

研究論文

電子収量分光 (PYS) スペクトルからの自動閾値推定 —残差分析による自動分析範囲の推定—

柳生 進二郎,^{1,*} 吉武 道子¹

¹ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

* YAGYU.Shinjiro@nims.go.jp

(2020年5月8日受理; 2020年6月6日掲載決定)

光電子収量分光 (PYS) スペクトルから求められるイオン化ポテンシャルの導出について、数理的な自動推定アルゴリズムを開発した。このアルゴリズムは、スペクトルデータと解析関数による最小化で得られる残差を、平均絶対誤差及び平均平方根二乗誤差にて計算し、その比から解析関数が適用できる範囲 (分析範囲) を推定する。これまで自動解析の検証に利用した 87 個の検証データを用い、このアルゴリズムによる推定を行った。これまでの回帰 (最小二乗法) では 50%未満の正答率だったのに対し、79%まで正答率が向上した。

Automatic Threshold Estimation from Photoelectron Yield Spectroscopy (PYS) - Automatic Estimation of Analysis Range by Residual Analysis -

Shinjiro Yagyū,^{1,*} and Michiko Yoshitake¹

¹ National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

* YAGYU.Shinjiro@nims.go.jp

(Received: May 8, 2020; Accepted: June 6, 2020)

We have developed a mathematical automatic estimation algorithm for deriving the ionization potential from photoelectron yield spectroscopy (PYS). The residuals between the regression line and the data obtained by the Fowler model were calculated by the mean absolute error (MAE) and the mean square root error (RMSE). The analytical range that the Fowler model can be applied is estimated by using the ratio of RMSE/MAE. The estimation was performed by this algorithm using the 87 verification datasets. The correct answer rate was improved to 79% than the conventional fitting (least square method) rate of less than 50%.

1. はじめに

半導体やその電極材料開発において、電子・ホールが移動する価電子帯や HOMO のエネルギーレベルであるイオン化ポテンシャル (IP) は重要な物性量である。IP は、光電子収量分光法 (Photoelectron Yield Spectroscopy (PYS)) にて計測したスペクトルの閾値から求めることができる。(PYS は、試料に紫外光を照射し、その紫外光のエネルギーを走査する

ことで、試料から放出される光電子数を計測する方法である。) 閾値は、Fowler の光電効果の理論[1]をもとに、横軸に照射した紫外光のエネルギー、縦軸に光電子放出量の平方根を取り、その傾きとバックグラウンドとの交点から求めることができる。現状では、解析者が一つ一つのスペクトルを見て閾値を求めているため、解析に時間がかかるとともに、解析者によるばらつきが生じ定量性、再現性に問題が

ある。そこで、解析者に依存しない解析の自動化が求められている。これまで我々は、機械学習と最小二乗回帰 (Fitting) による自動解析を実際の測定データ (検証データと呼ぶ) を用いて、その推定性能を評価した[2]。なお、検証データは 87 個であり、理研計器社製 AC-3 装置にて測定を行ったもののうち、材料名が公表可能であり、スペクトル解析により求めた閾値 (今後正解と呼ぶ) を含むものである。材料の内訳は Au : 31, Au 以外の金属 : 16, 酸化物・半導体 : 15, 有機物 : 25 である。機械学習では、Fowler の理論から計算したデータセットを Gradient Boosting (GB) 及び、Random Forest (RF) に学習させ予測器を作成した。測定データに対して、 ± 0.3 eV の誤差範囲で、80%以上の正答率を示した。一方、Fowler 理論の解析関数を利用した Fitting での正答率は 50%以下であった。Fitting の推定が正解よりも大きな値のものや、収束しないものが多数あった。そのようなスペクトルでは、エネルギーが高い領域で PYS 強度が非線形に増加することがみられ、その値が影響したと考えられた。そこで、実際に高エネルギー側のデータ点を削除したスペクトルによる Fitting では、正解に近い値を示す結果となった[3]。本報告では、数理的に分析範囲 (データ点の削除) を推定するために、回帰分析における損失関数について検討し、その結果から得られた指標を用いて分析範囲削減アルゴリズムを提案する。検証データを用いてこのアルゴリズムによる推定結果を示す。

