

# XAFSにおける 因子分析と速度論の応用

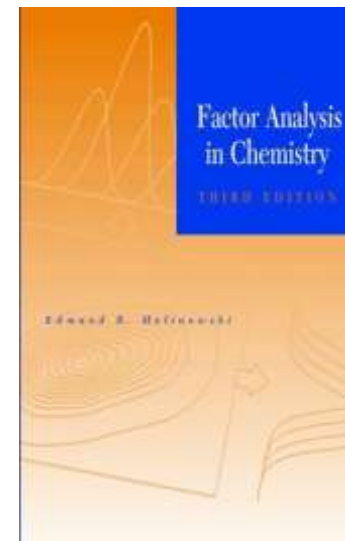
京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット

特定助教 朝倉博行

2017-1-31@国際ファッションセンター

# 教科書の紹介

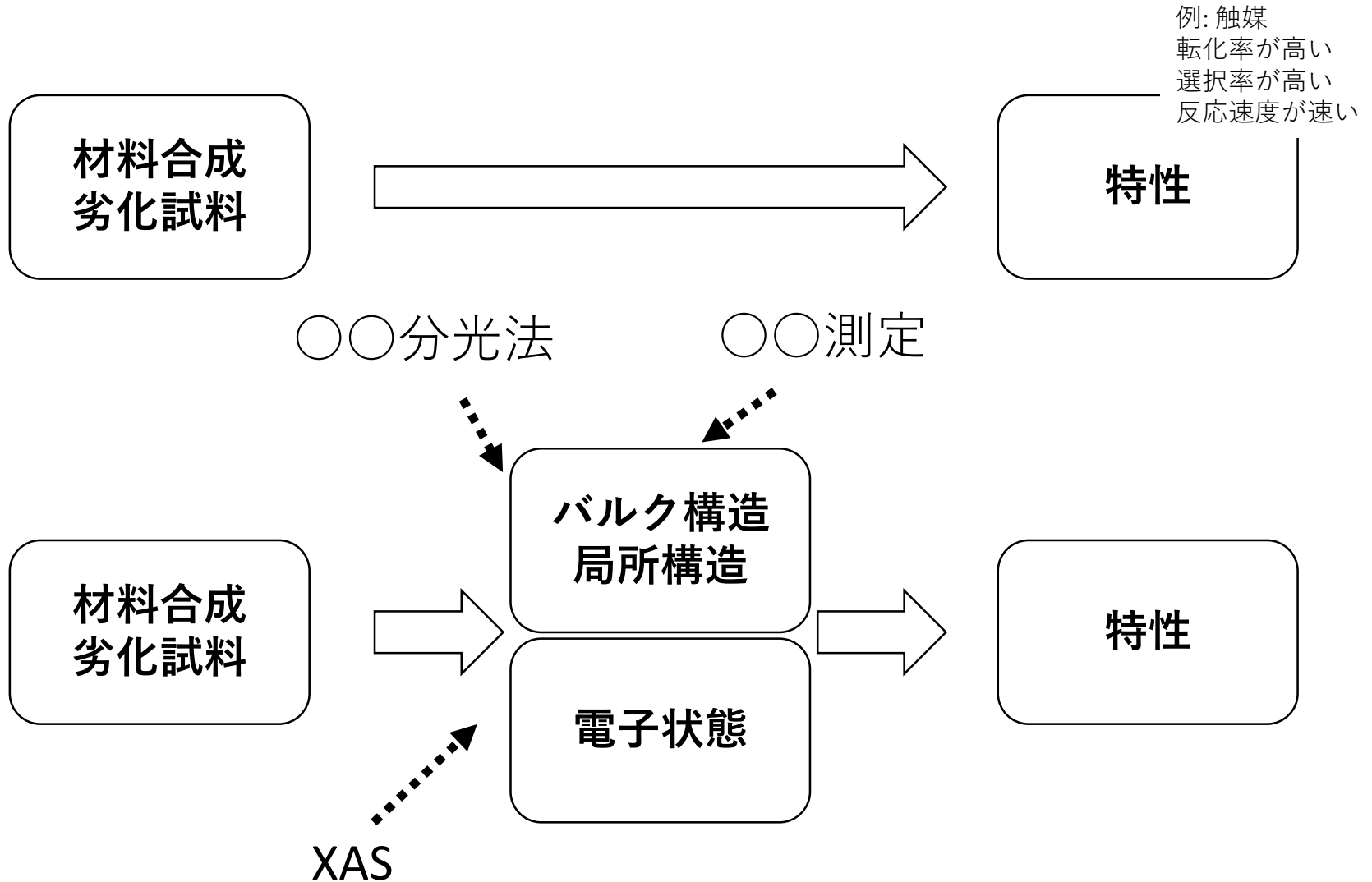
- 化学者のための多変量解析, 2002, 尾崎 幸洋, 宇田 明史, 赤井 俊雄
- スペクトル定量分析, 2005, 長谷川健
- Factor Analysis in Chemistry, 3rd Edition, 2002, Edmund R. Malinowski



# もくじ

- 私(たち)は何がしたいのか？
  - 逆問題
  - スペクトルの集合からの情報抽出
- 因子分析, 速度論, **Modeling Curve Resolution**
  - 化学種の数を見積もる
  - 初期値を推定する
  - 物理的な束縛条件を入れる
- 応用例

# 私(たち)は何がしたいのか？



# 私(たち)は何がしたいのか？

- 何が起きているか知りたい
  - 材料と特性の関係？
  - 反応機構？劣化機構？
  - などなど.
- 現実の材料（試料）は複雑... (研究室で行っているレベルでも十分複雑...)
  - 試料中のどの要素が着目する特性に影響するか？
    - 例: 金属ナノ粒子がよいのか？単原子がよいのか？
  - 反応を伴うものであれば、反応機構は？
    - 例: 反応系中で触媒活性種はどのように変化しているか？

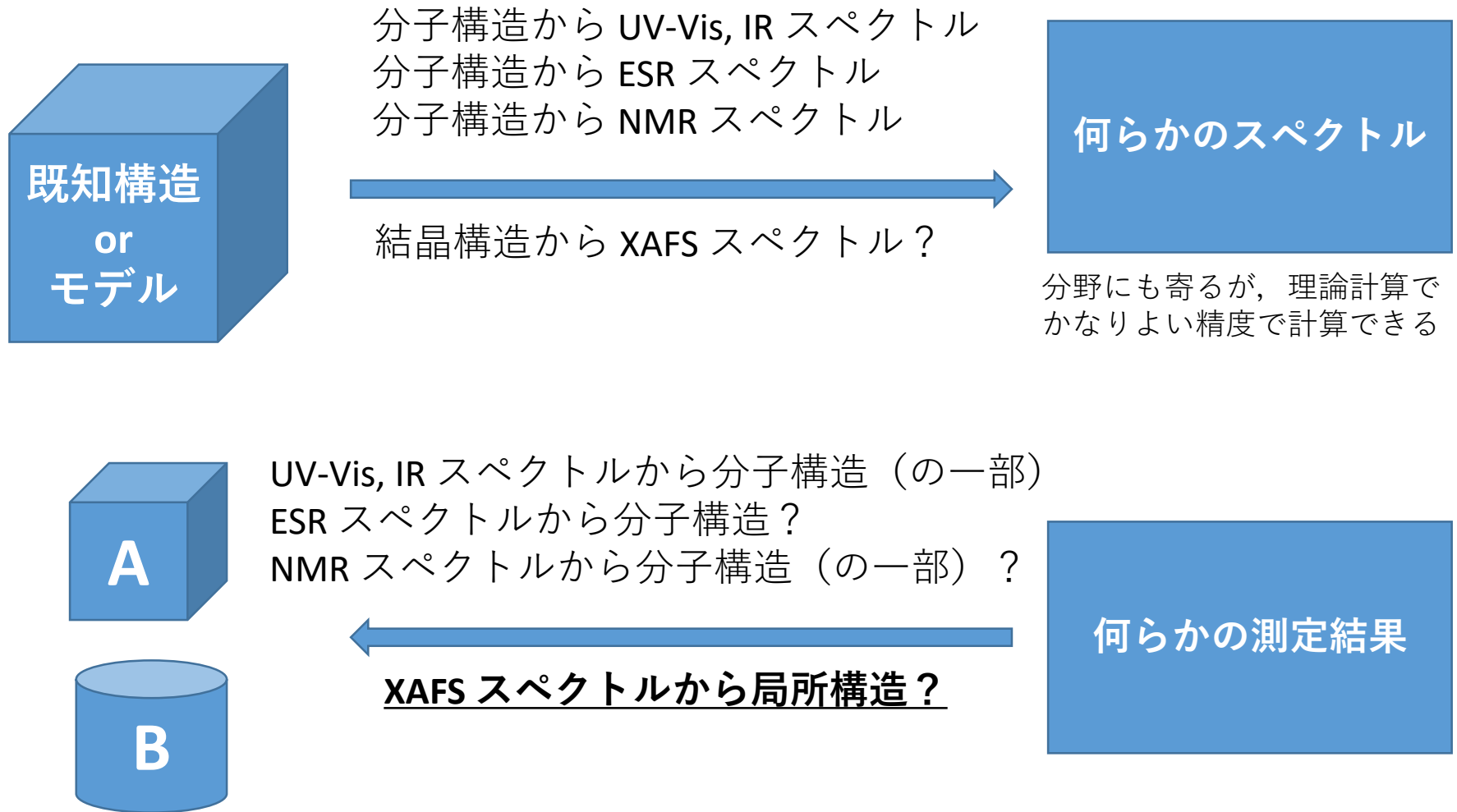
# 私(たち)は何がしたいのか？

- 何が起きているのかよくわからないので...
- X線吸収分光法
  - 非破壊, 元素選択性, そのまま測定, その場測定
  - 放射光施設でないと測定できない...
    - 定量的にできるだけ多くの情報を引き出したい

# 「逆問題」

- <https://ja.wikipedia.org/wiki/逆問題>
  - 逆問題（ぎゃくもんだい、英: **Inverse problem**）とは、数学・物理学の一分野であり、入力（原因）から出力（結果、観測）を求める問題を順問題（じゅんもんだい、英: **Direct problem**）と呼び、その逆に出力から入力を推定する問題や入出力の関係性を推定する問題を逆問題と呼ぶ。
- 要するに、いつも私たち(?)が行っていること
  - 何らかの測定結果からその原因を知りたい
    - なぜ、この材料はよい特性を示すのか？
    - なぜ、この材料の特性は低い/下がってしまったのか？

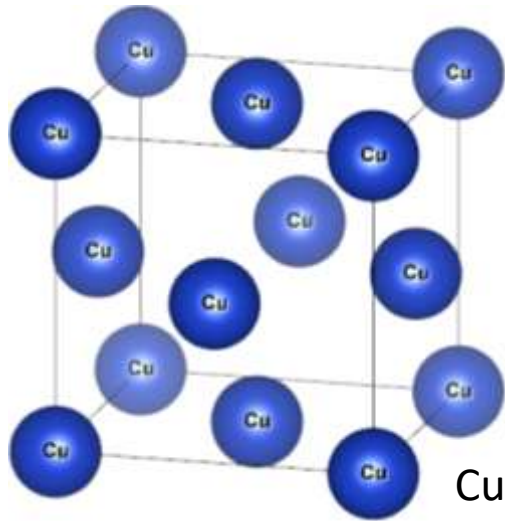
# (分光法における)「逆問題」



一般的に「逆問題」を解くことは難しいあるいは不可能



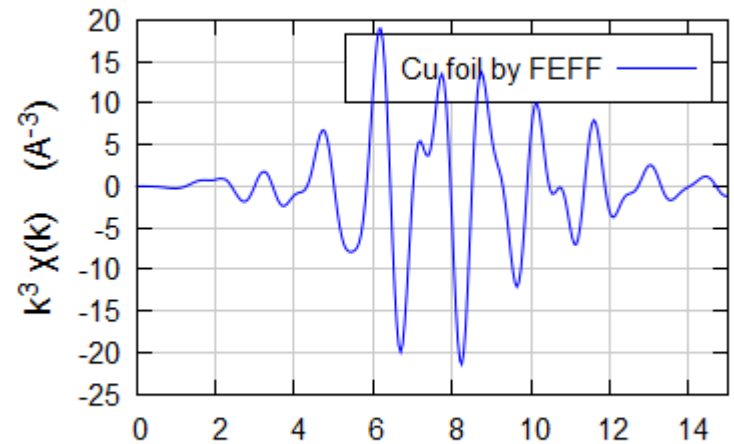
# XAFS における「逆問題」



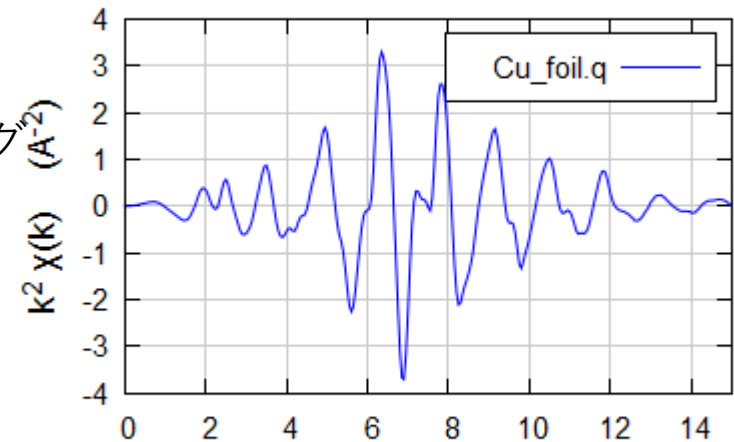
EXAFS シミュレーション



Cufoil in k space



Cu\_foil.q in k space



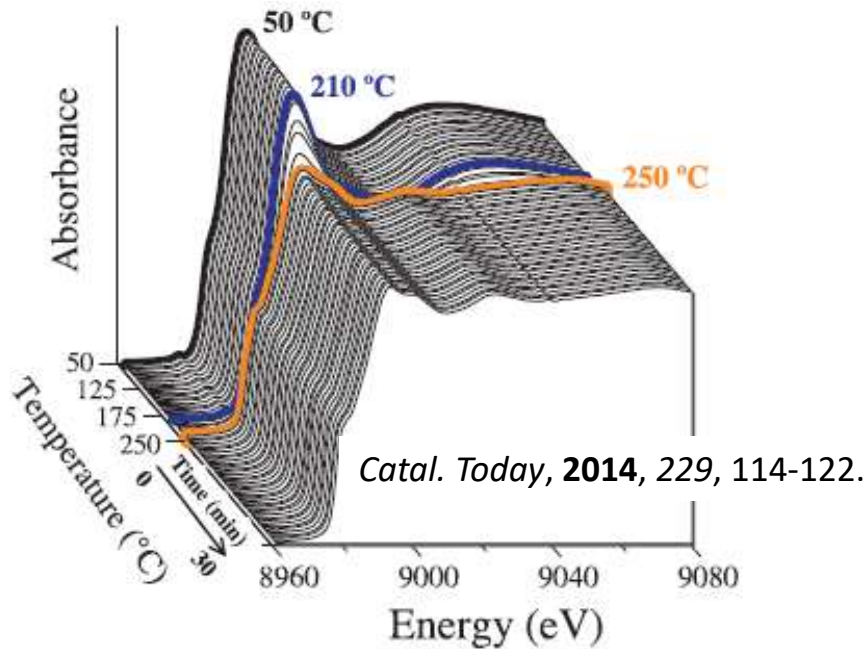
EXAFS カーブフィッティング



EXAFS カーブフィッティングである程度わかる, ことになっている

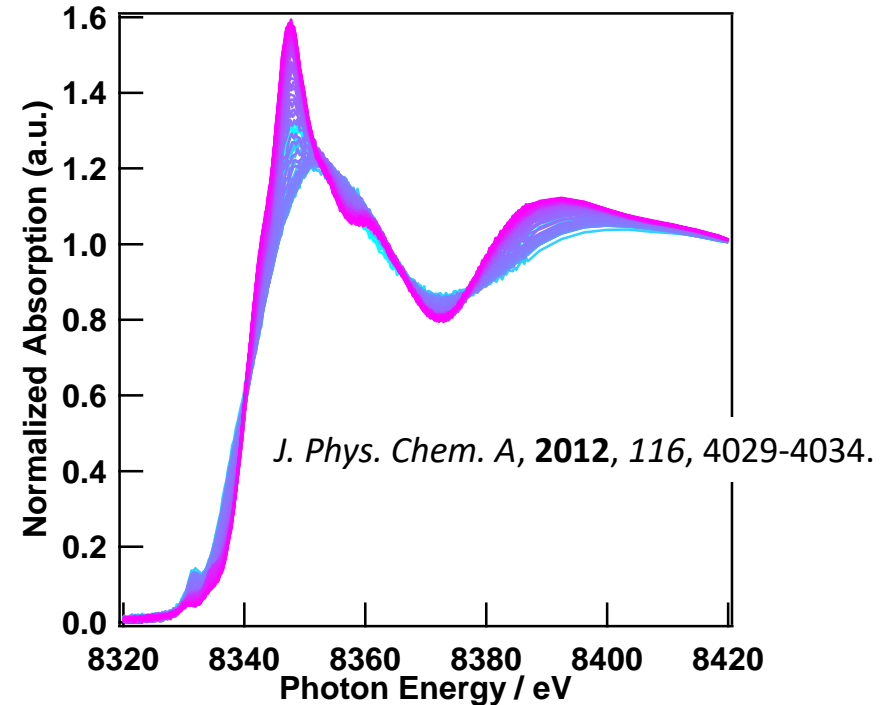
# XAFS における「逆問題」

Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 還元処理中の Cu 種



- CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu の混合物？
- バルク試料のスペクトルで代表してよい？
- 各 Cu 種の濃度変化は？

