

強レーザー場中の電子・イオンダイナミクス

-光と物質の相互作用を記述する第一原理シミュレーション-

筑波大学数理物質科学研究科
計算科学研究センター

矢花一浩

共同研究者

信定克幸(分子研)

中務孝(理研)

乙部智仁(原研)

岩田潤一(筑波大)

川下洋輔(筑波大)

篠原康(筑波大)

量子ダイナミクスの記述

時間依存シュレディンガー方程式

$$\left[\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$$

直接計算によるダイナミクス記述が可能なのは、高々数粒子系(2, 3, 4, ...)

古典力学であれば、

$$M_i \frac{d^2 \vec{R}_i(t)}{dt^2} = \sum_j \vec{F}_{ij}$$

自由度の数は、粒子数をNとして
 $3N$

量子力学では、座標を100点に分割
すると、自由度の数は、粒子数をN
として

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$$

$$100^{3N}$$

多粒子系の記述： \Rightarrow 平均場近似による記述が不可避

密度汎関数法：フェルミオン多体系の第一原理計算

エネルギー汎関数の最小化により基底状態の密度・エネルギーを求める。

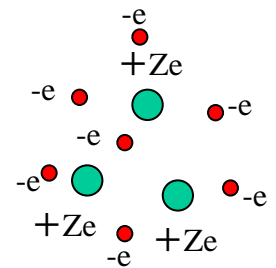
$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$$

Kohn-Sham方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_a) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \underbrace{\mu_{xc}(n(\vec{r}))}_{\text{交換相関ポテンシャル}} \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_i(\vec{r}_j)\}$$



簡易に(局所ポテンシャルの形で)
相関効果を取り入れることができる。

$\phi_i(\vec{r})$ 自由度の数は、 $N \times 100^3$

時間依存密度汎関数法

TD-DFT (Time-dependent density functional theory)

静的な理論(電子基底状態)から、
動的な問題(電子励起状態、衝突現象の電子ダイナミクス)へ

時間依存Kohn-Sham方程式

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

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

局所ポテンシャルを持つ1電子の時間依存Schroedinger方程式
を解くことで、多電子ダイナミクスを記述する。

フェルミオン多粒子系のミクロなシミュレーション

時間依存Hartree-Fock法による核融合反応
3次元実空間・実時間で方程式を解く。
空間格子30x28x16, 時間ステップ 4×10^2

H. Flocard, S.E. Koonin, M.S. Weiss,
Phys. Rev. 17(1978)1682.

17

THREE-DIMENSIONAL TIME-DEPENDENT HARTREE-FOCK...

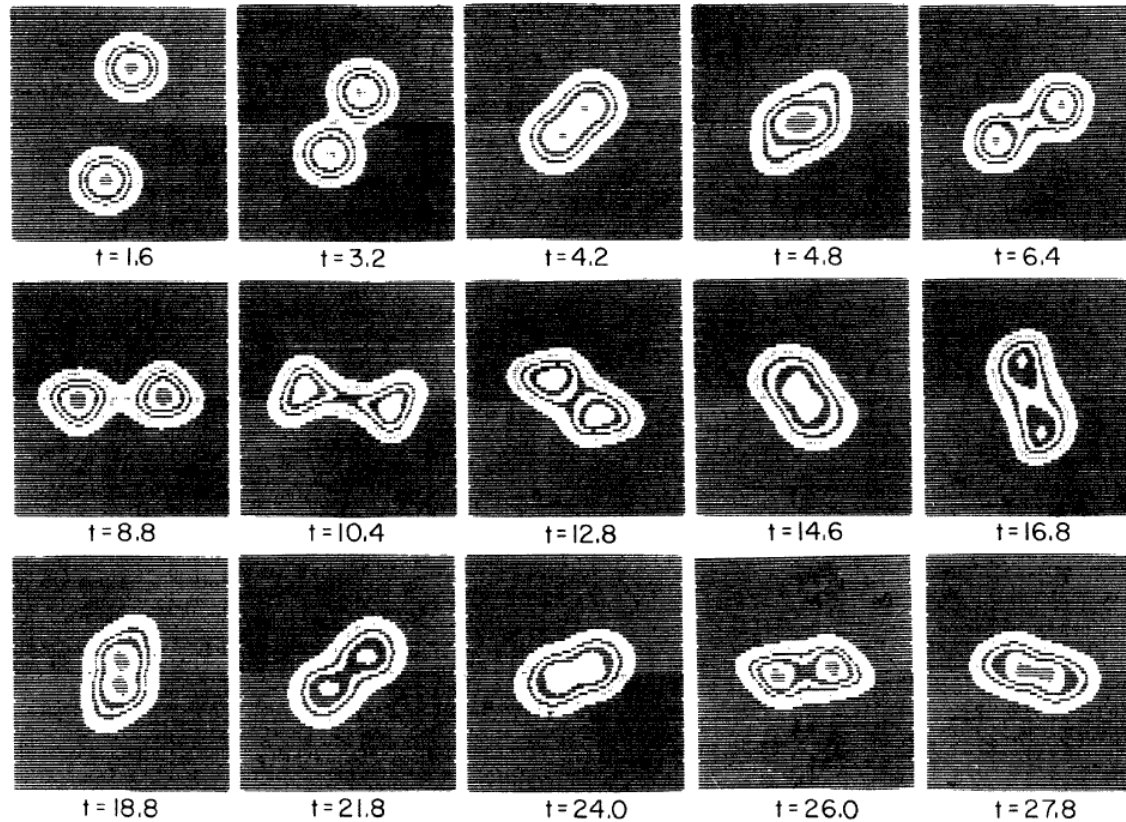


FIG. 2. Contour lines of the density integrated over the coordinate normal to the scattering plane for an $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ collision at $E_{\text{lab}} = 105$ MeV and incident angular momentum $L = 13\hbar$. The times t are given in units of 10^{-22} sec.

TDDFT: 線形応答と初期値問題

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

線形応答

外場による波動関数の変化を摂動論の1次までで、厳密な多体シュレディンガー方程式と比較する。

- ・光応答、電子励起に対する応用
- ・基本的に1電子励起を記述
- ・量子化学計算はこちら側
- ・多くの分子で、定量的に成功
- ・解釈に曖昧さが少ない

初期値問題

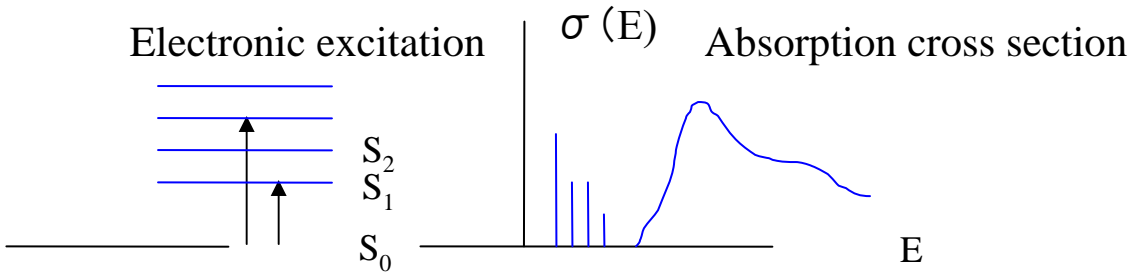
外場により、基底状態とは全く異なる波動関数に変化する場合。

- ・強いレーザー場での応答、様々な衝突問題、電子励起も
- ・現象との比較の仕方が不明瞭な場合がある
- ・多電子励起を記述できる(かもしれない)

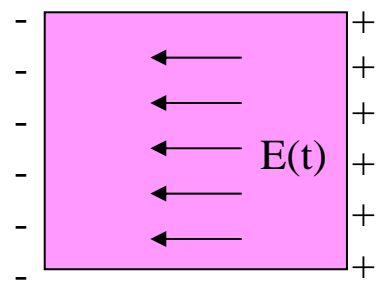
TDDFTで探る多電子ダイナミクス

線形応答理論 (摂動論)

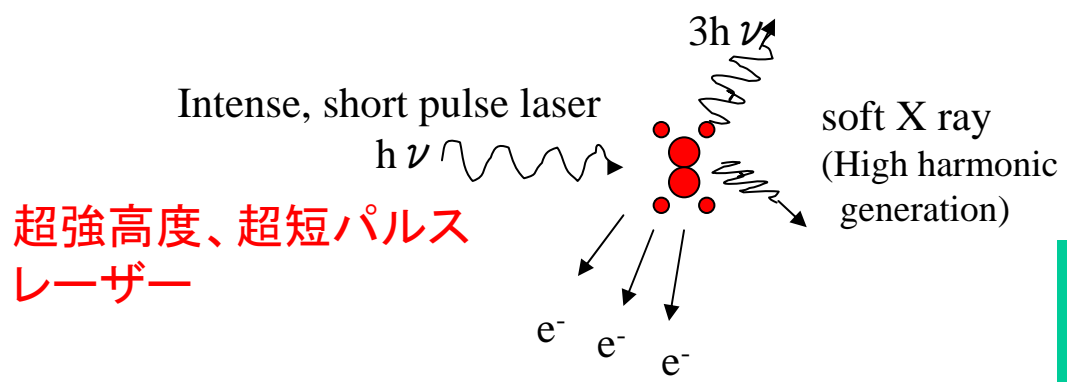
励起状態、光吸収



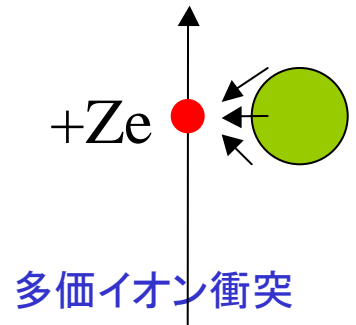
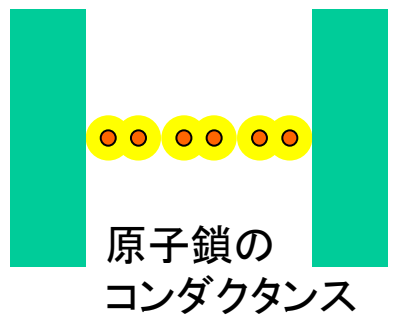
固体の光応答: 誘電関数



