

X線分光データ解析の新展開

~データ駆動科学の導入~

JASRI/SPring-8 水牧 仁一朗

データ駆動科学と放射光科学



データ駆動科学

東大・岡田ら <http://sparse-modeling.jp>

Y. Igarashi, K. Nagata, M. Okadaら: J.Phys.conf 699(2016)012001

五十嵐、永田、岡田ら: 応用統計学

実験計測計算データの背後にある潜在的構造の抽出に関して、
データが対象とする学問に依存しない普遍的な学問体系

キーテクノロジー

ベイズ的モデル選択、スパースモデリング、ディープラーニング

放射光科学への導入

ベイズ的モデル選択: 本日の内容(ベイズ分光)

スパースモデリング: 位相回復問題 コヒーレント散乱像からの構造推定

ディープラーニング: EXAFS・XANESから表面での触媒原子構造予測

データ駆動科学と放射光科学

計測インフォマティクス CREST・さきがけ 2016~

計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・解析手法の開発と応用

データ駆動科学G

データ駆動科学と物性理論的研究

赤井一郎(熊大教授) 専門は、データ駆動科学と光物性の実験。様々なスペクトルのベイズ分光・スパースモデリングに取り組んできました。

安仁屋勝(熊大教授) 固体中のイオン伝導、アモルファス物質の物性の物性理論研究。

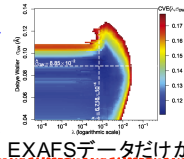
下條冬樹(熊大教授) 非晶質物質の構造、電子状態の第一原理計算による物性研究。

細川伸也(熊大教授) 3D活性サイト科学の放射光を用いた物性実験研究

中島陽一(熊大) いた物性実験研

原正大(熊大准) 実験研究。

特別研究員 デ



EXAFSデータだけか

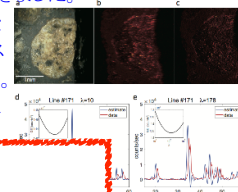
特徴量画像解析G

特徴量画像のデータ駆動科学解析

青西 亨(東工大准教授) 専門は、データ駆動科学と情報統計力学。超広視野二光子顕微鏡やLA-ICP-質量分析のイメージングデータ解析に取り組んできました。

庄野 逸(電通大教授) 専門は画像処理とデータ駆動科学。医用画像解析やテキスト画像特徴の分析に取り組んできました。

大森敏明(神戸大准教授) 専門はデータ



素イメージの解像子の検出。JAAS process (CCC)

X線吸収

多角的X線吸収
妹尾与志

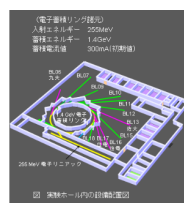
料解析に関する研究。様々な材料解析に取り組んできました。

岡島敏浩(SAGA-LS主任研究員) 放射光計測研究及びXANESスペクトル解析技術の高度化研究。

小林英一(SAGA-LS主任研究員) 表面実験のための新しい装置開発と表面物性研究。

吉村大介(SAGA-LS副主任研究員) ビームライン光学設計と軟X線領域の光電子分光研究および吸収分光研究。

瀬戸山寛之(SAGA-LS副主任研究員) 放射光を用いた機能性材料の物性研究。
特別研究員 放射光計測と解析研究。



九州シンクロトロン光研究センター(SAGA Light Source)の概略

データ駆動科学による 高次元X線吸収計測の革新

強相関電子系中のボス量子相転移に対する空間構造との相関を明らかにすること。

宇留賀朋哉(JASRI副部門長) X線分光を中心とした *in situ* 同時系列計測放射光マルチ分析法の開発。

関澤央輝(JASRI研究員) 専門はX線分光学で、電池材料の化学状態イメージングの研究。

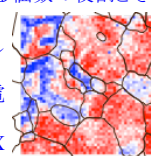
鈴木基寛(JASRI主幹研究員) ナノビーム走査型X線顕微分光法を開発し、磁性材料や触媒材料の磁性・機能イメージングの研究。

新田清文(JASRI研究員) X線顕微分光イメージング法を用いた機能性材料の特徴量イメージングを目指した装置及び解析法の開発。

特別研究員 顕微計測と解析研究。

析G

X線分光学で
面数の役割とそ



5 μm
NdFeB 焼結磁石のNd-L₂ 端顕微鏡XMCDによる磁区像。Acta Mat. 106, 155, (2016)

なぜ情報学との融合？

実験屋の立場から

✓ 間接測定される物理量の精度評価

物理モデル妥当性の評価 後ろめたさを一掃

✓ ノイズに埋もれたシグナルの顕在化

極限的測定の必要精度

✓ 実験条件の最適化・極限へ

実験の効率化

✓ 理論研究へのフィードバック

理論モデルの良し悪し

なぜ情報学との融合？

- ✓ 間接測定される物理量の精度評価
- ✓ ノイズに埋もれたシグナルの顕在化
- ✓ 実験条件の最適化・極限へ
- ✓ 理論研究へのフィードバック

ベイズのモデル選択

~X線光電子分光スペクトル解析~

~4f希土類元素の3d-XPS~

共同研究者

東京大・新領域 本武陽一

東京大・新領域 岡田真人

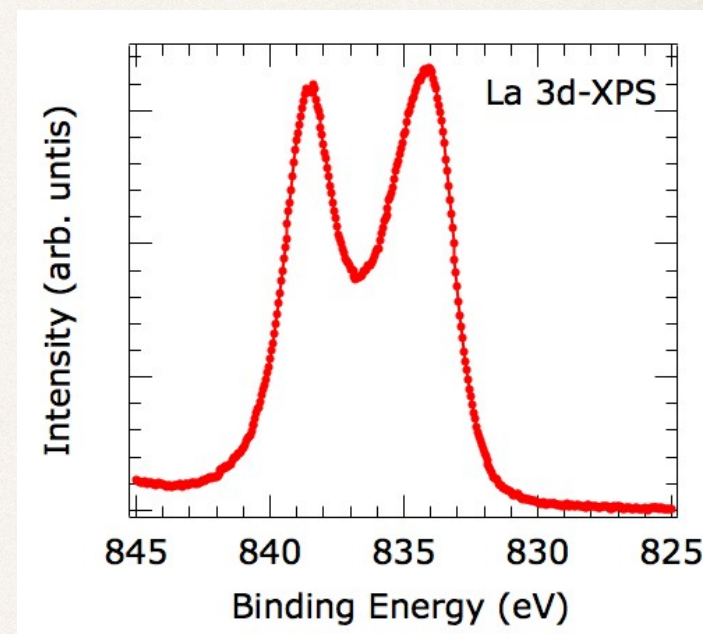
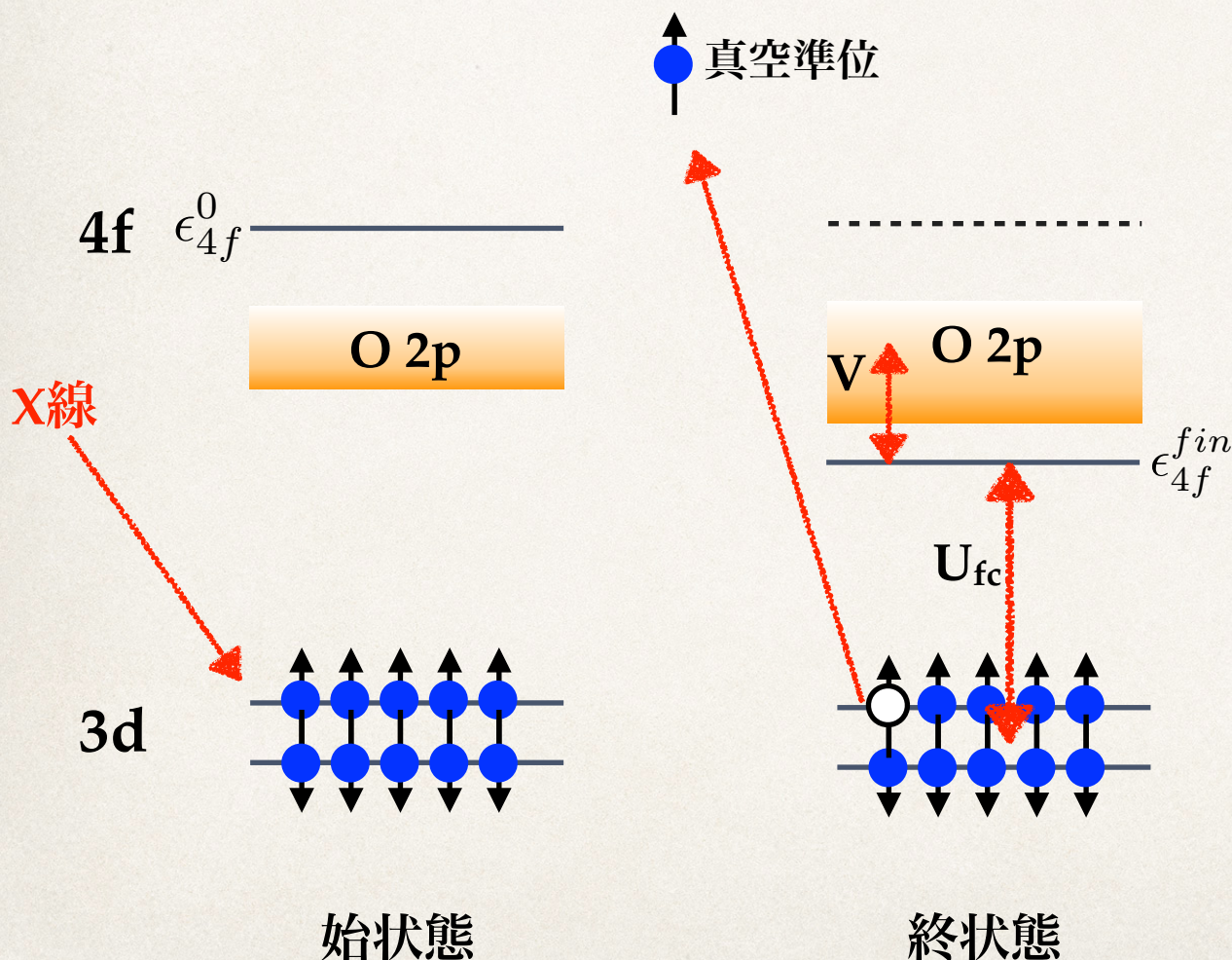
熊大・パルス研 赤井一郎

