

入射水素イオンの固体表面における 電子捕獲過程に関する理論研究

戸田 悠斗

博士（理学）

総合研究大学院大学 物理科学研究科 核融合科学専攻

2026年3月

博士論文の要旨

氏 名 : Yuto Toda

論文題目 : Theoretical Study of the Electron Capture Process of Incident Hydrogen Ions at Solid Surfaces

In this study, the objective is to construct first-principles computational and analytical methods for electron capture processes of incident ions at solid surfaces in plasma-wall interactions (PWI). In these methods, the quantum-mechanical dynamics of electrons are explicitly taken into account. In particular, a method is established to evaluate the charge states of atoms and ions reflected and re-emitted from solid surfaces. In this method, the charge states are formulated as simultaneous detection probabilities of multiple electrons, which enables direct comparison with experiments.

In atomic-scale PWI studies, incident ions and surface atoms have historically been treated as classical particles. In addition, particles arriving from plasmas have often been substituted with neutral atoms rather than ions. This substitution has been justified based on the assumption that incident ions rapidly capture electrons and become neutralized at the wall surface. However, the ion neutralization process and the states of ions inside solids are not well clarified. Ion neutralization at surfaces is a many-body quantum problem involving electron localization near the solid surface, band structure, and electron-electron interactions. In the ion neutralization process, electronic dynamics including state transitions and excited states are important, and this problem cannot be treated within the Born-Oppenheimer approximation. In contrast, in the field of surface physics, studies based on model descriptions have long been conducted. In these models, elementary processes such as resonant neutralization and Auger neutralization are assumed as neutralization mechanisms. However, the dominance of these neutralization mechanisms depends on the system and conditions, and a consistent interpretation has not necessarily been established. There exist previous studies that numerically calculate the time evolution of electronic wave functions from first principles. These studies treat charge transfer and electronic excitation from surfaces to incident ions. However, they mainly focus on analyzing the charge transfer process itself. A first-principles framework to quantitatively evaluate the post-collision charge states of incident particles as probabilities that can be directly compared with experiments has not yet been sufficiently established.

Therefore, this study aims to establish a first-principles PWI simulation framework that treats ion neutralization as a many-body quantum problem, including the surface structure and electronic states.

To this end, two objectives are defined:

(i) to quantify the effects of incident particle charge on wall erosion and ion scattering inside solids by classical simulations that explicitly treat incident particles as ions, and

(ii) to establish a method to describe the electron capture process of ions, which cannot be treated in classical calculations, within the framework of time-dependent density functional theory (TDDFT) without relying on specific neutralization mechanism models. This method enables the evaluation of neutralization probabilities that can be directly compared with experiments.

As the first objective, a two-body potential representing ion–neutral atom interactions is constructed by extending the ZBL potential, and it is applied to the binary collision approximation (BCA). For carbon incidence onto amorphous carbon, it is shown that for C^{6+} incidence the sputtering yield increases by a factor of 1.8–2.1 compared with neutral incidence, while the average penetration depth decreases to 0.26–0.72 times. These results confirm that the charge of incident particles can significantly modify wall erosion and particle scattering inside solids. On the other hand, BCA cannot describe the neutralization process itself. This limitation clearly indicates that a first-principles treatment that directly handles the time evolution of charge states is indispensable.

As the second objective, Ehrenfest molecular dynamics (MD), which combines time-dependent density functional theory (TDDFT) and MD, is introduced. In this approach, the motion of incident particles and electrons is treated simultaneously. This allows electron transfer between the surface and the incident particle to be described within a first-principles framework, without relying on conventional neutralization models.

There are previous studies that calculate charge transfer from surfaces to incident ions using Ehrenfest MD.

However, analyses that focus only on charge cannot properly evaluate the charge states taken by incident particles. Therefore, as a central result of this study, a method is developed to estimate ion neutralization probabilities by calculating electron detection probabilities within a partial spatial region. In the case of hydrogen, a spherical partial region centered on the hydrogen nucleus is defined as the electron detection region, and detection probabilities corresponding to different numbers of electrons observed in this region are theoretically derived. The charge state of the observed hydrogen can be identified according to the number of detected electrons. For example, one detected electron corresponds to neutral hydrogen, zero to a hydrogen ion, and two to a hydrogen negative ion. However, when electron detection probabilities are calculated directly from their definition, the computational cost scales as $O[(n!)^2]$ for n electrons, which makes practical calculations impossible for large n . In this study, a formulation is derived in which the detection probabilities are expressed using the eigenvalues of the local overlap matrix of time-dependent Kohn–Sham orbitals within

the detection region. With this formulation, the computational cost is reduced to $O(n^2)$, and the calculation of electron detection probabilities for many-electron systems becomes feasible within a realistic computational time.

Using this method, hydrogen ion incidence onto an 8.94 Å-thick tungsten slab with a {110} surface is simulated, and the incident-energy dependence of the charge states taken by hydrogen after collision is evaluated. Two incident conditions are examined: a reflection case in which hydrogen undergoes a head-on collision with a topmost surface atom, and a transmission case in which hydrogen penetrates the surface via channeling by incident at the center of a bridge site. To investigate the energy dependence of the electron capture process, hydrogen ion incidence is performed over a wide energy range from 1 eV to 1 MeV. For hydrogen ion incidence, the neutralization probability is large at low energies, reaching approximately 0.7 for 1 eV incidence under reflection conditions. With increasing incident energy, the neutralization probability decreases and becomes nearly zero at 1 MeV, where the ion survival probability approaches 1. In addition, this study demonstrates the possibility of hydrogen negative ion formation at the tungsten surface. The negative ion formation probability becomes significant in the energy range from 100 eV to 10 keV and exhibits a peak around 1 keV. Furthermore, simulations of neutral hydrogen incidence onto the same tungsten surface show that at relatively low incident energies below 10 eV, hydrogen tends to be reflected while remaining neutral. At higher incident energies, the ionization probability increases, and the charge state depends on the incident energy. It is also shown that simulations of neutral atom incidence exhibit a higher negative ion formation probability compared with ion incidence. Furthermore, these charge transfer processes cannot be described as single-electron processes involving transitions of a single orbital. Instead, they are understood as many-electron processes in which multiple orbitals simultaneously split into surface-localized and projectile-localized components.

To evaluate the validity of the methods and computational conditions used in this study from multiple perspectives, electron stopping power, numerical stability during simulations, system-size dependence, and the limitations of Ehrenfest MD are discussed. In particular, good agreement is found between the electron stopping power experienced by hydrogen nuclei traveling inside tungsten, calculated using Ehrenfest MD, and experimental results. From these validation results, the appropriateness of the computational conditions and methods is confirmed.

In summary, this study reexamines the conventional assumption in PWI simulations that substitutes incident particles with neutral atoms. The neutralization process of incident ions is described within a first-principles, time-dependent framework. In addition, a method is established to evaluate post-emission charge state changes as quantum-mechanical electron detection probabilities. The method for simultaneous electron detection probabilities derived in this study enables fast analysis even for

many-body electronic systems containing hundreds to thousands of electrons. This method provides a framework applicable not only to hydrogen but also to multivalent ions and molecular ions with larger numbers of electrons. This study is expected to serve as a foundational technique for future PWI research by providing a first-principles approach to the analysis of ion neutralization processes.

目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	目的	6
第 2 章	二体衝突近似におけるイオン入射	9
2.1	イオン-中性原子相互作用を表現する二体ポテンシャル	9
2.2	遮蔽クーロンポテンシャル	9
2.3	シミュレーション条件	20
2.4	シミュレーション結果	21
2.5	まとめ	23
第 3 章	Ehrenfest 分子動力学	25
3.1	数値計算における多電子系の近似の必要性	25
3.2	密度汎関数理論	26
3.3	時間依存密度汎関数理論	31
3.4	Ehrenfest 分子動力学	34
3.5	シミュレーションにおける実装	35
3.6	Ehrenfest 分子動力学シミュレーションの進め方	37
第 4 章	量子多体系における電子検出確率の理論	41
4.1	スピン分極を考慮していない系の電子検出確率	42
4.2	計算アルゴリズム	49
4.3	スピン分極した系への拡張	50
4.4	球面調和展開を用いた解析手法	54
4.5	電子検出確率と電荷	56
第 5 章	タングステン表面への水素入射計算	59

5.1	目的	59
5.2	計算条件	59
5.3	シミュレーション結果	60
5.4	議論	68
第 6 章	シミュレーションの妥当性	81
6.1	系のエネルギー保存性	81
6.2	電子阻止能	84
6.3	系のサイズ依存性	86
第 7 章	議論	91
7.1	先行研究との比較	91
7.2	負イオン生成との関係	97
7.3	鏡像効果	97
7.4	固体中での入射水素の状態	100
7.5	Ehrenfest MD の限界	101
第 8 章	総括	103
8.1	今後の展望	105
付録		109
付録 A	恒等式 (4.25) の証明	111
A.1	数学的準備	111
A.2	証明	112
A.3	電子検出確率との関係	115
付録 B	恒等式 (4.65) の証明	119
付録 C	Electron Translation Factor	121
付録 D	水素原子の代表半径 6.47 Bohr の決定方法	125
参考文献		129

第 1 章

序論

1.1 背景

1.1.1 プラズマとプラズマ-壁相互作用研究

プラズマは、原子や分子からなる気体が部分的あるいは完全に電離した状態であり、自由電子およびイオンを含む多粒子系である。プラズマ物理では電子とイオンを古典的な粒子として扱い、それらの電磁場中での集団的な振る舞いが歴史的に興味の対象であった。

代表的なプラズマ条件における電子密度 n_e の典型的な値を表 1.1 に示した。電子密度から平均的な電子間距離を $1/\sqrt[3]{n_e}$ で見積もると、宇宙プラズマでは $\sim 10^{-2}$ m、核融合プラズマで $\sim 10^{-7}$ m、半導体プラズマでは $\sim 10^{-6}$ m 程度の空間スケールであることが分かる。これらの空間スケールと典型的なプラズマ条件では電子やイオンの古典近似が有効なケースが多く、古典的な描像で多くのプラズマ物理の研究が行われてきた。

一方、集団現象ではなくミクロな素過程に注目すると、プラズマ中では衝突を通じた原子分子過程も重要な役割を果たす。これらの過程では、原子やイオンの電荷状態の変化が重要であり、量子力学的な記述が本質的となる。

ところで、多くの実験室プラズマは固体で作られた真空容器中にプラズマを生成する。そのため実験環境においてプラズマと固体との相互作用、すなわちプラズマ-壁相互作用 (Plasma-Wall Interaction: PWI) もプラズマ分野における重要な分野である。

このプラズマと壁 (固体) はどちらも原子核と電子とからなる点については共通であるがそれぞれ研究のアプローチは異なっていた。先に述べたようにプラズマ研究においては、イオンと電子は古典的な粒子として扱うのに対して、固体分野では電子の量子性が本質であり量子力学的なアプローチで行われてきた。PWI 分野の研究はプラズマ研究からの分岐という側面が強く、歴史的には古典的な描像で研究が進められてきた。

本研究では PWI 研究でも特に、壁表面近傍におけるミクロな相互作用に注目した研究

表 1.1: 代表的なプラズマにおける電子密度

宇宙プラズマ (太陽風)	$\sim 5 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$
核融合プラズマ	$\sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$
半導体プラズマ	$\sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$

を行った。当該分野では主に、プラズマから飛来する入射イオンと原子から構成される固体表面との相互作用を考える。原子スケールの物理を扱うが PWI 研究においても、プラズマ研究の流れを汲み、入射イオンと表面原子とを古典的な粒子で考えることが多い。二体衝突近似 (Binary Collision Approximation: BCA) や分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) などのシミュレーションはその典型である。更に、これらの手法では古典粒子で近似するにあたり、プラズマから飛来する粒子をイオンではなく中性の原子で代替してきた。この置き換えは、プラズマから飛来する粒子は壁表面で速やかに電子を受け取り中性化する^{*1}という理由から正当化されてきたが、イオン中性化の過程や固体中でのイオンの状態は明らかではない。このような理由から、PWI シミュレーションにおいてこの表面におけるイオン中性化を含めることは長年の課題であった。

このイオン中性化は単純な電荷移動過程に思われるが、イオンと表面の電子構造が関与する多体量子系の問題である。固体表面近傍では電子の局在性やバンド構造、電子間相互作用が重要となり、入射イオンと表面電子の相互作用は量子多体問題として扱う必要がある。固体分野においては Born–Oppenheimer 近似に基づく解析が盛んにおこなわれてきたが、この近似は原子核の配置と波動関数としての電子状態が一对一の関係にあると仮定している。一方で、イオン中性化過程は状態遷移や励起状態を扱う必要があり、Born–Oppenheimer 近似では電子のダイナミクスを十分に扱うことはできない。

1.1.2 歴史的な固体表面におけるイオン中性化過程の研究

イオン中性化過程の理論的な研究では、共鳴中性化や Auger 中性化、放射中性化などといったモデルが提案され (図 1.1)、これらのモデルを用いた解析が行われてきた。イオン中性化の理論的研究は 1930 年初頭にさかのぼる。Oliphant らは、正イオンが金属表面に接近する際、表面近傍に形成される電場の影響により、金属中の電子がポテンシャル障壁を越えてイオンへ移動し、中性化が起こり得ることを理論的に議論した [1]。この際、電子が越えるポテンシャル障壁の高さとして表面の仕事関数が重要な役割を果たすことが指摘された。ほぼ同時期に Massey [2] はこの中性化に伴う電子移動を量子力学的に定式化し、初期の共鳴中性化過程の理論が整えられていった。

^{*1} 原子分子過程の文脈では表面再結合と呼ばれる。

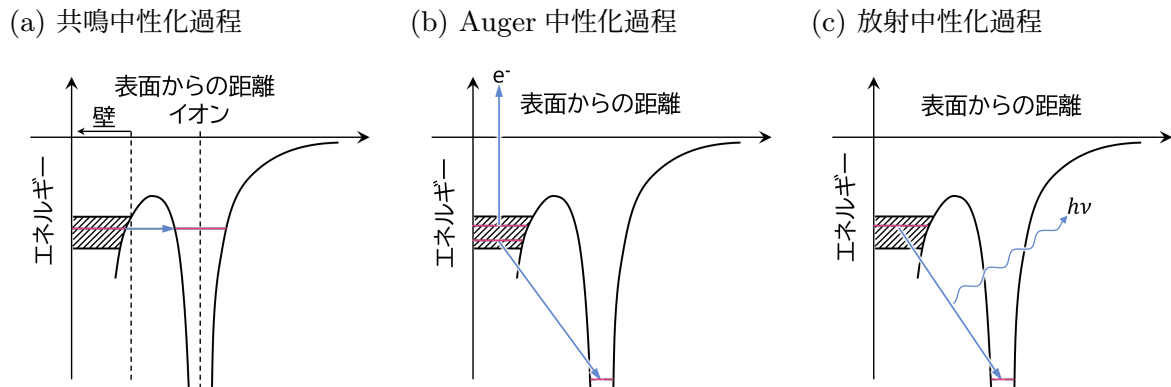


図 1.1: イオン中性化過程の素過程。

その後、表面のある 1 つの電子がイオンの深い準位に落ち、別の電子が表面から放出される二電子過程としての Auger 中性化のメカニズムが 1937 年に Shekhter により提唱され [3]、1950 年代には Hagstrum によって理論的に精密化された [4]。Hagstrum はこれをイオン中和分光 (Ion Neutralization Spectroscopy: INS) という実験手法に結びつけ [5]、二次電子放出のエネルギースペクトルから表面のバンド構造や吸着原子を含む表面の系のエネルギー状態などを探る有効な手段となった。INS によって、希ガスイオン、特に低速の He^+ の中性化機構は Auger 中性化が支配的であると解釈されるようになった [6]。

1970 年代には、共鳴中性化・Auger 中性化のどちらが主要機構であるかについて、理論的・実験的に活発な議論がなされ、理論の観点では Trubnikov や Kitagawa らは、共鳴中性化過程を時間依存の摂動論の枠組みで整備し [7, 8]、Horiguchi らは Hagstrum の理論を発展させより精密な Auger 中性化確率の導出を行った [9]。しかし、1980 年代に Souda らにより再イオン化の可能性が示されたこと [10] や、時間依存の Anderson 模型を用いた理論 [11–13] やより詳細な実験 [14, 15] で低エネルギー領域においても Auger 中性化だけでなく共鳴中性化も重要なプロセスであるといった報告もあり、中性化過程はより複雑な現象であると理解されるようになった。

一方で、中性化機構の優位性やその表面状態依存性については、系や条件によって異なる結果が報告されており [16]、必ずしも統一的な理解には至っていない。その一因として、従来の理論は中性化過程を静的あるいは半経験的なモデルに基づいて記述するものが多く、表面近傍における電子状態の時間発展や非断熱的な電子応答を直接扱うことが困難であった点が挙げられる。

1.1.3 プラズマ-壁相互作用シミュレーションにおけるイオン入射と中性入射

PWI において特に壁側への影響を見積もるために、BCA や MD、密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) などのシミュレーション手法が用いられる。壁側への影響という観点で見ると、電子はイオンと比較すると非常に軽いので、イオンによる影響が支配的となる。

入射イオンと壁材料との衝突は本来、多体の相互作用を含む問題であるが、入射エネルギーが十分大きいとき、最も強く相互作用をする二つの原子の衝突に近似できるという考え方が BCA である。BCA では材料中の多体衝突を、二体衝突に近似して、入射粒子やリコイル粒子の軌道を追跡することで、入射粒子の反射率や材料粒子のスパッタリング収率を見積もる。BCA の利点は計算の速さにある。BCA は粒子の衝突を二体の衝突のみに近似し、散乱粒子と反跳粒子の軌道を求め、次の衝突相手との衝突を計算する。時間積分の必要がなく計算を高速に進めることができる。十分な回数の入射を計算し統計量を得ることができる。しかしながら粒子の運動エネルギーが低い場合、多体の相互作用が重要になるため BCA は良い近似ではなくなる。

多体の相互作用を扱える手法に MD がある。MD は多粒子系の古典的な運動方程式を数値的に解く手法である。多体の相互作用を扱うことができるので、分子を表現することができ、BCA と違い化学スパッタリングも再現できる。低エネルギーの入射において MD は有効だが、高エネルギーの入射では不利になる。高エネルギーの粒子を扱うためには時間刻み δt をかなり細かく取り、数値積分することで運動方程式を解かなくてはならないので十分な時間を計算するのに膨大な時間を要するためである。BCA は高エネルギーの衝突の計算を得意とし、MD は低エネルギーの領域の計算を得意とするため、両者をハイブリッドで用いる手法も用いられている [17]。

直接的なイオン入射ではなく、イオン入射による壁の原子スケールの欠陥構造や、固体中でのポテンシャル面や拡散障壁を求めるために DFT が用いられる。DFT では固体中の電子状態を計算することで、固体中の原子に働く力 (Hellmann-Feynman 力) を第一原理的に求めることができる。これにより点欠陥が生じた際の安定構造 [18] などが調べられてきた。DFT の特徴として、計算コストが高く典型的には原子数 N に対して $O(N^3)$ であることが挙げられる。このため原子数が 10^3 個程度で大規模計算と呼ばれる領域になる。この Hellmann-Feynman 力を用いた DFT と MD のハイブリッド手法を DFT-MD というが、これも DFT の計算コストがネックとなる。そこで近年では機械学習を用いて、DFT により求められる Hellmann-Feynman 力を学習し、高速に DFT-MD を行う手法も提案されている [19]。

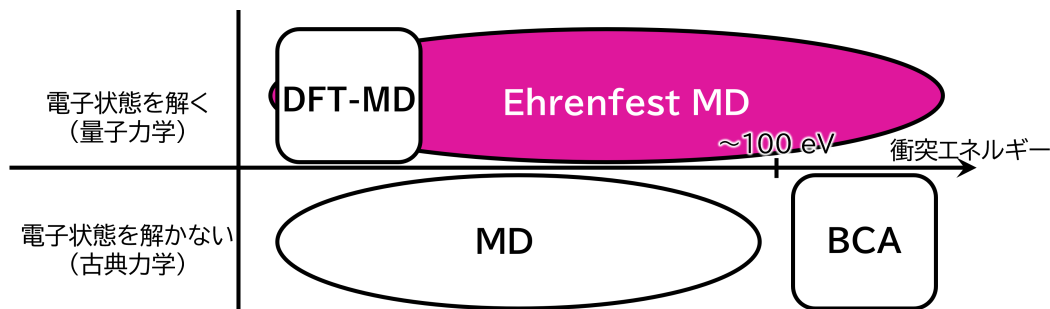


図 1.2: 各シミュレーション手法の適用範囲。MD と BCA の境界は参考値として ~ 100 eV としているが、これは系に依存する。アモルファスカーボンに対する水素入射では入射エネルギー 100 eV 程度以下の領域では化学スパッタリングが重要なプロセスとなるが、BCA ではこれを再現できないことが知られている [26]。逆に 100 eV 程度以上の領域では物理スパッタリングが重要となり、BCA での予測が有効となる [26]。DFT-MD の適用限界はかなり議論の余地がある。Born–Oppenheimer 近似は、衝突に際しての原子間の相対速度が小さいほど断熱的になりやすい。Massey の判定基準 [27] によれば、相互作用半径 a と電子遷移に必要なエネルギー差 ΔE 、相対速度 v に対して、 $a\Delta E/(\hbar v) \gg 1$ の場合、断熱的である（電子遷移が起きにくい）と評価するが、あくまでこれも目安である。

DFT の拡張として時間依存密度汎関数理論（Time Dependent Density Functional Theory: TDDFT）[20] が存在する。PWI の分野では TDDFT を用いた研究の歴史は浅いが、TDDFT の提案は 1984 年であり TDDFT 自体は長い歴史がある。そしてこの TDDFT と MD のハイブリッドの手法を Ehrenfest MD [21] と呼ぶ。この Ehrenfest MD を用いた固体とイオンとの相互作用は Miyamoto らの研究 [22–25] が代表的である。PWI シミュレーションにおける Ehrenfest MD の強みはその適用範囲の広さにある（図 1.2）。BCA は基本的に高エネルギーのイオン（原子）入射専用であり、低エネルギー領域のシミュレーションには適さない。MD については、原理的には様々なエネルギー帯のシミュレーションに対応するが、使用するポテンシャルモデルへの依存性がとても強い点に注意しなくてはならない。DFT は電子状態を計算する第一原理的な手法で、原子核に作用するポテンシャルを非常に高精度に計算することができる。しかし DFT は Born–Oppenheimer 近似に基づき、かつ基底状態を仮定した手法であり、電子状態を基底状態で近似できる比較的低エネルギー領域におけるシミュレーションに適用される。対して Ehrenfest MD は概念的には低エネルギーの断熱的な挙動から高エネルギーの非断熱遷移も扱うことができ、幅広い原子核の運動エネルギー領域で電子状態の時間発展と原子核の古典軌道を計算することができる。

そして近年 BCA や MD を用いた PWI シミュレーションは多いが、これらのシミュレーションの殆どはプラズマから飛来する粒子を中性の原子で代替している。本来プラズマから壁に飛来する粒子は中性の原子のみならずイオンも多く存在するにもかかわらず中

性入射で模擬してきた大きな要因は、シミュレーションの理論的な制約、すなわちイオンと中性原子との相互作用を表現する古典的なポテンシャルモデルが存在しなかったことにある。

1.1.4 先行研究の課題

第一原理的^{*2}に電子の運動を時間依存的に解くことで、表面系における電荷移動や電子励起を扱った研究として、Miyamoto らの研究がある [22]。彼らは多価イオンがグラフェンを貫通する過程を対象に、電子状態の実時間発展と MD とを組み合わせた計算を行うことで、グラフェンからイオンへの電荷移行をシミュレートした。彼らは TDDFT を用いることで、直接時間依存のシュレディンガー方程式を解くことなく電子状態の時間発展を計算した。この TDDFT と MD のハイブリッドの手法は Ehrenfest MD [21] と呼ばれる。

特に、彼らが示したイオンに束縛された電子数の時間発展は、電子捕獲や再電離を含む電荷状態変化を直接反映する量といえる。ただし、彼らが電子数と呼んでいる量は、時間依存の Kohn–Sham 軌道 ψ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) を基底状態の Kohn–Sham 軌道 $\psi_\gamma^{(\text{gs})}$ ($\gamma = 1, 2, \dots, N^{(\text{gs})}$) に射影した際の係数の和

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^{N^{(\text{gs})}} |\langle \psi_\gamma^{(\text{gs})} | \psi_i \rangle|^2$$

として定義されたものであり、電子数そのものではなく、イオンに局在する平均的な電荷量を表す指標である。ここでいう平均的の意味は観測を行った際の電子数の平均値という意味であり、個々の観測においてはイオンに局在する電子数は異なる。

彼らのシミュレーションは歴史的な共鳴中性化や Auger 中性化といった中性化モデルを用いることなく、更にグラフェンの電子構造をふくめて第一原理的に表面からイオンへの電子ダイナミクスを扱ったことが新しい。しかし、イオン中性化という観点では、中性化確率といった量が十分に評価されていない点が課題として残されている。

1.2 目的

歴史的な PWI シミュレーションではプラズマから飛来する粒子をイオンではなく中性の原子で代替してきた。このイオン入射が PWI に与える影響は十分に議論されていない。本論文では第 2 章で述べるように、イオン–中性原子間ポテンシャルを構築し BCA に適用した。アモルファスカーボンに対するカーボン入射ではイオン入射は中性入射と

^{*2} 本論文では電子波動関数の時間発展を直接数値的に解くことを第一原理計算と呼ぶことにする。

比較して、スパッタリング収率では最大 2.1 倍 (図 2.7a)、静止深さは最小で 0.26 倍 (図 2.7b) になるという結果を得られ、入射粒子の電荷がスパッタリングや静止深さに影響を与えることが分かった。しかしこのシミュレーションにおいては、イオンで入射された粒子は固体中を散乱し、静止に至るまで中性化されずイオンの状態を保つと仮定しており、イオン中性化過程は含まれていない。

PWI シミュレーションにおいて、入射粒子を明示的にイオンとして扱う意義があることは BCA により確認されたが、イオン中性化過程の影響は未解決の問題である。しかし、PWI におけるイオン中性化は第 1.1.2 節で述べたようにまだ統一的な理解は得られていない。先に述べたように、イオン中性化過程は固体表面における電荷移動の基本的な現象として表面物理の分野で長年にわたり研究されてきた。一方、このイオン中性化過程は固体分野だけにとどまらず、PWI の分野においても重要な現象である。核融合の分野では Kato らが、壁表面における水素励起種の生成メカニズムを調べるためにイオンの中性化問題を扱った [28–30]。彼らは壁に入射したプロトンが壁で後方散乱した際に、壁からプロトンが飛び去る際に電子を捕獲すると仮定し、捕獲された電子が占有する重水素の準位について調べた。結果として彼らは $2s$ や $2p_{|m|=1}$ 、 $3d_{|m|=2}$ といった重水素の励起準位に電子が数 % 程度の確率で遷移することを示した。しかし彼らの研究は、電子遷移は一電子過程として扱われ、Auger 中性化や負イオンの生成、壁の原子の励起といった多電子過程は含めておらず、今後の課題であるとしていた。

以上の背景を踏まえ、本研究ではイオン中性化過程を焦点に置き、壁表面の構造や電子状態を含めた、イオン中性化を多電子問題として扱う第一原理的なプラズマ–壁相互作用 (PWI) シミュレーションの方法を構築することを目的とする。Miyamoto らの研究 [22] を踏まえ TDDFT に基づく電子状態ダイナミクスと原子核の運動を同時に解く Ehrenfest MD を用いることにより、表面近傍における電子授受過程を非断熱的かつ時間依存的に記述し、イオン中性化過程をミクロな電子ダイナミクスに基づいて解析する。シミュレーションの具体的な理論は第 3 章に示した。更に第 4 章では、Ehrenfest MD の結果からイオンの電荷状態変化を定量的に評価し中性化確率を求める手法を確立する。本研究の主眼は、特定の中性化機構の優劣を決定することそのものではなく、中性化機構というモデルにとらわれない、第一原理シミュレーションに基づく解析手法を体系化することで、イオン中性化過程を含む PWI シミュレーションの理論的基盤を提示する点にある。

第 2 章

二体衝突近似におけるイオン入射

2.1 イオン–中性原子相互作用を表現する二体ポテンシャル

歴史的な、原子スケールでの PWI シミュレーションにおいて、プラズマから飛来する粒子は中性の原子で代替されてきた。その大きな原因は、イオンと中性の原子との間に働く相互作用ポテンシャルが存在しなかったことに由来する。本節ではまず、二体衝突近似で広く用いられている中性原子間の二体ポテンシャルを紹介し、後にイオン–中性原子間の二体ポテンシャルについて述べる。

2.2 遮蔽クーロンポテンシャル

高エネルギーの原子衝突では、原子核間斥力が原子核周りの電子に遮蔽されたものが有効ポテンシャルであるとし、遮蔽クーロンポテンシャルが広く用いられている。この一般的な定式化は、核間距離を R として、

$$U(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} \Phi(R) \quad (2.1)$$

と表される。ここで、 Z_A および Z_B はそれぞれ原子 A および B の原子番号、 $\Phi(R)$ は遮蔽関数である。この遮蔽関数は Bohr [31] や Molière [32]、Ziegler-Biersack-Littmark [33](ZBL) などによって様々な形式が提案されている。これらの詳しい説明は専門書に譲るが、本節では代表的な遮蔽クーロンポテンシャルとして ZBL について概観し、その後イオン–中性原子間ポテンシャルとして Re-Generated ZBL(ReGZ) ポテンシャル [34] について述べる。

2.2.1 ZBL ポテンシャル

ZBL ポテンシャルにおける遮蔽関数 Φ_{ZBL} は次式で与えられる。

$$\Phi_{\text{ZBL}} = \sum_{i=1}^4 c_i \exp\left(-d_i \frac{R}{a_{Z_A Z_B}}\right) \quad (2.2)$$

$$a_{Z_A Z_B} = \left(\frac{9\pi}{128}\right)^{1/3} \frac{a_B}{Z_A^{0.23} + Z_B^{0.23}} \quad (2.3)$$

このとき、 $a_{Z_A Z_B}$ は遮蔽長と呼ばれる量であり、 $a_B = 5.29177249 \times 10^{-11}$ m は Bohr 半径である。パラメータ $\{d_i\}$, $\{c_i\}$ は表 2.1 に示す。

ZBL ポテンシャルは Thomas-Fermi-Dirac の DFT におけるエネルギー汎関数を用いて求められている。孤立状態における電子の電子密度は球対称である。孤立状態の原子 A、B の球対称電子密度を $\rho_A(r)$ 、 $\rho_B(r)$ とする。 r は原子核からの半径である。この二つの単原子の球対称電子密度の和

$$\rho_2(\vec{r}) = \rho_A(r_A) + \rho_B(r_B) \quad (2.4)$$

を二原子の電子密度とする。 \vec{r} が空間上の任意の点であり、 \vec{R}_A 、 \vec{R}_B が原子 A、B の原子核の中心位置である。このときの r と原子核の中心との距離を $r_A = |\vec{r} - \vec{R}_A|$ 、 $r_B = |\vec{r} - \vec{R}_B|$ とした。また、二原子間の距離を $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ とする (図 2.1)。この二原子電子密度 $\rho_2(\vec{r})$ は電子の歪みを考慮しておらずエネルギー基底状態ではない。しかしながら、高エネルギーの衝突では電子は基底状態にいないと考えられるため、ゼロ次のオーダーとしてこの孤立状態の電子密度の単純な重ね合わせを二原子電子密度として採用している。

原子間のポテンシャルエネルギーは、二原子状態のエネルギーから孤立状態のエネルギーそれぞれ引き、原子核間の斥力を加えたものと定義する。

$$U(R) = E_{\text{TF}}[\rho_2] - E_{\text{TF}}[\rho_A] - E_{\text{TF}}[\rho_B] + U_{\text{II}} \quad (2.5)$$

このとき

$$U_{\text{II}} = \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (2.6)$$

である。ZBL は 216 組の中性原子のペアについて式 (2.5) のポテンシャルエネルギーを数値計算により求め、それらに対してカーブフィッティングを行い、すべてのリファレンスをよく再現するようなパラメータを求めた。

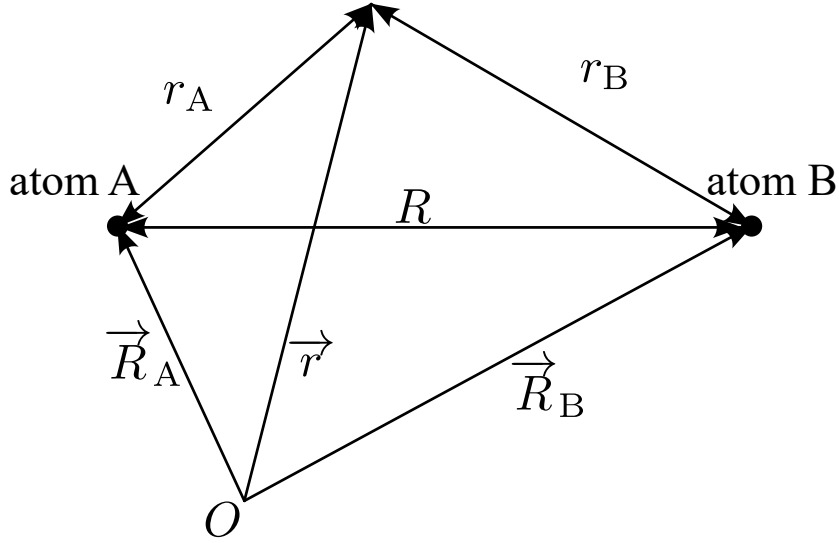


図 2.1: ZBL ポテンシャルにおける座標系

表 2.1: ZBL ポテンシャルのパラメータ

i	d_i	c_i
1	3.2	0.1818
2	0.9423	0.5099
3	0.4029	0.2802
4	0.2016	0.0287

2.2.2 Re-Generated ZBL ポテンシャル

ZBL ポテンシャルを改良したポテンシャルモデルに Re-Generated ZBL(ReGZ) ポテンシャル [34] がある。ReGZ ポテンシャルはポテンシャルエネルギーの定義は ZBL ポテンシャルと同じ Thomas-Fermi-Dirac の汎関数を用いているが、運動エネルギーと相関交換項は値が小さいとして無視している。すなわち、

$$U(R) = U_{\text{hart}} + U_{\text{ext}} + U_{\text{II}} \quad (2.7)$$

$$U_{\text{hart}} = \int \frac{\rho_A(r_A)\rho_B(r'_B)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.8)$$

$$U_{\text{ext}} = - \int \frac{Z_B\rho_A(r_A)}{r_B} d\vec{r} - \int \frac{Z_A\rho_B(r_B)}{r_A} d\vec{r} \quad (2.9)$$

$$U_{\text{II}} = \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (2.10)$$

が ReGZ におけるポテンシャルエネルギーの定義である。

ZBL ポテンシャルは、数値積分により求めた 218 種類の原子ペアの遮蔽関数についてカーブフィッティングを行い、リファレンスの原子ペアについて遮蔽関数を比較的よく再現する関数系とパラメータを求めた。対して、ReGZ ポテンシャルは式 (2.7) を ρ の形を

$$\rho(\vec{r}) = \rho(r_A) + \rho(r_B) \quad (2.11)$$

$$\rho(r_A) = \sum_{k=1}^{N_A} A_k \frac{1}{4\pi(n_k + 2)!} \left(\frac{2}{a_k}\right)^{n_k+3} r_A^{n_k} \exp(-2r_A/a_k) \quad (2.12)$$

$$\rho(r_B) = \sum_{m=1}^{N_B} B_m \frac{1}{4\pi(m_j + 2)!} \left(\frac{2}{b_j}\right)^{m_j+3} r_B^{m_j} \exp(-2r_B/b_j) \quad (2.13)$$

のように仮定して、式 (2.7) の積分を解析的に計算することで求められている。以下では ReGZ ポテンシャルの導出について述べる。

■ U_{ext} の解析解 式 (2.9) の第一項と第二項は同じ形であるから、第一項について解析解を求めればよい。

$$\int \frac{Z_B \rho_A(r_A)}{r_B} d\vec{r} = Z_B \sum_{k=1}^{N_A} A_k \varepsilon_{n_k}(R, a_k) \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_{n_k}(R, a_k) = \frac{1}{4\pi(n_k + 2)!} \left(\frac{2}{a_k}\right)^{n_k+3} \int \frac{r_A^{n_k}}{r_B} \exp(-2r_A/a_k) d\vec{r} \quad (2.15)$$

ここで、楕円座標系 (ξ, η) を用いて座標変換を行う。

$$r_A = (\xi + \eta)R/2 \quad (2.16)$$

$$r_B = (\xi - \eta)R/2 \quad (2.17)$$

$$d\vec{r} = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad (2.18)$$

とし、このときの積分範囲は $1 \leq \xi < \infty$, $-1 \leq \eta \leq 1$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ である。すると、式 (2.15) は

$$\varepsilon_{n_k} = \frac{1}{(n_k + 2)! a_k} \left(\frac{R}{d}\right)^{n_k+2} \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\xi + \eta)^{n_k+1} \exp[-(\xi + \eta)R/a_k] d\xi d\eta \quad (2.19)$$

となる。これについて積分を実行すると

$$\varepsilon_{n_k}(R, a_k) = \frac{1}{R} \left[1 - \Phi_{n_k}^{(1)}(R, a_k) \right] \quad (2.20)$$

$$\Phi_{n_k}^{(1)}(R, a_k) = \sum_{s=0}^{n_k+1} \frac{n_k + 2 - s}{(n_k + 2)s!} \left(\frac{2R}{a_k}\right)^s \exp(-2R/a_k) \quad (2.21)$$

となり、解析解が求められる。このとき、

$$\frac{dF_n(x)}{dx} = x^n \exp(-x/c) \quad (2.22)$$

の解が

$$F_n(x) = - \sum_{k=0}^n c^{n+1-k} \frac{n!}{k!} x^k \exp(-x/c) \quad (2.23)$$

であることを用いた。

■ U_{hart} の解析解 式 (2.11) を仮定すると、式 (2.8) は

$$U_{\text{hart}} = \sum_{j=1}^{N_B} \sum_{k=1}^{N_A} A_k B_j \varepsilon_{n_k, m_j}(R, a_k, b_j) \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n_k m_j}(R, a_k, b_j) &= \frac{1}{16\pi^2 (n_k + 2)! (m_j + 2)!} \left(\frac{2}{a_k}\right)^{n_k+3} \left(\frac{2}{b_j}\right)^{m_j+3} \\ &\quad + \int \frac{r_A^{n_k} r_B^{m_j}}{\Delta r} \exp(-2r_A/a_k - 2r'_B/b_j) d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる。このとき $\Delta r = |\vec{r} - \vec{r}'|$ とした。これについても楕円座標系への変換:

$$\begin{aligned} r'_B &= (\xi' + \eta') r_B / 2 \\ \Delta r &= (\xi' - \eta') r_B / 2 \\ d\vec{r}' &= \left(\frac{r_B}{2}\right)^3 (\xi'^2 - \eta'^2) d\xi' d\eta' d\phi' \end{aligned}$$

と

$$\begin{aligned} r_A &= (\xi + \eta) R / 2 \\ r_B &= (\xi - \eta) R / 2 \\ d\vec{r} &= \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \end{aligned}$$

を用いて式 (2.25) を変形すると、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n_k m_j}(R, a_k, b_j) &= \frac{1}{R} \left[1 - \Phi_n^{(1)}(R, a_k) \right] \\ &\quad - \frac{1}{4\pi (n_k + 2)!} \left(\frac{2}{a_k}\right)^{n_k+3} \sum_{l=0}^{m_j+1} \frac{m_j + 2 - l}{(m_j + 2)!} \left(\frac{2}{b_j}\right)^l \varphi_{n_k l}(R, a_k, b_j) \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\varphi_{nl}(R, a, b) = \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\xi + \eta)^{n+1} (\xi - \eta)^l \exp(-\xi R/d_+ - \eta R/d_-) d\xi d\eta \quad (2.27)$$

となる。このとき d_+ と d_- は以下のように定義した。

$$\frac{1}{d_+} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{d_-} = \frac{1}{a} - \frac{1}{b} \quad (2.29)$$

$\varphi_{nl}(R, a, b)$ において、 ξ について積分すると、

$$\begin{aligned} \varphi_{nl}(R, a, b) = & -2\pi \left(\frac{R}{2}\right)^{n+l+2} \sum_{k=0}^{n+1} \sum_{t=0}^l (-1)^t \gamma_{kt}^{n+1,t} (d_+/R) \exp(-r/d_+) \\ & \times \int_{-1}^1 (\eta+1)^k (\eta-1)^t \exp(-\eta R/d_-) \end{aligned} \quad (2.30)$$

となる。このとき、

$$\frac{dG_{nm}(x)}{dx} = (x+a)^n (x+b)^m \exp(-x/c) \quad (2.31)$$

の解が

$$G_{nm}(x) = \sum_{k=0}^n \sum_{l=0}^m \gamma_{kl}^{nm}(c) (x+a)^k (x+b)^l \exp(-x/c) \quad (2.32)$$

$$\gamma_{kl}^{nm}(c) = -\frac{n!m!(n+m-k-l)!}{k!l!(n-k)!(m-l)!} c^{n+m-k-l+1} \quad (2.33)$$

であることを用いている。式 (2.30) の η についての積分を計算すると

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 (\eta+1)^k (\eta-1)^t \exp(-\eta R/d_-) \\ & = \sum_{s=0}^k \gamma_{s0}^{kt} \frac{d_-}{R} 2^s \exp(-R/d_-) - \sum_{u=0}^t \gamma_{0u}^{kt} \frac{d_-}{R} (-2)^u \exp(R/d_-) \end{aligned} \quad (2.34)$$

