

時間依存密度汎関数理論による光応答計算

矢花一浩

筑波大学計算科学研究センター

研究協力者:

中務孝(理研)

稲倉恒法(筑波大・数理物質科学研究科)

岩田潤一(筑波大・計算科学研究センター・研究員)

乙部智仁(関西光科学研究所・研究員)

川下洋輔(筑波大・数理物質科学研究科・D2)

物質科学の時間発展型シミュレーション

分子動力学シミュレーション

- ・個々の原子の運動をニュートン力学で記述。
- ・原子に働く力を第一原理計算で求める
＝第一原理分子動力学(カー・パリネロの方法)

$$M_a \frac{d^2 \vec{R}_a}{dt^2} = \sum_j \vec{F}_{ji} \quad \text{数万粒子の計算も可能}$$

物質の波動性が重要となれば、波動力学に基づくシミュレーションが必要

- ・粒子の質量が軽いとき
- ・温度が低いとき
- ・時間依存シュレディンガー方程式による記述
原子・分子・固体中の電子、原子核中の陽子や中性子

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t) = \left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i < j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$$

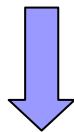
正確に解けるのは、2-3粒子まで

時間依存密度汎関数理論:

厳密な量子ダイナミクスの記述

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t) = \left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i < j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$$

空間の点 M
 粒子数 N
 総点数 = M^N



電子の軌道関数に対する時間依存コーン・シャム方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\rho(\vec{r}, t)) \right\} \psi_i(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\vec{r}, t)|^2$$

空間の点 M
 粒子数 = 軌道数 N
 総点数 = MN

フェルミオン多粒子系の第一原理計算によるシミュレーション法

アウトライン

1. 波動力学のシミュレーション
2. 実時間・実空間計算
3. 例1: パルスレーザーと物質の相互作用
4. 例2: 原子核の光応答

実時間・実空間計算(電子系の場合)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \sum_a V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_a) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}(n(\vec{r}, t)) + V_{ext}(\vec{r}, t) \right\} \psi_i(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t)$$

$$n(\vec{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\vec{r}, t)|^2$$

$h(x, y, z, t)$ $\psi_m(x, y, z, t)$
 ↗ ↖
 各時刻で変化するハミルトニアン 軌道関数: 軌道の数=電子数

・実空間計算: 実空間密度汎関数法と同じ(岩田氏の講演)

電子基底状態計算のサイズスケーリング: $O(N^3)$
(軌道の直交化)

時間発展計算(線形応答計算を含む)では、 $O(N^2)$

$$h(x, y, z, t) \psi_m(x, y, z, t)$$

ハミルトニアンが軌道関数への作用が主要演算

並列化: 2つの可能性。空間分割と軌道分割

時間発展計算のアルゴリズム

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \sum_a V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_a) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}(n(\vec{r}, t)) + V_{ext}(\vec{r}, t) \right\} \psi_i(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t)$$

$$n(\vec{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\vec{r}, t)|^2$$

テイラー展開法： 実用上十分に安定(10^5 ステップ程度)

$$\begin{aligned} \psi_i(\vec{r}, t + \Delta t) &\approx \exp\left[\frac{\Delta t}{i\hbar} h(\rho(t)) \right] \psi_i(\vec{r}, t) \\ &\approx \sum_{k=0}^N \frac{1}{k!} \left[\frac{\Delta t}{i\hbar} h \right]^k \psi_i(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

$N \geq 3$ のとき安定な時間発展が可能

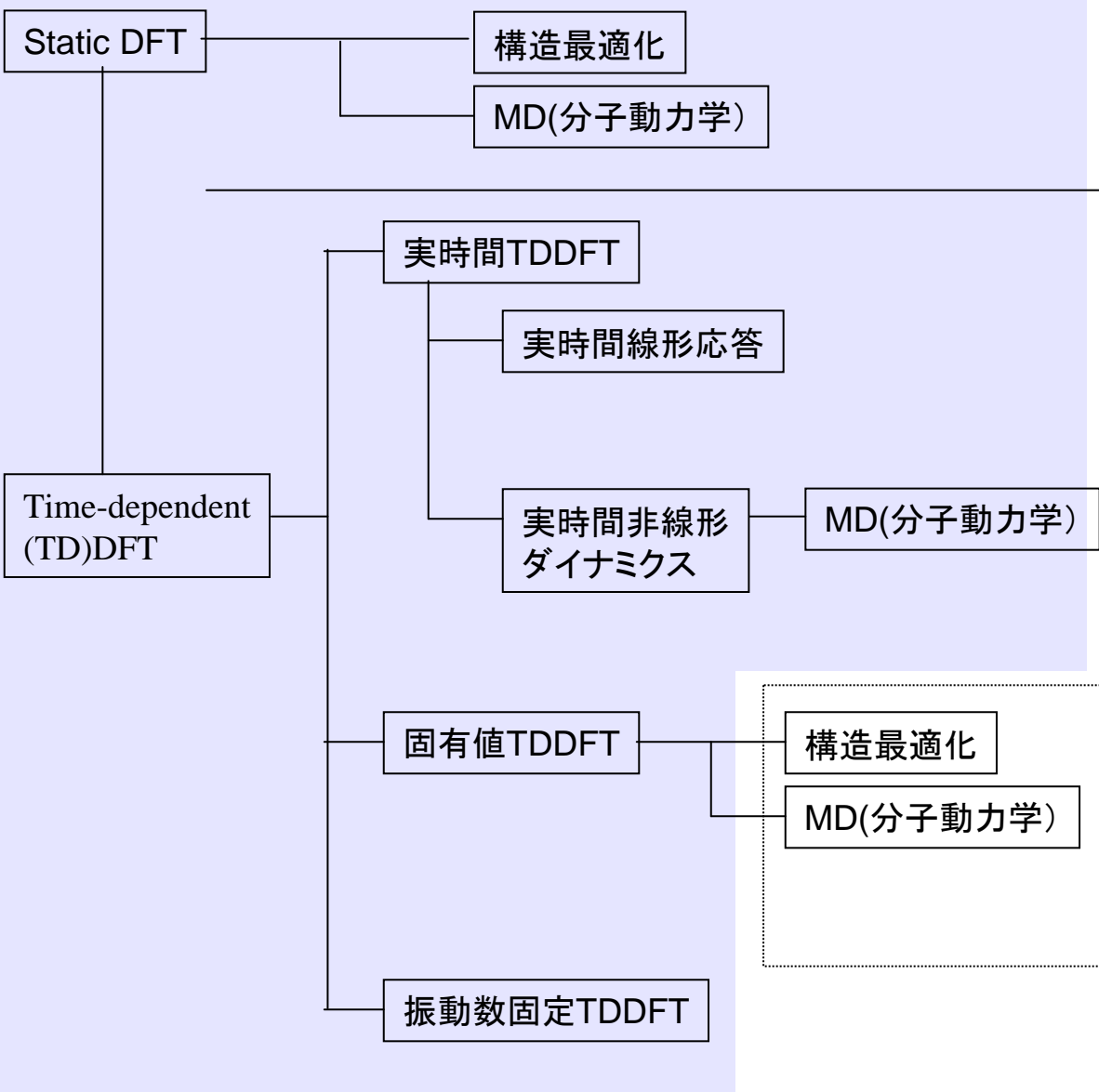
$$|1 + iH\Delta t|^2 = 1 + H^2\Delta t^2 > 1$$

