

第一原理分子動力学法を用いたグラファイト
への水素吸蔵と炭化水素生成に関する研究

平成18年度
(2006)

古賀達也

要旨

本研究では量子力学的な分子動力学法を用いて、グラファイト材料の水素原子吸着による化学スパッタリング過程の機構を明らかにした。その経緯と概要を以下に述べる。

今日、経済発展に伴う化石資源の枯渇と環境破壊が大きな問題となっており、これらに対して新しいエネルギー資源の早期開発が必要である。実用化されている、または実現可能と考えられる多くの代替エネルギーの中で究極のエネルギー源が核融合である。しかし、その実現において最も重要である核融合炉壁材料については、耐熱・耐放射線性のふさわしい材料が未だ見つからず、またプラズマと壁との間の相互作用も十分に明らかにされていない。この問題を克服すべく、これまで数多くのプラズマと固体壁に関する理論的・実験的研究が行われてきた。その中でも固体壁表面の損傷については、原子衝突により壁面の構成原子が外に飛び出す物理過程だけでなく化学反応によっても表面が損傷されることが明らかになってきた。そして、この後者が核融合炉壁材料に大きな影響を与える可能性がこれまでの研究結果により認識されている。

化学スパッタリングは、核融合炉材料のひとつである炭素壁とプラズマ起源の水素との間で顕著に現れる。それらの相互作用は原子・分子という非常にミクロなスケールの反応であり、この詳細な過程を実験で知ることは現在の技術水準では容易ではない。一方、固体や分子のミクロな現象の研究には計算機シミュレーションが多用されている。本研究の分野では以前から物理スパッタリングの計算機シミュレーションによる研究が行われており、実験結果を十分説明できる研究成果が挙げられている。しかし、化学スパッタリングは物理スパッタリングと異なり、原子間力のみを取り扱う古典力学的な方法は不十分であり、原子間結合の切断・結合を扱う電子状態を考慮した量子力学的な取り扱いが必要である。ところが、波動（シュレディンガー）方程式が数値的にも計算できるのは水素様の原子と10原子程度の系である。そこで本研究の計算機シミュレーションでは、電子の密度汎関数理論に基づくKohn-Sham方程式を用いている。この方法により電子の量子多体系が扱えるようになるが、古典力学と比べてはるかに多くの計算量を必要とする。このため、計算機を並列に接続して分散処理を行う並列計算機（PC クラスタ）を用いた。

以前のシミュレーション研究では、損傷を受けていない平坦なグラファイト表面上では CH_2 よりさきの炭化水素が生じないことが確かめられているが、実験ではグラファイト内に取り込まれ同一グラファイト層上に付着した水素原子数がグラファイトを構成する炭素原子数に対して約50%になったとき、化学スパッタリング由来の炭化水素が観測される。このことから、水素吸蔵と化学スパッタリングに因果関係が存在すると考え本研究を行った。

計算体系としては、グラファイトを模擬材とし、そこに水素原子を順次付着させ、その際に起きる構造の変化を、まず構造最適化（エネルギー最小化）の方法により求めた。その結果、吸着された水素原子密度が上昇するにつれ、グラファイトが徐々に変形して構造が不安定となり、グラファイト一層あたりの水素原子付着率が約 50%に達したとき、炭素原子間の共有結合が切断され CH_2 が発生、その後 CH_3 からメタンの生成を起こして崩壊することが第一原理分子動力学シミュレーションにより明らかにされた。すなわち、水素吸蔵により化学スパッタリングが容易に発生して、壁材料が大きく損傷することを示した。

一方、実験では 900K の高温域で材料表面上で炭化水素の発生量増加が確かめられている。そこで本研究では次に、この温度域での化学スパッタリングの発生過程について調べる為、原子の運動を Verlet+Nose-thermostat 法で追跡して調べた。その結果、グラファイトの熱振動に伴いグラファイト表面に付着している水素原子が表面上から離脱しやすくなり、損傷を受けていないグラファイト表面上では化学スパッタリングが起きにくいことを確認した。一方で、構造最適化計算で得られたすでに表面上に CH_3 が発生した初期状態を用いた計算では、 CH_3 のグラファイトからの離脱が確認できた。このことより、化学スパッタリングは主に低温で起きる現象であり、高温では低温で発生した炭化水素が激しい熱振動により離脱することがわかった。また、 CH_3 離脱後のグラファイト表面上には大きなホールが形成されるが、このホールが他のグラファイト層の破壊を容易にし、結果としてグラファイト全体へと影響を及ぼすと考えられる。以上、本研究は化学スパッタリング現象の基礎過程を量子力学に基づき理論的に明らかにしたといえる。

本研究結果からの炉壁材料開発への提言として、水素を吸蔵させないグラファイト材料の開発が必要である。また、高温域では化学スパッタリングが起き難いことから壁材料を 1000K 程度の高温に保持することも有効な解決方法と考えられる。一方、本研究で用いられた密度汎関数法は実験データや他の経験則を必要とせず、解析理論、装置実験と並ぶ数値シミュレーションという新たな研究手法である。今後、計算機性能の向上により取り扱う計算体系がより実現象に近づき、計算機シミュレーション法が物質現象を理解する上でさらに重要な地位を占めると考えられる。

謝辞

本研究を通し、田中基彦助教授には言葉では言い表すことが出来ないほど大変お世話になりました。深く深く感謝の意を表します。そして入学当時、まだ右も左も分からなかったときに色々とお世話してくださった松岡啓介教授には大変お世話になりました。発表会の前にはお忙しい中でも私の為にお時間を作っていただき、貴重な助言を頂いたことに深く感謝いたします。また、影からいつも私のことを心配してくださり、色々な面で大変お世話になりました佐藤元泰連携研究推進センター長には、深く感謝の意を表します。本研究を無事終えることが出来たのは、ひとえに多くの先生方と議論し、貴重な助言を頂けたものであります。このような貴重な場を与えてくださいました、核融合科学研究所、そして総合研究大学院大学の皆様にも深く感謝する次第です。博士課程に進み勉強することに何も言わずひたすら私を応援し、そして経済面から支えてくれた両親にも深く感謝いたします。今度は、私が世の中に恩返しをしていく番です。これまでの多くの場での貴重な体験と知識を世の中の発展に寄与して行きたいと思います。

3. 化学スパッタリングの研究.....	54
3.1 はじめに	54
3.2 計算方法	57
3.3 結果と考察.....	58
3.3.1 水素吸蔵とグラファイト崩壊の関係	58
3.3.2 高温(900K)での挙動について	72
3.4 議論	79
3.5 結論	82
参考文献	83
4. まとめ	84
4.1 本研究で得られた結果の材料開発への応用.	84
4.2 今後の課題.....	85
4.3 本研究の総まとめ.....	85
Appendix.....	87
A. 第一原理分子動力学プログラム SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)	87
A.1 SIESTA について.....	87
A.2 プログラム構造について	87
B. Parallel Computing.....	89
B.1 PC Cluster について.....	89
B.2 本研究で用いた PC Cluster	89
C. 高速通信ソフト GAMMA(The Genoa Active Message Machine).....	92
C.1 GAMMA について	92
C.2 通信性能について.....	93
参考文献	94

序章

1.1 研究の背景

1.1.1 核融合: 究極のエネルギー源

人類の進化とともに、エネルギー資源は消費されてきた。18世紀から始まった産業革命以降、そのエネルギー資源の消費量は急激に上昇し、その量は今日の著しい経済活動の発展とともにさらに上昇し続けており、エネルギー消費の増大はとどまる所を知らない。その結果、エネルギー資源の消費による環境破壊、消費量の増加による資源の枯渇化の問題が発生してきており、環境にやさしい代替エネルギー、新エネルギーの開発の必要性が近年盛んに叫ばれるようになってきている。

1919年イギリスのRutherfordにより、 α 粒子を窒素原子に衝突させることによりプロトンと酸素原子に変換させることに成功した[1]。これが人工による原子核変換の始まりであり、原子力エネルギーにつながる最初の発見であった。1929年にRd A AtkinsonとF. G. Houtermansが太陽のエネルギー源は核融合反応であると指摘した[2]。1932年、イギリスのケンブリッジ大学キャヴェンディッシュ研究所において、CockroftとWaltonが加速器を用いてリチウムにプロトンを衝突させ、その結果、ヘリウムが発生し、それに伴いエネルギーが発生することを初めて実験的に確かめ、現在の核融合反応の原型を見出した[3]。

1950年始めに、旧ソ連で Sakharov と Tamm らにより核融合の制御方法が研究され、現在の核融合装置の標準型ともいえるトカマク型の原型を発案した[4]。1960年代になると、本格的に実験用大型核融合装置が次々と世界中で建設され始め核融合炉の実現に向け研究が進み始めた。

一般に言われている、核融合炉のエネルギー源としての特徴は

- (1) 当面の燃料として重水素は、通常の水3リットルの中に1cc含まれる。またリチウムは鉱石、硬水、海水中にある。すなわち燃料は大量に、しかも偏在せず存在する。核融合炉を構成する資源は制約がない。
- (2) 炭酸ガス等環境を悪化させる生成物がなく、また超長期にわたる廃棄物の処理・処分がない。
- (3) 炉心の暴走がなく、受動的な固有の安全性を有する。

等であり[5]、エネルギー源の基本条件には欠点をもたないまさに究極と呼ぶに相応しいものを持っている。ただし、最近の研究によれば(2)において放射化材料が発生することが知られており、廃棄処分の問題になっている。しかし、これらの多くの有効性を持っていても核融合炉の実現には、技術面において未知で困難な課題を解決しなければならない。その中でも、現在最も困難であるといわれている課題が核融合炉で使う材料の開発であり、その解決の鍵を握るひとつが図1.1に示す種々のプラズマと材料表面との相互作用[6]のメカニズムの解明であると言われている。

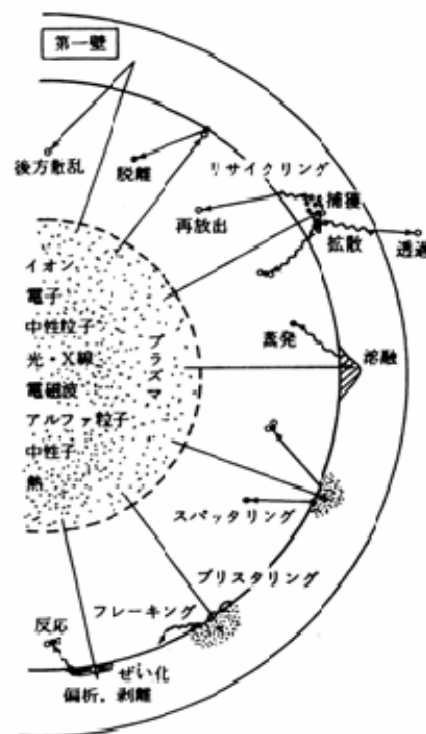


図 1.1 プラズマ-壁相互作用

1.1.2 核融合炉材料の開発

図 1.2 は、これまで行われてきた核融合装置とそれぞれに用いられたプラズマ対向壁の材質をプロットした Lawson Diagram である[7]. 横軸は中心のプラズマ温度, 縦軸は発生したプラズマ中心密度と閉じ込め時間をかけた値である. 1960 年初頭ごろは, Rosenberg や KenKnight らの実験よりタングステンなどの高い原子番号 (high-Z) で出来た材質は炭素などの低い原子番号 (low-Z) のものよりもヘリウムや水素イオンに対するスパッタリング率が非常に小さいことがわかっていた[8, 9]. そしてこれらの実験結果などの影響からと思われるが, 初期の実験ではプラズマ対向壁としてタングステン等が用いられており, 高 Z 材による輻射損失が大きく, また装置自体の性能が当時としてはあまり発達していなかったことや核融合装置を用いた研究が始まったばかりで十分に議論できるデータがそろっていないなど, ほとんど研究の進行が手探り状態であったため臨界プラズマ条件には程遠い状態であったことがわかる.

そして研究が進み, 1975 年辺りからプラズマ-壁相互作用について精力的に研究され始め, McCracken によりプラズマ-壁相互作用に関わる一連の現象について, 系統的に研究が行われ, 壁材料の表面形状および構造へ影響を与えるプラズマ-壁相互作用現象が主にスパッタリングであると報告した[10]. 1976 年, Roth らにより物理・化学スパッタリングについて本格的な研究が行われた[11]. Hawryluk らは, PLT トカマク装置を用いて炉心プラズマ中心に Gas Influx が進入することで炉心プラズマ温度が低下することを報告した[12]. これはプラズマ-壁相互作用により生じる不純物がプラズマ温度低下を引き起こす証拠であることを示したと思われる. また, 1977 年には, POST らの研究によりタングステンのような原子番号の高い元素から構成される材料 (高 Z 材) ではプラズマに与える影響が原子番号の低い元素から構成される材料 (低 Z 材) である炭素

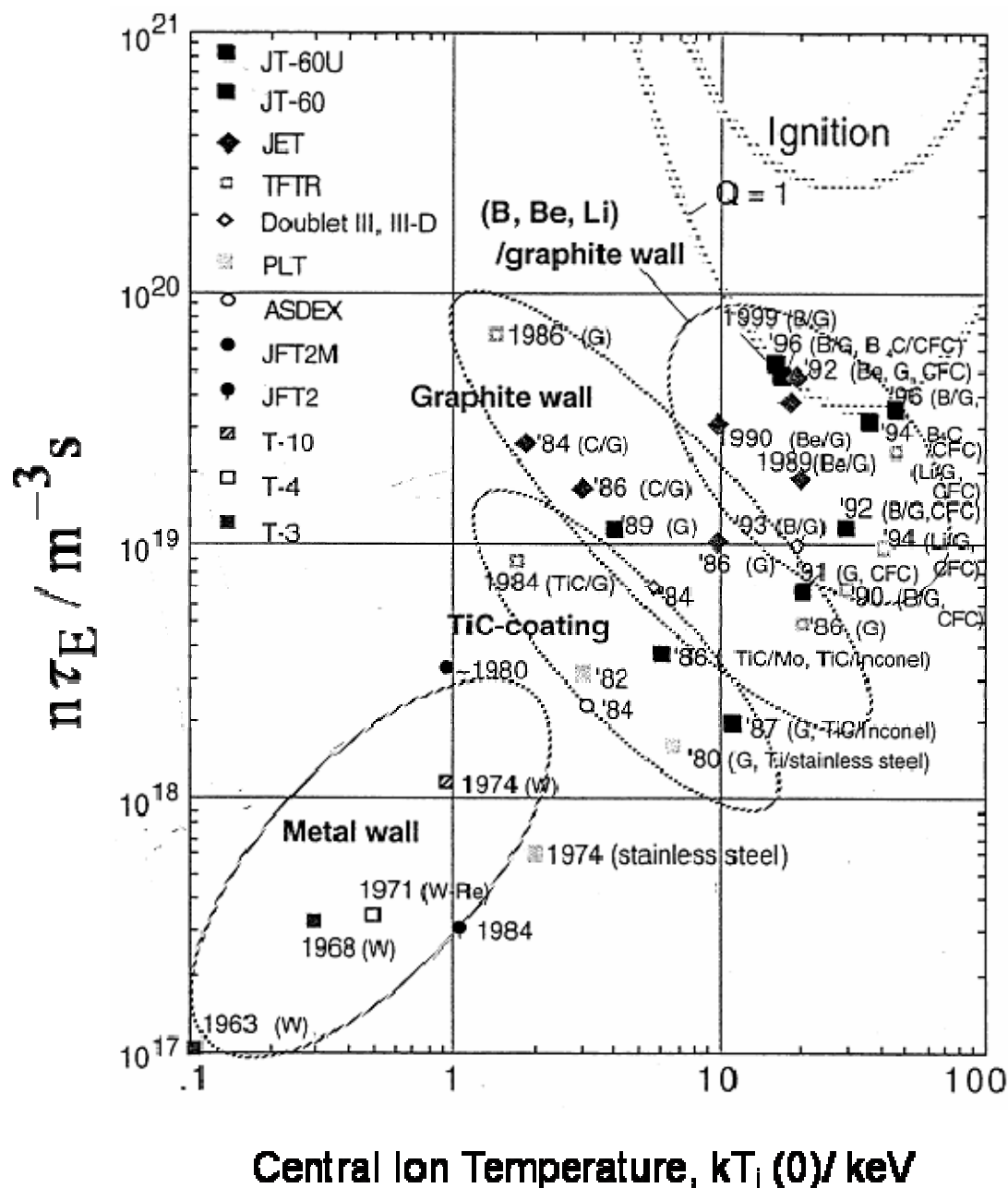


図 12 トカマク型核融合装置の中心プラズマ温度とPEM'sとの発達の歴史[7].

G : isotropic graphite, CFC : carbon fiber reinforced carbon composite,
 TiC/ : TiC pre-coating, C/ : in-situ carbonization, B/ : in-situ boronization,
 Be/ : in-situ Be evaporation, B₄C/ : B₄C conversion pre-coating

に比較して大きい事が理論的に確かめられ[13], このようなことから核融合装置に用いる材料は低Z材である炭素およびCFC(炭素複合材)等へと代わっていった. 1980年以降, ほとんどの核融合装置の材料は炭素系が主流となったが, 実験が進むにつれ, 炭素系の材料にも大きな問題が存在することが確かめられた. これらの低Z材は, 核融合反応で発生する放射性同位体であるトリチウムを材料内に取り込み易いことが確認されている. この問題に関しては, 現在, 除去方法等が研究されているが有効な手立ては見つかっていない. また, イオン照射実験において, イオン照射している間に, 通常よりも低温で炭素材の昇華が起こる, 「照射促進昇華」と呼ばれる炭素材特有の現象が確認された[14]. このようにして, 炭素材の予想を超えた損耗の激しさが浮き彫りになった. そうして 1990 年になると, タングステンの有効性の再検証が叫ばれるようになり[15], タングステンを用いた研究が再び活発になってきた. しかし, これまでの多くの研究結果からわかるように個々の材料には一長一短が存在し, 研究者によってもどの材料が適切かは意見が分かれているため, 現在では多岐にわたる材料が混在させたものが, 世界中で材料開発の研究に用いられている. 2010 年ごろから始まる ITER とよばれる世界規模のプロジェクトでも, 統一された材料ではなく炭素, CFC, ボロン, タングステンという多種の材料が複合的に用いられるものと思われる.

このように, プラズマ - 壁相互作用の全容が実験により定性的に明らかにされてきてはいるものの, それにつれ問題も新たに浮き彫りになってきた. これまでのように材料を選ぶだけでは有効な解決手段とはならず, このスパッタリングを含むプラズマ - 壁相互作用のメカニズムを知ることが今後の重要課題となる. また, どのような材料であってもプラズマ - 壁相互作用による材料の損耗は避けられない. 今後は多くの材料を用いたプラズマ - 壁相互作用の大きさを比較検討し, その影響を最小限にする材料選びが出来るようにデータベース化, および相互作用で発生する不純物を取り除く, または減らすための材料周辺技術開発が今後の重要な課題となってきている.

1.1.3 プラズマ-壁相互作用のモデリングおよび計算機シミュレーション

プラズマ - 壁相互作用の諸現象のなかでも特に化学スパッタリングが重要な影響を与える可能性が最近, Jacob らによって説かれており, モデル化が行われている[16]. また後に詳しく述べるが, Ferro らのように計算機シミュレーションによりメカニズムを解明する試みも盛んに行われており, 理論的研究も以前に増してその重要性が認識されつつある.

プラズマ - 壁相互作用の理論的な研究としては, これまで多くのモデリングやシミュレーション結果が示されてきた. 1960年, 70年代のころは計算機の性能があまり発達していなかったこともあり, 理論的研究はプラズマ - 壁相互作用のモデリングが主であり, 計算機によるシミュレーションは放射線損傷の研究が主であった. その中でも特に多くの研究が行われてきたのがスパッタリングである. しかし, 初期のころは, スパッタリング現象のメカニズムではなく, スパッタリング率を予想するなど物理スパッタリングである衝突散乱等に関するものが盛んに行われた. しかし, 個々のモデリングには仮定が多すぎるといふこと, かなり限られた現象のみしか扱えられない, 経験則で出来上がった経験式の利用で等でありあまり実用的ではなかったが, 物理スパッタリングにおいては, Sigmund が 1969 年に発表した論文の中で, 現在でもイオンのはじき出しにおいて使われる精度のよい理論式を打ち立てた[17]. 1970 年中ごろになると, プラズマ - 壁相互作用についての具体的な現象についてモデリングが盛んに行われるようになってきた. 1976 年には Conn らはマックスウェル方程式と中性原子の輸送を解くことによるエネルギー保存式とさらに実験で得られたスパッタリングデータを基にしてプラズマ自身のモデリングを行い, プラズマ - 壁相互作用の計算に使う試みを行った[18]. Baskes らは独自に開発したモデル[19]を用いてヘリウム原子を銅板に当てるシミュレ

ーションを行っている。その結果、入射エネルギーが 50keV では約 1600Å ぐらい侵入するが、銅板が損傷を受けるのはそれよりも表面に近いところであることをシミュレーションより明らかにし、また、入射エネルギーが小さいほど狭い範囲で材料の損傷が集中的に起こることを明らかにした。また、彼らの研究によると、温度が上昇するにつれ、銅板中に存在するヘリウム原子は減少して行くことが確認されている。また、同じ年の 1976 年、Oen らは、実際に計算機上で MARLOW[20]と呼ばれる計算プログラムを走らせて水素原子の衝突散乱シミュレーションを行っている。その結果、ある程度実験と一致した結果が計算機シミュレーションから得られた [21]。

このころから、多くのプラズマ-壁相互作用に関する核融合装置による実験データが得られ始めており、化学スパッタリングについてもモデリングが行われ始めた。ここで、化学スパッタリングは主に水素-炭素系において顕著に示すことが以前から知られており、また炭素材は核融合装置で用いられるものでもあるので化学スパッタリングのモデリングやシミュレーションは主にこの系に関するものが研究対象となっている。まず、Busharov らは、それまで得られた化学スパッタリングに関する研究結果と照らし合わせながら簡単な仮説とモデリングを行った[22]。彼らによると、水素が炭素材に衝突するとき、水素は炭素中に約 1000Å 程度の深さまで侵入するが、炭素材の内部では炭素原子の結合は他の炭素との結合で飽和している為、 CH_n のような化合物は形成されにくく、たとえ出来たとしても表面まで移動するとは考えづらく、 CH_4 の形成は炭素材の表面またはスパッタリング等により形成される(表面のみで生ずる)可能性があるとしている。また、Erents らは温度の関数としてメタン生成速度の簡単なモデル式をつくり、仮定が多いモデル式ではあるものの実験と一致させている[23]。一方、1980 年代になると、化学スパッタリングについての結果はさらに詳細に得られ、Roth らは、これまでの独自の実験結果を踏まえ CH_4 発生メカニズムに対して仮説を出している[24]。彼らによると CH_4 の生成は主に内部でおこなわれ、そこで出来上がった CH_4 が温度上昇

により徐々に表面に向かって移動し、やがて表面から離脱して行くと報告している。また、彼らは水素原子で飽和したグラファイト面ではC-Cボンドは切れやすくなり、その為 CH_3 や CH_4 を形成しやすくなる可能性があるとも報告している。

こうして実験、理論ともに化学スパッタリングに関して多くの結果が得られてきており、化学スパッタリングの材料崩壊への影響が大きいことが一般に認識され始めてきた。1970年代後半には、化学スパッタリングを理論的により詳細に調べるため電子状態を考慮した計算を試みる研究も行われ始めた。すでに知られているように化学反応は電子の移動など、電子の状態で決まってくる。このため、メカニズムを研究するためには電子状態を知る必要がある。しかし、電子状態を解析的に計算できるものは水素様原子のみであり、また多数の原子からなる分子などは数値的にしか解けない。さらに、これらの計算は非常に複雑で計算量も膨大であり、高速の計算機を用いて行う必要がある。しかし、この当時の計算機はまだ十分ではなく、また、多数の原子から構成される分子を効率よく計算するための計算理論も出来ていなかった為、せいぜい原子が数個程度を計算するのがやっとの状態であった。このような中、1978年、DovesiらはLCAO法と呼ばれる原子・分子の電子状態を計算する量子力学計算の一種の近似法を用いて単層グラファイト(グラフェン)について、電子状態を考慮した状態で水素原子を付着させ、グラフェンの構造変化を計算により評価した[25]。その結果、グラフェンの両面に水素原子を付着させるとグラフェンの構造がまるで椅子のように変形して行くことが確認された。そして彼らはこのことはグラファイト崩壊と関係があると結論付けた。しかし、これは単層であったため、多層構造のグラファイトではどう変わるかは示されなかった。こうして1980年中ごろまで経験則によるモデルや単純な体系を用いた計算機シミュレーションが行われてきたが、1985年、Carらはこれまで量子力学計算を行う際にもっとも計算時間がかかる行列計算について画期的な方法をあみ出した[26]。これにより量子計算の計算量が格段に減り、取り扱える電子数が飛躍的に向上し、構造

最適化や電子状態を伴う原子運動の計算を行うことが出来るようになった。これまで行われてきた実験結果に基づく数値を用いた経験則にかえて、まったく経験則を用いず純粋な理論だけで現象やメカニズムを明らかにすることが可能となった。このことが後の計算機シミュレーションが実験・理論につぐ第三の方法と呼ばれるようになる由縁のひとつとなる。この後、多くの研究者により、より高精度で大量の計算が出来るようにさらに工夫がなされ、計算機性能も飛躍的に向上してきたため、1990年代からは電子状態を含めた計算機シミュレーションが活発に行われ始めた。1994年、Jingらは経験則に基づくパラメータを用いずに計算機を用いてCVDダイヤモンドの基礎研究の中で炭素(100)と水素の化学吸着の研究を行っている[27]。また、1997年にはMengらはシリコン表面上にアセチレンを化学吸着した際のシリコン構造変化を、電子状態を含めた構造最適化計算から求めた[28]。このように、化学スパッタリングは薄膜形成技術に関係する分野でも発生し、多くの原子を利用して電子状態を計算できるようになり始めた当初は主にこの分野で盛んに行われた。1994年には、Gillanは電子状態計算を、計算処理をそれぞれのCPUと呼ばれる演算処理装置に分散処理させる並列計算機とよばれる特別な汎用計算機でシミュレーションしその有効性を説いており、今後の材料科学やその他の分野での現象機構のメカニズムの解明には重要なものとなりうると説いている[29]。またこのころ、NASAのあるプロジェクトにおいて、市販されている一般の人が使うパーソナルコンピュータを同じく低価格のネットワーク機器で接続することで、高価なスーパーコンピュータでしか出来なかった並列処理を手軽に低価格で実現するPCクラスターと呼ばれる方法が生み出された[30]。こうして、より多くの研究者に高度な計算処理環境が提供できるようになり、計算機シミュレーションは急速に拡大して行った。1990年後半になってくると、水素-グラファイト系での化学スパッタリングの研究も盛んに行われるようになり始めた。1999年、Jeloaicaらは単層グラファイトと水素原子を用いて研究を行っている。計算体系は炭素原子24個からなるグラ

ファイトの回りに水素原子 12 個をつけたコロネン(coronene)と呼ばれる多環式芳香族炭化水素であり、その上から水素原子を付着させその際の C-H の結合エネルギーを密度汎関数理論と呼ばれる量子力学計算方法で研究を行っている。その結果、グラファイトに水素が吸着する際、水素原子と炭素原子の距離が約 2Å のところにバリアーが存在し、そこを境界として 2Å 以下であると化学吸着がおこり 2Å 以上であると物理吸着がおこるということが計算結果より確認された[31]。2002 年には、Salonen らがグラファイトにシリコンをドーピングさせた場合の古典分子動力学法により、ドーピングの割合によりスパッタリング率がどう変わるかを研究している[32]。その結果、シリコンのドーピング率とともにスパッタリング率が落ちて行くことを示した。一方、この計算を量子力学計算で行ったのが 2004 年の Ferro らの研究で、彼らはボロンをドーピングさせた場合のシミュレーションを行っている[33]。その結果、ボロンをドーピングさせた場合では付着エネルギーが大きく減少したことが計算結果より示された。このことが、ドーピングさせた場合のスパッタリング率の低下につながるものと考えられる。また、Lehinen らにより多層グラファイトの研究[34]や古典力学で数千個の原子を用いて化学スパッタリングを明らかにして行く試み[35]も行われてきており、今後はより大規模な量子力学計算を含んだ研究を行っていくものと考えられる。

1.2 研究の目的

第 1.1 節で述べたように、プラズマ - 壁相互作用において多くの実験結果が得られて来ており、化学スパッタリングについて定性的に確認されてきた。その結果化学スパッタリングの影響が非常に大きいことが確認され、その影響はすべての材料に共通である。藤田によると化学スパッタリングによる損耗量は物理スパッタリング(Physical

Sputtering)の10倍にも達すると言われている[36]. 特にこれまでの研究では炭素系の材料実験が長期間行われ、得られたデータも膨大な量となり、また化学スパッタリングがもっとも顕著に現れやすい物質であることが確認されている. 図 1.1 で示したように現在、研究に使われる材料は炭素系を中心に多岐にわたっている. しかし、このことを言い換えると、今までとは全く異なる新たな物質を発見するなどしない限り、既存の材料を単にもちいるだけでは問題を解決する決定的な手段とはなりにくい. よって、これまでの研究で明らかにされている化学スパッタリングなどのプラズマ-壁相互作用の影響をどのようにして減らされるかを研究することが今後の重要な課題であることがわかる. また、より進んだ材料の諸問題の解決においてもプラズマ-壁相互作用の詳細なメカニズムを明らかにすることは重要である. 今日では核融合の分野に関わらず多くの分野でシミュレーションによるメカニズムの解明の有用性は広く認識されており、さらには計算アルゴリズムの幾度の改良および計算機の驚異的な性能の進歩から、取り扱うことができる計算体系がより実現象に近づきつつある. プラズマ-壁相互作用の実験でのメカニズム解明は現在の技術では容易ではないと考えられることから、計算機シミュレーション法が非常に有効な研究手法であると言える. 一方、これまでの研究から炭素系材料には利点が多く、炭素系を実用材料候補であると唱える研究者は現在でも多い. これまでの膨大な実験結果の有効活用という視点から、本研究では計算機シミュレーションにより炭素原子からなるグラファイトに対して化学スパッタリングのメカニズムの解明について基礎的な研究を行うこととし、グラファイト材料の今後の応用とさらには新たな材料開発の基礎となりうる研究を目指すこととした.

