



## 〔軟 X 線 XAFS スペクトルからの物性予測〕

森口七瀬<sup>1</sup>, 小野泰輔<sup>1</sup>, 杉山陽栄<sup>2</sup>, 村瀬晴紀<sup>2</sup>

1 (株) デンソー, 2 科学技術交流財団

キーワード：XANES, 硬 X 線 XAFS, 軟 X 線 XAFS, 機械学習, 物性予測, 遷移金属

### 1. 測定実施日

2021 年 6 月 15-16 日 BL1N2 (4 シフト)

2021 年 7 月 16 日 BL1N2 (2 シフト)

2021 年 9 月 9 日 BL1N2 (2 シフト)

### 2. 概要

近年、マテリアルズインフォマティクス(MI)による新材料探索は様々な場面で広く活用されており、予測結果の妥当性検証のため材料の評価実験が必要だが、時間やコストの面で課題がある。そこで本研究では、放射光スペクトルが有する潜在的な物性情報に着目し、物性予測技術の構築を目指す。Fe~Cu の遷移金属ハロゲン化物(N=15)において、K 吸収端 XANES スペクトル、L 吸収端 XANES スペクトルから特徴量を抽出し、熱物性予測の成否について検証した。結果は、特徴量に K 吸収端と L 吸収端を組み合わせることで非常に精度が高い予測モデルを構築できた。よって、異なる吸収端の情報を相補的に活用することで高精度な予測モデルを構築できたといえる。本研究結果から、今回のデータセットである Fe~Cu の遷移金属ハロゲン化物(N=15)において、XANES スペクトルから生成エンタルピーを予測できることが示唆された。

### 3. 背景と研究目的

#### ■背景

近年、マテリアルズインフォマティクス(MI)による新材料探索は産学を問わず、広く活用され始めており、次世代のモノづくりにおける根幹技術となりつつある。MI は、結晶構造(説明変数)から密度汎関数法や分子軌道法により所望とする性能(目的変数)を計算し、これらの変数の相関評価によって材料開発の設計指針を高速・低コストに得ることを可能にする技術である。しかしながら、得られた設計値は材料系や計算精度にも大きく依存するため真値が得られるとは限らず、最終的には材料合成及び分析/計測などの評価実験が必要となり時間やコストの面で課題がある。そこで、評価実験の高速化を図るため、分析データから物性を予測<sup>1</sup>/定量化<sup>2</sup>する研究が行われているが、理論スペクトルの高精度化や材料系の拡張が課題となる。すなわち、実題材にも適用できる実測の分析データを用いて、汎用的に物性を予測する技術が必要である。

#### ■研究目的

本研究は高輝度放射光 X 線分析で得られる高 S/N な XANES スペクトルを題材として、物性予測の成否について検証を行う。放射光分析を用いる利点として、高 S/N なデータはノイズに阻害されず物性と相関がある特徴量を抽出しやすいこと、微量粉末を用いた短時間測定であっても十分な測定精度を得られることが挙げられる。XANES スペクトルは観測元素の電子状態密度を反映しているため、材料物性に関する重要な情報が含まれていると考えられる。そこで、放射光分析データから抽出した特徴量を用いて物性予測する技術を構築することで、材料物性データの蓄積/活用を高速化していく。

## 4. 実験内容

### 1 分析データ取得

遷移金属ハロゲン化物の K 吸収端 XANES スペクトル(使用 BL : BL2S3,BL5S1)、L 吸収端 XANES スペクトル (使用 BL:BL1N2) の測定を行った。

### 2 特徴量抽出

XANES スペクトルからホワイトライン、プリエッジ、ショルダー

ピークの強度/エネルギー値(絶対値、相対値)、吸収端のエネルギー値(絶対値、相対値)から特徴量を抽出した(図 1)。

### 3 特徴量選択

- 多重共線性<sup>\*1</sup>が存在すると重要な特徴量の抽出が困難となるため、相関係数 0.85 以上の説明変数についてどちらか一方を除いた。
- 重要な特徴量を抽出するラッソ回帰<sup>\*2</sup>を前処理過程の特徴量選択として用い、上位 8 個の特徴量を影響度が高い(ラッソ回帰において偏回帰係数の絶対値が大きい)順に選択した。

### 4 モデル解析

遷移金属ハロゲン化物(N=15)を対象にして、XANES スペクトルから抽出した特徴量、生成エンタルピーを目的変数として線形回帰により予測モデルを構築した。評価指標に決定係数(R<sup>2</sup>)<sup>\*3</sup>、平均絶対誤差(MAE)<sup>\*4</sup>を用いた。平均絶対誤差は生成エンタルピー(3 のフルスケール(FS:-78 ~-1046kJ/mol))に対して算出し、MAE<10% FS を目標の予測精度とする。また、モデルの評価にはデータ数が少ない場合に適している Leave One Out<sup>\*5</sup>を用いた。

