

メスバウアースペクトル に対するベイズ計測

東京大学大学院理学系研究科 森口 椋太
公益財団法人高輝度光科学研究センター 筒井 智嗣
東京大学大学院新領域創成科学研究科 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成科学研究科 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
 - ベイズ自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

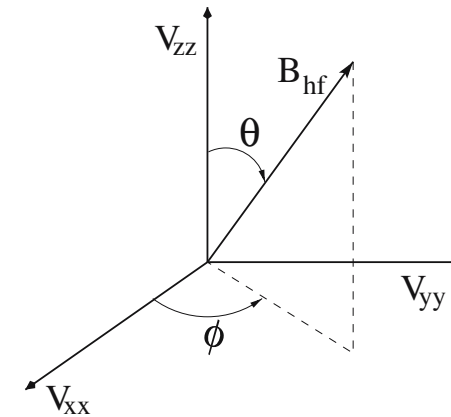
目次

- 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
 - ベイズ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

スペクトルに関する3つのハミルトニアン

- 磁氣的相互作用項: $H_{M3/2}, H_{M1/2}$
- 四極子相互作用項: $H_{Q3/2}, H_{Q1/2}$
- 異性体シフト: H_c



各ハミルトニアン

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

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

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

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

$$H_c = E_{center}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= g_{\frac{3}{2}} \mu_N B_{hf} \\ \beta &= g_{1/2} \mu_N B_{hf} \end{aligned}$$

メスバウアースペクトルとは

物理モデル:

$$f(x; \Theta) = \sum_{i,j} \frac{1}{\pi} \frac{I_{i,j} \times \gamma}{(x - E_{i,j} - E_{\text{shift}})^2 + \gamma^2}$$

物理モデル詳細

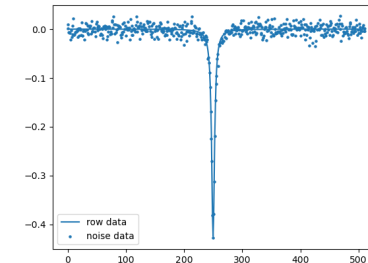
$$\begin{aligned} INT_{i,j} &= \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \mathbf{E}_{M1} \cdot \mathbf{E}_{M1}^* \sin \vartheta d\varphi d\vartheta \\ &= |a_{i,j}(1, 1)|^2 + |a_{i,j}(1, 0)|^2 + |a_{i,j}(1, -1)|^2 \end{aligned}$$

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

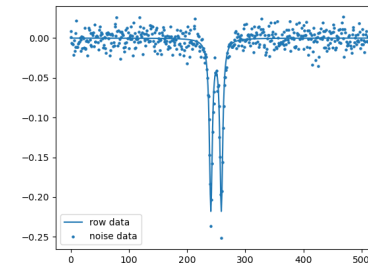
$$E_{i,j} = E_{e,i} - E_{g,j} + E_{\text{center}}$$

※今回は粉末資料を想定

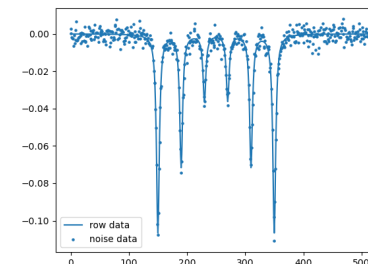
H_c によるスペクトル



$H_{Q3/2}, H_{Q1/2}$ によるスペクトル



$H_{M3/2}, H_{M1/2}$ によるスペクトル



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
 - ベイズ自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

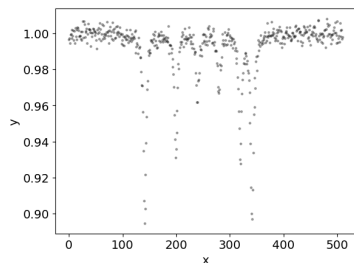
目次

- 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
 - ベイズ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