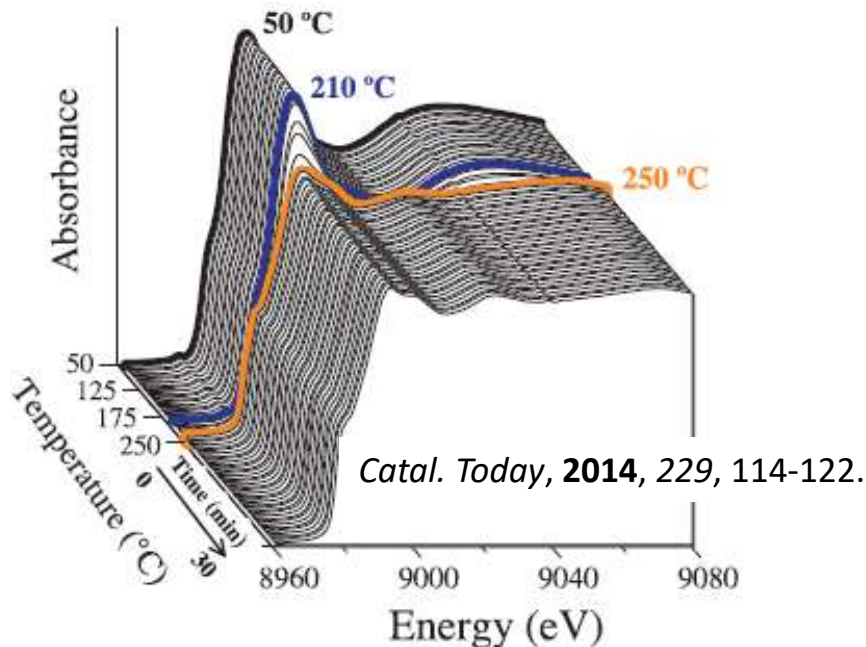
Ni 錯体触媒の反応中間体



- 反応機構？
- そもそも、いくつの Ni 種が存在？
- どのような反応機構が仮定できる？
- 反応中間体の構造は？
- 各 Ni 種の濃度変化は？

スペクトルに含まれているはずの「途中の状態」も（が）知りたい

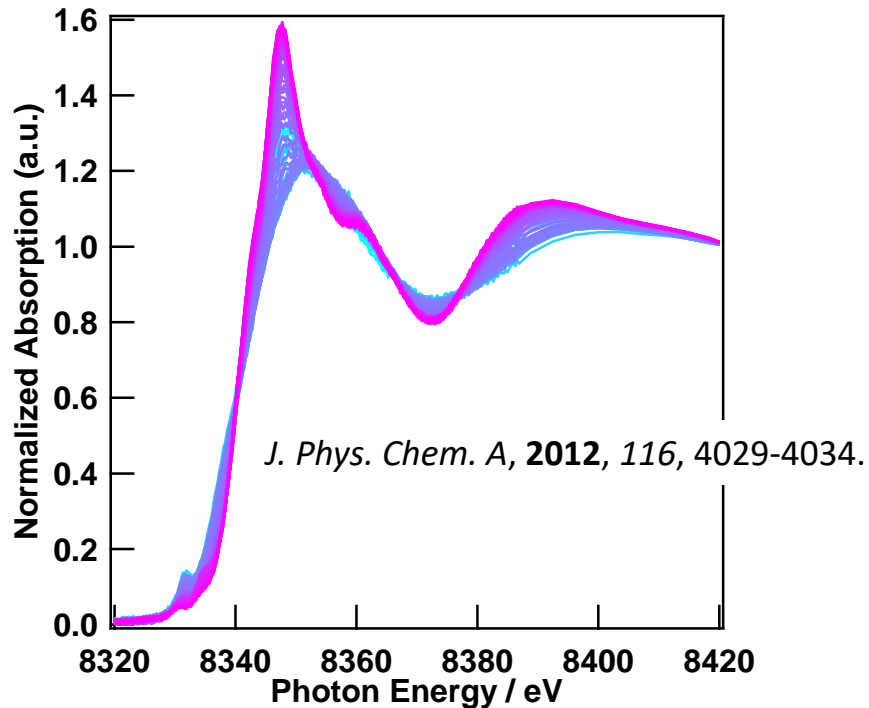
# Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 還元処理中の Cu 種



- CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu の混合物？
  - いくつの Cu 種？
- バルク試料のスペクトルで代表してよい？
  - バルクと小さな粒子では、同じ金属状態でもスペクトルが異なることがある。
- 各 Cu 種の濃度変化は？
  - 単純にバルクのスペクトルの足し算ではよくない、かもしれない。

スペクトルに含まれているはずの「途中の状態」も（が）知りたい

# Ni 錯体触媒の反応中間体



- いくつの Ni 種？
- 反応機構は？
- 反応中間体構造？
  - 論文に書かれている構造は本当？
- 各 Ni 種の濃度変化は？
  - そもそも中間体のスペクトルさえ分からない。

スペクトルに含まれているはずの「途中の状態」も（が）知りたい

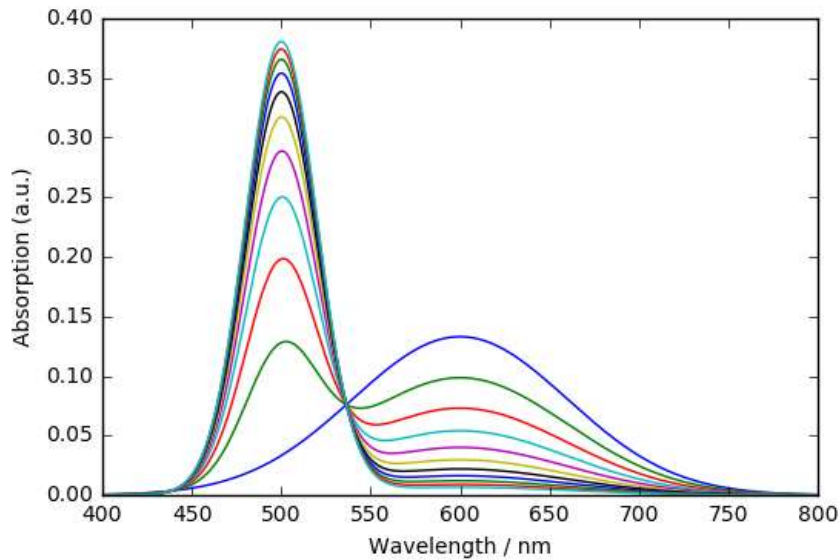
# ある時刻の混合物スペクトル

ある時刻  $t$  において,  
 $s_A$  というスペクトルを示す化学種  $A$  の濃度が  $c_A(t)$ ,  
 $s_B$  というスペクトルを示す化学種  $B$  の濃度が  $c_B(t)$ ...,  
の時のスペクトル  $s(t)$  は, 以下のように表現できるはず.

$$s(t) = c_A(t) \times s_A + c_B(t) \times s_B + \dots$$

各時刻  $t$  におけるスペクトル  $s(t)$  を測定すると...

# 具体的なイメージ



波長/nm	$t=0$	$t=t_1$	$t=t_2$	$t=t_3$
...	...	...	...	...
632	<b>0.115</b>	<b>0.085</b>	<b>0.063</b>	<b>0.047</b>
633	<b>0.114</b>	<b>0.085</b>	<b>0.063</b>	<b>0.046</b>
634	<b>0.113</b>	<b>0.084</b>	<b>0.062</b>	<b>0.046</b>
635	<b>0.112</b>	<b>0.083</b>	<b>0.062</b>	<b>0.046</b>
636	<b>0.111</b>	<b>0.082</b>	<b>0.061</b>	<b>0.045</b>
637	<b>0.110</b>	<b>0.081</b>	<b>0.060</b>	<b>0.045</b>
638	<b>0.109</b>	<b>0.081</b>	<b>0.060</b>	<b>0.044</b>
639	<b>0.108</b>	<b>0.080</b>	<b>0.059</b>	<b>0.044</b>
640	<b>0.106</b>	<b>0.079</b>	<b>0.058</b>	<b>0.043</b>
...	...	...	...	...

# データ行列 (UV-Vis の例)

*Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2006, 81, 149-164.*

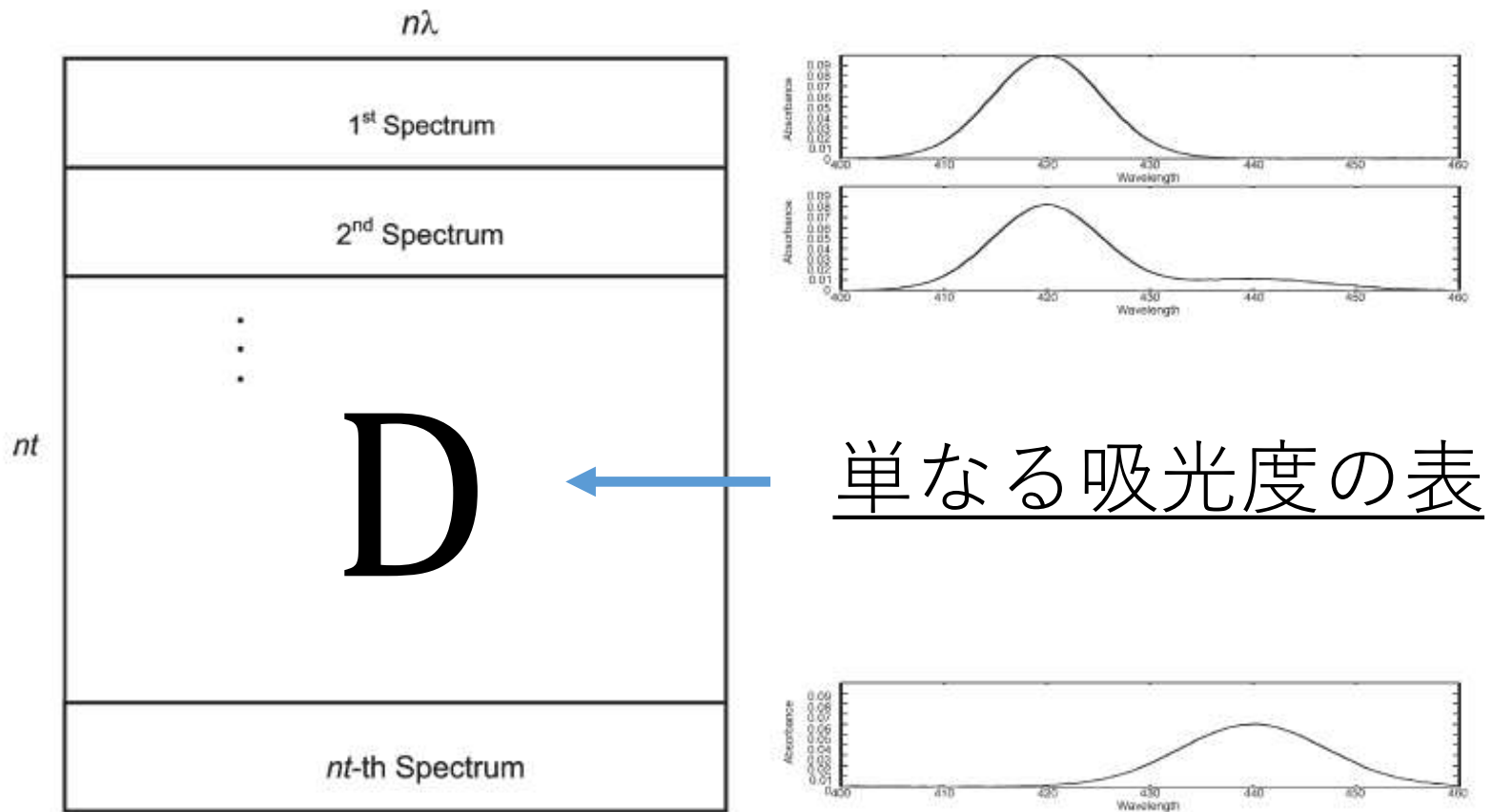


Fig. 1. Structure of multivariate absorbance data arranged into a matrix  $Y$ .

時間変化する UV-Vis スペクトルの例

# スペクトルデータ

ある条件  $x$  において,  
 $s_A$  というスペクトルを示す化学種  $A$  の濃度が  $c_A(x)$ ,  
 $s_B$  というスペクトルを示す化学種  $B$  の濃度が  $c_B(x)$ ...,  
の時のスペクトル  $s(x)$  は, 以下のように表現できる.

$$s(x) = c_A(x) \times s_A + c_B(x) \times s_B + \dots$$

実際,  $x, s$  はなんでもよい (、はず) .

$x$  : 時刻, 温度, pH, 産地等

$s$  : UV-Vis, IR, Near-IR, XAFS, etc...



# データ行列の分解

データ行列      「濃度」行列      誤差行列

波長

時刻など

$$D = RC + E$$

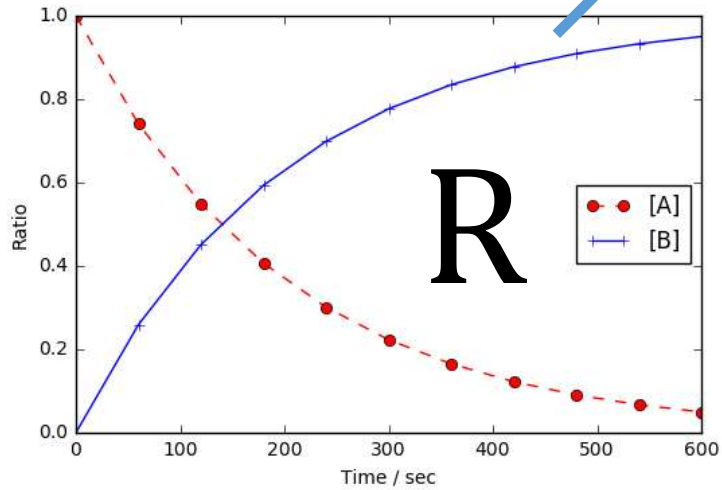
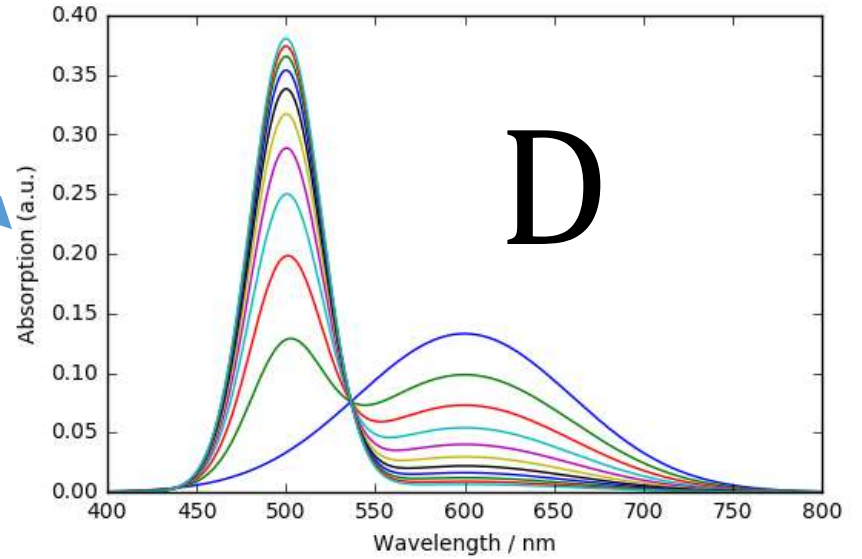
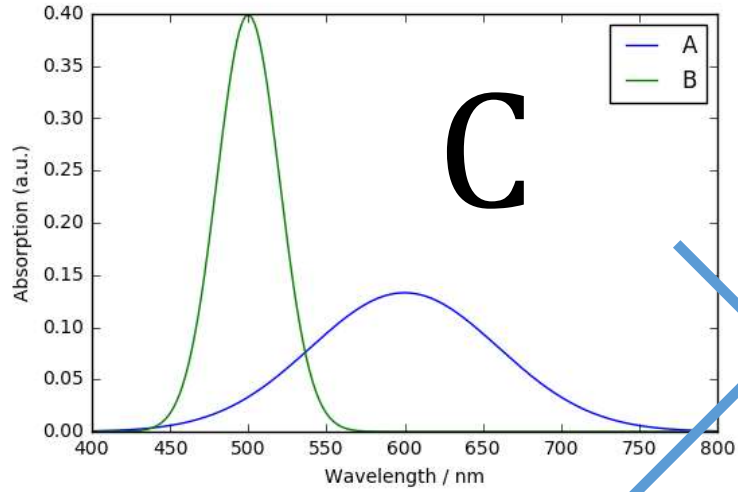
「スペクトル」行列

