

# 実験データの最適フィッティング技法入門

— 実験研究者のための現象解明力増強テキスト —

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
T	N1460 94-001	1994,6,28
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1994年4月

動力炉・核燃料開発事業団  
核燃料施設計画部

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to : Technical  
Evaluation and Patent Office Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 ( Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation ) 1994

## 実験データの最適フィッティング技法入門

— 実験研究者のための現象解明力増強テキスト —

矢 戸 弓 雄\*

### 要 旨

- (1) 本書は動燃事業団の研究開発を担う若手研究者を対象とした「最適データフィッティング技法」への入門テキストである。
- (2) 実験研究者が習得すべき基本的な技能とも言われるデータフィッティング法には、幾つかの方法があるが、Taylor 1次微分補正法に基づく「非線型フィッティング法」は使い慣れれば、適用範囲の広さ、測定精度を忠実に反映できるなどの点で多くの利点をもっていることを実際の応用例の紹介によって説明した。
- (3) 本テキストは単なる解説書ではなく、実際に使える「データフィッティングマニュアル」の性格をもたせるよう配慮した。本書で取り上げた〔例題〕や〔実例〕などのデータフィッティング例は全て本書に記載したプログラム（あるいは本書の巻末に綴じ込んでいるフロッピーディスク）を使って読者自らが確認できるようになっている。また、これらプログラムは各章の終わりに出題した〔問題〕を解いたり、読者自身の実験データを解析するのにも利用できよう。
- (4) 本テキストの副題は「実験研究者のための現象解明力増強テキスト」であるが、データフィッティングのもう一つの重要な側面は、実験研究者が測定に使っている測定機器あるいは測定の物差し（温度スケール、圧力スケールなど）そのものの精度を研究者自らが評価するために不可欠な道具であるという点である。本テキストでは、データフィッティングのこのような応用例についても紹介している。

---

\* 核燃料施設計画部

# 実験データの最適フィッティング技法入門

－ 実験研究者のための現象解明力増強テキスト －

矢 戸 弓 雄

## 目 次

1. 序	3
2. 多様化するデータフィッティングのニーズ	5
2.1 実例からみたデータフィッティングのニーズ	5
(1) 線型パラメータの推定	5
(2) 非線型パラメータの推定	6
2.2 利点が多い非線型フィッティング法	7
2.3 変数変換して線型フィッティングを行う場合の注意点	8
3. 最小2乗フィッティングのための予備知識	9
3.1 線型フィッティング法の概要(2パラメータ)	9
〔例題〕線型法による簡単なフィッティング例	12
3.2 非線型フィッティング法の概要(2パラメータ)	13
〔例題〕ランダム誤差を含むデータのフィッティング例	16
3.3 行列表現	24
(1) 行列表現がなぜ必要なのか	24
(2) 行列を行列と意識するな	25
(3) 行列演算と逆行列	26
(4) 行列の和と差	26
(5) 行列の積	27
3.4 逆行列を求めるプログラム	28
(1) 逆行列プログラム	28
(2) 逆行列プログラムの検定	28
〔例題〕逆行列プログラムの検定	30
4. データフィッティングの基本プログラム	34
4.1 線型フィッティング法の基礎式	34
4.2 線型フィッティング法のプログラム	36
(1) プログラム (LLSQGN) の概要	36
(2) LLSQGNに使用されている主な変数	37
(3) 計算結果のグラフ化について	38
〔例題〕吸光光度計の較正曲線	44

4.3	非線型フィッティング法の基礎式	46
(1)	Taylor 1次微分補正に基づく基礎式の導出	46
(2)	基礎式の行列表現	48
(3)	偏微分係数の計算法	49
4.4	非線型フィッティング法のプログラム	49
(1)	プログラム (NLSQBS) の概要	49
(2)	NLSQBSに使用されている主な変数	50
	〔例題〕 NLSQBSによるフィッティング例	57
5.	データフィッティングの実例	59
(1)	非線型法によるフィッティングの実例について	59
(2)	問題パターンの分類とプログラムの改良	59
(3)	一般化した非線型フィッティングプログラム (NLSQGN)	61
5.1	三角関数を含む関数式へのフィッティング	69
	〔実例 5.1〕 クオーツブルドンゲージの校正曲線	69
(1)	ステップ1：零点のズレと直線性からのズレ	70
(2)	ステップ2：測定データのバラツキの原因は何か	72
(3)	ステップ3：三角関数へのフィッティング	73
(4)	ステップ4：最終フィッティング	75
(5)	実例 5.1 について	78
5.2	指数関数を含む関数式へのフィッティング	80
	〔実例 5.2〕 反応の進行に伴う成分濃度の時間変化	80
(1)	関数式が複雑であってもフィッティングの原理は同じ	81
(2)	フィッティング結果	84
(3)	初期値の推定方法などについて	85
(4)	複数の曲線をグラフ化する場合のデータ	85
(5)	時定数 $\tau$ の推定について	86
(6)	実例 5.2 の反応速度式の導出について	89
5.3	連立微分方程式へのフィッティング	93
	〔実例 5.3〕 反応の進行に伴う成分濃度の時間変化	93
(1)	連立微分方程式であってもフィッティングの原理は同じ	94
(2)	データフィッティングの方法	95
(3)	フィッティング結果	99
(4)	計算時間の短縮方法について	99
(5)	実例 5.2～5.3 について	102

5. 4	離散変数の分数関数へのフィッティング	104
	〔実例 5. 4〕 振動回転遷移スペクトルによる分子定数決定	104
	(1) フィッティングの方法	105
	(2) フィッティング結果	105
	(3) フィッティング結果について	109
	(4) 実例 5. 4 について	112
5. 5	固有値問題を含むフィッティング	114
	〔実例 5. 5〕 分子振動スペクトルによるポテンシャル関数決定	114
	(1) フィッティングの方法	115
	(2) フィッティング結果	120
	(3) 測定精度の違いを考慮したフィッティング	121
6.	結 言	124
	参考文献	125
	巻末付録 「フロッピーディスクの内容と使用法」	

プログラムリスト

[プログラムリスト 3.1]	線型最小 2 乗法	LLSQ2EX	-----	20~21
[プログラムリスト 3.2]	非線型最小 2 乗法	NLSQ2EX	-----	22~23
[プログラムリスト 3.3]	逆行列計算のプログラム	MATINV	-----	29
[プログラムリスト 3.4]	逆行列プログラムの検定	EX331	-----	32
[プログラムリスト 3.5]	逆行列プログラムの検定	EX332	-----	33
[プログラムリスト 4.1]	線型フィッティング	LLSQGN	-----	39~42
[プログラムリスト 4.2]	グラフ作成プログラム	GRAPHN	-----	43
[プログラムリスト 4.3]	非線型フィッティング 1	NLSQBS	-----	52~56
[プログラムリスト 5.1]	非線型フィッティング 2	NLSQGN	-----	62~66
[プログラムリスト 5.2]	$c_1 \cos(2\pi x + c_2)$ へのフィッティングデータ	BRNDAT2	-----	74
[プログラムリスト 5.3]	$c_1 \cos(2\pi x + c_2) + c_3 \sin[(\pi/10)x + c_4] + c_5$ へのフィッティングデータ	BRNDAT3	-----	77
[プログラムリスト 5.4]	交換反応解析解へのフィッティングデータ	AEXDAT1	-----	82
[プログラムリスト 5.5]	交換反応解析解のための関数定義	AEXDAT1~2	-----	83
[プログラムリスト 5.6]	$x(t), y(t), z(t)$ を描くためのデータ	AEXDAT2	-----	87
[プログラムリスト 5.7]	交換反応数値解へのフィッティングデータ	NEXDAT1	-----	96
[プログラムリスト 5.8]	交換反応数値解のための関数定義	NEXDAT1~2	-----	97
[プログラムリスト 5.9]	連立微分方程式数値解析プログラム	RKGILL	-----	98
[プログラムリスト 5.10]	$x(t), y(t), z(t)$ を描くためのデータ	NEXDAT2	-----	101
[プログラムリスト 5.11]	UF <sub>6</sub> の振動回転遷移スペクトルの フィッティングサブルーチン(6パラメータ)	VBRTDAT1	-----	106
[プログラムリスト 5.12]	UF <sub>6</sub> の振動回転遷移スペクトルの フィッティングサブルーチン(4パラメータ)	VBRTDAT2	-----	111
[プログラムリスト 5.13]	UF <sub>6</sub> の分子振動のフィッティングサブルーチン	EIGNDAT1	-----	116
[プログラムリスト 5.14]	分子振動解析における固有値計算プログラム	EIGEN	-----	118
[プログラムリスト 5.15]	対称行列の対角化プログラム	HDIAG	-----	119

# 実験データの最適フィッティング技法入門

－ 実験研究者のための現象解明力増強テキスト －

矢戸弓雄

## 1. 序

- (1) 試験計画の立案から試験装置の設計製作、許認可手続き等の長期間にわたる準備と、細心の注意、夜を徹する努力を払って実施した試験の結果として得られる測定データはそれだけでも高い価値があるが、さらにその実験データが内包している意味を可能な限りの高い精度で抽出したいと思うのが、我々動燃技術者の欲求ではないだろうか。

本書は、そのような欲求をもちつつ、筆者が昭和61年から平成4年まで、東海事業所のウラン濃縮開発部開発課及び核燃料技術開発部 新型濃縮技術開発室において従事した開発業務のなかで、実際に遭遇した実験データのフィッティング経験等に基づいて作成したものである。

- (2) 実験データのフィッティングといえば、一般的に広く利用されているのは“実験データの多項式へのフィッティング”である。データ処理の経験がある読者なら、すぐ思い当たることであるが、多項式フィッティングといっても高々2～3次多項式ぐらいまでしか使うことはなく、最も使用頻度の高いのは1次多項式（2パラメータの直線近似）である。これは、余り次数を高くするとフィッティング結果が不自然になる（実験がカバーしている変数の範囲内ではよくフィッティングされているが、変数の範囲外では意味不明の曲率をもつ曲線になったりする）こと、決定されたパラメータの物理化学的な意味を説明できなくなることなどのためであろう。

- (3) 実験現場でよく採用されている方法に、実験データの対数をとって直線関数にフィッティングする方法がある。この方法は、市販の最小2乗フィッティングプログラムが使用できる面では便利なものであるが、本書の第2.3節及び〔例題3.2〕で説明を試みているように測定値の精度を完全に抽出できない場合があるので注意が必要である。

- (4) さらに、最近の技術課題の動向として、得られる実験データによっては多項式にフィッティングするのが不適当な場合や、特殊関数を含む量子力学的な表現式にフィッティングしたい場合、あるいは物理現象を表現する連立微分方程式に直接フィッティングしたい場合も多い。こうしたさまざまな物理化学的現象へ測定データをフィッティングする場合は、決定したいパラメータが関数式のなかに非線型に含まれていることが多く、上に述べたような多項式へのフィッティング手法は殆ど役に立たない。

(5) 非線形パラメータの推定アルゴリズムはD. W. Marquardt<sup>1)</sup> によって考案されたものであることが、T. R. McCalla の "Introduction to Numerical Methods and FORTRAN Programming"<sup>2)</sup> に紹介されている。本書は、これにヒントを得たものであるが、非線形手法が実験系の複雑な現象解明に役立つ、実験研究者にとっては必須のフィッティング手法であることに注目し、その発展的活用法について紹介しようとするものである。

(6) 本書の第2章では、データフィッティングのニーズを実例を通して概観し、どのようなフィッティング手法が必要かをレビューするとともに、実験研究者が現象解明のために習得すべき方法として非線型フィッティング法の利点を解説した。(本書では、多項式やその線型結合への最小2乗近似法を「線型フィッティング法」と呼び、非線型パラメータの推定に有効な Taylor 1次微分補正法を適用する最小2乗法を「非線型フィッティング法」と呼ぶことにする。)

(7) 第3章では、線型法と非線型法の類似点と相違点を簡潔な方法で紹介するため、決定すべきパラメータが2つの場合を例にとって、両方法の基礎式およびプログラム例を説明した。また、測定データがランダム誤差を含む場合、両方法で得られる結果にどの程度の違いがでてくるかを〔例題〕として示した。

決定すべきパラメータが3～4以上の場合には、逆行列など行列の知識が必要であるが、本書では高校までの数学でデータフィッティングの技法が理解、習得できるようにするため、行列表現にどう対処すればよいかを第3.3～3.4節に解説してある。

(8) 第4章では、データフィッティングに必要となる基本プログラムを例示した。本書の目的は「非線型フィッティング法」の習得ではあるが、両方法には多くの類似点があること、「線型法」を理解することによって「非線型法」の理解も進む利点があることから、両方法について基礎式とプログラム例を示した。

しかし、ますます多様化し細分化されていく最近の技術課題を考えると、実験データの最適フィッティングは実験研究者自らが課題ごとに工夫を凝らして取り組まねばならないという側面があるので、フィッティング技法の理解に重点をおいた基本的なプログラム例に止めた。従って、本書に記載した〔プログラムリスト〕は、読者にとっての理解し易さを優先して作成したものであり、計算効率やメモリの節約あるいはプログラムの使い易さといった配慮はなされていない。これらの改良は読者に委ねたい。

なお、プログラミング言語については、グラフィック機能をもつ便利さから、マイクロコンピュータ(PC9801)用の n88.basicを用いた。本書では、読者がある程度 BASIC言語の基礎知識があるものと想定しているので、BASIC言語の用法については別途学習しておいて戴きたいが、余り複雑なテクニックは極力避け、単純なプログラミングによって目的とするフィッティング技法が習得できるように配慮したので、BASIC言語のごく基本的なステートメントだけで用が足りるはずである。

- (9) 第5章は非線型法によるデータフィッティングの実例集である。実例として、三角関数や指数関数へのフィッティングのほか、連立微分方程式や固有値方程式に含まれるパラメータの決定など、性格の異なる5つの例を取り上げた。ある関数式を設定し、疑似データを作成して例題とする方法も考えられるが、本書では筆者が実際に遭遇した実験データのフィッティング例を解説した。読者が非線型フィッティング法の有効性を理解し、さらに発展的な活用法を工夫していくには、作られたデータのフィッティング問題を解くよりも、フィッティングの実際を疑似体験するのが最も効果的な方法と考えたからである。
- (10) 巻末付録の5インチフロッピーディスクには、本書で使用したプログラムとデータ／関数定義用サブルーチン（サブルーチン\*DATAIN とサブルーチン \*FUNC）の全てを収録してある。非線型フィッティング技法を習得したいと考えている読者、あるいは本書に記載した非線型フィッティング法の利点を自ら確かめたいと考えている読者の役に立てば幸いである。

## 2. 多様化するデータフィッティングのニーズ

本書で取り扱う実験データのフィッティング法は、最小2乗法としてよく知られたものである。しかしながら、それは通常の最小2乗法とは目的とするところが若干異なり、多様化する実験研究者のニーズ（多様な物理化学的現象へのフィッティング）に対応できる、発展性と融通性の高いフィッティング技法の習得をめざしたものである。まず、実験研究者にとって、どのようなデータフィッティングが必要なのかを幾つかの実例に基づいてレビューし、このニーズに対応していくにはどのようなフィッティング技法を習得すればよいかを考えてみる。

### 2.1 実例からみたデータフィッティングのニーズ

最小2乗フィッティングは、 $n$ 組の測定データ  $(x_i, y_i)$  ( $i=1\sim n$ ) を用いて、 $x$  と  $y$  の間の関数関係に含まれる係数（パラメータ）を決定する方法としてよく知られている。その方法は、決定したいパラメータがどのような形で関数のなかに含まれているかによって、線型フィッティング法と非線型フィッティング法の2つに分類できよう。ここでは、データフィッティングニーズの傾向を把握するため、2つの方法のそれぞれについて、どのような適用例があるかを簡単に触れておくことにする。

#### (1) 線型パラメータの推定

$n$ 組の測定データを、例えば (2.1)~(2.3) 式のように、直線を表す1次式、曲線を表す多項式あるいは多項式の線型結合にフィッティングしたい場合、決定したいパラメータ  $a, b, c, \dots$  などは線型結合（加算）した各項の係数である。市販の最小2乗ソフトの殆どは (2.1)~(2.2) 式のタイプの多項式へのフィッティングを対象にしたものであり、本書では、これらの方法を「線型フィッティング法」または「線型法」と呼ぶことにする。

$$y = a + bx \quad (2.1)$$

$$y = a + bx + cx^2 + \dots \quad (2.2)$$

$$y = a + bf_1(x) + cf_2(x) + \dots \quad (2.3)$$

(2.1)式へのフィッティングの典型的な例は、定量分析などにおいて検量線を決定する場合である。また検量線が直線から少しズレている場合には (2.2)式へのフィッティングを採用することが多い。多項式 (2.2)式の次数を余り高くすると、フィッティング結果が不自然になる（実験がカバーしている変数の範囲内ではよくフィッティングされているが、変数の範囲外では意味不明の曲率をもつ曲線になったり、決定されたパラメータの物理化学的な意味を説明できなくなる）ので注意が必要である。

(2.3)式へのフィッティング例として重要なのは、 $f_k(x)$  が直交多項式の場合である<sup>2)</sup>が、現象解明を目指すフィッティング法としては応用範囲があまりないと考えられるので、本書ではその取り扱いを省略する。

## (2) 非線型パラメータの推定

$n$ 組の測定データから、例えば(2.4)~(2.8)式のように、関数関係のなかに非線形に含まれている係数  $a, b, c, d \dots h$  などを決定したい場合を考えてみる。これらの関数式は物理化学的現象に直結したものであり、実験研究者にとっては重要な意味をもっているが、(2.4)式を除くと、線型法ではデータフィッティングすることはできないのである。本書では、これらのデータフィッティングに有効な Taylor 1次微分補正法を応用するが、この方法を「非線型フィッティング法」あるいは「非線型法」と呼ぶことにする。

$$\textcircled{1} \quad y = ae^{-bx} \quad (2.4)$$

$$\textcircled{2} \quad y = ae^{bx} + ce^{dx} + e \quad (2.5)$$

$$\textcircled{3} \quad \begin{cases} \frac{dx}{dt} = ax - by \\ \frac{dy}{dt} = cy - dx \end{cases} \quad (2.6)$$

$$\textcircled{4} \quad y = a + bx + cx^2 + d \sin(gx + h) \quad (2.7)$$

$$\textcircled{5} \quad y = a + b(x+1) + c(x+1)^2$$

$$+ \sqrt{\frac{7}{12}} [6(x+2)(x+1)x(x-1) - \dots] \frac{g-h(x+1)}{(2x+2)(2x+3)} \quad (2.8)$$

(2.4)式へのフィッティング例には、放射性核種の減衰定数や1次反応の速度定数などのパラメータ推定がある。また、化学反応が少し複雑になると(2.5)式のような指数関数の結合した式へのフィッティングが必要になる。筆者の経験では、 $UF_6$ と $UF_4$ の間のウラン同位体交換反応の研究<sup>3-4)</sup>において、このようなフィッティングが必要であった。

また、この同位体交換反応における気相( $UF_6$ )と固相( $UF_4$ )の同位体存在比の時間変化は(2.6)式のような連立微分方程式によって表現でき、実験系が閉じられた系ならば解析解を得ることができる。しかし、実際の実験では、時間的に変化する気相( $UF_6$ )中の同位体存在比を測定するためにサンプリング操作を行い、その操作ごとに実験系内の $UF_6$ 分子数が変化する。このような実際の実験条件を考慮したデータフィッティングのためには、連立微分方程式(2.6)式への直接フィッティングが必要であった<sup>3-4)</sup>。

(2.7)式へのフィッティングは、筆者が米国留学時代に圧力計(ブルドンゲージ)の較正曲線を求めた時に必要となったものである<sup>5-8)</sup>。NBSのデッドウエイトピストンゲージによって較正したブルドン管の圧力指示値は、直線から僅かに外れた緩い曲線上にあり、(2.2)式へのフィッティングを行えばよいと考えられた。しかし、圧力指

示値をさらに注意深く調べると、一定の周期をもってこの曲線の上下を変動していることが分かった。この時代のブルドンゲージは、自動車の走行距離計のような6桁の回転シリンダ型目盛から圧力値を読み取る方式であった。この目盛りはいくつかのギアを介して動く仕掛けになっており、周期的な変動はこのうちの1つのギアのセンターがズレていたため発生したのである。(2.7)式の正弦関数項はギアのセンターずれによる影響を表現するために導入した項である。

さらに(2.8)式は、UF。分子の振動回転遷移スペクトルの微細構造観測結果から分子定数を決定するときに遭遇したフィッティング式である<sup>8-9)</sup>。量子力学的な表現式は美しい特殊関数表現が多いが、パラメータ推定の立場から見ると非線形的なアプローチが必要なのである。

## 2.2 利点が多い非線形フィッティング法

2.1節で示した実際の応用例の殆どは線形フィッティング法では解決できないのに対して、非線形法は殆ど全てのタイプの実験データのフィッティングに有効な手法である。非線形フィッティング法の特徴は次のように要約できる。

### ① 極めて適用範囲が広い非線形フィッティング法。

線形法が適用できるのは多項式、あるいはその線形結合に限られる。すなわち(2.1)~(2.3)式へのフィッティングが可能だけである。これに対し、非線形法は(2.1)~(2.3)式へのフィッティングのみならず、(2.4)~(2.8)式へのフィッティングにも適用できる。

### ② 非線形法は物理化学的現象へのフィッティングが可能な方法である。

線形法は測定データのグラフ上での形状を見て、直線あるいは緩い曲線にフィッティングさせることを目的とするケースが多いのに対し、非線形法は実験系での物理化学的現象へのフィッティングを主眼としている。

### ③ 非線形法は融通性の高いフィッティング技法である。

非線形法は、データフィッティングすべき関数式が explicit に表現できない場合、例えば数値的解析が可能ならば(2.6)式のように連立微分方程式のような場合であってもフィッティングが可能である。

このような例は、実験において試料の採取などの操作が実験系に影響を与えるため、解析解が得られる条件が成立しない場合などが考えられ、実験研究者にとっては比較的経験事例の多い問題であろう。このような場合には、サンプリング等の影響を境界条件として与え、微分方程式などに直接フィッティングする必要がでてくるのである。具体的事例については〔実例5.3〕に示した。

④ 非線型法は測定データの有効桁数に忠実なフィッティング法である。

測定データの対数をとるなどの変数変換を行って線型フィッティング法を適用する場合には、有効桁数の少ないデータが過度に重要視される（逆に言うと、測定精度の高いデータが軽視される）場合があるのに対し、変数変換を伴わない非線型フィッティング法では常に有効桁数に応じた妥当なフィッティング結果が得られるのが特徴である。その理由については2.3節に、また具体的な数値例については〔例題3.2〕に記載した。

非線型法のこの特徴はデータフィッティングによって、化学反応速度定数や分子定数などのパラメータを高い精度で推定するのに重要なだけでなく、測定機器や測定に用いる物差しの精度を確認するのも役立つ。具体的事例については〔実例5.1〕あるいは〔実例5.4〕に示した。

### 2.3 変数変換して線型フィッティングを行う場合の注意点

2.1節で示した実際の応用例からも分かるように、実験研究者にとって非線形パラメータの推定が必要となる機会は決して少なくはない。しかしながら、市販の最小2乗フィッティングソフトは、全てとっていいくらい、線型パラメータ推定用である。これは、例えば次のような事情によるのかも知れない。多くの物理化学的な現象を表現する(2.4)式は、両辺の対数をとれば、(2.9)式のような線型表現となる。

$$y = ae^{-bx} \quad (2.4)$$

$$y' = a' - bx, \quad (\text{ここで, } y' = \ln y, \quad a' = \ln a) \quad (2.9)$$

すなわち、測定データのうち $y_i$ については対数を取り、 $n$ 個からなる一組のデータ $(x_i, y_i)$ の代わりに $(x_i, \ln y_i)$  ( $i=1 \sim n$ ) を考えることにするのである。このように考えれば、1次式へのフィッティングによって2つのパラメータ $a (= e^{a'})$ と $b$ を推定することができる。しかし、ここで注意しなければならないのは次の点である。

最小2乗法は測定値 $(y_i)_{obs}$ と関数式から計算された値 $(y_i)_{cal}$ の差の2乗和

$$S = \sum_{i=1}^n \{ (y_i)_{cal} - (y_i)_{obs} \}^2 = \sum_{i=1}^n \Delta_i^2 \quad (2.10)$$

が最小になるように、関数に含まれるパラメータを決定するものである。しかしながら、(2.9)式のような変数変換を行った場合には、測定値と計算値の差の2乗和は次式のようになる。

$$\begin{aligned} S' &= \sum_{i=1}^n \{ (y_i)_{cal} - (y_i)_{obs} \}^2 = \sum_{i=1}^n \{ \ln [(y_i)_{cal}/(y_i)_{obs}] \}^2 \\ &= \sum_{i=1}^n \left\{ \ln \left[ 1 + \frac{\Delta_i}{(y_i)_{obs}} \right] \right\}^2 \approx \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\Delta_i}{(y_i)_{obs}} \right\}^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

すなわち、(2.9)式のような変数変換を行って線型パラータ推定用ソフトで最小2乗フィッティングを行った場合には、測定値と計算値の差の2乗和ではなく、測定値と計算値の相対差の2乗和が最小になるように関数に含まれるパラメータが決定されるのである。言い換えると、測定データ ( $y_i$ )<sub>obs</sub>の値の大小に拘わらず、測定データの有効数字の桁数を同じと考えてパラメータが決定されることになるのである。このようなフィッティングが常に妥当とは言えないのは、例えば、 $\pm 1$  mgの精度で測定できる秤量計を用いて、1 mg~1000 mg の範囲の測定を行った場合を考えれば容易に理解できよう。線型法では、1 mgの測定データも1000 mg の測定データも、その有効桁数は同じと見做してフィッティングされるのである。

このように線型法では、測定精度の低いデータが必要以上に重視（逆に言えば精度の高いデータが軽視）される場合があるが、非線型法の場合には、変数変換のような方法を採用せず、直接 (2.4)式へのフィッティングが行われるため、測定データの有効桁数が無視されることはないのが特徴である。

### 3. 最小2乗フィッティングのための予備知識

ここでは、最小2乗法による線型及び非線形パラメータの推定法の特徴、プログラミングに必要な事項についての理解を早めるために、まず簡単な2パラメータ関数へのフィッティングの場合を例にとって説明する。これは読者が、場合によっては、手計算あるいはプログラム機能をもつ電卓（卓上電子計算機）によって、本書の「例題」あるいは業務上必要なデータフィッティングにいち早く取り組むことができ、フィッティングの考え方と技法を身につける近道だと考えたからである。

3つ以上のパラメータを含む関数へのフィッティングを行う場合は、むしろ一般性をもたせた方がよい。このためには、逆行列を求めるプログラムが必要である。本書は高等数学のテキストではなく、その利用方法を習得すればよいとの考えに立ち、高校までの数学の範囲でデータフィッティングに必要な行列表現にどう対処すればよいかについても簡単な説明を加えている。

従って、既に最小2乗法及び行列についての知識をもっている読者は、3.1節と3.3節をスキップしてもかまわない。

#### 3.1 線型フィッティング法の概要（2パラメータの場合）

線型フィッティング法の手法を理解するために、 $n$ 組の測定データ  $(x_i, y_i) (i=1 \sim n)$  から、簡単な2つのパラメータをもつ1次式

$$y = c_0 + c_1 x = f(x) \quad (3.1)$$

にフィッティングし、この関数に含まれる2つのパラメータ  $c_0, c_1$  を決定する場合を例にとって考えてみよう。

近似関数の値  $f(x_i) = (y_i)_{cal}$  と、 $x_i$  に対応する測定データ  $y_i = (y_i)_{obs}$  との差（残差）を  $r_i$  で表す。

$$r_i = (y_i)_{cal} - (y_i)_{obs} = f(x_i) - y_i \quad (i=1 \sim n) \quad (3.2)$$

残差は  $n$  組の測定データ  $(x_i, y_i) (i=1 \sim n)$  のそれぞれについて求めることができ、次のような残差の平方和  $Q$  を考えることができる。

$$Q = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + \cdots + r_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - y_i]^2 \quad (3.3)$$

ここで、記号  $\Sigma$  <式> は下付記号と上付記号によって示される値  $i=1 \sim n$  までの範囲で <式> の値の和をとることを意味している。

最小2乗法では、この和 $Q$ を最小にするように2つのパラメータ  $c_0, c_1$  を決定するのである。 $Q$ は2つのパラメータ  $c_0, c_1$  のそれぞれに関する微分係数（偏微分係数）が同時に0になるとき最小となる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Q}{\partial c_0} = 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial c_1} = 0 \end{array} \right. \quad (3.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Q}{\partial c_0} = 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial c_1} = 0 \end{array} \right. \quad (3.5)$$

ここで、例えば偏微分係数  $\partial Q/\partial c_0$  は、その表記法が複雑だという印象だけで難しいと思ひ込むのはやめよう。 $Q$ を $c_0$ だけの関数と見なして微分をとることを意味しているのであり、通常の微分係数の計算と同じだと考えればよい。(3.4)式と(3.5)式の微分を実行するとそれぞれ次式が得られる（微分を計算するとき、記号 $\Sigma$ をはずして考えればよい）。

$$\frac{\partial Q}{\partial c_0} = 2 \sum_i^n [f(x_i) - y_i] \frac{\partial f(x_i)}{\partial c_0} = 0 \quad (3.4)'$$

$$\frac{\partial Q}{\partial c_1} = 2 \sum_i^n [f(x_i) - y_i] \frac{\partial f(x_i)}{\partial c_1} = 0 \quad (3.5)'$$

ここで、次の関係

$$\frac{\partial f(x_i)}{\partial c_0} = \frac{\partial}{\partial c_0} \{ c_0 + c_1 x_i \} = 1 \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial f(x_i)}{\partial c_1} = \frac{\partial}{\partial c_1} \{ c_0 + c_1 x_i \} = x_i$$

を用いれば、(3.4)'及び(3.5)'式はそれぞれ、次のようになることが分かる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i^n [c_0 + c_1 x_i - y_i] = 0 \\ \sum_i^n [c_0 x_i + c_1 x_i^2 - y_i x_i] = 0 \end{array} \right. \quad (3.7)$$

さらに(3.7)式を書き換えると、次式が得られる。

$$\left\{ \begin{array}{l} c_0 \sum_{i=1}^n 1 + c_1 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i \\ c_0 \sum_{i=1}^n x_i + c_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_i \end{array} \right. \quad (3.8)$$

ここで、 $\Sigma$ の項は全て、測定データから計算できる量なので、

$$A_1 = \sum_{i=1}^n 1, \quad B_1 = \sum_{i=1}^n x_i, \quad C_1 = \sum_{i=1}^n y_i \quad (3.9)$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^n x_i, \quad B_2 = \sum_{i=1}^n x_i^2, \quad C_2 = \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

とおくと, (3.8)式は次式のような $c_0$ と $c_1$ に関する二元一次連立方程式であることが分かる。

$$\left\{ \begin{array}{l} A_1 c_0 + B_1 c_1 = C_1 \end{array} \right. \quad (3.10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A_2 c_0 + B_2 c_1 = C_2 \end{array} \right. \quad (3.11)$$

(3.10)及び(3.11)式から,  $c_0$ と $c_1$ を求めると

$$\left\{ \begin{array}{l} c_0 = \frac{C_1 B_2 - C_2 B_1}{A_1 B_2 - A_2 B_1} \\ c_1 = \frac{C_1 A_2 - C_2 A_1}{B_1 A_2 - B_2 A_1} \end{array} \right. \quad (3.12)$$

となる。すなわち, 測定データを用いて (3.9)式から計算された $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$ の値を用いれば, 求めるパラメータ $c_0$ と $c_1$ は(3.12)式から計算できることが分かる。なお,  $A_1$ の値は次式となることに注意せよ。

$$A_1 = \sum_{i=1}^n 1 = 1+1+1+\dots+1 = n$$

〔例題3.1〕 下表のような9個の測定データ  $(x_i, y_i)$  ( $i=1\sim 9$ ) を次式

$$y = c_0 + c_1 x \quad \text{----- (3.1)}$$

にフィッティングし、2つのパラメータ  $c_0, c_1$  を求めてみよ。

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$x_i$	0.98	1.97	3.01	3.98	4.98	5.98	6.96	8.04	9.01
$y_i$	0.74	1.23	1.70	2.18	2.68	3.18	3.69	4.20	4.68

〔解答例〕

測定データから (3.9) 式の和の項を求めると

$$\begin{aligned} A_1 &= \sum_{i=1}^9 1 = 9 & A_2 &= \sum_{i=1}^9 x_i = 44.91 \\ B_1 &= \sum_{i=1}^9 x_i = 44.91 & B_2 &= \sum_{i=1}^9 x_i^2 = 284.63 \\ C_1 &= \sum_{i=1}^9 y_i = 24.28 & C_2 &= \sum_{i=1}^9 x_i y_i = 150.95 \end{aligned}$$

となることを確かめよ。求めるパラメータ  $c_0, c_1$  は (3.12) 式から決定できる。

$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{C_1 B_2 - C_2 B_1}{A_1 B_2 - A_2 B_1} = \frac{(24.28)(284.63) - (150.95)(44.91)}{(9)(284.63) - (44.91)(44.91)} = 0.24 \\ c_1 &= \frac{C_1 A_2 - C_2 A_1}{B_1 A_2 - B_2 A_1} = \frac{(24.28)(44.91) - (150.95)(9)}{(44.91)(44.91) - (284.63)(9)} = 0.49 \end{aligned}$$

右表は、このようにして決定された  
フィッティング式

$$(y_i)_{cal} = 0.24 + 0.49 x_i$$

から計算される値と実測値  $(y_i)_{obs}$  とを  
比較したものである。残差  $r_i$  を見れば  
分かるように、フィッティング結果は  
良好である。フィッティング結果が実  
測値とどの程度一致しているかは、次  
式のように残差の2乗和から計算され  
る偏差  $\sigma$  から判断できる。

$x_i$	$(y_i)_{obs}$	$(y_i)_{cal}$	$r_i$
0.98	0.74	0.72	-0.02
1.97	1.23	1.21	-0.02
3.01	1.70	1.73	+0.03
3.98	2.18	2.20	+0.01
4.98	2.68	2.69	+0.01
5.98	3.18	3.19	+0.01
6.96	3.69	3.67	-0.03
8.04	4.20	4.20	0.00
9.01	4.68	4.68	0.00
$\sum r_i^2 =$			0.0028

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n r_i^2 / n} = 0.02$$

すなわち、フィッティング式は

$$(y_i)_{cal} = 0.24 + 0.49 x_i \pm \sigma = 0.24 + 0.49 x_i \pm 0.02$$

と考えればよい。

### 3.2 非線形フィッティング法の概要 (2パラメータの場合)

非線形フィッティングの手法を理解するために、 $n$ 組の測定データ  $(x_i, y_i) (i=1 \sim n)$  から、簡単な2つのパラメータをもつ次式

$$y = c_0 e^{c_1 x} = f(x, c_0, c_1) \quad (3.13)$$

にフィッティングし、この関数に含まれる2つのパラメータ  $c_0, c_1$  を決定する場合を例にとって考えてみよう。

近似関数の値  $(y_i)_{cal} = f(x_i, c_0, c_1)$  と、 $x_i$ に対応する測定データ  $y_i = (y_i)_{obs}$  との差 (残差) を  $r_i$  で表す。

$$r_i = (y_i)_{cal} - (y_i)_{obs} = f(x_i, c_0, c_1) - y_i \quad (i=1 \sim n) \quad (3.14)$$

実際に計算してみれば分かるが、残差の平方和が最小になる条件から2つのパラメータ  $c_0, c_1$  に関する2元1次連立方程式が得られるのは、フィッティング式が線型多項式の場合だけであり、今考えている(3.13)式の場合には、これらのパラメータは非線型的に関数式のなかに含まれているため、線型法で行ったような方法では問題は解決しない。

そこで、非線形パラメータを推定する場合は、グラフ法、理論的考察あるいは関連問題での経験等、何らかの方法によって2つのパラメータの推定値  $c_0^0, c_1^0$  が分かるとして、次のように関数  $f(x, c_0, c_1)$  を  $(c_0^0, c_1^0)$  の近傍で Taylor 展開し、1次の項までをとった近似式を用いる。

$$f(x, c_0, c_1) \approx f(x, c_0^0, c_1^0) + \frac{\partial f}{\partial c_0} \delta c_0 + \frac{\partial f}{\partial c_1} \delta c_1 + \dots \quad (3.15)$$

ここで、 $\delta c_0, \delta c_1$  はパラメータの真値と推定値の差であり、次式で表される。

$$\delta c_0 = c_0 - c_0^0, \quad \delta c_1 = c_1 - c_1^0 \quad (3.16)$$

(3.15)式を用いれば、(3.14)式の残差は次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} r_i &= f(x_i, c_0, c_1) - y_i \\ &\approx f(x_i, c_0^0, c_1^0) - y_i + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) \delta c_0 + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \delta c_1 \\ &= R_i + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) \delta c_0 + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \delta c_1 \end{aligned} \quad (3.17)$$

ここで、 $R_i$  は測定データとパラメータの推定値から計算できる推定残差

$$R_i = f(x_i, c_0^0, c_1^0) - y_i \quad (3.18)$$

を表す。また、(3.17)式の偏微分係数  $(\partial f_i / \partial c_k)$  は、 $x = x_i, c_0 = c_0^0, c_1 = c_1^0$  で定義される値を表しており、次式に示すように、測定データ及びパラメータの推定値から計算できるので、表記法だけから難しいと思う必要はなく、単なる係数と考えればよい。

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_i}{\partial c_0} &= \left\{ \frac{\partial f(x, c_0, c_1)}{\partial c_0} \right\}_{x=x_i, c_0=c_0^0, c_1=c_1^0} \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial c_0} (c_0 e^{c_1 x}) \right\}_{x=x_i, c_0=c_0^0, c_1=c_1^0} = \{ e^{c_1 x} \}_{x=x_i, c_0=c_0^0, c_1=c_1^0} = e^{c_1^0 x_i}\end{aligned}\quad (3.19)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_i}{\partial c_1} &= \left\{ \frac{\partial f(x, c_0, c_1)}{\partial c_1} \right\}_{x=x_i, c_0=c_0^0, c_1=c_1^0} \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial c_1} (c_0 e^{c_1 x}) \right\}_{x=x_i, c_0=c_0^0, c_1=c_1^0} = \{ c_0 x e^{c_1 x} \}_{x=x_i, c_0=c_0^0, c_1=c_1^0} = c_0^0 x_i e^{c_1^0 x_i}\end{aligned}\quad (3.20)$$

それでは、(3.17)式を用いて、真の残差  $r_i$  の平方和  $Q$  を最小にする条件を考えてみよう。 $Q$  は次式のように定義されることが分かる。

$$Q = \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n \left[ R_i + \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \delta c_0 + \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \delta c_1 \right]^2 \quad (3.21)$$

ここで、 $R_i$ ,  $(\partial f_i / \partial c_0)$ ,  $(\partial f_i / \partial c_1)$  は測定データ  $(x_i, y_i)$  とパラメータの推定値  $c_0^0, c_1^0$  から計算できるから、 $Q$  は  $\delta c_0, \delta c_1$  のみの関数と考えてよい。関数  $Q(\delta c_0, \delta c_1)$  が最小となるのは  $\delta c_0$  と  $\delta c_1$  に関する偏微分係数が同時に 0 になるときである。まず  $\delta c_0$  に関する偏微分係数を考えると次のようになることが分かる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q}{\partial (\delta c_0)} &= 2 \sum_{i=1}^n \left( R_i + \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \delta c_0 + \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \delta c_1 \right) \frac{\partial}{\partial (\delta c_0)} \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \delta c_0 + \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \delta c_1 \right) \\ &= 2 \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) R_i + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right)^2 \delta c_0 + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \delta c_1 \right\} = 0\end{aligned}\quad (3.22)$$

同様に、 $\delta c_1$  に関する偏微分係数が 0 になる条件からは次式が得られる。

$$2 \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) R_i + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \delta c_0 + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right)^2 \delta c_1 \right\} = 0 \quad (3.23)$$

(3.22) 及び (3.23) 式で未知の変数は  $\delta c_0$  と  $\delta c_1$  であることに着目して、両式を次のように書き換える。

$$\begin{cases} \delta c_0 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right)^2 + \delta c_1 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) R_i \\ \delta c_0 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) + \delta c_1 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right)^2 = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) R_i \end{cases} \quad (3.24)$$

ここで、 $\Sigma$  の項は全て測定データ及びパラメータの推定値から計算できる項なので、

$$\begin{cases} A_1 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right)^2 & , & A_2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \\ B_1 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) & , & B_2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right)^2 \\ C_1 = -\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_0} \right) R_i & , & C_2 = -\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) R_i \end{cases} \quad (3.25)$$

とおくと、(3.24)式は次式のような、 $\delta c_0$  と  $\delta c_1$  に関する2元1次連立方程式であることが分かる。

$$\begin{cases} A_1 \delta c_0 + B_1 \delta c_1 = C_1 \\ A_2 \delta c_0 + B_2 \delta c_1 = C_2 \end{cases} \quad (3.26)$$

(3.26)式から、 $\delta c_0$  と  $\delta c_1$  を求めると

$$\begin{cases} \delta c_0 = \frac{C_1 B_2 - C_2 B_1}{A_1 B_2 - A_2 B_1} \\ \delta c_1 = \frac{C_1 A_2 - C_2 A_1}{B_1 A_2 - B_2 A_1} \end{cases} \quad (3.27)$$

となる。すなわち、測定データ  $(x_i, y_i)$  とパラメータの推定値  $c_0^0, c_1^0$  から(3.25)式を用いて計算した  $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$  の値を用いれば、 $\delta c_0$  と  $\delta c_1$  は(3.27)式から計算することができる。

さて、(3.16)式を

$$c_0 = c_0^0 + \delta c_0, \quad c_1 = c_1^0 + \delta c_1 \quad (3.28)$$

のように変形してみれば分かるように、 $\delta c_0$  と  $\delta c_1$  はパラメータの推定値  $c_0^0$  と  $c_1^0$  に対する補正項（1次微分補正項）であることが理解できる。こうして得られたパラメータ補正值を用いて(3.25)～(3.27)式の計算（すなわち微分補正）を繰り返せば、求める非線型パラメータの値を得ることができる。

実際には、 $\delta c_k$  が収束判定のための小さな正数  $\varepsilon$  よりも小さくなるまで、(3.25)～(3.27)式の計算を繰り返せばよいのである。l回目の繰り返し計算を行ったとき収束判定条件が満たされたとすると、これは次式のように表すことができる。

$$\begin{cases} |\delta c_k| \leq \varepsilon \quad \text{のとき} \\ c_k = c_k^l + \delta c_k \end{cases} \quad (3.29)$$

非線型法のパラメータ決定式(3.27)は線型法の(3.12)式と式の形は全く同一であることに注意せよ。線型法と非線型法で違うのは  $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$  の計算式に偏微分係数が含まれていることと、(3.29)あるいは(3.30)式で表されるような繰り返し計算が必要なことだけである。

[例題 3. 2] 測定データ  $(x_i, y_i) (i=1 \sim 6)$  を次式

$$y = c_0 e^{c_1 x} \quad \dots\dots\dots (3.13)$$

にフィッティングする場合について、次の問に答えよ。

- (1) 表(a)のデータから線型法及び非線型法によってパラメータ  $c_0, c_1$  を求めよ。この表には、線型法を実行するために必要となる  $y_i$  の対数も示してある。なお、表(a)のデータは  $y = 2.5 e^{-6x}$  を用いて作られたものである。
- (2) 表(a)のデータのうち  $y_i$  に  $\pm 0.01$  程度のランダムな誤差を導入した場合のデータを示したのが表(b)である。表(b)のデータを用いた場合には、線型法と非線型法で得られるパラメータ  $c_0, c_1$  にどの程度の違いがあるかを確かめよ。

表(a) ランダム誤差を含まないデータ			表(b) $\pm 0.01$ のランダム誤差を含むデータ	
$x_i$	$y_i$	$\ln y_i$	$x_i$	$y_i$
0.0	2.500	0.916	0.0	2.49
0.2	0.753	-0.284	0.2	0.76
0.4	0.227	-1.483	0.4	0.22
0.6	0.068	-2.688	0.6	0.08
0.8	0.021	-3.863	0.8	0.01
1.0	0.006	-5.116	1.0	0.02

(1) ランダム誤差を含まないデータへのフィッティング

① 線型法の場合： 3.1 節で示した方法によって、パラメータ  $c_0, c_1$  に関する連立 1 次方程式の係数を求める。この場合、(3.9) 式の  $y_i$  を  $\ln y_i$  に置き換えて計算する必要があることに注意し、

$$A_1 = \sum_{i=1}^6 1 = 6, \quad A_2 = \sum_{i=1}^6 x_i = 3.000$$

$$B_1 = \sum_{i=1}^6 x_i = 3.000, \quad B_2 = \sum_{i=1}^6 x_i^2 = 2.200$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^6 \ln y_i = -12.518, \quad C_2 = \sum_{i=1}^6 x_i \ln y_i = -10.469$$

となることを確かめよ。この係数を用いれば、(3.12)式からパラメータ  $c_0, c_1$  を求めることができる。

$$c_1 = \frac{C_1 A_2 - C_2 A_1}{B_1 A_2 - B_2 A_1} = -6.015$$

$$c_0' = \frac{C_1 B_2 - C_2 B_1}{A_1 B_2 - A_2 B_1} = 0.921$$

$$c_0 = e^{c_0'} = 2.512$$

フィッティング結果を表 3.1 に示した。ランダム誤差がない場合は線形法でも比較的良好なフィッティング結果が得られることが分かる。

表3.1 線型法によるフィッティング結果  
(ランダム誤差を含まないデータの場合)

$$y = 2.512 e^{-6.015 x} \pm 0.005$$

$$(c_0, c_1) = 2.512 \quad -6.015$$

XOBS(1)	YOBS(1)	YCAL(1)	R(1)
0.000	2.500	2.512	0.012
0.200	0.753	0.754	0.001
0.400	0.227	0.227	-0.000
0.600	0.068	0.068	0.000
0.800	0.021	0.020	-0.001
1.000	0.006	0.006	0.000

$$\text{SIGMA} = 0.0051$$

② 非線型法の場合： 3.2節で説明した非線型法によってパラメータ  $c_0, c_1$  を推定してみる。この方法では、パラメータの初期推定値  $c_0^0$  と  $c_1^0$  の値が必要となる。実際にグラフ上にデータ  $(x_i, y_i)$  をプロットすれば、より正確な推定ができるが、ここでは、データの全領域において  $y_i$  の値が正であること、また  $x_i$  の値が大きくなるにつれ  $y_i$  が急速に減少していることから、大雑把に次の初期推定値を用いることにする。

$$c_0^0 = 1, \quad c_1^0 = -1$$

表(a)のデータ  $(x_i, y_i)$  及び(3.18)~(3.20)を用いて(3.25)式の  $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$  を計算すると

$$\begin{aligned} A_1 &= \sum_{i=1}^6 e^{2c_0^0 x_i} = 2.758, & A_2 &= \sum_{i=1}^6 c_0^0 x_i e^{2c_1^0 x_i} = 0.791 \\ B_1 &= \sum_{i=1}^6 c_0^0 x_i e^{2c_1^0 x_i} = 0.791, & B_2 &= \sum_{i=1}^6 (c_0^0 x_i)^2 e^{2c_1^0 x_i} = 0.472 \\ C_1 &= \sum_{i=1}^6 e^{c_1^0 x_i} \{ c_0^0 e^{c_0^0 x_i} - y_i \} = 0.560, & C_2 &= \sum_{i=1}^6 c_0^0 x_i e^{c_1^0 x_i} \{ c_0^0 e^{c_0^0 x_i} - y_i \} = -0.575 \end{aligned}$$