となる。

式 (2.30) を用いて式 (2.26) を変形すると

$$\varepsilon_{n_k m_j}(R, a_k, b_j) = \frac{1}{R} \left[1 - \Phi_{n_k}^{(1)}(R, a_k) + \Phi_{n_k m_j}^{(2)}(R, a_k b_j) + \Phi_{n_k m_j}^{(3)}(R, a_k, b_j) \right] \quad (2.35)$$

となる。このとき

$$\begin{aligned} \Phi_{nm}^{(2)}(R, a, b) &= \sum_{s=0}^{n+1} \sum_{k=s}^{n+1} \sum_{l=0}^{m+1} \sum_{t=0}^l \frac{m+2-l}{(n+2)(m+2)} \frac{(n+l-k-t+1)!(k+t-s)!}{(n+1-k)!(l-t)!s!(k-s)!t!} \\ &\quad \times \left(\frac{d_+}{a}\right)^{n+2-k} \left(\frac{d_-}{a}\right)^{k+1-s} \left(\frac{d_+}{b}\right)^{l-t} \left(\frac{d_-}{b}\right)^t \left(\frac{2R}{a}\right)^s \exp(-2R/a) \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{nm}^{(3)}(R, a, b) &= \sum_{u=0}^{m+1} \sum_{t=u}^{m+1} \sum_{l=t}^{m+1} \sum_{k=0}^{n+1} \frac{m+2-l}{(n+2)(m+2)} \frac{(n+l-k-t+1)!(k+t-u)!}{(n+1-k)!(l-t)!u!k!(t-u)!} \\ &\quad \times \left(\frac{d_+}{a}\right)^{n+2-k} \left(\frac{d_-}{a}\right)^{k+1} \left(\frac{d_+}{b}\right)^{l-t} \left(\frac{d_-}{b}\right)^{t-u} \left(\frac{2R}{b}\right)^u \exp(-2R/b) \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$(2.38)$$

である。

$\varepsilon_{n_k m_j}(R, a_k, b_j)$ は $d_- = a_k b_j / (a_k - b_j)$ の項を含むため $a_k = b_j = d$ で見かけ上の発散をする。これは見かけ上の発散ではあるが、数値計算を行うとき、発散する項があるのは都合が悪い。そこで $a_k = b_j$ の場合に数値計算が可能な形に変形する。 d_- の項が出てくる式 (2.30) の η についての積分から計算を進める。 $a_k = b_j$ の場合 $1/d_- = 0$ であるから、

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 (\eta+1)^k (\eta-1)^t \exp(-\eta R/d_-) &= \int_{-1}^1 (\eta+1)^k (\eta-1)^t \\ &= (-1)^t \frac{t!k!}{(k+t+1)!} 2^{k+t+1} \end{aligned} \quad (2.39)$$

となる。これを用いて $\varepsilon_{n_k m_j}(R, d, d)$ を書き直すと

$$\varepsilon_{n_k m_j}(R, d, d) = \frac{1}{R} \left[1 - \Phi_{n_k}^{(1)}(R, d) + \tilde{\Phi}_{n_k m_j}(R, d) \right] \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{nm}(R, d) &= - \sum_{k=0}^{n+1} \sum_{l=0}^{m+1} \sum_{t=0}^l \frac{(m+2-l)(n+1+l-k-t)}{(n+2)(m+2)(n+1-k)!(l-t)!(k+t+1)!} \\ &\quad \times \left(\frac{1}{2}\right)^{n+2+l-k-t} \left(\frac{2R}{d}\right)^{k+t+1} \exp(-2R/d) \end{aligned} \quad (2.41)$$

となり、見かけ上の発散は解消される。

■中性原子間ポテンシャルとイオン-中性原子間ポテンシャル 以上の議論から二原子間ポテンシャルは

$$\begin{aligned}
U &= U_{\text{ext}} + U_{\text{hart}} + U_{\text{II}} \\
&= -Z_B \sum_{k=1}^{N_{rmA}} A_k \varepsilon_{n_k}(R, a_k) - Z_A \sum_{j=1}^{N_B} B_j \varepsilon_{m_j}(R, b_j) \\
&\quad + \frac{1}{R} \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} A_k B_j \varepsilon_{n_k m_j}(R, a_k, b_j) + \frac{Z_A Z_B}{R} \\
&= -Z_B \sum_{k=1}^{N_A} \frac{A_k}{R} \left\{ 1 - \Phi_{n_k}^{(1)}(R, a_k) \right\} - Z_A \sum_{j=1}^{N_B} \frac{B_j}{R} \left\{ 1 - \Phi_{m_j}^{(1)}(R, b_j) \right\} \\
&\quad + \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{A_k B_j}{R} \left\{ 1 - \Phi_{n_k}^{(1)}(R, a_k) - \Phi_{m_j}^{(1)}(R, b_j) + \Phi_{n_k m_j}^{(2)}(R, a_k, b_j) + \Phi_{m_j n_k}^{(2)}(R, b_j, a_k) \right\} \\
&\quad + \frac{Z_A Z_B}{R} \tag{2.42}
\end{aligned}$$

となる。ここで電子密度の係数の和は電子数に一致するため、原子（イオン）A、Bの電子数を Q_A 、 Q_B とすると、

$$\sum_{k=1}^{N_A} A_k = Q_A \tag{2.43}$$

$$\sum_{j=1}^{N_B} B_j = Q_B \tag{2.44}$$

である。これを用いると原子間ポテンシャルは

$$\begin{aligned}
U &= \frac{(Z_A - Q_A)(Z_B - Q_B)}{R} \\
&\quad + \frac{Z_B - Q_B}{R} \sum_{k=1}^{N_A} A_k \Phi_{n_k}^{(1)}(R, a_k) + \frac{Z_A - Q_A}{R} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \Phi_{m_j}^{(1)}(R, b_j) \\
&\quad + \frac{1}{R} \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} A_k B_j \left\{ \Phi_{n_k m_j}^{(2)}(R, a_k, b_j) + \Phi_{m_j n_k}^{(2)}(R, b_j, a_k) \right\} \tag{2.45}
\end{aligned}$$

と書き下せる。

Bが中性原子の場合 $Q_B = Z_B$ であるから、第一項と第二項が消去できる。したがって

イオン-中性原子間ポテンシャルは

$$U = (Z_A - Q_A) \sum_{j=1}^{N_B} \frac{B_j}{R} \Phi_{m_j}^{(1)}(R, b_j) \quad (2.46)$$

$$+ \frac{1}{R} \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} A_k B_j \left\{ \Phi_{n_k m_j}^{(2)}(R, a_k, b_j) + \Phi_{m_j n_k}^{(2)}(R, b_j, a_k) \right\} \quad (2.47)$$

となる。

B が中性原子で入射粒子が原子核の場合、式 (2.42) の第二項と四項のみでよい。したがって中性原子と裸の原子核間のポテンシャルは

$$U = \frac{Z_A}{R} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \Phi_{m_j}^{(1)}(R, b_j) \quad (2.48)$$

となる。

A も B も中性原子の場合、 $Q_A = Z_A$ かつ $Q_B = Z_B$ であるから式 (2.45) より

$$U = \frac{1}{R} \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} A_k B_j \left\{ \Phi_{n_k m_j}^{(2)}(R, a_k, b_j) + \Phi_{m_j n_k}^{(2)}(R, b_j, a_k) \right\} \quad (2.49)$$

となる。

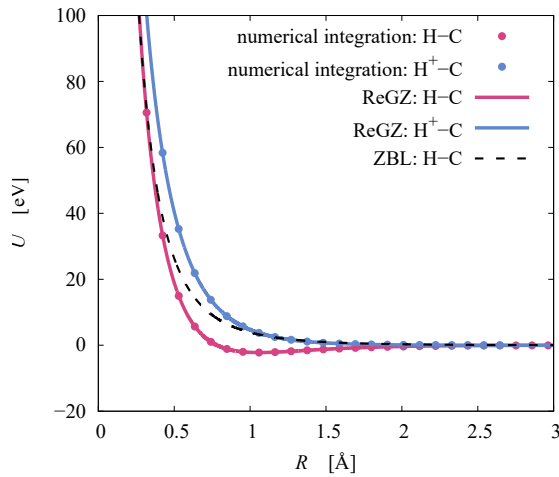
電子密度の近似表現のパラメータを前章で求めたことで、ReGZ ポテンシャルを求めることができる。図 2.2(a) に水素-炭素間ポテンシャルを示す。点が式 (2.7) すなわち ReGZ ポテンシャルにおけるポテンシャルエネルギーの定義を数値積分により求めたもので、実線が ReGZ ポテンシャル、破線が ZBL ポテンシャルである。H⁺ - C 間ポテンシャルは H - C 間ポテンシャルと比較して、常に高いエネルギーをとっている。これは H⁺ は電子を持たないため、電子による核-核の Coulomb 斥力の遮蔽が弱くなるためである。

ZBL ポテンシャルは原子間のポテンシャルではあるが数値積分 (2.7) により求めた原子間ポテンシャルとは一致しなかった。また、ReGZ では原子間ポテンシャルでは傾きが正、すなわち引力が作用する部分が表れた。ZBL ポテンシャルと ReGZ ポテンシャルは球対称電子密度を仮定しているが、ReGZ では電子密度の歪みがなくとも、ある程度の引力が働くということがわかる。これは、核-核 Coulomb 斥力が電子雲によって強く遮蔽される一方で、原子核と電子雲との間に働く引力的相互作用が電子-電子斥力を上回る領域が存在するためである。ReGZ ポテンシャルは単なる遮蔽核-核ポテンシャルではなく、電子密度を明示的に取り込む表式を用いたため、この引力成分を自然に表現している

同様に炭素-炭素間ポテンシャルを図 2.2(b) に示す。ReGZ では炭素イオンの価数が大きくなるほどエネルギーが高くなっていることがわかる。これは水素の場合も同じであ

るが、価数が大きくなるほど持っている電子の数が少なくなり、電子によるクーロンポテンシャルの遮蔽が弱くなるためである。中性原子間ポテンシャルでは引力の作用する部分が表れた。加えて、炭素-炭素間ポテンシャルの場合は一価のイオンの場合も引力が作用する部分が確認できる。

(a) 水素-炭素間ポテンシャルの比較



(b) 炭素-炭素間ポテンシャルの比較

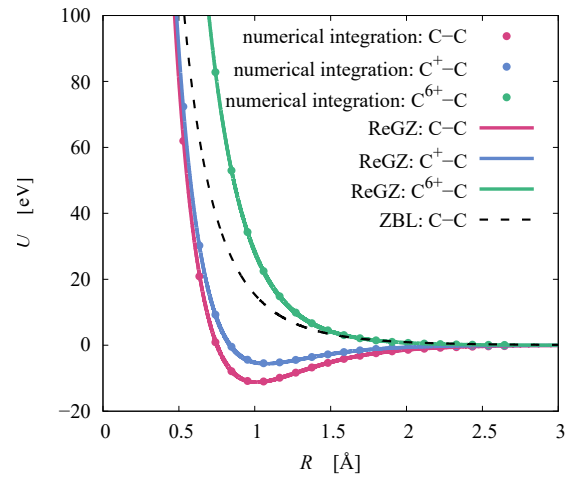


図 2.2: イオン-中性原子間ポテンシャルと中性原子-中性原子間ポテンシャル

H^+ - C 間ポテンシャルと H - C 間ポテンシャルの差を図 2.3 に示す。原子間距離 R が無限遠方ではポテンシャルの差は 0 に収束している。また原子間距離 R が 0 付近では R がかなり小さい領域でも 42 eV 程度の差があることがわかる。

C^+ , C^{6+} - C 間ポテンシャルと C - C 間ポテンシャルの差を図 2.4 に示す。水素-炭素間ポテンシャルと同様に原子間距離 R が無限遠方ではポテンシャルの差は 0 に収束している。図 2.4(a) から R が約 0.25 Å 付近で差が最大となり、 R が小さくなるに従いポテンシャルの差は少なくなることがわかる。図 2.4(b) では R が 0 付近でも 1450 eV 程度の差があることがわかる。このように距離 R が厳密に 0 の場合はイオン-原子間ポテンシャルも原子間ポテンシャルも値は無限大に発散し一致するが、数値的に計算した場合 R が 0 付近でのポテンシャルの値はある程度の差があることがわかる。

本節で導入した ReGZ ポテンシャルは ZBL ポテンシャルと同じく、電子の静的遮蔽効果を取り込んだ原子核間の二体ポテンシャルであり、電子の動的応答や電子状態の時間発展は記述しない。衝突時間が短く電子の動的応答が支配的でない高エネルギー衝突の記述に適している。したがって、BCA や MD においてイオンの中性化過程そのものを扱うことはできないものの、入射粒子の電荷状態の違いが原子核間相互作用を通じてスパッタリング収率、イオンの静止深さ、反射率などに与える影響を見積もることは可能である。次節では、ReGZ ポテンシャルを用いて、イオン入射と中性原子入射 BCA 計算を行い比較することで、PWI における入射粒子の電荷状態の影響を議論する。

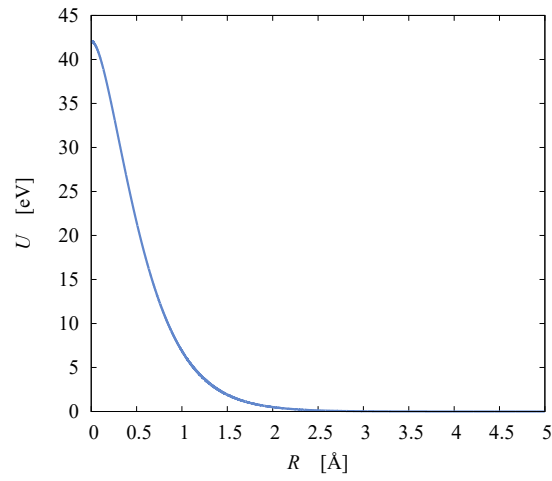
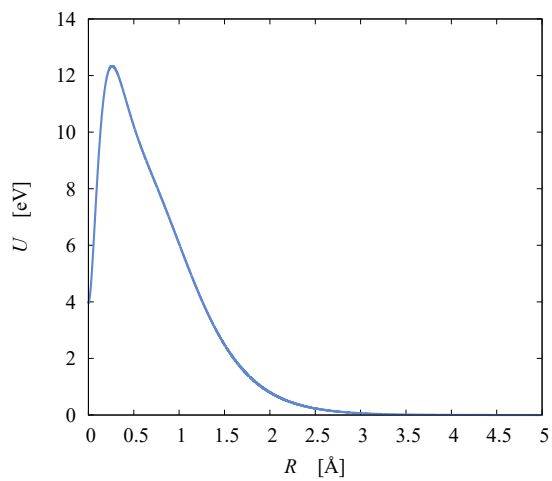


図 2.3: 水素イオン-炭素間ポテンシャルと中性水素-炭素間ポテンシャルの差

(a) 一価の炭素イオンと中性の炭素



(b) 6価の炭素イオンと中性の炭素

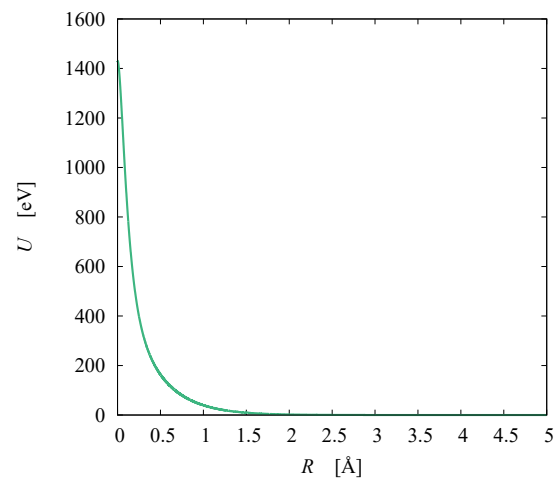


図 2.4: 炭素イオン-炭素間ポテンシャルと中性炭素-炭素間ポテンシャルの差

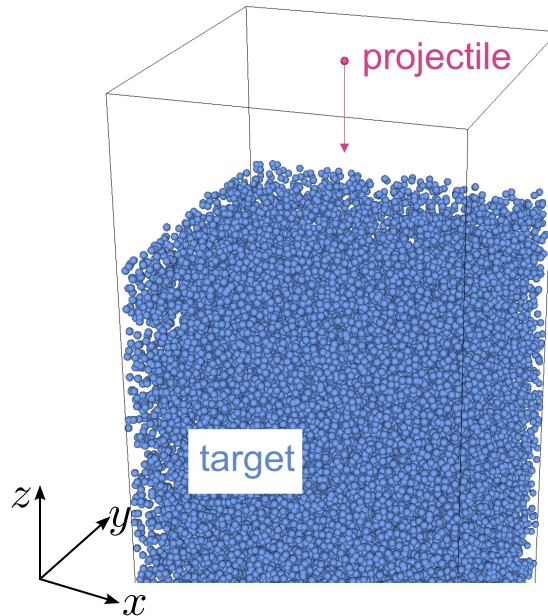


図 2.5: BCA のイメージ画

2.3 シミュレーション条件

2.3.1 問題設定

既存の BCA を用いたプラズマ-壁相互作用シミュレーションでは入射粒子を中性粒子として扱ってきた。具体的には中性粒子間に働く相互作用ポテンシャルを用いて BCA シミュレーションを行ってきた。しかしながら図 2.2a や図 2.2b に示すように、イオン-原子間ポテンシャルと原子間ポテンシャルには明らかな違いがある。そこで本研究ではプラズマ-壁相互作用シミュレーションにおける、入射粒子の電荷によるスパッタリング収率や反射率への影響を BCA を用いて評価する。

2.3.2 計算条件

本研究においては入射粒子をアモルファス炭素に対して入射した。計算には BDoG コードを用いる [35]。図 2.5 に本研究の実験系を示す。シミュレーションボックスは $0 \leq x < 60[\text{\AA}]$ 、 $0 \leq y < 60[\text{\AA}]$ 、 $0 \leq z < 20000[\text{\AA}]$ の大きさを持ち、 x 、 y 方向は周期境界条件を課している。入射粒子の粒子種は H^0 と H^{1+} 、 C^0 、 C^{1+} 、 C^{6+} である。このときの入射エネルギーは 10-10240eV とした。また入射粒子がイオンであった場合、入射粒子は静止するまでイオンの状態を保つと仮定した。

実際には入射イオンは材料中で電子を受け取り中性化されると考えられるが、入射イオ

ンがどのように中性化するかは明らかではない。そこで本研究においては、入射粒子の電荷を固定することで、電荷によるスパッタリング収率などの差の上限を見積もる。

ターゲットはアモルファスカーボンであり、密度は 2.2 g/cc である。

2.4 シミュレーション結果

2.4.1 アモルファス炭素への水素入射

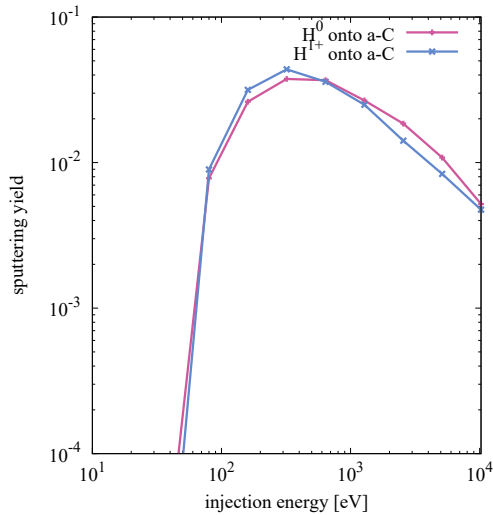
図 2.6(a) に入射粒子を H とした場合と H^+ とした場合の、スパッタリング収率のエネルギー依存性を示す。入射粒子を H としたとき、 H^+ としたとき共に、スパッタリング収率は入射エネルギーが 320 eV のとき最大になった。中性の場合と比較して、入射粒子をイオンとしたときスパッタリング収率は 0.76 倍から 1.2 倍の範囲で変化している。イオン入射・原子入射どちらかのスパッタリング収率が大きくなるのではなく、入射エネルギーによって大小が入れ替わるという結果になった。

図 2.6(b) に入射粒子を H とした場合と H^+ とした場合の、各入射エネルギーでの平均静止深さを示す。中性の場合、イオンの場合ともに入射エネルギーが大きくなるにつれて、指数関数的に静止深さは大きくなっている。中性の場合と比較して、入射粒子をイオンとしたとき平均静止深さは 0.49 倍から 0.72 倍の範囲で減少した。

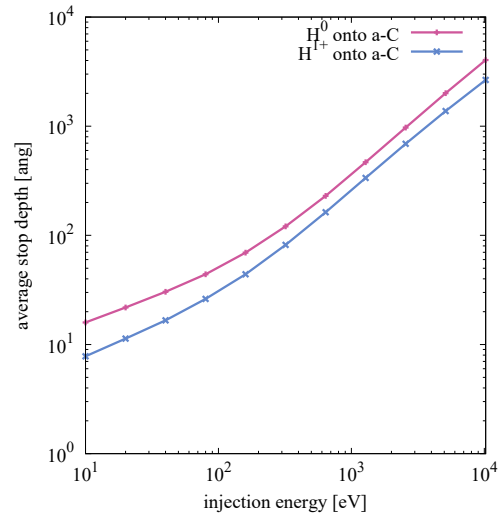
図 2.6(c) に入射粒子を H とした場合と H^+ とした場合の、各入射エネルギーでの入射粒子の反射率を示す。入射粒子を H としたとき、低エネルギー側では入射エネルギーが大きくなるにしたがって緩やかに反射率は減少し、40 eV 以降はリニアに減少している。高エネルギー側ではまた緩やかに反射率が減少している。対して、入射粒子を H^+ としたときは中性の場合と異なり、10 eV からリニアに減少し、高エネルギー側で傾きが緩やかになっている。低エネルギー側ではイオンの方が反射率が高く、20 eV 以降は中性のほうが反射率は高くなっている。

H^+ 入射と、C 入射とでスパッタリング収率や平均静止深さに差が出た理由はエネルギー論な説明が考えられる。 H^+-C 間ポテンシャルと $H-C$ 間ポテンシャルと比較すると、 H^+-C 間ポテンシャルの方がより大きい原子間距離 R で相互作用をすることが分かる。すなわち、水素イオン入射は水素原子入射のときと比較して、相対的に衝突断面積が大きくなる。これにより、水素イオン入射の方が、アモルファスカーボンに対してエネルギーを渡しやすく、スパッタリングが強くなり、静止深さが短くなったのだと考えられる。スパッタリング収率や平均侵入深さと入射粒子の価数との関係は、次節で述べる炭素入射についても同じ傾向がみられる。

(a) スパッタリング収率 縦軸がスパッタリング収率で横軸が入射エネルギー。



(b) 平均静止深さ 縦軸が平均静止深さで横軸が入射エネルギー。



(c) 反射率 縦軸が入射粒子の反射率で横軸が入射エネルギー。

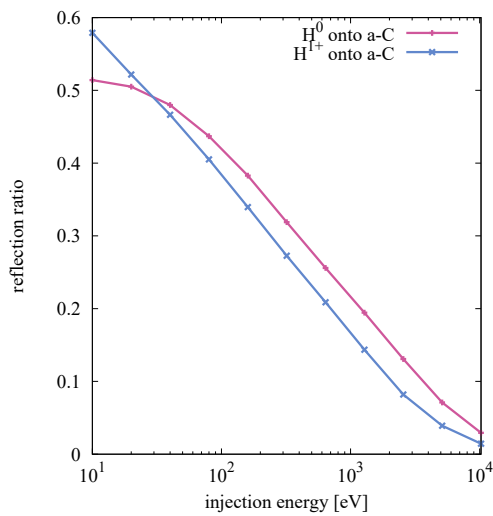


図 2.6: アモルファス炭素ターゲットへの水素入射

2.4.2 アモルファス炭素への炭素入射

図 2.7(a) に炭素を入射粒子とした場合の各入射エネルギーでのスパッタリング収率を示す*1。入射粒子を C としたとき、 C^+ としたとき、 C^{6+} としたときすべてスパッタリン

*1 BCA におけるスパッタリング収率は、入射回数 n_{incident} に対する表面からはじき出された標的原子の総数 n_{sputter} の比 $n_{\text{sputter}}/n_{\text{incident}}$ として定義される。BDoG コードでは、リコイルされた標的原子の z 座標が表面位置より大きく、かつその運動エネルギーが表面再結合エネルギー以上である場合をスパッタと判定している。

グ収率は入射エネルギーが 2560 eV のとき最大になった。特に入射粒子を C としたときと C⁺ としたときでは差は殆ど見られなかった。C の場合と比較して、入射粒子を C⁶⁺ としたときスパッタリング収率は 1.8 倍から 2.1 倍の範囲で増加した。

図 2.7(b) に炭素を入射粒子とした場合の各入射エネルギーでの平均静止深さを示す。水素の入射の時と同様に、静止深さは入射エネルギーに対して指数関数的に増加している。C としたときと C⁺ としたときでは差は殆ど見られなかった。C の場合と比較して、入射粒子を C⁶⁺ としたとき平均静止深さは 0.26 倍から 0.72 倍の範囲で減少した。

図 2.7(c) に炭素を入射粒子とした場合の各入射エネルギーでの反射率を示す。入射粒子を水素としたときは入射エネルギーが大きくなるにしたがって、反射率は減少していたが、入射粒子を炭素にした結果ピークを持つプロファイルになった。C と C⁺ は同じような結果となり、160 eV にピークがある。C⁶⁺ になるとピークが 40 eV と低エネルギー側にシフトし、ピークの高さも大きくなっている。

2.5 まとめ

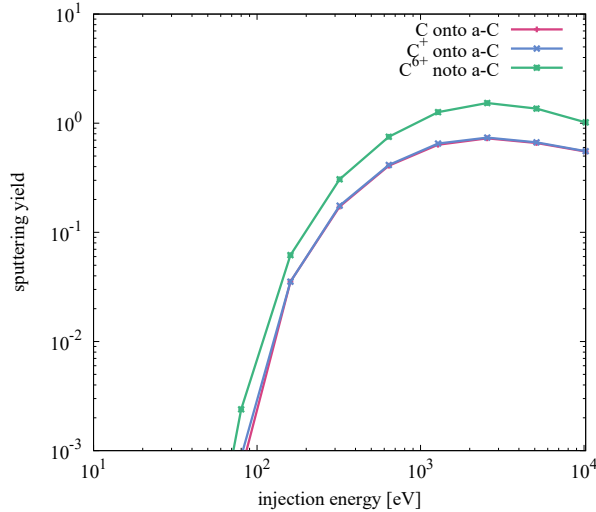
本章ではこれまでほとんど行われてこなかった、プラズマから飛来する粒子をイオンとして扱った PWI シミュレーションを行った。このシミュレーションを行うにあたり、ZBL ポテンシャルの拡張として、イオン-中性原子間や中性原子-中性原子間に働くポテンシャル、ReGZ ポテンシャルを構築した。この ReGZ ポテンシャルを二体衝突近似計算に適用することで、壁に対するイオン入射と中性入射との比較を行った。

その結果、イオン入射は中性入射と比較するとスパッタリング収率や、平均静止深さや反射率に影響を与えることが確認された。特にアモルファスカーボンに対する C⁶⁺ 入射の計算では、スパッタリング収率が中性入射に対して 1.8 - 2.1 倍に増加し、平均静止深さは 0.26 - 0.72 倍に減少することを示された。また反射率に関しては、C⁶⁺ は中性入射と比較して、反射率が最大となるエネルギーが低エネルギー側にシフトした。

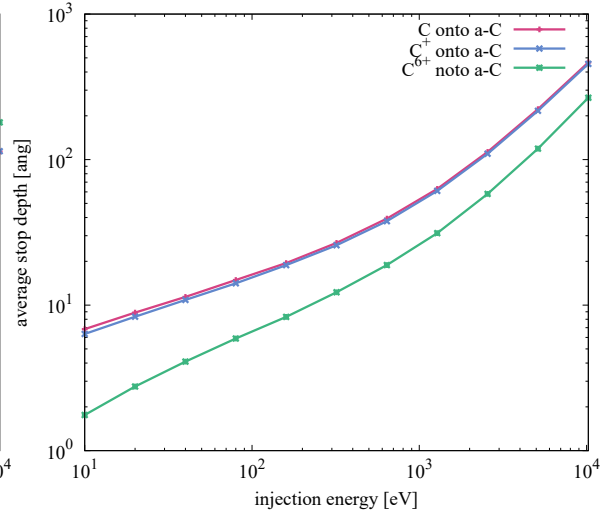
本章の結果から射粒子の電荷が壁の損耗や固体中の粒子散乱を有意に変化させ得ることが確認された。一方、本章で扱った BCA（及び MD などの古典計算）では、固体表面あるいは固体中でイオンが電子を受け取り中性化する過程を明示的に扱うことができない。しかしながら、現実の PWI においては固体表面からイオンへ電子が移行し、イオンは中性化する。

本章で行ったイオン入射と中性入射との比較は、電子移行（中性化）を明示的に扱わない古典モデルの範囲で、入射後も帯電状態が維持される極限と、瞬間的な中性化により入射粒子が実質的に中性として振る舞う極限との間で、PWI の主要な観測量（スパッタリング収率・静止深さ・反射率）がどの程度変化し得るかを上限的に見積もったものと位置づけられる。上記のように観測量が倍程度変化し得ることは、将来的に現実の PWI を

(a) スパッタリング収率 縦軸がスパッタリング収率で横軸が入射エネルギー。



(b) 平均静止深さ 縦軸が平均静止深さで横軸が入射エネルギー。



(c) 反射率 縦軸が入射粒子の反射率で横軸が入射エネルギー。

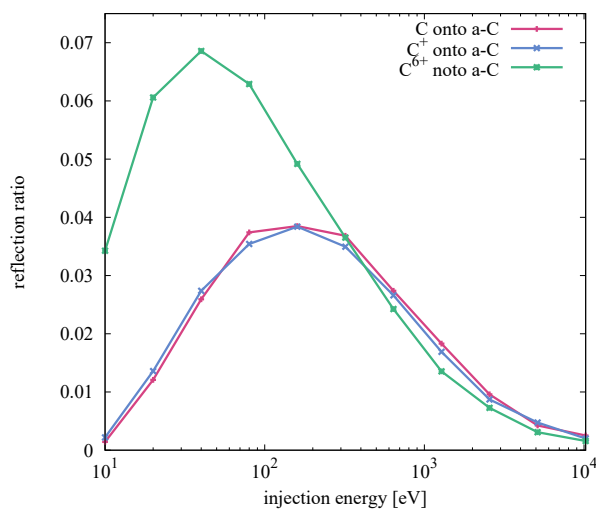


図 2.7: アモルファス C ターゲットへの C の垂直入射

より精度良く予測するために、中性化が起こるか否かだけでなく、中性化が時間・空間スケールでどのように進行するかを理解することが不可欠であることを示唆する。

イオンが固体表面で中性化する過程は、固体分野において盛んに研究されつつも、未解決の問題である。そこで次章以降では、上記の不確定性の根源であるイオン中性化過程（電子捕獲）そのものに注目し、その時間発展を扱えるシミュレーション手法の構築について述べる。本研究では Auger 中性化や共鳴中性化といった中性化機構にとらわれない第一原理的なシミュレーション手法を第 3 章で導入する。またその結果を解析する手法を第 4 章で議論する。

第 3 章

Ehrenfest 分子動力学

プラズマ-壁相互作用におけるイオン中性化過程は、電子が固体表面からイオンに遷移する量子過程である。この過程をシミュレートするためには、壁に飛来するイオン（原子核）の運動と電子の運動とを同時に解かなくてはならない。本研究では電子は量子力学的に扱うが、原子核は電子と比較して質量が大きく古典粒子的にふるまうと仮定する、Ehrenfest 分子動力学（MD）の枠組みを用いる。

一般論として、電子の量子力学的な運動は多体量子系における Schrödinger 方程式で表される。しかし多電子系の Schrödinger 方程式を直接数値的に計算することは、その計算コストから現実的ではない。そこで本研究では、多電子系のダイナミクスをより小さなコストで数値計算が可能な、時間依存密度汎関数理論（TDDFT）を用いて計算する手法を用いる。

以下では、一般論として数値計算で多電子系を扱う際の近似の必要性について議論する。その後、TDDFT の基礎となる密度汎関数理論（DFT）について概観し、その後 TDDFT と Ehrenfest MD について述べる。

3.1 数値計算における多電子系の近似の必要性

本研究では、表面におけるイオン中性化に注目した PWI シミュレーションを行う。この過程をシミュレートするためには、量子力学的な電子のダイナミクスを扱う必要がある。量子力学における N 電子系のハミルトニアン H は次式で表される。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.1)$$

このとき、系に存在する原子核の数を N_n とし、原子単位系を用いている。式 (3.1) の第 1 項は運動エネルギー項であり、第 2 項が電子-核相互作用、第 3 項が電子-電子相互作用

である。ここで各項を

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.2)$$

$$\hat{V}_{\text{en}} = - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} = \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (3.3)$$

$$\hat{V}_{\text{ee}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

と書くことにする。

多電子系の時間発展は時間依存の Schrödinger 方程式

$$i \frac{d}{dt} \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \hat{H} \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.5)$$

で記述される。しかし、電子数が多い場合、一般にこれを解くことは困難である。 N 電子系における波動関数の次元は $3N$ 次元であり、単純に $3N$ 次元空間を次元あたり L 個のメッシュに離散化すると格子点の数は L^{3N} となり、格子点の数は N に対して指数関数的に増加する。したがって、コンピュータシミュレーションにおいて、電子数は 2 個が実質的に限界であり、数百から千個程度の電子を扱うことは不可能である。

そこで本研究では多体電子状態の時間発展を、Schrödinger 方程式ではなくより小さな計算コストで計算が可能な、TDDFT を用いて計算する手法を用いる。TDDFT は DFT の時間依存の拡張であり、系の初期状態は DFT により求められる基底状態である。

3.2 密度汎関数理論

DFT は N 電子多体波動関数 $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ の代わりに、電子密度 $\rho(\vec{r})$ を用いて系の基底状態のエネルギーを計算する手法である。ここで、電子密度 $\rho(\vec{r})$ は

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \langle \Phi | \hat{\delta} | \Phi \rangle \\ &= N \prod_{i=2}^N \int d\vec{r}_i |\Phi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\hat{\delta} = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (3.7)$$

で定義される。電子密度は次式のように電子-核相互作用 \hat{V}_{ext} の期待値に自然に表れる量である。

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | \hat{V}_{\text{en}} | \Phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^N \int d\vec{r}_j V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) |\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \\
&= \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \prod_{j \neq i}^N \int d\vec{r}_j |\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \\
&= \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_i \frac{V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_i)}{N} \\
&= \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \tag{3.8}
\end{aligned}$$

3.2.1 Hohenberg-Kohn の定理

DFT の基礎は Hohenberg-Kohn(HK) の定理 [36, 37] に基づく。定理の証明は専門書(例えば [38-40])に譲るが、HK の第一定理、第二定理について以下のようなものである。

HK の第一定理

縮退のない基底状態において、電子密度 $\rho(\vec{r})$ によって外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ が定数項を除いて一意に決まる。その結果、系の基底状態のエネルギー E は電子密度 $\rho(\vec{r})$ によって一意に決まる。

HK の第二定理

全ての領域で非負値をとり、全空間で積分すると全電子数 N を与える試行的な電子密度 $\tilde{\rho}(\vec{r})$ を考える。

$$\int d\vec{r} \tilde{\rho}(\vec{r}) = N \tag{3.9}$$

この試行電子密度に対して求められる基底状態のエネルギーは、真の基底状態のエネルギー E と次のような関係がある。

$$E \leq E[\tilde{\rho}] \tag{3.10}$$

ただし、等号成立は試行電子密度と真の電子密度とが等しいときである。

HK の第一定理により、系の基底状態のエネルギー E は次式のように、電子密度の汎関

数として表せる。

$$\begin{aligned}
 E &= \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Phi \rangle \\
 &= \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F_{\text{HK}}[\rho] \\
 &= E[\rho]
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

ここで $F_{\text{HK}}[\rho]$ は HK 汎関数と呼ばれる普遍的な汎関数である。HK の第一定理はこの HK 汎関数の存在を証明するものだが、その具体的な形式を与えない。

HK の第二定理は系の基底状態を決定する方法を与える。HK の第二定理より、基底状態のエネルギーはエネルギー汎関数の変分原理により求められることが示された。

電子密度の積分値が電子数 N という拘束条件のもと、基底状態のエネルギーに対応する電子密度を求めるためにラグランジアン

$$L[\rho] = E[\rho] - \kappa \left(\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right) \tag{3.12}$$

を定義する。ここで κ はラグランジュの未定乗数である。このとき、停留条件はラグランジアンの汎関数微分が 0 なので

$$\frac{\delta L}{\delta \rho} = \frac{\delta E}{\delta \rho} - \kappa = 0 \tag{3.13}$$

である。

HK の定理では、密度汎関数理論が原理的に成り立つことを示したが、具体的なエネルギー汎関数の形式は与えない。具体的な電子状態の計算方法は Kohn と Sham によって導入された [41]。

3.2.2 Kohn–Sham の密度汎関数理論

Kohn–Sham (KS) 密度汎関数理論 [41] では、相互作用する多電子系と同じ基底状態電子密度を与える非相互作用電子系 (Kohn–Sham 補助系) を導入する。この非相互作用系の多体ハミルトニアンを

$$H_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \tag{3.14}$$

と定義する。ただし $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ は後に電子密度の汎関数として定まる有効ポテンシャルである。

このハミルトニアン H_s に対応する多体 Schrödinger 方程式は、以下の一電子 Kohn–Sham 方程式

$$H_{\text{KS}}\psi_i(x) = \varepsilon_i\psi_i(x) \quad (3.15)$$

$$H_{\text{KS}} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \quad (3.16)$$

の固有関数 $\{\psi_i(x)\}$ を用いて解くことができる。ここでは電子のスピン座標を含めた記法を採用し、 $x = (\vec{r}, \sigma)$ は空間座標とスピン座標を併せた一粒子座標である。

H_s の基底状態多体波動関数は、占有された N 個の Kohn–Sham 軌道 $\{\psi_i(x)\}$ から構成される Slater 行列式

$$\Psi_s(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \cdots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

で与えられる。

このとき、対応する電子密度は

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} |\psi_i(\vec{r}, \sigma)|^2 \quad (3.18)$$

となり、これは相互作用する実在の多電子系の基底状態電子密度と一致する。

この補助系におけるエネルギー期待値は

$$\begin{aligned} E_s &= \langle \Psi_s | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle + \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^N v_{\text{eff}}(\vec{r}_i) | \Psi_s \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v_{\text{eff}}(\vec{r}) \\ &= T_s + E_{\text{eff}} \end{aligned} \quad (3.19)$$

と書くことができる。このとき、補助系の運動エネルギー期待値と有効ポテンシャルに対するエネルギー期待値を

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (3.20)$$

$$E_{\text{eff}} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (3.21)$$

と定義した。

式 (3.18) で表される電子密度が、真のハミルトニアン (3.1) の基底状態の電子密度と一致するとき、基底状態のエネルギーは

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] \\ &= T_{\text{s}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{h}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \end{aligned} \quad (3.22)$$

と、書くことができる。このとき、

$$T[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (3.23)$$

$$E_{\text{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{V}_{\text{en}} | \Psi \rangle = \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (3.24)$$

$$E_{\text{ee}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \quad (3.25)$$

$$E_{\text{h}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.26)$$

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T[\rho] - T_{\text{s}}[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - E_{\text{h}}[\rho]) \quad (3.27)$$

と定義した。この式 (3.22) の変形は電子の運動エネルギーを補助系の運動エネルギーで表し、電子間相互作用を古典的なクーロン相互作用で表し、交換や相関といった差分を全て E_{xc} に押し込める操作である。そのため、この E_{xc} を交換相関エネルギーと呼ぶ。

$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N$ を満たす $E_{\text{s}}[\rho]$ と $E[\rho]$ のエネルギー基底状態は、式 (3.13) を用いて、

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{s}} &= \frac{\delta E_{\text{s}}}{\delta \rho} \\ &= \frac{\delta T_{\text{s}}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{\text{eff}}}{\delta \rho} \\ &= \frac{\delta T_{\text{s}}}{\delta \rho} + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\delta E}{\delta \rho} \\ &= \frac{\delta T_{\text{s}}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{\text{h}}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \\ &= \frac{\delta T_{\text{s}}}{\delta \rho} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{h}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.29)$$

のオイラー方程式で表される。このとき、電子密度に対する Hartree エネルギーと交換相関エネルギーの汎関数微分として、Hartree ポテンシャルと交換相関項を

$$V_{\text{h}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{h}}}{\delta \rho} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.30)$$

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \quad (3.31)$$

のように定義した。

式 (3.28) から式 (3.29) を引くと、

$$\begin{aligned}\kappa_s - \kappa &= v_{\text{eff}} - (V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_h + V_{\text{xc}}(\vec{r})) \\ v_{\text{eff}} &= V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_h(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) + (\kappa_s - \kappa)\end{aligned}\quad (3.32)$$

となる。ここで $(\kappa_s - \kappa)$ は定数であるから、これを差し引いても物理には影響しない。したがって KS 補助系の有効ポテンシャルは以下のように表せる。

$$v_{\text{eff}} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_h + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (3.33)$$

