

# 光物性研究のためのデータ駆動科学

赤井一郎

熊本大学・産業ナノマテリアル研究所

## Data-driven Science for Solid-State Photo-Physics

Ichiro Akai

*Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University.*

Data-driven science is a new data analysis method to realize any discussions and studies based on measured data, which is the original form of scientific research, as well as to make new directions for scientific research. In the introduction, problems of conventional data analysis methods are discussed in the research field of solid state photo-physics. To solve and overtake these problems, the data-driven science approach is very effective, and Bayesian spectroscopy and sparse modeling are explained. In addition, one-sided orthogonal non-negative matrix factorization is explained to extract fruitful informations and features from high dimensional spectral images.

### 1 はじめに

光物性研究<sup>[1-5]</sup>では、様々なエネルギー領域で多様な光スペクトルや時系列データが計測される。さらに材料研究では、画像の各ピクセルにスペクトル情報を含んだ高次元スペクトルイメージ<sup>[6]</sup>の計測が行われる。本稿では、これらの計測データを過学習を避けながら骨の髄まで解析して、データから様々な物性・材料の知見を得る新しい取り組みであるデータ駆動科学<sup>[7-11]</sup>について紹介する。2節では光スペクトル解析で利用できるベイズ分光法<sup>[12,13]</sup>、3節では時系列データ解析で利用できるスパースモデリング<sup>[8,14]</sup>、4節では高次元スペクトルイメージの解析で利用できる非負値行列因子分解<sup>[15]</sup>について述べる。本節では、光スペクトル解析、時系列データ解析、高次元スペクトルイメージ解析における従来解析法の課題について述べる。

#### 1.1 光スペクトル解析

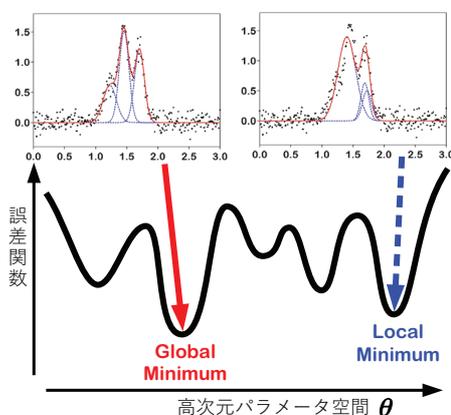


図 1: 誤差関数の多谷構造とスペクトル分解

まず光スペクトル解析における課題について

述べる。物性情報を抽出するために光スペクトルの計測が行われるが、これまで最小二乗法を用いてスペクトル分解が行われてきた。しかし、これには統計学的に本質的な問題がある。最小二乗法では、正規方程式に従って誤差関数を最小化する最尤推定値を得ることが可能と考えられているが、それが統計学的に保証されるのは、直線回帰などの線形回帰の場合だけである。スペクトル分解解析の場合、モデル関数は推定パラメータを非線形に含み、図 1 に示した様に、誤差関数  $E(\theta)$  は高次元パラメータ空間で多数の極小値を持つ。この場合、局所極小値 (Local minimum) も正規方程式  $[\partial E(\theta)/\partial \theta_i = 0]$  を満たすが、その解は、大域的最適解 (Global minimum) と違った解を与えてしまう。このような場合、初期値を与えて  $E(\theta)$  が減少する様に値を更新する最急降下法等を用いて解の探索を行うが、結果として得られる解は初期値に依存し、得られた解が大域的最適解である統計的な確証は得られない。2節で紹介するベイズ分光法<sup>[12,13]</sup>では、パラメータ空間を高速に探索するマルコフ連鎖モンテカルロ (MCMC) 法を用いてその問題を解決する。

#### 1.2 時系列データ解析

次に振動性時系列データ解析における課題について述べる。振動性時系列データでは、図 2 に示した様なフーリエ変換やウェーブレット変換で、振動周波数や減衰特性等のダイナミクスが評価される。フーリエ変換は完全正規直交平面波基底を用いた展開で、ナイキストの標本化定理<sup>[16]</sup>に基づき、複素フーリエスペクトルから逆フーリエ変換で元の時系列データを再現することが可能で、様々な解析で多用されている。しかしその複素フーリエスペクトルにはノイズも含む計測データ全ての情報

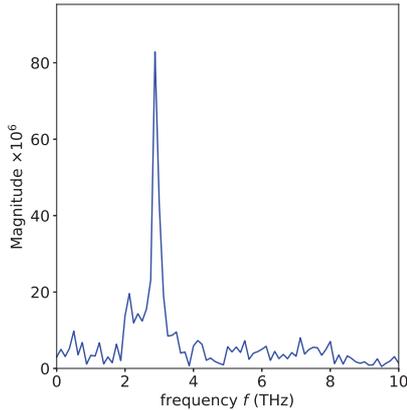


図2：ノイズが重畳した減衰振動波形のフーリエスペクトル

を含みデータの完全再現性が保証されるため、解析結果がノイズまでも再現する過学習が問題となる。この過学習は特に S/N 比の厳しい計測では深刻な問題で、間違った解釈の危険性が伴う。勿論、計測の S/N 比を向上させる取り組みは必要であるが、ノイズの重畳は避けがたいもので、ノイズを刈り込んだ解析が求められる。3 節で述べる L1 正則化 [8,14] や情報量規準 [17] を用いて過学習の問題を解決できる。

### 1.3 高次元スペクトルイメージ解析

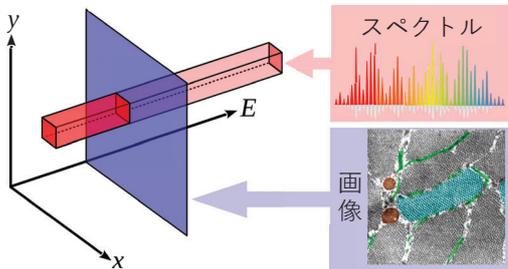


図3：スペクトル情報を含む高次元データ

計測技術の発展に伴い、図3の様に画像の各ピクセルにスペクトル情報を含む高次元データの計測が可能となっている。医療現場で病原の早期発見にラマン分光・生体内分子イメージング [18] が活用され、材料研究では顕微 X 線吸収計測法 [19] を用いて、モデル電極デバイスにおけるリチウムイオン電池の充電過程 [20] の計測が実現されている。しかしスペクトルも含めた全解析は極めて難しいが、4 節で述べる非負値行列因子分解 [15] が威力を発揮する。

## 2 ベイズ分光法

### 2.1 ベイズ推定

ベイズ分光法 [12,13] は、ベイズ推定の枠組みを組み込んだスペクトル分解解析法である。データ駆

表1：誤差論とベイズ推定の考え型の違い。

	原因 $\theta$	結果 $D$
誤差論	確定的	確率的
ベイズ推定	確率的	確定的

動科学で用いるベイズ推定には、従来の誤差論と表1に示した発想の逆転がある。誤差論では、「原因」 $\theta$  は未知であるが事前に決まっています、因果律に沿って「結果」も決まると考える因果的決定論に基づく。しかし実際に計測を行うと、計測の際にデータに誤差が重畳するため、その誤差によってデータ  $D$  が確率分布すると考える。一方データ駆動科学で用いるベイズ推定では、一旦計測が終了すれば「結果」 $D$  が確定され、ベイズの定理 [21] に基づいて、「原因」 $\theta$  が確率分布すると考える。

