

# Vlasov 方程式に基づく金属の光吸収シミュレーション

谷 水城

東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻

## 1. 背景と概要

フェムト秒レーザーアブレーションは高強度光から電子へのエネルギー伝達に始まり、電子系のエネルギーが格子系へと次第に移行することで爆発が生じた結果、固体材料の表面に窪みを生じさせるテクニックである。ピコ秒以上に長いパルスレーザーを用いた場合には、加工痕近傍に熱の影響で変質が生じるが、フェムト秒レーザーではこれが抑制されることが知られている。しかし、材料に所望の加工を施すためには、職人の勘と経験に基づいてレーザー照射の条件を色々変えてテスト加工と計測を繰り返し行うことが必要とされ、数ヶ月から数年かかることも珍しくない。そこで、レーザー加工の学理を構築し、それに基づいてコンピュータシミュレーションによりサイバー空間でのテスト加工を高速に行うことが可能になれば、レーザー照射条件出しにかかる時間を大幅に短縮できることが見込まれる。そのためには、フェムト秒レーザー照射によるエネルギーの時空間ダイナミクスを明らかにすることが必要である。

ところが、光-電子エネルギー移行から加工痕が生じるまでに生じる過程は時間スケール・空間スケール共にマルチスケールであるため、多階層にまたがったモデリングが必要となる。まず我々は金属のフェムト秒加工の最初期過程である電子の光エネルギー吸収のモデリング方法を検討する。これにはプラズマモデルや連続体モデルを用いて記述することが一般的だが、温度が定義できない非平衡状態を記述することはできない。非平衡状態を記述するには時間依存密度汎関数理論(TDDFT)がよく用いられるが、多大な計算コストを必要とするため、現代のスーパーコンピュータを用いたとしてもレーザーパラメータ最適化に用いるのは困難である。そこで注目したいのが、原子核衝突や金属原子クラスターの光応答を計算するのに用いられる Vlasov-LDA 方程式<sup>1)</sup>である。本研究では、Vlasov-LDA 方程式を固体金属にも適用できるように、周期境界条件を課して計算コストの低い擬似粒子法を用いて解く手法を開発し、アルミニウムの電子の光エネルギー吸収量の評価では、TDDFT の 1/50 程度の計算時間で、TDDFT とよく一致する結果が得られることを明らかにした<sup>2)</sup>。

## 2. 定式化

時間依存密度汎関数理論の基礎方程式は時間依存 Kohn-Sham (KS) 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(r, t) = \mathcal{H}(r, t) \psi_n(r, t)$$

$$\mathcal{H}(r, t) = \frac{p^2}{2m} + V_{\text{eff}}[n_e](r, t)$$

である。ここに、 $\psi_n$  は KS 軌道、 $V_{\text{eff}}$  は電子密度  $n_e$  に依存する有効ポテンシャルで、原子核と電子の Coulomb ポテンシャルと電子間の Hartree ポテンシャルと Perdew-Zunger の局所密度近似 (LDA) 交換相関ポテンシャル<sup>3)</sup>と光電場の作るポテンシャル(電気双極子近似、長さゲージ)よりなる。電子密度  $n_e$  は

$$n_e(r, t) = \sum_n \psi_n(r, t) \psi_n^*(r, t)$$

密度演算子は

$$\rho(r, r', t) = \sum_n \psi_n(r', t) \psi_n^*(r, t)$$

により定義される。この時間発展は von-Neumann 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(t), \rho(t)]$$

により記述することができて、Wigner 変換を施せば  $\rho(t)$  は位相空間上の 1 体分布関数  $f(r, p, t)$  へと写像されて、 $\hbar \rightarrow 0$  の極限をとることにより  $f(r, p, t)$  の時間発展を記述する Vlasov-LDA 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r, p, t) = -\frac{p}{m} \cdot \nabla_r f(r, p, t) + \nabla_r V_{\text{eff}}[n_e](r, t) \cdot \nabla_p f(r, p, t)$$

が得られる。電子密度  $n_e$  と分布関数  $f(r, p, t)$  は

$$n_e(r, t) = \int f(r, p, t) d^3p$$

により結びつく。Vlasov-LDA 方程式で用いる有効ポテンシャル  $V_{\text{eff}}$  では、原子核と電子の間のクーロンポテンシャルの代わりに、Heine-Abarenkov 型の局所擬ポテンシャル<sup>4)</sup>を用いることで価電子のみを計算の対象とし、計算コストの削減を図る。各時刻での電流密度は

$$J(t) = \frac{1}{|\Omega|} \iint_{\Omega} \left(-e \frac{p}{m}\right) f(r, p, t) d^3r d^3p$$

