

令和元年6月12日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03674

研究課題名(和文) 第一原理計算に基づく極限パルス光と物質の相互作用の解明

研究課題名(英文) Investigation for interaction of matter with extreme pulsed light based on first-principles calculations

研究代表者

矢花 一浩 (Yabana, Kazuhiro)

筑波大学・計算科学研究センター・教授

研究者番号：70192789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理計算により、高強度で極めて短いパルス光と誘電体や半導体の相互作用で起こる多様な現象を解明した。動的フランツ・ケルディッシュ効果により、パルス光の1周期よりも短い時間スケールで物質の光応答が変化することを明らかにし、アト秒実験と協力して実証した。また高次高調波発生や、パルス光から物質電子へのエネルギー移行のメカニズムを調べた。作成した計算コードをオープンソースソフトウェアSALMONとして構築し、ウェブサイト<https://salmon-tddft.jp>から入手可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で発展させた理論と計算法を総集したものとして、先端の光科学研究で観測される多様な現象を経験的なパラメータを用いることなく記述することができる、電磁気学と量子力学を結びつけた第一原理計算プログラムをSALMONを構築し、ウェブサイトで公開した。このソフトウェアを用いると、アト秒の時間解像度、ナノメートル以下の空間解像度で、高強度な光と物質の相互作用を調べることが可能であることから、アト秒科学や近接場光励起、プラズモニクス、非熱レーザー加工などの光科学の多様な発展に重要な役割を果たすと期待される。

研究成果の概要(英文)：Employing first-principles calculations based on time-dependent density functional theory, we have investigated various optical phenomena that take place in dielectrics and semi-conductors under an irradiation of a high-intensity ultrashort pulsed light. It has been shown that the optical properties of matters change in the time-scale less than a period of the pulsed light due to the dynamical Franz-Keldysh effect. We elucidated the phenomena under the collaboration with attosecond experimental groups. Using the method, we have also explored high harmonic generations in solids and the mechanism of energy transfer from the pulsed light to electrons in the matter. The program codes developed in these studies have been made open to the public as an open source software, SALMON, and is downloadable at the website, <https://salmon-tddft.jp>.

研究分野：計算物質科学

キーワード：レーザー科学 第一原理計算 アト秒科学 超高速ダイナミクス 密度汎関数理論

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) レーザー科学の発展と極限的な光応答

今日の光科学は、レーザー技術の著しい発展により多様な展開を見せている。過去10年間にアト秒科学が創出され、最近では誘電体・半導体中の電子ダイナミクスをフェムト秒以下の時間分解能で観測し制御することが可能となりつつある。高強度なパルス光と誘電体の相互作用では、これまで2次・3次の摂動的非線形光学と、非常に強い光を用いたレーザー加工技術が各々独自に発展してきたが、現在はそれらの境界領域が強い関心を集めている。摂動展開が不可能でありかつ可逆的な非線形光学現象や、非熱的レーザー加工に至る不可逆な物質壊変が、基礎・応用の両面で大きな関心を集めている。

このような極限的な非線形光学応答は、物質の線形構成方程式や摂動展開による非線形構成方程式を前提とする従来の巨視的電磁気学による記述は不可能であり、量子力学と電磁気学のあらかたの結合を扱う新しい強結合光理論体系の創出が必要とされる段階にある。

(2) 電子ダイナミクスの第一原理計算

計算物質科学の中核を担う密度汎関数理論は、電子の基底状態に対する理論であり、電子励起を伴う光応答は記述できない。電子ダイナミクスを記述可能なように拡張された理論が時間依存密度汎関数理論(TDDFT)である。本研究の代表者は、1996年に実時間TDDFT計算を創出しナノ粒子を対象にその有効性を実証した。2000年にはバンド計算を時間領域に拡張する形で、周期系(結晶)に対する電子ダイナミクスシミュレーション法を確立した。さらに2012年には、電子に対する実時間TDDFT計算と巨視的電磁気学をマルチスケール手法で結びつける枠組みを構築した。これは、2次、3次の摂動的非線形光学現象からフェムト秒パルスレーザーを用いた非熱レーザー加工に至る幅広い高強度超短パルスレーザーと固体の相互作用を記述することができる、極めて精緻かつ応用範囲の広い方法として、国際的に高い注目を集めた。

2. 研究の目的

今日発展の著しい極限的なパルス光と物質(誘電体や半導体)の相互作用、特に光電場の振幅が1原子単位に近づき摂動展開を用いた従来の非線形光学理論が役に立たない領域での相互作用を、第一原理計算手法を進展させ解明することを目的とする。国内外の実験グループとの密接な協力のもと、(1)可逆的であるが摂動展開が不可能な光と物質の相互作用で起こる新奇な非線形光学現象を解明し、(2)不可逆的過程である光破壊の初期過程を理解し、非熱的レーザー加工の原理を明らかにする。これらの取り組みにより、従来の巨視的電磁気学を包含し、電子の量子ダイナミクスと物質中の電磁場ダイナミクスを多階層で連結した、新たな強結合光科学理論を構築する。