また、本研究ではもう一つの大きな目標として、核融合装置を用いた実験の代わりに、計算機シミュレーションという独自の視点からメカニズムや新たな知見を得ることと、そして今後の研究において計算機シミュレーションを第三の研究方法として確立すべく、研究の途中では、実験データを極力用いない方法論をとることとした. また化学ス

パッタリングは電子状態に依存する現象でもあり、今回は実験からの経験則を用いずに電子状態が計算できる密度汎関数理論に基づいた第一原理分子動力学法による計算機シミュレーションを行うこととした。この方法により化学スパッタリングの機構解明について、シミュレーション独自の視点から新しい知見を得ることができ、今後の研究方法としての計算機シミュレーションの有効性を示すことができたものとする。

1.3 本論文の構成

本論文は以下の構成をとる。まず、第2章では本研究で用いた計算手法である第一原理分子動力学法の理論的基礎について述べる。本計算手法は電子状態を含めて原子の移動を計算するため、電子状態の計算ではHohenberg-Kohnにより導かれた密度汎関数理論に基づくKohn-Sham方程式が重要な役割を果たす。そして、電子状態から原子に働く力を求めて原子の運動を決める方法をCar-Parrinell法と呼ぶ。この方法は現在の主な第一原理分子動力学法の基礎を成しており、これらの歴史を踏まえた理論の理解は重要となる。次に第3章では、第2章で述べた方法で行った化学スパッタリングのシミュレーション結果について述べる。第3章は大きく分けて2つの研究項目から成る。1つ目はグラファイトへの水素吸着とグラファイト崩壊の関係についてである。本研究により水素吸着とグラファイト崩壊には密接な関係があることがシミュレーションにより示される。2つ目には高温域でおきる現象をシミュレーションで示す。ここでは、高温域では化学スパッタリングは起きにくく、低温域で化学スパッタリングが起りやすいことを示す。また、低温域で生成された炭化水素が高温で分離しそれが表面上に移動する可能性があることを示す。これらの結果を踏まえ、第4章で本研究をまとめ、今回の結果では得られなかった今後の研究課題について述べる。本文で詳しく述べら

れなかったことで、重要なことを APPENDIX に載せる。そこではまず、第 2 章で述べた理論をもとに作られ、本研究でも用いた SIESTA と呼ばれる第一原理分子動力学プログラムについて述べる。そして、本研究で用いた計算機として、SIESTA を高速に処理させるようにした PC クラスタ (並列計算機) について述べる。また、PC クラスタの性能向上に用いた高速通信ソフト GAMMA についても述べる。

参考文献

- [1] E. Rutherford, *Philos. Mag.*, **ser. 6, v. 37**, 581 (1919).
- [2] R.d'E. Atkinson and F.G. Houtermans, *Z. Physik* **54**, 656 (1929).
- [3] J. D. Cockcroft and E. T. S. Walton, *Nature* **129**, 649(1932).
- [4] “トカマク型核融合装置の研究開発”, 原子力百科事典, 入手先 (<http://sta-atm.jst.go.jp:8080/index2.html>), (参照 2006-07-10).
- [5] “核融合研究開発の経過”, 原子力百科事典, 入手先 (<http://sta-atm.jst.go.jp:8080/index2.html>), (参照 2006-07-10).
- [6] 福田伸 その他, *機能材料*, 4月号, 5 (1986).
- [7] Y. GOTOH, '*Defect Formation and Chemical Sputtering of Graphite due to keV-Energy Hydrogen-Ion Irradiation*', Doctor's Thesis, (2000).
- [8] D. Rosenberg and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **33**, 1842 (1962).
- [9] C. E. KenKnight and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **35**, 322 (1964).
- [10] G M McCracken, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 241(1975).
- [11] J. Roth *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **63**, 222 (1976).
- [12] R. J. Hawryluk *et al.*, *Nucl. Fusion* **19**, 1307 (1979).

- [13] D. E. Post *et al.*, *At. Data Nucl. Data Tables* **20**, 397 (1977).
- [14] V. Philipps *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **111-112**, 781 (1982).
- [15] T. Tanabe *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **196-198**, 11 (1992).
- [16] W. Jacob *et al.*, "A Microscopic Model for Chemical Sputtering of Carbon", 16th International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, Portland Maine (U.S.A.), May 2004.
- [17] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
- [18] R. W. Conn and J. Kesner, *J. Nucl. Mater.* **63**, 1 (1976).
- [19] M. I. Baskes and W. D. Wilson, *J. Nucl. Mater.* **63**, 126 (1976).
- [20] Mark T. Robinson and Ian M. Torrens, *Phys. Rev.* **B 9**, 5008 (1974).
- [21] Ordean S. Oen and Mark T. Robinson, *J. Nucl. Mater.* **63**, 210 (1976).
- [22] N. P. Busharov *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **63**, 230 (1976).
- [23] S. K. Erents *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **63**, 399 (1976).
- [24] J. Roth and J. Bohdansky, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 964 (1987).
- [25] R. Dovesi *et al.*, *Surf. Sci.* **72**, 140 (1978).
- [26] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55** 2471 (1985).
- [27] Z. Jing and J. L. Whitten, *Surf. Sci.* **314**, 300 (1994).
- [28] B. Meng *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 97 (1997).
- [29] M. J. Gillan, *Future Generation Computer Systems* **10**, 213 (1994).
- [30] Beowulf.org: <http://www.beowulf.org/>
- [31] L. Jeloica and V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 157 (1999).
- [32] E. Salonen *et al.*, *Appl. Phys.* **92**. 2216 (2002).
- [33] Y. Ferro *et al.*, *Physica Scripta* **T108**, 76 (2004).
- [34] P. O. Lehtinen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187202 (2004).

- [35] S. Hamaguchi and H. Yamada, プラズマ科学シンポジウム 2005/第 2 2 回プラズマプロセッシング研究会(PSS-2005/SPP-22)プロシーディングス (2 0 0 5 年 1 月 2 6 日-2 8 日, ウィルあいち, 名古屋), 207-208 (2005).
- [36] 藤田一郎, “ 核融合装置ダイバータ板の損耗および除熱特性に関する研究 ”, 総合研究大学院大学博士論文, 18 (1997).

密度汎関数理論の基礎

2.1 導入

1926年、多電子状態の理論的取り扱いには、まずシュレディンガーにより始めて電子の量子状態の定式化が行われた[1]。しかし、この方程式で解けるのは解析的には水素様原子のみでそれ以外は数値的にしか取り扱えない。その後ダグラス・ハートリーにより多電子について注目する電子以外の電子を平均場とするハートリー近似と呼ばれる一電子近似をはじめて導入した。その後ハートリー近似はウラジミール・フォックによりパウリの排他論も取り入れたより高度な近似方法を編み出し、ハートリー・フォック近似と呼ばれている。これに電子密度関数を変数と用いて解こうと考え出されたのがホーエンバーグとコーンによる密度汎関数理論である[2]。コーンとシャムは密度汎関数理論を一電子近似であるハートリー・フォック近似に代入することに成功し、現在の量子状態計算の基礎を構築した[3]。しかし、これらはあくまで波動方程式をそのまま解くという方法であり非常に時間のかかる方法であったが、カーとパリネロにより波動関数を一種の古典的に扱うことでこの複雑な計算量を、計算精度を落とさず飛躍的に減少させることに成功した[4]。現在の量子状態計算の方法はいろいろ考え出されているが、ほとんどはこれらの近似を大元の土台となって作られている。この章ではこれらの理論について詳しく述べるとともに、実験に用いた計算方法の基礎を述べていく。

2.2 断熱近似(ボーン・オッペンハイマー近似) [5]

これからとり扱うのは電子の多体系であるが、実際の空間には電子だけでなく原子核も存在するが、Born と Oppenheimer は電子と原子核の質量の違いに注目することで量子力学計算において原子核と電子を別々に取り扱うことができることを示した。現在の多電子系における計算ではこの近似が大前提となっていて行われている。

まず系全体のハミルトニアンは

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|r_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_n \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (2.1)$$

ここで、 m は電子の質量、 $e(<0)$ は電子の電荷、 \mathbf{r}_i は i 番目の電子の座標変数、その運動量 \mathbf{p}_i は

$$\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla_i \quad (2.2)$$

で与えられる。 \hbar はプランク定数 h を 2π で割った ($h/2\pi$) を意味する。また、 \mathbf{R}_n 、 Z_n 及び M_n は n 番目の原子核の座標変数、原子番号及び質量で、 \mathbf{P}_n はその運動量

$$\mathbf{P}_n = -i\hbar\nabla_n \quad (2.3)$$

である。全体のハミルトニアンの式(2.1)の右辺において、それぞれの項は順番に、電子の運動エネルギー、電子間のクーロン相互作用エネルギー、原子核と電子間のクーロン相互作用エネルギー、原子核の運動エネルギー、原子核間のクーロン相互作用エネルギーの演算子を表す。右辺第二項及び第五項の和 Σ の前因子 $1/2$ は、相互作用について2電子の組で考えるとところを一電子単位で数え上げているため半分余分に数え上げていることになりその分を割っているのである。

いま、全体のハミルトニアンの式(2.1)に対する固有エネルギーを ε とすると、シュレディンガー方程式は

$$H\Phi = \varepsilon\Phi \quad (2.4)$$

となり、これを満たす固有関数として

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots)\phi(\mathbf{R}_1, \dots) \quad (2.5)$$

なる形の解を仮定する。ここで、 Ψ は全体のハミルトニアンの式(2.1)のうちの電子系部分のハミルトニアン

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - e^2 \sum_{i,n} \frac{Z_n}{|r_i - \mathbf{R}_n|} \quad (2.6)$$

を見たとす。ここで、電子系のエネルギー固有値 E は原子核位置に依存している。ここで、式(2.5)の波動関数に全体のハミルトニアンの式(2.1)を作用させ式(2.4)の左辺について式(2.6)を用いて計算すると、

$$\begin{aligned} H\Phi &= \Psi \left[-\sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + E(\mathbf{R}_1, \dots) + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right] \phi \\ &\quad - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} (2\nabla_n \Psi \cdot \nabla_n \phi + \phi \nabla_n^2 \Psi) \\ &= \Psi \left[E(\mathbf{R}_1, \dots) + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right] \phi \\ &\quad - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} (\Psi \nabla_n^2 \phi + 2\nabla_n \Psi \cdot \nabla_n \phi - \phi \nabla_n^2 \Psi) \end{aligned} \quad (2.7)$$

ここで、右辺第二項の括弧内は

$$\nabla_n^2(\Psi\phi) = \Psi \nabla_n^2 \phi + 2\nabla_n \Psi \cdot \nabla_n \phi - \phi \nabla_n^2 \Psi \quad (2.8)$$

という関係式があり、右辺第二項が非断熱項の非対角部分、第三項が非断熱項の対角部分である（第一項は原子核に関しての断熱項）。非断熱項は $1/M$ のオーダーであり、電子部分の $1/m$ のオーダーの数千から数万分の一の寄与しかない。ボルン-オッペンハイマー近似と断熱近似は厳密には違いがあり、非断熱項全てを無視するのがボルン-オッペンハイマー近似であり、非断熱項の非対角部分のみを無視するのが断熱近似であ

る。しかし、非断熱項の対角部分の計算も現実には大変困難であり、実際に行われることはあまりない。また、ボルン オッペンハイマー近似と断熱近似が、ほぼ同義のものとして扱われることも多い。非断熱項が関係するものとして、電子格子相互作用がある。関連する用語として、ボルン オッペンハイマーポテンシャル曲面、断熱ポテンシャル曲面（単に断熱ポテンシャル面とも言う）がある。

2.3 密度汎関数理論

2.3.1 ハートリー・フォック近似 [6]

多電子系を取り扱う研究はまず、Fock らにより行われてきた。

まず、 N 電子系のスピン軌道関数によるエネルギーの式を

$$\begin{aligned}
 E_N &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
 &= \sum_k \langle \psi_k | \hat{h} | \psi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N [\langle \psi_k \psi_l | g | \psi_k \psi_l \rangle \\
 &\quad - \langle \psi_k \psi_l | g | \psi_l \psi_k \rangle]
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \hat{H} &= \sum_{k=1}^N \hat{h}_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1, l \neq k}^N g(k, l), \\
 \hat{h}_k &= -\frac{1}{2} \Delta_k - \sum \alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad g(k, l) = \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|}
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

と置き、この変分を行う。微小変分 $\psi_k^* \rightarrow \psi_k^* + \delta\psi_k^*$, $\psi_l^* \rightarrow \psi_l^* + \delta\psi_l^*$, $k, l = 1, \dots, N$ によって $\delta\psi$ の一次の項まで残すと

$$\begin{aligned}
& \delta E \left[\left\{ \psi_k^* \right\}, \left\{ \psi_l \right\} \right] \\
&= E \left[\left\{ \psi_k^* + \delta \psi_k^* \right\}, \left\{ \psi_l + \delta \psi_l \right\} \right] - E \left[\left\{ \psi_k^* \right\}, \left\{ \psi_l \right\} \right] \\
&= \sum_k \left\langle \delta \psi_k \mid \hat{h} \mid \psi_k \right\rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{k=l=1}^N \sum_{k=l=1}^N \left[\left\langle \delta \psi_k \psi_l \mid g \mid \psi_k \psi_l \right\rangle - \left\langle \delta \psi_k \psi_l \mid g \mid \psi_l \psi_k \right\rangle \right. \\
&\quad \left. + \left\langle \psi_k \delta \psi_l \mid g \mid \psi_k \psi_l \right\rangle - \left\langle \psi_k \delta \psi_l \mid g \mid \psi_l \psi_k \right\rangle \right] + \text{c.c.} \\
&= \sum_k \left\langle \delta \psi_k \mid \hat{h} \mid \psi_k \right\rangle \\
&\quad + \sum_{k=l=1}^N \sum_{k=l=1}^N \left[\left\langle \delta \psi_k \psi_l \mid g \mid \psi_k \psi_l \right\rangle - \left\langle \delta \psi_k \psi_l \mid g \mid \psi_l \psi_k \right\rangle \right] \\
&\hspace{15em} + \text{c.c.}
\end{aligned} \tag{2.11}$$

となる. c.c.は共役複素数である. さらに

$$\begin{aligned}
\hat{J}_l(x)\psi(x) &= \int dx' |\psi_l(x')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi(x), \\
\hat{K}_l(x)\psi(x) &= \int dx' \psi_l^*(x') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi(x') \psi_l(x)
\end{aligned} \tag{2.12}$$

の関係式を用いて

$$\begin{aligned}
& \delta E \left[\left\{ \psi_k^* \right\}, \left\{ \psi_l \right\} \right] \\
&= \sum_k \left\langle \delta \psi_k \mid \hat{h} \mid \psi_k \right\rangle \\
&\quad + \sum_{k,l} \left[\left\langle \delta \psi_k \mid \hat{J}_l \mid \psi_k \right\rangle - \left\langle \delta \psi_k \mid \hat{K}_l \mid \psi_k \right\rangle \right] + \text{c.c.} \\
&= \sum_k \left\langle \delta \psi_k \mid \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} \mid \psi_k \right\rangle + \text{c.c.}
\end{aligned} \tag{2.13}$$

となる. ここでフォック演算子 \hat{F} を

$$\hat{F} \equiv \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} \tag{2.14}$$

によって定義すると, ハミルトニアン¹⁾の期待値の変分は

$$\delta E = \sum_k \left\langle \delta \psi_k \mid \hat{F} \mid \psi_k \right\rangle + \sum_k \left\langle \psi_k \mid \hat{F} \mid \delta \psi_k \right\rangle \tag{2.15}$$

が得られる. ところでスピン軌道関数は直交規格化条件

$$\langle \psi_k \mid \psi_l \rangle = \delta_{kl}, \quad k, l = 1, 2, \dots, N \tag{2.16}$$

を満たさねばならないから, この条件式の変分をとると

$$\delta \langle \psi_k \mid \psi_l \rangle = \langle \delta \psi_k \mid \psi_l \rangle + \langle \psi_k \mid \delta \psi_l \rangle = 0, \quad k, l = 1, 2, \dots, N \tag{2.17}$$

が成立しなければならないから, この条件のもとでエネルギーが停留値をとるには

式(2.17)にラグランジュの未定乗数 $-A_{kl}$ を乗じ、 k と l について和をとり式(2.15)に加えたものが0でなければならない。すなわち

$$\delta E - \sum_{k,l} A_{kl} \delta \langle \psi_k | \psi_l \rangle = 0, \quad (2.19)$$

つまり

$$\begin{aligned} \sum_k \left[\langle \delta \psi_k | \hat{F} | \psi_k \rangle - \sum_l A_{kl} \langle \delta \psi_k | \psi_l \rangle \right] \\ + \sum_k \left[\langle \psi_k | \hat{F} | \delta \psi_k \rangle - \sum_l A_{kl} \langle \psi_k | \delta \psi_l \rangle \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

が成立しなければならない。ここで第二項の $[\dots]$ 内二項目の添え字 k と l を交換する。ここで \hat{A} がエルミート演算子であると仮定すると二つの量子状態 Ψ と Φ に対して

$$\begin{aligned} \int \Phi^*(x^N) \hat{A} \Psi(x^N) dx^N &= \int (\hat{A} \Psi(x^N))^* \Phi(x^N) dx^N \\ \because x_i &= (\mathbf{r}_i, \sigma_i), \quad \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \end{aligned} \quad (2.21)$$

という関係が成り立つ。この式は左辺の被積分関数をその共役複素数に置き換えても値が変わらない。すなわち積分値は実数であることが示される。これを内積の記法で表すと

$$\langle \Phi | \hat{A} \Psi \rangle = \langle \hat{A} \Psi | \Phi \rangle \quad (2.22)$$

という関係からフォック演算子 \hat{F} がエルミート演算子であることを考慮すると、式(2.20)は

$$\begin{aligned} \sum_k \left\langle \delta \psi_k | \hat{F} \psi_k - \sum_l A_{kl} \psi_l \right\rangle + \\ + \sum_k \left[\langle \hat{F} \psi_k | \delta \psi_k \rangle - \sum_l A_{lk} \langle \psi_l | \delta \psi_k \rangle \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

に変形される。 $\delta \psi_k^*$ と $\delta \psi_k$ 、 $k=1,2,\dots,N$ とは独立であると仮定する。すなわち $\delta \psi_k^*$ が $\delta \psi_k$ の共役複素数とは無関係な変分であるとすれば、上の式が成立するには $\delta \psi_k^*$ と $\delta \psi_k$ の係数がそれぞれ0となる必要がある。これより

$$\begin{aligned}\hat{F}\psi_k &= \sum_l A_{kl}\psi_l, & k=1,2,\dots,N, \\ (\hat{F}\psi_k)^* &= \sum_l A_{lk}\psi_l^*, & k=1,2,\dots,N\end{aligned}\quad (2.24)$$

をえる。この第二式の共役複素式をつくり、第一式から偏偏差し引くと

$$0 = \sum_l (A_{kl} - A_{lk}^*) \psi_l, \quad k=1,2,\dots,N \quad (2.25)$$

となる。この右辺は線形独立な ψ_l の線形結合であるから、それが0であるためには係数が0でなければならない。これより未定乗数は

$$A_{kl} = A_{lk}^*, \quad k,l=1,2,\dots,N \quad (2.26)$$

を見出す。すなわち行列 $(A_{kl}) \equiv \Lambda$ はエルミート行列である。結局、式(2.24)は等価であり

$$\hat{F}\psi_k = \sum_l A_{kl}\psi_l, \quad k=1,2,\dots,N \quad (2.27)$$

だけ考えればよい。ここで、上式は $\{\psi_k\}$ の直交規格化条件だけ用いて得られた式であり、この上式の右辺は ψ_l の線形結合になっており、未定乗数 A_{kl} について対角かされていない。そこでエルミート行列 (A_{kl}) にユニタリー変換を行い、行列 (A_{kl}) を対角化する。エルミート行列であるから対角化できるユニタリー行列 $U \equiv (U_{mn})$ が必ず存在する。行列 (A_{kl}) は変換の公式

$$({}^tU^* \Lambda U)_{kl} = \sum_{m,n} {}^tU_{km}^* A_{mn} U_{nl} = \varepsilon_k \delta_{kl} \quad (2.28)$$

によって対角化される。ここで ${}^tU^*$ は U の複素転置行列であって、

$${}^tU^* U = U {}^tU^* = \mathbf{I}. \quad (2.29)$$

他方、スレーター行列式の要素 $\psi_k(x)$ の変換後の関数に'(ダッシュ)をつけると、ベクトル $\{\psi_l\}$ はベクトル $\{\psi'_k\}$ へ公式

$$\psi'_k(x_l) = \sum_m U_{km} \psi_m(x_l), \quad k,l=1,2,\dots,N \quad (2.30)$$

によって変換される。この N 個の返還式をスレーター行列式の行列要素とする行列 $\Psi = (\Psi_{kl}) \equiv (\psi_k(x_l))$ を導入してまとめると

$$\Psi' = U\Psi \quad (2.31)$$

である。逆変換はこの式に左から ${}^tU^*$ を乗じると、

$${}^tU^*U = U{}^tU^* = \mathbf{I}. \quad (2.32)$$

より

$$\psi_k(x_l) = \sum_m {}^tU_{km}^* \psi'_m(x_l), \quad k, l = 1, 2, \dots, N, \quad (2.33)$$

$$\Psi' = {}^tU^* \Psi$$

で与えられる。スレータ行列式は $1/\sqrt{N!}$ を除くと $\det \Psi$ で与えられるから

$$\det \Psi' = \det {}^tU^* \Psi' = \det {}^tU^* \det \Psi' \quad (2.34)$$

である。ここで正方行列の積の行列式は各行列の行列式の積に等しいことを用いている。さらに式(2.32)からわかるように、ユニタリー行列の行列式 $\det {}^tU^*$ の絶対値は 1 に等しい。絶対値にかかる未定の位相因子は期待値の計算で消えるので $\det \Psi = \det \Psi'$ としても影響はない。すなわち変換後のスレータ行列式は式

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.35)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} D_N$$

の ψ_k にダッシュを付ければよい。 $\{\psi'_k\}$ によるフォック演算子を \hat{F}' と置けば、式(2.27) は対角化された HF 方程式

$$\hat{F}' \psi'_k(x) = \varepsilon_k^\sigma \psi'_k(x) \quad (2.36)$$

となる。ここで固有値がスピン状態にも依存することを陽に示すため ε_k^σ と記してある。なお上 2 式はどちらも Hartree-Fock 方程式と呼ばれている。この式についてフォック演算子を具体的に書き下すと

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2}\Delta - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right] \psi_k(x) \\
& + \sum_{l=n}^N \int dx' |\psi_l(x')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(x) \\
& - \sum_{l=1}^N \int dx' \psi_l^*(x') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(x') \psi_l(x) = \varepsilon_k^{\sigma} \psi_k(x)
\end{aligned} \tag{2.37}$$

この式が固有値 ε_k^{σ} と固有関数 $\psi_k'(x)$ を求める Hartree-Fock 方程式である。左辺の一行目の部分はハートレー方程式と同じである。二つ積分項の和に含まれる項 ($k=l$) は互いに打ち消しあい自分自身とのクーロン相互作用の項(自己相互作用項)は現れない。フック演算子は未知関数 $\psi_l(x)$ を含むため非線形演算子であって、Hartree-Fock 方程式を解くにはつじつまの合う場(SCF)の方法が用いられる。

スピン変数を陽に書いて Hartree-Fock 方程式を書き換える。 $\psi_k(x)$ を $\varphi_{k,\sigma}(x)$ に書き換えると

$$\begin{aligned}
n(\mathbf{r}) &= \sum_{\sigma} \sum_k |\varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\sigma} n^{\sigma}(\mathbf{r}) \\
n^{\sigma}(\mathbf{r}) &= \sum_k |\varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r})|^2
\end{aligned} \tag{2.38}$$

という関係式からクーロン項は

$$\begin{aligned}
\text{クーロン項} &= \int d\mathbf{r}' \sum_{\sigma'} \sum_l |\varphi_{k,\sigma'}(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \\
&= \int d\mathbf{r}' \sum_{\sigma'} n^{\sigma'}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \\
&= \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{2.39}$$

となる。交換項はスピン並行の二電子間に現れることに注意すると次のように変形される。

$$\begin{aligned}
\text{交換項} &= -\sum_l \int dx' \psi_l^*(x') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(x') \psi_l(x) \\
&= -\sum_{\sigma'} \int d\mathbf{r}' \varphi_{k,\sigma'}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_l \varphi_{l,\sigma'}^*(\mathbf{r}') \varphi_{l,\sigma'}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{2.40}$$

においてスピン並行な $\sigma' = \sigma$ の項のみ残り、

$$= -\int d\mathbf{r}' \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_l \varphi_{l,\sigma}^*(\mathbf{r}') \varphi_{l,\sigma}(\mathbf{r}) \tag{2.41}$$

ここで,

$$n_1^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_l \varphi_{l,\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{l,\sigma}^*(\mathbf{r}') \quad (2.42)$$

を導入する. これはスピン σ 状態の密度行列と呼ばれるもので, 対角要素 ($\mathbf{r} = \mathbf{r}'$) は式 $n_1^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^\sigma(\mathbf{r})$ となり, スピン σ の一電子密度を与える. これより

$$\text{交換項} = - \int d\mathbf{r}' n_1^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}') \quad (2.43)$$

となる. まとめると Hartree-Fock 方程式は

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{n_1^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}') = \varepsilon_k^\sigma \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

という形になる. スピン状態 σ にも依存するので固有値を ε_k^σ 書き換えた.

$$\mu_X^\sigma(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' \frac{n_1^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi(\mathbf{r}') \quad (2.45)$$

で定義される $\mu_X^\sigma(\mathbf{r})$ を交換ポテンシャルという. これを用いると Hartree-Fock 方程式は最終的に

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_X^\sigma(\mathbf{r}) \right] \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_k^\sigma \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

となる.

