

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

固体系における光-物質相互作用ダイナミクスの解析

Light-Matter Interaction Dynamics of Solid State Systems 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) および分子動力学法に基づく研究を推進している。光科学と物質科学を融合した計算科学を目指す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加する中で、本課題では第一原理計算に基づく光と電子の非線形相互作用、ならびに分子力場モデルを用いた古典分子動力学法による熱・フォノンが関与する光-物質相互作用ダイナミクスの研究に取り組んでいる。

2. 研究成果の内容

(1) 低-高強度短パルス光照射に対する金属・半導体・絶縁体の光学応答変化の解析

非常に強い光パルスを物質へ照射した場合の光学応答の学理は、レーザー加工をはじめとした光技術の開発において重要な知見である。SALMON では TDDFT 法を多階層モデルへと拡張し光電磁波の運動 (Maxwell 方程式) と結合させた独自の計算科学手法が実装されており、単一格子内での相互作用の記述を超えて物質表面への光照射プロセス全体の非線形光応答が記述可能である。本課題では、アルミニウム (金属)、シリコン (半導体)、 α クォーツ (絶縁体) の三種類の物質に対して短パルス光 (7 fs/FWHM) を照射し、線形から極限的非線形領域の間の反射率・透過率・吸収率の変化に対応する電子ダイナミクスを解析することによって広域な光強度の応答を調べた。

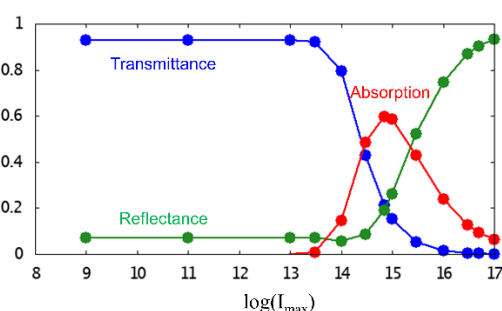


図 1. 膜厚 200nm の α クォーツ (SiO_2) 薄膜へ 7fs のパルス光を照射した時の吸収率 (赤)、透過率 (青)、反射率 (緑)。多階層モデルの Maxwell + TDDFT 法により計算。

一例として図 1 に α クォーツに対する計算結果を示す。レーザー光強度が弱い領域では光は吸収されずほとんどが透過する絶縁体の特性が見られるが、非線形領域では大きな吸収、さらに強い領域ではほとんどが反射する光学応答変化が得られた。金属・半導体と比較すると、弱い光強度ではそれぞれ物質固有の応答が見られる一方で、強い非線形領域では電子がプラズマ状態と化して 3 つの物質で同様な光応答の振る舞いを示すことが第一原理計算から明らかになった。

(2) 金属内自由電子の古典ダイナミクスを組み込んだ分子シミュレーションの開発：水溶液中銀ナノ粒子の光応答ダイナミクス

金属ナノ粒子が光と相互作用することにより起こるプラズモン共鳴や近接場を利用した研究が幅広く行われている。こうした系の光応答を原子レベルで解析する計算科学アプローチは第一原理手法により行われているが計算コストが高いため、系が小さい粒子に限られ、溶液中など凝集系環境を扱うことは非常に困難である。本課題では、第一原理以外の実用的な計算手法の選択肢を確立することを目指し、可視領域での溶液内金属の光応答を記述することができる力場および分子シミュレーションを開発し、実証計算を行った。本手法では金属の光学特性の由来となる自由電子ならびに光電場を取り入れるため、分子シミュレーションの枠組みに於いて金属内自由電子の古典運動ならびに外場としての光振動電場を組み入れた。さらに分極可能モデルの溶媒分子を配置することで、溶液との相互作用を含む光応答が記述可能である。計算例として、(i) 金属の表面電荷と鏡像ポテンシャルの再現、(ii) バルク金属の誘電関数、(iii) 水溶液中の金属ナノ粒子の吸収スペクトル、(iv) 可視光照射によるプラズモン共鳴励起とエネルギー緩和過程、を示し本手法による有効性を実証した。

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、解析手法を発展させ 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] Guillaume Duchateau, Atsushi Yamada and Kazuhiro Yabana, “Electron dynamics in

α -quartz bulk induced by two-color 10-femtosecond laser pulses”, *Phys. Rev. B*, **105**, 165128 (2022)

- [2] Atsushi Yamada, “Classical Electronic and Molecular Dynamics Simulation for Optical Response of Metal System”, *J. Chem. Phys.*, **155**, 174118 (2021)
- [3] 山田篤志, 「光・分子動力学統合の計算化学を目指して」, 理論化学会誌「フロンティア」, 第3巻4号 231-238 (2021)
- [4] 山田篤志, 「光・分子動力学統合の計算化学の開発: 金属の光応答を記述する分子シミュレーション」, *The Molecular Simulation Society of Japan* [分子シミュレーション学会誌] アンサンブル, vol.24, No.1, 39-44 (2022)

(2) 学会発表

1. Atsushi Yamada, “Electron and Phonon Dynamics in Nonlinear Optics by Multiscale First-Principles Simulation”, International Conference: Advanced Laser Technologies (ALT21), Online, Sep. 7 (2021)
2. Atsushi Yamada, “First-principles calculations of initial stage of laser damage”, The 22nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2021), June 8 to June 11, (2021), Web Conference
3. 山田篤志, 「光・分子動力学統合の計算化学を目指して」, 北大理論化学シンポジウム: 光と分子の相互作用, オンライン, 2022 年 1 月 14 日
4. 山田篤志, 「金属内自由電子の古典的運動方程式を組み込んだ分子シミュレーションの開発: 水溶液中ナノ粒子の光吸収とエネルギー緩和」, 日本化学会春季年会, オンライン, 2022 年 3 月 23-26 日
5. 山田篤志, 「金属内自由電子の古典ダイナミクスを組み込んだ分子シミュレーションの開発: 水溶液中ナノ粒子の光吸収とエネルギー緩和」, 分子シミュレーション討論会, 岡山大学, 2021 年 11 月 29 日-12 月 1 日
6. 山田篤志, 矢花一浩, 「低-高強度短パルス光照射に対する金属・半導体・絶縁体の光学応答変化の第一原理計算に基づく解析」, 日本物理学会, オンライン, 2021 年 9 月 20-23 日
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の開発と 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の解析」, 第 23 回理論化学討論会, オンライン, 2021 年 5 月 13-15 日

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	○	255,000	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。			