非線形フィルタによる共鳴吸収スペクトルの解析方法

佐 賀 大 学 中 村 政 俊
九 州 大 学 森 永 健 次
三菱重工株式会社 前 田 直 俊

1. ま え が き

近年、化学の分野において分光学、その中でも特に共鳴吸収スペクトルを利用する方法が広く用いられるようになった。金属製錬工学にとって、熔融ケイ酸塩の構造や物性を正確にはあくすることは重要である。熔融ケイ酸塩の構造を直接観察することは困難である。従って、熔融ケイ酸塩を急冷ガラス(過冷却融体)化して、ガラスの共鳴吸収スペクトルの解析から熔融ケイ酸塩の状態を推察する方法が一般に採用されている。従来、共鳴吸収スペクトルは、その測定データの形状から定性的に状態判断されるか、あるいはデータの平滑化処理⁽¹²⁾や、非線形関数の線形化⁽³⁾などの近似計算によって解析されてきた。

本論文では、非線形フィルタによる共鳴吸収スペクトルの解析方法を提案し、その方法によるケイ酸塩ガラスのメスパウアースペクトル⁽⁶⁾、可視吸収スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルの解析結果を示す。本解析方法では、平滑化処理や線形近似なしに共鳴吸収スペクトルを特徴づけるパラメータを最尤推定の意味で最適に決定でき、また実験情報の導入も可能である。本方法は、手順が容易で、しかも解析結果からもわかるように良好な結果を与えるものである。

第2章では各共鳴吸収スペクトルの特質に関して概説を行ない、第3章ではメスパウアースペクトルを例にとって非線形フィルタによる解析方法を詳説し、第4章では各共鳴吸収スペクトルの解析結果について検討する。

2. 共鳴吸収スペクトルの特質

ケイ酸塩ガラスに γ 線、可視光線や赤外線をあてると、特定のエネルギー(波数)領域で共鳴吸収スペクトルが得られる。共鳴吸収スペクトルはベールの法則⁽⁴⁾に従って、

$$D(\omega) = \sum_{j=1}^n D^j(\omega) \dots \dots \dots (1)$$

として観測される。ここで、 ω は吸収位置(波数、波高分析器のチャンネル数)を表わし、 $D^j(\omega)$ は j 番目のピークで、ローレンツ関数

$$D^j(\omega) = a^j / \{(\omega - \omega^j)^2 + (b^j)^2\} \dots \dots \dots (2)$$

によって表わされる。 ω^j は最大吸収位置である。

パラメータ a^j, b^j, ω^j から最大吸収値と面積が

$$\text{最大吸収値} = a^j / (b^j)^2 \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{面積} = \pi a^j / b^j \dots \dots \dots (4)$$

によって計算される。各吸収種の共鳴吸収曲線の面積比は吸収種の濃度比を表わし、最大吸収位置 ω^j は吸収種の判定の材料となり、これらのパラメータから四極子分裂やアイソマシフトなどの化学的諸量も求められる。従って、共鳴吸収スペクトルの解析は、パラメータ a^j, b^j, ω^j を良好に推定することに帰着される。

〈2・1〉メスパウアースペクトル⁽⁶⁾ Fe_2O_3 を多量に含むガラスに γ 線(10^{10} cm^{-1} 程度)をあてると、

Method of an Analysis for Resonance Absorption Spectra by a Nonlinear Filter. By Masatoshi Nakamura, Member (Department of Electrical Engineering, Saga University), Kenji Morinaga, Non-member (Department of Metallurgy, Kyushu University) & Naotoshi Maeda, Non-member (Mitsubishi Heavy Industry Co., Ins.).

中村政俊: 正員、佐賀大学理工学部電気工學教室
森永健次: 九州大学工学部冶金學教室
前田直俊: 三菱重工株式会社

鉄原子核の励起エネルギーに相当するエネルギーを有する γ 線は原子核を励起して共鳴吸収される。 Fe_2O_3 を多量に含むケイ酸塩ガラス中には3種類の吸収種があると考えられる。原子価が2価の鉄(Fe^{2+})と原子価が3価で酸素配位数が4配位のもの($\text{Fe}^{3+}(4)$)と6配位のもの($\text{Fe}^{3+}(6)$)の三つである。その一つには、高さと半値幅が等しく、最大吸収位置が異なる二つのローレンツ関数で表わされる共鳴吸収曲線が対応し、全体としては3ピーク対の共鳴吸収スペクトルが得られる。このピーク対の共鳴吸収曲線は、鉄原子核の周りに電界こう配があり、励起状態では2種のエネルギー単位があるために生じるものである。

〈2・2〉可視吸収スペクトル 遷移金属イオンは、可視光線領域のある特定の波長の光線を吸収するために、特有の色を有する。例えば、 Fe^{2+} は青、 Fe^{3+} は黄、 Cr^{3+} は緑などである。 Fe_2O_3 を少量含むガラスに近赤外線、可視光線、近紫外線領域 ($4,000 \sim 30,000 \text{ cm}^{-1}$, 広義の可視光線領域) の光線をあてると、最外殻電子によって可視吸収スペクトルが得られる。 Fe^{3+} に関しては4個⁽⁹⁾、 Fe^{2+} に関しては2個のピークがあり、一つのピークは一つのローレンツ関数で表わされ、全体としてはそれらが重畳して観測される。