で計算できる。ここに、 $|\Omega|$  は直方体の形をしたシミュレーションボックス  $\Omega$  の体積である。

### 3. 擬似粒子法

Vlasov-LDA 方程式を数値的に解くために、電子密度  $n_e$  とその汎関数は空間グリッドにより離散化する。ただし、 $f(r, p, t)$  を直接 6 次元空間のグリッド上で扱うと計算が大変なので、こちらは擬似粒子法を用いる。擬似粒子法では、 $N_e$  電子系の  $f(r, p, t)$  は  $N_{pp}$  個の擬似粒子の集合で近似し

$$f(r, p, t) = \frac{N_e}{N_{pp}} \sum_i^{N_{pp}} g_r[r - r_i(t)] g_p[p - p_i(t)]$$

とする。典型的には 1 電子あたり 1 万個のオーダーの擬似粒子を用意する必要がある。 $g_r, g_p$  は擬似粒子が位相空間の中で持っている重み分布で、それぞれ  $i$  番目の粒子の中心が  $r_i(t), p_i(t)$  となっていて、形状は標準偏差が  $\sqrt{2}\sigma_r, \sqrt{2}\sigma_p$  のガウス関数である。電子密度と電流密度は

$$n_e = \frac{N_e}{N_{pp}} \sum_i^{N_{pp}} g_r[r - r_i(t)]$$

$$J(t) = -\frac{1}{|\Omega|} \frac{N_e}{N_{pp}} \sum_i^{N_{pp}} e \frac{p_i(t)}{m}$$

で評価することができる。また、Vlasov-LDA 方程式自体は各擬似粒子についての Newton 方程式へと帰着され、

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m}, \dot{p}_i = - \int_{\Omega} V_{\text{eff}}(r) \nabla_{r_i} g_r(r_i - r) d^3r$$

を解けばいいということになる。数値積分は Verlet 法を用い、並列化は MPI を用いたプロセス並列のみで、各プロセスに均等に粒子とグリッド点を振り分ける。周期境界条件を課すので、シミュレーションボックスの外に擬似粒子が出てしまった場合は、反対側から戻ってくるようにし、Hartree ポテンシャルと原子核-電子間のポテンシャルは高速 Fourier 変換 (FFT) を使って計算する。

#### 4. 初期状態の準備

初期状態は Vlasov-LDA 方程式の定常解を与える、化学ポテンシャルを  $\mu$  とした Thomas-Fermi (TF) 方程式

$$\frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n_e(r)]^{2/3} + V_{\text{eff}}(r) = \mu$$

により求める。その手続きを第 1 図に示す。一旦  $n_e(r)$  を与えると  $V_{\text{eff}}(r)$  が決まるので、TF 方程式に代入すると、全電子数  $N_e$  になるように新しい  $\mu$  と  $n_e(r)$  を決めることができ、これを繰り返すことで、自己無撞着に解に到達できる。

```

1: procedure GROUND STATE PREPARATION
2:   (-Initialization-)
3:   initial guess of  $\mu$  and  $n_e^{\text{in}}$ 
4:
5:   (-Self-consistent determination of  $\mu$  and  $n_e$ -)
6:   while  $\Delta n > \epsilon$  ( $\epsilon = 10^{-7}$ ) do
7:     set pseudo-particle position  $\{\mathbf{r}_i\}$ 
8:      $\{\mathbf{r}_i\} \mapsto n_{\text{ps}}(\mathbf{r})$  using Eq. (25)
9:      $n_{\text{ps}} \mapsto V_{\text{eff}}[n_{\text{ps}}](\mathbf{r})$  using Eq. (33)
10:     $V_{\text{eff}}[n_{\text{ps}}](\mathbf{r}) \mapsto n_e$ 
11:    find appropriate  $\mu$ 
12:     $\Delta n = \int_{\Omega} d\mathbf{r} |n_e^{\text{in}}(\mathbf{r}) - n_e(\mathbf{r})|$ 
13:     $n_e^{\text{in}} = n_e$ 
14:   end while
15:
16:   (-Set Pseudo-particle Momenta-)
17:   for  $i = 1, N_{pp}$  do
18:     while  $p > p_f$  do
19:       random number  $p_x$  ( $0 \leq |p_x| \leq p_f$ )
20:       random number  $p_y$  ( $0 \leq |p_y| \leq p_f$ )
21:       random number  $p_z$  ( $0 \leq |p_z| \leq p_f$ )
22:        $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ 
23:     end while
24:      $\mathbf{p}_i = (p_x, p_y, p_z)$ 
25:   end for
26: end procedure