交換エネルギー (E_X^{HF} と書く) は全エネルギー E_N の式(2.9)の右辺右端の関係式を用いて

$$\begin{aligned} E_X^{\text{HF}} &= -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_k \sum_l \iint \varphi_{k,\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{l,\sigma}^*(\mathbf{r}') \\ &\quad \times \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{l,\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= -\frac{1}{2} \sum_\sigma \iint \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left| \sum_k \varphi_{k,\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}') \right|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.48)$$

となり, ここで

$$n_X^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{n^\sigma(\mathbf{r})} \left| \sum_k \varphi_{k,\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}') \right|^2 \quad (2.49)$$

の関係式を用いて

$$E_X^{\text{HF}} = \sum_{\sigma} \int n^{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_X^{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] d\mathbf{r}' \quad (2.50)$$

の関係式が得られる. ここで $[\dots]$ の中の量

$$\varepsilon_X^{\sigma}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_X^{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.51)$$

を交換エネルギー密度という. 交換エネルギーは

$$E_X^{\text{HF}} = \sum_{\sigma} \int \varepsilon_X^{\sigma}(\mathbf{r}) n^{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.52)$$

で与えられる.

次に Hartree-Fock 方程式に左から $\varphi_{k,\sigma}^*$ を乗じて, σ と k について和をとると

$$\begin{aligned} \sum_k \varepsilon_k = \sum_k h_k + & \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \\ & \sum_{\sigma} \sum_k \mu_X^{\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{k,\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.53)$$

この式を用いて,

$$E_N^{\text{HF}} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_X^{\text{HF}} \quad (2.54)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_k |\varphi_{k,\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\sigma} n^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

の関係式より

$$\begin{aligned} E_N^{\text{HF}} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_X^{\text{HF}} \\ - \sum_{\sigma} \int \mu_X^{\sigma}(\mathbf{r}) n^{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.56)$$

が得られる.

以上により導いてきた E_N^{HF} は第一項を除いた各項は電子密度 $n^{\sigma}(\mathbf{r})$. $n^{-\sigma}(\mathbf{r})$ の汎関数である. しかし, Hartree-Fock の方法では運動に伴う電子間の相関の効果は考慮されていない. 相関効果と交換効果をまとめて交換相関効果というがこの相関交換効果を取り入れようとしたのが次に述べる密度汎関数理論であり, その後の Kohn-Sham 方程式である.

2.3.2 ホーエンバーク・コーン理論 [5]

密度汎関数理論は1964年にHohenbergとKohnにより初めて提唱されたものである。彼らの論文によると、まず、多数の電子・陽子からなるある限られた大きな空間において、その空間の外側からは一切の何らかの作用がなく、陽子は運動していない (Born-Oppenheimer approximation) と仮定してその空間に存在する N 個の中であるひとつの電子について注目してみると、その電子にはそれ自身の運動エネルギー T 、他の電子とのクーロン反発力エネルギー U 、陽子からのクーロン引力エネルギーおよびその他の電子が関わらない周りからの影響 (電場など) をあわせた外部エネルギー V に大きく分けられることができ、それらを用いて以下のハミルトニアンが成り立つ。

$$H = T + U + V \quad (2.57)$$

ここで、外部エネルギー V について空間の原点から半径方向 r に位置する微小体積当たりに受けるエネルギーの大きさを $v(r)$ 、半径 r の位置における電子の基底状態での波動関数を $\psi(r)$ とおくと T 、 U 、 V は以下のようにあらわすことができる。

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.58)$$

$$V \equiv \int v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.59)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.60)$$

ここで U は組単位の和で求められるため、電子ひとつひとつについて求めると同じ組が2つ出てきてしまうため2で割る操作が必要になり1/2がでてくる。

次に、量子力学において電子は区別をつけることができないので、 N 個の電子が存在する空間の中でどれでもいいので、ひとつの電子を原点から距離 r に見出す確率をあらわす電子密度を $n(r)$ 、そこにおける全電子に対する基底状態での波動関数を $\Psi(r)$ と

おくと, $n(\mathbf{r})$ は

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &\equiv \int \Psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{j=1}^N |\psi(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (2.61)$$

と定義することができる.

これらを用いて Hohenberg と Kohn は 2 つの密度汎関数理論の基礎となる定理を導き出した. まず一つ目は

基底状態が縮退していない(この場合であると同時に同じエネルギー値 E を持たない)場合, 外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ はあるきまった電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えるとそれぞれ一つしか決まらない.

彼らはこれを, 変分原理を用いて証明した. 変分原理とは

$\hat{H}\Psi = E\Psi$ のエネルギー固有地の最小値 E_0 はそれを与える波動関数 Ψ のときは等しくそれ以外の波動関数で与えられるエネルギー値 E' の場合は必ず大きくなる.

という原理である. まず, $v(\mathbf{r})$ とはちがう同じ電子密度 $n(\mathbf{r})$ で定義されるもう一つの外部エネルギー $v'(\mathbf{r})$ (ただし $v - v' \neq \text{constant}$), 同じ電子密度 $n(\mathbf{r})$ で定義されるもう一つの波動関数を Ψ' と仮定する. そうすると基底状態でのエネルギー最小値は

$$E' = (\Psi', H'\Psi') \quad (2.62)$$

であたえられ, 先ほどの変分原理より以下の不等式が成り立つ

$$(\Psi', H'\Psi') < (\Psi, H\Psi) \quad (2.63)$$

ここで,

$$H' = T + U + V' \quad (2.64)$$

だから

$$(\Psi, H'\Psi) = (\Psi, (H + V' - V)\Psi) \quad (2.65)$$

のように式を変形でき,

$$(\Psi, (H + V' - V)\Psi) = (\Psi, H\Psi) + (\Psi, V'\Psi) - (\Psi, V\Psi) \quad (2.66)$$

ここで

$$\begin{aligned}
 (\Psi, H\Psi) &= E \\
 (\Psi, V'\Psi) &= \int \Psi(\mathbf{r}) \int v'(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \int v'(\mathbf{r}) \int \Psi(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r} \\
 &= \int v'(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 (\Psi, V\Psi) &= \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

だから、よって最終的に以下の不等式が成立する

$$\begin{aligned}
 (\Psi', H'\Psi') &< (\Psi, H\Psi) \\
 &\quad \downarrow \\
 E' &< E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

また同様の手続きにより $n'(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ に気をつけて証明すると以下の不等式が成り立ち

$$\begin{aligned}
 (\Psi, H\Psi) &< (\Psi', H'\Psi') \\
 &\quad \downarrow \\
 E &< E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

それぞれの最終的に得られた不等式(2.68), (2.69)を両辺足し合わせると

$$E + E' < E + E' \tag{2.70}$$

という不等式が成り立ちこれは明らかにおかしい。よって彼らはこの証明により一つの電子密度 $n(\mathbf{r})$ が決まると必然的に一つの外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ と波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ が決まることを示した。これらは、最終的に基底状態に関する量はすべて電子密度 $n(\mathbf{r})$ の一意的で普遍的な汎関数であることが示された。

次に先ほどの定理より波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ は電子密度 $n(\mathbf{r})$ の関数であったので、電子の運動エネルギーとクーロンエネルギーに関しては電子密度 $n(\mathbf{r})$ だけで決まる。よって彼らはこれを以下の式で定義した。

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv (\Psi, (T+U)\Psi) \tag{2.71}$$

これと外部エネルギー $v(\mathbf{r})$ を用いて空間全体の全電子エネルギーは

$$E_v[n] \equiv \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n] \tag{2.72}$$

と定義できる。ここで彼らは次の定理を提唱した。

基底状態での電子密度 $n(\mathbf{r})$ が正確に求まると全電子エネルギー $E_v[n]$ は最小の

値をとる.

と仮定し, 第二の定理の証明を先の定理の証明に用いた変分原理から行った. まず, 試しに n' が外部エネルギー $v(r)$ もとでの基底状態の適当な別の試行波動関数 Ψ' をもちいて, $n' \geq 0$ および $\int n' dr = N$ という条件下において全電子エネルギーに関する以下の定義式に代入する.

$$\varepsilon_v[\Psi'] \equiv (\Psi', V\Psi') + (\Psi', (T+U)\Psi') \quad (2.73)$$

ここで,

$$\begin{aligned} (\Psi', V\Psi') &= \int \Psi'^* \int v(\mathbf{r}) \psi'^*(\mathbf{r}) \psi'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \Psi' d\mathbf{r} \\ &= \int v(\mathbf{r}) \int \Psi'^* \psi'^*(\mathbf{r}) \psi'(\mathbf{r}) \Psi' d\mathbf{r} d\mathbf{r} \\ &= \int v(\mathbf{r}) n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.74)$$

$$(\Psi', (T+U)\Psi') = F[n']$$

だから

$$\varepsilon_v[\Psi'] \equiv \int v(\mathbf{r}) n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n'] \quad (2.75)$$

となり, 一方, 基底状態での最小のエネルギー値 E_0 を与える波動関数を先ほど同様 $\Psi(\mathbf{r})$ とすると

$$\varepsilon_v[\Psi] \equiv \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n] \quad (2.76)$$

であり, 先ほどの変分原理より

$$\varepsilon_v[\Psi'] \geq \varepsilon_v[\Psi] \quad (2.77)$$

となり等式が成り立つのは $n' = n$ の時の場合だけであり, それ以外では大きくなることが以上より示された.

これらの定理より Hohenberg と Kohn は電子密度を用いることにより基底状態でのシュレディンガー方程式と等価であることを示した.

2.3.3 コーン・シャム方程式 [7]

1965年, Kohn と Sham により, 密度汎関数理論をより実用的に使えるように理論を作り上げた. まず, 基底状態のハミルトニアンで問題となる部分は電子の運動エネルギーの部分と電子間における量子効果を含むエネルギーの項である. そこで, Hohenberg らにより証明で定義した式を Kohn らは

$$\begin{aligned} E[n] &\equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \\ &= \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n] \end{aligned} \quad (2.78)$$

と変形し, 上式は右辺の第一項目の外部エネルギーの項と第二項目の古典的な部分である電子間のクーロン相互作用の非量子力学的な部分と残りを一まとめにした未知の量子力学的なエネルギー部分とに分離することができる. ここで, Kohn らはさらに $G[n]$ の部分に関し

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (2.79)$$

のような定義式を用いた. ここで, $T_s[n]$ は電子の電子間相互作用を含まない運動エネルギーに関する未知の汎関数で $E_{xc}[n]$ は電子同士の相互作用を考慮したエネルギーの未知の関数である. これにより

$$\begin{aligned} E[n] &= \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n] \\ &= \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[n] + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (2.80)$$

と変形できる. ここで $E[n]$ が最小となるような n を探すために変分法とよばれる方法を行う. まず,

$$\int n d\mathbf{r} = N \quad (2.81)$$

であるから

$$\int n d\mathbf{r} - N = 0 \quad (2.82)$$

という条件があらわれる. この条件式を用いて $E[n]$ が最小となるような n を探す(ラグランジュの未定乗数法). つまり,

$$\frac{\delta}{\delta n} \{E[n] - \varepsilon[\int n d\mathbf{r} - N]\} = 0 \quad (2.83)$$

の解を探すことになる。ここで ε は数学的にはラグランジュの未定乗数と呼ばれるもので、今回の場合であると考慮した電子系と接触をもった化学ポテンシャルと解釈されている。ここで、

$$E[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (2.84)$$

であったので、

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta n} \{E[n] - \varepsilon[\int n d\mathbf{r} - N]\} \\ &= \frac{\delta}{\delta n} \left\{ \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \right. \\ & \quad \left. + T_s[n] + E_{xc}[n] - \varepsilon[\int n d\mathbf{r} - N] \right\} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \varepsilon = 0 \end{aligned} \quad (2.85)$$

となり、最終的に

$$\varepsilon = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.86)$$

になる。

ここで、次に、 $\delta T_s / \delta n$ を計算するために、次のような有効ポテンシャル v_{eff} 中の一電子シュレディンガー方程式を考えこの式が解けるものと仮定する。

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right\} \psi_i = \mu_i \psi_i(\mathbf{r}) \\ & n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (2.87)$$

この方程式より得られる運動エネルギーに関しては相互作用がないため $T_s[n]$ はこの関係式より

$$\begin{aligned} T_s[n] &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \mu_i - \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.88)$$

となり,

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \sum_{i=1}^N \frac{\delta \mu_i}{\delta n(\mathbf{r})} - \int \frac{\delta v_{eff}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - v_{eff} \quad (2.89)$$

となる. ここで,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \mu_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.90)$$

の n に関する汎関数微分を行いエネルギーが極値を取るための条件を調べてみる. まず,

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &\rightarrow n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}) \\ v_{eff}(\mathbf{r}) &\rightarrow v_{eff}(\mathbf{r}) + \delta v_{eff}(\mathbf{r}) \\ \psi_i(\mathbf{r}) &\rightarrow \psi_i(\mathbf{r}) + \delta \psi_i \\ \mu_i &\rightarrow \mu_i + \delta \mu_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.91)$$

の変化をを考え, それらの一次までの変化分を調べてみると

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right] \delta \psi_i + \delta v_{eff} \psi_i = \mu_i \delta \psi_i + \delta \mu_i \psi_i \quad (2.92)$$

となり,

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) = \mu_i \quad (2.93)$$

より

$$\mu \delta \psi_i + \delta v_{eff} \psi_i = \mu_i \delta \psi_i + \delta \mu_i \psi_i \quad (2.94)$$

となる. ここで左から ψ_i^* を掛けて積分を行うと

$$\mu_i \int \psi_i^* \delta \psi_i d\mathbf{r} + \int \delta v_{eff} |\psi_i|^2 = \mu_i \int \psi_i^* \delta \psi_i d\mathbf{r} + \delta \mu_i \int |\psi_i|^2 d\mathbf{r} \quad (2.95)$$

となり, i について 1 から N まで和をとると

$$\sum_{i=1}^N \delta \mu_i = \int \delta v_{eff} n d\mathbf{r} \quad (2.96)$$

となりさきほどの式が最終的に

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} &= \sum_{i=1}^N \frac{\delta \mu_i}{\delta n(\mathbf{r})} - \int \frac{\delta v_{eff}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - v_{eff} \\ &= -v_{eff} \\ \therefore \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{eff} &= 0 \end{aligned} \quad (2.97)$$

となり、これが一電子近似におけるエネルギー極値のための条件となり、得られた関係式と

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \varepsilon = 0 \quad (2.98)$$

とを比べると

$$v_{eff} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \varepsilon \quad (2.99)$$

であり、

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \right\} \psi_i = \mu_i \psi_i(\mathbf{r}) \\ & \quad \Downarrow \\ & \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \varepsilon \right\} \psi_i = \mu_i \psi_i(\mathbf{r}) \\ & \therefore n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (2.100)$$

が最終的に得られ、結局これは一電子に関する方程式についてエネルギーを最小にするような波動方程式を導くことと同じになる。そしてこの方程式より得られた電子密度とエネルギー値 μ_i を用いて以下の式を経由し補正され系全体の正しいエネルギー E を得ることになる。

$$\begin{aligned} E = \sum_{i=1}^N \mu_i(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ + \left\{ E_{xc} - \int n \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} d\mathbf{r} \right\} + \varepsilon N \end{aligned} \quad (2.101)$$

右辺第二項は一電子方程式から得られるクーロンポテンシャルの半分余分な値を右辺第三項は余分な一電子方程式側の交換相関エネルギーを引いており右辺第四項は変分原理より得られた化学ポテンシャルを足し合わせて一電子で得られた全電子エネルギーと真の求めるエネルギー値との整合をとっている。

このようにして Kohn-Sham は多体問題を N 個の一体問題へと変換を可能にさせた。このことより計算コスト(メモリ, 計算時間等)は Hartree-Fock と同じ程度ですみ、計算アルゴリズムもたいてい同じものを利用するが、Kohn-Sham 方程式と Hartree-Fock 方

程式には大きな違いがある。

厳密な E_{xc} が求まると Kohn-Sham 方程式はシュレディンガー方程式の厳密解を与える。

厳密に求められた電子密度は、電子密度だけ正しいのであって、その波動関数までは正しくない。

E_{xc} の n に関する微分で得られる局所ポテンシャルは電子軌道に関係なく常に同じ値をとる。

2.3.4 交換相関エネルギー [7]

しかし、密度汎関数理論はそれだけでは解けず交換相関ポテンシャルと呼ばれる E_{xc} を如何にうまく解くかが Kohn-Sham 方程式の有用性を決めることになる。そこでさらに詳細に調べるため局所密度近似法(LDA)について交換相関ホールという考え方を基にして進めて行く。

2.3.4.1 密度オペレーター

E_{xc} の具体的な表記は示されていないので、さらに詳細に調べて行くため、まずすべての物理量は2体の密度行列から計算される。そこで電子間の色々な現象を調べるに当たり密度行列を解く必要がある。そこで、 N 個の電子からなる波動関数 $\gamma_N(x_1 x_2 \cdots x_N)$ を(ただし x_i は空間およびスピン共通座標 $x_i = \mathbf{r}_i s_i$)を以下の式のように N 次の密度行列 γ_N を定義する。

$$\begin{aligned} \gamma_N(x'_1 x'_2 \cdots x'_N, x_1 x_2 \cdots x_N) \\ = \int \gamma_N(x'_1 x'_2 \cdots x'_N) \gamma_N^*(x_1 x_2 \cdots x_N) \end{aligned} \quad (2.102)$$

これは、また状態を表す射影演算子であるディラック表記を用いて

$$\gamma_N = | \dots \rangle \langle \dots | \quad (2.103)$$

ともあらわすことができる。この行列表記をトレースすると

$$\text{Tr}(\gamma_N) = \int \dots \int_N dx_1 \dots dx_N = 1 \quad (2.104)$$

となり、また演算子 \hat{A} は

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\gamma_N \hat{A}) = \text{Tr}(\hat{A} \gamma_N) \quad (2.105)$$

と計算できる。

N 個かなる多体系の中からいくつかの電子を取り出した場合の電子密度行列(縮約密度行列)を

$$\begin{aligned} \gamma_p(x'_1 x'_2 \dots x'_p, x_1 x_2 \dots x_p) \\ = \binom{N}{p} \int \dots \int_N dx_{p+1} \dots dx_N \end{aligned} \quad (2.106)$$

とあらわすとすると、1 個、2 個取り出した場合の密度行列はそれぞれ

$$\begin{aligned} \gamma_1(x'_1, x_1) &= N \int \dots \int_N dx_2 \dots dx_N \\ \gamma_2(x'_1 x'_2, x_1 x_2) &= \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int_N dx_3 \dots dx_N \end{aligned} \quad (2.107)$$

とあらわすことができる。それぞれの行列のトレースを行うと

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\gamma_1) &= N \\ \text{Tr}(\gamma_2) &= \frac{N(N-1)}{2} \end{aligned} \quad (2.108)$$

となり γ_1 および γ_2 はそれぞれ半正値エルミート行列であり、

$$\begin{aligned} \int \gamma_1(x'_1, x_1) \phi_i(x_1) dx_1 &= n_i \phi_i(x'_1) \\ \int \gamma_2(x'_1 x'_2, x_1 x_2) \theta_i(x_1, x_2) dx_1 dx_2 &= g_i \theta_i(x'_1, x'_2) \end{aligned} \quad (2.109)$$

と対角化を行うことができる。ここで、 ϕ_i は固有スピン軌道であり、 θ_i は固有スピンジェミナルである。固有値 n_i および g_i はそれぞれ軌道およびジェミナルの占有数と呼ばれており、

$$\begin{aligned} \sum_i n_i &= N \\ \sum_i g_i &= \frac{N(N-1)}{2} \\ \therefore 0 \leq n, g \leq 1 \end{aligned} \quad (2.110)$$

であり, 以上より以下の関係式が得られる.

$$\begin{aligned} \hat{\gamma}_1 &= \sum_i n_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \\ \hat{\gamma}_2 &= \sum_i g_i |\theta_i\rangle\langle\theta_i| \end{aligned} \quad (2.111)$$

調べるべき物理量の多くはスピン変数に関係ないので, さきにスピンについて積分すると

$$\begin{aligned} \rho_1(r'_1, r_1) &= \int \gamma_1(r'_1 s_1, r_1 s_1) ds_1 \\ \rho_2(r'_1 r'_2, r_1 r_2) &= \iint \gamma_2(x'_1 s_1, x'_2 s_2, x_1 s_1, x_2 s_2) ds_1 ds_2 \end{aligned} \quad (2.112)$$

となり ρ_1, ρ_2 はスピン依存しない密度演算子になるが, スピンの情報 s は ρ の中に

$$\begin{aligned} \rho_1^s(r'_1, r_1) &= \gamma_1(r'_1 s_1, r_1 s_1) \\ \rho_1(r'_1, r_1) &= \rho_1^\alpha(r'_1, r_1) + \rho_1^\beta(r'_1, r_1) \end{aligned} \quad (2.113)$$

となって埋もれて持っている. そして, スピンに左右されない演算子 ρ を用いて

$$\begin{aligned} \langle O_1 \rangle &= \text{Tr}(O_1 \rho_1) = \int O_1(r_1) \rho_1(r'_1, r_1) \Big|_{r_1=r'_1} dr'_1 \\ \langle O_2 \rangle &= \text{Tr}(O_2 \rho_2) = \iint O_2(r_1 r_2) \rho_2(r'_1 r'_2, r_1 r_2) \Big|_{\substack{r_1=r'_1 \\ r_2=r'_2}} dr'_1 dr'_2 \end{aligned} \quad (2.114)$$

と観測対象となる期待値が計算できる. またさきほどの

$$\begin{aligned} \gamma_1(x'_1, x_1) &= N \int \cdots \int_N \int_N^* dx_2 \cdots dx_N \\ \gamma_2(x'_1 x'_2, x_1 x_2) &= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int_N \int_N^* dx_3 \cdots dx_N \end{aligned} \quad (2.115)$$

は, それぞれの密度行列は一つまたは2つの電子の組み合わせの個数とを掛け合わせているので

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = \frac{2}{N-1} \int \gamma_2(x'_1 x_2, x_1 x_2) dx_2 \quad (2.116)$$

という関係ができる. よって

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \rho_1(r, r) \\ &= \frac{2}{N-1} \int \rho_2(r, r') dr' \\ \therefore \rho_2(r, r') &= \rho_2(r, r', r, r') \end{aligned} \quad (2.117)$$

であるので、結局、波動関数に関するハミルトニアンは2電子密度演算子を用いて

$$E = \langle H \rangle = \text{Tr}(H\rho_2) = E(\rho_2) \quad (2.118)$$

となる。すなわち全エネルギーは2電子密度演算子によってあらわされることになる。

2.3.4.2 電子間相互作用

得られた2体の電子密度 $\rho_2(r, r')$ をさらに具体的に調べるため

$$\rho_2(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + h(r_1, r_2)] \quad (2.119)$$

変形する。ここで導入した $h(r_1, r_2)$ は2つの電子の組の相関関数をあらわしている。そ

うすると2つの電子間の相互作用エネルギーは

$$\begin{aligned} E_{ee} &= \iint \frac{1}{|r_1 - r_2|} \frac{1}{2} \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + h(r_1, r_2)] dr_1 dr_2 \\ &= J[p] + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_1) \rho(r_2) h(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\ &= J[p] + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_1) \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (2.120)$$

となる。 $\rho_{xc}(r_1, r_2) = \rho(r_2) h(r_1, r_2)$ は位置 r_1 における相関交換ホールと呼ばれるもので

$$\begin{aligned} \rho(r_1) &= \frac{2}{N-1} \int \rho_2(r_1, r_2) dr_2 \\ &= \frac{2}{N-1} \int \frac{1}{2} \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + h(r_1, r_2)] dr_2 \\ &= \frac{1}{N-1} \rho(r_1) [\int \rho(r_2) dr_2 + \int \rho(r_2) h(r_1, r_2) dr_2] \\ (N-1)\rho(r_1) &= \rho(r_1) [N + \int \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_2] \end{aligned} \quad (2.121)$$

