

AI解析 基礎講座

第2回 粉末X線回折法への基底プロフィール分解の応用

太田 卓見*

混合物の粉末X線回折法のプロフィールに対し、個別の成分のプロフィールを推定する方法(基底プロフィール分解)について解説する。また、推定されたプロフィールとDD法TMと組み合わせた定量分析の方法を紹介する。測定プロフィールまたは試料の特徴に応じて手法を選択することで、より解釈性と精度の高いプロフィールを推定することができることを示す。

1. はじめに

粉末X線回折法は非破壊で試料の分析を行う手法である。多くの場合、試料は多数の成分が含まれている混合物である。定性分析のためには、まず測定プロフィールに対してピークサーチを行い、ピーク位置のリストを作成する。そしてデータベースに含まれるピーク位置とそのリストを照合することで、各成分の相を同定する。また、定量分析のためには、データベースに含まれる結晶構造情報を用いたRietveld解析や、既知プロフィール形状を用いたDD法^{(1),(2)}を行うことができる。しかしながら、これらの分析のためには、結晶構造情報やパターンを個々の成分に分解することが必要である。そのため、結晶構造情報が得られない化合物や、既存の方法ではパターンを個々の成分に分解することが困難な化合物が含まれる試料に対する定量分析のためには、新しい解析手法が望まれていた。

多成分系のプロフィールから特徴的なプロフィールを抽出するために、行列因子分解を用いた分析手法が研究されてきた^{(3),(4)}。行列因子分解では、複数の測定プロフィールに対し、その強度情報を並べた行列(データ行列) X を解析の対象とする。測定プロフィールの数を N 、測定点(例えば角度)の数を M とすると、 N 行 M 列の行列 X の各行には測定プロフィールの強度が格納されている。行列因子分解の方法を用いることで、データ行列を N 行 R 列の行列 W (重み行列)と R 行 M 列の行列 B (基底行列)に分解することができる。行列の成分で表すと次のようになる。

$$X(n,m) = \sum_{r=1}^R W(n,r)B(r,m)$$

$$n = 1, 2, \dots, N$$

$$m = 1, 2, \dots, M \quad (1)$$

一方の行列 B の各行には特徴的なプロフィールが格納されているとみなせる。これを基底プロフィールと呼ぶ。もう一方の行列の対応する列には、測定プロフィールに含まれる基底プロフィールの重みが格納されていると考えることができる。図1に模式図を示す。

ここで、混合物のプロフィールは純物質のプロフィールにその重量分率で重みをつけて足し合わせたものだとして近似的に考える。すなわち、 n 番目の試料の m 番目の測定点における強度 $X(n,m)$ は、 r 番目の純物質のプロフィールの強度 $B_{\text{pure}}(r,m)$ と重み $W_{\text{pure}}(n,r)$ を用いて次のように表すことができる。

$$X(n,m) = \sum_{r=1}^R W_{\text{pure}}(n,r)B_{\text{pure}}(r,m) \quad (2)$$

ここで、 R は試料に含まれている純物質の数である。式(1)と(2)を比較することにより、混合物のプロフィールに含まれる純物質のプロフィールとその重量分率は行列因子分解を用いて推定できることが分かる。しかしながら、行列因子分解の解をこのように解釈する

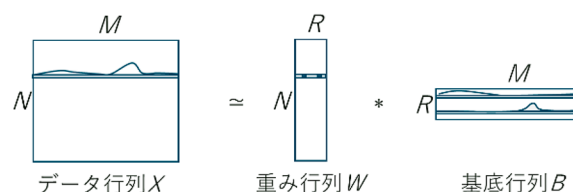


図1. 行列因子分解. データ行列を重み行列と基底行列の積で表す。

*株式会社リガク X線研究所

ためには、特徴的なプロファイルが純物質のプロファイルとみなせないといけない。行列因子分解の解の解釈性や分解精度を高くするために、行列因子分解の計算方法に工夫が必要とされる。

本稿では、粉末X線回折法による測定プロファイルに対して、測定プロファイルまたは試料の特徴に応じた行列因子分解の方法を紹介する。これらの機能は SmartLab Studio II⁽⁵⁾ に実装されており、基底プロファイル分解と呼ばれている。

