

# 極限的パルス光と結晶の相互作用を記述する 第一原理計算

筑波大学数理物質系物理学域  
計算科学研究センター

矢花一浩

共同研究者:

佐藤駿丞(筑波大数理)

谷口億宇(筑波大計科セ)

# Contents

## 公募研究課題名:

光と電子のダイナミクスを記述する  
第一原理マルチスケールシミュレーション法の開発

1. 高強度・超短パルスと結晶の相互作用と、非線形電子ダイナミクス  
(フェムト秒・アト秒科学)
2. Maxwell+TDDFT 第一原理マルチスケール計算
3. シリカ薄膜を透過するパルス光: 計算と実験
4. 汎関数の改善: メタGGA、ハイブリッド汎関数(現状報告)

# 物質(結晶)と高強度・超短パルス光の相互作用

## 強い光

光電場の強度と、物質中で電子が感じる電場が同程度となる。

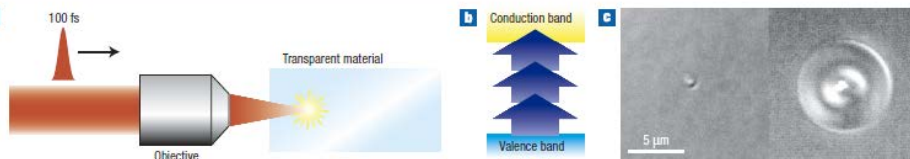
非線形電子ダイナミクス

## 短い光

1eV(赤外から可視領域)の光の周期と同程度のパルス光

フェムト・アト秒ダイナミクス

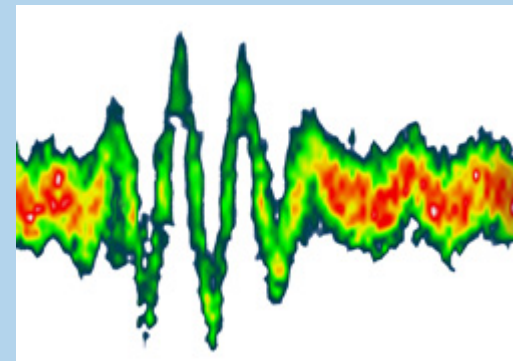
## フェムトテクノロジー： レーザーパルスを用いた非熱的加工



**Figure B1** Femtosecond laser micromachining process. **a**, Schematic of the laser incident on a transparent material. **b**, Diagram of the excitation of electrons to the conduction band. **c**, Microscope images showing the large variation in the feature characteristics depending on the experimental conditions. Left: single 10-nJ pulse and right: 25,000 5-nJ pulses at a frequency of 25 MHz (both with the same focal spot).

R.R. Gattass, E. Mazur, Nature Photonics 2, 220 (2008).

