

X線分析装置における機械学習を用いた定性・定量分析 ～より簡易で正確な定性分析とデータベースを必要としない定量分析～

2024年9月5日

株式会社リガク XRDアプリケーションソフトウェア開発部

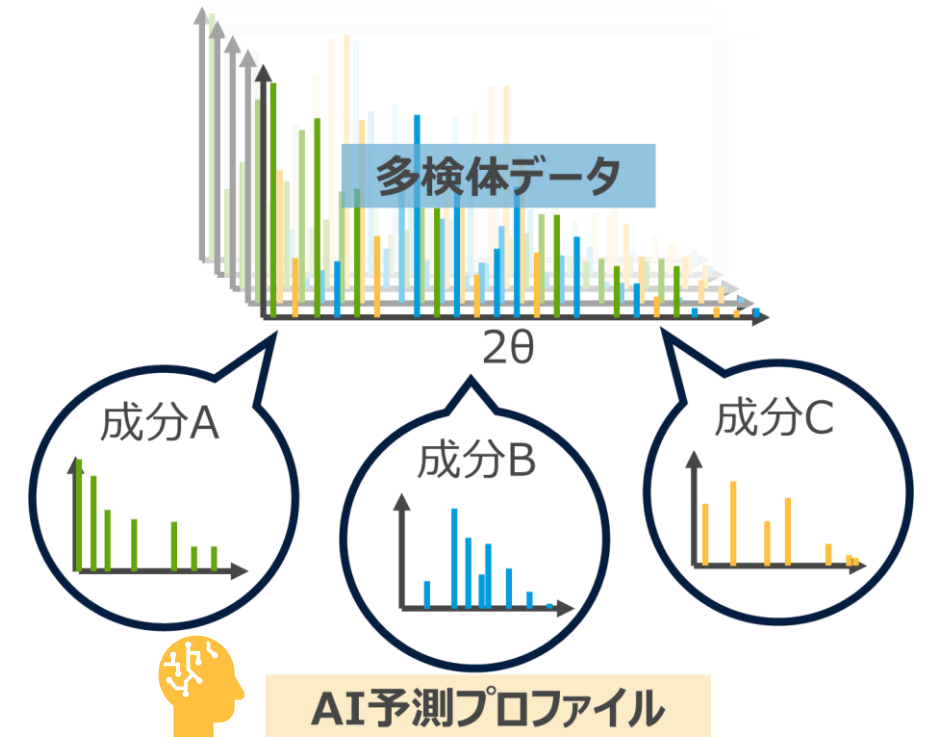
太田 卓見

アウトライン

- インTRODクシヨン
 - 機械学習手法（基底プロファイル分解）の紹介
- 基底プロファイル分解を用いた定性分析
 - サーチマッチへの応用
- 基底プロファイル分解を用いた定量分析
 - 粉末X線粉末回折への応用
 - X線発光分光法への応用

基底プロファイル分解

- 機械学習的手法を用いて、未知の混合物のパターンを個々の成分のパターンに分離する方法
- 例えば、純物質の回折プロファイルの情報なしで、混合物から結晶相や非晶質相を分解することが期待できる。



基底プロファイル分解の手法

■ 通常最適化

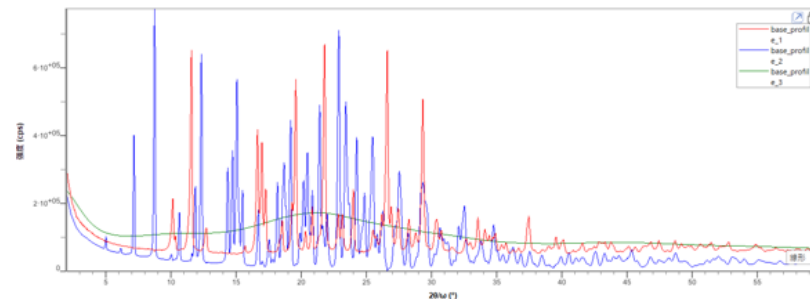
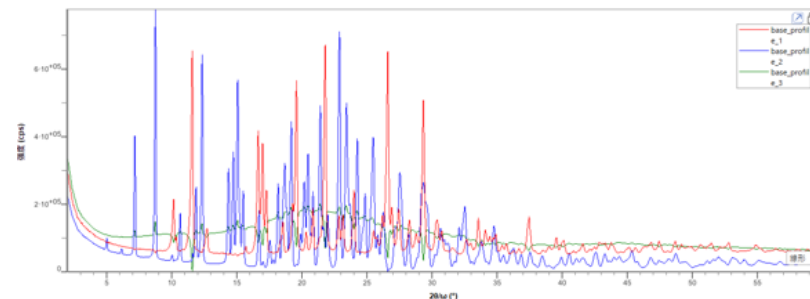
試料に関する事前情報を課さずに交互最小二乗法で分解を行う。

■ アモルファス制約最適化

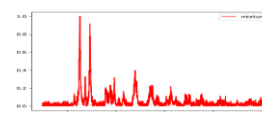
アモルファスが存在すると仮定して、アモルファスプロファイルを同定し、それに制約をかけることで最適化する。

■ 半教師あり最適化

既知のプロファイル形状を分解に用いて最適化。例えば、既知のバックグラウンドや含有物のプロファイルを用いることができる。



インドメタシンの混合物（ α 型、 γ 型、アモルファス）に対して基底プロファイル分解を行った結果。通常最適化（上図）とアモルファス制約最適化（下図）。



混合物



成分A



既知のプロファイル

基底プロファイル分解の使用例

- SmartLab Studio IIのクラスター解析ブラウザで操作可
- 選択したクラスターに対し、基底プロファイル分解を実行



The screenshot shows the 'Cluster Analysis Browser' window with a dendrogram on the left. The 'Base Profile' tab is selected. Below the dendrogram, there are several settings panels:

- Conditions:** Conversion: Data reduction, Data reduction condition: Edit..., Correlation type: Default, Range: Min: 2,0000, Max: 60,0000, Calculate.
- View settings:** Show tooltip (checked), Original (selected), Converted, Show full path.
- Base decomposition settings:** Component: 3, Iteration: 1000, Calculate, EditDataset: Edit...

Red boxes highlight the 'Conditions' and 'Base decomposition settings' panels. A red arrow points from the 'Calculate' button in the 'Base decomposition settings' panel to the 'EditDataset' button.

The screenshot shows the 'Cluster Analysis Browser' window with a 'Base Profile' plot. The plot shows Intensity (cps) vs. 2θ (ω, °) with multiple peaks. The 'Base Profile' tab is selected. Below the plot, there are several settings panels:

- Conditions:** Conversion: Original Data, Data reduction condition: Edit..., Correlation type: Default, Range: Min: 2,0000, Max: 60,0000, Calculate.
- View settings:** Show tooltip (checked), Original (selected), Converted, Show full path.
- Base decomposition settings:** Method: Semi-supervised minimization, Component: 3, Estimate, Iteration: 1000, Calculate, EditDataset: Edit...

Red boxes highlight the 'Base decomposition settings' panel. A red arrow points from the 'Calculate' button in the 'Base decomposition settings' panel to the 'EditDataset' button.