J. Phys. Soc. Jpn. 88(2019)034004

内殻X選光電子分光

X線光電子分光の遷移過程

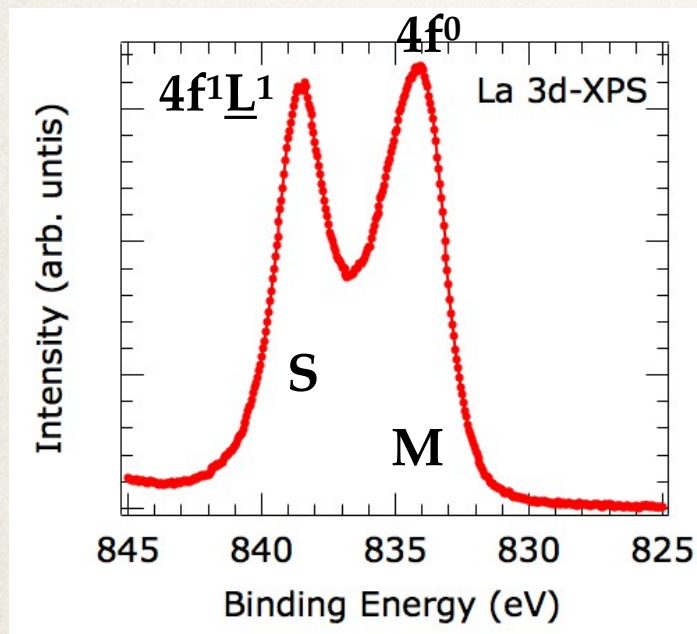
4f希土類元素の3d内殻の場合



スペクトル解析

実験屋がすると

X線光電子分光の遷移過程を表すHamiltonianを考慮



ピークがいくつあるか

ピーク位置がどこか

ピーク形状は？ローレンツ・ガウス？

ピーク幅がどれくらいか



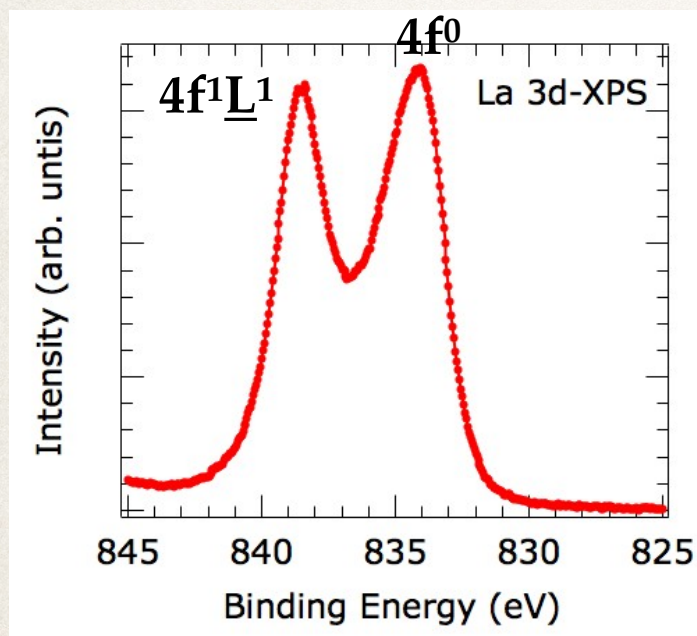
$4f^0$ poorly-screened

$4f^1 \underline{L}^1$ well-screened



電子状態を理解した

X線光電子分光の遷移過程を表すHamiltonianを考慮



しっかりと

$$H = \sum_k \epsilon_k a_k^+ a_k + \sum_\nu \epsilon_f a_{f\nu}^+ a_{f\nu} + \epsilon_c a_c^+ a_c$$
$$+ \frac{V}{\sqrt{N_f}} \sum_{\nu,k} (a_{f\nu}^+ a_k + a_k^+ a_{f\nu}) - U_{fc} \sum_\nu a_{f\nu}^+ a_{f\nu} (1 - a_c^+ a_c)$$
$$+ U_{ff} \sum_{\nu > \nu'} a_{f\nu}^+ a_{f\nu} a_{f\nu'}^+ a_{f\nu'}$$

$$I(\omega; \theta) = \sum_f |\langle f | a_c | g \rangle|^2 \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - E_f(\theta) + E_g(\theta))^2 + \Gamma^2}$$

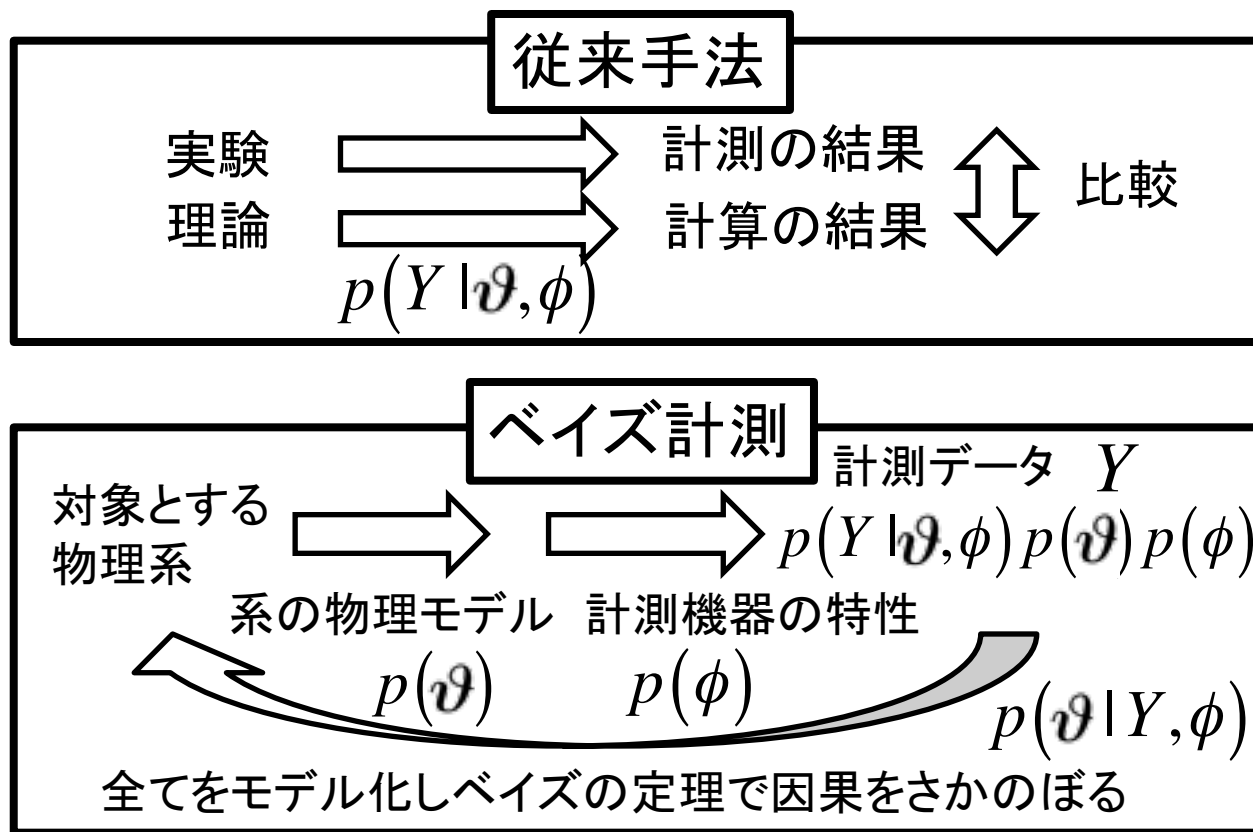
$$\theta = \{\epsilon_k, \epsilon_f, V, U_{ff}, U_{fc}, \Gamma\}$$

実験スペクトルを再現するようにパラメータセット θ をハンドチューン



電子に関する物理量抽出→電子状態を理解した

ベイズ推定による自動化



[五十嵐, 竹中, 永田, 岡田 応用統計学, 2016]

電子に関するハミルトニアンを自動選択

電子に関する物理量パラメータを自動チューニング

ベイズの定理

因果律に基づいて

$$P(\theta, D) = P(D|\theta)P(\theta)$$

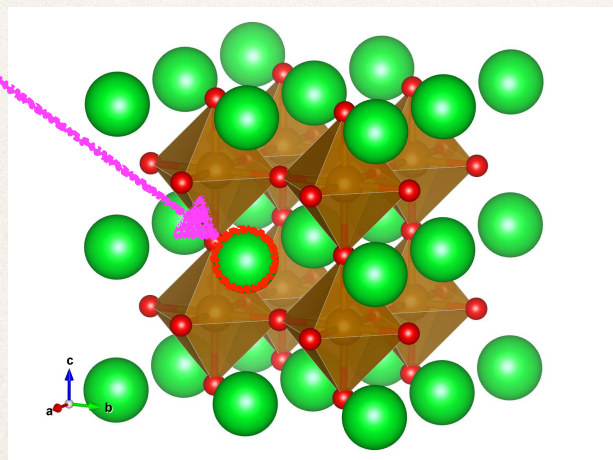
$$= P(\theta|D)P(D)$$

誤差論に基づけば、正規分布

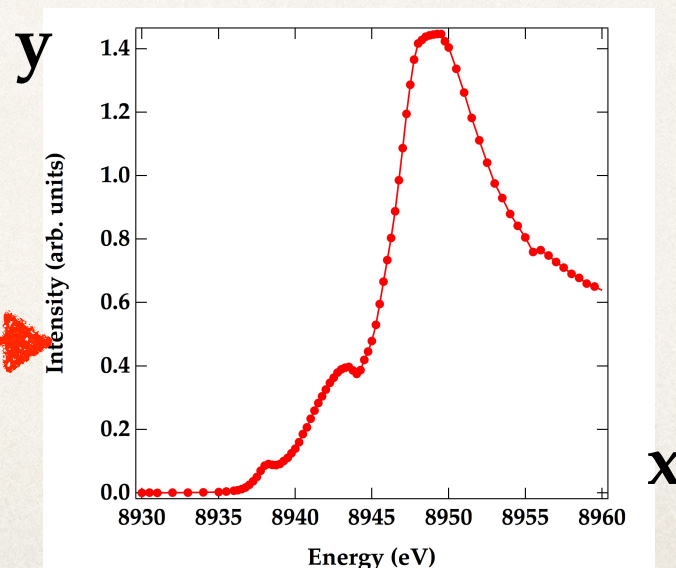
欲しいもの!

確定値(測定がすめば)

$f(x_i; \theta)$	θ	y_i
誤差論	確定的	確率的
ベイズ	確率的	確定的



因果律



パラメータセット θ r , Partial DOS, ...

