

博士学位論文

静的光散乱法による粒子径分布測定の
線形逆問題に関する研究

Study of solvers for linear inverse problem
in regard to particle size distribution measurement
by static light scattering

菅澤 央昌

2019年2月18日

目次

概論	8
1 序論	10
1.1 研究の背景	10
1.2 沈降法	11
1.3 沈降法の原理	11
1.3.1 Stokes の法則	13
1.4 静的光散乱法（レーザ回折／散乱法）	13
1.5 回折／散乱理論	14
1.5.1 粒子からの散乱	14
1.5.2 Fraunhofer 回折と Mie 散乱	15
1.5.3 Fraunhofer 回折	16
1.5.4 Mie 散乱	18
1.5.5 Mie 散乱理論の数値計算	21
1.5.6 粒子径分布演算	23
1.5.7 線形逆問題の定義	24
1.6 標準サンプル	25
1.6.1 分布を有する標準サンプル	25
2 静的光散乱法における線形逆問題の特徴	29
2.1 序論	29
2.2 線形逆問題	30
2.3 特異値分解	30
2.3.1 特異値分解による最小二乗解の表現	32
2.3.2 特異値分解による最小ノルム解の表現	35
2.4 悪条件問題	38
2.4.1 条件数	39
2.4.2 解の不安定性の例	39
2.5 仮想光学系による静的光散乱法の線形逆問題の作成、およびその解析	39
2.6 仮想光学系	40
2.7 実験結果および考察	46
2.8 実験系の核関数行列	46

2.8.1	特異値の分布と右特異ベクトルの形状	47
2.8.2	列数（粒子径区間数）の変更	51
2.8.3	行数（検出器数）の変更	53
2.8.4	行成分の正規化（各検出器の強度の正規化）	55
2.9	結言	57
2.10	付録	59
3	線形逆問題の解法	65
3.1	直接法	65
3.2	反復法	66
3.3	定常法	67
3.3.1	Jacobi 法	67
3.3.2	Gauss-Seidel 法	67
3.3.3	SOR 法	68
3.3.4	定常法の収束	68
3.4	非定常法（Krylov 部分空間法）	68
3.4.1	Richardson 法	69
3.4.2	CG 法	69
3.4.3	BiCG 法	70
3.4.4	Krylov 部分空間法の収束性	71
3.5	EM 法	71
3.5.1	EM 法の基礎	71
3.5.2	EM-LS 法	72
3.5.3	EM-LS 法の性能評価	73
3.5.4	EM-ML 法	77
3.5.5	SEM-LS 法	78
3.6	静的光散乱法による粒子径測定に適した解法	78
3.7	計算機実験	79
3.7.1	実験の目的と概要	79
3.7.2	実験の詳細	80
3.7.3	実験結果および考察	82
3.8	結言	88

4 結言	92
謝辞	94

表目次

Table. 2.1	Detectors' profiles (1/6)	41
Table. 2.2	Detectors' profiles (2/6)	42
Table. 2.3	Detectors' profiles (3/6)	43
Table. 2.4	Detectors' profiles (4/6)	44
Table. 2.5	Detectors' profiles (5/6)	45
Table. 2.6	Detectors' profiles (6/6)	46
Table. 3.1	Descriptive statistics of estimated density distribution of residuals for multiple peak simulation	86
Table. 3.2	Descriptive statistics of estimated density distribution of residuals for single peak simulation	89

目次

Fig. 1.1	Interaction of light with a single particle.	16
Fig. 1.2	Schematic view of Fraunhofer diffraction.	17
Fig. 1.3	(a) A Fourier set-up of a laser diffraction optics,(b) Schematic view of a array detector.	19
Fig. 1.4	Fraunhofer diffraction pattern for various particle sizes at wave length=633 nm, focus length=106mm.	19
Fig. 1.5	Examples of the sensivity of the array detector calculated by Fraunhofer diffraction at wave length = 633nm, focus length = 106nm.	20
Fig. 1.6	3-D display of scattering intensity. All three axes are plotted in log scale.	22
Fig. 1.7	Examples of picket fance samples [21].	26
Fig. 2.1	Kernel matrix of simulation optical system.	47
Fig. 2.2	Singular values of the kernel matrix(32×32).	48
Fig. 2.3	Representative right singular vectors of the kernel matrix(32×32).	49
Fig. 2.4	Distribution decomposition by right singular vectors of the kernel matrix(32×32).	50
Fig. 2.5	Lack of right singular vector (In case of lack of \mathbf{v}_8).	51
Fig. 2.6	Normalized singular values when the number of columns was increased to 256 and 2048.	52
Fig. 2.7	Representative right singular vectors of cases of 32, 256 and 2048 columns.	53
Fig. 2.8	Normalized singular values when the number of rows was increased to 64 and 128.	54
Fig. 2.9	Representative right singular vectors of cases of 32, 64 and 128 rows.	55
Fig. 2.10	Normalized singular values when rows were normalized.	56
Fig. 2.11	Representative right singular vectors of a case of normalized rows.	57
Fig. 2.12	Right singular vectors ($k = 1, \dots, 8$) of the kernel matrix(32×32).	60
Fig. 2.13	Right singular vectors ($k = 9, \dots, 16$) of the kernel matrix(32×32).	61

Fig. 2.14	Right singular vectors ($k = 17, \dots, 24$) of the kernel matrix(32×32).	62
Fig. 2.15	Right singular vectors ($k = 25, \dots, 32$) of the kernel matrix(32×32).	63
Fig. 3.1	Comparisson of normalized frequency distribution of picket fence sample ($1.6 \mu\text{m} + 3.0 \mu\text{m}$ PSL).	73
Fig. 3.2	Comparisson of cumulative distribution of picket fence sample ($1.6 \mu\text{m} + 3.0 \mu\text{m}$ PSL).	74
Fig. 3.3	Comparisson of normalized frequency distribution of picket fence sample ($1.6 \mu\text{m} + 3.0 \mu\text{m} + 6.0 \mu\text{m}$ PSL).	75
Fig. 3.4	Comparisson of cumulative distribution of picket fence sample ($1.6 \mu\text{m} + 3.0 \mu\text{m} + 6.0 \mu\text{m}$ PSL).	76
Fig. 3.5	Residuals of EM-LS, L-BFGS and Gauss-Sidel method.	77
Fig. 3.6	Median of residuals for each C_m	83
Fig. 3.7	Representative results of SEM-LS algorithm for multiple peak simulation	84
Fig. 3.8	Estimated density distribution of residuals of SEM-LS algorithm for multiple peak simulation	85
Fig. 3.9	Representative results of SEM-LS algorithm for single peak simulation	87
Fig. 3.10	Estimated density distribution of residuals of SEM-LS algorithm for single peak simulation	88

概論

本論文では、静的光散乱による粒子径測定の高精度化、高分解能化を目的とし、この目的について、数学的側面から議論した。まず、静的光散乱法（レーザー回折／散乱法とも呼ばれる）による粒子径測定について、その概要を示す。この上で、本論文では同法の弱点であるピーク検出力、分解能の向上を目的とすることを述べた。2章では、静的光散乱による粒子径測定を線形逆問題として捉え、この問題の特性を論じた。特に行列の特異値分解を用いて、解の不安定性が発生する数学的構造を、特異値の分布から詳らかにした。さらに、ノイズなどによって情報の欠落が発生した場合、どのような現象が発生するかを、特異ベクトルの形状から推察した。3章では、直接法、反復法、正則化といった線形逆問題の解法を紹介した。特にEM法についてその手法や特性を論じ、さらにEM法の派生手法を組み合わせた新しい解法を導入した。最後に、これらの解法に対して計算機実験（シミュレーション）を用いて評価し、各解法によって得られた残差の分布を比較することにより、新しい解法の優位性を示した。そして、この新しい解法により、従来の静的光散乱法では測定が困難であった、多峰性分布のサンプルについても、測定する能力が十分に得られることを示した。各章のより詳細な説明を以下に記載する。

1章では、背景となる粒子径測定の諸問題と関連研究を紹介し、本稿で解決すべき問題を明らかにした。特に主たるテーマとなる静的光散乱法の理論と、それを用いた粒子径分布測定について、その概要を述べた。同法の利点としては、測定に要する時間が短く、極めて簡捷に実施できること、十分に多数の粒子からその情報を取得すること、測定・演算条件が合致すれば高い再現性が得られること、などが挙げられる。同法の欠点としては、高濃度のサンプルや吸光特性を有するサンプルでは測定できないこと、画像解析法などと比較するとピーク検出力や分解能に劣ることなどが挙げられる。本論文ではこの欠点の克服を目的とし、その能力を評価する対象として、画像解析法で標準化が見込まれる狭小分布のサンプルを混合した多峰性分布を有するサンプル、すなわちピケットフェンスサンプルを用いることを述べた。

2章では、静的光散乱法による粒子径測定を線形逆問題として捉え、それらの特性を議論した。静的光散乱の線形逆問題は、悪条件問題として知られているが、その詳細な意味を応答関数行列の特異値分解により議論した。悪条件問題とは、1. 解の存在 2. 解の一意性 3. 解の安定性のうち、1つ以上が欠落している問題を指す。静的光散乱法の問題は、特に3.の解の安定性を欠くという点を、応答関数行列の特異値の分布から示した。また、電氣的なノイズや迷光といった測定上の問題によって、入力情報が欠落すると、

所謂ゴーストピークなどと呼ばれる不適切な分布が発生したり、ある粒子径領域の分布が算出されなかったりする場合がある。この現象を、特異ベクトルの形状から説明した。

3章では、実際に問題を解くための議論を展開した。まず、線形逆問題を解くためのさまざまな解法を述べた。中でも、EM法と呼ばれる手法について、その特徴と背景を詳しく論じ、さらに、EM法を基にした新しい解法を提案した。続いて、これらの紹介した解法のうち、2章で議論した問題の特性から、有用と思われるいくつかの解法の安定性および精度を、計算機実験を用いて評価した。この実験では、1章で紹介した多峰性分布、および単峰・双峰の対数正規分布を仮定し、どれだけ理想の分布と近い分布を算出できたかで、各解法のパフォーマンスを測った。この結果より、新たに提案した解法の優位性と、今後の課題を結論として述べた。

4章では、1・2・3章で得られた知見を総括し、本論文で判明したことを述べた。併せて、今後の研究の余地が残されている領域についても触れた。

本論に関する既発表の論文は以下の通りである。

[1章に相当]

Estimation of particle size distribution using the sedimentation method enhanced by electrical-potential, H.Sugasawa, H.Yoshida, Separation and Purification Technology, Volume 187, Pages 193-198

[2章に相当]

行列の特異値分解を用いた静的光散乱式粒子径分布測定のための線形逆問題の解析, H.Sugasawa, 粉体工学会誌, 2018年55巻1号 p. 13-19

[3章に相当]

静的光散乱式粒子径分布測定における線形逆問題に対する新たな反復解法の提唱, H.Sugasawa, H.Yoshida, 粉体工学会誌, 2018年55巻12号 p. 631-637

1 序論

1.1 研究の背景

現代の産業において原材料の開発・発展・量産は重要な位置を占める。特に、産業用材料の7割近くは一度は粉体の形状を経るといわれており、粉体の品質管理は最終製品の機械強度、密度、電気的特性、熱特性を保証する上で極めて重要である。

粒子径計測は粉体の品質管理において欠かさざる技術である。新材料の開発に伴い、測定対象もミリメートルオーダーから、ナノメートルのオーダーまで、幅広い。こうした粒子径分布を測定するために、粒子径の大きさや相に応じた、多様な測定方法が知られている。代表的なものを列挙すると、[1]

- 電氣的検知法（パーティクルカウンター）
- 沈降法
- 静的光散乱法（レーザー回折／散乱法）
- 動的光散乱法
- 画像解析・遮光法

などが、現在常用されている測定方法である。

近年は、ディープラーニングを初めとする機械学習技術（所謂 AI 技術）の発達により、画像解析法が研究・実用分野ともに闊達に議論されている [2, 3, 4]。

しかし、画像解析法を含む粒子径分布測定には万能なものは現在のところ存在せず、それぞれの測定法で粒子の異なる側面の測定値が得られる。たとえば、沈降法であれば Stokes 径、光散乱法であれば光学相当径で粒子径分布が得られる。すなわち、一つの測定手法で得られる情報は、実際のサンプルの部分的な情報にとどまる。このため、単一の測定技術のみが発展することは好ましくなく、それぞれの測定法がともに発展していくことで、我々はサンプルに対するより深い知識を取得できる。これが、本論文の研究を開始した大きな動機の一つである。

本論文では、特に静的光散乱法にフォーカスし、数学的な側面から高精度化、高分解能化を実現することを目的に議論を進める。また、沈降法についても、同様に高精度化、高分解能化の可能性を議論しており、本章でこの成果について説明する。

先導する研究としては、Igushi [5] の研究があり、ここでは非線形反復法である Twomey 法・NLI 法を主題として、演算精度向上を論じている。この研究では、反復回数や初期値

といった演算上のパラメータが解の算出にどのような影響を与えるかを、計算機実験により検証されている。

本論文では、より理論的な部分に焦点を当て、演算精度向上の可能性を探った。すなわち、

- 静的光散乱法における線形逆問題は、いかなる数学的な構造を有しているか。
- 既存の解法にはいかなるものがあるか。
- 静的光散乱法における線形逆問題に適した解法はどれか。
- 既存の解法の改善は可能か。

ということを論じた。

まず静的光散乱法における線形逆問題の構造そのものを解析する。この議論は、2章で展開した。評価対象となる解法を広げ、古典的なものから近年開発された解法を含め、様々な解法を3章で評価した。同時に、それらの解法のいずれが静的光散乱法における線形逆問題に適しているか、また改善の余地はあるか、という点についても、同章で議論した。

これらに先立ち、本章で、前提となる粒子径分布測定の基礎的な知識について述べた。

1.2 沈降法

沈降法とは、重力または遠心力によって、媒質中に分散された粒子をある定まった方向に移動（沈降）させ、その移動速度（沈降速度）から粒子径を測定する方法である [6, 7]。粒子の沈降速度は、その粒子の形状・密度や沈降させる媒質（液体）の粘性などに依存する。一般には、測定した粒子の沈降速度と同じ沈降速度を持つ球体の直径をもって測定粒子の粒径とし、その径を沈降径または Stokes 径と呼ぶ。

大別すると、沈降法には自然重力を用いる方法（重力沈降法）と、遠心力を用いる方法（遠心沈降法）の二種類が存在する。重力沈降法はシルトより粗粒な粒子（ $2\ \mu\text{m}$ 以上）に、遠心沈降法はシルトより細粒な粒が測定レンジとなる。

1.3 沈降法の原理

分散媒中を沈降する粒子には、下向きの重力 mg と、上向きの抵抗力 f と浮力 b が作用する。

分散媒中の粒子の運動方程式は以下の用に表せる。

$$\frac{dv}{dt} = mg - (f + b) \quad (1.1)$$

ただし、 d は粒子径、 v は粒子の沈降速度、 m は粒子の質量を表す。 m は、粒子の密度 ρ_s と、

$$m = \frac{\pi}{6} d^3 \rho_s \quad (1.2)$$

の関係にある。抵抗力、浮力は、分散媒の密度 ρ_w 、および重力加速度 g 、抵抗係数 C_d を用いて、

$$f = C_d \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \rho_w \frac{v^2}{2} \quad (1.3)$$

$$b = \frac{\pi}{6} d^3 \rho_w g \quad (1.4)$$

とも表せる。

沈降する粒子は、沈降直後は加速するが、やがて下向きの力と上向きの力が釣り合い、等速運動となる。このときの速度を終端速度や終末速度と呼ぶ。このとき速度変化は 0 となる、すなわち $\frac{dv}{dt} = 0$ となるので、

$$0 = mg - (f + b) \quad (1.5)$$

となる。密度 ρ_w の分散媒中を終端速度 v で沈降するとき、

$$0 = \frac{\pi}{6} d^3 \rho_s g - \left(\frac{\pi}{6} d^3 \rho_w g + C_d \pi (d/2)^2 \rho_w v^2 / 2 \right) \quad (1.6)$$

$$= \frac{\pi}{6} d^3 (\rho_s - \rho_w) g - C_d \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \rho_w \frac{v^2}{2} \quad (1.7)$$

これを解いて、

$$v = \sqrt{\frac{4(\rho_s - \rho_w)gd}{3\rho_w C_d}} \quad (1.8)$$

となる。この Eq. (1.8) が、粒子の沈降速度の一般式となる。

1.3.1 Stokes の法則

粒子が分散媒を乱さずに沈降するとき、つまり粘性に対して慣性が非常に小さいとき、粒子の抵抗係数は

$$C_d = \frac{24}{\text{Re}^*} \quad (1.9)$$

と近似できる。ここで、

$$\text{Re}^* = \frac{vd}{\eta/\rho_w} \quad (1.10)$$

は粒子レイノルズ数と呼ばれる無次元数で、慣性力と粘性力との比で定義される。 η は、分散媒の粘性を表す。

このとき、沈降速度の一般式は、

$$v = \sqrt{\frac{4(\rho_s - \rho_w)gd}{3\rho_w C_d}} \quad (1.11)$$

$$= \frac{(\rho_s - \rho_w)g}{18\eta} d^2 \quad (1.12)$$

となる。すなわち、沈降速度は粒子径の 2 乗に比例する。これを Stokes の法則と呼ぶ。このとき、粒子に作用する抵抗力 f は、

$$f = C_d \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \rho_w \frac{v^2}{2} \quad (1.13)$$

$$= \frac{24\eta}{dv\rho_w} \pi \frac{d^2}{2} \rho_w \frac{v^2}{2} \quad (1.14)$$

$$= 3\pi\eta dv \quad (1.15)$$

$$(1.16)$$

となる。

1.4 静的光散乱法（レーザ回折／散乱法）

静的光散乱法による粒子径測定は、測定時間が 1 分以内と短く、測定下限と上限の比が 10000 倍以上（すなわち、測定範囲が 4 桁以上）と広いこと、測定結果のばらつきが数%

以内と他の測定法と比較して非常に良いという特徴がある。市販の装置は、散乱光測定検出系以外に試料を分散・循環することができる前処理装置が付属されており、装置にサンプルを投入した後の処理をほぼ自動化できることから、品質管理を主として研究用途まで幅広く用いられている。

歴史をひもとくと、Shifrin [8] らが 1972 年に散乱光強度の角度分布から粒子径分布を求める理論的可能性を示している。その後実用化は早く、1974 年には装置として使用され始めた [9] [10]。当時のデータ処理技術では、後述する Mie 散乱による散乱光強度の角度分布を精度良く計算することに非常に時間を要したため、計算が容易な Fraunhofer 回折近似を演算の基本として用いていた。Mie 散乱による演算が普及しはじめたのは、サブミクロン領域が同原理で測定できるようになった 1980 年代後半になってからである。

Fraunhofer 回折近似は Mie 散乱の計算に必要な屈折率の入力が不要である。市販された当初、この原理の装置は数 μm から数百 μm の測定範囲を複数の集光レンズで切り替えて測定していた。その後の測定範囲の拡大と単一レンジ化にともない、装置ごとに独自の光学系や検出器数や逆演算アルゴリズムが採用され、多くの製造業者から特徴を持った装置が市販されている [11] [12] [13] [14] [15]。装置が市販された当初、装置は Fraunhofer 回折理論を散乱近似式として使用していたため、本原理は通称、レーザ回折式と呼ばれている [16] [17] [18]。90 年代に入ってから、コンピュータの発達にともない、Mie 散乱理論から粒子径を求める方法が一般化したため、本来測定原理を光散乱法、特に静的光散乱法と呼ぶのが正確な表現である。レーザ回折もしくはレーザ回折／散乱法という呼称も、特に応用・工学分野では一般的な名称であるが、本論文では静的光散乱法で統一する。

1.5 回折／散乱理論

1.5.1 粒子からの散乱

粒子に単色光を照射すると、その粒子から散乱された光（散乱光）が周囲に放出される。散乱光は、どの方向にも同じ強度で放出されるのではなく、粒子の大きさに依存した特有の角度依存性をもつ強度分布となる。粒子に照射している光の波長が粒子径に対して大きい場合、粒子位置から見て光源とは逆の方向（前方）への散乱光強度が相対的に強くなり、粒子径が低下するにつれて、前方以外の側方や後方への散乱光強度が増加する。

入射光強度 I_0 である光が粒子に照射されたとき、粒子による減光量 I_{ext} と透過光量 I_T は Eq. (1.17) に示すような関係にある。

$$I_0 = I_{ext} + I_T \quad (1.17)$$

さらに、減光量 I_{ext} は、散乱光量 I_{sct} および吸光量 I_{abs} を用いて、Eq. (1.18) のように表せる。

$$I_{ext} = I_{sct} + I_{abs} \quad (1.18)$$

並行光が単一粒子により散乱されると、その散乱光の全光量は減光量と等しくなる。照射光に進行方向に垂直な散乱面をその粒子の散乱断面積 C_{sct} とする。粒子による吸収についても同様に吸収断面積 C_{abs} が定義される。

減衰断面積 C_{ext} は、

$$C_{ext} = C_{sct} + C_{abs} \quad (1.19)$$

のと表せる。

C_{ext} は距離の 2 乗に反比例する量であり、粒子の散乱の効率として表される。この断面積を球形粒子の幾何学的断面積で除した

$$Q = \frac{C_{ext}}{\pi r^2} \quad (1.20)$$

を散乱断面積の効率として定義できる。Fraunhofer 回折における Q は、2 の値を持つ。濁度 τ と消光係数 T とは、次式の Lambert-Beer の関係で表される

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \exp(-NC_{sct}l) = \exp(-\tau l) \quad (1.21)$$

$$\tau = NC_{sct} \quad (1.22)$$

ここで N は単位体積あたりの粒子数、 l は光路長である。

1.5.2 Fraunhofer 回折と Mie 散乱

単色光を光源波長とすると、各検出器の観察角度が既知なら粒子の散乱強度分布を計算で求めることができる。散乱光強度の計算には、一般に Mie 散乱理論が用いられる。Mie 散乱理論は、球形粒子からの散乱光の厳密解であり、Maxwell 方程式に球形の境界条件を与えることによって導かれる。詳細は後述するが、式の特性により、粒子径が大きくなるに従い指数的に演算時間が長くなる。このため、粒子径が光の波長より十分に大きい場合は、Fraunhofer 回折近似を用いることがある。

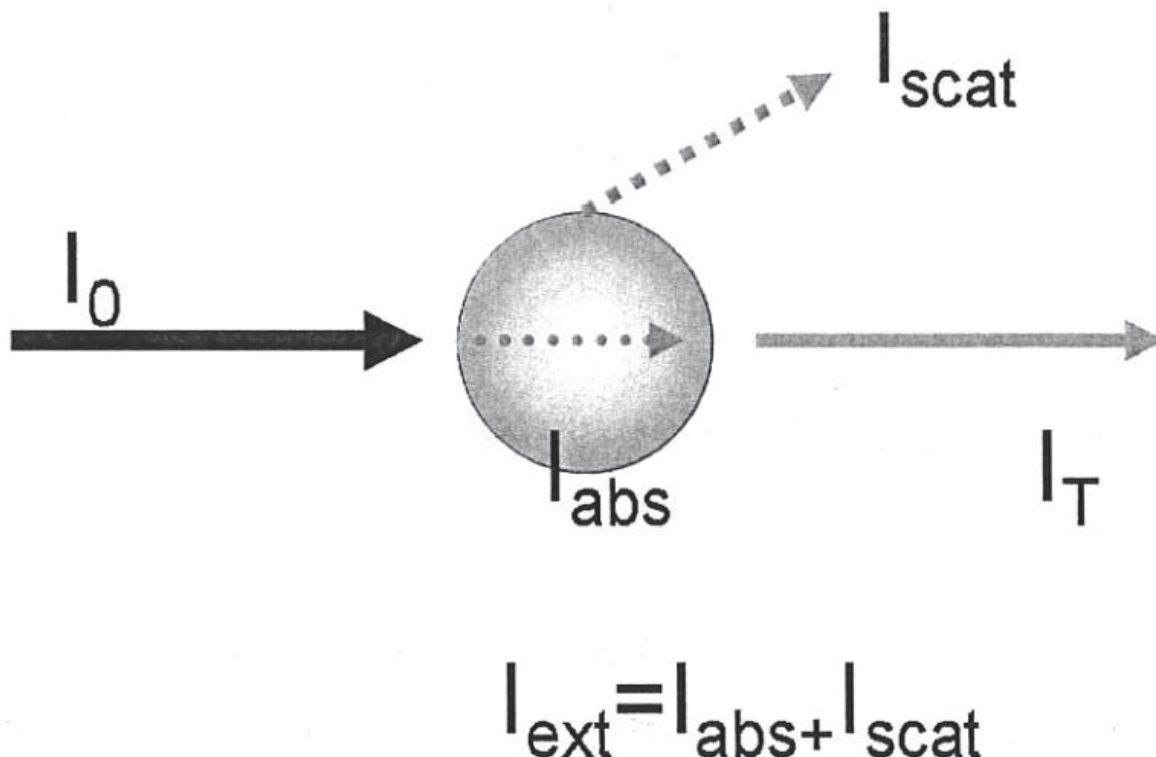


Fig.1.1 Interaction of light with a single particle.