2. 回帰分析における損失関数

回帰分析とは、モデル関数をデータに当てはめることによって、ある目的変数(y)の変動を別の変数説明(x)の変動により説明・予測を検討するための手法である。一般に回帰式は、 $y = f(x) + e$ と書くことができる。f(x)はモデル関数、eはモデルでは説明できないデータとの差 (残差) である。損失関数は残差の大きさを表す関数で、モデルの予測精度を評価することができ、この値が小さければより正確なモデルとなる。回帰分析における代表的な損失関数として平均平方根二乗誤差 (Root Mean Square Error: RMSE とする) と平均絶対誤差 (Mean Absolute Error: MAE) がある[4]。RMSE はもっともよく使用される損失関数である。誤差を正規分布と仮定したときの最尤推定は RMSE を最小にする最小二乗法による推定値と一致する。残差の二乗を取っているの、数理的には微分が可能であることから計算が容易であるため多くの解析ソフトに実装されている。

一方、最小絶対誤差は、残差の絶対値を取りその合計値が最小になるように回帰線を決める方法である。この方法では、微分不可能である点が存在することにより、アルゴリズムが複雑であることから解析ソフトにはあまり実装されていない。データ数が少ない場合や、外れ値にあまり影響されない評価を行いたい場合に用いられる。誤差をラプラス分布 (正規分布よりも裾野が広い) と仮定したときの最尤推定は、最小絶対値法の推定と一致する[5]。

3. 損失関数による評価指標

回帰線が得られると残差について RMSE と MAE の 2 つの方法で計算することができ、この比を取ることで、評価指標が得られる[6]。(詳細な導出式については、Appendix に記載する。) RMSE/MAE の比が 1.25 以下の場合、回帰線は、真の値 (モデル関数) に正規分布のノイズが重畳されているモデルで説明することができる。また、1.41 では、ラプラス分布のノイズが重畳されているモデルで説明することができる。ここで、この比が 1.41 以上では、ラプラス分布で仮定しているよりも大きな外れ値が存在していると考えられる。ここで、回帰モデルで仮定している関数では説明できない異なる成分が重畳されていると仮定すると、この比を下回るように分析範囲を制限していく方法が考えられる。

4. 評価指標を取り入れた解析手法

この評価指標を用いることで PYS スペクトルの分析範囲を制限する新しい解析手法が考えられる。これまで報告の通り[3]、最小二乗回帰による推定が正解と大きくかけ離れる PYS スペクトルでは、照射エネルギーが高くなるにつれ、非線形成分が増えてくる。なお、Fowler の解析式は、フェルミディラック分布を積分しただけであり閾値近傍をモデル化したモデルであるために、価電子帯構造などは、考慮されていない[1]。この非線形な成分は、Fowler のモデルに含まれていない成分と仮定すると、高エネルギー側のデータ点を分析範囲から外していくことが有効であると考えられる。分析範囲の削減の指標として RMSE/MAE の比を利用し、この比が所定の値以下になるまで回帰分析を繰り返し行い、分析領域を絞っていく。なお実際には、上記で説明した解析方法は原理通りにはいかない場合がある。今回の仮定では、高エネルギー側のみの分析範囲から除外しているが、低エネルギー側に大きなスパイクノイズが載っている場合や S/N 比が極端に悪い場合な

