



軟X線XAFSスペクトルからの 物性予測

2022年4月26日

森口七瀬¹, 小野泰輔¹, 杉山陽栄², 村瀬晴紀²

¹ (株)デンソー, ² 科学技術交流財団

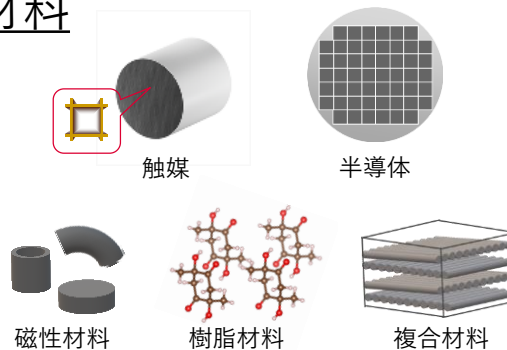
背景: 既存分析の課題

開発している製品や材料の一例

製品



材料

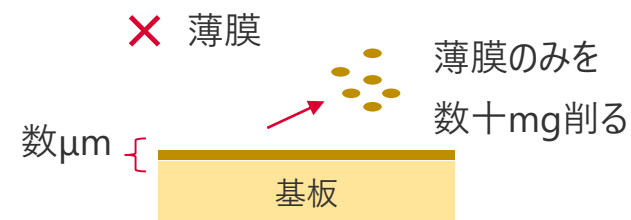
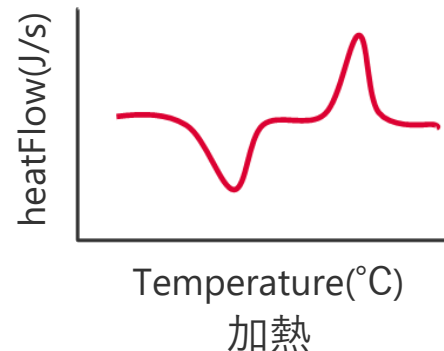
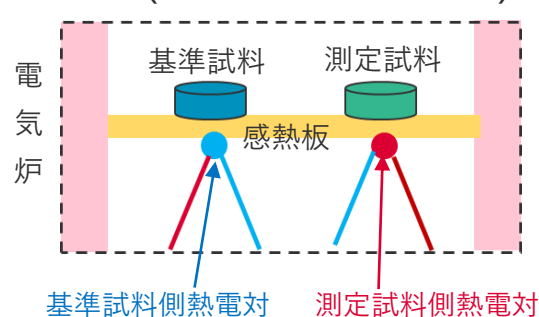


高性能・高機能化へ向けて
製品・材料の物性を正確に評価

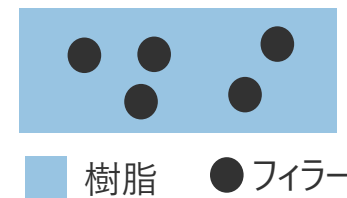
- ・熱物性(比熱、融点、エンタルピー)
- ・磁気物性 (保磁力、飽和磁化)
- ・機械物性 (残留応力、ヤング率)
- ・構造 (格子定数、空間群)

既存分析の問題点

DSC(示差走査熱量測定)



× 複合材料



平均値の熱物性しか観測できない

材料物性を正確に評価するには空間分布を捉える必要がある

空間分布の可視化



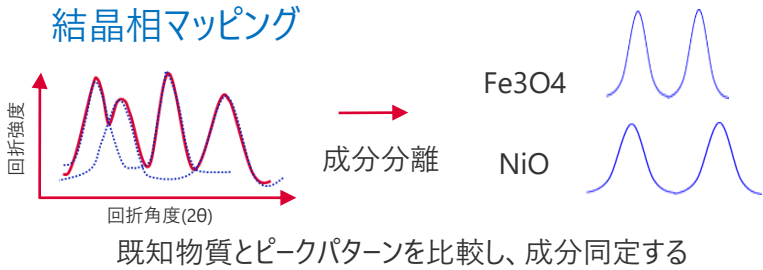
BL2S3 デンソー専用BL

分析手法

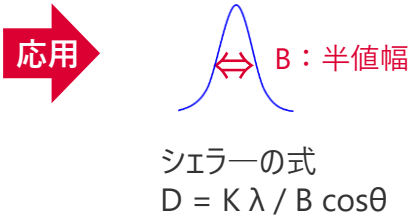
- ・X線回折(XRD)
- ・X線吸収分光(XAFS)
- ・X線コンピュータ断層撮影(CT)

