超短時間過渡吸収測定と第一原理分子動力学計算による ナノ粒子の融点降下と光学特性の非線形変化の理解

山形大学大学院理工学研究科　機械システム工学専攻
教授　江目　宏樹
（2023 年度 奨励研究助成（若手研究者枠） AF-2023232-C2）

キーワード：フェムト秒レーザ，非熱的溶融，第一原理計算

１．研究の目的と背景

近年，フェムト秒レーザを用いた超高速レーザ加工技術は，3 次元微細造形(3D μ AM)をはじめとする先端材料加工分野において注目を集めている．フェムト秒レーザが固体に照射されると，エネルギーはまず電子系に集中的に蓄積され，その後，電子－格子相互作用を介して格子系に輸送される．この過程において，電子の励起が十分に大きい場合，格子間の復元力が失われ，通常の熱的加熱とは全く異なるメカニズムによる超高速溶融（非熱的溶融）が生じる．

非熱的溶融は，レーザ加工の精度や効率に直接影響する重要な物理現象である．しかし，従来の理論モデルである二温度モデル(TTM)は，電子－格子間のエネルギー交換を熱的衝突として扱うため，非熱的効果を本質的に捉えることができない[1]．また，従来のボルンーオッペンハイマー(BO)近似に基づく分子動力学(MD)計算は，電子系が熱平衡状態にあることを前提とし，レーザパルスによる逐次的な電子励起過程を正確に記述できないという限界があった[2]．

本研究では，上記の課題を克服するため，(1)実時間時間依存密度汎関数理論(RT - TDDFT)と分子動力学の連成計算[3]，および(2)有限温度コーンーシャム(Kohn - Sham)法に基づく ab initio 分子動力学(AIMD)計算を用いて，フェムト秒レーザ照射下における非熱的溶融の物理機構を第一原理的に解明することを目的とした．具体的には，電子－格子系の非断熱的連成計算によって BO 近似を超えた電子ダイナミクスを評価し，非熱的溶融の閾値や機構を明らかにすることを達成目標とした．

２．計算方法

2・1　RT-TDDFT+MD 連成計算

α-石英(SiO_2)を対象として，SALMON コードを用いた RT-TDDFT 計算を実施した．レーザ電場は余弦二乗エンベロープで記述し，平均光子エネルギー1.55 eV，パルス幅 30 fs のフェムト秒レーザを模擬した．レーザ強度を 1.0×10^{13} から 1.0×10^{15} W/cm^2 まで段階的に変化させ，格子の運動エネルギーの時間発展を追跡することで非熱的溶融の閾値を同定した．単位胞は 72 原子，実空間格子分解能は約 0.25 Å，k 点は 3^3 メッシュを用いた．交換相関汎関数には PBE 汎関数を採用し，バンドギャップ補正のために mBJ meta-GGA 汎関数との比較も行った．

2・2　有限温度 AIMD 計算

RT-TDDFT 計算では扱いが困難な比較的長い時間スケールの現象を補完するため，Quantum ESPRESSO を用いた有限温度コーンーシャム法による AIMD 計算を実施した．SiO_2，SiC，Al_2O_3，GaN の 4 種の非金属材料を対象として，電子温度を 0.5 eV 刻みで増加させながら格子ダイナミクスを評価した．さらに，調和近似に基づくフォノン計算を行い，電子温度上昇に伴う格子不安定化機構を解析した．原子の再配置エネルギーをクーロンエネルギー・非古典項・エントロピー項に分解することで，非熱的加速の微視的起源を定量的に考察した．

３．研究成果

3・1　非熱的溶融閾値と励起電子割合

レーザ強度に対する格子の運動エネルギーの変化を図 1 に示す．RT-TDDFT+MD 計算の結果，レーザ強度が 1.0×10^{14} W/cm^2 以下では格子の運動エネルギーはほぼ増加しないが，1.5×10^{14} W/cm^2 以上では急激な増大が見られ，非熱的溶融が生じることが確認された．レーザ強度と励起電子割合の関係を図 2 に示す．この閾値において，励起電子の割合は 2.5～6.0%に相当することが明らかになった．