これを式 (3.15) に代入すると、基底状態の電子密度を再現する補助系の方程式として

$$H_{\text{KS}}\psi_i(x) = \varepsilon_i\psi_i(x) \quad (3.34)$$

$$H_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_h + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (3.35)$$

が求められる。

この式 (3.34) の解により構成される電子密度が真のハミルトニアン H の基底状態における電子密度であり、これを式 (3.22) に代入することで、系の基底状態のエネルギーを求めることができる。式 (3.34) における交換相関項 V_{xc} は電子密度依存であり、この方程式は電子密度と自己無撞着に解かれる必要がある。

ここまでの、KS-DFT の定式化である。厳密に正しい V_{xc} が分かれば、式 (3.34) は厳密に正しい電子の基底状態を与え、式 (3.22) は厳密に正しい基底状態のエネルギーを与える。しかし現在に至るまで、この交換相関項の厳密な定式化は得られていない。ただ、いくつかの有用な交換相関項の近似形が提案されており、本研究においては最も基礎的な局所密度近似と呼ばれる定式化を用いている。

Kohn-Sham の DFT の大きな特徴は、エネルギー汎関数 (3.22) の運動エネルギー項 (3.23) が、電子密度 ρ の陽な汎関数ではないという点である。このために、直接電子密度を扱うのではなく、Kohn-Sham 軌道 ψ_i を求める必要がある。すなわち Kohn-Sham DFT では、ある初期値として与えられた電子密度から式 (3.34) を解くことで Kohn-Sham 軌道 ψ_i を求め、また新たに電子密度を更新する。この手続きを自己無撞着に収束するまで繰り返すことで、基底状態の Kohn-Sham 軌道を得るという self-consistent field (SCF) の手続きを用いる。そしてこの基底状態の Kohn-Sham 軌道を用いて求められる KS エネルギー (3.22) が系の基底状態エネルギーを与える。

3.3 時間依存密度汎関数理論

Kohn-Sham DFT の時間依存の拡張は Runge-Gross (RG) によって提案された [20]。彼らは HK の定理を拡張して、ある一つの初期状態 Ψ_0 から時間発展する外部ポテンシ

ル $V_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ と電子密度 $\rho(\vec{r}, t)$ とのゲージを除く一対対応を示した。詳細な議論については、原著論文 [20] や専門書 [42, 43] に譲る。RG の定理は HK の第一定理の時間発展への拡張と言える。ここで注意しなければならないのは、RG の定理は変分原理が成り立つことを保証しないということである。現在用いられている時間依存 Kohn–Sham (Time Dependent Kohn–Sham: TDKS) 方程式は、変分原理が成り立つと仮定した、作用の汎関数微分による形式的な定式化である。

TDKS 方程式の導出は、TD-Schrödinger 方程式の導出のアナロジーで行われる。時間依存のハミルトニアン

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\vec{r}_i, t) \quad (3.36)$$

に対する作用汎関数として

$$A[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle \quad (3.37)$$

を定義する。この作用の変分原理によって TD-Schrödinger 方程式が導かれる。

TD-KS の導出では RG の定理により、作用を外部ポテンシャル項と密度 $\rho(\vec{r}, t)$ に関する普遍汎関数とに分けて密度の汎関数として表現する*1。

$$A[\rho] = \mathcal{F}[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\vec{r} \rho(\vec{r}, t) V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) \quad (3.38)$$

$$\mathcal{F}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi[\rho](t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{V}_{\text{ee}} \right| \Psi[\rho](t) \right\rangle \quad (3.39)$$

このとき $\mathcal{F}[\rho]$ は外部ポテンシャルによらない、普遍的な汎関数である。

停留条件

$$\frac{\delta A}{\delta \rho} = 0$$

を式 (3.38) に課すと

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho} = V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) \quad (3.40)$$

が得られる。

KS-DFT と同様に、真のハミルトニアンと同じ密度の時間発展をする非相互作用系の存在を仮定すると、そのハミルトニアンは

$$H_s(t) = \hat{T} + \sum_{i=1}^N V_{\text{eff}}(\vec{r}_i, t) \quad (3.41)$$

*1 電子密度によって外部ポテンシャルがきまり、ハミルトニアンが決定する。ある初期状態 Ψ_0 から決定されたハミルトニアンのもと時間依存 Schrödinger 方程式を解けば原理的には各時刻の状態が求められる。この意味においては、状態 Ψ は電子密度の広義の汎関数と言える。

と書ける。式 (3.14) との違いは有効ポテンシャルの時間依存性である。このハミルトニアンに対する作用汎関数は

$$A_s[\rho] = \mathcal{F}_s[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\vec{r} \rho(\vec{r}, t) V_{\text{eff}}(\vec{r}, t) \quad (3.42)$$

$$\mathcal{F}_s[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi[\rho](t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} \right| \Psi[\rho](t) \right\rangle \quad (3.43)$$

と書ける。この作用汎関数に停留条件を課すと

$$\frac{\delta \mathcal{F}_s}{\delta \rho} = V_{\text{eff}}(\vec{r}, t) \quad (3.44)$$

が得られる。

ここで KS-DFT のエネルギー汎関数の分解 (式 (3.22)) に倣い、真のハミルトニアンに対する作用汎関数 (3.39) を

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_s[\rho] - A_h[\rho] - A_{\text{xc}}[\rho] \quad (3.45)$$

$$A_h[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt E_h[\rho](t) \quad (3.46)$$

と分解し^{*2}、式 (3.40) に式 (3.44) と式 (3.45) を代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho} &= \frac{\delta \mathcal{F}_s}{\delta \rho} - \frac{\delta A_h}{\delta \rho} - \frac{\delta A_{\text{xc}}}{\delta \rho} \\ V_{\text{ext}} &= V_{\text{eff}} - V_h - V_{\text{xc}}^{\text{TD}} \\ V_{\text{eff}} &= V_{\text{ext}} + V_h + V_{\text{xc}}^{\text{TD}} \end{aligned} \quad (3.47)$$

として KS の補助系 (式 (3.41)) における有効ポテンシャルが求められる。このとき、交換相関項は電子密度に対する交換相関作用の汎関数微分として

$$V_{\text{xc}}^{\text{TD}} = \frac{\delta A_{\text{xc}}}{\delta \rho} \quad (3.48)$$

のように定義した。

かくして、形式的にはあるが、次の時間依存の KS(TDKS) 方程式が得られる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(x, t) = H_{\text{KS}}(t) \psi_i(x, t) \quad (3.49)$$

$$H_{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_h + V_{\text{xc}}^{\text{TD}} \quad (3.50)$$

この方程式を解くことで、基底状態から時間発展する多電子系の電子密度 $\rho(\vec{r}, t)$ を求めることができる。

^{*2} 交換相関に関する作用を $A_{\text{xc}}[\rho] = \mathcal{F}_s[\rho] - \mathcal{F}[\rho] - A_h[\rho]$ と定義したと言える。

KS 方程式と TDKS 方程式に現れる交換相関項はそれぞれ異なる定義に基づく。 V_{xc} は電子密度に対するエネルギー汎関数の汎関数微分であったのに対して、 V_{xc}^{TD} は電子密度に対する作用の汎関数微分として定義される。したがって、 V_{xc}^{TD} はその定義から、理論的には過去の時間依存が含まれる。しかしながら、本研究を含めた多くのシミュレーションコードではこの過去の時間依存を明示的に取り扱わず、

$$V_{xc}^{TD} \approx V_{xc} \quad (3.51)$$

と近似する方法（断熱近似）が広く用いられている。

また Kohn–Sham DFT の時間依存の拡張である Runge–Gross による TDDFT も、直接に時間発展を計算する対象は電子密度ではなく時間依存の Kohn–Sham (TDKS) 軌道であることに留意されたい。式 (3.49) で TDKS 軌道の時間発展を計算することで、系の電子密度の時間発展は TDKS 軌道から構成される量として得られる。

3.4 Ehrenfest 分子動力学

Ehrenfest 分子動力学 (MD) の基本的なコンセプトは、原子核を古典粒子として扱い、電子を量子力学的に扱う半古典描像である。原始的には電子の運動は時間依存 Schrödinger 方程式で記述され、原子核は電子との相互作用を受ける古典粒子としてニュートン力学で記述される。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = \hat{H}(\vec{R}) \Phi(t) \quad (3.52)$$

$$M_I \frac{d^2 \vec{R}_I}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \left[\langle \Phi(t) | \hat{H}(\vec{R}) | \Phi(t) \rangle + \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \quad (3.53)$$

しかし、この方法は多電子系を Schrödinger 方程式で記述するため、電子数が多い場合には計算コストは膨大であり現実的には計算が不可能となる。

そこで今日では、TDDFT で記述される多電子系と相互作用する古典粒子で近似する手法が用いられており、通常はこれを Ehrenfest MD と呼ぶ。Ehrenfest MD で用いられる大きな近似は、多電子系を TDKS 方程式で記述することと、電子のエネルギーを DFT の密度汎関数で表現することの2つである。すると、Ehrenfest MD の方程式は次のように書ける。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(x, t) = H_{KS} \psi_i(x, t) \quad (3.54)$$

$$M_I \frac{d^2 \vec{R}_I}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \left[E_{KS}[\rho] + \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \quad (3.55)$$

ここで $E_{\text{KS}}[\rho]$ は KS-DFT のエネルギー汎関数 (式 (3.22)) である。この方程式を解くことで、原子核の運動と多電子系の時間発展を同時にシミュレートすることができる。

3.5 シミュレーションにおける実装

前述までに、基礎的な Ehrenfest MD の理論的枠組みを述べた。本節ではシミュレーションにおける具体的な実装について述べる。

本研究では、Ehrenfest MD を実装したシミュレーションコードである QUMASUN [44] を用いてシミュレーションを行った。QUMASUN はノルム保存型擬ポテンシャルの方法を用いた、周期境界条件・実空間基底に基づく TDDFT コードである。QUMASUN は交換相関項として Local Spin Density Approximation(LSDA) [45, 46] 及び Generalized Gradient Approximation(GGA) [47] を実装しており、本研究では LSDA を用いた。このとき、本研究で用いた Ehrenfest MD の方程式は以下ようになる。

$$i\frac{\partial\psi_j(x,t)}{\partial t} = H_{\text{KS}}\psi_j(x,t) \quad (3.56)$$

$$M_I\frac{d^2\vec{R}_I}{dt^2} = -\frac{\partial}{\partial\vec{R}_I} [E_{\text{KS}} + E_{\text{nn}}(\vec{R})] \quad (3.57)$$

$$H_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{h}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho, \vec{R}] + V_{\text{I}} + V_{\text{nl}} \quad (3.58)$$

$$E_{\text{KS}} = T_{\text{s}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho, \vec{R}] + E_{\text{h}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + E_{\text{I}}[\rho, \vec{R}] + E_{\text{nl}}[\psi_j, \psi_j^*, \vec{R}] \quad (3.59)$$

$$E_{\text{nn}}(\vec{R}) = -\int d\vec{r} V_{\text{I}}(\vec{r})n(\vec{r}) - E_{\text{self}} + \frac{1}{2}\sum_{I=1}^{N_{\text{n}}}\sum_{J=I+1}^{N_{\text{n}}} [-\epsilon_{IJ}(R_{IJ}) + \epsilon_{IJ}^{\text{TF}}(R_{IJ})] \theta(2r_{\text{c}} - R_{IJ}) \quad (3.60)$$

$$\epsilon_{IJ}(R_{IJ}) = -\int d\vec{r} V_{\text{I},I}(\vec{r} - \vec{R}_I)\tilde{n}_J(\vec{r} - \vec{R}_J) \quad (3.61)$$

$$\epsilon_{IJ}^{\text{TF}}(R_{IJ}) = \frac{[Q_I + (Z_I - Q_I)e^{-R_{IJ}/C_I}][Q_J + (Z_J - Q_J)e^{-R_{IJ}/C_J}]}{R_{IJ}} \quad (3.62)$$

ここで、 V_{I} と V_{nl} は Kleinman–Bylander 型 [48] に代表される分離型の擬ポテンシャルを用いた形式での、原子核–電子相互作用の局所項と非局所項である。原子 I の作る局所擬ポテンシャル $\tilde{V}_{\text{I},I}(\vec{r})$ 及び非局所擬ポテンシャル $\tilde{V}_{\text{nl},I} = \sum_{kl} |\beta_k^{(I)}\rangle B_{kl}^{(I)} \langle\beta_l^{(I)}|$ の結合行列およびプロジェクターはデータセットとして与えられる。 $n(\vec{r})$ は擬ポテンシャルの

局所項を作る仮想的な電荷密度であり、

$$n(\vec{r}) = \sum_{I=1}^{N_n} \tilde{n}_I(\vec{r}) \quad (3.63)$$

$$\tilde{n}_I(\vec{r}) = \frac{\nabla^2 \tilde{V}_{1,I}(\vec{r})}{4\pi} \quad (3.64)$$

で求められる。また ONCV [49] を含むノルム保存型の擬ポテンシャルは、カットオフ半径 r_c の外側では内殻電子に遮蔽されたポテンシャルと一致するように作られる。内殻電子の電荷を Q_I とおくとカットオフ半径の外側の局所ポテンシャルは

$$V_{1,I} = -\frac{Z_I - Q_I}{|\vec{r}|} \quad (\text{if } |\vec{r}| > r_c) \quad (3.65)$$

となる。ここで Z_I は原子 I の原子番号である。

QUMASUN では、原子同士が高エネルギーで接近・衝突する状況を想定しているため、核-核斥力項 (式 (3.60)) には特別な実装が施されている。擬ポテンシャル法では、電子-核相互作用は局所擬ポテンシャルとして表現される一方、核-核斥力は別項として与えられる。この両者の整合性を保つため、短距離における核-核斥力を、有効電荷 ($Z_I - Q_I$) に基づくクーロンポテンシャルとして定義・実装する手法が用いられることがある。しかし、本来は核間距離 R_{IJ} が 0 になる極限において、核間斥力は裸の原子核同士で作るクーロンポテンシャル $Z_I Z_J / R_{IJ}$ に一致することが物理的に自然である。そこで QUMASUN の実装において核-核ポテンシャルは $\epsilon_{IJ}^{\text{TF}}(R_{IJ})$ によって、 $R_{ij} \rightarrow r_c$ で有効電荷のクーロンポテンシャル、 $R_{IJ} \rightarrow 0$ で裸の核同士のクーロンポテンシャルに一致するように設計されている。

また QUMASUN は周期境界条件を仮定したシミュレーションコードである。周期境界条件から無限に足し合わされるクーロンポテンシャルにより、ハートリーポテンシャル (3.30) や式 (3.60) における $-\int d\vec{r} V_1(\vec{r})n(\vec{r})$ といった項は発散してしまう。そのため QUMASUN では、これらのクーロン相互作用を同値なポアソン方程式に置き換え、フーリエ空間で解き、波数が 0 の成分を 0 に置き換えることで数値的な発散を抑えている。系全体の電荷が中性、すなわち原子核の総電荷と電子の総電荷の和が 0 の場合この操作で得られた全エネルギーやポテンシャルは正しく評価される。系全体の電荷が非中性の場合、この操作は系全体を電荷中性にするために、空間全体に一樣な仮想背景電荷を与える操作に相当する^{*3}。系のエネルギーはこの背景電荷に依存するため、エネルギーの絶対値は物理的な意味を持たないが、同じ電荷条件の系の間での相対比較は可能である。

^{*3} 恣意的な操作をしているように思われるが、これは数学的に必要な操作である。周期境界条件下のポアソン方程式は、unit cell 内の電荷が全体として中性であることが解の存在条件のためである。

また QUMASUN における Ehrenfest MD の時間発展は、Suzuki–Trotter 分解 [50,51] に基づく、2 次精度の Symplectic Integrator を用いている。実装における時間発展演算子の分割の具体形（擬ポテンシャル項を含む実装上の詳細）については本研究の主題ではないため、本節では割愛する。本研究における Symplectic Integrator は、TDKS 軌道を古典的な複素場とみなして、Ehrenfest MD（電子と核の運動）を再現する古典 Lagrangian を構成し、ここから Hamilton 形式の方程式を導くことで構成される。ここで Lagrangian は TDKS 軌道の時間微分に関して一次であるため Legendre 変換は可逆ではなく、TDKS 軌道の共役運動量に関する一次制約を伴う Dirac の制約付きハミルトン系として扱われる。

3.6 Ehrenfest 分子動力学シミュレーションの進め方

Ehrenfest MD の基礎方程式 (3.56)、(3.57) は時間発展方程式である。本研究における Ehrenfest MD シミュレーションの初期状態は、標的と入射粒子の電子状態をそれぞれ独立に DFT で計算し合成したものを初期状態とする。具体例として以下では、第 5 章で取り上げるタングステンの (110) 面に対する水素原子入射のケースでシミュレーションの手順を示す。

まずは、タングステン表面の基底状態と中性水素原子の基底状態をそれぞれ独立に、DFT で計算する。DFT 計算も QUMASUN コードを用いて行う。このとき、タングステン表面と中性水素原子の基底状態を計算するシミュレーションボックスはそれぞれ同一のサイズとする。シミュレーションには周期境界条件を課し、xyz 方向のサイズをそれぞれ

簡単のために ($0 \leq x < L$) で定義される一次元のポアソン方程式

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\rho(x)$$

を例に考える。これの両辺を積分すると、

$$\left[\frac{d\phi}{dx}\right]_0^L = -\int_0^L dx\rho(x)$$

となる。ここで周期境界条件から、

$$\left.\frac{d\phi}{dx}\right|_{x=L} = \left.\frac{d\phi}{dx}\right|_{x=0}$$

のため、

$$\int_0^L dx\rho(x) = 0$$

が要請される。

このように周期境界条件下で、ポアソン方程式を解くには系全体が電荷中性でなくてはならない。言い換えると、周期境界条件下で電荷が非中性の系は物理的に定義できないのである。

故に電荷非中性の系においては背景電荷の付与という有効的な処理が必要となる。

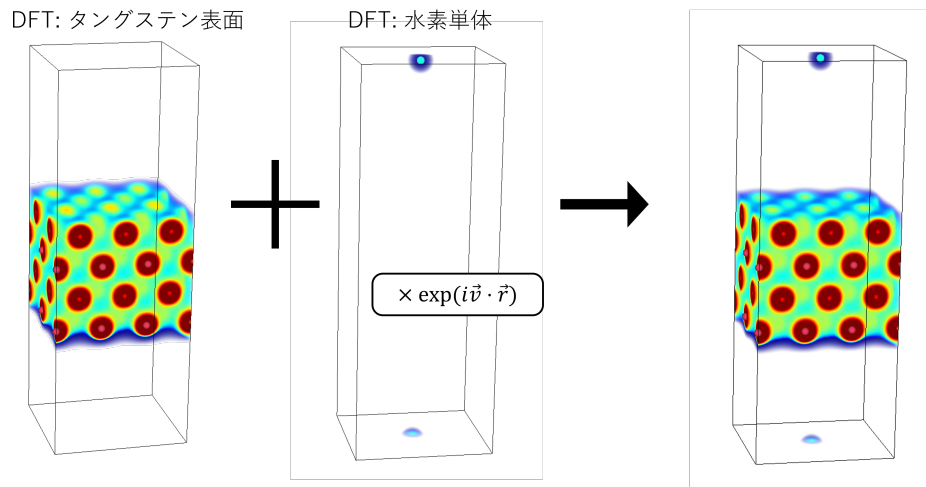


図 3.1: タングステンに対する水素原子入射を行う際の初期状態の作成方法。標的と入射粒子の基底状態をそれぞれ独立に計算し、入射粒子の軌道には ETF を乗じてから、これらを合成する。

れ 17.91 Bohr、16.89 Bohr、50.67 Bohr とする。これに対応するグリッド数は $60 \times 60 \times 176$ である。k 点サンプリングは Γ 点のみを用いる。

タングステンの (110) 面は 48 個のタングステン原子からなり、価電子数 14 の ONCV 型擬ポテンシャル (Pseudo Dojo) を用いて価電子に対するポテンシャルを表現する。水素原子の基底状態も同様に Pseudo Dojo の ONCV 擬ポテンシャルを用いている。

DFT では原子核が静止した系での電子状態を計算する。水素原子入射を行う場合、水素に初速度を付加する必要がある。これは、原子核が静止した系から、原子核が速度 \vec{v} で等速直線運動する系への座標変換 (Galilei 変換) を行えばよい。これは水素原子の TDKS 軌道 $\psi_N(x)$ に位相回転因子 (Electron Translation Factor: ETF) を乗じればよい (付録 C 参照)。したがって、初速度 \vec{v} をもつ水素原子の軌道は

$$e^{i\vec{v} \cdot \vec{r}} \psi_N(x) \quad (3.66)$$

となる。このとき、 $e^{i\vec{v} \cdot \vec{r}}$ が原子単位系における ETF である。この加速された水素原子と表面とを合成したものがシミュレーションの初期状態となる (図 3.1)。ここでいう合成とは、表面の KS 軌道セットと入射粒子の KS 軌道セットをまとめて、一つの大きな KS 補助系を構成するという意味である。

計算には自然科学研究機構核融合科学研究所 (NIFS) と量子科学技術研究開発機構 (QST) 六ヶ所フュージョンエネルギー研究所が共同で運用している Plasma Simulator (PS) “双星” が用いられた。PS の計算領域はサブシステム A、B、C からなり、本研究はサブシステム A を用いて行われた。サブシステム A のハードウェア構成を表 3.1 に示す。

時間ステップや総ステップ数は計算条件によって異なるが、典型的な計算では 60000

表 3.1: ハードウェア構成

項目	構成
総ノード数	360 台
CPU	Intel Xeon 6980P (2.0 GHz / 128 core) × 2 sockets
RAM	768 GiB(32 GiB MCR-8800 MRDIMM ECC × 24)
Storage	960 GB NVMe SSD
Interface	InfiniBand NDR200 (200 Gbps) × 1 port

step 程度の時間発展を解く。このときの時間発展に要する計算時間は、1 入射あたり、サブシステム A を 2 node 占有し、512 thread の MPI 並列で 3.9 時間程度であった。タングステンに対する水素イオン・水素原子入射のシミュレーションについては第 5 章にて詳しく述べる。

第 4 章

量子多体系における電子検出確率の理論

第一原理的な手法でイオン中性化過程を扱うとき、多くの研究では電子密度を入射イオン周りの領域 V で空間積分

$$Q = \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}) \quad (4.1)$$

すなわち、電荷をもちいて評価してきた [22, 52–54]。

詳細は第 5 章で述べるが、タングステン表面に対して水素イオンを入射した際に、表面で反射された水素イオンに表面から移動した電荷の総量を図 1 に示した*1。図 1 から明らかに、水素周りの電荷 Q は非整数値を取りうる事が分かる。しかし観測量としての水素周りの電子数は本来、0、1、2 個といった整数値を取る。第 4.5 で詳述するように、電荷 Q は原子核周りの領域 V 内に存在する電子数そのものではなく、 V 内に存在するの電子数の平均値に相当する量である。したがって、電荷による解析では、衝突後の水素の状態（正イオンや中性原子、負イオンなど）について言えることは少ない。

本研究では、同時に検出される電子数に注目し、電荷ではなく電子の同時検出確率そのものを用いた解析を行う。この方法では、検出される電子数に応じて粒子のとり状態を分類する。例えば水素の例では、水素周りに電子が 0 つも存在しなければ水素イオン、電子が 1 つ存在すれば中性の水素原子、電子が 2 つ存在すれば水素負イオンであると解釈する。したがって、水素原子核周りに電子を m 個同時に検出する確率がわかれば、電子数に応じて水素がその状態を取る確率を評価できる。以下ではこの電子の同時検出確率の理論について述べる。

*1 図 5.4(a) と同じ。

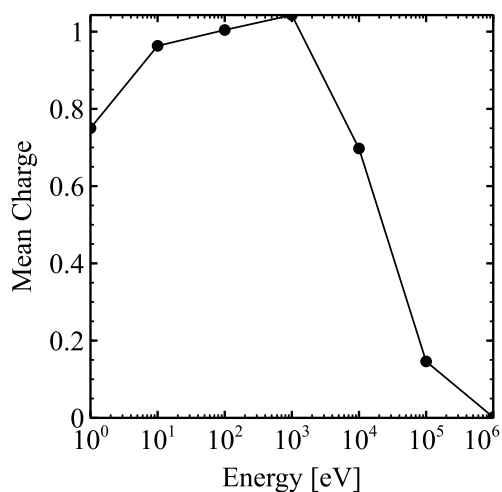


図 4.1: 反射後の水素原子核周り電荷の入射エネルギー依存性

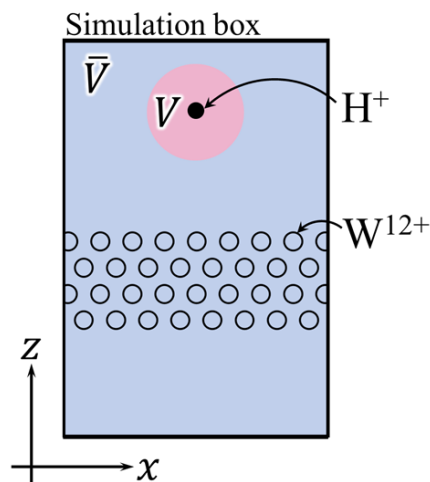


図 4.2: 電子の同時検出確率における系の設定。系を水素原子核周りの領域 V とそれ以外の全ての領域 \bar{V} とに分割する。

4.1 スピン分極を考慮していない系の電子検出確率

本研究では新たな量として入射粒子の原子核周りの同時電子検出確率を導入する。図 2 に示すように、注目する水素核周りの電子検出領域 V とそれ以外のすべての領域 \bar{V} を定義する*²。そして V 内に検出される電子の個数に注目する。 V 内に電子が一つだけ存在するとき、水素は中性の水素原子の状態であると解釈できる。また V 内に電子が全く存在しないとき、水素はイオンの状態であると解釈できる。すなわち V 内に存在する電子数 m に注目すれば、水素の状態を判別でき、 V 中に電子が m 同時に個存在する確率を $P(m)$ と定義すると $P(1)$ が中性化確率に相当し、 $P(0)$ が水素イオンとして存在する確率に相当する*³。ここではこの電子検出確率 $P(m)$ を導出する。

*² ここではわかりやすさのため、例として水素原子核周りの領域として電子検出領域 V を定義したが、実際は水素原子核に限定しない。他の元素についても同様に定義できる。また純粋な V 中の電子検出確率を考える際には、実際は V は内側に原子核を含む必要すらなく全空間に対する部分空間であればよい。

*³ 電子検出確率は本質的に V 依存であるため、本手法を用いると中性化確率等も V 依存となる。第 5 章では V を半径 6.47 Bohr の球としている。半径の定義については付録 D にて議論している。

4.1.1 電子の存在確率密度

電子検出確率 $P(m)$ を定義するためには波動関数を考える必要がある。Hartree–Fock や DFT における KS の補助系では N 電子系の波動関数は Slater 行列式を用いて

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (4.2)$$

と定義される。ここで $r_i (i = 1, 2, \dots, N)$ は電子 i の三次元空間上の座標である。これは本来三次元ベクトル \vec{r} であるが、式の見目が煩雑となるためにベクトルの記号が省略されていることに注意されたい。また $\phi_i(r) (i = 1, 2, \dots, N)$ は正規直交な 1 電子軌道である。 $\phi_i(r)$ は、Hartree–Fock の方法では通常の一電子軌道であり、本研究のような DFT・TDDFT では TDKS 軌道である。この N 電子波動関数は行列式の定義から次のようにも書ける。

$$\begin{aligned} \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{k_1=1}^N \sum_{k_2=1}^N \cdots \sum_{k_N=1}^N \varepsilon_{k_1 k_2 \dots k_N} \phi_1(r_{k_1}) \phi_2(r_{k_2}) \cdots \phi_N(r_{k_N}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{k_1=1}^N \sum_{k_2=1}^N \cdots \sum_{k_N=1}^N \varepsilon_{k_1 k_2 \dots k_N} \phi_{k_1}(r_1) \phi_{k_2}(r_2) \cdots \phi_{k_N}(r_N) \end{aligned} \quad (4.3)$$

ここで $\varepsilon_{i_1 i_2 \dots i_N}$ は一般化された Levi-Civita 記号や、一般化された Eddington のイプシロンなどと呼ばれ、次式で定義される。

$$\varepsilon_{i_1 i_2 \dots i_N} = \begin{cases} +1 & \text{if } (i_1, i_2, \dots, i_N) \text{ is an even permutation of } (1, 2, \dots, N) \\ -1 & \text{if } (i_1, i_2, \dots, i_N) \text{ is an odd permutation of } (1, 2, \dots, N) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

N 個ある電子の存在確率密度は式 (4.3) を用いて

$$|\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 = \frac{1}{N!} \sum_{k_1=1}^N \cdots \sum_{k_N=1}^N \sum_{l_1=1}^N \cdots \sum_{l_N=1}^N \varepsilon_{k_1 k_2 \dots k_N} \varepsilon_{l_1 l_2 \dots l_N} \prod_{i=1}^N \phi_{k_i}^*(r_i) \phi_{l_i}(r_i) \quad (4.4)$$

のようになる。ここで、一般化されたクロネッカーデルタ記号を

$$\delta_{l_1 l_2 \dots l_N}^{k_1 k_2 \dots k_N} = \varepsilon_{k_1 k_2 \dots k_N} \varepsilon_{l_1 l_2 \dots l_N} \quad (4.5)$$

と定義する。このとき一般化されたクロネッカーデルタは

$$\delta_{l_1 l_2 \dots l_N}^{k_1 k_2 \dots k_N} \begin{cases} +1 & \text{if } (l_1, l_2, \dots, l_N) \text{ is an even permutation of } (k_1, k_2, \dots, k_N) \\ -1 & \text{if } (l_1, l_2, \dots, l_N) \text{ is an odd permutation of } (k_1, k_2, \dots, k_N) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

である。これを用いると存在確率密度は最終的に

$$|\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 = \frac{1}{N!} \sum_{k_1=1}^N \dots \sum_{k_N=1}^N \sum_{l_1=1}^N \dots \sum_{l_N=1}^N \delta_{l_1 l_2 \dots l_N}^{k_1 k_2 \dots k_N} \prod_{i=1}^N \phi_{k_i}^*(r_i) \phi_{l_i}(r_i) \quad (4.6)$$

となる。

この存在確率密度をすべての座標について全空間にわたって積分すると存在確率密度の規格化が確認できる。

$$\begin{aligned} & \int dr_1 \int dr_2 \dots \int dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k_1=1}^N \dots \sum_{k_N=1}^N \sum_{l_1=1}^N \dots \sum_{l_N=1}^N \delta_{l_1 l_2 \dots l_N}^{k_1 k_2 \dots k_N} \int dr_1 \int dr_2 \dots \int dr_N \prod_{i=1}^N \phi_{k_i}^*(r_i) \phi_{l_i}(r_i) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k_1=1}^N \dots \sum_{k_N=1}^N \sum_{l_1=1}^N \dots \sum_{l_N=1}^N \delta_{l_1 l_2 \dots l_N}^{k_1 k_2 \dots k_N} \prod_{i=1}^N \int dr_i \phi_{k_i}^*(r_i) \phi_{l_i}(r_i) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k_1=1}^N \dots \sum_{k_N=1}^N \sum_{l_1=1}^N \dots \sum_{l_N=1}^N \delta_{l_1 l_2 \dots l_N}^{k_1 k_2 \dots k_N} \prod_{i=1}^N \delta_{k_i l_i} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k_1=1}^N \dots \sum_{k_N=1}^N \delta_{k_1 k_2 \dots k_N}^{k_1 k_2 \dots k_N} \\ &= 1 \end{aligned} \quad (4.7)$$

この計算では一電子軌道の規格直交性 $\int dr \phi_i^*(r) \phi_j(r) = \delta_{ij}$ を用いている。確率的に解釈すると、これは電子1からNすべてが全空間の中に存在する確率に相当し当然1である。

4.1.2 電子検出確率

まずは最も単純な例として、電子をひとつも検出しない確率 $P(0)$ について考える。これは電子1からNすべてが V 以外の領域、すなわち \bar{V} 内に存在する確率であり

$$P(0) = \int_{\bar{V}} dr_1 \int_{\bar{V}} dr_2 \dots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (4.8)$$

のように定義できる。

次は 1 電子検出確率 $P(1)$ を考える。電子 1 から N の内いずれか一つが V 内に存在する確率であるからこれは

$$\begin{aligned}
P(1) &= \int_V dr_1 \int_{\bar{V}} dr_2 \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \\
&+ \int_{\bar{V}} dr_1 \int_V dr_2 \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \\
&\vdots \\
&+ \int_{\bar{V}} dr_1 \int_{\bar{V}} dr_2 \cdots \int_V dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2
\end{aligned} \tag{4.9}$$

と書ける。上式を注意深く観察すると第 2 項以降の項は、第 1 項と同一のものであることがわかる。例えば第 2 項の積分が、第 1 項の積分と変数の順番が同じになるように変数の書き換えを行うと、

$$\begin{aligned}
\int_{\bar{V}} dr_1 \int_V dr_2 \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 &= \int_{\bar{V}} dr_2 \int_V dr_1 \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_2, r_1, \dots, r_N)|^2 \\
&= \int_V dr_1 \int_{\bar{V}} dr_2 \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_2, r_1, \dots, r_N)|^2
\end{aligned} \tag{4.10}$$

となる。さらに全電子波動関数の反対称性

$$\Phi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = -\Phi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N) \tag{4.11}$$

から、電子の存在確率密度は対称であり

$$|\Phi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N)|^2 = |\Phi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)|^2 \tag{4.12}$$

となる。したがって、 r_1 と r_2 の入れ替えを行うと

$$\int_{\bar{V}} dr_1 \int_V dr_2 \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 = \int_V dr_1 \int_{\bar{V}} dr_2 \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \tag{4.13}$$

となり、式 (4.9) の第 1 項と第 2 項は一致する。同様にほかの項も第 1 項に一致し、結局式 (4.9) は

$$P(1) = N \int_V dr_1 \int_{\bar{V}} dr_2 \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \tag{4.14}$$

と書くことができる。

ここまでで、0 電子検出確率と 1 電子検出確率を定義したが、これを一般化し m 電子

検出確率を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} P(m) &= {}_N C_m \int_V dr_1 \cdots \int_V dr_m \int_{\bar{V}} dr_{m+1} \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \\ &= {}_N C_m \prod_{i=1}^m \int_V dr_i \prod_{j=m+1}^N \int_{\bar{V}} dr_j |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \end{aligned} \quad (4.15)$$

このとき、係数は N 個の電子の内 m 個を選び出す組合せの数である。またこの表記では積分が演算子のように扱われ、複数の積分が積分演算子の積のような表記になっている。

このように定義された m 電子検出確率は V の選び方に依存する。例えば V を全空間と定義すると $\bar{V} = \emptyset$ であり、

$$P(m) = \begin{cases} 1 & \text{if } m = N \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

である。逆に、 $V = \emptyset$ と定義すると、 \bar{V} が全空間となり、

$$P(m) = \begin{cases} 1 & \text{if } m = 0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

となる。

上記のように電子検出確率を定義することができたが、これをそのまま数値計算することは難しい。全電子波動関数が行列式で表され、その項の数は行列式の定義から $N!$ となり、波動関数の二乗を取るとその単純な計算量が $O((N!)^2)$ となることが原因である。次節ではこの電子検出確率のより計算が軽量な形式を導く。

4.1.3 部分重なり行列の固有値を用いた電子検出確率の表式

前節では電子検出確率を定義した。本節では実際に計算を行うための、電子検出確率の具体的な表式を導出する。導出は式 (4.15) における補空間 \bar{V} での積分を全空間での積分と、部分空間 V での積分に分解することから始まる。すなわち

$$\int_{\bar{V}} dr = \int dr - \int_V dr \quad (4.16)$$

を式 (4.15) に代入すると

$$\begin{aligned}
P(m) = {}_N C_m \left[& (-1)^0 {}_{(N-m)} C_{(N-m)} \prod_{i=1}^m \int_V dr_i \prod_{j=m+1}^N \int dr_j |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \\
& + (-1)^1 {}_{(N-m)} C_{(N-m-1)} \prod_{i=1}^{m+1} \int_V dr_i \prod_{j=m+2}^N \int dr_j |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \\
& + (-1)^2 {}_{(N-m)} C_{(N-m-2)} \prod_{i=1}^{m+2} \int_V dr_i \prod_{j=m+3}^N \int dr_j |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \\
& \vdots \\
& + (-1)^{N-m} {}_{(N-m)} C_0 \prod_{i=1}^N \int_V dr_i |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \left. \right] \quad (4.17)
\end{aligned}$$

となる。ここで、

$$\eta(s) = {}_N C_s \prod_{i=1}^s \int_V dr_i \prod_{j=s+1}^N \int dr_j |\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (4.18)$$

を導入すると、式 (4.17) は

$$P(m) = \sum_{s=m}^N (-1)^{s-m} {}_s C_m \eta(s) \quad (4.19)$$

と書くことができる。 $\eta(s)$ には波動関数の二乗が含まれており、その計算コストは $O((N!)^2)$ である。このように計算コストの大半は $\eta(s)$ が担っている。したがって、ここから先の目的は式 (4.18) の $\eta(s)$ を簡単な形式に変形することである。

ここで式 (4.6) を式 (4.18) に代入すると

$$\begin{aligned}
\eta(s) = & \frac{1}{s!(N-s)!} \sum_{k_1=1}^N \cdots \sum_{k_N=1}^N \sum_{l_1=1}^N \cdots \sum_{l_N=1}^N \delta_{l_1 \cdots l_N}^{k_1 \cdots k_N} \\
& \times \prod_{i=1}^s \int_V dr_i \phi_{k_i}^*(r_i) \phi_{l_i}(r_i) \prod_{j=s+1}^N \int dr_j \phi_{k_j}^*(r_j) \phi_{l_j}(r_j) \quad (4.20)
\end{aligned}$$

となり、波動関数が Slater 行列式で表される場合、 $\eta(s)$ は重なり密度 $\phi_i^*(r)\phi_j(r)$ に対する s 個の電子検出領域 V にわたる積分と $N-s$ 個の全空間にわたる積分からなる。全空間にわたる積分は規格直交性から δ_{ij} となる。また電子検出領域にわたる積分として、部分重なり行列

$$q_{ij} = \int_V dr \phi_i^*(r) \phi_j(r) \quad (4.21)$$

を導入すると式 (4.20) は

$$\begin{aligned}
\eta(s) &= \frac{1}{s!(N-s)!} \sum_{k_1=1}^N \cdots \sum_{k_N=1}^N \sum_{l_1=1}^N \cdots \sum_{l_N=1}^N \delta_{l_1 \cdots l_N}^{k_1 \cdots k_N} \prod_{i=1}^s q_{k_i l_i} \prod_{j=s+1}^N \delta_{k_j l_j} \\
&= \frac{1}{s!(N-s)!} \sum_{k_1=1}^N \cdots \sum_{k_N=1}^N \sum_{l_1=1}^N \cdots \sum_{l_s=1}^N \delta_{l_1 \cdots l_s k_{s+1} \cdots k_N}^{k_1 \cdots k_s k_{s+1} \cdots k_N} \prod_{i=1}^s q_{k_i l_i} \\
&= \frac{1}{s!} \sum_{k_1=1}^N \cdots \sum_{k_s=1}^N \sum_{l_1=1}^N \cdots \sum_{l_s=1}^N \delta_{l_1 \cdots l_s}^{k_1 \cdots k_s} \prod_{i=1}^s q_{k_i l_i} \tag{4.22}
\end{aligned}$$

のように変形できる。このとき右辺第二式から第三式への変形は公式

$$\sum_{i_{k+1}=1}^N \sum_{i_{k+2}=1}^N \cdots \sum_{i_N=1}^N \delta_{j_1 j_2 \cdots j_k i_{k+1} \cdots i_N}^{i_1 i_2 \cdots i_k i_{k+1} \cdots i_N} = (N-k)! \delta_{j_1 \cdots j_k}^{i_1 \cdots i_k} \tag{4.23}$$

を用いている。

一般化クロネッカーデルタの定義から、 (l_1, l_2, \dots, l_s) は (k_1, k_2, \dots, k_s) の置換でなくてはならない。そこで、 (k_1, k_2, \dots, k_s) からの置換を $(\tau(k_1), \tau(k_2), \dots, \tau(k_s))$ と定義し、すべての置換に対する和を $\sum_{\{\tau\}}$ と定義すると式 (4.22) は

$$\begin{aligned}
\eta(s) &= \frac{1}{s!} \sum_{k_1=1}^N \cdots \sum_{k_s=1}^N \sum_{\{\tau\}} \text{sgn}(\tau) \prod_{i=1}^s q_{k_i l_i} \\
&= \sum_{1 \leq k_1 < \cdots < k_s \leq N} \sum_{\{\tau\}} \text{sgn}(\tau) \prod_{i=1}^s q_{k_i l_i} \\
&= \sum_{1 \leq k_1 < \cdots < k_s \leq N} \begin{vmatrix} q_{k_1 k_1} & q_{k_1 k_2} & \cdots & q_{k_1 k_s} \\ q_{k_2 k_1} & q_{k_2 k_2} & \cdots & q_{k_2 k_s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ q_{k_s k_1} & q_{k_s k_2} & \cdots & q_{k_s k_s} \end{vmatrix} \tag{4.24}
\end{aligned}$$

のように、部分重なり行列 (q_{ij}) に関する s 次のすべての主小行列式の和として表すことができる。

ここで n 次エルミート行列 Q とその固有値 $\lambda_i (i = 1, 2, \dots, n)$ に関して成り立つ

$$\sum_{1 \leq k_1 < \cdots < k_s \leq N} |Q|_{k_1 k_2 \cdots k_s}^{k_1 k_2 \cdots k_s} = \sum_{1 \leq k_1 < \cdots < k_s \leq N} \lambda_{k_1} \lambda_{k_2} \cdots \lambda_{k_s} \tag{4.25}$$

