発表番号 115

メスバウアー分光スペクトルデータに対するベイジアンモデル選択

発表の概要
物性物理や材料科学において、メスバウアー分光スペクトルデータから観測対象の磁性や電子状態に関する物理量の推定が行われている。
現状のメスバウアー分光スペクトルデータの解析は、パラメータフィッティングに際して恣意的に制限を施した最小二乗法を用いたり、追加実験により推定モデルを絞り込むなど信頼度評価が難しく高い実験コストが求められる。本研究では、これらの問題をベイズ推論により解決する手法を提案する。

東京大学大学院理学系研究科 森口椋太
東京大学大学院新領域創生科学研究科 片上舜
国立研究開発法人物質材料研究機構 永田賢二
公益財団法人高輝度光科学研究センター 水牧仁一朗
東京大学大学院新領域創生科学研究科 岡田真人

目次

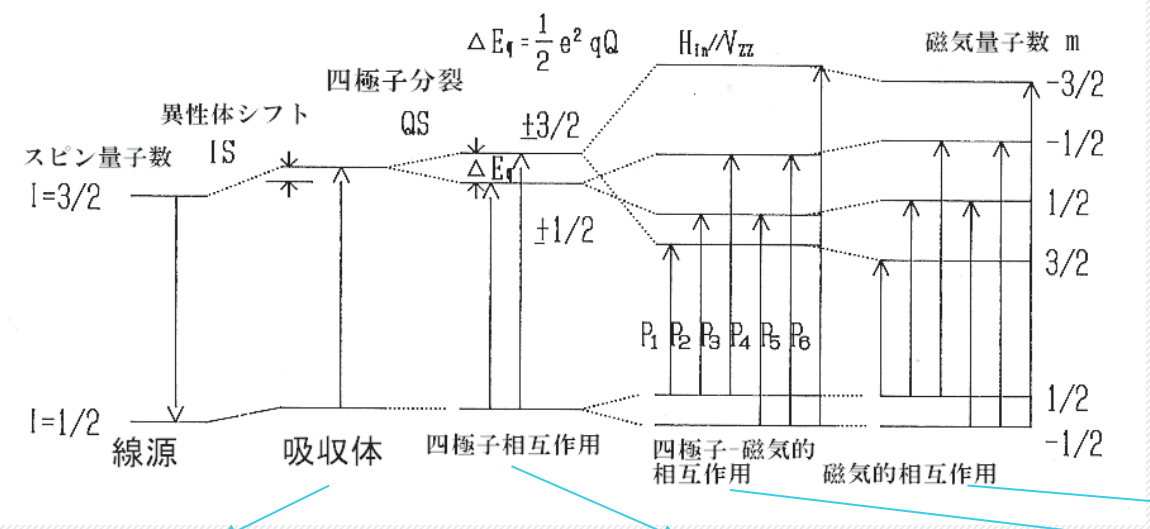
- メスバウアースペクトルとは
- 解析手法
  - 従来の解析手法
  - ベイズ推論について
  - 交換モンテカルロ法について
  - 自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

目次

- メスバウアースペクトルとは
- 解析手法
  - 従来の解析手法
  - ベイズ推論について
  - 交換モンテカルロ法について
  - 自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