であるので

$$\int \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (2.122)$$

という関係式が得られ、これを総和則(sum rule)と呼ぶ。この法則により位置 r_1 に存在

する電子の周りには仮想的に正電荷を持った電子が見える現象であることを示しており

りこれを正孔(Positive Hole)という。

2.3.4.3 単行列波動関数

ここで, $h(r_1, r_2)$ について調べてみる. まず波動関数について一次のスレータ行列を

$$^S = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\rangle \quad (2.123)$$

とおくとさきほど定義した縮約密度行列は

$$\begin{aligned} \gamma_1(x'_1, x_1) &= \int ^S(x'_1, \dots) ^{S*}(x'_1, \dots) dx_2 \cdots dx_N \\ \gamma_1(x'_1, x_1) &= \sum \chi_i(x'_1) \chi_i^*(x_1) \\ \therefore \gamma_2(x'_1 x'_2, x_1 x_2) &= \frac{1}{2} [\gamma_1(x'_1, x_1) \gamma_1(x'_2, x_2) \\ &\quad - \gamma_1(x'_1, x_2) \gamma_1(x'_2, x_1)] \end{aligned} \quad (2.124)$$

とあらわすことができ, これを用いて

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\chi_i(r)|^2 \quad (2.125)$$

二電子間の相関関数は

$$\rho_2(r_1 r_2, r_1 r_2) = \frac{1}{2} [\rho(r_1) \rho(r_2) - \rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1)] \quad (2.126)$$

となりスピンの注意して

$$\rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1) = \rho_1^\alpha(r_1, r_2) \rho_1^\alpha(r_2, r_1) + \rho_1^\beta(r_1, r_2) \rho_1^\beta(r_2, r_1) \quad (2.127)$$

となり最終的に

$$h(r_1, r_2) = -\frac{\rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1)}{\rho_1(r_1) \rho_1(r_2)} \quad (2.128)$$

となる. また $\rho_{xc}(r_1, r_2) = \rho(r_2) h(r_1, r_2)$ だからこれは前と同様に

$$\begin{aligned}
& \int \rho(r_2) h(r_1, r_2) dr_2 \\
&= - \int \rho(r_2) \frac{\rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1)}{\rho(r_1) \rho(r_2)} dr_2 \\
&= - \frac{1}{\rho(r_1)} \int \rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1) dr_2 \\
&= - \frac{1}{\rho(r_1)} \int \sum_{ij} \chi_i(x'_1) \chi_i^*(x_2) \chi_j(x_2) \chi_j^*(x_1) dr_2 \quad (2.129) \\
&= - \frac{1}{\rho(r_1)} \sum_{ij} \chi_i(x'_1) \chi_i^*(x_1) \\
&= - \frac{1}{\rho(r_1)} \rho(r_1) = -1
\end{aligned}$$

と総和則が成り立ち、スレータ行列による交換相関ホールは総和則を満たすことがわかる。

2.3.4.4 コーン・シャム方程式での交換相関エネルギー(局所密度近似: LDA)

実際にこれらの関係式を Kohn-Sham 方程式に当てはめることにしてみる。まず Kohn-Sham 方程式の交換相関エネルギー E_{xc} は真のエネルギー T から古典的な運動エネルギー T_s を除いたものと真の電子間の相互作用エネルギー V_{ee} から古典的なクーロン相互作用エネルギー J を除いたものを足し合わせた式

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.130)$$

で定義されている。ここで、この式に関して、電子間相互作用の有無を切り替えるようにするスケールパラメータ λ ($0 \leq \lambda \leq 1$) を導入する。 $\lambda = 0$ のときは相互作用が完全にないときで、 $\lambda = 1$ のときは相互作用が完全にある状態にする。これにより Hohenberg-Kohn 理論から v 表示可能な相互作用のない電子密度 ρ について

$$\begin{aligned}
F_{\lambda=1}[\rho] &= F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\
F_{\lambda=0}[\rho] &= T_s[\rho]
\end{aligned} \quad (2.131)$$

がえられる。これを用いて

$$\begin{aligned}
E_{xc}[\rho] &= (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \\
&= F_{\lambda=1}[\rho] - F_{\lambda=0}[\rho] - J[\rho] \\
&= \int_0^1 d\lambda \frac{F_{\lambda}[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho]
\end{aligned} \quad (2.132)$$

この未知の偏差より最終的に

$$\frac{F_\lambda[\rho]}{\partial\lambda} = \langle \Psi^\lambda | V_{ee} | \Psi^\lambda \rangle \quad (2.133)$$

を得る. これより

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int_0^1 d\lambda \langle \Psi^\lambda | V_{ee} | \Psi^\lambda \rangle - J[\rho] \\ &= \iint_{r_{12}} \frac{1}{2} \bar{\rho}_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2 - J[\rho] \end{aligned} \quad (2.134)$$

ここで, 平均相関関数 $\bar{h}(r_1, r_2)$ は

$$\int_0^1 d\lambda \rho_2^\lambda(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + \bar{h}(r_1, r_2)] \quad (2.135)$$

という関係式が成り立つので

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \frac{1}{2} \iint_{r_{12}} \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\ &= \frac{1}{2} \iint_{r_{12}} \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\ &\because \bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) \equiv \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2) \end{aligned} \quad (2.136)$$

という式が得られる. なお電子間の平均相関関数には

$$\bar{h}(r_1, r_2) = \bar{h}(r_2, r_1) \quad (2.137)$$

という特性を持っている. $\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2)$ はまた

$$\int \bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = \int \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2) dr_2 = 1 \quad (2.138)$$

と, 総和則が成り立っている.

電子は, 周りからの作用が半径方向から影響を受ける. そのため, 交換相関エネルギーは $\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2)$ だけしか影響を持たないため, 球面状になって平均的に存在することを示す平均電子密度 $\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2)$ を面積分してやる (spherically averaged exchange-correlation hole).

$$\begin{aligned} \rho_{xc}^{SA}(r, s) &= \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \bar{\rho}_{xc}(r, r') dr' \\ &\because \{\Omega : |r - r'| = s\} \end{aligned} \quad (2.139)$$

とおく. これはまた

$$4\pi \int s^2 ds \rho_{xc}^{SA}(r, s) = -1 \quad (2.140)$$

と総和則を満たす.

以上より最終的に交換相関エネルギーは

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int dr \rho(r) \int_0^\infty 4\pi s^2 ds \rho_{xc}^{SA}(r, s) \quad (2.141)$$

という形になる.

次に ρ_{xc} は交換と相関の寄与に分解することができ, すべての上下スピンの完全に対になった場合の電子密度に対する交換ホールを

$$\rho_x(r_1, r_2) = -\frac{1}{2} \frac{|\rho_1(r_1, r_2)|^2}{\rho(r_1)} \quad (2.142)$$

と定義され,

$$\int \rho_x(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (2.143)$$

と総和則が成り立つ. 相関ホールは交換ホール ρ_x との和

$$\bar{\rho}_{xc}(r_1, r) = \rho_x(r_1, r_2) + \rho_c(r_1, r_2) \quad (2.144)$$

であると仮定すると

$$\int \rho_c(r_1, r_2) dr_2 = 0 \quad (2.145)$$

となり, 交換エネルギーは単位電荷を含む電荷分布と全電子系とのクーロン相互作用エネルギーと等しく, 相関エネルギーは電気的に中性な電荷分布と全電子系との相互作用ということになる.

Kohn-Sham 方程式で定義される局所密度近似は

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.146)$$

であり,

$$\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) = \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2) \quad (2.147)$$

と対応し

$$\rho_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1) \bar{h}_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|; \rho(\mathbf{r}_1)) \quad (2.148)$$

となる。 $\bar{h}_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|; \rho)$ は密度 ρ の相互作用を持つ一様な電子ガスに対する λ で平均化した 2 電子間の相関関数である。近似なしの式

$$\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) = \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2) \quad (2.149)$$

には密度因子 $\rho(r_2)$ があらわれるが

$$\rho_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1) \bar{h}_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|; \rho(\mathbf{r}_1)) \quad (2.150)$$

では $\rho(\mathbf{r}_1)$ となっている。 ρ_{xc}^{LDA} は式

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}_1)) = \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} \rho_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (2.151)$$

を經由して LDA の交換相関エネルギーを決定する。なお LDA は全エネルギーの計算に対してはかなりよい近似なっているといわれている。それは総和則

$$\int \rho_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (2.152)$$

を満たすことによるためであるといわれている。

2.4 数値計算

系の全エネルギー E_{total} は、密度汎関数理論により、原子座標 $\{r\}$ と電子の波動関数 $\{\psi_i\}$ の汎関数で表される。第一原理分子動力学法では、原子の動きの度毎に電子系は速やかに最安定配置に収束すると考える（断熱近似）。従って、固定した $\{r\}$ について E_{total} を最小にする $\{\psi_i\}$ のセットを求める計算を行えばよい（これが正しい電子状態であることは密度汎関数理論により保証される）。この最小化計算を高速化する計算技術が Car-Parrinello 法や共役勾配法である。

2.4.1 セルフコンシステントな場 [8]

Kohn-Sham 方程式を規格直行条件の下で解くことによって基底状態を与える一電子波動関数が得られる。一電子波動関数を基底関数で近似するかということはこれまで述べてきたとおりであるが、ここでは波動関数を解くに当たりよく使われる数値的なテクニックである Self-Consistent Field(SCF: 自己無撞着場)法の実際のアプローチについて述べる。

Kohn-Sham 方程式は

$$\begin{aligned} \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) + V_{KS}[\rho] \right] \Psi_i &= \varepsilon \Psi_i \\ V_{KS} &\equiv V_H[\rho] + \left(\varepsilon_{XC}[\rho] + \frac{\partial \varepsilon_{XC}[\rho]}{\partial \rho} \right) + v_{XC} \end{aligned} \quad (2.153)$$

また、一電子波動関数は規格直交条件を満たす条件がある。

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.154)$$

Kohn-Sham 方程式は固有値問題であるが、 V_{KS} という非線形項を含んでいる。 V_{KS} 中の Hartree ポテンシャル V_H は Poisson 方程式

$$\nabla^2 V_H = -4\pi\rho \quad (2.155)$$

を解くことによって得られ、Kohn-Sham ポテンシャル V_{KS} は ε_{XC} 内の ρ を代入することで解くことにより得られる。密度汎関数法は

$$\begin{aligned} \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) + V_{KS}[\rho] \right] \Psi_i &= \varepsilon \Psi_i \\ V_{KS} &\equiv V_H[\rho] + \left(\varepsilon_{XC}[\rho] + \frac{\partial \varepsilon_{XC}[\rho]}{\partial \rho} \right) + v_{XC} \end{aligned} \quad (2.156)$$

を交互に解いて行くことで最終的に基底状態のエネルギーを求めて行くことになるが、この際に計算により得られた解が計算を行う前に用意したエネルギー値との差があらかじめ与えられた条件値よりも低くなるまでこの操作を繰り返すのを行うこの方法が自己無撞着場法(Self-Consistent Field: SCF)法と呼ばれている方法で現在の量子力学計算においては一般に使われる方法である。なお最初に用意されたエネルギー値は必ず

しもその系における最小値を示しているわけではない。図 2.1 に SCF 法の具体的な流れを示す。またこの方法により得られた解を SCF 解とよびこの SCF 解が系の基底状態を表すことになる。

しかし、SCF 法にはいくつかの問題があり、その一つに固有値問題がある。Kohn-Sham 方程式で計算される一電子方程式はどのような基底関数を用いても最終的には

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \varepsilon_i \mathbf{c} \quad (2.157)$$

を解く問題へと帰着されることになる。ここで \mathbf{H} は Hamiltonian マトリックス、 \mathbf{c} は平面波基底法あるいは Gauss 基底法ならば用いる基底関数に関する係数のセット、実空間法ならば空間グリッド上の一電子波動関数値のセットである。この Hamiltonian マトリックス単原子などの単純な系でなければ 1000×1000 以上の大規模行列になることが一般的であり、特に実空間法においては例外なく大規模マトリックスとなる。大規模な問題に対して用いる行列の数値計算法によっては、計算量はさらに膨大な量になりうることもあり、実用的な計算ができなくなる。その上使用する計算機のメモリーも膨大に消費してしまう恐れもある。二つ目には計算の不安定性の問題がある。Kohn-Sham 方程式で使われるメインの 2 式を交互に解いた場合電子密度、ポテンシャルの変化が大きい場合、解の振動(発散)が起こり SCF 解に収束しない事態が起こる。この問題は Charge sloshing と呼ばれ、現在用いられているこの抑制する為の解決方法は SCF 法を行うごとに電荷、またはポテンシャルを過去に得られた結果と新たに得られた結果とを混合することである。電荷密度の場合

$$\rho_{KS}^{(1+m)} = (1 - \alpha)\rho_{in}^{(m)} + \alpha\rho_{out}^{(m)} \quad (2.158)$$

を用いる。ここで、 α は混合パラメータである。この式を Potential mixing と呼ばれており、 α を小さくとればその分発散は抑えられるが逆に計算時間がかかってしまう。これらの問題をこれらの問題について改善させる方法は現在いろいろ開発が行われてきて

おり、メモリーに関して大きな改善を示したのが次にあげる Car-Parrinello 法と呼ばれる方法である。

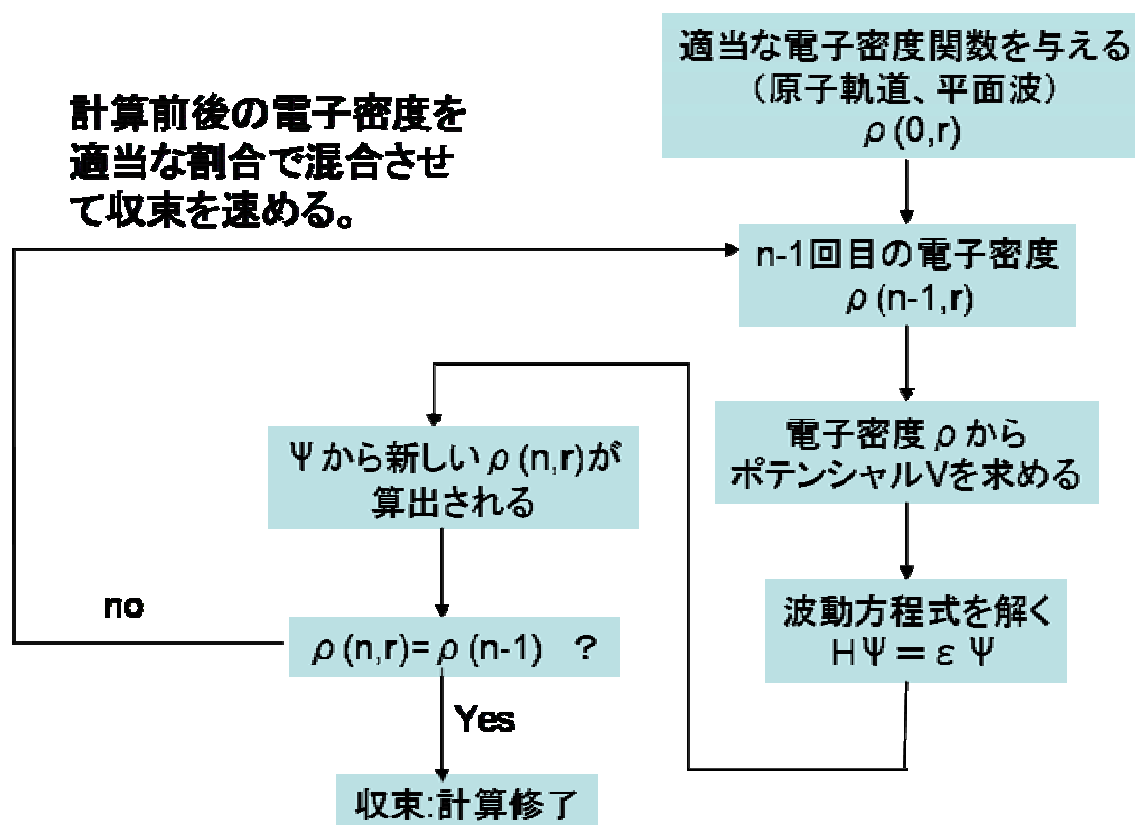


図 2.1 SCF計算のフローチャート

2.4.2 カー・パリネロ法[6]

密度汎関数理論では Born-Oppenheimer 近似のもとで、与えられた原子系について、原子配置 $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ のつくる外場のなかで 1 電子問題に還元された Kohn-Sham 方程式を解き、基底状態の電子軌道 $\{\phi_{i,\sigma}\}$ を求めて、系の全エネルギーを計算する。全エネルギー

は、基底状態から離れていれば電子軌道 $\{\varphi_{i,\sigma}\}$ にも依存するから、これを $E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}]$ とかくと、 $E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}]$ は電子軌道 $\{\varphi_{i,\sigma}\}$ と原子配置 $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ を座標とする超曲面を描くことになる。 $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ を指定したとき、切り口の曲面の極小点は指定した原子配置の基底状態に対応し、全エネルギーの値は原子配置 $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ だけで決まる。このときの全エネルギー $E_{\text{BO}}\{\mathbf{R}_\alpha\}$ と書き BO 曲面と呼ぶことにする。 $E_{\text{BO}}\{\mathbf{R}_\alpha\}$ は、これを原子配置 $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ の関数と見ると、図 2.2 に示すように、超曲面 $E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}]$ の極小点を連ねた集合を形成する。この集合を $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ の関数と見たとき値が極小となる点が最も安定な原子構造を与える、こうして BO 近似の元で安定な原子構造が求められる。

有限温度で原子が基底状態を保ちながら追従することができるならば、系の全エネルギーは BO 曲面 $E_{\text{BO}}\{\mathbf{R}_\alpha\}$ の近傍の値を持続的に取り続けていくはずである。

この()安定構造を求める問題と、()ダイナミックスを追従する方法として、Car と Parrinello は電子の波動関数に古典力学の自由度を与え、原子の運動とともに波動関数の時間変化を記述する運動方程式を提案した。この Car-Parrinello 法では、Kohn-Sham 方程式の固有値問題を SCF 法で解くという計算負荷の大きい部分を避けて、古典力学系の molecular Dynamics 法のレベルまで飛躍的に近づけようとしたもので、もともとは()の為に開発が行われた。

まずイオンと電子からなる系を考える。イオンの作る外場は擬ポテンシャルで与えることにする。イオン配置 $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ を与える電子系の基底状態の全エネルギー $E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}]$ はイオン間のクーロン斥力項を含めて次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}] &= \sum_{i,\sigma} \int \varphi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &+ \int V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{XC}}[n] \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}
 \end{aligned} \tag{2.159}$$

第一項は荷電子の運動エネルギー、 V^{ext} はイオンの擬ポテンシャルの作る電場のポテン

シャルである。価電子の密度を

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n^{\sigma}, \quad n^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \quad (2.160)$$

とおく。和は荷電子の占める原子軌道についての和である。全エネルギー $E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}]$ はこの電子密度を通して原子軌道関数 $\{\varphi_{i,\sigma}\}$ の汎関数である。基底状態のエネルギー $E_{\text{BO}}\{\mathbf{R}_{\alpha}\}$ は $\{\varphi_{i,\sigma}\}$ について $E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}]$ の極小値として次式で与えられる。

$$E_{\text{BO}}\{\mathbf{R}_{\alpha}\} = \min_{\{\psi\}} E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}] \quad (2.161)$$

ここで、原子軌道関数 $\{\varphi_{i,\sigma}\}$ を古典自由度(いわゆる量子効果を伴わない古典粒子)とみなし、一般化座標 $(\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\})$ の力学系のラグランジアンを次の式で導入する。

$$L = \sum_{i,\sigma} \frac{1}{2} \mu |\dot{\varphi}_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}] \\ + \sum_{k,\sigma'} \sum_{k',\sigma'} \varepsilon_{kk'}^{\sigma\sigma'} \left(\int \varphi_{k,\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k',\sigma'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'} \right) \quad (2.162)$$

第一項は座標 $\varphi_{i,\sigma}$ の一般化速度 $\dot{\varphi}_{i,\sigma}$ に対応する運動エネルギーであって、 μ は質量にあたるパラメータである。第二項はイオンの運動エネルギー、第三項と第四項はラグランジュの未定乗数 ε を求めるために導入されたものである。ラグランジュ方程式はラグランジアンに変分原理を適用すると導かれる。その際、軌道関数には汎関数微分が現れる。すなわち

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\delta L}{\delta \dot{\varphi}_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}, t)} \right) = \mu \dot{\varphi}_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t), \quad (2.163) \\ \frac{\delta L}{\delta \varphi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}, t)} = - \frac{\delta E}{\delta \varphi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_{k',\sigma'} \varepsilon_{ik'}^{\sigma\sigma'} \varphi_{k',\sigma'}^*(\mathbf{r}, t)$$

を用いると軌道関数について

$$\mu \ddot{\varphi}_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) = -\hat{H} \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) + \sum_{k',\sigma'} \varepsilon_{ik'}^{\sigma\sigma'} \varphi_{k',\sigma'}(\mathbf{r}, t) \quad (2.164)$$

が得られる。ここでハミルトニアン \hat{H} は

$$\hat{H}^{\text{DFT}} = -\frac{1}{2}\Delta + V^{\text{ext}} + V^{\mathbf{H}} + \mu_{\text{XC}}^{\sigma} \quad (2.165)$$

で与えられる密度汎関数のハミルトニアンである。イオンについては

$$M_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}(t)} \quad (2.166)$$

で与えられる。この上二つの式が Car-Parrinello 法の運動方程式である。

軌道関数に関してはユニタリー変換で対角化し、変換後の軌道関数に同じ記号を使うと

$$\mu \ddot{\varphi}_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) = -\hat{H} \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_i^{\sigma} \varphi_{i,\sigma} \quad (2.167)$$

となり、 $\varphi_{i,\sigma}$ の時間変化は右辺 $\varepsilon_i^{\sigma} - \hat{H}$ の符号の正負に支配される。上式の右辺が 0 のとき方程式は Kohn-Sham 方程式となり、もしある時刻に $\dot{\varphi}_{i,\sigma} = 0$ となりかつ速度 $\dot{\varphi}_{i,\sigma}$ が十分小さいならば、全エネルギーは BO 曲面の近傍から揺らぐように時間変化することが考えられる。また、方程式が対角化されていなくても BO 曲面の近傍で揺らぐ状況が考えられる。Car-Parrinello 法はこの揺らぎの振幅を常に小さくすることが有効性の向上につながる。

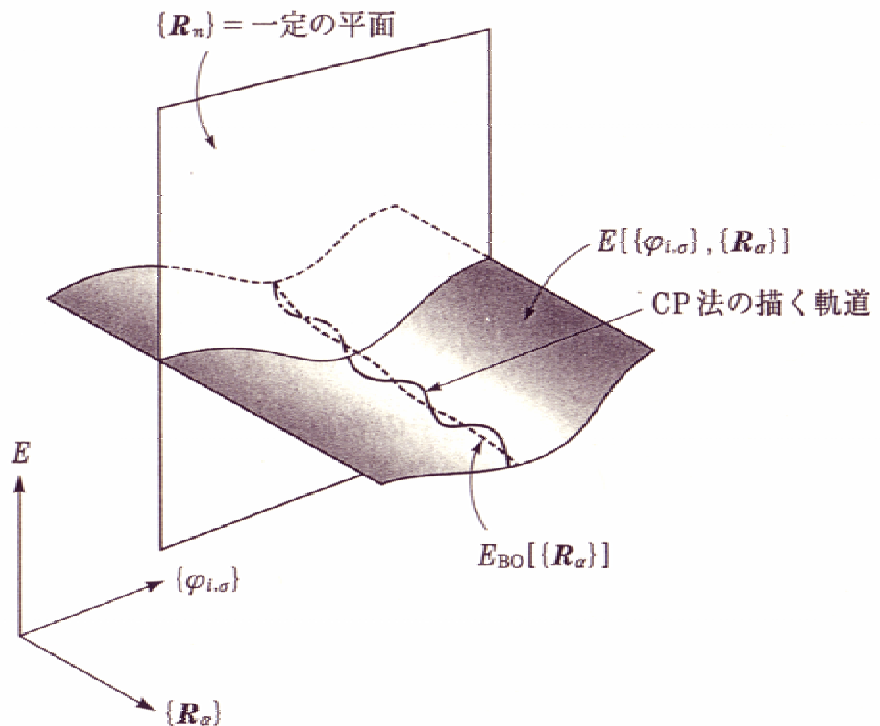


図 2.2 エネルギー超曲面 $E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}]$ の模式

2.4.3 共役勾配法 (Conjugate Gradient Method) [9]

オリジナルな Car-Parrinello 法と比較して最近、より高性能な行列演算の手法が開発されてきている。その中の一つで本研究でも用いられている方法が共役勾配法である。

まず、 N 次元空間のある点 \mathbf{P} において、関数 $f(\mathbf{P})$ だけでなく、勾配(1階偏導関数のベクトル) $\nabla f(\mathbf{P})$ も計算できる場合において、勾配の情報を用いることの有効性を示す。

まず、関数 f が以下の式のような2次形式で大まかに近似できるとする。

$$f(x) \approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} \quad (2.168)$$

すると、 $L \times L$ のヘッセ行列 \mathbf{A} において、反復による行列の最小値を求めるには、

$$\mathbf{P}^{(n+1)} = \mathbf{P}^{(n)} + \lambda^{(n)} h^{(n)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.169)$$

によって示される。ここで、 $\lambda^{(n)}$ はスカラー量で、 $h^{(n)}$ はベクトル量である。

まず $h^{(n)}$ を以下のように定義して最小値を探索する方法を最急降下法と呼ぶ。

$$h^{(n)} = -\nabla f(\mathbf{P}^{(n)}) \quad (2.170)$$

これは最も単純な最小値の探索方法であるが、長く、狭い谷を降下していくような場合では、たとえ谷が完璧な2次形式であっても、この方法では多数の小ステップをとる。さらにたとえば2次元で、最初のステップで谷に沿った戦場に乗る、次のステップでその線に沿って極小まで一気に進もうと期待しても、直線に沿った極小での新しい勾配の向きは元の進んできた直線に対して単に垂直でしかない。そのため、最急降下法では必ず垂直に曲がらなくてはならないため、極小に導きにくくなり、途中の局地的な最小点で計算が終了してしまうこともある。

一方、新しい勾配方向ではなく、何らかの方法で、古い勾配方向と共役な方向(可能ならば今までのどの方向とも共役な方向)に進めようと考え出された計算方法が共役勾

配法 (Conjugate Gradient Method) という方法である. 共役勾配法では, 先ほどの $h^{(n)}$ を過去のすべての勾配の情報を取り入れるよう,

$$h^{(n)} = \begin{cases} g^{(n)}, & n = 0 \\ g^{(n)} + \gamma^{(n-1)}h^{(n-1)}, & n = 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (2.171)$$

where

$$\begin{aligned} g^{(n)} &= -\nabla f(\mathbf{P}^{(n)}) \\ \gamma^{(n-1)} &= \frac{g^{(n+1)} \cdot g^{(n+1)}}{g^{(n)} \cdot g^{(n)}} = \frac{(g^{(n+1)} - g^{(n)}) \cdot g^{(n+1)}}{g^{(n)} \cdot g^{(n)}} \end{aligned} \quad (2.172)$$

で定義する. $h^{(n+1)} \cdot \mathbf{A} \cdot h^{(n)} = 0$ を満たすように選ぶと, すべての $i \neq j$ において以下の関係式が成り立つ.

$$h^{(i)} \cdot \mathbf{A} \cdot h^{(j)} = 0 \quad (2.173)$$

共役勾配法を用いるに当たり式(2.171)および(2.172)を用いて関数 f の極小値を求めていくとヘッセ行列 \mathbf{A} を使わずに済み, そのためメモリー容量も少なく済む. また, 方向の系列 $h^{(n)}$ を構成する際に使うのは, 直線上の最小化, 勾配ベクトルの計算, 最新の g の系列を格納する補助ベクトルだけで済む.