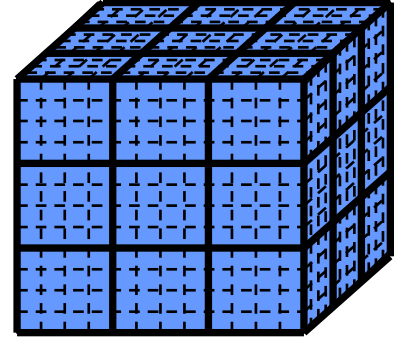
強レーザーパルスの固体照射 プラズマ生成、コヒーレントフォノン



初期値問題 (非摂動、非線形)



実時間・実空間解法



擬ポテンシャル、局所密度近似を用いた
3次元多電子ダイナミクスに対する時間発展計算
Yabana, Bertsch 1996

3次元デカルト座標を離散化：高次差分法系

J. Chelikowsky et.al, Phys. Rev. B50(1994)11355

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\sum_{n_1=-N}^N C_{n_1} \psi(x_i+n_1h, y_j, z_k) + \sum_{n_2=-N}^N C_{n_2} \psi(x_i, y_j+n_2h, z_k) + \sum_{n_3=-N}^N C_{n_3} \psi(x_i, y_j, z_k+n_3h) \right] + [V_{\text{ion}}(x_i, y_j, z_k) + V_H(x_i, y_j, z_k) + V_{\text{xc}}(x_i, y_j, z_k)] \psi(x_i, y_j, z_k) = E \psi(x_i, y_j, z_k) .$$

時間発展のアルゴリズム

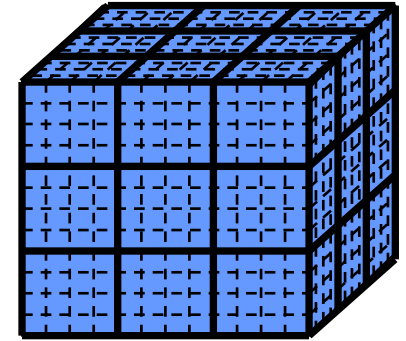
テイラー展開法

$$\psi_i(t + \Delta t) = \exp \left[\frac{h_{KS}(t) \Delta t}{i\hbar} \right] \psi_i(t) \approx \sum_{k=0}^N \frac{1}{k!} \left(\frac{h_{KS}(t) \Delta t}{i\hbar} \right)^k \psi_i(t), \quad N = 4$$

Δt はアト秒(10^{-18} s)程度。

実用上、かなり長い時間(10^5 回のiteration、数十フェムト秒)は安定。

実時間・実空間計算のメリット・デメリット



実空間計算(差分法)

- ・収束性の検証が容易(空間の広さと格子間隔)。
- ・電子放出など、連続状態への移行が記述できる。
- ・分子(孤立系)、結晶(無限周期系)、表面など、多様な境界条件に対応できる。
- ・空間分割により、効率的な超並列計算が可能。
- ・用いることのできる汎関数が限られる。非局所なFockポテンシャルの扱いが困難。

線形応答TDDFTの課題:

1次元長鎖、電荷移行励起などでの励起エネルギーの過小評価
⇒非局所なFock項の扱い(自己相互作用問題の解消)

実時間計算

- ・初期値問題へは、実時間計算が不可欠。
- ・線形応答計算にも有効(量子化学計算と相補的な特徴)。
- ・直感的に分かりやすい。

多電子ダイナミクスを記述する計算コード(実時間・実空間法)の整備

	空間形状(境界条件)		
	孤立系(分子)	孤立・周期系(表面)	周期系(固体)
線形応答 ・実時間計算 ・応答関数計算 ・固有値計算		逐次版 並列版(空間分割)	
非線形・非摂動 ・実時間計算			

- ・コンパクトな計算コードを作成(汎用性よりは改変性を重視)
コアとなる実空間・実時間計算部分は、2000行以下程度にまとめる。
様々な用途に対して、計算コードの全体像を把握しつつ改変が容易となるよう心がける。
- ・超並列化(広大な空間領域 and/or 大規模系(～3000原子))
空間分割による効率的な並列化、大規模系への展開。

線形応答計算の3つの定式化(アルゴリズム)

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

固有モード解析

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

標準的な量子化学計算

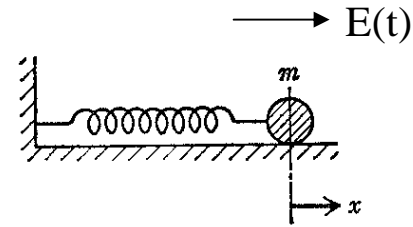
強制振動 $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$

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

$$\chi(\omega) = \chi_0(\omega) + \chi_0(\omega) v_{ee} \chi(\omega)$$

$$\chi_0(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \sum_{j,k} (f_k - f_j) \frac{\phi_j(\vec{r}) \phi_k^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}')}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i\eta}$$

応答関数計算



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

実時間計算

パルス外場による減衰振動

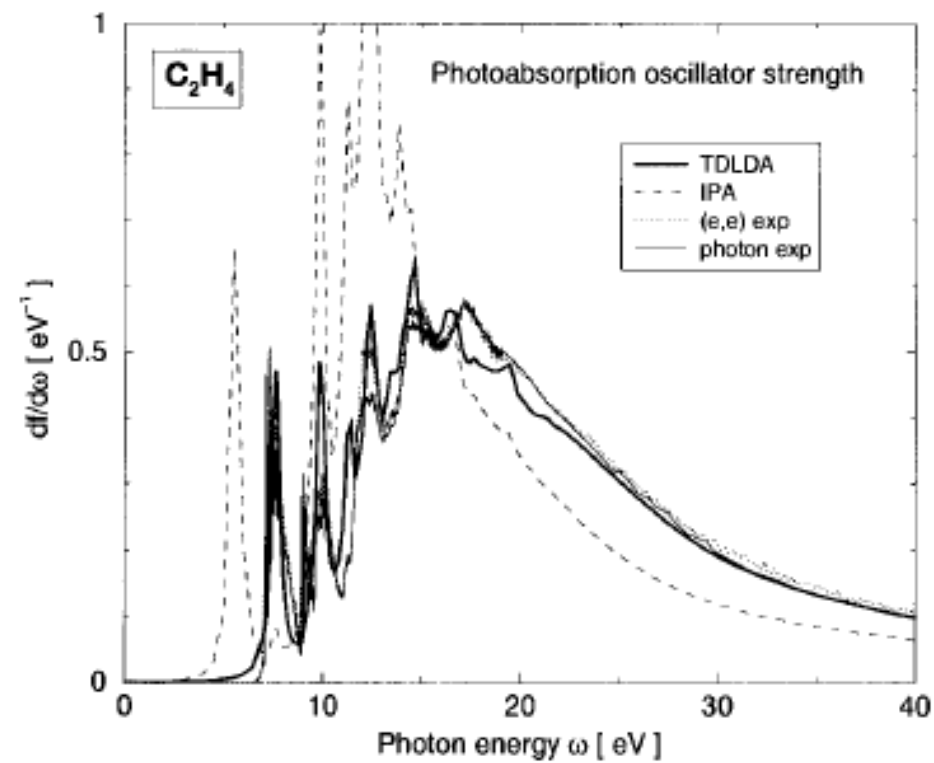
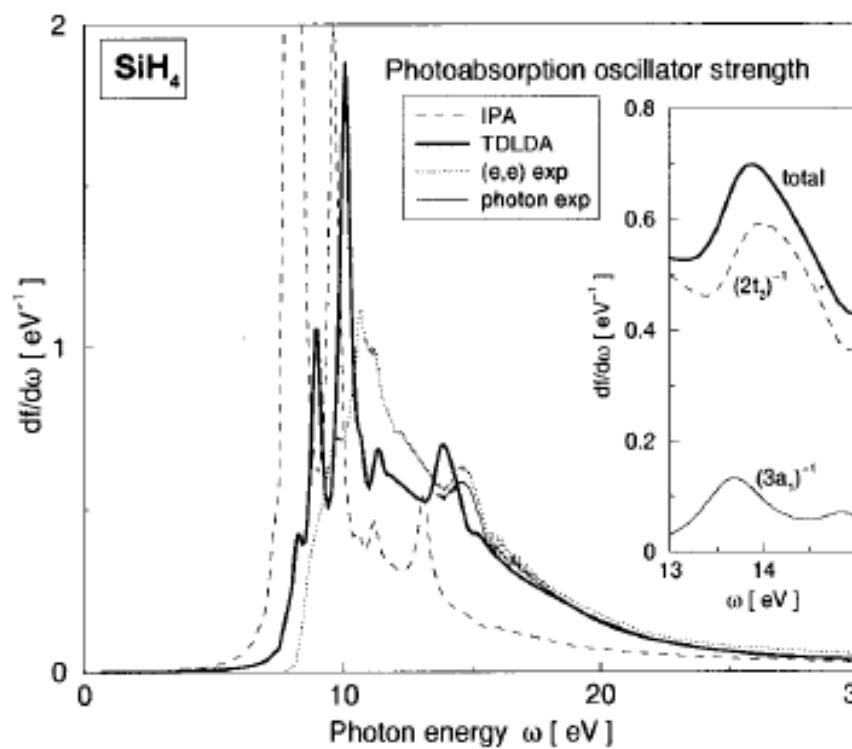
$$E(t) = I\delta(t), \quad \dot{x}(0) = \frac{-e}{m} I$$