$$s(t) = c_A(t) \times s_A + c_B(t) \times s_B + \dots$$

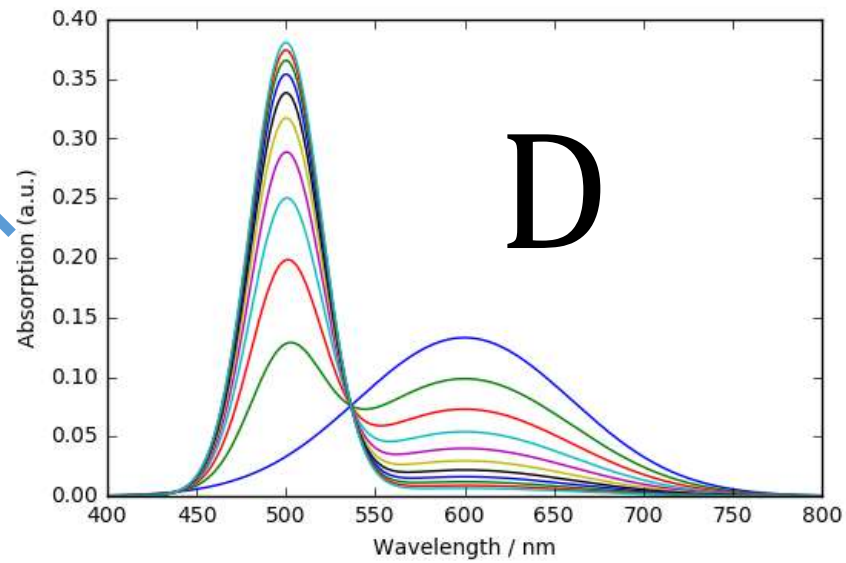
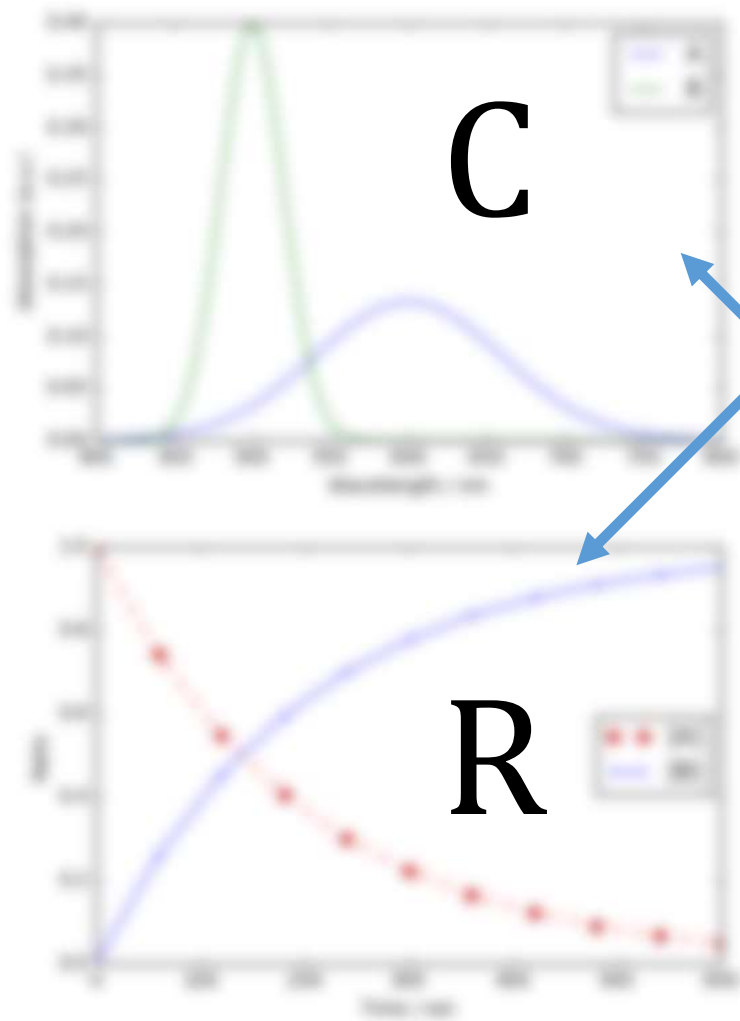
$$a(t, e) = c_A(t) \times a_A(e) + c_B(t) \times a_B(e) + \dots$$

ということができれば、各化学種のスペクトルやその濃度変化がわかりそう

# 「順問題」



# 「逆問題」



これがしたい

# データ行列の分解

## D

## R

## C

## E

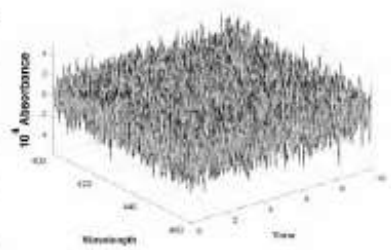
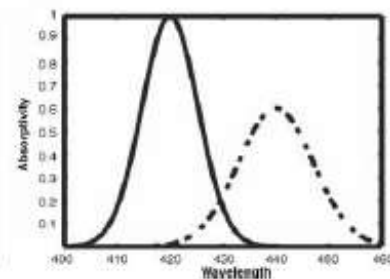
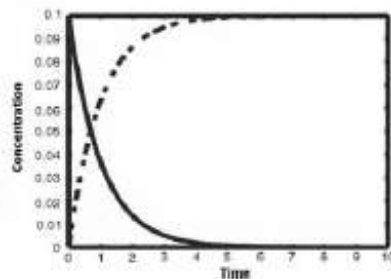
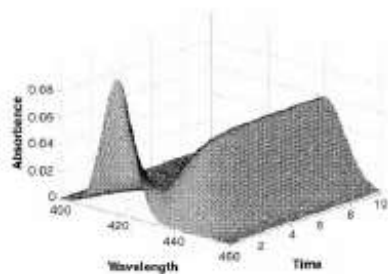
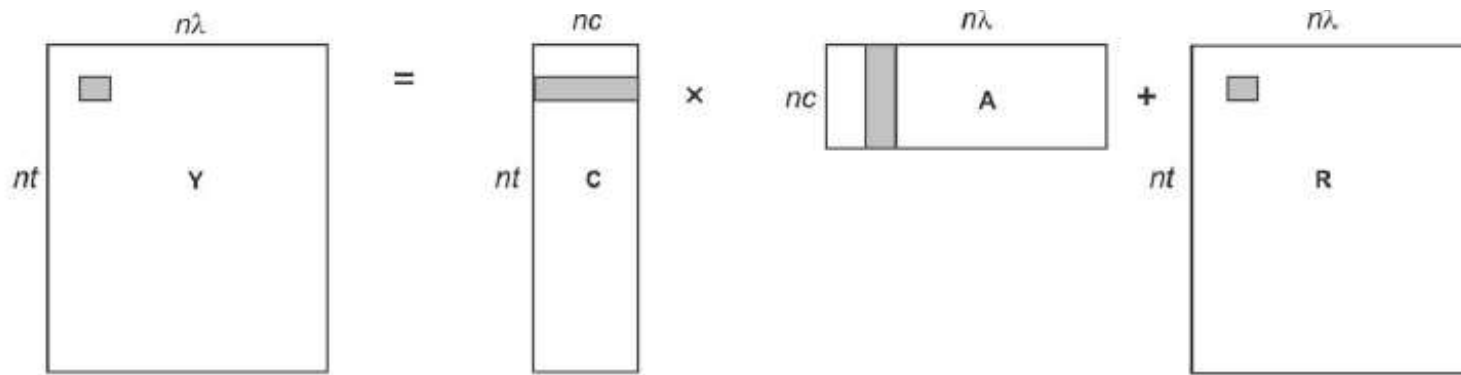


Fig. 2. The matrix  $Y$  of multivariate absorbance data expressed using Beer-Lambert's law. A plot of typical data is given below each matrix.

*Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2006, 81, 149-164.

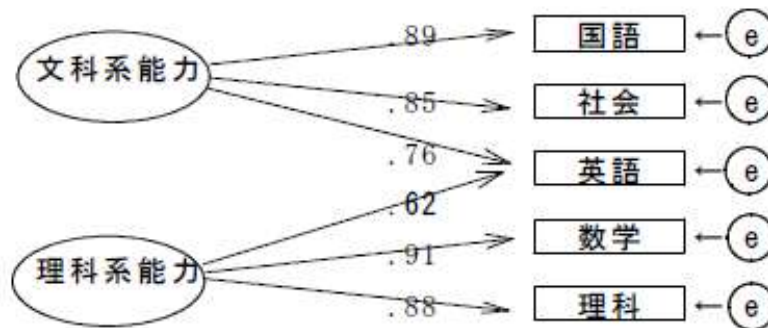
R や C を求めたい

# 大まかな流れ

1. 化学種の数を見積もる
2. 初期値を推定する
3. 物理的な束縛条件を入れる
  - Soft Modeling Curve Resolution
  - Hard Modeling Curve Resolution

# 因子分析

- 元々は社会学，心理学などで考案された(?)。
- 例えば，国語算数理科社会英語の成績の背景に何らかの要因があると仮定した場合に，各要因がいくつ存在し、どの程度各成績に影響を与えるかを明らかにしたい。



分析実習資料2009/07

因子分析(Factor Analysis)

— 変数の背後にある要因の探索 —  
立教大学社会学部村瀬洋一

図1. 5科目試験成績の構造に関する因子分析結果 (架空例)

# 因子分析

- スペクトル解析においても、あるスペクトルを示した場合に、どのような種がどれくらいあるかを推定することができるのでは？

# 化学種数の見積もり(因子分析)

## Theory of Error in Factor Analysis

*Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 606-612.

Edmund R. Malinowski

*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Stevens Institute of Technology*

### 理論

ていねいに説明されている

A theory of error for abstract factor analysis (AFA) is developed. It is shown that the resulting eigenvalues can be grouped into two sets: a primary set which contains the true factors together with a mixture of error and a secondary set which consists of pure error. Removal of the secondary set from the AFA scheme leads to data improvement. Three types of errors are shown to exist: RE, real error; XE, extracted error; and IE, imbedded error. These errors are related in a pythagorean sense and can be calculated from a knowledge of the secondary eigenvalues, the size of the data matrix, and the number of factors involved. Mathematical models are used to illustrate and verify various facets of the theory.

## Determination of the Number of Factors and the Experimental Error in a Data Matrix

*Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 612-617.

Edmund R. Mallnowski

*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Stevens Institute of Technology*

### 応用例

An imbedded error function and an indicator function, calculated solely from the eigenvalues which result from subjecting a data matrix to abstract factor analysis, are used to determine not only the number of controlling factors but also the root mean square of the experimental error without any a priori knowledge of the error. Model data are used to illustrate the behavior of these functions. The method is applied to problems of interest to chemists, involving nuclear magnetic resonance, absorption spectroscopy, mass spectra, gas-liquid chromatography, and drug activity.



# 特異値分解

$$D = U\Lambda V^T$$

比較的大きな値

小さな値

$$\begin{bmatrix} d_{11} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & d_{1r} \\ \vdots & \ddots & & & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & & \vdots \\ d_{c1} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & d_{cr} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{11} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & u_{1c} \\ \vdots & \ddots & & & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & & \vdots \\ u_{c1} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & u_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & & & & & \vdots \\ \vdots & & \lambda_n & & & & \vdots \\ \vdots & & & \lambda_{n+1} & & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \lambda_c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{11} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & v_{1r} \\ \vdots & \ddots & & & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & & \vdots \\ v_{r1} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & v_{rr} \end{bmatrix}$$

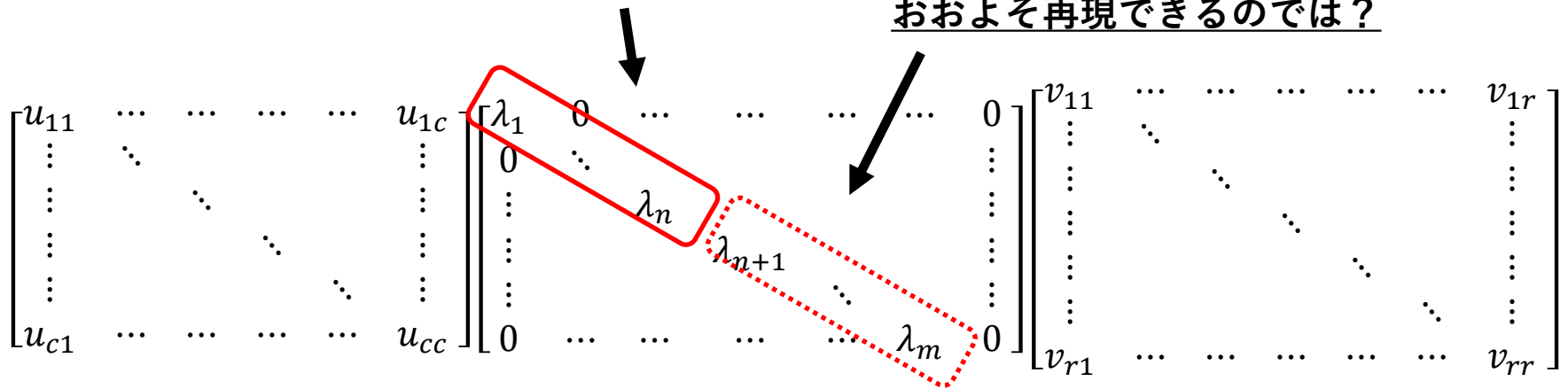
$$\lambda_1 > \cdots > \lambda_n > \lambda_{n+1} > \cdots > \lambda_c$$

線形代数によれば、 $D = U\Lambda V^T$  となる  $U, \Lambda, V^T$  を求めることができる

# 特異値分解と因子分析

比較的大きな値

小さな値を無視してしまっても、  
元の一連のスペクトルを  
おおよそ再現できるのでは？



元のデータ行列をほぼすべて再現するには、どの  $\lambda_n$  まで使えばよいか？  
この  $n$  を求めるのが因子分析。  
但し、 $n$  を求める絶対的な基準はないため、様々な指標が提案されている。

高々  $n$  個の因子で元のデータを再現できる。この  $n$  を決めるのが因子分析。

# IE 関数と IND 関数 (経験則)

4要素モデル

5要素モデル

ランダムモデル

Table I. Results of Factor Analyzing Three Different Sets<sup>a</sup> of Artificial Data

n	Model Data A			Model Data B			Model Data C		
	RE	IE	IND	RE	IE	IND	RE	IE	IND
1	140.21	46.74	2.1909	48.05	16.02	0.7507	27.00	9.54	0.55
2	46.27	21.81	0.9444	30.76	14.50	0.6277	24.66	12.33	0.69
3	1.95	1.13	0.0543	21.09	12.18	0.5859	21.88	13.40	0.88
4	0.50	0.33	0.0200	8.83	5.89	0.3532	18.51	13.09	1.16
5	0.45	0.34	0.0283	0.37	0.28	0.0233	14.42	11.40	1.60
6	0.37	0.30	0.0409	0.29	0.24	0.0323	11.02	9.54	2.75
7	0.32	0.28	0.0797	0.15	0.13	0.0376	6.47	6.05	6.47
8	0.25	0.24	0.2543	0.11	0.10	0.1084	...	...	...

