日本神経回路学会誌　Vol. 29, No. 1（2022），3–14

解　　説

非負値行列因子分解による2次元X線吸収スペクトルデータの解析

青西　亨[*1]，谷本寛樹[*1]，徐　宏坤[*1]，水牧仁一朗[*2]，
妹尾与志木[*3]，内和田純平[*4]，山上　遼[*4]，熊添博之[*4]，
岩満一功[*4]，木村勇太[*5]，雨澤浩史[*5]，赤井一郎[*4]

東京工業大学[*1]，高輝度光科学研究センター[*2]，九州シンクロトロン光研究センター[*3]，熊本大学[*4]，東北大学[*5]

Analysis of 2D X-ray Absorption Spectrum Data with Non-negative Matrix Factorization

Toru Aonishi,[*1] Hiroki Tanimoto,[*1] Xu Hongkun,[*1] Masaishiro Mizumaki,[*2] Yoshiki Seno,[*3] Jumpei Uchiwada,[*4] Ryo Yamagami,[*4] Hiroyuki Kumazoe,[*4] Kazunori Iwamitsu,[*4] Yuta Kimura,[*5] Koji Amezawa[*5] and Ichiro Akai[*4]

Tokyo Institute of Technology[*1]
Japan Synchrotron Radiation Research Institute[*2]
Kyushu Synchrotron Light Research Center[*3]
Kumamoto University[*4]
Tohoku University[*5]

概要

電気自動車などの性能向上のため，リチウムイオン電池の急速充電・高出力といった高レート特性の向上が強く求められている．高レートでの使用条件下で十分なパフォーマンスが達成できない原因一つとして，充放電中に化学反応が不均一に進むことが挙げられる．このような充放電時の不均一な化学反応を，2次元X線吸収スペクトル法により視覚化する試がある．この解説では，近年我々が取り組んでいる非負値行列因子分解（Non-negative Matrix Factorization（NMF））による2次元X線吸収スペクトルデータ解析を紹介する．本手法により，従来手法とは異なる吸収スペクトルの差異に基づく化学反応の不均一性の検出ができる．しかしながら，NMFで抽出したスペクトルの特徴が，我々に解釈可能な物理的特徴量と一致しているかどうかという問題に直面する．これは，データ駆動科学の多くの事例で直面している共通の問題である．我々は，NMFにより分解したスペクトルベイズ分光を適用することにより，我々が解釈可能な物理的特徴量に変換することで，この問題の解決を試みる．

1. はじめに

生命科学や材料科学など様々な研究分野において，革新的なイメージング技術が開発され，広領域・高解像度の巨大データが取得されるようになった．様々な分野で，計測技術の進歩で巨大化したデータを如何に解析するかという問題に直面している．これら異分野でのイメージングデータは，その生成過程を数理モデル化すると，その多くが共通した数理構造を有している．システムとしての同型性があれば，同一の解析手法が適用可能である．これまで本解説の第一著者は，神経科学の研究を中心として，非負値行列因子分解（Non-negative Matrix Factorization（NMF））と呼ばれる手法[1]を用いて，脳の多細胞カルシウムイメージングデータより神経細胞の自動検出を行ってきた[2]．新学術領域研究「スパースモデリングの深化と高次元データ駆動科学の創成」に参加する機会を得て，神経科学

[*1] 〒226–8502　神奈川県横浜市緑区長津田町4259–J2–38
[*2] 〒679–5198　兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1–1
[*3] 〒841–0005　佐賀県鳥栖市弥生が丘8丁目7番地
[*4] 〒860–8555　熊本県熊本市中央区黒髪2丁目39番1号
[*5] 〒980–8577　宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号

以外の同型で重要な問題を知ることができた．リチウムイオン電池は，樹状突起の等価回路モデルと同型のNewman モデルで記述することができ[3]，その充放電過程の 2 次元 X 線吸収スペクトル法（two-dimensional X-ray absorption spectroscopy（2D-XAS））により，細胞膜電流に対応するリチウムイオンの固相–液相界面での移動を測定することができる[4]．このような同型性を背景に，我々はリチウムイオン電池の充電過程での 2D-XAS データに NMF を適用することを試みている．

電気自動車などでは，電池の急速充電・高出力といった高レート特性の向上が強く求められている[5~8]．高レートでの使用条件下で十分なパフォーマンスが達成できない原因[6~8]の一つとして，充放電中に化学反応が不均一に進むことが挙げられる[9~11]．このような充放電時のリチウムイオン電池の不均一な化学反応を，2D-XAS により視覚化する試みがある（図 1(A)）．中村らは，リチウム二次電池正極材料である Li_xCoO_2 のリチウム量 x を，二次元の各点で測定した X 線吸収スペクトルよりそのピークトップエネルギー（吸収強度が最大となる光子エネルギー）とリチウム量 x の相関関係からリチウム量 x を推定し，リチウム量 x のマップを求めて，化学反応の不均一性を視覚化した[4]．X 線吸収スペクトルは，リチウム量 x 以外にも，後述するようにそのプレエッジ構造は電子状態が反映されるなど，様々な物理的情報が潜んでいる[12~16]．したがって，2D-XAS データから，リチウム量 x 以外にも様々な物理的特徴量のマップを作成することが可能なはずである．充放電過程での様々な物理的特徴量の空間分布（オペランド計測の場合は時空間分布）を求め，それを支配する物理過程が理解できれば，高レート特性が優れた電池の設計指針が得られるはずである．このような背景のもと，我々は 2D-XAS データに NMF を適用し，リチウム量 x 以外の物理的特徴量の不均一性の検出を試みている[17]．

NMF では，非負値のデータが格納されたデータ行列 V を，V と比べてランクが低い 2 つの非負値因子行列に分解するものである[1]．

$$V = WH^T. \tag{1}$$

データ行列 V が高次元であるのに対して，これら因子行列 W と H のランクが十分低い場合，これら未知の行列が低次元に制限されるため，統計的手法でこれら因子行列を決定することが可能である．さらに，因子行列に非負性の制約を課すことにより，因子行列の不定性を低減することができる．例えば，要素数が N 個のベクトルを考えると，正負の符号の組み合わせが 2^N 個あるので，非負の制約により探索空間が $1/2^N$ に低減する．$N = 2$ の場合，探索空間が 1/4 すなわち第一象限だけを探索すれば良いことになる．これにより実用的なアルゴリズムを構築でき，次元の削減，潜在変数の抽出，クラスタリングが達成できる．

したがって，2D-XAS データに NMF を適用して，低ランクの因子行列に分解する次元削減により，潜在変数の抽出すなわち特徴抽出ができ，クラスタリングすなわち特徴の空間分布を得ることができる．これにより，リチウム量 x のマップとは異なる基準の化学反応の不均一性が検出できる．