$$\left| \sum_{k=1}^4 \frac{(iH\Delta t)^k}{k!} \right| \approx 1 - \frac{8(H\Delta t)^6}{(4!)^2} + \frac{(H\Delta t)^8}{(4!)^2} < 1 \quad |H_{\max}| \Delta t \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{\Delta x} \right)^2 \Delta t < \sqrt{8}$$

実時間計算のアルゴリズム



ターゲットとなる現象: 光科学



・線形光応答
 生体分子の光吸収、円二色性
 溶液中にある分子の光応答
 クラスタ・巨大分子・ナノ構造の光応答

・レーザー科学・フェムト秒科学
 多重イオン化、クーロン爆発
 高次高調波発生、
 コヒーレントフォノン

・電子励起状態でのイオンダイナミクス
 光化学反応
 発光

(その他、実時間線形応答と共通)

(実時間線形応答と共通)

パルスレーザーと物質の相互作用－1

誘電体の光絶縁破壊

T. Otobe, M. Yamagiwa, J.-I. Iwata, K. Yabana, T. Nakatsukasa, G.F. Bertsch
Phys. Rev. B77, 165104 (2008)

レーザー照射により起こる、誘電体の光絶縁破壊

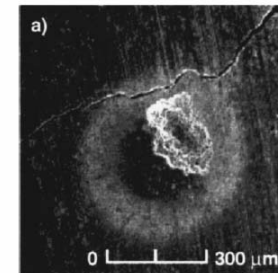
光絶縁破壊のメカニズム

1. 強レーザーを誘電体(透明)に照射。
2. 物質中で電子が占有軌道から伝導帯に励起。
3. 伝導帯にいる電子のプラズマ振動と、レーザー照射が共鳴を起こす。
4. 誘電体は絶縁破壊を起こし、金属的に振舞う。

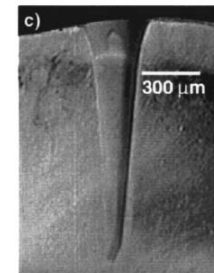
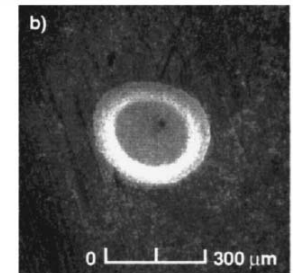
レーザー加工の例 (歯のエナメルに穴を開ける)

M.D. Perry et.al,
J. Appl. Phys. 85, 6803 (1999)

1.4 ns



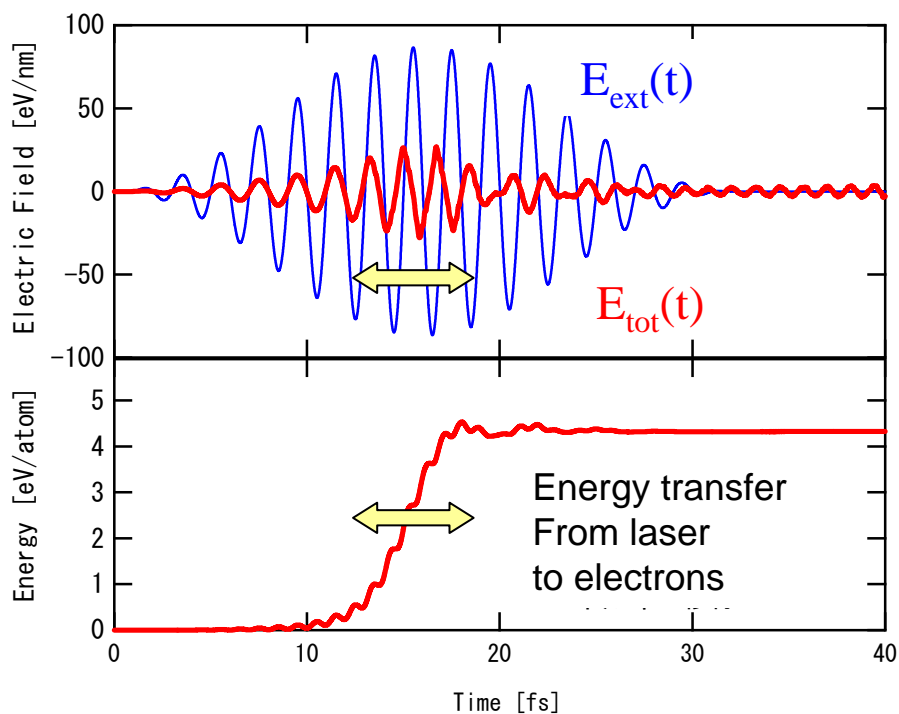
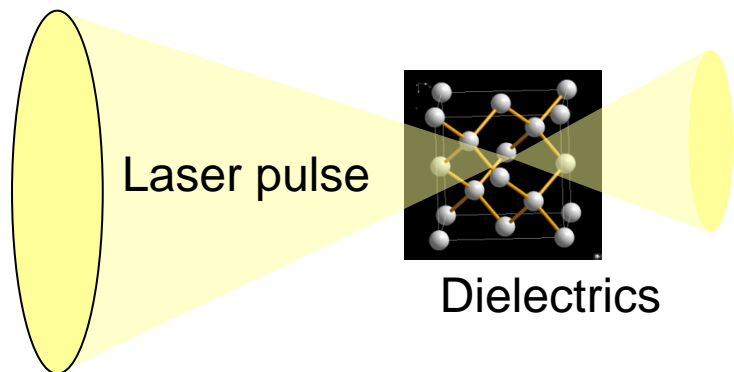
350 fs



