インターネットを利用した化学スペクトル解析システム*

森田 佳憲^{*1}・徳高 平蔵^{*1}・藤村喜久郎^{*1}吉原 一紘^{*2}・SASJ 金属材料グループ^{*2}

(受理2000年11月28日, 掲載決定2001年1月6日)

Chemical Spectra Analysis System using Internet

Yoshinori MORITA^{*1}, Heizo TOKUTAKA^{*1}, Kikuo FUJIMURA^{*1},
Kazuhiro YOSHIHARA^{*2} and Metal Materials Group of SASJ^{*2}^{*1}(Dept. of Electrical and Electronic Engineering, University of Tottori,
4-101 Koyama, Tottori, 680-8552 Tottori, Japan)^{*2}(National Research Institute for Metals 1-2-1, Sengen, Tsukuba, 305 Ibaraki, Japan)

(Received November 28, 2000, Accepted January 6, 2001)

The Self-Organizing Map (SOM) developed by Teuvo Kohonen is a powerful tool for Data Mining, knowledge discovery and visualization of high dimensional data. The SOM is being applied to problems of chemical analysis. The SOM simultaneously performs topology preservation of the data space whiles quantizing the data space formed by the input data. In this paper, we will discuss Auger Electron Spectroscopy (AES) Spectra Analysis System using SOM via Internet (Web Chemical SOM system). We will also discuss the X-ray Photoelectric Spectroscopy (XPS) chemical element map and its verification.

1. はじめに

自己組織化マップ (SOM: Self-Organizing Maps) は、非線形多変量のデータに含まれる情報を可視化するための効率的な処理方法である。簡単に説明すると、スペクトルなどを多次元のデータと考えると2次元平面にマッピングする手法であり、類似データは自動的に近くに配置されていく。

最近、SOMを化学分析スペクトルの解析分野へ応用することにより、このSOMが有効な手段であることがわかってきた。特に我々は未知合金組成の推定に、このSOM法を使用して有効な結果を得ている。本稿では、このSOMによるAESスペクトルの解析をインターネット経由で自動的に実行するシステムの構築を試みる。

また、XPSスペクトルの77元素(化合物を含む)から、元素マップの作成と検証を行った。この元素マップから元素解析システムへの応用の考察を行う。

2. 自己組織化マップ

T. Kohonenにより開発されたSOM法¹⁾は、ニューラルネットワークのひとつであり、情報処理の一手法として有名である。このSOM法の特徴は、多次元入力データに対して、2次元マップに写像できることである。

SOM法は、あらかじめ乱数などによって初期化されたユニットが、学習によってデータ間の類似度を決定し、データの可視化と類似度を区別することが可能である。

2.1 アルゴリズム

SOMはFig. 1に示すように、入力層と2次元のユニット配列として構成される出力層の2層から構成され、それぞれの層は n 個、 m 個のユニットを有する。出力

* 平成12年10月26日 第41回真空に関する連合講演会で発表 26P-74

^{*1} 鳥取大学電気電子工学科 (〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101)^{*2} 金属材料技術研究所 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

Fig. 1 Self Organizing Maps structure. Relationship between the multidimensional input vector x and the output unit.

層上の j 番目のユニットは、式(1)に示す結合重みベクトル W_j を介して入力層上のすべてのユニットと結合している。

$$W_j = (w_{j1}, w_{j2}, \dots, w_{ji}, \dots, w_{jn}) \quad (1)$$

SOM の学習は以下の手順に従い行われる。式(2)に示す入力ベクトル X が入力層に与えられたとする。

$$X = (x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (2)$$

出力層上のユニットの中で X との距離が最も近い結合重みベクトル W_c をもつ c 番目のユニットが、勝者ユニットと定義される。また、出力層上で勝者ユニットの近傍に位置するユニットを近傍ユニットとして定義する。ユニットと近傍ユニットの結合重みベクトルを式(3)により更新(学習)する。

$$W_j^{\text{new}} = W_j^{\text{old}} + \alpha(t)(X - W_j^{\text{old}}) \quad (3)$$