となることを確認せよ。これら  $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$  の値を用いれば(3.27)式からパラメータの推定値に対する補正值  $\delta c_0, \delta c_1$  を求めることができる。

$$\delta c_0 = \frac{C_1 B_2 - C_2 B_1}{A_1 B_2 - A_2 B_1} = 1.066, \quad \delta c_1 = \frac{C_1 A_2 - C_2 A_1}{B_1 A_2 - B_2 A_1} = -3.007$$

(3.29)あるいは(3.30)式からパラメータ  $c_0, c_1$  に対する新しい推定値を計算できる。

$$c_0^1 = c_0^0 + \delta c_0 = 2.066, \quad c_1^1 = c_1^0 + \delta c_1 = -4.007$$

$c_0^0$  と  $c_1^0$  の代わりに  $c_0^1, c_1^1$  を用いて、もう一度  $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$  の計算を行うと

$$\begin{aligned} A_1 &= \sum_{i=1}^6 e^{2c_1^1 x_i} = 1.252, & A_2 &= \sum_{i=1}^6 c_0^1 x_i e^{2c_1^1 x_i} = 0.130 \\ B_1 &= \sum_{i=1}^6 c_0^1 x_i e^{2c_1^1 x_i} = 0.130, & B_2 &= \sum_{i=1}^6 (c_0^1 x_i)^2 e^{2c_1^1 x_i} = 0.080 \\ C_1 &= \sum_{i=1}^6 e^{c_1^1 x_i} \{ c_0^1 e^{c_1^1 x_i} - y_i \} = 0.304, & C_2 &= \sum_{i=1}^6 c_0^1 x_i e^{c_1^1 x_i} \{ c_0^1 e^{c_1^1 x_i} - y_i \} = -0.082 \end{aligned}$$

が得られ、パラメータ  $c_0, c_1$  に対する新しい補正值が得られる。

$$\delta c_0 = \frac{C_1 B_2 - C_2 B_1}{A_1 B_2 - A_2 B_1} = 0.420, \quad \delta c_1 = \frac{C_1 A_2 - C_2 A_1}{B_1 A_2 - B_2 A_1} = -1.703$$

$$c_0^2 = c_0^1 + \delta c_0 = 2.486, \quad c_1^2 = c_1^1 + \delta c_1 = -5.710$$

このような計算をさらに2回程度繰り返すと、収束条件(3.30)式が満たされ、パラメータの収束値として次の結果が得られる。

$$c_0^4 = 2.500, \quad c_1^4 = -6.000$$

前頁のような非線型フィッティング計算は、たとえ推定すべきパラメータが2つの場合であっても、繰り返し計算が含まれており、手計算で行うにはかなりの忍耐が必要である。そこで、この例題を解くために作成した2パラメータ用の簡単な最小2乗フィッティングプログラム例を

プログラムリスト3.1: 線型最小2乗法 (LLSQ2EX)

プログラムリスト3.2: 非線型最小2乗法 (NLSQ2EX)

に示した。表3.2はプログラムNLSQ2EXで計算させた結果である。非線型法で4回の繰り返し計算によって得られた結果は、線型法による結果よりもはるかに精度の高いフィッティングを与えることが理解できよう。

プログラムリスト上で比較するとLLSQ2EXとNLSQ2EXでは似通った点が多いことに気がつく。それほど労力が変わらないのであれば、より良質のフィッティング結果を得ることができる非線型法を習得する方が賢明である。

非線型法の計算で面倒なのは、(3.25)式に含まれる $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$ の計算であろう。それは、これらの項には偏微分係数が含まれており、式が複雑化するためである。また、偏微分係数を関数の形で求めておくのも線型法の面倒な点である。本書では、これを簡単化する方法についても紹介する。この解決法の応用によって、非線型フィッティング法は極めて高い発展性をもつことになるのである。

表3.2 非線型法フィッティング結果 (ランダム誤差を含まないデータの場合)			
$y = 2.500e^{-6.000x} \pm 0.0002$			
iter= 0 , (c0,c1)= 1.000 -1.000			
XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.500	1.000	-1.500
0.200	0.753	0.819	0.066
0.400	0.227	0.670	0.443
0.600	0.068	0.549	0.481
0.800	0.021	0.449	0.428
1.000	0.006	0.368	0.362
SIGMA= 0.7067			
iter= 1 , (c0,c1)= 2.066 -4.007			
XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.500	2.066	-0.434
0.200	0.753	0.927	0.174
0.400	0.227	0.416	0.189
0.600	0.068	0.187	0.119
0.800	0.021	0.084	0.063
1.000	0.006	0.038	0.032
SIGMA= 0.2135			
iter= 2 , (c0,c1)= 2.486 -5.710			
XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.500	2.486	-0.014
0.200	0.753	0.793	0.040
0.400	0.227	0.253	0.026
0.600	0.068	0.081	0.013
0.800	0.021	0.026	0.005
1.000	0.006	0.008	0.002
SIGMA= 0.0213			
iter= 3 , (c0,c1)= 2.500 -5.989			
XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.500	2.500	-0.000
0.200	0.753	0.755	0.002
0.400	0.227	0.228	0.001
0.600	0.068	0.069	0.001
0.800	0.021	0.021	-0.000
1.000	0.006	0.006	0.000
SIGMA= 0.0008			
iter= 4 , (c0,c1)= 2.500 -6.000			
XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.500	2.500	-0.000
0.200	0.753	0.753	0.000
0.400	0.227	0.227	-0.000
0.600	0.068	0.068	0.000
0.800	0.021	0.021	-0.000
1.000	0.006	0.006	0.000
SIGMA= 0.0002			

(2) ランダム誤差を含むデータに対するフィッティング

① 線型法の場合：

ランダム誤差を含む表(b)のデータを用いて、上と同じ方法で線型法フィッティングを行った結果が表3.3である。線型法では、測定データに僅か±0.01程度のランダム誤差が含まれる場合でも、データとフィッティング式から計算される値との偏差は10倍以上の影響を受けることが分かる。これは2.3節で説明したように、データの対数をとって線型法を適用する場合には、有効桁数の小さい（精度が低い）データが必要以上に重視され、逆に有効桁数の多い（精度の高い）データが軽視されるためであることが、この表からも明らかである。

表3.3 線型法フィッティング結果  
(ランダム誤差を含むデータの場合)

$$y = 2.09e^{-5.45x} \pm 0.17$$

(c0,c1)= 2.089 -5.446

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.490	2.089	-0.401
0.200	0.760	0.703	-0.057
0.400	0.220	0.236	0.016
0.600	0.080	0.080	-0.000
0.800	0.010	0.027	0.017
1.000	0.020	0.009	-0.011

SIGMA= 0.1657

② 非線型法の場合：

これに対して、表3.4に示した非線型法の結果は、データがランダム誤差を含む場合でも、全域にわたって良質なフィッティングが得られている。フィッティング関数からの計算値とデータとの偏差は、ランダム誤差の程度と一致していることにも着目せよ。

表3.4 非線型法フィッティング結果  
(ランダム誤差を含むデータの場合)

$$y = 2.49e^{-5.96x} \pm 0.01$$

iter= 0 , (c0,c1)= 1.000 -1.000

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.490	1.000	-1.490
0.200	0.760	0.819	0.059
0.400	0.220	0.670	0.450
0.600	0.080	0.549	0.469
0.800	0.010	0.449	0.439
1.000	0.020	0.368	0.348

SIGMA= 0.7024

iter= 1 , (c0,c1)= 2.059 -3.987

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.490	2.059	-0.431
0.200	0.760	0.928	0.168
0.400	0.220	0.418	0.198
0.600	0.080	0.188	0.108
0.800	0.010	0.085	0.075
1.000	0.020	0.038	0.018

SIGMA= 0.2124

iter= 2 , (c0,c1)= 2.476 -5.674

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.490	2.476	-0.014
0.200	0.760	0.796	0.036
0.400	0.220	0.256	0.036
0.600	0.080	0.082	0.002
0.800	0.010	0.026	0.016
1.000	0.020	0.009	-0.011

SIGMA= 0.0230

iter= 3 , (c0,c1)= 2.490 -5.949

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.490	2.490	0.000
0.200	0.760	0.758	-0.002
0.400	0.220	0.231	0.011
0.600	0.080	0.070	-0.010
0.800	0.010	0.021	0.011
1.000	0.020	0.006	-0.014

SIGMA= 0.0094

iter= 4 , (c0,c1)= 2.490 -5.959

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	R(i)
0.000	2.490	2.490	0.000
0.200	0.760	0.756	-0.004
0.400	0.220	0.230	0.010
0.600	0.080	0.070	-0.010
0.800	0.010	0.021	0.011
1.000	0.020	0.006	-0.014

SIGMA= 0.0093

```

1000 '
1010 '      ----- Program LLSQ2EX -----
1020 '
1030 '      LLSQ fitting for y = c0*exp(c1*x)
1040 '
1050 '
1060 '
1070 '      DIM XD(50), YD(50), YQ(50)
1080 '      DEF FNA(X) = CC0*EXP(CC1*X)
1090 '
1100 '
1110 '      GOSUB *DATAIN
1120 '
1130 '      FOR I=1 TO NDATA
1140 '          YQ(I)=YD(I)
1150 '          YD(I)=LOG(YD(I))
1160 '      NEXT I
1170 '
1180 '      GOSUB *LLSQ
1190 '
1200 '      FOR I=1 TO NDATA
1210 '          YD(I)=YQ(I)
1220 '      NEXT I
1230 '
1240 '      GOSUB *PRINTA
1250 '
1260 '      END
1270 '
1280 '
1290 ' *LLSQ
1300 '
1310 '      A1=0 : A2=0
1320 '      B1=0 : B2=0
1330 '      C1=0 : C2=0
1340 '
1350 '      FOR I=1 TO NDATA
1360 '          A1= A1 + 1
1370 '          B1= B1 + XD(I)
1380 '          C1= C1 + YD(I)
1390 '
1400 '          A2= A2 + XD(I)
1410 '          B2= B2 + XD(I)*XD(I)
1420 '          C2= C2 + XD(I)*YD(I)
1430 '      NEXT I
1440 '
1450 '      CC0 = (C1*B2-C2*B1)/(A1*B2-A2*B1): CC0=EXP(CC0)
1460 '      CC1 = (C1*A2-C2*A1)/(B1*A2-B2*A1)
1470 '
1480 '      RETURN
1490 '

```

[プログラムリスト 3.1] 線型最小 2 乗法 ( LLSQ2EX ) がつ

(注釈)

- 1080 行: 関数  $y = c_0 e^{c_1 x}$  を定義。
- 1110 行: ここから1810-1980 のガルーチンDATAINに行きデータXD(i), YD(i) を読み込むと同時に、データ数NDATA も定義されて帰ってくる。
- 1130-1160行:  $YD(I)=\text{LN}(YD(I))$  の変数変換を行うと同時にもとのデータYD(I) を YQ(I)に保存する。
- 1180 行: 線型最小 2 乗計算ガルーチンLLSQへ行き、 $c_0, c_1$  を決定して帰る。
- 1200-1220行: 元のデータを変数YD(i) に戻している。
- 1240 行: 結果を印刷するガルーチンPRINTAに行き、結果を印刷して帰ってくる。
- 1310-1330行: 逐次足し算をするので、最初にA1~C2をクリアしている。
- 1350-1430行: 本文 (3.9)式の和の項を計算している。
- 1450-1460行: 本文(3.12)式によってパラメータ  $c_0, c_1$  を計算している。

```

1500 '
1510 *PRINTA
1520 '
1530     FM3$="#####.###"
1540     FM4$="#####.###"
1550 '
1560     LPRINT
1570     LPRINT "    (c0,c1)=";: LPRINT USING FM3$;CC0;CC1
1580     LPRINT:LPRINT
1590     LPRINT "    XOBS(i) YOBS(i) YCAL(i) R(i)"
1600 '
1610     S=0
1620     FOR I=1 TO NDATA
1630         XI = XD(I)
1640         YI = YD(I)
1650         XOBS= XI
1660         YOBS= YI
1670         YCAL= FNA(XI)
1680         RI = YCAL-YOBS
1690         S = S + RI^2
1700 '
1710         LPRINT USING FM3$;XOBS;YOBS;YCAL;RI
1720     NEXT I
1730     SIGMA=SQR(S/NDATA)
1740 '
1750     LPRINT:LPRINT TAB(10);"SIGMA=";:LPRINT USING FM4$;SIGMA
1760     LPRINT:LPRINT:LPRINT
1770 '
1780     RETURN
1790 '
1800 '
1810 *DATAIN
1820 '
1830     I=0
1840     READ XI,YI : IF XI>=0 THEN 1850 ELSE 1890
1850     I=I+1
1860     XD(I)=XI
1870     YD(I)=YI : GOTO 1840
1880 '
1890     NDATA=I
1900 '
1910     DATA 0 , 2.500
1920     DATA 0.2, 0.753
1930     DATA 0.4, 0.227
1940     DATA 0.6, 0.068
1950     DATA 0.8, 0.021
1960     DATA 1.0, 0.006
1970     DATA -1.0, -1.0
1980     RETURN
1990 '
2000 '
2010 '    ----- END OF THE PROGRAM -----
2020 '

```

[プログラリスト 3.1] 線型最小2乗法 ( LLSQ2EX ) につき

(注釈)

- 1530-1540行: 小数点以下3桁, 4桁まで印字するformatをストリング変数で定義。
- 1570 行: 決定したパラメータ  $c_0, c_1$  を小数点以下3桁まで印字する。
- 1610 行: 偏差 $\sigma$ の計算には残差の2乗和が必要なのでSをクリアしておく。
- 1620-1720行: データ番号  $i$ ごとに実測値, 計算値, 残差などを印字すると同時に, 残差の2乗和Sの計算を行っている。
- 1730 行: 残差の2乗和から偏差 $\sigma$ を計算する。
- 1750 行: 偏差 $\sigma$ を小数点以下4桁まで印字する。
- 1830-1870行: 1910行以下のデータ文からXIとYIを読み取り, この値が正であれば番号 $i$ を付けてXD( $i$ ), YD( $i$ )に保存する。XIが負の値がデータのエンドマークであり, これによってデータ数NDATAも決められる。

```

1000 '
1010 '          ----- Program NLSQ2EX -----
1020 '
1030 '          NLSQ fitting for y = c0*exp(c1*x)
1040 '
1050 '
1060 '
1070 '          DIM XD(50), YD(50)
1080 '
1090 '          DEF FNA(X) = CC0*EXP(CC1*X)
1100 '          DEF FNC0(X) = EXP(CC1*X)
1110 '          DEF FNC1(X) = CC0*X*EXP(CC1*X)
1120 '
1130 '
1140 '          GOSUB *DATAIN
1150 '
1160 '          ITERMAX= 10
1170 '          EPS = .0001
1180 '          CC0 = 1
1190 '          CC1 = -1
1200 '
1210 '          ITER= 0 : GOSUB *PRINTA
1220 '
1230 '          ITER= ITER+1
1240 '
1250 '          GOSUB *NLSQ
1260 '
1270 '          CC0 = CC0 + DLC0
1280 '          CC1 = CC1 + DLC1
1290 '
1300 '          GOSUB *PRINTA
1310 '
1320 '          IF ABS(DLC0)<=EPS AND ABS(DLC1)<=EPS THEN END
1330 '          IF ITERMAX <= ITER THEN END
1340 '
1350 '          GOTO 1230
1360 '          END
1370 '
1380 '
1390 '          *NLSQ
1400 '
1410 '          A1=0 : A2=0
1420 '          B1=0 : B2=0
1430 '          C1=0 : C2=0
1440 '
1450 '          FOR I=1 TO NDATA
1460 '             XI= XD(I)
1470 '             YI= YD(I)
1480 '
1490 '             A1= A1 + FNC0(XI)*FNC0(XI)
1500 '             B1= B1 + FNC0(XI)*FNC1(XI)
1510 '             C1= C1 - FNC0(XI)*(FNA(XI)-YI)
1520 '
1530 '             A2= A2 + FNC1(XI)*FNC0(XI)
1540 '             B2= B2 + FNC1(XI)*FNC1(XI)
1550 '             C2= C2 - FNC1(XI)*(FNA(XI)-YI)
1560 '          NEXT I
1570 '
1580 '          DLC0 = (C1*B2-C2*B1)/(A1*B2-A2*B1)
1590 '          DLC1 = (C1*A2-C2*A1)/(B1*A2-B2*A1)
1600 '
1610 '          RETURN
1620 '

```

[プログラリスト 3.2] 非線型最小2乗法 ( NLSQ2EX ) につ

- 1090 行: 関数  $y = c_0 e^{c_1 x}$  を定義。
- 1100-1110行: 偏微分係数  $(\partial f / \partial c_0)$ ,  $(\partial f / \partial c_1)$  を関数形で定義。
- 1160 行: 繰り返し計算の回数上限を与えている。
- 1160-1170行: 繰り返し計算の回数上限, 収束判定値  $\epsilon$  を定義。
- 1180-1190行: パラメータ  $c_0$ ,  $c_1$  の初期値を定義。
- 1210 行: パラメータ  $c_0$ ,  $c_1$  の初期値におけるデータと計算値の印字。
- 1250 行: ガルキンNLSQに行き, パラメータ補正值  $\delta c_0$ ,  $\delta c_1$  を計算して戻る。
- 1270-1280行: 補正されたパラメータ推定値を求める。
- 1320-1350行: 収束条件が満たされない場合, 繰り返し計算の回数が10を越えていない場合は, 1230行に戻り計算を繰り返す。
- 1450-1560行: 本文(3.25)式の和の項の計算を行う。
- 1580-1590行: 本文(3.27)式のパラメータ補正值  $\delta c_0$ ,  $\delta c_1$  の計算を行う。

```

1630 '
1640 *PRINTA
1650 '
1660     FM3$="#####.###"
1670     FM4$="#####.#####"
1680 '
1690     LPRINT
1700     LPRINT "iter=";ITER;
1710     LPRINT ", (c0,c1)=";: LPRINT USING FM3$;CC0;CC1
1720 '
1730     LPRINT
1740     LPRINT "      XOBS(i)  YOBS(i)  YCAL(i)   R(i)"
1750 '
1760     S=0
1770     FOR I=1 TO NDATA
1780         XI = XD(I)
1790         YI = YD(I)
1800         XOBS= XI
1810         YOBS= YI
1820         YCAL= FNA(XI)
1830         RI  = YCAL-YOBS
1840         S   = S + RI^2
1850 '
1860         LPRINT USING FM3$;XOBS;YOBS;YCAL;RI
1870     NEXT I
1880     SIGMA=SQR(S/NDATA)
1890 '
1900     LPRINT:LPRINT TAB(10);"SIGMA=";:LPRINT USING FM4$;SIGMA
1910     LPRINT
1920 '
1930     RETURN
1940 '
1950 '
1960 *DATAIN
1970 '
1980     I=0
1990     READ XI,YI : IF XI>=0 THEN 2000 ELSE 2040
2000     I=I+1
2010     XD(I)=XI
2020     YD(I)=YI      : GOTO 1990
2030 '
2040     NDATA=I
2050 '
2060     DATA 0 , 2.500
2070     DATA 0.2, 0.753
2080     DATA 0.4, 0.227
2090     DATA 0.6, 0.068
2100     DATA 0.8, 0.021
2110     DATA 1.0, 0.006
2120     DATA -1.0, -1.0
2130     RETURN
2140 '
2150 '
2160 ' ----- END OF THE PROGRAM -----
2170 '

```

[プログラリスト 3.2] 非線型最小2乗法 ( NLSQ2EX ) 付き

(注釈)

- 1660-1670行: 小数点以下3桁, 4桁まで印字するformatをストリング変数で定義。  
1700-1710行: 繰り返し回数, 決定したパラメータ  $c_0, c_1$  を印字する。  
1760 行: 偏差  $\sigma$  の計算には残差の2乗和が必要なのでSをクリアしておく。  
1770-1870行: データ番号  $i$  ごとに実測値, 計算値, 残差などを印字すると同時に, 残差の2乗和  $S$  の計算を行っている。  
1880 行: 残差の2乗和から偏差  $\sigma$  を計算する。  
1900 行: 偏差  $\sigma$  を小数点以下4桁まで印字する。  
1980-2120行: プログラム LLSQ2EX の場合と同じである。

### 3.3 行列表現

#### (1) 行列表現がなぜ必要なのか

3.1 及び 3.2 節では、最小 2 乗法によって決定すべきパラメータ数が 2 つの場合について考えた。この場合、線型法か非線型法かに拘わらず、パラメータ決定式は (3.10) 及び (3.26) 式のような 2 元 1 次連立方程式

$$\begin{cases} A_1 \lambda_0 + B_1 \lambda_1 = C_1 \\ A_2 \lambda_0 + B_2 \lambda_1 = C_2 \end{cases} \quad (3.31)$$

となることが分かった。ここで、 $\lambda_m (m=0 \sim 1)$  は最小 2 乗法によって決定すべきパラメータ  $c_m$  または  $\delta c_m$  を表す。

本書で習得しようとするのは、物理化学的現象へのデータフィッティングであり、決定すべきパラメータ数は 2 つ以上の場合が多い。それでは、決定すべきパラメータが 3 つの場合はどうであろうか。この場合、パラメータ決定式は次のようになることが容易に類推できる。

$$\begin{cases} A_1 \lambda_0 + B_1 \lambda_1 + C_1 \lambda_2 = D_1 \\ A_2 \lambda_0 + B_2 \lambda_1 + C_2 \lambda_2 = D_2 \\ A_3 \lambda_0 + B_3 \lambda_1 + C_3 \lambda_2 = D_3 \end{cases} \quad (3.32)$$

それでは、次の問題を解いてみよう。

〔問題〕 最小 2 乗法のパラメータ決定式について、次の問に答えよ。

- ① パラメータ方程式 (3.32) 式を  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$  について解き、 $A_1, B_1, \dots, D_3$  で表せ。
- ② 決定すべきパラメータが 6 つの場合について、同じようにパラメータ決定式を求めてみよう。

〔解答例〕

- ① (3.32) 式から  $\lambda_1, \lambda_2$  を消去すると、 $\lambda_0$  は次式で表されることが分かる。忍耐強い読者は、 $\lambda_1, \lambda_2$  についても計算式の導出を試みよう。

$$\lambda_0 = \frac{(C_2 D_1 - C_1 D_2)(B_2 C_3 - B_3 C_2) - (C_3 D_2 - C_2 D_3)(B_1 C_2 - B_2 C_1)}{(A_1 C_2 - A_2 C_1)(B_2 C_3 - B_3 C_2) - (A_2 C_3 - A_3 C_2)(B_1 C_2 - B_2 C_1)}$$

- ② 筆者は、譬えパラメータ数が 4 つとか 5 つであっても、解答例を示すのを差し控えさせて戴く。式が余りにも複雑であるため、導出できたとしてもその表現式の信憑性に自信がもてないと思うからである。

決定したいパラメータ数が 3 つ以上の場合、パラメータ決定式は非常に複雑となり、その数が 5 とか 6 になると、書き表すことも困難となる。これを簡単に取り扱えるようにする道具が行列表現である。



### (3) 行列演算と逆行列

上記(1)項で説明したように、実験データのフィッティングをめざす読者にとっての数学的な問題は  $A^{-1}B$  を求めることに帰着する。行列  $A$  の要素  $a_{ij}$  とカラム行列  $B$  の要素  $b_i$  は実験データから計算できるから、問題は  $A$  の逆行列  $A^{-1}$  をどう求めるか、行列の積  $A^{-1}B$  はどのように計算すればよいかである。

行列は、通常の実数などと同じく、足し算（和），引き算（差），掛け算（積）の計算ができる。しかし、行列演算では割り算の代わりに、上で説明したように逆行列を乗じる方法をとるので、行列演算として使われるのは和、差及び積だけである。これらの計算は最終的には電算機にまかせるので、余り気にしなくてよいが、行列演算になじみが薄い読者は次のような考え方で対処すればよい。

- ① 逆行列については、計算法を知る必要はなく、電算機プログラムの使い方に習熟すればよい。習熟とは、プログラム検定ができることを含めて言う。
- ② 行列の足し算、引き算、掛け算は簡単であり、基礎知識として知っていた方が便利である。また、最小2乗法で必要となるのは、正方行列とカラム行列だけである。

正方行列： 行と列の要素の数が同じ行列。行列要素  $a_{ij}$  において  $i$  と  $j$  について  $i=1\sim m, j=1\sim m$  である  $m\times m$  次の行列である。

カラム行列： (3.35)式の  $X$  及び  $B$  のような行列をいう。

### (4) 行列の和と差

- ① 正方行列  $A$  と正方行列  $D$  の要素を、それぞれ  $a_{ij}$  と  $d_{ij}$  で表すと、 $A$  と  $D$  の和と差は  $a_{ij}\pm d_{ij}$  を要素とする正方行列である。

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mm} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & \cdots & d_{1m} \\ d_{21} & d_{22} & \cdots & d_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{m1} & d_{m2} & \cdots & d_{mm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}+d_{11} & a_{12}+d_{12} & \cdots & a_{1m}+d_{1m} \\ a_{21}+d_{21} & a_{22}+d_{22} & \cdots & a_{2m}+d_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1}+d_{m1} & a_{m2}+d_{m2} & \cdots & a_{mm}+d_{mm} \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

- ② カラム行列  $B$  と  $C$  の要素を、それぞれ  $b_i$  と  $c_i$  で表すと、 $B$  と  $C$  の和と差は  $b_i\pm c_i$  を要素とするカラム行列である。このような計算は非線型フィッティングにおけるパラメータ補正(3.28)式の計算で必要になる。

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_m \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1+c_1 \\ b_2+c_2 \\ \vdots \\ b_m+c_m \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

(5) 行列の積

① 正方行列  $A$  と正方行列  $D$  の積を  $P$  とすると、その要素  $p_{ij}$  は次式で表される。

$$P = AD$$

$$p_{ij} = \sum_{k=1}^m a_{ik} d_{kj}$$

$$= a_{i1}d_{1j} + a_{i2}d_{2j} + a_{i3}d_{3j} + \dots + a_{im}d_{mj} \quad (3.40)$$

例えば、3行3列の行列の積は次のようになる。積の各要素がもつ一定の規則性を覚えるとよい。

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \delta & \epsilon & \zeta \\ \eta & \theta & \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\alpha + b\delta + c\eta & a\beta + b\epsilon + c\theta & a\gamma + b\zeta + c\lambda \\ d\alpha + e\delta + f\eta & d\beta + e\epsilon + f\theta & d\gamma + e\zeta + f\lambda \\ g\alpha + h\delta + i\eta & g\beta + h\epsilon + i\theta & g\gamma + h\zeta + i\lambda \end{pmatrix}$$

BASIC言語によるプログラムは右の表のようになる。この8行のステートメントを覚えれば行列を意識せずに、行列の積の計算ができるのである。120行目の  $S=0$  は  $S$  という変数をクリアせよというステートメントである。電算機では(3.40)式の計算をするのに、140行目のように  $k$  の値を1ずつ変えるごとに  $a_{ik}d_{kj}$  を  $S$  に加える方法をとる。この場合、 $i$  あるいは  $j$  が変わるときに  $S$  をクリアしておく必要があるのである。このような積の計算は、本書では逆行列プログラムの検定を行うときに必要となる。

```

100 FOR I=1 TO M
110   FOR J=1 TO M
120     S=0
130     FOR K=1 TO M
140       S=S+A(I, K)*D(K, J)
150     NEXT K
160     P(I, J)=S
170   NEXT J
180 NEXT I

```

① 正方行列  $A$  とカラム行列  $B$  の積

正方行列  $A$  とカラム行列  $B$  の積を  $Q$  とすると、その要素  $q_{ij}$  は次式で表される。

$$Q = AB$$

$$q_i = \sum_{k=1}^m a_{ik} b_k$$

$$= a_{i1}b_1 + a_{i2}b_2 + a_{i3}b_3 + \dots + a_{im}b_m \quad (3.41)$$

例えば、3行3列の行列と3列のカラム行列の積は次のようになる。

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\alpha + b\beta + c\gamma \\ d\alpha + e\beta + f\gamma \\ g\alpha + h\beta + i\gamma \end{pmatrix}$$

右の表に BASIC言語によるプログラムを示した。このような計算は、最小2乗法においてはパラメータの決定式  $X = A^{-1}B$  を計算するとき必要となる。

```

100 FOR I=1 TO M
110   S=0
120   FOR K=1 TO M
130     S=S+A(I, K)*B(K)
140   NEXT K
150   Q(I)=S
160 NEXT I

```

### 3.4 逆行列を求めるプログラム

#### (1) 逆行列プログラム

行列  $A$  に対して次の関係が成り立つ行列  $A^{-1}$  を逆行列という。

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E \quad (3.42)$$

ここで、 $E$  は次のように表わされる単位行列である。

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

逆行列を数値的に求める方法としては、

- (a) 消去法
- (b) ピボット（枢軸選択）法
- (c) Hotelling 法

などがある。(a)の消去法は丸め誤差が大きくなる場合があり、一般によく使用されているのは、この点を改善した(b)のピボット法である。(c)のホテリング法は、行列  $A$  が逆行列を持たない条件に近くなっている場合に使用される逐次改善反復法である。

いずれの方法であっても、各種の数値計算法に関する参考書にプログラム例が紹介されているので、それらを参考にしてもらいたい。本書では、T. R. McCalla の著書<sup>2)</sup>に紹介されている逆行列プログラムを BASIC用書き換えた MATINV (プログラリスト3.3) を利用することにする。

行列  $A$  の逆行列が存在するためにはある条件が必要になるが、最小 2 乗フィッティングの場合には、この条件は常に満たされると考え、本書では逆行列や行列表現について、これ以上は立ち入らない。読者は行列について、単に(3.38)~(3.43)式の 6 つの式を理解するか覚えればよい。残された問題は、与えられた道具（逆行列プログラム）をどう使いこなすかである。

#### (2) 逆行列プログラムの検定

与えられた逆行列プログラムを安心して使うには、そのプログラムが正しいかどうかを事前に検定しておかねばならない。逆行列をどのようにして計算するのかという問題に立ち入らずに検定を行うには、最も基本的な原点ともいべき(3.42)式を用いればよい。ここで、紹介する方法は次の 2 とおりの検定法である。

- ① 行列  $A$  とプログラム（例えば MATINV）を用いて計算された逆行列  $A^{-1}$  の積が単位行列  $E$  となることを確かめる。
- ② プログラムで計算された逆行列  $A^{-1}$  について逆行列をもう一度計算して得られる行列が元の行列  $A$  に等しいことを確かめる。

```

8000 *MATINV
8010 '
8020 '      A(N,N)= Original matrix
8030 '      B(N,N)= Inversed matrix
8040 '
8050 '      ES=1E-09
8060 '
8070 '      FOR I=1 TO N
8080 '          FOR J=1 TO N
8090 '              IF I =J THEN 8100 ELSE 8120
8100 '                  B(I,J) = 1
8110 '                  GOTO 8130
8120 '                  B(I,J) = 0
8130 '              NEXT J
8140 '          NEXT I
8150 '
8160 '          DL=1
8170 '
8180 '          FOR K=i TO N
8190 '
8200 '              IF K < N THEN 8210 ELSE 8420
8210 '              IX=K
8220 '              AX = ABS( A(K,K) )
8230 '              KP = K+1
8240 '
8250 '              FOR I=KP TO N
8260 '                  IF AX < ABS( A(I,K) ) THEN 8270 ELSE 8290
8270 '                  IX=I
8280 '                  AX=ABS( A(I,K) )
8290 '              NEXT I
8300 '
8310 '              IF IX <> K THEN 8320 ELSE 8420
8320 '              FOR J=1 TO N
8330 '                  ATMP = A(IX,J )
8340 '                  A(IX,J ) = A(K ,J )
8350 '                  A(K ,J ) = ATMP
8360 '                  BTMP = B(IX,J )
8370 '                  B(IX,J ) = B(K ,J )
8380 '                  B(K ,J ) = BTMP
8390 '              NEXT J
8400 '
8410 '              DL=-DL
8420 '
8430 '              IF ABS( A(K,K) ) > ES THEN 8440 ELSE 8640
8440 '              DL = A(K,K)*DL
8450 '              DV = A(K,K)
8460 '
8470 '              FOR J=1 TO N
8480 '                  A(K,J) = A(K,J)/DV
8490 '                  B(K,J) = B(K,J)/DV
8500 '              NEXT J
8510 '
8520 '              FOR I=1 TO N
8530 '                  AL = A(I,K)
8540 '                  IF I <> K THEN 8550 ELSE 8590
8550 '                  FOR J=1 TO N
8560 '                      A(I,J) = A(I,J)-AL*A(K,J)
8570 '                      B(I,J) = B(I,J)-AL*B(K,J)
8580 '                  NEXT J
8590 '              NEXT I
8600 '
8610 '          NEXT K
8620 '
8630 '      ER=0: RETURN
8640 '      ER=1: RETURN
8650 '

```

### [プログラムリスト3.3] 逆行列計算のプログラム MATINV

[ MATINV 使用上の注意点]

- ① このプログラムはサブルーチンプログラムとして作成されている。
- ② MATINV を呼び出す前に、行列の次数N 及び行列A(N, N)を定義しておかねばならない。
- ③ MATINV を実行して得られる行列B(N, N)が求める逆行列であり、このサブルーチン実行後は、行列A(N, N)は単位行列となってしまう。
- ④ MATINV からリターンしたとき、ER=1ならば行列Aが逆行列をもたない条件(singularity)あるいはそれに近い条件になっている場合である。

〔例題 3. 3〕 逆行列プログラムを用いる計算プログラムを作成し、次の間に答えよ。

- (1) まず、7 行 7 列の行列  $A$  の要素を PC-9801 に内蔵されている乱数関数によって作れ。次に、逆行列プログラムを用いて、行列  $A$  の逆行列  $B$  を求め、次の関係が成り立っているかどうかを確かめよ。

$$BA = E \text{ or } AB = E$$

- (2) 次のような行列  $A$  の逆行列の逆行列を計算し、得られた行列が元の行列  $A$  と等しくなるかどうかを確かめよ。

$$A = \begin{pmatrix} 5 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 2 & 6 & 2 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & 7 & 3 & 3 \\ 4 & 4 & 4 & 8 & 4 \\ 5 & 5 & 5 & 5 & 9 \end{pmatrix}$$

〔解答例〕

- (1) プログラムリスト 3. 4 にプログラム例、その使用方法、プログラムに関する注釈を示した。このプログラムで得られた結果は表 3. 5 のとおりである。

得られた結果は、元の行列  $A(i, j)$  とサブルーチン MATINV で得られた逆行列  $B(i, j)$  の積  $C(i, j)$  が単位行列となることを示している。すなわち、サブルーチン MATINV は (3. 42) 式の関係を満たす計算プログラムであることが確認できた。

表 3. 5 例題 3. 3(1) に対するプログラム計算結果

Original Matrix, A :						
0.02825	0.61077	0.96477	0.97208	0.38954	0.84899	0.85725
0.79618	0.92259	0.36833	0.14024	0.12015	0.06489	0.60631
0.25123	0.38150	0.25004	0.49260	0.11991	0.50991	0.41944
0.48033	0.19550	0.45461	0.01059	0.99528	0.41550	0.15310
0.96100	0.97886	0.20960	0.03505	0.71207	0.37247	0.02310
0.54579	0.69739	0.10581	0.78180	0.11110	0.84665	0.12027
0.93881	0.18019	0.10906	0.85336	0.91991	0.69056	0.41824
Inversed Matrix, B :						
-1.03813	2.96042	-3.86780	2.83211	-3.63273	3.44224	-0.11080
0.86721	-1.81185	2.25713	-2.70085	3.51892	-2.36055	0.05855
0.57302	3.13738	-7.15697	3.47458	-4.10520	4.26161	-0.81574
1.64029	-0.24037	-3.73281	-1.90410	0.67343	0.16516	1.34225
0.84243	-2.30376	2.20804	-2.13157	3.26947	-3.12092	0.89576
-1.64606	-0.16201	3.83228	2.15729	-1.27098	1.06430	-1.26009
-0.67465	-0.85767	6.00802	-1.08813	1.24206	-3.05085	0.19885
Matrix, C=B*A :						
1.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000
-0.00000	-0.00000	1.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
-0.00000	-0.00000	-0.00000	1.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	1.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000

(2) プログラムリスト 3.5 にプログラム例, その使用方法, プログラムに関する注釈を示した。このプログラムで得られた結果は表 3.6 のとおりである。

得られた結果は, 元の行列  $A(i, j)$  をサブルーチン MATINV で 2 回逆行列をとると, 元の行列  $A(i, j)$  に等しくなることを示している。すなわち, サブルーチン MATINV は逆行列計算プログラムとして正しい機能をもっていることが確認できた。

表 3.6 例題 3.3(2)に対するプログラム計算結果

Original Matrix, A :				
5.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
2.000000	6.000000	2.000000	2.000000	2.000000
3.000000	3.000000	7.000000	3.000000	3.000000
4.000000	4.000000	4.000000	8.000000	4.000000
5.000000	5.000000	5.000000	5.000000	9.000000
Inversed Matrix, B :				
0.236842	-0.013158	-0.013158	-0.013158	-0.013158
-0.026316	0.223684	-0.026316	-0.026316	-0.026316
-0.039474	-0.039474	0.210526	-0.039474	-0.039474
-0.052632	-0.052632	-0.052632	0.197368	-0.052632
-0.065789	-0.065789	-0.065789	-0.065789	0.184211
Inversed Matrix of B :				
5.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
2.000000	6.000000	2.000000	2.000000	2.000000
3.000000	3.000000	7.000000	3.000000	3.000000
4.000000	4.000000	4.000000	8.000000	4.000000
5.000000	5.000000	5.000000	5.000000	9.000000

(注) 次のような連立方程式

$$\begin{cases} 2x_1 + 3x_2 + 4x_3 = 9 & \text{..... ①} \\ 2x_1 + 5x_2 + 7x_3 = 14 & \text{..... ②} \\ 4x_1 + 6x_2 + 8x_3 = 18 & \text{..... ③} \end{cases}$$

は, ①と③式が等価な式なので, 解が定まらない。このような連立方程式の左辺の係数を要素とする行列

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 3 & 4 \\ 2 & 5 & 7 \\ 4 & 6 & 8 \end{pmatrix}$$

について, MATINV で逆行列を計算すると, ER=1 (BRROR メッセージである) となってリターンしてくる。プログラムリスト 3.5の注釈③に従って, このことを確かめてみよ。

```

1000 '
1010 '      ----- Excercise 3.3 (1) -----
1020 '
1030 '
1040 DEFINT I-N : DEFDBL A-H,O-Z
1050 DIM A(10,10), B(10,10), P(10,10), AA(10,10)
1060 '
1070      ND=7
1080      FOR I=1 TO ND
1090          FOR J=1 TO ND
1100              A(I,J) = RND : AA(I,J)=A(I,J)
1110          NEXT J
1120      NEXT I
1130 '
1140          N=ND : GOSUB *MATINV
1150 '
1160      FOR I=1 TO ND
1170          FOR J=1 TO ND
1180              S=0
1190              FOR K=1 TO ND
1200                  S = S+B(I,K)*AA(K,J)
1210              NEXT K
1220              C(I,J) = S
1230          NEXT J
1240      NEXT I
1250 '
1260      FM5$="###.#####"
1270      LPRINT "Original Matrix, A : "
1280      FOR I=1 TO ND
1290          FOR J=1 TO ND
1300              LPRINT USING FM5$;AA(I,J);
1310          NEXT J : LPRINT
1320      NEXT I
1330 '
1340      LPRINT
1350      LPRINT "Inversed Matrix, B : "
1360      FOR I=1 TO ND
1370          FOR J=1 TO ND
1380              LPRINT USING FM5$;B(I,J);
1390          NEXT J : LPRINT
1400      NEXT I
1410 '
1420      LPRINT
1430      LPRINT "Matrix , C=B*A : "
1440      FOR I=1 TO ND
1450          FOR J=1 TO ND
1460              LPRINT USING FM5$; C(I,J);
1470          NEXT J : LPRINT
1480      NEXT I
1490 '
1500 END
1510 '

```

[プログラムリスト3.4] 逆行列プログラムの検定(1) (EX331)

(注釈)

① このプログラムの後にプログラムリスト3.3 の MATINV を結合(merge)させて計算すればよい。1000-1510 行までのステートメントをPC-9801 に打ち込んだ後、MATINV を merge するには、save "MATINV", A を実行して、アスキータイプでsaveしておく必要がある。

②

- 1040 行: I-N で始まる変数を整数, A-H, O-Z で始まる変数を倍精度と定義。
- 1100 行:  $A(i, j) = \text{乱数}$ とし, 元の行列保存用に $AA(i, j) = A(i, j)$ としている。
- 1140 行: サブルーチン MATINV に入る前に, 行列の次数 $N=ND=7$ と定義している。
- 1160-1240 行: 3.3 節(4)で説明した行列の積の計算と同じである。p.24参照。
- 1260 行: 印刷のformatをストリング変数で定義しておくると便利である。
- 1270-1320 行: 元の行列 $A(i, j)$ の印刷。
- 1340-1400 行: 逆行列 $B(i, j)$ の印刷。
- 1420-1480 行: 元の行列 $A(i, j)$ と逆行列 $B(i, j)$ の積を印刷する。

```

1000 '
1010 '      ----- Excercise 3.3 (2) -----
1020 '
1030 '
1040 DEFINT I-N   : DEFDBL A-H,O-Z
1050 DIM A(10,10), B(10,10)
1060 '
1070     ND=5
1080     FOR I=1 TO ND
1090         FOR J=1 TO ND
1100             PRINT "A(";I;",";J;")=";
1110             INPUT A(I,J)
1120         NEXT J : PRINT
1130     NEXT I
1140 '
1150     FM6$="####.#####"
1160     LPRINT "Original Matrix, A  :"
1170     FOR I=1 TO ND
1180         FOR J=1 TO ND
1190             LPRINT USING FM6$; A(I,J);
1200         NEXT J : LPRINT
1210     NEXT I   : LPRINT
1220 '
1230         N=ND : GOSUB *MATINV
1240 '
1250     LPRINT "Inversed Matrix, B  :"
1260     FOR I= 1 TO ND
1270         FOR J=1 TO ND
1280             LPRINT USING FM6$; B(I,J);
1290             A(I,J) = B(I,J)
1300         NEXT J : LPRINT
1310     NEXT I   : LPRINT
1320 '
1330         N=ND : GOSUB *MATINV
1340 '
1350     LPRINT "Inversed Matrix of B  :"
1360     FOR I=1 TO ND
1370         FOR J=1 TO ND
1380             LPRINT USING FM6$; B(I,J);
1390         NEXT J : LPRINT
1400     NEXT I   : LPRINT
1410 '
1420 END
1430 '

```

[プログラミスト3.5] 逆行列プログラムの検定(2) (EX332)

(注釈)

① このプログラムの後にプログラミスト3.3 の MATINV を結合(merge) させて計算すればよい。1000-1430 行までのステートメントをPC-9801 に打ち込んだ後、アスキータイプでsaveされた MATINV を mergeすればよい。

②

1070-1130 行: 5行5列の行列A(i, j)をinput モードで定義する。

1150-1210 行: インプットされた元の行列A(i, j)を印刷。

1230 行: サブルーチン MATINV に入る前に、行列の次数N=ND=5と定義している。

1250-1310 行: 逆行列B(i, j)の印刷。

1290 行: もう一度逆行列を計算するため、B(i, j)をA(i, j)に移し替えている

1330 行: 行列A(i, j)に移し替えられた逆行列についてもう一度逆行列を計算

1350-1400 行: 2回の逆行列計算を実施した結果を印刷。

③ 計算結果が妥当でない場合は、インプットした行列が逆行列をもたない条件になっているか、それに近い場合である。このような場合は、1230行を

```

1230     N=ND : GOSUB *MATINV : PRINT "ER=";BR

```

のように書き換えて計算を実行し、ER=1 とディスプレイされるのを確認せよ。

## 4. データフィッティングの基本プログラム

第3.1節, 3.2節では, 決定すべきパラメータが2つの場合についてフィッティングの原理的な考え方を説明した。ここでは, その繰り返しに近くになるが, 線型法及び非線形法の双方について基礎式を一般化し, これに基づいた基本プログラムを作成することにする。

### 4.1 線型フィッティング法の基礎式

$n$ 組の測定データ  $(x_i, y_i) (i=1 \sim n)$  を,  $m+1$  個のパラメータ  $c_0, c_1, c_2, \dots, c_m$  を含む多項式

$$y = f(x) = c_0 + c_1x + c_2x^2 + \dots + c_mx^m \quad (4.1)$$

にフィッティングし, この関数に含まれる  $m+1$  個のパラメータ  $c_0, c_1, c_2, \dots, c_m$  を決定する場合を例にとって考えてみよう。

近似関数の値  $f(x_i) = (y_i)_{cal}$  と,  $x_i$  に対応する測定データ  $y_i = (y_i)_{obs}$  との差 (残差) を  $r_i$  で表す。

$$r_i = (y_i)_{cal} - (y_i)_{obs} = f(x_i) - y_i \quad (i=1 \sim n) \quad (4.2)$$

残差は  $n$  組の測定データ  $(x_i, y_i) (i=1 \sim n)$  のそれぞれについて求めることができ, 次のような残差の平方和  $Q$  を考えることができる。

$$Q = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + \dots + r_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - y_i]^2 \quad (4.3)$$

ここで, 記号  $\Sigma$  <式> は下付記号と上付記号によって示される  $i=1 \sim n$  まで, <式> の値の和をとることを意味している。

最小2乗法は, この和  $Q$  を最小にするように  $m+1$  個のパラメータ  $c_0, c_1, c_2, \dots, c_m$  を決定する問題である。  $Q$  は  $m+1$  個のパラメータ  $c_0, c_1, c_2, \dots, c_m$  のそれぞれに関する偏微分係数が同時に0になるとき最小となる。

$$\frac{\partial Q}{\partial c_k} = 0, \quad (k=0 \sim m) \quad (4.4)$$

左辺の偏微分を実行すると次式が得られる。

$$\frac{\partial Q}{\partial c_k} = 2 \sum_i^n [f(x_i) - y_i] \frac{\partial f(x_i)}{\partial c_k} = 0, \quad (k=0 \sim m) \quad (4.5)$$

ここで, 次の関係

$$\frac{\partial f(x_i)}{\partial c_k} = \frac{\partial}{\partial c_k} \{ c_0 + c_1x_i + c_2x_i^2 + \dots + c_kx_i^k + \dots + c_mx_i^m \} = x_i^k \quad (4.6)$$

を用いれば, (4.5) 式は次のように表されることが分かる。

$$\sum_{i=1}^n \{ c_0 x_i^k + c_1 x_i^{k+1} + c_2 x_i^{k+2} + \dots + c_m x_i^{k+m} - x_i^k y_i \} = 0, \quad (k=0 \sim m) \quad (4.7)$$