〈2・3〉赤外線吸収スペクトル 溶融ケイ酸塩中の SiO_2 は、 SiO_4^{4-} 四面体を基本単位としてネットワークを構成する酸化物 (former) で、 PbO はネットワークを切断する酸化物 (modifier) である⁽¹³⁾。ケイ酸塩ガラス中の PbO の量の多少によって、 SiO_4^{4-} 四面体の重合度は6種類に大別される。 Si-O 伸縮振動 (ν_3) は $1,100 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収し、共鳴吸収曲線のピークの波数は、 SiO_4^{4-} 四面体の重合度によって異なった値を示す⁽¹³⁾。

3. メスバウアースペクトルの解析方法

〈3・1〉測定データ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に 12mol% Fe_2O_3 を添加したガラスで、150 mesh に粒度を調整した試料のメスバウアースペクトルが、400 チャネルの波高分析器を用いて 24 時間の測定から得られ、それを第1図に示す。横軸は波高分析器のチャネル、縦軸は γ 線のカウント数である。用いた γ 線源は ^{57}Co (in Pd) で、標準試料はニトロプルシットナトリウム (N. P.) である。N. P. との相対速度 μ_k はチャネル ω_k を用いて

$$\mu_k = \Delta E_{\gamma} (\omega_k - \omega_m) / (\omega_a - \omega_b) \quad \dots\dots\dots (5)$$

によって表わされる。ここで、 $\Delta E_{\gamma} = 1.71 \text{ mm/s}$, $\omega_m = 181$, $\omega_a = 224$, $\omega_b = 138$ である。非線形フィルタによる解析にあたっては、横軸はチャネルの単位を用いて

第1図 メスバウアースペクトルの測定データ

Fig. 1. Observed data of Mössbauer spectrum.

行なう。

〈3・2〉数式モデルの決定 非線形フィルタを用いて測定データから未知パラメータを推定するには、まずそのパラメータを状態変数と見た場合の状態遷移系と状態観測系の数式モデルを決定しなければならない。試料中には、 Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(4)$, $\text{Fe}^{3+}(6)$ の三つの吸収種が存在することが予想される。従って、測定データは最大3ピーク対の共鳴吸収曲線が合成したものと考えられる。また測定データにはばらつきがあるが、それは雑音によるものと見なす。そこで、状態観測系の数式モデルは

$$\begin{aligned} y_k = & \sum_{j=1}^3 \left[\frac{a_k^j}{(\omega_k - \omega_k^{j0})^2 + (b_k^j)^2} \right. \\ & \left. + \frac{a_k^j}{(\omega_k - \omega_k^{j+3})^2 + (b_k^j)^2} \right] + c_k + v_k \\ & \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

とする。ここで、 (ω_k, y_k) , $k=1, 2, \dots, 400$ は 400 個の測定値、 $\underline{x}_k \triangleq [\underline{a}_k^T, \underline{b}_k^T, \underline{\omega}_k^T, \underline{c}_k^T]$, $\underline{a}_k \triangleq [a_k^1, a_k^2, a_k^3]^T$, $\underline{b}_k \triangleq [b_k^1, b_k^2, b_k^3]^T$, $\underline{\omega}_k \triangleq [\omega_k^1, \omega_k^2, \omega_k^3, \omega_k^4, \omega_k^5, \omega_k^6]^T$ とし、 $\underline{x}_k$ は 13 個の未知パラメータからなる状態変数である。また $\{a_k^1, b_k^1, \omega_k^1, \omega_k^4\}$ は Fe^{2+} に、 $\{a_k^2, b_k^2, \omega_k^2, \omega_k^5\}$ は $\text{Fe}^{3+}(4)$ に、 $\{a_k^3, b_k^3, \omega_k^3, \omega_k^6\}$ は $\text{Fe}^{3+}(6)$ に関するパラメータである。 c_k は基線パラメータを表わし、 v_k は既知確率特性の白色正規分布雑音とする。

もし雑音の確率特性のうち平均値が未知であれば、平均値を適当な関数で表わして、その関数の特徴づけるパラメータを上述の 13 個のパラメータに付加して状態観測系の数式モデルを作る必要がある。つまり、(6)式の数式モデルの形が変わる。ただし、未知平均値の中に定数部分があれば、それは c_k の中に含める。

これらの推定すべき 13 個のパラメータは定数であることが既知であるから、状態遷移系の数式モデルは

$$\underline{x}_{k+1} = \underline{x}_k \dots\dots\dots (7)$$

を用いる。なお、未知パラメータは定数、つまり k には依存しないので、以下パラメータの添字 k は省略する。非線形フィルタとしては、定数パラメータの推定に有力な NLP による最尤法フィルタ（付録参照）を用いる。

〈3・3〉 数値のスケール変換 第1図を見ると、横軸 ω_k の変域は 1~400、縦軸 y_k の値域は 155,000 167,000 である。限られた有効けた数の計算機（例えば、本数値計算に用いた FACOM 230-60 では、単精度の有効けた数は 10 進 8 けた）で計算を行なう際には、変域と値域の値から各々バイアスを差し引き、かつ両者の値の位をそろえることが計算精度向上のために重要である。そこで、値のスケール変換を行ない、ここでは横軸の値は

$$\left. \begin{aligned} \omega_k &= 10^{-3} \times \underline{\omega}_k \\ \omega^0 &= 10^{-1} \times \underline{\omega}^0 \\ \underline{b} &= 10^{-1} \times \underline{b} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

