

分析化学における行列の活用と先端計測への応用

一時期高校数学から行列がなくなったものの、2022年には学習指導要領の改訂により復活した。そのため、学生諸氏にとって大学入学後に初めて行列に触れるということとはなくなった。定量において線形性が問われる分析化学においては、行列の利用価値は非常に大きい。本稿では、学生諸氏が読者であると想定し、行列の意義と基礎的内容を復習と、線形代数を巧みに利用した定量・分析手法の紹介をする。

稲川 有徳

1 はじめに

「数学が苦手だから」という理由で化学志望にした学生がいるということをよく耳にする。しかし、専門課程に進み、物理化学や化学工学の授業が始まれば厭でも「全微分・偏微分」や「微分方程式」などといった数学的知識を使わざるを得ない。このことを踏まえると、化学の学生に対して「数式を用いて化学的現象を説明できる」という心構えを持つように指導することは重要であると考え、筆者も学生時代はあまり数学が得意ではなく、実際に数学を使うようになる研究を始める際も重い腰を上げるのに苦慮した。

分析化学の大きな柱の一つである「定量性」は基本的には物質の量と信号の間に「線形性」が成り立つことに依拠している。このことを考えると「線形代数」という学問は分析化学と非常に大きなつながりを持つと考えられる。しかし、分析化学の典型的な教科書においてはこのような視点で書かれているものは限られている¹⁾。特に、線形代数のツールを代表する「行列」は非常に有用であり、この考えを拡張することは信号の線形性を多用する分析化学にとっては大きな利点となる。

本稿では、特に学部生向けの講義において行列をいかにして使うのか、そして研究としてもその行列の活用が見込まれる分野の紹介をしたい。さらにその先にどのような利用方法があるのか、先端計測手法の代表例を紹介する。

2 行列の基礎

ここでは数学が苦手な学生が読者であることも想定し、行列の基礎的な知識を復習したい。詳細は線形代数の教科書等を参照されたい²⁾。

2・1 行列の定義と行列式

行列は線形代数における数学的表現方法の一つである。その定義は「 $m \times n$ 個の自然数を縦 m 行、横 n 列の長方形に並べたものを m 行 n 列の行列とする」である。ただの数字の羅列のようであるが、どうしてわざわざ行列として表現するのだろうか。

もっとも行列の概念は多元1次方程式と密接な関わりを持つ。例えば、以下のような2元1次連立方程式(未知数は x と y) があるとすると、

$$ax + by = c \dots\dots\dots (1)$$

$$dx + ey = f \dots\dots\dots (2)$$

通常はこれらの式の加算により片方の未知数を消去して解を導く。これを行列によって表すと、

$$\begin{pmatrix} a & b \\ d & e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \\ f \end{pmatrix} \dots\dots\dots (3)$$

となる。こうすれば2回書かれていた x と y は一つの共通項として括り出すことができる。未知数である変数と、すでに明らかに数値として取り扱えることができる定数に分離できる。

さて、この2元1次方程式が有限な解を得るため必要な条件は以下の二つに集約される。

- (a) 式 (1) と式 (2) の左辺が同じではないこと
- (b) 式 (1) と式 (2) の1次関数の傾きが同じではないこと

すなわち、 d, e は、それぞれ a, b の等倍となっていること。これを満たす条件は

$$ae - bd \neq 0 \dots\dots\dots (4)$$

である。この判定式を2次正方行列の行列式と等しい定義する。一般的には $a_{i,j}$ ($i, j = 1, 2, 3, \dots, n$) の成分からなる行列について、行列式は j の順列の偶奇をそれぞれ $\text{sgn}(\sigma)$ とすると

$$\sum \text{sgn}(\sigma) \cdot a_{1,\sigma(1)} \cdot a_{2,\sigma(2)} \cdot a_{3,\sigma(3)} \cdots a_{n,\sigma(n)} \cdots \quad (5)$$

と表される。ここで、 σ は置換行列を表す。 n 個の要素 $1, 2, \dots, n$ を任意の順番で並び替えた要素 $\sigma(i)$ ($i=1, 2, \dots, n$) を行列表現にしたものである。

$$\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ \sigma(1) & \sigma(2) & \cdots & \sigma(n) \end{pmatrix}$$

このとき、 $\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(n)$ は $1, 2, \dots, n$ の並び替えであるから $n!$ 通りの置換が存在する。それらについて偶置換 (すなわち順列の入れ替えが偶数回) の時は $\text{sgn}(\sigma)$ は 1 となり、奇置換 (順列の入れ替えが奇数回) の時は -1 となる。例えば、 2×2 の行列の場合、 σ は $(\sigma(1), \sigma(2)) = (1, 2)$ または $(2, 1)$ の 2 通りある。前者は偶置換であり、後者は奇置換である。よって、 $\text{sgn}(\sigma)$ はそれぞれ 1 と -1 になるから、式 (5) の定義に従って行列式を求めると

$$1 \times a_{11}a_{22} + (-1) a_{12}a_{21} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

となり、よく知られた 2×2 行列の行列式が得られる。

2.2 逆行列と擬似逆行列

では、式 (3) からどのようにして x と y を求めるのか。ここで逆行列という概念を利用する。行列 A に対する逆行列 A^{-1} は以下のような条件を満たす。このとき A は正則であるという。すなわち

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

ここで E は単位行列である。単位行列にいかなる行列を作用させても元の行列になる。そのため、式 (3) の両辺に A^{-1} を作用すれば x と y を求めることができる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a & b \\ d & e \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} a & b \\ d & e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a & b \\ d & e \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} c \\ f \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (6) \end{aligned}$$

逆行列の定義は、 A の余因子行列 \bar{A} に行列式の逆数を乗じたものが逆行列となる。ここで、余因子行列とは式 (7) のように余因子 \bar{a}_{ij} を以下のように並べ替えたものである。

