

## 固体系における光・電子・原子核の運動の

### 第一原理実時間シミュレーション

## First-Principles Simulation of Dynamics for Light, Electrons and Atoms in Solids

山田 篤志

筑波大学 計算科学研究センター

#### 1. 研究背景・目的

我々はレーザー光パルスと物質との相互作用に関して、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) に基づく第一原理計算による研究を推進している。パルス光照射により引き起こされる電子の時間発展を実時間・実空間法を用いて計算するオープンソースソフトウェア SALMON (Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience, <http://salmon-tddft.jp>) の開発プロジェクトに参画し光科学と物質科学の研究に貢献することを目指している。本課題では、これまでの光と電子の相互作用に原子核の運動 (フォノン) も議論に含めた展開を図る研究に取り組む。

#### 2. 研究成果の内容

##### (1) 多光子励起を利用したコヒーレントフォノンの pump-probe 測定の解析

フェムト秒パルス (可視光: 780nm) を用いたダイヤモンド結晶の pump-probe 分光において、pump 光による瞬間誘導ラマン散乱からコヒーレントフォノンを生成し、続くより強い強度の probe 光照射による多光子励起を誘起し、そこからの蛍光放射を時間領域で測定した実験が最近示された。シグナル位相にコヒーレントフォノンと比べて  $\pi/2$  の差が生じるプロセスを解析するため、パルス光伝搬の電磁界解析および多光子励起の第一原理計算をそれぞれ行った。ラマン散乱テンソルの導入による FDTD シミュレーションの拡張手法 (多光子吸収を含まない) の計算 (厚さ 0.5mm の物質中の 1 次元光伝搬) から、pump 光と probe 光によるフォノンのダイナミクスと変調した probe 光が得られた。probe 光には伝搬効果によるラマン光増幅の様子が見られ、そのスペクトルには遅延時間に依存するラマン効果を反映した変調がピーク位置および強度に現れていた。特にピーク位置シフトには  $\pi/2$  の位相差が確認された。その変調 probe 光を外場とした TDDFT 計算から、多光子励起による励起電子数にも  $\pi/2$  の位相差が反映した結果が得られた。両計算により実験で観測された位相差の起源および発生プロセスが明らかになった。

## (2) Maxwell + 分極力場 分子動力学マルチスケールシミュレーションの開発

昨年度は、光・電子・イオンの三者の運動方程式をマルチスケールモデルに基づいて統一的に記述する Maxwell + TDDFT + MD 法を開発した[2]。その計算手法の枠組みを分極力場モデルの分子シミュレーションへ応用することにより、光の運動と分子動力学とを統合した Maxwell + 分極力場 MD マルチスケールシミュレーションを新規開発した[1]。これは、Maxwell 方程式に従った光電磁波と、電子分極を取り入れた分子の運動とを連立させ同時に記述する計算手法である。最初の数値計算例として、氷の薄膜に対する(I)可視光の透過と反射、(II) 赤外吸収測定、(III) 誘導ラマン散乱測定、のシミュレーションを行った。これらはパルス光の入射、薄膜中の光の伝搬、光-分子相互作用により生じる分子振動と光の変調、シグナル計測、といった一連の実験プロセスを模倣して再現した計算である。測定プロセスにおける光・電子の運動の詳細を明らかにすると同時に実験測定とよく一致するシグナルが得られ、新規手法の有効性を実証した。

## (3) 微視的 Maxwell-TDDFT-MD 法の開発

ナノ薄膜におけるレーザーアブレーション過程の第一原理シミュレーションを目的として、光・電子・原子核イオンの運動を粗視化を一切行わず総合的に計算する微視的 Maxwell-TDDFT-MD 法を新たに開発した[3]。原子層程度のナノ薄膜では表面効果、量子閉じ込め効果によるバンド構造変化が支配的となるが、上記(2)のマルチスケールモデルではバルク系の情報を粗視化して用いるため、ナノ薄膜の記述には適切でない。そこで本手法では、光電磁場の Maxwell 方程式、電子系の TDDFT、原子核イオン運動の Newton 方程式(MD)を同一の空間スケールで一切の粗視化操作を行わずに連立させた。これにより、ナノ薄膜のレーザーアブレーション初期過程における電子・フォノン相互作用の効果、光伝搬の効果、表面・量子閉じ込め効果の影響を総合的に解析可能になった。

ゴードンベル賞応募論文作成のための取り組みとして、本手法の検証と試験的な大規模実行を Oakforest-PACS で行った。本学際共同利用による小規模な系での検証とバグの除去に加えて、2020年2月には大規模 HPC チャレンジを用いてボトルネック解析を行い、超大規模計算における計算時間を大幅に短縮することに成功した。

## 3. 学際共同利用が果たした役割と意義

SALMON ソフトウェアのコード開発およびチューニングは主に学際共同利用における OFP で行われてきたため計算効率が良く、多数の計算機によるノード並列が利用できる利点と合わせて計算科学研究を大きく進展させることができた。

## 4. 今後の展望

光・電子・フォノンの時間領域での相互作用を記述するさらなる計算機能、解析手法を進展させ SALMON 開発をさらに推進していくとともに、これらを活用した光科

学の研究を展開していく。

5. 成果発表

(1) 学術論文

- [1] Atsushi Yamada, “Multiscale Coupled Maxwell’s Equations and Polarizable Molecular Dynamics Simulation Based on Charge Response Kernel Model”, *J. Chem. Phys.*, **152**, 094110 (2020).
- [2] Atsushi Yamada and Kazuhiro Yabana, “Multiscale time-dependent density functional theory for a unified description of ultrafast dynamics: pulsed light, electrons, and lattice motions in crystalline solids”, *Phys. Rev. B*, **99**, 245103 (2019)
- [3] Yuta Hirokawa, Atsushi Yamada, Shunsuke Yamada, Masashi Noda, Mitsuharu Uemoto, Taisuke Boku, and Kazuhiro Yabana, “Ab-Initio Simulation of Light-Matter Interaction at the Atomic Scale in Fugaku”, SC20, submitted.

(2) 学会発表

- 1. 山田篤志、「CRK 分極モデルを用いた Maxwell + MD マルチスケールシミュレーションの開発および分光測定系への適用」, 日本物理学会、名古屋、2020 年 3 月
- 2. 山田篤志、「CRK 分極モデルを用いた Maxwell + MD マルチスケールシミュレーションの開発」, 第 33 回分子シミュレーション討論会、名古屋、2019 年 12 月
- 3. 山田篤志、矢花一浩、「マルチスケールシミュレーションで直接的に再現したコヒーレントフォノンに対するポンププローブ分光シグナルの解析」, 第 13 回分子科学討論会、名古屋、2019 年 9 月

(3) その他

使用計算機	使用計算機 に○	配分リソース*	
		当初配分	追加配分
Cygnus			
Oakforest-PACS	○	225,000	0
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。			