

令和元年6月1日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17768

研究課題名（和文）ナノ構造体における励起状態電子核相関ダイナミクスの第一原理計算手法の開発

研究課題名（英文）Development of first-principles simulation method for excited-state correlated electron-nuclear dynamics in nano-structures

研究代表者

鈴木 康光 (Suzuki, Yasumitsu)

東京理科大学・理学部第一部物理学科・講師

研究者番号：50756301

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：Exact Factorization理論におけるボーム力学の定式化を行うことで、電子・原子核相関ダイナミクスにおける核に働く厳密な力を定義し、この力により運動する古典粒子の集団は強レーザー場中の量子ダイナミクスをも再現することを明らかにした。時間依存密度汎関数理論（TDDFT）による電子散乱の研究を行い、2電子散乱モデル系における厳密な交換相関項を計算することで、交換相関項中の運動項が散乱の記述に重要であることを明らかにした。電子と陽電子の相関ダイナミクス計算のための多成分TDDFTの開発を行い、レーザー場中の陽電子吸着水素化リチウム分子に応用して電子・陽電子の運動の結合の重要性を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、電子・原子核相関系における原子核に働く厳密な力の表式が明らかになった。これにより、強レーザー場中の量子ダイナミクスをも古典的な運動方程式で記述しうることが明らかになり、励起状態電子・原子核相関ダイナミクスの第一原理計算手法開発に対して重要な知見を与えた。また、従来難問とされてきた電子散乱過程の第一原理計算を、時間依存密度汎関数理論（TDDFT）を用いて実行し、正確に電子散乱を記述するために必要な要素を明らかにした。また、物質に応用可能な電子・陽電子相関系の多成分TDDFTの開発に成功した。すなわち多成分相関系の励起状態ダイナミクスの第一原理計算手法を世界に先駆けて開発した。

研究成果の概要（英文）：We developed Bohmian mechanics in the exact factorization of electron-nuclear wave functions and formulated the exact force acting on the nuclei in the correlated electron-nuclear dynamics. We revealed that multiple classical trajectories propagated by this exact force can reproduce the quantum nuclear motion in the strong field processes. We applied time-dependent density functional theory to the study of electron scattering processes in materials. We calculated the exact exchange-correlation (XC) potential in a model two-electron scattering system and revealed that the kinetic term in the XC potential plays an important role to describe the electron scattering processes. We developed time-dependent multicomponent density functional theory to study the coupled electron-positron dynamics. We applied the theory to the dynamics of a positronic lithium hydride molecule under a laser field and demonstrated the significance of the coupling between electronic and positronic motion.

研究分野：物質科学、物性理論

キーワード：時間依存密度汎関数理論 電子・原子核相関ダイナミクス Exact Factorization理論 電子散乱 交換相関 多成分時間依存密度汎関数理論 電子・陽電子相関ダイナミクス ボーム力学

1. 研究開始当初の背景

電子の運動と原子核の運動の相関は、光反応や高強度レーザー場下での反応、固体表面反応、熱電変換や超伝導など様々なナノスケールの物理現象で重要な役割を果たす。そのため、電子・原子核相関ダイナミクスの理解は、ナノスケール物理学の中心課題の一つである。

非相対論の枠組みの中での厳密な多電子・多原子核の相関ダイナミクスは、電子・原子核全波動関数の満たす全時間依存シュレディンガー方程式を数値的に解くことができれば得られるが、その計算コストは極めて膨大で、少数の電子と原子核で構成される系を除いて一般には不可能である。そのため、全時間依存シュレディンガー方程式を近似的に解くための様々な手法が開発されてきた。

その中で、電子・原子核相関を近似するためには、原子核を古典粒子として扱い電子系を量子力学的に扱う量子古典混合近似が最も広く用いられてきた。その代表的なものが Ehrenfest 法と Surface-Hopping 法である。しかしながら、その双方とも理論の導出は大きな近似に基づいており、しばしば誤った結果を与えるという問題が指摘されてきた。したがって、これらを超えた正確な量子古典混合ダイナミクス理論の確立が求められていた。

また、多電子のダイナミクスを計算するためには、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) が近年有効な手法として広く用いられてきた。しかし、現状、その要となる交換相関汎関数は時間に局所的なものとして近似される(断熱局所密度近似)ことが殆どで、その精度の問題が指摘されており、交換相関汎関数の改良が求められていた。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究は、ナノ構造体中の励起状態電子・原子核相関ダイナミクスを正確に計算するための第一原理計算手法の開発を目指し、以下の3つを達成することを目的とした。