ベイズ分光法では、「結果」であるスペクトルデータ  $D$  と「原因」 $\theta$  の同時確率  $P(D, \theta, K, b)$  にベイズの定理 [21] を適用する。ここで  $K$  はデータを説明するために用意したモデル関数の識別子で、 $b$  はデータに重畳するノイズが正規分布の場合、その標準偏差  $\sigma_{\text{noise}}$  で、 $b := \sigma_{\text{noise}}^{-2}$  と定義される(統計学的) 逆温度である。

$$\begin{aligned}
 P(D, \theta, K, b) &= P(D|\theta, K, b)P(\theta, K, b) \\
 &= P(\theta|D, K, b)P(D, K, b)
 \end{aligned}$$

1 行目の展開は誤差論の考え方に従ったもので、「原因」が事前確率  $P(\theta, K, b)$  で決まった上で「結果」 $D$  が条件付き確率  $P(D|\theta, K, b)$  で確率分布すると考える。ここで  $P(D|\theta, K, b)$  は、決まっている  $\theta$  に対する  $D$  のもっともらしさを表す尤度項である。最小二乗法(最尤推定)では、これを  $D$  に対する  $\theta$  のもっともらしさと取り替え、この尤度項を最大化する。

一方 2 行目はベイズ推定の考え方で、「結果」 $D$  が確定した上で「原因」 $\theta$  が  $P(\theta|D, K, b)$  で確率分布すると考える。この考え方は、図4に示した様

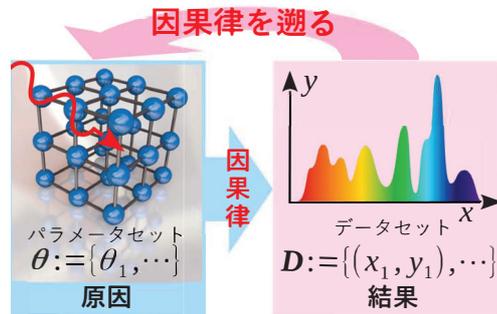


図4：ベイズ推定で因果律を遡る。

に、データ  $D$  を元に因果律を遡って原因  $\theta$  を評価することそのものである。しかしこの行為は、科学計測の本来の目的そのものであり、ベイズ推定を用いて、それが数理的に正しく可能となり、そ

の「原因」 $\theta$ の事後確率分布 $P(\theta|D, K, b)$ を(1)式を用いて評価する。

$$P(\theta|D, K, b) = \frac{P(D|\theta, K, b)P(\theta, K, b)}{P(D, K, b)}. \quad (1)$$

ここで「原因」の値についてバイアスを掛けない

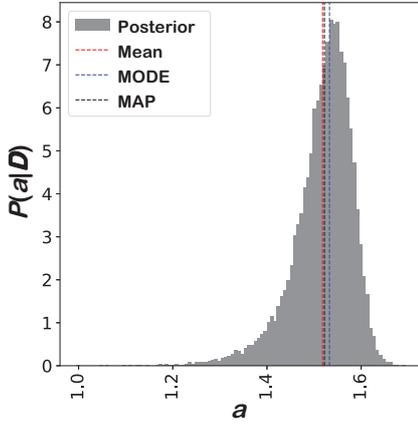


図 5: 事後確率分布の例。

解析をするため $\theta$ の事前確率を一様分布にした場合、ベイズ推定の推定結果は、従来の最小二乗法で得られる最尤推定値( $P(D|\theta, K, b)$ を最大化)と同じではないかと思われるかもしれない。確かにそのような事前確率を与えた場合、ベイズ推定で得られる最大事後確率 (maximum a posteriori: MAP) 推定値と最尤推定値は等価である。しかしベイズ推定の本質は最尤推定等の点推定ではなく、図 5 に示した様に、事後確率分布 $P(\theta|D, K, b)$ を評価することにあり、この確率分布によって解析の統計的な確証が得られる。

## 2.2 モデル選択

ベイズ推定では、ベイズ統計学における自由エネルギーであるベイズ自由エネルギーを情報量規準として、先入観なく計測データ $D$ だけから、解析関数を選択するモデル選択<sup>[12]</sup>と、ノイズ強度を推定<sup>[22]</sup>することが可能である。

$x_i$  値には誤差が無いとし計測された値を $y_i$ とすると、データセットは $D := \{(x_1, y_1), \dots, (x_N, y_N)\}$ である。この $D$ をモデル関数 $f_K(x_i; \theta)$ で説明する場合、そのモデル関数の $D$ に対する誤差関数は次式で定義される。

$$E_K(\theta) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N [y_i - f_K(x_i; \theta)]^2$$

計測データにはノイズが重畳するため、 $y_i = f_K(x_i; \theta) + n_i$ と表されるが、ノイズ $n_i$ が標準偏差 $\sigma_{\text{noise}}$ の正規分布に従い、 $i$ に対して相関が無い独立した誤差の場合、(1)式の尤度項は誤差関数を

$$P(D|\theta, K, b) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{N/2} \exp[-bNE_K(\theta)]$$

と書ける。ここで $b$ は $b := \sigma_{\text{noise}}^{-2}$ と定義された統計学における擬逆温度<sup>[22]</sup>である。

(1)式の分母項は確率の規格化項で、パラメータ空間 $\theta$ で分子項を(2)式の様に周辺化したものでベイズ分配関数 $Z(K, b)$ と呼ばれる。

$$Z(K, b) = P(D, K, b) := \int d\theta \exp[-bNE_K(\theta)] P(\theta|K, b). \quad (2)$$

ベイズ統計学では統計力学に倣って情報量規準として用いるベイズ自由エネルギーが次式で定義される。

$$F(K, b) := -\ln Z(K, b)$$

モデル選択とノイズ推定は、 $F(K, b)$ の最小化によって(3)式で同時に実現される。

$$(\hat{K}, \hat{b}) = \arg \min_{K, b} F(K, b), \quad (3)$$

ここで推定されるノイズの標準偏差は $\hat{\sigma}_{\text{noise}} = \hat{b}^{-1/2}$

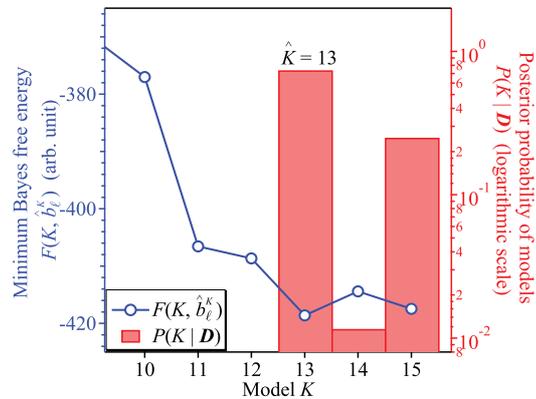


図 6: モデル選択の例。出典<sup>[23]</sup>。

で、(3)式によりデータに重畳するノイズ強度を客観的に推定することが可能である。モデル選択結果の例を図 6 に示した。スペクトルデータ解析に用いたモデル $K$ (インデックス)に対するベイズ自由エネルギー $F(K, \hat{b})$ の変化が青色で $\hat{K} = 13$ で最小化し、 $\hat{K} = 13$ のモデルが選択される。棒グラフは各モデルの事後選択確率 $P(K|D)$ <sup>[22]</sup>で、ベイズ分光法では、単に選択するだけでなく選択確率までも評価できる。1つのスペクトルデータからここまで実現できるのがベイズ分光法の強みである。尚、これらを実現するために唯一必要とする仮定はデータに重畳するノイズの分布(正規分布、ポアソン分布<sup>[24]</sup>等)形態だけである。