さらに, (4.7) 式を  $k=0 \sim m$  について書き下ろすと

$$\begin{cases} c_0 \sum_i^n 1 + c_1 \sum_i^n x_i + c_2 \sum_i^n x_i^2 + \dots + c_m \sum_i^n x_i^m = \sum_i^n y_i \\ c_0 \sum_i^n x_i + c_1 \sum_i^n x_i^2 + c_2 \sum_i^n x_i^3 + \dots + c_m \sum_i^n x_i^{m+1} = \sum_i^n x_i y_i \\ c_0 \sum_i^n x_i^2 + c_1 \sum_i^n x_i^3 + c_2 \sum_i^n x_i^4 + \dots + c_m \sum_i^n x_i^{m+2} = \sum_i^n x_i^2 y_i \\ \vdots \\ c_0 \sum_i^n x_i^m + c_1 \sum_i^n x_i^{m+1} + c_2 \sum_i^n x_i^{m+2} + \dots + c_m \sum_i^n x_i^{2m} = \sum_i^n x_i^m y_i \end{cases} \quad (4.8)$$

となる。ここで,  $\Sigma$  の項は全て実験データから計算できるので, (4.8) 式を  $c_0, c_1, c_2, \dots, c_m$  に関する  $m+1$  元 1 次連立方程式と考えれば, 求めるパラメータが決定できることになる。(4.8) 式を, 行列表現で書くと次のようになる。

$$\begin{pmatrix} \sum_i^n 1 & \sum_i^n x_i & \sum_i^n x_i^2 \dots & \sum_i^n x_i^m \\ \sum_i^n x_i & \sum_i^n x_i^2 & \sum_i^n x_i^3 \dots & \sum_i^n x_i^{m+1} \\ \sum_i^n x_i^2 & \sum_i^n x_i^3 & \sum_i^n x_i^4 \dots & \sum_i^n x_i^{m+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_i^n x_i^m & \sum_i^n x_i^{m+1} & \sum_i^n x_i^{m+2} \dots & \sum_i^n x_i^{2m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i^n y_i \\ \sum_i^n x_i y_i \\ \sum_i^n x_i^2 y_i \\ \vdots \\ \sum_i^n x_i^m y_i \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

さらに,

$$A = \begin{pmatrix} \sum_i^n 1 & \sum_i^n x_i & \sum_i^n x_i^2 \dots & \sum_i^n x_i^m \\ \sum_i^n x_i & \sum_i^n x_i^2 & \sum_i^n x_i^3 \dots & \sum_i^n x_i^{m+1} \\ \sum_i^n x_i^2 & \sum_i^n x_i^3 & \sum_i^n x_i^4 \dots & \sum_i^n x_i^{m+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_i^n x_i^m & \sum_i^n x_i^{m+1} & \sum_i^n x_i^{m+2} \dots & \sum_i^n x_i^{2m} \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix}, \quad D = \begin{pmatrix} \sum_i^n y_i \\ \sum_i^n x_i y_i \\ \sum_i^n x_i^2 y_i \\ \vdots \\ \sum_i^n x_i^m y_i \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

と置くと, パラメータ  $c_0, c_1, c_2, \dots, c_m$  を決定する方程式は次式で与えられる。

$$C = A^{-1} D = B D \quad (4.11)$$

すなわち, 全ての要素を実験データから計算できる行列  $A$  の逆行列  $B = A^{-1}$  を求め, これを実験データから計算できる行列  $D$  に乗じればパラメータ  $c_0, c_1, c_2, \dots, c_m$  を決定できることが分かる。

## 4.2 線型フィッティング法のプログラム

### (1) プログラム (LLSQGN) の概要

決定すべきパラメータが3つ以上の場合にも取り扱えるように線型フィッティング法を一般化するには、4.1節で導いた基礎式に基づけばよい。(4.10)～(4.11)式を基にした基本プログラムを〔プログラムリスト4.1〕に示した(サブルーチンプログラム MATINVは重複するので省略)。このプログラムを自由に使いこなせるようにするのが、この節の目的である。この基本プログラムの名称をLLSQGNとしておく。

プログラム LLSQGN にはフィッティング結果のグラフ化機能をもたせてある。また、データフィッティング対象に応じて、測定データの書き換えも必要となるので、プログラム全体を、表4.1に示すように

- (a) 専用固定部分 : LLSQGN専用で書き換え不要の部分
- (b) 専用変動部分 : 読者が目的に応じて書き換える必要がある部分
- (c) 汎用固定部分 : 他のプログラムにも利用できる汎用性がある部分

の3つに分類し、それぞれにステートメント行数を割り当てて作成してある。

表4.1 プログラム LLSQGN の構成と割当行数の考え方

区分	割当行数	サブルーチン名等及び概略機能
(a)	1000-3000行	main : LLSQGN の各サブルーチンジョブ の制御* *LLSQ : (4.10)式の行列Aの要素を計算するとともに、逆行列計算を経て(4.11)式に基づき、求めるパラメータを決定する。 *PRINTA : 計算結果の印刷 *DPLOTA : 測定データのプロット *CPLOTA : フィッティング曲線のプロット *HDCOPY : グラフの印刷制御
	3000-3990行	—
(b)	5000-5990行	*DATAIN : 測定データ, グラフ処理制御データの入力
	6000-6990行	—
(c)	7000-7990行	—
	8000-8990行	*MATINV : 逆行列計算サブルーチン (第3.4節参照)
	9000-9990行	*GRAPHN : グラフのx軸, y軸, 両軸の目盛, 両軸のサブタイトルなどを描くサブルーチン

\* 注) LLSQGNをさらに便利にするには目的に応じてmainも書き換えた方がよい。

## (2) LLSQGNに使用されている主な変数

プログラム LLSQGN で使用されている主な変数について、簡単に説明しておく。下の説明から分かるように、最小2乗計算に必要な変数は①の配列変数と②のうち決定すべきパラメータ数 NP，測定データ数 NDATAだけである。その他は、殆どがグラフ化に必要な情報である。

### ① 配列変数

- XD(i) : 測定データ  $x_i$  ( $i=1 \sim \text{NDATA}$ ) \*  
YD(i) : 測定データ  $y_i$  ( $i=1 \sim \text{NDATA}$ ) \*  
A(k, j) : 測定データから計算できる  $\Sigma$  の項を要素とする行列  $A$  であり、(4.10)式から計算できる ( $k, j=1 \sim m+1$ )  
B(k, j) : 行列  $A$  の逆行列  $B = A^{-1}$ , ( $k, j=1 \sim m+1$ )  
C(k) : 決定すべきパラメータ  $c_0, c_1, \dots, c_m$  を要素とするカラム行列  $C$   
D(k) : (4.10)式のカラム行列  $D$  (測定データから計算できる  $\Sigma$  の項)  
C(k), D(k) とも添字の範囲は  $k=1 \sim m+1$

### ② 非配列変数

- JDATA : JDATA=0 とすると測定データ等を手入力しなければならない。JDATA=1 のとき、プログラム内にビルトインされたREAD/DATA文によりデータを読み取る。  
JPLOT : 結果をグラフ化したいときは JPLOT=1とする。  
NP : 決定すべきパラメータの数 (本文記号では  $m+1$  に相当する)  
NDATA : データの個数  $n$  (入力データの読み込み回数から自動的に決められるので、データとして入力する必要はない)  
SX1 }  
SX2 } 描きたいグラフの大きさを決めるスクリーン座標 (ドット数で表した座  
SY1 } 標であり、高画質モニタは600x400ドットなのでこの範囲内で与える)  
SY2 }  
WX1 : 描きたいグラフの x 軸最小値 (測定単位でよい) \*  
WX2 : 描きたいグラフの x 軸最大値 (測定単位でよい) \*  
DX : 同 x 軸の目盛りを付ける間隔\*  
NXS : 付けた目盛りに数字を書き込む間隔  
WY1 : 描きたいグラフの y 軸最小値 (測定単位でよい) \*  
WY2 : 描きたいグラフの y 軸最大値 (測定単位でよい) \*  
DY : 同 x 軸の目盛りを付ける間隔\*  
NYS : 付けた目盛りに数字を書き込む間隔  
XAXISS : x 軸につけるサブタイトル (ストリング変数である)  
YAXISS : y 軸につけるサブタイトル (ストリング変数である)

\*注) サブルーチン GRAPHN では、x 軸と y 軸の目盛りを整数で書くので、測定データが 1 より小さい値の場合は、10倍あるいは 100倍等にして描く方がよい。調整倍率を与えるなどの工夫をしてプログラムを改良することもできるが、プログラムをできるだけシンプルな形で示すことに重点を置いた。従って、データ XD(I), YD(I) 及びグラフの x y 軸情報 WX1, WX2, DX, WY1, WY2, DY については、この倍率を考慮して入力せよ。例示したプログラムリストでは [%] 表示とし、データが 1 以下になるのを避けた。

### (3) 計算結果のグラフ化について

PC-9801 のモニター画面にグラフを描く場合の注意点に関連させながら、ここで使用するザルチンプログラム GRAPHN<sup>10)</sup> の使用法を簡単に説明しておく。本ザルチンは化学工学協会編「BASICによる化学工学プログラミング」に紹介されているものである。

自分が描きたいグラフ、例えば図4.1(a)のようなグラフを考えてみる。我々が通常使い慣れているのは直交座標系であり、この座標系では、原点(0,0)が左下にある。

一方、モニター画面では左上が原点(起点)となってドット番号が付けられている。従って、直交座標系のまま、モニター画面上に作図させると、上下逆さまの図が描かれることになる。

つまり、モニター画面上のスクリーン座標系は、我々が通常使っている直交座標系とは、多少違っているのである。モニター画面上に、我々が思い描いているグラフを作図させる(図4.1(b)のように表示させる)には、座標変換が必要となるのである。今の場合、直交座標系におけるグラフの位置

(x, y) と大きさ (WX1, WY1) - (WX2, WY2) を、スクリーン座標系におけるグラフの位置 (X, Y) と大きさ (SX1, SY1) - (SX2, SY1) に変換すればよい。[プログラムリスト4.1]では、この座標変換式をメインプログラムの1110~1120行のステートメント関数として定義してある。

また、ザルチンプログラム GRAPHNを使う場合には、必ず次の変数を定義しておかなければならないことに注意せよ。(図4.1(c)参照)

- ① スクリーン座標系でのグラフの大きさ  
(SX1, SY1) - (SX2, SY2)
  - ② 直交座標系でのグラフの大きさ  
(WX1, WY1) - (WX2, WY2)
  - ③ x軸及びy軸の名前  
XAXIS\$, YAXIS\$
  - ④ グラフに目盛りを付ける間隔  
(直交座標系での大きさで定義)  
DX, DY
  - ⑤ 目盛りに数字を書く間隔  
NXS, NYS
- (図4.1(c)では、NXS=2, NYS=1)

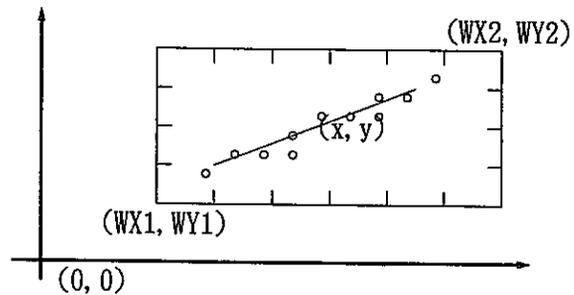


図4.1(a) 描きたいグラフ(直交座標系)

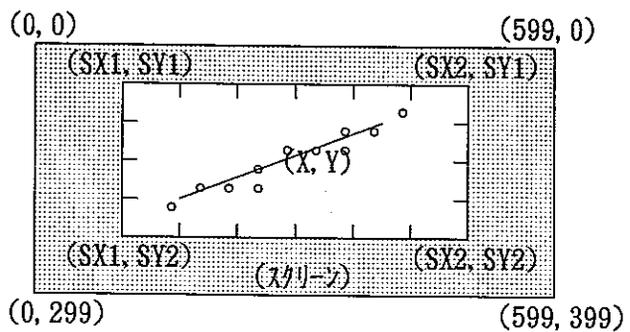


図4.1(b) スクリーン座標系

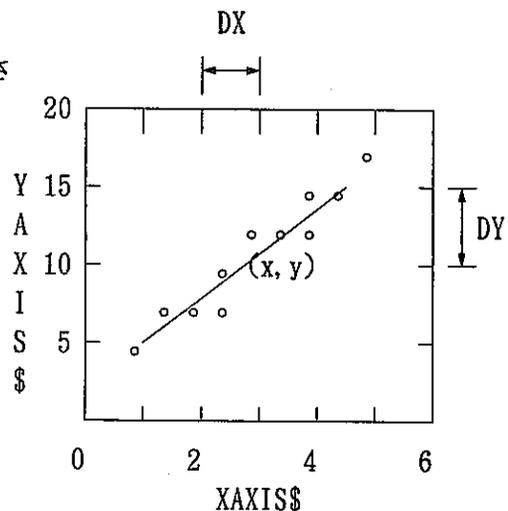


図4.1(c) GRAPHNで描いたグラフ

```

1000 '
1010 '          ----- Program LLSQGN -----
1020 '
1030 '          Least square fitting for linear parameters
1040 '
1050 '
1060 DEFINT I-N : DEFDBL A-H,O-Z
1070 '
1080 DIM XD(100) , YD(100)
1090 DIM A(10,10), B(10,10), C(10), D(10)
1100 '
1110 DEF FN(X)=((SX2-SX1)*X+WX2*SX1-WX1*SX2)/(WX2-WX1)
1120 DEF FNY(Y)=((SY2-SY1)*Y+WY2*SY1-WY1*SY2)/(WY2-WY1)
1130 '
1140 '          GOSUB *DATAIN
1150 '
1160 '          GOSUB *LLSQ
1170 '
1180 '          GOSUB *PRINTA
1190 '
1200 '          IF JPLOT<>1 THEN END
1210 '
1220 '          GOSUB *GRAPHN
1230 '
1240 '          GOSUB *DPLOTA
1250 '
1260 '          GOSUB *CPLOTA
1270 '
1280 '          GOSUB *HDCOPY
1290 '
1300 END
1310 '
1320 '
1330 *LLSQ
1340 '
1350   FOR I=1 TO NP
1360     FOR J=1 TO NP
1370       S=0
1380       FOR L=1 TO NDATA
1390         S = S+XD(L)^(I+J-2)
1400       NEXT L
1410       A(I,J) = S
1420       A(J,I) = S
1430     NEXT J
1440   NEXT I
1450 '
1460   FOR I=1 TO NP
1470     S=0
1480     FOR L=1 TO NDATA
1490       S = S+XD(L)^(I-1)*YD(L)
1500     NEXT L
1510     D(I)= S
1520   NEXT I
1530 '
1540     N=NP : GOSUB *MATINV
1550 '
1560   FOR I=1 TO NP
1570     S=0
1580     FOR K=1 TO NP
1590       S = S+B(I,K)*D(K)
1600     NEXT K
1610     C(I)=S
1620   NEXT I
1630 '
1640 RETURN
1650 '

```

(注釈：メインプログラムとサブルーチンLLSQ)

1100-1120： 通常の直交座標からスクリーン座標への座標変換関数を定義。スクリーン座標の原点は左上にあるため変換が必要。

1350-1440： 行列  $A$  の要素 ( $\Sigma$  の項) を実験データから計算

1460-1520： 行列  $D$  の要素 ( $\Sigma$  の項) を実験データから計算

1540 : 行列  $A$  の次数を  $NP$  と定義し、逆行列  $B = A^{-1}$  を計算

1560-1620： 求めるパラメータ  $c_0, c_1, \dots, c_m$  の計算  $C = A^{-1} D$

```

1660 '
1670 *PRINTA
1680 '
1690     FMC4$= "      C(##)=  ##.####^0000"
1700     FMR4$= "####.####"
1710     FMR3$= "#####.###"
1720 '
1730     NC = NP-1
1740 '
1750     LPRINT
1760     FOR I=0 TO NC
1770         LPRINT USING FMC4$; I;C(I+1)
1780     NEXT I
1790 '
1800     LPRINT:LPRINT "      XOBS(i)  YOBS(i)  YCAL(i)   r(i)"
1810 '
1820     S=0
1830     FOR I=1 TO NDATA
1840         XI = XD(I)
1850         YI = YD(I)
1860 '
1870         XOBS= XI
1880         YOBS= YI
1890         YCAL= C(NP) : NC1= NP-1
1900         FOR K= NC1 TO 1 STEP-1
1910             YCAL= XI*YCAL+C(K)
1920         NEXT K
1930         RI = YCAL-YOBS
1940         S = S+RI^2
1950 '
1960         LPRINT USING FMR3$;XOBS;YOBS;YCAL;RI
1970     NEXT I
1980     SIGMA= SQR(S/NDATA)
1990 '
2000     LPRINT TAB(10);"SIGMA=";
2010     LPRINT USING FMR4$;SIGMA
2020     LPRINT:LPRINT
2030 '
2040     RETURN
2050 '

```

(注釈：サブプログラム PRINTA)

1690 行： FMC4\$ をこのように定義すると、1750行のLPRINT命令で整数 I が括弧内に、パラメータC(I+1)が=の後に印字される。

1730-1780行： パラメータ  $c_0, c_1, \dots, c_m$  の計算は、プログラム上は、それぞれ  $C(1), C(2), \dots, C(m+1)$  として取り扱っている。印刷結果はテキスト本文の記号と一致させるため 1 を引いて印字させている。

1890-1920行： 決定したパラメータを用いて、多項式を計算する。ここでは、例えば、3次多項式は次のようにして計算できることを利用している。

$$Y_{cal} = ((c_3 x + c_2) x + c_1) x + c_0$$

```

2060 '
2070 *DPLOTA
2080 '
2090     FOR I=1 TO NDATA
2100         XI= XD(I)
2110         YI= YD(I)
2120 '
2130         X = FN(XI)
2140         Y = FN(YI)
2150         IF X<SX1 OR X>SX2 THEN 2180
2160         IF Y<SY2 OR Y>SY1 THEN 2180
2170         CIRCLE(X,Y),3 : PAINT(X,Y)
2180     NEXT I
2190 '
2200     RETURN
2210 '
2220 '
2230 *CPLOTA
2240 '
2250     MAXDOT= (SX2-SX1)
2260     DOTX  = (WX2-WX1)/MAXDOT
2270 '
2280     FOR I=0 TO MAXDOT
2290         XI= I*DOTX
2300         YI= C(NP) : NP1=NP-1
2310 '
2320         FOR K=NP1 TO 1 STEP-1
2330             YI= XI*YI+C(K)
2340         NEXT K
2350 '
2360         X= FN(XI)
2370         Y= FN(YI)
2380         IF X<SX1 OR X>SX2 THEN 2420
2390         IF X<SY2 OR Y>SY1 THEN 2420
2400         IF I=0 THEN 2420
2410         LINE(X0,Y0)-(X,Y)
2420         X0=X : Y0=Y
2430     NEXT I
2440 '
2450     RETURN
2460 '
2470 '
2480 *HDCOPY
2490 '
2500     PRINT "HARD COPY ? (Y/N)";
2510     CPY$=INKEY$ : IF CPY$="" THEN 2510 ELSE PRINT CPY$
2520     IF CPY$<>"Y" THEN 2550
2530     COPY 2
2540 '
2550     PRINT "CLEAR SCREEN ? (Y/N)";
2560     CLR$=INKEY$ : IF CLR$="" THEN 2560 ELSE PRINT CLR$
2570     IF CLR$<>"Y" THEN 2600
2580     CLS 3
2590 '
2600     RETURN
2610 '

```

(注釈: サブルーチン DPLOTA, CPLOTA, HDCOPY)

- \*DPLOTA : NDATA 個の実験データをスクリーン上にプロットする
- 2130-2140行: 実験データをモニター画面上のドット座標に変換
- 2170 行: グラフ上にデータを○印で描き, ●に塗りつぶす
- \*CPLOTA : 計算式をプロットするカーブプロッタである
- 2250 行: グラフの x 軸の長さ MAXDOT をドット数で計算しておく
- 2260 行: x 軸の 1 ドットは実験データの単位でどれだけになるかを計算
- 2280-2340行: フィッティング多項式の計算
- 2360-2370行: スクリーン座標への変換
- 2400 行: I=0 のときはプロットせず, 計算結果を X0, Y0としておく
- 2410-2420行: スクリーン上に座標(X0, Y0) から(X, Y) まで1ドット分の線を描き, (X, Y) を(X0, Y0) に置き換えて, 次のX の計算に移行

```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     INPUT "Input data=0 or Read data=1"; JDATA
5030     INPUT "Use graphic plotter ? YES=1"; JPLOT
5040 '
5050     IF JDATA=1 THEN 5300
5060 '
5070     INPUT "No. of parameters="; NP
5080 '
5090     I=1
5100     PRINT "XD(";I;")=? , YD(";I;")=";
5110     INPUT XI,YI
5120     IF XI=999 THEN 5170 ELSE 5140
5130     XD(I)= XI
5140     YD(I)= YI
5150     I=I+1 : GOTO 5100
5160 '
5170     NDATA = I-1
5180 '
5190     IF JPLOT<>1 THEN RETURN
5200 '
5210     INPUT "Subtitle of x-axis"; XAXIS$
5220     INPUT "Subtitle of y-axis"; YAXIS$
5230     INPUT "WX1, WX2, DX, NXS "; WX1,WX2,DX,NXS
5240     INPUT "WY1, WY2, DY, NYS "; WY1,WY2,DY,NYS
5250 '
5260     SX1=100 : SX2=460 : SY1=270 : SY2=20
5270 '
5280     RETURN
5290 '
5300     INPUT "No. of parameters="; NP
5310 '
5320     RESTORE
5330 '
5340     READ SX1, SX2, SY1, SY2
5350     DATA 100, 460, 270, 20
5360 '
5370     READ XAXIS$ , YAXIS$
5380     DATA "Concentration[%]", "Absorption[%]"
5390 '
5400     READ WX1, WX2, DX , NXS
5410     DATA 0 , 100, 10 , 2
5420 '
5430     READ WY1, WY2, DY , NYS
5440     DATA 0 , 100, 10 , 2
5450 '
5460     I=0
5470     READ XI,YI : IF XI=999 THEN 5530
5480     I=I+1
5490     XD(I)= XI
5500     YD(I)= YI
5510     GOTO 5470
5520 '
5530     NDATA=I
5540 '
5550     DATA 9.8, 19.6
5560     DATA 20.2, 30.3
5570     DATA 29.8, 39.4
5580     DATA 39.6, 48.8
5590     DATA 50.4, 58.7
5600     DATA 54.8, 62.3
5610     DATA 59.7, 66.5
5620     DATA 65.1, 71.0
5630     DATA 69.8, 74.4
5640     DATA 75.1, 78.3
5650     DATA 80.2, 81.9
5660     DATA 999 , 0
5670 '
5680     RETURN
5690 '

```

(注釈: サブプログラム DATAIN)

5020-5030行: データ入力とグラフ化に関する制御情報のインプット(p37参照)

5070-5280行: データの手入力用プログラム。簡単に計算を試してみる場合は、JPLOT=0(グラフを描かない)として使えば便利である。

5300-5680行: 必要な入力データをビルトインデータとする場合のプログラム。次の例題用のデータを例示してある。実験データ数が多い場合はこの方式でデータを書き込んだ方が確実である。

```

9000 *GRAPHN
9010 '
9020     SCREEN 2 : CONSOLE ,,0      : CLS 3
9030 '
9040     LINE(SX1,SY2)-(SX2,SY1),,B
9050     NDX=(WX2-WX1)/DX : NDY=(WY2-WY1)/DY
9060 '
9070     DSX=(SX2-SX1)*DX/(WX2-WX1)
9080     DSY=(SY1-SY2)*DY/(WY2-WY1)
9090 '
9100     FOR I=0 TO NDX
9110         X=I*DSX+SX1
9120         LINE(X,SY1-6)-(X,SY1)
9130         LINE(X,SY2)-(X,SY2+6)
9140         IF (I MOD NXS)<>0 THEN 9200
9150         XFIG=WX1+I*DX : NS=XFIG : GOSUB 9380
9160         X=X-8*LNS/2 : Y=SY1+4
9170         FOR K=1 TO LNS
9180             PUT (X+8*(K-1),Y),KANJI(KCODE(K))
9190         NEXT K
9200     NEXT I
9210 '
9220     XMIN=SX1
9230     FOR J=0 TO NDY
9240         Y=SY1+J*DSY
9250         LINE(SX1,Y)-(SX1+6,Y)
9260         LINE(SX2-6,Y)-(SX2,Y)
9270         IF (J MOD NYS)<>0 THEN 9340
9280         YFIG=WY1+J*DY : NS=YFIG : GOSUB 9380
9290         X=SX1-8*LNS-4 : Y=Y-8
9300         FOR K=1 TO LNS
9310             PUT (X+8*(K-1),Y),KANJI(KCODE(K))
9320         NEXT K
9330         IF X<XMIN THEN XMIN=X
9340     NEXT J
9350 '
9360     GOSUB 9450
9370     RETURN
9380 '
9390     NSS=STR$(NS) : LNS=LEN(NSS)
9400     IF NS>=0 THEN LNS=LNS-1 : NSS=RIGHT$(NSS,LNS)
9410     FOR K=1 TO LNS
9420         KCODE(K)=ASC(MID$(NSS,K,1))
9430     NEXT K
9440     RETURN
9450 '
9460 '
9470     LXAX=LEN(XAXIS$) : CHW=8
9480     XMID=SX1+(SX2-SX1)/2
9490     FOR I=1 TO LXAX
9500         KX=ASC(MID$(XAXIS$,I,1))
9510         PUT (XMID-CHW*LXAX/2+CHW*(I-1),SY1+24),KANJI(KX)
9520     NEXT I
9530 '
9540     LYAX=LEN(YAXIS$)
9550     YMID=SY1-(SY1-SY2)/2
9560     FOR I=1 TO LYAX
9570         KY=ASC(MID$(YAXIS$,I,1))
9580         PUT (0,0),KANJI(KY),PSET
9590         RK%(0)=16 : RK%(1)=8
9600         FOR MX=7 TO 0 STEP -1
9610             S1=0 : S2=0
9620             FOR MY=0 TO 7
9630                 W1=POINT(MX,MY) : W2=POINT(MX,MY+8)
9640                 IF W1=1 THEN S1=S1+2^(7-MY)
9650                 IF W2=1 THEN S2=S2+2^(7-MY)
9660             NEXT MY
9670             RK%(9-MX)=VAL("&H"+HEX$(S2*256+S1))
9680         NEXT MX
9690         PUT (XMIN-20,YMID+CHW*LYAX/2-CHW*I),RK%
9700     NEXT I
9710     PUT (0,0),KANJI(KY)
9720 RETURN
9730 '

```

[プログラムリスト 4. 2] GRAPHN

(注釈)

このサブルーチンは文献(10)に紹介されたものである。これを使用するには、PC-9801 付属ソフト KANJIDIC が必要である。グラフ内にさらにサブタイトルなどを記入したい場合は、9470-9520行を参考に作成するとよい。

〔例題 4.1〕 濃度(x)10 ~ 80 %のある溶液を調製し、吸光度(y)を測定したところ、右表のような測定結果が得られた。プログラム LLSQGN を用いてデータフィッティングを行ってみよ。ただし、光度計の読み取り誤差は±0.1%である。

濃度 [%]	吸光度 [%]	濃度 [%]	吸光度 [%]
9.6	19.6	(以下左からつづく)	
20.2	30.3	59.7	66.5
29.8	39.4	65.1	71.0
39.6	48.8	69.8	74.4
50.4	58.7	75.1	78.3
54.8	62.3	80.2	81.9

〔解答例〕

プログラム LLSQGN [プログラムリスト4.1 + プログラムリスト4.2] を用い、NP=2~5 について計算した結果を図 4.2 (a)~(d)に示した。測定結果はある程度のリニアリティをもっているが、濃度が高くなるにつれて吸収の変化が小さくなり、1次式へのフィッティングでは十分ではない。2次曲線で測定結果がほぼフィッティングされるが、3次曲線へのフィッティング結果と比較すると偏差σは3次の方がよい。さらに、4次式へのフィッティング結果の偏差σをみると、光度計の読み取り誤差の範囲では3次と4次で有意差はない。できるだけ低次の3次式へのフィッティング結果を採用することにした。

図 4.2 (a) 1次式へのフィッティング結果 (NP=2)

```

C( 0)= 1.2752D+01
C( 1)= 8.8568D-01

XOBS(i) YOBS(i) YCAL(i)  r(i)
9.600    19.600    21.254    1.654
20.200   30.300    30.642    0.342
29.800   39.400    39.145   -0.255
39.600   48.800    47.825   -0.975
50.400   58.700    57.390   -1.310
54.800   62.300    61.287   -1.013
59.700   66.500    65.627   -0.873
65.100   71.000    70.409   -0.591
69.800   74.400    74.572    0.172
75.100   78.300    79.266    0.966
80.200   81.900    83.783    1.883
SIGMA= 1.0546

```

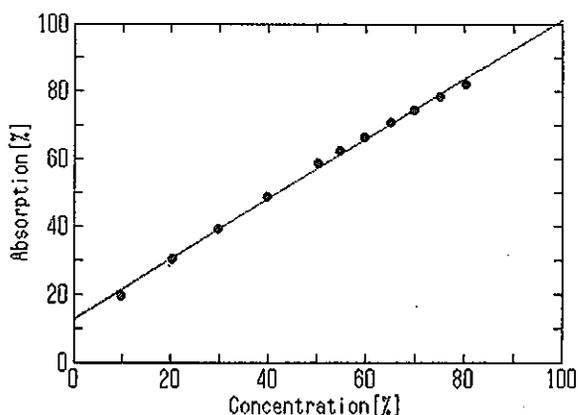


図 4.2 (b) 2次式へのフィッティング結果 (NP=3)

```

C( 0)= 9.0205D+00
C( 1)= 1.1033D+00
C( 2)= -2.3932D-03

XOBS(i) YOBS(i) YCAL(i)  r(i)
9.600    19.600    19.391   -0.209
20.200   30.300    30.330    0.030
29.800   39.400    39.772    0.372
39.600   48.800    48.957    0.157
50.400   58.700    58.546   -0.154
54.800   62.300    62.292   -0.008
59.700   66.500    66.356   -0.144
65.100   71.000    70.700   -0.300
69.800   74.400    74.368   -0.032
75.100   78.300    78.378    0.078
80.200   81.900    82.109    0.209
SIGMA= 0.1890

```

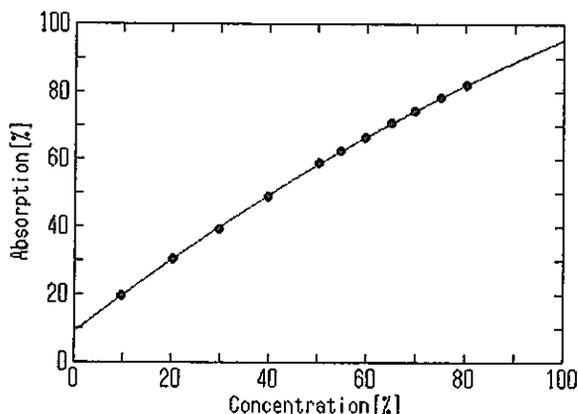


図 4. 2 (c) 3 次式へのフィッティング結果 (NP=4)

```

C( 0)= 1.0054D+01
C( 1)= 9.9709D-01
C( 2)= 3.2261D-04
C( 3)= -1.9835D-05

XOBS(i) YOBS(i) YCAL(i) r(i)
9.600 19.600 19.639 0.039
20.200 30.300 30.164 -0.136
29.800 39.400 39.529 0.129
39.600 48.800 48.813 0.013
50.400 58.700 58.588 -0.112
54.800 62.300 62.400 0.100
59.700 66.500 66.510 0.010
65.100 71.000 70.860 -0.140
69.800 74.400 74.478 0.078
75.100 78.300 78.354 0.054
80.200 81.900 81.864 -0.036
SIGMA= 0.0902
    
```

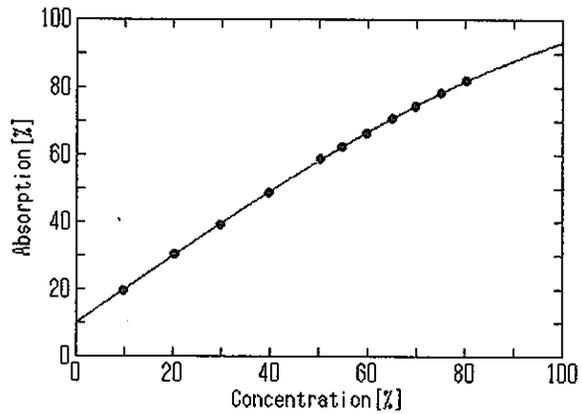
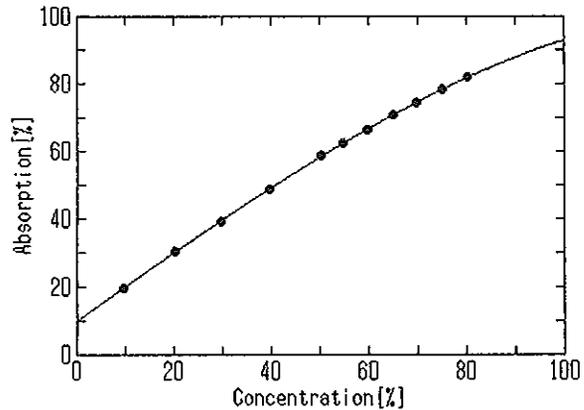


図 4. 2 (d) 4 次式へのフィッティング結果 (NP=5)

```

C( 0)= 9.9540D+00
C( 1)= 1.0120D+00
C( 2)= -3.2814D-04
C( 3)= -9.0985D-06
C( 4)= -5.9509D-08

XOBS(i) YOBS(i) YCAL(i) r(i)
9.600 19.600 19.631 0.031
20.200 30.300 30.178 -0.122
29.800 39.400 39.534 0.134
39.600 48.800 48.805 0.005
50.400 58.700 58.578 -0.122
54.800 62.300 62.394 0.094
59.700 66.500 66.511 0.011
65.100 71.000 70.868 -0.132
69.800 74.400 74.489 0.089
75.100 78.300 78.360 0.060
80.200 81.900 81.853 -0.047
SIGMA= 0.0897
    
```



#### 問題 4. 2

1. 第 3. 1 及び 3. 2 節の〔例題 3. 1〕と〔例題 3. 2〕のデータを使って、自分のプログラム LLSQGN が正しく作成されているかどうかを確かめよ。
2. これまでの自分の実験結果のフィッティングに、プログラム LLSQGN を使用してみよ。不便な点がどこかを研究し、LLSQGN を改良せよ。

### 4.3 非線形フィッティング法の基礎式

#### (1) Taylor 1 次微分補正に基づく基礎式の導出

$n$  組の測定データ  $(x_i, y_i) (i = 1 \sim n)$  を関数

$$y = f(x, c_1, c_2, \dots, c_m) \quad (4.12)$$

にフィッティングし、この関数に非線型に含まれる  $m$  個のパラメータ  $c_1, c_2, \dots, c_m$  を決定する場合を考える。

近似関数の値  $f(x_i, c_1, c_2, \dots, c_m) = (y_i)_{cal}$  と、 $x_i$  に対応する測定データ  $y_i = (y_i)_{obs}$  との差 (残差) を  $r_i$  で表す。

$$r_i = (y_i)_{cal} - (y_i)_{obs} = f(x_i, c_1, c_2, \dots, c_m) - y_i \quad (i = 1 \sim n) \quad (4.13)$$

ここで、何らかの方法によって  $m$  個のパラメータの推定値  $c_1^0, c_2^0, \dots, c_m^0$  を得ることができると考え、次のように関数  $f(x, c_1, c_2, \dots, c_m)$  を  $(c_1^0, c_2^0, \dots, c_m^0)$  の近傍で Taylor 展開し、近似的に 1 次項までをとると、次式が得られる。

$$f(x, c_1, c_2, \dots, c_m) \approx f(x, c_1^0, c_2^0, \dots, c_m^0) + \frac{\partial f}{\partial c_1} \delta c_1 + \frac{\partial f}{\partial c_2} \delta c_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial c_m} \delta c_m \quad (4.14)$$

ここで、 $\delta c_1, \delta c_2, \dots, \delta c_m$  はパラメータの真値と推定値の差であり、次式で表される。

$$\delta c_1 = c_1 - c_1^0, \quad \delta c_2 = c_2 - c_2^0, \quad \dots \quad \delta c_m = c_m - c_m^0 \quad (4.15)$$

(3.15) 式を用いれば、(3.14) 式の残差は次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} r_i &= f(x_i, c_1, c_2, \dots, c_m) - y_i \\ &= f(x_i, c_1^0, c_2^0, \dots, c_m^0) - y_i + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \delta c_1 + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_2} \right) \delta c_2 + \dots + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \right) \delta c_m \\ &= R_i + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \delta c_1 + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_2} \right) \delta c_2 + \dots + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \right) \delta c_m \end{aligned} \quad (4.16)$$

ここで、 $R_i$  は測定データとパラメータの推定値から計算できる推定残差

$$R_i = f(x_i, c_1^0, c_2^0, \dots, c_m^0) - y_i \quad (4.17)$$

を表す。また、(3.17) 式の偏微分係数  $(\partial f_i / \partial c_k)$  は、 $x = x_i, c_1 = c_1^0, c_2 = c_2^0, \dots, c_m = c_m^0$  で定義される値を表しており、測定データ及びパラメータの推定値から計算できることに注目すれば、単なる係数と考えてよいことが分かる。

それでは、(3.17) 式を用いて、真の残差  $r_i$  の平方和  $Q$  を最小にする条件を考えてみよう。 $Q$  は次式のように定義されることが分かる。

$$Q = \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n \left[ R_i + \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \delta c_1 + \frac{\partial f_i}{\partial c_2} \delta c_2 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \delta c_m \right]^2 \quad (4.18)$$

ここで、 $R_i, (\partial f_i/\partial c_1), (\partial f_i/\partial c_2), \dots, (\partial f_i/\partial c_m)$  は測定データ  $(x_i, y_i)$  とパラメータの推定値  $c_1^0, c_2^0, \dots, c_m^0$  から計算できるから、 $Q$  は  $\delta c_1, \delta c_2, \dots, \delta c_m$  のみの関数と考えてよい。この関数  $Q(\delta c_1, \delta c_2, \dots, \delta c_m)$  は  $\delta c_1, \delta c_2, \dots, \delta c_m$  に関する偏微分係数が同時に 0 になるとき最小値をとる。まず、 $\delta c_k$  ( $k=1 \sim m$ ) に関する偏微分係数を考えてみる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial(\delta c_k)} &= 2 \sum_{i=1}^n \left( R_i + \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \delta c_1 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial c_k} \delta c_k + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \delta c_m \right) \\ &\quad \cdot \frac{\partial}{\partial(\delta c_k)} \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \delta c_1 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial c_k} \delta c_k + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \delta c_m \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.19)$$

この式の右辺の 2 つ目の括弧のなかで、 $\delta c_k$  があるのは真ん中の  $(\partial f_i/\partial c_k)\delta c_k$  の項だけであることに注目して偏微分を行うと、 $(\partial f_i/\partial c_k)$  だけが残るから、結局(4.19)式は次式のようになる。

$$2 \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_k} \right) R_i + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_k} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \delta c_1 + \dots + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_k} \right)^2 \delta c_k + \dots + \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_k} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \right) \delta c_m \right\} = 0 \quad (4.20)$$

$R_i$  と  $(\partial f_i/\partial c_k)$  は実験データ及びパラメータの推定値から計算できるから、(4.20)式で未知の変数は  $\delta c_k$  ( $k=1 \sim m$ ) であることに着目し、(4.20)式を  $k=1 \sim m$  について書き下ろすと次のようになる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta c_1 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right)^2 + \delta c_2 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_2} \right) + \dots + \delta c_m \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \right) = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) R_i \\ \delta c_1 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_2} \right) + \delta c_2 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_2} \right)^2 + \dots + \delta c_m \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_2} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \right) = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_2} \right) R_i \\ \vdots \\ \delta c_1 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_1} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \right) + \delta c_2 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_2} \right) \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \right) + \dots + \delta c_m \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \right)^2 = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_m} \right) R_i \end{array} \right. \quad (4.21)$$

すなわち、(4.21)式はパラメータ推定値に対する補正量  $\delta c_1, \delta c_2, \dots, \delta c_m$  に関する  $m$  元 1 次連立方程式であることが分かる。(4.21)式を解いて  $\delta c_1, \delta c_2, \dots, \delta c_m$  が得られると、補正されたパラメータ  $c_1, c_2, \dots, c_m$  は、(4.15)式から次のように求まることになる。

$$c_1 = c_1^0 + \delta c_1, \quad c_2 = c_2^0 + \delta c_2, \quad \dots \quad c_m = c_m^0 + \delta c_m \quad (4.22)$$

補正量  $\delta c_1, \delta c_2, \dots, \delta c_m$  がまだ大きい場合には、この補正されたパラメータ  $c_1, c_2, \dots, c_m$  をそれぞれ  $c_1^0, c_2^0, \dots, c_m^0$  に置き換えて、再度(4.21)式を解き、パラメータをさらに補正していく。この計算を繰り返せば、求める非線型パラメータ  $c_1, c_2, \dots, c_m$  の値を計算することがきでる。小さな正数を  $\varepsilon$  とすると、収束判定条件は次式で表される ( $l$  回の繰り返し後)。

$$\left\{ \begin{array}{l} |\delta c_k| \leq \varepsilon \quad \text{のとき} \\ c_k = c_k^l + \delta c_k \end{array} \right. \quad (4.23)$$

(2) 基礎式の行列表現

プログラミングを考えて、(4.21)~(4.22)式を行列で表現しておくと、

$$AC_{\delta} = D \quad (4.24)$$

$$C_{\delta} = A^{-1}D = BD \quad (4.25)$$

となる。ここで、 $B$ は行列 $A$ の逆行列 ( $B = A^{-1}$ ) であり、

$$A = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_1}\right)^2 & \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_1}\right)\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_2}\right) & \cdots & \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_1}\right)\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_m}\right) \\ \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_2}\right)\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_1}\right) & \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_2}\right)^2 & \cdots & \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_2}\right)\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_m}\right) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_m}\right)\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_1}\right) & \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_m}\right)\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_2}\right) & \cdots & \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_m}\right)^2 \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

$$C_{\delta} = \begin{pmatrix} \delta c_1 \\ \delta c_2 \\ \vdots \\ \delta c_m \end{pmatrix}, \quad D = \begin{pmatrix} -\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_1}\right) R_i \\ -\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_2}\right) R_i \\ \vdots \\ -\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_m}\right) R_i \end{pmatrix}$$

である。(4.25)式の計算によって  $C_{\delta}$  を求め、次式に従ってパラメータの補正計算を繰り返せばよい。

$$C = C^0 + C_{\delta} \quad (4.27)$$

ここで、

$$C = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix}, \quad C^0 = \begin{pmatrix} c_1^0 \\ c_2^0 \\ \vdots \\ c_m^0 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

### (3) 偏微分係数の計算法

(4.26)式の行列  $A$  及び  $D$  に含まれる  $(\partial f_i / \partial c_k)$  は、関数  $f(x, c_1, c_2, \dots, c_m)$  の  $c_k$  に関する偏微分係数であり、 $x = x_i, c = c_k^0$  で定義される値である。

$$\frac{\partial f_i}{\partial c_k} = \left\{ \frac{\partial}{\partial c_k} f(x, c_1, c_2, \dots, c_m) \right\}_{x=x_i, c_k=c_k^0} \quad (4.29)$$

偏微分係数を関数形で求めておくのは煩わしいので、本書では次のようにして得られる近似値を計算に使うことにする。

微分の定義を思い出してみよう。 $x$  に関するある関数  $g(x)$  を考えると、この関数の  $x$  に関する微分は次式で定義される。

$$g'(x) = \frac{\partial}{\partial x} g(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(x+h) - g(x)}{h} \quad (4.30)$$

この式を用いれば、(4.29)式で定義される偏微分係数の近似値は、次式から求めることができよう。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_i}{\partial c_k} &= \frac{f(c_k^0 + h) - f(c_k^0)}{h} \\ &= \frac{f(x_i, c_1^0, c_2^0, \dots, c_k^0 + h, \dots, c_m^0) - f(x_i, c_1^0, c_2^0, \dots, c_k^0, \dots, c_m^0)}{h} \end{aligned} \quad (4.31)$$

この式は、関数  $f(x_i, c_1^0, c_2^0, \dots, c_k^0, \dots, c_m^0)$  に含まれる変数  $x_i, c_1^0, c_2^0, \dots, c_{k-1}^0, c_{k+1}^0, \dots, c_m^0$  を無視し、 $c_k^0$  だけの関数  $f(c_k^0)$  と考えて微分をとったものである。ここで、 $h$  は適当な微小値であり、実験データ  $x_i$  及びパラメータの推定値  $c_0^0, c_1^0, \dots, c_m^0$  から簡単に偏微分係数  $(\partial f_i / \partial c_k)$  が計算できることが分かる。この方法を採用する理由は、単に面倒な偏微分を行い関数形で表すことを避けたいだけでなく、応用上極めて発展的な側面を持たせ得るからである。この発展的側面については第5章実例集で説明する。

## 4.4 非線型フィッティング法のプログラム

### (1) プログラム (NLSQBS) の概要

決定すべき非線型パラメータが3つ以上の場合でもフィッティング計算ができるように一般化するには、4.3節で導いた基礎式を用いればよい。これらの基礎式に基づいた基本プログラムを〔プログラムリスト4.3〕に示した（重複をさけるため、サルフィンプログラム MATINV と GRAPHN はリストから省略した）。このプログラムを自由に使いこなせるようにするのが、この節の目的である。この基本プログラムの名称を NLSQBS としておく。

線型法の基本プログラム (LLSQGN) と同じように、プログラム NLSQBS にはフィッティング結果のグラフ化機能をもたせることにする。また、入力データ (測定データ) の書き換えも必要となるので、プログラム全体を表 4.3 に示すように

- (a) 専用固定部分 : NLSQBS専用で殆ど書き換え不要の部分
- (b) 専用変動部分 : 読者が必要に応じて書き換える必要がある部分
- (c) 汎用固定部分 : 他のプログラムにも利用できる汎用性のある部分

の3つに分類し、それぞれにステートメント行数を割り当てて作成してある。

表 4.3 プログラム NLSQBS の構成と割当行数の考え方

区分	割当行数	サブルーチン名等及び概略機能
(a)	1000-3990行	<p>main : NLSQBSの各サブルーチンジョブの制御*</p> <p>*NLSQ : (4.26)式の行列Aの要素を計算するとともに、逆行列計算を経て(4.25)式に基づき、求めるパラメータの補正計算を行う*</p> <p>*PRINTA : 計算結果の印刷</p> <p>*DPLOTA : 測定データのプロット(LLSQGNと同じ)</p> <p>*CPLOTA : フィッティング曲線のプロット(LLSQGNと多少異なる)</p> <p>*HDCOPY : グラフの印刷制御</p>
	4000-4990行	-
(b)	5000-5990行	*DATAIN : 測定データ, グラフ処理制御データの入力
	6000-7990行	*FUNC : フィッティング関数の定義
(c)	8000-8990行	*MATINV : 逆行列計算サブルーチン
	9000-9990行	*GRAPHN : グラフのx軸, y軸, 両軸の目盛, 両軸のサブタイトルなどを描くサブルーチン