(1) 電子・原子核全波動関数を厳密に電子の波動関数と原子核の波動関数に分割する Exact Factorization 理論に基づいて、電子と相関しながら運動する原子核に働く厳密な力を明らかにする。

(2) 励起状態の多体電子ダイナミクスを計算するための TDDFT の精度の向上に向け、電子散乱過程を正確に記述するための交換相関項の性質を明らかにする。

(3) 多成分相関系の量子ダイナミクスの第一原理計算手法の確立に向け、電子・陽電子相関ダイナミクス計算に向けた多成分 TDDFT を開発する。

3. 研究の方法

(1) Exact Factorization 理論における原子核の厳密なシュレディンガー方程式に対して、ボームの量子流体力学の定式化を行う。すなわち、原子核の厳密なシュレディンガー方程式に原子核波動関数の極座標表示を代入し、量子ハミルトン・ヤコビ方程式を得る。この式から得られた原子核に働く力を用いて、複数の古典粒子に対するニュートン運動方程式を解き、原子核の量子ダイナミクスを再現できるかを調べる。計算に用いる系は、水素分子イオンモデルの強光子場中でのイオン化解離反応および光解離反応であり、これらは従来の電子・原子核相関ダイナミクス計算手法である Ehrenfest 法や Surface-Hopping 法では記述できない系である。

(2) まず厳密に多体の時間依存シュレディンガー方程式を解くことができる、1次元水素原子-電子散乱モデル(2電子散乱モデル)を開発する。その時間依存シュレディンガー方程式の解を用いて、TDDFT における時間依存 Kohn-Sham 方程式の逆問題を解き、電子散乱過程における厳密な交換相関ポテンシャルを計算する。この時、同じ密度を与える Kohn-Sham 系の初期状態を2種類用意し、交換相関ポテンシャルの初期状態依存性を調べる。さらに、同じ電子散乱系に対して ALDA, EXX, VxcS 等の近似交換相関ポテンシャルを用いた TDDFT 計算を行い、厳密な結果との比較を行うことで、電子散乱の記述に必要な交換相関項の性質を調べる。

(3) 電子・陽電子相関系の多成分 TDDFT の理論開発のため、まず原子核の座標を固定することで電子密度と陽電子密度を定義する座標系を定める。この座標系を用いて密度と流れ密度を定義することで、多成分 Kohn-Sham 系の時間依存有効ポテンシャルがユニークに存在することを証明する。次いで、電子・陽電子ダイナミクスを再現する時間依存多成分 Kohn-Sham (TD-MCKS) 方程式が存在することを証明する。さらに、各瞬間の電子密度と陽電子密度を基底状態の電子・陽電子相関汎関数に代入する断熱局所密度近似を定式化する。以上の多成分 TDDFT の計算コードを開発し、レーザー場中にある陽電子吸着水素化リチウム分子の陽電子脱離ダイナミクスおよ

び電子励起ダイナミクス解析に適用し、電子・陽電子相関の重要性を調べる。

4. 研究成果

(1) Exact Factorization 理論における原子核の厳密なシュレディンガー方程式に対してボームの量子流体力学を定式化し、原子核の厳密な量子ハミルトン・ヤコビ方程式を得た。その結果から、原子核に働く厳密な力は、「時間依存ポテンシャル (TD PES) の勾配」と「ボームの量子ポテンシャルの勾配」の和として表されることを明らかにした。さらに、この力を用いて複数の古典粒子に対するニュートン運動方程式を解くと、それら古典粒子の位置の分布のヒストグラムが、原子核の量子ダイナミクスを再現することを明らかにした (図 1)。本研究で計算対象とした系は水素分子イオンモデルのイオン化解離反応 (図 1 左列) および光解離反応 (図 1 右列) であるが、その両方の再現において、量子ポテンシャル勾配の力が必要であることを示した。特に後者は、分子の解離が原子核の量子トンネル効果によって起こるが、量子ポテンシャルの力とその再現の役割を担っていることを明らかにした。本研究によって、励起状態電子・原子核相関における原子核のダイナミクスは、原理的には古典的な運動方程式で計算できることが明らかになった。

