

博士論文

データ駆動型手法に基づいた  
内殻電子励起スペクトル解析法の開発

清原 慎

# 内容

第1章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	内殻電子励起分光法(Core-loss 分光法)	3
1.2.1	分光法	3
1.2.2	ELNES/XANES	5
1.2.3	実験	7
1.2.4	理論計算	9
1.2.5	Core-loss 分光法を用いた材料解析の例	9
1.3	マテリアルズインフォマティクス	12
1.3.1	データマイニングと機械学習	12
1.3.2	これまでの研究報告	13
1.4	本研究の目的	17
第2章	研究手法	18
2.1	緒言	18
2.2	内殻電子励起スペクトルの理論計算	18
2.2.1	シュレディンガー方程式	18
2.2.2	密度汎関数法	19
2.2.2.1	Hohenberg-Kohn の定理 <sup>140</sup>	19
2.2.2.2	Kohn-Sham 方程式 <sup>141</sup>	20
2.2.3	交換相関汎関数	22
2.2.4	平面波擬ポテンシャル法	23
2.2.5	双極子近似	24
2.2.6	スーパーセル法	26
2.3	ニューラルネットワーク	27
2.3.1	教師あり学習と教師なし学習	27
2.3.2	フィードフォワードニューラルネットワーク	27

2.3.3	学習アルゴリズム.....	30
2.3.4	誤差逆伝搬法.....	31
2.3.5	過学習 .....	34
第3章	ニューラルネットワークを用いた内殻電子励起スペクトルの予測 .....	36
3.1	緒言 .....	36
3.2	研究手法 .....	37
3.2.1	ニューラルネットワークの構造.....	37
3.2.2	データの前処理.....	38
3.2.3	データベース .....	39
3.3	結果と考察 .....	41
3.3.1	入力情報:伝導帯 .....	41
3.3.2	入力情報:伝導帯 2 .....	49
3.3.3	入力情報:バンドギャップ .....	51
3.3.4	入力情報:価電子帯 .....	54
3.4	結論 .....	57
第4章	教師なし学習及び教師なし学習を用いた内殻電子励起スペクトルの自動解釈 .....	59
4.1	緒言 .....	59
4.2	手法 .....	59
4.2.1	手法概要 .....	59
4.2.2	階層型クラスタリング.....	60
4.2.3	決定木 .....	64
4.2.4	階層型クラスタリングと決定木の組み合わせ .....	64
4.2.5	データベース.....	67
4.3	結果と考察 1.....	68
4.3.1	二元系酸化物 O-K 端 .....	68
4.3.2	二酸化ケイ素多形 O-K 端.....	70
4.4	結果と考察 2.....	76
4.4.1	手法(改良点).....	76

4.4.2	水分子 O-K 端 .....	77
4.4.3	二酸化ケイ素多形 O-K 端.....	81
4.5	結論 .....	84
第 5 章	ニューラルネットワークを用いた内殻電子励起スペクトルからの物性定量 .....	86
5.1	緒言 .....	86
5.2	手法 .....	87
5.2.1	ニューラルネットワークの構造.....	87
5.2.2	データの前処理 (Data Curation) .....	88
5.2.3	データベース.....	88
5.3	結果と考察 .....	89
5.3.1	入力情報:立ち上がりでそろえた Core-loss スペクトル .....	89
5.3.2	入力情報:励起エネルギーでそろえた Core-loss スペクトル .....	104
5.3.3	実験への適用 .....	106
5.4	結論.....	108
第 6 章	総括 .....	110
参考文献	.....	114
研究業績一覧	.....	126

# 第1章 序論

## 1.1 緒言

材料は、社会基盤を支える最も重要な要素の一つである。古くは鉄から現代の超電導物質に至るまで、新しい材料の開発は社会を一変させる力を持っている。近年は、人工知能技術やソーシャルネットワークなど IT 技術が重要視されているが、それらもやはり新しい材料による高速通信や大規模ストレージなくして実現することは不可能である。それゆえに新規材料開発にかかる社会的・産業的期待は大きい。新規材料開発には、材料の発見・合成、機能を評価する分析・キャラクタリゼーション、製造工程の最適化など多くの過程を要し、それぞれの過程に関して数えきれないほどの試行錯誤を必要とする。ゆえに新機能を持つ材料が発見されたとしても実用化までには数十年の時間を要する。社会問題や環境問題といった喫緊の課題を解決するには、この数十年という年月はあまりに長い。社会が急速に変化していく現代では、よりスピーディーな材料開発が求められている。

材料は元素と結晶構造の組み合わせからなる。等組成比の元素の組み合わせだけ考えたとしても、2 元系で約 5000 通り、3 元系で 500,000 通り、4 元系で 50,000,000 通り存在する。当然その中で実際に存在する物質は限られてくるが、組成比や結晶構造を考えるとその組み合わせは途方もない数に達する。これまでの新規材料開発では、理論・実験・計算という 3 つの柱を基礎とし、研究者の知識や経験を活かしてこの途方もない材料空間の中から新規材料を探索してきた。

このような理論や計算・実験技術の発展により、現在まで材料の物性や合成条件などに関する膨大なデータが蓄積されてきた。そして現在、この蓄積されてきた膨大なデータを活用してより高速な材料開発を行うための第 4 の手法としてデータ科学が注目を集めている。この「マテリアルズインフォマティクス」と呼ばれる分野は、過去から蓄積されてきた膨大なデータに対して機械学習等のデータ科学の手法を適用することで、これまでの材料科学が抱えていた問題を解決しつつある。古くから統計手法や機械学習を材料開発、特に分子設計に応用する研究は行われていた<sup>1-3</sup>。マテリアルズインフォマティクスが特に注目され始めたのは、2011 年に **Materials Genome Initiative** プロジェクトと呼ばれる 2 億ドル規模のプロジェクトがスタートしてからである<sup>4</sup>。マテリアルズインフォマティクスはデータさえあれば適用可能であるため、理論、実験、計算度の分野にも応用可能である(図 1-1)。さらに情報科学の専門家以外でも機械学習のアルゴリズムを使用できるように、様々なインタフェースやモジュールが用意されつつあり<sup>5-8</sup>、今後もその応用が広がっていくと期待される。

これまで新規材料の発見<sup>9-16</sup>、理論計算の代替<sup>17,18</sup>など様々な材料開発プロセスに応用が広がっている。一方で、材料の分析への応用はいまだ進んでいないというのが現状である。

材料の分析は、材料の同定や機能の評価、物性のメカニズムを解明など新機材用開発における重要なステップである。そこで本研究では、マテリアルズインフォマティクスの材料分析への応用に目を付けた。様々な分析手法の中でも特に内殻電子励起分光法(Core-loss 分光法)<sup>19,20</sup>への応用に関する研究を行った。内殻電子励起分光法は、物質が X 線や電子線との相互作用により失ったエネルギーを計測する手法である。光源(電子線や X 線)が nm や Å オーダーの波長を有するため、今や原子一個の電子状態を解析することが可能である。その一方で、内殻電子励起分光法で得られるスペクトル形状は局所的な原子・電子構造に大きく依存するため実験スペクトルだけから情報を抽出することは困難である。ゆえにこれまで、理論計算を併用することでスペクトルからの情報抽出(解釈)が行われてきた。近年では、シンクロトロンや電子顕微鏡の性能向上により、優れた時空間分解で測定可能である。そのような実験は格子欠陥内の原子一個レベルの電子状態解析やフェムト秒レベルで起こる化学反応の素過程の解析を可能にする一方で、一度の実験で数千から数万のスペクトルが同時に取得されることを意味する。これまではスペクトル 1 本を研究者が専門的な知識と理論計算を基に解析を行ってきたが、それを数千以上のスペクトルに行うことは現実的でない。そこで本研究では、機械学習手法を応用することでデータ駆動型の内殻電子励起スペクトル(Core-loss スペクトル)の解析手法の構築を目的として研究を行った。

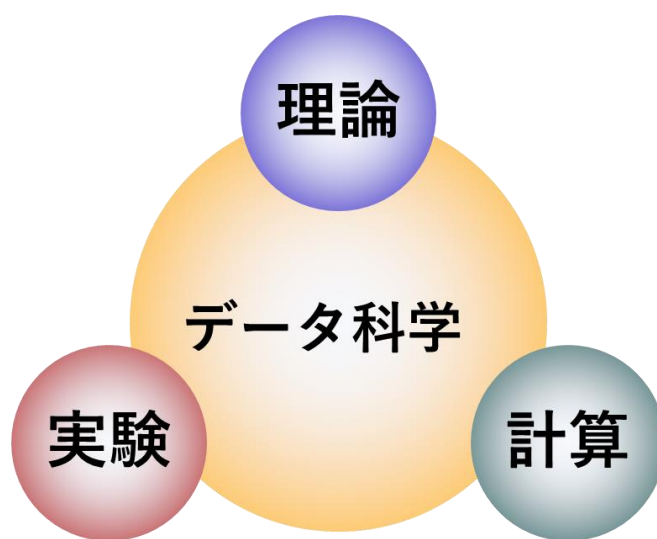


図 1-1. マテリアルズインフォマティクス

## 1.2 内殻電子励起分光法(Core-loss 分光法)

### 1.2.1 分光法

分光法とは、観測値の強度をエネルギーや時間等の関数として計測する手法の総称である。古くは可視光の放出や吸収を計測していたが、近年ではイオンの飛行時間をスペクトルデータ(連続体データ)として測定することで分子を同定するなど観測値や対象は多岐にわたる。本章では最も一般的な電磁波による分光法について簡単に説明する。

物質に電磁波を照射した際、電磁波は物質中の原子や電子と相互作用する。どのような相互作用が起きるかは照射する電磁波によって異なるため、分光法では照射する電磁波の波長を適切に選択することで様々な情報を抽出することが可能である。分光法で用いられる電磁波はその波長によりマイクロ波、赤外線、可視光、紫外線、X線に大別される。照射する電磁波の波長を選択すると、物質のどのような情報が得られるかが大まかに決まるが、さらにどのような物理現象をとらえるかにより得られる情報やその精度が変わってくる。本研究ではX線や電子線を用いた内殻電子励起分光法と対象としたが、X線や電子線を用いた分光法との違いを説明するためにここでは内殻電子励起分光法以外の分光法について取り上げる。

- X線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

赤外線や紫外線では、遷移エネルギーの低い分子・格子振動や価電子帯上端付近の電子状態しか解析することができない。一方、X線は紫外線や赤外線に比べ非常に大きなエネルギーを持つため、より深い準位の電子を励起させることが可能である。このようにX線により深いエネルギー準位に存在する電子を励起させ、物質中から飛び出した電子の運動エネルギー分布を測定する手法をX線光電子分光と呼ぶ(図1-2)。内殻の準位は元素固有であるため、束縛エネルギーが大きい領域に注目することで材料中に含まれる元素を同定することが可能である。束縛エネルギーが20eVより小さな領域は特に化学結合に関する情報が豊富であり、解釈は困難であるが材料物性に直接関連する有益な情報を抽出することが可能である。しかしXPSでは、物質外へ飛び出す電子を検出するため、平均自由行程の観点からある程度の深さまでの情報しか拾うことができない。これは材料内部の状態を解析したい場合ではデメリットとなるが、触媒など材料表面の電子状態が非常に重要な系では大きなメリットとなる。

- オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy; AES)

X線を物質に照射すると光電効果により電子が物質中へ飛び出し電子空孔が形成される。これは非常に不安定な状態であるため、この空孔よりも高いエネルギー準位に存在する電子がこの空孔に遷移する。その際余分なエネルギーを放出する必要がある。エネルギーの放

出が輻射的な場合は蛍光 X 線が発生し、無輻射的な場合はオージェ電子が放出される(図 1-2)。どちらの過程が優勢かは原子番号に依存し、どちらの手法でも元素の同定が可能となる。オージェ電子分光では、XPS と同様光電子を検知するため表面敏感になる。一方で、光源として X 線以外にも電子線を使用することができ、一般に XPS よりも空間分解能を向上させることが可能である。

- 発光 X 線分光(X-ray Emission Spectroscopy; XES)

オージェ電子分光とは異なり、発光 X 線分光では、検知する対象が X 線であるため、材料内部からの情報も取得可能である。本研究の対象である XANES(XAFS)と同様に双極子遷移則成り立つので、K 殻へは p 軌道からしか遷移せず、L 殻へは主に d 軌道からしか遷移しない。また、発光 X 線分光が価電子帯から内殻軌道への遷移であるのに対し、XAFS は内殻軌道から伝導体への遷移であり互いに相補的な関係にある。XPS でも価電子帯の電子状態を解析可能であることはすでに述べたが、XPS では全状態密度を反映している一方で、発行 X 線分光は双極子遷移則が成り立つので部分時状態密度を反映する。

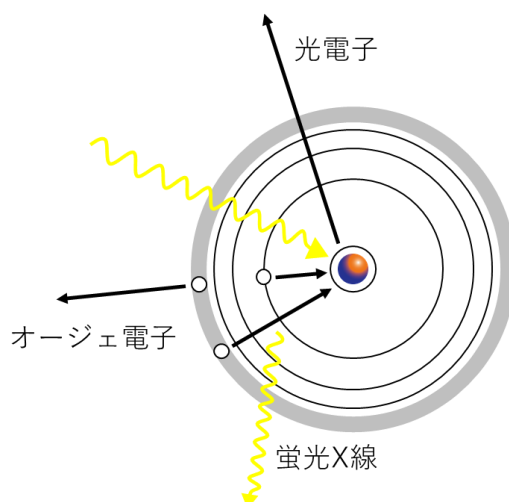


図 1-2. XPS, AES, XES の模式図

- X 線吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy; XAS)

X 線を物質に照射すると内殻軌道の電子がエネルギーを得ることは XPS の説明でも述べたが、光電子になるほど大きなエネルギーでない場合、電子は電子に占有されていない伝導帯へ遷移する。この際吸収されるエネルギーを測定する手法が X 線吸収分光である。遷移が起こるエネルギーではエネルギーを失った透過波の強度と入射 X 線の強度から定義される吸収係数が大きくなるためエネルギーを関数として吸収係数を測定するとそのデータはスペクトルデータとなる。また XES でも述べたが、XAS においても双極子遷移則が成り立つためそのスペクトル形状は伝導帯の部分状態密度を反映する。XAS で得られるスペクト



ルは XANES と EXAFS と呼ばれる 2つの領域に分けることができる。前者は、吸収端近傍であり化学結合の状態を強く反映している。後者は、1 度散乱された入射波が周りの原子に再び散乱されたときの情報が含まれている。ゆえに後者からは動径分布関数等の局所的な原子配置に関する情報が抽出可能である。

- 電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS)

物質に加速した電子線を照射すると、X 線の時と同様に物質中の電子との相互作用により入射電子は特定のエネルギーを失う。EELS はこの内殻軌道から伝導体への遷移に必要なエネルギーを測定しており、XAS と同様に双極子遷移則が成り立つためそのスペクトル形状は伝導体の部分状態密度を反映する。また、電子線は X 線に比べて高い空間分解能を有するため、EELS では原子一個一個からスペクトルデータを取得することができ、文字通り原子レベルの電子状態解析が可能となる。EELS については次の項で詳細に述べる。

- エネルギー分散型 X 線分光(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX)

X 線や電子線照射により発生した蛍光 X 線の強度を広エネルギー帯で測定する手法である。広いエネルギー帯を同時に測定することが可能であるため、元素分析に使われている。一方で、X 線を検知する半導体検出器の関係からエネルギー分解能が 100eV と他の手法よりもかなり劣る。しかし定量化が可能なことや、高い空間分解能を有することから SEM や TEM による元素同定及び微小元素の定量化に使われている。

以上の手法が X 線・電子線を用いた主な分光法である。本研究で対象とする Core-loss 分光法は、XAS 及び EELS の一種である。紹介した他の手法と比べて、材料内部を非常に高い空間分解能で解析可能という利点がある。また、元素同定だけでなく電子状態の解析も可能である。

## 1.2.2 ELNES/XANES

本研究で対象とする Electron-energy Loss Near Edge Structure; ELNES 及び X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES はそれぞれ EELS と XAS の一種であるが、特に吸収端近傍に現れる微細な電子構造を解析することが可能な手法である。本研究では、第 5 章にて電子顕微鏡による実験で ELNES を取得しているため、ここでは ELNES に基づいて説明を行う。しかし ELNES と XANES は同じ物理現象に基づいており等価な情報を含むため以下の説明は XANES にも当てはまる。

図 1-3 にあるように EELS は、Zero-loss, Low-loss, Core-loss の 3つのエネルギー領域からなる。Zero-loss はエネルギーを失うことなく透過してきた電子の強度を表しており、加速電圧から算出される電子の平均自由行程を用いることで試料厚さを測定することが可能で

ある<sup>21-24</sup>。また Zero-loss の広がりや電子銃から放出される電子のエネルギー分散を表しており、よりエネルギー分散が小さい、つまりエネルギー分解が高い電子銃を用いることでより微細な特徴を捉えたスペクトルデータを取得することができる。Low-loss は非常に多くの情報を含んでいる。~100meV の領域は分子振動やフォノンの情報が含まれている。しかしそのピークを検出するためには数 meV~数十 eV のエネルギー分解能が必要となる。現在ではモノクロメータの性能向上により、エネルギー分解能は最高 9meV にまで達しており<sup>25</sup>、近年の報告では液体の分子振動や層上化合物のフォノンを元素選択的に測定することに成功している<sup>25-30</sup>。~1eV の領域はプラズモンと呼ばれる電子の集団振動励起にあたり、このプラズモンの空間的な分布の可視化もモノクロメータの向上により実現した<sup>31-35</sup>。~50eV は価電子帯から伝導体への遷移に対応しており、化学結合に関する解析が可能である<sup>36-42</sup>。また、ここまでの EELS は非弾性散乱 X 線分光法と対応しており、EELS と同様に振動<sup>43-45</sup>、プラズモン<sup>46,47</sup>などを測定可能である。

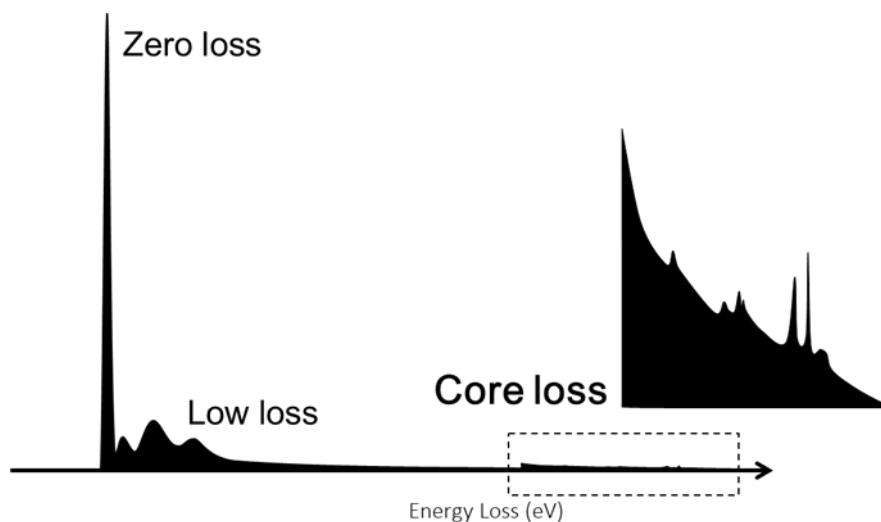


図 1-3. EELS における 3つのエネルギー領域

本研究で対象とする ELNES は、EELS 信号の中でも高エネルギー側に位置する非常に信号が弱い領域である (Zero-loss 強度の 1/100~1/1000)。これは高エネルギーを必要とする遷移は、低エネルギー遷移に比べて発生頻度が極めて小さいことに起因する。しかし、電子が波であることに起因する長距離的な相互作用により EELS のような非弾性散乱イベントは以下の式に従い損失エネルギーが小さいほど非局在する。

$$L \approx \frac{0.44\lambda}{\theta_E^{3/4}}$$

$\lambda, \theta_E$  はそれぞれ入射電子の波長、特性散乱角度を表している<sup>48</sup>。この式から、Low-loss は電

子線の波長が Å オーダーであるにもかかわらず空間分解能が数 nm にまで落ちる一方で、Core-loss は Å レベルの空間分解能を有することがわかる。ゆえに原子レベルでの解析が重要となる格子欠陥等の解析には Core-loss を用いる必要がある。また、1.2.1 でも述べたが、Core-loss は内殻軌道にある電子が非占有軌道へ励起する際のエネルギーを測定している(図 1-4)。ゆえに吸収端立ち上がりのエネルギーは内殻軌道のエネルギーと関係しているため元素同定が可能となる。また非占有軌道の形状は、非常に局所的な原子配置・化学結合に大きく依存するため Core-loss スペクトルを十分に解析することができれば非常に豊富な情報を抽出することが可能である。

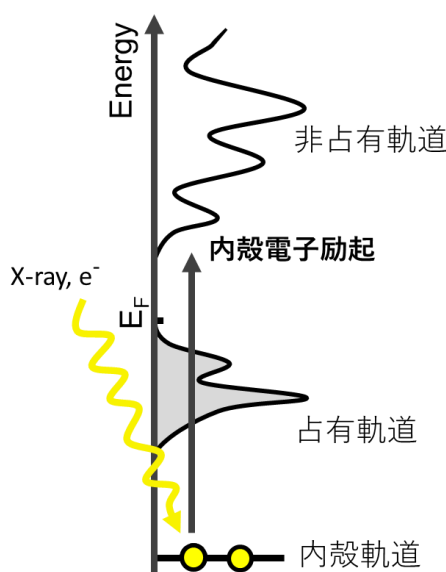


図 1-4. ELNES/XANES の発生原理

### 1.2.3 実験

EELS の測定は図 1-5 のような装置を用いて行われる。電子銃から放出された電子は、高電圧で加速された後、磁場レンズにより収束され試料に照射される。試料を透過してきた電子のなかでも非常に散乱角度が小さな電子は、試料ステージ下部にある磁場セクターと呼ばれる扇形の磁場を用いた装置を通過する。非弾性散乱を行った電子は電子の速度、つまりエネルギーに応じた半径で軌道が曲がり、レンズ系により広げられた後にシンチレーターにより光に変換され、半導体検出器でスペクトル強度が測定される。また、高角度に散乱された電子を環状の検出器で積算することで、原子を実空間に結像することが可能となる。これは環状暗視野法(Annular Dark Field; ADF)と呼ばれる結像法であり、原子 1 つ 1 つを実空間上に可視化することができる非常に強力な手法である<sup>49-54</sup>。さらにこれを ELNES と組み合わせることで原子構造と電子構造の両方を実空間上で解析することが可能となる。

実際に実験で取得された Core-loss スペクトルを図 1-6 に示す。実験で得られるスペクトルにはこのように装置や不確定性原理に伴うノイズを含み、ノイズを低減させるために様々な工夫を施す必要がある。本研究で用いた方法については第 5 章で説明する。

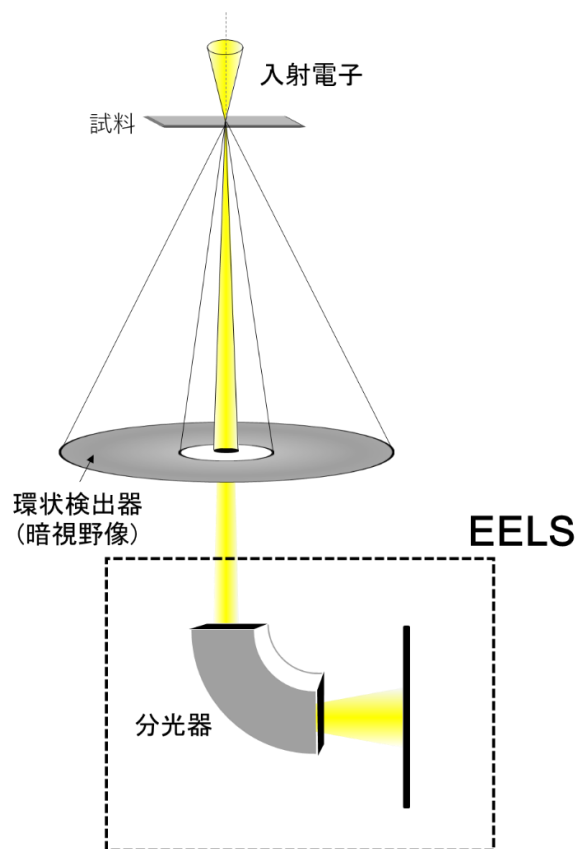


図 1-5. EELS 装置

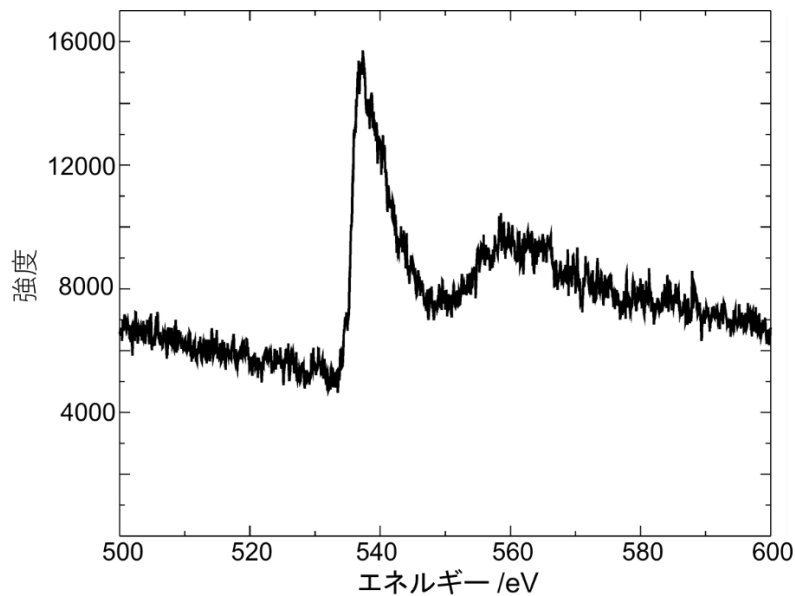


図 1-6. 実験で測定された ELNES スペクトル

## 1.2.4 理論計算

図 1-6 のように実験で取得される情報は一見するとただのスペクトルデータである。もしスペクトルのデータベースが存在し、取得されたスペクトルがすでにデータベースに登録されているならば、実験スペクトルと参照スペクトルを比較することで物質を同定することができる。しかし我々が分析する物質は未知の材料であることが多く、そのような場合参照スペクトルは存在しない。このようなケースに有効なのが理論計算である。原理的には原子構造を仮定するだけで参照スペクトルを用意することができ、未知材料の同定や新規材料の開発には必須の手法である。また理論計算では化学結合状態や物性も計算することができるため、新規材料の物性発現メカニズムをより詳細に解析することが可能となる。理論計算の詳細は第 2 章で行う。

## 1.2.5 Core-loss 分光法を用いた材料解析の例

ここでは ELNES や XANES を用いた材料解析に関する報告を紹介する。

- 元素同定<sup>55-61</sup>

ELNES/XANES を用いて得られる最も基本的な情報は、材料中の特定の元素の有無だと言える。繰り返しになるが、ELNES/XANES は内殻軌道から伝導帯への遷移エネルギーを測定している。内殻軌道のエネルギーレベルは元素固有であるため、実験スペクトルのあるエネルギー帯に吸収端が見られれば、そのエネルギー帯に対応する元素の存在が認められる。

原子番号が 12 より大きいならば、複数の吸収端を選択することができ、材料中に含まれている他の元素の吸収端と被らないエネルギー帯を選択することができる。特に XANES ではエネルギーの高い硬 X 線を用いた実験が可能であるため、ELNES では測定困難な重元素の K 端も測定可能である。また現在では、球面収差補正装置により電子顕微鏡の空間分解能が 0.1nm を切るようになってきている。結果として、本来 HAADF 法では見るのが難しい軽元素を可視化することが可能になった。

- 価数<sup>55,62-67</sup>

価数は、物質中の元素がどのような参加状態にあるかを知ることができる重要な要素である。遷移金属は、d 軌道や f 軌道に不対電子を持つことが可能なため複数の価数を持つ。また、実材料中の価数は整数を取るとは限らず、化学結合や原子構造により非整数の価数を取っていることもある。価数の情報は ELNES/XANES のピーク強度やピークシフト(化学シフト)に現れるため、ELNES/XANES から価数の情報を抽出することが可能である。電池では価数の変化が充放電反応と直接関連しており、時間的な変化や空間的な価数分布を解析することが非常に重要である。また、触媒化学においては、価数の変化を通して結合生成による電荷移動を捉えることでどのように触媒反応をしているのかを捉えることが可能である。

- 化学結合<sup>68-72</sup>

物質の機能の起源を探るには、電子がどのような状態で存在しているかを把握することが非常に重要である。ELNES/XANES では、伝導帯の形状を通して化学結合の情報を抽出することが可能である。たとえ同じ元素の同じ吸収端であっても周囲にある原子の種類、つまり結合している元素により ELNES/XANES のスペクトル形状は大きく変化する。同元素であったとしても結晶構造により化学結合は異なる。顕著な例としては、炭素の同素体が挙げられる。炭素は、ダイヤモンド構造、グラフェン構造、アモルファス構造など様々な原子構造をとり、その化学結合の違いは ELNES/XANES のスペクトル形状に大きく表れる。

- 配位数・局所構造<sup>55,69,73-77</sup>

ELNES/XANES のスペクトル形状は、局所的な化学結合だけでなく原子構造の影響を大きく反映する。このことを利用することで、局所的な原子構造の解析が可能となる。特に配位原子は、結晶場分裂を誘起するためスペクトル形状に大きな変化を与える。このことから注目している原子の配位数を知ることが可能である。また、同じ元素であったとしても結晶学的に非等価なサイトは異なるスペクトル形状を持つが、ELNES/XANES を詳細に解析することでこのような違いを捉えることが可能である。

- 時間分解<sup>68,78-83</sup>

ELNES/XANES スペクトルには化学結合や価数の情報が反映されることは上でも述べた。ゆえに ELNES/XANES の時間変化を追うことで化学反応における電子状態の変化をとらえることが可能である。特に XANES は優れた時間分解能を有しており、さらに様々な雰囲気下での実験が可能であるため化学反応の解析手法として強力である。モノクロメータを機械的に掃引する quick XAFS(QXAFS)法では秒~分オーダーの時間分解能測定が可能である。また日本の放射光施設 Spring-8 では ms の時間分解能を達成している。一方で複数のエネルギーを一度に測定可能な dispersive XAFS(DXAFS)法では、機械的な動作が必要ないため  $\mu\text{s}$ ~ $\text{ns}$  の時間分解能で観察が可能である。さらに短い測定手法としてパルス X 線を用いたポンプ・プローブ法がある。この手法では、ポンプ光とプローブ光の時間差を様々な変化させて繰り返し測定を行うことで、ps~fs 内で起こる励起状態や準安定状態の観察可能である。これらの手法を用いて、酸化還元反応、触媒反応、充放電反応、高压化での構造相転移など様々な雰囲気・時間分解で測定が行われてきた。

- 空間分解<sup>55,72,84-91</sup>

電子顕微鏡とシンクロトロンに共通する要素の一つとして高い空間分解が挙げられる。ELNES/XANES ではそれらを最大限活用することができ、ELNES では電子線のサブオンゲストロームスケールの空間分解能を活かし、 $\text{\AA}$  オーダーの分解能で電子状態を解析することが可能である。一方 XANES では、X 線を収束させるレンズが存在しないため ELNES ほどの空間分解は達成できない。それでも最高十数 nm の空間分解能を達成できるため、上述したような XANES は雰囲気下での実験を行うことが可能であるという点では ELNES と差別化される。高い空間分解での実験で最も注目されるべきなのは格子欠陥の観察である。これまで表面、界面、点欠陥などの原子レベルでの解析が行われてきた。

## 1.3 マテリアルズインフォマティクス

### 1.3.1 データマイニングと機械学習

データマイニングとは、その言葉通り大量のデータから知識を発見すること、または発見へのプロセスを指す。データマイニングにおける知識発見プロセスは図 1-7 のようになる。データマイニングはデータ集合の用意、データの前処理(変換等も含む)、パターンの発見、知識の評価からなる複数のプロセスを繰り返すことで知識の発見を目指す。その中でも特にパターンの発見に関しては、クラスタリング等の教師なし学習が用いられることが多くこれが機械学習との共通点であるといえる。一方で機械学習とは、明示的にプログラミングすることなくコンピュータに学ぶ能力を与えること、またそのアルゴリズムのことを指す。データマイニングと比べてみると、機械学習は人間が望む動作をコンピュータに自動的に学習させるが、データマイニングは人間自身も前もってどのような知識が得られるか想定していない点で機械学習とは異なる。両者とも基本的には前提として膨大なデータがあることが必須の条件である。しかし十分なデータさえあれば分野を問わずその手法を適用可能なため、金融、バイオ工学、ロボット工学、医療などに応用されてきた。材料科学の分野では、目的がはっきりしている場合が多いため機械学習の適用が主である。本研究では、第 4 章がデータマイニングにあたり、第 3, 5 章が機械学習に該当する。

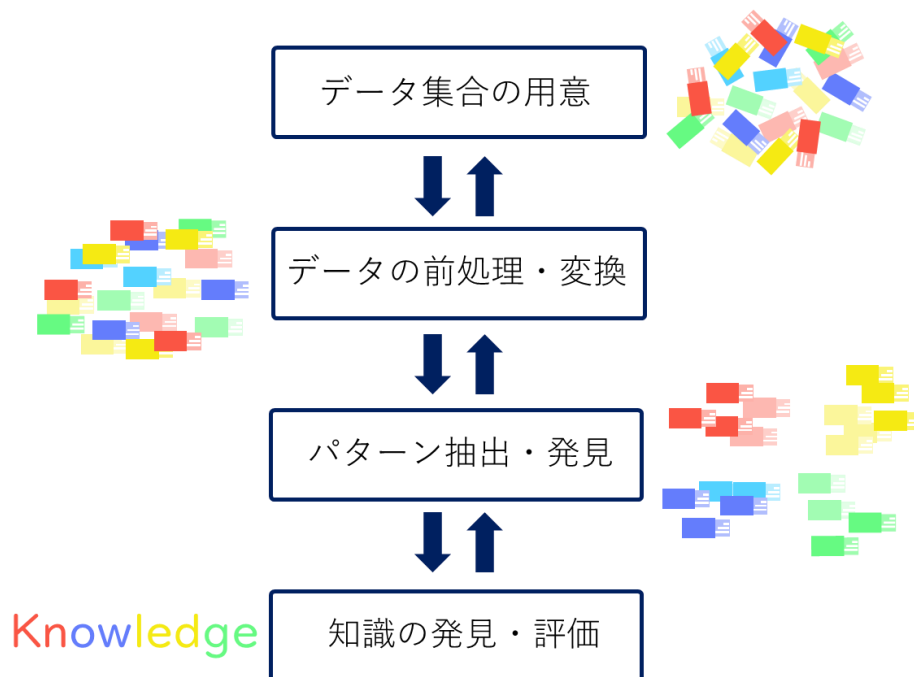


図 1-7. データマイニングのプロセス



## 1.3.2 これまでの研究報告

ここでは近年におけるマテリアルズインフォマティクスの研究例を紹介する。機械学習に限らずデータ科学における機械学習手法や最適化アルゴリズムを用いた様々な研究例に触れる。

- 新規材料探索 <sup>9-16,92-95</sup>

新規材料探索では、膨大な数の元素や結晶構造の組み合わせから所望の機能を持つ物質を探索することになる。これまでは研究者の知識や経験をもとに材料探索が行われてきた。一方で、マテリアルズインフォマティクスでは膨大なデータを基に材料探索を行う。材料探索において愚直ではあるが強力な方法は、対象としている組み合わせの物質すべてに関して実際に物質を作成したり、理論計算を行ったりすることである。このような網羅的探索は、対象物質が少ない場合や物性を簡単に計算できる場合に非常に有効である。一方で、現実問題として材料の組み合わせは膨大でありこのようなアプローチをとることができるケースは非常に限られている。マテリアルズインフォマティクスでは、手持ちのデータを用いて元素や結晶構造から機能を予測するモデルを構築し、対象とする系すべての物質の機能を仮想的に予測し所望の値を持つ物質を探索することが可能である (Virtual Screening)。これにより網羅的に近い探索を、圧倒的な低コストで行うことが可能となる。Xue らは、ベイズ最適化と呼ばれる手法により新材料探索を行った<sup>92</sup>。ベイズ最適化では、手持ちのデータから予測モデルを構築し、次に実験すべき条件や元素の組み合わせ等を決める。その際予測値がより所望の値に近く、かつその値が確からしい条件を選び出す。その条件にて実際に実験を行い、得られた新たなデータを今までのデータに追加し再び予測を行う。このようなプロセスを繰り返すことで全探索することなく所望の値を持つ物質を発見することができる。Xue らはこれを NiTi 系合金の形状記憶合金の探索に応用した。厳密には、ベイズ的手法ではなく、ブートストラップ法によって確からしさを推定している。結果、800,000 通り以上の添加元素の組み合わせにおいて、初期のデータ 22 個から開始して 9 回の実験を行うことで従来よりも変形温度を示す合金を発見し、作成することに成功している。また、安定なペロブスカイト化合物を探索する手法として、Ye らはニューラルネットワークを用いて形成エネルギーを予測するモデルを構築した<sup>93</sup>。また、驚くべきことに複雑な記述子を用いることなく電気陰性度とイオン半径のみで非常に高精度の予測に成功している。これはイオン化合物の元素が基本的に閉殻構造をとるという物理的背景とも合致し、機械学習が物理的な関係を捉えることができた事例である。それ以外にもバンドギャップ、格子熱伝導率などの様々な物性を、記述子や回帰手法を工夫することで精度高く予測したという研究が多々報告されている。

- 原子間ポテンシャル <sup>96-102</sup>

計算コストやコンピュータの性能の問題から第一原理計算が今ほど頻繁に活用されていなかった頃、材料科学におけるシミュレーションでは、原子間のエネルギーを原子間距離の関数として近似した経験的ポテンシャルを用いた研究が頻繁に行われていた。また、第一原理計算を比較的低コストで行えるようになった今でも、数千原子以上の系や MD 計算では原子間ポテンシャルを用いたシミュレーションは非常に強力な手法である。一方で、その正確性に関しては異論の余地があった。Seko らは、機械学習を用いることで非常に高精度な原子間ポテンシャルの作成に成功している <sup>102</sup>。各原子のエネルギーを、回転や併進に対して不変な関数で写像することで、非常に非線形性に富んだ高精度のポテンシャルを作成している。また Schütt らは、QM9 と呼ばれる軽元素から構成される分子について原子間ポテンシャルを作成している。彼らのポテンシャルの優れた特徴は記述子を必要としないという点にある。本来、マテリアルズインフォマティクスにて最も物理的な知識が必要かつ困難なタスクはどのような記述子で物質を表現するかにある。一方彼らはグラフニューラルネットワークという手法を用いることで記述子も学習させ、より人間の知識を必要としないモデルを作成することに成功している。他にも金属や軽元素などでポテンシャルが作成及びその応用が進んでいる。

- 最適化問題 <sup>103-112</sup>

材料科学における最も一般的な最適化問題は、結晶構造予測である。第一原理計算では原理的に、あらゆる原子配置における物性やエネルギーを計算可能である。しかし実際に存在するのは最小の自由エネルギーを持つ結晶構造である。ゆえに元素が与えられた時、その自由エネルギーが最小の原子構造が実在する結晶構造ということになる。しかし、原子配置の自由度は  $3N$  次元存在するため最小エネルギーを持つ原子配置を全探索により決定するのは現実的に不可能である。そこでデータ科学における最適化アルゴリズムを用いることで効率的に結晶構造予測を行う研究が盛んにおこなわれている。Pickard らは、物理的な知見を基にランダムに原子構造を複数用意し、それを構造緩和することで結晶構造予測に成功している(Ab initio random structure search)。またこの方法では、高圧や高温で現れるような準安定構造も同時に発見することが可能である。また、--らは遺伝的アルゴリズムと呼ばれる手法により結晶構造予測を試みた。遺伝的アルゴリズムでは、比較的低いエネルギーを持つ構造の一部を次の構造モデル作成に継承することで、低エネルギー構造の持つ特徴を残しながら最安定構造を探索することが可能である。Tamio らは、上述のベイズ最適化用いて低エネルギーかつその値が確からしい構造を逐次的に作成・構造緩和を行うことで効率的な結晶構造予測を実現している。そのほかにも結晶粒界の予測や不純物の最適なサイト決定、吸着サイトの決定など様々な最適化問題にアルゴリズムが適用されつつある。

- 記述子の設計 16,113-116

記述子は、マテリアルズインフォマティクスでも最も重要な要素の一つである。物質や分子を過不足なく表現することが記述子設計の課題だといえる。化学の分野では古くから分子を記述するために様々な手法が提案されているが、マテリアルズインフォマティクスの分野ではいまだ様々な記述子が考案される過渡期である。Isayevらは、分子をグラフとして表現する手法を参考として、結晶をグラフとして再現し、それぞれのサブグラフごとの基礎的な物性を隣接行列や距離行列に取り込むことで、局所的な性質を反映した記述子を開発した。また、Xieらはグラフ畳み込みニューラルネットワークを用いることで記述子までも学習させることに成功している<sup>16</sup>。

- データベース 117-120

データ科学の手法は豊富なデータが存在して初めて適用できる。それはマテリアルズインフォマティクスにも置いても同様である。材料分野独自の特徴として、第一原理計算等によりかなり高精度のデータを元素や結晶構造のみから作成できるという点が挙げられる。これは報告例の少ない物質や仮想的物質などもデータとして使用できるという点で非常に大きなアドバンテージである。アメリカやヨーロッパでは国を挙げてこのようなデータベースの作成が進んでいる。その一覧を表に示す。またこれらのデータを簡単に抽出・加工できるようなインタフェースも用意しており、初心者でも簡単にデータ解析ができるようになっている<sup>121,122</sup>。

- 実験への応用 92,123-130

マテリアルズインフォマティクスでは、理論計算により非常に質の良いデータを膨大に蓄積することができるため、計算材料科学で主に注目を集めているように思える。しかし、実験においてもかなりの応用が進んでいる。Maksovらは、電子顕微鏡で得られるHAADFに対して機械学習を適用することでノイズを低減することに成功している。また二次元化合物上に存在する空孔の動的挙動を解析することで、一見同じように見える空孔にも異なる特徴的動きをするものがあることを突き止めた<sup>127</sup>。またGrandaらは、有機合成を自動で行うことができるロボットを開発し、さらにNMRとIRによる物質同定も自動的に行うことで実験データの自動収集を試みた。それらデータに関して機械学習を用いることで次の実験を計画させ、さらに実験・分析を行うというプロセスを行った。結果、非常に正確に反応性を予測することに成功している<sup>124</sup>。

- 分光法への応用 131-138

分光法で得られるデータはスペクトル形状をしている。スペクトルデータの特徴として、そのままでは解釈が困難という点が挙げられる。ゆえにこれまでのスペクトルデータの解析には参照スペクトルが必要であった。化学の分野では、IRスペクトルの大規模デ

データベースがすでに存在するため、応用としてはデータベースを用いた高速な分子同定などが古くから行われてきた。一方で、コンピュータの性能向上に伴い大規模なデータの高速度解析が可能となった現代では、より高度な応用が可能となっている。TimoshenkoらはEXAFSスペクトルから構造の情報を抽出することに成功した<sup>139</sup>。X線により励起された電子は周りの原子と干渉するため、その微細構造は励起原子周りの局所的な原子構造を反映する。これまではこれをフーリエ逆変換及び逆モンテカルロ計算を行うことで動径分布関数の情報を抽出していた。一方でこの手法には任意のパラメータ選択の問題があった。そこでTimoshenkoらはEXAFSスペクトルを記述子、予測対象を配位数としてニューラルネットワークを構築することでEXAFSから直接配位数を抽出する手法を考案した。また実験に適用した結果相転移を観察することに成功している。また、分光においてスペクトル信号の分離やノイズに埋もれた情報の再現は非常に重要である。Shigaらは、空間的にEELSを取得し、その膨大なスペクトルデータに対して非不値行列分解と呼ばれる手法を適用することで材料に含まれる成分数に一致するスペクトルの分離に成功している。またこの手法の優れた点として、前もって成分数がわかっていなくともスペクトルを分離可能なこと、また価数だけが異なる同元素の吸収端さえも分離可能なことが挙げられる。

以上で紹介した研究は、ここ数年報告されたものばかりであり、それ以外にもKohn-Sham方程式の代替、物理的知識の抽出、複雑系の解析などその応用は多岐にわたっている。

## 1.4 本研究の目的

上述したように Core-loss 分光法は，高い時空間及びエネルギー分解能を活かして原子一個レベルの電子状態解析や化学反応の解析を可能にする．実験で取得される Core-loss スペクトルの解釈には理論計算の併用が必須である．しかし，一般的に Core-loss スペクトルの計算には膨大な計算時間を必要とする．また，多様な構造から取得されるスペクトルは，その形状が構造によって複雑に変化するため，スペクトルと原子構造がどのように関係しているのかを理解するのは非常に困難であり，結晶学や量子力学に関する非常に高度な専門知識を必要とする．さらに近年では，Core-loss スペクトルを時間・空間分解で測定することが可能になってきた．つまり，一度の測定で取得されるスペクトルの数が急激に増加している．以上のような背景から，そのような膨大な数のスペクトル一つ一つを専門の研究者が理論計算し，解釈するという「研究者駆動型」の Core-loss スペクトル研究は限界を迎えつつある．