コンピュータの発達した現在では、多くの測定装置は Mie 散乱理論が用いられている。Mie 散乱理論は、計算条件として粒子とその周りの媒質の屈折率比が必要となる。また、粒子形状が散乱強度分布に影響を及ぼすが、形状を正確に定義することが困難であること、球状以外の場合の計算が余りにも複雑であることなどのために、粒子を真球と仮定して粒子径分布を求める。本論文でも、球形粒子のみを取り扱い、粒子の異方性については、取り扱っていない。また、屈折率は、試料バルクの屈折率を用いた。

1.5.3 Fraunhofer 回折

Fraunhofer 回折は Fig. 1.2 に示すように、半径 a の円板に平行光が照射された場合の無限距離での回折現象と取り扱っている。そのときの回折光強度は、

$$I = I_0 \left(\frac{2J_1(\chi)}{\chi} \right)^2 \quad (1.23)$$

ここで I_0 は、回折光の中心強度、 J_1 は 1 次の第 1 種 Bessel 関数、 χ は次式で与えられる関数である。

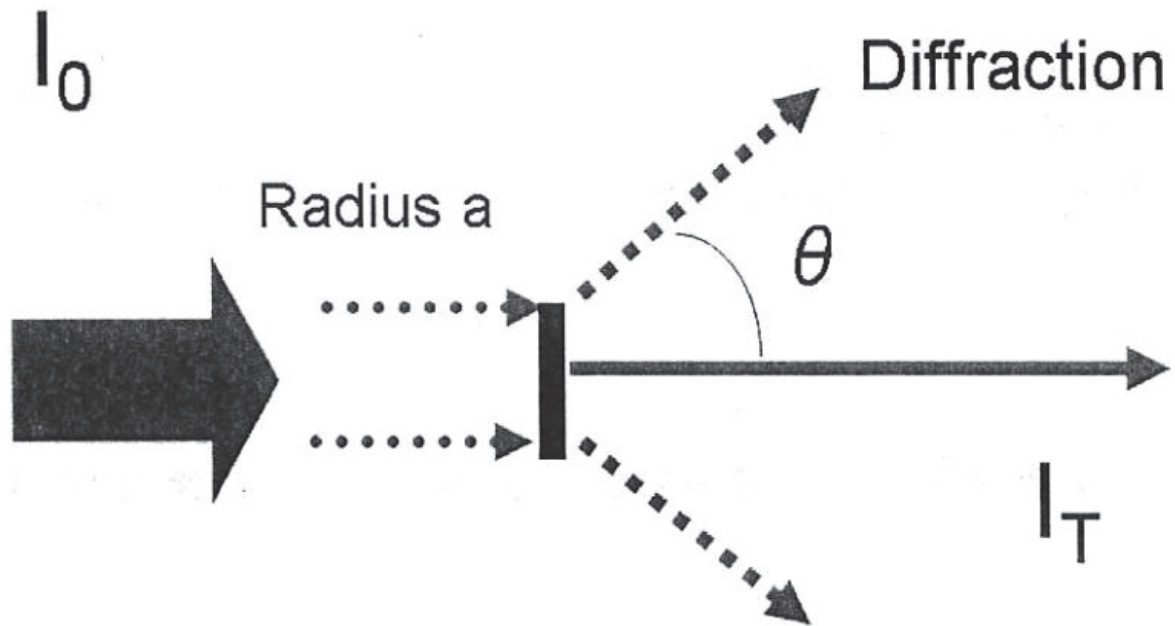


Fig.1.2 Schematic view of Fraunhofer diffraction.

$$\chi = \frac{2\pi r Z}{\lambda f} = \frac{\alpha Z}{f} = \alpha \tan(\theta) \quad (1.24)$$

ここで Z は検出平面の光軸からの半径方向の距離、 λ は分散媒中の波長、 f は観察集光系レンズの焦点距離である (Fig. 1.3 参照)。 α は粒子径パラメータ、 θ は散乱角である。粒子径パラメータ α は、粒子直径を $x = 2r$ とすると

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda} = \frac{\pi x}{\lambda} \quad (1.25)$$

で表される。数値例として、Fraunhofer 回折における直径 $5\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ 粒子の回折光強度分布例を Fig. 1. 4 に示す。

散乱光検出面で、粒子径と回折光強度との関係を求めるために Eq. (1.25) を検出器半径 Z 方向に積分すると

$$L = 1 - J_0^2(x) - J_1^2(x) \quad (1.26)$$

となる。ここで J_0 は 0 次の第 1 種 Bessel 関数である。検出器半径 Z_1 と Z_2 間の同心円状検出光における回折光量は、

$$L_{Z_1, Z_2} = I\pi r^2 \left(\int_0^{Z_1} (J_0^2(x) + J_1^2(x)) dx - \int_0^{Z_2} (J_0^2(x) + J_1^2(x)) dx \right) \quad (1.27)$$

となる。ここで πr^2 は粒子の散乱断面積、 I は光源強度や検出器の感度に依存する光学定数である。半径 r の粒子が N 個存在する場合、Eq. (1.27) は、

$$L_{Z_1, Z_2} = I\pi N r^2 \left(\int_0^{Z_1} (J_0^2(x) + J_1^2(x)) dx - \int_0^{Z_2} (J_0^2(x) + J_1^2(x)) dx \right) \quad (1.28)$$

となる。ここで、十分に細かい粒子径区分 r_1, r_2, \dots, r_m が、それぞれ N_1, N_2, \dots, N_m 個存在したとすると、回折光量の総量は

$$L_{s_1, s_2} = I\pi \sum_{i=1}^m N_i r_i^2 \left(\int_0^{s_1} (J_0^2(x) + J_1^2(x)) dx - \int_0^{s_2} (J_0^2(x) + J_1^2(x)) dx \right) \quad (1.29)$$

で表せる。 m は、粒子径の区分数であり、測定機器においては、ヒストグラム表示される粒子径分布のカラム数に相当する。

Eq. (1.23) から回折光の同心円上の強度は、

$$x = \frac{2\pi r Z}{\lambda F} = 1.375 \quad (1.30)$$

で極値を示す。アレイ検出器は、Fig. 1.3 (b) に示すように、それぞれ代表粒子径が Eq. (1.30) における極値になるような検出器間隔 Z_1 と Z_2 を持つ。

Fig. 1.2 (b) のように円周上の回折光エネルギーを考えた場合、粒子径が $20\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ における検出器半径に対する Fraunhofer 回折強度（粒子一径に対する検出器の感度特性）を Fig. 1.5 に示す。

1.5.4 Mie 散乱

Mie 散乱理論は、単一球形粒子における散乱光の厳密解である。Fraunhofer 回折近似は、粒子径が光の波長と比較してはるかに大きい場合に適用される。しかし、粒子が光の波長と比較して無視できない大きさの場合は、Fraunhofer 回折近似は適用できない。

Mie 散乱理論では、角度 θ における散乱角強度 $I(\theta)$ は、

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2k^2 z^2} \left((U_1(\theta))^2 + (U_2(\theta))^2 \right) \quad (1.31)$$

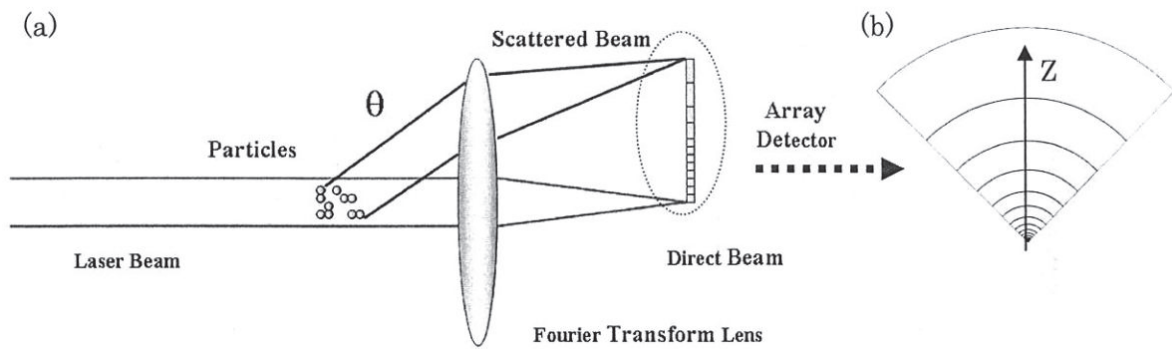


Fig.1.3 (a) A Fourier set-up of a laser diffraction optics,(b) Schematic view of a array detector.

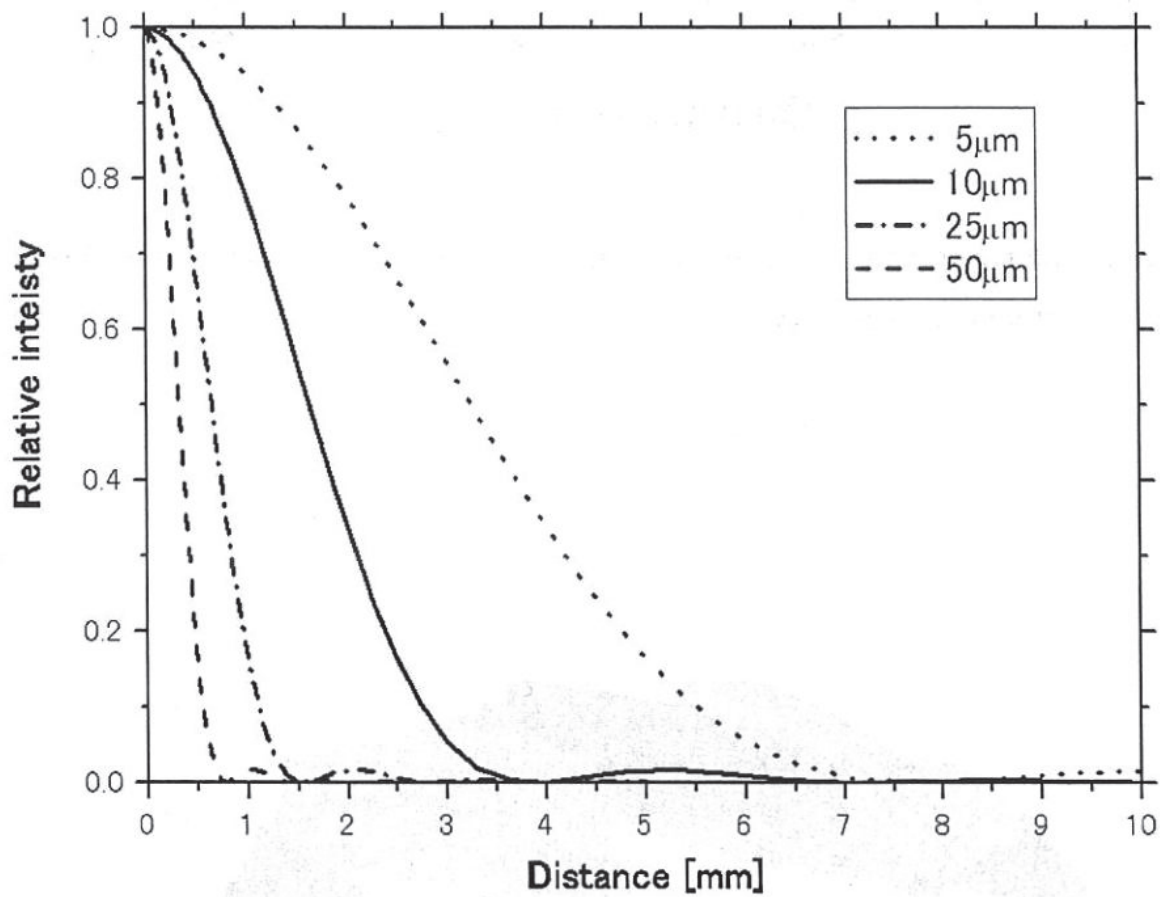


Fig.1.4 Fraunhofer diffraction pattern for various particle sizes at wave length=633 nm, focus length=106mm.

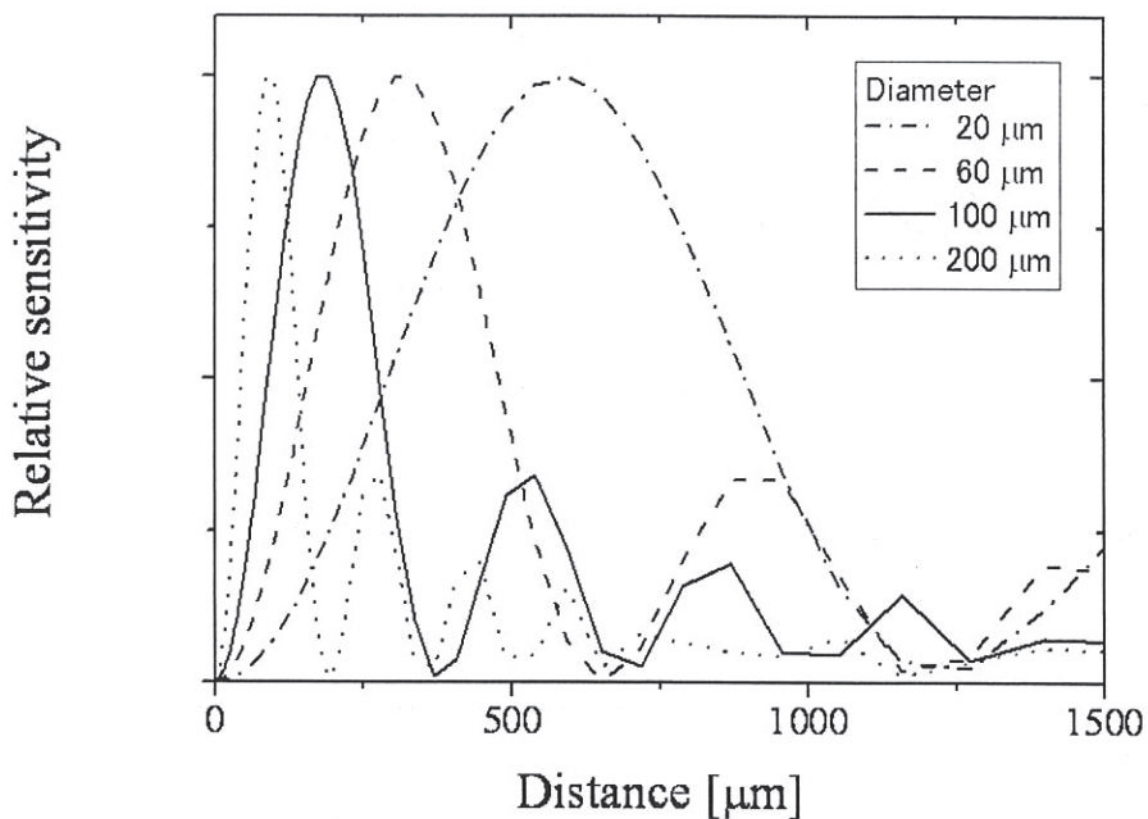


Fig.1.5 Examples of the sensitivity of the array detector calculated by Fraunhofer diffraction at wave length = 633nm, focus length = 106nm.

$$k = 2\pi\lambda \quad (1.32)$$

で表される。ここで、 U_1 は垂直偏光の散乱光強度振幅関数、 U_2 は水平偏光の散乱光振幅関数、 I_0 は入射光の強度、 k は波数、 λ は入射光の媒体中の波長、 n は粒子と媒体との相対屈折率、 z は粒子から検出器までの距離である。

U_1 および U_2 は、以下の式で計算できる。

$$U_1(\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} (a_l \tau_l \cos \theta + b_l \pi_l \cos \theta) \quad (1.33)$$

$$U_2(\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} (a_l \tau_l \cos \theta + b_l \pi_l \cos \theta) \quad (1.34)$$

$$a_l = \frac{\psi_l(\alpha)\psi'_l(n\alpha) - n\psi_l(n\alpha)\psi'_l(\alpha)}{\zeta_l(\alpha)\psi'_l(n\alpha) - n\psi_l(n\alpha)\zeta'_l(\alpha)} \quad (1.35)$$

$$b_l = \frac{n\psi_l(\alpha)\psi'_l(n\alpha) - \psi_l(n\alpha)\psi'_l(\alpha)}{n\zeta_l(\alpha)\psi'_l(n\alpha) - \psi_l(n\alpha)\zeta'_l(\alpha)} \quad (1.36)$$

$$\pi_l(\cos \theta) = \frac{P_l^{(l)}(\cos \theta)}{\sin \theta} \quad (1.37)$$

$$\tau_l(\cos \theta) = \frac{d}{d\theta} P_l^{(l)}(\cos \theta) \quad (1.38)$$

ここで、 $\psi_l(\alpha)$ は Riccati-Bessel 関数、 $\zeta_l(\alpha)$ は Hankel 関数（あるいは、第 3 種 Bessel 関数）、 $P_l^{(l)}(\cos \theta)$ は Legendre の陪関数である。

Mie 散乱で計算した散乱角と粒子径と散乱強度との関係例を Fig. 1.6 に表す。数 μm 以下の粒子径で散乱強度が振動しており、Fraunhofer 回折とは明らかに挙動が異なることが分かる。すなわち、このような小径の領域では、Fraunhofer 回折による近似は使用できない。

1.5.5 Mie 散乱理論の数値計算

Mie 散乱理論は、無限級数で計算され、直接的な方法では計算負荷が非常に高い。さらに級数の各項である Riccati-Bessel 関数 $\psi_l(\alpha)$ は、桁あふれを起こしやすいという問題がある。この問題を解決するため、 a_l および b_l を次のように変形する。

$$a_l = \frac{\psi_l(\alpha)L'_l(n\alpha) - n\psi'_l(\alpha)}{\zeta_l(\alpha)L'_l(n\alpha) - n\zeta'_l(\alpha)} \quad (1.39)$$

$$b_l = \frac{n\psi_l(\alpha)L_l(n\alpha) - \psi'_l(\alpha)}{n\zeta_l(\alpha)L_l(n\alpha) - \zeta'_l(\alpha)} \quad (1.40)$$

$$L_l(n\alpha) = \frac{\psi'_l(n\alpha)}{\psi_l(n\alpha)} \quad (1.41)$$

この変形により、桁あふれの問題が解決され、数値計算は非常に容易になる。とくに、 L_l は Lentz の方法 [19] によって、以下のように連分数で計算する方法がよく知られている。

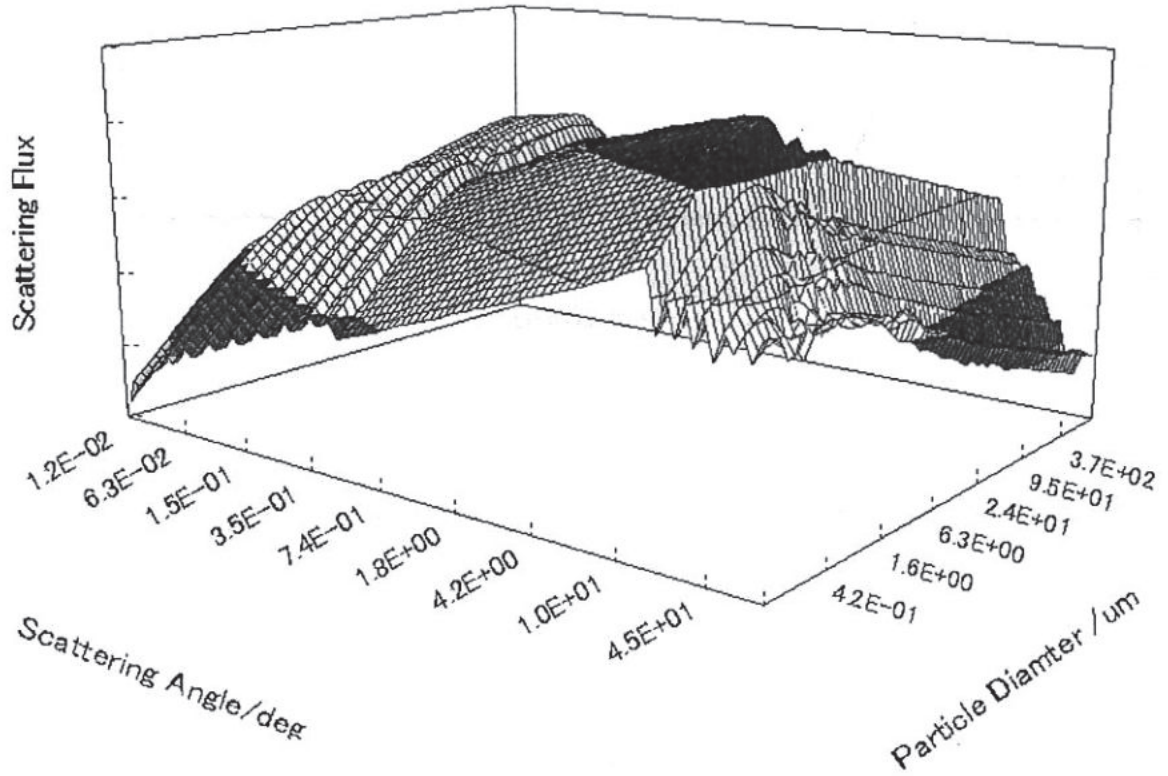


Fig.1.6 3-D display of scattering intensity. All three axes are plotted in log scale.

$$L_l = \frac{\psi'_l(n\alpha)}{\psi_l(n\alpha)} = \frac{-l}{n\alpha} + \frac{J_{l-1/2}(n\alpha)}{J_{l+1/2}(n\alpha)} \quad (1.42)$$

$$\frac{J_{\nu-1}(z)}{J_{\nu}(z)} = 2\nu z^{-1} + \frac{1}{-2(\nu+1)z^{-1} + \frac{1}{2(\nu+2)z^{-1} + \frac{1}{-2(\nu+3)z^{-1} + \dots}}} \quad (1.43)$$

また、以下の数式のように、漸化式を使用して計算を高速化する手法も開発されている。[20]

$$a_l = A_l(\alpha) + T_{a_l}(n, \alpha) \quad (1.44)$$

$$b_l = A_l(\alpha) + T_{b_l}(n, \alpha) \quad (1.45)$$

$$T_{a_l}(n, \alpha) = \frac{L_l(n\alpha)/n - L_l(\alpha)}{L_l(n\alpha)/n - B_l(\alpha)} \quad (1.46)$$

$$T_{b_l}(n, \alpha) = \frac{nL_l(n\alpha) - L_l(\alpha)}{nL_l(n\alpha) - B_l(\alpha)} \quad (1.47)$$

ここで、

$$A_l(\alpha) = \frac{\psi_l(\alpha)}{\zeta_l(\alpha)} \quad (1.48)$$

$$B_l(\alpha) = \frac{\zeta'_l(\alpha)}{\zeta_l(\alpha)} \quad (1.49)$$

である。これらの項を、以下の漸化式によって計算できる。

$$A_l(\alpha) = A_{l-1}(\alpha) \cdot \frac{B_l(\alpha) + l/\alpha}{L_l(\alpha) + l/\alpha} \quad (1.50)$$

$$B_l(\alpha) = -\frac{l}{\alpha} + \frac{1}{\frac{l}{\alpha} - B_{l-1}(\alpha)} \quad (1.51)$$

$$A_1(\alpha) = \left(1 + i \frac{\cos \alpha + \alpha \sin \alpha}{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha} \right)^{-1} \quad (1.52)$$

$$B_0(\alpha) = -i \quad (1.53)$$

1.5.6 粒子径分布演算

検出器の粒子径に対する測定効率（感度）は、理想的には、一定の粒子径範囲内で同一感度をもつ関数で、感度が粒子径と1対1であることが望ましい。実際には、検出器から検出される散乱光強度は、ある粒子径範囲からの寄与が存在するため、感度に広がりをもつことになる。このような感度の理想状態からの広がり、感度交差と呼ばれる。散乱光測定値から元の粒子径分布を正確に求めるためには、この広がりを考慮したデータ処理が必要になる。こうした感度交差をもった測定法による観測値群から元の物理量の分布を推定する方法は、一般的に逆問題と呼ばれる（ただし、逆問題そのものには厳密な定義を与えることは難しい）。地球物理や画像解析など、多くの分野で数学的に同様の構造をもつ

問題が研究されているが、普遍性のある決定的な解法は報告されていない。静的光散乱法による粒子径測定 of 逆演算の構造は、次章で詳しく論ずるが、ここでは問題の定義を明確にする。

1.5.7 線形逆問題の定義

ある散乱角 θ にある検出器から、観測値 $g(\theta)$ が得られた場合、粒子径分布と観測値とは、Fredholm 型積分方程式

$$g(\theta) = \int K(\theta, x)f(x)dx \quad (1.54)$$

で表すことができる。ここで、 x は粒子の直径を表す。 $\int K(\theta, x)$ は核関数 (Kernel function) と呼ばれ、特定粒子径における特定角度の散乱光強度を示す。

$f(x)$ は粒子径頻度分布関数である。測定値 $g(\theta)$ は通常誤差 ε を含む。誤差を含まない、真の散乱光強度を $g^*(\theta)$ とすると、

$$g(\theta) + g(\theta)^* + \varepsilon \quad (1.55)$$

と表せる。

この式を直接的に解くのは非常に困難であるため、 x および θ の双方を離散化し、以下のように変形する。

$$g(\theta_i) = \sum_{j=1}^{n_p} K(\theta_i, x_j)f(x_j) \quad (1.56)$$

となる。 n_p は、離散化した粒子径の区間数を表す。

ここで、

$$K_{ij} = K(\theta_i, x_j) \quad (1.57)$$

$$g_i = g(\theta_i) \quad (1.58)$$

$$f_j = f(x_j) \quad (1.59)$$

とおくと、一連の Eq. (1.52) は、以下のような線形問題に帰着する。

$$K\mathbf{f} = \mathbf{g} \quad (1.60)$$

$$K = \begin{pmatrix} k_{11} & \cdots & k_{1n_p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{n_{det}1} & \cdots & k_{n_{det}n_p} \end{pmatrix} \quad (1.61)$$

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_{n_p} \end{pmatrix} \quad (1.62)$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_1 \\ \vdots \\ g_{n_{det}} \end{pmatrix} \quad (1.63)$$

ここで n_{det} は、測定に用いた光学系の検出器数を表す。検出器はそれぞれ相異なる検出角 θ_i , $i = 1, \dots, n_{det}$ をもつとする。行列 K は、核関数行列、応答関数行列、影響係数行列などの名称で呼ばれるが、本論文では、核関数行列で統一する。応答関数の各要素 K_{ij} は、計算に用いる理論（Mie 散乱理論か、Fraunhofer 回折近似か）や検出器の形状、立体角などに依存する。

Eq. (1.52) の方程式は、核関数の絶対値と粒子径分布の数値との間に線形性がないため、解の一意性や観測データ g_i に対する f_j の連続性が一般に成立しない。これらは、応用面では特に、解の不安定性を発生される。この性質は、次章で詳しく論じる。

1.6 標準サンプル

1.6.1 分布を有する標準サンプル

高精度なトレーサビリティを有し、かつ国家あるいは国際保証がされている分布を有するサンプルについては、現在議論の最中である。その中で、提案されているものが、単分散粒子と見なせるポリスチレンラテックスの混合サンプルである。すなわち、径が異なり、かつ十分に単分散と見なせる高精度の粒子を複数混合することで、分布を有するサンプルの代替とするものである。このような分布を有する粒子サンプルを Lattice fence あるいは Picket fence と呼ぶ [21]。以下では、ピケットフェンスサンプルで名称を統一する。

ピケットフェンスサンプルは、ISO/TS 14411-1:2017 などで、特に画像解析の測定分野において、標準サンプルの候補に挙がっているものである [22]。一方で、沈降法および

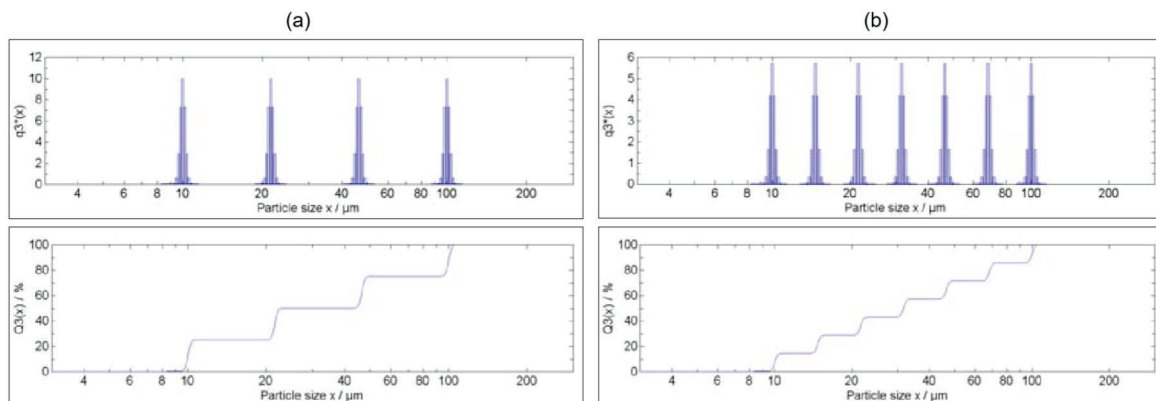


Fig.1.7 Examples of picket fence samples [21].

静的光散乱法では、従来ではこのようなサンプルの測定は困難であった。しかし、沈降法においては、理論的な測定可能性が、Sugasawa によって示されている [23]。

本論文では、静的光散乱法によって、このピケットフェンスサンプルを測定可能かどうかを、3 章にて議論していく。

参考文献

- [1] J.Jpn. Soc. Colour Mater., 79 [9], 410-418 (2006), 粒子径分布測定—各種測定法と最適測定実現のために—, T. Igushi
- [2] International Journal of Mining Science and Technology, Volume 27, Issue 3, 435-443 (2017), Development of a mass model in estimating weight-wise particle size distribution using digital image processing, Maiti, Abhik, Chakravarty, Debashish, Biswas, Kousik, Halder, Arpan, <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.03.015>
- [3] Industrial Crops and Products Volume 92, 149-156 (2016), Towards the usage of image analysis technique to measure particles size and composition in wood-polymer composites, Iwona Michalska-Pozogaa, Robert Tomkowskia, Tomasz Rydzkowskib, Vijay Kumar Thakurc, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.005>
- [4] Cryst. Growth Des., 2018, 18 (8), pp 4275–4281 (2018), Image Analysis for In-line Measurement of Multidimensional Size, Shape, and Polymorphic Transformation of l-Glutamic Acid Using Deep Learning-Based Image Segmentation and Classification, Zhenguao Gao, Yuanyi Wu, Ying Bao, Junbo Gong, Jingkang Wang, Sohrab Rohani, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00883>
- [5] Ph.D. thesis, 2012, レーザ回折／散乱法による粒子径計測の演算精度向上に関する研究, T.Igushi
- [6] 2017, 沈降法による粒子径測定, A.Noda, <https://staff.aist.go.jp/a.noda/memo/settle/settle/settle.html>
- [7] 筑波大学推理実験センター報告, no. 9, 115-128, 1985, 沈降式粒度分析の手引き, F.Iseya
- [8] Atm. Oceanic Phys, 1972, Reconstruction of particle size distribution by statistical regularization of the scattering function, K.S. Shifrin, V.F. Truchin, L.S. Turovtseva, V.A. Gashko
- [9] エアロゾル研究, 9(1994), 134-143, Measurement of size distribution from angler distribution of scattered light and its spectrum at a given scattered angle, H. Yoshiyama, A.Ohi, and K.Ohta
- [10] IECON'84, 1070-1975, 1984, Development of an optical flyer droplet sizer, K.

