

# スパースモデリングの EXAFS スペクトルへの適用

瀬戸山寛之<sup>a</sup>、赤井一郎<sup>a,b</sup>、岩満一功<sup>b</sup>、岡島敏浩<sup>a</sup>、平井康晴<sup>a</sup>

<sup>a</sup>九州シンクロトン光研究センター、<sup>b</sup>熊本大学

X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 測定は、物質の X線吸収スペクトルを測定することで、物質中の着目元素の局所構造や化学状態を評価することができる手法である[1]。吸収端から 1keV 近くまで続く光電子波の散乱・干渉現象によって生じる EXAFS 振動の解析は、その振動をフーリエ変換することで、原子間距離 R に対して連続的に変化する動径構造関数を導出する手法が広く用いられている。

一方、注目原子に配位する原子の数、すなわち配位数は、距離に対して離散的、つまりスパースである。このことに赤井らは着目し、LASSO (Least Absolute Shrinkage and Operator) 法を用いたスパースモデリング (SpM) を銅箔の EXAFS 振動に対して適用した。その結果、銅箔の EXAFS 振動データの特徴構造を適切に抽出した解が得られる可能性を示した[2]。そこで我々は、この SpM が他の系に対して適用可能かどうか検討を行った。今回は、SAGA-LS BL11 にて透過法で測定した種々の金属箔 (銅、ニッケル、鉄、コバルト) の EXAFS 振動に対して、データに重畳するノイズの大きさを規範にしてこの SpM を適用した (図)。その結果、銅と結晶系が同じニッケルだけでなく、結晶系の異なる鉄やコバルトについても、銅箔同様な結果が得られることが分かった。

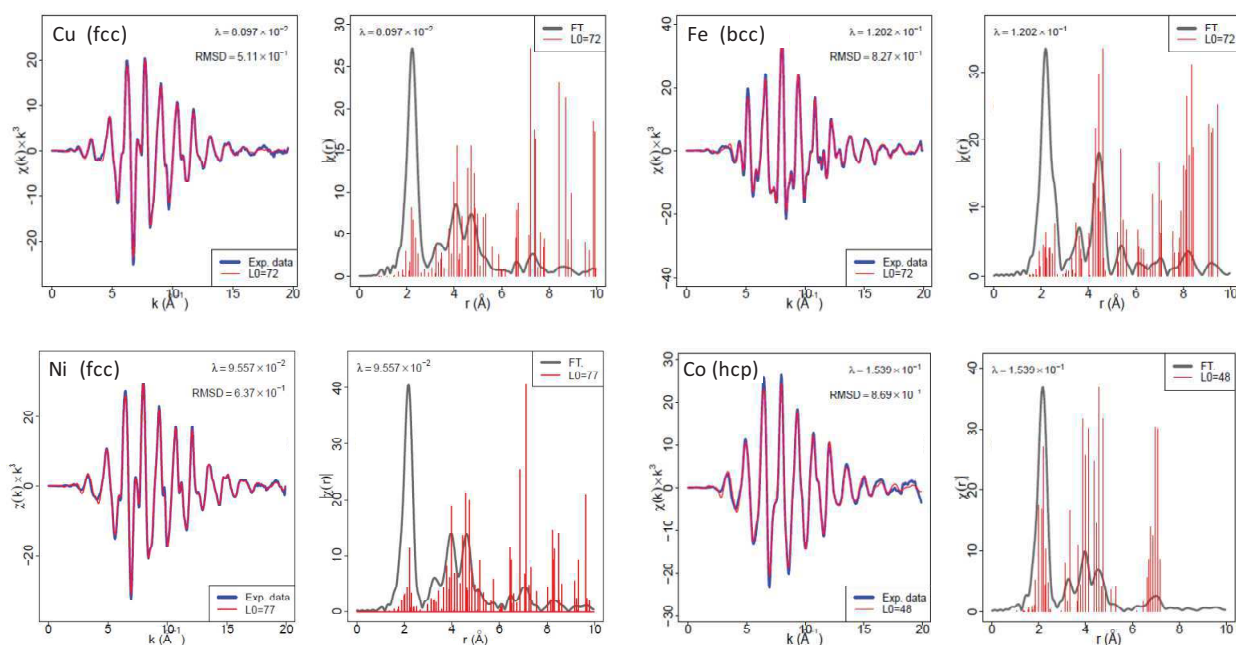


図 種々の金属箔 (Cu、Ni、Fe、Co) から得られた EXAFS に対して SpM を適用した結果

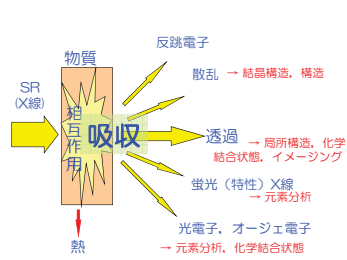
[1] B. K. Teo (ed), *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, 1986.