しかしながら，このような機械学習手法でデータから抽出した特徴が，我々に解釈可能な物理的特徴量と一致しているかどうかという問題に直面する．これは，データ駆動科学の多くの事例で直面している共通の問題である．我々は，NMF により分解した X 線吸収スペクトルにベイズ分光を適用することにより[18~20]，我々が解釈可能な物理的特徴量の抽出することで，この問題を解決しようとしている．

本解説では，近年我々が取り組んでいる NMF とベイズ分光法を組み合わせた 2D-XAS データ解析を紹介する．本解説で示す結果は谷本ら（2021）より引用したものである[17]．

2. 多細胞カルシウムイメージングと 2D-XAS の生成モデルと共通した問題点

これまで本解説の第一著者の研究室では，NMF を用いて脳の多細胞カルシウムイメージングデータより神経細胞の自動検出を実現した[2, 21]．K 個の細胞活動を測定した F ピクセル N フレームの動画データを考える．各フレーム（時刻）の二次元画像を一次元ベクトルに変換し，F 行 N 列の二次元行列 V を得る（図 2）．この行列 V が以下の因子行列に分解できるものと仮定する．

$$V = WH^T + w_b h_b^T + S. \tag{2}$$

各細胞の形状を表現する列ベクトルからなる非負値行列 W（F 行 K 列）と各細胞の蛍光強度時系列を表現する列ベクトルからなる非負値行列 H（N 行 K 列），バックグラウンド蛍光の空間構造と時間変化を表す非負値ベクトル w_b（F 行 1 列）と h_b（N 行 1 列），観測ノイズの行列 S（F 行 N 列）からなる（図 2(A)(B)）．

バックグラウンド要素 w_b と h_b を (2) 式のように分けず，行列 W と H に含めた場合，(1) 式と同じである．(2) 式のようにバックグラウンドを特別扱いする

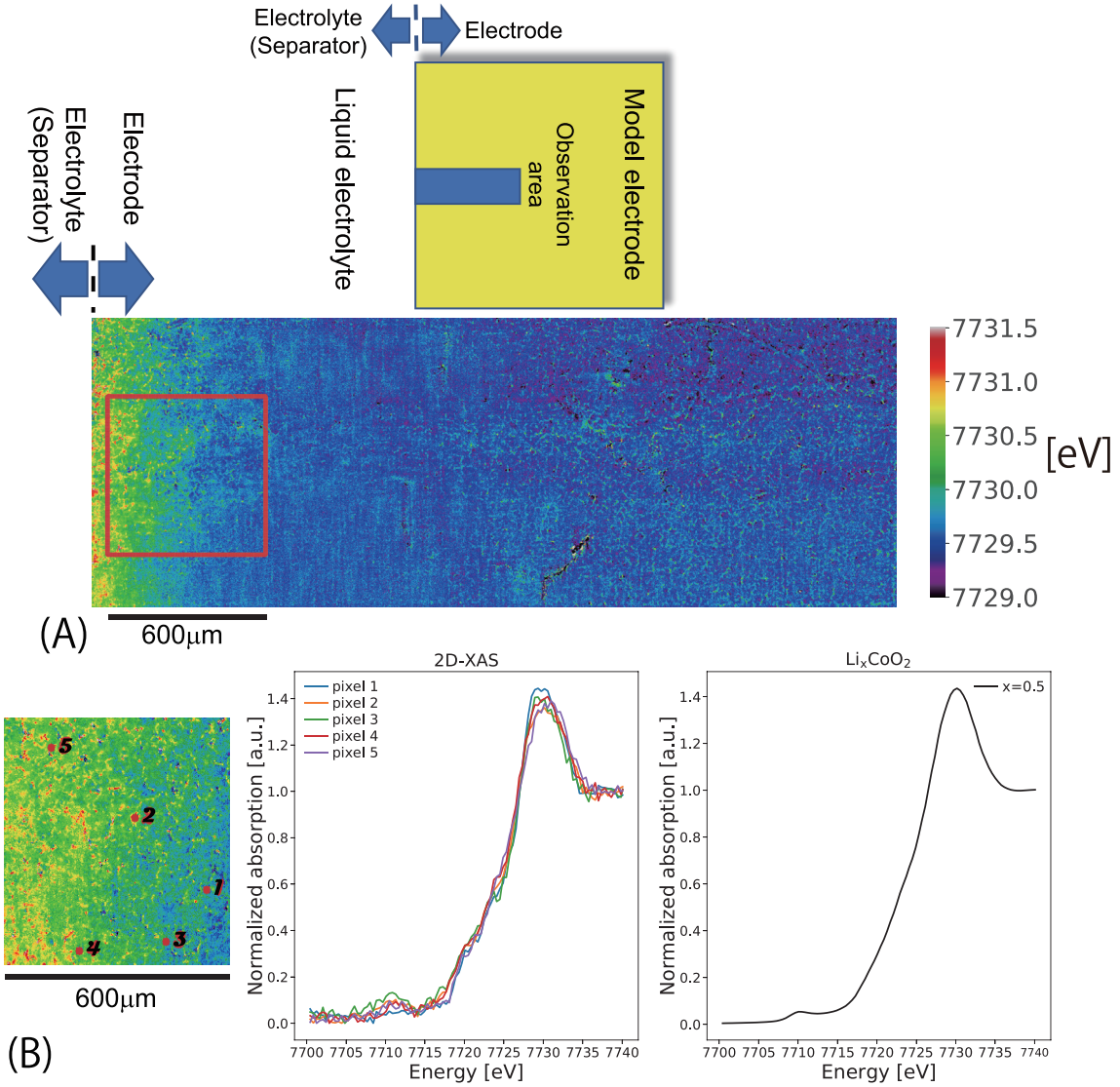


図 1　モデル複合電極の Li_xCoO_2 の Co K 端 X 線吸収スペクトルの 2D-XAS データ．このデータは，550×1,530 ピクセル（約 1,100×3,060 μm の領域に対応）の 100 フレーム（7,700–7,740 eV のエネルギーに対応）からなる．(A) 充電電流密度 12 $mAcm^{-2}$ のデータから求めたピークトップエネルギーのマップ．上挿入図：モデル電極と 2D-XAS の観察領域の概略図．(B) 左パネル：ピークトップエネルギーのマップ．中央のパネル：左側のパネルの各番号の位置の X 線吸収スペクトル．右パネル：標準標本 $Li_{0.5}CoO_2$ の X 線吸収スペクトル．スケールバーは 600 μm．谷本ら[17]から引用．

理由は，イメージング特有の問題に起因する．個々の細胞は画面の極一部にしか存在せず，各細胞の蛍光強度変化に比べてバックグラウンド平均蛍光強度が高い．したがって，バックグラウンドを特別扱いしないと，NMF はバックグラウンド成分のみを抽出し，細胞検出器として動作しない．そこで我々は，バックグラウンド蛍光は細胞蛍光と比べてゆっくりと変化するという前提のもと，$h_b = [1, \cdots, 1]^T$ に固定するバックグラウンド拘束を導入した．この拘束により，イメージングデータからバックグラウンド成分の分離に成功し，

