

博士学位論文

分子シミュレーションを用いた  
プラズマ照射下での炭素ダイバータ板損耗過程  
および水素蓄積過程の解明

名古屋大学大学院  
工学研究科エネルギー理工学専攻

齋藤 誠紀



# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	核融合発電と成立条件	1
1.2	磁場閉じ込め核融合におけるプラズマ - 壁相互作用	5
1.3	境界領域プラズマシミュレーションの現状	8
1.4	炭素ダイバータ板	10
1.4.1	等方性黒鉛	11
1.4.2	炭素繊維複合材	12
1.4.3	熱分解黒鉛	13
1.4.4	炭素材の階層構造	13
1.5	タンゲステンダイバータ板	14
1.6	研究目的	16
1.7	本論文の構成	19
第 2 章	分子動力学シミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用の解明	23
2.1	シミュレーション技法	23
2.1.1	分子動力学シミュレーションとポテンシャル	23
2.1.2	Brenner ポテンシャル	25
2.1.3	初期条件と境界条件	34
2.1.4	セル分割法	36
2.1.5	シンプレクティック差分法	37
2.1.6	熱浴法	45
2.2	グラフェン - 水素原子反応	51
2.2.1	はじめに	51
2.2.2	シミュレーションモデル	51
2.2.3	解析方法	52

2.2.4	垂直入射 . . . . .	56
2.2.5	斜め入射 . . . . .	63
2.2.6	分子動力学シミュレーションの結果の信頼性に関する補足 . . . . .	71
2.2.7	まとめ . . . . .	73
2.3	アモルファス炭素の結合配向性 . . . . .	75
2.3.1	はじめに . . . . .	75
2.3.2	シミュレーションモデル . . . . .	75
2.3.3	解析方法 . . . . .	77
2.3.4	結果と考察 . . . . .	80
2.3.5	まとめ . . . . .	86
第3章	二体衝突近似シミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用の解明	87
3.1	シミュレーション技法 . . . . .	87
3.1.1	二体衝突近似シミュレーション . . . . .	88
3.1.2	相対座標系における力学的保存量 . . . . .	88
3.1.3	散乱角 . . . . .	92
3.1.4	漸近線近似 . . . . .	94
3.1.5	衝突後の運動エネルギー . . . . .	98
3.1.6	Thomas-Fermi ポテンシャル . . . . .	99
3.1.7	モンテカルロ法によるアモルファス材料の取り扱い . . . . .	101
3.2	単結晶グラファイトおよびアモルファス炭素への水素原子照射の飛程 . . . . .	103
3.2.1	はじめに . . . . .	103
3.2.2	計算手順 . . . . .	105
3.2.3	任意構造の取り扱い . . . . .	106
3.2.4	シミュレーションモデル . . . . .	109
3.2.5	結果と考察 . . . . .	111
3.2.6	まとめ . . . . .	117
3.3	水素原子照射による単結晶グラファイトの照射損傷 . . . . .	118
3.3.1	はじめに . . . . .	118
3.3.2	照射損傷のための改良 . . . . .	118
3.3.3	シミュレーションモデル . . . . .	119
3.3.4	結果と考察 . . . . .	120
3.3.5	まとめ . . . . .	123
3.4	有限温度下における単結晶グラファイトへの水素原子照射の飛程 . . . . .	125



---

3.4.1	はじめに . . . . .	125
3.4.2	熱振動の取り扱い . . . . .	125
3.4.3	シミュレーションモデル . . . . .	133
3.4.4	結果と考察 . . . . .	134
3.4.5	二体衝突近似シミュレーションの結果の信頼性に関する補足 . . . . .	138
3.4.6	まとめ . . . . .	139
<b>第 4 章</b>	<b>ハイブリッドシミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用の解明</b>	<b>141</b>
4.1	ハイブリッドシミュレーションコードの開発 . . . . .	141
4.1.1	ハイブリッドシミュレーションの必要性 . . . . .	141
4.1.2	MPMD モデルによるコード連結 . . . . .	143
4.2	接続点におけるエネルギー補正 . . . . .	150
4.2.1	はじめに . . . . .	150
4.2.2	概要 . . . . .	150
4.2.3	アルゴリズム . . . . .	151
4.2.4	検証 . . . . .	157
4.3	単結晶グラファイトへの水素原子照射の飛程 . . . . .	161
4.3.1	はじめに . . . . .	161
4.3.2	シミュレーションモデル . . . . .	161
4.3.3	結果と考察 . . . . .	163
4.3.4	まとめ . . . . .	166
4.4	水素原子照射による単結晶グラファイトの照射損傷 . . . . .	167
4.4.1	はじめに . . . . .	167
4.4.2	シミュレーションモデル . . . . .	167
4.4.3	結果と考察 . . . . .	168
4.4.4	まとめ . . . . .	173
4.5	多結晶グラファイトへの水素原子照射の飛程 . . . . .	175
4.5.1	はじめに . . . . .	175
4.5.2	多結晶グラファイト模型の準備 . . . . .	175
4.5.3	シミュレーションモデル . . . . .	177
4.5.4	結果と考察 . . . . .	179
4.5.5	結晶粒の大きさと水素蓄積量についての考察 . . . . .	182
4.5.6	ハイブリッドシミュレーションの結果の信頼性に関する補足 . . . . .	183
4.5.7	まとめ . . . . .	184

第 5 章	総括	187
付録 A	希ガス照射によるタングステン綿毛構造形成の可能性についての考察	197
A.1	はじめに	197
A.2	シミュレーションモデル	198
A.3	結果	199
A.4	考察	200
A.5	結論	205
付録 B	共有結合	207
B.1	単結合	207
B.2	混成軌道	208
B.3	二重結合	209
B.4	三重結合	210
付録 C	炭素同素体	213
C.1	ダイヤモンド	213
C.2	グラファイト	214
C.3	フラーレン $C_{60}$	214
C.4	ダイヤモンドライクカーボン (DLC)	215
C.4.1	DLC 膜の特性	216
C.4.2	DLC 成膜方法	217
付録 D	微分形式	219
D.1	双対ベクトル空間	219
D.2	テンソル代数	222
D.2.1	テンソル空間	222
D.2.2	テンソル代数	225
D.3	外積代数	226
D.3.1	イデヤル	226
D.3.2	外積代数	227
D.4	微分形式	230
付録 E	確率過程の一般論	235
E.1	マルコフ過程	235

---

E.2	マスター方程式 . . . . .	237
付録 F	<b>結晶格子の熱振動</b>	241
F.1	調和振動子のエネルギー固有値 . . . . .	241
F.2	結晶のエネルギー固有値 . . . . .	242
F.3	波数ベクトルの数 . . . . .	245
F.4	基準振動の密度 . . . . .	246
F.5	フォノンエネルギーの密度 . . . . .	247
F.6	原子振動による変位 . . . . .	248
	<b>参考文献</b>	251
	<b>謝辞</b>	257
	<b>主論文に関する原著論文一覧</b>	259
	<b>研究業績</b>	261



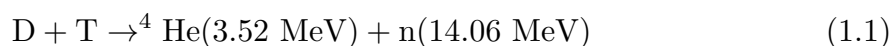
# 第 1 章

## 序論

### 1.1 核融合発電と成立条件

近年、エネルギー資源の枯渇が極めて深刻な問題になっている。中国、インドをはじめ、発展途上にある多くの国で、莫大なエネルギー消費が見込まれている。また、化石燃料を消費することで排出される二酸化炭素によって、地球温暖化も引き起こされている。地球温暖化を引き起こさないクリーンなエネルギー源として太陽光発電や風力発電などが注目されている。しかし、これらの発電方法は、安定して大規模なエネルギーを供給することが難しい。そのため、日本で主力となっている火力発電の代替としては、太陽光発電や風力発電は期待が薄いのが現状である。莫大なエネルギー需要を満たす発電技術として原子力発電は候補の一つである。しかし、ウランの可採年数は 80 年程度といわれており、将来的に燃料が枯渇する恐れがある。また、原子力発電によって放出される放射線量の減衰時間が長く、放射線が環境に与える影響を無視できない。

核融合発電は、エネルギー問題を解決する有力な手段の一つとして注目されている。現在、最も実現の可能性が高い核融合発電方式は、重水素とトリチウムを核反応 (D-T 反応) させることでエネルギーを生み出す方式である。D-T 反応の核反応式は、



となる。ここで、D は重水素、T はトリチウム、n は中性子を意味する。D-T 反応の反応断面積は、重水素と重水素を核反応 (D-D 反応) させる場合の反応断面積に比べて大きい。よって、当面の研究開発の目標は、D-T 反応を利用する核融合発電に置かれている。

重水素は海水中に豊富に含まれる。一方、トリチウムは天然にはあまり存在しない。そこで、核反応にともない生じる中性子とリチウムの反応を利用して、トリチウムを生成す

ることが考えられている。核反応式は以下のとおりである。



重水素と同様，リチウムは海水中に豊富に含まれている。よって，核融合発電は，必要な燃料をすべて海水から調達することができ，燃料枯渇の問題に悩まされることがない。したがって，ほぼ無尽蔵のエネルギーを発電できると期待されている。トリチウムは放射性物質であるから，その取り扱いには注意を必要とする。しかし，原子力発電で生成される放射性廃棄物の半減期（たとえばプルトニウムの半減期は 24,000 年）と比べ，トリチウムの半減期は約 12 年と格段に短い。そのため，核融合発電は，原子力発電に比べて放射性物質による環境への負荷が低い。

核融合発電では，プラズマを閉じ込め，加熱することによって核融合反応を促進する。核融合反応によって 14.6 MeV のエネルギーを有する中性子が生じる。この中性子のエネルギーは，ブランケット内で熱エネルギーに変換され，循環水に吸収される。その後，加熱された水は発電系へ送られる。発電系では，この加熱水を利用してタービンを回して発電する。核融合発電を実現するために主に二通りの方式が考えられている。一つは，高出力レーザーを集光することで瞬間的に高密度プラズマを作り出し，慣性のみでプラズマを閉じ込める慣性核融合である。もう一つの方式は，磁力線を織り込んだ“籠”の中に慣性核融合に比べて密度の低いプラズマを閉じ込める磁場閉じ込め核融合である。さらに，閉じ込め磁場の構造の違いから，磁場閉じ込め核融合は，直線型，トカマク型，ヘリカル型などに分類される。

直線型は，ほぼ直線状で，両端で強く中央で弱い磁場配位を有する。荷電粒子は，両端の強磁場（ミラー磁場）により反射されるため，閉じ込められる。ただし，磁力線に平行な運動エネルギーの成分が垂直な成分と比べてある程度大きい場合，荷電粒子はミラーを越えて外へ出ていく。ミラー磁場配位の発展型として，閉じ込め性能を上げるために端部の電位を高くするタンデムミラー型がある。この方式は，電位による閉じ込めを組み合わせることで端損失粒子の抑制をはかっている。筑波大学で研究開発が行われている GAMMA10 はタンデムミラー型の例である。

他の閉じ込め方式として，両端から荷電粒子が失われることを防ぐため，磁力線を環状にしてプラズマを閉じ込める方式が考えられている。しかし，トロイダル方向に磁力線を平行に走らせるだけでは，grad- $B$  ドリフトと曲率ドリフトにより，大円に垂直な方向に荷電粒子はドリフトする。電子とイオンのドリフト方向は異なるため，プラズマは荷電分離し電場が生じる。生じた電場  $\mathbf{E}$  によって，電場  $\mathbf{E}$  と磁場  $\mathbf{B}$  に垂直な方向に  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  ド

リフトが起こり、荷電粒子はトーラス外側へと逃げていく。トーラスの真ん中の空芯部分にソレノイドコイル (CS コイル) を入れ、この CS コイルに電流を流してトロイダル方向にプラズマ電流を誘起することで、ドリフトによる荷電分離を抑えるよう工夫されている。すなわち、プラズマ電流によりポロイダル方向の磁場を作り、ポロイダル方向に磁力線を捻ることによって荷電分離を抑えるのである。このような配位をトカマク型という。フランス・カダラッシュに建設が進められている国際熱核融合実験炉 ITER がトカマク型の例としてあげられる (図 1.1 (a))。ITER は、核燃焼プラズマの長時間維持を目指した初めての核融合実験炉であり、ブランケットやダイバータなどのプラズマ対向機器にとっての総合試験装置としての役割を担っている。ITER は、ラテン語で「道」を意味する iter に由来する。ITER 計画が順調に進めば、原型炉、実証炉または商業炉への道が開けることになる。

トカマク型以外に、環状プラズマを配する方式にヘリカル型がある。ヘリカル型では、ヘリカルコイルが作る外部磁場によりらせん状の磁力線構造を作りプラズマを閉じ込める。ヘリカル型の利点としては、プラズマを閉じ込めるためにプラズマ電流を流す必要がないことがあげられる。トカマク型では、CS コイルによりプラズマ電流を誘導するため、定常運転を行うための定常大電力入射が必要になる。その結果、プラント内の循環電力が多大となり、電気出力が小さくなるという難点がある。トカマク型に対してヘリカル型では、プラズマ電流を流す必要がないため、定常運転を比較的容易に行うことができる。しかしながら、ヘリカル型は、装置の形状が複雑であり、実用面での様々な問題が指摘されている。たとえば、ヘリカル型では、ダイバータ板と呼ばれる板 (1.2 節を参照) がらせん状に並ぶため、この板の交換作業が難しいといったことが指摘されている。ヘリカル型の例としては、岐阜県土岐市にある核融合科学研究所の大型ヘリカル装置 (LHD: Large Helical Device) があげられる (図 1.1 (b))。

核融合反応を持続させるためには、核融合プラズマから失われていくエネルギーよりも大きなエネルギーを核融合プラズマに供給する必要がある。プラズマエネルギーの損失には、制動放射による損失  $P_b$  と、熱伝導・対流などその他の要因による損失  $P_L$  が考えられる。核融合反応によって生じるエネルギーを  $P_F$  とする。損失エネルギー  $P_b + P_L$  は、 $P_F$  とともにブランケットで吸収され、電力に変換される。そして、この損失エネルギーの一部ないしすべてが加熱エネルギーとして再利用される。よって、この発電効率を  $\eta$  とすれば、核融合反応持続のためのエネルギー収支は

$$P_b + P_L \leq \eta(P_F + P_b + P_L) \quad (1.4)$$

となる。プラズマの単位体積あたり、制動放射によって単位時間に失われるエネルギー

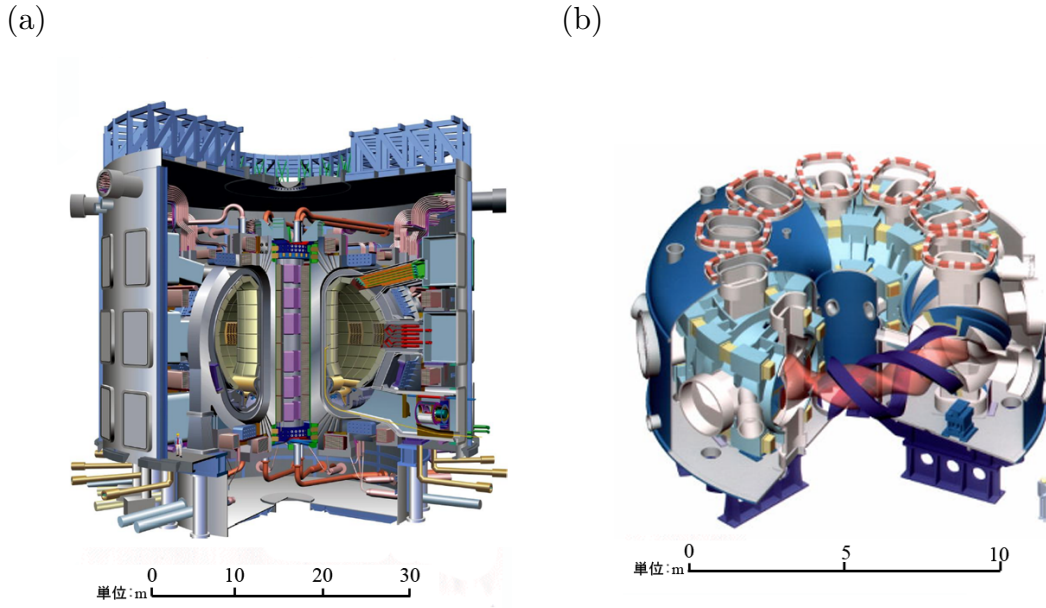


図 1.1 (a) フランス・カダラッシュに建設中の ITER (ITER Home Page <http://www.iter.org> より引用) , (b) 岐阜県土岐市の核融合科学研究所 (NIFS) にある大型ヘリカル装置 (NIFS Home Page <http://www.nifs.ac.jp> より引用).

