

活動報告

ピーク位置決定精度の検討

福島 整  
 科学技術庁無機材質研究所  
 表面分析研究会

1. 緒言

ピークのエネルギー位置決定は、スペクトル利用における最も基礎的なプロセスの一つである。しかし、その方法のほとんどは単に慣習的に利用されるだけであり、S/Nによる結果の精度・正確度への影響等の数値評価はなされていない。ここでは、バックグラウンドを利用しない方法の一つである多項式によるピークのフィッティング法に対して、フィッティング条件や結果へのS/Nの影響を検討した。

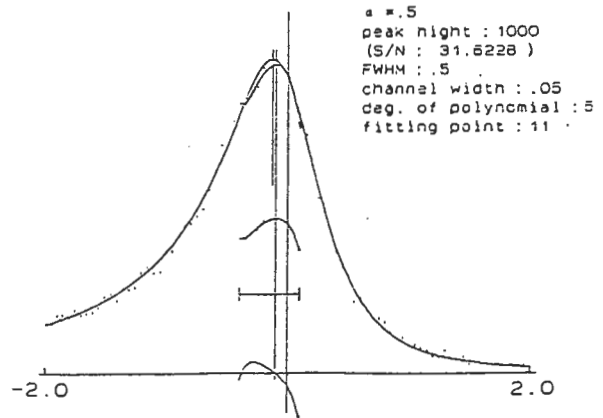


図1 シミュレーション例

2. シミュレーションによる検討

ピーク形状は、Doniach-Sunjicの式を用いた。

フィッティング条件（次数、点数）を最適化するために検討すべきピークの条件は、S/N（ピーク強度）、測定点間隔と半値幅の関係（半値幅あたり何点あるか）、およびピークの非対称性が挙げられる。

これらの点に対し、まずピークの歪を示すパラメータ  $\alpha$  は、 $\alpha=0$  (対称),  $0.77316$  (歪最大) の2点を用いた。また、ピーク半値幅内の測定点数は約20点とし、フィッティングは半値幅内の点で行なった。スペクトルのS/Nはピークトップの強度  $I$  の平方根で定義し、 $100 \leq I \leq 1000000$  とした。ノイズには、規格化正規分布に従う乱数（正規化乱数）を用いた。

実際の測定において十分正確に校正されていない装置を用いる場合、装置毎あるいは測定条件毎に、真のピーク位置と測定点との位置関係が変化する事が考えられる。これは、S/Nが無限大の場合において、求められるピーク位置が常に測定点間隔分の不確定さを含む事を示している。その為、ノイズを加える前のピーク位置を、測定点に対して相対的に、測定点間隔に相当する区間で一様分布を示す様に、無作為に変化させた。

シミュレーションの例を図1に示す。与えられた条件の強度を持つDoniach-Sunjicの式によるピークに対し、強度

$I$  に対して  $I^+$  で変動するように正規化乱数を加えノイズとした。次に、ノイズを加えたデータにおける最大強度を与える点を探し、その点を中心とした奇数点数の区間をフィッティング区間として最小二乗法により多項式を決定し、その一次微分からフィッティングによるピーク位置を算出した。

