多成分混合物における配位数サンプリングによる 接触数混合度の推定

Estimation of Mixing Index Based on Contact Numbers by Coordination Number Sampling from a Multicomponent Mixture

浦 一 夫*, 新 藤 久 和*

Kazuo URA*, Hisakazu SHINDO*

A mixing index based on contact numbers by coordination number sampling was proposed by Akao et al. The contact number is defined as the number of particles which are in contact with a particular particle called a specified particle. Statistically, the contact number mixing index is on the basis of the first moment, mean, in contrast to variance-based indexes such as Lacey's.

Shindo reported the distribution of contact numbers from a binary mixture in an incompletely mixed state. The distribution was derived from a beta-binomial distribution as a conditional one.

This paper extends the distribution of contact numbers for a binary case to that for a multicomponent case. The precision of estimation of the mixing index is theoretically derived and compared with that of reduced binary case. It can be concluded that the best precision is obtained if we select the particles whose population concentration is lowest as specified particles. This conclusion holds whatever the number of components is.

Key Words : Multicomponent Mixing, Mixing Index, Coordination Number Sampling, Dirichlet-multinomial Distribution, Contact Number

1. 緒 言

固体粒子混合における代表的な統計的混合度としては、Lacey¹⁾の分散による混合度が知られている。これは、着目成分粒子のサンプル間の分散に基づいて混合度を表示するものである。しかし、着目成分粒子の母集団分布が知られていないため、この定義では標本分散を用いている。

赤尾ら²⁾は、分散は統計的には重要な概念であるが、巨視的であり物理的な意義が不明確であるとして、接触数による混合度の表示法を提案した。接触数は、指定成分粒子と呼ばれる特定の成分粒子に接触する着目成分粒子の数として定義されている。また、この定義に即して行われるサンプリング法は配位数サンプリングと呼ばれる。

分散が統計的には2次モーメントであるのに対し、接触数は1次モーメントであるところにある特徴がある。

その後、吉澤・新藤³⁾は、2成分からなる固体粒子群の混合状態を記述するベータ二項分布に基づくモデルを提案し、Lacey¹⁾の混合度の推定精度を報告している。また、このモデルを多成分混合に拡張したディリクレ多項分布を用いて、Too, et al.⁴⁾は、多成分混合におけるスポットサンプリングによる接触数混合度の推定精度を検討している。

最近、新藤⁵⁾は、2成分混合のベータ二項モデルから配位数サンプリングによる接触数の分布を導き、接触数とそれによる混合度の推定精度を報告した。

本報告では、多成分混合物における配位数サンプリングによる接触数の分布を導き、接触数混合度の理論推定精度を求め、コンピュータ・シミュレーションによりその妥当性を検討する。さらに、多成分混合物の接触数混合度の推定精度と多成分混合物をある成分と残りの成分とからなる2成分混合物とみなしたときの

1995年 8月 18日受付

* 山梨大学工学部電子情報工学科

(〒400 甲府市武田 4-3-11) TEL. 0552-20-8499

Fac. of Eng., Dept. of Electrical Eng. and Computer Sci., Yamanashi Univ.

(4-3-11 Takeda, Kofu-shi, 400)

接触数混合度の推定精度とを比較する。

2. 多成分混合物における接触数とその分布

2.1 接触数の定義

いま、 $(s+1)$ 種類の同径粒子群からなる二次元規則配列混合物を考える。ここで、 $A_j (j=0, 1, 2, \dots, s)$ 粒子の母個数濃度をそれぞれ $\bar{X}_j$ とすれば、それらの総和は1となる。

この混合物からランダムに取り出された粒子を抽出粒子といい、この粒子に接しているすべての粒子の数を総配位数 n^* という。総配位数 n^* は混合物の配列構造により定まり、正方配列と六方配列のそれぞれに対して $n^*=4$ および $n^*=6$ となる。抽出粒子を A_0 粒子に限定することを、 A_0 粒子を指定粒子とするといい、指定粒子 A_0 に接する A_j 粒子の数を第 j 成分の接触数と定義する (Fig. 1 参照)。大きさ n^* の配位数サンプリングにより得られる第 j 成分の接触数を表す確率変数を $C_{j(0)}$ 、その実現値を $c_{j(0)}$ とする。次節以降でこの接触数 $C_{j(0)}$ の分布について、2成分混合物の場合⁵⁾ に対応させて検討する。