Tatsuno

- [11] Part. Part. Syst. Charact.13,280-286,1996,Laser diffraction-Unlimited? ,W. Witt and S. Rothele
- [12] Rev. Sri. Instrum.,68(1997), 2265-2274,Use of a charge coupled device camera for low-angle elastic light scattering, F. Ferni
- [13] Appi. Opt.,30 (1991),4800-48 17, Sampling and inversion of data in diffraction particle sizing, J. B.Riley, and Y. C.Agrawal
- [14] Appi. Opt.,15(1976), 1616-1620, Light scattering measurements of particle distributions, .A. L.Wertheimer, and W. L.Wilcock
- [15] Kluwer academic publishers,Dordrecht, 2001,Particle characterization: Light scattering methods ,R. Xu
- [16] The royal society of chemistry, London p80, 1998,Aerosol particle size analysis,W. D.Griffiths, D.Mark, I. A.Marshall, and A. L. Nichols
- [17] Frog. Astronaut. Aeronaut.,53(1977), 421 ,A laser diagnostic technique for the measurement of droplet and particle size distribution, J. Swithenbank, J. M.Beer, D. S. Tayler, D. Abbot, and C. G. McCreath
- [18] Modern methods of particle size analysis” (Ed.,H. C. Barth),p135-172, John Wiley and Sons, New York, 1984 ,Particle and droplet sizing using Fraunhofer diffraction,B. B.Weiner
- [19] Appl Opt. 1976 Mar 1;15(3):668-71. doi: 10.1364/AO.15.000668. Generating bessel functions in mie scattering calculations using continued fractions, Lentz WJ.
- [20] January 2005PIERS Online 1(6):691-694,DOI: 10.2529/PIERS050127104820, Algorithm of Numerical Calculation on Lorentz Mie Theory, Jianqi ShenJianqi Shen
- [21] Particulate Systems Analysis 2008, Stratford-upon-Avon, UK ,Improved Standards in Laser Diffraction ,Wolfgang Witt, Thomas Stubinger, Jens Jordan
- [22] SO/TS 14411-1:2017, Preparation of particulate reference materials – Part 1: Polydisperse material based on picket fence of monodisperse spherical particles, <https://www.iso.org/standard/70622.html?browse=tc>
- [23] Separation and Purification Technology Volume 187, Pages 193-198, Estimation of particle size distribution using the sedimentation method enhanced by electrical-potential, H. Sugasawa, H. Yoshida

2 静的光散乱法における線形逆問題の特徴

2.1 序論

粉体工学会編集のテキスト「粒子径計測技術」には、以下のような記述がある [1, 2]。

粒子径の分解能については、粒子径区分数と素子の数を増やせば向上するようと思われるが、実はそうではない。(中略) 粒子径区分を細かくすると、隣接する粒子径区分に対応する影響係数行列の列の係数が互いに類似の大きさになり、係数行列の値は 0 に近づき、散乱強度測定等の誤差が解を著しく歪める危険性が高まる。その結果、負になる q_3 の数が増え、振動が激しくなる(後略)。なお、Hirleman は、回折近似領域での線形方程式の安定性を検討し、最適なディテクター的设计でも自由度が 10 を超えると急に不安定性が強くなることを指摘した。

この引用が言わんとしていることを端的に表現すると、

検出器数や粒子径区分数を増やしても、分解能あるいは解の安定性は向上しない。

となる。この命題は正しいのだろうか。

結論から言えば、正しい。換言すれば、静的光散乱法による粒子径測定は、悪条件問題であり、解を求める困難さは、応答関数行列のパラメータ調整では克服できない、ということである。本章では、この特徴を数学的に解析し、悪条件問題の詳細な意味を議論した。

まず、線形逆問題の構造を解析するための主要な道具となる、特異値分解について解説した。

次に、実際に静的光散乱法による粒子径測定の問題を解析するため、数値実験を行った。すなわち、仮想的な光学系を作成し、光学シミュレーションにより、応答関数を算出した。さらに、得られた応答関数行列を特異値分解し、特異値の分布と右特異ベクトルの形状から問題の特性を導いた。

この数値実験の結果、応答関数は拡散方程式問題によく類似した特異値分布、すなわち、高次の特異値がすばやく 0 に近づく性質があることが判明した。これより、SLS の問題は、入力の変動が出力に強く影響する、すなわち解の不安定性を有する悪条件問題であることが推測できる。また、各右特異ベクトルが特定の粒子径の領域に強く関連しており、このため、いわゆる打ち切り特異値分解 (TSVD) などによる解の安定化は有効でないことが示唆された。

最後に、これらの結果を踏まえ、静的光散乱法による粒子径測定の問題が有する特徴をまとめた。

2.2 線形逆問題

これまで見てきたように、静的光散乱法による粒子径測定は Eq. (1.60) で表される線形逆問題に帰着する。ここで、いったん静的光散乱法による粒子径測定をはなれ、線形逆問題をより一般的な数学として議論するため、以下のように記号を再定義する。すなわち、

$$M\mathbf{v} = \mathbf{w} \quad (2.1)$$

$$M = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \cdots & \mu_{1n} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \cdots & \mu_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_{m1} & \mu_{m2} & \cdots & \mu_{mn} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_m \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

で表され、 M と \mathbf{w} が既知であり、ここから \mathbf{v} を推定する問題である。

2.3 特異値分解

一般に、ある $m \times n$ の実数行列 M において、以下の形式で与えられる分解が可能である [3, 4]。ただし簡単のため、いずれの場合も $\text{RANK}(M) = \min(m, n)$ とする。

$m > n$ の場合、

$$M = (\mathbf{w}_1 \quad \mathbf{w}_2 \quad \dots \quad \mathbf{w}_m) \begin{pmatrix} \gamma_1 & & & 0 \\ & \gamma_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \gamma_n \\ 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{v}_1^t \\ \mathbf{v}_2^t \\ \vdots \\ \mathbf{v}_n^t \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

$$= W\Gamma_{(m>n)}V^t \quad (2.6)$$

$m = n$ の場合、

$$M = (\mathbf{w}_1 \quad \mathbf{w}_2 \quad \dots \quad \mathbf{w}_n) \begin{pmatrix} \gamma_1 & & & 0 \\ & \gamma_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \gamma_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{v}_1^t \\ \mathbf{v}_2^t \\ \vdots \\ \mathbf{v}_n^t \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$= W\Gamma_{(m=n)}V^t \quad (2.8)$$

$m < n$ の場合、

$$M = (\mathbf{w}_1 \quad \mathbf{w}_2 \quad \dots \quad \mathbf{w}_m) \begin{pmatrix} \gamma_1 & & 0 & 0 & \dots & 0 \\ & \gamma_2 & & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & & & \gamma_m & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{v}_1^t \\ \mathbf{v}_2^t \\ \vdots \\ \mathbf{v}_n^t \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

$$= W\Gamma_{(m<n)}V^t \quad (2.10)$$

このような分解を特異値分解 (Singular value decomposition; SVD) と呼ぶ。また、線形逆問題の両辺のベクトルは、 W および V^t の構成要素を用いて、以下のように分解可能である。

$$\mathbf{w} = \sum_{k=1}^m b_k \mathbf{w}_k \quad (2.11)$$

$$\mathbf{v} = \sum_{k=1}^n a_k \mathbf{v}_k \quad (2.12)$$

\mathbf{w}_k を左特異ベクトル (left singular vector)、 \mathbf{v}_k を右特異ベクトル (right singular vector) と呼ぶ。 \mathbf{v}_k および \mathbf{w}_k は、それぞれ m, n 次元ベクトル空間の正規直交系をなす。すなわち、

$$\mathbf{v}_i^t \mathbf{v}_j = \mathbf{w}_i^t \mathbf{w}_j = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.13)$$

の関係にある。これらのベクトルは、行列 M によって決定される。それぞれのベクトルの関係は、

$$M\mathbf{v}_k = \gamma_k \mathbf{w}_k \quad 1 \leq k \leq \min(m, n) \quad (2.14)$$

で表される。

このとき、左特異ベクトルと右特異ベクトルを関連づける γ_k を特異値 (singular value) と呼ぶ。

2.3.1 特異値分解による最小二乗解の表現

入力のデータの数 m が、決定したい未知のパラメータの数 n より多い場合、すなわち $m > n$ の場合を考える。Eq. (2.5) の特異値分解に現れる右固有ベクトル \mathbf{v}_k ($1 \leq k \leq m$) と、左固有ベクトル \mathbf{w}_k ($1 \leq k \leq n$) を用いて、求めたい解をどのように記述できるかを、以下で求める。

求めたい解 \mathbf{v} を二乗誤差を最小化する性質、すなわち

$$\text{minimize} \quad \|\mathbf{w} - M\mathbf{v}\|^2 \quad (2.15)$$

を最小化する解とする。すなわち、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \|\mathbf{w} - M\mathbf{v}\|^2 = \mathbf{0} \quad (2.16)$$

を満たす \mathbf{v} を求めたい。このとき、

$$\|\mathbf{w} - M\mathbf{v}\|^2 = (\mathbf{w} - M\mathbf{v})^t (\mathbf{w} - M\mathbf{v}) \quad (2.17)$$

$$= (\mathbf{w}^t - \mathbf{v}^t M^t) (\mathbf{w} - M\mathbf{v}) \quad (2.18)$$

$$= \mathbf{w}^t \mathbf{w} - \mathbf{v}^t M^t \mathbf{w} - \mathbf{w}^t M \mathbf{v} + \mathbf{v}^t M^t M \mathbf{v} \quad (2.19)$$

$$= \mathbf{w}^t \mathbf{w} - 2\mathbf{v}^t M^t \mathbf{w} + \mathbf{v}^t M^t M \mathbf{v} \quad (2.20)$$

よって、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \|\mathbf{w} - M\mathbf{v}\|^2 = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\mathbf{w}^t \mathbf{w} - 2\mathbf{v}^t M^t \mathbf{w} + \mathbf{v}^t M^t M \mathbf{v}) \quad (2.21)$$

$$= 2(-M^t \mathbf{w} + M^t M \mathbf{v}) \quad (2.22)$$

$$= \mathbf{0} \quad (2.23)$$

これを満たす \mathbf{v} は、 $M^t M$ に逆行列が存在するならば、

$$\hat{\mathbf{v}} = (M^t M)^{-1} M^t \mathbf{w} \quad (2.24)$$

と記述できる。この時の解 $\hat{\mathbf{v}}$ を最小二乗解 (least squares solution) とよぶ。最小二乗解と、右特異ベクトルの関係は、Eq. (2.24) に Eq. (2.5) を代入すると得られる。すなわち、

$$M^t M = V \Gamma_{(m>n)}^t W^t W \Gamma_{(m>n)} V^t \quad (2.25)$$

$$= V \Gamma_{(m>n)}^t \Gamma_{(m>n)} V^t \quad (2.26)$$

$$= V \begin{pmatrix} \gamma_1^2 & & & 0 \\ & \gamma_2^2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \gamma_n^2 \end{pmatrix} V^t \quad (2.27)$$

$$(2.28)$$

よって、

$$(M^t M)^{-1} = V \begin{pmatrix} \frac{1}{\gamma_1^2} & & & 0 \\ & \frac{1}{\gamma_2^2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \frac{1}{\gamma_n^2} \end{pmatrix} V^t \quad (2.29)$$

である。さらに、

$$M^t \mathbf{w} = V \Gamma_{(m>n)}^t W^t \sum_{k=1}^m b_k \mathbf{w}_k \quad (2.30)$$

$$= V \Gamma_{(m>n)}^t \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

$$= V \begin{pmatrix} \gamma_1 b_1 \\ \vdots \\ \gamma_n b_n \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

である。これらをまとめると、

$$\hat{\mathbf{v}} = V \begin{pmatrix} \frac{1}{\gamma_1} & & & 0 \\ & \frac{1}{\gamma_2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \frac{1}{\gamma_n} \end{pmatrix} V^t V \begin{pmatrix} \gamma_1 b_1 \\ \vdots \\ \gamma_n b_n \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

$$= V \begin{pmatrix} \frac{b_1}{\gamma_1} \\ \vdots \\ \frac{b_n}{\gamma_n} \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

$$= \sum_{k=1}^n \frac{b_k}{\gamma_k} \mathbf{v}_k \quad (2.35)$$

が得られた。ここで、Eq. (2.35) と Eq. (2.12) を比較すると、両式の右辺が一致していることが分かる。つまり、最小二乗解 $\hat{\mathbf{v}}$ は、計測データの数が未知のパラメータ数よりも多い ($m > n$) ときに特異値分解を使って求められる解と一致する。

さらに、左特異ベクトルを

$$\mathbf{w} = \sum_{k=1}^m b_k \mathbf{w}_k = \sum_{k=1}^n b_k \mathbf{w}_k + \sum_{k=n+1}^m b_k \mathbf{w}_k \quad (2.36)$$

と変形する。ここで、Eq. (2.36) は、 $M\mathbf{v} = \mathbf{w}$ の右辺のベクトル \mathbf{w} を、 $M\mathbf{v}$ で表現できるものとできないものに分離したものと解釈できる。Eq. (2.35) によれば、ベクトル \mathbf{w} のうち、 $M\mathbf{v}$ で表現できる部分だけを表現するための \mathbf{v} が最小二乗解であるから、

$$\mathbf{w} - M\hat{\mathbf{v}} = \sum_{k=n+1}^m b_k \mathbf{w}_k \quad (2.37)$$

となる。つまり、最小二乗解が最小化する誤差のベクトルが、 $M\hat{\mathbf{v}}$ で表現できるすべてのベクトルと直交するベクトル \mathbf{w}_k $n+1 \leq k \leq m$ の線形和で表されることが分かる。

2.3.2 特異値分解による最小ノルム解の表現

次に、計測データの個数が、未知のパラメータ数より少ない場合を考える。すなわち、 $m < n$ の場合である。この場合、右固有ベクトル \mathbf{v}_k $m+1 \leq k \leq n$ の係数 a_k $m+1 \leq k \leq n$ は決定できず、いわば不定方程式となる。すなわち、

$$\mathbf{v} = \sum_{k=1}^m \frac{b_k}{\gamma_k} \mathbf{v}_k + \sum_{k=m+1}^n c_k \mathbf{v}_k \quad (2.38)$$

を満たす限り、 c_k $m+1 \leq k \leq n$ にどのような値を入れても、 $M\mathbf{v} = \mathbf{w}$ は成り立つ。換言すれば、解が無限に存在し、一意に決定することはできない。

このとき、決定できないベクトルに関しては、「ないもの」として扱うことで、この問題を解決する。すなわち、Eq. (2.38) の c_k $m+1 \leq k \leq n$ を、すべて0とみなすのである。これは、無限に存在する解の中の選択肢の一つに過ぎないが、実用上選択されることが最も多い。決定できない係数をすべて0としているわけであるから、いわば、決定できないベクトル成分をすべて $\mathbf{0}$ と見なしていると言える。このとき、このベクトルの長さ（ノルム）は、解 \mathbf{v} の中で最も短いことになる。このため、この解を最小ノルム解（least norm solution）とよぶ。

最小ノルム解 $\tilde{\mathbf{v}}$ を求めるには、Lagrange の未定乗数法を用いる。 m 次元の Lagrange 未定乗数ベクトル

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \vdots \\ \rho_m \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

を用いて、以下の関数 $L(\mathbf{v})$ を最小にするベクトル \mathbf{v} を求める。

$$L(\mathbf{v}) = \mathbf{v}^t \mathbf{v} + \boldsymbol{\rho}^t (\mathbf{w} - M\mathbf{v}) \quad (2.40)$$

この関数の極値は、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\mathbf{v}^t \mathbf{v} + \boldsymbol{\rho}^t (\mathbf{w} - M\mathbf{v})) = \mathbf{0} \quad (2.41)$$

を満たす。これを展開し、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\mathbf{v}^t \mathbf{v} + \boldsymbol{\rho}^t (\mathbf{w} - M\mathbf{v})) = 2\mathbf{v}^t - \boldsymbol{\rho}^t M \quad (2.42)$$

$$= \mathbf{0} \quad (2.43)$$

より、

$$\tilde{\mathbf{v}} = \frac{1}{2} M^t \boldsymbol{\rho} \quad (2.44)$$

が得られる。解きたい問題は $M\mathbf{v} = \mathbf{w}$ であったから、これに Eq. (2.44) を代入すると、

$$M\tilde{\mathbf{v}} = \frac{1}{2} M M^t \boldsymbol{\rho} = \mathbf{w} \quad (2.45)$$

となる。 MM^t に逆行列が存在するならば、

$$\boldsymbol{\rho} = 2 (MM^t)^{-1} \mathbf{w} \quad (2.46)$$

となる。Eq. (2.46) を、Eq. (2.44) に代入すれば、

$$\tilde{\mathbf{v}} = M^t (MM^t)^{-1} \mathbf{w} \quad (2.47)$$

が得られる。

Eq. (2.47) を特異値分解 $M = W\Gamma_{(m < n)} V^t$ を用いて展開すると、

$$MM^t = W\Gamma_{(m < n)} V^t V \Gamma_{(m < n)}^t W^t \quad (2.48)$$

$$= W\Gamma_{(m < n)} \Gamma_{(m < n)}^t W^t \quad (2.49)$$

$$= W \begin{pmatrix} \gamma_1^2 & & & 0 \\ & \gamma_2^2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \gamma_m^2 \end{pmatrix} W^t \quad (2.50)$$

$$(2.51)$$

これより、

$$(MM^t) = W \begin{pmatrix} \frac{1}{\gamma_1^2} & & & 0 \\ & \frac{1}{\gamma_2^2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \frac{1}{\gamma_n^2} \end{pmatrix} W^t \quad (2.52)$$

$$(2.53)$$

となる。よって、最小ノルム解は

$$\tilde{\mathbf{v}} = M^t (MM^t)^{-1} \mathbf{w} \quad (2.54)$$

$$= V\Gamma_{(m < n)} W^t W \begin{pmatrix} \frac{1}{\gamma_1^2} & & & 0 \\ & \frac{1}{\gamma_2^2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \frac{1}{\gamma_n^2} \end{pmatrix} W^t \sum_{k=1}^m b_k \mathbf{w} \quad (2.55)$$

$$= V\Gamma_{(m < n)} \begin{pmatrix} \frac{1}{\gamma_1^2} & & & 0 \\ & \frac{1}{\gamma_2^2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \frac{1}{\gamma_n^2} \end{pmatrix} W^t \sum_{k=1}^m b_k \mathbf{w} \quad (2.56)$$

$$= V\Gamma_{(m < n)} \begin{pmatrix} \frac{1}{\gamma_1^2} & & & 0 \\ & \frac{1}{\gamma_2^2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \frac{1}{\gamma_n^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_m \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

$$= V \begin{pmatrix} \frac{b_1}{\gamma_1^2} \\ \frac{b_2}{\gamma_2^2} \\ \vdots \\ \frac{b_m}{\gamma_m^2} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

$$= \sum_{k=1}^m \frac{b_k}{\gamma_k} \mathbf{v}_k + \sum_{k=m+1}^n 0 \mathbf{v}_k \quad (2.59)$$

すなわち、最小ノルム解は、右特異ベクトルのうち、決定できない \mathbf{v}_k $m+1 \leq k \leq n$ を $\mathbf{0}$ と見なした解である。

以上により、最小二乗解および最小ノルム解双方を導いた。ここで注目すべきは以下の点である。

- いずれの解も、特異値を係数とした右特異ベクトルの線形結合で記述できる。
- 右特異ベクトルは正規直交基底をなす。すなわち、それぞれのベクトルは直交し、かつその長さは 1 である。
- 右特異ベクトルの数は有限である。すなわち、高々 $\min(m, n)$ 個しか存在しない。
- 最小ノルム解の算出で見た通り、入力情報が欠落したとき、その影響は、「ある右特異ベクトルが決定できない」という形で現れる。

本来は、正規直交基底をなす各ベクトルの線形和によって、 k 次元実数空間の任意のベクトルを表現することが可能である。つまり、いかなる形状の解（粒子径分布）も、これらのベクトルの線形和で表現できるはずである。しかし、問題は次の章で論じるとおり、全ての基底ベクトルを使用できないため、算出可能な解にも制限があるということである。

2.4 悪条件問題

通常、ある問題が良条件か否かは、以下の 3 つの観点によって論じられる [6]。

- 解の存在
- 解の一意性
- 解の安定性

この 3 つがいずれも満たされる問題は良条件あるいは適切（well-posed）である。いずれかがかけている場合は悪条件あるいは非適切（ill-posed）である。

ここでは、安定性においてのみ議論する。さて、先の特異値分解の議論により、求めたい解 \mathbf{v} は、

$$\mathbf{v} = \sum_{k=1}^{\min(m,n)} \frac{b_k}{\gamma_k} \mathbf{v}_k \quad (2.60)$$

で表されるのであった。ところが、係数 b_k は、Eq. (2.11) で表され、入力のベクトル \mathbf{w} を左特異ベクトルに分解したときに決定される。換言すれば、 b_k は計測によって観測された物理現象と測定誤差によって決定される。

ここで、特異値 γ_k が微小であるとき、 b_k の変動（つまり、測定に含まれる誤差）は著しく増幅され、解が大きく変化する。このような性質を解の不安定性 (instability) と呼ぶ。

2.4.1 条件数

解の不安定性を測る一つの指標として、条件数 (condition number) がある。条件数とは、特異値の最大値と最小値の比である。すなわち、

$$\text{cond}(M) := \frac{\max_k \gamma_k}{\min_k \gamma_k} \quad (2.61)$$

である。条件数の最小は 1 である。

2.4.2 解の不安定性の例

解の不安定性を持つ問題としては、拡散方程式がよく知られている。離散化された拡散方程式を特異値分解した場合、特異値は次数 k の増加に従い、指数関数的に減少する。また、右特異ベクトルは、次数 k の増加に従い、空間的な周波数が高くなる。すなわち、解の分解能を高めるには、高次の右特異ベクトルを使用する必要がある。しかし、高次の特異値は微小であるから、解の安定性と分解能はトレードオフの関係にある。このような問題で、解の安定化を優先させたい場合、微小な特異値を持つ γ_k に対応する右特異ベクトルの係数 b_k を強制的に 0 とみなす、という演算上の処理を加えることがある。このような処理を、特異値の打ち切り (Truncation of singular value) と呼ぶ。

実際、シミュレーションによって誤差が全く無い逆問題を解くと、解は非常に高精度に推定可能である。しかし、現実には測定には必ず誤差が含まれるため、高次の右特異ベクトルは使用できない。この結果、解の分解能は限定的にならざるを得ない。

2.5 仮想光学系による静的光散乱法の線形逆問題の作成、およびその解析

本実験の目的は、静的光散乱法の線形逆問題の特性、特に悪条件といわれる特性の詳細を明らかにすることである。この目的のため、仮想的な光学系を作成し、これに対応する応答関数を算出した。こののち、得られた応答関数を特異値分解し、特異値の分布と右特異ベクトルの形状を検討した。最後に、パラメータ変更や前処理によって、悪条件が改善されるか否かを、計算機実験によって検討した。

2.6 仮想光学系

仮想光学系は、以下の要件を満たすよう設計されている。

- 検出器数 32 個を基本とする（バリエーションとして、64 個と 128 個）。
- 光源は 2 種類 (640nm, 405nm) で、垂直偏光とする。
- 検出器は 3mm × 10mm のサイズとする。
- 検出器は十分に遠方（光源から 20 m の位置）に配置されている。
- 検出器は、散乱ベクトル $q = 4\pi/\lambda \sin \theta$ の差が一定になるように配置されている。
- 屈折率は、溶媒：水 (1.333) と粒子：ポリスチレンラテックス (1.59) とする。
- 溶媒で満たされた空間に粒子が存在し、そこから散乱光が発生している状態とする。
- 検出器は、散乱光のみを検出し、レーザーなどの光源からの直接光は検出しない。

対象粒子径（直径）は、最小 0.01 μm 、最大 $10^4 \mu\text{m}$ の区間を対数的に等分する値とした。この区間は、静的光散乱法による粒子径測定で実用上測定される粒子径をすべてカバーするよう定められている。なお、あくまで計算機上の数値実験であるため、光学系の実現可能性については考慮されていない。

検出器の詳細なパラメータを Table. 2.1 - Table. 2.6 に記す。

Table.2.1 Detectors' profiles (1/6)

No.	Detection angle [deg]	Detection angle [rad]	Wave length [nm]	Scattering vector [m ⁻¹]	Use for 32 detectors system	Use for 64 detectors system
1	0.005000	0.000087	640	1.713473e+03	✓	✓
2	0.005425	0.000095	640	1.859000e+03		
3	0.005885	0.000103	640	2.016887e+03		✓
4	0.006385	0.000111	640	2.188183e+03		
5	0.006928	0.000121	640	2.374028e+03	✓	✓
6	0.007516	0.000131	640	2.575656e+03		
7	0.008154	0.000142	640	2.794410e+03		✓
8	0.008847	0.000154	640	3.031742e+03		
9	0.009598	0.000168	640	3.289231e+03	✓	✓
10	0.010413	0.000182	640	3.568588e+03		
11	0.011298	0.000197	640	3.871672e+03		✓
12	0.012257	0.000214	640	4.200497e+03		
13	0.013298	0.000232	640	4.557250e+03	✓	✓
14	0.014428	0.000252	640	4.944302e+03		
15	0.015653	0.000273	640	5.364226e+03		✓
16	0.016983	0.000296	640	5.819816e+03		
17	0.018425	0.000322	640	6.314098e+03	✓	✓
18	0.019990	0.000349	640	6.850361e+03		
19	0.021687	0.000379	640	7.432170e+03		✓
20	0.023529	0.000411	640	8.063391e+03		
21	0.025528	0.000446	640	8.748223e+03	✓	✓
22	0.027696	0.000483	640	9.491219e+03		
23	0.030048	0.000524	640	1.029732e+04		✓
24	0.032600	0.000569	640	1.117188e+04		

Table.2.2 Detectors' profiles (2/6)

No.	Detection angle [deg]	Detection angle [rad]	Wave length [nm]	Scattering vector [m ⁻¹]	Use for 32 detectors system	Use for 64 detectors system
25	0.035369	0.000617	640	1.212072e+04	✓	✓
26	0.038373	0.000670	640	1.315014e+04		
27	0.041632	0.000727	640	1.426700e+04		✓
28	0.045168	0.000788	640	1.547871e+04		
29	0.049004	0.000855	640	1.679333e+04	✓	✓
30	0.053166	0.000928	640	1.821961e+04		
31	0.057681	0.001007	640	1.976702e+04		✓
32	0.062580	0.001092	640	2.144585e+04		
33	0.067895	0.001185	640	2.326727e+04	✓	✓
34	0.073661	0.001286	640	2.524338e+04		
35	0.079918	0.001395	640	2.738732e+04		✓
36	0.086705	0.001513	640	2.971336e+04		
37	0.094069	0.001642	640	3.223694e+04	✓	✓
38	0.102058	0.001781	640	3.497485e+04		
39	0.110726	0.001933	640	3.794530e+04		✓
40	0.120130	0.002097	640	4.116803e+04		
41	0.130333	0.002275	640	4.466447e+04	✓	✓
42	0.141403	0.002468	640	4.845787e+04		
43	0.153412	0.002678	640	5.257343e+04		✓
44	0.166442	0.002905	640	5.703854e+04		
45	0.180578	0.003152	640	6.188287e+04	✓	✓
46	0.195914	0.003419	640	6.713863e+04		
47	0.212553	0.003710	640	7.284077e+04		✓
48	0.230606	0.004025	640	7.902718e+04		

Table.2.3 Detectors' profiles (3/6)

No.	Detection angle [deg]	Detection angle [rad]	Wave length [nm]	Scattering vector [m ⁻¹]	Use for 32 detectors system	Use for 64 detectors system
49	0.250192	0.004367	640	8.573901e+04	✓	✓
50	0.271441	0.004738	640	9.302088e+04		
51	0.294494	0.005140	640	1.009212e+05		✓
52	0.319506	0.005576	640	1.094925e+05		
53	0.346642	0.006050	640	1.187917e+05	✓	✓
54	0.376083	0.006564	640	1.288807e+05		
55	0.408024	0.007121	640	1.398265e+05		✓
56	0.442678	0.007726	640	1.517020e+05		
57	0.480276	0.008382	640	1.645859e+05	✓	✓
58	0.521066	0.009094	640	1.785641e+05		
59	0.565321	0.009867	640	1.937294e+05		✓
60	0.613335	0.010705	640	2.101826e+05		
61	0.665427	0.011614	640	2.280330e+05	✓	✓
62	0.721943	0.012600	640	2.473994e+05		
63	0.783259	0.013670	640	2.684103e+05		✓
64	0.849783	0.014832	640	2.912055e+05		
65	0.921958	0.016091	640	3.159363e+05	✓	✓
66	1.000262	0.017458	640	3.427671e+05		
67	1.085218	0.018941	640	3.718762e+05		✓
68	1.177390	0.020549	640	4.034568e+05		
69	1.277391	0.022295	640	4.377187e+05	✓	✓
70	1.385886	0.024188	640	4.748894e+05		
71	1.503597	0.026243	640	5.152156e+05		✓
72	1.631308	0.028472	640	5.589649e+05		