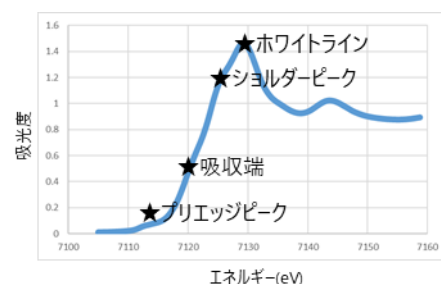


図 1. XANES スペクトルの特徴量

## 5. 結果および考察

特徴量に K 吸収端 XANES スペクトルのみ(8 種類)を用いると Test R<sup>2</sup>=0.827、MAE=91.6(<9.4% FS)と比較的精度が高い予測モデル(図 2)を構築できた。さらに、L 吸収端も特徴量に用いるため、特徴量選択によって選ばれた K 吸収端(3 種類)と L 吸収端 XANES スペクトル(5 種類)を用いると TestR<sup>2</sup>=0.985、MAE=28.6(<3.0% FS)の非常に精度が高いモデル(図 3)を構築できた。これらの結果から、K 吸収端 XANES スペクトルのみを用いた場合と比較して R<sup>2</sup>=0.16、

MAE=63(6.4% FS)向上していることが判る。ここで、線形回帰モデルにおける偏回帰係数の平均値から算出した重要特徴量(図 4)に注目すると、K 吸収端の特徴量(ホワイトラインエネルギー値、ショルダーピークエネルギー値)と L 吸収端の特徴量(L<sub>2</sub>エネルギー値、L<sub>3</sub>エネルギー値、L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub>の強度比)が上位に来ていることから、異なる吸収端の情報を相補的に活用することで高精度な予測モデルが構築できたといえる。また、K 吸収端 XANES スペクトルのホワイトラインのエネルギー値やショルダーピークなど一般的な解析において解釈が難しいとされている特徴が生成エンタルピーに大きく



図 2. K 吸収端を用いた場合の y-y プロット<sup>\*6</sup>

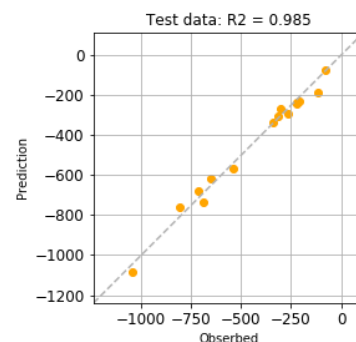


図 3. K+L 吸収端を用いた場合の y-y プロット

関与していることが判った。以上の結果から、K 吸収端及びL吸収端の XANES スペクトルを活用することで、Fe~Cu の遷移金属ハロゲン化物(N=15)について生成エンタルピーを予測できることが示唆された。

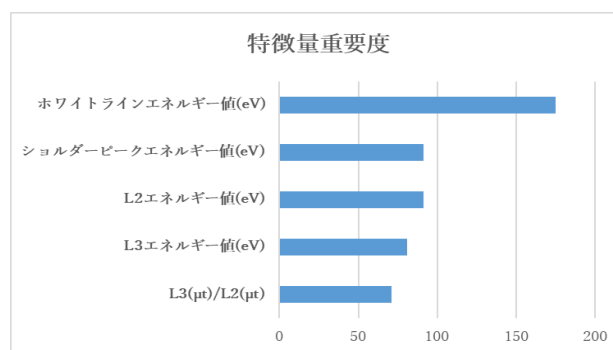


図 4. 重要特微量の順位

## 6. 今後の課題

今回のデータセットでは対象元素は Fe~Cu の遷移金属ハロゲン化物、生成エンタルピーは予測範囲が FS : -78~-1046kJ/mol であったが、今後は対象元素の拡大(Ti~Mn)と生成エンタルピーの予測範囲拡大を目指す。

## 7. 注釈

- ※1 多重共線性：重回帰分析などにおいて説明変数間で線形関係がある場合に共線性があると言い、共線性が複数ある場合に多重共線性があるという。
- ※2 ラッソ回帰：線形回帰の一つであり、偏回帰係数を小さくすることで過学習を防ぐ手法である。
- ※3 決定係数( $R^2$ )：回帰分析によって求められた目的変数の予測値が実際の目的変数の値とどれくらい一致しているかを表す指標である。0 から 1 の値を取り、1 に近いほど分析が有効であることを示す。一般的に 0.7 以上だと相関関係があるとされている。
- ※4 平均絶対誤差(MAE)：予測値と実測値の誤差を絶対値で計算し、その総和をデータ数で割った値(平均値)を算出する。単位は元の目的変数と同じである。
- ※5 Leave One Out：k 分割交差検証において、分割の個数をトレーニングサンプルの個数と同じに設定することで、テストにトレーニングサンプルが 1 個だけ使用されるようにする手法である。
- ※6 y-y プロット：横軸に実測値、縦軸に予測値をプロットし、プロットが対角線付近に多く存在すれば良い予測が行えている。

## 8. 参考文献

- 1) S.Kiyohara, *et al.*, J.Phys.Mater., 2, 024003 2019.
- 2) J. Phys. Chem. A, Vol. 114, No. 12, 4095 2010.
- 3) J. Phvs. Chem. Ref. Data. Vol. 11. Suppl. 2, 1982.