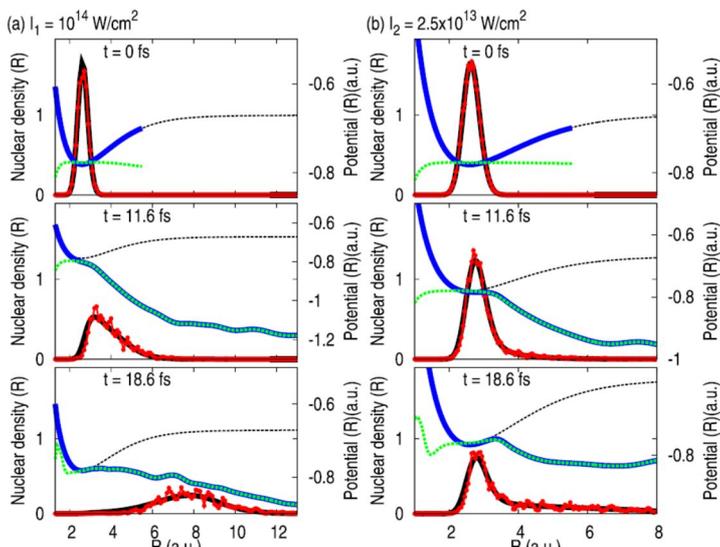


図 1. 厳密な力によって運動した古典粒子の位置のヒストグラム (赤) と厳密な原子核の密度 (黒) のスナップショット。青は TD PES で緑は TD PES と量子ポテンシャルの和。(発表論文(7)より転載)

(2) 1次元水素原子-電子散乱モデルの時間依存シュレディンガー方程式の解を用いて、電子散乱過程における厳密な交換相関ポテンシャルを計算した (図 1 下段黒線)。その結果、どのような初期状態を用いても、電子散乱が起こる際に厳密な交換相関ポテンシャルは複雑な peak 構造や valley 構造を示すことが明らかになった。この peak 構造や valley 構造の役割を調べるために、ALDA を含む様々な従来の近似交換相関項を用いて同じ 1次元水素原子-電子散乱モデルの計算を行い、比較を行った (図 1 赤青線)。その結果、従来の交換相関項は peak 構造や valley 構造を示さず、正しく反射係数と透過係数を記述できないことが明らかになった。詳細な解析により、従来の近似交換相関項が正しく電子散乱を記述できないのは、この peak 構造や valley 構造の欠如によるものであることを示した。さらに、この peak 構造や valley 構造が、交換相関項中の「運動項」として定義される項 (図 1 緑線) に由来するものであることを明らかにした。さらに、電子散乱過程を正しく記述する交換相関項の開発に向けて、交換相関項の運動項以外の部分である「相互作用項」を近似した VxcS 汎関数の精度について調べた。その結果、初期状態の波動関数を相互作用のある系の初期状態と同じものにより、電子散乱が始める直前 (2つの電子が接近して相互作用が強くなる直前) までは、精度よく計算できることを明らかにした。本研

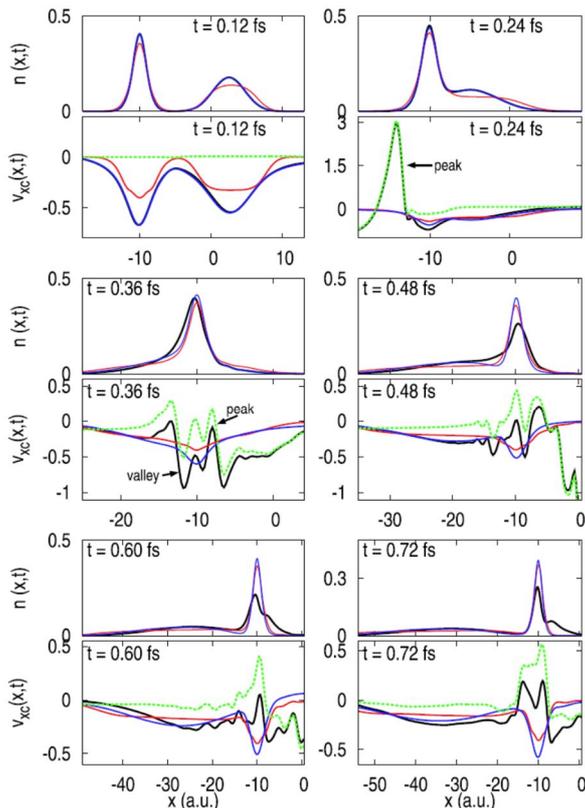


図 2. 黒線: 厳密な電子密度のスナップショット (上段) と、各時刻の厳密な交換相関ポテンシャル (下段)。赤青: 様々な近似交換相関項による結果。(発表論文(5)より転載)