<sup>a</sup> A = a 16 × 9 four-factor data matrix with values ranging from -581.00 to 955.00 with an RMS error equal to 0.55. B = a 10 × 9 five-factor data matrix with values ranging from -137.75 to 180.14 with an RMS error equal to 0.46. C = a 10 × 8 data matrix consisting of random numbers ranging from 4 to 99.

*Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 612-617.

$$IE(n) = \sqrt{\frac{n \sum_{j=n+1}^{j=c} \lambda_j^0}{rc(c-n)}}$$

$$IND(n) = \sqrt{\frac{\sum_{j=n+1}^{j=c} \lambda_j^0}{r(c-n)^5}}$$

“5.1. The IND and IE indicators are the most reliable”

*Anal. Chim. Acta*, **1999**, *379*, 143-158.

“実験から得られた経験則としてMalinowski の IND 関数がよく用いられる。IND 関数の計算値を因子の順番に対してプロットすると、最適な因子数のところで極小値を示す不思議で便利な関数である。”

*Bunseki Kagaku*, **2005**, *54*, 1-25.

IE 関数や IND 関数で要素数を見積もることができる

# 化学種数推定手法の比較

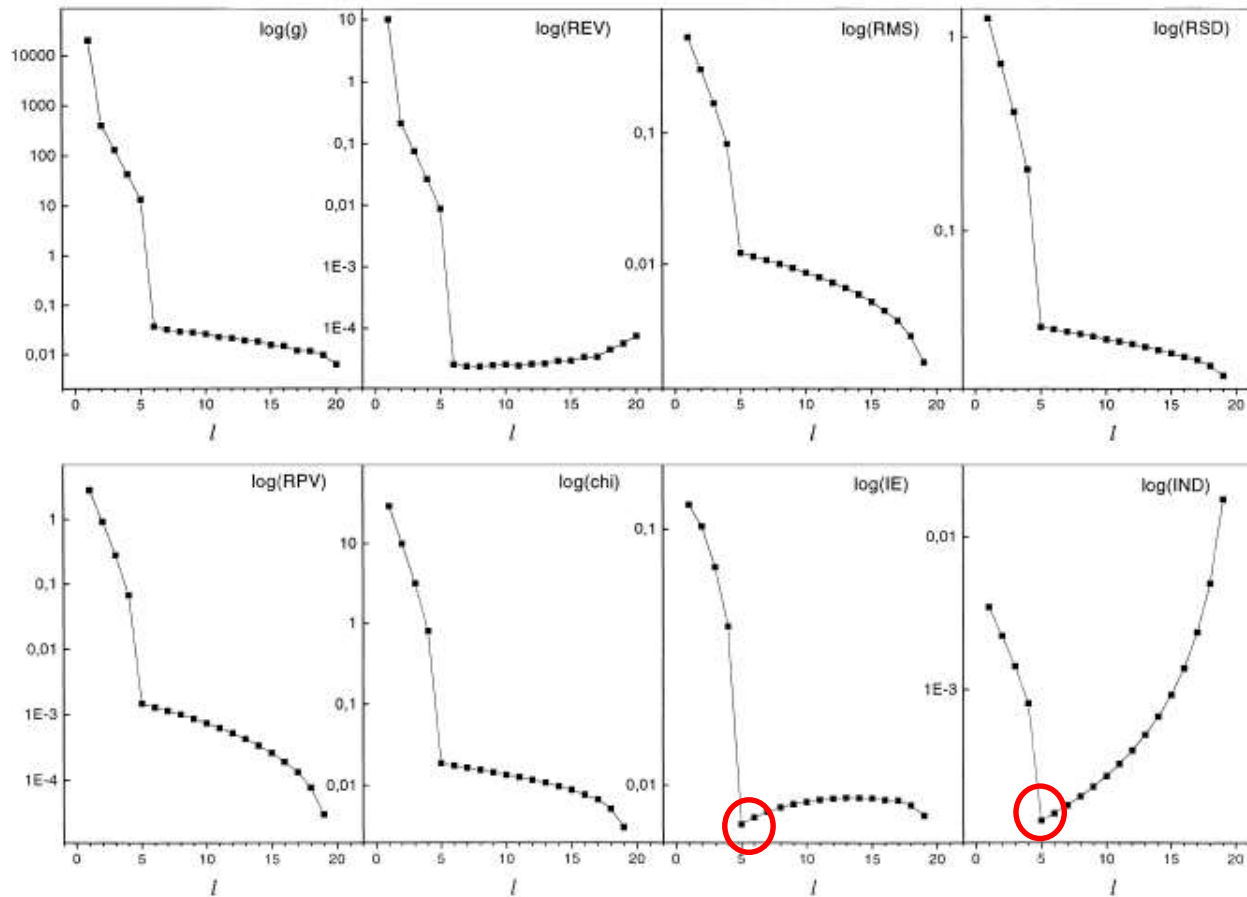


Fig. 1. Logarithm of the indicators as a function of the number of PCs ( $l$ ) for a simulation with  $r=5$ ;  $n=20$ ;  $m=100$ .

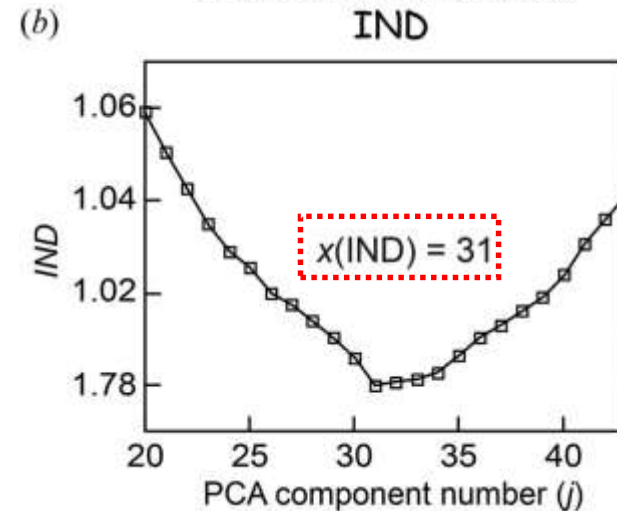
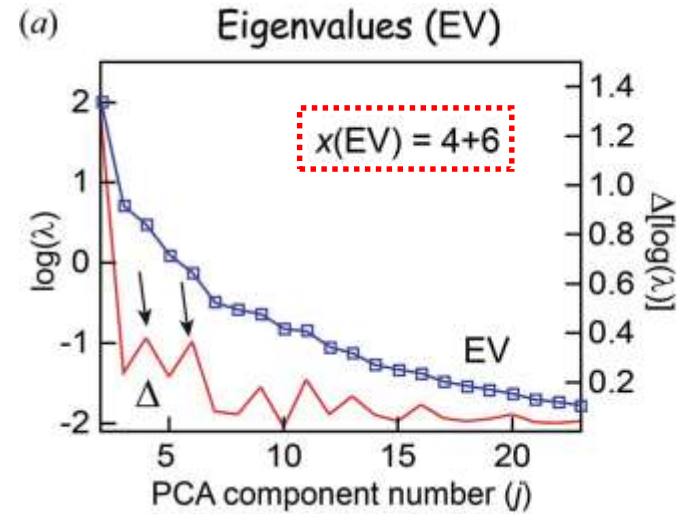
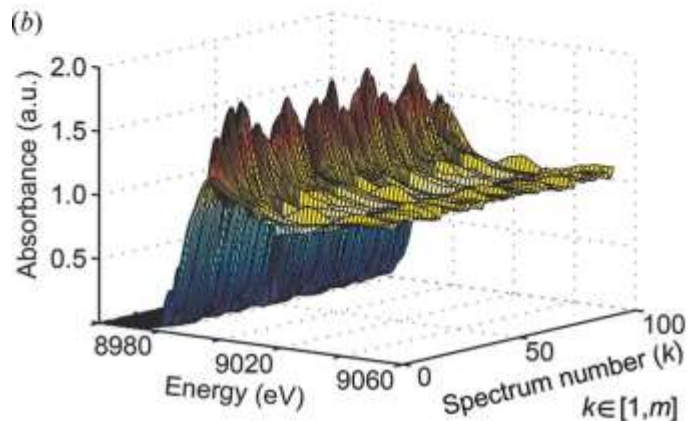
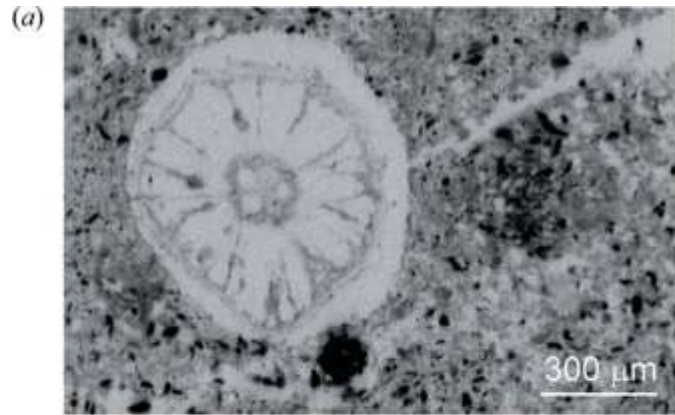
*Anal. Chim. Acta*, 1999, 379, 143-158.

IE 関数や IND 関数で要素数を見積もることができる。 他にも多種多様な基準がある。

# XAFS における化学種数推定

*J. Synchrotron Rad.*, **2014**, 21, 1140-1147.

環境試料の  $\mu$ -XANES



IND 関数がうまく働かないこともある

# XAFS における化学種数推定

*J. Synchrotron Rad.*, **2014**, *21*, 1140-1147.

$$NSS^k(\text{data}) = \sum_{i=1}^P (\text{data}_i^k - \text{denoised}_i^k)^2 / \sum_{i=1}^P (\text{data}_i^k)^2.$$

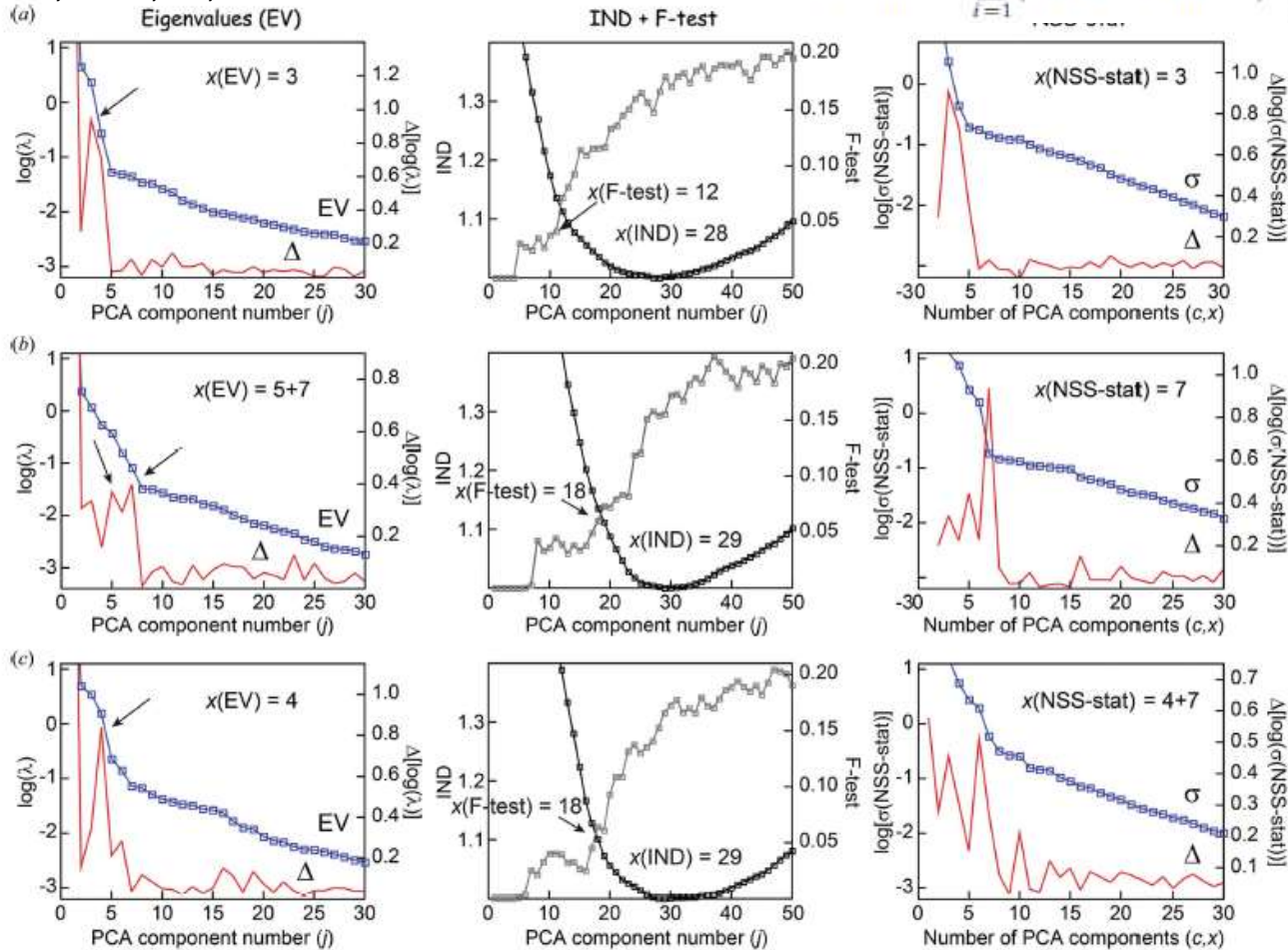


Figure 7

Comparative performance of the four PCA-based component-number estimators for 100 random amounts of three components (a) and seven components (b), and for a set composed of 70 mixtures of three components and 30 mixtures of seven components (c).

系統誤差の大きな XAS の場合, NSS-Stat という関数がうまく働くこともある

# 因子分析のまとめ

- 特異値分解などの手法を使って要素数（化学種数）を見積もることが試みられている。
- IE 関数，IND 関数が代表的
  - 他にも多様な基準がある
  - XAS の様に系統誤差（例えば，規格化の仕方など）が含まれやすい場合は他の基準がよいかもしれない。
- 経験的な手法であり，絶対的な基準はない。
- XAS だけでなく，応用範囲はとても広い。

# 大まかな流れ

1. 化学種の数を見積もる ← **OK!**
  - 因子分析
2. 初期値を推定する ← **次はこれ**
3. 物理的な束縛条件を入れる
  - Soft Modeling Curve Resolution
  - Hard Modeling Curve Resolution



# Multivariate Curve Resolution

*Anal. Chim. Acta*, **2003**, 500, 195-210.