実験データセット $D = \{x, y\}$

$P(\theta|D)$: ベイズの定理

$P(\theta|D)$ D が与えられた条件下での
パラメータ θ の確率分布

$f(x_i; \theta)$	θ	y_i
誤差論	確定的	確率的
ベイズ	確率的	確定的

事後確率

$$P(\theta|D) = \frac{P(D|\theta)}{P(D)} P(\theta) \propto P(D|\theta) P(\theta)$$

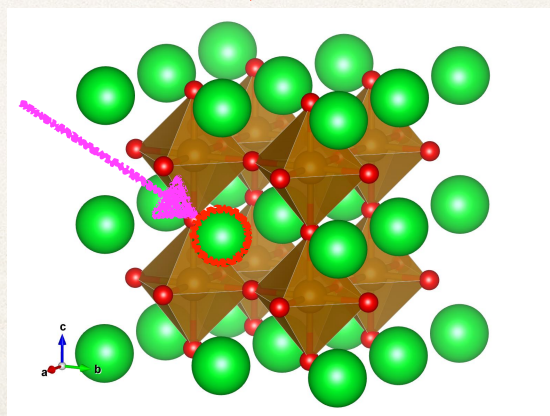
事前確率
事前確率

測定により事後
確率の改善

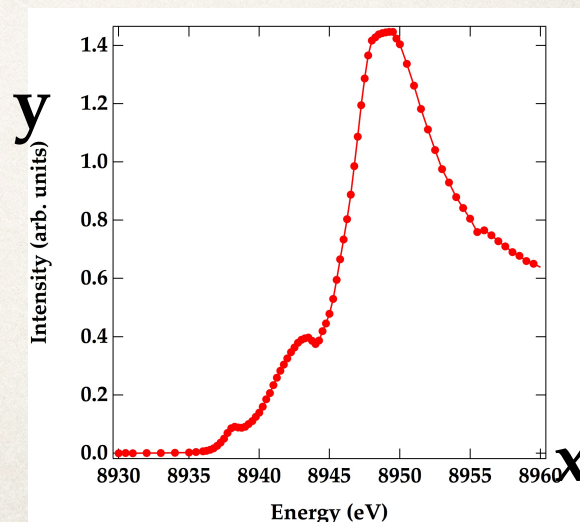
因果律を遡る

$P(D|\theta)$ に比例

誤差論に基づけ
ば、正規分布



因果律



パラメータセット θ r , Partial DOS, ...

実験データセット $D = \{x, y\}$

モデル：データをどう考えるか

実験結果(データ) y_i : 出力

入力の応答とノイズの足し合わせ

$$y_i = f(x_i; \theta) + n_i$$

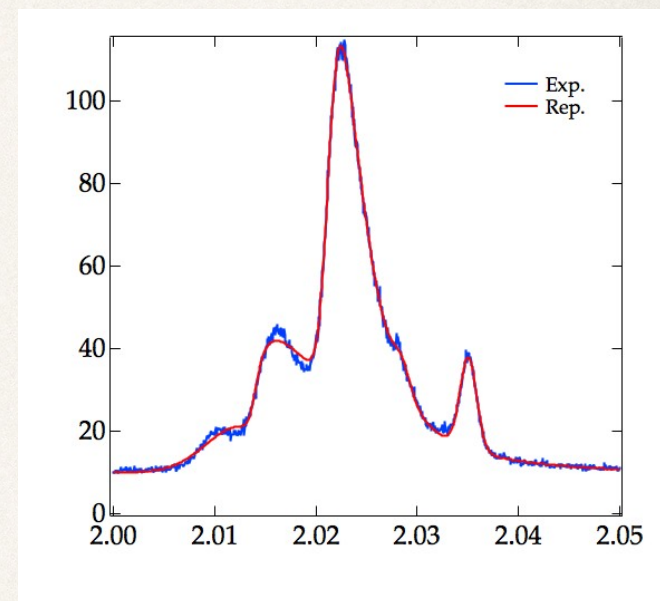
ノイズが正規分布すると仮定

$$P(y_i | \theta) \propto \exp\left(-\frac{(y_i - f(x_i; \theta))^2}{2\sigma_{data}^2}\right)$$

各点の出力 y_i が独立であるとする

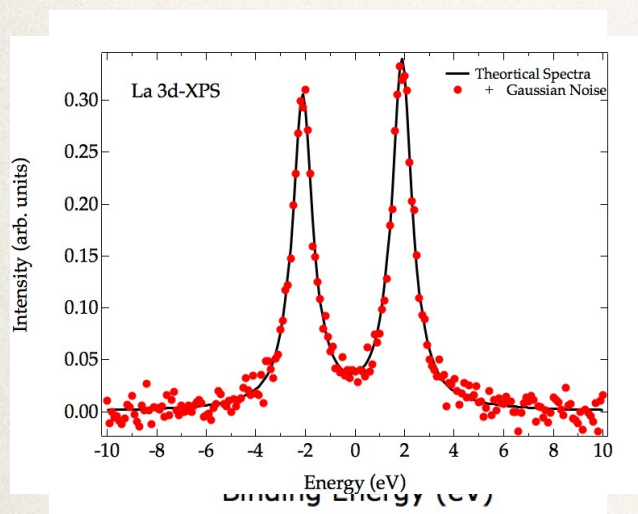
$$Y = \{y_1, \dots, y_N\}$$

$$P(Y | \theta) = \prod_{i=1}^N P(y_i | \theta) \propto \exp\left(-\frac{NE(\theta)}{\sigma_{data}^2}\right) \quad E(\theta) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i; \theta))^2$$



目標

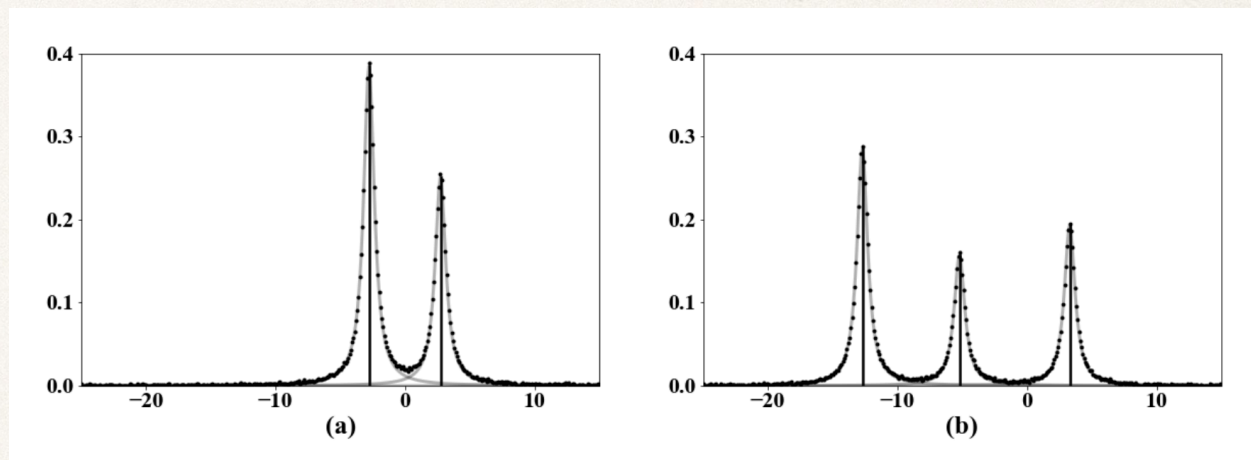
4f希土類元素の3d内殻の場合



実験データ



人工実験データ



2準位クラスター模型

3準位クラスター模型

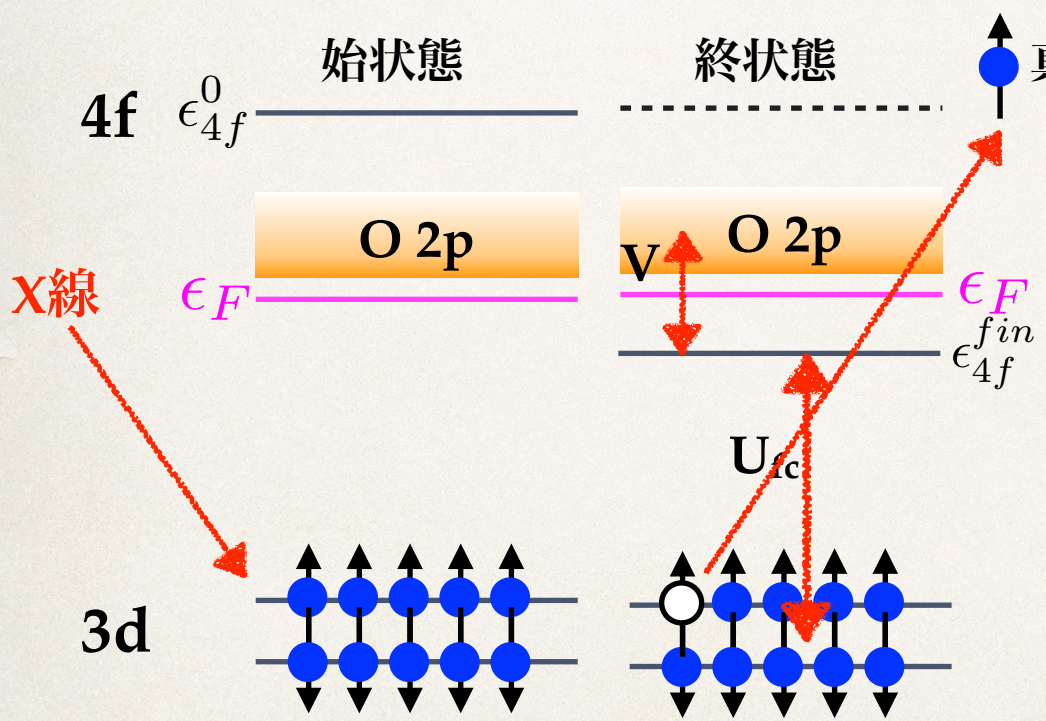
ハミルトニアンを自動選択
パラメータを自動チューニング

Parameter	Δ	V	U_{ff}	U_{fc}	Γ
La_2O_3	12.5	0.57	10.5	12.7	0.5
CeO_2	1.6	0.76	10.5	12.5	0.7

2準位クラスターモデル

La₂O₃を模擬
$$H_2^I = \sum_k \epsilon_k a_k^+ a_k + \sum_\nu \epsilon_f a_{f\nu}^+ a_{f\nu} + \epsilon_c a_c^+ a_c$$

$$+ \frac{V}{\sqrt{N_f}} \sum_{\nu,k} (a_{f\nu}^+ a_k + a_k^+ a_{f\nu}) - U_{fc} \sum_\nu a_{f\nu}^+ a_{f\nu} (1 - a_c^+ a_c)$$



$$I(\omega; \theta_2) = \sum_{j=0}^1 |\langle f_j | a_c | g \rangle|^2 \frac{\Gamma_j / \pi}{(\omega - E_f(\theta_2) + E_g(\theta_2))^2 + \Gamma_j^2}$$

$$|g\rangle = |f^0\rangle \quad |f\rangle = c_0 |d^9 f^0\rangle + c_1 |d^9 f^1 \underline{L}^1\rangle$$