[2] 赤井一郎, 岡島敏浩, 平井康晴, 岡田真人, 第 31 回人工知能学会全国大会, 2I4-OS-10b-1.

# スパースモデリングの EXAFSスペクトルへの適用

瀬戸山 寛<sup>A</sup>, 赤井 一郎<sup>B</sup>, 岩満 一功<sup>B</sup>, 岡島 敏浩<sup>A</sup>, 平井康晴<sup>A</sup>  
<sup>A</sup>九州シンクロトロン光研究センター, <sup>B</sup>熊本大学

## シンクロトロン光 (X線) と物質の相互作用



### X線の吸収とスペクトル

吸収の式

$$I_0, N_0 \rightarrow I_1, N_1$$

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu x)$$

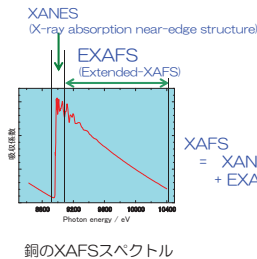
$$N_1 = N_0 \exp(-\mu x)$$

$I_0, (N_0)$  : 入射光の強度, (入射光子の数)  
 $I_1, (N_1)$  : 透過光の強度, (透過光子の数)  
 $x$  : 物質の厚み  
 $\mu$  : 物質の線吸収係数

## XAFS測定とは

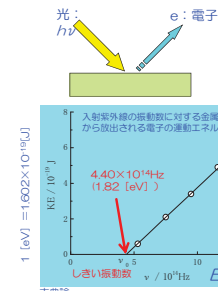
X線吸収分光測定 (X-ray Absorption Spectroscopy) のひとつ  
 ⇒ 幅広い分野に対応した材料評価法

- 特徴: 元素選択性 (元素固有の吸収端エネルギー)
- X線吸収端近傍構造 (XANES)
  - 吸収原子の局所電子構造や原子構造を反映
- 広域X線吸収舞構造 (EXAFS)
  - 吸収原子周囲の定量的な局所構造解析
- シンクロトロン光を利用することが多い
- エネルギー (波長) 可変が必要
- 光の2重性 (粒子性、波動性) の両方を利用



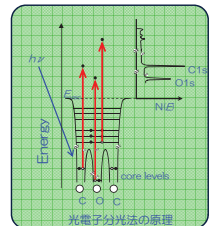
光電効果      電子波干渉

## EXAFS振動の起源: 光電効果



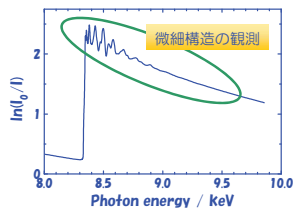
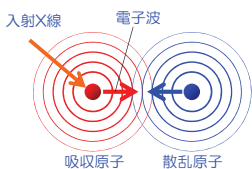
$$K.E. = \frac{1}{2} m v^2 = h\nu - \phi - E.B.$$

$\phi$ : 電子を抜き取るに必要な最小エネルギー (仕事関数)



古典論  
 光の強度×電場の振幅の2乗  
 いくらかの強度を多くしてもしきい振動数以下では電子は放出されない → 実験結果と矛盾

## EXAFS振動と、解析からわかること



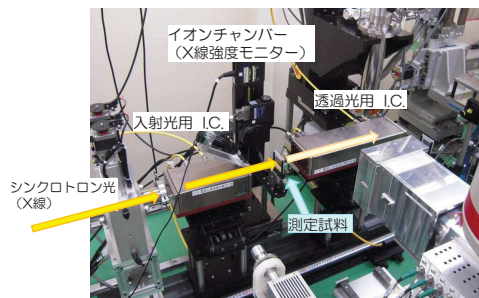
電子波の干渉により X線吸収係数に微細構造が発生

EXAFS振動

EXAFS振動の解析

- 原子間距離
- 配位数
- 格子の乱れ

## SAGA-LS BL11: 透過法XAFSセットアップ



## EXAFSの基本公式

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k)$$

$$\chi_i(k) = \left( \frac{N_i S_0^2 F_i(k)}{k R_i^2} \right) \sin(2kR_i + \phi_i(k)) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right)$$

$k$  : エネルギーEを持つ  
光電子の波数ベクトル  
 $E_0$  : 吸収端のエネルギー  
 $m_0$  : 電子の質量  
 $N_i$  : 散乱原子の数 (配位数)  
 $R_i$  : 結合距離  
 $\lambda$  : 光電子の平均自由行程

$$k = \sqrt{\frac{2m_0(E - E_0)}{\hbar^2}} = \sqrt{0.2625(E - E_0)} \text{ (eV)}$$

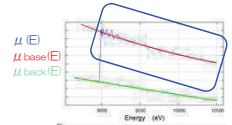
$\sigma_i$	デバワイラー因子
$F_i(k)$	散乱原子の後方散乱振幅
$\phi_i(k)$	散乱原子での位相シフト
$S_0^2$	多体効果の補正項 / intrinsic loss