このように現在の Core-loss スペクトルの研究手法には以下の2つの大きな問題が存在する．

- I. 実験スペクトルから物質の原子・電子構造を同定するためには，膨大なコストのかかる理論計算が必須である．
- II. 物質の原子構造が得られたとしても，それらとスペクトルの相関性を明らかにするためには専門的な知識を必要とする．

ゆえに，現状では実験データを十分に活用しているとはいえない．

一方，近年材料科学の分野では新しい研究手法としてデータ科学が注目を集めている．分光法の分野も例外ではなく，IR, NMR, (E)XAFS など幅広い解析手法に応用されている．

そこで本博士論文研究ではデータ駆動型のスペクトル解析手法を開発することで内殻電子励起分光法が抱える問題の解決を目的とした．第3, 4章で上記の問題I, IIの解決に取り組む．さらに第5章では，スペクトルの新たな活用法の検討を行った．

## 第2章 研究手法

### 2.1 緒言

本章では、本研究で用いた手法の中でもその中心的役割を果たした 2 つの手法について紹介する。1 つ目は、第一原理計算に基づく内殻電子励起スペクトルの計算である。データ科学の手法を活用するためには大規模なデータベースが必要である。本研究では、第一原理計算で 1000 個以上の Core-loss スペクトルの理論計算を行った。2 つ目は、ニューラルネットワークである。近年応用が盛んにおこなわれているディープラーニングは、ニューラルネットワークの一種であり非常に非線形性に富み、複雑な関数を近似可能である。一方で前もって設定しておかねばならない様々なパラメータが存在し、いかに最適なパラメータを用いるかがニューラルネットワークの性能を向上させるカギとなる。

### 2.2 内殻電子励起スペクトルの理論計算

#### 2.2.1 シュレディンガー方程式

第一原理計算とは経験的なパラメータを用いず、物理的な法則のみから行うシミュレーションのことである。量子力学に基づいたシュレディンガー方程式には原子の質量や位置に関する情報しか含まれておらず、材料科学における第一原理計算とはまさにそれら基礎的な情報のみから原子と電子の状態を計算することに他ならない。時間に依存しない厳密なハミルトニアンは以下のような式であらわされる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$$

$\mathbf{R}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  はそれぞれ原子核と電子の位置を、 $M_i$ ,  $m_e$  はそれぞれ原子核と電子の質量を表している。  $Z_i$  は  $i$  番目の原子の原子番号である。ハミルトニアンをそれぞれ見てみると、第一項、第二項はそれぞれ原子核及び電子の運動エネルギーに対応する。第三項は原子核と電子相互作用によるポテンシャルエネルギーであり、第 4 項は電子間に働くポテンシャルエネルギーを表している。最後の項は原子核同士の相互作用を表している。厳密なハミルトニアンを含むシュレディンガー方程式を解析的に解くことは不可能である(多体問題)。ゆえに本研究で用いた密度汎関数法では、3 つの近似ないし定理を用いることでシュレディンガー方

程式を数値的に解くことができるような形に落とし込んでいる。

原子核の質量は電子の質量に比べてはるかに大きいので、通常原子核の位置は止まっているものと見なされる。これは Born-Oppenheimer 近似と呼ばれ、上式は次のように書き換えることができる。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}$$

ただし、

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$$

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$\hat{V}_{ext} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$$

厳密なハミルトニアン<sup>1</sup>の第一項は原子核の運動エネルギーを表していたが、Born-Oppenheimer 近似では原子核は停止しているとみなされるため原子核の運動エネルギーは 0 となる。また先ほどまでは原子核の位置  $\mathbf{R}_i$  は変数として扱っていたが、Born-Oppenheimer 近似では定数として扱われるため第五項の原子核同士のポテンシャルエネルギー  $\hat{V}_{ext}$  も定数となる。

## 2.2.2 密度汎関数法

### 2.2.2.1 Hohenberg-Kohn の定理<sup>140</sup>

Born-Oppenheimer 近似により厳密なハミルトニアンは単純なものへと書き換えられた。しかしまだこれを解くことはできない。そこで 2 つ目の手法として密度汎関数法を適用する。密度汎関数理論(Density Functional Theory; DFT)は 1964 年に Hohenberg と Kohn により証明された Hohenberg-Kohn の定理に基づいている。Hohenberg-Kohn の定理は以下の 2 つの定理からなる。

定理 1. 外場ポテンシャル  $\hat{V}_{ext}$  と基底状態の電子密度  $\rho_{\mathbf{r}}$  は一対一対応であり、あらゆる観測値は電子密度の汎関数であらわされる。

定理 2. すべての電子密度  $\rho_{\mathbf{r}}$  に対して、常にエネルギーの変分原理が成り立つ。

定理 1 は言い換えれば、基底状態のハミルトニアンは電子密度だけで一意に表せるということの意味している。これまでは  $3N$  次元という多体問題を解く必要があったが、これは実は 3 次元空間における電子密度のみを考えるだけで十分であることを意味している。定理 2 はあらゆる外場ポテンシャル  $\hat{V}_{ext}$  に対してエネルギーが最小となるのは基底状態の電子密度であることを意味している。

### 2.2.2.2 Kohn-Sham 方程式<sup>141</sup>

Hohenberg-Kohn の定理やそれ以降の研究によりシュレディンガー方程式の  $3N$  次元多体問題が 3 次元の電子密度を考えるだけで十分であること、あらゆる観測値に関する情報が電子密度に含まれていること、波動関数が電子密度といった一対応にあることなどが証明された。一方で、全エネルギーを表す厳密な密度汎関数はいまだ見つからないため、ある外場ポテンシャルにあるシュレディンガー方程式が電子密度のみに依存するとわかってもそれを解くことはできない。Kohn と Sham はこの問題を解決するために厳密なハミルトニアンを書き換えた。ここで電子系の厳密なエネルギーとハートリーフォック近似でのエネルギーはそれぞれ以下のように書くことができる。

$$E_e = T + V$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x)$$

$T$  と  $V$  はそれぞれ厳密な運動エネルギーと電子間相互作用によるポテンシャルエネルギーである。また  $T_0$  は相互作用のない電子ガスの運動エネルギーであり、 $V_H$  と  $V_x$  はそれぞれハートリーポテンシャルと交換ポテンシャルを表している。ここで以下のように両者の運動エネルギーの差に注目すると、

$$V_c = T - T_0$$

$V_c$  は相関項の寄与を表すことになる。ハートリー近似では交換ポテンシャルは含まれていないため、交換ポテンシャルは

$$V_x = V - V_H$$

と表すことができる。これらを基に Hohenberg-Kohn ポテンシャルは以下のように書き換え



ることができる。

$$\begin{aligned}
 F_{HK} &= T + V + (T_0 - T_0) \\
 &= T_0 + V + (T - T_0) \\
 &= T_0 + V + V_c + (V_H - V_H) \\
 &= T_0 + V_H + V_c + (V - V_H) \\
 &= T_0 + V_H + (V_x + V_c)
 \end{aligned}$$

このような式の変形から  $V_x + V_c = V_{xc}$  という交換相関ポテンシャルが現れる。これらが電荷密度の汎関数であることを明示的に書くと、

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

というように全エネルギーを書き下すことができる。同様に Hohenberg-Kohn 汎関数は、

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0 + \hat{V}_0 + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{r_i}^2}{m_e} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} + V_{ext}
 \end{aligned}$$

と書くことができる(Kohn-Sham 汎関数)。ハートリー近似及びハートリーフォック近似の下での運動エネルギー及び電子間相互作用によるポテンシャルは一電子近似、つまり一つの電子と他の電子が作る静電ポテンシャルの相互作用から生じるものであるため、Hohenberg-Kohn 汎関数は電子間配置から生じる相互作用をすべて  $\hat{V}_{xc}$  に簡潔に取り込んでいるのである。結果、ハートリー近似と同様に以下のような一電子に関するシュレディンガー方程式(Kohn-Sham 方程式)を解けばよいことになる。

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i$$

ハートリーフォック法の時と同様に上記の一電子シュレディンガー方程式は自己無頓着なサイクル(SCF サイクル)により数値的に解くことが可能である(図 2-1)。

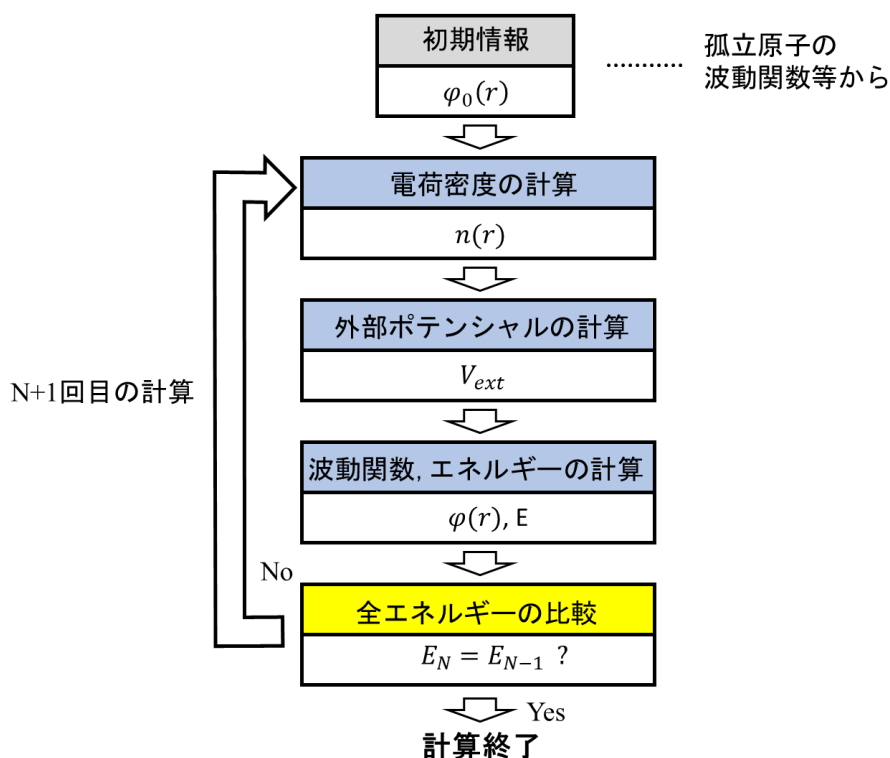


図 2-1. SCF サイクル

### 2.2.3 交換相関汎関数

Kohn と Sham の成果により，厳密なハミルトニアンを一電子に関する方程式に落とし込むことができた．しかし電子間相互作用によるポテンシャルを交換相関ポテンシャルにまとめている一方で，その厳密な形はわかっていない．ゆえに実際に Kohn-Sham 方程式を解くためには何らかの形で交換相関汎関数を近似する必要がある．これまで様々な交換相関汎関数が提案されているが，ヤコブの梯子と称されるように精度の高い近似ほど多くの計算コストを要するため，対象にしている系や物性により適切な近似手法を選択する必要がある<sup>142</sup>．ここでは最も一般的な局所密度近似(Local Density Approximation; LDA)について紹介する．

様々な近似手法の中でもディラックが提案した一様電子ガスモデルにおける LDA は唯一厳密な交換汎関数を与える．

$$V_{xc}[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} d^3\mathbf{r}$$

Kohn-Sham 方程式では，空間の各点における電荷密度から交換相関ポテンシャルを求めている．簡単な形式ではあるが様々な系に適用可能である．特に電荷密度がゆっくりと変化する

るような系に関しては非常に良い計算精度を示す。一方で今現在あらゆる系で厳密な相関汎関数は存在しない。GGA では、各点における電荷密度に加え、電荷密度の微分(変化)の情報を追加することで精度を向上させている。

このほかにも 2 次微分の情報まで考慮したメタ GGA, Hartree-Fock の交換相互作用を一部混ぜる hybrid 汎関数などが提案されているが、電子間相互作用を含めるほど高コストな計算となってしまったため、対象としている系や目的の物性により適切な交換相関ポテンシャルを選択することが重要である。本研究では、遷移金属のような電子間相互作用の大きな物質を扱っていないため、Perdew らによって提案された PBE-GGA を使用した<sup>143</sup>。

## 2.2.4 平面波擬ポテンシャル法

密度汎関数法に基づいた Kohn-Sham 方程式の解法には、大きく分けて全電子計算と擬ポテンシャル法の 2 種類が存在する。前者は内殻電子もあらわに扱う一方で多数の基底関数を必要とするため膨大な計算コストを必要とする。一方で、一般に内殻電子は直接化学結合には関与しないため原子核を含む内殻電子を前もって有効ポテンシャルとして用意しておくことで計算コストを大幅に削減することが可能である。これが擬ポテンシャル法である。さらに内殻軌道以外に存在する電子は、系全体に広がっているため基底関数として平面波を使用可能である。これは対象とする系の多くが結晶である固体物理学では大きなアドバンテージである。周期的境界条件を有するような系では、波動関数を含むあらゆる固有関数は Bloch の定理により、

$$\psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n,\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$$

と書くことができる。  $c_{\mathbf{K}}^{n,\mathbf{k}}$  は係数を表しており、周期関数は平面波で展開されている。平面波が無数ある場合はこの関数は厳密であるが、実用上は有限の数の平面波しか用いることができない。多くの計算コードでは以下のように Cut off energy でこの平面波の数を規定し、

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{MAX}^2}{2m_e}$$

より大きな Cut off energy を用いるほど計算精度は向上する一方で、より多くの平面波を用いる結果計算コストが増す。

## 2.2.5 双極子近似

加速された入射電子が試料内で非弾性散乱する過程は図 2-2 のように表すことができる。入射電子は波数ベクトル  $k_I$  を持つ平面波であらわされ、非弾性散乱の過程で原子の電子を励起し、その波数が  $k_F$  に変化する。運動量は保存されるため、運動量変化ベクトルは波数変化ベクトル  $q$  を用いて、

$$\hbar q = \hbar k_I - \hbar k_F$$

と表される。また特に非弾性散乱過程では波数変化ベクトル  $q$  は運動量輸送量と呼ばれる。

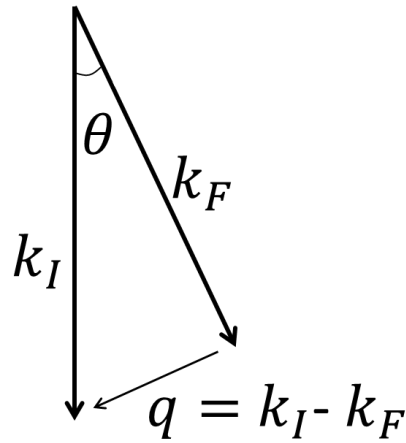


図 2-2. 入射電子の散乱過程

ELNES における信号強度は以下のような微分散乱断面積で定義される。

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right)^4 \gamma^2 m_e^2 \sum_{I,F} \frac{k_F}{k_I} |\langle \Psi_I | k_I | V | k_F | \Psi_F \rangle|^2 \delta(E_a - E_b)$$

$$\gamma = \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-1/2}$$

$\gamma$  は相対論効果を表す要素であり、 $m_e$  は電子の質量を表している。  $\Psi_I$ 、  $\Psi_F$  は散乱前後の系の電子状態を、  $E_a$ 、  $E_b$  は全エネルギーを表している。 散乱前後の入射電子の波動関数は  $|k_I\rangle$ 、  $|k_F\rangle$  であり、  $V$  は入射電子と物質との相互作用を表しており、 閉じた系における摂動として扱われる。 ここで交換相互作用やフォノンの影響を無視するという過程をおくと(入射電子は非常に大きな運動エネルギーを持つためこの近似は十分成り立つ)、  $\langle k_I | V | k_F \rangle$  は、

$$\langle k_I | V | k_F \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} V(\mathbf{q}) \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)$$

ただし,

$$V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2}$$

と変形することができる. これらから微分散乱断面積は,

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \frac{4\gamma^2 k_F}{a_0^2 q^4 k_I} \sum_{I,F} \left| \langle \Psi_I | \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) | \Psi_F \rangle \right|^2 \delta(E_I - E_F - E)$$

と表される.  $a_0$  はボーア半径である. ここで  $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)$  をテイラー展開すると,

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) = 1 + i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) + \text{high order terms}$$

というように第一項とより高次の項に分けることができる.  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j \ll 1$ , つまり散乱角度が非常に小さい場合は, 高次の項は無視でき, また定数項 1 は始状態と終状態の直交性から無視することができる(双極子近似). 第 2 項は, 奇関数であるためその積分を考える場合, もし励起原子を中心として始状態と終状態の対称性が同じならば奇関数と偶関数の積分で 0 となる. ゆえに始状態が s 軌道ならば終状態は p 軌道のような遷移以外その確率が 0 となる. これが ELNES/XANES が部分状態密度を反映する理由であり, 双極子近似の下では, 方位量子数が  $\Delta l = \pm 1$  の時のみ電子遷移が起こる. 双極子近似の結果, 微分断面積は,

$$\frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega} = \frac{4}{a_0^2 q^4} \sum_{I,F} |\langle \Psi_I | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \Psi_F \rangle|^2 \delta(E_I - E_F - E)$$

となる. この式から ELNES/XANES の理論計算には, 始状態と終状態の 2 つの電子状態を計算する必要がある. 電子相関が弱い系では, 上記の式は一電子の波動関数で近似可能であり,

$$\frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega} = \frac{4}{a_0^2 q^4} \sum_{I,F} |\langle \varphi_I | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \varphi_I \rangle|^2 \delta(\epsilon_I - \epsilon_F - E)$$

のようにより擬ポテンシャルを用いた計算等で十分 ELNES/XANES を計算可能である。元素や吸収端の種類により必要な近似レベルが異なるので注意が必要である。詳細は第 3 章で説明する。

## 2.2.6 スーパーセル法

図 1-4 や 2.1.3 にあるように Core-loss スペクトルを計算するためには基底状態と内殻軌道に電子空孔が存在する励起状態の 2 つの状態を計算する必要がある。この励起状態を計算にする手法として Z+1 近似法が存在する<sup>144,145</sup>。例えば、アルミニウムの K 端を計算する際、励起状態としてアルミニウム原子の原子核に陽子を 1 つ追加する、つまりシリコン原子を見なすことで電子空孔が生じ有効電荷が+1 になった電子状態を近似することで Core-loss スペクトルを計算することができる。しかしこの手法は Core-loss スペクトルの再現性が悪いことが知られている。そこで内殻軌道から 1 つ電子を取り除いた状態を実際に計算することで非常に再現性の高い Core-loss スペクトルを計算することが可能である。これがスーパーセル法である。しかしスーパーセル法にも欠点が存在する。ここで周期的境界条件の下、上記のような内殻軌道から電子を一個除いた原子、つまり core-hole を持つ原子が存在する場合を考える。図 2-3 のように primitive cell のような小さなセルを用いた場合、core-hole を持つ原子が非常に近距離に存在してしまい、結果として大きな相互作用が組み込まれてしまう。この相互作用を小さくするためには通常よりも大きなセルを使用すればよい。一般には 10Å 以上のセルを用いれば十分であるが、セル内の原子数が 100 個以上になってしまい膨大な計算コストを必要とする。

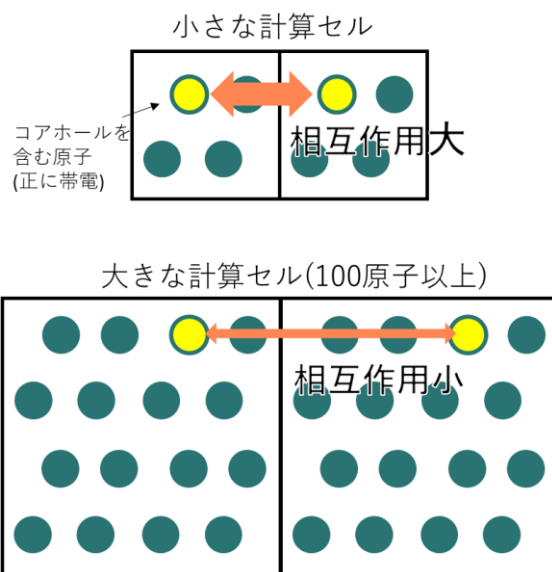


図 2-3. スーパーセル法における core-hole 間相互作用

## 2.3 ニューラルネットワーク

### 2.3.1 教師あり学習と教師なし学習

第1章でも述べたように機械学習とは、コンピュータがデータから学習し、そこに潜むパターンや規則性を見つけ出すこと、もしくはそのアルゴリズムを指す。機械学習は大きく分けて教師ありなし学習と教師なし学習の2つに分けられる。

- 教師あり学習

特徴量と、ラベルもしくは目標からなるデータ集合を学習の対象とする。特徴量が入力、ラベルや連続値を出力とし、入力と出力間の関係を何らかの関数で仮定し、その関数性を推定する。確率論から言えば、確率ベクトル $\mathbf{x}$ とそれに対応する数値 $\mathbf{y}$ の対応関係から $p(\mathbf{y}|\mathbf{x})$ 、つまり確率ベクトル $\mathbf{x}$ が与えられたときの $\mathbf{y}$ の分布を学習することである。出力がラベルの時は分類、連続値の時は回帰と呼ばれる。

- 教師なし学習

教師あり学習とは異なり、教師なし学習が対象とするデータは特徴量のみから構成される。特徴量からそのデータ集合構造の有益な特性を学習する。確率論から言えば、確率ベクトル $\mathbf{x}$ の集合のみから $p(\mathbf{x})$ 、つまり確率ベクトル $\mathbf{x}$ の分布を学習することである。

### 2.3.2 フィードフォワードニューラルネットワーク

ニューラルネットワークとは、生物の神経回路網を模倣した回帰器または分類器のことである。神経回路では、まず、樹状突起を通してほかの細胞体より電気信号が送られてくる。電気信号は樹状突起の末端(シナプス)に伝わると、シナプスから神経伝達物質が放出され、この神経伝達物質が細胞体の受容体を刺激することで信号が細胞体に伝わる。複数のほかの細胞体からの信号は細胞体で統合され、それがある閾値を超えると、探索を通して次の細胞体に信号が伝わる。これが人間の神経細胞における信号伝達の仕組みである。ニューラルネットワークは、このような人間の脳の神経回路の仕組みをモデル化したものである。ニューラルネットワークの特徴としては並列処理を行うことが挙げられる。ニューラルネットワークには大きく分けて、2種類のタイプが存在する。相互結合型ネットワークと階層型ネットワークである。マテリアルズインフォマティクス分野で一般に用いられているのは階層型ネットワークであるため、本章では階層型ネットワークに焦点を当てることとする。

神経回路における情報伝達の仕組みを単純化したものを図2-4に示す。これは単純パーセプトロンと呼ばれ、ニューラルネットワークの最も単純な形である。ニューラルネットワークは計算グラフの形できれいに書くことができ、指向性のエッジは入出力を表し、ノードは

足し算等の操作を表している。この情報の変換及び伝搬を複数の相にわたって行うのが最も一般的なフィードフォワードニューラルネットワークである。フィードフォワードニューラルネットワークを図 2-5 に示す。このネットワークは、特徴ベクトルを受け取る入力層、情報の線形・非線形変換を行う隠れ層、最終的な出力を行う出力層の 3 種類の相から構成される。特に層の数が 5 つ以上(諸説あり)のものをディープラーニングと呼ぶ。

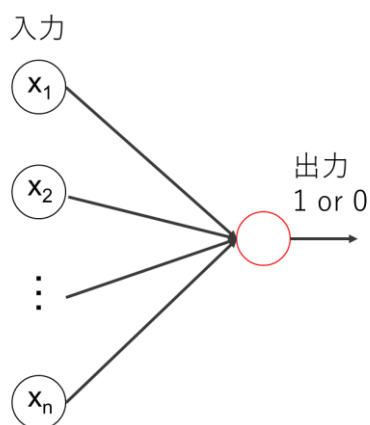


図 2-4. 単純パーセプトロン

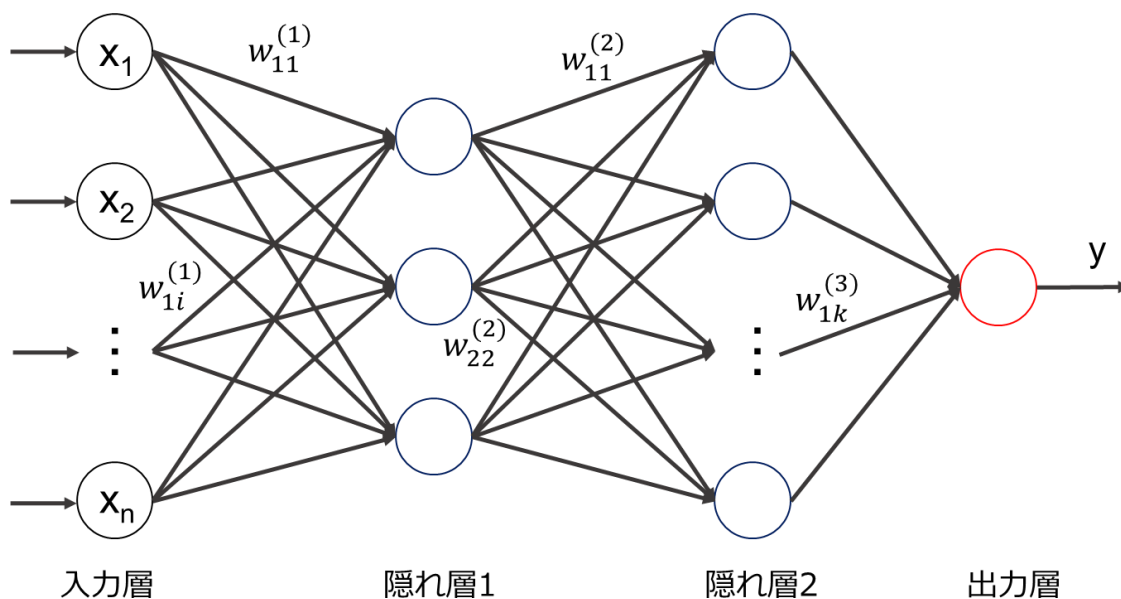


図 2-5. フィードフォワードニューラルネットワーク

入力層から渡された情報がどのように伝搬していくのかを見ていく。隠れ層 1 の  $j$  番目のノードへの入力、それとつながるノードからの線形結合であらわされ、



$$a_j^{(1)} = \sum_{i=0}^n w_{ji}^{(1)} x_i$$

と書くことができる。  $x_i$  は入力層の  $i$  番目のノードからの入力を表しており、  $w_{ji}^{(1)}$  は入力層の  $i$  番目のノードと隠れ層 1 の  $j$  番目のノード間の重みを表している。この線形和は次のように非線形変換され隠れ層 2 の各ノードへ伝わっていく。

$$z_j^{(1)} = h(a_j^{(1)}) = h\left(\sum_{i=0}^n w_{ji}^{(1)} x_i\right)$$

非線形関数  $h$  は活性化関数と呼ばれ、ニューラルネットワークの性能を決める重要なファクターでありハイパーパラメータの一種だとみなすことができる。活性化関数には様々な関数が採用されるが主なものとして、シグモイド関数や双曲線関数がある。本研究では一般に用いられる ReLU 関数を用いた。ReLU 関数は入力が 0 より小さい場合は 0 を出力し、0 より大きい場合は恒等変換を行う。

つづいて隠れ層 1 から隠れ層 2 への入力を考える。隠れ層 1 の  $j$  ユニットから隠れ層 2 の  $k$  ユニットへの入力は、

$$a_k^{(2)} = \sum_{j=1}^J w_{kj}^{(2)} z_j = \sum_{j=1}^J \left( h\left(\sum_{i=0}^n w_{ji}^{(1)} x_i\right) \right)$$

と表される。  $J$  は隠れ層 1 の全ユニット数である。このように各ユニットへの入力は、1 つ前の全ユニットからの出力の線形結合で表される。隠れ層が増えても同様である。最後に隠れ層 2 からの入力は出力層へ集約される。

$$y = \sum_{k=1}^K w_{1k}^{(3)} h'(a_k^{(2)}) = \sum_{k=1}^K w_{1k}^{(3)} h'\left(\sum_{j=1}^J \left( h\left(\sum_{i=0}^n w_{ji}^{(1)} x_i\right) \right)\right)$$

$h'$  は活性化関数であり、回帰の場合は恒等変換、分類の場合は 2 クラス分類問題の場合シグモイド関数が、多クラス分類問題の場合 Softmax 関数を用いられる。出力値は、入力ベクトルに対応するラベルや連続値と比較する。回帰の場合は一般的に、

$$E(\mathbf{w}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \|y_i - t_i\|^2$$

というように二乗誤差によって定義される誤差関数を最小にするように $\mathbf{w}$ を学習する。分類問題の場合は、クロスエントロピーと呼ばれる量を最大にするように $\mathbf{w}$ を学習する。

ニューラルネットワークは万能近似器であるといわれており、十分な隠れ層とノード数があればどんな関数も近似可能である。ただし隠れ層やノード数の数が多いほど過学習の可能性が高まるためことに留意が必要である。過学習に関しては2.3.5で詳しく述べる。他の回帰手法との大きな違いは、線形・非線形変換を繰り返すことにある。結果として、ニューラルネットワークで近似される関数は、入力値だけではなく重み係数に関しても非線形な関数になる。このため非常に複雑な関係をモデル化することができる。一方で、重み係数に関しては線形であったために重み係数の推定は比較的容易であった従来の回帰手法とは異なり、解析的な重み係数の推定が困難である。最適化アルゴリズムを用いて誤差をできる限り小さくするような近似的な重み係数を求めることとなる。

### 2.3.3 学習アルゴリズム

解析的に最適解を求めることができない場合頻繁に用いられるのが最適化アルゴリズムである。最適化問題では微分情報の有無、評価関数の有無、制約条件の有無などにより適用可能なアルゴリズムを選択する必要がある。ニューラルネットワークでは誤差関数が定義されており、また微分情報を利用かつ制約条件を一般には課さないため勾配降下法が用いられる。ここでは一般的に広く用いられる確率勾配降下法(Stochastic Gradient Descent; SGD)と本研究で用いた Adam について述べる。

- 確率勾配降下法(Stochastic Gradient Descent; SGD)

最も単純な勾配降下法を図 2-6 と更新式を以下に示す。

$$\mathbf{w}_{new} = \mathbf{w}_{old} - \tau \nabla E(\mathbf{w})$$

更新式より、微分に比例する量を差し引くことで必ず誤差関数が小さくなるように係数を更新することが可能となる。 $\tau$ は学習率と呼ばれ、学習率が大きければ $\mathbf{w}$ は大きく更新され収束の速度は速くなる。しかし極小値近傍で振動してしまうことがあり、うまく極小値が見つけれないことがある。一方学習率が小さい場合、 $\mathbf{w}$ は少しずつ更新され収束に時間がかかるが、極小値に近い値を得ることができる。このように収束の値や速度は学習率に大きく依存するため適切な値を選択することが重要である。学習初期は大きな学習率を用い、学習が進むにつれて小さくするとテクニックとしてよく用いられる。また図より最初の $\mathbf{w}$ の選択が非常に重要であることがわかる。B の領域に値初期値を設定した場合は、学習率を適切に

選択することで最小値に収束するが、A の領域に初期値を設定してしまうと局所解に収束してしまうことがわかる。これを防ぐために、確率勾配降下法では、学習データを複数に分割し、学習の各ステップで異なる分布を持つデータを用いることで勾配を大きく変化させ局所解への収束を防いでいる。

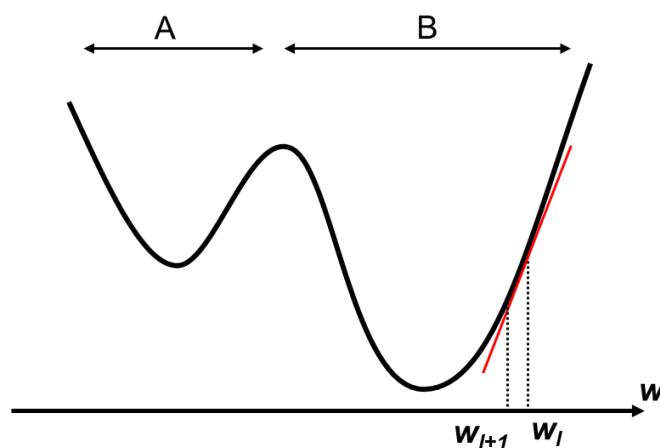


図 2-6. 勾配降下法

- Adaptive Moment Estimation; Adam<sup>146</sup>

勾配降下法には学習の間常に同じ学習率を用いるという欠点が存在した。この欠点を解消するために Adagrad ではまれにしか更新されない係数に関しては大きく更新させるため各学習過程において勾配の 2 乗和を保存しておき、係数と同様に学習率の更新を行う<sup>147</sup>。さらに Adam はこの手法を発展させ、1 次モーメントも係数の更新に用いる手法である。

## 2.3.4 誤差逆伝搬法

ニューラルネットワークに含まれる係数は 2.3.3 で見た通り、微分を用いて更新される。ニューラルネットワークでは微分の連鎖率を用いることでこの微分を非常に簡便に計算可能である。そこではまるで誤差が入力情報とは異なり出力層から逆方向へ伝搬していく。

ニューラルネットワークの一部を以下の図 2-7 に示す。

2.3.1 と重複するが、層 J のノード j からの出力  $z_j$  は、

$$z_j = h(a_j) = h\left(\sum_i w_{ji} z_i\right)$$

と表される。ここで、全データのうち n 番目のデータに関する誤差を  $E_n$  とすると、これを層

I の  $i$  番目のノードから層 J の  $j$  番目のノードへの重み係数  $w_{ji}$  で微分は、

$$\frac{\partial E_n}{\partial w_{ji}} = \frac{\partial E_n}{\partial a_j} \frac{\partial a_j}{\partial w_{ji}}$$

をいう微分の連鎖律で表すことができる。  $a_j = \sum_i w_{ji} z_i$  の線形結合であるので、容易に微分可能である。

$$\frac{\partial a_j}{\partial w_{ji}} = z_i$$

これを先ほどの微分の連鎖律の式に代入すると、

$$\frac{\partial E_n}{\partial w_{ji}} = \frac{\partial E_n}{\partial a_j} z_i = \delta_j z_i$$

という簡単な形で記述することができる。ゆえに残り  $\delta_j$  が求めれば更新式から重みづけ係数を更新できる、微分の連鎖律より、

$$\delta_j \equiv \frac{\partial E_n}{\partial a_j} = \sum_{k=1}^K \frac{\partial E_n}{\partial a_k} \frac{\partial a_k}{\partial a_j}$$

と書き換えることができる。さらに右辺に注目すると、

$$\delta_j = \sum_{k=1}^K \frac{\partial E_n}{\partial a_k} \frac{\partial a_k}{\partial a_j} = \sum_{k=1}^K \left\{ \frac{\partial E_n}{\partial a_k} \frac{\partial}{\partial a_j} \left( \sum_{j=1}^J w_{kj} h(a_j) \right) \right\} = \sum_{k=1}^K \{ \delta_k w_{kj} h'(a_j) \} = h'(a_j) \sum_{k=1}^K w_{kj} \delta_k$$

のように層 J に関する微分の問題が層 K の微分であらわせることがわかる。最終的に更新式に用いる微分は以下のように記述される。

$$\frac{\partial E_l}{\partial w_{ji}} = z_i h'(a_j) \sum_{k=1}^K w_{kj} \delta_k$$

このように今考えている層の次の層の微分を用いて更新することがわかる。これを遡ると誤差の微分はいかなる層においても出力層から計算する必要があることがわかる。出力層での微分  $\delta_o$  は以下のように求めることができる。

$$\delta_o = \frac{\partial E_n}{\partial a_o} = \frac{\partial}{\partial a_o} \left( \frac{1}{2} \|y_n - t_n\|^2 \right) = \frac{\partial}{\partial a_o} \left( \frac{1}{2} \|y_n - h(a_o)\|^2 \right)$$

最後の出力は恒等写像であることに留意すると、

$$\delta_o = \frac{\partial}{\partial a_o} \left( \frac{1}{2} \|y_n - h(a_o)\|^2 \right) = y_n - h(a_o) = y_n - t_n$$

という出力値と観測値の差となる。誤差微分計算ではこの誤差が逆方向に伝搬していくため誤差逆伝搬法と呼ばれる。

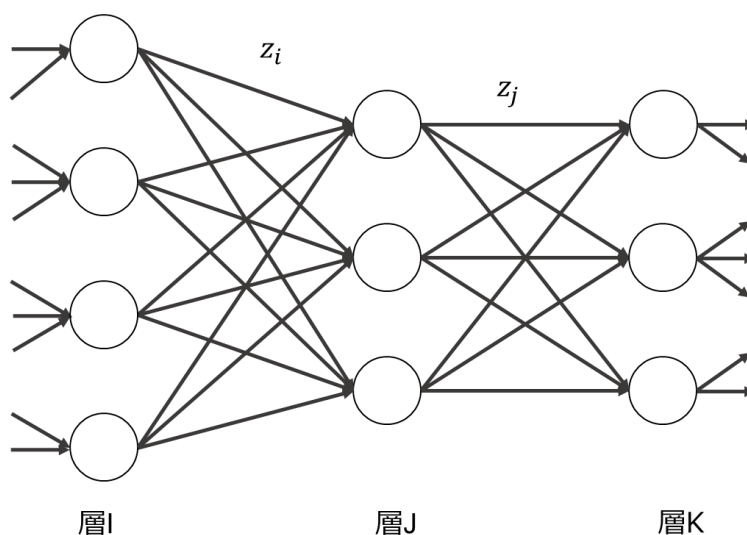


図 2-7. ニューラルネットワークの一部

以上のアルゴリズムをまとめる。

誤差逆伝播アルゴリズム

0.  $w$  を適切に設定する(収束の度合いはこの初期設定に大きく依存する)。
1. データから一部抜き出して、データサブセットを作成。
2. 各データに関して入力層に値を入力し、順伝播させすべてのユニットにおける出力を求める。
3. 次の式に従い各データに関して出力ユニットにおける $\delta$ を計算する。

$$\delta = y_l - t_l$$

4. 次の式に従い逆伝播させる。

$$\frac{\partial E_l}{\partial w_{ji}} = z_i h'(a_j) \sum_{k=1}^K w_{kj} \delta_k$$

5. 次の式に従い和をとる。

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ji}} = \sum_l \frac{\partial E_l}{\partial w_{ji}}$$

6. 次の式に従い重みづけ係数を更新する.

$$w_{new} = w_{old} - \tau \frac{\partial E}{\partial w_{ji}}$$

7. 収束条件(誤差が設定値より小さい等)を満たしていれば終了し, 収束条件を満たしていなければ 1 に戻る.

## 2.3.5 過学習

ニューラルネットワークは非常に近似性能の高い学習方法である一方で, 学習データだけを必要以上に正確に予測してしまうことが多々ある. これは過学習と呼ばれ, 教師あり学習では最も気を付けなければならないケースである. 簡単のために 2 次元上で過学習を起こしている模式図 2-8 を示す.

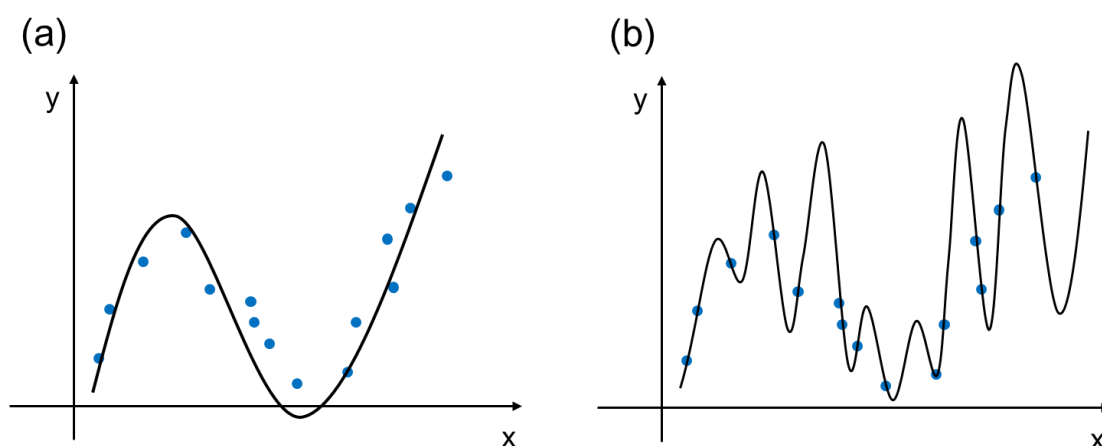


図 2-8. 2次元における回帰分析. (a) 汎化性能の良い場合 (b)過学習の場合

図 2-8(a)が過学習していない状態, (b)が過学習をしている状態である. 両者を誤差関数のみから評価すると(b)のほうが圧倒的に誤差が小さくなる. 過学習状態では関数は大きく振動するため, 未知の入力に対する予測精度が大幅に悪いという特徴がある. 本来教師あり学習の目的は, 未知の入力に対して正確な出力を予測するモデルを構築することなので学習に用いていないデータでの予測精度が重要となる.

ニューラルネットワークにて過学習を防ぐ手法として, 正則化法が頻繁に用いられる. 正則化法とは, 重み係数の自由度にある程度制約を課すことで重み係数の自由度を下げる方法である. 本研究では, 重み減衰とドロップアウトと呼ばれる手法を用いた.