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} \bar{a}_{11} & \cdots & \bar{a}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{a}_{n1} & \cdots & \bar{a}_{nn} \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (7)$$

\bar{a}_{ij} は行列 A において i 行と j 列を除いた成分で成り立つ $(i-1)$ 行 $(j-1)$ 列の行列式に $(-1)^{i+j}$ を乗じたものと定義される。このことを利用すれば、 2 行 2 列の

正方行列の逆行列が以下のように導出される。

$$A^{-1} = \frac{1}{ad-bc} \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (8)$$

さて、正方行列の場合は正則であれば逆行列を作用させることで単位行列が得られることは理解できる。しかし、正方行列ではない場合、どのようにすればよいだろうか。その際には「擬似逆行列」という概念が用いられる。

例えば $m \times n$ ($m \neq n$) の行列において、 n 元 1 次方程式を解くことを考える。 x_i ($i=1, 2, 3, \dots, n$) を未知数とすると

$$\begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m,1} & \cdots & a_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (9)$$

しかしながら、左辺の係数の行列は正方行列ではないため、余因子行列を求めることはできない。そこで、いったん左辺の係数行列の行と列を入れ替えた転置行列を式の左側に作用させる。すると

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{m,1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1,n} & \cdots & a_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m,1} & \cdots & a_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{m,1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1,n} & \cdots & a_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \cdots \cdots \cdots \quad (10) \end{aligned}$$

となる。左辺の二つの行列はそれぞれ $n \times m$ と $m \times n$ 行になるため、その積により得られる行列は $n \times n$ 行列となり、正方行列が得られる。このようにして作られた $n \times n$ 行列の逆行列を作用させれば x_i が「擬似的」に求めることができる。一般的に行列 A の転置行列は A^t と表現されるため、未知数のベクトル x は

$$x = (A^t A)^{-1} A^t c \cdots \cdots \cdots \quad (11)$$

のようにして求めることができる。ただし、これは最小二乗法による解法と同じ結果になることを付記しておく。すなわち、得られた x は C を最もよく再現する Ax を与える。このようにして求められた解は最適解 (または妥協解) と呼ばれる。

2.3 固有値と固有ベクトル

例えば行列 A をベクトル x (ただしゼロベクトルを除く) に作用させるとき、以下のような関係が成り立つとする。

$$Ax = \lambda x \cdots \cdots \cdots \quad (12)$$

これを満たすベクトル x を固有ベクトル、 λ を固有値と

定義する。すなわち、 A という行列を作用させて x を線形変換したとしても、その結果は x の λ 倍、すなわちスカラー倍であるような関係を表している。2行2列行列の成分を用いて表現すると

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \dots\dots\dots (13)$$

であり、得られる方程式は

$$(a-\lambda)x + by = 0 \dots\dots\dots (14)$$

$$cx + (d-\lambda)y = 0 \dots\dots\dots (15)$$

となる。固有ベクトルを求めるということは、結局のところ上記の方程式の解が $x \neq 0$ かつ $y \neq 0$ を満たすものを求め、固有値とはその条件を満たす λ を求める作業に等しい。すなわち、式 (4) を利用し $(a-\lambda)(d-\lambda) - bc = 0$ から λ を求めていることになる。しかし、基本的には連立方程式を解くための技術的な用途の面が強く、それによって得られる固有値および固有ベクトルが何を示すのか分かりにくい。具体的な例を当てはめて解いたときに、初めて分かることが多い。例えば、多数の基底を有するシュレディンガー方程式の固有値および固有ベクトルをエネルギー変分法と組み合わせて解くと、量子エネルギーおよび固有関数を求めることができる。

2.4 対角化

行列の固有値と固有ベクトルを解くことができれば、目的の行列を対角化することができる。式 (12) に対して得られた固有値および固有ベクトルの集合行列をそれぞれ X (ただし $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$) と Λ とすると、

$$AX = X\Lambda$$

が成り立つ。ここで、 Λ は

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} \dots\dots\dots (16)$$

である。ここで、両辺に X の逆行列を作用させると、

$$\Lambda = X^{-1}AX \dots\dots\dots (17)$$

となる。すなわち、固有ベクトルの集合行列を用いることで行列 A を対角化することができる。これを利用すると

$$A^n = (X^{-1}AX)(X^{-1}AX)\dots(X^{-1}AX) = X^{-1}A^nX \dots\dots (18)$$

すなわち

$$A^n = X\Lambda^nX^{-1}$$

となり、 A^n の計算が容易になることが理解できる。こ

のことは、行列の対角化は行列の固有値問題を解くということと同じ意味合いを有することが分かる。

ここまで、行列の基礎についてその概観を述べた。これらの内容は大学の線形代数の講義にてよく説明されるが、化学との接点については「化学数学」と称する講義がない限り触れられることはない。次節以降では、実際に分析化学で用いられている手法と関連させて行列の有用性について論じる。

3 ケモメトリクスの基礎と行列

分析機器を用いる定量分析において、アウトプットとして得られるシグナルは基本的には物質の量に応じて増減する。例えば、蛍光光度計においては、物質から発せられる蛍光の光子を光電子増倍管により増幅しその電流値を計測しており、この電流値が光子量、すなわち物質質量に対して比例する。また吸収分光測定においては、物質質量に応じて減少した透過光強度を電流値にて計測し、Beer-Lambert 則に従って吸光度に換算することで、物質質量に比例したシグナルを得る。よって、様々な物質によるシグナルが理論的に加算されることでアウトプットとして得られる場合、その理論に基づいて線形的に解析をすることで、個別の情報を得ることができる。

