

表面化学分析に関わる用語解説 (TASSA のたまご)

第6回

標準化活動部会

TASSA-Vocabulary-090t

英用語 : matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry

MALDI-MS

和用語 : マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法

定義 : 飛行時間型質量分析計を使用して短パルスのレーザー照射の結果として, イオン支援マトリックスを含む分析試料から放出されるイオンの質量電荷比及びその存在量を求める方法.

解説 : 質量分析の一手法であり, 極性をもつ揮発性物質の分析に適する. 顔料, 色素, 添加剤などの分子量数 100 の物質から, オリゴマー, 合成高分子, ペプチドなどの分子量数 1,000 の物質, タンパク質などの分子量数万~数 10 万の物質の質量分析が可能である. レーザー光のエネルギーを吸収し, かつ, イオン化に際してプロトン供与体あるいはプロトン受容体として働く試薬であるマトリックスと共に存在する試料にパルスレーザーを照射することにより, 試料からイオンが脱離する. このイオンを質量スペクトルとして質量分析する. 質量分析には飛行時間型質量分析計 (TOF) が用いられる場合がほとんどである.

良好な質量スペクトルを得るためにはマトリックスの選択と分析対象物質の濃度調整, マトリックスと分析対象物質の混合状態が重要である. 337nm のレーザーを用いる場合, マトリックスとして, 合成高分子などに対しては 2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB), ペプチドなどに対しては α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA), たんぱく質などに対しては Sinapinic acid (SA) などが用いられる. さらにイオン化の補助材料としてマトリックスの他に塩化ナトリウムなどのアルカリ金属塩やフルオロ

酢酸銀などが混合される場合もある.

通常, 分析対象物質とマトリックスは測定前に溶液状態で混合, 乾燥し測定に供されるが, 組織などのイメージング測定にはマトリックスはスプレー噴霧, あるいは蒸着法などによりマトリックスが付与される場合もある. また, 組織中に存在する物質の定量や, 定量的なイメージングには液体クロマトグラフィー/質量分析との組み合わせによる定量が行われることが多い.

Reference :

[1] Pure Appl. Chem., Vol. 85, No. 7, pp. 1515.1609, 2013.

[2] 日本質量分析学会用語委員会編「マスマススペクトロメトリー関係用語集第3版 (WWW版)」http://www.mssj.jp/publications/books/glossary_01.html

執筆者 伊藤 博人 査読者 山本 豊彦

TASSA-Vocabulary-091t

英用語 : multivariate curve resolution

MCR

DEPRECATED: self-modelling curve resolution (SMCR)

DEPRECATED: self-modelling mixture analysis (SMMA)

和用語 : 多変量スペクトル分解, MCR

自己モデルスペクトル分解, SMCR

自己モデル混合解析, SMMA

定義 : 成分に関する情報がほとんどない状態で実施される場合における多成分混合データを, 化学成分とその組合せの線形結合とで得られたものとみなして分解する因子分析.

解説 : 最近では, 非負値行列因子分解 (Non-negative matrix factorization: NMF) と呼ばれることもあるが, 混合物を測定し, 複数の物質のスペクトルが混合した状態の混合スペクトル

ルを純粋な物質のスペクトル (純スペクトル) に分離する手法である. この手法では, 複数の純スペクトルが, 線形結合されて混合スペクトルが得られたとみなして, 純スペクトルに分離する. スペクトルでは, 負の値を取らないと考え, 非負値の制約を課す. また, いくつかの純スペクトルに分けるべきかはあらかじめ解析者が設定する必要がある. 例えば, 元の測定データ X を混合スペクトルと考え, 5 つの純成分に分離するとすると, 濃度行列 C とスペクトル行列 S として, $X = CS^T + E$ と分離できる. E は残差行列である. X は, $128 \times 128 = 16384$ の解像度のイメージデータを持ち, 100 個のピークを持つスペクトルであるとする. 濃度行列 C は, 五つの成分のイメージを示し, スペクトル行列 S は, 各成分のスペクトル (100 個のピークの非負の強度) を表すように分解される.

注記にあるように, 交互最小二乗法 (ALS) を使って, 求めた CS^T と元データ X の差である残差行列が最小となるように, C と S を求める. MCR とよく比較される主成分分析 (PCA) では, 各成分が直交化していることが条件となるが, MCR では各成分が直交化している必要はない. したがって, 試料中の成分物質の純スペクトルに近いスペクトルを抽出できることが多く, 実データに近い形で結果が得られる. また, データ前処理方法によらず, 安定した結果が出やすい. ただし, PCA は一意な解を与える (ただし, 解に負値を許し, 純スペクトルと遠い解を与えることが多い) のに対し, MCR では解の候補は無数にあるため, 成分数, 制約 (非負化など), 収束などの条件を適切に設定し, 適切な解が得られていることを解析者が確認する必要がある. また, マトリックス効果, 形状効果, 検出器の飽和などの非線形な現象の影響を強く受けている試料では, 最適な解が抽出がされていない可能性も考慮しなければならない.