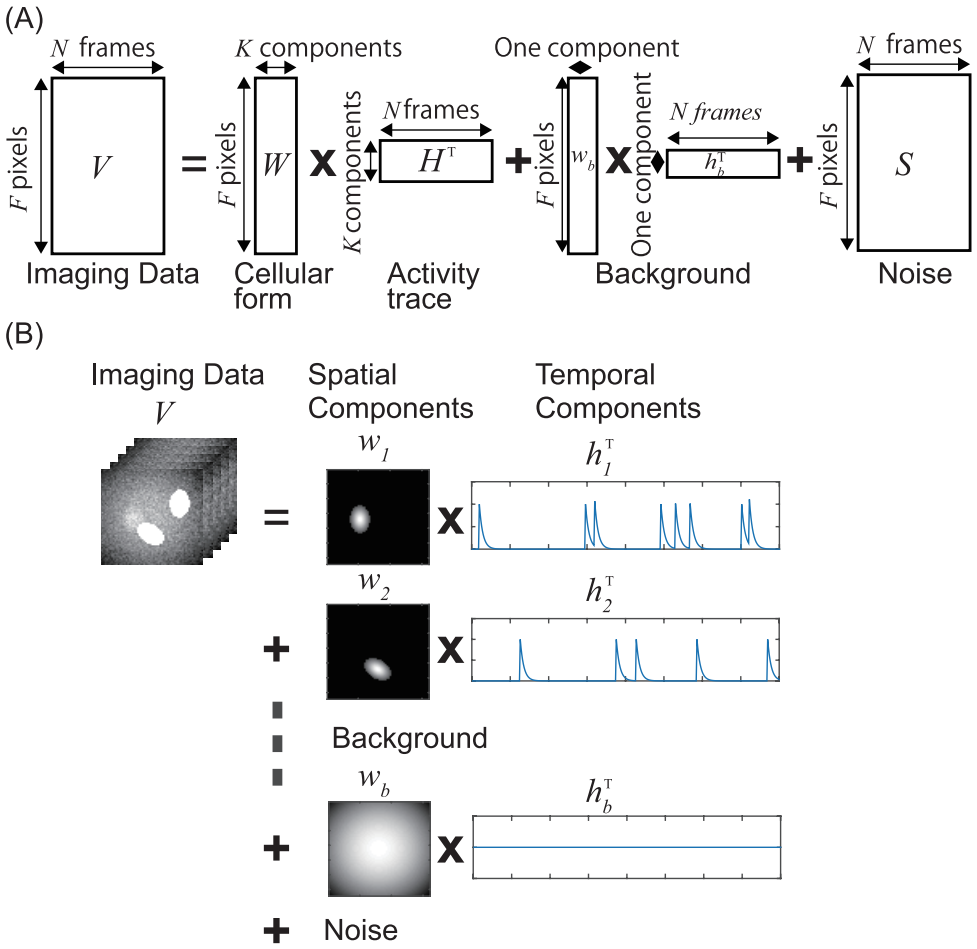


図2　多細胞カルシウムイメージングデータの生成モデルと NMF による細胞信号分離の概念図．(A) 生成モデル：細胞の形状を表現する行列 W と活動系列を表現する行列 H の積と，バックグラウンド蛍光の空間構造と時間変化を表現した w_b と h_b の積と観測ノイズの和からなる．(B) NMF による細胞信号分離の概念図．青西ら[21]から引用．

NMF は細胞検出器として動作することができた[2,21]．

2D-XAS データは，二次元の各点で測定した X 線吸収スペクトルから成る 3 次元データであり，N フレーム（N 点の光子エネルギー）の 2 次元 F ピクセル画像で構成される．ここで，各フレームでの 2 次元画像を 1 次元列ベクトルに変形し，行方向に N フレーム並べることにより，行列 V_0 を作る（図 3）．

志賀らは，走査透過型電子顕微鏡を用いて構成物質とその空間分布が明確な標準試料から得たスペクトルデータに対して，NMF を適用した．そして，構成物質の分類とその空間分布の推定が可能であることを示した[22,23]．また，走査透過型電子顕微鏡やラマン計測を用いてリチュームイオン電池材料から得たスペクトルデータに対して，この NMF による解析が行われている[24~26]．これらの先行研究と比較して，ここで取り扱う 2D-XAS データは同一化合物の反応不均一性を捉えたものであり，共通のバックグラウンド成分があり，ピクセルごとのスペクトルの変化がとても小さい（図 1(B)）．したがって，上述の多細胞カルシウムイメージングデータの場合と同様に，バックグラウンドを特別扱いをする工夫がないと，NMF はバックグラウンド成分のみを抽出し，化学反応の不均一性を捉えることができない．そこで我々は，標準試料 $Li_{0.5}CoO_2$ の X 線吸収スペクトルを基準スペクトルとして，各点の

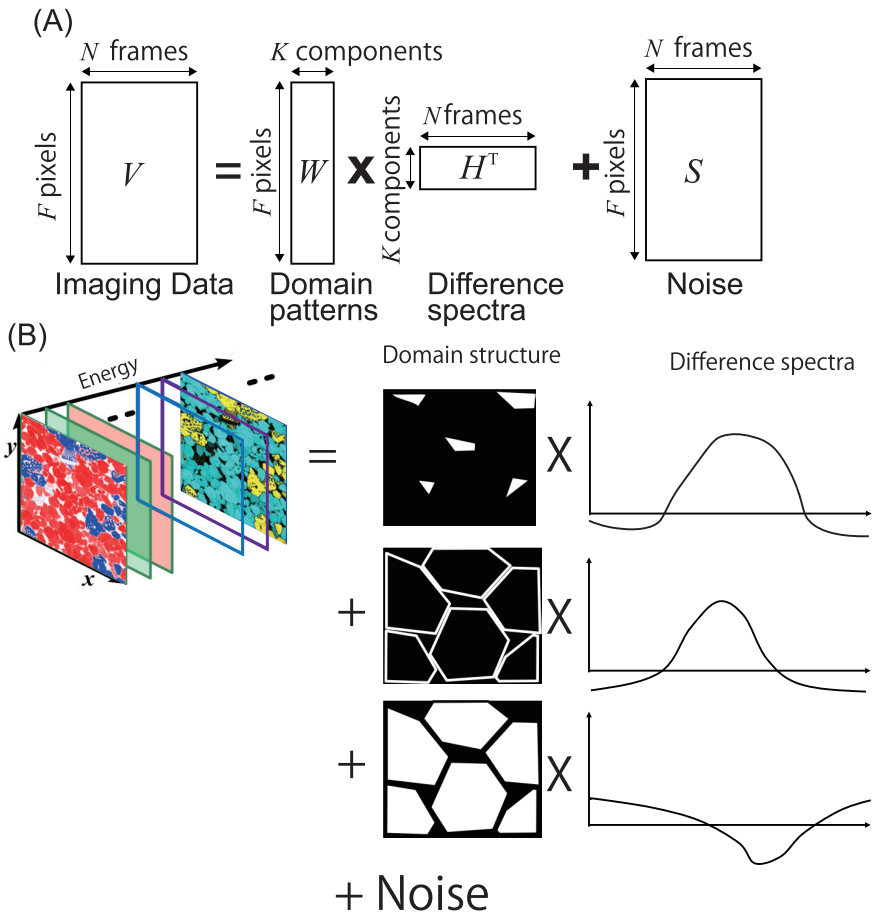


図 3　2D-XAS データの生成モデルと NMF による不均一性検出の概念図．(A) 生成モデル：各ドメインの形状を表現する列ベクトルからなる非負値行列 W と各ドメインの差分スペクトルの特徴を表現する列ベクトルからなる符号付き行列 H の積と観測ノイズ S の和からなる．(B) NMF による反応不均一性検出の概念図．