2準位クラスターモデル

La₂O₃を模擬

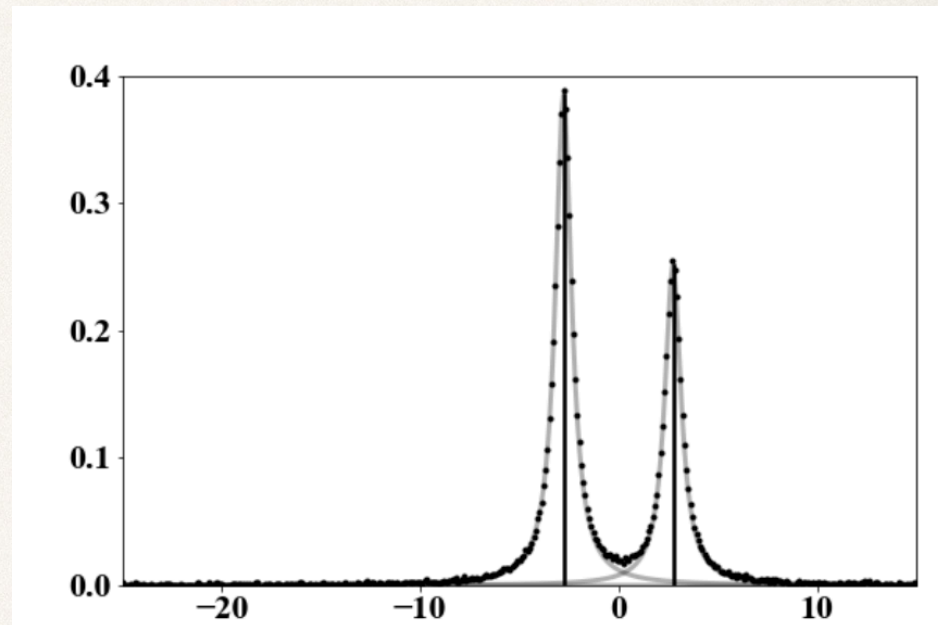
始状態 $|g\rangle = |f^0\rangle$

始状態エネルギー: $E_g=0$

終状態 $|f\rangle = c_0|d^9 f^0\rangle + c_1|d^9 f^1 \underline{L}^1\rangle$

$$H_2^F = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{N_f}V \\ \sqrt{N_f}V & \epsilon_f^0 - \epsilon_L - U_{fc} \end{pmatrix}$$

終状態エネルギー: E_{f1} E_{f2} の2個



Fermiの黄金律とローレンツ関数で畳み込み

$$I(\omega; \theta_2) = \sum_{j=0}^1 |\langle f_j | a_c | g \rangle|^2 \frac{\Gamma_j / \pi}{(\omega - E_f(\theta_2) + E_g(\theta_2) - b)^2 + \Gamma_j^2}$$

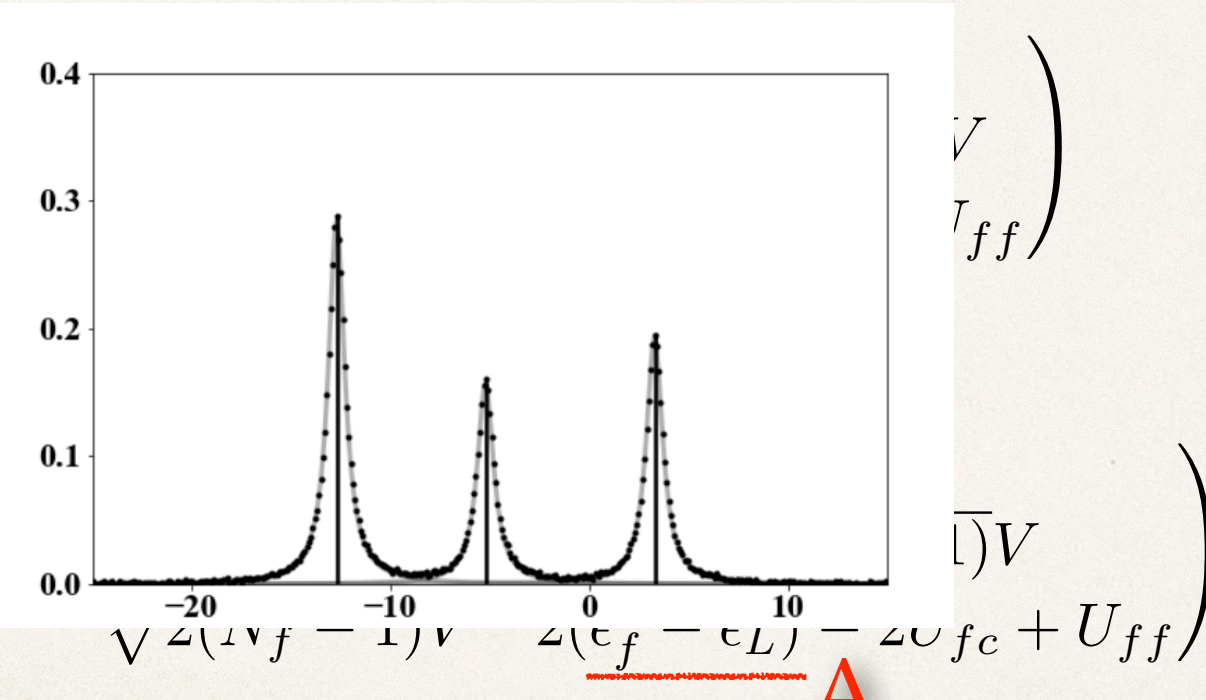
3準位クラスターモデル

CeO₂を模擬

始状態 $|g\rangle = c_0|f^0\rangle + c_1|f^1 \underline{L}^1\rangle + c_2|f^2 \underline{L}^2\rangle$

$$H_3^I = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ \sqrt{N_f} & & & \\ & & & \\ 0 & & & \end{pmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \\ \bar{V} \\ \tau_{ff} \end{matrix}$$

終状態 $|f\rangle = c_i$

$$H_3^F = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ \sqrt{N_f} & & & \\ & & & \\ 0 & & & \end{pmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \\ \bar{V} \end{matrix}$$


Fermiの黄金律とローレンツ関数で畳み込み

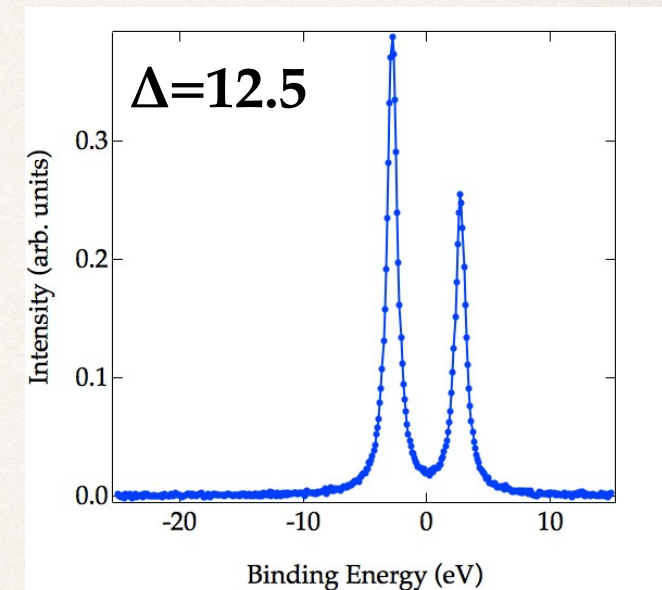
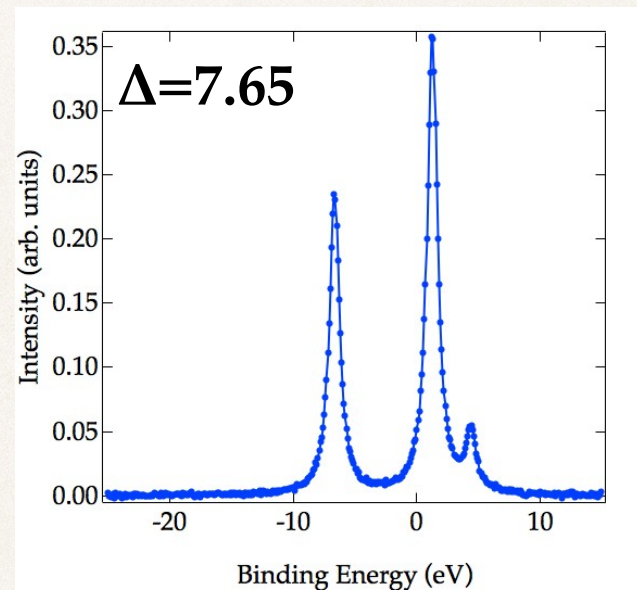
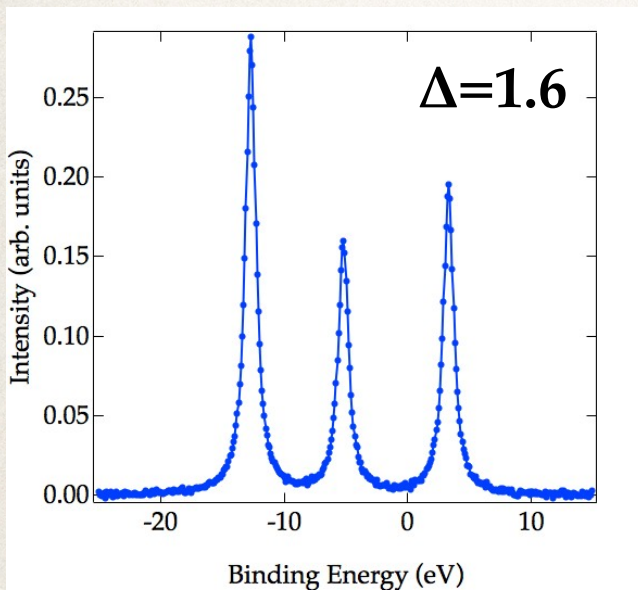
$$I(\omega; \theta_3) = \sum_{j=0}^2 |\langle f_j | a_c | g \rangle|^2 \frac{\Gamma_j / \pi}{(\omega - E_f(\theta_3) + E_g(\theta_3))^2 + \Gamma_j^2}$$

3準位クラスターモデル

3準位クラスターモデルの特徴

Parameter	Δ	V	U_{ff}	U_{fc}	Γ
La_2O_3	12.5	0.57	10.5	12.7	0.5
CeO_2	1.6	0.76	10.5	12.5	0.7

Δ (=4fレベルとリガンドのエネルギー差)を変化させると



スペクトル本数が変化する 3本から2本へ

Ce化合物だけど
La的な電子構造

2準位模型と同様になってくる

ベイズ推論

我々が知っていること $P(I|\theta_k, H_k)$

有効模型(Hamiltonian)とその回帰式

$$I(\omega; \theta_3) = \sum_{j=0}^2 |\langle f_j | a_c | g \rangle|^2 \frac{\Gamma_j / \pi}{(\omega - E_f(\theta_3) + E_g(\theta_3))^2 + \Gamma_j^2}$$