MCR という略語を含む手法として SMCR があるが, 正式名称は, 自己モデルスペクトル分解 self-modelling curve resolution (SMCR) (doi:10.1016/j.aca.2008.02.033) であり, M が表す単語が modeling

であり, MCR (multivariate curve resolution) の派生語ではない. しかし, MCR (multivariate curve resolution) と SMCR (self-modelling curve resolution) の基本的な考え方は類似しており, どちらの手法でも元データ X を $X = CS^T + E$ として, 純スペクトルに分離する. 自己モデル混合解析 self-modelling mixture analysis (SMMA) (doi:10.1016/0022-2860(93)80098-G, doi:10.1021/ac00014a016, Applied Spectroscopy 51(6) 808 1997) も SMCR と同様の手法で, これらは Spectroscopy および Spectrometry 分野に応用されてきた.

執筆者 青柳 里果 査読者 吉川 英樹

TASSA-Vocabulary-092t

英語語: principal-component analysis

PCA

和用語: 主成分分析, PCA

定義: 因子分析の一種で, データセットから, 最大の分散を与える直交因子を次々に取り出してゆく手法.

解説: 主成分分析は多変量解析の一手法であり, 主として次元削減や特徴抽出を行うために用いられる. 主成分分析は使われる分野によってはカルーネン・レーベ展開 (Karhunen-Loève expansion) やその他の名称で呼ばれることもあるが, 数学的にはほぼ同じである. 表面分析の分野において分析結果に対して主成分分析を行うためには, 初めに分析データからデータ行列 X を作成する必要がある. データ行列 X のそれぞれの行は各標本の質量スペクトルや電子スペクトルを表している. ここで, 標本とはラインスキャンやマップでは各点での測定, 深さ方向分布測定では各深さでの測定のことを指している. データ行列の行の数 I は標本の数で, 列の数 K は質量スペクトルや電子スペクトルの測定チャンネル数となる. すなわち, 各行を各標本のスペクトルを表す K 次元行ベクトルとして, その行ベクトルを標本の数 I だけ縦に並べて, I 行 K 列の行列にしたものがデータ行列 X である. ただし, 測定から得られた値をそのままデータ行列として主成分分析を行うのでは

なく、センタリングやスケーリング、更に平滑化処理やピーク選択などのデータ前処理が行われることも多い。例えば、TOF-SIMS で得られる質量スペクトルでは質量ピーク毎の強度の違いが非常に大きい場合が多く、そのまま主成分分析を行うと強度の大きいピークの影響が大きく、強度が小さいピークの影響は小さくなるために、各質量ピーク内での標本の分散が1になるようなスケーリングが行われることが多い。以下ではデータ前処理については考えず、必要なデータ前処理は既に行われており、その結果、得られたものがデータ行列であると考え。各行のスペクトルを K 次元ベクトルだと考えると、データ行列は K 次元空間にある I 個の点を表していると考えることができる。主成分分析では、データ行列が持っている I 個の点の情報をできるだけ残しながら、 K 次元よりも低次元の空間に I 個の点を射影することができる。

I 個の点の情報をできるだけ残すための基準として、主成分分析では K 次元空間の中で I 個の点の分散が大きくなる方向を選ぶ。初めに分散が最大となる方向を選び、その後はその方向に直行する部分空間の中で分散が最大となる方向を選ぶ、ということを繰り返していく。分散が最大となる方向は初めには分からないが、まず仮にその方向の単位ベクトルを u_1 とし、次に、分散が最大となる方向を示すように単位ベクトル u_1 を決定する。ここで、単純にベクトルと書いた場合は全て列ベクトルとし、行ベ