という関係 (付録 A) を用いると $\eta(s)$ は最終的に

$$\eta(s) = \sum_{1 \leq k_1 < \cdots < k_s \leq N} \lambda_{k_1} \lambda_{k_2} \cdots \lambda_{k_s} \tag{4.26}$$

のように変形できる。次節にて議論する様に、この形式の $\eta(s)$ は非常に軽量なコストで計算が可能である。

4.2 計算アルゴリズム

本節では、前節までに導出した電子検出確率を効率的に計算するアルゴリズムを示す。まず、式 (4.26) に示したように、 $\eta(s)$ は局所重なり行列 q_{ij} の固有値集合 $\{\lambda_i\}$ を用いて表現できる。部分重なり行列 q_{ij} を得るのは容易であり、電子検出領域 V が原子に固有である（系のサイズに依存しない）とすれば $\{q_{ij}\}(i, j = 1, 2, \dots, N)$ の計算量は $O(N^2)$ である。また、 q_{ij} はエルミート行列であるため、その固有値を求める計算量は $O(N^3)$ である。実際の計算では数値計算ライブラリを使うが、固有値ソルバーを使った際の計算時間は典型的には数十 ms から数百 ms 程度であり計算は軽量と言える。

固有値 λ_i が得られたとき、式 (4.26) に示したように $\eta(s)$ は λ_i の積の和として表現できる。この和を直接計算する場合、和の組合せが ${}_N C_s$ 通り存在するため、 s が比較的大きいとき計算は現実的に不可能となる。しかし今回の問題は $\eta(s)$ を漸化式として表現することで、効率的に計算することができる。

まずは $\eta(s)$ の満たす漸化式を導出する。 $\eta(s)$ は次の多項式の s 次の係数として表現できる。

$$\prod_{i=1}^N (1 + \lambda_i t) = \sum_{s=0}^N t^s \sum_{1 \leq j_1 < \dots < j_s \leq N} \lambda_{j_1} \lambda_{j_2} \dots \lambda_{j_s} = \sum_{s=0}^N \eta(s) t^s \quad (4.27)$$

ここで N 次の級数ではなく k 次の級数を改めて次のように定義する。

$$H^{(k)}(t) = \prod_{i=1}^k (1 + \lambda_i t) = \sum_{s=0}^k \eta^{(k)}(s) t^s \quad (4.28)$$

このとき第二式から明らかに漸化式

$$H^{(k)}(t) = H^{(k-1)}(t)(1 + \lambda_k t) \quad (4.29)$$

が成り立つ。ここで両辺の係数を比較するとまた、漸化式

$$\eta^{(k)}(s) = \eta^{(k-1)}(s) + \lambda_k \eta^{(k-1)}(s-1) \quad (4.30)$$

が成り立つ。ただしこのとき境界条件として

$$\eta^{(k)}(0) = 1 \quad (4.31)$$

$$\eta^{(0)}(s) = 0 \text{ where } s \neq 0 \quad (4.32)$$

である。

この漸化式を用いると、 $\eta(s)$ は $O(Ns)$ の計算量で求めることができる。実際には $s = N$ まで逐次的に計算するため、全体として $\{\eta(s)\}$ のセットを求める計算量は $O(N^2)$ である。

このような計算アルゴリズムを導入することで、定義 (4.15) 通りの数値計算では計算量が $O((N!)^2)$ と、実現不可能であった電子検出確率の算出を、計算アルゴリズムを改善することで計算量を実効的に $O(n^2)$ まで削減し、現実的な時間で効率的に行うことができるようになった。

4.3 スピン分極した系への拡張

これまでの議論では、スピン分極を考慮しない基礎的な系における電子検出確率を考えた。本節ではスピン分極した系における電子検出確率を考える。

全電子数 N の内 a 個が up スピンの電子、 $(N - a)$ 個が down スピンの電子とする。このとき、全電子波動関数はスピン軌道 $\psi_i(x)$ からなる Slater 行列式

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \cdots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (4.33)$$

で表される。スピン軌 $\psi_i(r)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) は空間軌道 $\phi_i(r)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) とスピン関数 $f_i(\sigma)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) の積

$$\psi_i(x) = \phi_i(r) f_i(\sigma) \quad (4.34)$$

として定義される。 x は空間座標 r とスピン座標 σ とを合わせた変数である。インデックス i について、 $1 \leq i \leq a$ が up スピン軌道であり、 $a + 1 \leq i \leq N$ が down スピンとするとスピン関数は

$$f_i(\sigma) = \begin{cases} \alpha(\sigma) & \text{if } 1 \leq i \leq a \\ \beta(\sigma) & \text{if } a + 1 \leq i \leq N \end{cases} \quad (4.35)$$

であり、up 関数と down 関数は共に $\sigma = 1/2, -1/2$ を引数に取り、それぞれ

$$\alpha(\sigma) = \begin{cases} 1 & \text{if } \sigma = \frac{1}{2} \\ 0 & \text{if } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (4.36)$$

$$\beta(\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{if } \sigma = \frac{1}{2} \\ 1 & \text{if } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (4.37)$$

で定義される。

このように全電子波動関数が定義されるとき、全電子波動関数 (4.33) はスピン関数を明示的に

$$\Psi(\{r_1, \sigma_1\}, \{r_2, \sigma_2\}, \dots, \{r_N, \sigma_N\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_1(r_2)\alpha(\sigma_2) & \cdots & \phi_1(r_N)\alpha(\sigma_N) \\ \phi_2(r_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_2(r_2)\alpha(\sigma_2) & \cdots & \phi_2(r_N)\alpha(\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_a(r_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_a(r_2)\alpha(\sigma_2) & \cdots & \phi_a(r_N)\alpha(\sigma_N) \\ \phi_{a+1}(r_1)\beta(\sigma_1) & \phi_{a+1}(r_2)\beta(\sigma_2) & \cdots & \phi_{a+1}(r_N)\beta(\sigma_N) \\ \phi_{a+2}(r_1)\beta(\sigma_1) & \phi_{a+2}(r_2)\beta(\sigma_2) & \cdots & \phi_{a+2}(r_N)\beta(\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1)\beta(\sigma_1) & \phi_N(r_2)\beta(\sigma_2) & \cdots & \phi_N(r_N)\beta(\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (4.38)$$

と書き直すことができる。この表式で $1, 2, \dots, a$ 行に関する一般化 Laplace 展開を行うと

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{\sqrt{a!}\sqrt{b!}}{\sqrt{N!}} \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_a \leq N} (-1)^{1+2+\dots+a+i_1+i_2+\dots+i_a} \times \Psi_{\uparrow}(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_a}) \Psi_{\downarrow}(x_{i_{a+1}}, x_{i_{a+2}}, \dots, x_{i_N}) \quad (4.39)$$

のように書くことができる。ただし、 $\Psi_{\uparrow}(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_a})$ や $\Psi_{\downarrow}(x_{i_{a+1}}, x_{i_{a+2}}, \dots, x_{i_N})$

はそれぞれ

$$\Psi_{\uparrow}(x_1, x_2, \dots, x_a) = \prod_{i=1}^a \alpha(\sigma_i) \Phi_{\uparrow}(r_1, r_2, \dots, r_a) \quad (4.40)$$

$$\Psi_{\downarrow}(x_1, x_2, \dots, x_b) = \prod_{i=1}^b \beta(\sigma_i) \Phi_{\downarrow}(r_1, r_2, \dots, r_b) \quad (4.41)$$

$$\Phi_{\uparrow}(r_1, r_2, \dots, r_a) = \frac{1}{\sqrt{a!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdots & \phi_1(r_a) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_2(r_a) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_a(r_1) & \phi_a(r_2) & \cdots & \phi_a(r_a) \end{vmatrix} \quad (4.42)$$

$$\Phi_{\downarrow}(r_1, r_2, \dots, r_b) = \frac{1}{\sqrt{b!}} \begin{vmatrix} \phi_{a+1}(r_1) & \phi_{a+1}(r_2) & \cdots & \phi_{a+1}(r_b) \\ \phi_{a+2}(r_1) & \phi_{a+2}(r_2) & \cdots & \phi_{a+2}(r_b) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \cdots & \phi_N(r_b) \end{vmatrix} \quad (4.43)$$

のように定義した。このとき b は $b = N - a$ と定義し down スピンの電子の数を表す。

ここで波動関数の二乗をとり

$$\begin{aligned} |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 &= \frac{a!b!}{N!} \times \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \cdots < i_a \leq N} \sum_{1 \leq j_1 < j_2 < \cdots < j_b \leq N} (-1)^{i_1+i_2+\cdots+i_a+j_1+j_2+\cdots+j_b} \\ &\times \prod_{s=1}^a \alpha(\sigma_{i_s}) \alpha(\sigma_{j_s}) \prod_{t=a+1}^N \beta(\sigma_{i_t}) \beta(\sigma_{j_t}) \\ &\times \Phi_{\uparrow}^*(r_{i_1}, r_{i_2}, \dots, r_{i_a}) \Phi_{\uparrow}(r_{j_1}, r_{j_2}, \dots, r_{j_a}) \\ &\times \Phi_{\downarrow}^*(r_{i_{a+1}}, r_{i_{a+2}}, \dots, r_{i_N}) \Phi_{\downarrow}(r_{j_{a+1}}, r_{j_{a+2}}, \dots, r_{j_N}) \end{aligned} \quad (4.44)$$

さらにスピン変数について和を取ると

$$\sum_{\sigma_1=1/2, -1/2} \sum_{\sigma_2=1/2, -1/2} \cdots \sum_{\sigma_N=1/2, -1/2} |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 \quad (4.45)$$

のように書ける。これは空間座標における電子の存在確率密度に相当する量である。ここで上式における

$$\prod_{s=1}^a \alpha(\sigma_{i_s}) \prod_{t=a+1}^N \beta(\sigma_{j_t}) \quad (4.46)$$

の因子に注目する。 $i_s = j_t$ のケースが存在するときこの因子は 0 となる。逆にこの因子が 0 でなくなるのは $(i_1, i_2, \dots, i_a) = (j_1, j_2, \dots, j_a)$ の場合に限られる。したがって電子の存在確率密度 (4.45) は

$$\begin{aligned}
& \frac{a!b!}{N!} \sum_{\sigma_1=1/2, -1/2} \sum_{\sigma_2=1/2, -1/2} \cdots \sum_{\sigma_N=1/2, -1/2} \\
& \times \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \cdots < i_a \leq N} \prod_{s=1}^a |\alpha(\sigma_{i_s})|^2 \prod_{t=a+1}^N |\beta(\sigma_{i_t})|^2 \\
& \times |\Phi_{\uparrow}(r_{i_1}, r_{i_2}, \dots, r_{i_a})|^2 |\Phi_{\downarrow}(r_{i_{a+1}}, r_{i_{a+2}}, \dots, r_{i_N})|^2 \\
& = \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \cdots < i_a \leq N} \frac{a!b!}{N!} |\Phi_{\uparrow}(r_{i_1}, r_{i_2}, \dots, r_{i_a})|^2 |\Phi_{\downarrow}(r_{i_{a+1}}, r_{i_{a+2}}, \dots, r_{i_N})|^2 \quad (4.47)
\end{aligned}$$

のように変形できる。

式 (4.47) の数学的意味を考える。まず $|\Phi_{\uparrow}(r_{i_1}, r_{i_2}, \dots, r_{i_a})|^2 |\Phi_{\downarrow}(r_{i_{a+1}}, r_{i_{a+2}}, \dots, r_{i_N})|^2$ は電子 i_1, i_2, \dots, i_a がスピン上向きかつ電子 $i_{a+1}, i_{a+2}, \dots, i_N$ がスピン下向きである場合の電子の条件付確率密度であり、 $(a!b!)/N!$ はそのスピン状態をとる確率である。そして和の範囲は、そのスピン状態を取る電子 $1, 2, \dots, N$ のすべての組み合わせを表している。とすると、式 (4.47) は確率・統計で言うところの完全確率の公式に相当する。すると式 (4.47) における

$$\frac{a!b!}{N!} |\Phi_{\uparrow}(r_{i_1}, r_{i_2}, \dots, r_{i_a})|^2 |\Phi_{\downarrow}(r_{i_{a+1}}, r_{i_{a+2}}, \dots, r_{i_N})|^2 \quad (4.48)$$

は電子 i_1, i_2, \dots, i_a が up スピン、 $i_{a+1}, i_{a+2}, \dots, i_N$ が down スピンかつ各電子の座標が $r_{i_1}, r_{i_2}, \dots, r_{i_N}$ である同時確率密度であると解釈できる。

このとき電子検出領域 V に up スピンの電子を μ 個、down スピンの電子を ν 個検出する確率は

$$\begin{aligned}
P(\mu, \nu) &= \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \cdots < i_a \leq N} \frac{a!b!}{N!} \binom{a}{\mu} \binom{b}{\nu} \\
& \times \int_V dr_{i_1} \cdots \int_V dr_{i_{\mu}} \int_V dr_{i_{\mu+1}} \cdots \int_V dr_{i_a} |\Phi_{\uparrow}(r_{i_1}, r_{i_2}, \dots, r_{i_a})|^2 \\
& \times \int_V dr_{i_{a+1}} \cdots \int_V dr_{i_{a+\nu}} \int_V dr_{i_{a+\nu+1}} \cdots \int_V dr_{i_N} |\Phi_{\downarrow}(r_{i_{a+1}}, r_{i_{a+2}}, \dots, r_{i_N})|^2 \quad (4.49)
\end{aligned}$$

と表現することができる。 i_j ($j = 1, 2, \dots, a$) の値は積分結果に影響しないので、積分変

数を書き換えて組み合わせを考慮すると

$$\begin{aligned}
& P(\mu, \nu) \\
&= \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_a \leq N} \frac{a!b!}{N!} \binom{a}{\mu} \binom{b}{\nu} \\
&\quad \times \int_V dr_1 \cdots \int_V dr_\mu \int_{\bar{V}} dr_{\mu+1} \cdots \int_{\bar{V}} dr_a |\Phi_\uparrow(r_1, r_2, \dots, r_a)|^2 \\
&\quad \times \int_V dr_{a+1} \cdots \int_V dr_{a+\nu} \int_{\bar{V}} dr_{a+\nu+1} \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi_\downarrow(r_{a+1}, r_{a+2}, \dots, r_N)|^2 \\
&= {}_a C_\mu \int_V dr_1 \cdots \int_V dr_\mu \int_{\bar{V}} dr_{\mu+1} \cdots \int_{\bar{V}} dr_a \int_{\bar{V}} dr_{\mu+1} \cdots \int_{\bar{V}} dr_a |\Phi_\uparrow(r_1, r_2, \dots, r_a)|^2 \\
&\quad \times {}_b C_\nu \int_V dr_{a+1} \cdots \int_V dr_{a+\nu} \int_{\bar{V}} dr_{a+\nu+1} \cdots \int_{\bar{V}} dr_N |\Phi_\downarrow(r_{a+1}, r_{a+2}, \dots, r_N)|^2
\end{aligned} \tag{4.50}$$

と書ける。式 (4.50) を見ると式 (4.15) を同じ構造が 2 つ見える。そしてそれらはそれぞれ up スピン系と down スピン系の電子検出確率に対応している。そこで up スピン系の μ 電子検出確率と down スピン系の ν 電子検出確率とをそれぞれ

$$P_\uparrow(\mu) = {}_a C_\mu \int_V dr_1 \cdots \int_V dr_\mu \int_{\bar{V}} dr_{\mu+1} \cdots \int_{\bar{V}} dr_a P_\uparrow(r_1, r_2, \dots, r_a) \tag{4.51}$$

$$P_\downarrow(\nu) = {}_b C_\nu \int_V dr_1 \cdots \int_V dr_\nu \int_{\bar{V}} dr_{\nu+1} \cdots \int_{\bar{V}} dr_b P_\downarrow(r_1, r_2, \dots, r_b) \tag{4.52}$$

$$\tag{4.53}$$

と定義すると、式 (4.50) は

$$P(\mu, \nu) = P_\uparrow(\mu) P_\downarrow(\nu) \tag{4.54}$$

と表現できる。

4.4 球面調和展開を用いた解析手法

本研究では電子検出確率を導入し、検出される電子数から原子の状態を判定する方法を提案した。しかし、単に電子検出確率を求めるだけは、原子の状態を同定できないケースが存在する。それは電子が単に背景として存在し、原子核に束縛されていない場合である。

そこで本節では、束縛されていない電子を含めない電子検出確率の方法として球面調和展開を導入する。各軌道成分を球面調和関数で展開し、方位量子数が大きい成分は電子検出確率に含めないという考え方である。ここで注意しなければいけないのは、原子核が運動しているということである。原子核が運動しているため、球面調和関数もそれに応じた

Electron Translation Factor(ETF)

$$e^{i\vec{v}\cdot\vec{r}}$$

を乗じなければならない。この操作は注目する原子核が運動している座標系から、注目する原子核が静止している座標系への Galilei 変換に相当する。

TDKS 軌道 $\phi_i(\vec{r})$ を、注目する原子核を中心とした極座標 (r, θ, φ) で表し $\phi(r, \theta, \varphi)$ と書くことにする。これを ETF を考慮した球面調和関数で展開すると

$$\phi_i(r, \theta, \varphi) = e^{i\vec{v}\cdot\vec{r}} \sum_{lm} R_{ilm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

となる。このとき動径関数 $R_{il'm'}(r)$ は両辺に $e^{-i\vec{v}\cdot\vec{r}} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi)$ を乗じて、立体角 $\sin\theta d\theta d\varphi$ について積分することで求めることができる。

$$\begin{aligned} \int \sin\theta d\theta \int d\varphi e^{-i\vec{v}\cdot\vec{r}} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \phi_i(r, \theta, \varphi) &= \sum_{lm} R_{ilm}(r) \int \sin\theta d\theta \int d\varphi Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= \sum_{lm} R_{ilm}(r) \delta_{l'l} \delta_{m'm} \\ &= R_{il'm'} \end{aligned} \quad (4.55)$$

この動径関数を用いて局所重なり行列 (4.21) を表現する。そのために今回はさらに V の条件を強くして、 V を注目する原子核を中心とする半径 r_0 の球とすると

$$\begin{aligned} q_{ij} &= \int \int \int_V d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \\ &= \sum_{l'm'} \sum_{lm} \int_0^{r_0} r^2 dr \int \sin\theta d\theta \int d\varphi R_{il'm'}^*(r) R_{jlm}(r) Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= \sum_{l'm'} \sum_{lm} \int_0^{r_0} r^2 dr R_{il'm'}^*(r) R_{jlm}(r) \delta_{l'l} \delta_{m'm} \\ &= \sum_{lm} \int_0^{r_0} r^2 dr R_{ilm}^*(r) R_{jlm}(r) \end{aligned} \quad (4.56)$$

と書ける。

ここで局所重なり行列を、方位量子数が 2 以下の成分とそれより大きい成分とに分割する。方位量子数が 2 以下の成分が束縛かというとは必ずしもそうではないが、方位量子数が非常に大きく、3 以上の成分は非束縛状態に由来するものであろうと推測できる。

$$\begin{aligned}
q_{ij} &= \sum_{l \leq 2} \sum_m \int_0^{r_0} r^2 dr |R_{ilm}(r)|^2 + (other) \\
&= q_{ij}^{(l \leq 2)} + (other)
\end{aligned} \tag{4.57}$$

この部分重なり行列 q_{ij} の内、方位量子数が 2 以下の成分 $q_{ij}^{(l \leq 2)}$ を用いて、新たにフィルターされた電子検出確率 $P^{(l \leq 2)}(m)$ を次のように定義する。

$$P(m) = P^{(l \leq 2)}(m) + (other) \tag{4.58}$$

$$P^{(l \leq 2)}(m) = \sum_{s=m}^N (-1)^{s-m} {}_s C_m \eta^{(l \leq 2)}(s) \tag{4.59}$$

$$\eta^{(l \leq 2)}(s) = \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} \begin{vmatrix} q_{k_1 k_1}^{(l \leq 2)} & q_{k_1 k_2}^{(l \leq 2)} & \dots & q_{k_1 k_s}^{(l \leq 2)} \\ q_{k_2 k_1}^{(l \leq 2)} & q_{k_2 k_2}^{(l \leq 2)} & \dots & q_{k_2 k_s}^{(l \leq 2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ q_{k_s k_1}^{(l \leq 2)} & q_{k_s k_2}^{(l \leq 2)} & \dots & q_{k_s k_s}^{(l \leq 2)} \end{vmatrix} \tag{4.60}$$

このフィルターにより、非束縛状態に由来する成分を除外した電子検出確率を計算できる。

またこの手法で得られた動径関数 $R_{ilm}(r)$ の概形を見ることで、s 軌道や px、py、pz 軌道といった各軌道成分がどのような状態を取るかを定性的に議論することができる。

4.5 電子検出確率と電荷

本章では電子検出領域 V 内の電子検出確率について議論してきた。一方、密度汎関数理論においては電子密度 $\rho(\vec{r})$ が重要な量である。そこで本節では電子密度の V 上の空間積分、すなわち電荷

$$Q = \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}) \tag{4.61}$$

と m 電子検出確率 $P(m)$ との関係を整理する。

一般に、 N 電子系における 1 電子密度 $\rho(\vec{r})$ は

$$\rho(\vec{r}) = N \prod_{i=2}^N \int d\vec{r}_i |\Phi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$$

と表せる。本節においても煩雑さを避けるためベクトル記号を省略して、

$$\rho(r) = N \prod_{i=2}^N \int dr_i |\Phi(r, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (4.62)$$

と書くことにする。

一方 m 電子検出確率は式 (4.19) から

$$P(m) = \sum_{s=m}^N \frac{(-1)^{s-m} s!}{m!(s-m)!} \eta(s)$$

$$\eta(s) = \frac{N!}{(N-s)! s!} \prod_{i=1}^s \int_V dr_i \prod_{j=s+1}^N \int dr_j |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2$$

と書ける。このとき、 V 中に検出される電子数 m の平均値は

$$E[m] = \sum_{m=0}^N m P(m)$$

$$= \sum_{m=0}^N \sum_{s=m}^N m \frac{(-1)^{s-m} s!}{m!(s-m)!} \eta(s) \quad (4.63)$$

と書ける。ここで和の順番を

$$\sum_{m=0}^N \sum_{s=m}^N \rightarrow \sum_{s=0}^N \sum_{m=0}^s$$

と入れ替えると、式 (4.63) は

$$E[m] = \sum_{s=0}^N \eta(s) \sum_{m=0}^s m \frac{(-1)^{s-m} s!}{m!(s-m)!} \quad (4.64)$$

となる。

ここで次の関係 (付録 B)

$$\sum_{m=0}^s m \frac{(-1)^m s!}{m!(s-m)!} = \begin{cases} -1 & \text{if } s = 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.65)$$

を用いると式 (4.64) は

$$\begin{aligned}
 E[m] &= \sum_{s=0}^N (-1)^s \eta(s) \sum_{m=0}^s m \frac{(-1)^m s!}{m!(s-m)!} \\
 &= \eta(1) \\
 &= N \int_V dr_1 \prod_{i=2}^N \int dr_i |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \\
 &= \int_V dr_1 \rho(r_1) \tag{4.66}
 \end{aligned}$$

となり、式 (4.61) と一致する。

以上の事から、電子密度で定義される V 中の電荷は、 V 内に検出される電子数の平均値であるということが分かり、次の関係が成り立つ。

$$Q = \sum_{m=0}^N m P(m) \tag{4.67}$$

第 5 章

タングステン表面への水素入射計算

5.1 目的

本章ではタングステン表面に対する水素入射及び水素イオン入射を行い、入射粒子の電荷状態が相互作用の後にどのように変化するか、そのエネルギー依存性を調査する。タングステン材料は将来の磁場閉じ込め型核融合炉における第一壁やダイバータ板の材料として有力視されている。核融合装置においては水素プラズマが壁材料に衝突するため、タングステン表面に対する水素イオンや中性水素の入射過程を理解することは PWI の理解に重要である。特に壁に入射した水素がどのような状態で反射されるかは、周辺プラズマの特性を決定する上で重要である。本章では Ehrenfest 分子動力学シミュレーションを用いて、タングステン表面に対する水素イオン及び中性水素の入射過程を調査し、入射粒子の電荷状態の変化をエネルギー依存的に評価する。

5.2 計算条件

本研究では Ehrenfest MD に基づくシミュレーションコードである、QUMASUN [44] を用いてタングステン表面に対する水素入射のシミュレーションを行った。表面はタングステンの 110 面であり、48 個のタングステン原子からなるスラブモデルである (図 5.1)。入射粒子は H^+ あるいは H であり、入射エネルギーは 1 eV、10 eV、100 eV、1 keV、10 keV、100 keV、1 MeV の 7 種類である。時間ステップは入射エネルギーに対してそれぞれ異なり、表 5.1 のような対応になっている。入射角度は表面法線に対して 0 度の垂直入射である。入射位置は最表面原子の直上と最表面原子のブリッジサイトの中心の二ヶ所である (図 5.2)。タングステン原子は価電子 14 となるような擬ポテンシャルを用いて表現される。水素は 1 個の価電子を持つ擬ポテンシャルを用いて表現される。本研究では擬ポテンシャルに Optimized Norm-Conserving Vanderbilt (ONCV)

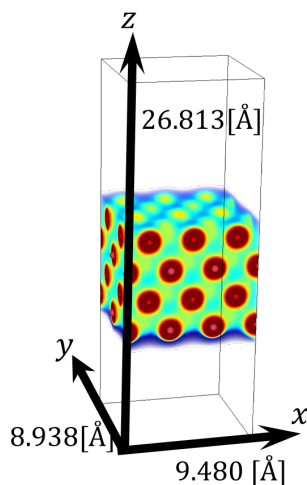


図 5.1: シミュレーションで用いたタングステン {110} 表面の可視化。色の変化は電子密度を表しており、赤の球が W 原子核の座標を表現している。タングステン表面は 12 個 × 4 層の計 48 個のタングステン原子からなる薄膜である。W 薄膜の上下には真空領域が設けられており、W 薄膜周辺に電子密度が局在している。

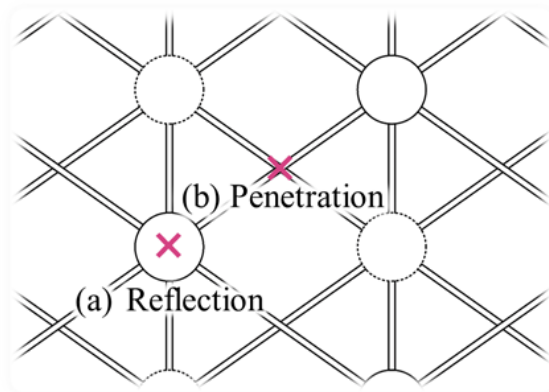


図 5.2: 入射位置。(a) 最表面原子の直上、(b) 最表面原子のブリッジサイトの中心。

法 [49] に基づく擬ポテンシャル [55] を用いた。また交換相関項は Local Spin Density Approximation (LSDA) [45, 46] を用いた。シミュレーションボックスは周期境界条件を課し、 xy 方向にそれぞれ 17.91 Bohr、16.89 Bohr、 z 方向に 50.67 Bohr の大きさを持つ。グリッド数は xyz 軸方向にそれぞれ $60 \times 60 \times 176$ であり、それぞれカットオフエネルギー 110.71 Ry、124.55 Ry、119.08 Ry に対応する。入射水素はシミュレーション開始時に表面から 20.81 Bohr 上方に配置される。表面と水素との距離が短い場合、水素とタングステン表面とが強く相互作用する。初期の表面の電子状態は水素と相互作用していない表面の基底状態を用いるので、系全体の初期状態としては入射粒子と表面との距離は十分大きめにとる必要がある。

5.3 シミュレーション結果

5.3.1 H^+ 入射

タングステンに対する水素イオンの 100 eV 入射シミュレーションの結果を図 5.3 に示す。どちらの入射条件においても、 $t = 0.00$ fs 時点では水素は電子をまとっていない様子が確認できる。また反射のケース (図 5.3(a)) と貫通のケース (図 5.3(b)) 共に、シミュレーションの最終状態の水素は周りの電子密度が高くなっており、電子が水素に遷移して

表 5.1: 入射エネルギーと時間ステップとの関係

入射エネルギー	時間ステップ (as)
1 eV	0.484
10 eV	0.484
100 eV	0.484
1 keV	0.153
10 keV	0.0484
100 keV	0.0153
1 MeV	0.00484

いる様子が確認できる。

どの程度の電子が水素側へ遷移したかを定量的に評価するために、ここでは水素周りの電荷 Q を以下のように定義する。

$$Q = \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}) \quad (5.1)$$

ここで V は注目する局所領域を表す。本節においては V は水素原子核を中心とする半径 6.47 Bohr の球^{*1}である。最終状態における水素周りの電荷 Q を図 5.4 に示す。

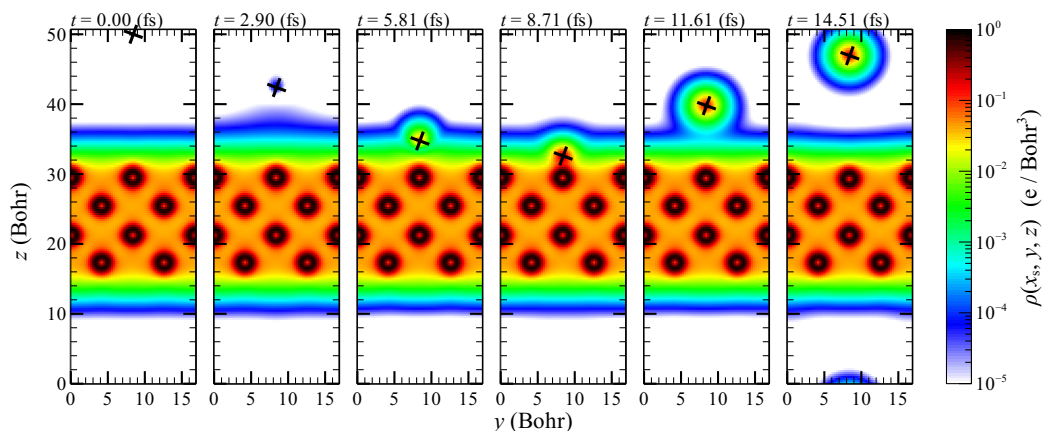
まず反射のケース（図 5.4(a)）においては入射エネルギーが最も低い 1 eV では水素周りの電荷は約 0.75 e であった。入射エネルギーが高くなるにつれ水素周りの電荷は大きくなり、入射エネルギーが 1 keV で最大となった。さらに入射エネルギーが高くなると水素周りの電荷は小さくなり、入射エネルギーが 1 MeV の場合においては水素周り電荷はほぼ 0 e であった。

貫通のケースにおいて、入射エネルギーが 1 eV、10 eV の場合にデータが存在しない（図 5.4(b)）。これは入射水素がタングステンを貫通せず、表面に吸着あるいは薄膜中でタングステンが捕獲されたためである。そのためデータは入射エネルギーが 100 eV の場合から始まる。このときの水素周りの電荷は約 0.95 e であった。貫通のケースにおいても水素周りの電荷は入射エネルギーが 1 keV でピークを取り、入射エネルギーが 1 MeV のケースにおいては電荷はほぼ 0 e であった。

どちらのケースにおいても注目するのは、水素周りの電荷が非整数値を取るという事実である。観測量としての水素周りの電子数は 0, 1, 2 といった整数値を取る。しかしここで計算された水素周りの電荷は非整数値を取る。これは水素周りの電荷は、水素周りに存

*1 本研究では単原子の DFT から水素単体の典型的な半径を推定した。詳細は付録 D に示す。

(a) タングステン原子直上からの入射 (Reflection)



(b) ブリッジサイトの中心からの入射 (Penetration)

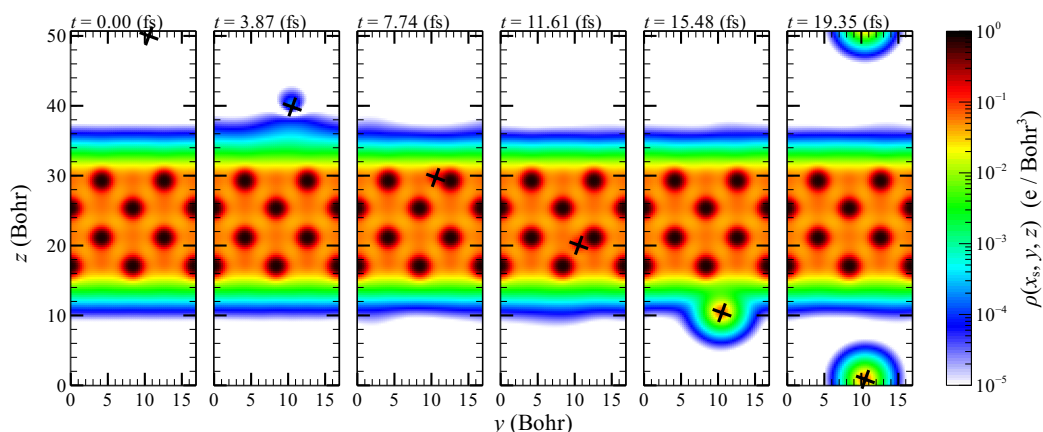


図 5.3: W の $\{110\}$ 面に対する水素イオンの 100eV 入射シミュレーションのスナップショット。色の変化は水素が存在する x 軸に平行な断面上の電子密度を表し、縦軸と横軸はそれぞれシミュレーションボックスの z 座標 y 座標を表している。バツ印が水素原子核の座標を表している。

在する電子数ではないことを示している。事実、この電荷は V 中の電子数ではなく電子数の期待値であるということは既に第 4.5 節に示した。そこで我々は第 4 章で導入した、電子検出確率を用いて最終状態における水素の状態を評価した。

最終状態における水素周りの電子検出確率を図 5.5 に示す。図 5.5(a) に示すように、反射のケースにおいてもっともエネルギーの低い 1 eV 入射の場合、中性化確率 $P(1)$ は約 0.7 であった。ここから入射エネルギーが高くなるにつれ、中性化確率 $P(1)$ は 1 keV 程度までは約 0.5 で横ばいであり、それより高エネルギー側では小さくなってゆくことが確認できる。そして入射エネルギーが最も高い 1 MeV 入射の場合、 $P(1)$ は殆ど 0 であった。この結果から、反射のケースにおいては入射エネルギーが高くなると中性化確率は小

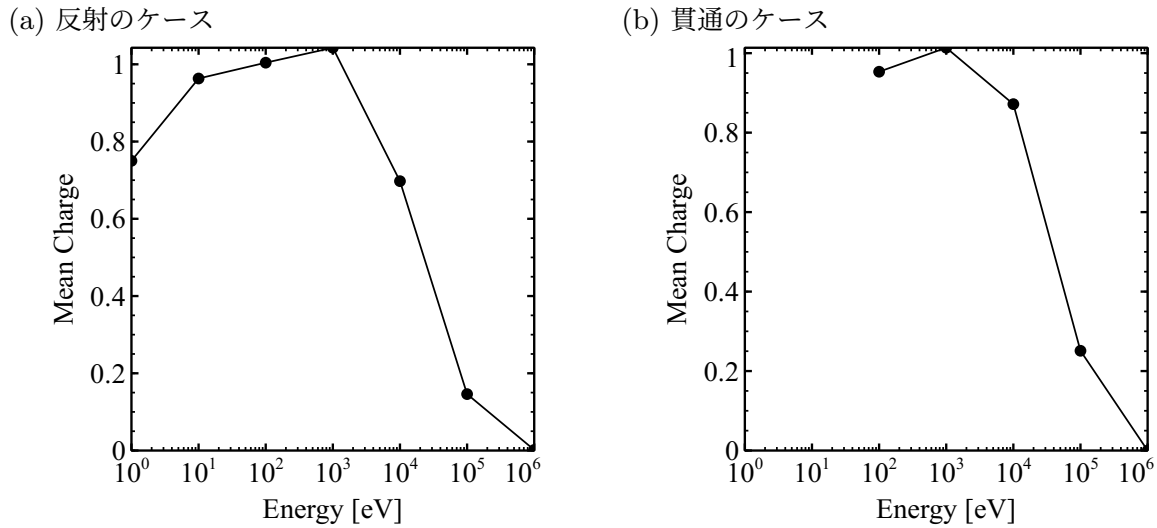


図 5.4: W の {110} 面に対する水素イオン入射時の、最終状態における水素周り電荷 Q の入射エネルギー依存性。縦軸が電荷 Q であり、横軸が入射エネルギーである。

さくなるという傾向が確認できた。また、イオン生存確率 $P(0)$ に注目すると、入射エネルギーが 1 keV 程度までは 0.2-0.3 でほぼ横ばいであった。入射エネルギーが 10 keV 以降は、入射エネルギーが増加するにつれ $P(0)$ も増加し、1 MeV 入射においては $P(0)$ はほぼ 1 であった。入射エネルギーが増加するとイオン生存確率も高くなる傾向がある。更に興味深いことに、負イオン H^- 化確率も有意な値を持つ結果となった。入射エネルギーが 10 keV で負イオン化確率は最大値を取り、入射エネルギーが最も低い 1 eV と最も高い 1 MeV では負イオン化確率は殆ど 0 であった。3 つ以上の電子を水素周りに検出する確率はほぼ 0 であり直感と反しない結果となった。

貫通のケース (図 5.5(b)) では、反射のケースと同じく、中性化確率は入射エネルギーの増加に伴い小さくなり、入射エネルギーが 1 MeV においてその確率は殆ど 0 であった。イオンの生存確率も反射のケースとほぼ同じ傾向であり、入射エネルギーが 1 MeV においてその確率は約 1 であった。負イオン化確率についても同様であり入射エネルギーが 10 keV でピークをもつ結果となった。

このように W110 面に対する水素イオン入射の計算においては、衝突後の粒子の状態は反射、貫通どちらのケースにおいても同じ入射エネルギー依存性が見られた。本研究では厚み 8.94 Å 程度と非常に薄いタングステン薄膜に対する水素イオン入射を行っており、反射のケースと貫通のケースとで水素イオンと表面とが相互作用する時間に大きな差がない。その結果、各入射エネルギーでの電子捕獲の傾向が反射と貫通とで同じになった可能性がある。

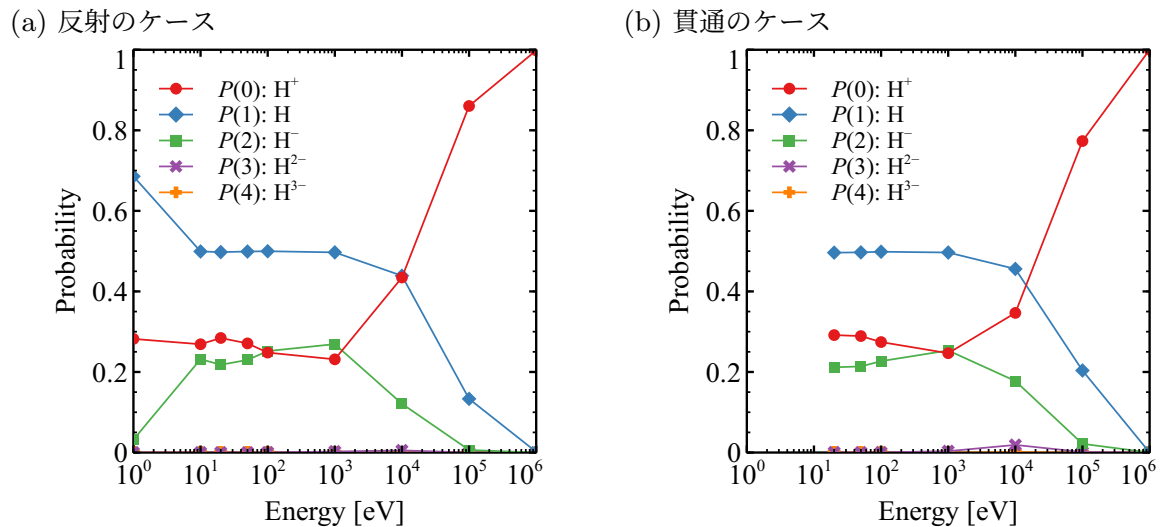


図 5.5: W の $\{110\}$ 面に対する水素イオン入射時の、最終状態における水素周りの電子検出確率。縦軸が m 電子検出確率 $P(m)$ であり、横軸が入射エネルギーである。赤線が 0 電子検出確率であり、これは水素が水素イオン H^+ の状態である確率に相当する。同様に青、緑、紫、橙の線は 1、2、3、4 電子検出確率に相当し、それぞれ H 、 H^- 、 H^{2-} 、 H^{3-} の状態にある確率に相当する。