$H_k \rightarrow$ パラメータ $\rightarrow I$

\downarrow ベイズの定理

我々が知りたいこと $P(\theta_k|I, H_k)$

スペクトルデータIに対する H_k の尤もらしさ

$$P(H_k|I)$$

スペクトルデータIに対する H_k モデルの推定値

$$P(\theta_k|I, H_k)$$

$H_k \leftarrow$ パラメータ $\leftarrow I$

ベイズの定理

$$P(\theta|D) = \frac{P(D|\theta)P(\theta)}{P(D)}$$

知りたいこと

$\theta \rightarrow D$ 因果律

\downarrow 逆転

$D \rightarrow \theta$

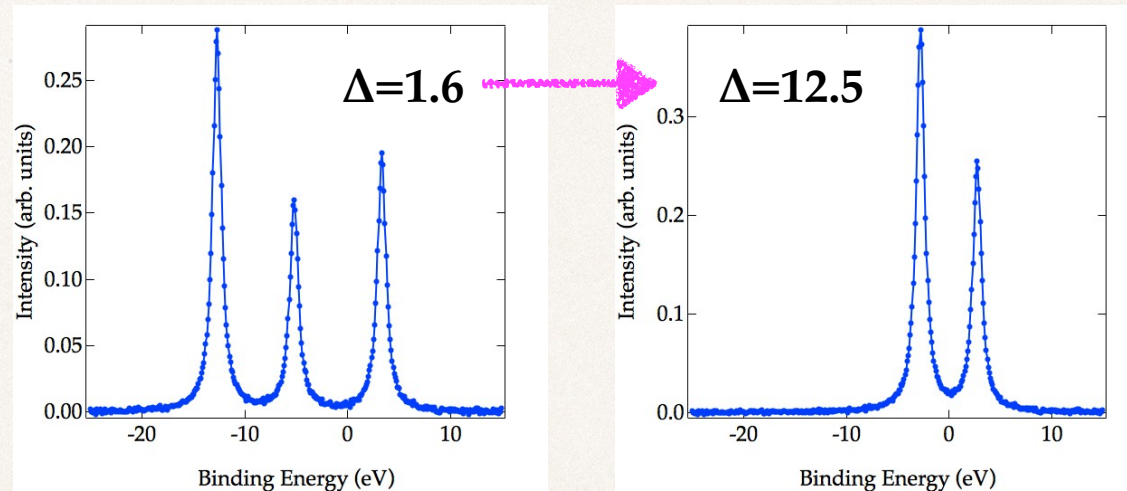
我々が行いたいプロセス

データ駆動科学

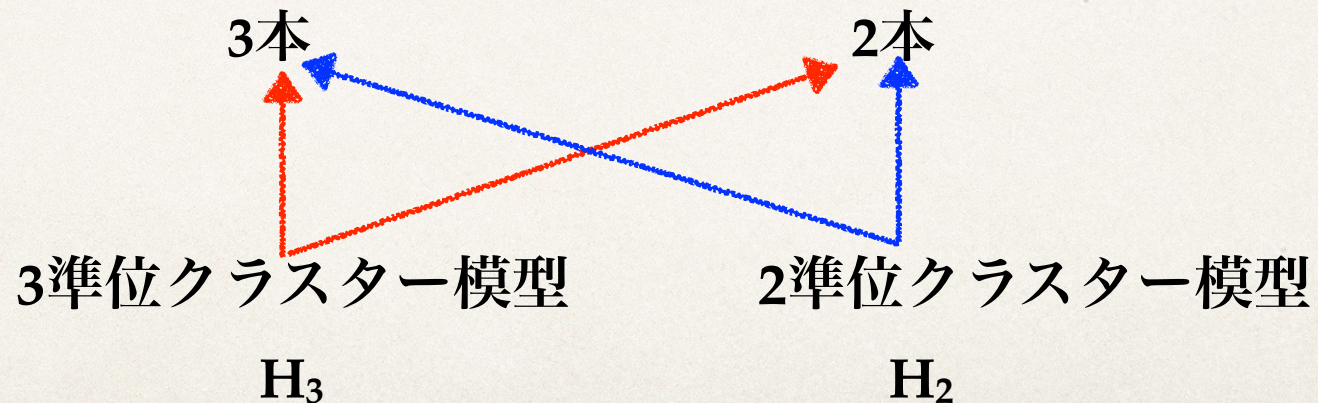
問題設定

3準位クラスター模型にて人工データを生成

生成モデル



認識モデル



提案手法

我々が知っていること $P(I|\theta_k, H_k)$

$$P(I|\theta_k, H_k) = \prod_{i=1}^N P(I(\omega_i)|\theta_k, H_k)$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2} \right)^{N/2} \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2\sigma_{noise}^2} (I(\omega_i; \theta) - I(\omega_i; \theta_k))^2 \right] \right\}$$

我々が知りたいこと $P(\theta_k|I, H_k)$

$$\propto P(\theta_k|I, H_k)$$

$$P(H_k|I) \propto \int_{-\infty}^{\infty} P(I|H_k, \theta_k) P(\theta_k|H_k) d\theta_k$$

メトロポリス法により

$$= \left(\frac{1}{2\pi\sigma_{noise}^2} \right)^{N/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-NE(\theta_k)] P(\theta_k|H_k) d\theta_k$$

分配関数

最大事後確率推定

ここで $E(\theta_k) = \frac{1}{2N\sigma_{noise}^2} \sum_{i=1}^N [I(\omega_i; \theta) - I_k(\omega_i; \theta_k)]^2$

交換レプリカモンテカルロ法

$$P(H_k|I) \propto \left(\frac{1}{2\pi\sigma_{noise}^2} \right)^{N/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-NE(\theta_k)] P(\theta_k|H_k) d\theta_k$$

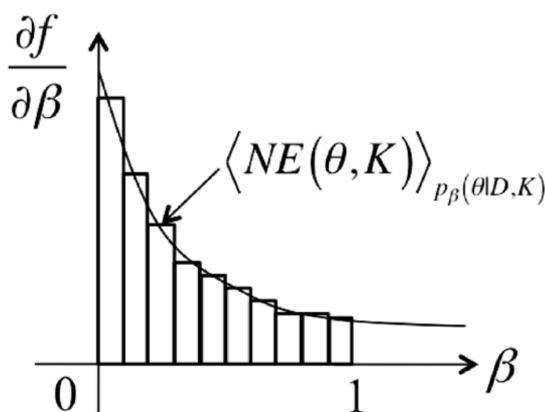
分配関数

この多重積分は計算が困難 メトロポリス法→局所解に落ち込む

(ベイズ)自由エネルギー

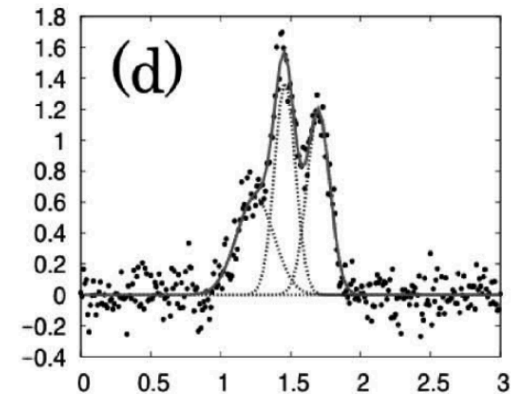
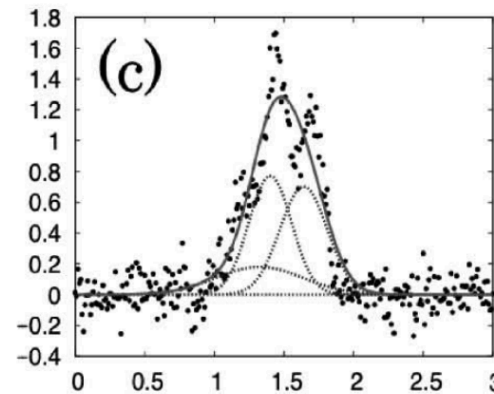
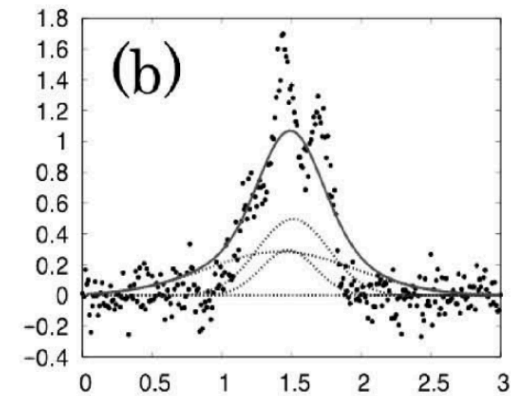
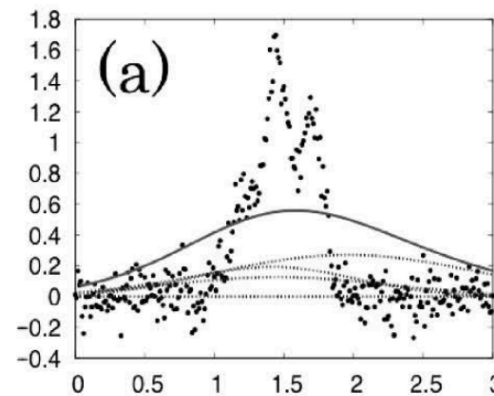
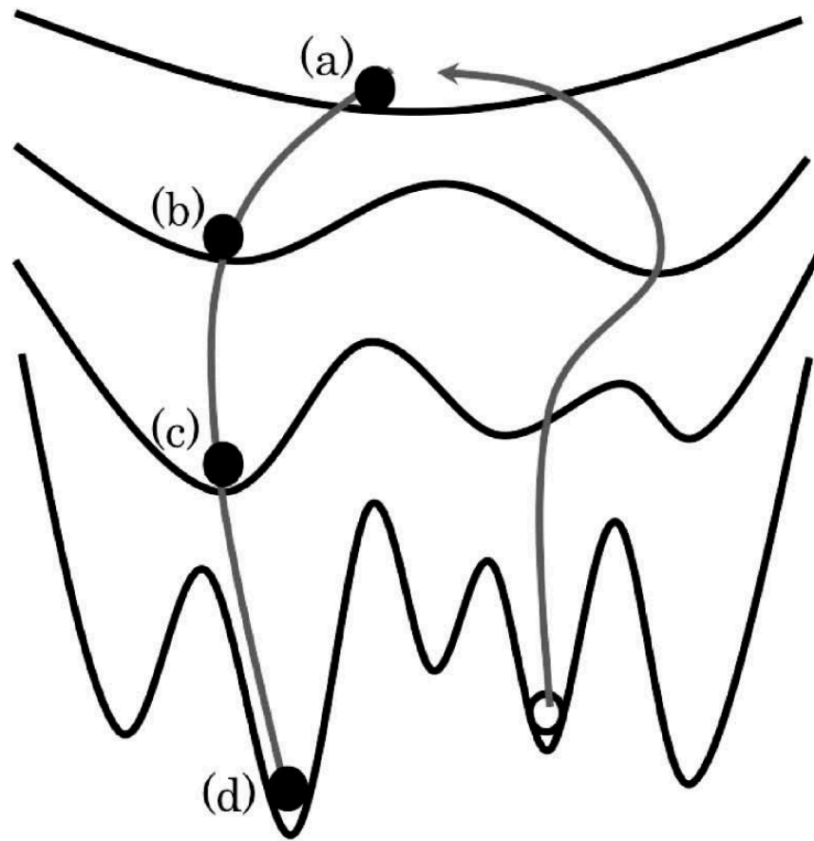
$$\begin{aligned} F(H_k) &= \log \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-NE(\theta_k)] P(\theta_k|H_k) d\theta_k \\ &= \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-N\beta E(\theta_k)] P(\theta_k|H_k) d\theta_k \right\} d\beta \\ &= \int_0^1 \int_{-\infty}^{\infty} \underline{NE(\theta_k) P(\theta_k|I, \beta)} d\theta_k d\beta \\ &= \int_0^1 \int_{-\infty}^{\infty} \langle NE(\theta_k) \rangle_{P(\theta_k|I, \beta)} d\beta \end{aligned}$$

