

目次

1. 基底状態の記述
平均場方程式の導出
計算の方法
例：分子と原子核
2. 時間依存問題への拡張
低エネルギー原子核衝突
線形応答と光吸収： 分子と原子核
3. 配位混合計算 - ^{12}C 原子核を例に-
4. 光と物質の相互作用を記述する大規模計算
戦略プログラム分野2の課題として

今日の話は、光科学

ふつうは、

電磁気学

巨視的電磁場に対する
マクスウェル方程式
 E, D, B, H

構成方程式

$$D = D[E] = \varepsilon(\omega)E$$

量子力学

線形感受率(誘電率など)
に対する摂動計算
 $\varepsilon(\omega)$

今日の話のいきつくところは、

量子力学の第一原理計算から出発して、巨視的電磁気学を記述する。

(時間依存密度汎関数理論)

(多階層シミュレーション)

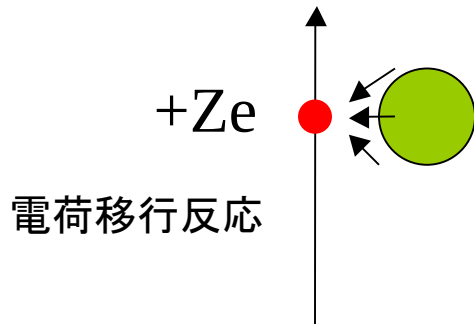
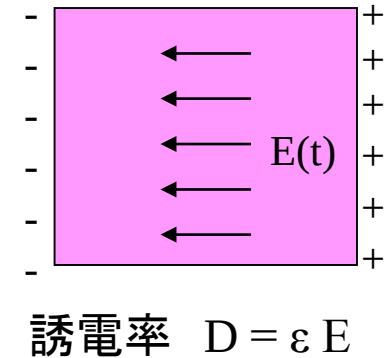
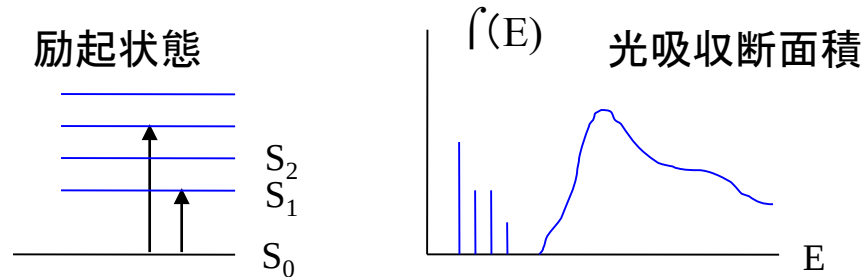
- ・なぜ、そんなことが必要なのか？
- ・どうやって、そんな計算をするのか？

1. 線形光応答の実時間計算
2. 高強度パルス光と物質の相互作用(原子・分子)
3. 固体中の電子ダイナミクス計算
4. 量子力学の出発した巨視的電磁気学の第一原理計算

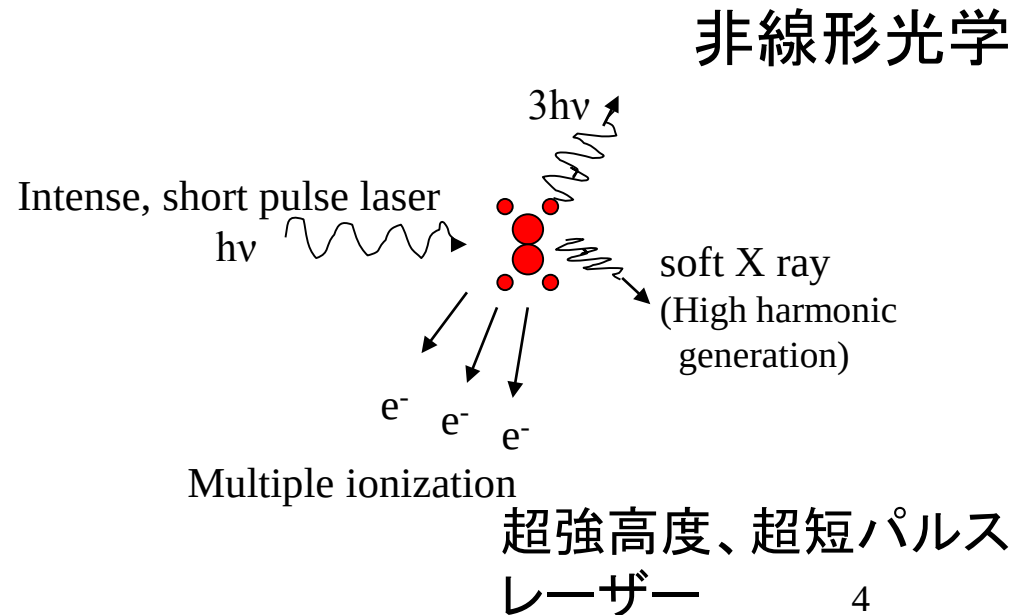
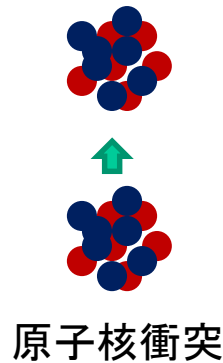
時間依存平均場理論の対象とする現象

線形応答理論 (摂動論)

原子・分子・原子核

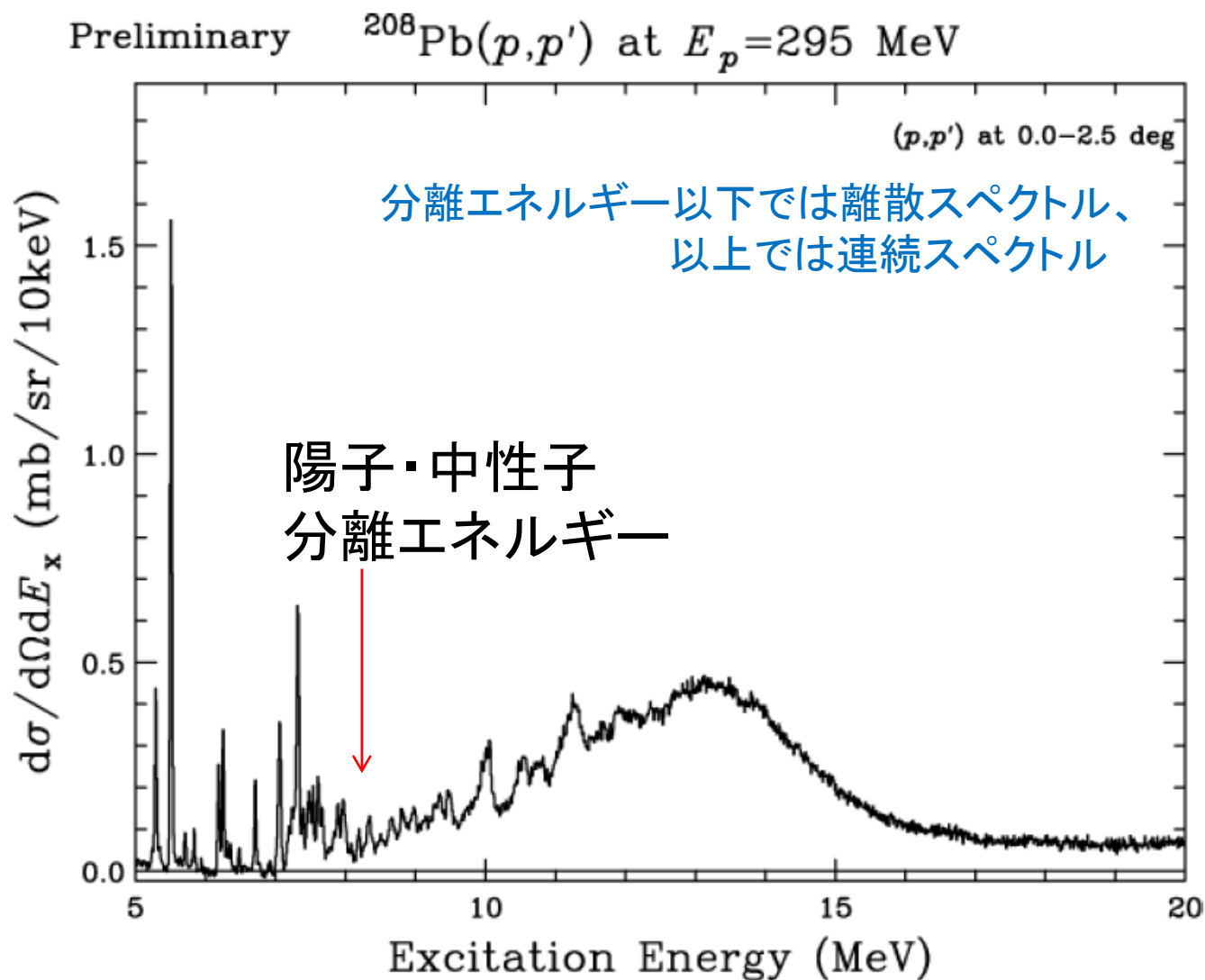


初期値問題 (非摂動、非線形)



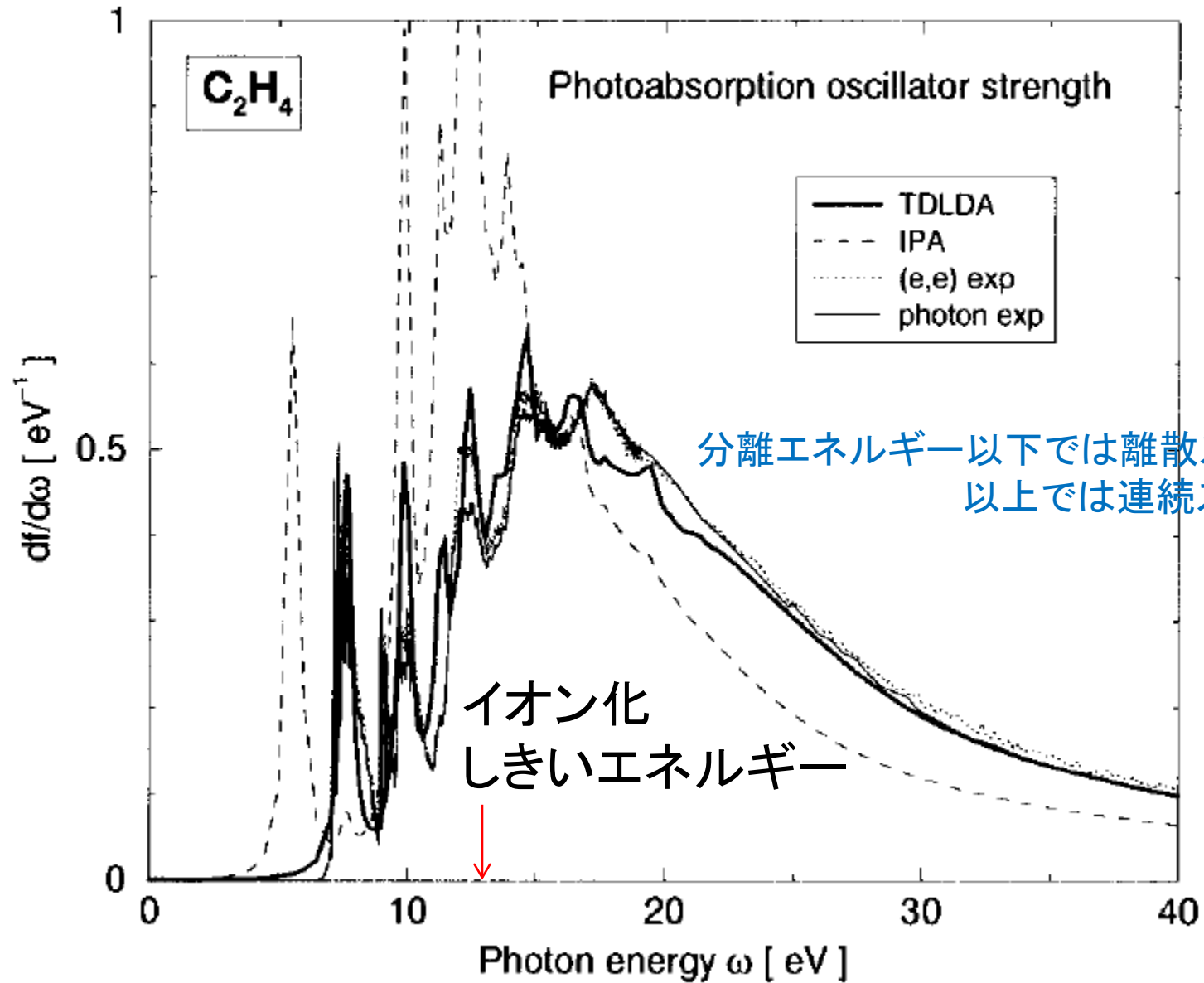
原子核の光吸収スペクトル Tamii

JPS Meeting,, September 16th, 2011



分子の光吸収スペクトル

T. Nakatsukasa, K. Yabana, J. Chem. Phys. 114, 2550 (2001)



量子力学と分極率： 水素原子の光励起

電場 $E(t)$ の中に置かれた水素原子
分極と分極率

$$p(t) = \langle \psi(t) | -ez | \psi(t) \rangle \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H \psi(t)$$

$$= \int dt' \alpha(t-t') E(t')$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

振動数表示で表した分極率

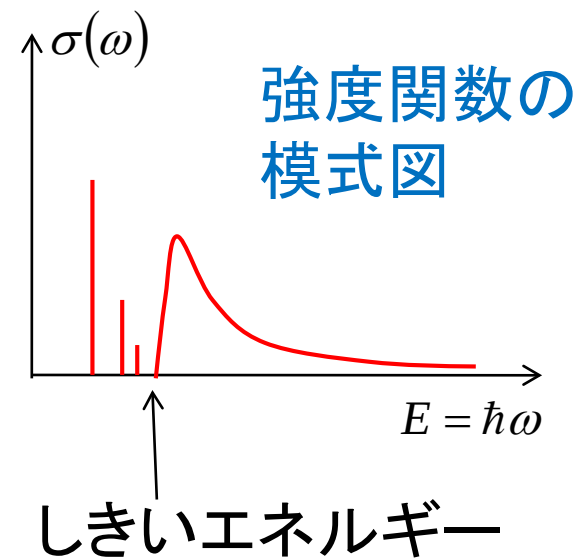
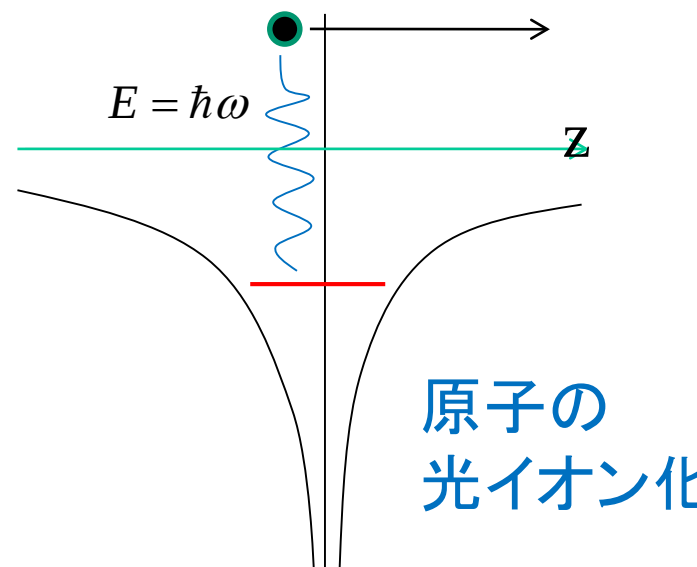
$$\alpha(\omega) = -e^2 \langle \phi_0 | z \left\{ \frac{1}{\hbar\omega + i\varepsilon - H} - \frac{1}{\hbar\omega + i\varepsilon + H} \right\} z | \phi_0 \rangle$$

光吸収断面積＝分極率の虚部

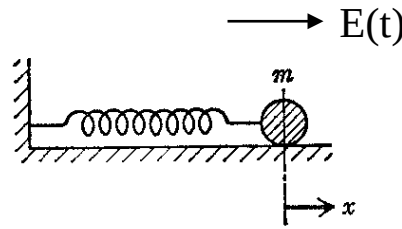
$$\sigma(\omega) \propto \omega \operatorname{Im} \alpha(\omega)$$

$$\propto \langle \phi_0 | z \delta(\hbar\omega - H) z | \phi_0 \rangle$$

$$= \begin{cases} \sum_f \delta(E - E_f) |\langle \phi_f | z | \phi_0 \rangle|^2 & (E < E_{\text{threshold}}) \\ |\langle \phi_{E,l=1,m=0} | z | \phi_0 \rangle|^2 & (E > E_{\text{threshold}}) \end{cases}$$



分極と分極率： 1次元振動子の場合



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

分極と分極率 $p(t) = -ex(t) = \int dt' \alpha(t-t') E(t')$

強制振動計算

一定振動数の電場に対する強制振動

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

$$x(t) \propto \alpha(\omega) E(t)$$

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

実時間計算

パルス外場による減衰振動

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

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

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

減衰振動のフーリエ変換＝動的分極率

線形応答TDDFT: 分極率の定義

外場(電場): $V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = eE(t)z$

時間依存KS方程式: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V[\rho(t)] + V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) \right\} \psi_i(t) \quad \rho(t) = \sum_i |\psi_i(t)|^2$

分極 $p(t) = -e \int d\vec{r} z n(\vec{r}, t) = \int dt' \alpha(t-t') E(t')$

分極率 $\alpha(E) = \int dt e^{iEt} \alpha(t) = \frac{\int dt e^{iEt} p(t)}{\int dt e^{iEt} E(t)}$

計算に便利な外力: 時刻 $t=0$ に働く撃力

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = I \delta(t) z$$

波動関数は、撃力が加わるまでは基底状態 $\phi_i(\vec{r})$

$$\psi_i(r, t = 0_+) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{0-}^{0+} (h_{\text{KS}} + V_{\text{ext}}) dt \right] \phi_i(\vec{r}) = e^{iIz/\hbar} \phi_i(\vec{r})$$