フィッティング条件の最適化の判断

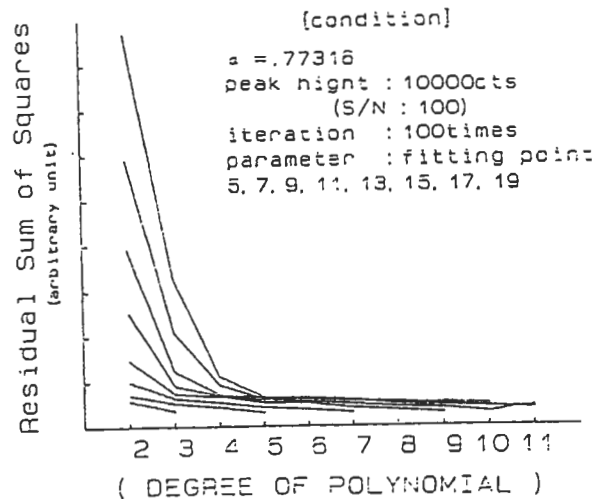


図2 多項式の次数に対する残差二乗和の変化。図中の折れ線は、下からフィッティング点数が5, 7, 9...の順である。

には、Iで規格化された残差二乗和およびAIC（赤池の情報量基準。値が小さいほど良いフィッティングモデルである事を示す。）を用いた。

シミュレーションは、条件個々に対し独立に100回の試行を行い、その平均をその条件に対する結果とした。

### 3. 結果

まず、用いる多項式の条件(次数, 点数)の検討を行った。

図2に、規格化された残差二乗和によるフィッティング状況の検討例を示す。シミュレーション結果は、一般にフィッティング点数で許される最大の次数（5点で3次、7点で5次等）がより小さい残差二乗和を与えた。また、低い次数ほどフィッティング点数を増やすと残差二乗和が大きくなるが、5～6次以上ではその傾向は大変小さくなった。これは、どのS/Nの条件でも共通であった。

この事は、残差二乗和を小さくするという基準では、フィッティング区間を半値幅一杯に取ること、その区間でフィッティングとして許される最大次数の多項式を用いるのが良い事を示している。

一方、点数が許す最大の次数でフィッティングを行なう場合、S/Nの悪い場合はフィッティング結果の与える関数の形状が複雑になってピークトップを決められない場合も増加する。したがって、フィッティング点数を多く次数を低く抑えた条件が望ましい事も、シミュレーション結果は示した。

図2は、フィッティング点数をパラメータとした、多項式の次数に対するAICの変化の例である。これから、19点（半値幅いっぱい）に対し5次関数を用いた結果は、それより高次によるものとほぼ同等として扱える事がわかる（AICの値がほぼ同じ）。ピークの歪とS/Nを変化させた検討から、19点・7次の条件が十分条件であることがわかった。

この条件で、位置決定の精度・正確度の検討を行なった。その結果、ピークの歪の有無にかかわらず、S/N>20で測定点間隔に対して真の位置から±5%以内の正確度で、ピーク位置を決定できる事がわかった。

また、ピーク位置の真の位置に対する決定精度の検討結果を、図4に示す。これを見ると、S/N>100以上で測定点

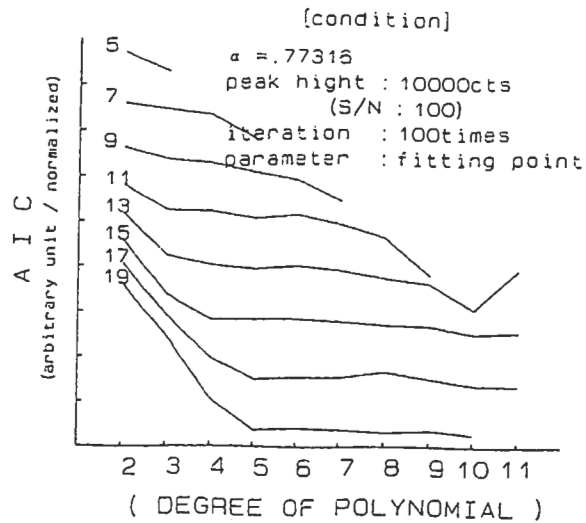


図3 多項式の次数に対するAICの変化

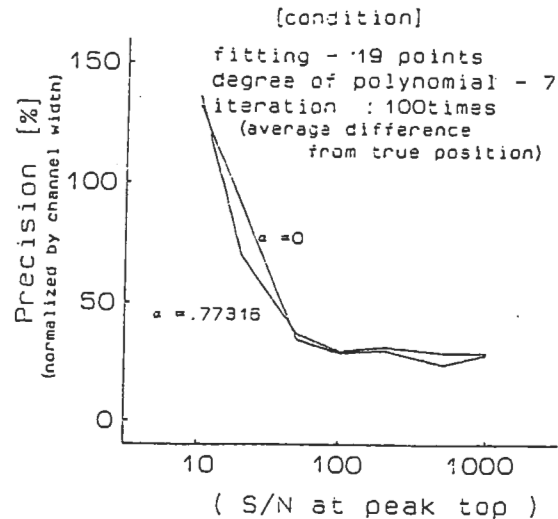


図4 S/Nに対するピーク位置決定精度の変化

間隔に対しほぼ30%弱で一定になっている。この値は、S/Nが無大の時の較正されていない装置で測定した場合の、ピークが含む位置の不確定さとほぼ同じである。したがって、信頼出来るピーク位置を与えるスペクトルであるかどうかの判定基準として、ピークトップの強度が10000cts以上というのが一つの指標となることがわかった。