分析化学の講義においてもその一般的な考え方は教授されている。例えば以下のような演習問題は、大学院入試問題の基礎問題として頻出である。

「 A と B の混合溶液の吸収スペクトルを光路長 1 cm のキュベットを用いて測定した時、波長 λ_1 において吸光度は A_1 であった。また λ_2 において吸光度は A_2 であった。この時、 A と B の濃度 C_A, C_B をそれぞれ求めよ。ただし λ_1 におけるそれぞれのモル吸光係数は $\epsilon_{A,\lambda_1}, \epsilon_{B,\lambda_1}$ 、 λ_2 におけるそれぞれのモル吸光係数は $\epsilon_{A,\lambda_2}, \epsilon_{B,\lambda_2}$ とする。」

解説書において、この問題の多くは基本的には2元1次連立方程式として解かれる。すなわち、Beer-Lambert 則に基づいて以下のような連立方程式が立てられる。

$$\epsilon_{A,\lambda_1}C_A + \epsilon_{B,\lambda_1}C_B = A_1$$

$$\epsilon_{A,\lambda_2}C_A + \epsilon_{B,\lambda_2}C_B = A_2$$

しかしながら、この解法を行列であえて解くことは、ケモメトリクスへの1歩となり得る。これを、行列に置き換えると、以下のような形式で書くことができる。

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{A,\lambda_1} & \epsilon_{B,\lambda_1} \\ \epsilon_{A,\lambda_2} & \epsilon_{B,\lambda_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (19)$$

この式から、個々の濃度を求めるには、吸光度に対してモル吸光係数の行列の逆行列を作用すればよい。すなわち

$$\begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{A,\lambda_1} & \varepsilon_{B,\lambda_1} \\ \varepsilon_{A,\lambda_2} & \varepsilon_{B,\lambda_2} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\varepsilon_{A,\lambda_1}\varepsilon_{B,\lambda_2} - \varepsilon_{A,\lambda_2}\varepsilon_{B,\lambda_1}} \begin{pmatrix} \varepsilon_{B,\lambda_2} & -\varepsilon_{B,\lambda_1} \\ -\varepsilon_{A,\lambda_2} & \varepsilon_{A,\lambda_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \dots (20)$$

となる.

4 主成分分析と行列—固有値問題の活用—

上記の例では、吸光度に係る物質が A と B の 2 種類であることが分かっていた。しかし、成分数が未知の時はどうにしたらよだろうか。そのためには、まず成分の数を知ることが重要である。ここで用いられるのが主成分分析 (principal component analysis, PCA) である。ここで、主成分分析がどのようなものか、図示することを試みる。図 1 (A) は変数 (x, y) の集合を示している。座標軸は x - y 二次元座標であるが、図中の赤線に沿った軸を設定し直すと、集合の分散状態をよく表現できることは直感的に理解できる。ここで、新たに引き直す軸をベクトルとして捉える。すなわちスカラー量が 1 のベクトル (u, t) (ただし $u = \cos \theta, t = \sin \theta$) を新たに引き直す軸に平行なベクトルとし、このベクトルに沿った (これを正射影と呼ぶ) ベクトル v のスカラー量

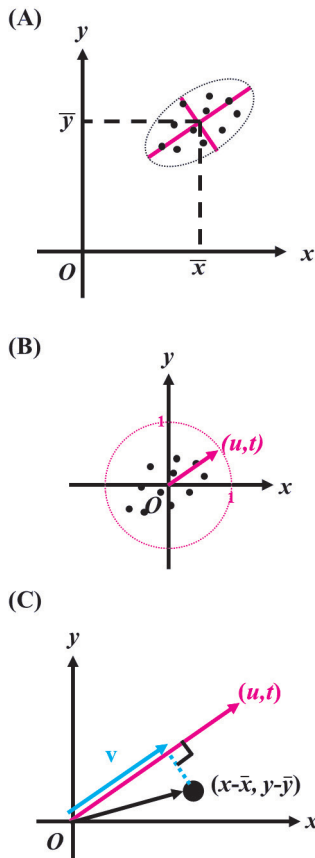


図 1 主成分分析の数学的背景
(A) サンプル分布 (B) 平均中心化後の分布 (C) 正射影による分散の計算

の 2 乗値 (すなわち分散) が最も大きくなる u および t を求める。この時、すべての情報を中心平均化、すなわちそれぞれの成分の平均値を差し引き、原点が各成分の平均値となるように座標移動させる操作を行う (図 1 (B))。ここで、単位円を表すベクトルのスカラー量は 1 であるから、各点の正射影 $|v|$ は内積によって表される。すなわち、

$$|v| = (x_i - \bar{x})u + (y_i - \bar{y})t \dots (21)$$

である (図 1 (C))。ここで、 \bar{x} と \bar{y} はそれぞれ x 成分と y 成分の平均値である。そこで、すべての点における正射影に対する分散 V は中心平均化されていることを考慮すると

$$V = \frac{1}{N} \sum \{(x_i - \bar{x})u + (y_i - \bar{y})t\}^2 = \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 u^2 + \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})ut + \frac{1}{N} \sum (y_i - \bar{y})^2 t^2 \dots (22)$$

これが最大になるような値を求める。ここで、Lagrange の未定乗数法を用いる。ここでベクトル (u, t) は単位円状に存在するから、条件は

$$u^2 + t^2 = 1$$

となる。未定乗数 λ を用いて

$$f(u, t, \lambda) = \frac{1}{N} \sum \{(x_i - \bar{x})u + (y_i - \bar{y})t\}^2 = \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 u^2 + \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})ut + \frac{1}{N} \sum (y_i - \bar{y})^2 t^2 + \lambda(1 - u^2 - t^2) \dots (23)$$

の極値問題を解くことで、 u, t, λ を求めることができる。式 (3) をそれぞれの変数で偏微分すると

$$\frac{\partial f}{\partial u} = \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 u + \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})t - 2\lambda u \dots (24)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{2}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})u + \frac{2}{N} \sum (y_i - \bar{y})^2 t - 2\lambda t \dots (25)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda} = 1 - u^2 - t^2 \dots (26)$$