- 重み減衰(Weight decay)

この手法では次式のように誤差関数に重み係数の二乗和(L2 ノルム)を追加し最適化を行う。

$$E(\mathbf{w}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \|y_i - t_i\|^2 + \frac{\lambda}{2} \|\mathbf{w}\|^2$$

第2項が正則化項と呼ばれ、 $\lambda$ はその制約の強さをコントロールするためのハイパーパラメータである。一般には $\lambda = 0.01 \sim 0.0001$ の値に設定する。一般に過学習状態では、 $\mathbf{w}$ は非常に大きな値をとることが知られており、第2項を含め誤差関数を最小化することは、予測誤差を小さくしつつ、かつ重みを小さな値に学習することに他ならない。結果として過学習を防ぐことが可能となる。

- ドロップアウト

この手法では図 2-9 のように確率的にユニットを選別・無効化して学習する方法である。各層ごとに決められた確率で各ノードを存在しないかのように扱う。このように一部のノードを無視した状態で学習を行う。各学習でこの作業を行うことで汎化性が高くなることが知られている。これは異なる初期値パラメータで独立に複数回学習したネットワークでネットワークを多数独立に訓練し、予測する際はそれぞれの出力を平均化する学習方法(アンサンブル学習)と同じ効果があるといわれている。

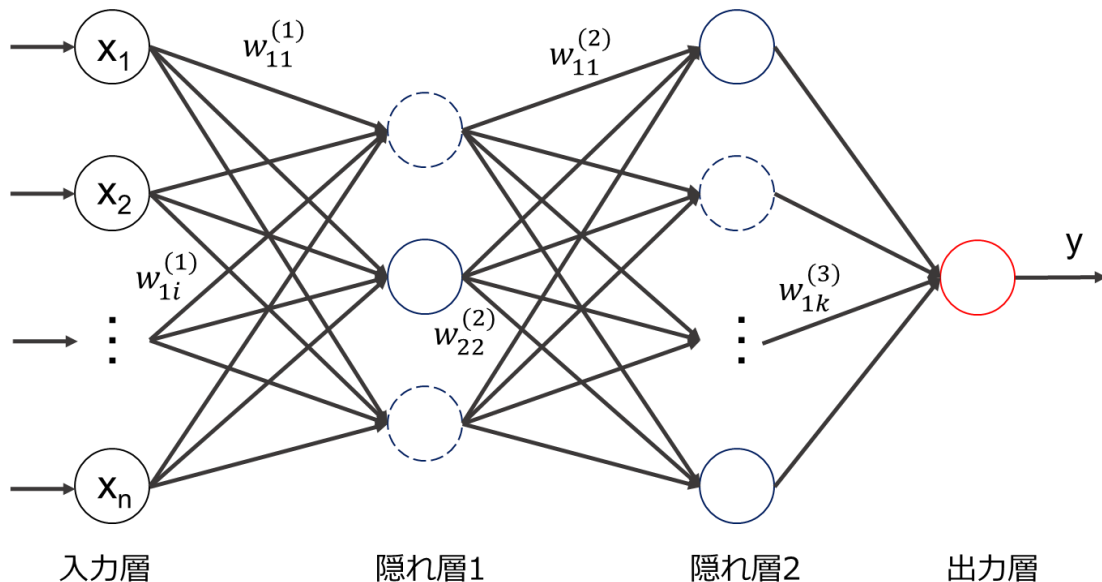


図 2-9. ドロップアウト

# 第3章 ニューラルネットワークを用いた内殻電子励起スペクトルの予測

## 3.1 緒言

実験で得られる ELNES/XANES スペクトル(以降 Core-loss スペクトルと呼称)をデータベースにある参照スペクトルと比較することで物質を同定することが可能である。この手法は指紋照合法と呼ばれ、分光法の解析において非常に一般的な手法である。しかし材料分析では、実験で得られるスペクトルがデータベースに存在しないケースが頻繁に起きる。特に Core-loss スペクトルのような大規模な実験データベースが存在しない場合にはこのケースは深刻な問題となる。そこで強力なのが理論計算によりスペクトルを予測し、実験スペクトルと比較する理論指紋照合法である。この手法により全く未知の物質であっても、結晶構造を仮定することでスペクトルを得ることが可能となる。

一方で、第 1, 2 章で述べたように Core-loss スペクトルの理論計算には次の 2 点の理由から通常の DFT 計算よりも高コストな計算量を必要とする。

1. core-hole 同士の相互作用を最小限にするために 100 個以上の原子を含む大きなセルを用いる必要がある<sup>144,148</sup>。
2. Core-loss スペクトルの計算には、基底状態と励起状態の 2 つの電子状態を計算する必要がある<sup>148,149</sup>。

また軽元素の  $L_{2,3}$  端では、core-hole と遷移した電子との相互作用を取り入れるために Bethe Salpeter Equation; BSE 法を用いる必要がある<sup>150-153</sup>。BSE 法は一粒子近似による Core-loss 計算よりも数十倍の計算コストを必要とする。ホワイトラインと呼ばれる遷移金属の  $L_{2,3}$ ,  $M_{4,5}$  端は非常に電子間相互作用の強い d 軌道や f 軌道への遷移を反映しているため、電子間相互作用を取り入れる必要がある<sup>77,149,154,155</sup>。Configuration Interaction; CI 法を用いることでこの多体相関を取り入れることが可能であるが、BSE 法と同様に一粒子近似よりも高コストな計算となってしまう。

そこで本研究では、低コストな計算で予測できる物理量から Core-loss スペクトルの予測を試みた。また対象には  $\text{SiO}_2$  の O-K 端として、記述子を基底状態の伝導帯の PDOS, 出力を Core-loss スペクトルとしてニューラルネットワークを構築することで従来のようにスーパーセル法を必要とせず、励起状態の計算を省略して Core-loss スペクトルが予測できるようになると期待される。これにより Core-loss スペクトルの高速予測が可能となるだけでなく、これまでは計算コストの観点から計算することができなかった格子欠陥やガラスの Core-loss スペクトル予測が可能となると期待される。



## 3.2 研究手法

### 3.2.1 ニューラルネットワークの構造

本研究におけるニューラルネットワークの構造を図 3-1 に示す。緒言でも述べたように本研究は、Core-loss スペクトル予測の計算量を減らすことが目的であるため出力層は Core-loss スペクトルそのものである。一方、入力層にはできるだけ低コストかつ Core-loss スペクトルと相関している物理量が望ましい。そこで本研究では入力の情報として基底状態の伝導帯の Partial Density of States; PDOS を用いた。このネットワークは学習過程で最適かられる重み係数のほかに、3 種類のハイパーパラメータ(学習過程で最適化されるのではなく前もって決めておかねばならないパラメータ)、隠れ層の数、各隠れ層のノード数、正則化項のパラメータが存在する。これらを最適化するためにグリッドサーチを行った。グリッドサーチでは、ハイパーパラメータすべての組み合わせにおいて個別に学習を行い、最も誤差が小さい組み合わせを選ぶ手法である。3 つのハイパーパラメータの全組み合わせを表 3-1 に示す。

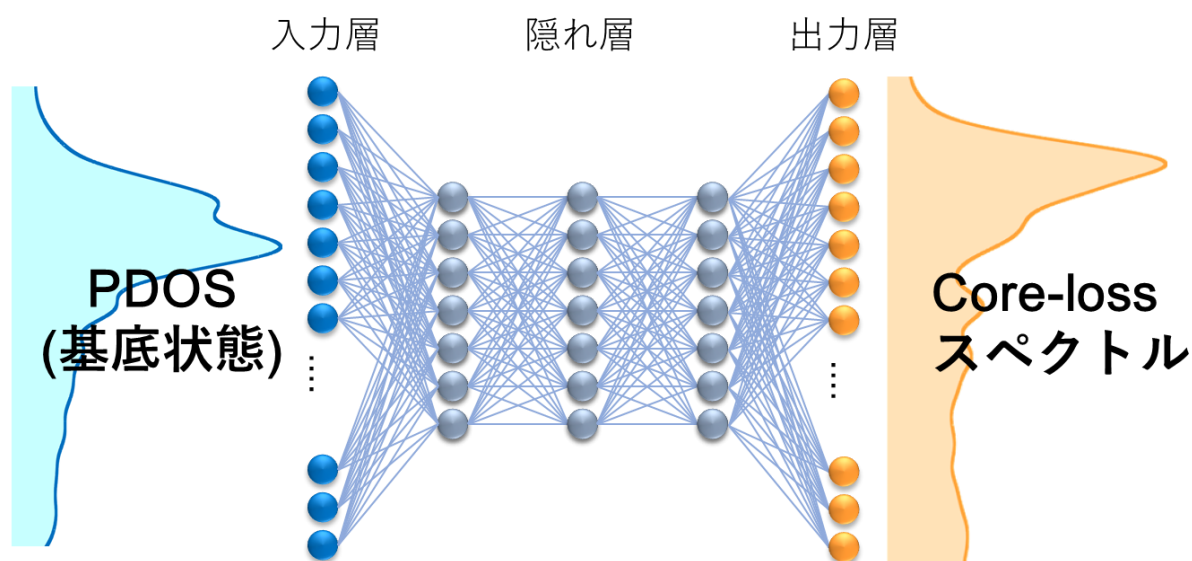


図 3-1. PDOS から Core-loss スペクトルを予測するニューラルネットワーク

表 3-1. ハイパーパラメータの組み合わせ

隠れ層の構成	正則化項					
	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	0.0
[N]	1	2	3	4	5	6
[0.25×N]	7	8	9	10	11	12
[0.5×N]	13	14	15	16	17	18
[0.75×N]	19	20	21	22	23	24
[N,N]	25	26	27	28	29	30
[0.25×N, 0.25×N]	31	32	33	34	35	36
[0.5×N, 0.5×N]	37	38	39	40	41	42
[0.75×N, 0.75×N]	43	44	45	46	47	48
[0.75×N, 0.5×N]	49	50	51	52	53	54
[N, 0.75×N]	55	56	57	58	59	60
[N, N, N]	61	62	63	64	65	66
[0.25×N, 0.25×N, 0.25×N]	67	68	69	70	71	72
[0.5×N, 0.5×N, 0.5×N]	73	74	75	76	77	78
[0.75×N, 0.75×N, 0.75×N]	79	80	81	82	83	84
[N, 0.75×N, 0.5×N]	85	86	87	88	89	90
[0.75×N, 0.75×N, 0.5×N]	91	92	93	94	95	96
[0.75×N, 0.5×N, 0.5×N]	97	98	99	100	101	102
[0.75×N, 0.5×N, 0.25×N]	103	104	105	106	107	108

### 3.2.2 データの前処理

酸素の K 端は、酸素の 1s 軌道から酸素の 2p 軌道への遷移を反映している。ゆえ最も単純なのは、酸素の 2p 軌道の情報を入力情報として使用することである。酸素の 2p 軌道は、ケイ素の 3s, 3p 軌道と混成して伝導帯を形成している。そこで本研究では、励起酸素原子の伝導帯における酸素の 2p 成分を用いた(基底状態)。

伝導帯下端を 0eV とし、標準偏差が 0.5eV のガウス関数で畳み込みを行っている。-1eV から 15eV までの強度を 0.1eV 刻みで参照し、160 次元のベクトルデータとした。同様に Core-loss スペクトルに関しても、立ち上がりの位置を 0eV と設定し、同様の標準偏差を持つガウス関数で畳み込みを行った後、-1eV から 15eV までの強度を 0.1eV で参照し、160 次元のベクトルデータとした。

図 3-2 のように全データは 8:1:1 に分割し、それぞれ訓練及び検証、テストデータとして

使用した。これを 5 回繰り返すことで、比は同じだが構成データが異なる 5 つのデータセットを作成した。ただしテストデータは常に同じ物質になるようにしている。5 つのデータセットで独立して学習を行い、それぞれの検証データの誤差の平均値を計算し、平均二乗誤差が最小のハイパーパラメータの組み合わせを選択することでハイパーパラメータの最適化を行った。

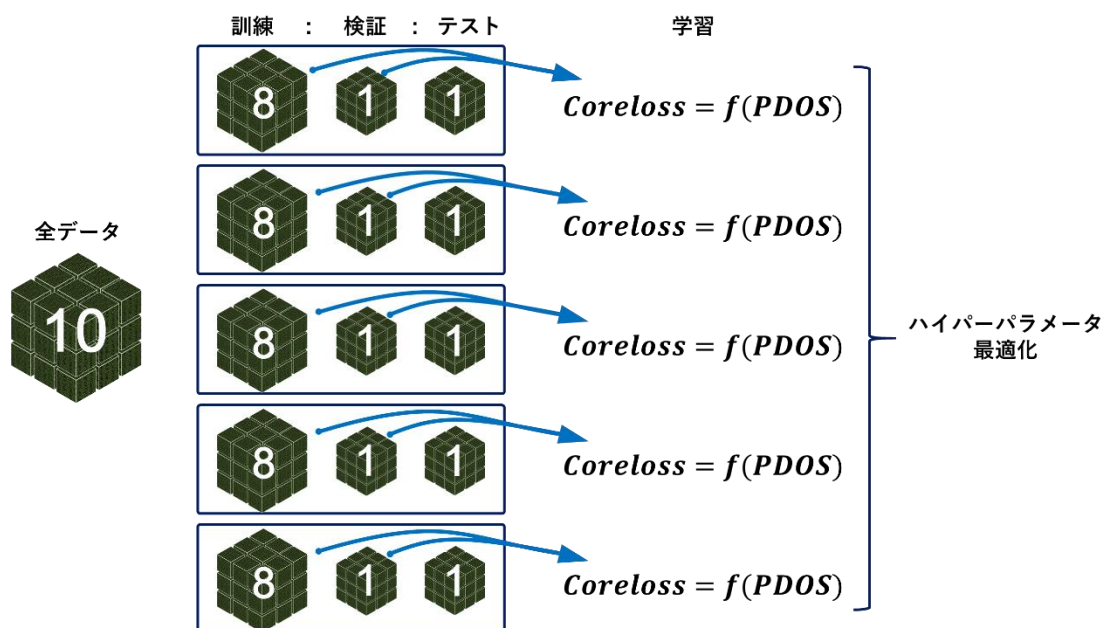


図 3-2. 5-fold cross validation

### 3.2.3 データベース

ニューラルネットワークにて学習を行うためには、PDOS と Core-loss スペクトルが対応したデータベースが必要となる。本研究では比較的大きなデータベースの構築を期待して二酸化ケイ素の多形に着目した。Materials Project<sup>117</sup>に登録されている結晶構造の異なる 188 種類の二酸化ケイ素を対象とした。その一部を図 3-3 に示す。左図(a)においてはユニットセル内の酸素はすべて等価であるため、どの酸素原子の Core-loss スペクトルを計算しても同じスペクトルデータを得ることができる。一方で右図(b)では、矢印で示したようにユニットセル内に非等価な酸素が存在する。片方はケイ素が作る 3 員環の橋渡しの役割の原子配置をしている一方で、もう一つの酸素はより大きな孔の形成に寄与している。両者の配位環境は異なるため、局所的な情報を大きく反映する Core-loss スペクトルの形状も大きく異なる。右図のようにセル内に複数の非等価な酸素が存在する場合、それらは別々のものとして Core-loss スペクトルを計算した。PDOS に関しても同様である。結果として、1171 サイ

トの Core-loss スペクトルと PDOS を計算した. Core-loss スペクトルや PDOS の計算には平面波擬ポテンシャル法に基づいた CASTEP コードを使用した<sup>156</sup>. 交換相関汎関数には GGA-PBE を選択した<sup>143</sup>. Cut off energy は 500eV に設定した. また Core-loss スペクトルを計算するためには, 内殻に core-hole を導入した励起状態を計算する必要がある<sup>148</sup>. ゆえに on the fly で core-hole を導入した擬ポテンシャルを作成し, 励起状態を計算した. また, 周期的境界条件から導入されてしまう core-hole 同士の相互作用を最小化するために最低でも 8Å 以上のセルを使用した. k 点はすべてのセルにおいて 3×3×3 に設定した.

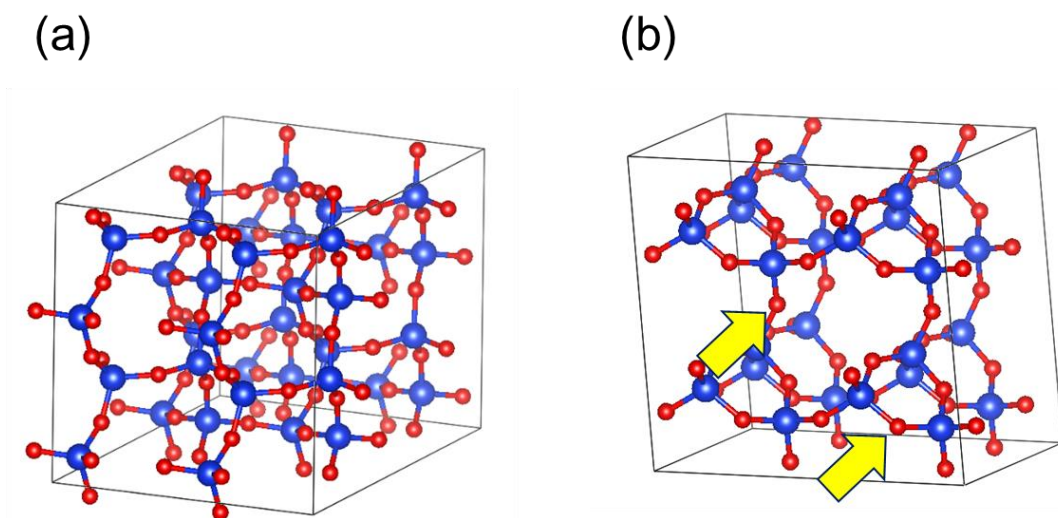


図 3-3.2 種類の SiO<sub>2</sub> の結晶構造

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 入力情報:伝導帯

- 学習過程

5つのデータセットの中の1つのデータセットに関して、全ハイパーパラメータの組み合わせにおける学習過程を図3-4に示す。青と赤の線はそれぞれ訓練データと検証データの平均二乗誤差(Mean Squared Error; MSE)の推移を表している。図中の番号はそれぞれ表3-1のハイパーパラメータの組み合わせに対応している。横軸は学習のステップを表している。図中において、同じ行のハイパーパラメータは、ネットワークの構造は同じであり正則化項の重みだけが異なる。1から6に続くにつれ、赤色の線、つまり訓練データの誤差のみが減少しつつあり、青色の線、つまり検証データの誤差は変わらないという傾向が見て取れる。このような傾向は、特に隠れ層の数が少なく、かつノードの数が多いうちに顕著にみられた。図中右へ行くほど正則化項の重みが小さくなることと合わせて考えると、これは過学習を起していると言える。しかし一般に過学習下では、訓練データの誤差がさがる一方で、検証データの誤差は大きくなるが、本研究ではそのような傾向はみられなかった。

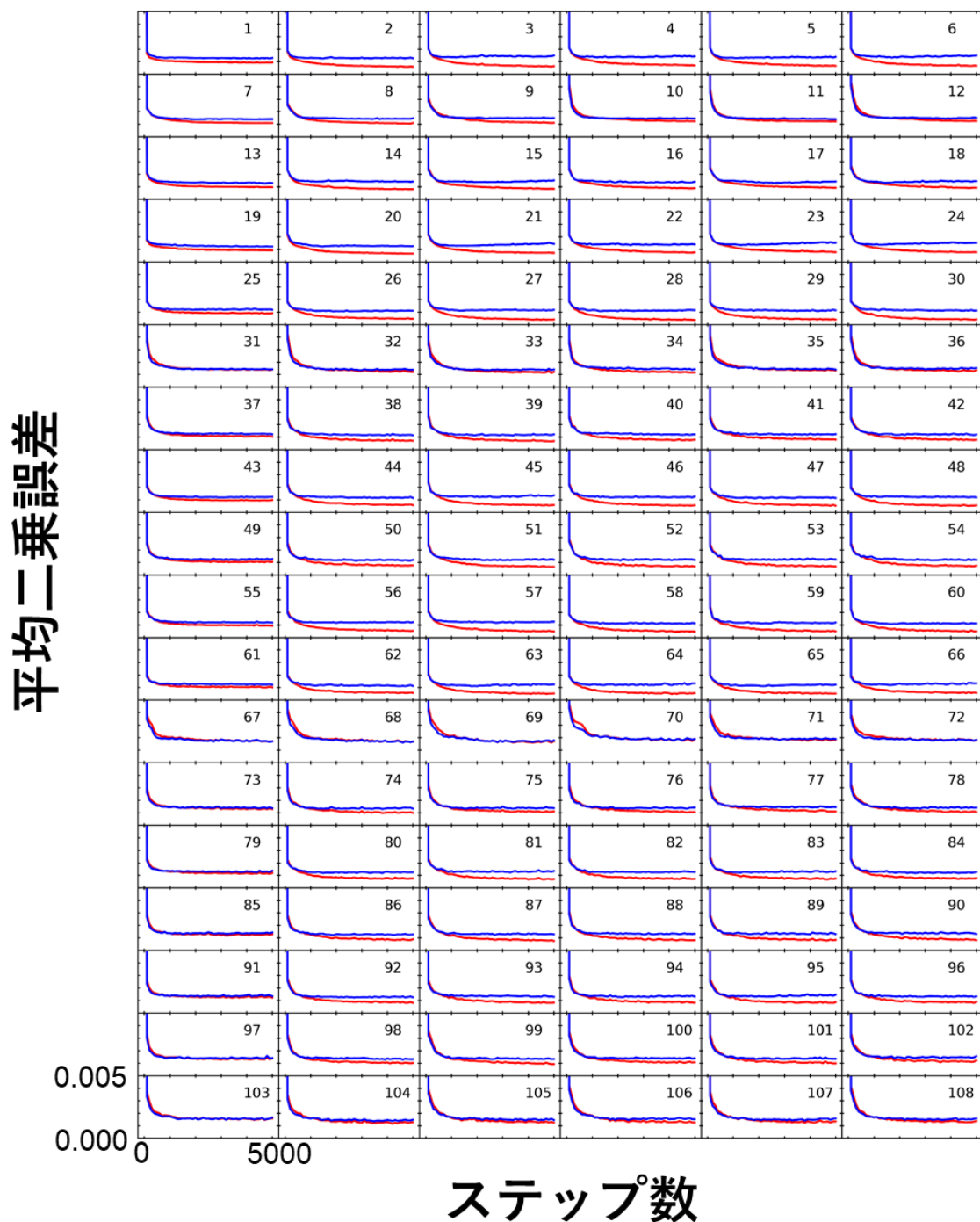


図 3-4. 各ハイパーパラメータの組み合わせにおける学習過程

- 5 回交差検証によるハイパーパラメータの最適化

続いて、全ハイパーパラメータの組み合わせにおける検証データに関する誤差の平均値を図 3-5 に示す。ネットワークの構造からみると、隠れ層の数が 2 の時 MSE が小さいことがわかる。またどのような隠れ層の数であっても、層内のノード数が少ない場合誤差が大き

いことがわかる。これは PDOS の一部のエネルギー領域の情報が重要なのではなく、PDOS 全体に情報が載っており次元を圧縮することができないことを意味している。のちに詳しく述べるが、Core-loss スペクトルの形状は、core-hole による強いクーロン相互作用の影響を受けた PDOS 全体の形状を反映するためこれは物理的な事実と整合する。一方、正則化項の値を見てみると正則化項の値により誤差が大きく変化するという傾向はあまり見てとれない。ただし、大きすぎても小さすぎても誤差は若干大きくなる様子が見て取れるため  $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$  が適切であると考えられる。MSE が最小の時のハイパーパラメータの組み合わせは図中黄色で示すように、隠れ層の数が 2、ノード数が入力層と同じ、正則化項の係数が  $10^{-8}$  であった。以降示す結果はこれらのハイパーパラメータのネットワークで学習を行った結

隠れ層の構成	正則化項					
	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	0.0
[N]	0.230	0.210	0.260	0.239	0.230	0.212
[0.25×N]	0.245	0.239	0.242	0.247	0.245	0.236
[0.5×N]	0.223	0.227	0.230	0.235	0.225	0.218
[0.75×N]	0.227	0.219	0.233	0.226	0.239	0.215
[N,N]	0.179	0.180	0.185	0.173	0.178	0.207
[0.25×N, 0.25×N]	0.246	0.237	0.234	0.239	0.247	0.250
[0.5×N, 0.5×N]	0.206	0.195	0.193	0.203	0.200	0.217
[0.75×N, 0.75×N]	0.184	0.187	0.193	0.195	0.188	0.208
[0.75×N, 0.5×N]	0.203	0.198	0.192	0.205	0.195	0.219
[N, 0.75×N]	0.193	0.183	0.191	0.183	0.184	0.206
[N, N, N]	0.202	0.188	0.192	0.204	0.206	0.217
[0.25×N, 0.25×N, 0.25×N]	0.312	0.287	0.297	0.319	0.314	0.294
[0.5×N, 0.5×N, 0.5×N]	0.238	0.233	0.229	0.230	0.239	0.244
[0.75×N, 0.75×N, 0.75×N]	0.209	0.204	0.207	0.213	0.214	0.231
[N, 0.75×N, 0.5×N]	0.221	0.212	0.215	0.224	0.222	0.240
[0.75×N, 0.75×N, 0.5×N]	0.220	0.206	0.213	0.215	0.224	0.239
[0.75×N, 0.5×N, 0.5×N]	0.234	0.227	0.223	0.227	0.229	0.250
[0.75×N, 0.5×N, 0.25×N]	0.260	0.249	0.253	0.251	0.258	0.272

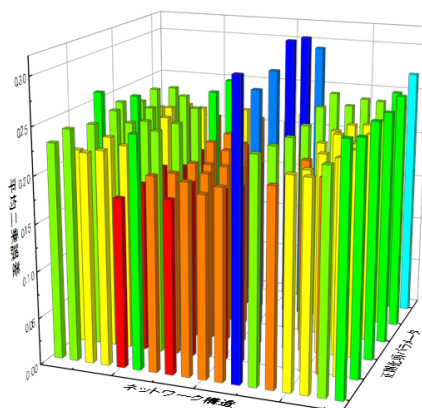


図 3-5. 各ハイパーパラメータの組み合わせにおける平均二乗誤差

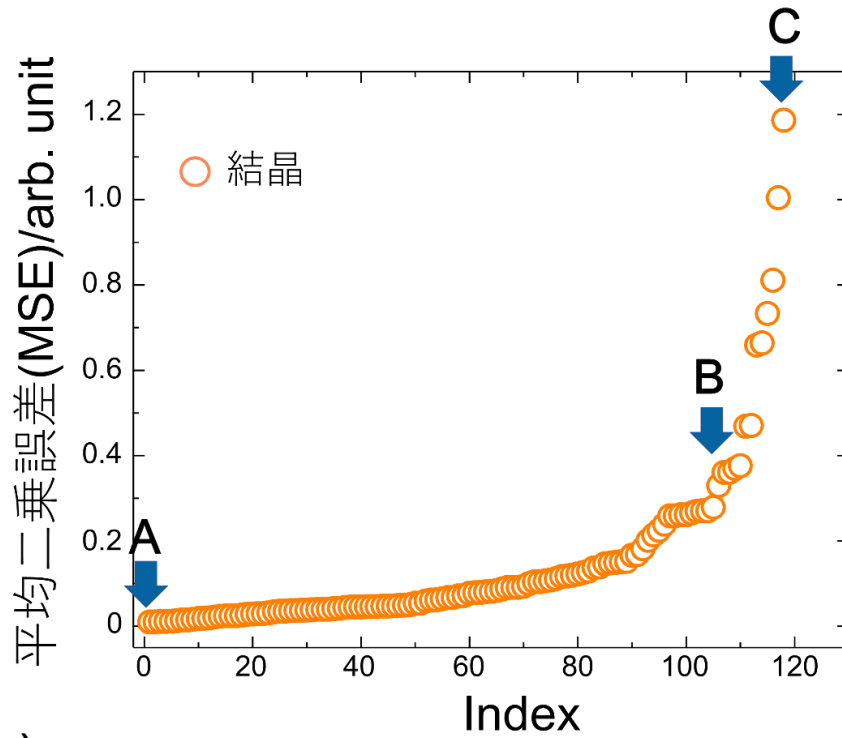
果である.

- 結晶の Core-loss スペクトル予測

全 118 サイトのテストデータの MSE を図 3-6(a)に示す. 図中では MSE が小さいものから順に index をつけている. 繰り返しになるが, このテストデータは構築したニューラルネットワークとは完全に独立しており, この誤差が小さいほどネットワークの汎化性が良いつまり未知のデータに対する予測精度が高いということを意味する. この図より, index が 110 前後, つまり 90%ほどのテストデータに関しては誤差が 0.5 以下でありその誤差の傾向も index とともに比較的緩やかに上昇している. 一方, index が 110 以上, つまり 1 割ほどのテストデータに関しては急に大きな誤差を持つことがわかる. 続いて実際に予測スペクトルを見てみる. 図 3-6(b)は図 3-5(a)内矢印で示したテストデータの予測スペクトル, 理論計算スペクトル, 基底状態における伝導帯の酸素 PDOS(p 成分)を示している. まず誤差が最小であるテストデータ A のスペクトルに注目する. 理論計算(黄緑)では明瞭な 4 つのピークが確認できる. 予測スペクトル(深緑)はこの 4 つピークを正確に再現しており, さらにその強度も理論計算の値に非常に近いことがわかる. テストデータ B では, 5 つのピーク a~e が存在する. 予測スペクトルにおいてもこの 5 つのピークが正確に見られる. しかしピーク a, b, c においてはそのピーク強度が理論計算の値より小さく予測されてしまっている. またピーク d, e においてはピーク強度の誤差はピーク a, b, c ほど大きくないが, ピーク間の強度を大きく理論計算より大きく予測してしまっている. しかしピーク位置に関しては非常に精度よく予測できているため実験との比較も可能だと考えられる. このようにテストデータ B の誤差以下, つまり 90%のデータに関しては実験と比較できるほど正確に Core-loss スペクトルを予測することに成功した. 続いて誤差が最大であるテストデータ C についてスペクトルを見てみる. 予測スペクトルは理論計算スペクトルとは程遠い形状をしていることが一目でわかる. この要因は, 特殊な原子構造にあると考え誤差が大きなテストデータの酸素サイト周りの構造に着目したが, 配位数が異なるなどの結合の大きな特異性は見られなかった. 一方で他の予測誤差が低いスペクトルと比べると, 誤差が大きなスペクトルはテストデータ B を含めピーク数が多いという特徴が見受けられた. SiO<sub>2</sub>の酸素 K 端は, その多くが低エネルギー側にシャープなピークを持ち, 高エネルギー側ではプラトーとなるような特徴を持つ. このようなスペクトル形状の違いに起因する誤差の差は, 過学習の影響というよりは訓練データ内にそのような特殊な形状を持つデータが少なかったことが考えられる. このような誤差を減らすためには, ①訓練データを拡張する, ②訓練データ内でスペクトル形状の類似度に基づき複数のバッチを用意し, どのスペクトル形状のデータも等しい割合で学習に用いるなどの対策を行う必要があると考えられる.



(a)



(b)

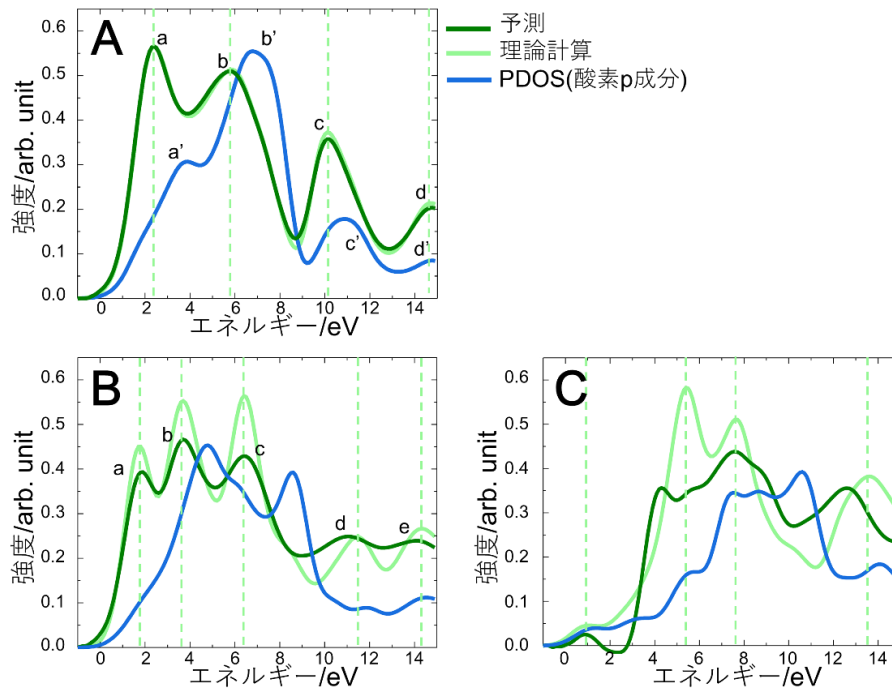


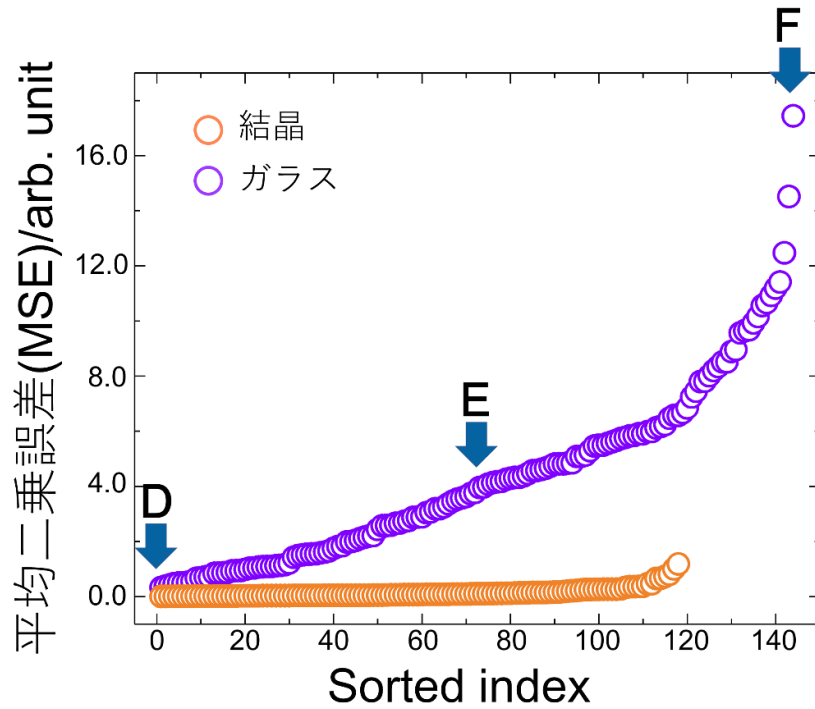
図 3-6. (a) 結晶(テストデータ)に関する平均二乗誤差 (b) 図(a)中の矢印に対応する予測, 理論スペクトル, PDOS

- ガラスの Core-loss スペクトル予測

2つ目のテストデータとして、ガラスの Core-loss スペクトルを予測した結果を図 3-7(a)に示す。上述の結晶のテストデータの誤差をオレンジで、ガラスの誤差を紫であらわしている。結晶の最大誤差が 1.2 ほどであったのに対し、ガラスの最大誤差は 16 にまで達する。また他の点を見てもガラスの誤差は結晶よりもはるかに大きいということがわかる。続いて予測スペクトルを図 3-7(b)に示す。誤差が最小の点 D に関しては、予測スペクトルは理論スペクトルの形状を大まかに再現している。その一方で、ちょうど中央値の誤差を持つ点 E、誤差最大の点 F では、予測スペクトルは理論スペクトルから大きく外れていることがわかる。特にピーク位置を比べてみると、点 E のスペクトルにおいても点 F のスペクトルにおいても予測スペクトルのピークが理論計算よりもかなり高エネルギー側にあることがわかる。そのほかの点においても同様に予測ピークが理論スペクトルのピークよりも高エネルギー側にあるという傾向が見て取れた。これにどのような物理的な意味があるのかを知るために、ニューラルネットワークが何を学んでいるのかを物理的な観点から考察した。

図 3-8 に再び結晶での誤差最小の予測スペクトル、理論計算スペクトル、PDOS を示す。予測・理論スペクトルと PDOS のそれぞれの第一ピーク a, a'に着目すると、ピーク a はピーク a'よりも低エネルギー側にあることがわかる。同様に両スペクトルのピークを比べると、すべてのピーク位置にて予測・理論スペクトルのピークは低エネルギー側に存在する。さらにピークのシフト量を見てみると低エネルギー側にあるピークのほうが大きくシフトしていることがわかる。このような電子励起に伴う電子状態の変化を「core-hole 効果」と呼ぶ<sup>150,157-159</sup>。この core-hole 効果を図解したものが図 3-9 である。左図が基底状態、右図が励起状態を表しており、それぞれ PDOS、予測・理論スペクトルに対応する。物質に高エネルギーの電子線や X 線が照射された際、内殻の電子が伝導帯に遷移する。その際内殻には電子空孔である core-hole が形成される。core-hole が形成されると、内殻近傍の正味の電荷が +1 に近い状態になる。この正のクーロン相互作用により価電子帯・伝導帯は低エネルギー側へシフトし、またその形状は大きく変化する。この core-hole 形成による電子状態の変化が core-hole 効果である。また内殻に近い軌道ほど大きなクーロン相互作用を受けるため、内殻軌道、価電子帯、伝導帯の順でシフト量が小さくなる。さらに高エネルギー側の軌道ほど低エネルギー側軌道による遮蔽効果が大きくなることもシフト量に影響を与えている<sup>158</sup>。図 3-8 はこの傾向と一致するためニューラルネットワークは core-hole 効果を学んでいると考えることができる。ガラスにおいては、予測ピークが理論スペクトルのピークよりも高エネルギー側にあることから core-hole 効果を過小評価しているといえる。この過小評価を補正するために行った対策と結果を以降に示す。

(a)



(b)

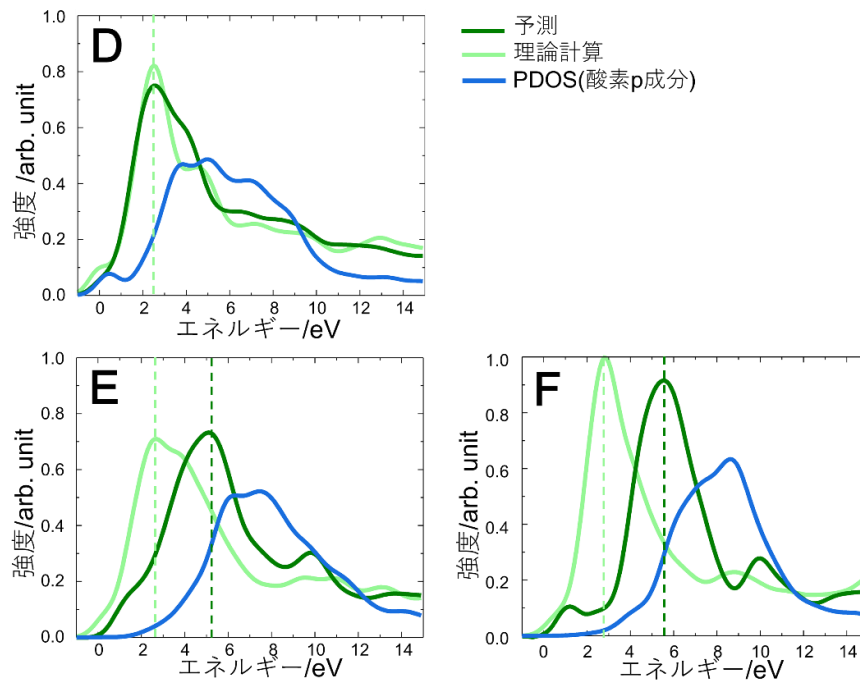


図 3-7. (a) 結晶とガラスに関する二乗誤差 (b) 図(a)中の矢印に対応する予測, 理論スペクトル, PDOS

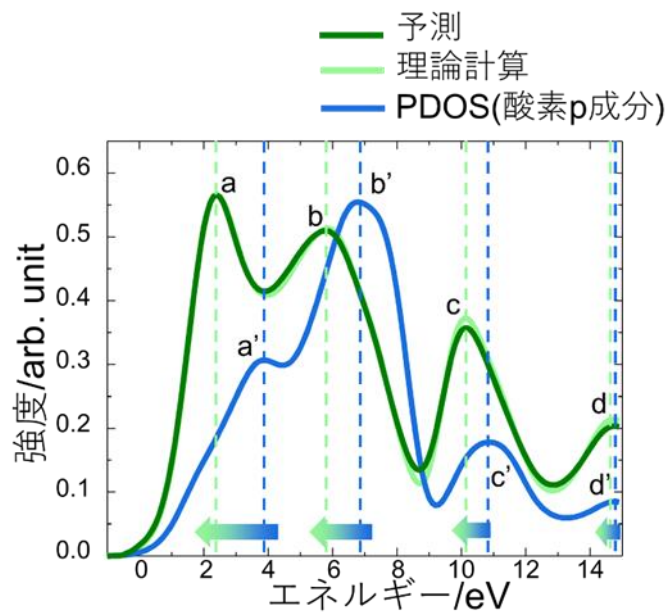


図 3-8. 図 3-6(a)中の A に対応する予測, 理論スペクトル, PDOS

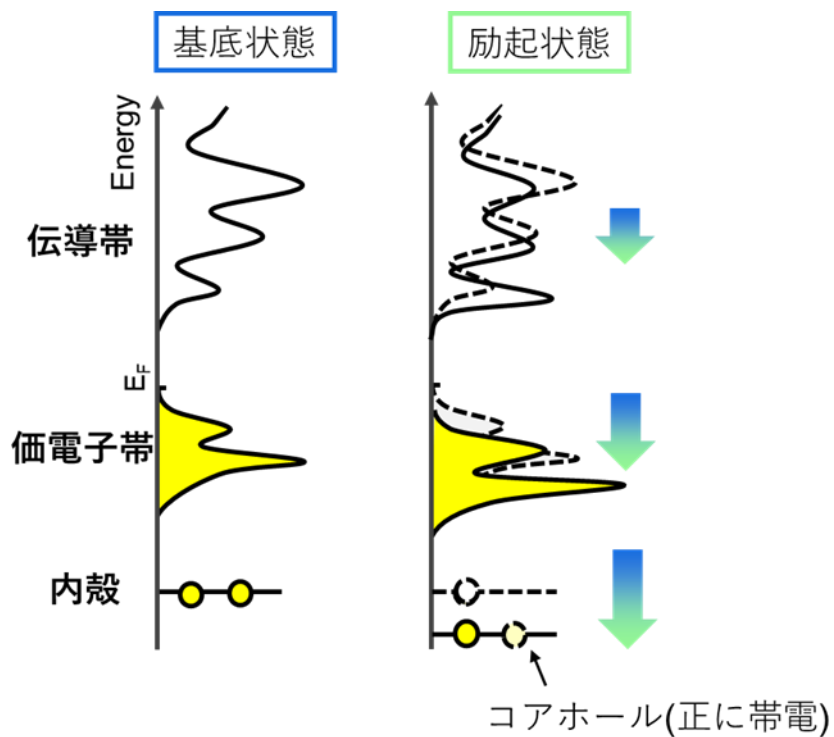


図 3-9. Core-hole 効果の模式図

### 3.3.2 入力情報:伝導帯 2

これまでは-1~16eV の範囲の Core-loss スペクトルを予測するために、同じエネルギー領域の PDOS の情報を用いていた。しかし core-hole 効果により電子状態は収縮するためより高エネルギー側の情報を含めることで予測精度が向上する可能性が考えられる。そこで 3.3.2 では入力する PDOS の領域を-1~20eV のまで伸ばし、学習と評価を行った。

以降簡単のため、-1~15eV を入力として使用した場合を Input1、-1~20eV まで入力として使用した場合を Input2 と呼称する。各ハイパーパラメータの組み合わせにおいて、検証データの MSE の差(Input2-Input1)を図 3-10 に示す。

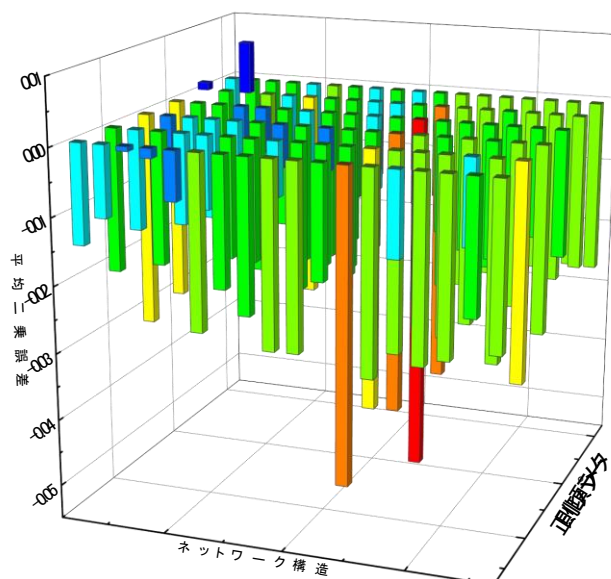


図 3-10. Input1 と Input2 の平均二乗誤差の差

負の値ならば、Input2 のケースのほうが予測精度が良いことを示している。ほぼすべての組み合わせにおいて差は負の値であるため、高エネルギー側の領域を入力情報に追加することでわずかに予測精度が向上することがわかった。しかしその改善率は 2%ほどである。MSE が最小のハイパーパラメータの組み合わせは、隠れ層の数が 2、ノード数が入力層と同じ、正則化項の係数が  $10^{-7}$  の場合であり、正則化項の値が一桁違うだけであった。この最適なハイパーパラメータでのテストデータの誤差を図 3-11 に示す。Input2 では MSE が小さくなっている一方で、テストデータの一つずつの誤差が大きく改善しているわけではないことが確認された。また、ガラスの誤差を見てみると Input1 よりも悪くなっていることが見て取れる。これは過学習によるものと考えられる。この理由を物理的に考えてみると、コアホール効果の影響の大きさが考えられる。上述したように高エネルギー側ほどコアホール効

果の影響は小さくなる. 図 3-9 を見てみると, 高エネルギー側ではほぼピーク位置が変化し  
ておらずコアホール効果に影響がほぼないことがわかる. ゆえに 15eV 以上のスペクトルの  
データを入力として追加すると, 自由度が増えることから過学習が起り, 訓練データに似  
た結晶の誤差に関してはほんのわずかに予測精度が向上したと考えられる. 一方ガラスに  
関しては, 過学習により誤差が大きくなったといえる. 以上のことから 15eV 以上の PDOS  
は必要でないことがわかった.

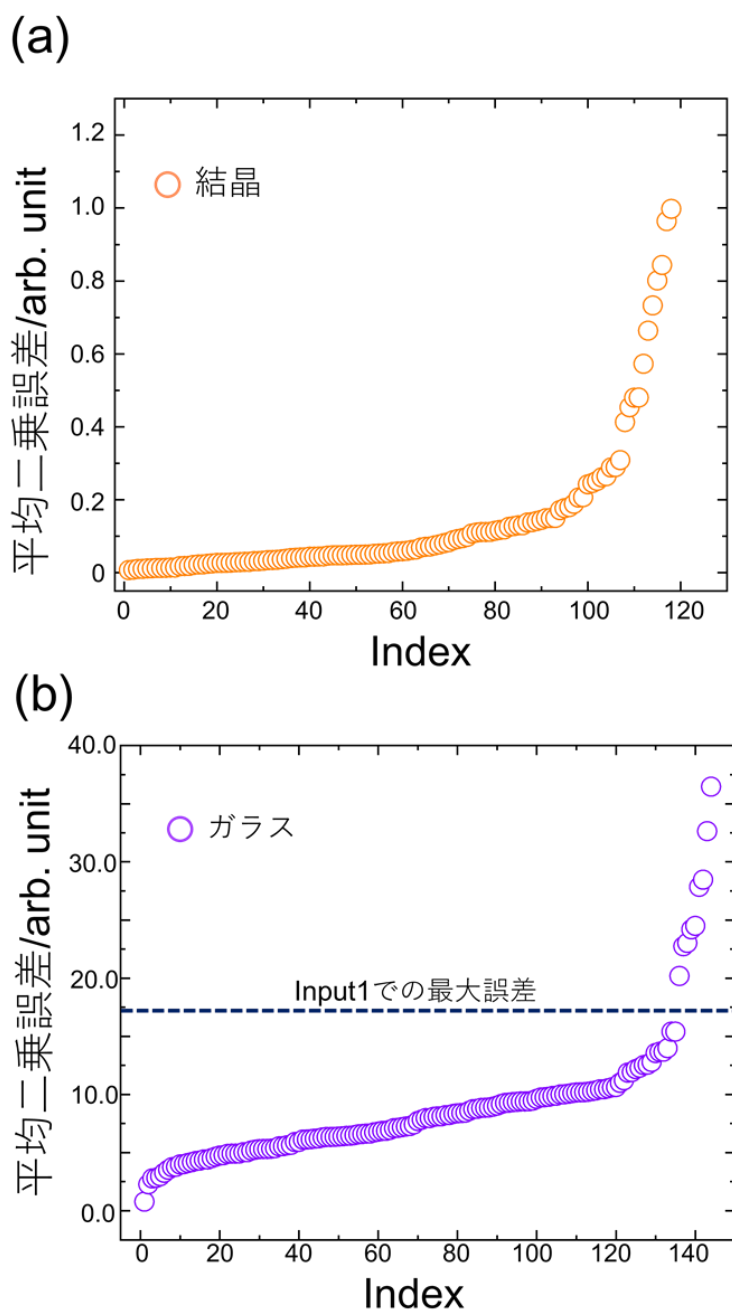


図 3-11. Input2 を用いた場合の(a)結晶と(b)ガラスに関する平均二乗誤差

### 3.3.3 入力情報:バンドギャップ

ここで core-hole 効果がどのようなものか今一度考えることにする. core-hole 効果とは内殻に電子空孔が導入された際の電子状態の変化である. これはクーロン相互作用に対する電子状態の応答である. この観点から言えば, core-hole 効果は誘電分極に似た現象ととらえることができる. 誘電分極は絶縁体に電場をかけた際, クーロン相互作用により電子が偏る現象である. ゆえに誘電分極と相関がある物理量は core-hole 効果とも相関がある可能性があると考えられる. そこで本研究では, バンドギャップに着目した. バンドギャップは以下の式により誘電率と結びついている(Moss-relation)<sup>160</sup>.

$$\epsilon = 1 + \frac{h^2 \omega^2}{E_g^2}$$

$h$ ,  $\omega$ はそれぞれプランク定数, プラズマ角周波数である.  $E_g$ はバンドギャップであり, 誘電率はバンドギャップの2乗に反比例している. ゆえにバンドギャップの大きな物質ほど, 誘電率が低いということになる. 言い換えれば, バンドギャップが大きな物質ほど電場への応答が小さいということになる. もし誘電率と core-hole 効果が相関しているならば, バンドギャップが小さな物質ほど core-hole 効果が大きいということが言える. 事実, 今回の計算条件の下ではガラスのバンドギャップは結晶のそれよりも小さく, 結晶のデータから学んだ core-hole 効果の大きさではガラスの core-hole 効果を過小評価してしまう. ゆえにバンドギャップを考慮することで core-hole 効果の過小評価を補正できると期待される.