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

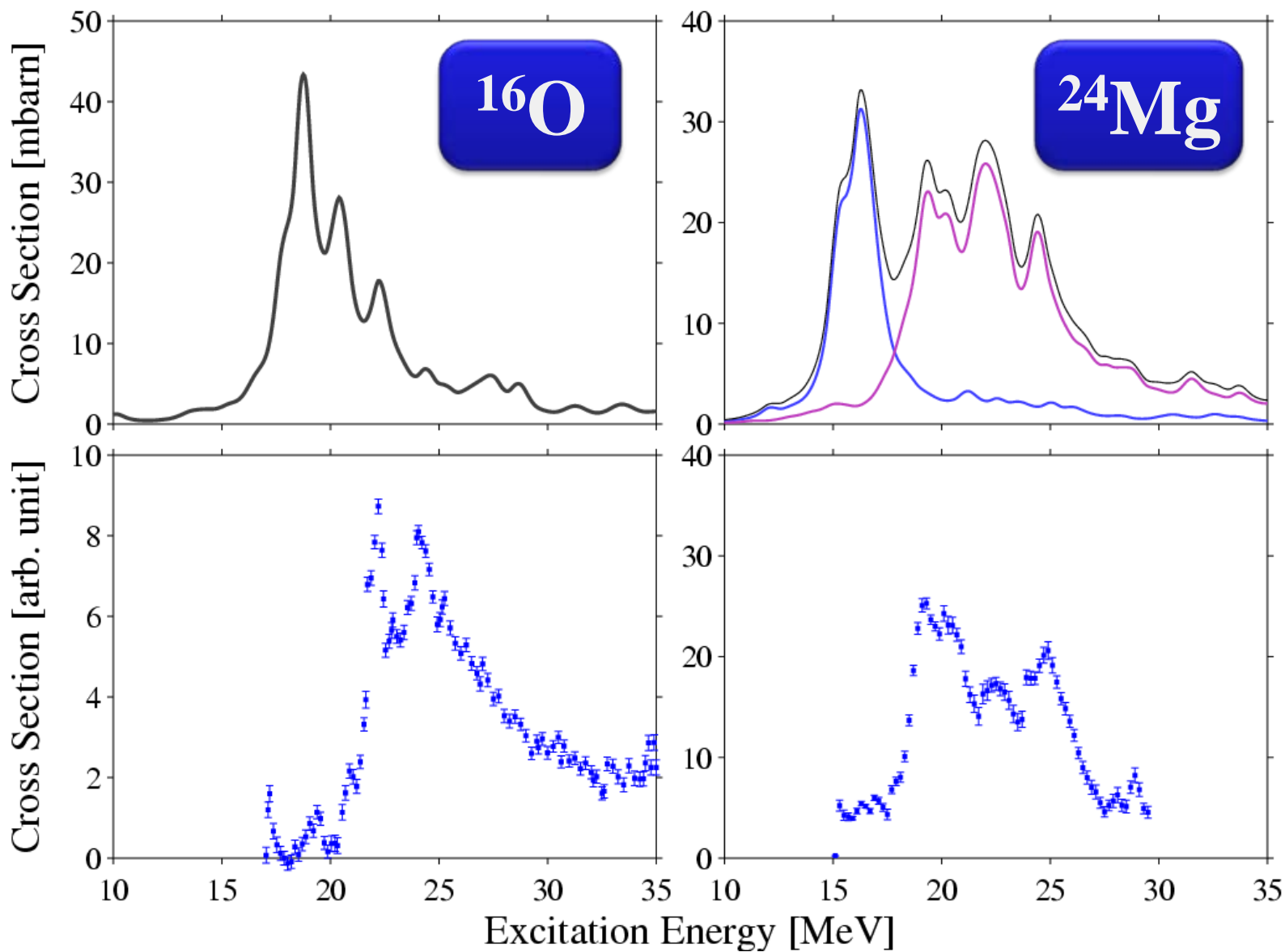
$$\alpha(\omega) = \int dt e^{i\omega t} \alpha(t)$$

減衰振動のフーリエ変換 = 動的分極率

小さな分子の光吸収スペクトル(振動子強度分布)



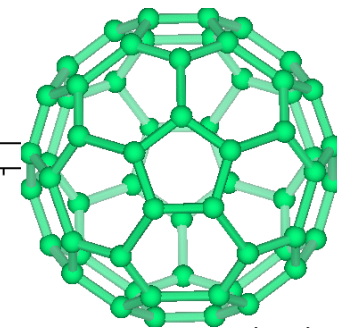
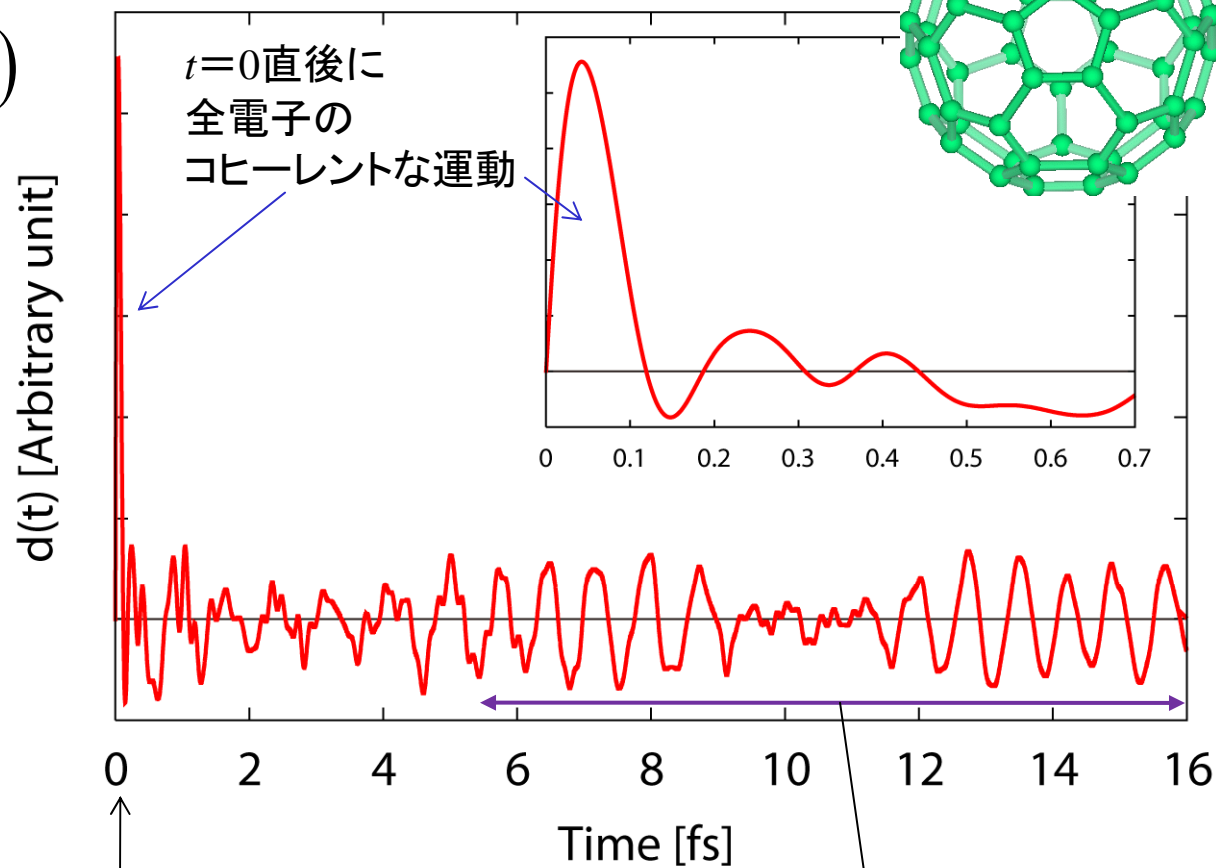
原子核の形とスペクトル



Exp. data : Centre For Photonuclear Experiments Data

時刻 $t=0$ に弱い撃力パルスを印加後の 双極モーメントの時間変化

$$d(t) = \int d\vec{r} z\rho(\vec{r}, t)$$



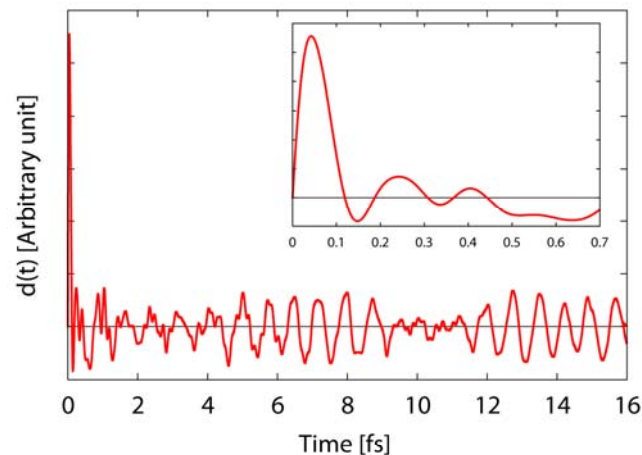
$t=0$

π 電子の励起

$$eE_{ext}(t) = k\hat{z}\delta(t)$$
$$\phi_i(\vec{r}) \Rightarrow e^{ikz}\phi_i(\vec{r})$$

