

AI解析 基礎講座

第1回 粉末X線回折による結晶相同定へのニューラルネットワークの応用

柴崎 寿英*, 太田 卓見**, 姫田 章宏*

近年技術の進歩が目覚ましいAI, 特にニューラルネットワークを用いた, ピークサーチを必要としないプロファイルベースの結晶相同定について解説する. セメントと賦形剤を例として, 従来法による結晶相同定が難しい場合にも, ニューラルネットワークを用いることでより正確に結晶相同定を行えることを報告する.

1. はじめに

結晶相同定は粉末X線回折(粉末XRD)の基本的な解析のひとつである. SmartLab Studio II⁽¹⁾などのX線回折ソフトウェアでは, XRDプロファイルから結晶相候補をリスト化するまでの手順が自動化されているが, そこから最終的に結晶相を決定するには, 一般に熟練者による精査が必要とされている. この解析を簡便にするためにも, より正確な結晶相候補を得る方法が重要である.

従来, 粉末XRDの結晶相同定では, 手作業での解析方法であるハナワルト法をはじめとして, ピークベースの方法が広く用いられてきた⁽²⁾. ピークベースの方法では, まずXRDプロファイルに対してピークサーチを行い, ピークの位置と強度に関するリスト(d-Iリスト)を作成する. その後, このd-Iリストを既知の物質の回折パターンと比較することによって結晶相候補を得る. しかし, ピークの重なり合いが多いプロファイルや, 結晶性が悪くピークがブロードなプロファイルでは, 正確なピークサーチを行うことが難しく, 正しい結晶相候補を得られない場合もあった.

近年, ニューラルネットワークを用いた結晶相同定が提案された⁽³⁾. ニューラルネットワークとは, 脳神経のネットワーク構造を模したAIモデルのことであり, 教師データを与えてトレーニングすることにより, 例えば画像分類などのタスクを解かせることができる. ニューラルネットワークに関する技術の進歩は目覚ましく, 最近では大規模言語モデル^{*1}のような極

めて複雑なタスクを行えるモデルが次々と登場している. ニューラルネットワークを用いることで, ピークサーチを行わずにプロファイルベースで結晶相同定を行うことが可能であり, 従来法による解析が難しかったプロファイルに対しても, より正確な結晶相候補を得られると期待される.

本稿では, ニューラルネットワークを用いた結晶相同定の方法について解説する. 従来法による解析が難しい典型的な材料であるセメントと医薬品の賦形剤^{*2}を例として, ニューラルネットワークを用いることで従来法よりも正確な解析を行えたことを報告する.

2. ニューラルネットワークによる結晶相同定

図1に, 従来法であるサーチマッチによる結晶相同定と, ニューラルネットワークによる結晶相同定の手順の比較を示す. 前述の通り, ピークベースの方法であるサーチマッチでは, まずXRDプロファイルからピークリストを作成し, これを回折パターンデータベースと比較することによって結晶相同定が行われる. 一方, ニューラルネットワークによる結晶相同定では, 測定したXRDプロファイル(またはバックグラウンド除去などの前処理を行ったもの)を, 直接ニューラルネットワークに入力して結晶相同定を行う. したがって, ニューラルネットワークによる結晶相同定の結果は, 基本的にピークサーチの精度に依存しない.

次に, 我々が使用したニューラルネットワークモデルについて説明する. 今回の評価では, 高性能の画像認識モデルとして知られる Vision Transformer (ViT)⁽⁴⁾

*株式会社リガク プロダクト本部 XRDアプリケーションソフトウェア開発部

**株式会社リガク X線研究所

*1 ChatGPT (OpenAI社製)などの, 言語の理解や生成に特化した大規模なAIモデルのこと.

*2 医薬品の成形などに用いられる有効成分以外の物質のこと.

