

# Ni-L<sub>3</sub>, -L<sub>2</sub> 吸収端における X 線磁気円二色性を示す 人工軟 X 線吸収スペクトルのベイズ分光

山崎大雅, 岩満一功<sup>A</sup>, 熊添博之<sup>B</sup>, 岡田真人<sup>C,D</sup>, 水牧仁一朗<sup>E</sup>, 赤井一郎<sup>B</sup>  
熊本大学大学院自然科学教育部, <sup>A</sup>熊本大学技術部, <sup>B</sup>熊本大学産業ナノマテリアル研究所,  
<sup>C</sup>東京大学大学院複雑理工, <sup>D</sup>NIMS, <sup>E</sup>JASRI

X 線磁気円二色性 (XMCD) スペクトルは、磁性材料のスピン状態の情報を含んでいる。我々は、XMCD スペクトルの解析にベイズ分光法 [1] を適用することで、ベイズ自由エネルギーを情報量規準とするモデル選択によってスピン状態分裂の情報を、そして事後確率分布を得ることによって推定精度を伴ったスペクトルパラメータの情報を抽出する手法を開発 [2] した。

対象とした XMCD スペクトルは、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における Ni<sup>2+</sup> を想定した有効ハミルトニアンを考案合成したものであり、計測データを模倣するために有限のスペクトル幅とノイズを与えた。ベイズ分光法を適用した結果、差分スペクトルである XMCD スペクトルから元の  $\pm$  helicity X 線吸収スペクトルそれぞれを再現することに成功した。ポスターでは、本手法の詳細や具体的なパラメータ推定値等を示し議論する。

本研究は、JST, CREST, JPMJCR1861, JPMJCR1761 の支援を受けたものである。

[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] T. Yamasaki, K. Iwamitsu, H. Kumazoe, M. Okada, M. Mizumaki, I. Akai, *Sci. Tech. Adv. Mater.: Methods* **1**, 75 (2021).

# Ni-L<sub>3</sub>, -L<sub>2</sub>吸収端におけるX線磁気円二色性を示す人工軟X線吸収スペクトルのベイズ分光

山崎大雅, 岩満一功<sup>A</sup>, 熊添博之<sup>B</sup>, 岡田真人<sup>C,D</sup>, 水牧仁一郎<sup>E</sup>, 赤井一郎<sup>F</sup>  
<sup>A</sup>熊本大学大学院自然科学教育部, <sup>B</sup>熊本大学技術部, <sup>C</sup>熊本大学産業ナノマテリアル研究所, <sup>D</sup>東京大学大学院複雑理工, <sup>E</sup>NIMS, <sup>F</sup>ASRI

## 概要

- X線磁気円二色性(XMCD)を示す-/+helicity X線吸収スペクトル(XAS)及び、それらの差分スペクトルであるXMCDスペクトルにベイズ分光法を適用した。
- ベイズ分光では、ベイズ自由エネルギーを情報量規準としてモデル選択を行うことでスピン状態分裂数を推定でき、スペクトルパラメータの事後確率分布を得ることで推定精度を伴ったパラメータ値の推定も可能になる。
- 対象としたスペクトルは、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるNi<sup>2+</sup>を想定した有効ハミルトニアンを考えたものであり、計測データを模倣するために有限のスペクトル幅とノイズを与えた。
- ノイズ強度やスペクトル幅と同程度に近接した成分同士の統合を考えると、-/+helicityどちらのスペクトル成分もモデル選択によって過不足なく抽出された。
- XMCDスペクトルの解析で抽出された-/+helicity成分のみを用いたそれぞれの再現は、元の-/+helicity XASそれぞれと良く一致した。
- 解析で得たスペクトル強度のサンプリングに対して総和則を適用することで、スピンと軌道の磁気モーメントを推定精度を評価した上で推定した。