パラメータの事後確率分布  $P(\theta|D, K, b)$  は、レプリカ交換モンテカルロ法 (RXMC)<sup>[25]</sup> を用いて次式でサンプリング出来る。

$$P(\theta|D, \hat{K}, \hat{b}) \propto \exp[-\hat{b}NE_{\hat{K}}(\theta)] P(\theta|\hat{K}, \hat{b})$$

RXMC 法の詳細については、参考文献<sup>[12, 22, 25, 26]</sup>を参照ください。またモデル選択を行わない場合、pymc3<sup>[27]</sup>等が利用できる。

### 2.3 ベイズ分光法の適用例

現在様々なスペクトルデータを対象に、ベイズ分光法を用いた光スペクトル解析の深化を進めている。本節ではその概要を紹介する。

#### 2.3.1 因果律を遡って、隠れた情報を抽出

X 線磁気円二色性 (XMCD) は、磁性材料のスピン状態の分解や磁気モーメント推定に用いられる。XMCD スペクトルは  $\pm$ helicity で計測された X 線吸収 (XA) スペクトル差分として評価されるため、 $\pm$ helicity による僅かな変化を強調できる一方、顕著な XA ピークは消失しスペクトル構造は複雑化し、 $\pm$ helicity それぞれのスピン分裂状態の分解は不可能と考えられていた。

我々はベイズ分光法を XMCD のスペクトル分解に適用し、 $\pm$ helicity それぞれのスピン分裂状態の分離抽出と、分解されたスペクトル成分強度の事後確率分布から、軌道・スピン磁気モーメントの推定精度の評価に成功<sup>[28]</sup>した。

#### 2.3.2 XANES スペクトルのベイズ分光

X 線吸収端微細構造 (XANES) は内殻電子から非占有電子状態や d 電子への X 線吸収によるもので、吸収端エネルギーで元素種を選択して、ミクロな電子状態の情報を抽出する目的で計測される。特に K 吸収端の強い吸収端ステップ構造の低エネルギー側の裾に弱く現れるブリエッジ構造は結晶場中にある d 電子への遷移で、価数や配位数の指標と考えられている。

我々は XANES のスペクトル解析を深化させるために、そのスペクトル分解にベイズ分光法を適用して XANES スペクトルを説明するモデル関数のモデル選択を行い、恣意性の無いブリエッジ構造のスペクトル分解に成功<sup>[23]</sup>した。

#### 2.3.3 物性を高精度推定

ベイズ分光法では計測データを説明するモデル関数に既知の物理法則を組み込むことが容易で、その結果物性を高精度に推定することが可能である。

MgO 基板の隙間で融解・再結晶化エピタキシャル成長させた Cu<sub>2</sub>O 薄膜において観測される黄色励起子系の吸収スペクトルのベイズ分光解析において、励起子遷移シリーズの遷移エネルギーと吸収強度の物理法則を導入し、バンドギャップエネル

ギーと励起子結合エネルギーが変化していることを明らか<sup>[29]</sup>にした。また Bi 薄膜で計測されたコヒーレントフォノン信号の解析に、振動振幅の時間変化をモデルに組み込むことで、振動モードの周波数と初期位相を高精度推定することに成功<sup>[30]</sup>した。

#### 2.3.4 物理量の分離抽出

様々なスペクトルにおいて、スペクトル幅には遷移に関わる状態の寿命や、試料の不均一性の情報が混在して含まれるが、これらの分離抽出は一般的に困難と考えられている。

そこで我々は、Cu<sub>2</sub>O 薄膜の黄色励起子シリーズの吸収スペクトルを模倣したスペクトルデータの解析にフォークト形状関数を用いてベイズ分光法適用し、均一幅と不均一幅の分離抽出が可能<sup>[13]</sup>であることを示した。

#### 2.3.5 物性相の安定化の統計学的証明

ベイズ分光法の最大の強みは推定値を点推定ではなく、その事後確率分布を評価できることにある。

GaAs/AlAs type-II 超格子を高密度励起した際、電子-正孔液滴 (EHD) 状態、励起子状態、励起子分子状態からの発光が混在するスペクトルが観測される。そのスペクトル分解にベイズ分光法を適用し、再規格化されたバンドギャップエネルギー、EHD 状態の化学ポテンシャル、有効温度の事後確率分布を評価し、それらから EHD 状態の安定化エネルギーは周囲の熱エネルギーよりも十分に大きいことが分かった。この結果は、GaAs/AlAs type-II 超格子において EHD 状態が安定して形成されている統計学的証拠<sup>[31]</sup>である。

#### 2.3.6 微弱成分の抽出と物性評価

ベイズ分光法ではノイズ強度の推定も可能で、それに基づいて含まれるスペクトル成分が有意であるか否かをモデル選択で推定することが可能である。この優位性は複雑なスペクトルに含まれる微弱成分を虚心坦懐に抽出することを意味する。さらに抽出された微弱成分のパラメータの事後確率分布も評価可能で、その推定精度に基づいて物性評価も深化<sup>[32, 33]</sup>させることが可能である。

MgO 基板の隙間でエピタキシャル成長させた Cu<sub>2</sub>O 薄膜では、僅かな格子不整合によって分裂した弱い励起子共鳴発光とフォノン側帯発光が観測される。これらの発光スペクトルのスペクトル分解にベイズ分光法を適用し、フォノン側帯発光の高エネルギー側の裾に弱く現れる励起子共鳴発光のスペクトル分解に成功し、それら発光スペクトルの偏光特性を評価した。その結果、その偏光特性は格子不整合による結晶対称性低下で理解できる<sup>[32]</sup>ことを明らかにした。

### 2.3.7 ベイズ分光法で用いる RXMC の自動化

ベイズ分光法でモデル選択<sup>[12, 22]</sup>を行う場合 RXMC 法は必須であるが、正当に RXMC 法を機能させるために、値探索の際に用いる乱数の大きさ(ステップ幅)を適切に調整しなければならない。しかし、RXMC 法は擬逆温度の異なる複数のレプリカを用意するため、全ての擬逆温度に応じて、さらに全ての推定パラメータにおいてステップ幅を調整する必要がある、その複雑さが RXMC 法の利用の障害となっていた。