2.4.3 第一原理計算ソフト SIESTA(Spanish Initiative for

Electronic Simulations with Thousands of Atoms)

本プログラムは, スペインの大学が中心となり作成された第一原理計算プログラムである. 本研究では本プログラムを用いて計算機シミュレーションを行った. 本プログラムは本章で説明した理論的背景により作られたプログラム郡である. プログラムの大きな骨組みとなるのが密度汎関数理論に基づくコーン・シャム方程式である. 構造最適化 (エネルギー最小化) については共役勾配法により行われ, 本章で述べるオリジナルなカー・パリネロ法は用いられていない. その他にも原子の運動追跡や熱浴による温度一定の分子動力学計算も可能である. また, プログラムはMPI並列プログラムにより

作成されており，並列計算機を用いることで高速化が図られている．LCAO 基底であり，大きな系の解析が可能であり，スパースな行列になるので様々な行列演算技術が使える．

2.5 まとめ

本章では，今回の研究で用いるシミュレーション手法についての理論的基礎について述べた．用いるプログラムはこれまで述べた理論からわかるように使える計算体系がある程度限られてくることがわかる．しかし，本章で述べた方法で，今日の研究で取り上げられている固体，液体，生体化学や今回取り上げる吸着など多くの計算対象としては，この方法は非常に有効であり，新たな研究成果を上げてきており，またこの分野で非常に大きな功績を挙げた Kohn はノーベル賞を受賞していることからしても今後も重要となるものと思われる．

2.6 参考文献

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28**, 1049 (1926).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [3] W.kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A1133 (1965).
- [4] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [5] 小口多美夫, “バンド理論 材料学シリーズ”, 内田老鶴圃 (1999).
- [6] 上田顯, “分子シミュレーション”, 裳華房 (2003).

- [7] R. G. パール, W. ヤング著, 狩野覚, 関 元, 吉田元二 監訳, “原子・分子の密度汎関数法”, シュプリンガー・フェアラーク (1996).
- [8] 椎原良典, “強連成密度汎関数法の開発”, 東京大学大学院修士論文 (2004).
- [9] William H. Press ほか[著] 丹慶勝市ほか[翻訳], “ニューメリカルレシピ・イン・シー 日本語版—C 言語による数値計算のレシピ”, 技術評論社 (1993).

化学スパッタリングの研究

3.1 はじめに

第一章の説明で述べたように、化学スパッタリングのメカニズムの解明は今後の材料開発において非常に重要な課題であるが、現在においてもなお不明な部分が多い。本研究に直接関連するこれまで得られている研究結果について述べる。

まず、善甫と田中の数値シミュレーションでは、第一原理分子動力学法を用いて一層グラファイト(グラフェン)に対して、水素原子の強制的な吸着によるグラファイト表面のエッチングと炭化水素生成過程の研究が行われた。そのシミュレーション結果を図 3.1 に示す。彼らの研究では、グラフェン表面上に生成される炭化水素は表面から人工的に持ち上げられた状態ではじめて安定な構造を形成することが確認され、そこでは、 CH_2 形成にエネルギー障壁があることが示された[1]。また、Ferroらは、グラフェン上の水素 2 個に対して、一方の水素原子は、グラフェンを構成する炭素原子の決められた位置に付着させて、もう一方の水素原子をグラフェン上で移動させ、二つの水素原子の再結合について第一原理計算による研究を行っている。その結果、移動させる水素原子が定位置にある炭素原子に付着した水素原子の近傍に来ると急激にエネルギーが不安定になりその差が 272kJ/mol であったことが明らかにされている[2]。これらの結果からわかることは、グラフェンに一部欠損のような構造上の問題や何らかの外部要因がともなわない限り、グラフェン上において化学スパッタリングによる CH_2 の生成は容易

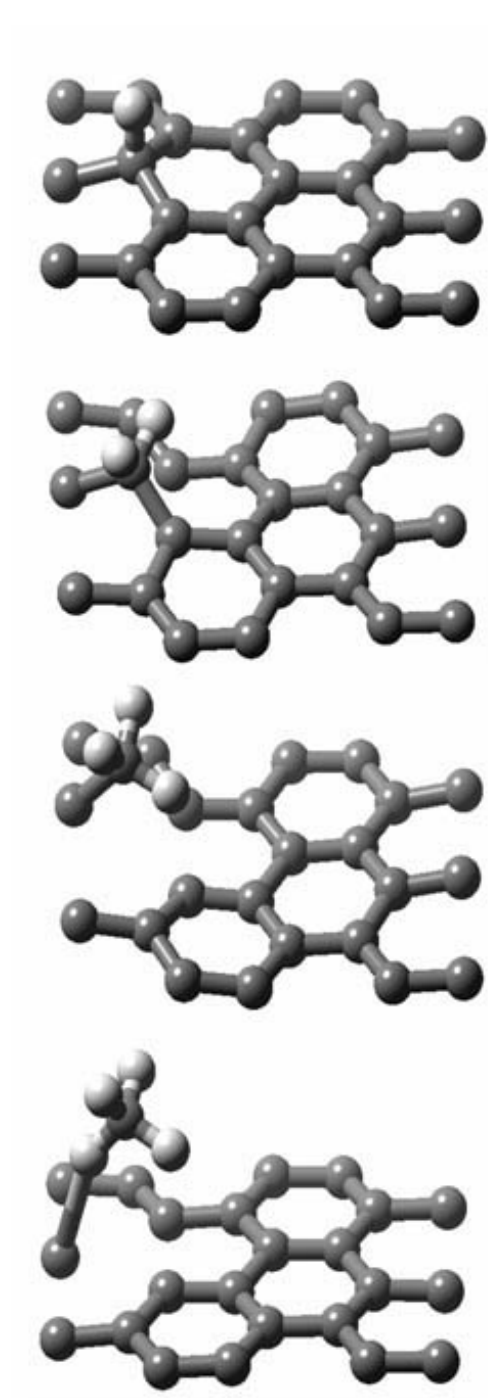


図 3.1 善甫と田中のシミュレーションにより得られたグラフェン表面上にできた炭化水素とその分離の様子. 上からCH, CH₂, CH₃, CH₄ 分子の生成の様子. 白丸が水素原子, 黒丸が炭素原子を表す[1].

ではないことがわかる。しかし、グラフェンの化学スパッタリングによる崩壊には少なくとも CH_2 の生成が必須なので、この CH から CH_2 への生成過程を明らかにする必要がある。

一方、Staudenmaierらは、50eVから1keVまで入射エネルギーが異なる重水素を用いて常温の炭素およびシリコンに取り込まれる重水素の量について計測を行った。その結果、両方の原子とも、入射エネルギーの上昇とともに材料内に取り込まれる重水素の量は多くなって行くことが確認され、炭素については50eVのときには約50%程度の吸蔵率であることが確認された。またコンピュータシミュレーションにより、打ち込まれた重水素が影響を及ぼす範囲は表面から約 20\AA 程度であることが確かめた。これらのデータから彼らは、飽和状態において重水素と炭素の原子数の比は約0.5であると結論づけた[3]。また、同じく実験結果からも飽和状態における重水素と炭素の原子数比で、0.35から0.6の範囲であることも確認されている[4, 5]。また、Braganzaらは、カーボンに重水素イオンを照射し、 CH_4 (メタン)生成の実験を行っている。彼らは、カーボンに入射されたイオンが重水素分子としてカーボンから再排出されたときに同時にメタンが観測され、また重水素分子の再排出が止まるとメタンも観測されなくなると報告しており、すなわちカーボン内が飽和状態になったときにしかメタンは生成されないと結論付けている。また、彼らの研究により入射エネルギーが大きいほどメタン発生量も増加していることが観測されている[6]。以上より、高エネルギーで入射するほど炭化水素の発生率が上昇していることから、炭化水素は主に材料内部で形成されと考えられ、すなわち化学スパッタリングは主に内部で発生していると実験から推論される。一方、Rothらにより温度と CH_4 の発生の関係について調べており、材料表面温度が900K辺りで最も CH_4 の発生を確認した[7]

これまでの研究から、化学スパッタリングによる炭化水素発生メカニズムとして、グラファイト内部での水素原子の飽和状態が重要な役割を果たすと考えられ、グラフ

サイト内部の飽和状態と炭化水素発生の関係を明らかにすることを試みた。また、温度の違いで発生する炭化水素の量が違うことから、高温域での炭化水素の発生についても調べた。

3.2 計算方法

本研究では、前章で説明したSIESTAと呼ばれる第一原理分子動力学ソフトを用い、密度汎関数理論に基づくKohn-Sham(KS)式を解くことにより、電子状態を求め、その電子状態から得られる力を基に原子を動かす。なおKS方程式を解く際に用いる外部ポテンシャルはTroullier-Martinesのノルム保存型擬ポテンシャルを使用する。

まず、セルフコンシステントな電子密度を、交換相関相互作用に非局所近似のPBE(Perdew, Burke, Ernzerhofによる1996勾配補正相関汎関数)[8]を用いたKS方程式で計算し、次に、原子核(原子)に働く力を求めて原子を古典的に動かし、これらの行程を繰り返す。原子核の運動部分では、()エネルギー的に安定な(最小の)構造を見つけるための構造最適化を共役勾配(Conjugate Gradient)方法を用いて行う。()温度一定条件での計算には能勢熱浴(サーモスタット)のアルゴリズムに基づいた計算、のいずれかを行う。前者の原子移動の際、原子核(原子)を動かす最大値は0.1Åに制限する。本研究で用いる第一原理シミュレーションプログラムは、スペインの原子物理学者らによって開発されたSIESTA(Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)であり、CPUがPentium4のパーソナルコンピュータをネットワークで接続したPCクラスターマシンを使用する。さらにネットワークの性能を向上させるための高速通信ソフトを用いて高速シミュレーションを行った(PCクラスターの詳細はAppendixを参照)。

数値計算を始める前にまず本研究で用いるシミュレーションソフトSIESTAの正確さを調べるために、2層グラファイトを用いて安定構造の計算を行った。その結果を図3.2に示す。SIESTAにより得られたグラファイト構造はC-C結合間距離が1.4Å、層間距離が3.4Åとなり実験で実際に確かめられているサイズと同等である。次に実際に用いる模擬材料であるグラファイト構造を図3.3に示す。模擬材料は各層が24個の炭素原子からなるグラフェンの5層構造から成るグラファイトである。計算システムはすべての3つの方向に周期的で、広い真空域がグラファイトの層上に挿入されている。ユニットセルは7.4×8.6×31.2Åの直方体の箱である。二層目と三層目の層間に水素原子を加えることによって、グラファイト及び水素系の原子吸蔵を調べる。ここでは、水素原子を三層目の上面に付着するように初期位置を決め、三層目のグラフェンが飽和状態になるまで繰り返す。そして、飽和状態になったときにさらに水素を吸着させて起きる現象をシミュレーションする。

3.3 結果と考察

3.3.1 水素吸蔵とグラファイト崩壊の関係

図3.4に3層目のグラファイトに付着した水素原子に関して、その相互作用エネルギーおよび付着がないときの3層目の平均グラファイト面からのc軸(Z軸)方向へのグラファイト面の最大偏差をプロットしたものである。相互作用エネルギー E_{int} は以下の式により定義させる:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{aft}} - (E_{\text{bef}} + nE_{\text{H}}), \quad (3.1)$$

ここで、 E_{bef} と E_{aft} は n 個の水素原子を付着させる前と後の系全体の電子エネルギー

である。 E_H は水素一個当たりの電子エネルギーである。 また、最大偏差はまだ水素原子が付着していない平坦の状態での3層目のグラファイトの平均の c 軸方向の座標位置 ($c = 1.734\text{\AA}$) を基準とし、その位置から c 軸方向にどれだけ最大にずれたかを示している。 この図からわかるように、付着した水素原子の個数が増えるにつれて相互作用エネルギーが増加し、最大偏差も大きく増加することが図より確認わかる。 これらの結果から、グラファイトに水素原子が付着した構造はエネルギー的に不安定となること

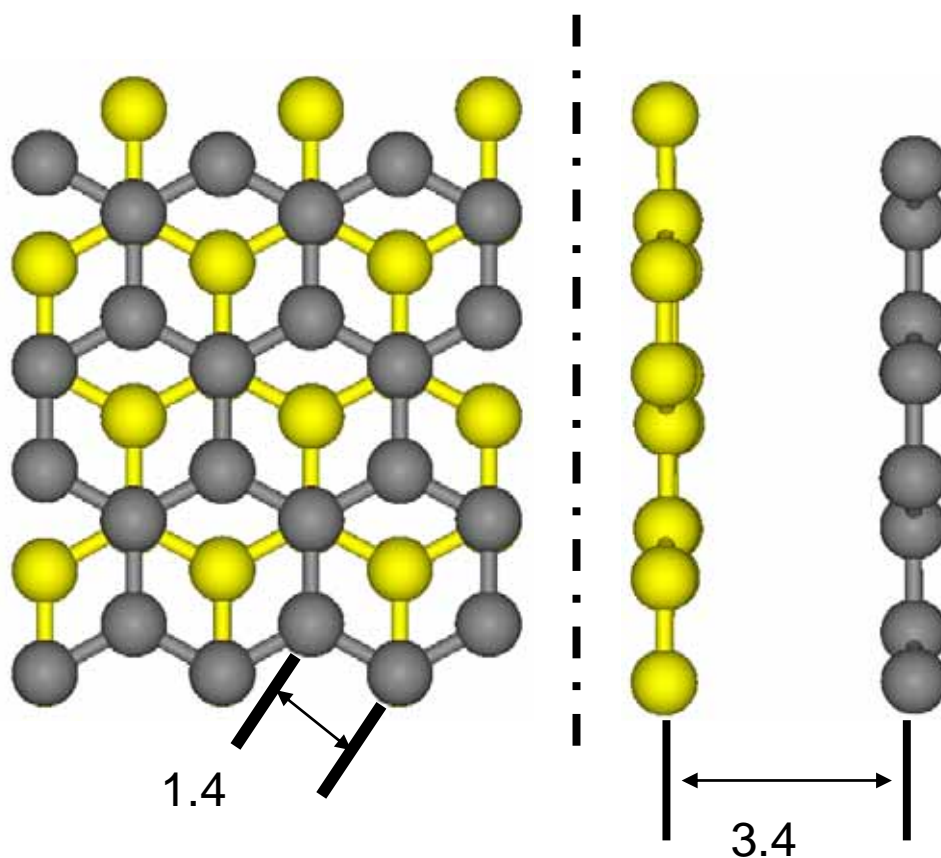


図 3.2 本研究で使用するSIESTAプログラムにより得られた2層グラファイトの安定化構造の分子図。黄色が2層目のグラファイトを示している。

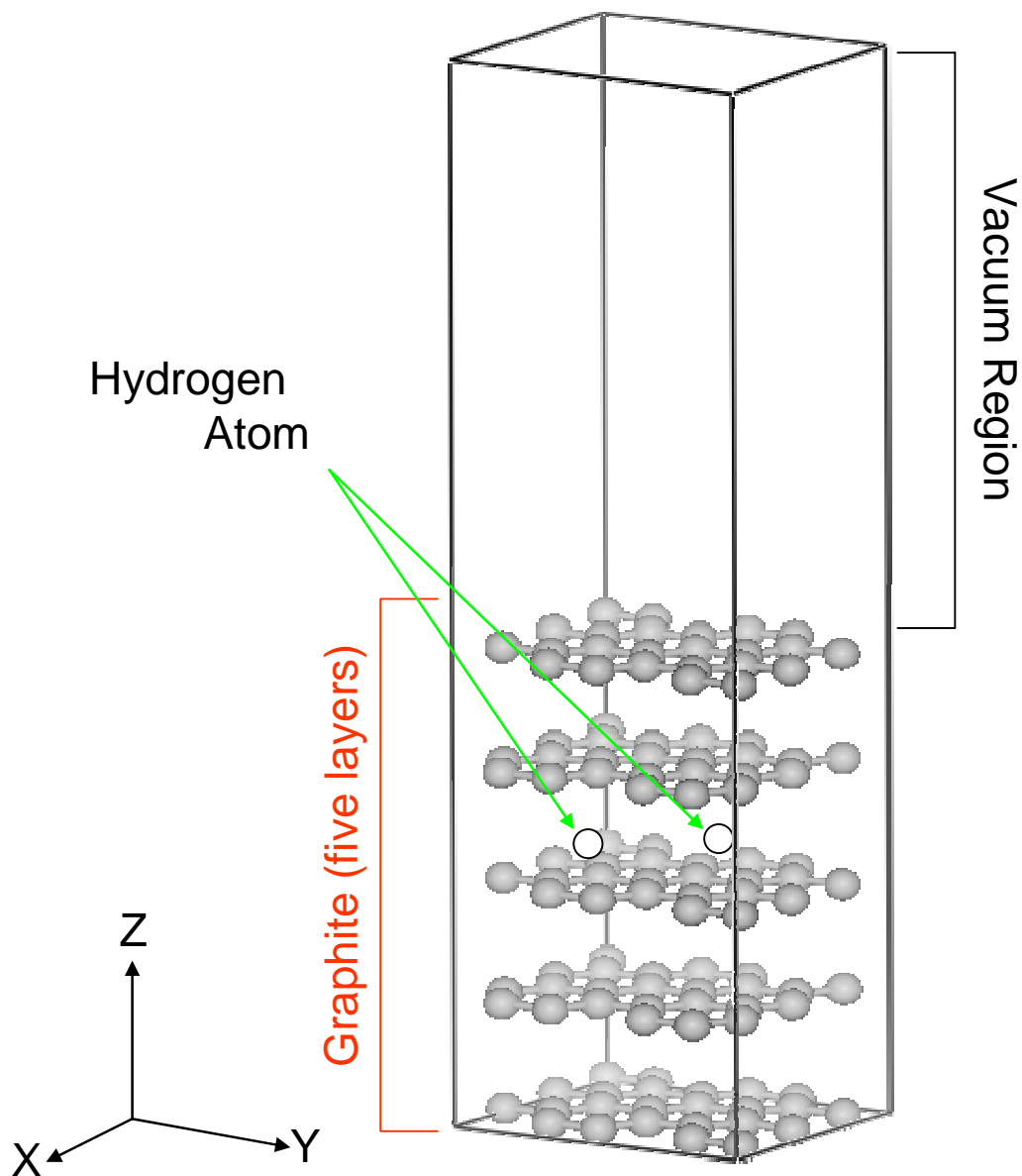


図 3.3 シミュレーションの計算領域および模擬グラファイト材の配置図. 黒丸が炭素原子, 白丸が水素原子を表す.

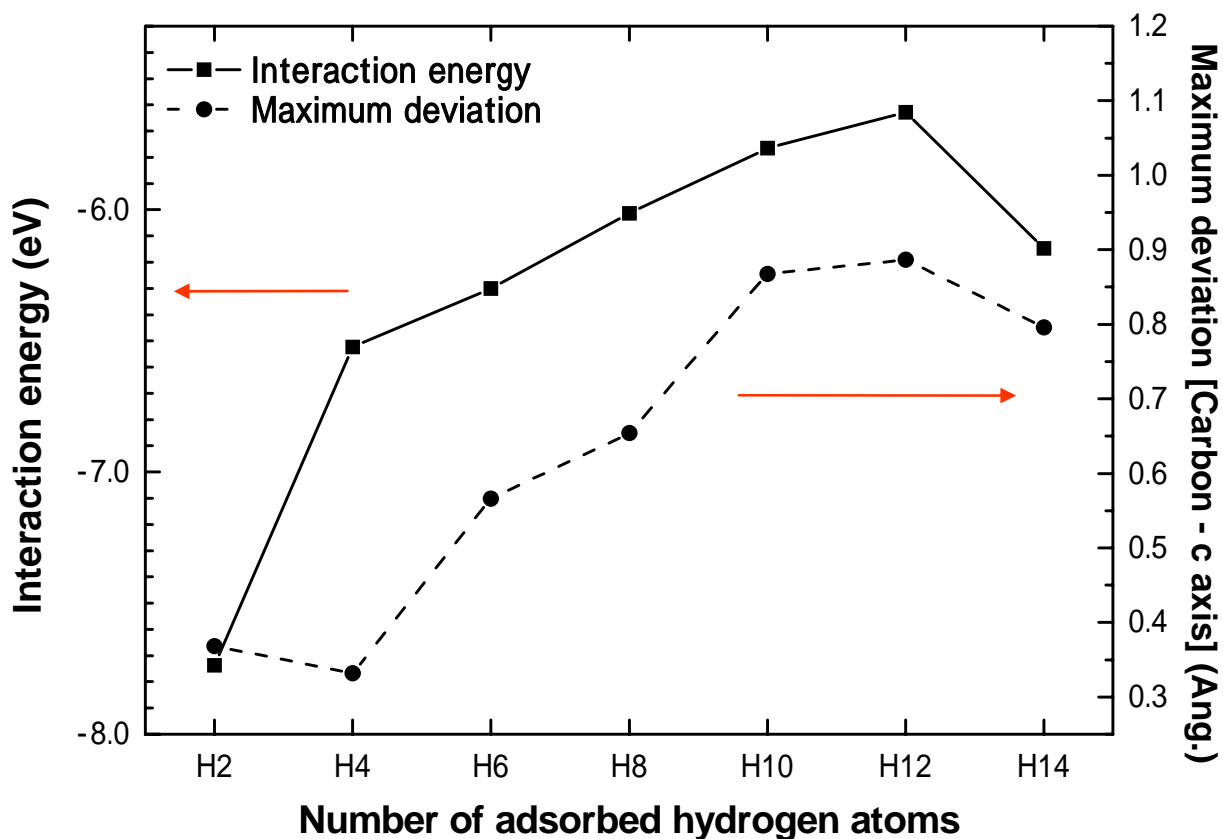


図 3.4 3層目に付着した水素原子数と相互作用エネルギーおよびグラファイト表面のc軸方向の最大偏差. グラフの左縦軸のエネルギー値は反応前後のみを比較したものを順にプロットしたもので, H2 とH8 のように前後ではない付着水素数同士ではこのグラフから単純にエネルギー値を比較することは出来ない。

がわかる. このため善甫と田中が示したエネルギー障壁を乗り越えることなく別経路で反応が進み, その後の CH_2 および CH_3 生成へと進行すると考えられる. この相互作用エネルギーおよびc軸方向偏差は水素が1 2個グラファイト表面上に: 付着したとき, すなわち付着率が50%になったとき最大となり, その後の値は上下に変動した. したがって, 吸着率が50%のときにグラファイト構造が最も不安定な状態であり, この状

態が CH_2 への進行を容易にする分疑点であると考え、今度はこのときの水素を置く位置についてももう少し細かく調べてみることにした。

3層目に水素原子を付着させた時のシミュレーション結果の分子図を図 3.5 に示す。まず、グラファイトの2ヶ所の六員環構造の中心にそれぞれ水素原子を一つずつ置いた。この初期位置を基に構造最適化計算を行った。二つの水素原子のうち一方の水素原子は、計算を始めた後、最も盛り上がっている炭素原子の下のほうに潜り込むようにしてその炭素原子に付着し、付着した炭素原子とその炭素原子と共有結合している別の炭素原子を切り離すようにして最終的にグラファイト表面に CH_2 を構成した。このように善甫と田中のシミュレーションは大きなエネルギー障壁のために外部から強制による水素付着が必須であったが今回のシミュレーションでは多数個の水素付着によるグラファイト構造の不安定化により自然に CH_2 が形成されることが示された。

次に図 3.6 に示すように、初期構造と最適化計算を行った安定構造のそれぞれのグラファイトについて電子密度を調べることにより C-C 結合の結合状態を定量的に調べた。図 3.6(a)は初期構造の電子密度を、また図 3.6(b)は CH_2 形成後の安定構造における電子密度を、それぞれ座標位置 $c = 2.78\text{\AA}$ の位置で切り取った XY 平面での状態を示す。また、電子密度は計算体系全体で炭素原子および水素原子の最外殻電子の総和 ($\text{C}:4 \times 24 + \text{H}:1 \times 12 = 492$) になるように定義されている。それぞれの図で黒の楕円で示した範囲が先ほどのシミュレーション結果で得られたボンドの分離が生じる領域である。それぞれの炭素原子の周りには赤で示された電子が集中している箇所が3箇所ずつあるのが確認できる。これは炭素原子同士の共有結合を示しており、グラファイトの炭素は非常に強い共有結合していることが確認できる。しかし、図 3.5 に示したシミュレーション結果でもわかるように、この炭素原子同士の強い共有結合は表面上に付着した水素原子による構造変形のため、特定の C-C 結合間距離がのびて簡単に切り離すことが可能となる。図 3.6(b)に示すように、一方の炭素原子が CH_2 となって安定構造が形成

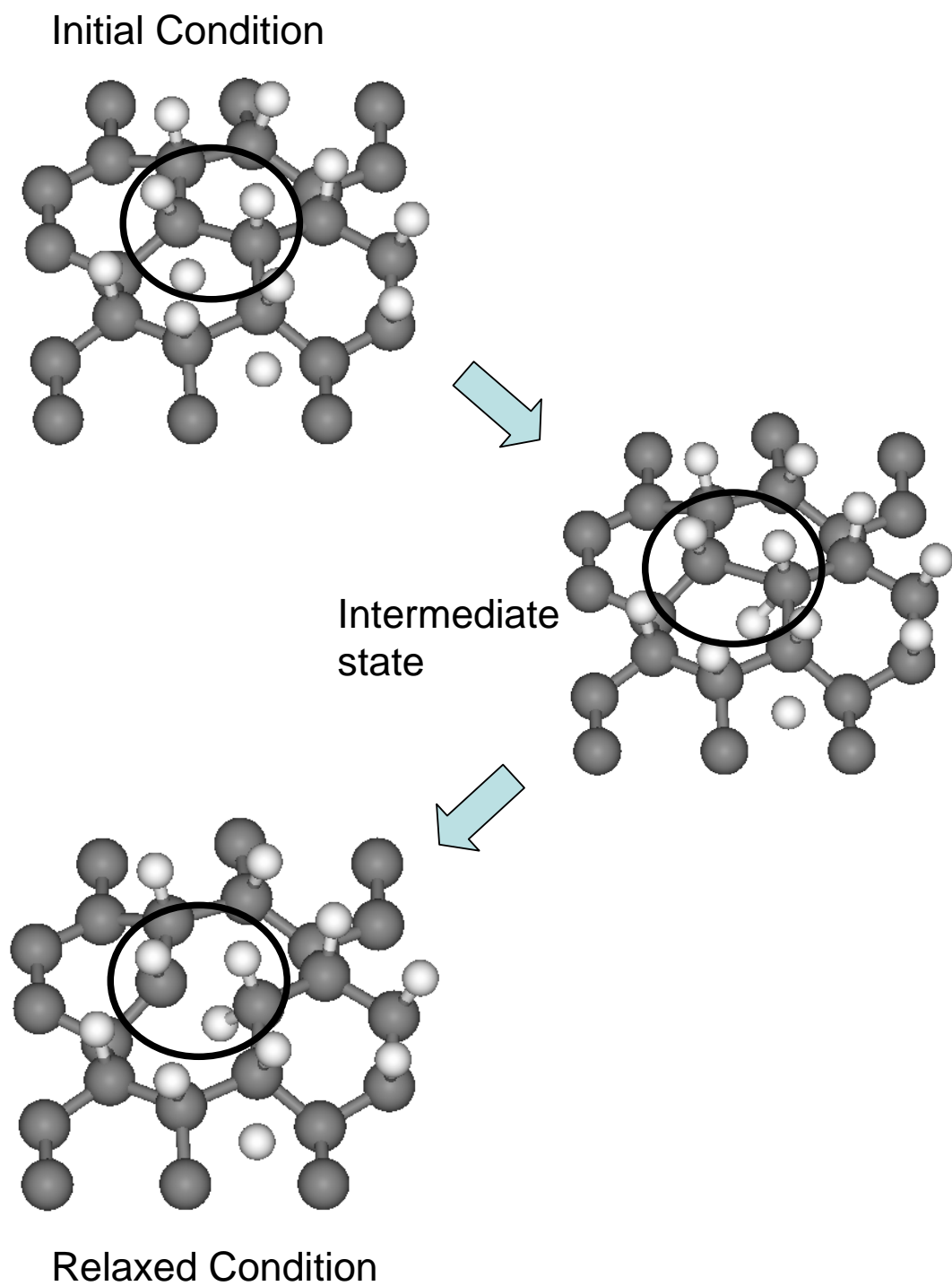


図 3.5 飽和状態での CH_2 を伴って崩壊するグラファイトの様子. 黒丸が炭素原子, 白丸が水素原子.

