

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23340113

研究課題名(和文) 固体中のフェムト・アト秒電子ダイナミクスに対する第一原理計算

研究課題名(英文) First-principles calculations for femto/atto-second electron dynamics in solids

研究代表者

矢花 一浩 (Yabana, Kazuhiro)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：70192789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円

研究成果の概要(和文)：パルス光と物質の相互作用を実時間で記述する、時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理計算法を発展させた。光電磁場と電子のダイナミクスをマルチスケール手法で結合する新奇なシミュレーション法を開発し、摂動的な非線形光学応答からフェムト秒レーザーによる非熱加工の初期過程に至る、物質へのパルス光照射で起こる広範な現象を記述し理論的に探求する基盤を築いた。極限的なパルス光と固体の相互作用であるコヒーレントフォノン生成や誘電率の超高速変化、透明物質に現れる超高速電流、半導体バンドギャップの超高速時間変化、フェムト秒レーザーによるアブレーション閾値や深度など、多様な過程に対する計算と解析を行った。

研究成果の概要(英文)：We have developed first-principles computational methods to describe interactions between light pulses and materials based on time-dependent density functional theory. We have also developed a novel multi-scale simulation method combining dynamics of electrons and electromagnetic fields of light, and have succeeded to establish a theoretical basis to describe wide varieties of phenomena relevant to light-matter interactions. As interactions between extreme light pulses and solids, we have analyzed phenomena such as coherent phonon generations, ultrafast changes of dielectric properties, ultrafast electric currents which appear in transparent materials, variations in time of band gap of semiconductors, and the threshold and depth of ablations induced by femtosecond laser pulses.

研究分野：計算物質科学

キーワード：時間依存密度汎関数理論 レーザー科学 マルチスケールシミュレーション アト秒科学 超高速現象

1. 研究開始当初の背景

レーザー技術の著しい発展に伴い、今日の光科学は、従来の振動数領域での測定からフェムト秒・アト秒時間スケールでの時間軸の測定に、そして物性を探るプローブとしての役割から光自身が能動的な役割を果たす、通信や物質の制御、材料の加工へと発展している。原子や分子とパルスレーザーの相互作用では、時間依存シュレディンガー方程式を数値的に解く計算科学アプローチが発展し、実験研究との連携により、光電子ダイナミクス現象を理解する上で必須となっている。一方、パルスレーザーと固体(結晶)の相互作用においては、類似する計算科学アプローチが今まさに立ち上がりつつある段階である。

計算による物質構造の解明にあたっては、密度汎関数理論に基づく第一原理計算が大きな成功を収めてきた。しかし密度汎関数理論は電子基底状態を記述する理論であり、そのままでは光と物質の相互作用に用いることができない。電子ダイナミクスに拡張する理論として時間依存密度汎関数理論が発展している。これまで時間依存密度汎関数理論は、線形応答理論と組み合わせ、主に分子の電子励起や光応答を記述する理論として大きな成功を収めてきた。

本研究は、パルス光とバルク物質やその表面との相互作用に対し、計算科学アプローチを本格的に導入し、現象の解明に取り組むものである。

2. 研究の目的

本研究は、固体(結晶)にパルス光が照射した際に起こる電子ダイナミクスを時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理計算により記述する方法論を発展させ、実験研究との密接な連携のもとに、特に高強度なパルス光をバルク物質に照射した際に起こる、極めて非線形性の高い現象を解明することを目的とする。比較的弱いパルス光と物質の相互作用では、従来入射電場の強度について冪展開を行う摂動的な非線形光学が発展している。一方、高強度なパルス光は物質を瞬時にプラズマ化し、加工手段として用いられている。本研究は、このような広範な強度領域の光と物質の相互作用を単一の枠組みで記述しうる理論と計算法の開発を行う。そして、電場強度に関して摂動展開が不可能になる著しく非線形性の高い光物質相互作用で起こる新奇な現象を明らかにし、さらにレーザー加工の初期過程に相当する物質のプラズマ化のプロセスを第一原理計算により記述し理解することを目指す。その際、課題となるのが、光伝播の空間スケールが波長(μm)程度であるのに対し、電子応答の空間スケールが原子サイズ(nm 以下)であり、両者に数桁の差があることから直接両者を結合した記述が不可能な点である。本研究では、巨視的電磁気学(マクスウェル方程式)と微視的量子力学(時間依存密度汎関数理論)を結