```

第 1 図: TF 方程式を解く部分の実装

While 文のところで自己無撞着に化学ポテンシャル  $\mu$  と電子密度  $n_e$  を求める。その次の for 文で、先ほど求めた電子密度を再現するように擬似粒子を配置させる。

十分に  $n_e(r)$  が収束したら、求めた  $n_e(r)$  を再現するように擬似粒子を配置する必要がある。その手続きを第 2 図に示す。  $n_e(r)$  はグリッド上で値を持っているので、そのグリッド近傍に擬似粒子を一様に分布するように擬似乱数で位置をばらつかせながら注意深く配置する。

```

1: procedure HOW TO SET PSEUDO PARTICLE POSITION
2:   (-# of Pseudo Particles around  $\mathbf{r}_s$ -)
3:   a sub-grid point  $\mathbf{r}_s = (x_s, y_s, z_s)$ 
4:   calculate  $n_e^{\text{imp}}(\mathbf{r}_s)$  by interpolation
5:   the number of pseudo particles  $n_e^{\text{imp}} \mapsto N_{\text{pp}}^{\text{local}}$ 
6:
7:   (-Distribute Pseudo Particles around  $\mathbf{r}_s$ -)
8:   for  $l = 1, N_{\text{pp}}^{\text{local}}$  do
9:     random number  $R_x$  ( $-0.5 \leq R_x \leq 0.5$ )
10:    random number  $R_y$  ( $-0.5 \leq R_y \leq 0.5$ )
11:    random number  $R_z$  ( $-0.5 \leq R_z \leq 0.5$ )
12:     $x_l = x_s + R_x L_x / N_{\text{imp}}^x$ 
13:     $y_l = y_s + R_y L_y / N_{\text{imp}}^y$ 
14:     $z_l = z_s + R_z L_z / N_{\text{imp}}^z$ 
15:     $l$ -th pseudo particle position is
16:     $\mathbf{r}_l = (x_l, y_l, z_l)$ 
17:   end for
18: end procedure

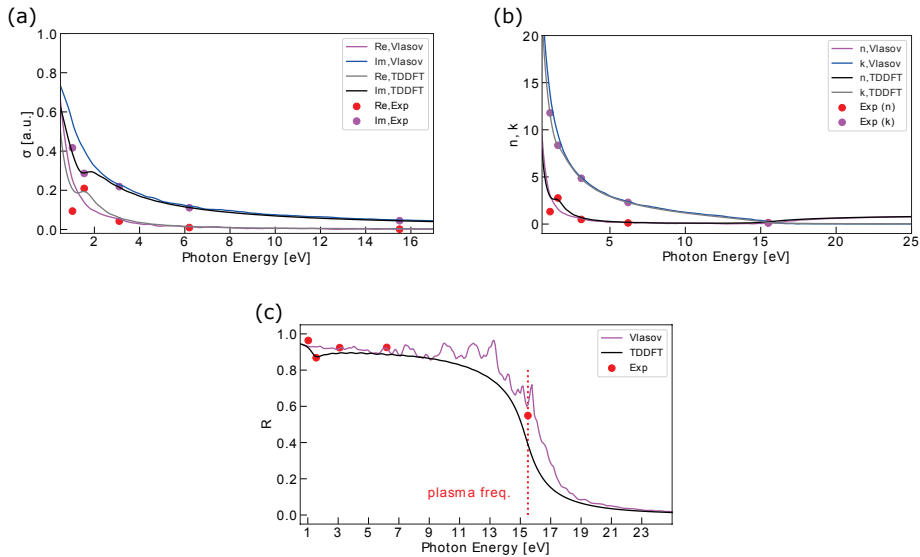
```