2.2 完全分離状態

$(s+1)$ 種類の粒子がそれぞれ $(s+1)$ 層に分離している状態を完全分離状態という。この状態では、混合物を無限母集団とし、境界を無視すれば、抽出粒子は A_0 層にのみ限定され、しかも A_0 層における $A_j (j=1, 2, \dots, s)$ 粒子は存在しない。したがって、接触数 $C_{j(0)}$ は常に0となるから次式の一点分布に従う。

$$\begin{aligned} &Pr[C_{1(0)}=c_{1(0)}, \dots, C_{s(0)}=c_{s(0)}] \\ &=Pr[\{C_{j(0)}\}=\{c_{j(0)}\}] = \begin{cases} 1 (c_{j(0)}=0) \\ 0 (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (1) \end{aligned}$$

この分布Eq. (1)における接触数 $C_{j(0)}$ の期待値 μ_{sj} と分散 σ_{sj}^2 はそれぞれ次式で与えられる。

$$\mu_{sj}=E(C_{j(0)})=0 \quad (2)$$

$$\sigma_{sj}^2=V(C_{j(0)})=0 \quad (3)$$

Fig. 1 Illustration of a coordination number sample of size $n^*=6$

2.3 完全混合状態

$(s+1)$ 種類の粒子が統計的に全くランダムに配置している状態を完全混合状態という。この状態から大きさ n^* の配位数サンプリングを行うと、 n^* 個の粒子中には $A_0, A_1, \dots, A_s$ 粒子が全くランダムな割合で含まれているはずである。したがって、この状態では接触数 $C_{j(0)}$ は次の多項分布に従う。

$$\begin{aligned} &Pr[\{C_{j(0)}\}=\{c_{j(0)}\}] \\ &= \binom{n^*}{c_{1(0)} \dots c_{s(0)}} \bar{X}_1^{c_{1(0)}} \dots \bar{X}_s^{c_{s(0)}} \bar{X}_0^{n^* - \sum_{j=1}^s c_{j(0)}} \quad (4) \end{aligned}$$

この分布Eq. (4)における接触数 $C_{j(0)}$ の期待値 μ_{rj} と分散 σ_{rj}^2 はそれぞれ次式のようにになる。

$$\mu_{rj}=E(C_{j(0)})=n^* \bar{X}_j \quad (5)$$

$$\sigma_{rj}^2=V(C_{j(0)})=n^* \bar{X}_j (1 + \bar{X}_j) \quad (6)$$

また、接触数 $C_{i(0)}$ と $C_{j(0)}$ との共分散 $Cov(C_{i(0)}, C_{j(0)})$ ($i \neq j$) は次式で与えられる。

$$Cov(C_{i(0)}, C_{j(0)}) = -n^* \bar{X}_i \bar{X}_j \quad (7)$$

2.4 不完全混合状態

不完全混合状態は、完全分離状態から完全混合状態に至る中間の状態である。この状態では、それぞれの成分粒子の局所的濃度のムラが大きくなり、混合物全体からみても一様とは考えられず、局所的濃度それ自体がある分布に従う確率変数であると考えるのが自然である。そこで、第 j 成分の局所的濃度を表す確率変数を p_j とし、その確率密度関数 f を次式のデリクレ密度とする。

$$f(p_0, \dots, p_s) = \frac{\Gamma(\tau)}{\prod_{j=0}^s \Gamma(\tau \bar{X}_j)} \prod_{j=0}^s p_j^{\tau \bar{X}_j - 1} \quad (8)$$

ここで、 τ は正のパラメータ、 $\Gamma(\cdot)$ はガンマ関数である。

局所的濃度 $\{p_j\}$ が与えられたという条件のもとで、抽出粒子が A_0 であり、かつその周囲の n^* 個の粒子のうち y_j 個が A_j 粒子である確率は、 y_j に対する確率変数を Y_j として、

$$\begin{aligned} &Pr[\{Y_j\}=\{y_j\}, A_0 | \{p_j\}] \\ &= \binom{n^*}{y_1 \dots y_s} \bar{X}_0^{n^* - \sum_{j=1}^s y_j + 1} \prod_{j=1}^s \bar{X}_j^{y_j} \quad (9) \end{aligned}$$