バンドギャップを入力情報に追加するには図 3-12 のような2通りの方法が考えられる. 左図ではバンドギャップを 161 次元目の情報として追加する方法である(以降 Input3 と表記する). 一方, フェルミエネルギーを 0eV としてすべての PDOS をそろえ, そこから 20eV を入力情報として使用する方法である(以降 Input4 と表記する). Input4 では, バンドギャップが小さい物質は高エネルギー側(3.3.1 における 15eV 以上の領域)を含むが, それを避けることはできないので可能な限り高エネルギー側領域が入らないように 20eV に設定した. これら2通りの方法で, それぞれ学習を行った.

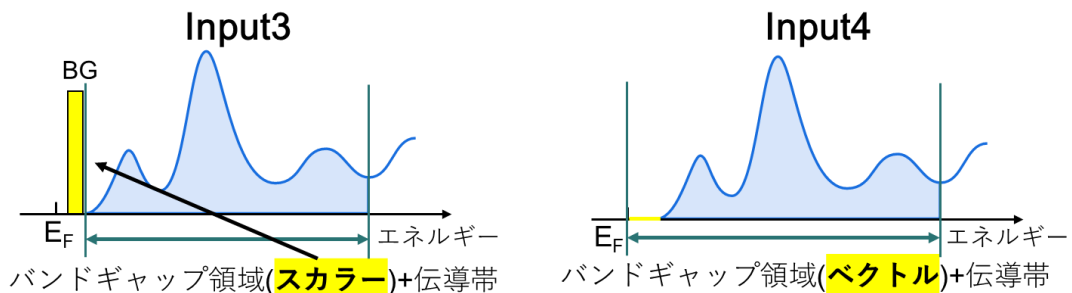


図 3-12. バンドギャップを入力として考慮する方法(Input3, Input4)

結晶のテストデータ及びガラスの結果を図 3-13 に示す。Input3 では最適なハイパーパラメータは隠れ層の数が 2, ノード数が入力層の四分之三, 正則化項の係数が  $10^{-9}$  であり, Input4 では, 隠れ層の数が 2, ノード数が入力層と同じ, 正則化項の係数が  $10^{-5}$  であった。結晶の誤差を見てみると, どちらの方法においてもバンドギャップを加えたことによる誤差の大きな改善は見られなかった。一方ガラスにおいては, バンドギャップを考慮することでかなりの誤差改善が確認できた。図 3-7 で誤差の大きかったガラスのデータ E と F におけるスペクトルを図 3-14 に示す。スペクトル E を見てみると, Input1 ではピークを高エネルギー側に予測してしまい core-hole 効果を過小評価してしまっていたが, バンドギャップを考慮することでピーク位置が低エネルギー側へシフトし, 誤差が大きく改善されていることがわかる。またスペクトル F では, まだ強度の誤差が存在するが, ピーク位置に関しては正しく予測できていることがわかる。これらの結果からバンドギャップが core-hole 効果と関連しており, 入力情報として用いることでガラスにおける core-hole 効果の過小評価を補正できたとと言える。Input3 と Input4 を比べてみると, Input4 で誤差の大きな改善が見られた。Input4 では 0eV から立ち上がりまでの強度が 0 となることでバンドギャップの情報が間接的に取り入れられる。さらに Input1 の場合とは異なりフェルミエネルギーで PDOS をそろえたため, 内殻の軌道に対するエネルギー位置の情報も同時に取り入れられる。結果として内殻軌道から高い準位にあるほど core-hole 効果の影響は弱まるという効果も学習することができたため Input4 のほうがより誤差が小さくなったと考えられる。



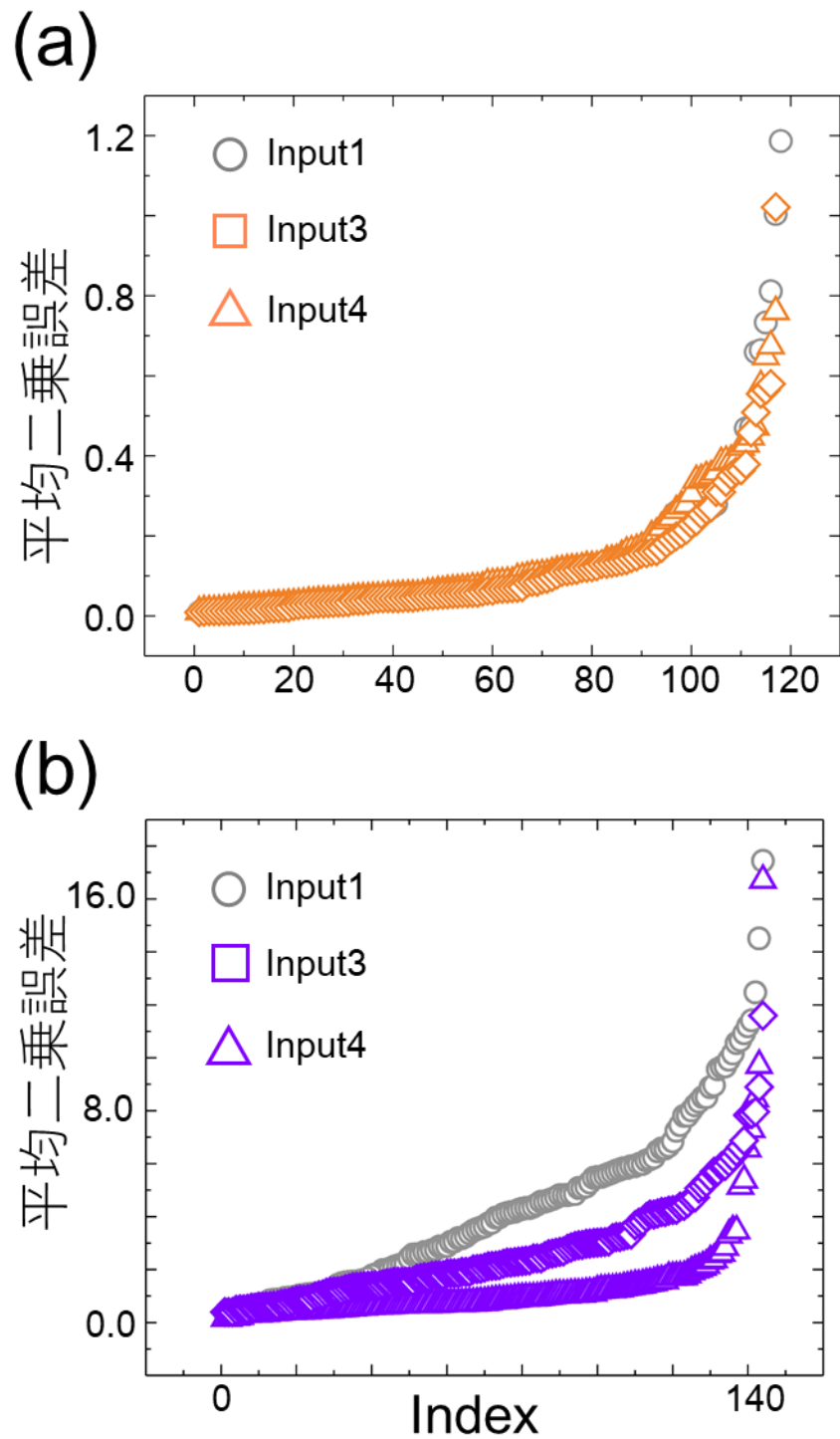


図 3-13. Input3, Input4 を用いた場合の(a)結晶と(b)ガラスに関する平均二乗誤差

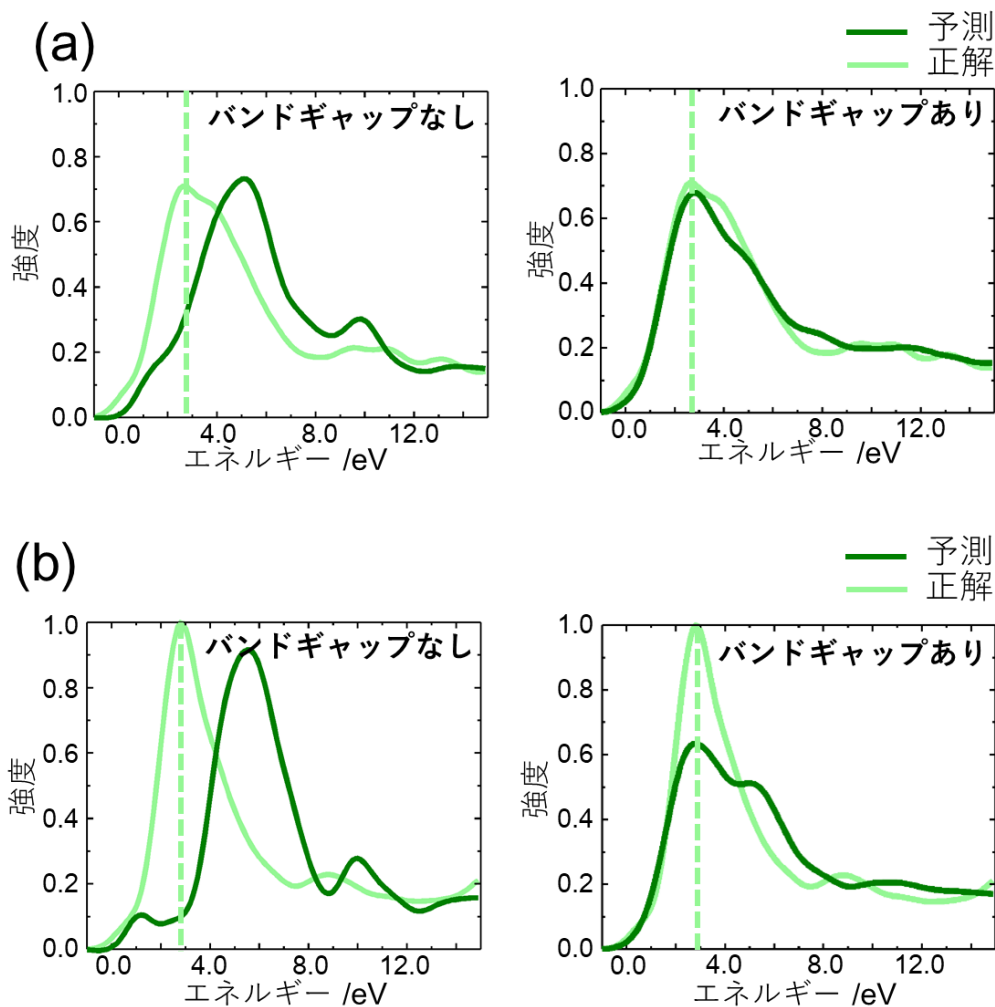


図 3-14. Input1 と Input4 の場合の図 3-7(a)中の矢印 E(a), F(b)に対応する予測, 理論スペクトル, PDOS

### 3.3.4 入力情報:価電子帯

最後に価電子帯の遮蔽効果を入力情報として考慮した<sup>158</sup>. 軌道の形状を考慮した空間的な遮蔽効果の考慮も入れる方法としては, 励起原子周りの電荷密度の情報を取り入れる方法が今回は最も単純な方法として, 価電子帯の PDOS の情報を入力として用いた. フェルミエネルギーを 0eV として -25eV~0eV の s, p 成分を価電子帯の情報とし, 伝導帯は Input4 と同様に 0~20eV までの p 成分を使用した. 価電子帯において, s 軌道のみを考慮する場合を Input5, p 軌道のみを考慮する場合を Input6, s 軌道と p 軌道を同時に考慮する場合(和で

はない)を Input7 としてそれぞれにおいて学習と予測を行った。その結果を図 3-15 に示す。結晶・ガラス共に、一見すると誤差に大きな変化は見られない。ここで特に誤差が小さい領域を拡大してみる。図 3-15(a)を見てみると、Input5(s 軌道のみ)では誤差が減少していない一方で、Input6(p 軌道のみ)と Input7(s, p 軌道)は 9 割ほどのデータに関してわずかではあるが誤差が減少していることがわかる。3.2.2 での平均誤差の改善が 0.01 程度だったことを考えるとこれは明確な誤差の改善だと言える。s 軌道は球対称な形状をしており、かつほぼすべての物質に関して -20eV 付近に強度を持つため遮蔽効果があまり変わらないことが Input5 の誤差が変わらなかったことの要因だと考えられる。一方で p 軌道は s 軌道よりも高エネルギー側に存在し、かつエネルギーにより空間的な配置が異なる。これが遮蔽効果の違いにつながると言える。ゆえに Input6 や Input7 のように価電子帯の p 成分を入力に追加することで誤差が減少したと考えられる。続いてガラスの結果に注目する。ガラスでは Input5 でも誤差の減少が見られた。ガラスの価電子帯 PDOS(s 成分)を見てみると、その強度のバラエティーが結晶よりも豊富であることがわかった。これは酸素の 2s 軌道の局在性がサイトによって大きく異なることを意味しており、このような場合ではたとえ s 軌道が球対称な形状であったとしても遮蔽効果が大きく異なると言える。これによりガラスでは Input5 でも誤差が大きく改善されたのではないかと考えられる。また Input6 と Input7 ではさらに誤差が改善されていることがわかる。これに関しては結晶と同様の効果が働いたと考えられる。以上のように、価電子帯の情報を追加することで遮蔽効果を学習することができた。

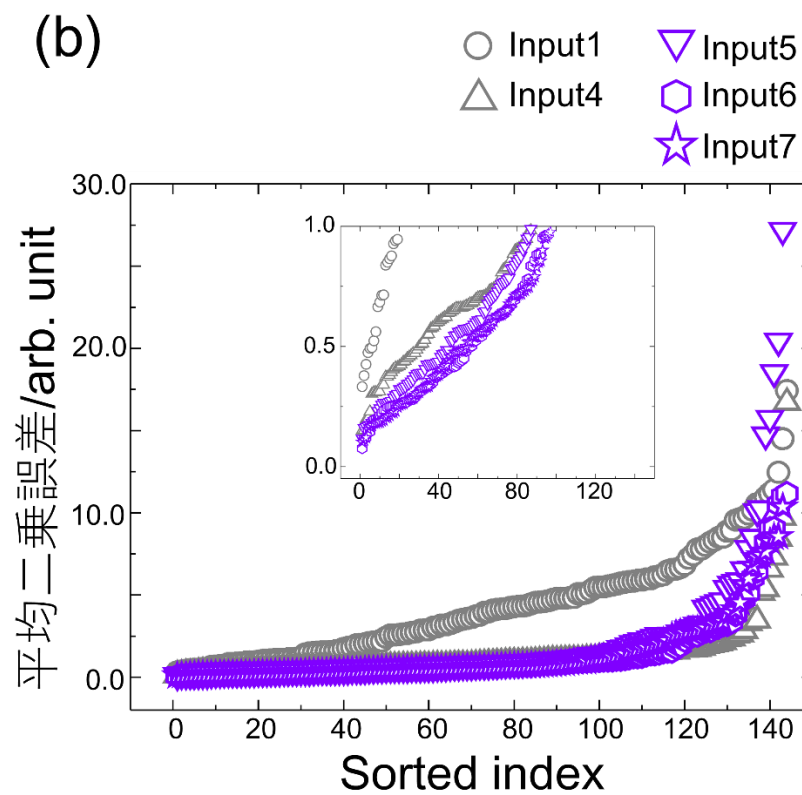
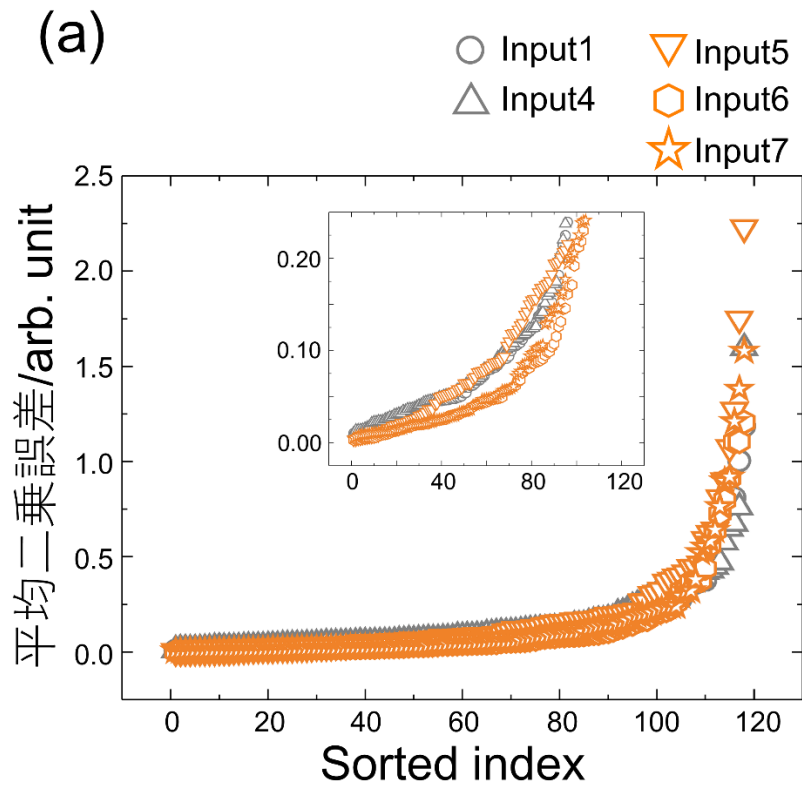


図 3-15. Input5, 6, 7 を用いた場合の(a)結晶と(b)ガラスに関する平均二乗誤差

## 3.4 結論

実験で得られた Core-loss スペクトルを解釈するためには、データベースのスペクトルと照合する必要がある。しかし、新規材料開発では、実験で得られるスペクトルがデータベースに存在しないケースがある。そこで理論計算によりスペクトルを予測し、実験スペクトルと比較する理論指紋照合法が主流となっている。この手法ならば全く未知の物質であっても、結晶構造を仮定することでスペクトルを得ることが可能となる。

Core-loss スペクトルの理論計算では、一粒子近似、二粒子近似など目的とする吸収端や元素により適切な近似手法を選択する必要がある、より相互作用が強い系を計算するほど高コストな近似手法を用いる必要がある<sup>77,149-155</sup>。さらに、

1. core-hole 同士の相互作用を最小限にするために 100 個以上の原子を含む大きなセルを用いる必要がある<sup>144,148</sup>。

2. Core-loss スペクトルの計算には、基底状態と励起状態の 2 つの電子状態を計算する必要がある<sup>148,149</sup>。

というような理由から、最も単純な一粒子近似を用いたとしても Core-loss スペクトルの理論計算は基底状態の DFT 計算よりも数十倍以上の計算コストを必要とする。そこで第 3 章では、ニューラルネットワークを用いて、基底状態の PDOS から Core-loss スペクトルを予測することを試みた。

本研究では、SiO<sub>2</sub> の様々な結晶構造のデータを対象とした。基底状態の伝導体における酸素 PDOS(p 成分)の-1~15eV(Input1)を入力とすると、学習データとは独立した結晶に関しては、Core-loss スペクトルを非常に正確に予測することができた。一方で、SiO<sub>2</sub> ガラスに関する誤差は結晶に関する誤差の数十倍以上であった。誤差の傾向を解析した結果、ガラスに関して Core-hole 効果を過小評価していたことが大きな誤差の原因であることがわかった。そこで Core-hole 効果と相関があると考えられるバンドギャップを 2 つの方法(Input3, 4)で入力データとして考慮した。結果、バンドギャップを考慮することでガラスに関する誤差は大きく改善された。特に Input4 のほうが誤差が大きく改善された。この理由として、Input4 では内殻軌道からのエネルギー差に基づく core-hole 効果の強弱を入力に導入できたことが考えられる。さらに core-hole 効果は、価電子帯の遮蔽効果によりその強弱が変わる。そこで価電子帯の s, p, s+p 成分(それぞれ Input5, 6, 7 と呼称)を入力として考慮し、学習と予測を行った。結果、結晶では Input5 だけ誤差の改善が見られなかった。この理由として、ほぼすべての結晶では酸素の 2s 軌道は-20eV 近傍に局在しており、さらに 2s 軌道が球対称の形状をしていることでどの物質でも遮蔽効果が変わらないことが考えられた。一方で Input6, 7 では誤差の改善が見られた。これはどのような結合をしているか、つまり配位環境により酸素 2p 軌道の電子の空間的な分布が異なり、その結果遮蔽効果に違いが出るのが要因だと考えられる。一方で、ガラスに関しては Input5, 6, 7 すべてで誤差が改善していた。ガラスの PDOS を見てみると、ガラスにおいては価電子帯の s 成分でも状態数が大きく異なり、

これは同じ球対称でも局在性が大きく異なることと整合している。結果として、価電子帯 s 成分による遮蔽効果も異なり、それを取り込んだ結果誤差が改善したといえる。

以上のように、ニューラルネットワークを用いることで基底状態の PDOS から Core-loss スペクトルを予測することに成功した。また、core-hole 効果と関連している情報を追加することで予測精度を向上させることができることがわかった。今回は励起原子の情報しか入力として使用していないが、最近接原子の PDOS やさらに原子配置の情報を入力情報に追加することで更なる予測精度の向上が期待される。

## 第4章 教師なし学習及び教師なし学習を用いた 内殻電子励起スペクトルの自動解釈<sup>161</sup>

### 4.1 緒言

分光法で取得されるデータは、一見すると単なるスペクトルデータであり有益な情報を得るためには物理的な知見を基にスペクトルを解釈する必要がある。赤外吸収分光スペクトルのように特定のエネルギーにおけるピークが分子の特定の振動モードと相関しているとわかっているならば、ピーク位置の情報を見とすぐに解釈が可能である。しかし Core-loss スペクトルのピークや形状に影響を与える要因は一般に多数存在するため、ある特定のピークや形状の原因を特定することは非常に困難である。そこで本研究では、データベースに基づいた Core-loss スペクトル解釈手法、つまり「スペクトルと原子・電子構造の相関性を見出す」手法を開発した。

### 4.2 手法

#### 4.2.1 手法概要

スペクトルデータとそれらに対応する物質の情報(結晶・分子構造など)と一緒に登録されているスペクトルデータベースがある場合を考える。研究者がこのようなデータベースからスペクトルと原子・電子構造間の相関性を発見するプロセスとして図 4-1 のようなものが考えられる。まずデータベース内からある形状の似たスペクトルデータを抽出する(図中 Step1)。これらは似たスペクトル形状は、何か共通の要素を起源としていると仮定することができる。この要素を抽出するために、それらに対応している原子・電子構造に注目する。それぞれの原子・電子構造に関して何か共通する要素、例えば四面体構造を持つという共通点を抽出する(図中 Step1)。もちろんそれらが物理的に関係している保証はない。しかし似た形状のスペクトルに関して、似たような原子・電子構造が抽出できれば、それらは相関している可能性があり、物理的な考察・解析を行う価値のある情報であるといえる。本研究では、このような研究者駆動の相関性発見プロセスを機械学習で模倣することで、自動的かつより高次元からの解析が可能な手法を考案した。具体的には、階層型クラスタリングと呼ばれる教師なし学習と、決定木と呼ばれる教師あり学習を組み合わせた。

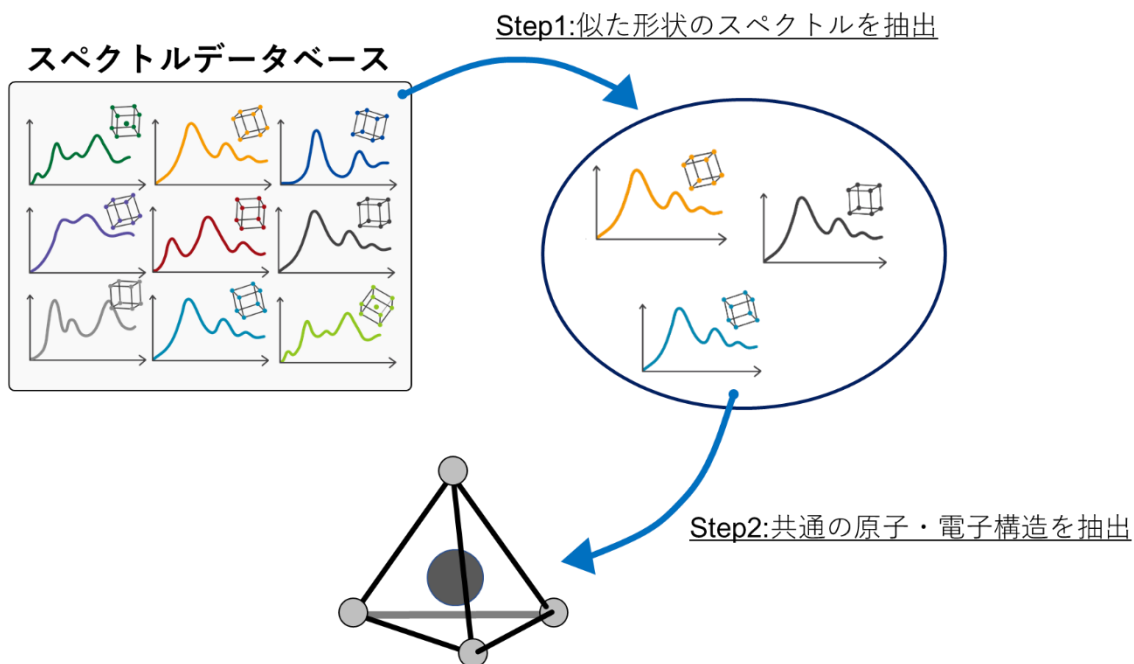


図 4-1. スペクトル-原子・電子構造相関性を抽出するプロセス

## 4.2.2 階層型クラスタリング

階層型クラスタリングでは図 4-1 の Step1:似た形状のスペクトルの抽出を行う。階層型クラスタリングとは、言葉の通りクラスタリングを逐次的に行うことでクラスターの木を構築する手法である。図 4-2 にその手順を示す。簡単のために 2 次元空間で記述されるデータ点 A~E を考える。最初に、各データ間の距離を計算する。様々な距離の計算手法があるが、最も単純なものはユークリッド距離である。本手法での距離の計算手法については後述する。階層型クラスタリングでは、各データ点が各々クラスターを形成しているところからスタートする。この場合では 5 つのクラスターが存在することになる。続いて、計算した距離を基に最も近いデータ点同士を 1 つのクラスターにまとめる。その結果図右のようにクラスター C1~C4 が形成される。続いて C1~C4 の中で最も距離が近いクラスター同士を 1 つのクラスターにまとめる。クラスター間の距離の計測手法については後述する。C1 と C2 の距離が最も近かったとすると、図 4-2(b)の右のようなクラスター C1~C3 が形成される。このような手順をクラスターの数 が 1 つになるまで繰り返す。結果として図 4-2 (c)のような樹形図型のクラスターが形成される。この樹形図(デンドログラム)の任意の位置の閾値を考慮することで複数のクラスターが形成される。例えば図中の点線の閾値を考えると点 A~C から構成される C1 と点 D,E から構成される C2 の 2 つが得られる。階層型クラスタリングで最も重要なのが各点の距離(metric)を測ることとクラスター間の距離を測ることである。



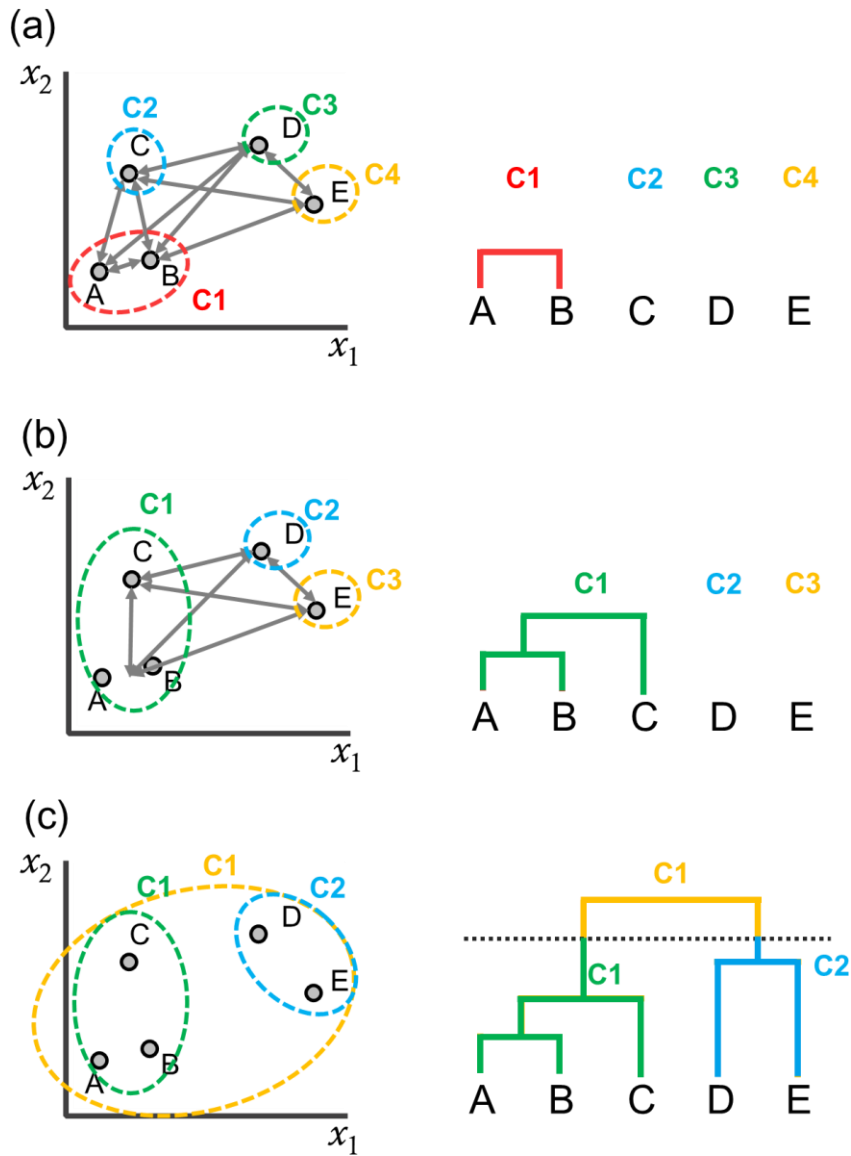


図 4-2. 階層型クラスタリング

● データ点間の距離の測り方

データ点間の距離の測り方, つまり類似度の測り方には様々な手法がある. どの手法が最適化はデータに依存するため様々な手法を試して最適なものを選択する必要がある. ここでは本研究で用いた手法について説明する.

◆ ユークリッド距離

最も一般的な手法である. 以下の式により定義される.

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sqrt{(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2} = \|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|$$

◆ Cosine 距離

データ距離とは，見方を変えると類似度と見なすことができる．そこで内積を用いることで類似度を測る手法が存在する．最も一般的なのが cosine 距離である．文章の類似度を測るときに用いられる．以下の式で定義される．

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}}{|\mathbf{x}||\mathbf{y}|}$$

◆ ピアソン相関係数

相関性を距離として用いる手法．スペクトルデータの類似度測定に用いられる．以下の式で定義される．

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\frac{1}{n} \sum_p (x_{i,p} - \mu_p)(x_{j,p} - \mu_p)}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_p (x_{i,p} - \mu_p)^2} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_p (x_{j,p} - \mu_p)^2}}$$

◆ Earth Mover's Distance; EMD (Wasserstein Distance)

2つの分布間の距離を測る手法．画像や音声信号の類似度計測に使われる．以下式であらわされる最適化輸送問題の解として定義される．直観的にはあるスペクトルの面積を荷物と見なし，比較対象のスペクトルの面積をできるだけ埋め尽くすようにこの荷物を移動することに対応する(図 4-3)．この際スペクトルの横軸への移動に罰則を加える係数を乗ずるようなコストを考えることで，この問題は輸送問題の再摘果と見なすことができる．

$$\text{minimize } W = \sum_i \sum_j d_{ij} f_{ij}$$

subject to

$$f_{ij} \geq 0$$

$$\sum_j f_{ij} \leq q_j$$

$$\sum_i f_{ij} \leq p_i$$

$$\sum_i \sum_j f_{ij} = \min \left( \sum_i p_i, \sum_j q_j \right)$$

$P_i \rightarrow Q_j$  への距離  $d_{ij}$ , 輸送量  $f_{ij}$

$$W = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n d_{ij} f_{ij} \rightarrow \min$$

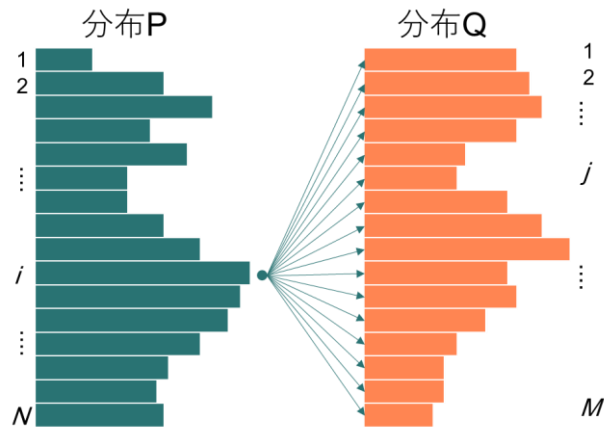


図 4-3. 輸送問題

◆ **Dynamical Time Warping**

時系列データの比較に使われる手法. 2つのスペクトルデータに関して各点の距離を二乗誤差や絶対誤差で計算し, 距離行列を計算する. この行列において, ある端から対角にある端へ平行移動のみで行く際に, 各行列要素を足し合わせながらコストとして算出する. **Dynamical Time Warping** ではこのコストが最小となるような経路のコストを 2つのスペクトルデータ間の距離として定義する. この手法の利点としては, 動的計画法で簡単に算出できることとスペクトルの次元数が異なっても定義可能なことが挙げられる.

● クラスタ間の距離の測り方

クラスタは点の集合であり, クラスタ間の距離を測るためには重心や平均などを用いる必要がある(linkage method). ここでは本研究で用いた手法について説明する.

◆ **Single**

2つのクラスタに対して, 各クラスタ内に含まれるデータの距離をすべて計算し, 最小の距離をクラスタ間の距離として採用する.

◆ **Average**

2つのクラスタに対して, 各クラスタ内に含まれるデータの距離をすべて計算し, その平均距離をクラスタ間の距離として採用する.

#### ◆ Complete

2つのクラスターに対して、各クラスター内に含まれるデータの距離をすべて計算し、最大の距離をクラスター間の距離として採用する。

#### ◆ Ward

2つのクラスターを一つにまとめた場合を想定し、それにより2つのクラスターの重心はある重心へと移動する。この新たなクラスターの重心とクラスター内に含まれるデータの距離の二乗和と、元々の重心とそれに属するデータとの距離の二乗和の差をクラスター距離として定義する。

各データ間距離の計測法と各クラスター間距離の計測法の組み合わせにおいて、後述する4.3.2の手法を適用した。4.3では cosine 距離と complete linkage の結果を、4.4では Wasserstein 距離と single linkage の結果について考察している。残りの組み合わせの結果(デンドログラム)は Appendix A に記載する。

### 4.2.3 決定木

分類問題のための分類器には様々な手法が提案されている。Support Vector Machine やニューラルネットワーク、ロジスティック回帰など様々な手法がある中で決定木の利点として、その解釈性の良さが挙げられる。決定木以外の手法ではどの特徴量に重きをおいているかが不明瞭な一方で、決定木ではその推論過程を可視化することが可能である。本研究ではクラスター間の差異を明確にする要素の抽出を目的としているため決定木を用いた。

本研究では CART アルゴリズムを用いた<sup>162,163</sup>。CART アルゴリズムでは以下のジニ不純度を基に逐次的に訓練データを2つに分割していく。言い換えれば、特徴空間を複数の線分で分けていくことに対応する。ジニ不純度は以下の式で定義される。

$$J(t) = 1 - \sum_{k=1}^K p(k|t)^2$$

$t$ はノードを表しており、 $K$ はクラス数に対応する。 $p(k|t)$ はノード $t$ におけるクラス $k$ の割合を表している。ノード内に同じクラスのデータが多いほどジニ係数は0に近くなる。様々な特徴量のある値でデータを分割し、ジニ不純度が小さくなるような分岐基準を網羅的に探索する。これを逐次的に行うことで分類木と呼ばれる階層型の分類器が構築される。

### 4.2.4 階層型クラスタリングと決定木の組み合わせ

上述の階層型クラスタリングと決定木を組み合わせると図4-1を実現する。具体的にはまず

スペクトルデータ間の類似度を計算し、階層型クラスタリングを行う。図 4-4 のようなデンドログラムが形成されたとすると、閾値を変えることで最大 9 個のクラスターを作成可能であることがわかる。適切なクラスター数は不明であるため、閾値を恣意的に決定する必要がある。閾値の設定に関しては後述する。閾値を設定すると、複数のクラスターが形成される。本研究ではこれを「ラベル」として使用した。このラベルとそれぞれのスペクトルが持つ原子構造等のデータを訓練データとして決定木学習を行った。言い換えれば、教師なし学習によりラベルを生成し、それらを教師あり学習に使用したということになる。一度決定木が構築されれば以下のような解析が可能となる。

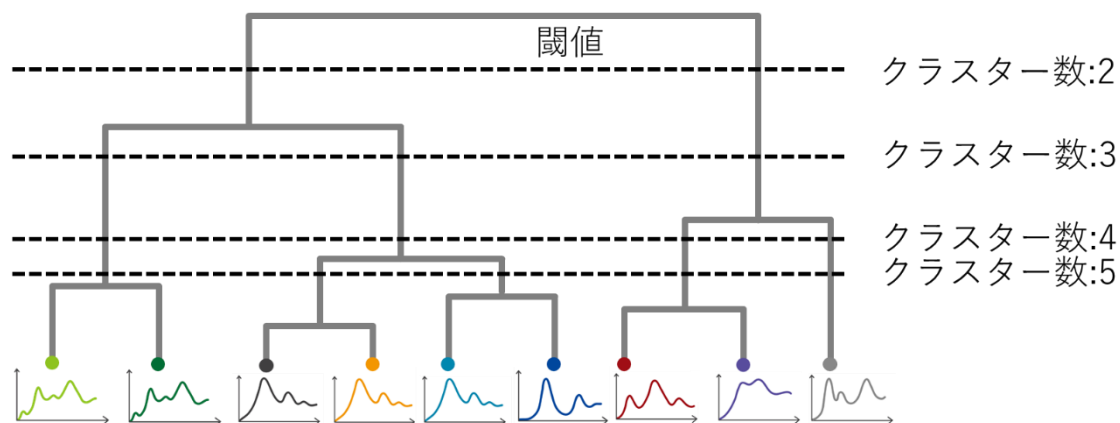


図 4-4. スペクトルデータに対する階層型クラスタリングの模式図

- 決定木を「下る」ことによるスペクトル予測

図 4-5 のように対象とする物質の構造等の情報が既知であるがスペクトルが不明な場合を考える。これはまさに理論計算指紋照合法を行いたい場合に対応する。特に物質が格子欠陥やアモルファスの場合、計算コストの問題からスペクトルの理論計算が困難であるケースが多々ある。そのような場合、この決定木に構造情報を入力することでスペクトルを予測することが可能となる。これは分類器であるので、似た形状を持つスペクトルがわかるだけであるが、用途によっては十分利用価値があると期待される。

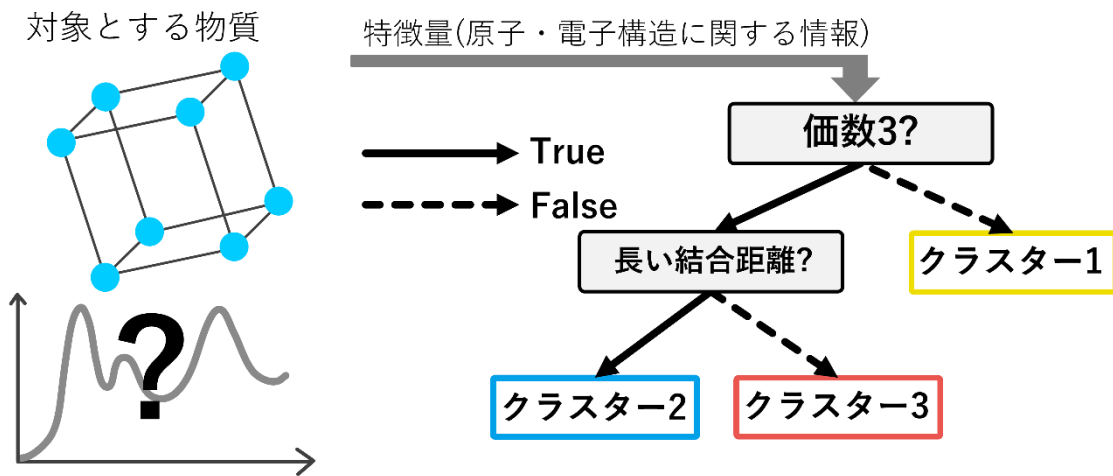


図 4.5. 決定木によるスペクトル予測(決定木を「下る」)

● 決定木を「上がる」ことによるスペクトル解釈

例えば未知の物質に関するスペクトルがある場合を想定する(図 4-6). このスペクトルの情報を抽出するため、まずすべてのスペクトルとの類似度を計算し、最も似たスペクトルが含まれるクラスターを特定する. 例えば図中のようにクラスター3がそのようなクラスターであるとき、そのクラスターを遡ることによってこのクラスターに特徴的な構造の情報を抽出ることが可能となる.

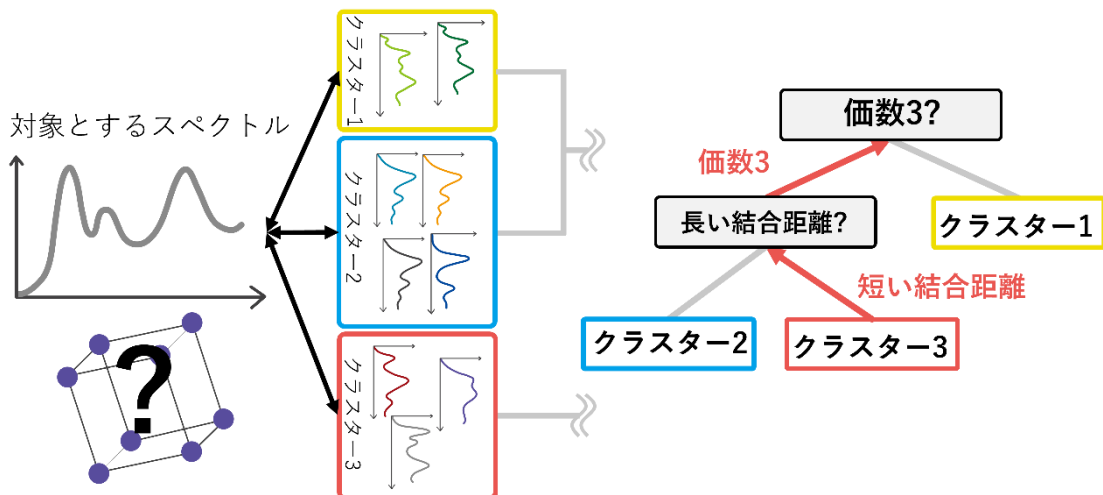


図 4.6. 決定木によるスペクトル解釈(決定木を「登る」)

## 4.2.5 データベース

本研究では2種類のデータベースを用意した。一つ目は14種類の酸化物の酸素 K 吸収端である。表 4-1 にその物質一覧を示す。二つ目は、13種類の SiO<sub>2</sub> の多形である。一部の結晶はセル内に非等価な酸素が存在するため、それらを区別した結果計 25 のスペクトルを得た。計算条件は 3.2.3 と同じである。

表 4-1. 14 種類の二元系酸化物

酸化物	結晶構造
Li <sub>2</sub> O	逆蛍石
BeO	岩塩
Na <sub>2</sub> O	逆蛍石
MgO	岩塩
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	コランダム
SiO <sub>2</sub>	β-クリストバライト
CaO	岩塩
TiO <sub>2</sub>	ルチル, アナターゼ
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	β型
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ビックスバイト
ZrO <sub>2</sub>	蛍石
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	コランダム
SnO <sub>2</sub>	ルチル

表 4-2. 13 種類の SiO<sub>2</sub> 多形

ラベル	空間群	名称
Polymorph1	F4 <sub>1</sub> /d $\bar{3}$ 2/m	β-クリストバライト
Polymorph2-1,2	P6 <sub>3</sub> /m2/m2/c	トリディマイト
Polymorph3-1,2,3,4	P6/m2/c2/c	ゼオライト
Polymorph4	P4 <sub>2</sub> /n $\bar{3}$ 2/m	-
Polymorph5-1,2	R32	-
Polymorph6-1,2	F2/d2/d2/d	-
Polymorph7-1,2,3	C12/c1	-
Polymorph8-1,2,3,4,5	C12/c1	コーサイト
Polymorph9	P3 <sub>1</sub> 21	α-クウォーツ
Polymorph10	P3 <sub>2</sub> 21	-
Polymorph11	I $\bar{4}$ 2d	-
Polymorph12	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	α-クリストバライト
Polymorph13	P6 <sub>2</sub> 22	β-クウォーツ

## 4.3 結果と考察 1

### 4.3.1 二元系酸化物 O-K 端

14 種類の二元系酸化物 O-K 端を図 4-7 に示す. 全て O-K 端ではあるが, 結合している原子によってスペクトル形状が大きく異なることがわかる. また, これらのみから何か共通の要素を取り出すのが容易でないことがわかる.