クトルの場合と列ベクトルであることを明示したほうが分かりやすい場合にはそのように記述することにする。また、ベクトルと行列の転置を例えば u_1' の様に、ベクトルや行列の右上にアポストロフィをつけることで表現する。以下では、列ベクトルは転置せずに u_1 の様に表し、行ベクトルは列ベクトルを転置して u_1' の様に表すことにする。行列はアルファベットの大文字、ベクトルはアルファベットの小文字で表す。 I 行 K 列のデータ行列 X は前述の様に I 個の K 次元行ベクトルの集まりだと考えられるので、それぞれの行ベクトルを x_i' (i は 1 から I まで) とすると、この K 次元行ベクトル x_i' を上から 1, 2, ... と順番に I 個並べたものがデータ行列 X である。個々の標本のデータを表すベクトル x_i の u_1 方向成分はこの 2 つのベクトルの内積から求められる。2 つの列ベクトルの内積は、片方を転置して行ベクトルにしてこれを左から、列ベクトルのままの方を右からかけて行列としての積を計算すればよく、どちらを行ベクトルにしても同じなので、

$$u_1' x_i = x_i' u_1 \dots\dots\dots (1)$$

となる。 u_1 方向の分散は式 (1) で表される各ベクトルの u_1 方向成分と I 個のベクトルの平均値 x_0 の u_1 方向成分との差の二乗和を標本数 I で割ったものである。通常、質量スペクトルや電子スペクトルの値は全て実数であるため、分散は 0 以上となるので、 u_1 方向の分散を σ_1^2 とすると、

$$\begin{aligned} \sigma_1^2 &= \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I (u_1' x_i - u_1' x_0)^2 = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I (u_1' x_i - u_1' x_0)(x_i' u_1 - x_0' u_1) = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I u_1' (x_i - x_0)(x_i' - x_0') u_1 \\ &= u_1' \left(\frac{1}{I} \sum_{i=1}^I (x_i - x_0)(x_i' - x_0') \right) u_1 = u_1' \left(\frac{1}{I} \sum_{i=1}^I (x_i - x_0)(x_i - x_0)' \right) u_1 = u_1' S u_1 \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

となる。ここで、平均値 x_0 は

$$x_0 = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I x_i \dots\dots\dots (3)$$

で表され、 S はデータ行列 X の分散共分散行列 (K 行 K 列) であり、

$$S = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I (x_i - x_0)(x_i - x_0)' \dots (4)$$

となる。この式 (2) で表される分散が最大となる u_1 を求める。 u_1 を単位ベクトルとしているが、ベクトルの大きさが変わると式 (2) の分散の値が変わってしまうために、 u_1 が単位ベクトル、すなわち大きさが 1 (と言うことは u_1 同士の内積が 1) であると言う

$$1 - u_1' u_1 = 0 \dots\dots\dots (5)$$

の制約の下での式 (2) の最大値を求める. このためにラグランジュの未定乗数法を用いる. ラグランジュの未定乗数法では, 最大値を求めたいものに, 制約条件に未定乗数をかけたものを加えて, その最大値を制約なしで求める. 求めたい最大値は式 (2) の右辺で制約条件は式 (5) であるので, 未

$$\frac{\partial}{\partial u_1} (u_1' S u_1 + \lambda_1 (1 - u_1' u_1)) = 2 S u_1 - 2 \lambda_1 u_1 = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

となり, これより,
 $S u_1 = \lambda_1 u_1 \quad \dots\dots\dots (8)$
 が得られる. このことから, 分散が最大となる u_1 は分散共分散行列 S の固有ベクトルである必要があることが分かる. 固有ベクトル u_1 に対応する固有値は未定乗数として導入した λ_1 である. 式 (8) の両辺に左から u_1' をかけると

$$u_1' S u_1 = u_1' \lambda_1 u_1 = \lambda_1 \quad \dots\dots\dots (9)$$

となるが, 一方で式 (9) の左辺は式 (2) より分散 σ_1^2 に等しい. 式 (2), (9) より,
 $\sigma_1^2 = \lambda_1 \quad \dots\dots\dots (10)$

である. 以上のことから, 分散 σ_1^2 が最大となる方向の単位ベクトル u_1 はデータ行列 X に対する分散共分散行列 S の固有ベクトルの中で最大の固有値を持つもので, 分散 σ_1^2 の値はその固有値であることが分かる. 次に, 分散が最大となる方向 u_1 に直行する部分空間で分散が最大となる方向を求める. 分散共分散行列 S の固有ベクトルは全て直行しているので, この中から u_1 を除いたものが方向 u_1 に直行する部分空間の直交基底となるので, この中で固有値が最大となる固有ベクトルが部分空間で分散が最大の方向を示すベクトルであり, その固有値が分散を表していることが前述と同様に分かる. 残りの部分空間についても同様である. 以上より, 分散共分散行列 S の固有値と固有ベクトルの組を求め, この組を固有値について降順に並べると, 固有値が対応する固有ベクトルの方向の分散となり, 分散が大きい順に固有ベクトルが並ぶことになる. この固有値と固有ベクトルの組が全部で D 個とすると, d を 1 から D までとして各固有値と固有ベクトルをそれぞれ, λ_d, u_d と書くことにする. 各固有ベ

