

# 次元削減法とそのスペクトル解析への応用

Dimensionality Reduction and Its Application to Spectral Analysis

<sup>名古屋大学</sup> 未来材料・システム研究所 教授 Shunsuke Muto <sup>岐阜大学</sup> **志賀元紀** <sup>工学部 准教授</sup> **芯賀元紀** (理化学研究所 客員研究員) Motoki Shiga

## し はじめに

フォトン(赤外線、レーザー、X線など)、電子、イオンな どの量子ビームを物質に照射して得られる応答から物質の性 質を調べる分光法(spectroscopy)は、近年の計測機器のデ ジタル化とこれらを制御するコンピュータの高速化及びメ モリの増大によって自動化が急速に進んだ。そこで試料の指 定された領域を小さく絞った量子ビームで走査し、各標本点 からの分光データ(スペクトル)を高速で網羅的に収集する 手法は各計測分野で一般的になりつつあり、透過電子顕微鏡 (TEM)分光の分野ではスペクトラムイメージ法(spectrum (spectral) imaging:SI)と呼ばれる。各点から得られたスペ クトルは、物質の物理的・化学的性質を反映しており、異な るスペクトル毎に分類して表示すれば測定領域における組成/物性の分布像となることがSI法の名前の由来となっている<sup>1)</sup>。図1に走査TEM (STEM) -SIの概念図を模式的に示す。STEM-X線/可視光/電子エネルギー損失分光、二次イオン質量分析 (SIMS)、顕微ラマン及び赤外分光などの他の分光データとデータ構造は共通である。互いに重なり合ったスペクトルデータから物理的/化学的に意味のある (解釈可能な)成分を分離・抽出し、それぞれのスペクトル成分の空間分布を表示するテクニックは、分析化学、情報統計学、信号処理、機械学習・インフォマティクス分野などでそれぞれケモメトリックス (chemometrics)、多変量スペクトル分解 (multivariate curve resolution : MCR)、ブラインド信号源分離 (blind source separation:BSS)、次元削減 (dimensionality



図1 STEM-EDX/EELS-SIの概念図

redution) などと呼ばれている。本稿ではこれらを総称して 次元削減法と呼び、その基礎概念と応用例を解説する。

### (2) 次元削減とは何か

図1では分光法としてエネルギー分散特性X線 (EDX) 分 光または電子エネルギー損失分光 (EELS) を例としている  $M^{2,3}$ 、図2に示すように、一般にSIデータ全体は、試料座標 における画素数と検出器チャンネル数の積 $N_x \times N_y \times N_E$ 点から なる (データキューブと呼ばれる) 3次元構造を持っている。 ここでm (= $N_x \times N_y$ ) 個の各座標点における個々のスペクト ルデータ $\mathbf{D}_i = (d_{i1}, d_{i2}, ..., d_{iN_E})^{T}$  (Tは転置を表す。また、i=1, ..., m) を $N_E$ 次元の列ベクトルとみなすことができる。 すると実験データを格納したデータキューブは結局m個の 列ベクトルの集まりであり、m行× $N_E$ 列の行列 $\mathbf{D} = (\mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, ..., \mathbf{D}_m)^{T}$ で表されることが分かる。

次に列ベクトル $\mathbf{D}_i$ は*i*番目の標本点(試料座標)の組成/ 化学状態を表すスペクトルなので、試料上で同じ組成/化 学状態を持つ点があればそのスペクトル $\mathbf{D}_j$  (*i* ≠ *j*) とは $\mathbf{D}_i$  =  $a\mathbf{D}_j$  (*a* : 正のスカラー定数) あるいは幾何学的には二つのベ クトルは平行である。このとき $\mathbf{D}_i$ と $\mathbf{D}_j$ は一次従属の関係に ある、という。そこでもし任意の列ベクトル $\mathbf{D}_i$ が

のように*K*個 (*K*<<*m*) の互いに平行でない列ベクトルの一 次結合で表されるような列ベクトルの組 (行列) **S**= (**S**<sub>1</sub>, **S**<sub>2</sub>, …, **S**<sub>K</sub>) (ただし, **S**<sub>k</sub> = ( $s_{1k}$ ,  $s_{2k}$ , …,  $s_{N_{kk}}$ )<sup>T</sup>, k=1, …, *K*) とそ れぞれの*k*番目成分スペクトルの*i*番目の標本点での重み (濃 度)を表す行列**C** = (**C**<sub>1</sub>, **C**<sub>2</sub>, …, **C**<sub>k</sub>) (ただし, **C**<sub>k</sub> = ( $c_{1k}$ ,  $c_{2k}$ , …,  $c_{mk}$ )<sup>T</sup>, k = 1, …, K)を見つけることができたとする。す ると行列**D**は図2に示すように、