$P_b$  は,

$$P_b = 1.72 \times 10^{-38} n_e n_i Z^2 T^{1/2} \text{ [W/m}^3\text{]} \quad (1.5)$$

によって与えられる [1]. ここで,  $Z$  はイオンの電荷数,  $n_e \text{ [m}^{-3}\text{]}$  は電子密度,  $n_i \text{ [m}^{-3}\text{]}$  はイオン密度,  $T \text{ [eV]}$  はプラズマ温度である. D-T 反応の反応率  $R$  は, D と T の密度を  $n_D, n_T$ , D-T 反応の反応断面積を  $\sigma$ , 反応粒子の相対速度を  $\nu$  とおいて,

$$R = n_D n_T \langle \sigma \nu \rangle_{DT} \quad (1.6)$$

と書ける. ここで,  $\langle \quad \rangle$  は速度分布に渡っての平均を意味する. 核融合反応による出力  $P_F$  は, 一回の D-T 反応によって生じるアルファ粒子および中性子のエネルギーの和  $E_F = 3.52 \text{ MeV} + 14.06 \text{ MeV} = 17.58 \text{ MeV}$  と反応率  $R$  の積として

$$P_F = n_D n_T \langle \sigma \nu \rangle_{DT} E_F \quad (1.7)$$

で与えられる. ここで, D と T が等量あるとして  $n_D = n_T = n_i$ . さらに, 準中性条件から  $n_i = n_e$  であることに注意する. 単位時間あたりの制動放射以外のエネルギー損失  $P_L$  は, 閉じ込め時間  $\tau$  を定義して

$$P_L = 3n_i T / \tau \quad (1.8)$$



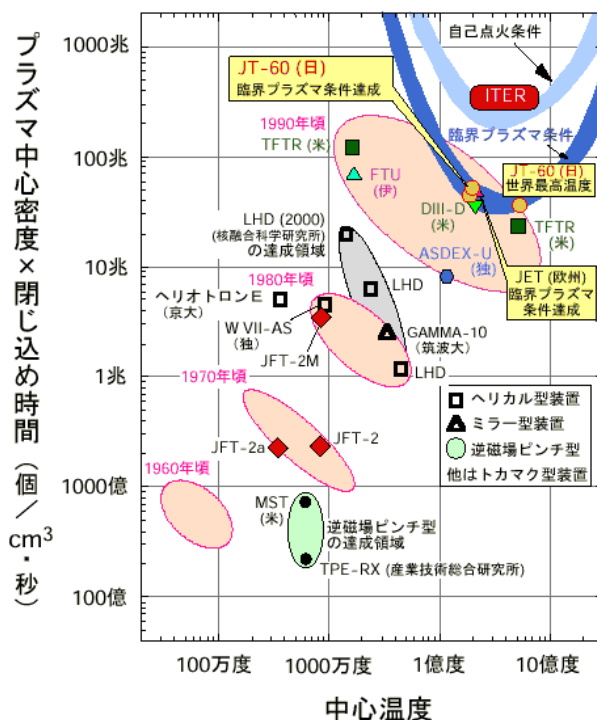


図 1.2 Lawson 図 (文部科学省研究開発局核融合開発室 核融合エネルギーの研究状況 <http://www.aec.go.jp/jicst/NC/senmon/old/iter01/siryu/siryu16/siryu2sanko02.htm> より引用).

と置くことができる. 式 (1.5), 式 (1.7) および式 (1.8) を代入すると式 (1.4) は,

$$n_i \tau \text{ [s/m}^3] \geq \frac{12 \times (1 - \eta) T \text{ [eV]}}{\eta < \sigma \nu >_{DT} \text{ [m}^3 \text{/s]} E_F \text{ [eV]} - 1.07 \times 10^{-19} \text{ [eV}^{1/2} \cdot \text{m}^3 \text{/s]} \times Z^2 (1 - \eta) (T \text{ [eV]})^{1/2}}$$

と変形でき,  $n_i \tau$  を温度のみの関数として書ける. この条件を臨界プラズマ条件, または Lawson 条件と呼ぶ. この条件から, 核融合反応を持続するために必要な密度, 温度, 閉じ込め時間が満たすべき条件が求まる. また図 1.2 に示すように, 横軸を  $T$ , 縦軸を  $n_i \tau$  として装置の運転条件をプロットしたものを Lawson 図と呼ぶ. 外部からの加熱エネルギーに対する核融合反応によって生じるエネルギーの比を  $Q$  で表すと, 臨界プラズマ条件は  $Q = 1$  となる条件を表す. ITER では,  $Q = 10$  が目標とされている.

## 1.2 磁場閉じ込め核融合におけるプラズマ - 壁相互作用

磁場閉じ込め核融合では, 磁力線の籠にプラズマを閉じ込め, 高温高密度のプラズマを真空容器内に浮かせる仕組みになっている. 図 1.3 に示すように, 固体壁と交差すること

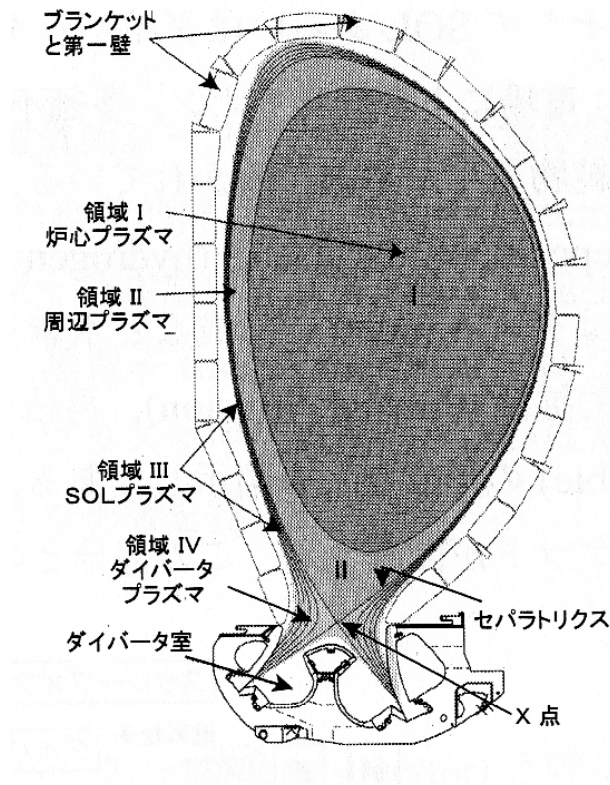


図 1.3 トカマク型磁場配位のポロイダル断面 [1].

なく磁力線が織り込まれる最外殻磁気面をセパトリクスと呼ぶ。環状磁場閉じ込め核融合では、セパトリクス内部の炉心プラズマ、セパトリクス近傍の周辺プラズマ、そして、磁力線をたどると固体壁と交わるスクレイプ・オフ層 (SOL: Scrape-Off Layer) の三層にプラズマを分けることができる。プラズマと並行するコイルを設置することで、断面が 8 の字の形の磁力線を有するセパトリクスは作り出される。ドーナツ状のプラズマを包む真空容器の内側はプラズマ対向壁と呼ばれる。セパトリクスを横切って炉心プラズマから SOL に流出したプラズマ粒子は、主に磁力線方向に輸送されて、最終的にはプラズマ対向壁に流入する。そこで、プラズマと接触するプラズマ対向壁を炉心プラズマから遠く離して配置することで、高温炉心プラズマがプラズマ対向壁に直接接触することを避けることができる。その結果、プラズマ対向壁から発生した不純物の混入による炉心プラズマ性能の劣化を回避できる。プラズマ対向壁には、第一壁や磁力線が終端するダイバータ板などがある。SOL から磁力線に沿って輸送されるプラズマ粒子の大部分は、ダイバータ板に流入する。

一部のプラズマ粒子は、周辺に存在する中性粒子との荷電交換反応により、高速中性粒

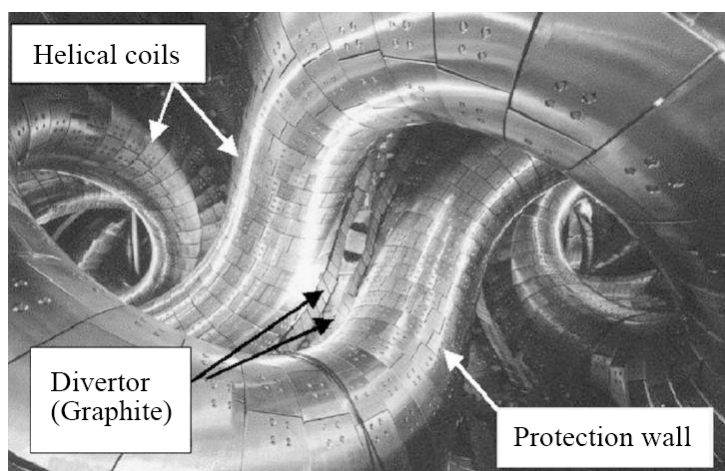


図 1.4 核融合科学研究所の大型ヘリカル装置の内部を写した写真。炉壁には、ヘリカル状にダイバータ板が並ぶ。(NIFS Home Page <http://www.nifs.ac.jp> より引用)

子として周囲の壁に当たる。その結果、壁から不純物のはじき出される。プラズマ中に不純物が混入すると、プラズマに悪影響を与える。はじき出された不純物は何十枚もの電子の衣を纏っている。不純物は、プラズマ内に混入すると、電離に必要なエネルギーをプラズマから奪い、プラズマを冷やす。不純物は、長時間のプラズマ放電を妨げる原因となる。多価の原子であるほどこの影響は大きい。

ダイバータ板は、磁力線に沿って輸送されてきた不純物をプラズマから取り除く役割も担う。壁からはじき出された不純物は、プラズマに近づくとイオン化され、セパトトリクスの外側の磁力線に巻きつく。不純物は、この磁力線に沿って8の字の中心(X点)より下のほうに導かれ、高温プラズマ領域に入ることはない。このようにして不純物を導き、ダイバータ板で吸着または排気する。

ヘリカル型の場合には、トカマクの場合と異なり、明確なセパトトリクスによってプラズマ構造を区別することは難しい。LHDのようなヘリオトロン磁場配位の場合、ダイバータコイルを設置しなくても閉じ込め磁場コイルによりダイバータ配位が形成される。また、ダイバータ板は、磁場構造に合わせてらせん状に配置される。図 1.4 に LHD の内壁とダイバータ板の位置を記した写真を示す。

SOL プラズマの中で、特にダイバータ板に近い領域をダイバータプラズマと呼ぶ。ダイバータプラズマや炉壁(第一壁)に近いところに位置する SOL プラズマでは、固体壁との相互作用が重要な役割を果たす。以後、混乱を避けるため、SOL プラズマという用語は、ダイバータプラズマを含まない領域を指すものとする。また、ダイバータプラズマを含むセパトトリクス外側の、磁力線をたどると固体壁と交わる領域全体を境界領域プラ

ズマと呼ぶ。

高温周辺プラズマとダイバータ板は磁力線に沿った長さで十分遠方に位置している。そのため、ダイバータプラズマの温度は数十 eV 程度と比較的低い。さらに、最近では、外部からガスを注入して、放射冷却や荷電交換などの原子過程を介してプラズマを冷却し、再結合過程によりプラズマを中性化する工夫（デタッチメント）も考えられている。デタッチメントすることで、ダイバータ板に直接プラズマが接触することを避けることができる。その場合、ダイバータ周辺ガスの温度はさらに低くなり、5 eV 以下となる場合が多い。しかし、それでも壁表面では、熱による材料の蒸発・溶融・スパッタリングなどにより、損耗が生じる。材料への水素化合物の再堆積や水素付着なども問題となる。さらに、プラズマ対向壁中では、燃料粒子の熱的拡散、再結合が生じる。その結果、ブリストアやバブルと呼ばれるプラズマ対向材の変形が生じる。壁の損傷を最小限に抑えるために、プラズマ - 壁相互作用の物理機構を解明する必要がある。

### 1.3 境界領域プラズマシミュレーションの現状

プラズマ現象は本質的に多階層性を有する。すなわち、電子、イオンが作り出すミクロスケールの現象と、その粒子が準中性化した粒子集団として統計的・流体的に振る舞うことによって生じるマクロスケールの現象をプラズマ現象は内包する。プラズマ現象を包括的に理解するためには、ミクロスケールな現象からマクロスケールの現象まで、様々な空間・時間スケールの物理現象を理解する必要がある。また、磁場閉じ込め核融合炉のプラズマは、そのプラズマパラメータ（温度、密度など）の違いから、炉心プラズマ、周辺プラズマ、境界領域プラズマに大別できる。さらに、境界領域プラズマは、SOL プラズマとダイバータプラズマに分けられる。磁場閉じ込め核融合を実現するためには、空間・時間スケールのみならず、プラズマパラメータの違いがプラズマ現象にどのように影響するのかを理解する必要がある。そのような理解をとおして、各スケールにおける物理現象を効果的に制御することが可能になる。

プラズマ現象のような複雑な多体問題と、そこから生じる多様なダイナミクスを、各物理スケールに応じて体系的に理解するためにコンピュータシミュレーションは有用である。しかしながら、計算資源に限りがあるため、マクロスケールの物理を第一原理から導くことは現実的ではない。したがって、磁場閉じ込め核融合におけるシミュレーション研究では、解きたい物理現象の階層に応じて支配方程式を使い分けることで、各物理現象を効果的に調べている。このように、物理階層に応じてシミュレーションコードを開発することで、どのようなプラズマ現象がどの階層の支配方程式によっているのかを調べることができる。階層ごとの理解が進むことで、プラズマ現象の体系的な知見が得られる。以

下, 境界領域プラズマの二つの階層, (i) SOL プラズマと (ii) ダイバータプラズマにおけるシミュレーションの概要について説明する.