Table.2.4 Detectors' profiles (4/6)

No.	Detection angle [deg]	Detection angle [rad]	Wave length [nm]	Scattering vector [m ⁻¹]	Use for 32 detectors system	Use for 64 detectors system
73	1.769867	0.030890	640	6.064274e+05	✓	✓
74	1.920197	0.033514	640	6.579180e+05		
75	2.083299	0.036360	640	7.137779e+05		✓
76	2.260258	0.039449	640	7.743772e+05		
77	2.452252	0.042800	640	8.401169e+05	✓	✓
78	2.660560	0.046436	640	9.114319e+05		
79	2.886570	0.050380	640	9.887935e+05		✓
80	3.131788	0.054660	640	1.072712e+06		
81	3.397849	0.059304	640	1.163742e+06	✓	✓
82	3.686527	0.064342	640	1.262482e+06		
83	3.999750	0.069809	640	1.369580e+06		✓
84	4.339609	0.075740	640	1.485739e+06		
85	4.708376	0.082177	640	1.611720e+06	✓	✓
86	5.108518	0.089160	640	1.748343e+06		
87	5.542715	0.096739	640	1.896497e+06		✓
88	6.013879	0.104962	640	2.057142e+06		
89	6.525175	0.113886	640	2.231312e+06	✓	✓
90	7.080044	0.123570	640	2.420123e+06		
91	7.682226	0.134080	640	2.624776e+06		✓
92	8.335793	0.145487	640	2.846565e+06		
93	9.045177	0.157868	640	3.086874e+06	✓	✓
94	9.815203	0.171308	640	3.347190e+06		
95	10.651132	0.185897	640	3.629099e+06		✓
96	11.558702	0.201737	640	3.934291e+06		

Table.2.5 Detectors' profiles (5/6)

No.	Detection angle [deg]	Detection angle [rad]	Wave length [nm]	Scattering vector [m ⁻¹]	Use for 32 detectors system	Use for 64 detectors system
97	12.544178	0.218937	640	4.264562e+06	✓	✓
98	13.614409	0.237616	640	4.621804e+06		
99	14.776890	0.257905	640	5.008009e+06		✓
100	16.039838	0.279948	640	5.425249e+06		
101	17.412276	0.303902	640	5.875667e+06	✓	✓
102	18.904135	0.329939	640	6.361445e+06		
103	20.526374	0.358253	640	6.884771e+06		✓
104	22.291119	0.389053	640	7.447788e+06		
105	24.211835	0.422576	640	8.052519e+06	✓	✓
106	26.303538	0.459083	640	8.700770e+06		
107	28.583053	0.498868	640	9.393994e+06		✓
108	31.069338	0.542262	640	1.013311e+07		
109	33.783900	0.589640	640	1.091825e+07	✓	✓
110	36.751328	0.641432	640	1.174844e+07		
111	25.000000	0.436332	405	1.311303e+07		✓
112	27.291582	0.476328	405	1.422696e+07		
113	29.802177	0.520146	405	1.542117e+07	✓	✓
114	32.555547	0.568201	405	1.669674e+07		
115	35.578950	0.620970	405	1.805289e+07		✓
116	38.903965	0.679002	405	1.948616e+07		
117	42.567592	0.742945	405	2.098924e+07	✓	✓
118	46.613792	0.813564	405	2.254935e+07		
119	51.095665	0.891788	405	2.414591e+07		✓
120	56.078664	0.978757	405	2.574724e+07		

Table.2.6 Detectors' profiles (6/6)

No.	Detection angle [deg]	Detection angle [rad]	Wave length [nm]	Scattering vector [m ⁻¹]	Use for 32 detectors system	Use for 64 detectors system
121	61.645490	1.075917	405	2.730551e+07	✓	✓
122	67.903912	1.185147	405	2.874920e+07		
123	110.000000	1.919862	405	2.915685e+07		✓
124	115.624429	2.018027	405	2.797641e+07		
125	121.939028	2.128238	405	2.633078e+07	✓	✓
126	129.202998	2.255018	405	2.404401e+07		
127	137.907948	2.406948	405	2.079885e+07		✓
128	149.258424	2.605051	405	1.586052e+07		

この仮想光学系に基づいて応答関数を計算し、その特異値の分布と右特異ベクトルの形状を検討した。さらに、

- 列数（粒子径区間数）の変更
- 行数（検出器数）の変更
- 行成分の正規化（各検出器の強度の正規化）

を行い、結果がどのように変化するかを検討した。

2.7 実験結果および考察

2.8 実験系の核関数行列

核関数のそれぞれの行ベクトル、すなわち、各検出器の粒子径毎の検出散乱光強度を図示したのが、Fig. 2.1 である。ただし、検出最大値がすべて 1 になるよう、正規化して図示している。これは、あくまで仮想的な光学系であるが、実際の粒子径測定装置の核関数行列も、この仮想光学系に類似したパターンを示す。

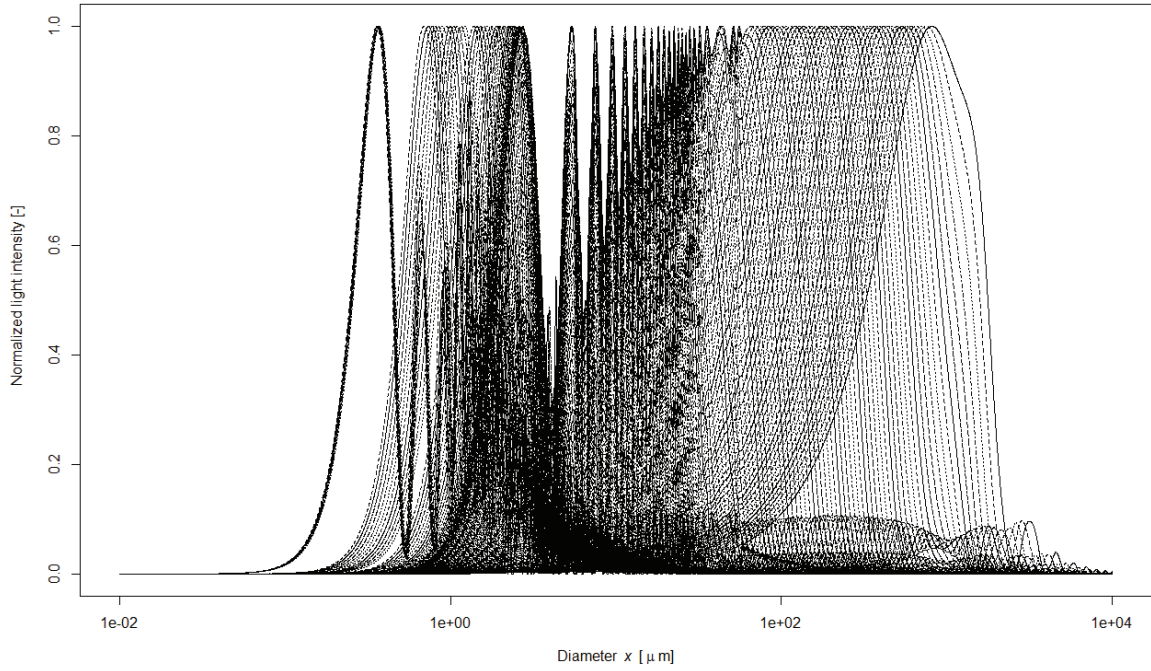


Fig.2.1 Kernel matrix of simulation optical system.

2.8.1 特異値の分布と右特異ベクトルの形状

まず、粒子径区間 32、すなわち、正方行列としたときの特異値分解の結果を、Fig. 2.2 に図示する。

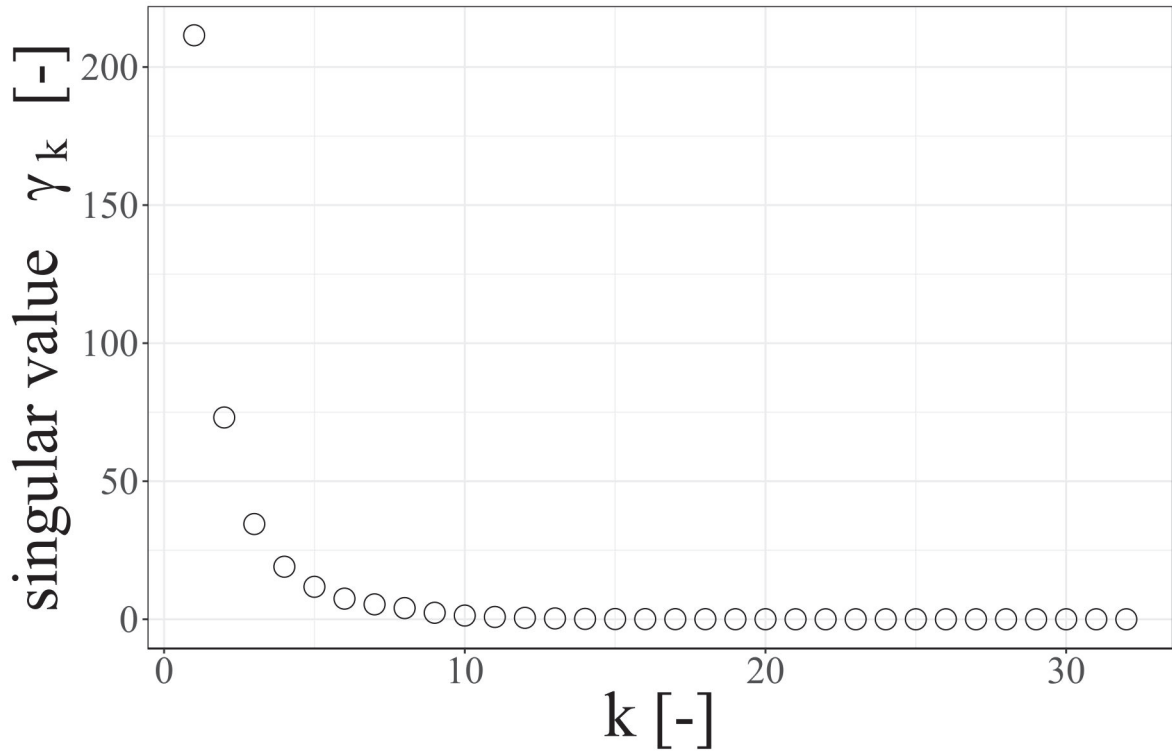


Fig.2.2 Singular values of the kernel matrix(32 × 32).

縦軸が特異値 γ_k の値、横軸が添字 k を表す。Fig. 2.2 から特異値の分布を見ると、添字の増加につれ、値が 0 に極めて早く近づくことが分かる。このような傾向は拡散方程式とほぼ同様で、解の不安定性を有する問題の典型的なパターンである [5, 7, 8]。

次に、各右特異ベクトル $\mathbf{v}_k = (v_1^k, v_2^k, \dots, v_m^k) = (v_i^k)$, $i = 1, \dots, m$ について、その形状を Fig. 2.3 に図示する。本章の最後に、すべての右特異ベクトルの形状を図示するが、ここでは、代表的な形状のみを掲載する。

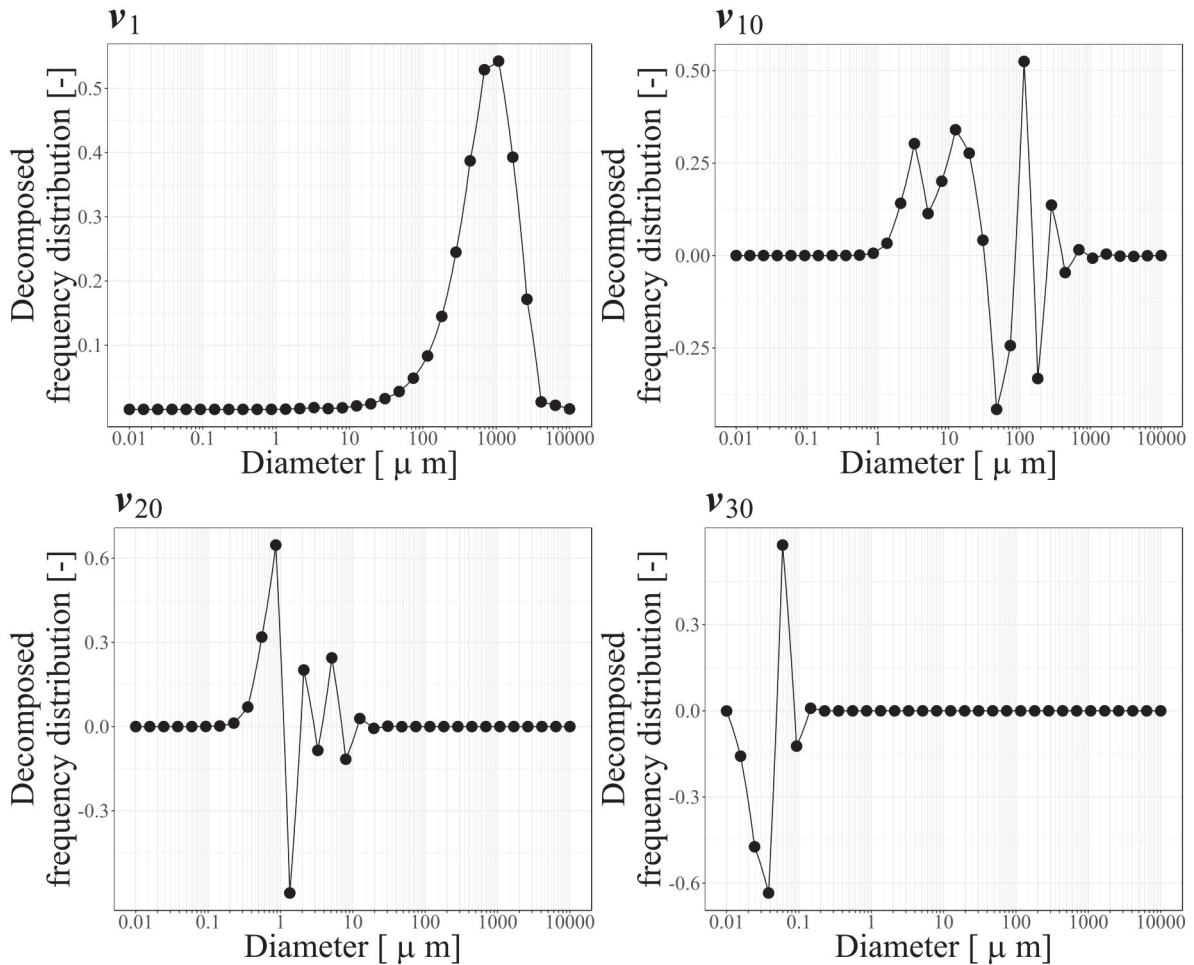


Fig.2.3 Representative right singular vectors of the kernel matrix(32×32).

ここで、縦軸は頻度分布、横軸は粒子径である。これは、右特異ベクトルは、Eq. (2.60)により、求める解、すなわち粒子径分布を線形分離したものと考えられるためである。

v_1 を詳しく見てみると、0 と見なせない十分大きな絶対値を持つのは、 $30 \mu\text{m}$ から $10000\mu\text{m}$ の大径領域である。対して、 v_{30} は、 $0.01\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ までで値を持ち、それ以上の領域ではほぼ 0 である。換言すれば、 v_1 などの低次の右特異ベクトルは、大径粒子を多く含む粒子径分布に強く寄与する。反対に、高次の右特異ベクトルは、小径粒子を多く含む粒子径分布に強く寄与する。このように、静的光散乱法による粒子径測定の問題では、各右特異ベクトルは、ある粒子径域の分布に強く結びついている事がわかる。

このことから、特異値を打ち切った場合、解の安定性は向上するが、ある粒子径領域の情報が欠落するリスクがあるといえる。すなわち、粒子の存在が予想される粒子径領域の分布が算出されなかったり、反対に不在が予想される粒子径領域に分布が発生するリスク

が生じる。

実際に、ある粒子径分布 v を右特異ベクトル v_k で分解した例を Fig. 2.4 に示す。ただし、 a_k の絶対値が 0.1 以上である 5 つの右特異ベクトルを抜粋した。この図では、 $1000\mu\text{m}$ を超える領域では、 v の要素はほぼ 0 であるが、5 つの v_k は何らかの 0 でない値を持っている。線形和を取ったときに 0 になる、すなわちこれらの要素が互いに打ち消しあうことで、この領域に分布が 0 であることが表現できることが Fig. 2.4 より分かる。したがって、例えば a_4v_4 は $4000\mu\text{m}$ 付近に強い負の要素を持っているが、特異値の打ち切りにより v_4 が使用できなくなった場合、 $4000\mu\text{m}$ 付近にゴーストピークが発生するなどの影響が生じる恐れがある。

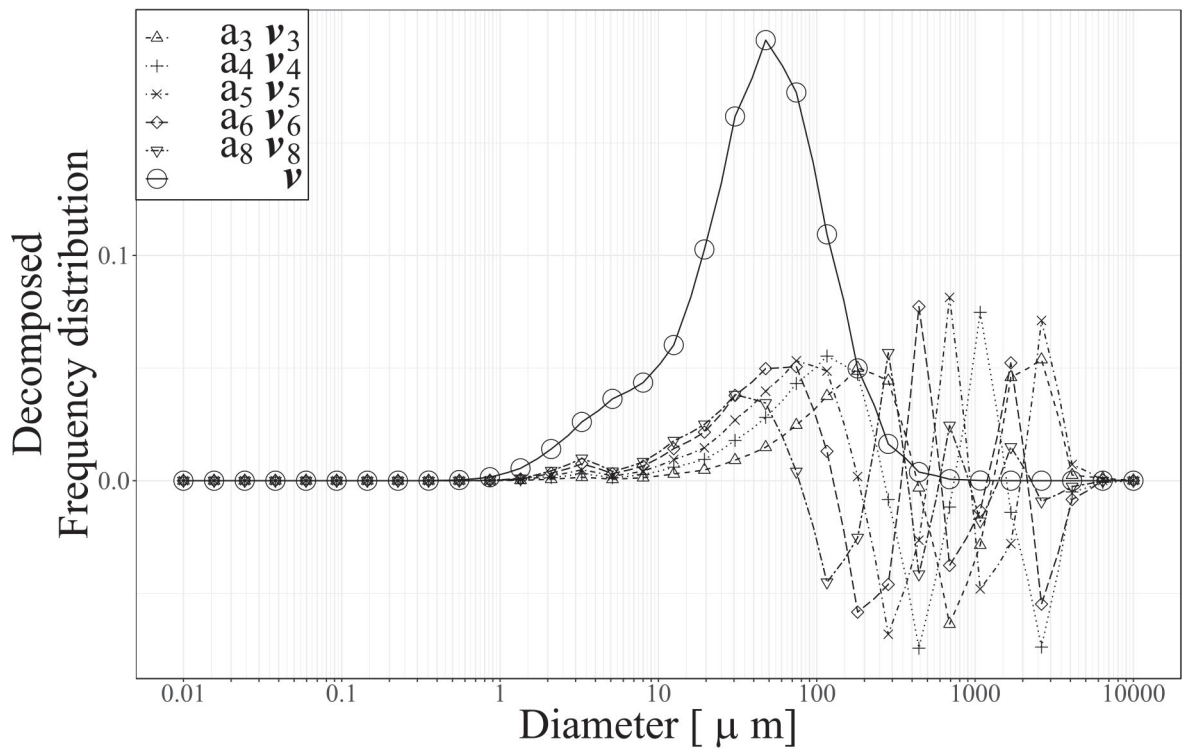


Fig.2.4 Distribution decomposition by right singular vectors of the kernel matrix(32×32).

実際に、何らかの情報が欠落し、右特異ベクトル a_8v_8 が決定しできなかつたとすると、結果の分布は Fig. 2.5 のようになる。この図から、分布の信号、ゴーストピークおよび負の分布といった望ましくない結果の代表的な特徴が明らかに現れている。

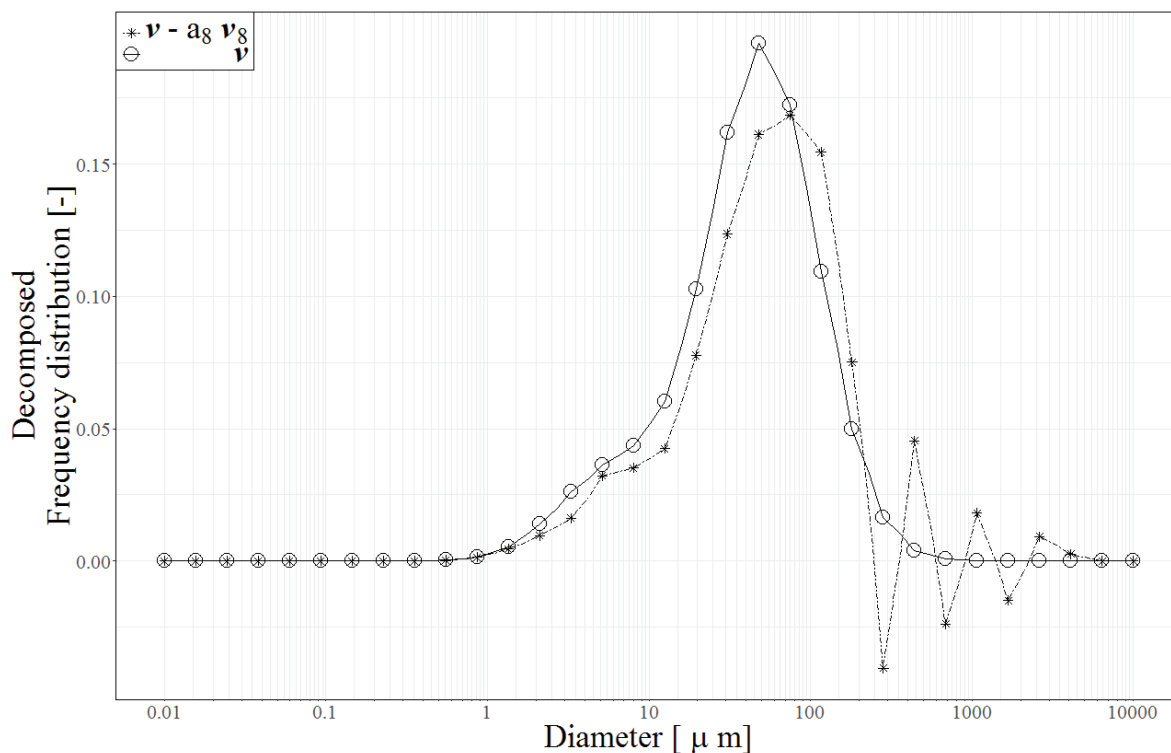


Fig.2.5 Lack of right singular vector (In case of lack of v_8).

2.8.2 列数（粒子径区間数）の変更

次に、行列のパラメータを変更した場合、特異値や右特異ベクトルはどのように変化するかを検討する。まず、列数（粒子径区間数）を 32 から 4 倍ずつ増加した、256, 2048 の列数について、前章と同様の数値実験を行った。このときの特異値の分布について Fig. 2.6 に図示する。ただし、変化の割合を比較するため、特異値の最大値が 1 になるよう正規化を行っている。

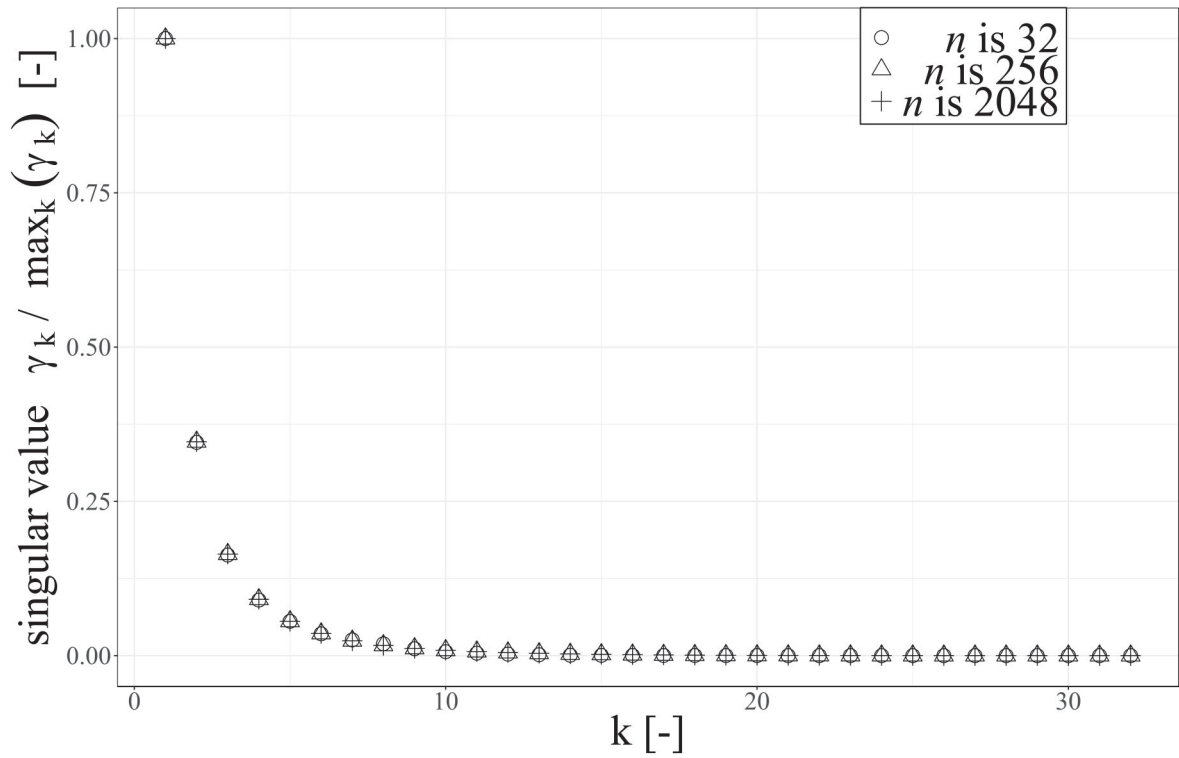


Fig.2.6 Normalized singular values when the number of columns was increased to 256 and 2048.

このグラフにより、残念ながら特異値が急速に減少するという傾向そのものは変化していないことがわかる。また、右特異ベクトルの形状の比較を、Fig. 2.7 に図示する。比較を容易にするため、各ベクトルの要素の絶対値の最大が1になるよう、最大要素で除してある。Fig. 2.7 より、右特異ベクトルが粒子径領域に関連づいているという根本的な性質も変化していないことがわかる。

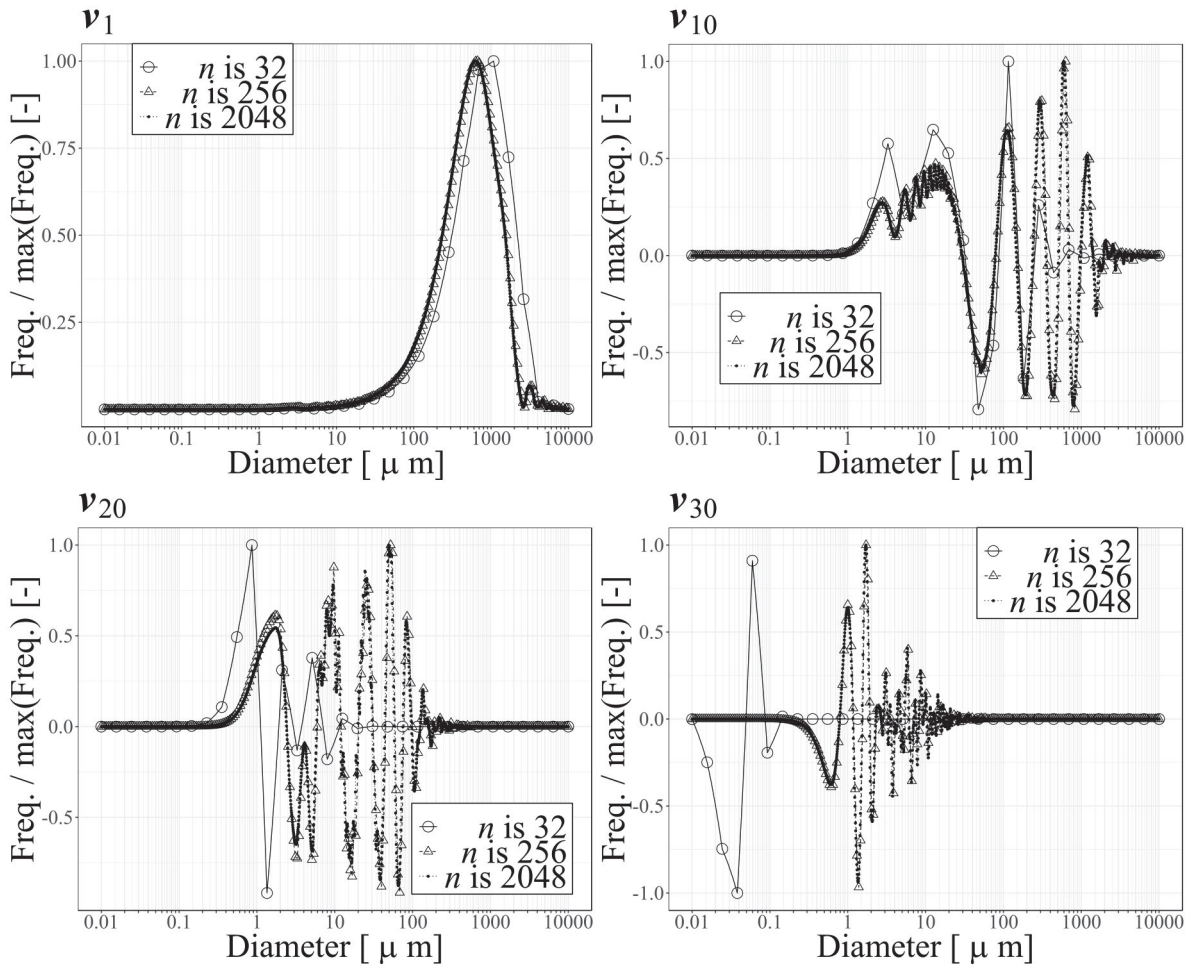


Fig.2.7 Representative right singular vectors of cases of 32, 256 and 2048 columns.

