第一原理計算による、高強度光と物質の相互作用の計算

宮 本 良 之^{*1}

First-principles Calculations of Interaction between Intense Optical Field and Materials

Yoshiyuki MIYAMOTO^{*1}^{*1}Nanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Central 2 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan

(Received December 21, 2010, Accepted May 13, 2011)

Non-equilibrium dynamics induced by the femtosecond laser shot has attracted high attentions in condensed matter community. Interaction between a strong field of light and materials cannot be treated by conventional perturbation theory that assumes both electron wave functions and ionic positions as insensitive to the field. Direct approach for computing real-time propagations of electron wave packet and ionic positions under presence of strong optical field is one of promising solutions. In this review, I present theoretical approaches based on the time-dependent density functional theory and show some examples of ultra-fast dynamics in materials induced by the femtosecond laser shots: exfoliation of graphene layer from graphite and photochemical reaction of molecules encapsulated inside carbon nanotubes.

1. はじめに

近年盛んになってきているフェムト秒レーザーを利用した物質構造変化の研究により、熱平衡状態を前提とした考察では想像できない現象がみつきつつある。一方で、高輝度を持つ光により誘起される物質内の現象は、今までの理論でよく使われる摂動理論による扱いの範囲を越えており、光の場のなかの電子の波動関数の時間発展を追いつつ、同時に起こる分子動力学を扱うことが必要になってきている。

本解説では、時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理計算による、高輝度光による物質の応答を扱った理論的研究の事例を紹介する。

2. フェムト秒レーザー

フェムト秒レーザーは、通常の三角関数的に時間変化する光の場がパルス圧縮されたもので、文献¹⁾ではパルス照射時間 f_s ($1f_s$ は 10^{-15} 秒) 内でエネルギー密度 $I = 4 \times 10^{15}$ W/cm² が達成されている。このエネルギー密度 I と光の電界強度 E を関連付ける式 $I = 1/2 \epsilon_0 c E^2$ (ϵ_0 は真空の誘電率, c は光速) に当てはめると E はおよそ 17.4 V/Å という大きな値になっている。このような強電界が静的にあると、地上のあらゆる共有結合は破壊されてしまうが、当然のことながら静電場でこのような大きな値を達成することは不可能である。

2.1 フェムト秒レーザーと物質の相互作用

フェムト秒レーザー照射により、非常に短い時間でこのような強電界が発生した場合には、まず電子の運動が誘起され励起状態に至る。それに伴い原子核の運動が誘起される。原子核の運動が顕著になるころには印加電界は十分減衰しているが、その一方で電子系は励起状態のままである。このような状況で、物質内に誘起されるダイナミクスを理論的に予測するのは、今までの密度汎関数理論に基づく第一原理計算の

手法では困難であった。

2.2 時間依存密度汎関数理論による高輝度光の扱い

1984年に Runge と Gross によって発表された論文²⁾では、密度汎関数理論を時間依存する問題に拡張した場合にも、電子の全電荷分布の時間発展が、電子系にとっての外場（この場合は原子核からの場も含む）の時間依存性との間に1対1対応の関係があることが議論されている。この1対1対応原理に基づけば、対象となる物質における電子の基底状態をまず密度汎関数理論に基づき数値計算しておき、次に時間依存密度汎関数理論に基づいて、電子の波動関数の時間発展を時間に依存する外場を与えながら計算する事で、フェムト秒レーザーが引き起こすダイナミクスの数値計算結果は一意に決まる。従って数値計算にて、電子と原子核のダイナミクスを予測することは可能なのである。

光の与える場をどう表現するかは、電磁気学上のゲージの選択による。光の波長が長いと近似して、空間的に一様で時間変化するベクトルポテンシャル A によって光の場を表現した場合には、電子の運動量オペレーター P を $P + e/cA$ (e は電子の電荷素量) と再定義したハミルトニアンによる時間依存密度汎関数理論の適用により、電子の波動関数の時間発展を計算すればよい。文献³⁾では、そのゲージによる数値計算により、絶縁体であるダイヤモンド結晶が強い輝度の光照射のせいで絶縁破壊を起こすことが示されている。