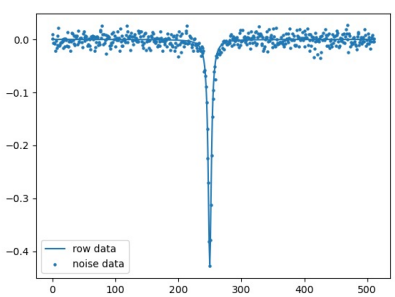
メスバウアースペクトルとは

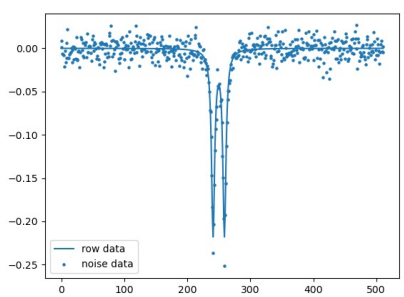
メスバウアースペクトル：物質中の原子核の吸収スペクトル

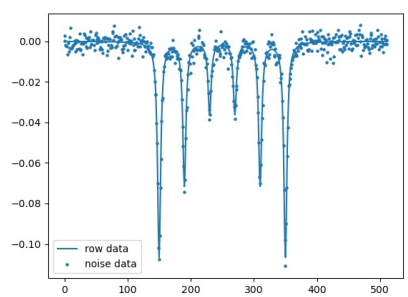


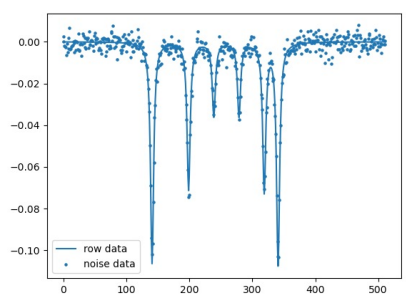
原子核がそれぞれの順位に遷移

→吸収スペクトル







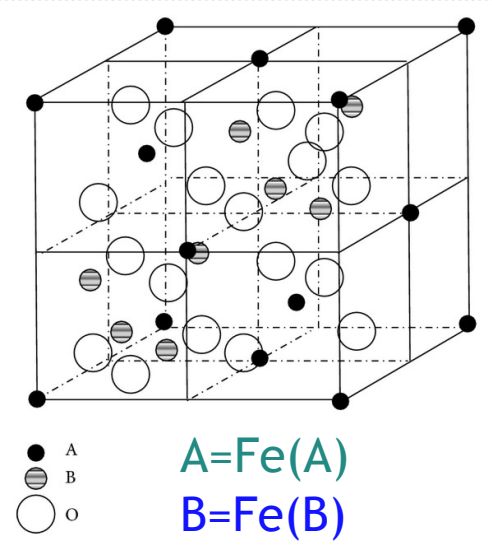


メスバウアースペクトルとは

異なる結晶格子（サイト）に存在する原子核は異なるスペクトルとなる

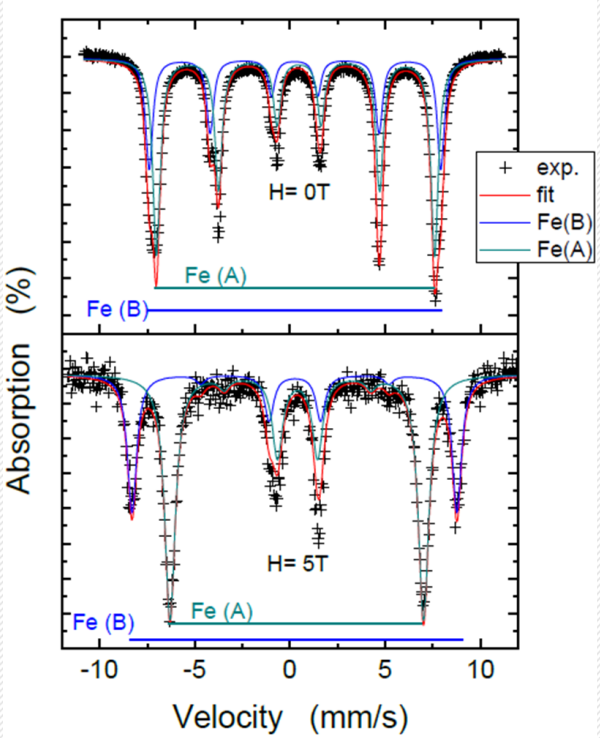
→区別が困難

（例）MFe2O4の結晶格子



得られるスペクトル

（例）MFe2O4のメスバウアースペクトル

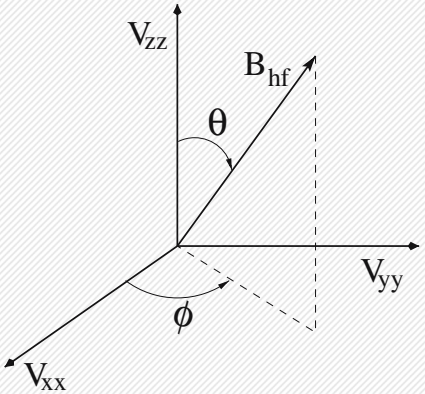


※以後結晶格子のことをサイトと呼ぶ

メスバウアースペクトルとは

スペクトルに関係する3つのハミルトニアン

- 磁気的相互作用項:H_M3/2, H_M1/2
- 四重極子相互作用項:H_Q3/2, H_Q1/2
- 異性体シフト:H_c



各ハミルトニアン

$$H_{M3/2} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2}\alpha\cos\theta & -\frac{\sqrt{3}}{2}\alpha\sin\theta e^{i\phi} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\alpha\sin\theta e^{-i\phi} & \frac{\alpha}{2}\cos\theta & -\alpha\sin\theta e^{i\phi} & 0 \\ 0 & -\alpha\sin\theta e^{-i\phi} & -\frac{\alpha}{2}\cos\theta & -\frac{\sqrt{3}}{2}\alpha\sin\theta e^{i\phi} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}\alpha\sin\theta e^{-i\phi} & -\frac{3}{2}\alpha\cos\theta \end{pmatrix}$$