3. 研究の方法

高強度レーザーパルス電場が物質に照射して起こる電子ダイナミクスを、物質科学の第一原理計算に基づき記述する理論と計算コードを進展させる。結晶の単位セルにおける電子ダイナミクスとともに、光電磁場の伝搬をも結合させ、多様なパルス光と物質の相互作用を記述することができる計算コードを整備する。

開発した理論と計算コードを用い、先端の光科学実験の解析を行う。国内外のアト秒実験研究グループとの密接な連携のもと、高強度パルス光と誘電体・半導体の可逆的な極限非線形光学応答を解明する。さらに不可逆的なパルス光応答と非熱レーザー加工の初期過程の解明を行う。必要となる大規模数値計算は、「京」コンピュータを含む超大規模並列計算機を用いて行う。

4. 研究成果

(1) 高強度超短パルスレーザー照射による光応答の超高速変化の解明

強い静電場を物質に加えると、バンドギャップ前後の振動数における誘電率が電子のトンネル効果に起因して変化することは、古くからFranz-Keldysh効果として知られている。振動電場による同様の効果は動的Franz-Keldysh効果と呼ばれる。フェムト秒パルス光が固体に照射している最中に生じる動的Franz-Keldysh効果は、基礎科学の観点及び光デバイスへの応用の観点から大きな興味を持たれている。この過程に対して、解析的なアプローチ、数値的なアプローチ、そして実験研究との連携による研究を行った。

まず、第一原理計算と解析的な手法により、直線偏光パルスが照射する場合に、パルス光の強度が高い時は静的Franz-Keldysh効果が断熱的に起こるとして理解される変化が見出され、強度が下がるにつれて光学的性質の変化とパルス光の間に時間差(位相差)が生じることを明らかにした(T. Otake et al, Phys. Rev. B93, 045124 (2016))。また、動的Franz-Keldysh効果の励起レーザー偏光依存性を考察し、円偏光の場合に効果が消失することを明らかにした(T. Otake, Phys. Rev. B94, 165152 (2016))。これらの解析では振動数に関し偶数倍の効果が見出されたが、電子の実励起効果を取り入れることができるよう一般化したところ、k空間での非対称な電子分布により奇数倍の変調が生じることがわかった(T. Otake, Phys. Rev. B96, 235115(2017))。

また、我々の電子ダイナミクス計算とチューリッヒ工科大学の実験グループによるアト秒実験を組み合わせることにより、ダイヤモンド薄膜に高強度の赤外パルス光を入射するとき、約42eV程度の領域でダイヤモンドの誘電的な性質が、赤外光の1周期の中で変化することを示し

た(M. Lucchini et.al, Science 353, 916 (2016))。42eV 付近の領域で、赤外光電場の大きさに依存する吸収の増大が確認され、またその上下のエネルギー領域では赤外光電場よりも少し遅れた時刻で吸収の減少が見られた。計算の内容を分析することにより、この吸収変化のメカニズムが動的 Franz-Keldysh 効果によることを明らかにした。

(2) 誘電体の薄膜を透過する数サイクル光波の波形変化とエネルギー移行

極限的な非線形光学応答を最も直接的に検証する手段の一つは、薄膜やバルク表面を透過・反射するパルス光波形のアト秒ストリーキング法を用いた直接測定である。これにより Kerr 効果などの摂動的効果や、高密度電子正孔対生成などの非線形効果がもたらす波形変調を明らかにすることができる。我々の電子ダイナミクス計算とマックスプランク量子光学研究所におけるアト秒実験を組み合わせることにより、そのような比較をバンドギャップの大きい物質である SiO_2 に対して行った(A. Sommer et.al, Nature 534, 86 (2016))。その結果、パルス波形の変化が計算により定量的に再現されることが明らかとなった。さらに、波形変化から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見積もると、ある強度からエネルギー移行が著しく増大することが見出された。これは、ワイドバンドギャップ物質が透明から不透明へと変化する過程を捉えたものであり、高強度パルス光を用いたデバイスの設計や、レーザー加工の初期過程を理解する上で重要な知見を与えるものである。

(3) 固体による高次高調波発生メカニズムの分析

誘電体に高強度パルス光を入射した際に生じる高次高調波発生に関して、時間依存密度汎関数理論による第一原理シミュレーションを行い、クォーツの場合の結果を分析した(T. Otake, Phys. Rev. B94, 235152 (2016))。さらにダイヤモンドに高強度パルス光を入射して発生する高次高調波発生に関して、結晶中を伝搬する効果の分析をウィーン工科大学の研究グループと協力して行った(I. Floss et.al, Phys. Rev. A97, 011401 (2018))。誘電体の高次高調波発生に対して結晶の単位セルで計算を行うと、しばしば明瞭な高調波が得られないという問題が知られており、極めて短い緩和時間が仮定される場合があるが、本分析によれば伝搬効果を取り入れることで高調波が顕著に現れることが明らかになった。