分極 = 自己相関関数

$$p(t) = \int d\vec{r} z \rho(\vec{r}, t) \propto \langle z(t) z(0) \rangle$$

分極率

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

実時間 線形応答 TDDFT計算

1. Apply impulsive external field

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = -k\delta(t)z$$

$$\psi_i(\vec{r}, t = 0) = \exp[ikz]\phi_i(\vec{r})$$

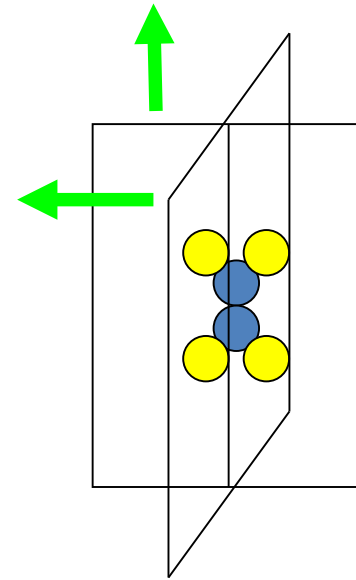
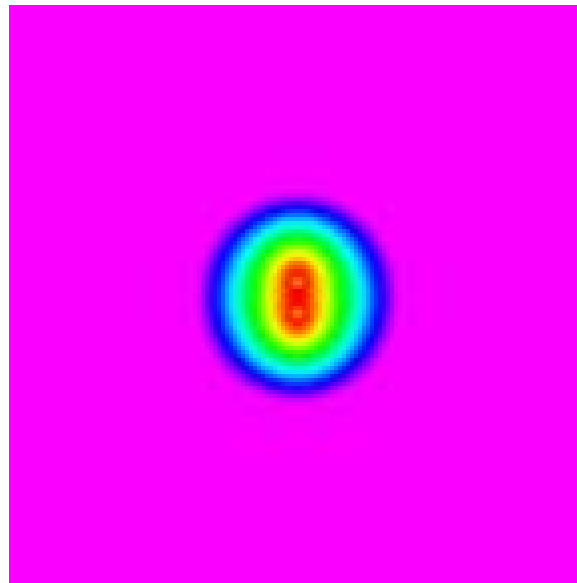
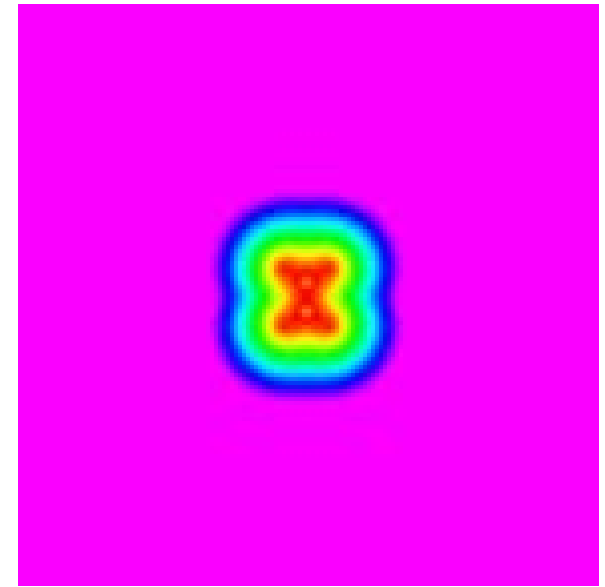


2. Calculate dipole moment in time $d(t)$

$$d(t) = \int d\vec{r} z n(\vec{r}, t) \propto \langle \hat{z}(t) \hat{z}(0) \rangle$$

3. Time-frequency Fourier transformation gives frequency-dependent polarizability

$$\alpha(\omega) \propto \int_0^T dt e^{i\omega t} d(t)$$



エチレン分子

1. Apply impulsive external field

$$V_{ext}(\vec{r}, t) = -k\delta(t)z$$

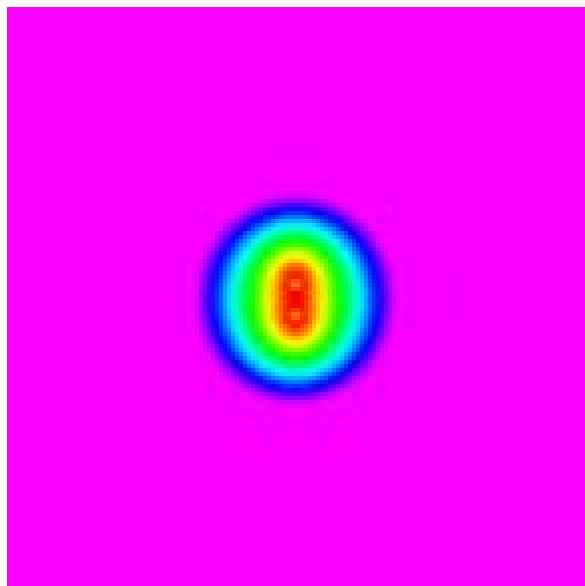
$$\psi_i(\vec{r}, t=0) = \exp[ikz]\phi_i(\vec{r})$$

2. Calculate dipole moment in time d(t)

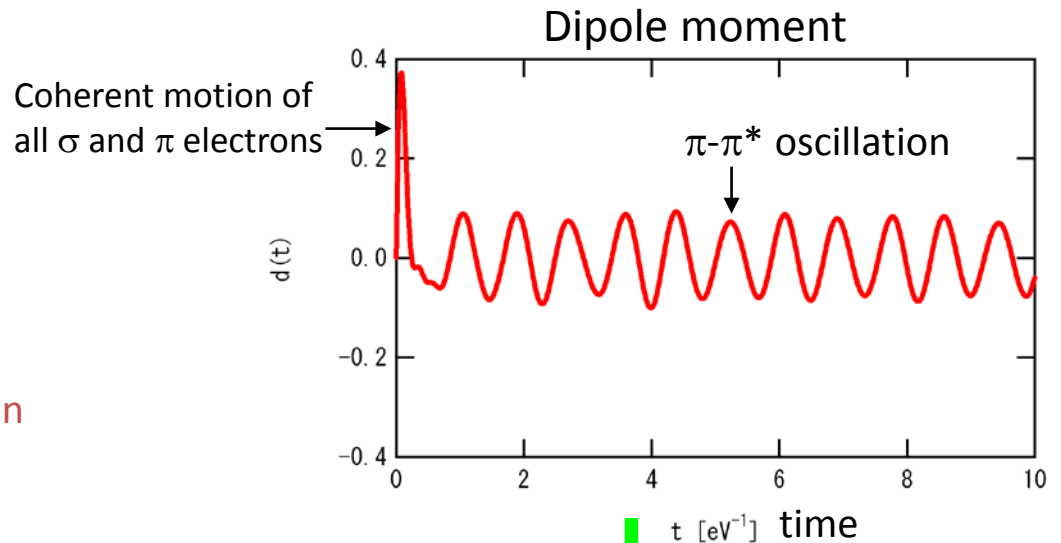
$$d(t) \int d\vec{r} z n(\vec{r}, t) \propto \langle \hat{z}(t) \hat{z}(0) \rangle$$

3. Time-frequency Fourier transformation gives frequency-dependent polarizability

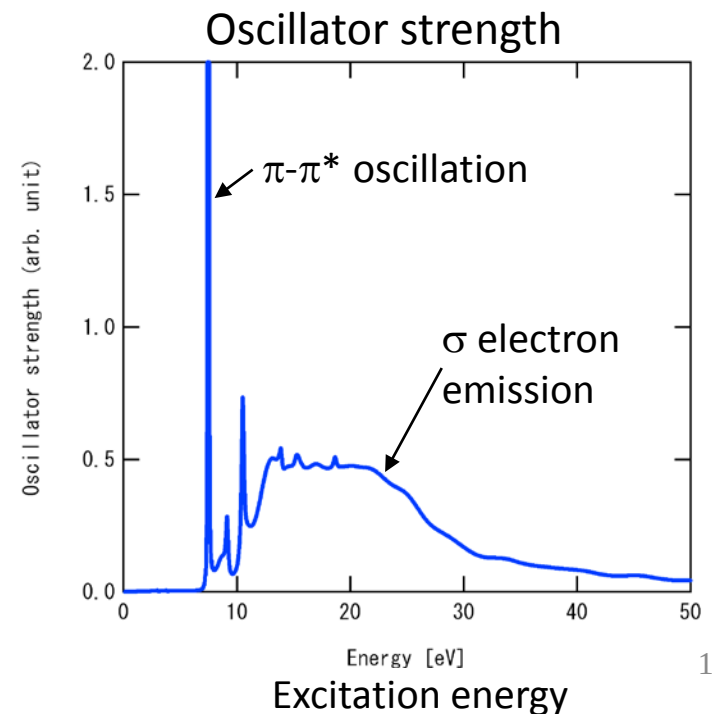
$$\alpha(\omega) \propto \int_0^T dt e^{i\omega t} d(t)$$



Whole spectrum from a single real-time calculation

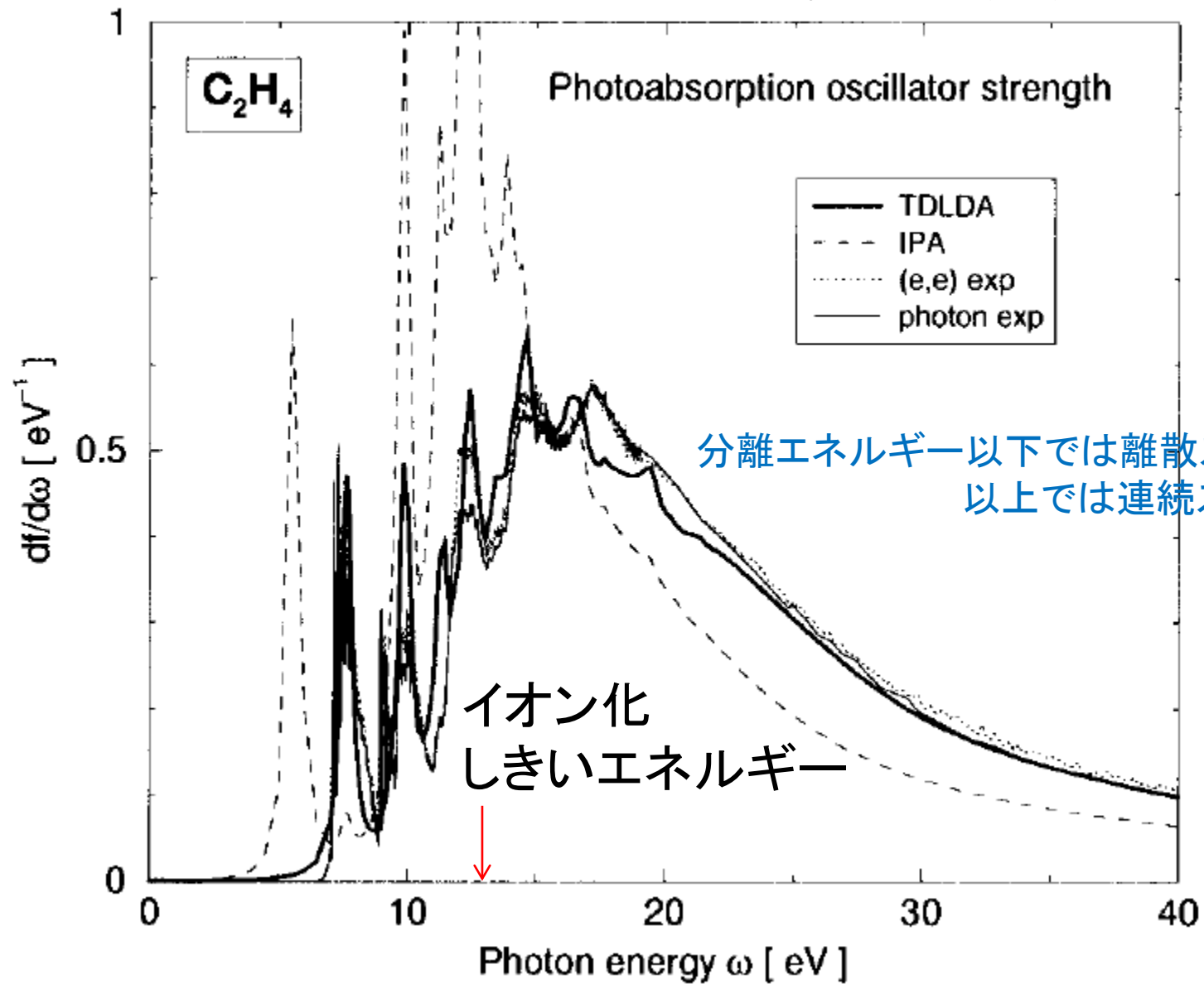


エチレン分子



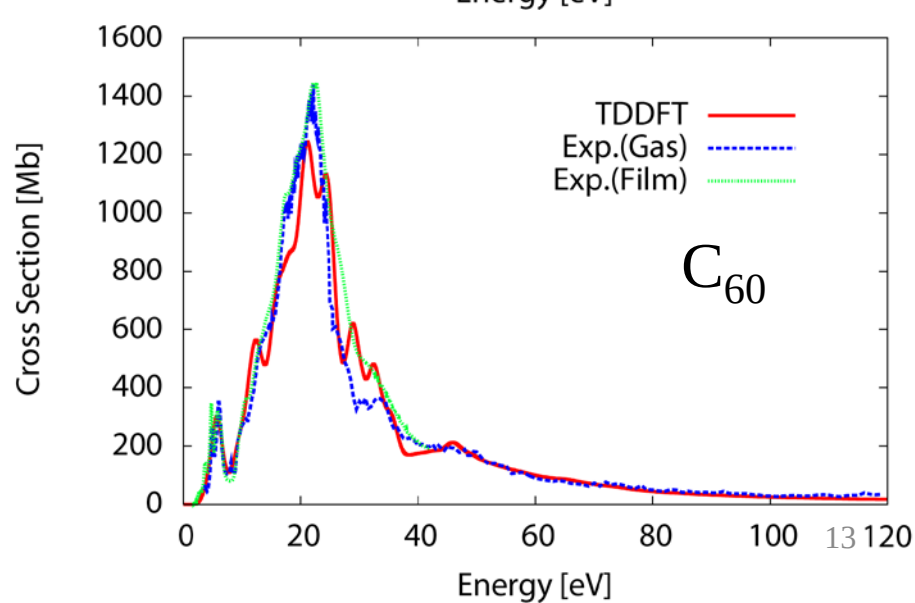
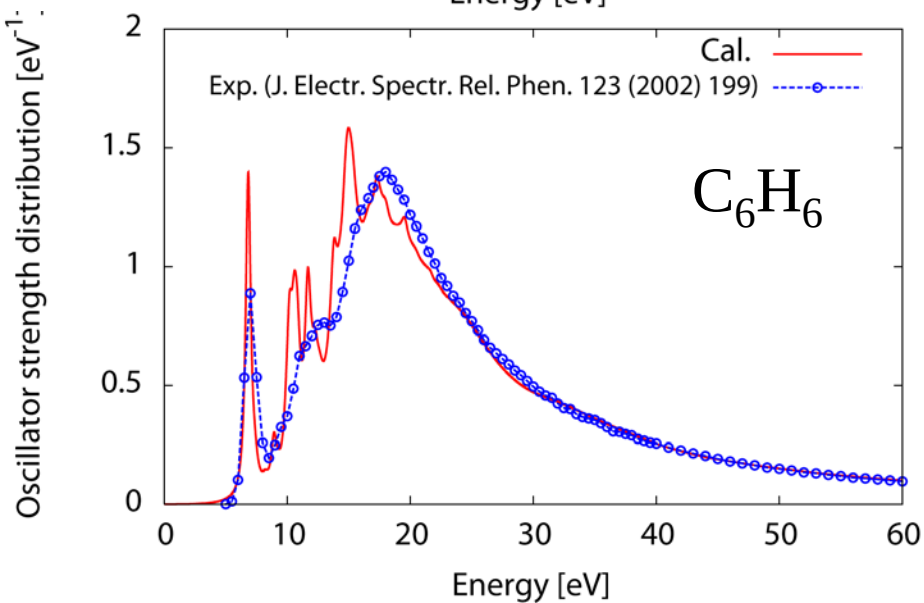
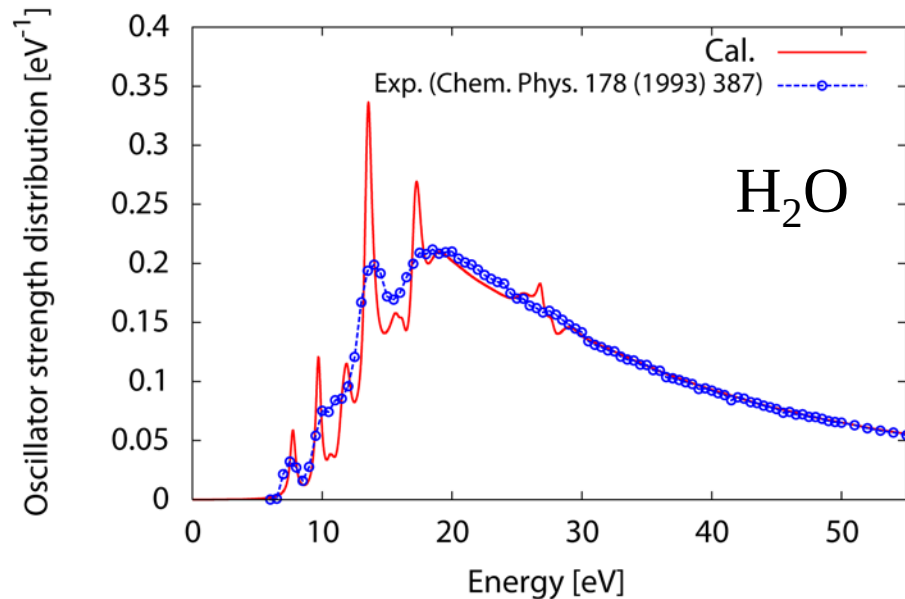
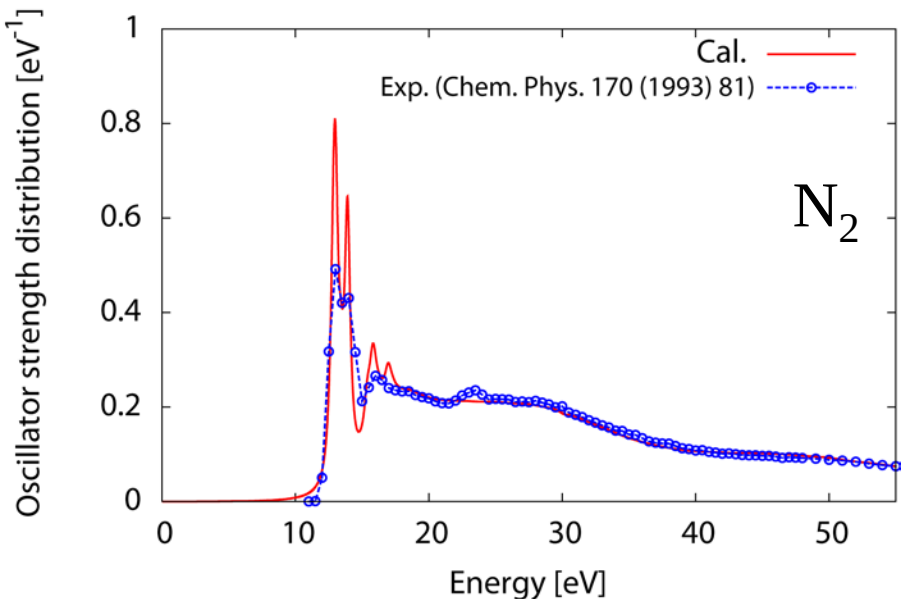
分子の光吸収スペクトル

T. Nakatsukasa, K. Yabana, J. Chem. Phys. 114, 2550 (2001)



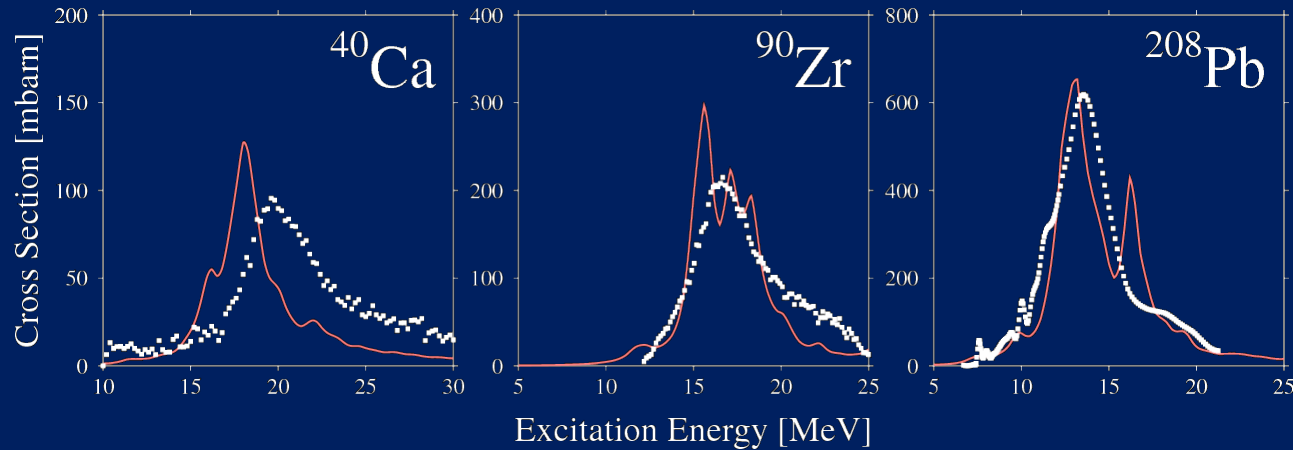
分子の振動子強度分布に対するTDDFT計算

K. Yabana, Y. Kawashita, T. Nakatsukasa, J.-I. Iwata, Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances, Applications, and Interfaces Chapter 4, Taylor & Francis, in press.