$$H_{Q3/2} = \begin{pmatrix} 3A & 0 & \sqrt{3}A\eta & 0 \\ 0 & -3A & 0 & \sqrt{3}A\eta \\ \sqrt{3}A\eta & 0 & -3A & 0 \\ 0 & \sqrt{3}A\eta & 0 & 3A \end{pmatrix}$$

$$H_{M1/2} = \begin{pmatrix} -\frac{\beta}{2}\cos\theta & -\frac{\beta}{2}\sin\theta e^{-i\phi} \\ -\frac{\beta}{2}\sin\theta e^{+i\phi} & +\frac{\beta}{2}\cos\theta \end{pmatrix}$$

$$H_{Q1/2} = 0$$

$$H_c = E_{center}$$

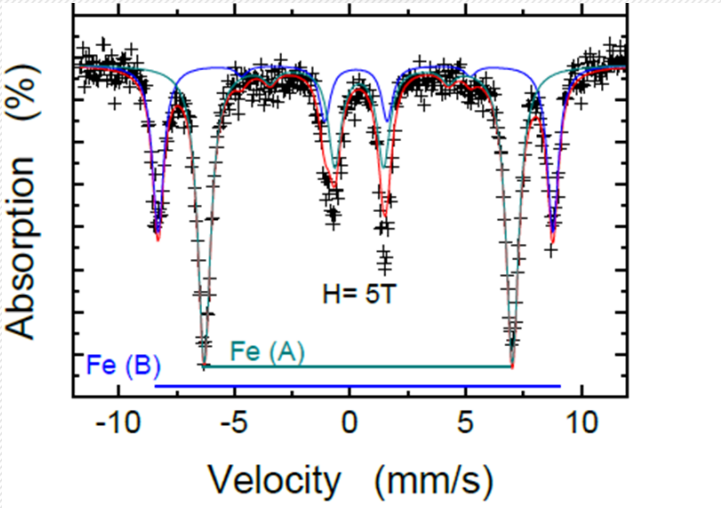
※ $\alpha = g_{\frac{3}{2}}\mu_N B_{hf}$
$\beta = g_{1/2}\mu_N B_{hf}$

メスバウアースペクトルとは

フォワードモデル（*K* はサイト数）

$$f(x;\Theta) = \sum_{k}^{K} \tilde{f}\left(x;\tilde{\Theta}_k\right)$$

$$\tilde{f}\left(x;\tilde{\Theta}_k\right) := \sum_{i,j} \frac{1}{\pi} \frac{INT_{i,j,k} \times \Gamma_k}{\left(x - E_{i,j,k} - E_{shift,k}\right)^2 + \Gamma_k^2}$$



フォワードモデル詳細

$$INT_{i,j} = \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \mathbf{E}_{M1} \cdot \mathbf{E}_{M1}^{*} \sin\vartheta \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}\vartheta$$
$$= |a_{i,j}(1,1)|^2 + |a_{i,j}(1,0)|^2 + |a_{i,j}(1,-1)|^2$$

k=1～Kの各ハミルトニアンで計算

$$a_{i,j}(\mathbf{L},m) = \sum_{m_{e_j} - m_{g_i} = m} \langle m_{e_j} \mid n_{e_j} \rangle \langle m_{g_i} \mid n_{g_i} \rangle^{*} \langle I_{g_i} \mathbf{L} m_{g_i} m \mid I_{e_j} m_{e_j} \rangle$$

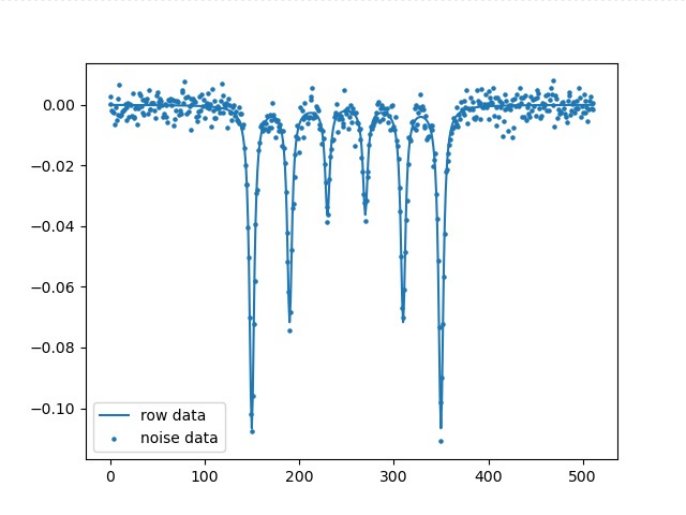
$$E_{i,j} = E_{e,i} - E_{g,j} + E_{center}$$