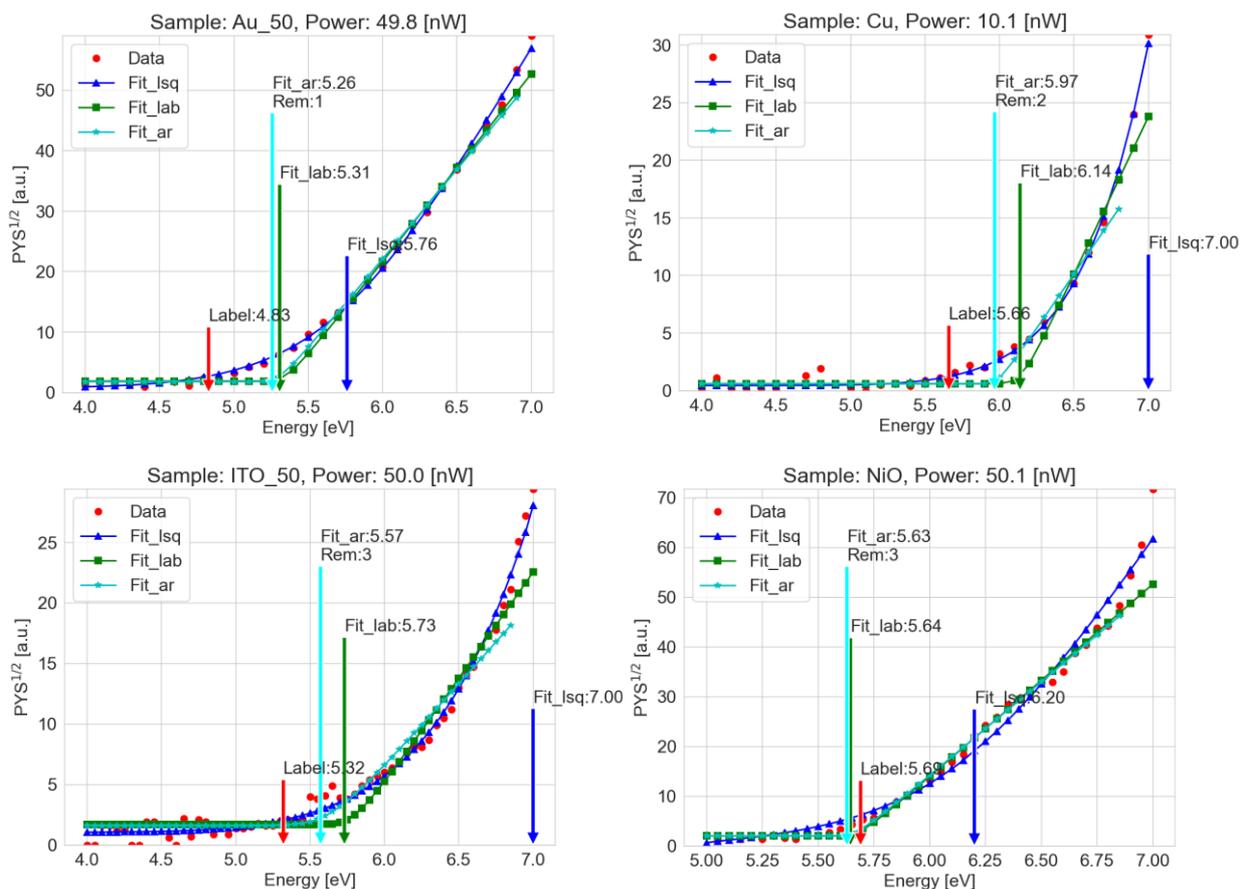


Fig.1: Representative spectra and their estimation results (Fit_Isq, Fit_lab and Fit_ar) in the difference from the label. Fit_Isq: RMSE loss function, Fit_lab: MAE loss function, Fit_ar: analysis range reduction algorithm. The material name and the light irradiation intensity are shown in the title of the graph. The arrows in each graph indicate the energy values estimated by each model (the order of the arrows from the shortest to the longest is label, Fit_Isq, Fit_lab and Fit_ar). (color online)

どでは、所定の比を下回らないことがある。その場合、回帰分析における回帰の当てはまりの指標である決定係数 (Appendix 参照) を分析範囲削減前後で比較して、決定係数が高い方を採用するアルゴリズムも追加することでより安定的に解析することが可能になる。

分析範囲制限アルゴリズムは、まとめると以下の通りである。

- (1) MAE または RMSE を損失関数として最適化 (最小化) により回帰線を得て、回帰線とデータとの残差を MAE と RMSE にて計算し、その比を求める。
- (2) その比が MAE による最適化ならば 1.414 (設定値)、RMSE による最適化ならば 1.25 (設定値) とし、その設定値よりも大きい場合には、高エネルギー側の測定点を分析範囲から除外し、再度回帰計算を行う。