スペクトルからこの基準スペクトルを差し引き，差分スペクトルを求めることにより，各点のスペクトルの違いを強調した行列 V を作成する．

$$V = V_0 - \mathbf{1}_F \boldsymbol{b}^T. \tag{3}$$

ただし，$\mathbf{1}_F$ は要素が全て 1 で満たされた要素数 F の列ベクトルであり，$\boldsymbol{b}$ は標準試料 $Li_{0.5}CoO_2$ の X 線吸収スペクトルからなる列ベクトルである．この操作により，違いが強調されるが非負性が失われる．この行列 V が以下の因子行列に分解できるものと仮定する．

$$V = WH^T + S. \tag{4}$$

各ドメインの形状を表現する列ベクトルからなる非負値行列 W（F 行 K 列）と各ドメインの差分スペクトルの特徴を表現する列ベクトルからなる符号付き行列 H（K 行 N 列），観測ノイズの行列 S（F 行 N 列）からなる（図 3(A)(B)）．ここでは差分スペクトルを取り扱うため，片側の因子行列 H に非負性の制約はない．

3. アルゴリズム

我々は，(4) 式に定義する生成モデルに基づき，片側の因子行列 H に非負性の制約を課さず，もう片側の因子行列 W は非負性と直交性を課した片側 ONMF（Orthognal Non-negative Matrix Factrization）を導入した．片側 ONMF の更新則は，木村らの Hierarchical Alternating Least Squares（HALS）を一部変更したものを用いた[27]．以下に HALS の概略を述べる．

Alternating Least Squares（ALS）では因子行列 W 全体の更新と H 全体の更新を交互に行うのに対して[28]，HALS では W と H の交互の更新を行列全体で行うの

ではなく，各列ベクトルを順番に更新する．ALS では逆行列計算が必要であるが，HALS では逆行列計算を必要としない．W と H の k 番目の列ベクトル w_k と h_k の更新則を導出するため，以下のコスト関数を導入する．

$$J_k = |V^{(k)} - w_k h_k^T|^2 + \lambda_k W^{(k)T} w_k, \tag{5}$$

ここで，$V^{(k)} = V - \sum_{j(\neq k)}^{K} w_j h_j^T$ であり，$W^{(k)} = \sum_{j(\neq k)}^{K} w_j$ である．このコスト関数の第 1 項はデータとの一致度を表す二乗誤差である．第 2 項は，ラグランジュ未定乗数法に従い，W の各列ベクトルの直交性に関する束縛条件 $W^{(k)T} w_k = 0$ を二乗誤差に線形結合したものである．λ_k はラグランジュ乗数である．この束縛条件と非負性により，相互の重なりがほぼないドメインパターンが W に獲得される．(5) 式の最小点と W に対する非負性の制約より，以下の w_k と h_k の更新則が求まる．

$$\begin{aligned} w_k &\leftarrow \lfloor V^{(k)} h_k - \frac{W^{(k)T} V^{(k)} h_k}{W^{(k)T} W^{(k)}} W^{(k)} \rfloor_+ \\ h_k &\leftarrow V^{(k)} w_k. \end{aligned} \tag{6}$$

ここで，w_k と h_k の大きさが不定であるため，更新則に正規化 $w_k \leftarrow \frac{w_k}{||w_k||}$ を追加する．HALS では W と H の交互の更新において，各 $k \in \{1, \cdots, K\}$ に対して上記更新則を順番に実行する．ラグランジュ乗数 λ_k は，w_k の直交性より上記 w_k の更新則の第 2 項にあるように定めることができる．詳細は谷本ら[17]を参照されたい．

4. NMF によるドメインの検出

基準スペクトルとの差分により各点のスペクトルの違いを強調した後，片側 ONMF を適用して，モデル複合電極の 2D-XAS データから差分スペクトルの特徴抽出と，その特徴を共有する部分領域すなわちドメインの検出を行った．本稿では，電流密度 $12\,\mathrm{mAcm^{-2}}$ で 4.2 V まで充電したモデル電極の 2D-XAS データ（図 1(A)）を解析した例を示す．数値計算時間を短縮するため，図 1(A) の赤い正方形で囲んだ領域を解析した．

最初に，因子行列のランク K を，Bi-cross validation によって決定した．Bi-cross validation は特異値分解や NMF などの広い行列分解の問題に適用できる．図 4(A) は，$7 \leq K \leq 11$ で Bi-cross validation error がどのように変化するかを示している．Bi-cross validation error は，$K = 10$ で最小となった．

次に，因子行列のランクを 10 ($K = 10$) に設定した場合に，片側 ONMF により 2D-XAS データを分解することにより抽出したスペクトルの特徴と，その特徴を共有するドメインを示す．図 4(B) の B1∼B10 は，分解した因子行列 W の各列ベクトルを 2 次元に再形成して求めたドメインパターンである．図 4(C) の B1∼B10 は，因子行列 H の各列ベクトルを示したものでなく，基準スペクトルとの差分を求める前の原スペクトルデータ V_0 を用いて，$V_0^T W$ を計算して求めた各ドメインの吸収スペクトルを示す．W に対する直交制約と正則化のため，W の各列ベクトルは正規直交系をほぼ成し，因子行列 H は $V^T W$ とほぼ一致する．したがって，因子行列 H で獲得した特徴は，W の各列ベクトル（各ドメインの空間パターン）を重みとした差分スペクトル V の空間平均に対応する．この差分スペクトルをそのまま図示しても，その解釈は困難である．原スペクトルデータ V_0 との対応を明確にするため，$V_0^T W$ によりドメインごとの空間平均の吸収スペクトルを求めて，図 4(C) に示した．

中村らは 2D-XAS データの各ピクセルの X 線吸収スペクトルのピークトップエネルギーからモデル複合電極の Li_xCoO_2 のリチウム量 x のマップを求めた[4]．ここでは，リチウム量 x のマップと片側 ONMF で求めたドメインの整合性を示す．ピークトップエネルギーとリチウム量 x は，ほぼ 1 対 1 の相関関係にあるため，リチウム量マップと片側 ONMF のドメインパターンを比較する代わりに，ピークトップエネルギーのマップとドメインパターンを比較することにする．