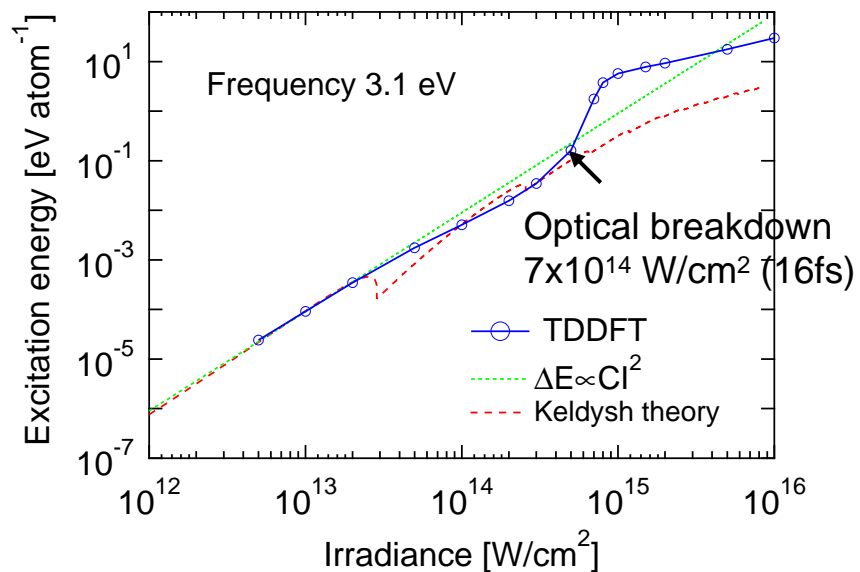
断面図

FIG. 1. (a) Drilling of enamel (tooth) with conventional 1053 nm, nanosecond pulses (ablation threshold= 30 J/cm^2 for $\tau_p = 1.4 \text{ ns}$). (b) Same as in (a) but with the pulse duration reduced to the ultrashort regime (ablation threshold= 3 J/cm^2 for $\tau_p = 350 \text{ fs}$). In both cases, the laser spot size was $300 \mu\text{m}$. (c) cross section of hole made with 350 fs pulses.

パルスレーザー照射後の電子ダイナミクス(ダイヤモンド)



Energy transfer from laser to electrons



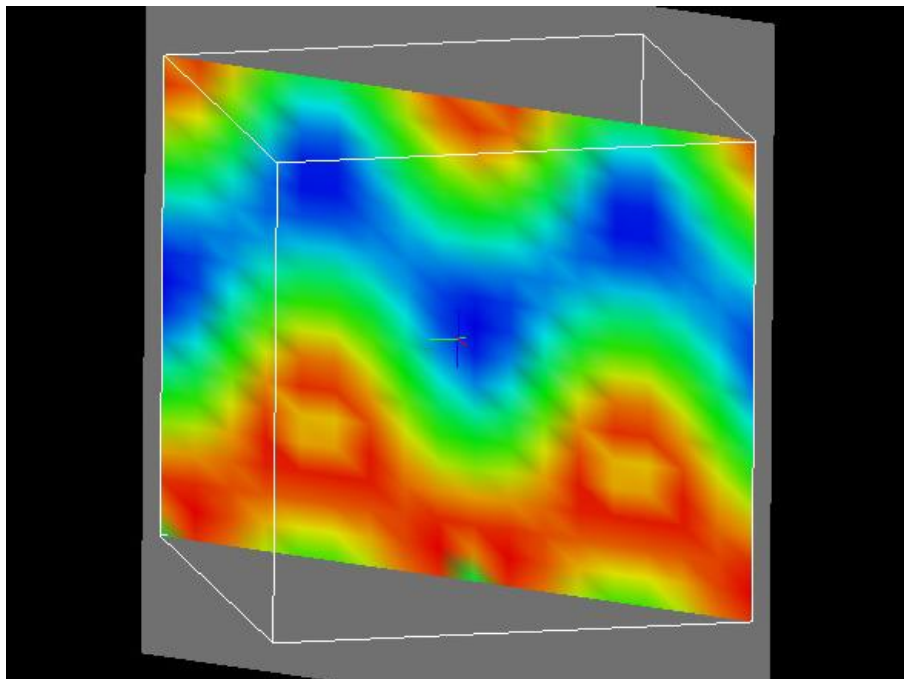
2 photon absorption
Keldysh theory (1965)

電子密度の時間変化

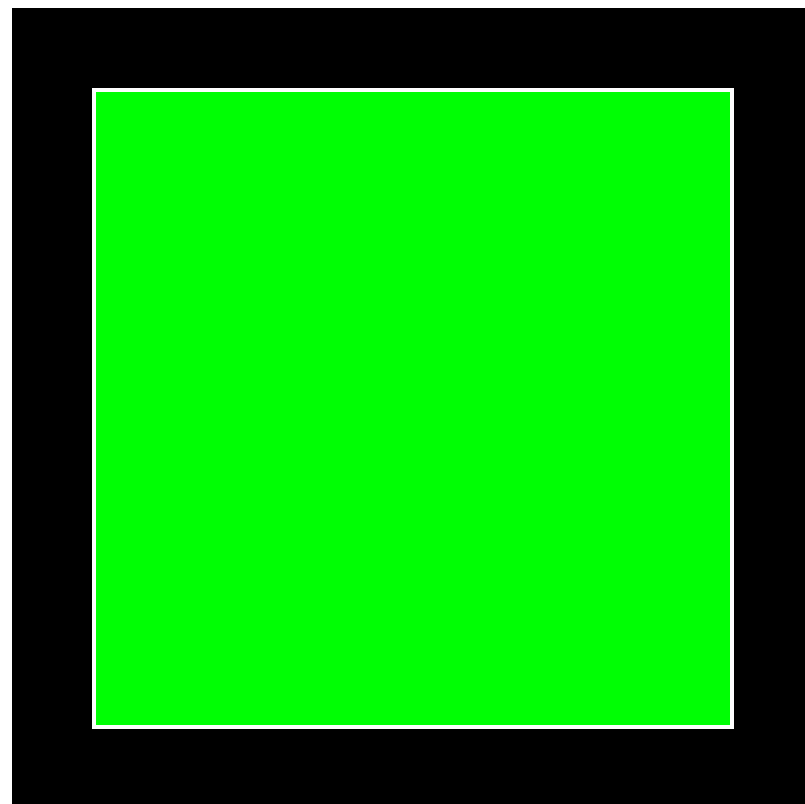
Intensity $I = 1 \times 10^{15}$ (W/cm²)

Frequency $\omega = 3.1$ (eV)