統計量やデータ加工の設定が行える

基底プロファイル分解の設定が行える

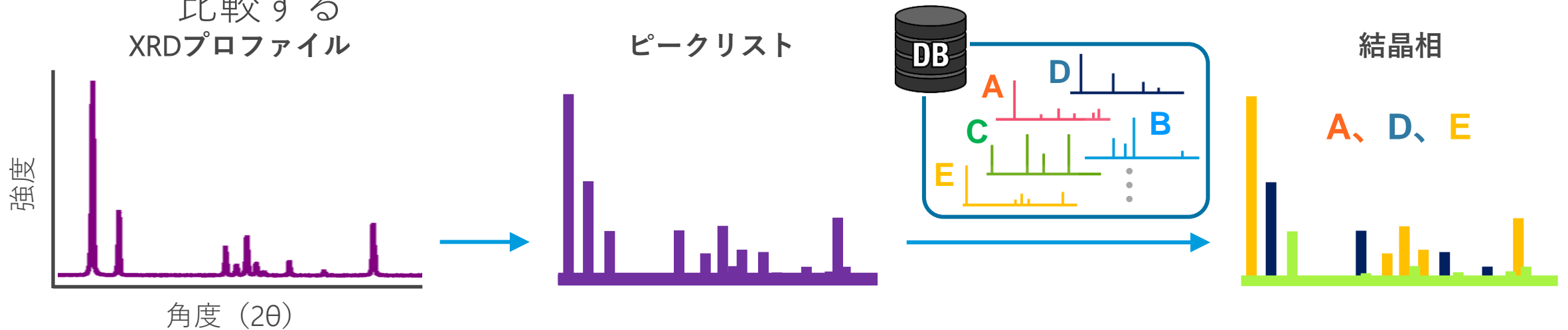
アウトライン

- インTRODクシヨン
 - 機械学習手法（基底プロファイル分解）の紹介
- 基底プロファイル分解を用いた定性分析
 - サーチマッチへの応用
- 基底プロファイル分解を用いた定量分析
 - 粉末X線回折への応用
 - X線発光分光法への応用

従来の定性分析

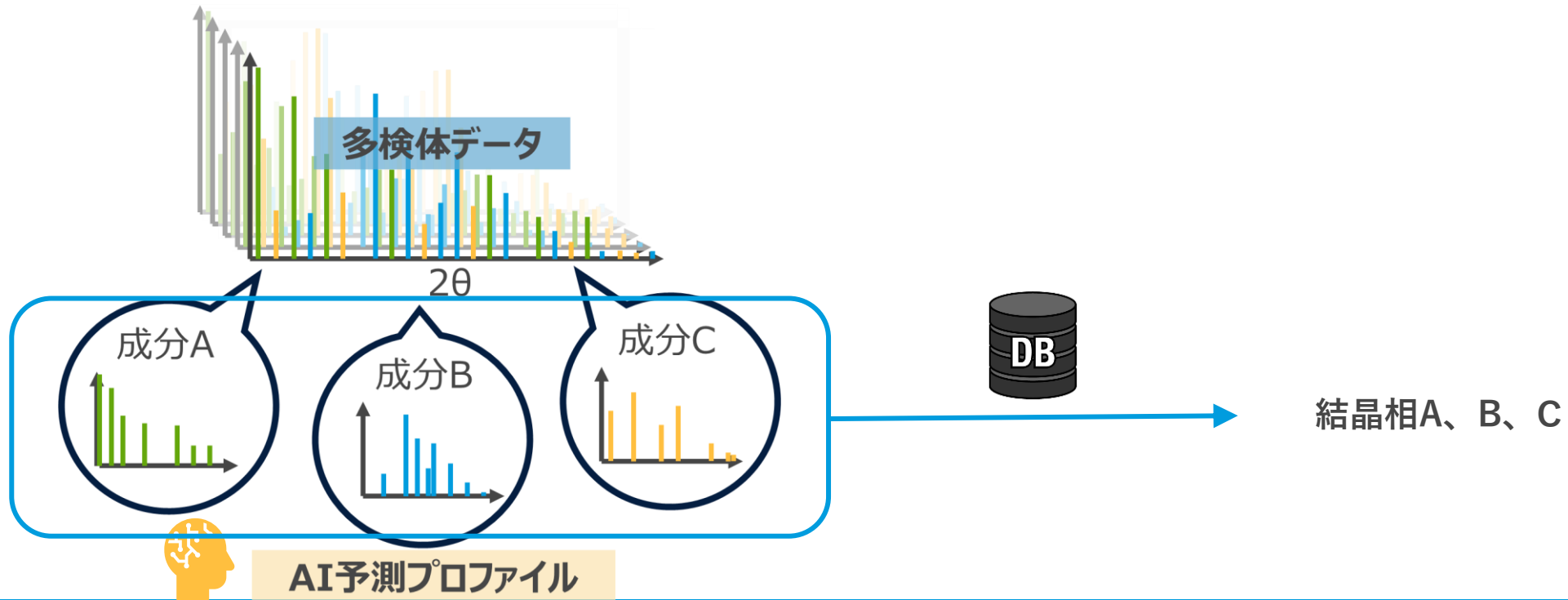
- XRDプロファイルから、粉末試料に含まれる結晶相を同定する。従来は、以下の手順（サーチマッチ）で行われてきた

1. ピークサーチを行い、ピーク的位置と強度に関するリストを得る
2. 上記で得たピークリストを、既知物質の回折パターンデータベースと比較する



基底プロファイル分解を用いた定性分析

- 基底プロファイル分解で得られたプロファイルそれぞれに対し、サーチマッチを行うことで、結晶相の候補が少なくなる

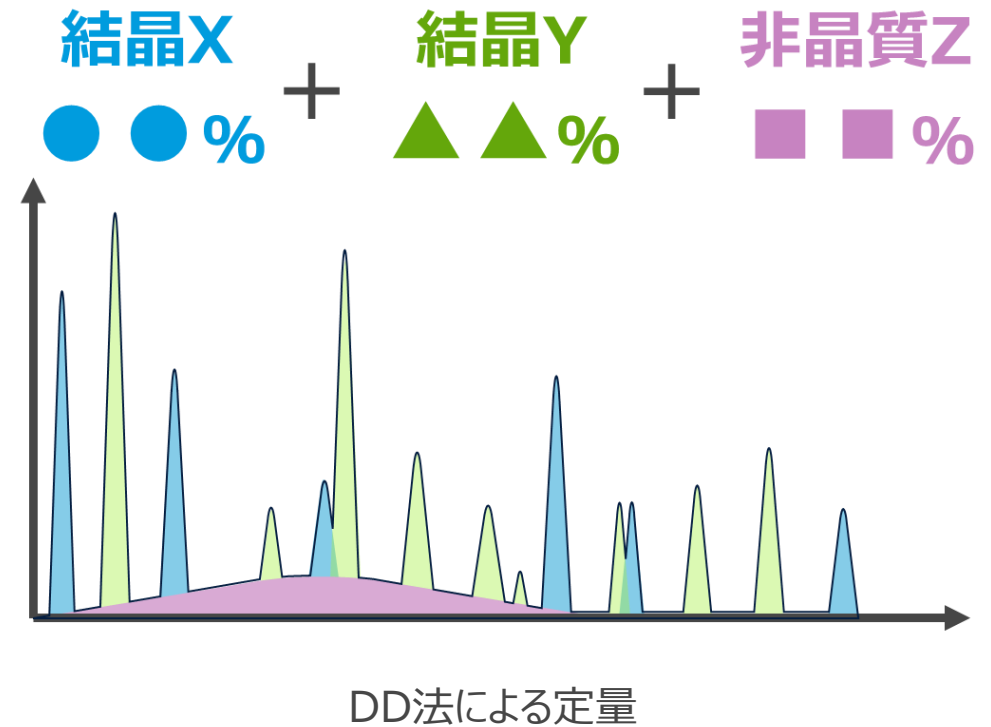


アウトライン

- インTRODクシヨン
 - 機械学習手法（基底プロファイル分解）の紹介
- 基底プロファイル分解を用いた定性分析
 - サーチマッチへの応用
- 基底プロファイル分解を用いた定量分析
 - 粉末X線回折への応用
 - X線発光分光法への応用