2. 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り得られたプロファイルを用いた定量分析を紹介する。具体的な基底プロファイル分解の手法自体は第3章以降で述べる。基底プロファイル分解で得られたプロファイルが純物質のプロファイルとみなせる場合、プロファイルとその物質の化学式を用いてDD法による定量分析が行える。もし化学式が不明な場合は、適当な化学式を用いておき、相対的な定量値の変化を調べることができる。

この定量分析の特徴は、必ずしも純物質やデータベースを用意しておかなくてもよいことである。例えば、反応系の測定を行う場合、中間生成物を単体で取り出すことは困難である。また、データベースを所持していない場合、相同定とRietveld解析を行うことができない。このような場合に、基底プロファイル分解を用いると、複数の測定プロファイルに含まれる特徴的なプロファイルを抽出することができる。そのプロファイルをDD法に使用することで、定量分析が可能になる。

3. 適用例

本章では、SmartLab Studio IIに実装されている手法

の特徴を説明する。また、粉末X線回折法のプロファイルに対して、各手法を適用した結果とDD法による定量分析の結果を示す。

3.1. 交互最小二乗法

まずは交互最小二乗法による基底プロファイル分解を説明する。この手法は式(1)の行列 W と B を交互に最小二乗法により反復的に更新する⁽³⁾。更新の際に、行列に非負値の制約を加える。これは、X線回折法のプロファイルは非負の強度を持つことや、その重みが非負であることを加味するための制約である。なお、この制約は以下の手法全てに課している。一方で、この手法では試料に関する先験的な情報を入れていない。この手法は計算速度が速いので、最初に解析に用いて、測定データの特徴を把握することに適している。

インドメタシンの試料に対して、この手法を適用する。この試料にはインドメタシンのアルファ型、ガンマ型、そして非晶質の三種類の化合物が含まれている。それぞれの重量分率を変化させ、計101個のプロファイルを用意した。この手法で得られた3個の基底プロファイルを図2に示す。各基底プロファイルの特徴的な形状を目視確認することで、化合物の名称を基底プロファイルのラベルに適用した(以下同様)。非晶質に対応する基底プロファイル(amorphous)に注目すると、他の基底プロファイルにピークがある所の強度が小さくなっている。また、純物質のプロファイルには存在しないピークが基底プロファイルに現れてしまうことがある。

得られた基底プロファイルをDD法での既知プロファイルに用いて、重量分率を算出する。今回、10個のインドメタシンの混合物を用意した。各混合物に含まれる純物質の重量分率を図に示す。この重量分率を真の値とみなして、以下では基底プロファイル分解