#### (i) SOL プラズマ

SOL プラズマのシミュレーションでは, プラズマ粒子, 中性粒子, 不純物粒子の輸送を解き, 不純物堆積の分布やダイバータ設計のための熱負荷の予想評価などを行う. プラズマ輸送の計算には, 計算コストの観点から主に流体モデルが用いられる. 中性粒子輸送については, 複雑な原子・分子過程や, ダイバータプラズマの幾何形状を考慮する必要がある. そこで, Boltzmann 方程式をモンテカルロ法で直接解く運動論的な取り扱いが用いられることが多い. 不純物輸送の計算方法には, 簡易放射冷却モデルを用いる方法や, プラズマと同様に流体的に取り扱う方法, さらに, モンテカルロコードにより粒子的に取り扱う方法などがある.

#### (ii) ダイバータプラズマ

磁力線に沿って輸送されてきた不純物やプラズマ粒子と, プラズマ対向壁との相互作用を計算する方法として, 二体衝突近似シミュレーションと古典分子動力学シミュレーションについて紹介する. 二体衝突近似シミュレーションは物理スパッタリングを調べるために, 古典分子動力学シミュレーションは化学スパッタリングを調べるためによく用いられる. イオンの運動エネルギーが十分高い領域 ( $>$  約 200 eV) では, 本来は多体衝突である原子衝突を, 最も強い相互作用をする二原子間の衝突として近似することができる. このように, 原子間相互作用を二原子で近似するシミュレーション手法を二体衝突近似シミュレーションと呼ぶ. 二体衝突近似シミュレーションでは, 後述する古典分子動力学シミュレーションと比べて計算負荷が極めて小さい. さらに, 電子励起によるエネルギー損失を取り入れた計算が可能である. 電子励起は, 高エネルギー散乱のときに原子の運動に影響を与える. そのため, 二体衝突近似シミュレーションは, 高エネルギー散乱において信頼性の高いシミュレーション手法である. しかしながら, 多体衝突を二体衝突で近似することで周辺の原子からの多体力が無視されるため, 低エネルギー散乱での信頼性は低い. 一方, 古典分子動力学シミュレーションは, すべての粒子の運動を解くシミュレーション手法である. 化学結合を考慮した計算が可能であるため, 低エネルギー散乱での信頼性が高い. しかし, 計算時間は粒子数に比例して増加し, 二体衝突近似シミュレーションに比べて古典分子動力学シミュレーションは長い計算時間を必要とする. また, 電子励起によるエネルギー損失を古典分子動力学シミュレーションに取り入れることは難しく, 高エネルギー散乱での信頼性は低い.

境界領域プラズマの二つの階層におけるシミュレーションの概要を紹介した。本質的に多階層性を有するプラズマ現象においては、時間的・空間的に異なるスケール間の相互作用が重要な役割を果たす場合が少なくない。装置全体としての振る舞いを理解するためには、素過程を厳密にとらえ、各スケールに対応した支配方程式のみで閉じた解を求めるだけでは不十分である。このようなマルチスケール問題を包括的に取り扱うため、関与する物理階層間の相互作用を取り込んだ新しいモデルが必要となる。このようなモデルは「連結階層モデル」や「マルチスケールモデル」と呼ばれる。磁場閉じ込め核融合、特に、境界領域プラズマのシミュレーションでも、複数の階層間の相互作用に起因する現象を解明するために、シミュレーションコードの連結が試みられている。コードを連結することで、階層間相互作用を取り入れた複合的な系のシミュレーションが可能になる。

## 1.4 炭素ダイバータ板

核融合炉のプラズマ対向材は、イオン、電子、高速中性子、X線などに晒される。それらの粒子や放射線の照射によるスパッタリングが少ないこと、耐熱性が高いこと、核融合燃料であるトリチウムや重水素、さらに不純物である酸素等の吸蔵が少ないこと、中性子に対する耐久性が高いなどの特性がプラズマ対向材に要求される。また、原子番号が大きい原子がスパッタされプラズマに混入した場合、その原子が完全電離するために多くのエネルギーをプラズマから奪ってしまう。プラズマ対向材としては、原子番号が小さい原子で構成される材料が望ましい。

炭素材は、高融点であり、原子番号が小さく、熱伝導率も高いため、プラズマ対向材の候補となっている。しかし、プラズマ対向材としての性能を向上するためには克服すべき点も多い。以下に、炭素材が有する主な問題点を列挙する。

- 材料への水素蓄積量が多い。そのため、プラズマの密度制御や水素リサイクリングなどに大きく影響する。
- 材料が高温であるときにスパッタリング率が高くなる。材料温度が 2,000 K 以上になると、自己スパッタリング率が 1 を超える。さらに、材料温度が 2,700 K 以上になると昇華が大きくなる。また、プラズマ照射により材料の昇華温度が低下する照射促進昇華と呼ばれる現象も知られている。
- 物理スパッタリングが生じないような低エネルギーの粒子が炭素材に入射する場合でも、化学反応にともなって生じた余剰エネルギーにより原子間結合が切断されることがある。(化学スパッタリング)
- 照射損傷により格子欠陥が生じると、水素蓄積量がさらに高くなる。また、熱伝導



図 1.5 LHD の炭素ダイバータ板 (IG-430U) の写真.

率が著しく低下する.

炭素原子は価電子を四つもち、他の原子と化学結合することで多様な様相をみせる. 上述したが、水素プラズマが炭素材料に接触すると、化学反応にともなって生じた余剰エネルギーにより原子間結合が切断されることがある. その結果、物理的な原子のはじき出しが起きないような低エネルギーで粒子が入射する場合でも、分子として材料外部に材料原子が放出される化学スパッタリングが生じる.

スパッタリングによりプラズマ対向壁面から飛び出した原子の一部は直ちにイオン化され磁力線に沿って遠くの壁面に堆積する. また、イオン化されなかった残りの原子は、近くの壁面へと戻り堆積する. 堆積物には、水素同位体や酸素不純物などが飛来する. その結果、これらの元素が混ざり合った物質が壁面に形成される. この現象を共堆積と呼ぶ. 共堆積により形成された物質は、本来の壁材料とは異なる物性を示し、トリチウム吸蔵やリサイクリングに影響を及ぼす. 炭素原子は化学結合を作りやすいから、共堆積物質へのトリチウム吸蔵も問題となる.

### 1.4.1 等方性黒鉛

結晶粒の結晶軸が一様に無作為な方向を向いていて、異方性が小さい炭素材料を等方性黒鉛と呼ぶ. LHD では、東洋炭素社製の IG-430U などの等方性黒鉛がダイバータ板に用いられている. IG-430U ダイバータ板の写真を図 1.5 に示す. IG-430U は次のような特徴を有する.

- 切り出し方向の特性差が無く、加工が容易.
- 微粒子構造で強度が高い.

- 不活性ガス雰囲気において、2,000 K 以上の高温下でも安定使用が可能。
- 熱膨張率が小さく、熱伝導率が大きいため、耐熱衝撃性と均熱性に優れ、熱変形が小さい。
- 2,000 K までは、雰囲気温度の上昇とともに強度が向上。

前述したとおり、熱伝導率が高いことは、プラズマ対向材として重要な性質である。

このような等方性黒鉛は、以下に記す工程を経て製造される。

1. 粉碎：コークスを約 10  $\mu\text{m}$  の粉体に粉碎する。
2. 混捏：粉碎したコークスに結合剤を加え、加熱しながら混ぜ合わせる。これを冷やすと石ころ状になる。石ころ状になったものを再び粉碎してからふるい分ける。
3. 成形：粉体をゴム製の容器に入れ、さらに金属容器に収める。上下から加圧するだけでは層状に粒子が配列してしまい等方性が得られない。そこで、水中で均等に圧力をかけて成形する。
4. 焼成：成形したものに約一ヶ月間 1,000 K 程度の熱を加えることで、結合剤に含まれている有機成分などの不純物を気化（炭素化）させる。
5. ピッチ含浸・再焼成：原油やコールタールなどを蒸溜した後に残る黒い樹脂をピッチと呼ぶ。焼成したものをピッチの中に漬け、圧力をかけてピッチを染み込ませて、それを再び焼成する。
6. 黒鉛化：電流を流し加熱し、約 3,000 K の温度で二ヶ月間処理する。これにより炭素原子以外の不純物原子が気化し、結晶構造が発達（黒鉛化）して等方性黒鉛ができあがる。
7. 高純度化：高温にし、ハロゲン系ガスと化学反応させ、含まれている金属などの不純物をさらに取り除く。

#### 1.4.2 炭素繊維複合材

プラズマ対向壁には、炭素繊維複合材と呼ばれる炭素材料を用いることも多い。炭素繊維複合材の顕微鏡写真を図 1.6 に示す。炭素繊維複合材は、炭素繊維が編みこまれた構造をしており、次のような特徴を有する。

- 等方性黒鉛と比較して、強度が高く、たわみにくく、割れ・欠けが発生しにくい。また、破壊が急激に進行することがない。
- 金属材料と比較して高温での強度が高く、等方性黒鉛と同様に、不活性雰囲気においては 2,000 K 以上の高温下でも使用可能。



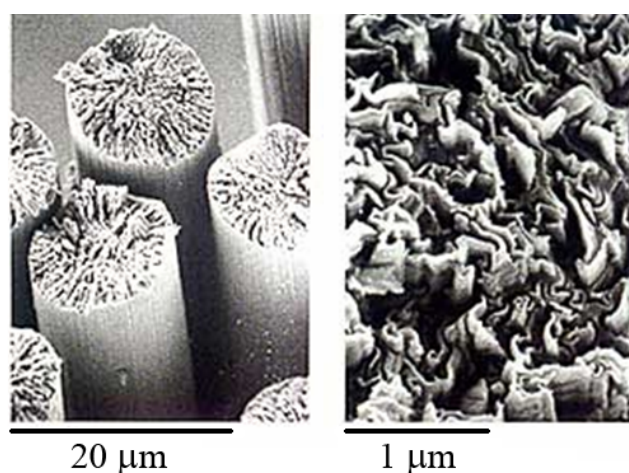


図 1.6 炭素繊維複合材の顕微鏡写真（炭素繊維協会 <http://www.carbonfiber.gr.jp> より引用）。

- 金属材料に比べ低密度であり，軽量化が可能。
- 条件によっては，銅を超える高い熱伝導率を有するものもある。

### 1.4.3 熱分解黒鉛

メタン ( $\text{CH}_4$ )，エタン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )，プロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) などの炭化水素ガスを加熱し，気相で熱分解する。そして，熱分解した炭素を基板に堆積させることで，炭素被膜を蒸着生成する。このような方法で，薄膜を形成する蒸着法を化学気相成長法 (CVD 法) と呼ぶ。そして，CVD 法により得られる炭素被膜を熱分解黒鉛と呼ぶ。基板に蒸着するときの温度や気体濃度，蒸着速度などを変えることにより，形成される熱分解黒鉛の密度， $\text{sp}^2$  結合成分比，配向性を制御できる。特に，2400 K 以上の高温でメタンなどの炭化水素を熱分解すると，グラフェン面が基板表面にほぼ平行に積み重なる。このようにして形成した異方性の高い熱分解黒鉛をさらに高温にし，加圧処理を施すことで，単結晶に近い構造を有する黒鉛が得られる。このようにして形成した著しい異方性を有する熱分解黒鉛を，高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) と呼ぶ。高配向性熱分解黒鉛は，層面に平行な方向に高い熱伝導率を有するため，プラズマ対向材としての利用が検討されている。

### 1.4.4 炭素材の階層構造

等方性黒鉛や炭素繊維複合材を含む一般的な炭素材は図 1.7 に示すような階層構造を有する。炭素材は，多結晶グラファイトからできており，単結晶グラファイトが集まった構

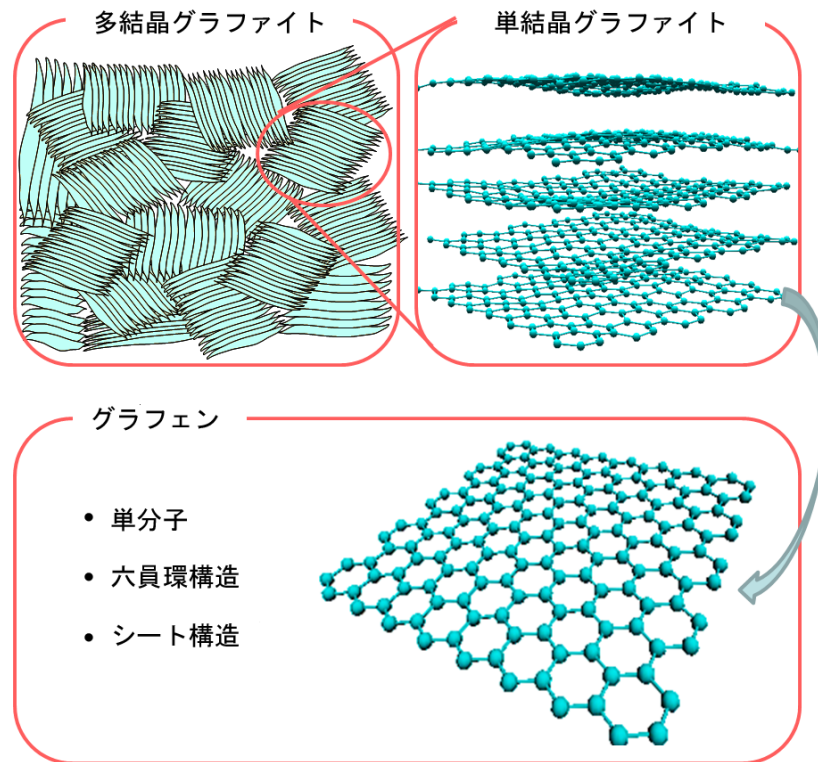


図 1.7 炭素材の階層構造.