(3) 比が設定値以下になるまで (1), (2) を繰り返し行い、設定値を切った時点での回帰パラメータを閾値として採用する。

(4) (3) の方法では、低エネルギー側に大きなスパイクノイズが載っている場合や S/N 比が極端に悪い場合などでは、いくら削減しても設定値を下回ることがなく、解析値が不定になる。そのために、削減の前後で決定係数を比較し、決定係数が高い方の分析範囲とその時の回帰結果を採用する。

なお、このアルゴリズムを用いた解析には Python を用いた。

5. 解析結果及び考察

従来用いた Fitting 法 (損失関数: RMSE, 最小二乗法) と損失関数を MAE で最小化を行ったもの (最小絶対誤差法), 上記アルゴリズムの分析範囲を削

Table 1. A summary of the difference between label and estimation. Machine learning results (GB and RF) are also shown for comparison. The verification data measured by AC-3 instrument manufactured by Riken Keiki Co. are 87 datasets (Au: 31, Metals except for Au:16, oxide · semiconductor: 15, organic: 25).

| Model | Difference between label and estimation | | | | | | |
|---------|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------------------|
| | $d \leq \pm 0.1$ | $\pm 0.1 < d \leq \pm 0.2$ | $\pm 0.2 < d \leq \pm 0.3$ | $\pm 0.3 < d \leq \pm 0.4$ | $\pm 0.4 < d \leq \pm 0.5$ | $d > \pm 0.5$ | $d \leq \pm 0.3$ (%) |
| Fit_lsq | 28 | 11 | 2 | 5 | 2 | 39 | 47.1% (41/87) |
| Fit_lab | 50 | 12 | 3 | 6 | 7 | 9 | 74.7% (65/87) |
| Fit_ar | 50 | 13 | 6 | 5 | 7 | 6 | 79.3% (69/87) |
| GB | 45 | 25 | 8 | 6 | 2 | 1 | 89.6% (78/87) |
| RF | 53 | 13 | 5 | 8 | 5 | 3 | 81.6% (71/87) |

減法（分析範囲削減法）による解析結果及び代表的なスペクトルを Fig.1 に示す。グラフには、矢印でそれぞれの推定値を示し、一番短いものから Label：正解，Fit_lsq:最小二乗法，Fit_lab:最小絶対誤差法，Fit_ar:分析範囲削減法の値である。また，Fit_ar の下に書かれている Rem は削減データポイント数である。これまでの最小二乗法では，高エネルギー側の強度の影響を受けて，推定値が正解に対して高エネルギー側にある。一方，最小絶対誤差法では，高エネルギー側の値や閾値付近の値にあまり影響されていないのがわかる。また，分析範囲削減法では，損失関数として MAE を用いており，分析範囲を削減したことにより MAE による分析結果より正解にさらに近づいているのがわかる。分析範囲削減法では，およそ 0.1 から 0.3 eV エネルギー範囲が削減されていた（6.7 または，6.9 eV まで）。87 個の検証データを用いて最小二乗法 (fit_lsq)，最小絶対誤差法 (fit_lab)，分析範囲削減法 (fit_ar) による推定結果と正解との差を table 1 に示す。参考までに機械学習の結果についても合わせて記載する。GB は Gradient Boosting，RF は Random Forest 識別機による推定である。ここで正解は，解析者が一つ一つのスペクトルを見て手動で閾値を求めたものである。そのため 2 つのずれが生じる。(1) 手動で線を引いて交点を求める際に生じるずれと，(2) 複数の回帰線が引ける場合における解析者の選択（解釈）によるずれである。特に選択によるものは，解析者の経験などに大きく依存する。今回の検討データにも解析者が自信をもって選択できていない値も含まれている。これらのことを踏まえ，経験的に誤差範囲として ± 0.3 eV とした。自動推定手法（機械学習においては識別機）では，スペクトルの形状のみで判断し

ているが，推定手法により正解とのずれが度合い異なることがわかる。 ± 0.1 eV のずれの範囲では，RF が一番良いが， ± 0.2 eV ずれまで許容すると GB が一番良い。Fit_lsq では ± 0.3 eV の誤差範囲に 47% であったのに対し，Fit_lab では，75% まで向上した。Fit_ar では向上は僅かであるが 79% まで向上した。一方で，機械学習の推定精度にはまだ到達できていない。また，機械学習についても分析範囲を削減すると推定性能が向上することを報告している[3]。今回のアルゴリズムにより，推定に関しては機械学習に及ばないが，分析範囲についての指標が得られたと考えることができる。今後，分析範囲削減アルゴリズムと，機械学習を組み合わせた自動解析システムにより，人による解析の任意性を排除することにより測定の定量化・高精度化を進めることができると考えられる。