ここで、 W_j^{old} , W_j^{new} はそれぞれ更新前と更新後の結合重みベクトルを表す。 α は学習係数で、学習が進むにしたがって小さくなる。また勝者ユニットの近傍の範囲も時間とともに減少する関数である。これを繰り返す行いことで、結合重みベクトルは、入力ベクトルの分布や特徴を近似する。

3. SOM による未知合金組成の推定

従来、化学スペクトル分析では、スペクトルに含まれているピークのエネルギー位置、高さや半値幅、ピークの数などを決定して、それらを分析手段として利用していた。

SOM を利用する場合、入力サンプルデータとしていくつものスペクトルを用意する。バックグラウンドは引いても良いし、引かなくても良い。ただ、SOM に利用するスペクトル間では、開始と終了のエネルギーを合わせる必要がある。また、エネルギー測定間隔も同じに合わせる。規格化する場合、同じ条件で規格化しなければならない。

Fig. 2 SOM of CoNi alloys. The circle is the unit with the best match spectrum of the AES Co45Ni55 alloy (Co45.8Ni54.2).

今回は、CoNi 合金スペクトルを使用した。従来法では、例えば合金の場合、従来法では SOM 作成に使用したサンプルとは異なる合金組成のスペクトルを予測することは困難であった。SOM 法を用いた場合、従来法とは異なり、これができる。具体的に以下のことが期待できる。

- (1) SOM 作成に使用したサンプル以外のスペクトルを作り出す
- (2) (1)により、未知のスペクトルの合金組成を予測する。
- (3) スペクトルの 2 次元マップへの写像による可視化と分類

3.1 組成分析

AES のスペクトルデータから未知組成の推定を行うシミュレーションには SOM_PAK (<http://www.cis.hut.fi/> から入手可) を使用した。CoNi 合金を入力データとした場合を説明する。このとき、すでに測定された CoNi 合金の 6 種類 (Co100Ni0, Co75Ni25, Co50Ni50, Co45Ni55, Co25Ni75, Co0Ni100) のデータを用いた (ここでは、すべての組成が正しいものと考えている)。

まず、以下の手順により前処理を行う。はじめに AES スペクトルの高エネルギー側からバックグラウンドを引き、590~890 eV のエネルギー範囲での信号値の最大値と最小値を用いて各エネルギーでの信号値を規格化する。これを SOM_PAK のデータ書式に準じたファイルにする; ファイルはテキスト形式で第 1 行に、組成、そしてステップ・エネルギーでの信号値が続く。

そして、前処理を行ったデータのうち、Ni 組成が Ni0%, Ni50%, Ni70%, Ni100% を用いて SOM を作成する (Fig. 2)。Fig. 2 を簡単に説明すると、図中のラベルは対応する組成の SOM 上の位置を示しており、Ni の組成が Ni0, Ni50, Ni70, Ni100 の位置関係を示してい

(a) Snapshot of the analysis

(b) Obtained SOM

Fig. 3 The analysis result of CoNi alloy. (a) The home page image of the analysis, (b) A section of the SOM after analysis.

る。グレイレベル（階調表示）は、ユニット間の類似度を表している。色の明るい部分は各ユニットの間が類似していることを、暗い部分は異なっていることを示している。Fig. 2 から SOM 上では各組成が順序良く並んでいることがわかる。またラベルが貼られていないユニットは、入力データと他の入力データ間を補間した値が作成されている。つまり、実際には存在していないけれども、元のデータの分布からみて存在し得るべき値もすでにマップの中に書き込まれている。Fig. 2 の各ユニットは、情報（組成値、スペクトル値）を記憶しており、各ラベル間の情報を内挿している。すなわち学習後、SOM 上のすべてのユニットは、Co0Ni100 から Co100Ni0 までの組成値とスペクトルを得ることができる。

この SOM からあるテストデータに対し最も近いユニット (BMU: Best Match Unit) を探し出し、マップからそのデータを引き出す。具体的には各ユニットとの誤差 2 乗和を計算し、最小のものを BMU としている。

この SOM に対して Co45Ni55 のデータをテストデータとして比較した。BMU は組成誤差 0.8% (Co45.8Ni54.2)、誤差 2 乗和が 0.088% となりスペクトルの推定ができています。

3.2 AES 波形解析システムの概要

3.1 の組成分析をインターネットを利用して行うシス

Fig. 4 The chemical element map using 77 XPS spectra.