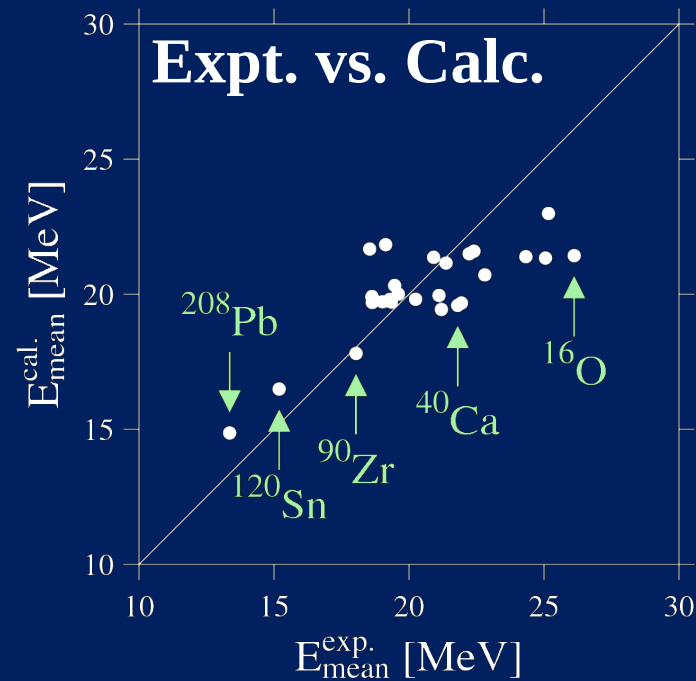
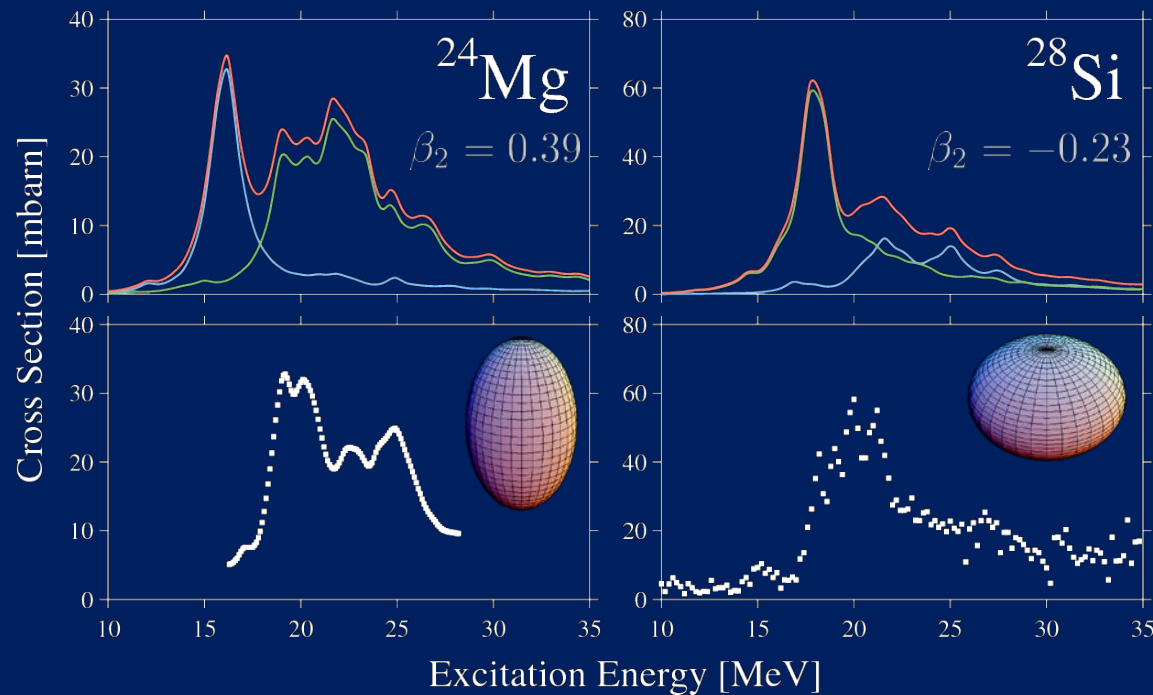
原子核の光吸収スペクトル

Inakura, T. Nakatsukasa, K. Yabana,
Phys. Rev. C80, 044301 (2009)



$$E_{\text{mean}} = \frac{m_1}{m_0}$$

$$m_k = \int dE \sigma(E) E^k$$



1. 線形光応答の実時間計算
2. 高強度パルス光と物質の相互作用(原子・分子)
3. 固体中の電子ダイナミクス計算
4. 量子力学の出発した巨視的電磁気学の第一原理計算

物質科学と非線形電子ダイナミクス

高強度・超短パルス光と物質の相互作用

強い光

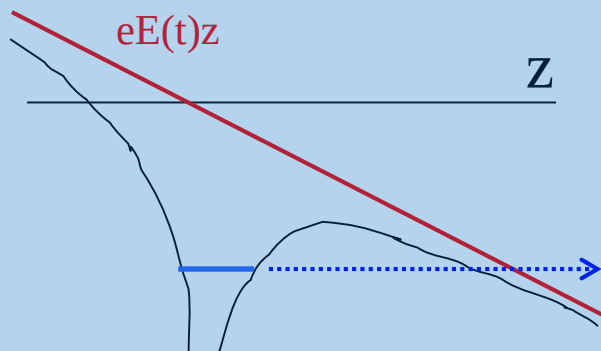
光電場の強度と、物質中で電子が感じる電場が同程度となる。

非線形電子ダイナミクス

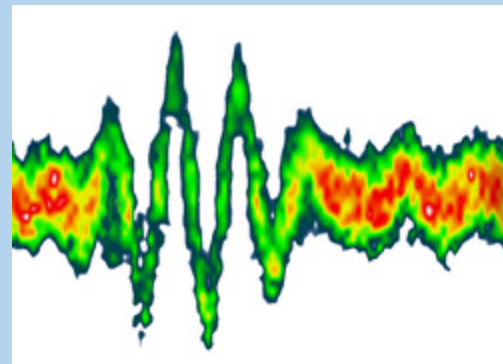
短い光

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



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

強い光(レーザー)の科学

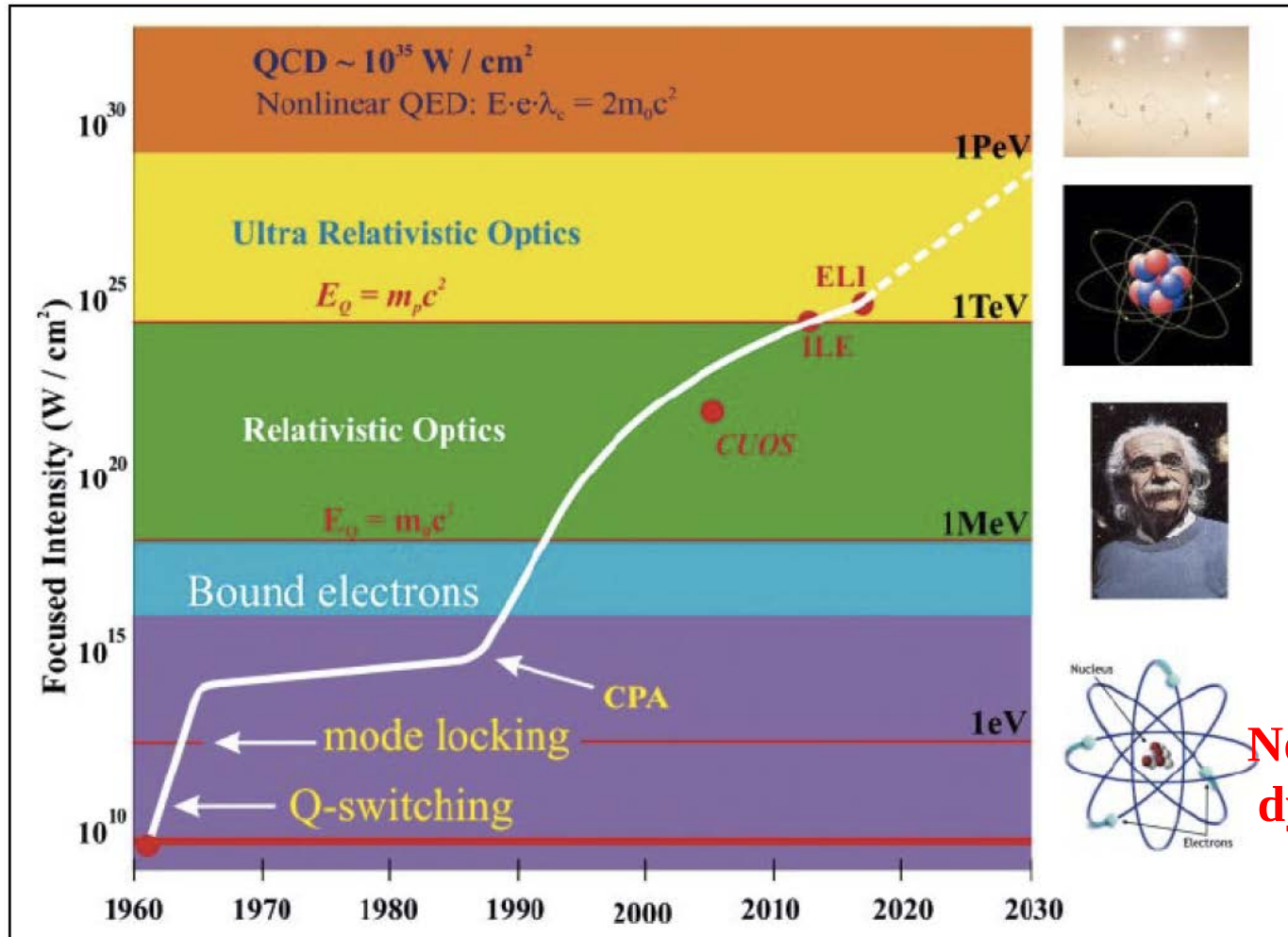


FIG. 1: Maximum laser intensity as a function of time and fields of research accessible with these intensities.

太陽光の地表での強度: 0.1 W/cm^2

QED Vacuum
breakdown

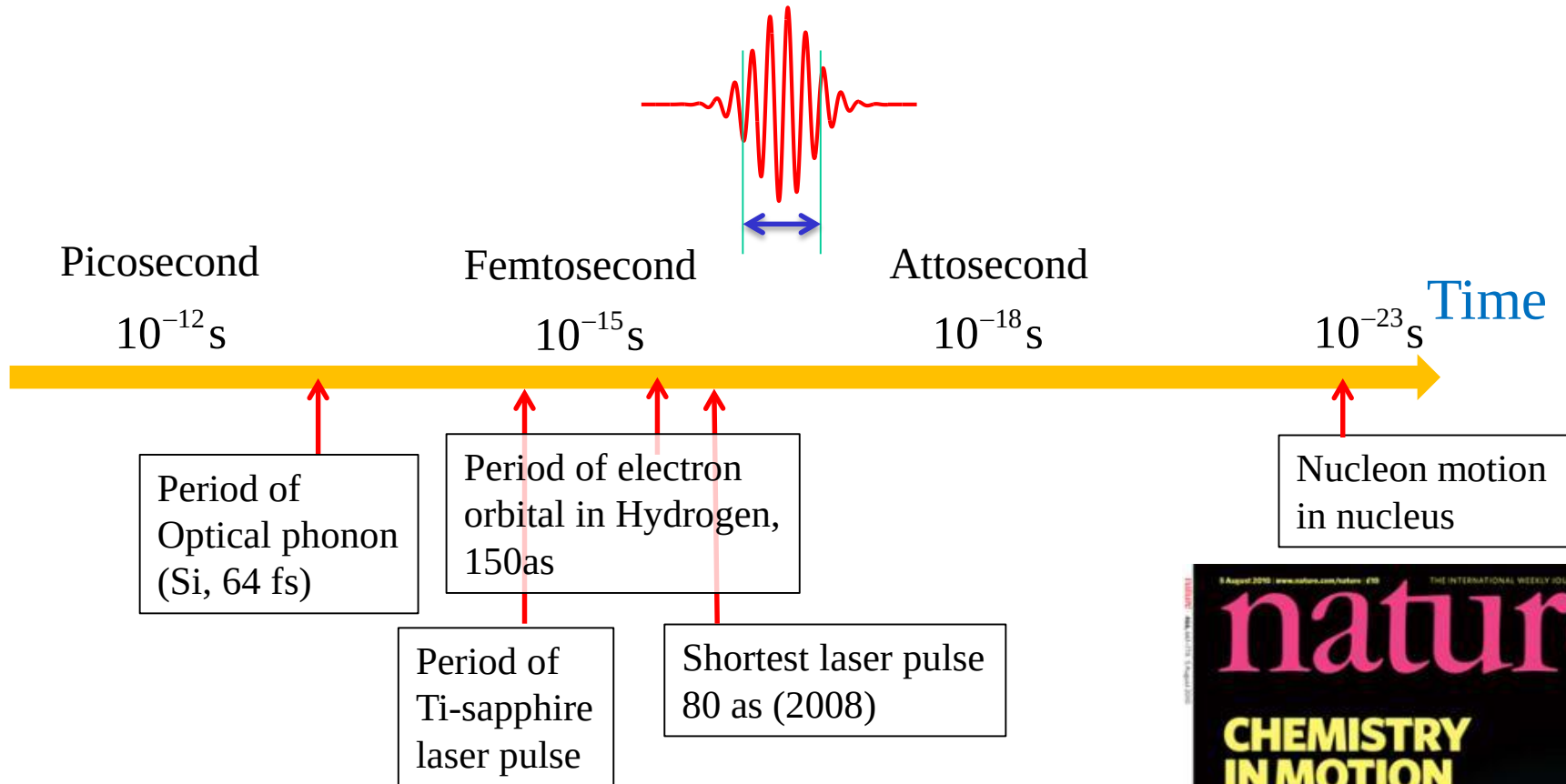
Nuclear reaction,
Particle Acceleration

Relativistic
Classical

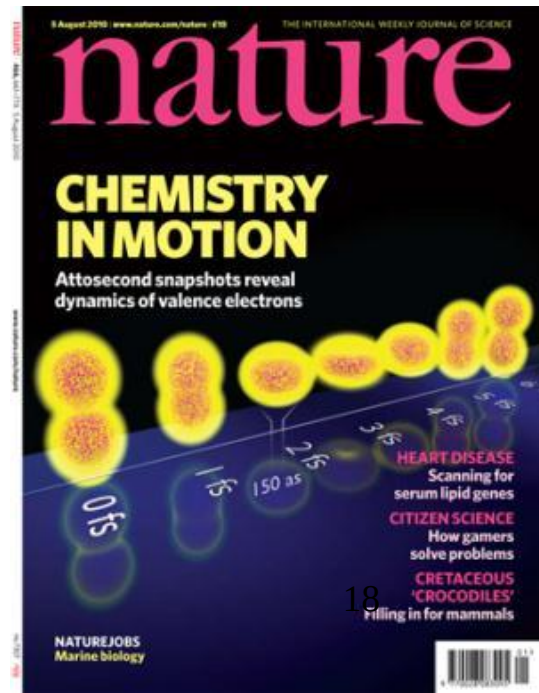
Nonlinear electron
dynamics

Nonrelativistic
Quantum

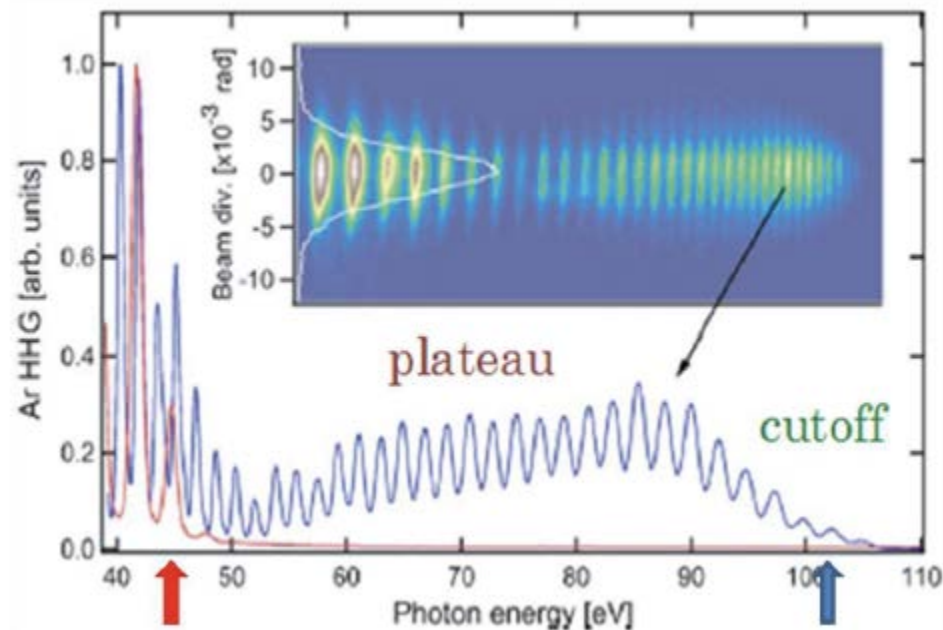
超高速ダイナミクス： 短い光が物質に入射した際に起こる現象



Real-time observation of valence electron motion
E. Goulielmakis et.al, Nature 466, 739 (2010).