7

## 一般的なEXAFSの解析のおおまかな流れ (1/2)

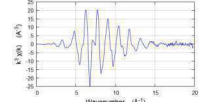
1. スペクトルから、EXAFS振動を抽出

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_{\text{base}}(E)}{\mu_{\text{base}}(E) - \mu_{\text{back}}(E)}$$



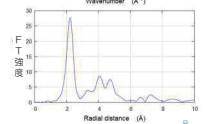
2. EXAFS振動

$k$ の高いところではEXAFS振動が小さくなる  
 $\Rightarrow$  強調するため、 $k^2$ か $k^3$ を乗ずる



3. FT (フーリエ変換) による動径構造関数の導出

EXAFS振動をフーリエ変換  
 $\Rightarrow$  実空間の動径構造関数に相当  
 散乱原子の距離にピークが現れる  
 $\Rightarrow$  ピーク高さが原子数に相当 ( $\Leftrightarrow$  配位数)

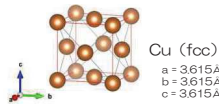


8

## 一般的なEXAFSの解析のおおまかな流れ(2/2)

4. モデルの構築

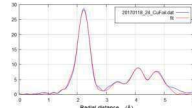
原子座標モデルを作成  
 理論計算によりEXAFS振動、  
 FTスペクトルを算出



5. モデルフィッティング

測定データとの比較

合致  $\Leftrightarrow$  モデルが正しい  
 不一致  $\Leftrightarrow$  モデルの再検討！



簡単な構造であれば、解析/解釈しやすい。  
 (モデルが分かっているならば)

9

## 新しいアプローチ：データ駆動科学

『LASSO法を用いた、スパースモデリング (SpM) 解析』

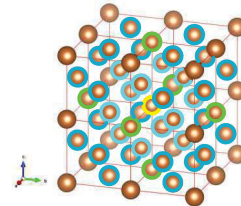
■ 前提条件として...

離散的な値である

隣接原子間距離 ( $\Leftrightarrow$  配位数)

中心原子 (Cu)

- + 第一近接原子 (12)
- + 第二近接原子 (6)
- + 第三近接原子 (24)



10

## LASSO 法 (Least Absolute Shrinkage and Selection Operator)

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

平均二乗誤差  $E(\theta)$  とペナルティ項として  $1^{\text{st}}$  ノルム ( $0^{\text{th}}$  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項

$$\hat{x} = \arg \min_x (\|y - Ax\|_2^2 + \lambda \|x\|_1)$$

$\lambda$ : 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)

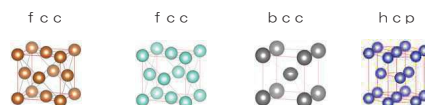
合同番号 20170809

7

## EXAFSスペクトルへのスパースモデリングの適用

今回、Cu箔に対して適用されたEXAFSのSpMを、  
 異なる結晶構造をもつ単一元素金属のEXAFSスペクトルに  
 対して適用し、どのような結果が得られるか試みた。

銅                  ニッケル                  鉄                  コバルト



12

## スパースモデリングの条件：ノイズ強度の決定

### ノイズ強度の決定

$k$  : 18 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) 以上の領域のデータを  
ノイズと仮定し、 $\sigma_{\text{data}}$ を決定した。

※このとき  $k$ の大きい領域を強調するため  
 $x(k) \cdot k^3$ を使用している。

その他の条件

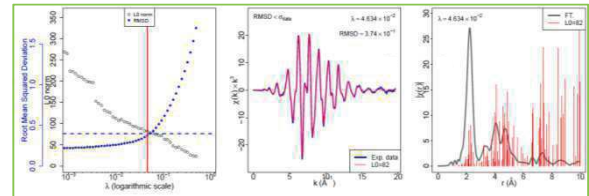
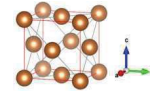
- 「実験データ」からのEXAFS振動抽出は、「Athena」XAFSデータ処理ソフトを使用した。
- デバイワラー因子（温度因子）は、FEFF計算により算出した値を使用
- 電子の平均自由行程は、10Å（固定）とした。

13

## SpMのEXAFSスペクトルへの適用：Cu箔

Cu (fcc)

$a = 3.615\text{\AA}$   
 $b = 3.615\text{\AA}$   
 $c = 3.615\text{\AA}$



14

## まとめと今後の課題

### まとめ

データ駆動科学に基づき、LASSO法を用いたスパースモデリング (SpM) を、標準金属箔のEXAFSスペクトル振動に対して適用した。

- (1) 単一元素で構成される標準金属箔のEXAFS振動を再現できた
- (2) 動径構造関数に相当する離散的な結果（擬配位数）を得ることができた

### 今後の課題・期待

- ノイズの決定方法についての最適化を検討
- 多元素系物質のEXAFSに対する適用を検討
- デバイワラー因子と電子の平均自由行程の算出

15