定乗数を λ_1 として,
 $u_1' S u_1 + \lambda_1 (1 - u_1' u_1) \quad \dots\dots\dots (6)$
 が最大値となる u_1 を求める. 最大値であるためには極値でないといけないので, 式 (6) を u_1 で微分したものは 0 でないといけない. 分散共分散行列 S は対称行列であるので,

クトルの方向を主成分と呼び, 固有値の大きいものから順に「PC1」, 「PC2」と言う. ただし, 他の解析手法と混同する恐れがある場合には「PCA 因子 1」, 「PCA 因子 2」の様にする方が良い. また, 第一主成分, 第二主成分と呼ぶこともある. 以下では, PCA 因子 1, PCA 因子 2 と記述することにする. 各主成分の固有ベクトルを負荷量と言う (主成分スペクトルとも言う). 負荷量は K 次元ベクトルであり, 英語で **loadings** と複数形の時にはこの K 次元ベクトルを示しているが, K 次元ベクトルの一つの成分を示す場合には **loading** と単数形が使われる. K 次元ベクトル x_i の各主成分方向の成分をスコアと言う. スコアはその主成分の負荷量 u_d と K 次元ベクトル x_i の内積をとれば良いので, 例えば PCA 因子 1 のスコアは式 (1) で表される. 式 (1) より, 負荷量の各成分 (例えば k 番目の成分) はスコアを求める際に K 次元ベクトル x_i の各成分 (k 番目の成分) にかける重みだと考えられる. そのため, 負荷量の k 番目の成分の絶対値が大きければ, データ行列の k 列の影響が大きいことを示している. 一般的なスコアの求め方として, ある標本の d 番目の主成分 PCA 因子 d のスコアは式 (1) と同様に

$$u_d' x_i = x_i' u_d \quad \dots\dots\dots (11)$$

から求められる. あるいは, データ行列 X は K 次元ベクトル x_i を転置して行ベクトルとしたものを列方向に並べたものなので, 式 (11) の右辺より,

$$X u_d \quad \dots\dots\dots (12)$$

から全ての標本の d 番目の主成分 PCA 因子 d のスコアを求めることができる. i 番目の標本のスコアは i 行目の値である. また,

負荷量 u_d を分散の大きい順に左から並べてできる行列を U とすると,

$$XU \dots\dots\dots (13)$$

より全ての標本の全てのスコアを求められる。 i 番目の標本の d 番目の主成分 PCA 因子 d のスコアは式 (13) で得られる行列の i 行 d 列目の値である。全ての主成分の固有値の和は I 個の点の分散の合計であり、固有値が大きいほど、その主成分がもつ情報が大きいことを示す。そこで、分散の合計に対する各主成分の固有値の比をその主成分の寄与率と呼ぶ。例えば, PCA 因子 1, PCA 因子 2, PCA 因子 3 の寄与率が 60 %, 25 %, 5 % だとすると, PCA 因子 2, PCA 因子 3 まで考えると I 個の点のそれぞれ 85 %, 90 % を説明できるということを示している。PCA 因子 2 までで良いとすると, 元の K 次元空間のベクトルを平面にプロットすることができ, 可視化が容易になる。ただし, この例では残り 15 % の情報は平面上のプロットでは失われる。

以上では, 分散が最大となる方向を求めるといことで考えたが, 平均二乗誤差最小化と言う基準で考えても同様の結論になる[1][2]。ただし, この場合には x_i で考えるのではなく, センタリングを行う(各 x_i から式 (3) で表される平均値 x_0 を引いた $x_i - x_0$ で考える) ことをしないと, 一般に分散が最大となるということ計算した場合と結果が異なる。また, これまでに説明した方法では各主成分の分散と負荷量を求めるのに, データ行列の分散共分散行列を求めてから, 固有値分解を行い, その固有値と固有ベクトルを求める必要がある。これに対して, 同じ分散と負荷量を求めるのに, 分散共分散行列を求める必要がない方法がある。行列の特異値分解を用いる方法である。データ行列 X の代わりに, 行ベクトル $(x_i - x_0)'$ を上から 1, 2, \dots , と順番に I 個並べたものを行列 X_p としてこの行列の特異値分解を考える。 u を K 次元の左特異ベクトル, v を I 次元の右特異ベクトル, σ_s をこれら特異ベクトルに対応する特異値とすると, 以下が成り立つ。

$$X_p u = \sigma_s v \dots\dots\dots (14.a)$$

$$X_p' v = \sigma_s u \dots\dots\dots (14.b)$$

式 (14.a) の両辺に左から X_p' をかけてから式 (14.b) を使うと,

$$X_p' X_p u = X_p' \sigma_s v = \sigma_s X_p' v = \sigma_s^2 u \dots\dots\dots (15)$$