となるから、 $Pr[\{Y_j\}=\{y_j\}, A_0]$ は、Eqs. (8) と (9) の同時確率の周辺確率として次のように表される。

$$\begin{aligned}
Pr[\{Y_j\}=\{y_j\}, A_0] \\
= \int \cdots \int_D Pr[\{Y_j\}=\{y_j\}, A_0 | \{p_j\}] \\
\cdot f(p_0, p_1, \dots, p_s) dp_1 \cdots dp_s \\
= \int \cdots \int_D \binom{n^*}{y_1 \cdots y_s} \bar{X}_0^{n^* - \sum_{j=1}^s y_j + 1} \prod_{j=1}^s \bar{X}_j^{y_j} \\
\cdot \frac{\Gamma(\tau)}{\prod_{j=0}^s \tau \bar{X}_j} \prod_{j=0}^s p_j^{\tau \bar{X}_j - 1} dp_1 \cdots dp_s \quad (10)
\end{aligned}$$

ここで、 $D: p_0 \geq 0, \dots, p_s \geq 0; p_0 + \dots + p_s = 1$ である。これより、抽出粒子が A_0 粒子であるという条件のもとで、その周囲に y_j 個の A_j 粒子があるという確率は次式ようになる。

$$\begin{aligned}
Pr[\{Y_j\}=\{y_j\} | A_0] &= Pr[\{Y_j\}=\{y_j\}, A_0] / Pr[A_0] \\
&= \frac{1}{\bar{X}_0} \int \cdots \int_D \binom{n^*}{y_1 \cdots y_s} \bar{X}_0^{n^* - \sum_{j=1}^s y_j + 1} \prod_{j=1}^s \bar{X}_j^{y_j} \\
&\cdot \frac{\Gamma(\tau)}{\prod_{j=0}^s \tau \bar{X}_j} \prod_{j=0}^s p_j^{\tau \bar{X}_j - 1} dp_1 \cdots dp_s \\
&= \frac{1}{\bar{X}_0} \cdot \frac{n^*! \Gamma(\tau) \Gamma(n^* - \sum_{j=1}^s y_j + \tau \bar{X}_0 + 1)}{(n^* - \sum_{j=1}^s y_j)! \Gamma(\tau \bar{X}_0) \Gamma(n^* + \tau + 1)} \\
&\cdot \prod_{j=1}^s \frac{\Gamma(y_j + \tau \bar{X}_j)}{y_j! \Gamma(\tau \bar{X}_j)} \quad (11)
\end{aligned}$$

ところで、条件付き確率 $Pr[\{Y_j\}=\{y_j\} | A_0]$ は接触数の確率 $Pr[\{C_{j(0)}\}=\{c_{j(0)}\}]$ であるから、Eq. (11)は不完全混合状態における接触数の分布式を表していることがわかる。

ここで、 $(s+1)=2$ すなわち $s=1$ とおくと、Eq. (11)は次式の2成分混合物における接触数の分布式⁵⁾

$$\begin{aligned}
Pr[Y=y | A_0] \\
= \frac{1}{\bar{X}_0} \binom{n^*}{y} \frac{B(y + \tau \bar{X}_1, n^* - y + \tau \bar{X}_0 + 1)}{B(\tau \bar{X}_1, \tau \bar{X}_0)} \quad (12)
\end{aligned}$$

に帰着することが確かめられる。

つぎに、不完全混合状態における接触数 $C_{j(0)}$ の期待値 $E(C_{j(0)})=\mu_j$ と分散 $V(C_{j(0)})=\sigma_j^2$ を求めるため接触数の分布Eq. (11)の階乗モーメントを求めると、

$$\begin{aligned}
\mu_{(r_0 \cdots r_s)} &= n^{*(r)} \frac{(r_0 + \tau \bar{X}_0)(r_0 + \tau \bar{X}_0 - 1) \cdots (\tau \bar{X}_0 + 1)}{(\tau + r)(\tau + r - 1) \cdots (\tau + 1)} \\
&\cdot \sum_{j=1}^s (r_j + \tau \bar{X}_j - 1)(r_j + \tau \bar{X}_j - 2) \cdots (\tau \bar{X}_j) \quad (13)
\end{aligned}$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned}
n^{*(r)} &= n^*(n^* - 1) \cdots (n^* - r + 1) \\
r &= r_0 + r_1 + \cdots + r_s
\end{aligned}$$