縦軸の値は

$$\left. \begin{aligned} y_k' &= 10^{-3} \times (y_k - 167,000) \\ \underline{a} &= 10^{-3} \times \underline{a} \\ c &= 10^{-3} \times (c - 167,000) \\ y_k' &= 10^{-3} \times y_k \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

のごとく変換する。また、 $\underline{a}, \underline{b}, \omega^0$ と c の合成ベクトルを $\underline{x}_k$ で定義する。このスケール変換をした値の推定を行ない、求められた推定値 $\underline{a}, \underline{b}, \omega^0, c$ から、もとのパラメータの推定値 $\underline{a}, \underline{b}, \omega^0, c$ を得るには、(8)、(9)式の逆スケール変換を行なえばよい。

〈3・4〉 先験情報の数量化 各未知パラメータの値に関する過去の解析によって得られた情報や理論的な推測によって得られた情報は、先験情報としてフィルタに取り入れることができる。各パラメータ x_1^j (x_1 の第 j 要素) の値が、だいたい正規母集団の確率変数の一つの実現値であると見なされ、それらの値の先験的予測生起確率が約 0.68 の区間

$$u_L^j \leq x_1^j \leq u_U^j \dots\dots\dots (10)$$

の上限値 u_U^j と下限値 u_L^j が与えられている場合には、 x_1^j に関する先験情報は

$$N\{u_U^j + u_L^j/2, (u_U^j + u_L^j)^2/4\} \dots\dots\dots (11)$$

によって数量化する。ここで、 $N(\underline{a}, A)$ は平均値 $\underline{a}$ 、分散 A の正規分布を表わす。(11)式は過去の解析や理論的な推測によって得られた情報を厳密に数量化していない恐れもあるが、少なくとも生起確率 0.68 の区間は正しく表現している。(11)式は正規分布であるから、NLP による最尤法フィルタの先験情報として

採用できる。

いまの場合、各パラメータ相互間の共分散、つまり分散行列の非対角要素は評価が困難であるから、その要素は便宜上 0 とおく。従って、先験分散行列は対角行列になる。 u_U^j と u_L^j の具体的数値から計算した先験平均値は

$$\begin{aligned} \hat{x}_{1|0} = & [4.9, 24.0, 12.9, 1.4, 2.0, 1.8, \\ & 17.0, 18.0, 19.0, 31.5, 23.0, \\ & 25.0, 0.0]^T \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

で、先験分散行列は

$$\begin{aligned} c_{1|0} = & \text{dia}\{(0.5)^2, (0.5)^2, (0.5)^2, (0.125)^2, \\ & (0.125)^2, (0.125)^2, (0.5)^2, (0.5)^2, \\ & (0.5)^2, (0.5)^2, (0.5)^2, (0.5)^2, (0.125)^2\} \\ & \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

となる。ここで、 $\text{dia}(d)$ は対角要素が d の対角行列を表わす。

〈3・5〉 付加雑音特性の解析 フィルタを用いて測定データから未知のパラメータを推定するには、(6)式の数式モデル中の $\underline{v}_k$ に(9)式のスケール変換を施した $\underline{v}_k'$ なる雑音の確率特性があらかじめ定められていなければならない。雑音の平均値が 0 以外の場合は、測定データから平均値を差し引いて測定データの修正が施される。また雑音の分散の大きさと測定データの信頼性とは反比例し、分散値の逆数によって重み付けされた測定データがフィルタに取り入れられる。このように雑音の平均値と分散値がパラメータの推定に与える影響は大であるため、その値の決定は非常に重要である。

雑音の原因は、 γ 線の発生源、試料、測定器、測定技術などが考えられ、雑音の平均値と分散値の決定はフィルタの適用前に得られるすべての知識を総合して行なわなければならない。以下の方法は、雑音の確率特性に関して得られる知識を総合して雑音の平均値と分散値を決定する一例である。

第1図の測定データを見ると、大きな変動部分と小さな凹凸の激しい変動部分とが重畳されている。その後者の部分だけを取り出して、その概略を描くとそれは帯状を呈し、帯の幅は中心部分で狭く、両端付近で広がっている。正規分布の確率変数が平均値の周りの3倍の標準偏差（分散値の平方根）以内に生じる確率は 0.98 である。そこで、帯の幅を6倍の標準偏差と考えると、帯の幅 A から雑音の分散値 $((A/6)^2)$ が求められる。帯の幅は場所（チャンネル）によって異なるので、分散値をチャンネルの関数として決定する。いま分散値をチャンネル ω_k の2次関数で近似