である。また, X_p の定義と式 (4) とから

$$X_p' X_p = IS \dots\dots\dots (16)$$

が成り立つので, 式 (15), (16) から

$$Su = \frac{\sigma_s^2}{I} u \dots\dots\dots (17)$$

であることが分かる。これより, σ_s^2/I と u がそれぞれ分散共分散行列 S の固有値と固有ベクトルであるので, 分散共分散行列を求めなくても, 特異値分解を行い特異値と左特異ベクトルの組を特異値の降順に並べると特異値の二乗を I で割ったものが主成分の分散で, 左特異ベクトルが負荷量となることがわかる。スコアは固有値分解を行った場合と同様に式 (11) から式 (13) の方法で求められる。分散共分散行列 S を求めるのに必要な計算量と特異値分解に必要な計算量がほぼ同じ程度であることから, 特異値分解を使った方法だと固有値分解に必要な計算量の分だけ計算量が少なくなるとの指摘がある[3]。

次に, 主成分分析の例を示す。ここでの目的は分析手順を例を使って示すこととする。そのため, 実際の表面分析の分析データではなく, 有名なフィッシャーのアヤメの測定データ[4]を用いる。アヤメの標本 150 個に対してがく片の長さや幅, 花卉の長さや幅を測定したもので, その一部を表 1 に示し, 図 1 にはがく片の長さや幅での散布図と花卉の長さや幅での散布図を示す。図 1 の二つのグラフでは各軸方向の分散の違いを比較しやすいようにスケールを同じにした。データ行列 X としては $I=150$ 行, $K=4$ 列の行列である。ここでは, データ前処理に関しては行わないでこのデータ行列に対して主成分分析を行う。データ前処理を行う場合, センタリングを行っても主成分の分散や負荷量は変化しないので本質的な変化はないが, スケーリングを行うと元のデータの分散が変化するために, 得られる主成分も負荷量も変化することに注意をする必要がある。ただしもちろん, スケー

リング等のデータ前処理が必要な場合には行うべきである. 表1の各行が各標本の x_i' を表しており, ここでは4列の行ベクトルだが, 表面分析のデータだとこれが電子スペクトルや質量スペクトルを表すことにな

る. また150番目の標本のデータの下に各列の平均を表したが, これが全標本の平均 x_0' である. これらより, 式(4)から分散共分散行列 S を求めると, 以下の様になる.

$$S = \begin{pmatrix} 0.6811 & -0.0390 & 1.2652 & 0.5135 \\ -0.0390 & 0.1868 & -0.3196 & -0.1172 \\ 1.2652 & -0.3196 & 3.0924 & 1.2877 \\ 0.5135 & -0.1172 & 1.2877 & 0.5785 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (18)$$

分散共分散行列 S の固有値, 固有ベクトルを求めて固有値の降順に並べると, 固有値が分散, 固有ベクトルが負荷量であるので, 表2の様に各主成分の分散と負荷量が求められる. ここで, 各固有ベクトルは単位ベクトルとしているために長さは1であるが, どちらの向きを正にとるかは任意性が残っている. そのため, 表2の負荷量は各主成分に関して, 負荷量の値の正負を全て同時に反転させても良い. 数学的には向きがどちらでも成り立つので, 表面分析結果に対して考える時は結果を解釈しやすいような向きにとると良い. 図1より, データ行列の3列目の花卉の長さの分散が大きいことが分かるが, これは表2を見ると分

散が最大であるPCA因子1の負荷量の第3成分が0.8566とPCA因子1の負荷量の中で最大であることに対応する. すなわち, 分散が一番大きな方向を選ぶと, その方向は元のデータで分散が大きい軸方向の成分を多く含む. また, 分散の合計に対する各主成分の分散の比である寄与率も表2に示した. この場合, PCA因子1の寄与率が92%以上で, PCA因子1とPCA因子2の寄与率の合計が97%以上であることが分かる. 各主成分の負荷量をデータ行列にかけることで, 式(13)から各主成分のスコアが求められる. この場合, 表2より, 負荷量全体を表す行列は

$$U = \begin{pmatrix} 0.3616 & 0.6565 & 0.5810 & -0.3173 \\ -0.0823 & 0.7297 & -0.5964 & 0.3241 \\ 0.8566 & -0.1758 & -0.0725 & 0.4797 \\ 0.3588 & -0.0747 & -0.5491 & -0.7511 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (19)$$

であり, データ行列とこの負荷量全体を表す行列の積から主成分のスコアが得られる. 全ての主成分のスコアを図2にプロットした. PCA因子1からPCA因子4まで同じグラフで示すのは難しいため, PCA因子1とPCA因子2の散布図とPCA因子3とPCA因子4の散布図に分けたが, 両方のグラフでスケールを同じにした. このグラフより, PCA因子1方向の分散が一番大きく, PCA因子2, PCA因子3, PCA因子4と順番に分散が小さくなっていくことが分かる. 以上は分散共分散行列と固有値分解を用いた例だが, 上述の様に特異値分解を用いた方法でも同じ結果が得られるので, ぜひ試されたい.

