

# 学位申請論文

指数関数成分の性質を利用した  
DOSY測定データ行列の行列分解手法に関する  
研究

2020年3月

所属：東京理科大学大学院 工学研究科 経営工学専攻

学生番号・氏名：4415702番 田中 勇帆

指導教員：古川 利博 教授

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>2</b>
1.1	本研究の背景	2
1.2	本研究の目的	4
<b>第2章</b>	<b>DOSY</b>	<b>6</b>
2.1	NMR分光法 [1, 2]	6
2.1.1	核磁気共鳴現象	6
2.1.2	FID信号	8
2.1.3	磁気モーメントの励起	9
2.1.4	NMRスペクトル解析	10
2.1.5	多次元NMR	10
2.2	DOSY	11
2.2.1	スピンエコー法 [3]	11
2.2.2	PGSE-NMR[8]	13
2.3	DOSY測定により観測されるFID信号のモデル	15
2.3.1	MCR	16
2.3.2	DECRA	17
2.4	問題点	19
<b>第3章</b>	<b>固有値分解と差分方程式による高速行列分解法</b>	<b>20</b>
3.1	DECRAの計算量	20
3.2	固有値分解と差分方程式を用いた高速な行列分解手法	21
3.2.1	提案手法	21
3.2.2	提案手法の計算量	22
3.3	実験	23
3.3.1	疑似データを用いた実験	23
3.3.2	大きな $N$ に対する提案手法の計算時間	26
3.3.3	実データを用いた実験	27
3.3.4	まとめ	32
<b>第4章</b>	<b>観測行列のスペクトル平行移動歪みに対する自動補正法</b>	<b>33</b>
4.1	スペクトルの平行移動歪み	33
4.2	スペクトルの平行移動歪み自動補正法	34

4.2.1	スペクトルの平行移動歪みを考慮した信号モデル . . . . .	35
4.2.2	提案手法 . . . . .	35
4.3	実験 . . . . .	37
4.3.1	疑似データを用いた実験 . . . . .	37
4.3.2	実データを用いた実験 . . . . .	39
4.4	まとめ . . . . .	43
<b>第 5 章</b>	<b>不均一磁場を考慮した高速行列分解法</b>	<b>44</b>
5.1	磁場の不均一性 . . . . .	44
5.2	磁場の不均一性を考慮した高速な行列分解手法 . . . . .	45
5.3	実験 . . . . .	50
5.3.1	$U$ を変えた場合の実験 . . . . .	51
5.3.2	SNR を変えた場合の実験 . . . . .	52
5.3.3	複雑な観測信号に対する実験 . . . . .	53
5.4	まとめ . . . . .	57
<b>第 6 章</b>	<b>結論</b>	<b>59</b>
付 録 A	磁場不均一性を考慮したアルゴリズムにおける $\Lambda_u$ の近似について	68
付 録 B	最適化問題の観点から見た磁場不均一性を考慮したアルゴリズムの解	69

# 目 次

1.1	提案手法の関係性 . . . . .	5
2.1	縦緩和の概略図 . . . . .	7
2.2	横緩和の概略図 . . . . .	8
2.3	FID 信号の測定 . . . . .	10
2.4	コーシー-ローレンツ関数と FID 信号のパラメータの関係 . . . . .	11
2.5	90° パルスと 180° パルスによる磁気モーメントの動き . . . . .	12
2.6	180° パルスによる磁気モーメントの $x-y$ 平面上での動き . . . . .	12
2.7	180° パルスを使用した磁気モーメントの再集合 . . . . .	13
2.8	勾配磁場を印加した場合の磁気モーメントの動き . . . . .	14
3.1	$N$ が大きい場合の提案手法の処理時間 [秒] . . . . .	27
3.2	実データの $m = 1$ におけるスペクトル . . . . .	27
3.3	実データの $m = 1$ におけるスペクトルの拡大図 . . . . .	28
3.4	$\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル . . . . .	28
3.5	$\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトルの拡大図 . . . . .	28
3.6	D-グルコースのスペクトル . . . . .	29
3.7	D-グルコースのスペクトルの拡大図 . . . . .	29
3.8	提案手法で推定した $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル . . . . .	29
3.9	DECRA で推定した $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル . . . . .	30
3.10	提案手法で推定した $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトルの拡大図 . . . . .	30
3.11	DECRA で推定した $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトルの拡大図 . . . . .	30
3.12	提案手法で推定した D-グルコースのスペクトル . . . . .	31
3.13	DECRA で推定した D-グルコースのスペクトル . . . . .	31
3.14	提案手法で推定した D-グルコースのスペクトルの拡大図 . . . . .	31
3.15	DECRA で推定した D-グルコースのスペクトルの拡大図 . . . . .	32
4.1	実データのスペクトル (一部拡大) . . . . .	34
4.2	分子 1 のスペクトル . . . . .	38
4.3	分子 2 のスペクトル . . . . .	38
4.4	実データの $m = 1$ におけるスペクトル . . . . .	40
4.5	推定した $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル . . . . .	41
4.6	推定した D-グルコースのスペクトル . . . . .	42

5.1	提案手法のフローチャート . . . . .	49
5.2	近似次数 $U$ による推定誤差の変化 . . . . .	52
5.3	SNR による推定誤差の変化 . . . . .	53
5.4	多項式次数 $Q = 2$ のときの DOSY 曲線行列の推定誤差 . . . . .	54
5.5	多項式次数 $Q = 2$ のときのスペクトル行列の推定誤差 . . . . .	55
5.6	多項式次数 $Q = 4$ のときの DOSY 曲線行列の推定誤差 . . . . .	55
5.7	多項式次数 $Q = 4$ のときのスペクトル行列の推定誤差 . . . . .	56
5.8	$Q = 4$ における提案手法と 1 秒を超えた時点で更新を打ち切った MCR の DOSY 曲線行列の推定誤差 . . . . .	57
5.9	$Q = 4$ における提案手法と 1 秒を超えた時点で更新を打ち切った MCR のスペクトル行列の推定誤差 . . . . .	57

# 表 目 次

3.1	DECRA とその計算量 . . . . .	20
3.2	提案手法とその計算量 . . . . .	23
3.3	処理時間の平均値 [秒] . . . . .	24
3.4	スペクトル行列の推定誤差 $E_S$ ( $K = 2$ ) . . . . .	25
3.5	拡散係数の推定誤差 $E_D$ ( $K = 2$ ) . . . . .	25
3.6	スペクトル行列の推定誤差 $E_S$ ( $K = 4$ ) . . . . .	25
3.7	拡散係数の推定誤差 $E_D$ ( $K = 4$ ) . . . . .	26
4.1	それぞれの補正による観測行列補正精度と行列分解精度 . . . . .	39
5.1	実験で用いたスペクトルの振幅, 中心周波数, 減衰率の条件 . . . . .	51
5.2	各信号パターンで用いる拡散係数の値 . . . . .	54
5.3	多項式次数 $Q = 2$ のときの処理時間 [秒] . . . . .	54
5.4	多項式次数 $Q = 4$ のときの処理時間 [秒] . . . . .	55

# 第1章 序論

## 1.1 本研究の背景

今日、私たちの身の回りに存在する多種多様な製品は様々な化学物質を含む材料により構成されている。製品の性能や安全性、製造のためのコストなどは材料の化学物質の性質に左右される。化学物質の性質はそれを構成する分子の性質、構造、含有量に依存するため、化学物質中に含まれる分子を分析する技術が必要不可欠となっている。分子を分析する技術はいくつか存在するが、その一つに原子核と電磁波が相互作用する核磁気共鳴現象と呼ばれる物理現象を利用して分子構造を推定する核磁気共鳴分光法（NMR 分光法, nuclear magnetic resonance spectroscopy）がある [1, 2, 3]。NMR 分光法は静磁場中に置いた測定対象から核磁気共鳴現象によって測定される電磁波のスペクトルから分子構造の同定を行う手法であり、対象を破壊することなく分析が可能な手法となっている。このとき観測される電磁波は FID (Free induction decay) 信号と呼ばれる信号で、減衰する正弦波の線形和によりモデル化される。一般的に、一度の NMR 分光法により測定される FID 信号のスペクトル情報だけでは複雑な分子構造を持つ化合物の分析が難しいため、測定時のパラメータを変えて行った NMR 分光法により得られる複数の FID 信号を用いて分析を行う多次元 NMR と呼ばれる分析手法がある [4, 5, 6]。多次元 NMR では、測定したい分子の特徴に合わせていくつかの手法が提案されているが、中でも分子の拡散特性の解析に焦点を当てた分析法として DOSY (Diffusion ordered 2D NMR spectroscopy) が知られている [7, 8, 9, 10, 11]。

DOSY では、測定時に印加する磁場として静磁場と空間的に強度が線形で変化する勾配磁場を用いる PGSE (Pulsed gradient spin echo)-NMR と呼ばれる NMR 測定法 [8] により FID 信号を測定する。このとき、測定対象中に含まれる分子の自由拡散に応じて観測される FID 信号のスペクトルの強度が変化する。分子の拡散の程度は拡散係数と呼ばれる物理量により決まるため、FID 信号のエネルギーの変化から拡散係数を分子の拡散特性を分析することができる。また、拡散係数が違う分子では FID 信号のスペクトルの強度の変化量が異なるため、これを利用して測定対象中に含まれる分子ごとに固有の FID 信号成分を信号処理的に分離を行うことにより、個々の分子の構造解析が行われる。文献 [9] によれば、測定対象中に含まれる分子種の数および性質によって分子固有のスペクトルデータと強度変化曲線データの推定方法が変わると述べられている。分子種の数が少ない場合もしくは試料中での拡散が自由な混合物を測定対象とする場合には、固有のスペ

クトルデータと強度変化曲線データを分子ごとに推定を行う。一方で、分子種の数に極端に多い場合もしくは分子のサイズが極端に異なるポリマーなどを測定対象とする場合には、周波数の軸と拡散係数の軸を持つ二次元データとして推定を行う。前述の測定対象を単分散系、後述の測定対象を多分散系と呼ぶ。本論文では、単分散系の場合を考える。したがって、本論文において扱う分子ごとの拡散係数の推定と FID 信号の固有成分の分離は、測定した複数の FID 信号のスペクトルデータ集合から分子固有のスペクトルデータとスペクトルの強度変化を表す曲線データを推定することで行われる。このとき、測定したスペクトルデータを行列  $\mathbf{Y}$  とする行列  $\mathbf{Y}$  を考えると、分子ごとの固有のスペクトルデータを列ベクトルとする行列  $\mathbf{S}$ 、スペクトルの強度変化曲線のデータを列ベクトルとする行列  $\mathbf{C}$ 、測定時の雑音を表す行列を  $\mathbf{V}$  とすれば

$$\mathbf{Y} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{V} \quad (1.1)$$

と表すことができる [12, 13, 14, 15, 16]。従って、測定したスペクトルデータの集合から分子固有のスペクトルデータとスペクトルの強度変化を表す曲線データを推定する問題は、行列  $\mathbf{Y}$  から行列  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  を分離する行列分解問題として定式化される。この行列分解問題を解くアルゴリズムは繰り返し最適化に基づいて近似解を求める手法 [12, 13, 14, 18, 19, 20] と適当な方程式を直接的に解くことで推定解を求める手法 [16, 17] に大別される。なお、多分散系の場合に使用される推定アルゴリズム [21, 22, 23, 24] などを用いることで、単分散系の場合の推定を行うことが可能であるが、本論文ではこれらについては扱わない。

繰り返し最適化を基礎とした手法では最適化問題

$$\min_{\mathbf{C}, \mathbf{S}} \|\mathbf{Y} - \mathbf{CS}^T\|_F \quad (1.2)$$

を解くことで  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  の推定を行う。この手法では、一方を定数として他方を適当な制約の元で勾配法といった繰り返し最適化手法を用いて解くことで  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  の近似解を求める手法である。得られた近似解は制約条件を満たす行列の中で  $\mathbf{Y}$  と  $\mathbf{CS}^T$  の誤差を最小化する解となるため雑音などに強く高精度な推定解を得ることが出来る。しかしながら、推定のために  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  の初期値が必要であり、不適切な初期値を使用した場合には推定精度が悪化してしまう。また、解を繰り返し更新することで推定を行うため、処理に要する時間長くなる欠点を有する。

方程式を直接的に解く手法は観測信号の数理モデルから導かれる方程式を直接的に解くことで推定を行う手法であり、雑音が十分に小さい場合には高精度な推定解を得ることが可能である。また、この手法では固有値分解や特異値分解と行列演算のみを利用して解を求めるため、初期値を必要としない利点を有する。しかしながら、観測信号が厳密に数理モデルに従うという仮定の下で推定を行うため、雑音や磁場の不均一性などの要因により観測信号が数理モデルから逸脱した場合には推定精度が大きく悪化してしまう。



核磁気共鳴現象によって原子核から放出される FID 信号のエネルギーは小さいことから、NMR 分光法では十分な強度の信号を得るために複数回の測定が必要となる。また、測定を繰り返し行うためには、FID 信号の観測のための核磁気共鳴現象を起こした後に原子核が定常状態へと戻るための時間を設ける必要となる。これらの要因による分析に要する時間の増加は、さらなる高分解能での分析や高次元 NMR などを行う上で問題となる。さらに、高分解能測定によるデータ量の増加は、単純に分析のための処理時間の増加も引き起こしてしまう。これらの分析に要する時間の増加に対する解決策がいくつか提案されている [25, 26, 27, 28]。これらは主に測定に要する時間を短縮するための手法であり、データの処理そのものに対する高速化は著者が知る限りでは行われていない。しかしながら、分子分析技術のさらなる高機能化の要求に応じていくためには、データ処理の観点からの高速化が必要不可欠である。これらの理由により、本研究では DOSY の行列分解問題を高速に解く手法の構築を行う。

## 1.2 本研究の目的

本研究では、高速な行列分解法を構築するために前節における方程式を直接的に解く手法に着目した。さらなる処理時間の高速化のために、方程式を直接的に解く手法として有名な DECRA [16] の手法を基礎として、DECRA の処理時間の大半を占める特異値分解処理を用いずに行列分解を行う手法の提案を行う。これは、観測信号の数理モデルの差分方程式を利用することで、観測信号を小さいサイズの行列に変形し固有値分解処理を行うことで達成した。

また、ここで提案した新しい高速行列分解手法の行列分解精度の向上にも取り組んだ。提案した新しい高速行列分解手法は、DECRA と同じく方程式を直接的に解く手法であるため、磁場の不均一性などによる観測信号の歪みにより行列分解精度の悪化が生じる。本論文の後半では、観測信号の歪みとして、測定した複数の FID 信号のスペクトルの平行移動歪みと磁場の不均一性による強度変化曲線の歪みの二つの歪みに対する対処法を提案する。スペクトルの平行移動歪みに対しては、前処理として自動的に歪みを補正する手法を提案し、前段落で提案した高速行列分解手法と組み合わせることで高精度な行列分解を実現する。磁場の不均一性による歪みに対しては、文献 [10, 20] などで提案された歪みを考慮した信号モデルを、前段落で提案した高速行列分解手法に組み込んだ。このとき、歪みを考慮した場合の微分方程式をマクローリン近似と一次関数近似により近似的に解くことで、高速性と分解精度の両立を実現した。

本研究で提案した手法の関係性を図 1.1 に示す。

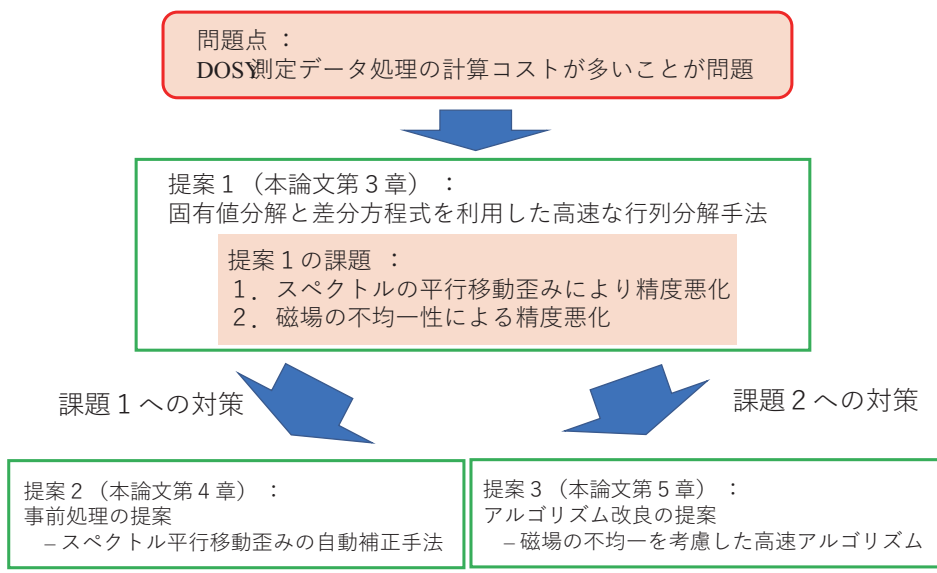


図 1.1: 提案手法の関係性

## 第2章 DOSY

本章では、まずDOSYの原理の説明のためにNMR分光法によるFID信号の測定 [1, 2], スピンエコー法 [3], PGSE-NMR [8] について述べる。続いて、PGSE-NMRにより観測されるDOSYデータの数理モデルの導出とデータ処理の目的について述べ、それが行列分解問題として定式化されることを示す。最後に、DOSYのための行列分解手法として有名なDECRA [16] とMCR [13, 15] のアルゴリズムとその利点及び欠点について簡単に述べる。

### 2.1 NMR分光法 [1, 2]

NMR分光法は、静磁場と原子核の相互作用である核磁気共鳴現象により観測される電磁波から分子の構造を推定する手法である。本節では、NMR分光法の原理である核磁気共鳴現象とFID信号について述べる。

#### 2.1.1 核磁気共鳴現象

特定の原子核、例えば水素原子 $^1\text{H}$ や炭素原子 $^{12}\text{C}$ などは磁気モーメントと呼ばれる微小な磁気成分を持っており、外部の磁場と相互作用を起こす。適当に定めた三次元空間中の軸をそれぞれ $x$ ,  $y$ ,  $z$ と置いたとき、磁気モーメントは三次元ベクトルとして表される。ここで、測定対象の試料中に含まれる条件が同じ原子核の磁気モーメントの和を $\mathbf{M}(t) = [M_x(t) \ M_y(t) \ M_z(t)]^T$ と表し、外部磁場を $\mathbf{B} = [B_x \ B_y \ B_z]^T$ と表すと、磁気モーメントの和と外部磁場の関係は微分方程式

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M}(t) = \gamma\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B} - \frac{1}{T_2} \begin{bmatrix} M_x(t) \\ M_y(t) \\ 0 \end{bmatrix} - \frac{1}{T_1} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ M_z(t) - M_0 \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

により表される [2]。ただし、 $\gamma$ は磁気回転比と呼ばれる原子核固有の物理量、 $M_0$ は熱平衡状態における磁気モーメントの大きさを表している。また、 $T_1$ と $T_2$ は磁気モーメントが熱平衡状態へと移行する機構を表す量であり、それぞれ縦緩和時間と横緩和時間と呼ばれる。

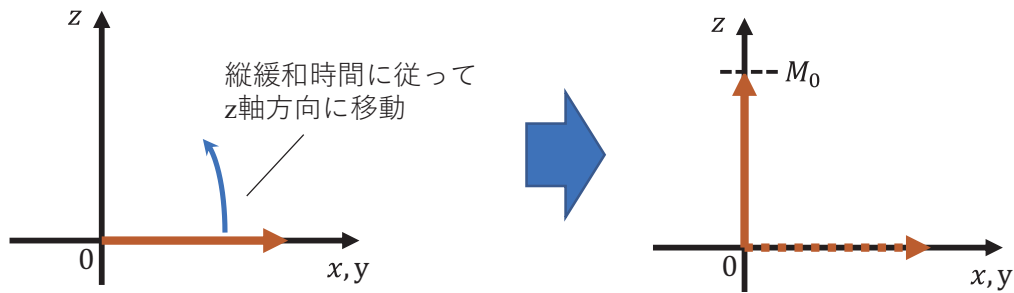


図 2.1: 縦緩和の概略図

外部磁場が  $z$  軸方向のみに大きさをもつ静磁場，すなわち  $\mathbf{B} = [0 \ 0 \ B_0]^T$  としたとき，磁気モーメントが時刻  $t = 0$  における初期状態が  $\mathbf{M}(0) = [M_0 \ 0 \ 0]^T$  だとすると，(2.1) の解  $\mathbf{M}(t)$  は

$$M_x(t) = M_0 e^{-\frac{1}{T_2} t} \cos(\gamma B_0 t) \quad (2.2)$$

$$M_y(t) = -M_0 e^{-\frac{1}{T_2} t} \sin(\gamma B_0 t) \quad (2.3)$$

$$M_z(t) = M_0 (1 - e^{-\frac{1}{T_1} t}) \quad (2.4)$$

となる．ここで， $M_z(t)$  を縦緩和， $M_x$  と  $M_y$  を横緩和， $\gamma B_0$  を共鳴周波数またはラーモア周波数と呼ぶ．縦緩和，および横緩和は磁気モーメントが熱平衡状態へと移る過程を表している．縦緩和は  $x - y$  軸平面に存在する磁気モーメントが縦緩和時間に従って  $z$  軸方向に移動する過程を表している．このときの，磁気モーメントの縦緩和について  $y$  軸方向から見た場合の概略図を図 2.1 に示す．横緩和は  $x$  軸方向を向いている磁気モーメントがラーモア周波数と横緩和時間に従って回転しつつ減衰する過程を表している．横緩和について  $z$  軸方向から見た場合の概略図を図 2.2 に示す．ただし，図には同じ条件の原子核の磁気モーメント全体の動きと個々の原子核の磁気モーメントごとに見た場合の動きを記載している．図中の (a) は磁気モーメント全体の動きを表している． $x$  軸方向を向いている磁気モーメントはラーモア周波数で  $x - y$  平面上を回転しながら，横緩和時間に従って大きさが 0 へと減衰する．図中の (b) は同じ動きを個々の原子核の磁気モーメントの動きを表している．初期状態では，個々の磁気モーメントは  $x$  軸方向に向いているが，磁気モーメントごとのラーモア周波数の違いにより向きが徐々にずれていく．この結果，磁気モーメント全体で見ただけでは強度が減衰していくように見える．磁気モーメントのラーモア周波数に違いが現れる理由としては，個々の原子核が感じる磁場が分子構造によって変化することと静磁場強度の空間的なゆらぎが原因である．