することを考える。帯の幅から各分散値を求めると、 ω_k が 2.0 で分散値が 0.1, ω_k が 21.0 で 0.05, ω_k が 40.0 で 0.1 となる。これら 3 点を通る 2 次関数

$$V_k = 0.05 + (0.1 - 0.05) \{(\omega_k - 21.0)/19.0\}^2 \quad (14)$$

によって各チャネルの雑音の分散値を定める。

測定データから小さきみな凹凸の激しい変動部分を取り除いたなめらかな変動部分を、有効信号と雑音の平均値の和と見る。過去の同種の数多くの測定結果から判断して、チャネルの両端付近では試料中の吸収種以外の要因によってわずかな γ 線吸収が生じている。それは測定器と測定技術上の原因によるものと思われる。その値は試料の種類、測定時間、第 1 図の測定データを総合して、チャネル ω_k が 2.0 で -1.0 の負の値、 ω_k が 21.0 で 0.0, ω_k が 40.0 で -1.0 と判定する。いま雑音の平均値 m_k とチャネル ω_k との関係は上記 3 点を通る 2 次関数

$$m_k = -\{(\omega_k - 21.0)/19.0\}^2 \quad (15)$$

によって定める。もし、(15)式のように雑音の平均値が求められていないときは、平均値を未知関数で表わして、関数の特徴づけるパラメータを(6)式の 13 個のパラメータに付加して、パラメータ推定を行なうことも考えられる。その場合には推定すべきパラメータの個数が多くなり、推定の計算時間、記憶容量がともに増大する。本例の場合は(15)式の平均値はかなり信頼性が高く、またこれらの平均値を採用して良好な解析結果を得ているので、あえて未知平均値を推定する方法とはらない。

NLP による最尤法フィルタの雑音の確率特性は、正規分布である必要がある。本例の雑音は厳密には正規分布と言えずとも、少なくとも近似的には正規分布とみなせる。そこで v_k' の確率特性を

$$N(m_k, V_k) \quad (16)$$

とする。NLP による最尤法フィルタでは、更に雑音の平均値は 0 であることが要求されるので、雑音は

$$v_k = v_k' - m_k \quad (17)$$

によって平均値を 0 にし、測定データは m_k によって

$$y_k = y_k' - m_k \quad (18)$$

のごとく修正する。

〈3・6〉状態推定値の求解方式 NLP による最尤法フィルタでは、推定段数が進むにつれて、未知数 X_k の次元が高くなるという欠点がある。しかし、共鳴吸収スペクトル解析問題のように状態値ベクトルがすべて定数の場合には、この未知数の次元が増加しない簡単な推定のための評価関数を得ることができる。

状態ベクトルが定数ベクトルであるとき、状態遷移系の方程式は

$$x_{k+1} = x_k \quad (19)$$

である。一般には最尤推定の意味での評価関数は付録に示す(付 4)式であるが、いま(19)式の状態遷移式には系雑音が存在しないので、(付 4)式は

$$x_{i+1} = x_i, \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (20)$$

なる条件付きの

$$J_k(X_k) = \|x_1 - \hat{x}_{1|0}\|_{c_1|0}^2 + \sum_{i=1}^k \|y_i - h_i(x_i)\|_{v_i}^2 \quad (21)$$

なる評価関数に変形される。いま(20)式の制約条件式より

$$x \triangleq x_k = x_{k-1} = \dots = x_1 \quad (22)$$

とおくと、次の簡単な評価関数

$$J_k(x) = \|x - \hat{x}_{1|0}\|_{c_1|0}^2 + \sum_{i=1}^k \|y_i - h_i(x)\|_{v_i}^2 \quad (23)$$

が得られる。ここで、 $\|a\|^2_A$ は 2 次形式 $a^T A a$ を、 A^{-1} は行列 A の逆行列を表わす。観測値ベクトルの列を $Y \triangleq \{y_1, y_2, \dots, y_k\}$ とすると、 $Y^1, Y^2, \dots, Y^k, \dots, Y^N$ が与えられれば、Fletcher-Powell 法を用いて(23)式を最小化することにより、逐次推定値を得ることができる。

この γ 線吸収スペクトルの解析に(23)式の評価関数を用いる場合、 $h_i(x)$ は $\omega^{bj} \rightarrow \omega_i, b^j \rightarrow 0$ のとき不連続となる。従って $J_k(x)$ もまた不連続となり、 $J_k(x)$ の c^2 級関数の仮定が満たされなくなる。しかし $\omega^{bj} \rightarrow \omega_i, b^j \rightarrow 0$ とすれば $h_i(x) \rightarrow \infty$ となり、これは SUMT⁽²⁾ におけるペナルティ関数と同じ効果を与える。よって物理的に意味がある $b^j > 0$ の局所的領域では $J_k(x)$ は c^2 級関数であり、この系については NLP フィルタによる最尤法フィルタは十分適用可能である。

いまの場合、所望の推定値は推定最終段 $N(400)$ の Y^N に対するものだけであり、途中の推定値は必要ではない。また推定値を求めようとする際には、すでに Y^N のすべての観測値が我々の手元にある。そこで計算時間短縮の意味で、いきなり Y^N に対する推定値を求めることにする。これは見方を変えれば N 個の観測値をためておいて、1 段階の推定を行なうことになる。最小化させるべき評価関数は(23)式の k の最終値、つまり N のときの形

$$J_N(x) = \|x - \hat{x}_{1|0}\|_{c_1|0}^2 + \sum_{i=1}^N \|y_i - h_i(x)\|_{v_i}^2 \quad (24)$$