XRD

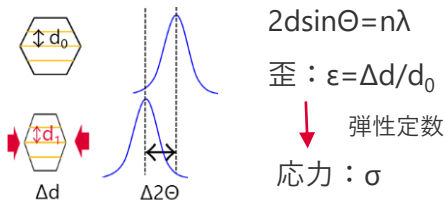
結晶相マッピング



結晶子サイズマッピング



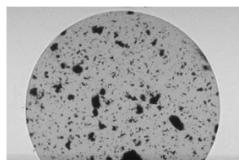
残留応力マッピング



構造・物性情報を含む特徴量抽出で多様な可視化手法へ

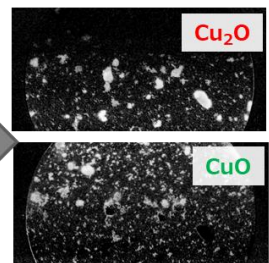
XANES

【X線透過像】

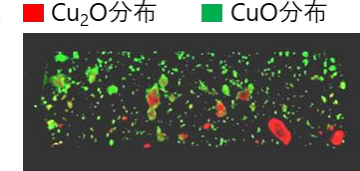


成分の
定量評価

【2次元マッピング】

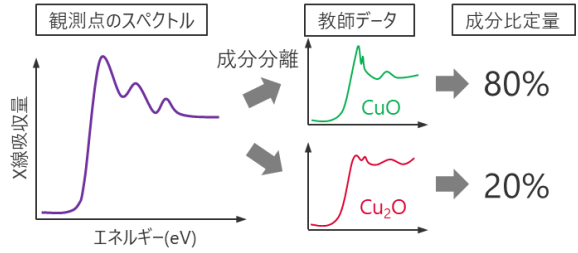


マージ

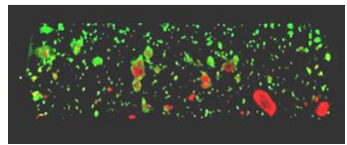
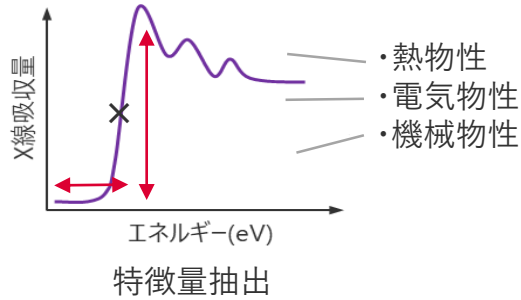


価数マッピング

一般的なXANESの解析



応用

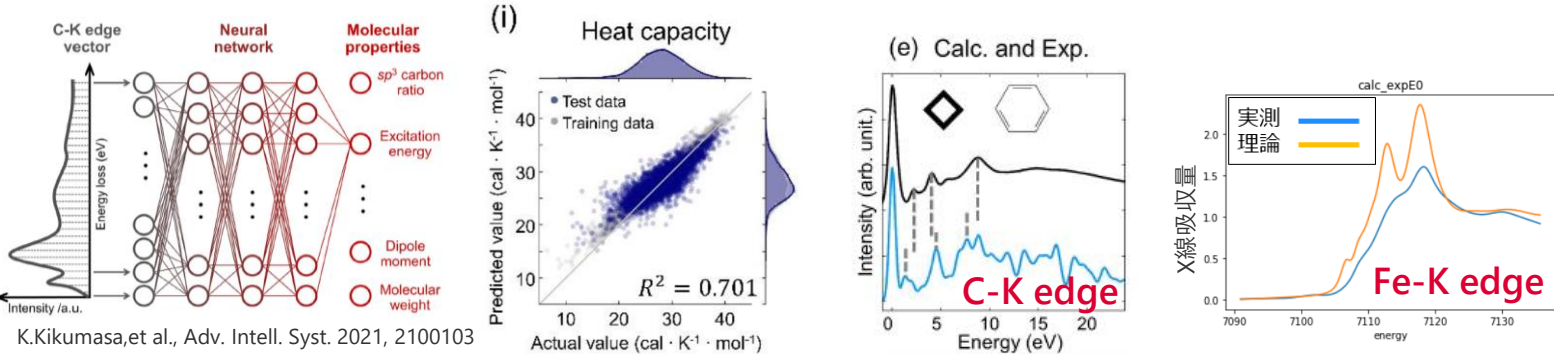


標準生成エンタルピー
0 kJ/mol
-1000 kJ/mol

物性マッピング

XANESスペクトルから物性を予測する技術で多様な可視化手法へ

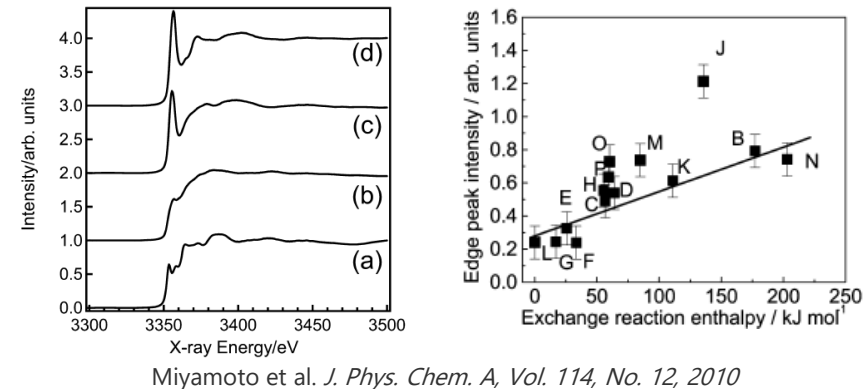
先行研究と課題



- ：多様な種類の物性を予測できる
- ×：実測は計算スペクトルほどデータを用意できないため
計算精度が低い材料系への適用が困難
- ⇒少数の実測スペクトルから物性を予測する技術が必要

22155種類のC-K edge XANES理論スペクトルから
FNNを用いて12種類の物性を予測

遷移金属は理論計算の精度が低い



Miyamoto et al. J. Phys. Chem. A, Vol. 114, No. 12, 2010

Ag-L3 edgeエッジピーク強度と反応エンタルピーの相関を示す

適用事例の材料、物性が少ない

- ：実測の少ないデータから予測できる
- ×：適用事例(物性・材料)が少ない
- ⇒種々の元素・物性に適用させるためには
スペクトルから多くの情報を抽出する技術が必要

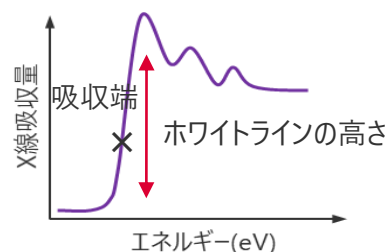
少数の実測スペクトルから多くの情報を抽出し、高精度に物性を予測する技術が必要

研究方針

✓ 目的

少数の実測スペクトルから多くの特徴量を抽出し、
物性を予測する技術を構築する

既存の価数評価に用いられる特徴量

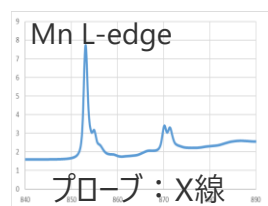


増やす

特徴量のポイント

- ・物性に対する説明力が高いこと
- ・有効な説明変数であること

× 同じ観測情報



XAFSスペクトル



EELSスペクトル

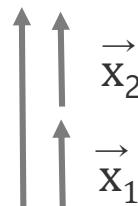
多重共線性

$$\vec{x}_1 = \vec{z}\vec{x}_2$$

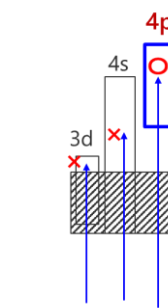
特徴量

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + C$$
$$= (b_1z + b_2)x_2 + C$$

組み合わせは無限大



K吸収端XAFSスペクトル
(1s→4p)



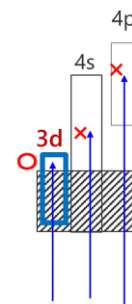
1s

3d遷移金属のエネルギー準位図

⇒ DENSIO BLで取得

L吸収端XAFSスペクトル
(2p→3d)

結合に関与している
d軌道の電子状態を観測



L3 2p_{3/2}

L2 2p_{1/2}

3d遷移金属のエネルギー準位図

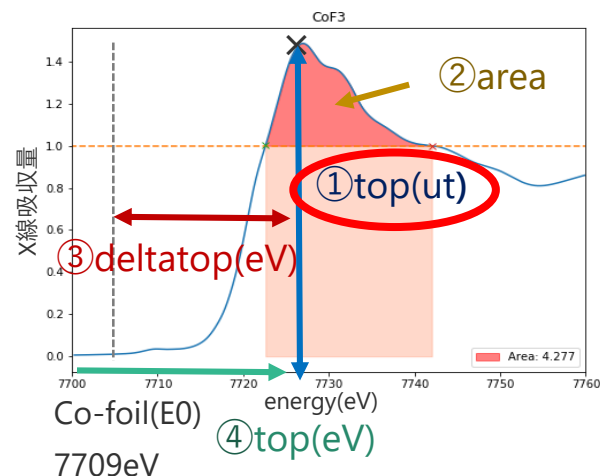
⇒ 成果公開の枠組みで
BL1N2で取得

K吸収端とL吸収端は異なる遷移状態を
観測しているため有効な特徴量になると考えた

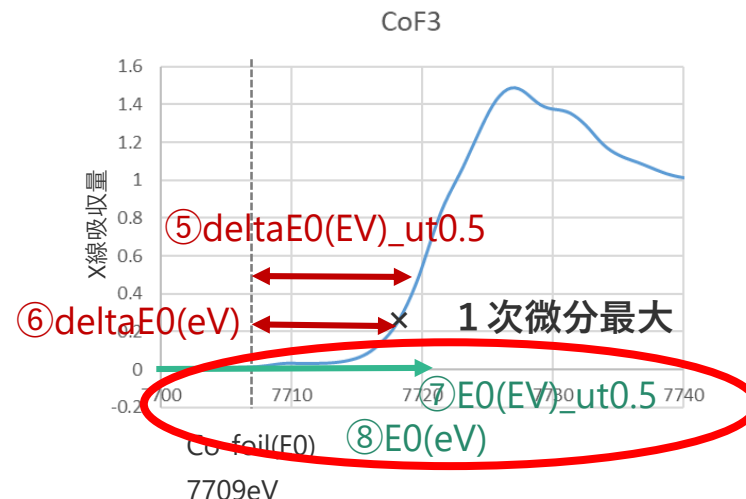
K+L吸収端XANESスペクトルを用いて物性予測技術の構築を目指す

K吸収端XANES特徴量抽出まとめ

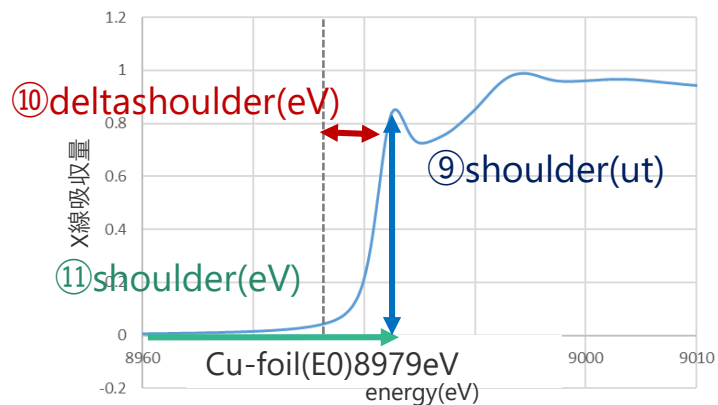
ホワイライン($1s \rightarrow 4p\pi$): 遷移確率が最大



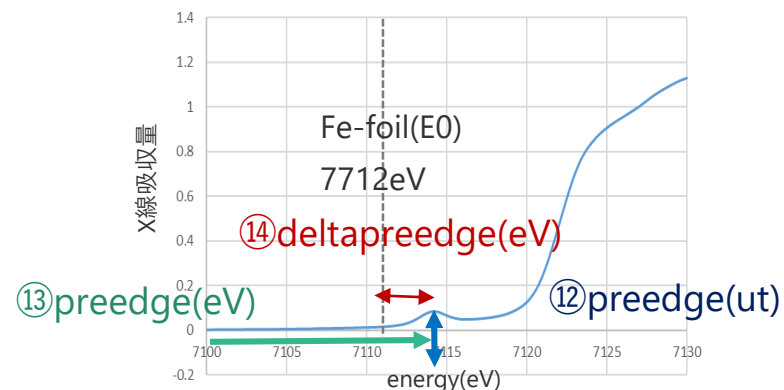
吸収端: 遷移が一番大きく変化



ショルダーピーク($1s \rightarrow 4p\sigma$)



プリエッジ($1s \rightarrow 3d$): 禁制遷移



K吸収端XANESスペクトルから14種類の特徴量を抽出した

L吸収端XANES特徴量抽出まとめ

■ L_3/L_2 : 価数の評価に用いる

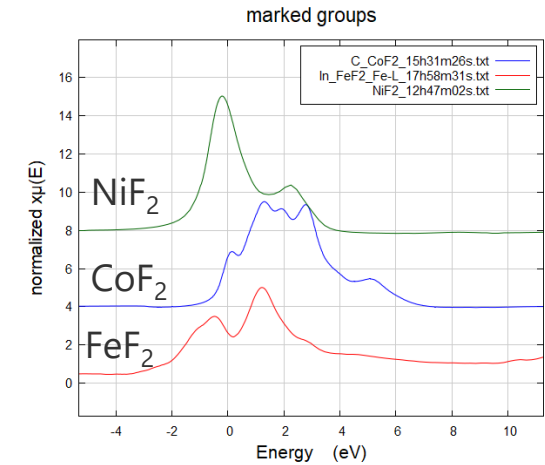
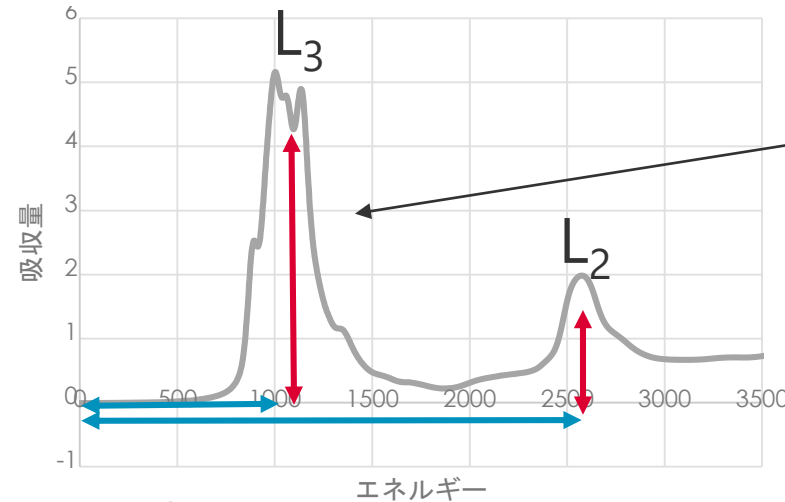
※一般的には面積比を用いる

⑬最大強度の比

⑭平均値の比

⑮強度の和の比

⑯面積比



元素ごとにピーク分裂の数が異なるので
最大値や平均値など多角的に情報を抽出した

■ L_3 : $2p_{3/2}(L_3) \rightarrow 3d_{5/2}$

①強度の最大値②エネルギー絶対値③エネルギー相対値

④強度平均値⑤エネルギー絶対値⑥エネルギー相対

⑦強度の和

⑧面積

⑨分裂の数

■ L_2 : $2p_{1/2}(L_2) \rightarrow 3d_{3/2}$

⑩強度の最大値⑪エネルギー絶対値⑫エネルギー相対値

⑬強度の平均値⑭エネルギー絶対値⑮エネルギー相対値

⑯強度の和

⑰面積

⑱分裂の数

L吸収端XANESスペクトルから22種類の特徴量を抽出した

実験手順

目的変数収集

標準生成エンタルピー：Physical and chemical reference data
比熱：HSCケミストリ
融点：HSCケミストリ

分析データ取得

分析データ前処理

特徴量抽出

特徴量選択

予測モデル構築

遷移金属(Fe,Co,Ni)ハロゲン化物の
スペクトルデータを取得した。
K吸収端XAFSスペクトル：BL2S3,BL5S1
L吸収端XAFSスペクトル：BL1N2



Agペースト

サンプル作製：ケッチエンブラックと試料を混合し、ペレット化
測定BL：あいちSR BL1N2
測定方法：全電子収量法
測定対象：Fe,Co,Ni L-edge

- ・対象：遷移金属(Fe,Co,Ni)ハロゲン化物
- ・特徴量：K吸収端、L吸収端XANESスペクトル
- ・目的変数：標準生成エンタルピー(kJ/mol)、比熱(kJ/mol)、融点(K)
- ・評価指標：決定係数(R^2),平均絶対誤差(MAE)
- ・判断基準：決定係数(R^2)>0.7,平均絶対誤差(MAE)<10% FS

K吸収端を特徴量に用いた予測結果

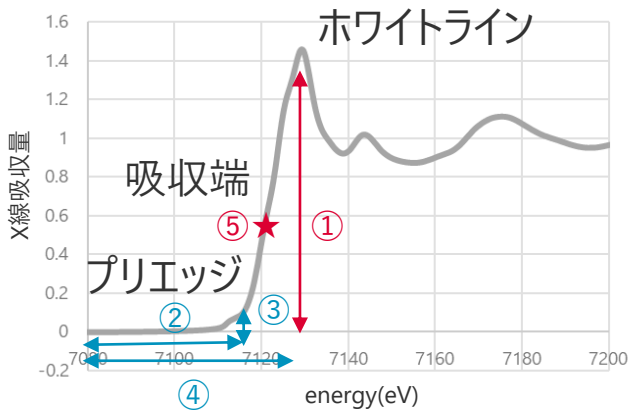
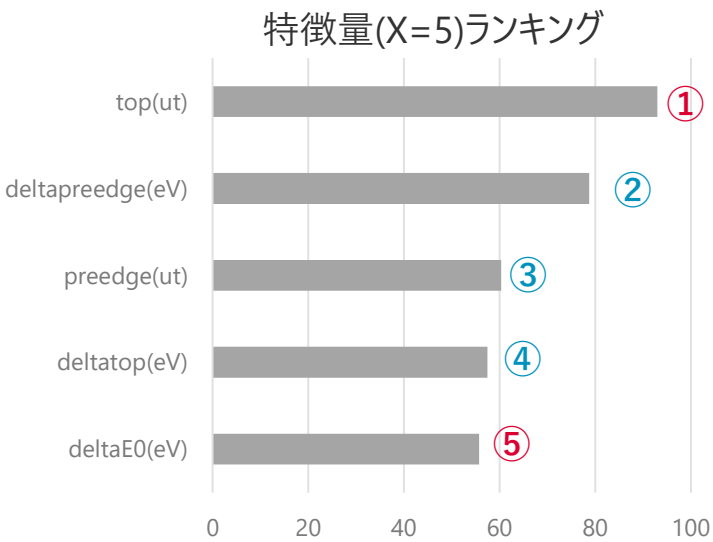
	K吸収端XANES
目的変数	標準生成エンタルピー
範囲	Δ967.8 kJ/mol
データ数	N=16
Y-Yplot	
TrainR ²	0.860
TestR ²	0.804
MAE	90.0(<9.3% FS)

$$y = \underline{b_1}x_1 + \underline{b_2}x_2 + \cdots + b_0$$

標準偏回帰係数

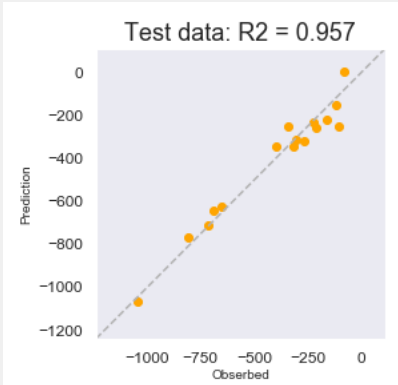


標準偏回帰係数から重要な特徴量を算出した



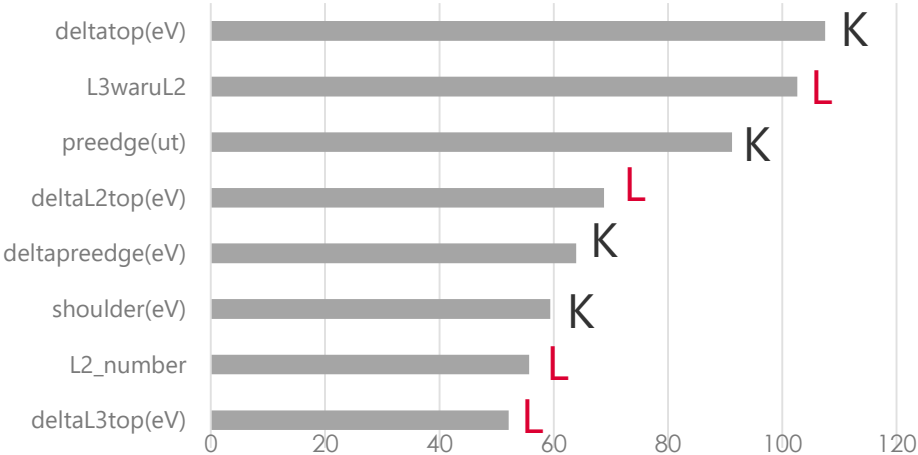
K吸収端XANESから熱物性を予測できることを示した

K+L吸収端を特徴量に用いた予測結果

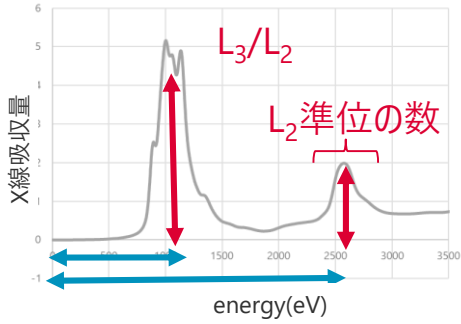
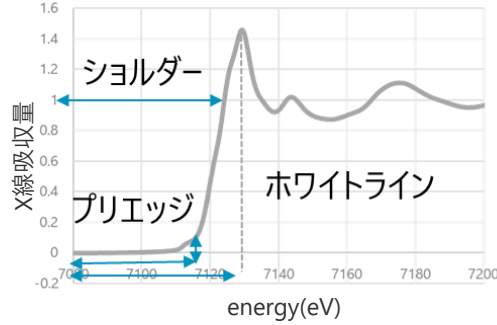
	K+L吸収端XANES
目的変数	標準生成エンタルピー
範囲	$\Delta 967.8$ kJ/mol
データ数	N=16
Y-Yplot	
TrainR ²	0.995
TestR ²	0.957
MAE	46.92(<4.8% FS)

K吸収端のみと比べて
TestR² 0.15
MAE=43.1 (4.5% FS)
予測精度向上

重要特徴量



K+L吸収端の特徴量を
相補的に活用

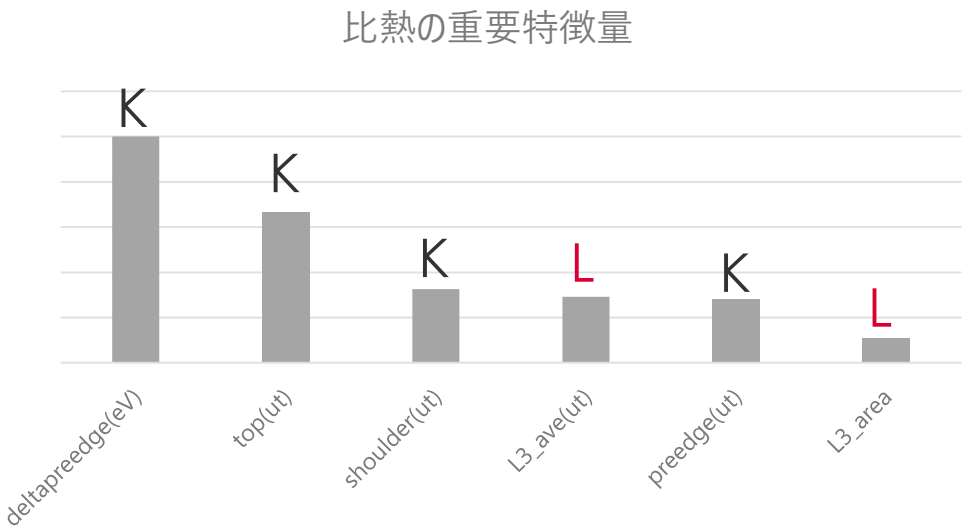
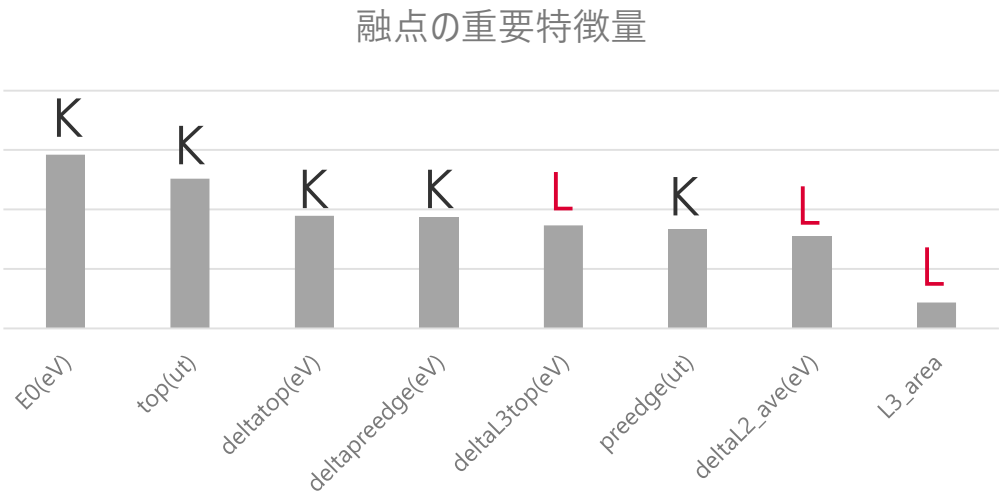


L₃エネルギー値 L₂エネルギー値

K+L吸収端XANESを用いて高精度に熱物性を予測できることを示した

融点と比熱の予測結果

目的変数	融点	比熱
特徴量	K+L吸収端	K+L吸収端
データ数	N=15	N=15
範囲	500-1747(K)	67.8-102.8(J/mol*K)
y-yplot		
TrainR2	0.981	0.944
TestR2	0.907	0.850
MAE	76.07(6.1% FS)	3.11(8.9% FS)



K+L吸収端を用いて比熱・融点も高精度に予測できることを示した

まとめ

- K、L吸収端XANESスペクトルを相補的に活用することで高精度に熱物性を予測できることを示した。
- スペクトルが有する情報をフル活用するため、僅かな形状変化も特徴量とすることで少数のXANES実測スペクトルから熱物性を予測できることを示した。

今後の進め方

- XANESから抽出した特徴量と物性の物理的な関係を明らかにする。
- 2DXAFSを用いた空間分布の物性可視化技術に取り組む。
- 電気物性など他の物性との相関が抽出できるか明らかにする。

謝辞

本発表内容にご協力頂きました皆様に、この場をお借りして御礼申し上げます。

- あいちシンクロトロン光センター様より成果公開無償利用事業にご採択頂き、系統的な軟X線XAFSデータを収集する貴重な機会を賜りました。
- 硬X線XAFSのデータ収集からスペクトル解釈まで、名古屋大学 田淵教授より多大なるご支援/ご指導を賜りました。