造を有する．また，この単結晶グラファイトは，グラフェンと呼ばれる六員環構造を有するシート状の結晶が層状に積み重なった構造である．一般に，一つの多結晶グラファイト中に存在する単結晶グラファイトの大きさはそろっておらず，数十ナノメートルから数十マイクロメートルと 1,000 倍程度のばらつきがある．また，等方性黒鉛の場合，単結晶グラファイトの結晶軸は様々な方向を向いている．一方，高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) と呼ばれる炭素材料の場合，結晶軸がおおむねそろった方向を向いている．

## 1.5 タングステンダイバータ板

タングステンは，最も融点 (3,695 K) が高い金属であり，プラズマ対向材料として近年注目されている．タングステンは，原子番号 74 の元素であり，プラズマ中に混入した場合には，炭素に比して放射損失は大きくなる．しかしながら，タングステンは，化学スパッタリングを防ぐことができ，物理スパッタリングに対するエネルギー閾値も炭素材に比べて高い．そのため，タングステンをプラズマ対向材として用いることで，プラズマ対向壁の損耗を抑えることができる．さらに，水素同位体や炭素・酸素などの不純物イオン

に対する反射率も高い。そのため、イオン衝撃によるプラズマ対向壁へのエネルギー付与も抑えられる。そして、水素同位体の蓄積量も炭素材に比べて数桁小さいというメリットがある。ITER では、トリチウムを導入し、核燃焼プラズマの研究を主に行う。したがって、D-T 核融合発電を実現するために避けては通れない、炉壁へのトリチウム蓄積の問題に正面から取り組む必要がある。このような事情のもと、高融点、低スパッタリング率、低水素同位体蓄積の三つの特徴を有するタングステン材料が ITER で採用されることが決定している。

タングステンをプラズマ対向材として用いる場合、いくつかの問題が懸念されている。その一つが燃料水素同位体照射にともなうブリスタリングの発生である。材料中に注入されたガス元素は、表面近傍の結晶粒界や原子空孔に凝集し、材料表皮が水ぶくれのように膨らむことがある。材料の破断応力よりも高い圧力がかかる場合、表皮がはがれ、不純物としてプラズマ中に放出される。タングステン原子の原子量は炭素原子などに比して大きいため、微量のタングステン原子がプラズマに混入しただけでも、プラズマの維持に大きな影響をあたえる。また、材料表面の脆化を引き起こす別の現象として、ヘリウムプラズマ照射にともなうタングステン材料表面の損傷があげられる。D-T 燃焼の結果、ヘリウム灰が生成され、プラズマ対向壁に影響を与えると考えられている。タングステン材料にヘリウムプラズマが照射されると、バブル [2] と呼ばれる気泡状の欠陥が材料表面に形成される。バブルの内部は、数 GPa を超える高圧のヘリウムガスで満たされている。さらに、材料温度が 1,000 K~2,000 K の範囲にあるとき、入射エネルギーがわずか 20 eV 程度の低エネルギーヘリウムイオン照射によって、ナノメートル程度の直径を有する繊維状の綿毛構造 (図 1.8 参照) がタングステン表面に形成されることが知られている。綿毛構造が形成されることによって、タングステン材料表面の熱伝導率の低下を招くことが実験的に示されている。さらに、綿毛構造の形成が、水素同位体蓄積量の増加など望まない影響をもたらすと予測もある。

タングステン材料が抱える二つ目の問題として、材料表面に亀裂が発生しやすいということもあげられる。パルス熱負荷が繰り返シタングステン材料に与えられると、材料表面に亀裂が発生することが知られている。表面近傍の温度は、熱パルス負荷の繰り返シにより、上昇と下降を繰り返シ、それにともない材料表面は膨張と収縮を繰り返シ。その結果、熱疲労により材料表面に亀裂が発生する。

三つ目の問題として、中性子損傷による水素同位体蓄積量の増加があげられる。核燃焼プラズマで発生した高エネルギーの中性子は、タングステン材料に入射して材料内部にはじき出し損傷を引き起こす。このはじき出し損傷は、水素同位体の捕捉サイトになると考えられている。捕捉サイトの増加に伴い、水素同位体蓄積量が増加する。表面から侵入した水素やヘリウムは一気に材料内部に拡散する。中性子照射によって発生した原子空孔に

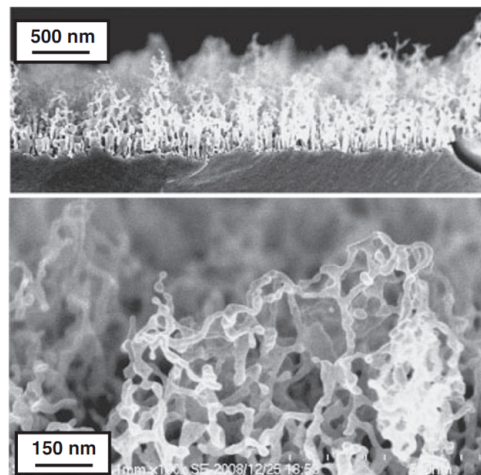


図 1.8 ヘリウムプラズマの照射により形成された綿毛構造を有するタングステン表面の電子顕微鏡写真 (SEM). [3]

は、これらのヘリウムや水素が瞬時に捕捉される。特に、原子空孔との結合力が強いヘリウムは空孔内に滞留し、照射損傷の回復を妨げることがわかっている。

また、ディスラプションや ELM によるタングステン材料の熔融も、タングステン材料が抱える問題の一つとしてあげられる。このように、タングステン材料には、プラズマ対向材として様々な問題が指摘されている。これらの問題が、実際に ITER でタングステンを使用する上で重大な障害となるかどうかの判断は現状では難しい。今後、ITER での実験をとおして、タングステン材料のプラズマ対向材としての可能性が明らかになると考えられる。

## 1.6 研究目的

1.4 節でも述べたとおり、プラズマ対向材には以下に記す四つの性質が要求される。

1. 低水素同位体蓄積
2. 低スパッタリング
3. 高耐熱
4. 高耐放射線

しかし、現実には、すべての特性を兼ね備えた完全な材料を開発することは難しい。よって、プラズマと材料の相互作用の結果として引き起こされる種々の物理現象を上手く制御することが必要になる。そして、制御された環境の中で、プラズマ対向材として最も適す

る材料を現実に製造可能な材料の中から探し出さなければならない。また、必要であれば、耐プラズマ特性により優れた新材料の開発も行わなければならない。そのためには、まず、プラズマ-材料相互作用にともなう物理現象を克明に観察し、現象の素過程を理解する必要がある。そこで、本研究では、プラズマと材料の相互作用を原子スケールで解明し、その素過程についての知見を得ることを目的とする。

材料の耐プラズマ特性を調べるために、実験的手法がよく用いられる [4-17]。たとえば、材料にイオンを照射する実験を行い、X線光電子分光分析 (XPS) [18-22]、Raman 分光法 [23,24]、二次イオン質量分析法 (SIMS) [25-27]、昇温脱離ガス分光法 (TDS) [28-31] などの手法を用いて照射後の材料を調べることで、材料構造や材料中のプラズマ粒子蓄積量などを評価する。様々なメーカーが独自の方法で材料を製造しており、種々の材料に対して数多くの測定が行われている。そして、製造方法によって材料の物理特性にはばらつきがあることがわかっている [32,33]。たとえば、炭素材料中に蓄積した水素原子の拡散係数は、同じ炭素材料でも、製造方法により五桁ほどのばらつきがあることが知られている (図 1.9)。また、種々の炭素材料で水素溶解度にもばらつきがある (図 1.10)。耐プラズマ特性に優れた材料を製造する最適な方法を探るため、物理特性にばらつきが生じることの原因を究明することが求められる。製造方法によりその物理特性が大きく異なる原因は、材料を構成する原子同士の化学結合や原子配位の違いに起因している。たとえば、アモルファス炭素の場合、材料を構成する炭素原子の  $sp^2$  および  $sp^3$  結合成分比が異なれば、材料強度などの特性が大きく異なることが知られている [34]。物理特性が材料ごとに異なる原因を探るためには、化学的な視点に立ち、材料の原子配位に注目して、材料原子とプラズマ粒子の相互作用を考えなければならない。そして、物理特性が異なることの原因を原子スケールで解き明かすことにより、プラズマ照射にともなう材料の性質をより体系的に理解することが可能になる。さらに、体系的な理解が進むことで、物理現象の制御と、物理的に可能な全原子配位の中でプラズマ対向材として最も適する材料構造を予想することが可能になる。既存の材料にとらわれない耐プラズマ特性に優れた新材料の開発にもつながると期待できる。

実験的手法により、材料構造のいかなる違いがその物理特性に影響しているのかを解明する試みがなされている [35,36]。しかし、実験的手法によって得られる情報は、その材料に限定された知見であり、プラズマ-材料相互作用を体系的に理解するには限界がある。特に、材料の詳細な原子配位は、その製造元ですら把握していないことが多い。走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) などを用いて、そのマイクロ構造を明らかにする試みがなされている。しかし、複雑な多結晶構造を有する材料については、数十ナノメートル程度の解像度でその構造を理解することが限界である。まして、材料原子一つ一つの明細な位置と原子間の化学結合の種別を詳細に把握することは実験的手法では不

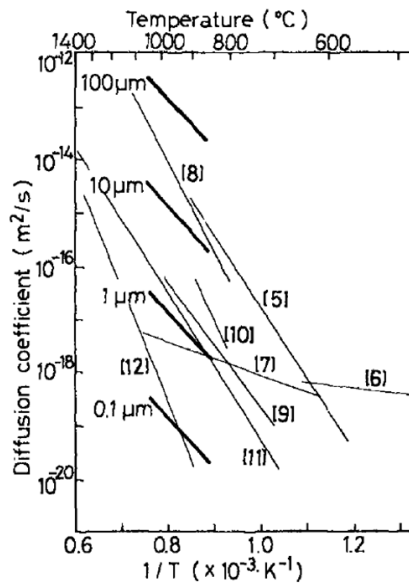


図 1.9 種々の炭素材における水素拡散係数. [32]

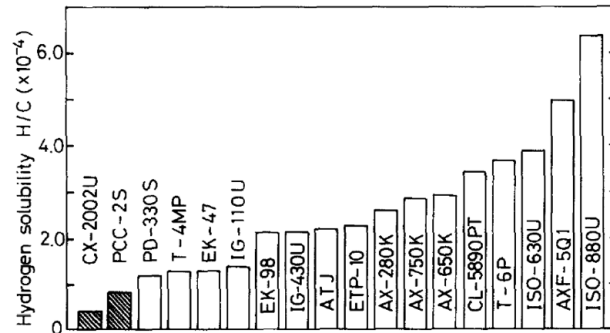


図 1.10 種々の炭素材における水素溶解度. [33]

可能に近い。また、プラズマに晒された材料は、プラズマ粒子との相互作用により、その原子配位を動的に変える。このような動的変化は、ナノ秒程度の時間スケールで起こる。ゆえに、プラズマ照射後に材料を測定する実験的手法では、プラズマ-材料相互作用のダイナミクスに迫ることは難しい。材料の物理特性を、材料を構成する原子一つ一つの動的挙動に還元することは、実験的手法では難しいのが現状である。そこで、本研究では、実験的手法に変わる研究手法として、原子一つ一つの動きを数値計算する手法をとる。そして、材料に照射された原子の動的挙動をミクロスコピックな視点から解明する数値計算手法の確立を目指す。数十万原子以上の原子系を、化学的安定性を考慮して解く数値計算手法を確立することで、原子スケールの知見を実験可能な空間スケールまで組み上げことを目標にする。そして、実験的手法によって得られる知見を原子スケールから理解することを目指す。このような研究手法を確立することで、多様な材料構造を仮想的に用意し、その材料がプラズマに晒されたときのプラズマ粒子と材料原子の相互作用と、それにとまなう動的挙動を原子スケールで理解することが可能になる。

本研究では、分子動力学シミュレーションおよび二体衝突近似シミュレーションと呼ばれる手法に着目する。分子動力学シミュレーションは、原子間の相互作用を計算してその運動を解く手法で、タンパク質の構造解析などによく用いられる。本研究では、分子動力学シミュレーションを用い、材料に入射した原子と材料原子の相互作用を解く。二体衝突近似シミュレーションは、材料へのイオン照射シミュレーションによく用いられる手法である。比較的高エネルギー (> 約 200 eV) で材料に入射するイオンの運動を計算す

ることができる。通常、ダイバータプラズマの温度は数十 eV 以下であり、比較的低エネルギーの粒子が飛来することが多い。さらに、周辺プラズマ中のイオンは、マクスウェル速度分布のような幅広いエネルギーを持ち、様々なエネルギーでプラズマ対向壁に入射する。プラズマ対向材表面に形成されたシースによる加速も加わるため、数百 eV から数 keV 程度の比較的高いエネルギーで入射するイオンも存在する。ゆえに、数 eV から数 keV 程度までのエネルギー範囲でプラズマと材料の相互作用を解明することが切望されている。低エネルギーでイオンがプラズマ対向材に入射する場合、化学反応や多体相互作用が材料中の原子の運動に影響する。そのような条件においては、分子動力学シミュレーションが有効である。一方、入射エネルギーが数百 eV を超える場合には、電子励起によるエネルギー損失が入射原子の運動に及ぼす影響を無視できない。このような条件においては、二体衝突近似シミュレーションが有効である。本研究では、さらに、二体衝突近似シミュレーションと分子動力学シミュレーションを組み合わせたハイブリッドシミュレーションを開発し、数 eV から数 keV までの様々な入射エネルギーでプラズマ粒子が材料に飛来するダイバータ周辺部の物理系について、プラズマ粒子および材料原子の挙動を原子スケールで解明するための手法を確立する。

本論文では、プラズマ対向材として要求される四つの性質のうち、水素同位体の蓄積過程に焦点を絞る。そして、上述したシミュレーション手法を用いて、炭素材料への水素原子蓄積過程を主に解明する。原子一つ一つの動的挙動がマクロスコピックな物理特性にどのように影響するのかを解明するため、まず、材料を構成する最小要素に注目する。そして、順に大きな要素へと知見を組み上げる。炭素材料と水素プラズマの相互作用を解明するため、まず、炭素材料で最も基本的な構造となるグラフェンと水素原子の相互作用を解明する。次に、グラフェンが層状に積み重なった構造を有する単結晶グラファイトと水素原子の相互作用を解明する。最後に、単結晶グラファイトが様々な結晶角で集合した多結晶グラファイトと水素原子の相互作用を解明する。このように、マクロからマイクロへと迫る実験的手法とは逆のアプローチにより、炭素材料の水素原子蓄積過程を原子スケールから解明することを目指す。

## 1.7 本論文の構成

本論文は本章を含めた五つの章から構成される。

第 2 章では、分子動力学シミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用の研究について述べる。第 2 章は、三つの節から構成される。2.1 節では、分子動力学シミュレーションの理論と炭素 - 水素系の計算に広く用いられる Brenner ポテンシャルについて紹介する。さらに、数値積分法として、本研究で用いるシンプレクティック差分法について