第2図： 擬似粒子の配置手続き

各グリッド上の局所電子密度から、何個の擬似粒子を置けばいいのかをまず計算する。次に、グリッド点を中心とする立方体(一辺はグリッド幅に等しい)中に擬似乱数を用いて一様に配置する。

## 5. 線形光学応答

計算の対象はバルクアルミニウムで、立方体の面心立方格子をシミュレーションボックスに取る。Vlasov-LDAのグリッド幅は0.5025 Å、擬似粒子の数は10000粒子/電子、幅は $\sigma_r = 0.5779$  Å、電子数は12個、時間刻み幅は0.0060475 asである。 $\sigma_r$ は以下に見る光学応答が2 eV-25 eVの領域でTDDFTと一致するように選んだ。MPIのプロセス数は64プロセスとする。TDDFTはオープンソースソフトウェアのSALMON<sup>5)</sup>を用いて計算し、グリッド幅は0.2871 Å、k空間は $48^3$ 個サンプリングし、時間刻み幅は0.036285 asである。MPIのプロセス数は7168プロセスとする。いずれの手法でも時刻  $t=0$  で全ての電子に小さな運動量を与えて、インパルス応答から光学スペクトルを計算することができる。線形光学応答の計算結果を第3図に示す。



第3図： 線形応答

(a) 光学伝導度：ピンクと青の実線がVlasov-LDAで計算した実部と虚部、灰色と黒の実線がTDDFTで計算した実部と虚部、赤とピンクのドットが実験値<sup>6)</sup>から参照した実部と虚部の値である。(b) 複素屈折率：ピンクと青の実線がVlasov-LDAで計算した屈折率と消衰係数、灰色と黒の実線がTDDFTで計算した屈折率と消衰係数、赤

とピンクのドットが実験値<sup>6)</sup>から参照した屈折率と消費係数の値である。(c)反射率：ピンクの実線がVlasov-LDAで計算したもの、黒の実線がTDDFTで計算したもの、赤のドットが実験値<sup>6)</sup>から参照したものである。実験値は全て1.03 eV (1200 nm), 1.2 eV (1030 nm), 1.55 eV (800 nm), 3.1 eV (400 nm), 6.2 eV (200 nm), and 15.5 eV (80 nm)の5点取ってきている。

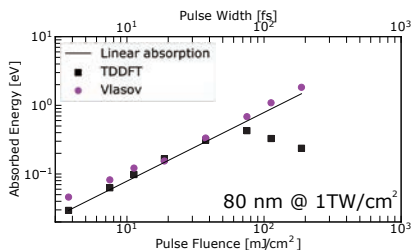
いずれもVlasov-LDAとTDDFTと実験値が概ね一致している。1.5 eV付近ではTDDFTの結果と実験値にバンド間遷移に由来する異常分散が見られるのに対して、Vlasov-LDAでは正常分散となっている。したがって、Vlasov-LDAではバンド間遷移は適切に捉えられないが、それ以外の光子エネルギー領域ではよくTDDFTと実験値を再現できている。

## 6. 光-電子エネルギー移行シミュレーション

レーザー電場は

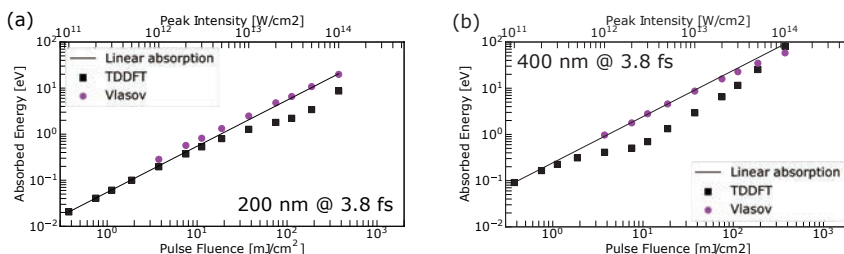
$$E(t) = E_0 \sin \left[ \hbar\omega \left( t - \frac{T}{2} \right) \right] \sin^2 \left( \frac{t\pi}{T} \right) \quad (0 \leq t \leq T)$$