粉末X線回折での定量分析

- Direct Derivation method (DD法) ※
 - DD法では、試料に含まれている個々の成分のXRDパターンと組成情報があれば、各成分の重量分率を計算できる¹⁾。



※DD法およびDirect Derivation methodは、株式会社リガクの登録商標および特許技術です。

1) Hideo Toraya, J. Appl. Cryst., Vol.49 (2016) 1508-1516.

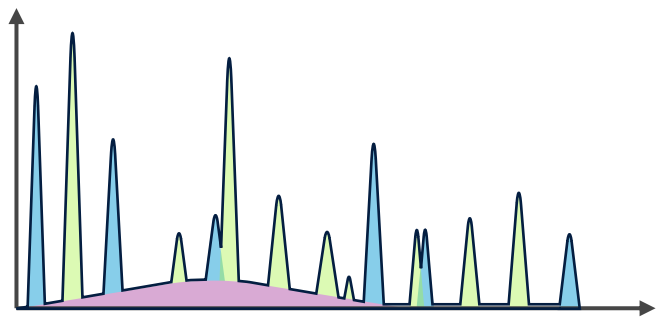
2) 虎谷秀穂, リガクジャーナル, 50巻, 2号 (2019年) 30-36.

特許文献JP6231726

基底プロファイル分解を用いた定量分析

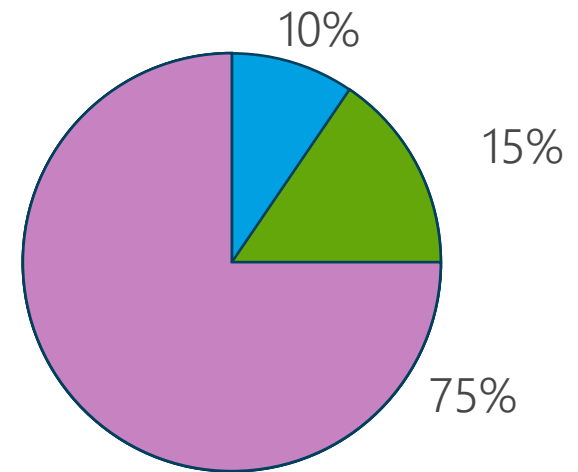
- 基底プロファイル分解によって得られた基底プロファイルとDD法を用いて、複数の結晶相、非晶質を含む試料に対して **データベースを必要とせずに**、定量を行うことができる。

