

# パソコンによる分光スペクトルの解析

—大型計算機からパソコンへ—

Analysis of high-resolution spectrum  
by use of a personal computer

上原博通\*  
Hiromichi Uehara

近年パソコンの性能が大幅に向上し、高性能のものは IBM360 に匹敵するといわれるまでになった。かつての IBM360 ユーザーである筆者にとって、誰でもが比較的容易に手にし得るパソコンが 360 に匹敵するとは思ってもよらぬことであった。

筆者は 25 年以上にわたって高分解能スペクトルの解析等に大型計算機を用いている。その計算内容および量がどの程度のものかという点、我々の場合結局次の二つのようなものである。

- (1) 50 次程度の行列の固有値を求めることを数十回繰り返す。
- (2) 600~1,000 個のスペクトル線を十数個のパラメーターによって非線形最小自乗 fit する。

(1)あるいは(2)を骨子とする分光スペクトルの解析の計算は、15~6 年前の大型計算機では cpu time 10 分以上を必要とし、またメモリ容量も最大 5~10M バイトを必要とする。したがってこれらの計算を従来のパソコンで行なうことは不可能であり、4 年次の卒業研究でもこれらは全て大型計算機を用いて行なうよう指導してきた。

しかし、パソコンの現状が冒頭に述べたようになってくると話しが違ってくる。さらにそのような状況下で高分解能スペクトルの解析程度の計算が、依然として大型計算機あるいはワークステーション級の計算機を用いなければできないといった印象を学生に与えていたのでは不勉強であろう。また、計算機の一ユーザーとしても最新のパソコンの性能は把握しておく必要がある。

このように考えて、平成 2 年度に特色ある教育研究として補助金を大学にお願いし、PC-H98 model 100 システムを買っていただいた。

結論として、購入したパソコンと用いた OS の能力は科学計算用として申請時の予想、期待をはるかに越えていたといってよい。城西大学薬学部山田先生のお薦めがあったので、報告を兼ねてパソコンを用いた高分解能スペクトルの解析方法の開発について、簡単なレポートを書かせていただくことにした。

---

\* 城西大学理学部

## 1. パソコンの性能と用いた OS

パソコンは PC-H98 model 100 である。本機は 32 ビット CPU 486 (25MHz) と数値データプロセッサを内蔵している。ユーザーズメモリは 33.5M バイトであり、補助記憶装置として 100M バイトタイプ 3.5 インチ固定ディスクを内蔵しているが、加えて 100M バイト固定ディスクユニット一台も接続している。プリンタはキャノン LASER SHOT である。

科学計算に用いている OS は日本語 MS OS/2 (Ver 1.21) である。OS/2 では、DOS に存在する 640K バイトのメモリ容量の制限（プログラムが扱うことのできる領域）が解放されていて、16M バイトまでプログラムを展開することができ、さらに仮想記憶機能によって各タスク毎に 1G バイトのメモリ空間がある。これが OS に OS/2 を用いた理由である。我々が大型計算機でしている計算を DOS FORTRAN を使ってしようとする、例外なく 640K のメモリ制限に引っかかってしまう。これをクリヤして計算するのはかなり困難であろう。OS/2 にはこの心配が全くない。さらに OS/2 はマルチタスク機能を備えておりこれも科学計算をするに際して非常に有用であった。

## 2. OS/2 ユーザーの状況

筆者が行なっている科学計算は日本語 MS OS/2 FORTRAN (Ver 3.01) と N88 日本語 BASIC (86) (PM 版) (Ver 1.0) による。OS/2 は上に述べたような利点があるにもかかわらず、筆者の専門分野（分子分光学）では使用している例を知らない。OS/2 はシステム領域として固定ディスク 20M バイト以上を必要とするため一般的に評判が悪かったようであるが、最近のパソコンでは 100M バイトの内蔵固定ディスクは普通であるからこの点はもはや問題にならないであろう。筆者の専門外でもユーザーはかなり少ないようでありこれを納入した SE は OS/2 を全く知らなかった。

OS/2 FORTRAN は FORTRAN 77 でありプログラム自体は従来大型計算機で用いていたものとなんら変わるところがない。しかしながら、コンパイルとリンクに問題があり、当初コンパイルとリンクに関する命令はマニュアル通りに行なってもエラーが出て、FORTRAN を使用できなかった。