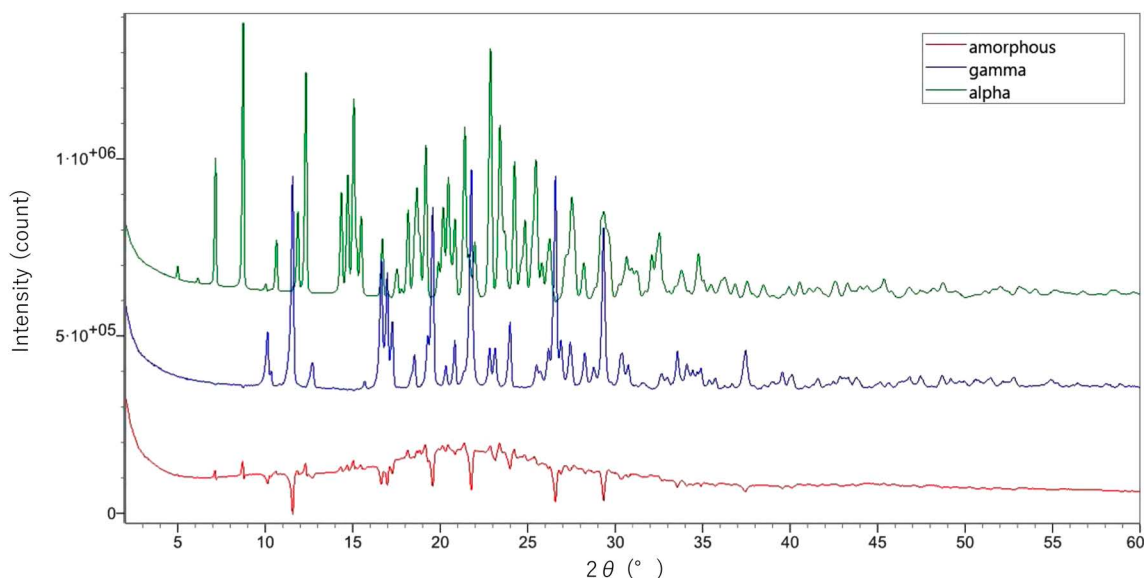


図2. 交互最小二乗法により得られた基底プロファイル。

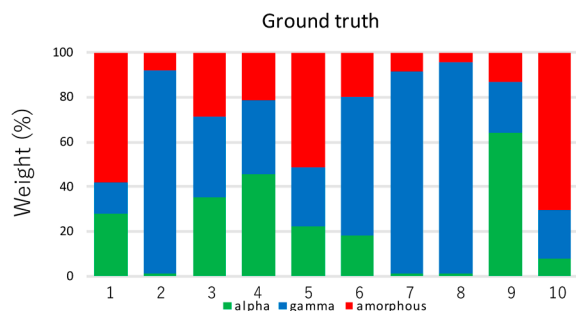


図3. 10個の試料に含まれるインドメタシンのアルファ型(alpha), ガンマ型(gamma), そして非晶質(amorphous)の重量分率.

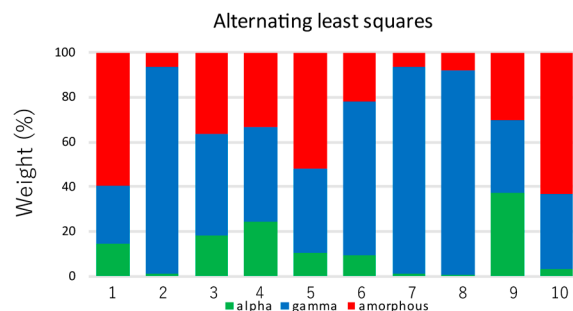


図4. 交互最小二乗法により得られた基底プロファイルを用いたDD法による定量値.

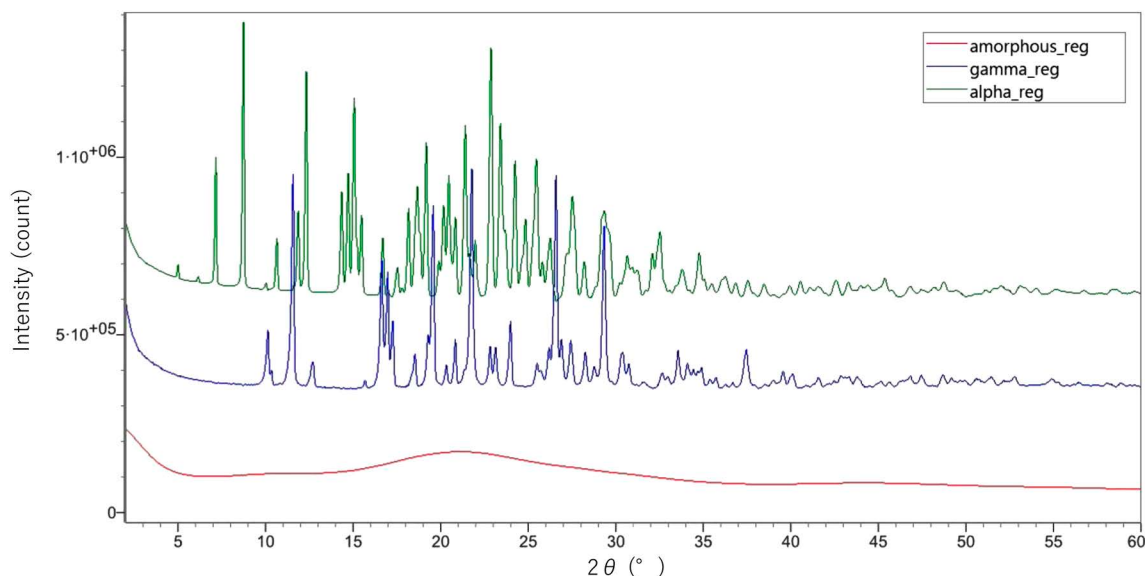


図5. 非晶質制約により得られた基底プロファイル.