成分A + 成分B + 成分C

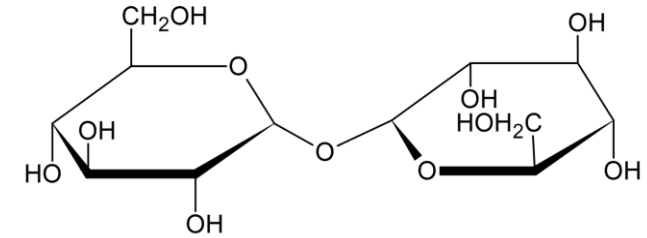


DD法

基底プロファイル
想定される化学式



応用例：トレハロースの相転移解析



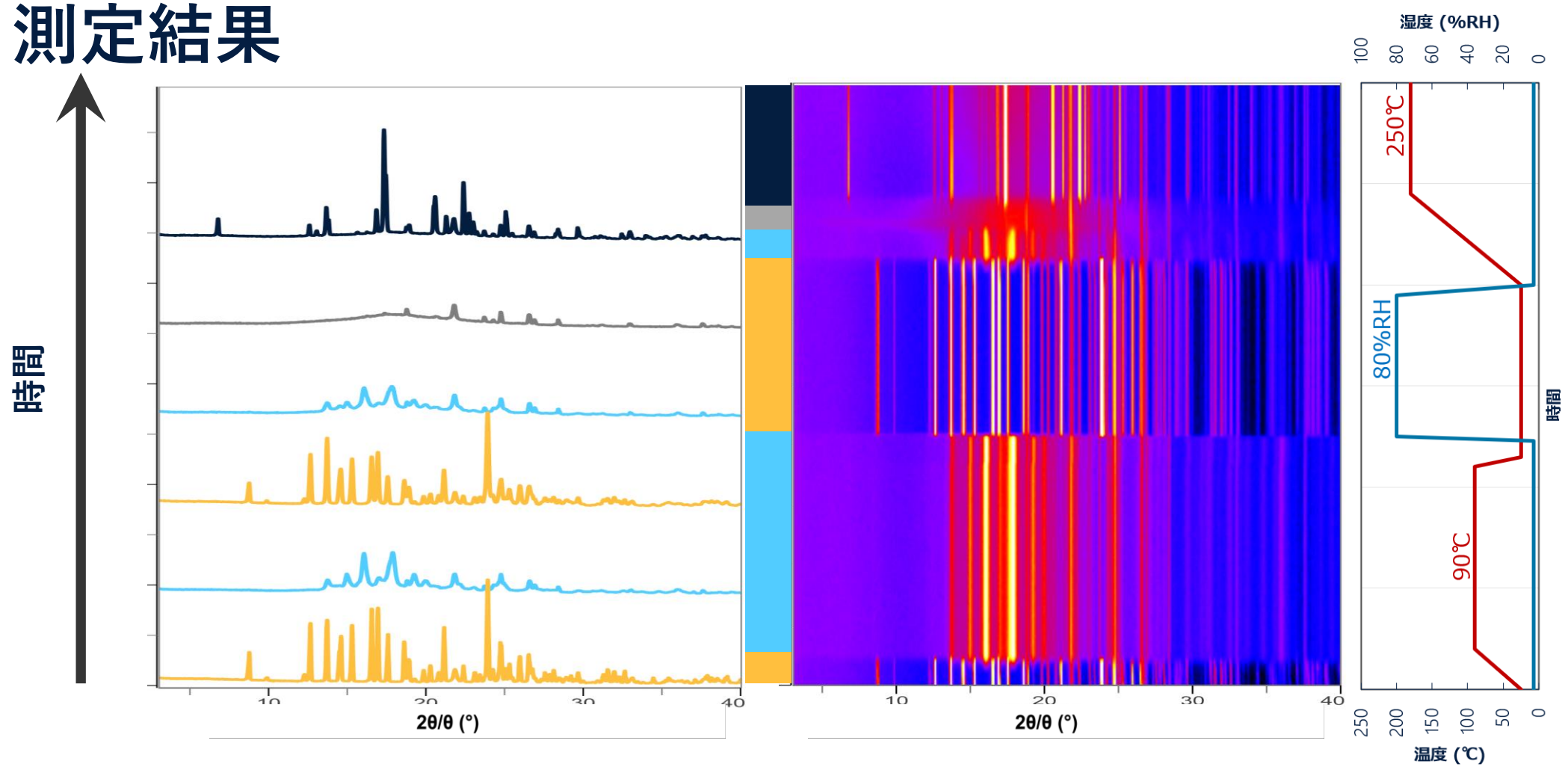
■ 目的

- 基底プロファイル分解とDD法を組み合わせ、トレハロースの温湿度変化に対する相転移挙動の解析を行う。

■ 実験条件

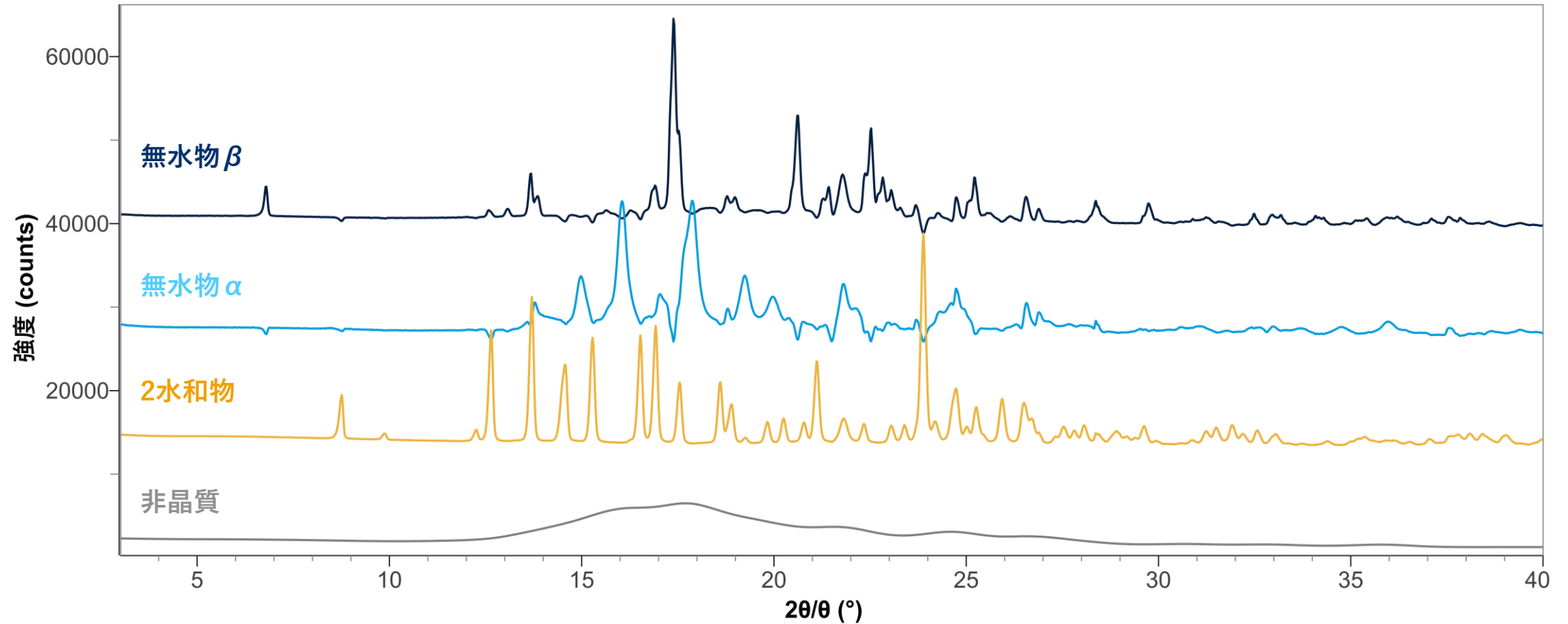
- 測定装置 粉末X線回折装置 SmartLab (Rigaku)
耐腐食高温アタッチメント ReactorX + 水蒸気発生装置 HUM-SL
- 走査条件 $2\theta / \theta = 3-40 \text{ deg.}$, 1測定 約5分 × 205測定
- 温湿度条件 温度範囲：25-180°C, 湿度範囲：5-80%RH

測定結果



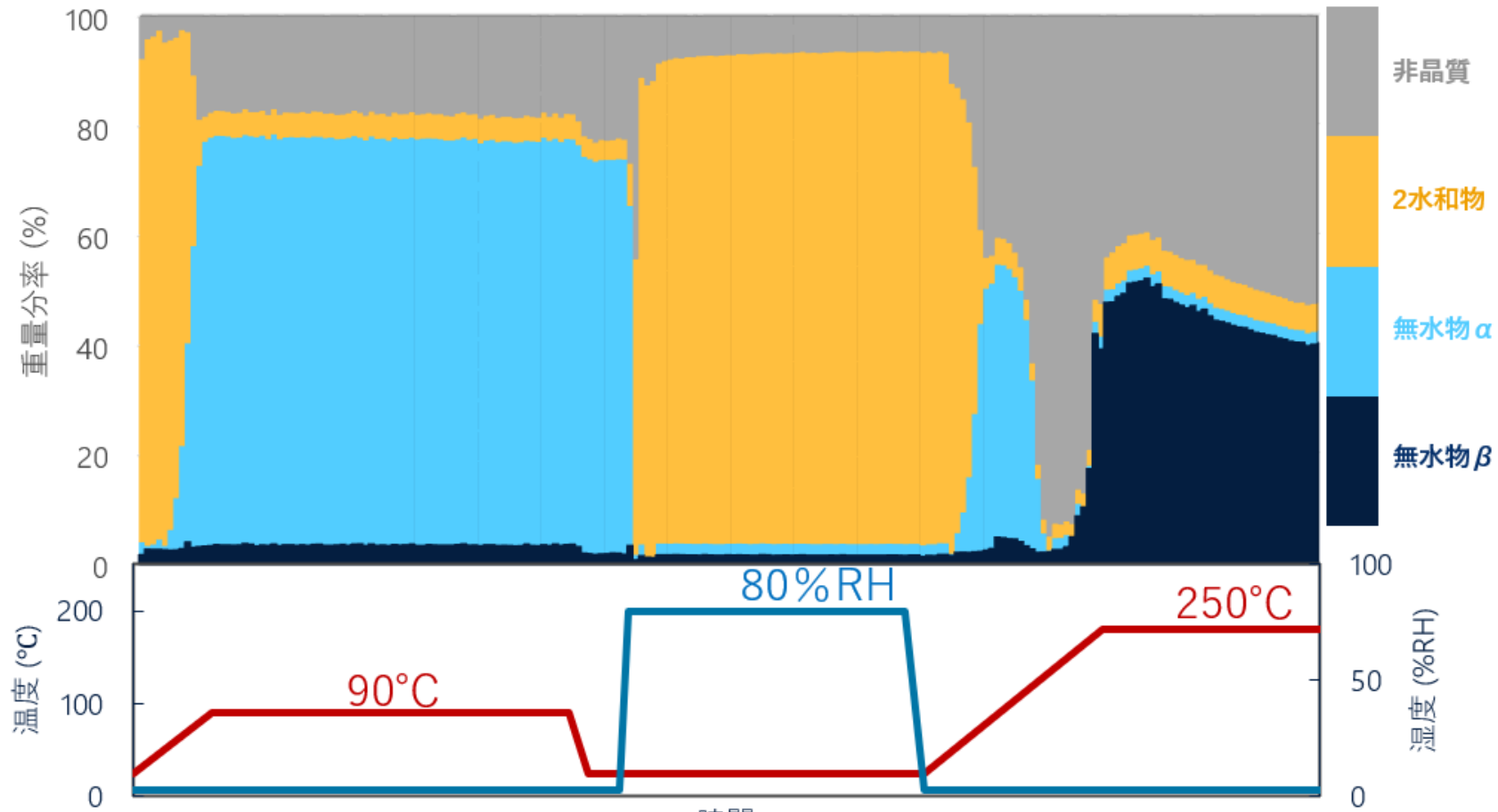
各相転移相における代表的な回折プロファイル（左）および温湿度に対する2次元回折プロファイル変化（中）、温湿度条件（右）