平均二乗誤差
の期待値



$$P(\theta_k|I, \beta) = \frac{\exp[-N\beta E(\theta_k)] P(\theta_k|H_k)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-N\beta E(\theta_k)] P(\theta_k|H_k) d\theta_k}$$

交換レプリカモンテカルロ法



heating & annealing を繰り返す

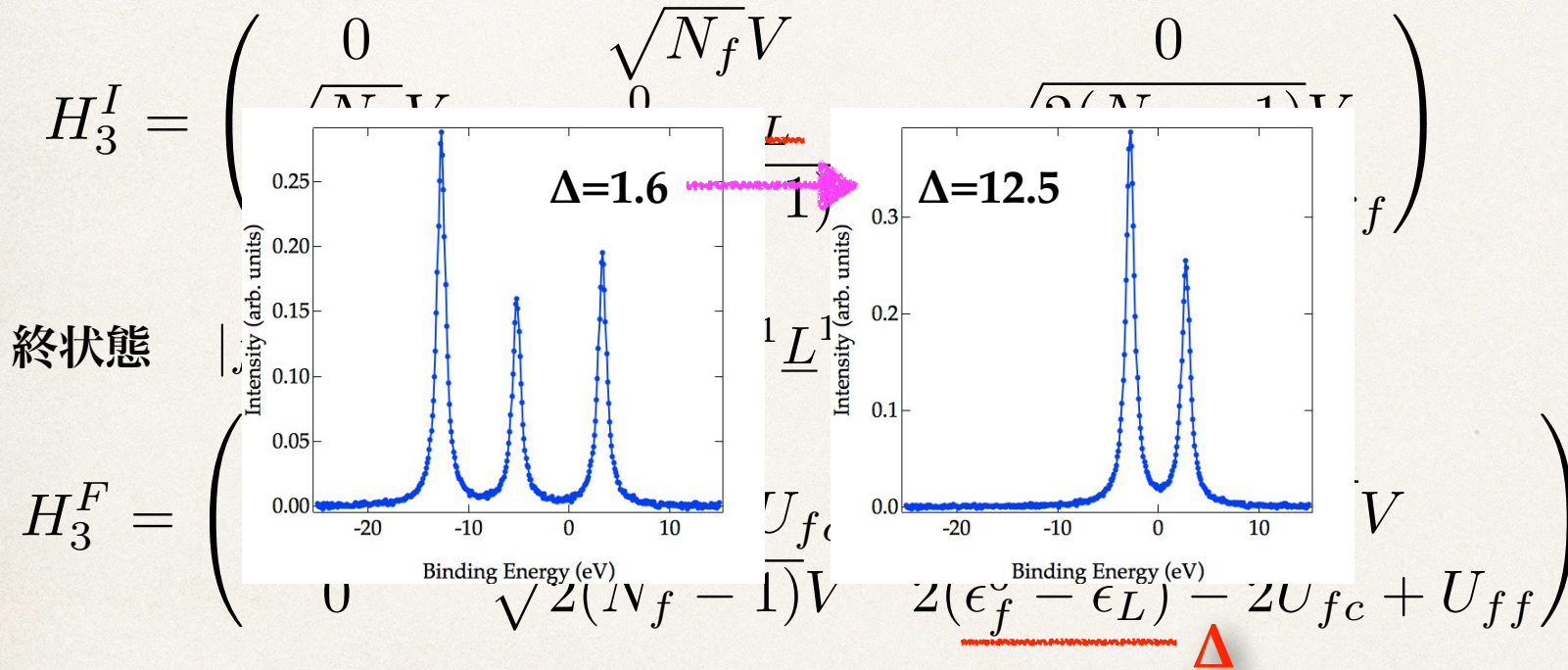
メトロポリス法→局所解に落ち込むことを防ぐ

3準位クラスターモデル

CeO₂を模擬

Parameter	Δ	V	U_{ff}	U_{fc}	Γ
La ₂ O ₃	12.5	0.57	10.5	12.7	0.5
CeO ₂	1.6	0.76	10.5	12.5	0.7

始状態 $|g\rangle = c_0|f^0\rangle + c_1|f^1 \underline{L}^1\rangle + c_2|f^2 \underline{L}^2\rangle$



Fermiの黄金律とローレンツ関数で畳み込み

$$I(\omega; \theta_3) = \sum_{j=0}^2 |\langle f_j | a_c | g \rangle|^2 \frac{\Gamma_j / \pi}{(\omega - E_f(\theta_3) + E_g(\theta_3))^2 + \Gamma_j^2}$$

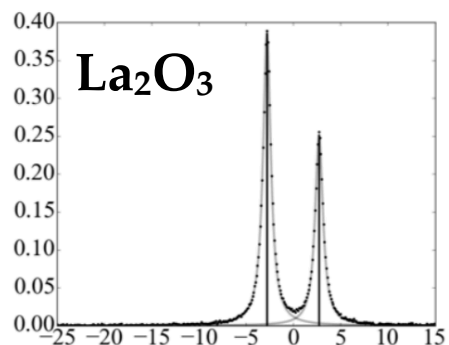
人工光電子スペクトル

ノイズ小

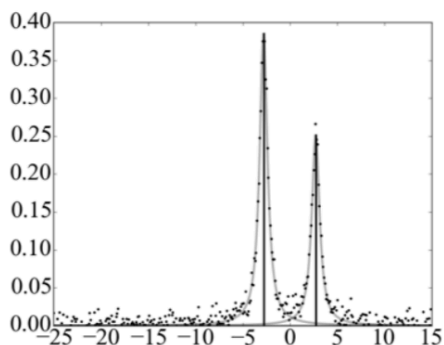
ノイズ大

ノイズ小

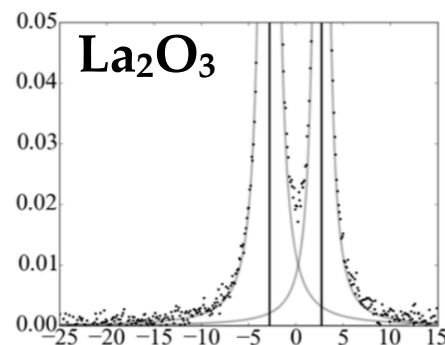
ノイズ大



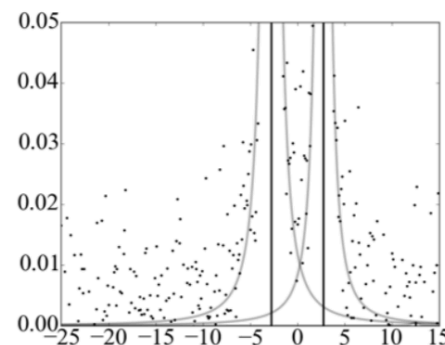
(1)



(2)

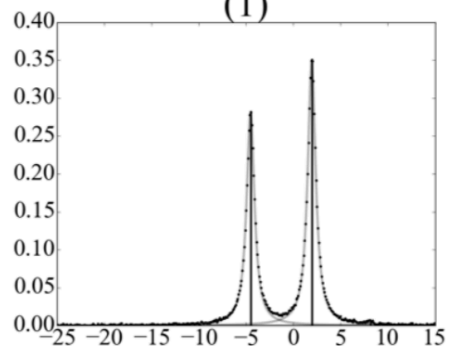


(3)

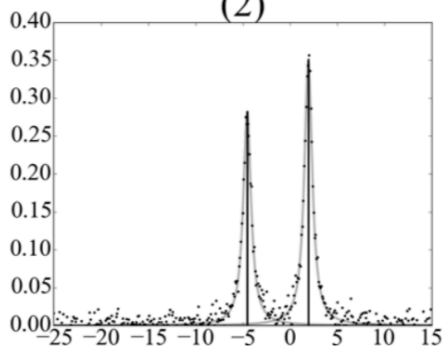


(4)

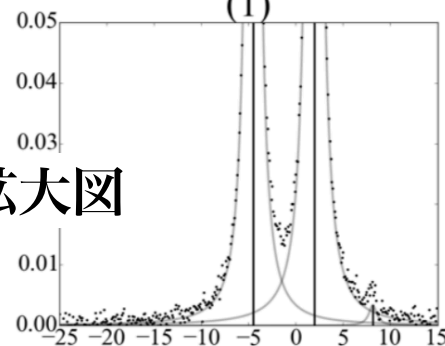
拡大図



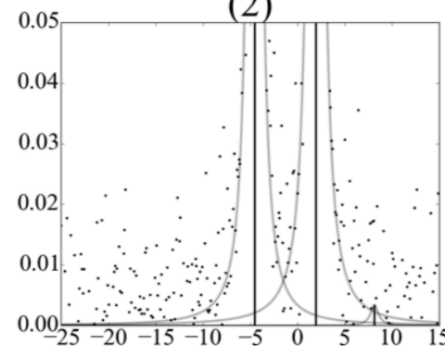
(5)



(6)



(7)



(8)

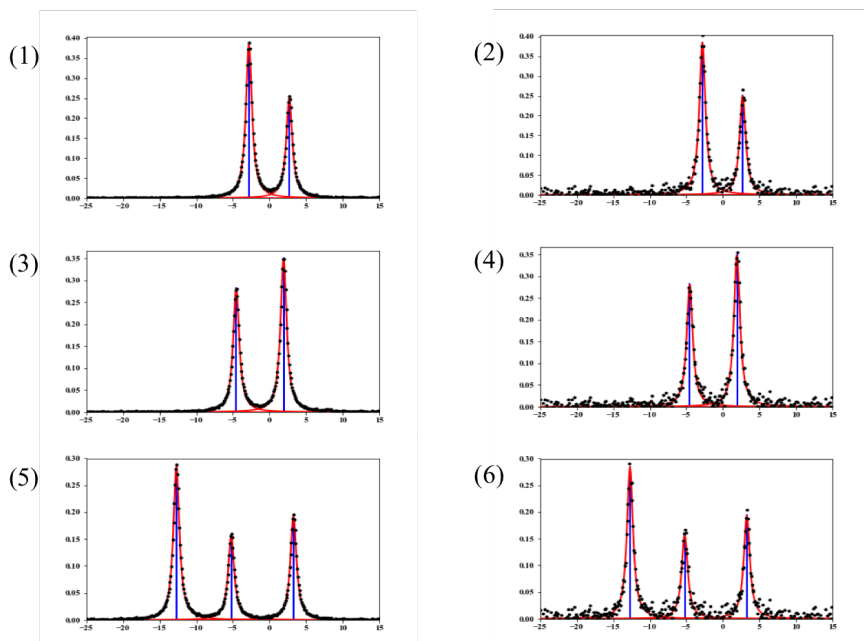
CeO₂

(5)