という時間プロファイルを採用する。ここに、 $E_0$ は電場振幅、 $\hbar\omega$ は中心光子エネルギー、 $T$ はパルスの立ち上がりから立ち下がりまでの時間幅である。なお、パルス幅は強度の半値全幅(FWHM)では0.36T程度となる。エネルギーの吸収量はVlasov-LDAでもTDDFTでも全エネルギーの増分によって評価する。すなわち、レーザーパルス照射前後のエネルギーの増分を吸収したエネルギーとする。第4図に中心波長80 nm、ピーク強度 $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>の場合のエネルギー吸収量のパルス幅依存性を、第5図に中心波長200 nmおよび400 nm、パルス幅(FWHM)3.8 fsの場合のエネルギーの吸収量の光強度依存性を示す。



第4図：エネルギー吸収量のパルス幅依存性

中心波長80 nm、ピーク強度 $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>の場合について、ピンクの点がVlasov-LDAの結果、黒の点がTDDFTの結果を示しており、黒の実線はTDDFTの低フルエンス領域から線形吸収を仮定して外挿した補助線である。



第5図：エネルギー吸収量のパルス強度依存性

(a)が中心波長200 nm、(b)が中心波長400 nmで、いずれもパルス幅(FWHM)3.8 fsの場合について、ピンクの点がVlasov-LDA、黒の点がTDDFTの結果を示しており、黒の実線はTDDFTの低フルエンス領域から線形吸収を

仮定して外挿した補助線である。

まず中心波長 80 nm の場合、パルス幅 100 fs 以上では TDDFT の場合に線形吸収ではなくなるのに対して、Vlasov-LDA では線形吸収になっていることが見て取れる。TDDFT の場合はコヒーレントなバンド間遷移の振動によって長いパルスの場合に Rabi 振動のような現象が生じることが知られていて、今回の結果もこれに該当するものと考えられる。対照的に、線形応答でみたように、Vlasov-LDA ではバンド間遷移が入らないため長いパルスでも線形吸収となっていると理解できる。中心波長 200 nm および 400 nm の場合、TDDFT の場合に線形吸収ではなくなる強度領域があるのに対して、Vlasov-LDA では線形吸収になっていることが見て取れる。強度を上げていくと吸収量が回復することも併せて考えると、TDDFT で多くの電子が励起してしまったために吸収飽和が生じていると考えられる。Vlasov-LDA については線形応答やパルス幅依存性で見たようにバンド間遷移が入らないため吸収飽和が生じず、全ての強度領域にわたって線形吸収となっているものと理解できる。これらの光吸収シミュレーションは一点計算するのに 1 プロセス換算で TDDFT は 975 時間なのに対して、Vlasov-LDA では 24 時間であった。これは Vlasov-LDA が TDDFT の約 50 倍効率的に計算できるということを意味する。

## 7. さいごに

TDDFT とその半古典極限としての Vlasov-LDA 方程式を導入し、周期境界条件を課すことでバルクアルミニウムの線形応答と光エネルギー吸収を評価した。その結果、Vlasov-LDA ではバンド間遷移こそ入らないものの、TDDFT から予想される線形吸収のトレンドを非常によく再現することがわかった。Vlasov-LDA の計算コストは TDDFT の約 1/50 であり、より大きな系の計算に対して有望であることを示唆している。また、非周期系の Vlasov-LDA で、TDDFT では難しい電子間散乱を考慮する方法が確立されているので、周期系に対しても同様に電子間散乱による緩和の効果を調べることができると予想される。電子間散乱は高温で重要な緩和過程なので、これを計算できる可能性はレーザー加工シミュレーションの観点から望ましいものである。今後はこの電子間散乱に加えて、電磁場解析も同時に行うことで、より大きなシステムに対するマルチスケールシミュレーションの手法を確立して行きたいと考えている。

## 謝辞

本研究は東京大学情報基盤センター 2020 年度若手・女性利用者推薦制度採択課題「半古典輸送理論に基づいた電子・光融合シミュレーション」の助成を受けて実施された。

## 参考文献

- 1) G. F. Bertsch and S. D. Gupta, Phys. Rep. **160**, 189 (1988).
- 2) M. Tani, T. Otobe, Y. Shinohara, and K. L. Ishikawa, Phys. Rev. B **104**, 075157 (2021).
- 3) J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- 4) C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren, and M. Brajczewska, Phys. Rev. B **51**, 14001 (1995).
- 5) M. Noda, *et al.*, Comput. Phys. Commun. **235**, 356 (2019).
- 6) A. D. Rakic, Appl. Opt. **34**, 4755 (1995).