基底状態での電子密度



基底状態からの密度変化



一様な場のもとでの結晶中の電子ダイナミクスを記述する基礎方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}_{tot}(t) \right)^2 + V_{e-ion}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}', t) + \mu_{xc}[n] \right] \psi_i(t)$$

$$\vec{A}(t) = \vec{A}_{ext}(t) + \vec{A}_{ind}(t) \quad \frac{d^2 \vec{A}_{ind}(t)}{dt^2} = \frac{4\pi}{V} \int_{cell} d\vec{r} \vec{j}(t)$$

単純な結晶(ダイヤモンド)の場合でも、超並列計算が必要

空間格子点:	18 ³
軌道の数:	16
k点サンプリング:	576 (192 x 3, 192並列)
時間ステップ:	50,000
PACS-CS:	20h

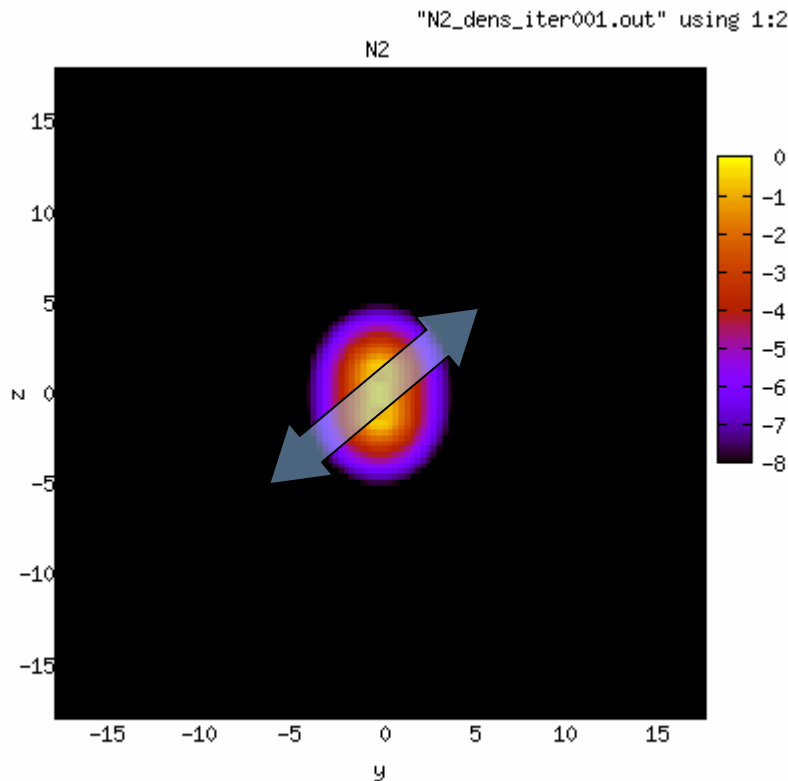
空間分割による並列計算

パルスレーザーによる分子のクーロン爆発

(D2、川下)



$I=3.35 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$, 27fs



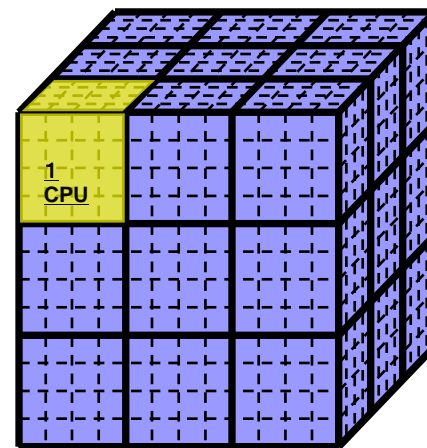
測定量:

- ・レーザー強度とイオン化の価数
- ・クーロン爆発後のイオン
運動エネルギー
運動量(偏極軸との相関)

反応メカニズムの理解と、
シミュレーション法の検証

検討状況

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z, t) \right\} \psi_m(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_m(x, y, z, t)$$



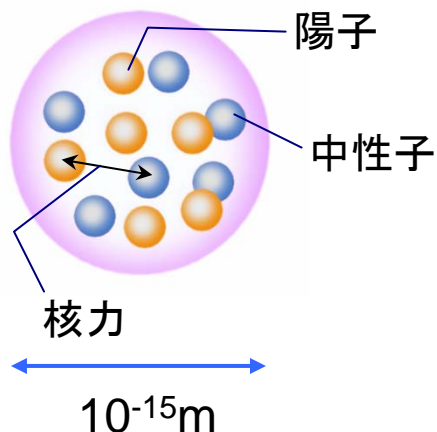
N₂分子 軌道5本
 空間格子点 30³/CPU
 CPU数 256 = 4x8x8
 時間ステップ 10,000

	計算時間	通信時間 隣接1対1	通信時間 Allreduce
$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_m(x, y, z, t)$	959 s (23.9%)	333 s (8.3%)	
$V(x, y, z, t) \psi_m(x, y, z, t)$	306 s (7.6%)	102 s (2.5%)	
$\Delta \phi(x, y, z) = -4\pi\rho(x, y, z)$	1290 s (32.2%)	227 s (5.7%)	378 s (9.4%)

全体で、計算71.2%、通信28.8%

物質の形と光吸収スペクトル： 原子核物理学への応用

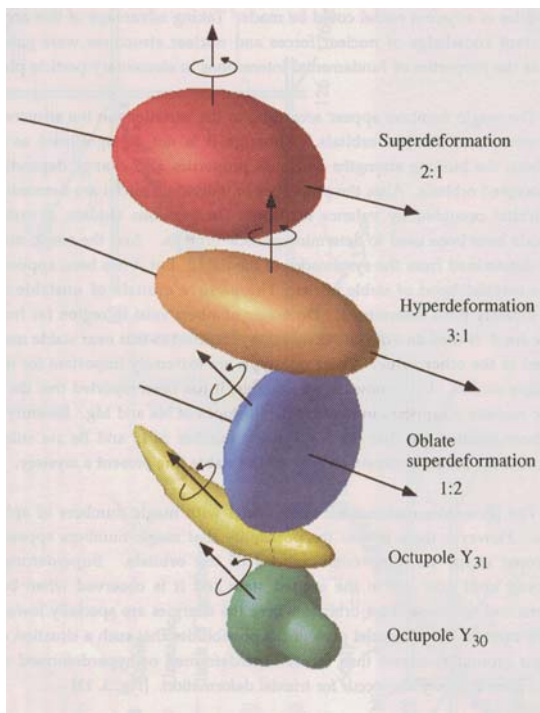
(稲倉、中務)



原子核物理学における密度汎関数法

- ・1970— 構造研究の中心的方法
- ・1975— 時間依存密度汎関数法
(光応答、衝突のダイナミクス)
- ・1980— 実空間差分計算

- ・汎関数はこれまで経験的に構築
- ・UNEDFプロジェクト(米国)
(Universal Nuclear Energy Density Functional)
高精度汎関数の構築を目指したプロジェクト



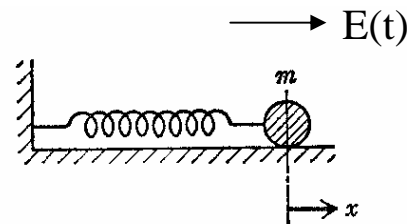
線形応答TDDFT計算： 3つの計算法

(実空間コードに実装、並列化)

固有値解析

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} X \\ -Y \end{pmatrix}$$

多くの量子化学ソフトに実装



$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{-e}{m} E(t)$$

強制振動： 応答関数計算

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$$

$$x(t) \propto \frac{e^2}{m} \frac{1}{-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2} E(t) = \alpha(\omega) E(t)$$

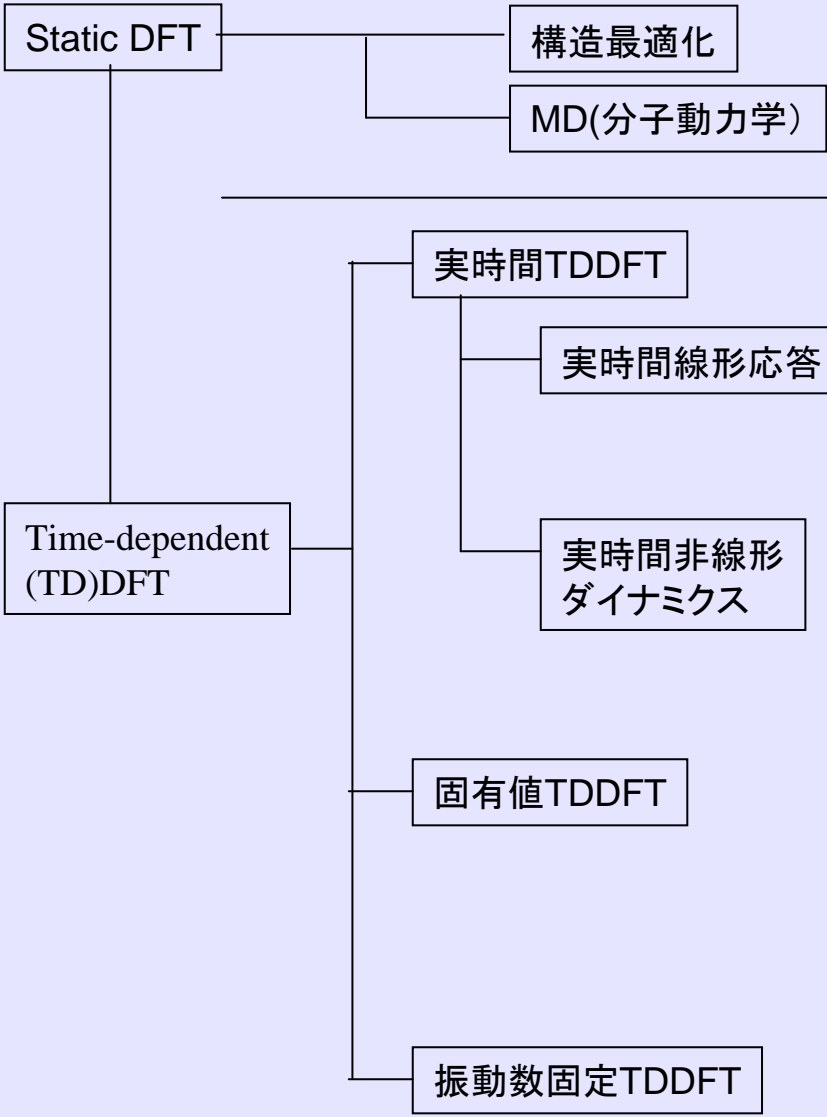
$$\left[\chi(\omega) = \chi_0(\omega) + \chi_0(\omega) v_{ee} \chi(\omega) \right]$$

撃力を加え応答を見る

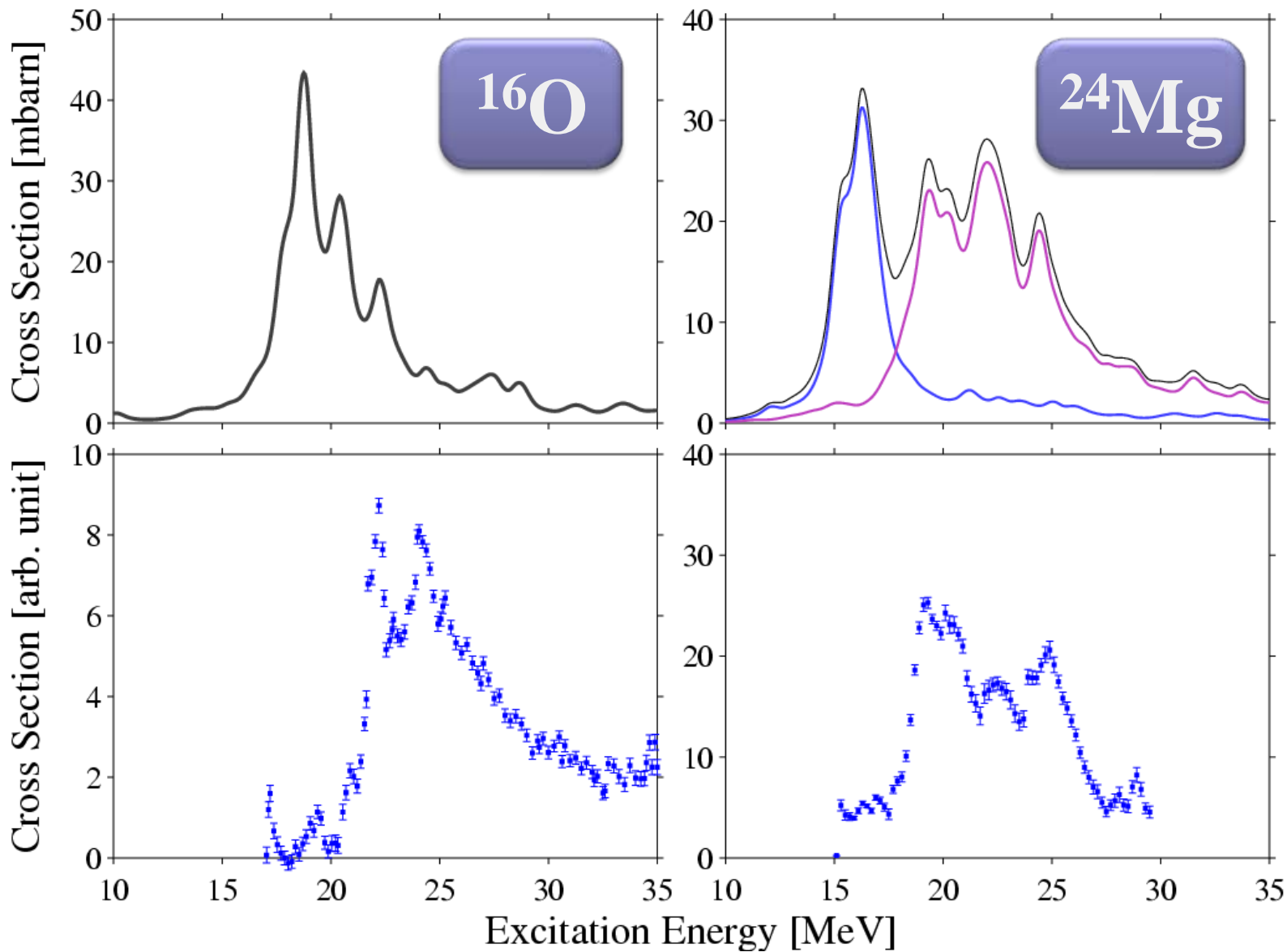
$$E(t) = I\delta(t), \quad \dot{x}(0) = \frac{-e}{m} I$$

$$\alpha(t) \propto x(t) = \frac{-eI}{m} e^{-\frac{\gamma}{2}t} \frac{\sin \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}} t}{\sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}}$$

$$\alpha(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \alpha(t)$$



原子核の形とスペクトル



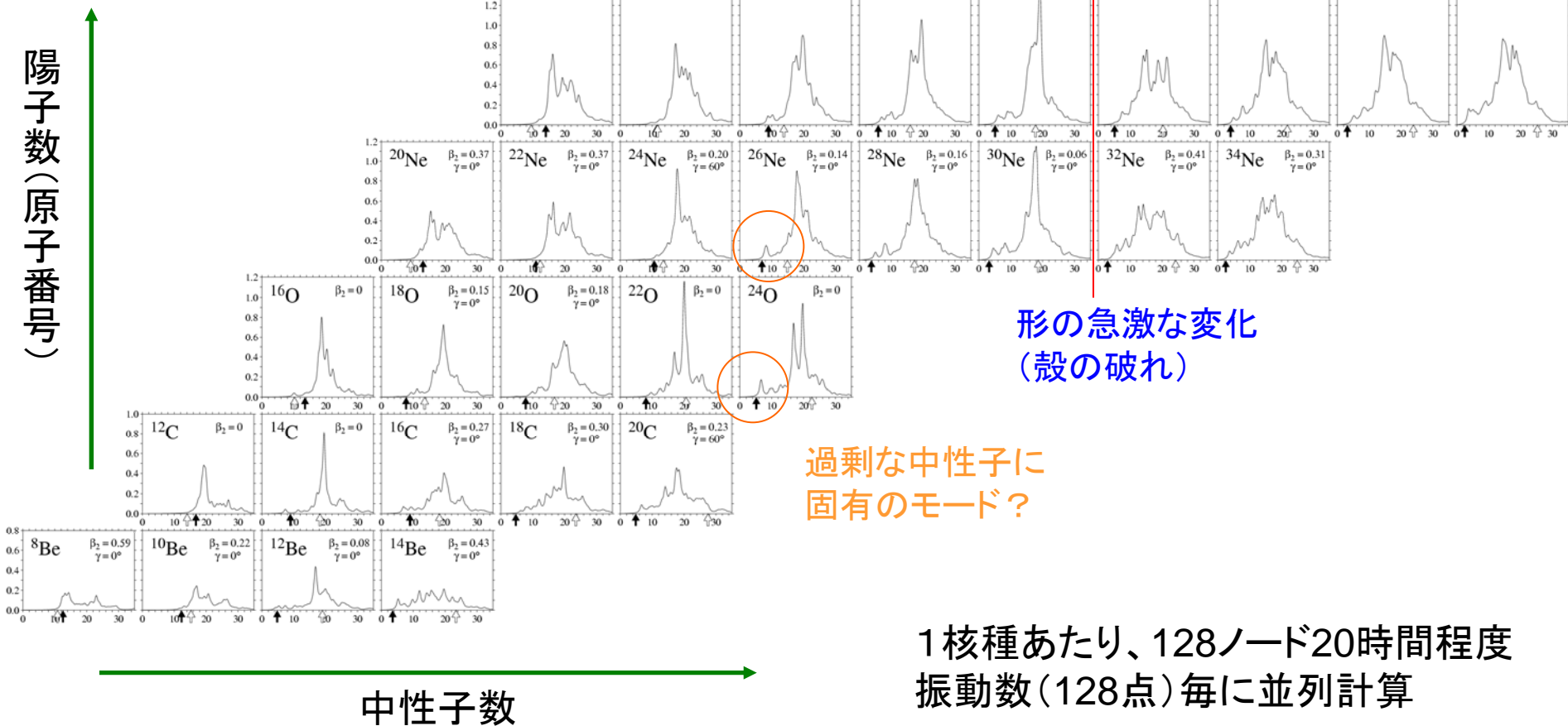
Exp. data : Centre For Photonuclear Experiments Data

軽い原子核の光応答計算 (PACS-CSを利用)

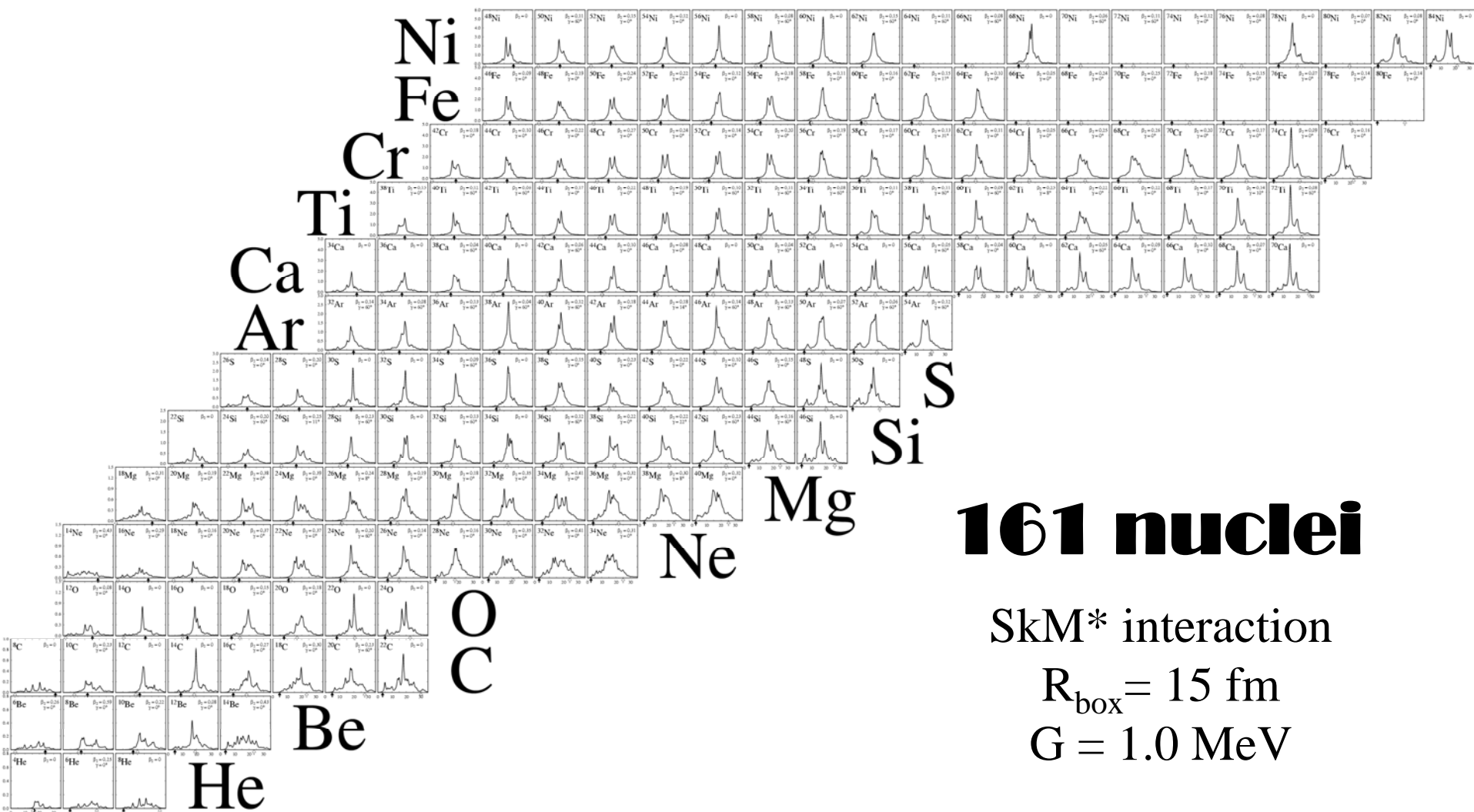
計算: 稲倉恒法
(筑波大)

Computational Nuclear Data Tableに向けて

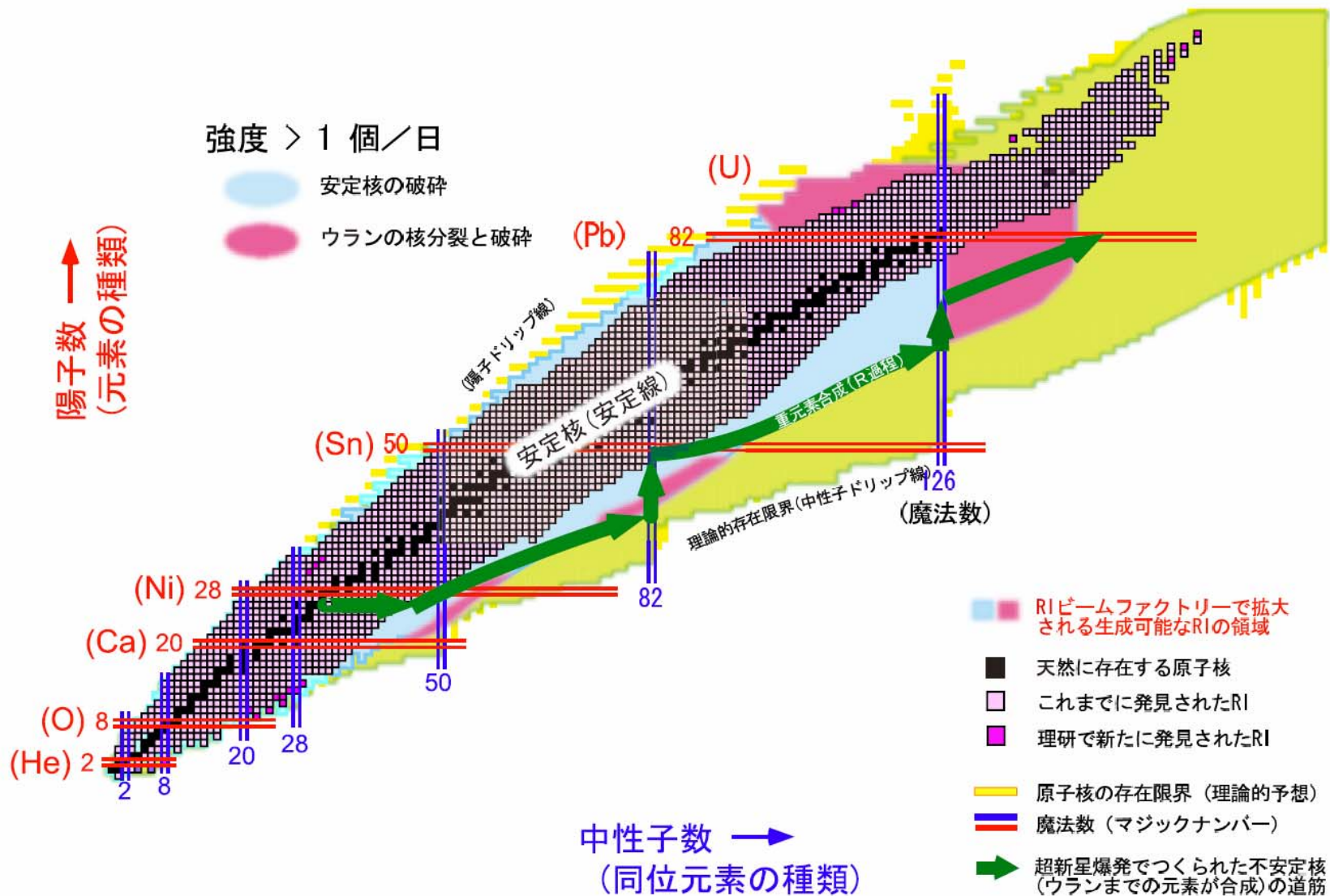
2007年9月



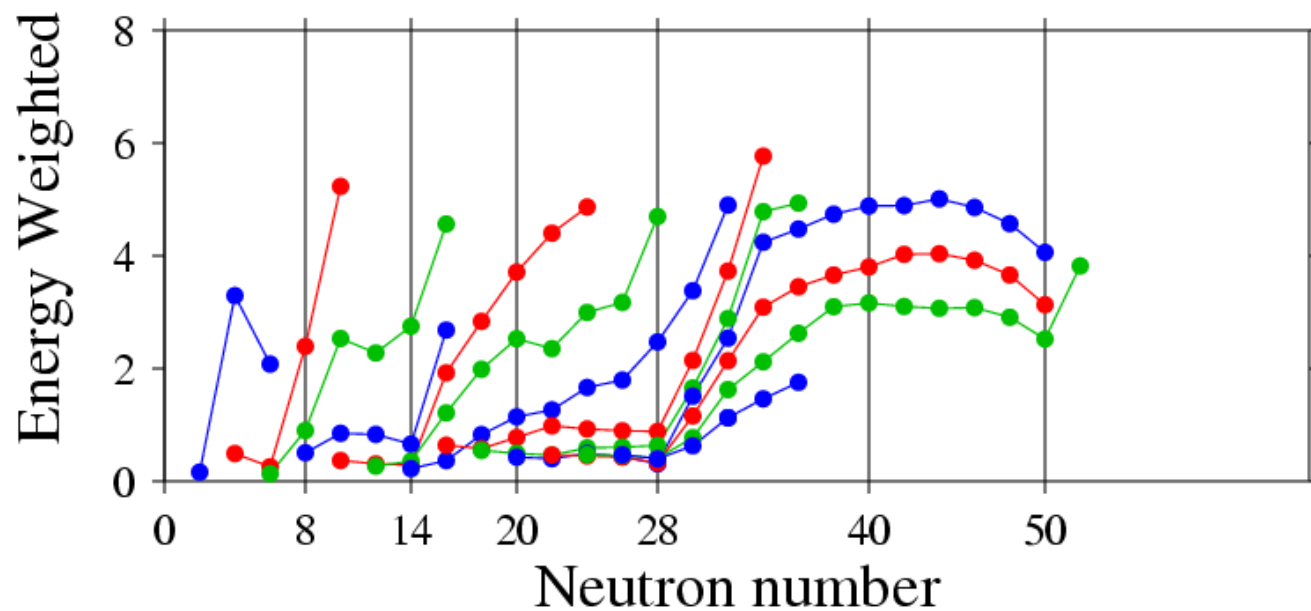
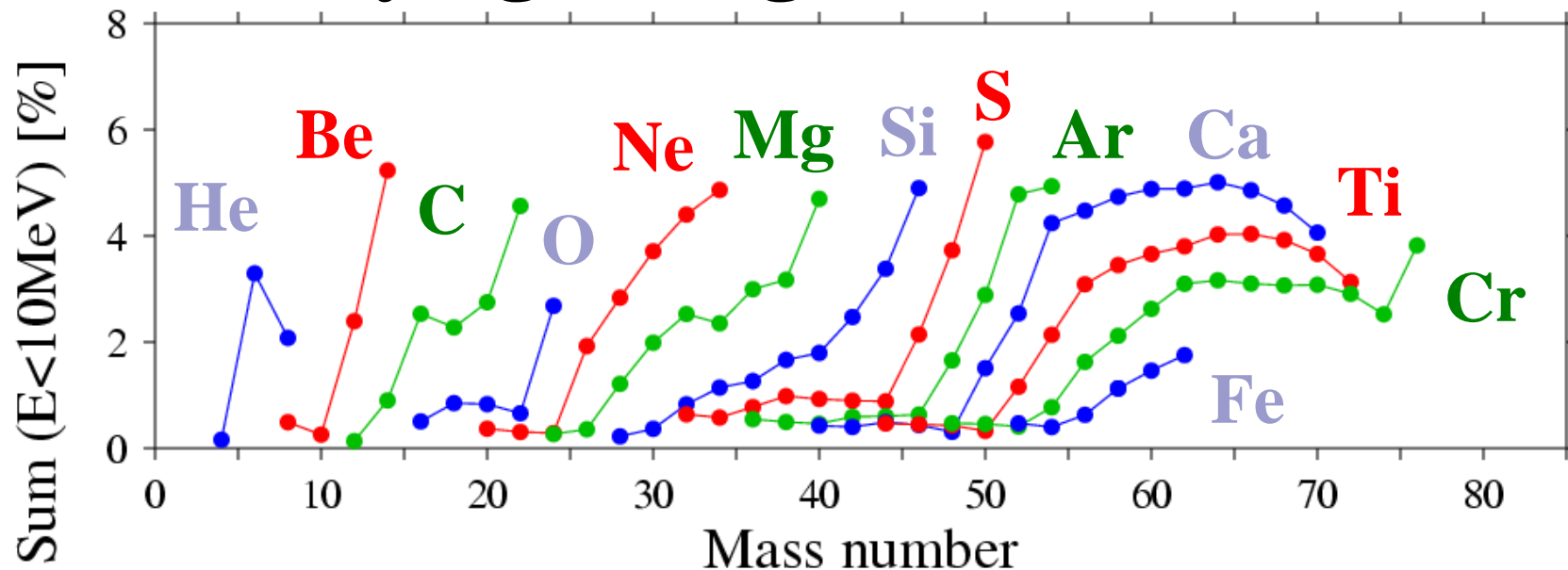
Electric dipole strengths - up to Ni isotopes -



核図表



Low-lying strengths



まとめ

時間依存密度汎関数理論＋実空間(・実時間)解法

波として振舞う物質のシミュレーション

- ・線形応答 — 光応答、電子励起
- ・非線形ダイナミクス — レーザー加工(光絶縁破壊)

超並列計算の有効性

- ・簡単な系の素過程が大規模計算となる
- ・空間分割による並列化を、実用化に向け検討中

異なる物質系への普遍的なアプローチ

- ・電子系(物質科学＝クーロン多体系)と
核子系(原子核＝強い相互作用の多体系)