法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-07

実時間実空間の時間依存密度汎関数法と最大 エントロピー法による光学スペクトル解析

TOOGOSHI, Mitsuki / 遠越, 光輝

(出版者 / Publisher) 法政大学大学院情報科学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 情報科学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 情報科学研究科 編

(巻 / Volume)
11
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
6
(発行年 / Year)
2016-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00012882

実時間実空間の時間依存密度汎関数法と 最大エントロピー法による光学スペクトル解析 Optical Spectral Analysis for Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory with Maximum Entropy Method

遠越 光輝 Mitsuki Toogoshi 法政大学 情報科学研究科 情報科学専攻 14t0007@cis.k.hosei.ac.jp

Abstract—The maximum entropy method (MEM) is one of the key techniques for spectral analysis. The main feature is to describe spectra in low frequency with short time-series data. We adopted MEM to analyze the spectrum from the dipole moment obtained by the time-dependent density functional theory (TDDFT) calculation in real time, which is intensively studied and applied to computing optical properties. In the MEM analysis, we proposed that we use the concatenated data set made from several-times repeated raw data and the phase shift. We have applied this technique to the spectral analysis of the TDDFT dipole moment of oligo-fluorene with n=8. As a result, higher resolution can be obtained without any peak shift due to the phase jump. The peak position is in good agreement to that of FT with just raw data. The efficiency and the characteristic feature of this technique are presented in this paper.

Keywords— Time-dependent density functional theory, Maximum entropy method, Fourier transform, Dipole moment.

1. はじめに

光は電磁波の一種であり,人間が可視光(色)として認識 できる領域は波長にして 380nm から 780nm と非常に狭いこ とが知られている.人間が様々な色を観測できるのは,光と 物質の相互作用によるものであり,観測する光は物質を構成 する分子,原子によって異なる.

近年,フレシキブル有機 EL ディスプレイが注目され,実 用レベルの色度や寿命を達成する新しい光学材料の開発が 継続的に進められている.この開発では,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り, 物質の電子状態を算出する.電子状態を知ることによって, 物質の力学的,熱的,電気的,磁気的,光学的性質などを 理解することができる.現在最も広く使われている電子状 態計算手法の一つが時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent Density Functional Theory: TDDFT) である [1].本研究で 用いた TDDFT 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を計算するものである. また,励起状態を比較的精度良く求められることで注目され ている [2] [3].物質の吸収波長,発光波長を示す光学スペク トルは,一般に上述の TDDFT から得られる双極子モーメ ントの時間発展データを Fourier 変換 (FT) することで得る (Figure 1). 特に低エネルギー領域にある光学特性に関連するデータほど長く時間発展させる必要があり,計算コストが掛かる.

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]. MEM は地球惑星科学,分光学などの分野で幅広く用いられている[5][6].特に,地球物理学の分野で応用され,地震波の解析に使用されてきた[7].この手法の最大の特徴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ことにある.

実時間実空間の TDDFT による光吸収スペクトルの解析に おいて, MEM は従来の FT よりも高分解能なスペクトルを 得られる報告をしてきた [8]. MEM をより効果的に取り扱 う方法として, Figure 4.(b) のように計算した時間発展デー タを繰返す効率的なデータの利用を提案した [9]. しかし, データを繰返す毎に生じる位相のジャンプにより, スペクト ルのピーク位置がシフトする問題があった.本論文では位 相ジャンプの影響を抑制するため, 繰返しデータに位相を 新たに加える改良を行った.この手法の効果を従来の MEM 及び FT との比較を交えて述べる.

論文の構成は次のようにした.実時間実空間の TDDFT の 計算法と双極子モーメントの定義を第2章で説明する.第 3章では MEM の原理,情報エントロピーの定義からスペク トルの導出,計算効率化のアルゴリズムを示す.第4章では MEM の改良手法について説明し,第5章で MEM による解 析結果と考察,第6章でまとめを述べる.