である。

この階乗モーメントEq. (13)より、不完全混合状態における接触数 $C_{j(0)}$ の期待値 μ_j と分散 σ_j^2 、および接触数 $C_{i(0)}$ と $C_{j(0)}$ との共分散 $Cov(C_{i(0)}, C_{j(0)}) (i \neq j)$ はそれぞれ次のように求められる。

$$\mu_j = \mu_{(0, \dots, 1, 0, \dots, 0)} = \frac{\tau}{\tau + 1} \cdot n^* \bar{X}_j \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
\sigma_j^2 &= \mu_{(0, \dots, 2, 0, \dots, 0)} + \mu_{(0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)} \\
&\quad - \mu_{(0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)}^2 \\
&= \frac{\tau}{\tau + 1} \cdot n^* \bar{X}_j (1 - \frac{\tau}{\tau + 1} \cdot \bar{X}_j) \frac{\tau + 1 + n^*}{\tau + 2} \quad (15)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Cov(C_{i(0)}, C_{j(0)}) &= \mu_{(0, \dots, 0, 1, 1, 0, \dots, 0)} \\
&\quad - \mu_{(0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)} \cdot \mu_{(0, \dots, 0, 0, 1, 0, \dots, 0)} \\
&= -\frac{\tau n^* \bar{X}_i \bar{X}_j (\tau + 1 + n^*)}{(\tau + 1)^2 (\tau + 2)} \quad (16)
\end{aligned}$$

ここで、これらの期待値と分散および共分散について、パラメータ τ を0と ∞ とにそれぞれ近づけたときの極限値は以下ようになる。

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \mu_j = 0 = \mu_{sj} \quad (17)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \sigma_j^2 = 0 = \sigma_{sj}^2 \quad (18)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \mu_j = n^* \bar{X}_j = \mu_{rj} \quad (19)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \sigma_j^2 = n^* \bar{X}_j (1 - \bar{X}_j) = \sigma_{rj}^2 \quad (20)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} Cov(C_{i(0)}, C_{j(0)}) = -n^* \bar{X}_i \bar{X}_j \quad (21)$$

このことは、パラメータ τ が0から ∞ まで変化したとき、接触数 $C_{j(0)}$ の分布が完全分離状態の一点分布Eq. (1)から完全混合状態の多項分布Eq. (4)へ移行していることを表している。

2.5 混合度の表示

完全分離状態と完全混合状態におけるそれぞれの接触数の期待値Eqs. (2)と(5)および不完全混合状態における期待値Eq. (14)の変化に着目して、接触数による混合度 M を次のように定義できる⁴⁾。

$$M = \sum_{j=1}^s \frac{\mu_j - \mu_{sj}}{\mu_{rj} - \mu_{sj}} \cdot \frac{\bar{X}_j}{1 - \bar{X}_0} \quad (22)$$

この定義式に、Eq. (2)の μ_{sj} とEq. (5)の μ_{rj} 、およびEq.

(14)の μ_j を代入すると,

$$M = \frac{\tau}{\tau+1} \quad (23)$$

となり, 混合度がただ一つのパラメータ τ で表せることがわかる。完全分離状態と完全混合状態に対して, それぞれ $M=0$ および $M=1$ であり, 不完全混合状態では $0 < M < 1$ となる。

3. 混合度の推定とその推定精度

3.1 接触数の推定量とその推定精度

ここでは, $(s+1)$ 種類の成分からなる混合物から大きな n^* の配位数サンプルを k 組抽出して, 混合度を推定する問題を考える。混合問題においては母個数濃度 $\bar{X}_j$ は供給時に与えられることが多いので既知とする。