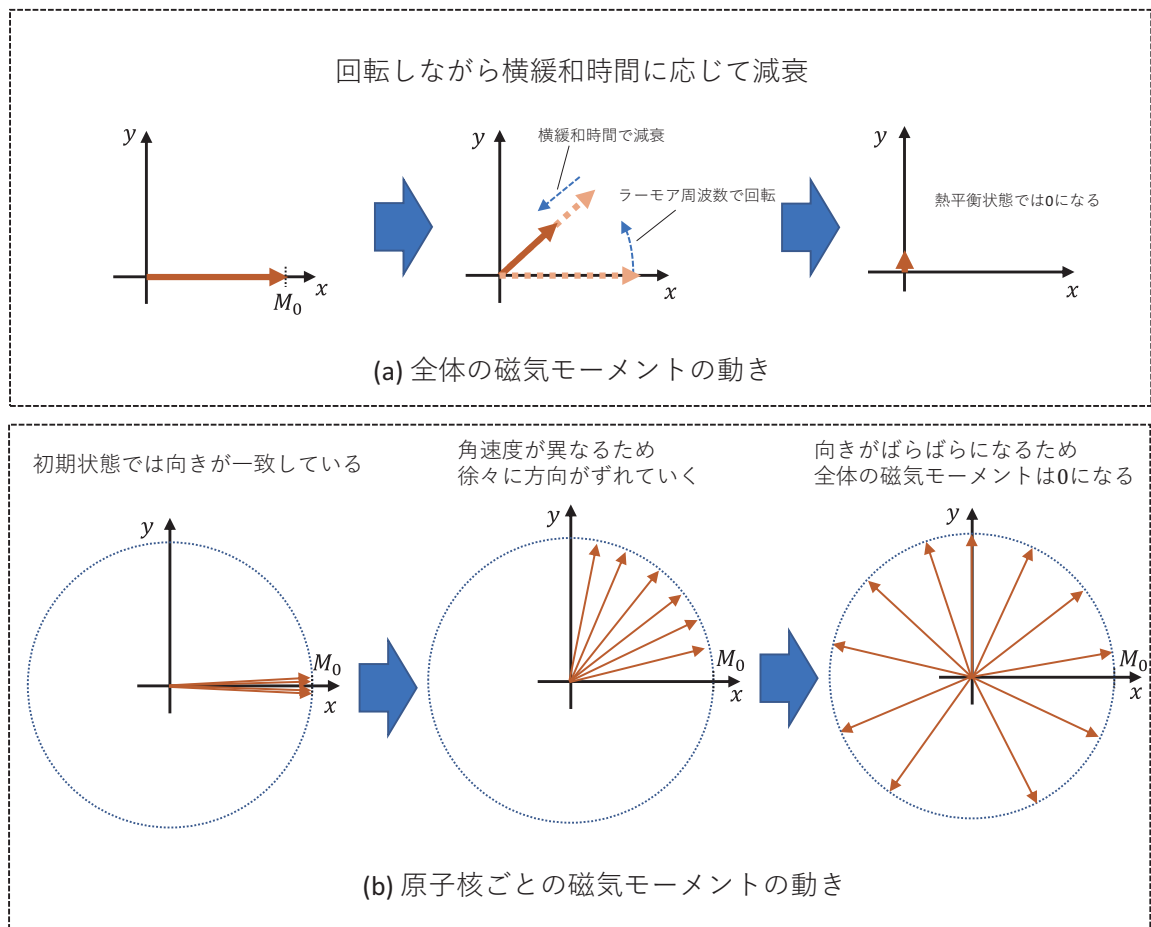


図 2.2: 横緩和の概略図

### 2.1.2 FID 信号

前小節において磁気モーメントは分子構造によりラーモア周波数の違いが表れることを述べた。NMR 分光法ではこのラーモア周波数の違いから分子構造の推定を行うため、磁気モーメントの  $M_x(t)$  成分と  $M_y(t)$  成分をコイルによって測定する。測定した信号は FID (free induction decay) 信号と呼ばれ、 $M_x(t)$  成分を実部、 $M_y(t)$  成分を虚部にもつ複素数信号として表される。(2.2) と (2.3) より、ある磁気モーメントに対応する FID 信号は

$$s_{x,y}(t) = M_0 e^{-\frac{1}{T_2}t} e^{i\omega_0 t} \quad (2.5)$$

と表される。試料中には分子構造に依存したラーモア周波数を持つ磁気モーメントが複数存在するため、コイルにより観測される FID 信号はそれぞれの磁気モー

メントに対応する (2.5) の線形和

$$s_L(t) = \sum_{p=1}^P A_p e^{-\sigma_p t} e^{j2\pi(f_L + f_p)t} \quad (2.6)$$

と表される。ただし、 $P$  は観測される信号成分、 $A_p$ 、 $\sigma_p$  はそれぞれ個々の信号成分の振幅、横緩和時間の逆数（半値半幅）、 $f_L = \gamma B_0 / 2\pi$ 、 $f_p$  はラーモア周波数から個々の成分の周波数の差を表している。ここで、分子構造の推定に必要なのはラーモア周波数からのずれ  $f_p$  であるため、観測した FID 信号  $s_L$  は  $f_L$  が 0 Hz となるように変調される。したがって、観測される FID 信号は

$$s(t) = \sum_{p=1}^P A_p e^{-\sigma_p t} e^{j2\pi f_p t} \quad (2.7)$$

と表される。

ここで、振幅  $A_p$  は磁気モーメントの  $x-y$  平面上の位相角の情報を含んでおり、一般的には複素数値となる。しかしながら、NMR 分光法では分子構造の推定の前処理として、測定した FID 信号の振幅  $A_p$  から位相の影響を除去する処理を行うため、本研究では  $A_p$  は実数値であるものとする。

### 2.1.3 磁気モーメントの励起

FID 信号を測定するためには、試料中の磁気モーメントを初期状態  $\mathbf{M}(0) = [M_0 \ 0 \ 0]^T$  に励起しなければならない。静磁場中に置かれた磁気モーメントはしばらくすると熱平衡状態へと移行してしまうため、測定の際に磁気モーメントが  $x$  軸方向を向くように操作する必要がある。 $x$  軸方向を向く磁気モーメントを作り出す効率的な方法として、ラーモア周波数で振動する電磁波パルスを用いることで熱平衡状態の磁気モーメントを  $x-y$  平面へと傾ける方法が知られている。この電磁波パルスは、熱平衡状態にある磁気モーメントを  $x-y$  平面へと  $90^\circ$  傾けることから  $90^\circ$  パルスと呼ばれる。

NMR 分光法における FID 信号測定までの一連の流れを以下のリストと図 2.3 に示す。

1. 試料を静磁場中に置く
2. 熱平衡状態となった試料に  $90^\circ$  パルスを照射する
3. 励起した磁気モーメントの横緩和をコイルで測定し FID 信号を得る

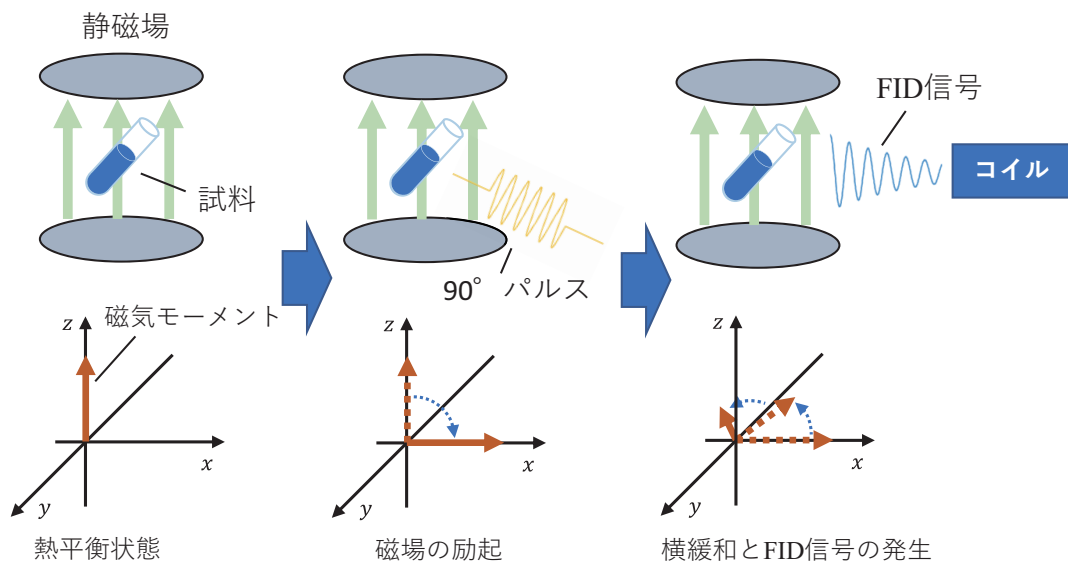


図 2.3: FID 信号の測定

### 2.1.4 NMR スペクトル解析

こうして測定した FID 信号から分子構造の推定が行われる。一般的には、FID 信号をフーリエ変換したスペクトルの実部の形状から分子構造決定に用いる  $P$ ,  $A_p$ ,  $\sigma_p$ ,  $f_p$  の値を推定する。(2.7) をフーリエ変換して得られるスペクトルは

$$\begin{aligned}
 S(f) &= \sum_{p=1}^P \frac{A_p}{\sigma_p + j2\pi(f - f_p)} \\
 &= \sum_{p=1}^P \frac{A_p \sigma_p}{\sigma_p^2 + 4\pi^2(f - f_p)^2} + j \sum_{p=1}^P \frac{2\pi A_p (f - f_p)}{\sigma_p^2 + 4\pi^2(f - f_p)^2} \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

と表される。スペクトルの実部に着目するとコーシー-ローレンツ関数の線形和となっており、コーシー-ローレンツ関数の数、ピーク位置、ピーク値、半値半幅を調べることで  $P$ ,  $A_p$ ,  $\sigma_p$ ,  $f_p$  を推定することが可能である。図 2.4 にコーシー-ローレンツ関数のピーク位置、ピーク値、半値半幅と  $A_p$ ,  $\sigma_p$ ,  $f_p$  の関係を示す。

### 2.1.5 多次元 NMR

これまでの説明をまとめると、NMR 分光法は FID 信号を測定し、そのスペクトルから得られる  $P$ ,  $A_p$ ,  $f_p$ ,  $\sigma_p$  といった値から分子構造の推定を行う手法である。しかしながら、タンパク質などの複雑な構造を持つ分子に対しては FID 信号のパラメータだけでは構造の特定が困難になってしまう。この問題を解決するた

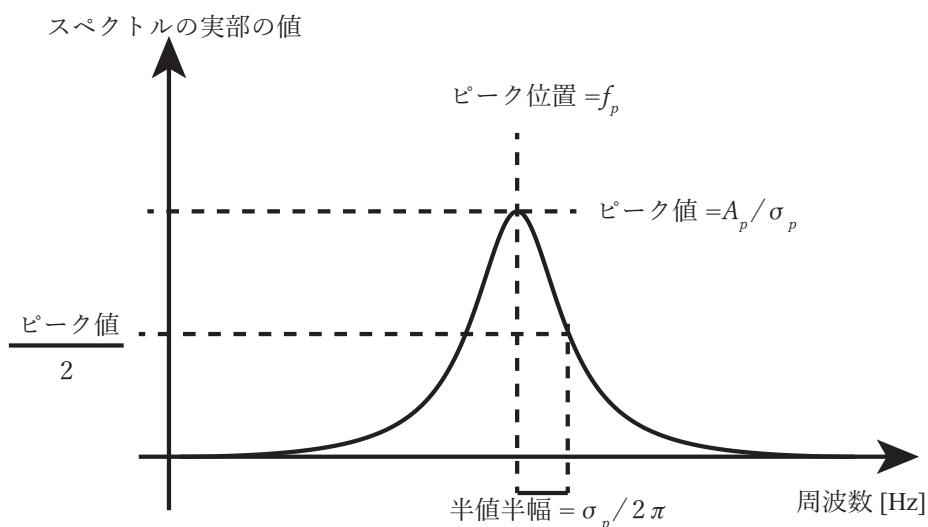


図 2.4: コーシー-ローレンツ関数と FID 信号のパラメータの関係

めに，測定時の実験パラメータを変えて複数回 NMR 測定を行い，得られた複数の FID 信号を用いて分析を行う多次元 NMR と呼ばれる分析手法が提案されている [4, 5, 6]. 多次元 NMR では，分子の特徴や解析したい性質に合わせた分析手法がいくつか提案されているが，その一つに分子の拡散特性の解析に焦点を当てた DOSY (Diffusion ordered 2D NMR spectroscopy) と呼ばれる分析手法がある [7, 8, 9, 10, 11].

次節では，この DOSY について詳しく述べる。

## 2.2 DOSY

DOSY とは分子の自由拡散を表す物理量である拡散係数の分析と複数の分子種を含む混合試料の分析を目的とした手法である。本節では，まず DOSY 測定の原理となるスピンエコー法 [3] と PGSE (Pulsed gradient spin echo)-NMR [8] について述べる。続いて，PGSE-NMR により測定される FID 信号の数理モデルと行列分解のアルゴリズムについて述べる。

### 2.2.1 スピンエコー法 [3]

スピンエコー法とは，磁気モーメントの横緩和の途中に追加の電磁波パルス照射することで位相がそろった状態の FID 信号を取得するための測定法である。このとき追加で照射される電磁波パルスは磁気モーメントを  $x$  軸を回転軸として  $180^\circ$  回転させる作用を持つ電磁波パルスである。この電磁パルスを  $180^\circ$  パルスと呼ぶ。図 2.5 に  $90^\circ$  パルス， $180^\circ$  パルス，横緩和中に  $180^\circ$  パルス照射した場合の



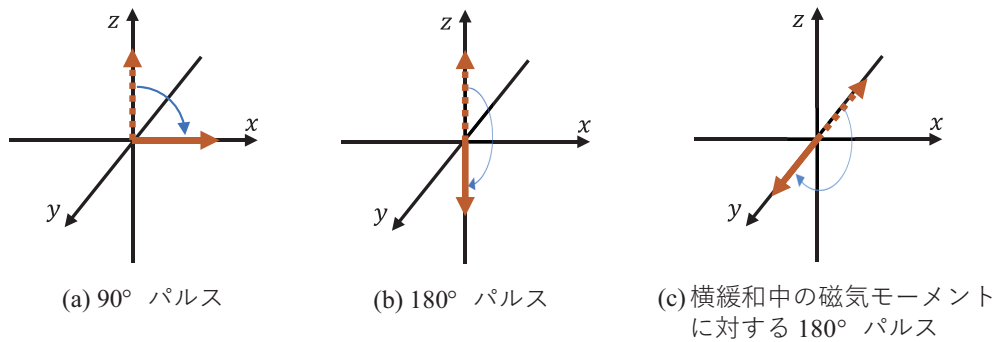


図 2.5: 90° パルスと 180° パルスによる磁気モーメントの動き

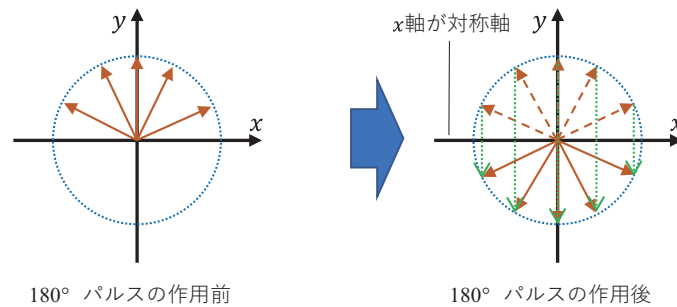


図 2.6: 180° パルスによる磁気モーメントの  $x - y$  平面上での動き

磁気モーメントの動きを示す. 図に示したように, 180° パルスを横緩和中の磁気モーメントに作用させると, 磁気モーメントは  $x - y$  平面上で  $x$  軸を対象軸とした線対称の位置へと移動する. このとき, 横緩和による回転方向は変わらないため, 移動したあとは反時計回りに回転を再開する. この磁気モーメントの動きを個々の原子核の磁気モーメントの観点から考えてみる. ある程度緩和が進んだ状態では個々の磁気モーメントは異なる方向を向いている状態となる. この状態で 180° パルスが照射されると, 全ての磁気モーメントは  $x - y$  平面上で  $x$  軸を対象軸とした線対称の位置へと移動する. このとき, 180° パルスの照射前に最も角速度が遅かった磁気モーメントは, 180° パルスを照射されることで回転方向に対して最も進んだ磁気モーメントとなる. 同様に, 180° パルスの照射前に最も角速度が速かった磁気モーメントは, 180° パルスを照射されることで回転方向に対して最も遅れた磁気モーメントとなる. この様子を図 2.6 に示す. 180° パルスにより磁気モーメントが移動した後はそれぞれのラーモア周波数で回転するため, 遅れた位置に移動した角速度の早い磁気モーメントが徐々に進んだ位置に移動した角速度の遅い磁気モーメントに追いついていく. 90° パルスによる磁気モーメントの励起から  $\tau$  秒後に 180° パルスを印加したとすると, 180° パルスの照射からちょうど  $\tau$  秒後に再度磁気モーメントが集まることになる. 従って,  $2\tau$  において個々の原

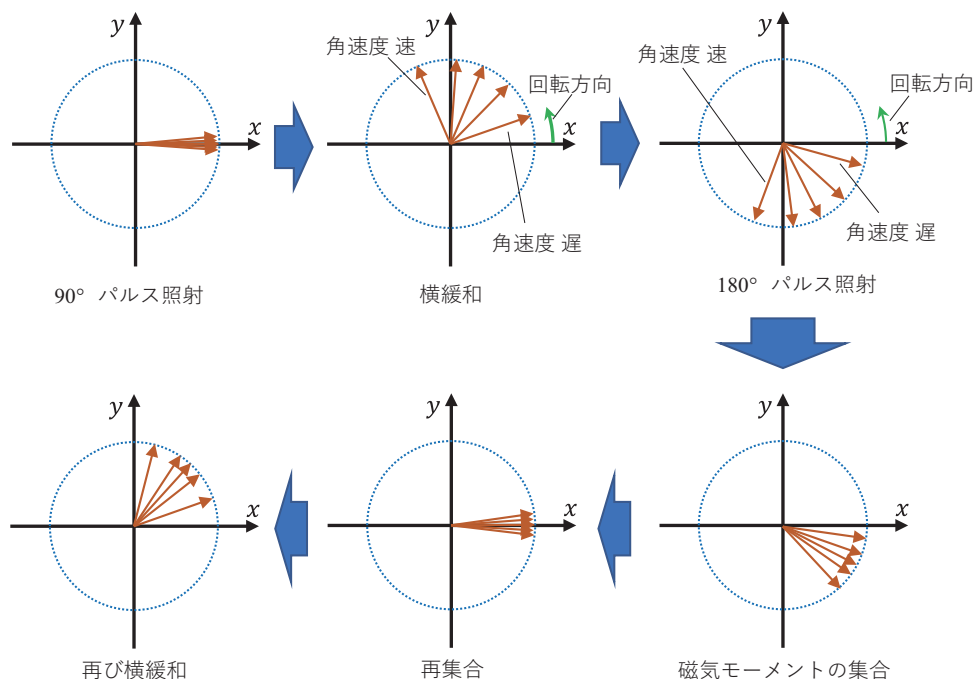


図 2.7: 180° パルスを使用した磁気モーメントの再集合

子核の磁気モーメントの位相がそろうため、FID 信号を再度観測することができる。この様子を図 2.7 に示す。

180° パルスによって  $2\tau$  秒後に位相のそろった FID 信号を観測するのがパルスエコー法である。これに対して、勾配磁場を利用して磁気モーメントの再集合のタイミングのずれから分子の拡散を推定する手法が PGSE-NMR である。

### 2.2.2 PGSE-NMR[8]

PGSE-NMR では、スピンエコー法に用いる 180° パルスの前後に空間的に強度の異なる勾配磁場の印加を行う。この勾配磁場は静磁場と同じ向きを持ち、 $z$  軸方向に強度が線形的に増加する磁場となっている。勾配磁場はパルスにより発生するため、パルス勾配磁場と呼ばれる。また、 $z$  軸方向の単位距離当たりの磁場の勾配をパルス勾配磁場の強度  $g[\text{T/m}]$  と呼ぶ。

自由拡散によって分子の  $z$  座標が変わった場合、パルス勾配磁場の勾配のため分子中の原子核が受ける磁場の強さが変わる。パルス勾配磁場は 180° パルスの前後に二回印加されるため、この間に分子が移動すると、分子中の原子核はそれぞれ異なる強度の磁場で核磁気共鳴現象を起こす。すなわち、180° パルスの前後でラーモア周波数が変化するため磁気モーメントの再集合は時刻  $2\tau$  からずれたタイミングで発生する。この状態を図 2.8 に示す。図から分かるように、時刻  $2\tau$  にお

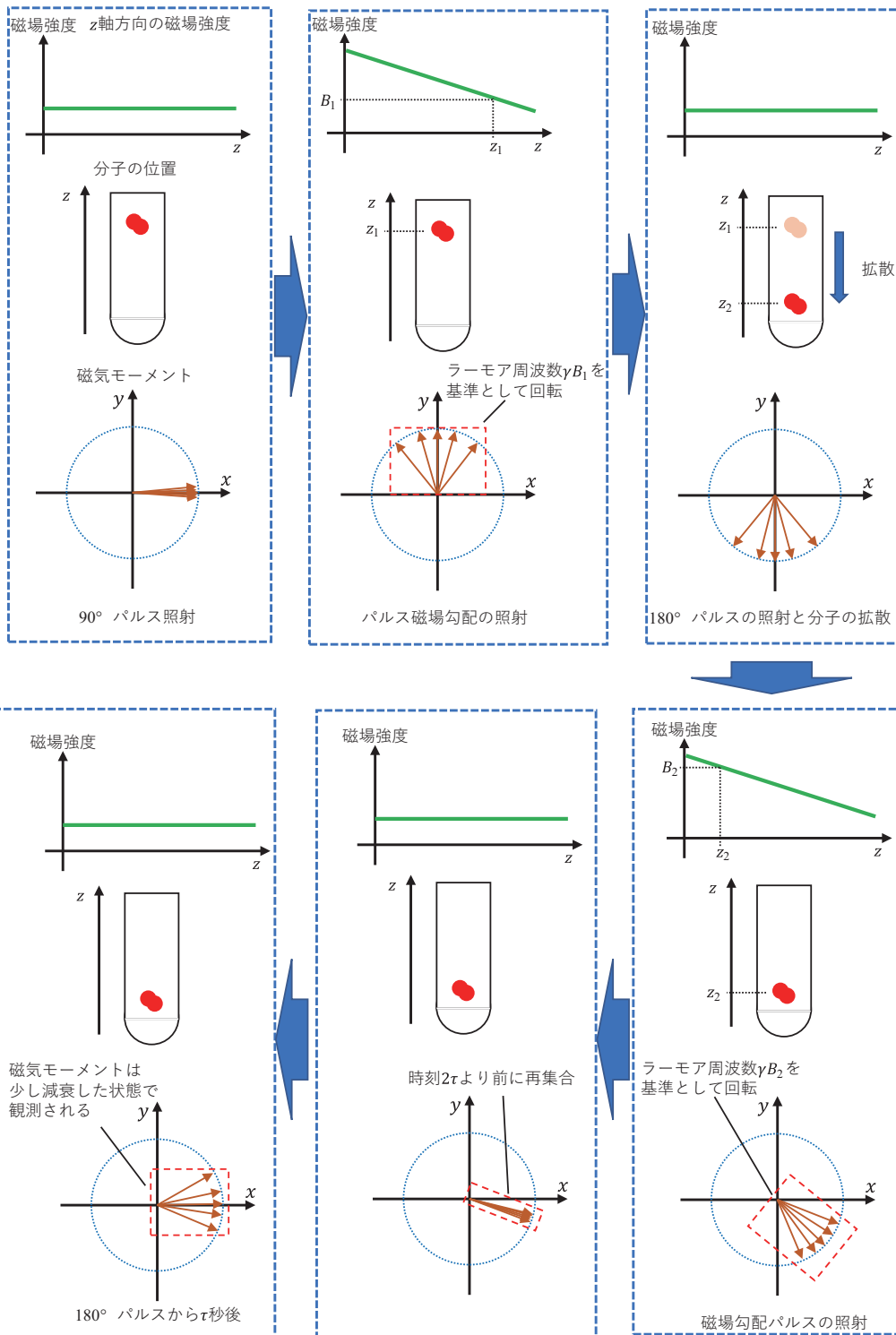


図 2.8: 勾配磁場を印加した場合の磁気モーメントの動き

いては個々の原子核の磁気モーメントの向きがずれた状態となっている。スピンエコー法と同様に時刻  $2\tau$  から FID 信号の測定を始めると、すでに減衰が始まった状態の FID 信号が観測されることになる。この時観測される FID 信号の強度は Stejskal-Tanner の式 [7, 11] より

$$\frac{s'(0)}{s(0)} = e^{-D(\Delta - \frac{\delta}{3})(\gamma\delta g)^2} \quad (2.9)$$