6. まとめ

平均絶対誤差と平均平方根二乗誤差の比を利用した，モデル適用範囲を推定するアルゴリズムを提案した。これまでの自動解析の検証にも利用した 87 個の検証データを用いて，このアルゴリズムによる推定を行った。従来の Fitting では 50% 未満の正答率に対し，79% まで正答率が向上した。

7. Appendix

7.1 平均二乗誤差 (RMSE) と平均絶対誤差 (MAE) との関係 [6]

各実測値 $y_{obs,i}$ に対する予測値 $y_{reg,i}$ の誤差の絶対値を r_i とすると， $RMSE^2$ および MAE^2 は以下のように表される。(n はサンプル数)。

$$r_i = |y_{obs,i} - y_{reg,i}|$$

$$RMSE^2 = \frac{\sum_{i=1}^n r_i^2}{n}$$

$$MAE^2 = \frac{(\sum_{i=1}^n r_i)^2}{n^2}$$

$$= \int_0^{\infty} r^2 \times \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) dr - \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sigma\right)^2$$

$$= \left(1 - \frac{2}{\pi}\right)\sigma^2$$

ここで、 $RMSE^2$ と MAE^2 の差を考える。rの分散 $VAR(r)$ は、二乗の平均と、平均の二乗の差から計算できることから、

$$RMSE^2 - MAE^2 = VAR(r)$$

となる。

rは、0以上の値しか取らないので、rの平均($MEAN(r)$)が MAE に等しい。従って、 MAE に対する $RMSE$ の比は以下ようになる。

$$\frac{RMSE}{MAE} = \sqrt{1 + \frac{VAR(r)}{MEAN(r)^2}}$$

ここで、誤差が平均0、標準偏差 σ の正規分布に従う場合について考えると、誤差の絶対値の分布は正規分布の絶対値の分布となることから、確率密度関数(pdf)は、

$r \geq 0$ の時

$$pdf(r) = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$$

$r < 0$ の時

$$pdf(r) = 0$$

となる。pdfから期待値(平均値) $MEAN(r)$ 及び、分散 $VAR(r)$ は以下ようになる。

$$MEAN(r) = \int_0^{\infty} r \times pdf(r) dr$$

$$= \int_0^{\infty} r \times \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) dr$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}}\sigma$$

$$VAR(r) = \int_0^{\infty} r^2 \times pdf(r) dr - (MEAN(r))^2$$

以上を用いると、 MAE に対する $RMSE$ の比は、

$$\frac{RMSE}{MAE} = \sqrt{1 + \frac{\left(1 - \frac{2}{\pi}\right)\sigma^2}{\left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sigma\right)^2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sim 1.253$$

となる。当てはまりの良い回帰の時には、正規分布に従うようなノイズのみが誤差として残る。

正規分布よりも裾野分布幅が広い、誤差が平均0、分散 $2\phi^2$ のラプラス分布に従う場合についても同様に考えると、誤差の絶対値の分布はラプラス分布の絶対値の分布となることから、確率密度関数pdfは、

$r \geq 0$ の時

$$pdf(r) = 2 \times \frac{1}{2 \times (2\phi^2)} \exp\left(-\frac{r}{2\phi^2}\right)$$

$r < 0$ の時

$$pdf(r) = 0$$

となる。pdfから平均値($MEAN(r)$)及び、分散($VAR(r)$)は以下ようになる。

$$MEAN(r) = \int_0^{\infty} r \times pdf(r) dr$$

$$= \int_0^{\infty} r \times \frac{1}{(2\phi^2)} \exp\left(-\frac{r}{2\phi^2}\right) dr$$

$$= 2\phi^2$$

$$VAR(r) = \int_0^{\infty} r^2 \times pdf(r) dr - (MEAN(r))^2$$

$$= \int_0^{\infty} r^2 \times \frac{1}{(2\phi^2)} \exp\left(-\frac{r}{2\phi^2}\right) dr - (2\phi^2)^2 = (2\phi^2)^2$$