とDD法による定量分析の検証を行う. 図3にDD法の結果を示す. DD法による定量値と真の値との二乗平均平方根誤差(RMSE)は10.3%である. このように, 基底プロファイル分解とDD法を用いた定量分析では, 重量分率の算出が可能である. 定量的には平均10%の誤差があるものの, 既知のプロファイルを事前に用意しなくてもよいという点で, この解析方法は有用であると考えられる.

3.2. 非晶質制約

非晶質のX線回折法のプロファイルは, 幅広いピークを持っている. 3.1.節のように, 非晶質が含まれる測定プロファイルに対して交互最小二乗法を適用すると, 非晶質に対応する基底プロファイルの形状が滑らかでなくなってしまう(図2). より真の非晶質のプロファイルに近いプロファイルを得るためには工夫が必要となる.

非晶質制約は, 試料に非晶質が一個含まれていることを仮定している. 行列の更新の際に, 非晶質に対応する基底プロファイルを探査する. 非晶質のプロファイルは幅広いピークを持つとすると, そのプロファイルの空間的な変動は小さいと考えられる. そこで, 相

対的な全変動(RTV)という定量的な指標を導入する.

$$RTV = \frac{\|gradf\|}{\|f\|} \quad (3)$$

ここで, f は基底行列 B のある行に対応する基底プロファイルである. 全ての基底プロファイルに対してRTVを計算し, 最も小さいRTVに対応する基底プロファイルを非晶質のものとみなす. その基底プロファイルに対して強めの平滑化処理を行うことで, 滑らかなプロファイルを得る. なお, 試料に非晶質が複数含まれている場合は, RTVが小さい方からその数だけの基底プロファイルを非晶質のものとみなせばよい.

3.1.節のインドメタシンの試料に対して, この手法を適用する. 得られた基底プロファイルを図5に示す. 非晶質に対応する基底プロファイル(amorphous_reg)は, 前節の基底プロファイル(amorphous)よりも滑らかになっていることが確認できる.

得られた基底プロファイルを用いたDD法の結果を図6に示す. DD法による定量値と真の値とのRMSEは9.6%である. RMSEの意味で, 交互最小二乗法による結果よりも定量値に改善がみられる.

3.3. 半教師あり最小化

前節までの行列因子分解では、既知のプロファイルを使わずに基底プロファイルを取得していた。半教師あり最小化は、既知のプロファイルを行列の更新の際に使用することで、試料の既知情報を取り込む。例えば、既知のプロファイルとして、純物質のプロファイルや、バックグラウンド、そして関数形などを使用することができる。

半教師あり最小化では、測定プロファイルを未知のプロファイルと既知のプロファイルの足し合わせで表現する。 n 番目の試料の m 番目の測定点における強度 $X(n,m)$ は、 r 番目の未知のプロファイルの強度 $B(r,m)$ と重み $W(n,r)$ 、 s 番目の既知のプロファイルの強度 $B'(s,m)$ と重み $W'(n,s)$ を用いて次のように表すことができる。

$$X(n,m) = \sum_{r=1}^R W(n,r)B(r,m) + \sum_{s=1}^S W'(n,s)B'(s,m) \quad (4)$$

ここで、 S は既知のプロファイルの数である。すなわち、半教師あり最小化では、データ行列を2種類の重み行列と基底行列に分解している。図7に模式図を示す。行列の更新の際には、基底行列 B' を固定して、基底行列 B と重み行列 W と W' を更新する。最適化はメジャライザー最小化の方法を用いる^{(6),(7)}。

既知のプロファイルとして、逆べき多項式を用いた解析を示す。逆べき多項式は x を測定点として、次の単項式の和で表される。

$$x^l \left(l = -\frac{1}{2}, -1, -\frac{3}{2}, -2, \dots \right) \quad (5)$$

このプロファイルを基底行列 B' の各行に格納することで、単項式を非負の重みで足し合わせるにより作られた逆べき多項式でバックグラウンド形状を表現することができる。粉末X線回折法のプロファイルでは、低角度に向かって強度が大きくなっていくバックグラウンドがしばしば観測される。そのような場合に、逆べき多項式でバックグラウンドを表現することが効果的となる。

