4K-3

最大エントロピー法を用いた光学スペクトルの解析

遠越　光輝†　　加藤　舞†　　狩野　覚†　　善甫　康成†

法政大学 情報科学部†

1. はじめに

近年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となり, 実験よりも低コストである大型計算機を用いた物理シミュレーションによる材料物性の計算が注目されている. 特に, スマートフォン, TV などに用いられるディスプレイの発光材料の開発では, 分子や原子の吸収波長, 発光波長といった光学特性が重要とされており, 様々な材料の開発が進められている.

これらの光学特性を知る方法として, 時間依存密度汎関数法 (Time Dependent Density Functional Theory : TDDFT) が最近頻繁に用いられる. 我々が用いた手法は外部からの摂動に対する応答として物質を構成する電子状態の時間的な変化として計算するものである. また, 励起状態を比較的精度よく求められることで注目されている[1, 2, 3].

一方, 情報処理の分野では時系列の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[4]. 特に地球物理学の分野で応用され, 地球の自転の不規則性や地震波の解析に使用されてきた[5].

本研究では TDDFT による材料の発光吸収スペクトルの解析に MEM の適用を試みた. この手法の効果と課題を従来法の Fourier 変換との比較を交えて報告する.

2. 手法

2.1. TDDFT による電子状態計算

時間的に変化する電子状態を求める基礎方程式は多電子系での多体の効果を取り入れた時間依存 Kohn-Sham 方程式である.

$$H\psi(\boldsymbol{r},t) = i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)$$
$$H = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}^2 + V_{ce} + V_H + V_{xc} + V_{ext} \tag{1}$$

ここで, V_{ce}は核と電子の相互作用, V_Hはハートリー項, V_{xc}は多体の効果を表す交換相関ポテンシャル, V_{ext}は外部から加える摂動である. $\psi(\boldsymbol{r},t)$は時間 t における位置 $\boldsymbol{r}$ の電子の状態を表す波動関数である. ここで, スペクトルの強度$S(\omega)$は

$$S(\omega) = \frac{2\omega}{\pi}\mathrm{Im}\alpha(\omega) \tag{2}$$

である. $\alpha(\omega)$は分極率であり, 一般に双極子モーメントの時間発展 $\mu(t)$の Fourier 変換(FFT)から求められる. $\mu(t)$は期待値$\langle\psi|e\boldsymbol{r}|\psi\rangle$ として与えられており, ψ は(1)を解くことで得る.

2.2. Maximum Entropy Method

MEM 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. 情報エントロピーは情報の曖昧さの表す指標となる値である. 我々が行うのは時系列データ$\mu(t)$から MEM を用いて, 発光吸収スペクトルを直接計算する手法である.

MEM によるスペクトル$S_{MEM}(\omega)$は

$$S_{MEM}(\omega) = \frac{\Delta t P_M}{\left|\sum_{m=0}^{M} a_m e^{-i\omega m\Delta t}\right|^2} \tag{3}$$

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. (3)を求めるには, 次の Yule-Walker 方程式

$$\begin{bmatrix} C_0 & C_1 & \cdots & C_M \\ C_1 & C_0 & \cdots & C_{M-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_M & C_{M-1} & \cdots & C_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_M \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \tag{4}$$

を解けばよい. なお, 未知数$\{a_{1,}a_{2,}\cdots, a_M, P_M\}$は(4)を解くための未定定数である($a_0 = 1$).

3. 結果及び考察

エチレンを例にとり, 通常の FFT からスペクトル$S(\omega)$を求めた結果と MEM を用いてスペクトル$S_{MEM}(\omega)$を求めた結果を比較する(図 1 a, b 参照). 図 1 (a)は TDDFT によるスペクトルの解析に用いる時系列データ数 N＝20000を用いた FFT の結果であり, 図 1(b)はN＝10000で求めた MEM の結果である. ここで MEM の自己相関関数のラグ値M＝5000とした. 図 1 より, ピークの位置については FFT の半分程度のデータ数で得られていることがわかる. これは少ない時系列データで FFT で求めるより波長の長い領域のスペクトルを求められることを意味しており, 重要な利点である.

Optical Spectrum of Real-time TDDFT using the Maximum Entropy Method
† M. Toogoshi, M. Kato, S. S. Kano and Y. Zempo
† Computer and Information Sciences, Hosei University

勿論スペクトルの形状に若干の相違がある. 先ずピークの形状がローレンツ的な形状に見える. またピーク間の強度の比例関係が明確ではない. この相違についてラグ値Mの値とスペクトルの変化を比較したものが図 2 である. M =800ときは緩やかな 3 つのピークしか表れないが, M = 2400~5600ではMの値を大きくするにつれて, FFT と同程度あるいはそれ以上の解像度が得られている. しかし M =7200と大きくとると本来の FFT のピークとは異なったスペクトル形状となってしまう.