参考文献: [1] C. M. Bishop, パターン認識と機械学習 下, 第12章, pp. 279~281. 丸善出版 (2012).
 [2] 石井健一郎, 上田修功, 前田英作, 村瀬洋, わかりやすいパターン認識, 第6章, pp. 110~114. オーム社 (1998).
 [3] 金谷健一, 線形代数セミナー 一射影, 特異値分解, 一般逆行列一, 第7章, pp. 80~81. 共立出版 (2018).
 [4] R. A. Fisher *Annals of Eugenics* 7, 179 (1936).

表 1: フィッシャーのアヤメの測定データ[4]の一部.

標本	がく片長さ	がく片幅	花弁長さ	花弁幅
1	5.1	3.5	1.4	0.2
2	4.9	3.0	1.4	0.2
3	4.7	3.2	1.3	0.2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
149	6.2	3.4	5.4	2.3
150	5.9	3.0	5.1	1.8
平均値	5.8	3.1	3.8	1.2

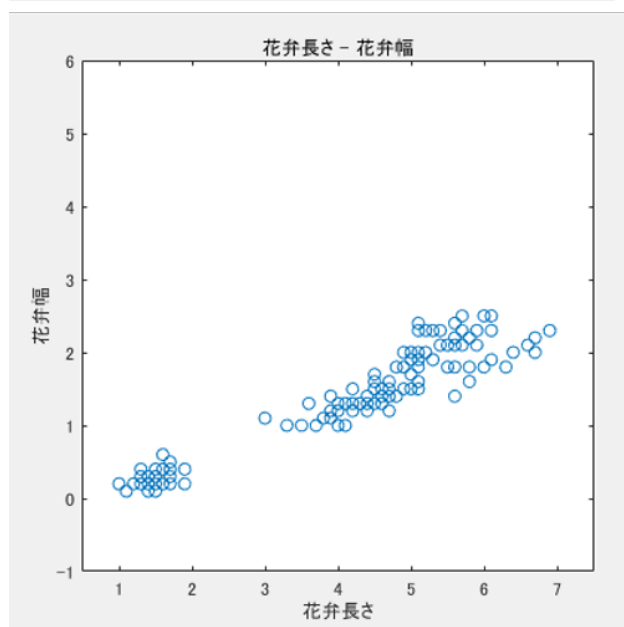
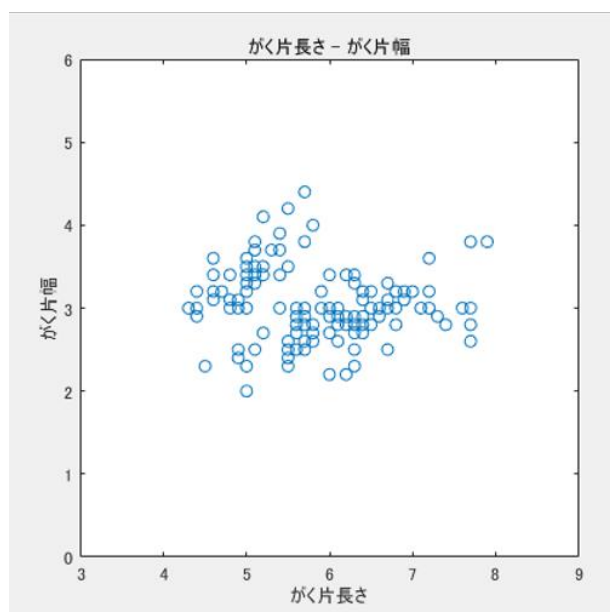


図 1: フィッシャーのアヤメの測定データ[4]の散布図. 上ががく片の長さと同幅, 下が花弁の長さと同幅の散布図.

表 2: 各主成分の負荷量, 分散と寄与率.