という行列方程式で表されることになる。すなわち多数の標 本点から得られたスペクトルデータを少数の代表スペクトル (基底ベクトルという)の重み和で表わすことができた。この ように次元の大きい実験データを次元の小さい行列の積で表 す数学的な手続きを次元削減という。式(2)のような行列S. Cの組は無限に考えられる。しかしもし物理的に意味のある 行列C.Sの組を見つけることができれば、例えば行列Cの第 k列 $C_k$ の要素を強度値とする $N_x \times N_y$ 画素の像として並べ替 えると、行列**S**のk列目のスペクトル成分が表す組成/化学 状態の空間分布図が得られることになる(図2参照)。STEM -EDXによる元素マッピングは、特定の元素の特性X線ピー クを基底ベクトルにとってそれぞれ対応するC<sub>4</sub>を表示した ものということができる。またSTEM-EELS-SIデータにお いて、先験的にそこに含まれている相のスペクトルがすべ て既知であれば、それらを基底ベクトルとして式(2)のS行 列に格納し、多重線形最小二乗フィット (mult-linear leastsquare fit; MLLS-fit) と呼ばれる手続きでCについて解けば、 同様にそれぞれの相分布が得られる。

### 、次元削減法の基礎

行列方程式 (2) において、既知なデータが実験データ**D**の みで、**C**, **S**がどちらも未知な場合はどうすればいいであろう か。実際の実験データにはノイズが含まれるため式 (2) は、



図2 次元削減法(式(2))の概念模式図

 $\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{S}^{\mathrm{T}} + \mathbf{E} \quad (3)$ 

に置き換えられる。したがって次元削減の一般概念は、「デー タ行列Dが与えられたとき || D-CS<sup>T</sup> || <sup>2</sup>を最小にする行列 C, Sの組を探す」という最適化問題に帰着される<sup>20</sup>。このと き || A || を行列Aのノルムと呼び、ノイズモデルEをどうと るかに依存する。ガウスノイズを仮定したときのユークリッ ドノルム (Aのすべての要素の二乗和平方根) が最も簡単な 例である (最小二乗フィットに相当する)。

#### 3.1 特異値分解と主成分分析

各点から取得したスペクトルはすべてが独立ではなく、互 いに相関関係を持っているはずである。前節で述べたように 各スペクトルはいくつかの限られた数の基底ベクトル(ス ペクトル)の一次結合で表される。しかし微量な成分ベクト ルはノイズによって統計的に検出限界以下の強度かもしれ ない。主成分分析 (principal component analysis; PCA) は、 データに含まれる特徴量をその重要性の順番に抽出する基 本的な数学的手続きを与える<sup>4</sup>。データ行列**D**を特異値分解 (singular value decomposition; SVD) すると:

 $\mathbf{D} = \mathbf{U} \Sigma \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \tag{4}$ 

ただし**U**, **V**はそれぞれ左及び右特異ベクトル行列、 $\Sigma$ は行 列**D**の特異値を対角成分に持つ行列である。PCAのためには 式 (4) は

 $\mathbf{D} = \mathbf{T}\mathbf{P}^{\mathrm{T}} \tag{5}$ 

と書き換えられる。ここで $\mathbf{P}$  (= $\mathbf{V}$ ) を $n \times n$ ローディング (loading) 行列と呼び、各列ベクトルは主成分 (loadingまた は endmember と呼ぶ) を表す。一方 $\mathbf{T}$  (= $\mathbf{U}\Sigma$ ) を $m \times n$ スコ ア (score) 行列と呼び、各成分のデータへの貢献度 (重みま たは abundance) を表す。式 (5) は式 (2) と同じ形をしてお り、PCAで得られる $\mathbf{T}$ , **P**は行列方程式 (2) の解の一つであ ることが分かる。通常PCA (SVD) では**P**の各列の大きさを1 に規格化するので、**T**の要素 $T_{ij}$ は*i*番目の標本点における*j*番 目の成分の相対濃度を表すことになる。