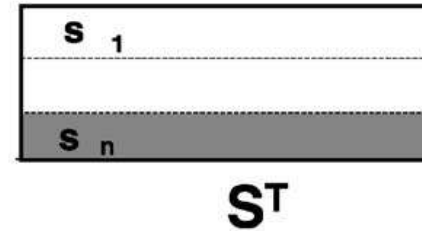
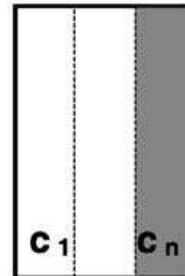
Mixed information



Pure component information



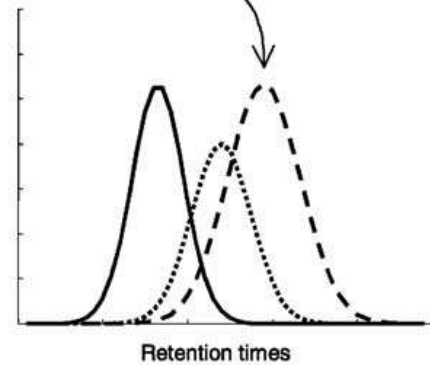
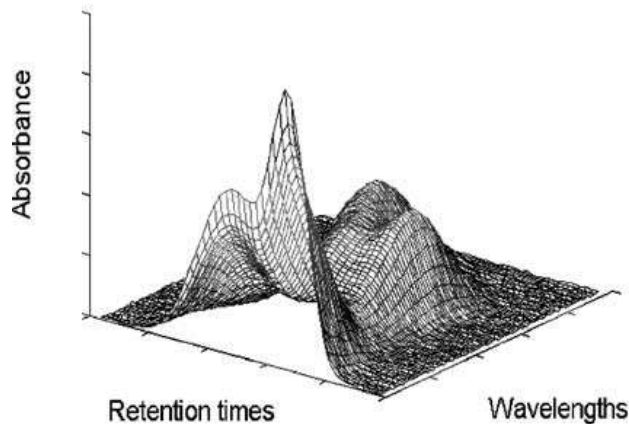
=



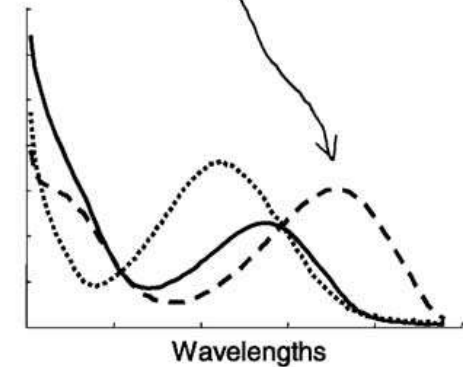
$S^T$

**D**

**C**



Pure concentration profiles

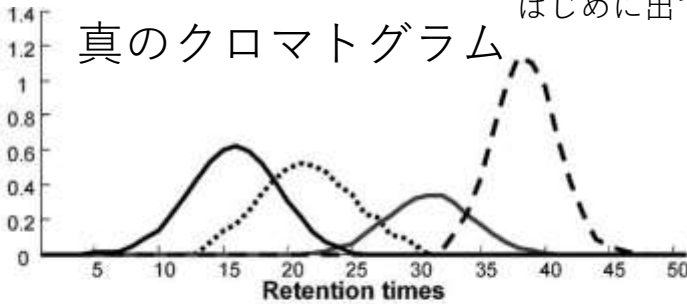


Pure signals

Multivariate Curve Resolution で濃度とスペクトルを抽出することができる, こともある

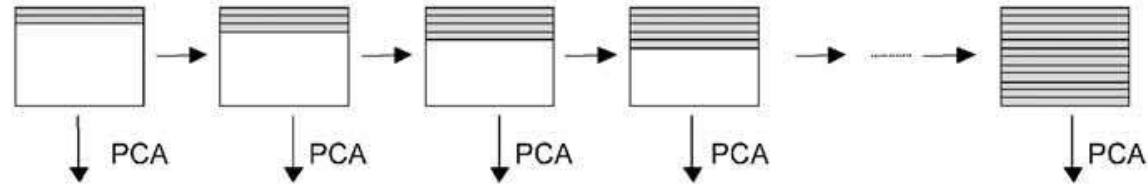
# Evolving Factor Analysis

真のクロマトグラム



はじめの方のデータの組は  
はじめに出てくる化学種だけで説明できる

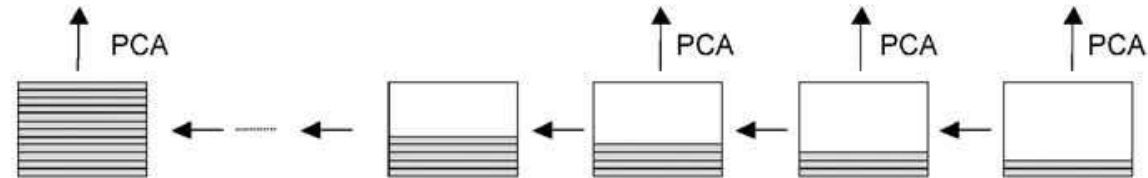
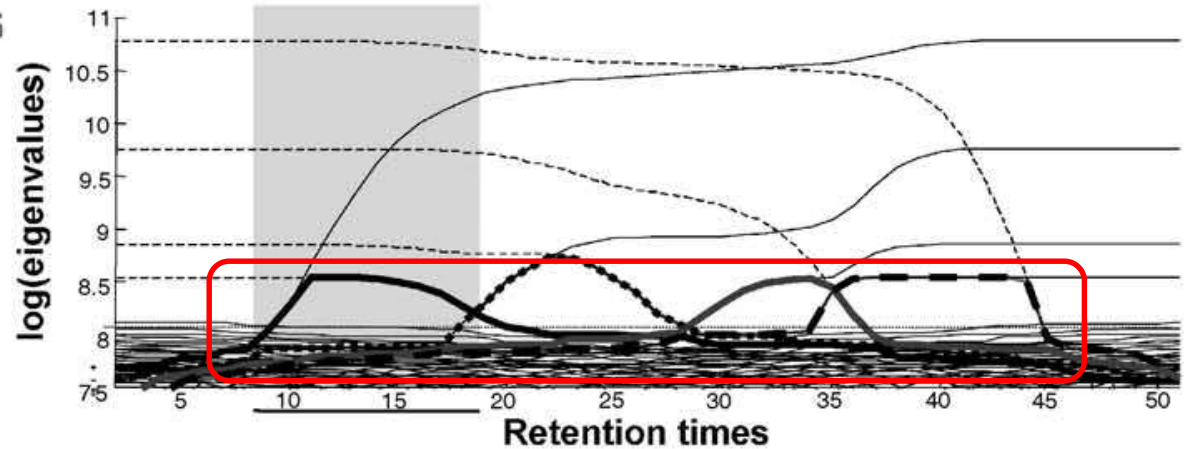
**Forward EFA**



*Anal. Chim. Acta*, **2003**, 500, 195-210.

重なり合ってしまう  
クロマトグラムの場合

推定されたクロマトグラム



うしろの方のデータの組は  
うしろに出てくる化学種だけで説明できる

**Backward EFA**

Evolving Factor Analysis により、初期値を推定することができる

# 様々な Evolving Factor Analysis

- Evolving Window Factor Analysis
- Sub-Window Factor Analysis
- Independent Component Analysis
- etc...

様々な初期値の推定手法が提案されている

# 大まかな流れ

1. 化学種の数を見積もる ← **OK!**
  - 因子分析
2. 初期値を推定する ← **OK! (?)**
  - Evolving Factor Analysis
3. 物理的な束縛条件を入れる ← **次はこれ**
  - Soft Modeling Curve Resolution
  - Hard Modeling Curve Resolution

# データ行列の分解？

「濃度」行列

「スペクトル」行列

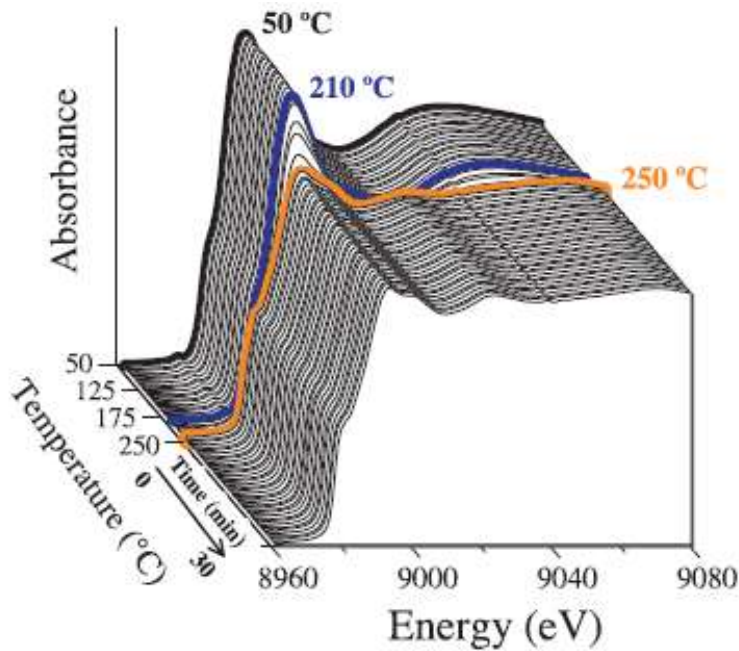
誤差行列

$$\begin{aligned} D &= RC + E \\ &= RXX^{-1}C + E \\ &= R'C' + E \end{aligned}$$

行列の分解では一意ではない！

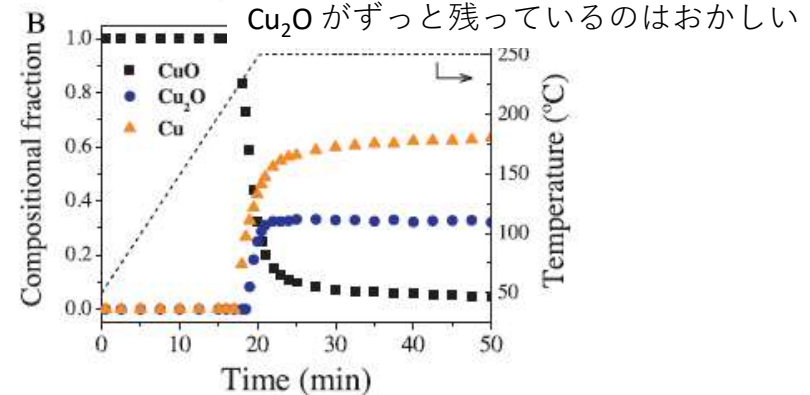
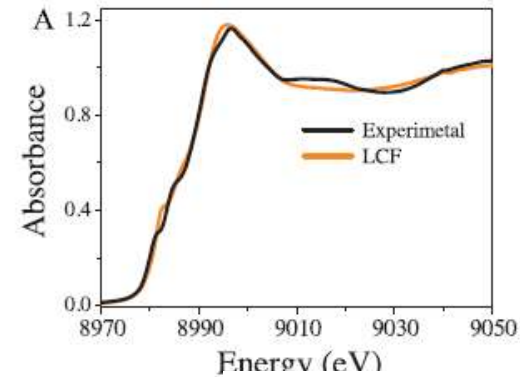
# Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性化処理における Cu 種の解析

標準試料の足し算で表現できて...いない。



**Fig. 1.** Quick-XANES evolution of the 10% Cu catalyst supported on hierarchical porous alumina during thermo-activation process: heating under 60% of H<sub>2</sub> in He (20 mL min<sup>-1</sup>) at 10 °C min<sup>-1</sup> from 50 °C to 250 °C, followed by a plateau at 250 °C for 30 min. The time resolution here is 30 s/spectrum (merge of 30 spectra recorded every one second).

*Catal. Today*, **2014**, 229, 114-122.



**Fig. 4.** (a) Experimental Quick-XANES recorded at 230 °C superimposed with the LC fitting using CuO, Cu<sub>2</sub>O and metallic copper foil as components. The proportion so-obtained is 58% of Cu(II), 17% of Cu (I) and 25% of Cu(0) and the  $R_f$  measuring the mismatch between experimental data and fit, according to the definition  $R_f = \frac{\sum (data - fit)^2}{\sum (data)^2}$ , is  $5.49 \times 10^{-4}$ . (b) Fraction of Cu(II), Cu(I) and Cu(0) characterizing the catalyst reduction determined by LC analysis using CuO, Cu<sub>2</sub>O and metallic copper foil as components.

Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元過程における XAFS スペクトルを標準試料の和で表そうとした

# MCR-ALS

## (Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares)

$$D = CS^T + E \text{ について}$$

1.  $D$  および  $S^T$  の初期値から  $\|D - CS^T\|^2$  ができるだけ小さくなるような  $C$  を求める
2.  $D$  および  $C$  から  $\|D - CS^T\|^2$  ができるだけ小さくなるような  $S^T$  を求める
3.  $\|D - CS^T\|^2$  が収束するまで, 1. 2. を繰り返す. 但し,  $C$  および  $S^T$  に負の値が出てきたら0で置き換える.

例えば,  $C$  の初期値は EFA から.

$S^T$  の初期値は, 適当な中間のスペクトルから.

*Catal. Today*, **2014**, 229, 114-122.

反復しながら最適化を行うことで,  $C$  および  $S^T$  を求める

# Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性化処理における Cu 種の解析

Reasonable な濃度変化を示す

*Catal. Today*, **2014**, 229, 114-122.

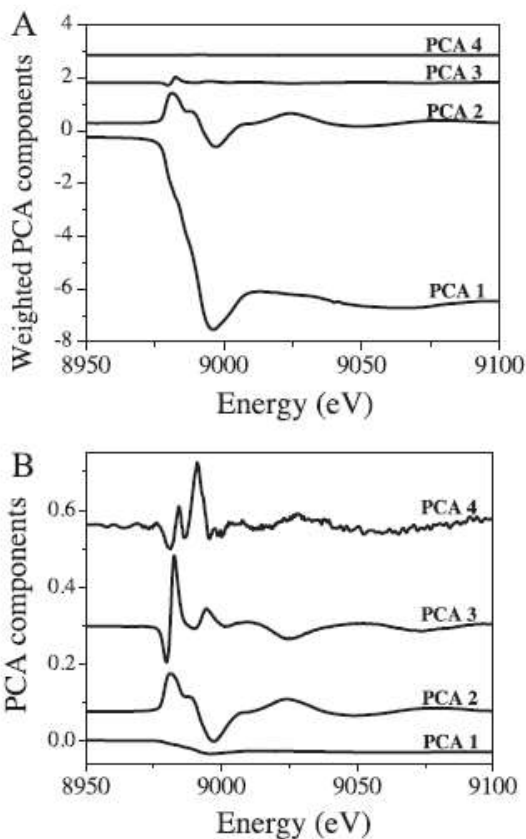


Fig. 6. Plot of the first four PCA components (a) weighted by their respective eigenvalues and (b) without eigenvalues weighting. The respective eigenvalues are: 211.700 for PCA1, 11.846 for PCA2, 1.092 for PCA3 and 0.120 for PCA4.

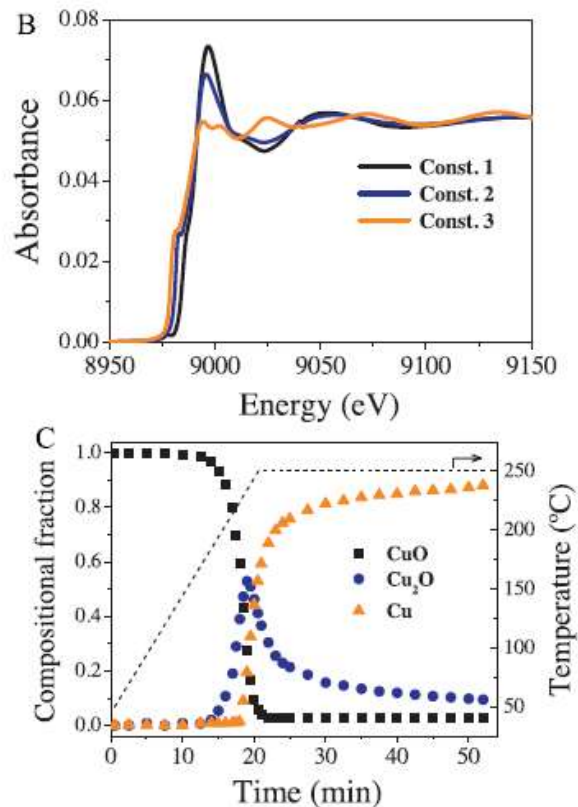


Fig. 8. (a) Guessed spectra for initializing the MCR-ALS minimization (b) pure spectral components determined by the MCR-ALS minimization and (c) profile concentration of the components determined by MCR-ALS.

主成分分析（因子分析）を元に MCR-ALS を用いて、Cu 中間体のスペクトルを抽出



# Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性化処理における Cu 種の解析

*Catal. Today*, **2014**, 229, 114-122.

