

## Q &amp; A

## COMPROで実行している微分方法について

吉原一紘

金属材料技術研究所

〒305 つくば市千現1-2-1

COMPROにおける微分は、Savitzky-Golay法により行っています。まず、最初に平滑化を考えてみます。Savitzky-Golay法による平滑化は、測定点を中心にしてその前後数点を通る2次曲線を最小2乗法により求め、測定点を動かしていき、得られた2次曲線をつなげていく方法です。この方法は、共立出版の「実用オージェ電子分光法」に詳しく書かれていますが、本をお持ちでない方が、もしかしたらおられるかもしれませんのでここで引用します。

ある測定点(i)を中心としてその前後m点(あわせて(2m+1)点)を通る2次曲線y(j)を最小2乗法により求めます。

$$y(j) = a(j-i)^2 + b(j-i) + C$$

実際の測定の値をx(j)とすると次式が最小になるようにa,b,cを決めればよいことになります。

$$\sum_{j=-(m+1)}^{m+1} \{x(j) - y(j)\}^2$$

これにより求めた値、cが点iの平滑点の値となります。この操作を次々と繰り返して各測定点における平滑点を求めます。実際には最小2乗法の計算を行わなくても、Savitzky-Golayの重み係数、w(j)というものが求められていますので、それをを用いると以下のように計算することができます。重み係数の表は「実用オージェ電子分光法」に掲載されています。

$$y(i) = \frac{1}{W} \sum_{j=-m}^m x(i+j)w(j)$$

$$W = \sum_{j=-m}^m w(j)$$

したがって、Savitzky-Golay法により微分をするということは、次式のy(j)を微分することになります。

$$y(j) = a(j-i)^2 + b(j-i) + C$$

$$\frac{dy(j)}{dj} = 2a(j-i) + b$$

これから、j=iのときの値はbなので、bを最小2乗法により決定し、つなげていけば求める点をなめらかにつないだ微分曲線が得られます。しかし、わざわざ最小二乗法から曲線を求めて、それを微分するというようなことは実際のCOMPROのソフトウェアでは行っていません。これも既に重み係数が表になっていますので、それを使っています。

さて、児島さんのご質問は、1eVステップでとったスペクトルと0.2eVステップでとったスペクトルでCOMPROとPHIのソフトウェアでは、微分結果が以下の点について異なるのはどうしてかということです。

(1) COMPROの場合、0.2eVステップで取得したスペクトルのピーク高さは、1eVステップで取得したものに比べてかなり小さい。

(2) COMPROの場合、0.2eVステップで取得したスペクトルは1eVステップで取得したスペクトルに比べてS/N比が悪い。

まず(1)についてご説明します。図1は1eVステップで取得した50eVにピークを持つスペクトル(ガウス関数でシミュレーションしている)とそれをSavitzky-Golay法で微分した結果です。図2は、同様に0.2eVステップで取得したスペクトルとその微分結果です。見た