と表される。ここで、 $s'(0)$  は測定開始時刻  $2\tau$  における FID 信号の強度、 $s(0)$  は測定開始時刻  $2\tau$  においてパルス勾配磁場を印加しなかった場合の FID 信号の強度を表している。また、 $D$  は分子の拡散の程度を表す物理量である拡散係数、 $\Delta$  はパルス勾配磁場の間隔、 $\delta$  はパルス勾配磁場のパルス幅、 $\gamma$  は原子核の磁気回転比を表している。

試料中に含まれる分子が拡散係数  $D$  を持つ一種類の分子であるならば、パルス勾配磁場強度  $g$  を変えた測定を複数回を行い、それぞれの測定で観測される FID 信号の強度をプロットすることで拡散係数  $D$  を推定することが可能である。しかしながら、試料中に異なる拡散係数を持つ分子が複数含まれている場合には、それぞれの分子の FID 信号成分がそれぞれの拡散係数に応じて減衰するため、それぞれの拡散係数の推定と信号成分の分離を行う必要がある。

## 2.3 DOSY 測定により観測される FID 信号のモデル

PGSE-NMR により観測される FID 信号は試料中に含まれる分子がどの程度異なる拡散係数を持つかによりモデルが異なる。適当な範囲内の拡散係数を全て持つような試料の場合には

$$y(g, f) = \int_0^\infty e^{-d(\Delta - \frac{\delta}{3})(\gamma\delta g)^2} S(d, f) dd + v_g(f) \quad (2.10)$$

と表される。ただし、 $S(d, f)$  は拡散係数  $d$  の分子種の FID 信号の周波数点  $f$  におけるスペクトル強度を表している。一方で、分子が持つ拡散係数が高々5個以内である試料の場合には

$$y(g, f) = \sum_{k=1}^K c(g, D_k) S_k(f) + v_g(f) \quad (2.11)$$

と表される。ここで、 $K$  はある拡散係数に対応する分子種の数、 $S_k(f)$  は分子種  $k$  の分子の FID 信号のスペクトルの実部、 $v_g(f)$  は測定時の熱雑音を表している。また、 $c'(g, D_k)$  は分子種  $k$  の拡散係数  $D_k$  によって表される (2.9) の曲線であり

$$c'(g, D_k) = e^{-D_k(\Delta - \frac{\delta}{3})(\gamma\delta g)^2} \quad (2.12)$$

と表される。本論文では、前者の分子種数  $K$  が少ない場合のモデルを扱う。

一般的な DOSY 測定では、測定時に使用する  $M$  個のパルス勾配磁場の強度を  $g_m = \sqrt{(m-1)\Delta_g}$ ,  $m = 1, \dots, M$  として  $M$  回の PGSE-NMR を行う。ただし、 $\Delta_g$  はパルス勾配磁場強度の測定ごとの増加量を表している。  $m$  回目の測定において測定された FID 信号は、適当なサンプリング周波数  $F_s$  によって離散化され  $N$  点の離散データ

$$y(m, n) = \sum_{k=1}^K c(m, \tilde{D}_k) S_k(\Delta_f(n-1)) + v_m(n) \quad (2.13)$$

として表される [15, 16]。ここで、 $n$ ,  $n = 1, \dots, N$  は FID 信号のサンプル点数、 $\Delta_f = F_s/N$ ,  $v_m(n)$  は測定  $m$  における観測雑音を表している。また、 $\tilde{D}_k$  は分子種  $k$  の便宜上の拡散係数であり  $\tilde{D}_k = -D_k(\Delta - \frac{\delta}{3})(\gamma\delta)^2\Delta_g$  と定義される。また、関数  $c(m, \tilde{D}_k)$  は便宜上の拡散係数  $\tilde{D}_k$  を用いて

$$c(m, \tilde{D}_k) = e^{-\tilde{D}_k(m-1)} \quad (2.14)$$

と表される。本論文では、便宜上、 $\tilde{D}_k$  を分子種  $k$  の拡散係数、 $c(m, \tilde{D}_k)$  を分子種  $k$  の DOSY 曲線と呼称する。

DOSY のデータ処理では、測定した FID 信号から分子固有の FID 信号成分とその拡散係数を推定することが目的となる。(2.11) のモデルでは全ての  $k$  についてのスペクトル  $S_k(f)$  と拡散係数  $\tilde{D}_k$  を推定することに相当する。ただし、拡散係数  $\tilde{D}_k$  については、任意の  $m$  に対する DOSY 曲線  $c(m, \tilde{D}_k)$  の値が分かれば計算により求めることができるため、 $\tilde{D}_k$  の代わりに  $c(m, \tilde{D}_k)$  を求めることも行われる。

(2.13) を行列表記すると

$$\mathbf{Y} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{V} \quad (2.15)$$

となる。ここで、 $\mathbf{Y} \in \mathbb{R}^{M \times N}$ ,  $\mathbf{C} \in \mathbb{R}^{M \times K}$ ,  $\mathbf{S} \in \mathbb{R}^{N \times K}$ ,  $\mathbf{V} \in \mathbb{R}^{M \times N}$  はその要素がそれぞれ  $\{\mathbf{Y}\}_{i,j} = y(i, j)$ ,  $\{\mathbf{C}\}_{i,j} = c(i, \tilde{D}_j)$ ,  $\{\mathbf{S}\}_{i,j} = S_j(i)$ ,  $\{\mathbf{V}\}_{i,j} = v_i(j)$  と定義される行列である。ただし、 $\{\mathbf{A}\}_{i,j}$  は行列  $\mathbf{A}$  の  $(i, j)$  要素を表すものとする。(2.15) より、DOSY における DOSY 曲線とスペクトルの推定は  $\mathbf{Y}$  から  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  を推定する行列分解問題として定式化できる。本論文では便宜上、 $\mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{S}$  をそれぞれ観測行列、DOSY 曲線行列、スペクトル行列と呼ぶ。観測行列  $\mathbf{Y}$  の行列分解問題を解く手法はいくつか提案されているが、これらの手法は大きく分けて二種類に大別できる。次節では、これら二種類のアルゴリズムの中で有名な手法である MCR (multivariate curve resolution) [13, 15] と DECRA (direct exponential curve resolution algorithm) [16] について述べる。

### 2.3.1 MCR

MCR では次の最適化問題

$$\min_{\mathbf{C}, \mathbf{S}} \|\mathbf{Y} - \mathbf{CS}^T\|_F \quad (2.16)$$

$$\text{subject to } \{\mathbf{C}\}_{i,j} = c(i, \tilde{D}_j), \{\mathbf{S}\}_{i,j} \geq 0$$

を解くことで  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  の推定を行う。 (2.16) を解くために、  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  のそれぞれの最適化に関する三つのステップを繰り返す。 ここで、三つのステップは次の通りである。

1.  $\mathbf{S}$  を固定して、  $\min \|\mathbf{Y} - \mathbf{CS}\|_F$  を  $\mathbf{C}$  について非負値制約の下で解く。
2. ステップ (1) で求めた  $\mathbf{C}$  の推定解の各列ベクトルに対して、式 (2.14) の関数をフィッティングすることで列ベクトルを近似する最適な DOSY 曲線を求める。 そのうち、得られた最適な DOSY 曲線で列ベクトルを置き換える。
3. ステップ (2) で求めた  $\mathbf{C}$  を固定して、  $\min \|\mathbf{Y} - \mathbf{CS}\|_F$  を  $\mathbf{S}$  について非負値制約の下で解く。

上記の三つのステップは目的関数値の変化量がある閾値以下となるまで繰り返される。

MCR の利点としては、適切な  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  の初期値が与えられれば、直接的に方程式を解く手法よりも高精度な推定が可能なのが利点である。 一方で欠点としては、推定精度は初期値に影響を受けるため、適切な初期値を求める手法が別に必要となる。 特に、ステップ 2 では非線形最適化問題を解くため、高精度な初期値が必要となる。 不適切な初期値の場合には解が発散してしまうなど推定が不能となってしまう可能性がある。 初期値を与える手法として、文献 [15] では後述の DECRA が用いられている。 初期値に関する問題とは異なる問題として、解を繰り返し更新することで推定を行うため、直接的に方程式を解く手法よりも処理時間は長くなってしまふ。

### 2.3.2 DECRA

DECRA は  $\mathbf{Y}$  の部分行列に対して成り立つ関係式を、特異値分解、固有値分解および行列の演算のみで解くことで推定解を得る方法である。

$\mathbf{Y}$  の部分行列として、1 から  $M - 1$  行目までの行ベクトルを並べて得られる行列を

$$\mathbf{Y}_a = \begin{bmatrix} y(1,1) & \cdots & y(1,N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ y(M-1,1) & \cdots & y(M-1,N) \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

、2 から  $M$  行目までの行ベクトルを並べて得られる行列を

$$\mathbf{Y}_b = \begin{bmatrix} y(2,1) & \cdots & y(2,N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ y(M,1) & \cdots & y(M,N) \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

と定義する．雑音  $\mathbf{V}$  が十分に小さいと仮定した場合，(2.17) と (2.15) から

$$\mathbf{Y}_a = \mathbf{C}_a \mathbf{S}^T \quad (2.19)$$

が成り立つ．ここで， $\mathbf{C}_a$  は  $\mathbf{C}$  の 1 行目から  $M - 1$  行目までの行ベクトルを並べて得られる  $M - 1 \times K$  の行列である． $\mathbf{Y}_a$  の特異値分解を  $\mathbf{Y}_a = \mathbf{B}_a \Sigma_a \Phi_a^T$  とおくと  $\mathbf{C}_a$  と  $\mathbf{S}^T$  は

$$\mathbf{C}_a = \mathbf{B}_a \mathbf{X}_a \quad (2.20)$$

$$\mathbf{S}^T = \mathbf{X}_a^{-1} \Sigma_a \Phi_a^T \quad (2.21)$$

と表すことができる．ただし， $\mathbf{X}_a \in \mathbb{R}^{K \times K}$  は適当な正則行列を表している．また， $\Sigma_a \in \mathbb{R}^{K \times K}$  は  $\mathbf{Y}$  の非零特異値を要素に持つ対角行列， $\mathbf{B}_a \in \mathbb{R}^{M-1 \times K}$  と  $\Phi_a \in \mathbb{R}^{N \times K}$  はそれぞれ  $\mathbf{Y}$  の非零特異値に対応する左特異ベクトルと右特異ベクトルを列ベクトルとして並べた行列を表しており， $\mathbf{B}_a^T \mathbf{B}_a = \mathbf{I}$ ， $\Phi_a^T \Phi_a = \mathbf{I}$  が成り立つものとする．ただし， $\mathbf{I}$  は単位行列を表している．(2.21) より， $\mathbf{S}$  は  $\mathbf{X}$  を推定することで計算することができる．一方で，(2.14) より

$$\begin{aligned} c(m+1, D) &= e^{-D(m+1-1)} \\ &= e^{-D} e^{-D(m-1)} \\ &= e^{-D} c(m, D) \end{aligned} \quad (2.22)$$

が成り立つので， $K$  次対角行列  $\mathbf{W}_a = \text{diag}([e^{-\bar{D}_1} \ \dots \ e^{-\bar{D}_K} ]^T)$  を用いると， $\mathbf{Y}_b$  は

$$\mathbf{Y}_b = \mathbf{C}_a \mathbf{W}_a \mathbf{S}^T \quad (2.23)$$

と表すことができる．(2.23) に (2.20) と (2.21) を代入すると

$$\mathbf{Y}_b = \mathbf{B}_a \mathbf{X}_a \mathbf{W}_a \mathbf{X}_a^{-1} \Sigma_a \Phi_a^T \quad (2.24)$$

が得られる．(2.24) の両辺に右から  $\Phi_a \Sigma_a^{-1}$ ，左から  $\mathbf{B}_a^T$  をかけると固有値分解問題

$$\mathbf{B}_a^T \mathbf{Y}_b \Phi_a \Sigma_a^{-1} = \mathbf{X}_a \mathbf{W}_a \mathbf{X}_a^{-1} \quad (2.25)$$

が導かれる．(2.25) の左辺の行列は既知のため，左辺の行列を固有値分解することで  $\mathbf{X}_a$  と  $\mathbf{W}_a$  を推定することができる．スペクトル行列の推定値  $\bar{\mathbf{S}}$  は推定した正則行列  $\mathbf{X}_a$  を用いて (2.21) により与えられる．また，拡散係数の推定値  $\bar{D}_k$  は推定した対角行列  $\mathbf{W}$  を用いて  $\bar{D}_k = -\log_e(\{\mathbf{W}_a\}_{k,k})$ ， $\forall k$  と与えられる．

DECRA の利点としては，信号の事前情報やアルゴリズム内部のパラメータなどを必要としない点と，推定に要する時間が MCR よりも短いという点が挙げられる．一方で，観測信号が正確に数理モデルに従うという仮定の下で導出された方程式を解くため，雑音や測定時の磁場の不均一性，試料の発熱といった要因により観測信号が歪んだ場合には推定精度が大きく悪化する欠点を有している．

## 2.4 問題点

DOSYをはじめとする NMR 分光法の欠点として、観測される FID 信号のエネルギーが小さいため、同じ条件での複数の測定により得られた信号を加算して十分な信号強度を達成している。また、測定では FID 信号の観測後に磁気モーメントが熱平衡状態へと移行するための時間が必要となるため、連続した測定が難しい。これらの要因による分析時間の増加は高性能な分析の妨げとなっている。この問題に対して分析時間を短縮する方法がいくつか提案されているが、いずれも測定手法の改良による高速化手法となっている [25, 26, 27, 28]。しかしながら、将来的にはデータ処理の観点からの高速化が必要となることが予想されるため、本研究では DOSY の行列分解手法の高速化についての研究を行う。

本論文では、高速な行列分解手法を構築するために DECRA の考え方を基礎とした手法を提案する。提案手法では、DOSY 曲線の差分方程式を利用することで観測行列を小さいサイズの行列へと変形することで高速な行列分解を達成した。この提案手法については第 3 章にて詳しく述べる。

また、第 3 章で提案した高速な行列分解手法の高精度化についての検討も行った。本論文では、精度を悪化させる要因として、試料の発熱によるスペクトルの平行移動歪みの問題と磁場の不均一性による DOSY 曲線の歪みの二つの要因に対する対処法を提案した。スペクトルの平行移動歪みに対しては、スペクトルのモデル関数フィッティングを用いた歪みの自動補正法を提案手法の前処理法として開発した。これについては第 4 章にて詳しく述べる。磁場の不均一性による DOSY 曲線の歪みに対しては、文献 [10, 20] などで行われている磁場の不均一性を考慮した信号モデルを提案した高速な行列分解手法に組み込んだ。このとき、高速性を維持するためにマクローリン近似と一次関数近似を利用することで高精度かつ高速に行列分解が行える手法を開発した。これについては第 5 章にて詳しく述べる。



## 第3章 固有値分解と差分方程式による高速行列分解法

本章では、方程式を直接的に解く手法である DECRA の考え方を基礎として、より高速に処理可能な DOSY のための行列分解手法を提案する。一般的に、DOSY 測定における分子種数  $K$ 、パルス勾配磁場強度の数  $M$ 、サンプル点数  $N$  の関係は  $N \gg M \gg K$  となるため、 $N$  に対する計算量のオーダーが小さい手法の構築を目指す。

次節では、従来手法となる DECRA の計算量が  $\mathcal{O}(N^2)$  となることを示す。

### 3.1 DECRA の計算量

DECRA の処理の流れと対応する計算量を表 3.1 に示す。ここで、特異値分解と固有値分解の計算量は文献 [29] を参考とした。サンプル点数  $N$  に注目すると、DECRA の計算量は  $\mathcal{O}(N^2)$  となっていることがわかる。これは、 $\mathbf{Y}_a$  の特異値分解処理によるもので、 $N$  が大きい場合にはこの特異値分解処理が処理時間の大半を占める。

この事実をもとに、次節では特異値分解処理を必要としない手法を提案する。

表 3.1: DECRA とその計算量

code	flops
$\mathbf{Y}_a, \mathbf{Y}_b$ の入力	-
$\mathbf{Y}_a$ の固有値分解	$MN^2 + \mathcal{O}(M^3)$
行列 $\mathbf{B}_a^T \mathbf{Y}_b \Phi_a \Sigma_a^{-1}$ の計算	$(\bar{K}M + \bar{K}^2)N$
行列 $\mathbf{B}_a^T \mathbf{Y}_b \Phi_a \Sigma_a^{-1}$ の固有値分解	$\mathcal{O}(\bar{K}^3)$
$\mathbf{S}$ の推定	$\bar{K} + N\bar{K}$
$\bar{D}_k$ の推定	$\bar{K}$

## 3.2 固有値分解と差分方程式を用いた高速な行列分解手法

本節では、提案した高速な行列分解手法とその計算量について述べる。

### 3.2.1 提案手法

観測行列  $\mathbf{Y}$  と自身の転置行列を用いて計算される  $M \times M$  の行列

$$\mathbf{Y}_R = \mathbf{Y}\mathbf{Y}^T \quad (3.1)$$

を考える。このとき、 $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  がともに列正則であるならば、(2.15) より  $\mathbf{Y}_R$  の列空間と  $\mathbf{C}$  の列空間は一致する。したがって、行列  $\mathbf{Y}_R$  の固有値分解を

$$\mathbf{Y}_R = \mathbf{B}\mathbf{\Lambda}\mathbf{B}^T \quad (3.2)$$

と定義すると、 $\mathbf{C}$  は適当な正則行列  $\mathbf{X}$  を用いて

$$\mathbf{C} = \mathbf{B}\mathbf{X} \quad (3.3)$$

と表される。ここで、 $\mathbf{\Lambda} \in \mathbb{R}^{K \times K}$  は  $\mathbf{Y}_R$  の非零固有値を要素に持つ対角行列、 $\mathbf{B} \in \mathbb{R}^{M \times K}$  は  $\mathbf{Y}_R$  の非零固有値に対応する固有ベクトルを列ベクトルとして並べた行列を表している。また、 $\mathbf{B}^T\mathbf{B} = \mathbf{I}$  が成り立つものとする。(3.3) より、 $\mathbf{C}$  の推定は正則行列  $\mathbf{X}$  を推定する問題として考えることができる。

正則行列  $\mathbf{X}$  を推定するため、提案手法では DOSY 曲線の差分方程式を利用する。DOSY 曲線  $c(m, D)$  の  $m$  に関する一階差分は (2.22) より

$$\begin{aligned} c(m+1, D) - c(m, D) &= e^{-D}c(m, D) - c(m, D) \\ &= (e^{-D} - 1)c(m, D) \end{aligned} \quad (3.4)$$

と表される。従って、DOSY 曲線行列の  $k$  番目の列ベクトルを  $\mathbf{c}_k$ 、行方向に差分をとる  $M-1 \times M$  行列を

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ & \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

と定義すれば、 $\mathbf{c}_k$  の行方向への差分は

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_k = (1 - e^{-\tilde{D}_k})\mathbf{P}\mathbf{c}_k \quad (3.6)$$

と表すことができる。ここで、行列  $\mathbf{P}$  は右辺と左辺の行数を整えるための行列であり

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

と定義される  $M-1 \times M$  行列である。(3.6) を全ての列について考えると、DOSY 曲線行列  $\mathbf{C}$  に対する方程式

$$\mathbf{FC} = \mathbf{PCA} \quad (3.8)$$

が得られる。ここで、 $\Lambda$  は  $\Lambda = \text{diag}([e^{-\bar{D}_1} - 1 \ \cdots \ e^{-\bar{D}_K} - 1]^T)$  と定義される  $K$  次対角行列である。

(3.8) に (3.3) を代入することで、正則行列  $\mathbf{X}$  に関する方程式

$$\mathbf{FBX} = \mathbf{PBX}\Lambda \quad (3.9)$$

が導かれる。(3.9) の両辺に、左から  $\mathbf{PB}$  の疑似逆行列  $(\mathbf{PB})^+$  を、右から  $\mathbf{X}^{-1}$  を掛けると

$$(\mathbf{PB})^+ \mathbf{FB} = \mathbf{X}\Lambda\mathbf{X}^{-1} \quad (3.10)$$

が導かれる。左辺の行列は全て既知であるため、正則行列  $\mathbf{X}$  は左辺の行列  $(\mathbf{PB})^+ \mathbf{FB}$  の固有値分解によって求めることができる。

(3.10) の固有値分解問題を解いて求めた  $\mathbf{X}$  を (3.3) に代入することで DOSY 曲線行列  $\mathbf{C}$  の推定解を求めることができる。一方で、 $\mathbf{S}$  については推定した DOSY 曲線行列  $\bar{\mathbf{C}}$  と  $\mathbf{Y}$  から

$$\bar{\mathbf{S}}^T = (\bar{\mathbf{C}}\bar{\mathbf{C}}^T)^{-1} \bar{\mathbf{C}}^T \mathbf{Y} \quad (3.11)$$

を用いて推定解を求める。また、(3.10) を固有値分解により解くことで対角行列  $\Lambda$  の推定値  $\bar{\Lambda}$  が得られるため、 $\Lambda$  の定義より分子種ごとの拡散係数の推定値を

$$\bar{D}_k = -\log_e (\{\bar{\Lambda}\}_{k,k} + 1), \forall k \quad (3.12)$$

により求めることができる。

### 3.2.2 提案手法の計算量

提案手法の処理の流れと対応する計算量を表 3.2 に示す。ここで、特異値分解と固有値分解の計算量は表 3.1 と同様に文献 [29] を参考にした。サンプル点数  $N$  に注

表 3.2: 提案手法とその計算量

code	計算量
$\mathbf{Y}$ の入力	-
$\mathbf{Y}_R$ の計算	$M^2N$
$\mathbf{Y}_R$ の固有値分解	$\mathcal{O}(M^3)$
$\mathbf{PB}$ の逆行列の計算	$\mathcal{O}(K^3)$
行列 $(\mathbf{PB})^+ \mathbf{FB}$ の計算	$K^2M + K(M - 1)$
行列 $(\mathbf{PB})^+ \mathbf{FB}$ の固有値分解	$\mathcal{O}(K^3)$
$\bar{\mathbf{C}}$ の計算	$K^2M$
$\bar{\mathbf{S}}$ の計算	$K^3 + K^2(M + N) + KMN$
$\bar{D}_k$ の計算	$K$

目すると、提案手法の計算量は  $\mathcal{O}(N)$  であり、DECRA の計算量  $\mathcal{O}(N^2)$  よりも小さくなっている。このことから、提案手法は  $N$  の大きなデータに対して DECRA よりも高速に行列分解が可能であることが示された。

次節では、計算機上で作成した疑似データと実際の DOSY 測定により得られたデータを用いた実験を行い提案手法の有用性を示す。

### 3.3 実験

本節では、疑似データと実データに対する提案手法と DECRA の処理に要する時間および行列分解により推定されたスペクトル行列  $\mathbf{S}$  と拡散係数  $\tilde{D}_k$  の推定誤差の比較を行う。

#### 3.3.1 疑似データを用いた実験

処理時間の比較を行うためデータサイズの異なる疑似データを用いた実験を行う。ここで、データサイズとは分子種数  $K$ 、パルス勾配磁場強度の数  $M$ 、サンプル点数  $N$  を表している。