基底プロファイル分解の結果



基底プロファイル分解により得られた基底プロファイル

基底プロファイル分解 + DD法



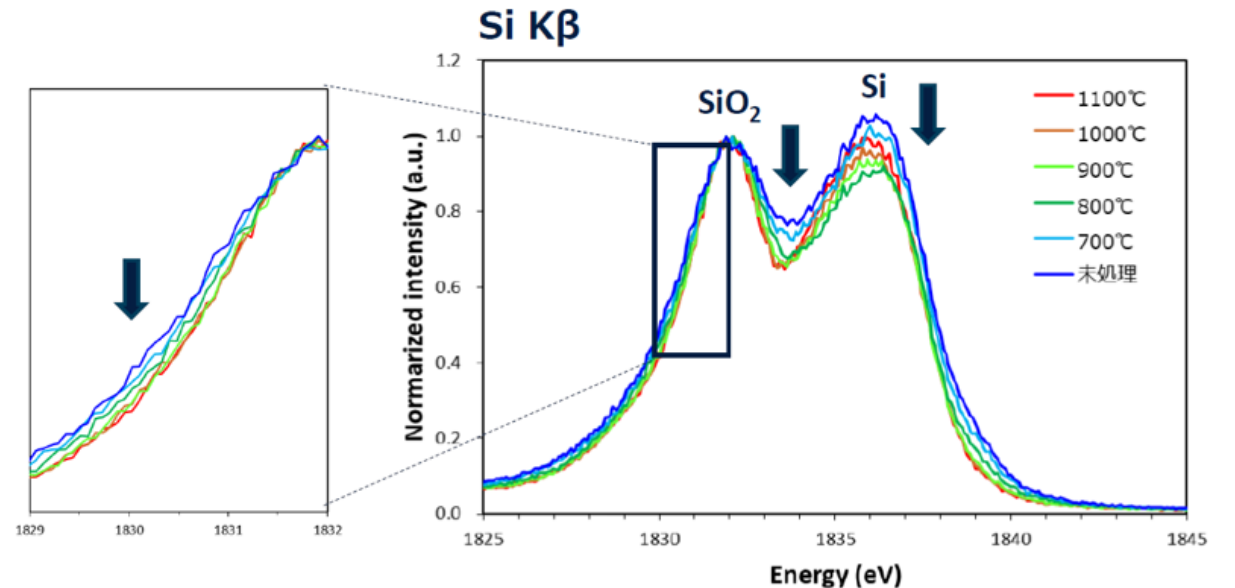
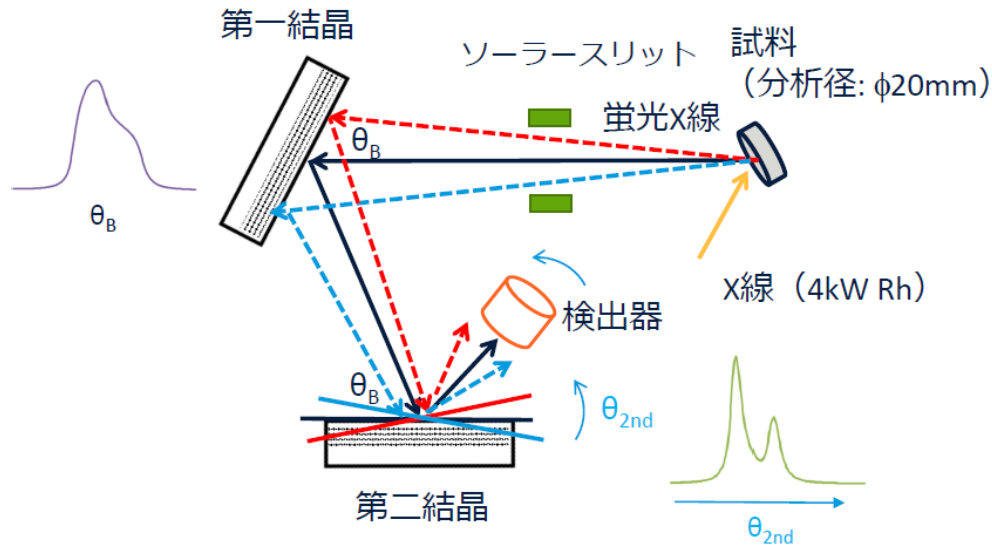
温湿度変化に対する相転移と重量分率の変化

アウトライン

- インTRODクシヨン
 - 機械学習手法（基底プロファイル分解）の紹介
- 基底プロファイル分解を用いた定性分析
 - サーチマッチへの応用
- 基底プロファイル分解を用いた定量分析
 - 粉末X線回折への応用
 - X線発光分光法への応用

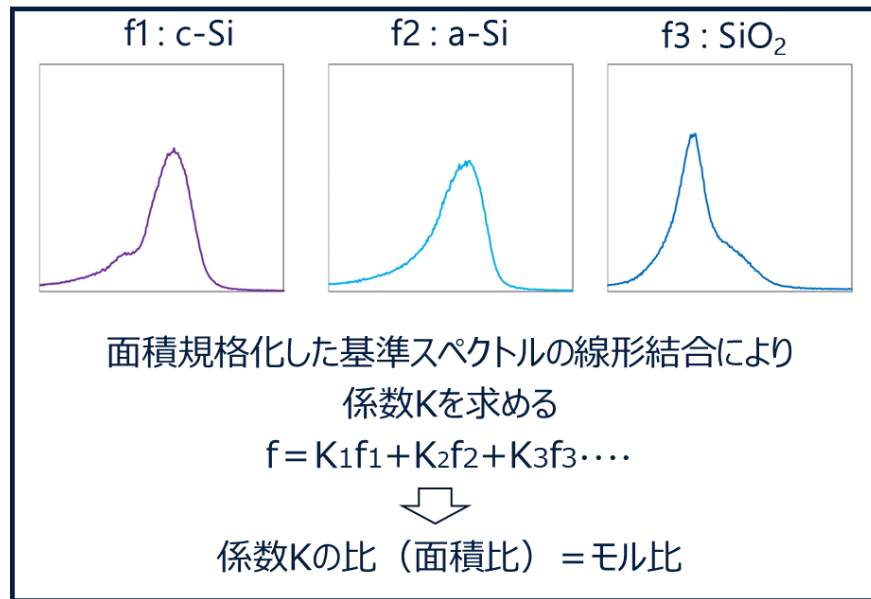
状態分析装置

- X線発光分光法（X-ray Emission Spectroscopy, XES）では、価数やスピンの違いによるスペクトルの変化から、化学状態分析が可能。
- ブラッグ反射に基づく分光で、同じ二個の分光結晶を走査し、高分解回能スペクトルを得る