2. 時間依存密度汎関数法による電子状態解析

密度汎関数法は多体の効果を取り入れた一電子の波動関 数を組み合わせることで、相互作用する多体系の電子状態を 表現する.密度汎関数法の基礎方程式は、多電子系での多体 の効果を取り入れた一電子の状態を表す Kohn-Sham 方程式 [10] である.特に、本研究では物質の励起状態を取り扱うた め、摂動により時間的に変化する電子状態に注目する.時間 に依存する電子状態は次の時間依存 Kohn-Sham 方程式を解 くことで得る.

$$H\psi_k(\mathbf{r},t) = i\frac{\partial}{\partial t}\psi_k(\mathbf{r},t),\tag{1}$$

Supervisor: Prof. Yasunari Zempo

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ce} + V_H + V_{XC} + V_{ext}.$$
 (2)

ここで、 $\psi_k(\mathbf{r},t)$ は時間 t における位置 **r** の電子の状態を表 す波動関数(軌道)である. ハミルトニアン演算子 H にお ける $-\frac{1}{2}\nabla^2$ は電子の運動エネルギー、 V_{ce} はクーロンポテン シャル、 V_H はハートリーポテンシャル、 V_{xc} は交換相関ポ テンシャル、 V_{ext} は外場ポテンシャルである. V_{ce} は核と電 子間の相互作用、 V_H と V_{xc} は電子間相互作用に関するポテ ンシャルである. V_H と V_{xc} は電子密度 ρ の汎関数である.

$$\rho(\mathbf{r},t) = \sum_{k=1}^{N_{orbit}} f_k |\psi_k(\mathbf{r},t)|^2.$$
 (3)

ここで, N_{orbit} は軌道数, f_k は k 番目の軌道における電子の 占有数である. f_k の総和 $\sum_{k=1}^{N_orbit} f_k$ は系の総電子数に等し い. なお, 式 (1) から式 (3) は原子単位を用いている.

交換相関ポテンシャルは交換相関エネルギー E_{XC} の電子 密度 ρ に関する汎関数微分で与えられる. E_{XC} は系の多体 効果を記述する重要な量であり、電子密度 ρ の汎関数であ る.解析対象によって異なる多体効果を適切に記述する汎関 数を選ぶ必要があり、GGA や Hybrid 汎関数 [11] [12] など の多くの汎関数が開発されている.本研究では、交換相関エ ネルギーに局所密度近似 [2]、相関エネルギーについては、 Perdew-Zunger の相関汎関数 [13] を用いた.

2.1. 双極子モーメント

分子の中での双極子モーメントを考える. 原子核を中心と した正の電荷, その周りの電子による負の電荷の分布があり, 電場が印加されていない状態では電気的に中性である. 分子 に電場を与えることで, 分子は特定のエネルギーを持つ光を 吸収する. このとき, 電場に対する応答として, 分子内で分 極が生じる. その変位をr, ずれによる電荷の大きさを e と すれば, 双極子モーメントは,

$$\mathbf{p} = e\mathbf{r},\tag{4}$$

と表せる. 一般に双極子モーメントの変化は電荷の移動を意味する. その変化の反作用として逆向きの電場が分子内部に 生じる. この現象を光の吸収と発光と対応付けて考えると, 光の吸収は外部電場によって双極子が分極することに対応 し, 双極子の時間的な変化とそれによって発生する電場が発 光に対応する.

式 (2) のハミルトニアン H は相互作用のない自由粒子の ハミルトニアン H_0 と相互作用を表すハミルトニアン H' の 和で与えられる ($H = H_0 + H'$). H_0 は電子の基底状態に対 するエネルギー演算子であり,時間に依存しない. 一方,相互 作用ハミルトニアン H' は外部電場に対する H_0 からのずれ を表す時間に依存する演算子である. 特に,物質の励起状態 を取り扱う場合, H 内の時間に依存する項 H' が重要である.

光学スペクトルの解析に用いる時系列データ μ(t) は式(1) を時間発展させることで得られる.

$$\mu(t) = \int \psi^{*}(\mathbf{r}, t) H' \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

= $\langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | e\mathbf{r} | \psi \rangle.$ (5)

ここで, e は電子の電荷を表す. 相互作用ハミルトニアン H['] は式 (4)の双極子モーメントを用い近似している. これを双 極子近似という. この近似は取り扱うエネルギー領域によっ て, 多重極に展開する必要がある. 本研究では, 可視光領域 を取り扱うため十分な近似である.