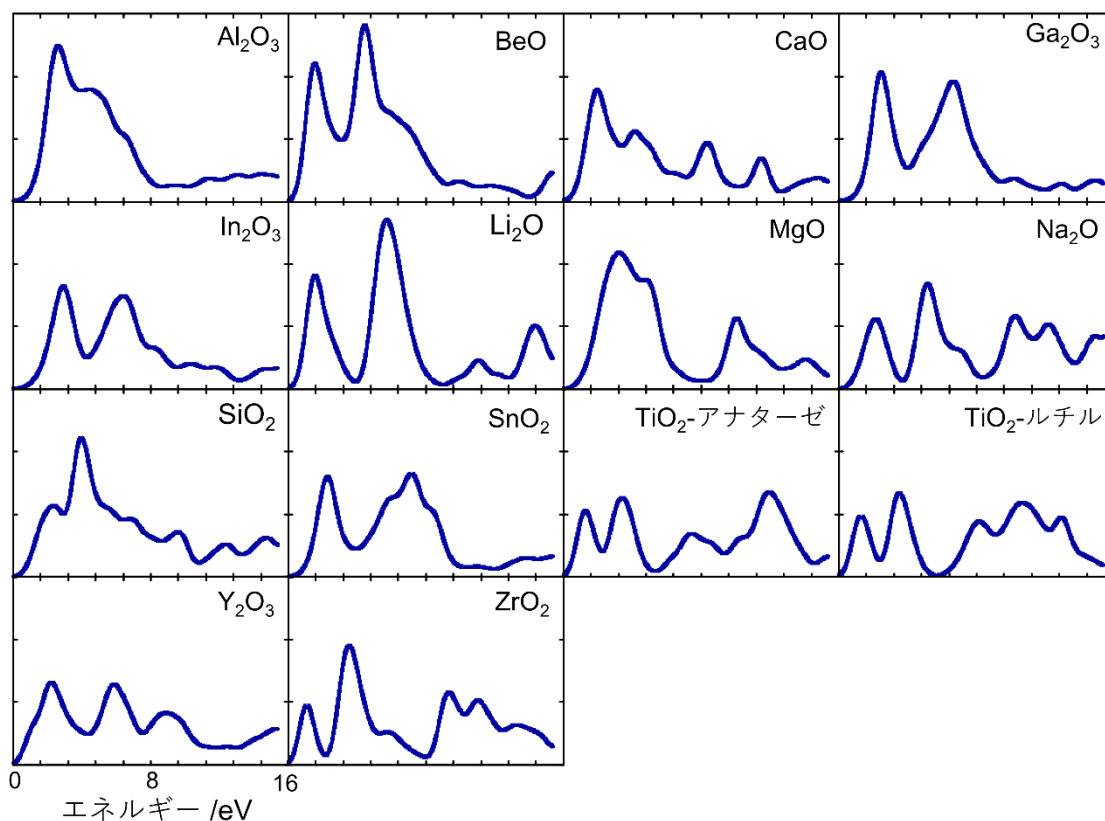


図 4-7. 14 種類の二元系酸化物の O-K 端

これらに対して階層型クラスタリングを施した結果を図 4-8(a) に示す. このデンドログラムから cosine 距離で測った場合, 14 個のスペクトルの中で最も似ているのは  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{SnO}_2$  の O-K 端であることがわかる. 実際にスペクトルを見てみると両者は非常に似ていることが確認できる. このデンドログラムについて任意に閾値を設定することで 1 個から 14 個までのクラスタを生成可能である. 本デモンストレーションでは図中の位置(非類似度が 0.25 付近)に閾値を設定した場合を考える. この位置に閾値を設定すると, 図のように 4 つのクラスタが生成される. これらのクラスタの構成要素を見ると, それぞれ共通の要素があることがわかる. 例えばクラスタ 1 に着目すると, クラスタ 1 は d 電子を持たないカチ



オン酸化物である。またクラスター3はアルカリ酸化物から形成されている。このようなクラスター内の共通要素を決定木により自動抽出することを試みた。それぞれのスペクトルに、属するクラスターのラベルを付与して決定木学習を行った。記述子には、カチオンの価数、族、周期、最外殻 s, p, d 軌道の電子数、カチオン・アニオンの配位数の計 8 つを用いた。決定木学習の結果、図 4-8(b)のような決定木が構築された。これらを基にスペクトルを解釈していく。例えばクラスター3から木を遡ると、「1族である」という情報と「d 電子を持たない」という情報を抽出することができる。これらの情報は上述したようにデンドログラムのみから得た直観的な情報と全く同じである。このように物理的知見と一致するような情報を自動抽出する手法を構築することができた。

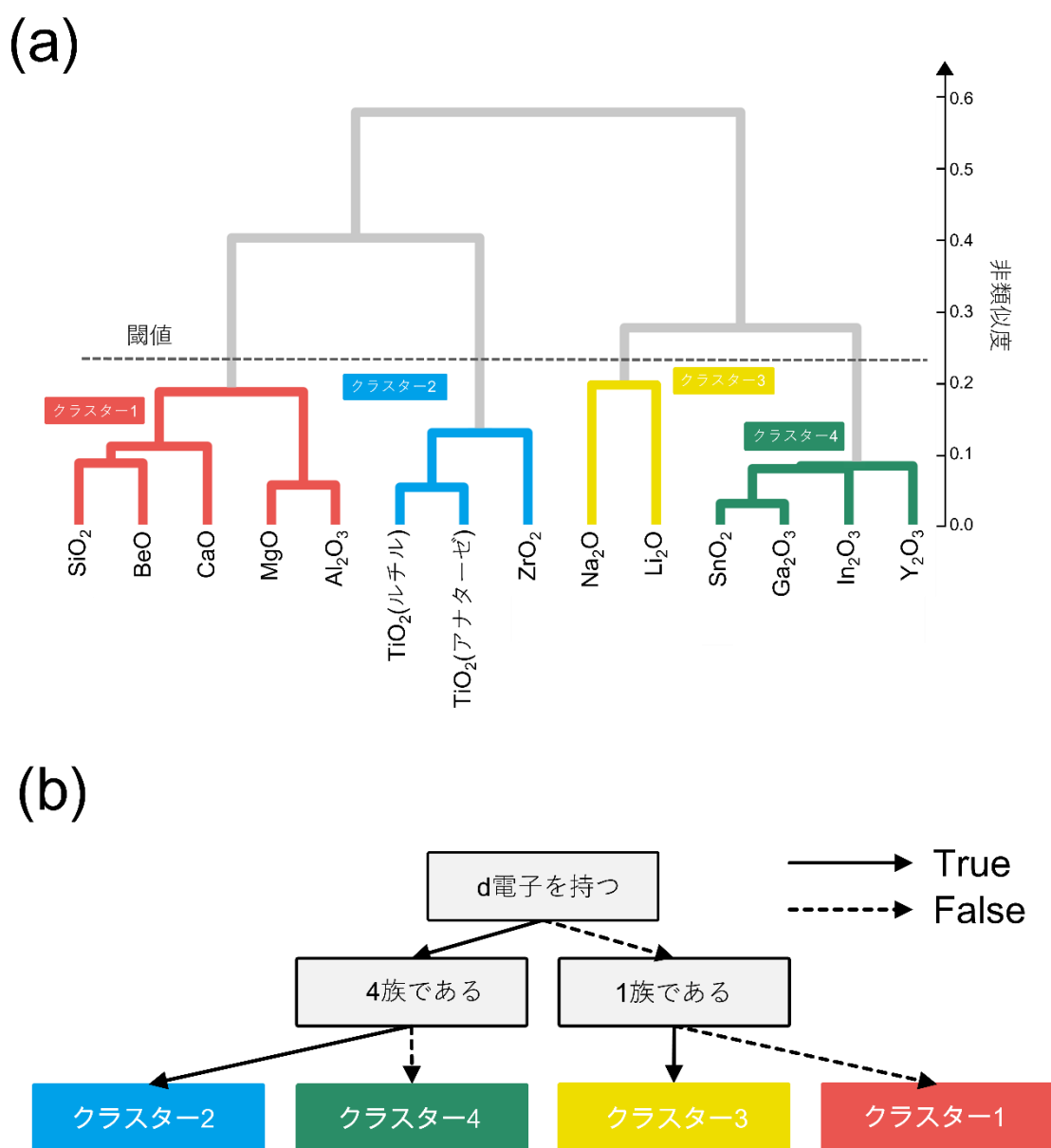


図 4-8. 二元系酸化物の O-K 端に関する(a) 階層型クラスタリング (b) 決定木

### 4.3.2 二酸化ケイ素多形 O-K 端

4.3.1 では二元系酸化物に本手法を適用することで、本手法がスペクトル-元素相関性を自動抽出することができることを示した。続いて構造との相関性を抽出するため  $\text{SiO}_2$  の多形に関して本手法を適用した。まず 25 個のスペクトルを図 4-9 に示す。二元系酸化物の時とは異なり、比較的似ている形状のスペクトルが多数存在していることがわかる。多くが低エネルギー側に大きなピークを持つ一方で、数個のスペクトルが多峰からなり何か特別な原子構造を有していると推察される。

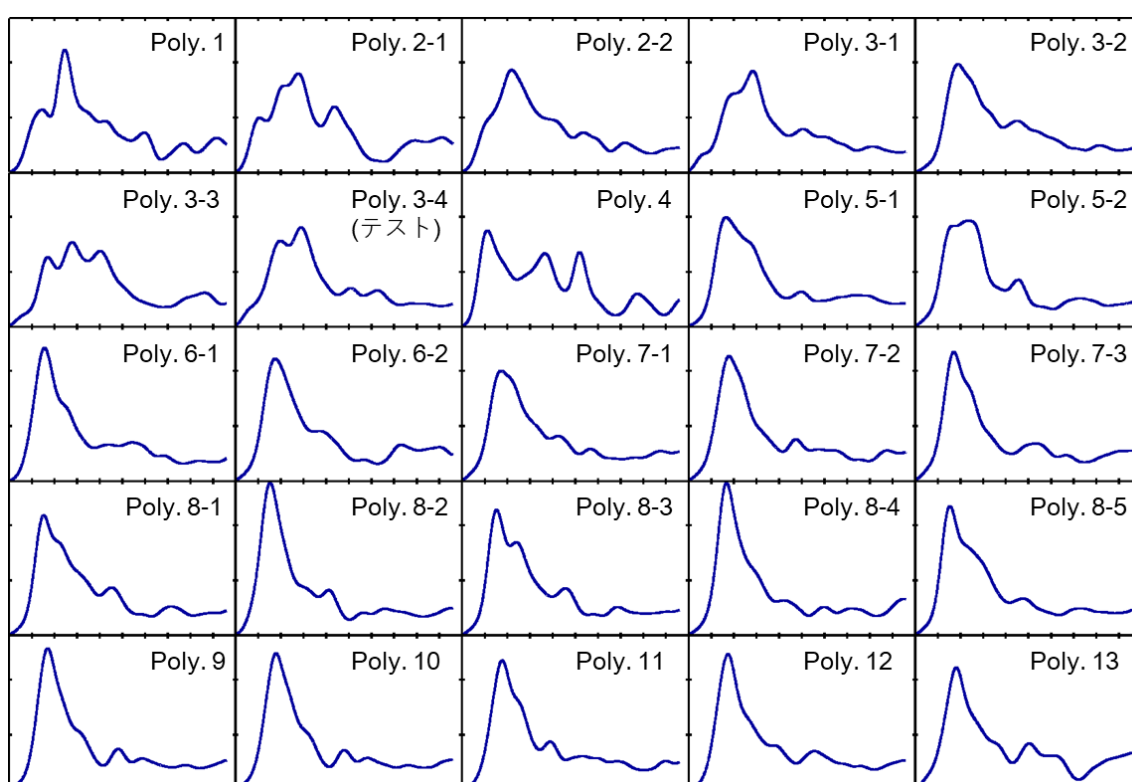


図 4-9.13 種類の  $\text{SiO}_2$  の O-K 端

続いて 25 個のうち、テストデータとしてランダムに 1 個(Polymorph3-4)抜き出し、残り 24 個のスペクトルで階層型クラスタリングを行った結果を図 4-10 に示す。二元系酸化物の結果と比べてみると、最大の非類似度が圧倒的に小さいことがわかる。これは原子構造りも結合している元素のほうがスペクトル形状に与える影響が大きいということを意味している。以降は図中の位置(非類似度が 0.075 付近)に閾値を設定した場合について議論する。閾値の設定方法に関しては後述する。また、デンドログラムを詳しく見てみるとクラスター4、つまり Polymorph4 は他のスペクトルに比べて非類似度が非常に大きいことがわかる。これは

Polymorph4 が特徴的な構造に起因すると考えられ、事実 Polymorph4 が他の多形よりも高い対称性を有している。続いてクラスター5, 6, 7に着目すると、これらに含まれるスペクトルは同じような形状にもかかわらず一つのクラスターにまとまるには比較的大きな非類似度に閾値を設定する必要がある。詳細にスペクトルを比べてみると、クラスター5のスペクトルの第一ピークはクラスター6, 7のスペクトルに比べてわずかにシャープであることがわかった。これはクラスター5のスペクトルに対応する物質の対称性がクラスター6, 7の物質に比べて高いからだと考えられる。対称性が低いと軌道の縮退が解けて、スペクトルのピークがブロードになることがクラスター5とクラスター6, 7との違いだと考えられる。このような一見ただけでは気づかないような差異もとらえることができていることがわかる。

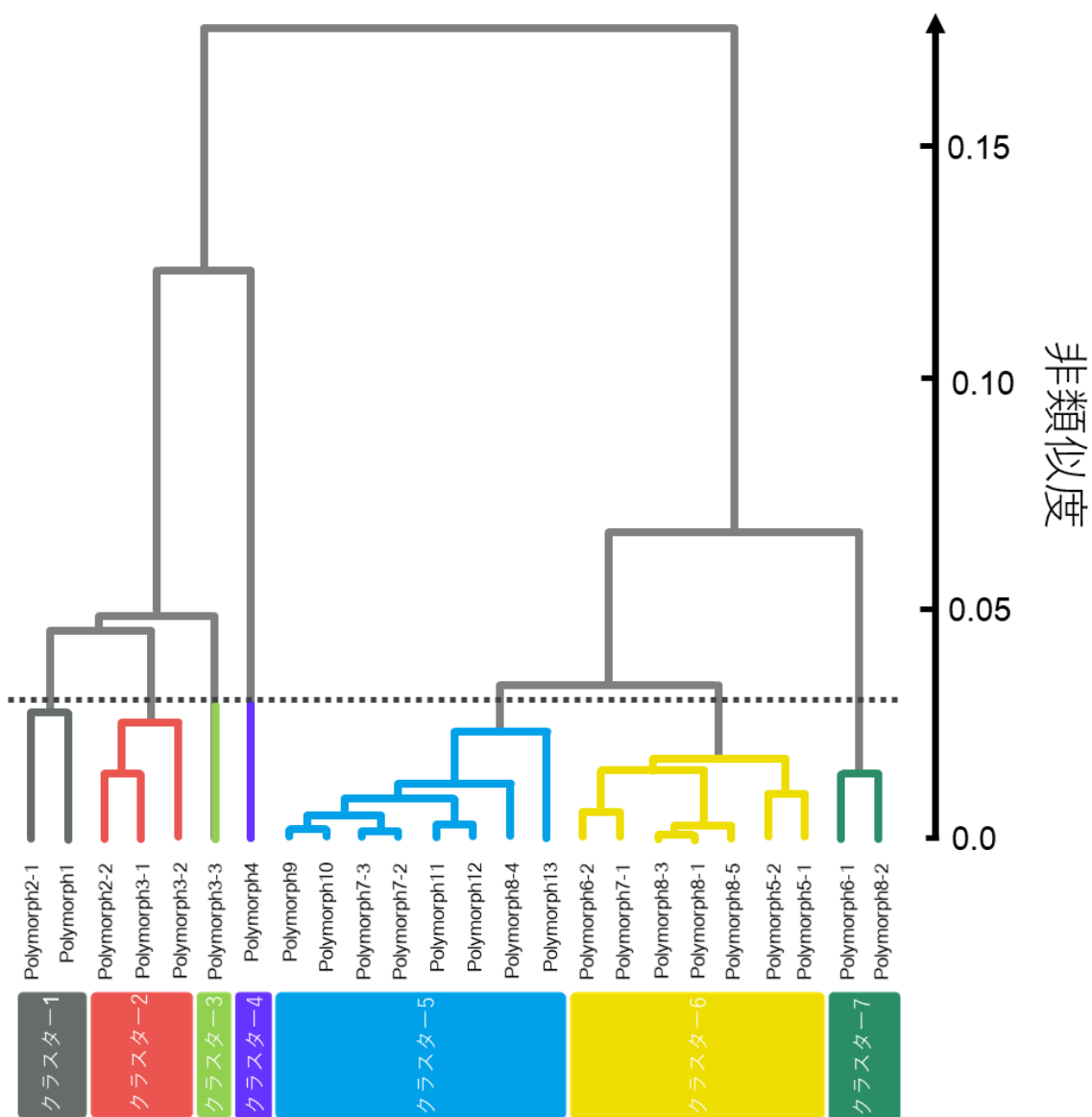


図 4-10. SiO<sub>2</sub> の O-K 端に関する階層型クラスタリング

続いてこのデンドログラムに基づいてクラスターを作成し決定木解析を行った。閾値を非類似度が最大の位置から徐々に下げていき、クラスターが2個の場合、3この場合というように書く閾値で決定木分類を行い、正解率を評価した。用いた記述子の一覧を図4-11に示す。本研究では、正解率が100%でなくなるまで閾値を下げていった。その結果、図中の位置までは正解率が100%であった。この閾値に設定した場合の決定木を図4-12に示す。

32 descriptors for SiO <sub>2</sub> polymorphous
Number of bonds (1.0-1.5, 2.0-2.5, 2.5-3.0, 3.0-3.5, 3.5-4.0, 4.0-4.5, 4.5-5.0, 5.0-5.5, 5.5-6.0 Å)
Shorter Si-O* bond length
Average Si-O* bond length
Si-O*-Si angle
Longer Si-O bond length
Shorter Si-O bond length
Average Si-O bond length
Volume of larger/smaller tetrahedron
Average O-O-O angle in larger/smaller tetrahedron
Average O-Si-O angle in larger/smaller tetrahedron

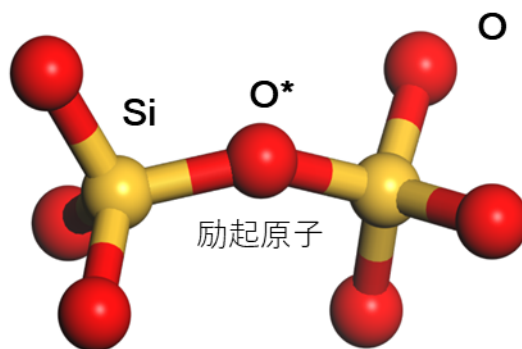


図 4-11. 決定木分析に用いた記述子一覧

一個抜き出していた polymorph3-4 を用いてこの木を評価する。まずスペクトルの予測を行う。最初のノードは” Minimal Si-O bond length in small tetra”が 1.6Å を基準として分岐してい

る。表 4-3 より Polymorph3-4 は 1.53 Å であるので True の方向へ下る。同様に表を基に決定木を下っていくとクラスター 2 にたどり着く。ここで Polymorph3-4 とそれに最も類似したスペクトルを図 4-13 に示す。本データベースの中では、Polymorph3-4 に最も類似したスペクトルは Polymorph3-1 のスペクトルであった。また、Polymorph3-1 はクラスター 2 に含まれており、予測が正確に行われていることがわかる。また予測が正確であったことから、解釈のためクラスター 2 から遡って得た情報はすべて Polymorph3-4 に当てはまることわかる。特にクラスター 2 のスペクトルの特徴を考えると、他のスペクトルよりもピーク位置が高エネルギー側にあり、さらにピークの形状が他のものよりも左右対称に近いことがわかる。このようなスペクトルの特徴が決定木で得た構造と相関しているのではと考えられる。もちろん、これはデータ上の相関性であり、物理的な因果関係があるかの証明にはならない。しかしこのようにスペクトルや構造といった多次元の情報から相関性を発見することで物理的な解釈の第一歩となるのではないかと期待している。

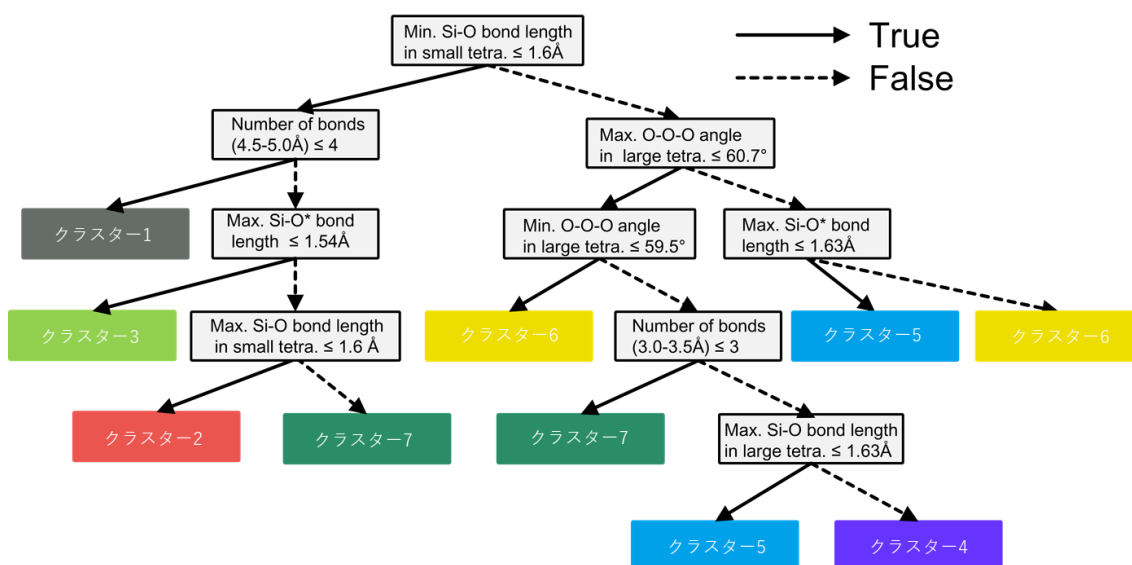


図 4-12. SiO<sub>2</sub> の O-K 端に関する決定木

表 4-3. テストデータ(Polymorph3-4)の記述子

記述子	Polymorph3-4
Minimal Si-O bond length in small tetra.	1.53Å
Number of bonds (4.5-5.0Å)	15
Maximum Si-O* bond length	1.60Å
Max. Si-O bond length in small tetra.	1.59Å

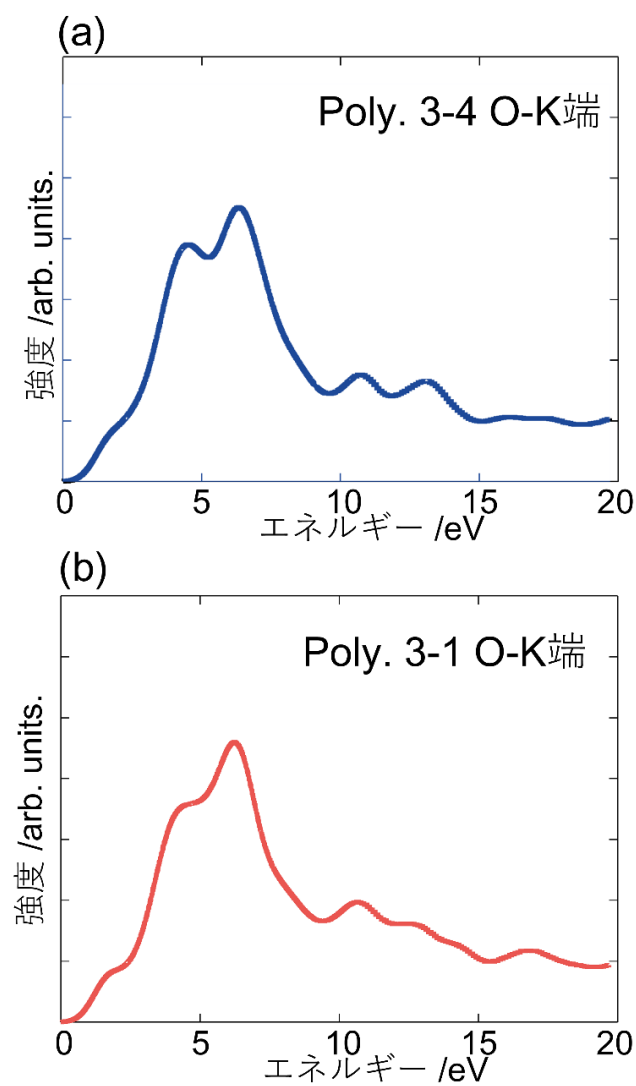


図 4-13. テストデータの(a)正解スペクトルと(b)予測スペクトル

最後に、7つの仮想的な多形を作成し、予測と解釈を行った。Polymorph1( $\beta$ -クリストバライト)の結合距離を1.475~1.650 Åの間で変化させ、Core-loss スペクトルを理論計算した。これらのスペクトルを図 4-14 に示す。オリジナル、つまり平衡距離を持つスペクトルはシャープなピーク B と小さなピーク A、また緩やかなピーク C から構成されている。結合距離の増加に伴い、ピーク A の強度が増加し、逆にピーク B と C は減少していることがわかる。

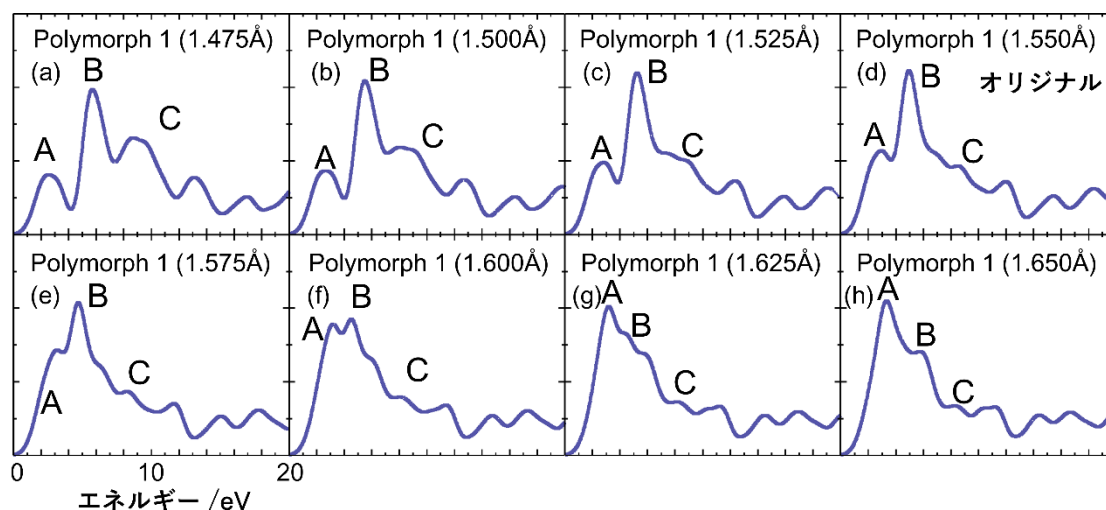


図 4-14. 仮想的な多形の理論スペクトル

これらのスペクトルに対応する記述子を決定木に入力した結果を表に示す。Virtual poly.1~3 はクラスター3、Virtual poly.4 はクラスター1、Virtual poly.5~7 はクラスター6だと予測された。それぞれに対して最も類似したスペクトルが含まれるクラスターと比べてみると、Virtual poly.1, 2, 5~7 に関しては正しいクラスターを予測できている。一方で Virtual poly.3, 4 に関しては正しく予測できていなかった。これは今回用いたデータベースでは、このようにわずかな原子間距離の変化(0.025 Å)によるスペクトルの変化は学習できてなかったからだと考えられる。この問題を解決する策として、このようなわずかな摂動を加えた構造とスペクトルをデータに追加することが挙げられる。

表 4.4. 各仮想物質の正解・予測ラベル

仮想的多形 (Si-O bond length)	正解クラスター/ 最類似スペクトル	予測クラスター
Virtual poly. 1 (1.475Å)	クラスター3 / Polymorph3-3	クラスター3
Virtual poly. 2 (1.500Å)	クラスター3 / Polymorph3-3	クラスター3
Virtual poly. 3 (1.525Å)	クラスター1/ Polymorph1	クラスター3
Polymorph 1 (1.550Å)	オリジナル	オリジナル
Virtual poly. 4 (1.575Å)	クラスター2/ Polymorph2-2	クラスター1
Virtual poly. 5 (1.600Å)	クラスター6 / Polymorph7-1	クラスター6
Virtual poly. 6 (1.625Å)	クラスター6 / Polymorph8-5	クラスター6
Virtual poly. 7 (1.650Å)	クラスター6 / Polymorph5-1	クラスター6

## 4.4 結果と考察 2

### 4.4.1 手法(改良点)

上述した手法には、デンドログラムの階層性と決定木の階層性が一致しないという欠点があった。そこで本項では改良した手法の詳細と結果について議論する。4.3 ではデンドログラムの閾値を任意に設定したり、分類木の性能により設定したりしていた。その結果、構築された決定木がデンドログラムと同様の階層を有する保証がなかった。そこで本項ではその欠点を改良するため図 4-15 のような手法を考案した。構築したデンドログラムについて、各分岐点に着目する。図の第一分岐点では、2つのスペクトルから構成される C1 と 5つのスペクトルから構成される C2 の2つのクラスターが形成される。このデータを用いて決定木を構築する。ここまでは先と同じである。つづいて2つ目の分岐点に注目するが、先ほどは閾値をデンドログラム全体に設定していたが、今回は先ほど作成したクラスターごとに設定する。C1 に関しては、2つ目の分岐点に敷地を設定しても新たなクラスターは形成されない。一方で C2 に関しては、新たに2つのクラスター C2-1, C2-2 が形成される。そこでこの C2-1, C2-2 に関するデータのみを用いて決定木学習を行う。このように各分岐点で新たに形成されるクラスターに関するデータのみで決定木学習を行うことで、デンドロ



グラムと同じ階層を保存した決定木群が構築される。この改良型の手法を水分子の O-K 端と第 3 章で用いた SiO<sub>2</sub> の O-K 端に適用した。

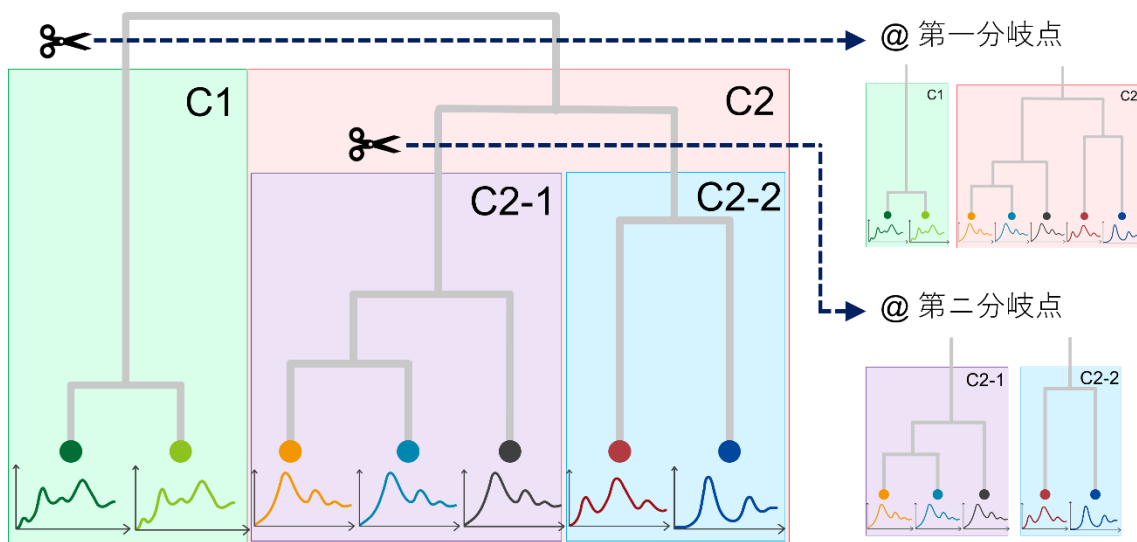


図 4-15. 改良型の手法

## 4.4.2 水分子 O-K 端

以下のように結合距離と角度を系統的に変化させた水分子に関して酸素の O-K 端を計 400 個計算した。10 Å×10 Å×10 Å のセルの中心に水分子をおくことで孤立系の水分子の O-K 端を計算した。これら 400 個のスペクトルに対して Wasserstein 距離を用いて階層型クラスタリングを行った結果を図 4-16 に示す。図中下はスペクトルの強度をカラーマップであらわしたものである。デンドログラムから 19 番目の分岐点までは比較的大きな非類似度を持ち、それ以下は小さな類似度の差を持つことがわかる。19 番目と 20 番目の分岐点の間に閾値を設定すると、それぞれのクラスターは 20 個のスペクトルから構成されることがわかる。各クラスターのスペクトルを見てみると、クラスター間では特に 5eV 付近の強度が大きく異なることがわかる。このようなクラスター間のスペクトルの違いの要因を見出すため各分岐点において決定木学習を行った。まず第一分岐点(図中紺色矢印)を考える。この分岐点では 400 個のスペクトルが、20 個のスペクトルが含まれる Cluster-L と 380 個のスペクトルが含まれる Cluster-R に分割される。それぞれのクラスター内の平均スペクトルを図 4-17(a)に示す。2つの平均スペクトルを比べてみると、特に低エネルギー側に大きな違いがあることがわかる。Cluster-L ではピーク a, b とともに非常にシャープな形状をしている一方で、Cluster-R のスペクトルはピーク a, b 共に Cluster-R よりも強度が低くブロードである。この要因を決定木分類により明らかにする。各スペクトルにそれぞれのラベルを付与して

決定木学習を行った。その結果図 4-17(b)のような決定木が得られた。この木より、Cluster-L は結合距離が 1.042 Å 以下であるという共通の特徴を持ち、一方で Cluster-R は結合距離が 1.042 Å 以下であるという共通の特徴を持つという情報が自動的に得られた。ここでこれらの情報が本当に正しいのかを知るために手動による特徴抽出を行う。結合距離と角度、ラベルのマッピングを図 4-17(e)に示す。これらから Cluster-L に含まれるスペクトルは、様々な結合距離を持つが、一方で結合距離が 1.047 Å という共通の特徴を持つことがわかる。一方で、Cluster-L に含まれるスペクトルも様々な結合距離を持つが、結合距離が 1.037 Å 以下という共通の特徴を持つことがわかる。これらはまさに決定木から自動抽出された情報と一致する。続けて各分岐点で決定木学習を行ったところ、第 19 分岐点までは、各クラスター間のスペクトルの差異は結合距離に起因することがわかった。一方で第 20 分岐点での 2 つのクラスターの平均スペクトルを図 4-17(c)に示す。この分岐点では特にピーク a に大きな差異が見られる。決定木学習の結果(図 4-17(d)), 結合角度がこの要因であることがわかった。以降の分岐点でもすべて結合距離が支配的な要因であった。

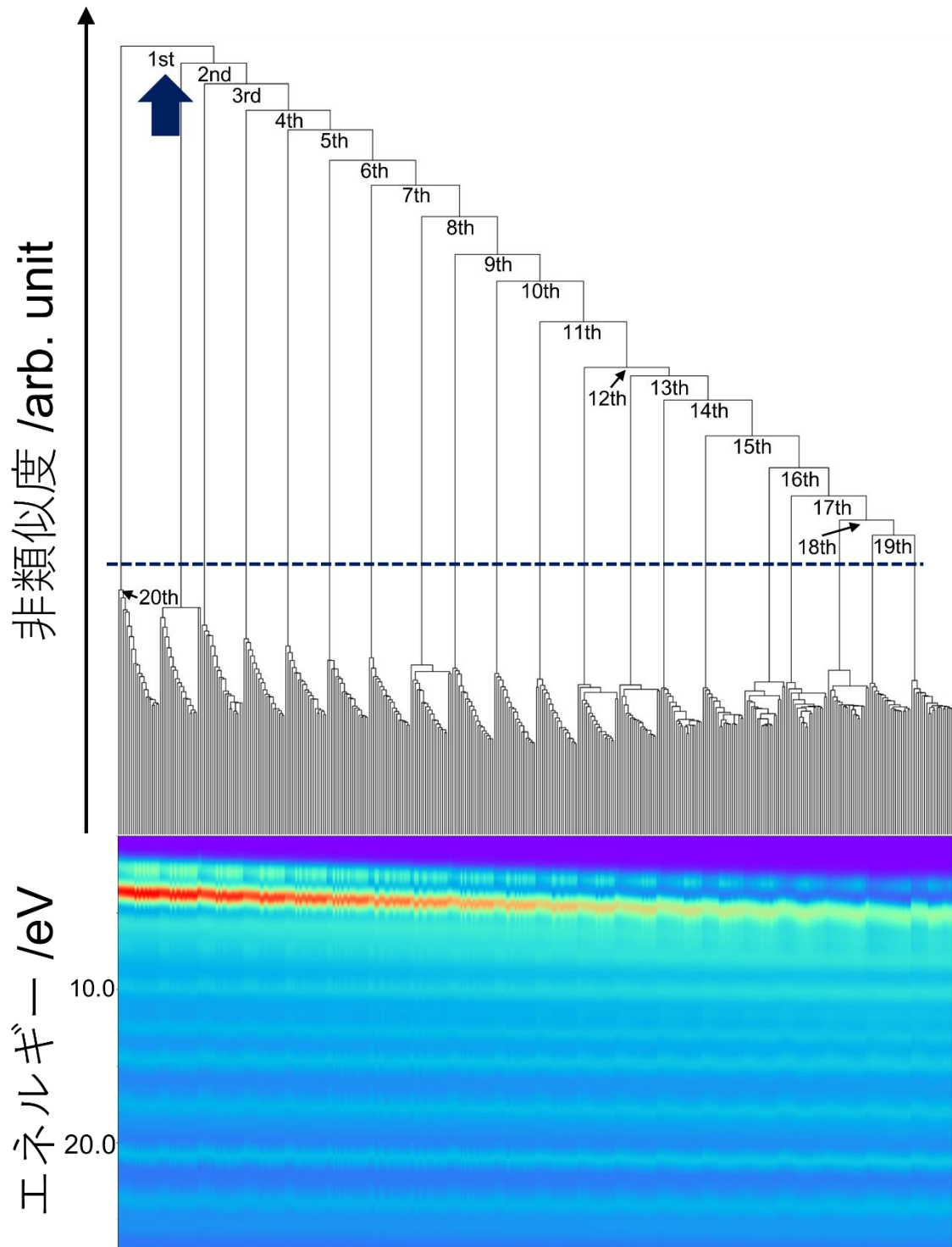


図 4-16. H<sub>2</sub>O の O-K 端に関する階層型クラスタリングとスペクトルのカラーマップ

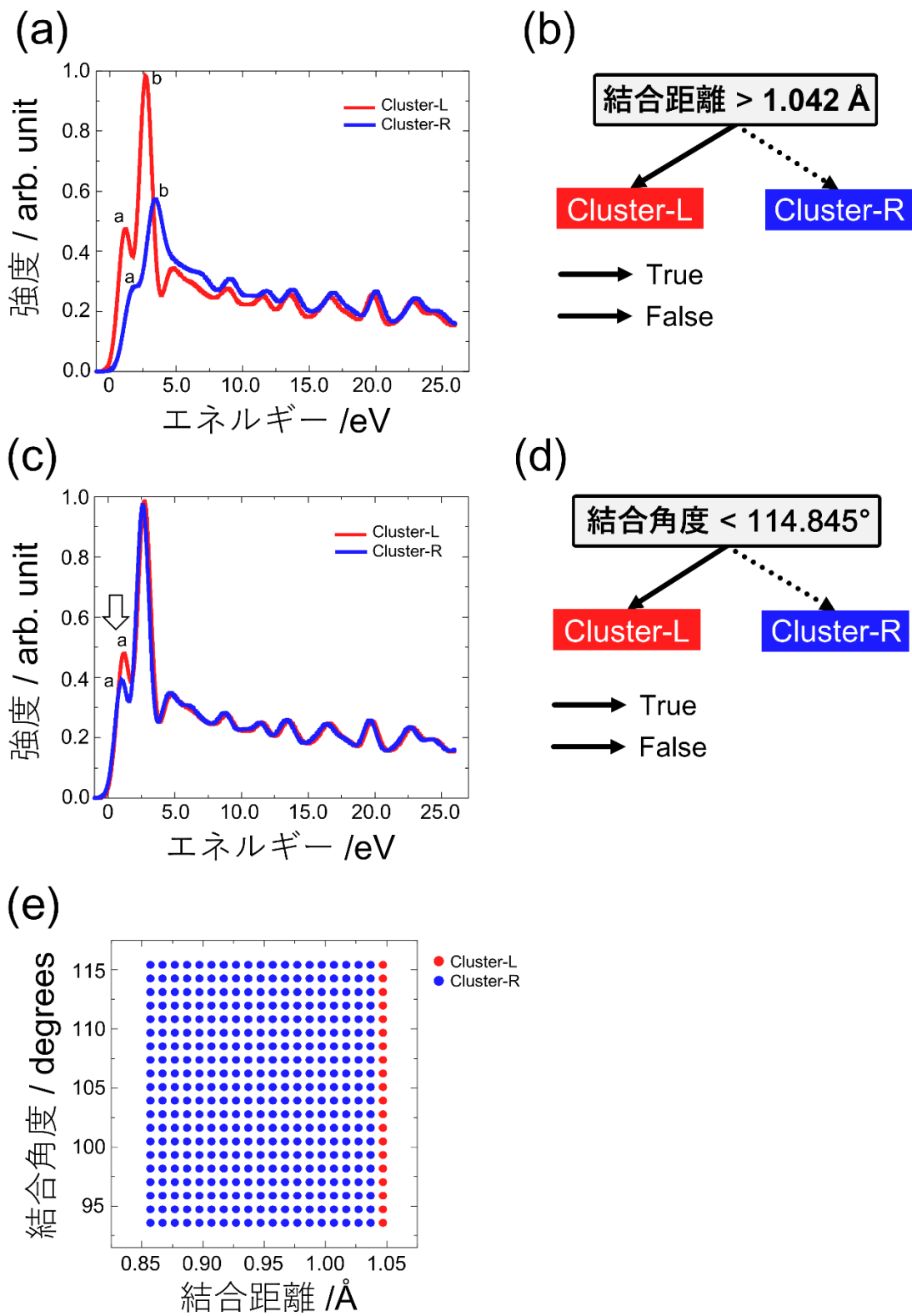


図 4-17. 各分岐点における平均スペクトルと決定木 (a,b) 第1分岐点 (c,d) 第20分岐点 (e) 各 H<sub>2</sub>O の結合距離と角度

### 4.4.3 二酸化ケイ素多形 O-K 端

第3章で用いた1000個以上のスペクトルに対して本手法を適用した。階層型クラスタリングの結果得られたデンドログラムを図4-18に示す。水分子の場合と異なり、極めて大きな非類似度が異なるスペクトルが数個存在し、また多くは似たスペクトルであることがわかる。第1分岐点における課クラスターの平均スペクトルと決定木を図4-19に示す。2つの形状は明らかに異なり、非類似度が大きいということが確認できる。決定木より、Cluster-Rは平均Si-O距離が $2.052\text{\AA}$ より大きく、Voronoi体積が $31.34\text{ \AA}^3$ が小さく、平均O-O\*距離が $1.911\text{\AA}$ より小さいという特徴を持つことがわかった。一方でCluster-L内のスペクトルすべてを共通の特徴で記述することはできていない。この要因として、平均スペクトルのような形状を取る要因が一つでないということも考えられるが、第2分岐点以降の平均スペクトルを見てみると、Cluster-Rのように低エネルギー側にピークを持つようなものが存在することがわかる。

