

## EXAFS スペクトルのスパースモデリング

赤井一郎<sup>a,b</sup>、岩満一功<sup>a</sup>、五十嵐康彦<sup>c,d</sup>、岡田真人<sup>c,d</sup>、岡島敏浩<sup>b</sup>、平井康晴<sup>b</sup>

<sup>a</sup>熊本大学、<sup>b</sup>九州シンクロトロン光研究センター、<sup>c</sup>東京大学、<sup>d</sup>物質・材料研究機構

広域 X 線吸収微細構造(EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structures)スペクトルは、X 線吸収で放出される光電子波の散乱・干渉現象を利用して、注目原子近傍における原子スケールの近距離構造の解析に用いられる[1]。EXAFS 計測では、透過計測法や X 線吸収に伴う蛍光 X 線を検出する方法等が選択可能で、非結晶、不均一系や液体等でも計測可能なことから、物性物理、材料科学、合成化学や生命科学の広い分野、さらに産業利用においても重要な計測法である。

EXAFS 振動構造の例を図に示した。これは、標準試料である銅箔を九州シンクロトロン光研究センターの BL11 で、計測したものである。これまで、これらの EXAFS 振動の解析にはフーリエ変換がよく用いられてきた。しかしフーリエ変換では、原子間距離 $R$ に関して連続的に強度が変化する動径分布関数が得られるが、本来近距離構造は、構造対称性や特徴構造を持つことから、注目原子への近接原子の配位数 $N(R)$ は $R$ に対して離散的であり、フーリエ変換が適切な解析法とは言い難い。

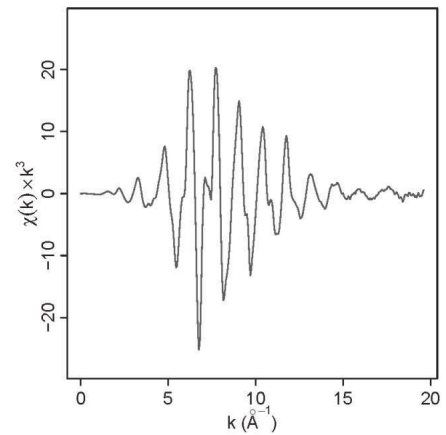


図: 銅箔の EXAFS 振動構造

EXAFS 振動構造は光電子波の一体散乱の枠組みで、注目原子に対し $j$  番目の近接原子への距離を $R_j$ とすると、

$$y(k) = \chi(k)k^3 \propto \sum_j N(R_j)t_j(k) \frac{k^2}{R_j^2} \exp\left[-2\left(k^2\sigma_j^2 + \frac{R_j}{\Lambda}\right)\right] \times \sin\left(2kR_j + \delta_j(k)\right) \quad (1)$$

(1)式でモデル化出来る。ここで $t_j(k)$ 、 $\sigma_j$ 、 $\delta_j(k)$ は、 $R_j$ に位置する原子の後方散乱振幅、デバイ・ワラー因子、位相シフトで、 $\Lambda$ は光電子の平均自由行程である。 $N(R_j)$ は注目原子に対し距離 $R_j$ で配位する近接原子の配位数で、EXAFS データから得たい情報である。

本講演では、原子の配位数 $N(R_j)$ が $R_j$ に対してスパースである事実を前提として、原子スケールの近距離構造を解明するスパースモデリングについて発表する。この方法では(1)式を(2)式のようにモデル化し、 $\vec{x} = \{a(R_1), b(R_1), \dots, a(R_j), b(R_j), \dots\}$ のスパース解を得るため LASSO (Least Absolute

$$\vec{y}(k) = \sum_j \frac{k^2}{R_j^2} \exp\left[-2\left(k^2\sigma_{Dw}^2 + \frac{R_j}{\Lambda}\right)\right] \times [a(R_j)\sin 2kR_j + b(R_j)\cos 2kR_j] \quad (2)$$

Shrinkage and Selection Operator)法[2]を用いた。LASSO 法では、 $\vec{y} = A\vec{x}$ の線形回帰問題において、残差二乗平均 $\|\vec{y} - A\vec{x}\|_2^2$ に、 $\vec{x}$ の $\ell_1$ ノルム $\|\vec{x}\|_1$ を $\vec{x}$ のスパース性を表すペナルティ項と付加したものを最小化して、 $\vec{x}$ のスパース解 $\hat{\vec{x}}$ を得る。講演ではそれらの詳細と解析結果について報告する。

[1]. B. K. Teo (Ed.), *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, 1986.