■ 本研究は、JST, CREST, JPMJCR1861及び1761の支援を受けたものである。

## はじめに

- X線磁気円二色性(XMCD)<sup>[1]</sup>の計測は、磁性体の磁気特性を元素選択した上で評価できる。一方で、左右円偏光のX線吸収スペクトル(XAS)の差をとるため構造が複雑化し、スペクトル分解の面では不利となる場合が多い。
- XMCDスペクトル解析へのベイズ分光法<sup>[2]</sup>の適用。
- ベイズ分光には以下の様な利点がある。
  - パラメータ初期値に依存しない解析
  - ノイズ強度の推定
  - モデル選択によるスピン状態分裂数の推定
  - スペクトルパラメータの推定精度の評価

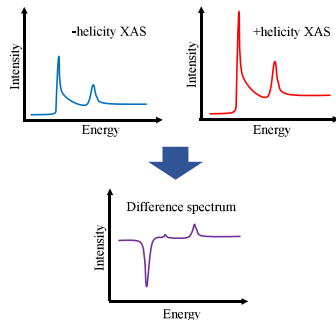


図1: XMCDスペクトルの概要

[1] Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987). [2] J. Phys. Conf. Ser. **1036**, 012022 (2018).

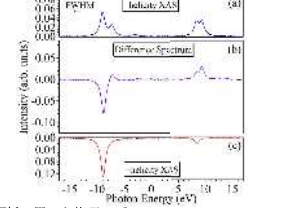
## 人工スペクトル

■ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるNi<sup>2+</sup>を想定した有効ハミルトニアン<sup>[3]</sup>

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} \epsilon_{\text{d}}^{\text{Ni}}(\Gamma) d_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} d_{\Gamma, \sigma} + \sum_{m, \sigma} \epsilon_{\text{d}}^{\text{Ni}}(\Gamma) d_{m, \sigma}^{\dagger} p_{m, \sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_{\text{p}}^{\text{O}}(\Gamma) a_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} a_{\Gamma, \sigma} + \sum_{\sigma} \frac{V(\Gamma)}{\sqrt{N}} (d_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} a_{\Gamma, \sigma} + a_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} d_{\Gamma, \sigma}) + U_{\text{dd}} \sum_{(\Gamma, m, \sigma), (\Gamma', m', \sigma')} |d_{\Gamma, \sigma}|^2 |d_{\Gamma', \sigma'}|^2 - U_{\text{dc}}(2p) \sum_{(\Gamma, m, \sigma), (\Gamma', m', \sigma')} d_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} d_{\Gamma', \sigma'} (1 - p_{m, \sigma}^{\dagger} p_{m', \sigma'}) + 2J_{\text{multiplet}}$$

- ローレンツ形状
- 半値全幅1.0 eV
- ノイズ強度5.0 × 10<sup>-4</sup>

図2: 解析対象としたXAS及びXMCDスペクトル

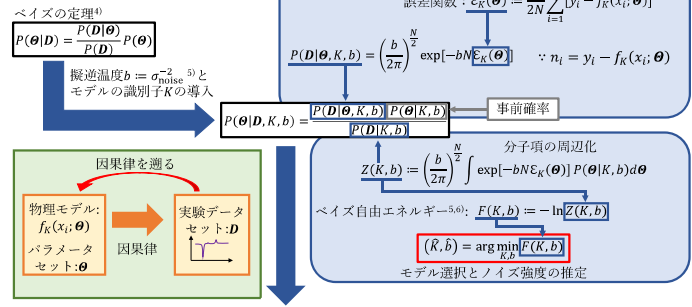


■ 解析に用いた物理モデル

$$\begin{aligned} \text{-Helicity XAS: } f^{-}(x_i; \theta^{-}) &= \sum_{k=1}^{K^{-}} \mathcal{L}(x_i; \theta_{k}^{-}) \\ \text{XMCD: } f^{\text{XMCD}}(x_i; \theta^{\text{XMCD}}) &= \sum_{k=1}^{K^{-}} \mathcal{L}(x_i; \theta_{k}^{-}) + \sum_{k=1}^{K^{+}} \mathcal{L}(x_i; \theta_{k}^{+}) \\ \text{Lorentz shape: } \mathcal{L}(x_i; \theta_{k}) &= \frac{I_{k}}{2\pi} \times \frac{\Gamma_{k}}{(x - E_{k})^2 + (\Gamma_{k}/2)^2} \end{aligned}$$

[3] Phys. Rev. B. **59**, 4314 (1999).