2.8.3 行数（検出器数）の変更

次に、行数（検出器数）を 32 から 2 倍ずつ増加した 64, 128 の行数について、同様の数値実験を行った。まず、特異値の分布について Fig. 2.8 に図示する。

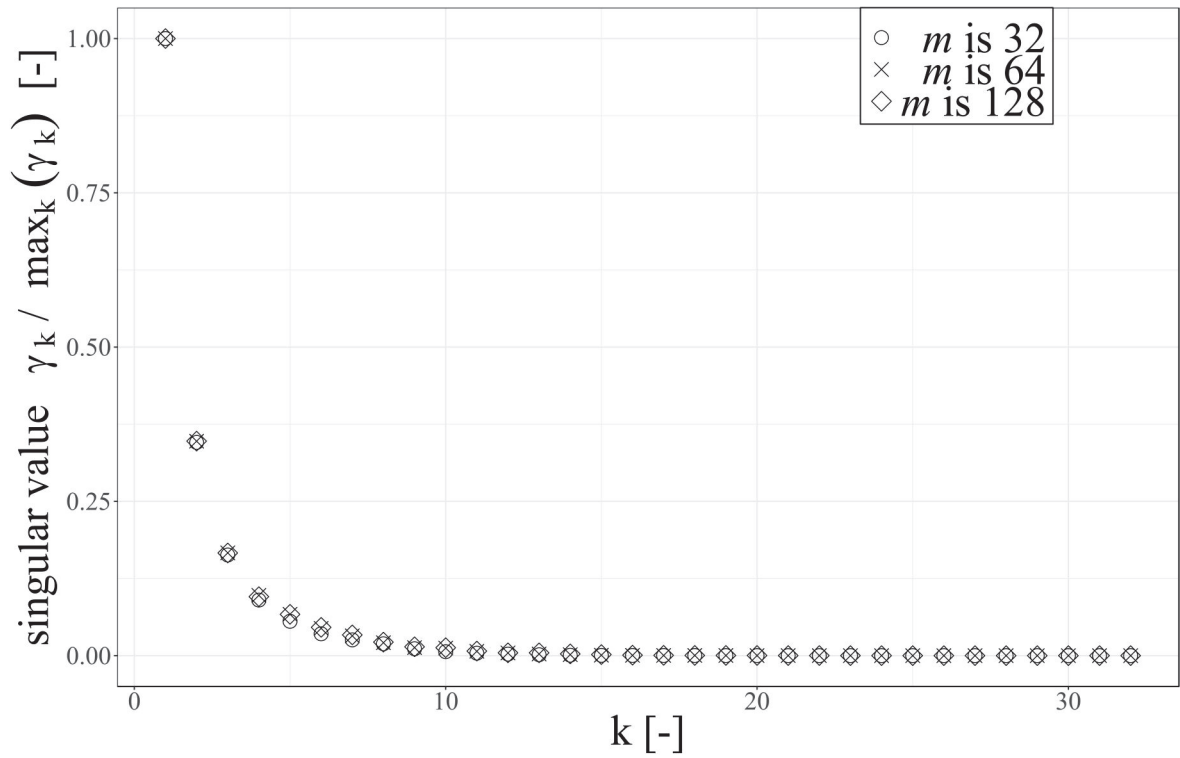


Fig.2.8 Normalized singular values when the number of rows was increased to 64 and 128.

Fig. 2.8 を見ると、行数 64・128 とともに、若干の改善は見られるものの、期待されるほどの不安定性の改善にはつながらないことが分かる。Fig. 2.9 に、各右特異ベクトルを図示する。右特異ベクトルに関しても、大きな変化は確認できない。

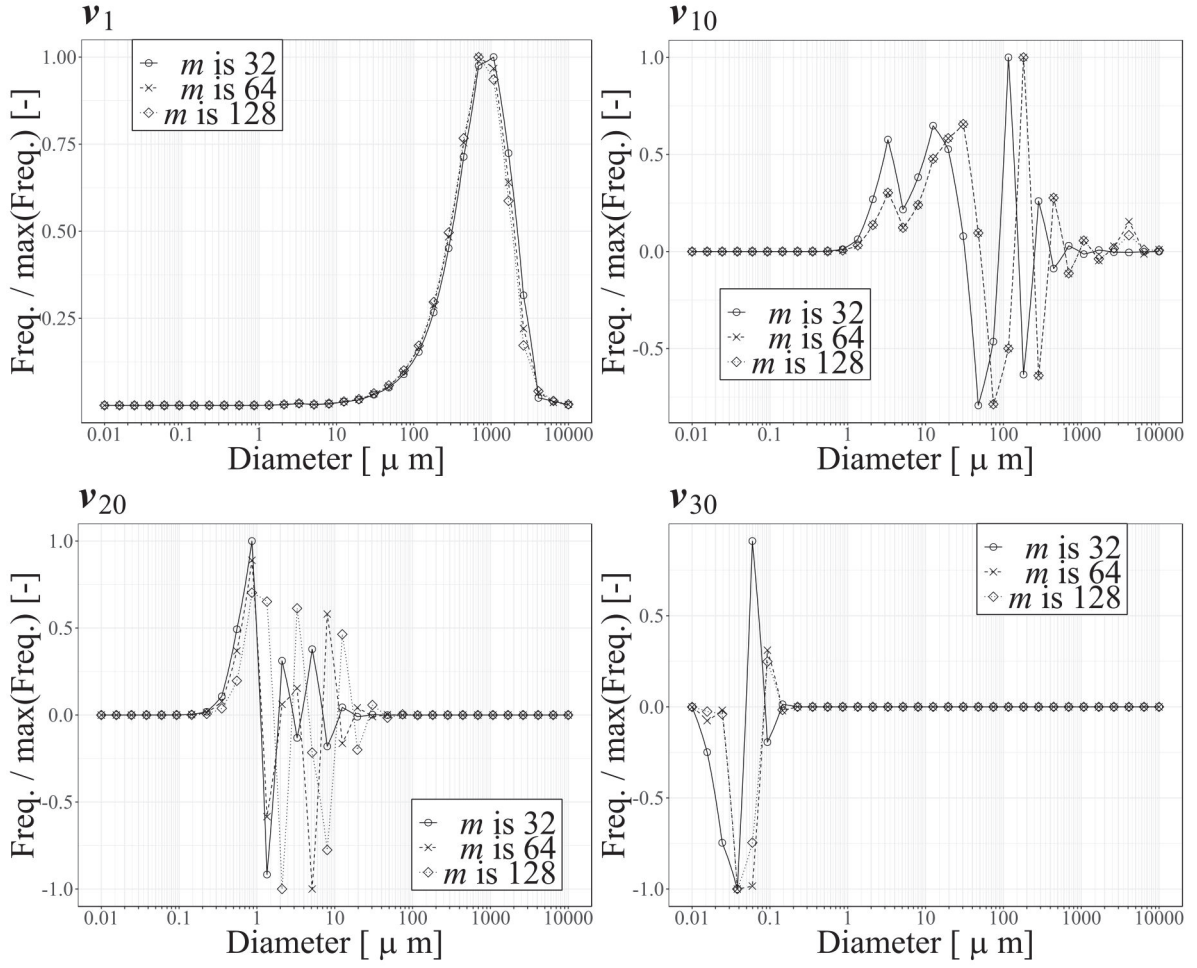


Fig.2.9 Representative right singular vectors of cases of 32, 64 and 128 rows.

2.8.4 行成分の正規化（各検出器の強度の正規化）

最後に、行成分の正規化を行った。すなわち、行列

$$M = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\mu}_1^t \\ \vdots \\ \boldsymbol{\mu}_m^t \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\mu}_i = \begin{pmatrix} \mu_{i1} \\ \vdots \\ \mu_{in} \end{pmatrix}, \quad i = 1, \dots, m \quad (2.62)$$

に対して、各行を最大値 1 に正規化した

$$N = \begin{pmatrix} \boldsymbol{l}_1^t \\ \vdots \\ \boldsymbol{l}_m^t \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{l}_i = \begin{pmatrix} \mu_{i1} / \max_k(\mu_{ik}) \\ \vdots \\ \mu_{in} / \max_k(\mu_{ik}) \end{pmatrix}, \quad i = 1, \dots, m \quad (2.63)$$

を計算し、この行列を分析した。この操作により、各検出器が検出する強度の最大値が同一の値となるため、各行ベクトルの大きさによる影響が除去できるはずである。特異値ベクトルの分布を Fig. 2.10、右特異ベクトルの形状を Fig. 2.11 に示す。

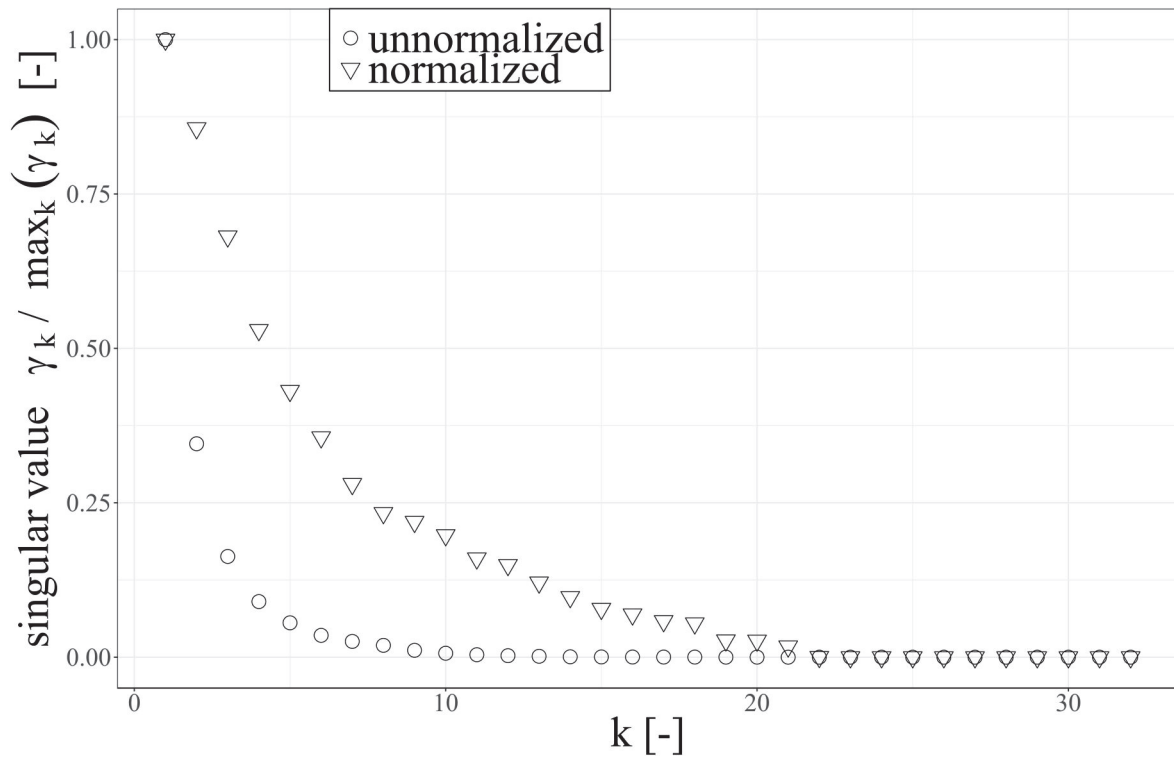


Fig.2.10 Normalized singular values when rows were normalized.

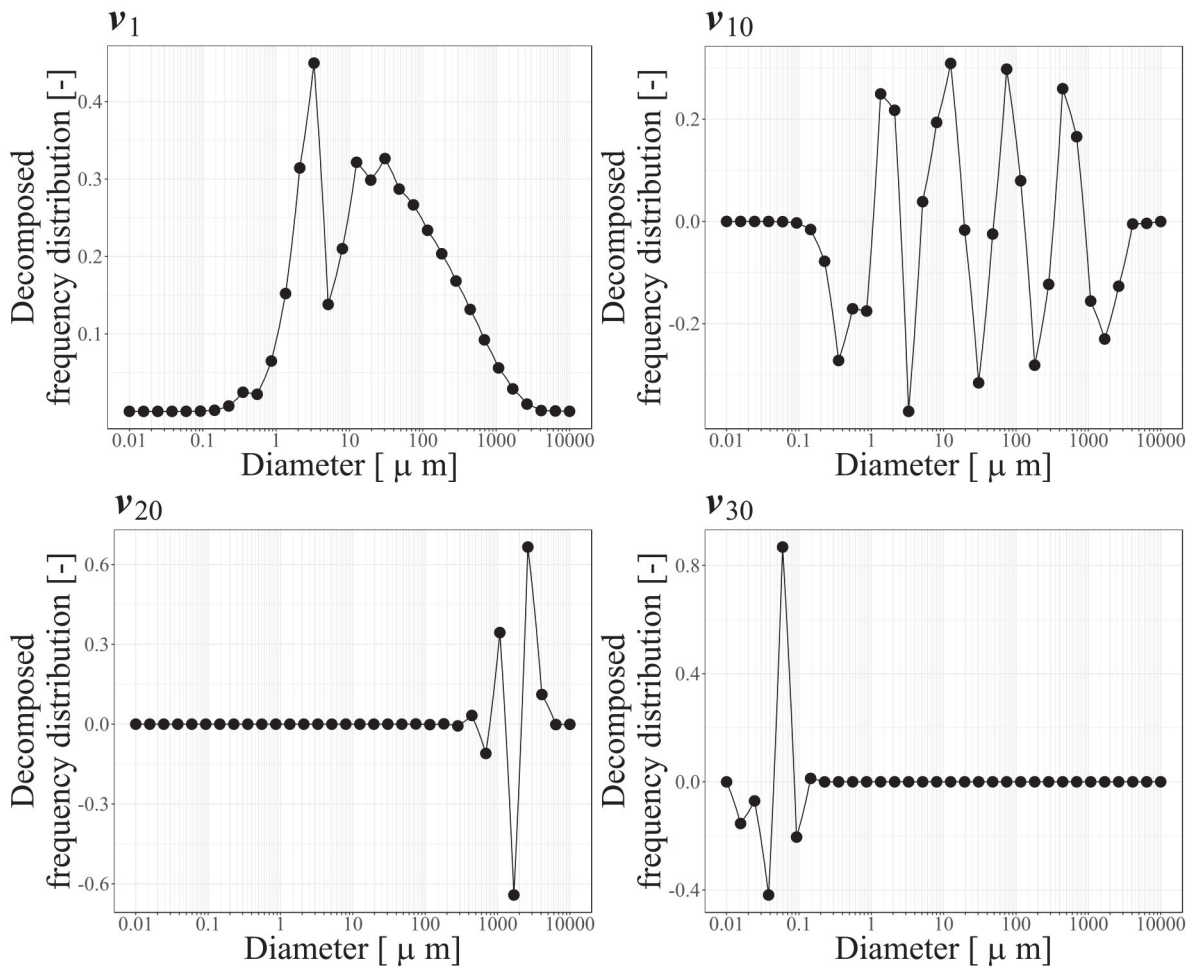


Fig.2.11 Representative right singular vectors of a case of normalized rows.

Fig. 2.10 の通り、特異値の減少については、改善が確認できた。また、Fig. 2.11 より、各右特異ベクトルの形状、粒子径範囲、および順序が大きく変化していることがわかる。対応する検出器数の多い、測定域中央付近の情報（右特異ベクトル）が支配的になったと解釈できる。

2.9 結言

従来の研究で、静的光散乱法による粒子径測定の特異値分布に言及したものは存在する [9]。しかし、右特異ベクトルの形状を詳細に調査し、問題の特性を議論したものはなかった。また、行数および列数が特異値および右特異ベクトルの形状についてどのような影響を与えるかについて論じた研究もなかった。本論文ではこれを行い、問題の特性をより深

く詳らかにした。

特異値分解の実験結果から、静的光散乱法による粒子径測定の問題は、拡散方程式と同様に、解の不安定性を持つことが示された。また、右特異ベクトルはいずれの場合も測定粒子径域に強く関連しており、特異値の打ち切りが有効でないことが示唆された。

行列パラメータの変更の実験結果からは、各行の正規化によって、不安定性が改善されるが、大幅な改善ではないことが判明した。同時に、工学的な直感に反し、行数・列数の変更は不安定性の改善にはほとんど影響しないことも示された。これらから、静的光散乱法による粒子径測定における不安定性は、各検出器の最大受光量の差、具体的には、前方散乱光の強度と側方・後方散乱光の強度が大きく異なること、この結果として情報の欠落が発生しやすいこと、情報の欠落によって特定の粒子径領域の分布の決定が困難になることから生じていると推測できる。データ处理的には、正規化によってこれらを改善できるが、誤差も同時に拡大されるため、この解決方法は、実は根本的な解決とはいえない。光学設計の段階において、側方・後方検出器の十分な光量（立体角）を確保することが、不安定性の改善に有効と考えられる。

しかし、現実的には光学設計の工夫による改善にも限度がある。次章では、解法（コンピューティング）による改善について、詳しく論じる。

2.10 付録

本論文で議論した応答関数行列の右特異ベクトルの形状を、いかにすべて図示する。忠、行数（検出器数）が32のもののみとする。行数64,128のベクトルの形状も、基本的には以下の図と類似した形状である。

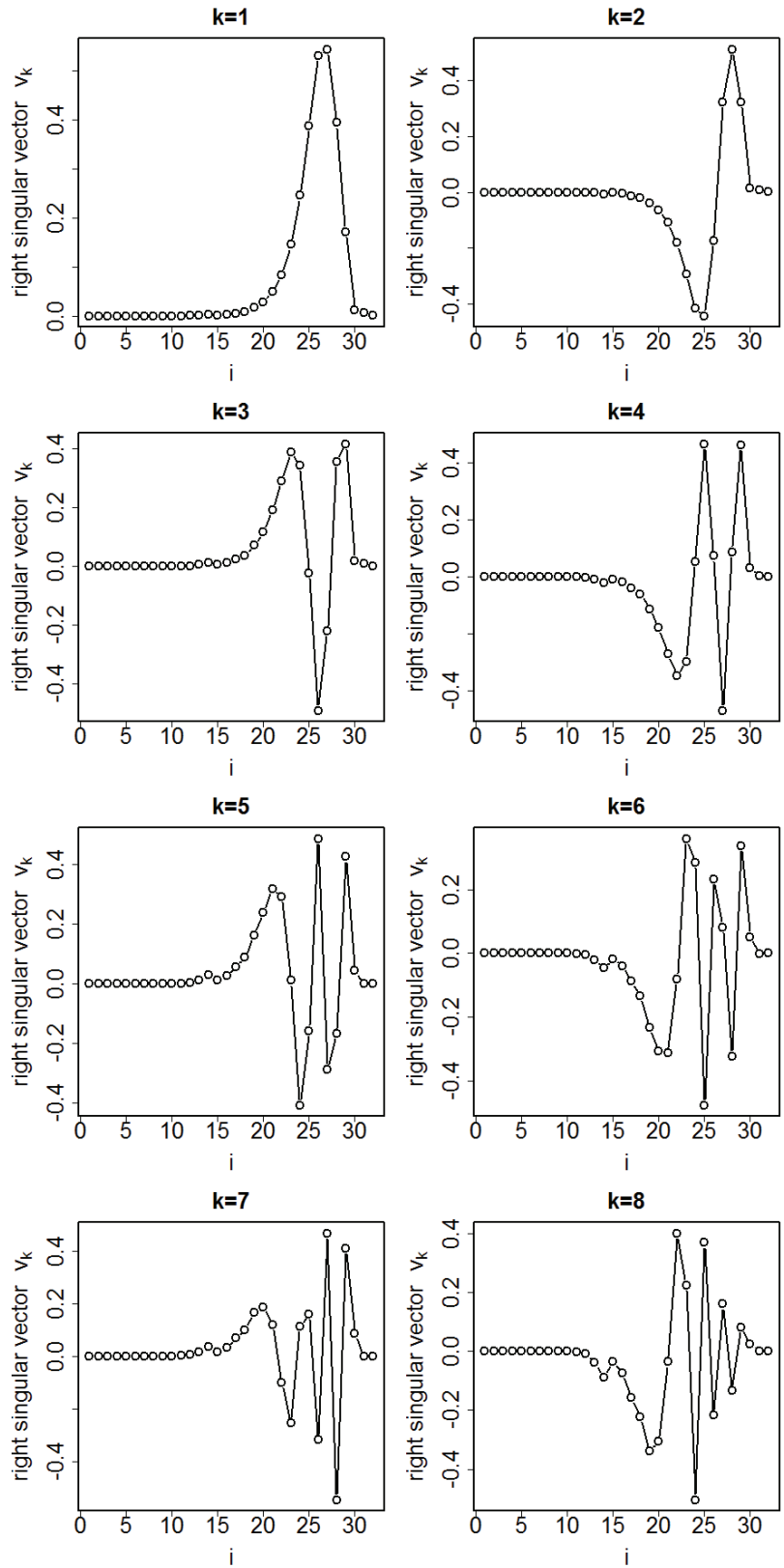


Fig.2.12 Right singular vectors ($k = 1, \dots, 8$) of the kernel matrix(32×32).

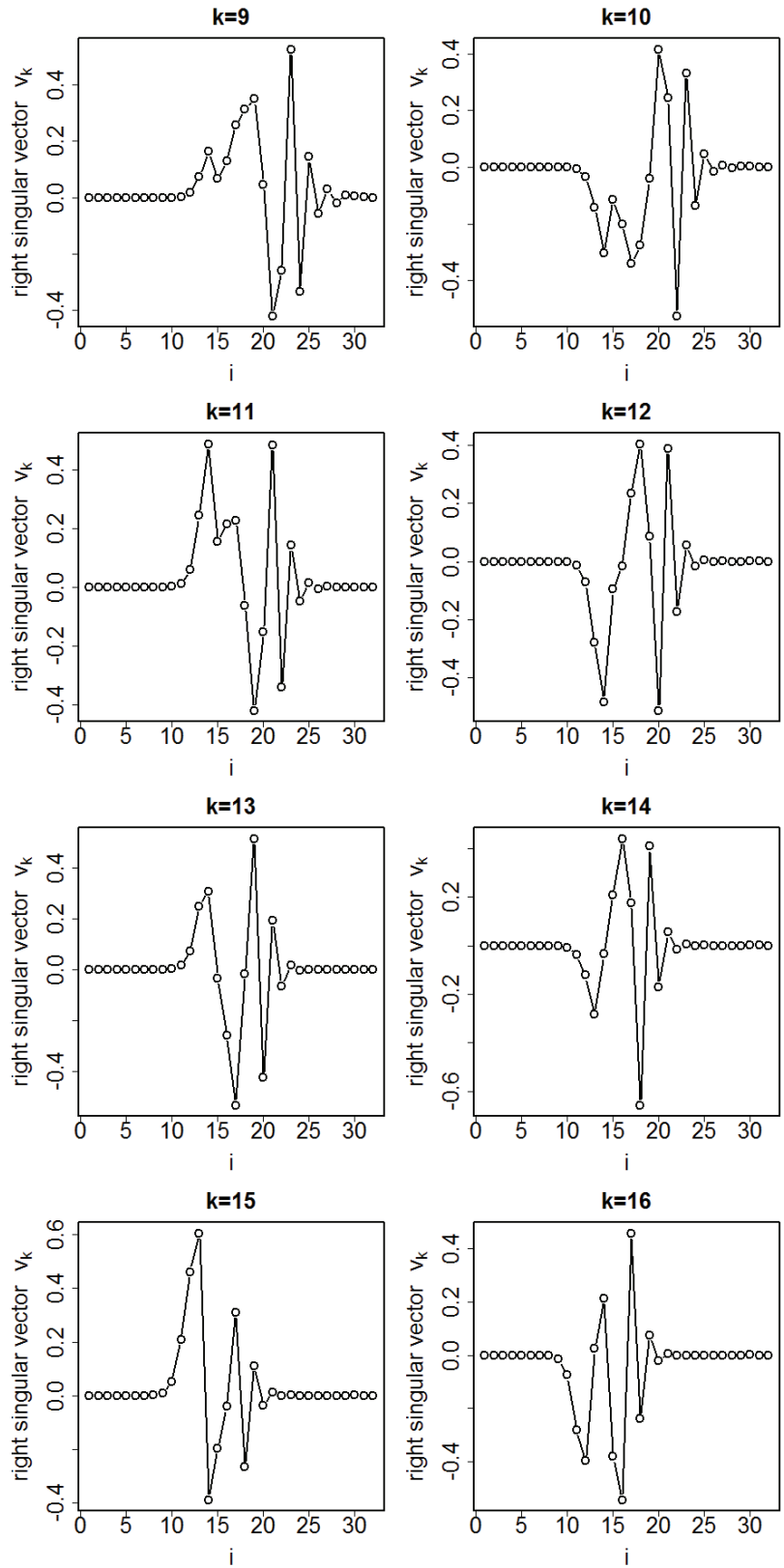


Fig.2.13 Right singular vectors ($k = 9, \dots, 16$) of the kernel matrix(32×32).