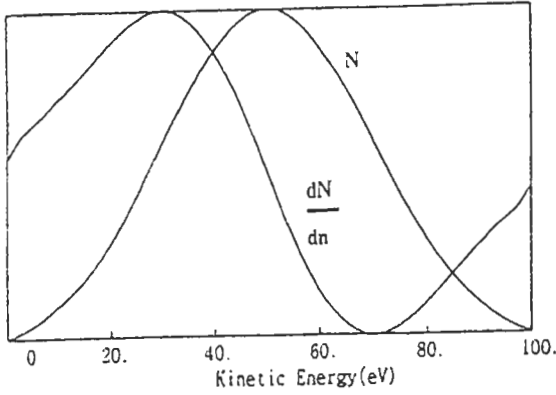


図1 1eV ステップで取得したスペクトルとその微分

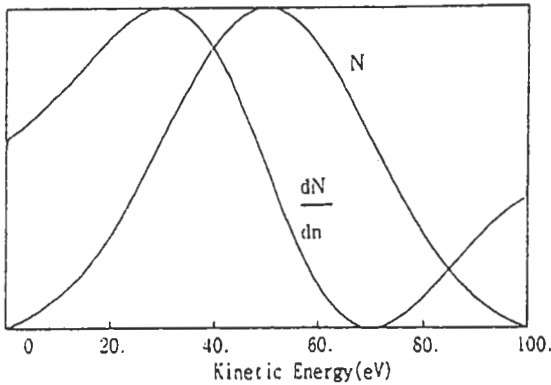


図2 0.2eV ステップで取得したスペクトルとその微分

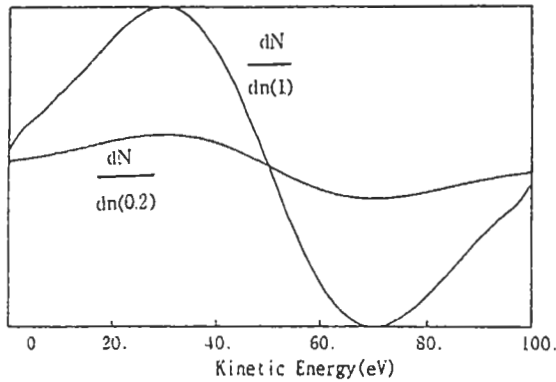


図3 2つの微分スペクトルを絶対値を合わせて表示

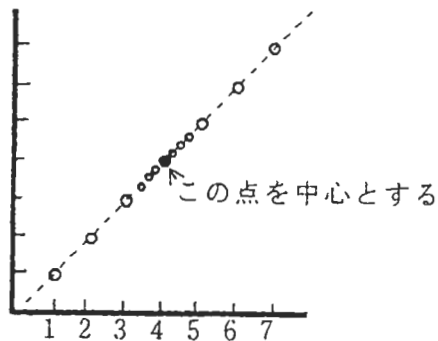


図4 傾き1の直線に乗っている測定点

目は全く変わりませんが、ただ図3のように微分結果同士を重ねて表示させますと、ご指摘の通り、0.2eVの方が強度は1/5にまでになります。どうしてこのようになるのかをわかりやすくするために、傾き1の直線に乗っている点の傾きを Savitzky-Golay 法で求めてみます。図4にはステップ1でとった値と0.2でとった値を示します。まず4を中心に7点微分をすることにします。7点微分ですから4を中心に大きい方は7まで小さい方は1までを考えればよいことになります。

$$(7 \times \underline{3} + 6 \times \underline{2} + 5 \times \underline{1} + 4 \times \underline{0} + 3 \times \underline{-1} + 2 \times \underline{-2} + 1 \times \underline{-3}) / 28 = 1$$

ここでアンダーラインをした値は重み係数で表から求められます。この場合は正しく1となりました。次に0.2ステップの場合を考えてみます。

$$(4.6 \times \underline{3} + 4.4 \times \underline{2} + 4.2 \times \underline{1} + 4 \times \underline{0} + 3.8 \times \underline{-1} + 3.6 \times \underline{-2} + 3.4 \times \underline{-3}) / 28 = 0.2$$

得られた値は前者の場合の1/5です。この理由は、 $\Delta j$  変化したときの  $\Delta y$  の値として傾きを求めているために、結果はステップ幅に対する相対値になるからです。したがって、絶対値を求めるためには得られた値をステップ幅で除算し、規格化しなければなりません。図1、2、3の縦軸が示すように、微分結果の単位は  $dN/dn$  ( $n$ は無次元数)であり、ロックインアンプでの微分のように  $dN/dE$  では求められておりません。したがって、ステップ幅で除算することとをしますと、次式で分かるようにロックインアンプでの微分と同じことになります。

$$\frac{dN}{dn} \cdot \frac{1}{\Delta E} = \frac{dN}{d(n \Delta E)} = \frac{dN}{dE}$$

ここで、 $\Delta E$  は測定点間のエネルギーです。

正直に言いますと兎島さんから指摘されるまで、微分スペクトル同士を絶対値で比較することは思いもよりませんでした。ピーク位置と相対強度が求められればそれで良いと思っていましたが、やはり絶対値を問題にする場合があることに気がつきましたので、ステップ幅で除算

するように COMPRO を修正します。

(2) の場合について、(1) のときと同様にシミュレーションスペクトルを用いて説明します。今度は実際の測定を模擬するために、0.2eV で測定した場合は、1eV で測定した場合のスペクトルとは重ならず、補完点（すなわち 1eV ステップの時の測定値とは重ならないところ）では、それぞれの点に 3% の誤差が発生すると仮定しました。結果を図 5 に示します。