述べる。最後に、*NVT* アンサンブルのシミュレーションを可能にする熱浴法について紹介する。2.2 節では、分子動力学シミュレーションを用いてグラフェン - 水素原子反応を解明した研究について述べる。炭素ダイバータ板をナノメートルスケールでとらえると、水素原子とグラフェンの相互作用が重要になる。グラフェン - 水素原子反応を詳細に解明することで、水素プラズマを炭素ダイバータ板に照射するときの相互作用を解明する手がかりを探る。2.3 節では、アモルファス炭素の結合配向性に関する研究について述べる。炭素ダイバータ板からスパッタされた炭素原子は、炉壁に堆積し、アモルファス炭素を形成する。また、多結晶グラファイトを考えた場合、その粒界はアモルファス構造を有すると考えられる。そこで、アモルファス炭素の構造を明らかにする。

第3章では、二体衝突近似シミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用の研究について述べる。第3章は、五つの節から構成される。3.1 節では、二体衝突近似シミュレーションの理論について述べる。さらに、本シミュレーションで用いる Thomas-Fermi ポテンシャルについても説明する。3.2 節では、二体衝突近似シミュレーションコード ACAT を基に、任意構造を有する標的材料の計算が可能な ACVT コードを開発した成果について述べる。そして、単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むシミュレーションを行い、その侵入長を評価する。標的材料がアモルファス炭素の場合とその結果を比較し、標的材料の結晶構造がどのように入射原子の運動に影響を与えるのかを解明する。3.3 節では、照射損傷による標的材料の構造変化を調べるために、ACVT コードをさらに改良した研究について述べる。そして、単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むシミュレーションを行い、材料表面の結晶構造が壊れアモルファス化する過程を調べる。さらに、材料構造の変化が、水素原子蓄積過程に与える影響を調べる。3.4 節では、標的材料原子の熱振動を考慮するように ACVT コードをさらに改良する。そして、単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むシミュレーションを行い、入射水素原子の運動に標的原子の熱振動がどれほど影響するのかを調べる。

第4章では、二体衝突近似シミュレーションと分子動力学シミュレーションのハイブリッドシミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用研究について述べる。第4章は、五つの節から構成される。4.1 節では、ハイブリッドシミュレーションの必要性和概要について説明する。4.2 節では、二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションに切り替えるときにエネルギー保存を実現するための方法を説明する。4.3 節では、単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むハイブリッドシミュレーションを行い、その飛程を計算する。そして、二体衝突近似シミュレーションの結果と比較し、ハイブリッドシミュレーションの有効性を確かめる。4.4 節では、単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むハイブリッドシミュレーションを行い、照射損傷による標的材料の構造変化を調べる。ハイブリッドシミュレーションにより化学的安定性を考慮して原子の運動を計



算することが可能になる．そこで，炭素原子の結合成分比の深さ分布など，ハイブリッドシミュレーションによって初めて得られた化学的知見について説明する．4.5節では，多結晶グラファイトに水素原子を打ち込むシミュレーションを行い，その飛程を計算する．そして，アモルファス炭素を標的材料とした場合と侵入長を比較する．この比較により，従来行われてきたような，多結晶構造をアモルファス構造として近似可能な範囲についての知見を得ることができる．さらに，結晶粒の大きさと，多結晶グラファイト中の水素原子の運動の関係についても調べる．

最後に第5章で，本論文全体をまとめる．



## 第 2 章

# 分子動力学シミュレーションを用いた プラズマ - 材料相互作用の解明

### 2.1 シミュレーション技法

研究対象とする物理系の支配方程式が解析解を持つ場合は、ごく限られているといっても過言ではない。コンピュータの発展により、解析的手法を用いて厳密に解くことが困難な物理系にコンピュータシミュレーションが用いられるようになった。

本研究では、分子動力学シミュレーション [37–45] という数値計算技法を炭素 - 水素原子系に適用する。分子動力学シミュレーションでは、運動方程式の数値積分を行い、各ステップにおける粒子の位置と速度を求める。本節では、まず、分子動力学シミュレーションとポテンシャル関数の発展の歴史について概説した後、炭素 - 水素系でよく用いられる Brenner ポテンシャルについて説明する。次に、計算したい物理系を適切に解くために重要な初期条件と境界条件、そして、計算時間を短縮するために用いられるセル分割技法の概要について述べる。最後に、本研究で用いる数値積分技法であるシンプレクティック差分法について説明する。

#### 2.1.1 分子動力学シミュレーションとポテンシャル

分子動力学シミュレーションは、多数の粒子からなる力学系の運動方程式を差分方程式で近似して数値積分し、粒子の位置と運動量を時間の関数として求める。物理系を分子動力学シミュレーションにより解く最初の試みは 1957 年に Alder と Wainwright によって行われた。彼らは、当時開発されたばかりであったコンピュータを用いて剛体球系のシミュレーションを行い、このような系においても固体 - 流体相転移 (Alder 転移 [46]) が

生じることを示した。ただし、そこで使われた剛体球系の分子動力学シミュレーションは、現在の分子動力学シミュレーションと若干異なることを記しておく。剛体球系では、粒子同士が衝突する時刻を除けば各粒子は直線運動をする。そのため、衝突する時刻を逆算して時系列順に衝突を解いていけば良いので、現在のように運動方程式を直接数値積分する方法とは異なっていた。

古典的な分子動力学シミュレーションは、用いる粒子間相互作用ポテンシャルの形状によって適用できる系が決まる。剛体球系や、ポテンシャルを粒子間距離  $r$  の逆べきの形で表したソフトコアポテンシャルは、斥力が重要な役割を果たす凝縮系に適用されることが多い。希ガスの分子間力のポテンシャルとしては、次のような形をした Lennard-Jones ポテンシャル  $\phi_{LJ}$  がよく用いられる。

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.1)$$

$\epsilon$  と  $\sigma$  はそれぞれエネルギーと長さの次元を持つパラメータであり、実験との比較から求められる。Lennard-Jones ポテンシャルは斥力と引力ポテンシャルの重ね合わせであり、 $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$  で極小値をとる。 $\sigma$  は原子の直径とみなすことができる。

コンピュータの発展とともに、シミュレーションの対象は、球対称な単純な粒子系から水や高分子といった構造を持つ複雑な体系に広がっていった。水の剛体分子モデルには、J. S. Rowlinson が提唱した BW モデル [47] や、F. H. Stillinger と A. Rahman によって提唱された ST モデル [48] がある。これらのモデルでは、正負四個の点電荷が四面体の頂点に位置するとして水分子を近似している。そして、水分子の間に働く相互作用は、この点電荷によるクーロン力の他に、Lennard-Jones ポテンシャルによる力が四個の点電荷の中心の間に働くとして計算した。この他に、水分子の結合エネルギーを分子軌道法による量子力学のアプローチから求めた MCY ポテンシャル [49] や CC ポテンシャル [50] と呼ばれるものもある。さらに、水分子のシミュレーションにおける別のアプローチとして、水分子を一つの塊として取り扱わず、電荷  $+q$  の二個の水素イオンと電荷  $-2q$  の酸素イオンからなる体系とみるモデル、KKY ポテンシャル [51] も考えられている。KKY ポテンシャルでは、電荷とイオンを一体のものとして扱い、その相互作用ポテンシャルが二体力と三体力から成り立っているのが特徴である。KKY ポテンシャルを用いることで、水から氷への相転移などの現象が調べられた。

高分子などの複雑な構造を持つ分子のシミュレーションを行うためには共有結合を扱う必要がある。代表的な共有結合モデルのポテンシャルとしては Abell-Tersoff ポテンシャル [52] がある。G. Abell は擬ポテンシャル論に基づく考察によって、共有結合にともな

う一対の原子間に働くポテンシャル  $E_B$  を指数関数型の斥力と引力に分けて

$$E_B(r) = Z[Aq \exp(-\theta r) - Bp \exp(-\lambda r)] \quad (2.2)$$

とおいた。ここで、 $Z$  は最近接原子の個数、 $A, B, \theta, \lambda$  は原子の種類で決まる正定値、 $p, q$  は原子の結合状態にかかわる因子である。斥力より遠距離で引力が働くから、分子や凝縮系のなかで多体力の効果が現れるとすれば、それは引力項に現れる。このため、多体力は因子  $p$  に含まれるとした。 Tersoff は、この Abell の考えをポテンシャルの形に具体的に表し、関数形とパラメータの値を改善し、シリコン Si、炭素 C、ゲルマニウム Ge に応用し、C-Si 結合、C-Ge 結合の結合角依存性を取り入れたポテンシャルを提案した。このようなポテンシャルを Abell-Tersoff ポテンシャルと呼ぶ。

Abell-Tersoff ポテンシャルは C-C 結合にはそのままでは応用できない。炭素原子の原子価電子は四個あり、C-C 結合は非常に複雑な様相を示すためである。D. Brenner は、C-C 結合を含む系を扱えるポテンシャルとして Brenner ポテンシャルを提案した。Brenner ポテンシャルの登場によって、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブなど、多様な様相を示す炭素材料のシミュレーションが初めて可能になった。本研究では、Brenner ポテンシャルを用いて炭素 - 水素間の相互作用を計算する。Brenner ポテンシャルについて次項で詳しく説明する。

### 2.1.2 Brenner ポテンシャル

炭素 - 水素系の分子動力学シミュレーションには Brenner ポテンシャル [53] がよく用いられる。炭素原子には四個の価電子があるので、そのうちの  $n$  個が共有結合をしている場合には  $4 - n$  個の電子が結合を作ることができる。その結合には、単結合、二重結合、共役二重結合、三重結合がある（詳しくは付録 B を参照）。どのような C-C 結合を形成するかは、炭素原子の結合状態によって異なる。Brenner ポテンシャルでは、炭素原子とそれに結合する二ボンド分の距離にある原子の結合状態（ボンド数）を調べることにより、この効果を取り入れている。このように、原子の結合状態を考慮するポテンシャルをボンドオーダーポテンシャルと呼ぶ。

Brenner ポテンシャルでは、系の結合ポテンシャルエネルギーを粒子座標の関数として

$$U \stackrel{d}{=} \sum_{i,j>i} U_{ij} = \sum_{i,j>i} \left[ V_{[ij]}^R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij}(\{r\}, \{\theta^B\}, \{\theta^{DH}\}) V_{[ij]}^A(r_{ij}) \right], \quad (2.3)$$

とおく。ここで、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  で、 $i$  粒子と  $j$  粒子の相対距離を表す。 $V_{[ij]}^R$  は二体の斥力ポテンシャル、 $V_{[ij]}^A$  は二体の引力ポテンシャルである。 $V_{[ij]}^R, V_{[ij]}^A$  は指数関数型のポテ

表 2.1  $Q_{[ij]}, A_{[ij]}, B_{n[ij]}, \alpha_{[ij]}, \beta_{n[ij]}$  を決定するために用いられた量.

	結合エネルギー [eV]	結合長 [Å]	ばね定数 [ $10^5 \text{dyn cm}^{-1}$ ]
ダイヤモンド	3.68	1.54	4.73
グラファイト	4.93	1.42	6.98
アセチレン	1.57	1.93	16.00
エチレン	0.46	2.18	9.56
C-H	4.526	1.09	-

ンシャルであり，具体的には，

$$V_{[ij]}^R(r) \stackrel{d}{=} f_{[ij]}^c(r) \left(1 + \frac{Q_{[ij]}}{r}\right) A_{[ij]} \exp(-\alpha_{[ij]}r), \quad (2.4)$$

$$V_{[ij]}^A(r) \stackrel{d}{=} f_{[ij]}^c(r) \sum_{n=1}^3 B_{n[ij]} \exp(-\beta_{n[ij]}r) \quad (2.5)$$

と書かれる．ここで， $f_{[ij]}^c(r)$  は力の到達距離  $R_{[ij]}$  を決めるもので，連続微分可能なカットオフ関数として，

$$f_{[ij]}^c(r) \stackrel{d}{=} \begin{cases} 1 & r \leq D_{[ij]}^{\min} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[ \pi \frac{r - D_{[ij]}^{\min}}{D_{[ij]}^{\max} - D_{[ij]}^{\min}} \right] & D_{[ij]}^{\min} < r \leq D_{[ij]}^{\max} \\ 0 & D_{[ij]}^{\max} < r \end{cases} \quad (2.6)$$

と定義される．パラメータ  $Q_{[ij]}, A_{[ij]}, B_{n[ij]}, \alpha_{[ij]}, \beta_{n[ij]}$  は非線形最小二乗法を用いて，実験等で知られている分子の結合エネルギーとばね定数の残差二乗和が極小になるように決定する．C-C 結合のパラメータ決定に用いられた値を表 2.1 に示す．ダイヤモンドは一重結合，グラファイトは共役二重結合，エチレンは二重結合，アセチレンは三重結合の場合である．

C-C 結合の場合，具体的に以下に示す手続き（反復法）によりパラメータを決める．

1.  $Q_{[CC]}, A_{[CC]}, \alpha_{[CC]}, B_{1[CC]}, B_{2[CC]}, \beta_{1[CC]}, \beta_{2[CC]}$  に適当な初期値を設定する．
2.  $\bar{b}_{ij} = 1$  と仮定して式 (2.3) を計算し，一重結合であるダイヤモンドの結合長と結合エネルギーに一致するように  $B_{3[CC]}$  と  $\beta_{3[CC]}$  を決定する．
3. 一重結合のときの結合次数を  $B_{3[CC]}$  とみなし，

$$(B'_{1[CC]}, B'_{2[CC]}, B'_{3[CC]}) = (B_{1[CC]}, B_{2[CC]}, B_{3[CC]}) / B_{3[CC]}$$

として，一重結合での結合次数が 1 になるように規格化する．

表 2.2 二粒子種のパラメータ.