(注\*) NLSQBSを便利なプログラムにするには、目的に応じてmain及びNLSQを書き換える必要がある。

## (2) NLSQBSに使用されている主な変数

プログラム NLSQBS で使用されている主な変数について、簡単に説明しておく。下の説明から分かるように、非線型法の計算で必要な変数は殆どが線型法の基本プログラム

(LLSQGN)で使用されたものと同じである。非線型法で新たに必要となった変数、あるいは意味が異なる場合には下線を付してある。

### ① 配列変数

- XD(i) : 測定データ  $x_i$  ( $i=1 \sim \text{NDATA}$ ) \*
- YD(i) : 測定データ  $y_i$  ( $i=1 \sim \text{NDATA}$ ) \*
- YC(i) : データ  $x_i$  に対応する計算値  $(y_i)_{cal}$
- A(k, j) : (4.26)式の行列  $A$  (測定データから計算できる  $\Sigma$  の項)。添字  $k, j$  の範囲は  $(k=1 \sim m)(j=1 \sim m)$
- B(k, j) : 行列  $A$  の逆行列  $B = A^{-1}$  ( $k=1 \sim m)(j=1 \sim m)$
- C(k) : パラメータの推定値  $c_1^0, c_2^0, \dots, c_m^0$  を要素とするカラム行列  $C$
- D(k) : (4.26)式のカラム行列  $D$  (測定データから計算できる  $\Sigma$  の項)
- DLC(k) : (4.25)式によって計算されるパラメータ補正量  $C_b = A^{-1}D$   
C(k), D(k), DLC(k)とも添字の範囲は  $(k=1 \sim m)$
- DERV(k, i): (4.31)式で定義される  $c_k = c_k^0$ ,  $x = x_i$  における偏微分係数  $(\partial f_i / \partial c_k)$  の値。添字の範囲は  $(k=1 \sim m)(i=1 \sim \text{NDATA})$

### ② 非配列変数

- NP : 決定すべきパラメータの数 (本文記号では  $m$  に相当する)
- NDATA : データの個数  $n$  (入力データの読み込み回数から自動的に決められるので、データとして入力する必要はない)
- ITERMAX : パラメータ補正計算の繰り返し最大回数
- EPS : パラメータ補正計算の収束判定条件  $\varepsilon$  (小さな正の数)
- H : 偏微分係数の近似値を求めるのに必要な微小増分  $h$  (小さな正の数)
- SX1 }  
SX2 } 描きたいグラフの大きさを決めるスクリーン座標 (ドット数で表した座標であり、高画質モニタは600x300ドットなのでこの範囲内で与える)  
SY1 }  
SY2 }
- WX1 : 描きたいグラフの x 軸最小値 (測定単位でよい) \*
- WX2 : 描きたいグラフの x 軸最大値 (測定単位でよい) \*
- DX : 同 x 軸の目盛りを付ける間隔\*
- NXS : 付けた目盛りに数字を書き込む間隔
- WY1 : 描きたいグラフの y 軸最小値 (測定単位でよい) \*
- WY2 : 描きたいグラフの y 軸最大値 (測定単位でよい) \*
- DY : 同 x 軸の目盛りを付ける間隔\*
- NYS : 付けた目盛りに数字を書き込む間隔
- XAXIS\$ : x 軸につけるサブタイトル (ストリング変数である)
- YAXIS\$ : y 軸につけるサブタイトル (ストリング変数である)

\*注) NLSQBSでは、理解し易さを重視し、サブルーチンDATAINは READ/DATA文でデータを読み込む方式のみを示した。その結果、変数 JDATAとJPLOT は不要となっていることに注意。

```

1000 '
1010 '          ----- Program NLSQBS -----
1020 '
1030 '      Least square fitting for non-linear parameters
1040 '
1050 '
1060 DEFINT I-N      : DEFDBL A-H,O-Z
1070 '
1080 DIM XD(100)      , YD(100)  , YC(100)
1090 DIM A(10,10)    , B(10,10) , C(10)  , D(10)
1100 DIM DERV(10,100), DLC(10)
1110 '
1120 DEF FNX(X)=((SX2-SX1)*X+WX2*SX1-WX1*SX2)/(WX2-WX1)
1130 DEF FNY(Y)=((SY2-SY1)*Y+WY2*SY1-WY1*SY2)/(WY2-WY1)
1140 '
1150          GOSUB *DATAIN
1160 '
1170          ITER= 0      : GOSUB *PRINTA
1180 '
1190          ITER= ITER+1
1200 '
1210          GOSUB *NLSQ
1220 '
1230          GOSUB *PRINTA
1240 '
1250          IF ITER>ITERMAX THEN 1300
1260          IF JDG$="over" THEN 1300
1270 '
1280          GOTO 1190
1290 '
1300          GOSUB *GRAPHN
1310 '
1320          GOSUB *DPLOTA
1330 '
1340          GOSUB *CPLOTA
1350 '
1360          GOSUB *HDCOPY
1370 '
1380 END
1390 '

```

(注釈: メインプログラム)

1120-1130: 通常の直交座標からスクリーン座標への座標変換関数を定義。スクリーン座標の原点は左上にあるため変換が必要。

1170 : パラメータの初期推定値を用いた場合のフィッティングの度合いを印刷する。

1190-1280: パラメータ推定値の補正計算を繰り返す部分。

1210 : (4.26)式の行列  $A$ ,  $D$  及び逆行列  $A^{-1}$  を計算し, (4.25)式から, パラメータ補正量  $C_0$  及び補正されたパラメータ  $C$  を計算する。

1230 : 補正されたパラメータを用いてフィッティング結果を印刷する。

1250-1260: 補正計算の最大繰り返し回数(ITERMAX) を越えた場合, あるいはパラメータ補正量  $DLC(k)$  が収束判定条件  $\varepsilon$  よりも小さくなった場合には, 1300行からのグラフ作成に移行し, その他の場合には1190行に戻って, 補正計算を繰り返す。

1300-1360: 測定データとフィッティング結果のグラフ化を行う。

```

1400 *
1410 *NLSQ
1420 *
1430     FOR I=1 TO NP
1440         FOR L=1 TO NDATA
1450             CO= C(I)
1460             X = XD(L) : GOSUB *FUNC : YC(L)= Y
1470             YO= Y
1480 *
1490             C(I)= C(I)+H
1500             X = XD(L) : GOSUB *FUNC
1510             YH= Y
1520 *
1530             DERV(I,L)= (YH-YO)/H
1540             C(I) = CO
1550         NEXT L
1560     NEXT I
1570 *
1580     FOR I=1 TO NP
1590         FOR J=I TO NP
1600             S=0
1610             FOR L=1 TO NDATA
1620                 S = S+DERV(I,L)*DERV(J,L)
1630             NEXT L
1640             A(I,J) = S
1650             A(J,I) = S
1660         NEXT J
1670     NEXT I
1680 *
1690     FOR I=1 TO NP
1700         S=0
1710         FOR L=1 TO NDATA
1720             S = S+DERV(I,L)*( YC(L)-YD(L) )
1730         NEXT L
1740         D(I)=-S
1750     NEXT I
1760 *
1770         N=NP : GOSUB *MATINV
1780 *
1790     FOR I=1 TO NP
1800         S=0
1810         FOR K=1 TO NP
1820             S = S+B(I,K)*D(K)
1830         NEXT K
1840         DLC(I)= S
1850         C(I) = C(I)+DLC(I)
1860     NEXT I
1870 *
1880     FOR I=1 TO NP
1890         IF ABS( DLC(I) )>EPS THEN 1930
1900     NEXT I
1910 *
1920     JDG$= "over"      : RETURN
1930     JDG$= "continue" : RETURN
1940 *

```

(注釈： サブルーチン NLSQ )

1430-1560 : (4.31)式によって偏微分係数( $\partial f_i / \partial c_k$ )を計算し DERV(k, i)に記憶しておく。さらに一般化したプログラムとするには、この部分を改良する必要がある(第5.1節で説明する)。

1580-1670 : (4.26)式の行列  $A$  を計算。

1690-1750 : (4.26)式の行列  $D$  を計算。

1770 : 行列  $A$  の次数  $N$  を  $N=NP$  と定義し、逆行列  $B = A^{-1}$  を計算。

1790-1860 : パラメータ補正量  $C_0$  及び補正されたパラメータ  $C$  を計算。

1880-1930 : 計算結果は収束判定条件を満たしているかを判断。

```

1950 '
1960 *PRINTA
1970 '
1980   FMD4$= "   ##   ##.###^ ^ ^   ##.###^ ^ ^"
1990   FMR4$= "###.###"
2000   FMR3$= "###.###"
2010   FMI2$= "iter=##"
2020 '
2030   LPRINT
2040   LPRINT USING FMI2$; ITER
2050 '
2060   LPRINT "      i          C(i)      delta C(i)"
2070   FOR I=1 TO NP
2080     LPRINT USING FMD4$; I;C(I);DLC(I)
2090   NEXT I
2100 '
2110   LPRINT:LPRINT "   XOBS(i)  YOBS(i)  YCAL(i)   r(i)"
2120 '
2130   S=0
2140   FOR L=1 TO NDATA
2150 '
2160     XOBS= XD(L)
2170     YOBS= YD(L)
2180     X   = XOBS      : GOSUB *FUNC
2190     YCAL= Y
2200     RI  = YCAL-YOBS
2210     S   = S+RI^2
2220 '
2230     LPRINT USING FMR3$;XOBS;YOBS;YCAL;RI
2240   NEXT L
2250   SIGMA= SQR(S/NDATA)
2260 '
2270   LPRINT TAB(10);"SIGMA=";
2280   LPRINT USING FMR4$;SIGMA
2290   LPRINT:LPRINT
2300 '
2310   RETURN
2320 '

```

( 注釈 : サブルーチン PRINTA )

1980-2010 : 印刷 format をストリング変数で指定しておく。

2040 : 補正計算の繰り返し回数を印刷。

2060-2090 : 補正されたパラメータ  $C$  と補正量  $C_0$  を印刷。

2140-2240 :  $x_i, (y_i)_{obs}, (y_i)_{cal}, r_i = (y_i)_{cal} - (y_i)_{obs}$  を印刷するとともに、残差の 2 乗和を計算する。

2250-2290 : 偏差  $\sigma$  を計算し、印刷する。

```

2330 '
2340 *DPLOTA
2350 '
2360     FOR I=1 TO NDATA
2370     XI= XD(I)
2380     YI= YD(I)
2390 '
2400     X = FNX(XI)
2410     Y = FNY(YI)
2420     IF X<SX1 OR X>SX2 THEN 2450
2430     IF Y<SY2 OR Y>SY1 THEN 2450
2440     CIRCLE(X,Y),3 : PAINT(X,Y)
2450     NEXT I
2460 '
2470 RETURN
2480 '
2490 '
2500 *CPLOTA
2510 '
2520     MAXDOT= (SX2-SX1)
2530     DOTX = (WX2-WX1)/MAXDOT
2540 '
2550     FOR I=0 TO MAXDOT
2560     XI= I*DOTX
2570     X = XI      : GOSUB *FUNC
2580     YI= Y
2590 '
2600     X= FNX(XI)
2610     Y= FNY(YI)
2620     IF X<SX1 OR X>SX2 THEN 2660
2630     IF X<SY2 OR Y>SY1 THEN 2660
2640     IF I=0 THEN 2660
2650     LINE(X0,Y0)-(X,Y)
2660     X0=X : Y0=Y
2670     NEXT I
2680 '
2690 RETURN
2700 '
2710 '
2720 *HDCOPY
2730 '
2740     PRINT "HARD COPY ? (Y/N)";
2750     CPY$=INKEY$ : IF CPY$="" THEN 2750 ELSE PRINT CPY$
2760     IF CPY$<>"Y" THEN 2790
2770     COPY 2
2780 '
2790     PRINT "CLEAR SCREEN ? (Y/N)";
2800     CLR$=INKEY$ : IF CLR$="" THEN 2800 ELSE PRINT CLR$
2810     IF CLR$<>"Y" THEN 2840
2820     CLS 3
2830 '
2840 RETURN
2850 '

```

(注釈: サブルーチン DPLOTA, CPLOTA, HDCOPY)

- \*DPLOTA : NDATA 個の実験データをスクリーン上にプロットする LLNQGN のサブルーチンと全く同じである。
- \*CPLOTA : 計算式をプロットするカーブプロッタである。LLNQGN のサブルーチンと違う点は、サブルーチン \*FUNC を呼び出して、フィッティング結果  $(y_i)_{cal}$  を計算するところ (2570行) だけである。
- \*HDCOPY : LLNQGN のサブルーチンと全く同じである。

```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     READ NP, ITERMAX, EPS , H
5030     DATA 2, 10 , .0001, .0001
5040 '
5050     FOR I=1 TO NP
5060     READ C(I)
5070     NEXT I
5080 '
5090     DATA .1. , -1.
5100 '
5110     READ SX1, SX2, SY1, SY2
5120     DATA 100, 460, 270, 20
5130 '
5140     READ XAXIS$ , YAXIS$
5150     DATA "time [ms]" , "current[mA]"
5160 '
5170     READ WX1, WX2, DX , NXS
5180     DATA 0 , 1.0, .2 , 5
5190 '
5200     READ WY1, WY2, DY , NYS
5210     DATA 0 , 3 , .5 , 2
5220 '
5230     I=0
5240     READ XI,YI : IF XI=999 THEN 5300
5250     I=I+1
5260     XD(I)= XI
5270     YD(I)= YI
5280     GOTO 5240
5290 '
5300     NDATA=I
5310 '
5320     DATA .0 , 2.49
5330     DATA .2 , 0.76
5340     DATA .4 , 0.22
5350     DATA .6 , 0.08
5360     DATA .8 , 0.01
5370     DATA 1.0 , 0.02
5380     DATA 999 , 0
5390 '
5400     RETURN
5410 '
5420 '
6000 *FUNC
6010 '
6020     Y = C(1)*EXP( C(2)*X )
6030 '
6040     RETURN
6050 '

```

( 注釈 : サブルーチンプログラム DATAIN, \*FUNC )

\*DATAIN

5020-5030 : フィッティングパラメータ数 NP, 補正計算の最大繰り返し回数 ITERMAX, 収束判定条件 EPS, 偏微分係数計算のための微小増分 Hを読み込む。

5050-5070 : パラメータの初期推定値 (NP個) を読み込む。

5110-5210 : グラフ化のためのデータを読み込む。

5230-5380 : 測定データを読み込む。データのEnd markはXI=999である。

\*FUNC : 測定データをフィッティングしたい関数形を次の形式で定義する。

$$Y = f( x, C(1), C(2), C(3), \dots )$$

〔例題4.2〕ある抵抗Rを含む回路に直列に電荷を有するコンデンサーCをつなぐ。時刻  $x=0$  でスイッチを閉じて生ずる過電流  $y$  を測定した結果が右の表である。このデータを次の関数

$$y = c_1 e^{c_2 x}$$

にフィッティングせよ。(右表のデータは例題3.2(2)と同じデータである。)

$x_i$ [ms]	$y_i$ [mA]
0.0	2.49
0.2	0.76
0.4	0.22
0.6	0.08
0.8	0.01
1.0	0.02

〔解答例〕〔プログラリスト4.3〕を用いて計算した結果を表4.4及び図4.3に示した。

表4.4 NLSQBSによる計算結果

フィッティング結果:

$$y = 2.49 e^{-5.96x} \pm 0.01$$

iter= 0

i	C(i)	delta C(i)
1	1.0000D+00	0.0000D+00
2	-1.0000D+00	0.0000D+00

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	r(i)
0.000	2.490	1.000	-1.490
0.200	0.760	0.819	0.059
0.400	0.220	0.670	0.450
0.600	0.080	0.549	0.469
0.800	0.010	0.449	0.439
1.000	0.020	0.368	0.348

SIGMA= 0.7024

iter= 1

i	C(i)	delta C(i)
1	2.0590D+00	1.0590D+00
2	-3.9864D+00	-2.9864D+00

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	r(i)
0.000	2.490	2.059	-0.431
0.200	0.760	0.928	0.168
0.400	0.220	0.418	0.198
0.600	0.080	0.188	0.108
0.800	0.010	0.085	0.075
1.000	0.020	0.038	0.018

SIGMA= 0.2124

iter= 2

i	C(i)	delta C(i)
1	2.4764D+00	4.1739D-01
2	-5.6740D+00	-1.6877D+00

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	r(i)
0.000	2.490	2.476	-0.014
0.200	0.760	0.796	0.036
0.400	0.220	0.256	0.036
0.600	0.080	0.082	0.002
0.800	0.010	0.026	0.016
1.000	0.020	0.009	-0.011

SIGMA= 0.0231

iter= 3

i	C(i)	delta C(i)
1	2.4904D+00	1.4007D-02
2	-5.9495D+00	-2.7543D-01

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	r(i)
0.000	2.490	2.490	0.000
0.200	0.760	0.758	-0.002
0.400	0.220	0.231	0.011
0.600	0.080	0.070	-0.010
0.800	0.010	0.021	0.011
1.000	0.020	0.006	-0.014

SIGMA= 0.0094

iter= 4

i	C(i)	delta C(i)
1	2.4905D+00	7.8602D-05
2	-5.9590D+00	-9.5154D-03

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	r(i)
0.000	2.490	2.490	0.000
0.200	0.760	0.756	-0.004
0.400	0.220	0.230	0.010
0.600	0.080	0.070	-0.010
0.800	0.010	0.021	0.011
1.000	0.020	0.006	-0.014

SIGMA= 0.0093

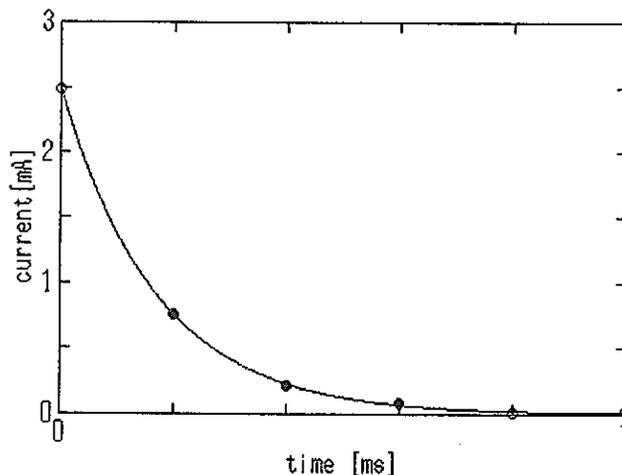


図4.3 NLSQBSによるフィッティング結果

#### 問 題 4.4

1. 自分のプログラム NLSQBS が正しく作成されているかどうかを確かめるため、〔例題4.2〕を実際に解いてみよ。
2. これまでの自分の実験結果のフィッティングに、プログラム NLSQBS を使用してみよ。不便な点がどこかを研究し、NLSQBSを改良せよ。

## 5. データフィッティングの実例

### (1) 非線型法によるフィッティングの実例について

ここで取り上げるのは、全て非線型法によるデータフィッティングの例である。非線型法がどのくらい有効なフィッティング法かを端的に示すことに重点を置き、表5.1に示すような性格の異なるものを選んだ。例えば、データフィッティングと言えば、フィッティングしたい関数式が明示的に表現されているのが普通である。しかし、このように限定されたフィッティングに限らず、実験データから連立微分方程式、あるいは固有値問題に含まれるパラメータの決定にも威力を発揮できるのが非線型法の特徴であり、その応用範囲は読者の着想によって広がりが増すのも大きな特徴である。その具体的手法については、個々の実施例から習得し、これら実施例を参考に読者の豊かな想像力によって応用分野を広げることができるようにするのが本章の狙いである。

表5.1 本書で取り上げた実施例と分類

変数	関数	具 体 例
連続的変数	明示的直接的	(1) フルンゲ-ツの变形角による圧力測定較正曲線 [第5.1節] $P = c_1 + c_2 \theta + c_3 \sin(c_4 \theta + c_5)$ (2) 反応の進行による組成濃度の時間変化 [第5.2節] $y = c_1 e^{c_2 t} + c_3 e^{c_4 t} + c_5$
	間接的	(3) 反応の進行による組成濃度の時間変化 [第5.3節] $\begin{cases} \frac{dx(t)}{dt} = c_1 [y(t) - x(t)] \\ \frac{dy(t)}{dt} = c_2 [x(t) - y(t)] + c_3 [y_c - y(t)] \end{cases}$
離散変数	明示的直接的	(4) 分子の振動回転スペクトル→分子定数決定 [第5.4節] 離散的な振動回転遷移スペクトル線（吸収波長）は、離散変数である回転量子数に関係づけられている
	間接的	(5) 分子振動スペクトル→分子内ポテンシャル関数決定 [第5.5節] これは $ H - \lambda E  = 0$ 型の固有値問題において、測定値 $\lambda_i$ から行列 $H$ に含まれるパラメータを決定する問題

### (2) 問題パターンの分類とプログラムの改良

第4.4節に示した非線型フィッティング用の基本プログラムは、理解し易さを重点に置いて作成したものである。上記の特徴を活かしたフィッティングを考えると、この基本プログラムをある程度改良し一般化しておく方がよいが、どのような問題にも対処できる万能プログラムを開発するのが本書の目的ではないので、表5.1に取り上げたような問題を取り扱うことができる範囲の改良例を示すことにする。

(a) フィッティング問題の分類

表5.1で分類したフィッティング問題をグラフ化の必要性の有無を含めたプログラミングの観点から整理すると表5.2に示すように3つに分けることができる（これはあくまでも一つの考え方である）。問題の種別を表すインデックスとしてプログラム上では JTYP を用いる。

表5.2 フィッティング問題の分類とその概要

分類内容		結果のグラフ化
xが連続変数である		実験データのプロットとともに、フィッティング結果を曲線表示する。
JYTP=0	関数が $y=f(x)$ で表現できる	
JYTP=1	関数が連立微分方程式で表現されている	
xが離散変数である		決定されたパラメータによる固有値等の再現性が主要課題。残差 $r_i$ をプロットする。
JYTP=2	関数が $y=f(x)$ で表現できる	
	関数が固有値問題形式で表現されている	

(b) 偏微分係数の計算手順の変更— \*FUNCの変更点(1)

基本プログラム (NLSQBS) では、偏微分係数  $DERV(I, L)$  の計算手順は下表の一番内側のFOR/NEXTループを見れば分かるように、測定データ  $XD(L)$  を1つずつサブルーチン  $FUNC$  に供給する形で計算している。これは、読者が理解し易い形でプログラムを示したかったからである。

本章の実施例で現れる連立微分方程式や固有値問題では、測定データ1つずつに対して関数値を求めるよりも、測定データ全体  $XD(L)$ , ( $L=1\sim NDATA$ ) に対して全ての計算値  $YC(L)$ , ( $L=1\sim NDATA$ ) を一度に計算した方が効率的である。

サブルーチン  $FUNC$  は1つの $XD$ に対応して1つの計算値 $YC$ を与えるのではなく全ての $XD$ に対応する複数の計算値 $YC$ を与えるサブルーチンに改良しなければならない。これに伴い、偏微分係数の計算手順の変更も必要となる。

```

1430 FOR I=1 TO NP
1440   FOR L=1 TO NDATA
1450     C0= C(I)
1460     X = XD(L) : GOSUB *FUNC
1470     Y0= Y
1480 '
1490     C(I)= C(I)+H
1500     X = XD(L) : GOSUB *FUNC
1510     YH= Y
1520 '
1530     DERV(I, L)= (YH-Y0)/H
1540     C(I)=C0
1550   NEXT L
1560 NEXT I

```

(c) \*NLSQ と \*CPLOTAにおける関数計算の違い—\*FUNC の変更点(2)

サブルーチン FUNC は非線型最小 2 乗計算に使われるだけでなく、グラフ作成にも使われる。非線型最小 2 乗計算 (\*NLSQ)では、測定データXD(L) に対応する関数値を求めるのに対して、グラフ作成 (\*CPLOTA)ではモニター画面上に 1 ドットずつ (あるいは連立微分方程式の場合は、X の増分HAごとに) Xの値を増やしながら関数値を計算する。これら両方の関数計算ができるように、サブルーチン FUNC の機能を 2 重化しておく必要がある。FUNC がどちらの計算に対応しているかを識別する変数として JCL\$ を用い、JCL\$="NLSQ" ならば最小 2 乗計算、JCL\$="PLOT" ならばグラフ作成に対応していることを示すことにする。

(d) \*DPLOTA の変更

基本プログラム (NLSQBS) では、\*DPLOTA は測定データをプロットするだけの単一機能であったが、JTYF=0, 1のとき測定データをプロットし、JTYF=2のとき残差をプロットするように機能を変更した。

(e) \*CPLOTA の変更

基本プログラム (NLSQBS) は、フィッティング関数が $y=f(x)$ の形に明示的に表現され、1つのxの値に対して関数値が1つ決まる場合だけを想定した。従って、グラフ作成ではモニター画面上に 1 ドットずつxの値を増やしながらグラフを作成した。しかし、連立微分方程式へのフィッティングの場合には、数値解が十分小さい間隔で計算されているので、数値解そのものをプロットすればよい。この両方のグラフ化が可能ないように、サブルーチン CPLOTA の機能を 2 重化した。

(3) ある程度一般化した非線型フィッティングプログラム ( NLSQGN )

以上のような改良内容を盛り込んで、ある程度一般化した非線型法によるフィッティングプログラム ( NLSQGN ) を〔プログラムリスト 5. 1〕に示した。基本的な構成及び用いられている変数の内容は基本プログラム ( NLSQBS ) と同じである。改良に伴い追加した変数等については〔プログラムリスト〕の注釈欄に記載した。

非線型法のフィッティングでは、サブルーチン\*DATAIN と \*FUNCについては個々の問題ごとに作成しなければならない性格のものである。〔プログラムリスト 5. 1〕に示されたサブルーチン\*DATAIN と \*FUNCは単なる一例であることに注意せよ。非線型フィッティング法をマスターするには、この 2つのサブルーチンの作成・取扱いに慣れればよいのである。

```

1000 '
1010 '          ----- Program NLSQGN -----
1020 '
1030 '      Least square fitting for non-linear parameters
1040 '
1050 '
1060 DEFINT I-N      : DEFDBL A-H,O-Z
1070 '
1080 DIM  XD(100) , YD(100) , YC(500)      , Y4(2,500)
1090 DIM  A(10,10), B(10,10), C(10), D(10), DLC(10)
1100 DIM  YO(100) , YH(100) , DERV(10,100), H(10,10)
1110 '
1120 DEF  FNX(X)=((SX2-SX1)*X+WX2*SX1-WX1*SX2)/(WX2-WX1)
1130 DEF  FNY(Y)=((SY2-SY1)*Y+WY2*SY1-WY1*SY2)/(WY2-WY1)
1140 '
1150 '                      GOSUB *DATAIN
1160 '
1170 '      ITER= 0      : GOSUB *PRINTA
1180 '
1190 '      ITER= ITER+1
1200 '
1210 '                      GOSUB *NLSQ
1220 '
1230 '                      GOSUB *PRINTA
1240 '
1250 '      IF ITER>ITERMAX THEN 1300
1260 '      IF JDG$="over" THEN 1300
1270 '
1280 '      GOTO 1190
1290 '
1300 '                      GOSUB *GRAPHN
1310 '
1320 '                      GOSUB *DPLOTA
1330 '
1340 '                      GOSUB *CPLOTA
1350 '
1360 '                      GOSUB *HDCOPY
1370 '
1380 END
1390 '

```

(注釈: メインプログラム)

1150-1380: NLSQBSに比べ、配列宣言が多少変更されているだけであり、殆ど同じ形式で書かれたメインプログラムである。従って、追加した配列変数について以下に説明する。

1080-1100: 連立微分方程式の数値解を記憶しておく配列変数 Y4(2, 500), 固有値問題の解析で必要となる配列 H(10, 10) を追加した。

1100: 偏微分係数計算(YH(L)-YO(L))/H 用の配列変数 YH(100)とYO(100)を追加した。

```

1400 '
1410 *NLSQ
1420 '
1430     JCL$= "NLSQ"
1440 '
1450     GOSUB *FUNC
1460 '
1470     FOR L=1 TO NDATA
1480         YO(L) = YC(L)
1490     NEXT L
1500 '
1510     FOR II=1 TO NP
1520         CO = C(II)
1530         C(II)= C(II)+H
1540 '
1550         GOSUB *FUNC
1560 '
1570         FOR LL=1 TO NDATA
1580             YH(LL) = YC(LL)
1590             DERV(II,LL)=( YH(LL)-YO(LL) )/H
1600         NEXT LL
1610 '
1620         C(II)= CO
1630     NEXT II
1640 '
1650     FOR I=1 TO NP
1660         FOR J=I TO NP
1670             S=0
1680             FOR L=1 TO NDATA
1690                 S = S+DERV(I,L)*DERV(J,L)
1700             NEXT L
1710             A(I,J) = S
1720             A(J,I) = S
1730         NEXT J
1740     NEXT I
1750 '
1760     FOR I=1 TO NP
1770         S=0
1780         FOR L=1 TO NDATA
1790             S = S+DERV(I,L)*( YO(L)-YD(L) )
1800         NEXT L
1810         D(I)=-S
1820     NEXT I
1830 '
1840         N=NP : GOSUB *MATINV
1850 '
1860     FOR I=1 TO NP
1870         S=0
1880         FOR K=1 TO NP
1890             S = S+B(I,K)*D(K)
1900         NEXT K
1910         DLC(I)= S
1920         C(I) = C(I)+DLC(I)
1930     NEXT I
1940 '
1950     FOR I=1 TO NP
1960         IF ABS( DLC(I) )>EPS THEN 2000
1970     NEXT I
1980 '
1990     JDG$= "over"      : RETURN
2000     JDG$= "continue" : RETURN
2010 '

```

(注釈 : \*NLSQ )

1430-1630 : (4.31)式によって偏微分係数( $\partial f_i / \partial c_k$ )を計算し DERV(k, i)に記憶しておく。この部分が基本プログラム ( NLSQBS ) と異なる部分である。

```

2020 '
2030 *PRINTA
2040 '
2050     JCL$= "NLSQ"
2060 '
2070     FMI2$= "iter=##"
2080     FMD4$= "  ##  ##.#####^ ^ ^ ^  ##.#####^ ^ ^ ^"
2090     IF YD(NDATA)<=.01 THEN FMR4$= "  ##.##^ ^ ^ ^"
2100     IF YD(NDATA)>.01 THEN FMR4$= "  #####.#####"
2110 '
2120     IF ITER<>0 THEN 2140
2130     LPRINT TAB(10); NAM$
2140     LPRINT USING FMI2$; ITER
2150 '
2160     LPRINT "      i          C(i)          delta C(i)"
2170     FOR I=1 TO NP
2180         LPRINT USING FMD4$; I;C(I);DLC(I)
2190     NEXT I
2200 '
2210     IF ITER>ITERMAX OR JDG$="over" THEN 2240
2220     GOTO 2270
2230 '
2240     LPRINT:LPRINT "      XOBS(i)      YOBS(i) ";
2250     LPRINT          "      YCAL(i)      r(i)      "
2260 '
2270         GOSUB *FUNC
2280 '
2290     S=0
2300     FOR L=1 TO NDATA
2310 '
2320         XOBS= XD(L)
2330         YOBS= YD(L)
2340         YCAL= YC(L)
2350         RI  = YCAL-YOBS
2360         S   = S+RI^2
2370 '
2380         IF ITER>ITERMAX OR JDG$="over" THEN 2400
2390         GOTO 2410
2400         LPRINT USING FMR4$;XOBS;YOBS;YCAL;RI
2410     NEXT L
2420     SIGMA= SQR(S/NDATA)
2430 '
2440     LPRINT TAB(10);"SIGMA=";
2450     LPRINT USING FMR4$;SIGMA
2460     LPRINT:LPRINT
2470 '
2480     RETURN
2490 '

```

(注釈: \*PRINTA)

基本プログラムのサブルーチン \*PRINTAと殆ど同じプログラムである。多少異なるのは、印字量を極力少なくした等の点である。

- 2090-2100: 測定データYD(I)の値の大きさによって印字形式を選択する。
- 2120-2130: ITER=0のときだけ、問題名などのinformation(NAM\$)を印字する。
- 2210-2250: 収束計算が終了した時だけ、XOBS(i), YOBS(i), YCAL(i), r(i)を印字するための制御IF文。
- 2380-2400: 収束計算が終了した時だけ、XOBS(i), YOBS(i), YCAL(i), r(i)を印字するための制御IF文。

```

2500 '
2510 *DPLOTA
2520 '
2530     IF JTYP<>2 THEN     GOSUB *DPLOT1
2540     IF JTYP= 2 THEN     GOSUB *DPLOT2
2550 '
2560 RETURN
2570 '
2580 '
2590 *CPLOTA
2600 '
2610     JCL$= "PLOT"
2620 '
2630     IF JTYP=0 THEN GOSUB  *CPLLOT1
2640     IF JTYP=1 THEN GOSUB  *CPLLOT2
2650 '
2660 RETURN
2670 '
2680 '
2690 *DPLOT1
2700 '
2710     FOR I=1 TO NDATA
2720         XI= XD(I)
2730         YI= YD(I)
2740 '
2750         X = FN(XI*NBX )
2760         Y = FN(YI*NBX )
2770         IF X<SX1 OR X>SX2 THEN 2800
2780         IF Y<SY2 OR Y>SY1 THEN 2800
2790         CIRCLE(X,Y),2 : PAINT(X,Y)
2800     NEXT I
2810 '
2820 RETURN
2830 '
2840 '
2850 *DPLOT2
2860 '
2870     FOR I=1 TO NDATA
2880         XI= XD(I)
2890         YI= YD(I)-YC(I)
2900 '
2910         X = FN(XI*NBX )
2920         Y = FN(YI*NBX )
2930         IF X<SX1 OR X>SX2 THEN 2800
2940         IF Y<SY2 OR Y>SY1 THEN 2800
2950         CIRCLE(X,Y),2 : PAINT(X,Y)
2960     NEXT I
2970 '
2980     YSO= FN(0)
2990     LINE(SX1,YSO)-(SX2,YSO)
3000 '
3010 RETURN
3020 '

```

( 注釈 : サブルーチン DPLOTA, CPLOTA)

- 2530 : JTYP=0, 1 のとき \*DPLOT1により測定データをプロットする。  
2540 : JTYP= 2 のとき :DPLOT2により残差  $r_i$  をプロットする。  
2630 : JTYP=0 のとき \*CPLLOT1により 1 ドットごとの曲線を描く。  
2640 : JTYP=1 のとき \*CPLLOT2により微分方程式などの数値解を描く。

( 注釈 : サブルーチン DPLOT1)

2690-2820 : 測定データをプロットするプログラムであり基本プログラムの DPLOTAと同じ。

( 注釈 : サブルーチン DPLOT2)

2850-3010 : 測定データとフィッティング結果の残差  $r_i$  をプロット (追加) 。  
DPLOT2がDPLOT1と違う点は2890行と2980-2990行だけ。

変数 NBX, NBY については \*DATAINを参照せよ。

```

3030 '
3040 *CPLLOT1
3050 '
3060     MAXDOT= (SX2-SX1)           : MINDOT=1
3070     DOTX  = (WX2-WX1)/MAXDOT
3080 '
3090     FOR IPLT=1 TO NPLT
3100 '
3110         FOR II=MINDOT TO MAXDOT
3120             XI= II*DOTX/NBX
3130             X = XI           : GOSUB *FUNC
3140             YI= Y
3150 '
3160             X= FNX( XI*NBX )
3170             Y= FNY( YI*NBX )
3180             IF X<SX1 OR X>SX2 THEN 3220
3190             IF Y<SY2 OR Y>SY1 THEN 3220
3200             IF II=MINDOT THEN 3220
3210             LINE(XP,YP)-(X,Y)
3220             XP=X : YP=Y
3230         NEXT II
3240 '
3250     NEXT IPLT
3260 '
3270     RETURN
3280 '
3290 '
3300 *CPLLOT2
3310 '
3320     FOR IPLT=1 TO NPLT
3330 '
3340         GOSUB *FUNC
3350 '
3360         FOR II=1 TO NMESH
3370             XI= HA*(II-1)
3380             YI= YC(II)
3390             X = FNX( XI*NBX )
3400             Y = FNY( YI*NBX )
3410             IF X<SX1 OR X>SX2 THEN 3450
3420             IF Y<SY2 OR Y>SY1 THEN 3450
3430             IF II=1 THEN 3450
3440             LINE(XP,YP)-(X,Y)
3450             XP=X : YP=Y
3460         NEXT II
3470 '
3480     NEXT IPLT
3490 '
3500     RETURN
3510 '
3520 '
3530 *HDCOPY
3540     PRINT "HARD COPY ? (Y/N)";
3550     CPY$=INKEY$ : IF CPY$="" THEN 3550 ELSE PRINT CPY$
3560     IF CPY$<>"Y" THEN 3590
3570     COPY 2
3580 '
3590     PRINT "CLEAR SCREEN ? (Y/N)";
3600     CLR$=INKEY$ : IF CLR$="" THEN 3600 ELSE PRINT CLR$
3610     IF CLR$<>"Y" THEN 3630
3620     CLS 3
3630     RETURN
3640 '

```

(注釈: サブルーチン CPLLOT1)

3040-3270: 計算結果を1ドットずつプロットし曲線を描くプログラムであり、基本プログラムの CPLOTA と同じ。

(注釈: サブルーチン CPLLOT2)

3300-3500: 微分方程式などの数値解を1メッシュごとにプロットし曲線を描くプログラム(追加)。

(注釈: サブルーチン HDCOPY)

3530-3630: 基本プログラムと同じ。

```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     READ  NP , ITERMAX , EPS , H
5030     DATA 2 , 10 , 1D- 9 , .001
5040 '
5050     READ  JTYP, NPLT , NMESH , HA
5060     DATA 0 , 0 , 0 , 0
5070 '
5080     READ  NAM$
5090     DATA "Y = C1*X + C2*X^2"
5100 '
5110     FOR I=1 TO NP
5120     READ  C(I)
5130     NEXT I
5140     DATA 12 , 0
5150 '
5160     READ  SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5170     DATA 50 , 550 , 360 , 20
5180 '
5190     READ  XAXIS$ , YAXIS$
5200     DATA "theta [deg]" , "Pressure [mmHg]"
5210 '
5220     READ  WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5230     DATA 0 , 10 , 1 , 2 , 1
5240 '
5250     READ  WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5260     DATA 0 , 140 , 10 , 2 , 1
5270 '
5280     I=0
5290     READ  XI,YI : IF XI=999 THEN 5350
5300     I=I+1
5310     XD(I)= XI
5320     YD(I)= YI
5330     GOTO 5290
5340 '
5350     NDATA= I
5360 '
5370     IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5380     IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5390 '
5400     FOR I=1 TO NDATA
5410     YD(I)=YD(I)
5420     NEXT I
5430 '
5440     RETURN
5500 '
5502     theta      P          theta      P
5504 '
5506     DATA 9.9448, 125.3189, 9.8444, 124.0365
5508     DATA 9.7447, 122.7810, 9.6354, 121.4220
5510     DATA 9.5360, 120.1969, 9.4273, 118.8491
5512     DATA 9.3236, 117.5525, 9.2214, 116.2519
5514     DATA 9.1258, 115.0239, 9.0253, 113.7256
5516     DATA 8.9220, 113.6838, 8.8215, 111.2000
5518     DATA 8.7263, 111.9943, 8.6266, 109.6766
5520     DATA 8.5215, 110.3232, 8.4266, 108.1532
5522     DATA 8.3167, 108.6521, 8.2167, 106.6298

```

( 注釈 : サブルーチンプログラム DATAIN )

JTYP : テキスト本文 p.60 に説明。

NPLT : 1つのグラフ内に描きたい曲線の数を指定する (用法は第5.2節で説明する)

NMESH : 連立微分方程式の数値計算メッシュ数。

NAM\$ : 問題名などのinformation データ

NBX, NBY : x軸, y軸のスケール目盛りが1以下の場合には, それぞれの目盛の値を NBX倍, NBY倍して作図するための拡大倍率を与える。

```

6000 *FUNC
6010 '
6020     PI= 3.14159265#
6030 '
6040     IF JCL$= "NLSQ" THEN 6070
6050     IF JCL$= "PLOT" THEN 6140
6060 '
6070     FOR L=1 TO NDATA
6080         YCL = 0
6090         YC(L)= YCL+C(1)*XD(L)+C(2)*XD(L)^2
6100     NEXT L
6110 '
6120 RETURN
6130 '
6140     Y = 0
6150     Y = Y+C(1)*X+C(2)*X^2
6160 '
6170 RETURN
6180 '

```

(注釈: \*FUNC )

6040-6050 : 最小 2 乗計算のための関数計算か、グラフ作成のための関数計算かを識別する。

6070-6120 : 最小 2 乗計算のための関数値計算。

6140-6170 : グラフ作成のための関数値計算。

[その他注意点]

- ① 最小 2 乗計算のための関数式(6070-6120行) とグラフ作成のための関数式(6140-6170行) とでは、式の定義のしかたが異なることに注意せよ。
- ② 線型法では多項式は

$$y = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \dots + c_m x^m$$

のように 0 次から m 次まで順番に揃った形で定義されてしまうのに対し、非線型法では多項式の各項の選び方に大きな制約はない。上の例のように

$$y = c_1 x + c_2 x^2$$

のように定義することもできるし、次のように定義する等も可能である。

$$y = c_1 x^3 + c_2 x^5 + c_3 x^{-1}$$

- ③ ここに例示した 5000~6180 行のサブルーチン \*DATIN と \*FUNC は、実例 5. 1 (1) のためのサブルーチンであり、フロッピーディスクには BRNDAT1 のファイル名で収録されている。

## 5.1 三角関数を含む関数式へのフィッティング

(実例 5.1) 表 5.3 は quartz Bourdon gauge (Texas Instr.) の較正データである。参照ゲージとしては dead-weight piston gauge (Ruska Instr.) を用いた。NBS の規格に従い、ウェイトに働く空気の浮力、ピストンの有効面積に影響を与える温度 (熱膨張)、重力加速度に対する基準地とテストスタンドの標高差の補正を行い参照圧力値は  $\pm 0.001$  mmHg の精度をもっている。圧力  $P$  [mmHg] とブルドンゲージの指示値  $\theta$  [deg] との間には通常  $P/\theta = \text{const.}$  の関係がある。ブルドンゲージの較正曲線 (較正式) を決定せよ。

表 5.3 参照圧力に対するクォーツブルドンゲージの指示値  $\theta$  の測定結果

		theta	P	theta	P
5500					
5502					
5504					
5506	DATA	9.9448,	125.3189,	9.8444,	124.0365
5508	DATA	9.7447,	122.7810,	9.6354,	121.4220
5510	DATA	9.5360,	120.1969,	9.4273,	118.8491
5512	DATA	9.3236,	117.5525,	9.2214,	116.2519
5514	DATA	9.1258,	115.0239,	9.0253,	113.7256
5516					
5518	DATA	8.9252,	112.4379,	8.8182,	111.0742
5520	DATA	8.7153,	109.7851,	8.6152,	108.5436
5522	DATA	8.5058,	107.1932,	8.4029,	105.9179
5524	DATA	8.2994,	104.6199,	8.1971,	103.3165
5526	DATA	8.0965,	102.0207,	7.9969,	100.7356
5528					
5530	DATA	7.8963,	99.4436,	7.7947,	98.1542
5532	DATA	7.6951,	96.9107,	7.5859,	95.5622
5534	DATA	7.4815,	94.2727,	7.3784,	92.9923
5536	DATA	7.2748,	91.6847,	7.1737,	90.3982
5538	DATA	7.0733,	89.1018,	6.9741,	87.8203
5540					
5542	DATA	6.8731,	86.5333,	6.7717,	85.2498
5544	DATA	6.6668,	83.9452,	6.5622,	82.6557
5546	DATA	6.4573,	81.3602,	6.3543,	80.0757
5548	DATA	6.2521,	78.7841,	6.1510,	77.4924
5550	DATA	6.0501,	76.1929,	5.9506,	74.9094
5552					
5554	DATA	5.8490,	73.6174,	5.7467,	72.3259
5556	DATA	5.6415,	71.0242,	5.5372,	69.7397
5558	DATA	5.4332,	68.4531,	5.3290,	67.1536
5560	DATA	5.2277,	65.8678,	5.1267,	64.5763
5562	DATA	5.0260,	63.2748,	4.9260,	61.9932
5564					
5566	DATA	4.8242,	60.7004,	4.7216,	59.4138
5568	DATA	4.6161,	58.1073,	4.5112,	56.8177
5570	DATA	4.4075,	55.5342,	4.3044,	54.2426
5572	DATA	4.2022,	52.9451,	4.1019,	51.6595
5574	DATA	4.0018,	50.3679,	3.9012,	49.0764
5576					
5578	DATA	3.8005,	47.8044,	3.6954,	46.4930
5580	DATA	3.5906,	45.2013,	3.4858,	43.9099
5582	DATA	3.3820,	42.6254,	3.2791,	41.3338
5584	DATA	3.1785,	40.0501,	3.0771,	38.7477
5586	DATA	2.9770,	37.4582,	2.8758,	36.1647
5588					
5590	DATA	2.7752,	34.8988,	2.6698,	33.5893
5592	DATA	2.5645,	32.2948,	2.4596,	31.0003
5594	DATA	2.3558,	29.7147,	2.2534,	28.4233
5596	DATA	2.1510,	27.1117,	2.0513,	25.8302
5598	DATA	1.9514,	24.5487,	1.8496,	23.2522
5600					
5602	DATA	1.7454,	21.9454,	1.6410,	20.6539
5604	DATA	1.5362,	19.3644,	1.4316,	18.0779
5606	DATA	1.3286,	16.7934,	1.2256,	15.4889
5608	DATA	1.1253,	14.2063,	1.0244,	12.9068
5610	DATA	0.9233,	11.6113,	0.8218,	10.3259
5612					
5614	DATA	9.0220,	113.6838,	6.9749,	87.8309
5616	DATA	4.9263,	61.9943,	2.8766,	36.1786
5618	DATA	0.8215,	10.3232		
5620	DATA	999,	0		
5622					

(1) ステップ1：-零点のズレと直線性からのズレ

図5.1は上の実例問題に示されたデータをプロットしたものである。図5.1から判断すると、クオーツブルドンゲージは良好な直線性を有し、零点のズレも殆どないように見える。そこで、次式

$$P = c_1 \theta \quad (5.1)$$

へのフィッティングを試みた。その計算結果を表5.4に示す。注意したいのは、測定データとフィッティング結果とのズレを表す偏差 $\sigma$ が参照圧力計の精度 $\pm 0.001$  [mmHg]に比べて40倍程度大きいことである。

そこで、プログラムNLSQGNを用いて、さらに次のような3種類の関数式へのフィッティングを試みることにした。

$$P = c_1 \theta + c_2 \theta^2 \quad (5.2)$$

$$P = c_1 + c_2 \theta \quad (5.3)$$

$$P = c_1 + c_2 \theta + c_3 \theta^2 \quad (5.4)$$

(5.2)式は零点のズレはないが、直線性に僅かながらズレがあると考えた較正式であり、(5.3)式は直線性は良好であるが、零点のズレが発生しているとした式である。また、(5.4)式は零点と直線性の双方に僅かながらズレが生じていると仮定したものである。

プログラムNLSQGNを使用する場合に必要なサブルーチン\*DATAINと\*FUNCについては、[プログラムリスト5.1]に(5.2)式へのフィッティング用のものを示したので、これを参考に作成すればよい。なお、\*DATAINの5500行以降に表5.3のデータ文を追加する必要があることに注意せよ。