図 5(A) は，ピークトップエネルギーのマップを示している．図 5(B) の D1，D2 と D3 は，ピークトップエネルギーのマップを閾値 E_1 以上，閾値 E_1 と E_2 の間，閾値 E_2 以下の 3 つの領域に分けたものである．図 5(B) の B8，B5 および B3 は，D1，D2 および D3 と最も相関が高い片側 ONMF のドメインを選抜したものである（表 1）．ここで，これらの相関を最大化する閾値は，E_1 = 7,730.18 eV，E_2 = 7,729.79 eV となった．この条件での B8 と D1，B5 と D2，および B3 と D3 の相関係数は，0.61，0.34，0.59 である．

B8 のピークトップエネルギーは 7,730.38 eV であり，E_1 = 7,730.18 eV よりも高かった．B3 のピークトップエネルギーは 7,729.65 eV であり，E_2 = 7,729.79 eV 未満であった．さらに，B5 のピークトップエネルギーは 7,729.79 eV であり，閾値 E_1 と E_2 の間にあった．したがって，片側 ONMF によって抽出されたドメインが持つ吸収スペクトルのピークトップエネルギーは，上中下と分離するための閾値 E_1 と E_2 と相関していた．ピークトップエネルギーとリチウム量は 1 対 1 の相関

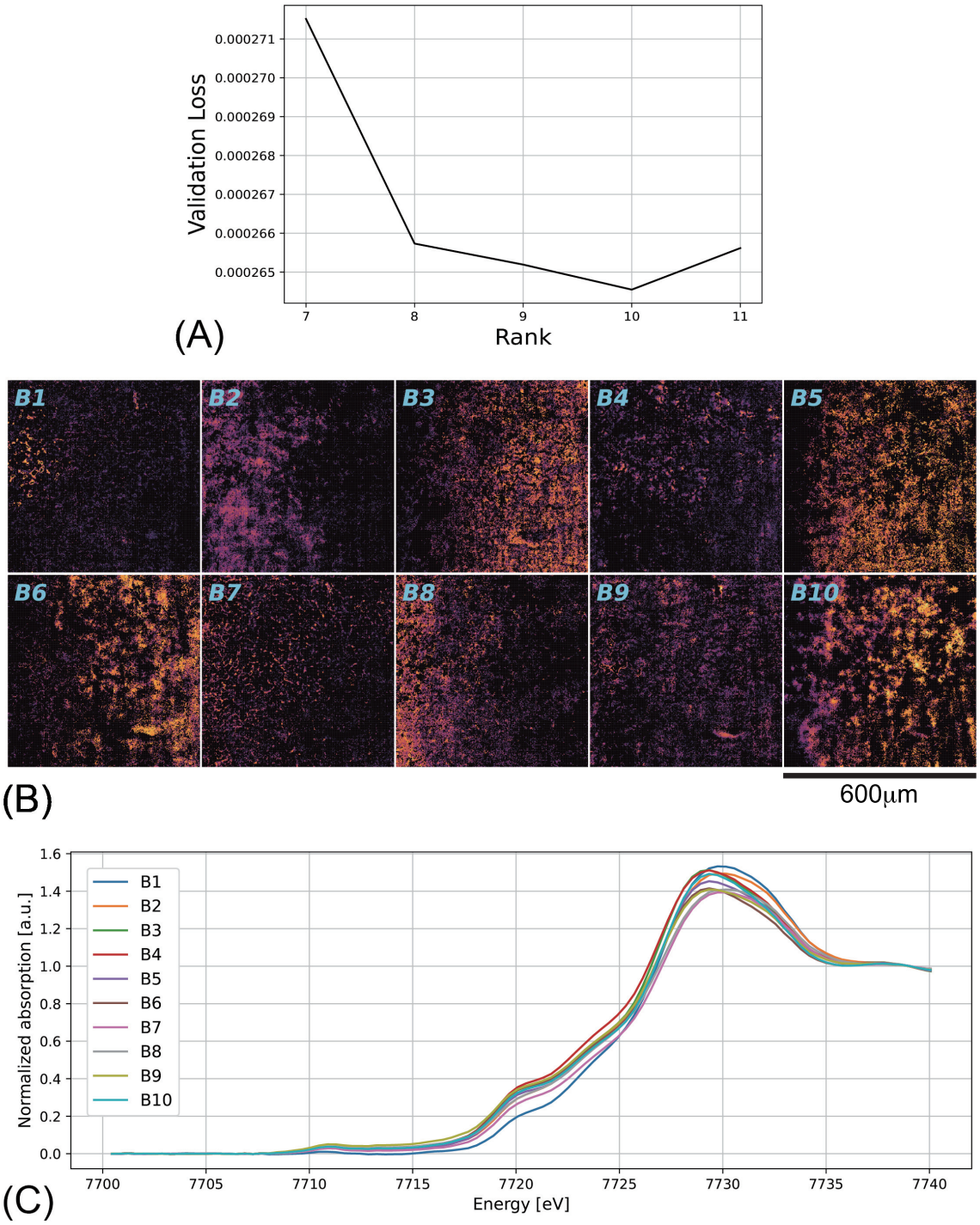


図 4　片側 ONMF による電池モデル電極の 2D-XAS データからのドメインとスペクトルの抽出．(A) ランク K ($7 \leq K \leq 11$) と Bi-cross-validation error の関係．(B) 片側 ONMF によって検出された 10 個のドメイン B1∼B10．スケールバーは 600 μm．(C) ドメイン B1∼B10 の吸収スペクトル．谷本ら[17]から引用．