一方、ゲージの選択を変え、同じく長波長近似により空間的に一様で時間変化する電場 E によって光の相互作用を記述することも出来る。(すなわち、電子の感じるポテンシャル項にスカラーポテンシャル項を付け加える。) この場合には、ハミルトニアンの運動エネルギーの項は変化が無く、ポテンシャルの項に光の電場によるポテンシャルの項を追加することになる。こうすることで、高輝度の光の電場と原子核との直接の相互作用も取り込むことも出来るのが、このゲージの選択の特長で、電子励起後の分子動力学を追う場合もこのゲージの選択がよく行われている。文献⁴⁾では金属クラスターの、そして文献⁵⁾では分子の、フェムト秒レーザー照射

^{*1} 独立行政法人産業技術総合研究所 (〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2)

による分解現象のシミュレーションに成功している。

2.3 フェムト秒レーザー下での分子動力学計算手法

文献⁴⁾にも述べられているが、フェムト秒レーザー光により励起された電子状態にて全電荷の空間分布と時間変化が決まり、その瞬間において原子核にかかる力場をヘルマン・フアイマン力として計算することが出来る。この表式による力場の計算においては、電子状態をハミルトニアン⁵⁾の対角化で決定する場合とは異なり、電子の波動関数が原子核位置にあらわに依存していないことと、交差する断熱ポテンシャル面の平均の断熱ポテンシャル面上の分子動力学計算を行っていることが考慮されている。(ただし、電子の波動関数を記述する基底関数に、原子核位置に依存する局在基底を選択した場合には、電子の波動関数が原子核位置にあらわに依存していない、ということを保証できないので、力の計算には細心の注意が必要である。)

文献^{4,5)}ではクラスターや分子のダイナミクスを計算しているが、周期境界条件の下での電場 E を用いた計算も可能である。その場合には、便宜的に真空領域を境界条件の中に想定し、その真空領域で電場を反転させる近似を採用する。(このようなポテンシャルを、のこぎり歯型ポテンシャル、と呼ぶこともある。)この場合、分子動力学の数値計算が安定に進んでいるか否かの判定に必要な、「エネルギー保存則」を考察する必要がある。この解説では詳細を述べないが、電場 E を仮想電荷分布によるクーロン場によるものだと考えると、光の場の物質になす仕事を数値計算することが可能である。従って、時間発展計算の最中の、(物質内部エネルギー)+(全原子核の運動エネルギー)-(光の場のなす仕事)を計算し、それが時間によらない保存量である、というのがエネルギー保存則になり⁶⁾、数値計算の安定性の目安となる。

実際の数値計算では、時間に依存する電場 E によるスカラーポテンシャル $V_{ext}(t)$ を本来のポテンシャル $V(r)$ に足したハミルトニアン $H(t)=T+V(r)+V_{ext}(t)$ の元で、電子の波動関数の時間依存シュレディンガー方程式(時間依存密度汎関数理論では時間依存コーンシャム方程式)

$$i\hbar \frac{d\Psi_n}{dt} = H(t) \Psi_n$$

を計算する。ここで T は電子の運動エネルギー演算子、 Ψ_n は電子の波動関数で一体表示となっている。添え字 n は準位に対応する。この方程式の数値計算と分子動力学計算を同時に行う手法の詳細は文献⁷⁾で述べられている。

また、今回紹介する数値計算では行っていないが、長波長近似の制限をはずして、印加電界の空間変調を想定した計算も可能であり、エバネッセント光と物質の相互作用をシミュレーションするような場合に適用できると期待される。

3. 応用計算：フェムト秒レーザーによる物質の構造変化

本解説では、フェムト秒レーザー照射によるグラファイト表面における構造変化、ならびにカーボンナノチューブに内包された塩化水素分子の分解反応の計算事例を紹介する。

今までにも、理論的にフェムト秒レーザー照射の元での物質の構造変化は調べられてきた。それは、例えばレーザー照射による電子励起により、電子の占有率が価電子帯のバンド

から伝導体のバンドへシフトすることを仮定したものである。しかしながら、このようなシミュレーションでは電子が励起状態のまま熱的平衡状態に達しているかのごとく仮定する必要がある。そこで、励起状態を極端に長く維持したままの計算にならないように、仮想的に緩和時間をパラメータとして想定し、ボルツマン方程式に基づいた占有率の緩和で励起の占有率が徐々に基底状態へ戻ることを仮定されている。一方、先に述べた電子の時間発展を直接計算する方法では、そのような恣意的なシミュレーションを行う必要は無い。