3. Maximum Entropy Method:MEM

MEM は、一般に知られている Fourier 変換といったスペクトル解析法とは異なり、信号の統計的性質を利用する情報理論における情報エントロピーの概念を用いる. この手法は与えられた時系列の情報エントロピーについて、情報が未知部分のエントロピーを最大にしてスペクトルを決定する. つまり、通常では不足してしまうデータを無視するのではなく、"乱雑さ"が最大となるようにデータを補い解析を行う. この最大にする操作により、少ない時系列データからでも高分解能なスペクトルが得られる. このため低周波が重要な地震波や津波など、周期の長い現象の解析に用いられている. 本研究では 2. の時間依存密度汎関数法により得られる時系列データ $\mu(t)$ を MEM によって解析する. MEM の詳細を本章で述べる.

3.1. 時系列の情報エントロピー

MEM では与えられた時系列の情報エントロピーを基にスペクトルを定義する.情報エントロピーとは,情報の乱雑さの度合いを示す量である.情報が乱雑(曖昧)な程,そのエントロピーは増大する特徴を持つ.

一般に連続系の情報エントロピーは

$$H = -\int p(\mathbf{x}) \log p(\mathbf{x}) d\mathbf{x},$$
 (6)

で与えられる. ここで, \mathbf{x} は確率変数, $p(\mathbf{x})$ は確率密度関数 である. 本研究では時系列のエントロピーを取り扱う. 式(6) の \mathbf{x} に時系列データ, $p(\mathbf{x})$ に多次元の Gauss 分布を適用す ると,

$$H = \frac{M+1}{2}\log 2\pi e + \frac{1}{2}\log(\det \mathbf{R}_M),$$
 (7)

と変形できる. ここで, e はネイピア数, R_M は Toeplitz 行列 と呼ばれる相関行列である. $M \rightarrow \infty$ とした場合, 式 (7) は発 散する. これを防ぐために, 次の Toeplitz 行列 R_M とパワー スペクトル $S(\omega)$ の関係,

$$\lim_{M \to \infty} \log(\det \mathbf{R}_M)^{\frac{1}{M+1}} = \frac{\omega_N}{\pi} \exp\left[\frac{1}{2\omega_N} \int_{-\omega_N}^{\omega_N} \log S(\omega) d\omega\right], \quad (8)$$

を用いると,時系列のエントロピー h

$$h = \int_{-\omega_N}^{\omega_N} \log S(\omega) d\omega, \tag{9}$$

が得られる. ここで, *ωN* はナイキスト角周波数である.



Figure 1. Fourier 変換による光学スペクトル解析. (a) 実時間実空間の TDDFT より得られる双極子モーメントの時間発展データ. (b) (a) のデータに Fourier 変換を適用後の光吸収スペクトル.

3.2. 情報エントロピーの最大化

エントロピーの最大化について考える. 一般に時系列デー タのパワースペクトル $S(\omega)$ を求める場合, 次の自己相関関 数 C_m と $S(\omega)$ が Fourier 変換対の関係を用いるのが簡単で ある.

$$C_m = \frac{1}{2\pi} \int_{-\omega_N}^{\omega_N} S(\omega) \exp(i\omega m\Delta t), \qquad (10)$$

$$S(\omega) = \Delta t \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_k \exp(-i\omega m \Delta t).$$
(11)

この関係をWiener-Khintchineの関係式という.得られるスペクトル分解能はデータ数,自己相関関数のラグに依存する. 取り扱うデータは有限のため,十分に大きなラグの自己相関 関数の値は未知である.従来の時系列解析では,この未知情報に0を当てることが多い.

