

最大エントロピー法を用いた発光吸収スペクトルの解析

○遠越 光輝, 加藤 舞, 狩野 覚, 善甫 康成

法政大学情報科学部(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

1. はじめに

最近の計算技術の進歩により, 様々な材料物性が比較的精度よく計算することが可能になった. 特に光の吸収・発光スペクトルなどは, 外部からの摂動に対する応答として時間依存密度汎関数法 (Time Dependent Density Functional Theory : TDDFT) を用いることで精度よく求めることができるようになってきた. 特に我々は基底を用いず実空間・実時間で電子状態を計算する方法を用いており, 比較的少ないメッシュでの計算にも関わらず, 有機分子系材料において実測と比較的良好な一致を示す結果が得られることと, 精度が全時間ステップ数によるという特徴がある[1,2,3]. 光の吸収・発光スペクトルを求めるには双極子モーメントの時間発展で得られるデータをフーリエ変換することで振動子強度に変換することで求めるが, バンドギャップ付近の興味あるデータほど長く時間発展させる必要がある.

一方, 情報処理の分野では時系列データの効率的に取り扱う手法として, 情報理論におけるエントロピーの概念を用いる最大エントロピー法 (MEM) がよく用いられる[4]. この手法は比較的少ない時系列データでも優れた分解能が得られる特徴をもつ. そこで実時間の TDDFT における双極子モーメントの時間発展データに対して MEM を用いることを試みた. エチレンの吸収スペクトルの解析に適用し, FFT の結果と比較しその特徴について調べた.

2. 手法

今回の報告で用いた MEM は Burg 法と呼ばれる方法である. この方法はスペクトルの計算に要する前方誤差と後方誤差のパワー平均 P_m やフィルタ係数 $a_{m,k}$ など未知数を漸化式によって求められるため計算処理に向けた手法である. MEM によるスペクトルは自己相関係数 C_k とパワースペクトル $S(f)$ が Fourier 変換対をなす Wiener-Khintchine の関係式に基づいている.

$$S(f) = \Delta t \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_k e^{-2\pi i f k \Delta t}, \quad -m \leq k \leq m$$

ここで m は, 予測誤差フィルタの次数である. これを最終的に変換し得られる $S(f)$ は次のような形になる.

$$S(f) = \frac{\Delta t P_m}{\left| \sum_{k=0}^m C_k e^{-2\pi i f k \Delta t} \right|^2}$$

MEM によるスペクトル推定において課題となるのは次数 m の決定方法である. 一般に m が小さいと分解能は低下するが m が大きいと分解能は高くなるが精度が良くないことが知られている. 今回, 我々は赤池の FPE(Final Prediction Error)に基づいて適切な次数 m の決定を行った.

3. 解析結果と議論

図 1 はエチレン分子の実時間実空間の TDDFT により得られる双極子モーメントを $\Delta t = 4.84 \times 10^{-5}$ フェムト秒として約 20,000 ステップ時間発展させたデータである. また図に同じステップ毎

に FFT と MEM によって求めた振動子強度を比較したものである. 図からわかるように MEM を用いることにより, 比較的少ないデータ数でもかなり良好なスペクトルが得られていることがわかる. 図(c)と図(e), 図(d)と図(f), 図(h)と図(g)のピークの鋭さは同程度である. MEM は FFT の $1/4 \sim 1/2$ 程度のデータ数で済むことがわかる.

もちろん TDDFT の計算量に比べれば処理に要する時間はかなり少ないので, FFT をはじめた他のデータ処理方法との併用により, この手法の良さが出てくるものと思われる.

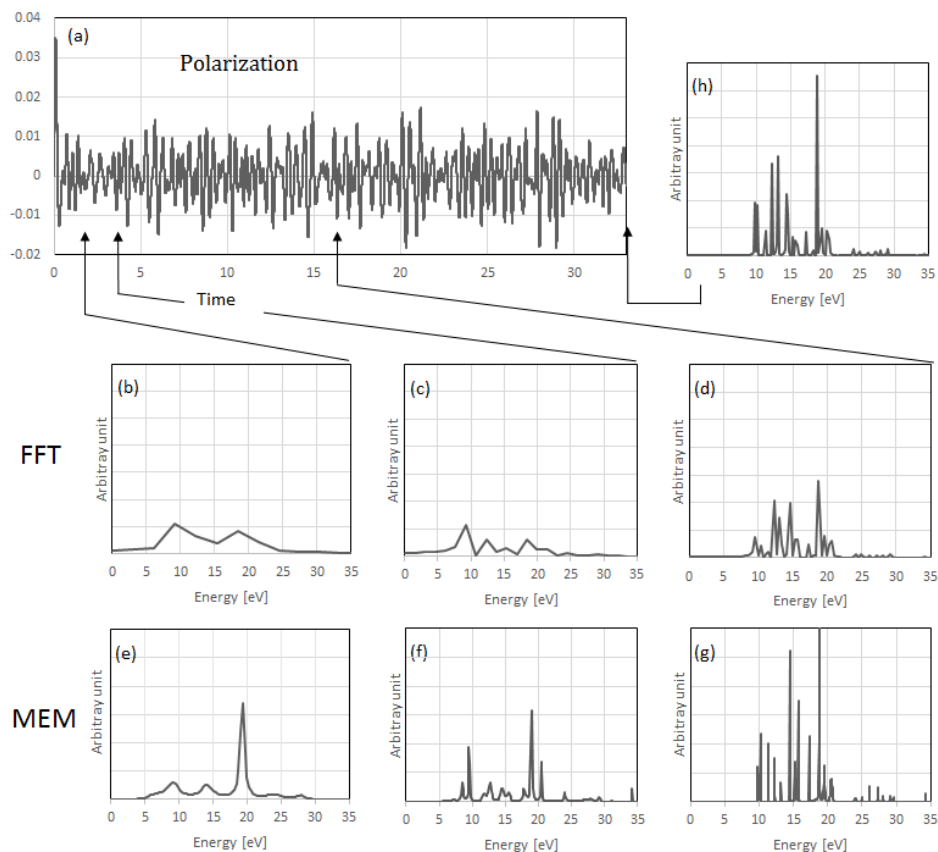


図 1 FFT と MEM を用いたスペクトルの比較, (a) エチレン分子の双極子モーメントの時間発展, (b) 1024 (c) 2048 (d) 8192 (h) 16384 ステップまで用いた FFT によるスペクトル, (e) 1024 (f) 2048 (g) 8192 ステップまで用いた MEM によるスペクトル

なお今後の課題として分解能を上げることに伴うピークの分割や偽のピークの出現への対応などがあげられる. $S(f)$ の積分が真のパワーに比例することから, ピーク値とバンド幅の積をとることで, パワーの差を比較する方法がある[5]. またピークの有意性については, 検討していく必要がある.

参考文献

- [1] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997(1984)
- [2] K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. **B54**, 4484(1996)
- [3] J. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. **B50**, 11355(1994)
- [4] 日野幹夫, 「スペクトル解析」 朝倉書店, pp83
- [5] 大内徹, 南雲昭三郎, Bull. Earthq. Res. Inst. **50**, 359-384(1975)