目次

- メスバウアースペクトルとは
- 解析手法
  - 従来の解析手法
  - ベイズ推論について
  - 交換モンテカルロ法について
  - 自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

解析手法;従来の解析手法

スペクトルデータ



従来の解析手法

ハミルトニアンやサイト数は,
別の実験結果より事前に決定した上で最小二乗法
によるフィッティング

本研究の解析手法

ベイズ推論から,
ハミルトニアンやサイト数, パラメータの値を推定し
フィッティング

解析手法;ベイズ推論

データが得られた時のパラメータの確率(事後確率)を計算
→事後確率からMAP推定値を計算

ベイズ推論概念図

フォワードモデル　　ガウスノイズ

$$\Theta \rightarrow f(\boldsymbol{x};\Theta) \rightarrow p(D|\Theta)$$

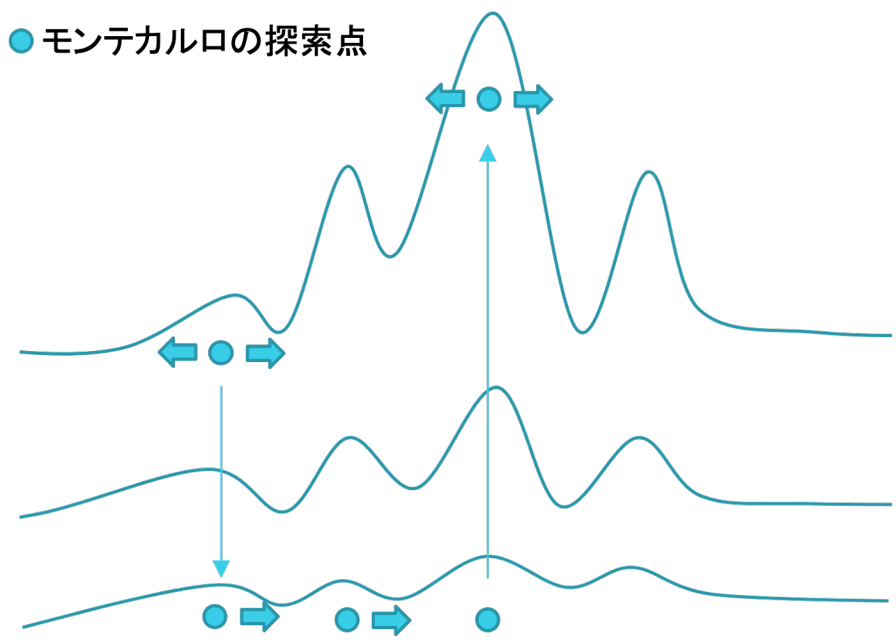
事後確率; $p(\Theta|D) \propto p(D|\Theta)p(\Theta)$

※ Θ:パラメータ集合　　D:データ集合

解析手法；交換モンテカルロ法

様々な逆温度のMCMCのサンプルを交換

交換モンテカルロ法概念図



※ $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$

$$p_1(\Theta|D) \propto \frac{1}{Z_1(K)} \exp\left(-\frac{n\beta_1}{\sigma^2}E(\Theta)\right) p(\Theta)$$

$$p_2(\Theta|D) \propto \frac{1}{Z_2(K)} \exp\left(-\frac{n\beta_2}{\sigma^2}E(\Theta)\right) p(\Theta)$$

$$p_3(\Theta|D) \propto \frac{1}{Z_3(K)} \exp\left(-\frac{n\beta_3}{\sigma^2}E(\Theta)\right) p(\Theta)$$

局所的解に陥っても大域解を探索可能

解析手法;ベイズ自由エネルギー

各ハミルトニアンのフォワードモデルでベイズ自由エネルギーの計算を行う

$$F_n(\beta) := -\log Z_n(\beta)$$
$$= \beta \tilde{F}_n(\beta) - \frac{n}{2}(\log \beta - \log 2\pi)$$

$Z_n(\beta)$:周辺尤度

ベイズ自由エネルギーの計算式

$$\tilde{F}_n(\beta) := -\frac{1}{\beta} \log \tilde{Z}_n(\beta)$$

$$E_n(\Theta) = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2n} \left(y_i - f\left(x_i; \Theta\right)\right)^2$$

$$\tilde{Z}_n(\beta) := \int dw \exp\left[-n\beta E_n(\Theta)\right] \varphi(\Theta)$$