一方, MEM は未知情報に対し, 式 (9) のエントロピーが最 大となるようにスペクトルを決定する. エントロピーの最大 化は Wiener-Khintchine の関係式 (*m* の範囲は $|m| \ge M + 1$) を制限条件とし, 式 (9) と式 (11) の条件付き変分を解くこ とで得られる. ラグランジュ未定定数 λ_m を用いて変分をと ると,

$$\delta \int_{-\omega_N}^{\omega_N} [\log S(\omega) - \sum_{m=-M}^M \lambda_m \{ S(\omega) \exp(i\omega m\Delta t) - \frac{\pi C_m}{\omega_N} \}] d\omega$$
$$= \int_{-\omega_N}^{\omega_N} [\frac{1}{S(\omega)} - \sum_{m=-M}^M \lambda_m \exp(i\omega m\Delta t)] \delta S(\omega) d\omega = 0,$$
(12)

となる. これより, 未知情報についてエントロピーが最大されたスペクトル

$$S(\omega) = \frac{1}{\sum_{m=-M}^{M} \lambda_m \exp(i\omega m\Delta t)},$$
(13)

が得られる.この導出に用いた Wiener-Khintchine の関係式 が MEM の基礎にあり、スペクトルが得られる根拠となる.

3.3. MEM によるスペクトルの定義とその一般化

本節で式(13)のラグランジュ未定定数の具体化,及び MEM によるスペクトルの定義について述べる.式(10),式(13)より自己相関関数 *C_m* は

$$C_m = \frac{1}{2\pi} \int_{-\omega_N}^{\omega_N} \frac{\exp(i\omega m\Delta t)}{\sum_{m=-M}^M \lambda_m \exp(i\omega m\Delta t)} d\omega, \qquad (14)$$

と表せる. ここに, z変換 ($z = \exp(i\omega\Delta t)$) を適用すると

$$C_m = \frac{1}{i2\pi\Delta t} \oint_{|z|=1} \frac{z^{m-1}}{\sum_{m=-M}^M \lambda_m z^m} dz, \qquad (15)$$

が得られる.式(15)の分母の級数展開に着目し,これを *M*+1 個の新たな係数 α_k を用いて表す.

$$\sum_{m=-M}^{M} \lambda_m z^m = G_M(z) G_M^*(1/z^*),$$

$$G_M(z) = \sum_{k=0}^{M} \alpha_k z^{-k}, \quad G_M^*(1/z^*) = \sum_{k=0}^{M} \alpha_k^* z^k.$$
(16)

なお, $\lambda_k \geq \alpha_k$ の関係は $\lambda_k = \sum_{j=0}^{M-k} \alpha_k^* \alpha_{j+k} \ (0 \leq k \leq M),$ $\lambda_{-k} = \lambda_k^*$ である.これより,式 (16) は

$$C_m = \frac{1}{i2\pi\Delta t} \oint_{|z|=1} \frac{z^{m-1}}{G_M(z)G_M^*(1/z^*)} dz, \qquad (17)$$

と表せる. ここに, 遅延演算子 z^{-j} および式 (16) を用いると,

$$\sum_{j=0}^{M} \alpha_j C_{m-j} = \frac{1}{i2\pi\Delta t} \oint_{|z|=1} \frac{z^{m-1}}{G_M^*(1/z^*)} dz, \quad (18)$$

のように変形できる. Cauchy の積分定理より式 (18) は

$$\sum_{j=0}^{M} \alpha_j C_{m-j} = \begin{cases} \Delta t^{-1} / \alpha_0^*, & m = 0, \\ 0, & m = 1, 2, \dots, M, \end{cases}$$
(19)

となる. ここで, 未知数の組 $\{a_1, a_2, \cdots, a_M, P_M\}$ を導入し, $P_M = |1/\alpha_0|^2, a_k = \alpha_k/\alpha_0$ の関係を用いると,式 (19) は

$$\begin{bmatrix} C_{0} & C_{1} & \cdots & C_{M} \\ C_{-1}^{*} & C_{0} & \cdots & C_{M-1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{-M}^{*} & C_{-(M-1)}^{*} & \cdots & C_{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a_{1} \\ \vdots \\ a_{M} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_{M} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix},$$
(20)

と表せる. なお, * は複素共役を表す. この方程式を Yule-Walker 方程式という.