## アト秒X線パルスを用いた レーザーパルス波形の実時間記録

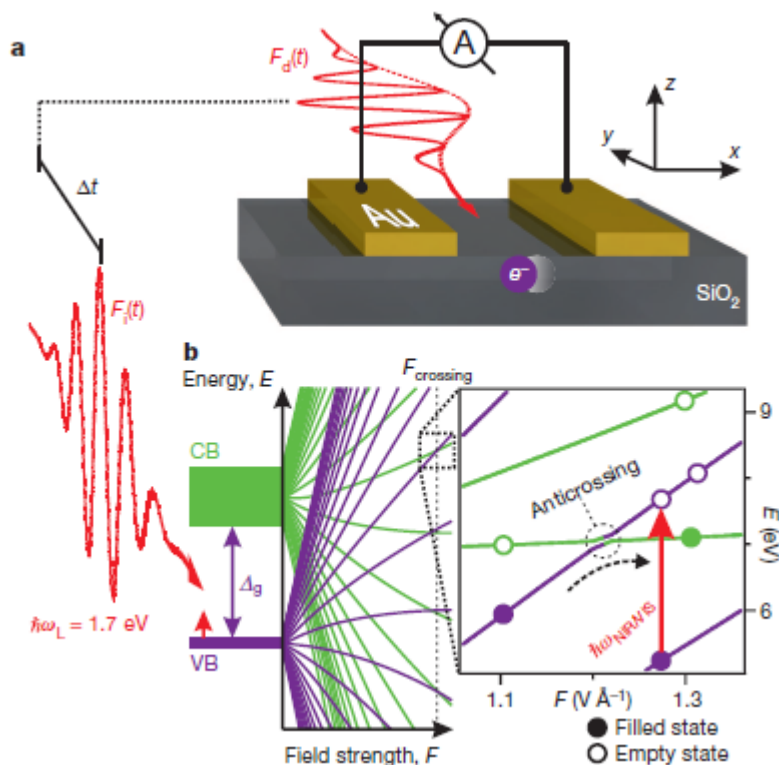


Joint LMU-MPQ Laboratory of Attosecond

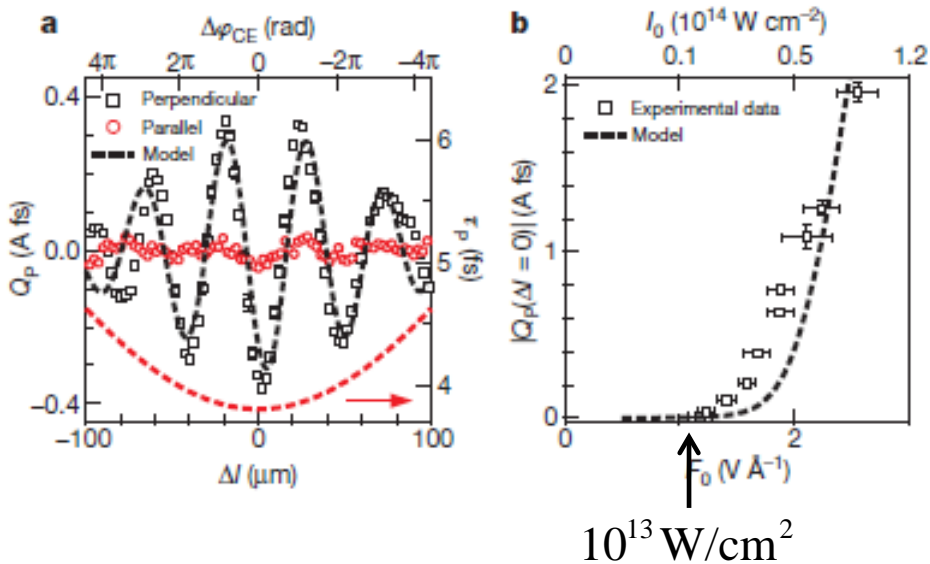
# Optical-field-induced current in dielectrics

Agustin Schiffrin<sup>1,†</sup>, Tim Paasch-Colberg<sup>1</sup>, Nicholas Karpowicz<sup>1</sup>, Vadym Apalkov<sup>2</sup>, Daniel Gerster<sup>3</sup>, Sascha Mühlbrandt<sup>1,3</sup>, Michael Korbman<sup>1</sup>, Joachim Reichert<sup>3</sup>, Martin Schultze<sup>1,4</sup>, Simon Holzner<sup>1</sup>, Johannes V. Barth<sup>3</sup>, Reinhard Kienberger<sup>1,3</sup>, Ralph Ernstorfer<sup>1,3,5</sup>, Vladislav S. Yakovlev<sup>1,4</sup>, Mark I. Stockman<sup>2</sup> & Ferenc Krausz<sup>1,4</sup>

F. Krausz's group (MPQ),  
Nature 493, 70(2013, Jan.3)



パルス光により誘電体 (SiO<sub>2</sub>) 中に自由キャリアが生じ、電流が流れる。



$10^{13} \text{ W/cm}^2$

# 物質中のパルス光伝播をミクロに記述する

## 巨視的電磁場の運動を記述する マクスウェルの方程式

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 4\pi\rho & \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{1}{c} \left( 4\pi\vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0\end{aligned}$$

物質の性質は構成方程式により取り入れられる。  
物質を特徴づけるのは、(非)線形分極率

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + 4\pi\vec{P}(\vec{r}, t)$$

$$P_\alpha(\vec{r}, t) = \int^t dt' \chi_{\alpha\beta}^{(1)}(t-t') E_\beta(\vec{r}, t') + \int^t dt' \int^{t'} dt'' \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(t-t', t-t'') E_\beta(\vec{r}, t') E_\gamma(\vec{r}, t'') + \dots$$

極限的な高強度パルス光では、もはや摂動展開は使えない。

与えられた電場により生じる分極(電場の局所汎関数)をどうやって求めるか？

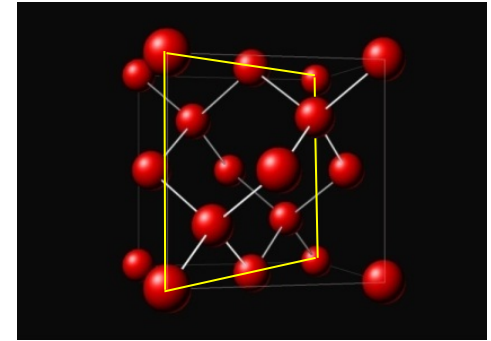
$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}[\vec{E}(\vec{r}, t)]$$

# 結晶中の電子ダイナミクスを記述する時間依存Kohn-Sham方程式 (長波長極限)

時間に依存するブロッホ関数

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{nk}(\vec{r}, t) = \left[ \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \vec{k} - \frac{e}{c} \vec{A}(t) \right)^2 + V(\vec{r}, t) \right] u_{nk}(\vec{r}, t)$$

$$u_{nk}(\vec{r}, t) = u_{nk}(\vec{r} + \vec{a}, t)$$



与えられた電場  $E(t)$  に対して、  
分極  $P(t)$  が得られる。

$$\vec{E}(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(t)}{\partial t} \Leftrightarrow \vec{A}(t) = -c \int dt' E(t') \hat{z}$$



$$\vec{J}(t) = \int d\vec{r} \left\{ \frac{1}{2im} \sum_i \psi_i^* \left( -i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A} \right) \psi_i - c.c. \right\}$$