XAS (intermediate species)

$$= \frac{(\text{experimental data} - a_1(\text{XAS}_{\text{const1}}) - a_3(\text{XAS}_{\text{const3}}))}{a_2}$$

XANES の濃度変化がわかれば, EXAFS の中間状態も抽出できる

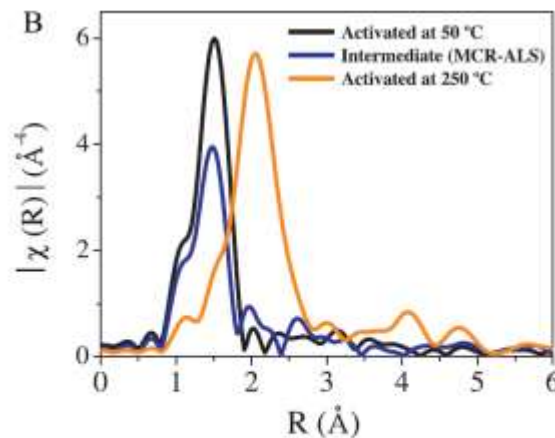
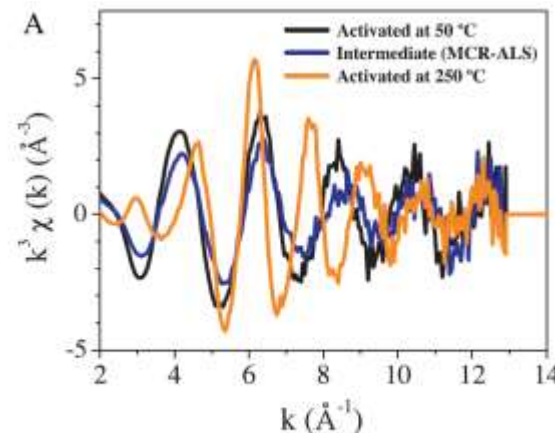
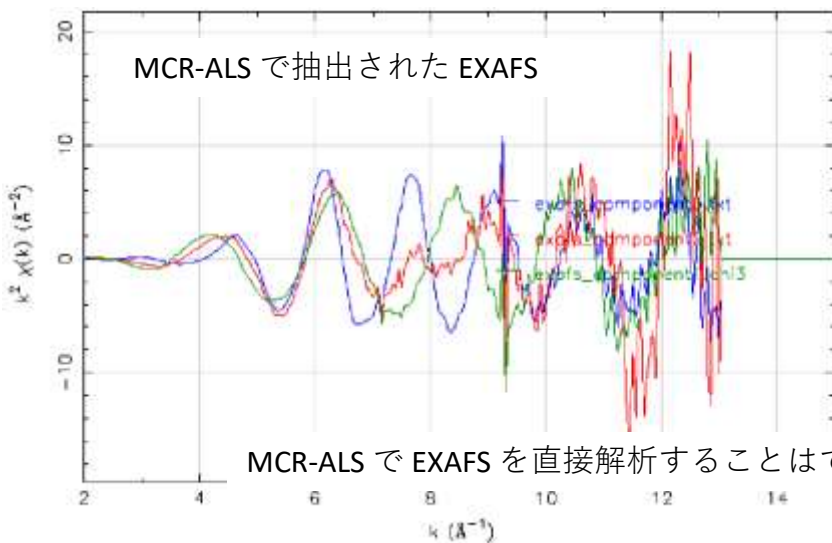


Fig. 9. (a) EXAFS signal and (b) corresponding Fourier transforms of the EXAFS signals recorded for the fully oxidized Cu(II) catalyst at 50 °C, the intermediate Cu(I) species determined by MCR-ALS and the reduced catalyst by treatment for 30 min at 250 °C under 60% of H<sub>2</sub> in He (20 mL·min<sup>-1</sup>).



XANES の解析結果から, 中間体の EXAFS を抽出

# Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性化処理における Cu 種の解析

**Table 1**

Structural parameters determined from the Least-Square EXAFS fitting of the Cu(II) catalyst, the intermediate component (I) and the catalyst at the end of the thermo-activation at 250 °C. CuO, Cu<sub>2</sub>O and Cu are used as references. *At*: atom, *N*: number of atoms at the shell, *r*: bond distance,  $\sigma$ : Debye-Waller factor,  $R_F$  fractional misfit between experimental and fitted data defined as  $R_F = \frac{\sum (\text{data-fit})^2}{\sum (\text{data})^2}$ . For all the fits

$$S_0^2 = 0.7.$$

Sample	<i>At</i>	<i>N</i>	<i>r</i> (Å)	$\sigma^2$ (10 <sup>-3</sup> Å <sup>2</sup> )	$R_F$ (%)
CuO	O	4.0	1.96	3.3	1.19
Cu <sub>2</sub> O	O	2.0	1.86	5.3	3.40
Cu foil	Cu	12.0	2.54	7.0	1.21
Cu(II) catalyst (50 °C)	O	3.3 ± 0.4	1.95 ± 0.02	4.0	0.86
Intermediate Cu(I) species (~240 °C)	O	2.3 ± 0.3	1.915 ± 0.02	5.0	1.91
Reduced catalyst (250 °C–30 min)	O	0.3 ± 0.3	1.89 ± 0.02	3.8	1.24
	Cu	9.3 ± 1.0	2.49 ± 0.02	16.4	

XANES, MCR-MLS を組み合わせることで中間体の EXAFS を抽出, 局所構造の知見を得た

# Modeling Curve Resolution

## Soft Modeling Curve Resolution (SMCR)

- 「弱い」束縛条件
- 濃度は正の値
- 吸光度は正の値
- 質量保存の法則

## Hard Modeling Curve Resolution (HMCR)

- 「強い」束縛条件  
(前提知識)
- ある反応速度式
- ある物性値

# 速度論を利用する場合 (イメージ)

基本的には SMCR と同じ

1.  $\mathbf{D}$  および  $\mathbf{S}^T$  の初期値から  $\|\mathbf{D} - \mathbf{C}\mathbf{S}^T\|^2$  ができるだけ小さくなるような  $\mathbf{C}$  を求める
2.  $\mathbf{D}$  および  $\mathbf{C}$  から  $\|\mathbf{D} - \mathbf{C}\mathbf{S}^T\|^2$  ができるだけ小さくなるような  $\mathbf{S}^T$  を求める
3. 反応速度式を満たすように  $\mathbf{C}$  を最適化する
4.  $\|\mathbf{D} - \mathbf{C}\mathbf{S}^T\|^2$  が収束するまで, 1. 2. を繰り返す. 但し,  $\mathbf{C}$  および  $\mathbf{S}^T$  に負の値が出てきたら 0 で置き換える.

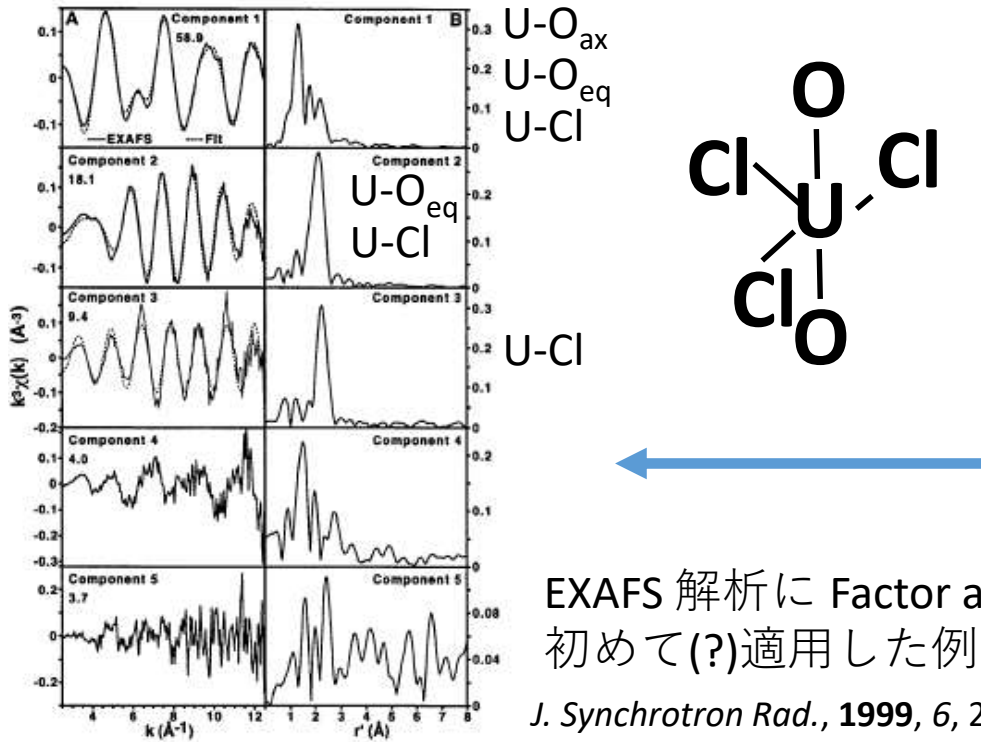
具体的なアルゴリズムは実装による

雑多な

# 具体例

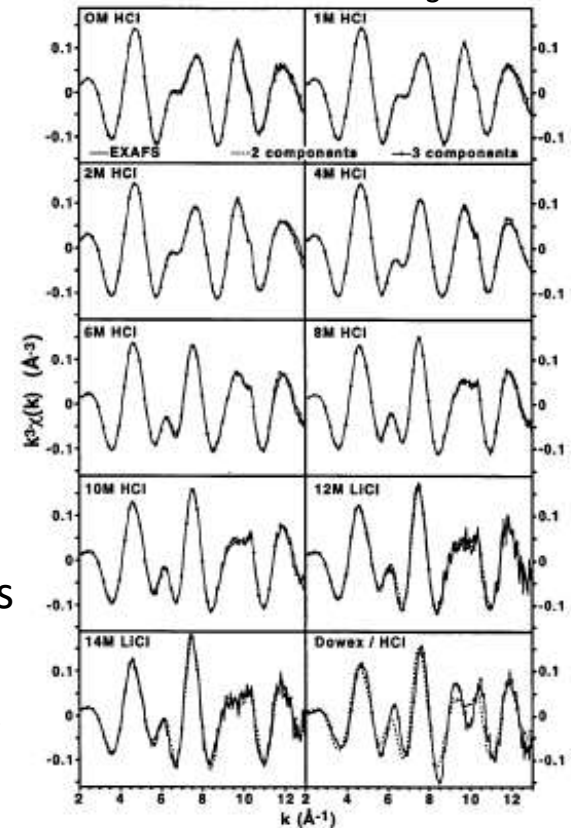
# UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> イオン局所構造の Cl<sup>-</sup> 濃度依存性

HCl 濃度を変えた際の U L<sub>3</sub>-edge EXAFS



**Figure 1**  
(A) The first five components derived from ten uranium L<sub>3</sub> edge k<sup>3</sup>-weighted EXAFS spectra of uranyl ions in solutions with and without chloride anions. The relative weighting factors are given for each component. For the first three components, fits using scattering phases and amplitudes from FEFF7 are shown. The fits were performed using three shells (O<sub>ax</sub>, O<sub>eq</sub>, and Cl) for component 1, two (O<sub>eq</sub>, and Cl) for component 2, and 1 (Cl) for component 3 in the range from 2.5 to 12.5 Å<sup>-1</sup>. (B) Fourier transforms of the components. Transforms were taken in the range Δk = 2 to 13 Å<sup>-1</sup>.

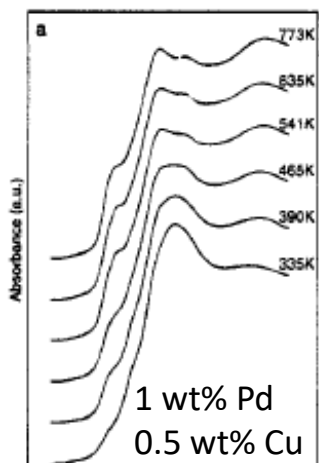
EXAFS 解析に Factor analysis  
初めて(?)適用した例  
*J. Synchrotron Rad.*, 1999, 6, 284-286.



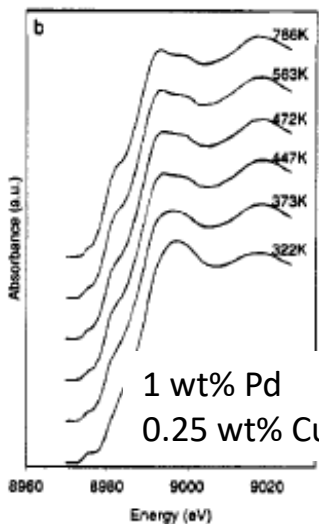
**Figure 2**  
Reproductions of the EXAFS spectra from aqueous uranyl ions as a function of chloride concentration. Original EXAFS data (solid line), and reproductions with two (dashed line) and three components (solid line with circles.)

特定の散乱を含む EXAFS の抽出, 解析に成功した

# Cu-Pd 二元系金属触媒の還元過程の解析



昇温還元



昇温還元

XANES 解析に Factor analysis を *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 12565-12569. 初めて(?)適用した例

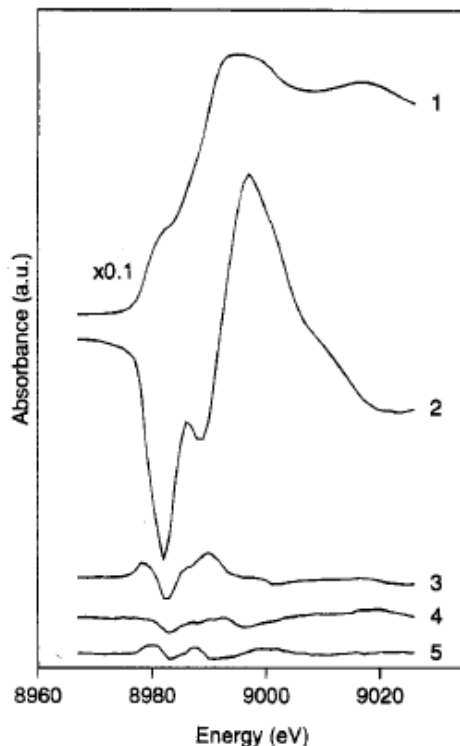


Figure 2. Abstract component matrix for the Cu K-edge XANES-TPR spectra of sample PdCu50.

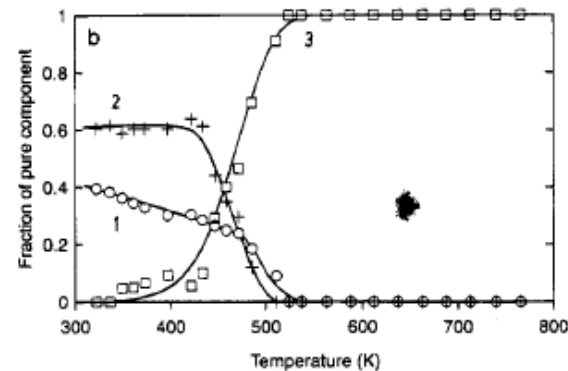
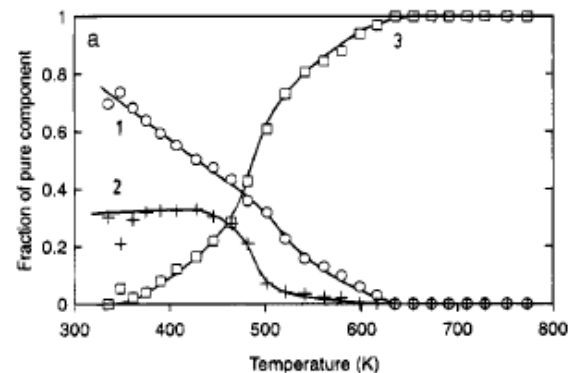


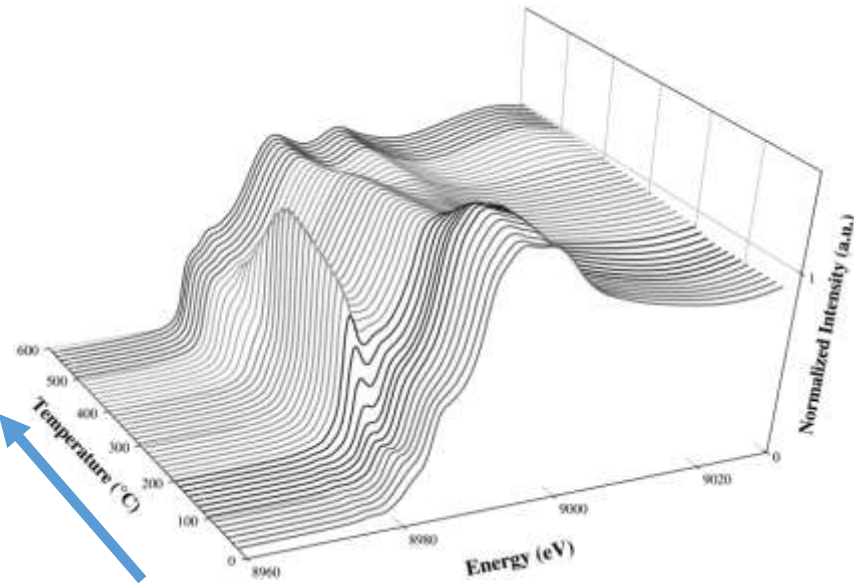
Figure 3. (a) Concentration profiles along the reduction coordinate of the pure components extracted for PdCu50 sample; (b) same as (a) for PdCu25 sample.

XANES から昇温反応における化学種の比率の変化を明らかにした



# Cu-ZSM-5 還元過程の解析

*J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5457-5465.