MEM によるスペクトル $S_{MEM}(\omega)$ は式 (13),式 (16),及 び未知数 $\{a_1, a_2, \cdots, a_M, P_M\}$ を用いると,

$$S_{MEM}(\omega) = \frac{\Delta t P_M}{\left|\sum_{m=0}^M a_m \exp(-i\omega m \Delta t)\right|^2},$$
 (21)

となる.ここで, M は自己相関関数 C_M のラグの最大値, ω は角周波数, Δt は時間間隔である.式 (21) を求めるには, 式 (20) の Yule-Walker 方程式を解けばよい.式 (20) の計算 に用いる自己相関関数 C_m は

$$C_m = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-|m|-1} \mu^*(n)\mu(n+|m|), \qquad (22)$$

である. なお, $\mu(n)$ は $\mu(n) = \mu(n\Delta t)$ とする. ここで, 時系 列データ $\mu(n)$ を複素数に拡張したのは, 後述に述べるデー タの繰返しと位相の導入のためである.

ー般に自己相関関数はラグに基づき信号の周期性を示す ために用いる. 従って M を大きくとることは長周期成分 (低 エネルギー領域)をスペクトルに反映することを意味する. ラグの大きい高次の自己相関関数では, データをずらした際 に対応するデータが存在しない ($\mu^*(n)\mu(n + |m|) = 0$). そ のため, ラグが大きくなるほど関数の強度は小さくなり, 実 質的に有効な M はデータの数に制限される.

3.4. MEM の計算効率化

MEM の計算効率化に式 (20) の Yule-Walker 方程式を漸化 的に解く Levinson のアルゴリズムがある [4]. 式 (20) を普通 に解くとその計算量は $O(n^3)$ になるが, このアルゴリズム を用いると $O(n^2)$ の計算量で済む. さらに解を安定に計算 できる利点がある. これは式 (21) において未知数であった $\{a_1, a_2, \cdots, a_M, P_M\}$ をM = 0から始めて順次,漸化的に求めるためである.

$$\begin{bmatrix} a_{M,1} \\ a_{M,2} \\ \vdots \\ a_{M,M-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{M-1,1} \\ a_{M-1,2} \\ \vdots \\ a_{M-1,M-1} \end{bmatrix} + a_{M,M} \begin{bmatrix} a_{M-1,M-1} \\ a_{M-1,M-2} \\ \vdots \\ a_{M-1,1} \end{bmatrix}.$$
(23)

ここで, M 次の係数を $a_{M,m}$, M-1 次の係数を $a_{M-1,m}$ とする. また, 未知数 P_M についても同様に漸化的に求められる.

$$P_M = (1 - a_{M,M})P_{M-1}, \quad P_0 = C_0.$$
 (24)

なお, 式 (23), 式 (24) の未知数である a_{M,M} は

$$a_{M,M} = -\frac{\sum_{m=0}^{M-1} C_{M-m} a_{M-1,m}}{\sum_{m=0}^{M-1} C_{m} a_{M-1,m}},$$
(25)

で与えられる. MEM の計算手順を Figure 2 に示す.

4. MEM の改良

4.1. 時系列データの繰返しと位相の導入

MEM をより効果的に取り扱う方法として, 計算した時系 列データを繰返し繋げ, 新たに位相を加える改良を提案する. これは MEM の本来もっている次の課題を解決するもので ある.

1) 長周期成分が強調されない

2) 有効な高次の C_m を得るには大きな N が必要

以下に詳細を述べる.

光学スペクトルの解析では低エネルギー領域にあるバン ドギャップの情報が重要である.この領域をスペクトルによ り反映させるためには,自己相関関数のラグを大きく取る必



Figure 2. MEM の計算手順を示したフローチャート.

要がある. 有効なラグの最大値はデータの数に制限されてい るため, 十分に大きくとることはできない. そこで, 低エネル ギー領域での解析の効率を向上するため, 計算した時系列 を Figure 3(b) のように繰返し繋げ, 擬似的にデータの数を 増加させる改良を行った [9]. しかし, データを繰返す毎に 結合箇所で生じる位相のジャンプにより, スペクトルのピー ク位置がずれる問題がある.

