

ベイズ分光を基礎とした α -Fe₂O₃ の X 線吸収端近傍構造スペクトル解析

岩満一功, 水牧仁一朗^A, 宇留賀朋哉^A, 赤井一郎^B

熊本大学技術部, ^AJASRI, ^B熊本大学産業ナノマテリアル研究所

X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルは、吸収端エネルギーで選択された原子の非占有バンド電子状態、原子の価数/配位数の情報を含んでおり、定量的なスペクトル分解解析が強く求められている。そこで我々は、PFY 法で計測された α -Fe₂O₃ の Fe-K 吸収端 XANES のスペクトル分解解析にベイズ推定の枠組みを取り入れたベイズ分光[1]を適用した。その結果、スペクトル成分数を客観的に推定するモデル選択と、全パラメータの事後確率分布を得る事に成功[2]した。モデル選択結果における事後確率分布の平均値を用いた再現スペクトルは、計測された XANES スペクトルをよく再現する。モデル選択は統計的に評価できるが、プレエッジ成分に着目すると、統計的に選択される確率をもつ全てのモデル（成分数が異なる）で、事後確率分布に変化はなく、不变的なプレエッジのスペクトル分解に成功[2]した。

[1] K. Nagata, S. Sugita, M. Okada, *Neural Netw.* **28**, 82 (2012), I. Akai, K. Iwamitsu, M. Okada, *J. Phys. : Conf. Ser.* **1036**, 012022 (2018). [2] K. Iwamitsu, T. Yokota, K. Murata, M. Kamezaki, M. Mizumaki, T. Uruga, I. Akai, *phys. stat. solidi (b)* **257**, 2000107 (2020).

ベイズ分光を基礎とした α -Fe₂O₃のX線吸収端近傍構造スペクトル解析

熊本大学技術部 AJASRI, B熊本大学産業ナノマテリアル研究所
岩満一功, 水牧仁一朗^A, 宇留賀朋哉^A, 赤井一郎^B

Introduction

従来法で懸念される事:

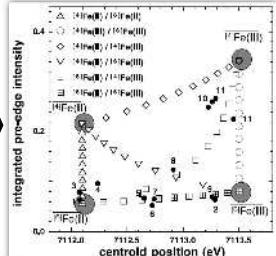
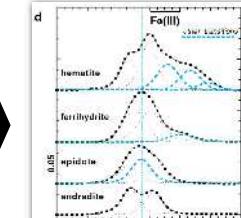
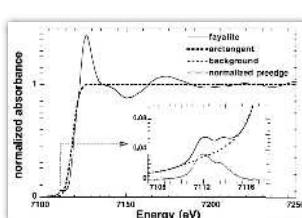
- 多パラメータ解析による任意性が残る。
- 全ての物性情報を抽出できていない。

ベイズ分光で期待される事:

- 主觀を廃し、客観的な解析結果が議論可能。
- 物性材料の新規発見・評価が期待される。

解析例: Fe-K吸収端XANES

Ref.) M. Wilke, F. Farges, P. E. Petit, G. E. Brown Jr., F. Martin, *Am. Mineral.* **86**, 714 (2001).



・吸収端ステップ構造(E_0)、ホワイトライン成分は解析されていない。

・吸収端ステップ構造の裾は多項式でフィッティングされている。

・Other transitionsの同定・評価は??

・ t_{2g} , e_g の積分強度・重心エネルギーにより、鉄の価数・配位数の分類を実現している。

Motivation

・X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルはK・L殻の内殻電子がX線によって非占有状態・d状態の空軌道に電子励起される際に観測され、原子の価数・配位数の情報を反映する。

・従来手法は、XANESスペクトル中の吸収端ステップ構造を解析しておらず、全スペクトルパラメータの物性情報を抽出されなかった。



XANESスペクトルに対して、ベイズ推定の枠組みをスペクトル解析に適用させたベイズ分光を実行する。

- XANESスペクトル中のピーク成分数を、主觀を廃して客観的な推定を実現する。
- 主觀を廃し、全スペクトルパラメータの統計的評価・議論を行う。
- 積分強度・遷移エネルギーの事後確率分布により、原子の価数・配位数の分離を高度化したい。