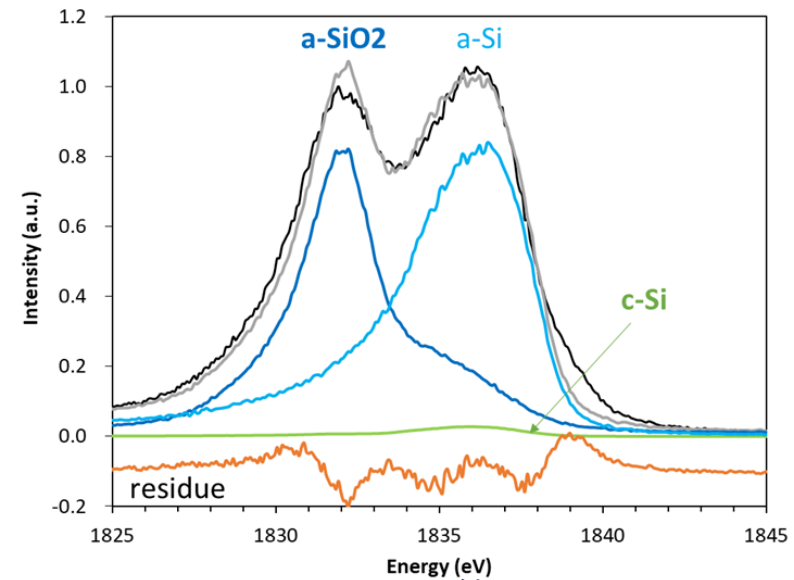


状態分析装置での従来の定量分析

- 複数の純粋な化合物を用意し、それらのスペクトルを基準スペクトルとして、混合物のスペクトルを線形結合で表現する。そのときの結合係数をモル分率とする。この方法をLCFと呼ぶ。



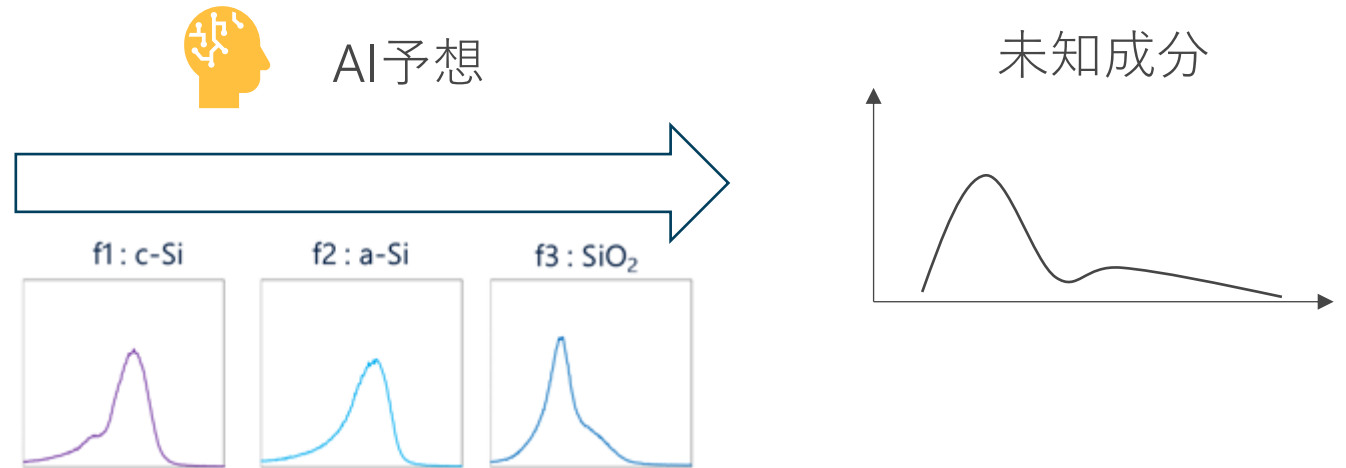
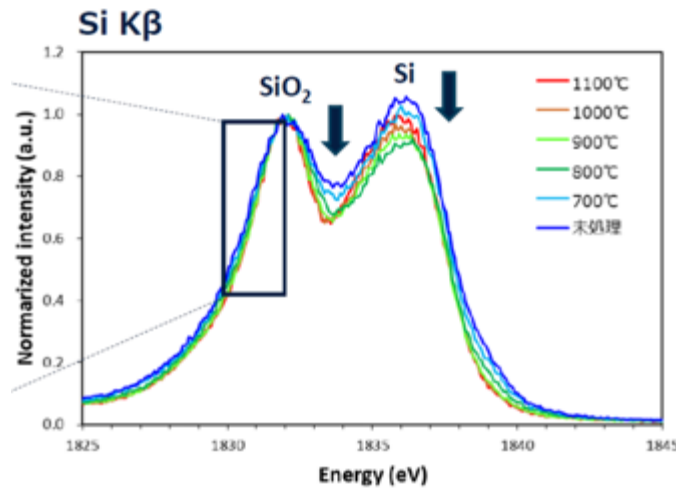
LCF概要



SiOのSi K β スペクトル LCF結果
基準スペクトルだけでは残差が大きい例

基底プロファイル分解を用いた定量分析

- 半教師あり最適化を用いて分解を行う
 - 未知のスペクトルを仮定し、既知のスペクトルを使いながら分解を行う



応用例：リチウムイオン二次電池への応用

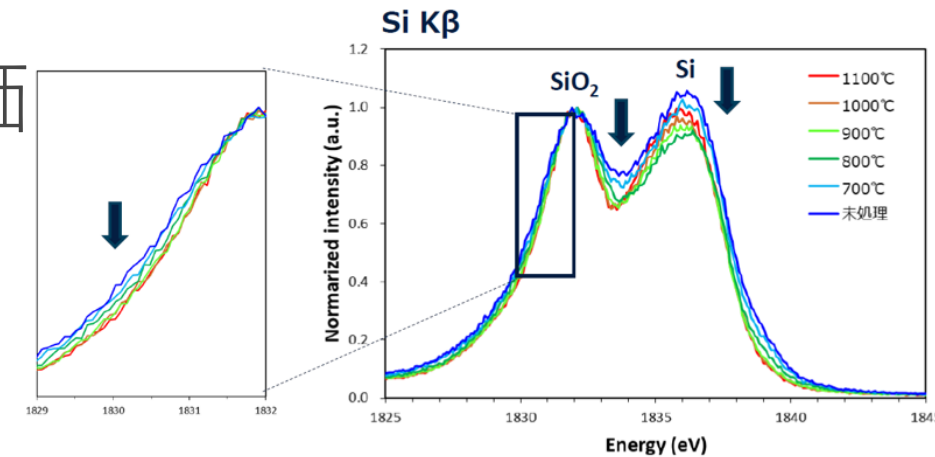
■ 目的

- SiO負極の熱処理温度依存性を評価

■ 実験条件

- 測定装置 二結晶分光法 (Rigaku)
- 分光結晶 InSb (111)
- 走査条件 128.7-131.7° (1820 – 1850 eV)