3.1 グラファイト表面からのグラフェン剥離

グラファイトの層間距離が、フェムト秒レーザー照射の直後に変化することが、レーザー照射と電子線回折の組み合わせによる実験で報告されている^{8,9)}。レーザー照射直後に層間隔の縮みが見え、やがて間隔が増大するダイナミクスが報告されている。この実験は、グラファイトのバルクの構造変化に着目しており、表面構造の変化を追いかけているのではない。では、表面の構造変化はどのようなになっているのであろうか？

シミュレーションを実行するに当たり、実験で用いられているフェムト秒レーザーのパルス波形に最も似通ったパルス波形を想定した。電場の強度の時間変化はFig. 1の下段に示してある。レーザーの基本波長は800ナノメートル、ハルス半値幅は45 fsに設定されている。このレーザー強度(最大で3.7 V/Å)においてグラファイト表面が受ける1ショットあたりのエネルギー密度は87.9 mJ/cm²であることが、第一原理計算による内部エネルギー上昇でわかっている¹⁰⁾。実験^{8,9)}に出来るだけ近い条件のシミュレーションを行うために、レーザー分極は表面に対して垂直となるように設定した。シミュレーションで得られたグラフェンの分子動力学計算結果は、レーザー電場が減衰する時刻100 fs以降に表面第一層のグラフェンがグラファイトより剥がれていくことを示している。(Fig. 1の上段。)

Fig. 1 (Bottom) The time-evolution of the electric field of the femtosecond laser pulse with wave length of 800 nm and full width of half maximum (FWHM) 45 fs. The dotted line indicates the envelope of the pulse shape. (Top) Dynamics of the surface of AB-stacked graphite. The view is on a plane perpendicular to each graphene sheet. Dark and light gray balls are carbon atoms in- and out-of-the displayed plane.

Fig. 2 Time evolution of relative height of each layer of AB-stacked graphite slab upon irradiation with the femtosecond laser with (a) FWHM=45 fs, and (b) 10 fs.

計算上ではパルスの波形を自在に変化させて、構造変化の違いを見ることが容易である。半値幅を10 fsに圧縮して同じ強度(電界 E が最大で $3.7 \text{ V/\AA}$)のパルスを照射した場合、グラファイトに与えるエネルギーは 20 mJ/cm^2 に減少するものの、表面のグラフェンが剥がれていく速度はかえって速いことが計算で解った。Fig. 2の(a)と(b)に、半値幅45 fsのパルスによるものと、10 fsのパルスによるグラファイト層の各層の高さの時間変化を比較して示す。数値計算において、ユニットセルあたり10層のグラファイト層を仮定し、周期的境界条件のために表面は上側と下側の2箇所にある。Fig. 2(b)において、表面層の剥がれの運動がFig. 2(a)より著しく速いのがわかる。実験に先駆けて、数値計算だけでグラフェンを最も効率よく剥がす条件を探ることが出来るのが、第一原理計算の魅力である。

では、どうして表面第一層だけのグラフェンが都合よく剥離していくのだろうか。剥離の際の表面グラフェンにおける原子あたりの運動エネルギーは 1 eV を越えている、従って、今回の計算結果が密度汎関数理論で問題となっているグラファイト層間の引力(数十 meV のオーダー)を計算する際の精度のせいであるとは言いがたい。レーザー照射による電場の浸透を調べてみると、表面からユニットセルの中心まで浸透しておりスクリーニングの効果が小さいことがわかった。表面だけがレーザー励起されているわけではない。(今回の計算ではグラファイト層数は10層を想定している。)レーザー照射後の空間電荷分布を丹念に調べてみると、レーザー照射パルスが減衰するところに、グラファイトより真空領域へ電子が飛び出していること、それにより表面付近が正に帯電し、更にその下層も正に、その更に下層は負に帯電していることがわかった。このような電荷分布のバランスは、静電的に最表面層のみが基盤から斥力をうけていることを示唆している。このことは、グラフェン剥離現象が電子の多体