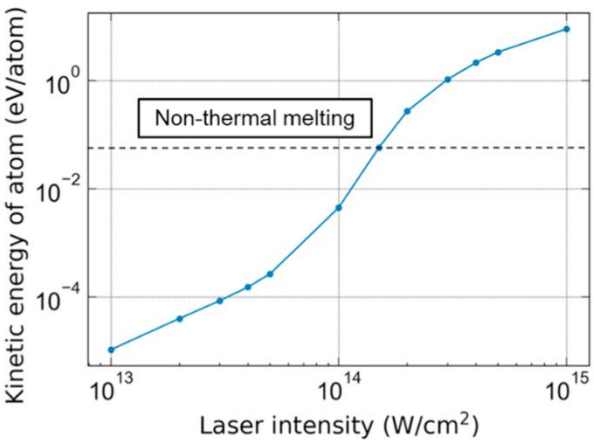


図 1　レーザー強度に対する原子の運動エネルギー

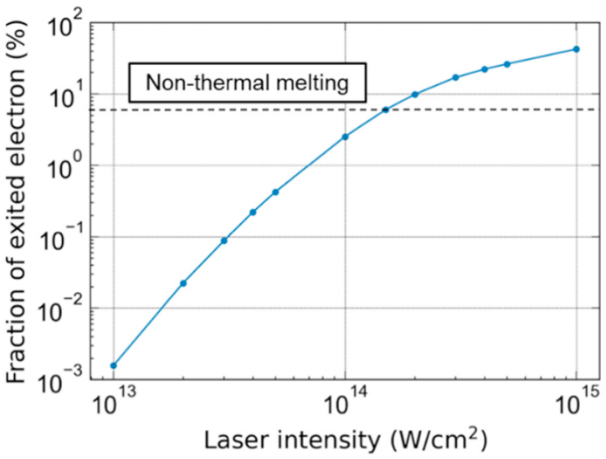


図 2　レーザー強度に対する励起電子の割合

さらに，有限温度 KS-MD 計算による非熱的溶融の結果を図 3 に示す．有限温度 KS-MD 計算（Born-Oppenheimer 面上）と比較した結果，非熱的溶融の閾値に対応する励起電子割合は 2.9～4.9％となり，RT-TDDFT 計算の結果(2.5～6.0%)と整合することが確認された．この結果は，非熱的溶融の開始が平衡・非平衡いずれのアプローチからも励起電子割合によって特徴付けられることを示しており，普遍的な判定指標としての有効性を実証した．

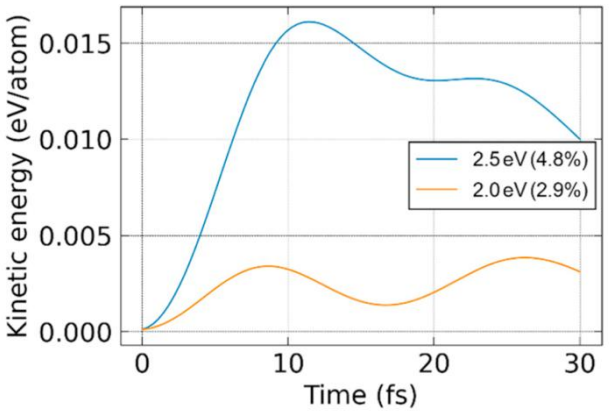


図 3　熱平衡状態にある電子系における非熱的融解

また，mBJ meta-GGA 汎関数との比較におけるバンドギャップの電子温度依存性を図 4 に示す．PBE 汎関数は低電子温度領域においてバンドギャップを過小評価し，レーザ吸収量を過大評価することが明らかになった．mBJ 汎関数を用いた際のレーザ強度と励起電子割合の関係を図 5 に示す．mBJ meta-GGA 汎関数を適用すると，低温域で精度が改善され，非熱的溶融閾値に対応するレーザ強度の推定がより正確になることが示された．この知見は，レーザ加工パラメータの最適化に対して実践的な指針を与えるものである．本成果は文献 [4]として公表された．