前節のインドメタシンの試料に対して、この手法を適用する。得られた基底プロファイルを図8に示す。ここでは、使用した全ての単項式に重みをつけて足し合わせたプロファイル(supervisor_profile_1)を示してある。以下では、これを推定されたバックグラウンドと呼ぶ。

得られた基底プロファイルを用いたDD法の結果を

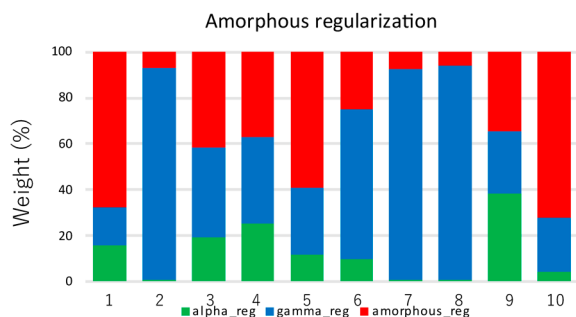


図6. 非晶質制約により得られた基底プロファイルを用いたDD法による定量値。

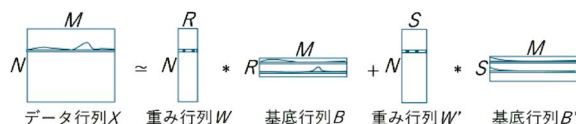


図7. 半教師あり最小化で扱う行列因子分解。データ行列を2種類の重み行列と基底行列の積で表す。

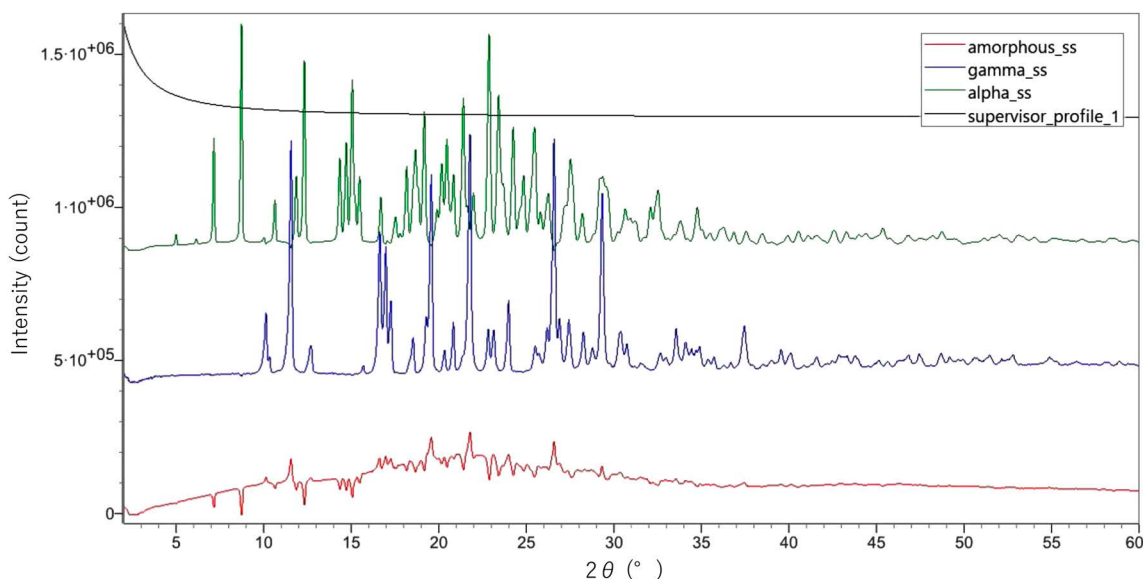


図8. 半教師あり最小化により得られた基底プロファイル。黒色のプロファイルが使用した全ての単項式に重みをつけて足し合わせたプロファイルである。

図9に示す。DD法ではバックグラウンド除去のためのプランクデータとして、推定されたバックグラウンド (supervisor_profile_1) を使用した。DD法による定量値と真の値とのRMSEは8.4%である。RMSEの意味で、交互最小二乗法による結果よりも定量値に改善がみられる。