使用したデータサイズの設定は、パルス勾配磁場強度の数  $M$  が  $2^3$ ,  $2^4$ ,  $2^5$  の三種類、サンプル点数  $N$  が  $2^{11}$ ,  $2^{13}$ ,  $2^{15}$  の三種類、分子種の数  $K$  が 2 と 4 の二種類をそれぞれ用いる。分子ごとの拡散係数の値  $\tilde{D}_k$  は  $\tilde{D}_k = 0.25k$ ,  $k = 1, \dots, K$  により設定する。また、分子ごとのスペクトル  $S_k(\Delta_f(n-1))$  はサンプリング周波数  $F_s$  を 1 とし、(2.8) を用いて生成する。スペクトルのパラメータであるピーク数  $P$ 、振幅  $A_p$ 、周波数  $f_p$ 、半値半幅  $\sigma_p$  の値は一定の範囲内から一様分布に従うランダムな値を用いて設定する。それぞれの範囲は  $P$  が  $[10, 20]$ ,  $A_p$  が  $[0.2, 1]$ ,  $f_p$  が

表 3.3: 処理時間の平均値 [秒]

		$N = 2^{11}$	$N = 2^{13}$	$N = 2^{15}$
$M = 2^3$	提案法	0.016	0.016	0.017
	DECRA	0.070	0.985	16.60
$M = 2^4$	提案法	0.016	0.016	0.017
	DECRA	0.111	1.689	30.93
$M = 2^5$	提案法	0.019	0.020	0.021
	DECRA	0.207	3.240	57.43

$[0.05, 0.45]$ ,  $\sigma_p$  を  $[\frac{10^{-3}}{2\pi}, \frac{10^{-2}}{2\pi}]$  である。信号の信号対雑音比 (SNR) は

$$SNR = 10 \log_{10} \frac{\tilde{\mathbf{y}}^T \tilde{\mathbf{y}}}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} \quad (3.13)$$

により定義し, 50dB と設定する。ここで,  $\tilde{\mathbf{y}}^T$  は雑音がない場合の観測行列  $\mathbf{Y}$  の第一行目の行ベクトル,  $\mathbf{v}$  は  $m = 1$  の測定時の雑音をそれぞれ表している。

処理に要した時間は実験に用いた Matlab の組み込み関数である tic 関数と toc 関数を用いて評価する。また, 拡散係数の推定誤差  $E_D$  は

$$E_D = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K |\tilde{D}_k - \bar{D}_k| \quad (3.14)$$

により評価する。ここで,  $\tilde{D}_k$  は分子種  $k$  の真の拡散係数,  $\bar{D}_k$  は推定した分子種  $k$  の拡散係数を表している。スペクトル行列の推定誤差  $E_S$  は

$$E_S = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left( 1 - \frac{\mathbf{s}_k^T \bar{\mathbf{s}}_k}{\|\mathbf{s}_k\| \|\bar{\mathbf{s}}_k\|} \right) \quad (3.15)$$

により評価する。ここで,  $\mathbf{s}_k$  は真のスペクトル行列  $\mathbf{S}$  の  $k$  番目の列ベクトル,  $\bar{\mathbf{s}}_k$  はスペクトル行列の推定解  $\bar{\mathbf{S}}$  の  $k$  番目の列ベクトルをそれぞれ表している。

実験に用いた計算機環境は CPU が Intel(R) Core(TM) i7-5960X 3.00 GHz, メモリサイズが 32 GB, OS が Windows 10 Pro 64 bit である。また, プログラムは MATLAB R2015a を用いて作成する。

$K = 2$  の場合のデータに対して, 雑音の値とスペクトルのパラメータを変えて 100 回試行した際の処理時間の平均値を表 3.3 に示す。なお,  $K = 4$  の場合については,  $K = 2$  の結果とほとんど同じ値となったため省略した。表から, DECRA は  $N$  の増加に対して急激に処理時間が増加するのに対して, 提案手法はほとんど変化していないことがわかる。特に, データサイズが  $N = 2^{15}$ ,  $M = 2^5$  の場合のデータに対しては, DECRA の処理は 1 分近く要するのに対して, 提案手法は 0.02 秒程で処理が完了している。続いて  $M$  の増加についてみると, 提案手法

表 3.4: スペクトル行列の推定誤差  $E_S$  ( $K = 2$ )

		$N = 2^{11}$	$N = 2^{13}$	$N = 2^{15}$
$M = 2^3$	提案法	$6.59 \times 10^{-5}$	$6.52 \times 10^{-5}$	$6.53 \times 10^{-5}$
	DECRA	$7.31 \times 10^{-5}$	$7.24 \times 10^{-5}$	$7.26 \times 10^{-5}$
$M = 2^4$	提案法	$3.87 \times 10^{-5}$	$3.76 \times 10^{-5}$	$3.73 \times 10^{-5}$
	DECRA	$4.06 \times 10^{-5}$	$3.96 \times 10^{-5}$	$3.92 \times 10^{-5}$
$M = 2^5$	提案法	$2.06 \times 10^{-5}$	$2.00 \times 10^{-5}$	$1.98 \times 10^{-5}$
	DECRA	$2.11 \times 10^{-5}$	$2.06 \times 10^{-5}$	$2.03 \times 10^{-5}$

表 3.5: 拡散係数の推定誤差  $E_D$  ( $K = 2$ )

		$N = 2^{11}$	$N = 2^{13}$	$N = 2^{15}$
$M = 2^3$	提案法	$7.33 \times 10^{-4}$	$3.84 \times 10^{-4}$	$1.98 \times 10^{-4}$
	DECRA	$7.35 \times 10^{-4}$	$7.24 \times 10^{-4}$	$7.26 \times 10^{-4}$
$M = 2^4$	提案法	$8.07 \times 10^{-4}$	$3.89 \times 10^{-4}$	$1.92 \times 10^{-4}$
	DECRA	$8.09 \times 10^{-4}$	$3.84 \times 10^{-4}$	$1.88 \times 10^{-4}$
$M = 2^5$	提案法	$7.18 \times 10^{-4}$	$3.97 \times 10^{-4}$	$2.10 \times 10^{-4}$
	DECRA	$7.18 \times 10^{-4}$	$3.96 \times 10^{-4}$	$2.11 \times 10^{-4}$

と DECRA のどちらの処理時間も  $M$  の増加にしたがってわずかに増加するが、その増加量は  $N$  に比べて緩やかになっている。

次に、 $K = 2$  の場合のデータに対するスペクトル行列の推定誤差  $E_S$  の平均値と拡散係数の推定誤差  $E_D$  の平均値を表 3.4 と表 3.5 に示す。表から、提案手法と DECRA によるスペクトル行列と拡散係数の推定誤差はほとんど同じ結果となることが見て取れる。

最後に、 $K = 4$  の場合のデータに対するスペクトル行列の推定誤差  $E_S$  の平均値と拡散係数の推定誤差  $E_D$  の平均値を表 3.6 と表 3.7 に示す。結果を見ると、 $K = 2$

表 3.6: スペクトル行列の推定誤差  $E_S$  ( $K = 4$ )

		$N = 2^{11}$	$N = 2^{13}$	$N = 2^{15}$
$M = 2^3$	提案法	$1.67 \times 10^{-1}$	$1.50 \times 10^{-1}$	$1.38 \times 10^{-1}$
	DECRA	$3.32 \times 10^{-1}$	$3.34 \times 10^{-1}$	$3.33 \times 10^{-1}$
$M = 2^4$	提案法	$1.03 \times 10^{-1}$	$8.87 \times 10^{-2}$	$8.30 \times 10^{-2}$
	DECRA	$2.36 \times 10^{-1}$	$2.28 \times 10^{-1}$	$2.21 \times 10^{-1}$
$M = 2^5$	提案法	$7.74 \times 10^{-2}$	$5.62 \times 10^{-2}$	$5.24 \times 10^{-2}$
	DECRA	$1.53 \times 10^{-1}$	$1.21 \times 10^{-1}$	$1.12 \times 10^{-1}$

表 3.7: 拡散係数の推定誤差  $E_D$  ( $K = 4$ )

		$N = 2^{11}$	$N = 2^{13}$	$N = 2^{15}$
$M = 2^3$	提案法	$5.48 \times 10^{-2}$	$3.42 \times 10^{-2}$	$1.45 \times 10^{-2}$
	DECRA	$3.95 \times 10^{-1}$	$3.64 \times 10^{-1}$	$3.54 \times 10^{-1}$
$M = 2^4$	提案法	$3.98 \times 10^{-2}$	$2.17 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-2}$
	DECRA	$1.44 \times 10^{-1}$	$1.34 \times 10^{-2}$	$1.30 \times 10^{-2}$
$M = 2^5$	提案法	$4.24 \times 10^{-2}$	$1.77 \times 10^{-2}$	$9.13 \times 10^{-3}$
	DECRA	$9.92 \times 10^{-2}$	$8.32 \times 10^{-2}$	$7.90 \times 10^{-2}$

の場合と同様に提案手法と DECRA は同じ推定誤差を有していることがわかる。しかしながら、 $K = 2$  で同じ  $M$  と  $N$  のデータサイズを持つデータの推定誤差と比較すると、 $K = 4$  の推定誤差の方が悪くなっている。これは、 $\mathbf{C}$  の列ベクトルが増えたため独立性が悪くなり、列空間の基底  $\mathbf{B}$  と  $\mathbf{B}_a$  が雑音の影響を大きく受けてしまったためだと考えられる。

以上の結果から、提案手法は DECRA と同程度の精度で、より高速な行列分解が可能であることが確認された。しかしながら、提案手法の計算量は  $\mathcal{O}(N)$  であるにもかかわらず、表 3.3 における提案手法の処理時間は  $N$  に対してほとんど変化しなかった。そこで、次小節では、さらに大きな  $N$  を持つデータを用いて提案手法の処理時間が  $\mathcal{O}(N)$  に従うかを検証する。

### 3.3.2 大きな $N$ に対する提案手法の計算時間

本小節では、3.3.1 の実験で用いた  $N$  の設定よりも大きな  $N$  を持つデータに対して、提案手法の処理時間がどのように変化するかを確認する。

実験に使用した  $N$  の設定は  $2^{16}$  から  $2^{20}$  までの  $2^1$  刻みの値を用いた。また、その他のデータサイズの設定はパルス勾配磁場強度の数  $M$  が  $2^3$ ,  $2^4$ ,  $2^5$  の三種類、分子種の数  $K$  が 2 の一種類をそれぞれ用いる。拡散係数の設定、スペクトルの設定、SNR の設定および実験環境と評価量は (3.3.1) と同じものを使用する。

雑音の値とスペクトルのパラメータを変えて 100 回試行した際の処理時間の平均値のプロットを図 3.1 に示した。ただし、DECRA については  $N$  のサイズが  $2^{16}$  以上となるとメモリ不足により処理が不能となったため提案手法の結果のみを記載する。図の横軸はサンプル点数  $N$  を表しており、縦軸は計算時間を表している。また、 $\times$  は  $M$  のサイズが  $2^3$  のデータ、 $\circ$  は  $M$  のサイズが  $2^4$  のデータ、 $\square$  は  $M$  のサイズが  $2^5$  のデータをそれぞれ表している。

図を見ると、提案手法の計算量はいずれの  $M$  のサイズのデータにおいても  $N$  の増加に対して一次関数的に増加していることが確認できる。この結果より、提案手法の処理時間が  $\mathcal{O}(N)$  となることが示された。

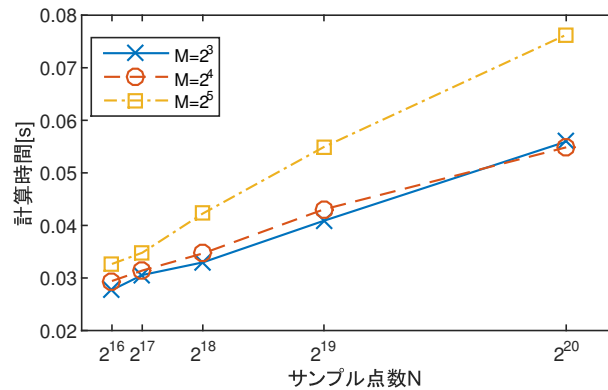


図 3.1:  $N$  が大きい場合の提案手法の処理時間 [秒]

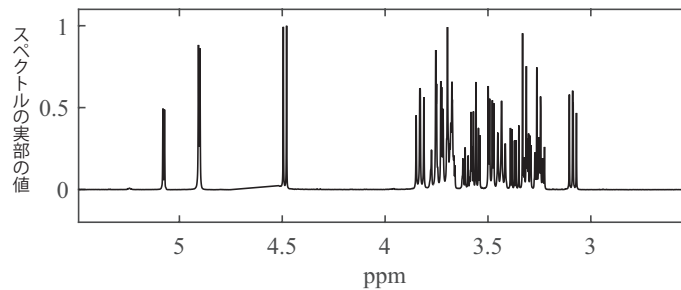


図 3.2: 実データの  $m = 1$  におけるスペクトル

### 3.3.3 実データを用いた実験

本小節では、実際に測定した DOSY データを用いて提案手法と DECRA による行列分解の結果と処理時間について比較を行う。

本実験で測定する試料として 20 mg  $\alpha$ -シクロデキストリン、20 mg D-グルコースを 0.6 mL D<sub>2</sub>O に溶解した溶液を用いる。測定に使用した NMR 分光器は株式会社 JEOL RESONANCE 製の NMR JNM-ECZ500R を使用し、PGSE-NMR の測定手法として BPP\_LED (Bipolar Pulse Pairs stimulated echo Longitudinal Eddy current Delay) [8] を用いる。測定条件は拡散時間  $\Delta$  が 0.12 秒、パルス勾配磁場の幅  $\delta$  が 2.7 ミリ秒、パルス勾配磁場強度の数  $M$  が 16、強度の増加量  $\Delta_g$  が  $0.0059 \text{ Tm}^{-1}$  である。本測定では、水素原子核を用いた NMR を測定しているため、磁気回転比  $\gamma$  は水素原子核における値  $267.513 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$  となっている。また、スペクトルはサンプル点数  $N$  が 24710 点のデータであり、前処理として位相補正やベースライン補正、第 4 章で扱う平行移動歪みの補正を行うものとする。参考として、測定により得られた観測行列の一行目、すなわち  $m = 1$  の測定により観測された FID 信号のスペクトルの実部を図 3.2 に示す。図中の縦軸はスペクトルの実部の値



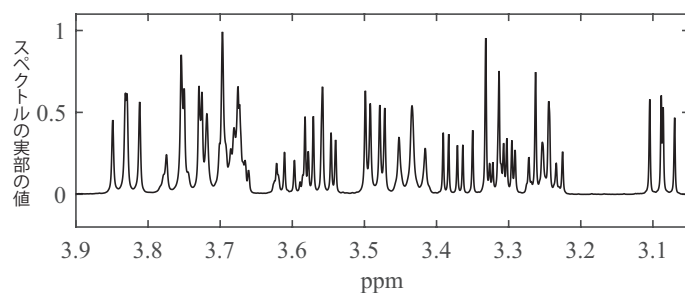


図 3.3: 実データの  $m = 1$  におけるスペクトルの拡大図

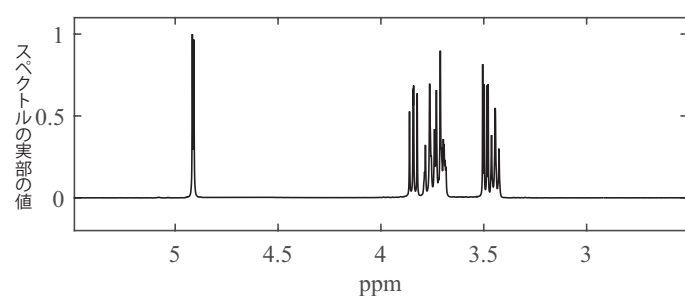


図 3.4:  $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル

を，横軸は ppm(Parts per million) を表している．ppm とは NMR 解析で用いられる周波数の単位であり，ある基準周波数で正規化した周波数である．また，複雑な部分である 3.05ppm から 3.90ppm の帯域を拡大した波形を図 3.3 に示す．また，試料に含まれる  $\alpha$ -シクロデキストリンの単体を通常の NMR 分光法により測定した場合の FID 信号のスペクトルの実部を図 3.4 に，3.05ppm から 3.90ppm の帯域を拡大した波形を図 3.5 にそれぞれ示す．同様に，含まれる D-グルコースの単体を通常の NMR 分光法により測定した場合の FID 信号のスペクトルの実部を図 3.6 に，3.05ppm から 3.90ppm の帯域を拡大した波形を図 3.7 にそれぞれ示す．

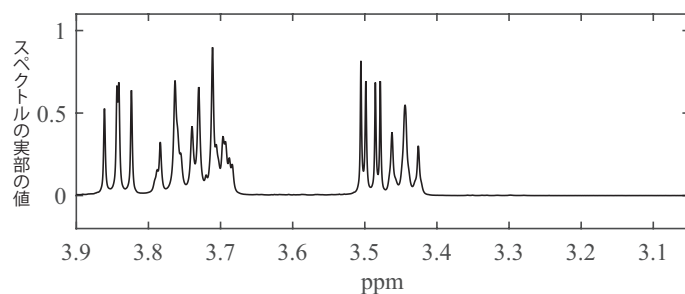


図 3.5:  $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトルの拡大図

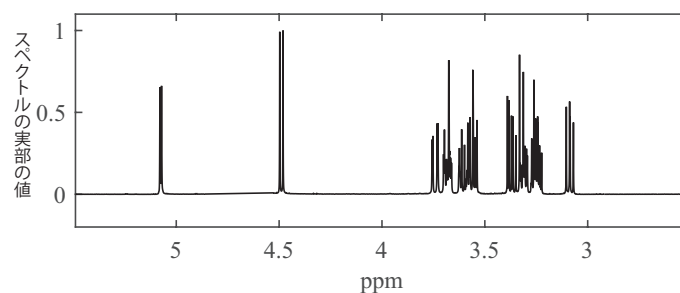


図 3.6: D-グルコースのスペクトル

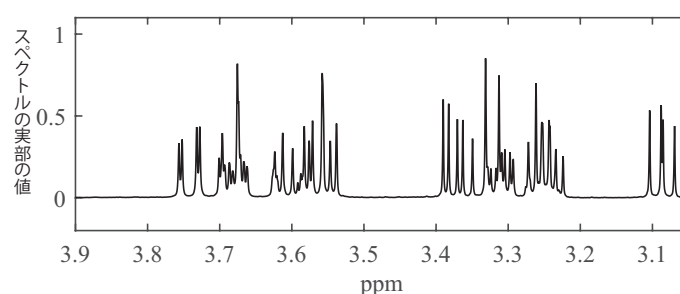


図 3.7: D-グルコースのスペクトルの拡大図

ここで、 $\alpha$ -シクロデキストリンとD-グルコースを単体で測定した際のスペクトルデータは、サンプル点数などの測定条件がDOSY測定データと異なるため数値的な比較が困難である。従って、本実験では波形の形状を目視により比較することで分離誤差の確認を行う。

提案手法とDECRAのそれぞれにより観測行列を分解することで推定した $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトルを図3.8と図3.9に、その拡大図を図3.10と図3.11に示す。提案手法とDECRAのそれぞれにより観測行列を分解することで推定したD-グルコースのスペクトルを図3.12と図3.13に、その拡大図を図3.14と図

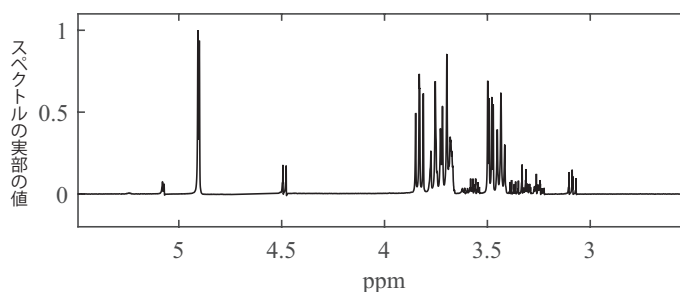


図 3.8: 提案手法で推定した $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル

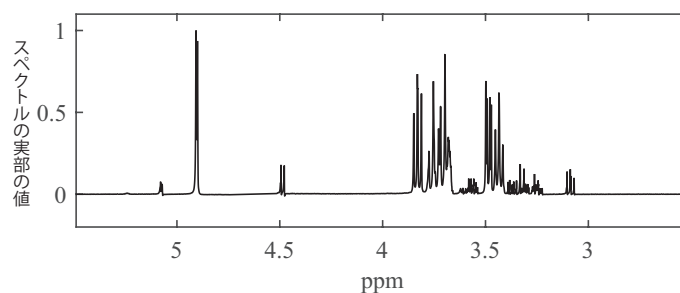


図 3.9: DECRA で推定した  $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル

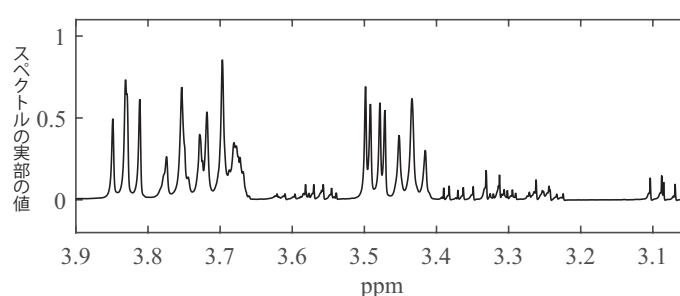


図 3.10: 提案手法で推定した  $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトルの拡大図

3.15 に示す。

行列分解処理に要した時間は DECRA が 17.32 秒，提案手法が 0.018 秒であり，実データに対しても提案手法の高速性が示された。推定した分子ごとのスペクトルと単体測定により得られたスペクトルを比較すると，提案手法と DECRA はどちらも大きなピークに対しては単体測定のスペクトルと類似したスペクトルを推定できている。特に，それぞれの分子のピークが重なり合う 3.05ppm から 3.90ppm の帯域においても，単体測定のスペクトルに近い形状のスペクトルが推定された。ただし，微小な誤差成分が全体的に含まれているが，これらは前処理により

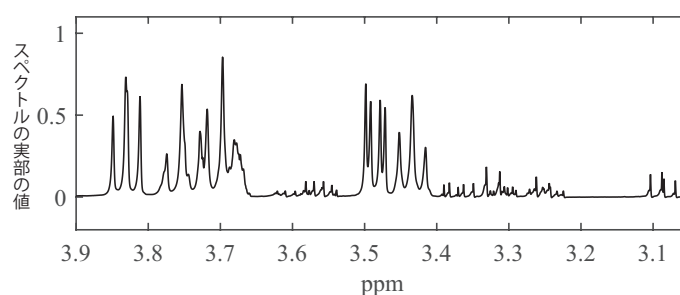


図 3.11: DECRA で推定した  $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトルの拡大図

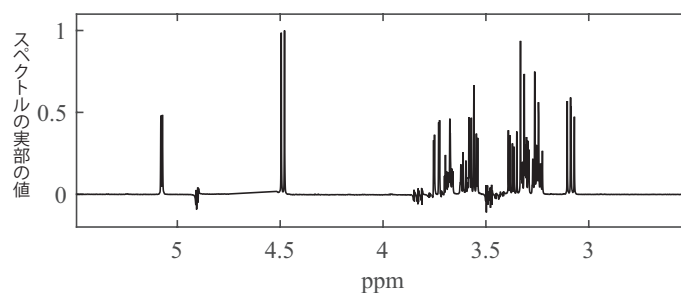


図 3.12: 提案手法で推定した D-グルコースのスペクトル

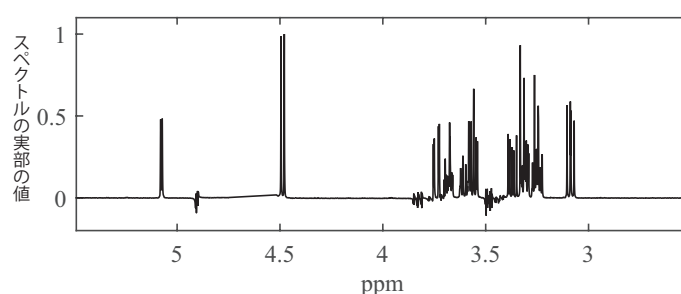


図 3.13: DECRA で推定した D-グルコースのスペクトル

除去しきれなかった NMR 測定による FID 信号の歪みによる誤差であり、行列分解による誤差ではないと考えられる。また、DOSY 分析においては十分に無視できる程度の誤差であるため、実用的には問題はないためこれ以上の議論は避ける。続いて、提案手法と DECRA の推定結果を比較するために、それぞれの手法で推定した分子ごとのスペクトルの相関係数を計算した。 $\alpha$ -シクロデキストリンの推定スペクトルに対しては相関係数が 0.999993, D-グルコースの推定スペクトルに対しては相関係数が 0.999984 となった。どちらも 1 に非常に近いため、提案手法と DECRA のそれぞれの手法で推定されたスペクトルはほとんど同じ結果とな

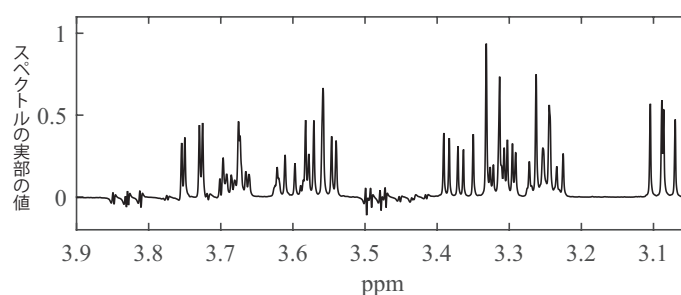


図 3.14: 提案手法で推定した D-グルコースのスペクトルの拡大図

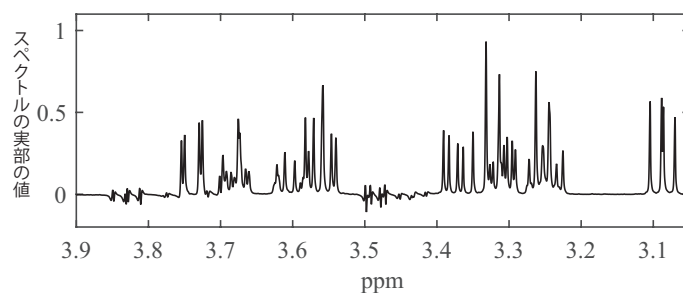


図 3.15: DECRA で推定した D-グルコースのスペクトルの拡大図

ることが示された.