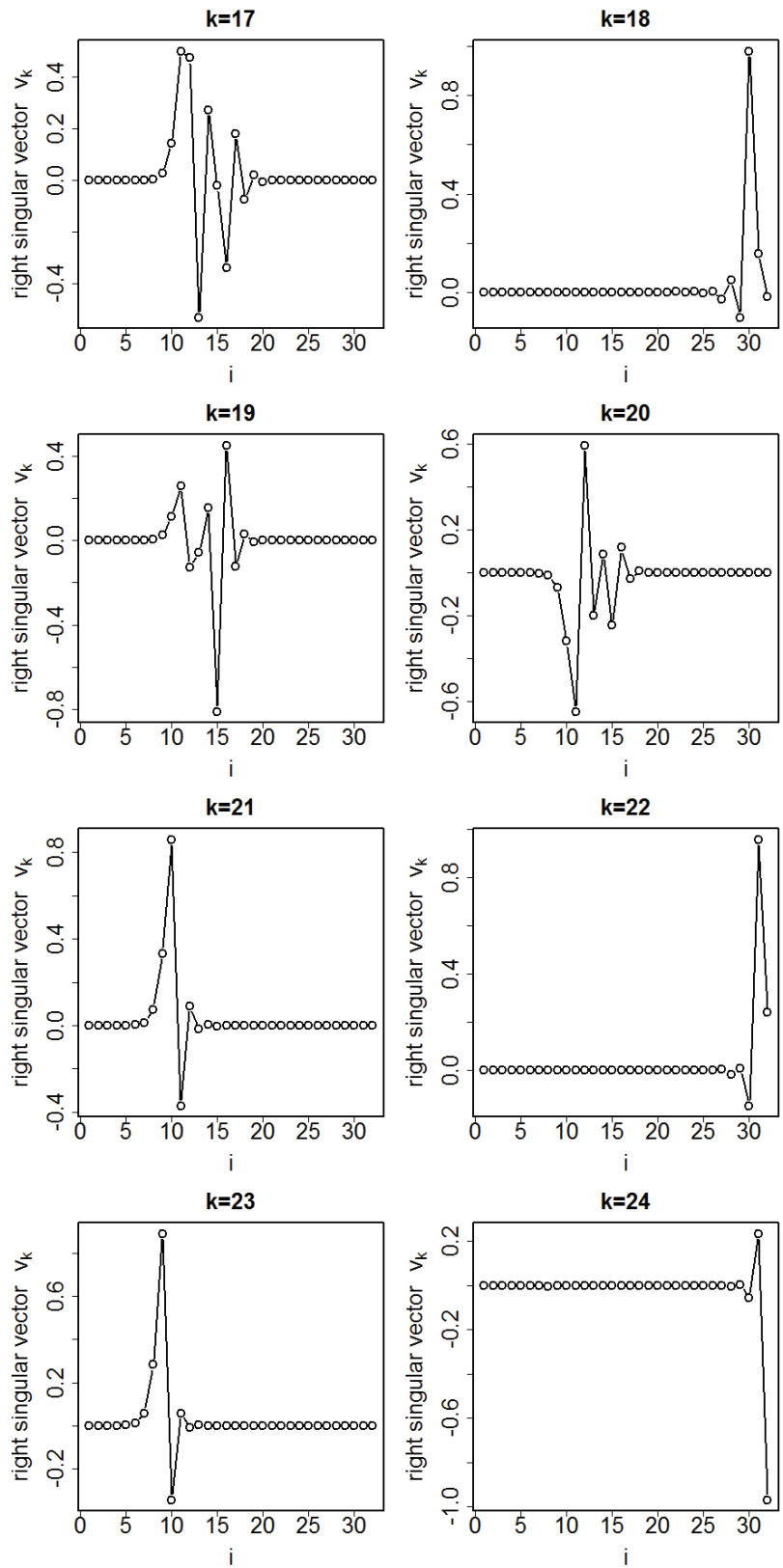


Fig.2.14 Right singular vectors ($k = 17, \dots, 24$) of the kernel matrix (32×32).

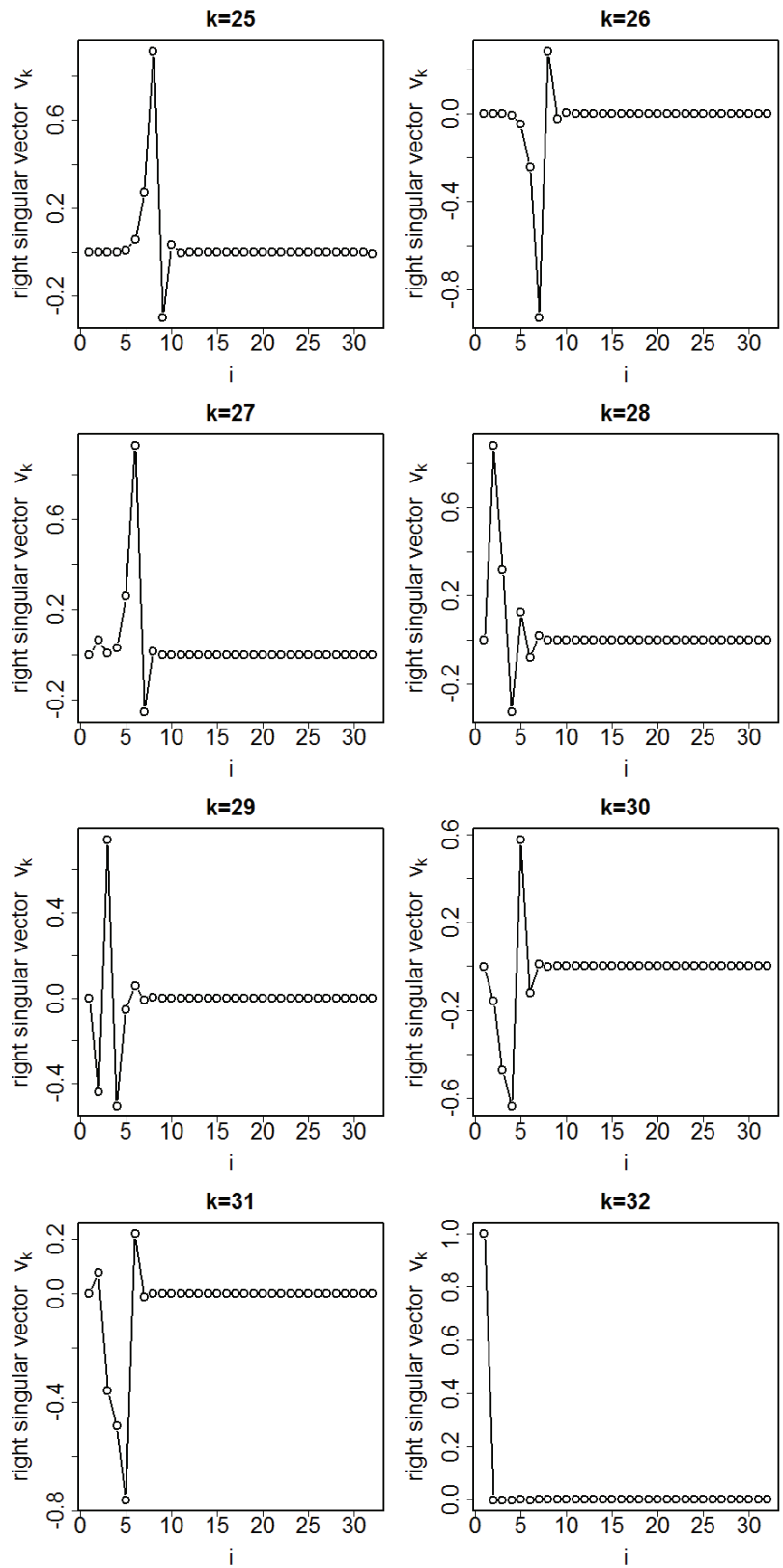


Fig.2.15 Right singular vectors ($k = 25, \dots, 32$) of the kernel matrix(32×32).

参考文献

- [1] 日刊工業新聞社, ISBN-13: 978-4526036217, p155, 1994, 粒子径計測技術, 粉体工学会 (編集)
- [2] Presented at the International Symposium on Optical Particle Sizing: Theory and Practice, Rouen (France), 1987, Optimal Scaling of the Inverse Fraunhofer Diffraction Particle Sizing Problem: The linear System Produced by Quadrature, <https://doi.org/10.1002/ppsc.19870040127> , E. D. Hirleman
- [3] University of Waterloo, Waterloo, p. 77-80, 2010, Inverse Analysis of Light Scattered by Soot Aggregates, D. W. Burr
- [4] Ohmsha, Tokyo (2011) p. 21-83, p. 87-130, 2011, Inverse Problems and Instrumentation, K. Oguni
- [5] Dover Publications, NY, ISBN: 0444415475, (1977,2014), Introduction to the Mathematics of Inversion in Remote Sensing and Indirect Measurements (Kindle edition), S. Twomey
- [6] Vieweg Publishing, Wiesbaden, ISBN3-528-06545-1, p.33, 1993, Inverse Problems in the Mathematical Sciences, Charles W. Groetsch
- [7] Appl. Opt. 35, 4297 (1996), Inversion of particle-size distribution from angular light-scattering data with genetic algorithms, Mao Ye, Shimin Wang, Yong Lu, Tao Hu, ZhenZhu, Yiqian Xu
- [8] Applied Optics Vol. 46, Issue 1, p.124-132, 2007, Reconstruction of particle-size distributions from light-scattering patterns using three inversion methods, Javier Vargas-Ubera, J. Felix Aguilar, David Michel Gale
- [9] JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 104, NO. D24, PAGES 31,753–31,762, DECEMBER 27, 1999, Particle size distribution retrieval from multispectral optical depth: Influences of particle nonsphericity and refractive index, Yangang Liu, W. Patrick Arnott, John Hallett

3 線形逆問題の解法

本章では、線形逆問題の解法に焦点を当て、直接法、反復法などの解法を論じた。特に、前章で議論した静的光散乱法による粒子径測定の問題が有する特徴は、情報の欠落がある粒子径の分布の有無に直接影響してくるということであった。このため、特に情報の欠落を前提とした解法である EM 法について詳しく議論を行った。

まず、直接法、反復法、および古典的な定常法や現在主流となっている Krylov 部分空間法について簡単に触れた。その後、EM 法を基にした既知の 2 つの反復解法を紹介した。さらに、この 2 つを基にした新しい反復解法を提唱した。新しい反復解法は、2 つの解法をパラメータ C_m により結合したものである。

この後、解法の性能を評価する計算機実験を行った。まずパラメータ C_m の最適値を調査するため、多峰性を仮定した分布で、計算機実験を行った。次に、得られた最適な C_m の値を用いた新しい反復解法と、既存の反復解法を多峰性分布で評価した。さらに、標準的な粒子径分布の代表として、対数正規分布で同様の実験を行い、性能を評価した。最後に計算機実験の結果から、新しい反復解法が既存解法より安定的に解を算出できることを示した。

3.1 直接法

線形逆問題の解法として、もっとも直感的な解法が直接法 (direct method) である。これはすなわち、行列の変形、あるいは逆行列に相当する行列を計算し、これによって解を求める手法である。よく知られたものでは、Gauss の消去法、完全 LU 分解、skyline 法、multi-frontal 法、非対称行列に対する直接法では、Moore Penrose の擬似逆行列 (pseudo-inverse matrix) がある。

直接法のメリットとしては、

- 計算が安定しており、かつ幅広いアプリケーションに適用可能である。
- 疎行列、密行列のいずれにも適用可能である。
- 求めた解は、丸めや打ち切り誤差などがなければ、正確に解が求まる。

ということが挙げられる。

直接法のデメリットとしては、

- 問題の規模が大きくなると、メモリの使用量が大幅に増える。

- 問題の規模が大きくなると、計算に多くの時間を要する。
- 実際のアプリケーションでは、丸めや打ち切り誤差が避けられないため、精度に対するメリットが生じないケースがある。
- 拘束条件（解に対する制約）を付与することが困難である。

という点が挙げられる。特に、静的光散乱法による粒子径測定では、解が非負であるという条件が必要で、かつ前章で論じたように、解の不安定性が直接法では改善することが難しい。このため、本論文ではこれ以上詳細な紹介は行わない。

3.2 反復法

反復法 (iterative method) とは、適当な初期値 $\mathbf{v}^{(0)}$ から初めて、繰り返し計算を 1 つ実施するごとに $\mathbf{v}^{(1)}, \mathbf{v}^{(2)}, \dots$ と少しずつ解を更新していき、真の解 \mathbf{v} に収束 (Converge) させていく手法である。

反復法のメリットとしては、

- 直接法と比較して、メモリ使用量、計算量が少ない。
- 並列計算などの実装上の工夫によって、計算時間を削減できる。
- 行列が疎である場合や、あらかじめよい近似解が判明している場合、非常に少ない反復回数で解が求まる。
- 各反復ごとに、拘束条件を付与することが比較的容易にできる。

ということが挙げられる。

反復法のデメリットとしては、

- 収束性が、アプリケーションや境界条件の影響を受けやすい。
- 反復法の処理の前に、前処理 (preconditioning) が必要になる場合がある。
- 解の収束が遅い場合（多数の反復が必要となる場合）がある。

という点が挙げられる。

反復法は大別すると、定常法 (stationary method) と非定常法 (nonstationary method) に分けられる。定常法は、各反復ごとに内部変数を含め、解ベクトル以外は変化しない手法を表す。非定常法は、各反復ごとに拘束や最適化に対する条件が異なる。Krylov 部分空間への写像を基底として使用するため、Krylov 部分空間法 (Krylov subspace method) とも呼ばれる。以下で、各手法の代表的なものを紹介する。

3.3 定常法

3.3.1 Jacobi 法

行列 M を $m \times m$ の正方行列とする。このとき、

$$M = M_D + M_L + M_U \quad (3.1)$$

$$M_D = \begin{pmatrix} \mu_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mu_{22} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & \mu_{mm} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

$$M_L = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \mu_{21} & 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ \mu_{m1} & \cdots & \mu_{m(m-1)} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

$$M_U = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{12} & \cdots & \mu_{1m} \\ 0 & 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \mu_{(m-1)m} \\ 0 & \cdots & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

と分解する。

このとき、

$$\mathbf{v}^{(k+1)} = M_D^{-1} \mathbf{v}^{(k)} + (M_L + M_U) \mathbf{w} \quad (3.5)$$

なる反復法を Jacobi 法と呼ぶ。対角行列の逆行列の計算は容易であり、かつ $(M_L + M_U) \mathbf{w}$ も一度計算するだけでよいため、計算としては非常に高速である。ただし、収束は遅く、多くの反復を必要とする手法でもある。

3.3.2 Gauss-Seidel 法

行列 M を Jacobi 法と同様の方法で分解する。このとき、

$$\mathbf{v}^{(k+1)} = (M_D + M_L)^{-1} \mathbf{v}^{(k)} + (-M_U) \mathbf{w} \quad (3.6)$$

なる反復法を Gauss-Seidel 法と呼ぶ [11]。下三角行列の逆行列の計算は容易であり、かつ $(-M_U)\mathbf{w}$ も一度計算するだけでよいから、計算としては Jacobi 法と同様に非常に高速である。

3.3.3 SOR 法

行列 M を Gauss-Seidel 法と同様の方法で分解する。このとき、

$$\mathbf{v}^{(k+1)} = \frac{1}{\omega} (M_D + M_L)^{-1} \mathbf{v}^{(k)} + \frac{1}{\omega} (-M_U)\mathbf{w} \quad (3.7)$$

なる反復法を SOR(Successive Over Relaxation) 法、あるいは逐次緩和法と呼ぶ。これは、Gauss-Seidel 法にパラメータ ω を導入したものであり、 $\omega = 1$ のとき Gauss-Seidel 法と一致する。また、 $\omega > 1$ で収束が加速されるが、経験則から $1 \leq \omega \leq 2$ の範囲で使用されることが多い。パラメータ ω は、緩和係数と呼ばれる。

3.3.4 定常法の収束

Jacobi 法、Gauss-Seidel 法、SOR 法が収束する十分条件は、

$$\max_{1 \leq i \leq m} \frac{1}{|\mu_{ii}|} \left(\sum_{j=1, j \neq i}^m |\mu_{ij}| \right) < 1 \quad (3.8)$$

が成り立つことである。これは、行列 M の対角成分の絶対値が、他の値と比べて十分大きいことを意味しており、こうした条件を満足する行列を対角優越あるいは対角優位な行列と呼ぶ。

3.4 非定常法 (Krylov 部分空間法)

任意の m 次元実数ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathcal{R}^m$ を考える。任意の非負整数 l に対して、これらのベクトル \mathbf{a}, \mathbf{b} がはる空間を

$$\text{span}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) := \{\alpha\mathbf{a} + \beta\mathbf{b} \mid \alpha, \beta \in \mathcal{R}\} \quad (3.9)$$

とする。このとき、以下のように定義される空間を Krylov 部分空間 (Krylov subspace) と呼ぶ。

$$K_l(M, \mathbf{r}^{(0)}) = \text{span}(\mathbf{r}^{(0)}, M\mathbf{r}_0, \dots, M^{l-1}\mathbf{r}^{(0)}) \quad (3.10)$$

ただし、 \mathbf{r}_0 は初期値に対するの残差ベクトル

$$\mathbf{r}^{(0)} = \mathbf{w} - M\mathbf{v}^{(0)} \quad (3.11)$$

である。Krylov 部分空間法とは、Krylov 部分空間 $K_l(M, \mathbf{r}^{(0)})$ の原点を $\mathbf{v}^{(0)}$ にとった空間 $\mathbf{v}^{(0)} + K_l(M, \mathbf{r}^{(0)})$ から、ある指標に対して最適である解を探す方法である。

Nikolai Krylov によって発明されたこの手法は、20 世紀に発明されたアルゴリズムの中で、モンテカルロ法、シンプレックス法、クイックソート、FFT などと並んで、最も重要なものの一つにも数えられる手法である [1]。代表的なものは CG 法、Lanczos 法、GMRES 法、minres 法などである [2]。

3.4.1 Richardson 法

非定常反復法として最も単純なものが、Richardson 反復法であり、以下の式で表される。

$$\mathbf{v}^{(k+1)} = \mathbf{v}^{(k)} + (\mathbf{w} - M\mathbf{v}^{(k)}) \quad (3.12)$$

収束については非常に厳しい条件があり ($M - I$ の固有値の絶対値の最大が 1 以下)、実用的な手法ではない。しかし、この手法も Krylov 部分空間法的一种であり、実際 $\text{span}(\mathbf{v}^{(1)} - \mathbf{v}^{(0)}, \dots, \mathbf{v}^{(l)} - \mathbf{v}^{(0)})$ は krylov 部分空間 $K_l(M, \mathbf{r}^{(0)})$ に等しい。これは、数学的帰納法を用いて、容易に証明することができる。

3.4.2 CG 法

CG (conjugate gradients) 法あるいは共役勾配法は、krylov 部分空間法の中でも最も知られた手法である。アルゴリズムは、以下の通りである [3, 4]。

$$\mathbf{r}^{(0)} = \mathbf{w} - M\mathbf{v}^{(0)}, \quad \mathbf{p}^{(0)} = \mathbf{r}^{(0)} \quad (3.13)$$

$$\alpha_k = \frac{(\mathbf{r}^{(k)})^t \mathbf{r}^{(k)}}{(\mathbf{p}^{(k)})^t M\mathbf{p}^{(k)}} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{v}^{(k+1)} = \mathbf{v}^{(k)} + \alpha^{(k)}\mathbf{p}^{(k)} \quad (3.15)$$

$$\mathbf{r}^{(k+1)} = \mathbf{r}^{(k)} - \alpha^{(k)}M\mathbf{p}^{(k)} \quad (3.16)$$

$$\beta^{(k+1)} = \frac{(\mathbf{r}^{(k+1)})^t \mathbf{r}^{(k+1)}}{(\mathbf{r}^{(k)})^t \mathbf{r}^{(k)}} \quad (3.17)$$

$$\mathbf{p}^{(k+1)} = \mathbf{r}^{(k)} + \beta^{(k)} \mathbf{p}^{(k)} \quad (3.18)$$

CG 法は、最急降下法の共役方向に基づく手法であることから名付けられた手法である。初期値に対する依存性が極めて低いという利点を持つが、行列 M が、対称正定値行列でなければならないという強い制約がある。

3.4.3 BiCG 法

BiCG (biconjugate gradient) 法は双共役勾配法とも呼ばれ、CG 法を非対称行列に対して拡張したアルゴリズムである。ただし、CG 法と違って何らかのノルムを最小化するものではないため、収束については、容易に予測できないという欠点がある。アルゴリズムは、以下の通りである [5, 6, 7]。

$$\mathbf{r}^{(0)} = \mathbf{w} - M\mathbf{v}^{(0)}, \quad \text{Set } \mathbf{r}_*^{(0)} \text{ s.t. } (\mathbf{r}^{(0)})^t \mathbf{r}_*^{(0)} \neq \mathbf{0} \quad \text{e.g. } \mathbf{r}_*^{(0)} = \mathbf{r}^{(0)} \quad (3.19)$$

$$\mathbf{p}^{(0)} = \mathbf{r}^{(0)}, \quad \mathbf{p}_*^{(0)} = \mathbf{r}_*^{(0)} \quad (3.20)$$

$$\alpha_k = \frac{(\mathbf{r}^{(k)})^t \mathbf{r}_*^{(k)}}{(\mathbf{p}_*^{(k)})^t M\mathbf{p}^{(k)}} \quad (3.21)$$

$$\mathbf{v}^{(k+1)} = \mathbf{v}^{(k)} + \alpha^{(k)} \mathbf{p}^{(k)} \quad (3.22)$$

$$\mathbf{r}^{(k+1)} = \mathbf{r}^{(k)} - \alpha^{(k)} M\mathbf{p}^{(k)} \quad (3.23)$$

$$\mathbf{r}_*^{(k+1)} = \mathbf{r}_*^{(k)} - \alpha^{(k)} M^t \mathbf{p}_*^{(k)} \quad (3.24)$$

$$\beta^{(k+1)} = \frac{(\mathbf{r}^{(k+1)})^t \mathbf{r}_*^{(k+1)}}{(\mathbf{r}^{(k)})^t \mathbf{r}_*^{(k)}} \quad (3.25)$$

$$\mathbf{p}^{(k+1)} = \mathbf{r}^{(k)} + \beta^{(k)} \mathbf{p}^{(k)} \quad (3.26)$$

$$\mathbf{p}_*^{(k+1)} = \mathbf{r}_*^{(k)} + \beta^{(k)} \mathbf{p}_*^{(k)} \quad (3.27)$$

3.4.4 Krylov 部分空間法の収束性

一般に、Krylov 部分空間法は 2 章で紹介した条件数が小さい問題に適用可能である [8, 9, 10]。Krylov 部分空間法においては、残差がはる空間は楕円となり、条件数はその長径と短径の比を表す。条件数が大きい場合は、長径と短径の比が大きい、すなわち「平べったい」楕円になっていることを意味し、誤差が拡大されやすく、収束も遅くなる。このため、条件数が大きい問題に対しては、前処理 (precondition) を行い、条件数を改善させる手法が知られている。

3.5 EM 法

EM (expectation maximization) 法 (EM アルゴリズムあるいは期待値最大化法とも呼ばれる) は、不完全データから最尤推定値を導くための統一的なアルゴリズムで、Dempster, Laird and Rubin が最初に EM という一般的なフレームを示した。EM 法は最尤推定と綿密に関連したアルゴリズムではあるが、後述するようにパラメータを別の指標にしてもよく、また不完全性の解釈にも柔軟性があり、適用モデルを拡張できるという利点がある。

3.5.1 EM 法の基礎

EM 法は、不完全データの問題を完全データのフレームワークで逐次敵に解決する方法論である。基本的な考え方は、以下のステップに集約できる。

3.5.1. 観察されたデータ \mathbf{w}_{obs} だけでは解を得ることが困難な問題に対して、解決が容易であると考えられるレベルまで、データを完全化し (欠けているデータ部分 \mathbf{w}_{mis} が存在するとして) 問題を定式化する (たとえば、 \mathbf{w}_{mis} に暫定的な値を埋め込む、など)。定式化した問題を解き、解 $\hat{\mathbf{v}}^{(k)}$ を得る。

3.5.2. 暫定的な解 $\mathbf{v}^{(k)}$ を用いて、 \mathbf{w}_{mis} に相当するデータを改良する。

3.5.3. $\mathbf{v}^{(k)}$ が収束するまで、上の 2 つのステップを繰り返す。

これをまとめると、

E-step 観測データ \mathbf{w} と、 k 回目の暫定解 $\mathbf{v}^{(k)}$ が与えられた上で、完全データのパラメータ期待値を計算する。

M-step E-step で求めた期待値を最大化する $\mathbf{v}^{(k+1)}$ を求める。

となる。

3.5.2 EM-LS 法

以下の手順による反復解法を EM-LS (expectation maximization - least square) 法 [15]、または MRNSD (modified residual norm steepest descent) 法 [16] と呼ぶ。

$$\mathbf{g}^{(0)} = M^t (M\mathbf{v} - \mathbf{w}), \quad \mathbf{g}^{(k)} = \mathbf{g}^{(k-1)} + \alpha^{(k)} M^t \mathbf{u}^{(k)} \quad (3.28)$$

$$\mathbf{u}^{(k)} = M\mathbf{p}^{(k)} \quad (3.29)$$

$$V^{(k)} := \text{diag}(\mathbf{v}^{(k)}) = \begin{pmatrix} v_1^{(k)} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & v_n^{(k)} \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

$$\mathbf{p}^{(k)} = -V^{(k-1)} \mathbf{g}^{(k-1)} = (p_1^{(k)}, p_2^{(k)}, \dots, p_n^{(k)}) \quad (3.31)$$

$$\gamma^{(k)} = (\mathbf{g}^{(k-1)})^t V^{(k-1)} \mathbf{g}^{(k-1)} \quad (3.32)$$

$$\alpha^{(k)} = \min \left(\frac{\gamma^{(k)}}{(\mathbf{u}^{(k)})^t \mathbf{u}^{(k)}}, \min_{i, p_i^{(k)} < 0} \left(-\frac{v_i^{(k-1)}}{p_i^{(k)}} \right) \right) \quad (3.33)$$

$$\mathbf{v}^{(k)} = (v_1^{(k-1)}, v_2^{(k-1)}, \dots, v_n^{(k-1)}) = \mathbf{v}^{(k-1)} + \alpha^{(k)} \mathbf{p}^{(k)} \quad (3.34)$$

EM-LS 法は EM 法により、二乗誤差を最小化するように定義されたアルゴリズムである。さらに、で示される反復法では、解が非負であることを条件として付加しており、各反復において $v_i^{(k)}$ が原則的に負になることはない。

EL-LS は Newton-Raphson 法などと比較して、初期値依存性が低い利点をもつ。また、特に高い検出力を持っており、2 種混合および 3 種混合のピケットフェンスサンプルの実測でも、きわめてよい性能を示している。この結果については、次章で述べる。一方で、Newton-Raphson 法などと比較すると、解の近傍で一次収束となるため、反復回数は多くなる。さらに、後述する EM-ML と比較するとノイズに対して敏感であり、数十回程度の低い反復回数でも、ノイズによって大きく変動する欠点を有する。

3.5.3 EM-LS 法の性能評価

以下に、2 種混合のピケットフェンスサンプル ($1.6 \mu\text{m} + 3.0 \mu\text{m}$ PSL) で、画像解析結果と EM-LS 法を用いた静的光散乱法の比較を示す [17]。

画像解析法では、32494 粒子を計測した結果である。静的光散乱法では、堀場製作所製の LA-960 を使用し、EM-LS 法を用いて粒子径分布を算出した。この結果を見ると、双方の計測結果は十分に相関が取れていることが分かる。

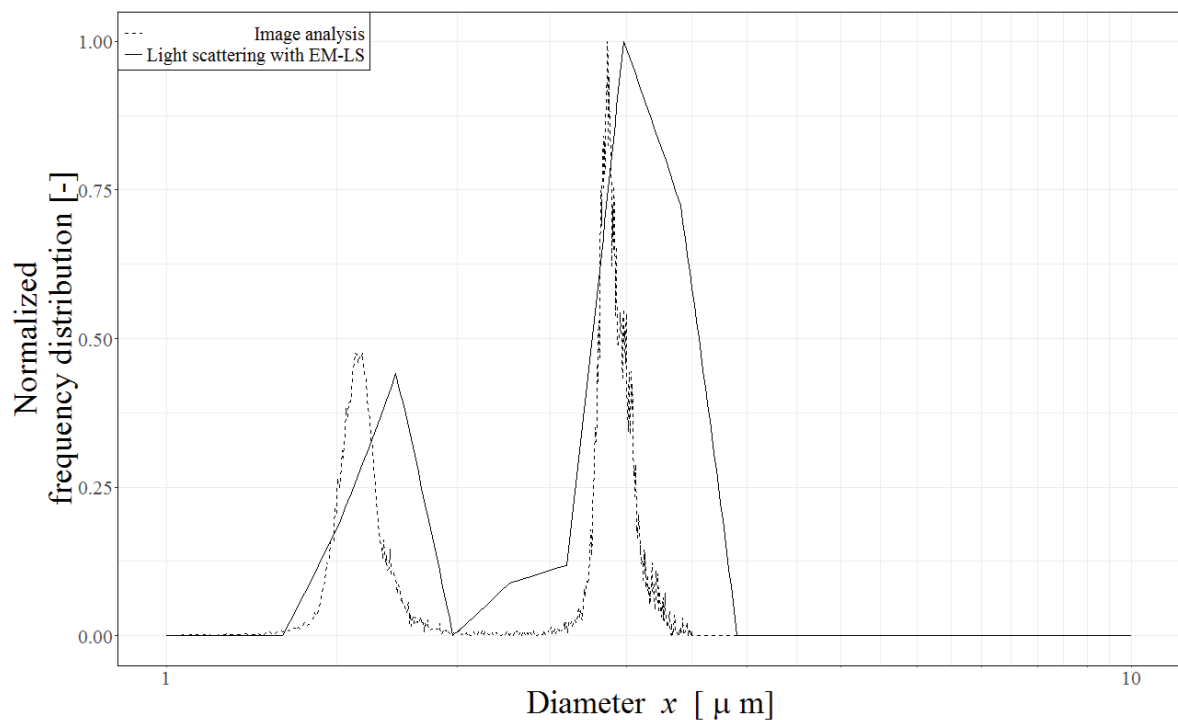


Fig.3.1 Comparisson of normalized frequency distribution of picket fence sample ($1.6 \mu\text{m} + 3.0 \mu\text{m}$ PSL).