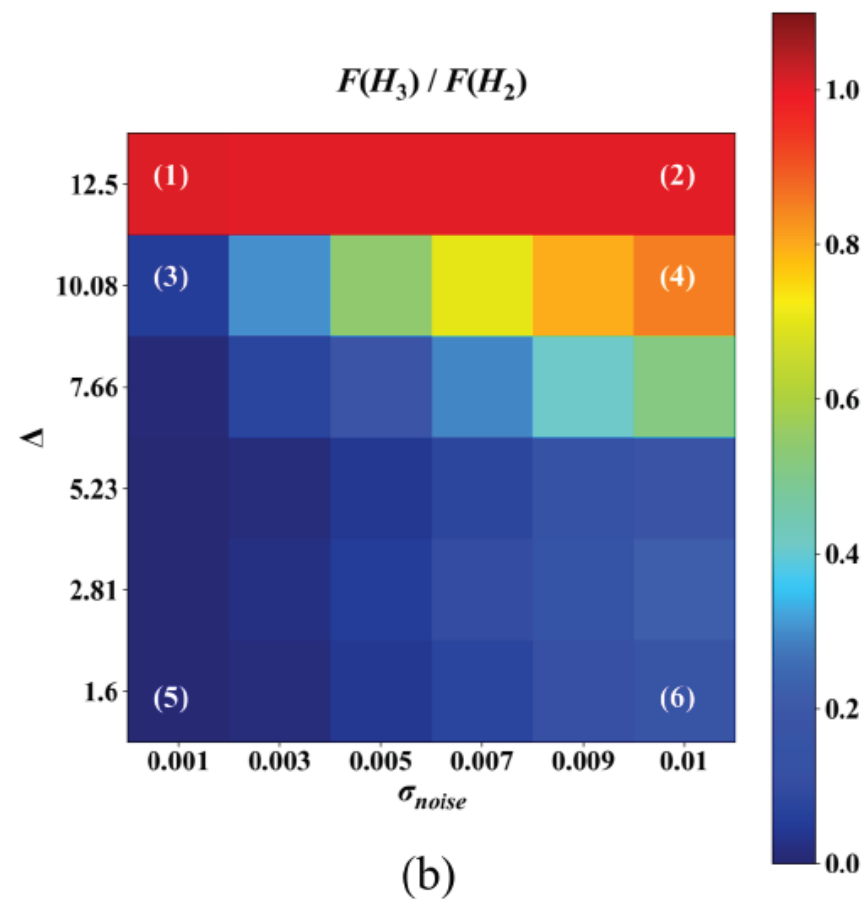
(6)

ハミルトニアン選択

スペクトル形状



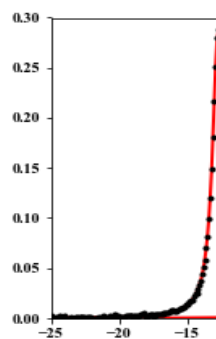
自由エネルギー



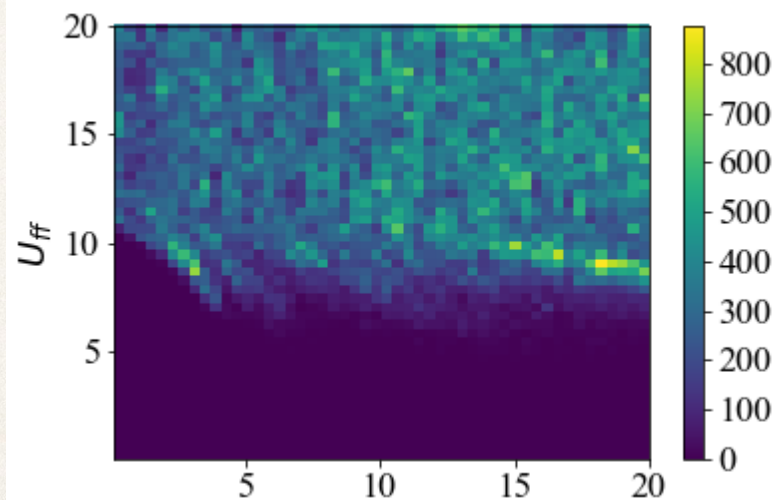
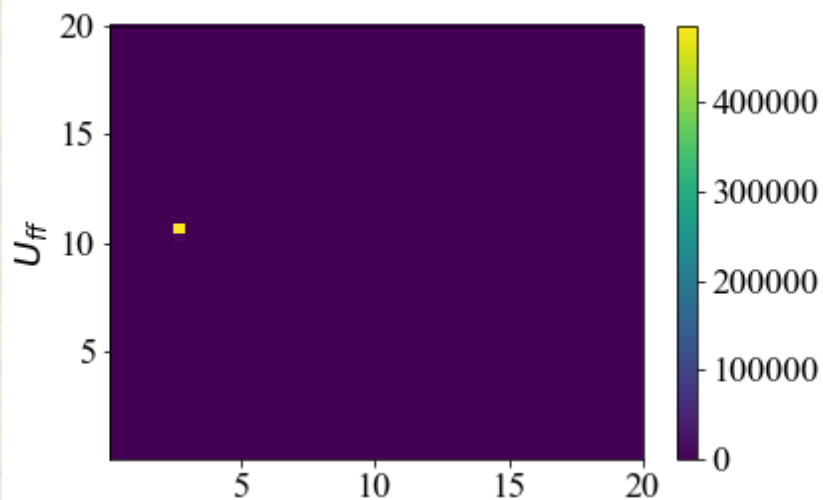
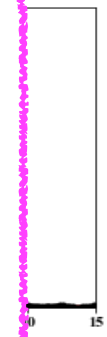
パラメータ推定

CeO₂

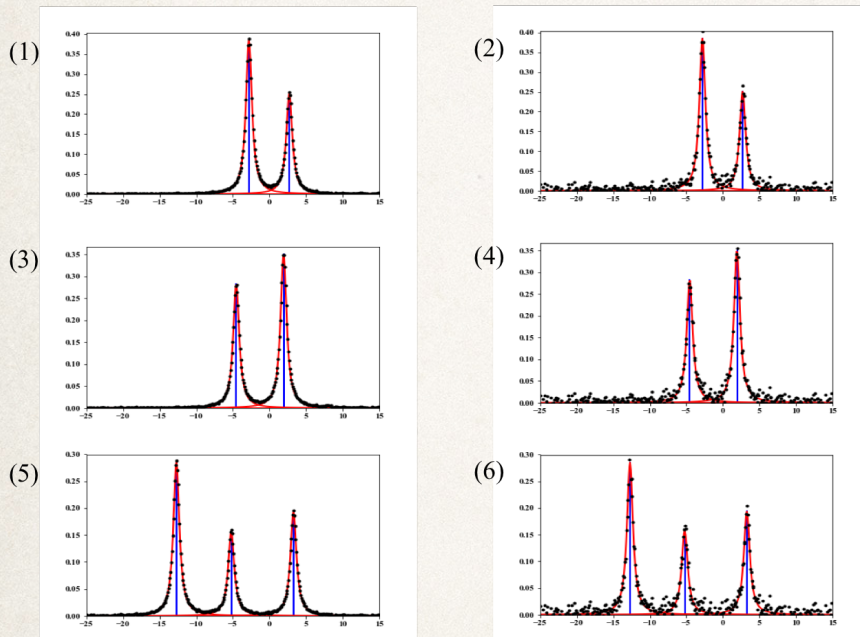
La₂O₃



$$\begin{aligned}
 H = & \sum_k \epsilon_k a_k^+ a_k + \sum_\nu \epsilon_f a_{f\nu}^+ a_{f\nu} + \epsilon_c a_c^+ a_c \\
 & + \frac{V}{\sqrt{N_f}} \sum_{\nu,k} (a_{f\nu}^+ a_k + a_k^+ a_{f\nu}) - U_{fc} \sum_\nu a_{f\nu}^+ a_{f\nu} (1 - a_c^+ a_c) \\
 & + U_{ff} \sum_{\nu > \nu'} a_{f\nu}^+ a_{f\nu} a_{f\nu'}^+ a_{f\nu'}
 \end{aligned}$$