$$\vec{P}(t) = \int dt' \vec{J}(t')$$

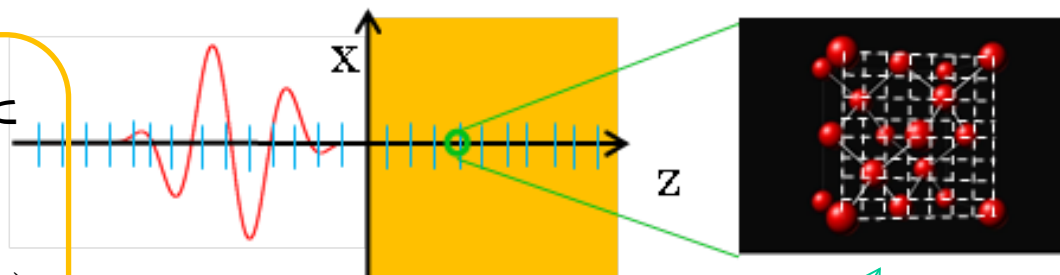
与えられた電場に対して、結晶中の時間依存Kohn-Sham方程式を解くことにより、  
摂動展開に依らない構成方程式を得ることができる。

# Maxwell + TDDFT第一原理マルチスケール計算

## パルス光が物質表面に垂直入射

巨視的格子点 ( $\mu\text{m}$ ) 上で離散化されたベクトルポテンシャルの時間発展

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} A(Z, t) - \frac{\partial^2}{\partial Z^2} A(Z, t) = \frac{4\pi}{c} J(Z, t)$$



巨視的ベクトルポテンシャルと巨視的電流を介して結合

$J(Z, t)$

$A(Z, t)$

各巨視的格子点上で独立に、電子ダイナミクス (nmスケール) を記述する時間依存Kohn-Sham方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{i,Z} = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A}(Z, t) \right)^2 \psi_{i,Z} - e\phi_Z \psi_{i,Z} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \psi_{i,Z}$$

$$\vec{\nabla}^2 \phi_Z = -4\pi \{ en_{ion} - en_{e,Z} \}$$

$$J(Z, t) = \int_{\Omega} d\vec{r} \vec{j}_{e,Z}$$

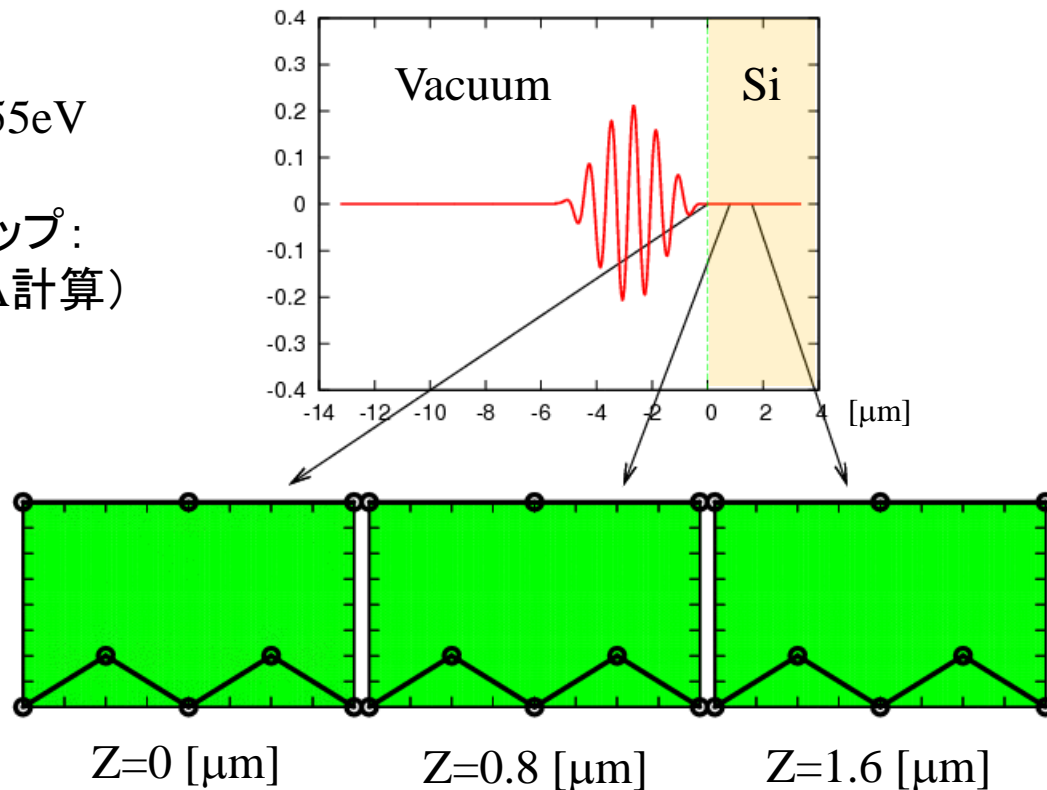
$$\vec{j}_{e,Z} = \frac{\hbar}{2mi} \sum_i (\psi_{i,Z}^* \vec{\nabla} \psi_{i,Z} - \psi_{i,Z} \vec{\nabla} \psi_{i,Z}^*) - \frac{e}{4\pi c} n_{e,Z} \vec{A}$$

# バルクSiに、強いパルス光が垂直入射する場合

$$I=5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$$

光の振動数: 1.55eV

直接バンドギャップ:  
2.4eV(LDA計算)