MAE に対する $RMSE$ の比は、

$$\frac{RMSE}{MAE} = \sqrt{1 + \frac{(2\phi^2)^2}{(2\phi^2)^2}} = \sqrt{2} \sim 1.414$$

となる。さらに、1.414を上回る場合は、ラプラ

ス分布を仮定した分布よりも大きな外れ値が存在する。

7.2 決定係数

決定係数の定義[7]は,

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \mu Y)^2}$$

を用いるのが一般的である。

ここで, x_i, y_i はデータ, μY は y_i の平均, $f(x_i)$ は予測式を表す。また, 決定係数は別の表現をすれば, $R^2 = 1 - (\text{残差変動} / \text{全変動})$ である。

なお, 全変動 (総変動とも呼ばれる) はデータがそもそもどれくらいばらついているか表す指標であり, 残差変動は, 予測式 (回帰モデル) と実測値とのずれの二乗和でモデルからのずれを表す指標である。従って, 決定係数は, 予測式の精度 (予測式によってデータをどれくらい説明できているか) を表す値である。決定係数は, 最も当てはまりが良い場合 (残差変動が 0) では 1 になり, 1 に近いほど良い当てはまりを示すことになる。一方で, 全変動と同じ程度の悪いモデル (例えば $f(x_i) = \mu Y$) の時は 0 となり, または, それよりもっと悪いモデルの場合には負の値を取ることもある。

8. Reference

- [1] H. Fowler, *Phys. Rev.* **38**, 45 (1931).
- [2] S.Yagyu, M.Yoshitake, T.Nagata, T.Chikyow: *Hyomen to Shinku* **62**, 504 (2019).
doi:10.1380/vss.62.504.
- [3] S. Yagyu, M. Yoshitake, T. Nagata, T. Chikyow, Accepted to *Hyomen to Shinku* (2020).
- [4] T. Sueyoshi, *Journal of the Operations Research Society of Japan* **40**, 261 (1997).
- [5] T. S. Arthanari and Y. Dodge, *Mathematical Programming in Statistics*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- [6] 精度評価指標と回帰モデルの評価:
<https://funatsu-lab.github.io/open-courseware/basic-theory/accuracy-index/>
- [7] Coefficient of determination:
https://en.wikipedia.org/wiki/Coefficient_of_determination

査読コメント, 質疑応答

査読者 1 鈴木峰晴 (SA コンサルティング)

大気中光電子収量分光法 (PYSA) による閾値を測定値と解析関数の誤差の統計的な扱いにより, 機械学習の推定精度に近い正答率を求め得ることを述べている。指数関数的な計測データの閾値を求めるのに, 人為的な任意性を排除する解析方法である。PYSA のみならず, 他の分光手法への応用も考えられ, JSA 誌として掲載することを勧めます。なお, 読者の理解を深めるために, 下記のコメントをさせていただきます。

[査読者 1-1]

適用対象材料について Au : 31, 他の金属 : 16, 酸化物・半導体 : 15, 有機物 : 25 を本検討の検証データとしたとのことであるが, 同一の評価指標で議論できるということは, 材料依存性が低い手法であることを意味しているのでしょうか。

[著者]

評価指標は 2 種類の損失関数の比ですので, これについては, 数理的なモデルであり材料の依存性はないと考えられます。残差を求める際の回帰関数 (解析モデル) については, 唯一確立している解析モデルが Fowler 関数であることから, 第一にこの関数が様々な材料に適用しているのが現状です。Fowler の単純なモデルによる当てはめを行ったうえで, そこからのずれについて, 議論することにより, 材料独自の性質やモデルの構築ができると考えられます。

[査読者 1-2]

分析範囲削減法について 高照射エネルギーでの非線形成分が正答率を下げることになり考案した分析範囲削減法では, 0.1 から 0.3 eV のエネルギー領域 (照射エネルギーで 6.7 から 6.9 eV) が削減されていたとのこと。これは閾値基準では, どの程度のエネルギー領域に対応するのでしょうか。言い換えると, 閾値より高エネルギー側でどの程度の測定領域があれば正答率を高めることになるのでしょうか。