となる。極値問題であるから式 (24) と (25) が 0 と等しい時、

$$\frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 u + \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})t = \lambda u \dots (27)$$

$$\frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})u + \frac{1}{N}\sum(y_i - \bar{y})^2 t = \lambda t \dots\dots\dots (28)$$

である。これを行列に書き直すと

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})^2 & \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \\ \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) & \frac{1}{N}\sum(y_i - \bar{y})^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ t \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} u \\ t \end{pmatrix} \dots\dots\dots (29)$$

となり、結局のところ左辺の2×2の行列の固有値問題を解くことで、 u, t, λ が得られる。これにより、ベクトル(u, t)を主成分として求めることができる。特に、この2×2の行列は x と y のそれぞれの分散および共分散からなっており、興味深いことに、この行列(分散共分散行列と呼ばれる)はデータセット行列とその転置行列の積によって表される。すなわち

$$\frac{1}{N} \begin{pmatrix} x_1 - \bar{x} & \dots & x_N - \bar{x} \\ y_1 - \bar{y} & \dots & y_N - \bar{y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 - \bar{x} & y_1 - \bar{y} \\ \vdots & \vdots \\ x_N - \bar{x} & y_N - \bar{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})^2 & \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \\ \frac{1}{N}\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) & \frac{1}{N}\sum(y_i - \bar{y})^2 \end{pmatrix} \dots (30)$$

となる。結局分散 V が大きくなる時、 λ も大きくなるから最も大きい固有値をとる固有ベクトルがそのデータ集合をよく表している新しい基準軸であると言える。逆に、明らかに固有値が小さい場合はその主成分による寄与は小さくなり、そのような軸で表される成分はノイズなどによる寄与と判断できる。

ここで図2に示されるスペクトルを例題にとって計算を試みる。簡素化のために、100 nm 間隔で取得した吸光度を表1に示す。一般的な分光光度計を用いるとより短い間隔で波長と吸光度をプロットしたものになることを付記する。この場合、波長の点数が5点である

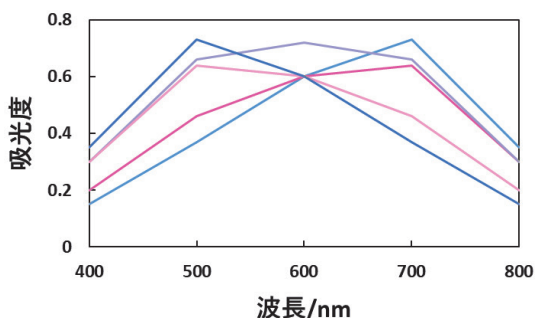


図2 主成分分析を行う吸収スペクトル

表1 サンプルとなる吸光度

サンプル番号	吸光度				
	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm
I	0.15	0.37	0.60	0.73	0.35
II	0.20	0.46	0.60	0.64	0.30
III	0.30	0.66	0.72	0.66	0.30
IV	0.30	0.64	0.60	0.46	0.20
V	0.35	0.73	0.60	0.37	0.15
平均値 (I~V)	0.26	0.57	0.62	0.57	0.26

表2 中心平均化された各波長における吸光度

サンプル	中心平均化された吸光度				
	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm
I	-0.11	-0.20	-0.02	0.16	0.09
II	-0.06	-0.11	-0.02	0.07	0.04
III	0.04	0.09	0.10	0.09	0.04
IV	0.04	0.07	-0.02	-0.11	-0.06
V	0.09	0.16	-0.02	-0.20	-0.11

から、上述の議論を5次元空間に拡張して議論を進める。まず、各波長における吸光度の平均値をとり、各点から平均値を差し引く。中心平均化された吸光度を表2に示す。その後、式に基づいて分散共分散行列を求めると、以下ようになる。

$$\begin{pmatrix} -0.11 & \dots & 0.09 \\ -0.20 & \dots & 0.16 \\ -0.02 & \dots & -0.02 \\ 0.16 & \dots & -0.20 \\ 0.09 & \dots & -0.20 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -0.11 & -0.20 & -0.02 & 0.16 & 0.09 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0.090 & 0.16 & -0.02 & -0.20 & -0.11 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.027 & 0.049 & 0.0048 & -0.041 & -0.023 \\ 0.049 & 0.091 & 0.011 & -0.071 & -0.041 \\ 0.048 & 0.011 & 0.012 & 0.011 & 0.0048 \\ -0.041 & -0.071 & 0.011 & 0.091 & 0.049 \\ -0.023 & -0.041 & 0.0048 & 0.049 & 0.027 \end{pmatrix} \dots\dots (31)$$

この分散共分散行列の固有値問題を解くことで、固有ベクトルと固有値を得ることができる。行列の固有値は Matlab などの数値計算ソフトウェアを用いることで得られる。フリーソフトウェアも充実しており、その例として Scilab や Octave などが挙げられる。ここでは、Matlab を用いることを仮定する。上記の分散共分散行列を A とすると

$$[V, D] = \text{eig}(A)$$

というスクリプトを利用することで行列 V に固有ベクトル、行列 D に固有値が出力される。実際に計算してみると固有値の大きい順番に

$$0.212, 0.0349, 7.85 \times 10^{-18}, 6.23 \times 10^{-18}, -4.02 \times 10^{-17}$$

という値が得られる。ソフトウェアによっては固有値が

あまりにも小さい場合、0とみなされることがある。ここで2番目と3番目の間に大きな差がある。これは2番目まではスペクトルの変動を表すのに必要な固有ベクトルであることを示しており、3番目以降はその成分が無くても十分にデータの集合を説明することができる。この数はこのスペクトルを構成している成分の数を表している。すなわち、図のスペクトルは二つの成分のスペクトルの和によって表されるということが推定できる。このようにして固有値の変動からスペクトルを構成する成分数を推定することができるものの、他の成分よりも寄与が小さな成分に係る固有値は小さくなる傾向があるため、この点は留意されたい。