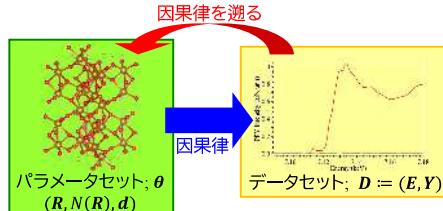
Method

Ref.)
• K. Nagata, S. Sugita, M. Okada, *Neural Netw.* **25**, 82 (2012).
• I. Akai, K. Iwamitsu, M. Okada, *J. Phys. Conf. Ser.* **1036**, 012022 (2018).

ベイズ分光: ベイズ推定の枠組みをスペクトル解析に適用させた手法

$f_K(E; \theta)$ 原因 θ 結果 D
誤差論 確定的 確率的
ベイズ推定 確率的 確定的

実験後は、測定データ D が確定的である。



物理モデル:

$$f_K(E; \theta) = \text{STEP}(E; \theta_{\text{step}}) + \sum_{k=1}^K \text{Gauss}_k(E; \theta_k)$$

・吸収端ステップ構造: arctan + ホワイトライン

$$\text{STEP}(E; \theta_{\text{step}}) = H \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right) \right] + \text{WL}(E; A, E_0 + \Delta E, \omega, \eta)$$

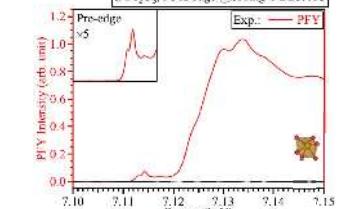
$$\text{WL}(E; A, E_0 + \Delta E, \omega, \eta) = A \left[\frac{2}{\eta \pi 4(E - (E_0 + \Delta E))^2 + \omega^2} + (1 - \eta) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\omega \sqrt{\pi}} e^{-4 \ln 2 \frac{(E - (E_0 + \Delta E))^2}{\omega^2}} \right]$$

- $H, \Gamma, A, \omega > 0$
- $P(\Delta E) = N(0; 4.5 \text{ eV})$
- $0 \leq \eta \leq 1$

・プリエッジ構造、その他ピーク構造: ガウス関数

$$\text{Gauss}_k(E; \theta_k) = F_k \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi W_k^2}} e^{-4 \ln 2 \frac{(E - E_{0k})^2}{W_k^2}}$$

$$F_k, W_k > 0$$



・解析対象は α -Fe₂O₃におけるPFY-XANESスペクトル(SPring-8 BL39XU)とした。

Results & Discussion

Ref.) K. Iwamitsu, T. Yokota, K. Murata, M. Kamezaki, M. Mizumaki, T. Uruga, I. Akai, *phys. stat. solidi (b)* **257**, 2000107 (2020).

α -Fe₂O₃におけるPFY-XANESスペクトルに対して、レプリカ交換モンテカルロ(RXMC, K. Fukushima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1604 (1996))法を用いたベイズ分光を行い、主要な結果を図・表に示した。

表: ベイズ分光で得られたスペクトルパラメータ推定値

(b) STEP($E_i; \theta_{\text{step}}$):

$$\bar{H} \pm \sigma_H \quad \bar{A} \pm \sigma_A$$

$$0.510 \pm 0.015 \quad 3.47 \pm 0.33$$

$$\bar{E}_0 \pm \sigma_{E_0} \quad \bar{\Delta E} \pm \sigma_{\Delta E} \quad [\text{eV}]$$

$$7129.02 \pm 0.12 \quad 0.29 \pm 0.41$$

$$\bar{\Gamma} \pm \sigma_\Gamma \quad \bar{\omega} \pm \sigma_\omega \quad [\text{eV}]$$