### 3.3.4 まとめ

サンプル点数が大きい観測行列に対しても高速に行列分解を行う手法を提案した. 提案手法では固有値分解と DOSY 曲線の差分方程式を利用することで高速化を実現し, サンプル点数  $N$  に対する計算量を  $\mathcal{O}(N)$  とすることに成功した. 計算機上で作成した疑似データと実際の DOSY 測定により得られた実データを用いた実験により提案手法の有効性を示した.

今後の課題としては提案手法の推定精度の向上が挙げられる. 分子種数  $K$  が多い場合の  $\mathbf{Y}$  の列空間基底  $\mathbf{B}$  の高精度な推定方法や測定時の磁場の不均一性により信号が歪んだ場合にも高精度に分解可能な手法の提案を行う予定である.

次章では, 提案手法の行列分解精度の悪化の原因の一つである, スペクトルのピーク位置の平行移動による歪みを自動的に補正する前処理の提案を行う. なお, これ以降では便宜上, 本章で提案した手法を DOSY 曲線差分法と呼称する. る.

# 第4章 観測行列のスペクトル平行移動歪みに対する自動補正法

本章では、DOSY 測定データの行列分解手法において問題となるスペクトルの平行移動歪みについてとその歪みの補正を自動的に行う前処理について述べる。また、疑似データと実データを用いた実験により提案した自動補正法と DOSY 曲線を組み合わせることで、高精度な行列分解が実現できることを示す。

## 4.1 スペクトルの平行移動歪み

DOSY ではパルス勾配磁場の強度を変えて複数回の PGSE-NMR 測定を行う。このとき観測される FID 信号のスペクトルの実部は、パルス勾配磁場を用いない通常の NMR 測定により観測される FID 信号のスペクトルの実部の振幅値を、パルス勾配磁場と拡散係数に応じて減少させた信号となる。パルス勾配磁場を用いない通常の NMR 測定により観測される FID 信号のスペクトルの実部は

$$S(f) = \sum_{p=1}^P \frac{A_p \sigma_p}{\sigma_p^2 + 4\pi^2(f - f_p)^2} \quad (4.1)$$

により表され、そのパラメータすなわちローレンツ関数の個数  $P$ 、振幅  $A_p$ 、減衰率  $\sigma_p$ 、中心周波数  $f_p$  は測定対象の分子構造により決定される。以上のことから、原理的にはパルス勾配磁場の強度を変化させた PGSE-NMR 測定を複数回行った場合でも、観測される FID 信号のスペクトルのパラメータであるローレンツ関数の個数  $P$ 、減衰率  $\sigma_p$ 、中心周波数  $f_p$  の値は変化しない。しかしながら、実際の PGSE-NMR 測定では、パルスの照射による試料の発熱や磁場の不均一性などの要因によって、ローレンツ関数の中心周波数  $f_p$  の値は測定ごとに異なる値をとる。観測された中心周波数と真の中心周波数のずれは  $p = 1, \dots, P$  の全てのローレンツ関数でほとんど同じ値となるためスペクトルが平行移動しているように見える。このことから、ローレンツ関数の中心周波数の違いによるスペクトルの歪みを、本論文ではスペクトルの平行移動歪みと呼ぶ。図 4.1 に PGSE-NMR の一回目の測定 ( $m = 1$ ) で観測した FID 信号のスペクトルの実部と三回目の測定 ( $m = 3$ ) で観測した FID 信号のスペクトルの実部を示す。図の横軸は周波数 [Hz] を、縦軸はスペクトルの実部の値を表している。図中の実線は一回目 ( $m = 1$ ) の測定で観測し

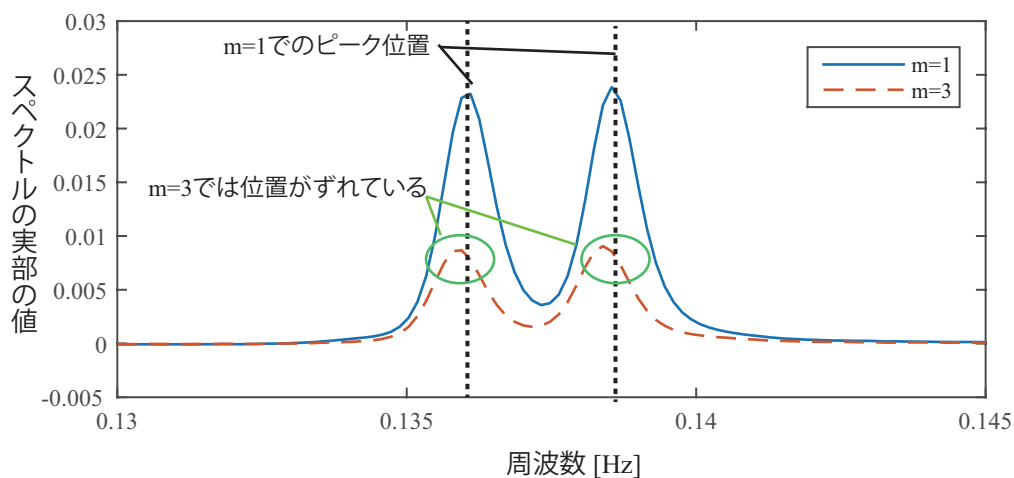


図 4.1: 実データのスペクトル (一部拡大)

た FID 信号のスペクトルの実部，破線は三回目 ( $m = 3$ ) の測定で観測した FID 信号のスペクトルの実部をそれぞれ表している．図を見ると，縦の破線で表される  $m = 1$  のときのピーク位置から  $m = 3$  のデータにおけるピーク位置が少しずれていることが見て取れる．

スペクトルの平行移動歪みを持つ観測行列  $\mathbf{Y}$  は信号のモデル (2.15) から逸脱するため行列分解による  $\mathbf{C}$  と  $\mathbf{S}$  の推定精度が悪化する．この問題を解決するため，一般的には観測行列のスペクトルの平行移動歪みを手動により補正したあとに行列分解を行う．しかしながら，手動での補正ではスペクトルを専門家が目視して行うため高速な分析には向かない．そこで，次節では自動でスペクトルの平行移動歪みを検出し補正する手法の提案を行う．

## 4.2 スペクトルの平行移動歪み自動補正法

本節ではスペクトルの平行移動歪みを考慮した信号モデルとそれを基礎とした自動補正法について述べる．

### 4.2.1 スペクトルの平行移動歪みを考慮した信号モデル

本論文では，スペクトルの平行移動歪みが生じた場合の観測信号を

$$\tilde{y}(m, n) = \sum_{k=1}^K c(m, \tilde{D}_k) \tilde{S}_k(\Delta_f(n-1)) + v_m(n) \quad (4.2)$$

$$c(m, \tilde{D}_k) = e^{-\tilde{D}_k(m-1)} \quad (4.3)$$

$$\tilde{S}_k(f) = \sum_{p=1}^P \frac{A_p \sigma_p}{\sigma_p^2 + 4\pi^2(f - f_p - \psi_m \Delta_f)^2} \quad (4.4)$$

として表す．ここで， $\tilde{S}_k(f)$  は  $k$  番目の分子の歪んだスペクトル， $\psi_m \in \mathbb{Z}$  は  $m$  回目の測定における中心周波数の平行移動量をそれぞれ表している．また，歪みによる中心周波数の平行移動量  $\psi_m \Delta_f$  は，隣接する任意の二つのローレンツ関数の中心周波数の差の絶対値よりも小さいものと仮定する．

### 4.2.2 提案手法

$m$  回目の測定で観測された FID 信号のスペクトルの実部データにおいて，最も低い周波数に位置するローレンツ関数の中心周波数は，(4.4) より

$$\tilde{f}_m = f^* + \psi_m \Delta_f \quad (4.5)$$

と表される．ただし， $f^*$  は最も低い周波数に位置するローレンツ関数の真の中心周波数を表している．スペクトルの平行移動歪みにより行列分解の精度が悪化する原因は，スペクトルの平行移動量が測定ごとに異なる値を持つことであり，全ての測定  $m = 1, \dots, M$  においてスペクトルの平行移動量が同じ場合には問題なく行列分解が可能である．すなわち，提案手法では一回目の測定 ( $m = 1$ ) における中心周波数に合わせることで，スペクトルの平行移動歪みの補正が可能となる．従って， $m$  回目の測定により観測されたスペクトルの平行移動量  $\psi_m$  は，一回目の測定により観測されたスペクトルを基準として

$$\psi_m = \frac{\tilde{f}_m - \tilde{f}_1}{\Delta_f} \quad (4.6)$$

と表される．スペクトルの平行移動量  $\psi_m$  が分かれば，逆方向にスペクトルを移動させることで歪みを補正することができる．このため， $\tilde{f}_m$  を推定する必要がある．

提案手法では  $\tilde{f}_m$  を推定するために，観測した FID 信号のスペクトルの実部に対してローレンツ関数のフィッティングを行う．このとき，フィッティングの簡単化のために，最も低い周波数のローレンツ関数を含む一部帯域のみを取り出して



フィッティングを行う。  $m$  番目に測定した FID 信号のスペクトルの実部に対するローレンツ関数のフィッティングは最適化問題

$$\min_{A_1, \dots, A_{\bar{P}}, f_1, \dots, f_{\bar{P}}, \sigma_1, \dots, \sigma_{\bar{P}}} \sum_{n=n_s}^{n_e} (y(m, n) - \theta(n, A_1, \dots, A_{\bar{P}}, f_1, \dots, f_{\bar{P}}, \sigma_1, \dots, \sigma_{\bar{P}}))^2 \quad (4.7)$$

を解くことで行われる。ここで、 $n_s$  と  $n_e$  はフィッティングの簡単化のために取り出した一部帯域の始点と終点を表すサンプル点であり、取り出した帯域の最小周波数と最大周波数との関係はそれぞれ  $n_s \Delta_f$ ,  $n_e \Delta_f$  となっている。また、 $\bar{P}$  は取り出した帯域に含まれるピークの数を表している。 $\theta(\cdot)$  はスペクトルのモデル関数であり

$$\theta(n, A_1, \dots, A_{\bar{P}}, f_1, \dots, f_{\bar{P}}, \sigma_1, \dots, \sigma_{\bar{P}}) = \sum_{p=1}^{\bar{P}} \frac{A_p \sigma_p}{\sigma_p^2 + 4\pi^2(n\Delta_f - f_p)^2} \quad (4.8)$$

と定義される。(4.7) を解くことで、取り出した帯域に含まれるローレンツ関数の中心周波数の推定値  $f_1, \dots, f_{\bar{P}}$  が得られる。従って、最も低周波に位置するローレンツ関数の中心周波数  $\tilde{f}_m$  の推定値は  $f_1, \dots, f_{\bar{P}}$  の中から最小の値を取り出すことで得られる。同様の手順により、全ての測定 ( $m = 1, \dots, M$ ) により得られる FID 信号のスペクトルの実部に対して行うことで、 $\tilde{f}_m$ ,  $m = 1, \dots, M$  の推定値  $\tilde{f}_m$ ,  $m = 1, \dots, M$  を得ることができる。こうして得られた  $\tilde{f}_m$  と (4.6) を用いてスペクトルの平行移動量を推定する。ただし、フィッティングの誤差により推定した  $\psi_m$  は整数値になるとは限らないため、四捨五入処理を行い整数値へと丸めた値  $\tilde{\psi}_m$  を  $m$  回目の測定におけるスペクトルの平行移動量の推定値とする。

推定したスペクトルの平行移動量を用いて、スペクトルの平行移動歪みを補正

したスペクトルデータベクトルを

$$\bar{\mathbf{y}}_m = \begin{cases} \begin{bmatrix} \left[ \begin{array}{c} y(m, \tilde{\psi}_m + 1) \\ \vdots \\ y(m, N) \\ y(m, 1) \\ \vdots \\ y(m, \tilde{\psi}_m) \end{array} \right]^T & (\tilde{\psi}_m > 0) \\ \left[ \begin{array}{c} y(m, N - (\tilde{\psi}_m - 1)) \\ \vdots \\ y(m, N) \\ y(m, 1) \\ \vdots \\ y(m, N - \tilde{\psi}_m) \end{array} \right]^T & (\tilde{\psi}_m < 0) \\ \left[ \begin{array}{c} y(m, 1) \\ \vdots \\ y(m, N) \end{array} \right]^T & (\tilde{\psi}_m = 1) \end{cases} \quad (4.9)$$

と定義すると、スペクトルの平行移動歪みを補正した観測行列  $\bar{\mathbf{Y}}$  は

$$\bar{\mathbf{Y}} = \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{y}}_1 \\ \bar{\mathbf{y}}_2 \\ \vdots \\ \bar{\mathbf{y}}_M \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

のように構成される。

次節では、提案手法の有効性を評価するための実験を行う。

## 4.3 実験

本節では、疑似データと実データに対して (1) 歪みを補正しなかった観測行列, (2) 手動による補正を行った観測行列, (3) 提案手法による補正を行った観測行列のそれぞれに行列分解を行った結果を比較し、提案手法の有効性を示す。

### 4.3.1 疑似データを用いた実験

本小節では、計算機上で意図的にスペクトルの平行移動歪みを発生させたデータを作成し、提案手法による補正と手動補正を行った場合の結果を比較する。

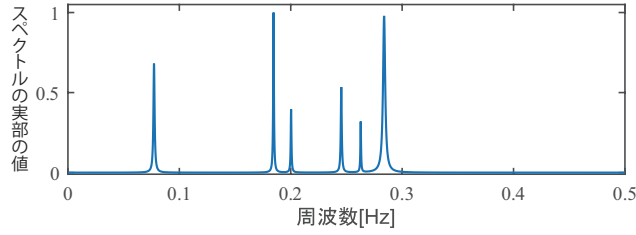


図 4.2: 分子 1 のスペクトル

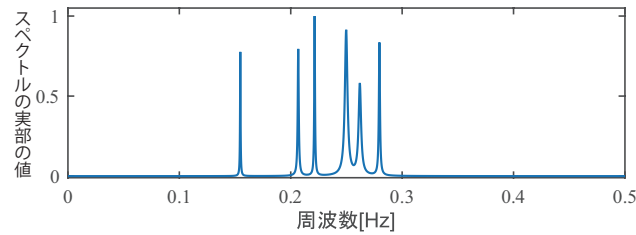


図 4.3: 分子 2 のスペクトル

作成したデータの条件は分子種数  $K$  が 2, パルス勾配磁場強度の数  $M$  が  $2^3$ , サンプル点数  $N$  が  $2^{14}$  と設定する. また, サンプリング周波数は 1Hz であるとする. 分子の拡散係数は  $\tilde{D}_1 = 0.25$ ,  $\tilde{D}_2 = 0.5$  と設定する. 測定ごとのスペクトルの平行移動量  $\psi_m$  は  $[-2, 2]$  の範囲からランダムに決定する. スペクトルの平行移動歪みがない場合における分子のスペクトル  $S_k$  は図 4.2 と図 4.3 に示してある. 信号対雑音比 (SNR) は

$$SNR = 10 \log_{10} \frac{\mathbf{y}_M^T \mathbf{y}_M}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} \quad (4.11)$$

により定義し, 40dB と設定する. ここで,  $\mathbf{y}_M^T$  は雑音がない場合の観測行列  $\mathbf{Y}$  の第  $M$  行目の行ベクトル,  $\mathbf{v}$  は  $m = M$  の測定時の雑音をそれぞれ表している. また, (4.7) の最適化問題を解く方法として, 勾配法をベースとした手法である Levenberg-Marquardt 法 [30] を用いる.

観測行列の補正の精度は

$$E_R = \frac{\|\bar{\mathbf{Y}} - \mathbf{Y}_0\|_F}{\|\mathbf{Y}_0\|_F} \quad (4.12)$$

によって評価する. ここで,  $\mathbf{Y}_0$  はスペクトルの平行移動歪みがない場合の観測行列,  $\bar{\mathbf{Y}}$  は提案手法もしくは手動によって補正された観測行列を表している.

また, 実際には行列分解手法と組み合わせて用いられることから, 補正を行った観測行列に対して行列分解を行い推定されたスペクトル行列と拡散係数の誤差の比較も行う. 組み合わせた行列分解手法は DOSY 曲線差分法 (第三章で提案し

表 4.1: それぞれの補正による観測行列補正精度と行列分解精度

補正手法	補正なし	手動補正	提案手法
$E_R$	$3.71 \times 10^{-3}$	$4.56 \times 10^{-6}$	$4.56 \times 10^{-6}$
$E_D$ by DOSY 曲線差分法	$1.99 \times 10^{-2}$	$6.51 \times 10^{-5}$	$6.51 \times 10^{-5}$
$E_S$ by DOSY 曲線差分法	$3.24 \times 10^{-3}$	$6.68 \times 10^{-6}$	$6.68 \times 10^{-6}$
$E_D$ by DECRA	$1.74 \times 10^{-2}$	$6.42 \times 10^{-5}$	$6.42 \times 10^{-5}$
$E_S$ by DECRA	$3.03 \times 10^{-3}$	$7.23 \times 10^{-6}$	$7.23 \times 10^{-6}$
$E_D$ by MCR	$3.67 \times 10^{-2}$	$8.36 \times 10^{-5}$	$8.36 \times 10^{-5}$
$E_S$ by MCR	$3.03 \times 10^{-3}$	$7.23 \times 10^{-6}$	$7.23 \times 10^{-6}$

た手法), DECRA[16], MCR[15] の三種類で行った. 行列分解により得られた拡散係数の推定誤差  $E_D$  は

$$E_D = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K |\tilde{D}_k - \bar{D}_k| \quad (4.13)$$

を用いて評価する. ここで,  $\tilde{D}_k$  は真の拡散係数,  $\bar{D}_k$  は推定した拡散係数を表している. 行列分解により得られたスペクトル行列の推定誤差  $E_S$  は

$$E_S = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left( 1 - \frac{\mathbf{s}_k^T \bar{\mathbf{s}}_k}{\|\mathbf{s}_k\| \|\bar{\mathbf{s}}_k\|} \right) \quad (4.14)$$

により評価する. ここで,  $\mathbf{s}_k$  は真のスペクトル行列  $\mathbf{S}$  の  $k$  番目の列ベクトル,  $\bar{\mathbf{s}}_k$  はスペクトル行列の推定解  $\bar{\mathbf{S}}$  の  $k$  番目の列ベクトルをそれぞれ表している.

雑音の値とスペクトルの平行移動量の値を変えて 10 回試行した際の観測行列の補正誤差  $E_R$  と補正した観測行列から推定した拡散係数とスペクトル行列の誤差  $E_C$ ,  $E_S$  の値を表 4.1 に示す. また, 参考として全く補正を行わなかった場合の観測行列に対する結果も併せて示している. 結果から, 提案手法により補正した観測行列は補正誤差の値が手動で補正した観測行列の補正誤差と同じ値となっている. それぞれの補正を行った観測行列から推定された拡散係数とスペクトル行列の誤差についても, 提案手法と手動での補正は同じ結果となった. このことから, 提案手法は手動での補正と同程度の精度でスペクトルの平行移動歪みを補正することが可能であると示された.

続いて, 次小節において実際に測定した DOSY データに対する提案手法の有用性を確認する.

