

氏 名 古賀 達也

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 983 号

学位授与の日付 平成 18 年 9 月 29 日

学位授与の要件 物理科学研究科 核融合科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 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

論文審査委員	主査	助教授	富田 幸博
		助教授	田中 基彦
		教授	松岡 啓介
		助教授	大野 哲靖（名古屋大学）
		助教授	河野 裕彦（東北大学）
		研究員	善甫 康成（住友化学）

論文内容の要旨

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・耐放射線性に優れた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。この問題を解決すべく、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、この後者の過程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・分子という非常にマイ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、固体や分子のマイ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 より複雑な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、その際に生じる構造の変化を、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の高温域では、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。

論文審査の要旨

古賀君の論文は、原子・分子レベルのミクロな視点から量子力学的な分子動力学（第一原理分子動力学）を用いた計算機シミュレーションを行うことで、グラファイトの水素による化学スパッタリング現象の機構を解明したものである。核融合エネルギー開発において、炉壁やダイバータ板のプラズマとの相互作用による損耗は解決すべき重要な課題の一つである。グラファイトは、低Z材料であるため不純物として炉心プラズマに混入しても放射損失が小さいため、魅力的な炉壁材料の一つである。さらに、熱的性能、加工性、経済性などにおいても優れているが、水素や水素同位体による化学スパッタリングを受け易いことが指摘されており、化学スパッタリングの機構解明に関する詳細な研究が重要視されている。

論文の第一章と第二章では、研究の動機、量子力学的なシミュレーション手法の発展の歴史とアルゴリズムの概観、使用した高速通信 PC クラスタ計算機の構築と概要が述べられている。第一原理分子動力学法が、原子内の電子密度分布を量子力学で決めそれを用いて原子核間に働く力を求める方法論であることを分かり易く記述している。本研究では、原子の基底状態を用いることで分子系の量子物性を、PC クラスタなどのスカラ計算機で高速に計算できる SIESTA コードを使用している。また、Zempo & Tanaka による以前の第一原理シミュレーションでは、2 個以上の水素原子が 1 個の炭素原子に付着できず、グラファイトの破壊が自発的に進行しないことが示され、実験結果と相違した結果となっていた。新たなモデルを構築しこの相違点を解明することが本研究の出発点となっている。

古賀君は第三章以降で、これまでの理論研究と実験結果との違いを解明すべく、シミュレーションモデルを「多層グラファイト+多数水素系」に変えて計算を行った。そこでは、① 水素・炭素原子の熱運動を考慮しない低温極限で、多数の水素原子がそれぞれ異なる炭素原子に容易に吸着され、グラファイトが「自発的に」凹凸状に変形、そのひずみが集中する炭素原子間で共有結合の切断が起き、原子配列の穴（欠陥）および炭化水素 CH_n が生じることを示した。ここまでは、系のエネルギー最小状態を探す構造最適化の計算方法（共役勾配法）を用いている。つぎに、② 有限温度効果を調べるため、原子軌道の時間発展を追跡する Verlet 法と温度を一定に保つ Nose 熱浴の手法により分子動力学計算を行った。その結果、低温で生じたグラファイト面上の炭化水素分子が、周囲の空隙のためグラファイト面から起きあがるのが可能となり、グラファイト層から離脱していく過程が明確に示された。この離脱の現象は、物理スパッタリングなどで層構造が欠損しているグラファイト面で顕著であると考えられ、グラファイト層を 1 層取り除いたシミュレーションにより確認された。このように新たに見いだされた結果は核融合炉壁の損耗過程を説明するだけでなく、適切に温度制御を行うことで、金属に比べてはるかに軽量のグラファイトが水素を吸蔵、貯蔵、放出する材料として使える可能性があることを示唆している。

以上のように、本研究は、水素によるグラファイトの化学スパッタリング現象を原理的に理解する重要な知見を与えている。とくに、水素原子の吸着からグラファイトの損傷、炭化水素分子の生成までの一連の過程を示したのは本研究が初めてであり、その意義は大きい。今後この成果を基にして、空間的、時間的スケールで次の階層にあたる分子動力学、粒子シミュレーションへ発展させることが期待できる。これらの点により、この論文は学位論文として十分な価値がある内容を持つと判断した。