昇温還元

Figure 2. Normalized XANES spectra across the Cu K edge collected during the temperature-programmed reduction of Cu-ZSM-5 in 5% H<sub>2</sub>/He at a rate of 3 degree C/min.

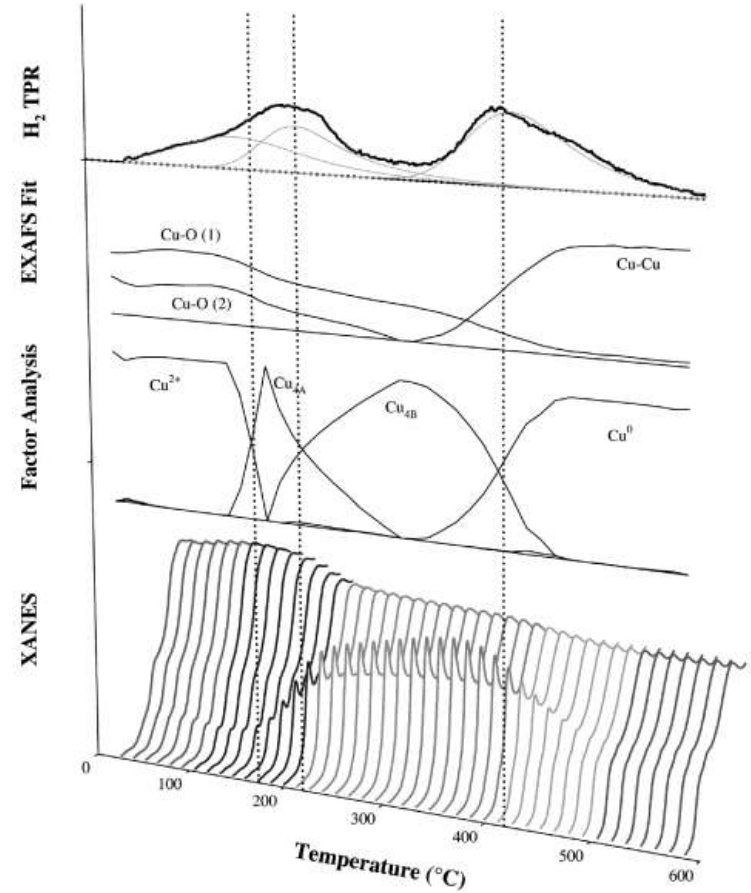
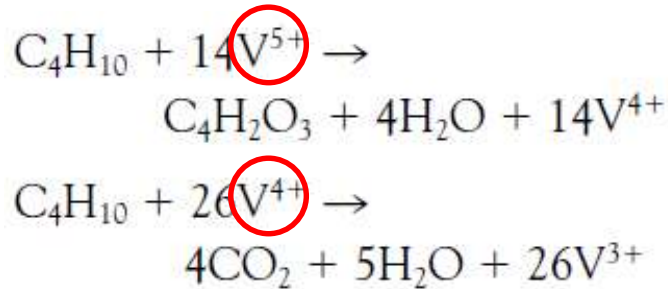


Figure 9. Combined data representation of the H<sub>2</sub>-TPR trace, EXAFS data analysis, XANES factor analysis, and pre-edge features during the H<sub>2</sub>-TPR of Cu-ZSM-5.

H<sub>2</sub> TPR との組み合わせで、Cu の還元過程における Cu 種の生成を明らかにした



# バナジウムリン酸塩による *n*-butane 酸化反応の解析



*Science*, **1997**, 275, 191-193.

G. W. Coulston, R. Harlow, N. Herron, DuPont Company, Wilmington, DE 19880-0262, USA.  
S. R. Bare, Dow Chemical Company, Midland, MI 48674, USA.  
H. Kung, K. Birkeland, G. K. Bethke, Ipatieff Laboratory, Northwestern University, Evanston, IL 60208-3000, USA.  
P. L. Lee, Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA.

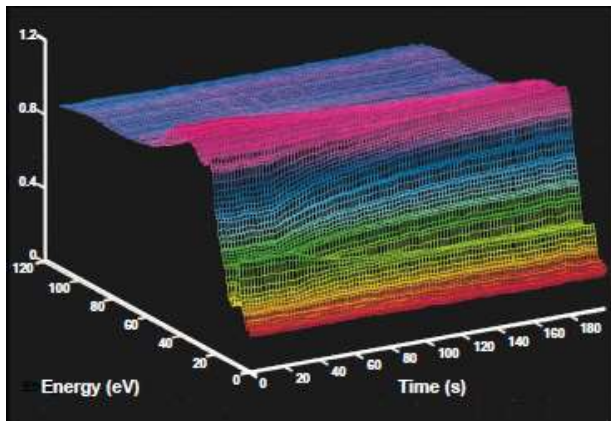
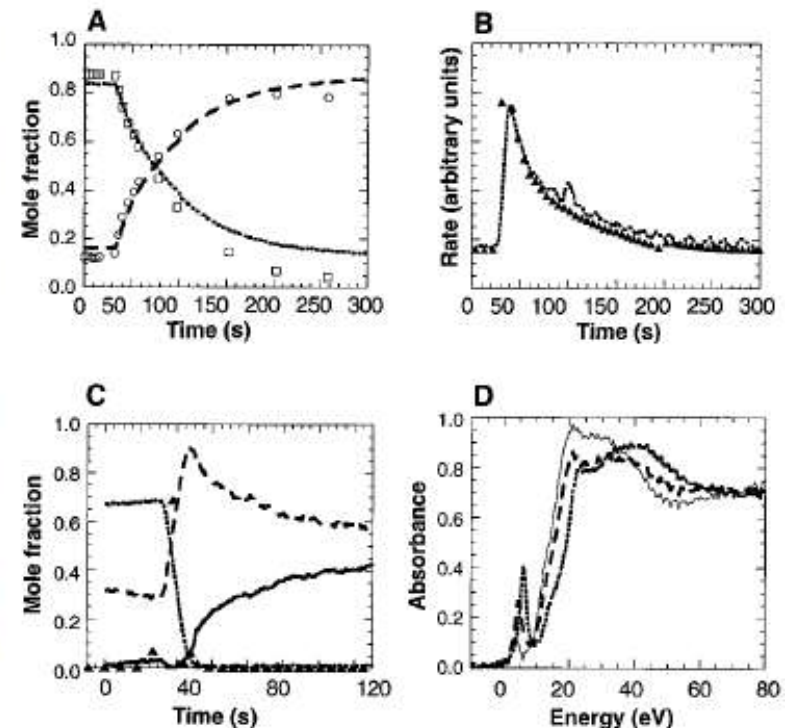


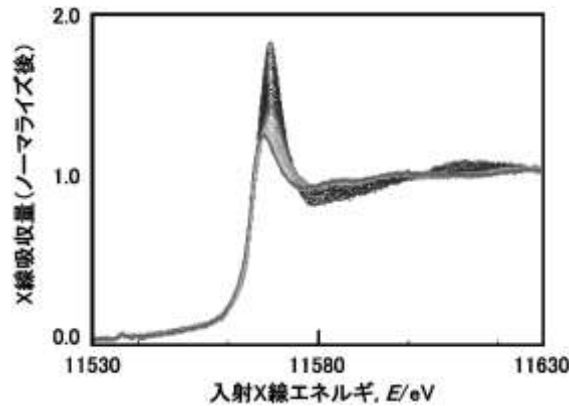
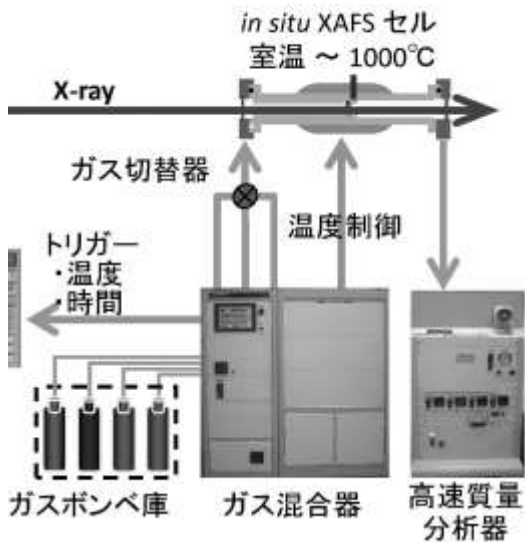
Fig. 1. Dispersive TRXAS during reduction at 320 degree C. The reactor feed concentration was changed from 20% O<sub>2</sub>/He to *n*-butane at 40 s into the experiment. Energies are measured relative to the first inflection in the K-edge absorption spectrum of V foil.

Fig. 2. Concentration profiles and corresponding reference spectra of V<sup>5+</sup> (---), V<sup>4+</sup> (—), and V<sup>3+</sup> (—) determined by using principal components analysis. (A) Concentration profiles for reduction at 320°C. The V<sup>5+</sup> (□) and V<sup>4+</sup> (○) concentrations were determined by curve fitting with Lorentzian components. (B) Rate of change of the V<sup>5+</sup> concentration at 320°C compared to maleic anhydride production rate (Δ) determined by MS. (C) Concentration profiles for reduction at 380°C, with the maleic anhydride production rate determined by MS shown for comparison. (D) Principal component reference spectra corresponding to concentration profiles in (C).

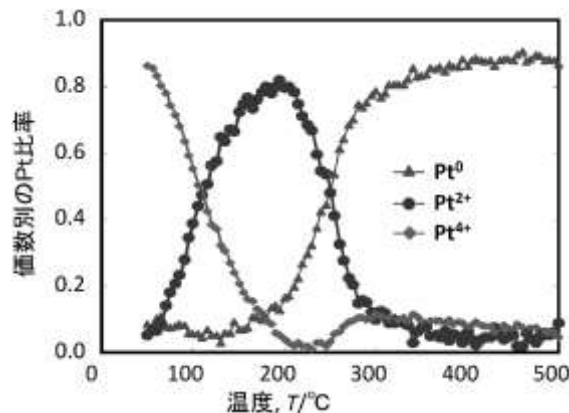


当時、不均一系で唯一商用運転されていたアルカン選択酸化反応の反応機構解析

# モデル三元触媒 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による NO-CO 反応



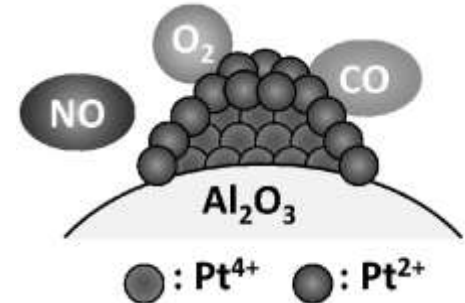
アルミナ担体にPtを1 mass%担持した粉末触媒の Pt L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルの昇温による変化. 0.4% NO + 0.8% CO/He 雰囲気中で、50 度から500 度まで10 度/分で昇温、10 度毎にXANES 測定.



Pt L<sub>3</sub>-edge XANESスペクトルをSMCR 法により分離して求めた酸化状態別のPt 割合変化の温度依存性

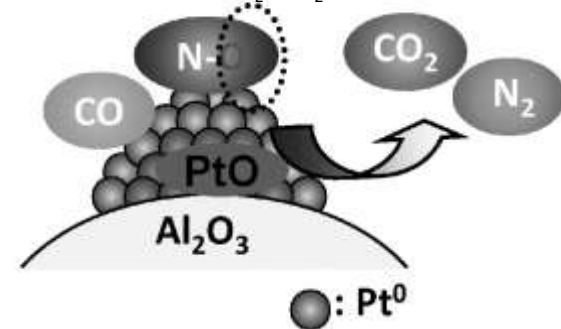
(a) 50~150°C

CO が Pt 表面に融着し最表面の Pt は還元される



(b) > 150°C

Pt 表面でCO とNO が反応しCO<sub>2</sub> とN<sub>2</sub> が生成・脱離する

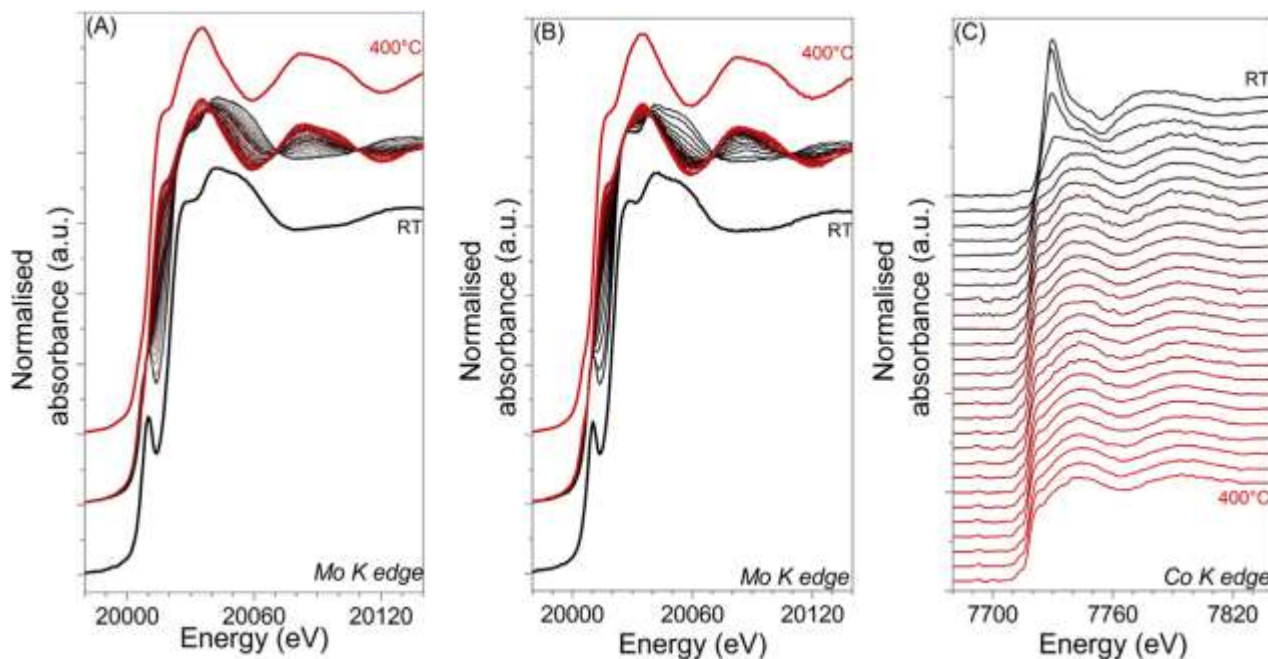
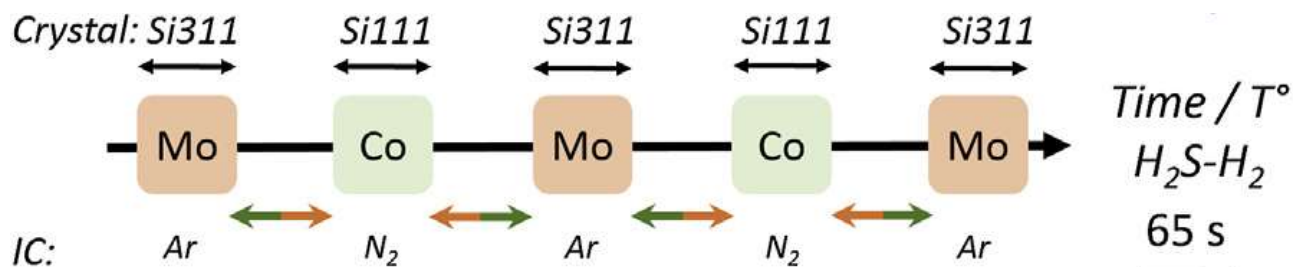


Materia Japan, 2013, 52, 563-566.