一方, 過剰にMをとることにより, ピークの分割(図 3 a)や偽のピークの出現(図 3 b)といった問題が生じる. 適切なスペクトル形状を得るためには適切なMの選択が重要となる.

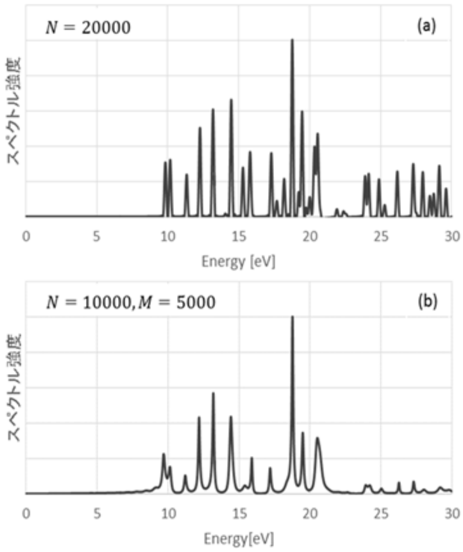

図 1 吸収スペクトルの比較. (a)FFT (b)MEM の結果

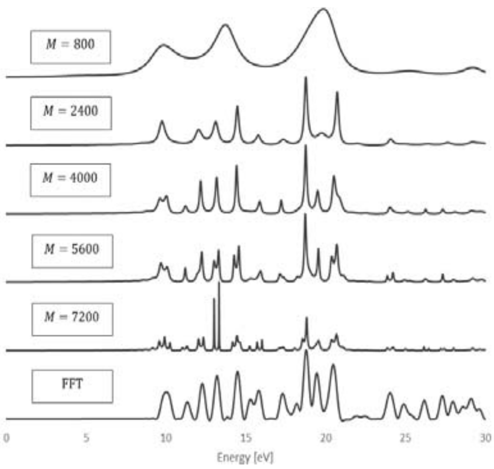

図 2 同じデータ数(N=8000)における FFT のスペクトルとラグ値Mを変化させた場合の MEM のスペクトルの比較.

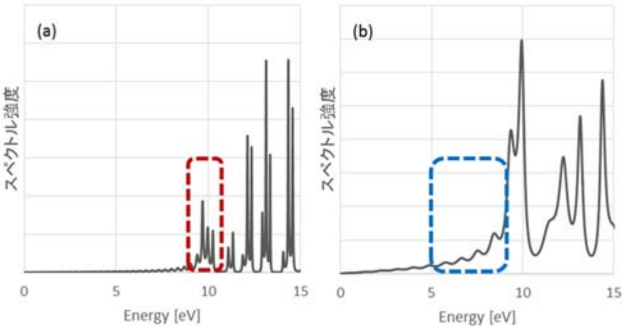

図 3 (a)N = 10000, M = 9000 (b)N = 4000, M = 3600 における MEM のスペクトル. (a)の破線部はピークの分割, (b)の破線部は偽のピーク

図 3(a)はN = 10000, M = 9000, 図 3(b)はN = 4000, M = 3600での MEM によるスペクトルである. 図 3(a)の破線部で図 1 に見られたピークが 4 つに割れている. また 図 3(b)の破線部に波打つような本来存在しないピークが出現している.

4. まとめ

TDDFT によるスペクトルの解析にスペクトル推定法の一つである最大エントロピー法(MEM)を適用した. MEM は従来法の Fourier 変換(FFT)よりも, 比較的短いデータ数(最大で半分程度)で鋭いピークが得られる. これはピーク探索において優れた点である. なおスペクトルの形状, 及び強度が自己相関関数のラグ値Mによって変化する. Mの値が小さいとスペクトルの形状が曖昧になるが, Mを過剰にとるとピークの分割, 偽のピークの出現といった問題が生じる. 適切なMの決定法の検討が必要である. MEM の計算量は TDDFT の計算量よりもかなり少ない. 以上のことから, MEM と FFT を適切に組み合わせることで TDDFT を使ったスペクトルの効率的な解析が期待できる.

参考文献

[1] E. Runge and E. K. E. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent System, Phys. Rev. Lett. **52**, 997-1000(1984)

[2] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. **A140**, 1133-1138(1965)

[3] K. Yabana and G. F. Bertsch, Time-dependent local-density approximation in real time, Phys. Rev. **B54**, 4484-4487(1996)

[4] J. P. Burg, A new technique for time series data, Advanced study institute on Signal Processing, NATO, Enschede, Netherlands (1968)

[5] 大内徹, 南雲昭三郎, Maximum Enropy Method の地震波解析への応用, Bull. Earthq. Res. Inst. **50**, 359-384(1975)