これを抑制するために上述の繰返しデータに位相を新た に加える改良を行う (Figure 3(c)).

$$\tilde{\mu}(n) = \mu'(n) \exp(ik\phi).$$
(26)

ここで, $\tilde{\mu}(n)$ は $\mu'(n)$ に位相を加えた離散型の時系列, $\mu'(n)$ は時系列 $\mu(n)$ を繰返し繋げたデータである. k は n 時点での データの繰返し回数, ϕ は $\mu'(n)$ に加える位相 ($-\pi \le \phi \le \pi$) を表す. Figure 3(c) のデータでは, k は横軸が区間 [0, 5) の とき k = 0, [5, 10) のとき k = 1, [10, 15) のとき k = 2, [15, 20) のとき k = 3 のように変化する. ここで加える位相 ϕ は 定数であるため, 興味のあるピークについて, 位相ジャンプ の影響を抑制する適切な ϕ を選択する必要がある. 本研究で はバンドギャップピークに合うように位相を決定する.

適切な位相 ϕ の選択方法について考える. 一般に時系列 データは多くの周波数成分を含む. データを繰返す場合, こ れらの全ての成分において固有の位相のずれが生じる. 式 (26) で定義したデータにおいて, 加える位相 ϕ は定数であ る. そのため, データに含まれる数ある周波数成分の内, 特 定の成分に注目し, ϕ を決定する必要がある. 特定の成分に ついて位相が適切であれば, 波として当然強度が増す. これ を活かして適切な位相を探索する.

加える位相によって変化するピーク位置と強度の例として、 Figure 4 を示す. 現象を単純にして捉えるため、 $N = 110 \times 4$ の Sin波 (1Hz) に位相 ϕ を $-\pi$ から π までを $\pi/10$ 刻み ($\phi = 0$



Figure 3. 実時間実空間の TDDFT による双極子モーメントの時間発展データ. 対象はフルオレンの 8 量体. (a) データの数 N が 20000 点 (N = 20000) のデータ, (b) N = 5000 のデータを 4 回繰り返したデータ (N = 5000×4), (c) (b) に位相 ϕ (ϕ = 0.25 π)を加えたデータ.

は除く) で与えた時系列デ8タを用いる. 比較のため, いず れもラグの最大値 *M* は *M* = 40 としている. 加える位相が $\phi = 0.2\pi$ のとき, 強度は最も大きく, 正しい位置 (1Hz) を示 している (図中の矢印が指すピーク). 一方, 上記と異なる位 相を加えた場合, 強度が $\phi = 0.2\pi$ の結果に比べ小さくなり, ピーク位置も本来の周波数とずれている. このずれは適切な 位相 $\phi = 0.2\pi$ から離れるほど顕著になる. ピーク強度の低 下についても同様である.

5. MEM による解析結果と考察

MEM による光吸収スペクトルの解析を行う. 解析に使用 する物質は、フルオレン (8 量体)、ベンゼン、C60 フラーレン である. 光学材料の解析として、近年、青色の有機 EL 材料 のベースとして注目されているフルオレンを使用する. ベン ゼン、C60 フラーレンは分子構造が単純であり、実験値も分 かっていることから解析結果の確認のために用いる. グラフ 中の変数 N はスペクトルの解析に用いたデータの数、M は 自己相関関数におけるラグの最大値、φ は繰返しデータに加 える位相を表す. MEM と FT によって得られるスペクトル の縦軸はスペクトル強度であり、任意単位をとる. 横軸はエ ネルギー [eV] である.

5.1. フルオレン8量体

Figure 5 はデータを繰返すことによる効果を表しており, 式 (20) の係数行列の各要素を色分布で示したものである. 対象はフルオレン (8 量体) の時間発展データである (Figure 3). Figure 5(a) は N = 5000 の結果である. M = 2500 付 近の C_M は0 に近い値を示しており,これより大きな Mを とっても低エネルギー側のスペクトルへの効果は極めて少な い. 一方,極端な例であるが繰返しデータ ($N = 5000 \times 100$) を用いた結果を Figure 5(b) に示した.データを繰返すこと により,長周期に関する自己相関関数の強度が大きくなる. M = 5000 付近でも得られており,信号の長周期の情報が より多く取り込まれていることが分かる. Figure 6 はフル オレン (8 量体) の時間発展データに対し,提案手法と従来 の MEM および FT の結果を比較したものである.ここで は繰返しデータ $N = 5000 \times 100$ を用い,スペクトルの低



Figure 4. 加える位相によって変化するピーク位置と強度の比較. 対象の時 系列は $N = 110 \times 4$ の Sin 波 (1Hz). なお加える位相 ϕ は $-\pi \le \phi \le \pi$ の範囲で $\pi/10$ 刻みに与える ($\phi = 0$ は除く). いずれの結果もラグの最大 値 M は M = 40 に統一している. 位相 $\phi = 0.2\pi$ のとき, 最も大きな強 度 (矢印が指すピーク) を得る.