- 試料条件 SiO粉末をAr雰囲気下で700°C～1100°Cで18時間熱処理。以下、未処理、700°C、800°C、900°C、1000°C、1100°Cのデータをそれぞれ1,2,3,4,5,6と表す。

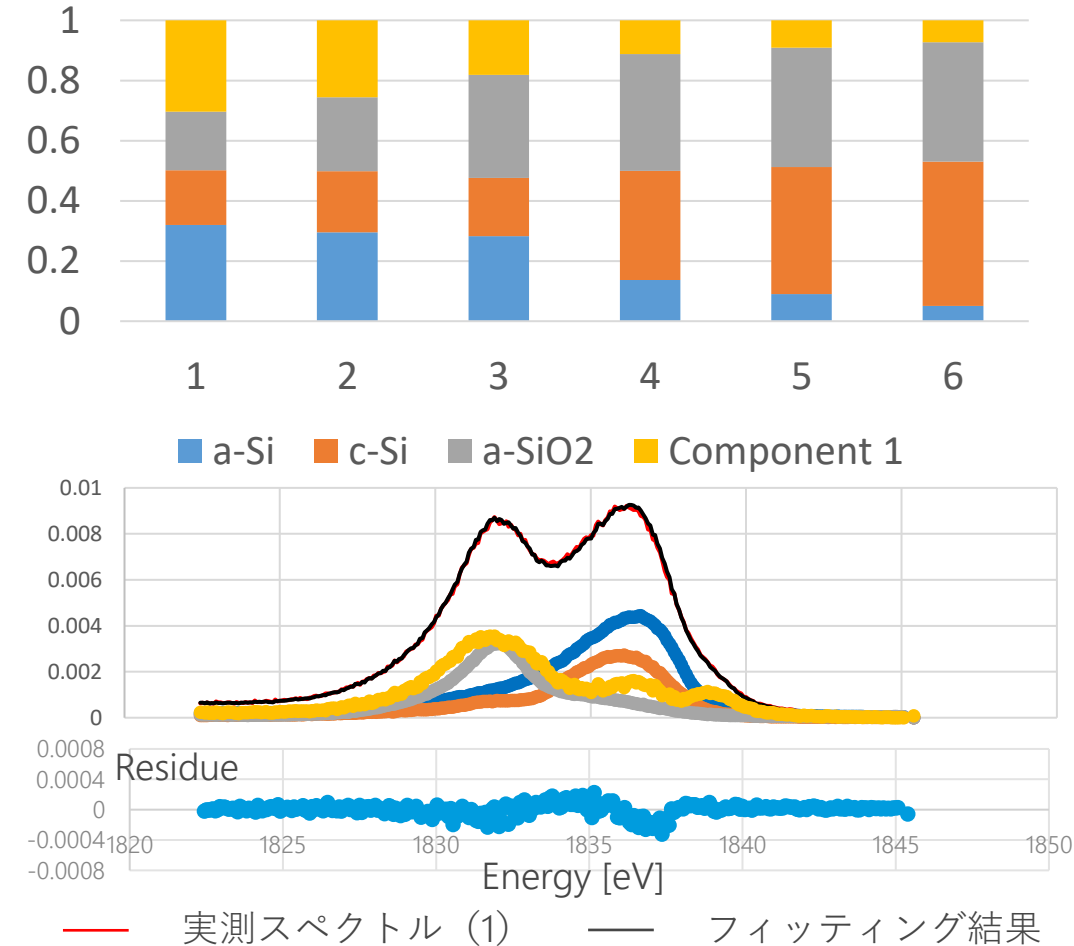


基底プロファイル分解の結果

- 一個の未知スペクトルを仮定し、基底プロファイル分解を行う。黄色のスペクトル ("Component_1") が推定された。
- 温度が高くなるにつれて Component_1、a-Siが減少、SiO₂、c-Siが増加した。この結果は、PDF解析や特殊な既知ピークを仮定したLCF解析³⁾と整合性がある。

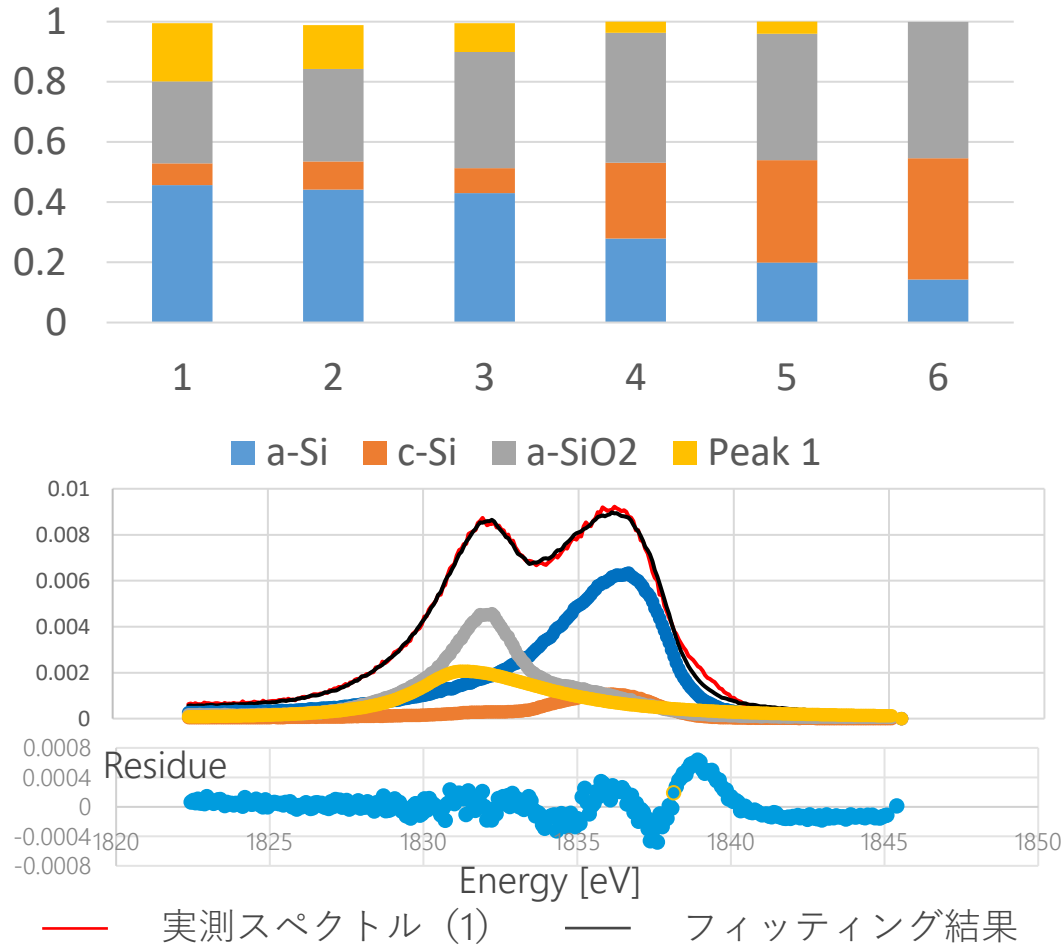
3) 高原"リチウムイオン電池用SiO負極活物質の状態分析", 電気化学2022春