接触数は k 組の配位数サンプルの平均として次式で推定するものとする。

$$\hat{c}_{j(0)} = \frac{\sum_{i=1}^k c_{j(0)i}}{k} \quad (24)$$

これより, 不完全混合状態における推定量 $\hat{c}_{j(0)}$ の期待値 $E(\hat{c}_{j(0)})$ と分散 $V(\hat{c}_{j(0)})$ は, Eqs.(14)および(15)からそれぞれ以下のように求められる。

$$E(\hat{c}_{j(0)}) = \frac{\tau}{\tau+1} n^* \bar{X}_j \quad (25)$$

$$V(\hat{c}_{j(0)}) = \frac{1}{k} \frac{\tau}{\tau+1} n^* \bar{X}_j \left(1 - \frac{\tau}{\tau+1} \bar{X}_j\right) \frac{\tau+1+n^*}{\tau+2} \quad (26)$$

ここで, Eqs.(14)と(25)を比較すると, 推定量 $\hat{c}_{j(0)}$ は不偏推定量であることが分かる。

以上より, 不完全混合状態における接触数の推定量 $\hat{c}_{j(0)}$ の相対標準誤差 $RSE(\hat{c}_{j(0)})$ は次のように求められる。

$$RSE(\hat{c}_{j(0)}) = \frac{\sqrt{V(\hat{c}_{j(0)})}}{E(\hat{c}_{j(0)})} = \left[\frac{(\tau+1-\tau\bar{X}_j)(\tau+1+n^*)}{k n^* \bar{X}_j \tau (\tau+2)} \right]^{1/2} \quad (27)$$

同様に, 接触数の推定量 $\hat{c}_{j(0)}$ の完全混合状態における期待値と分散および相対標準誤差はそれぞれ以下のように求められる。

$$E(\hat{c}_{j(0)}) = n^* \bar{X}_j \quad (28)$$

$$V(\hat{c}_{j(0)}) = \frac{1}{k} n^* \bar{X}_j (1 - \bar{X}_j) \quad (29)$$

$$RSE(\hat{c}_{j(0)}) = \left[\frac{1 - \bar{X}_j}{k n^* \bar{X}_j} \right]^{1/2} \quad (30)$$

ところで, 接触数の推定量 $\hat{c}_{j(0)}$ の不完全混合状態における期待値Eq.(25)と分散Eq.(26)においてパラメータ τ を ∞ とすると, それぞれ接触数推定量 $\hat{c}_{j(0)}$ の完全混合状態における期待値Eq.(28)および分散Eq.(29)となることがわかる。

また, 完全分離状態の場合は $E(\hat{c}_{j(0)})=0$ となるので相対標準誤差は定義しない。

3.2 混合度の推定量 $\hat{M}$ とその推定精度

混合度の定義Eq.(22)に完全分離状態と完全混合状態におけるそれぞれの期待値Eqs.(2)および(5)を代入すると

$$M = \sum_{j=1}^s \frac{\mu_j}{n^*(1-\bar{X}_0)} \quad (31)$$

となるので, μ_j を $\hat{c}_{j(0)}$ で推定して代入することにより混合度の推定量 $\hat{M}$ として次式が得られる。

$$\hat{M} = \sum_{j=1}^s \frac{\hat{c}_{j(0)}}{n^*(1-\bar{X}_0)} \quad (32)$$

これより, 混合度の推定量 $\hat{M}$ の不完全混合状態における期待値 $E(\hat{M})$ と分散 $V(\hat{M})$ は, Eqs.(25)と(26)からそれぞれ次式のように求められる。

$$E(\hat{M}) = \frac{\tau}{\tau+1} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} V(\hat{M}) &= \frac{1}{n^*(1-\bar{X}_0)^2} \left\{ \sum_{j=1}^s V(\hat{c}_{j(0)}) + 2 \sum_{j=1}^s \sum_{k=j+1}^s \text{Cov}(\hat{c}_{j(0)}, \hat{c}_{k(0)}) \right\} \\ &= \frac{1}{k n^*(1-\bar{X}_0)^2} \frac{\tau(\tau+1+n^*)}{(\tau+1)(\tau+2)} \\ &\quad \cdot \left\{ \sum_{j=1}^s \bar{X}_j \left(1 - \frac{\tau}{\tau+1} \bar{X}_j\right) - 2 \sum_{j=1}^s \sum_{k=j+1}^s \frac{\tau}{\tau+1} \bar{X}_j \bar{X}_k \right\} \quad (34) \end{aligned}$$