### 4.3.2 実データを用いた実験

実際の DOSY 測定により観測されたスペクトルの平行移動歪みをもつ観測行列に対する提案手法と手動補正の性能を比較する. 手順としては, 観測行列に前処

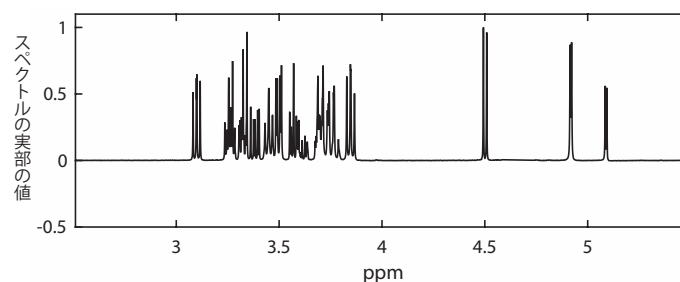


図 4.4: 実データの  $m = 1$  におけるスペクトル

理として提案手法もしくは手動による補正を行い，得られた補正済みの観測行列を行列分解して得られるスペクトルを実際の分子のスペクトルと比較する．ここで，行列分解手法として DOSY 曲線差分法を用いた．

本実験で使用する試料として 20 mg  $\alpha$ -シクロデキストリン，20 mg D-グルコースを 0.6 mL D<sub>2</sub>O に溶解した溶液を用いる．PGSE-NMR の測定条件は拡散時間  $\Delta$  が 0.4 秒，パルス勾配磁場の幅  $\delta$  が 1.6 ミリ秒，パルス勾配磁場強度の数  $M$  が 8，強度の増加量  $\Delta g$  が  $0.0089 \text{ T m}^{-1}$ ，磁気回転比  $\gamma$  が  $267.513 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$  である．また，スペクトルはサンプル点数  $N$  が 6050 点のデータであり，前処理として位相補正やベースライン補正が行われているものとする．参考として，測定により得られた観測行列の一行目，すなわち  $m = 1$  の測定により観測された FID 信号のスペクトルの実部を図 4.4 に示す．図中の縦軸はスペクトルの実部の値を，横軸は ppm (Parts per million) を表している．ppm とは NMR 解析で用いられる周波数の単位であり，ある基準周波数で正規化した周波数である．

それぞれの補正手法により補正した観測行列から推定した  $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル，補正しなかった行列から推定した  $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル， $\alpha$ -シクロデキストリンを単体で NMR 測定した場合のスペクトルを図 4.5 に示す．同様に，それぞれの補正手法により補正した観測行列から推定した D-グルコースのスペクトル，補正しなかった行列から推定した D-グルコースのスペクトル，D-グルコースを単体で NMR 測定した場合のスペクトルを図 4.5 に示す．結果をみると，補正を行わなかった場合に得られるスペクトルでは大きな誤差成分が生じてしまっているが，提案手法による補正と手動による補正を行ったデータでは誤差成分が低減されていることが確認される．提案手法による補正と手動による補正の結果を見比べると大きなピーク成分についてはほとんど同じ結果が得られていることが見て取れる．このことから，提案手法は実データに対しても手動による補正と同程度の補正結果が得られることが示された．

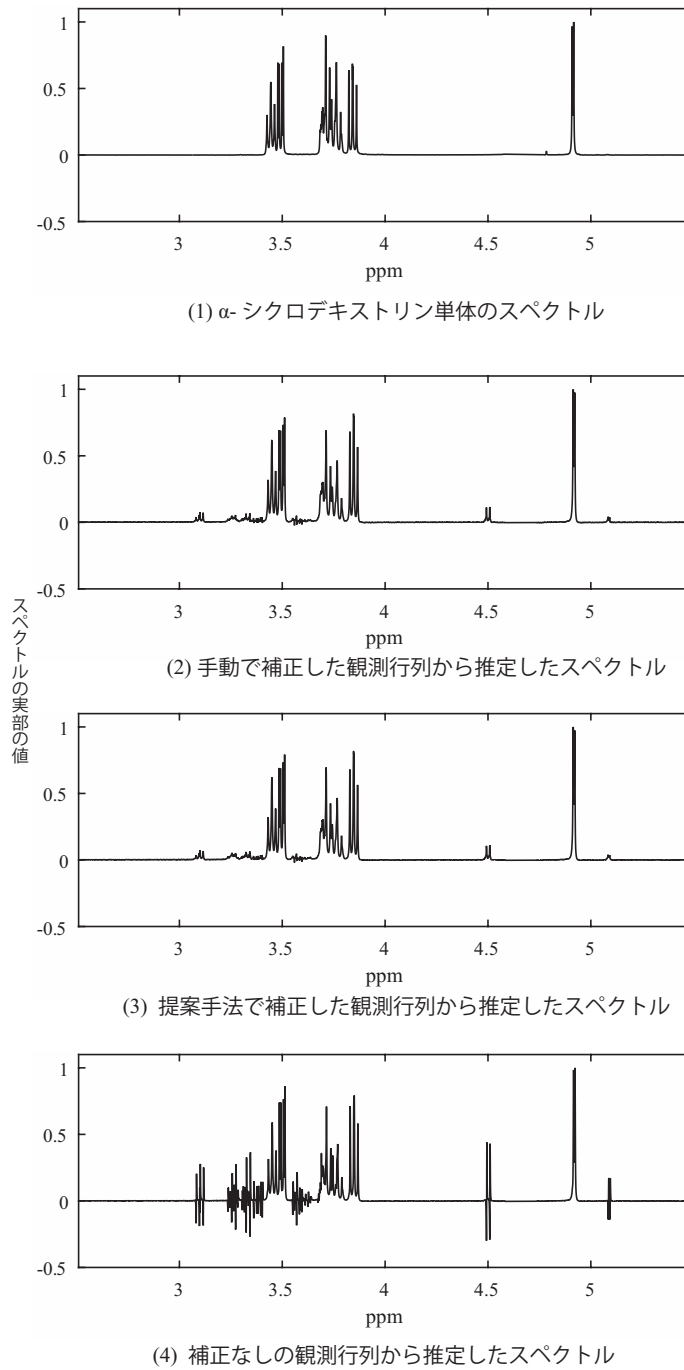


図 4.5: 推定した  $\alpha$ -シクロデキストリンのスペクトル

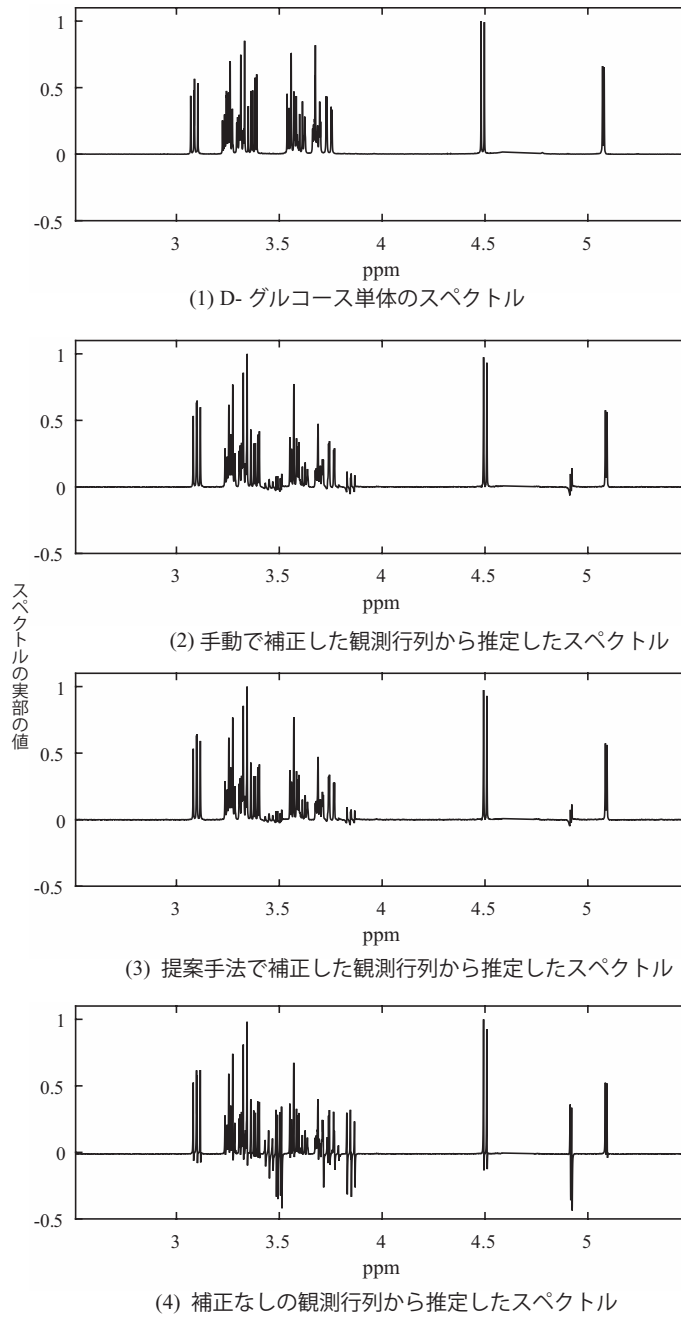


図 4.6: 推定した D-グルコースのスペクトル

## 4.4 まとめ

DOSY 測定データにおいて発生するスペクトルの平行移動歪みを自動的に除去する手法を提案した。提案手法では、観測したスペクトルに対するローレンツ関数のフィッティングにより歪みの平行移動量を推定することで自動で補正を行うことが可能となった。疑似データと実データを用いた実験によって、提案手法と DOSY 曲線差分法を組み合わせることで、スペクトルの平行移動歪みを持つ DOSY 測定データに対しても高精度な行列分解を実現した。

今後の予定としては、スペクトルの平行移動量が定数倍で表せられないような場合の観測行列に対する補正精度の向上を行う予定である。



# 第5章 不均一磁場を考慮した高速行列分解法

本章では、DOSY 測定データの行列分解手法において問題となる、磁場不均一性による DOSY 曲線の歪みについてと磁場不均一性を考慮した高速な行列分解手法について述べる。

## 5.1 磁場の不均一性

DOSY のデータ測定のために行う PGSE-NMR 測定では、試料に静磁場と勾配磁場を印加する必要がある。理想的には、試料に対して空間的に均一な強度の磁場の印加が求められるが、実際には測定機器の物理的な制約により空間的に不均一な強度の磁場となる。磁場の空間的な不均一性による影響は信号の歪みとなって現れ、観測行列の行列分解精度の悪化の要因となる。先行研究 [10, 20] によれば、磁場の不均一性による歪みを受けた FID 信号のスペクトルを、DOSY 曲線を多項式をベキ項とする指数関数により表現したモデル

$$\hat{y}(m, n) = \sum_{k=1}^K \hat{c}(m, \tilde{D}_k) S_k((n-1)\Delta_f) + v_m(n) \quad (5.1)$$

$$\hat{c}(m, \tilde{D}_k) = e^{-\sum_{q=1}^Q \alpha_q \tilde{D}_k^q (m-1)^q} \quad (5.2)$$

によって表すことで、行列分解精度の向上に成功している。ここで、 $Q$  は多項式の次数を表し、 $\alpha_q$ , ( $q = 1, \dots, Q$ ) は多項式の係数を表している。ただし、 $Q$  と  $\alpha_q$  の値は、水などの既知の分子をあらかじめ測定することにより得ることができるため、既知の値とみなすことができる。式 (5.1) を行列表記すると

$$\hat{\mathbf{Y}} = \hat{\mathbf{C}}\mathbf{S}^T + \mathbf{V} \quad (5.3)$$

と表される。ここで、 $\hat{\mathbf{Y}} \in \mathbb{R}^{M \times N}$  と  $\hat{\mathbf{C}} \in \mathbb{R}^{M \times K}$  はそれぞれ  $\{\hat{\mathbf{Y}}\}_{i,j} = \hat{y}(i, j)$  と  $\{\hat{\mathbf{C}}\}_{i,j} = \hat{c}(i, \tilde{D}_j)$  と定義される行列である。

磁場の不均一性を考慮すると、DOSY のための行列分解手法は式 (5.3) の信号モデルに基づいた手法がより適切である。MCR などの繰り返し最適化に基づく手法では、目的関数を (5.3) のモデルに基づいた形式へと変更することで容易に対応

が可能となっている。一方で、直接的に方程式を解く手法である DECRA では式 (5.3) に基づいたモデルへの変更が難しく、磁場の不均一性の影響を受けた観測行列を扱うことが難しい。

この問題に対して、次節では方程式を直接的に解く手法である DOSY 曲線差分法（第三章で提案した手法）を改良し、(5.3) を考慮した高速な行列分解手法を提案する。

## 5.2 磁場の不均一性を考慮した高速な行列分解手法

本節では、磁場が不均一な場合の DOSY 曲線 (5.2) モデルに基づいた方程式を直接的に解くことで推定を行う手法を提案する。

さて、提案手法では、行方向への差分演算を行う  $M - 1 \times M$  行列

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

を用いて、 $\hat{\mathbf{C}}$  の行方向への差分を取った行列  $\mathbf{F}\hat{\mathbf{C}}$  を考える。このとき、 $\mathbf{F}\hat{\mathbf{C}}$  の  $(i, j)$  要素は

$$\begin{aligned} \{\mathbf{F}\hat{\mathbf{C}}\}_{i,j} &= \hat{c}(i+1, \tilde{D}_j) - \hat{c}(i, \tilde{D}_j) \\ &= (e^{-\sum_{q=1}^Q \alpha_q \tilde{D}_j^q T_q(i)} - 1) \hat{c}(i, \tilde{D}_j) \\ &= h(i, \tilde{D}_j) \hat{c}(i, \tilde{D}_j) \end{aligned} \quad (5.5)$$

と表すことができる。ただし、式 (5.5) の導出の過程で

$$\begin{aligned} i^q &= (i-1+1)^q, \\ &= (i-1)^q + \sum_{l=0}^{q-1} {}_q C_l (i-1)^l \\ &= (i-1)^q + T_q(i) \end{aligned} \quad (5.6)$$

と

$$\begin{aligned} \hat{c}(i+1, \tilde{D}_j) &= e^{-\sum_{q=1}^Q \alpha_q \tilde{D}_j^q i^q} \\ &= e^{-\sum_{q=1}^Q \alpha_q \tilde{D}_j^q \{(i-1)^q + T_q(i)\}} \\ &= e^{-\sum_{q=1}^Q \alpha_q \tilde{D}_j^q T_q(i)} \hat{c}(i, \tilde{D}_j) \end{aligned} \quad (5.7)$$

を用いた。ここで、 $T_q(i)$  は  $T_q(i) = \sum_{l=0}^{q-1} {}_q C_l (i-1)^l$  と定義される値を、 ${}_q C_l$  は二項係数を表している。また、 $h(i, \tilde{D}_j)$  は  $h(i, \tilde{D}_j) = e^{-\sum_{q=1}^Q \alpha_q \tilde{D}_j^q T_q(i)} - 1$  と定義され

る関数である．式 (5.5) の表現を全ての要素に適用することで，行列  $\hat{\mathbf{F}}\hat{\mathbf{C}}$  についての方程式

$$\hat{\mathbf{F}}\hat{\mathbf{C}} = \mathbf{H} \circ (\mathbf{Z}\hat{\mathbf{C}}) \quad (5.8)$$

が得られる．ここで， $\circ$  はアダマール積を表している．また， $\mathbf{Z} \in \mathbb{R}^{M-1 \times M}$  と  $\mathbf{H} \in \mathbb{R}^{M-1 \times K}$  はそれぞれ

$$\mathbf{Z} = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_{M-1} & \mathbf{0}_{M-1} \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

$$\{\mathbf{H}\}_{i,j} = h(i, \tilde{D}_j) \quad (5.10)$$

と定義される行列である．ただし， $\mathbf{I}_{M-1}$  は  $M-1$  次単位行列を， $\mathbf{0}_{M-1}$  は全ての要素が 0 である  $M-1$  次元ベクトルを表している．また， $\mathbf{Z}$  は  $\mathbf{H}$  との行数を一致させる役割をもつ演算行列である．アダマール積により表されている方程式 (5.8) を行列の積と和の形で表現するために，本論文では，行列  $\mathbf{H}$  を  $h(i, \tilde{D}_j)$  の  $i$  に関するマクローリン展開を用いて近似を行う． $h(i, \tilde{D}_j)$  の  $i$  に関するマクローリン近似は

$$h(i, \tilde{D}_j) \approx \sum_{u=0}^U \frac{1}{u!} h_u(0, \tilde{D}_j) i^u \quad (5.11)$$

と与えられる．ただし， $U$  は近似次数であり， $h_u(i, \tilde{D}_j)$  は

$$h_u(i, \tilde{D}_j) = \frac{\partial^u}{\partial i^u} h(i, \tilde{D}_j) \quad (5.12)$$

と定義される  $h(i, \tilde{D}_j)$  の  $i$  に関する  $u$  階偏導関数である．よって， $\mathbf{H}$  の近似表現は，ベクトル  $\mathbf{g}_u \in \mathbb{R}^{M-1}$  と  $\mathbf{r}_u \in \mathbb{R}^K$  をそれぞれ

$$\mathbf{g}_u = \begin{bmatrix} 1^u & \cdots & (M-1)^u \end{bmatrix}^T \quad (5.13)$$

$$\mathbf{r}_u = \begin{bmatrix} \frac{1}{u!} h_u(0, \tilde{D}_1) & \cdots & \frac{1}{u!} h_u(0, \tilde{D}_K) \end{bmatrix}^T \quad (5.14)$$

と定義すれば，

$$\mathbf{H} \approx \sum_{u=0}^U \mathbf{g}_u \mathbf{r}_u^T \quad (5.15)$$

と記述できる．アダマール積の分配法則と  $\mathbf{H}$  の近似表現 (5.15) より，式 (5.8) を近似した方程式

$$\hat{\mathbf{F}}\hat{\mathbf{C}} = \left( \sum_{u=0}^U \mathbf{g}_u \mathbf{r}_u^T \right) \circ (\mathbf{Z}\hat{\mathbf{C}}) \quad (5.16)$$

$$= \sum_{u=0}^U \left\{ (\mathbf{g}_u \mathbf{r}_u^T) \circ (\mathbf{Z}\hat{\mathbf{C}}) \right\} \quad (5.17)$$

を得る．ここで，行列  $\mathbf{G}_u \in \mathbb{R}^{M-1 \times M}$  と  $\Lambda_u \in \mathbb{R}^{K \times K}$  を

$$\mathbf{G}_u = \begin{bmatrix} \text{diag}_{M-1} \{\mathbf{g}_u\} & \mathbf{0}_{M-1} \end{bmatrix} \quad (5.18)$$

$$\Lambda_u = \text{diag}_K \{\mathbf{r}_u\} \quad (5.19)$$

と定義すると， $(\mathbf{g}_u \mathbf{r}_u^T) \circ (\mathbf{Z}\hat{\mathbf{C}})$  は

$$(\mathbf{g}_u \mathbf{r}_u^T) \circ (\mathbf{Z}\hat{\mathbf{C}}) = \mathbf{G}_u \hat{\mathbf{C}} \Lambda_u, \quad (5.20)$$

と書き換えることが出来るため，式 (5.17) は

$$\mathbf{F}\hat{\mathbf{C}} = \sum_{u=0}^U \mathbf{G}_u \hat{\mathbf{C}} \Lambda_u \quad (5.21)$$

と表現できる．一方で， $\hat{\mathbf{C}}$  の列空間と  $\hat{\mathbf{Y}}$  の列空間は等しいため， $\hat{\mathbf{Y}}$  の非零特異値を大きい順で並べたときに，上位  $K$  個の特異値に対応する左特異ベクトルを列に持つ行列を  $\hat{\mathbf{B}}$  とすると， $\hat{\mathbf{C}}$  は

$$\hat{\mathbf{C}} = \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{X}} \quad (5.22)$$

のように表すことができる．ここで， $\hat{\mathbf{X}} \in \mathbb{R}^{K \times K}$  は適当な正則行列である．式 (5.22) より， $\hat{\mathbf{C}}$  は  $\hat{\mathbf{X}}$  を求めることで推定することができる． $\hat{\mathbf{X}}$  を求めるために，式 (5.22) を式 (5.21) に代入することで，正則行列  $\hat{\mathbf{X}}$  に関する方程式

$$\mathbf{F}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{X}} = \sum_{u=0}^U \mathbf{G}_u \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{X}}\Lambda_u \quad (5.23)$$

を得る．

しかしながら，この方程式は解くことが困難であるため，本論文では  $\Lambda_u$  の要素に対して一次関数近似を行うことにより後述する固有値分解形式への変換を行う．このとき， $\Lambda_u$  の要素に対するより一般的な近似方法として， $\mu$  次関数を用いた近似を行うことが考えられる．本論文で行う一次関数近似の議論は  $\mu = 1$  とした場合に対応するが， $\mu \geq 2$  の場合には式 (5.22) の  $\hat{\mathbf{X}}$  を解析的に求めることが困難となる．これについては， $\mu = 2$  の場合を例にとって付録 A にて説明を行っているので参照されたい．

$\Lambda_u$  の全ての対角要素  $k$ ，( $k = 1, \dots, K$ ) に対して，二つの係数  $\beta_u$ ， $\gamma_u$  を用いた次の近似式

$$\{\Lambda_u\}_{k,k} \approx \beta_u \{\Lambda_0\}_{k,k} + \gamma_u, \quad \forall k \quad (5.24)$$

を考える．このとき，最適な係数  $\beta_u$ ， $\gamma_u$  は最適化問題

$$\min_{\beta, \gamma} \|\Lambda_u - \beta \Lambda_0 - \gamma \mathbf{I}_K\|_F^2 \quad (5.25)$$

を解くことで与えられる。ここで、 $\Lambda_u$ が対角行列あることを考慮すると、式(5.25)は

$$\min_{\mathbf{w}} \|\mathbf{r}_u - \mathbf{R}\mathbf{w}\|_2^2 \quad (5.26)$$

と書き直すことができる。ただし、 $\mathbf{w}$ は $\mathbf{w} = [\beta \ \gamma]^T$ と定義したベクトル、 $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{K \times 2}$ は $\mathbf{R} = [\mathbf{r}_0 \ \mathbf{1}_K]$ と定義した行列である。また、 $\mathbf{1}_K$ は全ての要素が1である $K$ 次元ベクトルである。従って、最適な係数 $\beta_u, \gamma_u$ からなるベクトル $\mathbf{w}_u = [\beta_u \ \gamma_u]^T$ は

$$\mathbf{w}_u = (\mathbf{R}^T \mathbf{R})^{-1} \mathbf{R}^T \mathbf{r}_u \quad (5.27)$$

と計算される。ただし、式(5.27)を計算するためには $\mathbf{r}_u$ , ( $u = 0, \dots, U$ )の具体的な値が必要となる。全ての $\mathbf{r}_u$ の値を決定するためには拡散係数 $\tilde{D}_k$ の値が必要となるが、式(5.27)を計算する段階では未知である。従って、全ての $\mathbf{r}_u$ の値を計算する方法の一つとして、何らかの手法で得られた拡散係数の推定値を代用して計算する手法が考えられる。本論文では $\mathbf{r}_u$ のための拡散係数推定法としてDOSY曲線差分法を使用した。

こうして計算された最適な係数 $\beta_u, \gamma_u$ を用いて、式(5.23)の右辺を近似した方程式

$$\begin{aligned} \mathbf{F}\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{X}} &= \sum_{u=0}^U \mathbf{G}_u \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{X}} (\beta_u \Lambda_0 + \gamma_u \mathbf{I}_K) \\ \left( \mathbf{F} - \sum_{u=0}^U \gamma_u \mathbf{G}_u \right) \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{X}} &= \left( \sum_{u=0}^U \beta_u \mathbf{G}_u \right) \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{X}} \Lambda_0 \end{aligned} \quad (5.28)$$

が得られる。

ここで、式(5.24)の近似精度を高めるためには、式(5.24)において、 $k$ ごとに異なる係数 $\beta_u$ と $\gamma_u$ を求めることが好ましい。しかしながら、 $k$ ごとに異なる係数を用いると、後述する固有値分解形式への変形が不可能となってしまふ。このため、本論文では、式(5.24)のように、係数 $\beta_u$ と $\gamma_u$ を $k$ によらない値として近似を行っている。

式(5.28)の両辺に $(\sum_{u=0}^U \beta_u \mathbf{G}_u) \hat{\mathbf{B}}$ の一般逆行列と $\hat{\mathbf{X}}$ の逆行列を乗ずることで、式(5.28)は以下の固有値分解問題

$$\left\{ \left( \sum_{u=0}^U \beta_u \mathbf{G}_u \right) \hat{\mathbf{B}} \right\}^+ \left( \mathbf{F} - \sum_{u=0}^U \gamma_u \mathbf{G}_u \right) \hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{X}} \Lambda_0 \hat{\mathbf{X}}^{-1} \quad (5.29)$$

へと書き直すことができる。式(5.29)より、 $\hat{\mathbf{X}}$ の推定解 $\bar{\mathbf{X}}$ は式(5.29)の左辺を固有値分解することにより求めることができる。DOSY曲線行列の推定解 $\bar{\mathbf{C}}$ は $\bar{\mathbf{X}}$ を用いて

$$\bar{\mathbf{C}} = \hat{\mathbf{B}} \bar{\mathbf{X}} \quad (5.30)$$

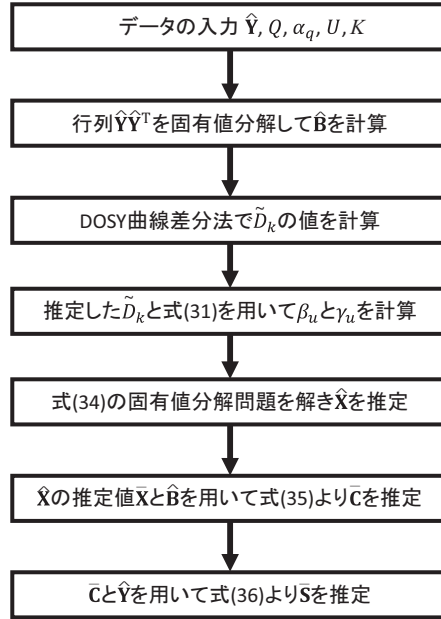


図 5.1: 提案手法のフローチャート

で与えられる。ただし，式 (5.2) より  $\hat{C}$  の第一行目の要素は全て 1 であるため，推定した DOSY 曲線行列  $\bar{C}$  の第一行目が 1 となるように各列ベクトルをその第一要素で割る操作を行う。こうして得られた  $\bar{C}$  を用いて，スペクトル行列の推定解  $\bar{S}$  は

$$\bar{S} = \left( \left( \bar{C}^T \bar{C} \right)^{-1} \bar{C}^T \hat{Y} \right)^T \quad (5.31)$$