$B_{1[\text{CC}]} = 12388.79197798 \text{ eV}$	$\beta_{1[\text{CC}]} = 4.7204523127 \text{ \AA}^{-1}$	$Q_{[\text{CC}]} = 0.3134602960833 \text{ \AA}$
$B_{2[\text{CC}]} = 17.56740646509 \text{ eV}$	$\beta_{2[\text{CC}]} = 1.4332132499 \text{ \AA}^{-1}$	$A_{[\text{CC}]} = 10953.544162170 \text{ eV}$
$B_{3[\text{CC}]} = 30.71493208065 \text{ eV}$	$\beta_{3[\text{CC}]} = 1.3826912506 \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha_{[\text{CC}]} = 4.7465390606595 \text{ \AA}^{-1}$
$D_{[\text{CC}]}^{\min} = 1.7 \text{ \AA}$	$D_{[\text{CC}]}^{\max} = 2.0 \text{ \AA}$	
$B_{1[\text{HH}]} = 29.632593 \text{ eV}$	$\beta_{1[\text{HH}]} = 1.71589217 \text{ \AA}^{-1}$	$Q_{[\text{HH}]} = 0.370471487045 \text{ \AA}$
$B_{2[\text{HH}]} = 0 \text{ eV}, B_{3[\text{HH}]} = 0 \text{ eV}$	$A_{[\text{HH}]} = 32.817355747 \text{ eV}$	$\alpha_{[\text{HH}]} = 3.536298648 \text{ \AA}^{-1}$
$D_{[\text{HH}]}^{\min} = 1.1 \text{ \AA}$	$D_{[\text{HH}]}^{\max} = 1.7 \text{ \AA}$	
$B_{1[\text{CH}]} = 32.3551866587 \text{ eV}$	$\beta_{1[\text{CH}]} = 1.43445805925 \text{ \AA}^{-1}$	$Q_{[\text{CH}]} = 0.340775728 \text{ \AA}$
$B_{2[\text{CH}]} = 0 \text{ eV}, B_{3[\text{HH}]} = 0 \text{ eV}$	$A_{[\text{CH}]} = 149.94098723 \text{ eV}$	$\alpha_{[\text{CH}]} = 4.10254983 \text{ \AA}^{-1}$
$D_{[\text{CH}]}^{\min} = 1.3 \text{ \AA}$	$D_{[\text{CH}]}^{\max} = 1.8 \text{ \AA}$	

4. 求めたパラメータを用いて、式 (2.3) の極値を与える原子間距離と、グラファイト、エチレン、アセチレンにおける結合長を比較し、共役二重結合、二重結合、三重結合に対応するそれぞれの結合次数  $\bar{b}_{ij}$  を見積もる.
5. 求めたパラメータと四つの結合次数  $\bar{b}_{ij}$  を用いて、四種類の結合エネルギーとバネ定数を求める.
6. 求めた結合エネルギー、バネ定数と、表 2.1 の値 (ダイヤモンド、グラファイト、エチレン、アセチレン) との残差二乗和を求める.
7. 残差二乗和が小さくなるように、 $Q_{[\text{CC}]}, A_{[\text{CC}]}, \alpha_{[\text{CC}]}, B_{1[\text{CC}]}, B_{2[\text{CC}]}, \beta_{1[\text{CC}]}, \beta_{2[\text{CC}]}$  に新しい値を設定する.
8. 2 に戻り、パラメータが十分収束するまで同様の手続きを繰り返す.
9. パラメータが十分収束したら、最後に、結合次数が 1 のときに結合エネルギーが二原子炭素分子と一致するように  $\bar{b}_{ij}$  と  $B_{n[\text{CC}]}$  を規格化する.

以上の手続きにより求めたパラメータを C-H, H-H 結合の場合と合わせて表 2.2 に示す. H-H 結合, C-H 結合の場合には、 $B_{2[\text{HH}]}, B_{3[\text{HH}]}, \beta_{2[\text{HH}]}, \beta_{3[\text{HH}]}$  を零として合わせている. H-H 結合は  $\text{H}_2$  分子の結合エネルギー、固有振動数、結合長が合うようにパラメータを合わせている. また、C-H 結合の場合には、 $Q_{[\text{CH}]}$  を  $Q_{[\text{CC}]}$  と  $Q_{[\text{HH}]}$  の平均値として、C-H 結合の結合エネルギー、固有振動数、結合長が合うようにパラメータを合わせている.

$\bar{b}_{ij}$  は多体力因子で、結合次数に対応する量である. 結合次数は、古典的な化学結合論における結合電子対の数に相当する. 結合次数が大きな分子ほど解離エネルギーが大きく

なり，強い結合を形成する． $\theta_{jik}^B$  は， $i$  粒子と  $j$  粒子が作る結合と， $i$  粒子と  $k$  粒子が作る結合の成す角（結合角）である． $\theta_{kijl}^{DH}$  は， $k, i, j$  粒子を含む平面と， $i, j, l$  粒子を含む平面との間の二面角である．パラメータ  $\{r\}, \{\theta^B\}, \{\theta^{DH}\}$  は多体力にかかわる全粒子の相対距離，結合角，二面角のすべての集合である．多体効果は，主に価電子による引力作用によって生じる．二体力で注目している粒子  $i, j$  に対して，多体力に必要な三つ目以降の粒子は  $r_{ij}$  よりもさらに離れたところにいるであろうから，この影響を受けるのは斥力よりも遠くで有効となる引力となる．このような理由で， $\bar{b}_{ij}$  は引力項に積の形でかかっている． $\bar{b}_{ij}$  の関数形は次のようになっている．

$$\bar{b}_{ij} \stackrel{d}{=} \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH}. \quad (2.7)$$

第一項の  $\frac{1}{2}[\dots]$  が三体力の項である． $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  と  $b_{ji}^{\sigma-\pi}$  は下付き添え字の先に書かれている方の粒子が三体力の中心に位置する場合の効果である．たとえば，三粒子  $i, j, k$  による三体力があるとき， $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  は  $i$ - $j$  結合と  $i$ - $k$  結合による効果である．第二項  $\Pi_{ij}^{RC}$  は分子の共役結合による効果を表す．共役結合とは，共有結合が分子内で二重，一重，二重などのように交互に並んでいる場合に結合力が増す効果のことである．第三項  $b_{ij}^{DH}$  は  $\pi$  電子による四体力を表す．まず，三体力の項  $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  を書き出すと

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[ 1 + \sum_{k \neq i, j} f_{(3)}(r_{ik}) G_i(\cos \theta_{jik}) e^{\lambda_{[ijk]}} + P_{ij}(N_{ij}^H, N_{ij}^C) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

である． $f_{(3)}$  は三体力の有効距離を示すカットオフ関数である． $\cos \theta_{jik}$  は粒子  $i, j$  の相対位置ベクトル  $\mathbf{r}_{ij}$  と粒子  $i, k$  の相対位置ベクトル  $\mathbf{r}_{ik}$  を用いて

$$\cos \theta_{jik} = \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}} \quad (2.9)$$

と書ける． $G_i(\cos \theta_{jik})$  は，この結合角  $\theta_{jik}$  の中心原子  $i$  の種類（炭素または水素）によって変化する五次スプライン関数で以下のように定義される．

$$G_i(x) \stackrel{d}{=} \begin{cases} [1 - Q(M_i^t)]G_C(x) + Q(M_i^t)G_C(x) & \text{炭素, } 0^\circ \leq \theta_{jik} < 109.47^\circ \\ G_C(x) & \text{炭素, } 109.47^\circ \leq \theta_{jik} < 180^\circ \\ G_H(x) & \text{水素} \end{cases} \quad (2.10)$$

$G_C(\cos \theta_{jik})$  は，ダイヤモンド，グラファイト，単純立方 (SC) 格子，面心立方 (FCC) 格子における結合エネルギーの比較から決定する．具体的には，まず，ダイヤモンド，グラファイトでの結合エネルギーの値を式 (2.8) と比較することにより， $\theta_{jik} = 109.47^\circ, 120^\circ$  における  $G_C$  の値を求める．次に，三つの炭素原子が直線状 ( $\theta_{jik} = 180^\circ$ ) に結合し



ている場合と、結合角  $\theta_{jik} = 120^\circ$  で結合している場合の結合エネルギーの比較から、 $G_C(\cos(180^\circ))$  を求める。さらに、単純立方格子の最近接原子の結合角は  $\theta_{jik} = 180^\circ$  または  $\theta_{jik} = 90^\circ$  である。このことから  $G_C(\cos(90^\circ))$  が求まる。最後に、面心立方格子の場合の結合角は  $\theta_{jik} = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$  である。このことから  $G_C(\cos(60^\circ))$  が求まる。このようにして求めた  $\theta_{jik} = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 109.47^\circ, 120^\circ, 180^\circ$  における  $G_C$  の値を五次スプライン関数で補間することにより、任意の結合角における  $G_C$  が求まる。補間は、区間を  $0^\circ < \theta_{jik} < 109.47^\circ$ ,  $109.47^\circ < \theta_{jik} < 120^\circ$ ,  $120^\circ < \theta_{jik} < 180^\circ$  の三つに分けて行う。五次スプライン関数を決定するためには、六つのパラメータが必要である。 $109.47^\circ < \theta_{jik} < 120^\circ$  と  $120^\circ < \theta_{jik} < 180^\circ$  の区間では、その両端での  $G_C$  の値と、二階までの微分係数を用いて補間を行う。 $120^\circ < \theta_{jik} < 180^\circ$  の区間では、 $\theta_{jik} = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 109.47^\circ$  での  $G_C$  の値と  $\theta_{jik} = 109.47^\circ$  での二階までの微分係数を用いて補間を行う。このようにして求めた定義域  $0^\circ < \theta_{jik} < 180^\circ$  の連続関数を  $G_C(\cos \theta_{jik})$  と定義する。

小環炭化水素 (small-ring hydrocarbons) のエネルギー解析の結果から、 $G_C$  は  $\theta_{jik} = 90^\circ, 60^\circ$  のときに過大な値を与えることが分かっている。この事情を考慮して、別の補間関数  $\gamma(\cos \theta_{jik})$  を考える。 $\gamma(\cos \theta_{jik})$  は、 $109.47^\circ$  より大きな  $\theta_{jik}$  に関しては  $G_C$  と同じ値をとるとする。 $0^\circ < \theta_{jik} < 109.47^\circ$  の区間については、 $G_C$  より小さな値をとるように五次スプライン曲線を決定し直す。表 2.3 に各  $\theta_{jik}$  での  $G_C$  と  $\gamma$  の値を示す。このようにして決めた  $G_C$  と  $\gamma$  を、 $Q^c(N_i^t)$  の値によって切り替えて用いる。 $Q^c$  は連続微分可能なカットオフ関数で

$$Q^c(N_i^t) \stackrel{d}{=} \begin{cases} 1 & N_i^t < 3.2 \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos [2\pi(N_i^t - 3.2)] & 3.2 \leq N_i^t < 3.7 \\ 0 & 3.7 \leq N_i^t \end{cases} \quad (2.11)$$

と定義される。 $N_i^t$  は、 $i$  粒子に結合している粒子数を表す指標で

$$N_i^t \stackrel{d}{=} \sum_{k \neq i} f_{[ik]}^c(r_{ik}) \quad (2.12)$$

である。

$G_H(\cos \theta_{jik})$  は、 $H_3$  分子の結合角が  $\theta_{jik} = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ, 180^\circ$  の六つの場合における  $G_H$  の値について、五次スプライン関数で補間して決定する。表 2.4 に各  $\theta_{jik}$  での  $G_H$  の値を示す。

式 (2.8) に戻り、 $\lambda_{[ijk]}$  は三体力の強さを変える重みであり、三粒子の種類によって値を変える。ただし、このモデルが記されている Brenner の論文中には三粒子とも水素原子の場合しか書かれていないため、Brenner の以前の論文 [54] との比較から、その他の場

表 2.3 炭素における結合次数の結合角因子のパラメータ

$\theta_{jik}$	$G_C(\cos \theta_{jik})$	$dG_C/d(\cos \theta_{jik})$	$d^2G_C/d(\cos \theta_{jik})^2$	$\gamma(\cos \theta_{jik})$
0°	8	-	-	1
60°	2.0014	-	-	0.416335
90°	0.37545	-	-	0.271856
109.47°	0.09733	0.400	1.980	-
120°	0.05280	0.170	0.370	-
109.47°	-0.001	0.104	0.000	-

表 2.4 水素における結合次数の結合角因子のパラメータ

$G_H(\cos 0^\circ)$	$G_H(\cos 60^\circ)$	$G_H(\cos 90^\circ)$	$G_H(\cos 120^\circ)$	$G_H(\cos 150^\circ)$	$G_H(\cos 180^\circ)$
1.991787	19.704059	19.065124	16.811574	12.164186	11.235870

合には零とした。

$$\lambda_{[HHH]} = 4.0, \quad (2.13)$$

$$\lambda_{[CCC]} = \lambda_{[CCH]} = \lambda_{[CHC]} = \lambda_{[HCC]} = \lambda_{[HHC]} = \lambda_{[HCH]} = \lambda_{[CHH]} = 0. \quad (2.14)$$

関数  $P_{[ij]}$  は、固体の場合にエネルギーを合わすために必要な補正項である。これもまた、粒子の種類ごとに異なる双三次スプライン関数である。スプライン関数生成のための値を表 2.5 に示す。表に示されていない値はすべて零である。引数の  $N_{ij}^H$ ,  $N_{ij}^C$  は粒子  $i$  と結合している水素または炭素の数で、以下で定義される。

$$N_{ij}^H \stackrel{d}{=} \sum_{k \neq i, j}^{\text{hydrogen atoms}} f_{[ik]}^c(r_{ik}) \quad (2.15)$$

$$N_{ij}^C \stackrel{d}{=} \sum_{k \neq i, j}^{\text{carbon atoms}} f_{[ik]}^c(r_{ik}) \quad (2.16)$$

ただし、 $j$  は含めないことに注意する。

式 (2.7) の共役結合の項  $\Pi_{ij}^{RC}$  は三重三次スプライン関数 (tricubic spline)  $F_{ij}$  で表現する。

$$\Pi_{ij}^{RC} = F_{ij}(N_{ij}^t, N_{ji}^t, N_{ij}^{\text{conj}}). \quad (2.17)$$

表 2.5 スプライン関数  $P$  を生成するためのパラメータ. この表に記載されていない値はすべて零.