この手法を分光スペクトルに適用することで、溶液構造や分子の会合状態などが解明されてきた。Shimoakaらは水とエチレングリコールの混合溶媒の赤外分光スペクトルを取得し、これを主成分分析することで、2成分の混合溶媒であるにもかかわらず、スペクトルが3成分からなることを明らかにし、交互最小二乗 (alternative least square, ALS) 法を用いて第3の成分が水とエチレングリコールが1:4の物質比で構成される複合体であることを報告した³⁾。また、Adachiらはグリシンの核生成過程をラマン分光測定し、得られたスペクトルを主成分分析することでα-グリシンが生成する前に数珠上につながった結晶胚前駆体が生成することを明らかにした⁴⁾。このように、スペクトルの集合を主成分分析することにより、新たに生成した成分の特定につながり、さらにALS回帰法や非負値行列分解によりその新たな成分のスペクトルを見つけ出すことをアシストする。そのために用いられる主成分分析は結局のところ各波長点における中心平均化されたスペクトルの固有値問題を解くことのできるという、行列の真骨頂である解析法であると考えることができる。すなわち、行列 (線形代数) は現代のケモメトリクスの根幹を成しているといっても過言ではない。

5 「仮想光」を行列の力で実現する — MAIRS 法 —

行列がいかにして最先端計測の現場で用いられているかを紹介したい。まずは、分光法の代表例である、多角入射分解分光 (multiple-angle incidence resolution spectrometry, MAIRS) 法は2002年にHasegawaにより提唱された手法であり、現在では機能性薄膜の分子集合構造を分子配向解析の観点から解明するための強力なツールとして用いられている⁵⁾。その大きな特徴は入射光の進行方向に対して薄膜試料を垂直に配置するのではなく、幾分か傾けて配置することで現実世界ではありえない「縦波の光」を数学的に作り出すことにある。これにより、従来の偏光測定では面内振動しか計測できなかったものが、面外振動の情報も取得できるようになった。この原

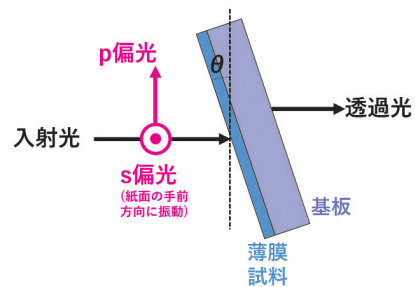


図3 MAIRS法の試料設置の概略図

理はまさに、「仮想光」と「現実光」の線形代数を行列により解明するという、行列のパワーを最大限に生かした手法であると考えられる。

実験においては、図3のように非偏光の入射光の進行方向に対してθだけ傾けて薄膜試料を配置する。この光が試料を透過する際にはs偏光は面内振動に対して相互作用を起こす。p偏光についてはθだけ試料が傾いているため、試料の傾きに対してベクトル分解することで面内振動と面外振動方向に分解することができる。この時、試料を透過した光は面内振動に関する情報と面外振動に関する情報を有している。これを透過スペクトルSとして表現すると、

$$S = \begin{pmatrix} s_{\theta_1, \lambda_1} & \cdots & s_{\theta_1, \lambda_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{\theta_M, \lambda_1} & \cdots & s_{\theta_M, \lambda_N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{IP, \theta_1} & r_{OP, \theta_1} \\ \vdots & \vdots \\ r_{IP, \theta_M} & r_{OP, \theta_M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{IP, \lambda_1} & \cdots & S_{IP, \lambda_N} \\ S_{OP, \lambda_1} & \cdots & S_{OP, \lambda_N} \end{pmatrix} \cdots \quad (32)$$

のように記述できる。このrベクトルは、面外および面内スペクトルを重ね合わせるときの重み係数である。この重み係数は偏光の電場振幅を考えて得られる。入射角を考慮したp偏光の電場の面外および面内方向への寄与の導出はあまり簡単ではないが、以下のような行列で書けることがわかっている。

$$R = \begin{pmatrix} r_{IP, \theta_1} & r_{OP, \theta_1} \\ \vdots & \vdots \\ r_{IP, \theta_M} & r_{OP, \theta_M} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 1 + \cos^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_1 \tan^2 \theta_1 & \tan^2 \theta_1 \\ \vdots & \vdots \\ 1 + \cos^2 \theta_M + \sin^2 \theta_M \tan^2 \theta_M & \tan^2 \theta_M \end{pmatrix} \cdots \quad (33)$$

すなわち、入射角が分かればどのような割合で面内振動によるスペクトルと面外振動のスペクトルが加算されているか推察できる。よって、いくつかの角度で透過スペクトルを取得し、そのスペクトルの束に対して重み係数

行列を用いた最小二乗解を計算すると、面内方向の振動スペクトルと面外方向のスペクトルを取得することができるのである。すなわち、

$$\begin{pmatrix} S_{IP,\lambda 1} & \cdots & S_{IP,\lambda N} \\ S_{OP,\lambda 1} & \cdots & S_{OP,\lambda N} \end{pmatrix} = (R^+R)^{-1}R^+S \dots\dots\dots (34)$$

を計算することでそれぞれのスペクトルを取得できる。入射光に対して透過性を有する基板上的のいかなる薄膜試料に対しても適用できる堅牢な手法である。

初めて報告された MAIRS を用いた測定はゲルマニウム基板上のステアリン酸カドミウムの Langmuir-Blodgett 膜である。実際のスペクトル解析の様子を図 4 に示す⁵⁾⁶⁾。試料の角度を変えて測定した赤外吸収スペクトルを図 4 (A) に示す。これからバックグラウンドを差し引き、式 (34) を用いて得られた面内振動と面外振動のシングルビームスペクトルを図 4 (B) に示す。これを吸光度スペクトルに変換したものが図 4 (C) である。面内振動においては、高波数領域において CH₂ の非対称および対称伸縮振動、CH₂ の対称変角振動、および COO⁻ の非対称伸縮振動によるピークが観測された。一方で面外振動においてはこれらの振動は減衰される代わりに、COO⁻ の対称伸縮振動が現れている。これらの様子は、どのような官能基が膜に存在しているか、どの官能基が基板と接触しているかだけでなく、分子がどの向きを向いてそろって配向しているのかという 2 次元的な情報を与えてくれる。これにより、非金属基板上の芳香族化合物や有機エレクトロルミネッセンス素子の配向性の解析が可能になった⁷⁾。また、X 線回折法では解析できなかった非晶の薄膜の解析を可能にし、MAIRS