基底プロファイル分解を用いた定量

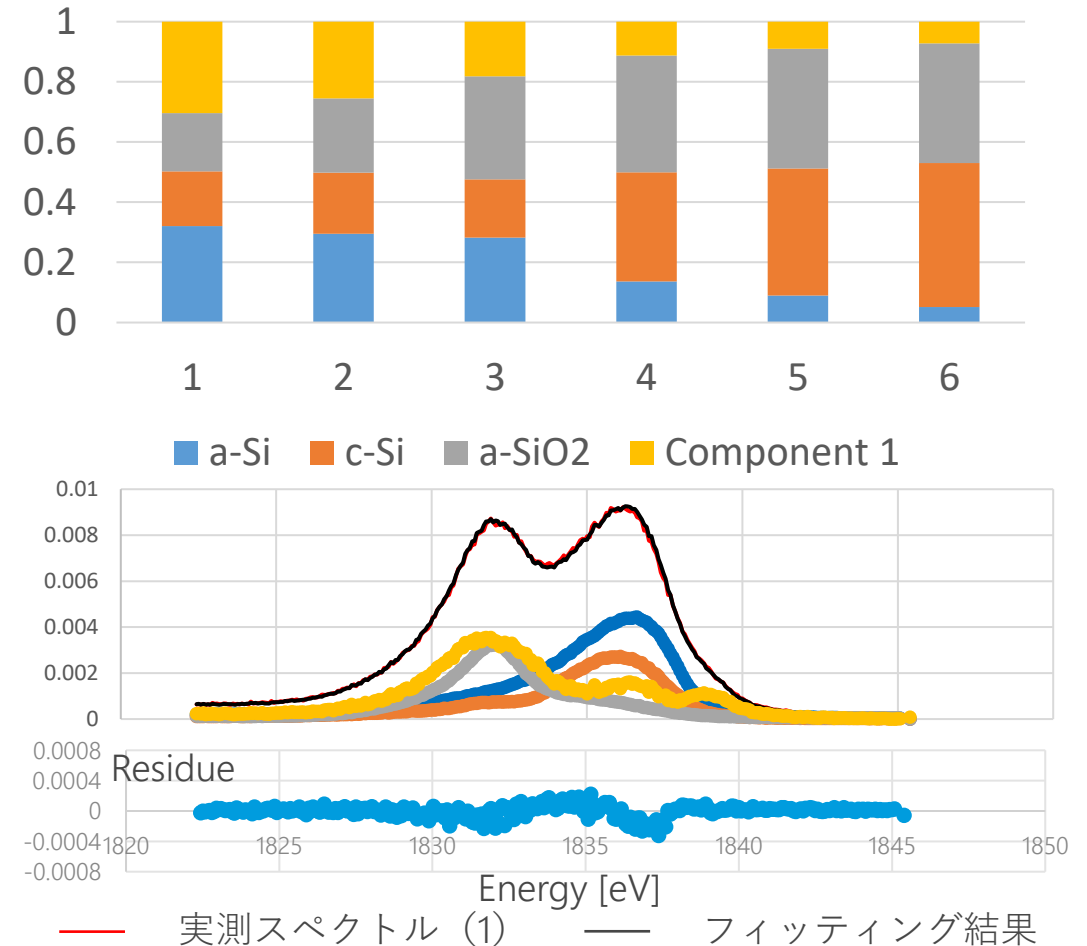


定量値の比較

LCF解析



基底プロファイル分解を用いた定量



まとめ

- X線分析装置における機械学習を用いた定性・定量分析
 - クラスタ解析における基底プロフィール分解の紹介
 - 基底プロフィール分解により、定性分析が容易となった
 - 基底プロフィール分解により推定したプロフィール・スペクトルを用いて、データベースを必要としない定量分析が可能となった。例として、トレハロースの温湿度変化に伴う相転移の解析例と、反応の中間状態を伴うXESの解析例を紹介した。

AI関連の製品紹介

- クラスタ解析オプションライセンス
 - 基底プロファイル分解
- Powder XRDプラグインで使用可能な、AI相同定ライセンス
 - 結晶相同定、デノイズ
- Powder XRDプラグインで使用可能な、AIハイスループットライセンス
 - リートベルト解析の初期値推定、デノイズ
- XRRプラグインで使用可能な、AIハイスループットライセンス
 - 層構造パラメーターの初期値推定、デノイズ、解析結果診断





お問い合わせは

株式会社リガク

プロダクト本部



042-545-8111

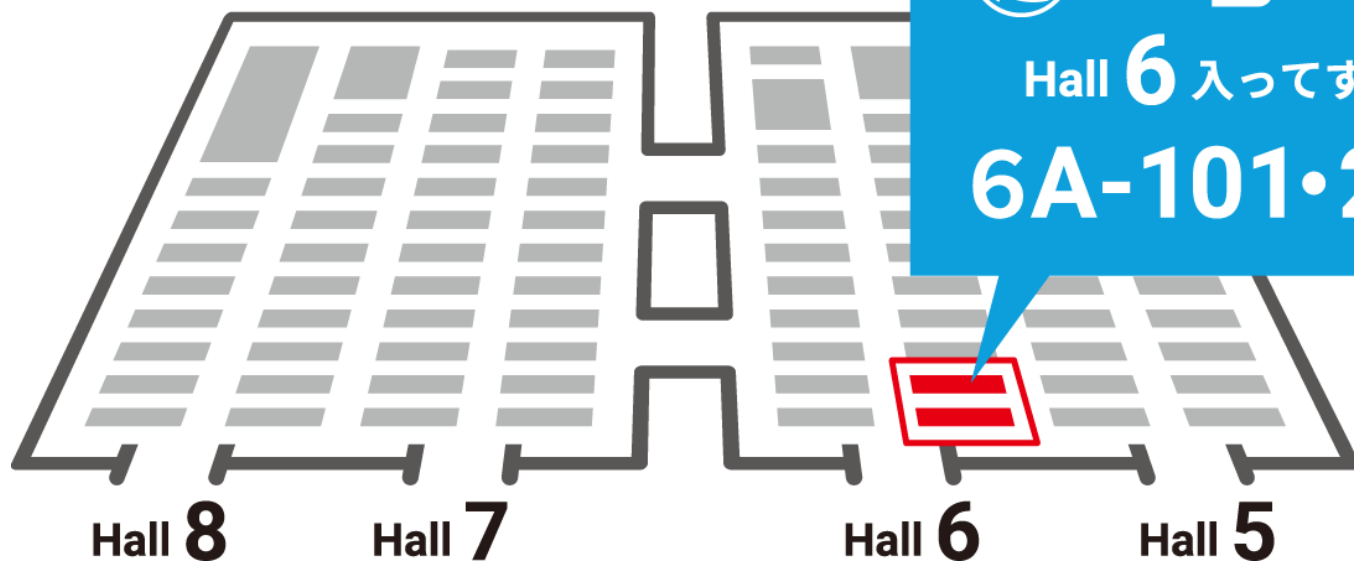


info@rigaku.co.jp



www.rigaku.com

是非リガクブースへ
お立ち寄りください！



 Rigaku
Hall 6 入ってすぐ！
6A-101・201