	PCA因子1	PCA因子2	PCA因子3	PCA因子4
負荷量	0.3616	0.6565	0.5810	-0.3173
	-0.0823	0.7297	-0.5964	0.3241
	0.8566	-0.1758	-0.0725	0.4797
	0.3588	-0.0747	-0.5491	-0.7511
分散	4.1967	0.2406	0.0780	0.0235
寄与率	92.5%	5.3%	1.7%	0.5%

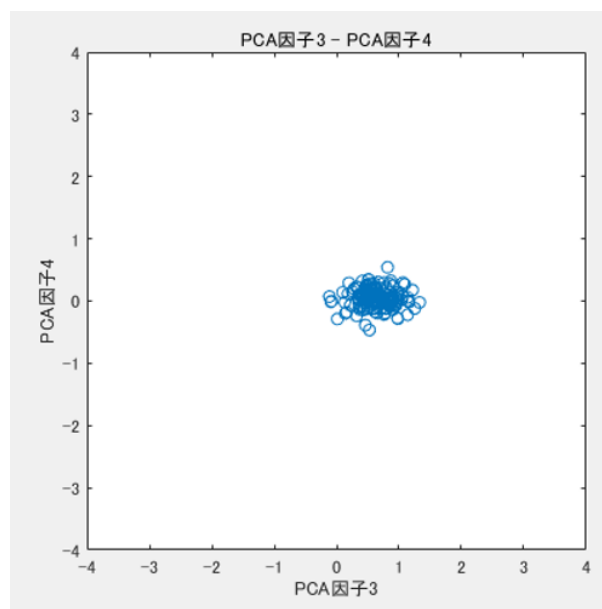
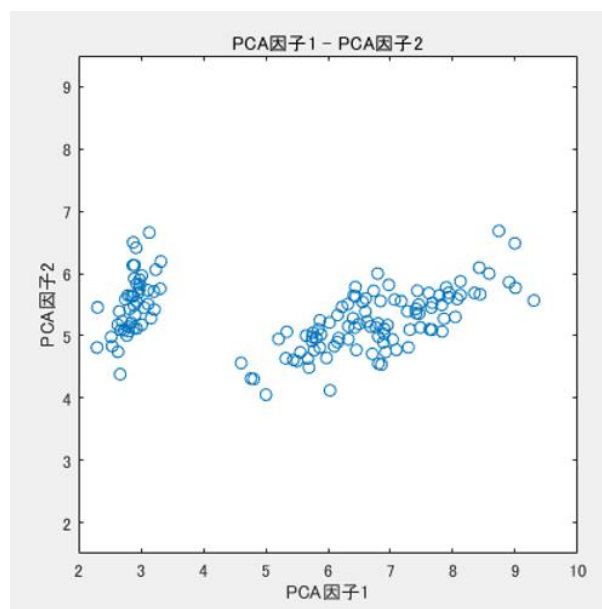


図 2: 各主成分のスコアの散布図. 上が PCA 因子 1 と PCA 因子 2, 下が PCA 因子 3 と PCA 因子 4 の散布図.

執筆者 松村 純宏 査読者 高橋 和裕

TASSA-Vocabulary-092t

英語語: spin orbit splitting

和用語: スピン軌道分裂

定義: スピン角運動量と軌道角運動量との結合によって生じる原子の p 準位, d 準位又は f 準位の分裂.

解説: 内殻電子のエネルギーは, 主量子数 ($n: 1, 2, 3, 4, \dots$) および方位量子数 ($l: 0, 1, 2, 3, \dots$), 磁気量子数 ($m_l: -l \sim l$), スピン量子数 ($m_s: \pm 1/2$), 結合エネルギー (E_B) の 5 つのパラメータにて記述することができる. 古典的には, 電子が原子核の周りを周回するのを電子からみると, 図 1 に示すように正電荷をもつ原子核が電子を中心に円運動しているように見える. その軌道に沿って流れる円電流が作り出す磁場と電子自身の自転に伴うスピンの相互作用をスピン軌道相互作用とよぶ. スピン軌道相互作用により, 電子の同一方位量子数のエネルギー準位がスピンと平行な成分と反平行な成分との 2 つに分裂する. この方位角運動量 l とスピン s の結合により生成される角運動量 j が $j = l \pm 1/2$ に分裂する現象をスピン軌道分裂と呼ぶ. XPS ではスピン軌道分裂の結果得られる 2 つのエネルギー準位は $n=2, l=1$ の場合 $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ といったように独立した光電子ピークとして測定することができる. スピン軌道分裂は方位量子数とスピン量子数の 2 つの量子数の結合によって生じており, s 軌道では方位量子数 l が 0 であるため, スピン軌道分裂は生じず, p 軌道 ($l=1$), d 軌道 ($l=2$), f 軌道 ($l=3$) ではスピン軌道分裂が生じる.