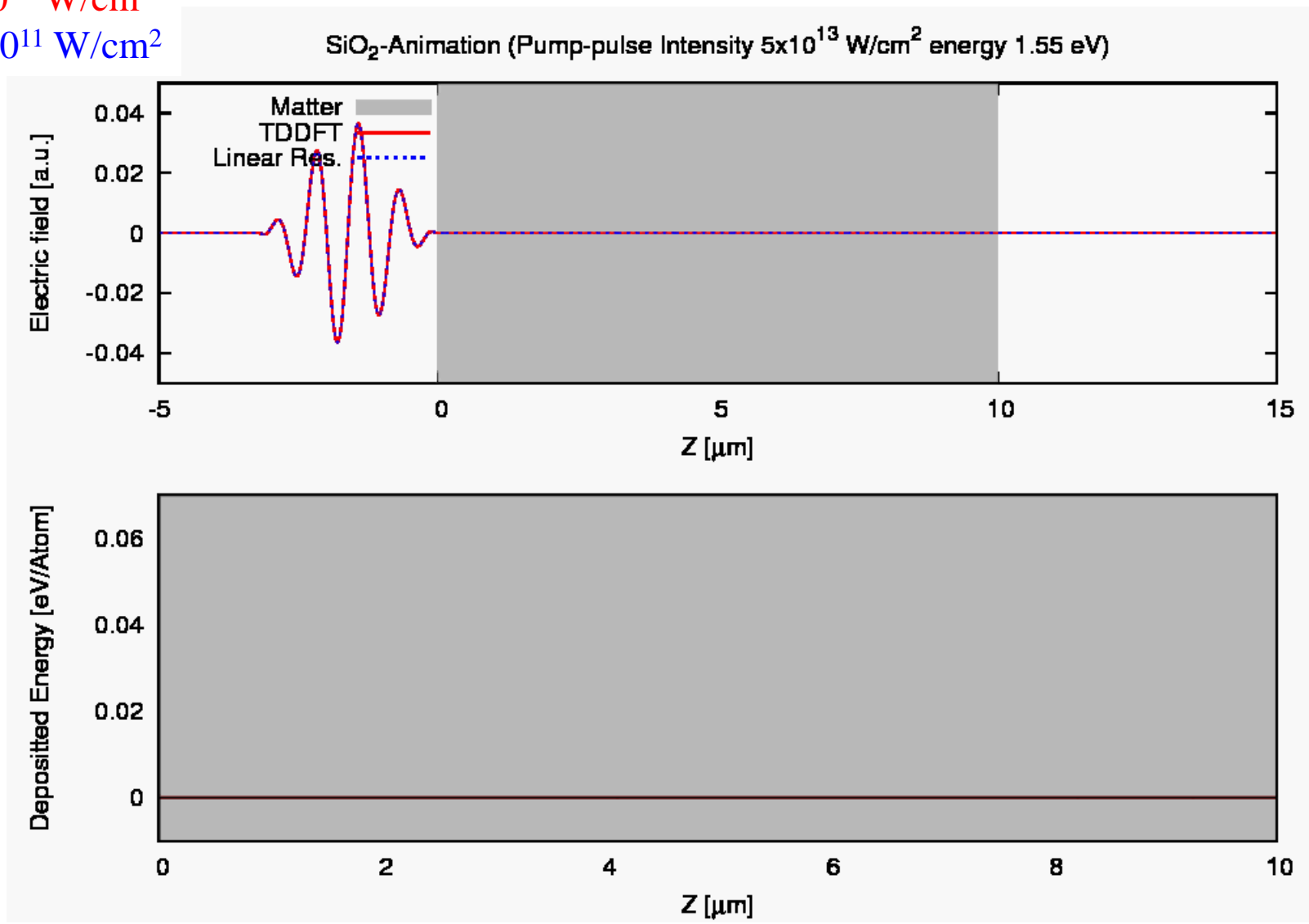


# 数サイクルパルスの薄膜透過計算: $10\mu\text{m SiO}_2$ ( $\alpha$ クオーツ)

Macro-grid 1000 points

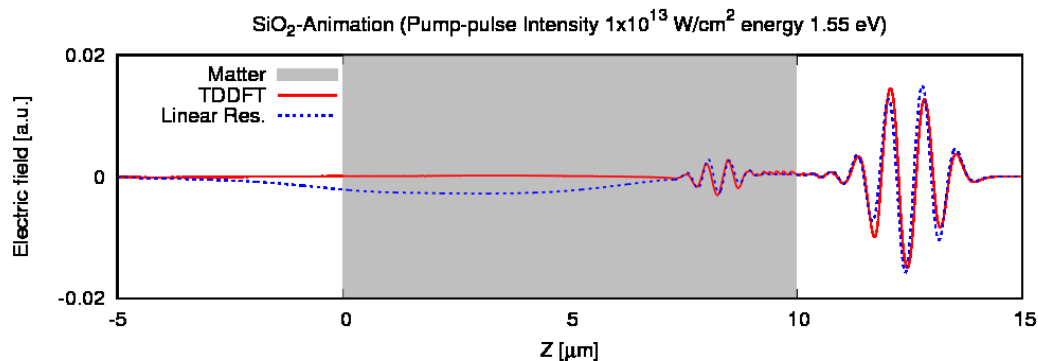
Red:  $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$