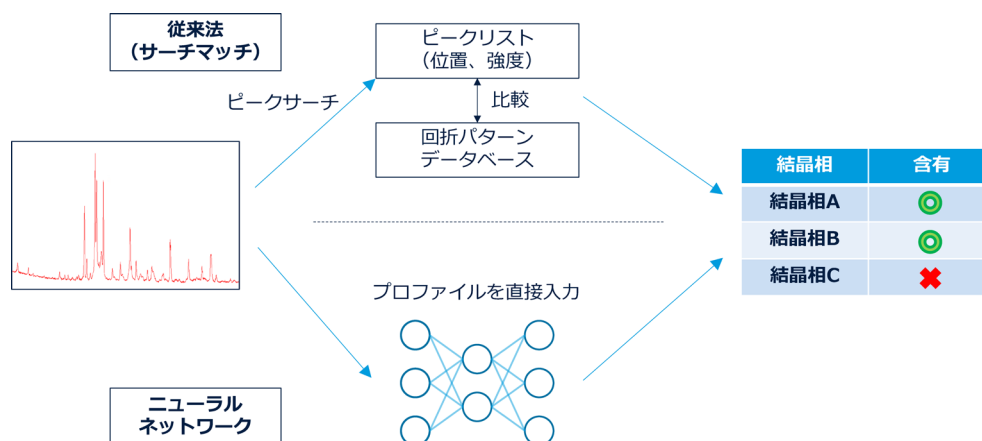


図1. 従来法（サーチマッチ）とニューラルネットワークによる結晶相同定の手順の比較。

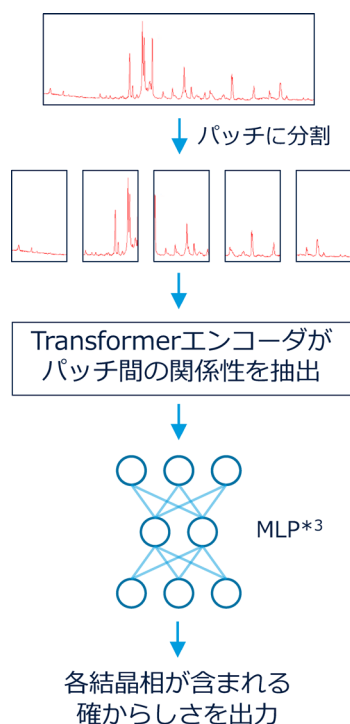


図2. Vision Transformerによる結晶相同定。

を、結晶相同定のためのニューラルネットワークモデルとして使用した。図2は、ViTによる結晶相同定の処理の流れを示した図である。ViTにはTransformer^{*4}と呼ばれる機構が取り入れられており、入力画像を複数のパッチに分割して、パッチ間の関係性を評価することで、画像上の離れた位置にある特徴を関連付けて認識することができる⁽⁵⁾。今回の場合、入力画像とは1次元のXRDプロファイルであり、ViTはピークなどの離散的な特徴を関連付けて結晶相同定を行うことが期待される。

^{*3} Multi-Layer Perceptron. 数層の全結合層からなる単純なニューラルネットワークのこと。

^{*4} Transformerは、もともと言語モデルにおいて開発された技術であり、大規模言語モデルでも使用されている。ViTは、言語モデルで用いられていたTransformerの機構を画像認識に応用したことで、大きな成功を収めた。

3. 評価方法

3.1. データの準備

今回、サーチマッチによる結晶相同定とニューラルネットワークによる結晶相同定を比較するため、セメントと医薬品の賦形剤を解析対象の材料に選んだ。図3に、セメントと賦形剤のXRDプロファイルの例を示す。セメントは、その主要成分に回折パターンの似た複数の多形が存在し^{*5}、ピークの重なり合いが多いことから、サーチマッチによる結晶相同定が難しい材料であった。また、賦形剤は一般に微小結晶や非晶質が多く含まれ、ピークがブロードであるため、同様にサーチマッチによる結晶相同定が難しい。

これらの材料について結晶相同定を行うため、我々はそれぞれの材料に関する小規模なデータベースを準備した。セメントデータベースは72件の結晶相を含み、このうち主要成分にあたる結晶相が28件（C3S：7件、C2S：12件、C3A：6件、C4AF：3件）、その他の微量成分が44件である。また、賦形剤データベースは40件の結晶相を含み、その内訳は結晶を8件、微小結晶を24件、非晶質を8件とした。

ここで、ニューラルネットワークの教師データについて説明する。教師データには、SmartLab Studio IIのFundamental Parameter (FP)法^{*6}により生成したシミュレーションプロファイルを用いた。ここでは、短時間で大量のデータを生成するための方法として、先行研究⁽³⁾で提案されている次の戦略を採用した。

- (1) データベース中の各結晶相について、FP法により単相プロファイルをシミュレーションする。このとき、結晶相パラメータ（格子定数、結晶子サイズ、選択配向）を変化させた数パター