Ar原子からの高次高調波発生スペクトル



赤線: 波長1400nm(エネルギー0.88eV)
強度 $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ のパルス光を照射
した場合

青線: 波長800nm(エネルギー1.55eV)
のパルス光を照射した場合

Cutoff Energy

$$E_{\text{cut}} = I_p + 3.17U_p$$

Ponderomotive Energy

$$U_p = \frac{E_0^2}{4\omega_0^2}$$

$$E(t) = E_0 \sin \omega_0 t$$

高次高調波発生ニュートン力学による記述

電場 $E(t) = E_0 \sin \omega_0 t$ のもとでの電子の運動

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -E_0 \sin \omega_0 t$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{E_0}{\omega_0} \cos \omega_0 t + v_0$$

$$z = \frac{E_0}{\omega_0^2} \sin \omega_0 t + v_0 t + z_0$$

jitter半径: $\frac{E_0}{\omega_0^2}$

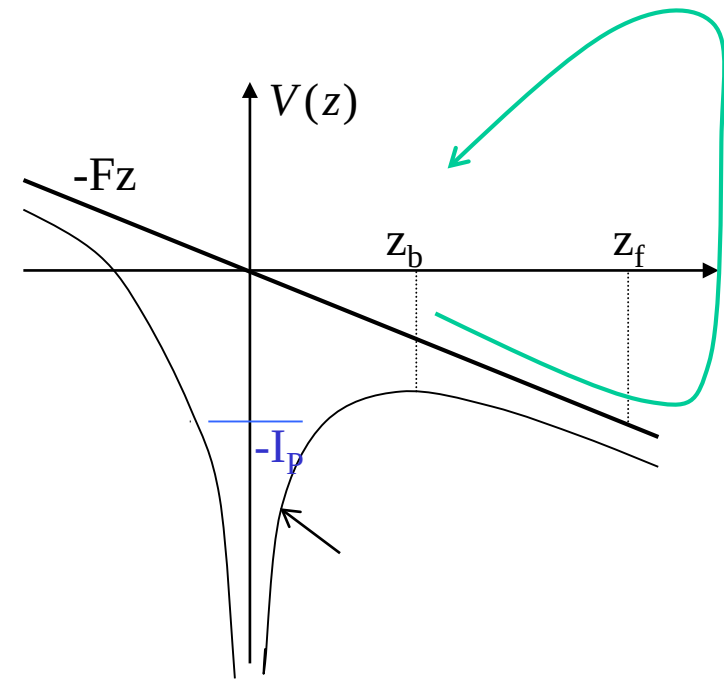
Ponderomotiveエネルギー:
(運動エネルギーの平均値)

$$U_p = \frac{1}{2} \left(\frac{E_0}{\omega_0} \cos \omega_0 t \right)^2 = \frac{E_0^2}{4\omega_0^2}$$

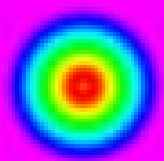
どのタイミングでトンネルイオン化したかにより、戻ってきた際の運動エネルギーは異なる。

ニュートン力学では、戻ってくる時の最大の運動エネルギーは、

$$E_{\max} = 3.17 \times \left(U_p = \frac{E_0^2}{4\omega_0^2} \right)$$



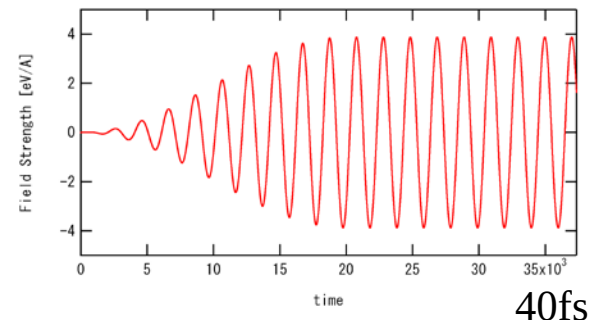
TDDFT による電子再散乱の記述



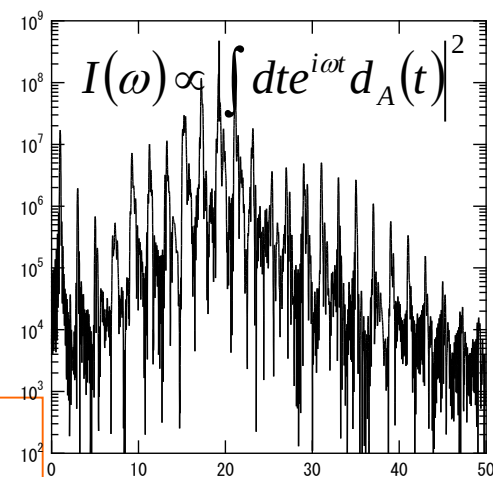
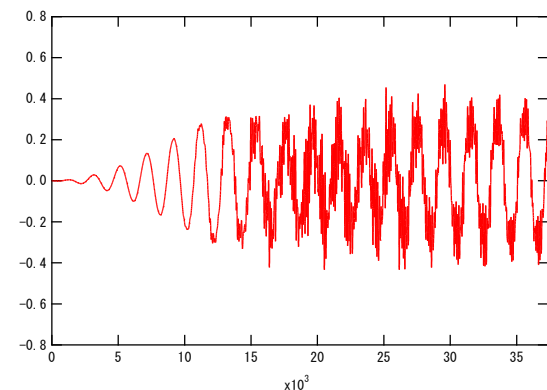
Ar atom
 $2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$
800nm
TDDFT(ALDA)

Phenomena caused by electron rescattering
High harmonic generation (Soft X-ray)
Nonsequential ionization

Applied laser field



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

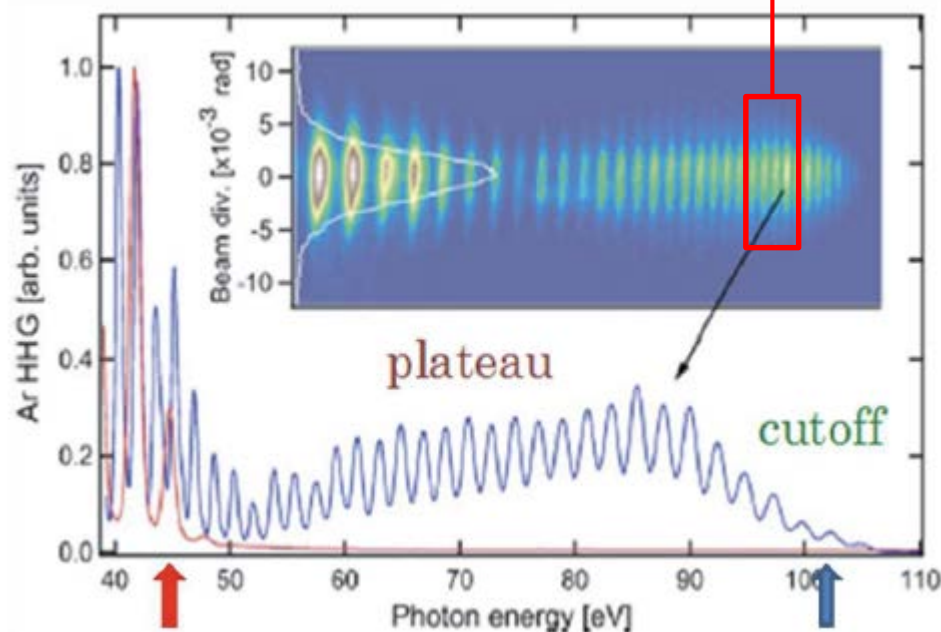


harmonic order

アト秒科学:2000～

高次高調波の一部だけを取り出すと、
元のパルスよりも短いアト秒X線パルス
を取り出すことができる。

Ar原子からの高次高調波発生の特ラル



物質科学と非線形電子ダイナミクス

高強度・超短パルス光と物質の相互作用

強い光

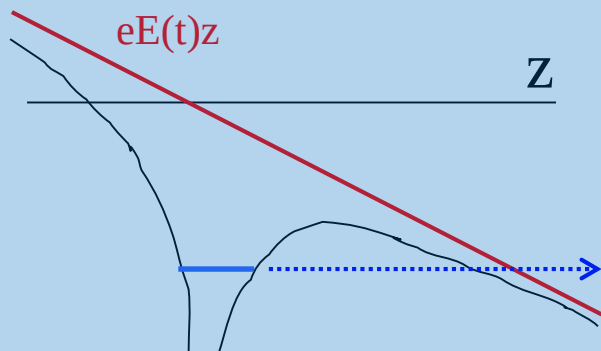
光電場の強度と、物質中で電子が感じる電場が同程度となる。

非線形電子ダイナミクス

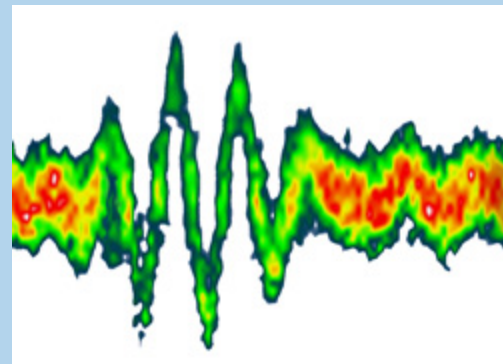
短い光

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



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



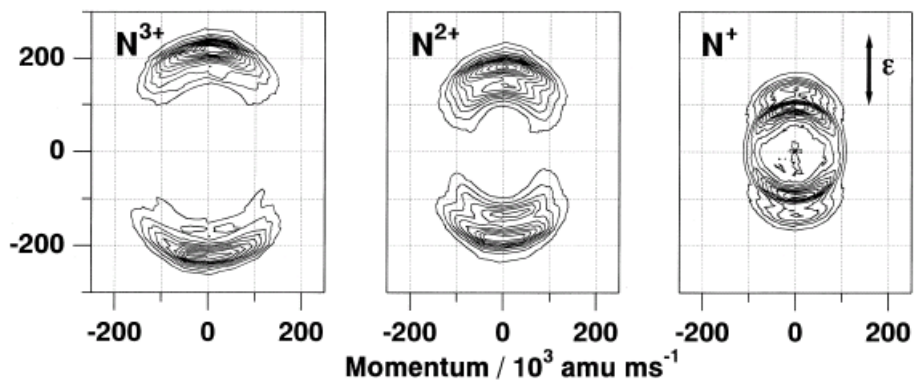
Joint LMU-MPQ Laboratory of Attosecond

N₂分子のクーロン爆発

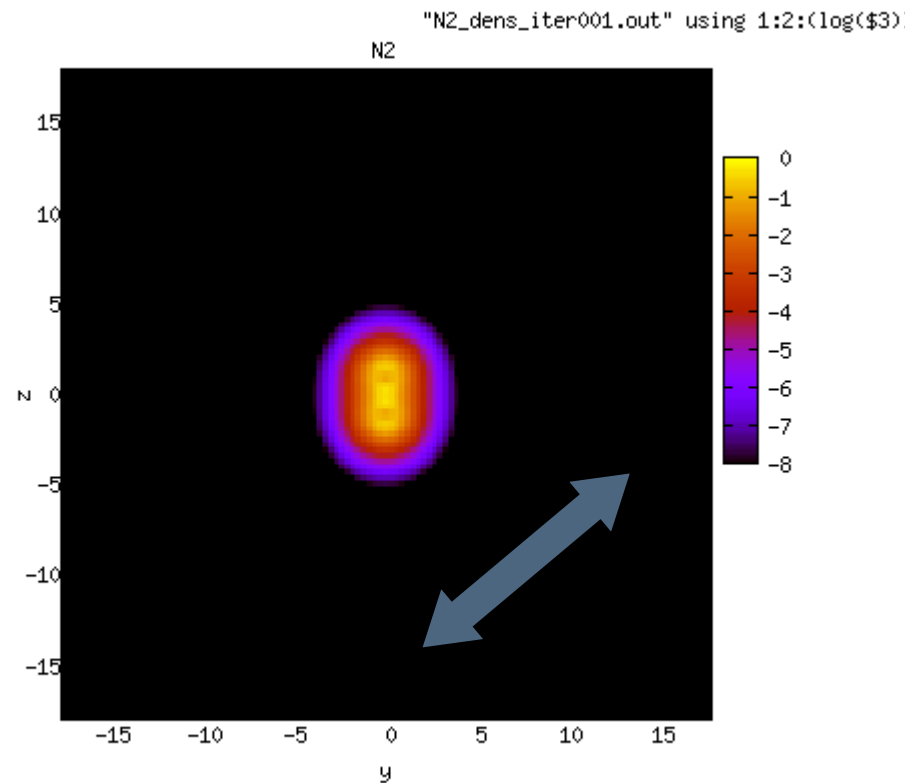
Kawashita, Ph.D thesis 2009

窒素分子ガスに対して $3.5 \times 10^{15} [\text{W}/\text{cm}^2]$ 、52[fs]
のレーザーを照射した場合のイオンの運動量分布

A. Hishikawa et al. Chem. Phys. 231(1998)315

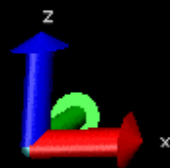
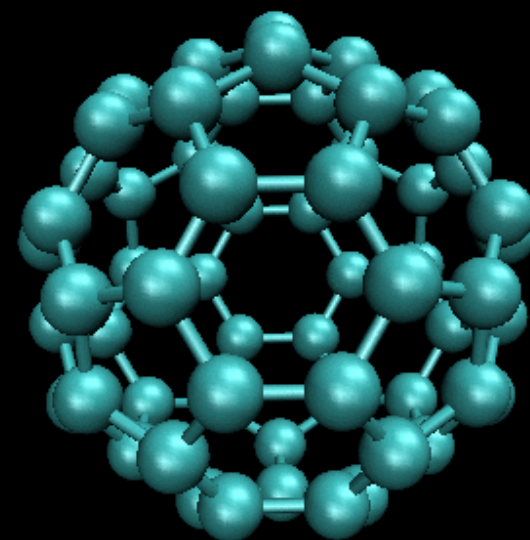
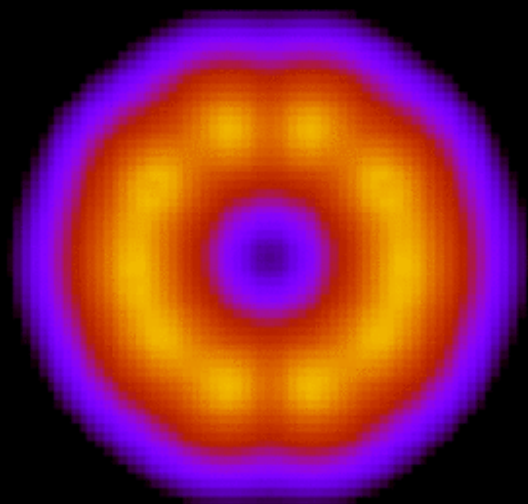


$I = 3.35 \times 10^{15} \text{ W}/\text{cm}^2$, 27fs



Simulation for Coulomb explosion (C_{60})

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



Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses

Richard Neutze⁺, Remco Wouts⁺, David van der Spoel⁺, Edgar Weckert^{†‡}
& Janos Hajdu⁺

Nature 406, 757 (2000)

タンパク質分子のクーロン爆発 に対する古典シミュレーション

自由電子レーザー(XFEL)
の照射後、内殻からの
電子放出により多価に
帯電した高分子は、数十
フェムト秒の時間スケール
で爆発する。

それよりも短い時間スケ
ールで撮像することが
必要。

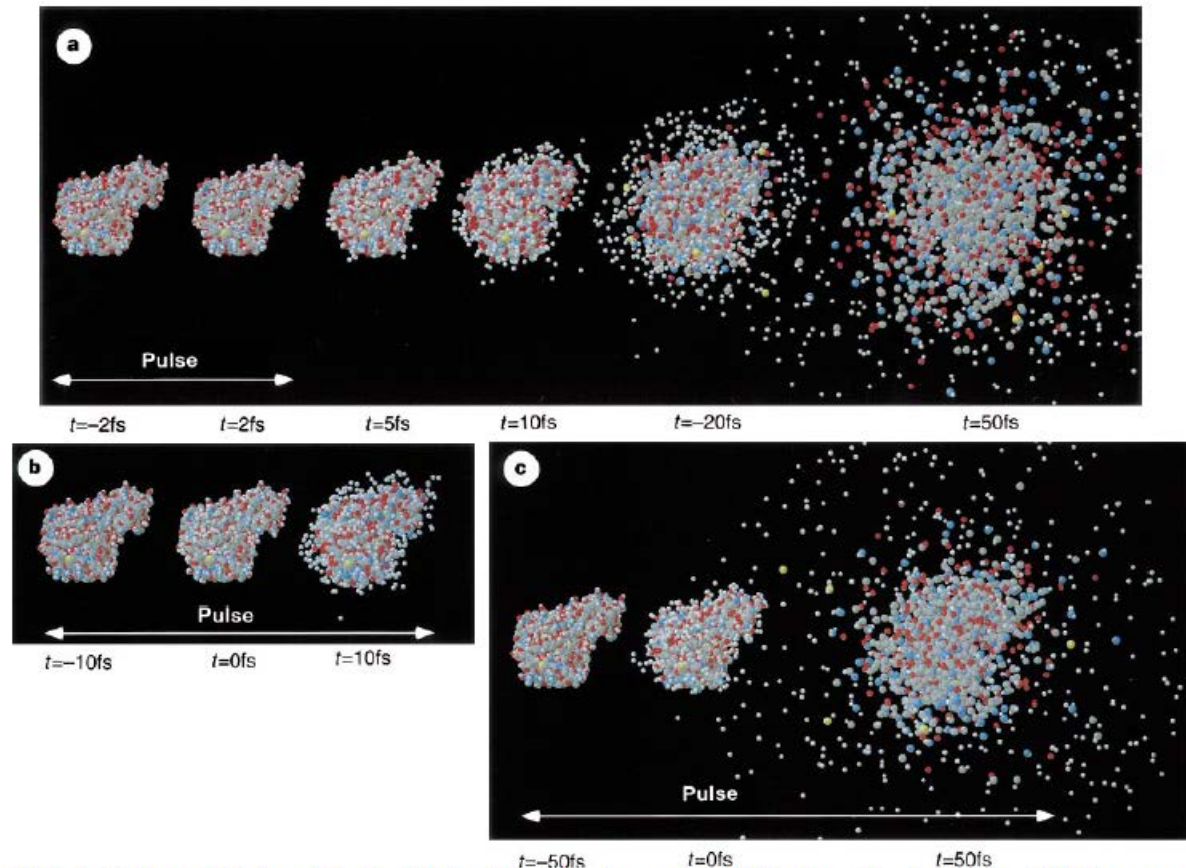


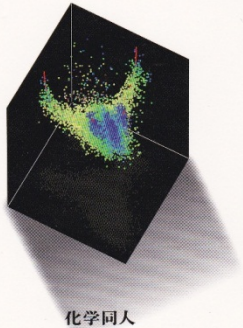
Figure 2 Explosion of T4 lysozyme (white, H; grey, C; blue, N; red, O; yellow, S) induced by radiation damage. The integrated X-ray intensity was 3×10^{12} (12 keV) photons per 100-nm diameter spot (3.8×10^6 photons per $\text{\AA}^2$) in all cases. **a**, A protein exposed to an X-ray pulse with an FWHM of 2 fs, and disintegration followed in time. Atomic positions in the first two structures (before and after the pulse) are practically identical at this pulse length

because of an inertial delay in the explosion. $R_{\text{liid}} = 3\%$, $R_{\text{leic}} = 11\%$ **b**, Lysozyme exposed to the same number of photons as in **a**, but the FWHM of the pulse was 10 fs. Images show the structure at the beginning, in the middle and near the end of the X-ray pulse. $R_{\text{liid}} = 7\%$, $R_{\text{leic}} = 12\%$ **c**, Behaviour of the protein during an X-ray pulse with an FWHM of 50 fs. $R_{\text{liid}} = 26\%$, $R_{\text{leic}} = 30\%$.