$$0.996 \pm 0.094 \quad 9.71 \pm 0.59$$

$$\bar{\eta} \pm \sigma_\eta$$

$$0.0084 \pm 0.0080$$

(a) Gauss($E_i; \theta_k$):

k	$\bar{E}_k \pm \sigma_{E_k}$	$\bar{E}_{0k} \pm \sigma_{E_{0k}}$ [eV]	$\bar{W}_k \pm \sigma_{W_k}$ [eV]
1	0.0348 ± 0.0042	7112.910 ± 0.055	1.06 ± 0.11
2	0.0692 ± 0.0073	7114.253 ± 0.032	1.232 ± 0.098
3	0.108 ± 0.012	7116.33 ± 0.18	4.15 ± 0.36
4	0.534 ± 0.085	7123.703 ± 0.092	2.87 ± 0.16
5	1.44 ± 0.15	7127.30 ± 0.14	3.86 ± 0.24
6	0.125 ± 0.026	7128.51 ± 0.11	1.188 ± 0.095
7	0.321 ± 0.086	7133.71 ± 0.10	2.94 ± 0.23
8	0.36 ± 0.25	7135.4 ± 5.7	12.4 ± 5.7
9	0.21 ± 0.22	7136.2 ± 1.0	17 ± 11
10	3.44 ± 0.32	7137.61 ± 0.36	10.4 ± 1.2
11	1.90 ± 0.29	7148.45 ± 0.62	9.3 ± 1.0
12	1.03 ± 0.64	7151 ± 13	16.4 ± 9.1
13	0.29 ± 0.26	7152 ± 21	17 ± 15

図1: 解析対象のベイズ分光結果

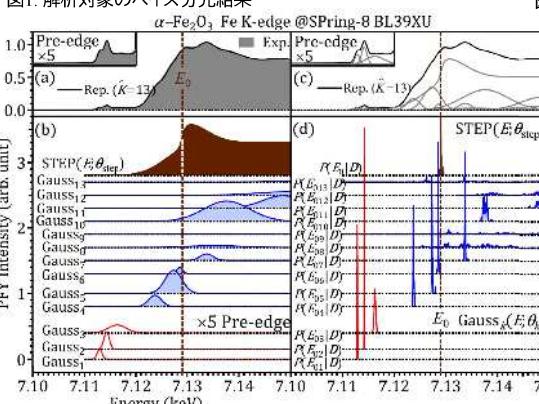
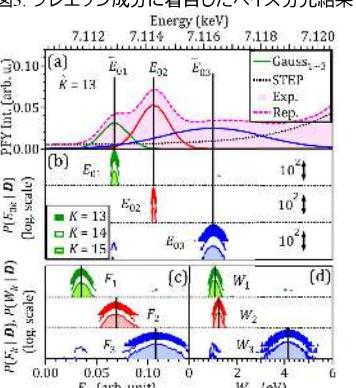


図2: ガウス成分数のモデル選択結果



図3: プレエッジ成分に着目したベイズ分光結果



Summary

- α -Fe₂O₃におけるPFY-XANES(X線吸収端構造)スペクトルに対して、ベイズ推定の枠組みをスペクトル解析に適用させたベイズ分光を実行した。
- ガウス成分数に対してベイズ自由エネルギー最小値を情報量規準としたモデル選択を実行し、ガウス成分数は13個と推定された(同様に重畳するノイズ強度は 2.4×10^{-3} と推定された)。
- この推定された成分数における各パラメータの事後確率分布を求めた。そのパラメータ平均値による推定結果を表と図1にまとめてある。図1にはパラメータ平均値を用いた再現スペクトル(Rep.)によって解析対象(Exp.)を十分に再現できていることが分かる。
- 図1におけるプレエッジ成分に着目した結果を図3にまとめている。選ばれた成分数($K \geq 13$)での、プレエッジ成分(Gauss₁₋₃)の全パラメータ事後確率分布はほぼ変化していないので、得られた推定値は不变的であると考えられる。