

最大エントロピー法による発光吸収スペクトルの解析の改良

○遠越 光輝, 加藤 舞, 狩野 覚, 善甫 康成

法政大学 情報科学(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

【緒言】

光の発光吸収スペクトルなどは、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良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、この手法は精度が全時間ステップ数によるという特徴がある。光の発光吸収スペクトルは双極子モーメントの時間発展で得られるデータを Fourier 変換することで求めるが、バンドギャップ付近の興味の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を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(Maximum Entropy Method : MEM)がある[1, 2]。これまでに実空間・実時間の TDDFT による吸収スペクトルの算出において、MEM は従来法の Fourier 変換よりも比較的少ないデータ数でピーク位置について同等の結果が得られることを複数の有機分子を例に報告した。今回は MEM のスペクトル形状、及び分解能に変化を与えるラグ値の決定に関する検討の途中経過について報告する。

【方法】

スペクトルの算出に必要な時系列データは上述の TDDFT 計算より得られる。我々が提案している MEM を用いたスペクトル計算法は未知の自己相関関数に関して情報エントロピーが最大となるスペクトルを推定する手法である。双極子モーメントの時間発展データから MEM を用いて、吸収スペクトルを直接計算する[3]。このときスペクトルは

$$S(\omega) = \frac{\Delta t P_M}{\left| \sum_{m=0}^M a_{M,m} e^{-i\omega m \Delta t} \right|^2} \quad (1)$$

で表される。 M は自己相関関数 C_M のラグ値、 ω は角周波数、 Δt はサンプリング間隔である。(1)を求めるには、Yule-Walker 方程式を解けばよい。処理の効率化のため未知数 $a_{M,m}$ の算出は漸化的に求める Levinson のアルゴリズムを用いた。MEM によるスペクトルの計算手順を表したものが図 1 である。MEM は M の値により、スペクトルの形状、分解能が変化する特徴をもつ。解析対象により適切な M の値は大きく異なることが知られている。そこで、今回 M の決定法として主要な AIC, FPE, CAT, CCT についてその結果を検討した。

【結果】

双極子モーメントからスペクトルを求める場合には相当大きな M が必要である。すなわち自己相関を長く取る必要がある。様々な M の決定法を双極子モーメントの時間発展データ(C_2H_4 および C_{60})に用いたが、上述の決定法ではいずれもブロードな形状のスペクトルとなり、満足のいくものとはならなかった。得られる M がいずれも小さいことに起因するためである。詳細はポスターにて紹介する。

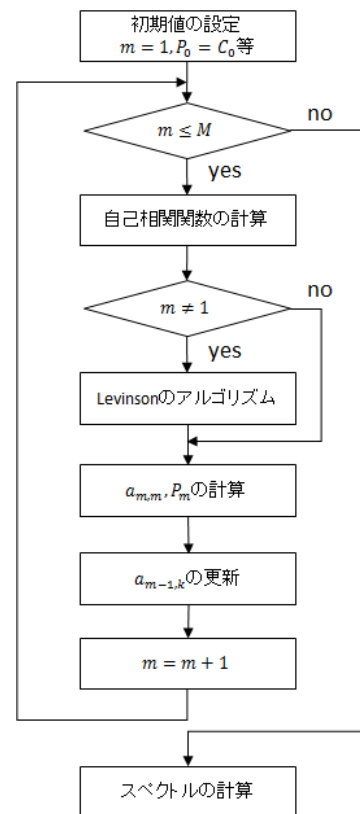


図 1 MEM の計算手順

参考文献

- [1] J. P. Burg, Advanced Study Institute on Signal Processing, NATO, Enschede, Netherlands, 1968.
- [2] 日野幹夫, "スペクトル解析", 朝倉書店, pp83, 1989.
- [3] M. Toogoshi, M. Kato, S. S. Kano, Y. Zempo, J. Phys. Conf. Seri., in press.