フェムト秒 テクノロジー

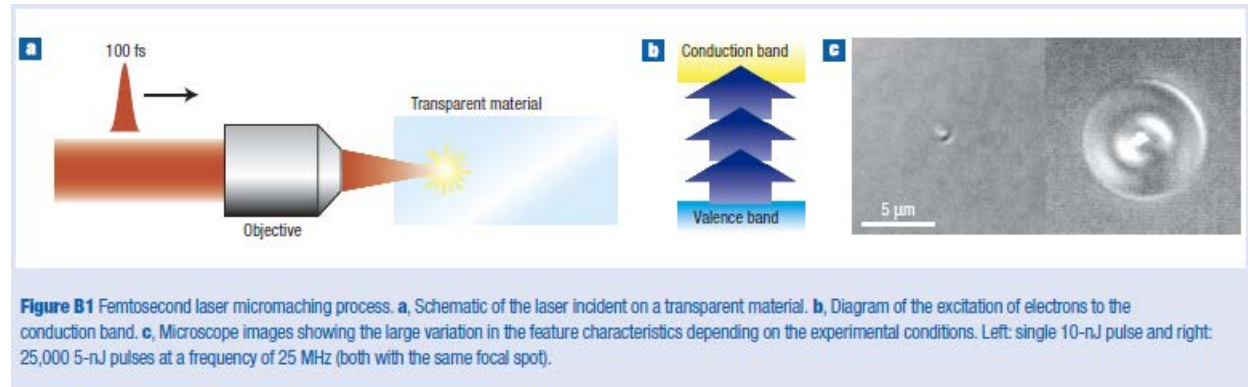
【基礎と応用】

平尾一之・邱 建榮●編



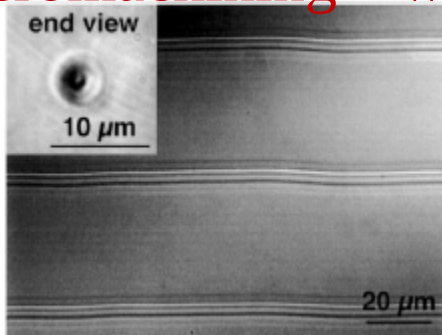
化学同人

フェムト秒パルスレーザーを用いた非熱的加工



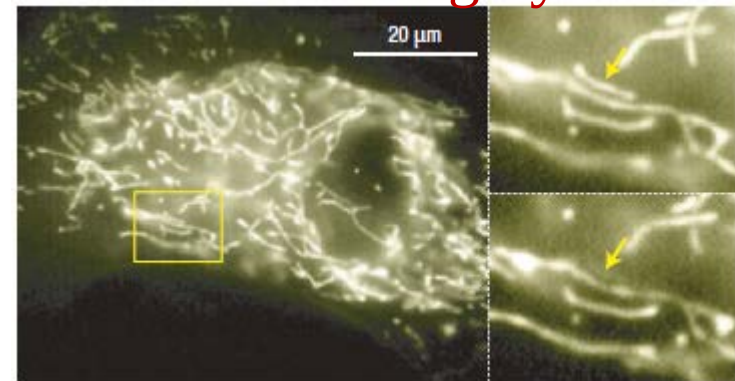
R.R. Gattass, E. Mazur, Nature Photonics 2, 220 (2008).

Micromachining – waveguide-



Optical microscope image of waveguides written inside bulk glass by a 25-MHz train of 5-nJ sub-100-fs pulses, C.B. Schaffer et.al, OPTICS LETTERS 26, 93 (2001)

Nanosurgery



Ablation of a single mitochondrion in a living cell. N. Shen et.al, Mech. Chem. Biosystems, 2, 17 (2005).

Controlling dielectrics with the electric field of light

Martin Schultze^{1,2}, Elisabeth M. Bothschafter^{1,3}, Annkatrin Sommer¹, Simon Holzner¹, Wolfgang Schweinberger¹, Markus Fieiss¹, Michael Hofstetter², Reinhard Kienberger^{1,3}, Vadym Apalkov⁴, Vladislav S. Yakovlev², Mark I. Stockman⁴ & Ferenc Krausz^{1,2}

Nature 493, 75(2013, Jan.3)

RESEARCH LETTER

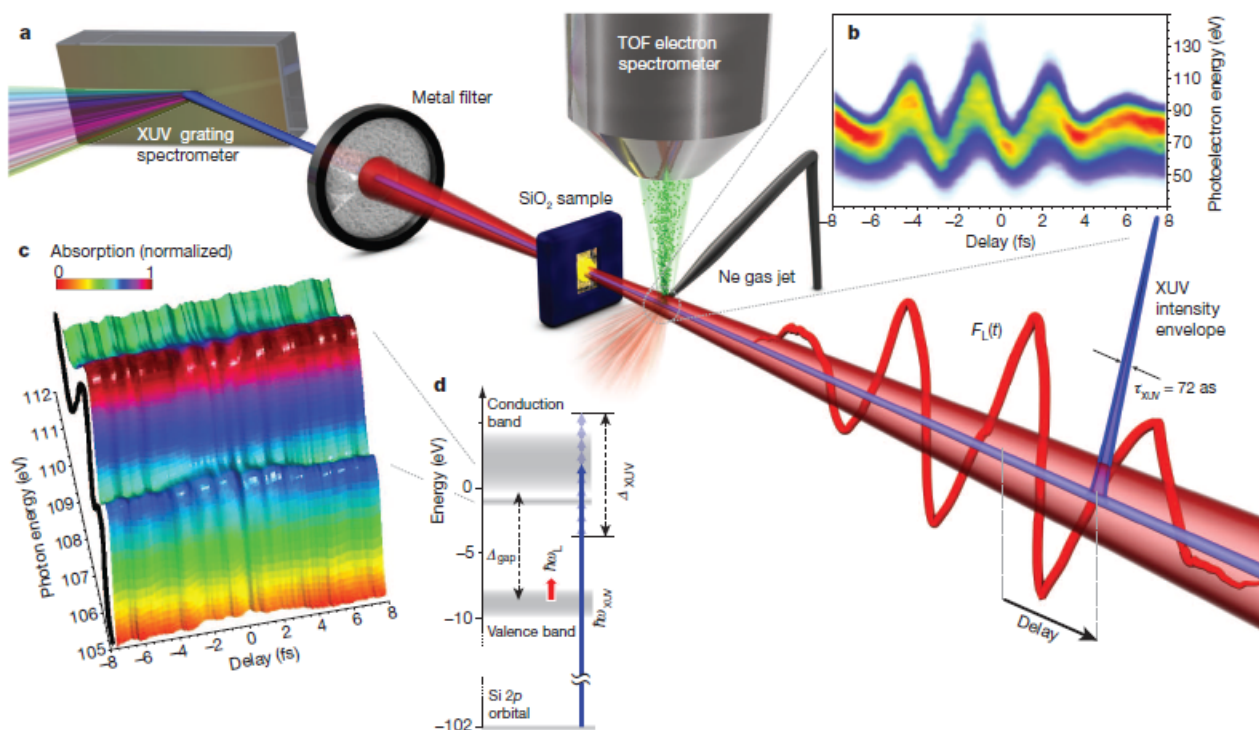
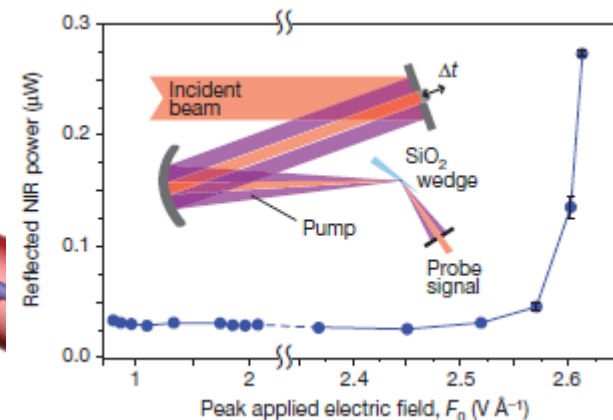


Figure 1 | Simultaneous attosecond absorption and streaking spectroscopy. a, Schematic illustration of the experimental set-up. TOF, time of flight. b, Attosecond streaking spectrogram of the 72-attosecond (full-width at half maximum) isolated XUV pulse and a near-single-cycle NIR pulse used in the experiments. The spectrogram was recorded by measuring the energy spectrum of photoelectrons released by the XUV pulse into the NIR field as a function of NIR–XUV delay. c, Attosecond transient absorption spectroscopy of a

125-nm-thick SiO₂ membrane in the range 105–112 eV as a function of delay between the sub-100-attosecond XUV pulse and the NIR laser pulse with a delay step of $\Delta t_{\text{delay}} = 100$ as (the black line shows the synchrotron-XANES absorption data²⁴ for comparison). d, Schematic energy level diagram of SiO₂. The blue arrow represents the XUV absorption from Si L-states to the SiO₂ conduction band. The 9-eV bandgap between valence and conduction band exceeds the NIR photon energy by a factor of 6, as indicated by the red arrow.

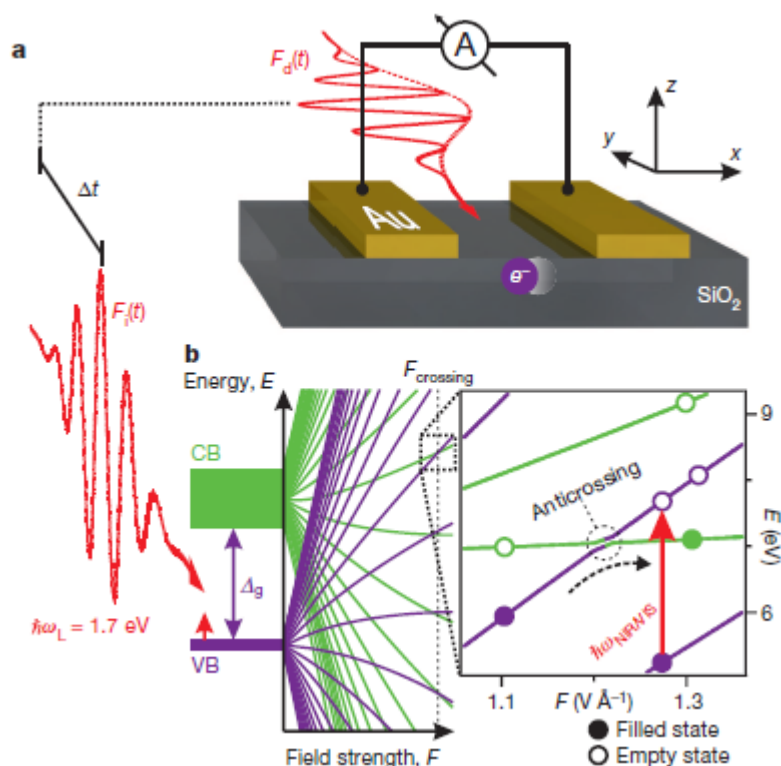
ブリュスター角で入射したパルスの反射率のレーザー強度による変化



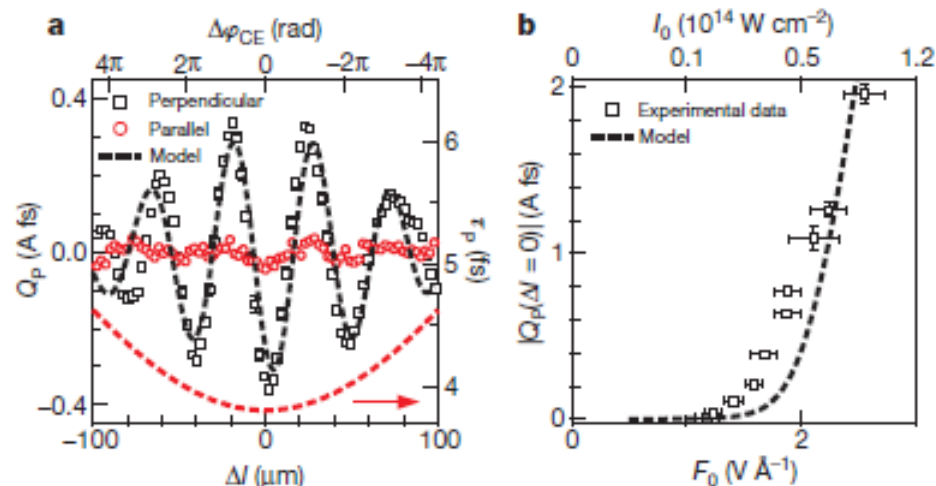
Optical-field-induced current in dielectrics

Agustin Schiffrin^{1†}, Tim Paasch-Colberg¹, Nicholas Karpowicz¹, Vadym Apalkov², Daniel Gerster³, Sascha Mühlbrandt^{1,3}, Michael Korbman¹, Joachim Reichert³, Martin Schultze^{1,4}, Simon Holzner¹, Johannes V. Barth³, Reinhard Kienberger^{1,3}, Ralph Ernstorfer^{1,3,5}, Vladislav S. Yakovlev^{1,4}, Mark I. Stockman² & Ferenc Krausz^{1,4}

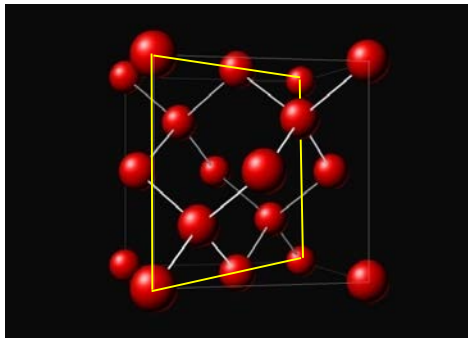
Nature 493, 70(2013, Jan.3)



パルス光により誘電体中に
流れるカレント

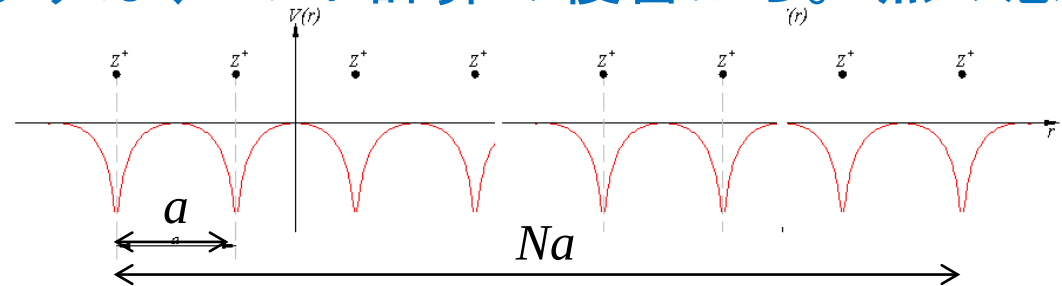


1. 線形光応答の実時間計算
2. 高強度パルス光と物質の相互作用(原子・分子)
3. 固体中の電子ダイナミクス計算
4. 量子力学の出発した巨視的電磁気学の第一原理計算



結晶中での電子ダイナミクス計算

まずは、バンド計算の復習から。 k 点の意味



周期ポテンシャルを持つ
シュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \phi_i(x) = \varepsilon_i \phi_i(x)$$

$$V(x+a) = V(x)$$

周期境界条件

$$\phi_i(x+Na) = \phi_i(x)$$



ブロッホの定理

$$\phi_i(x) = e^{ikx} u_{nk}(x) \quad u_{nk}(x+a) = u_{nk}(x)$$

$$k = 2\pi \frac{m}{N}, \quad m = 0, 1, \dots, N-1$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d}{dx} + ik \right)^2 + V(x) \right\} u_{nk}(x) = \varepsilon_{nk} u_{nk}(x)$$

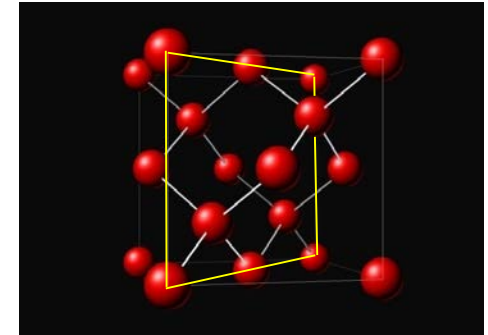
領域 $0 < x < Na$ の計算
 $\Rightarrow N$ 個の k 点に対する
 1つの単位胞の計算
 (領域 $0 < x < a$)

光が照射したときの結晶中の電子ダイナミクス

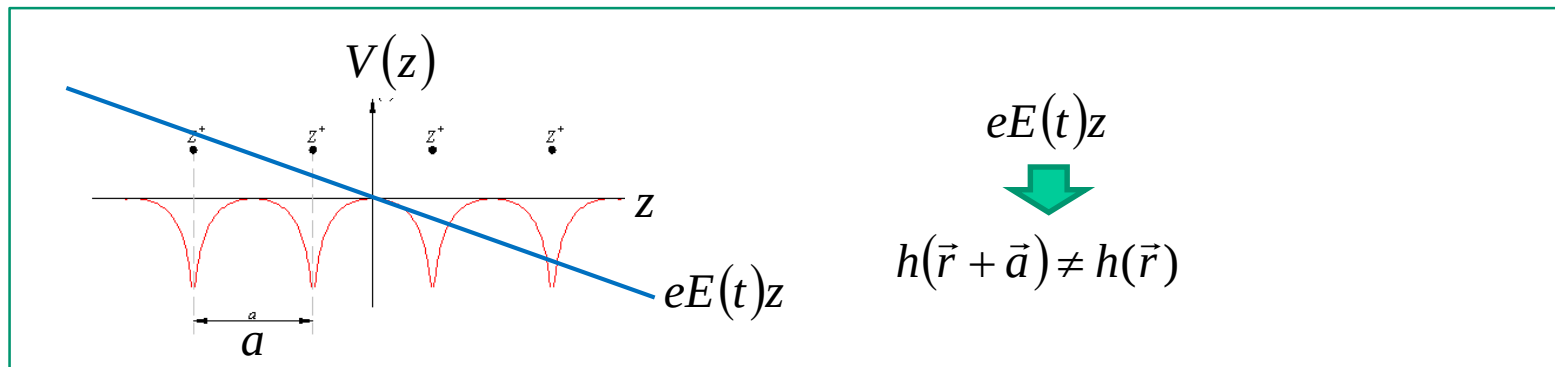
光の波長は、原子のサイズよりもはるかに長い。

— 長波長極限、双極近似 —

空間的に一様な電場中での電子の運動を考える。



Length gaugeでは、ハミルトニアンの周期性を壊してしまう。



一様電場は、時間の関数であるベクトルポテンシャルを用いて表すこともできる。(Velocity gauge)

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$$\phi = E(t)z \quad \Leftrightarrow \quad \vec{A}(t) = c \int^t dt' E(t') \hat{z}$$

一様電場は、時間の関数である
ベクトルポテンシャルを用いて
表すこともできる。(Velocity gauge)

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$$\phi = E(t)z \quad \Leftrightarrow \quad \vec{A}(t) = c \int^t dt' E(t') \hat{z}$$

このゲージを用いると、
ブロッホの定理が使える。

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

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

時間に依存するブロッホ関数(バンド計算)

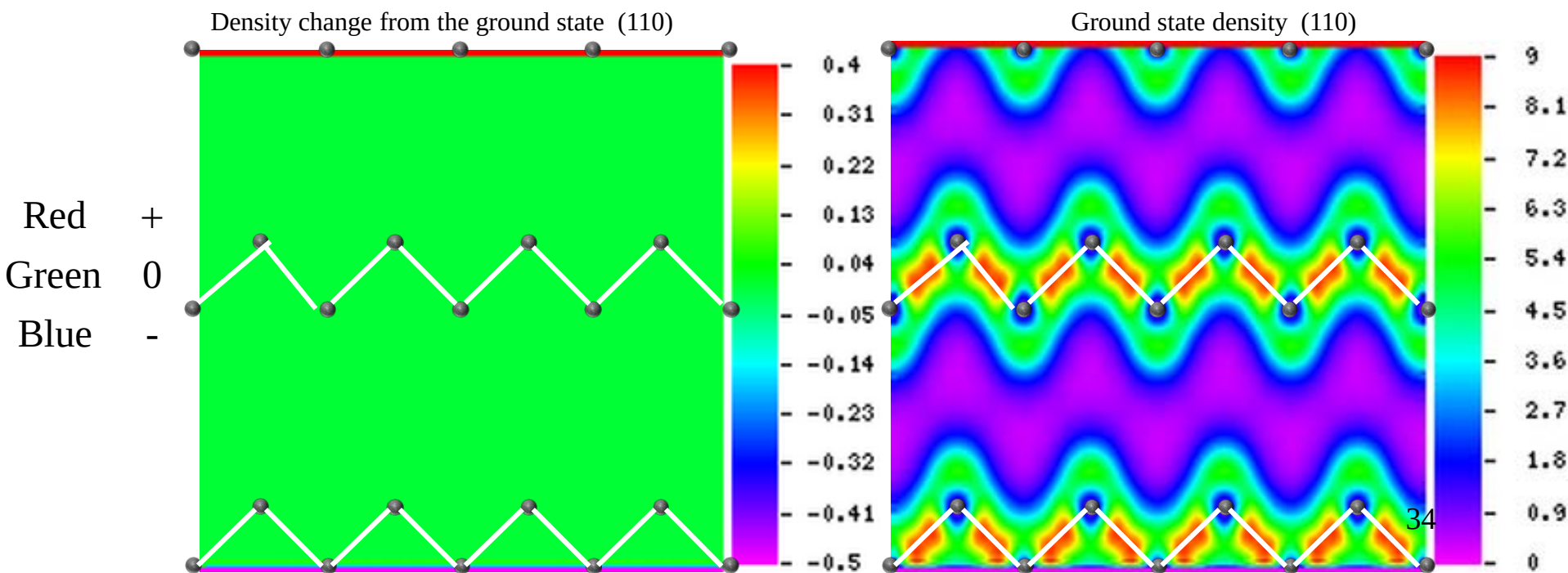
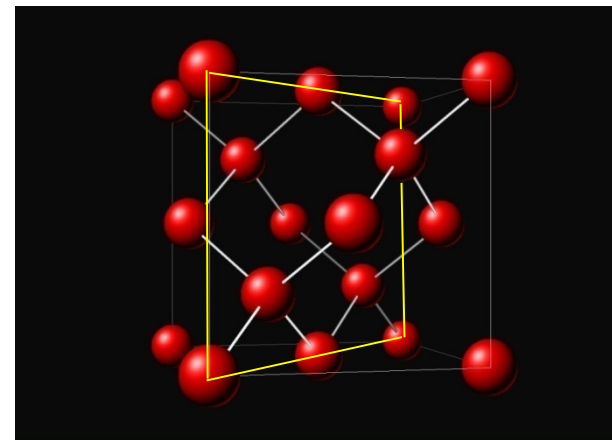
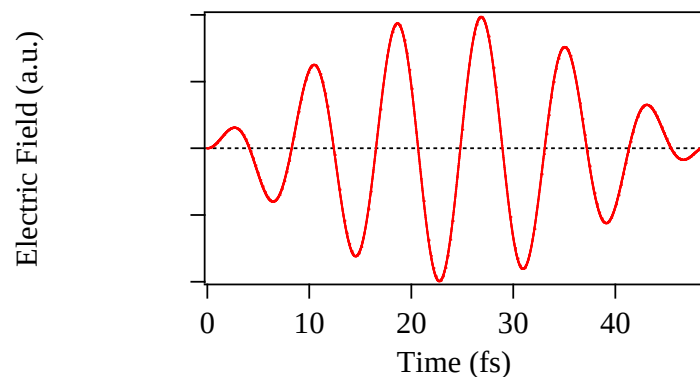
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{n\vec{k}}(\vec{r}, t) = \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} + i\vec{k} - \frac{e}{c} \vec{A}(t) \right)^2 + V(\vec{r}, t) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}, t)$$

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{nk} |u_{n\vec{k}}(\vec{r}, t)|^2$$

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

Si結晶にパルス光を入射した際に起こる電子ダイナミクス

$I = 3.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, $T = 50 \text{ fs}$, $\hbar\omega = 0.5 \text{ eV}$
Laser photon energy is much lower than direct bandgap.