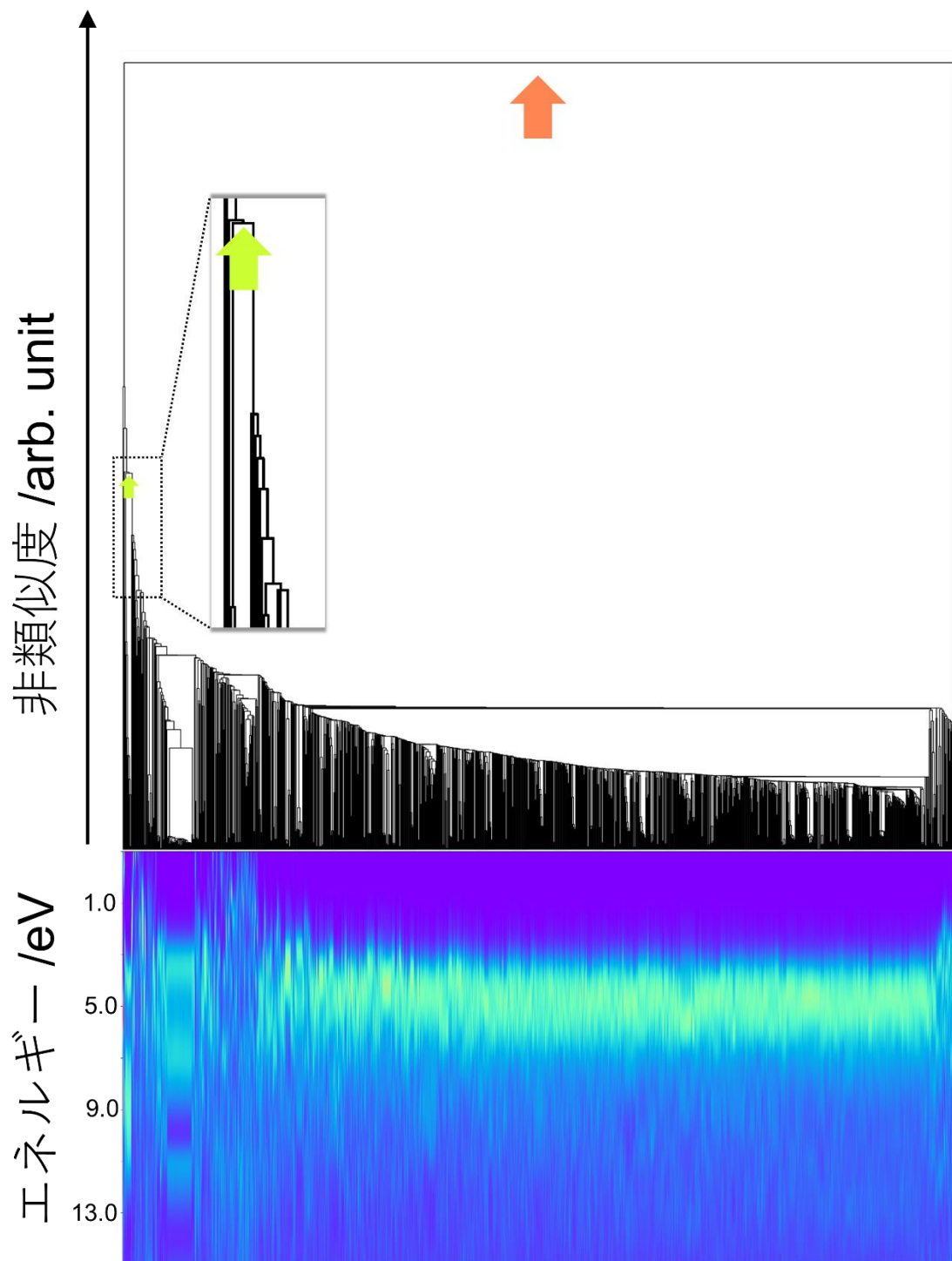


図 4-18. SiO<sub>2</sub> の O-K 端に関する階層型クラスタリングとスペクトルのカラーマップ

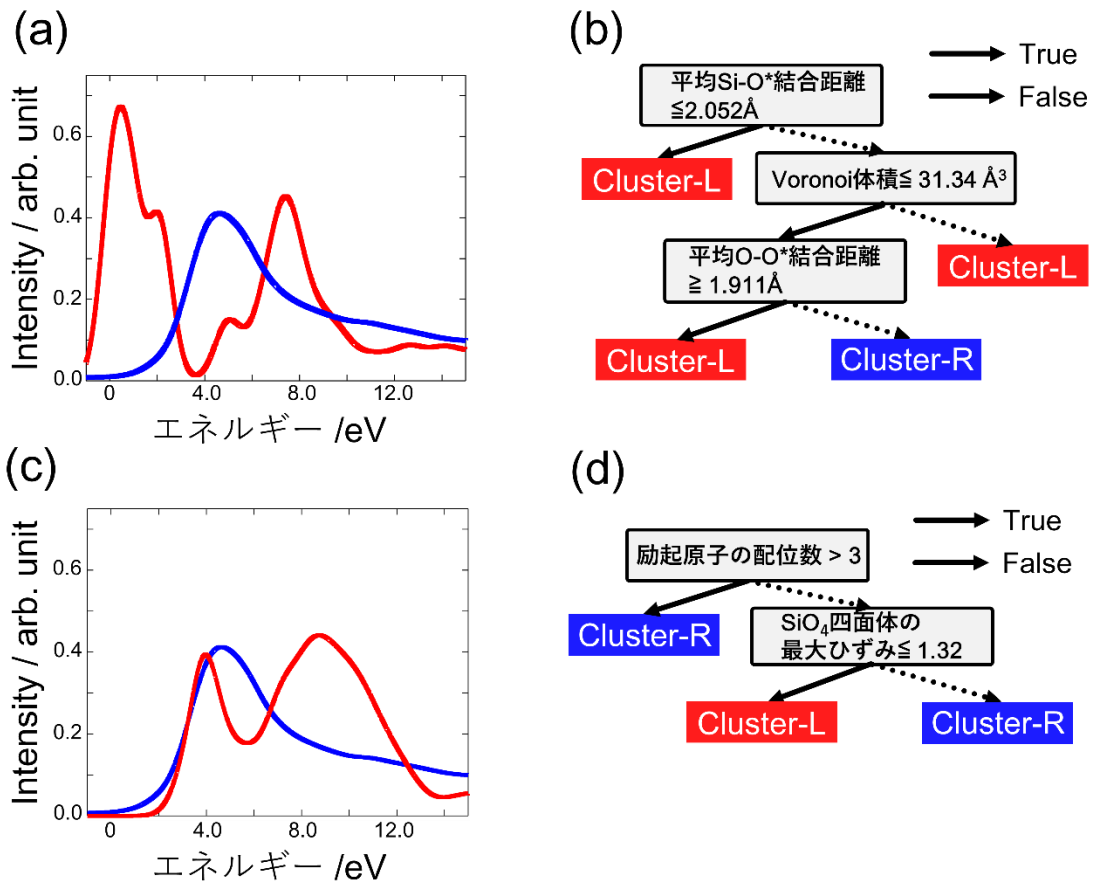


図 4-19. 各分岐点における平均スペクトルと決定木 (a,b) 図 4-17 中オレンジ色矢印 (c,d) 図 4-17 中黄緑色矢印

## 4.5 結論

分光法で取得されるデータは、一見すると単なるスペクトルデータであり有益な情報を得るためには物理的な知見を基にスペクトルを解釈する必要がある。しかし Core-loss スペクトルのピークや形状に影響を与える要因は一般に多数存在するため、ある特定のピークや形状の原因を特定することは非常に困難である。そこで本章では、データベースに基づいた Core-loss スペクトル解釈手法、つまり「スペクトルと原子・電子構造の相関性を見出す」手法を開発した。

本手法では、まずスペクトルデータに対して階層型クラスタリングを適用することで似たスペクトル同士をグループ化した。さらにそれぞれのクラスターに属するスペクトルデータにラベルを与え、元素や原子構造の情報を記述子として決定木を構築した。一度決定木が構築されれば、決定木を「下る」ことでスペクトルの大まかな予測が、決定木を「登る」ことでスペクトルの解釈が可能となる。14 種類の二元系酸化物の O-K 端に適用したところ、直観と一致するような Core-loss スペクトル-元素相関性を抽出することが可能であることがわかった。これらの相関性は、データだけから見た相関性であるため物理的な要因があるとは限らないが、解析を行う第一歩として有用だといえる。続いて SiO<sub>2</sub> の 25 個の Core-loss スペクトルに対して本手法を適用した。テストデータの記述子を構築された決定木に入力、つまり決定木を下ることで正しくスペクトルを予測することができた。また、決定木を登ることで正しくスペクトルを解釈することに成功した。また  $\beta$ -cristobalite の結合距離を変化させた仮想的な物質の O-K 端を決定木で解析したところ、結合距離を大きく変化した仮想物質に関しては正しく予測と解釈を行うことができた。一方で結合距離を小さく変化した仮想物質に関しては正しく予測と解釈を行うことができなかった。これは今回用いたデータベースがわずかに変化するようなデータを含んでいなかったことが要因と考えられる。これを改善するためには摂動させた物質の O-K 端をデータベースに追加することが有効と考えられる。

上記の手法は非常に強力である一方で、決定木が深くなりすぎてしまう点とデンドログラムの階層と決定木の階層が一致しないという欠点を有している。そこでその欠点を克服するため上記の手法を改良した。具体的にはデンドログラムのすべての分岐点で逐次的に決定木分析を行った。この手法をまず水分子の O-K 端に適用した。その結果、スペクトルの立ち上がり 7eV 付近までの大きな変化は H-O 結合距離と相関があることがわかった。またこれらは手動により発見した相関性と一致した。また立ち上がり近傍の小さなピークの変化は H-O-H 結合角度と相関があることが判明した。このような相関性は、手動で発見するのは困難であり、本手法を適用して初めてあきらかになった。続いて第 3 章で用いた 1000 以上のスペクトルに対して改良版の手法を適用した。その結果、SiO<sub>2</sub> のような結晶データに関してもスペクトル-構造相関性を自動抽出することに成功した。

以上のように本章では、スペクトル-構造相関性を自動抽出する手法を構築した。本手法



を適用することで直観に合致するような相関性を発見することが可能であることがわかった。また本手法の強みは、人間の能力を超えた多次元を考慮することが可能という点である。ゆえに本手法は Core-loss スペクトルに限らず、他の分光法、あるいはスペクトル以外の対次元データにも適用可能であり、非常に汎用的な手法であると言える。

## 第5章 ニューラルネットワークを用いた内殻電子励起スペクトルからの物性定量化<sup>164</sup>

### 5.1 緒言

Core-loss スペクトルを用いた研究の多くは、原子・電子構造に関する定性的な議論を主としている。しかし Core-loss スペクトルから定量的な物性情報が抽出できれば、より正確な議論が可能となる。これまで Core-loss スペクトルから物性の定量化に成功した例は報告されているが、そのほとんどが価数、電荷移動に関するものである<sup>66,165-169</sup>。これは価数や電荷移動の情報が、スペクトルのどの領域に含まれているかが物理的な考察から判明しているからである。溝口らは、Bond overlap population diagram と Core-loss スペクトルを比較することで、界面近傍の酸素 K 吸収端のプレピークの面積から結合の強さを推定できることを見出した<sup>72</sup>。このように、Core-loss スペクトルを詳細に解析することでこれまで報告されている物性以外にも定量化可能であることが示唆されている。一方で、物性により Core-loss スペクトルのどのエネルギー領域に情報が含まれているかを見極めるのは容易なことではない。そこで本研究では、ニューラルネットワークを用いて Core-loss スペクトルから物性を直接定量化する手法を考案した。

## 5.2 手法

### 5.2.1 ニューラルネットワークの構造

本研究におけるニューラルネットワークの構造を図 5-1 に示す。本研究では、Core-loss スペクトルからの物性抽出を目的とするため第 3 章とは異なり、入力が Core-loss スペクトルそのものとなる。一方、出力層は目的の物性である。本研究では幾何的な情報として、平均結合距離、平均結合角度、Voronoi 体積を考慮した。また、化学結合に関する情報として、Bond overlap population, Mulliken 電荷、励起エネルギーを考慮した。励起エネルギーは Core-loss スペクトルと同時に計測される情報であるが、Core-loss スペクトルにどのような情報が含まれているのかを知るために考慮した。ハイパーパラメータは第 3 章と同様に、隠れ層の数、各隠れ層のノード数、正則化項のパラメータが存在する。これらを最適化するためにグリッドサーチを行った。グリッドサーチでは、ハイパーパラメータすべての組み合わせにおいて個別に学習を行い、最も誤差が小さい組み合わせを選ぶ手法である。3つのハイパーパラメータの全組み合わせを表 5-1 に示す。

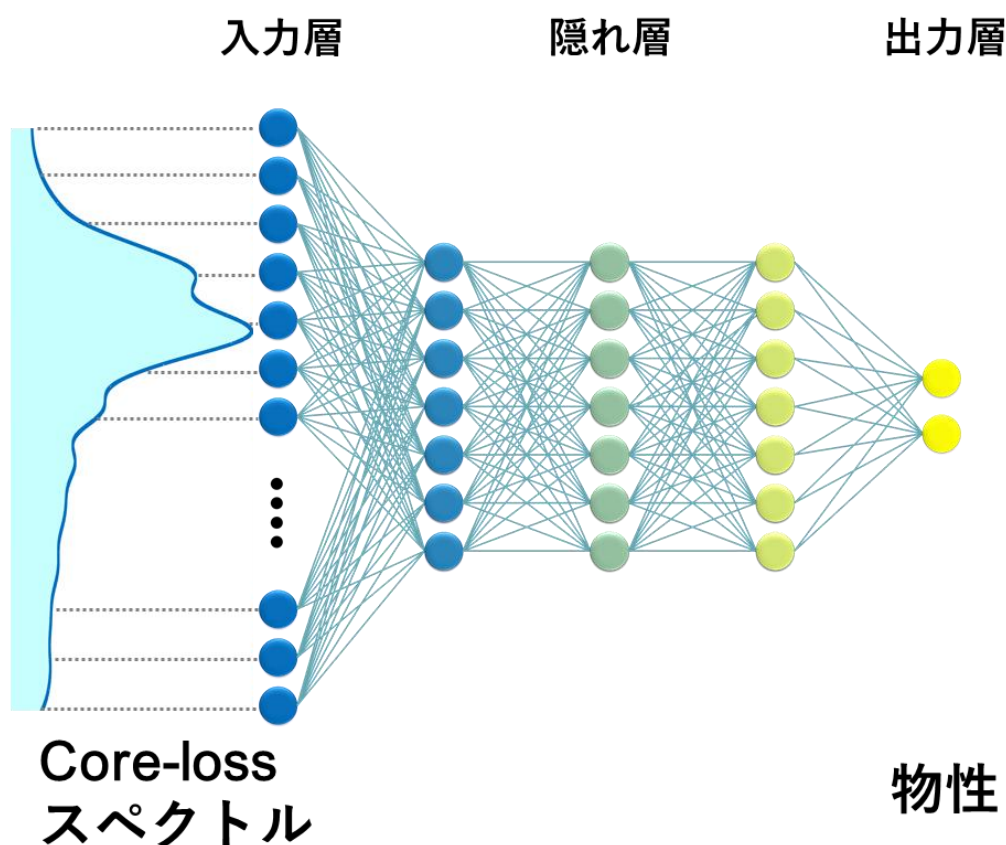


図 5-1. 物性定量化のためのニューラルネットワーク

表 5-1. ハイパーパラメータの組み合わせ

隠れ層の構成	正則化項						
	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-9</sup>	0.0
[N]	1	2	3	4	5	6	7
[0.25×N]	8	9	10	11	12	13	14
[0.5×N]	15	16	17	18	19	20	21
[0.75×N]	22	23	24	25	26	27	28
[N,N]	29	30	31	32	33	34	35
[0.25×N, 0.25×N]	36	37	38	39	40	41	42
[0.5×N, 0.5×N]	43	44	45	46	47	48	49
[0.75×N, 0.75×N]	50	51	52	53	54	55	56
[0.75×N, 0.5×N]	57	58	59	60	61	62	63
[N, 0.75×N]	64	65	66	67	68	69	70
[N, N, N]	71	72	73	74	75	76	77
[0.25×N, 0.25×N, 0.25×N]	78	79	80	81	82	83	84
[0.5×N, 0.5×N, 0.5×N]	85	86	87	88	89	90	91
[0.75×N, 0.75×N, 0.75×N]	92	93	94	95	96	97	98
[N, 0.75×N, 0.5×N]	99	100	101	102	103	104	105
[0.75×N, 0.75×N, 0.5×N]	106	107	108	109	110	111	112
[0.75×N, 0.5×N, 0.5×N]	113	114	115	116	117	118	119
[0.75×N, 0.5×N, 0.25×N]	120	121	122	123	124	125	126

## 5.2.2 データの前処理 (Data Curation)

第 3 章と同様に、Core-loss スペクトルは、立ち上がりの位置を 0eV と設定し、ガウス関数で畳み込みを行った後、-1eV から 15eV までの強度を 0.1eV で参照し、160 次元のベクトルデータとした。

第 3 章と同じように全データは 8:1:1 に分割し、それぞれ訓練及び検証、テストデータとして使用した。これを 5 回繰り返すことで比は同じだが、構成データが異なる 5 つのデータセットを作成した。ただしテストデータは常に同じ物質になるようにしている。5 つのデータセットで独立して学習を行い、それぞれの検証データの誤差の平均値を用いてハイパーパラメータの最適化を行った。

## 5.2.3 データベース

Core-loss スペクトルのデータに関しては、第 3 章と同様のものを用いた。また目的変数である化学結合に関する物性値は、基底状態における理論計算にて算出した。計算条件は第 3 章と同じである。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 入力情報:立ち上がりでそろえた Core-loss スペクトル

- 学習過程

5つのデータセットの中の1つのデータセットに関して、全パラメータの組み合わせにおける学習過程を図5-2に示す。青と赤の線はそれぞれ訓練データと検証データの平均絶対誤差(Mean Absolute Error; MAE)の推移を表している。図中の番号はそれぞれ5.2.1のハイパーパラメータの組み合わせに対応している。横軸は学習のステップを表している。すべての組み合わせに関して、図中1~7においては、ネットワークの構造は同じであり正則化項の重みだけが異なる。第3章とは異なり、1から7に続くにつれ、赤色の線、訓練データ・検証データともに5000ステップまでに十分収束していることがわかる。

# 平均二乗誤差

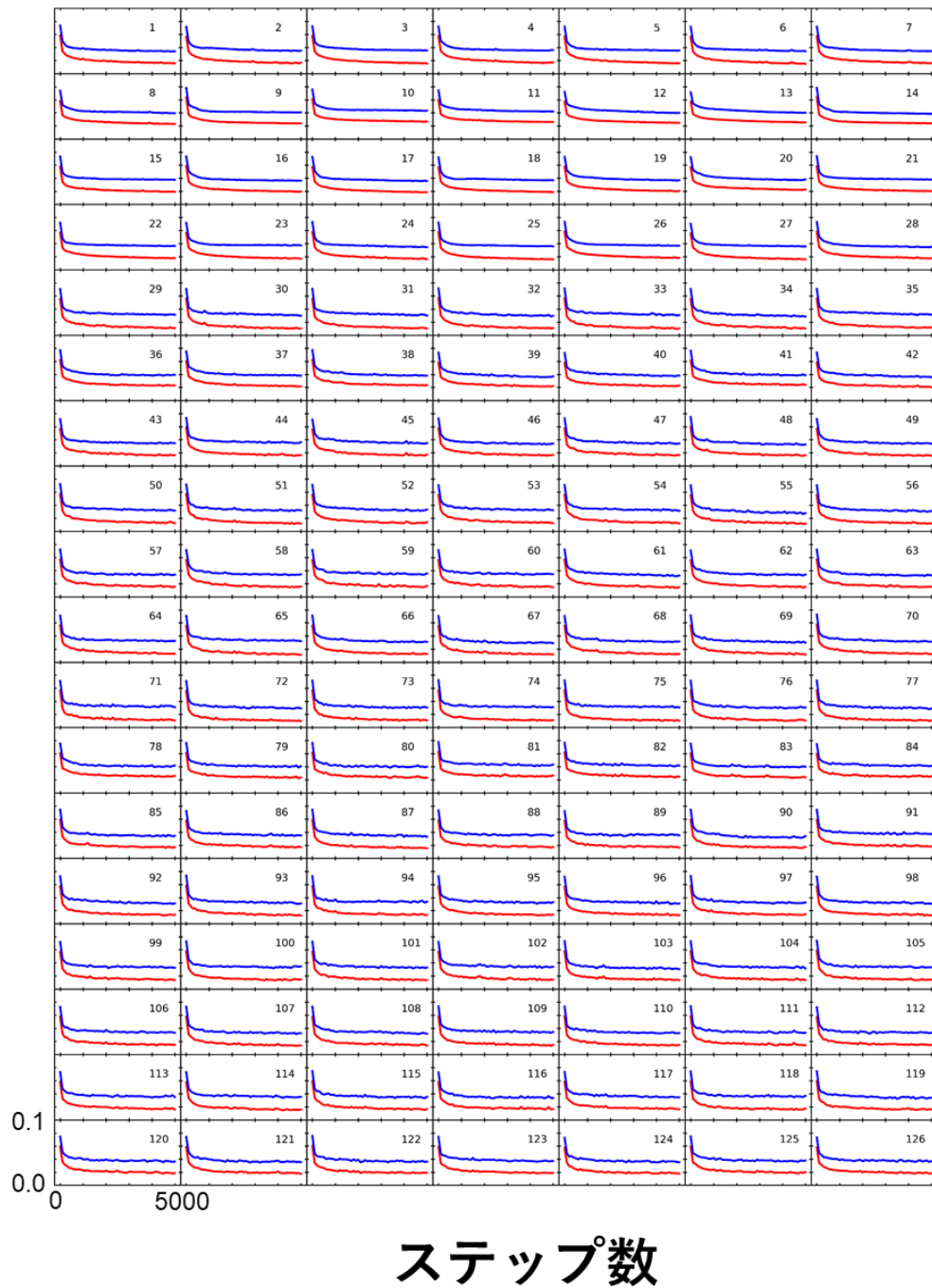


図 5-2. 各ハイパーパラメータの組み合わせにおける学習過程

- 5 回交差検証によるハイパーパラメータの最適化

続いて、全パラメータの組み合わせにおける検証データに関する誤差の平均値を図 5-3 に示す。ネットワークの構造からみると、隠れ層の数も重要であるが、それ以上に隠れ層のノ

ード数が重要であることがわかる。隠れ層の数を  $N$  以下、つまり入力次元よりも小さくすると誤差が大きくなることがわかる。これは情報の圧縮ができないということを意味している。一方、正則化項の値を見てみると正則化項の値により誤差が大きく変化するという傾向はあまり見てとれない。ただし、大きすぎても小さすぎても誤差は若干大きくなる様子が見て取れるため  $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$  が適切であると考えられる。MAE が最小の時のハイパーパラメータの組み合わせは図中黄色で示すように、隠れ層の数が 3、ノード数が入力層と同じ、正則化項の係数が  $10^{-8}$  であった。以降はこれらのハイパーパラメータのネットワークで学習を行った結果である。

隠れ層の構成	正則化項						
	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	0.0
[N]	0.274	0.267	0.277	0.272	0.267	0.272	0.271
[0.25×N]	0.313	0.309	0.306	0.300	0.304	0.309	0.313
[0.5×N]	0.283	0.286	0.286	0.288	0.284	0.292	0.281
[0.75×N]	0.270	0.279	0.279	0.277	0.276	0.282	0.284
[N,N]	0.233	0.233	0.229	0.230	0.234	0.244	0.235
[0.25×N, 0.25×N]	0.293	0.282	0.292	0.297	0.294	0.296	0.290
[0.5×N, 0.5×N]	0.261	0.254	0.264	0.256	0.263	0.265	0.266
[0.75×N, 0.75×N]	0.246	0.238	0.243	0.243	0.245	0.249	0.243
[0.75×N, 0.5×N]	0.261	0.260	0.259	0.251	0.253	0.263	0.256
[N, 0.75×N]	0.239	0.234	0.246	0.230	0.241	0.249	0.246
[N, N, N]	0.231	0.232	0.234	0.233	0.224	0.240	0.228
[0.25×N, 0.25×N, 0.25×N]	0.316	0.321	0.315	0.308	0.313	0.320	0.310
[0.5×N, 0.5×N, 0.5×N]	0.258	0.263	0.266	0.256	0.269	0.271	0.262
[0.75×N, 0.75×N, 0.75×N]	0.244	0.250	0.236	0.245	0.236	0.250	0.241
[N, 0.75×N, 0.5×N]	0.244	0.251	0.246	0.246	0.254	0.250	0.254
[0.75×N, 0.75×N, 0.5×N]	0.254	0.251	0.250	0.253	0.259	0.258	0.244
[0.75×N, 0.5×N, 0.5×N]	0.266	0.258	0.259	0.267	0.263	0.266	0.261
[0.75×N, 0.5×N, 0.25×N]	0.280	0.277	0.280	0.274	0.281	0.279	0.276

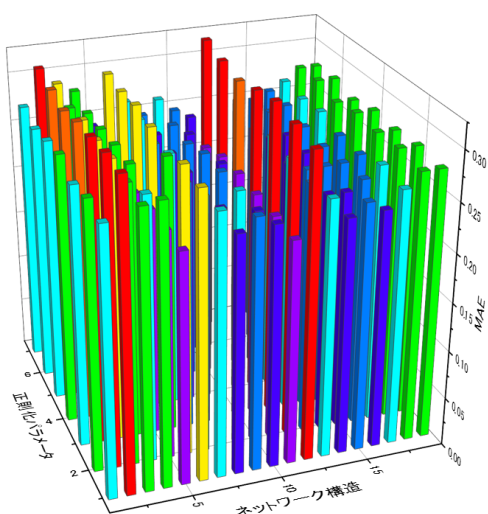


図 5-3. 各ハイパーパラメータの組み合わせにおける平均絶対誤差

● 予測結果

6つの局所物性に関して、訓練データ・テストデータの予測値と正解値を図5-4(a-f)に示す。灰色の点は訓練データを、色付きの点テストデータを表している。図中横軸が正解値、縦軸が予測値に対応しており、対角線は両者が等しい領域を表している。まず幾何的物性に注目する。平均結合距離、平均結合角度、Voronoi体積に関して、ほぼすべての点に対角線近傍にあることがわかる。これは非常に高精度に予測が行われていることを意味している。Core-loss スペクトルは一般に非常に局所的な情報を反映しているといわれている。これは平均結合距離と角度が予測できたことと一致している。さらにVoronoi体積も予測できていることから、Core-loss スペクトルが中距離的な情報も抽出可能な形で含んでいることがわかった。化学結合に関する情報に関して、幾何的情報と同様精度よく予測できていることがわかる。励起エネルギーを予測できたことから、Core-loss スペクトルの形状そのものに励起エネルギーの情報が含まれていることも明らかになった。実験スペクトルでは、ノイズによりスペクトルの立ち上がりが不明瞭になることがある。しかしこの手法ならば、スペクトルそのものから励起エネルギーを推定可能となる。またBond overlap populationとMulliken電荷が予測できたことから、Core-loss スペクトルには基底状態の価電子帯の情報が含まれていることがわかった。Core-loss スペクトルは励起状態における伝導帯の部分状態密度を反映しており、価電子帯と直接関係しているわけではない。しかし価電子帯と伝導帯は独立ではない。そのような間接的な関係を学習し、定量化することに成功した。

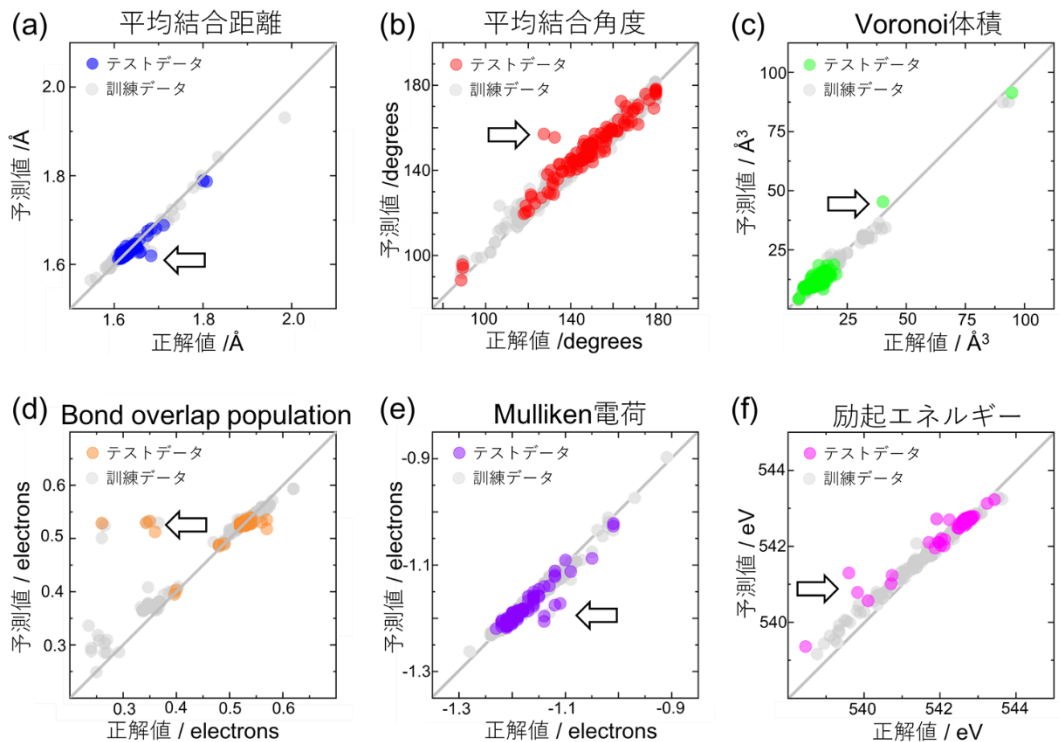


図 5-4. 各物性の予測値と正解値 (a) 平均結合距離 (b) 平均結合角度 (c) Voronoi 体積 (d) Bond overlap population (e) Mulliken 電荷 (f) 励起エネルギー



- 外れ値

図 5-4 を見てみると、矢印で示すような予測誤差の大きな点があることがわかる。この要因を解析し、誤差を減らす方法を模索した。MAE 下位 10 位に含まれる回数をカウントした結果を図 5-5 に示す。

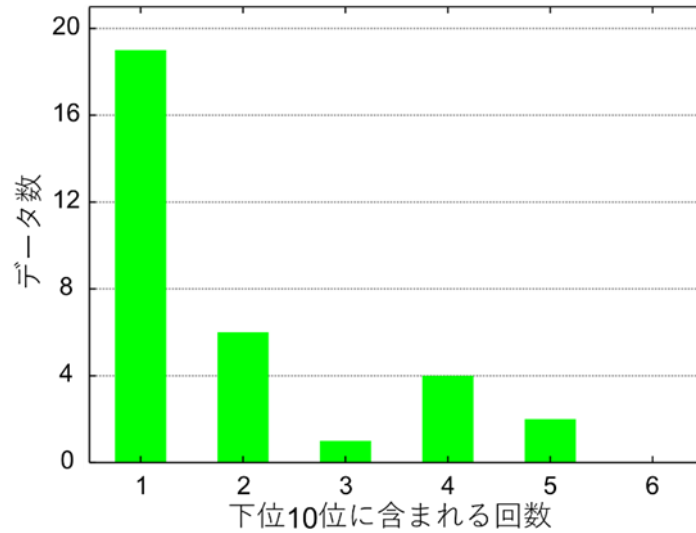


図 5-5. 平均絶対誤差下位 10 位のカウント数

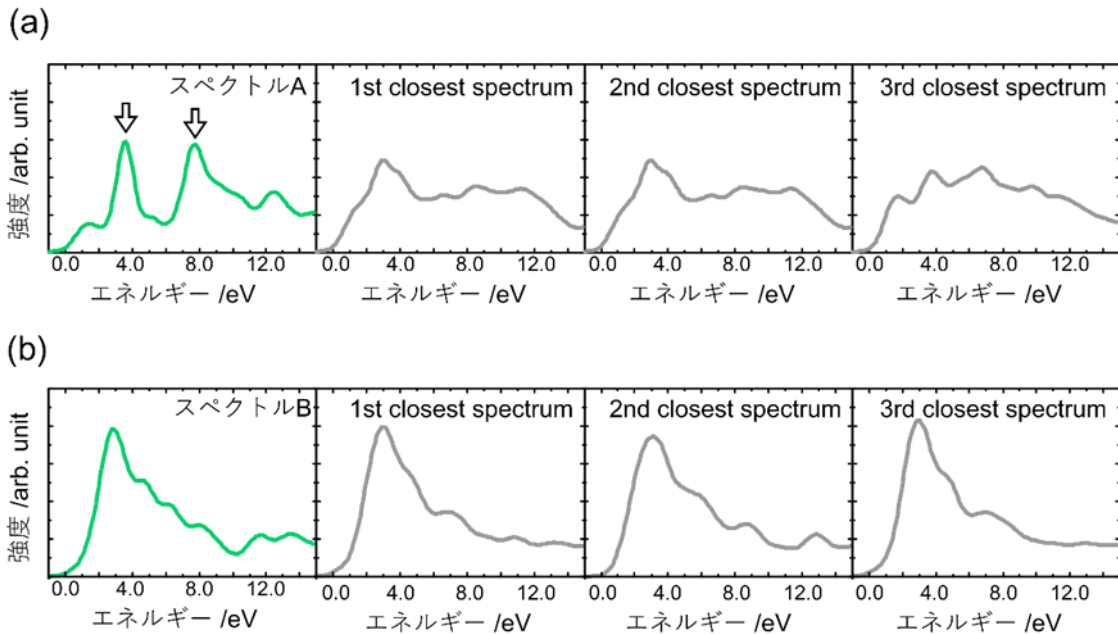


図 5-6. 外れ値の代表的な Core-loss スペクトル

この結果から、複数の物性に関して MAE 下位 10 位に含まれるデータが非常に多いことがわかる。言い換えれば、ある物性に関して誤差が大きい物質は、他の物性に関しても大きな誤差を持つ傾向があるといえる。詳細な解析の結果、このような傾向の物質には 2 つの種類があることがわかった。代表的な Core-loss スペクトルと訓練データの中でそれらに類似した上位 3 つのスペクトルを図 5-6 に示す。スペクトル A が大きな 2 つのピークを持つ一方で、類似度上位 1~3 位のスペクトルは 1 本のピークと非常にブロードなスペクトル形状を持つ。このことからスペクトル A に関する大きな誤差は、訓練データの中に似たスペクトルが存在しなかったことであるといえる。一般に回帰手法では、訓練データとあまりにかけ離れたデータに関しては正確に予測することができない。スペクトル A はこのケースにあたる。これを改善するには、データ量を増やすしかないと思われる。スペクトル A の原子構造を見てみると、非常に短い Si-Si 結合を持つことがわかった。SiO<sub>2</sub> 多形のなかでもこのような Si-Si 結合はまれである。このような特殊な原子構造が、スペクトル A の特殊な形状の要因である。幸いにも本研究では理論スペクトルを利用しているため、仮想的な結晶構造に関してもスペクトルを計算可能である。ゆえにこのような特殊な構造に関してスペクトルを複数計算してデータに追加することで予測精度を向上させることが可能と期待される。一方スペクトル B は、かなり類似したスペクトルが訓練データ内にあったことがわかる。にもかかわらずスペクトル B は大きな誤差を有していた。スペクトル B が大きな誤差を有する 4 つの物性の予測値と正解値を表 5-2 に示す。

表 5-2. スペクトル B の正解値と予測値

		スペクトル B			
		1st closest	2nd closest	3rd closest	
平均結合距離(Å)	正解	1.683	1.617	1.621	1.621
	予測	1.620	1.620	1.618	1.621
平均結合角度 (degrees)	正解	132	151	179	149
	予測	155	150	175	150
Mulliken電荷 (electrons)	正解	-1.14	-1.21	-1.21	-1.20
	予測	-1.21	-1.20	-1.21	-1.20
励起エネルギー(eV)	正解	541.9	542.8	542.7	542.7
	予測	542.7	542.8	542.7	542.7

スペクトル形状は非常に似ているため、4 つのスペクトルの予測値は非常に似ている。一方で例外はあるが、スペクトル B の正解値は他のスペクトルの正解値と異なっている。このようにスペクトルは同じ形状であるにもかかわらず、対応する物性値が異なることが大きな誤差の原因だとわかる。この誤差の原因を考察するため基底状態の PDOS に注目する。4

つのスペクトルの伝導帯の PDOS を図 5-7 に示す。PDOS は立ち上がりを 0eV としている。ほかのスペクトルの PDOS と比べてみると、スペクトル B の PDOS は低エネルギー側に大きな占有数を持つことがわかる。PDOS の形状が異なるにもかかわらず、Core-loss スペクトルの形状が似ていたことの要因として core-hole 効果が考えられる。強い core-hole 効果は、PDOS を低エネルギー側にシフトさせ、Core-loss スペクトルの低エネルギー側に大きなピークを作り出す。類似したスペクトルの大きなピークはこの強い core-hole 効果が原因だといえる。一方スペクトル B では、PDOS が元々低エネルギー側に大きなピークを持ち、それが Core-loss スペクトルにおける低エネルギー側の大きなピークに対応している。つまりスペクトル B では core-hole 効果が弱いために PDOS に大きな変化が生じなかったといえる。このような core-hole 効果の違いにより、原子構造環境が異なるにもかかわらず似た Core-loss スペクトルになったと考えられる。この誤差を改善するためには、core-hole 効果を入力に追加することが必要だといえる。これに関しては次の章で行っている。

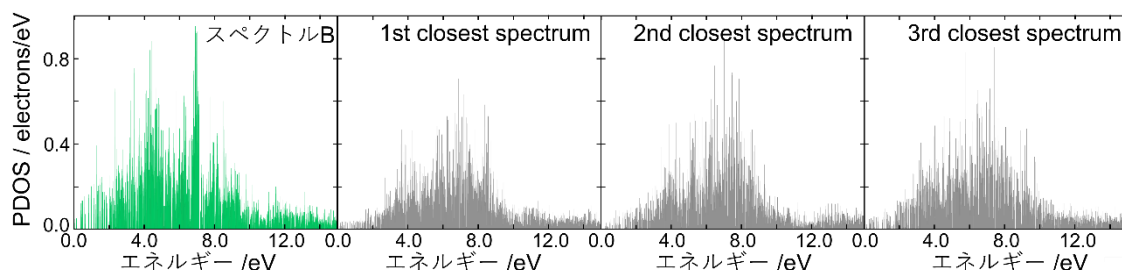


図 5-7. スペクトル B と類似スペクトルの伝導帯 PDOS (酸素 p 成分)

### ● ブロードニングの影響

上述した結果は、計算で得たスペクトルに 0.5eV の標準偏差を持つガウス関数でブロードニングしているデータを用いている。実験でスペクトルがブロードになる原因として、プローブ電子・X線のエネルギー分散や自然幅が考えられる。特に数十 eV というような非常に高エネルギー分解能はモノクロメータのような特殊な実験装置を必要とする。ゆえにここではブロードニング幅が予測にどのような影響を与えるのかを考察する。計算スペクトルを新たに 0.1, 1.0eV でブロードニングし再学習した結果を図 5-8 に示す。ブロードニング幅による大きな影響がみられるのは平均結合角度と Voronoi 体積であった。このことから、この2つの情報に関しては Core-loss スペクトルの微細構造が重要であると考えられる。特に平均結合角度については、4.3.2 で Core-loss スペクトルの変化は角度より距離のほうが大きな影響を与えるということがわかっている。ブロードニング幅を広げることで角度の変化が与えるような小さな変化はなまされてしまうと考えると 4.3.2 の結果と本結果は一致する。ただし、1.0eV でも十分な予測精度は保たれているため、これは高価な実験設備を用いる必要がないことを意味している。

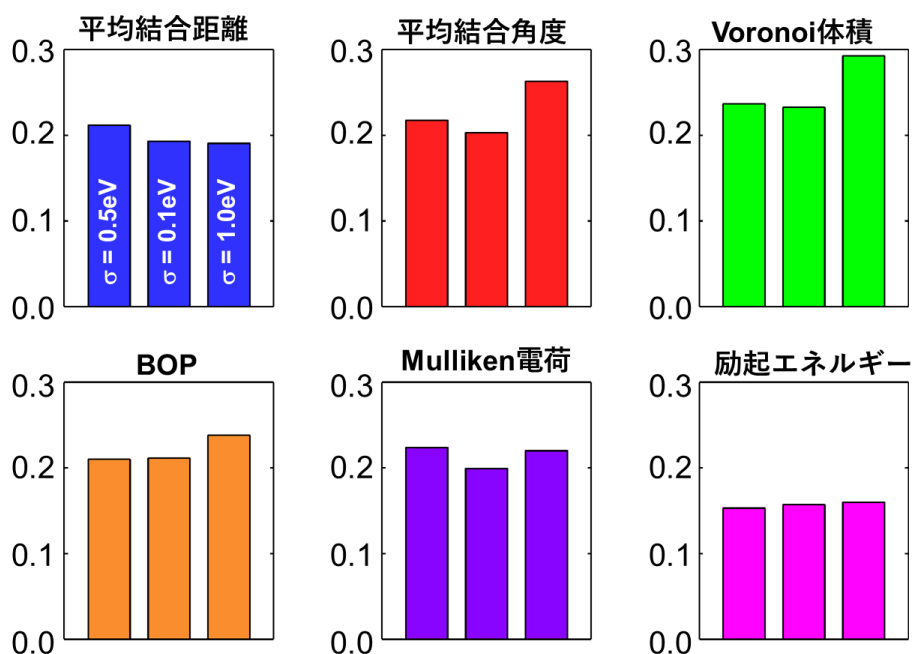


図 5-8. ガウス関数の標準偏差の違いにおける平均絶対誤差の比較

#### ● エネルギー領域を分割しての予測

ニューラルネットワークによる予測はブラックボックスと言われ、一般にどの入力情報が重要かを知ることは困難である。そこで本研究では、スペクトルを複数のエネルギー領域に分割して、それぞれで学習・予測を行った。-1~15eV の 160 次元ベクトルを、Region1 : -1~3eV, Region2 : 3~7eV, Region3 : 7~11eV, Region4 : 11~15eV のそれぞれ 40 次元に分割した。その結果を図 5-9 に示す。図 5-4 と同様に灰色の点が訓練データ、色のついた点がテストデータを表している。平均結合距離に関しては、Region1 と Region2 を用いた結果では正の相関がみられるが、Region3 や Region4 ではプロットが水平に近づいている。プロットが水平になるとは、予測値がすべて同じ値になっていることを意味するので、学習・予測がうまくいっていないことになる。ここで 4.4.2 の水分子の結果を見てみると、平均結合距離は、特に立ち上がりから 7eV までの領域と相関があることがわかっている。これは Region1 と 2 から平均結合距離が大まかに予測できることと矛盾しない。また平均結合角度を見てみると、Region1 でかなり予測がうまくいっていることがわかる。一方で Region2 から急激に予測精度が悪くなり、Region4 ではプロットが水平になってしまっている。このことから平均結合角度に関しては、特に Core-loss スペクトルの立ち上がり領域が重要であることがわかる。このことは、平均結合距離と同様、4.4.2 で水分子の結合角度が O-K 端立ち上がりのごく近傍のピークと相関があることと一致する。以上のことから、物

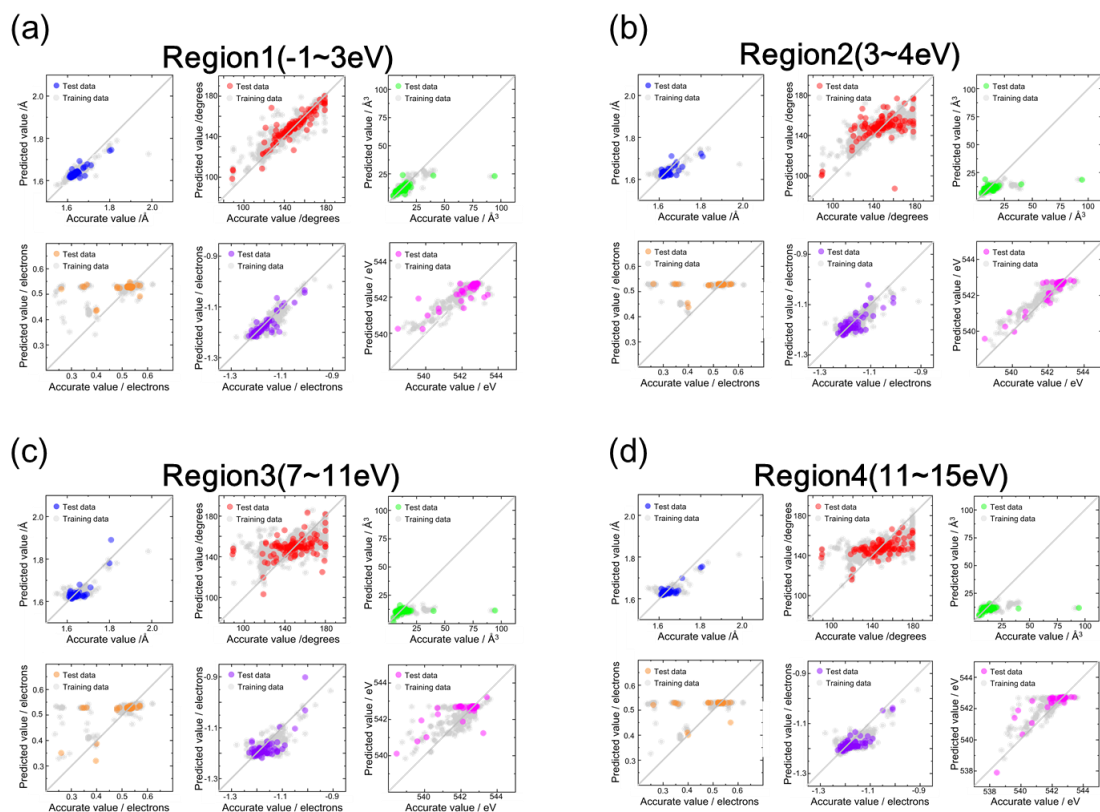


図 5-9. 各エネルギー領域における正解値と予測値 (a) -1~3eV (b) 3~7eV (c) 7~11eV (d) 11~15eV

質は違えども同じ元素の吸収端では、スペクトル-原子構造の相関が共通する可能性があるということが示唆された。Voronoi 体積に関しては、平均結合角度と同様に Region1 で予測がかなりうまくいくが、それより高エネルギー側では極端に予測精度が悪くなっている。Bond overlap population は 6 つの物性の中で最も特徴的な傾向を示した。どの領域を用いても予測がうまくいっていない。これはすべてのエネルギー領域帯が予測に必要であることを意味している。Bond overlap population は価電子帯全体から計算される値であるが、これと価電子帯と対応する伝導帯から予測しようとするすると伝導帯全体が必要になると考えられる。ゆえに Bond overlap population の予測には Core-loss スペクトル全体の情報が必要であると考えられる。Mulliken 電荷と励起エネルギーは平均結合距離と同じ傾向であったので、立ち上がりから 7eV ほどの情報がと相関があると言える。つづいて、入力に用いる領域を Region1, Region1+2, Region1+2+3, Region1+2+3+4 というように増やしていった結果を図 5-10, 11 に示す。全物性において先と同様の議論が当てはまる。Bond overlap population 以外の物性に関しては、7eV までで多くのデータに関して予測ができていたが、十数点のデータに関しては予測が外れている傾向が見て取れる。これら誤差の大きなデータに関しては、7eV 以降の情報を追加することで予測精度が向上している。これは 7eV までは同じような特徴を有しているにもかかわらず物性値が異なるデータが存在していたこ

とが要因だと考えられる。同じような特徴といっても、7eV 以降のスペクトル形状が異なるならば 7eV 以前のスペクトル形状も多少は異なるはずである。しかし今回用いたハイパーパラメータのニューラルネットワークの学習能力やデータが不十分であったために、7eV までのスペクトル情報ではそのような差異までは学習できなかったと考えられる。一方で、Bond overlap population に関しては、考慮するエネルギー領域を増やしていくほどプロットが対角線に近づいて行っている様子が見取れ、確かに Bond overlap population の予測には Core-loss スペクトル全体の情報が必要であることがわかる。

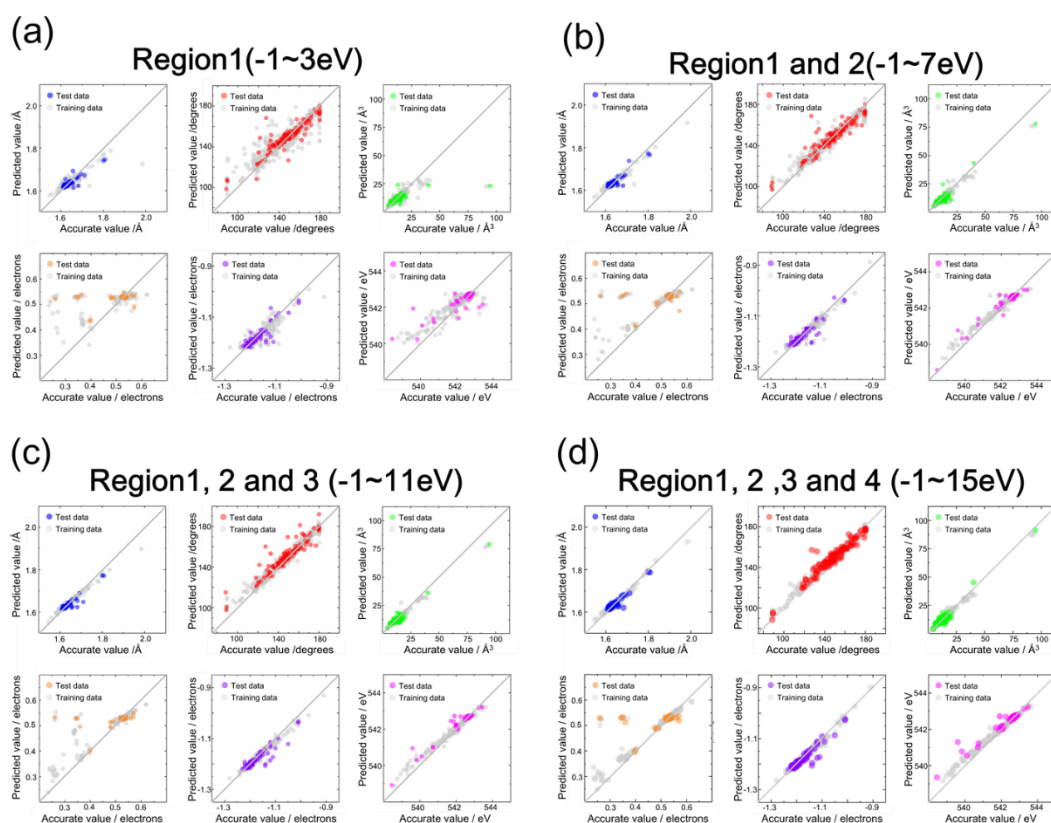


図 5-10. 入力に用いるエネルギー領域を増やしながら学習・予測を行った結果

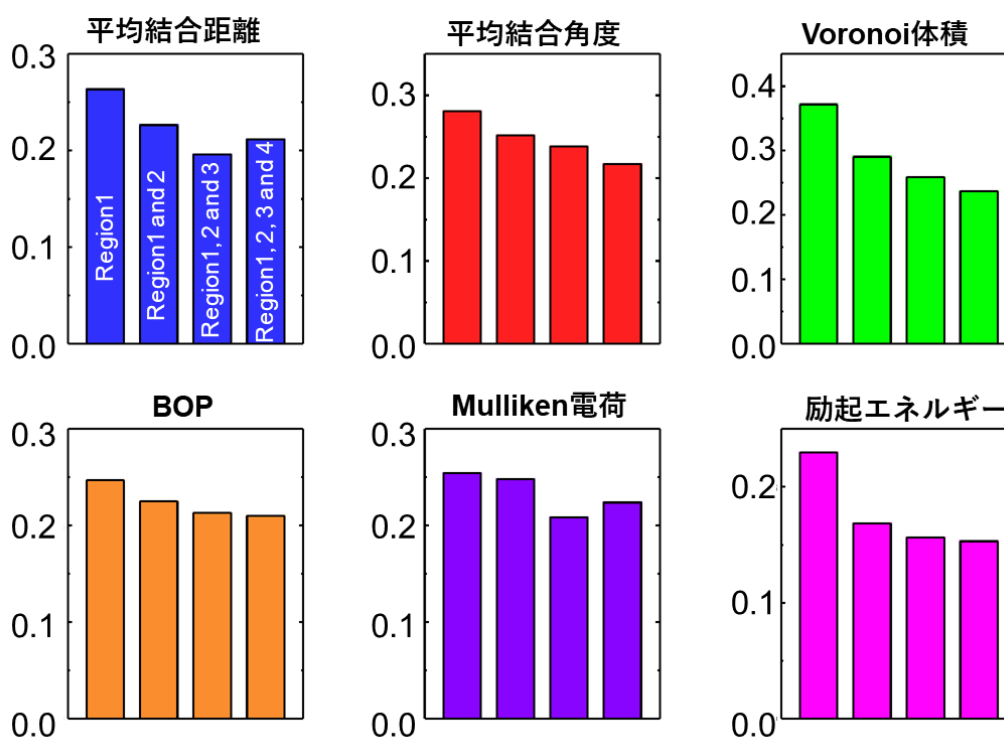


図 5-11. 図 5-10 におけるテストデータの平均絶対誤差

- ノイズの影響

実験で測定される Core-loss スペクトルは、今回用いた理論計算スペクトルようにきれいなデータではなく様々な要因からノイズを含んでしまう。このようなデータに関しても予測が可能かどうかを検討するために、計算スペクトルに人工ノイズを加えたスペクトルを生成し学習及び予測を行った。

EELS の実験では、スペクトルには Poisson 分布に従ったノイズが含まれる<sup>19</sup>。Poisson 分布は以下の式で記述される。

$$P(x = k) = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!}$$

$x$ は確率変数を意味しており、 $\lambda$ は母平均である。 $\lambda$ が大きいほど、相対的なばらつきは小さくなるため EELS の信号強度が大きい、つまり電子線照射時間や電流量が多きいほどきれいなスペクトルを取得することができる。その一方で、試料へのダメージが大きくなるためノイズとダメージ量はトレードオフの関係に合うある。

まず 5.3.1 で構築した学習器を用いて、テストデータにノイズを含ませたデータ(図 5-12)を生成し予測を行った。訓練データのスペクトルの中で最大の面積で全スペクトルを規格化した後、それぞれのスペクトルに Level1 : 10000, Level2 : 20000, Level3 : 50000, Level4 :

75000, Level5 : 100000, Level6 : 200000, Level7 : 500000, Level8 : 1000000 を乗じた後, Poisson 分布に従うノイズを加えた. ノイズは Poisson 分布に従い加えられるため確率的になるため, そこでこの作業を 10 回行った. 図 5-12 中(a)はノイズが加えられていない Core-loss スペクトルを, (b), (c), (d)はそれぞれ 10000, 100000, 1000000 をかけてノイズを載せたスペクトルを表している. 乗じる数が大きいほどノイズが提言されており, 1000000 ではほぼ理論スペクトルと同じデータが得られていることがわかる. 続いて予測結果を図 5-13 に示す. Bond overlap population 以外の物性に関しては, ノイズが小さくなるにつれて誤差が小さくなり, ノイズを含まないときの誤差(図中灰色点線, 以降 Level0 と呼称する)に収束していく傾向が見て取れる. しかしどの程度のノイズレベルで Level0 と同程度の誤差になるかには物性により差があることがわかる. 平均結合距離, Mulliken 電荷, 励起エネルギーは Level3 や 4 のノイズレベルですでに Level0 と同程度の予測精度を示している. 一方で, 平均結合角度と Voroni 体積に関しては, Level6 以上でないと予測誤差が Level0 と同程度にならないことがわかる. つまりこれら 2 つの物性に関しては, できるだけノイズを軽減したスペクトルを測定する必要があると言える. さらにこの結果は図 5-8 の結果とも一致する. 図 5-8 から平均結合角度と Voronoi 体積は Core-loss スペクトルの微小な構造と相関していることが示唆された. このような微小な特徴はノイズによって消えてしまう. この 2 つの物性がノイズに弱いのも, 平均結合角度と Voronoi 体積が Core-loss スペクトルの微小な構造と相関していることを支持しているといえる. Bond overlap population に関しては, ノイズレベルにかかわらず予測精度は Level0 と同程度であった. 以上のことから, 物性によりノイズを含む場合の予測精度は異なり, スペクトルのより細かい構造と相関している物性に関しては, できるだけノイズを含まないスペクトルを取得する必要があることがわかった.



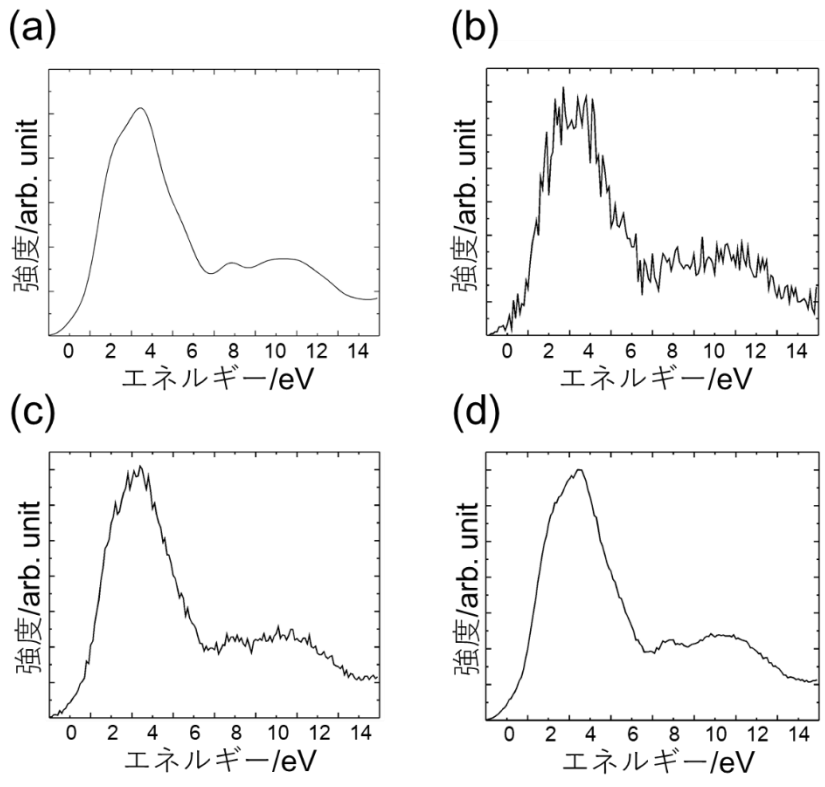


図 5-12. ノイズを含む Core-loss スペクトル (a) ノイズなし (b) Level1 (c) Level5 (d)

Level8

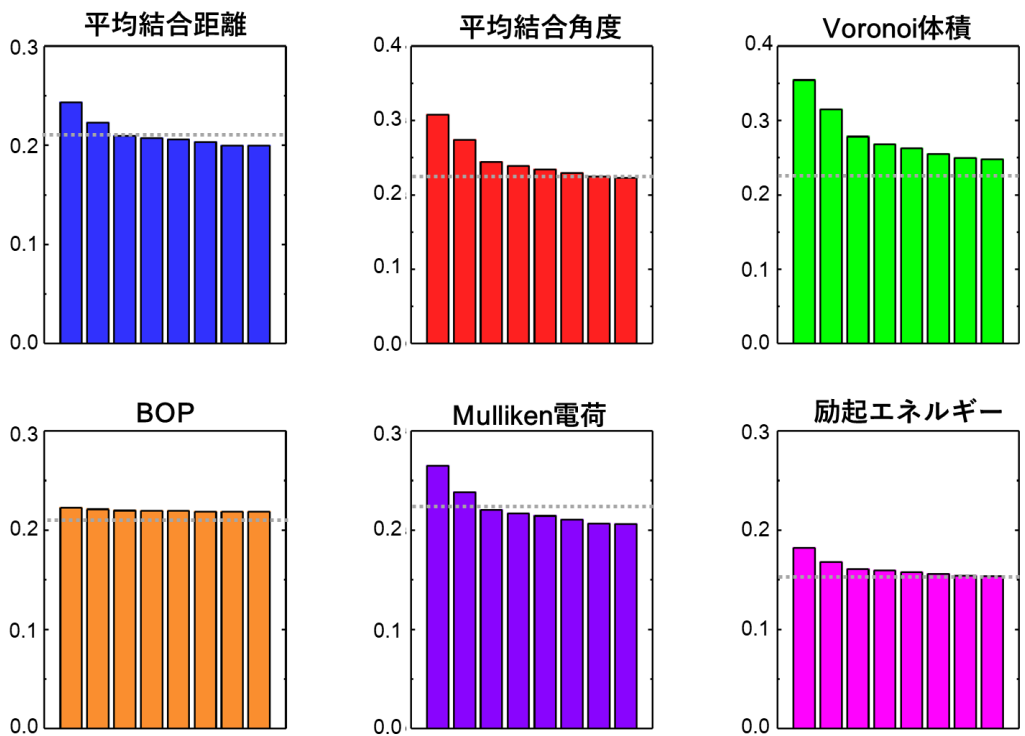


図 5-13. ノイズを含むスペクトルに対する予測結果

続いて、訓練データにもノイズを加えて学習・予測を行った。先に述べたように1つのスペクトルに対して10回ずつノイズを加えているため、訓練データのサイズは図5-4の場合より10倍多い。これは機械学習の用語ではData Augmentationと呼ばれ、データ数が少ない場合や予測器をロバストにするために、元のデータにノイズを加えたり一部を切り取ったりしてデータを水増しする手法である。その結果を図5-14, 15に示す。図5-15(a), (b), (c)はそれぞれLevel1, Level5, Level8のノイズを加えたスペクトルでの学習・予測結果に対応する。図5-13の結果と同様にノイズが大きいくほど予測誤差が大きいくということがわかる。また、物性によってはノイズが大きいくても十分予測が可能という点も一致する。しかし先ほどはノイズレベルがLevel3やLevel4にならなければ予測精度がLevel0と同程度にならなかったが、今回はLevel1やLevel2に対してもLevel0程度の誤差を示している物性が存在する。これはいくつかの物性では、Data Augmentationにより誤差を学習することができたことを意味し、結果として予測器がノイズに対してロバストになったといえる。一方、平均結合角度やVoronoi体積に対しても多少ロバストにはなっているが、やはりノイズによりスペクトルの微小な構造が消えるため誤差が大きいくことがわかる。以上のことからノイズレベルがわかっているならば、人工的に誤差を加えたデータで学習することでノイズが大きいくなデータに足しても物性を精度よく予測できることがわかった。

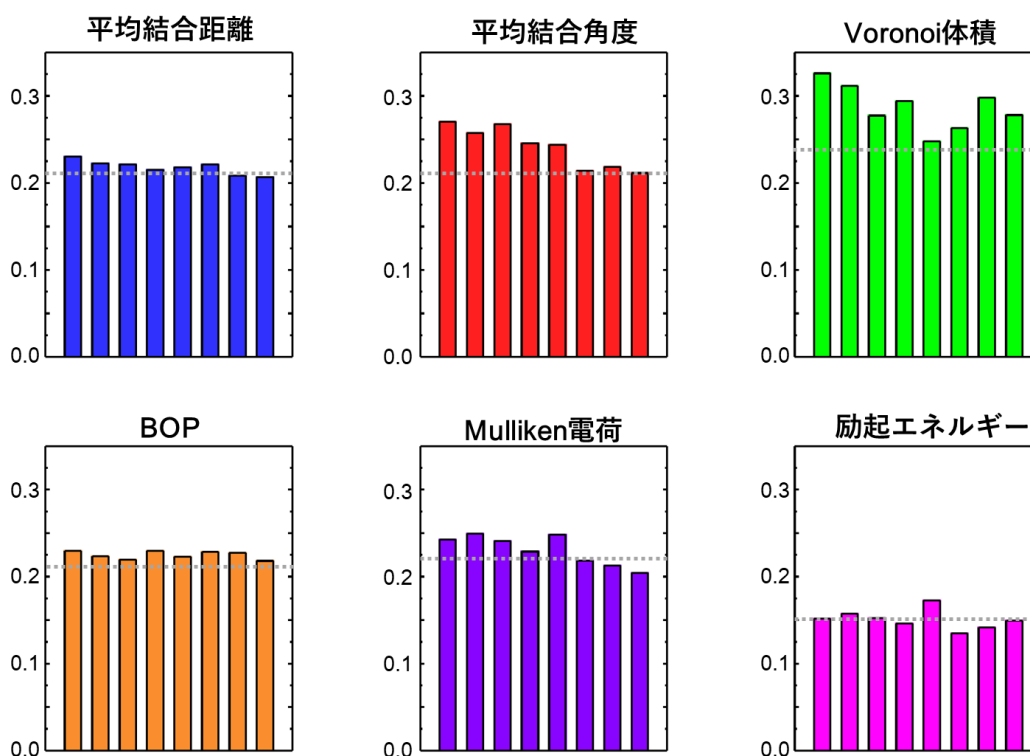


図 5-14. 各ノイズレベルで学習した際の平均絶対誤差

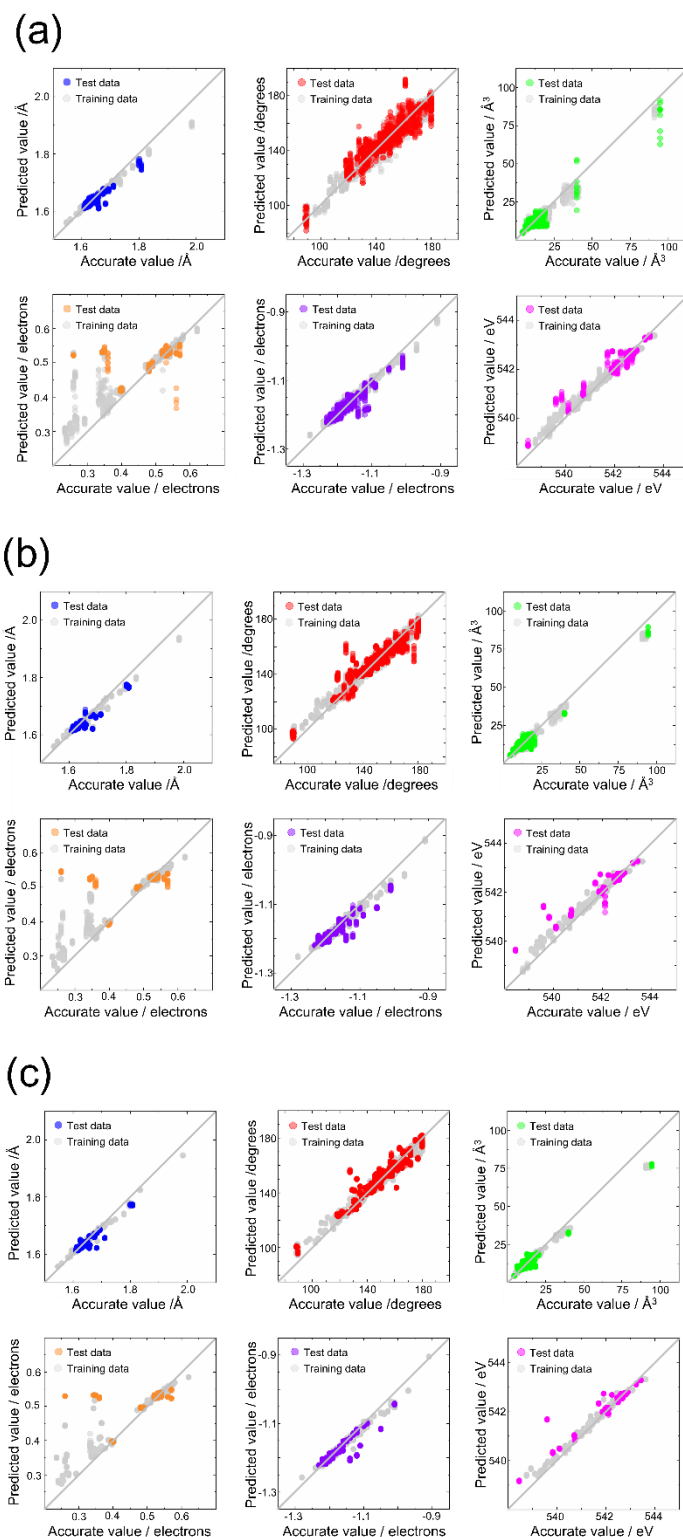


図 5-15. 各ノイズレベルにおける訓練・テストデータの予測結果 (a) Level1, (b) Level5, (c) Level8

### 5.3.2 入力情報:励起エネルギーでそろえた Core-loss スペクトル

入力に core-hole 効果の情報を追加するため、全 Core-loss スペクトルを立ち上がりではなく、励起エネルギーでそろえた。541eV を 0eV として -1~15eV までを 0.1eV 刻みで入力として使用した。541eV 以下の励起エネルギーを持つスペクトルに関しては、541eV 以下の強度は 0、つまりゼロパディングを行った。パラメータの最適化を行った結果、隠れ層の数が 2、ノード数が入力層と同じ、正則化項の係数が  $10^{-7}$  の時、検証データの誤差が最小であった。その時の予測結果を図 5-16 に示す。平均結合距離、平均結合角度、Mulliken 電荷、励起エネルギーの誤差が非常に小さくなっている。特に平均結合距離と Mulliken 電荷は 30%ほど誤差が小さくなっていた。また表に示すようにスペクトル B に関する誤差も同様にかかり減少していた(表 5-3)。

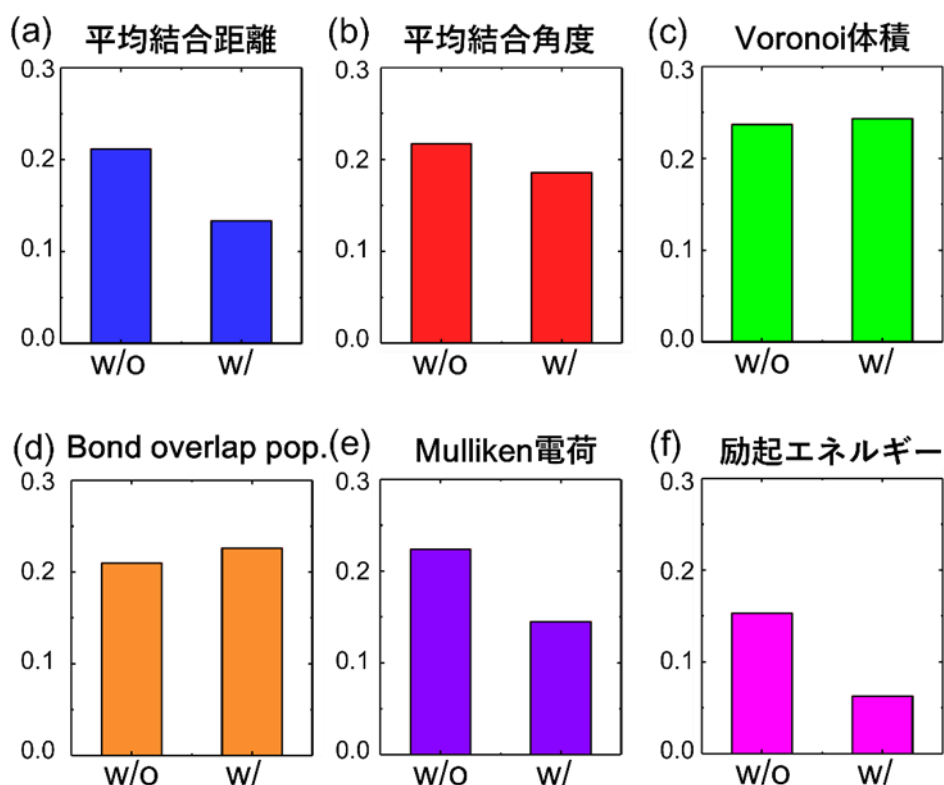


図 5-16. 励起エネルギーを考慮しない場合と考慮する場合の平均絶対誤差の比較

さらに励起エネルギーの考慮の仕方について検証を行った。上述のように励起エネルギーでスペクトルをそろえた場合に加え、5.3.1 と同様に立ち上がりでそろえた後、スカラー値として励起エネルギーを考慮した 161 次元の場合を考え、この 161 次元でさらに励起エ

エネルギーを予測する・しない場合の両方を考えた。その結果を図 5-17 に示す。A が遷移エネルギーでスペクトルをそろえた場合、励起エネルギーをスカラー値として考えた場合かつ遷移エネルギーを予測する場合・しない場合をそれぞれ B, C と表記している。誤差に関して大きさ差は見られないが、励起エネルギーをスカラー値として考慮したほうが誤差が小さくなっていることがわかる。励起エネルギーの情報の抽出方法に合わせてネットワークの係数を学習したほうが、予測誤差が小さくなっていることがわかる。

表 5-3. 励起エネルギーを考慮しない場合と考慮する場合のスペクトル B の正解値と予測値

		w/o	w/
平均結合距離(Å)	正解	1.683	
	予測	1.620	1.654
平均結合角度(degrees)	正解	132	
	予測	155	126
Mulliken電荷(electrons)	正解	-1.14	
	予測	-1.21	-1.14
励起エネルギー(eV)	正解	541.9	
	予測	542.7	542.2

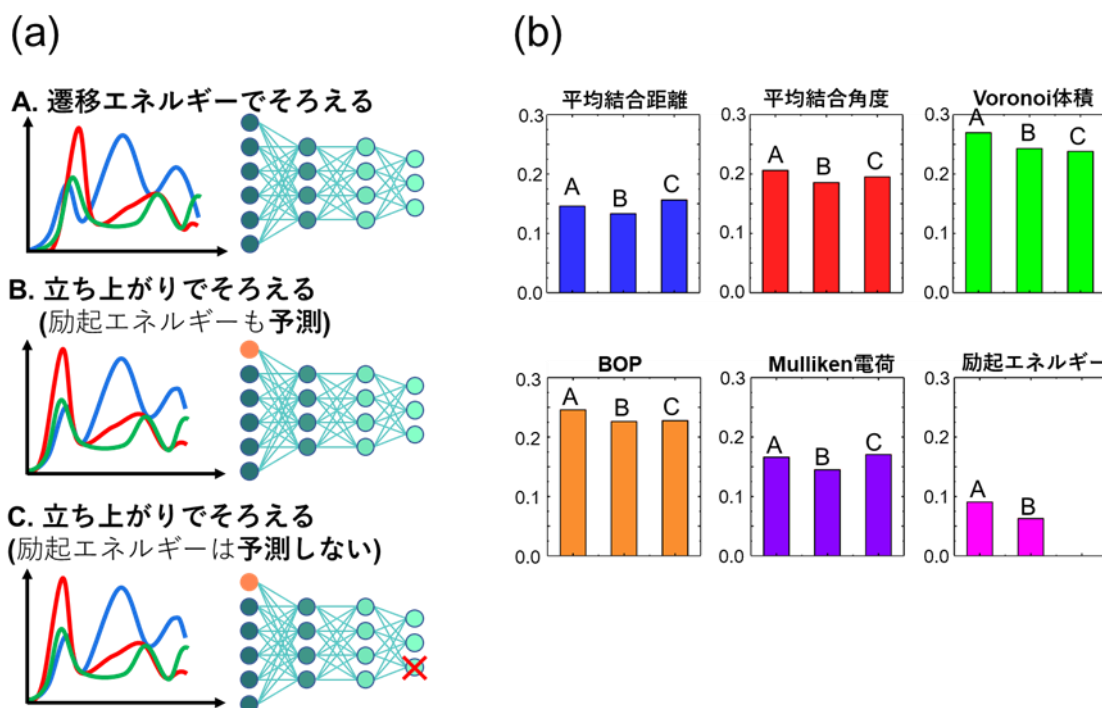


図 5-17. 励起エネルギーの考慮の仕方による平均絶対誤差の比較

### 5.3.3 実験への適用

最後に本手法を実験に適用した。α-Quartz の酸素 K 端を実験で測定した。TEM サンプルは粉砕法により用意した。日本電子製の電子顕微鏡 JEM-ARM200F を使用し、電子の加速電圧は 200keV に設定した。また、EELS の取得にはモノクロメータを使用した。今回使用したモノクロメータは、ゼロロスの幅から推定して 30meV のエネルギー分解能を有していた。

実験で得られたスペクトルと理論計算で得られたスペクトルを図 5-18 に示す。実験と理論計算のスペクトルを比べてみると、ピーク位置に関しては非常によく再現できていることがわかる。その一方で、実験スペクトルは非常にノイズが大きいことがわかる。

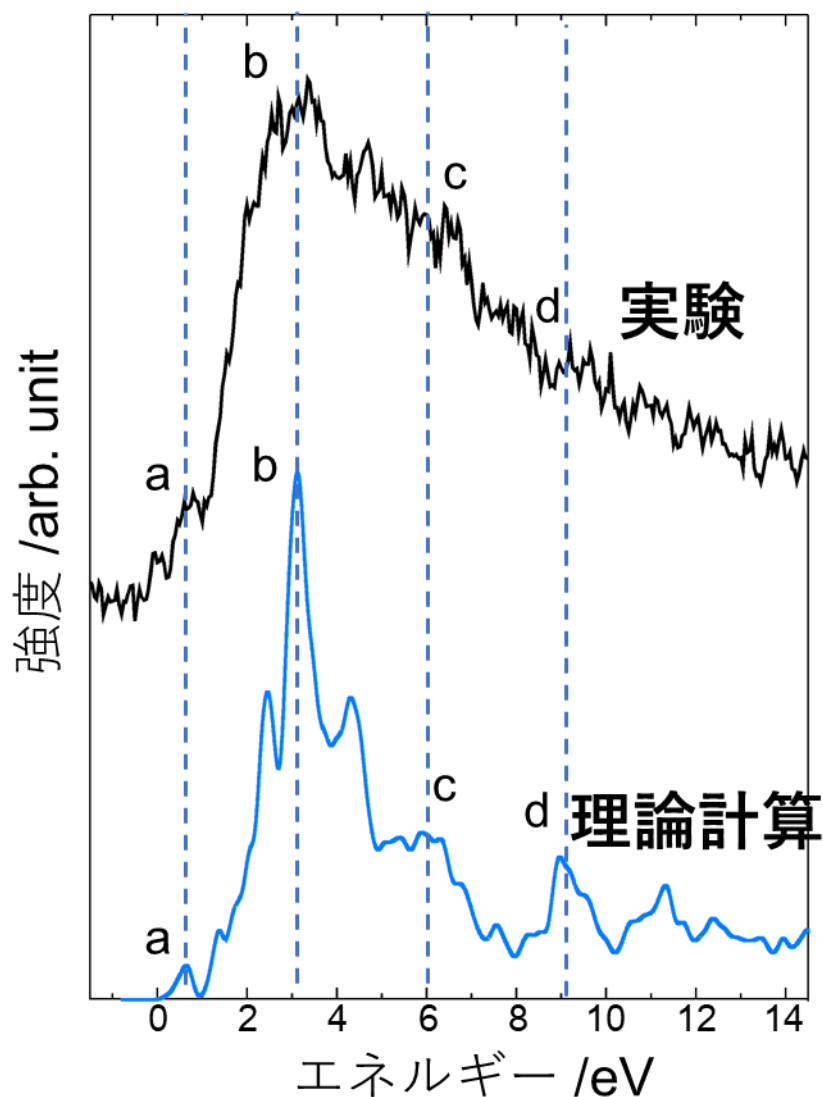


図 5-18. α-Quartz の実験及び計算スペクトル

ノイズはそのまま予測を行った。このモノクロメータのエネルギー分解能(0.03eV)は、酸素の K 端の自然幅約 0.1eV に比べて非常に小さいため、今回は 0.1eV でブロードニングしたスペクトルで学習させた予測器に実験スペクトルを入力した。また実験で得られるスペクトルの強度は、ビームの照射時間や電子数に依存するため任意の値となってしまう。そこで学習時は、それぞれのスペクトルの最大強度が 1 になるように規格化して学習を行った。規格化しても予測精度は大きく変化しないことは確認済みである。実験スペクトルの最大強度を 1 にして予測を行った結果を表 5-4 に示す。実験スペクトルはかなりノイズを含んでいるにもかかわらず非常に高精度に物性を予測できていることがわかる。今回は、すでに訓練データ内に含まれている物質の実験スペクトルを用いたが、ノイズがかなりあるスペクトルに有効であったことから実験への適用が可能であることがわかった。

表 5-4. 実験スペクトルに対する正解値と予測値

	理論(正解)	実験(予測)
平均結合距離 (Å)	1.630	1.620
平均結合角度 (degrees)	147	143
Voronoi体積 (Å <sup>3</sup> )	16.4	17.4
Bond overlap pop. (elec.)	0.53	0.53
Mulliken電荷(elec.)	-1.18	-1.18
励起エネルギー (eV)	542.9	542.4

## 5.4 結論

Core-loss スペクトルを用いた研究の多くは、原子・電子構造に関する定性的な議論を主としている。しかし価数や電荷移動など一部の物性は Core-loss スペクトルから定量的な情報の抽出が可能である<sup>66,165-169</sup>。また溝口らは、Bond overlap population diagram と Core-loss スペクトルを比較することで、界面近傍の酸素 K 吸収端のプレピークの面積から結合の強さを推定できることを見出した<sup>72</sup>。このことから、Core-loss スペクトルを詳細に解析することでこれまで報告されている物性以外も定量化可能であることが示唆されている。一方で、物性により Core-loss スペクトルのどのエネルギー領域に情報が含まれているかを見極めるのは容易なことではない。

本章では、ニューラルネットワークを用いて Core-loss スペクトルから物性を直接定量化する手法を考案した。第3章と同様に SiO<sub>2</sub> の様々な結晶構造のデータを対象とし、幾何的物性として、平均結合距離、平均結合角度、Voronoi 体積を考慮した。また、化学結合に関する情報として、Bond overlap population, Mulliken 電荷、励起エネルギーを考慮した。結果、すべての物性に関して高精度に予測することに成功した。Core-loss スペクトルは一般に非常に局所的な情報を反映しているといわれている。これは平均結合距離と角度が予測できたことと一致している。さらに Voronoi 体積も予測できていることから、Core-loss スペクトルが中距離的な情報も抽出可能な形で含んでいることがわかった。また励起エネルギーを予測できたことから、Core-loss スペクトルの形状そのものに励起エネルギーの情報が含まれていることも明らかになった。さらに Bond overlap population と Mulliken 電荷が予測できたことから、Core-loss スペクトルには基底状態の価電子帯の情報が含まれていることがわかった。また誤差の要因を精査した結果、(1) 仮想的な結晶構造に関してスペクトルを複数計算してデータに追加すること、(2) 励起エネルギーを入力情報に追加すること、により誤差を減らすことが可能であることがわかった。Core-loss スペクトルのどのエネルギー領域と物性が相関しているのかを定性的に議論するために、Core-loss スペクトルを4つの領域に分割し学習・予測を行った結果、Bond overlap population 以外の物性に関しては、7eV までのエネルギー領域にその情報が含まれていることが示唆された。特に平均結合距離は 7eV 全体、平均結合角度は立ち上がりのごく近傍に情報が含まれており、第4章の水分子の結果と整合する結論が得られた。また、Bond overlap population はスペクトル全体にその情報が含まれており、これは分子軌道論から説明することができた。続いて、スペクトルに人工的にノイズを加え予測を行うことで予測器がノイズに関してロバストかどうかを議論した。結果、平均結合距離、Bond overlap population, Mulliken 電荷、励起エネルギーはある程度ノイズに強いことがわかった。さらにノイズを加えたスペクトルで学習を行うことで予測器をよりロバストに構築することができた。一方で、平均結合角度と Voronoi 体積はノイズに弱く、この理由としてこの2つ物性はスペクトルの微細な構造と相関していることが考えられた。特に平均結合角度に関しては、この事実は第4章の水分子の結果と整合していた。



最後にノイズを多く含むような実験スペクトルに本手法を適用した結果、非常に精度よく物性を予測することができた。このことから本手法が実験にも適用可能であることがわかった。本研究では、原子一つ一つのサイトから得られた **Core-loss** スペクトルを利用したため非常に局所的な平均結合距離などを予測したが、ユニットセル内の重み平均スペクトルを用いることでより実材料解析において有用なデータ(バンドギャップ等)を予測することができると期待される。

## 第6章 総括

材料は元素と結晶構造の組み合わせからなる。等組成比の元素の組み合わせだけ考えたとしても、2元系で約5000通り、3元系で500,000通り、4元系で50,000,000通り存在する。当然その中で実際に存在する物質は限られてくるが、組成比や結晶構造を考えるとその組み合わせは途方もない数に達する。これまでの新規材料開発では、理論・実験・計算という3つの柱を基礎とし、研究者の知識や経験を活かしてこの途方もない材料空間の中から新規材料を探索してきた。これまでの材料研究の中で蓄積されてきた膨大なデータを活用してより高速な材料開発を行うための第4の手法としてデータ科学が注目を集めている。この「マテリアルズインフォマティクス」と呼ばれる分野は、過去から蓄積されてきた膨大なデータに対して機械学習等のデータ科学の手法を適用することで、これまでの材料科学が抱えていた問題を解決しつつある。マテリアルズインフォマティクスはデータさえあれば適用可能であるため、理論、実験、計算度の分野にも応用可能であり、今後加速度的にデータが蓄積されていくであろうことを踏まえると、その応用がますます広がっていくと期待される。

これまで新規材料の発見<sup>9-16</sup>、理論計算の代替<sup>17,18</sup>など様々な材料開発プロセスに応用が広がっている。一方で、材料の分析への応用はいまだ進んでいないというのが現状である。材料の分析は、材料の同定や機能の評価、物性のメカニズムを解明など新機材用開発における重要なステップである。そこで本研究では、マテリアルズインフォマティクスの材料分析への応用に目を付けた。様々な分析手法の中でも特に内殻電子励起分光法(Core-loss 分光法)<sup>19,20</sup>への応用に関する研究を行った。内殻電子励起分光法(Core-loss 分光法)は、X線や電子線により内殻電子が伝導帯に遷移する際のエネルギーを計測する手法である。光源(電子線やX線)がnmやÅレベルの波長を有するため、今や原子一個の電子状態を解析することが可能である。さらに近年では、シンクロトロンや電子顕微鏡の性能向上により、優れた時間分解能で測定可能である。そのような実験は格子欠陥内の原子一個レベルの電子状態解析やフェムト秒レベルで起こる化学反応の素過程の解析を可能にする一方で、一度の実験で数千から数万のスペクトルが同時に取得されることを意味する。実験で取得されるCore-loss スペクトルの解釈には理論計算の併用が必須である。しかし、一般的にcore-loss スペクトルの計算には膨大な計算時間を必要とする。また、多様な構造から取得されるスペクトルは、その形状が構造によって複雑に変化するため、スペクトルと原子構造がどのように関係しているのかを理解するのは非常に困難であり、結晶学や量子力学に関する非常に高度な専門知識を必要とする。さらに近年では、core-loss スペクトルを時間・空間分解で測定することが可能になってきた。つまり、一度の測定で取得されるスペクトルの数が急激に増加している。以上のような背景から、そのような膨大な数のスペクトル一つ一つを専門の研究者が理論計算し、解釈するという「研究者駆動型」のCore-loss スペクトル研究だけでは測定されるデータすべてを解析しきることはできない。

このように現在の Core-loss スペクトルの研究手法には以下の2つの大きな問題が存在する。

- I. 実験スペクトルから物質の原子・電子構造を同定するためには、膨大なコストのかかる理論計算が必須である。
- II. 物質の原子構造が得られたとしても、それらとスペクトルの相関性を明らかにするためには専門的な知識を必要とする。

ゆえに、現状では実験データを十分に活用しているとはいえない。

一方、近年材料科学の分野では新しい研究手法としてデータ科学が注目を集めている。分光法の分野も例外ではなく、IR, NMR, (E)XAFS など幅広い解析手法に 응용されている。そこで本博士論文研究ではデータ駆動型のスペクトル解析手法を開発することで内殻電子励起分光法が抱える問題の解決を目的とした。

第3では問題Iを解決するべく、ニューラルネットワークを用いて、基底状態の PDOS から Core-loss スペクトルを予測することを試みた。本章では、 $\text{SiO}_2$  の様々な結晶構造のデータを対象とした。基底状態の伝導体における酸素 PDOS(p 成分)の-1~15eV を入力すると、学習データとは独立した結晶に関しては、Core-loss スペクトルを非常に正確に予測することができたが、 $\text{SiO}_2$  ガラスに関する誤差は結晶に関する誤差の数十倍以上であった。誤差の傾向を解析した結果、ガラスに関して Core-hole 効果を過小評価していたことが大きな誤差の原因であることがわかった。そこで Core-hole 効果と相関があると考えられるバンドギャップを考慮した。結果、バンドギャップを考慮することでガラスに関する誤差は大きく改善された。さらに core-hole 効果は、価電子帯の遮蔽効果によりその強弱が変わる。そこで価電子帯の s, p 成分を入力として考慮し、学習と予測を行った。結果、s 成分では誤差が改善されず、p 成分では誤差が改善された。これは s 軌道が球対称の形状をしていることでどの物質でも遮蔽効果が変わらないことが考えられた。

以上のように、ニューラルネットワークを用いることで基底状態の PDOS から Core-loss スペクトルを予測することに成功した。また、core-hole 効果と相関している情報を追加することで予測精度を向上させることができたことがわかった。

第4章では問題IIを解決するべく、教師なし学習と教師あり学習を組み合わせた新たな手法を考案した。教師なし学習により似た特徴を持つスペクトルとクラスタリングし、その中に共通する元素・構造情報を決定木分析により自動抽出した。デモンストレーションとして14種類の二元系酸化物の O-K 端に適用したところ、直観と一致するようなスペクトル-元素情報相関性を自動抽出することに成功した。また  $\text{SiO}_2$  の多形の O-K 端に適用したところ、決定木から正しくスペクトルを予測することができた。また、決定木を登ることで正しくスペクトルを解釈することに成功した。仮想的な物質に対しても、スペクトルの変化がわずかでないならば正しく予測と解釈を行うことができた。

上記の手法は非常に強力である一方で、決定木が深くなりすぎてしまう点とデンドログラムの階層と決定木の階層が一致しないという欠点を有している。そこでその欠点を克服するため上記の手法を改良した。この手法を水分子の O-K 端に適用したところ、スペクトル

ルの立ち上がり 7eV 付近までの大きな変化は H-O 結合距離と相関があることがわかった。またこれらは手動により発見した相関性と一致した。また立ち上がり近傍の小さなピークの変化は H-O-H 結合角度と相関があることが判明した。このような相関性は、手動で発見するのは困難であり、本手法を適用して初めてあきらかになった。続いて第 3 章で用いた 1000 以上のスペクトルに対して改良版の手法を適用した。その結果、SiO<sub>2</sub> のような結晶データに関するスペクトル-構造相関性を自動抽出することに成功した。

以上のように第 4 章では、スペクトル-構造相関性を自動抽出する手法を構築した。本手法を適用することで直観に合致するような相関性を発見することが可能であることがわかった。また本手法の強みは、人間の能力を超えた多次元を考慮することが可能という点である。ゆえに本手法は Core-loss スペクトルに限らず、他の分光法、あるいはスペクトル以外の対次元データにも適用可能であり、非常に汎用的な手法であると言える

第 5 章では、スペクトルの新たな活用法の検討を行った。Core-loss スペクトルを用いた研究の多くは、原子・電子構造に関する定性的な議論を主としている。価数や電荷移動など一部の物性は Core-loss スペクトルから定量的な情報の抽出が可能である一方で、そのほかの物性に関してはほとんど報告がない。そこで第 5 章では、ニューラルネットワークを用いて Core-loss スペクトルから物性を直接定量化する手法を考案した。第 3 章と同様に SiO<sub>2</sub> の様々な結晶構造のデータを対象とし、幾何的物性として、平均結合距離、平均結合角度、Voronoi 体積を考慮した。また、化学結合に関する情報として、Bond overlap population, Mulliken 電荷、励起エネルギーを考慮した。結果、すべての物性に関して高精度に予測することに成功した。Core-loss スペクトルは一般に非常に局所的な情報を反映しているといわれている。これは平均結合距離と角度が予測できたことと一致している。さらに Voronoi 体積も予測できていることから、Core-loss スペクトルが中距離的な情報も抽出可能な形で含んでいることがわかった。また励起エネルギーを予測できたことから、Core-loss スペクトルの形状そのものに励起エネルギーの情報が含まれていることも明らかになった。さらに Bond overlap population と Mulliken 電荷が予測できたことから、Core-loss スペクトルには基底状態の価電子帯の情報が含まれていることがわかった。また誤差の要因を精査した結果、(1) 仮想的な結晶構造に関してスペクトルを複数計算してデータに追加すること、(2) 励起エネルギーを入力情報に追加すること、により誤差を減らすことが可能であることがわかった。Core-loss スペクトルのどのエネルギー領域と物性が相関しているのかを定性的に議論するために、Core-loss スペクトルを 4 つの領域に分割し学習・予測を行った結果、Bond overlap population 以外の物性に関しては、7eV までのエネルギー領域にその情報が含まれていることが示唆された。特に平均結合距離は 7eV 全体、平均結合角度は立ち上がりのごく近傍に情報が含まれており、第 4 章の水分子の結果と整合する結論が得られた。また、Bond overlap population はスペクトル全体にその情報が含まれており、これは分子軌道論から説明することができた。続いて、スペクトルに人工的にノイズを加え予測を行うことで予測器がノイズに関してロバストかどうかを議論した。結果、平均結合距離、Bond overlap population, Mulliken 電荷、励起エネルギーはある程度ノイズに強いことがわかった。さらにノイズを加

えたスペクトルで学習を行うことで予測器をよりロバストに構築することができた。一方で、平均結合角度と Voronoi 体積はノイズに弱く、この理由としてこの2つ物性はスペクトルの微細な構造と相関していることが考えられた。特に平均結合角度に関しては、この事実は第4章の水分子の結果と整合していた。

最後にノイズを多く含むような実験スペクトルに本手法を適用した結果、非常に精度よく物性を予測することができた。このことから本手法が実験にも適用可能であることがわかった。本研究では、原子一つ一つのサイトから得られた Core-loss スペクトルを利用したため非常に局所的な平均結合距離などを予測したが、ユニットセル内の重み平均スペクトルを用いることでより実材料解析において有用なデータ(バンドギャップ等)を予測することができると期待される。

以上のように本研究では、マテリアルズインフォマティクス手法を内殻電子励起分光法に適用した。本研究で考案した手法やアイデアは、分光法で取得されるあらゆるスペクトルデータに適用可能であることを最後に強調する。

## 参考文献

1. Bremser, W. *HOSE-A NOVEL SUBSTRUCTURE CODE*. *Analytica Chimica Acta* **103**, (1978).
2. Anker, L. S. & Jurs, P. C. Prediction of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts by Artificial Neural Networks. *Anal. Chem.* **64**, 1157–1164 (1992).
3. Varmuza, K., Penchev, P. N. & Scsibraný, H. Maximum Common Substructures of Organic Compounds Exhibiting Similar Infrared Spectra. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **38**, 420–427 (1998).
4. Ramprasad, R., Batra, R., Pailania, G., Mannodi-Kanakkithodi, A. & Kim, C. Machine learning in materials informatics: recent applications and prospects. *npj Comput. Mater.* **3**, (2017).
5. Pedregosa, F. *et al.* Scikit-learn: Machine Learning in Python. *J. Mach. Learn. Res.* **12**, 2825–2830 (2012).
6. Tokui, S., Oono, K., Hido, S. & Clayton, J. *Chainer: a Next-Generation Open Source Framework for Deep Learning*. (2015).
7. Xu, T. *et al.* TensorFlow: A System for Large-Scale Machine Learning. in *12th USENIX Symposium on Operating Systems Design and Implementation* 265–619 (2016).
8. Ueno, T., Rhone, T. D., Hou, Z., Mizoguchi, T. & Tsuda, K. COMBO: An efficient Bayesian optimization library for materials science. *Mater. Discov.* **4**, 18–21 (2016).
9. Ramprasad, R., Batra, R., Pailania, G., Mannodi-Kanakkithodi, A. & Kim, C. Machine learning in materials informatics: recent applications and prospects. *npj Comput. Mater.* **3**, 54 (2017).
10. Schütt, K. T., Arbabzadah, F., Chmiela, S., Müller, K. R. & Tkatchenko, A. Quantum-chemical insights from deep tensor neural networks. *Nat. Commun.* **8**, 13890 (2017).
11. Balachandran, P. V., Young, J., Lookman, T. & Rondinelli, J. M. Learning from data to design functional materials without inversion symmetry. *Nat. Commun.* **8**, (2017).
12. Seko, A., Hayashi, H., Kashima, H. & Tanaka, I. Matrix- and tensor-based recommender systems for the discovery of currently unknown inorganic compounds. *Phys. Rev. Mater.* **2**, (2018).
13. Ikebata, H., Hongo, K., Isomura, T., Maezono, R. & Yoshida, R. Bayesian molecular design with a chemical language model. *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **31**, 379–391 (2017).
14. Faber, F. A., Lindmaa, A., Anatole Von Lilienfeld, O. & Armiento, R. Machine

- Learning Energies of 2 Million Elpasolite  $\delta$ ABC 2 D 6 P Crystals.  
doi:10.1103/PhysRevLett.117.135502
15. Schütt, K. T., Sauceda, H. E., Kindermans, P.-J., Tkatchenko, A. & Müller, K.-R. SchNet – A deep learning architecture for molecules and materials. *J. Chem. Phys.* **148**, 241722 (2018).
  16. Xie, T. & Grossman, J. C. Crystal Graph Convolutional Neural Networks for an Accurate and Interpretable Prediction of Material Properties. (2018).  
doi:10.1103/PhysRevLett.120.145301
  17. Carleo, G. & Troyer, M. Solving the quantum many-body problem with artificial neural networks. *Science (80-. )*. **355**, 602–606 (2017).
  18. Brockherde, F. *et al.* Bypassing the Kohn-Sham equations with machine learning. *Nat. Commun.* **8**, 872 (2017).
  19. Egerton, R. F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. (Springer US, 2011). doi:10.1007/978-1-4419-9583-4
  20. Brown, L. M. The ultimate analysis. *Nature* **366**, 721–721. (1993).
  21. Miyata, T. & Mizoguchi, T. Fabrication of thin TEM sample of ionic liquid for high-resolution ELNES measurements. *Ultramicroscopy* **178**, 81–87 (2017).
  22. Iakoubovskii, K., Mitsuishi, K., Nakayama, Y. & Furuya, K. Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy. *Microsc. Res. Tech.* **71**, 626–631 (2008).
  23. MITCHELL, D. R. G. Determination of mean free path for energy loss and surface oxide film thickness using convergent beam electron diffraction and thickness mapping: a case study using Si and P91 steel. *J. Microsc.* **224**, 187–196 (2006).
  24. Crozier†, P. A. Measurement of inelastic electron scattering cross-sections by electron energy-loss spectroscopy. *Philos. Mag. B* **61**, 311–336 (1990).
  25. Krivanek, O. L. *et al.* Vibrational spectroscopy in the electron microscope. *Nature* **514**, 209–212 (2014).
  26. Miyata, T. *et al.* Measurement of vibrational spectrum of liquid using monochromated scanning transmission electron microscopy–electron energy loss spectroscopy. *Microscopy* **63**, 377–382 (2014).
  27. Egoavil, R. *et al.* Atomic resolution mapping of phonon excitations in STEM-EELS experiments. *Ultramicroscopy* **147**, 1–7 (2014).
  28. Hage, F. S. *et al.* Nanoscale momentum-resolved vibrational spectroscopy. *Sci. Adv.* **4**, eaar7495 (2018).
  29. Lourenço-Martins, H. & Kociak, M. Vibrational Surface Electron-Energy-Loss Spectroscopy Probes Confined Surface-Phonon Modes. *Phys. Rev. X* **7**, 041059 (2017).

30. Lagos, M. J., Trügler, A., Hohenester, U. & Batson, P. E. Mapping vibrational surface and bulk modes in a single nanocube. *Nature* **543**, 529–532 (2017).
31. Wu, Y., Li, G. & Camden, J. P. Probing Nanoparticle Plasmons with Electron Energy Loss Spectroscopy. *Chem. Rev.* **118**, 2994–3031 (2018).
32. Cherqui, C., Thakkar, N., Li, G., Camden, J. P. & Masiello, D. J. Characterizing Localized Surface Plasmons Using Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67**, 331–357 (2016).
33. Schaffer, B., Grogger, W., Kothleitner, G. & Hofer, F. Comparison of EFTEM and STEM EELS plasmon imaging of gold nanoparticles in a monochromated TEM. *Ultramicroscopy* **110**, 1087–1093 (2010).
34. Colliex, C., Kociak, M. & Stéphan, O. Electron Energy Loss Spectroscopy imaging of surface plasmons at the nanometer scale. *Ultramicroscopy* **162**, A1–A24 (2016).
35. Koh, A. L. *et al.* Electron energy-loss spectroscopy (EELS) of surface plasmons in single silver nanoparticles and dimers: Influence of beam damage and mapping of dark modes. *ACS Nano* **3**, 3015–3022 (2009).
36. van Benthem, K. *et al.* Graded interface models for more accurate determination of van der Waals–London dispersion interactions across grain boundaries. *Phys. Rev. B* **74**, 205110 (2006).
37. Yin, D., Chen, C., Saito, M., Inoue, K. & Ikuhara, Y. Ceramic phases with one-dimensional long-range order. *Nat. Mater.* **18**, 19–23 (2019).
38. LAKNER, H., RAFFERTY, B. & BROCKT, G. Electronic structure analysis of (In, Ga, Al) N heterostructures on the nanometre scale using EELS. *J. Microsc.* **194**, 79–83 (1999).
39. Gutiérrez-Sosa, A. *et al.* Band-gap-related energies of threading dislocations and quantum wells in group-III nitride films as derived from electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. B* **66**, 035302 (2002).
40. Kobayashi, S., Fisher, C. A. J., Kuwabara, A., Ukyo, Y. & Ikuhara, Y. Quantitative analysis of Li distributions in battery material  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  using Fe M<sub>2,3</sub>-edge and valence electron energy loss spectra. *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **66**, 254–260 (2017).
41. Ikarashi, N. & Manabe, K. Electronic structure analysis of Zr silicate and Hf silicate films by using spatially resolved valence electron energy-loss spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **94**, 480–486 (2003).
42. Potapov, P. L., Engelmann, H.-J., Zschech, E. & Stöger-Pollach, M. Measuring the dielectric constant of materials from valence EELS. *Micron* **40**, 262–268 (2009).
43. Dorner, B., Burkel, E., Illini, T. & Peisl, J. First measurement of a phonon



- dispersion curve by inelastic X-ray scattering. *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter* **69**, 179–183 (1987).
44. Le Tacon, M. *et al.* Inelastic x-ray scattering study of superconducting SmFeAsO<sub>1-x</sub>Fy single crystals: Evidence for strong momentum-dependent doping-induced renormalizations of optical phonons. *Phys. Rev. B* **80**, 220504 (2009).
  45. Bolmatov, D. *et al.* Emergent optical phononic modes upon nanoscale mesogenic phase transitions. *Nano Lett.* **17**, 3870–3876 (2017).
  46. vom Felde, A., Sprösser-Prou, J. & Fink, J. Valence-electron excitations in the alkali metals. *Phys. Rev. B* **40**, 10181–10193 (1989).
  47. Tirao, G., Stutz, G., Silkin, V. M., Chulkov, E. V & Cusatis, C. Plasmon excitation in beryllium: Inelastic x-ray scattering experiments and first-principles calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 11 (2007).
  48. Egerton, R. F. Limits to the spatial, energy and momentum resolution of electron energy-loss spectroscopy. *Ultramicroscopy* **107**, 575–586 (2007).
  49. Krivanek, O. L. *et al.* Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. *Nature* **464**, 571–574 (2010).
  50. Jia, C. L. *et al.* Oxygen octahedron reconstruction in the SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> heterointerfaces investigated using aberration-corrected ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, (2009).
  51. Mizoguchi, T. *et al.* Atomic-Scale Identification of Individual Lanthanide Dopants in Optical Glass Fiber. 5058–5063 (2013). doi:10.1021/nn400605z
  52. Dickey, E. C., Fan, X. & Pennycook, S. J. Structure and Chemistry of Yttria-Stabilized Cubic-Zirconia Symmetric Tilt Grain Boundaries. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1361–1368 (2004).
  53. Gao, P. *et al.* Atomic-scale structure relaxation, chemistry and charge distribution of dislocation cores in SrTiO<sub>3</sub>. *Ultramicroscopy* **184**, 217–224 (2017).
  54. Miyata, T., Uesugi, F. & Mizoguchi, T. Real-space analysis of diffusion behavior and activation energy of individual monatomic ions in a liquid. *Sci. Adv.* **3**, e1701546 (2017).
  55. Gloter, A. *et al.* Atomically resolved mapping of EELS fine structures. *Materials Science in Semiconductor Processing* **65**, 2–17 (2017).
  56. Suenaga, K. *et al.* Visualizing and identifying single atoms using electron energy-loss spectroscopy with low accelerating voltage. *Nat. Chem.* **1**, 415–418 (2009).
  57. Senga, R. & Suenaga, K. Single-atom electron energy loss spectroscopy of light elements. *Nat. Commun.* **6**, (2015).

58. Wang, Y. *et al.* Towards atomically resolved EELS elemental and fine structure mapping via multi-frame and energy-offset correction spectroscopy. *Ultramicroscopy* **184**, 98–105 (2018).
59. Kimoto, K. *et al.* Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS. *Nature* **450**, 702–704 (2007).
60. Farges, F., Brown, G. & Rehr, J. Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. *Phys. Rev. B* **56**, 1809–1819 (1997).
61. Tohei, T. *et al.* Direct imaging of doped fluorine in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> superconductor by atomic scale spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 193107 (2009).
62. Paterson, J. H. & Krivanek, O. L. ELNES OF 3d TRANSITION-METAL OXIDES H. Variations with oxidation state and crystal structure. *Ultramicroscopy* **32**, 319–325 (1990).
63. Riedl, T., Gemming, T. & Wetzig, K. Extraction of EELS white-line intensities of manganese compounds: Methods, accuracy, and valence sensitivity. *Ultramicroscopy* **106**, 284–291 (2006).
64. Garvie, L. A. J., Craven, A. J. & Brydson, R. Use of electron-energy loss near-edge fine structure in the study of minerals. *American Mineralogist* **79**, 411–425 (1994).
65. Okazaki, T., Suenaga, K., Lian, Y., Gu, Z. & Shinohara, H. Direct EELS observation of the oxidation states of Sm atoms in Sm@C<sub>2n</sub> metallofullerenes (74 ≤ 2n ≤ 84). *J. Chem. Phys.* **113**, 9593–9597 (2000).
66. Wang, Z. L., Yin, J. S. & Jiang, Y. D. EELS analysis of cation valence states and oxygen vacancies in magnetic oxides. *Micron* **31**, 571–580 (2000).
67. Bocher, L. *et al.* Direct evidence of Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> charge ordering in the ferrimagnetic hematite-ilmenite Fe<sub>1.35</sub>Ti<sub>0.65</sub>O<sub>3-δ</sub> thin films. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 167202 (2013).
68. Chen, Y. L. *et al.* Dynamics of Chemical Bonding Mapped by Energy-Resolved 4D Electron Microscopy. *Science (80- )*. **325**, 178–181 (2009).
69. Haruta, M. *et al.* Visualization of hybridization states with atomic resolution using electron energy loss spectroscopy mapping. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 83712 (2012).
70. Gauquelin, N. *et al.* Atomically resolved EELS mapping of the interfacial structure of epitaxially strained LaNiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> superlattices. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, 195140 (2014).
71. Muller, D. A. *et al.* Atomic-scale chemical imaging of composition and bonding by aberration-corrected microscopy. *Science (80- )*. **319**, 1073–1076 (2008).
72. Mizoguchi, T. *et al.* Chemical bonding, interface strength, and oxygen K electron-energy-loss near-edge structure of the CuAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface. *Phys. Rev. B - Condens.*

- Matter Mater. Phys.* **74**, 235408 (2006).
73. Schlom, D. G. *et al.* Elastic strain engineering of ferroic oxides. *MRS Bull.* **39**, 118–130 (2014).
  74. Nishida, S. *et al.* Effect of local coordination of Mn on Mn-L2,3 edge electron energy loss spectrum. *J. Appl. Phys.* **114**, (2013).
  75. Bugnet, M., Radtke, G. & Botton, G. A. Oxygen 1s excitation and tetragonal distortion from core-hole effect in BaTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 201107 (2013).
  76. Chen, P.-T. *et al.* First-principle calculations analysis of ELNES splitting for Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinels related to atomic local symmetry. *Ultramicroscopy* **140**, 51–56 (2014).
  77. Ootsuki, S. *et al.* Impact of local strain on Ti-L 2,3 electron energy-loss near-edge structures of BaTiO<sub>3</sub>: a first-principles multiplet study. *Microscopy* **63**, 249–254 (2014).
  78. Saifullah, M. S. M., Botton, G. A., Boothroyd, C. B. & Humphreys, C. J. Electron energy loss spectroscopy studies of the amorphous to crystalline transition in FeF<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **86**, 2499–2504 (1999).
  79. Ráksi, F. *et al.* Ultrafast x-ray absorption probing of a chemical reaction. *J. Chem. Phys.* **104**, 6066–6069 (1996).
  80. Bressler, C. & Chergui, M. Ultrafast x-ray absorption spectroscopy. *Chem. Rev.* **104**, 1781–1812 (2004).
  81. Bressler, C. *et al.* Femtosecond XANES Study of the Light-Induced Spin Crossover Dynamics in an Iron(II) Complex. *Science (80-. )*. **323**, 489–492 (2009).
  82. van Bokhoven, J. A. *et al.* Activation of Oxygen on Gold/Alumina Catalysts: In Situ High-Energy-Resolution Fluorescence and Time-Resolved X-ray Spectroscopy. *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 4651–4654 (2006).
  83. Polte, J. *et al.* Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1296–1301 (2010).
  84. Mizoguchi, T., Ohta, H., Lee, H. S., Takahashi, N. & Ikuhara, Y. Controlling interface intermixing and properties of SrTiO<sub>3</sub>-based superlattices. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2258–2263 (2011).
  85. Thiel, S. *et al.* Electron Scattering at Dislocations in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interfaces. (2008). doi:10.1103/PhysRevLett.102.046809
  86. Suenaga, K. & Koshino, M. Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge. *Nature* **468**, 1088–1090 (2010).
  87. Chi, M. *et al.* Atomic and electronic structures of the SrVO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> interface. *J.*

- Appl. Phys.* **110**, 046104 (2011).
88. Hojo, H. *et al.* Atomic structure of a CeO<sub>2</sub> grain boundary: The role of oxygen vacancies. *Nano Lett.* **10**, 4668–4672 (2010).
  89. Huang, R. *et al.* Oxygen-vacancy ordering at surfaces of lithium manganese(III,IV) oxide spinel nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 3053–3057 (2011).
  90. Tanaka, I. *et al.* Identification of ultradilute dopants in ceramics. *Nat. Mater.* **2**, 541–545 (2003).
  91. Yamamoto, K. *et al.* Improved Cyclic Performance of Lithium-Ion Batteries: An Investigation of Cathode/Electrolyte Interface via In Situ Total-Reflection Fluorescence X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **118**, 9538–9543 (2014).
  92. Xue, D. *et al.* Accelerated search for materials with targeted properties by adaptive design. *Nat. Commun.* **7**, 11241 (2016).
  93. Ye, W., Chen, C., Wang, Z., Chu, I.-H. & Ong, S. P. Deep neural networks for accurate predictions of crystal stability. *Nat. Commun.* **9**, 3800 (2018).
  94. Seko, A. *et al.* Prediction of Low-Thermal-Conductivity Compounds with First-Principles Anharmonic Lattice-Dynamics Calculations and Bayesian Optimization. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 205901 (2015).
  95. Lee, J., Seko, A., Shitara, K., Nakayama, K. & Tanaka, I. Prediction model of band gap for inorganic compounds by combination of density functional theory calculations and machine learning techniques. *Phys. Rev. B* **93**, 115104 (2016).
  96. Nagai, R., Akashi, R., Sasaki, S. & Tsuneyuki, S. Semi-local machine-learned kinetic energy density functional with third-order gradients of electron density. *Guest Editor. Spec. Top. Data-Enabled Theor. Chem. J. Chem. Phys.* **148**, 241737 (2018).
  97. Podryabinkin, E. V. & Shapeev, A. V. Active learning of linearly parametrized interatomic potentials. *Comput. Mater. Sci.* **140**, 171–180 (2017).
  98. Smith, J. S., Nebgen, B., Lubbers, N., Isayev, O. & Roitberg, A. E. Less is more: Sampling chemical space with active learning. *J. Chem. Phys.* **148**, 241733 (2018).
  99. Deringer, V. L., Csányi, G. & Proserpio, D. M. Extracting Crystal Chemistry from Amorphous Carbon Structures. *ChemPhysChem* **18**, 873–877 (2017).
  100. Deringer, V. L., Pickard, C. J. & Csányi, G. Data-Driven Learning of Total and Local Energies in Elemental Boron. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 156001 (2018).
  101. Chmiela, S., Sauceda, H. E., Müller, K.-R. & Tkatchenko, A. Towards exact molecular dynamics simulations with machine-learned force fields. *Nat. Commun.* **9**, 3887 (2018).
  102. Takahashi, A., Seko, A. & Tanaka, I. Conceptual and practical bases for the high

- accuracy of machine learning interatomic potentials: Application to elemental titanium. doi:10.1103/PhysRevMaterials.1.063801
103. Kiyohara, S., Oda, H., Tsuda, K. & Mizoguchi, T. Acceleration of stable interface structure searching using a kriging approach. *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 2–6 (2016).
  104. Wu, S. Q. *et al.* An adaptive genetic algorithm for crystal structure prediction. *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 35402–6 (2014).
  105. Chen, S. Y., Zheng, F., Wu, S. Q. & Zhu, Z. Z. An improved genetic algorithm for crystal structure prediction. *Curr. Appl. Phys.* **17**, 454–460 (2017).
  106. Kikuchi, S., Oda, H., Kiyohara, S. & Mizoguchi, T. Bayesian optimization for efficient determination of metal oxide grain boundary structures. *Phys. B Condens. Matter* **532**, 24–28 (2018).
  107. Kiyohara, S. & Mizoguchi, T. Effective search for stable segregation configurations at grain boundaries with data-mining techniques. *Physica B: Condensed Matter* (2016). doi:10.1016/j.physb.2017.05.019
  108. Ju, S. *et al.* Designing Nanostructures for Phonon Transport via Bayesian Optimization. doi:10.1103/PhysRevX.7.021024
  109. Toyoura, K. *et al.* Machine-learning-based selective sampling procedure for identifying the low-energy region in a potential energy surface: A case study on proton conduction in oxides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **93**, 054112 (2016).
  110. Oda, H., Kiyohara, S., Tsuda, K. & Mizoguchi, T. Transfer learning to accelerate interface structure searches. *J. Phys. Soc. Japan* **86**, (2017).
  111. Zhu, Q., Samanta, A., Li, B., Rudd, R. E. & Frolov, T. Predicting phase behavior of grain boundaries with evolutionary search and machine learning. doi:10.1038/s41467-018-02937-2
  112. Bassman, L. *et al.* Active learning for accelerated design of layered materials. *npj Comput. Mater.* **4**, 74 (2018).
  113. Seko, A., Hayashi, H., Nakayama, K., Takahashi, A. & Tanaka, I. Representation of compounds for machine-learning prediction of physical properties. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **95**, 1–11 (2017).
  114. Steinhardt, P. J., Nelson, D. R. & Ronchetti, M. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys. Rev. B* **28**, 784–805 (1983).
  115. Bartók, A. P., Kondor, R. & Csányi, G. On representing chemical environments. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **87**, 1–16 (2013).
  116. Isayev, O. *et al.* Universal fragment descriptors for predicting properties of inorganic crystals. *Nat. Commun.* **8**, 15679 (2017).

117. Jain, A. *et al.* Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Mater.* **1**, 011002 (2013).
118. Draxl, C. & Scheffler, M. NOMAD: The FAIR concept for big data-driven materials science. *MRS Bull.* **43**, 676–682 (2018).
119. Kirklin, S. *et al.* The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies. *npj Comput. Mater.* **1**, 15010 (2015).
120. Toher, C. *et al.* The AFLOW Fleet for Materials Discovery. in *Handbook of Materials Modeling* 1–28 (Springer International Publishing, 2018). doi:10.1007/978-3-319-42913-7\_63-1
121. Ong, S. P. *et al.* Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis. *Comput. Mater. Sci.* **68**, 314–319 (2013).
122. Hjorth Larsen, A. *et al.* The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 273002 (2017).
123. Long, C. J. *et al.* Rapid structural mapping of ternary metallic alloy systems using the combinatorial approach and cluster analysis. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 072217 (2007).
124. Granda, J. M., Donina, L., Dragone, V., Long, D.-L. & Cronin, L. Controlling an organic synthesis robot with machine learning to search for new reactivity. *Nature* **559**, 377–381 (2018).
125. Raccuglia, P. *et al.* Machine-learning-assisted materials discovery using failed experiments. *Nature* **533**, 73–76 (2016).
126. Gilad Kusne, A. *et al.* On-the-fly machine-learning for high-throughput experiments: search for rare-earth-free permanent magnets. doi:10.1038/srep06367
127. Maksov, A. *et al.* Deep learning analysis of defect and phase evolution during electron beam-induced transformations in WS<sub>2</sub>. *npj Comput. Mater.* **5**, 12 (2019).
128. Ziletti, A., Kumar, D., Scheffler, M. & Ghiringhelli, L. M. Insightful classification of crystal structures using deep learning. *Nat. Commun.* **9**, 2775 (2018).
129. Li, L. *et al.* Machine learning-enabled identification of material phase transitions based on experimental data: Exploring collective dynamics in ferroelectric relaxors. *Sci. Adv.* **4**, eaap8672 (2018).
130. Li, X. *et al.* Manifold learning of four-dimensional scanning transmission electron microscopy. *npj Comput. Mater.* **5**, 5 (2019).
131. Hansen, M. E. & Smedsgaard, J. A New Matching Algorithm for High Resolution Mass Spectra. doi:10.1016/j.jasms.2004.03.008
132. Demuth, W., Karlovits, M. & Varmuza, K. Spectral similarity versus structural similarity: Mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **516**, 75–85 (2004).

133. Aihara, S., Hamamoto, M., Iwamitsu, K., Okada, M. & Akai, I. High precision modeling of a damped oscillation in coherent phonon signals by Bayesian inference. *AIP Adv.* **7**, (2017).
134. Cuny, J., Xie, Y., Pickard, C. J. & Hassanali, A. A. Ab Initio Quality NMR Parameters in Solid-State Materials Using a High-Dimensional Neural-Network Representation. *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 765–773 (2016).
135. Kotula, P. G., Keenan, M. R. & Michael, J. R. Automated analysis of SEM X-ray spectral images: A powerful new microanalysis tool. *Microsc. Microanal.* **9**, 1–17 (2003).
136. Timoshenko, J., Lu, D., Lin, Y. & Frenkel, A. I. Supervised Machine-Learning-Based Determination of Three-Dimensional Structure of Metallic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5091–5098 (2017).
137. Carbone, M. R., Yoo, S., Topsakal, M. & Lu, D. Classification of local chemical environments from x-ray absorption spectra using supervised machine learning. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 033604 (2019).
138. Suzuki, Y., Hino, H., Kotsugi, M. & Ono, K. Automated estimation of materials parameter from X-ray absorption and electron energy-loss spectra with similarity measures. *npj Comput. Mater.* **5**, 39 (2019).
139. Timoshenko, J. *et al.* Neural Network Approach for Characterizing Structural Transformations by X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **120**, (2018).
140. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
141. Sham, L. J. & Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
142. Perdew, J. P. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. in *AIP Conference Proceedings* **577**, 1–20 (AIP, 2001).
143. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
144. Mizoguchi, T. *et al.* First-principles calculations of ELNES and XANES of selected wide-gap materials: Dependence on crystal structure and orientation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, (2004).
145. Nufer, S., Gemming, T., Elsässer, C., Köstlmeier, S. & Rühle, M. Core-hole effect in the ELNES of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: experiment and theory. *Ultramicroscopy* **86**, 339–342 (2001).
146. Kingma, D. P. & Ba, J. Adam: A Method for Stochastic Optimization. *arXiv:1412.6980 [cs.LG]* 1–15 (2014).

147. Duchi, J., Hazan, E. & Singer, Y. Adaptive Subgradient Methods for Online Learning and Stochastic Optimization. *J. Mach. Learn. Res.* **12**, 2121–2159 (2011).
148. Mizoguchi, T., Olovsson, W., Ikeno, H. & Tanaka, I. Theoretical ELNES using one-particle and multi-particle calculations. *Micron* **41**, 695–709 (2010).
149. Ikeno, H. & Mizoguchi, T. Basics and applications of ELNES calculations. *Microscopy* **66**, 305–327 (2017).
150. Mizoguchi, T. & Tanaka, I. Core-hole effects on theoretical electron-energy-loss near-edge structure and near-edge x-ray absorption fine structure of MgO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **61**, 2180–2187 (2000).
151. Tomita, K., Miyata, T., Olovsson, W. & Mizoguchi, T. Core–Exciton Interaction in Sodium L 2,3 edge Structure Investigated Using the Bethe–Salpeter Equation. *J. Phys. Chem. C* **120**, 9036–9042 (2016).
152. Olovsson, W., Tanaka, I., Puschnig, P. & Ambrosch-Draxl, C. Near-edge structures from first principles all-electron Bethe–Salpeter equation calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 104205 (2009).
153. Tomita, K., Miyata, T., Olovsson, W. & Mizoguchi, T. Strong excitonic interactions in the oxygen K-edge of perovskite oxides. *Ultramicroscopy* **178**, 105–111 (2017).
154. Ikeno, H. Ab-Initio Multiplet Calculations of Fe-L2,3 X-ray Absorption Spectra in LiF<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and FePO<sub>4</sub>. *Mater. Trans.* **56**, 1448–1451 (2015).
155. Ikeno, H., de Groot, F. M. F., Stavitski, E. & Tanaka, I. Multiplet calculations of L 2,3 x-ray absorption near-edge structures for 3d transition-metal compounds. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 104208 (2009).
156. Clark, S. J. *et al.* First principles methods using CASTEP. *Z. Krist.* **220**, 567–570 (2005).
157. Tanaka, I. & Adachi, H. Calculation of core-hole excitonic features on Al-edge x-ray-absorption spectra of  $\alpha$ . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **54**, 4604–4608 (1996).
158. Mauchamp, V., Jaouen, M. & Schattschneider, P. Core-hole effect in the one-particle approximation revisited from density functional theory. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, (2009).
159. Jiang, N. & Spence, J. C. H. Core-hole effects on electron energy-loss spectroscopy of Li<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B* **69**, 115112 (2004).
160. Czaja, W. & Granacher, I. a Relation Between Gap Energy and Dielectric Constant in Semiconductors of Diamond Structure. *Helv. Phys. acta* **36**, 1073- (1963).
161. Kiyohara, S., Miyata, T., Tsuda, K. & Mizoguchi, T. Data-driven approach for the prediction and interpretation of core-electron loss spectroscopy. *Sci. Rep.* **8**, 13548



- (2018).
162. Yeh, C.-H. Classification and regression trees (CART). *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **12**, 95–96 (1991).
  163. Breiman, L., Friedman, J., Stone, C. J. & Olshen, R. A. Classification and regression trees Regression trees. *Wadsworth Belmont, CA* 358 (1984). doi:10.1002/widm.8
  164. Kiyohara, S., Tsubaki, M., Kunyen, L. & Mizoguchi, T. Quantitative estimation of properties from core-loss spectrum via neural network. *J. Phys. Mater.* **2**, 024003 (2019).
  165. Manceau, A., Marcus, M. A. & Grangeon, S. Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy. *Am. Mineral.* **97**, 816–827 (2012).
  166. Varela, M. *et al.* Atomic-resolution imaging of oxidation states in manganites. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, (2009).
  167. Tan, H., Verbeeck, J., Abakumov, A. & Van Tendeloo, G. Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS. *Ultramicroscopy* **116**, 24–33 (2012).
  168. Grisolia, M. N. *et al.* Hybridization-controlled charge transfer and induced magnetism at correlated oxide interfaces. *Nat. Phys.* **12**, 25 (2016).
  169. Marinova, M. *et al.* Depth Profiling Charge Accumulation from a Ferroelectric into a Doped Mott Insulator. *Nano Letters* **15**, 2533–2541 (2015).

## 研究業績一覽

### 発表論文

#### 筆頭著者

- ① S. Kiyohara, T. Mizoguchi, "Investigation of segregation of silver at copper grain boundaries by first principles and empirical potential calculations", *AIP-Conference Proc.*, AIP Publishing, **1763**, 1, 040001, (2016).
- ② S. Kiyohara, H. Oda, K. Tsuda, T. Mizoguchi, "Acceleration of stable interface structure searching using a kriging approach", *Jpn. J. Appl. Phys.*, IOP Publishing, **55**, 4, 045502, (2016).
- ③ S. Kiyohara, H. Oda, T. Miyata, T. Mizoguchi, "Prediction of interface structures and energies via virtual screening", *Sci. Adv.*, AAAS, **11**, 2, e1600746, (2016).
- ④ S. Kiyohara and T. Mizoguchi, "Effective search for stable segregation configurations at grain boundaries with data-mining techniques", *Physica B Condens. Matter*, Elsevier **532**, 9–14 (2017).
- ⑤ S. Kiyohara and T. Mizoguchi, "Searching the stable segregation configuration at the grain boundary by a Monte Carlo tree search" *J. Chem. Phys.* **148**, 241741–241741 (2018).
- ⑥ S. Kiyohara, T. Miyata, K. Tsuda and T. Mizoguchi "Data-driven approach for the prediction and interpretation of core-electron loss spectroscopy" *Sci. Rep.*, Nature publishing, **8** 13548 (2018)
- ⑦ S. Kiyohara, M. Tsubaki and T. Mizoguchi "Quantification of properties from Core-loss spectra via neural network", *J. Phys. Mat.*, J. Phys. Mater., AIP Publishing, **2**, 024003, (2019).
- ⑧ S. Kiyohara and T. Mizoguchi "Machine learning for Core-loss spectrum: Automated interpretation via both supervised and unsupervised learning", *AMTC Letters*, JFCC, accepted.

#### 共著者

- ⑨ H. Oda, S. Kiyohara and T. Mizoguchi, "Machine Learning for Systematic Prediction of Grain Boundary Structure and Energy", *AMTC Lett.*, Japan Fine Ceramics Center, **5**, pp112-113, (2016).
- ⑩ S. Kikuchi, S. Kiyohara, H. Oda and T. Mizoguchi, "Efficient Interface Structure Searching using

Geostatistics Approach", *AMTC Lett.*, Japan Fine Ceramics Center, 5, pp100-101, (2016).

- ⑪ S. Kikuchi, H. Oda, S. Kiyohara, and T. Mizoguchi, "Bayesian optimization for efficient determination of metal oxide grain boundary structures", *Phys. B Condens. Matter*, ELSEVIER, 532, pp24-28, (2017).
- ⑫ H. Oda, S. Kiyohara, K. Tsuda, and T. Mizoguchi, "Transfer Learning to Accelerate Interface Structure Searches", *J. Phys. Soc. Jpn. (Letter)*, The Physical Society of Japan, 86, 123601-1-4, (2017).
- ⑬ I. Daigo, S. Kiyohara, T. Okada, D. Okamoto, and Y. Goto, "Element-based optimization of waste ceramic materials and glasses recycling", *Resour. Conserv. Recycl.*, ELSEVIER, 133, pp375-384, (2018).
- ⑭ R. Otani, S. Kiyohara, Y. Sugimori and T. Mizoguchi, "Machine learning for structure property relationship of crystalline interface", *AMTC Letters*, Japan Fine Ceramics Center, accepted (2019).
- ⑮ H. Oda, S. Kiyohara and T. Mizoguchi, "Machine learning for structure determination and investigating the structure-property relationships of interfaces", *J. Phys. Mat.*, AIP Publishing, 2, 034005, (2019).

## 解説・総説

- ① 溝口照康, 宮田智衆, 清原慎, 中澤克昭, 杉森悠貴, "走査透過型電子顕微鏡法によるガラス, イオン液体, および気体の構造解析", *セラミックス*, vol.54, No.2, 66-71, (2019).
- ② 清原慎, 溝口照康, "機械学習を用いた物質界面構造の高速決定", *真空と表面*, vol.62, No.3, 130-135, (2019).
- ③ 清原慎, 溝口照康, "機械学習を活用した界面構造探索とスペクトル解析", 人工知能学会, in press, (2019).
- ④ 溝口照康, 清原慎, "EELS と第一原理計算によるエキシトン, 原子振動および van der Waals 力の解析", *セラミックス*, accepted
- ⑤ 溝口照康, 清原慎, "機械学習を活用したスペクトル解析", *ISOTOPE NEWS*, accepted

## 発行物

### 国際学会発表

- ① S. Kiyohara, T. Mizoguchi, "Effective Search for Grain Boundary Structure with Data Mining", International Conference on Advanced Materials IUMRS-ICAM 2015, Jeju, South Korea, Oct. 2015. Poster
- ② S. Kiyohara, T. Mizoguchi, "Application of Non-linear Regression to predict Grain Boundary Structure and Energy", 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science, P3-22, Tokyo, Japan, Nov. 2015. Poster
- ③ S. Kiyohara, T. Mizoguchi, "Prediction of interface structure and energy with an aid of information science", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, MTL5782, Hawaii, America, Dec. 2015. Poster
- ④ S. Kiyohara, T. Mizoguchi, "Reconstruction and interpretation of ELNES using sparse representation", EDGE 2017: Enhanced Data Generated by Electrons, P058, Okinawa, Japan, May. 2017. Poster
- ⑤ S. Kiyohara, T. Miyata and T. Mizoguchi, "Data Driven Approach to Reconstruct and Interpret ELNES/XANES Spectra", CPMD2017, No. 30, Tsukuba, Japan, Oct. 2017. Poster
- ⑥ S. Kiyohara and T. Mizoguchi, "ACCELERATION OF INTERFACE STRUCTURE SEARCHING VIA BAYSIAN OPTMIZATION AND TRANSFER LEARNING", IMRC2018, SD2-O014, Cancon, Mexico, Aug. 2018. Oral
- ⑦ S. Kiyohara, T. Miyata and T. Mizoguchi, "MACHINE LEARNING-AIDED INTERPRETAION AND PREDICTION OF CORE-LOSS SPECTRUM", IMRC2018, SD2-O033, Cancon, Mexico, Aug. 2018. Oral
- ⑧ S. Kiyohara and T. Mizoguchi, "Machine Learning Approach to Discover the Correlation between Core-loss Spectra and Materials Information via Clustering and Decision Trees", MRS2018 fall meeting, GI01.05, Boston, America, Nov. 2018. Poster

- ⑨ S. Kiyohara and T. Mizoguchi, “Machine learning for Core-loss spectrum: Automated interpretation via both supervised and unsupervised learning”, AMTC6, 1011, Nagoya, Aichi, Jun. 2019. Poster

## 国内学会発表

査読あり

- ① 清原慎, 溝口照康, "情報科学的手法を用いた結晶粒界構造およびエネルギーの予測", 日本金属学会 2015 年春期講演大会, P52, 東京, 2015 年 3 月. ポスター
- ② 清原慎, 溝口照康, "Informatics approach to predict grain boundary structure and energy", 日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会, 13amE\_SM4-07, 京都, 2015 年 5 月, 口頭
- ③ 清原慎, 溝口照康, "情報科学的手法を用いた結晶粒界構造およびエネルギーの予測", 日本金属学会 2015 年秋期講演大会, S1・25, 福岡, 2015 年 9 月 口頭
- ④ 清原慎, 溝口照康, "マテリアルズインフォマティクスに基づいた結晶粒界構造およびエネルギーの効率的探索", 第 35 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2P09, 東京, 2015 年 10 月 ポスター
- ⑤ 清原慎, 溝口照康, "複数の統計手法を用いた不純物の粒界偏析サイトと濃度の最適化", 第 19 回情報論的学習理論ワークショップ IBIS2016, D2-32, 京都, 2016 年 10 月 ポスター
- ⑥ 清原慎, 溝口照康, "モンテカルロ木探索を用いた粒界における偏析サイトと濃度の決定", 日本セラミック協会 2017 年年会春, 1P238, 東京, 2017 年 3 月 ポスター
- ⑦ 清原慎, 溝口照康, "非負値行列因子分解を用いた ELNES スペクトルの再現と解釈", 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 30amD\_I5-01, 京都, 2017 年 5 月 口頭
- ⑧ 清原慎, 溝口照康, “データ駆動型アプローチに基づく ELNES スペクトルの再現及び解釈”, 第 40 回ケモインフォマティクス討論会, P6, 山口, 2017 年 10 月 ポスター
- ⑨ 清原慎, 溝口照康 “モンテカルロ木探索を用いた粒界偏析挙動の解析”, 日本セラミック協会 2018 年年会春, 1P066, 仙台, 2018 年 3 月 ポスター

- ⑩ 清原慎、椿真史、溝口照康，“機械学習を用いた内殻電子励起スペクトルからの物性予測”，応用物理学会 2019 年春季学術講演会, 9a-W321-11, 東京, 2019 年 3 月 口頭
- ⑪ 清原慎、椿真史、溝口照康，“ニューラルネットワークを用いた内殻電子励起スペクトルの予測”，金属学会 2019 年春期講演大会, 206, 東京, 2019 年 3 月 口頭
- ⑫ 清原慎、椿真史、溝口照康，“機械学習を用いた ELNES の予測と物性定量化”，顕微鏡学会 第 75 回学術講演会, 2amE\_I3-5, 名古屋, 2019 年 6 月 口頭

査読あり

## 受賞

- ① 第 9 回 LCA 学会, **優秀口頭発表賞**
- ② International Conference on Advanced Materials IUMRS-ICAM 2015, Best Poster Award
- ③ 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science, Best Poster Award
- ④ CPMD2017, Best Poster Award
- ⑤ 第 46 回応用物理学会, 講演奨励賞

## 謝辞

本研究は、東京大学生産技術研究所 溝口照康教授の指導の下行われました。溝口先生には、修士と博士課程計5年間熱心にご指導いただきました。特に、沖縄での国際学会前と日本学術振興会特別研究員への申請書作成時期の精神的にきつかった時に親身に相談に乗っていただきました。溝口研でなければ、博士課程を無事修了することはできなかったと思います。心より感謝申し上げます。

東京大学新領域創成科学研究科情報生命科学専攻 津田宏治教授には修士・博士課程ともに研究に関して機械学習の観点から何度もアドバイスいただきました。専門知識の乏しかった私にもわかりやすく丁寧にご指導いただき感謝申し上げます。

産業総合研究所人工知能研究センター機械学習研究チーム 椿真史博士には、私の知らなかった機械学習手法や専門家ならではのテクニックを教えていただきました。本博士論文すべての内容に的確なアドバイスいただき非常に心強かったです。心より感謝申し上げます。

同研究室(現東北大学助教) 宮田智衆博士とは、修士と博士課程計5年間ともに研究を行いました。ご自分が忙しいときも、深夜まで議論していただくなど溝口先生と同じくらいお世話になりました。厚く御礼申し上げます。

同研究室 富田皓太君、鴨井静さん、宮本京子さん、小田尋美さん、勝倉裕貴君、中澤克昭君、菊地駿君、杉森悠貴君、大谷龍剣君、Liao Kunyen 君、Xie Yaoshu 君、柴田基洋先生、菊政翔君、鈴木叡輝君のおかげで、5年間楽しい研究室生活を送ることができます。皆様ののおかげで博士課程を修了することができます。心より感謝申し上げます。

最後に、博士課程に進学することを快諾し、温かく応援してくれた家族に心より感謝申し上げます。

2019年5月吉日

清原慎