ここでPCA解のPの各列の成分(基底)ベクトルは(特異 値分解の特性上)互いに直交していることに注意してほしい。 二つのベクトルが直交するとは、その内積がゼロになること である。もし直交する二つのスペクトルがあるチャンネルで 重なり合うならば、どちらかのスペクトルがそこで負の値を 持たなければならない。現実の分光スペクトルでは、各チャ ンネルの計数は常に正またはゼロの値をとる。したがって二 つの基底ベクトルが直交するということは、スペクトルが互 いに重なり合わない場合以外に無い。すなわちPCA解は、自 明な解を除いて一般的に物理的/化学的に解釈可能な解では ないことが分かる。

PCAはデータ行列Dに含まれるスペクトル群の持つ傾向 を大きい方から、すなわち特異値の大きい順に抽出する。こ の数学的手続きは剛体力学における慣性モーメントの三次 元の主軸変換と等価であり<sup>5</sup>、幾何学的にはN<sub>E</sub>次元空間にお けるデータ点の集合をN<sub>E</sub>次元ハイパー楕円体と近似してそ の直交主軸を長いものから順次見つけていくことと同等であ る。このアナロジーで考えると、PCAの第一成分はデータ点 の集合の重心に対応する。これは全実験スペクトルの平均を 与える。例えばSTEM-EDXデータであれば、測定領域全体 の平均組成を与えるピーク群になる<sup>6)</sup> 第二、第三成分は平均 組成と直交する方向に、順次平均からのずれの大きい順に異 なる組成領域を抽出する。ある領域で平均組成に比べて含有 割合の少ない元素はそこで負のピーク値を示す。PCA解は一 般に解釈不能と述べたが、成分数が2-3個であればこのよう に定性的な考察は可能である。またある程度以上のノイズを 含むデータでは、特異値が小さい主成分ベクトルがノイズレ ベルと区別がつかなくなる (特異値の大きさが同等になる)。 言い換えると特異値の打ち切り値を指定することでデータに 含まれる主なノイズ成分を除去することができる。SVDの結 果として得られた特異値を大きい順にプロットしたものを Scree プロット (図3) と呼ぶ。このプロットが屈曲して平た んな傾向を持ち始める成分数以上では、特徴量がノイズと判 別できなくなるという意味で、式(4)における特異値及び特 異ベクトル行列を打ち切って再構成することがPCAによる ノイズ除去の一般的な考え方である。3.3節で改めて扱うが、 同様にこの打ち切り成分数を大まかなデータ固有の独立成分 数として判定することができる<sup>4,6)</sup>。



図3 Scree プロットの例。この例では有意な成分数は3(±1程度)と 判定される

436

#### 3.2 非負値行列分解 (NMF)

PCAは数学的に明快で解が一意に決まる一方、得られる直 交基底ベクトル (スペクトル)の組はあくまで数学的な存在 であり、必ずしもそのまま物理/化学的に解釈できない。そ こで基底ベクトルの直交性条件を外し、行列**S**, **C**のすべて の要素が非負であるという現実に即した拘束条件をつけて 式 (2)を解く手法を非負値行列分解 (non-negative matrix factorization; NMF)という<sup>7)</sup>。

NMFの最も基本的な解法は、交互最小二乗法 (alternating least-square; ALS) と呼ばれる。今、式 (2) または式 (3) において、乱数をその要素とするサイズ $N_{E^{\times}}K$ の行列Sを用意する。ただし成分数Kはあらかじめ決めておく必要がある。次に式 (2) の両辺に右から行列Sを掛けると

 $\mathbf{DS} = \mathbf{C} \left( \mathbf{S}^{\mathrm{T}} \mathbf{S} \right) \tag{6}$ 

となる。( $S^TS$ ) はサイズ $K \times K$ の正方行列なので逆行列が計算 でき、これを式 (6) の両辺に右から掛けることによってCに ついて解くことができ、

 $\mathbf{C} = \mathbf{DS} \left( \mathbf{S}^{\mathrm{T}} \mathbf{S} \right)^{-1} \tag{7}$ 