$f(\boldsymbol{x}; \Theta)$:フォワードモデル

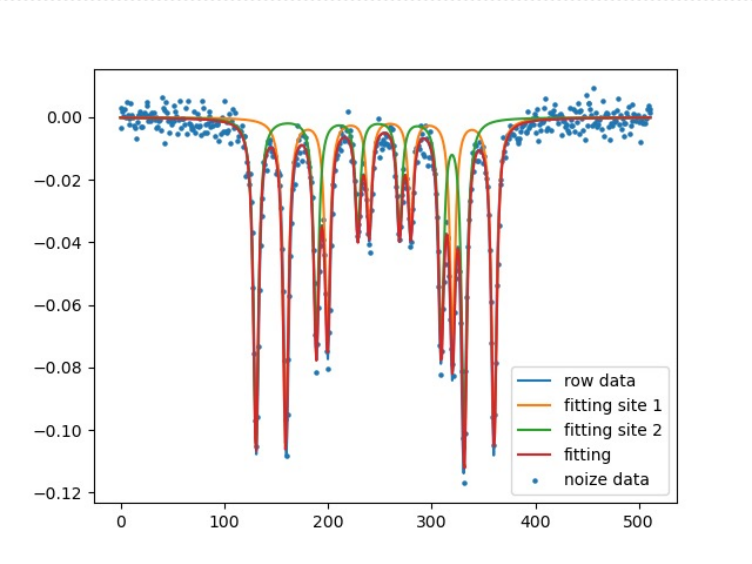
目次

- メスバウアースペクトルとは
- 解析手法
  - 従来の解析手法
  - ベイズ推論について
  - 交換モンテカルロ法について
  - 自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