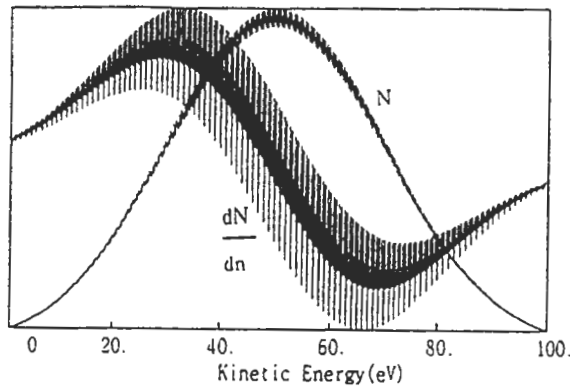


図 5 補完点が一致しないスペクトルとその微分

この図から分かるように、ノイズが多くあるように見えます。すなわち、実際には測定点ごとに不連続性が存在するために、測定点が細かければ、グラフに表示させた場合、表示点の間隔が狭くなり、ノイズのように見えます。これは COMPRO の微分が教科書通りの方法で行っているためです。児島さんの取得された 0.2eV の

スペクトルが、完全に 1eV のスペクトルの中間点を通ることはあり得なく、それぞれの測定点で 1eV のスペクトルとは、ずれているはずです。微分をするとその相違が強調されて表示されるとともに、測定点に対しての横幅が 1/5 に圧縮されるため、あたかもノイズが多くなったようになります。

このようなご質問は COMPRO の存在意義を高める上で、大変大切な指摘だと思いました。児島さん、どうもありがとうございました。

#### 付録

Savitzky-Golay の重み係数は数表を参照しなくても、次のような一般式（福島氏からの私信）があり、求めることができます。

$M=2U+1$  とする。 ( $U \geq 2$ )

スムージング

$$\frac{U(U+1)(U(U+1)-1-5i^2)}{R(U)} \quad (i = -U, \dots, -1, 0, 1, \dots, U)$$

一次微分

$$\frac{2(4U(U+1)-3)i}{R(U)} \quad (i = -U, \dots, -1, 0, 1, \dots, U)$$

二次微分

$$\frac{5(8i^2-U(U+1))}{R(U)} \quad (i = -U, \dots, -1, 0, 1, \dots, U)$$

$$R(U) = (4U^2 - 1)U(2U+3)(U+1)/3$$

## The Differentiation Procedure in the Common Data Processing System

Kazuhiro Yoshihara

National Research Institute for Metals

1-2-1, Sengen, Tsukuba 305, Japan

In the Common Data Processing System, Savitzky-Golay method is used to differentiate a spectrum. One of SASJ members has raised the questions about the differentiation procedure in the Common Data Processing System. To answer these questions, the differential procedure using Savitzky-Golay method is explained.

査読意見

鈴木峰晴：

(1) 図1、図2で微分した関数(形状)が「全く変わりません」と表現されていますが、図3で分かるとおおり、図1、図2の縦軸の問題です。また  $I(E)$  と  $dI(E)/dE$  の縦軸も異なると思います。したがって、図1、図2(また図3)に縦軸の名称、単位を入れていただければと思います。

著者：

分かりました。指摘通り修正します。

(2) 単位系の話を1~2文どこかに入れられると、よりわかりやすくなるように思います。

① Lock-in Ampを使ったAESを知っている人は  $dI(E)/dE$  の単位は  $[A/eV]$  と考えます。(  $I(E)[A], E[eV]$  として) ですので、COMPROの微分も当然この単位だと思ってスペクトルを比較していました。

② しかし、Savitzky-Golay(現状のCOMPRO)では  $dI(E)/dN[A]$  (N: 無単位) だったわけです。

③そこでstep幅  $[1/eV]$  でわると  
 $(dI(E)/dN) \cdot (1/dE) = dI(E)/d(NdE) = dI(E)/dE[A/eV]$   
となり①と一致します。著者のストーリーは①から③だと思います。

著者：

確かに、このように単位系を明らかにして説明をした方がわかりやすいと思いますので、ご指摘にしたがって、単位という考え方から記述を書き換えました。

田沼繁夫：

読者が自分で微分のプログラムを書くことを考えれば、p1にありますようにS-Gの重み係数を「实用オージェ電子分光法」から数表を引

くことは得策ではありません。すでに、COMPROでは実行している(?)と思われるますが、一般式を与える方が適当ではないでしょうか。この式は数表ほどポピュラーではないので、できれば最後に付録を付けたらどうでしょうか。(福島さんからいただいたものを添付します)。

著者：

実は「实用オージェ電子分光法」の本の宣伝をしようという下心があり、このような記述をしましたが、おっしゃるとおり、COMPROでは数式を使っていますし、あとからプログラムを組む場合にも一般式を与えておいた方が良いと思います。ここではご指摘の通り、最後に付録として、いただいた数式を記述しておきました。