効果に敏感な現象ではなく、クーロン力だけで説明できると、結論付けられる。

ここでの更なる疑問は、何故光電子放出により各グラフェン層の電荷が非一様に分布するようになるか、である。おそらく、各グラフェン層から光電子放出される電子の波束の間で干渉がおきているものと思われるが、それを確認するためには数値計算中の波動関数(複素数)を計算の途中でディスクに書き出さなくてはならないので、残念ながらディスク容量を浪費することと、計算時間に対してディスク I/O 時間の長い計算となってしまう、実行は容易ではない。

フェムト秒レーザーによるグラフェン剥離現象を実験的に検証することは非常に興味深い。論文¹⁰⁾を発表した当初から、著者に対して実験家からの問い合わせをいただいており、フェムト秒レーザーを用いたグラフェン製造・加工に関する実験の進捗が待たれるところである。

3.2 カーボンナノチューブ内部の光化学反応

カーボンナノチューブの中空に物質を内包する実験は早くから行われている。金属原子の内包¹¹⁾にはじまり、フラーレン¹²⁾、有機分子¹³⁾など種々の分子を内包することが可能である。では、通常の光化学反応を、カーボンナノチューブに内包した分子に起こさせることは可能であろうか? カーボンナノチューブは光のスクリーン効果があり、とくに光の分極方向がチューブ軸に垂直な条件では、反転電場の効果が大きい¹⁴⁾。しかしながら、半導体的性質を持つナノチューブでは、スクリーニングはあるものの有限強度の光電場の浸透もあり、入射光の波長がナノチューブの励起エネルギーと共鳴条件にあれば、内部で光電場の過渡的な増大も生じることが理論的に示されている¹⁵⁾。

今回紹介する計算機実験では、パルス幅 2 fs と極端に狭く、電場の最大強度は $12 \text{ V/\AA}$ を想定した。導入部で述べたように、これは実験で達成可能な最大強度よりは遥かに低く設定された条件である。仮定する基本波長は 800 nm で、この波長では光の振幅を示す波がパルス幅の中に一個入るのが精一杯で、電界の振幅も非対称的なものになる。(Fig. 3 参照のこと)これは、電界の時間積分が 0 とならない特殊な設定である。

半導体的カーボンナノチューブ(カイラリティを示すインデックスは $(8, 0)$)にて、塩化水素分子を内包させた場合に、光の電場ベクトルがこのチューブ軸に垂直偏光したパルスを照射する数値計算実験を行った¹⁶⁾。予備的計算にて、先に述べた最大電場強度 $12 \text{ V/\AA}$ ではカーボンナノチューブが破壊されないことが確認されている。もしパルスの最大強度が $13 \text{ V/\AA}$ を越えると $(8, 0)$ チューブは、グラフェン片に分解することも数値計算で分かっている。

Fig. 4 には、塩化水素分子の分解の様子が示されている。図の水平方向(すなわち、チューブ軸に垂直方向)が光の電場ベクトルの偏光方向で、Fig. 3 の非対称的な振幅により電場ベクトルが Fig. 4 の水平方向の左側に振れる時間が長い。このパルス印加後直ちに、塩化水素分子は水素原子と塩素原子に分解してしまう。水素原子は最終的に運動エネルギー 1.9 eV を得る一方で、塩素原子に与えられる運動エネルギーは 0.1 eV 以下である。原子質量の差(水素 1 に対し

Fig. 3 The time evolution of ultrashort laser shot with wave length of 800 nm and FWHM=2 fs. The dotted line indicates the envelope of the pulse shape.

Fig. 4 Snapshots of the molecular dynamics at 0 fs and 16.3 fs of an HCl molecule encapsulated inside the (8, 0) carbon nanotube. Small and large balls are respectively hydrogen and chlorine atoms, and gray balls with middle sizes are carbon atoms.