^{*5} 一般にセメントには、エーライト（C3S）、ベーライト（C2S）、アルミニート（C3A）、フェライト（C4AF）が主要成分として含まれる。これらの成分には、多形やわずかに組成の異なる結晶相が複数存在する。

^{*6} 結晶子サイズと格子歪に由来するプロファイル形状と、入射X線のEmission profileによるプロファイル形状に、各種の装置由来のプロファイルを畳み込んで回折パターンを計算する方法のこと。

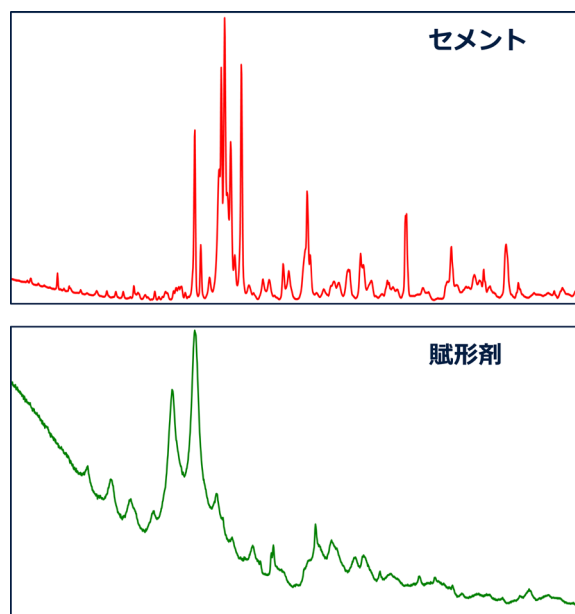


図3. セメントと賦形剤のXRDプロファイルの例.

ンのプロファイルを生成しておく。これは、結晶相パラメータによるプロファイル形状の違いを、教師データに取り入れるためである。

- (2) シミュレーションした単相プロファイルをランダムに足し合わせて、混合物のプロファイルを生成する。

このようにして生成した混合物プロファイルがニューラルネットワークへの入力となる。ニューラルネットワークからは各結晶相が含まれる確からしさ(0~1の連続値)が出力され、含有される結晶相に対しては1を、そうでない結晶相に対しては0を出力するように最適化(トレーニング)が行われる。

次に、評価に用いたテストデータについて説明する。サーチマッチ、ニューラルネットワークに共通のテストデータとして、セメントと賦形剤それぞれについて1000件の混合物プロファイルを、FP法により生成した。このとき、セメントについては、すべてのデータが4種類の主要成分(C3S, C2S, C3A, C4AF)を1相ずつ、かつ微量成分を1~2相含むこととした。また、微量成分1相あたりの最小含有率は1 wt%とした。一方、賦形剤については、2~8相の成分をランダムに含むこととし、1相あたりの最小含有率は2 wt%とした。結晶子サイズは、結晶では60~140 nm、微小結晶では10~20 nm、非晶質では1~2 nmとした。

3.2. 結晶相同定の手順

評価にあたって、サーチマッチでは以下の手順により結晶相同定を行った^{*7}。

- (1) ピークサーチを実行し、ピークは分割型擬Voigt関数で、バックグラウンドはBスプライ

ン関数でフィッティングを行う。

- (2) データベースと比較して結晶相を同定する。

また、ニューラルネットワークでは以下の手順で結晶相同定を行った。

- (1) バックグラウンドを多項式によるフィッティングで除去する。
- (2) バックグラウンド除去したプロファイルを、トレーニング済みのニューラルネットワークに入力する。ニューラルネットワークからは各結晶相が含まれる確からしさが出力され、その値が0.5以上であれば含有と判定し、そうでなければ非含有とする。

3.3. 評価指標

サーチマッチとニューラルネットワークによる結果の比較には、再現率、適合率、F1値と呼ばれる指標を用いた。これらは次のように定義される。まず、真陽性率をTP、偽陽性率をFP、偽陰性率をFNとする。これらを用いて、再現率(Recall)と適合率(Precision)が次の式で定義される。

$$\text{Recall} = \text{TP} / (\text{TP} + \text{FN}) \quad (1)$$

$$\text{Precision} = \text{TP} / (\text{TP} + \text{FP}) \quad (2)$$

再現率が高いほど結晶相の検出漏れが少ないことを意味し、適合率が高いほど誤検出が少ないことを意味する。再現率と適合率を用いて、F1値は以下の式で与えられる。

$$\text{F1} = 2 \times \frac{\text{Recall} \times \text{Precision}}{\text{Recall} + \text{Precision}} \quad (3)$$

F1値が1に近いほど、再現率と適合率がともに高く、結晶相同定の結果が正確であったことを意味する。なお、ニューラルネットワークのトレーニングは各材料に対して3回行い、以下ではその平均のスコアを記載する。

4. 評価結果

4.1. セメント

表1に、セメントのテストデータに対する結晶相同定の結果を示す。ニューラルネットワークのスコアがサーチマッチを大幅に上回っており、主要成分の多形の同定を含め、より正確に結晶相同定を行えたことがわかる。なお、サーチマッチにおいて、微量成分に対する再現率が特に低いのは、微量な結晶相を検出できないケースが多かったことを意味する。

また、セメントに関しては、シミュレーションデータのほか、NIST2686 クリンカー^{*8} 標準試料の実測プロファイルによる評価も行った。この評価は、以下の手順により実施した。

^{*7} これは、SmartLab Studio IIにおけるデフォルトの解析手順である。

^{*8} セメントの主原料。

(1) NIST2686 標準試料の実測プロファイルに対して、サーチマッチとニューラルネットワークによる結晶相同定を行う。

(2) 得られた結晶相候補を用いて、それぞれリートベルト解析を行い、定量結果を NIST の標準値と比較する。

この評価の結果を、表 2 に示した。ニューラルネットワークとサーチマッチで、ほとんどの成分について同じ結晶相が同定されたが、主要成分の一つである C3S に関しては、それぞれの手法で結晶系の異なる結晶相が同定された。その結果、リートベルト解析による定量値には大きな差が生じ、ニューラルネットワークによる結晶相候補を用いた方が、標準値に近い値を

得られた。このことは、ニューラルネットワークの方が、より適切な結晶相を選択できたことを意味し、多形の判別において優れていたことを示している。

4.2. 賦形剤

次に、賦形剤のテストデータに対する結果を表 3 に示す。賦形剤においても、ほとんどのスコアでニューラルネットワークがサーチマッチを上回っており、特に微小結晶に対してはニューラルネットワークの優位性が顕著であった。すなわち、結晶性の悪い試料に対する結晶相同定には、ニューラルネットワークの方が適しているといえる。一方、非晶質の同定に関しては、ニューラルネットワークはサーチマッチのスコアを上回ったものの、十分に相同定できているとは言い難い

表 1. セメントのテストデータに対する結晶相同定の結果。

		再現率	適合率	F1 値
全結晶相	ニューラルネットワーク	0.752	0.841	0.794
	サーチマッチ	0.448	0.621	0.520
主要成分	ニューラルネットワーク	0.825	0.822	0.824
	サーチマッチ	0.516	0.633	0.568
微量成分	ニューラルネットワーク	0.591	0.944	0.727
	サーチマッチ	0.287	0.583	0.384

表 2. NIST2686 実測データによる評価結果。

結晶相	ニューラルネットワーク		サーチマッチ		標準値
	同定された結晶相の晶系	含有率/wt%	同定された結晶相の晶系	含有率/wt%	含有率/wt%
C3S	単斜	57.5 (0.4)	菱面	44.5 (0.6)	58.6±4.0
C2S	単斜	24.6 (0.4)	単斜	35.1 (0.6)	23.3±2.8
C3A	立方	0.3 (0.3)	立方	0.2 (0.7)	2.3±2.1
C4AF	直方	13.1 (0.3)	直方	14.0 (0.4)	14.1±1.4
Periclase	—	4.41 (0.12)	—	6.10 (0.19)	3.3±1.9

括弧内は推定標準偏差(1 σ)。

表 3. 賦形剤のテストデータに対する結晶相同定の結果。

		再現率	適合率	F1 値
全結晶相	ニューラルネットワーク	0.732	0.823	0.775
	サーチマッチ	0.501	0.848	0.630
結晶	ニューラルネットワーク	0.945	0.943	0.944
	サーチマッチ	0.834	0.962	0.894
微小結晶	ニューラルネットワーク	0.759	0.918	0.831
	サーチマッチ	0.571	0.830	0.677
非晶質	ニューラルネットワーク	0.434	0.433	0.433
	サーチマッチ	0.043	0.338	0.076

表 4. 非晶質を相同定の対象から除外した場合の賦形剤に対する結晶相同定の結果.

		再現率	適合率	F1 値
結晶	ニューラルネットワーク	0.959	0.910	0.934
	サーチマッチ	0.838	0.941	0.887
微小結晶	ニューラルネットワーク	0.825	0.762	0.792
	サーチマッチ	0.572	0.804	0.668

結果となった。これは、前処理として行ったバックグラウンド除去で、非晶質のプロファイルと実際のバックグラウンドを正確に分離できていなかったためと考えられる。

そこで、実用的な利用例の一つとして、いずれの方法でも同定が難しい非晶質を除き、結晶と微小結晶の同定に目的を絞った場合の評価を行った。すなわち、賦形剤のデータベースから非晶質を除外し、このデータベースを用いてニューラルネットワークのトレーニングを行った。また、サーチマッチの検索対象からも非晶質を除外した。ただし、テストデータはこれまで同様に非晶質を含むものであり、サーチマッチとニューラルネットワークがそこから結晶と微小結晶の相を同定できるか調べた。この検証を行うため、ニューラルネットワークによる結晶相同定の手順を以下のように変更した。

- (1) ピークサーチを行い、結晶と微小結晶のピークを検出する。その後、ピークとバックグラウンドのフィッティングを行い、アモルファスのハローを含むバックグラウンドを除去する。
- (2) バックグラウンド除去したプロファイルを、トレーニング済みのニューラルネットワークに入力し、結晶相を同定する。

この方法では、バックグラウンド除去のためにピークサーチを行うため、ニューラルネットワークによる結晶相同定の結果にも、ピークサーチの影響があることに注意が必要である。ただし、ニューラルネットワークへの入力がピークリストでなくプロファイルであることは変わらない。したがって、例えば重なり合ったピークを正確に分離できなかった場合でも、バックグラウンドのフィッティングへの影響が軽微であれば、結晶相同定の正確性をそれほど損なわないと期待される。

この評価の結果を表 4 に示した。適合率ではサーチマッチがニューラルネットワークをやや上回ったものの、再現率に関してはニューラルネットワークの方がサーチマッチよりも大幅に高くなっている。特に微小

結晶に対する再現率の差は顕著であり、ニューラルネットワークでは微小結晶の検出漏れが少なかったことがわかる。このように、非単調なバックグラウンドの除去のためにピークサーチを併用する方法も、(微小)結晶を検出するうえで実用的であるといえる。

5. まとめ

従来法であるサーチマッチと、ニューラルネットワークによる結晶相同定を比較した。サーチマッチはピークベースの方法であり、正確なピークサーチが難しいプロファイルに対しては、正しい結晶相を得られない場合がある。一方、ニューラルネットワークによる結晶相同定はプロファイルベースであり、基本的にピークサーチの精度に依存しない解析が可能である。本稿では、セメントと医薬品の賦形剤を対象として、これら二つの方法による結晶相同定の結果を評価した。セメントのプロファイルはピークの重なり合いが多く、また賦形剤は結晶性が悪くピークがブロードであるため、これらの材料はサーチマッチによる解析が難しい典型的な例である。実際に、これらの材料に対しては、ニューラルネットワークを用いて結晶相同定を行った方が、より正確な結果を得られることを示した。

参考文献

- (1) リガクジャーナル, **46** (2015), No. 1, 23–24.
- (2) 株式会社リガク: X線回折ハンドブック (第7版).
- (3) J. Schuetzke, A. Benedix, R. Mikut, and M. Reischl: *IUCrJ*, **8** (2021), 408–420.
- (4) A. Dosovitskiy, L. Beyer, A. Kolesnikov, D. Weissenborn, X. Zhai, T. Unterthiner, M. Dehghani, M. Minderer, G. Heigold, S. Gelly, J. Uszkoreit, and N. Houlsby: *Proceedings of the International Conference on Learning Representations 2021* (2021).
- (5) A. Vaswani, N. Shazeer, N. Parmar, J. Uszkoreit, L. Jones, A. N. Gomez, L. Kaiser, and I. Polosukhin: *Proceedings of the 31st International Conference on Neural Information Processing Systems* (2017), 6000–6010.