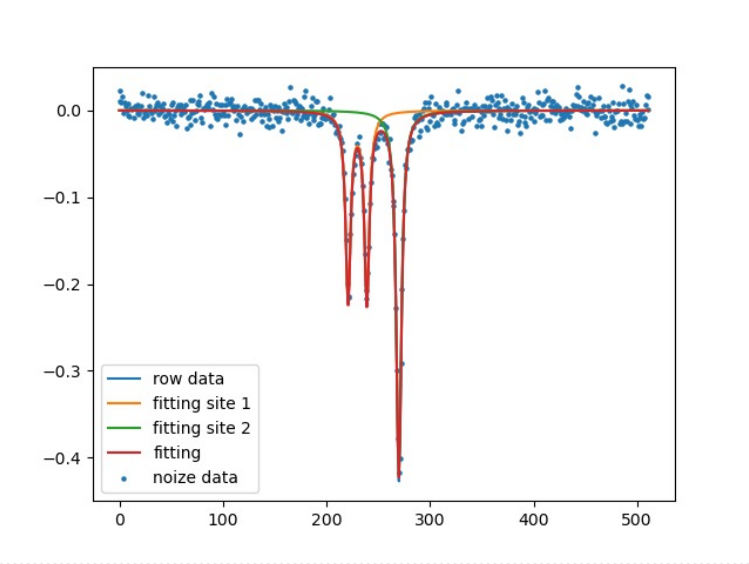
解析結果；フィッティング結果

人工データによるフィッティング結果

$\sum_{i=1}^{2} H_{c,i} + H_{Q,i} + H_{M,i}$ による人工データ



$H_{c,1} + H_{Q,1} + H_{c,2}$ による人工データ

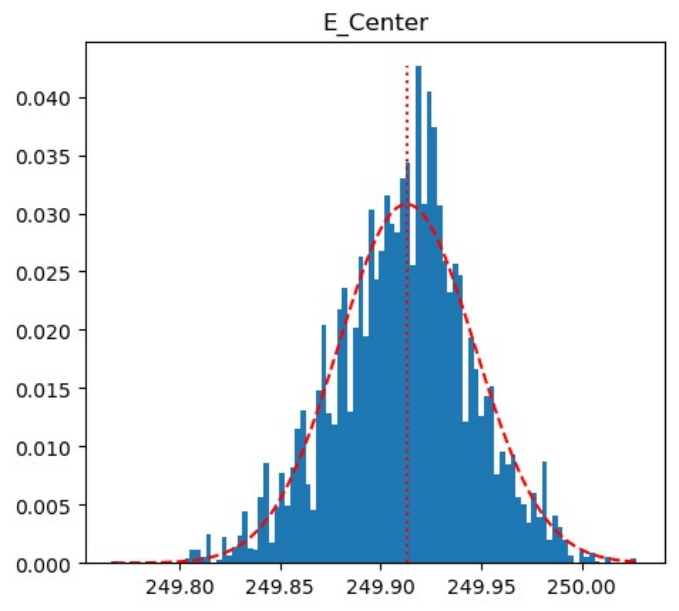


人工データのガウスノイズの標準偏差は左図:0.003, 右図:0.01

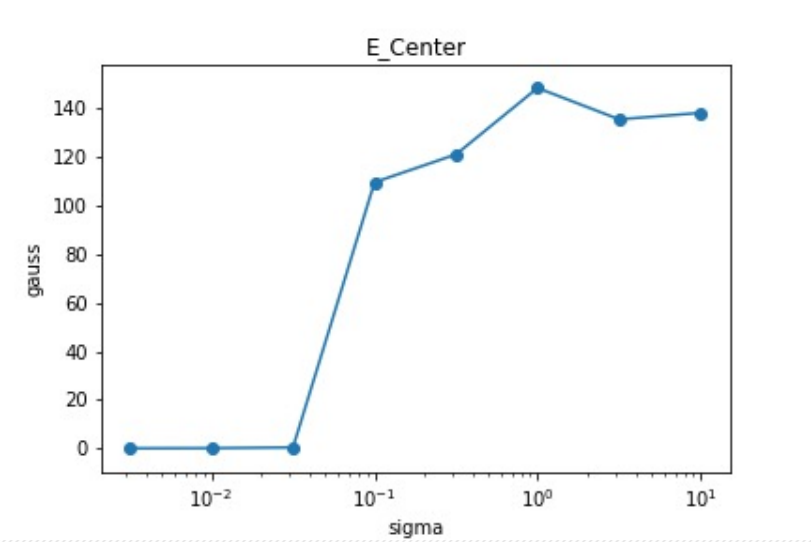
解析結果；信頼区間の相転移

人工データのノイズ強度（sigma）を変えた際の信頼区間の変化

推定値の信頼区間の評価



信頼区間の変化



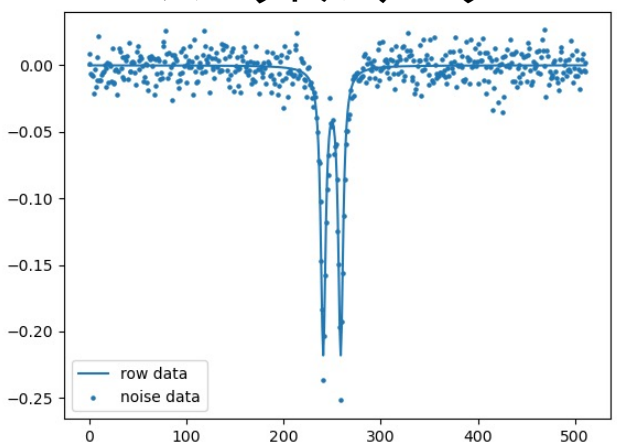
→精度高くフィッティングできるノイズ強度の評価

解析結果；ハミルトニアン選択

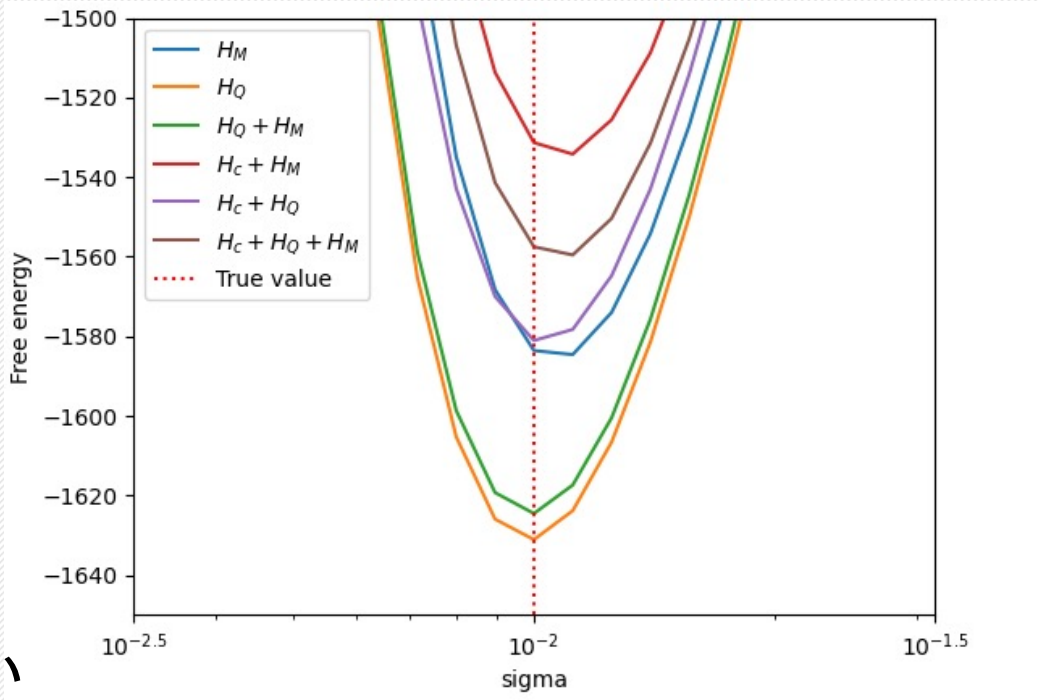
（単一サイト）

H_Q のみで生成した人工データに関するノイズ推定とハミルトニアン選択

スペクトルデータ



各ハミルトニアンでのノイズ強度に対する自由エネルギー



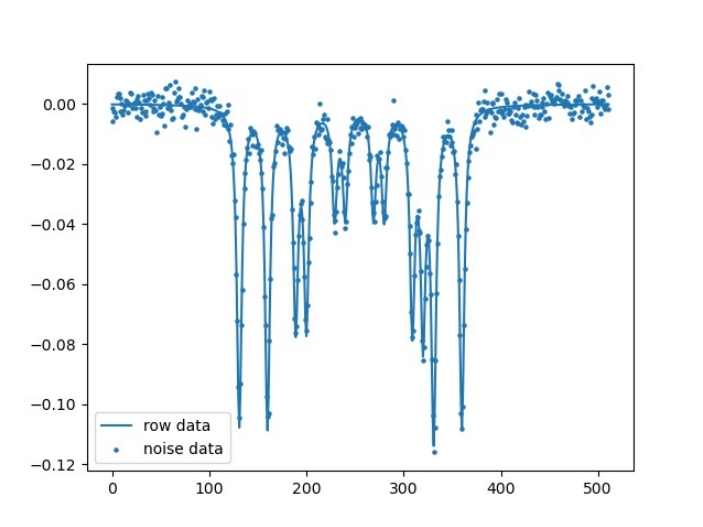
→ H_Q の自由エネルギーが最も低い

解析結果；ハミルトニアン選択

（複数サイト）

スペクトルのピーク数になりうるハミルトニアン全通りでハミルトニアン選択

スペクトルデータ



ピーク数12個になりうるハミルトニアンの組み合わせ

$$H_1 = \sum_{j=1}^{12} H_{c,j}$$

$$H_2 = H_{c,1} + H_{Q,1} + \sum_{j=1}^{10} H_{c,j}$$

$$H_3 = \sum_{i=1}^{2} H_{c,i} + H_{Q,i} + \sum_{j=1}^{8} H_{c,j}$$

$$H_4 = \sum_{i=1}^{3} H_{c,i} + H_{Q,i} + \sum_{j=1}^{6} H_{c,j}$$

$$H_5 = \sum_{i=1}^{4} H_{c,i} + H_{Q,i} + \sum_{j=1}^{4} H_{c,j}$$

$$H_6 = \sum_{i=1}^{5} H_{c,i} + H_{Q,i} + \sum_{j=1}^{2} H_{c,j}$$

$$H_7 = \sum_{i=1}^{6} H_{c,i} + H_{Q,i}$$

$$H_8 = H_{c,1} + H_{Q,1} + H_{M,1} \sum_{i=1}^{6} H_{c,i}$$

$$H_9 = H_{c,1} + H_{Q,1} + H_{M,1} + H_{c,2} + H_{Q,2} + \sum_{i=1}^{4} H_{c,i}$$

$$H_{10} = H_{c,1} + H_{Q,1} + H_{M,1} + \sum_{j=1}^{2} H_{c,j} + H_{Q,j} + \sum_{k=1}^{2} H_{c,k}$$

$$H_{11} = \sum_{i=1}^{1} H_{c,i} + H_{Q,i} + H_{M,i} + \sum_{j=1}^{3} H_{c,j} + H_{Q,j}$$