したがって, 相対標準誤差 $RSE(\hat{M})$ は次式のようになる。

$$\begin{aligned} RSE(\hat{M}) &= \frac{\sqrt{V(\hat{M})}}{E(\hat{M})} \\ &= \left[\frac{(\tau+1)(\tau+1+n^*)}{k \tau (\tau+2) n^* (1-\bar{X}_0)^2} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

$$\cdot \left\{ \sum_{j=1}^s \bar{X}_j \left(1 - \frac{\tau}{\tau+1} \bar{X}_j \right) - 2 \sum_{j=1}^s \sum_{k=j+1}^s \frac{\tau}{\tau+1} \bar{X}_j \bar{X}_k \right\}^{1/2} \\ = \left[\frac{(\tau+1)(\tau+1+n^*)}{k \tau (\tau+2) n^* (1-\bar{X}_0)} \left\{ 1 - \frac{\tau}{\tau+1} (1-\bar{X}_0) \right\} \right]^{1/2} \quad (35)$$

同様にして、完全混合状態の場合の混合度推定量 $\hat{M}$ の期待値と分散および相対標準誤差はそれぞれ以下のように求められる。

$$E(\hat{M})=1 \quad (36)$$

$$V(\hat{M}) = \frac{1}{k n^* (1-\bar{X}_0)^2} \left\{ \sum_{j=1}^s \bar{X}_j (1-\bar{X}_j) - 2 \sum_{j=1}^s \sum_{k=j+1}^s \bar{X}_j \bar{X}_k \right\}$$

$$RSE(\hat{M}) = \frac{\sqrt{V(\hat{M})}}{E(\hat{M})} \quad (37)$$

$$= \left[\frac{1}{k n^* (1-\bar{X}_0)^2} \left\{ \sum_{j=1}^s \bar{X}_j (1-\bar{X}_j) - 2 \sum_{j=1}^s \sum_{k=j+1}^s \bar{X}_j \bar{X}_k \right\} \right]^{1/2} \\ = \left[\frac{\bar{X}_0}{k n^* (1-\bar{X}_0)} \right]^{1/2} \quad (38)$$

4. コンピュータ・シミュレーションと考察

4.1 シミュレーションの方法

相対標準誤差の理論式Eqs.(35)および(38)の妥当性を検討するため、コンピュータ・シミュレーションを行った。接触数の分布Eq.(11)に従う乱数、Polyaの壺の問題⁶⁾を利用して発生させた。シミュレーションは以下の手順で行った。

- (1) 混合度 M 、成分粒子の種類の数 s 、総配位数 n^* 、各母個数濃度 $\bar{X}_j$ を決める。
- (2) サンプル数 k を適当に与える。
- (3) (4)～(5)を N 回繰り返す。
- (4) 接触数乱数を発生させ、第 i ($i=1, 2, \dots, k$)サンプルの第 j ($j=1, 2, \dots, s$)成分の接触数を $c_{j(0)i}$ とする。第 r ($r=1, 2, \dots, N$)回目の混合度推定量 $\hat{M}_{ri}$ を次式で計算する。

$$\hat{M}_{ri} = \sum_{j=1}^s \frac{c_{j(0)i}}{n^* (1-\bar{X}_0)} \quad (39)$$

- (5) 平均混合度 $\hat{M}_r$ を次式で推定する。

$$\hat{M}_r = \sum_{i=1}^k \frac{M_{ri}}{k} \quad (40)$$

- (6) 平均混合度の平均 $\bar{M}$ と標準誤差 $\hat{D}(\hat{M})$ をそれぞれ次式で計算する。

$$\bar{M} = \sum_{r=1}^N \frac{\hat{M}_r}{N} \quad (41)$$

$$\hat{D}(\hat{M}) = \left\{ \sum_{r=1}^N \frac{(\hat{M}_r - \bar{M})^2}{N-1} \right\}^{1/2} \quad (42)$$

(7) 相対標準誤差 $RSE(\hat{M})$ を $\hat{D}(\hat{M})/\bar{M}$ で推定する。

4.2 シミュレーション結果

総配位数を $n^*=4$ 、それぞれの母個数濃度が $\bar{X}_0=0.4$ 、 $\bar{X}_1=0.3$ 、 $\bar{X}_2=0.3$ の3成分混合を考える。混合度が $M=0.1$ 、0.5および1.0の場合の相対標準誤差をサンプル数 k に対して、両対数グラフに示したのがFig. 2である。実線はEqs.(35)および(38)から求めた理論値であり、記号×はシミュレーション値である。理論値とシミュレーション値がよく一致しており、理論式の妥当性を示している。また、混合度が高くなるほど相対標準誤差が減少し推定精度がよくなっていることがわかる。