双極モーメントのフーリエ変換から
全振動数領域にわたる振動子強度分布が
得られる。

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{k} \int dt e^{i\omega t} d(t)$$

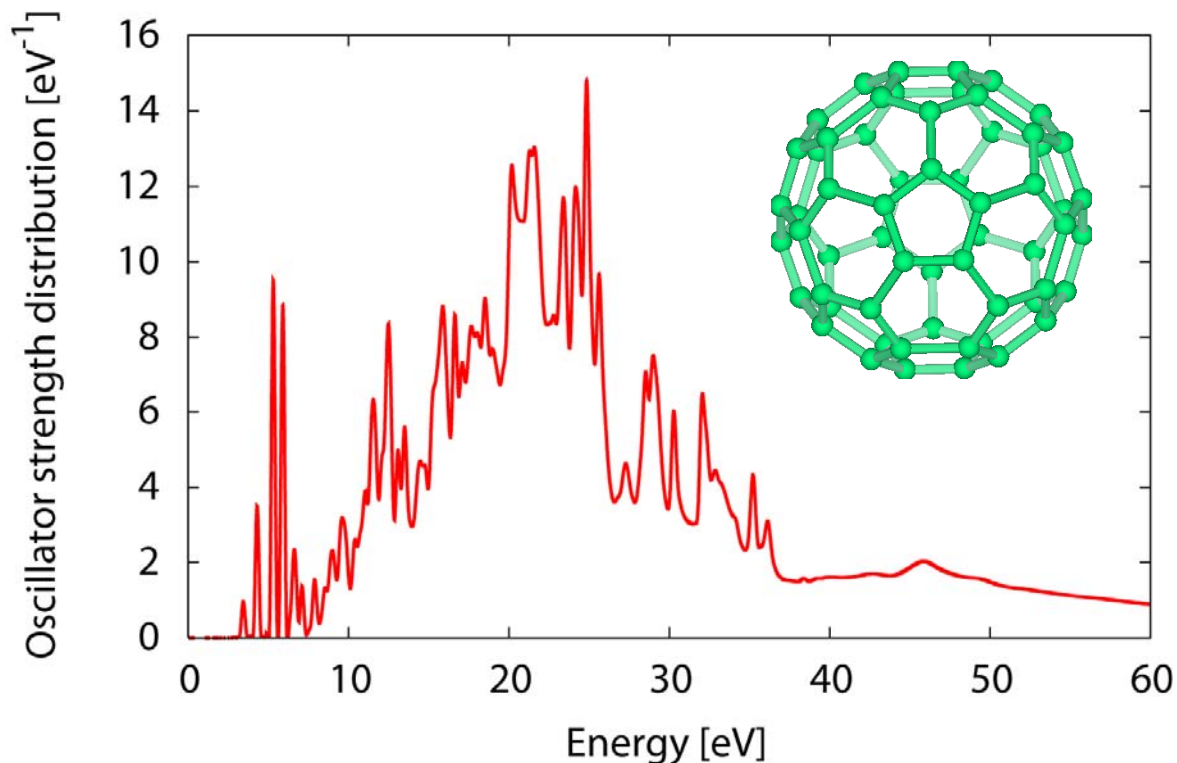


TDDFTによる振動子強度
としては最終的なもの

- ・原子配置は固定(電子励起のみ)
- ・断熱LDA近似
- ・放出電子の散乱境界条件を考慮

spatial grid points: $160^3=4M$
grid spacing: 0.025nm
spatial area: $(4\text{nm})^3$

time steps : 25,000
time step : 0.625 as
total duration : 16 fs

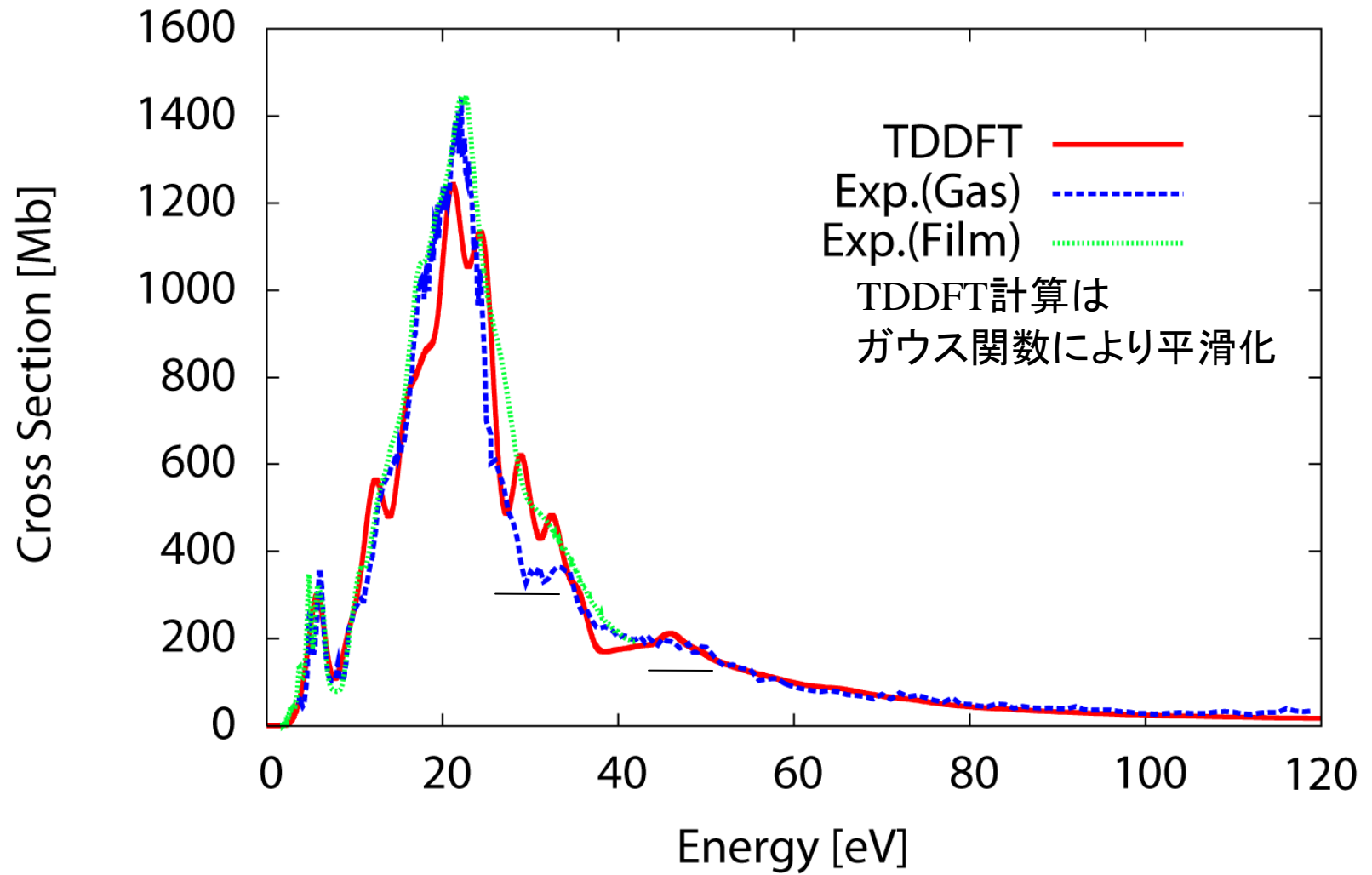


測定されている振動子強度分布との比較

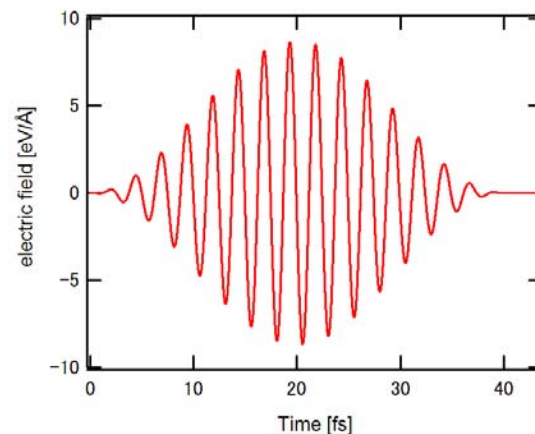
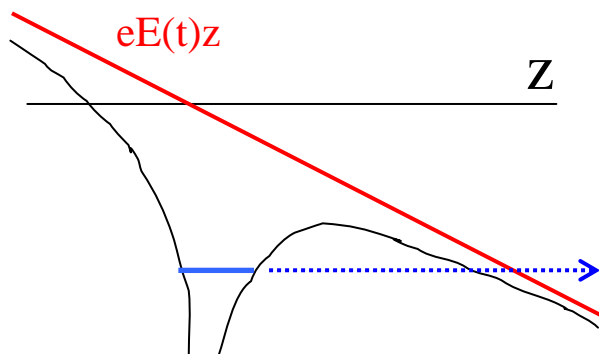
B.P. Kafle et.al, J. Phys. Soc. Japan 77, 014302 (2008)

H. Yagi et.al, Carbon, in press

(分子研見附グループ)



強レーザー場科学 超高速(フェムト秒スケール)非線形応答



超強高度化 $10^{13}\text{-}10^{15}\text{W/cm}^2$ 10^{23}W/cm^2

物質内の場と外場が
同程度の強度

瞬時に物質はプラズマ化
相対論・古典論

超短パルス化 10^{-15}s (1 femto sec)