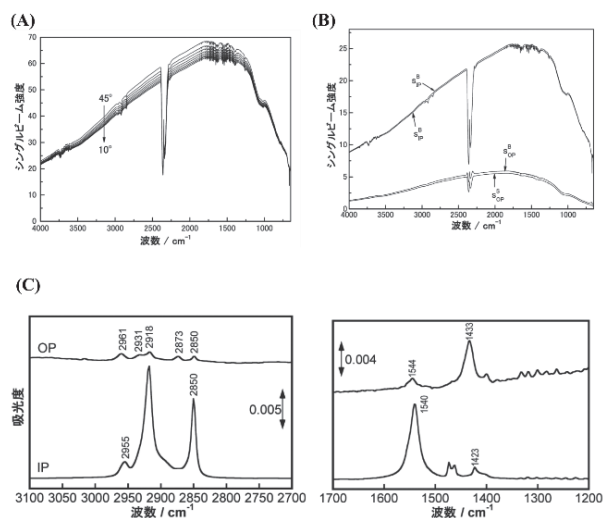


図 4 MAIRS による Ge 基板上のステアリン酸カドミウム LB 膜の測定 (A) 様々な入射角で測定したシングルビーム赤外スペクトル (B) 式 (34) を用いて解析して得られた面外および面内振動スペクトル (C) 面外および面内方向の赤外吸収スペクトル. Ref. 6 より転載.

が相補的な解析法に位置づけられることは非常に意義深いと考えられる。さらに、現在は偏光角を制御する第 2 世代 MAIRS (MAIRS2) も登場し、赤外分光法の長年の課題であった水蒸気ピークの高度な除去や、試料由来の光学フリッジも大きく減らすことを可能にした⁸⁾。実験上のトリックと行列操作を組み合わせた MAIRS 法は有機薄膜を多用する半導体技術や電池の開発における基礎解析法として重要な位置を占めている。

6 行列の数学的性質をアルゴリズムに反映させる—アダマール行列を用いた分析手法—

行列を用いることで、理論的に線形性を有する事象を推定できることがわかった。例えば、物理的なシグナルの線形性のみならず、行列の数学的性質を実験操作のアルゴリズムに反映させることで実現される分析手法もこれまでに報告されてきた。その一つとして、アダマール行列を用いた分析手法が挙げられる。とりわけアダマール変換分光法はその発端となった分光分析手法である⁹⁾¹⁰⁾。この手法は分光強度の小さなスペクトルをいかに精度良く得るかという問題を主眼において開発された。その根底には「いくつかの波長データをまとめて計測することで検出器に入る信号強度を増やし、ノイズの影響を少なくする」という考えがあり、フーリエ変換分光とは異なるアプローチではあるものの、目的とするところは同じである。実験の概要を図 5 に示す。簡単に説明すると、エネルギー分散型分光およびイメージング分光器において、アダマール行列が示すアルゴリズムに基づくマスクを作成し、そのマスクを通して検出器で測光する。得られた一連の信号強度をアダマール行列の逆行列を作用させることで、元のスペクトルを推定するという手法である。

ここで、アダマール行列とは以下のような条件を満たす行列である。すなわち

- 1) 行列の成分が +1 と -1 から成り、かつ
- 2) 行列式が $n^{n/2}$ となる行列

の条件を満たす $n \times n$ の正方行列である。このような条

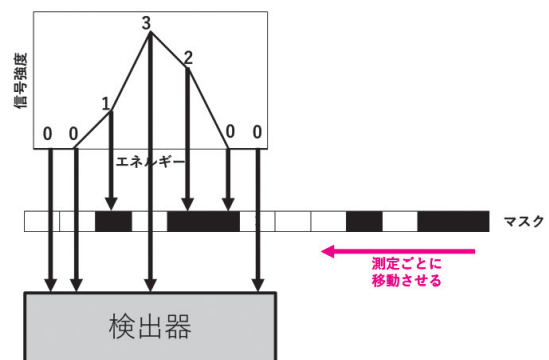


図 5 アダマール変換分光の実験概要

件を満たす行列として、 $n=8$ の時は

$$H_8 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \dots\dots (35)$$

が挙げられる。特筆すべきは、1行目および1列目を除く7×7の正方行列は巡回行列になっていることである。

ここで、アダマール行列を分光分析へ適用するための数学的処理を記す。このアダマール行列を成分がすべて1の8×8の正方行列 B_8 から減算して2で割ると以下のような行列 M が得られる。

$$M = \frac{1}{2}(B_8 - H_8) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots (36)$$