そこで各レプリカで行われるメトロポリス法<sup>[34]</sup>でサンプリングでの採択率を規準として、ステップ幅を自動調整する方法を提案<sup>[26]</sup>しその有効性を示した。

### 2.3.8 XRD のベイズ分光

ベイズ分光法はスペクトル分解に限らず様々なピーク分離解析にも有効である。

MgO 基板の隙間にエピタキシャル成長させた Cu<sub>2</sub>O 薄膜の MgO/Cu<sub>2</sub>O 界面において、SAGA-LS で計測した in-plane X 線回折 (XRD) データのピーク分離にベイズ分光法を適用し、回折角の事後確率分布の評価から、格子不整合による有意な面間隔の変化を捉えることに成功<sup>[35]</sup>した。この解析では、python の pymc3<sup>[27]</sup> パッケージを用いた。

### 2.3.9 XPS を対象としたハミルトニアン選択

ベイズ分光法のモデル選択はデータを説明するモデル関数の選択にとどまらず、データを説明する有効ハミルトニアンの選択も可能である。

強相関電子系の電子状態の情報は内殻 X 線光電子分光法 (XPS) のスペクトル解析で可能である。この研究<sup>[36]</sup>では、内殻 XPS の遷移における複雑な電子間相互作用を有効ハミルトニアンで表し、ベイズ推定の枠組みでデータを説明する有効ハミルトニアンの選択<sup>[36]</sup>を実現した。

### 2.3.10 磁気コンプトン散乱の計測条件の最適化

ベイズ分光法では、計測データから推定量の事後確率分布を得ることから、推定誤差を評価可能である。

磁気コンプトン散乱スペクトルの軌道成分分解では、十分な推定精度を得るためには長時間のデータ積算が必要と考えられてきた。そこで我々は、Fe 多結晶の磁気コンプトン散乱スペクトルの軌道成分分解にベイズ分光法を適用し、必要な推定精度でスピン磁気モーメントを得るための測定時間が従来法の 20 分の 1 に短縮できる<sup>[37]</sup>ことを示した。

## 2.4 ベイズ分光法の有効性

ベイズ分光法は因果律にベイズ推定を適用して、現象を説明するモデルの選択、大域的最適解の高速探索、全てのパラメータの統計分布を得る方法

である。この様に従来法によるスペクトル分解の課題を解決し、計測データに基づいた客観的な判断が可能となる方法で、今後光物性物理学分野で有効に活用されることを期待する。

## 3 スパースモデリング

スパースモデリング (Sparse Modeling: SpM) は疎性モデリングとも呼ばれ、データに含まれてデータを説明する主成分が少数である「仮定」に基づいた解析法である。主成分が少数である「仮定」が乱暴だと受け取られてしまうかもしれないが、以下の状況において有効に機能する。

- 不良設定問題の解法。  
計測データ点数より説明変数の数のほうが多い場合、不良設定問題と呼ばれ一意の解は得られないが、付加的な拘束条件(解がスパース)を課して一意の解を得ることが出来る。
- 科学計測と親和性が高い。  
よく計画された実験は、明らかにしたいものや抽出したい情報が際立つ様に実験は計画されており、スパースモデリングの「仮定」との親和性は高い。
- ノイズを刈り込みたい。  
計測データにはノイズが重畳(図 2)するが、ノイズまでを再現する過学習を避けて、ノイズではない主要な成分を抽出したい。
- 説明変数がスパースであることが想定できる。  
どの説明変数が有効か不明で多数の説明変数を用意する必要があるが、物理的に説明変数はスパースであることが想定できる。
- 欠損データから元情報を復元したい。  
時間発展を捉えるオペランド計測等で、全ての計測を行わずデータ欠損が生じる、もしくは計測を簡略化して圧縮センシングを行いたい場合でも元の情報を復元したい。

### 3.1 線形写像

スパースモデリングは (4) 式の線形写像において、計画行列  $X$  が既知で、計測データ  $y$  から説明変数  $\omega$  の解を得る方法の一つである。

$$y = X\omega, \quad (4)$$
$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \cdots & X_{1N} \\ X_{21} & X_{22} & \cdots & X_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{M1} & X_{M2} & \cdots & X_{MN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \vdots \\ \omega_N \end{pmatrix},$$

ここで  $y$  は  $M$  次元、 $\omega$  は  $N$  次元で、 $X$  は  $M \times N$  次元の行列である。また  $X$  行列の  $n$  列ベクトル  $[(X_{1n}, X_{2n}, \dots, X_{Mn})^T]$  は、説明変数  $\omega_n$  が  $y$  に寄与する特性を表し、 $\omega_n$  の基底関数と呼ばれる。

### 3.2 最小二乗法

$X$  が正則行列<sup>\*</sup>( $M = N$ ) の場合、 $\omega = X^{-1}y$  で一意の解が得られるのは自明である。もし説明変数の数が少ない場合  $M > N$  の場合、一般的に (4) 式を満たす解は得られないが、最小二乗法等を用いれば、 $y \approx X\omega$  となる解を得ることは可能である。例えば  $y_m = ax_m + b$  ( $m = 1 \sim M$ ) の直線回帰の場合、(4) 式は  $\omega = (a, b)^T$  として次式となる。

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_M \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ \vdots & \vdots \\ x_M & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

また最小二乗法は、フィッティング残差である  $y - X\omega$  の 2 次ノルム<sup>†</sup> の 2 乗を最小化するため (5) 式で表現できる。

$$\hat{\omega} = \arg \min_{\omega} (\|y - X\omega\|_2^2) \quad (5)$$

### 3.3 L1 正則化

説明変数  $\omega$  のある要素  $\omega_n$  がゼロの場合、その要素は  $y$  の再現は寄与しない。よって、データを説明する主成分 (説明変数) が少数な解を求めようとするスパースモデリングは、 $\omega$  の 0 次ノルム  $\|\omega\|_0$ <sup>‡</sup> を最小化する解を求めること (L0 正則化) に相当する。しかし  $\omega$  が高次元になると、どの要素を非ゼロにするかの組み合わせが爆発的に増加する組合せ爆発 (例えば  ${}_{100}C_{50} \approx 1.0 \times 10^{29}$ ) が起こるため、L0 正則化は現実的ではない。

この組み合わせ爆発を避けスパースモデリングを行う方法として、L1 正則化である LASSO (Least Absolute Shrinkage and Selection Operator) 法<sup>[14]</sup> が提案された。LASSO 法は、尤度を表す最小二乗法項に、係数  $\alpha$  を乗じた  $\omega$  の 1 次ノルム  $\|\omega\|_1$  を付加した全体を最小化する解を求める方法である。

$$\hat{\omega} = \arg \min_{\omega} (\|y - X\omega\|_2^2 + \alpha\|\omega\|_1), \quad (6)$$