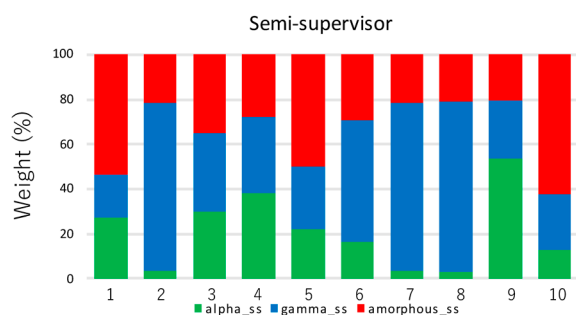


図9. 半教師あり最小化により得られた基底プロファイルを用いたDD法による定量値。

3.4. 制約付き交互最小二乗法

粉末X線回折法のプロファイルには、全測定プロファイルに共通したプロファイルが現れることがある。例えば、全試料に等量の基準物質を添加する場合、反応系の中で変化しない物質がある場合、そして装置由来の共通のバックグラウンドがある場合などがある。

制約付き交互最小二乗法では、全測定プロファイルに共通したプロファイルがあると仮定して、行列の更新を行う。具体的には、基底行列の R 行目にそのようなプロファイルが格納されているとする。そして、行列の更新の際に、重み行列の R 列の値が全て同じになるような制約をかける。

3種類の純物質のプロファイル(それぞれ Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO と呼ぶ)が足し合わされた10個の試料に対し、この手法を適用する。ただし、 Al_2O_3 の含有率は全試料に共通しているとし、その他の物質の重みは試