線形応答計算： 誘電率の実時間計算

電場により結晶中に
誘起された電流は、
電気伝導度や誘電率
の情報をもたらす。

$$J(t) = \int_0^t dt' \sigma(t-t') \left(-\frac{1}{c} \frac{dA}{dt} \right)$$

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

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega}$$

t=0に激力を加えた後流れる電流を調べると、...

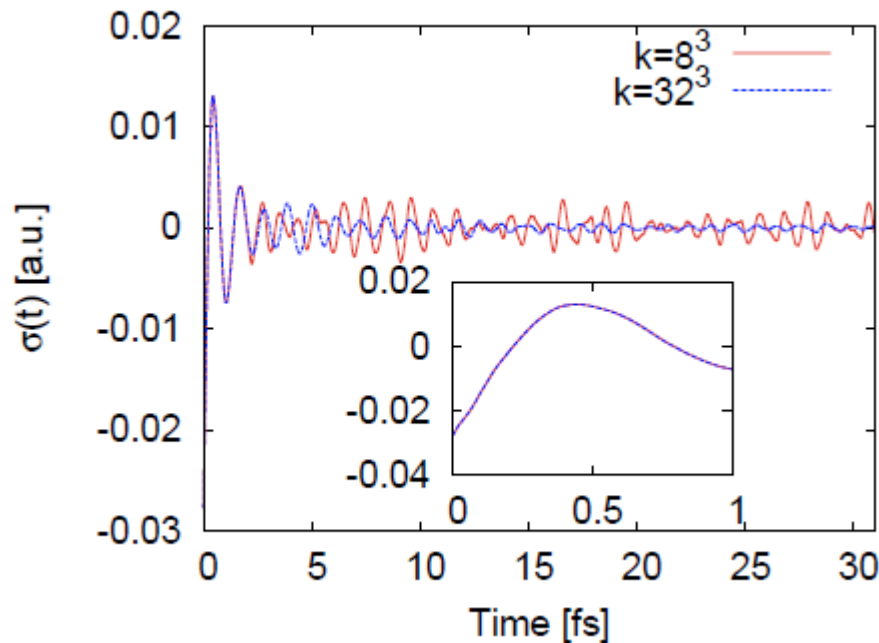
$$E(t) = k\delta(t), \quad A(t) = -kc\theta(t)$$

$$J(t) = k\sigma(t)$$

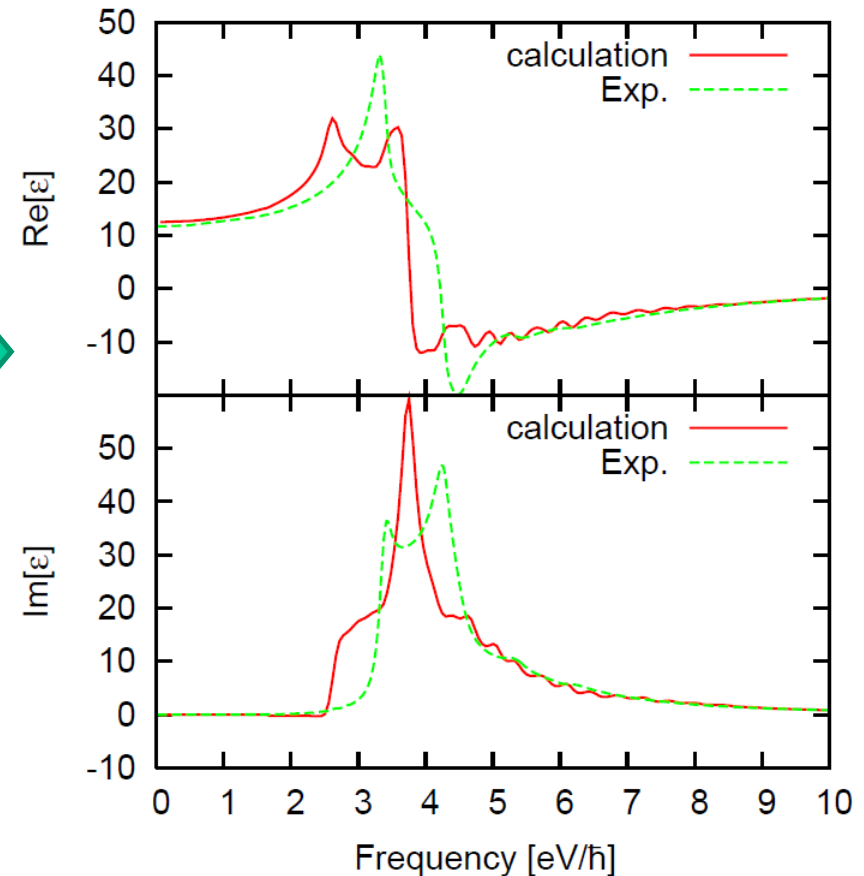
Si結晶の誘電関数: TDDFT (ALDA)

t=0に激力を加えた後に
生じるカレントの時間変化

$$J(t) = k\sigma(t)$$



$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega}$$



TDDFT (ALDA) は、十分正確な誘電関数を与えない。.. 36

GW approx. + Bethe-Salpeter

Most successful but
Beyond Kohn-Sham
framework

Dots: experiment
Dash-dotted: RPA
Solid: Bethe-Salpeter

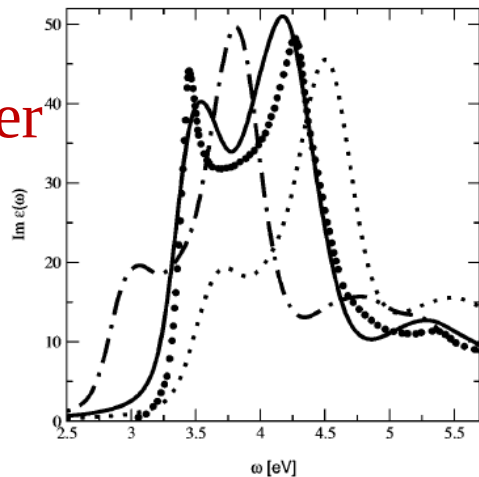
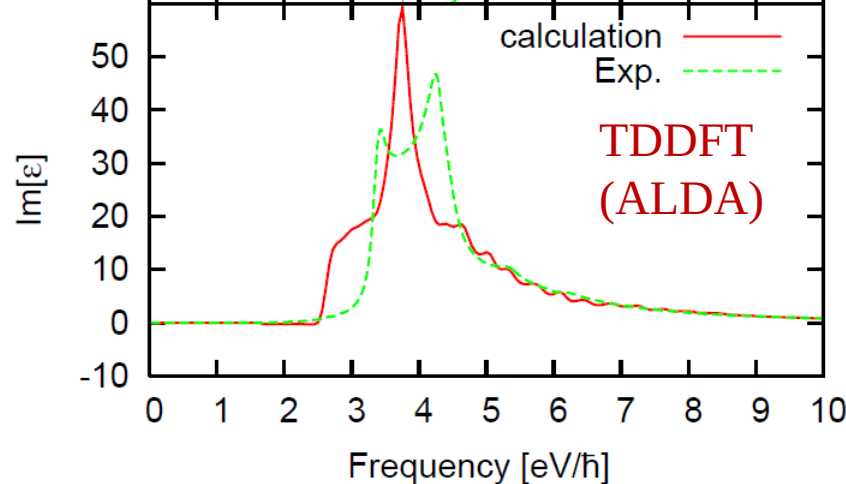
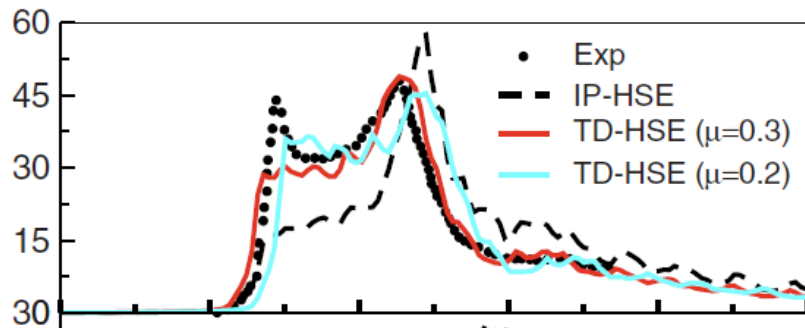


FIG. 5. Silicon absorption spectrum [$\text{Im}(\epsilon_M)$]: ●, experiment (Lautenschlager *et al.*, 1987); dash-dotted curve, RPA, including local field effects; dotted curve, GW-RPA; solid curve, Bethe-Salpeter equation.

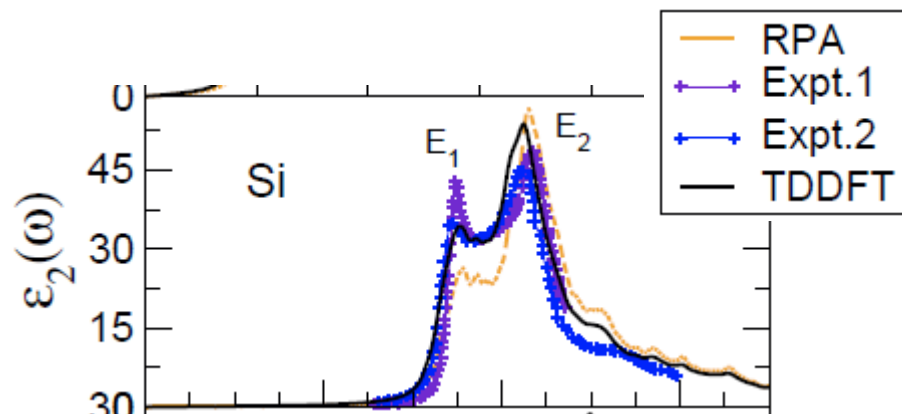
G. Onida, L. Reining, A. Rubio,
Rev. Mod. Phys. 74(2002)601.



TDDFT with hybrid (nonlocal) functional



Good results for small gap materials,
Less satisfactory for large gap materials.
J. Paier, M. Marsman, G. Kresse,
Phys. Rev. B 78, 121201 (2008)



PRL107, 186401 (2011)

S. Sharma, J.K. Dewhurst, A. Sanna, E.K.U. Gross,
Bootstrap approx. for the exchange-correlation kernel
of time-dependent density functional theory

Limited to linear response regime.

今日の話は、光科学

ふつうは、

電磁気学

巨視的電磁場に対する
マクスウェル方程式
 E, D, B, H

構成方程式

$$D = D[E] = \varepsilon(\omega)E$$

量子力学

線形感受率(誘電率など)
に対する摂動計算
 $\varepsilon(\omega)$

光の強度が増すにつれて、電子応答の非線形性が増す。

非線形感受率を使えば、まだ電磁気学の中にとどまれる。。

$$D = D[E] = \varepsilon(\omega)E + 4\pi\chi^{(2)}E^2 + 4\pi\chi^{(3)}E^3 + \dots$$

極限的な光強度では



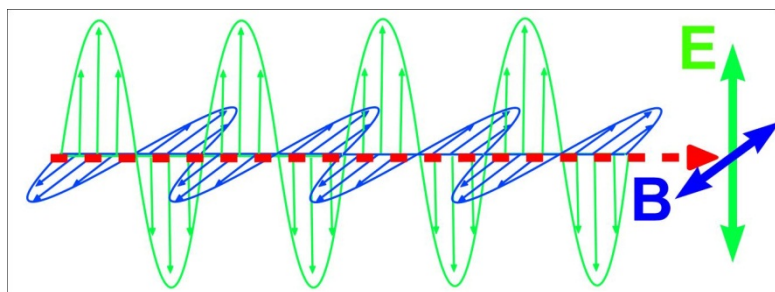
マクスウェル方程式とシュレディンガー方程式が分離しなくなるので、
結合して解くことが必要

1. 線形光応答の実時間計算
2. 高強度パルス光と物質の相互作用(原子・分子)
3. 固体中の電子ダイナミクス計算
4. 量子力学の出発した巨視的電磁気学の第一原理計算

光電磁場のダイナミクスと、電子ダイナミクスを同時に解くには・・・

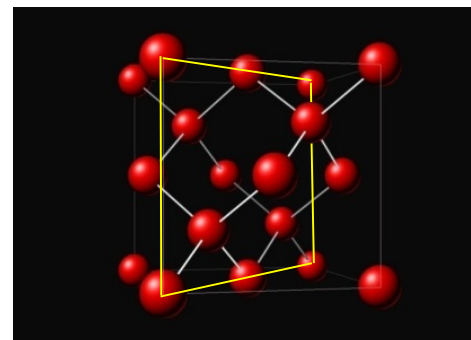
物質中の光伝播
(マクスウェル方程式)

$$E(\vec{r}, t), \quad B(\vec{r}, t)$$



光電場による電子ダイナミクス
(時間依存Kohn-Sham方程式)

$$\psi_i(\vec{r}, t)$$



光の波長[μm]と電子ダイナミクスの空間スケール[nm]は大きく異なっている。



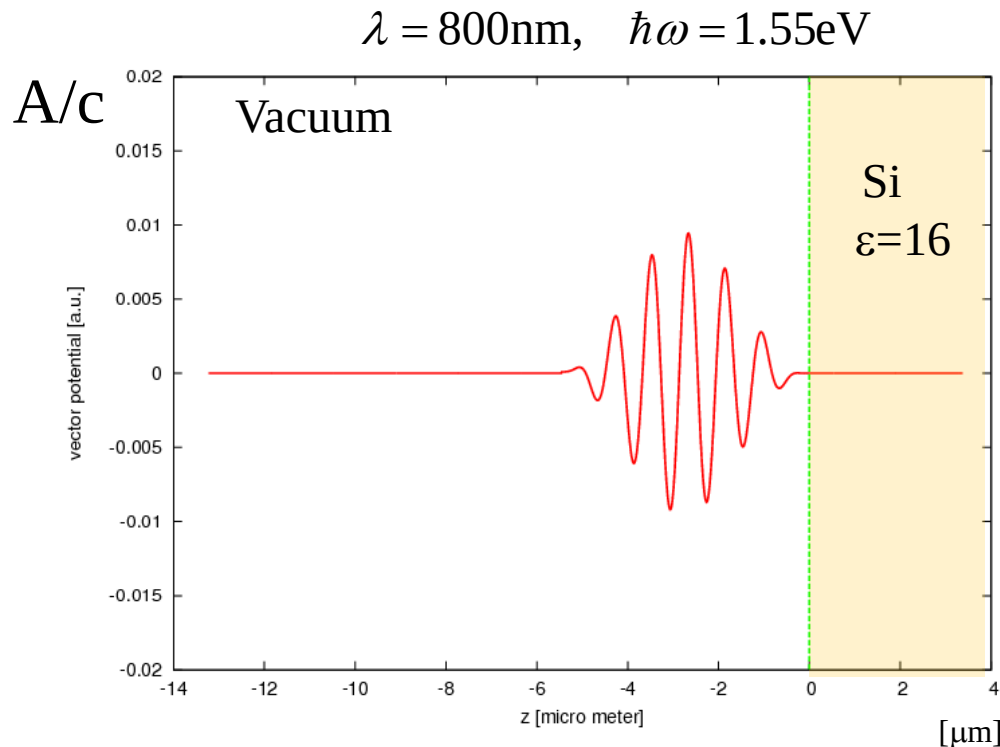
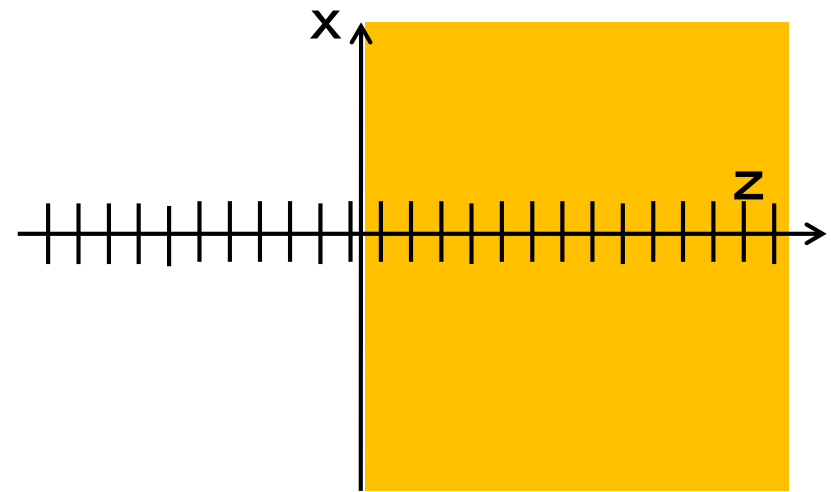
マルチスケール計算

パルス光がSi結晶に垂直入射

マクスウェル方程式(波動方程式)

$$\frac{\varepsilon(z)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} A(z,t) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} A(z,t) = 0$$