ここで  $\alpha (\geq 0)$  は  $\omega$  のスパース性を制御するハイパーパラメータで、以下の様に理解できる。

- $\alpha = 0$ : 最小二乗法と同じ解が得られる。説明変数が多い場合は、ノイズまで再現する過学習 (over-fitting) が起こる。
- $0 < \alpha < \infty$ : ある規範に基づいて  $\alpha$  を決定し、スパース解を得る。
- $\alpha \rightarrow \infty$ : 尤度項が無視されるため、 $\|\omega\|_1 \rightarrow 0$  として最小化する。これは  $\omega$  のすべての要素

<sup>\*</sup>逆行列を持つ正方行列。

<sup>†</sup> $a = \{a_i\}$  の 2 次ノルム:  $\|a\|_2 := (\sum_i |a_i|^2)^{1/2}$

<sup>‡</sup> $a = \{a_i\}$  の 0 次ノルム:  $\|a\|_0 := \sum_i |a_i|^0$  と表される。ここで任意のゼロでない  $a_i$  では  $a_i^0 = 1$  であるが、 $0^0$  は数学的に不定だが  $0^0 = 0$  としている。よって 0 次ノルムは、 $a$  の非ゼロ要素数を表す。

が 0 で最小化される。つまり主成分は無く  $y$  は全てノイズであることになる。

$\omega$  の 1 次ノルム  $\|\omega\|_1$  を付加した (6) 式が、 $\alpha$  に応じてどの様に振る舞うかを、低次元の例 ( $M = 2, N = 1$ ) で<sup>§</sup> 示す。

$$\begin{pmatrix} -2 \\ 3 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \end{pmatrix} (x_1)$$

この場合、 $\|y - X\omega\|_2^2 = 5x_1^2 + 14x_1 + 13$  となり  $x_1$  に対し二次曲線となる。よって (6) 式は次式となる。

$$\hat{x}_1 = \arg \min_{x_1} \underbrace{(5x_1^2 + 14x_1 + 13)}_{\text{赤}} + \underbrace{\alpha|x_1|}_{\text{青}} \quad \text{緑}$$

この場合で、 $\alpha$  による  $\|y - X\omega\|_2^2, \alpha\|\omega\|_1$  の各項とその和の変化を図 7 に示した。L1 正則化項 ( $\alpha\|\omega\|_1$ ) は  $x_1$  の絶対値で  $x_1 \rightarrow 0$  とする拘束条件として働くが、 $\alpha$  が小さくなるとその拘束条件は緩和され、非ゼロ要素となる。

スパースモデリングでは、 $\alpha$  を徐々に小さくして行くことで、説明変数  $\omega$  の内、データを説明する主要成分を順序よく抽出することが可能である。

$$\begin{pmatrix} -2 \\ 3 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 2 & -1 & 3 \\ -1 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (7)$$

(7) 式の線形写像の場合に、(6) 式で抽出される  $\omega$  の  $\alpha$  に伴う変化を図 8 に示した。図に示した範囲より  $\alpha$  が大きい場合、 $\omega = \{x_1, x_2, x_3\}$  の全てがゼロで、データ  $y$  は全てノイズと判断されている領域である。また図の横軸の範囲で  $\alpha$  が小さくなるにつれ、まず  $x_2$  が第 1 主成分として抽出 (非ゼロ化) され、次に  $x_1$  が第 2 主成分として順に抽出されていることが分かる。

### 3.4 情報量規準

$\alpha$  は解のスパース性を制御するハイパラメータで、ノイズを刈り込んで過学習を避ける解を得るため、別途適切な情報量規準に基づき  $\alpha$  を推定する必要がある。情報量規準として代表的なものは以下の通りである。

- ノイズ強度: データに重畳するノイズ強度が既知の場合、 $\omega$  のスパース解で得られる再現データの平均二乗偏差平方根 (RMSD) がノイズの標準偏差の均衡する条件。
- 交差検証誤差 (CVE): 交差検証で評価されるデータの予測誤差を最小化する条件。

<sup>§</sup> $M > N$  なので最小二乗法で解が得られるが、ここでは L1 正則化がどう行われるかの例として示す。

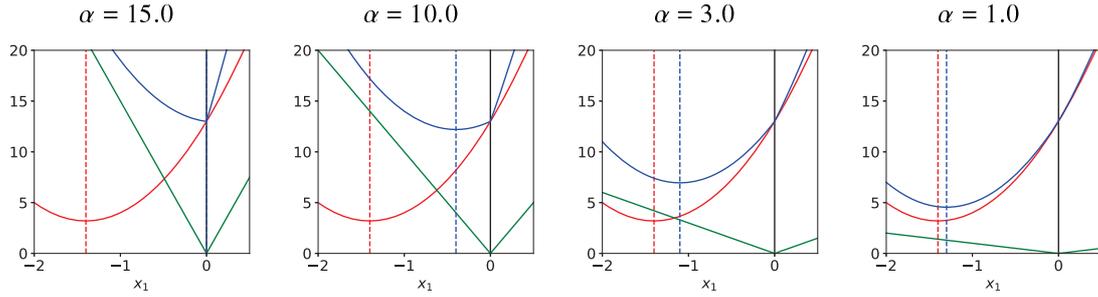


図 7:  $\|y - X\omega\|_2^2$  と、 $\alpha\|\omega\|_1$ 、 $\|y - X\omega\|_2^2 + \alpha\|\omega\|_1$  の  $\alpha$  による変化

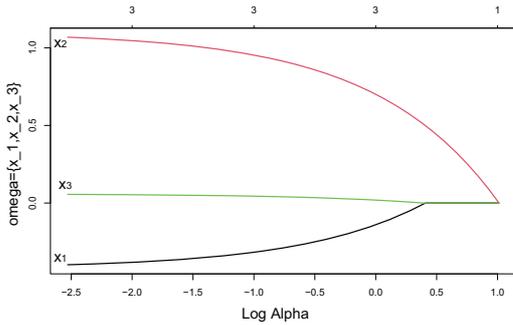


図 8: (7) 式の線形写像のスパースモデリング結果

- CVE と one standard error (1SE) 則: CVE の誤差を評価し、その誤差程度、より正則化した解を得る。
- AIC (Akaike's Information Criterion)<sup>[17]</sup>
- BIC (Bayesian Information Criterion)<sup>[38]</sup>
- ベイズ自由エネルギー<sup>[12]</sup>

### 3.4.1 交差検証法

ここでは交差検証法を簡単に紹介する。交差検証法では、データ  $D := \{\dots, (x_i, y_i), \dots\}$  を訓練データ  $D_k^{\text{tr}}$  と、検証データ  $D_k^{\text{te}}$  に分割 [ $D = \{D_k^{\text{tr}}, D_k^{\text{te}}\}$ ] する。

$$\begin{cases} D_k^{\text{tr}} := \{(x_i, y_i)\}, y_k^{\text{tr}} := \{y_i\}, i \notin D_k^{\text{te}} \\ D_k^{\text{te}} := \{(x_i, y_i)\}, y_k^{\text{te}} := \{y_i\}, i \in D_k^{\text{te}} \end{cases}$$