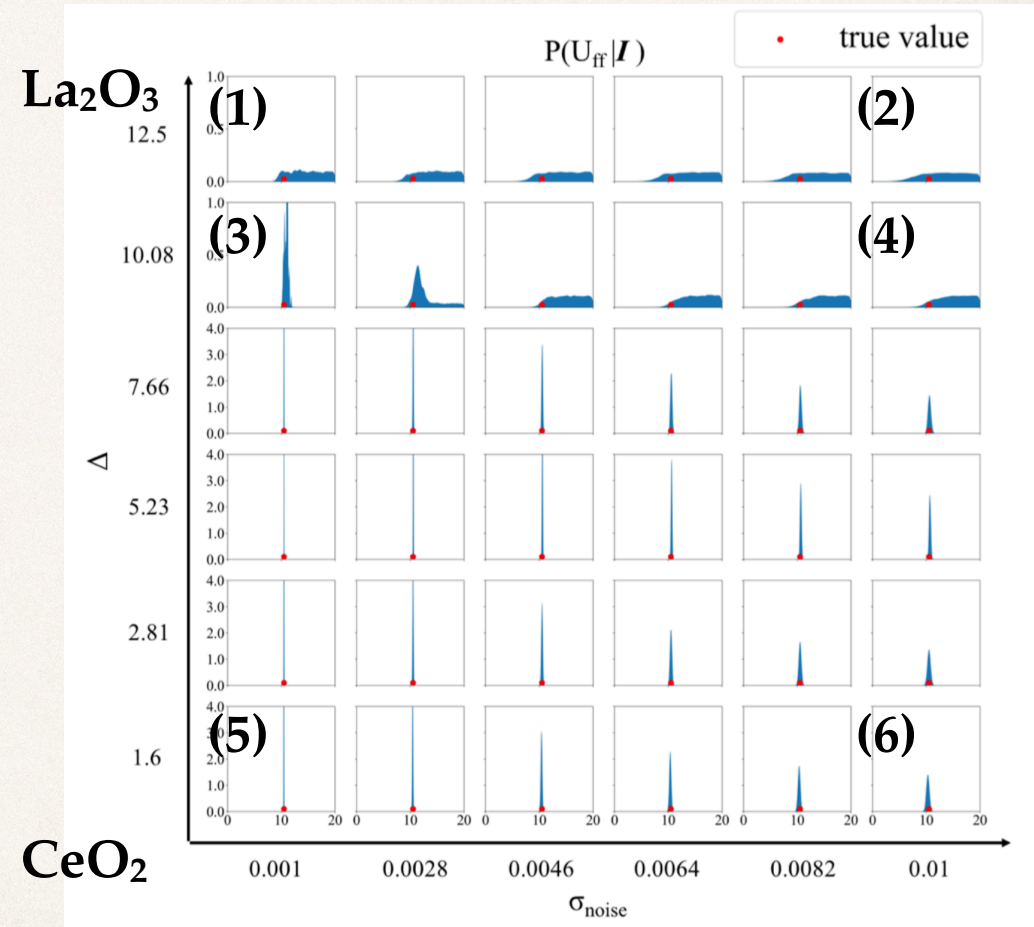


パラメータ推定



推定パラメータを用いると
生成モデルスペクトルを再現

事後確率分布



電子物理量が誤差付きで評価できた

ベイズ的パラメータ推定

~X線光電子分光スペクトル解析~

~3d遷移金属元素2p-XPS~

Full Hamiltonianへ

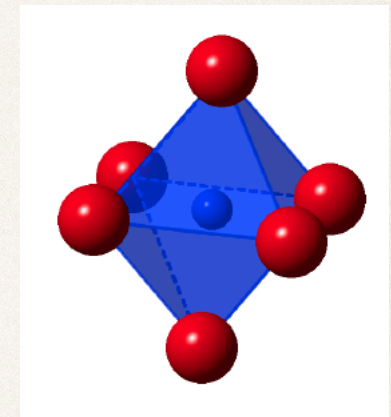
共同研究者

JASRI・CREST	横山優一
東京大・新領域	本武陽一
東京大・新領域	岡田真人
熊大・パルス研	赤井一郎

ハミルトニアン

Cluster Model

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\Gamma, \sigma} \epsilon_{3d}(\Gamma) d_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} d_{\Gamma, \sigma} + \sum_{m, \sigma} \epsilon_{2p} p_{m, \sigma}^{\dagger} p_{m, \sigma} + \sum_{\Gamma, \sigma} \epsilon_p(\Gamma) a_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} a_{\Gamma, \sigma} \\
 + & \sum_{\Gamma, \sigma} \frac{V(\Gamma)}{\sqrt{N}} (d_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} a_{\Gamma, \sigma} + a_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} d_{\Gamma, \sigma}) \quad \text{TM3d-O2p hybridization} \\
 + & U_{dd} \sum_{(\Gamma, \sigma) \neq (\Gamma', \sigma')} d_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} d_{\Gamma, \sigma} d_{\Gamma', \sigma'}^{\dagger} d_{\Gamma', \sigma'} \quad \text{TM3d Coulomb} \\
 - & U_{dc}(2p) \sum_{(\Gamma, m, \sigma, \sigma')} d_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} d_{\Gamma, \sigma} (1 - p_{m, \sigma}^{\dagger} p_{m, \sigma}) + H_{multiplet}
 \end{aligned}$$



[NiO₆]⁻¹⁰ :Ni²⁺

TM 2p-3d core-hole potential

Charge Transfer

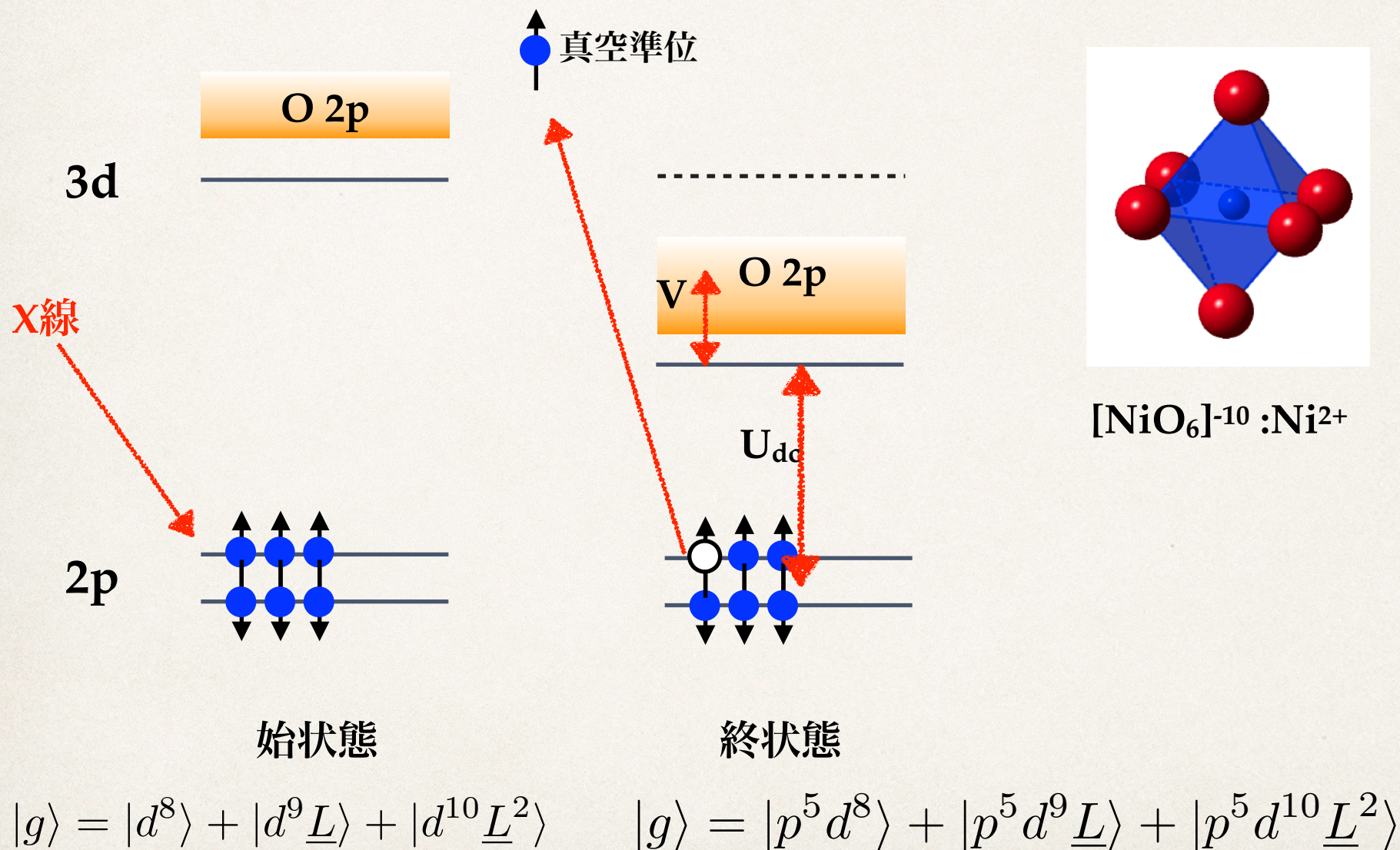
$$\Delta = \epsilon_{3d} - \epsilon_p + 8U_{dd}$$

推定パラメータは、

$$\Delta, V, 10Dq, U_{dd}, U_{dc}, \Gamma_G, \Gamma_L$$

XPS 光学過程

Cluster Model



ノイズ推定

$$P(H_k|I) \propto \left(\frac{1}{2\pi\sigma_{noise}^2} \right)^{N/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-NE(\theta_k)] P(\theta_k|H_k) d\theta_k$$

$$P(\sigma^2|D) \propto \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right)^N \int \exp\left(-\frac{N}{\sigma^2} E(\theta)\right) d\theta \quad P(b|D) \propto \left(\frac{b}{2\pi} \right)^{N/2} \int \exp(-bNE(\theta)) d\theta \quad b = \frac{1}{\sigma^2}$$

ベイズ自由エネルギー

$$\log(P(b|D)) \propto \frac{N}{2} \left(\log b - \log 2\pi \right) + \log \int \exp(-bNE(\theta)) d\theta$$

この極小値がノイズのモデル選択

$$\frac{\partial \log(P(b|D))}{\partial b} \propto \frac{N}{2b} - \frac{N \int E(\theta) \exp(-bNE(\theta)) d\theta}{\int \exp(-bNE(\theta)) d\theta} \propto \frac{N}{2b} - N \langle E(\theta) \rangle_b = 0$$

$$E(\theta) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i; \theta))^2 \quad \sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i; \theta))^2}{N}$$

✓ ベイズ推定の分光学への応用を紹介

ベイズ推定により精度が評価された
物理パラメータが得られた

しかも自動チューニング

ベイズ的モデル選択によりハミルトニアン
を選択した

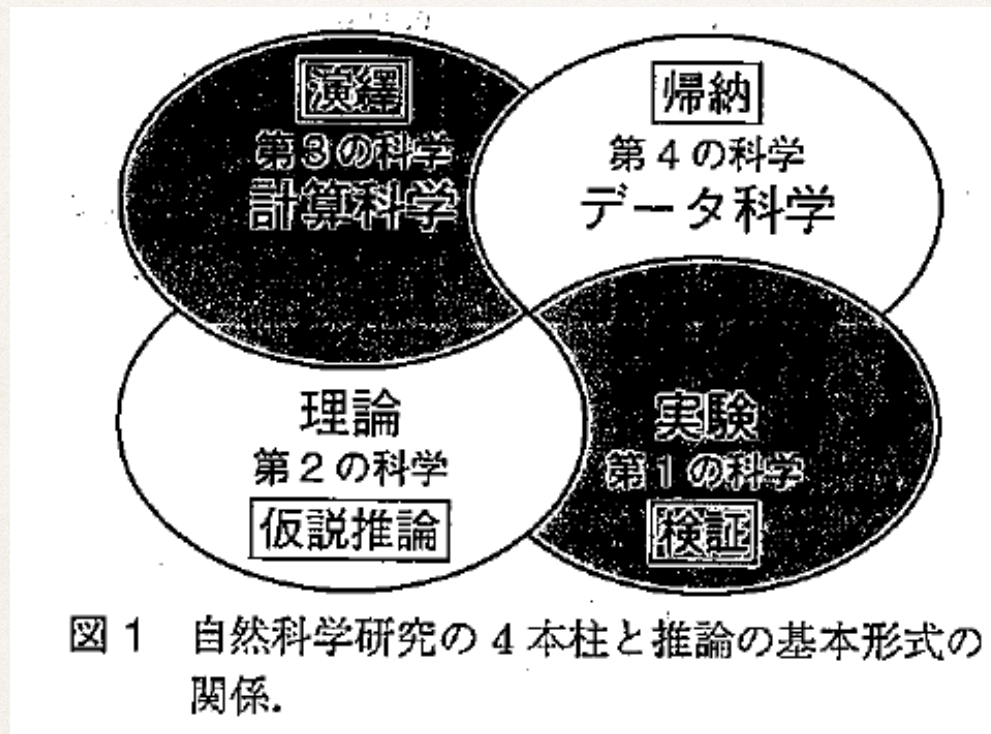
J. Phys. Soc. Jpn. 88(2019)034004

より現実に近いモデルでもベイズ推定が
できることを確認した



実測データの適用を検討

まとめ



寺倉清之先生

数理科学1月号 667(2019) pp. 54-55

データ科学が本領発揮されるのは演繹的アプローチが不可能になる複雑な系に対してであろう。

自然科学研究者自身がデータ科学に深く関わる必要があるであろう。

謝辞



CREST

計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・
解析手法の開発と応用