表5.4には(5.2)~(5.4)式へのフィッティング結果も示されている。この結果は、以上のような直線性からのズレと零点のズレを考慮に入れても、偏差 $\sigma$ はそれほど改良されないことを示している。

そこで、測定データそのものに何らかのシステムティックな誤差が含まれている可能性もあるので、さらにデータを詳しく調べることにした。なお、零点のズレ及び直線性からのズレに対する補正が最小で、かつ3パラメータの(5.4)式とほぼ同程度の偏差が得られた(5.2)式へのフィッティング結果を、ステップ1におけるベストフィッティング式として採用する。

表5.4 ブルドンゲージ較正データを4種の関数形にフィッティングした結果

フィッティング式	1次項の係数	偏差 $\sigma$	零点と直線性に対する補正	
			0次項の係数	2次項の係数
$P = c_1 \theta$	12.5981	.0412	-	-
$P = c_1 \theta + c_2 \theta^2$	12.5832	.0343	-	$1.99 \times 10^{-3}$
$P = c_1 + c_2 \theta$	12.6029	.0386	$-3.27 \times 10^{-2}$	-
$P = c_1 + c_2 \theta + c_3 \theta^2$	12.5706	.0333	$3.22 \times 10^{-2}$	$3.02 \times 10^{-3}$

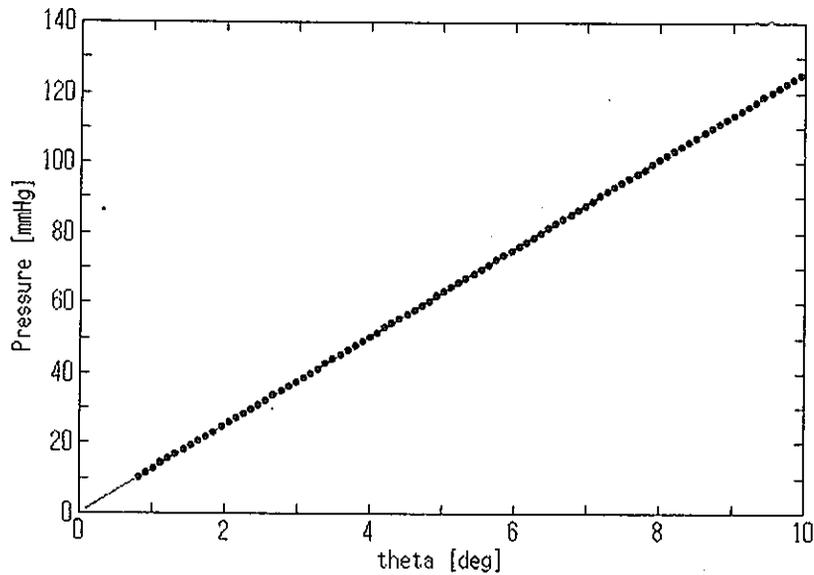


図 5. 1 Bourdon gaugeの指示値  $\theta$  と dead-weight piston gaugeによる参照圧力  $P$

表 5. 5  $y = c_1 x + c_2 x^2$  へのフィッティング結果

$$Y = C1 * X + C2 * X^2$$

iter= 2

i	C(i)	delta C(i)
1	1.258317D+01	-1.120921D-13
2	1.987312D-03	3.328229D-15

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	r(i)				
9.9448	125.3189	125.3336	0.0147	5.0260	63.2748	63.2932	0.0184
9.8444	124.0365	124.0663	0.0298	4.9260	61.9932	62.0329	0.0397
9.7447	122.7810	122.8079	0.0269	4.8242	60.7004	60.7500	0.0496
9.6354	121.4220	121.4284	0.0064	4.7216	59.4138	59.4570	0.0432
9.5360	120.1969	120.1738	-0.0231	4.6161	58.1073	58.1275	0.0202
9.4273	118.8491	118.8019	-0.0472	4.5112	56.8177	56.8056	-0.0121
9.3236	117.5525	117.4932	-0.0593	4.4075	55.5342	55.4989	-0.0353
9.2214	116.2519	116.2034	-0.0485	4.3044	54.2426	54.1998	-0.0428
9.1258	115.0239	114.9970	-0.0269	4.2022	52.9451	52.9121	-0.0330
9.0253	113.7256	113.7287	0.0031	4.1019	51.6595	51.6483	-0.0112
8.9252	112.4379	112.4656	0.0277	4.0018	50.3679	50.3871	0.0192
8.8182	111.0742	111.1154	0.0412	3.9012	49.0764	49.1197	0.0433
8.7153	109.7851	109.8170	0.0319	3.8005	47.8044	47.8510	0.0466
8.6152	108.5436	108.5540	0.0104	3.6954	46.4930	46.5270	0.0340
8.5058	107.1932	107.1737	-0.0195	3.5906	45.2013	45.2067	0.0054
8.4029	105.9179	105.8754	-0.0425	3.4858	43.9099	43.8866	-0.0233
8.2994	104.6199	104.5696	-0.0503	3.3820	42.6254	42.5790	-0.0464
8.1971	103.3165	103.2790	-0.0375	3.2791	41.3338	41.2828	-0.0510
8.0965	102.0207	102.0099	-0.0108	3.1785	40.0501	40.0157	-0.0344
7.9969	100.7356	100.7534	0.0178	3.0771	38.7477	38.7385	-0.0092
7.8963	99.4436	99.4844	0.0408	2.9770	37.4582	37.4777	0.0195
7.7947	98.1542	98.2028	0.0486	2.8758	36.1647	36.2031	0.0384
7.6951	96.9107	96.9464	0.0357	2.7752	34.8988	34.9361	0.0373
7.5859	95.5622	95.5690	0.0068	2.6698	33.5893	33.6087	0.0194
7.4815	94.2727	94.2522	-0.0205	2.5645	32.2948	32.2826	-0.0122
7.3784	92.9923	92.9518	-0.0405	2.4596	31.0003	30.9616	-0.0387
7.2748	91.6847	91.6452	-0.0395	2.3558	29.7147	29.6545	-0.0602
7.1737	90.3982	90.3701	-0.0281	2.2534	28.4233	28.3650	-0.0583
7.0733	89.1018	89.1039	0.0021	2.1510	27.1117	27.0756	-0.0361
6.9741	87.8203	87.8529	0.0326	2.0513	25.8302	25.8202	-0.0100
6.8731	86.5333	86.5792	0.0459	1.9514	24.5487	24.5624	0.0137
6.7717	85.2498	85.3006	0.0508	1.8496	23.2522	23.2806	0.0284
6.6668	83.9452	83.9778	0.0326	1.7454	21.9454	21.9687	0.0233
6.5622	82.6557	82.6588	0.0031	1.6410	20.6539	20.6543	0.0004
6.4573	81.3602	81.3362	-0.0240	1.5362	19.3644	19.3350	-0.0294
6.3543	80.0757	80.0375	-0.0382	1.4316	18.0779	18.0181	-0.0598
6.2521	78.7841	78.7489	-0.0352	1.3286	16.7934	16.7215	-0.0719
6.1510	77.4924	77.4743	-0.0181	1.2256	15.4889	15.4249	-0.0640
6.0501	76.1929	76.2022	0.0093	1.1253	14.2063	14.1624	-0.0439
5.9506	74.9094	74.9478	0.0384	1.0244	12.9068	12.8923	-0.0145
5.8490	73.6174	73.6669	0.0495	0.9233	11.6113	11.6197	0.0084
5.7467	72.3259	72.3773	0.0514	0.8218	10.3259	10.3422	0.0163
5.6415	71.0242	71.0512	0.0270	9.0220	113.6838	113.6871	0.0033
5.5372	69.7397	69.7364	-0.0033	6.9749	87.8309	87.8630	0.0321
5.4332	68.4531	68.4255	-0.0276	4.9263	61.9943	62.0367	0.0424
5.3290	67.1536	67.1121	-0.0415	2.8766	36.1786	36.2132	0.0346
5.2277	65.8678	65.8353	-0.0325	0.8215	10.3232	10.3384	0.0152
5.1267	64.5763	64.5624	-0.0139				

SIGMA= 0.0343

(2) ステップ2：-測定データのバラツキの原因は何か-

前頁の表5.5は(5.2)式へのフィッティング結果を示したものである(以後、煩わしさを避けるため、図の説明を除いて、圧力及びブルドンゲージの指示値を、プログラム上の表現と一致させ  $Y=P$ ,  $X=\theta$  などとすることにする)。測定した全領域において計算値  $Y_{CAL}(i)$ は参照圧力値  $Y_{OBS}(i)$ をある程度よく再現していると言えよう。この結果で不自然なのは残差  $r_i$ である。残差は大きさと、その値の正負がランダムに変動するのが普通であるが、このフィッティング結果を注意して見ると、残差の大きさと符号の変動はある周期性をもっているようである。

そこで、この残差を拡大してプロットしてみたのが図5.2である。残差の変化は明らかに一定の周期性をもっていることが分かる。実例5.1の測定データは、筆者が1973年に米国ニューヨーク州のロチェスター大学で行った実験で得たものである。この時使用したブルドンゲージは、その指示値を6桁の回転シリンダ型の目盛から読み取る方式のものであった。シリンダ型目盛はいくつかのギアを介して動く仕掛けになっているため、図5.2に見られる周期的変動は、これらのギアのうちの一つのセンターがズレていることによって生じているものと考えられた。また、 $\theta$ が約 $1^\circ$ 変化するごとに1サイクルの周期変動が現れていることから、指示目盛を約 $1^\circ$ 変化させるのに1回転するギアのセンターが多少ズレているものと考えられた。

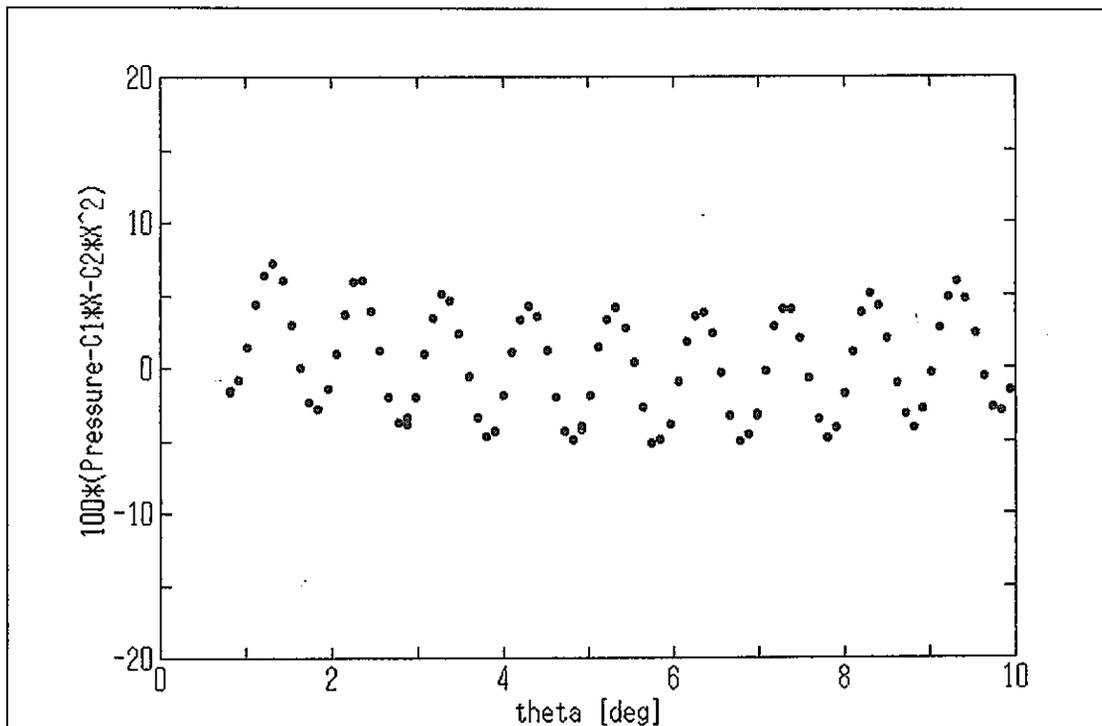


図5.2  $P = c_1\theta + c_2\theta^2$  にフィッティングした場合の残差  $r_i$   
 $[ r_i = (P_i)_{obs} - 12.58317(\theta_i)_{obs} - 1.987312 \times 10^{-3}(\theta_i)_{obs}^2 ]$

(3) ステップ3：-三角関数へのフィッティング-

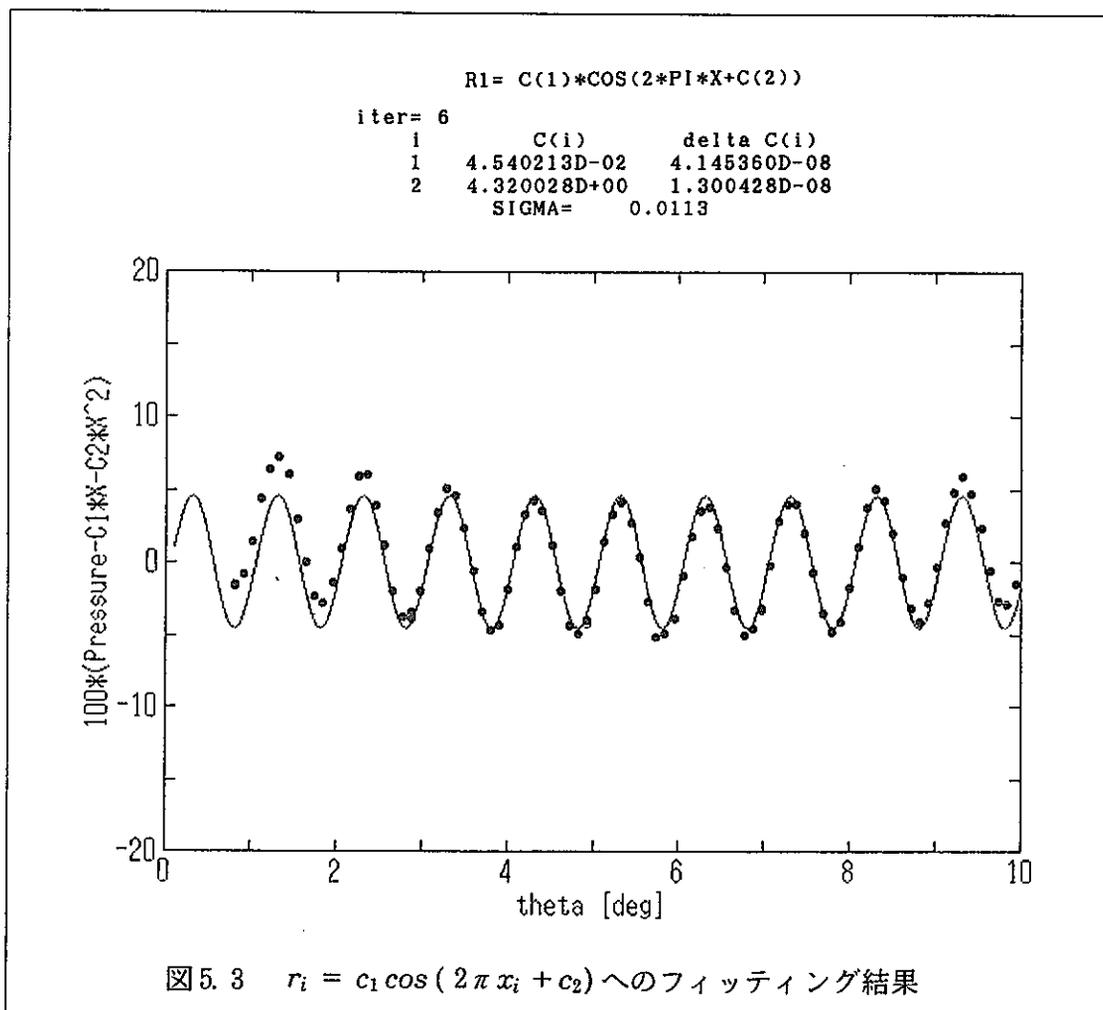
図5.2からサイクリックな変動の周期を精確に読み取ることはできないが、ギア比は比較的単純な数値であるのが普通である。そこで、センターズレがあるのは指示目盛を $1^\circ$ 変化させるのに自分自身は1回転するギアである( $1^\circ$ の変化を読み取るのに使われる回転目盛とセンターズレのある回転目盛のギア比が1:360)と考えてみることにした。しかしながら、センターズレの大きさ(バラツキの大きさ、変動振幅)とセンターズレの位置(位相)は、それぞれギア加工あるいはギアの組み立てにおける偶然性に依存するので、フィッティング式としては、次式を考えることにした(n88.basicでは三角関数の引数はラジアン単位にしなければならないことに注意)。

$$r_i = c_1 \cos(2\pi x_i + c_2) \quad (5.5)$$

ここで、 $r_i$ は次式で表される残差である。

$$r_i = y_i - (12.58317 x_i + 1.987312 \times 10^{-3} x_i^2) \quad (5.6)$$

(5.5)式へデータをフィッティングするためのサブルーチン \*DATAINと \*FUNCを〔プログラムリスト5.2〕に示した。図5.3はこのようにして得られたフィッティング結果である。小刻みに現れている変動は周期を $2\pi$ とした(5.5)式へのフィッティングではほぼ再現できたが、偏差は $\sigma = 0.0113$ であり、参照圧力計の精度に比べてまだ1桁大きい。



```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     READ  NP , ITERMAX , EPS , H
5030     DATA 2 , 10 , 1D- 9 , .001
5040 '
5050     READ  JTYP, NPLT , NMESH , HA
5060     DATA 0 , 1 , 0 , 0
5070 '
5080     READ  NAM$
5090     DATA "RI= C(1)*COS(2*PI*X+C(2)) "
5100 '
5110     FOR I=1 TO NP
5120     READ  C(I)
5130     NEXT I
5140     DATA 5D-2, 3.14
5150 '
5160     READ  SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5170     DATA 50 , 550 , 360 , 20
5180 '
5190     READ  XAXIS$ , YAXIS$
5200     DATA "theta [deg]" , "(Pressure-C1*X-C2*X^2)"
5210 '
5220     READ  WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5230     DATA 0 , 10 , 1 , 2 , 1
5240 '
5250     READ  WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5260     DATA -20 , 20 , 5 , 2 , 100
5270 '
5280     I=0
5290     READ  XI,YI : IF XI=999 THEN 5350
5300     I=I+1
5310     XD(I)= XI
5320     YD(I)= YI
5330     GOTO 5290
5340 '
5350     NDATA= I
5360 '
5370     IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5380     IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5390 '
5400     C1=12.58317#
5410     C2= .001987312#
5420     FOR I=1 TO NDATA
5430     YD(I)=YD(I)-(C1+C2*XD(I))*XD(I)
5440     NEXT I
5450 '
5460     RETURN
5500 '

6000 *FUNC
6010 '
6020     PI= 3.14159265#
6030 '
6040     IF JCL$= "NLSQ" THEN 6070
6050     IF JCL$= "PLOT" THEN 6140
6060 '
6070     FOR L=1 TO NDATA
6080     YCL = 0
6090     YC(L)= YCL+C(1)*COS( 2*PI*XD(L)+C(2) )
6100     NEXT L
6110 '
6120     RETURN
6130 '
6140     Y = 0
6150     Y = Y+C(1)*COS( 2*PI*X+C(2) )
6160 '
6170     RETURN
6180 '

```

[プログラムリスト 5.2]  $r_i = c_1 \cos(2\pi x_i + c_2)$  へのフィッティング用サブーチン (BRDNDAT2)

- 5010-5060 : NP=2, JTYP=0, NPLT=1とし, ITERMAX=10, EPS=1D-9, H=.001とする。その他の変数はこの計算では意味をもたないので0とした。
- 5250-5260 : 残差  $r_i$  は ±.02 程度の範囲と推定し, 倍率NBY=100 で作図させる。
- 5500-5622 : 上のリストからは割愛したが, 表5.3のデータ文を書き込むこと。
- 5400-5440 : 残差  $r_i$  を計算し, YD(i) に記憶させる。
- 6070-6120 : 最小2乗計算用の関数式を定義。
- 6140-6170 : グラフ作成用の関数式を定義。

#### (4) ステップ4：－最終フィッティング－

図5.3を見ると、関数式 $r_i = c_1 \cos(2\pi x_i + c_2)$ へのフィッティングによって小刻みな周期的変動はある程度再現できた（グラフの中央部分では、計算値と観測値はある程度一致してきた）が、グラフの両端部分で再現性が悪くなっており、まだシステムティックな誤差が残っていることが分かる。つまり、もう一つ大きな周期的変動があり、その変動の上に小刻みな周期的変動が加わっているように見える。この大きな周期的変動を、別のギアのセンターズレによるものと考えてみた。

図5.3から判断すると、センターズレがあるのは、ある目盛を $10^\circ$ 回転させるのに自分自身は $180^\circ$ 回転するギアである。ステップ3と同じように、ギア比は単純な値（この場合10:180）であると考え、偶然性が入り込むセンターズレの大きさ（振幅）と位置（位相）を推定すべきパラメータと考えることにした。

さらに図5.3をよく見ると、残差のプロット点が全体としてプラス側にシフトしており、このブルドンゲージには僅かながら零点のズレ（ステップ1で無視したもの）もあることが分かる。そこで、次のような関数式へのフィッティングを行うことにした。

$$r_i = c_1 \cos(2\pi x_i + c_2) + c_3 \sin[(\pi/10)x_i + c_4] + c_5 \quad (5.7)$$

ここで、 $r_i$ はステップ3で考えたのと同じ次の式で表される残差である。

$$r_i = y_i - (12.58317 x_i + 1.987312 \times 10^{-3} x_i^2) \quad (5.6)$$

(5.7)式へデータをフィッティングするために必要となるサブルーチン \*DATAIN及び \*FUNC を〔プログラムリスト5.3〕に示した。図5.4はこのようにして得られたフィッティング結果である。図5.4を見れば明らかなように、フィッティング式からの計算値は各測定点とよく一致しており、偏差も参照圧力計の精度と同程度の $\sigma = .0014$ にまで改善できた。

このブルドンゲージは、僅かな零点のズレと直線性からのズレをもち、指示値 $\theta$ の読み取り目盛を駆動するある2つのギアに僅かなセンターズレがあると考えられるため、次式のように7つのパラメータを含む較正式を用いる必要がある。

$$P = 12.5832 \theta + 1.98731 \times 10^{-3} \theta^2 + 4.69 \times 10^{-2} \cos(2\pi\theta + 4.3009) \\ + 3.52 \times 10^{-2} \sin[(\pi/10)\theta + 2.8580] + 0.028 \quad (\pm .001) \quad (5.8)$$

なお、図5.5は(5.8)式のフィッティング式を用いた場合の残差をプロットしたものである。縦軸を図5.2～図5.4に比べ10倍拡大して図示していることを考えれば、これ以上システムティックな誤差は含まれていないと言えよう。

```

R1= C1*COS(2*PI*X+C2)+C3*SIN(PI/10*X+C4)+C5
iter= 6
  i      C(i)      delta C(i)
  1  4.691293D-02  2.316714D-08
  2  4.300892D+00  8.493091D-09
  3  3.522744D-02 -9.875010D-16
  4  2.858039D+00  1.012592D-16
  5  2.831089D-02 -4.407411D-18
      SIGMA= 0.0014

```

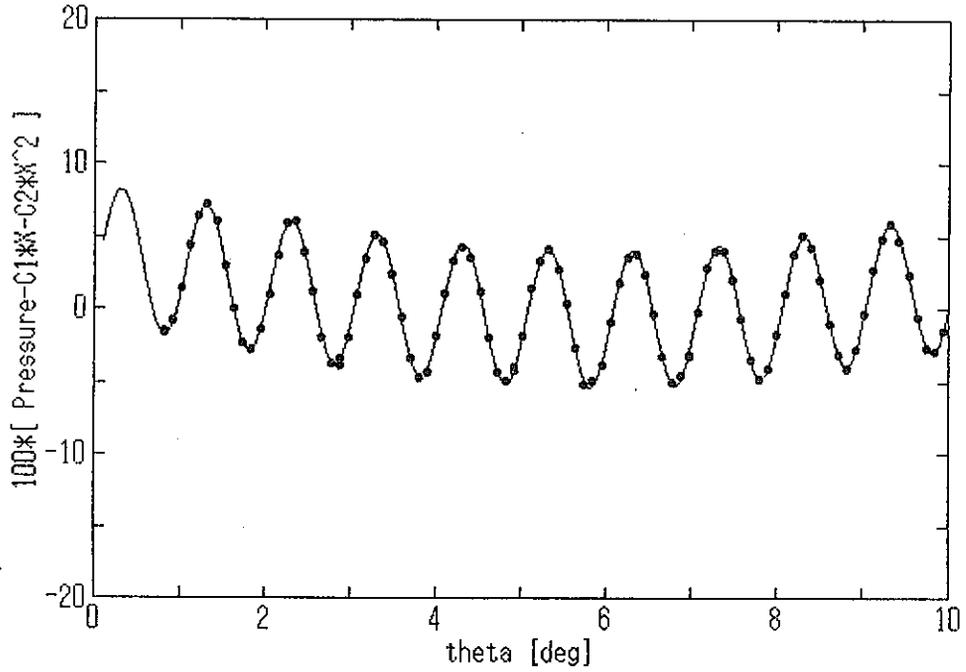


図 5.4  $r_i = c_1 \cos(2\pi x_i + c_2) + c_3 \sin[(\pi/10)x_i + c_4] + c_5$  へのフィッティング結果

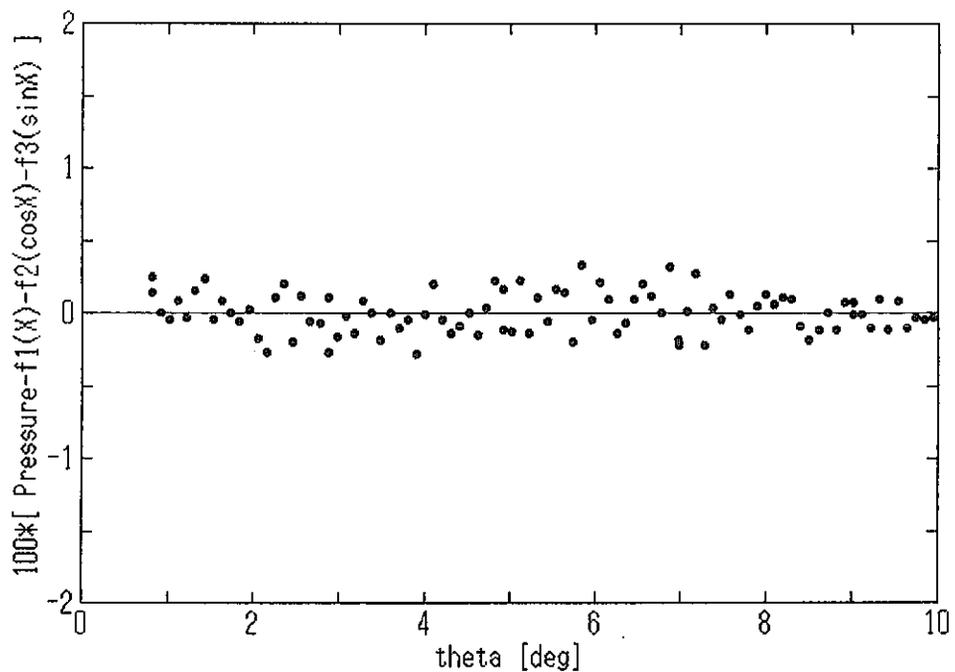


図 5.5 最終フィッティング式を用いた場合の残差

```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     READ  NP , ITERMAX , EPS , H
5030     DATA 5 , 10 , 1D- 9 , .001
5040 '
5050     READ  JTYP, NPLT , NMESH , HA
5060     DATA 0 , 1 , 0 , 0
5070 '
5080     READ  NAM$
5090     DATA "R1= C1*COS(2*PI*X+C2)+C3*SIN(PI/10*X+C4)+C5"
5100 '
5110     FOR I=1 TO NP
5120     READ  C(I)
5130     NEXT I
5140     DATA 5D-2 , 3.14, 5D-2, 3.14, 5D-2
5150 '
5160     READ  SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5170     DATA 50 , 550 , 360 , 20
5180 '
5190     READ  XAXIS$ , YAXIS$
5200     DATA "theta [deg]" , "[ Pressure-C1*X-C2*X^2 ]"
5210 '
5220     READ  WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5230     DATA 0 , 10 , 1 , 2 , 1
5240 '
5250     READ  WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5260     DATA -20 , 20 , 5 , 2 , 100
5270 '
5280     I=0
5290     READ  XI,YI : IF XI=999 THEN 5350
5300     I=I+1
5310     XD(I)= XI
5320     YD(I)= YI
5330     GOTO 5290
5340 '
5350     NDATA= I
5360 '
5370     IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5380     IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5390 '
5400     C1= 12.58317#
5410     C2= .001987312#
5420     FOR I=1 TO NDATA
5430     YD(I)=YD(I)-(C1+C2*XD(I))*XD(I)
5440     NEXT I
5450 '
5460     RETURN
5500 '

6000 *FUNC
6010 '
6020     PI= 3.14159265#
6030 '
6040     IF JCL$= "NLSQ" THEN 6070
6050     IF JCL$= "PLOT" THEN 6140
6060 '
6070     FOR L=1 TO NDATA
6080     YCL = C(1)*COS( 2*PI *XD(L)+C(2) )
6090     YC(L)= YCL+C(3)*SIN( PI/10*XD(L)+C(4) ) + C(5)
6100     NEXT L
6110 '
6120     RETURN
6130 '
6140     Y = C(1)*COS( 2*PI *X+C(2) )
6150     Y = Y+C(3)*SIN( PI/10*X+C(4) ) +C(5)
6160 '
6170     RETURN
6180 '

```

[プログラムリスト 5.3]  $r_i = c_1 \cos(2\pi x_i + c_2) + c_3 \sin[(\pi/10)x_i + c_4] + c_5$   
へのフィッティング用サブルーチン (BRDNDAT3)

- 5010-5060 : NP=5, JTYP=0, NPLT=1とし, ITERMAX=10, EPS=1D-9, H=.001とする。その他の変数はこの計算では意味をもたないので0とした。
- 5250-5260 : 残差  $r_i$  は ±.02 程度の範囲と推定し, 倍率NBY=100 で作図させる。
- 5500-5622 : 上のリストからは割愛したが, 表5.3のデータ文を書き込むこと。
- 5400-5440 : 残差  $r_i$  を計算し, YD(i) に記憶させる。
- 6070-6120 : 最小2乗計算用の関数式を定義。
- 6140-6170 : グラフ作成用の関数式を定義。

(5) 実例 5.1 について

$N_2O$  は  $^{14}N^{14}N^{16}O$ ,  $^{15}N^{14}N^{16}O$ ,  $^{14}N^{15}N^{16}O$ ,  $^{14}N^{14}N^{18}O$  など,  $C_2H_4$  は水素同位体置換分子だけでも  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3D$ ,  $cis-C_2H_2D_2$ ,  $trans-C_2H_2D_2$ ,  $gem-C_2H_2D_2$ ,  $C_2HD_3$ ,  $C_2D_4$  など 7 つの同位体異性体 (*isotopic isomers = isotopomers*) をもっている。このように多くの同位体異性体をもつ  $N_2O$  や  $C_2H_4$  などの同位体分子の間の蒸気圧の違いを測定することによって, 蒸気と平衡にある液相あるいは固相中での分子のダイナミクス (分子間相互作用)<sup>5, 6, 7)</sup> や構造 (例えば単体で存在するのか, 2 量体で存在するのか) などの問題に関する貴重な情報を得ることができる。

〔実例 5.1〕のデータは, これら同位体異性体の蒸気圧を温度の関数として測定する実験<sup>5-6)</sup> で, クオートブルドンゲージを温度スケールとして使う (標準物質の蒸気圧-温度の関係を用いる) ために行った較正実験結果の一部である。デッドウェイトゲージは, 錘と釣り合う内圧を精確に作り出す装置である。Ruska 社のデッドウェイトピストンゲージには, 質量の異なるピストン 2 種類と, 質量の異なる 9 個の標準錘が付属して、錘の組み合わせを計画的に選定すれば

$$2 \sum_{n=0}^9 9! / n! (9-n)! = 1024$$

点の測定データを得ることができる。

無我夢中で足踏み鞆 (ふいご) を踏みながら (ピストンゲージの内圧を平衡に保つため絶えず空気を送り込まねばならなかった) 約 1000 点のデータをとるのには早朝から夜更けまで 3 日間を要した。実際に較正データの測定を行っていた修業時代の筆者は, たかが較正曲線を得るのにこれだけ多くの測定点が必要なのかと疑問をもっていたことを思い出す。この実例では, 10~120 mmHg の圧力範囲を取り上げているが, もしこの範囲の較正データ数が 10 点程度であったなら, ギアのセンターズレには気付かず, おそらくブルドンゲージはリニアリティも良好で精度も  $\pm 0.001$  mmHg だと思い違いをしてしまったことであろう。

ステップ 1 で確かめたように, 多項式への最小 2 乗近似では  $\pm 0.03$  mmHg の精度しか得られず, 温度に換算すると  $\pm 0.05$  °K の誤差を覚悟しなければならない。十分な測定点数と非線型フィッティング法の適用によって, ブルドンゲージの装置特性 (くせ) を把握できたことから, 温度に換算して  $\pm 0.002$  °K の精度を確保し得たわけである。筆者はこの一連の実験において, 初めて上記の同位体異性体の  $\Delta T = 0.05$  °K 程度の三重点の差を測定することができた<sup>5)</sup>。多項式近似の精度では識別できない差であった。

データフィッティングは研究論文の表面にでてくることはないが, 実験研究者が習得すべき基本的な技能の一つであることを筆者が真に認識したのは, 本事例を体験してからのことである。

### 問題 5.1

1. 実例 5.1 の結果をみると、余弦関数の位相が  $\pi$  よりも大きくなっているため、ステップ 3 のフィッティングは正弦関数を用いた方がよいと思われる。ステップ 3 及び 4 で行ったフィッティング式の代わりに次式を用いて計算してみよ。

$$r_i = c_1 \sin(2\pi x_i + c_2)$$

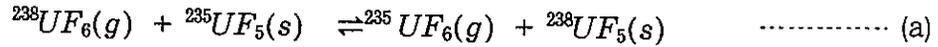
$$r_i = c_1 \sin(2\pi x_i + c_2) + c_3 \sin[(\pi/10)x_i + c_4] + c_5$$

2. 実例 5.1 の最終フィッティングで得られた 7 つのパラメータを初期値として、表 5.3 のデータを次式に直接フィッティングすることも可能である。この計算を実施し、結果を比較評価せよ。

$$P = c_1 \theta + c_2 \theta^2 + c_3 \sin(2\pi \theta + c_4) + c_5 \sin[(\pi/10)\theta + c_6] + c_7$$

5.2 指数関数を含む関数式へのフィッティング

(実例 5.2) 気体UF<sub>6</sub>と固体UF<sub>5</sub>の間のウラン同位体交換反応速度を調べるために次のような実験を行った。10<sup>-4</sup>Torr以下で真空排気とベーキングを行った反応容器中に、低濃縮度の気体UF<sub>6</sub>を導き、XeClエキシマーレーザー光(波長308 nm)を照射して低濃縮度の固体UF<sub>5</sub>を生成させた。次に、反応容器内のUF<sub>5</sub>上を10<sup>-4</sup>Torr以下に真空排気した後、容器内に8.05 Torrの天然濃縮度の気体UF<sub>6</sub>を導入し、UF<sub>6</sub>とUF<sub>5</sub>の間のウラン同位体交換反応



を開始させ、気体UF<sub>6</sub>中の<sup>235</sup>U濃度の時間変化を測定した。表5.6～表5.7は試験条件と試験結果を示したものである。

交換反応(a)は主として固体表面で起こり、反応の進行とともに第2層以下の深層のUF<sub>5</sub>が反応に関与する。このようなモデルを考えると、気体UF<sub>6</sub>中の<sup>235</sup>UF<sub>6</sub>のモル分率x(t)は、反応容器内の気体UF<sub>6</sub>の分子数密度Nと交換反応に関与する固体表面のUF<sub>5</sub>分子数Mが一定ならば、次式で表すことができる<sup>3-4)</sup>。

$$x(t) = g_1 e^{h_1 t} + g_2 e^{h_2 t} + g_3 e^{h_3 t} + g_4 \quad \text{..... ①}$$

ここで、

$$g_1 = [k(y_0 - x_0) - h_2 x_0 + h_2(g_3 + g_4) - g_3 h_3] / (h_1 - h_2) \quad \text{..... ②}$$

$$g_2 = [k(x_0 - y_0) + h_1 x_0 - h_1(g_3 + g_4) + g_3 h_3] / (h_1 - h_2) \quad \text{..... ③}$$

$$g_3 = q(y_0 - y_\infty) / (h_3^2 + p h_3 + q) \quad \text{..... ④}$$

$$g_4 = y_\infty \quad \text{..... ⑤}$$

$$h_1 = -(p - D) / 2 \quad \text{..... ⑥}$$

$$h_2 = -(p + D) / 2 \quad \text{..... ⑦}$$

$$h_3 = -1 / \tau \quad \text{..... ⑧}$$

$$D = \sqrt{p^2 - 4q} \quad \text{..... ⑨}$$

$$p = k[1 + (NV/M)(1 + a)] \quad \text{..... ⑩}$$

$$q = k^2 a (NV/M) \quad \text{..... ⑪}$$

$$y^* = y_\infty + (y_0 - y_\infty) \exp(-t/\tau) \quad \text{..... ⑫}$$

$$1/\tau = -(1/t_f) \ln\{[x(t_f) - x_\infty] / (x_0 - x_\infty)\} \quad \text{..... ⑬}$$

$$x_\infty = y_\infty = (NVx_0 + M_s) / (NV + M_s) \quad \text{..... ⑭}$$

- k : 交換反応速度定数 [h<sup>-1</sup>]
- a : 第2層以下の深層のUF<sub>5</sub>が反応に関与する確率
- M : 固体表面のUF<sub>5</sub>分子数 [molecules]
- N : 気体UF<sub>6</sub>の分子数密度 [molecules/cm<sup>3</sup>]
- M<sub>s</sub> : 反応容器内の固体UF<sub>5</sub>の全分子数 [molecules]
- V : 反応容器の体積 [cm<sup>3</sup>]
- y<sup>\*</sup> : 交換反応の進行に伴い露出してくる深層UF<sub>5</sub>の濃縮度
- τ : 深層UF<sub>5</sub>の濃縮度変化の時定数 [h]
- x<sub>0</sub> : 気体UF<sub>6</sub>の初期濃縮度
- y<sub>0</sub> : 固体表面のUF<sub>5</sub>の初期濃縮度
- x<sub>∞</sub> : 平衡到達時の気体UF<sub>6</sub>の濃縮度
- y<sub>∞</sub> : 平衡到達時の固体表面のUF<sub>5</sub>の濃縮度

表5.6～表5.7のデータから、非線型法によって未知のパラメータk, M, aを決定せよ。(次頁につづく)

〔実例 5.2 (つづき)〕

表 5.6 試験条件	表 5.7 試験結果		
	$t[h]$	$x(t)$	$y(t)$
$N = 2.81 \times 10^{17} [cm^{-3}]$	0	0.007194	0.03268
$V = 1.597 \times 10^4 [cm^3]$	0.1	0.007326	—
$M_s = 1.7 \times 10^{20} [molecules]$	0.2	0.007366	—
$x_0 = 0.007194$	0.5	0.007373	—
$y_0 = 0.03268$	1.0	0.007393	—
	3.0	0.007449	—

(1) 関数式が複雑でもフィッティングの原理は同じ

この実例で取り上げた問題は、簡単な交換反応であるが成分濃度の時間変化は①～④のように多少複雑な関数式で表される。交換反応が固体の表面で起こると、それまで固体であった  $UF_6$  が気体  $UF_6$  に変化するため、ある確率で表面層の下層が  $y_0$  の濃度で露出してくる。式が複雑になったのは、露出した深層の固体  $UF_6$  が交換反応に加わる効果を考えたためである。この効果を見捨てた場合、あるいは気相-気相反応を考えると  $a=0$  なので、①式は次のような 1 次反応の式に帰着する。

$$x(t) = (x_0 - x_\infty) \exp(-kt) + x_\infty$$

よく知られているように、この式は 1 つの時定数  $k'$  で決められる速さで初期濃度から平衡濃度に指数関数的に変化することを表している（両辺から  $x_\infty$  を減じた式の対数をとればその変化は直線で表される）。しかし、ここで問題にした交換反応では、表 5.7 の試験結果からも分かるように、まず表面での交換反応が速やかに進行するが、平衡に達したのではなく、その後もだだらと緩やかな反応が進んでいる。この緩やかに進行する反応が、表面層の下にある深層  $UF_6$  が関与している反応なのである。

$x_\infty, y_\infty$  は試験条件と④式から決定することができ、⑬式を使えば試験結果（例えば  $t_f=3, x(t_f)=0.007449$ ）から時定数  $\tau$  を決定できる（⑬式の  $\tau$  の推定法は過大評価になっているので、あとで多少の改良することにする）。以上の 3 つの値が決まると、未知のパラメータは  $k, M, a$  の 3 つである。 $k, M, a$  に対して適当な初期推定値を与えれば、ある  $t$  の値に対して①式から  $x(t)$  の推定値を求めることができるので、これら 3 つのパラメータの初期推定値は非線型フィッティング法によって順次補正することができる。フィッティング式が複雑であっても、〔パラメータの初期推定値〕から〔フィッティング関数の値（推定値）〕が求められるならば、非線型フィッティング法を適用することができるのである。

〔プログラリスト 5.4〕, 〔プログラリスト 5.5〕にフィッティングに必要な \*DATAIN と \*FUNC の例を示した。

```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     READ  NP , ITERMAX , EPS , H
5030     DATA 3 , 10 , 1D- 9 , .001
5040 '
5050     READ  JTYP, NPLT , NMESH , HA
5060     DATA 0 , 1 , 0 , 0
5070 '
5080     READ  NAM$
5090     DATA "U-isotope exchange reaction (Analytical)"
5100 '
5110     FOR I=1 TO NP
5120     READ  C(I)
5130     NEXT I
5140     DATA .5 , .05 , 0
5150 '
5160     READ  SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5170     DATA 50 , 550 , 360 , 20
5180 '
5190     READ  XAXIS$ , YAXIS$
5200     DATA "time [hr]" , "[mole fraction of 235UF6]"
5210 '
5220     READ  WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5230     DATA 0 , 4 , .5 , 2 , 1
5240 '
5250     READ  WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5260     DATA 70 , 78 , 1 , 2 , 10000
5270 '
5280     I=0
5290     READ  XI,YI : IF XI=999 THEN 5350
5300     I=I+1
5310     XD(I)= XI
5320     YD(I)= YI
5330     GOTO 5290
5340 '
5350     NDATA= I
5360 '
5370     IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5380     IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5390 '
5400     RETURN
5500 '
5510 '
5520 '           t[hr]           x(t)
5530 '
5540     DATA 0.0 , 0.007194
5550     DATA 0.1 , 0.007326
5560     DATA 0.2 , 0.007366
5570     DATA 0.5 , 0.007373
5580     DATA 1.0 , 0.007393
5590     DATA 3.0 , 0.007449
5600     DATA 999 , 0.0
5610 '

```

[プログラムリスト 5.4] 交換反応解析解へのフィッティングデータ(AEXDAT1)

5020-5060 : NP=3, ITERMAX=10, EPS=1D-9, H=.001, NPLT=1 を定義する。他の変数はこの計算では意味をもたないので0とした。

5080-5090 : 計算の名称など自分のメモを書き込む。DATA "" でもよい。

5110-5140 : パラメータの初期値。C(1)=k, C(2)=b=M/NV, C(3)=a としている。

5160-5260 : グラフ作成用のデータ。濃度変化を.007~.0078 の範囲で図示したので倍率 NBY=10000とし, WY1=.007×NBY=70, WY2=.0078×NBY=78 としている。

5280-5330 : 実験データの読み込み。XD(i)⇐t, YD(i)⇐x(t)としている。

5540-5600 : 実験データ。5600のDATAは END MARK である。

```

6000 *FUNC
6010 '
6020     ANO = 2.81D+17
6030     AMS = 1.7D+20
6040     VL = 15970#
6050 '
6060     X0 = .007194
6070     Y0 = .03268
6080     XINF=(ANO*VL*X0+AMS*Y0)/(ANO*VL+AMS)
6090     YINF= XINF
6100 '
6110     TF = XD(NDATA)
6120     XF = YD(NDATA)
6130     TAU =-TF/LOG( (XF-XINF)/(X0-XINF) )
6140 '
6150     --- C(1)=k , C(2)=b , C(3)=a ---
6160 '
6170     C1 = C(1)
6180     C2 = C(2)
6190     C3 = C(3)
6200     P = C1*(1+(1+C3)/C2)
6210     Q = C1^2*C3/C2
6220     D = SQR(P^2-4*Q)
6230     H1 =-(P-D)/2
6240     H2 =-(P+D)/2
6250     H3 =-1/TAU
6260 '
6270     G4 = YINF
6280     G3 = Q*(Y0-YINF)/(H3^2+P*H3+Q)
6290     G2 =(C1*(X0-Y0)+H1*X0-H1*(G3+G4)+H3*G3)/(H1-H2)
6300     G1 =(C1*(Y0-X0)-H2*X0+H2*(G3+G4)-H3*G3)/(H1-H2)
6310 '
6320 '
6330     IF JCL$="NLSQ" THEN 6370
6340     IF JCL$="PLOT" THEN 6440
6350 '
6360 '
6370     FOR L=1 TO NDATA
6380         YCL = G1*EXP(H1*XD(L))+G2*EXP(H2*XD(L))
6390         YC(L)= YCL +G3*EXP(H3*XD(L))+G4
6400     NEXT L
6410 RETURN
6420 '
6430 '
6440     YG = G1*EXP(H1*X)+G2*EXP(H2*X)
6450     YG = YG +G3*EXP(H3*X)+G4
6460 '
6470     YS =(G1*H1/C1)*EXP(H1*X)+(G2*H2/C1)*EXP(H2*X)
6480     YS = YS + (G3*H3/C1)*EXP(H3*X)
6490     YS = YS+YG
6500 '
6510     AM = C2*ANO*VL
6520     YAS= YINF+(Y0-YINF)*EXP(H3*X)
6530     YSW=(YS*AM+YAS*(AMS-AM))/AMS
6540 '
6550     IF IPLT=1 THEN Y=YG
6560     IF IPLT=2 THEN Y=YS
6570     IF IPLT=3 THEN Y=YSW
6580 RETURN
6590 '

```

[プログラミスト 5.5] 交換反応解析解に基づく関数定義 (ABXDAT1~ABXDAT2)