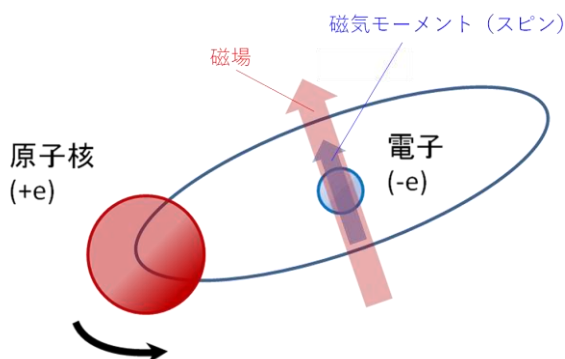


図 1 スピン軌道相互作用の模式図

ここで, 実際にスピン軌道分裂がどのように分光スペクトルに現れるかを示す. スピン軌道相互作用によって生じるピーク位置の変化量については, 結合エネルギーの大きい内殻であるほど, 軌道が同じであれば原子番号が大きいほど分裂幅が大きい. 例えば, 金の $4p_{1/2}$ と $4p_{3/2}$ の分裂幅は 96.4 eV であり, $3p_{1/2}$ と $3p_{3/2}$ では 405 eV, $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ では 1822 eV である [1]. 図 2 に $2p_{3/2}$ ピークを基準としていくつかの遷移金属の単体からの XPS スペクトルを示す. ここに示した遷移金属の場合には, 各々の $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の差は ^{25}Mn で 10.6 eV, ^{26}Fe で 12.5 eV, ^{27}Co で 14.6 eV, ^{28}Ni で 16.6 eV, ^{29}Cu で 19.3 eV であり, 原子番号が大きくなるとともに $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の差が大きくなる様子が見られる.

スピン軌道相互作用によって縮退が解けた XPS スペクトルの相対面積強度比は, それぞれの軌道の縮退度の比 $l:(l+1)$ にほぼ等しくなる. p 軌道の場合には, $p_{1/2}: p_{3/2}=1:2$, d 軌道では $d_{3/2}: d_{5/2}=2:3$, f 軌道では $f_{5/2}: f_{7/2}=3:4$ となる [2]. XPS で得られる縮退が解けた軌道の電子は結合エネルギーが異なるため, 光イオン化断面積は異なる値を持つ. これにより実測で得られるスピン軌道分裂の影響で生じたピークの面積強度比は, 縮退度とイオン化断面積のコンボリューションで決まる.

化学結合状態が変化すると XPS 測定によって得られるピークの位置や強度は変化するが, スピン軌道分裂した 2 つのピークについては化学結合状態の変化に対してほぼ同じ影響を受けるため, 化学結合状態の変化によるピーク位置の差, ピーク形状にはあまり変化が生じない. このことを利用して, 典型元素の一つであるシリコンの酸化状態の解析において Si 2p のスペクトル $X_{1/2}+X_{3/2}$ の $X_{1/2}$ を $X_{3/2}$ の位置から δE だけシフトさせ強度を A 倍だとして, $A \cdot X_{3/2}(E+\delta E)+X_{3/2}(E)$ として表現することにより, 一つのピークとして波形分離計算処理をすることもできる [3].

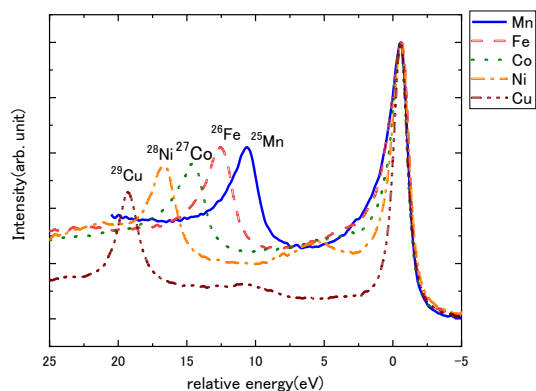


図2 遷移金属元素の 2p_{1/2} と 2p_{3/2} の分裂幅の比較

[1] Albert C. Thompson, David T. Attwood, Eric M. Gullikson, Malcolm R. Howells, Jeffrey B. Kortright, Authur L. Robinson, James H. Underwood, Kwang-Je Kim, Janos Kirz, Ingolf Kindau, Piero Pianetta, Herman Winick, Gwyn P. Williams, James H. Scofield, X-RAY DATA BOOKLET Second edition, (2001)

[2] 吉原一紘, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 56, pp.153-157 (2013)

[3] 小川修一, X線光電子分光法, 高桑雄二編, 付録, pp.343~345. 講談社 (2018)

執筆者 島 政英 査読者 鈴木 峰晴