

ベイズ推定による XPS 光学過程のハミルトニアン選択

P37

Bayesian Hamiltonian Selection in X-ray Photoelectron Spectroscopy

水牧仁一朗 mizumaki@spring8.or.jp

高輝度光科学研究センター

内殻を用いた X 線光電子分光(XPS)測定は、物質の電子状態を理解するうえにおいて非常に強力なプローブである。超伝導体や磁性体など電子相関が強い物質群の電子物性の理解に大きな役割を果たしている。これまで我々は、スペクトルから電子状態に関する情報の抽出を、XPS の光学過程における電子間の複雑な多体相互作用を説明する物理モデルを構築することにより行ってきた。つまり物理学的考察に基づき有効ハミルトニアンを設定し、そのパラメータを測定で得られたスペクトルデータに一致するように、通常はハンドチューンによって決定してきた[1]。それに対して本研究では、有効ハミルトニアンを内部モデルに組み込んだベイズ推論による XPS スペクトル分析手法を提案する。これによって、統計的な妥当性を持って物理パラメータの推定や有効モデルの設定を行うことが実現される。具体的には、希土類絶縁体化合物(La₂O₃と CeO₂)の 3d-XPS スペクトルを対象として、クラスターモデルを内部モデルに組み込んだベイズ的スペクトル分析手法を構築した。また、大きな計算量の必要となるベイズ推論は、レプリカ交換モンテカルロ法を用いることによって実現した[2,3]。

4f 準位の電子状態クラスターモデルのハミルトニアン H は、(|f⁰⟩, |f¹⟩, |f²⟩)を基底関数として、以下で与えられる。

$$\begin{aligned}
 H = & \varepsilon_L \sum_v a_{Lv}^\dagger a_{Lv} + \varepsilon_f^0 \sum_v a_{fv}^\dagger a_{fv} + \varepsilon_c a_c^\dagger a_c \\
 & + \frac{V}{\sqrt{N_f}} \sum_v (a_{fv}^\dagger a_{Lv} + a_{fv} a_{Lv}^\dagger) \\
 & + U_{ff} \sum_{v>v'} a_{fv}^\dagger a_{fv} a_{fv'}^\dagger a_{fv'} \\
 & - U_{ff} \sum_v a_{fv}^\dagger a_{fv} (1 - a_c^\dagger a_c)
 \end{aligned}$$

ここで、 ε_L , ε_f^0 および ε_c は、それぞれ、4f 希土類金属の伝導電子(5d, 6s 電子)、4f 電子および 3d 内殻電子のエネルギーを表し、示数($v = 1-N_f$, $N_f = 14$)はスピン量子数と f 軌道の量子数の両方を記述している。相互作用 V , U_{ff} 、および U_{fc} は、それぞれ 4f 電子と伝導電子の間の混成相互作用, 4f 電子間のクーロン相互作用, および 4f 電子に対してはたらく内殻正孔のクーロンポテンシャルを表す。始状態・終状態のそれぞれで、4f 軌道に電子が 1 つも入らない f 軌道の固有状態(|f⁰⟩)のエネルギーを基準 0 とすると、独立なモデルパラメータ群 θ は、 $\Delta (= \varepsilon_f^0 - \varepsilon_L)$, V , U_{ff} , U_{fc} , Γ の 5 つとなる。ここで内殻から電子が真空準位に遷移する前を始状態とし、内殻に正孔ができた状態を終状態とする。さらに H の最小エネルギーをもつ固有状態を|G⟩(そのエネルギーを $E_G(\theta)$)、終状態を|F_j⟩($E_{F_j}(\theta)$)とする。すると XPS スペクトルは

$$\begin{aligned}
 I(\omega, \vartheta) &= \sum_j |(F_j|a_c|G)|^2 \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - E_{F_j}(\vartheta) + E_f(\vartheta))^2 + \Gamma^2} + \epsilon
 \end{aligned}$$

と書ける。 Γ はスペクトルの幅を表し、 ϵ はガウスノイズを示す。これにより、測定を模擬した La₂O₃と CeO₂ の 3dXPS スペクトルを生成する。それらを図(a)と(b)にそれぞれ示す。これらを我々が開発したベイズ的スペクトル分析法に適用した。結果、従来物理的考察によって得られていた結果と無矛盾な結果が得られた。このことは、我々の手法が正しいことを示唆する。さらに、これらのスペクトルデータに対して、従来物理的考察によって妥当とされていた有効モデルと同じモデルが選ばれることが確認された。

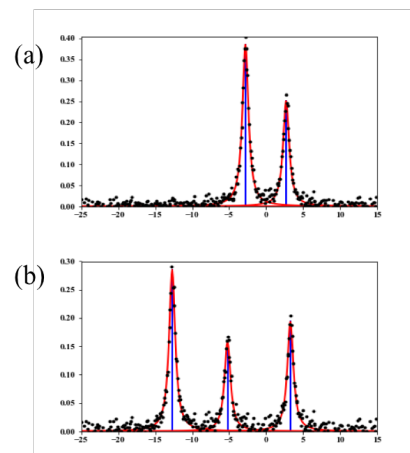


図 (a)La₂O₃ (b)CeO₂ の測定を模擬した理論計算 3dXPS スペクトルとベイズ的スペクトル分析法で推定したスペクトル

【共著者(所属)】

本武陽一(統数研)・赤井一郎(熊本大)・岡田真人(東京大)

【関連プロジェクト】(必要に応じて記載)

情報計測 CREST

【参考文献】(最大3本)

[1]A. Kotani et. al., Solid State Comm., Vol. 53 805-810 (1985).

[2]K. Nagata et. al., Neural Networks, Vol. 28 82-89 (2012).

[3]K. Hukushima et. al., J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 65 1604-1608 (1996).