のように求められる。提案手法の流れをフローチャートにまとめ，それを図 5.1 に示す。

ここで，提案手法の推定解について考えると，提案手法による推定された  $C$  と  $S$  は最適化問題

$$\min_{C, S} \|\hat{Y} - CS^T\|_F \quad (5.32)$$

の解となる。これについての詳細は付録 B にて議論しているため，参照されたし。このことは，提案手法が (5.32) の最適化問題を行列演算のみによって解く手法であるといえる。以上の議論から，提案手法は推定精度に大きく影響を与える  $C$  と  $S$  の初期値が不要であることが利点である。一方で，提案手法は  $\hat{X}$  の推定を，式 (5.24) の近似を行うことで得られる固有値分解問題 (5.29) を解くことで行う。従って，提案手法は推定精度が式 (5.24) の近似精度に依存してしまうという点を欠点としている。ここで，提案手法が磁場が均一な場合に対する処理を含んでいることを述

べる。磁場が均一な場合の DOSY 曲線のモデル式 (2.14) は式 (5.2) の DOSY 曲線モデルにおいて多項式次数  $Q$  が 1 である場合に相当する。このとき、行列  $\mathbf{H}$  の要素を表す関数  $h(i, \tilde{D}_j)$  は  $i$  に対して定数となる。よって、 $h(i, \tilde{D}_j)$  の  $i$  に対する一階以上の偏導関数  $h_u(0, \tilde{D}_j)$ , ( $u > 0$ ) は 0 となるため、式 (5.23) の右辺は  $\mathbf{G}_0 \mathbf{B} \mathbf{X} \Lambda_0$  の項のみとなる。これは、DOSY 曲線差分法で  $\mathbf{X}$  を求めるために用いられる方程式 (3.10) と一致する。以上のことから、提案手法は DOSY 曲線差分法を含んでおり、DOSY 曲線差分法をより一般的なモデルへと拡張した手法であるといえる。

次節では、磁場不均一性を考慮した場合の疑似データを用いた実験を行い、提案手法の有用性を確認する。

### 5.3 実験

本節では、磁場が不均一な場合の観測行列を模したデータに対して行列分解手法の精度と処理に要する時間を比較する。使用した行列分解手法は提案手法、DECRA[16], MCR[15], DOSY 曲線差分法を使用した。

実験では分子ごとのスペクトル  $S_k$  を

$$S_k(n) = \sum_{p=1}^{P_k} \frac{\sigma_{k,p} A_{k,p}}{\sigma_{k,p}^2 + 4\pi^2 ((n-1)\Delta_f - f_{k,p})^2} \quad (5.33)$$

を用いて生成した。ここで、 $P_k$  はピーク数、 $A_{k,p}$  は振幅、 $\sigma_{k,p}$  は減衰率、 $f_{k,p}$  は中心周波数をそれぞれ表している。ただし、本論文で行う実験では信号のサンプリング周波数  $F_s$  を 1Hz としている。また、観測信号の Signal-to-Noise 比 (SNR) は

$$SNR = 10 \log_{10} \frac{\mathbf{y}_M^T \mathbf{y}_M}{\mathbf{v}_M^T \mathbf{v}_M} \quad (5.34)$$

により定義する。ここで、 $\mathbf{y}_M \in \mathbb{R}^N$  は DOSY 曲線行列とスペクトル行列の積  $\hat{\mathbf{C}} \mathbf{S}^T$  の  $M$  行目の行ベクトルを、 $\mathbf{v}_M \in \mathbb{R}^N$  は雑音行列  $\mathbf{V}$  の  $M$  行目の行ベクトルをそれぞれ表している。それぞれの手法の推定精度の評価量として、DOSY 曲線行列の推定誤差とスペクトル行列の推定誤差を用いる。DOSY 曲線行列の推定誤差は

$$E_C = \sum_{k=1}^K \frac{\|\mathbf{c}_k - \bar{\mathbf{c}}_k\|_2^2}{\|\mathbf{c}_k\|_2^2}, \quad (5.35)$$

により求めた。ここで、 $\mathbf{c}_k$  と  $\bar{\mathbf{c}}_k$  はそれぞれ真の DOSY 曲線行列と推定した DOSY 曲線行列の  $k$  列目の列ベクトルを表している。また、スペクトル行列の推定誤差は

$$E_S = \sum_{k=1}^K \frac{\|\mathbf{s}_k - \bar{\mathbf{s}}_k\|_2^2}{\|\mathbf{s}_k\|_2^2}. \quad (5.36)$$

表 5.1: 実験で用いたスペクトルの振幅, 中心周波数, 減衰率の条件

	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$
$A_{1,p}$	0.4	0.79	-
$f_{1,p}$	0.32	0.64	-
$\sigma_{1,p}$	0.037	0.037	-
$A_{2,p}$	0.73	0.28	0.6
$f_{2,p}$	0.88	0.39	0.35
$\sigma_{2,p}$	0.014	0.037	0.014

により求めた. ここで,  $\mathbf{s}_k$  と  $\bar{\mathbf{s}}_k$  はそれぞれ真のスペクトル行列と推定したスペクトル行列の  $k$  列目の列ベクトルを表している. それぞれの手法の処理に要する実時間 [秒] は実験に使用した Matlab の組み込み関数である tic 関数と toc 関数を用いて評価した.

MCR の初期値には DECRA による推定解を用いた. また, MCR のアルゴリズムパラメータは最大更新回数を 1000 回, 繰り返し終了のための閾値を  $10^{-15}$  に設定した.

次小節では, 提案手法のマクローリン近似次数  $U$  の違いによる性能の比較を行う.

### 5.3.1 $U$ を変えた場合の実験

本節では, 提案手法のマクローリン近似次数  $U$  を変えた場合に推定誤差に与える影響を検証した. また,  $\mathbf{r}_u$  の計算に用いる拡散係数  $\tilde{D}_k$  に真値を使用した場合と DOSY 曲線差分法による推定値を使用した場合の推定精度の比較も行った.

実験に用いたデータのサイズは磁場勾配強度の数  $M$  を  $2^4$ , FID 信号のサンプル点数  $N$  を  $2^{13}$  とした. 分子種の数  $K$  は 2 とし, 拡散係数  $\tilde{D}_k$  の値は  $\tilde{D}_1 = 0.1$ ,  $\tilde{D}_2 = 0.2$  とした. 分子ごとのスペクトルのピーク数  $P_k$  は  $P_1 = 2$ ,  $P_2 = 3$  とした. また, その他のスペクトルのパラメータ  $A_{k,p}$ ,  $f_{k,p}$ ,  $\sigma_{k,p}$  の値は表 5.1 に示している. DOSY 曲線モデルの多項式は次数  $Q$  を 2, 係数をそれぞれ  $\alpha_1 = 0.93$ ,  $\alpha_2 = -9.78 \times 10^{-3}$  と設定した. また, 観測信号の SNR は 40dB に設定した. 試行ごとに雑音を変えて 50 回試行した場合の DOSY 曲線行列とスペクトル行列の推定誤差の平均値を図 5.2 に示す. 図の横軸はマクローリン近似の次数  $U$  を, 縦軸は対数軸で推定誤差を表している. 各線は, 左向き三角と右向き三角がそれぞれ提案手法による  $E_C$  と  $E_S$  の平均値, アスタリスクとひし形がそれぞれ  $\beta_u$  と  $\gamma_u$  の計算時に真の  $\tilde{D}_k$  を使用した提案手法による  $E_C$  と  $E_S$  の平均値を表している.

図を見ると, 次数  $U$  の違いに対して,  $E_C$  と  $E_S$  はどちらもほとんど変化していないことが分かる. 真の  $\tilde{D}_k$  を計算に用いた場合においては,  $U = 2$  のときに



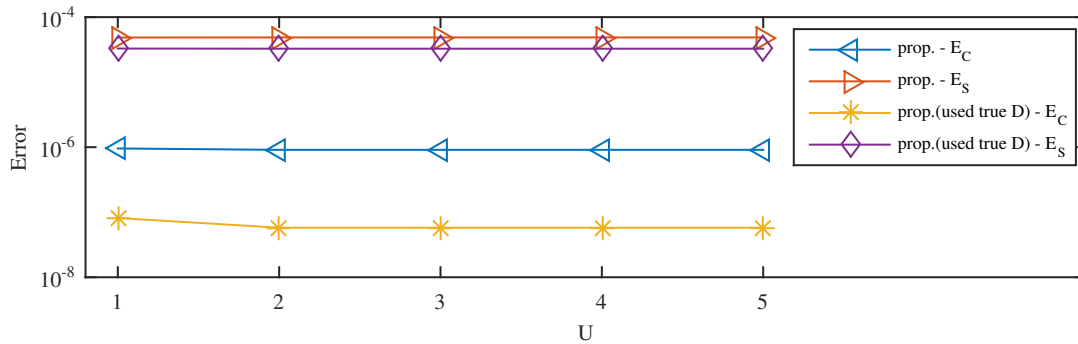


図 5.2: 近似次数  $U$  による推定誤差の変化

$U = 1$  のときと比べてわずかに  $E_C$  の値が減少しているが、 $U = 2$  よりも高い次数ではほとんど同じ推定誤差のままで変化が起こらなかった。また、真の  $\tilde{D}_k$  を計算に用いた場合と推定した  $\tilde{D}_k$  を用いた場合を比較すると、 $E_C$  の値は推定値を用いた場合よりも全ての次数  $U$  において 1/10 程度に減少しているが、 $E_S$  の値はほとんど同じ値となった。上記をまとめると、推定値を用いた場合の  $E_C$  の値も  $10^{-6}$  と小さい値であり、 $E_S$  の値もほとんど変わらないことから、 $\mathbf{r}_u$  の計算に DOSY 曲線差分法により推定した  $\tilde{D}_k$  を用いても十分な精度が得られることが確認できた。

続いて、SNR の違いによる推定精度の比較を従来手法と行った。

### 5.3.2 SNR を変えた場合の実験

信号の SNR を変えたときの提案手法の推定誤差を既存手法 [16, 15] 及び DOSY 曲線差分法と比較する。実験で用いた SNR の値は 20dB, 30dB, 40dB, 雑音なし ( $\infty$ dB) の 4 種類を使用した。その他の信号の条件は 5.3.1 の実験と同様の条件を使用した。また、提案手法のマクローリン近似の次数  $U$  は 5.3.1 の実験を考慮して  $U = 3$  とした。図 5.3 に、試行ごとに雑音を変えて 50 回試行した場合の DOSY 曲線行列とスペクトル行列の推定誤差の平均値を示す。図の横軸は SNR を、縦軸は対数軸で推定誤差を表している。各線は、十字と  $\times$  字がそれぞれ DECRA による  $E_C$  と  $E_S$  の平均値、丸と四角がそれぞれ MCR による  $E_C$  と  $E_S$  の平均値、上向き三角と下向き三角がそれぞれ DOSY 曲線差分法による  $E_C$  と  $E_S$  の平均値、左向き三角と右向き三角がそれぞれ提案手法による  $E_C$  と  $E_S$  の平均値を表している。

図を見ると、DECRA と DOSY 曲線差分法では、SNR=30dB のときに SNR=20dB と比べてわずかに  $E_S$  の値が減少しているのを除いて、ほとんど一定の推定誤差となった。一方で、提案手法と MCR は SNR が向上するに伴い  $E_S$  と  $E_C$  の値がどちらも減少することが確認できた。特に、 $E_S$  の値については、MCR では SNR が向上しても推定誤差はあまり減少しないが、提案手法では大きく減少している。一方で、 $E_C$  の値については、提案手法は SNR が向上しても推定誤差があまり減少

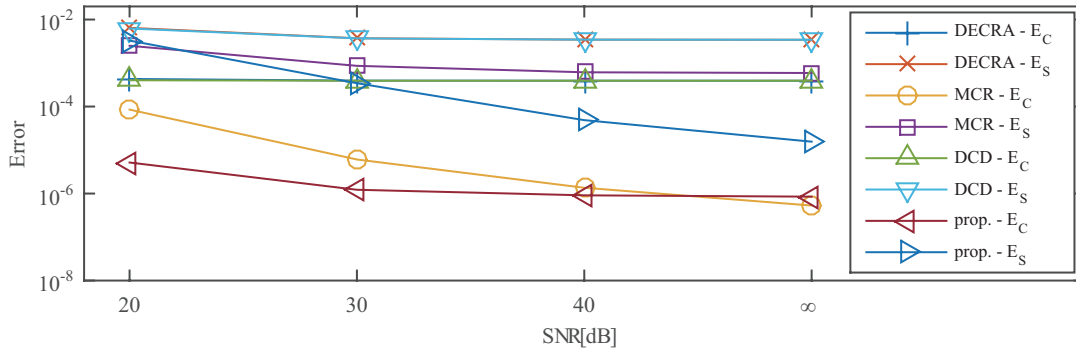


図 5.3: SNR による推定誤差の変化

しないが，MCR では大きく減少した．提案手法の推定誤差が MCR の推定誤差を下回るのは，SNR=∞dB（雑音なし）の場合の  $E_C$  と SNR=20dB の場合の  $E_S$  のみとなっているが，その差はわずかとなっている．一方で，SNR=∞dB（雑音なし）の場合の  $E_S$  と SNR=20dB の場合の  $E_C$  は，MCR よりも提案手法の方が大幅に小さい値となっている．以上のことから，提案手法は SNR によらず  $E_C$  と  $E_S$  のどちらも高精度に推定することが可能といえる．

次小節では，より複雑な条件の観測信号に対する推定誤差および処理時間を既存手法と比較する．

### 5.3.3 複雑な観測信号に対する実験

最後に，スペクトルと DOSY 曲線の条件が異なるいくつかの信号を用いて提案手法の推定誤差と処理に要する実時間を既存手法 [16, 15] 及び DOSY 曲線差分法と比較した．実験に用いたデータのサイズは磁場勾配強度の数  $M$  を  $2^4$ ，サンプル点数  $N$  を  $2^{13}$  とした．分子種の数  $K$  は拡散係数  $\tilde{D}_k$  の値と合わせてパターン (A) から (F) までの 6 種類用意した．これらのうち，(A) と (B) が  $K = 2$ ，(C) と (D) が  $K = 3$ ，(E) と (F) が  $K = 4$  である．また，それぞれのパターンにおける拡散係数の値を表 5.2 に示す．多項式係数  $\alpha_q$  は多項式次数  $Q$  と合わせて 2 種類のパターンを使用した．それぞれ， $\{\alpha_1, \alpha_2\} = \{0.93, -9.78 \times 10^{-3}\}$ ， $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4\} = \{0.93, -9.78 \times 10^{-3}, -3.83 \times 10^{-4}, 2.51 \times 10^{-5}\}$  である．分子ごとのスペクトル  $S_k$  はスペクトルのパラメータ  $A_{k,p}$ ， $\sigma_{k,p}$ ， $f_{k,p}$  を試行ごとに一様分布に従うランダムな値を用いて生成した．それぞれのパラメータの取りうる範囲は  $P_k$  が  $[10, 20]$ ， $A_{k,p}$  が  $[0.2, 1]$ ， $\sigma_{k,p}$  が  $[10^{-3}, 10^{-2}]$ ， $f_{k,p}$  が  $[0.05, 0.45]$  である．また，観測信号の SNR は 40dB とした．5.3.2 のシミュレーションと同様に，提案手法におけるマクローリン近似次数  $U$  は 3 とした．

多項式次数  $Q = 2$  のときの DOSY 曲線の推定誤差を図 5.4 に，スペクトル推定誤差を図 5.5 に示す．多項式次数  $Q = 4$  のときの DOSY 曲線の推定誤差を図 5.6

表 5.2: 各信号パターンで用いる拡散係数の値

	$\tilde{D}_1$	$\tilde{D}_2$	$\tilde{D}_3$	$\tilde{D}_4$
(A)	0.1	0.2	-	-
(B)	0.25	0.5	-	-
(C)	0.1	0.5	1	-
(D)	0.25	0.5	0.75	-
(E)	0.08	0.1	0.2	0.5
(F)	0.25	0.5	0.75	1

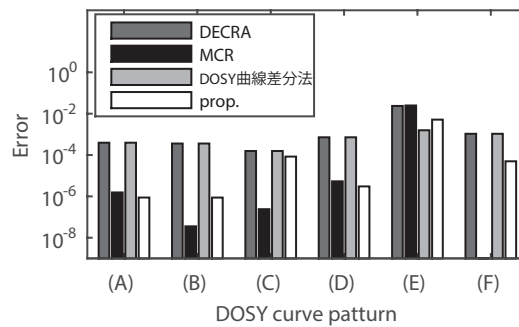


図 5.4: 多項式次数  $Q = 2$  のときの DOSY 曲線行列の推定誤差

に、スペクトル推定誤差を図 5.7 に示す。ただし、パターン (F) の信号では MCR の最適化において解が発散したため、MCR の結果の表示が不能であり表記していないことに注意されたい。

処理時間については、多項式次数  $Q = 2$  のときの処理時間を表 5.3 に、 $Q = 4$  のときの処理時間を表 5.4 に示す。図の場合と同じく、パターン (F) の信号における MCR の結果は表示が不能であるため、\* と表記している。

推定誤差の図を見ると、磁場が不均一な場合の DOSY 曲線モデルを考慮していない DECRA と DOSY 曲線差分法では推定誤差が大きいが、提案手法と MCR は

表 5.3: 多項式次数  $Q = 2$  のときの処理時間 [秒]

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
DECRA	1.161	1.158	1.161	1.162	1.161	1.159
MCR	115.6	68.20	96.80	247.1	16.49	*
DOSY 曲線差分法	0.033	0.033	0.033	0.033	0.034	0.034
提案手法	0.047	0.046	0.045	0.045	0.046	0.046

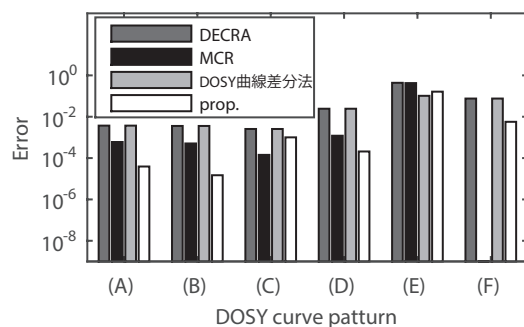


図 5.5: 多項式次数  $Q = 2$  のときのスペクトル行列の推定誤差

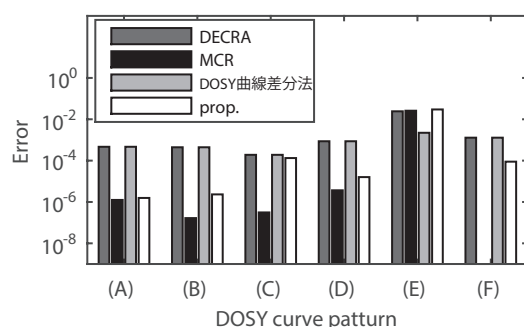


図 5.6: 多項式次数  $Q = 4$  のときの DOSY 曲線行列の推定誤差

小さい推定誤差を有しており、 $Q = 2$ における信号パターン(A)から(D)では、提案手法の  $\hat{C}$  と  $S$  の推定誤差は MCR と同程度の誤差となっている。前述のパターンとは異なり、パターン(E)では全ての手法で推定誤差が大きくなっている。これは、信号パターン(E)では0.08と0.1という非常に値の近い拡散係数を持つ二つの DOSY 曲線を含むため、推定が難しい問題であることが理由であると考えられる。特に、パターン(E)では、提案手法よりも DOSY 曲線差分法の方が高精度な推定を行っている。このことは、信号に含まれる分子種数  $K$  が大きいことと拡散係数  $\tilde{D}_k$  が近い値を持つことから、式(5.24)の近似が十分な精度で行われなかつ

表 5.4: 多項式次数  $Q = 4$  のときの処理時間 [秒]

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
DECRA	1.158	1.159	1.160	1.162	1.155	1.155
MCR	101.6	63.56	93.53	258.8	18.00	*
DOSY 曲線差分法	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
提案手法	0.046	0.046	0.044	0.045	0.045	0.045

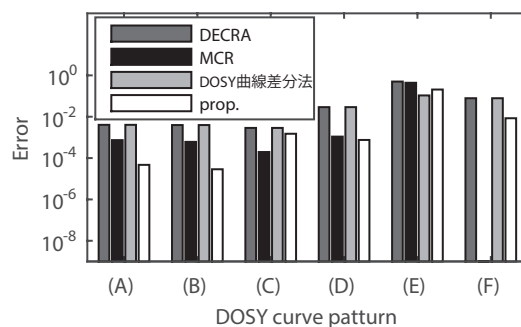


図 5.7: 多項式次数  $Q = 4$  のときのスペクトル行列の推定誤差

たことで、推定誤差が大きくなってしまったと推測される。パターン (E) の結果に対して、 $K = 4$  のもう一つのパターンであるパターン (F) では、提案手法が最も良い推定結果となっている。特に、MCR は解が発散してしまい推定不可能となってしまったのに対して提案手法は推定が可能となっている。このことは、MCR では分子種数  $K$  が高いと初期値や拡散係数の組み合わせによっては推定できない場合があるのに対して、提案手法は安定して推定を行うことが可能であることを示している。

一方で、 $Q = 4$  においては、提案手法の推定精度が  $Q = 2$  よりも悪化しており、DOSY 曲線行列 C の推定誤差に関しては MCR の方が提案手法よりも推定精度が低くなっている。特に、パターン (C) では MCR の推定誤差は提案手法よりも 1000 倍近く小さい値を示している。

次に、各手法の推定に要した時間を比較すると、DECRA、DOSY 曲線差分法、提案手法はどの条件に対してもほぼ同じ時間で推定が出来ている。それに対して、MCR は条件によって処理時間が大きく変化しているのが分かる。提案手法では、DOSY 曲線差分法を一度行うため、DOSY 曲線差分法よりも遅いが DECRA と MCR よりも早く推定出来ている。特に、MCR に対しては 1000 倍以上早くなっていることが分かる。

今回の結果では、 $Q = 2$  においては提案手法の有効性が示されたが、 $Q = 4$  においては MCR の方が提案手法よりも高精度な推定結果となることが示された。しかしながら、表 5.4 に示すように MCR の処理時間は非常に長く実用上問題となる。

そこで、 $Q = 4$  の条件において、解の更新を提案手法と同程度の処理時間を過ぎた時点で打ち切った場合の解を推定解とした MCR と提案手法の比較を行った。ただし、MCR の一回の更新に要する処理時間は提案手法のそれよりも長いため、今回は処理時間が 1 秒を過ぎた場合にこの更新を打ち切ることとした。また、表 5.4 に示したように、提案手法に関しては 1 秒未満で推定が完了していることを付記しておく。

更新を途中で打ち切った MCR の推定誤差と提案手法の推定誤差を図 5.8 と図 5.9 に示す。また、今回の比較においてもスペクトルのパラメータと雑音を試行ごと