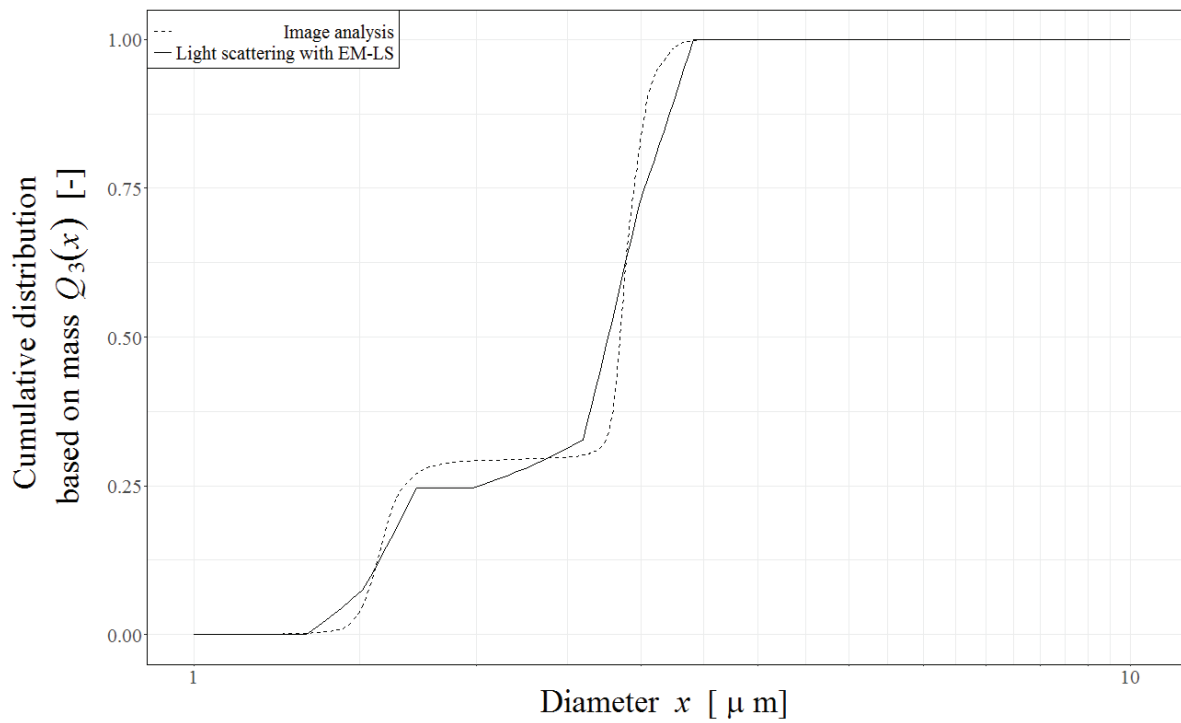


Fig.3.2 Comparisson of cumulative distribution of picket fence sample ($1.6 \mu\text{m} + 3.0 \mu\text{m}$ PSL).

同様に、3種混合のピケットフェンスサンプル ($1.6 \mu\text{m} + 3.0 \mu\text{m} + 6.0 \mu\text{m}$ PSL) で、画像解析結果と EM-LS 法を用いた静的光散乱法の比較を示す。

画像解析法では、15347 粒子を計測した結果である。3種混合サンプルについても、2種混合サンプルには劣るものの、双方の計測結果は十分に相関が取れていることが分かる。

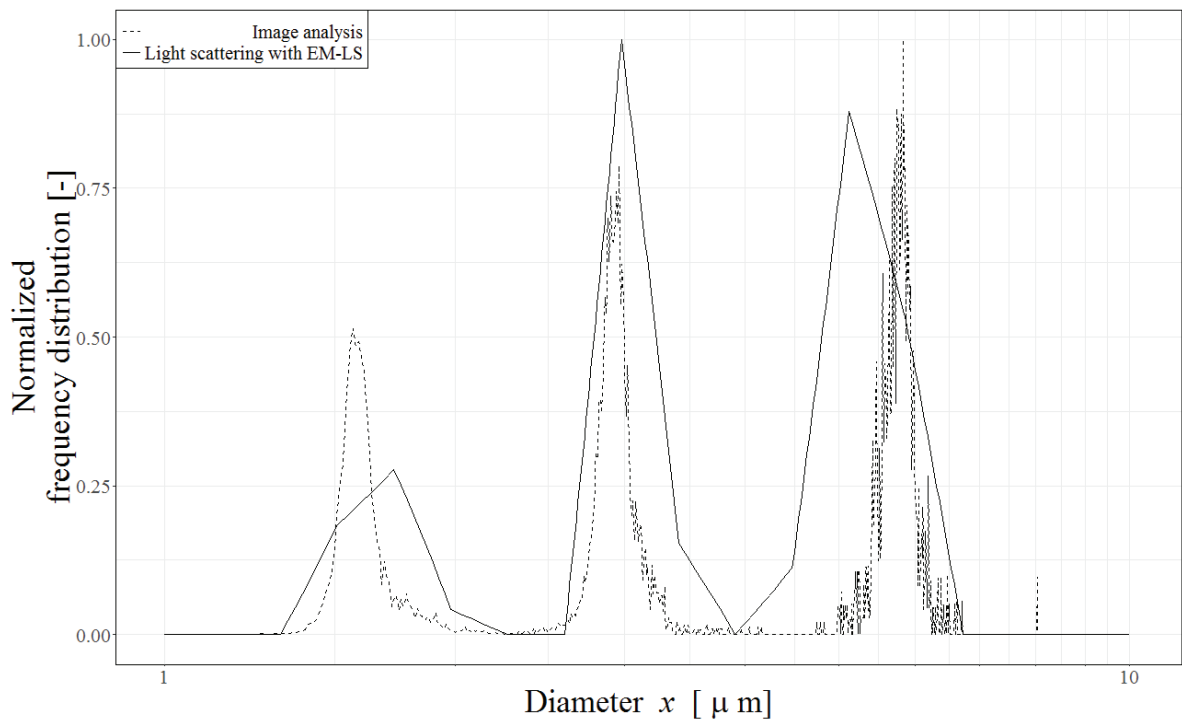


Fig.3.3 Comparisson of normalized frequency distribution of picket fence sample (1.6 μm + 3.0 μm + 6.0 μm PSL).

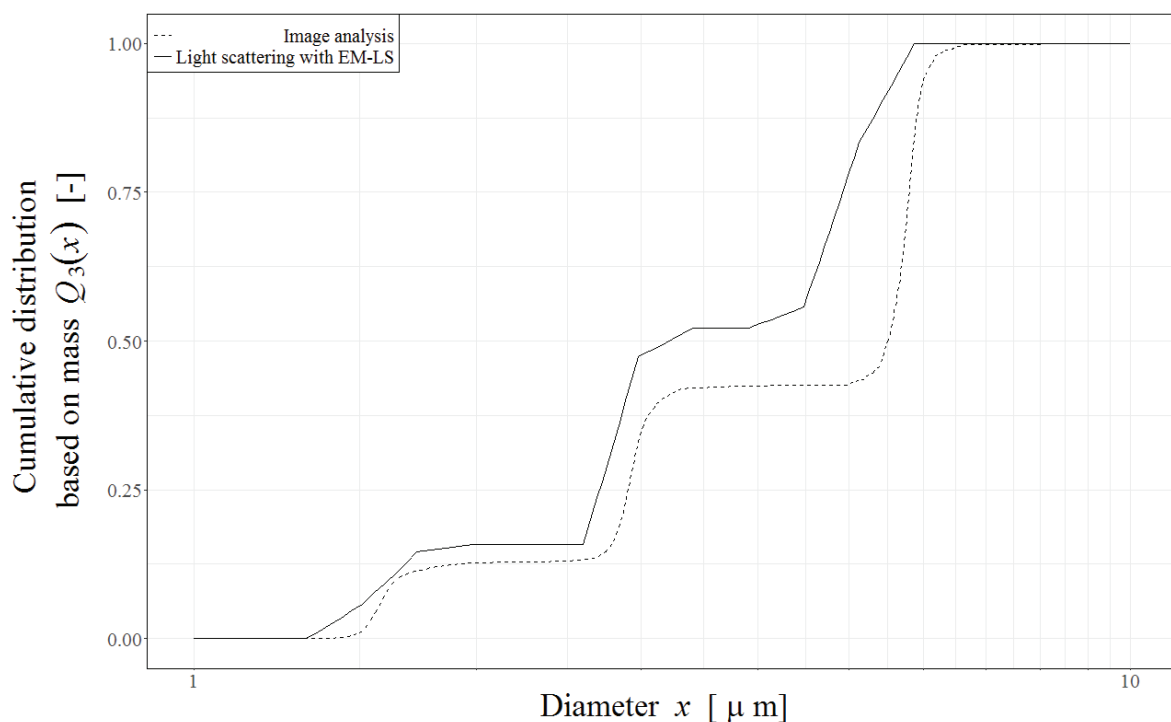


Fig.3.4 Comparisson of cumulative distribution of picket fence sample ($1.6 \mu\text{m} + 3.0 \mu\text{m} + 6.0 \mu\text{m}$ PSL).

EM-LS 法により、3 種混合までのピケットフェンスサンプルを測定可能であることが、上の結果から分かる。しかし、EM-LS 法が十分な性能を有しているかと言え、残念ながらそうではない。Fig. 3.5 は、EM-LS 法、勾配法の一つである L- BFGS 法、定常法の一つである Gauss-Seidel 法の 3 種混合ピケットフェンスサンプルをシミュレーションによって評価した例である [17]。

横軸は、シミュレーションによって生成した分布の中位径、縦軸は残差である。この散布図から、EM-LS 法はほぼ比較対象の解法より概ねよい性能を示していることが見て取れる。しかし同時に、特定の粒子径領域では比較対象の L-BFGS 法に性能が劣る結果も得られている。従って、EM-LS 法単体では、安定的な結果を得ることは難しいと言える。

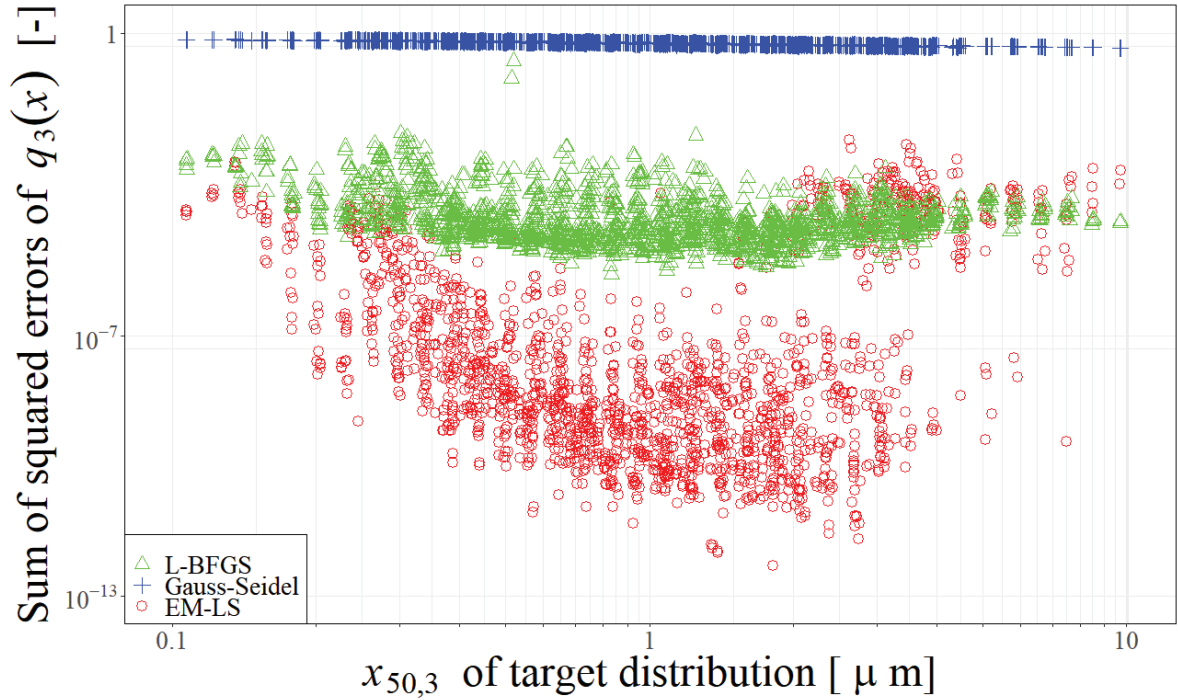


Fig.3.5 Residuals of EM-LS, L-BFGS and Gauss-Sidel method.

3.5.4 EM-ML 法

EM-ML (expectation maximization - maximum likelihood) 法は、EM 法により尤度 (likelihood) を最大化したアルゴリズムである [19]。単に EM 法と表現された場合、ほとんどの場合はこの EM-ML のことを指す [15]。また、このアルゴリズムは粒子径測定では古くから応用されていた Chahine 法の改良として、Ferri らによって定義されている [20]。両者は導出過程が異なるものの、数学的には同等である。計算手順は、以下の通りである。

$$v_j^{(k)} = v_j^{(k-1)} \beta_j^{(k-1)} \quad (3.35)$$

$$\beta_j^{(k-1)} = \sum_{i=1}^m \frac{\mu_{ij}}{(\sum_{i=1}^m \mu_{ij})} \frac{w_i}{w_i^{(k-1)}}, \quad j = 1, \dots, n \quad (3.36)$$

$$\mathbf{w}^{(k-1)} = \left(w_1^{(k-1)}, w_2^{(k-1)}, \dots, w_m^{(k-1)} \right) = M \mathbf{v}^{(k-1)} \quad (3.37)$$

EM-ML 法は EM-LS 法とほぼ同じ特徴を有しているが、EM-LS 法と比べて、ノイズ

耐性で優れている。また、反復が乗算で表されていることから分かるとおり、初期値が非負であれば反復によって $v_j^{(k)}$ が負になることはない。一方で、検出力では EM-LS に劣る面がある。

3.5.5 SEM-LS 法

EM-LS と、EM-ML は、最大化（最小化）している評価関数が異なるため、異なる解を算出する。一方で、本論文で考察する粒子径計測の問題は、マクロな物理現象に起因した問題であり、「真の解」が存在すると考えられる。さらに、2つのアルゴリズムは、アプローチは異なるものの双方が「真の解」にある程度近い解、すなわち、ある程度似通った部分・構造を共に有している解を算出していると仮定できる。このような考え方を近接最適性の原理（proximate optimality principle: POP）と呼ぶ [21]。この近接最適性の原理が成り立つとすると、各手法の過渡状態の解や、反復プロセスを共有することも、妥当性をもつと考えられる。そこで、以下のような新しいアルゴリズムを考える。

$$v_j^{(k)} = \left(v_j^{(k-1)} + (1 - C_m) \alpha^{(k)} p_j^{(k)} \right) \left(\beta_j^{(k-1)} \right)^{C_m}, \quad C_m \in [0, 1], \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (3.38)$$

後述するように、このアルゴリズムは、EM-LS 法を安定化したものと見なせる。したがって天下りの的であるが、この解法を SEM-LS (stabilized EM-LS) 法と命名する。 $C_m = 0$ のとき、SEM-LS 法は、EM-LS 法に等しい。 $C_m = 1$ のとき、SEM-LS 法は、EM-ML 法に等しい。いわば、パラメータ C_m は、EM-LS 法と EM-ML 法の混合の割合を規定しているものといえる。この性質から、 C_m を混合係数 (mixture coefficient) と呼ぶ。

3.6 静的光散乱法による粒子径測定に適した解法

本論文の 2 章で、静的光散乱法による粒子径測定の問題の特徴を詳しく論じた。この結果を基に、いずれの解法が適切かを考察する。直ちに分かるのが、

- 直接法は、有効ではない。なぜなら、直接法による解はほとんどの場合負の分布を含んでいる。このため、非負の制約を付加できない直接法では、解の誤差が大きくなりすぎる。また、解の不安定性を克服できない。
- 定常反復法は、有効ではない。なぜなら、Mie 散乱理論では、ある粒径に対して明確なピークが存在しない場合がある。このため核関数は明らかに対角優越な行列で

はなく、従って定常反復法は収束しない。

- 勾配を用いた手法は、有効ではない。なぜなら、Mie 散乱理論は振動領域があり、勾配を用いた手法は局所解を算出する可能性が高い。
- 正則化や、特異値の打ち切りは有効ではない。なぜなら、すでに見た通り右特異ベクトルはある粒子径領域に強く結びついており、これらを切り捨てることは、ゴーストピークや分布の欠落を意味する。これは、実用上問題がある。
- Krylov 部分空間法は、有効ではない。なぜなら、条件数が非常に大きく、前処理を行っても、条件数自体は改善しないからである。

という点である。すなわち、「有効でない」手法については、2章の結果により比較的明確になる。

「有効である」手法については、それほど自明ではない。しかし、「解の不安定は、情報の欠落（不完全さ）より発生すること」をすでに論じてきたため、本論文で論じた解法の中では、「情報の不完全さ」を前提とした EM 法が、最も有効に機能することが予想される。

このため、以下の計算機実験では、EM 法を中心として議論を進める。

3.7 計算機実験

3.7.1 実験の目的と概要

本実験の目的は、EM 法 (EM-LS, EM-ML, SEM-LS) の特性、特に多峰性分布に対する測定性能を評価することである。この目的のため、以下のような計算機実験を行う。

3.7.1. 仮想的な光学系を作成し、これに対応する核関数を算出する。これは、2章の 32 個の検出器で構成された仮想光学系をそのまま流用する。

3.7.2. 質量基準粒子径分布を擬似乱数によって生成する。本論文では、以下の 2 種類の分布を用いる。

(3.7.2.1) 6 つの十分に狭い幅の対数正規分布を混合した多峰性分布。乱数により、混合する各分布の平均径と混合比を決定する。これは、ポリスチレンラテックスなどの単分散サンプルを混合したサンプルを模した分布である。

(3.7.2.2) (単峰の) 対数正規分布。乱数により、平均径を決定する。分布幅は固定とする。これは、アルミナなどの静的光散乱で一般的に測定されるサンプルを模した分布である。

3.7.3. 3.7.2 で得られた粒子径分布を、3.7.1 で得られた核関数に乗算し、仮想的な散乱光

信号を算出する。この散乱光信号に正規ノイズを与え、逆問題を作成する。

- 3.7.4. 3.7.3 で作成した問題を SEM-LS 法によって解き、粒子径分布を算出する。この粒子径分布を、で作成した粒子径分布と比較し、残差を算出する。本論文では、分布の中位径 ($x_{50,3}$) の相対誤差の対数値を残差とする。
- 3.7.5. 3.7.1 から 3.7.4 の手順を十分な回数繰り返し、残差のデータ列を取得する。このデータ列の頻度分布を、SEM-LS と従来解法で比較し、評価する。

3.7.2 実験の詳細

実験の詳細を、以下に述べる。

なお、3.7.1 の仮想的な光学系は、前章の問題を利用する。

■擬似乱数による粒子径分布の生成 3.7.23.7.2.1 の多峰性分布は、以下の規則にしたがって生成する。

- 3.7.1. 分布の混合数は 6 で、各分布は対数正規分布である。
- 3.7.2. 混合前の各分布の平均径は擬似乱数で決定される。この擬似乱数は、 $0.5\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ までの区間の、対数軸上の一様分布に従う。ただし、隣り合う分布の平均径は、3 倍以上（または $1/3$ 倍以下）の差があるという制限を加える。この条件に一致しない場合、条件に一致するまで擬似乱数を発生させる。
- 3.7.3. 各分布の幅は、スパンすなわち

$$s = \frac{x_{90,3} - x_{10,3}}{x_{50,3}} \quad (3.39)$$

で定義する。ここで、 $x_{10,3}$ は質量基準積算分率の 10 % 径、 $x_{90,3}$ は 90 % 径を表す。

- 3.7.4. 各分布の幅は、スパンの値が $s = 0.4646$ となるように決定される。例えば、 $x_{50,3} = 400\mu\text{m}$ とすると、 $x_{10,3} = 317.731 \dots \mu\text{m}$ 、 $x_{90,3} = 503.570 \dots \mu\text{m}$ となる。この分布幅は、2.2.1 (5) で定めた 1 区間の幅に対して十分小さい。すなわち、各分布は離散化したとき、1 区間または 2 区間の分布となる。
- 3.7.5. 各分布の大きさ（高さ）は、擬似乱数で決定される。この擬似乱数は、区間 $[0,1]$ の一様分布に従う。
- 3.7.6. 以上の手順で得られた分布を 6 つ混合し、2.2.1 (5) で定めた粒子径区間で離散化する。
- 3.7.7. 最後に、分布の総和で除す（分布の総和が 1 となるよう調整する）。

対数正規分布は、以下の規則にしたがって作成する。

- 3.7.1. 分布の混合を行わない、単峰の対数正規分布とする。
- 3.7.2. 分布の平均径（対数正規分布の平均値）は擬似乱数で決定される。この擬似乱数は、 $0.5\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ までの区間の対数軸上の一様分布に従う。
- 3.7.3. 分布の幅は、スパンの値が $s = 3.335$ となるように決定される。例えば、 $x_{50,3} = 400\mu\text{m}$ とすると、 $x_{10,3} = 110.915\dots\mu\text{m}$ 、 $x_{90,3} = 1485.447\dots\mu\text{m}$ となる。離散化した場合、2.2.1 (5) で定めた粒子径区間では 12 区間または 13 区間の分布となる。
- 3.7.4. 離散化し、総和を調整する。

■逆問題の作成 3.7.2 の手順で得られた粒子径分布と、核関数を乗算し、仮想的な散乱光信号を算出する。この散乱光信号に対し、以下の加工を行う。

- 3.7.1. 得られた散乱光信号の各強度に対して、標準偏差が信号強度の 2 % である擬似正規乱数をノイズとして加える。
- 3.7.2. ノイズを加えられた各検出器の信号強度が、その検出器の最大検出値の 5 % 以下の強度だった場合、0 に置換する。

■SEM-LS による解の算出と残差の算出 3.7.2 で得られた散乱光信号信号を入力として、粒子径分布算出の逆問題を SEM-LS を使用して解く。初期分布は一様分布とし、反復回数は十分大きな数（多峰性分布の場合は 8000 回、対数正規分布の場合は 150 回）で固定する。残差は、中位径の相対誤差の対数値で定義する。すなわち、3.7.2 で作成した粒子径分布の中位径を $x_{50,3}^T$ 、解法が算出した結果の中位径を $x_{50,3}^F$ とすると、残差 r は以下の数式で表される。

$$r = \log \left(\frac{|x_{50,3}^T - x_{50,3}^F|}{x_{50,3}^T} \right) \quad (3.40)$$

■繰り返し試行、および結果の評価 以下の 3 種の実験について、3.7.2 から 3.7.2 の手順を繰り返し実施し、結果を評価する。

3.7.1. 混合係数 C_m の評価

- 目的：作成した実験系において、SEM-LS の混合係数 C_m の最適な値を求める。

- 内容：混合係数 C_m を区間 $[0,1]$ で 0.01 ずつ変化させ、各値で多峰性分布の試行を 10,000 回行う。この試行で得られた残差 r の中央値 $r_m(C_m)$ を算出し、この値を比較する。最も小さい $r_m(C_m)$ が得られた C_m の値を、本稿の実験系の最適値とする。

3.7.2. SEM-LS, EM-LS, EM-ML のパフォーマンス比較（多峰性分布）

- 目的：多峰性分布において、本稿で提唱する SEM-LS と既存解法 EM-LS および EM-ML のパフォーマンスを比較し、SEM-LS の優位性を示す。
- 内容：混合係数 C_m が 0 の場合（EM-LS）、1 の場合（EM-ML）、および実験 (A) によって求められた値（SEM-LS）の 3 つの場合で、多峰性分布の試行を 100,000 回行う。この試行で得られた残差 r のデータ列から、残差の密度分布を推定し、グラフと記述統計量を比較する。密度分布推定には、ガウスカネルと Silverman の経験則によって計算されたバンド幅を用いたカーネル密度推定法を用いる [22]。なお、密度分布推定を行ったのは、ヒストグラム表記の場合、区切り幅や端点の選択によって、分布形状が変動してしまうリスクがあるためである。

3.7.3. SEM-LS, EM-LS, EM-ML のパフォーマンス比較（単峰対数正規分布）

- 目的：標準的な粒子径分布（ここでは、代表として単峰の対数正規分布を実験する）において、SEM-LS と既存解法 EM-LS および EM-ML のパフォーマンスを比較し、SEM-LS が既存解法と同様に、標準的な粒子径分布のサンプルに使用可能であることを示す。
- 内容：実験対象分布を対数正規分布とし、実験 3.7.2 と同様の実験を行う。



3.7.3 実験結果および考察

実験 3.7.1 の結果をプロットしたのが Fig. 3.6 である。

Fig. 3.6 から、 C_m が 0.1 以下の微少な場合で残差の中央値 $r_m(C_m)$ が小さい、すなわちフィッティングがより成功していることが分かる。残差の中央値 $r_m(C_m)$ がもっとも小さくなっているのは、 $C_m = 0.02$ の場合である。したがって、以後は $C_m = 0.02$ の場合を中心に議論する。

次に、実験 3.7.2 によって得られたフィッティング結果の一例を示す。 $C_m = 1$ すなわち EM-ML では、各ピーク位置の推定には成功しているものの、大径側に不適当なピークが存在する。 $C_m = 0$ すなわち EM-LS では、同様にピーク位置の推定は成功している

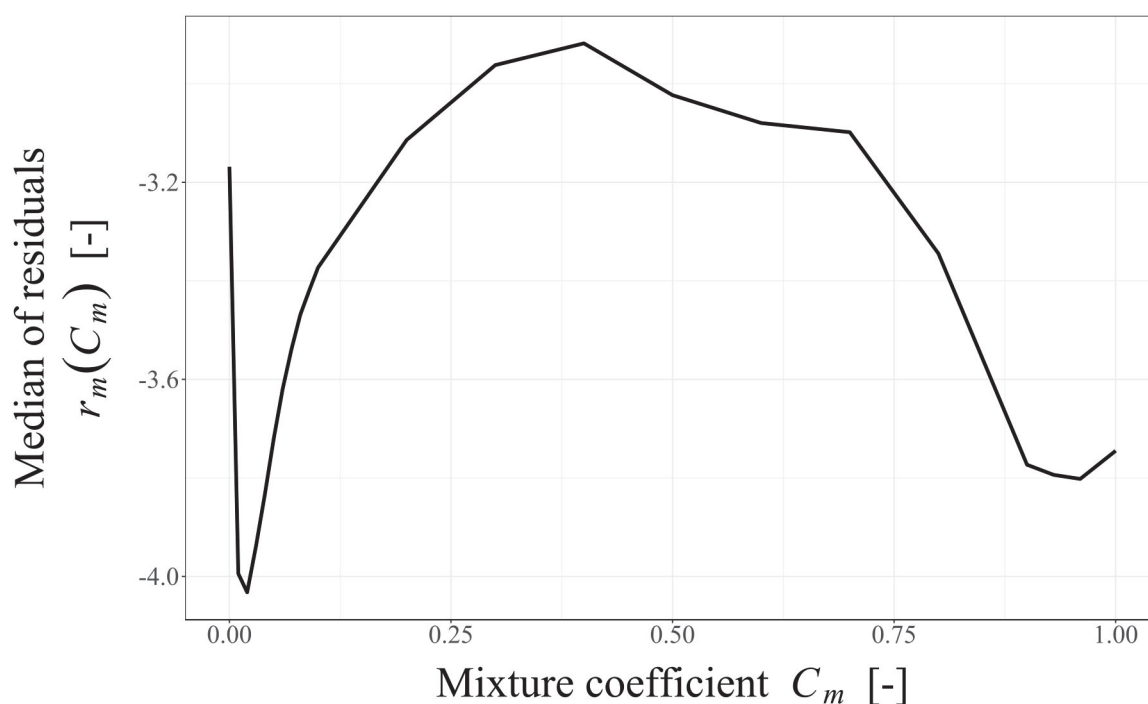


Fig.3.6 Median of residuals for each C_m

ものの、小径側にベースライン状の不適當な分布が発生している。 $C_m = 0.02$ では、ピーク位置・混合比の推定、および不適當な分布の抑制に成功していることが見て取れる。