Fig. 5 A section of Fig. 4 illustrating the location of Co and Ni. The circles are the best match units of CoNi alloys from "COMPRO" data.

テムを構築した²⁾。ユーザーとのインターフェイスはブラウザを利用し、ホームページを通じてデータを交信する。サーバーに送られたデータは、あらかじめサーバーに用意してある SOM マップの各ユニットと比較し、誤差 2 乗和が最小となるユニット (BMU) を探し、そのユニットの組成の情報をユーザーに返す。同時に BMU の個所にラベル付けした SOM マップ (Fig. 3)、および入力されたデータと BMU を比較するためのグラフを表示する。

4. 元素解析への応用

77 元素の XPS のデータ（化合物を含む）から、この元素解析システム用の元素マップの作成と検証を行った。まず Mg 励起の 1 eV~960 eV の 77 個の XPS データに 1 eV 刻みで 3.1 と同様の前処理を行った。この処理を行ったデータを 960 次元と考えて SOM の入力データとし、SOM を作成した (Fig. 4)。

この元素マップの検証には、“COMPRO” (<http://>

Fig. 6 XPS Spectrum of the Ni100% from "COMPRO" data and the best match spectrum.

www.sasj.gr.jp/から入手可)を使用した。検証用のデータとして、“COMPRO”のデータベース上のCoNi合金のXPSデータを利用した。Fig. 5はFig. 4のCo, Ni付近を拡大した図である。Fig. 5のラベルは入力データのNiとCoを表し、“COMPRO”のCoNi合金に最も近いユニット(BMU)をマークしている。Fig. 5から“COMPRO”のCoNi合金のBMUは、NiとCoの間に順序良く並んでいることがわかる。“COMPRO”のNi0%とNi100%は、元素マップ上のラベルが貼られたユニットと一致している。Fig. 6は“COMPRO”のNi100%のデータと、元素マップのBMUを比較しており、誤差2乗和が1.093で比較的近い波形が得られていることがわかる。Ni0%, Ni25%, Ni50%, Ni75%でも同様の結果が得られた。

この元素マップを用いることで、元素解析への応用が可能となると考えられる。またこの元素マップから、

NiがBMUに選ばれたときはCoNi合金やFeNi合金のデータベースへ、またSiが選ばれたときはSiのデータベースへ移動してより詳細な解析を行うことを予定している。

5. ま と め

インターネットを利用したスペクトル解析のための試作システムの構築を行った。本システムはユーザーとのインターフェイス部分にWWWブラウザを利用したため、対話的な操作を行うだけで簡単にSOMによるスペクトルの解析を行う事ができる。また今回紹介した元素マップをシステムに実装させることで、今後多くの物質を扱うことができると考えられ、元素解析への応用が期待される。またWWWの性格上、臨機応変にシステムの改良を行う事が可能である。将来的にはデータベース・サーバとの連携していくことでより詳細な解析を提供することを予定している。

SOMを利用したAES波形解析システムのアドレス

http://app6.ele.tottori-u.ac.jp/web_csom/

謝辞

XPSデータを提供して頂きましたアルバック・フレイ株式会社の田中彰博氏に厚く感謝致します。

【文 献】

- 1) T. コホネン著、徳高、岸田、藤村訳：“自己組織化マップ”，シュプリンガー・東京，1996。
- 2) 藤村喜久郎，徳高平蔵：Journal of Surface Analysis Vol. 7 No. 2 (2000) pp182-187。