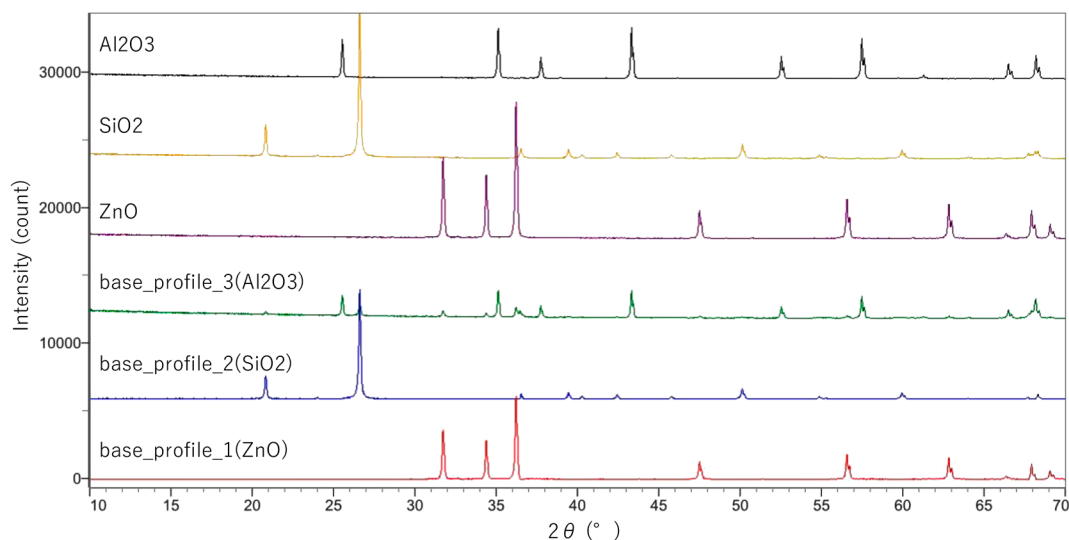


図10. 制約付き交互最小二乗法により得られた基底プロファイルと純物質のプロファイル。

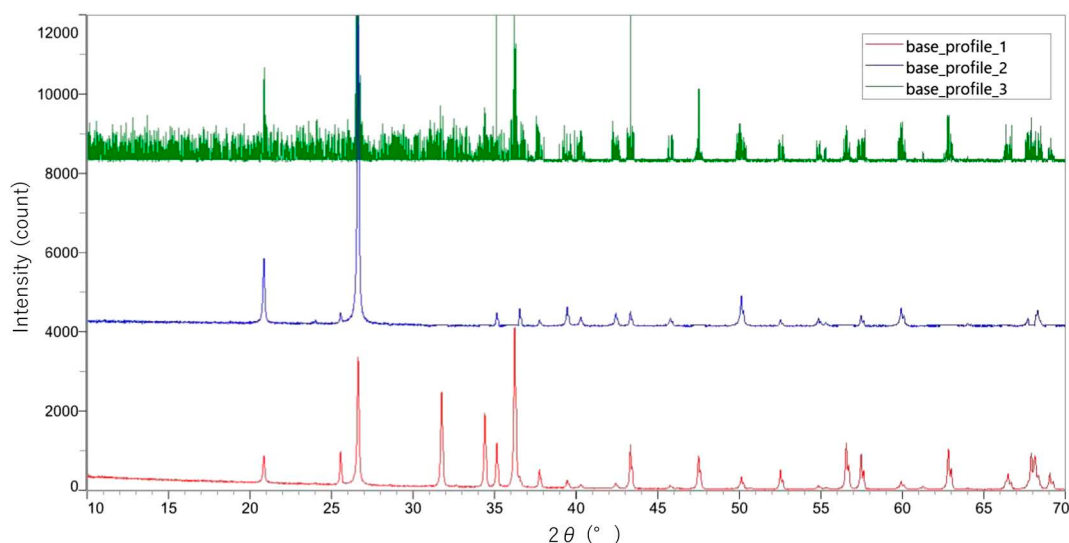


図11. 交互最小二乗法により得られた基底プロファイル。

料ごとに異なる。

図10にこの手法で得られた基底プロファイルと、純物質のプロファイルを示す。純物質に対応する基底プロファイルは、純物質のプロファイルと類似していることが確認できる。比較のため、交互最小二乗法により得られた基底プロファイルを図11に示す。純物質のピークが複数の基底プロファイルに存在していることが分かる。すなわち、制約を課すことで、分解の精度が向上したと言える。なお、交互最小二乗法により得られた基底プロファイルを純物質のプロファイルとみなすのは困難なので、DD法による定量値の比較は行わない。

4. おわりに

混合物の粉末X線回折法のプロファイルに対し、基底プロファイル分解を用いた個別の成分のプロファイル推定方法と定量分析方法について解説した。非晶質制約、半教師あり最小化、そして制約付き交互最小二乗法では、粉末X線回折法における測定プロファイルまたは試料の既知情報を取り入れることで、交互最小二乗法よりも解釈性と精度の高いプロファイルを得ることができた。

本稿で紹介した手法を他の測定に対して適用することができる。文献⁽⁸⁾では、製薬系試料の粉末X線回折法において、温度と湿度を変化させながら測定した系

に非晶質制約が適用された。既知のプロファイルを用いることなく、相転移の挙動の解析が行われた。また、文献⁽⁹⁾では、電池の試料のX線発光分光法による測定スペクトルに対し、半教師あり最小化が適用された。既知のスペクトルを分解の際に使用することで、測定中に含有率が変化する成分由来の未知のスペクトルの抽出に成功した。これらの詳細は各文献を参照されたい。

参考文献

- (1) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **49**(2016), 1508–1516.
- (2) H. Toraya: *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan*, **55**(2024), 35–55.
- (3) P. Paatero and U. Tapper: *Environmetrics*, **5**(1994), Issue 2, 111–126.
- (4) P. Smaragdis, B. Raj and M. Shashanka: *Proc. LVA/ICA*, (2007), 414–421.
- (5) *Rigaku Journal*, **31**(2015), No. 2, 25–26.
- (6) D. R. Hunter and K. Lange: *J. Comput. Graph. Stat.*, **9**(2000), No. 1, 60–77.
- (7) D. Kitamura, H. Saruwatari, K. Yagi, K. Shikano, Y. Takahashi and K. Kondo: *IEICE Trans. Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences*, **E97-A**(2014), Issue 5, 1113–1118.
- (8) T. Ohta, K. Kihara and A. Sasaki: *Adv. X-ray Anal.*, **68**(2024), 56–63.
- (9) T. Ohta, H. Takahara and H. Kobayashi: *Adv. X-ray Anal.*, **68**(2024), 77–84.