インストールに問題がある可能性もないとは言い切れないが、これまで検討した印象ではコンパイルとリンクに関して問題がある可能性がある。この点 OS/2 BASIC では全てマニュアル通りに動作し、OS/2 でも FORTRAN のユーザーが特に少ないという印象を持った。

### 3. OS/2 FORTRAN の起動

科学計算は FORTRAN を用いて行なうのが通例である。FORTRAN のソースファイルに対し、マニュアルに従ってコンパイル・リンク命令を起動すると、当然そのまま実行可能ファイルが作成されるはずのところエラーが出て止まり、実行可能ファイルができなかった。この問題が最初でかつ最も手こずったものであった。コンパイル、リンク命令を種々試みても環境設定を検討しても解決できなかった。エラーメッセージは DOSCALLS. LIB がいない、というものである。DOSCALLS. LIB は OS/2 のシステムファイルであって、OS/2 のシステムを格納してあるディレクトリから拾ってこれるはずのものである。結局、何回か NEC information center の OS/2 担当の方に問い合わせ、次の手段によって解決できた。

リンカに対する指定のオプション（コマンド F77 に対してのみ有効）/H を用いて DOSCALLS. LIB をリンカに引き渡す。/H はデフォルト以外のファイルをリンカに引き渡すオプション命令であり、DOSCALLS. LIB は当然デフォルトであるはずのものであるから、リンカに何らかの問題があるようである。これ以外にもリンカについては、リンクしたいソースファイルが幾つかあった場合には当該ファイル名を並べて書けばリンクするはずであるがしない、といった難点もある。これは、当該ファイルを並べたものを 1 個のソースファイルとして取り扱うことによって解決する。

DOSCALLS. LIB の問題は解決に極めて長い期間を必要としたが、これをどう解決したかというプロセスは OS/2 FORTRAN を使用できるようにするために非常に有用であった。すなわち、マニュアル通りの操作を行なうまもなく行かなくても、べつにユーザーに間違いがあるわけではないということである。そこで OS/2 FORTRAN をマニュアル通りに使用してエラーがでた時は、そのエラーをクリヤーすべきオプションないしは命令を探すことにした。この方法によってこれまで全てのエラーをクリヤーし PC-H98 で FORTRAN が使用できるようになった。

### 4. OS/2 FORTRAN による計算

ひとたび FORTRAN を使用できるルートが確立すると、OS/2 FORTRAN が極めて強力かつ有能であることがわかった。その利点を挙げてみると、

- (1) 強力であることの最大の理由は前述のように事実上メモリ容量の制限がないことである。1G バイトのメモリ空間を持っているので、我々が作る分光解析のプログラムではどんなに大きい計算を実行してもメモリ制限によって実行不能になることはない。
- (2) データ入出力のデフォルトは画面である。これを用いるとプログラムのデバッグが極めて容

易である。

- (3) 計算実行時の入出力はデータファイルであるが、これらは FORTRAN ソースファイルと同様に OS/2 管理下のファイルになっているから、それらの管理すなわち編集、印刷などはファイルマネージャーの充実した機能をもって行なわれる。
- (4) グラフィックスもデータファイルとして取り扱うことができ、その表示、印刷もできる。
- (5) BASIC も FORTRAN と同様に OS/2 の管理下にある。筆者は計算は FORTRAN で、グラフィックスは BASIC で行なっているが、FORTRAN や BASIC の幾つかのタスクを一連のバッチジョブとして OS/2 命令で実行できる。
- (6) マルチタスクであるため現在実行中の操作を終了せずに、それ以前に必要であったが忘れていた操作、例えばプリンタの設定変更等、を行なうようなときに特に便利である。

等である。

## 5. 計算の実例

次に、分光スペクトル解析のために開発したプログラムのうちで比較的大きいものについて述べる。

### (1) 高分解能スペクトル線を最小自乗 fit して分子定数を決定する計算<sup>(1)</sup>

現在、我々が解析を必要とする高分解能スペクトルは、二原子分子について赤外ダイオードレーザー分光器あるいは赤外フーリエ変換分光器により得られるものである。何れにせよ得られるのは 500~1,000 個の異なる遷移波数であり、これらを振動回転エネルギー準位で最小自乗 fit するわけである。振動回転エネルギー準位の値は分子の振動回転ポテンシャルから、波動方程式の解として導かれるものである。原子間隔とか振動数などの分子定数に関する情報は全て振動回転ポテンシャルに入っている。ゆえに、最小自乗 fit の際に分子定数をパラメーターとすることによりそれらの値が決定される。