パソコンで1分とかからない計算



屈折率と誘電率

$$n = \sqrt{\varepsilon}$$

反射率

$$R = \left(\frac{1-n}{1+n} \right)^2$$

物質中の位相速度

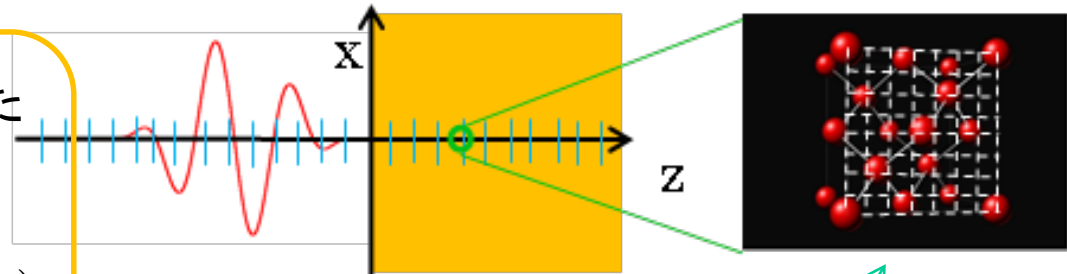
$$v = \frac{c}{n}$$

量子力学から光伝播を解きあげるには・・・

K. Yabana, T. Sugiyama, Y. Shinohara, T. Ohtobe, G.F. Bertsch, Phys. Rev. B85, 045134 (2012)

巨視的格子点 (μm) 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

$J(Z, t)$

$A(Z, t)$

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

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

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

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

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

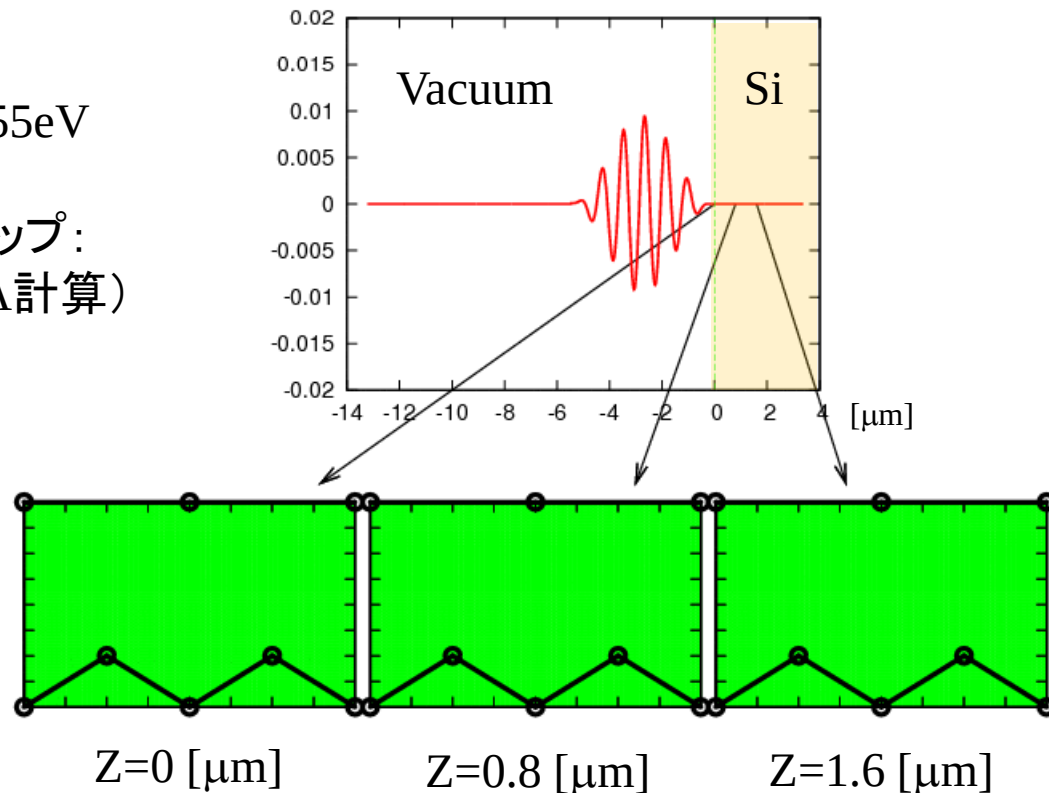
弱い光パルス：線形応答領域 (電磁場と電子ダイナミクスが分離する場合)

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

光の振動数: 1.55eV

直接バンドギャップ:
2.4eV(LDA計算)

1000コア
10時間

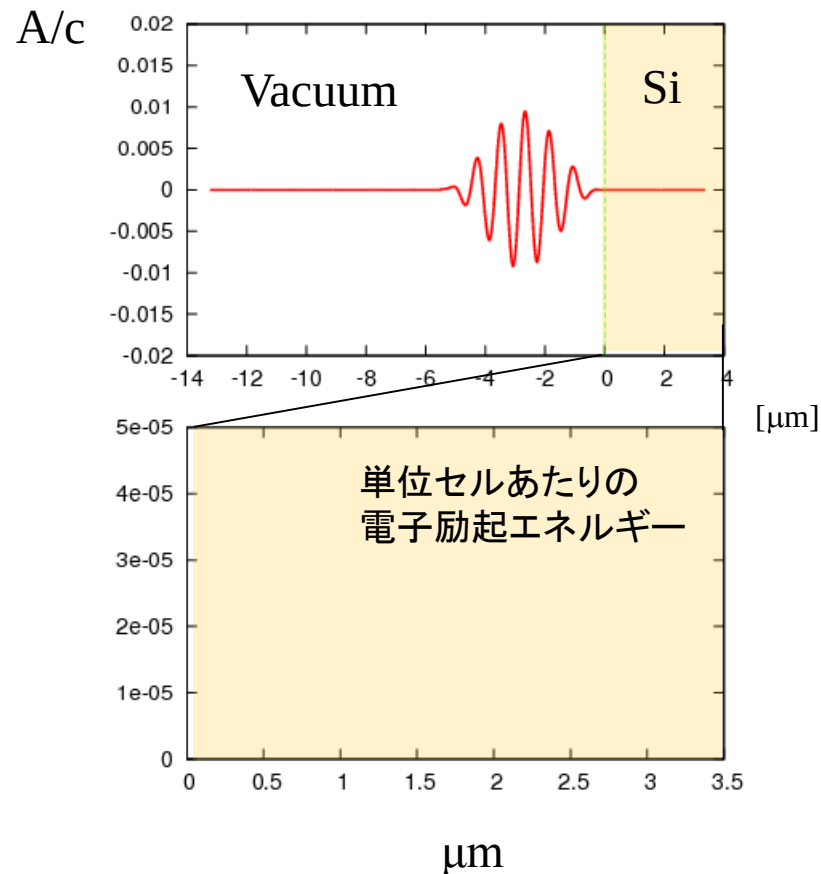


弱い光パルス：線形応答領域 (電磁場と電子ダイナミクスが分離する場合)

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

光の振動数: 1.55eV

直接バンドギャップ:
2.4eV(LDA計算)

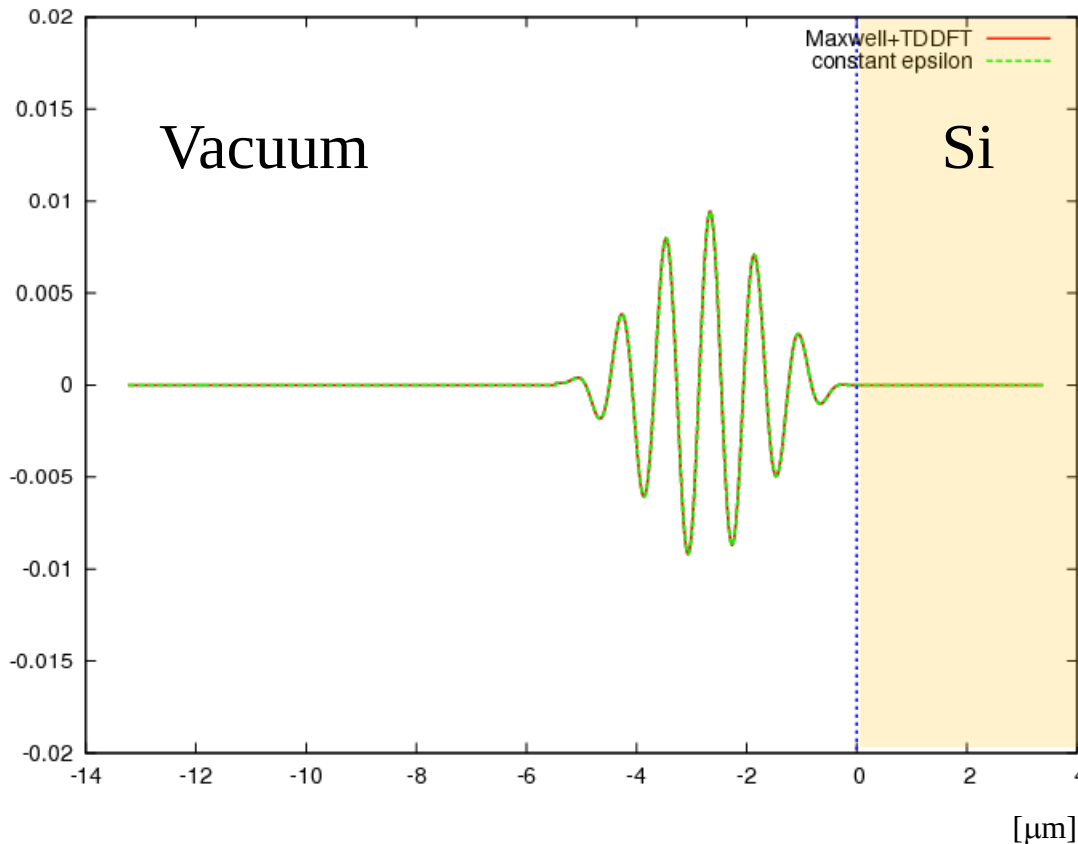


Maxwell+TDDFT vs Maxwell only (constant ϵ)

Red = Maxwell + TDDFT

Green = Maxwell $\frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} A(z,t) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} A(z,t) = 0 \quad \epsilon = 16$

A/c



In linear regime,
dispersion of dielectric function
Induces

Phase velocity vs group velocity

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}} \quad v_g = \frac{c}{\sqrt{\epsilon} \left(1 + \frac{\omega}{2\epsilon} \frac{d\epsilon}{d\omega} \right)}$$

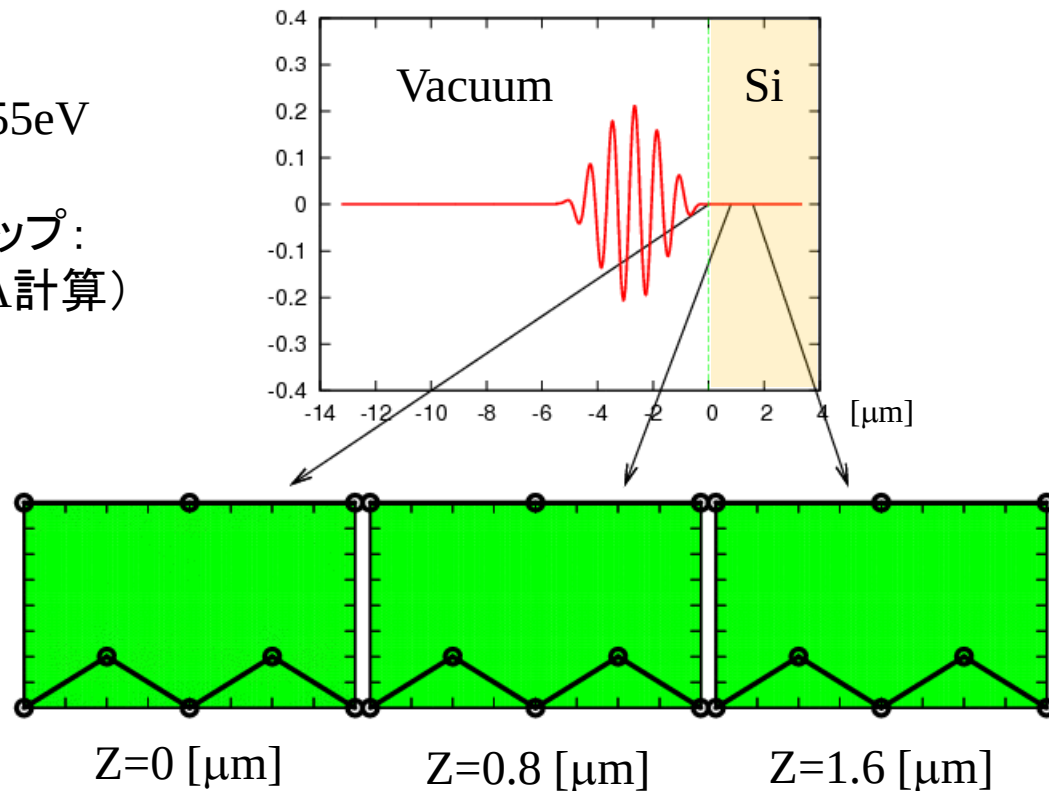
Chirp effect is also seen

やや強い光パルス: 非線形励起を伴う場合
(電磁場と電子ダイナミクスは分離できない)

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

光の振動数: 1.55eV

直接バンドギャップ:
2.4eV(LDA計算)

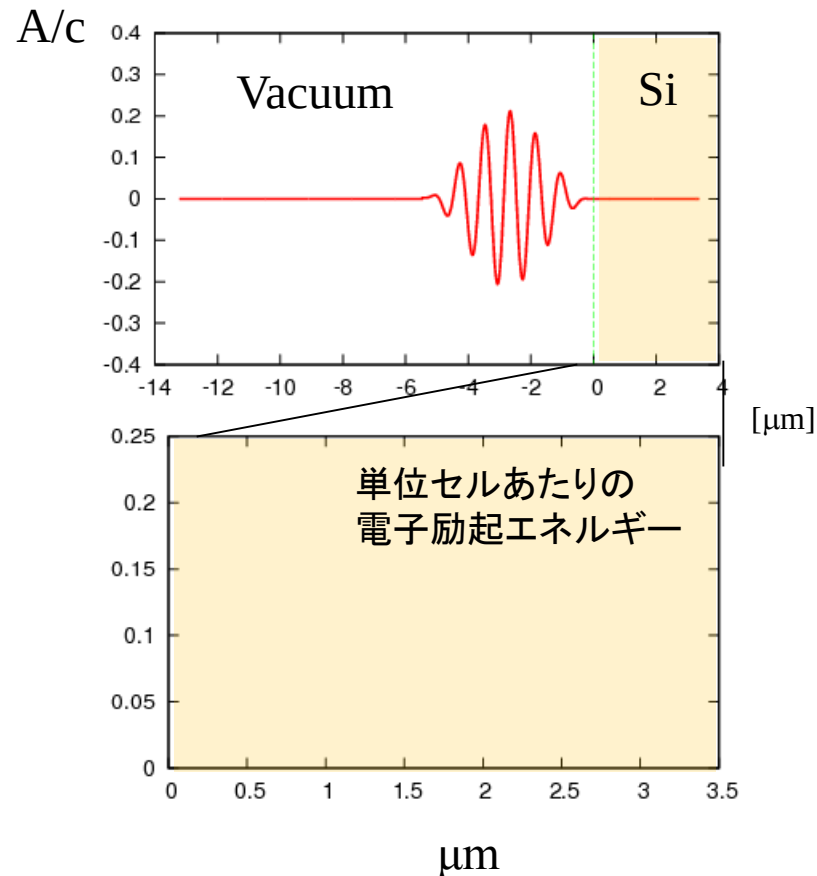


やや強い光パルス: 非線形励起を伴う場合 (電磁場と電子ダイナミクスは分離できない)

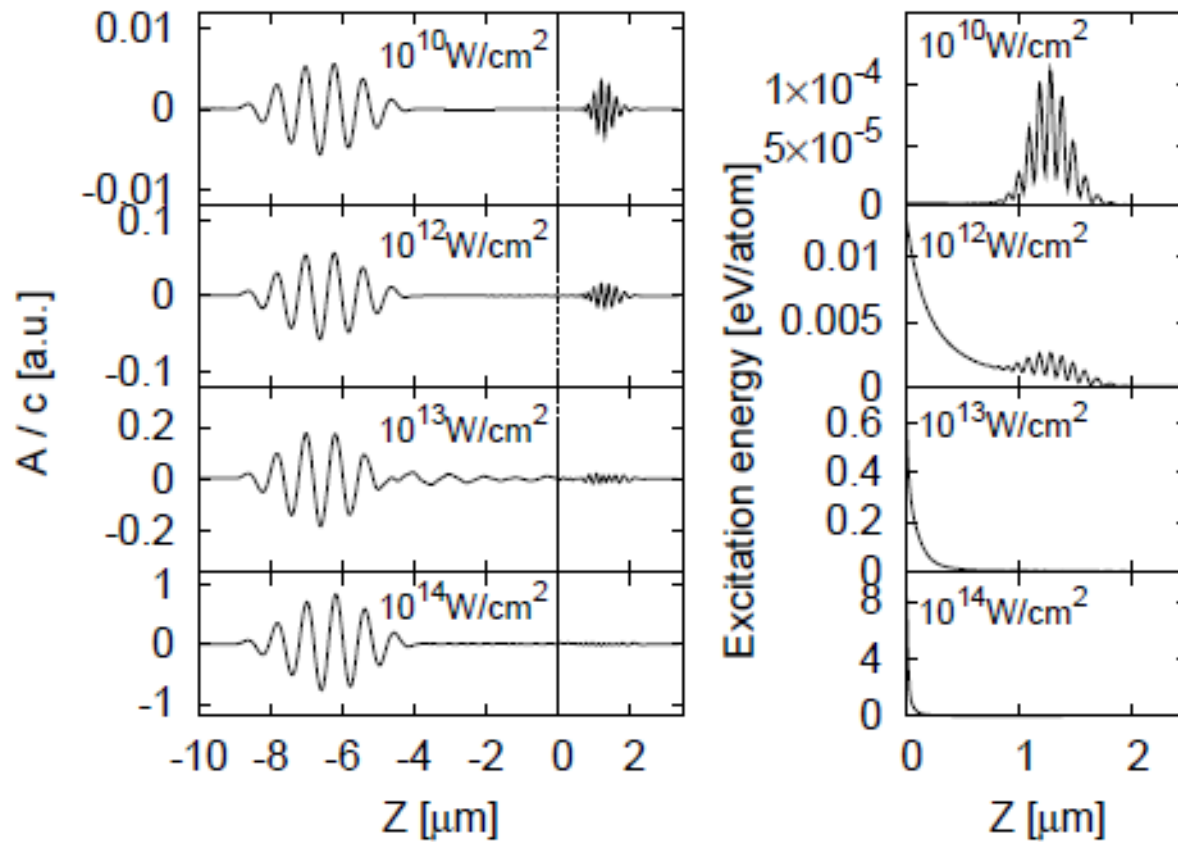
$$I = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$$

光の振動数: 1.55eV

直接バンドギャップ:
2.4eV(LDA計算)