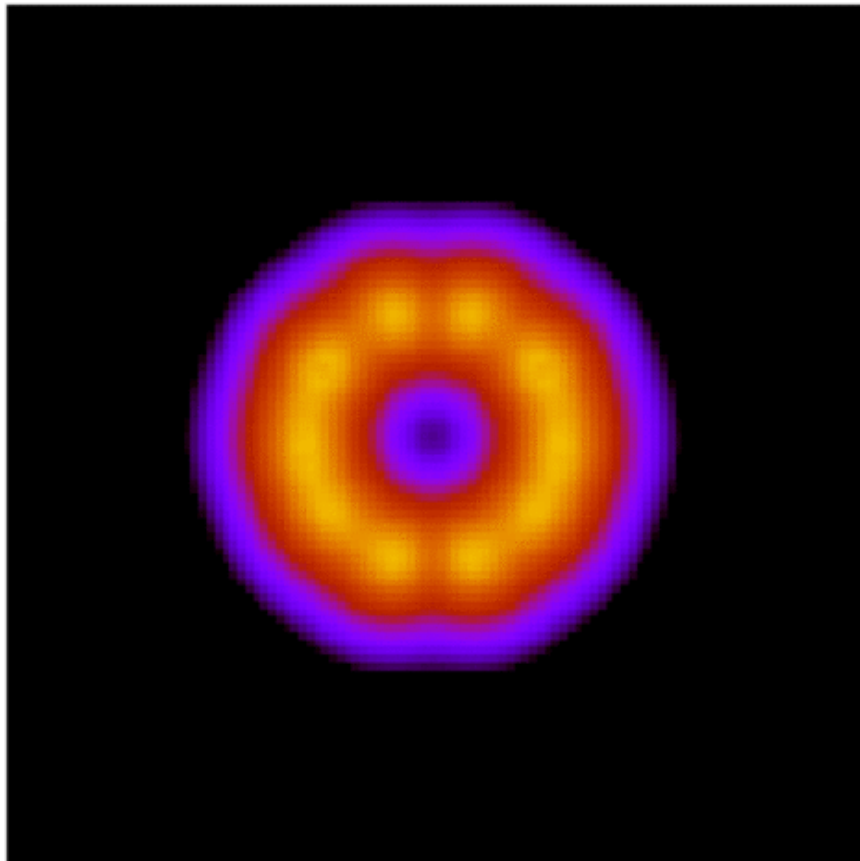
イオンが静止

電子が静止

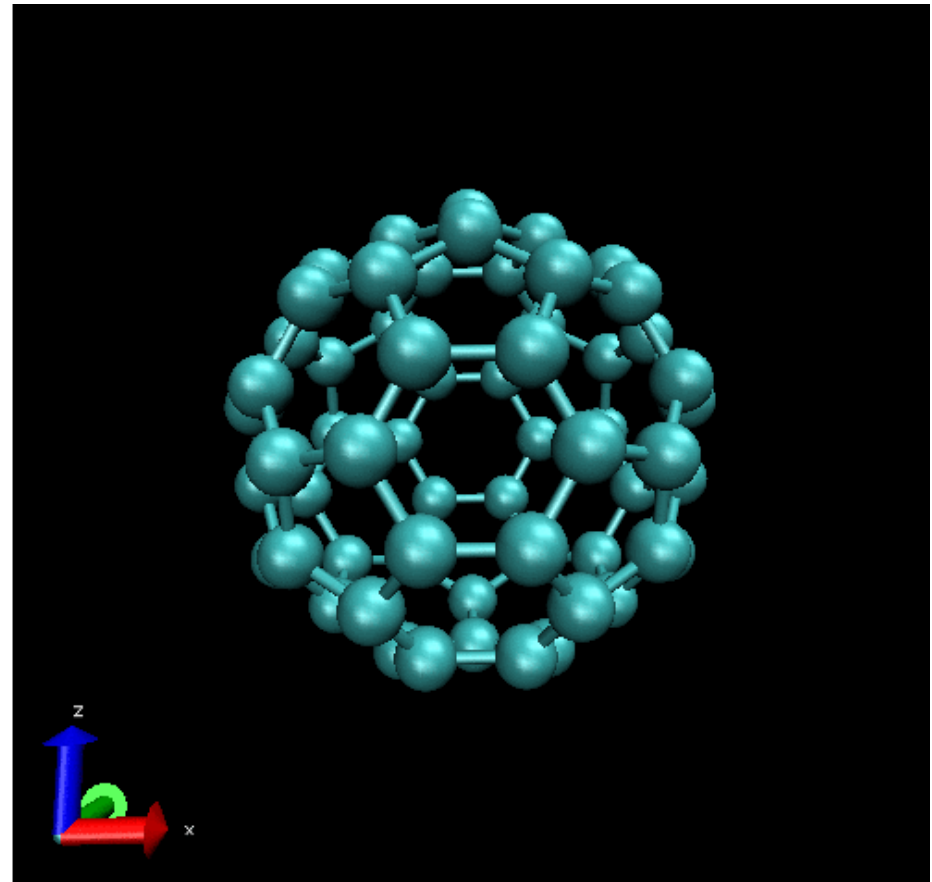
C_{60} のクーロン爆発

$1 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ 1.55eV

Electron density



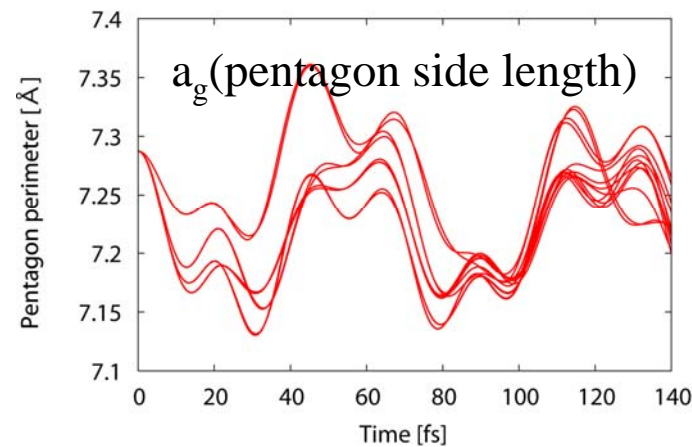
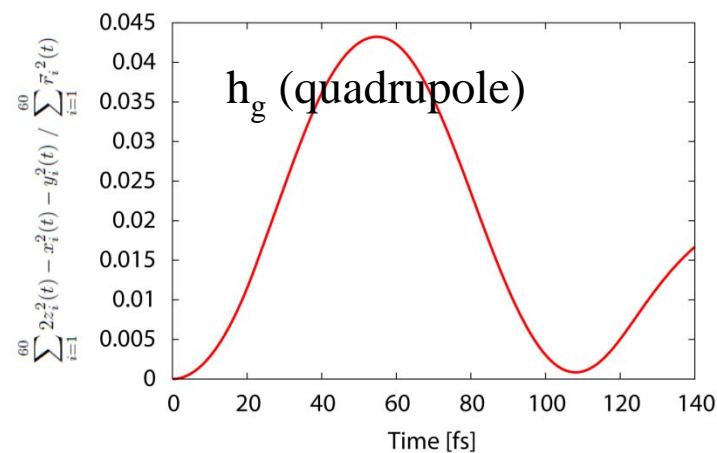
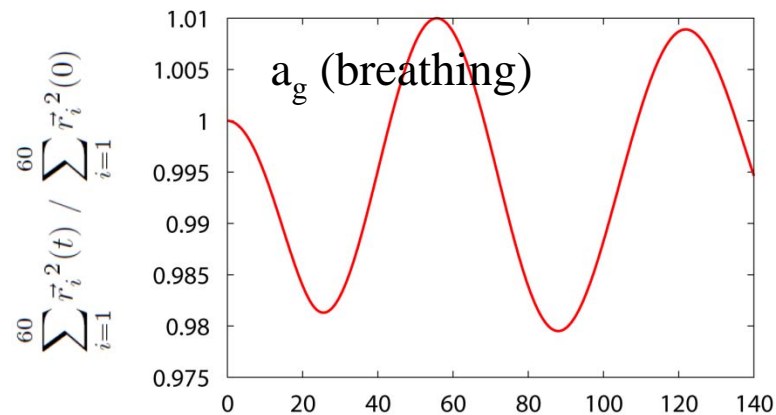
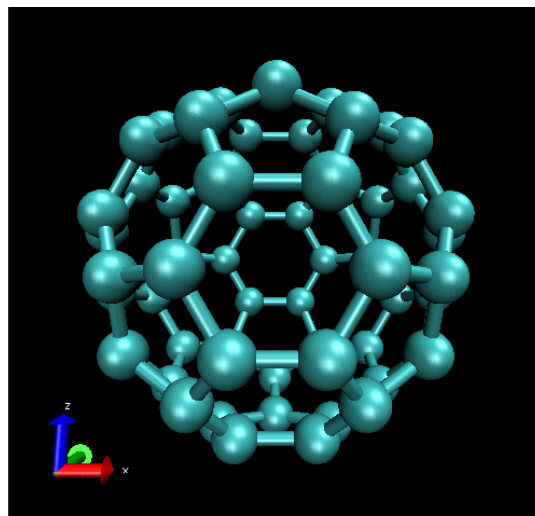
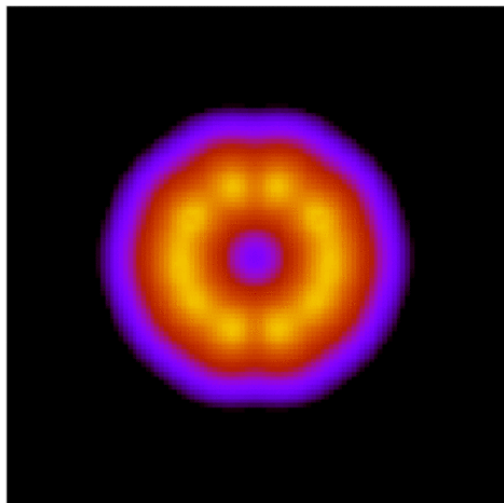
Nuclear motion



$1 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ 1.55eV

Electron density

Nuclear motion



無限周期系(結晶)と光の相互作用で生じる 電子ダイナミクスの第一原理計算

Bertsch, Iwata, Rubio, Yabana, Phys. Rev. B62(2000)7998.

