

非負最小絶対値法による多成分試料の X 線回折のロバスト解析

Robust XRD Analysis of Multicomponent Specimen using NNLA

NIMS¹, 株式会社リガク² ○石井 真史¹, 小澤 哲也², 紺谷 貴之²

NIMS¹, Rigaku corporation², ○Masashi Ishii¹, Tetsuya Ozawa², Takayuki Konnya²

E-mail: ISHII.Masashi@nims.go.jp

【序】ビームを使いある程度観測領域を絞った分析では、繰り返し測定に対して不可避免的に観測結果がゆらぐことがある。この要因として、ビームのゆらぎや試料の組成の不均一性など様々な可能性があるが、いずれにしても得られた結果の定量解析の精度や、結果の解釈の妥当性に影響を与えかねない。本研究では、X 線回折 (XRD, x-ray diffraction) を例にして測定ゆらぎに強い、ロバスト解析を提案する。

ロバスト解析自体は、最小二乗法 (LS, least square) が大きなゆらぎを二乗で過大評価する点を補正する、様々な損失関数が既に提案されている (bi-square 型, Cauchy 型など)。しかしこれらの損失関数は、ゆらぎに対してロバストとなる領域を、パラメータを使って任意に調整可能であり、結局は解析に任意性 (非ロバスト性) が残る。そこで図 1 に示すように、誤差の二乗を損失関数とする LS (黒線) に対し、絶対値を最小化する最小絶対値法 (LA, least absolute value, 赤線) を提案する。つまり LA は、ゆらぎが大きな領域では LS より感度が低く、ゆらぎが小さい領域を LS より重視する。ここにはパラメータ調整はなく、フィッティングという観点では、ゆらぎを常に正の値として処理する意味で LA と LS は変わらない。

【実験方法】使用した試料はセメントの標準試料 (NIST SRM 2688) である。前報[1]では、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を DB を作り、それを説明変数として実験で得られた XRD パターンを非負最小二乗 (NNLS, Non Negative Least Square) 回帰によってモデル化した。この NNLS を非負最小絶対値 (NNLA, Non-Negative Least Absolute value) 回帰に置き換える効果を調べた。

【実験結果】図 2 のグレーのプロットは、SRM 2688 を 3 回繰り返して測定し、それぞれを NNLA で成分分析し、不偏分散が小さい順に左からその成分名とともに並べた結果である。また比較のため NNLS で分析した場合の同成分の不偏分散をプロットした (オレンジ)。二点を除き、NNLA の分散が NNLS を下回り、ロバスト性が向上していることがわかる。

[1] 2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (本会) 連続講演

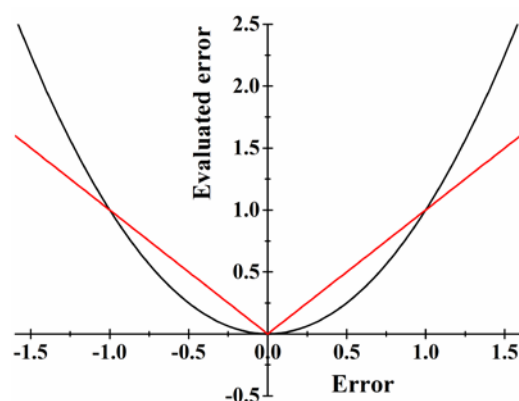


図 1 LS と LA の損失関数の比較

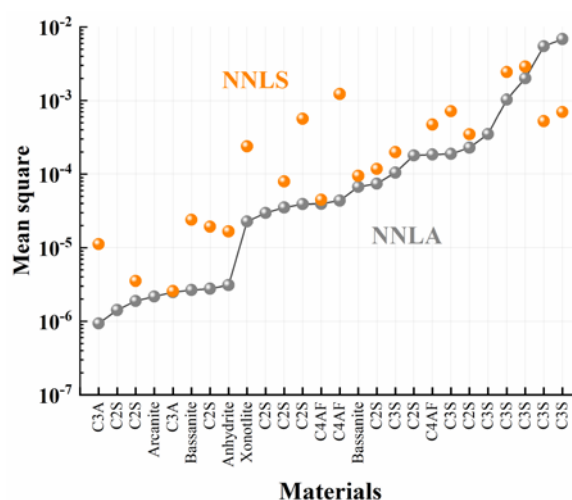


図 2 NNLS と NNLA の不偏分散の比較