Self Modeling Curve Resolution の Pt 触媒への適用例

# CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の脱硫反応の追跡

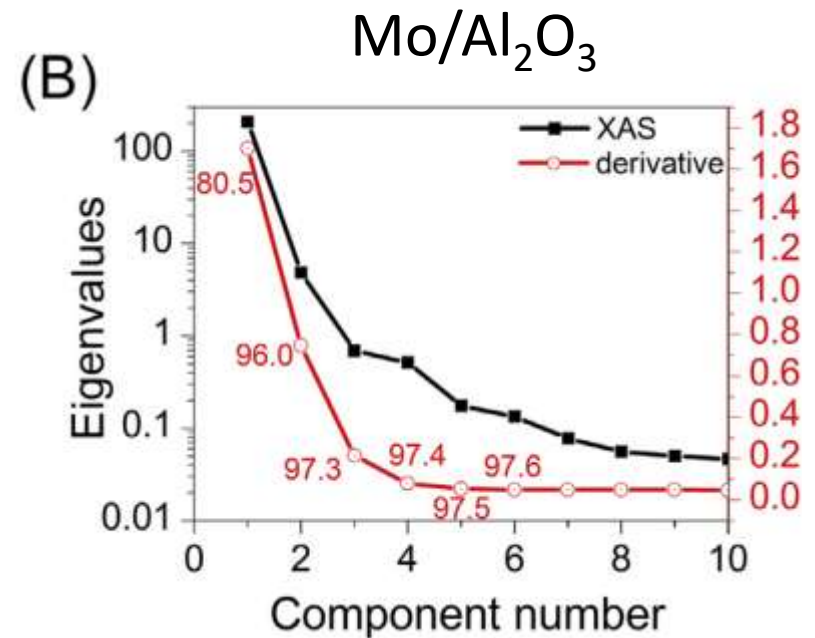
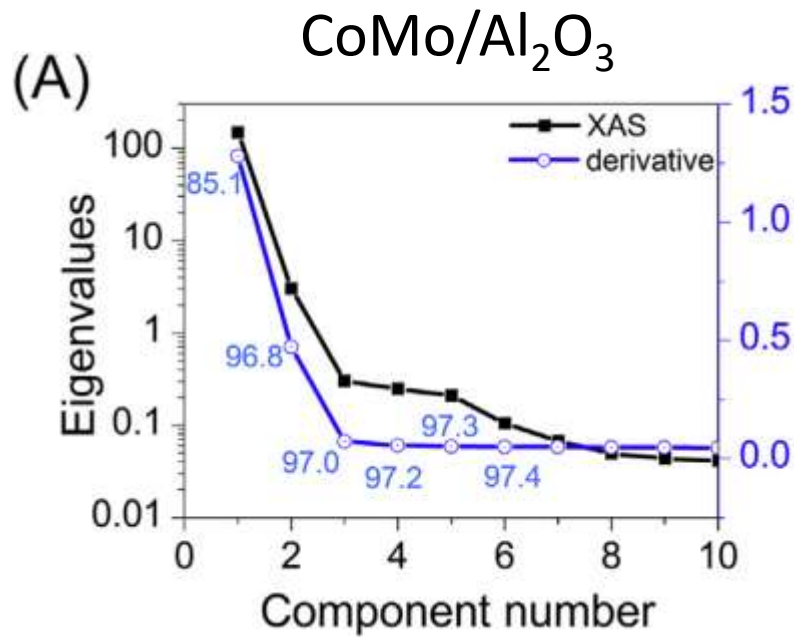
*C. R. Chimie, 2016, 19, 1337-1351.*



Co K-edge, Mo K-edge の同時 Operando 測定

# CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の脱硫反応の追跡

*C. R. Chimie*, 2016, 19, 1337-1351.

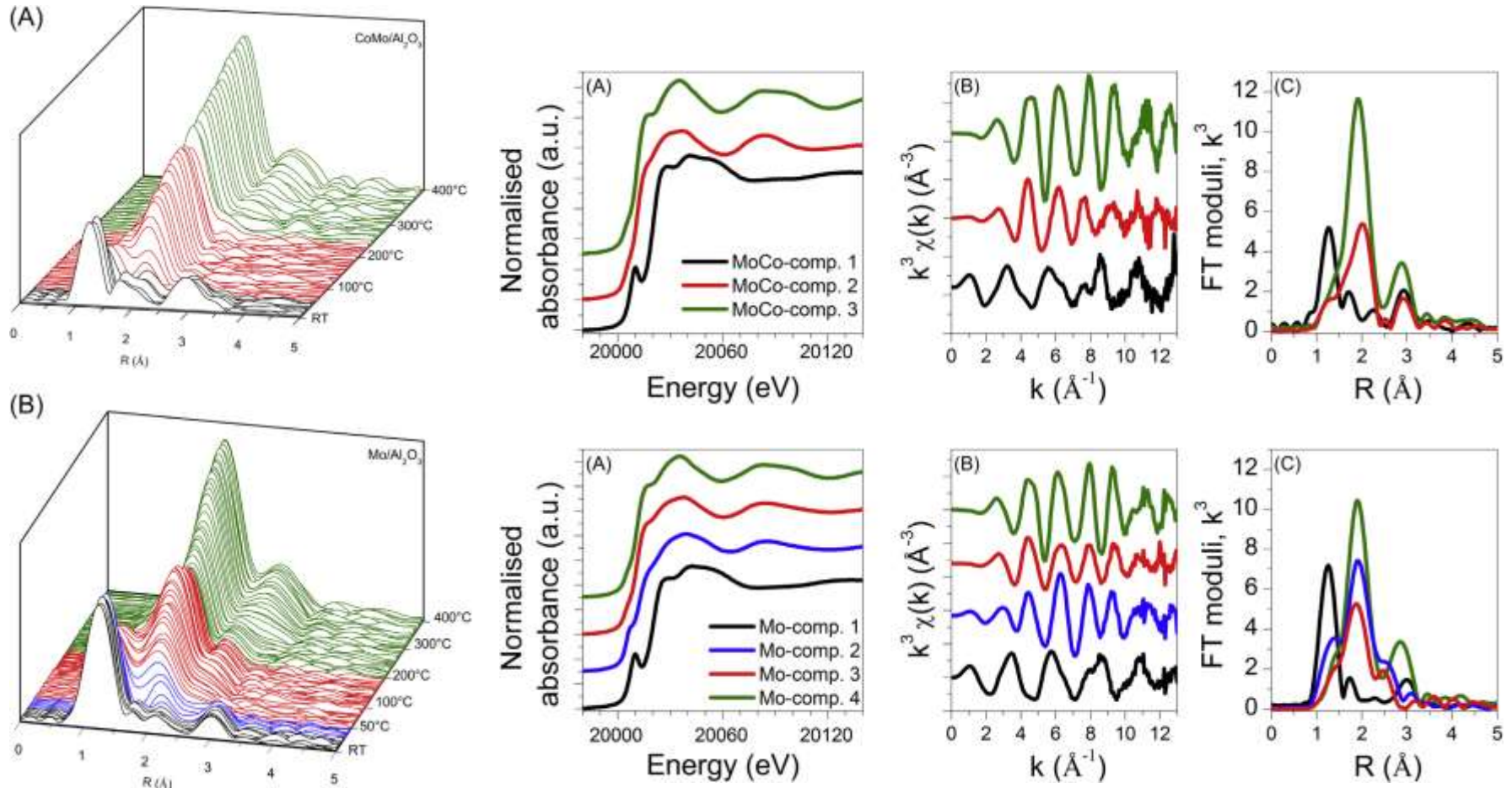


微分スペクトルの Scree plot (固有値の対数プロット) がよい指標となる



# CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の脱硫反応の追跡

*C. R. Chimie*, **2016**, *19*, 1337-1351.



MCR-ALS による EXAFS スペクトルの抽出

# CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の脱硫反応の 追跡

*C. R. Chimie*, **2016**, *19*, 1337-1351.

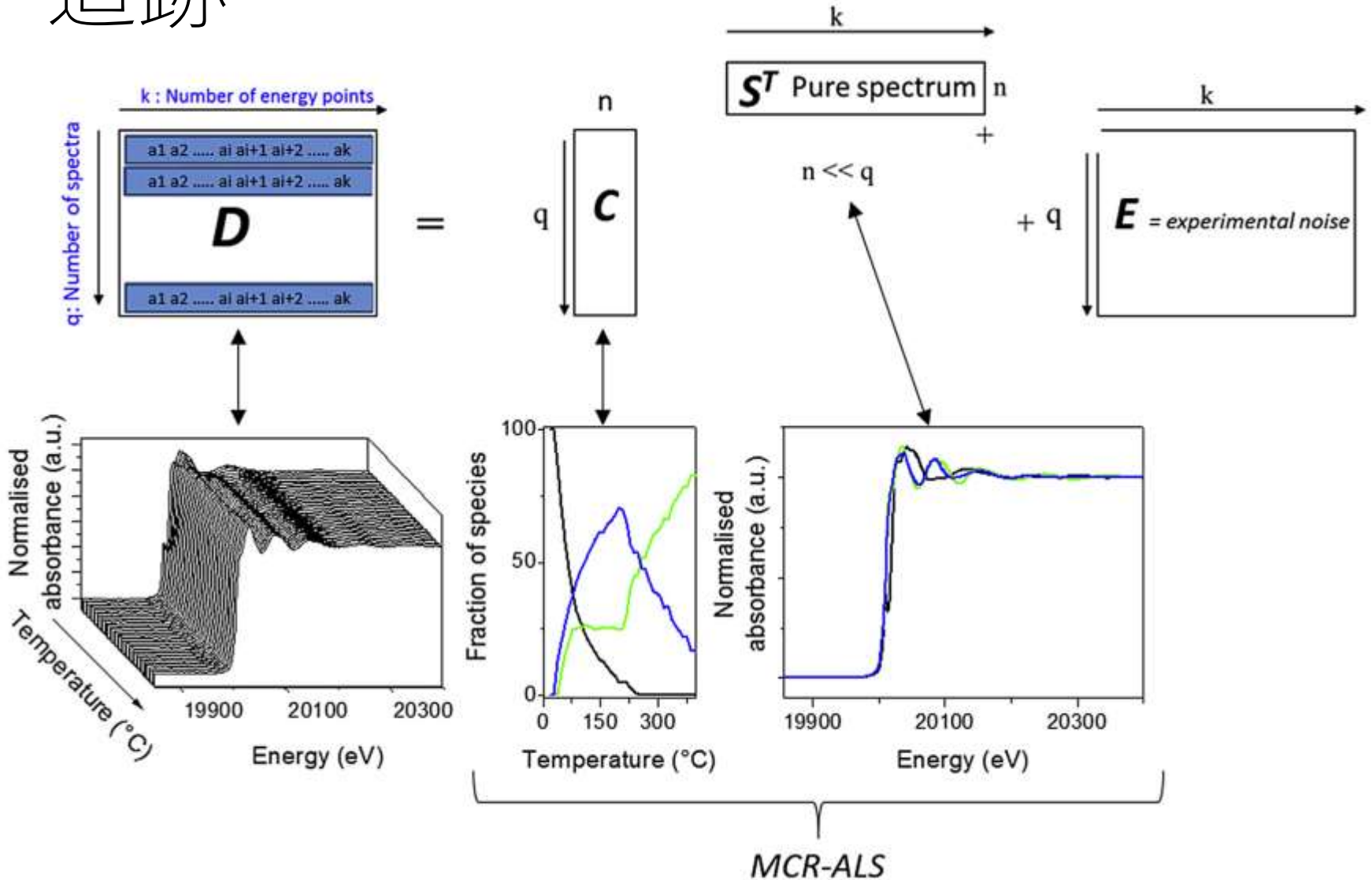
**Table 3**

Parameters obtained from the fit of the Mo K edge EXAFS spectra determined by MCR-ALS for the pure intermediate species involved during sulphidation of both mono- and bimetallic supported catalysts ( $\Delta k = 3.5\text{--}12.2 \text{ \AA}^{-1}$  for *Mo-comp.2* and  $\Delta k = 2.3\text{--}10.0 \text{ \AA}^{-1}$  for *Mo-comp.3* and *MoCo-comp.2*,  $S_0^2 = 0.96$ ,  $E_0 = 20012.2 \pm 1.2 \text{ eV}$ ).

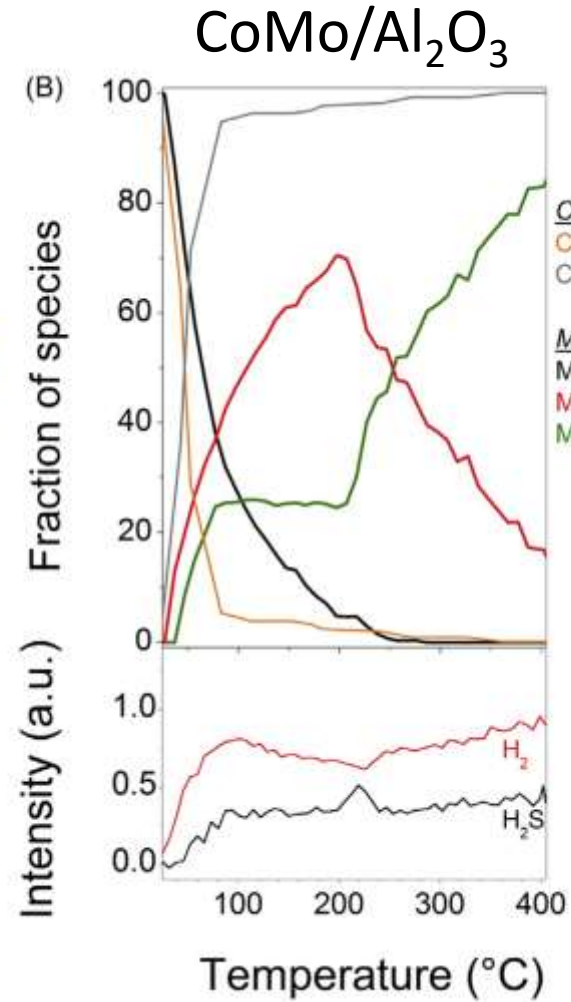
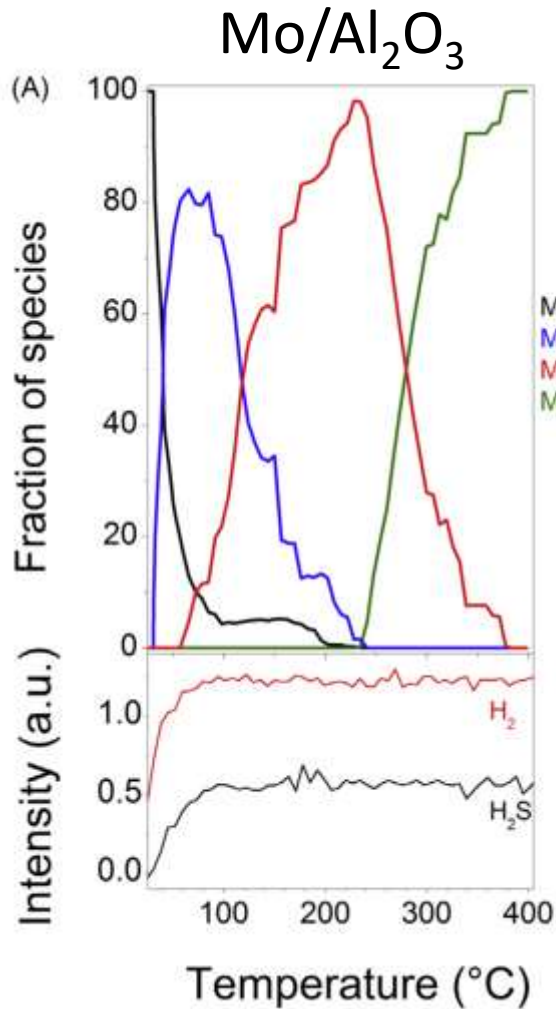
Backscatterer	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) × 10 <sup>-3</sup>	<i>R</i> -factor	$\chi_r^2$
<b><i>Mo-comp.2</i></b>					
O	1.0 ± 0.7	1.68 ± 0.02	4.4 ± 8.7	0.0033	698
S	4.0 ± 1.0	2.40 ± 0.01	6.7 ± 3.0		
Mo	0.5 ± 0.8	2.86 ± 0.03	0.4 ± 9.0		
<b><i>Mo-comp.3</i></b>					
S	4.7 ± 0.6	2.39 ± 0.01	12.2 ± 1.9	0.0059	471
Mo	1.6 ± 0.7	2.79 ± 0.03			
<b><i>MoCo-comp.2</i></b>					
S	5.6 ± 0.8	2.46 ± 0.01	12.3 ± 2.3	0.0063	265

抽出された EXAFS スペクトルの解析結果

# CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の脱硫反応の追跡



# CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の脱硫反応の追跡





# まとめ

- 因子分析
  - 一連のスペクトルの組における独立なスペクトルの数を推定することができる
- 速度論などの強い条件, あるいは吸光度や濃度が負の値にならないという弱い条件を組み合わせることで, 複雑な混合スペクトルから, 純スペクトル, 濃度変化などの情報を得ることができる, こともある.
  - EXAFS の場合, 抽出したスペクトルのフィッティングから中間体の構造を知ることができる, かも.
- 様々な測定データから意味のある情報を引き出すために, 多様な解析手法が提案されている.