プログラミングでは、先ず 20 個余り（分子の種類により数が異なる）の分子定数をパラメーターとして振動回転ポテンシャルを書き、波動方程式を解くことによって 1,000~2,000 個の振動回転エネルギー準位の値を計算する。ここまでは厳密に記載するとずっと面倒なことになるが、分光学の専門に属するのでこれ以上は述べない。次に計算された振動回転エネルギー準位の値（分子定数がパラメーターになっている）を用いて 500~1,000 個の遷移波数の測定値を最小自乗 fit し、分子定数の値を決定する。最小自乗 fit の計算は汎用である。

大型計算機では最小自乗 fit の有用な汎用プログラムとして SALS<sup>(2)</sup> が多く使用されている。しかしこれをパソコンに移植もできないので「Fortran 77 による数値計算ソフトウェア」<sup>(3)</sup> に与え

られているものを使用した。使用したプログラムは小柳によるマルカート法非線形最小自乗 fit である。このプログラムは “ $m$  個の  $n$  変数関数  $\{f_i(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)\}_{i=1, m}$  の 2 乗和

$$S(x) = \sum_i f_i(x)^2$$

を極小にする  $x$  をマルカート法によって見出す” ものとして与えられている。これは全くの汎用プログラムであり、全ての問題は  $f_i(x)$  にもって行けばよい。いまの場合  $i$  は 500 ないし 1,000 個の実測遷移波数の数であり、 $x$  は 20 個余りの分子定数である。そこで、 $f_i(x) = (i$  番目の実測遷移波数) - (分子定数をパラメーターとして計算された振動回転エネルギー準位から求めた当該遷移波数の値) とすることにより、分子定数が最小自乗 fit によって決定される。このプログラムを用いた最小自乗 fit は非常に精密で良好な結果を得た。

このようにして製作した FORTRAN ソースプログラムは 2,200 行ほどのもので二原子分子に対し汎用であるが、このコンパイルは数分以内、実行時間は 10~30 分程度である。計算してみると上記 4. に述べた利点によって、特に大量のデータやファイルの取扱いの容易さ、多様性から、使い勝手は大型計算機をはるかにしのぐ。この程度の計算では計算に要する時間も実効的に大型と変わらないかむしろ速い。ここでは述べないが、グラフィックスの印刷も大型に多少劣る程度のものでできるので、スペクトルの解析を個人で行なう限りにおいては大型からパソコンへの移行は完全に行なわれ、大型計算機を使用する必要はなくなってしまった。

## (2) フーリエ変換による赤外ダイオードレーザースペクトルのフリッジ除去<sup>(4)</sup>

赤外ダイオードレーザー分光器を用いて観測されるスペクトルにはフリッジと呼ばれる規則的な波が不可避的にはいる。フリッジは一種のノイズであり、特に弱いスペクトルを読みとる妨害となって、シグナル対ノイズ比を制限している。図 (a) はダイオードレーザー分光器で観測したスペクトルの一例で、特にスペクトル線が弱い領域を示した。スパイク状のシグナルの連なりがフリッジであって分子のスペクトル線はほとんど認め得ない。このようなフリッジを取り除くことができれば分光感度は著しく向上する筈である。従来フリッジを取り除く方法はいろいろ考えられているが、我々のような測定方法の場合には基本的には方法がないということになっている。

もし筆者の手許に PC-H98 がなかったら、フリッジを計算機で取り除こうなどと考えなかったであろう。この種の操作は単一操作ではなく、何回か異なる計算をし、グラフィックスを用いて一連のデータの一部を取り除いたり加えたりする操作が連続するので、大型計算機では面倒で試みる気になれない。しかしながら上記(1)の計算を通して、このパソコンと OS の能力が筆者の予想をはるかに越えるものであるという認識があったがために、以下に述べるようなフリッジ除去の方法を着想し、実行してみる気になった次第である。その結果は当初の期待を越えるものであった。

図 (a) のトレースはアナログデータではなくデジタルデータによるものである。ダイオード

レーザー分光器により観測されるスペクトルチャートは横軸 2,048 点のデジタルデータとして得られる。そこで、例えば図 (a) のように観測されたチャートトレースを、下式に従ってフーリエ変換する。

$$c_k = \sum_{j=0}^{N-1} f_j \exp\left(-i \frac{2\pi}{N} k_j\right) \quad (k=0, 1, 2, \dots, N-1)$$

