

機械学習を活用したスペクトル解析

溝口 照康 Mizoguchi Teruyasu 清原 慎 Kiyohara Shin

1. はじめに

「TRACER」の読者の方にご興味を持っていただ くために,著者とアイソトープとの非常にわずかな 関係性を簡単に述べたい。

筆者らは第一原理計算と透過型電子顕微鏡,電子 分光及び機械学習を用いた機能性材料の原子・電子 構造解析を行っており,残念ながらアイソトープを 扱った研究の経験は皆無である。一方,電子分光の 分野,具体的には透過型電子顕微鏡を用いて測定さ れる電子エネルギー損失分光(EELS)の分野では, 最近2つのテーマが流行っている。その1つがアイ ソトープである。

EELS は電子線を用いた吸収スペクトルであり, 最新の走査透過型電子顕微鏡を用いて測定すること でサブナノメートルの局所領域からのスペクトル測 定も可能である¹⁾。筆者らはそのような EELS を使っ て赤外領域(約1eV以下)の吸収スペクトルを測 定できることを報告した²⁾。著者らの発表の後,同 様な研究は欧米で主に進められ³⁾,最近の流行とし て EELS を用いたアイソトープの同定が挙げられ る。²H に加え,最近は¹³C と¹²C の局所マッピング も報告されている^{4,5)}。著者とアイソトープとの関 係の話はここまでである。

前述のもう1つの流行が,機械学習を計測に組み 合わせる「計測インフォマティクス」である。最近 は「○○インフォマティクス」と強調するのが古め かしく聞こえるぐらいに,機械学習は物質研究に浸 透しつつある。

筆者らは機械学習を活用した結晶界面構造決定の 高速化に加え^{6.7)},最近では上記の EELS 解析に機 械学習を利用している^{8.9)}。本稿では特に EELS 解析 における機械学習の利用した研究成果を紹介する。

2. 研究背景

前に述べたように,サブナノメートルスケールの 局所領域から EELS を取得することが可能になって いる。EELS は価電子帯や内殻軌道からの吸収スペ クトルに対応しているため,そのスペクトルには元 素種に加え,配位数,価数,結合距離,歪,振動, バンドギャップ等非常に多くの情報が含まれてい る。

一方で、実験スペクトルからそのような情報を抽 出するためには、EELS スペクトルの理論計算が必 須である^{10,11)}。しかし、その計算には膨大な時間と 高度な専門知識が必要である。更に近年では、 EELS スペクトルを時間・空間分解で測定すること が可能になり、一度の測定で取得される実験スペク トルの数が急激に増加している。

つまり,膨大な数のスペクトルを専門の研究者が 1つ1つ理論計算して解釈するという「研究者駆動 型」のスペクトル研究は限界を迎えつつある。そこ で著者らはスペクトル解析に機械学習を利用した。

機械学習をスペクトル解析に利用した研究は古く から行われている。特に NMR の Chemical shift を ニューラルネットワークにより予測する研究が 90 年代にいくつか報告されている¹²⁾。最近では,X線 吸収分光(XAFS)の計算スペクトルのデータベー スも公開され,更に XAFS 解析に機械学習を利用 した研究も報告されつつある¹³⁻¹⁵⁾。本稿では機械学 習を活用した core-loss スペクトルの解析法につい て紹介する^{8,9)}。



図1(a) スペクトルデータベース,(b) 階層型クラスタリン グによるスペクトルの分類,(c) スペクトルの分類結果を 教師とした構造情報の決定木

3. 今回開発した手法の概略

まず、「EELS スペクトルの解釈」について考える。 研究者が行っている「解釈」とは「スペクトルと原 子・電子構造の相関性を見出す」ことに他ならない。 具体的には、測定された未知物質からのスペクトル と、類似しているスペクトルをデータベースから選 択し、それらのスペクトルに共通する物質情報(結 合距離や価数など)の特徴を発見することで、「同 スペクトルが同特徴に起因する」と解釈する。その ような研究者が実際に行っている手順を機械学習で 模倣し、自動的に相関性を抽出する手法を構築した。

まず、今回考案した手法の概略について述べる。 データベース内のスペクトル(図1(a))に関して 教師なし学習の一種である階層型クラスタリングを 適用して分類する。階層型クラスタリングにより得 られるデンドログラムと呼ばれるクラスタリング木 の模式図を図1(b)に示す。

階層型クラスタリングではスペクトル間の距離を 測り,その距離が小さいもの同士をスペクトル形状 が類似した1つのクラスターと見なしていく。これ を繰り返すことでスペクトルの階層的なグループ化 を行うことができる。

続いてデンドログラム下部のクラスター(図1(b) 中クラスター1~3)に注目する。階層型クラスタリ ングによりそれぞれ2個,4個,3個のスペクトル がそれぞれクラスター1,2,3に所属している。同





ークラスター内のスペクトルは互いに似た形状を有 しているはずである。

このクラスター間のスペクトル形状の違いの起源 となる構造情報の違いを抽出するために,決定木分 類を行った。スペクトルの各クラスターをラベルと 見なすことで,各スペクトルにラベルを付与するこ とができ,決定木による分類の際に教師データとし て利用することができる。決定木分類の際の記述子 として,スペクトルの解釈に実際に使用される結合 距離や配位数,価数,元素種などの構造情報を用い た。つまり構造情報の決定木が,スペクトル分類の ラベルをもとにつくられるため,その決定木を解析 することで「スペクトル形状と構造情報の相関性」 =「解釈」を行うことが可能となる(図1(c))。

| 4. 機械学習による EELS スペクトルの解釈

具体的にスペクトルを14個準備した(図2)。今回用いたのは様々な酸化物の酸素K端と称される EELSスペクトルである。少し詳細に言うと、この酸素K端というのは酸素1s軌道から伝導帯への電子遷移に対応しており、このスペクトル形状は伝導