合したマルチスケール・シミュレーション法を開発することで正面からこの問題に取り組み、フェムト秒・アト秒時間スケールの電子ダイナミクスに対する第一原理計算法を確立する。

3. 研究の方法

パルス光と物質の相互作用を実時間で記述する第一原理計算の手法を発展させる。与えられたパルス光により生じる電子と原子のダイナミクスの記述に加え、パルス光の電磁場のダイナミクスをマルチスケール手法で結合した計算法を開発する。作成した計算コードをさまざまな先端の光科学実験に適用し、実験研究者との協力のもと、極限的なパルス光と物質の相互作用に対してミクロな視点から解明を行う。

4. 研究成果

光と物質の相互作用を記述する理論と計算法の開発、及びその方法を用いた現象の解明に関して得られた成果を以下に挙げる。

(1) 極限的なパルス光と物質の相互作用を記述する、第一原理マルチスケールシミュレータの開発:

従来、光と物質の相互作用の理論計算による記述は2つの異なるアプローチから取り組まれてきた。一つは、巨視的マクスウェル方程式を数値的に解き光電磁場のダイナミクスを調べるアプローチであり、そこでは光と物質の相互作用を特徴付ける量として誘電関数を用いられ、光の強度が大きく相互作用の非線形性が重要となると、2次または3次の非線形光学係数が用いられる。もう一つは、量子力学に基づいた誘電関数や非線形光学係数などの理論的な記述と計算である。物質に関する経験的なパラメータを用いることなく、これらの物理量を第一原理から計算することが、計算物質科学の重要なゴールとされてきた。しかし、高強度なパルス光と物質の相互作用では、光電場により著しく非線形な電子ダイナミクスが生じることから、巨視的電磁気学と量子力学へ分割した解析が不可能になる。本研究では、このような場合にも有効となる理論とシミュレーション法の開発に取り組み、パルス光が物質表面に垂

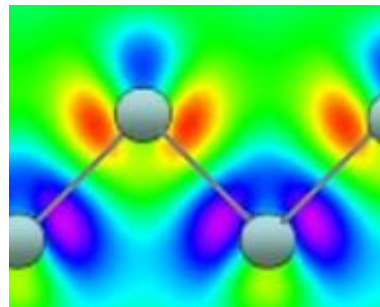


図1: シリコン結晶にパルス光を照射したときの、電子の密度変化の様子。

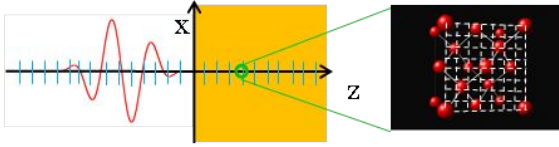


図2：マルチスケール手法で用いる巨視的座標系（左）と微視的座標系（右）

直に入射する場合について実現することに成功した¹⁰。

我々のシミュレーション法は、2つの要素から構成されている。一つは、空間的に一様で時間とともに変化する電場が結晶の単位セルに印加されるときに、この単位セル内で電子と原子が運動する様子を記述する量子論に基づく計算コードである。この計算コードのみでも、様々な現象を記述することが可能である。もう一つは巨視的電磁場の時間発展を記述する波動方程式のソルバであり、前者の電子ダイナミクスソルバと組み合わせることで、様々な光強度の光電磁場と電子のダイナミクスの記述が可能になる。

図2に、我々の計算で用いる座標系を示している。左側の格子点で巨視的電磁場を解き、その各点で右側に描かれている電子ダイナミクスを計算する微視的格子点を用意する。この2つの空間スケールを持つ座標系を用いて、光電磁場のダイナミクスを記述するマクスウェル方程式と、電子ダイナミクスを記述する時間依存密度汎関数理論の基礎方程式を同時に解き、広範な強度のパルス光と物質の相互作用を記述することが可能になる。

(2) 高精度・高速な計算の実現：

本研究で用いる第一原理計算の遂行にはスーパーコンピュータの利用が必須である。特に電磁場と電子のダイナミクスを結合したマルチスケールシミュレーションにあっては、極めて大規模な数値計算が必要であり、国内最大である「京」コンピュータの利用が必須となっている。計算コードをさまざまなスーパーコンピュータで効率的に利用可能となるよう、コードのチューニングを行った。MPI+OpenMPによるハイブリッドコードを作成し、チューニングを進めることにより、およそ10,000コアを用いた並列計算まで大変良好な並列スケールリングを示し、計算効率も20%前後の良好な値となることを実現した。

また、固体の光応答を記述する上で、バンドギャップを正確に記述することが極めて重要である。しかし密度汎関数理論の単純な近似のもとではバンドギャップを過少評価することが良く知られている。我々は、メタGGAと呼ばれる近似のもとでバンドギャップを再現することが知られているポテンシャルを用い、この困難を克服した。さらに、非局所な交換ポテンシャルを一部含むハイブリッド汎関数を利用した計算を、GPU搭載のスーパーコンピュータを用いて実現した。

(3) 極限的なレーザーパルスと物質の可逆的な相互作用の解明：

光の強度が増すと、電場に関する摂動的な展開では記述できないさまざまな現象が現れる。次のような現象の解明を、大規模計算の遂行により行った。

パルス光を物質に照射する際、さまざまな物質で空間的に位相のそろったコヒーレントフォノンの生成が観測されている。時間依存密度汎関数理論に基づき、半金属であるSbのコヒーレントフォノンの生成メカニズムを調べた。実験的には、フォノンの種類によって異なる生成メカニズムがあるとの報告がなされているが、理論的には電子の励起に伴うフォノン生成という単一のメカニズムが支持されるという結果が得られた。今後さらに、励起した電子の緩和を考慮した記述を行いフォノン生成を調べることが必要であると考えている。

数値的にポンプ・プローブ実験を模擬する計算を行い、パルス光の照射後に物質の誘電関数がどのように変化するかを調べた。現象論的には、しばしば励起電子を自由電子として扱うドルーデ模型を用いた議論がなされている。第一原理計算の結果は、少なくとも誘電関数の実部に対しては、そのような単純な記述をサポートすることが見出された。ただし、虚部は複雑な振動数依存性を示し、またポンプとプローブ光の偏光方向に依存して誘電関数が異なる変化を示すなど複雑な様相も見出された。

最近実験的に、極めて強いパルス光をガラスに照射すると、瞬間的な電流が発生することが見出され興味を集めている。クォーツを対象として計算により調べたところ、電流生成の閾値強度や電流の光強度依存性が、計算により高い精度で記述されることが明らかになった。また、電流生成のメカニズムとして、酸素近傍に局在する電子の励起が主要な役割を果たすことが見出された。

強いフェムト秒パルス光をシリコン結晶に照射したときにバンドギャップが時間変化する様子をアト秒分光法を用いて実験的に調べる研究に協力して、バンドギャップがどの程度の時間スケールで電場に追従し変化するかを調べた。この実験に相当するレーザーでは、電子励起がトンネル現象で起きていることが計算により示された。

(4) マルチスケール計算法によるレーザー加工初期過程の解明：

我々の構築したマルチスケール計算法を用いると、パルス光から物質中の電子への不可逆なエネルギー移行を調べることができ。まず単純な局所密度近似のもとで、クオ

ーツを対象に、バルク表面と薄膜に対してパルス光から電子へのエネルギー移行を調べ、そこからレーザーによる不可逆な変化が起こる光閾値強度を調べた。さらに、バンドギャップを正確に再現するメタGGAポテンシャルを用い、より定量的に不可逆な光変化が起こる閾値強度を調べ、実験とよく一致する結果が得られた(論文投稿中)。また、物質表面からのアブレーション深度についても、パルス光から電子へのエネルギー移行から見積もられる深度と実験結果が矛盾しないことを確かめた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計14件)

M. Schultze, K. Ramasesha, C.D. Pemmaraju, S.A. Sato, D. Whitmore, A. Gandman, J.S. Prell, L.J. Borja, D. Prendergast, K. Yabana, D.M. Neumark, S.R. Leone, Attosecond band-gap dynamics in silicon, *Science* 346, 1348-1352 (2014)
DOI: 10.1126/science.1260311

S.A. Sato, Y. Shinohara, T. Otake, K. Yabana, Dielectric response of laser-excited silicon at finite electron temperature, *Phys. Rev. B* 90, 174303 (8 pages) (2014).
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.174303

G. Wachter, C. Lemell, J. Burgdoerfer, S.A. Sato, X.-M. Tong, K. Yabana, Ab Initio Simulation of Electrical Currents Induced by Ultrafast Laser Excitation of Dielectric Materials, *Phys. Rev. Lett.* 113, 087401 (5 pages) (2014).
DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.087401

S.A. Sato, K. Yabana, Efficient basis expansion for describing linear and nonlinear electron dynamics in crystalline solids, *Phys. Rev. B* 89, 224305 (11 pages) (2014).
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.224305

M. Noda, K. Ishimura, K. Nobusada, K. Yabana, T. Boku, Massively-parallel electron dynamics calculations in real-time and real-space: Toward applications to nanostructures of more than ten-nanometers in size, *J. Comput. Phys.* 265, 145-155 (2014).