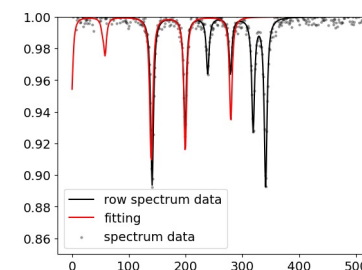
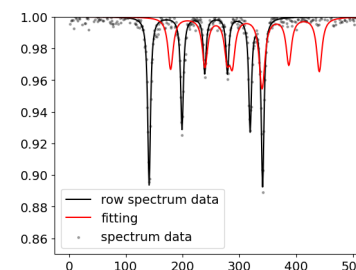
従来の解析手法

最小二乗法によるフィッティング
超微細相互作用の数と組み合わせは、
別の実験結果やスペクトルの形から決定



従来手法の問題点

- 相互作用の事前情報が必要
- 点推定である
- 局所最適解に陥りやすい



本研究の解析手法

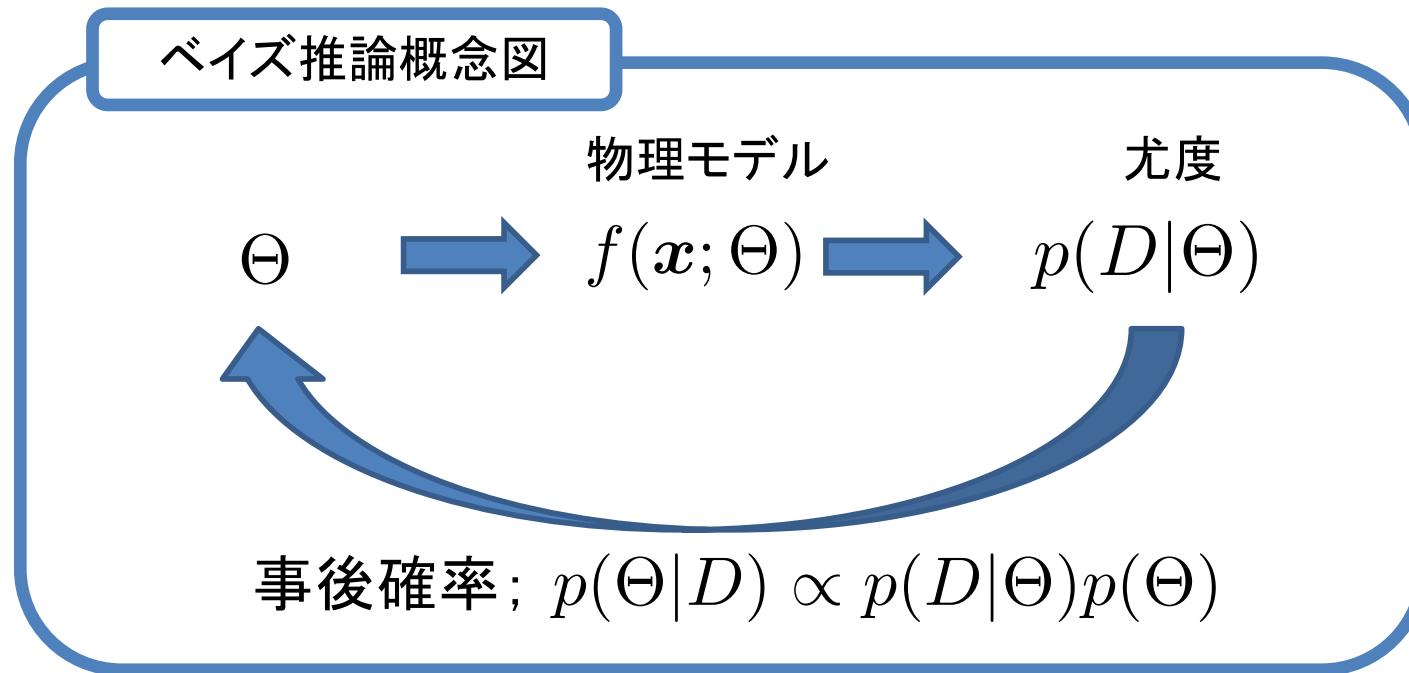
ベイズ推論から、
超微細相互作用の数と組み合わせ &
パラメータの値を推定し、フィッティングと物理量の評価