究によって、TDDFT を用いて電子散乱を計算するための交換相関項の性質が明らかになった。

(3) 原子核の座標を固定した座標系を用いて密度と流れ密度を定義することで、互いに相関しながら時間変化する電子密度と陽電子密度の組を再現する、相互作用のない系(多成分 Kohn-Sham 系)の時間依存有効ポテンシャルがユニークに存在することを証明した。この証明に基づき、電子・陽電子ダイナミクスを再現する TD-MCKS 方程式が存在することを証明した。次に、TDDFT における最小作用の原理を多成分 TDDFT の枠組みに拡張し、TD-MCKS 方程式中の有効ポテンシャルの厳密な表式を示した。さらに、時間依存電子・陽電子相関項に対して、各瞬間の電子密度と陽電子密度を基底状態の電子・陽電子相関汎関数に代入する断熱局所密度近似を定式化した。以上の多成分 TDDFT の計算コードを開発し、レーザー場中にある陽電子吸着水素化リチウム分子の陽電子脱離ダイナミクスおよび電子励起ダイナミクス解析に適用した(図 3(a): ダイナミクス中の電子密度(黒線)と陽電子密度(赤線)のスナップショット(yz 方向に積分したもの)、(b): 同時刻のそれぞれの有効ポテンシャル(分子軸上))。レーザーエネルギー等のパラメータを変えて計算結果を比較した結果、レーザー場中で電子と陽電子はお互いに相関した複雑な運動をすることが明らかになり、陽電子脱離に最適なレーザーパラメータを予測するために本多成分 TDDFT 法が有効であることを示した。また、レーザー場下で陽電子は電子の振動を抑制するように動き、その結果、共鳴電子励起が抑制されることを明らかにした(図 4)。すなわち、陽電子による、電子の外場応答に対する遮蔽効果という、新しい陽電子物理を明らかにした。以上の結果から、本研究で開発された多成分 TDDFT 法が、有用な多成分相関系の励起状態ダイナミクスの第一原理計算手法であることが示された。

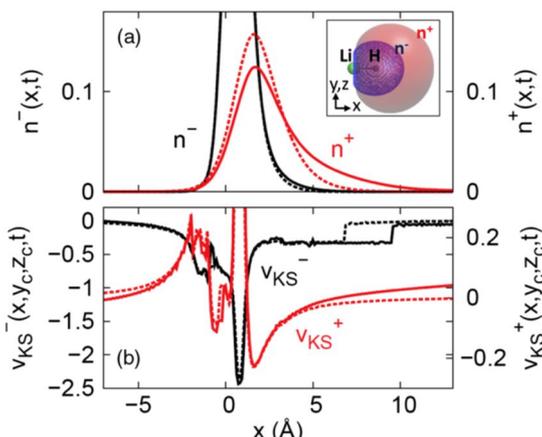


図 3. (a) 電子密度(黒)と陽電子密度(赤)のスナップショット(点線: $t=0$ 、実線: $t=4.36$ fs)。 (b) (a)の各密度に対応する有効ポテンシャル。(発表論文(1)より転載)

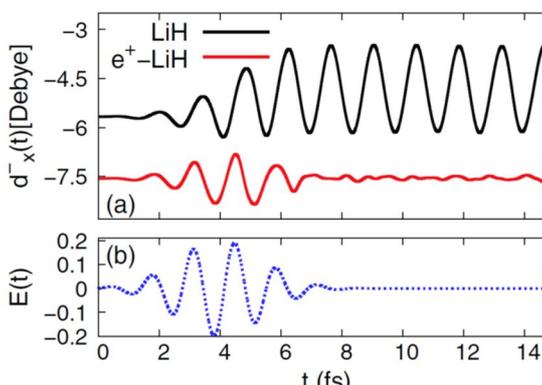


図 4. (a) レーザー場中の水素化リチウム(黒)と陽電子吸着水素化リチウム(赤)の時間依存双極子モーメント。(b) (a)の各時刻に対応するレーザー電場。(発表論文(1)より転載)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