を有する。この右辺の第1項には(12), (13)式の値を代入し, 第2項の y_i には(18)式の値を与え, かつ, $h_i(\mathbf{x})$ は

$$h_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^3 \{ a^j / \{ (\omega_i - \omega^{oj})^2 + (b^j)^2 \} + a^j / \{ (\omega_i - \omega^{oj+3})^2 + (b^j)^2 \} \} + c \quad (25)$$

で, V_i は(14)式で与えられている。また, 推定計算(Fletcher-Powell法)の初期値には(12)式の値を用いる。先験情報が与えられていないときには, $c10^{-4}$ が零行列と考えて,(24)式の代わりに評価関数

$$J_N(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \| y_i - h_i(\mathbf{x}) \|^2 V_i^{-1} \quad (26)$$

を用いる。推定計算の初期値には物理的に意味がある範囲内の適当な値を与える。

4. 解析結果

〈4.1〉メスバウアースペクトルの解析結果 前章の手順に従って, メスバウアースペクトルの解析を先験情報を用いた場合(a)と先験情報を用いない場合(b)について行なう。

Fletcher-Powell法の繰返しにおける探索方向ベクトルのユークリッドノルムを計算精度の指標にとったとき, その許容値 ε を 10^{-4} とする。このとき, FACOM 230-60による総計算時間は(a)に関しては約2分,(b)に関しては約11分である。非線形フィルタによるパラメータの推定値を用いて解析されたメスバウアースペクトルを(a)に関しては第2図,(b)に関しては第3図に示す。

共鳴吸収曲線のピーク対間の距離は四極子分裂 $[\Delta E_q(\text{mm/s})]$ と呼ばれ, その大きさは原子核の周りの電界こう配の目安となる。また N.P.によって決定された相対速度 0mm/s と, ピーク対の中心との距離はアイソマシフトと呼ばれ, これは Walker 氏⁽⁵⁾が電子殻構造の4s電子の位置の変化に帰因すると述べているように, 原子価や配位数を推定する目安となる。非線形フィルタによるパラメータの推定値の結果と, 推定値の(8),(9)式によるスケール逆変換と(5)式による化学量変換をして, $\delta, \Delta E_q$ を計算した結果を第1表に示す。

(a)の解析は先験情報に拘束されたものであるので, δ や ΔE_q は我々が予想していた値に近い値を呈している。一方,(b)の解析は我々の先験概念を捨てた測定データに忠実な結果である。(a)と(b)の結果を比較すると, 明らかな相違はピークの逆転が見られることである。この違いは ΔE_q の値に大きく影響し

第2図 メスバウアースペクトル(先験情報あり)

Fig. 2. Mössbauer spectrum with apriori information (a).

第3図 メスバウアースペクトル(先験情報なし)

Fig. 3. Mössbauer spectrum without apriori information (b).

第1表 メスバウアースペクトルの解析値

Table 1. Analyzed values of Mössbauer spectrum.

先験情報		j	a^j	b^j	ω^{oj}	ω^{oj+3}	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	面積 (%)
(a) 有	Fe^{2+}	1	6.91	1.98	16.90	30.75	1.15	2.78	17.35
	$\text{Fe}^{3+}(4)$	2	10.12	1.39	17.82	23.42	0.50	1.13	36.18
	$\text{Fe}^{3+}(6)$	3	12.99	1.59	19.32	24.72	0.78	1.09	46.47
(b) 無	Fe^{2+}	1	4.27	1.50	18.47	29.80	1.18	2.29	10.34
	$\text{Fe}^{3+}(4)$	2	21.26	1.81	17.64	24.43	0.58	1.33	65.64
	$\text{Fe}^{3+}(6)$	3	5.03	1.17	19.56	23.34	0.66	0.72	24.02

てくる。

先験情報構成に際して考慮した重要な点は, $\text{Fe}^{3+}(4)$ と $\text{Fe}^{3+}(6)$ の ΔE_q の値がほぼ等しいということである。この情報を取り入れて解析を行なった(a)の結果は Frischat 氏⁽⁷⁾によって最初に報告された値に近い。一方,(b)の結果は Lupis 氏⁽⁸⁾の報告と近い値

をとっている。

現段階では ΔE_i の値によって両者の解析の良否は判断し難いように思われる。また δ の値について考えると、(b) の結果のほうが過去の解析結果⁽⁹⁾からはより良い値を示しているように思われるが、それでも両者の優劣を決定するにはまだ不明な点が多い。従って、今後測定温度や試料の組成などを変化させて、 δ 、 ΔE_i の値の変化について考察することにより、(a)、(b) の結果の択一を行なうことにしたい。

〈4.2〉 可視吸収スペクトルの解析結果 $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ に 0.1mol% の Fe_2O_3 を添加したガラスの可視吸収スペクトルの解析結果(a)と、 $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$ に 1mol% の Fe_2O_3 を添加したガラスの可視吸収スペクトルの解析結果(b)を、それぞれ第4図と第5図に示す。

測定データは、図中の実線で示すようなペンレコーダの連続量である。この連続量の光学濃度をグラフから3けたの精度で100点読みとって、第3章と同様の手順で、未知パラメータを推定する。近赤外線領域 ($25,000 \sim 30,000 \text{ cm}^{-1}$) に現われている非常に強い吸収ピークは、金属と配位子の間の電子の移動に伴う吸収曲線で、電荷移動スペクトルと呼ばれる。この電荷移動スペクトルは今の考察の対象外で、本解析ではこの部分をあらかじめ2次曲線で近似して、その分を差し引いた後のデータを用いて、非線形フィルタを適用している。数式モデルとしては6個のローレンツ関数を用意している。図中において、A, B, C, D は Fe^{3+} の吸収ピークで、E, F は Fe^{2+} の吸収ピークである。

従来、可視吸収スペクトルに関しては、水溶液に対してはかなりよく研究されているが、本実験のようにガラスに対してはあまり研究されていない。Kurkjian

第4図 可視吸収スペクトル ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} + 0.1\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Fig. 4. Optical absorption spectrum ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} + 0.1\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$).