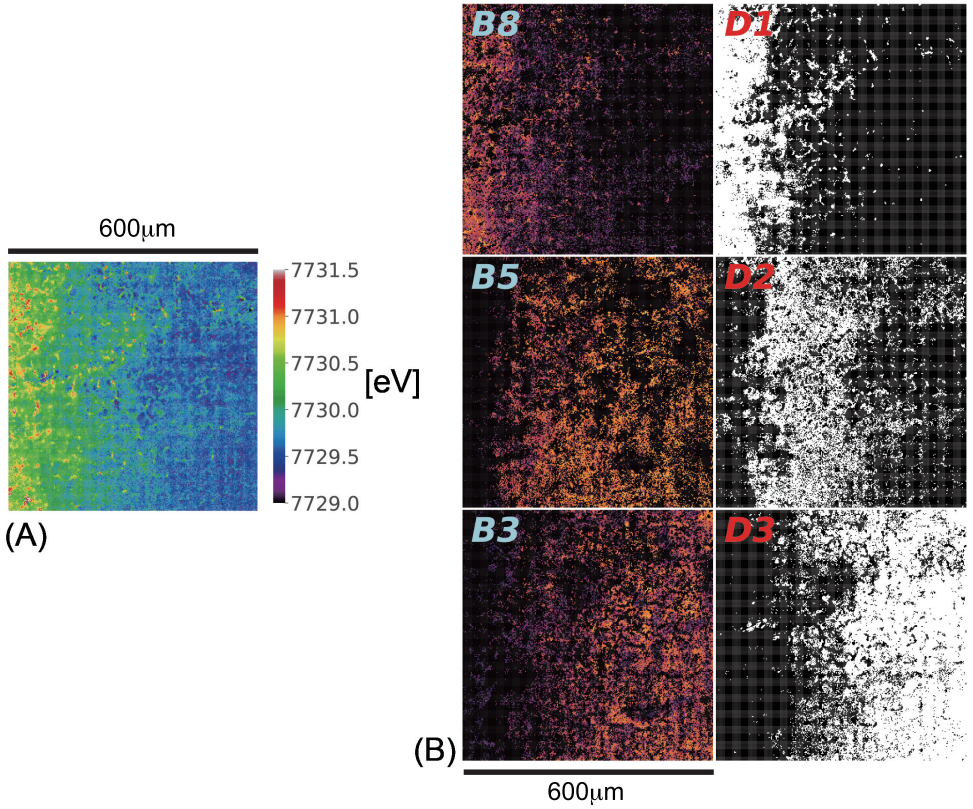


図5 片側 ONMF で得たドメインとピークトップエネルギーマップの比較．(A) 電池モデル電極のピークトップエネルギーマップ．(B) D1，D2，D3：ピークトップエネルギーを閾値 E_1 と E_2 で上中下の 3 つに分けて得た部分領域．$E_1 = 7{,}730.18\,\mathrm{eV}$，$E_2 = 7{,}729.79\,\mathrm{eV}$．B8，B5，B3：D1，D2，D3 それぞれと最も相関が高い片側 ONMF の 3 つのドメイン．スケールバーは 600 μm．谷本ら[17]から引用．

関係あるので，片側 ONMF によって抽出した B8，B5 および B3 は，リチウム量 x の違いを表現している．

5. ベイズ分光の適用

次に，NMF により分解した X 線吸収スペクトルにベイズ分光を適用し，我々が解釈可能な物理的特徴量の抽出を行う．ベイズ分光法では，光子エネルギーの関数である以下のスペクトルのモデルを回帰させる問題を考える．

$$\mathcal{F}_L(E;\boldsymbol{\theta}) := \mathcal{S}(E;\boldsymbol{\theta}_{\mathcal{S}}) + \sum_{k=1}^{L} \mathcal{G}_k(E;\boldsymbol{\theta}_k), \qquad (7)$$

ここで，$\mathcal{S}(E;\boldsymbol{\theta}_{\mathcal{S}})$ を以下のように定義する．

$$\mathcal{S}(E;\boldsymbol{\theta}_{\mathcal{S}}) := H\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\arctan\left(\frac{E-E_0}{\Gamma/2}\right)\right] + \mathcal{V}(E;A,E_{\mathrm{WL}},\omega,\eta), \qquad (8)$$

(8) 式の第 1 項は連続帯と呼ばれる arctangent 形状のステップ構造であり[15]，吸収端の遷移エネルギー E_0，拡大係数 Γ と強度 H のパラメータを持つ．(8) 式の第 2 項はホワイトラインと呼ばれる最大吸収強度を示すピークトップエネルギーの成分であり[29]，積分強度 A，スペクトル幅 ω，遷移エネルギー E_{WL}，ローレンツとガウス形状の混合率 η のパラメータをもつ擬似フォークト関数で表す．また，(7) 式の $\mathcal{G}_k(E;\boldsymbol{\theta}_k)$ $(k = 1,\cdots,L)$ はガウス形状であり，その他のプレエッジ構造などのピーク構造を表す．こららのパラメータをベイズ推定の枠組みで定める．詳細は谷本ら[17]を参照されたい．

ピークトップエネルギーの値で分けた 3 つの領域 D1，D2 と D3（図 5(B)）に最も相関した B8，B5 と B3（図 5(B)）に着目する．図 6 に色塗りした領域で示したスペクトルは，片側 ONMF で得た B8，B3 と B5 の X 線吸収スペクトルである．ベイズ分光法を用

表 1　片側 ONMF で得た 10 個のドメインとピークトップエネルギーの値で分けた 3 つの領域 D1，D2，D3 の相関行列

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
D1	0.21	0.51	0.03	0.08	0.09	0.05	0.38	**0.61**	0.21	0.10
D2	0.10	0.26	0.12	0.12	**0.34**	0.18	0.14	0.15	0.17	0.25
D3	0.08	0.07	**0.59**	0.31	0.38	0.45	0.06	0.05	0.28	0.40

行列の各要素は図 4(B) の B1∼B10 と図 5 の D1∼D3 の相互相関を示す．

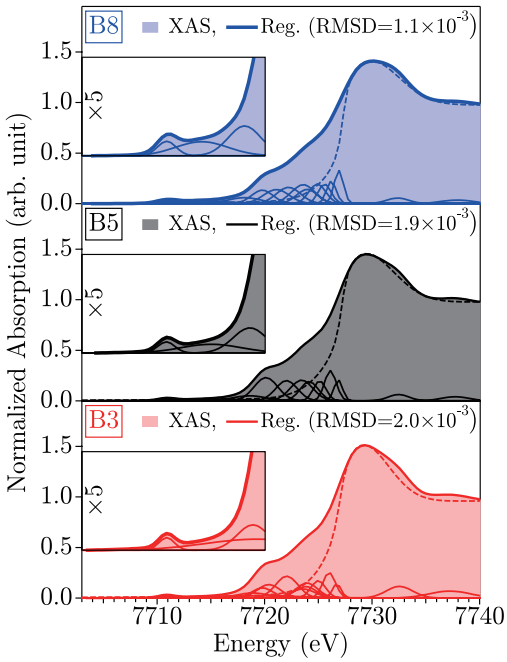


図 6　ベイズ分光法でドメイン B8, B5, B3 の X 線吸収スペクトルを分解した結果．色塗りした領域と太い実線で示したスペクトルは，B8，B5，B3 の X 線吸収スペクトルとそれらの回帰曲線 $\mathcal{F}_{\hat{L}}(E;\boldsymbol{\theta})$ である．破線はホワイトラインとステップ構造の成分 $\mathcal{S}(E;\boldsymbol{\theta}_{\mathcal{S}})$，細い実線はガウス形状 $\mathcal{G}_k(E;\boldsymbol{\theta}_k)$ を示す．谷本ら[17]から引用．

