

データベースを活用した X 線分析： リポジトリデータによる計測インフォマティクス

物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門

石井 真史

1. 序

スペクトル測定の実験的課題として、①ピークが一目で同定できない、②解析に時間がかかる、③他の解釈の可能性、④説明できないピークの扱い、⑤繰り返し測定ゆらぎの解釈と処理、がある。こうした現実的な問題への「計測インフォマティクス」的対応として、データベース (DB) の利用による主観の排除、数理的な手法を使った高速化、ゆらぎに強い分析法 (ロバスト解析) について述べる。

2. 非負最小二乗法による客観高速分析

本研究では X 線回折 (XRD, x-ray diffraction) を取り上げ、DB・リポジトリデータを解析に活用する方法を紹介する。XRD は結晶構造解析には欠かすことができないが、試料が未知の多成分で構成される場合、解析は極端に難しくなる。通常、ピーク位置などをもとにある結晶構造を選んで回折パターンを計算し、調整可能なパラメータを最小二乗法で最適化して実験結果に合わせ込んでゆくが、多成分の場合はパラメータが増え、満足できる解に達するまでに長時間かかる上、得られた解の一意性の検証は容易ではない。そこで、過去に蓄積された XRD データベースを基底関数として、実験結果を非負線形回帰 (NNLS, Non Negative Least Square)、すなわち回帰係数を正にする拘束条件を加えて回帰を行った。ここで「非負」は、成分比をとる回帰係数は負の値を取らないことに対応し、ほぼ同じ構造の基底関数が DB にある場合、効力を発する。

2.1 実験方法

使用した試料はセメントの標準試料 (NIST SRM 2686a) であり、データシートに依れば Alite, Belite, Aluminate, Ferrite の主要 4 成分の他、微小成分として MgO 系鉱物の Periclase やアルカリ硫酸塩等が含まれる。これに対し、微小成分を含む 90 種のコンクリートに関する結晶の回折パターンの DB を作り、それを説明変数として SRM 2686a の XRD パターンを NNLS によってモデル化する。回折パターンを規格化しておけば NNLS の回帰係数は概ね成分比を表す。回折角は 10-70 度まで

0.01 度ステップとし、従って説明変数のマトリクスのサイズは 6001×90 である。この方法の重要な点は、解析者が経験や勘をもとに主観的に結晶構造を決めるのではなく、計算機が数学的な確からしさを以てデータベースから客観的に結晶構造を選ぶことである。

2.2 実験結果

図 1(a)と 1(b)は、それぞれ従来法と NNLS により実験結果をフィッティングした結果である。解析には、前者が熟練者でも数時間かかるのに対し、後者は 1 秒以下である。更に注目すべきは、従来法では主要 4 成分はそれぞれ一つの結晶から成ることを仮定し、合計で 4 結晶 (+微小成分 1 結晶) でスペクトルをフィッティングしたが、本法は Alite 4 結晶、Belite 8 結晶、Aluminate 4 結晶、Ferrite 3 結晶の合計 19 結晶 (+微小元素 17) でスペクトルを説明している点である。すなわち、客観的に多様な確からしい構造を提案している。一方で、多様であることは、結果の解釈を困難にする。し

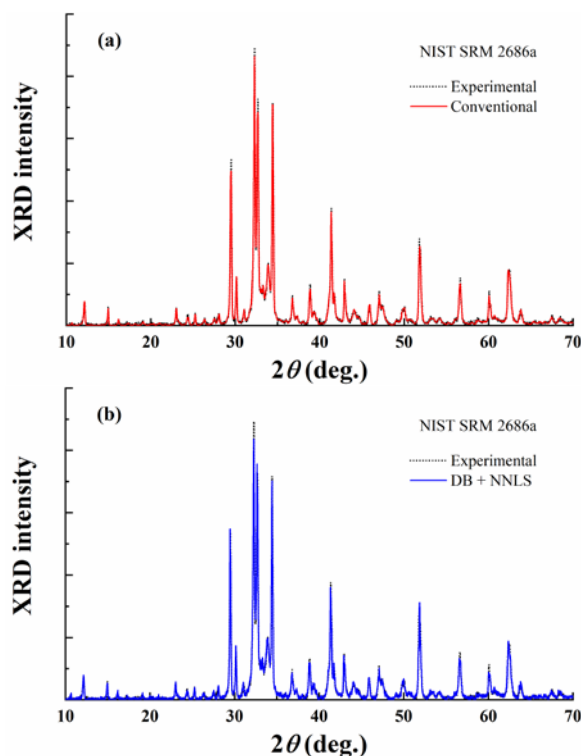


図 1(a)従来法と(b)NNLS による NIST SRM 2686a の XRD 実験結果のフィッティング