という行列が得られる。ここでも、1行目および1列目を除く7×7の行列は巡回行列になっていることが分かる。ここで、ある1×8のベクトル $x^+ = (x_0, x_1, \dots, x_7)$ を M 行列に作用させてみる。ただし、ここで $x_0 = -(x_1 + x_2 + \dots + x_7)$ とする。すると、 $Bx = 0$ になることは自明であり、

$$Mx = \frac{1}{2}(Bx - Hx) = -\frac{1}{2}Hx \dots\dots (37)$$

となる。ここで、 $Mx = y$ とし、 y から x を求めることを考える。

アダマール行列の性質から $H^+H = (N+1)E$ となることから、

$$H^+y = -\frac{1}{2}H^+Hx = -\frac{(N+1)}{2}x \dots\dots (38)$$

より

$$x = -\frac{2}{N+1}H^+y \dots\dots (39)$$

となることが分かる。

このことを分光スペクトルに置き換えてみる。その時の実験的操作を図6に表した。例えば、 x ベクトルというスペクトルが存在し、そのスペクトルが M という行列を作用されて、 y というシグナルが得られたとする。 x に M を作用するという事は、 x^+ と M の各行ベクトルとの内積のベクトルが y ということに等しい。この時、イメージング分光器などを想定すれば、ある波長の光を透過するかしないかを M に基づいて作製されたマスクが決める。マスクを通過した光の強度の総和が y となる。さらに、 M が巡回行列であることを考えれば、マスクを少しずつ横にずらしながら測定して、それごとに信号強度の総和を測定することで計算の通りの測定が可能になる。その得られた強度を成分に持つベクトルに H の転置行列を作用させ、 $2/(N+1)$ を乗ずることで、強度の総和からスペクトルを推算することができる。これは、 M が1と0から成り、巡回行列であること、また H とその転置行列の積が単位行列となること、などアダマール行列の特性を利用することで、アウトプットからインプットの情報を容易に得ることができる。

さて、このアダマール行列は分光手法のみならず、分離計測にも用いられている例を紹介したい。Kanetaらにより考案されたアダマール変換キャピラリー電気泳動が代表例である^{11)~13)}。これは、ノイズに埋もれるような微量の試料であってもアダマール行列に従ったシー

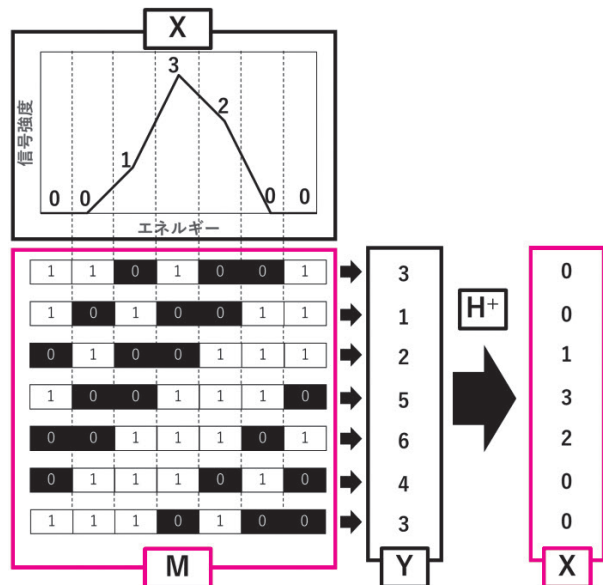


図6 アダマール変換分光の数学的処理

ケンスに基づき試料をキャピラリー電気泳動に導入し、得られたエレクトロフェログラムに対してアダマール逆行列を作用させることで、行列の直交性を利用してノイズをキャンセルし、高感度に検出することができるようになる。

その原理図を図7に示す。Kanetaらは試料中のアルゴリズムをレーザーによる光スイッチにより実現している(図7(A))。図7(B)に示すような S/N 比の小さなエレクトロフェログラムがある。例えば、モル吸光係数や量子収率が小さい、あるいは濃度が低いサンプルを電気泳動するとこのようなエレクトロフェログラムが得られる。この条件で試料をマスク行列に従って注入する。すなわち、マスク行列の1は1秒間注入、0は1秒間注入しないというアルゴリズムに従って試料注入を行う。すると、得られるエレクトロフェログラムは図7(C)のようになる。このエレクトロフェログラムに対してアダマール行列の逆行列を作用させることで、図7(D)のような S/N 比のよいエレクトロフェログラムが得られる。アダマール行列を用いることで S/N は $(N+1)/(2N^{0.5})$ 倍になることが理論的に示されている。試料注入の方法として光スイッチ以外にもマイクロ流体デバイスやマイクロコンピュータなどと組み合わせることで、より簡易的な手法で連続的な試料注入が実現されるものと考えられる。

ノイズとの戦いは微量分析などにおいては永遠の課題であり、物理的および化学的なアプローチや信号処理が一般的に展開されている。しかし、それに伴い試料のグレードや装置の高性能化の要求が懸念されることがあ

る。一方で、アダマール変換やフーリエ変換のような数学的手法は得られたシグナルの処理により S/N 比を向上することから装置の簡略化が見込める。Pythonなどのライブラリーが充実したプログラミング言語の普及により、これらの数学的な処理は容易に自動化もできるようになった。今後、このように多様な演算を駆使した分析手法はより一般的に普及される可能性がある。その一方で、これらの原理をブラックボックス化せず、利用者がその原理を的確に理解する必要がある。そのことはデータの質を担保することにつながると考える。

5 おわりに

以上のように、分析化学において行列は非常に有用であるということが分かる。特に、アウトプットされたデータが理論式あるいは経験式に基づく線形結合で表されるのであれば、その項を打ち消すように行列を作用させることで、埋もれた情報を正しく取り出すことができる。この考え方は、データの加算性が成り立つデータであれば様々な系に適用できることを意味している。著者らの研究グループでも、色彩情報であるRGB値と分光スペクトルの線形結合性を利用し、カラー画像の画像処理と行列処理によりスペクトルを再現し、比色分析に適用した研究例を報告している^{14)~16)}。本稿が議論のきっかけとなり、また分析化学の講義において行列を積極的に利用するための教材となれば幸いである。

謝辞 本稿の執筆にあたり、京都大学化学研究所長谷川健教授にご助言いただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