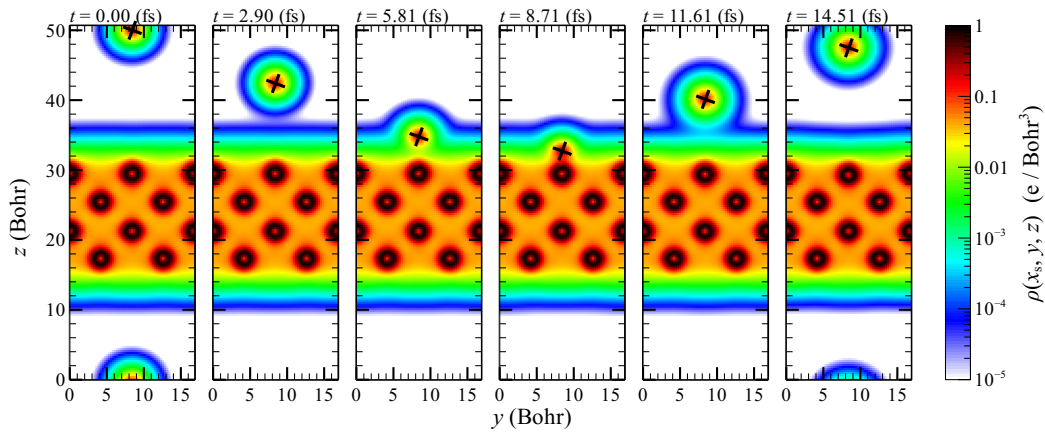
5.3.2 H 入射

中性の水素原子入射の結果について示す。タングステン薄膜に対する水素原子の 100 eV 入射シミュレーションの様子を図 5.6 に示す。反射・貫通どちらのケースにおいても、100 eV 入射においては初期に電子をまとっていた水素は衝突の後も電子を保持している。電子密度だけで見ると衝突の前後で見た目の違いは見られない。

電子検出確率を確認する前に、式 (5.1) で定義される最終状態における水素周りの電荷について確認する。図 5.7(a) に示すように、1 eV 入射と 10 eV 入射では反射後の水素原子核周りの電荷は 1 であった。また、入射エネルギーが 100 eV と 1 keV の場合、電荷は 1 を超えていることが分かる。水素原子核の電荷は +1 であるが、この入射エネルギーにおいては水素周りの電荷（水素周りに存在する電子数の期待値）は原子核電荷よりも大きくなっている。これは負イオン生成の可能性を示している。入射エネルギーが 10 keV 以上の領域では、入射エネルギーが大きくなると水素周りの電荷は小さくなってゆき、入射エネルギーが 1 MeV において電荷は殆ど 0 となった。

貫通のケースを図 5.7(b) に示した。反射のケースと同様、入射エネルギーが 100 eV と 1 keV の場合、水素原子核周りの電荷は 1 より大きくなった。更に入射エネルギーが高く、10 keV 以上の領域では入射エネルギーが高くなるにつれ、電荷は小さくなっている。しかし 1 MeV 入射のとき、貫通のケースでは反射のケースと異なり、水素原子核周りの

(a) タングステン原子直上からの入射 (Reflection)



(b) ブリッジサイトの中心からの入射 (Penetration)

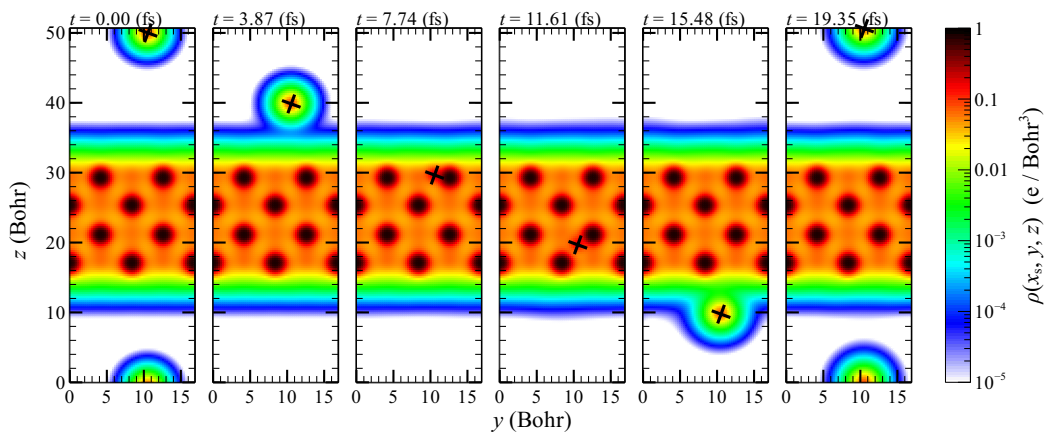


図 5.6: W の $\{110\}$ 面に対する水素原子の 100 eV 入射シミュレーションのスナップショット。色の变化は、水素が存在する x 軸に平行な断面上の電子密度を表し、縦軸と横軸はそれぞれシミュレーションボックスの z 座標 y 座標を表している。バツ印が水素原子核の座標を表している。(a) について、タングステン原子の中心付近の電子密度が小さいが、これは内殻を除いた価電子をシミュレーションで解いているためである。

電荷が 100 keV 入射よりも大きくなっている。

電子検出確率を図 5.8 に示す。まずは反射のケース (図 5.8(a)) について確認する。1 電子検出確率 $P(1)$ を中性原子の生存確率と解釈すると、入射エネルギーが 1 eV のとき中性原子の生存確率は約 1 であった。これは中性原子として入射された水素は、衝突の前後で電荷状態を変えず、中性原子のまま衝突を終えたことを示している。入射エネルギーが高くなるにつれ、中性原子の生存確率は小さくなり、入射エネルギーが 1 MeV においては生存確率はほぼ 0 であった。対してイオン化確率 $P(0)$ を見ると、最も入射エネ

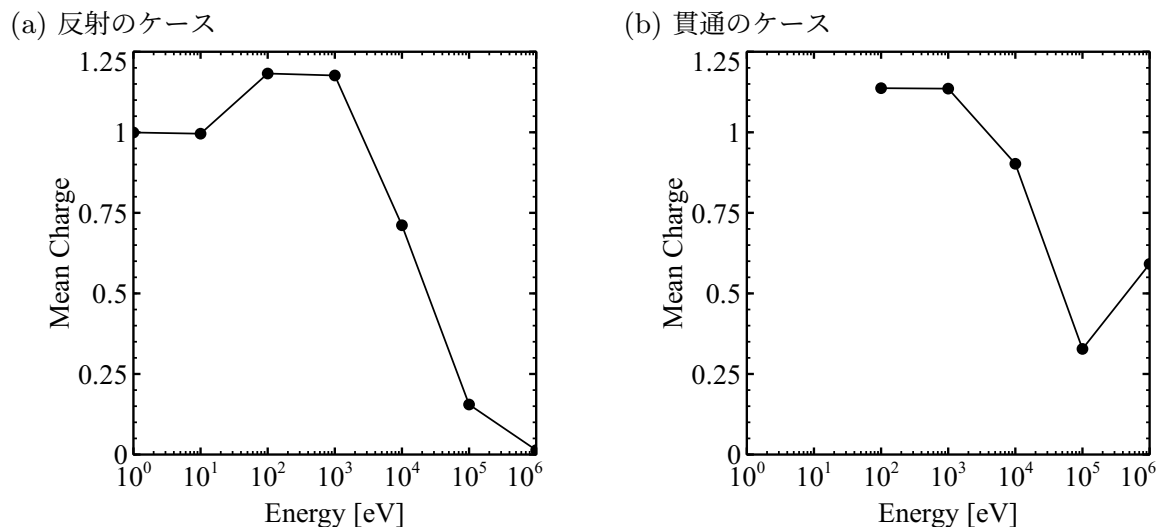
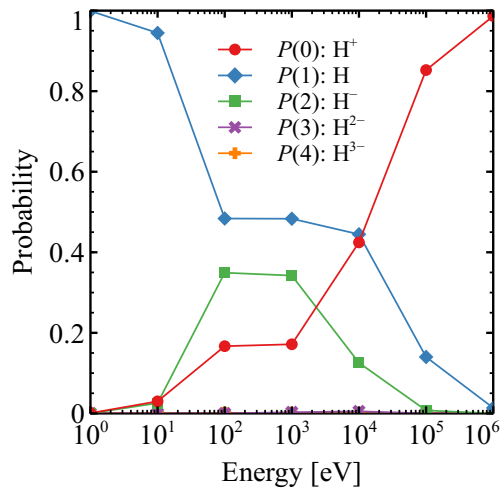


図 5.7: W の {110} 面に対する水素原子入射時の、最終状態における水素周り電荷 Q の入射エネルギー依存性。縦軸が電荷 Q であり、横軸が入射エネルギーである。

ルギーが小さい 1 eV においてはイオン化確率はほぼ 0 である。ここから入射エネルギーが高くなってゆくと、イオン化確率も高くなってゆき、1 MeV 入射においてはイオン化確率が約 1 となる。そしてイオン入射のケースと同じく、負イオン化確率 $P(2)$ が有意な値を持つという結果となった。イオン入射の場合負イオン化確率は最大で 0.2 程度あったが、中性入射の場合負イオン化確率は最大で 0.35 程度である。中性原子入射のほうが負イオン化しやすい傾向が確認できた。

貫通のケース (5.8(b)) も確認する。中性原子の生存確率を見ると、入射エネルギーの増加と共に生存確率は小さくなり、入射エネルギーが 100 keV で最小となった。しかし、さらに入射エネルギーが高い 1 MeV 入射においては中性原子の生存確率は 100 keV 入射よりも大きくなった。イオン化確率 $P(0)$ は、入射エネルギーが高くなるにつれ、イオン化確率も大きくなり入射エネルギーが 100 keV で最大となった。そして更に入射エネルギーの高い 1 MeV 入射においてはイオン化確率は 100 keV よりも小さい値を取るようになった。このように中性原子の生存確率とイオン化確率は入射エネルギーに対して互いに反対のエネルギー依存性を示す。また貫通のケースにおいても負イオン化確率が有意な値を持つ結果となった。水素イオン貫通のケース (図 5.5(b)) と比較すると、水素イオンの負イオン化確率は最大で 0.25 程度なのに対して、中性水素原子入射時の負イオン化確率は最大で 0.32 であり、中性水素の方が負イオン化しやすい傾向が確認できる。

(a) 反射のケース



(b) 貫通のケース

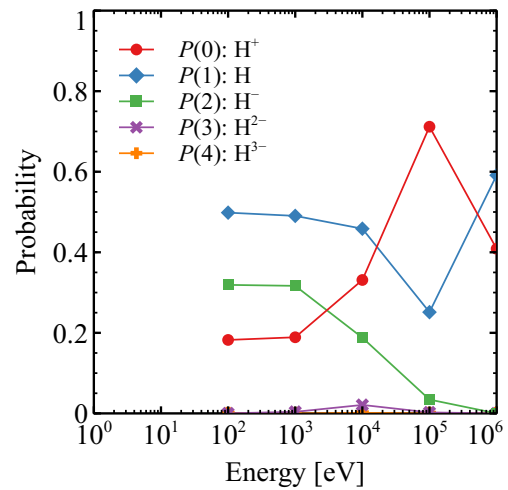


図 5.8: W の {110} 面に対する水素原子入射時の、最終状態における水素周りの電子検出確率。縦軸が m 電子検出確率 $P(m)$ であり、横軸が入射エネルギーである。赤線が 0 電子検出確率であり、これは水素が水素イオン H^+ の状態である確率に相当する。同様に青、緑、紫、橙の線は 1、2、3、4 電子検出確率に相当し、それぞれ H 、 H^- 、 H^{2-} 、 H^{3-} の状態にある確率に相当する。

5.4 議論

5.4.1 H⁺ 入射

タングステン薄膜に対する水素イオン入射では、水素イオンに電子が遷移する様子が確認され、水素が薄膜との衝突後にある状態となる確率を電子の同時検出確率を用いて見積もることができた。特に負イオン化確率のように、最終状態において水素周りに2つ以上の電子を検出するという事は、少なくとも水素に遷移した軌道が2つ以上存在するといえる。負イオンの場合、水素に遷移する軌道は up と down からそれぞれ一つずつというのが古典的な直観であるが、シミュレーションにおいては2つのみならずもっと多くの軌道が水素周りに移動していることが確認できる。例として図 5.9 では、水素イオンのタングステンに対する 100 eV 入射の場合において、反射後の水素にまわりに大きな成分を持った軌道を3つ選び、その時間変化を示したものである。これらの軌道は全て up スピンの軌道から選ばれたものであり、検出される電子数より多い軌道が中性化や負イオン化に関与していることがわかる。またそれらの軌道は全ての成分が水素原子核に追従するのではなく、ある一部はタングステン表面に留まり、ある一部の成分が水素原子核に追従する結果となった。

電子検出確率に寄与する軌道成分を最終状態における水素周りの局所重なり行列の対角成分 q_{ii} ($i = 1, 2, \dots, N$) を用いて評価する。 q_{ii} の全ての軌道について和は

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N q_{ii} &= \sum_{i=1}^N \int_V d\vec{r} |\phi_i(\vec{r})|^2 \\ &= \int_V d\vec{r} \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \\ &= \int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}) = Q \end{aligned} \quad (5.2)$$

のように水素周りの電荷であり、 q_{ii} は水素周りの部分電荷に相当する量である。

タングステンに対する水素イオン入射の反射のケースにおける q_{ii} を図 5.10 に示す。数多くの軌道が水素側に成分を持つことが分かる。主に低エネルギー入射の場合、初期に固有値が大きかったタングステン表面の軌道が水素に遷移しやすい傾向がある。入射エネルギーが大きくなるにつれ、固有値の小さい、すなわち準内殻の電子の寄与が大きくなる傾向が見て取れる。特に 100 keV のケースでは最も内殻に近い軌道成分も有意な値を持つ。今回の疑ポテンシャルでは価電子数が 14 のものを使用した。更に価電子数を多く作成された疑ポテンシャルを使うことでより内殻の寄与を見積もれるであろうが、これを行うためには膨大な計算コストを要するため今後の課題である。

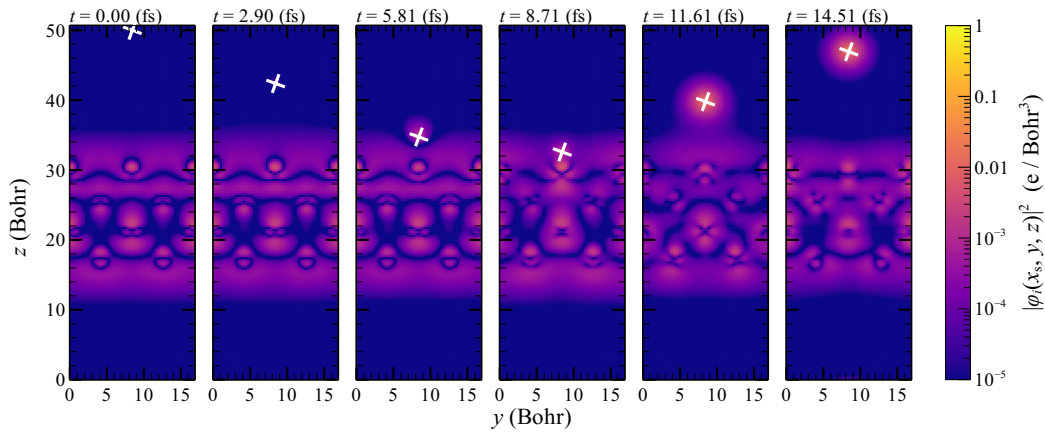
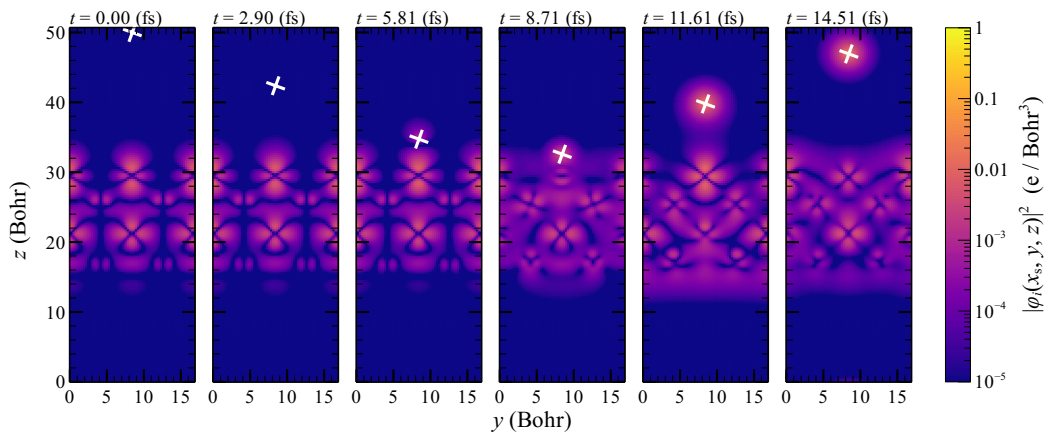
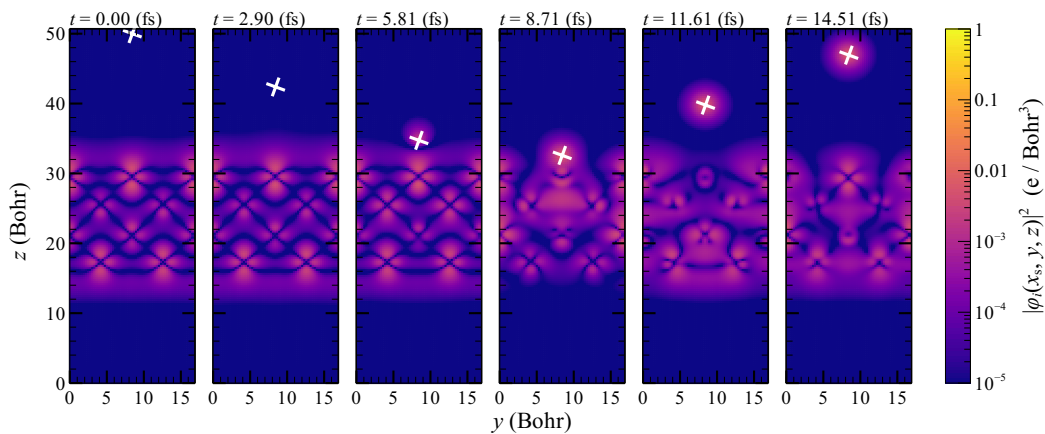
(a) $i = 332$ (b) $i = 301$ (c) $i = 309$ 

図 5.9: W の $\{110\}$ 面に対する水素イオンの 100 eV 入射 (反射) シミュレーションのスナップショット。色の変化は水素が存在する x 軸に平行な断面上の 1 つの KS 軌道が作る部分的な電子密度を表し、縦軸と横軸はそれぞれシミュレーションボックスの z 座標 y 座標を表している。バツ印が水素原子核の座標を表している。最終状態における、水素周りの電荷への寄与が大きい順に上位 3 つの軌道を (a)-(c) に示した。

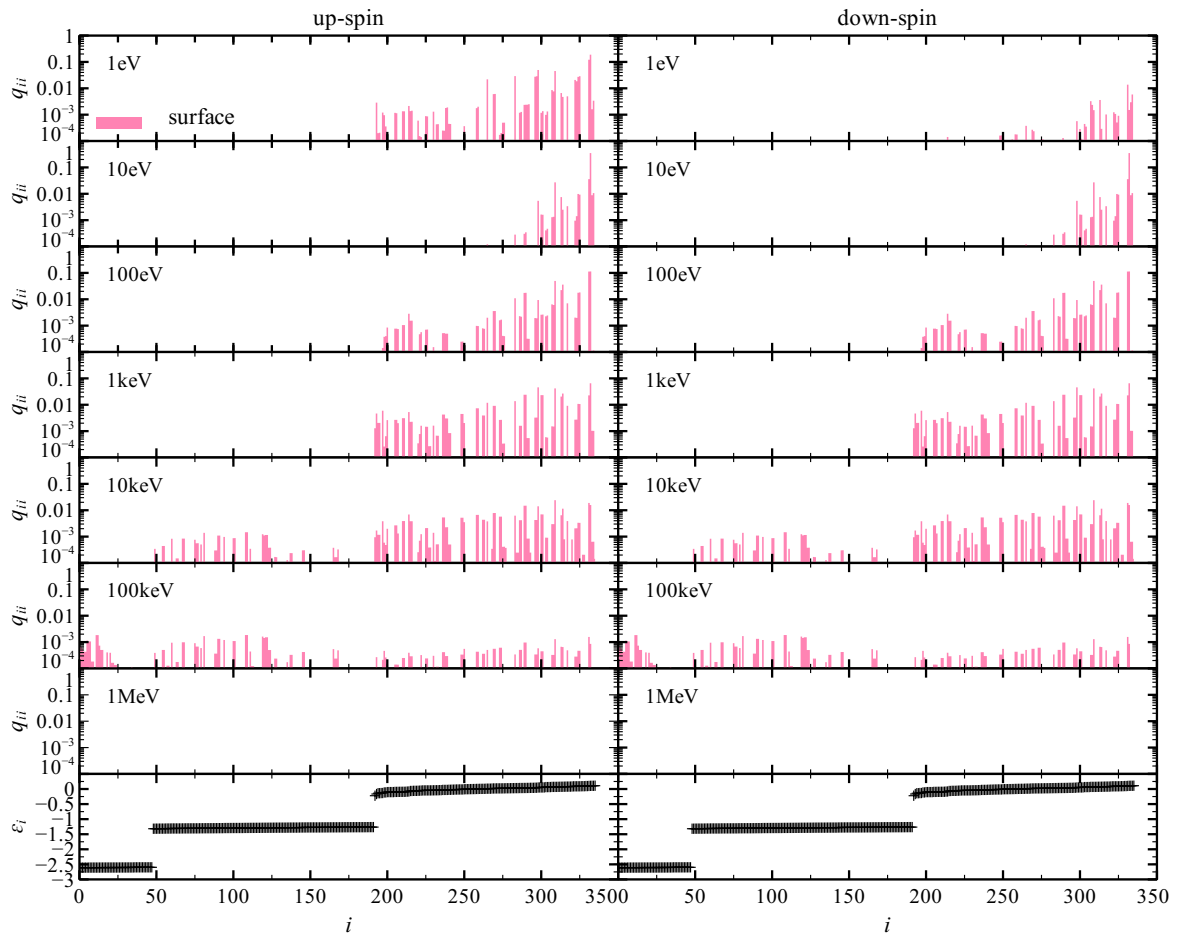


図 5.10: タングステンに対する水素イオン入射（反射）時の最終状態における水素周りの電荷の各軌道成分 q_{ii} 。横軸は軌道の index である。これらの軌道は初期状態において全てタングステンに局在していた。各軌道は KS 方程式の初期状態の固有値 ϵ_i 順に並んでいる。

1 eV 入射のケースでは up スピンと down スピンで q_{ii} の非対称性が大きい。この非対称性が水素イオンの中性化確率が大きくなっている要因である。非対称性が中性化確率に及ぼす影響は次の通りである。まず水素イオンの中性化確率（1 電子検出確率）は

$$P(1) = P_{\uparrow}(1)P_{\downarrow}(0) + P_{\uparrow}(0)P_{\downarrow}(1) \quad (5.3)$$

と書ける。ここで簡単のために、各スピン電子検出確率について 2 以上の電子検出確率を

0 とすると

$$P_{\uparrow}(\mu) = \begin{cases} 1 - P_{\uparrow}(1) & \text{if } \mu = 0 \\ P_{\uparrow}(1) & \text{if } \mu = 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5.4)$$

$$P_{\downarrow}(\nu) = \begin{cases} 1 - P_{\downarrow}(1) & \text{if } \nu = 0 \\ P_{\downarrow}(1) & \text{if } \nu = 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5.5)$$

である。このとき水素イオン中性化確率は

$$P(1) = P_{\uparrow}(1) - 2P_{\uparrow}(1)P_{\downarrow}(1) + P_{\downarrow}(1) \quad (5.6)$$

となる。ここでさらに、up スピンおよび down スピンの軌道に対応するインデックスの集合をそれぞれ

$$I_{\uparrow} = \{i \in \mathbb{Z} \mid i \text{ は up スピン軌道のインデックス} \} \quad (5.7)$$

$$I_{\downarrow} = \{i \in \mathbb{Z} \mid i \text{ は down スピン軌道のインデックス} \} \quad (5.8)$$

と定義し、電荷の各スピン成分を

$$Q_{\uparrow} = \sum_{i \in I_{\uparrow}} q_{ii} \quad (5.9)$$

$$Q_{\downarrow} = \sum_{i \in I_{\downarrow}} q_{ii} \quad (5.10)$$

とすると、

$$Q = Q_{\uparrow} + Q_{\downarrow} \quad (5.11)$$

である。このとき、各スピンにおける電子検出確率において 2 電子以上の検出確率を 0 としたため、電荷 Q の最大値は 2 である。電荷 Q は検出される電子数の平均値 (式 (4.67)) であり、 $P_{\uparrow}(\geq 2) = P_{\downarrow}(\geq 2) = 0$ であるから

$$P_{\uparrow}(1) = Q_{\uparrow} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} P_{\downarrow}(1) &= Q_{\downarrow} \\ &= Q - Q_{\uparrow} \end{aligned} \quad (5.13)$$

と書ける。これを式 (5.6) に代入すると

$$P(1) = 2 \left(Q_{\uparrow} - \frac{Q}{2} \right)^2 - \frac{Q^2}{2} + Q \quad (5.14)$$

となる。

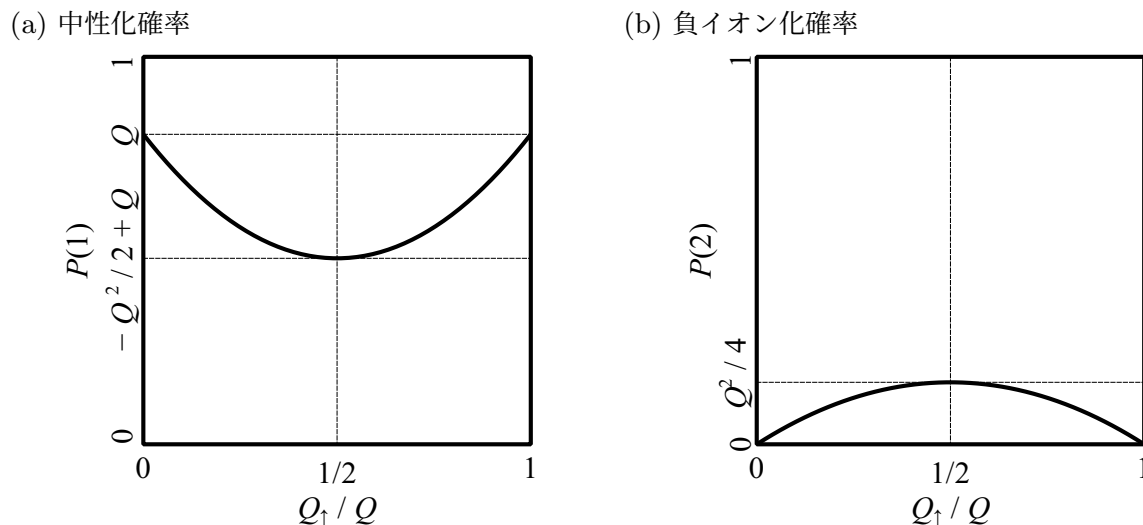


図 5.11: 電子検出確率の Q_{\uparrow} 依存性。

式 (5.14) をプロットすると図 5.11(a) のようになる。 $P(1)$ は $Q_{\uparrow}/Q = Q_{\downarrow}/Q = 1/2$ のとき、すなわちスピン対称の時に最小値 $-Q^2/2 + Q$ となることが分かる。したがってスピン対称のケースでは水素周りの電荷 Q が 1 であっても、水素イオン中性化確率は 0.5 となる。水素周りの電荷が 1 程度以下かつ、中性化確率が 0.5 より大きい値を取る場合は水素周りに局在する軌道はスピン非対称でなくてはならない。図 5.5(a) に示したように、1 eV 入射で中性化確率が 0.7 程度となったのはスピン非対称性に起因する。

またこのスピン非対称性が負イオン化確率を小さくしている。イオン生存確率 (0 電子検出確率) と負イオン化確率 (2 電子検出確率) は式 (5.14) の導出とほとんど同じ手順で求められ、

$$\begin{aligned}
 P(0) &= P_{\uparrow}(0)P_{\downarrow}(0) \\
 &= -\left(Q_{\uparrow} - \frac{1}{2}Q\right)^2 + \frac{1}{4}Q^2 - Q + 1
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

$$\begin{aligned}
 P(2) &= P_{\uparrow}(1)P_{\downarrow}(1) \\
 &= -\left(Q_{\uparrow} - \frac{1}{2}Q\right)^2 + \frac{1}{4}Q^2
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

と書ける。式 (5.16) の概形は図 5.11(b) に示した。負イオン化確率 $P(2)$ は明らかに $Q_{\uparrow}/Q = Q_{\downarrow}/Q = 1/2$ の、スピン対称なケースで最大値を取ることが分かる。そして $Q_{\uparrow} = 0, Q$ のスピン非対称性が最も大きいときに、最小値 0 を取る。

DFT や TDDFT において、スピン分極を表現するのは交換相関項である。一般論として、交換相関エネルギーは電子の全エネルギーに対して数 % 程度と非常に小さい。1 eV 入射のように非常に低エネルギーの水素入射においては、ハートリーポテンシャルや核-

電子引力ポテンシャル（局所項＋非局所項）と比較して交換相関項が有意に働くが、比較的エネルギーの大きい水素入射においては、交換相関項の寄与が相対的に小さくなり、結果としてスピン差が殆ど生じなかった可能性がある。

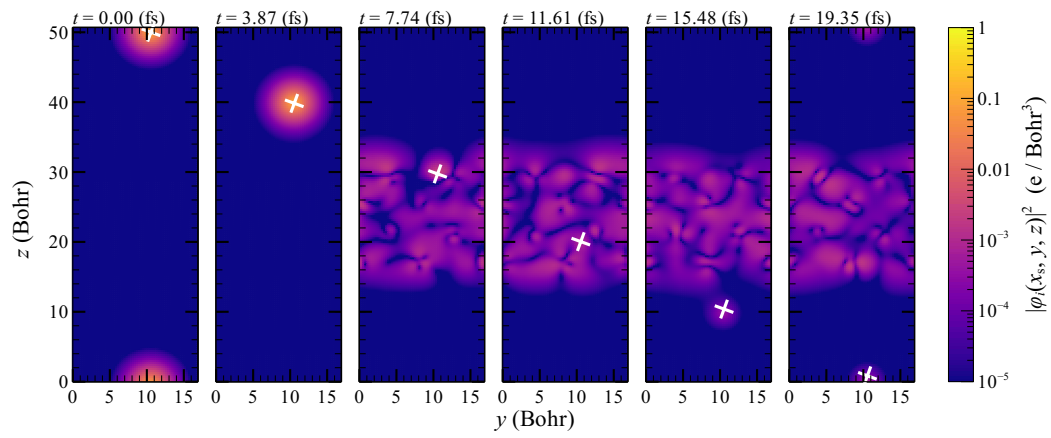
5.4.2 H 入射

中性の水素原子入射においては、貫通のケースが興味深い。図 5.7(b) に示したように、100 keV 入射までは入射エネルギーの増加に伴い、最終状態における水素周りの電荷 Q は減少する。しかし、1 MeV 入射においては水素周りの電荷が 100 keV のときより大きくなっており、それに伴い図 5.8(b) に示したようにイオン化確率も減少している。この結果は 1 MeV 入射においては、初期に水素周りに存在していた軌道成分が、貫通後も水素周りに局在していることを示唆している。

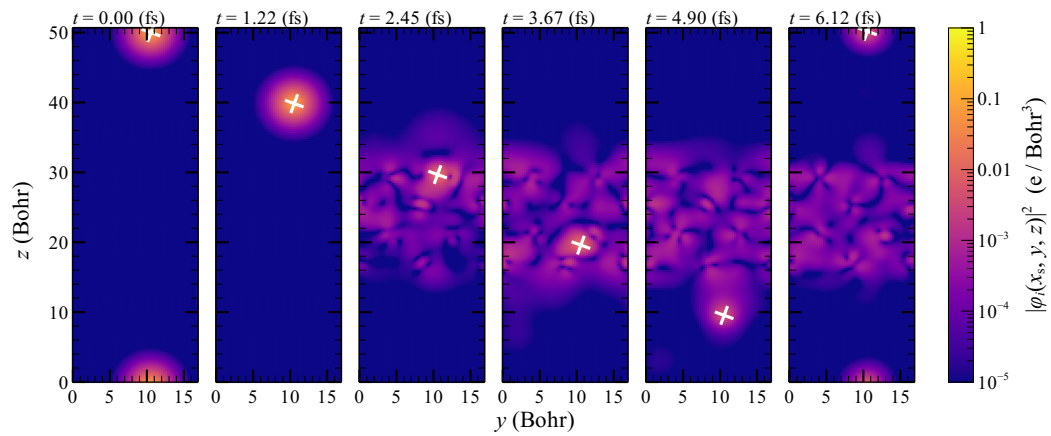
初期に水素周りに局在していた軌道の時間変化を図 5.12, 5.13 に示す。100 eV 入射では初期に水素周りに局在していた軌道は衝突に伴いタングステン全域に広がり、水素が貫通した時点では軌道成分の大部分がタングステン側に残った。水素がタングステンに侵入するとタングステン中の自由電子によって水素原子核の作るポテンシャルが遮蔽された結果束縛が弱まり、結果的に大部分がタングステンに局在する成分となったのだと考えられる。10 keV 入射と 100 keV 入射では、衝突に伴い軌道成分が真空中に広がり、非束縛状態になっている様子が定性的に見て取れる。特に図 5.12(c) における $t = 1.161$ fs や図 5.12(a) における $t = 0.490$ fs のように、水素の入射方向に対して逆向きに電子が散乱される成分が見て取れる。これに対して 1 MeV 入射においては衝突後も水素周辺に軌道成分が局在しているが、その定性的な外観は複雑な構造を持っており 1s 軌道のような低い準位の成分ではないように見える。また $t = 0.1161$ fs から $t = 0.1935$ fs にかけて、空間的に広がっているように見える。この事から 1 MeV 入射において、最終状態に水素周りに局在する軌道は水素原子核に束縛されていない成分の存在が示唆される。

最終状態における水素周りの部分電荷 q_{ii} を図 5.14 に示した。初期に水素に局在していた軌道の寄与（緑の棒グラフ）に注目すると、100 eV から 1 keV では増加、1 keV から 10 keV では減少、10 keV から 100 keV では増加、100 keV から 1 MeV では増加と複雑な変化をする。逆に初期にタングステンに局在していた軌道は、図 5.14 に示したように水素側に成分を持つようになることがわかる。特に 100 eV 入射のケースでは、初期状態では水素周りの電荷は 1 であるがタングステン表面との衝突を経て、初期に水素まわりに局在していた軌道の一部がタングステン表面に留まり、逆にタングステン表面から複数の成分が水素側に遷移し、結果として水素周りの電荷は 1.14 程度となった。1 keV 入射でも初期に水素周りに局在していた軌道は、衝突に伴いタングステン周辺に成分を持つようになったが、水素周りに残っている成分は 100 eV 入射よりも多い。これは図 5.12 の結果と一致する。また 1 MeV 入射においては、最終状態に水素周りに存在する軌道は初期に水素周りに存在した軌道のみであり、タングステン側からは殆ど水素に電子は遷移しないことを示している。

(a) 100 eV



(b) 1 keV



(c) 10 keV

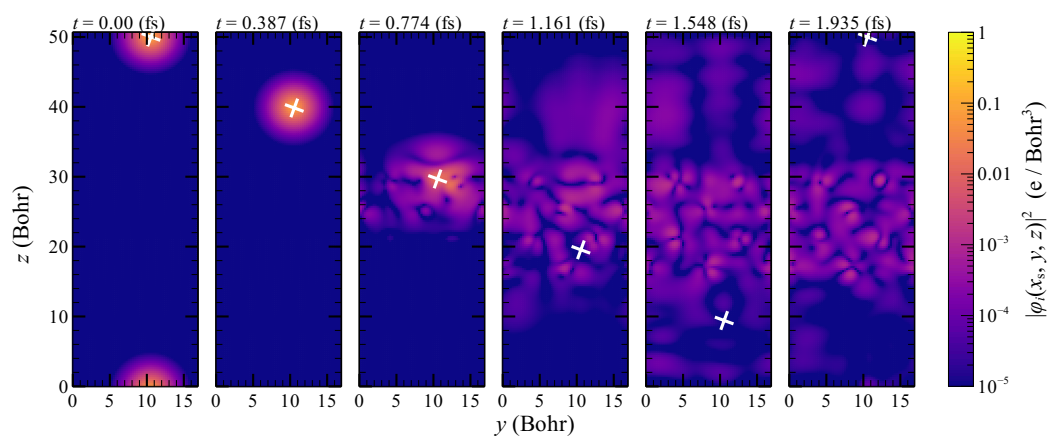


図 5.12: W の $\{110\}$ 面に対する水素原子入射 (反射) シミュレーションにおいて、初期に水素に局在していた軌道の時間発展。色の変化は水素が存在する x 軸に平行な断面上の 1 つの KS 軌道が作る部分的な電子密度を表し、縦軸と横軸はそれぞれシミュレーションボックスの z 座標 y 座標を表している。バツ印が水素原子核の座標を表している。

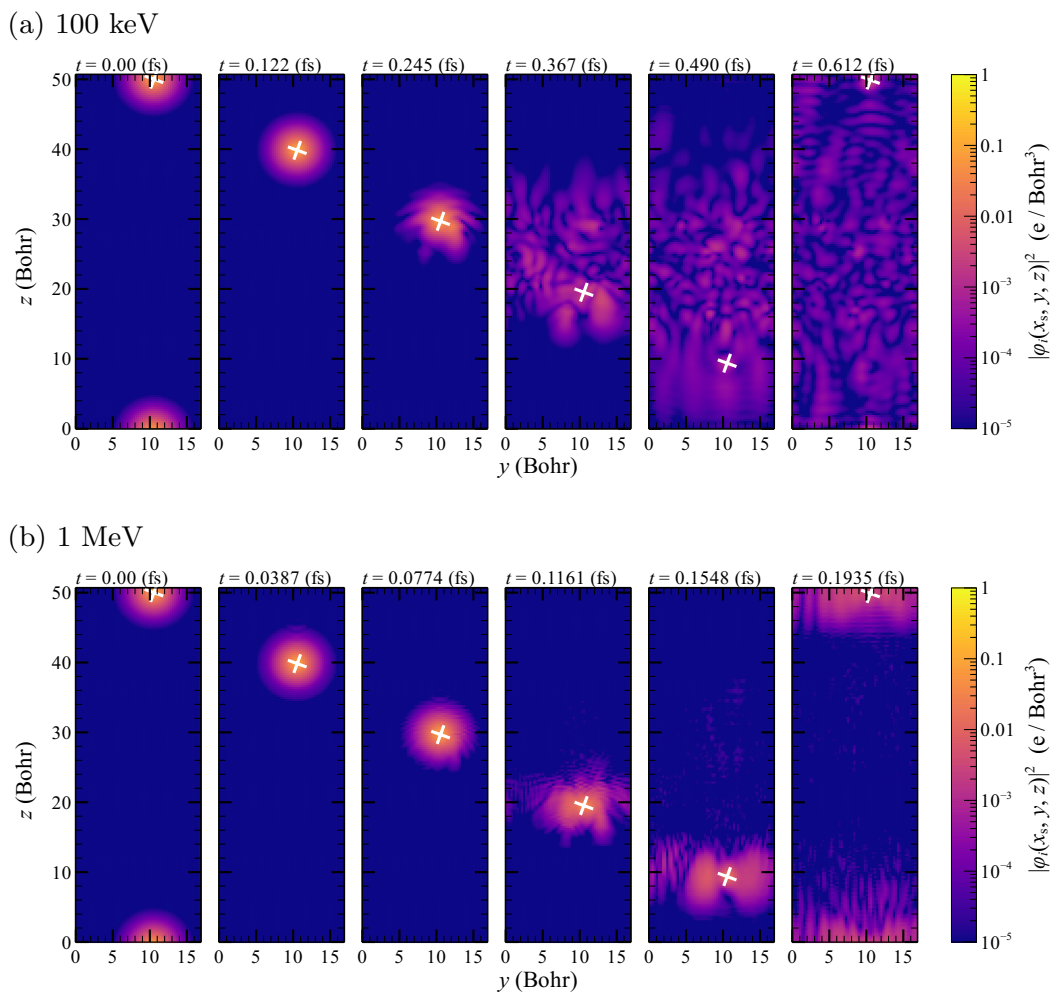


図 5.13: 図 5.12 の続き。

衝突後の軌道成分を解析する場合、比較したい軌道成分との射影係数を求めるのが常套手段のように思われる。例えば TDKS 軌道と水素基底状態 ψ_H との内積の総和

$$\sum_i |\langle \psi_i | \psi_H \rangle|^2$$

を評価する方法が考えられる。しかしながら、最終状態をどの基底で内積を取るのがよいのかは自明ではない。例えば水素を例にとると、水素原子は電子を 1 つ、水素負イオンは電子を 2 つ持ち、水素原子では 1s 軌道に電子が 1 つ、2s 軌道では 1s 軌道に電子が 2 つ占有する。このとき DFT で計算した中性水素の 1s 軌道と水素負イオンの 1s 軌道とは同じではない。なぜなら、これは相異なる基底状態の電子密度をもつため対応する KS ハミルトニアンも異なり固有状態も異なるためである。本研究において、衝突後の水素は正イオン・中性原子・負イオンの重ね合わせ状態となりうるため、射影をとる基底は一意に決まらない。

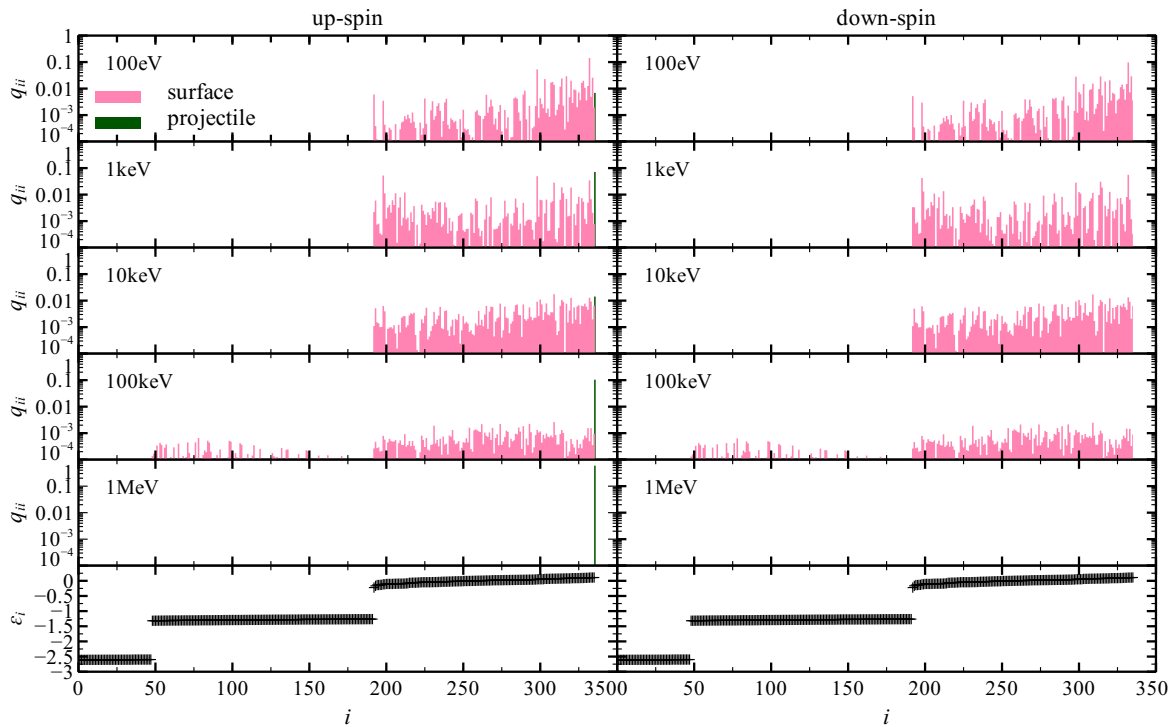


図 5.14: タングステンに対する水素原子入射（貫通）時の最終状態における水素周りの電荷の各軌道成分 q_{ii} 。横軸は軌道の index である。桃色は初期にタングステン表面に局在していた軌道を表しており、緑色は初期には水素周りに局在していた軌道を表している。初期にタングステンに局在していた軌道については、KS 方程式の初期状態における固有値 ϵ_i 順に並んでいる。異なる系の固有値を絶対値で比較することに物理的な意味はないため、初期に水素に局在していた軌道についてはその固有値は表示していない。

そこでここでは、水素の状態によらず統一的な解析を行うために、衝突後の最終状態における TDKS 軌道を水素原子核を中心とした球面調和関数で展開する方法を採用する。これにより、水素周りに局在する電子が s、p、d 軌道といった、どの軌道成分に由来するのかを確認する。球面調和関数による展開では、方位量子数や磁気強指数に基づいた解析を行える一方、主量子数に基づく厳密な解析は行えない。しかしながら、各球面調和関数に対応する動径関数の概形から節の数や空間的な広がりを評価することにより、主量子数に関する定性的な解析は可能である [44]。

TDKS 軌道を球面調和展開をした後の動径関数の絶対値の和を図 5.15 に示す。いずれの入射エネルギーも s 軌道成分が支配的であるとわかる。入射エネルギーが 100 eV から 10 keV までは、動径関数はピークに対して $r = r_{\max}$ での値が十分小さく、寄与する軌道の殆どが束縛状態にあると予想できる。しかし 100 keV、1 MeV 入射においては、動径関数が半径 6.5 Bohr 程度においても有意な値を持ち続け、遠方まで成分を持っていることが分かる。これは高励起状態の軌道成分を表しているように思われる。特に 1 MeV 入

射においては、1 Bohr 付近での明確なピークは確認できず、多くの成分が散乱非束縛状態の可能性はある。

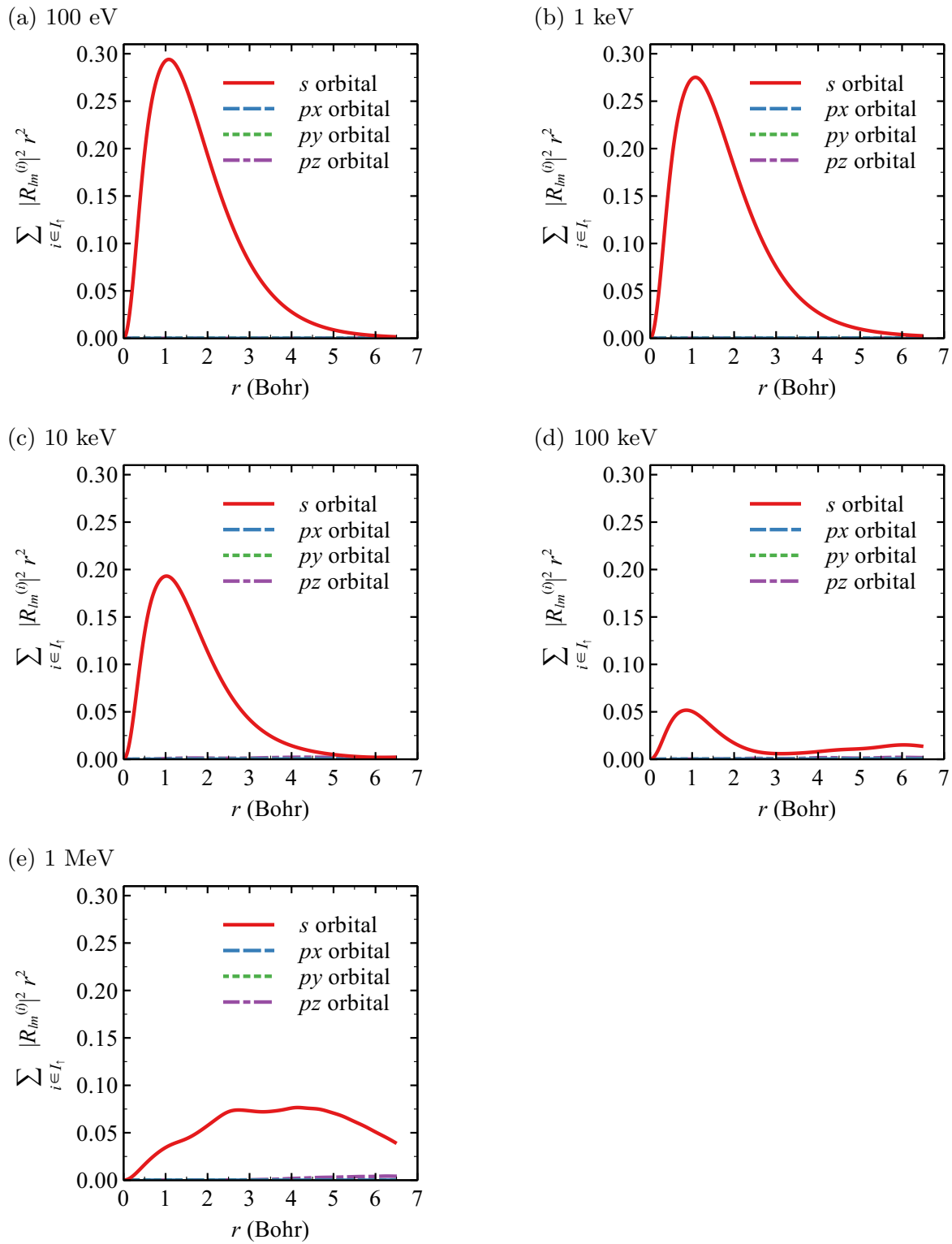


図 5.15: タングステンに対する水素原子入射時の最終状態における水素周りの軌道成分。up スピン軌道成分のみ表示している。

第 6 章

シミュレーションの妥当性

6.1 系のエネルギー保存性

系のエネルギー保存性を確認する。特に今回使用したシミュレーションコード QUMASUN は Symplectic Integrator を実装しており、長時間の時間発展において系のエネルギー保存性が良いという特徴がある。

第 5 章で議論したタングステンに対する水素イオン入射での反射のケースにおける、全エネルギーの変化 $|\Delta E_{\text{total}}(t)| = |E_{\text{total}}(t) - E_{\text{total}}(0)|$ を図 6.1 に示した。全エネルギーは電子系および核間静電相互作用からなる寄与 E_{ele} と原子核の運動エネルギー T_n とに分解して、

$$E_{\text{total}}(t) = E_{\text{ele}} + T_n \text{ where,} \quad (6.1)$$

$$E_{\text{ele}}(t) = E_{\text{KS}}[\rho(t)] + E_{\text{nn}}(\vec{R}(t)) \quad (6.2)$$

$$T_n(t) = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_n} M_I \left| \frac{d\vec{R}_I}{dt} \right|^2 \quad (6.3)$$

と定義した。表 5.1 に示したように各入射エネルギーによって時間ステップが異なり、特に入射エネルギーが 1 eV と 10 eV、100 eV の場合は時間ステップが同じである。時間ステップが同じ値 1、10、100 eV 入射では、平均的なエネルギーの誤差は約 3×10^{-2} eV (図 6.1a, 6.1b) 程度であり十分小さい。入射エネルギーが大き、すなわち時間ステップが小さいケースでは、衝突までのエネルギーの誤差は平均的に $\sim 10^{-4}$ eV 程度であり比較的小さいため殆ど無視できる。しかし衝突の瞬間は系全体のエネルギーが初期値から大きくずれる。この大きなずれに起因する誤差が衝突の後にエネルギーのジャンプとして現れる。1 keV、10 keV 入射では衝突の前後でエネルギー誤差のオーダーは変わらないが、100 keV 入射においては誤差が 1 桁程度大きくなる。それでもエネルギー誤差は 1×10^{-2} eV 以下である。しかし、入射エネルギーが 1 MeV となると衝突後のエネル

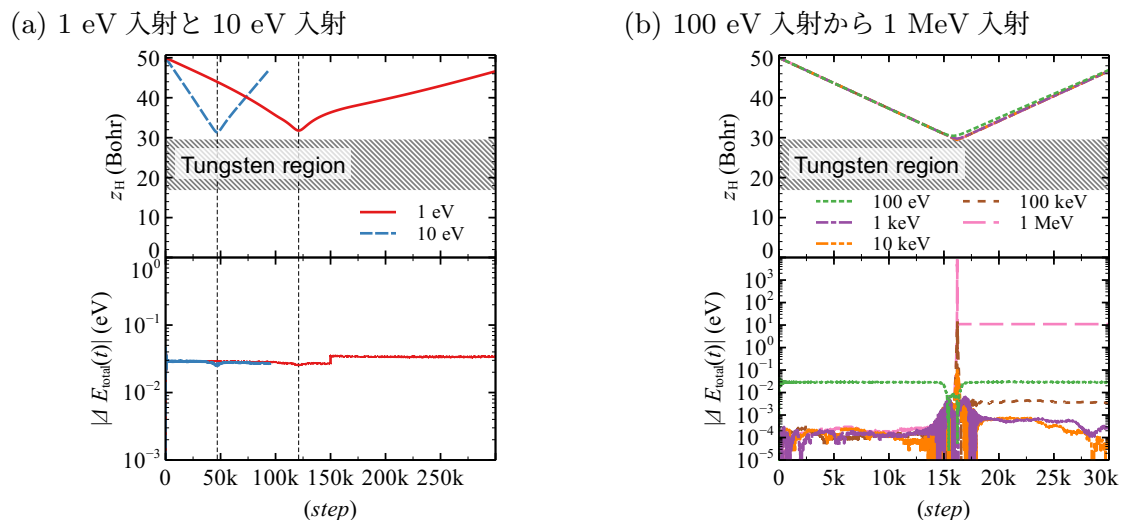


図 6.1: タングステンに対する水素イオン入射の反射の場合における系のエネルギー保存性。(a)、(b) 共に、上のグラフは各ステップにおける水素原子核の z 座標を表し、下のグラフは全エネルギーの変化を表す。 z 座標が最小値を取るときが、水素とタングステンとが衝突したときに対応する。またタングステンの領域は、最表面のタングステン原子の z 座標と最下面のタングステン原子の z 座標の間として定義した。

ギー誤差は非常に大きくなり、10 eV 程度のエネルギージャンプがある。この 10 eV のエネルギージャンプは、入射エネルギーの 0.001% に相当するため、相対的には非常に小さいと言える。しかし絶対値としては大きい値であるため、結果の解釈については注意する必要がある。

正面衝突による反射ではなく、チャネリングによる貫通のケース (図 6.2) ではエネルギージャンプというよりは、徐々にエネルギー差が増大している様子が確認できる。結果的に誤差が最も大きい 100 eV 入射のケースでも全エネルギーの初期値からのずれは 0.1 eV 以下であり、シミュレーション中のエネルギー保存性は良いと言える。

また、この反射と貫通とのエネルギー保存性の違いから、反射のケースでの衝突の前後におけるエネルギー誤差のジャンプの原因は、入射条件がタングステン原子と水素イオンの正面衝突により、原子核同士が非常に接近することによると考えられる。原子核同士が非常に近いとき、その核-核の Coulomb ポテンシャルの傾きは非常に大きくなり、離散時間で原子核を進めた際のエネルギー誤差が大きくなってしまった可能性がある。

そこで 1 MeV 入射の反射の条件において時間ステップを変えたときのエネルギー保存性の変化を図 6.3 に示した。図 6.3a は全エネルギーの初期値からのずれを表している。1 MeV 入射においては時間ステップを大きくしても、衝突前のエネルギー保存性は殆ど変わらないことがわかる。しかし衝突後のエネルギー保存性は時間ステップが大きい方が悪くなっている。

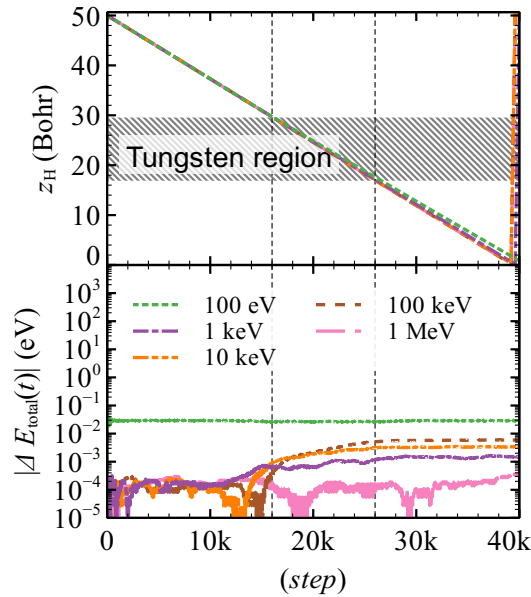


図 6.2: タングステンに対する水素イオン入射の貫通の場合における系のエネルギー保存性。上のグラフは各ステップにおける水素原子核の z 座標を表し、下のグラフは全エネルギーの変化を表す。

全エネルギー変化の内訳として、静電エネルギーの変化 $|\Delta E_{\text{ele}}(t)| = |E_{\text{ele}}(t) - E_{\text{ele}}(0)|$ と核の運動エネルギーの変化 $|\Delta T_n(t)| = |T_n(t) - T_n(0)|$ を図 6.3b に示す。全エネルギーの変化と同じく衝突までは、 $|\Delta E_{\text{ele}}(t)|$ と $|\Delta T_n(t)|$ の時間変化は時間ステップによってあまり変わらない。対して衝突後は $|\Delta E_{\text{ele}}(t)|$ と $|\Delta T_n(t)|$ とで時間ステップに対する振る舞いが違う。 $|\Delta T_n(t)|$ は時間ステップによって異なる値を取るのに対して、 $|\Delta E_{\text{ele}}(t)|$ は時間ステップを変えてもほぼ同じ値を取る。このことから、全エネルギーの保存性が時間ステップによって異なるのは、核の運動エネルギーに起因し、静電エネルギーは殆ど変わらないということが分かる。

本研究の目的である中性化過程の解析では電子のダイナミクスが重要である。反射のケースにおける 1 MeV 入射においても全エネルギー保存の観点では 10 eV 程度の誤差があるものの、静電エネルギーは時間ステップに対して十分収束しており、電子のダイナミクスは数値的に安定に計算されていると判断できる。したがって本研究の条件ではいずれのケースにおいても、エネルギー保存の観点からは安定したシミュレーションが行えている。

以上のように、貫通のケースでは比較的安定したシミュレーションを行うことができた。しかし反射のケース、特に 1 MeV 入射の結果については慎重な解釈が必要である。

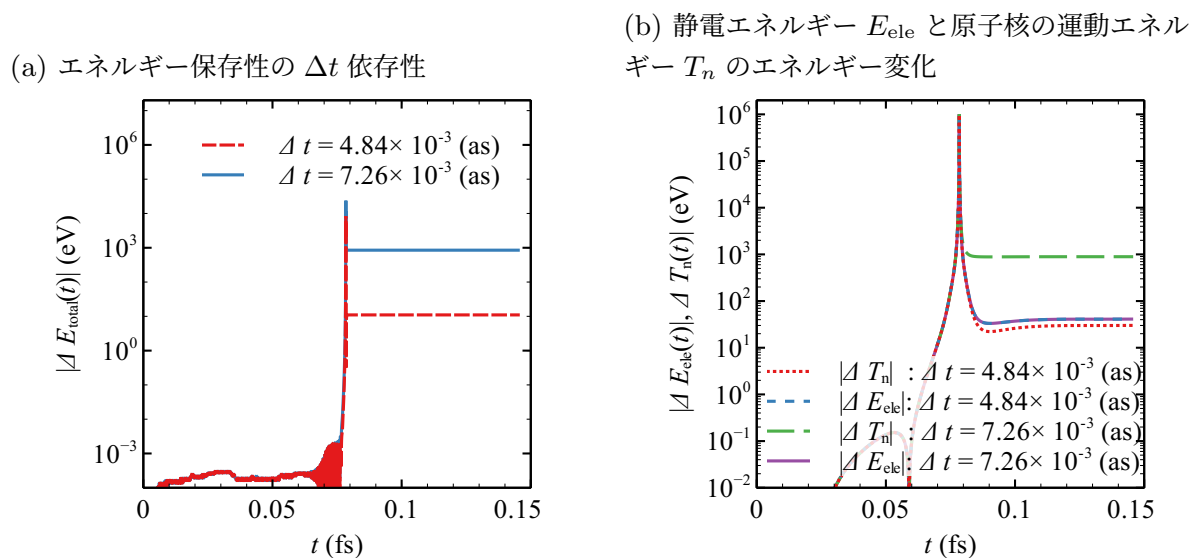


図 6.3: 時間ステップを変えたときのエネルギーの初期値からのずれ。

6.2 電子阻止能

本研究ではタングステン表面における水素イオンの中性化過程に注目したシミュレーションを行った。しかしながら、本研究で求めた中性化確率と直接比較可能な実験結果はほとんど存在しない。そこで本節では、固体物理および PWI の分野で実験的に広く調べられてきた電子阻止能と、Ehrenfest MD の結果とを比較することで、間接的にはあるがシミュレーションの妥当性を検証する。入射イオンと固体電子との相互作用に起因する電子励起が電子阻止能の起源である。したがって、電子阻止能を実験値と比較することは、Ehrenfest MD が固体中の電子励起に伴うエネルギー散逸をどの程度整合的に記述できているかを評価する一つの指標となる。

固体に入射された原子（イオン）は固体表面で反射されるケースと、固体中に侵入しターゲットの原子核や電子との相互作用により減速し静止に至るケースがある。特に後者のケースにおいて入射粒子の減速は原子核との衝突に起因するものと、固体中の電子励起に由来するものとに分けられる。この電子由来のエネルギー損失を電子阻止能という。

電子阻止能は 2 体衝突近似やイオン飛程の理論において非常に重要な要素であり、歴史的に様々なモデルが提案されてきた。有名な電子阻止能のモデルとして Oen–Robinson [56] や Lindhard–Scharff [57] などがある。

近年では TDDFT を用いたアプローチも存在し、特にタングステン中の水素の電子阻止能は Ponomareva らによって計算された [58]。彼らの見積もった電子阻止能は非常によく実験値を再現した。彼らは Ehrenfest MD ではなく、固体中で人為的にプロトンを一

定速度で動かすことで固体を電子励起させ、そのエネルギー増加分が電子阻止能であるとした。しかし彼らが同論文で示すように、実験は薄膜に対してイオンビームを入射し、薄膜で散乱した粒子のエネルギースペクトルから求められる。実験との比較として、表面の効果も含めたシミュレーションのためには本研究の Ehrenfest MD によるアプローチはより直接的な方法となる。

本研究において、電子阻止能は第 5 章におけるタングステン薄膜をチャネリングにより貫通する条件の結果から求めた。チャネリングでは核による散乱が弱いため、薄膜を貫通する間のエネルギー損失の殆どが電子励起によるものである。シミュレーションにおいて、核によるエネルギー損失を限りなく小さくするために、本研究ではこの条件を用いた。実験の観点からは、薄膜に入射されたイオンが薄膜を脱出するのは、チャネリングによって薄膜中を長距離進むためであり、シミュレーションはこれを再現することに相当する。そこで本研究では単位距離当たりの電子阻止能を、衝突前後の入射水素のエネルギー差を薄膜の厚みで割ることで見積もった。ここでは薄膜の厚みを、薄膜の最表面と最下面の平均 z 座標との差として定義し、 8.94 \AA とした。

タングステン中で水素を感じる電子阻止能の実験値と本研究のシミュレーションの値との比較を図 6.4 に示す。エネルギーが 10 keV 以下のエネルギーの領域では、実験と本研究の結果とは非常によく一致している。また実験によると電子阻止能は水素の運動エネルギーが 100 keV 程度で最大値となることが知られているが、シミュレーション結果は電子阻止能のピーク位置を再現した。 100 keV 以上のエネルギーの領域では実験値とシミュレーション結果との間に差が生まれたものの同程度のオーダーである。この高エネルギー帯における実験値とシミュレーションとの差は、標的原子の内殻励起によるものであることが Ponomareva らの TDDFT 計算によって報告されている [58] が、Ehrenfest MD においても、本研究で用いたものと比較して更に内殻の電子を価電子として扱った疑ポテンシャルを用いることで、この内殻励起は再現できると考えられる。

また興味深いのは入射粒子の電荷によって電子阻止能に差が生じ、イオン入射のほうが電子阻止能が大きくなる傾向があった点である。本研究においても、第 2 章でイオン入射と中性原子入射の二体衝突近似計算を行っており、ここでは Oen-Robinson のモデル [56] を用いている。しかし、このモデルでは入射粒子の電荷は明示的には扱われておらず、電荷依存性は二体ポテンシャルを通じて散乱角に反映されるのみである。一方で、本研究の Ehrenfest MD におけるチャネリング条件では散乱角はほぼ 0° であり、散乱角を通じた電荷依存性は現れない。しかし、Ehrenfest MD のシミュレーションセットアップでは散乱角は殆ど 0° であり、散乱角は入射粒子電荷に依存しない。

それにもかかわらず、Ehrenfest MD の結果では電子阻止能に電荷依存性が現れた。これは、イオン入射では入射粒子自身の電子による遮蔽が存在しないため、固体電子との相互作用が強くなり、結果として電子励起が増大したためであると考えられる。このこと

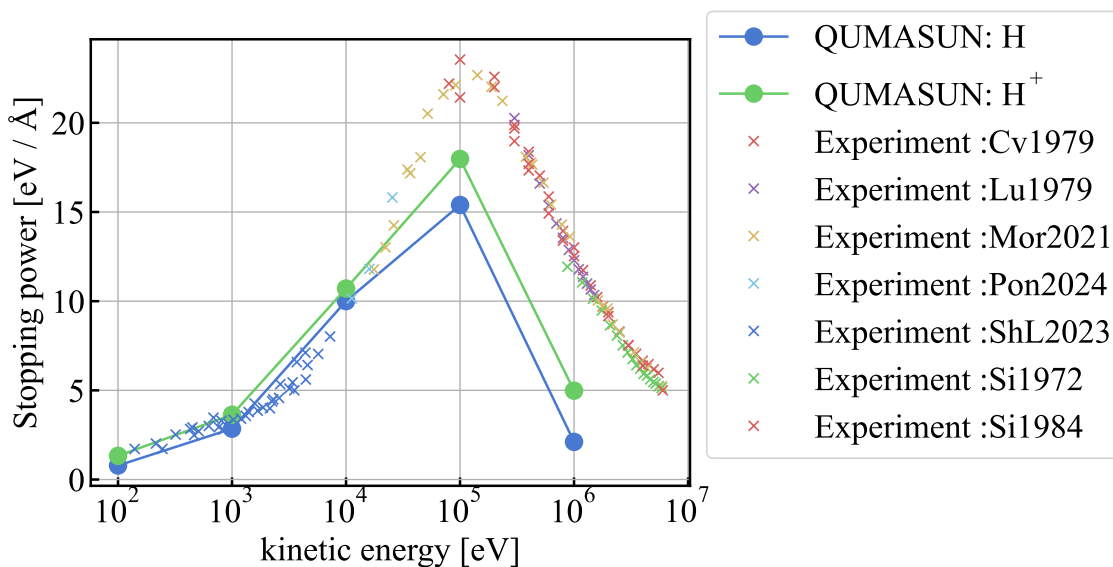


図 6.4: タングステン中での水素の電子阻止能。Cv1979 [59], Lu1979 [60], Mor2021 [61], Pon2024 [58], ShL2023 [62], Si1972 [63], Si1984 [64] のデータは IAEA Stopping Power Database [65] より取得した。

は、Ehrenfest MD を用いることで、入射粒子の電荷状態を自然に取り込んだ電子阻止能モデルを構築できる可能性を示しており、本手法の重要な応用先の一つである。

以上の結果から、Ehrenfest MD はタングステン中における水素の電子励起に伴うエネルギー散逸を、電子阻止能の観点において実験と良く一致して記述している。この結果は、電子阻止能の観点では、本研究で用いたシミュレーション手法の妥当性を裏付けるものである。

6.3 系のサイズ依存性

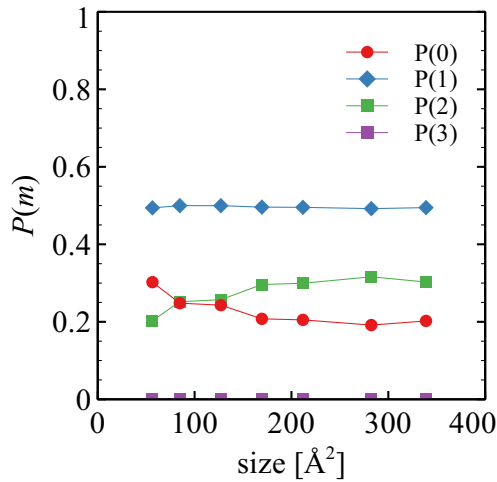
本節では、周期境界条件下で用いるスラブのサイズがイオン入射による電子捕獲過程の評価にどの程度影響を与えるかを定量的に把握するため、系の大きさを変えた計算を行い、中性化確率への依存性を調べる。

イオン入射を行うとき、表面積が小さい系では周期境界条件から、高い密度でイオンが表面に飛来することになる。このとき高いイオン密度により表面近傍に強いクーロン場が形成されることが予想される。これは表面の電子に対して強い引力が働くことに相当し、イオンの電子捕獲に影響を与える可能性がある。

また、電子がイオンに移動する場合、シミュレーション中の全電荷は保存されるため、表面側が正味の正電荷をもつことになる。

表面積が大きいほど、表面に生じる正味の正の電荷密度は小さくなる。その結果、表面

(a) 電子検出確率



(b) 電荷

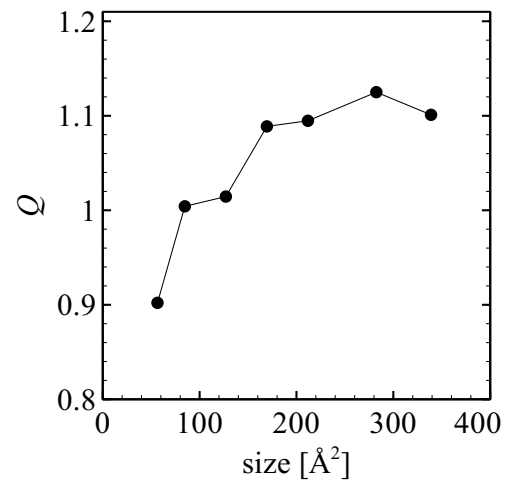


図 6.5: 最終状態における水素周りの電子検出確率の系のサイズ依存性。水素イオンは入射エネルギー 100 eV でタングステン薄膜に入射された。薄膜の厚みは 8.94 Å で一定である

近傍に形成されるクーロン場が弱くなり、イオンの電子捕獲過程への影響が相対的に小さくなる可能性がある。このような懸念から、系のサイズを変えてイオン電子捕獲のシミュレーションを行い、これが中性化確率に及ぼす影響を調べる。

タングステン薄膜に対する水素イオンの 100 eV 入射における系のサイズ依存性を図 6.5 に示す。図 6.5a から、一電子検出確率 $P(1)$ は系のサイズによってあまり大きく変化しないが、 $P(0)$, $P(2)$ は最も小さな系と大きな系とで、絶対値として 0.1 程度差がある。図 6.5b を見ると系のサイズが大きくなるにつれ、式 (4.61) で定義される水素原子核周りの電荷も大きくなる傾向がみられ、系のサイズが 170 Å² 程度でほぼ一定になっているように見える。

$P(0)$, $P(2)$ が系のサイズに敏感で、 $P(1)$ が系のサイズに鈍感なのは入射粒子が水素イオンであり、かつ系がスピン対称性を保ったまま時間発展をしたためである。式 (5.4), (5.5) の仮定をおき $Q_{\uparrow} = Q_{\downarrow}$ とすると、式 (5.15), (5.14), (5.16) から $P(0)$, $P(1)$, $P(2)$ は電荷 Q の関数として、

$$P(0) = \frac{1}{4}Q^2 - Q + 1 \quad (6.4)$$

$$P(1) = -\frac{1}{2}Q^2 + Q \quad (6.5)$$

$$P(2) = \frac{1}{4}Q^2 \quad (6.6)$$

と書ける。関数形から $P(1)$ は $Q = 1$ で極大値 0.5 をとり、その近傍で変化は緩やかであり、 $P(0)$, $P(2)$ は $Q = 1$ 近傍においても比較的 Q の変化に敏感であることが分かる (図 6.6)。このような理由から、電子検出領域内の電荷が 1 程度でスピン対称な場合一電子検

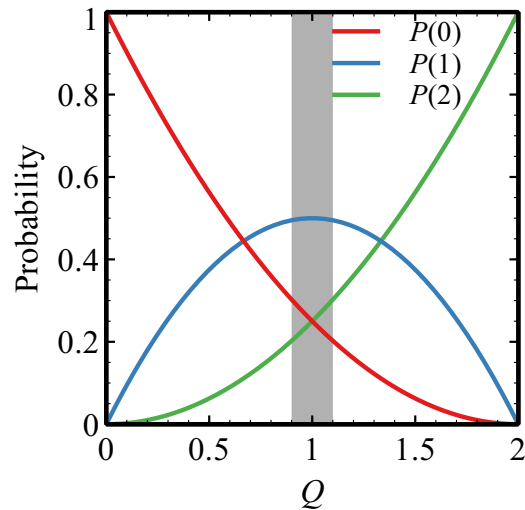


図 6.6: 簡単なモデルにおける電子検出確率の水素周り電荷 Q 依存性。

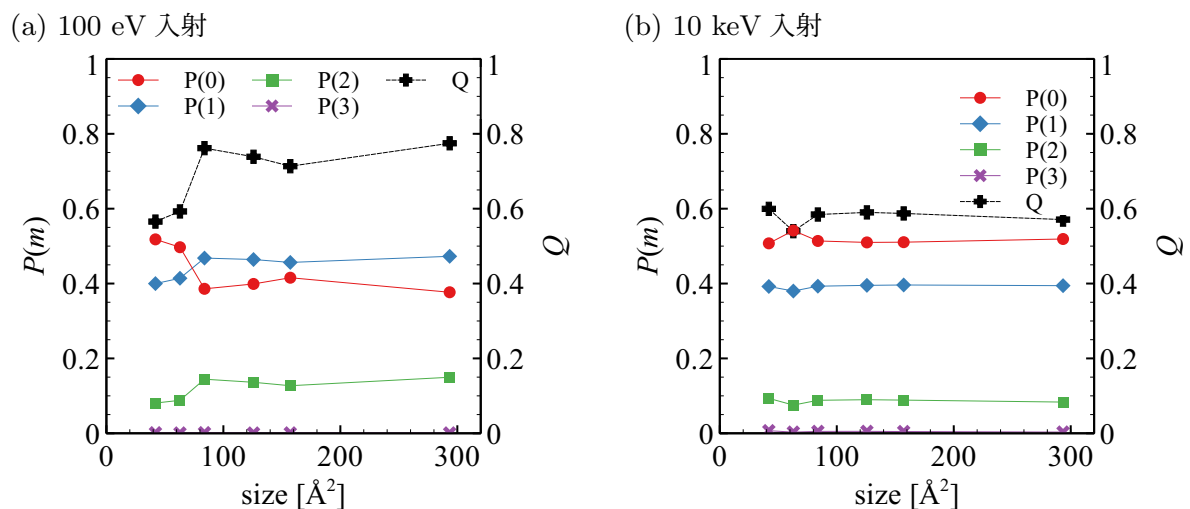


図 6.7: 電子検出確率と電荷の系のサイズ依存性。(a) グラフェンに対する水素イオンの 100 eV 入射。(b) グラフェンに対する水素イオンの 10 keV 入射。

出確率は 0.5 程度になる。

またこの系のサイズ依存性と入射エネルギーとの関係を知るために、グラフェンに対する水素イオン入射のケースで比較を行う。水素イオンはグラフェンに対して 100 eV あるいは 10 keV で垂直に六員環の中央に入射され、グラフェンを貫通する。

この時の電子検出確率と電荷の系のサイズ依存性を図 6.7 に示す。100 eV 入射 (図 6.7a) のケースでは、表面積が 42、63 \AA^2 の場合、より大きな表面積のケースよりも、水素まわりに移動する電荷が小さくなっている。それに対応して小さい系では、イオン生存率が高く、中性化・負イオン化確率が小さくなっている。対して、10 keV 入射 (図 6.7b)

の計算では、表面積が 42、63 \AA^2 のような小さな系でも、中性化確率などはより大きな系とほぼ同じである。グラフェンに対する水素イオン入射のケースでは、サイズ依存性の大きい 100 eV 入射においても、系のサイズが 84 \AA^2 程度より大きい領域では系のサイズに対して電子検出確率はほぼ一定となった。

第 5 章においては、タングステンに対する水素イオン入射のシミュレーションを行った。本節の見積りから、タングステン表面の面積が約 170 \AA^2 程度であれば、電子捕獲確率は系のサイズに対してある程度収束していることが分かった。一方で、Ehrenfest MD に基づく本手法の計算量は系のサイズ N に対して $O(N^2)$ で増大するため、線形スケールリングを持つ手法と比較すると、系のサイズの増大に伴って計算コストが急激に増加する。

本研究では計算コストとのバランスを考慮し、第 5 章におけるシミュレーションでは、タングステン表面の面積を約 84.73 \AA^2 とした。この系と、より大きな系とでは、100 eV 入射において、電子検出確率が絶対値で 0.07 程度異なる (図 6.5a) ため、他のエネルギーにおいても絶対値で数 % 程度の誤差が予想される。また図 6.7 に示したように、高エネルギー入射においては系のサイズ依存性が小さくなる可能性がある。

以上より、本研究で用いた系サイズでは電子捕獲確率に対して数 % 程度の系サイズ依存性が残る可能性がある。本研究では、この不確かさを踏まえた上で、イオン中性化過程の定性的な描像およびエネルギー依存性を中心に議論した。

第7章

議論

7.1 先行研究との比較

7.1.1 実験研究との比較

本論文ではタングステン表面における水素イオン中性化過程を Ehrenfest MD を用いてシミュレートし、表面における中性化確率を推定した。本節では本研究と実験研究との比較を行う。

この分野で、イオンの中性化確率のような量が実験的に求められているケースは非常に少ない。特にタングステン表面で実験を行い、中性化・イオン化・負イオン化などの確率を評価した研究は Eckstein のグループの報告 [66, 67] しか見つけられなかった。また実験条件も本研究とは異なるために、比較はあくまで定性的なものである点を強調しておく。

水素イオン入射における、イオン生存率（イオン割合）の入射エネルギー依存性を Bhattacharya ら [66] は実験的に調べた（図 7.1）。この図から彼らは、後方散乱される際のエネルギーに依存し、イオン生存率は入射エネルギーに直接的な依存性はないとしている。本節での実験結果との比較では彼らの解釈を考慮し、すべての入射エネルギーを同列に扱い、後方散乱された粒子のエネルギーに注目した比較を行う。しかし、彼らの実験は入射エネルギーも 8 keV と 4 keV と同じオーダーのエネルギーでの比較である点には注意する必要がある。

図 7.2 に実験 [66, 67] におけるイオン生存率・負イオン化確率（イオン割合・負イオン割合）とシミュレーション結果との比較を示す。実験において、イオン生存確率を評価した際の水素イオン入射エネルギーは 10 keV であり、負イオン化確率を評価したときの入射エネルギーは 5 keV であった。またどちらのケースも水素イオンは表面に垂直に入射され、45° の角度で反射された粒子について調べている。対して、我々のシミュレーショ

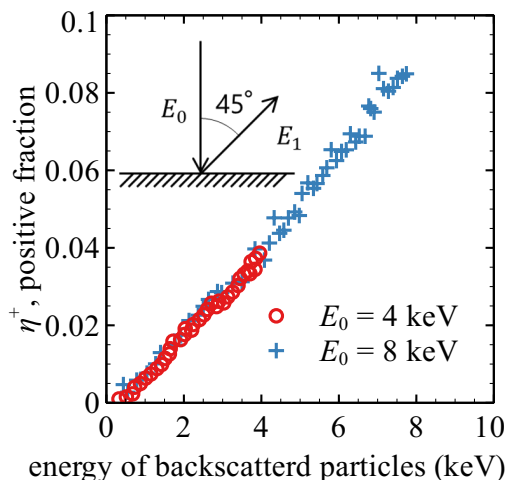


図 7.1: 金表面に対する水素イオン入射における、イオン割合の後方散乱エネルギー依存性 [66]。入射角は表面に対して垂直とし、反射角が 45° (散乱角を 135°) の粒子のイオン割合。入射エネルギーは 4 keV と 8 keV。

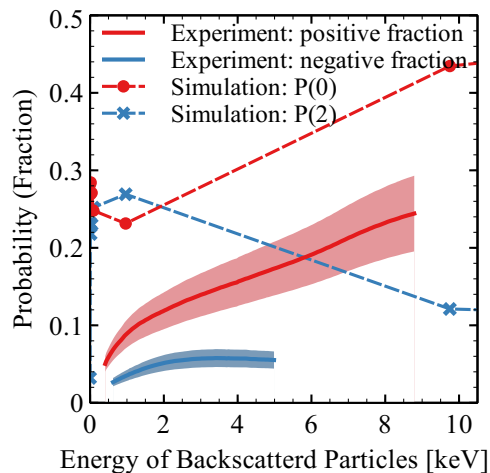


図 7.2: イオン生存率と負イオン化確率の実験結果 [66, 67] とシミュレーション結果。実線は実験結果であり、点がシミュレーション結果を示す。それぞれ赤がイオン生存率で、青が負イオン化確率を表す。実験結果における上下の帯は $\pm 20\%$ の誤差範囲を表している。

ンでは、入射角は実験と同じだが、 0° の角度で反射された粒子についての解析結果である。また、シミュレーションでは各点毎に入射エネルギーが異なり、入射エネルギーは後方散乱のエネルギーと近い値をもつ。

イオン生存率について、実験結果ではイオン生存率は散乱エネルギーの増加に対してイオン生存率も単調に増加する。シミュレーションにおいては keV のスケールのデータが 2 点しかないため単調増加とは断定できないが、エネルギーの増加に対してイオン生存率も増加傾向と考えられる。対して散乱エネルギーが eV 程度の低エネルギーの領域では、シミュレーションでは、約 1 keV で散乱した場合より、より低エネルギーのでの散乱のほうがイオン生存率が高くなっており、実験と傾向が違う。これは衝突回数による違いであると考えられる。シミュレーションは正面衝突による反射のため、入射粒子と標的粒子との衝突回数は 1 回のみである。対して実験では 10 keV で入射された粒子が標的中を何度も衝突しながらエネルギーを失い、最終的に表面から脱出した際のエネルギースペクトルを用いてイオン生存率を評価している。金表面に対する 4 keV と 10 keV 入射の実験では図 7.1 のように入射エネルギー依存性は確認されなかったが、100 eV 入射や 10 eV 入射といったまたスケールの違うエネルギーで入射した場合は実験的にも顕著な入射エネルギー依存性が発見される可能性がある。

負イオン化確率の実験とシミュレーションとの比較では定性的な傾向が異なるように見える。しかしこの違いも上述の多衝突の影響があるかもしれない。

したがって、散乱エネルギー–負イオン化確率の依存性は衝突回数–負イオン化確率の依存性と読み替えることができ、衝突回数が少ないほど負イオン化確率が大きい傾向があるとも図 7.2 は解釈できる。ゆえに、実験において最も衝突回数が少ないすなわち最も散乱エネルギーが大きい場合の負イオン化確率 0.055 と、シミュレーションにおいては約 10 keV の後方散乱の点 ($P(2)=0.12$) とが最も条件に近い比較であり、約 2 倍程度の差となった。

ここまで、実験研究と本研究との定性的な比較を行ったが、定量的な比較を行うためには実務的な難しさがある。特に散乱エネルギーのスペクトルを計算するのは膨大な計算コストを要する。まず大きな問題として統計量を計算する必要がある、大量の計算資源を要するということがある。またそれに加え、入射された水素がタングステン中を散乱し、脱出するまでに非常に長い時間ステップを追跡する必要があることが大きな問題となる。これは水素が複雑な軌道を描き走行距離が長くなるという問題に加え、水素が減速することで同じ距離を進む場合に時間ステップ数が大きくなるという問題がある。これを解決するためには、Ehrenfest MD を行う際に、核の速度に応じて時間刻みを変化させるという方法も考えられるがエネルギー保存性の観点から、この実装は注意深く行う必要がある。実験結果との定量的な比較を行うためには、専用の実装と膨大な計算資源が必要でありこれは今後の大きな課題である。

7.1.2 シミュレーション研究との比較

TDDFT を用いた電荷移行のシミュレーションとして Miyamoto ら [22] のものがある。彼らは炭素原子が 50 個からなるグラフェンに対して Ar^{7+} を入射し、アルゴンへの電荷移行を計算した。彼らは、孤立系の Ar^{7+} の基底状態の KS 軌道と時間発展している TDKS 軌道との内積を取ることで、アルゴンへの電荷移行の時間発展を解析した。具体的には基底状態のアルゴン Ar^{7+} の KS 軌道を $\psi_\gamma^{(\text{Ar})}$ ($\gamma = 1, 2, \dots, N^{\text{Ar}}$) と定義すると彼らの計算した電荷は

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^{N^{\text{Ar}}} |\langle \psi_\gamma^{(\text{Ar})} | \psi_i \rangle|^2 \quad (7.1)$$

で表される。このとき、 $\gamma > 1$ の軌道は非占有軌道である。ここで注意すべきは、グラフェン周辺における Ar^{7+} と孤立系の Ar^{7+} とでは基底状態の軌道が異なるという点である。一方、彼らは他に、電子密度をアルゴンを中心とした半径 4.68 Å の球で積分する方法でも電荷を求めている。彼らは電荷や基底状態の KS 軌道との内積の和から、電荷は疑ポテンシャルに由来するアルゴンの有効電荷 8 よりも小さいため帯電していると解釈した。

本節では Miyamoto らの行った電荷を用いた解析だけではなく、観測可能な量である

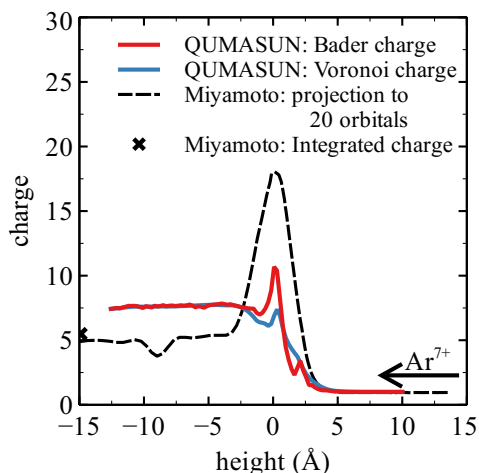


図 7.3: Ehrenfest MD を用いたグラフェンに対する Ar^{7+} 入射における、アルゴン周りの電荷の変化。アルゴンはグラフェン表面から 10 Å あるいは、15 Å の距離から、グラフェンに対して垂直に入射される。入射位置はグラフェンの六員環の中央である。Miyamoto のデータは文献 [22] から著者作成。Figure adapted with permission from Ref. [22]. Copyrighted by the American Physical Society.