第5図 可視吸収スペクトル ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} + 1\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Fig. 5. Optical absorption spectrum ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} + 1\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$).

第2表 可視吸収スペクトルの解析値

Table 2. Analyzed values of optical absorption spectrum.

			本 結 果			Kurkjian 氏らの結果
			$\bar{a}$ (任意スケール)	$\bar{b}$ (cm^{-1})	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})
(a)	$3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} + 0.1\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	Fe^{3+} (4)	A	0.09	0.08×10^4	2.60×10^4
			B	0.12	0.14	2.41
			C	0.13	0.13	2.30
			D	2.52	0.50	1.97
	Fe^{2+}	E	1.04	0.35	0.99	
		F	0.00	0.03	0.46	
(b)	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} + 1\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	Fe^{3+} (6)	A	—	—	—
			B	0.39	0.13	2.05
			C	0.79	0.19	1.73
			D	0.16	0.11	1.35
	Fe^{2+}	E	0.33	0.15	0.96	
		F	—	—	—	

氏ら⁽⁹⁾は水溶液中の Fe^{3+} に関する可視吸収スペクトルの各ピークの波数を計算している。ガラスと水溶液の可視吸収スペクトルは異なると思われるが、Kurkjian 氏らは両者が近い値を呈することを報告している⁽⁹⁾。本解析では Kurkjian 氏らの結果を先験情報の平均値に取り入れている。先験分散は ω^j に関しては 0.01, a^i と b^j に関しては 0.5, 雑音の分散は 0.5 としている。なお、 Fe^{2+} に関するピークに関しては先験情報は全く与えていない。フィルタによる各パラメータの推定値を第2表にまとめている。

〈4.3〉 赤外線吸収スペクトルの解析 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (SiO_2 5mol%) ガラスの赤外線吸収スペクトルの解析を行なう。赤外線吸収スペクトルを一つのローレンツ関数で表わしてパラメータを推定すると、第6図のように最大吸収波数 $\bar{\omega}^0 = 886 \text{ cm}^{-1}$, 半値幅 $2\bar{b} = 157.4$

第 6 図 赤外線吸収スペクトル (PbO-SiO₂(5mol% Fe₂O₃))

Fig. 6. Infrared absorption spectrum (PbO-SiO₂(5mol% SiO₂)).

第 7 図 赤外線吸収スペクトル (SiO₂ ガラス)

Fig. 7. Infrared absorption spectrum (SiO₂ glass).

cm⁻¹ を得る。この試料中のイオン種は Saksena 氏の結果⁽⁹⁾から単一 SiO₄⁴⁻四面体であることがわかる。

次に SiO₂ ガラスの赤外線吸収スペクトルの解析を行なう。この場合、ローレンツ関数の個数を変えてパラメータの推定を行なったところ、第 7 図に示すように 3 個のローレンツ関数で表わすのが最も良いことがわかる。つまり、2 個以下で推定すると推定評価値 $J_N(\hat{x})$ が大で、4 個以上で推定すると消滅するローレンツ関数がでる。3 個のローレンツ関数の推定値と関数の面積比を第 3 表に掲げる。Bock 氏⁽¹¹⁾は、SiO₂ ガラスの赤外線吸収スペクトルを ν_3 振縮振動による吸収 (B) 以外の吸収 (A, C, D) をも考慮して複数のピークに分解している。その実測値と理論計算値を第 3 表に示す。我々の解析結果と Bock 氏らの結果はだいたいよく一致している。ただ Bock 氏らは 950 cm⁻¹ 付

第 3 表 赤外線吸収スペクトルの解析値 (SiO₂ ガラス)

Table 3. Analyzed values of infrared absorption spectrum (SiO₂ glass).

		本 結 果				Bock 氏らの結果		
		a (任意ス ケール)	b (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	面積 (%)	実験 ω (cm ⁻¹)	理論 ω (cm ⁻¹)	強度
ν_3 伸縮振動	A	0.115	$\times 10^2$ 0.292	$\times 10^2$ 8.03	5.3	805	792	中
	B	—	—	—	—	950	948	弱
ν_2 伸縮振動	C	2.656	0.643	10.79	55.7	1,110	1,134	強
ν_4 伸縮振動	D	2.276	0.786	11.78	39.0	1,100	1,199	中

近に弱いピーク (B) を見だしているが、これは含水 SiO₂ のみが示すピークと思われる。しかし、我々の実験における試料は無水 SiO₂ ガラスであるために、このピークは存在していない。

5. む す び

最近、近代制御理論の分野では、しばしば理論と現実の遊離という非難の声を聞くが、その批判に応えるためにも現実問題を欲していた。一方、冶金学の分野では、共鳴吸収スペクトルの有力な解析方法を欲していた。本研究は両分野の要求が一致し、近代制御理論の一分野の状態推定法が共鳴吸収スペクトルの解析に応用され、成果を上げた。

本論文では、メスバウアースペクトルを例にとった NLP による最尤法フィルタを用いた解析方法を提案し、次章で本方法によるメスバウアースペクトル、可視吸収スペクトル、赤外線吸収スペクトルの解析結果を示した。この NLP による最尤法フィルタを用いた解析方法は、平滑化処理や線形近似計算を行なうことなしに、測定データに忠実な解析や先験情報を導入した解析が可能である。また解析手順が非常に簡明である。従って、この方法は共鳴吸収スペクトルに限らず広く一般の実験データの解析に利用できるものと思われる。

最後に、日頃ご指導を賜わっている九州大学工学部電気工学教室の辻 節三教授、同冶金学教室の柳ヶ瀬勉教授、ならびにデータ採取にご協力いただいた同理学部の高島良正教授、前田米蔵助手に感謝の意を表します。

(昭和 50 年 9 月 22 日受付, 同 51 年 1 月 27 日再受付)

文 献

- (1) R. Fletcher & M. J. D. Powell: Comput. J. 6, 2, 163 (1964)
- (2) A. V. Fiocco: SIAM J. Appl. Math. 17, 6, 1239 (1969)
- (3) L. Pargamin: Ph. D. Thesis, Carnegie-Mellon Univ.

- (4) 例えば, ドット(近藤訳): 化学分光学 (昭 41)
 (5) L.R. Walker, G.K. Wertheim & V. Jaccarino: Phys. Rev. Letters **3**, 6, 98 (1961)
 (6) R.L. Mössbauer: Z. Physik. **151**, 124 (1958)
 (7) G.H. Frischat & G. Tomadl: Glastechn. Ber. **5**, 42, 182 (1969)
 (8) C.H.P. Lupis, et al.: Metallurgical Trans. **8**, 3, 2093 (1968)
 (9) C.R. Kurkjian & E.A. Sigety: Phys. Chem. Glasses **3**, 9, 73 (1968)
 (10) B.D. Saksena: Trans. Faraday Soc. **57**, 242 (1961)
 (11) J. Bock & G.-J. Su: J. Amer. Ceram. Soc. **2**, 53, 69 (1970)
 (12) 例えば, 浜口・青木: 分析機器 **8**, 11, 493 (昭 48)
 (13) 杉之原・柳ヶ瀬: 溶融塩 **1**, 12, 151 (昭 44)
 (14) 辻・前田: 九州大学工学集報 **46**, 4, 530 (昭 48)
 (15) 中村・前田・森永: 同上 **46**, 4, 538 (昭 48)

付 録

NLP による最尤法フィルタ NLP による最尤法フィルタは最尤推定の意味で最適な推定値を与える非線形フィルタで, 特に定数パラメータの推定に有効である。評価関数を最小化する際に Nonlinear Programming (NLP) を用いるが, その中で特に有力な Fletcher-Powell 法⁽¹⁾を用いる。

〈1〉 問題の設定 次の状態遷移式と状態観測式

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{f}_k(\mathbf{x}_k) + \mathbf{w}_k \quad \dots\dots\dots (付 1)$$

$$\mathbf{y}_k = \mathbf{h}_k(\mathbf{x}_k) + \mathbf{v}_k \quad \dots\dots\dots (付 2)$$

で表わされる非線形系を考える。ここで, $\mathbf{x}_k$ は n 次元状態値ベクトル, $\mathbf{y}_k$ は m 次元観測値ベクトル, $\mathbf{f}_k(\cdot)$, $\mathbf{h}_k(\cdot)$ はそれぞれ n 次元, m 次元の連続的に 2 階偏微分可能な既知関数ベクトルとし, $\mathbf{w}_k, \mathbf{v}_k$ は互いに独立な n 次元, m 次元の白色正規分布雑音ベクトルとし, その分布は既知で, それぞれ $N(\mathbf{0}, W_k)$, $N(\mathbf{0}, V_k)$ で与えられているものとする。ここで, $N(\mathbf{a}, A)$ は平均値 $\mathbf{a}$, 分散 A の正規分布を表わす。 W_k と V_k は正定値対称行列である。また $\mathbf{x}_1$ の先験情報が $\mathbf{w}_k, \mathbf{v}_k (k=1, 2, \dots)$ とは独立な正規分布 $N(\hat{\mathbf{x}}_{1|0}, c_{1|0})$ で与えられているものとする。問題は, 観測値ベクトルの列 $\mathbf{Y}^k \triangleq \{\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \dots, \mathbf{y}_k\}$ が得られたとき, 状態値 $\mathbf{x}_k$ の推定値を求めることである。