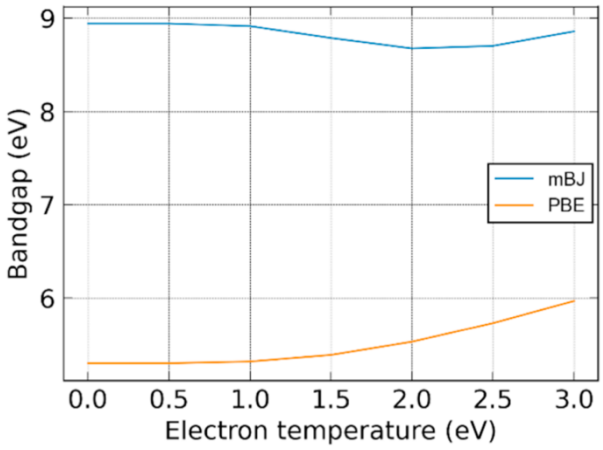


図 4　バンドギャップの電子的温度依存性

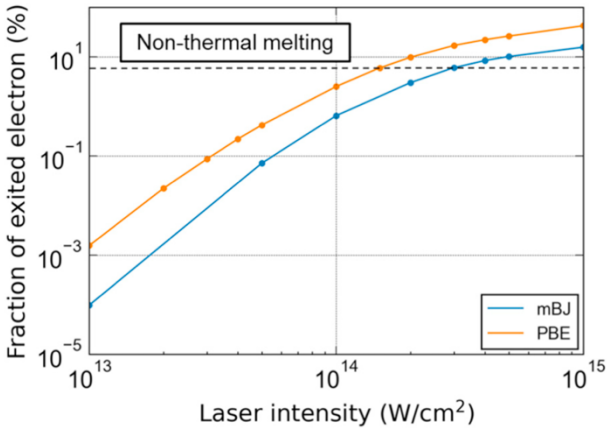


図 5　レーザー強度に対する励起電子の割合

3・2　非熱的不安定化の普遍機構とフォノン解析

SiO_2，SiC，Al_2O_3，GaN の 4 種の非金属材料に対して AIMD シミュレーションを実施した結果，各材料における格子運動エネルギーの時間発展を図 6 に示す．いずれの材料においても閾値電子温度を超えると原子の急激な加速が生じることが確認された．また，SiO_2 が最大の運動エネルギー増大を示し，次いで SiC，Al_2O_3 と GaN は比較的小さい増大を示した．

エネルギー成分の分解解析により，非熱的加速前後における各エネルギー成分の変化を図 7 に示す．エネルギー成分の分解解析により，すべての材料において，非熱的加速の共通駆動力は「電子の非局在化に伴うクーロンエネルギーおよび交換相関エネルギーの増大」であることが明らかになった．この知見は，バンドギャップ崩壊とのエネルギー対応だけでは非熱的加速の大きさを説明できないことを定量的に示したものであり，従来の定性的議論を大きく前進させるものである．本成果は文献 [5]として公表された．