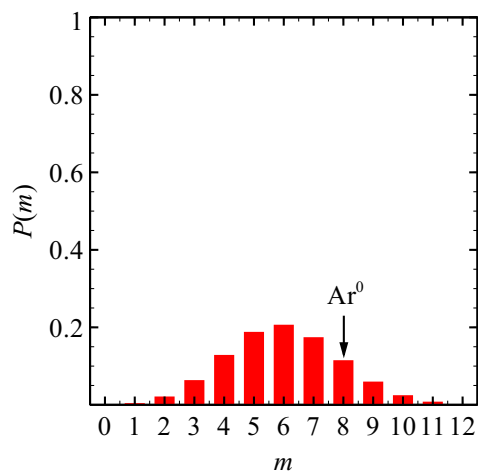


図 7.4: 本研究におけるアルゴン周りの電子検出確率。

電子検出確率に基づいた解析を行った。まず我々は QUMASUN を用いて、52 個の炭素原子からなるグラフェンに対して入射エネルギー 500 keV で Ar^{7+} の入射計算を行った。このとき系のサイズは xyz 方向にそれぞれ $12.31 \times 12.79 \times 20.00 \text{ \AA}^3$ であり、対応するメッシュ数はそれぞれ $80 \times 84 \times 132$ である。時間ステップは $4.84 \times 10^{-5} \text{ fs}$ とした。

シミュレーション結果として入射計算中のアルゴン周りの電荷の変化の様子を図 7.3 に示した。Miyamoto らとは異なる方法で電荷を計算していることに注意されたい。本研究と Miyamoto らによる電荷を比較すると、本研究のほうが最終状態における電荷が大きくなる結果となった。我々はスピン分極した DFT・TDDFT を用いているが、彼らの計算ではスピン分極が導入されなかった。この違いが結果に影響を与えた可能性がある。

QUMASUN を用いて電荷状態の時間発展をシミュレートした、最終状態におけるアルゴン周りの電子検出確率を図 7.4 に示す。アルゴンの有効電荷は 8 のため 8 電子の同時検出確率がアルゴンの中性化確率と解釈できる。電子数が 9 以上の電子検出確率も有意な値を持っており、これはアルゴン周辺において有効電荷を超える過剰電子が一時的に局在することを示している。このような電子配置は、短時間スケールにおいては Ar^- あるいは Ar^{2-} に対応する負イオンの状態として解釈可能である。

準安定状態としての Ar^- は実験的にも知られている [68] が、 Ar^{2-} の観測についての

実験的報告はいまだ存在しない。しかしながら本節のシミュレーションは約 1.5 fs という極めて短時間の時間発展を扱っておりこのような時間スケールにおいては通常気相原子に対する安定性の議論は必ずしも適用できない。したがって、本シミュレーション結果は \sim fs 程度のごく短時間に限れば Ar^{2-} となる電子配置が一時的に形成される可能性を示唆している。

また本研究では部分重なり行列 q_{ij} を導入し、電子検出確率を計算している。本研究の手法と Miyamoto らの手法とを組み合わせることで束縛状態の電子に限定した、電子の同時検出確率が計算できる可能性がある。基底状態の Ar^{7+} の KS 軌道集合 $\{\psi_\gamma^{(\text{Ar})}\}$ が完全系を成すと仮定する^{*1} と、部分重なり行列は

$$\begin{aligned} q_{ij} &= \langle \psi_i | D(r) | \psi_j \rangle \\ &= \sum_\gamma \sum_{\gamma'} \langle \psi_i | \psi_\gamma^{(\text{Ar})} \rangle \langle \psi_\gamma^{(\text{Ar})} | D | \psi_{\gamma'}^{(\text{Ar})} \rangle \langle \psi_{\gamma'}^{(\text{Ar})} | \psi_j \rangle \end{aligned} \quad (7.2)$$

where

$$D(r) = \begin{cases} 1 & (\text{if } r \in V) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (7.3)$$

と展開できる。ここで束縛軌道を $\psi_\gamma^{(\text{Ar})}$ ($\gamma = 1, 2, \dots, N^{\text{bind}}$) として、束縛軌道の部分重なり行列、

$$q_{ij}^{\text{bind}} = \sum_{\gamma=1}^{N^{\text{bind}}} \sum_{\gamma'=1}^{N^{\text{bind}}} \langle \psi_i | \psi_\gamma^{(\text{Ar})} \rangle \langle \psi_\gamma^{(\text{Ar})} | D | \psi_{\gamma'}^{(\text{Ar})} \rangle \langle \psi_{\gamma'}^{(\text{Ar})} | \psi_j \rangle \quad (7.4)$$

を考える。このとき V が空間的に十分大きく、束縛軌道については $\psi_\gamma^{(\text{Ar})}(r)$ が V 内に局在するとみなせる、すなわち、

$$\langle \psi_\gamma^{(\text{Ar})} | D | \psi_\gamma^{(\text{Ar})} \rangle \approx 1$$

を仮定すると、

$$\langle \psi_\gamma^{(\text{Ar})} | D | \psi_{\gamma'}^{(\text{Ar})} \rangle \approx \delta_{\gamma\gamma'}$$

となる。これを用いると式 (7.4) は

$$q_{ij}^{\text{bind}} = \sum_{\gamma=1}^{N^{\text{bind}}} \langle \psi_i | \psi_\gamma^{(\text{Ar})} \rangle \langle \psi_\gamma^{(\text{Ar})} | \psi_j \rangle \quad (7.5)$$

^{*1} ただし、実際の固体中・時間発展系においてこの仮定が厳密に成り立つわけではなく、以下の議論は射影操作の物理的意味を明確化するための形式的整理である。

と書ける。この束縛軌道に射影した KS 軌道による部分重なり行列を q_{ij} の代わりに式 4.24 に代入しこれを

$$\eta^{\text{bind}}(s) = \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} \begin{vmatrix} q_{k_1 k_1}^{\text{bind}} & q_{k_1 k_2}^{\text{bind}} & \dots & q_{k_1 k_s}^{\text{bind}} \\ q_{k_2 k_1}^{\text{bind}} & q_{k_2 k_2}^{\text{bind}} & \dots & q_{k_2 k_s}^{\text{bind}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ q_{k_s k_1}^{\text{bind}} & q_{k_s k_2}^{\text{bind}} & \dots & q_{k_s k_s}^{\text{bind}} \end{vmatrix} \quad (7.6)$$

と定義すると、ここで束縛状態の電子に限定した、電子の同時検出確率

$$P^{\text{bind}}(m) = \sum_{s=m}^N (-1)^{s-m} {}_s C_m \eta^{\text{bind}}(s) \quad (7.7)$$

を定義できる。

この方法は、我々の提案した電子の同時検出確率に、検出する軌道を Ar の基底状態の軌道でフィルターをかける手法と言える。式 (7.7) により定義される、束縛軌道のものとして検出される電子数の統計平均

$$\sum_{m=0}^N m P^{\text{bind}}(m)$$

は第 4.5 節と同じ議論で、最終的に

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^N m P^{\text{bind}}(m) &= \eta^{\text{bind}}(1) \\ &= \sum_{i=1}^N q_{ii}^{\text{bind}} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^{N^{\text{bind}}} |\langle \psi_i | \psi_{\gamma}^{(\text{Ar})} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (7.8)$$

となる。

Miyamoto らが用いた電子数の期待値としての電荷の表式 (7.1) において $N^{\text{Ar}} = N^{\text{bind}}$ とおくとこれは式 (7.8) と一致する。したがって式 (7.8) は、Miyamoto らが用いた電子数の期待値に対して、その内訳としての電子検出確率を与える拡張といえる。

以上より、本研究で導入した電子検出確率に基づく解析は、Miyamoto らが用いた電子数の期待値としての電荷評価を包含する一般化であり、その内訳としての確率分布を与える点に特徴がある。特に、短時間スケールにおける過剰電子の一時的局在や、負イオンの電子配置の形成といった情報は、期待値のみでは捉えられない。本手法は、TDDFT に基づく電荷移行シミュレーションに対し、より観測量に近い記述を与える枠組みである。

7.2 負イオン生成との関係

核融合研究においては、中性粒子ビーム加熱装置の負イオン源開発も重要なテーマの一つである。負イオン生成においては体積生成と表面生成という大きく分けて2つのメカニズムが存在する。表面生成は負イオン源のプラズマ電極と呼ばれる部分で生じる。このプラズマ電極の材料として代表的なのがタングステンとモリブデンであり、本研究の第5章で取り上げた水素のタングステンに対する入射の計算は負イオン生成との関連が深い。

負イオン生成において重要とされるのが金属表面の仕事関数である。セシウムなどのアルカリ金属を金属表面に蒸着させることで、表面の仕事関数を小さくなり、負イオンの生成効率が高くなることが知られている [69]。本研究の手法でセシウム蒸着された表面に対する水素イオン入射を行うことで、セシウム蒸着の効果を理論的に検証することができるかもしれない。また近年表面におけるセシウムと水の共吸着の影響も注目されており [70]、セシウム蒸着に限らずその他の不純物の影響についても負イオン生成率の評価が可能かもしれない。

7.3 鏡像効果

電磁気学で良く知られているように、マクロな系で見ると静電平衡な表面とイオンの系では、表面近傍のイオンに鏡像力が働く。これはイオンが作る電場によって導体内の自由電子が再配置され、結果的にイオンは自分自身に誘起された電荷によって表面から引力を感じるという現象である。これは本研究のような fs オーダーの現象においても、価電子の再配置が間に合う限り生じてよい現象である。また、歴史的な金属表面における中性化過程の研究（例えば [4, 28]）においてもこの鏡像効果が重要であるとされている。

対して、本研究の枠組みでは電荷の再配置を直接計算するが、シミュレーション中の電子数は保存されており、電子がアースされた表面に供給され正味の負電荷を帯びるような効果は表現できない。とはいえ、この電荷の再配置も電子の応答時間に依存し、相互作用の時間が短い、すなわち入射エネルギーが高い場合、鏡像効果は大きな影響を持たないかもしれない。そこで本研究では鏡像効果の入射エネルギー依存性を検証し、鏡像効果が重要となるエネルギー領域を調べることを目的とする。

本節では電荷移行を模擬してあらかじめ帯電させた表面に対して水素イオンの入射を行う。水素イオン入射であれば表面を電子数1つ分だけ帯電させればよい。しかし第5章で扱ったタングステン表面は完全なスピン対称の系であるのに対して、単純に1電子を追加するとスピン対称でなくなってしまう。そこで本研究においては、タングステン薄膜に水素負イオンを裏面に吸着させることでスピン対称性を保った状態で、タングステン表面

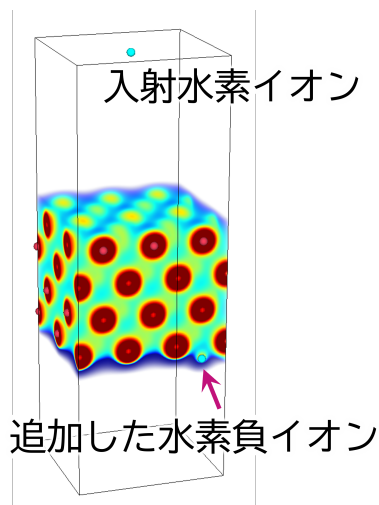


図 7.5: シミュレーションで用いたタングステン {110} 表面の可視化。ヒートマップは電子密度を表しており、赤の球が W 原子核の座標を表現している。タングステン表面は 12 個×4 層の計 48 個のタングステン原子からなる薄膜である。薄膜の裏面には水素負イオンが吸着させられている。タングステン薄膜の上下には真空領域が設けられており、タングステン薄膜周辺に電子密度が局在している。

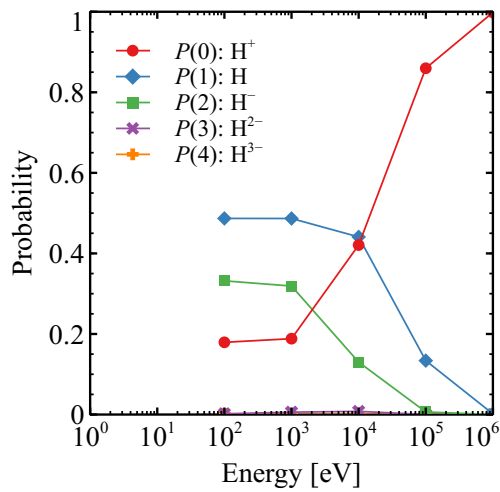
を帯電させる方法を用いた (図 7.5)。

表面はタングステンの 110 面であり、48 個のタングステン原子と 1 個の水素負イオンからなる。入射粒子は H^+ であり、入射エネルギーは 100 eV から 1 MeV である。入射角は 0 であり、最表面のタングステン原子との正面衝突と、チャネリングによる貫通のケース (図 5.2) を調べた。各入射エネルギーに対応する時間ステップは表 5.1 と同じである。疑ポテンシャルには ONCV に基づくモデル [55] を採用した。交換相関項は LSDA を用いた。シミュレーションボックスは xyz 方向にそれぞれ 17.91, 16.89, 50.67 Bohr であり、各方向におけるグリッド数はそれぞれ $60 \times 60 \times 176$ である。境界条件は周期境界条件である。入射水素イオンはタングステン表面の 20.81 Bohr 上方から入射される。

帯電した表面に対する水素イオン入射と中性表面に対する水素イオン入射との比較を、反射のケースを図 7.6 に、貫通のケースを図 7.7 に示す。反射・貫通ケース共に、比較的入射エネルギーが大きい 10 keV 以上の入射では電子検出確率に大きな違いはない。対して比較的入射エネルギーが小さい 100 eV から 10 keV までの領域では、帯電表面のほうが負イオン化確率が大きくなっている。

各入射エネルギーに対応する原子核の初速を表 7.1 に示した。対して、DFT により計算されたタングステンの典型的な Fermi 速度は 0.44 a.u. である [71]。入射速度が Fermi 速度を上回るのがちょうど 1 keV と 10 keV の間である。10 keV 以上で帯電表面と中性表面とで電子検出確率に大きな違いが無いのは、水素イオンの速度が自由電子の再配置の速度を上回り、鏡像効果が働かなくなったのが大きな原因であると考えられる。

(a) 帯電表面



(b) 中性表面

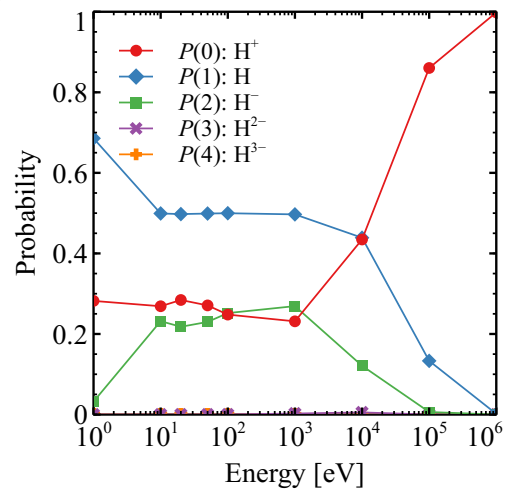
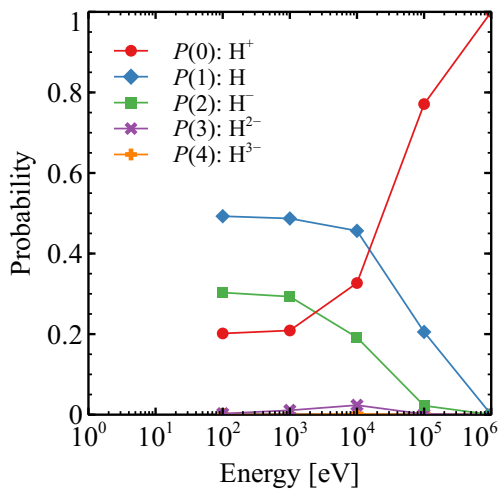


図 7.6: タングステンに対する水素イオン入射（反射）での、最終状態における電子検出確率。(a) が負イオンを吸着させた帯電表面に対する水素イオンの入射であり、(b) が中性表面への水素イオン入射である。

(a) 帯電表面



(b) 中性表面

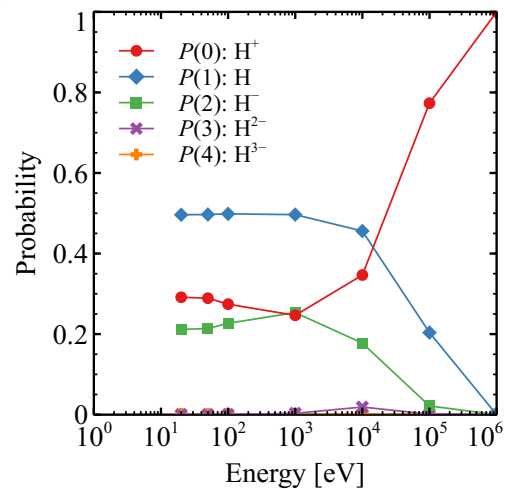


図 7.7: タングステンに対する水素イオン入射（貫通）での、最終状態における電子検出確率。(a) が負イオンを吸着させた帯電表面に対する水素イオンの入射であり、(b) が中性表面への水素イオン入射である。

以上の事から、鏡像効果が重要となるのは程度以下の領域であり、この領域では鏡像効果により負イオン化確率が大きくなる可能性が示唆された。

表 7.1: 水素イオンの入射エネルギーとそれに対応する速度

入射エネルギー	初速 (a.u.)
1 eV	6.35×10^{-3}
10 eV	2.01×10^{-2}
100 eV	6.35×10^{-2}
1 keV	2.01×10^{-1}
10 keV	6.35×10^{-1}
100 keV	2.01×10^0
1 MeV	6.35×10^0

7.4 固体中での入射水素の状態

本研究においては図 4.2 に示した概念図のように、粒子と表面との間に比較的距離がある場合の電子の同時検出確率を考えた。そしてこの電子検出確率を用いて水素の状態を判別するという方法を提案した。この電子検出確率の方法は、形式的には固体中の原子周辺の電子検出確率として定義できる。 V で定義される電子検出領域を水素原子核を中心とした球ではなく、固体中のある部分領域とすればよい。

しかしこの方法で固体中の電子の状態を判別することは一般に困難である。特に金属の場合は価電子バンドが空間的に広がっており、常に水素の周りには束縛されていない電子が存在する。

式 (7.5) のような、固体中の価電子バンドをフィルターした部分重なり行列を用いた電子検出確率を用いる方法も考えられる。しかし、固体中の水素の固有状態は、一般に孤立系のそれとは異なるため、どのような軌道に射影すれば良いかは自明ではない。金属中の基底状態においては、価電子帯がフェルミ準位近傍に連続的に存在するため、水素由来の電子状態はこれらのバンド状態とエネルギー的に重なり、周囲の固体電子状態と強く結合する。その結果、エネルギー的・空間的に孤立した束縛状態として、「水素の軌道」のようなものを一般的には定義できない。このような状況では、電子検出確率として得られる電子数を H^+ や H 、 H^- といった水素の特定の電子状態に一意に対応づけることができない。

以上の理由から、固体中の水素の状態を本手法により一意に判別することは、少なくとも一般論としては非常に難しい問題である。

7.5 Ehrenfest MD の限界

Ehrenfest MD では核を古典粒子で近似する。衝突の分野ではこの原子核の古典近似が有効とされる範囲は、原子核の x 方向の位置 x の不確かさと運動量 p の不確かさをそれぞれ Δx , Δp としたときの、原子単位系における不確定性関係

$$\Delta x \cdot \Delta p \sim 1$$

から整理されることが多い [72]。

原子核と原子との衝突を考えると、イオンが原子核近傍を通るか、比較的遠方を通るかで原子核の散乱角などは著しく変わることが予想される。そのため、少なくとも 0.1 Bohr 程度の精度で位置の精度を要求するとする。そこで $\Delta x \sim 0.1$ とすると $\Delta p \sim 10$ となる。速度がほぼ決まった値を持つとするために、速度の絶対値として $10\Delta p$ を要求すると、

$$p > 10\Delta p \sim 10^2$$

これに対応する運動エネルギーは、イオンの質量を M_I として、

$$E = \frac{p^2}{2M_I} > \frac{M_0}{M_I} \frac{1}{2M_0} 10^4$$

となる。ただし M_0 は原子質量単位である。この右辺は約 74.6 eV (M_I/M_0) である。

このような理由から、水素においては運動エネルギーがおよそ 100 eV 以上の領域が、原子核を古典粒子として近似できる範囲であると考えられている。対して本研究では典型的なエネルギーは 100 eV 以上であるが、第 5 章における、反射の条件では 1 eV 入射や 10 eV 入射の結果も記載している。これらの低エネルギー領域においては、原子核のトンネル効果など量子的性質が衝突過程に影響を与える可能性があり、Ehrenfest MD における古典近似の妥当性は必ずしも保証されない。したがって、本研究で示した 1eV や 10 eV 入射の結果は、原子核位置の定量的な予測というよりも、電荷移行や電子捕獲過程の定性的傾向を示すものとして位置づける必要がある。

また定性的な Ehrenfest MD における核の運動の特徴として、基底状態や第一励起、第二励起状態といったある断熱ポテンシャルに沿って核が動くのではなく、複数の断熱状態が混ざったような平均場から力を受けて、運動するというものがある (図 7.8)。結果として本研究では水素の状態は H^+ , H , H^- といった 3 つの状態を取りうるが、それぞれが独立ではなく重ね合わされた状態で時間発展をし、状態分岐としては表現しない。Surface hopping のような断熱ポテンシャル間の遷移 (非断熱遷移) を明示的に扱うような手法を用いれば状態分岐を表現できるかもしれないが、Surface hopping の方法は十分な統計精

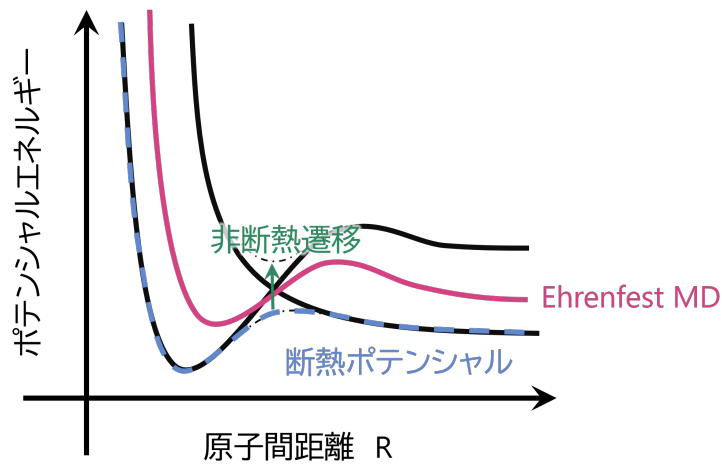


図 7.8: Born–Oppenheimer 型 DFT–MD では原子核は単一の断熱ポテンシャルエネルギー面上を運動する。Surface Hopping では断熱ポテンシャルエネルギー面間の非断熱遷移を取り入れる。Ehrenfest MD では電子状態の重ね合わせに由来する平均場的な力が核に作用する。

度を得るためには多数のトラジェクトリが必要となり、計算コストの観点から現実的ではない。また、本研究における条件設定では、水素は反射あるいは貫通という一次元的な運動を行う上、初期の運動エネルギーが典型的には 100 eV 以上と比較的大きい。これによって、本研究で扱う条件は Ehrenfest MD 独特の平均場による平均的な核の軌道という問題の影響が実質的に小さい系を扱っている。これらの条件下では、Ehrenfest MD に特有の平均場近似による非物理的な核軌道の混合効果は顕在化しにくいと考えられる。そのため、本研究では状態分岐として扱うよりも、電子状態のコヒーレンスを保ったまま時間発展を記述する Ehrenfest MD が有効な近似となる可能性がある。

第 8 章

総括

本研究では、固体表面近傍における入射イオンの電子捕獲過程を、表面電子の時間発展を含めて第一原理的に記述し、さらに衝突後の電荷状態変化を確率として定量化する手法の構築を目的とした。従来の PWI シミュレーションでは、入射粒子を中性原子で代替する取り扱いが広く用いられており、入射粒子の電荷がスパッタリングや固体での粒子飛程に与える影響は十分に議論されてこなかった。また、歴史的な PWI シミュレーションにおいては原子核と電子を古典粒子で扱うことが多く、イオンが中性化する量子過程については体系的な解析が困難であった。そこで本研究では、壁表面の構造と電子状態を含め、イオン中性化を多体量子問題として扱う第一原理的 PWI シミュレーションの枠組みを整備した。

第 2 章では、PWI において入射粒子を明示的にイオンとして扱う意義を確認するため、BCA の枠組みでイオン入射を扱う手法を開発した。具体的には、ZBL ポテンシャルを拡張してイオン-中性原子間相互作用を表す二体ポテンシャルを構築し、入射粒子の電荷がスパッタリング収率および平均侵入深さに与える影響を評価した。アモルファスカーボンへの炭素入射では、 C^{6+} 入射においてスパッタリング収率が中性入射に対して 1.8–2.1 倍に増加し、平均侵入深さは 0.26–0.72 倍に減少することを示した。これにより、入射粒子の電荷が散乱・損耗過程を有意に変化させ得ることが確認された。一方で、古典計算である BCA では、入射粒子が表面及び固体中で中性化する過程を記述できないという根本的な限界が明確となった。

第 3 章では、表面近傍におけるイオンの捕獲を時間依存的に扱うため、TDDFT と MD とを組み合わせた Ehrenfest MD を導入し、入射粒子の運動と電子の運動とを同時に追跡するシミュレーション手法を整備した。これにより、Auger 中性化や共鳴中性化といった従来の中性化モデルに依存せず、表面電子の再配置と電荷移行を第一原理的に記述できる基盤を得た。

第 4 章では、Ehrenfest MD 計算から衝突後の電荷状態を、実験的な観測量と対応する

形で評価するため、電子検出確率 $P(m)$ を導入した。従来用いられてきた Bader 電荷等は局所電荷の平均量であり、衝突後の粒子が H^+ 、 H 、 H^- といった個別の電荷状態をとるという実験的な観測量とは直接対応しない。そこで水素周りの部分領域 V 内に m 個の電子が存在する確率 $P(m)$ を定義し、 $P(0)$ をイオン生存確率、 $P(1)$ を中性化確率、 $P(2)$ を負イオン化確率として解釈することで、衝突後の電荷状態分布を確率として定量化する方法を提案した。これにより、平均電荷ではなく確率として電荷状態変化を解析する枠組みが確立された。

第 5 章では、タングステン $\{110\}$ 表面に対する水素イオンおよび中性水素の入射を Ehrenfest MD で計算し、電子検出確率に基づいて衝突後の電荷状態の入射エネルギー依存性を評価した。水素イオン入射では、低エネルギー側で中性化確率 $P(1)$ が大きく、反射条件の 1 eV 入射で $P(1) \approx 0.7$ を得た。一方で入射エネルギーの増加とともに $P(1)$ は減少し、1 MeV ではほぼ 0 となり、イオン生存確率 $P(0)$ がほぼ 1 となった。また負イオン化確率 $P(2)$ は中間エネルギーで有意となり、10 keV 付近にピークを持つことを示した。中性水素入射では、低エネルギーでは中性のまま散乱する傾向が強い一方、高エネルギー入射ではイオン化確率が増加し、電荷状態が入射エネルギーに強く依存することが確認された。また中性原子入射の方がイオン入射と比較して負イオン化確率が高い傾向が示された。さらに、これらの電荷移行は、ある単一の軌道が独立に水素に遷移するような一電子過程ではなく、多数の軌道が表面局在成分と水素局在成分へ同時に分裂する多電子過程として理解されることを示した。

第 6 章および第 7 章では、時間ステップ、系サイズ、鏡像効果等に対する結果の安定性を検証し、Ehrenfest MD の適用範囲と限界を議論した。また、電子阻止能の解析では、低エネルギー領域において実験値をよく再現し、Ehrenfest MD が固体中の電子励起を適切に扱えていることが確認された。

以上より本研究は、入射粒子を中性原子で代替する従来の PWI シミュレーションの仮定を再検討し、入射イオンの中性化過程を第一原理・時間依存の枠組みで記述するとともに、衝突後の電荷状態変化を確率として評価する手法を確立した。ここで重要なのは、Auger 中性化や共鳴中性化といった特定の中性化機構モデルの優劣を決定することそのものではなく、機構モデルに依存しない第一原理シミュレーションに基づく解析手法を体系化し、イオン中性化過程を含む PWI シミュレーションの理論的基盤を提示した点にある。Miyamoto らの Ehrenfest MD 研究 [22] では電子密度に対応する局所電荷の平均量による解析に留まっていたが、本研究では多体量子論的解釈に基づく電子検出確率を導入することで、実験と直接比較可能な中性化確率、負イオン化確率、イオン化確率を第一原理計算から評価する枠組みを整備した。第一原理計算から直接、電荷状態分布を確率として得る手法を確立したことが、本研究の主要な成果である。

8.1 今後の展望

応用的な観点では、統計量としての中性化確率を求めることで実験との比較が可能となる。本研究で扱った入射条件は、衝突として代表的なイベントである正面衝突とチャネリングの2つである。しかし、実際の実験条件では正面衝突に限らず、様々なインパクトパラメータで表面原子にイオンが入射され、固体中を多段散乱し、最終的に表面から脱出した粒子を観測する。このとき、脱出した粒子は H^+ 、 H 、 H^- といった個別の状態を観測されるが、これらは散乱角や脱出時のエネルギー分布をもつ。実験においては、これらを統計的に処理することで中性化確率やイオン生存率が評価されている。シミュレーションにおいても、様々な入射条件に対して計算を行い、これらの統計量を求めることで、実験との直接比較が可能となる。

しかし、本研究で用いた Ehrenfest MD の計算コストは高く、特に固体中での長時間にわたる多段散乱を追跡して実験条件を忠実に再現するほどの統計量を、第一原理計算のみから直接得ることは、現代の計算機環境では現実的ではない。これに対して、グラフェンのような二次元物質では、入射粒子は原子層を一度通過するのみであり、固体内部での長時間の多段散乱を考慮する必要がない。そのため、比較的少数の代表的な入射条件に対する第一原理計算から、中性化確率などを統計的に評価できる可能性がある。

もっとも、実際のイオンビーム照射ではグラフェン自体の損傷や欠陥生成が避けられないため、実験条件としての適用範囲には制限がある。一方で、本研究の観点では、多段散乱を伴わない二次元系のグラフェンは、第一原理計算による中性化過程の理解を深めるための有用な系となり得る。

本研究では、PWI において暗黙に採用されてきた壁近傍の描像を、電子の多体量子ダイナミクスの観点から再検討した。従来の PWI モデリングでは、壁側では入射粒子を中性原子で代替し、またプラズマ側に対しては、壁表面で粒子がほぼ完全に中性化すると仮定した境界条件が与えられることが多かった。しかし、このような電荷状態に関する境界条件は、多くの場合に経験的に与えられており、その妥当性が固体表面近傍における電子の量子多体過程に基づいて検証されてきたとは言い難い。これに対し本研究では、プラズマから壁に飛来する粒子を水素イオンとして明示的に扱った PWI シミュレーションを行い、壁表面で反射された粒子は、壁近傍での量子多体過程の結果として、 H^+ 、 H 、 H^- といった電荷状態を確率的に取り得ることを示した。本研究の成果は、周辺プラズマの壁側の境界条件に中性化確率やイオン化確率といった電子状態の自由度を取り込む必要性とその方法論を示すものであり、PWI をプラズマと壁との相互作用としてより自己無撞着に記述するための方向性と理論的な足がかりを与える。

謝辞

総合研究大学院大学 物理科学研究科 核融合科学専攻准教授、ならびに自然科学研究機構 核融合科学研究所 准教授 伊藤篤史先生には、一貫制博士課程一年次より本研究の遂行に至るまで、終始丁寧かつ温かいご指導を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

総合研究大学院大学 物理科学研究科 核融合科学専攻助教、ならびに自然科学研究機構 核融合科学研究所 助教 高山有道先生には、データの解釈や考察の方法に関して数多くの貴重なご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり有益な議論を重ねてくださった J. J. Simons 氏、那須達丈氏、藤井洸太郎氏、熊井光氏、島本知輝氏に深く感謝いたします。

そのほか、核融合科学研究所および総合研究大学院大学においてお世話になりました皆様に厚く御礼申し上げます。

さらに、日々の生活を支え続けてくれた両親に心より感謝いたします。

本研究は JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2104 の支援を受けたものです。

付録

付録 A

恒等式 (4.25) の証明

エルミート行列 Q を

$$(Q)_{ij} = q_{ij} \quad (\text{where } i, j = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{A.1})$$

と定義する。エルミート行列 Q はユニタリ行列 U を用いて

$$Q = U\Lambda U^\dagger \quad (\text{A.2})$$

と対角化できる。このとき Λ は Q の固有値 $\lambda_i (i = 1, 2, \dots, N)$ を対角成分にもつ対角行列である。

本章ではエルミート行列 Q とその固有値 $\lambda_i (i = 1, 2, \dots, N)$ に関する以下の関係

$$\sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} |Q|_{k_1 k_2 \dots k_s}^{k_1 k_2 \dots k_s} = \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} \lambda_{k_1} \lambda_{k_2} \dots \lambda_{k_s} \quad (\text{A.3})$$

を証明する。

A.1 数学的準備

準備としてベクトル値関数 $\vec{x}(t)$ とその微分 $\vec{x}'(t)$ を

$$\vec{x}(t) = \begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ \vdots \\ x_N(t) \end{pmatrix}, \quad \vec{x}'(t) = \begin{pmatrix} x'_1(t) \\ x'_2(t) \\ \vdots \\ x'_N(t) \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

と定義する。

また行列関数を

$$A(t) = [\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)] \quad (\text{A.5})$$

と定義する。

このとき、行列式 $\det(A) = |\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)|$ の一階微分は

$$\frac{d}{dt} |\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)| = \sum_{k=1}^N |\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}'_k, \dots, \vec{p}_N(t)| \quad (\text{A.6})$$

のように、ベクトル値関数の微分を用いて表すことができる。

A.2 証明

まず行列関数 $A(t)$ を N 次単位行列 I を用いて

$$\begin{aligned} A(t) &= I + tQ \\ &= [\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

と改めて定義する。このとき $\vec{p}_k(t)$ とその一階微分、二階微分は

$$\vec{p}_k(t) = \begin{pmatrix} tq_{1k} \\ tq_{2k} \\ \vdots \\ 1 + tq_{kk} \\ \vdots \\ tq_{Nk} \end{pmatrix}, \quad \vec{p}'_k(t) = \begin{pmatrix} q_{1k} \\ q_{2k} \\ \vdots \\ q_{kk} \\ \vdots \\ q_{Nk} \end{pmatrix}, \quad \vec{p}''_k(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

となる。

$\det(A)$ の一階微分は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \det(A) &= \frac{d}{dt} |\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)| \\ &= \sum_{k=1}^N |\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}'_k(t), \dots, \vec{p}_N(t)| \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

であり二階微分は

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \det(A) &= \sum_{k_1=1}^N \sum_{k_2=1}^N |\vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}'_{k_1}(t), \dots, \vec{p}'_{k_2}(t), \dots, \vec{p}_N(t)| \\ &= 2 \sum_{1 \leq k_1 < k_2 \leq N} |\vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}'_{k_1}(t), \dots, \vec{p}'_{k_2}(t), \dots, \vec{p}_N(t)| \\ &(\because \vec{p}''(t) = \vec{0}) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

である。ここで s 階微分を考えると

$$\frac{d^s}{dt^s} \det(A) = s! \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} |\vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}'_{k_1}(t), \dots, \vec{p}'_{k_s}(t), \dots, \vec{p}_N(t)| \quad (\text{A.11})$$

となる。

さて、 $\det(A)$ を t の級数で展開すると

$$\det(A) = \sum_{s=0}^N \alpha_s t^s \quad (\text{A.12})$$

と書くことができる。 t^s の係数は

$$\begin{aligned} \alpha_s &= \frac{1}{s!} \left. \frac{d^s}{dt^s} \right|_{t=0} \sum_{j=0}^N \alpha_j t^j \\ &= \frac{1}{s!} \left. \frac{d^s}{dt^s} \right|_{t=0} \det(A(t)) \\ &= \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} |\vec{p}_1(0), \dots, \vec{p}'_{k_1}(0), \dots, \vec{p}'_{k_s}(0), \dots, \vec{p}_N(0)| \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

となる。このとき $|\vec{p}_1(0), \dots, \vec{p}'_{k_1}(0), \dots, \vec{p}'_{k_s}(0), \dots, \vec{p}_N(0)|$ を書き下すと

$$|\vec{p}_1(0), \dots, \vec{p}'_{k_1}(0), \dots, \vec{p}'_{k_s}(0), \dots, \vec{p}_N(0)| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \cdots & q_{1k_1} & \cdots & q_{1k_s} & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & q_{2k_1} & \cdots & q_{2k_s} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & q_{k_1k_1} & \cdots & q_{k_1k_s} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & q_{k_s k_1} & \cdots & q_{k_s k_s} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & q_{Nk_1} & \cdots & q_{Nk_s} & \cdots & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{A.14})$$

である。これを $k_1 < k_2 < \dots < k_s$ について Laplace 展開すると

$$\begin{aligned} &|\vec{p}_1(0), \dots, \vec{p}'_{j_1}(0), \dots, \vec{p}'_{j_k}(0), \dots, \vec{p}_N(0)| \\ &= \sum_{1 \leq j_1 < \dots < j_s \leq N} (-1)^{(j_1 + \dots + j_s) + (k_1 + \dots + k_s)} |Q|_{k_1 \dots k_s}^{j_1 \dots j_s} |\Delta|_{k_1 \dots k_s}^{j_1 \dots j_s} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