## ベイズ分光の定式化



[4] Phil. Trans. Roy. Soc. **53**, 370 (1763). [5] J. Phys. Soc. Jpn. **36**, 024001 (2017). [6] Neural New. **28**, 82 (2012).

## レプリカ交換モンテカルロ (RXMC)<sup>[7]</sup>法

1. 擬逆温度  $b$  の異なる複数のレプリカを用意する。
2. 各レプリカでメトロポリス法<sup>[8]</sup>でサンプリングを行う。
3. 隣り合うレプリカ間での状態交換を行う。
4. 交換を行いつつ、各レプリカでサンプリングを行い最終的に  $\hat{b}$  のレプリカのサンプリングを採用する。

- 擬逆温度の高いレプリカを経由して、パラメータ空間の探索を行うことで、広い範囲の高速探索を実現する。
- 擬逆温度  $b$  の導入により、ノイズ強度の推定とモデル選択の実装を可能にする。

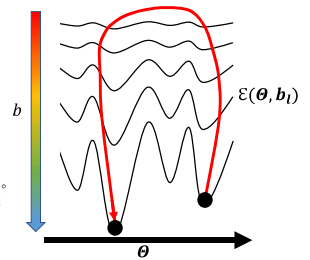


図3: RXMC法の概要

[7] J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1604 (1996). [8] J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).

## モデル選択

- (a),(b):-/+helicity XASそれぞれのモデル選択結果。
  - ○はベイズ自由エネルギーを、棒グラフは事後確率をそれぞれ表す。
  - $K^- = 8, K^+ = 8$ がそれぞれ選択された。
- (c):XMCDスペクトルのモデル選択結果。
  - 事後確率をヒートマップで示している。
  - $K^- = 9, K^+ = 8$ が選択された。
- XMCDスペクトルの方が1成分多い-helicity成分数が選択される結果となった。考察は次ページで行う。

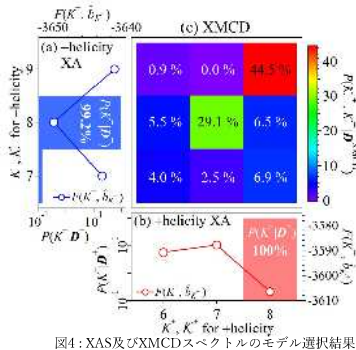


図4: XAS及びXMCDスペクトルのモデル選択結果

[9] *Sci. Tech. Adv. Mater.: Methods* 1, 75 (2021).

## 分解されたスペクトル成分

- △と▽はXASとXMCDスペクトルの解析で分解された成分をそれぞれ誤差棒付きで示す。
- 線スペクトルは、有効ハミルトニアンから得た成分の内、ノイズ強度を越える成分だけを抜き出し、さらに与えたスペクトル幅程度に近接した成分については統合して示している。
- XASとXMCDで共通した成分は、同色で示しており、(a)と(c)を比較すると、(c)の方で-9.0 eV付近の成分が1つ多い。
- これは、XASでは統合されて抽出されていた成分がXMCDでは分離できており、差分を取ることで-/+helicityの変化を高感度に検出できるといふXMCDの利点をベイズ分光によってしっかりと利用できていると言える。

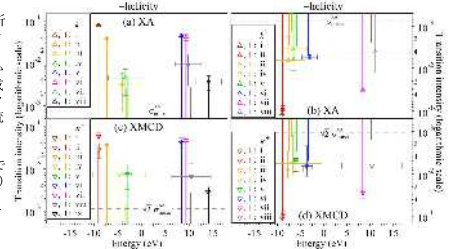


図5: 有効ハミルトニアンから得た成分と、スペクトル分解された成分との対応。

[9] *Sci. Tech. Adv. Mater.: Methods* 1, 75 (2021).

## 再現スペクトル

- 破線曲線は分解されたスペクトル成分、青と赤の実線はそれらの成分の総和を取ったスペクトル、網掛けは元の-/+helicity XASそれぞれ、線スペクトルは有効ハミルトニアンから得た成分を示す。
- XASの再現が良く一致していることはもちろん、XMCDスペクトルの-/+helicity成分それぞれを用いた再現も元のXASと良く一致する。

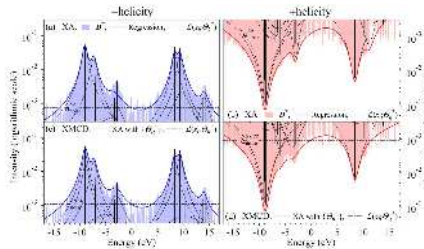


図6: XAS及びXMCDスペクトルの-/+helicity成分それぞれの再現スペクトル

[9] *Sci. Tech. Adv. Mater.: Methods* 1, 75 (2021).

## 磁気モーメント

- 総和則( $\mu_B/\text{atom}$ 単位,  $n_h = 1.832$ )

$$m_{\text{orb}} = \frac{4 \sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} - l_{k^+})}{3 \sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} + l_{k^+})} \times n_h \quad m_{\text{spin}} = \frac{6 \sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} - l_{k^+}) - 4 \sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} - l_{k^+})}{\sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} + l_{k^+})} \times n_h \quad m_{\text{tot}} = m_{\text{orb}} + m_{\text{spin}}$$

$$m_{\text{ratio}} = m_{\text{orb}} / m_{\text{spin}}$$

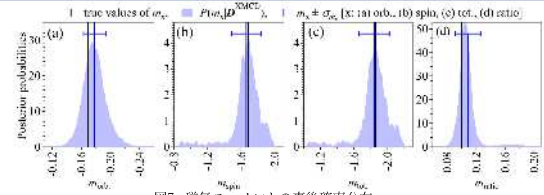


図7: 磁気モーメントの事後確率分布

- XMCDスペクトルの解析で得た積分強度 $I_{\pm}$ のサンプリングに総和則を適用し、磁気モーメントの事後確率分布を得た。
- 黒の縦線は有効ハミルトニアンから得た強度で計算した真値、青の縦線はサンプリングの平均値を誤差棒付きで示しており、両者は誤差範囲で一致している。

10

## まとめ

- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるNi<sup>2+</sup>を想定した有効ハミルトニアンを考え、計測データを模倣するために有数のスペクトル幅とノイズを与えて合成した人工XAS及びXMCDスペクトルに対して、ベイズ分光を適用した。
- モデル選択によって-/+helicity XASそれぞれで $K^- = 8, K^+ = 8$ 、XMCDで $K^- = 9, K^+ = 8$ の成分が選択され、重畳させたノイズ強度や与えたスペクトル幅程度に近接した成分同士の統合を考えると過不足のない成分の抽出に成功した。
- XASの再現スペクトルが解析対象のスペクトルと良く一致していることはもちろん、XMCDの-/+helicity成分それぞれを用いた再現スペクトルも元の-/+helicity XASを良く再現する結果となった。
- XMCDスペクトルの解析で得た積分強度 $I_{\pm}$ のサンプリングに対して総和則を適用し、磁気モーメントの事後確率分布を得ることで、推定精度を評価した上で磁気モーメントの値を推定することに成功した。