データセット  $D$  から検証データ  $D_k^{\text{te}}$  の抜粋は、(1) 全データ点をランダムな位置で分割、(2)  $K$  ( $k = 1 \sim K$ ) 組の  $D_k^{\text{tr}}, D_k^{\text{te}}$  を用意する、(3) 全データ点を  $k = 1 \sim K$  で一度だけ、かつ、必ず検証データ  $D_k^{\text{te}}$  として選択する規則に従って行われるのが一般的である。

交差検証法は、訓練データ  $D_k^{\text{tr}}$  を学習してスパース解を求め、その解が検証データ  $D_k^{\text{te}}$  をどれだけ「予測できるか」を検証する方法で以下の様に行う。

1. 訓練データ  $D_k^{\text{tr}}$  を学習して、ある  $\alpha$  におけるスパース解  $\hat{\omega}_k^{\text{tr}}(\alpha)$  を得る。

$$\hat{\omega}_k^{\text{tr}}(\alpha) = \arg \min_{\omega_k^{\text{tr}}} \left( \|y_k^{\text{tr}} - X_k^{\text{tr}} \omega_k^{\text{tr}}\|_2^2 + \alpha \|\omega_k^{\text{tr}}\|_1 \right).$$

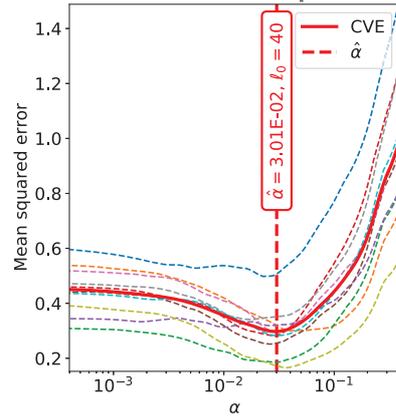


図 9: 交差検証の例

2. この  $\hat{\omega}_k^{\text{tr}}(\alpha)$  を用いて、検証データ  $D_k^{\text{te}}$  を予測できるかを、予測の検定誤差  $VE_k(\alpha)$  で評価する。

$$VE_k(\alpha) := \|y_k^{\text{te}} - X_k^{\text{te}} \hat{\omega}_k^{\text{tr}}(\alpha)\|_2^2$$

$VE_k(\alpha)$  は  $\alpha$  に応じて図 9 の様に振る舞う。

ここで図 9 の変化は、以下の様に理解できる。

- $\alpha$  が大きい時スパースな解が得られるが、 $\alpha$  が大きすぎると学習不足となり予測誤差も劣化する。一方  $\alpha$  が小さくなっていくと、学習が進み予測誤差も小さくなる。
- 一方  $\alpha$  が小さすぎると、訓練データ  $D_k^{\text{tr}}$  に含まれるノイズまでも学習してしまい、 $\hat{\omega}_k^{\text{tr}}(\alpha)$  は過学習した解となる。しかし、訓練データと検証データのノイズは互いに無相関であるため予測誤差が若干大きく<sup>¶</sup>なる。

図 9 の破線は  $K$  組の交差検証データセットでの解析で、訓練データ  $D_k^{\text{tr}}$  がランダム分割・抽出されるためばらつく。そこで交差検証法では、赤太線で示したその平均の最小化条件で  $\alpha$  を推定する。

<sup>¶</sup>友人の授業ノートで勉強して丸暗記した結果、友人の誤字まで覚えてしまい試験で減点されてしまうことに例えられる。

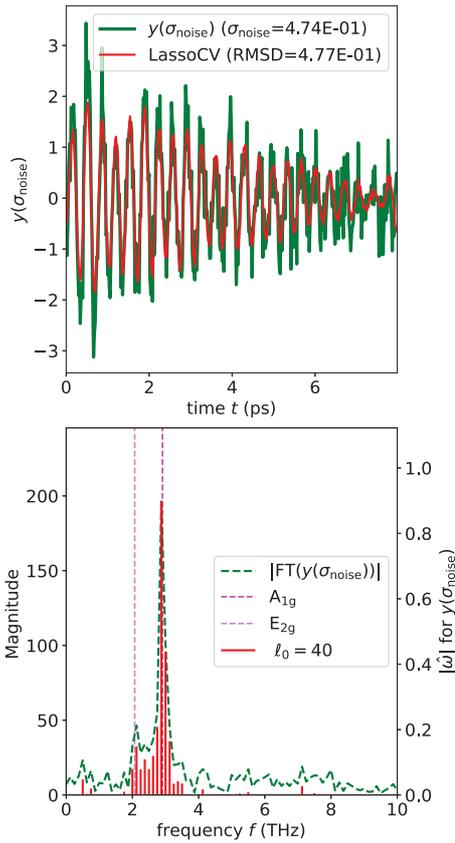


図 10: 交差検証で推定したスパース解と再現データ

その様にして減衰振動波形を解析した例を図 10 に示す。下図の緑線がフーリエ変換スペクトルであるが、縦赤線で示したスパース解は主要モードを抽出した上でノイズゆらぎを刈り込んだ結果となっていることが分かる。また上図の赤線はそのスパース解での再現データで、ノイズを刈り込んで緑のデータを適切に再現していることが分かる。

### 3.5 スパースモデリングの適用例

#### 3.5.1 減衰振動信号の SpDMD

減衰振動信号に含まれる振動モードとそのダイナミクス解析には図 2 のフーリエ変換やウェーブレット変換が用いられるが、それらは減衰振動波形であるにも関わらず平面波基底関数でのモード分解である。よって、減衰振動波形の解析に、減衰特性が組み込まれた、より現象を表す基底関数を用いたモード分解が期待される。

光物性研究で観測させる時系列データの解析に、流体力学において、時間と空間で変化・伝播する信号の解析に開発された動的モード分解 (DMD)<sup>[39]</sup> のスパースモデリング法 (SpDMD)<sup>[40]</sup> を適用した。SpDMD では時空間データが必要であるが、時系列データをマッピングする方法<sup>[41]</sup> を開発し、Bi 薄膜で計測されたコヒーレントフォノン (CP) を解析した。この方法は、減衰振動の強度、振動数、初

期位相、減衰時定数を自動推定することが可能で、単純指数関数信号も分離抽出が可能である。またデータに含まれる減衰振動モードの数をベイズ自由エネルギーを情報量規準としてする方法<sup>[42]</sup> も構築した。

#### 3.5.2 EXAFS のスパースモデリング

広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS)<sup>[43]</sup> は、吸収端エネルギー以上の X 線吸収で励振される自由電子波の近接原子による後方散乱と干渉を利用して、X 線を吸収する元素の近傍構造を明らかにする目的で計測される。EXAFS は干渉現象を利用するため、電子波の波数空間で振動様のスペクトルを与えるが、構造が未知の試料<sup>†</sup> では、フーリエ変換で動径距離のフーリエスペクトルとして近距離構造の動径分布関数を評価する。