総配位数を $n^*=4$ とし、サンプル数 $k=5$ の3成分混合について、混合の進行にともなって相対標準誤差がどのように変化するかを検討する。母個数濃度が異なる3つの場合(①～③)について、混合度に対する相対標準誤差を示したのがFig. 3である。各線はEqs.(35)および(38)から求めた理論値であり、各記号はシミュレーション値である。これより、どの場合も混合の進行にともなって相対標準誤差は単調に減少し、推定精度がよくなっていくことがわかる。また、指定粒子の母個数濃度に着目すると、母個数濃度 $\bar{X}_0$ が小さいほど、相対標準誤差が小さく推定精度がよいことがわ

Fig. 2 Comparison of theoretical relative standard errors with those of numerical experiments in log-log scale : $N=100$

Fig. 3 Relative standard errors of the contact numbers : $n^*=4$, $s=3$ and $k=5$

かる。

次に、多成分混合を2成分混合とみなしたときの推定精度を検討する。総配位数が $n^*=4$ 、混合度が $M=0.5$ で各母個数濃度が $\bar{X}_0=0.1$ 、 $\bar{X}_1=0.4$ 、 $\bar{X}_2=0.5$ の3成分混合の場合を考える。これを指定成分粒子(母個数濃度 $\bar{X}_0$)とそれ以外の成分粒子(母個数濃度 $\bar{X}_1' (= \bar{X}_1 + \bar{X}_2)$)の2成分混合とみなした場合および指定成分粒子(母個数濃度 $\bar{X}_1' (= \bar{X}_0 + \bar{X}_1)$)とその他の成分粒子(母個数濃度 $\bar{X}_2$)の2成分混合とみなした場合について、相対標準誤差をサンプル数 k に対して両対数グラフに示したのがFig. 4である。3成分混合の場合①と、指定成分粒子とそれ以外の成分からなる2成分混合とみなした場合②は理論値が同じ値である。また、指定成分粒子の母個数濃度が $\bar{X}_0 + \bar{X}_1$ の2成分混合とみなした場合③の理論値はこれらより大きくなる。さらに、指定成分粒子の母個数濃度が同じであれば、相対標準誤差は同じ値をとることがわかる。すなわち、指定成分粒子以外の粒子は推定精度には影響を与えず、その他の粒子としてひとまとめにして考えてもよいことがわかる。このことは、Eqs. (35)および(38)の妥当性を示しているといえる。

さらに、多成分混合を2成分混合とみなした場合、混合の進行にともなって相対標準誤差がどのように変化するかを検討する。総配位数を $n^*=4$ 、サンプル数を $k=5$ とし、各母個数濃度 $\bar{X}_0=0.1$ 、 $\bar{X}_1=0.4$ 、 $\bar{X}_2=0.5$ の場合について、3成分混合の場合と、それを2成分

Fig. 4 Comparison of theoretical relative standard errors with those of numerical experiments in log-log scale : $n^*=4$, $s=3$, $M=0.5$ and $N=100$

Fig. 5 Relative standard errors of the contact numbers : $n^*=4$, $s=3$ and $k=5$

混合とみなした場合の混合度に対する相対標準誤差を示したのがFig. 5である。①～③の値についてはFig. 4と同じ値である。これより多成分混合を2成分混合とみなした場合でも、混合の進行にともなって相対標準誤差は単調減少し、推定精度がよくなっていくことがわかる。また、Fig. 4と同様に、Fig. 5においても①および②の相対標準誤差は同じ値であり、推定精度は指定成分粒子の母個数濃度により依存し、指定成分粒子以外の母個数濃度によらないことがわかる。