[著者]

今回提案した手法は, 測定されたデータから, 分析に使用可能な領域について絞り込むものです。

「閾値より高エネルギー側でどの程度の測定領域があれば正答率を高めることになるのでしょうか。」とのご指摘に対しては、この手法からでは、評価指標が設定値を超えない範囲ということになると思います。設定値の範囲を超えるとノイズ以外の成分が入ってきていると考え、仮定したモデルからのずれが大きくなると考えられます。

[査読者 1-3]

自動閾値検出の可能性について 検証データの数とともに対象材料の種類を増やすことにより、より真値に近い閾値を自動的に求めることができる可能性があると考えられますか。

[著者]

「真値」というものどう定義するかが難しいですが、検証データとその付加情報（材料、処理方法、表面状態など）が集まることにより、統計的にこの範囲が尤もらしいということは、言えるかもしれません。そこから、新しいモデルの構築ができれば、「真値」というものに近い自動解析ができる可能性があると考えられます。一方で、仮に検証データが集められたとして、そこから、仮の基準として同じ方法で、閾値を求めなければなりません。その際にこの手法は、活用できると考えられます。

査読者 2 井上雅彦 (摂南大学)

[査読者 2-1]

本論文で提案されている分析範囲を推定する手法を用いることで閾値推定の正解率が大きく向上することが示されています。表面分析技術への貢献は大きく、JSA に掲載する価値があると思います。論文をより分かりやすくするために、以下の内容を補足していただくことを提案しますのでご検討ください。

正答率として、「正解」からのズレが ± 0.3 eV 以内に入る割合として定義されております。この評価の基準となる「正解」はスペクトル解析により求めた値とのことですが、一方でスペクトル解析により求めた値には解析者によってばらつきが生じるとも書かれています。今回用いられた実測データに対して、この解析者によるばらつきはどのくらいになりますか？ そのばらつきと自動推定値のばらつきとの比較について、そのあたりの考察を定量的に補足記載していただくと、人による解析に対する自動推定手法の客観性および有用性をより明瞭に示すことができるのではないかと思います。

[著者]

解析者による定量的なばらつき（ラウンドロビン試験のような）の計測・評価は行っておりません。解析者の線の引き方のばらつきには、2通りあると考えられます。閾値を境に1次関数的に強度が増加するスペクトルでは、解析者の線の引き方のばらつきは 0.1 eV 以下であると考えられます。一方で、論文図1に示されているようなスペクトルの場合、複数の線の引き方があると考えられます。その際、人による知識や信念によって、どの線を選ぶかが変わってきます。（例えば、表面の状態から判断して構造的な乱れの成分を加味して少し低めの方を選ぶと考えるか、変曲点を抜けたところを選ぶか。）このような外挿線を引く解析（例えば、紫外可視分光におけるバンドギャップ、I-V 測定など）では、解析者による繰り返し誤差、解釈（経験）による誤差が含まれており、それ等をまとめて、本論文での誤差の検討として 0.3 eV としたところです。また、機械では、人間が判断するような付加情報が全くない状態でスペクトル形状のみから判断しています。機械による解析手法によるずれの度合いについては表1に示されています。

ご指摘のことを踏まえ、解析結果及び考察の章に以下の文章を追記いたしました。

「ここで正解は、解析者が一つ一つのスペクトルを見て手動で閾値を求めたものである。そのため2つのずれが生じる。(1) 手動で線を引いて交点を求める際に生じるずれと、(2) 複数の回帰線が引ける場合における解析者の選択(解釈)によるずれである。特に選択によるものは、解析者の経験などに大きく依存する。今回の検討データにも解析者が自信をもって選択できていない値も含まれている。これらのことを踏まえ、経験的に誤差範囲として ± 0.3 eV とした。自動推定手法（機械学習においては識別機）では、スペクトルの形状のみで判断しているが、手法により正解とのずれが度合い異なることがわかる。C0.1 eV のずれの範囲では、RF が一番良いが、 ± 0.2 eV ずれまで許容すると GB が一番良い。」