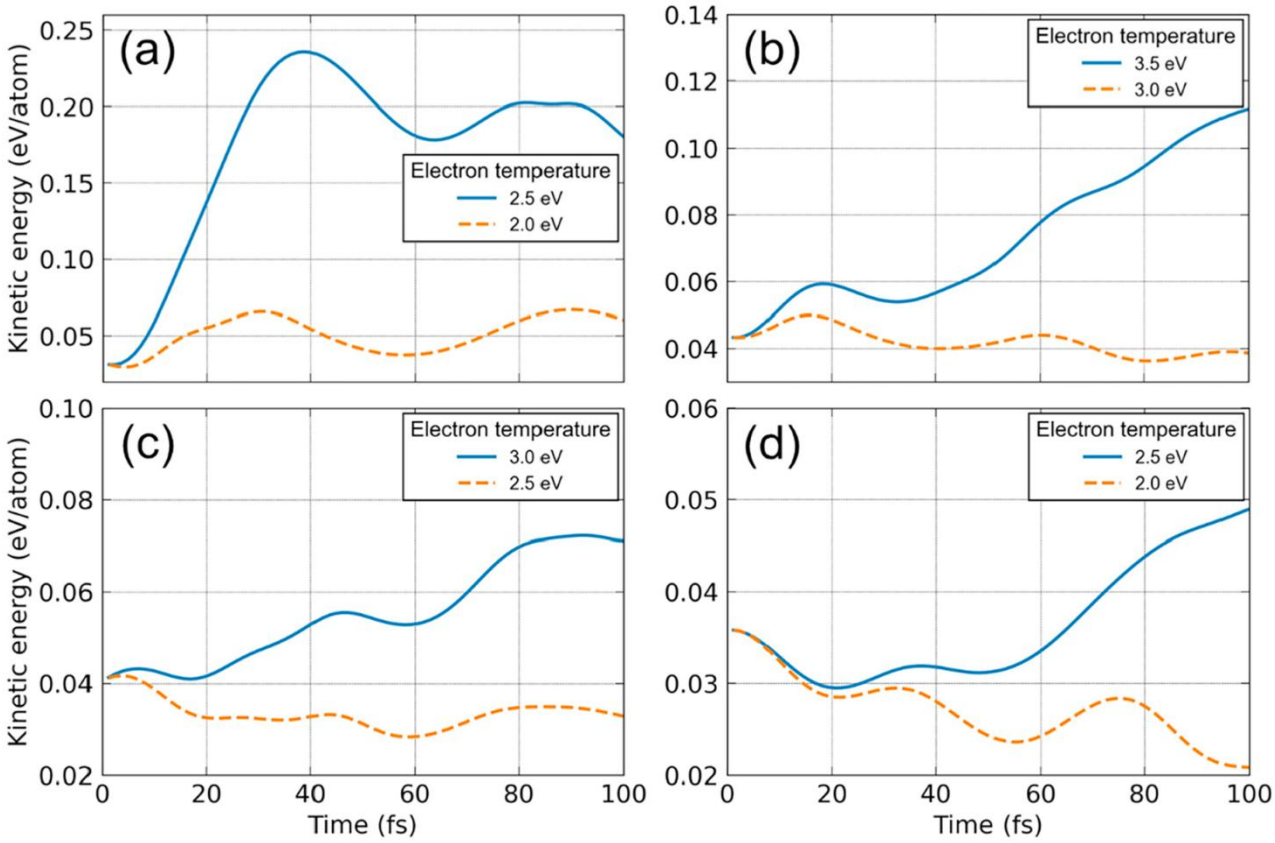


図 6　電子温度の変化に伴う運動エネルギーの時間的変化：(a) SiO_2, (b) SiC, (c) Al_2O_3, (d) GaN

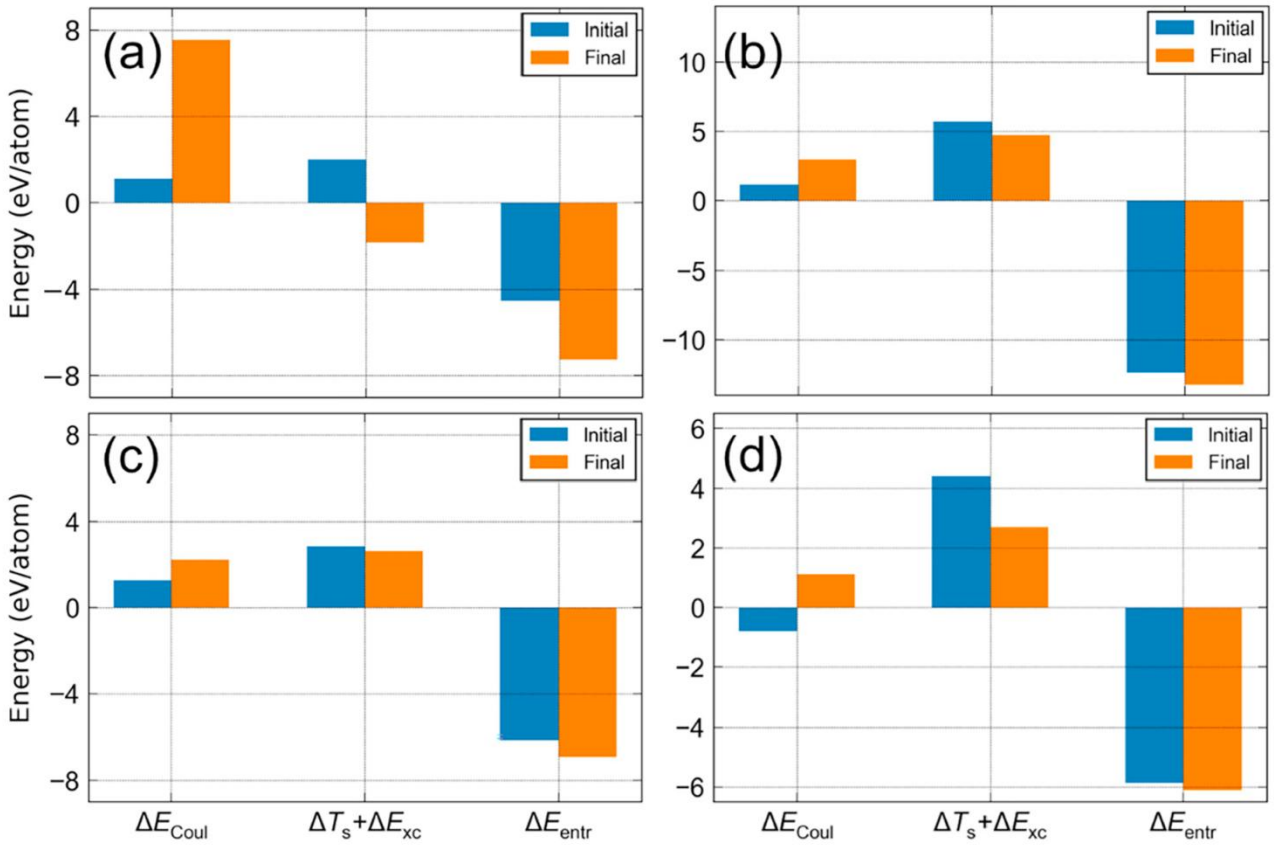


図 7　エネルギー成分の変化の内訳：(a) SiO_2, (b) SiC, (c) Al_2O_3, (d) GaN

４．結び

本研究では，フェムト秒レーザ照射によって誘起される非熱的溶融の物理機構を第一原理計算によって解明した．RT-TDDFT+MD 連成計算により，BO 近似を使わずに電子ー格子連成ダイナミクスを直接評価することに成功し，非熱的溶融の閾値が励起電子割合（約 2.5〜6.0%）によって特徴付けられることを示した．また，バンドギャップ補正（mBJ 汎関数）の重要性を定量的に示し，レーザ加工パラメータ設計への具体的指針を与えた．

複数の非金属材料を対象とした AIMD 計算とフォノン解析により，電子の非局在化とそれに伴うクーロン・交換相関エネルギー変化が，材料の種類によらず非熱的加速の共通駆動力であることを明らかにした．さらに，フォノンのベンディングモードが格子不安定化において支配的役割を担うことを示した．

これらの知見は，レーザ加工技術における物質応答の予測精度向上，および質量移動・相転移速度の制御に向けた理論的基盤を提供するものであり，本研究の当初目標を達成した．今後は，電子ーフォノン相互作用による運動量交換過程を取り込み，より完全な非熱的溶融モデルの構築を目指す．

謝　辞

本研究は公益財団法人天田財団の奨励研究助成（若手研究者）の支援を受けて実施した．また，計算資源として東京大学物性研究所スーパーコンピュータセンターの施設を利用した．

参考文献

1） N. Medvedev, A. E. Volkov, J. Appl. Phys. 131, 225903 (2022).

2） R. A. Voronkov, N. Medvedev, A. E. Volkov, Sci. Rep. 10, 13070 (2020).

3） A. Yamada, K. Yabana, Phys. Rev. B 99, 245103 (2019).

4） M. Ono, H. Gonome, A. Komiya, J. Appl. Phys. 138, 105103 (2025).

5） M. Ono, S. Kasamatsu, H. Gonome, J. Appl. Phys. 138, 073103 (2025).