文 献

- 1) 例えば 齋藤正彦著：“線形代数入門”，第1版，(1966)，(東京大学出版会)。
- 2) 例えば D. Harris：“Quantitative Chemical Analysis” (2019)，(W. H. Freeman & Co Ltd)。
- 3) T. Shimoaka, T. Hasegawa：*J. Mol. Liq.*, **223**, 621 (2016)。
- 4) O. Urquidi, J. Brazard, N. LeMessurier, L. Simine, T. B. M. Adachi：*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **119**, 1 (2022)。
- 5) T. Hasegawa：*J. Phys. Chem. B*, **106**, 4112 (2002)。
- 6) 長谷川健：光学, **36**, 531 (2007)。
- 7) T. Hasegawa, N. Shioya：*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (2020)。
- 8) N. Shioya, K. Tomita, T. Shimoaka, T. Hasegawa：*J. Phys. Chem. A*, **123**, 7177 (2019)。
- 9) 蟻川達男：日本物理学会誌, **39**, 835 (1984)。
- 10) 杉本伸夫：分光研究, **35**, 225 (1986)。
- 11) T. Kaneta, Y. Yamaguchi, T. Imasaka：*Anal. Chem.*, **71**, 5444 (1999)。
- 12) T. Kaneta, K. Kosai, T. Imasaka：*Anal. Chem.*, **74**, 2257 (2002)。
- 13) K. Hata, Y. Kichise, T. Kaneta, T. Imasaka：*Anal. Chem.*, **75**, 1765 (2003)。
- 14) A. Inagawa, A. Sasaki, N. Uehara：*Talanta*, **216**, 120952 (2020)。
- 15) A. Inagawa, K. Saito, M. Fukuyama, M. Numata, N. Uehara：*Anal. Chim. Acta*, **1182**, 338952 (2021)。

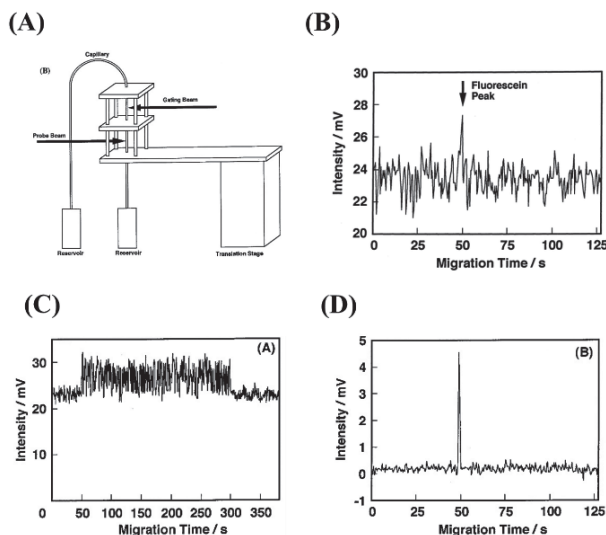


図7 アダマール変換キャピラリー電気泳動の概念図

(A) 試料注入装置；(B) 通常のキャピラリー電気泳動で得られるエレクトロフェログラム；(C) (D) マスク行列 (M) に従って注入して得られたエレクトロフェログラム；(D) (C) のエレクトロフェログラムをアダマール変換して得られたエレクトロフェログラム。Reprinted from Ref. 11 with permission from the American Chemical Society.



稲川 有徳 (INAGAWA Arinori)
宇都宮大学工学部 (〒321-0912 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2). 東京工業大学理工学研究科化学専攻博士後期課程修了. 博士(理学). 《現在の研究テーマ》マイクロ空間での相分離を利用した分析計測法の確立. 《主な著書》Ice Microfluidics (Springer Nature). 《趣味》ハーモニカ, 譜面探し.
E-mail : ainagawa@cc.utsunomiya-u.ac.jp

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 2 が出版されました！ 初学者必見！ 正しく分析するための 241 ページです。

本書は書籍化の第二弾として、「入門講座」から分析試料の取り扱いや前処理に関する記事、合計 36 本を再録しました。『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

本書は下記の二章だてとなっています。

〈1 章 分析における試料前処理の基礎知識〉

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. 土壌中重金属分析のための前処理法 | 11. 大気中揮発性有機化合物分析のための前処理 |
| 2. 岩石試料の分析のための前処理法 | 12. 放射性核種分析のための前処理法 |
| 3. プラスチック試料の分析のための前処理法 | 13. 脂質分析のための前処理法 |
| 4. 金属試料分析のための前処理 | 14. 糖鎖分析のための試料前処理 |
| 5. 分析試料としての水産生物の特徴と取り扱い | 15. イムノアッセイのための前処理法 |
| 6. 食品分析のための前処理法 | 16. 加速器質量分析における超高感度核種分析のための試料前処理法 |
| 7. Dried blood spot 法による血液試料の前処理 | 17. 生元素安定同位体比分析のための試料前処理法 |
| 8. 生体試料のための前処理法 (液-液抽出) | 18. セラミックス試料分析のための前処理法 |
| 9. 生体試料のための前処理法 (固相抽出) | |
| 10. 環境水試料の分析のための前処理法 | |

〈2 章 分析試料の正しい取り扱いかた〉

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| 1. 生体 (血液) | 10. 岩石 |
| 2. 生体 (毛髪) | 11. 食品 (農産物の残留農薬) |
| 3. 金属 (非鉄金属) | 12. ガラス |
| 4. 金属 (鉄鋼) | 13. 環境 (陸水) |
| 5. 食品 (酒類) | 14. 温泉付随ガス |
| 6. 医薬品 (原薬・中間体・原料) | 15. 透過電子顕微鏡観察の試料調整 |
| 7. 海水 (微量金属) | 16. 環境 (ダイオキシン類) |
| 8. 考古資料 | 17. 高分子材料 |
| 9. 海底下の試料 (地球深部の堆積物および岩石) | 18. 沈降粒子 |

なお、『ぶんせき』掲載時から数年が経過しているため、記事の中には執筆者の所属も含め、部分的に現在の状況とは異なる内容を含むものがあるかもしれません。本書では、各記事の『ぶんせき』掲載年を明記することで、再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご了承いただきたく、お願い申し上げます。本シリーズが化学分析の虎の巻として多くの方に活用されることを願ってやみません。