$N^H$	$N^C$	$P_{CC}(N^H, N^C)$	Fitting species
1	1	0.003026697473481	$(\text{CH}_3)\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_3)$
2	0	0.007860700254745	$\text{CH}_2\text{H}_4$
3	0	0.016125364564267	$\text{CH}_2\text{H}_6$
1	2	0.003179530830731	i- $\text{C}_4\text{H}_{10}$
2	1	0.006326248241119	c- $\text{C}_6\text{H}_{12}$

$N^H$	$N^C$	$P_{CH}(N^H, N^C)$	Fitting species
1	0	0.2093367328250380	$\text{CH}_2$
2	0	-0.064449615432525	$\text{CH}_3$
3	0	-0.303927546346162	$\text{CH}_4$
0	1	0.01	$\text{C}_2\text{H}_2$
0	2	-0.12204214627825554	$(\text{CH}_3)\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_3)$
1	1	-0.1251234006287090	$\text{C}_2\text{H}_4$
2	1	-0.298905245783	$\text{C}_2\text{H}_6$
0	3	-0.307584705066	i- $\text{C}_4\text{H}_{10}$
1	2	-0.3005291724067579	c- $\text{C}_6\text{H}_{12}$

引数はカットオフ関数を用いて以下のように定義される.

$$N_{ij}^t \stackrel{\text{d}}{=} \sum_{k \neq i, j}^{\text{all atoms}} f_{[ik]}^c(r_{ik}), \quad (2.18)$$

$$N_{ij}^{\text{conj}} \stackrel{\text{d}}{=} 1 + \sum_{k \neq i, j}^{\text{carbon atoms}} f_{[ik]}^c(r_{ik}) C_N(N_{ki}^t) + \sum_{k \neq i, j}^{\text{carbon atoms}} f_{[jk]}^c(r_{jk}) C_N(N_{kj}^t), \quad (2.19)$$

$$C_N(x) \stackrel{\text{d}}{=} \begin{cases} 1 & (x < 2) \\ \frac{1}{2}[1 + \cos(\pi(x-2))] & (2 \leq x < 3) \\ 0 & (3 \leq x) \end{cases} \quad (2.20)$$

ここで,  $N_{ij}^{\text{conj}}$  の第二項, 第三項は Brenner の論文のものに改良を加え, あえて二乗にしていない. この理由は, 微分量 (力) を計算するとき, ここで数値誤差が大きくなってしまふのを防ぐためである. それにともない, 三重三次スプライン関数  $F_{ij}$  の値も大幅に修正される. (表 2.6, 表 2.7)

表 2.6 スプライン関数  $F_{CC}$  を生成するためのパラメータ.  $F(x, y, z) = F(y, x, z), F(x > 3, y, z) = F(3, y, z), F(x, y, z > 5) = F(x, y, 5)$ . その他の値はすべて零である.

$x$	$y$	$z$	$F_{CC}(x, y, z)$	Fitting species
1	1	1	0.105000	アセチレン
1	1	2	-0.0041775	$H_2C=C=CH$
1	1	3:5	-0.0160856	$C_4$
2	2	1	0.09444957	$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$
2	2	2	0.04632351	ベンゼン
2	2	3	0.03088234	平均
2	2	4	0.01544117	平均
2	2	5	0.0	グラファイト
0	1	1	0.04338699	$C_2H$
0	1	2	0.0099172158	$C_3$
0	2	1	0.0493976637	$CCH_2$
0	2	2	-0.011942669	$CCH(CH_2)$
0	3	1:5	-0.119798935	$H_3CC$
1	2	1	0.0096495698	$H_2CCH$
1	2	2	0.030	$H_2C=C=CH_2$
1	2	3	-0.0200	$C_6H_5$
1	2	4:5	-0.030133632	グラファイト 格子欠陥
1	3	2:5	-0.124836752	$H_3C-CCH$
2	3	1:5	-0.044709383	ダイヤモンド 格子欠陥

$x$	$y$	$z$	$\partial_x F_{CC}(x, y, z)$	Fitting species
2	1	1	-0.052500	-
2	1	3:5	-0.054376	-
2	3	1	0.0	-
2	3	2:5	0.062418	-

$x$	$y$	$z$	$\partial_z F_{CC}(x, y, z)$	Fitting species
1	2	3	-0.020044	-

表 2.7 スプライン関数  $F_{\text{HH}}$  および  $F_{\text{CH}}$  を生成するためのパラメータ.  $F(x, y, z) = F(y, x, z), F(x > 3, y, z) = F(3, y, z), F(x, y, z > 5) = F(x, y, 5)$ . その他の値はすべて零である.

$x$	$y$	$z$	$F_{\text{HH}}(x, y, z)$	Fitting species
1	1	1	0.249831916	-

$x$	$y$	$z$	$F_{\text{CH}}(x, y, z)$	Fitting species
0	2	3:5	-0.0090477875161288110	$\text{C}_6\text{H}_6$
1	3	1:5	-0.213	-
1	2	1:5	-0.25	-
1	1	1:5	-0.5	-

表 2.8 スプライン関数  $T$  を生成するためのパラメータ.  $T(x, y, z) = T(y, x, z), T(x > 3, y, z) = T(3, y, z), T(x, y, z > 5) = T(x, y, 5)$ . その他の値はすべて零である.

$x$	$y$	$z$	$T_{\text{CC}}(x, y, z)$	Fitting species
2	2	1	-0.070280085	エチレン
2	2	5	-0.00809675	固相構造

式 (2.7) の四体力の項  $b_{ij}^{\text{DH}}$  は次のように定義する.

$$b_{ij}^{\text{DH}} \stackrel{\text{d}}{=} T_{ij}(N_{ij}^{\text{t}}, N_{ji}^{\text{t}}, N_{ij}^{\text{conj}}) \times \left[ \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j} (1 - \cos^2 \theta_{kijl}^{\text{DH}}) f_{[ik]}^{\text{c}}(r_{ik}) f_{[jl]}^{\text{c}}(r_{jl}) \right]. \quad (2.21)$$

$T_{ij}$  は,  $F_{ij}$  とは別の値を持つ三重三次スプライン関数であるが, 引数は同じものを用いる. そのため,  $N_{ij}^{\text{conj}}$  の変更にもとない値が修正されている (表 2.8). ここで, 完全結晶格子上のグラフェンは  $T_{ij}(2, 2, 5)$  の値をとるが, 水素吸着状態のグラフェンの場合には  $T_{ij}(2, 2, 3)$  や  $T_{ij}(2, 2, 4)$  をとる. 粒子  $j, i, k$  で作られる面と粒子  $i, j, l$  で作られる面による二面角  $\theta_{kijl}^{\text{DH}}$  の余弦関数は

$$\cos \theta_{kijl}^{\text{DH}} = \left( \frac{\mathbf{r}_{ik} \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ik} r_{ij}} \cdot \frac{\mathbf{r}_{jl} \times \mathbf{r}_{ji}}{r_{jl} r_{ji}} \right) = -\frac{\mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{r}_{ji}}{r_{ik} r_{ji}} - \cos \theta_{jik} \cos \theta_{ijl} \quad (2.22)$$

と書ける.

### 2.1.3 初期条件と境界条件

#### 2.1.3.1 初期条件

まず、本項では、運動方程式における初期値問題の一般論について概説し、その後、炭素系シミュレーションにおける初期条件の設定方法について説明する。

Newton の運動方程式によれば、運動量  $\mathbf{p}$  の時間微分はその時刻  $t$  で質点に作用する力  $\mathbf{F}$  に等しい。すなわち、

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{x}(t)), \quad \mathbf{p}(t) = m \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} \quad (2.23)$$

である。ただし、ここで  $\mathbf{x}(t)$  は時刻  $t$  における質点の位置とする。  $\mathbf{F}$  を既知とすれば式 (2.23) は  $\mathbf{x}(t)$  に対して二階の常微分方程式である。この方程式を解析的ないし数値的に解くことで、力  $\mathbf{F}$  の作用のもとでの質点の位置  $\mathbf{x}(t)$  がわかる。二階の常微分方程式を解くためには、二回積分を行わなければならないから、解を表す式の中には不定の定ベクトルとして積分定数が二つ現れる。この二つの不定ベクトルを決定するためには、二つの独立なベクトルに関する条件が必要となる。この条件として、ある時刻  $t_0$  における位置と運動量の組  $(\mathbf{x}(t_0), \mathbf{p}(t_0))$  を指定する。この条件を初期条件と呼ぶ。  $N$  粒子系の場合は初期条件として  $N$  個の位置と運動量の組を指定する。Newton の運動方程式が解を持つ場合、初期条件を指定することで質点系の運動は一意に決定する。

炭素系のシミュレーションの場合、結晶の格子点に粒子を配置する場合が多い。こうすることで、相互作用ポテンシャルが極小となり、安定した状態からシミュレーションを始めることができるため、系の変化が予想しやすくなるからである。一方、アモルファス材料のように、結晶性がない原子配置となる場合には注意が必要になる。粒子を無作為に配置すると、相互作用ポテンシャルが極小とならず、シミュレーションを開始した直後に系が発散する恐れがある。アモルファス材料のシミュレーションを行うためには、まず、無作為な位置から一つずつ原子を基板へと降り積もらせるなどの工夫をし、ポテンシャルが極小状態にある安定した原子配置を得る必要がある。

粒子の初速度については、速度の  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -成分がマクスウェルの速度分布

$$\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m\dot{x}^2}{2k_B T}\right) \quad (2.24)$$

に従うように決めることにより、初期温度  $T$  を持つ系のシミュレーションが可能となる。ここで、 $m$  は粒子の質量、 $k_B$  は Boltzmann 定数である。一般に、乱数を用いて、与えられた密度分布を満たすように変数に値を設定するためには、密度分布を積分した累積分布関数  $F(x)$  を計算し、その逆関数を考えればよい。すなわち、変数  $x$  が確率密度  $f(x)$  を

持つ場合,  $[0,1]$  の一様乱数を  $r$  とすれば, 次に示す関数  $G(r)$  を用いて,  $x_r = G(r)$  として設定される変数  $x_r$  の確率密度は  $f(x_r)$  となる.

$$G(r) \stackrel{\text{d}}{=} F^{-1}(r), \quad F(x_r) \stackrel{\text{d}}{=} \int_{-\infty}^{x_r} f(x') dx'. \quad (2.25)$$

ただし,  $F^{-1}$  は, 関数  $F$  の逆関数を表す.

### 2.1.3.2 境界条件

境界値問題について概説する. 偏微分方程式のように, 時間だけではなく空間座標を独立変数とする未知関数と, それらによる未知関数の偏導関数を含む微分方程式を解くためには, 初期条件以外に系の空間的な境界を決定するために境界条件が必要となる. たとえば, 単位長さの質量が  $\rho$  の弦が  $x$  軸方向に張力  $S$  で張られており, この弦が垂直面内を振動するとして, その変位  $u$  を座標  $x$  と  $t$  の関数として  $u(x,t)$  とすれば, 弦の運動は波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{S}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.26)$$

で表される. この偏微分方程式の特殊解を得るためには,  $t = t_0$  における弦の波形以外に, 弦の境界が自由端であるのか固定端であるのかという境界条件が必要となる.

粒子系の場合, その運動は式 (2.23) に従うのであるから, 原理的には境界条件を与えず初期条件を与えればシミュレーションを行うことは可能である. しかしながら, 調べたい現象によっては, 粒子が指定された空間範囲に捕捉されている場合や, 大きな材料の一部のみを抜きだし, 少ない計算資源で大きな系を模擬するシミュレーションを行うことが必要になる. このような事情のもと, 境界条件を課してシミュレーションを行うことが多い.

一辺  $L$  の立方体の容器内で  $N$  個の粒子が運動している場合を考える. この場合, 粒子は, 粒子間相互作用のみならず, 容器の壁からも力を受ける. 粒子が壁によって弾性的に反射される条件を, 固定弾性壁の境界条件という. 粒子が少ないときには, 系は壁の影響を強く受けることになる.

表面から十分離れた物質の内部状態を表現するためには, 周期境界条件が課される. 周期境界条件では, 粒子が壁に当たっても壁から力を受けることなく, そのまま容器の外に突き抜けてしまい, 対面の壁の対応する位置から同じ速度で入ってくるとする. この様子を図 2.1 に示す. 真ん中のセルは基本セルを表す. 周期境界条件によって複製される基本セル周辺のセルはイメージセルと呼ばれる.

粒子の位置ベクトルが  $\mathbf{r}$  から  $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$  に変化したとき, その  $x$  成分  $x + \Delta x$  が容器の外

へ出た場合,

$$x' = \begin{cases} x + \Delta x - L, & L < x + \Delta x \\ x + \Delta x + L, & 0 > x + \Delta x \end{cases} \quad (2.27)$$

として、一辺の長さ  $L$  の立方体の中に粒子が入るように変化後の座標  $x'$  を計算する。

Brenner ポテンシャルのように、系を構成する粒子の配置によってポテンシャルが決まる場合には、基本セルのみならず周辺のイメージセルに所属する粒子も系のポテンシャルに影響する。ポテンシャルやその勾配ベクトルである力を計算するときにはこの事情を考慮する必要がある。無限遠方まで作用するクーロンポテンシャルなどの場合には、無限に多くの粒子からなる系のポテンシャルを計算しなければならない。しかしながら、多くのポテンシャルでは、粒子間相互作用が生じる最大の距離、カットオフ長が決まっている。Brenner ポテンシャルでは、式 (2.3) に示すように、系のすべての粒子ペアに対して計算される相互作用エネルギー  $U_{ij}$  の和として系のポテンシャルエネルギーが決まるが、 $U_{ij}$  には  $i$  粒子と  $j$  粒子が作るボンドから二ボンドより遠くに位置する粒子は影響しない。このため、基本セル内の粒子の運動は、基本セル内の粒子と、基本セルから二ボンド以内の距離にあるイメージセル内の粒子によって構成される系のポテンシャルによって決まる。

Brenner ポテンシャルのようにカットオフ長を有するポテンシャルモデルにおいて、効率的にポテンシャルを計算するために、セル分割法と呼ばれる技法がある。次項ではこれについて説明する。

### 2.1.4 セル分割法

分子動力学シミュレーションでは、各粒子に作用する力を計算するために、その粒子と短距離相互作用のカットオフ長  $r_c$  以内の距離にある粒子を検索する処理が必要となる。各粒子に対して他の全粒子との距離を比較する場合、計算量は  $N(N-1)/2$  となり、粒子数  $N$  の二乗に比例して大きくなる。そこで、シミュレーション領域全体を小さな立方セルに分割して効率を上げる方法が提案されている。

まず、図 2.2 に示すように、立方体を  $M \times M \times M$  個のセルに分割する。その場合、分割したセルの一辺の長さは、 $l = L/M$  ( $L$  はシミュレーション領域の一辺の長さ) となる。ここで、カットオフ長  $r_c$  より少し長い程度に  $l$  を設定すれば計算効率がよい。分割された各セルには約  $N_c = N/M^3$  個の粒子が平均的に存在する。計算の各ステップのはじめに、あらかじめ粒子がどのセルに所属するのかを登録しておく。セルに登録する処理は各粒子の座標を離散化させるだけでよく、 $N$  回のループで終わることができる。ある粒子とカットオフ長  $r_c$  以内の距離にある粒子を検索するとき、その粒子が所属するセルと、隣接するセルを検索すればいい。三次元の場合には、隣接セルは 26 個あるので、そ



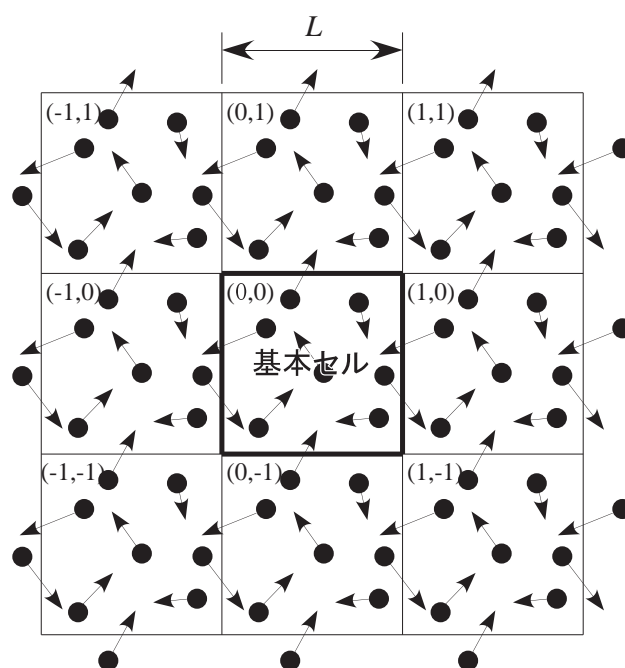


図 2.1 周期境界条件. 真ん中が基本セル, その周辺はイメージセルと呼ばれる.