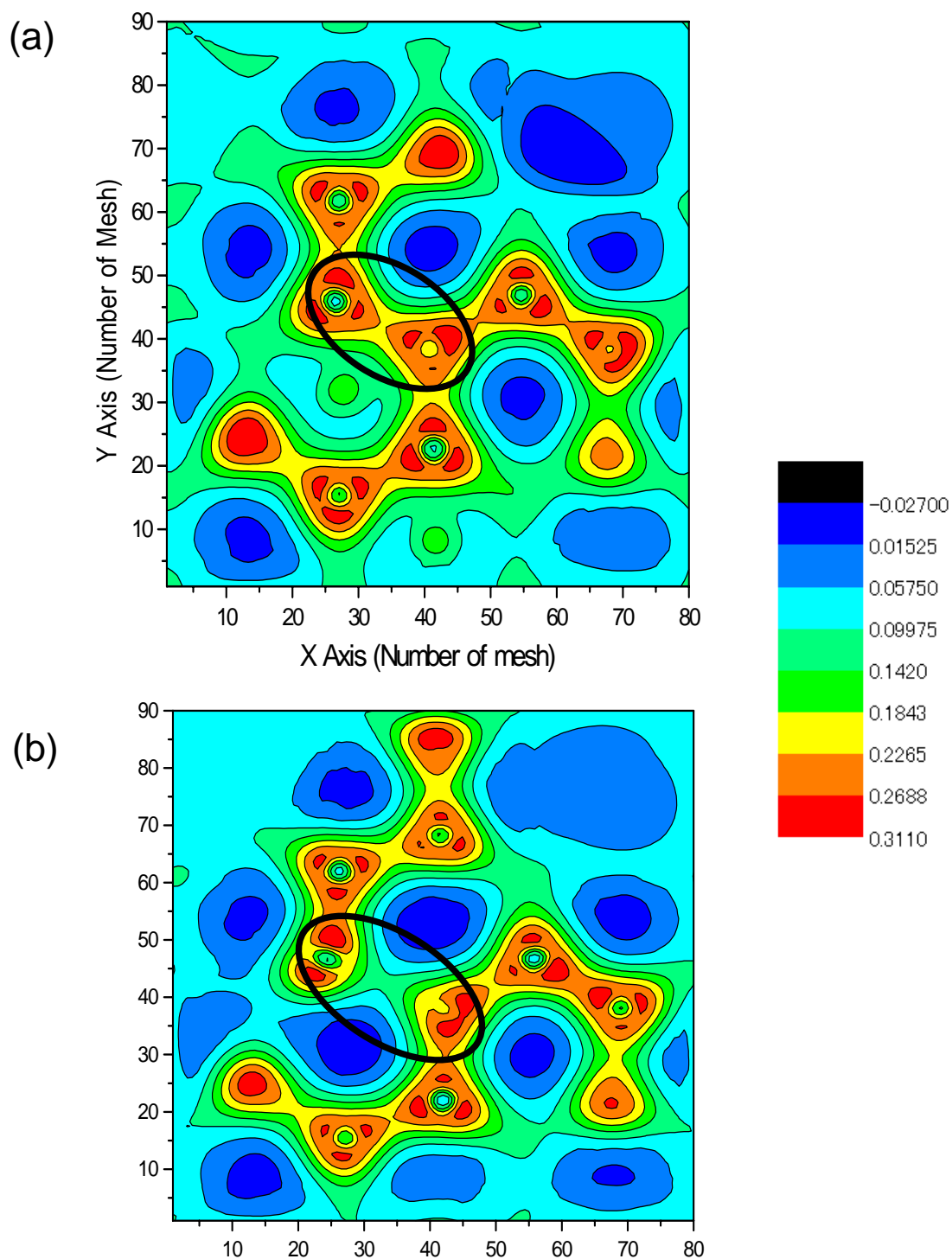
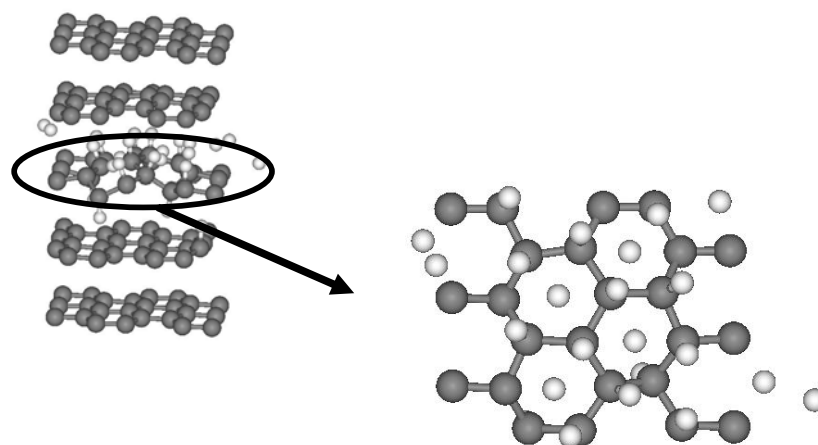
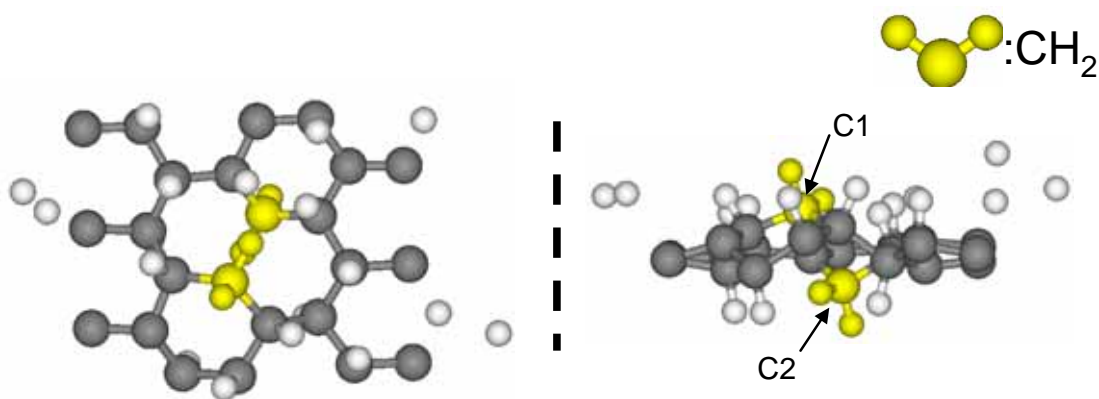


図 3.6 崩壊前後のC-Cボンドの電子密度状態。(a)崩壊前のC-Cボンド付近の電子密度, (b)崩壊後のC-Cボンド付近の電子密度. 黒い楕円は炭化水素生成に伴いC-Cボンドが消滅する前後の部分を表す. 電子状態図に付随するラベルは計算メッシュの番号.



(a) Initial condition



(b) Relaxed condition

図 3.7 構造最適化計算により得られた飽和状態での炭化水素発生の様子. (a)初期状態, (b)安定構造状態での様子. 黄色い分子が CH_2 を表す. (b)の左側がc軸正方向から見た様子. 右図はXY面を横から見た様子. C1, C2 はそれぞれの CH_2 を構成する炭素原子の番号.

されたことで共有結合を形成していた電子は存在なくなり、つまり共有結合がなくなったことが、電子密度より確認することができた. このように第一原理計算は分子の運動を追跡しつつ、電子状態も知ることが可能であり、大きな特徴でもある.

次に図 3.5 で示したシミュレーションとは別に、水素原子をランダムに付着させた場

合のシミュレーション結果を図 3.7 示す。三層目のグラフェン上下面にはすでに 15 個の水素原子が付着しており、そこにさらに 4 個の水素原子をランダムに六員環の中心に初期に置いて構造最適化の計算をおこなった。その結果、図で黄色く色づけした CH_2 分子が同時に 2 つ形成され、さらにそれぞれの CH_2 は図 3.5 で示した結果とは異なり、グラファイト表面上から浮き上がった状態で安定構造となった。この結果は、図 3.1 で示した善甫と田中の結果とよく似たものである。このことより CH_2 から先の炭化水素形成においては、 CH_n ($n=2,3,4$) がグラファイト表面から盛り上がることで比較的容易に進行するものと考えられる。ここで、このシミュレーションを行った際に得られた、2

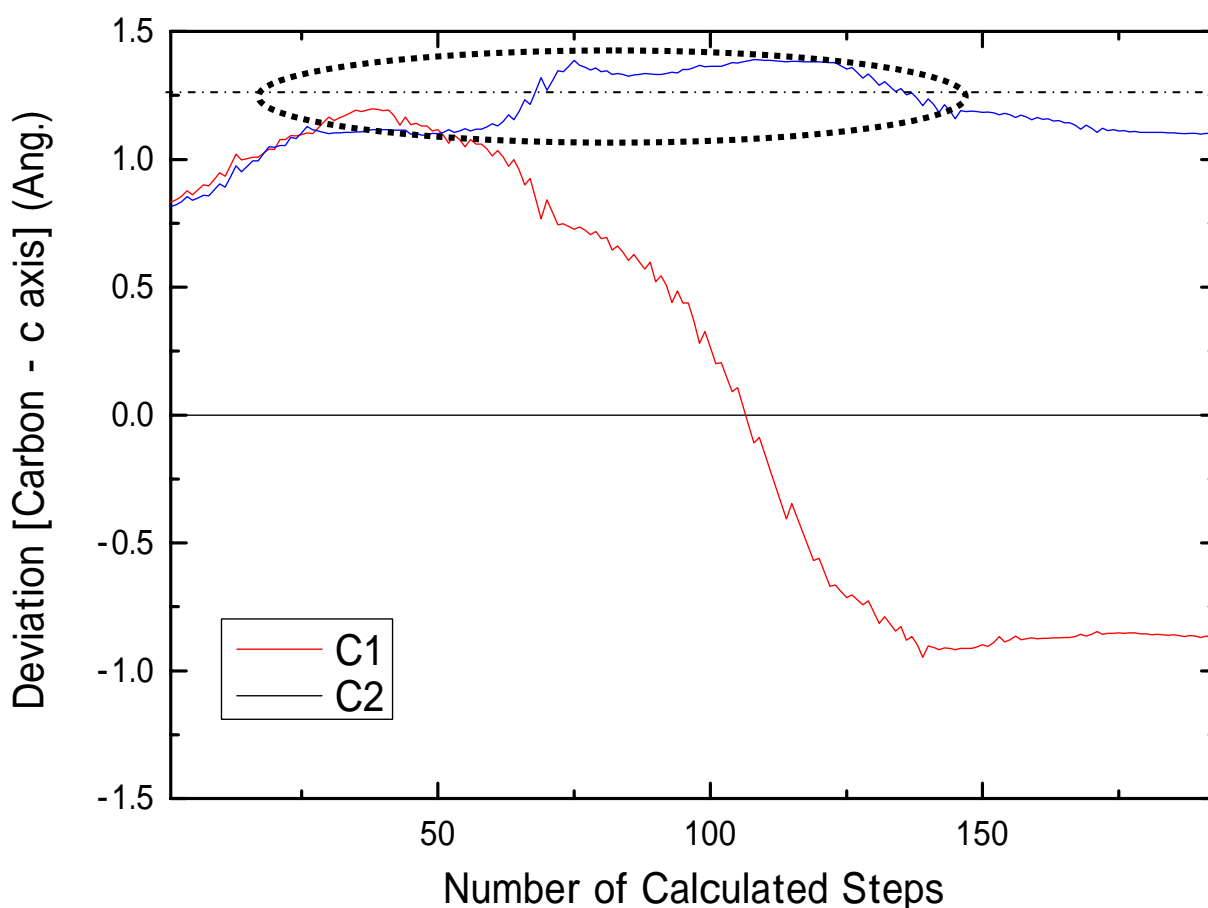


図 3.8 2つの炭化水素を構成する炭素原子のc軸方向の偏差。横軸は計算ステップ数。黒い楕円で囲まれた領域はグラフ上で炭化水素の上昇が抑えられていることを示している。

偏差は図 3.4 のときと同様で、水素原子が付着していない状態での 3 層目の c 座標位置を基準にしている。図より平坦面から約 1.3\AA の位置でグラファイトの盛り上がりがおさえられていることがわかる。その後、頭打ちになった 2 つの炭化水素のうち一方は負方向に変移し、最終的に二つの炭化水素のうち一方は偏差が負、つまりグラファイトの裏側方向へと移動していることがこのグラフより確認できる。この結果より多層グラファイトではとなりあう層の存在のため、平面から約 1.3\AA の位置辺りで生成途中の炭化水素を持ち上げようとする現象が抑制されるものと考えられる。一方、図 3.1 に示した善甫と田中の研究結果では CH_3 , CH_4 の生成にはさらに炭素原子が持ち上げられる必要があることがわかる。この持ち上げ抑制効果を原因として、このランを継続しても CH_3 , CH_4 への移行はおきなかった。

そこで、今度は先ほどのシミュレーションの続きとして、図 3.5 で示したシミュレーション結果を利用し、すぐ上の層があるのとなないのとではどのように違うかを調べることにした。シミュレーション方法は図 3.9 に示すように、2 層目があるものと、はずしたものとを用意しそれぞれについて構造最適化計算を行った。そのシミュレーション結果を図 3.10 に示す。この結果から、すぐ上にグラファイト層が存在するか否かで様子が大きく異なることがわかる。先ほどのシミュレーション結果の図 3.7 と同様に、すぐ上の層があると二つの炭化水素は 3 層目の表側と裏側に安定な状態で生成することがわかるが、2 層目の層がない場合は二つの炭化水素の両方とも表側に存在していることが確認できる。さらに、このシミュレーションについても図 3.8 と同様に 2 つの炭化水素の c 軸方向の偏差をグラフにした(図 3.11)。その結果、2 層目の層がない場合はある場合よりも偏差が最大 0.6\AA も大きくなることが確認できた。また図 3.11(b)からわかるように、2 層目がないと図 3.8 や図 3.11(a)と異なり偏差 1.3\AA あたりでしばらくとどまることはなく、すなわち持ち上げが抑制される様子はなく、ほとんど C-C の共有結合が切れる手前まで上昇すると考えられる。

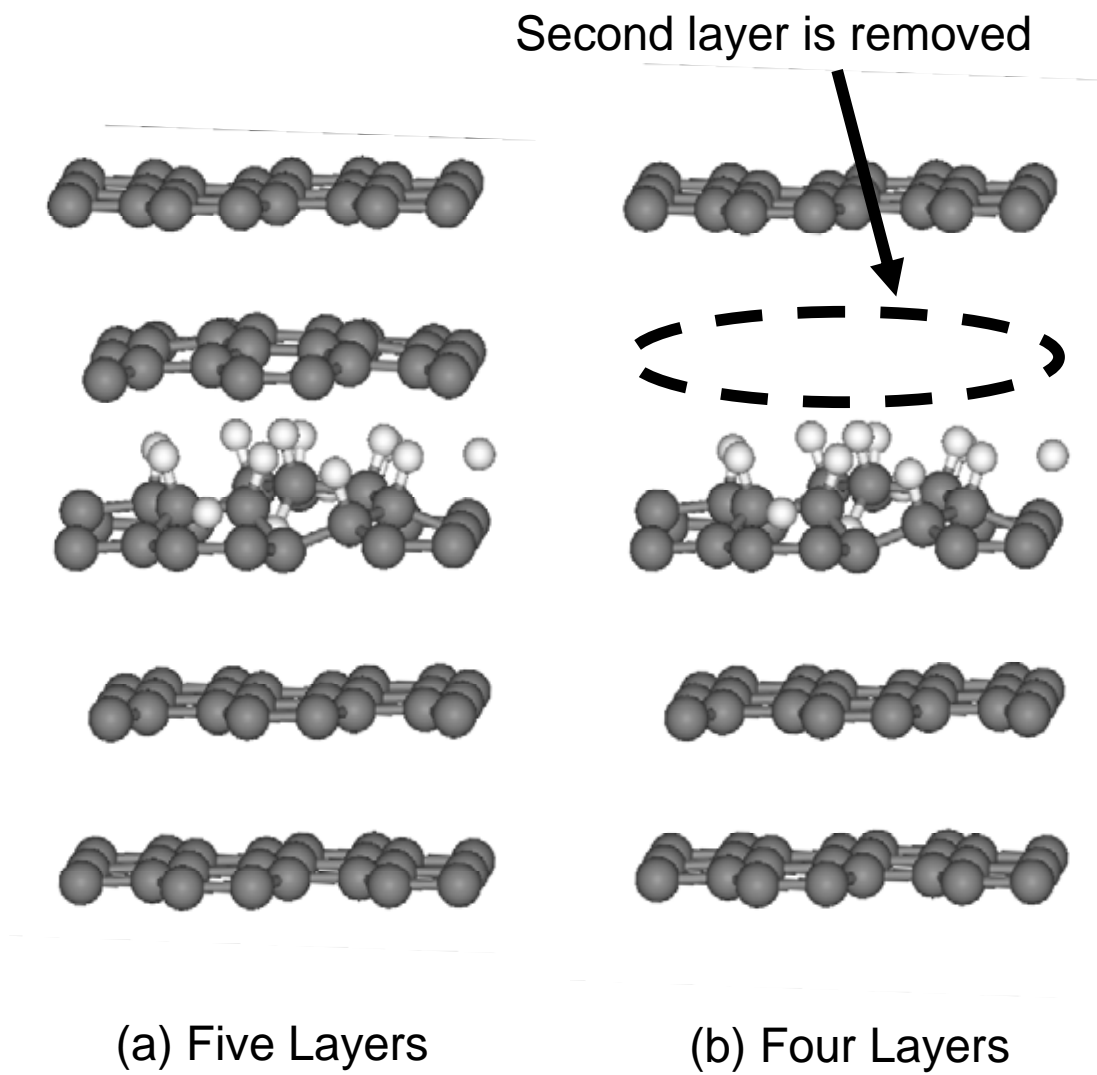


図 3.9 2層目の有無の影響について調べるための計算体系図. (a)2層目が存在する場合, (b)2層目が存在しない場合(一層目を固定). 黒丸は炭素原子, 白丸は水素原子.

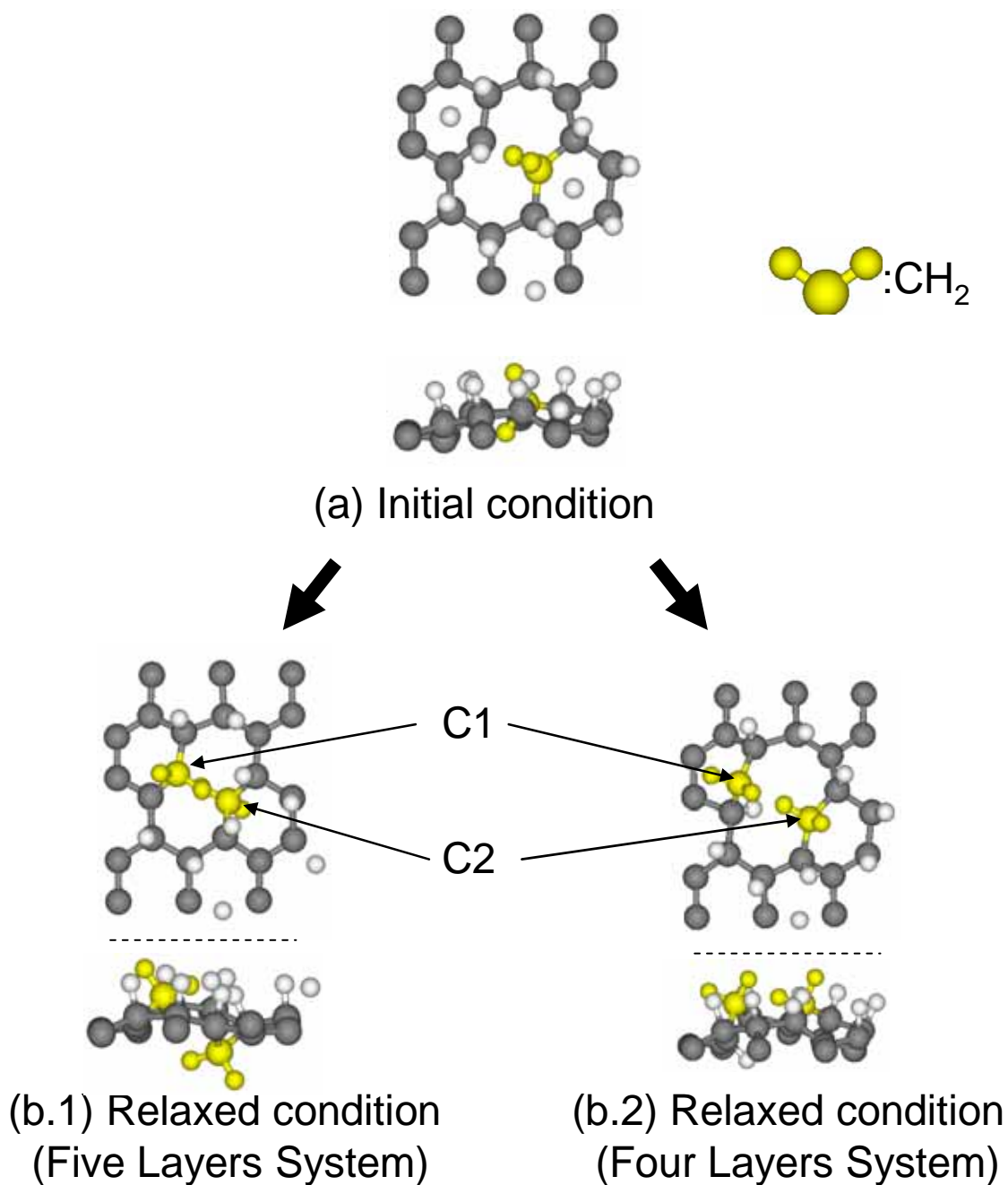


図 3.10 2層目の有無による構造最適化計算の結果. (a)は初期状態で2層目の有無に関わらず共通. (b.1)は2層目がある場合, (b.2)は2層目がない場合のそれぞれの最適化構造の様子. (b)は両方とも上図がc軸正方向から, 下図はXY平面を真横から見た様子. C1, C2 はそれぞれのCH₂を構成する炭素原子の番号.