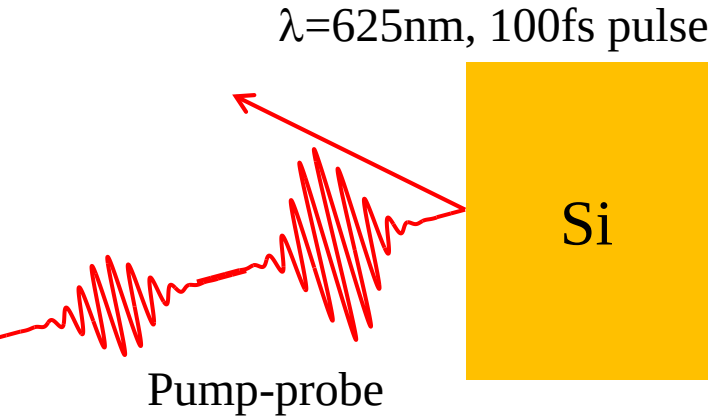


さまざまな強度のパルス光が入射した後の 透過波・反射波と、電子へのエネルギー移行

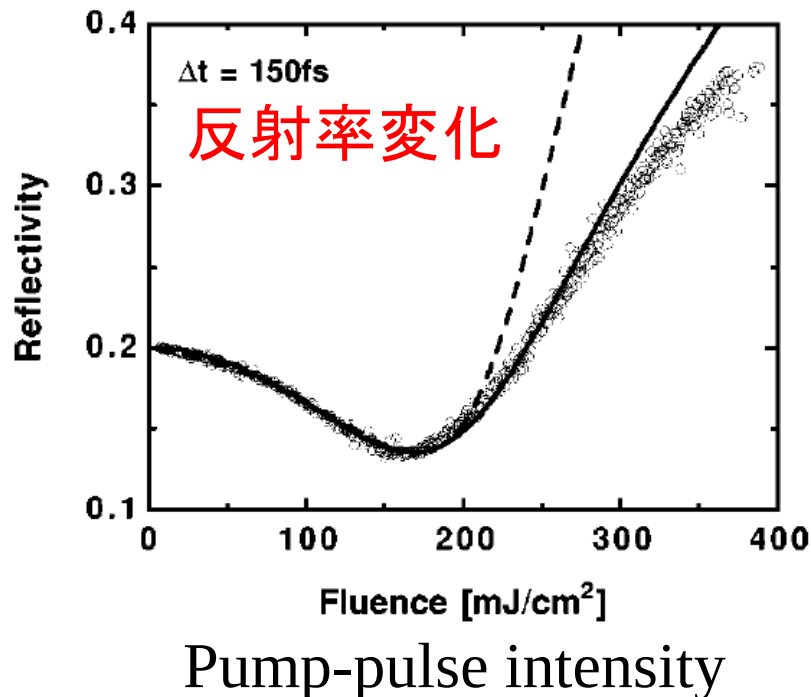


誘電体表面での高密度電子・ホール生成による誘電率変化

K. Sokoowski-Tinten, D. von der Linde,
Phys. Rev. B61, 2643 (2000)



強いポンプ光が誘電体表面に高密度な電子・ホールを生成し、弱いプローブ光が誘電率変化を観測する。



ドルーデ模型を用いたフィッティング

$$\varepsilon(n_{ph}) = \varepsilon_{gs} - \frac{4\pi e^2 n_{ph}}{m^*} \frac{1}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau} \right)}$$

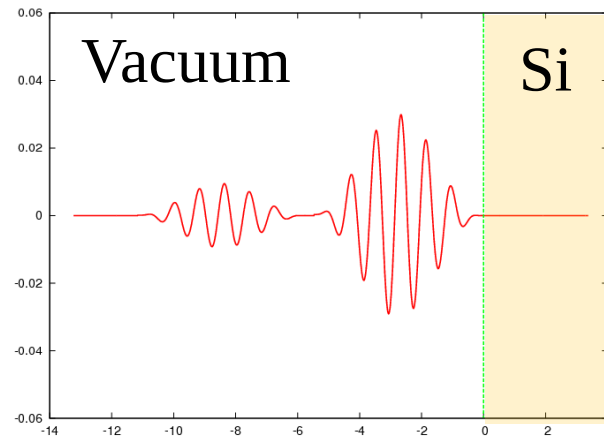
$$m^* = 0.18, \tau = 1\text{fs}$$

励起キャリアは金属的に振る舞う。

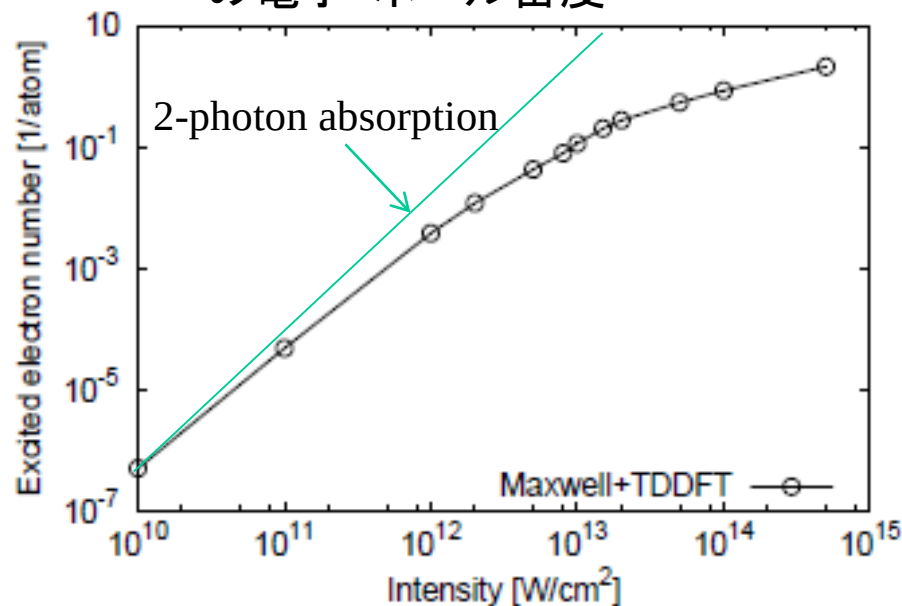
“Numerical Pump-Probe Experiment”

$$I=1 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2,$$

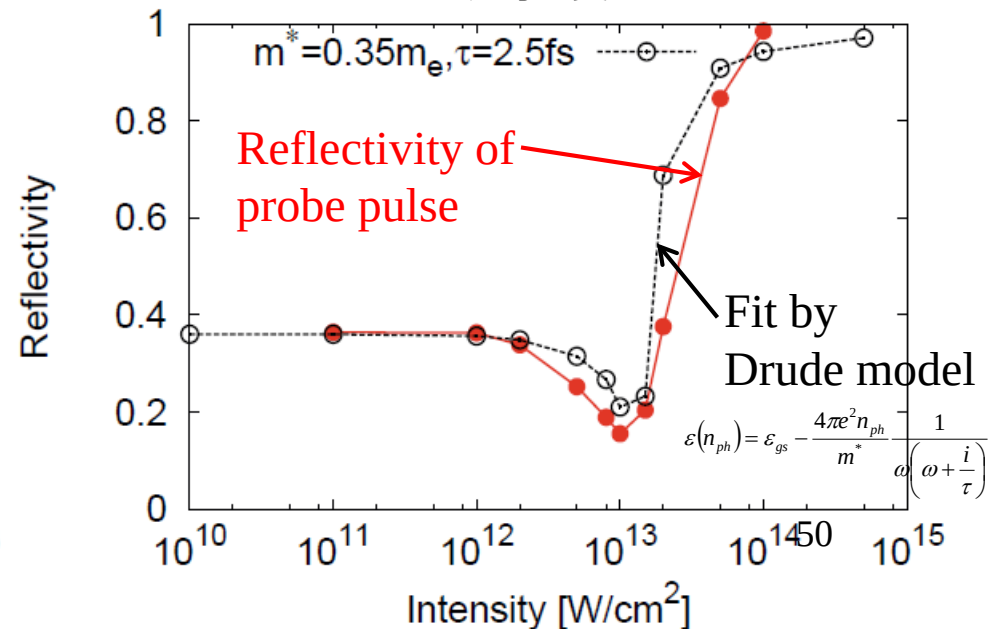
$$h\nu=1.55 \text{ eV}$$



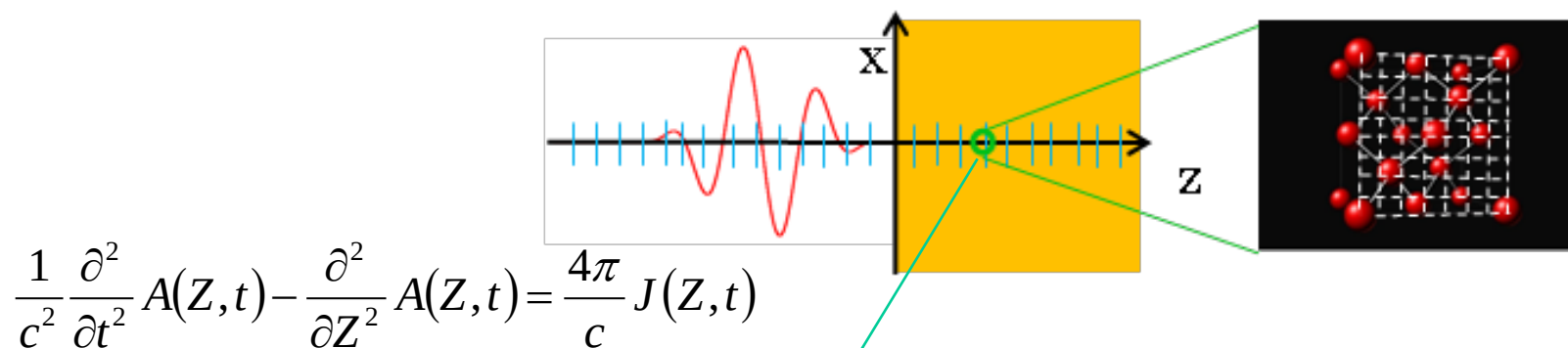
ポンプ光により生じた固体表面
の電子・ホール密度



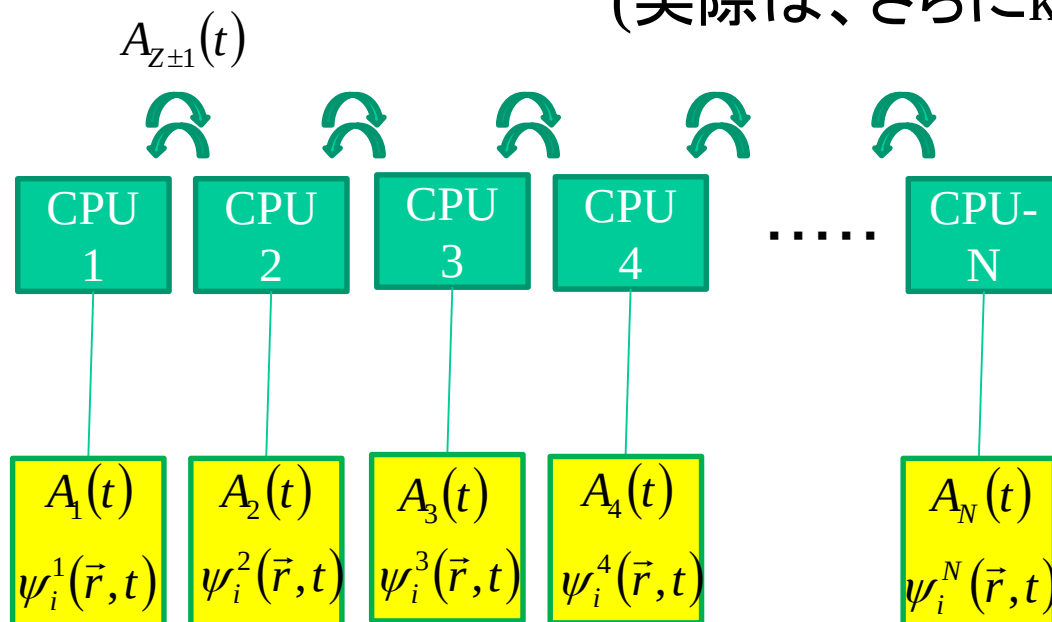
プローブ光反射率の
ポンプ光強度依存性



巨視的格子点毎の計算は、自然な並列化の対象



各々の巨視的格子点の電子ダイナミクスは、ほぼ独立に計算可能.
(実際は、さらにk点についても並列化)

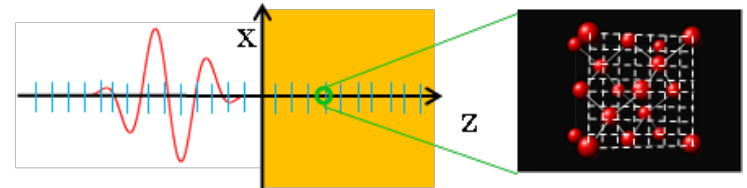


マクスウェル方程式の計算のために、隣接ノードとベクトルポテンシャルの情報を交換

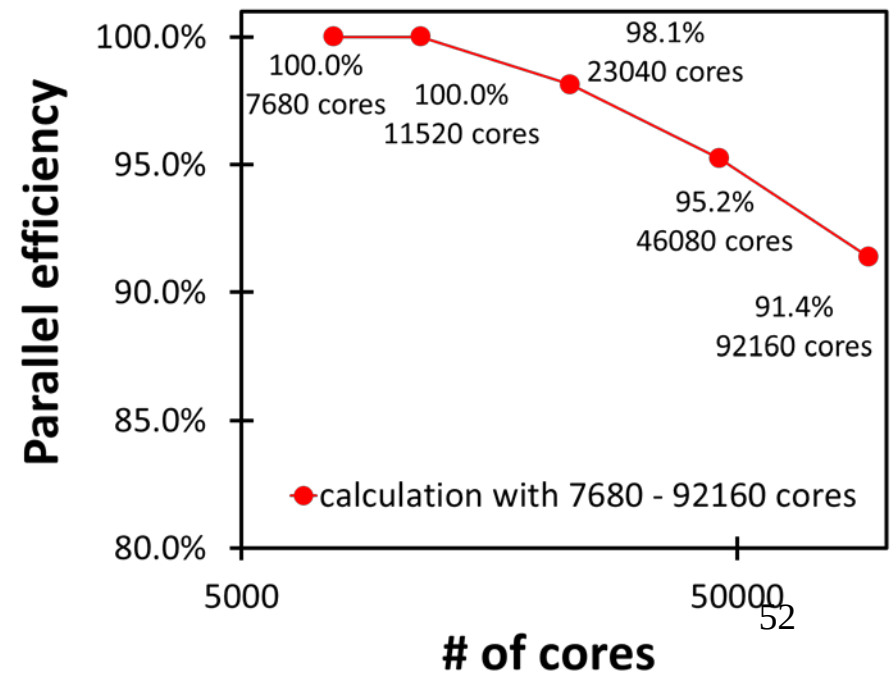
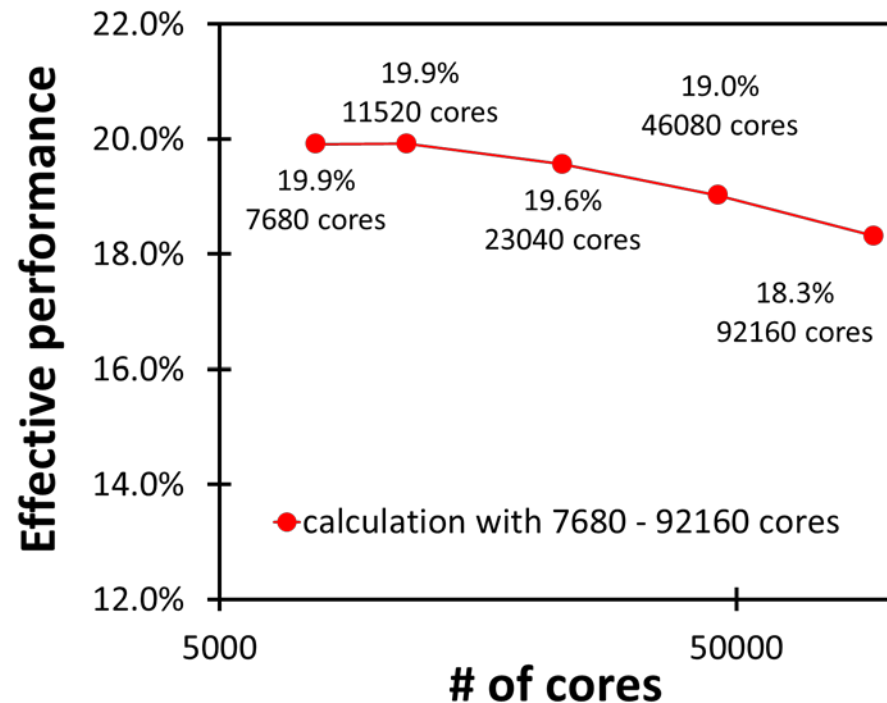
各ノード内では、電子ダイナミクスを独立に計算.

実効効率・並列化効率

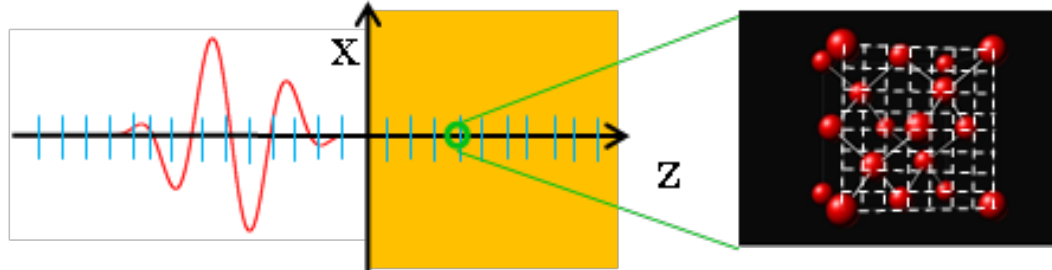
1,000 cores, 10 hours (SGI Altix, U. Tokyo)
20,000 cores, 20 min (K-computer, Kobe)
macroscopic grid: 256
microscopic grid: 16^3
k-points $8^3 \rightarrow 80$ (too small)
time step: 16,000



Performance at K-Computer in Kobe (in early access)



今後必要となる計算資源



現在は、1次元のマクスウェル方程式

Si, diamond:

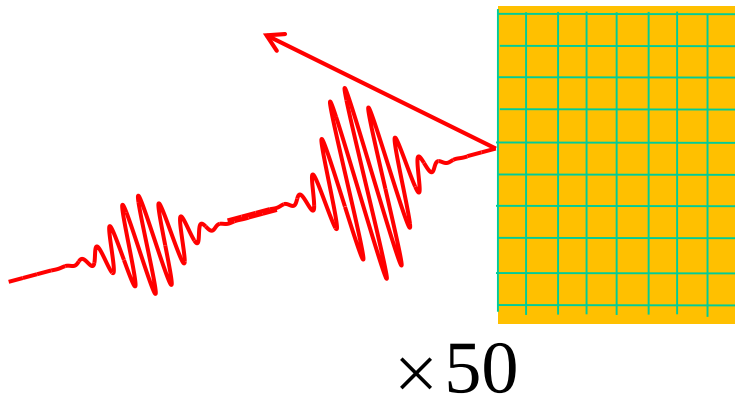
1,000 cores, 10 hours

20,000 cores, 20 min (K-computer, Kobe)

SiO₂ (α -quartz)

30,000 cores, 2 hours

斜め入射では、2次元計算が必要



3次元計算

- パルス光の自己収束
- 円偏光
- ナノ構造

巨視的格子点が 100^3 オーダー
 $\times 1,000$

まとめ

原子核・物質科学の広い分野で、平均場描像に基づく記述はさまざまな現象の理解の基本をなしている。

Hartree-Fock理論・密度汎関数理論は、多体のハミルトニアンから1体ハミルトニアンを導く理論として発展してきた。

特に密度汎関数理論は、エネルギー汎関数を精密化することで、物質の性質を高い精度で記述できる枠組みとして応用上重要となっている。

系に外場が働く場合のダイナミクスを記述する理論として、時間依存密度汎関数理論がある。

時間依存密度汎関数理論は、線形応答と初期値問題という2つの異なる応用がなされ、それぞれ独自の発展を遂げている。

光と物質の相互作用を一定の精度でそこそこの計算機資源で記述する理論として、時間依存密度汎関数理論は重要な地位を占めている。