結晶に、空間的に一様な電場を加える(長波長極限)。

$$\vec{E}(t) = -\frac{\partial \vec{A}(t)}{\partial t}$$

時間に依存するバンド計算(ブロッホ関数)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(t) \right)^2 + V_{\text{Periodic}}(r, t) \right] \psi(t)$$

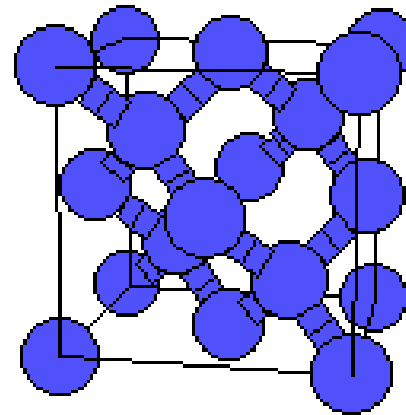
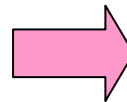
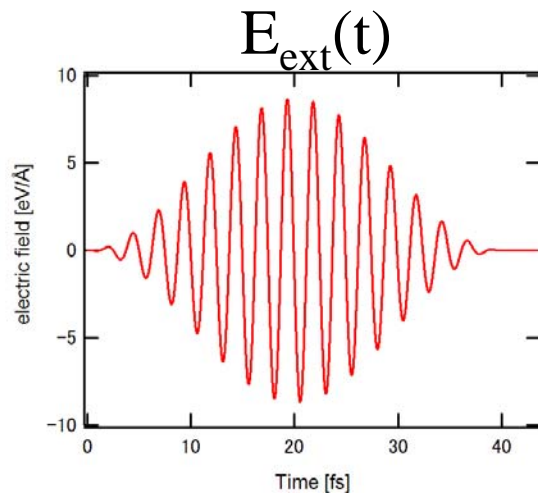
$$\psi_{nk}(\vec{r}, t) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \phi_{nk}(\vec{r}, t), \quad \phi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}, t) = \phi_{nk}(\vec{r}, t)$$

物質内の電場は、外場と分極場の和。
分極場は、物質内のカレントにより生じる。

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

ダイヤモンドを例に:

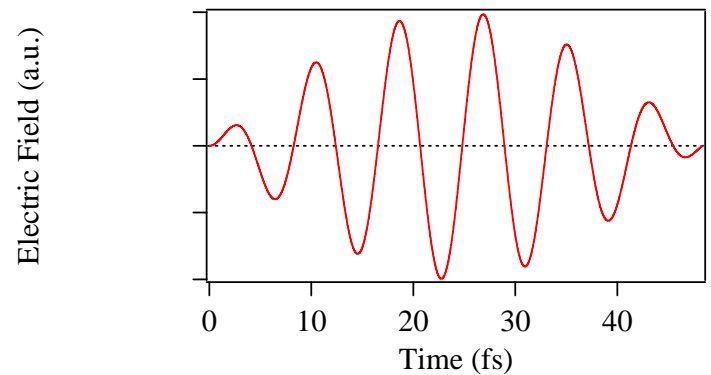
- ・誘電関数
- ・コヒーレントフォノン
- ・光絶縁破壊



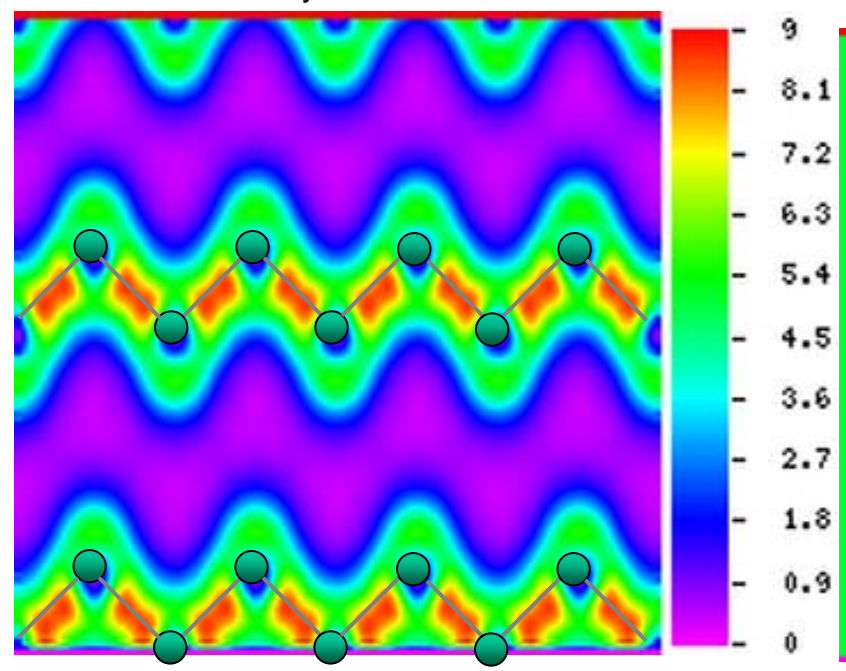
Electron dynamics in solid

Example: bulk Si under intense, short-pulse laser

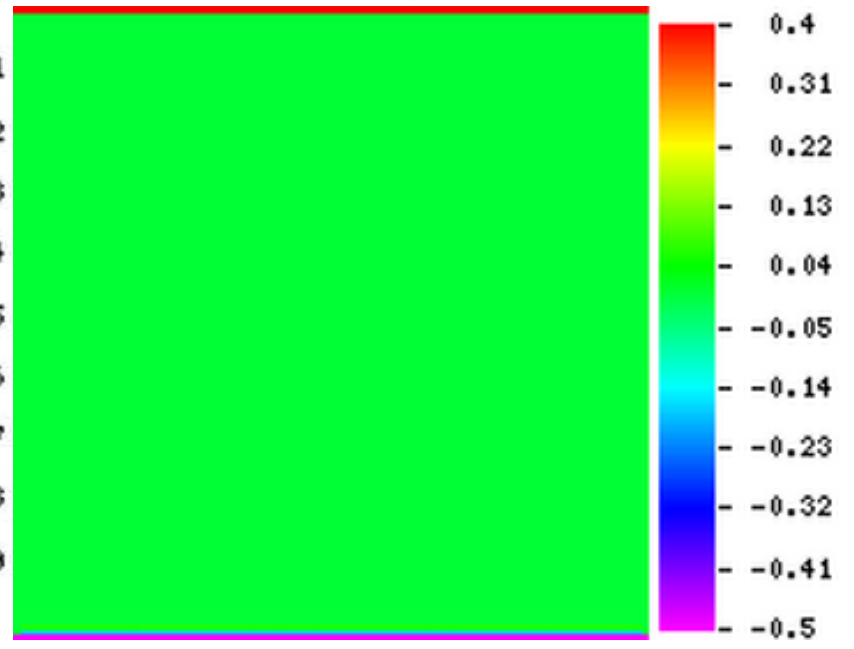
Intensity $I = 3.5 \times 10^{14}$ (W/cm²)
Frequency $\omega = 0.5$ (eV)



Total electron density (110)



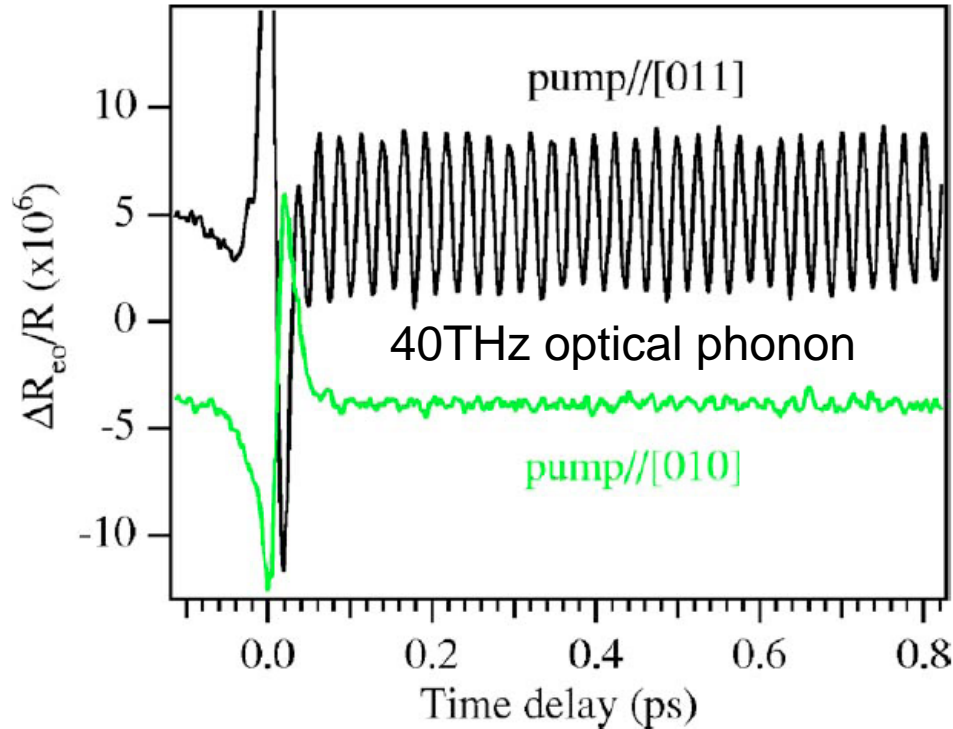
Density difference from ground state (110)