S.A. Sato, K. Yabana, Y. Shinohara, T. Otake, G.F. Bertsch, Numerical pump-probe experiments of laser-excited silicon in nonequilibrium phase, *Phys. Rev. B* 89, 064304 (8 pages) (2014).
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.064304

K.-M. Lee, C.M. Kim, S.A. Sato, T. Otake, Y. Shinohara, K. Yabana, T.M. Jeong, First-principles simulation of the optical response of bulk and thin-film $\hat{1}\pm$ -quartz irradiated with an ultrashort intense laser pulse, *J. Appl. Phys.* 115, 053519 (8 pages) (2014).
DOI: 10.1063/1.4864662

K. Sekizawa, K. Yabana, Time-dependent Hartree-Fock calculations for multinucleon transfer processes in $40,48\text{Ca}+124\text{Sn}$, $40\text{Ca}+208\text{Pb}$, and $58\text{Ni}+208\text{Pb}$ reactions, *Phys. Rev. C* 88, 014614 (22 pages) (2013).
DOI: 10.1103/PhysRevC.88.014614

Y. Shinohara, S.A. Sato, K. Yabana, J.-I. Iwata, T. Otake, G.F. Bertsch, Nonadiabatic generation of coherent phonons, *J. Chem. Phys.* 137, 22A527 (8 pages) (2012).
DOI: 10.1063/1.4739844

10 K. Yabana, T. Sugiyama, Y. Shinohara, T. Otake, G.F. Bertsch, Time-dependent density functional theory for strong electromagnetic fields in crystalline solids, *Phys. Rev. B* 85, 045134 (11 pages) (2012).
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.045134

[学会発表](計15件)

K. Yabana, First-principles description of strong electromagnetic fields in solids, Invited talk at focus session: Computer Simulation of Interaction of Electromagnetic fields and Nanostructures, APS Meeting 2014, Colorado Convention Center, Denver, USA, Mar. 3-7, 2014.

K. Yabana, Multiscale description for strong electromagnetic fields in solids, Gordin Research Conference on TDDFT, Univ. New England, Biddeford, ME, Aug. 11-16, 2013.

K. Yabana, Ab-initio theory for intense laser pulses in solids, Korean Physical Society 2012 Spring Meeting, April 25-27, 2012, Daejeon, Korea.

K. Yabana, Ab-initio description for the interaction of intense laser pulses with solids, *Frontiers in Intense Laser-Matter Interaction Theory (FILMITH)*, Sept. 19-21, 2012, Max Planck Institute für Quantenoptik, Garching, Germany.

K. Yabana, Time-dependent density functional theory for femtosecond electron dynamics in dielectrics, The 14th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Univ. Tokyo, Oct.31-Nov. 2, 2012.

K. Yabana, Real-time TDDFT Calculation in Molecules and Solids, ISTCP-VII (International Symposium on Theoretical Chemistry and Physics), Waseda Univ. Sept. 2-8, 2011.

〔図書〕(計1件)

K. Yabana, Y. Shinohara, T. Otake, J.-I. Iwata, G.F. Bertsch, First-Principles Calculations for Laser Induced Electron Dynamics in Solids - Time-Dependent Density-Functional Theory for laser matter interactions, Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy, Vol. 21, pp. 209-244, Eds. S.H. Lin, A.A. Villaes, Y. Fujimura, World Scientific (2014).

〔その他〕

ホームページ等

<http://wwwnucl.ph.tsukuba.ac.jp/~yabana>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢花 一浩 (YABANA, Kazuhiro)

筑波大学数理物質系・教授

研究者番号：70192789

(2) 連携研究者

乙部 智仁 (OTOBE, Tomohito)

日本原子力研究開発機構関西光科学研究
所・研究副主幹

研究者番号：60421442