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
 - ベイズ自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

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 (Nagata et al. 2012)



※ Θ : パラメータ集合 D : データ集合

※ $\Theta = \{A, B_{hf}, \eta, \theta, \phi, E_{\text{center}}, \gamma\}$

目次

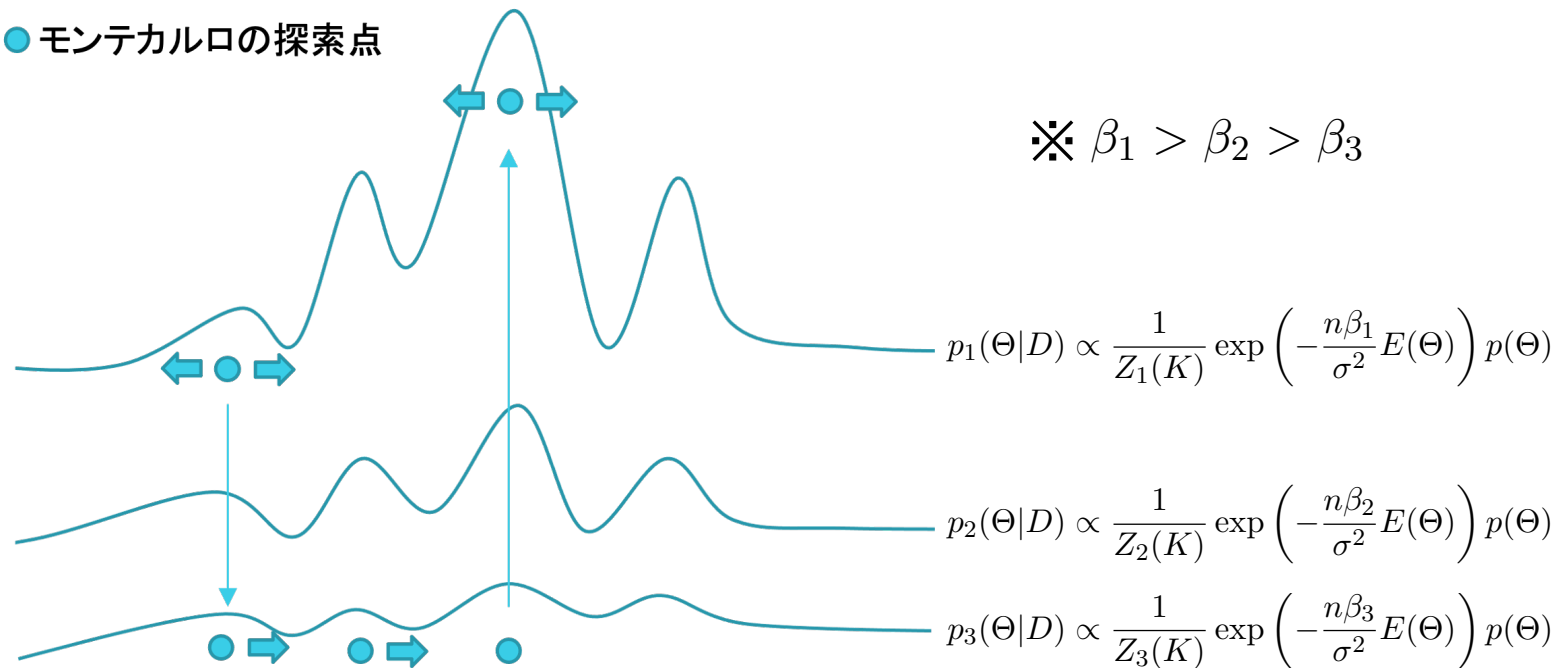
- メスバウアースペクトルとは
- 解析手法
 - 従来の解析手法
 - ベイズ推論について
 - 交換モンテカルロ法について
 - ベイズ自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

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 (Hukushima and Nemoto 1996)

交換モンテカルロ法概念図

● モンテカルロの探索点



局所的解に陥っても大域解を探索可能

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
 - **ベイズ自由エネルギーについて**
- 解析結果
- 今後の展望

解析手法; ベイズ自由エネルギー

得られた事後分布からベイズ自由エネルギーの計算を行う

$$\begin{aligned} F_n(\beta) &:= -\log Z_n(\beta) \\ &= \beta \tilde{F}_n(\beta) - \frac{n}{2}(\log \beta - \log 2\pi) \end{aligned} \quad Z_n(\beta) : \text{周辺尤度}$$

ベイズ自由エネルギーの計算式

$$\begin{aligned} \tilde{F}_n(\beta) &:= -\frac{1}{\beta} \log \tilde{Z}_n(\beta) & E_n(\Theta) &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{2n} (y_i - f(x_i; \Theta))^2 \\ \tilde{Z}_n(\beta) &:= \int dw \exp[-n\beta E_n(\Theta)] \varphi(\Theta) & f(x; \Theta) &: \text{フォワードモデル} \end{aligned}$$

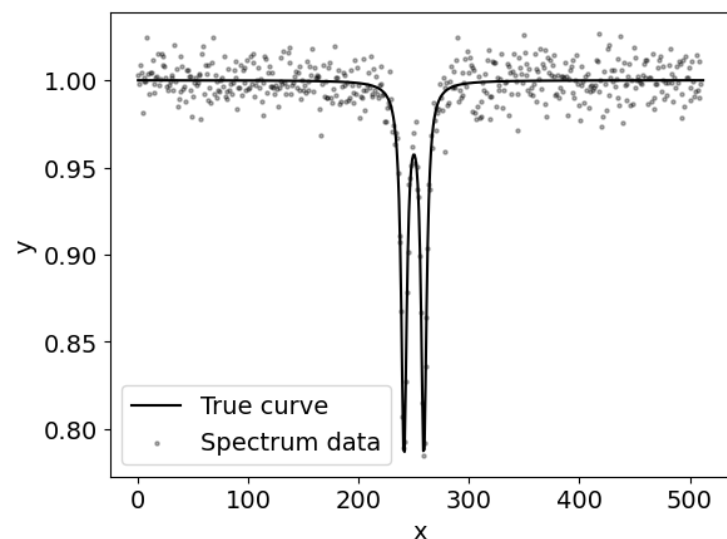
目次

- 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
 - ベイズ自由エネルギーについて
- 解析結果
- 今後の展望

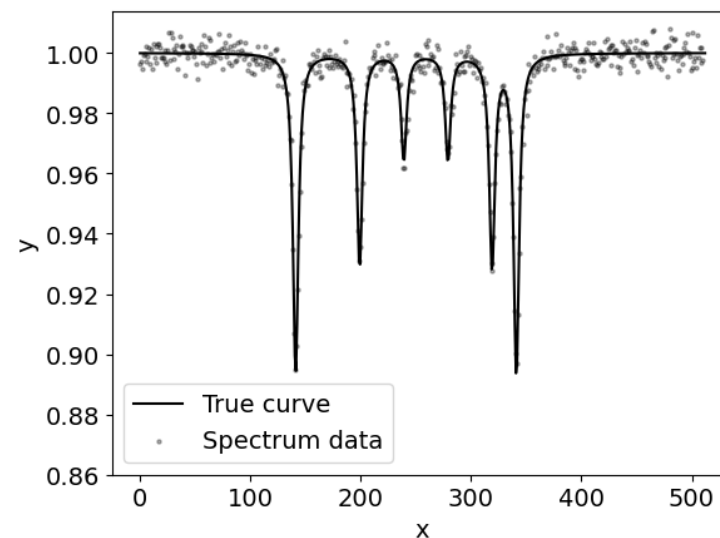
解析結果

以下二つの相互作用の組み合わせについて解析を行った

$H_c + H_Q$ の生成モデル



$H_c + H_Q + H_M$ の生成モデル

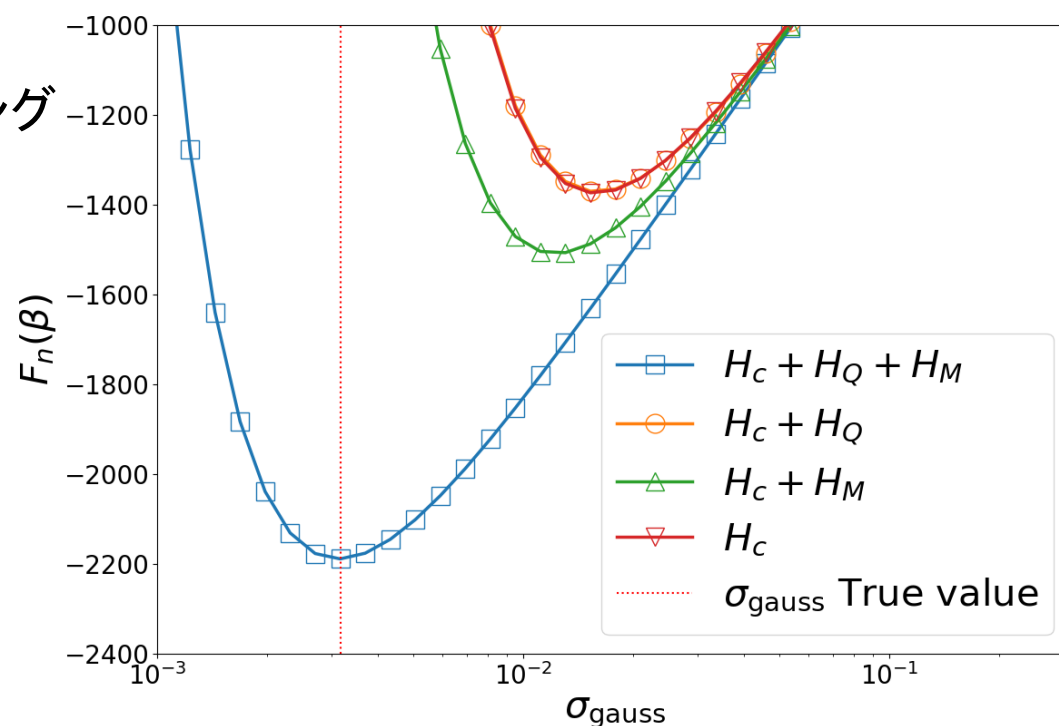
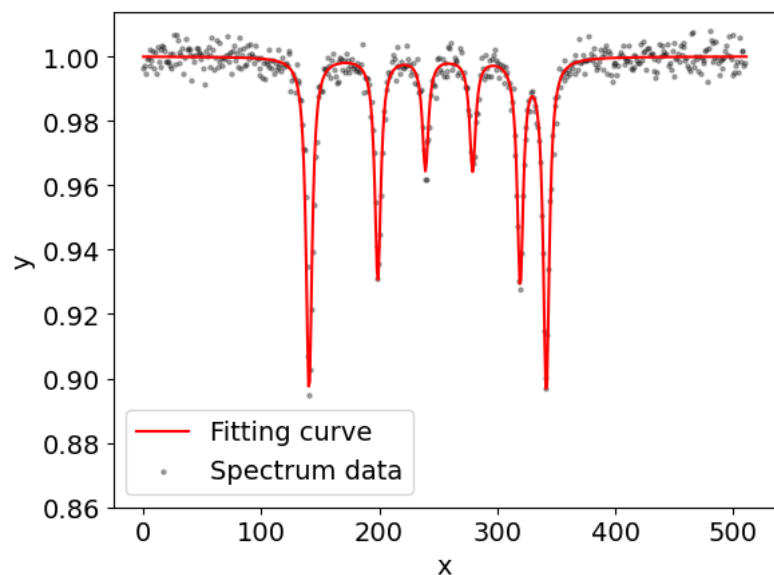


H_M : 磁氣的相互作用項
 H_Q : 四極子相互作用項:
 H_c : 異性体シフト:

解析結果;ハミルトニアン選択

異性体シフト+四極子相互作用+核ゼーマン相互作用の場合の実験結果

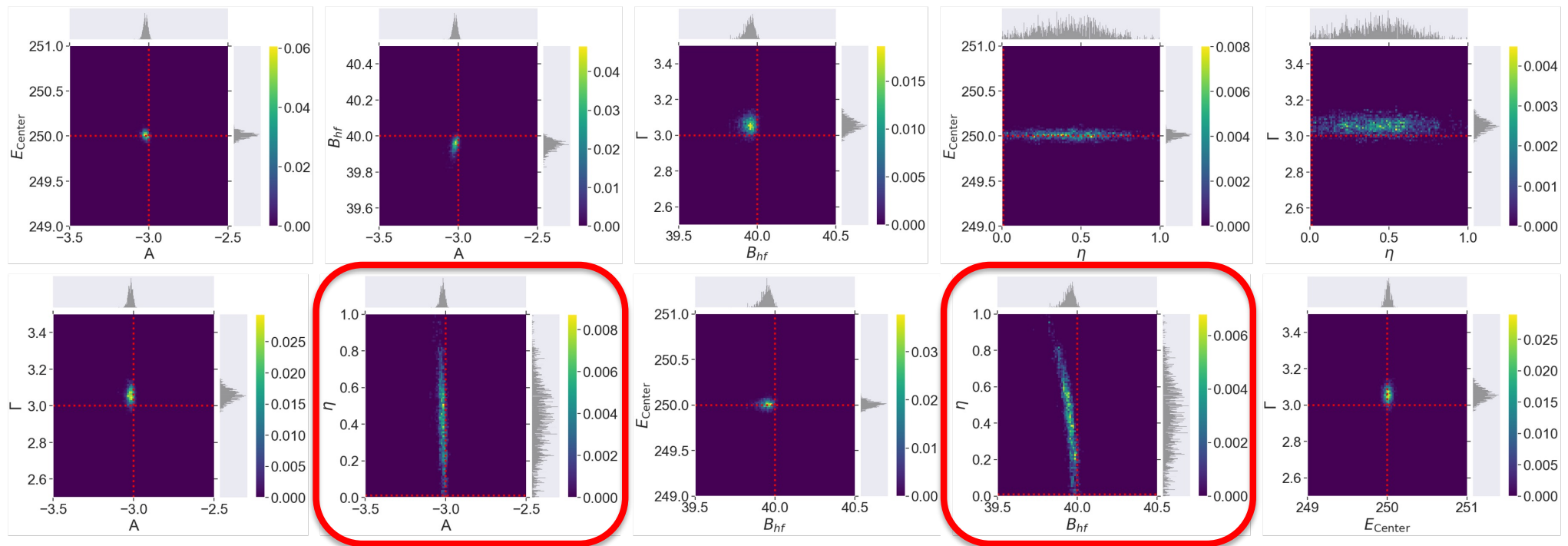
$H_c + H_Q + H_M$ の生成モデルとフィッティング



→ $H_c + H_Q + H_M$ の認識モデルが最も自由エネルギーが低い

解析結果;事後分布

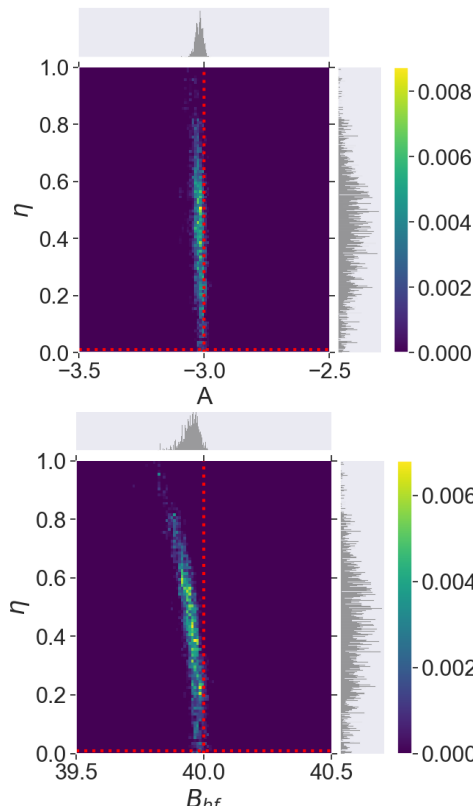
異性体シフト＋四極子相互作用＋核ゼーマン相互作用



→ A と B_{hf} , η に相関が見られる

解析結果;事後分布

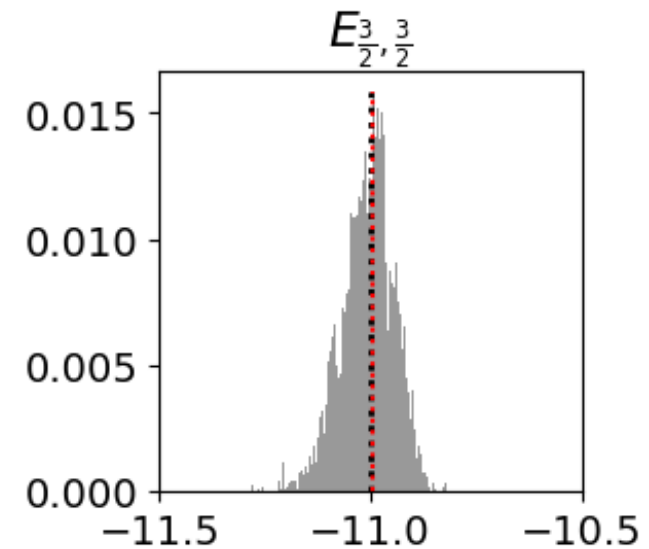
AとBhf, η に関係が見られるのは, 今回の想定している ^{57}Fe の特徴



エネルギー固有値
の事後分布を算出



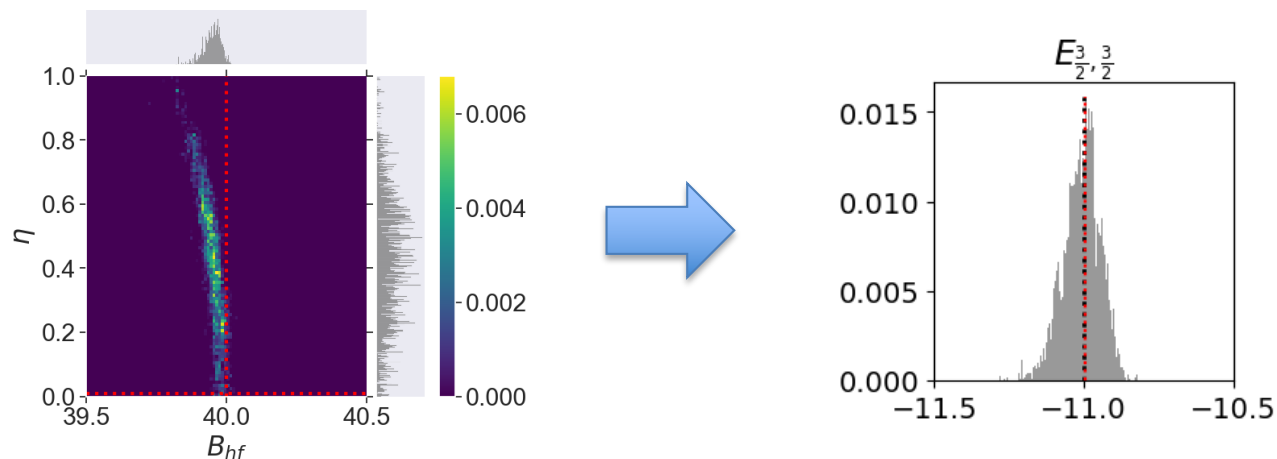
$$E_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} = \frac{1}{2} g_{3/2} \mu_N B_{hf} + 3A \sqrt{\left(1 + \frac{g_{3/2} \mu_N B_{hf}}{3A}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}$$



→得られたサンプルを用いて更なる議論が可能

まとめ

- ベイズ推論により, 事前情報なしで超微細相互作用の推定からフィッティングまでの解析が可能になった
- サンプルから物理量などの事後分布を求めることで, 解析結果の議論が可能になった



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
 - ベイズ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

- 結晶試料・複数サイトへの応用
- 実データへの応用
- NMRへの解析手法の応用

(例) MFe_2O_4 のメスバウアースペクトル

