときはやむを得ず近隣の元素から内挿する。一つの目安として、微細構造を示さないと考えられるものをデコンボリューションしてみても、結果が全領域で負にならなければ、一応使えろとみてよいであろう。Fig. 10 では文献²⁹⁾から 1.4 eV をとった。ただし、そのまま pseudo deconvolution したのでは収束がおそく微細構造が十分には出ない。0.35 eV づつ 4 回にわけて逐次デコンボリューションを行った。この方式の有効性は 2. で述べてある。結果として 1.95 eV が 0.73 eV と 2.6 倍分解能が向上している。そして、微細構造が大変明確になっている。

上記は、高分解能 X 線スペクトルで自然幅をデコンボリューションする例であった。装置上、低分解能の測定にならざるを得ないエネルギー分散方式による X 線スペクトルを処理する試みもある。この場合はデコンボリューションの関数はガウス形である³¹⁾。

X 線スペクトル領域でのデコンボリューションは、吸収スペクトルも含めて、古くから検討されてきたが自然幅を対象とした処理は、比較的最近のことである³²⁻³⁵⁾。

X 線に近い γ 線領域でもデコンボリューションを適用する試みはある^{36,37)}。

4.4 ESCA

ESCA では $AlK\alpha$ や $MgK\alpha$ など励起 X 線が自然幅をもっている事のほかに、アナライザーの分解能がスリット幅などの影響をうけて有限であるため、それらがすべてたたみこまれたものが観測値となる。励起 X 線の自然幅はローレンツ分布であると考えられるが、アナラ

Fig. 11. Au の 4f 準位 ESCA スペクトルのデコンボリューションの結果。

イザーの影響の正しい形は一般には明らかでないで、何等かの近似をとらざるを得ない。

Fig. 11 は装置の関数としてローレンツ分布を仮定し、AIK_α を励起源とした Au の 4f の ESCA スペクトルの観測値を逆コンボリューション法により処理した結果を示したものである。1.1 eV あった半値幅が 0.7 eV 程に改善されている¹⁶⁾。しかしこの処理によりベースラインに偽の振動が生じてしまった。これはもともとデコン

Fig. 13. Au の価電子帯の ESCA 実測スペクトル (a) に、 $A=30$ としてフーリエ係数の 255 項迄含めたデコンボリューションの結果 (b)、それに多項式による平滑化操作を加えると (c) になる。(d) は $\beta=0.2$ として van Cittert の繰り返し法を 5 回行なって得た結果。

ボリューションは高周波成分を強調する発散形であるため、適当な平滑化を組み入れて振動を防いでもなお残った様子である。

Fig. 12 は同じような様子を Ag の価電子帯の例で示したもので、フーリエ係数の含め方の違いにより振動の様子が変わって来るのがわかる⁸⁸⁾。ここでは装置の函数にはガウス分布を用いている。振動をおさえるために或る常数 $A (>1)$ を介して $G(\omega)$ を

$$G(\omega)' = (1 - A^{-1})G(\omega) + A^{-1} \quad (24)$$

と修正し、 $A=10$ とすると Fig. 12 の (c), (d) のようになる。これにさらに平滑化効果を入れると、Fig. 13 に示すように Au の同様の価電子帯の実測結果 (a) が (b) をへて (c) のように改善される。ここでは Savitzky と Golay の方法⁷⁾ が用いられている。

装置の函数として対称形のガウス分布では恐らくは実情に即していないと考えられるので、 β -という非対称パラメーターを用いて

$$g(t) \propto \exp \left[- \left(\frac{at}{1 + \beta at / 2 \sqrt{\ln 2}} \right)^2 \right] \quad (25)$$

を用い、 $\beta=0.2$ としてこれに van Cittert の方法⁵⁾ を組み合わせると、僅か 5 回の繰り返しで Fig. 13 (d) のような結果になる。この手法を Ag の Fig. 14 (a) の実測値

Fig. 14. Ag の価電子帯 ESCA スペクトル (a) に $\beta=0.25$ として van Cittert の方法を 10 回繰り返して得た結果 (b). バンド構造から計算によって求めた結果 (c) とのよい対比を示す.