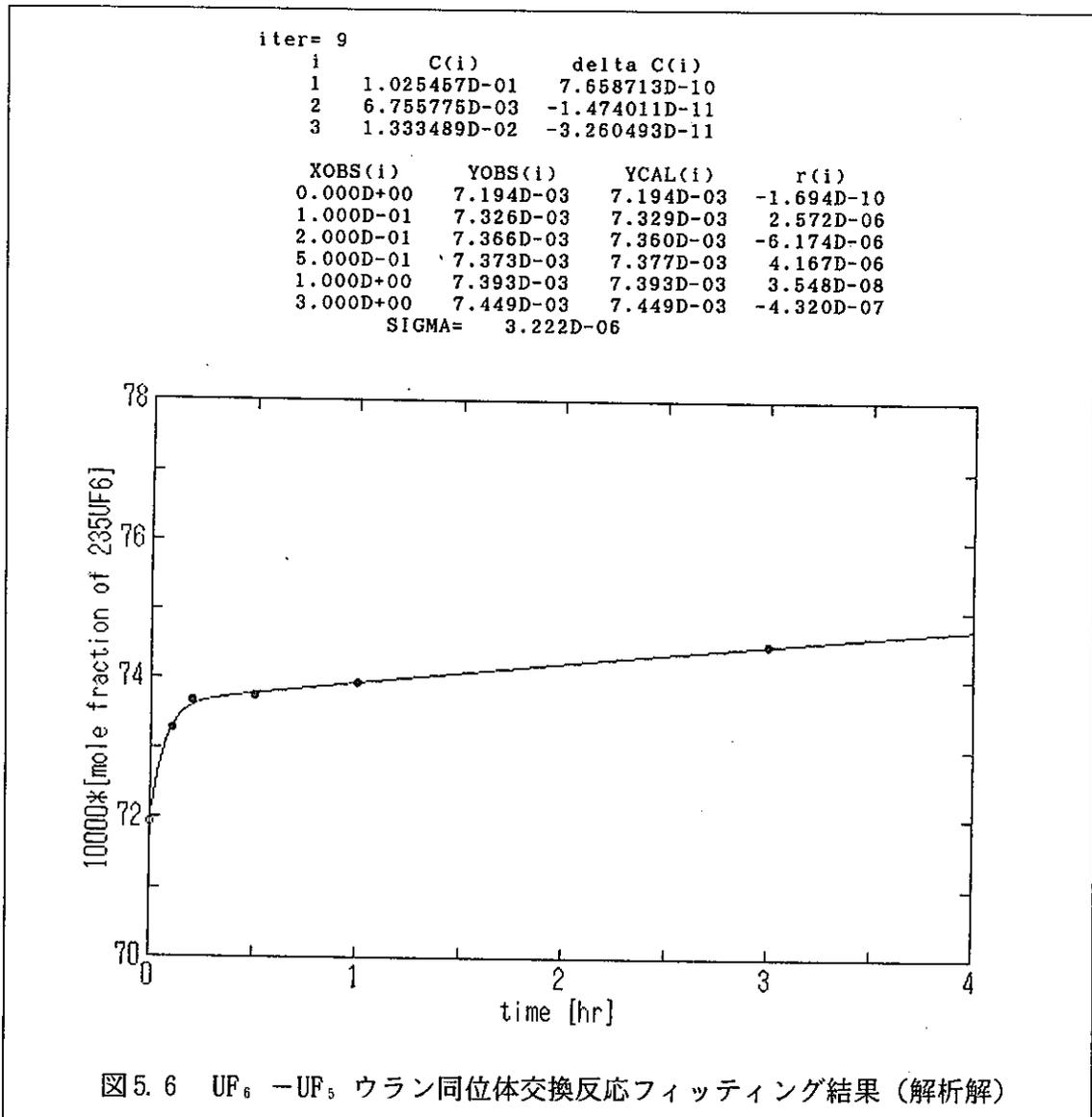
- 6010-6070 : 試験条件の定義。ANO=N, AMS=Ms, VL=V などの変数を使った。
- 6080-6090 : ⑭式から平衡濃度を計算。XINF=  $x_{\infty}$ , YINF=  $y_{\infty}$  とした。
- 6110-6130 : ⑬式から  $\tau$  を計算。TAU= $\tau$  とした。
- 6170-6300 : パラメタの (初期) 推定値を用いて,  $p, q, D, h_1, h_2, h_3, g_1, g_2, g_3, g_4$  を計算。C(2)=Mではなく, C(2)=M/NV と設定していることに注意。
- 6370-6410 : 最小 2 乗計算のため関数式の値を求める。
- 6440-6580 : グラフ作成のため関数式の値を計算。6470-6530 の式については, (4)複数の曲線をグラフ化する場合のデータの項で説明する。

(2) フィッティング結果

フィッティング結果を図5.6に示した。t=0からt=0.2の間で気体UF<sub>6</sub>中の<sup>235</sup>U濃度は急速に増加するが、平衡に達したのではなくお緩やかな増加傾向を示す実験結果をよく再現している。また、偏差σ=.000003は動燃事業団東海事業所ウラン濃縮開発部（現核燃料技術開発部新型濃縮技術開発室）の質量分析精度±.000002と同程度である。補正繰り返し計算の回数が9回になっているのは、収束判定条件がEPS=1D-9としていることに起因している。フィッティング結果

$$\begin{cases} k=C(1)=0.1025 \text{ [ h }^{-1} \text{ ]} \\ b=C(2)=0.00676 \text{ [ - ]}, \quad M=(NV)C(2)=3.03 \times 10^{19} \\ a=C(3)=0.0133 \text{ [ - ]} \end{cases}$$

をみるとC(1)~C(3)の値は0.1~0.006の範囲であり、有効桁数を3~4桁みるとして、EPS=1D-6~1D-7程度で十分である。こうすれば5~6回の繰り返し計算で結果が得られる。



### (3) 初期値の推定方法などについて

実際に非線型フィッティング法を適用しようとする時、パラメータの初期推定値をどのように与えてやるかは、簡単に決められる場合もあるが、一般的にはかなり難しい問題である。〔プログラミスト 5.4〕では初期推定値として  $C(1)=.5$ ,  $C(2)=.05$ ,  $C(3)=0$  を与えているが、これらの初期値のそれぞれについて、これらより大きい値を与えると、計算は収束しない（振動あるいは発散する）。

初期値をどう与えるかについて一般的な答はないが、次のような方法をとることも一つの方法である。

- ① 小さな補正項に含まれるパラメータ（本実例の場合では  $a$ ）についてはまず 0 に固定する。
- ② 最も重要なパラメータ（本実例の場合では  $k$ ）について適当な値に固定する。
- ③ 残ったパラメータの初期値を 0 あるいは適当な値に設定し、非線型フィッティングプログラム NLSQGN で計算を試み、偏差  $\sigma$  の値を調べる。
- ④ 最も重要なパラメータ（本実例の場合では  $k$ ）を別の値に固定し、②～③の計算を数回繰り返し、偏差  $\sigma$  が最も小さくなった計算条件（今の場合固定した  $a$  と  $k$  の値）と残りのパラメータについて得られた収束解を初期推定値とする。

また、非線型フィッティングプログラム NLSQGN を使用する時、求めるパラメータのそれぞれの値の大きさが桁外れに違うことがないようにする必要がある。今の場合、求めるパラメータ  $M$  の代わりに

$$C(2) = b = M/NV \quad \text{----- ⑮}$$

としたのはこのためである。これは、非線型フィッティングプログラム NLSQGN では、偏微分係数の値を求める時の微小増分  $h$  をどのパラメータについても同じ値に設定しているためである。パラメータの値の大きさに応じてそれぞれに異なる微小増分を与えられるように NLSQGN を改良すればこの問題はなくなる。

### (4) 複数の曲線をグラフ化する場合のデータ

交換反応の進行に伴い、固体 ( $UF_6$ ) 表面の濃度  $y(t)$  及び固体全体の濃度  $z(t)$  は、それぞれ次式で与えられる。

$$y(t) = g_1(1 + h_1/k)e^{h_1 t} + g_2(1 + h_2/k)e^{h_2 t} + g_3(1 + h_3/k)e^{h_3 t} + g_4 \quad \text{----- ⑯}$$

$$z(t) = \{ y(t)M + y^*(t)(M_s - M) \} / M_s \quad \text{----- ⑰}$$

これらをグラフに描くためのサブルーチン \*DATAIN を〔プログラミスト 5.6〕に、作図結果を図 5.7 に示した。サブルーチン \*FUNC は〔プログラミスト 5.5〕に示したものと同じでよいので省略したが、\*FUNC の 6470-6530 行は⑯と⑰式を計算しているのである。YS =  $y(t)$ , YSW =  $z(t)$  を表している。

図 5.7 の結果をみると、固体表面の濃縮度 ( $^{235}\text{U}$ 濃度) は短時間のうちに、気体  $UF_6$  の濃縮度と平衡になるが、交換反応の進行に伴い固体表面の下層にある濃縮度が高い  $UF_6$  がゆっくりと露出してくるので、系全体としての平衡  $x(t) = y(t) = z(t)$  条件が達成されるのはかなり長時間経過しなければならないことが分かる。

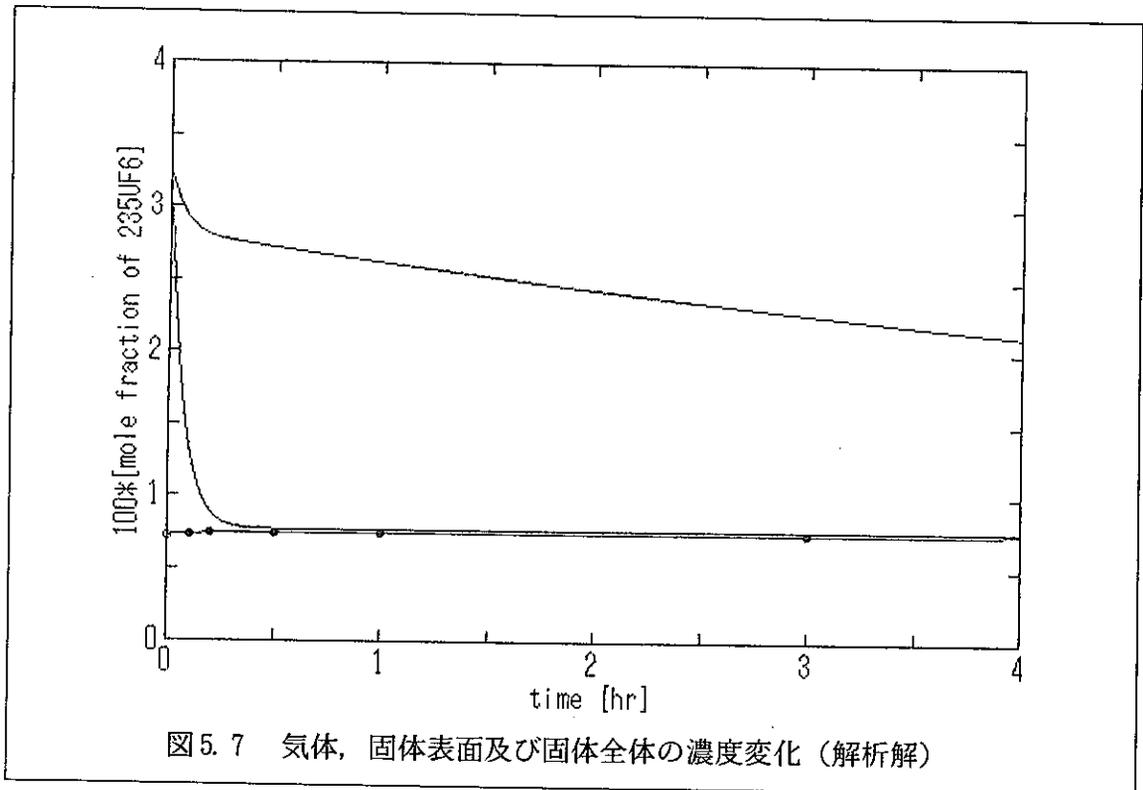


図5.7 気体，固体表面及び固体全体の濃度変化（解析解）

(5) 時定数  $\tau$  の推定について

固体表面から下の深層UF<sub>6</sub>の濃度変化の速さを決める時定数 $\tau$ は，簡単のため⑬式を用いて気相UF<sub>6</sub>の濃度変化の速さから推定した。しかし，気相の濃度変化は主として固体表面のUF<sub>6</sub>との交換反応によるものである。言い換えると，深層UF<sub>6</sub>の濃度変化の速さを決める時定数 $\tau$ を，深層UF<sub>6</sub>との交換反応の影響が殆ど反映されていない気相の濃度変化から推定したことになる。そこで，この点を改良するため次式

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{t_f} \ln \frac{y^*(t) - y_\infty}{y_0 - y_\infty} = -\frac{1}{t_f} \ln \left\{ 1 + a \frac{x(t_f) - x_0}{x_0 - x_\infty} \right\} \quad \dots\dots\dots \text{⑬}$$

から $\tau$ を推定し，再度フィッティング計算を行った。⑬式は気相の濃度変化のうち，深層UF<sub>6</sub>の反応が寄与する割合をパラメータ $a$ で推定しようとしたものである。この計算を行うには【プログラムリスト 5.5】の 6130 行を削除し，次のステートメントを書き込めばよい。

$$6195 \quad \text{TAU} = -\text{TF} / \text{LOG} ( 1 + \text{C3} * (\text{XF} - \text{X0}) / (\text{X0} - \text{XINF}) )$$

計算結果を図5.8に示した。この補正を行うことによって，偏差 $\sigma$ は僅かではあるが前の結果よりも改善されていることが分かる。解析解①式に基づく交換反応のパラメータのベストフィッティング結果として，次の値を採用することにする。

$$\begin{cases} k=C(1)=0.1008 \quad [ \text{h}^{-1} ] \\ b=C(2)=0.00684 \quad [ - ], \quad M=(\text{NV})C(2)=3.07 \times 10^{19} \\ a=C(3)=0.0114 \quad [ - ] \end{cases}$$

```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     READ  NP , ITERMAX , EPS , H
5030     DATA 3 , 10 , 1D- 9 , .001
5040 '
5050     READ  JTYP, NPLT , NMESH , HA
5060     DATA 0 , 3 , 0 , 0
5070 '
5080     READ  NAM$
5090     DATA "U-isotope exchange reaction (Analytical)"
5100 '
5110     FOR I=1 TO NP
5120         READ  C(I)
5130     NEXT I
5140     DATA .5 , .05 , 0
5150 '
5160     READ  SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5170     DATA 50 , 550 , 360 , 20
5180 '
5190     READ  XAXIS$ , YAXIS$
5200     DATA "time [hr]" , "[mole fraction of 235UF6]"
5210 '
5220     READ  WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5230     DATA 0 , 4 , .5 , 2 , 1
5240 '
5250     READ  WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5260     DATA 0 , 4 , .5 , 2 , 100
5270 '
5280     I=0
5290     READ  XI,YI : IF XI=999 THEN 5350
5300     I=I+1
5310     XD(I)= XI
5320     YD(I)= YI
5330     GOTO 5290
5340 '
5350     NDATA= I
5360 '
5370     IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5380     IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5390 '
5400     RETURN
5500 '
5510 '
5520         t[hr]           x(t)
5530 '
5540     DATA 0.0 , 0.007194
5550     DATA 0.1 , 0.007326
5560     DATA 0.2 , 0.007366
5570     DATA 0.5 , 0.007373
5580     DATA 1.0 , 0.007393
5590     DATA 3.0 , 0.007449
5600     DATA 999 , 0.0
5610 '

```

[プログラムリスト 5.6] 気体, 固体表面, 固体全体の濃度変化  
をグラフさせるためのデータ (AEXDAT2)

(注釈)

5050-5060 : 描きたい曲線が3つなので, NPLT=3 と定義。

5250-5260 : 濃度範囲は 0~0.04なので, 倍率を NBY=100とし, WY1=0, WY2=4と  
している。

U-isotope exchange reaction (Analytical)

iter= 9

i	C(i)	delta C(i)
1	1.007588D-01	3.972730D-10
2	6.838078D-03	-8.318811D-12
3	1.143317D-02	-1.215674D-11

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	r(i)
0.000D+00	7.194D-03	7.194D-03	-1.694D-10
1.000D-01	7.326D-03	7.328D-03	2.362D-06
2.000D-01	7.366D-03	7.361D-03	-5.442D-06
5.000D-01	7.373D-03	7.377D-03	4.473D-06
1.000D+00	7.393D-03	7.392D-03	-1.134D-06
3.000D+00	7.449D-03	7.449D-03	-8.813D-08

SIGMA= 3.069D-06

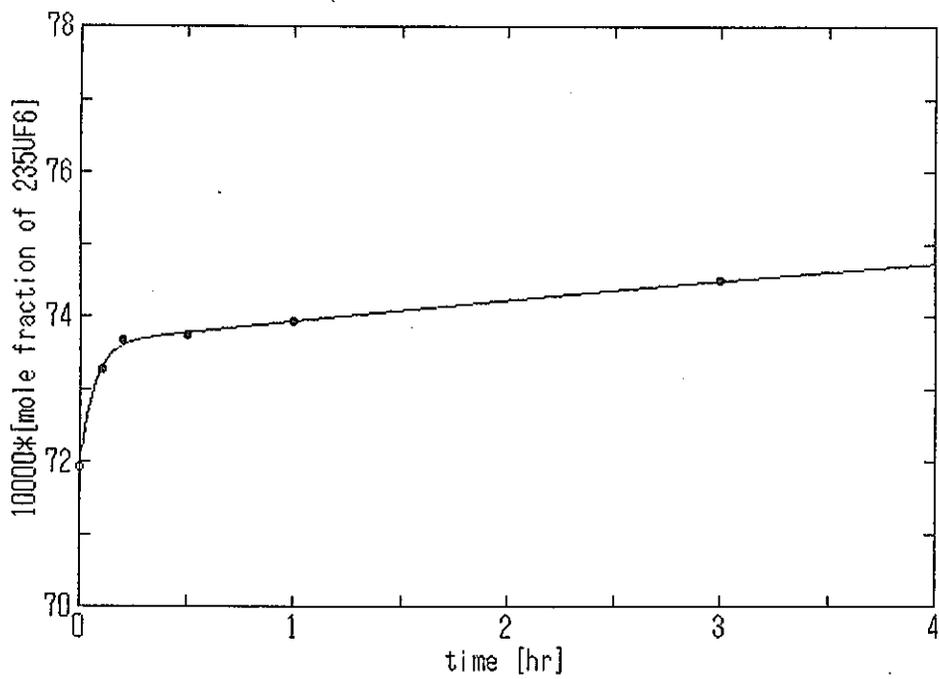
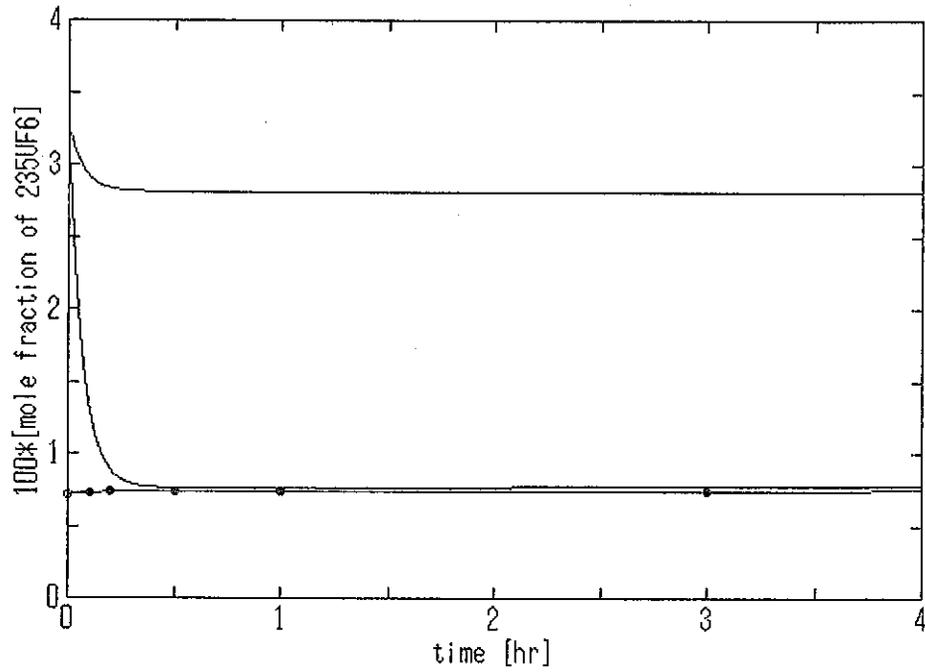


図5.8 交換反応ベストフィッティング結果 (解析解)

(6) 実例 5.2 の反応速度式の導出について

気体分子はランダムな熱運動をしており、熱運動速度は温度によって決まる Maxwell 分布に従っている。UF<sub>6</sub> と UF<sub>5</sub> の間のウラン同位体交換反応は、このような分子運動をつづける気体 UF<sub>6</sub> 分子が固体の UF<sub>5</sub> 分子に衝突して起こる。

容積  $V$  の容器内の  $N'$  個の気体分子（質量  $m$ ）が単位面積の固体表面に、単位時間あたり衝突する回数  $Z$  は気体分子運動論から次式で与えられる<sup>1)</sup>。

$$Z = \frac{1}{4} \bar{v} N' / V, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (5.1)$$

固体 UF<sub>5</sub> の分子間隔を  $\delta$  とすると、容器内にある固体 UF<sub>5</sub> は表面分子数が  $M$  であるからその表面積は  $M\delta^2$  である。従って、気体 UF<sub>6</sub> 分子が固体表面の UF<sub>5</sub> 分子に単位時間あたり衝突する回数  $Z_s$  は次式で表されることになる。

$$Z_s = M\delta^2 Z = \frac{1}{4} M\delta^2 \bar{v} N' / V \quad (5.2)$$

単位時間当たりの全衝突数  $Z_s$  のうち <sup>238</sup>UF<sub>6</sub> が <sup>235</sup>UF<sub>5</sub> に衝突する割合は

$$\frac{N'_8 M_5}{N' M}$$

で表され、また <sup>235</sup>UF<sub>6</sub> が <sup>238</sup>UF<sub>5</sub> に衝突する割合は

$$\frac{N'_5 M_8}{N' M}$$

で表されることに注意し、全衝突数のうち  $\omega$  の確率で交換反応が起こるとすると、単位時間あたりの容器内の気体 <sup>235</sup>UF<sub>6</sub> 分子数の変化は次式で表すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{dN'_5}{dt} &= \omega Z_s \left( \frac{N'_8 M_5}{N' M} - \frac{N'_5 M_8}{N' M} \right) \\ &= \frac{k}{M} (N'_8 M_5 - N'_5 M_8) \end{aligned} \quad (5.3)$$

同様に、単位時間あたりの容器内の固体 <sup>235</sup>UF<sub>5</sub> の分子数変化は次式で表される。

$$\frac{dM_5}{dt} = \frac{k}{M} (N'_5 M_8 - N'_8 M_5) \quad (5.4)$$

ここで、

$$k = \frac{M \delta^2 \bar{v}}{4V} \omega \quad (5.5)$$

と置いている。

ウランを <sup>235</sup>U と <sup>238</sup>U の 2 成分系と考え、<sup>235</sup>UF<sub>6</sub> のモル分率を  $x$ 、<sup>235</sup>UF<sub>5</sub> のモル分率を  $y$  とすると、<sup>238</sup>UF<sub>6</sub> と <sup>238</sup>UF<sub>5</sub> のモル分率はそれぞれ  $(1-x)$ 、 $(1-y)$  で表されるから、

$$\begin{aligned} N'_5 &= xN' = xNV, & N'_8 &= (1-x)N' = (1-x)NV \\ M_5 &= yM, & M_8 &= (1-y)M \end{aligned} \quad (5.6)$$

の関係が成り立つ。ここで、各記号は次の量を表す。

$$\left\{ \begin{array}{l} N' : \text{容器内 } \text{UF}_6 \text{ 分子数} \\ N'_5 : \text{ " " } ^{235}\text{UF}_6 \text{ 分子数} \\ N'_8 : \text{ " " } ^{238}\text{UF}_6 \text{ 分子数} \\ N : \text{ " " } \text{UF}_6 \text{ の分子数密度} = N'/V \\ M : \text{ " " } \text{UF}_5 \text{ 分子数} \\ M_5 : \text{ " " } ^{235}\text{UF}_5 \text{ 分子数} \\ M_8 : \text{ " " } ^{238}\text{UF}_5 \text{ 分子数} \end{array} \right.$$

(5.6)式を用いて (5.3)~(5.4) 式を書き換えると、次式が得られる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = k(y-x) \\ \frac{dy}{dt} = k\left(\frac{VN}{M}\right)(x-y) \end{array} \right. \quad (5.7)$$

(5.7)式は  $N, M$  が一定ならば、1次反応に似た次の解をもつ。

$$\left\{ \begin{array}{l} x(t) = x_\infty + (x_0 - x_\infty)e^{-k't} \\ y(t) = y_\infty + (y_0 - y_\infty)e^{-k't} \\ k' = \left(1 + \frac{VN}{M}\right)k \end{array} \right. \quad (5.8)$$

(5.8)式は時間が経過するに従い、 $\text{UF}_6$  と固体表面の $\text{UF}_5$  の間でウラン同位体交換反応が進行し、指数関数的に  $x_\infty = y_\infty$  となる平衡状態に達することを表している。

しかし、 $\text{UF}_6$  と $\text{UF}_5$  のウラン同位体交換反応が上のような単純な問題でないことは、次のことに注意すれば明らかであろう。例えば固体表面のある一つの $^{235}\text{UF}_5$  分子に気体の $^{238}\text{UF}_6$  が衝突し、ウラン同位体交換が起こったとすると、注目している固体の $^{235}\text{UF}_5$  分子は(a)の反応式に従い気体の $^{235}\text{UF}_6$  分子になり、固体表面から離れていき、その結果表面の下に隠れていた層が露出し、この層も交換反応に関与してくるのである。この深層の $\text{UF}_5$  が交換反応に関与する確率を  $a$  で表してこの影響を考慮すると、(5.7)式の第2式は次式のように書き換えられる。

$$\frac{dy}{dt} = k\left(\frac{VN}{M}\right)(x-y) + A$$

$$A = k\left(\frac{VN}{M}\right)a[(1-y)y^* - y(1-y^*)] = k\left(\frac{VN}{M}\right)a(y^* - y)$$

ここで、 $y^*$  は同位体交換反応の進行に伴って露出する深層 $\text{UF}_5$  の $^{235}\text{UF}_5$  濃度（モル分率）である。従って、気体 $\text{UF}_6$  と固体 $\text{UF}_5$  の間の同位体交換反応による、気相及び固相表面の $^{235}\text{U}$ モル分率の変化は次式で与えられることになる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = k(y-x) \\ \frac{dy}{dt} = k\left(\frac{VN}{M}\right)[(x-y) + a(y^* - y)] \\ y^* = y_\infty + (y_0 - y_\infty)\exp(-t/\tau) \end{array} \right. \quad (5.9)$$

ここで、 $b = M/VN$ とおき、 $N, M$ が一定の場合、従って $b$ が定数の場合を考えると、(5.9)式は、次のような定係数の連立常微分方程式であるから解析解が存在する。

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k(y - x) & (5.10) \\ \frac{dy}{dt} = (k/b)[x - (1+a)y + ay'] & (5.11) \end{cases}$$

(5.10)式を $y$ について解いた式

$$y = \frac{1}{k} \frac{dx}{dt} + x \quad (5.12)$$

を(5.11)式に代入すると、次のような2階定係数常微分方程式が得られる。

$$\frac{d^2x}{dt^2} + p \frac{dx}{dt} + qx = qy' \quad (5.13)$$

ここで、

$$\begin{aligned} p &= k[1 + (1+a)/b] \\ q &= k^2 a/b \end{aligned} \quad (5.14)$$

(5.13)式の特解は

$$\begin{aligned} x^t(t) &= g_1 \exp(h_1 t) + g_2 \exp(h_2 t) \\ h_1 &= -(p - D)/2 \\ h_2 &= -(p + D)/2 \\ D &= \sqrt{p^2 - 4q} \end{aligned} \quad (5.15)$$

で与えられる。また、(5.13)式の特異解 $x_a$ を

$$x_a = g_3 \exp(h_3 t) + g_4$$

とおき、(5.13)式に代入して、係数を比較すると次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} g_3 &= q(y_0 - y_\infty)/(h_3^2 + ph_3 + q) \\ h_3 &= -1/\tau \\ g_4 &= y_\infty \end{aligned} \quad (5.16)$$

(5.13)式の一般解は次式

$$x(t) = g_1 \exp(h_1 t) + g_2 \exp(h_2 t) + g_3 \exp(h_3 t) + g_4 \quad (5.17)$$

で与えられるので、(5.17)式を(5.12)式に代入すれば

$$y(t) = g_1(1 + h_1/k) \exp(h_1 t) + g_2(1 + h_2/k) \exp(h_2 t) + g_3(1 + h_3/k) \exp(h_3 t) + g_4 \quad (5.18)$$

が得られる。(5.17)、(5.18)式において、 $t=0$ のとき $x=x_0, y=y_0$ とおくことによって、係数 $g_1$ と $g_2$ を決めることができる。

$$\begin{aligned} g_1 &= [k(y_0 - x_0) - h_2 x_0 + h_2(g_3 + g_4) - g_3 h_3]/(h_1 - h_2) \\ g_2 &= [k(x_0 - y_0) + h_1 x_0 - h_1(g_3 + g_4) + g_3 h_3]/(h_1 - h_2) \end{aligned} \quad (5.19)$$

以上で、実例5.2の①～⑭式は全て導出できた<sup>3-4)</sup>。

## 問題 5.2

1. [プログラミスト 5.5] の 6020-6300行の係数計算は  $x$  が変化するたびに計算しなおしている。例えば、曲線を描く \*CPLOTAでは 1 ドットごとに 6020-6300行の同じ計算を繰り返している。計算効率の点から、この部分を改良してみよ。
2. [プログラミスト 5.4] と [プログラミスト 5.6] の \*DATAINは、計算内容は同じであるが、描きたい曲線の数と、縦軸のスケールが違うだけである。一回の計算で、両方のグラフを描けるようにするにはどうすればよいかを考えよ。

### 5.3 連立微分方程式へのフィッティング

〔実例 5.3〕 気体  $UF_6$  と固体  $UF_6$  の間のウラン同位体交換反応を調べた実例 5.2 の解析解は、反応容器内の気体  $UF_6$  の分子数密度  $N$  と交換反応に關与する固体表面の  $UF_6$  分子数  $M$  が一定の条件で得られたものである。しかし、気体  $UF_6$  の  $^{235}U$  濃度の時間変化は、反応容器内から少量の  $UF_6$  ガスをサンプリングすることによって測定されたものであり、表 5.8 に示すように分子数密度  $N$  は厳密には一定ではなく、時間の関数（ステップ関数）である。このように実際の実験系を考えると、解析解は厳密には適用できないのである。

サンプリングの影響がどの程度のものであるかを評価するには、連立微分方程式①～②を直接数値的に解く必要がある。

表 5.8 の測定データを用い、 $UF_6$  と  $UF_6$  の間のウラン同位体交換反応における成分濃度の時間変化を表現する次の連立微分方程式に含まれる定係数  $k, M, a$  を非線型フィッティング法により決定せよ。

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k(y-x) & \dots\dots\dots ① \\ \frac{dy}{dt} = (k/b)[x - (1+a)y + ay^*] & \dots\dots\dots ② \end{cases}$$

ここで、

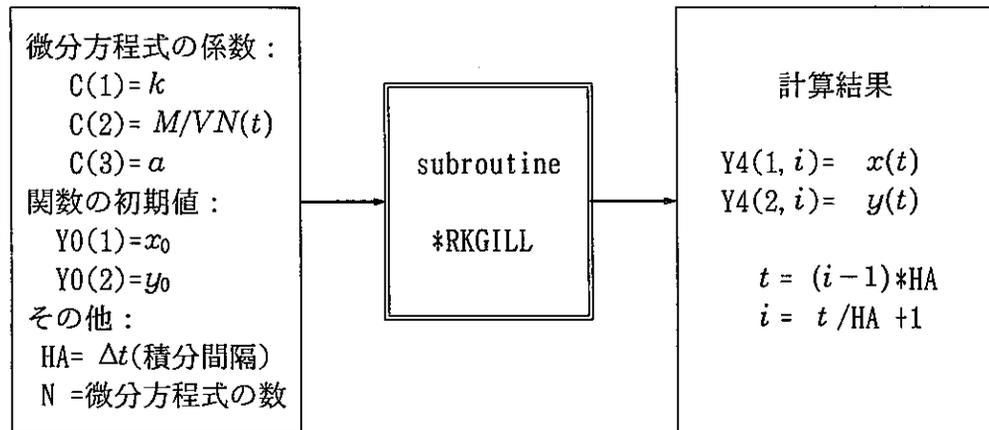
$$\begin{cases} b = M/VN(t) & \dots\dots\dots ③ \\ y^* = y_{\infty} + (y_0 - y_{\infty})exp(-t/\tau) & \dots\dots\dots ④ \\ \frac{1}{\tau} = -\frac{1}{t_f} \ln \left\{ 1 + a \frac{x(t_f) - x_0}{x_0 - x_{\infty}} \right\} & \dots\dots\dots ⑤ \\ x_{\infty} = y_{\infty} = (NVx_0 + M_s y_0)/(NV + M_s) & \dots\dots\dots ⑥ \end{cases}$$

表 5.8 試験結果

表 5.6 試験条件	$t[h]$	$x(t)$	$y(t)$	$N(t)$
$N_{av} = 2.81 \times 10^{17} [cm^{-3}]$	0	0.007194	0.03268	$2.92 \times 10^{17}$
$V = 1.597 \times 10^4 [cm^3]$	0.1	0.007326	—	$2.89 \times 10^{17}$
$M_s = 1.7 \times 10^{20} [molecules]$	0.2	0.007366	—	$2.86 \times 10^{17}$
$x_0 = 0.007194$	0.5	0.007373	—	$2.82 \times 10^{17}$
$y_0 = 0.03268$	1.0	0.007393	—	$2.79 \times 10^{17}$
	3.0	0.007449	—	$2.76 \times 10^{17}$

(1) 連立微分方程式でもフィッティングの原理は同じ

連立定係数常微分方程式の数値解析法には多くの方法があるが、ここでは〔プログラミスト 5.9〕に示す簡便なRunge-Kutta-Gill法を用いる。このサブルーチン \*RKGILLは微分方程式の定係数の値と求める関数の初期値などを与えれば、微分方程式を積分して各時間における関数の値を計算してくれるものだと考えればよい。



各時間における気体UF<sub>6</sub>の<sup>235</sup>U濃度x(t)の計算結果は次式で表される番地iに記憶されている。

$$t = (i-1)*HA, \quad i = t/HA + 1$$

積分間隔 HA=0.01とすると、測定データx(t)と計算結果Y4(1, i)の対応関係は次のようになる。

表 5.9 測定値と計算値の対応関係

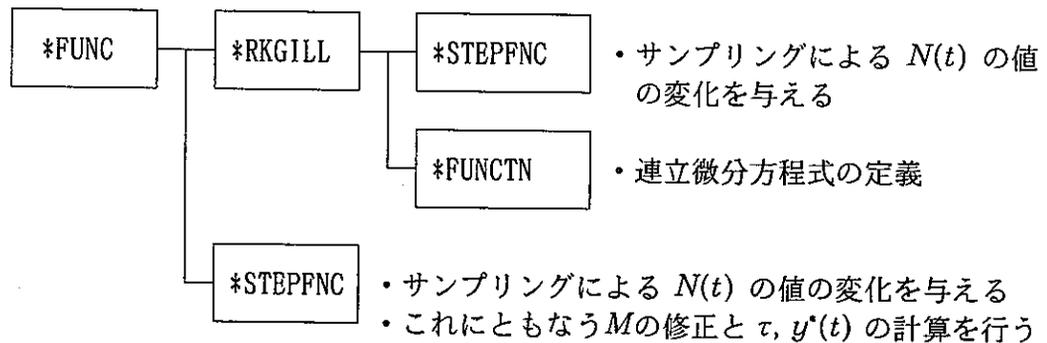
t	i	x(t)
XD(1)= 0	1	YD(1) ↔ YC(1)= Y4(1, 1)
XD(2)= 0.1	11	YD(2) ↔ YC(2)= Y4(1, 11)
XD(3)= 0.2	21	YD(3) ↔ YC(3)= Y4(1, 21)
XD(4)= 0.5	51	YD(4) ↔ YC(4)= Y4(1, 51)
XD(5)= 1.0	101	YD(5) ↔ YC(5)= Y4(1, 101)
XD(6)= 3.0	301	YD(6) ↔ YC(6)= Y4(1, 301)

以上のように、決定すべきパラメータ C(1), C(2), C(3)の初期値を適当に決めることができるならば、測定データ YD(L)(L=1~NDATA)に対応する計算値 YC(L)を求めることができるので、非線型フィッティング法の適用が可能である。偏微分係数の値を関数形ではなく、次式のように数値的に求める方法を採用したことによって、連立微分方程式に含まれるパラメータの決定も可能になっていることに注意せよ。

$$\frac{\partial f_i}{\partial c_k} = \frac{f_i(c_k^0 + h) - f_i(c_k^0)}{h} \quad (4.31)$$

## (2) データフィッティング

データフィッティングのためのサブルーチン \*DATAINと \*FUNCの例を〔プログラムリスト 5.7〕及び〔プログラムリスト 5.8〕に示した。\*DATAIN についてはこれまでと同じパターンでの繰り返しなので、リスト中の注釈を読めば容易に理解できると考えられるので、ここでは \*FUNCについて説明する。\*FUNC のサブルーチン構成と各行の実行内容は次のとおりである。



### [\*FUNC ]

6020-6120行： 試験条件及びそれらから計算される値を求める。

ANO=Nav, AMS=Ms, VL=V, XINI= $x_0$ , YINI=  $y_0$ , XINF=  $x_\infty$ ,

YINF=  $y_\infty$ , XF= $x_f$ , TF=  $t_f$ などとしていることに注意。

6170-6250行： 非線型フィッティング計算のための YC(L)の計算

- 6170-6190行： 関数初期値  $x_0$ と  $y_0$ , 連立微分方程式の数  $N=2$ , 積分の開始点  $X0=0$ を定義して, Runge-Kutta-Gill法による積分計算を行う。
- 6210-6240行： \*RKGILL で計算された結果  $Y4(1, I)$ を表 5.9 で説明した対応関係に基づきYC(L) に割り当てる。

6270-6540行： グラフ作成のための関数値 YC(I)の計算

- 6350-6390行：  $^{235}\text{UF}_6$  濃度  $x(t)$  の計算結果を YC(I)に割り当てる。
- 6410-6450行： 固体表面の  $^{235}\text{UF}_6$ 濃度  $y(t)$  の計算結果を YC(I)に割り当てる。
- 6470-6530行： 固体全体の平均  $^{235}\text{UF}_6$ 濃度  $z(t)$  を計算し, YC(I)に割り当てる。

### [\*STEPFNC]

6590-6630行： サンプリングによる  $N(t)$  の変動を定義。

### [\*FUNCTN ]

6740 行 : 微分方程式①の定義。

6750 行 : 微分方程式②の定義。

```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     READ  NP , ITERMAX , EPS , H
5030     DATA 3 , 10 , 1D-9 , .001
5040 '
5050     READ  JTYP, NPLT , NMESH , HA
5060     DATA 1 , 1 , 401 , .01
5070 '
5080     READ  NAMS
5090     DATA "U-isotope exchange reaction (Numerical)"
5100 '
5110     FOR I=1 TO NP
5120     READ  C(I)
5130     NEXT I
5140     DATA .5 , .05 , .01
5150 '
5160     READ  SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5170     DATA 50 , 550 , 360 , 20
5180 '
5190     READ  XAXIS$ , YAXIS$
5200     DATA "time [hr]" , "[mole fraction of 235UF6]"
5210 '
5220     READ  WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5230     DATA 0 , 4 , .5 , 2 , 1
5240 '
5250     READ  WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5260     DATA 70 , 78 , 1 , 2 , 10000
5270 '
5280     I=0
5290     READ  XI,YI,GI : IF XI=999 THEN 5360
5300     I=I+1
5310     XD(I)= XI
5320     YD(I)= YI
5330     GD(I)= GI
5340     GOTO 5290
5350 '
5360     NDATA= I
5370 '
5380     IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5390     IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5400 '
5410     RETURN
5420 '
5430 '
5440     t[hr]      x(t)      N(t)
5450 '
5460     DATA 0.0 , 0.007194 , 2.92D17
5470     DATA 0.1 , 0.007326 , 2.89D17
5480     DATA 0.2 , 0.007366 , 2.86D17
5490     DATA 0.5 , 0.007373 , 2.82D17
5500     DATA 1.0 , 0.007393 , 2.79D17
5510     DATA 3.0 , 0.007449 , 2.76D17
5520     DATA 999 , 0.0 , 0.0
5530 '

```

[プログラムリスト 5.7] 交換反応数値解へのフィッティングデータ (NEXDAT1)

5020-5060 : NP=3, ITERMAX=10, EPS=1D-9, H=.001, NPLT=1 を定義する。また、連立微分方程式の数値解析なので JTYP=1, NMESH=401, HA=.01とする。

5080-5090 : 計算の名称など自分のメモを書き込む。DATA "" でもよい。

5110-5140 : パラメータの初期値。C(1)=k, C(2)=b=M/NV, C(3)=a としている。

5160-5260 : グラフ作成用のデータ。濃度変化を.007~.0078 の範囲で図示したいので倍率 NBY=10000とし、WY1=.007×NBY=70, WY2=.0078×NBY=78 としている。

5280-5330 : 実験データの読み込み。XD(i)↔t, YD(i)↔x(t), GD(i)↔N(t)。

5540-5600 : 実験データ。5520のDATAは END MARK である。

```

6000 *FUNC
6010 '
6020     ANO = 2.81D+17
6030     AMS = 1.7D+20
6040     VL  = 15970#
6050 '
6060     XINI = .007194
6070     YINI = .03268
6080     XINF = (ANO*VL*XINI+AMS*YINI)/(ANO*VL+AMS)
6090     YINF = XINF
6100 '
6110     TF  = XD(NDATA)
6120     XF  = YD(NDATA)
6130 '
6140     IF JCL$="NLSQ" THEN 6170
6150     IF JCL$="PLOT" THEN 6270
6160 '
6170     YO(1)= XINI
6180     YO(2)= YINI
6190     N=2 : X0=0 : GOSUB *RKGILL
6200 '
6210     FOR L=1 TO NDATA
6220         ID  = INT(XD(L)/HA)+1
6230         YC(L) = Y4(1,ID)
6240     NEXT L
6250     RETURN
6260 '
6270     IF IPLT=1 THEN 6310
6280     IF IPLT=2 THEN 6410
6290     IF IPLT=3 THEN 6470
6300 '
6310     YO(1)= XINI
6320     YO(2)= YINI
6330     N=2 : X0=0 : GOSUB *RKGILL
6340 '
6350     FOR I=1 TO NMESH
6360         YG  = Y4(1,I)
6370         YC(I) = YG
6380     NEXT I
6390     RETURN
6400 '
6410     FOR I=1 TO NMESH
6420         YS  = Y4(2,I)
6430         YC(I) = YS
6440     NEXT I
6450     RETURN
6460 '
6470     FOR I=1 TO NMESH
6480         YS  = Y4(2,I)
6490         X   = HA*(I-1)
6500         GOSUB *STPFNC
6510         YSW = (YS*AM+YAS*(AMS-AM))/AMS
6520         YC(I) = YSW
6530     NEXT I
6540     RETURN
6550 '
6560 '
6570 *STPFNC
6580 '
6590     ND1=NDATA-1
6600     FOR L=1 TO ND1
6610         IF X>XD(L) THEN AN=GD(L) : GOTO 6650
6620     NEXT L
6630     AN = GD(NDATA)
6640 '
6650     AM = C(2)*VL*ANO
6660     TAU=-TF/LOG( 1+C(3)*(XF-XINI)/(XINI-XINF) )
6670     YAS= YINF+(YINI-YINF)*EXP(-X/TAU)
6680 '
6690     RETURN
6700 '
6710 '
6720 *FUNCTN
6730 '
6740     C2 = C(2)*(ANO/AN)
6750     FX = C(1)*(YI-XI)
6760     FY = C(1)/C2*( XI-(1+C(3))*YI+C(3)*YAS )
6770 '
6780     RETURN
6790 '

```

[プログラムリスト 5.8] 交換反応数値解析のための関数定義 (NEXDAT1)

(注釈) 本文 p. 94 に記載した。

```

7000 *RKGILL
7010 '
7020     CC2 = .292893
7030     FOR K=1 TO N
7040         Q4(K) = 0
7050         Y4(K,1)= Y0(K)
7060         YW(K) = Y0(K)
7070     NEXT K
7080 '
7090     I=1
7100     X=X0+(I-1)*HA
7110 '
7120         GOSUB *STPFNC
7130 '
7140         XI = YW(1)
7150         YI = YW(2)
7160         GOSUB *FUNCTN
7170         R1(1)= HA*FX
7180         R1(2)= HA*FY
7190         FOR K=1 TO N
7200             W(K) = .5*R1(K)-Q4(K)
7210             Y1(K)= YW(K)+W(K)
7220             Q1(K)= Q4(K)+3*W(K)-.5*R1(K)
7230         NEXT K
7240 '
7250         XI = Y1(1)
7260         YI = Y1(2)
7270         GOSUB *FUNCTN
7280         R2(1)= HA*FX
7290         R2(2)= HA*FY
7300         FOR K=1 TO N
7310             W(K) = CC2*(R2(K)-Q1(K))
7320             Y2(K)= Y1(K)+W(K)
7330             Q2(K)= Q1(K)+3*W(K)-CC2*R2(K)
7340         NEXT K
7350 '
7360         XI = Y2(1)
7370         YI = Y2(2)
7380         GOSUB *FUNCTN
7390         R3(1)= HA*FX
7400         R3(2)= HA*FY
7410         FOR K=1 TO N
7420             W(K) = (2-CC2)*(R3(K)-Q2(K))
7430             Y3(K)= Y2(K)+W(K)
7440             Q3(K)= Q2(K)+3*W(K)-(2-CC2)*R3(K)
7450         NEXT K
7460 '
7470         XI = Y3(1)
7480         YI = Y3(2)
7490         GOSUB *FUNCTN
7500         R4(1)= HA*FX
7510         R4(2)= HA*FY
7520         FOR K=1 TO N
7530             W(K) = (R4(K)-2*Q3(K))/6
7540             YW(K) = Y3(K)+W(K)
7550             Y4(K,I+1)= YW(K)
7560             Q4(K) = Q3(K)+3*W(K)-.5*R4(K)
7570         NEXT K
7580 '
7590     I=I+1: IF I<NMESS THEN 7100
7600 '
7610     RETURN
7620 '

```

[プログラムリスト 5.9] 連立微分方程式の数値解析プログラム (RKGILL)

(注釈)

- ① 連立させる微分方程式の数が2つ以上の場合には、他の参考書のプログラムを参考にして作成した方がよい。ここでは、理解し易さを重視し、

$$FX = \frac{dx}{dt}, \quad FY = \frac{dy}{dt}$$

などの表現をとっている。

- ② \*RKGILL の検定は、例えば GD(L)=2.81D+17 (L=1~NDATA)として、第5.2節の解析的方法の計算結果と比較すればよい。

### (3) フィッティング結果

フィッティング結果を図5.9に示した。第5.2節の解析解へのフィッティング結果と同様、 $t=0$ から $t=0.2$ の間で急激な増加傾向を示し、その後もなお緩やかな増加傾向を示す気体 $UF_6$ 。中の $^{235}U$ 濃度の時間変化をよく再現している。表5.10は解析解によるベストフィッティング結果と数値解によるフィッティング結果を比較したものである。

