

時間依存密度汎関数理論および分子シミュレーションを用いた固体

分光における光・電子・フォノンのダイナミクス解析

Dynamics Analysis of Light, Electrons and Phonons in Solid State Spectroscopy by Time-Dependent Density Functional Theory and Molecular Simulation

山田 篤志

筑波大学 計算科学研究センター

1. 研究目的

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ダイナミクスに基づく研究に加え、分子力場モデルに基づく古典分子動力学を利用した光とフォノンの相互作用ダイナミクスの研究に取り組む。

2. 研究成果の内容

(1) 二色超短パルスレーザー光による電子ダイナミクスの第一原理計算

照射レーザーパルス光から物質へのエネルギー移動の精密な制御は、レーザー加工や局所的な光学特性変調など次世代の光技術に重要であり、計算科学による定量的な知見の提供が期待されている。我々は TDDFT による第一原理計算を用いて周波数の異なる二つの超短パルス光を誘電体に照射した時の電子励起数および吸収エネルギーを調べた。一つ目のパルスが 1.55eV, 二つ目が倍の 3.10eV の周波数をもつ幅 10fs のパルス光に選び、バンドギャップが 9eV 程度の α -クォーツ (SiO_2) へ照射した。 10^{13} W/cm^2 程度の強い光を用いているため非線形現象である多光子励起による吸収が起こる。二つのパルスの遅延時間 Δt が大きく両者に重なりがない場合に比べ、 $\Delta t=0$ で二色のパルス光が重なり干渉している時のエネルギー吸収が 10 倍以上大きくなる結果を得た。この時の特徴は二つの周波数の組み合わせによる多光子吸収も起こっていることである。さらには価電子帯から伝導帯に励起した電子がさらに光のエネルギーを吸収して高エネルギー状態へと励起されている様子を本研究により詳細に記述した。この伝導帯での吸収は周波数の低いパルス光を用いた方が効率的に起こるため、二つのパルス光照射の順番により吸収されるエネルギーが異なる

ることが示された。(本研究はフランス・ボルドー大学の G. Duchateau 博士との共同研究により行われた)

(2) Maxwell + 分極力場 MD シミュレーションによるテラヘルツ波発生過程の解析

昨年度の研究において、古典電磁気学における光の運動方程式である Maxwell 方程式と、分子力場モデルに基づく分子シミュレーション (いわゆる古典 MD 法) とを時間領域で連立させたシミュレーション: Maxwell + 分極力場 MD 法を開発した。これはマクロスケールを伝搬する光電磁波とミクロスケールの分子運動の大きく異なる両スケールの物理を、多階層モデルに基づき統合した手法であり、分光系において光と分子 (光応答、フォノン) の動力学を詳細かつ包括的に記述することができる。今年度は、本計算手法を 5,6-dichloro-2-methylbenzimidazole (DCMBI) の有機分子結晶を用いたテラヘルツ (THz) 波発生分光系に適用したシミュレーションを行い、計算技術の THz 領域での有効性を検証するとともに THz 波発生プロセスの詳細を調べた。この系ではフェムト秒パルス照射により瞬間誘導ラマン散乱 (ISRS) 誘起のラマン振動モードが励起すると同時に、赤外活性モードでもあるその分子振動からテラヘルツ波が放射される発生機構である。本シミュレーションにより、可視光パルスで誘起されるラマン活性のコヒーレントフォノンの発生、赤外活性の分子振動からのテラヘルツ波放射、位相整合条件を満たしたテラヘルツ波の増幅といった一連のプロセスを詳細に記述するとともに、テラヘルツ放射を特徴づける分子運動を明らかにした。これらの解析を通じ本計算手法のテラヘルツ分光での有効性を実証した。

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] Shunsuke Yamada and Kazuhiro Yabana, "Symmetry properties of attosecond transient absorption spectroscopy in crystalline dielectrics", *Phys. Rev. B*, **101**, 165128 (2020)

- [2] Atsushi Yamada, “Multiscale simulation of terahertz radiation process in benzimidazole crystal by impulsive stimulated Raman scattering”, *J. Chem. Phys.*, **153**, 244506 (2020)
- [3] Atsushi Yamada and Kazuhiro Yabana, “Modulation of probe signal in coherent phonon detection revisited: Analytical and first-principles computational analyses”, *Phys. Rev. B*, **101**, 214313 (2020)
- [4] Shunsuke Yamada and Kazuhiro Yabana, “Determining the optimum thickness for high harmonic generation from nanoscale thin films: An ab initio computational study”, *Phys. Rev. B*, **103**, 155426 (2021)
- (2) 学会発表
1. 山田俊介、矢花一浩、「半導体ナノ薄膜における高次高調波発生の第一原理計算」、日本物理学会 2020 年秋季大会、2020 年 9 月 8～11 日（オンライン）
 2. Atsushi Yamada, “Maxwell + MD multiscale simulation for vibrational spectroscopy”, CCS International Symposium 2020, 2020 年 10 月 6 日（オンライン）
 3. Shunsuke Yamada and Kazuhiro Yabana, “Symmetry aspects of attosecond transient absorption spectroscopy in a dielectric crystal”, The 22nd International Conference on Ultrafast Phenomena, 2020 年 11 月 16～19 日（オンライン）
 4. 山田篤志、「Maxwell+ MD マルチスケールシミュレーションを用いた DCMBI 結晶の瞬間誘導ラマン散乱誘起テラヘルツ波発生過程」、第 34 回分子シミュレーション討論会、2020 年 12 月 15 日（オンライン）
 5. Shunsuke Yamada and Kazuhiro Yabana, “The most efficient thickness of Si nano film for high-harmonic generation”, APS March Meeting 2021, 2021 年 3 月 15～19 日（オンライン）
 6. Atsushi Yamada, “Maxwell + Polarizable MD multi-scale simulation for vibrational spectroscopy”, APS March Meeting 2021, 2021 年 3 月 15～19 日（オンライン）
 7. 山田篤志, “Maxwell+ 分極力場 MD マルチスケールシミュレーションによる DCMBI 結晶の瞬間誘導ラマン散乱誘起テラヘルツ波発生プロセス”, 日本化学会第 101 春季年会, 2021 年 3 月 19～21 日（オンライン）
 8. 山田篤志, “Maxwell+ MD マルチスケールシミュレーションによる DCMBI 結晶の瞬間誘導ラマン散乱誘起テラヘルツ波発生プロセス”, 日本物理学会 2021 年春季大会, 2021 年 3 月 12～15 日（オンライン）
- (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	○	240,00	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。			