ここでも解析の第一手法としてフーリエ変換が用いられているが、やはり不適切な基底関数に基づいたモード分解である。実際の EXAFS 振動の振幅は、原子ゆらぎ (デバイ・ワラー因子) を反映して波数の増加とともに減衰するが、その物理現象が基底関数に組み込まれていない。そこで EXAFS 振動を端的に表し、デバイ・ワラー因子を含む 1 体散乱近似を簡素化して基底関数に組み込み、動径距離に対してスパースモデリングを適用<sup>[44-46]</sup> した。このスパースモデリングは、原子が熱ゆらぎしているとはいえ、固体材料では、化学構造や結晶対称性に基づく特定 (動径距離でスパース) の平均原子間距離で配位するという物性物理学の知見を陽に組み込んだことに当たる。このスパースモデリングの適用により、従来法では必要とした構造情報を必要とせず、データだけからデバイ・ワラー因子の高精度推定に成功<sup>[44,45]</sup> した。これは結晶構造が未知の新規材料の構造情報の解明に有効である。

### 4 非負値行列因子分解

本節では図 3 に示した様な、画像の各ピクセルにスペクトル情報が含まれる高次元データの解析に有効な非負値行列因子分解 (NMF) について紹介する。最近の計測技術の発展に伴い X 線 CT スペクトルの計測が可能となっているが、その様な 3 次元空間・スペクトルデータへの適用も今後強く期待できる方法である。

NMF は、対象行列  $V$  が正値である制約 (非負値制約) の下で、図 11 の様に 2 つの非負値行列  $W$ ,  $H$  の積

$$V \approx WH$$

に分解する方法である。ここで  $V$  の列ベクトルにラスタースキャンした画像を並べ、異なるエネルギー

<sup>†</sup>構造が既知の場合は、第一原理計算に基づく解析で構造ゆらぎや可動性を表すデバイ・ワラー因子の推定がなされていた。

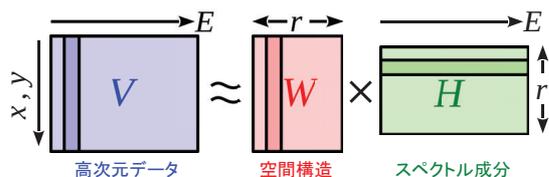


図 11: 非負値行列因子分解

ギーを列方向に並べた場合、NMF 分解された  $W$  の  $k$  列目 ( $\vec{W}_k$ ) と  $H$  の  $k$  行目 ( $\vec{H}_k^T$ ) は対応付けがなされ、 $\vec{H}_k$  のスペクトル成分を持ったデータ要素が  $\vec{W}_k$  の空間構造を持つことを意味する。また、 $W, H$  のランク  $r$  は交差検証法等で推定する。

この様に NMF は非負値制約が課せられるものの、高次元データを異なる情報 (空間情報とスペクトル情報) に分解するために有効で、走査型透過電子顕微鏡で計測される電子エネルギー損失スペクトル (EELS) イメージ等に適用<sup>[15]</sup>されている。

#### 4.1 One-sided 直交非負値行列因子分解

EELS の様に異なる材料領域でスペクトル構造が大きく変化する場合、NMF による行列因子分解は適切に収束することが知られているが、類似材料が空間分布するデバイスで計測される顕微 XANES データではスペクトル変化が少なく、NMF による行列因子分解はうまく機能しない。そこで微小なスペクトル変化を検出できる新たな one-sided 直交非負値行列因子分解法を開発<sup>[47]</sup>し、リチウムイオン電池のモデル電極で充電過程を捉えた顕微 XANES データの解析に適用した。

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.5 \sim 1$ ) を活性物質としたリチウムイオン電池では、デバイス内の粒塊等の不均一なメゾ構造が安定動作の障害とされており、その不均一なメゾ構造の可視化を目的として Co 元素の X 線 K 吸収端の XANES スペクトル・ホワイトライン (WL) のピークトップエネルギー (PTE) に注目した解析<sup>[20]</sup>がなされていた。PTE は Li の割合  $x$  つまり充電状態 (State of Charging: SoC) に相関することから SoC の空間不均一性の評価は実現されたが、充電過程を理解するためには、充電に関係する電子状態とその空間分布の評価が強く求められる。その様な電子状態や結晶場の変化は、WL と吸収端ステップの低エネルギー側に現れるプリエッジ構造が敏感である。そこで、リチウムイオン電池のモデル電極で充電過程を捉えた顕微 XANES データを one-sided 直交非負値行列因子分解を用いて空間構造とそれらにそれぞれ対応するスペクトル成分に分解した。

この方法では、 $V$  の画像の各ピクセルで得られる XANES スペクトルを、満充電状態に対応する標準物質  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  の XANES スペクトルとの差分スペクトルとした。その結果  $V$  の非負値性は失われるが、空間分布の  $W$  の非負値性制約を課した上で、

行列因子分解することに成功した。この one-sided 直交非負値行列因子分解は対象とする  $V$  に非負値性を必要としないため、今後様々な応用が期待される。

さらに、得られたスペクトル成分を 2.3.2 節に述べたベイズ分光法でスペクトル分解解析を行った。その結果、Co 元素の d 電子  $e_g$  への遷移に当たるプリエッジ成分が、空間領域に応じて、遷移エネルギー・強度・スペクトル幅が顕著に変化していることを見出した。この  $e_g$  状態は Co 周りに配位する酸素原子の 2p 軌道との混成が顕著<sup>[48]</sup>と考えられており、その混成状態の変化によって Li のイオン伝導が誘起され、その空間分布の違いを検出したと考えている。

#### 5 まとめ

本稿は、光物性研究領域でデータ駆動科学的手法が浸透し、特に光物性計測研究における様々な課題解決とともに新たな研究展開が開かれることを期待して執筆した。データ駆動科学は新しいデータ解析法である。しかし単なるデータ解析法ではなく、科学的研究の本来の姿に立ち戻り、計測データを起点として、全てを考え、研究の方向性までの意思決定 (学理構築) までも行うことが出来ると筆者は考えている。そのため本稿では、データ駆動科学を用いた最新研究成果よりも、基本的な考え方と可能性に重点をおいた。本稿をきっかけに、特に若い人材が参画し、データ駆動型の光物性研究を牽引していただければ幸いです。

#### 謝辞

本稿の内容は、JST, CREST, JPMJCR1861 の支援を受け、あいち SR・岡島敏浩先生、JASRI・水牧仁一朗先生、東工大・青西亨先生、NIMS・山崎裕一先生、ならびに、東大・岡田真人先生、筑波大・五十嵐康彦先生、SAGA-LS・妹尾与志木先生、電通大・庄野逸先生、ならびに熊大・岩満一功氏、熊大・熊添博之氏との共同研究に基づくものである。

#### 参考文献

- [1] 光物性研究会組織委員会：“光物性の基礎と応用”，オプトロニクス社 (2006).
- [2] 小林浩一：“光物性入門”，裳華房 (1997).
- [3] 石井武比古, 安居院あかね：“光物性学原論”，丸善出版 (2020).
- [4] 中山正昭：“半導体の光物性”，コロナ社 (2013).
- [5] 岩井伸一郎：“多電子系の超高速光誘起転移光で見える・操る・強相関電子系の世界 (基本法則から読み解く物理学最前線 12)”，共立出版 (2016).
- [6] 日本分光学会：“顕微分光法-ナノ・マイクロの世界を見る分光法-(KS 自然科学書ピ-ス)”，講談社 (2009).