に適用すると (b) のような改善された結果になる. Band 構造から計算される結果³⁸⁾ もかなりよい対応を示すことがわかる [Fig. 14 (C)]. ここでは $\beta=0.25$ とし, 10 回の繰り返しを行っている. この結果と前に示した Fig. 12 のやはり Ag に関する結果と対比させてみることにより, デコンボリューションに対し今回採用した二つの方法の違いと関連についての大凡の様子がうかがえる. また装置の関数の形の選び方の結果に対する影響の度合についてもある程度概念を得ることが出来る. このことは他の測定の場合にもあてはまると考えてよい.

4.5 NMR

高分解能 NMR では, スペクトロメータの周波数が高いほど化学シフトは大きくなる. これに反して, スピン結合による分裂は用いたスペクトロメータの周波数にはよらない. したがって, 高い周波数のスペクトロメータを用いるほど, 分解能のよいスペクトルが得られる. プロトンで 40 MHz にはじまった高分解能 NMR が, 60, 90, 100MHz を経て, 超電導磁石を用いた 220, 270,

300, 360 MHz のスペクトロメータへとエスカレートして行くのはこのためである. それでも, なお, 現実には十分な分解能を得ているとは言い難い. 特に局所粘度の高い高分子や, 磁気的環境がパラエティに富む (活性状態にある) 酵素においてそうである. そのため, デコンボリューションないし分解能の向上が必要になって来る.

ところで, 高分解能 NMR から得られる情報のうち, 化学シフトや結合定数のような横軸の情報, 強度のような縦軸の情報を話を限れば, これらはいずれも分解能の向上で事足り, デコンボリューションは不必要である. 一例として, ポリメチルプロペニルエーテルのメチレンプロトンのピークの分解能の向上の例を Fig. 15 に示す³⁹⁾. (22) 式の $i=1$ の項までとり, C_1 として理論値を用いる代りに, これを K とおいて種々に変えたときの分解能の向上の有様を示す. もちろん, 平滑化したあとで (22) 式の処理をしてある.

標本化の粗さを変えることも, 平滑化と同様の効果をもたらす. Fig. 16 は Fig. 15 と同じスペクトルをオフラインでコピーしたものを 0.2 mm 間隔で標本化し (長さのスケールは図中に示してある), Δ 番目ずつ距った点だけを用いて処理した結果である. Δ が大きくなるにしたがって, 平滑化されていることがわかる. なお, Fig. 16 ではすべて $K=2$, Fig. 15 ではすべて $\Delta=3$ である.

Fig. 15. 標本化の間隔を 3 とした時のいろいろの K に対するメチレンプロトンピークにおけるピークの変化の様子, 試料はポリメチルプロペニルエーテル.

Fig. 16. 同じピークについて $K=2$ と固定し, J を変えることによる分解能向上の変化の様子.

スピンスピン相互作用時間のような形状に関する情報を得るには、厳密な意味での、デコンボリュションが必要になる。しかし、適当な例がないので、そのことを注意するにとどめる。

一方、広幅 NMR では、化学シフトの差は問題にならない半面、同じ共鳴周波数をもつ複数のピークの分解という問題が生じる。特に、結晶性高分子では、結晶領域に起因する剛い格子の部分、非晶領域に起因するゆらぎのある格子の部分の異なるスペクトルを与える。この場合はちょうど周波数応答のフーリエ変換にあたるパルス法 NMR の自由減衰曲線を求めるのが便利である。格子にゆらぎのあるときは単純指数関数型の減衰をすることが期待されるので、Fig. 17 に示すように、

Fig. 17. パルス法 NMR における自由減衰曲線
試料はポリエチレン.

自由減衰曲線の半対数プロットをしてみる⁴⁰⁾。直線からのずれに対して、また同様なプロットをして行く。Fig. 17 はポリエチレンの例であるが、半対数プロットで直線になる成分が二つ、どうしても直線にはならない成分が一つあることがわかる。しかも、最後の成分は横軸を時間の 2 乗に改めると図中に示すように直線に載る。これはガウス型減衰をしていることを示し、格子が剛い成分に対応している。広幅 NMR の場合、強度のような縦軸に関する情報は半対数プロットの縦軸の切片で与えられる。また、スピンスピン相互作用時間のような形状に関する情報は同じプロットの勾配で与えられる。したがって、デコンボリュションという概念さえ知っていれば、何らの計算を必要とせず、人間のパターン認識の能力、なかでも直線になっているかどうかを識別する能力さえあれば、デコンボリュションを経たのと同様の情報を得ることができる。