Blue:  $1 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$

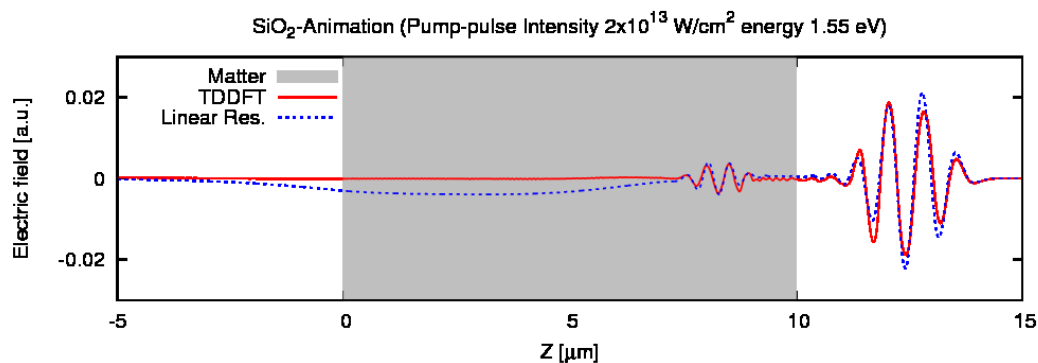


# 10 $\mu\text{m}$ $\text{SiO}_2$ 薄膜 透過波形

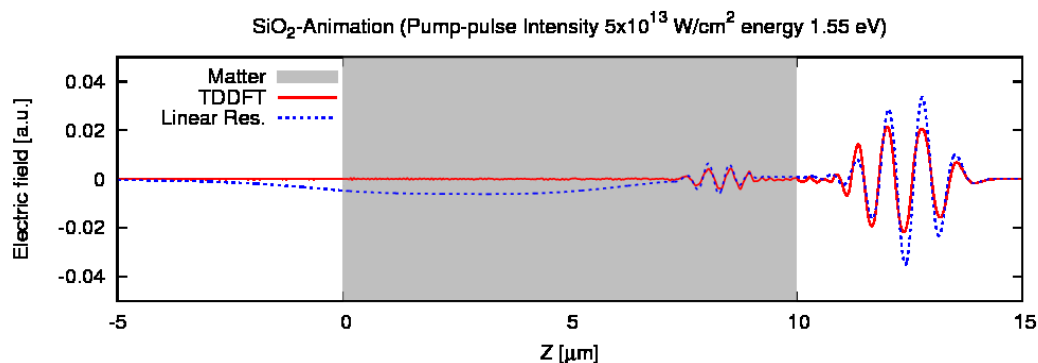
Blue:  $1 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$



Red:  $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$



Red:  $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$



Red:  $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$

計算では、 $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ の強度で著しい吸収が起こる。  
実験では、 $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ を超える強度まで変化していないという報告がある。

# より定量性のある記述を目指して: 誘電関数のTDDFT計算(バルクSi)

## メタGGAを用いた誘電関数

V.U. Nazarov, G. Vignale, PRL107, 216402 (2011)

$$\varepsilon_{xc}[\rho, \vec{\nabla}\rho, \tau]$$
$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\vec{\nabla} \psi_i(\vec{r})|^2$$

VS98: T.V. Voorhis, G.E. Scuseria, JCP109,400 (1998)

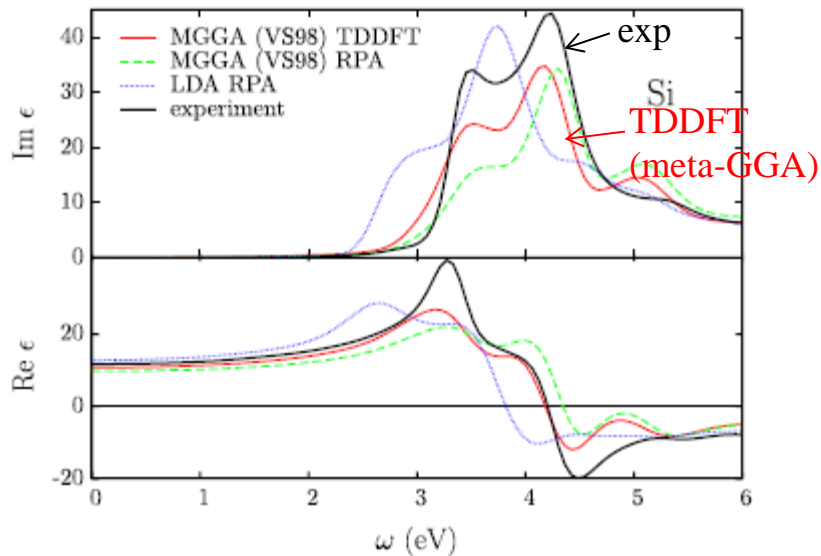
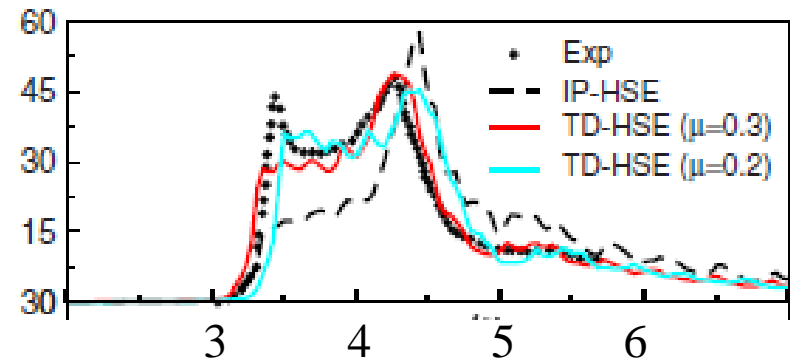