〈2〉 フィルタの定式化 $\mathbf{Y}^k$ が与えられたときの状態値ベクトルの結合ベクトル $\mathbf{X}_k \triangleq [\mathbf{x}_1^T, \mathbf{x}_2^T, \dots, \mathbf{x}_k^T]^T$ の後驗的確率密度関数を $P(\mathbf{X}_k | \mathbf{Y}^k)$ とする。このとき雑音 $\mathbf{w}_k, \mathbf{v}_k$ の白色正規分布の仮定と, $\mathbf{x}_k$ のマルコフ的性質を考慮し, ベイズの定理を用いると $P(\mathbf{X}_k | \mathbf{Y}^k)$ は

$$P(\mathbf{X}_k | \mathbf{Y}^k) = c(Y^k) \exp \{-0.5 \times J_k(\mathbf{X}_k)\} \quad \dots\dots\dots (付 3)$$

$$J_k(\mathbf{X}_k) = \|\mathbf{x}_1 - \hat{\mathbf{x}}_{1|0}\|_{c_{1|0}}^2$$

$$+ \sum_{i=1}^{k-1} \|\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{f}_i(\mathbf{x}_i)\|_{W_{i+1}}^2 + \sum_{i=1}^k \|\mathbf{y}_i - \mathbf{h}_i(\mathbf{x}_i)\|_{V_{i+1}}^2 \quad \dots (付 4)$$

で表わされる。ここで, $\|\mathbf{a}\|_A$ は 2 次形式 $\mathbf{a}^T A \mathbf{a}$ を, A^{-1} は行列 A の逆行列を表わす。また $c(Y^k)$ は正規化定数である。もし W_i が半正定値行列のときは, (付 4) 式右辺第 2 項の一部分が等式制約条件となり, 評価関数の形が変わる。

後驗的確率密度関数 $P(\mathbf{X}_k | \mathbf{Y}^k)$ を最大ならしめる $\mathbf{X}_k$ が最尤値で, $J_k(\mathbf{X}_k)$ を最小化することによって求められる。NLP を用いて $J_k(\mathbf{X}_k)$ を直接最小化することにより, $\mathbf{X}_k$ の推定値を求める方法を NLP による最尤法フィルタと呼ぶ。 $J_k(\mathbf{X}_k)$ を最小にする $\mathbf{X}_k$ の値 $\hat{\mathbf{X}}_{k|k} \triangleq [\hat{\mathbf{x}}_{1|k}^T, \hat{\mathbf{x}}_{2|k}^T, \dots, \hat{\mathbf{x}}_{k|k}^T]^T$ のうち, $\hat{\mathbf{x}}_{k|k}$ が最適推定値, $\hat{\mathbf{x}}_{1|k}, \hat{\mathbf{x}}_{2|k}, \hat{\mathbf{x}}_{k-1|k}$ が最適スムージング値である。

$J_k(\mathbf{X}_k)$ を最小化する際に, NLP の中で特に有力な Fletcher-Powell 法を用いる。Fletcher-Powell 法による最小値への解の収束性は次の二つの仮定の下に保証される。つまり, $J_k(\mathbf{X}_k)$ が c^2 級関数であることと, 狭義の凸関数であることである。もし, これらの仮定が成立しなければ, 得られた解が最適である保証はなくなる。実際問題においては $J_k(\mathbf{X}_k)$ が狭義の凸関数でない場合が多い。そのとき得られた解は, $J_k(\mathbf{X}_k)$ の局所的最小解にとどまる恐れがある。その際には Fletcher-Powell 法の初期値を変えて, 幾つかの局所的最小解を求め, それらの中から大局的最小解を評価値 $J_k(\hat{\mathbf{X}}_{k|k})$ を手がかりに選択する必要がある。

〈3〉 Fletcher-Powell 法のアルゴリズム n 次元変数 $\mathbf{z}$ の関数 $J(\mathbf{z})$ の最小化アルゴリズムを示す。

0. $\mathbf{z}$ の初期値 $\mathbf{z}_0$ を与え, $\mathbf{g}_0$ を求める。 H_0 を $n \times n$ 単位行列とし, $\varepsilon (> 0)$ を与え, $i=0$ として計算を開始する。

1. $\mathbf{s}_i = -H_i \mathbf{g}_i$ とする。 $\sqrt{\mathbf{s}_i^T \mathbf{s}_i} \leq \varepsilon$ ならば計算を終了する。

2. $J(\mathbf{z}_i + \alpha \mathbf{s}_i)$ を最小にする $\alpha (= \alpha_i)$ を求める (スカラー変数 α に関する最小化; 2 次内そう法, 黄金分割法など)。

3. $\mathbf{s}_i = \alpha_i \mathbf{s}_i, \mathbf{z}_{i+1} = \mathbf{z}_i + \mathbf{s}_i$ とする。

4. $J(\mathbf{z}_{i+1}), \mathbf{g}_{i+1}$ を求める。

5. $\mathbf{d}_i = \mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i$ とする。

6. $H_{i+1} = H_i + \mathbf{s}_i \mathbf{s}_i^T / \mathbf{s}_i^T \mathbf{d}_i + H_i \mathbf{d}_i \mathbf{d}_i^T H_i / \mathbf{d}_i^T H_i \mathbf{d}_i$ とする。

7. $i=i+1$ において 1. にもどる。

ここで, $\mathbf{g}_i = \partial J(\mathbf{z}) / \partial \mathbf{z} |_{\mathbf{z}=\mathbf{z}_i}$ である。