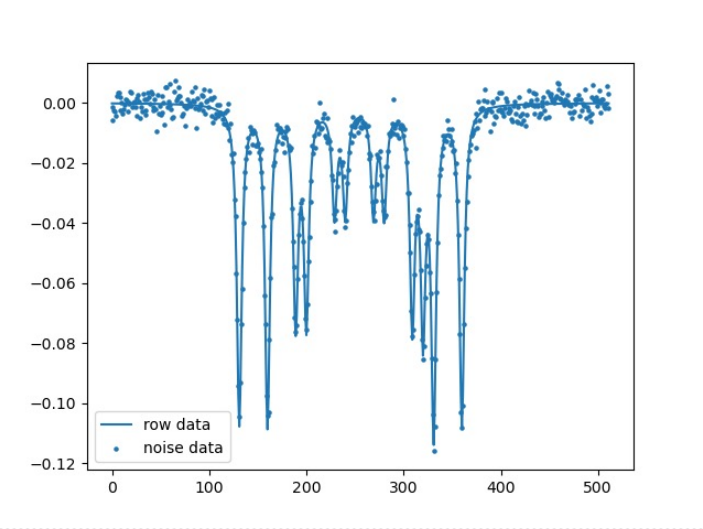
$$H_{12} = \sum_{i=1}^{2} H_{c,i} + H_{Q,i} + H_{M,i}$$

解析結果；ハミルトニアン選択

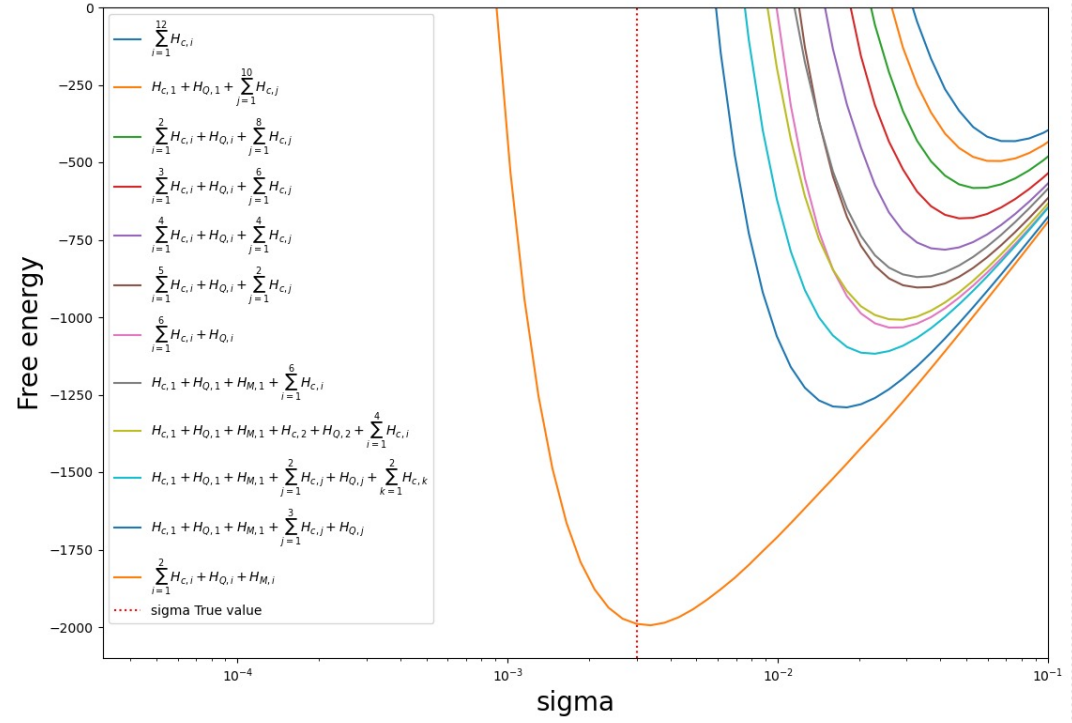
（複数サイト）

$\sum_{i=1}^{2} H_{c,i} + H_{Q,i} + H_{M,i}$ による人工データ

スペクトルデータ



各ハミルトニアンでのノイズ強度に対する自由エネルギー



$\rightarrow \sum_{i=1}^{2} H_{c,i} + H_{Q,i} + H_{M,i}$ の自由エネルギーが最も低い

目次

- メスバウアースペクトルとは
- 解析手法
  - 従来の解析手法
  - ベイズ推論について
  - 交換モンテカルロ法について
  - 自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

今後の展望

- 一部が完全に重なっているスペクトルへの応用
- 実データへの応用
- NMRへの解析手法の応用

（例）MFe2O4のメスバウアースペクトル