- [7] J. N. Kutz: “Data-Driven Modeling & Scientific Computation: Methods for Complex Systems & Big Data”, Oxford Univ press (2013).
- [8] K. P. Murphy: “Machine Learning: A Probabilistic Perspective (Adaptive Computation and Machine Learning series)”, The MIT press (2012).
- [9] C.M. ピシヨップ: “パターン認識と機械学習上/下”, 丸善出版 (2012).
- [10] デビッド・マー: “ビジョン 視覚の計算理論と脳内表現”, 産業図書 (1987).
- [11] 高橋宏知: “メカ屋のための脳科学入門-脳をリバースエンジニアリングする-”, 日刊工業新聞社 (2016).
- [12] K. Nagata, S. Sugita and M. Okada, *Neural Netw.*, **28**, 82 (2012).
- [13] I. Akai, K. Iwamitsu and M. Okada, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1036**, 012022 (2018).
- [14] R. Tibshirani, *J. Roy. Stat. Soc. B*, **58**, 267 (1996).
- [15] M. Shiga, K. Tatsumi, S. Muto, K. Tsuda, Y. Yamamoto, T. Mori and T. Tanji, *Ultramicro.*, **170**, 43 (2016).
- [16] H. Nyquist, *Trans. Am. Inst. Elect. Eng.*, **47**, 617 (1928).
- [17] 赤池弘次, 甘利俊一, 北川源四郎, 樺島祥介, 下平英寿: “赤池情報量規準 AIC モデリング・予測・知識発見”, 共立出版 (2007).
- [18] M. Pysz, S. Gambhir and J. Willmann, *Clinical Radiology*, **65**, 500 (2010).
- [19] Y. Terada, H. Tanida, T. Uruga, A. Takeuchi, Y. Suzuki and S. Goto, *AIP Conf. Proc.*, **1365**, 172 (2010).
- [20] T. Nakamura, T. Watanabe, Y. Kimura, K. Amezawa, K. Nitta, H. Tanida, K. Ohara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2118 (2017).
- [21] T. Bayes and R. Price, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **53**, 370 (1763).
- [22] S. Tokuda, K. Nagata and M. Okada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 024001 (2017).
- [23] K. Iwamitsu, T. Yokota, K. Murata, M. Kamezaki, M. Mizumaki, T. Uruga and I. Akai, *Phys. Status Solidi B*, **257**, 2000107 (2020).
- [24] K. Nagata, R. Muraoka, Y.-i. Mototake, T. Sasaki and M. Okada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**, 044003 (2019).
- [25] K. Hukushima and K. Nemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 1604 (1996).
- [26] K. Iwamitsu, Y. Nishi, T. Yamasaki, M. Kamezaki, K. Higashiyama, S. Yakura, H. Kumazoe, S. Aihara, K. Nagata, M. Okada and I. Akai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **90**, 104004 (2021).
- [27] The PyMC Development Team: “PyMC3 Documentation” (2018). <https://docs.pymc.io/>.
- [28] T. Yamasaki, K. Iwamitsu, H. Kumazoe, M. Okada, M. Mizumaki and I. Akai, *STAM: Methods*, **1**, 75 (2021).
- [29] K. Iwamitsu, S. Aihara, M. Okada and I. Akai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, 094716 (2016).
- [30] S. Aihara, M. Hamamoto, K. Iwamitsu, M. Okada and I. Akai, *AIP Adv.*, **7**, 045107 (2017).
- [31] K. Iwamitsu, Y. Furukawa, M. Nakayama, M. Okada and I. Akai, *J. Lumin.*, **197**, 18 (2018).
- [32] A. Kiridoshi, S. Aihara, S. Arishima, T. Yamashiro, M. Mizumaki, K. Iwamitsu and I. Akai, *Phys. Status Solidi B*, **255**, 1800136 (2018).
- [33] K. Iwamitsu, M. Okada and I. Akai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89**, 104004 (2020).
- [34] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [35] S. Yakura, K. Iwamitsu, S. Hira, T. Yamasaki, Y. Miyata, E. Magome and I. Akai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 025506 (2020).
- [36] Y. Mototake, M. Mizumaki, I. Akai and M. Okada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**, 034004 (2019).
- [37] Y. Yokoyama, N. Tsuji, I. Akai, K. Nagata, M. Okada and M. Mizumaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **90**, 094802 (2021).
- [38] 小西貞則, 北川源四郎: “情報量規準 (シリーズ・予測と発見の科学)”, 朝倉書店 (2004).
- [39] J. N. Kutz, S. L. Brunton, B. W. Brunton and J. L. Proctor: “Dynamic Mode Decomposition: Data-Driven Modeling of Complex Systems”, Society for Industrial and Applied Mathematics (2017).
- [40] M. R. Jovanovi, P. J. Schmid and J. W. Nichols, *Phys. Fluid*, **26**, 024103 (2014).
- [41] S. Murata, S. Aihara, S. Tokuda, K. Iwamitsu, K. Mizoguchi, I. Akai and M. Okada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 054003 (2018).
- [42] I. Sakata, Y. Nagano, Y. Igarashi, S. Murata, K. Mizoguchi, I. Akai and M. Okada, *Sci. Tech. Adv. Mat.*, **21**, 67 (2020).
- [43] J. Stöhr: “NEXAFS Spectroscopy, 2nd ed., Springer Ser. Surf. Sci., **25**,” Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH (2003).
- [44] I. Akai, K. Iwamitsu, Y. Igarashi, M. Okada, H. Setoyama, T. Okajima and Y. Hirai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 074003 (2018).
- [45] H. Setoyama, I. Akai, K. Iwamitsu, Y. Miyata, S. Yakura, Y. Igarashi, M. Okada and T. Okajima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89**, 074602 (2020).
- [46] 赤井一郎, 岩満一功, 五十嵐康彦, 岡田真人, 瀬戸山寛之, 岡島敏浩, 日本結晶学会誌・特集 結晶学と情報学の融合, **62**, 1 (2020).
- [47] H. Tanimoto, X. Hongkun, M. Mizumaki, Y. Seno, J. Uchiwada, R. Yamagami, H. Kumazoe, K. Iwamitsu, Y. Kimura, K. Amezawa and I. Akai, *J. Phys. Commun.*, in press (2021).
- [48] J. Kikkawa, S. Terada, A. Gunji, M. Haruta, T. Nagai, K. Kurashima and K. Kimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 114105 (2014).