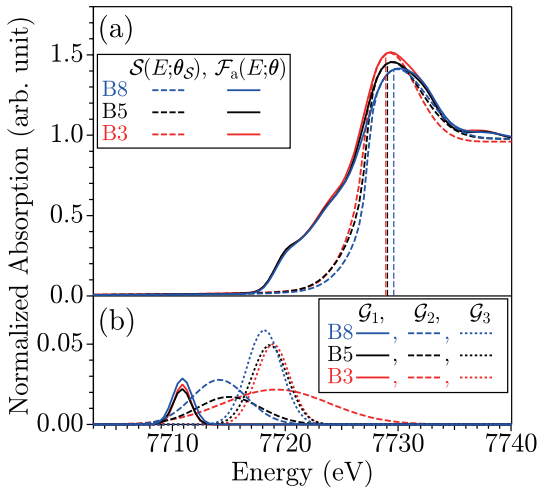


図 7　ホワイトラインとステップ構造の詳細とプレエッジ構造の詳細．(a) 破線はホワイトラインとステップ構造の成分 $\mathcal{S}(E;\boldsymbol{\theta}_{\mathcal{S}})$，実線はプレエッジ構造を構成する 3 つのガウス形状（(b) に示す）を除外した回帰曲線を示す．(b) プレエッジ構造を構成する 3 つのガウス形状．谷本ら[17]から引用．

いて，これらスペクトルをホワイトラインとステップ構造のスペクトル成分 $\mathcal{S}(E;\boldsymbol{\theta}_{\mathcal{S}})$（図中の破線）と，複数のピーク構造 $\mathcal{G}_k(E;\boldsymbol{\theta}_k)$ $(k=1,\cdots,L)$（図中の細い実線）に分解した．ベイズ自由エネルギーより，B8，B5 と B3 のピークの数をそれぞれ，$L=14$，12，14 とモデル選択できた．これらのスペクトル成分の和である回帰曲線を図中の太い実線で示す．正規化している元のスペクトル（色塗り領域）と回帰曲線（太い実線）の平均二乗偏差（RMSD）は，$1.1-2.0\times10^{-3}$ の範囲にあるため，回帰曲線は元のスペクトルを十分に説明できている．

以下では図 6 の挿入図に示すプレエッジ構造（ホワイトラインの低エネルギー側）とホワイトラインとステップ構造に注目する（図 7）．

図 7(a) の破線の曲線は，ホワイトラインとステップ構造を示している．図 7(a) の縦の破線は，最大事後確率推定で求めたホワイトラインの遷移エネルギー E_{WL} の値である．これらの事後確率分布は鋭く，相互の重なりが少ないため，光子エネルギーが高いほうから遷移エネルギーが B8，B5 と B3 の順に並んでいることを支持している．したがって，前述の B8，B5 と B3 の間のピークトップエネルギーの違いを統計的に示したことになり，これらのスペクトルはリチウム量の違

いを表現していることを示唆する．

図 7(b) には，B8，B5，B3 それぞれのプレエッジ構造を構成する 3 つのガウス形状を示す．図 7(a) の実線は，これらプレエッジ構造を構成する 3 つのガウス形状を除外した回帰曲線を示している．ホワイトライン成分を除き，その他の成分には目立った違いがないことが分かる．これに対して，図 7(b) においては，プレエッジ構造を構成する第 1 成分 $\mathcal{G}_1$ には目立った違いが確認できないが，第 2 成分 $\mathcal{G}_2$ と第 3 成分 $\mathcal{G}_3$ には顕著な違いが確認できる．

Li_xCoO_2 において，Co 原子は酸素原子の八面体配位の結晶場に位置している[30]．図 7(b) の第 1 成分 $\mathcal{G}_1$ は，Co-3d t_{2g} 状態への遷移によりもたらされるピーク成分と見なされる[30~32]．ただし，第 1 成分 $\mathcal{G}_1$ に顕著な変化がないため，B3，B5，B8 におけるこの遷移での遷移エネルギーは，有意な違いを示していないことが示唆される．

一方，第 2 成分 $\mathcal{G}_2$ と第 3 成分 $\mathcal{G}_3$ は，Co-3d t_{2g} の高エネルギー側で分解された成分であり，これらには顕著な違いが確認できる．Co-3d e_g 状態と酸素 2p 軌道の間に混成軌道があることが報告されている[32]．このような混成軌道の違いが第 2 成分 $\mathcal{G}_2$ と第 3 成分 $\mathcal{G}_3$ の顕著な変化として現れていることが考えられる．

6. まとめと議論

リチウムイオン電池のモデル複合電極で測定された 2D-XAS データから，標準試料 $Li_{0.5}CoO_2$ の X 線吸収スペクトルを基準スペクトルとして差し引き，差分スペクトルを求めることにより各点のスペクトルの違いを強調した．この差分スペクトルに片側 ONMF を適用することにより，差分スペクトルの特徴抽出とその特徴を共有する部分領域すなわちドメインの検出を行った．因子行列 W に対する直交制約と正規化のため，W の各列ベクトルは正規直交系をほぼ成し，因子行列 H は V^TW とほぼ一致する．しかし，この獲得した特徴をそのまま解釈するのは困難である．原スペクトルデータ V_0 との対応を明確にするため，W の直交性に基づき V_0^TW によりドメインごとの空間平均の吸収スペクトルを算出した．これにより，リチウム量のマップとは異なる吸収スペクトルの差異に基づく化学反応の不均一性の検出を達成できた．

しかしながら，このように直交性の導入により獲得した特徴は原スペクトルデータとの対応が明確になっているが，我々に解釈可能な物理的特徴量に変換する必要がある．我々は，片側 ONMF で得た各ドメインでの吸収スペクトルにベイズ分光を適用してピーク成分に分解することで，各ドメインでの吸収スペクトルの差異をもたらす物理過程は何か，具体的にはプレエッジ構造のピーク成分より電子状態に差異があることを類推することができた．したがって，ここで紹介した方法は，電気化学反応の不均一性を支配する物理的要因をよりよく理解するのに役立つことが期待される．

このような NMF による次元削減を行うのではなく，2D-XAS の全点の X 線吸収スペクトルに対して，各点ごとのベイズ分光を実施したほうが良いのではないか，という指摘を受けることがある．我々も当初は，このような力業の解析を予定していた．しかし，レプリカ交換モンテカルロ法を用いるベイズ分光の計算は非常に重く，計算機や解析する人間のリソースを考えると現実的ではない．また，2D-XAS の 1 点のスペクトルデータはノイジーであり，ベイズ分光を各点に適用するのは難しい．しかしながら，NMF による次元削減により，多くの情報を失っている可能性は高い．現時点において，各点ごとのベイズ分光による解析は困難ではあるが，今後何らかの手段で実現する必要がある．

謝辞

本研究は，JST，CREST，JPMJCR1861 の支援を受けたものである．

参 考 文 献

1) Lee, D. D., Seung, H. S. (1999): Learning the parts of objects by non-negative matrix factorization, Nature, Vol.401, No.6755, pp.788–791.
2) Maruyama, R., Maeda, K., Moroda, H., Kato, I., Inoue, M., Miyakawa, H., Aonishi, T. (2014): Detecting cells using non-negative matrix factorization on calcium imaging data, Neural Networks, Vol.55, pp.11–19.
3) Newman, J., Thomas-Alyea, K. E. (2012): Electrochemical systems, John Wiley & Sons.
4) Nakamura, T., Watanabe, T., Kimura, Y., Amezawa, K., Nitta, K., Tanida, H., Ohara, K., Uchimoto, Y., Ogumi, Z. (2017): Visualization of inhomogeneous reaction distribution in the model licoo2 composite electrode of lithium ion batteries, Journal of Physical Chemistry C, Vol.121, No.4, pp.2118–2124.
5) Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D. (2011): Challenges in the development of advanced li-ion batteries: a review, Energy & Environmental Science, Vol.4, No.9, pp.3243–3262.
6) Fergus, J. W. (2021): Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries,