コヒーレントフォノンの生成

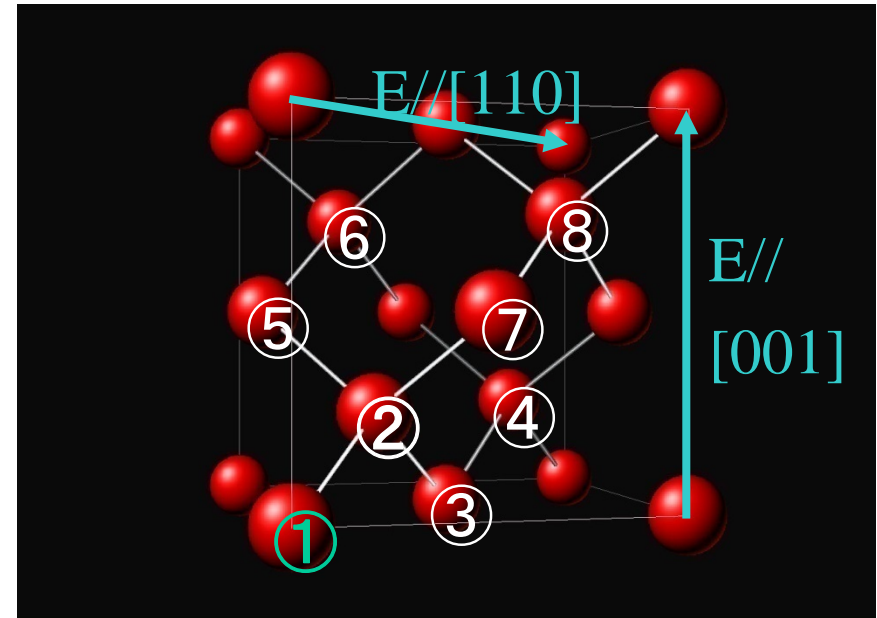
ダイヤモンドでの計測

K. Ishioka et al, Appl Phys. Lett. 89, 231916 (2006)



Time difference between pump and probe pulses

- Frequency of incident laser pulse is lower than bandgap
- Selection rule is the same as Raman scattering.



Pump-Probe measurement:

3.14eV, <10fs pulse excites Diamond,
then probe pulse measures reflectivity.

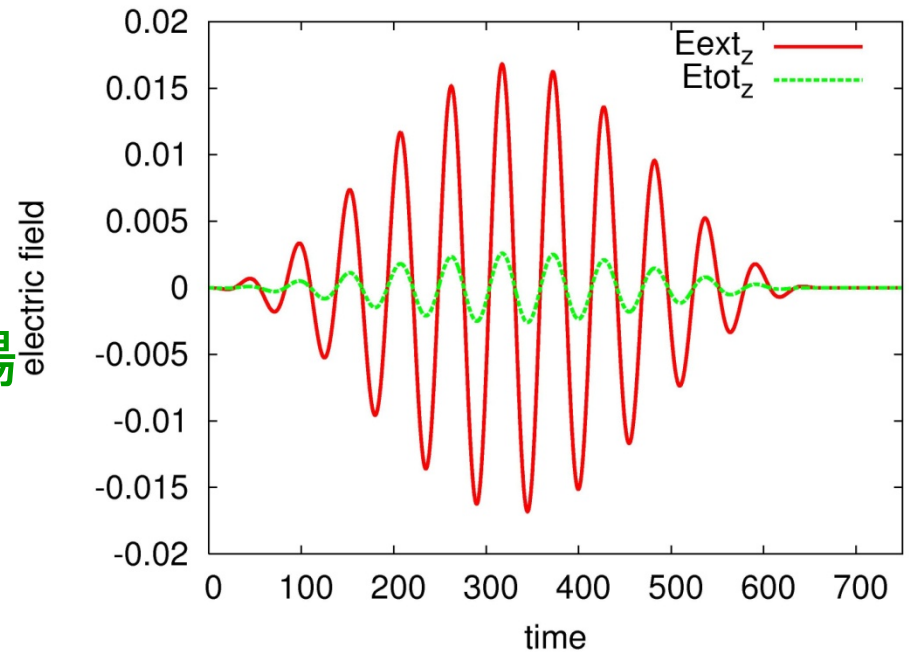
Pulse length <10fs
Shorter than phonon period 25fs

コヒーレントフォノンに対する計算 $I=10^{13}\text{W/cm}^2$, $\hbar\omega=3.1\text{eV}$

赤線: レーザーパルス電場

緑線: レーザー電場 + 分極電場

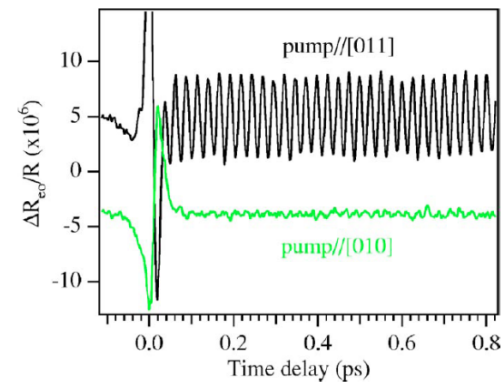
比 $E_{\text{ext}}(t)/E_{\text{tot}}(t) \sim 6$ (誘電率)



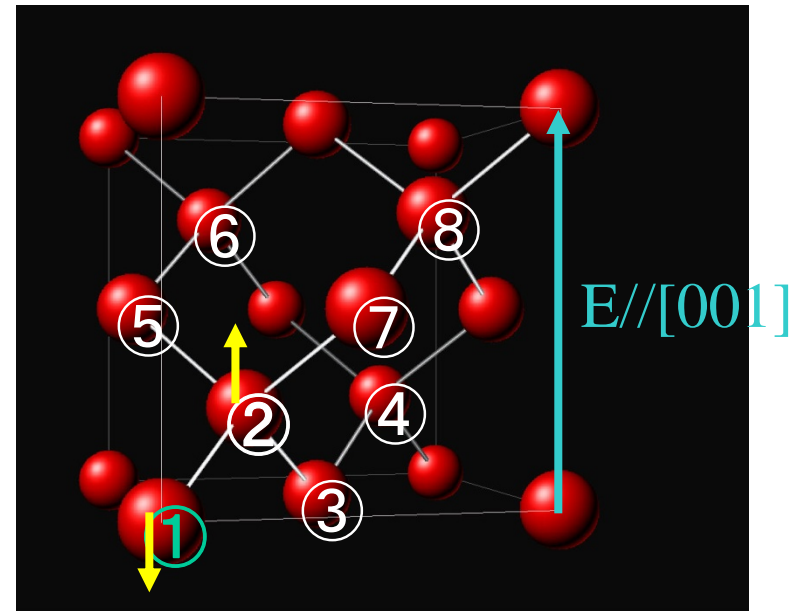
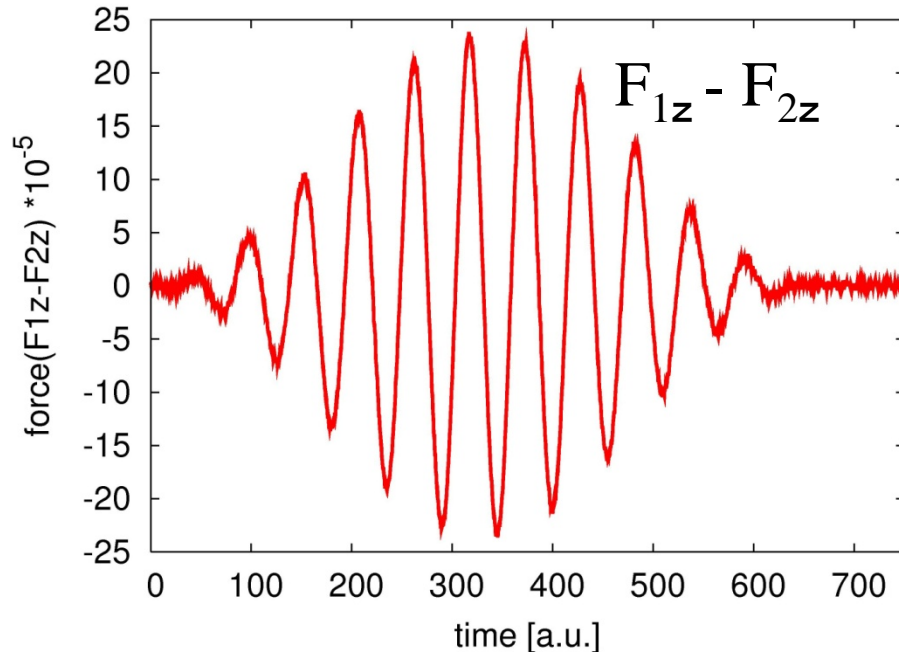
Calculate force acting on ions, while fixing ion position.