表5.10 サンプリングの影響（解析解と数値解の比較）

項目	①解析的方法	②数値的方法	(①-②)/②
サンプリングの影響	無視	考慮	
$k$ [ $h^{-1}$ ]	0.1008	0.1107	-8.9 %
$M$ [molecules]	$3.07 \times 10^{19}$	$3.15 \times 10^{19}$	-2.5 %
$a$ [-]	0.0114	0.0103	10.7 %
$\sigma$ [-]	$3.1 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-6}$	

測定のためのガスサンプリング操作は、反応速度定数 $k$ と深層 $UF_6$ が反応に関与する確率 $a$ に対しては約10%の比較的大きな影響を与えることが分かる。これに対して固体表面の $UF_6$ 分子数 $M$ への影響は無視できる程度である。以上から、解析解によるフィッティング法はガスサンプリング操作によってあまり影響をうけない $M$ の決定にはある程度有効であるが、反応速度定数 $k$ と深層 $UF_6$ が反応に関与する確率 $a$ の決定には数値解によるフィッティングが必要であることが分かる。なお、解析的方法に比較し数値的方法の方が偏差 $\sigma$ も僅かではあるが減少しており、フィッティング度も改善されていることに注目せよ。なお、気体 $UF_6$ 、固体表面の $UF_6$ 及び固体 $UF_6$ 全体の平均の $^{235}U$ 濃度をプロットさせるためのデータを〔プログラム5.10〕に示した。

### (4) 計算時間の短縮方法について

本書のプログラムは計算効率を無視して作成されているので、一回の繰り返し計算に約1.5分かかる。収束解を得るまでに8回の繰り返し計算が必要な場合は約12分かかる。実用上著しく不便というわけではないが、計算時間の短縮についての改良方法はいくつか考えられる。

- ① 図5.9は縦軸のスケールが異なる2つのグラフを作成するために、約12分かかる同じ計算を〔プログラム5.7〕と〔プログラム5.10〕に示すデータを用いて2回計算している。計算結果をデータファイルに記録し、作図だけを独立して実行させるプログラムによってグラフ作成するなどの方法が考えられる。
- ② プログラムNLSQGNでは、修正計算ごとに偏微分係数を新たに計算しなおしている。しかし、パラメータの初期値が「真値」にある程度近づいた場合には、前の偏微分係数の値を使っても十分目的を達することができる。このような改良を行えば、計算時間は1/2程度に短縮できると考えられる。

U-isotope exchange reaction (Numerical)

iter= 8

i	C(i)	delta C(i)
1	1.106929D-01	3.965349D-10
2	7.021909D-03	-7.918401D-12
3	1.042939D-02	-1.049204D-11

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	r(i)
0.000D+00	7.194D-03	7.194D-03	-1.694D-10
1.000D-01	7.326D-03	7.328D-03	1.833D-06
2.000D-01	7.366D-03	7.361D-03	-4.674D-06
5.000D-01	7.373D-03	7.377D-03	4.322D-06
1.000D+00	7.393D-03	7.392D-03	-1.291D-06
3.000D+00	7.449D-03	7.449D-03	-5.266D-08

SIGMA= 2.756D-06

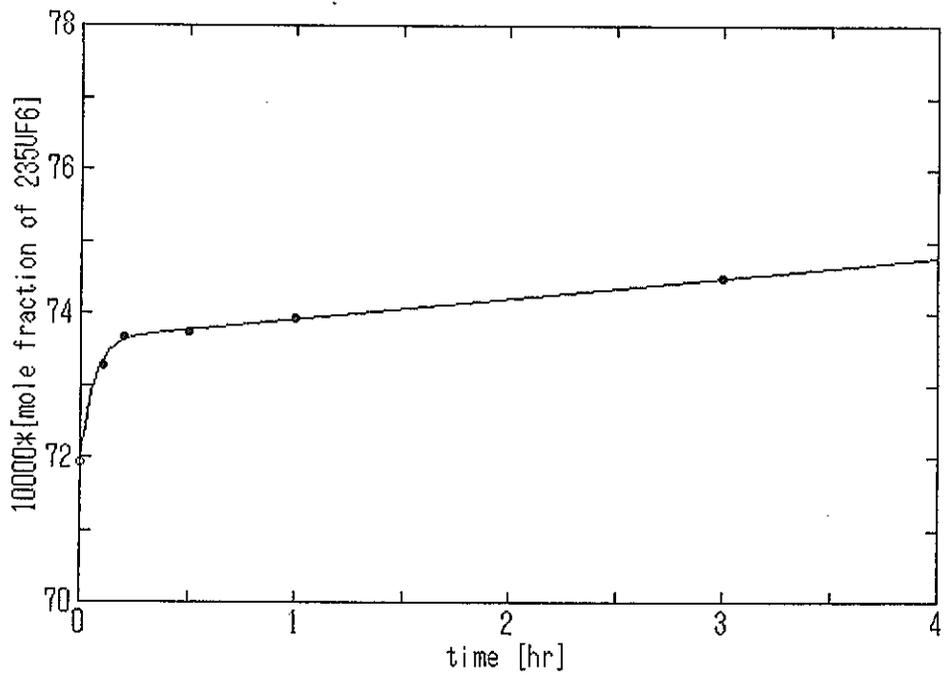
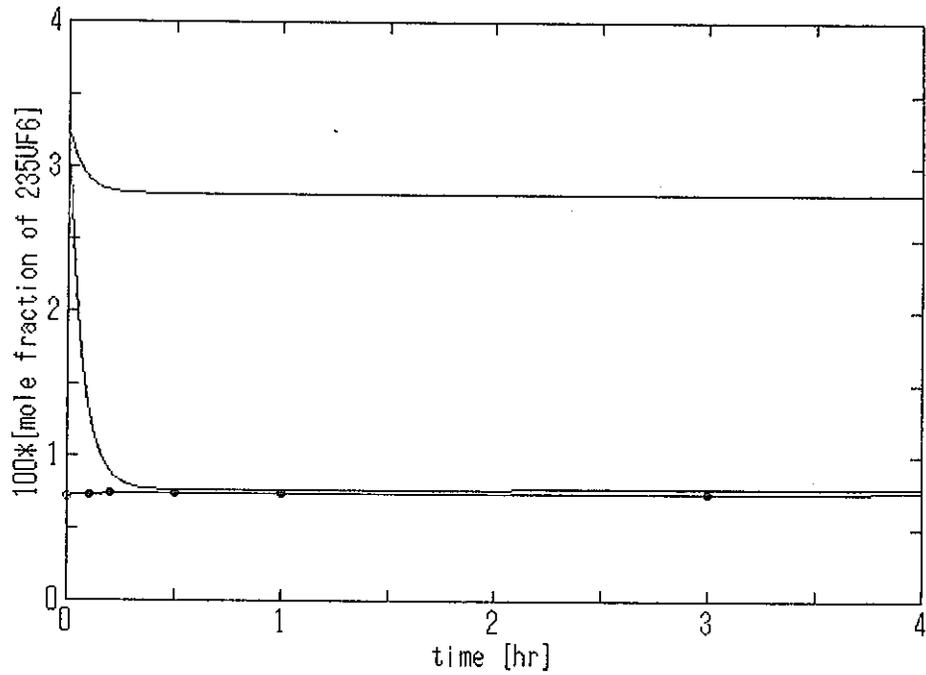


図5.9 交換反応フィッティング結果 (数値解)

```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     READ  NP , ITERMAX , EPS , H
5030     DATA 3 , 10 , 1D- 9 , .001
5040 '
5050     READ  JTYP, NPLT , NMESH , HA
5060     DATA 1 , 3 , 401 , .01
5070 '
5080     READ  NAM$
5090     DATA "U-isotope exchange reaction (Numerical)"
5100 '
5110     FOR I=1 TO NP
5120     READ  C(I)
5130     NEXT I
5140     DATA .5 , .05 , .01
5150 '
5160     READ  - SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5170     DATA 50 , 550 , 360 , 20
5180 '
5190     READ  XAXIS$ , YAXIS$
5200     DATA "time [hr]" , "[mole fraction of 235UF6]"
5210 '
5220     READ  WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5230     DATA 0 , 4 , .5 , 2 , 1
5240 '
5250     READ  WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5260     DATA 0 , 4 , .5 , 2 , 100
5270 '
5280     I=0
5290     READ  XI,YI,GI : IF XI=999 THEN 5360
5300     I=I+1
5310     XD(I)= XI
5320     YD(I)= YI
5330     GD(I)= GI
5340     GOTO 5290
5350 '
5360     NDATA= I
5370 '
5380     IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5390     IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5400 '
5410     RETURN
5420 '
5430 '
5440 '           t[hr]           x(t)           N(t)
5450 '
5460     DATA 0.0 , 0.007194 , 2.92D17
5470     DATA 0.1 , 0.007326 , 2.89D17
5480     DATA 0.2 , 0.007366 , 2.86D17
5490     DATA 0.5 , 0.007373 , 2.82D17
5500     DATA 1.0 , 0.007393 , 2.79D17
5510     DATA 3.0 , 0.007449 , 2.76D17
5520     DATA 999 , 0.0 , 0.0
5530 '

```

[プログラリスト 5.10] 気体, 固体表面, 固体全体の濃度変化  
 を作図させるためのデータ (NEXDAT2)

(注釈) 次に記載した以外のデータは全て [プログラリスト 5.7] と同じである。

5050-5060 : 描きたい曲線が3つなので, NPLT=3 と定義。

5250-5260 : 濃度範囲は 0~0.04なので, 倍率を NBY=100とし, WY1=0, WY2=4と  
 している。

(5) 実例 5. 2 と実例 5. 3 について

ここで得られた結果から、次のような興味ある推定が可能となる。(5.5)式を用いると決定されたパラメータ  $k$  (反応速度定数) 及び  $M$  (固体表面の  $UF_6$  分子数) から、全衝突数に対して交換反応が起こる確率  $\omega$  を推定することができる。

$$\omega = \frac{4kT}{M\delta^2v} = 1.04 \times 10^{-9}$$

すなわち、約 100億回の衝突で1回の交換反応が起こることになる。この数には同種同位体  $^{235}U - ^{235}U$  あるいは  $^{238}U - ^{238}U$  の交換も含まれるので、 $^{238}U - ^{235}U$  の反応確率はさらに小さい。

次に、 $M/M_s = (\text{固体表面分子数})/(\text{固体の全分子数})$  であるから、この量は固体の  $UF_6$  粒子に含まれる平均分子数  $\bar{n}_c$  (平均クラスターサイズと考えればよい) に次のように関係づけることができよう。

$$M/M_s = 6(\bar{n}_c^{1/3})^2/(\bar{n}_c^{1/3})^3$$
$$\bar{n}_c = (6M_s/M)^3 = 3.4 \times 10^4 \text{ [molecules]}$$

すなわち、この実験に用いられた固体  $UF_6$  は平均 3 万 4 千個の分子からなる粒子と推定できる。また平均粒径  $\bar{d}$  は次式から推定できる。

$$\bar{d} = \bar{n}_c^{1/3} \delta = (6M_s/M)\delta = 0.023 \text{ [\mu m]}$$

$UF_6$  粒子の電子顕微鏡観察では 0.01~0.045  $\mu m$  の測定結果が得られており、交換反応実験から得られた推定結果はこの範囲にある<sup>3-4)</sup>。

実例 5. 2 ~ 実例 5. 3 に取り上げた  $UF_6$  と  $UF_6$  の間のウラン同位体交換反応は、筆者が分子レーザー法ウラン同位体分離 (MLIS=Molecular Laser Isotope Separation) の研究に従事していた時に遭遇した技術課題の一つである。

この分離法では、赤外域のレーザー光によって天然の  $UF_6$  のうち  $^{235}UF_6$  だけを選択的に光解離させ固体状態の  $^{235}UF_6$  を生成させるのである。生成した固体  $UF_6$  ( $^{235}UF_6$  が濃縮されており製品と呼ばれる) は適当な装置で捕集されるが、この捕集装置のなかで濃縮  $UF_6$  は天然あるいはそれ以下の濃縮度の気体  $UF_6$  と絶えず接触することになる。本実験結果の解析は、ウラン同位体交換反応によって製品の濃縮度がどの程度劣化するのか、劣化防止対策としては何が考えられるか等の技術的な検討に役立つものであった。

### 問題 5.3

1. 表5.9に示したように測定データ  $YD(L)$ と数値計算結果  $Y4(1, i)$ が1対1に対応しない場合を考えてみる。例えば  $t=0.324$ における測定結果が  $YD(5)$ に記憶されているとし、積分の時間間隔が  $HA=0.01$  であるとすると

$$i = t/HA + 1 = 33.4$$

であり、 $YD(5)$ に対応する計算結果は  $YC(33)=Y4(1, 33)$ と  $YC(34)=Y4(1, 34)$ の間にあることになる。このような場合に対応できるように、\*FUNCに補間法を取り入れて改良せよ。

2. プログラムNLSQGNでは、修正計算ごとに偏微分係数を新たに計算し直している。しかし、パラメータの初期値が「真値」にある程度近づいた場合には、前に計算された偏微分係数の値を使っても十分目的を達することができる。計算時間の短縮のためこのような改良が有効かどうかを確かめてみよ。

5. 4 離散変数の分数関数へのフィッティング

[実例 5. 4] 気体  $^{238}\text{UF}_6$  の振動回転スペクトルの測定結果を表 5. 11 に示した。これらスペクトル線は回転量子数  $J$  の変化が  $\Delta J = +1$  の遷移スペクトルであり、 $R$  ブランチと呼ばれるものである。

完全な球形分子が回転している場合には、回転軸をどのようにとっても、分子の歪み方の違いは識別できないので、1つの回転量子数  $J$  に対して単一の吸収線しか現れない。しかし  $\text{UF}_6$  分子は正八面体 ( $O_h$ ) であるため、対称種の異なる回転軸が3つ ( $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{4v}$ ) ある。つまり、 $\text{UF}_6$  分子の場合には、回転軸のとり方によって分子の歪み方が異なるため、その違いに対応して僅かに異なる吸収線が識別される。分裂する吸収線の本数は  $2J+1$  となるはず (角運動量  $J$  について磁気量子数  $m$  は  $-J$  から  $J$  までの  $2J+1$  重に縮退しているという結晶場理論から類推せよ) であるが、実際に観測されるのは個々の遷移がいくつか結合した spectral clusters である。

正八面体分子の場合、 $C_{3v}$  と  $C_{4v}$  軸の回転に対応する spectral clusters が強く現れ、 $J$  の値が比較的小さい範囲では吸収線  $R(J)$  は2つの量子数  $J$  と  $K$  を含む次の式で与えられる。<sup>12)</sup> 表 5. 11 のデータからスペクトル定数  $m, n, p, q, g, h$  を決定せよ。

$$R(J) = m + n(J+1) + p(J+1)^2 + q(J+1)^3 + F_{J,K} \quad \text{----- ①}$$

$$F_{J,K} = \begin{cases} A_{J,K} B_J & (C_{4v}) \\ -(2/3) A_{J,K} B_J & (C_{3v}) \end{cases} \quad \text{----- ②}$$

$$A_{J,K} = \sqrt{7/12} [6(J+2)(J+1)J(J-1) - 10K^2(6J^2 + 6J - 5) + 70K^4] \quad \text{----- ③}$$

$$B_J = \frac{g - h(J+1)}{(2J+2)(2J+3)} \quad \text{----- ④}$$

表 5. 11  $^{238}\text{UF}_6$  の  $R$  ブランチの測定結果と帰属結果

$R(J)$ *	$J$	$K$	回転軸	$R(J)$ *	$J$	$K$	回転軸
627. 7909	0	0	$C_{3v}$	629. 2884	17	17	$C_{4v}$
. 8797	1	1	$C_{3v}$	. 2917	17	16	$C_{4v}$
. 9696	2	2	$C_{4v}$	. 2978	17	17	$C_{3v}$
628. 0582	3	3	$C_{3v}$	630. 1517	27	27	$C_{4v}$
. 1472	4	4	$C_{3v}$	. 1584	27	26	$C_{4v}$
. 2358	5	5	$C_{3v}$	. 1634	27	25	$C_{4v}$
. 3258	6	6	$C_{3v}$	. 1674	27	24	$C_{4v}$
. 4138	7	7	$C_{3v}$	. 1707	27	23	$C_{4v}$
. 5032	8	8	$C_{3v}$	. 1733	27	25	$C_{3v}$
. 5915	9	9	$C_{3v}$	. 1768	27	26	$C_{3v}$
. 6770	10	10	$C_{4v}$	. 1806	27	27	$C_{3v}$
. 6789	10	10	$C_{3v}$				

\*  $R(J)$  の単位は wavenumber [ $\text{cm}^{-1}$ ]

## (1) フィッティングの方法

関数に含まれる変数が離散的であっても、〔実例 5.1〕や〔実例 5.2〕で行ったデータフィッティングと何ら異なるところはない。誤差表示グラフを描くためのデータ作成に注意すればよい。

実例 5.4 のフィッティング関数①式は量子数  $J$  と  $K$  の関数であるが、ここで使用するプログラム NLSQGN は変数として  $XD(L)$  の 1 つしか使えないことに注意してフィッティングの方法を考えればよい。〔プログラリスト 5.11〕にフィッティングに必要な \*DATAIN と \*FUNC の例を示した。この例ではプログラム上の変数名と問題中の変数名等は右のような対応関係にある。

n88.basic では配列の大きさが 10 以下の場合は配列宣言 DIM は不要であるが、この実例ではデータ数が 23 なので、サブルーチン \*DATAIN の中で、次の配列宣言文を書き込んでい

フィッティング関数及び変数	
YD(L)	↔ $R(J)$
XD(L)	↔ $J$
KQM(L)	↔ $K$
ICV(L)	↔ 回転軸 $C_{3v}, C_{4v}$ の識別変数
決定すべきパラメータ	
C(1)	↔ $m$
C(2)	↔ $n$
C(3)	↔ $p$
C(4)	↔ $q$
C(5)	↔ $g$
C(6)	↔ $h$

```
5020      DIM      KQM(100),  ICV(100)
```

\*DATAIN は 1 回呼び出されるだけであるのに対し、\*FUNC は何回も呼び出されるので、この宣言文をサブルーチン \*FUNC の中に置くとエラーがでてしまうことに注意せよ。その他、注意すべき点については〔プログラリスト 5.11〕の注釈を参照せよ。

## (2) フィッティング結果

〔プログラリスト 5.11〕に示した \*DATAIN と \*FUNC を用いて、非線型フィッティングプログラム NLSQGN によって計算した結果を図 5.10 に示した。偏差は  $\sigma = \pm 0.0004 \text{cm}^{-1}$  であり、測定結果は①式によくフィッティングされていると言えよう。図 5.10 のグラフは誤差を回転量子数  $J$  の関数として表示しているが、図 5.11 のように〔誤差 vs. wavenumber〕で図示したい場合はサブルーチン \*DPLOT2 と \*DATAIN を次のように変更すればよい。

```
(*DPLOT2)
```

```
2880      XI= YD(I)
```

```
(*DATAIN)
```

```
5210      READ  XAXIS$          , YAXIS$
```

```
5220      DATA "wavenumber [1/cm]", "[ R(J)obs-R(J)cal ]"
```

```
5240      READ  WX1  ,  WX2  ,  DX  ,  NXS  ,  NBX
```

```
5250      DATA 627  ,  631  ,  .2  ,  5  ,  1
```

```

5000 *DATAIN
5010 '
5020 DIM KQM(100) , ICV(100)
5030 '
5040 READ NP , ITERMAX , EPS , H
5050 DATA 6 , 10 , 1D- 9 , .001
5060 '
5070 READ JTYP, NPLT , NMESH , HA
5080 DATA 2 , 0 , 0 , 0
5090 '
5100 READ NAM$
5110 DATA "R(J)= C1+C2(J+1)+C3(J+1)^2+C4(J+1)^3+FJK(C5,C6)"
5120 '
5130 FOR I=1 TO NP
5140 READ C(I)
5150 NEXT I
5160 DATA 627 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0
5170 '
5180 READ SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5190 DATA 50 , 550 , 360 , 20
5200 '
5210 READ XAXIS$ , YAXIS$
5220 DATA "J [-1]" , "[ R(J)obs - R(J)cal ]"
5230 '
5240 READ WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5250 DATA 0 , 30 , 1 , 2 , 1
5260 '
5270 READ WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5280 DATA -2 , 2 , .2 , 5 , 1000
5290 '
5300 I=0
5310 READ XI,YI,ZI,WI : IF XI=999 THEN 5390
5320 I=I+1
5330 XD(I) = XI
5340 YD(I) = YI
5350 KQM(I)= ZI
5360 ICV(I)= WI
5370 GOTO 5310
5380 '
5390 NDATA= I
5400 '
5410 IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5420 IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5430 '
5440 RETURN
5450 '
5460 '
5470 J R(J) K C_v
5480 '
5490 DATA 0 , 627.7909 , 0 , 3
5500 DATA 1 , 627.8797 , 1 , 3
5510 DATA 2 , 627.9696 , 2 , 4
5520 DATA 3 , 628.0582 , 3 , 3
5530 DATA 4 , 628.1472 , 4 , 3
5540 DATA 5 , 628.2358 , 5 , 3
5550 DATA 6 , 628.3258 , 6 , 3
5560 DATA 7 , 628.4138 , 7 , 3
5570 DATA 8 , 628.5032 , 8 , 3
5580 DATA 9 , 628.5915 , 9 , 3
5590 DATA 10 , 628.6770 , 10 , 4
5600 DATA 10 , 628.6789 , 10 , 3
5610 DATA 17 , 629.2884 , 17 , 4
5620 DATA 17 , 629.2917 , 16 , 4
5630 DATA 17 , 629.2978 , 17 , 3
5640 DATA 27 , 630.1517 , 27 , 4
5650 DATA 27 , 630.1584 , 26 , 4
5660 DATA 27 , 630.1634 , 25 , 4
5670 DATA 27 , 630.1674 , 24 , 4
5680 DATA 27 , 630.1707 , 23 , 4
5690 DATA 27 , 630.1733 , 25 , 3
5700 DATA 27 , 630.1768 , 26 , 3
5710 DATA 27 , 630.1806 , 27 , 3
5720 DATA 999 , 0 , 0 , 0
5730 '

```

[プログラミスト 5.11] U F<sub>0</sub> の振動回転遷移スペクトルのフィッティング  
サブルーチン (VBRTDAT1) (次頁へつづく)

```

5740 '
6000 *FUNC
6010 '
6020     FOR L=1 TO NDATA
6030 '
6040         J = XD(L)
6050         K = KQM(L)
6060 '
6070         A1= 6*(J+2)*(J+1)*J*(J-1)
6080         A2=-10*K^2*(6*J^2+6*J-5) + 70*K^4
6090 '
6100         AJK = SQR(7/12)*(A1+A2)
6110         BJ  =( C(5)-C(6)*(J+1) )/(2*J+2)/(2*J+3)
6120 '
6130         RJO  = C(1)+C(2)*(J+1)+C(3)*(J+1)^2+C(4)*(J+1)^3
6140         RJ3V = RJO-(2/3)*AJK*BJ
6150         RJ4V = RJO+      AJK*BJ
6160 '
6170         IF ICV(L)=3 THEN YC(L)= RJ3V
6180         IF ICV(L)=4 THEN YC(L)= RJ4V
6190 '
6200     NEXT L
6210 '
6220     RETURN
6230 '

```

[プログラムリスト 5.11] U F<sub>0</sub> の振動回転遷移スペクトルの  
フィッティングサブルーチン (VBRTDAT1)

(注釈: \*DATAIN )

- 5020 : メインプログラムにない配列変数を使用するための配列宣言文。
- 5070-5080 : 離散変数の関数を取り上げており、誤差表示のグラフを作画させる問題なので JTYP=2 とし、他の変数は意味をもたないので 0 とする。
- 5130-5160 : 決定したいパラメータの初期推定値を読み込む。C(1)=*m* 以外は補正項の係数と考えてよいので初期値を 0 としている。
- 5240-5250 : 回転量子数 J の値の範囲は 0 ~ 27 であることに注意して設定する。
- 5270-5280 : フィッティング 残差は高々 ±0.0010 cm<sup>-1</sup> 程度と考えて設定。
- 5300-5390 : 測定データとスペクトルの帰属結果 J, R(J), K, 回転軸を読み込み、それぞれ XD(i), YD(i), KQM(i), ICV(i) に記憶させる。
- 5490-5720 : 測定結果とスペクトルの帰属結果 J, R(J), K, 回転軸のデータである。5270行はデータのエンドマーク。

(注釈: \*FUNC )

- 6000-6220 : C(1)= *m*, C(2)= *n*, C(3)= *p*, C(4)= *q*, C(5)= *g*, C(6)= *h* と  
して関数式を記述していることに注意。
- 6040-6050 : L 番目のスペクトルデータに対応する量子数 J と K を定義する。
- 6070-6100 : 実例 5.4 の②式の  $A_{J,K}$  の計算。
- 6110 : 実例 5.4 の②式の  $B_J$  の計算。
- 6130-6180 : 実例 5.4 の②式の  $F_{J,K}$  と①式の  $R(J)$  の計算。

$$R(J) = C_1 + C_2(J+1) + C_3(J+1)^2 + C_4(J+1)^3 + FJK(C_5, C_6)$$

iter= 2

i	C(i)	delta C(i)
1	6.277011D+02	3.498055D-12
2	8.965271D-02	-5.062375D-14
3	-8.245335D-05	2.072548D-15
4	1.020253D-06	-6.794416D-18
5	-7.722028D-06	-4.149155D-16
6	6.639368D-08	-1.484288D-17

XOBS(i)	YOBS(i)	YCAL(i)	r(i)
0.0000	627.7909	627.7906	-0.0003
1.0000	627.8797	627.8800	0.0003
2.0000	627.9696	627.9693	-0.0003
3.0000	628.0582	628.0584	0.0002
4.0000	628.1472	628.1474	0.0002
5.0000	628.2358	628.2364	0.0006
6.0000	628.3258	628.3252	-0.0006
7.0000	628.4138	628.4139	0.0001
8.0000	628.5032	628.5025	-0.0007
9.0000	628.5915	628.5911	-0.0004
10.0000	628.6770	628.6771	0.0001
10.0000	628.6789	628.6796	0.0007
17.0000	629.2884	629.2883	-0.0001
17.0000	629.2917	629.2917	-0.0000
17.0000	629.2978	629.2978	0.0000
27.0000	630.1517	630.1517	-0.0000
27.0000	630.1584	630.1581	-0.0003
27.0000	630.1634	630.1635	0.0001
27.0000	630.1674	630.1678	0.0004
27.0000	630.1707	630.1713	0.0006
27.0000	630.1733	630.1728	-0.0005
27.0000	630.1768	630.1764	-0.0004
27.0000	630.1806	630.1807	0.0001

SIGMA= 0.0004

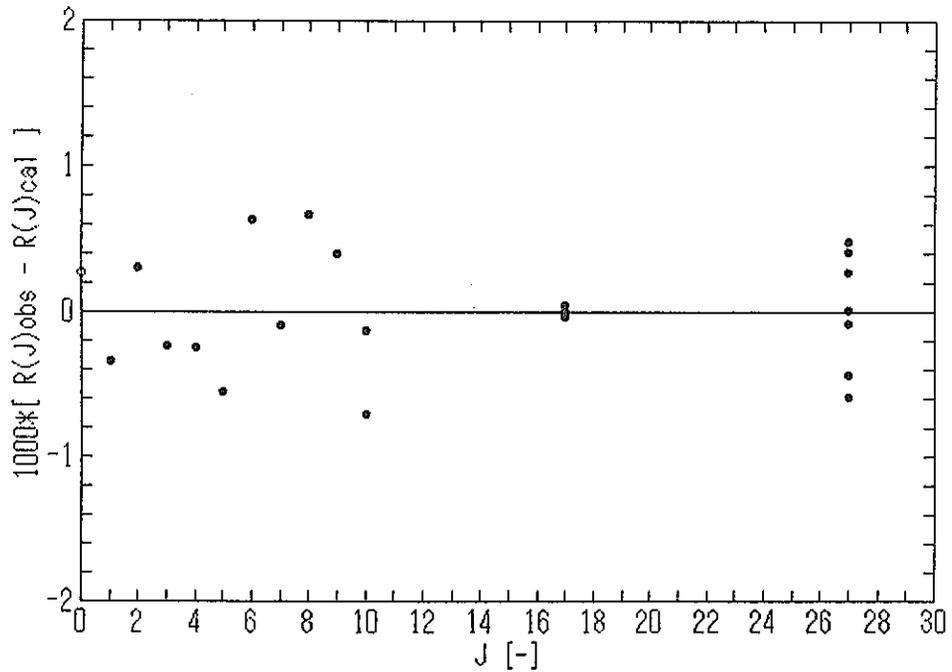


図5.10 UF<sub>6</sub> の振動回転スペクトルのフィッティング結果(VBRTDAT1)

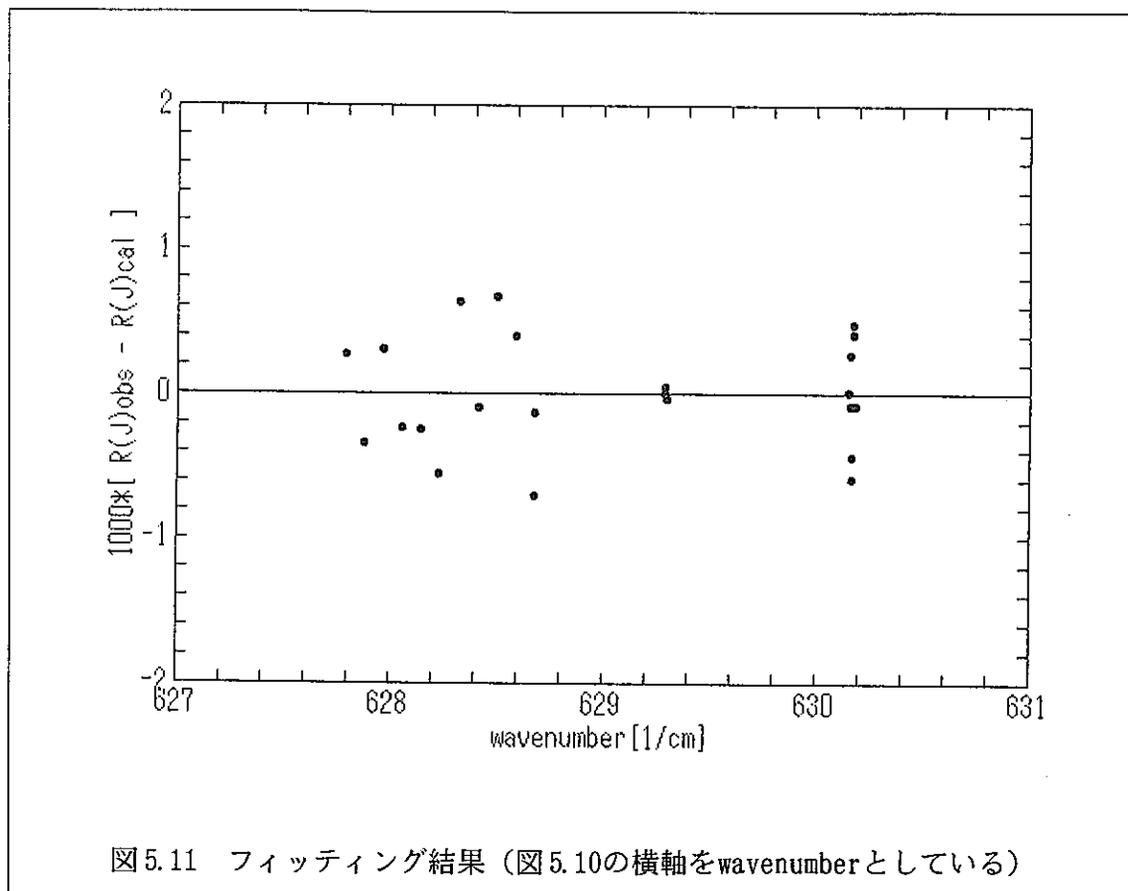


図 5.11 フィッティング結果 (図 5.10の横軸をwavenumberとしている)

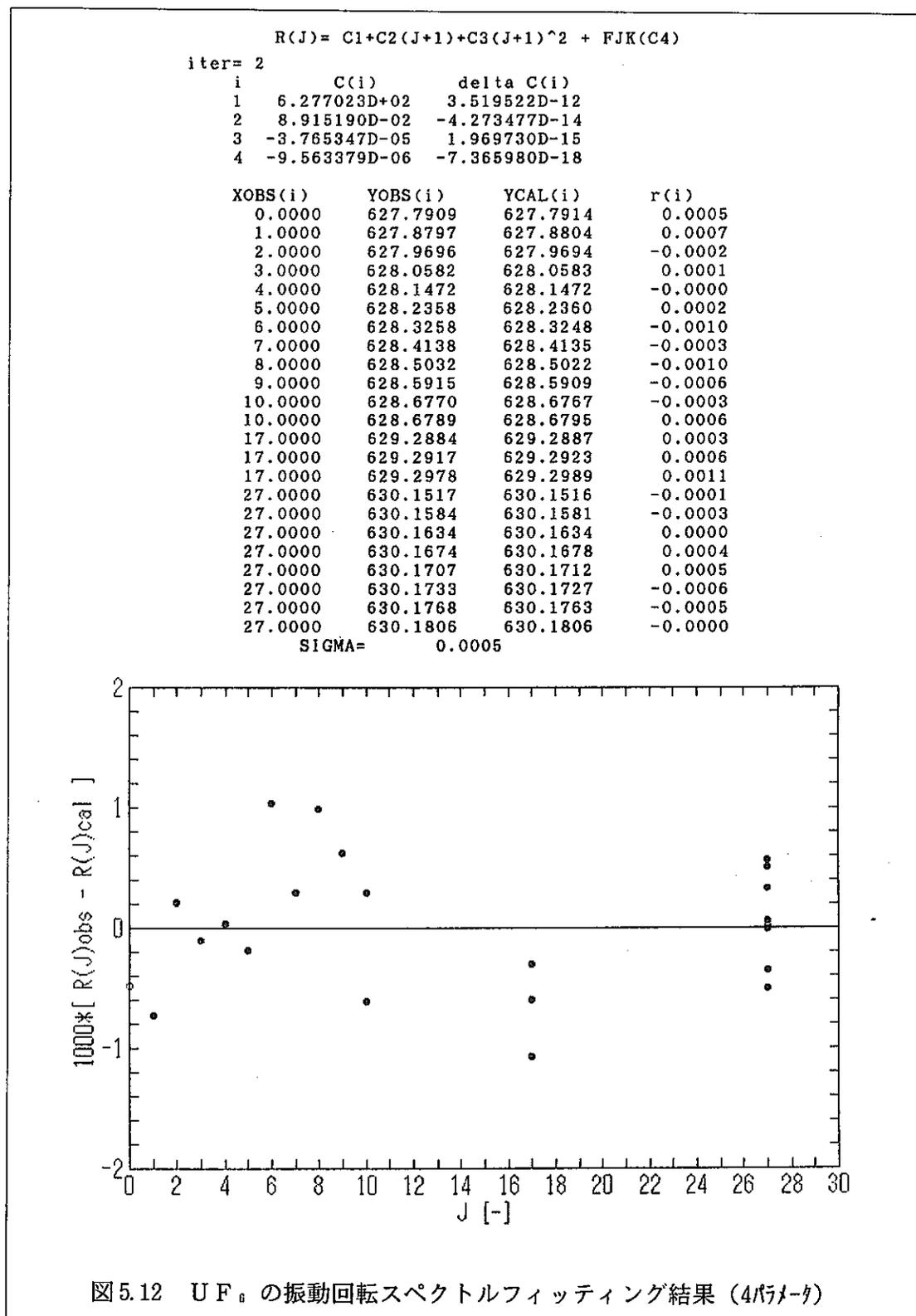
### (3) フィッティング結果について

UF<sub>6</sub>分子のスペクトルは1948年にJ. BigeleisenとM. Goepfert Mayer<sup>13)</sup>らの最初の測定にはじまり, その後も多くの測定がなされてきた。最近では半導体レーザーの利用が可能となったため,  $10^{-1} \text{cm}^{-1}$ の分解能での測定がなされている。実例 5. 4 の測定結果もレーザー分光によるものであるが, R ブランチのみの測定結果であり, 回転量子数 J の範囲も27までである。ロスアラモス研究所の J. P. Aldridge<sup>14)</sup>らあるいは理化学研究所の高見<sup>15)</sup>らは, R ブランチだけでなく, P, Q, R ブランチをカバーし,  $J \leq 91$ の範囲で150 本以上のスペクトル線を測定している。Aldridge, 高見らの結果と〔実例 5. 4〕のデータのフィッティング結果を比較したのが表 5.12である。

表 5.12 フィッティングの結果得られた分光定数の比較

パラメータ	Aldridge	高見	6パラメータ	5パラメータ	4パラメータ
$m$	627. 70178	627. 70192	627. 7009	627. 7022	627. 7022
$n$	. 0892061	. 089259	. 089712	. 089166	. 089162
$p \times 10^5$	-3. 978	-3. 17	-8. 61	-3. 81	-3. 80
$q \times 10^8$	—	9	108	—	—
$g \times 10^6$	-9. 312	-9. 17	-8. 06	-10. 39	-9. 58
$h \times 10^9$	-3. 47	—	54. 2	-29. 7	—
$N$	153( $J \leq 91$ )	154( $J \leq 27$ )	21( $J \leq 27$ )	21( $J \leq 27$ )	21( $J \leq 27$ )
$\sigma$	. 00027	. 0006	. 0004	. 0005	. 0005

本実例の測定データはいわばAldridge, 高見らの測定データのごく一部をカバーしたものに過ぎない。本実例の測定データは回転量子数Jも, もう一つの量子数Kも限定された範囲の測定結果であり, 本実例の測定データから高次の補正項の係数qあるいはhまで決定できると考えるのは無理がある。高次の補正項の係数の1つ(q)あるいは2つ(qとh)を除いてデータフィッティングを試みた結果も表5.11に示した。高次補正項の係数qとhを除いた4パラメータのフィッティング結果はAldridgeや高見らの分光定数決定結果と良い一致を示していることが分かる。図5.12に4パラメータのフィッティング結果を, [プログラムリスト5.12] にフィッティング用\*DATAIN, \*FUNC の例を示した。



```

5000 *DATAIN
5010 '
5020     DIM     KQM(100)      ,   ICV(100)
5030 '
5040     READ   NP , ITERMAX , EPS , H
5050     DATA  4 , 10 , 1D- 9 , .001
5060 '
5070     READ   JTYP, NPLT , NMESH , HA
5080     DATA  2 , 0 , 0 , 0
5090 '
5100     READ   NAM$
5110     DATA "R(J)= C1+C2(J+1)+C3(J+1)^2 + FJK(C4)"
5120 '
5130     FOR I=1 TO NP
5140     READ   C(I)
5150     NEXT I
5160     DATA  627 , 0 , 0 , 0
5170 '
5180     READ   SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5190     DATA  50 , 550 , 360 , 20
5200 '
5210     READ   XAXIS$      , YAXIS$
5220     DATA "J [-J]"      , "[ R(J)obs - R(J)cal ]"
5230 '
5240     READ   WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5250     DATA  0 , 30 , 1 , 2 , 1
5260 '
5270     READ   WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5280     DATA -2 , 2 , .2 , 5 , 1000
5290 '
5300     I=0
5310     READ   XI,YI,ZI,WI : IF XI=999 THEN 5390
5320     I=I+1
5330     XD(I) = XI
5340     YD(I) = YI
5350     KQM(I)= ZI
5360     ICV(I)= WI
5370     GOTO 5310
5380 '
5390     NDATA= I
5400 '
5410     IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5420     IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5430 '
5440     RETURN
5450 '

6000 *FUNC
6010 '
6020     FOR L=1 TO NDATA
6030 '
6040         J = XD(L)
6050         K = KQM(L)
6060 '
6070         A1= 6*(J+2)*(J+1)*J*(J-1)
6080         A2=-10*K^2*(6*J^2+6*J-5) + 70*K^4
6090 '
6100         AJK = SQR(7/12)*(A1+A2)
6110         BJ  = C(4)/(2*J+2)/(2*J+3)
6120 '
6130         RJO = C(1)+C(2)*(J+1)+C(3)*(J+1)^2
6140         RJ3V = RJO-(2/3)*AJK*BJ
6150         RJ4V = RJO+      AJK*BJ
6160 '
6170         IF ICV(L)=3 THEN YC(L)= RJ3V
6180         IF ICV(L)=4 THEN YC(L)= RJ4V
6190 '
6200     NEXT L
6210 '
6220     RETURN
6230 '

```

(プログラムリスト 5.12) UF<sub>6</sub> の振動回転スペクトルのフィッティングサブルーチン(4パラメータ) (VBRTDAT2)

(注釈)

\*DATAIN : NP=4とし、5160行のDATA文の初期値を4つ設定する。

\*FUNC : C(1)= m, C(2)= n, C(3)= p, C(4)= gとして、関数式を作成することに注意すればよい。

#### (4) 実例 5. 4 について

実例 5. 4 に示した測定結果は $^{238}\text{UF}_6$ の分光定数を決定するために実施したものではなく、天然には存在しない安定同位体分子 $^{236}\text{UF}_6$ のスペクトルを測定するのが主目的であった。

$^{236}\text{U}$ は原子力発電炉（軽水発電炉）で低濃縮ウラン燃料を燃やすことによって燃料中に僅かながら生成する。 $^{236}\text{U}$ を得るためには使用済燃料を再処理しなければならない。再処理工程で得られる回収ウランは硝酸ウランあるいはウラン酸化物なので、回収ウランをさらに $\text{UF}_6$ に転換する工程が必要がある。こうして、回収ウランの六フッ化物が得られたとしても $\text{UF}_6$ の中に含まれる $^{236}\text{UF}_6$ の濃度が低いため分光測定は困難である。 $^{236}\text{UF}_6$ の分光測定を行うには、回収ウランから得られた $\text{UF}_6$ から $^{236}\text{UF}_6$ の濃度を高める同位体分離操作が必要となるのである。動燃事業団では、ウラン資源の乏しい日本にとっては回収ウランを燃料として再利用することが重要と考え、1980年代から回収ウランの再利用に関する種々の技術開発を進めてきており、日本のなかで分光測定に必要な濃度の $^{236}\text{UF}_6$ を入手できるのは、東海再処理工場、人形峠転換施設、東海事業所ウラン濃縮施設及び人形峠事業所ウラン濃縮施設などをもっている動燃事業団だけであった。これらの施設を使って得られた回収 $\text{UF}_6$ には 0.4352%の $^{236}\text{UF}_6$ が含まれ、図 5.13 に示すように、微弱な吸収ではあるが典型的な回転構造（2つのバンドヘッド  $Q_A$  と  $Q_B$ ）をもった $^{236}\text{UF}_6$ の Q ブランチが測定された<sup>8-9)</sup>。

我々は $^{236}\text{UF}_6$ などウラン化合物の取り扱い技術には長年の経験をもっていたが、赤外半導体レーザーを用いる分光測定については経験も浅く、吸収位置を精確に決定するための波数スケールはまだ十分確立されたとは言えなかった。そこで高見らが同定した $^{238}\text{UF}_6$ の R(3) と R(4) の吸収位置から内挿する方法で $^{236}\text{UF}_6$ の吸収位置を求めることにした。しかし、ここで

問題になるのは我々が観測した $^{236}\text{UF}_6$ の R(3) と R(4) の間隔が波数スケールとしてのリニアリティをもっているかどうかであった。

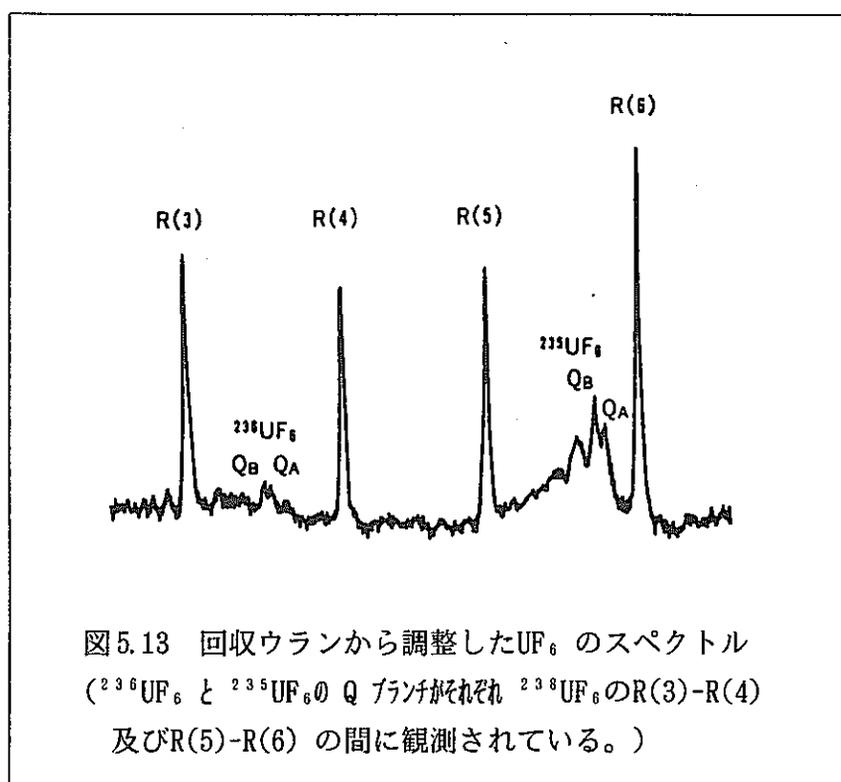


図 5.13 回収ウランから調整した $\text{UF}_6$ のスペクトル ( $^{236}\text{UF}_6$  と  $^{238}\text{UF}_6$  の Q ブランチがそれぞれ  $^{238}\text{UF}_6$  の R(3)-R(4) 及び R(5)-R(6) の間に観測されている。)

これを確認するために行ったのが、

- (a) 観測された $^{238}\text{UF}_6$ のRブランチの吸収データを①式にフィッティングして分光定数を求め、Aldridgeらや高見らの分光定数の値と比較する。
- (b)  $^{238}\text{UF}_6$ のR(5)とR(6)を基準に $^{235}\text{UF}_6$ のQブランチの吸収位置を決定し、高見ら及びAldridgeらの測定結果と比較する。

という2つのクロスチェック法であった。〔実例5.4〕はこのクロスチェックの(a)にあたるものである。(b)の方法では、下の表のように $^{235}\text{UF}_6$ の吸収位置( $\nu_3$ )がAldridgeらの測定結果と誤差内で一致することが確かめられた<sup>8・9)</sup>。データフィッティングは〔実例5.1〕や〔実例5.4〕のように、測定に使う物差しの精度を確認するのに役立つことが多い。

Constant ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^{236}\text{UF}_6$		$^{235}\text{UF}_6$
	This work	This work	Aldridge <i>et al.</i> <sup>12)</sup>
Bandhead <sup>12)</sup>			
$\nu_A$	628.1071	628.3050	—
$\nu_B$	628.1015	628.2998	—
Band origin <sup>13)</sup>			
$m$	628.1077(1)	628.3057(2)	628.30537(15)
Vibrational frequency			
$\nu_3$	628.1298(1)	628.3278(2)	628.32767(17)

<sup>1)</sup> Standard deviations are given in parentheses, in units of the last figure quoted.  
<sup>12)</sup> The bandheads  $\nu_A$  and  $\nu_B$  are calibrated against the R-branch lines of  $^{236}\text{UF}_6$  by Takami *et al.*<sup>12)</sup> and Aldridge *et al.*<sup>13)</sup>.  
<sup>13)</sup> The band origins are derived by averaging the values of  $m$ 's obtained from observed  $\nu_A$  and  $\nu_B$  by using Eq. (2) in the text.