(4) 不可逆的な光学応答と非熱的レーザー加工の初期過程

透明誘電体や半導体の表面に数十フェムト秒以下の高強度パルスレーザーを照射すると、およそ $10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$ の光強度を越えたところで1回のパルス光につき 100~200nm 程度の深さまでアブレーションが起こることが経験的に知られている。これまでパラメータを含む現象論的モデルによる理解がなされてきたが、これを第一原理計算に基づき調べた。最もデータが豊富な SiO_2 を最初の例として、マルチスケール計算により電子・ホール励起が生成されるメカニズムや非平衡電子励起の特徴、破壊深度などを調べたところ、実験結果を半定量的に再現することがわかった(S.A. Sato et.al, Phys. Rev. B92, 205413 (2015))。

(5) 薄膜とパルス光の相互作用を記述する新しい理論と計算法の開発

これまで高強度パルス光と物質の相互作用を第一原理計算手法に基づき調べる方法として、結晶の単位セル中の電子ダイナミクス計算と巨視的マクスウェル方程式を多階層で結びつける計算手法を開発し応用してきた。しかしこの方法では、単原子層などの極めて薄い薄膜や、薄膜表面におけるバルク物質と異なる電子状態の効果を取り入れることができなかった。このため我々は、電子ダイナミクス計算と微視的なマクスウェル方程式を、単一の空間格子を用いて結合する新しい計算手法を開発した。さらに、極めて薄い薄膜において適用可能となる、2次元の巨視的電磁気学に基づく理論と計算手法を開発することに成功した(S. Yamada et.al, Phys. Rev. B98, 245147 (2018))。様々なシリコンの薄膜に対して応用したところ、2次元と3次元の扱いの境界となる薄膜の厚さが数 nm 程度であることがわかった。

(6) 高強度パルス光と物質の相互作用を記述する理論と計算法の開発

時間依存密度汎関数理論に基づき光電場により生じる電子ダイナミクスを記述する第一原理計算、およびそれを巨視的マクスウェル方程式と組み合わせ光伝搬を記述することができる計算コードを、オープンソースソフトウェア SALMON(Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience)としてウェブサイト <https://salmon-tddft.jp> で公開するとともに、コード論文を出版した(M. Noda et.al, Comp. Phys. Comm. 235, 356 (2018))。

固体の光応答を記述し実験と比較する上で、物質のバンドギャップを正しく再現することが極めて重要である。用いるエネルギー汎関数として、メタ GGA 汎関数とハイブリッド汎関数を用いるとバンドギャップを再現した計算が可能となることを示し、それらの汎関数を用いて安定に計算する方法、効率的に計算する方法を明らかにした(S.A. Sato et.al, J. Chem. Phys. 143, 224116 (2015))。また、計算機科学者と協力し、SALMON が多様な CPU コアを用いて効率的に実行できるよう、計算コードの改良を行った。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 24 件)

M. Noda, S.A. Sato, Y. Hirokawa, M. Uemoto, T. Takeuchi, S. Yamada, A. Yamada, Y. Shinohara, M. Yamaguchi, K. Iida, I. Floss, T. Otobe, K.-M. Lee, K. Ishimura, T. Boku, G.F. Bertsch, K. Nobusada, K. Yabana, “SALMON: Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience”, Computer Physics Communications. Volume 235, 356 (2019).

<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.09.018>

S. Yamada, M. Noda, K. Nobusada, and K. Yabana, “Time-dependent density functional theory for interaction of ultrashort light pulse with thin material”, Phys. Rev. B98, 245147 (2018).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.245147>

M. Lucchini, S.A. Sato, A. Ludwig, J. Herrmann, M. Volkov, L. Kasmi, Y. Shinohara, K. Yabana, L. Gallmann, U. Keller, “Attosecond dynamical Franz-Keldysh effect in polycrystalline diamond”, Science 353, 916-919 (2016).

DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aag1268>

A. Sommer, E.M. Bothschafter, S.A. Sato, C. Jakubeit, T. Latka, O. Razskazovskaya, H. Fattahi, M. Jobst, W. Schweinberger, V. Shirvanyan, V.S. Yakovlev, R. Kienberger, K. Yabana, N. Karpowicz, M. Schultze, F. Krausz, “Attosecond nonlinear polarization and light-matter energy transfer in solids”, Nature 534, 86-90 (2016).

doi:10.1038/nature17650

T. Otobe, Y. Shinohara, S.A. Sato, K. Yabana, “Femtosecond time-resolved dynamical Franz-Keldysh effect”, Phys. Rev. B93, 045124 (2016).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.045124>

〔学会発表〕(計 43 件)

乙部智仁, “レーザー場中にある固体のアト秒応答理論”, 日本物理学会年会シンポジウム「極短パルスコヒーレント光源が拓く固体のサブフェムト秒電子ダイナミクス」(2017 年)

K. Yabana, “First-Principles Description for Initial Stage of Femtosecond Laser Processing”, CLEO 2017, San Jose, USA.

〔その他〕

ソフトウェア SALMON のホームページ

<https://salmon-tddft.jp>

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：乙部智仁

ローマ字氏名：(OTOBE, Tomohito)

所属研究機関名：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

部局名：関西光科学研究所 光量子科学研究部

職名：主幹研究員

研究者番号(8桁)：60421442

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。