5. サンプリングの設計

通常、サンプリングを設計する場合、各母個数濃度は供給時に与えられるので既知とする。また、配位数サンプルの大きさ n^* は混合物の構造により決まるから、結局、指定した相対標準誤差 $RSE(\hat{M})$ を満たすサンプル数 k を求めればよい。そこで、Eqs. (35)と(38)を k について解くとそれぞれ次式のようになる。

$$k = \frac{(\tau+1)(\tau+1+n^*)}{\{RSE(\hat{M})\}^2 \tau(\tau+2)n^*(1-\bar{X}_0)} \left\{ 1 - \frac{\tau}{\tau+1} (1-\bar{X}_0) \right\} \quad (43)$$

$$k = \frac{\bar{X}_0}{\{RSE(\hat{M})\}^2 n^*(1-\bar{X}_0)} \quad (44)$$

いま、総配位数 $n^*=4$ 、粒子の種類 $s+1=3$ として母個数濃度 $\bar{X}_0=0.5$ の混合物について、混合度が $M=0.5$ の場合それを相対標準誤差10%で推定するのに必要となるサンプル数を求める。そのために、混合度 M から $\tau=M/(1-M)=1$ を求めてEq. (43)に代入することにより $k=150$ を得る。また、完全混合状態を推定する場合には、Eq. (44)から $k=25$ を得る。このようにして求めた結果を**Table 1**に示す。母個数濃度が低いほど、また完全混合状態に近いほど必要なサンプル数が少な

Table 1 Examples of the sampling designs : the number of samples required to assure the relative standard error is less than 10% : $n^*=4, s=3$

	$M=0.1$	$M=0.5$	$M=1.0$
$\bar{X}_0=0.1$	612	62	3
$\bar{X}_0=0.5$	1150	150	25
$\bar{X}_0=0.9$	5993	950	225

くてよいことがわかる。

6. 結 言

本報告では、新藤⁵⁾の2成分混合における不完全混合状態の接触数の分布式を拡張し、多成分混合における不完全混合状態の接触数の理論分布式を導出した。また、このモデルのもとで接触数の推定精度について検討し、コンピュータ・シミュレーションによってその妥当性を示した。また、接触数混合度の推定精度は、指定成分粒子の母個数濃度が低いほどよく、しかも、残りの他の成分粒子の母個数濃度には影響されず、指定成分粒子の母個数濃度のみ依存することを報告した。

Nomenclature

A_j	: the j -th kinds of particles ($j=0$ to n)	(-)	$RSE(\cdot)$	: relative standard error of ($\cdot$)	(-)
$C_{j(0)}, c_{j(0)}$	: random variable denoting the contact number with specified particles A_0 and its realized value	(-)	s	: number of kinds of particles	(-)
$\hat{q}_{(0)}$	: estimate of the contact number of component A_j	(-)	V	: variance operator	(-)
$Cov(\cdot, \cdot)$	: covariance operator	(-)	$\bar{X}_j$	: population concentration of A_j	(-)
E	: expectation operator	(-)	Y_j, y_j	: the j -th random variable denoting the number of particles within a coordination number sample and its realized value	(-)
k	: number of samples	(-)	Γ	: gamma function	(-)
$M, \hat{M}$	: mixing index and its estimator	(-)	τ	: a positive parameter	(-)
$\bar{M}$	: mean of the N estimates	(-)	μ_{sj}, σ_{sj}^2	: mean and variance of the contact number in the completely segregated state	(-)
p_j	: local concentration of j -th component	(-)	μ_{rj}, σ_{rj}^2	: mean and variance of the contact number in the completely mixed state	(-)
n^*	: total coordination number	(-)	μ_j, σ_j^2	: mean and variance of the contact number in an incompletely mixed state	(-)

References

- 1) Lacey, P. M. C. : *J. Appl. Chem.*, **4**, 257(1954)
- 2) Akao, Y., H. Kunisawa, L. T. Fan, F. S. Lai and R. H. Wang : *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **15**, 267(1976)
- 3) Yoshizawa, T. and H. Shindo : *Journal. of the Jpn. Soc. for Quality Control*, **7**, 3(1977)
- 4) Fan, L. T., J. R. Too, F. S. Lai and Y. Akao : *Powder Technol.*, **22**, 205 & **23**, 99(1979)
- 5) Shindo, H. : *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **24**, 521(1987)
- 6) Johnson, N. L. and S. Kotz : "Distributions in Statistics : Discrete Distributions", Houghton Mifflin Boston, (1969)