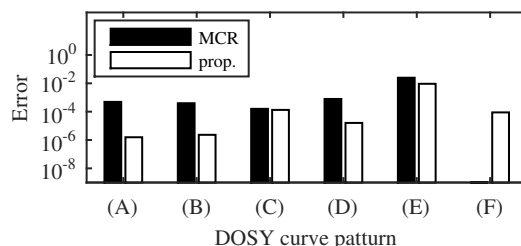


図 5.8:  $Q = 4$  における提案手法と 1 秒を超えた時点で更新を打ち切った MCR の DOSY 曲線行列の推定誤差

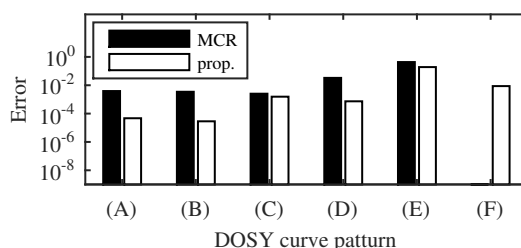


図 5.9:  $Q = 4$  における提案手法と 1 秒を超えた時点で更新を打ち切った MCR の スペクトル行列の推定誤差

に変化させているため、提案手法の結果は図 5.6 と図 5.7 の結果と異なることを付記しておく。図 5.8 と図 5.9 の結果より、いずれのパターンにおいても提案手法の方が推定誤差が小さくなった。これにより、提案手法に要する処理時間よりも長い時間、すなわち 1 秒で MCR の更新を打ち切った場合において、MCR の推定精度は提案手法のそれよりも劣化することが確認された。

以上をまとめると、多項式次数  $Q$  が小さい場合には提案手法は MCR と同程度の精度で推定が可能であることがいえる。一方で、多項式次数  $Q$  が大きい場合には MCR の方が高精度の推定が可能である。しかしながら、MCR では高精度な解を得るために非常に長い処理時間を必要としてしまう。それに対して、提案手法は非常に短い時間での推定が可能である。また、推定精度については、処理時間を 1 秒強に制限したとき、提案手法は最も良い結果となることが示された。

## 5.4 まとめ

DOSY において磁場が不均一な場合のデータを処理可能な直接的に方程式を解くことで推定する新しい手法を提案した。提案手法は DOSY 曲線の差分方程式に基づく行列方程式をマクローリン近似と一次関数近似によって固有値分解問題として解くことで推定を行う。また、一次関数近似のための最適な係数を計算する方法も提案した。さらに実験により、繰り返し最適化に基づく手法である MCR と

比べてはるかに高速に推定が可能であることが示された。また、推定誤差については、多項式次数  $Q$  が小さい場合には同程度であり、多項式次数  $Q$  が大きい場合においても同じ処理時間であれば提案手法の方が高精度に推定可能であることを示した。

提案手法は DOSY 曲線の差分方程式を近似することで高速な行列分解を可能としているため、推定精度は近似精度に依存してしまう。今後は、近似精度を改善する適切な基底の決定方法とそれを用いた新しい手法の提案を行う予定である。

## 第6章 結論

本研究では、DOSYのための行列分解手法を高速かつ高精度に行うため、DOSY曲線の差分方程式と固有値分解を利用した手法について検討した。本論文では、大きく三つの成果を示した。

まず、観測行列の行列サイズの縮小とDOSY曲線の差分方程式を利用することで、行列サイズが大きいデータに対しても高速な行列分解手法を実現した。これをDOSY曲線差分法とする。計算量についての解析を行い、従来手法であるDECRAの計算量 $\mathcal{O}(N^2)$ に対して提案手法は $\mathcal{O}(N)$ となることを示した。計算機上で作成した疑似データと実際の測定により得られた実データを用いた実験により、これをDOSY曲線差分法はDECRAよりもはるかに高速に行列分解を処理可能であり、サンプル点数が $2^{20}$ という極端に大きな場合においても1秒以内での処理可能であることを示した。

次いで、DOSY曲線差分法において問題となるスペクトルの周波数軸上での平行移動による歪みに対して、行列分解手法の前処理として、スペクトルのモデル関数をフィッティングすることでずれを自動的に除去する手法を提案した。疑似データと実データを用いた実験により、手動による補正と同程度の精度で平行移動歪みの補正が可能であることを示した。

最後に、磁場の不均一性によるDOSY曲線差分法の精度低下問題に対して、磁場の不均一性を考慮した高速な行列分解手法を提案した。この手法では、磁場の不均一性を考慮した信号モデルをマクローリン近似と一次関数近似を組み合わせることでDOSY曲線差分法に導入した。これを提案手法2とする。疑似データを用いた実験により、同じ処理時間であれば、従来手法よりも高精度に処理が可能であることを示した。

今後は、分子種数 $K$ が大きい測定試料に対する提案手法の拡張や提案手法2における近似方法の改善といったより実用的な手法への改善が望まれる。特に、提案手法2において多項式の次数 $Q$ が大きい場合に起こる精度の低下に対して、近似方法の改善や一次関数近似のための係数の計算法などの改良が重要である。



# 謝辞

本研究を行うにあたり日頃から終始懇切な御指導，御助言を頂いた古川利博教授に特別の感謝の意を表します。また，デジタル信号処理の奥深さ，面白さについて教えて頂いた元千葉工業大学教授久保田一氏に心から感謝の意を表します。

学位論文においては，副査教員として多大なる御助言，ご指導を頂いた八嶋弘幸教授，宮部博史教授，池口徹教授，谷口行信教授に心から感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたって，多大なる御助言を頂いた工学院大学の雨車和憲助教と御指導御助言に加えて貴重なNMRデータを提供して下さった株式会社 JEOL RESONANCE の中尾朋喜氏に深謝の意を表します。また，NMR 分光法のデータ測定や参考となる文献の提供などをして下さった株式会社 JEOL RESONANCE の皆様に深く感謝いたします。

さらに，日頃から惜しみない御支援，御協力を頂いた古川研究室の皆様に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] M. H. Levitt: Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance, 2 edition, Wiley, 2012.
- [2] F. A. Bovey: High Resolution NMR of Macromolecules, Academic Press, p.18, 1972.
- [3] 竹腰 清乃理: 磁気共鳴-NMR-核スピンの分光学 (真・物質科学ライブラリ), サイエンス社 p.90, 2011
- [4] L. Frydman, A. Lupulescu, and T. Scherf, “Principles and Features of Single-Scan Two-Dimensional NMR Spectroscopy,” Journal of American Chemical Society, vol.125, pp.9204–9217, July 2003.
- [5] M. M. Giusti, H. Ghanadan, and R. E. Wrolstad, “Elucidation of the Structure and Conformation of Red Radish (*Raphanus sativus*) Anthocyanins Using One- and Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Techniques,” Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol.46, pp.4858–4863, November 1998.
- [6] 田中 俊之, 伊倉 光彦, “多次元 NMR による蛋白質の構造解析,” 有機合成化学協会誌, 第 51 巻, pp.491–501, 1993 年 6 月.
- [7] E. O. Stejskal and J. E. Tanner, “Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient”, Journal of Chemical physics, vol.42, no.1, January 1965.
- [8] C. S. Johnson Jr., “Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications,” Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol.34, pp.203–256, May 1999.
- [9] B. Antalek, “Using Pulsed Gradient Spin Echo NMR for Chemical Mixture Analysis: How to Obtain Optimum Results,” Concepts in Magnetic Resonance, vol. 14, pp.225–258, June 2002.

- [10] G. A. Morris, "Diffusion-ordered Spectroscopy (DOSY)," in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, eds. by D.M. Grant and R.K. Harris, vol.9, pp.35–44, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2002.
- [11] D. Sinnaeve, "The Stejskal - Tanner Equation Generalized for any Gradient Shape - an Overview of Most Pulse Sequences Measuring Free Diffusion", *Concepts in Magnetic Resonance*, vol.40A, issue 2, march 2012.
- [12] L.C.M. Van Gorkom and T.M. Hancewicz, "Analysis of DOSY and GPC-NMR Experiments on Polymers by Multivariate Curve Resolution ," *Journal of Magnetic Resonance*, vol.130, pp.125–130, January 1998.
- [13] R. Hou, R. Wehrens and L.M.C. Buydens, "Improved DOSY NMR data processing by data enhancement and combination of multivariate curve resolution with non-linear least square fitting," *Journal of Magnetic Resonance*, vol.169, pp.257–269, August, 2004.
- [14] R. Hou, R. Wehrens, L.M.C. Buydens, "Robust DOSY NMR data analysis," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol.85, issue 1, pp.9–19, January 2007.
- [15] M. Nilsson, "The DOSY toolbox: a New Tool for Processing PFG NMR Diffusion Data," *Journal of Magnetic Resonance*, vol.200, pp.296–302, October 2009.
- [16] W. Winding and B. Antalek, "Direct Exponential Curve Resolution Algorithm (DECRA) : A Novel Application of the Generalized Rank Annihilation Method for a Single Spectral Mixture Data Set with Exponentially Decaying Contribution Profiles," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 37, pp. 241–254, January 1997.
- [17] T. M. Alam and M. K. Alam "Effect of Non-exponential and Multi-exponential Decay Behavior on the Performance of the Direct Exponential Curve Resolution Algorithm (DECRA) in NMR Investigations ," *Journal of Chemometrics*, vol.17, pp.583–593, November 2003
- [18] P. Stilbs, K. Paulsen, and P. C. Griffiths , "Global Least-Squares Analysis of Large, Correlated Spectral Data Sets: Application to Component-Resolved FT-PGSE NMR Spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry*, vol.100, issue 20, pp.8180–8189, May 1996

- [19] K. F. Morris and C. S. Johnson Jr. , “Resolution of Discrete and Continuous Molecular Size Distributions by Means of Diffusion-ordered 2D NMR Spectroscopy,” *Journal of American Chemical Society*, vol.115, issue 10, pp.4291–4288, May 1993
- [20] M. Nilsson, M. A. Connell, and A. L. Davis and G. A. Morris, “Biexponential fitting of diffusion-ordered NMR data: Practicalities and limitations,” *Analytical Chemistry*, vol.78,, pp.3040–3045, May 2006.
- [21] S. W. Provencher, “A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral Equation,” *Computer Physics Communications*, vol.27, issue 3, pp. 213–227, September 1982
- [22] S. W. Provencher, “CONTIN: A General Purpose Constrained Regularization Program for Inverting Noisy Linear Algebraic and Integral Equations,” *Computer Physics Communications*, vol.27, issue 3, pp.229–242, September 1982
- [23] M. A. Delsuc and T. E. Malliavin, “Maximum Entropy Processing of DOSY NMR Spectra,” *Analytical Chemistry*, vol.70, issue 10, pp. 2146–2148, April 1998
- [24] A. Cherni, E. Chouzenoux, and MA. Delsuc, “PALMA, an Improved Algorithm for DOSY Signal Processing”, *Analyst*, vol.142, issue 5, pp.772–779, February 2017.
- [25] I. Drori, “Fast  $l_1$  Minimization by Iterative Thresholding for Multidimensional NMR Spectroscopy,” *EURASIP J. Advances Sig. Pro.*, vol.2007, pp.1–10, December 2007.
- [26] S. Ahola, O. Mankinen, and V. Telkki, “Ultrafast NMR Diffusion Measurements Exploiting Chirp Spin Echoes,” *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol.55, issue 4, pp.341–347, 2016
- [27] V. Kocman, G. M. Di Mauro, G. Veglia, and A. Ramamoorthy, “Use of Paramagnetic Systems to Speed-up NMR Data Acquisition and for Structural and Dynamic Studies,” *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol.102 , pp.36–46, 2019
- [28] G. Jameson, A. L. Hansen, D. Li, L. Bruschweiler-Li, and R. Bruschweiler, “Extreme Nonuniform Sampling for Protein NMR Dynamics Studies in Minimal Time,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 141, issue 42, pp.16829–16838, 2019

- [29] C. H. Golub, C. F. Van Loan: Matrix Computations, 2 edition, Johns Hopkins University Press, 1999.
- [30] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery: “Numerical Recipes in C.”, 2nd edition, CAMBRIDGE, 1992.

# 本論文を構成する研究業績

## 学術論文

- (1) 田中勇帆, 中尾朋喜, 雨車和憲, 泉顕也, 内海博明, 古川利博, “観測行列のサイズに着目した固有値分解と微分方程式の差分方程式近似に基づく DOSY のための高速行列分解アルゴリズム,” 分析化学, vol.66, no.10, pp.735–744, Nov. 2017.
- (2) 田中勇帆, 雨車和憲, 中尾朋喜, 古川利博, “不均一磁場中における DOSY のための高速な観測データ行列分解法,” 電子情報通信学会論文誌 C, 2020 年 2 月号掲載予定

## 査読付国際会議 (Proceedings)

- (3) Yuho Tanaka, Tomoki Nakao, Kazunori Uruma, Kenya Izumi, Hiroaki Utumi, Toshihiro Furukawa, “ A New Matrix Decomposition Method for DOSY Based on Both the Column Space Estimation and the Eigenvalue Decomposition, ” 2016 RISP International Workshop on Nonlinear Circuits and Signal Processing (NCSP ’ 16), USA, HI, Honolulu, Mar. 2016.
- (4) Yuho Tanaka, Tomoki Nakao, Kazunori Uruma, Kenya Izumi, Hiroaki Utumi, Toshihiro Furukawa, “ Fast Matrix Decomposition for DOSY Using the Eigenvalue Decomposition and the Difference Approximation, ” TENCON 2017, Malaysia, Penang, Nov. 2017.
- (5) Yuho Tanaka, Kosuke Fukuchi, Tomoki Nakao, Kazunori Uruma, Kenya Izumi, Hiroaki Utsumi, and Toshihiro Furukawa, “ Automatic Removing Method of the Frequency Shift for DOSY Analysis based on the Nonlinear Fitting, ” 2017 International Symposium on Intelligent Signal Processing and Communication Systems (ISPACS 2017), China, Xiamen, Nov. 2017.
- (6) Yuho Tanaka, Kazunori Uruma, Tomoki Nakao, Toshihiro Furukawa, “ AFFINE APPROXIMATION APPROACH TO MATRIX FACTORIZATION PROBLEM FOR DOSY, ” 2019 IEEE 62nd International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS 2019), USA, TX , Dallas, Aug. 2019.

## 国内研究会等

- (7) 田中勇帆, 中尾朋喜, 濱津順平, 泉顕也, 古川利博, “指数窓による CS 法の NMR スペクトル復元精度の改善,” 第 53 回 NMR 討論会, 日本核磁気共鳴学会, Nov. 2014.
- (8) 田中勇帆, 中尾朋喜, 泉顕也, 内海博明, 古川利博, “DOSY 曲線の一括推定による MCR-NLR 法の高速度化,” 第 54 回 NMR 討論会, 日本核磁気共鳴学会, Nov. 2015.
- (9) 田中勇帆, 中尾朋喜, 雨車和憲, 泉顕也, 内海博明, 古川利博, “列空間推定と固有値分解による新しい行列分解法を用いた DOSY 法の提案,” 第 38 回情報理論とその応用シンポジウム, 電子情報通信学会, Nov. 2015.
- (10) 田中勇帆, 中尾朋喜, 雨車和憲, 泉顕也, 内海博明, 古川利博, “固有値分解と列空間推定を用いた DOSY のための高速スペクトル分離法,” 第 31 回信号処理シンポジウム, 電子情報通信学会, Nov. 2016.
- (11) 田中勇帆, 福地香介, 中尾朋喜, 雨車和憲, 泉顕也, 内海博明, 古川利博, “モデルフィッティングを用いた DOSY 解析のための観測スペクトル自動位置合わせ法,” システム研究会, 電気学会, Sep. 2017.
- (12) 田中勇帆, 雨車和憲, 中尾朋喜, 古川利博, “自己拡散係数の近似と固有値分解を用いた不均一磁場に対する DOSY のための新しい行列分解法,” 信号処理研究会, 電子情報通信学会, Jun. 2018.
- (13) 出蔵浩希, 中尾朋喜, 田中勇帆, 古川利博, “非線形最適化を用いた Non-Uniformed Sampling 法の復元精度の改善,” 信号処理研究会, 電子情報通信学会, Jun. 2016

## 受賞歴

- (14) 平成 29 年電子・情報・システム部門 技術委員会奨励賞 受賞  
以上.

# その他の研究業績

## 学術論文

- (1) 田中 勇帆, 古川 利博, 野中 政則, “配電系統上での間欠地絡事故時に観測される零相電流の特徴を用いた事故様相分類法,” 電気学会論文誌 B, vol.135, no.7, pp.479–480, July. 2015.

## 査読付国際会議 (Proceedings)

- (2) Yurie Tajima, Yuho Tanaka, Ryohei Sasaki, Katsumi Konishi, Tomohiro Takahashi, Toshihiro Furukawa, “Estimation of walking movement based on particle filter using past observed signals,” 2017 RISP International Workshop on Nonlinear Circuits and Signal Processing (NCSP '16), Mar. 2017.

## 国内研究会等

- (3) 田中 勇帆, 古川 利博, 野中 正則, “サポートベクターマシンを用いた地絡事故種特定法の提案,” 2013 電気設備学会全国大会, 電気設備学会, 2013.

以上.



# 付録 A 磁場不均一性を考慮したアルゴリズムにおける $\Lambda_u$ の近似について

磁場不均一性を考慮した高速アルゴリズムにおける  $\Lambda_u$  の近似において、 $\mu \geq 2$  の場合の式展開について考察する。

まず、 $\mu = 2$  として行った場合、すなわち二次関数で近似した場合を考える。これは、 $\Lambda_u$  を

$$\Lambda_u \approx \theta_u \Lambda_1 + \beta_u \Lambda_0 + \gamma_u \mathbf{I}_K \quad (\text{A.1})$$

と近似することに対応する。式 (A.1) の近似を用いて、式 (5.23) から式 (5.28) への変形を行うと

$$\mathbf{F} \hat{\mathbf{B}} \hat{\mathbf{X}} = \sum_{u=0}^U \mathbf{G}_u \hat{\mathbf{B}} \hat{\mathbf{X}} (\theta_u \Lambda_1 + \beta_u \Lambda_0 + \gamma_u \mathbf{I}_K) \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} & \left( \mathbf{F} - \sum_{u=0}^U \gamma_u \mathbf{G}_u \right) \hat{\mathbf{B}} \hat{\mathbf{X}} \\ &= \left( \sum_{u=0}^U \beta_u \mathbf{G}_u \right) \hat{\mathbf{B}} \hat{\mathbf{X}} \Lambda_0 \\ & \quad + \left( \sum_{u=0}^U \theta_u \mathbf{G}_u \right) \hat{\mathbf{B}} \hat{\mathbf{X}} \Lambda_1 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

となり、右辺に  $\Lambda_0$  と  $\Lambda_1$  という対角行列を二つ含む方程式となってしまう。よって、式 (A.3) からでは固有値分解を使って  $\hat{\mathbf{X}}$  を求めることが不可能となる。

以上を考えると、 $\mu \geq 3$  の場合も同様の議論により、固有値分解を用いて  $\hat{\mathbf{X}}$  を求めることが不可能となるため提案手法では  $\mu = 1$  を用いている。

## 付録B 最適化問題の観点から見た 磁場不均一性を考慮したアルゴリズムの解

磁場不均一性を考慮した高速アルゴリズムによる、DOSY 曲線行列  $\mathbf{C}$  とスペクトル行列  $\mathbf{S}$  の推定解について、最適化問題

$$\min_{\mathbf{C}, \mathbf{S}} \|\hat{\mathbf{Y}} - \mathbf{CS}^T\|_F \quad (\text{B.1})$$

の観点から議論する。

以降の議論のために、 $\hat{\mathbf{Y}}$  の特異値分解を

$$\hat{\mathbf{Y}} = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{B}} & \hat{\mathbf{B}}^\perp \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Omega & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \Omega^\perp \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi \\ \Psi^{\Omega^\perp} \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

と定義する。ここで、 $\hat{\mathbf{Y}}$  の  $M$  個の特異値を  $\omega_1 \geq \omega_2 \geq \dots \geq \omega_M$  としたときに、 $\Omega$  は  $\omega_1$  から  $\omega_K$  までの特異値を要素に持つ  $K$  次対角行列、 $\Omega^\perp$  は  $\omega_{K+1}$  から  $\omega_M$  までの特異値を要素に持つ  $(M-K)$  次対角行列、 $\mathbf{O}$  は要素が全て 0 である適当なサイズの行列を表している。また、 $\hat{\mathbf{B}} \in \mathbb{R}^{M \times K}$  と  $\Psi \in \mathbb{R}^{N \times K}$  はそれぞれ  $\omega_1$  から  $\omega_K$  までの特異値に対応する左特異ベクトルを列に持つ行列と右特異ベクトルを列に持つ行列を、 $\hat{\mathbf{B}}^\perp \in \mathbb{R}^{M \times (M-K)}$  と  $\Psi^{\Omega^\perp} \in \mathbb{R}^{N \times (M-K)}$  はそれぞれ  $\omega_{K+1}$  から  $\omega_M$  までの特異値に対応する左特異ベクトルを列に持つ行列と右特異ベクトルを列に持つ行列を表している。

式 (B.1) を最小化する解を  $\hat{\mathbf{C}}$  と  $\hat{\mathbf{S}}$  としたときに、その積を  $\mathbf{Y}^* = \hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{S}}^T$  とすれば、目的関数の最小値は  $\|\hat{\mathbf{Y}} - \mathbf{Y}^*\|_F$  で与えられる。このことから、 $\mathbf{Y}^*$  は  $\hat{\mathbf{Y}}$  をランク  $K$  の行列で近似した場合に近似誤差を最小とする行列を表している。一方で、 $\hat{\mathbf{Y}}$  を近似する最適なランク  $K$  の行列は  $\hat{\mathbf{Y}}$  の特異値分解を用いて

$$\mathbf{Y}^* = \hat{\mathbf{B}}\Omega\Psi^T \quad (\text{B.3})$$

と表現できる。従って、 $\hat{\mathbf{B}}\Omega\Psi^T = \hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{S}}^T$  となり、両辺の行列の列空間が一致するため、式 (5.22) が成り立つ。提案手法では、式 (5.29) を解くことで求めた  $\hat{\mathbf{X}}$  の推定解  $\bar{\mathbf{X}}$  を用いて、式 (5.30) と (5.31) により  $\hat{\mathbf{C}}$  と  $\hat{\mathbf{S}}$  の推定解  $\bar{\mathbf{C}}$  と  $\bar{\mathbf{S}}$  を求める。この

とき，推定解  $\bar{\mathbf{C}}$  と  $\bar{\mathbf{S}}$  の積  $\bar{\mathbf{C}}\bar{\mathbf{S}}^T$  を考えると

$$\begin{aligned}
\bar{\mathbf{C}}\bar{\mathbf{S}}^T &= \hat{\mathbf{B}}\bar{\mathbf{X}} \left( \bar{\mathbf{X}}^T \hat{\mathbf{B}}^T \hat{\mathbf{B}}\bar{\mathbf{X}} \right)^{-1} \bar{\mathbf{X}}^T \hat{\mathbf{B}}^T \hat{\mathbf{Y}} \\
&= \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{B}}^T \hat{\mathbf{Y}} \\
&= \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{B}}^T \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{B}} & \hat{\mathbf{B}}^\perp \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Omega & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \Omega^\perp \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi \\ \Psi^{\Omega^\perp} \end{bmatrix} \\
&= \hat{\mathbf{B}}\Omega\Psi \\
&= \mathbf{Y}^*
\end{aligned} \tag{B.4}$$

となるため， $\bar{\mathbf{C}}$  と  $\bar{\mathbf{S}}$  は式 (B.1) を最小とする解である．ただし，式 (B.4) の式展開において， $\bar{\mathbf{X}}$  が正則行列であること， $\hat{\mathbf{B}}^T \hat{\mathbf{B}} = \mathbf{I}_K$  となること， $\hat{\mathbf{B}}^T \hat{\mathbf{B}}^\perp = \mathbf{O}$  となることを利用している．