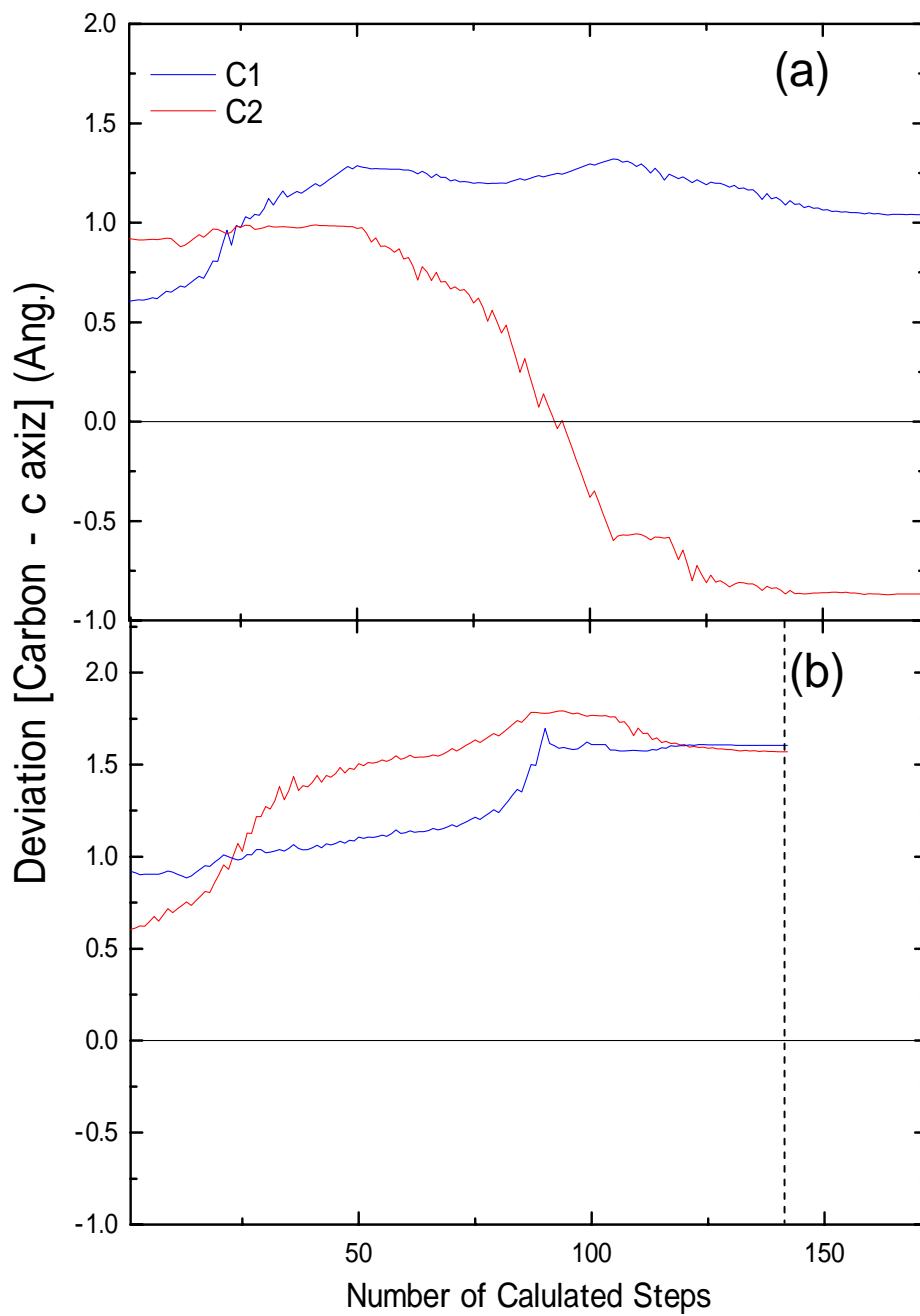


図 3.11 2層目の有無によるc軸方向の偏差。C1 およびC2 は図 3.10 で示した炭素原子。 (a)は図 3.10 の(a)から(b.1)への変化の様子で、 (b)は図 3.10 の(a)から(b.2)への変化の様子を示している。

次に、このシミュレーション結果から得られた、すぐ上の2層目の層がない場合の結果を利用してその後の炭化水素の発生の様子をシミュレーションした結果を図 3.12 に示す。その結果、 CH_3 の発生が確認できた。善甫と田中のシミュレーション結果と同様に、炭化水素がグラファイト表面から大きくせり出して安定状態になっていることが確認できた。このことより、層間にできる層の損傷が化学スパッタリングの進行に大きく影響を与えるものと考えられる。

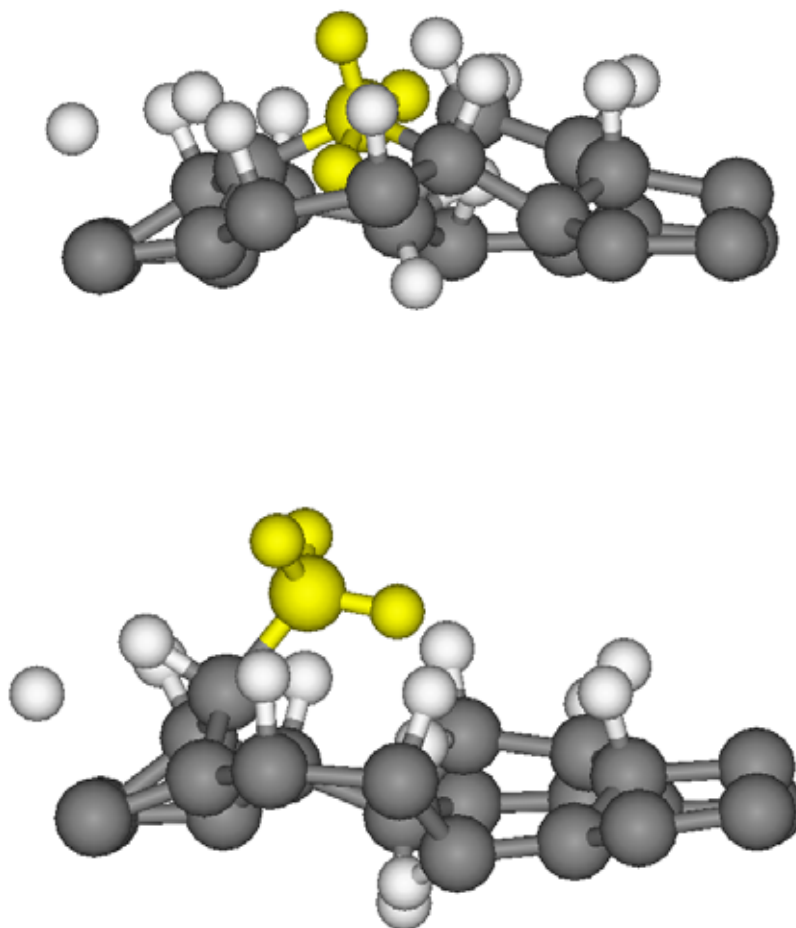


図 3.12 CH_2 からC-C結合を切って安定な CH_3 が出来る様子。黄色い原子が注目する炭化水素。

3.3.2 高温(900K)での挙動について

次にこれまで多くの核融合装置による実験の結果で示されている、高温域における炭化水素の観測についてシミュレーションを行った。まず、 CH_2 とそれ以上の炭化水素ができていない、つまり C-C 結合が切れていない状態で様子を調べることにした。計算体系は図 3.13 に示すが、グラファイト 3 層目にすでに水素原子 9 個が付着しているところに加えて、新たに 4 個の水素原子をランダムにおく。構造最適化計算では、能勢熱浴(サーモスタット)のアルゴリズムによる温度一定 900K でシミュレーションを行った。そこで得られた高温域でのグラファイト挙動を図 3.14 と図 3.15 に示す。まず図 3.14 はランダムに選んだ三つの、グラファイトを構成する炭素原子について X, Y, c 軸方向の時間偏差をそれぞれ示している。これから、温度 900K において、炭素原子 c 軸方向に激しく振動していることがわかる。一方 X, Y 軸方向には c 軸の場合と比較してあまり変動がない。これはグラファイトの面方向には C-C 間に非常に強い共有結合ができているため、900K の温度域(0.1eV 以下のエネルギー)ではまだボンドを切断するほどのエネルギーではないためである。一方、c 軸方向は共有結合に比べ弱いファンデルワールス力により保たれている為、振動が激しくなるものと思われる。一方、図 3.15 は図 3.14 で示した炭素原子に付着している水素原子について、その C-H 結合長の時間変化を示したものである。この結果から、高温においては付着した水素原子もグラファイトの振動に連動して振動し、炭素と水素との結合距離が一定に保たれにくくなっていることが確認できる。ID ナンバーが C1 の炭素原子については 80fs 辺り以降で非常に激しく振動しある時刻では最大 2.4\AA の相対距離をもちほとんど解離している状態である。なお、C2 の 30fs までの変化は、単体で存在する水素原子が炭素原子に付着する様子を示している。図 3.16 は一部の炭素原子が激しい振動のため部分的に結合が切れる様子を示しているが、このように振動で切断してもすぐにもとに戻る。先ほどの構造最適化

計算の結果とは異なり、高温における化学スパッタリングは非常に熱運動による揺らぎが強いため、炭化水素を形成することは困難であると考えられる。

一方、すでに安定な CH_2 以上の炭化水素の生成によりグラファイトが一部損傷している場合についてシミュレーションを行った。図 3.17 に計算条件を示す。ここでは構造最適化で得られた CH_3 分子が生成しているグラファイトを用いて、先ほど同様温度 900K でシミュレーションを行った。そのシミュレーション結果を図 3.18 に示す。ボンダー一本のみでグラファイト表面と結合している CH_3 分子は熱運動の揺らぎ効果によりグラファイト表面から離脱する。また、離脱した CH_3 分子が近くの水素原子を取り込んで CH_4 分子を形成することもこのシミュレーションで示された。一部の水素原子は図 3.15 で示したように熱揺らぎで離脱したものと結合して水素分子を形成することも示している。

以上の 900K 温度一定によるシミュレーション結果より、グラファイト内部では熱運動による影響により炭化水素の離脱を示した。化学スパッタリングによりボンダーが切断された状態、とくに CH_3 のようにグラファイト表面と一本の結合でつながっている場合は炭化水素の離脱が容易である。このことは、表面付近や物理スパッタリングにより上方の層が欠損したところでは層間の抑制効果が減少し、容易に切断が行われる可能性がある。

このような過程を経て最終的に炭化水素単体が分離した後のグラファイト表面には大きな損傷が形成されることがシミュレーションで確かめられた。その結果を図 3.19 に示す。黄色く色づけした部分が化学スパッタリングにより炭化水素分子が離脱して行ったあとのホールを示している。図 3.19(b)の斜め方向から見た場合では大きな空洞が観測される。この結果から、このホールはプラズマ中からのイオン、中性原子のグラファイト中への進入を容易とし、化学スパッタリングが広範囲に広がる原因のひとつと考えられる。また先ほどの構造最適化計算のシミュレーションで示したように空洞

ができた下の層では炭化水素分子の生成が容易である。

このように、化学スパッタリングの進行は温度と密接な関係があることが確認できた。高温では新たな化学スパッタリングは発生しづらくなるものの、低温域ですでに出来上がっている CH_2 , CH_3 , CH_4 の炭化水素が材料表面上から離脱する過程を促進する効果を持っている。

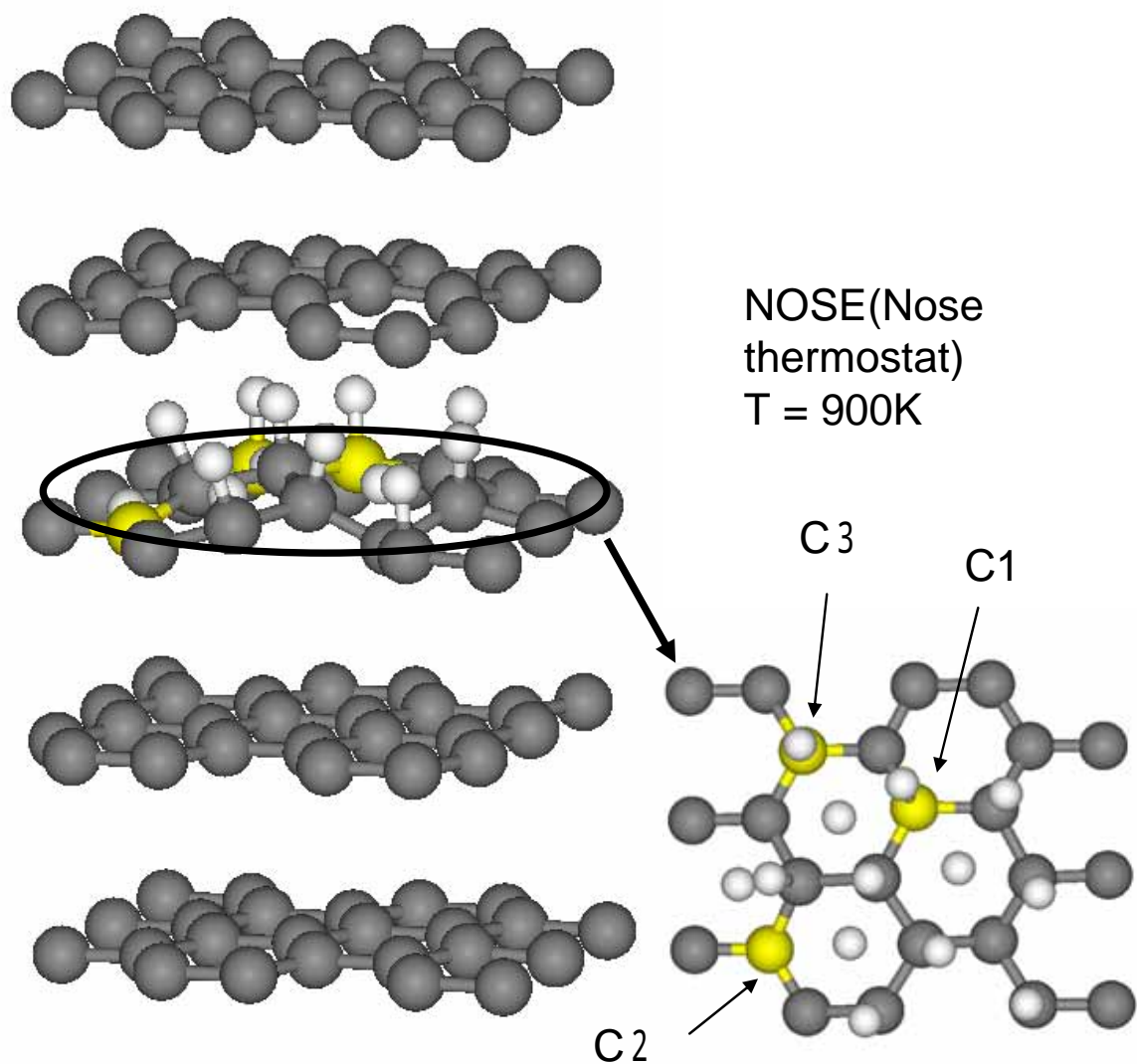


図 3.13 温度 900K 一定計算の初期状態。

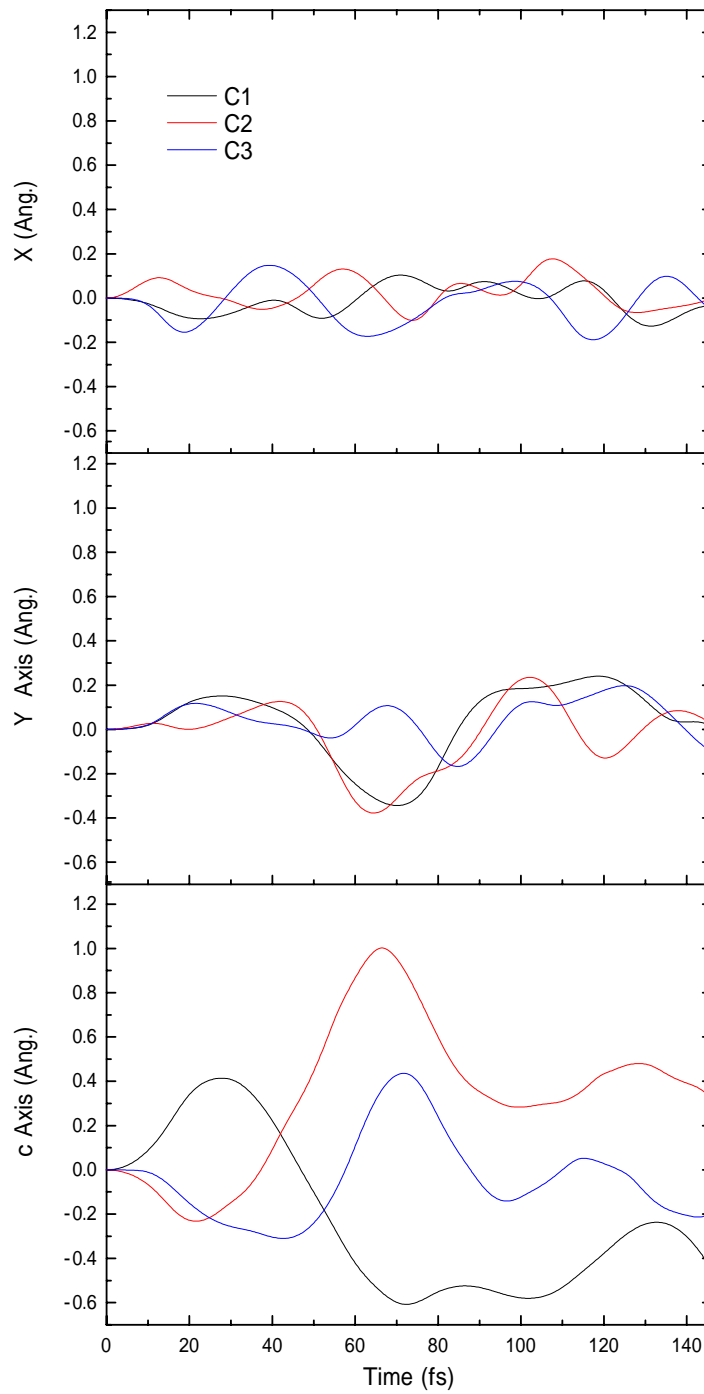


図 3.14 2層目の熱振動によるグラファイトの様子。C1, C2, C3 は図 3.13 に対応する。上からX, Y, c方向の初期条件を基準とした偏差。

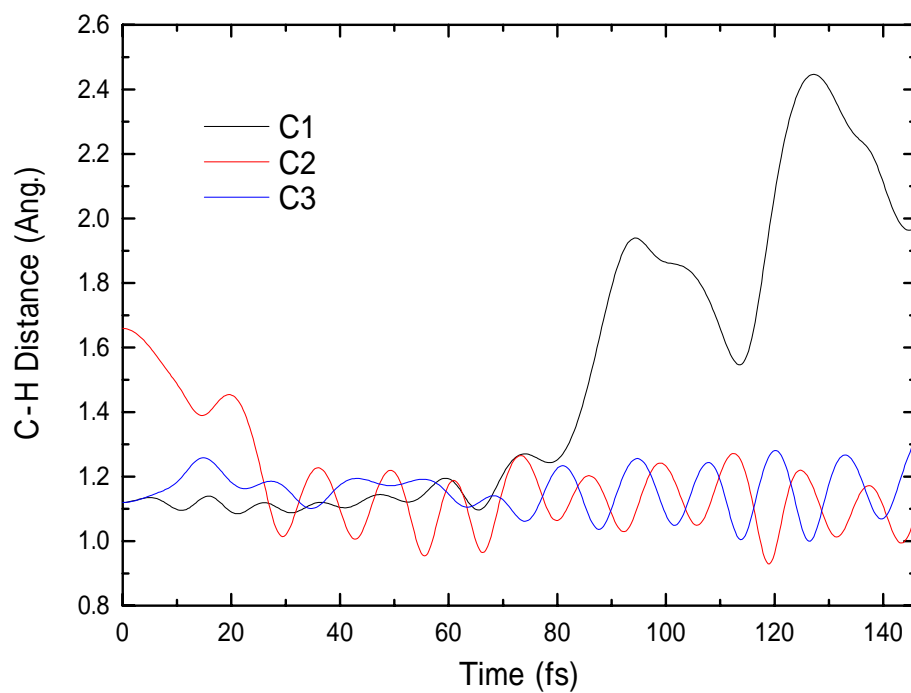


図 3.15 図 3.13 におけるC1, C2, C3 の炭素原子とそれに結合する水素原子との結合長さの変化.

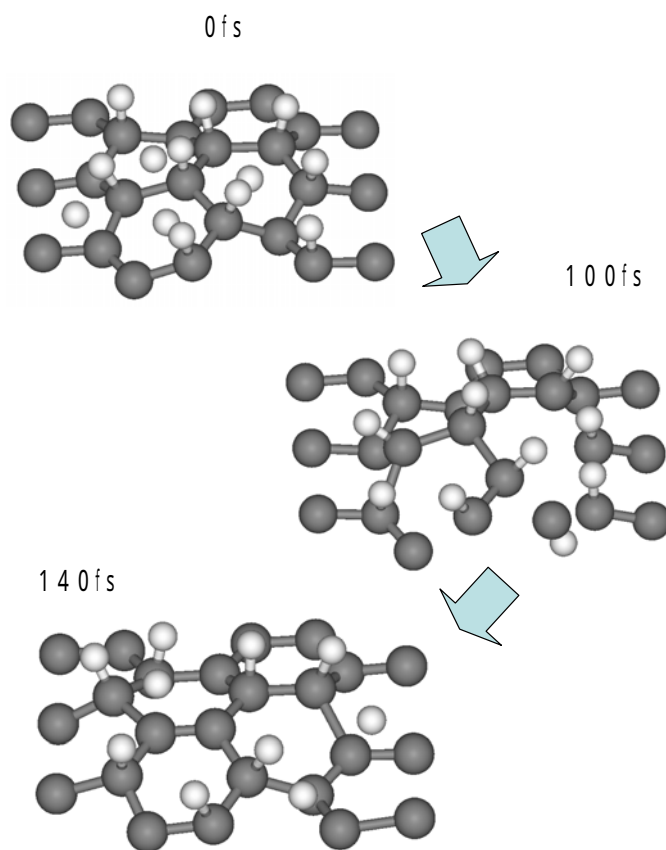


図 3.16 熱振動によるC-C結合の切断と再結合の様子.

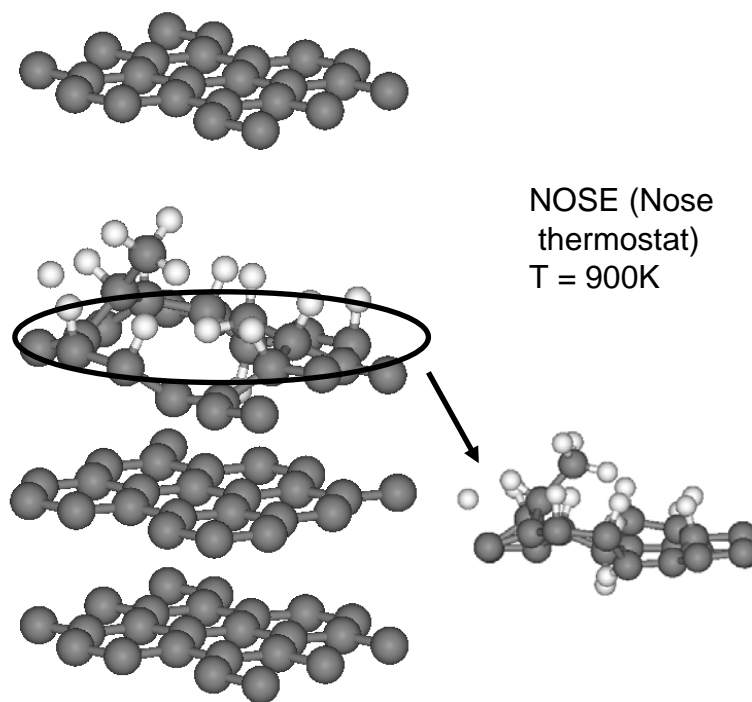


図 3.17 構造安定化計算で得られたCH₃構造の温度効果計算の初期状態.

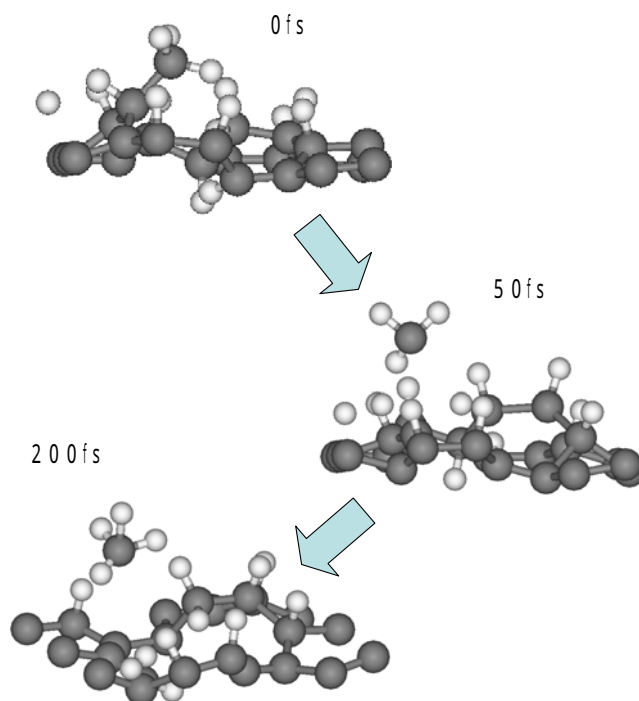


図 3.18 CH₃の熱振動によるグラファイトからの分離の様子.

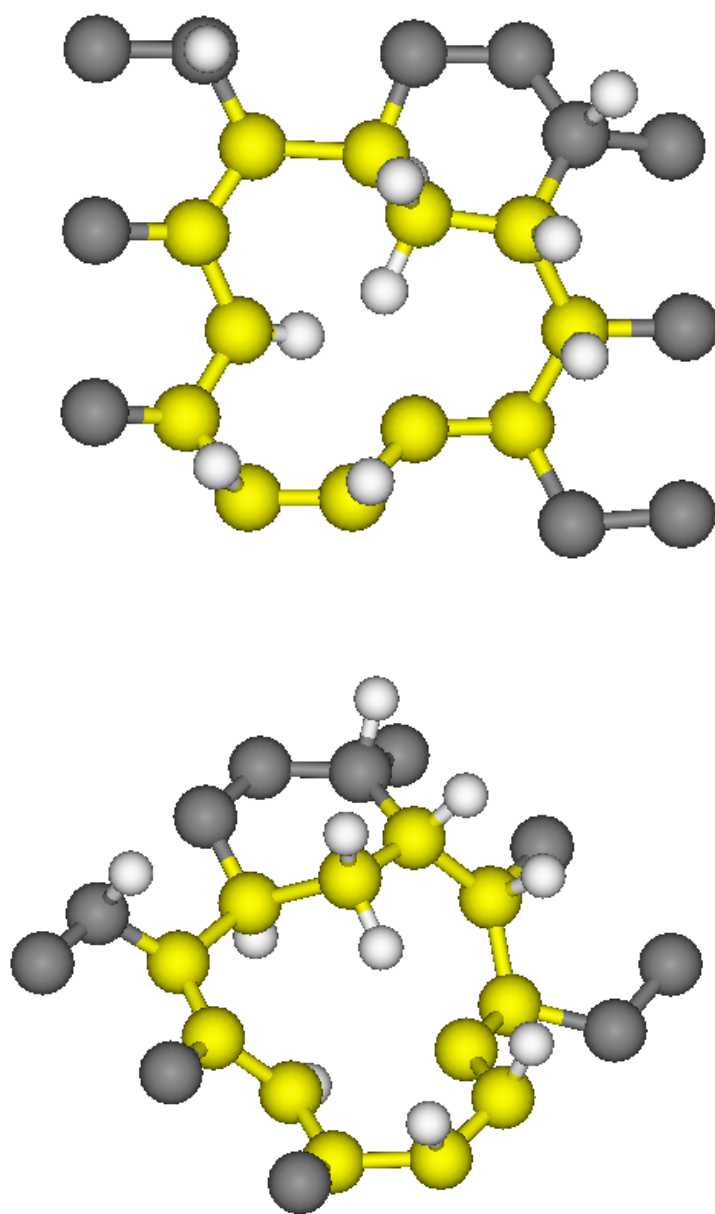


図 3.19 CH_3 の分離により出来たグラファイト表面上の黄色く色づけしたホール. 上は c 軸性方向から見たホールの様子で, 下は上斜め方向から見たホールの様子.