FIG. 1 (color online). Dielectric function of silicon. Thin solid (red online) line is the result obtained with MGGA band structure and including the many-body interactions through  $f_{xc}$  of Eq. (10). Dashed (green online) line is the result obtained with MGGA band structure but with  $f_{xc} = 0$  (RPA). Dotted (blue online) line is obtained with LDA band structure within RPA. Thick solid line is the experiment from Ref. [27].

## ハイブリッド汎関数を用いた誘電関数

J. Paier, M. Marsman, G. Kresse, PRB78,121201(2008)

HSE: 非局所交換ポテンシャルを25%混合



HSE03, J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)

# メタGGA汎関数 (TBmBJ)

F. Tran, P. Blaha, PRL102, 226401 (2009)

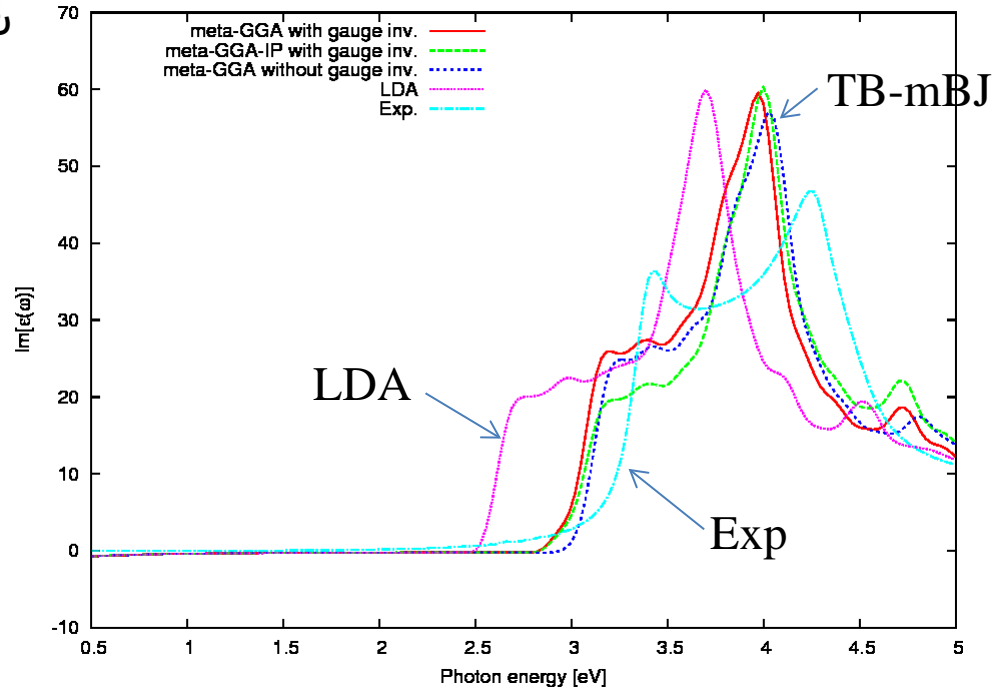
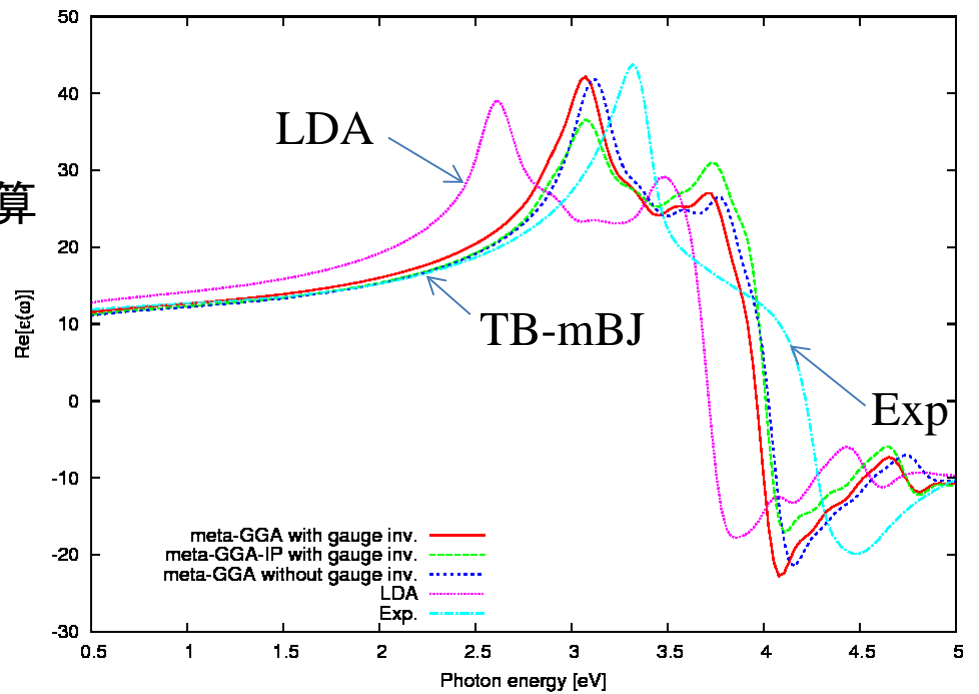
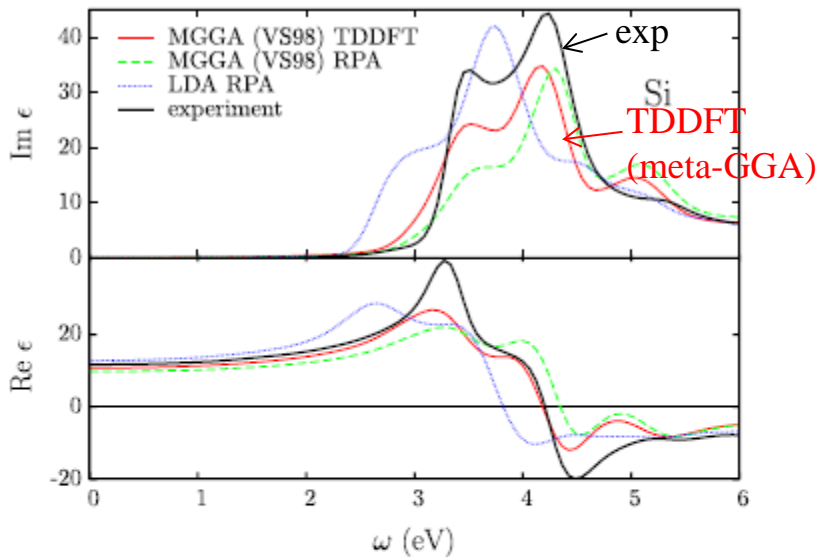
を用いたバルクSiの誘電関数の実時間計算