エネルギー側のピーク (第1ピーク) が最大となるように位 相を求める ($\phi = 0.25\pi$). なお,比較のためラグの最大値 *M* はいずれも *M* = 2500 にしている. MEM によるスペクトル (*N* = 5000) は高エネルギー側の強度が強く現れている.ま た繰返しデータを用いた MEM(*N* = 5000 × 100) では第1 ピークの強度は強くなるものの,ピーク位置がずれている. 一方,提案手法では第1ピークの位置のずれはなく,分解 能も良好な結果が得られていることが分かる.強度は異な るものの *N* = 20000 の FT よりも鋭く発達したピークであ る.加える位相 ϕ は注目したい周波数成分によって異なる. 今回の例では第1ピークが最大となる ϕ を選択した. 当然, 第2ピークでは ϕ の値は異なる. 不適当な ϕ を用いると, 異なるピークに対し位相を加えたことになり,ピークの位 置はずれ,強度は低下する. なお第2ピークの位置のみ変 わっているのは,高さを人為的に統一したためである.

5.2. ベンゼン

ベンゼンの光吸収スペクトルを Figure 7 に示す. TDDFT より得た 5000 点のデータを 100 回繰返し (5000 × 100), 位 相を 0.25π 加えたデータを解析に用いた. 比較のため通常の MEM, 繰返しデータを用いた MEM の結果も載せており, ラ グの最大値 *M* は *M* = 1800 に統一している. バンドギャップ ピーク (第1ピーク) に注目するため, 横軸は 6.5 から 7.5eV



Figure 5. 繰返しデータが長周期成分にもたらす効果.式 (20)の係数行列の 各要素を色分布で表している.(a) は N = 5000,(b) は $N = 5000 \times 100$ の結果.対角要素 (ラグが 0 の自己相関関数 C_0)が 1(濃赤)となるよう に正規化.高次の自己相関関数 (行列の右上及び左下の角周辺)に長周期 の情報が多く含まれる.なお M は行列のサイズを表しており,いずれも M = 4999.



Figure 6. MEM と FT による光吸収スペクトルの比較. 解析対象はフルオ レン (8 量体). 破線が N = 20000 の FT, 一点鎖線が N = 5000, 点線が $N = 5000 \times 100$ の MEM の結果. 実線が位相を導入した MEM の結果, 加えた位相は $\phi = 0.25\pi$ である. いずれも第 2 ピークの強度で正規化.

の範囲に拡大している. なお, いずれの結果も第1ピークの 強度が1となるように正規化されている.

N = 5000の MEM(破線) と位相を加えた MEM(実線)の ピーク位置は良い一致を示している. さらに, 提案手法では 通常の MEM よりも良好な分解能が得られている. 一方で繰 返しデータを用いた MEM($N = 5000 \times 100$) は分解能は良 いものの, ピーク位置が高エネルギー側にずれている.

いずれの結果もバンドギャップピークが実験値 6.94eV [2] よりも低エネルギー側にずれていることが分かる. これは 密度汎関数法の固有の問題であり,式(2)の交換相関ポテン シャル汎関数 V_{XC} を改良することで,多くの改善がなされ ている [11] [12].本研究で用いた交換相関ポテンシャル汎関 数は最も一般的で単純な局所密度近似を用いたために,低エ ネルギー側にずれている. なお,位相を加えていない繰返し データの結果(点線)は他に比べ実験値に近い. これは位相 ジャンプの影響によりシフトしたためである.

5.3. C60 フラーレン

前節までは MEM が効果的に効いた解析結果である. しか し, MEM が効果的に働かない場合もある. 例として, C60 フ ラーレンの光吸収スペクトルを Figure 8 に示す. ここでは繰 返しデータ ($N = 10000 \times 100$)を用い,第1ピークの強度 が最大となるように位相を求める ($\phi = -0.125\pi$). なお, Mの値は M = 6000としている. 比較のため N = 10000の FT の結果 (破線)を載せている. 0 から 10eV の中で,最も大き なピークの強度が 1 となるように正規化している.