4.6 ESR

ESR スペクトルは超微細相互作用によって何本にも分裂するのが普通であり、しかも超微細構造定数は ESR にとって基本的な情報の一つである。したがって、超微細構造定数と各ピークのひろがりと同程度か、後者の方が大きい場合には、デコンボリュションないし分解能の向上が必要になる。

いままでの記述にしたがえば、磁場の不均一性など装置に起因するひろがりを取除くのであれば、デコンボリュション、そうでなければ分解能の向上ということになる。しかし、超微細構造定数を決定するとか、超微細相互作用による分裂があるかどうかを知るといような目的に限れば、とにかく幅を狭くすればよいのであ

Fig. 18. 分解能向上を行なったポリイソブレンおよびポリオキシメチレンラジカルの ESR スペクトル。(a), (c) 通常のスペクトル, (b), (d) 分解能を向上させたスペクトル。照射線量, 3 M Rad.

る。処理の手続きとしてはフーリエ変換してフィルターをかける方法、NMR 同様 (22) 式の $i=1$ の項までとる方法の二つが実用的である。

Fig. 18 の (a), (c) はそれぞれポリイソブレンおよびポリオキシメチレンで観測された ESR スペクトルである。これらの分解能の向上を行ったものが、それぞれ、(b), (d) である⁴¹⁾。特に (a)→(b) では、もとのスペクトルではみられなかった超微細相互作用による分裂が明瞭に見られ、この方法の有用さがわかる。

4.7 電子衝撃によるイオン化効率曲線

原子や分子のイオン化電圧 I_p および出現電圧 A_p を電子衝撃により求める場合、得られるイオン化効率曲線 IEC は衝撃電子流のエネルギー幅 $m(U)$ によりたまたまこまれたものになっているので、正しい断面積 $p(E)$ を求めるためいろいろの工夫が古くから考案されている⁴²⁾。最近になってコンピューターの使用が容易になって来たので、観測された IEC からデコンボリューション法を用いて解析的に $p(E)$ を求めることでイオン化現象やイオン状態の分子に関する詳しい情報が得られるようになって来た。

解析の実行にはまず $m(U)$ を知る必要がある。電子放出の機構からこれを Maxwell 分布とする考えもあるが、放出後加速するので必ずしもよい近似ではない⁴³⁾。He のイオン化は I_p より上の E ではほぼ $(E-I_p)$ に比例して増加する事が期待出来るので、He の IEC を E に関して 2 回微分する事により $m(U)$ の形を求めるといのが実効的な方法といえる⁴⁴⁾。電子流の分布を追い返し法などで直接求めてもよい。分布の形は電子加速電圧によって変わることが多いので、測定範囲が広い場合はそれを考慮した $m(U)$ を用いる事が望ましい⁴⁵⁾。

雑音からの効果がきかないよい結果を得るにはデコンボリューションに先立って観測されたデータの平滑化が必要である。この手続きをとらないと Fig. 19 に示すような結果になり有用な情報が得られなくなる⁴⁶⁾。平滑化の手続きには、Morrison による、

$$i(V)_{\text{Calc}(n+1)} = i(V)_{\text{Calc}(n)} + m(U) \otimes \{i(V)_{\text{Obs}} - i(V)_{\text{Calc}(n)}\} \quad (26)$$

を使った繰り返し法⁴²⁾や、その改良法⁴⁷⁾、最小二乗法による三点多項式による平滑化⁴⁸⁾などがある。これらの手続きを踏むことにより Fig. 19 の様子は Fig. 20 に示すように改善される⁴⁶⁾。

Fig. 21 は O_2^+ の結果であるが、 He^+ のデータから $m(U)$ を求め、それを用いてフーリエ変換法により得た改善の結果である⁴²⁾。 $2\pi g$ への直接イオン化にまじって

Fig. 19. 多少ノイズを含む曲線 (a) をデコンボリューションした結果 (b).

いる自動イオン化の単位がよくわかる。Fig. 22 は同様な事情についての Xe の結果である⁴⁸⁾。20~23 eV の領域でも自動イオン化単位がみられる⁴⁹⁾ (Fig. 23)。いずれもフーリエ変換法により、求めたものである。Burger と van Cittert の方法⁵⁾を用いた例は少ないが、負イオ

Fig. 20. (26) 式に示す繰り返し平滑法を行なった後、デコンボリューションして得た結果 (a) およびそれにさらに重みづけの平滑化を加えた結果 (b). 前の Fig. 19 よりはかなり改良されている。

Fig. 21. He^+ のイオン化効率曲線を 2 回微分して得た結果 (b) を用いて, O_2^+ についての実測値の 1 回微分 (a) をデコンボリューションして得た結果 (c).