(1) Y. Suzuki, S. Hagiwara, and K. Watanabe, "Time-Dependent Multicomponent Density Functional Theory for Coupled Electron-Positron Dynamics", *Physical Review Letters* **121**, 133001-1-133001-6 (2018) 査読有
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.133001>

(2) Y. Ueda, Y. Suzuki, and K. Watanabe, "Secondary electron emission from multi-layer graphene: A time-dependent first-principles study", *Applied Physics Express* **11**, 105101-1-105101-4 (2018) 査読有
DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.11.105101>

(3) L.Lacombe, Y. Suzuki, K. Watanabe, and N. T. Maitra, "Electron Scattering in Time-Dependent Density Functional Theory", *The European Physical Journal B* **91**, 96-1-96-9 (2018) 査読有
DOI: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90101-2>

(4) Y. Ueda, Y. Suzuki, and K. Watanabe, "Time-dependent first-principles study of angle-resolved secondary electron emission from atomic sheets", *Physical Review B* **97**, 075406-1-075406-7 (2018) 査読有
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.075406>

(5) Y. Suzuki, L. Lacombe, K. Watanabe, and N. T. Maitra, "Exact Time-Dependent Exchange-Correlation Potential in Electron Scattering Processes", *Physical Review Letters* **119**, 263401-1-263401-6 (2017) 査読有
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.263401>

(6) H. Miyauchi, Y. Ueda, Y. Suzuki, and K. Watanabe, "Electron transmission through bilayer graphene: A time-dependent first-principles study", *Physical Review B* **95**, 125425-1-125425-5 (2017) 査読有
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.125425>

(7) Y. Suzuki and K. Watanabe, "Bohmian mechanics in the exact factorization of electron-nuclear wave functions", *Physical Review A* **94**, 032517-1-032517-9 (2016) 査読有
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.94.032517>

〔学会発表〕(計 30 件中 9 件抜粋)

(1) Y. Suzuki, L. Lacombe, S. Hagiwara, N. T. Maitra, K. Watanabe, "TDDFT for Electron Scattering and Coupled Positron-Electron Dynamics", Computational Sciences Workshop 2019 (CSW2019), Tokyo, Japan, 2019.1

(2) Y. Suzuki, L. Lacombe, K. Watanabe, N. T. Maitra, "TDDFT study of electron scattering processes", The 21st Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, KAIST, Daejeon, Korea, 2018.10

(3) 鈴木康光, 萩原聡, 渡辺一之, 「電子・陽電子相関ダイナミクス研究に向けた時間依存二成分密度汎関数法の開発」, 日本物理学会第 73 回年次大会, 千葉県・東京理科大学野田キャンパス, 2018.3

(4) Y. Suzuki, S. Hagiwara, K. Watanabe, "Time-Dependent Multi-Component Density Functional Theory for Coupled Electron-Positron-Nuclear Dynamics", APS March Meeting 2018, Los Angeles, California, USA, 2018.3

(5) Y. Suzuki, L. Lacombe, K. Watanabe, N. T. Maitra, "Exact time-dependent exchange-correlation potentials in electron scattering processes", TSRC Workshop: Excited States: Electronic Structure and Dynamics, Telluride, Colorado, USA, 2017.7

(6) Y. Suzuki, L. Lacombe, K. Watanabe, N. T. Maitra, "Exact time-dependent Kohn-Sham potentials in electron-scattering processes", Interdisciplinary symposium on modern density functional theory, Wako, Saitama, Japan, 2017.6

(7) 鈴木康光, 渡辺一之, Neepa T. Maitra, 「電子散乱過程における厳密な時間依存 Kohn-Sham ポテンシャル」, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪・大阪大学豊中キャンパス, 2017.3

(8) Y. Suzuki, K. Watanabe, "Multiple classical trajectories can reproduce quantum nuclear motion in strong-field processes", The 77th Okazaki Conference Series: International Symposium on Ultrafast Dynamics in Molecular and Material Sciences, Okazaki, Aichi, Japan, 2017.3

(9) 鈴木康光, 渡辺一之, 「電子・原子核全波動関数厳密分割理論のポーム力学: 強光子場中の量子ダイナミクスの複数古典軌道による再現」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢市・金沢大学角間キャンパス, 2016.9

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし