

令和元年5月24日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05049

研究課題名(和文)凝集系の構造変化を誘起する短パルスレーザーの理論的研究とレーザー装置の調査

研究課題名(英文) Theoretical research on laser-pulses that change condensed matters, and research on current developments on laser instruments

研究代表者

宮本 良之 (Miyamoto, Yoshiyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員

研究者番号：70500784

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者は第一原理計算に基づくシミュレーションを実行することで、高強度短パルスレーザーによる物質構造変化を調べた。また、物質によるレーザー電場の変調により、レーザー化学反応の促進が起きる可能性を提案し、水分子のレーザー光照射による分解反応は、グラフェンなどの二次元材料の近く、やカーボンナノチューブの近くでは促進されることを見出した。また、孤立した分子内への短パルス照射による電子励起状態が短い時間コヒーレンスを保つことをシミュレーションで突き止めた。一方分担研究者は、学会・展示会の参加・聴講を通じて、短パルス高輝度レーザーの開発状況と、切削や液中での物質変化などへの応用の実際を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来から熱平衡状態の延長で理解されてきたレーザーによる物質構造変化の素過程を、電子励起が引き起こす熱的非平衡ダイナミクスととらえ、しかもある程度の予測を計算機を用いたシミュレーションで行えることを明らかにした。また、近年注目されている励起電子のコヒーレントなダイナミクスが、複数個の原子からなる孤立分子内でも見られる可能性をシミュレーションで示唆し、新規な量子デバイスの要素技術を先導すると期待される。最後に、物質中の非平衡ダイナミクスを誘起するに足る性能を持つレーザー装置開発や材料加工の応用が進んでいることを把握し、理学と工学の両方に本研究で得た知見を応用したさらなる発展があることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The main researcher proposed laser-driven structural change in materials by performing the first-principles calculations. He also proposes enhancement of laser field near some materials, and found enhancement of laser decomposition of water molecules when the molecules are located near two-dimensional materials, like as graphene, as well as near the carbon nanotubes. Moreover, he found preservation of dynamical coherence of pulse-excited electrons in an isolated molecule within a short time.

Meantime, the collaborating researcher searched current development of laser instruments for short-pulse with high-power as well as applications to laser-cutting and laser-ablation of materials especially in liquid environment by attending international conferences and exhibitions.

研究分野：物性理論

キーワード：第一原理計算 フェムト秒レーザー 電子励起 励起状態ダイナミクス 液中反応 レーザーアブレーション

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒レーザー技術の進歩により半値幅 100fs スケールのパルスレーザー発振は商用レーザー設備で容易に達成できるようになり、研究のツールとして普及してきた。最もよく利用されるのは物質内の高速現象の観測だが、1990年代後半より加工のための道具として研究されてきた。このような強力なレーザー照射による物質構造変化の予測は、半経験的な理論によって行われてきた。すなわちレーザー電場による効果を電子温度の上昇と考え、高温下での電子のフェルミ分布関数を仮定することから出発してシミュレーションを開始する方法である。しかしながら、このような理論的な手法では、高輝度短パルス(fs オーダー)のレーザー照射による熱的に非平衡のダイナミクスを理解することはできない。一方、時間依存密度汎関数理論を用いた電子の実時間ダイナミクスの計算手法が進んできており、レーザー照射後のダイナミクスの理解が進む可能性が出てきた。実際の実験装置においても、より短いパルスで高輝度のレーザー発生が可能になりつつある。

2. 研究の目的

第一原理計算に基づくシミュレーション手法にて高強度短パルスレーザー照射後の材料に誘起されるダイナミクスを予測し、レーザーを用いた材料組成変化や加工技術を先導する理論的な枠組みを得、理論で想定したレーザー電場を実際実現するレーザー技術動向を調査し、今後レーザーを利用した材料改質や加工に必要な基礎的な理解と予測を可能にする。

3. 研究の方法

シミュレーションによる研究では、物質の構造変化をトレースするために第一原理分子動力学計算を行う。と、同時にレーザー電場によって電子の運動が誘起されるので、電子の多体効果を近似した密度汎関数理論を時間に依存するように拡張した時間依存密度汎関数理論に基づくシミュレーションを行った。レーザー電場を表現するために、レーザーの波長は物質モデルにおける空間スケールよりはるかに長いこと、物質中の価電子への振動する電位としてレーザー電場を表現することを行った。また、シミュレーションで想定するレーザー電場が実験的技術で発生可能かどうかの feasibility study を、学術的会合や光学機器の展覧会への聴講で行った。

4. 研究成果

研究代表者は第一原理計算に基づくシミュレーションを実行することで、高強度短パルスレーザーによる物質構造変化を調べた。また、物質によるレーザー電場の変調により、レーザー化学反応の促進が起きる可能性を提案した。具体的には、水分子のレーザー光照射による分解反応に着目し、パルス幅 10fs と 20fs、基本波長 800nm の場合を想定して、水分解に必要なレーザー電場強度の閾値を調べ、水分子が単独で存在する場合と、グラフェンなどの2次元材料の近くに存在する場合、カーボンナノチューブの近くに存在する場合を検証した。

図1のように2次元材料としてグラフェン、六方晶窒化ホウ素(hBN)、グラファイト状窒化炭素(gC₃N₄)を想定しその上の水分子を想定した。レーザー電場の分極方向は2次元材料の層に垂直な方向を想定した。第一原理計算の結果、パルス幅 10fs の場合には、単独の水分子の分解に必要なレーザー電場強度は 9V/Å であるが、水分子がグラフェン上または hBN 上にある場合には 6V/Å に下がる。また、gC₃N₄ 上にある場合は 7V/Å である。一方パルス幅を 20fs に増やすと、

水分解に必要な電場強度は、水分子単独の場合には 8V/Å であるが、グラフェン上または hBN 上にある場合には 5V/Å に下がる。また、gC₃N₄ 上にある場合は 5.5V/Å である。パルス幅が長い方が水分解に必要なレーザー電場強度は下がる傾向にあるが、レーザー照射エネルギーに換算するとパルス幅が長い方が大きなエネルギーを必要とすることがわかる。(レーザー電場強度の二乗にレーザーパワーが比例し、パワーにパルス幅(時間)をかけるとエネルギーになることからこの結論は導かれる。) 単独の水分子とグラフェン上の水分子をレーザーで分解するシミュレーション結果は、第一原理計算の際に用いる密度汎関数形によらないことが、局所密度近似(LDA)と一般勾配近似法

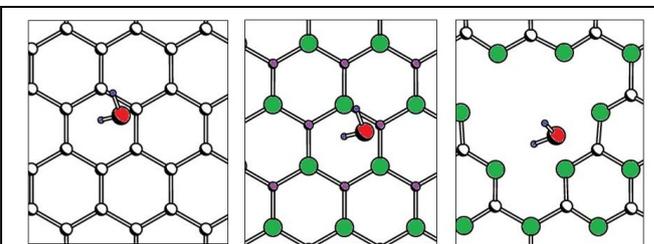


図1 左から、グラフェン、hBN、gC₃N₄の上に置いた水分子構造

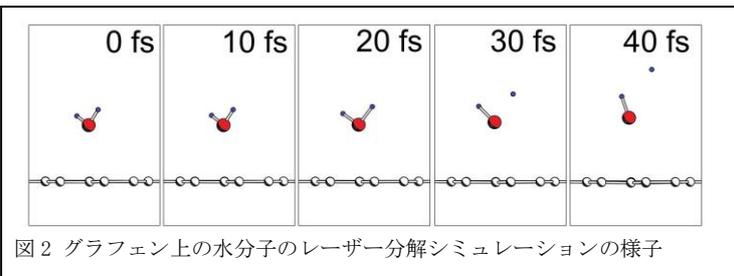


図2 グラフェン上の水分子のレーザー分解シミュレーションの様子

(GGA)の計算の比較によりわかった。図2に示すように、グラフェン上の水分子がパルス幅 10fs、基本波長 800nm、レーザー電場強度 6V/Å の場合に分解する場合には、2つの O-H 結合のうち一つだけが分解し H 原子と OH 基に分かれる。

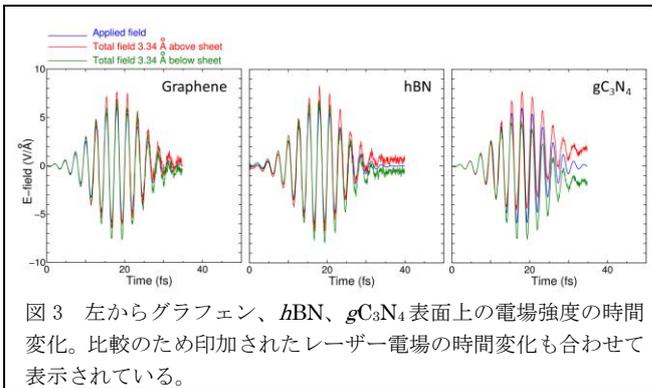


図3 左からグラフェン、*h*BN、*g*C₃N₄表面上の電場強度の時間変化。比較のため印加されたレーザー電場の時間変化も合わせて表示されている。

実効電場強度である。時間変化を迫いかけていくと最初の 15fs までの時間は、印加電場と実効電場の強度は同じだが 15fs 以降、実効電場強度は印加電場強度を上回り、レーザーによる分極が 2 次元材料に誘起され実効電場強度の増大が起きたことがわかる。このことが、2 次元材料付近での水分子の分解のために必要なレーザー電場強度を下げる機構になる。水の分解のためのレーザー電場強度の値は、グラフェン上の水分子の被覆率には強く依存しないことも分かった。これは、図 1 に示したモデル構造において、水分子の数を増やした場合の第一原理計算の結果による。

次に、平坦な 2 次元材料の代わりに曲率を持った材料(例えばカーボンナノチューブ)の場合には、レーザー電場強度はどのように変調されるかが、次なる興味となった。レーザーのような動的な場ではなく静電場の場合には、とがった形状を持つ誘電体近傍で電界集中が起きるこ

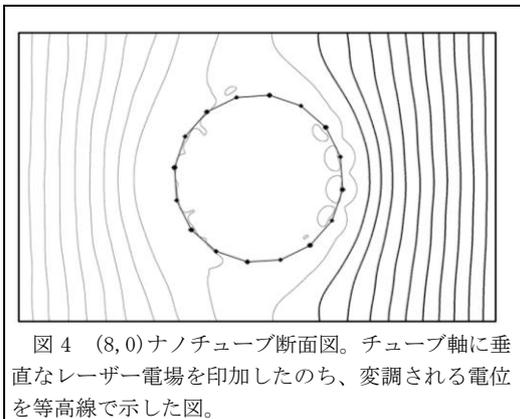


図4 (8, 0)ナノチューブ断面図。チューブ軸に垂直なレーザー電場を印加したのち、変調される電位を等高線で示した図。

とはよく知られているが、動的なレーザー電場の場合でも、曲率が凸となるカーボンナノチューブの外側ではレーザー電場増強が認められることがシミュレーションよりわかってきた。図 4 ではそれを示す。図 4 は(8, 0)ナノチューブの断面方向からの図で、ナノチューブの軸に垂直な分極方向を持ったレーザー電場 (パルス幅 10fs、基本波長 800 nm、電場の最大強度は 3V/Å) を照射した場合のシミュレーション結果である。レーザー電場を与えた場合とそうでない場合の電位分布(電子の感じるポテンシャル分布)の差を等高線で示したものである。強い電界は、等高線の間隔が狭められている箇所が発生している。これは、レーザー分極方向に対してカーボンナノチューブの壁が凸に変曲していることと関係あるものと理解できる。これに合わせてカーボンナノチューブ自身の分極性能も関係してレーザー電場強度の増大が起きている。実際に周辺に水分子を置いたシミュレーションを行うと、水分解に必要なレーザー電場強度はグラフェン上のそれよりもさらに減少(4V/Å)していることが分かった。

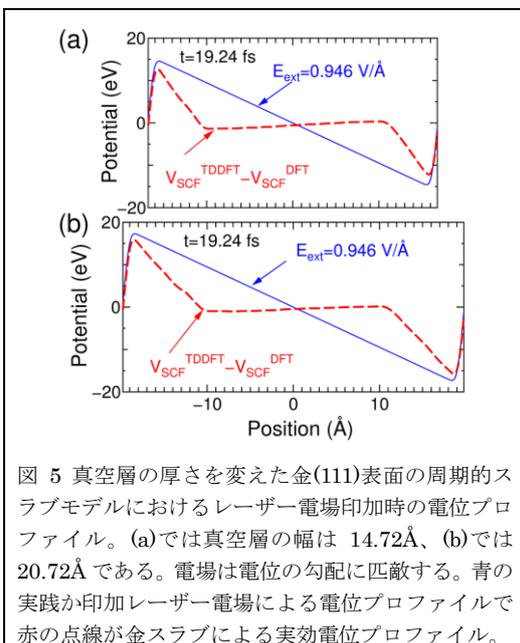


図5 真空層の厚さを変えた金(111)表面の周期的スラブモデルにおけるレーザー電場印加時の電位プロファイル。(a)では真空層の幅は 14.72Å、(b)では 20.72Å である。電場は電位の勾配に匹敵する。青の実線が印加レーザー電場による電位プロファイルで赤の点線が金スラブによる実効電位プロファイル。

このように、2 次元材料近傍に水分子を置いたときだけ、水分子を分解するのに必要なレーザー電場強度が下がるのは、2 次元材料近傍でレーザー電場が増強しているためであることがシミュレーションで分かった。水分子を置かず、2 次元材料のみを配置しレーザー照射の後 2 次元材料近傍の電場強度の時間変化を計算した結果を図 3 に示す。図 3 中の青色の線は印加したレーザー電場強度で最大値は 6V/Å に設定してある。一方緑と赤の線は、2 次元材料の層から 3.34 Å 離れた場所で誘起された

とはよく知られているが、動的なレーザー電場の場合でも、曲率が凸となるカーボンナノチューブの外側ではレーザー電場増強が認められることがシミュレーションよりわかってきた。図 4 ではそれを示す。図 4 は(8, 0)ナノチューブの断面方向からの図で、ナノチューブの軸に垂直な分極方向を持ったレーザー電場 (パルス幅 10fs、基本波長 800 nm、電場の最大強度は 3V/Å) を照射した場合のシミュレーション結果である。レーザー電場を与えた場合とそうでない場合の電位分布(電子の感じるポテンシャル分布)の差を等高線で示したものである。強い電界は、等高線の間隔が狭められている箇所が発生している。これは、レーザー分極方向に対してカーボンナノチューブの壁が凸に変曲し

一方、レーザー電場の増強効果は金クラスターでも報告されておりクラスターに誘起されるプラズモン周波数に該当するレーザー基本波長の際に増強が著しいとされている。しかし、このような効果をスラブモデルによる周期境界条件によるシミュレーションで再現することは難しいことが分かった。その理由はスラブの厚みの領域にてレーザー電場がスクリーンされてしまうので、スラブの厚みよりはるかに幅広く真空層の厚みを取らない限り真空中での電位が急峻に変化して周期境界条件を満たそうとするせいで、結果として真空中での実効電場が大幅に大きく見積もられてしまう。図 5 にその様子を示す。図 5 の Position で 0 とされているのがスラブの中心で図の両端が真空領域の中心となり周期境界をなしている。スラブの厚みは約 2nm である。このシミュレーションではスラブの吸収スペクトルと共鳴な電場振動数で変化する電位分布の snapshot が示されており、電位プロファイルは静的な電場のスクリーニングと同様に理解できる。

なお、本研究を遂行している最中に、レーザーのパルス幅と強度のみならず、位相を調整すれば短

パルスのレーザー照射後に反位相の短パルスレーザーを続けて照射することで、いったん励起した電子を再び基底状態に戻すことができるかどうかをシミュレーションで検証できることに思いがいたった。ただし、この場合には反位相のパルスを照射するまでの時間は照射された物質内で電子がコヒーレントなダイナミクスを維持する必要がある。通常は真空中にトラップされた原子でそのようなコヒーレントダイナミクスが生じるが、この研究期間中にベンゼン、ナフタレン、アントラセン分子が真空中にトラップされた状況下で、電子のコヒーレントなダイナミクスを見ることができるとシミュレーションで検証した。図6にその結果を示す。(a)-(c)はそれぞれベンゼン、ナフタレン、アントラセンの結果である。(a)-(c)それぞれにおいて、一番上のパネルは印加した2個のパルスの波形で、真ん中のパネルは分子に誘起される分極、一番下のパネルは分子の内部エネルギーの時間変化である。また、挿入された図はレーザー電場の分子に対する分極方向を示し、(a)-(c)すべての場合において分子面内に平行なレーザー電場分極方向となっている。また、印加したレーザー電場の周波数はそれぞれの分子において図に示された分極方向での最も強い吸収を示す周波数である。

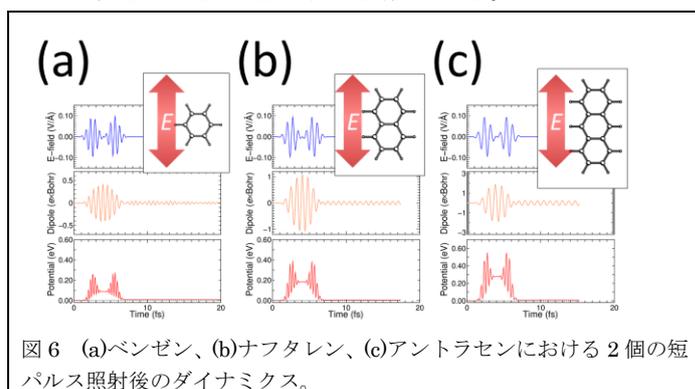


図6 (a)ベンゼン、(b)ナフタレン、(c)アントラセンにおける2個の短パルス照射後のダイナミクス。

図6の結果が示すことは一番目のパルスで分極が励起され分子の内部エネルギーが上昇するが、2番目の反位相パルスで分極が抑制され内部エネルギーもほぼ基底状態のそれに近い値に戻ることである。これは、これらの分子において1番目のパルスと2番目のパルスの印加する間の時間約5fsにおいて電子の励起状態がコヒーレンスを保っていることを示唆している。一番目と2番目のレーザーパルス間隔を広げていくと2番目のレーザー照射による

分極の抑制や内部エネルギーの現象も起きにくくなる。これは分子内で励起された電子のコヒーレンスには寿命があることを示唆している。この寿命は分子サイズが大きくなるほど短くなる傾向を示す。また、シミュレーションは分子の初期条件において分子内各原子を完全に静止させることを仮定するものの、レーザーパルス照射後に誘起される特定のモードによる振動は許すことにしている。恣意的に原子の運動を禁じてレーザーが誘起する振動を禁止すると、実は電子のコヒーレンス寿命が短くなるという興味深い現象もシミュレーションで分かっており、電子系のコヒーレンスを利用する分子を用いた量子デバイス応用に知見を与えている。

一方、研究分担者は学会参加聴講によりレーザー装置開発状況を調査した。2017年1月にはレーザー学会に参加し、日本独自のマイクロチップレーザー技術による、小型で短パルス(ナノ秒)の高出力レーザー発振の開発状況を把握した。2017年4月にはOPIE'17を見学し、ピコ秒からフェムト秒にいたるパルス幅のレーザーを用いた切削加工技術の動向を調査した。パルス当たり数十W、発振周波数MHzオーダーのスペックが主流となりつつあることを把握した。2018年1月には海外(サンフランシスコ米国)でのPhotonics West2018展示会を見学し、日本にはない規格のハイパワーレーザーの装置、レーザービーム形状制御の技術動向を把握した。2018年6月にはリヨン(フランス)で開催されたANGEL2018会議に参加し短パルスレーザーを用いた材料合成の研究動向を聴講し、出力がマイクロジュールからミリジュールに向上したピコ秒パルスレーザーによる材料加工や液中のアブレーションが実現していることを把握した。これらの研究動向調査をもとに、液中での材料加工の実験的研究に必要な装置や研究計画を立て、2019年度から採用の決まった科研費基盤Cでの研究準備が整った。

最後に本研究の推進において、レーザー照射による非熱的ダイナミクスの計算は可能であることや、計算で想定する短パルス高輝度のレーザー発生技術も進んでいることが分かってきたが、本研究の提案時に計画していた、レーザー場による高分子重合反応のような現象の予測は実現しなかった。このような重合反応を誘起するには、物質の破壊を避けるべくレーザー強度の小さい条件でのパラメーター領域を調査する必要があると考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 件)

1. Y. Miyamoto, H. Zhang, X. Cheng, A. Rubio, "Modeling of laser-pulse induced water decomposition on two-dimensional materials by simulations based on time-dependent density functional theory", *Phys. Rev. B* **96**, 115451 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.115451
2. H. Zhang, Y. Miyamoto, X. Cheng, "Detection of coherent electron dynamics in benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons by two antiphase pulses: An ab initio study", *Appl. Phys. Lett.* **111**, 253301 (2017). DOI: 10.1063/1.4998634
3. Y. Miyamoto, A. Rubio, "Application of the Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory to Excited-State Dynamics of Molecules and 2D Materials", *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 041016 (2018). DOI:

10.7566/JPSJ.87.041016

4. Y. Miyamoto, “Electron dynamics on gold surfaces driven by short laser pulses: An examination of the slab model within the periodic boundary conditions”, *Eur. Phys. J. B*, **91**, 228 (2018). DOI: 10.1140/epjb/e2018-90091-y
5. Y. Miyamoto, H. Zhang, X. Cheng, A. Rubio, “Ab initio simulation of laser-induced water decomposition close to carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B* **99**, 165424 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.99.165424

〔学会発表〕（計 件）

1. Y. Miyamoto, “Enhancement of laser-induced water decomposition by 2D sheets studied by first-principles simulations”, フラレンナノチューブグラフェン学会統合シンポジウム 2016年9月
2. Y. Miyamoto, “Comparison of electronic and photo-chemical properties of carbon nanotube and graphene studied by TDDFT simulations”, 2016-CNT25, 2016年11月
3. Y. Miyamoto, “Enhancement of laser-induced water decomposition by 2D sheets studied by first-principles simulations II” フラレンナノチューブグラフェン学会統合シンポジウム 2017年3月
4. Y. Miyamoto, “Application of real-time TDDFT approach on ultra-fast phenomena in condensed matters”, Telluride School on Time Dependent Density Functional Theory, 2017年7月
5. Y. Miyamoto, “Carbon Nanotube as a Laser-Field Amplifier for Efficient Water Decomposition: A TDDFT Study”, フラレンナノチューブグラフェン学会統合シンポジウム 2017年9月
6. Y. Miyamoto, H. Zhang, X. Cheng, A. Rubio, “Laser-induced water decomposition near 2D sheets studied by TDDFT”, APS March Meeting, LA, 2018年3月
7. Y. Miyamoto, H. Zhang, X. Cheng, A. Rubio, “Enhanced Laser Field by Planar and Curved Graphitic Materials Applied for Water Decomposition: A TDDFT Study”, NT18 (International Conference of Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials) (Beijing), 2018年7月
8. H. Zhang, Y. Miyamoto, X. Cheng, A. Rubio, “TDDFT approach on laser field enhancement by carbon nanotube and photo-decomposition of water”, APS March Meeting (Boston), 2019年3月

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等：なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：石川善恵

ローマ字氏名：Yoshie Ishikawa

所属研究機関名：国立研究開発産業技術総合研究所

部局名：ナノ材料研究部門

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：20509129

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。