いずれも第1ピークの位置について,実験値 3.8eV [2]よりも低エネルギー側に現れている.ベンゼンの結果と同様に, 解析に用いた交換相関ポテンシャルの問題である.

位相を導入した MEM(実線)の結果は同じデータ数の FT に比べ,スペクトルの分解能が悪い. MEM によって得られ るピークの形状はローレンツ型であるため,ピークの両端が 大きく裾を引く.これにより,隣接する第2ピークの影響を 受け,第1ピークの一部が埋没したことが原因と考えられる.

6. まとめ

実時間実空間の時間依存密度汎関数法と最大エントロピー 法 (MEM) による光吸収スペクトルの解析に時間発展データ



Figure 7. MEM によるベンゼンの光吸収スペクトルの比較. 一点鎖線が N = 5000の MEM, 点線が $N = 5000 \times 100$ の MEM の結果. 実線が位 相を導入した MEM の結果, 加えた位相は $\phi = 0.25\pi$ である. いずれも第 1 ピークの強度が 1 となるように正規化し, 横軸は 6.5 から 7.5eV の範囲 に拡大している. なお, 実験値は 6.94eV [2].

を繰返し繋げることで,効率的かつ精度よく解析できるこ とが分かった.特に,通常のMEMに比べ,低エネルギー側 のスペクトル分解能を向上させることが可能である.また, データを繰返すこと生じるピークシフトは,データに位相 を新たに加えることで,特定の周波数成分において抑制す ることができる.今後,様々な応用について,検討していく.

References

- E. Runge, E. K. E. Gross, "Density-Functional Theory for Time-Dependent System," Phys. Rev. Lett. 52, 997-1000, 1984.
- [2] K. Yabana, G. F. Bertsch, "Time-dependent local-density approximation in real time," Phys. Rev. B54, 4484-4487, 1996.
- [3] Y. Zempo, N. Akino, M. Ishida, M. Ishitobi, and Y. Kurita, "Optical properties in conjugated polymers," J. Phys. Cond. Matt., Vol.20, 064231, 2008.
- [4] J. P. Burg, "A new analysis technique for time series data," Advanced Study Institute on Signal Processing, NATO, Enschede, Netherlands, 1968.
- [5] T.Sakurai, "Eleven-Year Solar Cycle Periodicity in Sky Brightness Observed at Norikura, Japan," Earth Planets Space, 54, 153-157, 2002.
- [6] E. M. Vartiainen, K.-E. Peiponen, H. Kishida, T. Koda, "Phase retrieval in nonlinear optical spectroscopy by the maximum-entropy method: an application to the $|\chi^{(3)}|$ spectra of polysilane," J. Opt. Soc. Am. B13, 2106-2114, 1996.
- [7] 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.
- [8] M Toogoshi, M Kato, S S Kano and Y Zempo, "Optical Spectrum Analysis of Real-Time TDDFT Using the Maximum Entropy Method," Journal of Physics: Conference Series, 510, 012027 2014.
- [9] M Toogoshi, M Kato, S S Kano and Y Zempo, "The Maximum Entropy Method for Optical Spectrum Analysis of Real-Time TDDFT," Journal of Physics: Conference Series, Vol. 640 012069 2015.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," Phys. Rev. A140, 1133-1138, 1965.
- [11] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", Phys. Rev. A38, 3098-3100, 1988.
- [12] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields", J. Phys. Chem. 98, 11623-11627, 1994.
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to densityfunctional approximations for many-electron systems", Phys. Rev. B 23, 5048-5079, 1981.



Figure 8. C60 フラーレンの光吸収スペクトルの比較. 破線が N = 10000 の FT, 実線が位相を加えた MEM の結果 ($N = 10000 \times 100, \phi = -0.125\pi$). ラグの最大値 M は M = 6000. 位相 ϕ は第 1 ピークに合うように決定. いずれも 0 から 10eV の中で最も大きなピークの強度が 1 となるように正 規化. なお, 実験値は 3.8eV [2].