Apply laser pulse in [001] direction (polarization)

And see force acting on ion in [001] direction



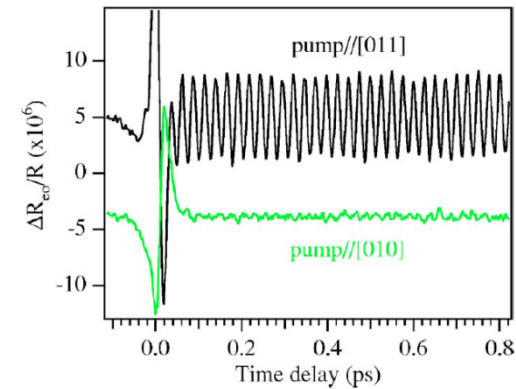
$I=10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$, $T=16\text{fs}$, $\hbar\omega=3.1\text{eV}$



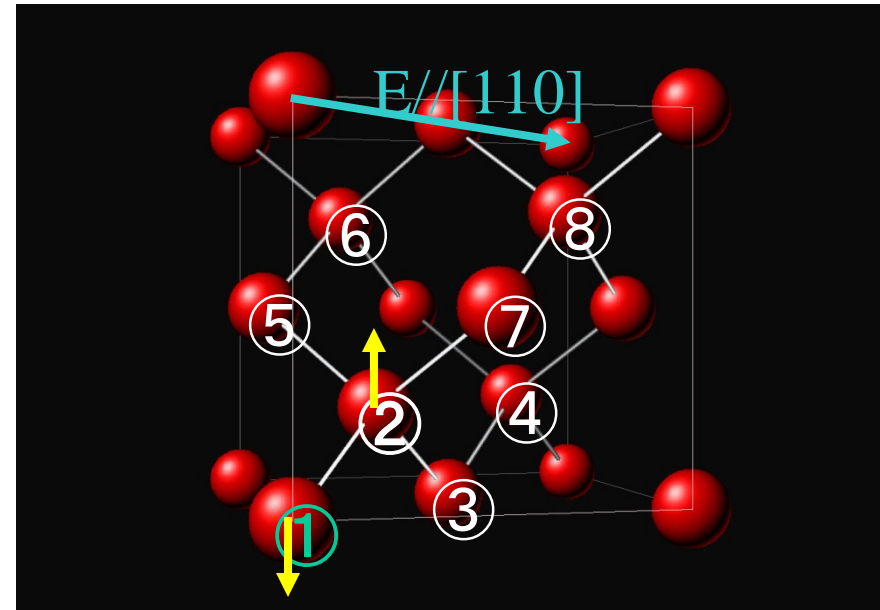
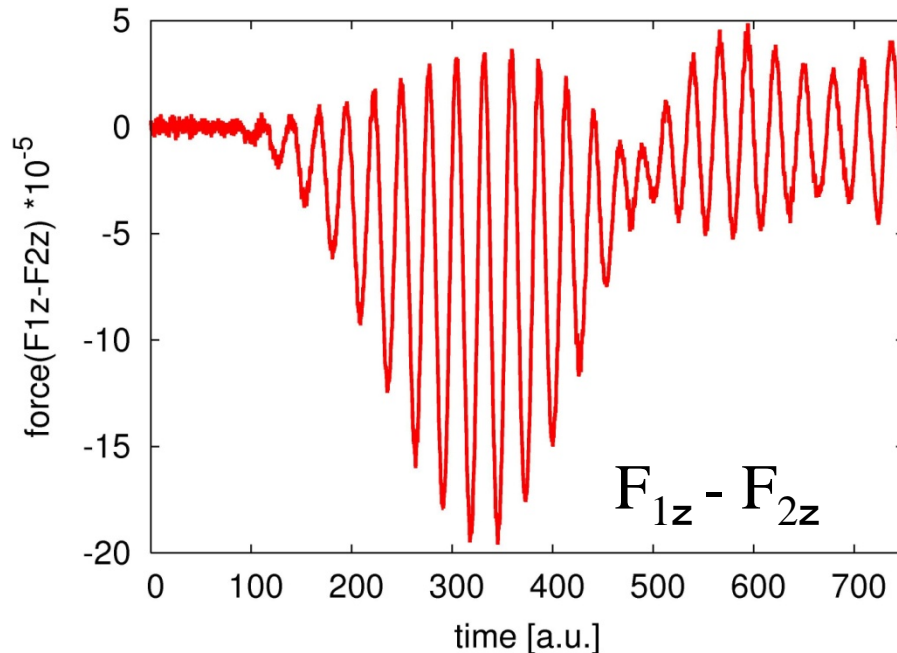
Force is proportional to applied electric field
Net impact (Force integrated over time) = 0
- consistent with measurement

Calculate force acting on ions, while fixing ion position.

Apply laser pulse in [110] direction (polarization)
And see force acting on ion in [001] direction



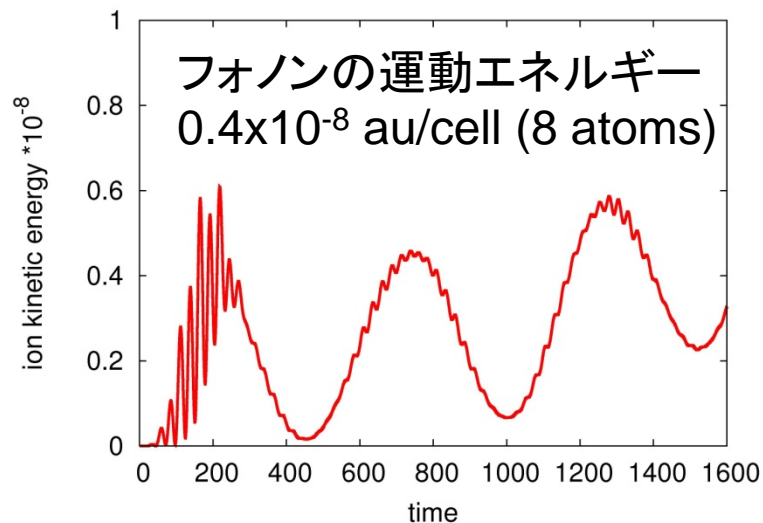
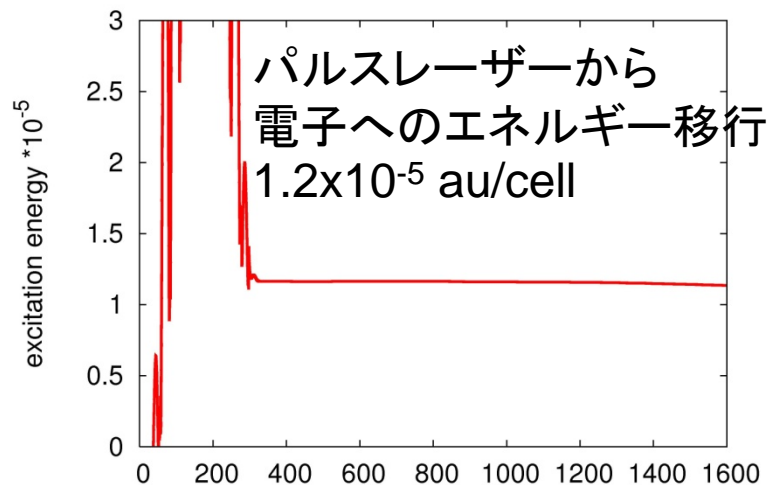
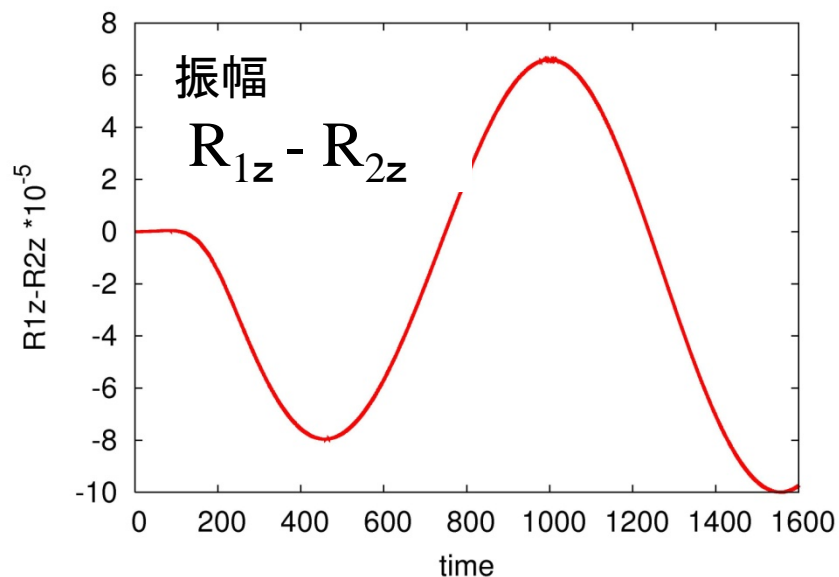
$I=10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$, $T=16\text{fs}$, $\hbar\omega=3.1\text{eV}$



Force is 2nd order in applied electric field
Net impact (Force integrated over time) $\neq 0$
- again, consistent with measurement

コヒーレントフォノンの振幅・エネルギー (Preliminary)

$I=10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$, $T=8\text{ fs}$, $\hbar\omega=3.1\text{eV}$
[110] polarization



直接コヒーレントフォノンに移行する
エネルギーの割合は、1/2000程度

まとめ

時間依存密度汎関数理論による電子・イオンダイナミクスの第一原理計算

- ・孤立系(原子・分子)から無限周期系(結晶)まで
- ・線形応答(振動子強度分布、誘電関数)
非線形ダイナミクス(イオン化、高次高調波発生、クーロン爆発、
コヒーレントフォノン、光絶縁破壊・・・)

今年度の計算

- ・フラーレンの振動子強度、クーロン爆発
- ・コヒーレントフォノンの生成メカニズム(ダイヤモンドを例に)