図 3(a) 階層型クラスタリングにより得られたスペクトルの 分類結果,(b) 構造情報の決定木

帯における酸素 p 軌道の部分状態密度を反映してい る。手法開発を目的としているため、それらのスペ クトルは理論計算により得ている。前述のように EELS の理論計算はかなり進んでおり、実験スペ クトルを定量的に再現することが可能になってい る^{10,11)}。

様々な酸化物の酸素 K 端スペクトルの形状は, 類似したものもあれば,大きく異なっているものも 存在していることが分かる。

これらのスペクトルを階層型クラスタリングにより分類した結果を図3(a) に示す。

スペクトル形状の類似度により,いくつかのクラ スターに分かれている。例えば,酸化チタン(TiO₂) で結晶構造が異なる rutile (ルチル型構造)と anatase (アナターゼ型構造)は低い位置で分岐しており,ス ペクトル同士が似ていることが分かる。今回はこの デンドログラムを4つのクラスターに分けるような 閾値を用いた。クラスター1~4にはそれぞれ5,3,2, 4個のスペクトルが所属している。それらの分類結 果をもとに,物質の構造情報の決定木を作成した(図 3(b))。14個のスペクトルをスペクトル分類に合う ように決定木を作成すると,「孤立原子状態における d電子を有する」,「IV 族元素含む」,「I 族元素含む」 が分岐の特徴量として選ばれた。この結果から各ス ペクトルが正しく解釈されていることが分かる。つ



図4 EELS スペクトルから構造・機能情報を直接定量化するための模式図

まり,クラスター2は、「IV 族元素であり」「d 電子 を有する」元素で構成された物質からのスペクトル 群であり,クラスター1は、「I 族元素ではなく」が「d 電子も有さない」元素で構成されたスペクトル群と 言える。

これまでに SiO₂ の多型から計算された 25 個のス ペクトルにも同手法を適用し, すべてのスペクトル を正確に解釈することができている。更に, この樹 形図と決定木を利用することで, 構造情報からスペ クトルを「予測」することも可能である[®]。

5. 機械学習による構造・機能の直接定量

ここまでは EELS スペクトルを「解釈=スペクト ルと材料情報との相関性を解明」するために機械学 習を利用した。一方で,材料開発においてはその材 料がどのような機能(結合の強さや伝導性等)を有 しているのかのほうが重要な情報である。

筆者らは, EELS スペクトルから直接物質の構造 や機能を定量化するための手法も開発した⁹。具体 的には,人工知能で用いられている機械学習法の一 種であるニューラルネットワークを利用した。

人工知能技術を利用することで,理論計算や専門 知識等必要とせずに「スペクトル」と「構造・機能」 を直接結びつけることができる。



図5 スペクトルから構造・機能の学習と予測結果

今回の手法開発のために 188 種類の酸化シリコン 化合物の酸素原子サイトから 1,171 個のスペクトル を計算し、スペクトルデータベースを作成した。

本手法の模式図を図4に示す。ニューラルネット ワークではインプットデータとアウトプットデータ を繋ぐ隠れ層のネットワークを学習によって最適化 する。今回の研究ではスペクトルをインプットとし, 物質の構造・機能情報として,結合角度,結合距離, イオン結合性,更に,スペクトルの遷移エネルギー をアウトプット(予測対象)とした。

学習結果と予測結果を図5に示す。すべての構造 と機能において、学習から導き出された値と従来の スペクトル解析から予測された値とが、対角線上に プロットされていることが分かる。これはスペクト ルから物質の構造や機能に関する情報を直接定量化 できていることを示している⁹。 一方,黄色い矢印で示したように"外れ値"も散 見される。それら外れ値の起源も調べ,その解決策 も明らかにしている。

更に,上記で得られたニューラルネットワークの 予測モデルを,実験スペクトルにも利用した。その 結果,ノイズを含むような実験スペクトルを使って も,構造・機能を高い精度で定量化できることが分 かった⁹。

6. まとめ

本稿では機械学習を活用した EELS スペクトルの 解析について述べた。今回利用したクラスター分類 と決定木,ニューラルネットワークはいかなる分光 法で測定されたスペクトルにも利用できるはずであ る。著者らはアイソトープ研究の経験はないが、本 稿で紹介している手法が、アイソトープ関連の研究 推進の一助になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) R.F.Egerton,Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Springer US,Boston,MA, (2011)
- 2) T.Miyata, et al., Microscopy., 63, 377 (2014)
- 3) O.L.Krivanek, et al., Nature., 514, 209 (2014)
- 4) J.A.Hachtel, et al., Science., 363, 525 (2019)
- 5) J.R.Jokisaari, et al., Adv. Mater., **30**,1 (2018)
- 6) S.Kiyohara, *et al.*, *Sci.Adv.*, **2**, e1600746 (2016)
- 7) S.Kiyohara, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 55,045502 (2016)
- 8) S.Kiyohara, et al., Sci. Rep., 8, 13548 (2018)
- 9) S.Kiyohara, et al., J. Phys. Mater., 2,024003 (2019)
- 10) H.Ikeno, et al., Microscopy., 66, 305 (2017)
- 11) T.Mizoguchi, et al., Micron., 41, 695 (2010)
- 12) L.S.Anker, et al., Anal. Chem., 64, 1157 (1992)
- 13) C.Zheng, et al., Npj Comput. Mater., 4,1 (2018)
- 14) J.Timoshenko, et al., J. Phys. Chem. Lett., 8,5091 (2017)
- 15) J.Timoshenko, et al., Phys. Rev. Lett., 120, 225502 (2018)

(東京大学生産技術研究所)