$k$  は横軸の点の番号、 $N$  は 2048、 $f_j$  は横軸  $j$  番目の点の縦軸の値である。得られた  $c_k$  ( $k=0, 1, 2, \dots, N-1$ ) はチャートトレースのフーリエ変換であり、インターフェログラムと呼ばれる。インターフェログラム上では分子のスペクトル線のフーリエ変換とフリンジのフーリエ変換とは異なる横軸位置に現れる。そこでフリンジのフーリエ変換を取り除きかわりに 0 を入れる。このようにして得られた新たなインターフェログラムを逆変換する。その結果得られるものは、フリンジが取り除かれた、スペクトル線のチャートトレースである。こうして、図 (a) のトレースから図 (b) のスペクトル線トレースが得られた。バーで指示した位置にスペクトル線が現われていることが明らかである。それ以外のピークはサイドローブであり、フーリエ変換処理の性質を理解していればスペクトル線と取り違えることはない。

プログラミングは、フーリエ変換と逆変換は FORTRAN で、オリジナルスペクトル、インターフェログラム、逆変換で得られるスペクトルのディスプレイ、およびインターフェログラムからフリンジのフーリエ変換を取り除く操作については BASIC を用いて行ない、さらにこれらを一連のバッチジョブとして OS/2 命令で実行するようにした。オリジナルスペクトルを表示してから、フリンジを取り除く操作を行なって最終結果のディスプレイを得るまで 4 分以内で終了する。なお、フーリエ変換については汎用のプログラムを用いた。筆者が使用したものは文献 (3) に与

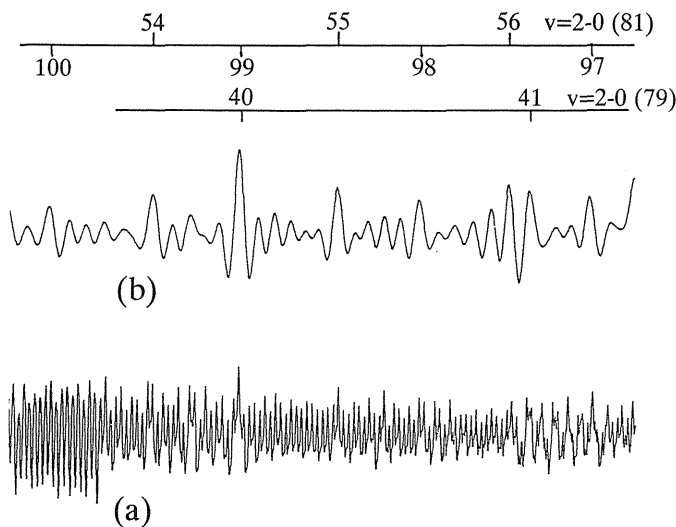


図 赤外ダイオードレーザー分光器により観測されたスペクトル (a) とフーリエ変換法によりフリンジを除去したスペクトル (b)

えられている「複素データの高速フーリエ変換」である。フーリエ変換を用いてダイオードレーザースペクトルからフリンジを除去する方法は、これまで報告されていないが、効果のほどはこの例にあげた図から明らかであろう。

## 6. 結 語

以上、冒頭に述べたように購入したパソコンシステムについて、研究としてのこれまでの使用結果の概要を述べたが、当然これらは4年次の卒業研究の指導に反映しており、また、今後さらに反映させて行く。ab initioの計算ででもない限り、ほとんどの化学計算はもはやパソコン（筆者が用いているものは最も大きい部類に属するとは言え）で十分であろう。本文がパソコンでFORTRAN科学計算を行なうための一助となれば幸いである。

尾崎裕博士には文献(3)の所在を教えていただいた。堀合公威博士にはOSとしてOS/2の使用をお薦めいただいた。両氏にお礼申し上げる。

### 《文 献》

- (1) 上原博通, 堀合公威, 尾崎 裕, 紺野東一, Chem. Phys. Lett., **213**, 101-104 (1993) 等.
- (2) 中川 徹, 小柳義夫, “最小二乗法による実験データ解析—プログラム SALS”, 東京大学出版会 (1982).
- (3) 渡部 力, 名取 亮, 小国 力, “Fortran 77による数値計算ソフトウェア”, 丸善 (1989).
- (4) 上原博通, 堀合公威, 尾崎 裕, 紺野東一, Chem. Phys. Lett., **215**, 505-508 (1993).