#### 問題 5. 4

- (1) 実例5.4の測定データを用いて次のフィッティングを行ってみよ。
  - (a) ①式に含まれる高次の補正項のうち  $q(J+1)^3$  を省略して、5つのパラメータ  $m, n, p, g, h$  を決定するサブルーチン \*DATAINと\*FUNCを作成し、フィッティング計算を行え。
  - (b) ①式に含まれる高次の補正項のうち  $h(J+1)$  を省略して、5つのパラメータ  $m, n, p, q, g$  を決定するサブルーチン \*DATAINと\*FUNCを作成し、フィッティング計算を行え。

## 5.5 固有値問題を含むフィッティング

[実例 5.5]  $UF_6$  の同位体分子の基準振動  $\nu_3$  と  $\nu_4$  の測定結果を表 5.13 に示した。

$UF_6$  は正八面体 ( $O_h$ ) 分子であり、6つの基準振動  $\nu_1 \sim \nu_6$  をもっているが、このうち  $\nu_3$  と  $\nu_4$  はいずれも  $F_{1u}$  species に属し、その調和振動数  $\omega_3$  と  $\omega_4$  は次の行列方程式を満足する。

$$|GF - \lambda E| = 0 \quad \text{..... ①}$$

$$\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \omega_k^2, \quad \omega_k = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\lambda_k} \quad (k=3 \sim 4) \quad \text{..... ②}$$

ここで、 $G$ 、 $F$  はそれぞれ運動エネルギー行列とポテンシャルエネルギー行列であり、 $E$  は単位行列である。 $G$  は Wilson の  $G$  行列とも呼ばれ<sup>16)</sup>、その要素  $g_{ij}$  は分子の構造と構成原子の質量によって決まり、次式から計算することができる。

$$\begin{cases} g_{33} = 2\mu_0 + \mu_F \\ g_{34} = g_{43} = -4\mu_0 \\ g_{44} = 8\mu_0 + 2\mu_F \end{cases} \quad \text{..... ③}$$

③式において、 $\mu_0$ 、 $\mu_F$  はそれぞれウラン原子及びフッ素原子の質量の逆数であり、行列  $G$  は同位体に依存する。一方、分子振動と電子の運動は独立させて考えることができる (*Born - Oppenheimer* 近似) ので、分子を構成する原子を同位体で置換してもポテンシャルエネルギーが影響を受けることはないと考えられる。従って、同位体置換分子の調和振動数  $\omega'_3$  と  $\omega'_4$  は次式を満足する。

$$|G'F - \lambda' E| = 0 \quad \text{..... ④}$$

表 5.13 の測定データから、行列  $F$  の要素  $f_{33}$ 、 $f_{34}$ 、 $f_{44}$  (symmetry force constants と呼ばれる) を決定せよ。

表 5.13  $UF_6$  同位体分子の基準振動  $\nu_3$  と  $\nu_4$  の測定結果

$\omega_k$	$^{235}UF_6$	$^{236}UF_6$	$^{238}UF_6$
$\omega_3$	636.5966*	636.3912*	635.9789*
$\omega_4$	—	—	188.8400*

\*  $\omega_k$  の単位は  $cm^{-1}$

(注) 行列  $G$ 、 $F$  は対称行列であるが、その積は対称行列ではない。そのため①式の固有値  $\lambda$  を対称行列の対角化プログラムで計算するには特別な工夫が必要である。ここでは、対称行列の対角化プログラム \*HDIAG 及び行列の積  $GF$  の固有値計算プログラム \*BIGEN は与えられているものと考えよ (プログラムリスト 5.14 参照)。

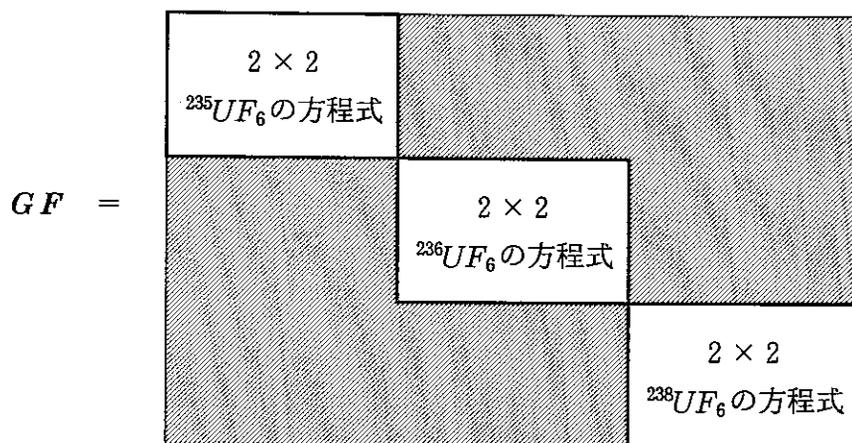
(1) フィッティングの方法

この実例のように固有値問題が関連する場合であっても、データフィッティングの方法は基本的に変わることはない。独立変数  $XD(i)$  をウラン原子の質量あるいは質量数としてもよいが、ここでは次のように単なる番号と考える取り扱ってみよう。

表 5.14 変数  $XD(i)$  と  $YD(i)$  の割り付け

i	$XD(i)$	$YD(i)$
1	1	$^{235}\text{UF}_6$ の $\omega_3$
2	2	$^{236}\text{UF}_6$ の $\omega_3$
3	3	$^{238}\text{UF}_6$ の $\omega_3$
4	4	" " の $\omega_4$

固有値問題といっても、この実例の場合は、高々 2 行 × 2 列の行列方程式なので、次のように 3 つの同位体分子に関する行列方程式を 6 行 × 6 列の 1 つの行列方程式と考えて計算することにする（この行列は、網掛け部分の要素の値が全て 0 である）。



このようにして、得られた固有値  $X(k)$ , ( $k=1\sim 6$ ) と測定データ  $YD(i)$ , ( $i=1\sim 4$ ) との対応関係は次のようになることに注意してフィッティングサブルーチン \*FUNC を作成すればよい。

表 5.15 固有値計算の解とフィッティング用変数の対応関係

固有値 $X(k)$	フィッティング 計算上の変数
$X(1) : ^{235}\text{UF}_6$ の $\omega_3$	$\longleftrightarrow$ $YC(1), YD(1)$
$X(2) : "$ " の $\omega_4$	
$X(3) : ^{236}\text{UF}_6$ の $\omega_3$	$\longleftrightarrow$ $YC(2), YD(2)$
$X(4) : "$ " の $\omega_4$	
$X(5) : ^{238}\text{UF}_6$ の $\omega_3$	$\longleftrightarrow$ $YC(3), YD(3)$
$X(6) : "$ " の $\omega_4$	$\longleftrightarrow$ $YC(4), YD(4)$

以上のような方法をとった場合のフィッティングサブルーチン \*DATAIN と \*FUNC の例を [プログラミスト 5.13] に示した。この例では、決定すべきパラメータを  $C(1) = f_{33}$ ,  $C(2) =$  ,  $C(3) =$  と置いている。[プログラミスト 5.14] 及び [プログラミスト 5.15] には、分子振動の固有値計算に使うサブルーチン \*EIGBN と \*HDIAG を示してある。

```

5000 *DATAIN
5010 '
5040     READ  NP , ITERMAX , EPS , H
5050     DATA 3 , 10 , 1D- 9 , .001
5060 '
5070     READ  JTYP, NPLT , NMESH , HA
5080     DATA 2 , 0 , 0 , 0
5090 '
5100     READ  NAM$
5110     DATA "Flu Symmetry Force Constants of UF6"
5120 '
5130     FOR I=1 TO NP
5140     READ  C(I)
5150     NEXT I
5160     DATA 3.5 , .16 , 0
5170 '
5180     READ  SX1 , SX2 , SY1 , SY2
5190     DATA 50 , 550 , 360 , 20
5200 '
5210     READ  XAXIS$ , YAXIS$
5220     DATA "data number" , "[ YD(i) - YC(i) ]"
5230 '
5240     READ  WX1 , WX2 , DX , NXS , NBX
5250     DATA 0 , 5 , 1 , 1 , 1
5260 '
5270     READ  WY1 , WY2 , DY , NYS , NBY
5280     DATA -10 , 10 , 1 , 5 , 1000
5290 '
5300     I=0
5310     READ  XI,YI : IF XI=999 THEN 5390
5320     I=I+1
5330     XD(I) = XI
5340     YD(I) = YI
5370     GOTO 5310
5380 '
5390     NDATA= I
5400 '
5410     IF NBX<>1 THEN XAXIS$=STR$(NBX)+"*"+XAXIS$
5420     IF NBY<>1 THEN YAXIS$=STR$(NBY)+"*"+YAXIS$
5430 '
5440     RETURN
5450 '
5460 '
5470 '
5480 '
5490     DATA 1 , 636.5966#
5500     DATA 2 , 636.3912#
5510     DATA 3 , 635.9789#
5520     DATA 4 , 188.8400#
5530     DATA 999 , 0.0
5540 '

```

[プログラムリスト 5.13] UF<sub>6</sub> の分子振動のフィッティング  
サブルーチン (EIGNDAT1) [次頁につづく]

(注釈 : \*DATAIN )

5040-5050 : 決定すべきパラメータの数は  $f_{33}$ ,  $f_{44}$ ,  $f_{34}$  の 3 つなので NP=3 とする。

5130-5160 : 決定すべきパラメータ  $f_{33}$ ,  $f_{44}$ ,  $f_{34}$  の初期推定値を読み込ませる。

5070-5080 : 固有値問題なので JTYP=2 とする。

5490-5530 : 表 5.14 の考え方にに基づき、独立変数 XD(i) とこれに対応する測定データ (同位体分子の調和振動数) を定義する。

```

6000 *FUNC
6010 '
6020     AMU5 = 1#/235.0439#
6030     AMU6 = 1#/236.0457#
6040     AMU8 = 1#/238.0508#
6050     AMUF = 1#/ 18.9984#
6060 '
6070     N=6
6080     FOR I=1 TO N
6090         FOR J=1 TO N
6100             G(I,J) = 0
6110             F(I,J) = 0
6120         NEXT J
6130     NEXT I
6140 '
6150     G(1,1) = 2*AMU5 + AMUF
6160     G(2,2) = 8*AMU5 + 2*AMUF
6170     G(1,2) = -4*AMU5
6180     G(2,1) = G(1,2)
6190 '
6200     G(3,3) = 2*AMU6 + AMUF
6210     G(4,4) = 8*AMU6 + 2*AMUF
6220     G(3,4) = -4*AMU6
6230     G(4,3) = G(3,4)
6240 '
6250     G(5,5) = 2*AMU8 + AMUF
6260     G(6,6) = 8*AMU8 + 2*AMUF
6270     G(5,6) = -4*AMU8
6280     G(6,5) = G(5,6)
6290 '
6300     F(1,1) = C(1)
6310     F(2,2) = C(2)
6320     F(1,2) = C(3)
6330     F(2,1) = C(3)
6340 '
6350     F(3,3) = C(1)
6360     F(4,4) = C(2)
6370     F(3,4) = C(3)
6380     F(4,3) = C(3)
6390 '
6400     F(5,5) = C(1)
6410     F(6,6) = C(2)
6420     F(5,6) = C(3)
6430     F(6,5) = C(3)
6440 '
6450 '
6460             GOSUB *EIGEN
6470 '
6480 '
6490     YC(1)= X(1)
6500     YC(2)= X(3)
6510     YC(3)= X(5)
6520     YC(4)= X(6)
6530 '
6540     RETURN
6550 '

```

[プログラムリスト 5.13] U F<sub>6</sub> の分子振動のフィッティング  
サブルーチン (EIGNDAT1)

(注釈: \*FUNC)

6020-6050: ウラン同位体及びフッ素原子の質量数の逆数を定義。

6150-6430: 3つの同位体分子の行列要素  $g_{ij}$ ,  $f_{ij}$  を  $6 \times 6$  の行列要素として定義する。

6460: 6150-6430 で定義した  $6 \times 6$  の行列の固有値を、サブーチン \*EIGEN で計算する。

6490-6520: 表 5.15 の対応関係に基づき、固有値  $X(k)$  から非線型最小 2 乗計算に必要な変数  $YC(i)$  を定義する。

```

7000 *EIGEN
7002 '
7004     FOR I=1 TO N
7006         FOR J=1 TO N
7008             H(I,J)= G(I,J)
7010         NEXT J
7012     NEXT I
7014 '
7016             GOSUB *HDIAG
7018 '
7020     FOR I=1 TO N
7022         FOR J=1 TO N
7024             G(I,J)= H(I,J)
7026         NEXT J
7028     NEXT I
7030 '
7032     FOR J=1 TO N
7034         FOR I=1 TO N
7036             W(I,J)= U(I,J)*SQR(G(J,J))
7038         NEXT I
7040     NEXT J
7042 '
7044     FOR J=1 TO N
7046 '
7048         FOR L=1 TO N
7050             X(L)= 0
7052             FOR K=1 TO N
7054                 X(L)= X(L)+F(L,K)*W(K,J)
7056             NEXT K
7058         NEXT L
7060 '
7062     FOR I=1 TO N
7064         H(I,J)= 0
7066         FOR M=1 TO N
7068             H(I,J)= H(I,J)+W(M,I)*X(M)
7070         NEXT M
7072     NEXT I
7074 '
7076     NEXT J
7078 '
7080             GOSUB *HDIAG
7082 '
7084     FOR I=1 TO N
7086         X(I)=SQR(H(I,I)*1697238.419#)
7088     NEXT I
7090 '
7092     RETURN
7094 '

```

[プログラムリスト 5.14] 分子振動解析における固有値計算プログラム (EIGEN)

(注釈: \*EIGEN )

行列  $G$  と  $F$  は対称行列であるが、対称行列の積は一般に非対称行列となる。このサブルーチンは対称行列の対角化プログラムだけで①式を解く方法を示したものである。まず行列  $G$  を対角化して、その固有値  $\Lambda_G$  とユニタリ行列  $U_G$  を求める。 $\Lambda_G$  と  $U_G$  を用いて計算される次の行列  $H$  は行列の積  $GF$  に等しく、かつ対称行列となることを利用している。

$$H = \Lambda_G^{1/2} \widetilde{U}_G F U_G \Lambda_G^{1/2}$$

7004-7028: 行列  $G$  を対角化して、その固有値  $\Lambda_G$  とユニタリ行列  $U_G$  を求める。

7032-7076: 行列  $H = \Lambda_G^{1/2} \widetilde{U}_G F U_G \Lambda_G^{1/2}$  を計算する。ここで、 $\widetilde{U}_G$  は  $U_G$  の転置行列である。

7080: 行列  $H$  を対角化し、固有値  $\lambda_i = H(i, i)$ , ( $i=1\sim 6$ ) を求める。

7084-7088: ②式により、調和振動数  $\omega_i$  を計算する。

```

7100 *HDIAG
7102 '
7104     EPS= 1E-10
7106 '
7108     FOR I=1 TO N
7110         FOR J=1 TO N
7112             U(I,J)= 0
7114         NEXT J
7116     NEXT I
7118     FOR I=1 TO N
7120         U(I,I)= 1
7122     NEXT I
7124 '
7126     N1=N-1
7128     FOR I=1 TO N1
7130         X(I)=0
7132         I1 =I+1
7134         FOR J=I1 TO N
7136             IF X(I)>ABS(H(I,J)) THEN 7142 ELSE 7138
7138             X(I) = ABS(H(I,J))
7140             IQ(I)= J
7142         NEXT J
7144     NEXT I
7146 '
7148     XM= X(1)
7150     IP= 1
7152     JP= IQ(1)
7154     FOR I=2 TO N1
7156         IF XM<X(I) THEN 7158 ELSE 7164
7158         XM = X(I)
7160         IP = I
7162         JP = IQ(I)
7164     NEXT I
7166 '
7168     IF XM>EPS THEN 7170 ELSE 7238
7170     IF H(IP,IP)=H(JP,JP) THEN 7174 ELSE 7180
7172 '
7174     T=1
7176     GOTO 7192
7178 '
7180     HII= H(IP,IP)
7182     HJJ= H(JP,JP)
7184     HIJ= H(IP,JP)
7186     TA = 2*SGN(HII-HJJ)*HIJ
7188     TB = ABS(HII-HJJ)+SQR((HII-HJJ)^2+4*HIJ^2)
7190     T = TA/TB
7192     C = 1/SQR(1+T^2)
7194     S = T*C
7196 '
7198     FOR I= 1TO N
7200         UTEMP = U(I,IP)
7202         U(I,IP)= C*U(I,IP)+S*U(I,JP)
7204         U(I,JP)= C*U(I,JP)-S*UTEMP
7206     NEXT I
7208 '
7210     FOR J=1 TO N
7212         HTEMP = H(IP,J)
7214         H(IP,J)= C*H(IP,J)+S*H(JP,J)
7216         H(JP,J)= C*H(JP,J)-S*HTEMP
7218     NEXT J
7220 '
7222     FOR J=1 TO N
7224         HTEMP = H(J,IP)
7226         H(J,IP)= C*H(J,IP)+S*H(J,JP)
7228         H(J,JP)= C*H(J,JP)-S*HTEMP
7230     NEXT J
7232 '
7234     GOTO 7128
7236 '
7238     RETURN
7240 '

```

[プログラムリスト 5.15] 対称行列の対角化プログラム (HDIAG)

(注釈: \*HDIAG)

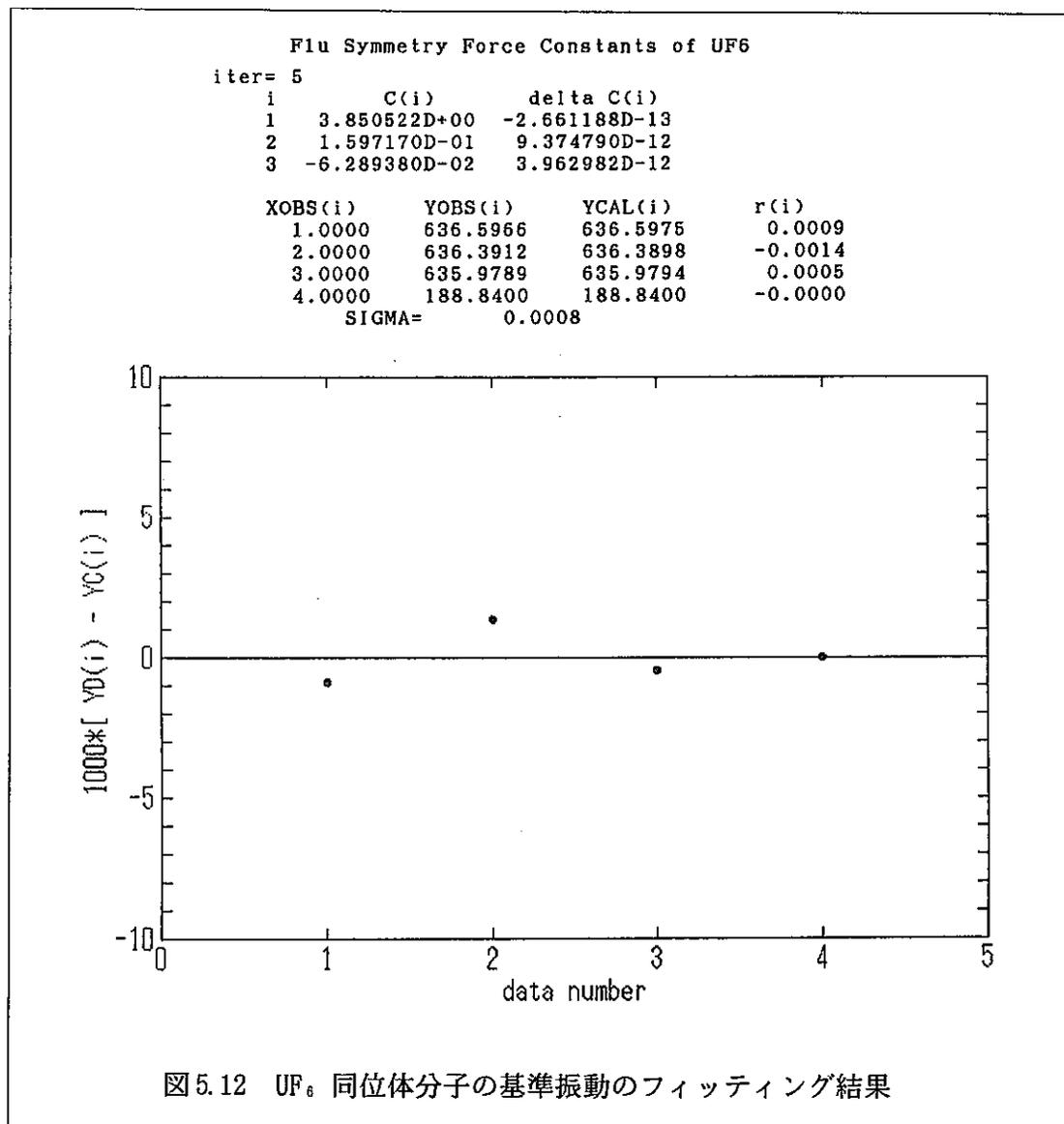
このプログラムは Jacobi 法に基づいたものである。行列の対角化プログラムを検定したい場合は、次の方法をとるとよい。

- ① \*HDIAGを用いて行列 $G$ を対角化し、その固有値 $\Lambda_G$ とユニタリ行列を求め。
- ②  $U_G \Lambda_G \tilde{U}_G$  を計算し、これがもとの行列に等しくなることを確かめる。
- ③  $U_G \tilde{U}_G = E$  となることを確かめる。

(2) フィッティング結果

[プログラミスト5.13] ~ [プログラミスト5.15] に示したサブルーチン \*DATAIN, \*FUNC, \*EIGEN 及び \*HDIAGを非線型フィッティングプログラム NLSQGN に結合させて計算した結果を図5.12に示した。偏差は $\sigma = \pm 0.0008\text{cm}^{-1}$ であり、測定結果は①式の固有値方程式によくフィッティングされていると言えよう。しかし、残差を詳細に見ると $^{236}\text{UF}_6$ と $^{235}\text{UF}_6$ の分子振動数の残差が $^{238}\text{UF}_6$ のそれに比べて大きいのに気がつく。これは $^{238}\text{UF}_6$ の分子振動 $\nu_3$ は〔実例5.4〕で紹介したように、Aldridgeや高見らによって150本以上の振動回転遷移スペクトル線から決定されたのに対して、 $^{236}\text{UF}_6$ と $^{235}\text{UF}_6$ の $\nu_3$ はQブランチの2つのバンドヘッドから決定されたこと、とくに $^{236}\text{UF}_6$ は測定された吸収バンドの強度が小さいことから、 $^{238}\text{UF}_6$ と同じ精度の測定にはなっていないことによるものであろう。このフィッティング結果を同位体シフト $\Delta\omega_3$ の面から見ると、いずれも計算値が実測値より大きいことが分かる。

$$\begin{aligned} \Delta\omega_3^{cal} - \Delta\omega_3^{obs} &= +0.0058 & ({}^{235}\text{UF}_6 - {}^{238}\text{UF}_6) \\ \Delta\omega_3^{cal} - \Delta\omega_3^{obs} &= +0.0035 & ({}^{236}\text{UF}_6 - {}^{238}\text{UF}_6) \end{aligned}$$



### (3) 測定精度の違いを考慮したフィッティング

前項で述べたように、3つの同位体異性体の基準振動の測定値を比較すると、 $^{238}\text{UF}_6$ の方が他の2つの同位体異性体よりも測定精度が高いと考えられるので、これら測定値を同じに取り扱うのではなく、 $^{238}\text{UF}_6$ を基準として、 $^{238}\text{UF}_6$ からの同位体シフトの測定値にランダムな誤差が含まれていると考えて、フィッティングすることはできないだろうか。本書で紹介してきた非線型フィッティング法の特長の一つを示す例として、次にこのようなフィッティング計算を行ってみよう。非線型法では、[プログラリスト 5.13]に示した\*DATAIN と \*FUNCのごく一部を変更することによって、これを簡単に試してみることができるのである。

上のような測定精度の違いを考慮するためには、最小2乗計算に使われる変数 XD(i), YD(i) 及び YC(i)と固有値計算で得られる解 X(k) を表5.16のように定義すればよい。

表 5.16 測定精度を考慮したフィッティングのための変数定義

i	XD(i)	YD(i)		YC(i)とX(k)との対応
1	1	$\Delta\omega_3(^{235}\text{UF}_6 - ^{238}\text{UF}_6)$	↔	YC(1)= X(1)-X(5)
2	2	$\Delta\omega_3(^{236}\text{UF}_6 - ^{238}\text{UF}_6)$	↔	YC(2)= X(3)-X(5)
3	3	$\omega_3(^{238}\text{UF}_6)$	↔	YC(3)= X(5)
4	4	$\omega_4(^{238}\text{UF}_6)$	↔	YC(4)= X(6)

計算プログラム上で表5.16のように変数定義するには、[プログラリスト 5.13]に示した\*DATAIN と \*FUNCのうち、次に示す4行を以下のように変更するだけでよい。

(\*DATAIN)

5490 DATA 1, 0.6177#

5500 DATA 2, 0.4123#

(\*FUNC)

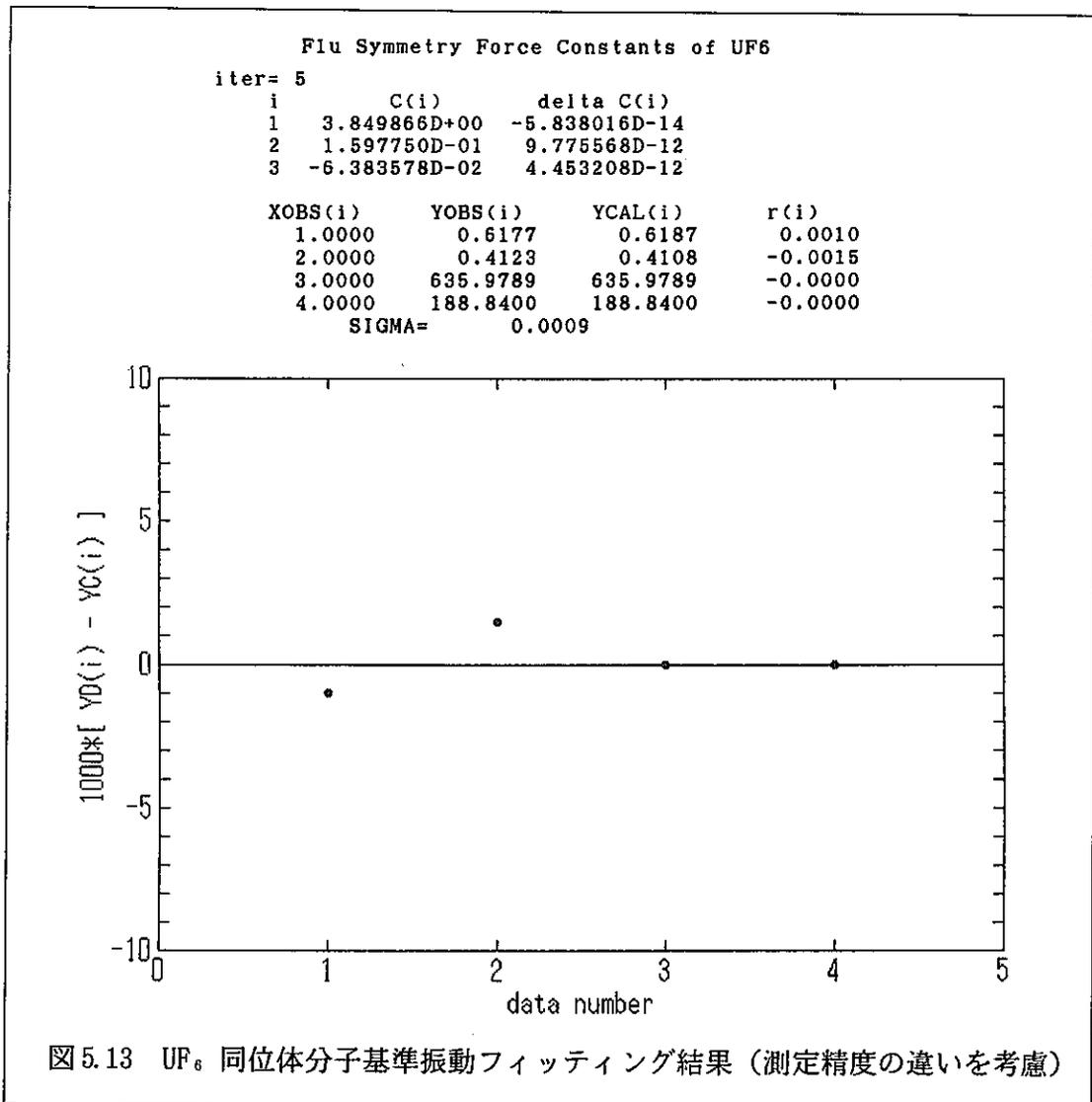
6490 YC(1)= X(1)-X(5)

6500 YC(2)= X(3)-X(5)

上に示したステートメントの書換えを行って計算した結果を図5.13に、また測定精度の違いを考慮した場合と考慮しない場合の比較を表5.17に示した。 $^{238}\text{UF}_6$ を基準とした同位体シフトの測定値に対してのフィッティングがかなり改善されていることが分かる。 $^{238}\text{UF}_6$ については測定値とフィッティング結果が一致していることから、偏差 $\sigma = \pm 0.0009$ は主として同位体シフト測定値の誤差の程度を表しているが、測定された $\nu_3$ から調和振動数 $\omega_3$ を決定するのに用いられた非調和定数にも誤差要因があると考えられる。

表 5.17 フィッティング結果の比較

項目	測定精度の違いを考慮			測定精度の違いを無視		
	obs.	cal.	$\Delta$	obs.	cal.	$\Delta$
$f_{33}$		3.8499			3.8505	
$f_{34}$		-0.0638 <sub>4</sub>			-0.0628 <sub>9</sub>	
$f_{44}$		0.1598			0.1597	
	obs.	cal.	$\Delta$	obs.	cal.	$\Delta$
$\omega_3(235)$	636.5966	636.5981	0.0015	636.5966	636.5975	0.0009
$\omega_3(236)$	636.3912	636.3902	-0.0010	636.3912	636.3898	-0.0014
$\omega_3(238)$	635.9789	635.9794	-0.0000	635.9789	635.9794	0.0005
$\omega_4(238)$	188.8400	188.8400	-0.0000	188.8400	188.8400	-0.0000
$\sigma$			$\pm 0.0009$			$\pm 0.0008$
$\Delta\omega_3(235-238)$	0.6177	0.6187	0.0010	0.6177	0.6235	0.0058
$\Delta\omega_3(236-238)$	0.4123	0.4108	-0.0015	0.4123	0.4123	0.0035
$\sigma$			$\pm 0.0013$			$\pm 0.0048$



## 問題 5. 5

- (1) [プログラムリスト5.15] の注釈に示した方法に従って、対称行列の対角化プログラム \*HDIAGの検定を行ってみよ。
- (2) [実例5.5] において $^{236}\text{UF}_6$ の測定データを除いた場合の計算を行い、フィッティング結果を比較せよ。

## 6. 結 言

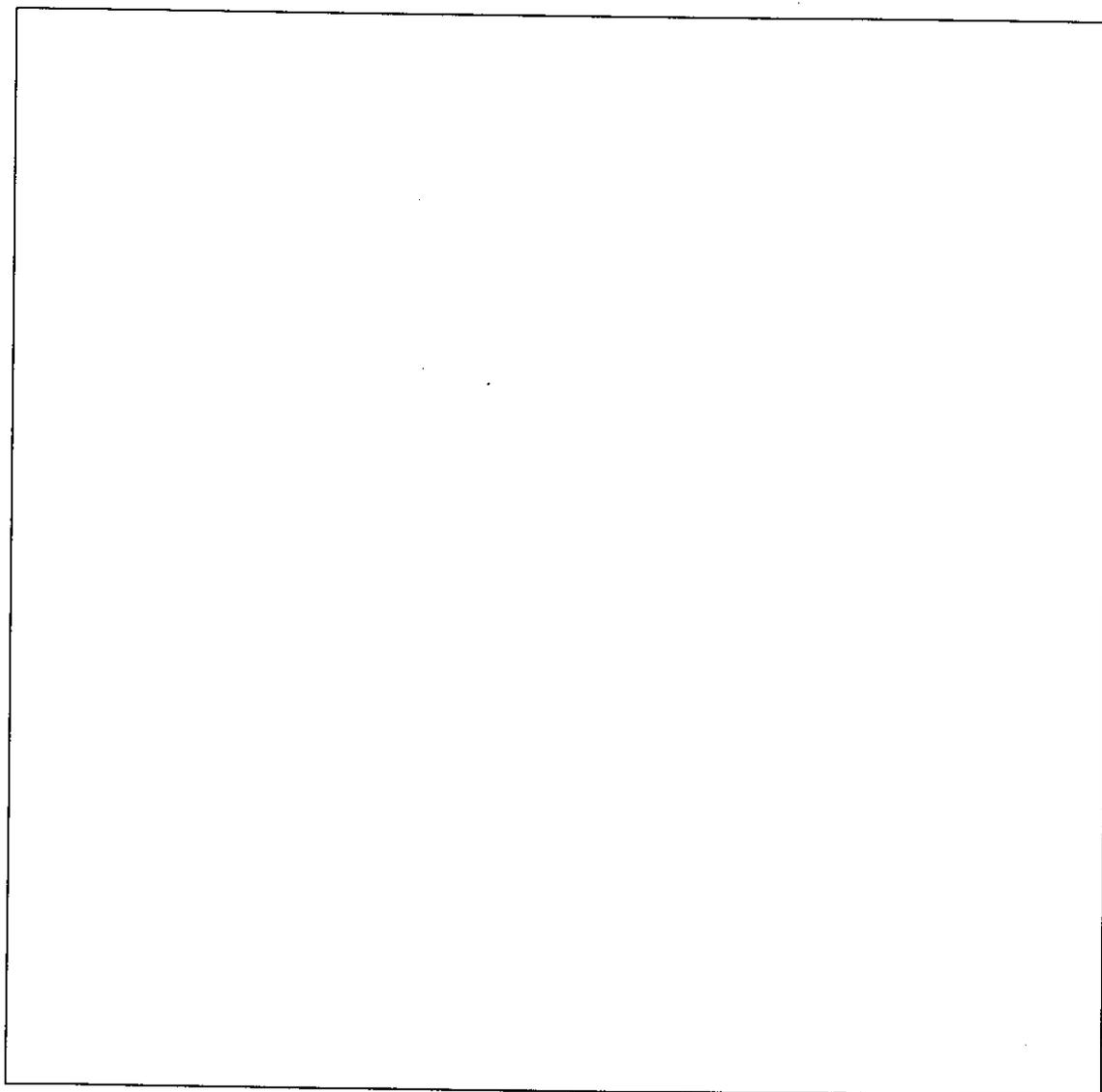
- (1) 本テキストの構想は、筆者が東海事業所 核燃料技術開発部 新型濃縮技術開発室において研究開発に従事していた時に生まれた。本書の内容の殆どは、その当時の動燃技術資料として登録したものの一部であり、原子力学会誌への論文として掲載されているものばかりである。しかしながら、それらはフィッティング技法に焦点を合わせたものではなく、当然のことながら個々の技術課題が中心テーマであった。今回、これらの研究テーマを「データフィッティング」という観点から整理し、見直してみると、筆者自身がこのデータフィッティング法によって救われた場面が多くあったことに感慨を覚えるとともに、「データフィッティングは実験研究者の基本的技能」であることを改めて認識し直した。本テキストが僅かでも読者の参考になれば幸いである。
- (2) 本テキストで紹介した「非線型フィッティング法」は、筆者が米国ロチェスター大学 *Jacob Bigeleisen* 教授の研究室で圧力計の校正に応用したのを起点として、その後は主として前述の新型濃縮技術開発室において分子レーザー法の研究に係わった約3年間に遭遇した研究テーマのなかでいくつかの応用を試み発展させてきたものであり、同室の若手研究者との交流なくしては本書の誕生はなかった。この意味から、同教授と新型濃縮技術開発室のメンバーに本書を捧げる。
- (3) 科学技術が進歩し、コンピュータが実験を不要にするとまで言われるようになっていくが、新しい発見は新しい事象との遭遇によることが多い。実験データを適正に処理することは常に重要な意味をもつ。読者のなかで本書の実例とは性格の異なるフィッティング例に遭遇したときは、さらに後につづく若手研究者のために、その実例を「新実例集」として資料にまとめて戴くようお願いする。
- (4) 本テキスト作成において、絶えず激励戴いた中野啓昌理事、有益なサジェッションを戴いた核燃料施設計画部 岸本洋一郎部長に感謝する。

以 上

- (1) D. W. Marquardt, J. SIAM, 11, 431(1963)
- (2) T. R. McCalla, "Introduction to Numerical Methods and FORTRAN Programming", John Wiley & Sons, Inc., New York (1967)
- (3) 矢戸弓雄, 「UF<sub>6</sub> と UF<sub>5</sub> の間のウラン同位体交換に関する検討」  
91BN-3140E-0010X (動燃技術資料)
- (4) Y. Yato and H. Funasaka, "Uranium Isotope Exchange between UF<sub>5</sub> and UF<sub>6</sub>", J. Nucl. Sci. Technology, 29, 296(1992)
- (5) Y. Yato, M. W. Lee and J. Bigeleisen, "Phase Equilibrium Isotope Effects in Molecular Solids and Liquids. Isotopic Nitrous Oxide Molecules", J. Chem. Phys., 63, 1555(1975)
- (6) J. Bigeleisen, Y. Yato et al., "Vapor Pressures of the Isotopic Ethylenes. V. Solid and liquid ethylene-d<sub>1</sub>, ethylene-d<sub>2</sub> (cis-, trans- and gem-), ethylene-d<sub>3</sub> and ethylene-d<sub>4</sub>", J. Chem. Phys., 66, 1689(1977)
- (7) Y. Yato, "Isotope Effects in Molecular Rotation of Hydrogen Chloride in Condensed Phase", J. Nucl. Sci. Technology, 29, 768(1992)
- (8) 矢戸弓雄, 「UF<sub>6</sub> (回収ウラン) の振動回転スペクトル解析」  
91BN-3140E-0020X (動燃技術資料)
- (9) Y. Yato and H. Yamaguchi, "Measurement of  $\nu_3$  Q Branch of <sup>236</sup>UF<sub>6</sub>", J. Nucl. Sci. Technology, 29, 179(1992)
- (10) 桐栄良三, 橋本健治他, 化学工学協会編「BASICによる化学工学プログラミング」  
培風館 (1985)
- (11) 例えば, E. A. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", Second Revised Edition, Pergamon Press, Oxford (1961)
- (12) H. W. Galbraith et al., "Line Frequency Expressions for Triply Degenerate Fundamentals of Spherical Top Molecules Appropriate for Large Angular Momentum", J. Mol. Spectrosc., 73, 475(1978)
- (13) J. Bigeleisen, M. Goeppert Mayer et al., J. Chem. Phys., 16, 442(1948)
- (14) J. P. Aldridge et al., "Measurement and analysis of the infrared-active stretching fundamentals ( $\nu_3$ ) of UF<sub>6</sub>", J. Chem. Phys., 83, 34(1985)
- (15) M. Takami et al., "Cold Jet Infrared Absorption Spectroscopy: The  $\nu_3$  Band of UF<sub>6</sub>", Japanese J. Appl. Phys., 23, L88(1984)
- (16) E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius and P. C. Cross, "Molecular Vibration -The Theory of Infrared and Raman Spectra", McGraw-Hill Book Company Inc., New York(1955)

付 録

フロッピーディスクの内容と使用法



## A 1. フロッピーディスクの内容

本書に付属しているフロッピーディスクをディスクドライブにセットし、PC-9801の電源をONにする。n88basicモードにした後、「FILES」コマンドによってフロッピーディスクの内容を見ると、次のように27のファイル名が表示される。ファイル名の7文字目がピリオドではなく空白となっているファイルはアスキータイプでセーブされたものである。各ファイルの概略内容を表A.1に示す。

FILES														
BUNSET	SU	73	KANJI	DIC	5	backup.n88	3	EX31	.	1	LLSQ2E.X	1		
NLSQ2E.X	1	EX331	.	1	EX332	.	1	LLSQGN.	1	LLDATA	1			
NLSQBS.	1	NLDATA	1	NLSQGP.	2	NLSQGN.	2	BRDNDA	T1	1				
BRDNDA	T2	1	BRDNDA	T3	1	AEXDAT	1	1	AEXDAT	2	1	AEXDAT	3	1
NEXDAT	1	1	NEXDAT	2	1	VBRTDA	T1	1	VBRTDA	T2	1	VBRTDA	T3	1
VBRTDA	T4	1	EIGNDA	T1	1									
Ok														

表A.1 フロッピーディスクに収納されたファイルと概要

ファイル名	タイプ*	概要
BUNSETSU	-----	システムファイル (load できない)
KANJI DIC	-----	システムファイル (load できない)
backupn88	-----	バックアップ用プログラム (load できる)
EX31	-----	〔例題 3.1〕 で使用したプログラム (線型法)
LLSQ2EX	-----	〔例題 3.2〕 で使用したプログラム (線型法2パラメータ用)
NLSQ2EX	-----	〔例題 3.2〕 で使用したプログラム (非線型法2パラメータ用)
EX331	-----	〔例題 3.3(1)〕 で使用した逆行列の検定プログラム
EX332	-----	〔例題 3.3(2)〕 で使用した逆行列の検定プログラム
LLSQGN	-----	線型法基本プログラム。〔例題 4.1〕 で使用。
LLDATA	---A---	〔例題 4.1〕 で使用したサブルーチン DATAIN+FUNC
NLSQBS	-----	非線型法基本プログラム。〔例題 4.2〕 で使用。
NLDATA	---A---	〔例題 4.2〕 で使用したサブルーチン DATAIN+FUNC
NLSQGP	-----	NLSQGNの印字機能をディスプレイ表示に変更したもの。
NLSQGN	-----	非線型法プログラム。
BRDNDA T1	---A---	〔実例 5.1〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
BRDNDA T2	---A---	〔実例 5.1〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
BRDNDA T3	---A---	〔実例 5.1〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
AEXDAT 1	---A---	〔実例 5.2〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
AEXDAT 2	---A---	〔実例 5.2〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
AEXDAT 3	---A---	〔実例 5.2〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
NEXDAT 1	---A---	〔実例 5.3〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
NEXDAT 2	---A---	〔実例 5.3〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
VBRTDA T1	---A---	〔実例 5.4〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
VBRTDA T2	---A---	〔実例 5.4〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
VBRTDA T3	---A---	〔実例 5.4〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
VBRTDA T4	---A---	〔実例 5.4〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン
EIGNDA T1	---A---	〔実例 5.5〕 で使用した DATAIN + FUNC サブルーチン

## A 2. フロッピーディスクの使用法

### (準備操作)

- (1) 付録のフロッピーディスクを PC-9801のディスクドライブにセットする。
- (2) PC-9801 の電源を ON にする。
- (3) n88basicモードにする。

### (操作方法)

本書の例題の計算を実行する場合の操作方法を表A. 2に、また実例に示した計算を実行する場合の操作方法を表A. 3に示す。

表A. 2 本書の例題を計算する場合の操作方法

区 分	操 作	備 考
{例題 3. 1}	load "EX31" run	
{例題 3. 2}	load "LLSQ2EX" run	
	load "NLSQ2EX" run	
{例題 3. 3(1)}	load "EX331" run	ファイル EX331には、MATINV (逆行列計算プログラム) が含まれている。
{例題 3. 3(2)}	load "EX332" run	ファイル EX332には、MATINV (逆行列計算プログラム) が含まれている。
{例題 4. 1}	load "LLSQGN" merge "LLDATA" run	ファイル LLSQGN には、MATINV及びGRAPHNが含まれている。ファイル LLDATA には {例題 4. 1} 用の DATAINとFUNCが収納されている。
{例題 4. 2}	load "NLSQGN" merge "NLDATA" run	ファイル NLSQGN には、MATINV及びGRAPHNが含まれている。ファイル NLDATA には {例題 4. 2} 用の DATAINとFUNCが収納されている。

表 A. 3 本書の実例問題の計算を実行する場合の操作方法(1)

区 分	操 作	備 考
各実例共通操作	load "NLSQGN" あるいは load "NLSQGP"	load "NLSQGP" とすれば, 計算結果は印字されず, ディスプレイ表示のみとなる。NLSQGPはプリンター用紙を節約したい時に使用する。
〔実例 5. 1〕	load "NLSQGN" merge "BRNDAT1" run	$P = c_1\theta + c_2\theta^2$ へのフィッティング計算。
	load "NLSQGN" merge "BRNDAT2" run	$r = c_1 \cos(2\pi\theta + c_2)$ へのフィッティング計算
	load "NLSQGN" merge "BRNDAT2" run	$r = c_1 \cos(2\pi\theta + c_2) + c_3 \sin[(\pi/10)\theta + c_4] + c_5$ へのフィッティング計算。
〔実例 5. 2〕	load "NLSQGN" merge "ABXDAT1" run	UF <sub>6</sub> と UF <sub>5</sub> の間のウラン同位体交換反応速度式の解析解へのフィッティング計算。計算結果のうち $x(t)$ だけを曲線プロットする。
	load "NLSQGN" merge "ABXDAT2" run	同上。ただし, 固体表面下の深層 UF <sub>6</sub> の濃度変化速度 (時定数) $\tau$ の推定式を変更した場合の計算。
	load "NLSQGN" merge "ABXDAT3" run	同上。計算結果として, $x(t), y(t), z(t)$ の 3 つの曲線をプロットする。
〔実例 5. 3〕	load "NLSQGN" merge "NBXDAT1" run	UF <sub>6</sub> と UF <sub>5</sub> の間の同位体交換反応速度を表す連立微分方程式へのフィッティング計算。計算結果のうち $x(t)$ だけを曲線プロットする。
	load "NLSQGN" merge "NBXDAT2" run	同上。計算結果として, $x(t), y(t), z(t)$ の 3 つの曲線をプロットする。

表A.3 本書の実例問題の計算を実行する場合の操作方法(2)

区 分	操 作	備 考
〔実例 5. 4〕	load "NLSQGN" merge "VBRTDAT1" run	UF。振動回転バンドのフィッティング計算。 6パラメータ $m, n, p, q, g, h$ を決定する。
	load "NLSQGN" merge "VBRTDAT2" run	UF。振動回転バンドのフィッティング計算。 高次の補正項を除いた4パラメータ $m, n, p, g$ を決定する。
	load "NLSQGN" merge "VBRTDAT3" run	UF。振動回転バンドのフィッティング計算。 $h$ を除いた5パラメータ $m, n, p, q, g$ を決定する。
	load "NLSQGN" merge "VBRTDAT4" run	UF。振動回転バンドのフィッティング計算。 $q$ を除いた5パラメータ $m, n, p, g, h$ を決定する。
〔実例 5. 5〕	load "NLSQGN" merge "EIGNDAT1" run	UF。分子振動（調和振動数）測定結果から分子内ポテンシャル（symmetry force constants $f_{33}, f_{34}, f_{44}$ ）を決定する。