[2]. R. Tibshirani, *J. Roy. Stat. Soc. B*, **58**, 267 (1996).

IPPS  
9 Aug., 2017  
NIMS/SAGA-LS合同シンポ @ JSTサイエンスプラザ

## EXAFSスペクトルの スパースモデリング

○赤井一郎<sup>a, b</sup>, 岩満一功<sup>a</sup>, 五十嵐康彦<sup>c, d</sup>,  
岡田真人<sup>c, d</sup>, 岡島敏浩<sup>b</sup>, 平井康晴<sup>b</sup>

<sup>a</sup>熊本大学, <sup>b</sup>九州シンクロtron光研究センター,  
<sup>c</sup>東京大学, <sup>d</sup>物質・材料研究機構

IPPS  
データ駆動科学

- 理論家に、「あなたの実験結果がおかしい」と言われたことはありませんか？
- 測定データから、もう一歩踏み込んで、主張したいことはありませんか？
- 既存の解析法に、物足りなさを感じたことはありませんか？

最新の情報科学の手法をデータ解析に導入して、既存のボトルネックを解消し、データを起点として新しい研究展開を開く。

- ベイズ推定**  
ベイズの定理を用いて、因果律をさかのぼる  
 > 物理パラメータの事後確率分布を評価できる  
 > ベイズ自由エネルギーを元に、モデル選択が可能
- スパースモデリング**  
仮定：“データを説明する主要因は、本来、数が少ないはず。”  
 > 実験データに含まれる主要因を「自動的」に分解可能

合同シンポ @ 2017/08/09 2

IPPS  
スパースモデリング : SpM

データを数の少ない(スパースな)主要因で説明したい！

- どんな現象だ？  
→ 減衰振動だ！
- データには少ない主要素しか含まれないと仮定！
- 振幅の大きい要素から！

**実験データ**  $\vec{y}$   
**スパースな主要素**  $\vec{x}$   
**線形写像** 現象の因果律に対応  $\vec{y} = \vec{A} \vec{x}$

実験結果を説明できて、なおかつ、 $\vec{x}$  の非ゼロ要素数 ( $\|\vec{x}\|_0$ ) を最小化する  $\vec{x}$  の解を探索する。

Physical model  
Causality  
Data set  $D = (\vec{x}, \vec{y})$   
Parameter set  $\theta$   
 $C_p, f_p, \tau_p, \phi_p, \dots$

$\rho$ -th Norm  $\|\vec{x}\|_\rho = \left( \sum_{i=1}^n |x_i|^\rho \right)^{1/\rho}$   
1st Norm  $\|\vec{x}\|_1 = \sum_{i=1}^n |x_i|$   
0th Norm  $\|\vec{x}\|_0 = \sum_{i=1}^n |x_i|^0$

合同シンポ @ 2017/08/09 3

IPPS  
LASSO 法 (Least Absolute Shrinkage and Selection Operator)

R. Tibshirani, J. Royal Stat. Soc. B 58, 267 (1996).

平均二乗誤差  $E(\theta)$  と **ペナルティー項として 1st ノルム (0th ノルムの代わりに) との和を最小化する**

$E(\theta) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N [y_i - f(x_i; \theta)]^2$  **xベクトルの非スパース性のペナルティー項**

$\hat{\vec{x}} = \arg \min_{\vec{x}} \left( \|\vec{y} - \vec{A} \vec{x}\|_2^2 + \lambda \|\vec{x}\|_1 \right)$

**$\lambda$ : スパース性を制御するハイパーパラメータ**

- $\lambda = 0$ : 最小二乗法と同じ解が得られる (ノイズまで合わせに行く過剰フィッティング結果)
- $0 < \lambda < \infty$ : ある規範に基づいたスパース解
- $\lambda = \infty$ : 主要素が全くない (全てのデータはノイズである)

合同シンポ @ 2017/08/09 4

IPPS  
原子スケールのマイクロ構造を捉える  
広域X線吸収微細構造(EXAFS)

EXAFS (Extended x-ray absorption fine structures: 広域X線吸収微細構造)