塩素35.5) を考えると塩素原子は水素原子に比較して静止しているといってもよい。

なお、このような分解ダイナミクスは、塩化水素分子の向きにも依存する。ナノチューブの軸と平行に分子が向いた場合には、分子の分解は起きずに、大きな振幅で振動する。また、Fig. 4 の様な斜めではなく、分子軸がナノチューブの軸に完全に直交した場合には、分解して飛び出した水素原子がナノチューブの内壁で反射され、もとの塩素原子に戻るという興味深いダイナミクスが観察された。この際には、ナノチューブの壁に原子空孔が形成される。実際の分子は温度効果でピコ秒の時定数で回転しているので、レーザーを照射するタイミングをずらした計算を統計的に行うことができれば、分子分解確率の計算が可能になるが、これは計算コストのかかる計算になる。

着目すべきは、水素原子だけが低い運動エネルギーを得る

ことで、このような運動エネルギーの非対称な分配が、他の水素を含む分子の分解反応においても達成されるかどうかは非常に興味深い。

4. むすびに

フェムト秒レーザーの照射による物質の合成や改質の研究は始まったばかりである。非平衡状態を利用した構造変化は、高融点材料の加工手段として魅力がある。その反面、照射してみないと何が起こるかわからないことも多い。1998年に、パルス波形をコンピューターで変化させながら生成物をモニターし、より収量をあげるようにパルス波形にフィードバックをかける、という実験が行われた¹⁷⁾。これは、帰納的な遺伝的アルゴリズムでパルス波形を変化させるプログラムをコンピューターに実行させて、自動的にパルス波形の条件出しを行ったものだが、実験部分を時間依存密度汎関数理論による計算に置き換えることができれば、実験に先駆けて最適なパルス波形を設計することも夢ではなくなる。

もちろん、一番重要なのは何故その波形なのか、どのような量子素過程が物質構造変化を支配しているのかを、人間が完全に理解することにまちがいない。数値計算を繰り返すだけでは、まだその域に到達していないことも、肝に銘じるべきである。

〔文 献〕

- 1) Ch. Spielmann, N. H. Burnett, S. Sartania, R. Koppitsch, M. Schlüter, C. Kan, M. Lenzner, P. Wobrauschek and F. Krausz: *Science*, **278** (1997) 661.
- 2) E. Runge and E. K. U. Gross: *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984) 997.
- 3) T. Otake, M. Yamagiwa, J.-I. Iwata, K. Yabana, T. Nakatsukasa and G. F. Bertsch: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 165104.
- 4) A. Castro, M. A. L. Marques, J. A. Alonso, G. F. Bertsch and A. Rubio: *Euro. Phys. J. D*, **28** (2004) 211.
- 5) K. Taguchi, J. Haruyama and K. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78** (2009) 094707.
- 6) Y. Miyamoto and H. Zhang: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 165123.
- 7) O. Sugino and Y. Miyamoto: *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 2579; O. Sugino and Y. Miyamoto: *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 089901 (E).
- 8) F. Carbone, P. Baum, P. Rudolf and A. H. Zewail: *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 035501.
- 9) R. K. Raman, Y. Murooka, C.-Y. Ruan, T. Yang, S. Berber and D. Tománek: *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008) 077401.
- 10) Y. Miyamoto, H. Zhang and D. Tománek: *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 208302.
- 11) P. M. Ajayan and S. Iijima: *Nature (London)*, **361** (1993) 333.
- 12) B. W. Smith, M. Monthieux and D. E. Luzzi: *Nature (London)*, **396** (1998) 323.
- 13) K. Yanagi, Y. Miyata and H. Kataura: *Adv. Materials*, **18** (2006) 437.
- 14) H. Ajiki and T. Ando: *Physica B*, **201** (1994) 349.
- 15) H. Zhang and Y. Miyamoto: *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 053109.
- 16) Y. Miyamoto, H. Zhang and A. Rubio: *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010) 248301.
- 17) A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle and G. Gerber: *Science*, **282** (1998) 919.