Journal of Power Sources, Vol.195, No.4, pp.939–954.
7) Kang, K. S., Meng, Y. S., Breger, J., Grey, C. P., Ceder, G. (2006): Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries, Science, Vol.311, No.5763, pp.977–980.
8) Moshtev, R., Johnson, B. (2000): State of the art of commercial li ion batteries, Journal of Power Sources, Vol.91, No.2, pp.86–91.
9) Laffont, L., Delacourt, C., Gibot, P., Wu, M. Y., Kooyman, P., Masquelier, C., Tarascon, J. M. (2006): Study of the lifepo4/fepo4 two-phase system by high-resolution electron energy loss spectroscopy, Chemistry of Materials, Vol.18, No.23, pp.5520–5529.
10) Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F., Weill, F. (2008): Lithium deintercalation in lifepo4 nanoparticles via a dominocascade model, Nature Materials, Vol.7, No.8, pp.665–671.
11) Harris, S. J., Timmons, A., Baker, D. R., Monroe, C. (2010): Direct in situ measurements of litransport in li-ion battery negative electrodes, Chemical Physics Letters, Vol.485, No.4-6, pp.265–274.
12) Wilke, M., Farges, F., Petit, P. E., Brown, G. E., Martin, F. (2001): Oxidation state and coordination of fe in minerals: An fek-xanes spectroscopic study, American Mineralogist, Vol.86, No.5-6, pp.714–730.
13) Carra, P., Thole, B. T., Altarelli, M., Wang, X. D. (1993): X-ray circular-dichroism and local magnetic-fields, Physical Review Letters, Vol.70, No.5, pp.694–697.
14) Chen, C. T., Idzerda, Y. U., Lin, H. J., Smith, N. V., Meigs, G., Chaban, E., Ho, G. H., Pellegrin, E., Sette, F. (1995): Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular-dichroism sum-rules for iron and cobalt, Physical Review Letters, Vol.75, No.1, pp.152–155.
15) Stöhr, J. (1992): NEXAFS spectroscopy, Springer series in surface sciences, Springer-Verlag, Berlin, New York.
16) Teo, B.K. (1986): EXAFS: Basic principles and data analysis, Inorganic Chemistry Concepts, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
17) Tanimoto, H., Hongkun, X., Mizumaki, M., Seno, Y., Uchiwada, J., Yamagami, R., Kumazoe, H., Iwamitsu, K., Kimura, Y., Amezawa, K., Akai, I., Aonishi, T. (2021): Non-negative matrix factorization for 2D-XAS images of lithium ion batteries, Journal of Physics Communications, Vol.5, No.11, p.115005.
18) Nagata, K., Sugita, S., Okada, M. (2012): Bayesian spectral deconvolution with the exchange Monte Carlo method, Neural Networks, Vol.28, pp.82–89.
19) Akai, I., Iwamitsu, K., Okada, M. (2018): Bayesian spectroscopy in solid-state photophysics, Journal of Physics, Vol.1036, No.1, pp.012022-1–012022-13.
20) Iwamitsu, K., Yokota, T., Murata, K., Kamezaki, M., Mizumaki, M., Uruga, T., Akai, I. (2020): Spectral analysis of x-ray absorption near edge structure in α-fe2o3 based on bayesian spectroscopy, Physica Status Solidi (b), Vol.257, No.11, p.2000107.
21) 青西　亨, 丸山隆一, 宮川博義 (2017)：非負値行列因子分解を用いてカルシウムイメージデータから細胞を自動検出する, 生物物理, Vol.57, No.1, pp.036–039.
22) Shiga, M., Tatsumi, K., Muto, S., Tsuda, K., Yamamoto, Y., Mori, T., Tanji, T. (2016): Sparse modeling of eels and edx spectral imaging data by nonnegative matrix factorization, Ultramicroscopy, Vol.170, pp.43–59.
23) Shiga, M., Muto, S. (2019): Non-negative matrix factorization and its extensions for spectral image data analysis, E-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol.17, pp.148–154.
24) Nomura, Y., Yamamoto, K., Hirayama, T., Ohkawa, M., Igaki, E., Hojo, N., Saitoh, K. (2018): Quantitative operando visualization of electrochemical reactions and li ions in all-solidstate batteries by stem-eels with hyperspectral image analyses, Nano Lett., Vol.18, No.9, pp.5892–5898.
25) Baliyan, A., Imai, H. (2019): Machine learning based analytical framework for automatic hyperspectral raman analysis of lithium-ion battery electrodes, Sci. Rep., Vol.9, No.1, p.18241.
26) Nomura, Y., Yamamoto, K., Hirayama, T., Igaki, E., Saitoh, K. (2020): Visualization of lithium transfer resistance in secondary particle cathodes of bulk-type solidstate batteries, ACS Energy Letters, Vol.5, No.6, pp.2098–2105.
27) Kimura, K., Tanaka, Y., Kudo, M. (2014): A fast hierarchical alternating least squares algorithm for orthogonal nonnegative matrix factorization, Proceedings of the Sixth Asian Conference on Machine Learning, Vol.39, pp.129–141.
28) Berry, M.W., Browne, M., Langville, A. N., Pauca, V.P., Plemmons, R.J. (2007):

Algorithms and applications for approximate nonnegative matrix factorization, Computational Statistics & Data Analysis, Vol.52, No.1, pp.155–173.

29) David, W. I. F. (1986): Powder diffraction peak shapes - parameterization of the pseudovoigt as a voigt function, Journal of Applied Crystallography, Vol.19, pp.63–64.

30) Takahashi, Y., Kijima, N., Tokiwa, K., Watanabe, T., Akimoto, J. (2007): Single-crystal synthesis, structure refinement and electrical properties of li0.5coo2, Journal of Physics Condensed Matter, Vol.19, No.43, pp.436202-1–436202-12.

31) Czyzyk, M.T., Potze, R., Sawatzky, G.A. (1992): Band-theory description of high-energy spectroscopy and the electronic structure of licoo2, Physical Review B, Vol.46, No.7, pp.3729–3735.

32) Kikkawa, J., Terada, S., Gunji, A., Haruta, M., Nagai, T., Kurashima, K., Kimoto, K. (2014): Understanding li-k edge structure and interband transitions in li xcoo2 by electron energy-loss spectroscopy, Applied Physics Letters, Vol.104, No.11, pp.114105-1–114105-4.