計算のコストは、LDAの  
およそ2-3倍

TB-mBJでは、ギャップは改善するが、  
エネルギーをシフトしているだけのよう。

(VS98では、誘電関数の振動数依存性も  
変わっていた)

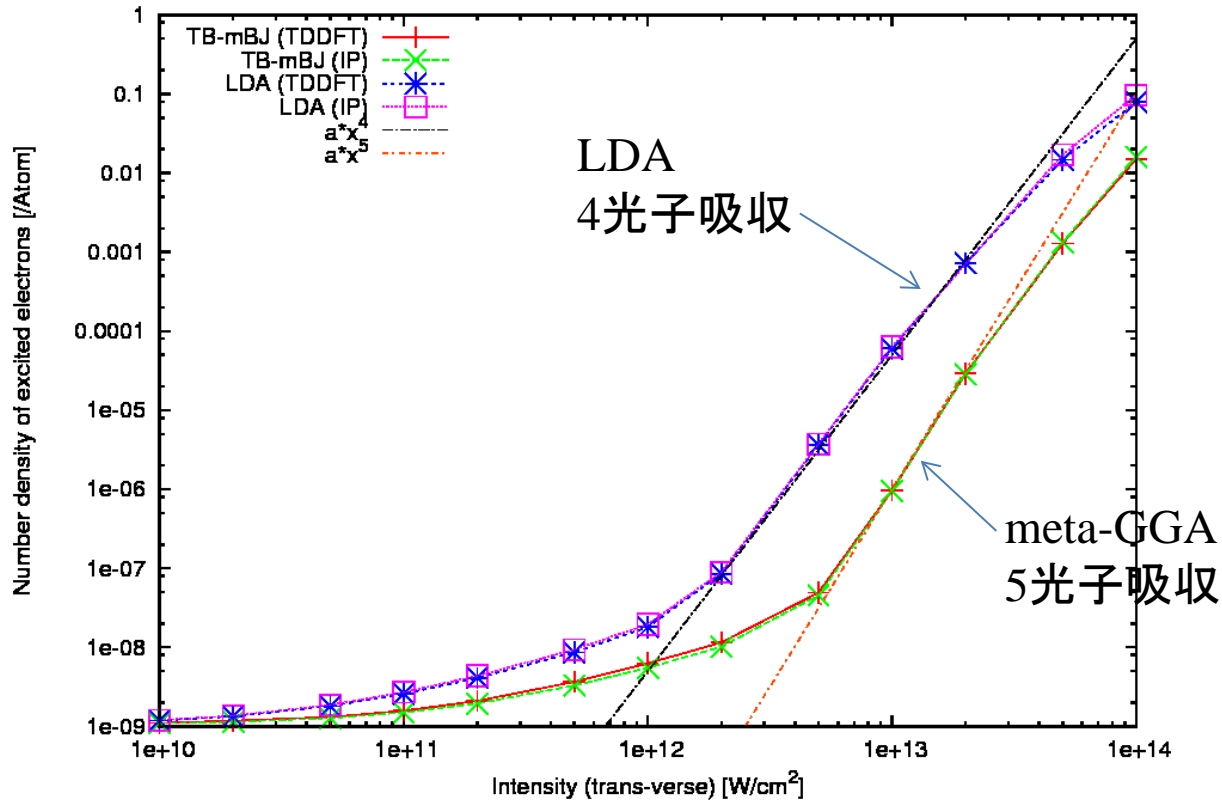
VS98: T.V. Voorhis, G.E. Scuseria, JCP109,400 (1998)