SAGA-LS

選択した原子種(X線吸収端)近傍の原子距離レベルのマイクロ構造。試料形態は選ばず、汎用的で産業レベルでも利用が極めて多い。

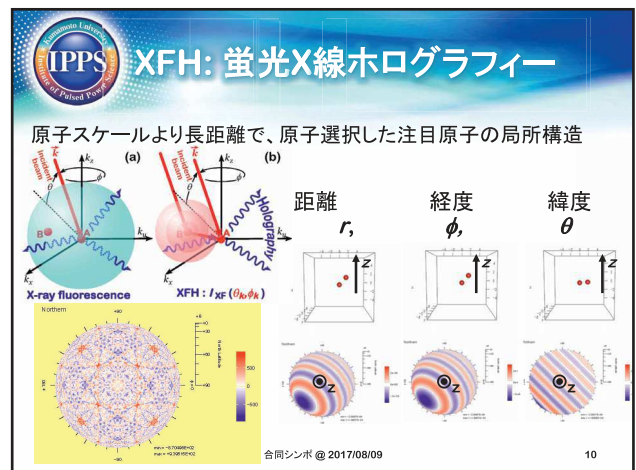
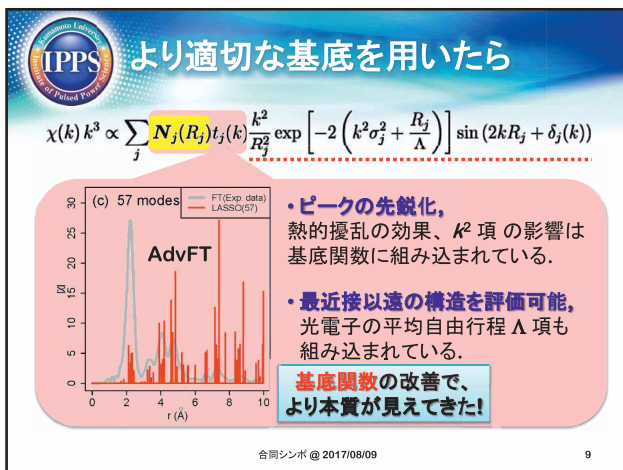
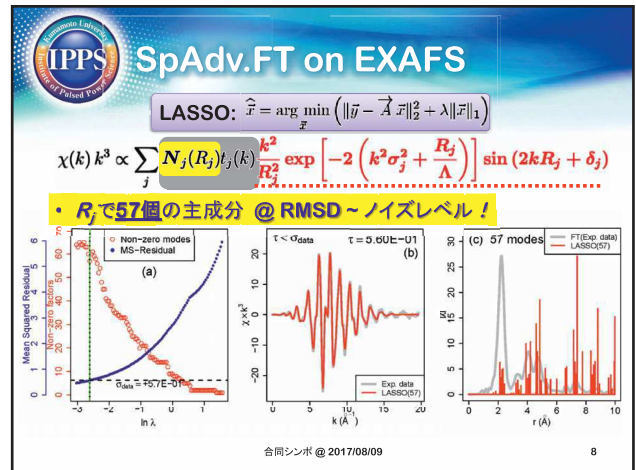
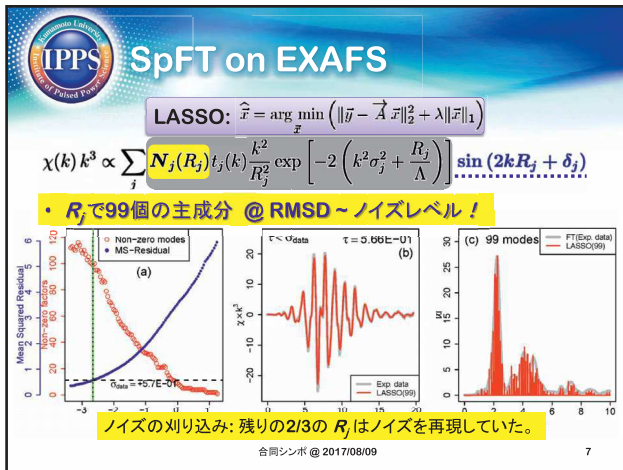
合同シンポ @ 2017/08/09 5

IPPS  
EXAFSの原理

干渉するのは電子波  
X線吸収で放出される光電子波と、その近接原子との散乱波の干渉により、X線吸収が変調を受ける。

Photoelectron wave  
EXAFS  
Fine structures  
原子は、相対距離 $R_j$ に対して、スパースに配置している!

合同シンポ @ 2017/08/09 6



### IPPS まとめ

**原子は、相対距離  $R_j$  に対して、スパースに配置!**

- 広域X線吸収微細構造(EXAFS)のSpM
  - $k^3$ 項、デバイワラー因子項、平均自由行程項を組み込んだ基底を用いてSpM
  - 原子スケールマイクロ構造のスパース解( $R_j$ において)が得られる。
  - 最近接以遠の構造も解明
- 蛍光X線ホログラフィー(XFH)のSpM
  - 最近接から順に構造が抽出できる。

合同シンボ @ 2017/08/09 11