Fig. 3.7 の結果はあくまで一例であり、各解法がどのような能力を有するかを俯瞰するには、多数の計算機実験によって得られた残差の分布を比較する必要がある。Fig. 3.8 は、100,000 回の試行により得られた残差の推定密度分布を描画したものである。Table. 3.1 は、Fig. 3.8 に描画した残差の推定密度分布の記述統計量を記載した表である。記載したのは、X 軸の最小値（累積分布の 0 % 値） r_0 、第 1 四分位数（累積分布の 25 % 値） r_{25} 、第 2 四分位数（累積分布の 50 % 値、すなわち中央値） r_{50} 、第 3 四分位数（累積分布の 75 % 値） r_{75} 、最大値（累積分布の 100 % 値） r_{100} 、分布のレンジ幅 $|r_{100} - r_0|$ 、平均 μ_r 、および標準偏差 σ_r である。

Fig. 3.8 で、X 軸は Eq. (3.40) で定義される残差、Y 軸は残差の発生確率の推定密度分布を示している。Eq. (3.40) より、フィッティング結果の中位径が、逆問題の基となった理想的な分布の中位径と全く同じ（すなわち、 $x_{50,3}^F = x_{50,3}^T$ ）であれば、残差 r は $-\infty$ となる。つまり、残差分布が $-\infty$ により近い側（描画域の左側）にあれば、フィッティ

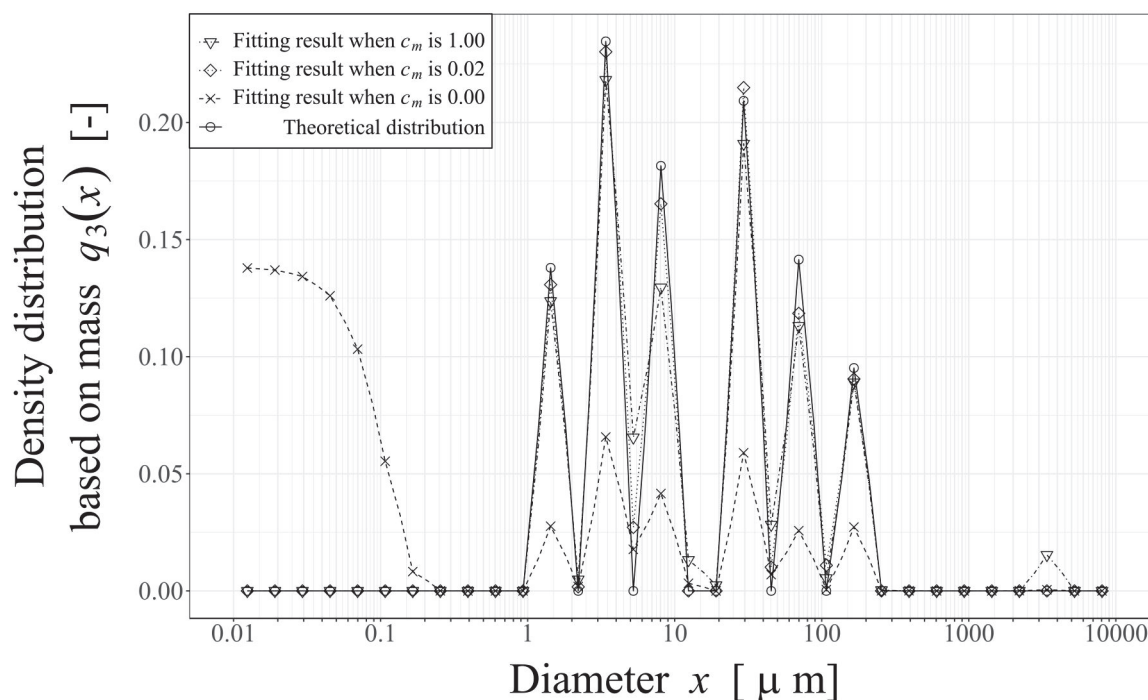


Fig.3.7 Representative results of SEM-LS algorithm for multiple peak simulation

ングが成功する確率が高いことを示している。反対に残差が大きい側、すなわち描画域の右側に分布があれば、フィッティングに失敗する確率が高いといえる。また、分布の幅が広い（広い裾野を持つ）分布は、フィッティングに成功した場合と失敗した場合の差が激しい、いわば安定性に欠けることを示している。以上のことを踏まえて、このような残差の分布を見る上で注目すべき点をまとめると、

- 3.7.1. 失敗する確率が最も低い解法はどれか。すなわち、残差の分布の右側がより微少である解法はどれか。記述統計量では、第2四分位数 r_{50} 、第3四分位数 r_{75} 、および最大値 r_{100} がより小さい値であればよい。
- 3.7.2. 理想に近い解を算出する確率が最も高い解法はどれか。すなわち、残差の分布の左側が広い解法はどれか。記述統計量では、最小値 r_0 、第1四分位数 r_{25} 、および第2四分位数 r_{50} がより小さい値であればよい。
- 3.7.3. 最も安定的な解法はどれか。すなわち、残差の分布の幅が狭い解法はどれか。記述統計量では、レンジ幅 $|r_{100} - r_0|$ 、および標準偏差 σ_r がより小さい値であればよい。

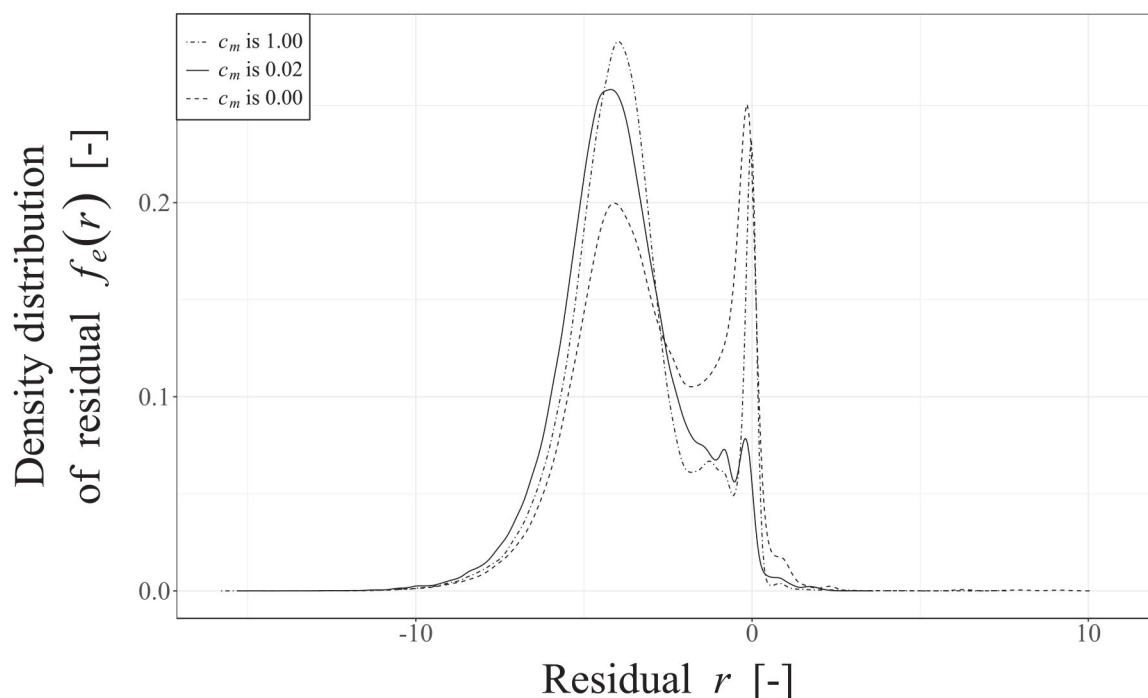


Fig.3.8 Estimated density distribution of residuals of SEM-LS algorithm for multiple peak simulation

となる。

Fig. 3.8 を 3.7.1 の観点から観察すると、 $C_m = 0$ すなわち EM-LS、および $C_m = 1$ すなわち EM-ML の残差分布は、X 軸の 0 付近に高いピークがあることが見て取れる。再び Eq. (3.40) の定義を見ると、残差 r が 0 となるのは、 $\frac{|x_{50,3}^T - x_{50,3}^F|}{x_{50,3}^T} = 1$ となる場合であるから、フィッティング結果 $x_{50,3}^F$ に 100 % 程度の誤差が含まれる場合（すなわち、 $x_{50,3}^F \simeq 2x_{50,3}^T$ ）か、 $x_{50,3}^F$ が $x_{50,3}^T$ に対して非常に小さく $x_{50,3}^T - x_{50,3}^F \simeq x_{50,3}^T$ となる場合のいずれかであり、双方ともフィッティングに失敗していると言ってよい。換言すれば、2つの解法は高い確率でこのような大きな残差を生じさせている。このような残差分布のピークが生じている理由としては、

- 2つの異なる解法が、同じような残差を持った解を多数算出していることから、本稿の実験系そのものが $r = 0$ となるような局所最適解が得られやすい特徴を持っている。
- 2つの解法はいずれも EM 法を基にした解法であるから、EM 法そのものの欠点に

Table.3.1 Descriptive statistics of estimated density distribution of residuals for multiple peak simulation

Descriptive statistics	$C_m = 0$	$C_m = 0.02$	$C_m = 1$
Min. r_0 [-]	-15.107	-15.328	-15.788
1st quantile r_{25} [-]	-8.630	-10.594	-9.685
2nd quantile (Median) r_{50} [-]	-2.152	-5.859	-3.581
3rd quantile r_{75} [-]	4.325	-1.125	2.522
Max. r_{100} [-]	10.802	3.610	8.626
Range width $ r_{100} - r_0 $ [-]	25.909	18.938	24.414
Mean μ_r [-]	-2.946	-3.872	-3.574
SD σ_r [-]	2.117	1.831	1.903

由来する。

の2種類が考えられる。ただし本実験のみでは、いずれが主因であるかを特定するのは難しい。対して、 $C_m = 0.02$ すなわち SEM-LS では、X 軸が 0 付近の残差分布のピークが抑制されている。

また、Table. 3.1 から、SEM-LS の第 2 四分位数 r_{50} 、第 3 四分位数 r_{75} 、最大値 r_{100} のいずれも、他の 2 解法に比べて小さいことが分かる。つまり、「より失敗する確率が低い」解法であるといえる。

3.7.2 の観点から、Table. 3.1 に注目すると、最小値 r_0 に関しては 3 つの解法で大きな差は見られないものの、第 1 四分位数 r_{25} 、および第 2 四分位数 r_{50} は SEM-LS が最も小さい。Fig. 3.8 から、SEM-LS の残差分布が最も左側に位置していることが見て取れる。すなわち最も理想に近い、いわばチャンピオンデータの算出確率も、SEM-LS が最も高いといえる。

3.7.3 の観点から Table. 3.1 を見ると、分布のレンジ幅 $|r_{100} - r_0|$ 、標準偏差 σ_r とも SEM-LS がもっとも小さい。特にレンジ幅 $|r_{100} - r_0|$ に関しては、他の 2 解法に比べて顕著に小さい。したがって、安定性の面でも、SEM-LS が最も安定した解法であるといえる。

最後に、実験 3.7.3 によって得られた結果の一例を Fig. 3.9 に、残差の推定密度分布を Fig. 3.10 に示す。また Table. 3.2 に、Fig. 3.10 に描画した残差の推定密度分布の記述統計量を記載する。

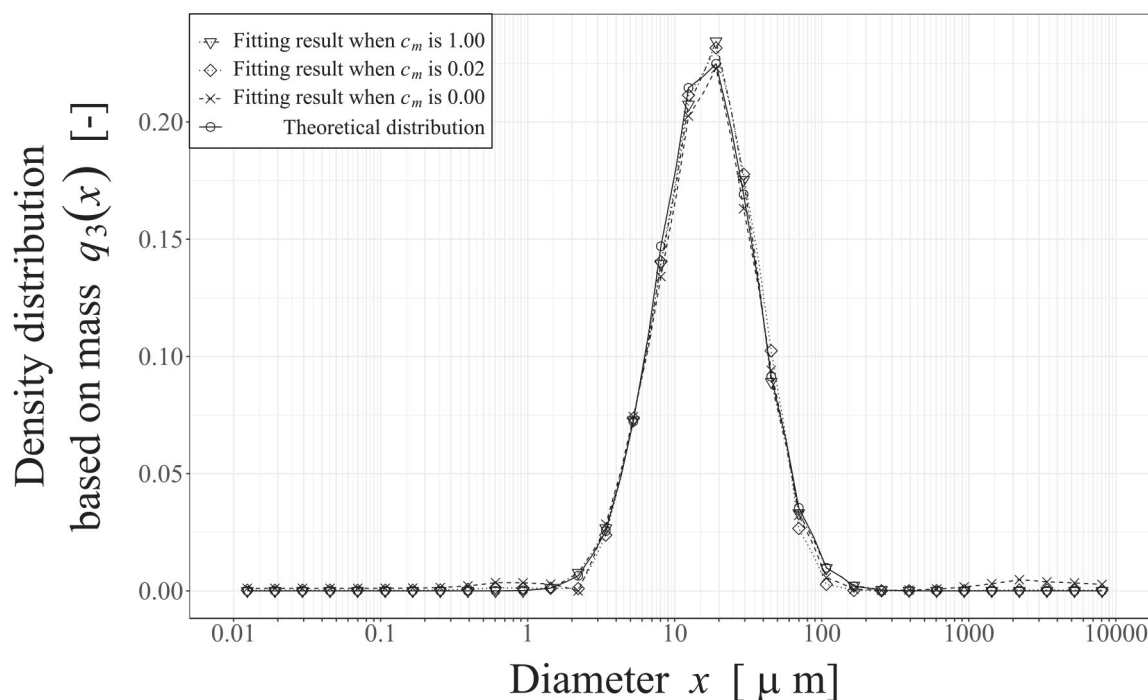


Fig.3.9 Representative results of SEM-LS algorithm for single peak simulation

Fig. 3.10 および Table. 3.2 を 3.7.1 の観点から見ると、SEM-LS の第 2 四分位数 r_{50} 、第 3 四分位数 r_{75} 、最大値 r_{100} のいずれも、他の 2 解法に比べて小さい。したがって、実験 3.7.3 においても、SEM-LS は「より失敗する確率が低い」特徴を持っていることが見て取れる。ただし、3.7.2 の観点から見たときには、SEM-LS は第 1 四分位数 r_{25} 、第 2 四分位数 r_{50} は最も小さいものの、最小値 r_0 に関しては他の 2 解法に劣っており、明確な優位性は見られない。一方で 3.7.3 の観点から見ると、SEM-LS の残差分布のレンジ幅 $|r_{100} - r_0|$ は、他の 2 解法の半分程度と顕著に小さい。このことから、安定性の面では、他の 2 解法を凌駕しているといえる。

実験 3.7.3 は単峰の対数正規分布を仮定した実験であったが、このような単純な分布のフィッティングでも、分布のテール領域のフィッティング失敗や、ゴーストピークの発生は稀に起こりうる。例えば Fig. 3.9 では、EM-LS の解で、大径側にわずかであるが、ベースライン状の分布が発生していることが見て取れる。SEM-LS の解では、このようなフィッティングの失敗は抑制されており、Fig. 3.10 および Table. 3.2 から読み取れる特徴がここにも現れているといえる。

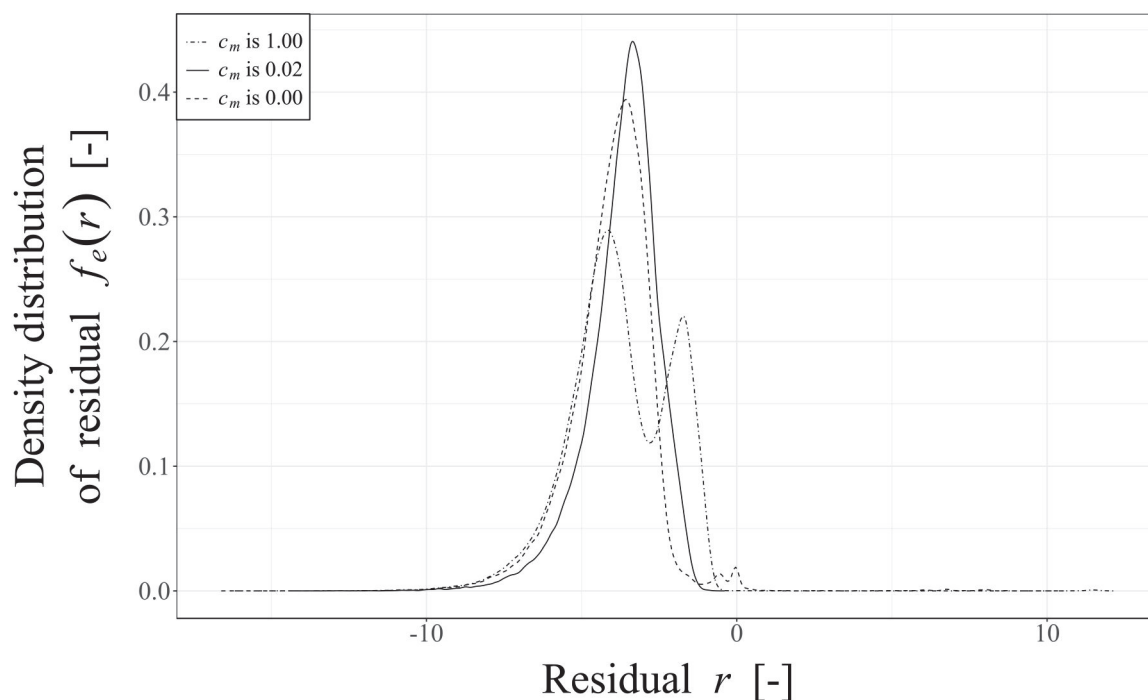


Fig.3.10 Estimated density distribution of residuals of SEM-LS algorithm for single peak simulation

3.8 結言

実験 3.7.1 から、本稿の実験系において SEM-LS は、混合係数を $C_m = 0.02$ としたとき、多峰性分布に対してもっともよいパフォーマンスを発揮することが示された。実験 3.7.2 では、SEM-LS が従来解法と比較して、多峰性分布に対して安定的に精度のよい解を算出できることが判明した。実験 3.7.3 では、単峰の対数正規分布においても、SEM-LS が「高い安定性」と、「低い失敗確率」を有することが分かった。残差の分布は非常に多数の実験によってしか判明しないため、実測定によって評価するのは難しい。実際、チャンピオンデータの面では、EM-LS、EM-ML、SEM-LS の算出結果は、大差ないケースがほとんどである。しかし、フィッティングに失敗する確率が低く、安定的に解を算出できることに、SEM-LS の価値がある。このことが、計算機実験から示された。同様に、標準的な粒子径分布にも、十分に適用できる解法であることが示された。また、混合係数の意味を再考すると、この係数は EM-LS と EM-ML の混合の割合であった。この

Table.3.2 Descriptive statistics of estimated density distribution of residuals for single peak simulation

Descriptive statistics	$C_m = 0$	$C_m = 0.02$	$C_m = 1$
Min. r_0 [-]	-16.611	-14.443	-16.309
1st quantile r_{25} [-]	-9.824	-10.930	-9.183
2nd quantile (Median) r_{50} [-]	-3.037	-7.417	-2.056
3rd quantile r_{75} [-]	3.751	-3.903	5.070
Max. r_{100} [-]	10.538	-0.390	12.197
Range width $ r_{100} - r_0 $ [-]	27.419	14.053	28.506
Mean μ_r [-]	-4.029	-3.695	-3.773
SD σ_r [-]	1.364	1.169	1.653

係数が 0.02 という微小な値であったということは、本稿の SEM-LS の実験では EM-LS が解の算出には支配的で、EM-ML の影響はわずかであったことを意味する。つまり、SEM-LS は、EM-LS をベースとし、EM-ML を安定化のための補正として「わずかに」使用したものであるといえる。

SEM-LS は従来法より失敗確率の低い解法であるが、Fig. 3.8 より、それでも失敗する可能性が残されていることが分かる。これは、EM 法自体が大域最適解を保証しないことや、ノイズによって十分な情報が信号から隠蔽されてしまったことなどが原因と考えられる。この失敗可能性をより減らすこと、具体的には、複数の初期値での試行や、別的手法による安定化といった更なる工夫が、今後の課題といえる。

参考文献

- [1] SIAM News, Volume 33, Number 4, 2000, The Best of the 20th Century: Editors Name Top 10 Algorithm, Barry A. Cipr
- [2] SIAM Journal on Scientific Computing, Volume 33, Issue 4, 1810-1836, 2011, MINRES-QLP: a Krylov subspace method for indefinite or singular symmetric systems, Sou-Cheng T. Choi, Christopher C. Paige, Michael A. Saunders
- [3] SIAM: Philadelphia, PA, P14-17, 1993, Templates for the Solution of Linear Systems: Building Blocks for Iterative Methods, Richard Barrett, Michael W. Berry, Tony F. Chan, James Demmel, June Donato, Jack Dongarra, Victor Eijkhout, Roldan Pozo, Charles Romine and Henk A. van der Vorst
- [4] 朝倉書店, pp31-35, 1996, 反復法の数理 (応用数値計算ライブラリ), 藤野 清次, 張紹良
- [5] 朝倉書店, pp38-41, 1996, 反復法の数理 (応用数値計算ライブラリ), 藤野 清次, 張紹良
- [6] Lecture Notes in Mathematics, G. Alistair Watros (ed.), vol. 506, Springer-Verlag: New York, NY, 1976, Conjugate gradient methods for indefinite systems, R. Fletcher
- [7] Theoretical Numerical Linear Algebra, pp181-190, Iwanami Press: Tokyo, 2009, M. Sugihara, K. Murota
- [8] Linear Algebra and its Applications, Volume 248, 15 November 1996, pp137-160, Condition number of the Krylov bases and subspaces, J.F.Carpraux, S.K.Godunov, S.V.Kuznetsov
- [9] 日刊工業新聞社, pp180-198, 2001, ISBN-13: 978-4526048364, よくわかる数値計算—アルゴリズムと誤差解析の実際, 佐藤次男, 中村理一郎
- [10] 数理解析研究所講究録 1265 巻 2002 年 39-44, 不定値対称行列に対する共役勾配法の収束について, 鈴木厚, 田端正久
- [11] Journal of Computational and Applied Mathematics Volume 182, Issue 1, 1 October 2005, p 81-90, A note on the preconditioned Gauss-Seidel (GS) method for linear systems, Wen Li
- [12] Vieweg Publishing, Wiesbaden, ISBN3-528-06545-1, (1993) p.33, Inverse Problems in the Mathematical Sciences, Charles W. Groetsch

- [13] Appl. Opt. 35, 4297 (1996), Inversion of particle-size distribution from angular light-scattering data with genetic algorithms, M. Ye, S. Wang, Y. Lu, T. Hu, Z. Zhu, Y. Xu
- [14] Applied Optics Vol. 46, Issue 1, (2007) p.124-132 , Reconstruction of particle-size distributions from light-scattering patterns using three inversion methods, Javier Vargas-Ubera, J. Felix Aguilar, D. Gale
- [15] IEEE Transactions on Medical Imaging Vol.12, Issue 2 (1993), Maximum likelihood, least squares, and penalized least squares for PET, L. Kaufman
- [16] Proceedings of the SPIE, Volume 4121 (2000), p. 182-190, Enforcing nonnegativity in image reconstruction algorithms, J. G. Nagy, Z. Strakos
- [17] Proc. SPIE 9232, International Conference on Optical Particle Characterization (OPC 2014),923204 (August 6, 2014); doi:10.1117/12.2065121;, A numerical evaluation of iterative solvers for the solution of static light scattering problems, H. Sugawara, M. Umezawa, K. Park
- [18] 東京大学出版会, 2008, p.223-235, 日本統計学会創立 75 周年記念出版 21 世紀の統計科学 Vol. III 数理・計算の統計科学, 国友直人・山本拓 監修, 北川源四郎, 竹村彰通 編集, 渡辺美智子
- [19] Image Models (and their Speech Model Cousins) pp 183-198, 1996, Applications of the EM algorithm to linear inverse problems with positivity constraints, Y. Vardi
- [20] Applied Optics Vol. 34, No.25, (1995), Modified version of the Chahine algorithm to invert spectral extinction data for particle sizing, F. Ferri, A. Bassini, E. Paganini
- [21] 2011 IEEE International Conference on Systems, Man, and Cybernetics, 12387545 (2011), Basic study of proximate optimality principle based combinatorial optimization method, Kouta Yaguchi, Kenichi Tamura, Keiichiro Yasuda, Atsushi Ishigame
- [22] Chapman & Hall, London (1986) , Density Estimation for Statistics and Data Analysis, Monographs on Statistics and Applied Probability, B.W. Silverman

4 結言

本論文では、静的光散乱法による粒子径測定の問題を線形逆問題として捉え、その解法を中心に議論を進めた。

1 章では、問題の形式化を、2 章では、問題の特徴を議論した。3 章では、問題の解法について議論し、2 章の結果を踏まえて、有効でない解法を除外した。この後、EM 法が最も有力であることを述べ、EM 法を元にした新しい解法を提案した。また、この新しい解法が、既存の 2 つの EM 法と比較して、より優れたパフォーマンスを有することを、計算機実験によって明らかにした。この新しい解法により、静的光散乱法による粒子径測定でも、ピケットフェンスが測定できる可能性が十分に高いことが示された。これは、本論文において、最も大きな成果である。

本章では、本論文では述べられなかったいくつかの項目について触れ、今後の課題を詳しく明らかにする。

まず、3 章では計算機実験の初期値はすべて一様分布とした。これは、非常に厳しい制約であり、実際の問題を解く際には、他の測定原理による結果などから、ある程度事前情報が得られていることが多い。こういった事前情報や知識を初期値やその他の制約条件として付加することは、本論文では論じていないが、応用上は非常に重要な要素となり得る。

その他、カルマンフィルタといった統計的手法 [1, 2, 3] や、ISTA (Iterative Shrinkage-Thresholding Algorithm) 法・FISTA (Fast Iterative Shrinkage-Thresholding Algorithm) 法 [4] などの比較的近年に開発された手法、ニューラルネットワークなどの機械学習を用いた手法 [5, 6] も、本論文では割愛した。これは、おもに EM 法とその改良にターゲットを絞って研究を進めたためである。しかし、EM 法の改善にも一定の効果が認められた現在、こういった解法にも研究範囲を広げる動機は十分にある。

線形逆問題はあらゆる分野に登場する問題であるが、近年では特に画像解析・画像処理の分野で研究が盛んである。こういった異分野の研究の成果を流用することで、静的光散乱法による粒子径測定の精度もさらに向上する余地がある。

参考文献

- [1] Jour. of EM, ASCE, Vol.122, No.2, pp.101-108, 1996, Identification of Conditional Stochastic Gaussian Field, M. Hoshiya ,I. Yoshida
- [2] 土木学会論文集, No.501/I-29, pp.213-216, 1994, 既知条件の不確定性を考慮した逆解析, 吉田郁政, 星谷勝
- [3] 土木学会論文集, 第 483 号/I-26, pp.61-68, 1994 , 確率論に基づく逆解析手法の基礎研究, 吉田郁政, 黒瀬浩公, 福井史朗
- [4] SIAM J. IMAGING SCIENCES , Vol. 2, No. 1, pp. 183-202, 2009, A Fast Iterative Shrinkage-Thresholding Algorithm for Linear Inverse Problems, Amir Beck, Marc Teboulle
- [5] Neurocomputing, Volume 8, Issue 1, May 1995, pp. 7-41, Neural networks for linear inverse problems with incomplete data especially in applications to signal and image reconstruction, A.Cichocki, R.Unbehauen, M.Lendl, K.Weinzierl
- [6] IEEE Signal Processing Magazine, Volume: 34, Issue: 6, Nov. 2017, Convolutional Neural Networks for Inverse Problems in Imaging: A Review, Michael T. McCann,Kyong Hwan Jin, Michael Unser

謝辞

本論文は筆者が広島大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。

同専攻特任教授吉田英人先生には指導教官として本研究の実施の機会を与えて戴き、その遂行にあたって終始、ご指導を賜った。ここに深謝の意を表す。

島田学教授、西田恵哉教授、並びに石神徹准教授には副査としてご助言をいただくとともに本論文の細部にわたりご指導を賜った。ここに深謝の意を表す。