となる。このとき $|Q|_{k_1 \dots k_s}^{j_1 \dots j_s}$ は、行列 Q の j_1, \dots, j_s 行と k_1, \dots, k_s 列を成分とした行列の行列式 (s 次小行列式)

$$|Q|_{k_1 \dots k_s}^{j_1 \dots j_s} = \begin{vmatrix} q_{j_1 k_1} & q_{j_1 k_2} & \cdots & q_{j_1 k_s} \\ q_{j_2 k_1} & q_{j_2 k_2} & \cdots & q_{j_2 k_s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ q_{j_s k_1} & q_{j_s k_2} & \cdots & q_{j_s k_s} \end{vmatrix} \quad (\text{A.16})$$

であり、 $|\Delta|_{k_1 \dots k_s}^{j_1 \dots j_s}$ はそれ以外の成分からなる $N - k$ 次の小行列式

$$|\Delta|_{k_1 \dots k_s}^{j_1 \dots j_s} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \delta_1 & \cdots & & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & \delta_s & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{A.17})$$

である。このとき $\delta_i (i = 1, 2, \dots, s)$ は $\{j_i\}$ と $\{k_i\}$ の組み合わせによって 0 か 1 の値を取る。 $|\Delta|_{k_1 \dots k_s}^{j_1 \dots j_s}$ は、すべての δ_i が 1 のとき明らかに 1 となり、それ以外るとき 0 となる。 $j_i = k_i (i = 1, 2, \dots, s)$ のときすべての δ_i が 1 となるから、

$$\begin{aligned} |\vec{p}_1(0), \dots, \vec{p}'_{k_1}(0), \dots, \vec{p}'_{k_s}(0), \dots, \vec{p}_N(0)| &= (-1)^{2(k_1 + \dots + k_s)} (1) |Q|_{k_1 \dots k_s}^{k_1 \dots k_s} \\ &= |Q|_{k_1 \dots k_s}^{k_1 \dots k_s} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

となる。したがって、

$$\alpha_s = \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} |Q|_{k_1 \dots k_s}^{k_1 \dots k_s} \quad (\text{A.19})$$

のため、

$$\det(A) = \sum_{s=0}^N t^s \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} |Q|_{k_1 \dots k_s}^{k_1 \dots k_s} \quad (\text{A.20})$$

となる。

一方 $\det(A)$ は Q を対角化すると

$$\begin{aligned} \det(A) &= \det(I + tQ) \\ &= \det(U^\dagger(I + tQ)U) \\ &= \det(U^\dagger I U + tU^\dagger Q U) = \det(I + t\Lambda) \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

となる。ここで、

$$I + t\Lambda = \text{diag}(1 + t\lambda_1, 1 + t\lambda_2, \dots, 1 + t\lambda_N) \quad (\text{A.22})$$

であるから、

$$\det(A) = \prod_{i=1}^N (1 + t\lambda_i) = \sum_{s=0}^N t^s \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} \lambda_{k_1} \lambda_{k_2} \cdots \lambda_{k_s} \quad (\text{A.23})$$

となる。式 (A.20) と式 (A.23) の係数を比較すると目的の式 (A.3)

$$\sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} |Q|_{k_1 \dots k_s}^{k_1 \dots k_s} = \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} \lambda_{k_1} \lambda_{k_2} \dots \lambda_{k_s}$$

が成り立つ。

A.3 電子検出確率との関係

前節までは、一般のエルミート行列 Q に成り立つ性質について述べた。本節ではエルミート行列 Q を式 (4.21) で定義し、式 (A.3) と Slater 行列式との関係に注目する。物理的な観測量は、同一の量子状態を表現する波動関数の表現の取り方に依存しない。特に Slater 行列式で表される波動関数の一電子軌道のユニタリ変換は、Slater 行列式に一樣な位相回転を与えるため、観測量に影響を与えない。したがって、本論文で定義した電子の同時検出確率も一電子軌道についてユニタリ不変が期待される。以下では一電子軌道のユニタリ変換について述べた後、第 4 章で議論した電子検出確率との関係を考える。

まず 1 電子軌道 $\{\phi_i\}$ を用いて Slater 行列式

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.24})$$

を構成する。

そしてユニタリ行列 U を用いて、1 電子軌道 $\{\phi_i\}$ をユニタリ変換する。

$$\tilde{\phi}_i(r) = \sum_k U_{ik} \phi_k(r) \quad (\text{A.25})$$

$$\tilde{\phi}_i^*(r) = \sum_k U_{ik}^* \phi_k^*(r) \quad (\text{A.26})$$

これをベクトル形式で表すと、このとき、ユニタリ変換後の軌道から Slater 行列式を構成すると

$$\tilde{\Phi}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \tilde{\phi}_1(r_1) & \tilde{\phi}_1(r_2) & \dots & \tilde{\phi}_1(r_N) \\ \tilde{\phi}_2(r_1) & \tilde{\phi}_2(r_2) & \dots & \tilde{\phi}_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{\phi}_N(r_1) & \tilde{\phi}_N(r_2) & \dots & \tilde{\phi}_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.27})$$

と書ける。このとき、ユニタリ変換前の 1 電子軌道からなる Slater 行列式 (A.24) の (i, j) 要素を $M_{ij}(= \phi_i(r_j))$ として、式 (A.27) の (i, j) 要素を $\tilde{M}_{ij}(= \tilde{\phi}_i(r_j))$ とすると、これ

らには

$$\begin{aligned}\widetilde{M}_{ij} &= \sum_k U_{ik} M_{kj} \\ \widetilde{M} &= UM\end{aligned}\tag{A.28}$$

という関係がある。すると行列式の性質から、

$$\begin{aligned}\widetilde{\Phi}(r_1, r_2, \dots, r_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\widetilde{M}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(UM) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(U) \det(M) \\ &= \det(U) \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)\end{aligned}\tag{A.29}$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned}|\det(U)|^2 &= \det(U^\dagger) \det(U) \\ &= \det(U^\dagger U) \\ &= 1\end{aligned}\tag{A.30}$$

となるため $\det(U^\dagger)$ は絶対値 1 の複素数であり、物理的な状態を変えない、 N 電子波動関数全体に作用する位相回転因子である。

一電子軌道がユニタリ変換された全電子波動関数 (A.27) を

$$\widetilde{\Phi}(r_1, r_2, \dots, r_N) = e^{i\theta} \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)\tag{A.31}$$

と書くことにする。式 (4.15) で定義される m 電子の同時検出確率は、ブラケット記法で

$$P(m) = \langle \Phi | D_N(m) | \Phi \rangle\tag{A.32}$$

$$D_N(m) = \prod_{i=1}^m D(r_i) \prod_{j=m+1}^N \bar{D}(r_j)\tag{A.33}$$

$$D(r_i) = \begin{cases} 1 & \text{if } r_i \in V \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}, \quad \bar{D}(r_i) = \begin{cases} 0 & \text{if } r_i \in V \\ 1 & \text{otherwise} \end{cases}\tag{A.34}$$

と書ける。

このとき、

$$\langle \widetilde{\Phi} | D_N(m) | \widetilde{\Phi} \rangle = \langle \Phi | e^{-i\theta} D_N(m) e^{i\theta} | \Phi \rangle = P(m)\tag{A.35}$$

であり、 m 電子の同時検出確率は一電子軌道のユニタリ変換について不変であることが確認された。

$\tilde{P}(m) = \langle \tilde{\Phi} | D_N(m) | \tilde{\Phi} \rangle$ を書き下すと、ユニタリ変換された軌道 $\{\tilde{\phi}_i\}$ から定義される部分重なり行列 \tilde{Q} を用いて

$$\tilde{P}(m) = \sum_{s=m}^N (-1)^{s-m} C_m \tilde{\eta}(s) \quad (\text{A.36})$$

$$\tilde{\eta}(s) = \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} |\tilde{Q}|_{k_1 k_2 \dots k_s}^{k_1 k_2 \dots k_s} \quad (\text{A.37})$$

$$(\tilde{Q})_{ij} = \tilde{q}_{ij} = \int_V dr \tilde{\phi}_i^*(r) \tilde{\phi}_j(r) \quad (\text{A.38})$$

のように表現できる。式 (A.38) に式 (A.26) を代入すると

$$\begin{aligned} \tilde{q}_{ij} &= \sum_k \sum_l U_{ik}^* U_{jl} \int_V dr \phi_k^*(r) \phi_l(r) \\ &= \sum_k \sum_l U_{ik}^* q_{kl} U_{jl} \\ &= \sum_l (U^* Q)_{il} U_{jl} \\ &= (U^* Q U^\top)_{ij} \\ &= \left((U^\top)^\dagger Q U^\top \right)_{ij} \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

と書け、 U がユニタリ行列なら U^\top もユニタリ行列のため、 \tilde{Q} は Q のユニタリ変換で表せることが分かる。このとき右辺第二式への変形は式 (4.21) を用いている。

エルミート行列 Q には $(U^\top)^\dagger Q U^\top = \Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$ のように対角化可能なユニタリ行列 U が存在する。そこで $\tilde{Q} = \Lambda$ とする*1 と

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}(s) &= \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} |\tilde{Q}|_{k_1 k_2 \dots k_s}^{k_1 k_2 \dots k_s} \\ &= \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} \begin{vmatrix} \tilde{q}_{k_1 k_1} & \tilde{q}_{k_1 k_2} & \dots & \tilde{q}_{k_1 k_s} \\ \tilde{q}_{k_2 k_1} & \tilde{q}_{k_2 k_2} & \dots & \tilde{q}_{k_2 k_s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{q}_{k_s k_1} & \tilde{q}_{k_s k_2} & \dots & \tilde{q}_{k_s k_s} \end{vmatrix} \\ &= \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} \begin{vmatrix} \lambda_{k_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_{k_2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{k_s} \end{vmatrix} \\ &= \sum_{1 \leq k_1 < \dots < k_s \leq N} \lambda_{k_1} \lambda_{k_2} \dots \lambda_{k_s} \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

*1 一電子軌道 $\{\phi_i\}$ をユニタリ変換することで、間接的に Q をユニタリ変換することに相当する。

であり、公式 (A.3) を用いずとも、オブザーバブルのユニタリ不変性により Q を対角化することで式 (4.26) が得られる*²。

*² $\tilde{P}(m) = P(m)$ はオブザーバブルのユニタリ不変性から直接示されるが、 $\tilde{\eta}(s) = \eta(s)$ ($s = 1, 2, \dots, N$) が個別に成り立つことは自明ではないように思われるかもしれない。しかし、 $m = N$ の場合には $P(N) = \eta(N)$ が成り立つため、直ちに $\tilde{\eta}(N) = \eta(N)$ である。さらに $P(m)$ がすべての m について不変であることと、 $P(m) = \sum_{s=m}^N (-1)^{s-m} {}_s C_m \eta(s)$ という関係を用いれば、 $s = N, N-1, \dots, 1$ の順に $\tilde{\eta}(s) = \eta(s)$ が帰納的に示される。

付録 B

恒等式 (4.65) の証明

$$\sum_{m=0}^s m \frac{(-1)^m s!}{m!(s-m)!} = \begin{cases} -1 & \text{if } s = 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

を証明する。

まず

$$(1+x)^s = \sum_{m=0}^s \frac{s!}{m!(s-m)!} x^m \quad (\text{B.2})$$

の両辺に対して $x(d/dx)$ を作用させると、

$$sx(1+x)^{s-1} = \sum_{m=0}^s m \frac{s!}{m!(s-m)!} x^m \quad (\text{B.3})$$

となる。式 (B.3) の右辺について $x \rightarrow -1$ の極限をとったものが式 (B.1) の左辺である。

$$\begin{aligned} & \lim_{x \rightarrow -1} \sum_{m=0}^s m \frac{s!}{m!(s-m)!} x^m \\ &= \sum_{m=0}^s m \frac{(-1)^m s!}{m!(s-m)!} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

式 (B.3) の左辺にも同様の操作をすると、

$$\lim_{x \rightarrow -1} sx(1+x)^{s-1} = \begin{cases} -1 & \text{if } s = 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

となる。したがって式 (B.1) が成り立つ。

付録 C

Electron Translation Factor

本研究における Ehrenfest MD シミュレーションで入射原子に初速 \vec{v} を与える場合、入射原子の基底状態（原子核が静止した系）を原子核が速度 \vec{v} 等速直線運動する系に Galilei 変換する必要がある。本章では量子系の Galilei 変換に伴う、位相回転因子（Electron Translation Factor: ETF）について述べる。Ehrenfest MD では電子の時間発展は時間依存 Kohn–Sham 方程式で表されるが、これは数学的には広義の一電子 Schrödinger 方程式である。故に以下では簡単のために、一電子 Schrödinger 方程式を用いて Galilei 変換について述べるが、これらの議論は時間依存 Kohn–Sham 方程式でも成り立つ。

ある慣性系において原子核が静止している。この系において、原子核に束縛されている電子の状態は、シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{C.1})$$

で表される。この解を

$$\psi_0(\vec{r}, t) \quad (\text{C.2})$$

としよう。

この系から速度 \vec{v} で等速直線運動する系へのガリレイ変換は

$$\vec{r} = \vec{r}' - \vec{v}t' \quad (\text{C.3})$$

$$t = t' \quad (\text{C.4})$$

という座標変換になる。一般にガリレイ変換前後の波動関数は一致しない。

$$\psi(\vec{r}, t) \neq \psi'(\vec{r}', t') \quad (\text{C.5})$$

シュレディンガー方程式においてはガリレイ変換後の波動関数の二乗、すなわち確率密度が一致する。

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi'(\vec{r}', t')|^2 \quad (\text{C.6})$$

従って、ガリレイ変換の前後には、

$$\psi(\vec{r}, t)e^{if(\vec{r}, t)} = \psi'(\vec{r}', t') \text{ where } f \in \mathbb{R} \quad (\text{C.7})$$

と位相に関する自由度がある。

ガリレイ変換後の位相差を求める。式 (C.7) が成り立つとき、シュレディンガー方程式 (C.1) は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \psi'(\vec{r}', t') = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 + U'(\vec{r}', t') \right] \psi'(\vec{r}', t') \quad (\text{C.8})$$

となる。ここで微分演算に関して

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x'_i} &= \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial x'_i} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial x'_i} \\ &= \frac{\partial}{\partial x_i} \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

$$(\because \nabla' = \nabla)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t'} &= \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial t'} \\ &= -\sum_{j=1}^3 v_j \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial t} \\ &= -\vec{v} \cdot \nabla + \frac{\partial}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

という関係がある。

これを用いると式 (C.8) は

$$i\hbar \left[-\vec{v} \cdot \nabla + \frac{\partial}{\partial t} \right] e^{if(\vec{r}, t)} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] e^{if(\vec{r}, t)} \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{C.11})$$

となる。ここでは核に追従する相対座標で $U(\vec{r}, t) = U(\vec{r}', t')$ とみなしている。

便利のために各微分係数を求めておく。

$$\begin{aligned} \nabla e^{if} \psi &= e^{if} \nabla \psi + \psi \nabla e^{if} \\ &= e^{if} \nabla \psi + ie^{if} \psi \nabla f \\ &= e^{if} (\nabla \psi + i\psi \nabla f) \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 e^{if} \psi &= e^{if} \nabla^2 \psi + 2ie^{if} \nabla f \cdot \nabla \psi + \psi \nabla \cdot (ie^{if} \nabla f) \\ &= e^{if} \nabla^2 \psi + 2ie^{if} \nabla f \cdot \nabla \psi + \psi [\nabla f \cdot \nabla (ie^{if}) + ie^{if} \nabla^2 f] \\ &= e^{if} \nabla^2 \psi + 2ie^{if} \nabla f \cdot \nabla \psi + \psi [-e^{if} (\nabla f)^2 + ie^{if} \nabla^2 f] \\ &= e^{if} [\nabla^2 \psi + 2i \nabla f \cdot \nabla \psi - \psi (\nabla f)^2 + i\psi \nabla^2 f] \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (e^{if} \psi) = e^{if} \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} + i\psi \frac{\partial f}{\partial t} \right) \quad (\text{C.14})$$

これらを式 (C.8) に代入すると

$$(左辺) = i\hbar e^{if} \left[-\vec{v} \cdot (\nabla\psi + i\psi\nabla f) + \frac{\partial}{\partial t}\psi + i\psi\frac{\partial}{\partial t}f \right] \quad (C.15)$$

$$(右辺) = e^{if} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla^2\psi + 2i\nabla f \cdot \nabla\psi - \psi(\nabla f)^2 + i\psi\nabla^2 f] + U\psi \right\} \quad (C.16)$$

となる。両辺に e^{-if} を乗じ、式 (C.1) を差し引くと

$$i\hbar \left[-\vec{v} \cdot (\nabla\psi + i\psi\nabla f) + i\psi\frac{\partial}{\partial t}f \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} [2i\nabla f \cdot \nabla\psi - \psi(\nabla f)^2 + i\psi\nabla^2 f]$$

$$\nabla\psi \cdot \left(-i\hbar\vec{v} + \frac{i\hbar^2}{m}\nabla f \right) + \psi \left\{ \hbar\vec{v} \cdot \nabla f - \hbar\frac{\partial}{\partial t}f + \frac{\hbar^2}{2m} [-(\nabla f)^2 + i\nabla^2 f] \right\} = 0 \quad (C.17)$$

となる。これが任意の ψ について成り立つためには、 $\nabla\psi$ と ψ の係数が 0 でなくてはならない。 $\nabla\psi$ の係数に注目すると

$$-i\hbar\vec{v} + \frac{i\hbar^2}{m}\nabla f = \vec{0}$$

$$\nabla f = \frac{m\vec{v}}{\hbar} \quad (C.18)$$

となる。したがって、二回微分の項は

$$\nabla^2 f = 0 \quad (C.19)$$

となる。 ψ の係数に注目すると

$$mv^2 - \hbar\frac{\partial}{\partial t}f - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{m^2v^2}{\hbar^2} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t}f = -\frac{mv^2}{2\hbar} \quad (C.20)$$

となる。

式 (C.18), (C.20) から f は

$$f(\vec{r}, t) = \frac{1}{\hbar} \left(m\vec{v} \cdot \vec{r} - \frac{mv^2}{2}t \right) + f_0 \quad (C.21)$$

となる。このとき f_0 は積分定数である。 $\vec{v} \rightarrow 0$ の極限で位相差は 0 になると思えば、直ちに $f_0 = 0$ となる。

したがって、式 (C.7) における、Galilei 変換に伴う位相回転因子 (ETF) は

$$e^{if(\vec{r}, t)} = e^{\frac{i}{\hbar} \left(m\vec{v} \cdot \vec{r} - \frac{mv^2}{2}t \right)} \quad (C.22)$$

である。Ehrenfest MD の初期条件としては、 $t = 0$ における ETF の空間位相

$$e^{\frac{i}{\hbar} m\vec{v} \cdot \vec{r}} \quad (C.23)$$

を原子核が静止した系の KS 軌道に乗じる。

付録 D

水素原子の代表半径 6.47 Bohr の決定方法

本研究では水素周辺を代表する領域として、水素原子核を中心とした半径 6.47 Bohr の球を用いた。この半径は DFT を用いて求められた水素単原子の電子密度（電荷）の内、99.9 % の電子密度を含む領域として定義された。

水素単原子の基底状態は、QUMASUN コードを用いて計算された。シミュレーションボックスサイズは xyz 軸方向それぞれ 10 Å であり、グリッド幅は 0.151 Å である。交換相関項は LSDA であり、疑ポテンシャルは ADPACK [73] により生成された Morrison–Bylander–Kleinman(MBK) 型のノルム保存疑ポテンシャル [74] を用いている。

QUMASUN により計算された水素単原子の電子密度 (図 D.1) を $\rho(x, y, z) \rightarrow \rho(r, \theta, \phi)$ と球座標系で表し、半径 r に含まれる電荷を

$$Q_H(r) = \int_0^r dr' \int d\theta d\phi r'^2 \sin \theta \rho(r', \theta, \phi) \quad (\text{D.1})$$

のように求める。最大の半径 r_{\max} はボックス幅の半分の 5 Å (=9.45 Bohr) である。実際の積分は、デカルト座標系から球座標系へ Cubic 補間を用いて変換し、球座標格子上で数値的に行った。

$Q_H(r_{\max})$ に対する $Q_H(r)$ の比を図 D.2 に示した。電荷 $Q_H(r)$ は半径 $r = 6$ Bohr 程度で $Q_H(r_{\max})$ に収束していることが分かる。本研究では $Q_H(r)/Q_H(r_{\max}) = 0.999$ となる、半径 $r = 6.47$ Bohr を水素の代表半径として採用した。

一方、厳密な水素の 1s 軌道の波動関数は原子単位系で

$$\phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \quad (\text{D.2})$$

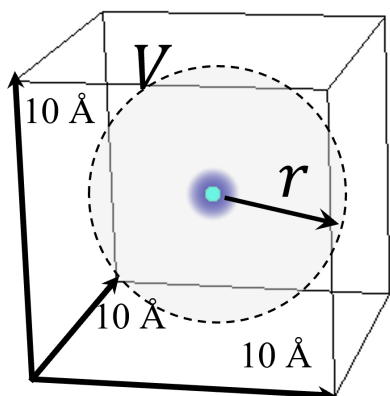


図 D.1: 水素原子核を中心とした半径 r の球領域 V 。

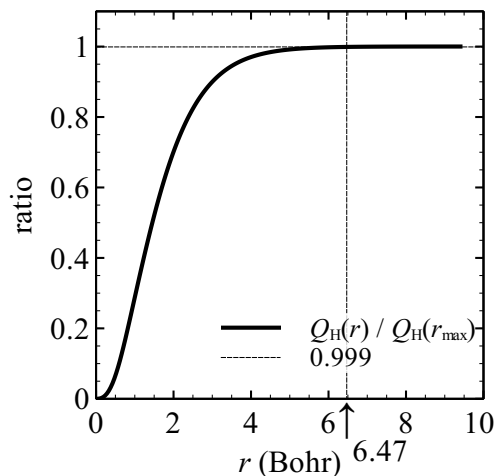


図 D.2: 系全体の電荷 (\approx 半径 r の球内の電荷) に対して半径 r の球内の電荷が占める割合。半径が 6.47 Bohr の時全電荷の 99.9 % が V 内に含まれる。

であり、電子密度は

$$\rho_{1s}(r) = \frac{1}{\pi} e^{-2r} \quad (\text{D.3})$$

である。このとき半径 r 内に含まれる電荷は

$$\begin{aligned} Q_{1s}(r) &= 4\pi \int_0^r dr' r'^2 \rho_{1s}(r') \\ &= 4 \int_0^r dr' r'^2 e^{-2r'} \\ &= 1 - e^{-2r}(1 + 2r + 2r^2) \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

となり、 $Q_{1s}(r)$ が 0.999 となるのは $r = 5.61$ Bohr のときである。DFT による水素基底状態から得られる電荷 99.9 % を満たす代表半径は、厳密な水素 1s 軌道から得られたものと比較して 15 % ほど広がりがある。この差は交換相関項 (LSDA) に起因する可能性があるが、本研究では基底状態および時間発展する電子密度を LSDA を用いた DFT/TDDFT の枠組みにより一貫して評価するため、基準となる水素の代表半径も同一の枠組みに基づき定義した。

また参考として、第 5 章におけるタングステン (110) 面に対する水素イオン入射 (反射) のデータを用いて、水素の代表半径 r_2 から 8 Bohr で変化させて計算した電子検出確率を図 D.3 に示す。10 keV 入射と 100 keV 入射以外は、 r が 6.47 Bohr より小さい領域では r によって電子検出確率 $P(m)$ が大きく変化するが、 r が 6.47 より大きな領域では十分に収束していることが見て取れる。10 keV 入射と 100 keV 入射において r を 6.47

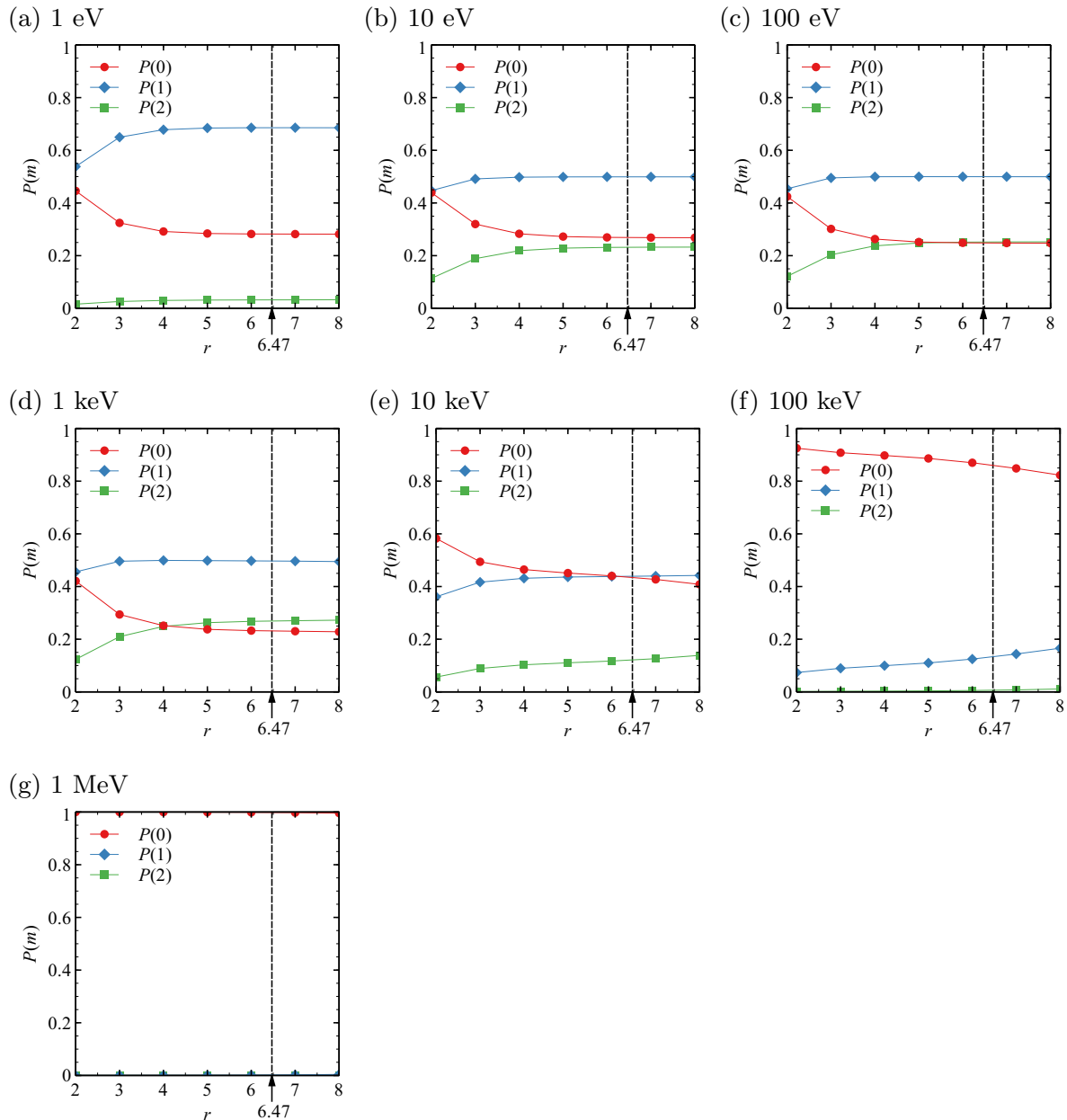


図 D.3: 電子検出確率の水素の代表半径 r 依存性

Bohr より大きくした際に $P(m)$ が変化するのは、 r が 6.47 Bohr 以上の領域に電子が存在することを示している。6.47 Bohr 以上の電子密度は、水素基底状態に由来する束縛成分ではなく、励起状態あるいは非束縛状態成分に対応すると解釈される。このように、電子検出確率は r によって変化するものの、本研究においては代表半径 6.47 Bohr を採用している。

参考文献

- [1] Marcus Laurence Elwin Oliphant and Philip Burton Moon. The liberation of electrons from metal surfaces by positive ions. part ii.—theoretical. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Vol. 127, pp. 388–406, 5 1930.
- [2] H. S. W. Massey. The theory of the extraction of electrons from metals by positive ions and metastable atoms. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 26, pp. 386–401, 7 1930.
- [3] S. S. Shekhter. [title unknown (original russian publication)]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics (U.S.S.R.)*, Vol. 7, p. 750, 1937. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* の英語翻訳開始が 1955 年であり、この文献はそれ以前の発行であるためロシア語で出版されている。更にこの文献はインターネットアーカイブもされておらず、国立国会図書館や主要な国内の図書館にも所蔵が無いため、現在日本からの閲覧は限りなく難しい。
- [4] Homer D. Hagstrum. Theory of auger ejection of electrons from metals by ions. *Physical Review*, Vol. 96, pp. 336–365, 10 1954.
- [5] Homer D. Hagstrum. The development of ion – neutralization spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. 12, pp. 7–16, 1 1975.
- [6] Homer D. Hagstrum. Ion-neutralization spectroscopy of solids and solid surfaces. *Physical Review*, Vol. 150, pp. 495–515, 10 1966.
- [7] B A Trubnikov and Yu N Yavlinskii. Tunnel recombination of protons near the surface of a metal. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Vol. 25, pp. 1089–1094, 1967.
- [8] M. Kitagawa and Y. H. Ohtsuki. Proton neutralization at the surface of a solid. *Physical Review B*, Vol. 13, pp. 4682–4687, 6 1976.
- [9] S. Horiguchi, K. Koyama, and Y. H. Ohtsuki. Auger neutralization of slow protons at solid surfaces. *physica status solidi (b)*, Vol. 87, pp. 757–763, 6 1978.

- [10] R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa. Mechanism of electron exchange between low energy he^+ and solid surfaces. *Surface Science Letters*, Vol. 150, pp. L59–L65, 2 1985.
- [11] Walter Bloss and Daniel Hone. Theory of charge exchange scattering from surfaces. *Surface Science*, Vol. 72, pp. 277–297, 3 1978.
- [12] Muda Yoshiaki and Hanawa Teruo. Theory of ion neutralization near the surface. *Surface Science*, Vol. 97, pp. 283–296, 7 1980.
- [13] C.A. Moyer and Kevin Orvek. Neutralization in ion-surface collisions. *Surface Science*, Vol. 114, pp. 295–310, 1 1982.
- [14] R.J. Macdonald, D.J. O'Connor, and P. Higginbottom. Neutralisation contributions in low energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 2, pp. 418–421, 3 1984.
- [15] N.H. Tolk, B. Willerding, H. Steininger, W. Heiland, and K.J. Snowdon. Resonant neutralisation of he ions into excited states at cu(110) and ni(110) surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 2, pp. 488–490, 3 1984.
- [16] N. P. Wang, Evelina A. García, R. Monreal, F. Flores, E. C. Goldberg, H. H. Brongersma, and P. Bauer. Low-energy ion neutralization at surfaces: Resonant and auger processes. *Physical Review A*, Vol. 64, p. 012901, 5 2001.
- [17] Seiki Saito, Atsushi M. Ito, Arimichi Takayama, Takahiro Kenmotsu, and Hiroaki Nakamura. Hybrid simulation between molecular dynamics and binary collision approximation codes for hydrogen injection into carbon materials. Vol. 415. Elsevier B.V., 8 2011.
- [18] Lisa Ventelon, F. Willaime, Chu-Chun Fu, M. Heran, and I. Ginoux. Ab initio investigation of radiation defects in tungsten: Structure of self-interstitials and specificity of di-vacancies compared to other bcc transition metals. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 425, pp. 16–21, 6 2012.
- [19] Linfeng Zhang, Jiequn Han, Han Wang, Roberto Car, and Weinan E. Deep potential molecular dynamics: A scalable model with the accuracy of quantum mechanics. *Physical Review Letters*, Vol. 120, p. 143001, 4 2018.
- [20] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, Vol. 52, pp. 997–1000, 3 1984.
- [21] Basile F.E. Curchod, Ursula Rothlisberger, and Ivano Tavernelli. Trajectory-based nonadiabatic dynamics with time-dependent density functional theory, 5

- 2013.
- [22] Yoshiyuki Miyamoto and Hong Zhang. Electronic excitation in an ar7+ ion traversing a graphene sheet: Molecular dynamics simulations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 77, , 4 2008.
- [23] Yoshiyuki Miyamoto and Hong Zhang. Calculating interaction between a highly charged high-speed ion and a solid surface. *Physical Review B*, Vol. 77, p. 045433, 1 2008.
- [24] Yoshiyuki Miyamoto and Hong Zhang. Calculating interaction between a highly charged high-speed ion and a solid surface. *Physical Review B*, Vol. 77, p. 045433, 1 2008.
- [25] Arkady V. Krasheninnikov, Yoshiyuki Miyamoto, and David Tománek. Role of electronic excitations in ion collisions with carbon nanostructures. *Physical Review Letters*, Vol. 99, p. 016104, 7 2007.
- [26] Rainer Behrisch and Wolfgang Eckstein. *Sputtering by Particle Bombardment*, Vol. 110. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [27] D.R. Bates. Other men's flowers: Classical treatment of collisions; massey's adiabatic criterion and ionization in flames; ion-molecule reactions; bound-free and free-free transition of electrons in ambient atomic hydrogen. *Physics Reports*, Vol. 35, No. 4, pp. 305–372, 1978.
- [28] Kato Daiji, Suno Hiroya, Takako Kato, Kimura Mineo, and Tanabe Tetsuo. Single electron capture by back scattered protons from high-melting temperature metals. *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, Vol. 7, pp. 183–186, 2006.
- [29] D. Kato, T. Kenmotsu, K. Ohya, and T. Tanabe. Excited state distribution of reflected hydrogen atoms at metal surfaces – development of theoretical models. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 390-391, pp. 498–501, 6 2009.
- [30] D. Kato, T. Kenmotsu, K. Ohya, and T. Tanabe. Linear polarization of photons emitted from excited hydrogen atoms formed above metal surfaces. *Contributions to Plasma Physics*, Vol. 50, pp. 445–450, 5 2010.
- [31] Niels Bohr. The Penetration of Atomic Particles through Matter. *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-fys. Medd.*, Vol. 18, No. 8, 1948.
- [32] Gert Moliere. Theorie der streuung schneller geladener teilchen i einzelstreuung am abgeschirmten coulomb-feld 1, 1947.
- [33] J.F. Ziegler, editor. *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1 of *Stopping and Range of Ions in Matter*. Pergamon Press, August 1985.
- [34] A.M. Ito. *ICRP/GEC2022*. Sendai Japan, August (2022) HT4.00027.

- [35] Atsushi M. ITO, Arimichi TAKAYAMA, and Hiroaki NAKAMURA. Triple hybrid simulation method for tungsten fuzzy nanostructure formation. *Plasma and Fusion Research*, Vol. 13, pp. 3403061–3403061, 6 2018.
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, Vol. 136, pp. B864–B871, 11 1964.
- [37] N. David Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, Vol. 137, pp. A1441–A1443, 3 1965.
- [38] R.M. マーチン. 物質の電子状態 : 上. 丸善出版, 2025.
- [39] 常田貴夫. 密度汎関数法の基礎. 講談社, 2012.
- [40] 中井浩巳. 手で解く量子化学 II, 電子相関法・密度汎関数理論編. 丸善出版, 2024.
- [41] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, Vol. 140, pp. A1133–A1138, 11 1965.
- [42] Miguel A.L. Marques, Carsten A. Ullrich, Fernando Nogueira, Angel Rubio, Kieron Burke, and Eberhard K. U. Gross, editors. *Time-Dependent Density Functional Theory*, Vol. 706. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [43] Miguel A.L. Marques, Neepa T. Maitra, Fernando M.S. Nogueira, E.K.U. Gross, and Angel Rubio, editors. *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Vol. 837. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [44] Atsushi M. Ito, Yuto Toda, and Arimichi Takayama. Quantum electron dynamics in helium ion injection onto tungsten surfaces based on time-dependent density functional theory. *Nuclear Materials and Energy*, Vol. 42, p. 101836, 3 2025.
- [45] D M Ceperley and B J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method, 1980.
- [46] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, Vol. 23, pp. 5048–5079, 5 1981.
- [47] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, Vol. 77, pp. 3865–3868, 10 1996.
- [48] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, Vol. 48, pp. 1425–1428, 5 1982.
- [49] D. R. Hamann. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, Vol. 88, p. 085117, 8 2013.
- [50] H. F. Trotter. On the product of semi-groups of operators. *Proceedings of the American Mathematical Society*, Vol. 10, pp. 545–551, 8 1959.

-
- [51] Masuo Suzuki. Generalized trotter's formula and systematic approximants of exponential operators and inner derivations with applications to many-body problems. *Communications in Mathematical Physics*, Vol. 51, pp. 183–190, 6 1976.
- [52] Tomohiro Kubota, Naoki Watanabe, Shingo Ohtsuka, Takuya Iwasaki, Kohei Ono, Yasuroh Iriye, and Seiji Samukawa. Numerical simulation on neutral beam generation mechanism by collision of positive and negative chlorine ions with graphite surface. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 44, p. 125203, 3 2011.
- [53] Tomohiro Kubota, Naoki Watanabe, Shingo Ohtsuka, Takuya Iwasaki, Kohei Ono, Yasuroh Iriye, and Seiji Samukawa. Numerical study on electron transfer mechanism by collision of ions at graphite surface in highly efficient neutral beam generation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 45, p. 095202, 3 2012.
- [54] Tomohiro Kubota, Naoki Watanabe, Shingo Ohtsuka, Takuya Iwasaki, Kohei Ono, Yasuroh Iriye, and Seiji Samukawa. Improved numerical calculation of the generation of a neutral beam by charge transfer between chlorine ions/neutrals and a graphite surface. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 47, p. 465203, 11 2014.
- [55] M.J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M.J. Verstraete, D.R. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese. The pseudodojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, Vol. 226, pp. 39–54, 5 2018.
- [56] Ordean S. Oen and Mark T. Robinson. Computer studies of the reflection of light ions from solids. *Nuclear Instruments and Methods*, Vol. 132, pp. 647–653, 1976.
- [57] J. Lindhard and M. Scharff. Energy dissipation by ions in the kev region. *Physical Review*, Vol. 124, pp. 128–130, 10 1961.
- [58] Evgeniia Ponomareva, Eduardo Pitthan, Radek Holeňák, Jila Shams-Latifi, Glen Pádraig Kiely, Daniel Primetzhofer, and Andrea E. Sand. Local electronic excitations induced by low-velocity light ion stopping in tungsten. *Physical Review B*, Vol. 109, p. 165123, 4 2024.
- [59] V. Ya. Chumanov, Sh. Z. Izmailov, G. P. Pokhil, E. I. Sirotinin, and A. F. Tulinov. On the determination of energy losses by charged particles from the backscattered energy spectra. *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 53, pp. 51–62, 5 1979.
- [60] M. Luomajarvi. Stopping powers of some metals for 0.3–1.5 mev protons. *Radi-*

- ation Effects*, Vol. 40, pp. 173–179, 1 1979.
- [61] M.V. Moro, P.M. Wolf, B. Bruckner, F. Munnik, R. Heller, P. Bauer, and D. Primetzhofer. Experimental electronic stopping cross section of tungsten for light ions in a large energy interval. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 498, pp. 1–8, 7 2021.
- [62] Jila Shams-Latifi, Eduardo Pitthan, Philipp Mika Wolf, and Daniel Primetzhofer. Experimental electronic stopping cross-section of tungsten bulk and sputter-deposited thin films for slow protons, deuterons and helium ions. *Nuclear Materials and Energy*, Vol. 36, p. 101491, 9 2023.
- [63] E. I. Strotinin, A. F. Tulinov, A. Fiderkevich, and K. S. Shyshkin. The determination of energy losses from the spectrum of particles scattered by a thick target. *Radiation Effects*, Vol. 15, pp. 149–152, 8 1972.
- [64] E.I. Sirotinin, A.F. Tulinov, V.A. Khodyrev, and V.N. Mizgulin. Proton energy loss in solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 4, pp. 337–345, 8 1984.
- [65] International Atomic Energy Agency. IAEA Stopping Power Database. <https://nds.iaea.org/stopping>, 2026. Version 2026-01.
- [66] R.S. Bhattacharya, W. Eckstein, and H. Verbeek. Positive charge fractions of h, d, and he backscattered from solid surfaces. *Surface Science*, Vol. 93, pp. 563–581, 3 1980.
- [67] H. Verbeek, W. Eckstein, and R.S. Bhattacharya. Negative hydrogen ion formation by backscattering from solid surfaces. *Surface Science*, Vol. 95, pp. 380–390, 5 1980.
- [68] Y. K. Bae, J. R. Peterson, A. S. Schlachter, and J. W. Stearns. Observation of the metastable negative argon ion ar^- . *Physical Review Letters*, Vol. 54, pp. 789–791, 2 1985.
- [69] A. Ando, K. Tsumori, Y. Oka, O. Kaneko, Y. Takeiri, E. Asano, T. Kawamoto, R. Akiyama, and T. Kuroda. Large current negative hydrogen ion beam production. *Physics of Plasmas*, Vol. 1, pp. 2813–2815, 9 1994.
- [70] A. Heiler, N. Klose, R. Friedl, U. Fantz, and D. Vlachos. Generation of ultra-low work function surfaces by caesium and water coadsorption in view of negative hydrogen ion sources. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 43, , 5 2025.
- [71] Daniel Gall. Electron mean free path in elemental metals. *Journal of Applied*

Physics, Vol. 119, , 2 2016.

[72] 高柳和夫. 原子衝突. 朝倉書店, 2007.

[73] Ozaki Taisuke. User's manual of adpack ver. 2.2, 2011. https://www.openmx-square.org/adpack_man2.2/adpack2_2.html.

[74] Ian Morrison, D. M. Bylander, and Leonard Kleinman. Nonlocal hermitian norm-conserving vanderbilt pseudopotential. *Physical Review B*, Vol. 47, pp. 6728–6731, 3 1993.