# SiO<sub>2</sub>の光励起： 汎関数による差

単一セルでの電子ダイナミクス計算  
パルス光照射による電子励起エネルギー  
LDA vs meta-GGA

励起電子数  
(#/atom)



パルス光の強度

汎関数の差(ギャップの差)は、パルス光強度を2-3倍変化に相当。

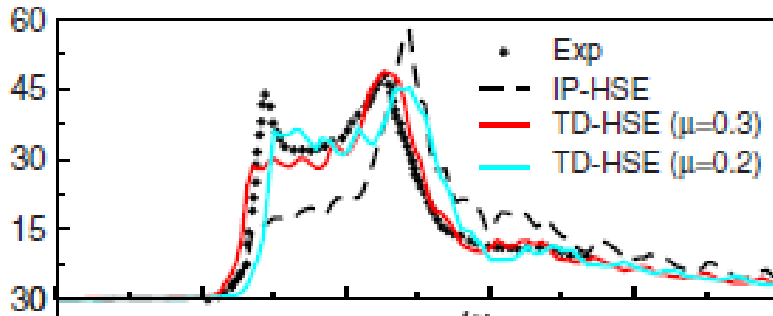
# ハイブリッド汎関数を用いた誘電関数(バルクSi)

長距離部分をスクリーニングした、ハイブリッド汎関数

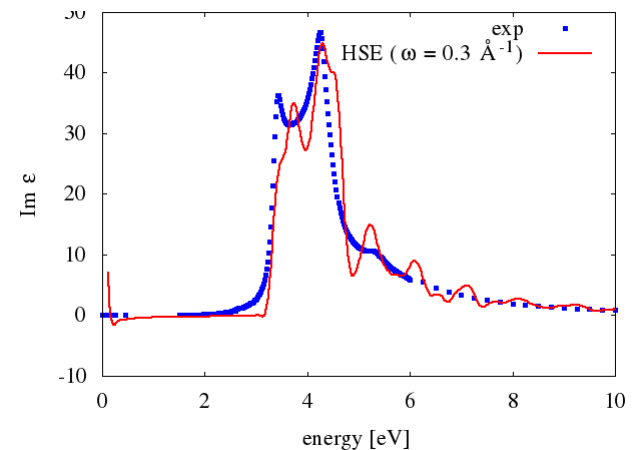
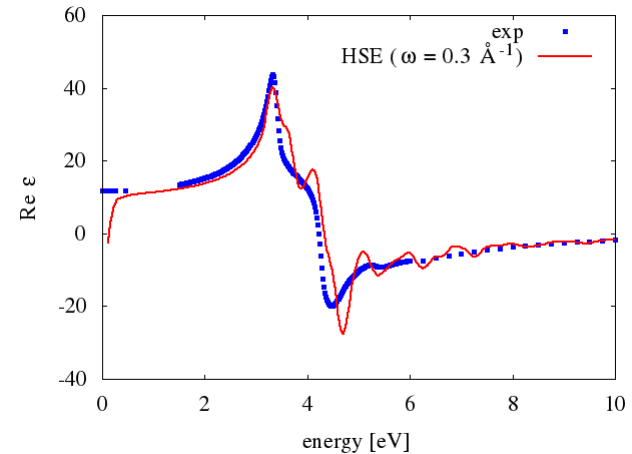
HSE03, J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)

VASPによる計算  
(平面波・PAW)

J. Paier, M. Marsman, G. Kresse, PRB78,121201(2008)



我々の計算  
(実時間・実空間・擬ポテンシャル)



# ハイブリッド汎関数計算： GPUを用いた加速

非局所交換ポテンシャルの計算： 高速フーリエ変換を用いる

$$\int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{n'\vec{k}'} u_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}') w_{n\vec{k}}(\vec{r}') = - \sum_{n'\vec{k}'\vec{K}} u_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} f_{n'\vec{k}',n\vec{k}}^{\vec{K}} \frac{4\pi e^2}{|\vec{K} + \vec{k} - \vec{k}'|^2}$$

$$f_{n'\vec{k}',n\vec{k}}^{\vec{K}} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} e^{-i\vec{K}\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^*(\vec{r}) w_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

HA-PACS (筑波大):

単位胞: cubic, 8 atoms/cell

k点:  $12^3$  ダウンサンプリングk点:  $4^3$  空間格子:  $16^3$

108 GPU(K2090), cuFFT  $\Rightarrow$  15時間程度

CPU計算 (FFTW)との比較:

1ノード(4GPU、または16CPUコア)で、  
GPUの方が4倍以上速い。

# まとめ

## 光電磁波と電子のダイナミクスを同時に記述するマルチスケール・シミュレーション

- 高強度パルス光の固体伝播、光から電子へのエネルギー移行を第一原理から記述することが可能に
- 数千コアを要する超大規模計算。
- 実験との比較のために、バンドギャップが正しく再現できる汎関数を用いることが極めて大切。
- メタGGA汎関数(運動エネルギー密度を含む)は、LDAとそれほど変わらないコストで計算可能。定量性はどの程度か？
- ハイブリッド汎関数は、より定量性に優れていそうだが、計算コストが著しく高い。