Fig. 22. Xe の実測値の 1 次微分曲線に対し, 13 eV に於ける電子エネルギー分布を用いてデコンボリューションした結果. 自動イオン化準位が明瞭にみられる.

Fig. 23. 測定を 4000 回繰り返して S/N を高め, それにデコンボリューションを施して得た結果. SF_6 の電子捕足の結果とよい対応を示すのがわかる.

Fig. 24. 衝撃電子流のエネルギー分布 (上) と, その inverse convolver.

Fig. 25. $T=1750^{\circ}\text{K}$ における Maxwell 分布による電子分布 (上) とその inverse convolver.

ンを対象にした報告がある⁵⁰⁾, 二つの方法を比較した結果では後者の方法が I_p の見積りにはよい結果を与えているようである⁵¹⁾.

$m(U)$ の一般的な形は Fig. 24 の上の図のようであるが, その inverse convolver はその下の図のようになる. これを使った逆コンボリューションにより $m(U)$ の影響を排除した例があるが⁴⁷⁾, $m(U)$ が Maxwell 分布とすると, その inverse convolver は Fig. 25 のようになるので逆コンボリューションが極めて容易になるし, EDD 法との関係もつけられるようになる⁵²⁾.

4.8 GPC

液体クロマトグラフィーで, カラム中の担体として, 多孔性のものを用いてみる. その孔が高分子のひろがりと同程度で, しかも孔径の分布も高分子の分子量分布と同程度であるとする. このようなカラムの一端から高分子溶液を注入する. そうすると, 分子量に分布があれば, 小さい分子ほど孔の中に捕獲されやすく, 大きい分子ほど捕獲されにくい. この状態で, カラムの上と同じ側から溶媒だけを流してやると, カラムの他端から分子量の大きいものほど速く流出して行く. この有様は示差屈折計を用いると自動的に記録され, あたかもスペクトルのようなものが得られる. これを gel permeation chromatogram, このクロマトグラムを測定する装置を gel permeation chromatography, 略して GPC という.

このクロマトグラムの横軸は流出時間であるが, 上で述べた理由により, これは分子量に対応している (ただし, 流出時間が短かいほど, 分子量が大きいことに注意する必要がある). 高分子のように, 必然的に分子量に分布のある系では, 分子量分布を知ることは極めて重要であり, この装置の高分子化学への貢献は大きい.

さて, 分子量にせよ何にせよ, 分布を知るという事は前章の分類によれば形状についての情報を知る事にほかならない. 厳密な意味での分光分析の範疇に属するものよりも GPC の方が形状についての重要度が高いので, あえて GPC の例をとりあげることにした.

ここでは種々の補正法の感度をみるために, (1) 式の $f(\omega)$, $g(\nu)$ はそれぞれ

$$f(\omega) = \frac{0.325}{\sqrt{\pi}} [0.6 \exp\{(-0.325)^2(\omega-25)^2\} + 0.4 \exp\{-(0.325)^2(\omega-31)^2\}] \quad (27)$$

$$g(\nu) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 \nu^2) \quad (28)$$

であるとする. そうすると, われわれが観測するクロマトグラムは

$$h(\nu) = \frac{0.325 \alpha}{\sqrt{\pi(0.325^2 + \alpha^2)}} [0.6 \exp\{-(0.325)^2 \alpha^2 (\nu - 25)^2 / (0.325^2 + \alpha^2)\} + 0.4 \exp\{-(0.325)^2 \alpha^2 (\nu - 31)^2 / (0.325^2 + \alpha^2)\}] \quad (29)$$

となる.

Fig. 26 の——, ……がそれぞれ $f(\omega)$, $g(\nu)$ に対応している. ただし, $\alpha=0.2$ とした. 上の $h(\nu)$ にフーリエ

Fig. 26. 一定のガウス関数を用い種々の方法によって補正したクロマトグラムの比較: (——) $f(\omega)$; (---) $g(\nu)$; (+—+) Pierce および Armonas 法⁵³⁾ による補正; (·····) 多項式法による補正; (×) フーリエ変換法による補正.

変換法を用いても図の $\cdots$ の曲線が得られるだけで、真の分布 $f(\omega)$ が bimodal であるという特長すら見られない⁵³⁾。しかし、観測される分布はいつでもガウス分布に近いという GPC の特長を活かして

$$h(\nu) = \exp\{-q^2(\nu - \nu_0)^2\} \sum_{i=0}^n U_i(\nu - \nu_0)^i \quad (30)$$

とおいて、ガウス分布からのずれを表わす多項式について考察すると、図中の $\cdots$ に見られる bimodal な曲線が得られる⁵⁴⁾。なお、 q, ν_0, U_i はいずれも標準化の間隔さえ定めれば、各標本点の値から決定できるパラメータである。

また、Fig. 26 の結果をみてフーリエ変換法が無力であると速断してはいけない。フーリエ変換は正弦関数、余弦関数を重率として面積を求める操作であることを考えて、これらの三角関数をかけたあとで等間隔にならぶように配慮すると、Fig. 26 の $\times$ 印に見られるように、ほぼ $f(\omega)$ と一致する値が得られる。

このように、得られるスペクトルやクロマトグラムの特長やフーリエ変換の特長を知っていると、効率よくデコンボリューションを行なうことができる。

5. おわりに

以上で、デコンボリューションのアウトラインはつかめたことと思うが、研究者であるわれわれがなぜこんなことをしなければならないかという疑問がまだ残っている。今日、分光学的な分析に限らず、いわゆる機器分析は花ざかりである。しかし、これらが商品として売出されるときには、汎用性という要素は避けられないものになる。われわれ研究者にとっては汎用性とコストの谷間で研究することを余儀なくされている。このため、個々の研究者の目的にちょうどかなった装置というのはないのが実情である。そこで装置に手を加えようと思ってもエレクトロニクスの発達とともに、手の加えようもわからない。よし、わかったにしても IC 化されていて手の加えようがない。こういう欲求不満をソフトウェア的に処理するために、ミニコンピュータがオンライン接続されることになる。そうして、ミニコンピュータによる演算の一つとして、デコンボリューションが位置を占めることになる。

同様な操作がスペクトロメータの内部に内蔵された回路で処理されている可能性もなくはない。メーカーにとっては幅の狭いピークを与える装置ほど商品価値が高く、メーカーはこのような回路を内蔵する可能性が強い。ユーザにとってはピークのプロファイルが最も重要な情報であるとき、それを知らないでユーザがプロファイルを求めた

としたらどうなるか。そのような場合への警告としても、この講座が役立てば幸である。

文 献

- 1) 南 茂夫: 分光研究 **24**, 295, (1975).
- 2) 井上多門: 同上 **24**, 235 (1975).
- 3) 一例をあげると R.M. Bracewell: *The Fourier Transform and Its Applications* (McGraw-Hill, New York, 1965).
- 4) G. Horlick: Anal. Chem. **44**, 943 (1972).
井上多門: 分光研究 **21**, 10 (1972) など.
- 5) H. C. Burger and P. H. van Cittert: Z. Physik **79**, 722 (1932); **81**, 428 (1933).
- 6) 戸川隼人: マトリクスの数値計算, オーム社.
- 7) A. Savitzky and M. J. E. Golay: Anal. Chem. **36**, 1627 (1964).
- 8) J. Pitha and R. N. Jones: Canad. J. Chem. **44**, 3031 (1966).
- 9) 銭谷福男, 南 茂夫: 応用物理 **43**, 138 (1974).
- 10) P. A. Jansson: J. Opt. Soc. Amer. **60**, 184 (1970).
- 11) P. A. Jansson, R. H. Hunt and E. K. Plyler: J. Opt. Soc. Amer. **60**, 596 (1970).
- 12) T. Inouye: Nucl. Instrum. and Methods **124**, 215 (1975).
- 13) Y. Gohshi and J. Kashiwakura: Physica Fennica **9**, 51, 327 (1974), あるいは 4) の井上の文献.
- 14) R. J. Bell: *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, p. 295 (1972) Academic Press, N. Y.
- 15) L. C. Allen, H. M. Gladney and S. H. Glarum: J. Chem. Phys. **40**, 3135 (1964).
- 16) 福原 明, 黒田正夫: 応用物理 **42**, 513 (1973).
- 17) H. Stone: J. Opt. Soc. Amer. **52**, 998 (1962).
- 18) B. V. Bronk and W. B. Whitten: Nucl. Instrum. and Methods **106**, 319 (1973).
- 19) 南 茂夫編: データ処理, 新物理学選集 **46**, 日本物理学会 (1971).
- 20) 山下勝治, 南 茂夫: 応用物理 **41**, 256 (1972).
- 21) 南 茂夫, 銭谷福男: *ibid.* **41**, 521 (1972).
- 22) R. N. Jones, R. Venkataraghavan and J. W. Hopkins: Spectrochim. Acta **22A**, 925, 941 (1967).
- 23) R. N. Jones, T. E. Bach, H. Fuhrer, V. B. Kartha, J. Pitha, K. S. Seehadri, R. Venkataraghavan and R. P. Young: NRC Bulletin No. 11, Second Printing (1969).
- 24) R. N. Jones and A. Nadeau: Can. J. Spectrosc. **20**, 33 (1975).
- 25) J. Szöke: Chem. Phys. Letters **15**, 404 (1972).
- 26) たとえば, 合志陽一: 分光研究 **18**, 235 (1969),
渡辺 剛: 応用物理 **44**, 116 (1975).
- 27) P. H. Citrin *et al.*: Phys. Rev. B, **10**, 1762 (1974).

- 28) J. Kashiwakura and Y. Gohshi: *Spectrochim. Acta* **30B**, 471 (1975).
- 29) L. G. Parratt: *Rev. Mod. Phys.* **31**, 616 (1959).
- 30) W. Bambynek *et al*: *Rev. Mod. Phys.* **44**, 716 (1972).
- 31) J. E. Stewart: *Appl. Spectrosc.* **29**, 171 (1975).
- 32) J. O. Porteus: *J. Appl. Phys.* **33**, 700 (1962).
- 33) W. C. Sauder: *J. Appl. Phys.* **37**, 1495 (1966).
- 34) J. O. Porteus: *J. Appl. Phys.* **39**, 163 (1968).
- 35) 渡辺 剛: *応用物理* **44**, 116 (1975).
- 36) 井上多門: *分光研究* **21**, 10 (1972).
- 37) B. V. Bronk and W. B. Whitten: *Nucl. Instrum. and Methods* **106**, 319 (1973).
- 38) G. K. Wertheim: *J. Electron Spectros.* **6**, 239 (1975).
- 39) R. Chûjô and T. Kuroda: *Polymer J.* **1**, 204 (1970).
- 40) K. Fujimoto, T. Nishi and R. Kado: *Polymer J.* **3**, 448 (1972).
- 41) D. Iimura, S. Shimada, K. Ohno, H. Kashiwbara, and J. Sohma: *Repts. Prog. Polym. Phys. Japan* **14**, 545 (1971).
- 42) J. D. Morrison: *J. Chem. Phys.* **49**, 200 (1961).
- 43) R. A. W. Johnstone and B. N. McMaster: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **N19**, 730 (1973); *Adv. Mass. Spect.* **6**, 451 (1974).
- 44) J. D. Morrison: *J. Chem. Phys.* **21**, 1767 (1953).
- 45) B. G. Giessner and G. G. Meisels: *Int. J. Mass. Spectrom.* **4**, 84 (1970).
- 46) R. G. Dromey and J. D. Morrison: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **4**, 475 (1970).
- 47) R. G. Dromey and J. D. Morrison: *ibid.* **6**, 253 (1971).
- 48) B. G. Giessner and G. G. Meisels: *J. Chem. Phys.* **55**, 2269 (1971).
- 49) J. D. Morrison and J. D. Traeger: *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **7**, 391 (1971).
- 50) K. A. G. McNeil and J. C. J. Thynne: *ibid.*, **3**, 35 (1969).
- 51) J. H. D. Eland, P. J. Shepherd and C. J. Danby: *Z. Naturforsch.* **21a**, 1580 (1966).
- 52) J. Vogt and C. Pascual: *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **9**, 441 (1972).
- 53) P. E. Pierce and J. E. Armonas: *J. Polym. Sci.* **21**, 23 (1968).
- 54) L. H. Tung: *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 775 (1969).
- 55) K. Yamashita and S. Minami: *Japan. J. Appl. Phys.* **8**, 1505 (1969).
- 56) T. Inouye: *Nucl. Instrum. and Methods* **104**, 541 (1972).