3.4 議論

化学スパッタリングの発生メカニズムについて、これまでの核融合装置の実験結果を踏まえて本研究で用いた水素原子とグラファイトの関係から議論を行う。

本研究により得られた結果から、化学スパッタリングの大きな三つの要因について述べる。まず、水素吸蔵とグラファイト損傷との関係である。グラファイトの損傷は以下のメカニズムで発生すると考えられる。炭素原子は最外殻に 4 つの価電子を持っている。グラファイトの炭素原子には、一個当たり 3 つの隣り合う炭素原子が存在しその間で価電子 1 つを共有して結合する(共有結合)。その結果、見かけ上余っている一つの価電子が、容易に 1 つの水素原子を受け入れ安定した C-CHC-C を形成することができる。しかしながら、さらにもうひとつの新たな水素原子を受け入れるには、3 つの結合のうちの一つを大きなエネルギー障壁を越えて切断する必要がある。一方、多くの水素原子が既にグラファイトに吸着しているとき、グラファイトはすでに平面構造ではなく、六員環を構成する炭素リングがゆがみ、炭素原子の間の結合長が標準の C-C 距離より大きくなる。このとき、いくつかの CH が平面から持ち上げられている。このような状態の CH は、大きなエネルギー障壁を越えることなく C-C 結合を切断し C-CH₂-C を形成するための新たな水素原子を簡単に受け入れることができる。そして C-CH₂-C が形成されると初期の平面状態から CH₂ がさらに持ち上げられ、次の新たな水素原子の受け入れが容易になる。ところが、この次の過程では約 3.4Å 離れて存在する別のグラファイト層が炭化水素が生成した層の持ち上げを抑制するため、C-CH₃ の形成は難しくなる。しかし、すぐとなりの層が存在しないような部分、たとえば物理・化学スパッタリングによるグラファイトの一部欠損が生じたところや表面層などでは CH₃ の形成が可能である。このようにして多数の水素吸蔵によりグラファイトの損傷が進行する。

第二に、化学スパッタリングが起きる温度条件であるが、化学スパッタリングは主に低温域で発生すると考えられる。900K 付近での温度一定のシミュレーション結果から明らかのように、高温ではグラファイトを構成する炭素原子の熱エネルギーによる振動が大きいことから水素原子のグラファイト表面への吸着が難しく、それにより安定な炭化水素の形成が阻害される。純粋なグラファイトは融点が約 4400K と種々の物質の中でもっとも高い部類であり、グラファイトを構成する個々の炭素原子同士の共有結合が非常に強い。また熱振動のエネルギーは 0.1eV 程度であり、そのため水素原子の吸着以外に炭化水素が形成されることは考えにくい。また、これまでの実験結果からも高温での化学スパッタリングが起り難いことが推測される。Yoshida らは、カーボンドアストの内部に存在する重水素の保持特性について調べている[9]の結果、温度が 300K から 850K へと上昇するとともにダスト内部に存在する炭素原子と重水素との存在比率は 0.33 から 0.12 へと減少していることが確かめられた。また Braun ら[10]によっても同様の研究が行われ、彼らの実験結果では 1000K 辺りではほとんど材料内部に重水素が存在しなくなるという結果を示している。また、彼らは、同じ条件で重水素を炭素材に打ち込んだ際に炭素材内部に保持されている重水素の量を温度ごとに調べる実験も行っており、その結果、炭素材の温度が上昇するほど保持される重水素の量が減少していることが確認されている。これらの実験事実からも、化学スパッタリングは主に低温で発生するものと考えられる。

第三は、高温域での結合切断である。これまでの核融合装置を用いた実験では温度 900K 近傍で最も多くの炭化水素が観測されており、先ほどとは矛盾した結果が得られている。しかし、温度一定でのシミュレーション結果の図 3.16 で示したように、これは実際には高温で化学スパッタリングが起っているのではなく、高温では炭化水素の炭素とグラファイトの炭素とをつないでいた結合が切れ、グラファイトの層間を移動し、場合によっては層間に漂う水素原子を引き付けて CH_4 を形成、それが表面上に移動

し、最終的に気層に表れたものが観測されていると考えられる。また、この分離しやすさは Ferro らのシミュレーション結果[11]でも得られている。彼らは、グラフェン上に CH_3 を付着させたときの付着エネルギーが低いことを示している。まず、64 個の炭素原子からなる欠損がなく平坦で水素付着していないグラフェン表面上に、H, C, CH, CH_2 , CH_3 を付着させてそのときの付着エネルギーをシミュレーションより評価した。付着エネルギーは吸着の強さを表すもので、このエネルギーが大きいと付着力が強く、逆にエネルギーが小さいと付着力が弱く、離脱しやすいことを示す。シミュレーションの結果 H, C, CH, CH_2 , CH_3 のそれぞれについての付着エネルギーが 0.8, 3.4, 1.0, 3.6, 1.4eV となる。 CH_3 の付着エネルギーは低く、このことより CH_3 がグラファイト表面上に形成された場合、表面から離脱することが容易と考えられる。

以上の考察から、化学スパッタリングが進行するサイクルを図 3.20 に示す。まず、高温プラズマ中から飛び出してきたイオンなどの高速粒子がプラズマ周辺部で電荷交換により中性水素と変化して材料内部に進入して、材料温度が低い深層で吸蔵される。吸蔵が次々におこるとグラファイト内部において飽和状態に達しグラファイトの損傷と炭化水素の発生が始まる。そして炭化水素が温度上昇とともにグラファイト内部を離脱、表面へと移動し気層中へと放出される。このサイクルが次々と繰り返されグラファイトの損傷が全体へと進行していく。現在の実験は常に化学スパッタリングがおきやすい環境にあると考えられる。現在の核融合装置における実験では数分程度のプラズマ発生を繰り返しており、プラズマ発生時には材料が高温となり、逆にプラズマ発生が終了して次の発生までの間は材料が冷やされることになる。これにより材料温度が高温と低温の状態を繰り返すため、吸蔵サイクルが最も起こりやすくなる。また、急増が進んだ材料を再利用して再度実験を行うため、高温の材料からの炭化水素の発生する量も必然的に増えることとなる。このように水素吸蔵が化学スパッタリングを促進させ、温度変化が炭化水素の離脱を促進させる手助けとなりうることを本研究は示した。

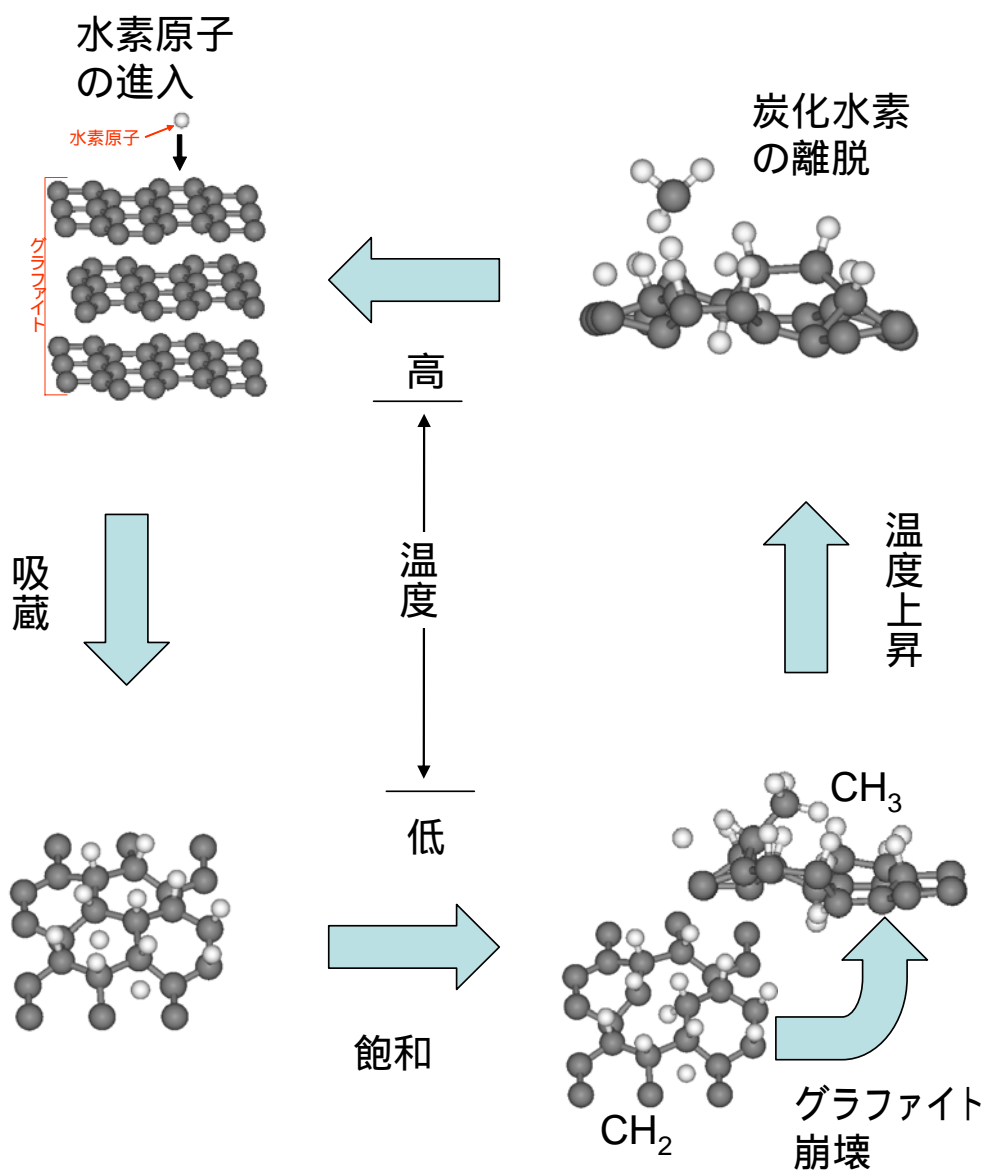


図 3.20 化学スパッタリングの発生サイクル.

3.5 結論

本章では第一原理分子動力学法を用いてグラファイトによる水素吸蔵と化学スパッタリングの関係について研究を行い、得られた結果を基に化学スパッタリングの発生

メカニズムについて議論を行った。その結果、水素吸蔵とグラファイト損傷には密接な関係があること、温度が化学スパッタリングの進行に深く関係することを示した。次章では本研究で得られた成果の材料への応用について考察する。

参考文献

- [1] Y. Zempo and M. Tanaka, Newsletter of National Institute for Fusion Science (February, 2004).
- [2] Y. Ferro *et al.*, Chem. Phys. Lett. **368**, 609 (2003).
- [3] G. Staudenmaier *et al.*, J. Nucl. Mater. **84**, 149 (1979).
- [4] B. M. U. Scherzer *et al.*, J. Nucl. Mater. **63**, 100 (1976).
- [5] R. A. Langley *et al.*, J. Nucl. Mater. **76-77**, 313 (1978).
- [6] C. M. Braganza *et al.*, J. Nucl. Mater. **75**, 220 (1978).
- [7] J. Roth *et al.*, J. Nucl. Mater. **111-112**, 775 (1982).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Pys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).
- [9] H. Yoshida *et al.*, J. Nucl. Mater. **337-339**, 604 (2005).
- [10] M. Braun and B. Emmoth, J. Nucl. Mater. **128-129**, 657 (1984).
- [11] Y. Ferro *et al.*, J. Nucl. Mater. **321**, 294 (2003).

まとめ

4.1 本研究で得られた結果の材料開発への応用

本節では本研究を通して得られた結果から、水素-グラファイト系の化学スパッタリングに関する今後の材料開発への応用を考える。応用は大きく分けて以下の2つのカテゴリーに分けられる。

() 化学スパッタリングは主に低温で発生すると考えられる。研究では、高温で吸蔵する水素原子の割合が減少することを示した。このことより材料を高温に維持することで、化学スパッタリングを抑制できる可能性がある。高温と低温が交互に繰り返されるような環境下では、水素吸蔵と炭化水素の発生・離脱という化学スパッタリングの進行が逆に増えることとなり、高温状態を保つ事が必要であると思われる。例えば材料内部に電熱線を埋め込み常に高温を維持させる方法などが考えられる。また、実験を始める前に炉壁を高温にしておくことで初期の段階で化学スパッタリングを押さえられると考えられる。

() 欠損のある部分では化学スパッタリングが進行しやすくなる。これはとなりの層の有無により化学スパッタリングの様子がどのように変わるかのシミュレーション結果から推測される。材料加工において極力、欠損を起こさない、運転中

に欠損が広がらない工夫が必要である。しかし、これは肉眼で確認できるレベルではなく原子レベルでの話であり非常に技術的に難しいところもあるが、今後の技術の発展により可能となると思われる。

4.2 今後の課題

本研究では化学スパッタリングを定性的に調べることが出来た。しかし、今後のさらなる材料開発への応用を考えると、得られた成果を進めてさらに定量的に調べていく必要がある。また、現在の第一原理計算は、第2章で述べたように励起状態を含まない低温での電子状態を計算しており、励起状態が発達する高温での電子状態を計算しているわけではない。そのため、時間依存の第一原理の利用などにより、高温における電子状態が計算できるようになれば、今回とはまた違った興味深い化学スパッタリング現象が解明できる可能性がある。今回得られた化学スパッタリングのメカニズムおよび前節で述べた材料開発への応用の有効性について、実際の核融合装置による実験において確認していくことが必要である。

4.3 本研究の総まとめ

本研究では、第一原理(量子力学)計算機シミュレーションを用いて、化学スパッタリングについて、水素吸蔵から炭化水素および炭化水素のグラファイト表面からの離脱そしてグラファイトの損傷という化学スパッタリングの一通りの過程を明らかにした。本研究の成果が化学スパッタリングの理解と今後の材料開発への応用の一助になれば

と思う。また、化学スパッタリングのメカニズムを明らかにすることで、第一原理分子動力学法シミュレーションの有効性をも示した。今回の研究で用いた密度汎関数法は実験データや他の経験則を必要とせず、解析理論、実験とは異なる「数値シミュレーション」という研究手法から独自の知見を導き出すことが可能である。しかし、計算機性能が大きく発達した現在においても、扱える原子数は個人で占有して使えるレベルでの計算資源をもってしてもなお数千と言う程度の原子数というのが現状である。今後、計算機の性能が向上し、今回用いた PC クラスタのような並列計算機がさらに身近なものになれば、取り扱う計算体系がより実現象に近づき、シミュレーション研究が現象を理解する上でより重要な地位を占めてくるものと考えられる。今、ITER の国際プロジェクトに見られるように世界中が究極のエネルギー資源としての核融合炉の実現を切望している。この人類の発展に欠かすことのできないエネルギー資源の切り札とも言うべき実用核融合炉の早期実現を願って本研究のしめくくりとする。

Appendix

A. 第一原理分子動力学プログラム

SIESTA

(Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)

A.1 SIESTA について

SIESTA(Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)は、スペインにある大学の物理学者が中心となるグループにより開発された固体や分子を対象とした第一原理分子動力学法のプログラム言語 FORTRAN90 で書かれた計算プログラムである[1]. 本計算プログラムにおいて電子密度計算はボルンオープンハイマー近似を前提とした、交換相関相互作用に局所密度近似(LDA-LSD)または一般化密度勾配近似(GGA)を用いた Kohn-Sham 方程式からなる電子密度方程式を解く. この際、多数の原子からなる電子状態の場合において計算するための基準となる個々の原子の価電子の状態を計算するために、本プログラムにおいては Kleinman-Bylander 近似を用いて計算量を減らしたノルム保存型擬ポテンシャルを用いている. さらに、Kohn-Sham 方程式での電子状態を計算するための最初の計算の出発点で与える密度関数(一般に基底関数と呼ばれる)については本プログラムにおいては、LCAO 法(linear combination of numerical atomic orbitals method)と呼ばれる方法で行われる.

A.2 プログラム構造について

図 A-1 に第一原理分子動力学プログラム SIESTA の大まかなプログラム構造を示す。まず, ATM 外部メインルーチンによりあらかじめ擬ポテンシャルが生成され, 系全体の電子状態計算を行う為に, 個々の原子について基礎となる電子状態が与えられる。その電子状態を, 第一原理分子動力学計算メインルーチン SIESTA が読み込み実際の第一原理計算がおこなわれる。まず, 種々の計算条件を REDATA サブルーチンから読み込まれる。計算条件が読み込み終わると電子基底状態の計算が DHSCF ルーチンにより行われる。第 2 章で説明したように Kohn-Sham 方程式を解くには交換相関ポテンシャルを知る必要があり, CELLXC サブルーチンにより行われる。そして, ポテンシャルから Kohn-Sham 方程式が導き出され, DIAGON または ORDER N 法により解かれる。最終的に系全体のセルフコンシストな場が計算されると次に電子状態から受ける力を基に次に原子核を動かす古典分子動力学計算へと移る。古典分子動力学計算では, 採用する方法により CGVC, VERLET, NOSE とサブルーチンが分かれる。そして, 計算終了条件に合うまで, この計算が繰り返されることになる。

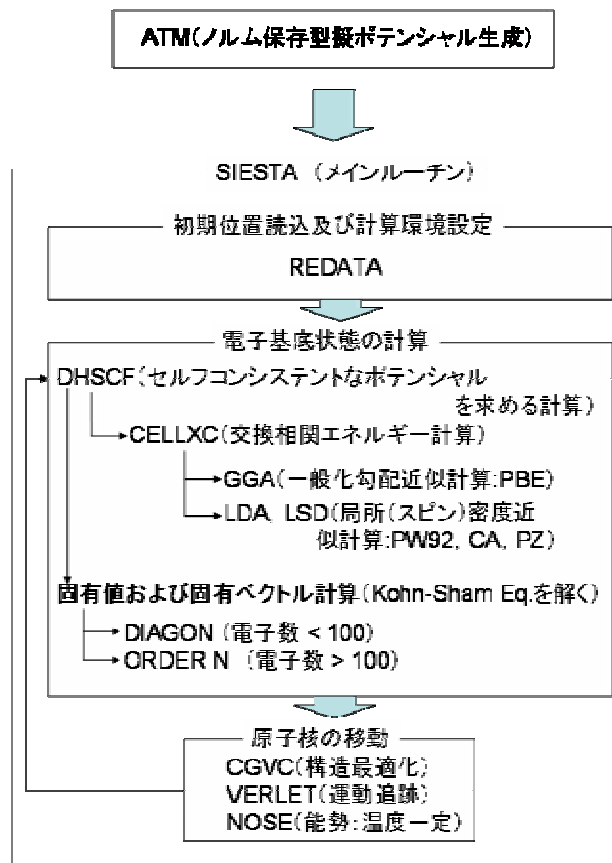


図 A-1 第一原理計算ソフト SIESTA のプログラム構造

B. Parallel Computing

B.1 PC Cluster について

今日では一般に広く使われている PC Cluster は, 1993年から 1994年ごろに Donald Becker と Thomas Sterling が開発した, 市販のコンピューターを安価なネットワークでつないで構築した並列計算機である Beowulf Cluster に由来する. Beowulf とは, AD10世紀に古代英語で書かれた事実と空想, 豊富な生地について, イギリスに存在する最も古い叙事詩として知られ, その名前を利用して開発された. 同じ性能で大型汎用計算機の価格と比較して数十分の一の制作費ですむ場合もある. なお, 本研究で行った分子動力学計算は比較的並列計算向きの分野であるといわれている.

B.2 本研究で用いた PC Cluster

本研究で用いた第一原理計算プログラムの最初の並列計算機への実装は善甫と田中によって行われた[2]. 本研究で用いた PC Cluster について仕様および画像を表 B-1, 図 B-1 に示す. 本研究で用いた PC Cluster は毎年, 新機種に更新していった. そのため, 最終的には使用する PC Cluster が 3 組になった. それぞれの Cluster には 4 台の計算機が TCP/IP 方式のネットワークにより接続されており, hp01-04 のタイプはさらに高速通信ソフトである GAMMA を搭載している. また, 64bit マシンには 64bit 用の SUSE LINUX OS を用意し CPU の性能を出来る限り引き出した. 4 台という数字は TCP/IP 方式の通信で最も性能が発揮できるといわれており, これより多くの計算機をつなげる

と通信に負荷がおおきくなり逆に性能を落とすといわれる。図 B-1 の画像からわかるようにあまり広い部屋ではないところに、本研究で用いた計算機その他、全部で30台近くのパソコンを並べたため、熱対策および電源容量の確保に非常に労力を必要とした。個人でも扱うパソコンの量が数十台になることはよくあることで、いくらパーソナルといえどもこれだけの台数が集まると、設置に専用の部屋を用意する必要がある。

PC Cluster を用いた計算時間は、構造最適化で大体3日程度で終了した。長くても1週間程度であった。

PC Cluetr-1	
Machine Name	rccluster2 (4 Node)
CPU TYPE	Pentium4 EM64T 3.4GHz
MEMORY	2.0 GB (Master) 1.0GB (Slave)
Network Type	TCP/IP (INTEL Pro 1000)
PC Cluster-2	
Machine Name	rccluster7 (2 Node)
CPU TYPE	PentiumD EM64T 3.2GHz Dual Core
MEMORY	2.0 GB (Master) 2.0GB (Slave)
Network Type	TCP/IP (INTEL Pro 1000)
PC Cluster-3	
Machine Name	hp01 - hp04 (4 Node)
CPU TYPE	Pentium4 32bit 3.0GHz
MEMORY	2.0 GB (Master) 1.0GB (Slave)
Network Type	TCP/IP (INTEL Pro 1000) GAMMA (3Com996)

表 B-1 本研究で用いたPC Cluster 一覧



図 B-1 PC Clusterの画像
(NIFS物質科学研究室)

C. 高速通信ソフト

GAMMA

(The Genoa Active Message MAchine)

C.1 GAMMA について

並列計算機において CPU の処理速度以上に重要となるのが通信性能である。通信性能で特に重要となるのが Bandwith と Latency という指標である。Bandwith は日本語で帯域幅といわれており、時間単位に送れる情報量を見るものである。一方 Latency はデータのリクエストを行ってから、実際にデータが転送されるまでにかかる遅延時間である。頻繁に通信を行うような場合は低い Latency のものを選ぶ必要がある。今回用いたプログラムは頻繁に通信を行う為、低い Latency の通信手段が必要となる。ところがこのような通信手段を手に入れようとする場合、Infiniband や Myrinet といった非常に高価な代物となる場合がほとんどである。今回用いた高速通信ソフトはジェノバ(イタリア)大学で開発された Genoa Active Message MAchine (GAMMA)で、高い通信性能を引き出すためのフリーのソフトウェアである。彼らは、カリフォルニア大学で開発された Active Messages と呼ばれる Network Latency を低減させる通信方式を別の形で実装させ、軽量化されている。ネットワーク通信は非常に簡単なプロトコルに従って行われる。プロセスには複数のポートにアクセスする手段を持っており、プロセス ID と共に、それらには GAMMA 特有のアドレッシング手段を提供する。ネットワークカードから別のネットワークインタフェースカードへ簡単に速いデータ転送を容易にするために、あらかじめ提供されたシステムコールによって送信、または受信したすべてのバッファを物理メモリ内部で排他制御されている。アプリケーションがデータをポートに送ろうとしているとき、そのポートに関連するバッファの中でデータを準備し、送り出すべき軽

量化されたシステムコールを呼び出す。受信のときにすべての処理状態を悪化やプロセススケジューラを実行するのを避けながら軽量化されたシステムコールはカーネルレベルへの近道を提供している。そして、システムコールは直接ネットワークインタフェースカードにデータをコピーする。ネットワークインタフェースカードでデータを受け取るときはデータの処理が中断し、登録された割り込みハンドラを実行させる。GAMMA のシステムは、その際パケットのヘッダーを読み込み送り先のプロセスとポートを割り出し、内部のテーブルから送り先のバッファを見つけ出す。バッファにデータ処理のための空きスペースがあると、ネットワークインタフェースカードからバッファまでデータが転送される。そして、場合によっては受信プロセスによって提供される受信ハンドラを実行する。このハンドラは割り込みハンドラで実行するが、受信プロセスに関するコンテキストでも実行する。またハンドラは新しいデータが到着したとことをプロセスへの合図や、場合により受信バッファ変換するための役目を果たす。バッファに入力データの余地が全くない場合、データは単に捨てられ、あらゆるポートに関連する可能性のあるエラーハンドラが実行される。この着信メッセージを処理する方法は中間バッファが必要ないため非常に早くデータを受け取れることを可能とする。しかし、この方法はいろいろなフローコントロールを必要で、高いレベルで実行するためには信頼できる保障が必要となる[3]。

C.2 通信性能について

つぎにどのように通信性能が向上したかを、田中の研究から述べる。表 C-1 に田中が行った GAMMA 通信性能の比較を示す。測定環境は、Pentium4(3.0GHz)とギガビットイーサネット(3Com996)を備えた PC の 4 台並列、および Fortran コンパイラ pgf90 である。経過時間は密度汎関数第一原理分子動力学コード Siesta の 1 ステップ(SCF ル

ープを1回)の計算に要する実時間, オーバーヘッドは経過時間とCPU時間の差, 日は経過時間とCPU時間の比である. MPI TCP/IP はTCP/IP通信を利用したMPIで, MPI/GAMMA はここで採用した非TCP/IPの通信によるMPIであり, *¹と*²は通信のフロー制御がonとoffの場合である[4].

田中の実験結果より, 経過時間とCPU時間がTCP/IPと比較してGAMMAの場合, 同じであることがわかる. これは通信でロスした時間がほとんどなく, 非常にスムーズに行われていることを示している. このからも, GAMMAの性能のよさがわかる. しかし, GAMMAは非常に導入・設定が難しく今後はより簡単にできるよう期待したい.

	経過時間	CPU時間	オーバーヘッド	比
MPI TCP/IP	93s	67s	26s	1.39
MPI/GAMMA	66s ^{*1}	66s	0.1s	1.00
	115s ^{*2}	98s	17s	1.17

表 C-1 GAMMAとTCP/IP性能比較[4]

参考文献

- [1] José M Soler *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [2] 善甫康成, 田中基彦, 「第一原理分子動力学コードの整備と応用」, 核融合科学研究所 Annual Review (2001).

- [3] S. Sorensen, '*Low Latency Cluster Communication: Genoa Active Message Machine*', <http://www.daimi.au.dk/~pmn/scf00/pro4/report.html>.
- [4] 田中 基彦, “手軽に作れる研究室専用スーパーコンピュータ高速通信ソフトウェアで動く PC クラスタ計算機”, 日本物理学会誌 **59**, 898 (2004).