が得られる。これをCの妥協解と呼ぶ。ここで得られた行列 Cにおいて負の値をすべてゼロに置き換える。同様にして今 度は式 (7) で得られたCの転置行列 $C^{T}$ を式 (2) の両辺に左 から掛けて式 (6),式 (7) と同様に今度はSについて解くこ とができ、

 $\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{D} = (\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{C})\mathbf{S}^{\mathrm{T}} \quad \dots \qquad (8)$ 

 $\mathbf{S}^{\mathrm{T}} = \left(\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{C}\right)^{-1}\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{D} \quad \dots \qquad (9)$ 

ここで再び式 (9) で得られた行列**S**において負の値をすべて ゼロに置き換える。このように式 (6) –式 (9) の各ステップ において、式 (7)、式 (9) で得られた妥協解中で負の要素を 強制的にゼロに置き換える作業を繰り返し適用することで最 終的に  $\|$  **D**-**CS**<sup>T</sup> $\|$ <sup>2</sup> (ここではユークリッドノルム)を最小 にする非負行列**C**, **S**の組が得られ、行列**E**にはフィッティン グ残差が排出される<sup>23,7)</sup>。

NMF-ALS法には、(1) データサイズ (標本点数*m*) が大き くなると各反復計算ステップで逆行列を計算する時間が増大 するため収束するまでに時間がかかる<sup>7)</sup>、(2) 成分数をあら かじめ何らかの方法で決めておく必要がある<sup>8)</sup>、(3) 解が一 意的に決まらない(局所解にトラップされやすい)<sup>8)</sup>、という 問題点が内在している。(1) については、各ステップで**S**ま たは**C**行列の列ベクトルを小さなブロックに分けて最適化す る階層ALS (hierarchical ALS; HALS) が広く使われる<sup>9,10)</sup>。 (2),(3) の問題については次節以下で論じる。

#### 3.3 有意成分数Kの決定

NMFは成分スペクトルが直交せず、一般に成分解も一意 的に決まらないため、正しい成分数の選択は極めて重要であ る。間違った数の成分数を設定すると、全データを一次結合 で表現するための各成分スペクトルは、その辻褄合わせのた めに恐らく正しい強度分布/スペクトル形状からずれるであ ろうからである<sup>8</sup>。

データサイズがあまり大きくなく、一回の行列分解に要す る時間が短ければ、予測される成分数から始めて、排出され る E 行列の実空間マップが構造を持たないランダムパターン になるまで一つずつ要素数を増やすことが考えられる。しか しデータに含まれるノイズがガウスノイズのみではない場合 (走査プローブ強度の揺らぎ、検出器固有のノイズパターン など)には、何らかの前処理(3.1節のPCAによって切り分け られたマイナー成分を捨てて再構成したデータを使うことも 一つの方法である)を施してそのような非統計ノイズをあら かじめスクリーニングしておくことが望ましい。

成分数が全く分からない場合は、3.1節で紹介したScree プロットは一つの目安になる<sup>4)</sup>。データによってはScree プ ロットが明確な屈曲点を持たず、成分数の特定が困難な場合 があり得る。その他にもMalinowskiのIND 関数と呼ばれる 経験式<sup>11)</sup>、ベイズ推定に基づく手法<sup>12,13)</sup>などこれまで様々な 提案がなされてきたが、ノイズレベルに近い微量成分の有無 を判定するのは現実的に難しい問題である。実際に分離され た成分スペクトルのプロファイルやその空間分布が適切に解 釈できるかどうかによって最終的判断は使用者に委ねられ る。STEM データでは試料の組織像が同時に得られているの で、分離された成分のプロファイルとその空間分布をみれば それが物理的に有意なものであるかどうか判断することはそ れほど難しくない。しかし最近になってSTEM-EDXデータ の場合において統計学的に明確な判断基準が提案されてい る<sup>14</sup>ので是非参考にしていただきたい。

## 4 NMF応用上の注意

#### 4.1 解の一意性と成分間クロストーク

NMFが正しく機能すると、STEM-EDX-SIデータから抽 出された行列Sの列ベクトルは試料中に存在する物理的に意 味のあるいくつかの「相」の組成を反映した特性X線ピーク から成る成分スペクトルであり、対応する行列Cの列ベクト ルの値をもとのN<sub>x</sub>×N<sub>y</sub>画素に強度プロットするとその相の 空間分布を与える。同様にSTEM-EELS-SIデータであれば、 組成だけでなくそれぞれで異なる化学状態を反映した成分ス ペクトルとその分布を与える。

しかし例えば本来のスペクトル成分(基底列ベクトル)が

 $S_1, S_2$ であるとき、 $S_1 - S_2$ と $S_2$ もまた基底ベクトルであり得 る。ALS, HALSアルゴリズムは、スパース(疎)な解に収束 する傾向があるので、EELSなど成分スペクトル間に重なり がある場合には図4の例に示すような成分スペクトル間のク ロストークを起こすことがある。これはある成分スペクトル の特定のピーク位置で強度がゼロにまで落ちこむ不自然な プロファイルを示すので、ベテランの研究者であればすぐに 判別できるが、初学者が陥りやすい誤りの一つである。行列 Sの初期値を変えて繰り返しNMFを適用するとこのような クロストーク (差スペクトル) の無い解を得られることがあ る<sup>7)</sup>。一つのスマートな解決法として、我々はスコア行列C の列ベクトル間に緩やかな直交性 (soft orthogonality; SO) を課すアルゴリズムを提案した<sup>15,16)</sup>。STEM-SIデータのよう にサイズの小さいプローブで走査する場合は、ある標本点上 で二つ以上の相が重なり合っている確率は小さいので、以下 のコスト関数を最小化する:

$$\left\|\mathbf{D} - \mathbf{CS}^{\mathrm{T}}\right\|^{2} + w(\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{C} - \mathbf{I}) \quad \dots \quad (10)$$

ここで【は単位行列、wは空間重なりの度合いを調整する0か

ら1の値をとるパラメータである。行列Cの各列ベクトルC<sub>i</sub> の大きさが規格化されていれば、すべての列ベクトルが直交 するとき (内積C<sub>i</sub>·C<sub>j</sub>= $\delta_{ij}$ ; ただし $\delta_{ii}$ =1,  $\delta_{ij}$ =0 for  $i \neq j$ )、す なわち成分間の空間重なりが全くないときC<sup>T</sup>Cは単位行列 に等しくなる。実際にはこの式 (10) のwの値によって行列 Cの各列ベクトルが互いに直交する確率を調節する。図4に 示すようにSOペナルティーが無いときに生じるクロストー クがわずかなwを導入することで劇的に改善される。その 他にも全く異なる概念に基づくアルゴリズムであるが、各 endmember (成分スペクトル)の存在率100%である標本 点がどこかにあれば (純画素 (pure pixel) 仮定という)、そ のような成分を基底ベクトルとして探し出す頂点成分解析 (vertex component analysis; VCA) は計算コストが小さく かつ一意的な解を持つ優れた手法である<sup>17,18</sup>。

#### 4.2 バックグラウンドとノイズの問題

分光法によって、バックグラウンドの取り扱いが異なるの で注意が必要である。これまで取り扱ってきたようなSTEM -EELS/EDXでは、バックグラウンド自体は試料位置によっ



図4 NMF-SO適用事例。(a) 半導体メモリ素子断面のADF-STEM像。(b) (a) の各構成部のSi-L2.3標準スペクトル。(c) (a) の枠内から取得したSTEM-EELS-SIデータにNMF-SO三成分分解した結果。SOパラメータw=0のとき(上段)SiとSiNのスペクトル間にクロストークが生じているが、わずかなw値(w=0.01)の設定でクロストークが改善され、正しいスペクトル成分とその空間分布に分離されている

て試料厚さや含まれる元素の原子番号など情報を反映して おり、情報伝達の意味からは一般にバックグラウンドをその まま差し引かずに解析することが望ましい。具体例として、 樹脂包埋したリチウムイオン二次電池正極活物質LiCoO2 (LCO) 粒子の酸素K殻吸収スペクトルのNMF解析結果を 図5に示す<sup>2,19,22)</sup>。図5 (a) はバックグラウンドを差し引いて NMFを適用した結果、第三成分のスペクトルの矢印で示し た部分に強度異常が見られる。これは吸収端の前のバックグ ラウンド領域(強度ゼロ領域)に課された非負条件とガウス ノイズ仮定 (ノイズが正しい解の周りに正規分布するとい う仮定) が競合したことが原因である。そこでスムーズに単 調減少するバックグラウンドを拘束条件として仮定し、内殻 励起吸収スペクトルの微細構造を主情報とするNMFを設計 し、バックグラウンドを差し引かずに三成分解析した結果が 図5 (b) である。第三成分は包埋樹脂の炭素のポストエッジ バックグラウンド成分であることが明確になっている。前節 で紹介した例でも同様だが、正しいスペクトル成分に分離す ることに成功すると、各成分の空間分布も定量的に正しいも のになることに注目してほしい。

信号/ノイズ比 (SNR) が小さい場合は、ノイズモデルと してポアソンノイズを仮定することが適切である。ポアソン ノイズの厳密な適用には、計測データにおいて検出器感度校 正をする前の生のカウント数を取り扱わなければならない。 そこで **|| D-CS<sup>T</sup> ||**<sup>2</sup>を最適化するために現実の低SNRデー タのノイズ特性を模擬したKLダイバージェンスを誤差関数 とすることが提案されている<sup>7,20)</sup>。このモデルは未だ十分に 現実のデータでテストされていないが、低SNRの模擬データ では、ガウスノイズモデルより優れていることが示されてい る<sup>20-22)</sup>。

#### 4.3 ラウンドロビンテスト

これまで次元削減法の基礎と実際の問題に適用する際の注 意点を紹介してきた。最近はインターネット上のリポジトリ サイトに様々なプログラムが公開されており、だれでもそれ らをダウンロードして利用することができる。しかし前節ま でで述べたようなことを理解せずにブラックボックスとして それらを安直に利用することの危険性を理解していただく ために、簡単なラウンドロビンテストをここで示す。図6 (a) に示すような全固体電池モデル試料の断面のSTEM-EELS-SIデータに、いくつかの代表的な次元削減法をパラメータ調 節無しに適用した結果を示す。ここでは、際立った特徴の無 い低エネルギー損失のプラズモンが強く重なり合う極めて分 離の難しい例を取り上げた。図6 (c) に示した4種類の分解 の内、非負値最小二乗法<sup>23)</sup> (MCR-NNLS) が最も素直な解釈 を与える結果を出力している。次にLog尤度最大化法<sup>24)</sup> (log -likelihood maximization; MCR-LLM) は、ほぼNNLSの結



図5 樹脂包埋したLCO活物質のSTEM-EELSスペクトラムイメージの酸素K殻吸収端のNMF三成分解析。第一〜第三成分 がそれぞれLCO相、表面劣化相(岩塩構造CoO)、包埋樹脂。(a)プリエッジバックグラウンドを差し引いた後通常の NMF適用結果。(b) バックグラウンドを差し引かずに適切な拘束条件をバックグラウンドに課したNMF適用結果<sup>2,22)</sup>



図6 LCO/NASICON全固体電池モデル積層膜断面のSTEM-EELSデータに対するラウンドロビンテスト結果。 (a) 試料の暗視野STEM像。(b) 構成物質の標準スペクトル。(c) (a) の赤枠部のSIデータをMCR-NNLS<sup>23)</sup>, MCR-LLM<sup>24)</sup>, NMF-SO<sup>15)</sup> (*w*=0.05), VCA<sup>17)</sup> でそれぞれ4成分または3成分解析した結果

果と同様であるが表面プラズモンのスペクトル形状がやや 不自然である。またNMF-SOでは四成分解析が不自然な解 を与えたため、三成分解析結果を示す。主な成分は分離して いるが、強度の弱い表面プラズモンと真空部分は分離できて いない。また純画素仮定の成立しないデータであるためVCA では分離性能が非常に悪い。ここでの目的は、どのアルゴリ ズムが優れているかを示すことではなく、数学的前提を無視 して無闇にプログラムを使うことが如何に危険かを示すもの である。またNNLSとLLMの結果の違いは微妙であり、正し い判断のためには物理的な洞察が必要となる。

## 5 最近の具体的応用例

ここでNMFが有効な最近の応用事例を紹介する。図7に 図6と同様の全固体リチウム電池のモデルとして固体電解質 ( $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}$  (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; LATP)上にLiCoO<sub>2</sub> (LCO) 正極活物 質をエアロゾル堆積 (AD) 法で作成した二層膜断面をNMF 解析した例を示す。ここでは低エネルギー損失のプラズモン 領域 (0 – 70 eV) と高エネルギー損失の内殻電子励起スペ クトルの部分 (500 – 860 eV) をそれぞれMCR-LLM及び図 5 (b) で使用したアルゴリズムを適用した。このLCO/LATP 界面では界面反応層が形成され、Co<sup>3+</sup>とTi<sup>4+</sup>の相互拡散のた めに生じた電荷バランスの崩れを相殺するため、界面LATP 側にLiイオンがリッチになるような層が形成されることが 理論計算によって示唆され、実験との比較検証を行ったもの である<sup>25)</sup>。

このように投影方向に構造が揃っていない複雑な異相界面 であっても、NMFを適用することでそこに形成される構造・ 化学環境の異なる界面相を分離・可視化することに成功し、 理論予測を見事に証明しただけでなく界面相の非常に詳細な 局所構造・物性を明らかにした。元のSIデータ上ではプラズ モンピークや各元素吸収端は空間的に不可分に重なり合って おり、通常のSTEM-EELS解析法では決して見ることのでき ないこの手法の有効性を認識していただきたい。

## **6** NMFの拡張

NMFには様々なテクニックがこれまで提案されている が、その多くは内在する解の非一意性問題に対し、適切な拘 束条件を設定することで正しい解に導くための工夫に他なら



図7 AD法で作成したLCO/LATP全固体電池モデル二層膜の断面STEM – EELS – SI データのNMF解析結果<sup>25)</sup>。二相の界面相として分離されたスペクトルに注目。(a) プラズモン 領域:LATP側で界面層はLiリッチになっており、プラズモンピーク位置のシフトによっ て密度低下が示唆される。(b) 高エネルギー損失側スペクトルから界面層が二つに分か れることが示唆される。緑の領域はスピネル相、赤い領域はLATPであるが、LCO側Co とLATP側Ti (not shown) が相互拡散している。これらは理論予測と良い一致を示す

ない。そのために行列分解を拡張してテンソル分解に一般化 することが非常に効果的である<sup>26)</sup>。データ処理に利用できる 次元を増やすことで、柔軟な条件設定が可能になり、例えば 複数の分光データ同時に扱う<sup>2,19)</sup>、異種データ間の既知の相関 関係設定<sup>27)</sup>、それぞれのデータに独立な拘束条件設定、さら には既知スペクトル成分の固定<sup>28)</sup>、スムージング<sup>29)</sup>、低SNR データからのノイズの掃き出し<sup>19,28,30)</sup>などアイデアと工夫次 第で様々なテクニックを統一したプラットフォーム上で実現 できる可能性を持つ<sup>31)</sup>。今後は逆に異種データ間の未知の相 関/因果関係をデータから発見的に導くことを目指している。

# 🎝 ಬೆすび

本稿では、STEMにおけるEDX/EELS分光SIデータ解析 を想定して、スペクトルデータ解析のための次元削減法につ いて概観したが、他の分光データでも同様の手続きを適用で きる。しかし公表されている様々なアルゴリズムはある特定 の分光データに最適化されていることが多い。したがってこ れらの利用には、自身のデータ特性と仮定されている数学的 前提条件が適合しているかどうか確認することが必要であ る。これらの数学的枠組みは大学初年度の線形代数の知識が あれば十分理解できる。詳細については文中に挙げた各文献 を参照していただきたい。

本項で取り上げた手法のみならず、機械学習は一般に決め られた枠組みの中で大量のデータを高速で処理することを可 能にする便利な「道具」の一つであり、あくまで結果の良否 の判断は人間が責任を持たなければならない。ここで述べた 手法は、分析対象である材料の特性や合成手順、分光法の原 理や良いデータを取得する実験技術などの理解・習得への努 力を不要にするためのものではない<sup>2,22)</sup>。NMFの枠組みは正 しく使用することで強力な解析手段を提供する。本稿がその 一助になれば幸いである。

#### 謝辞

本研究はJSPS科研費・新学術領域研究「蓄電固体界面科 学」(19H05815)、学術変革領域研究(A)「超秩序構造科学」 (20H05884, 20H05878)、基盤研究(B)(20H04241)、及び挑 戦的萌芽研究(19K22102)の助成を受けた。

#### 参考文献

 A. Maigne and R.D. Twesten : J. Electr. Microsc., 58 (2009), 99.

- 2) S. Muto and M. Shiga: Microscopy, 69 (2020), 110.
- 3) S. Muto and K. Tatsumi : Microscopy, 66 (2017), 39.
- 4) H. Abdi and L. J. Williams : Computational Statistics, 2 (2010), 433.
- 5) H. Goldstein : Classical Mechanics, 2nd ed., Chapter 4, Addison-Wesley, (1980). (ゴールドシュタイン古典力学 (吉岡書店)).
- C.M.Parish and L.N.Brewer : Ultramicrosc., 110 (2010), 134.
- 7) A.Cichocki, R.Zdunek, A.-H.Phan and S.Amari : Nonnegative matrix factorizations -Applications to exploratory multi-way data analysis and blind source separation, Wiley Chichester, (2009).
- 8) A. Malik and R. Tauler : Ambiguities in multivariate curve resolution. ed. Ruckebusch C Resolving spectral mixtures with applications from ultrafast time-resolved spectroscopy to super-resolution imaging, Elsevier, Amsterdam, (2016), Chapter 4.
- 9) K.Kimura, Y.Tanaka and M.Kudo : Proc. of the 6th Asian Conference on Machine Learning, (2014), 129.
- A.Cichocki : IEICE Trans. Fund. Elec. Commun. Comput., 92 (2009), 708.
- 11) E.R.Malinowski : Anal. Chem., 49 (1977), 612.
- 12) V.Y.F.Tan and C.Fevotte : IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell., 35 (2013), 1592.
- N. Dobigeon, S. Moussaoui, M. Coulon, J.-Y. Tourneret and A.O. Hero : IEEE Trans. Signal Process., 57 (2009), 4355.
- 14) P.Potapov and A.Lubk:Adv. Str. Chem. Imag., 5 (2019),4.
- 15) M. Shiga, K. Tatsumi, S. Muto, K. Tsuda, Y. Yamamoto, T. Mori and T. Tanji : Ultramicrosc., 170 (2016), 43.
- M.Shiga and S.Muto : In Nanoinformatics, ed. by I.Tanaka, Springer, (2018), Chapter 9, 179.

- J. M. P. Nascimento and J. M. Bioucas-Dias : IEEE Trans. Geosci. Remote Sens., 43 (2005), 898.
- 18) M. Nie, A. Liu, X. He, Q. Qiu, Y. Zhang and J. Chang : Appl. Opt., 56 (2017), 2476
- 19) S.Muto, J.Spiegelberg, M.Shiga, M.Ohtsuka,Y.Yamamoto and J.Rusz : Proc. 10th Pacific Rim Int.Conf. on Materials Processing, PRICM10, (2019), 720.
- 20) M.Shiga and S.Muto : e-J. Surf. Sci. Nanotech., 17 (2019), 148.
- 21) 志賀元紀, 武藤俊介: 電気化学, 88 (2020), 42.
- 22) 武藤俊介, 志賀元紀: 電子顕微鏡, 55 (2020), 60.
- 23) C.H.Camp Jr.: J. Res. NIST, 124 (2019), 124018.
- 24) F.B. Lavoie, N. Braidy and R. Gosselin : Chemom. Intel. Lab., 153 (2016), 40.
- 25) H.-K.Tian, R.Jalem, B.Gao, Y.Yamamoto, S.Muto, M.Sakakura, Y.Iriyama and Y.Tateyama : ACS Appl. Mater. Int., 12 (2020), 54752.
- 26) A.Cichocki, D.P.Mandic, L.De Lathauwer, G.Zhou, Q.Zhao, C.F.Caiafa and A.H.Phan : IEEE Signal Process. Mag., 32 (2015) 145, https://www.tensorlab. net/
- J. Spiegelberg, J. Rusz and K. Peckmans : Ultramicrosc., 175 (2017), 36.
- 28) R. Cabral Farias, J. E. Cohen and C. Jutten : IEEE Trans. Signal Process., 64 (2015), 4830.
- 29) T.Yokota, R.Zdunek, A.Cichocki and Y.Yamashita : Signal Process., 113 (2015), 234.
- 30) J.Rusz, S.Muto, J.Spiegelberg, R.Adam, K.Tatsumi, D.E.Burgler, P.M.Oppeneer and C.M.Schneider : Nat. Comm., 7 (2016), 12672-1-6.
- 31) L. Sorber, M. Van Barel and L. De Lathauwer : IEEE J. Sel. Topics Signal Process., 9 (2015), 586.

(2021年1月7日受付)