の粒子が所属するセルと合わせて, 計  $27N_c$  回で検索が完了する. 全粒子に対して, その粒子とカットオフ長  $r_c$  以内の距離にある粒子を検索する場合, 単純計算で  $27NN_c$  回で検索が完了する. さらに,  $27NN_c$  回の検索の中には, あるセル内の粒子が別のセルに隣接するセルとしてすでに検索が終わっている場合があるから, 実際には  $27NN_c$  回よりも少ない  $20NN_c$  回でよい.

### 2.1.5 シンプレクティック差分法

分子動力学シミュレーションでは, 運動方程式を数値積分することで原子の動きを計算する. 数値積分法としては, Euler 法 [55] や Runge-Kutta 法 [56] などがある. Euler 法や Runge-Kutta 法は, ある物理量の現在の時間微分から未来を予測して数値積分を行うため, 原理的に誤差が生じ徐々に蓄積する. これらの方法では, 系のエネルギーは原理的に保存しない. エネルギー保存が保証されなければ, 長時間のシミュレーションを行うことは難しい. そこで, Euler 法や Runge-Kutta 法とは異なる理論のもとに導かれるシンプレクティック差分法を本研究では用いる. シンプレクティック差分法では, Hamilton の正準方程式に従う系の時間発展が, そのハミルトニアンを母関数にした無限小正準変換を繰り返しながら進行していくことに着目する. シンプレクティック差分法は, 系のハミルトニアンの保存を保証する. シンプレクティック差分法について説明するため, まず,

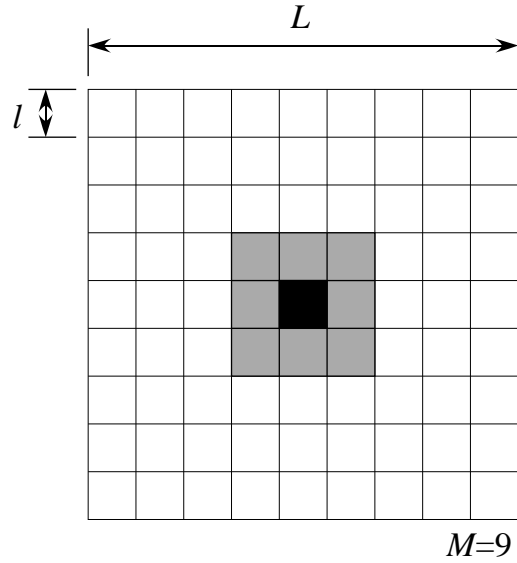


図 2.2 セル分割法.

正準方程式に従う系の時間発展演算子について説明する．次に，正準変換とシンプレクティック変換について説明する．最後に，時間発展演算子を差分化し，シンプレクティック差分式を導く．シンプレクティック差分式の導出は，文献 [57] にならった．

### 2.1.5.1 時間発展演算子

全エネルギーが保存された自由度  $f$  の力学系を考える．一般化座標  $(\{q\}) \stackrel{\text{d}}{=} (q_1, q_2, \dots, q_f)$  とそれに共役な一般化運動量  $(\{p\}) \stackrel{\text{d}}{=} (p_1, p_2, \dots, p_f)$  によって系の運動は記述され，そのハミルトニアンは，運動量の関数としての運動エネルギー  $K(\{p\})$  と位置座標の関数としてのポテンシャルエネルギー  $U(\{q\})$  の和として次式で与えられるとする．

$$H(\{p\}, \{q\}) = K(\{p\}) + U(\{q\}) \quad (2.28)$$

ハミルトンの正準方程式，

$$\dot{p}_j = \frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad (2.29)$$

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad j = 1, 2, \dots, f \quad (2.30)$$

より，力学量  $A(t) \stackrel{\text{d}}{=} A[\{p(t)\}, \{q(t)\}]$  の時間変化は，

$$\frac{dA(t)}{dt} = \sum_j \left( \frac{\partial A}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial A}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = \sum_j \left( \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right) A(t) \quad (2.31)$$

によって表される．ここで  $i \stackrel{\text{d}}{=} \sqrt{-1}$  を用い，微分演算子  $L$  を次のように定義する．

$$iL \stackrel{\text{d}}{=} \sum_j \left( \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \quad (2.32)$$

この微分演算子  $L$  を用いれば，物理量  $A(t)$  の時間発展は，

$$\frac{dA(t)}{dt} = iLA(t) \quad (2.33)$$

と記述される．この微分演算子  $L$  は Liouville 演算子と呼ばれる．初期値を  $A(0)$  とおけば，(2.33) 式の形式解は

$$A(t) = \exp(itL)A(0), \quad (2.34)$$

$$\exp(itL) = 1 + t(iL) + \frac{t^2}{2!}(iL)^2 + \frac{t^3}{3!}(iL)^3 + \dots \quad (2.35)$$

で与えられる．微分演算子  $\exp(itL)$  は，時間発展演算子と呼ばれる．

### 2.1.5.2 正準変換とシンプレクティック変換

相空間の点を表す変数  $(\{p\}, \{q\})$  が別の変数

$$\begin{aligned} Q_i &= Q_i(\{q\}, \{p\}), \\ P_i &= P_i(\{q\}, \{p\}), \quad i = 1, 2, \dots, f \end{aligned} \quad (2.36)$$

へと変換されるとする．この新しい変数  $Q_i, P_i$  で表した運動方程式が，新しいハミルトニアン  $K(\{P\}, \{Q\})$  を用いて

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial K}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial K}{\partial Q_i} \quad (2.37)$$

と書けるとき，この変換 (2.36) を正準変換と呼ぶ [58]．正準方程式は正準変換について不変となる．以下では，変換が正準変換であるために満たさなければならない条件を導く．

まず，ハミルトンの変分原理により

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - H(\{q\}, \{p\}) \right\} dt = 0 \quad (2.38)$$

が成り立つ．変分原理は正準変換した後の変数  $(Q^f, P^f)$  についても成り立つから，

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \sum_{i=1}^f P_i \dot{Q}_i - K(\{Q\}, \{P\}) \right\} dt = 0 \quad (2.39)$$

が成り立たなければならない. 式 (2.38) と式 (2.39) が等価な条件であるためには,

$$\sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - H(\{q\}, \{p\}) = \sum_{i=1}^f P_i \dot{Q}_i - K(\{Q\}, \{P\}) + \frac{dW}{dt} \quad (2.40)$$

が成立すればよい. ここで, 右辺第三項の  $dW/dt$  は積分の結果  $W(t_2) - W(t_1)$  となり, 時刻  $t = t_1, t_2$  における変分は零であるから, この項を付加しても影響はない. この  $W$  は正準変換の母関数と呼ばれる. 式 (2.40) は  $q_i, p_i, Q_i, P_i, (i = 1, 2, \dots, f)$  の  $4f$  個の変数を含むが, その間には  $2f$  個の変換式 (2.36) があるから, 独立な変数は  $2f$  個だけである.  $W$  はこの  $2f$  個の関数とする. 母関数  $W$  の独立な変数の組は  $W_1(\{q\}, \{Q\}), W_2(\{q\}, \{P\}), W_3(\{p\}, \{Q\}), W_4(\{p\}, \{P\})$  の四通りである. 以下, 母関数が  $W = W_1(\{q\}, \{Q\})$  の場合を例にとる.

母関数  $W_1(\{q\}, \{Q\})$  の全微分,

$$\frac{dW_1}{dt} = \sum_{i=1}^f \frac{\partial W_1}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial W_1}{\partial Q_i} \dot{Q}_i + \frac{\partial W_1}{\partial t} \quad (2.41)$$

を式 (2.40) に代入すれば

$$\sum_{i=1}^f \left( p_i - \frac{\partial W_1}{\partial q_i} \right) - H = \sum_{i=1}^f \left( P_i + \frac{\partial W_1}{\partial Q_i} \right) \dot{Q}_i - K + \frac{\partial W_1}{\partial t} \quad (2.42)$$

を得る. この式が恒等式であるためには,

$$p_i = \frac{\partial W_1}{\partial q_i}, \quad P_i = -\frac{\partial W_1}{\partial Q_i}, \quad K = H + \frac{\partial W_1}{\partial t} \quad (2.43)$$

であればよい. すなわち, 変換 (2.36) が母関数  $W_1(\{q\}, \{Q\})$  による正準変換であれば, 式 (2.43) が成立する.

$N$  次元ベクトル空間において, ベクトル  $\mathbf{x}$  を  $\mathbf{x}'$  へ変換することを考える. このとき, 二次の微分形式においてある行列  $\mathbf{J}$  が存在し,

$$\sum_{\lambda} \sum_{\mu} J_{\lambda\mu} dx_{\lambda} \wedge dx_{\mu} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} J_{\lambda\mu} dx'_{\lambda} \wedge dx'_{\mu} \quad (2.44)$$

が成り立つような変換をシンプレクティック変換と呼ぶ. 微分形式については付録 D で詳しく解説したのでそちらを参照してほしい. 実は, 正準変換はシンプレクティック変換である. このことを以下に示す.

まず, 式 (2.43) の両辺を全微分する.

$$dp_i = \sum_{j=1}^f \frac{\partial^2 W_1}{\partial q_j \partial q_i} dq_j + \sum_{j=1}^f \frac{\partial^2 W_1}{\partial Q_j \partial q_i} dQ_j, \quad (2.45)$$

$$dP_i = - \sum_{j=1}^f \frac{\partial^2 W_1}{\partial q_j \partial Q_i} dq_j - \sum_{j=1}^f \frac{\partial^2 W_1}{\partial Q_j \partial Q_i} dQ_j. \quad (2.46)$$

第一式より

$$dp_i \wedge dq_i = \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \frac{\partial^2 W_1}{\partial q_j \partial q_i} dq_j \wedge dq_i + \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \frac{\partial^2 W_1}{\partial Q_j \partial q_i} dQ_j \wedge dq_i \quad (2.47)$$

である. ここで外積の定義

$$dq_j \wedge dq_i = -dq_i \wedge dq_j \quad (2.48)$$

より, 右辺第一項は零である. 第二式からも同様に

$$dP_i \wedge dQ_i = - \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \frac{\partial^2 W_1}{\partial q_j \partial Q_i} dq_j \wedge dQ_i \quad (2.49)$$

が導かれる. この両式より次式が得られる.

$$\sum_{i=1}^f dp_i \wedge dq_i = \sum_{i=1}^f dP_i \wedge dQ_i \quad (2.50)$$

この式は, シンプレクティック変換の定義 (2.44) において, 一般化座標とその共役運動量を並べたベクトル

$${}^t \eta = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \stackrel{d}{=} (x_1, \dots, x_f, x_{f+1}, \dots, x_{2f}) \quad (2.51)$$

を定義して, 行列  $\mathbf{J}$  を

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{O} & \mathbf{I} \\ -\mathbf{I} & \mathbf{O} \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

とした場合に他ならない. ただし, ここで  $\mathbf{O}$  は  $f \times f$  の零行列,  $\mathbf{I}$  は  $f \times f$  の単位行列である. また, このとき正準方程式は行列  $\mathbf{J}$  を用いて

$$\dot{\eta} = \mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial \eta}, \quad (2.53)$$

と表すことができる. さらに, 微分演算子  $L$  は

$$iL = - \left( \frac{\partial H}{\partial \eta} \right) \mathbf{J} \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (2.54)$$

と書ける.

## 2.1.5.3 シンプレクティック差分式

三次元空間で  $N$  粒子系を考える.  $N$  粒子の, 運動量ベクトルの集合を  $\{\mathbf{p}\}$ , 位置座標の集合を  $\{\mathbf{r}\}$  とする. 系のハミルトニアン  $H$  は, 運動量の関数としての運動エネルギー  $K(\{\mathbf{p}\})$  と, 位置座標の関数としてのポテンシャルエネルギー  $U(\{\mathbf{r}\})$  の和として次式で与えられるとする.

$$H(\{\mathbf{p}\}, \{\mathbf{r}\}) = K(\{\mathbf{p}\}) + U(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + U(\{\mathbf{r}\}) \quad (2.55)$$

自由度は  $f = 3N$  である. このハミルトニアンを用いて, 演算子  $L$  は

$$iL = \sum_j^N \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \quad (2.56)$$

で与えられる.  $L$  を二つに分けて

$$iL = iL_A + iL_B, \quad (2.57)$$

$$iL_A = - \sum_j \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}, \quad iL_B = - \sum_j \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \quad (2.58)$$

とおく.  $iL_A$  は  $K(\{\mathbf{p}\})$  に演算され,  $iL_B$  は  $U(\{\mathbf{r}\})$  に演算される. 時刻  $t$  における粒子の座標と運動量をまとめて  $\Gamma(t) \stackrel{d}{=} (\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\})$  とおけば, 時刻  $t + \tau$  における形式解は,

$$\Gamma(t + \tau) = \exp(i\tau L)\Gamma(t) = \exp(i\tau(L_A + L_B))\Gamma(t) \quad (2.59)$$

と表せる.

式 (2.59) から差分式を作ることを考える.  $L_A$  と  $L_B$  は微分演算について線形の非可換演算子であるため, 演算子  $L$  を含む時間発展演算子を計算可能な形に分解する.  $A, B$  を非可換演算子とし,  $\tau$  を任意のパラメータとすると,

$$\exp[\tau(A + B)] = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \exp\left(\tau \frac{A}{n}\right) \exp\left(\tau \frac{B}{n}\right) \right]^n \quad (2.60)$$

が成立する. これは Trotter の公式と呼ばれる. Trotter の公式で  $n = 1$  とおくと, 式 (2.60) は

$$\exp[i\tau(L_A + L_B)] = \exp(i\tau L_A) \exp(i\tau L_B) + O(\tau^2) \quad (2.61)$$

となり,  $\tau$  の一次の項まで正しい. この指数関数の演算には,  $a$  を任意のパラメータとして Taylor 展開の公式

$$\exp\left(a \frac{\partial}{\partial x}\right) f(x) = \left(1 + a \frac{\partial}{\partial x} + \frac{a^2}{2!} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \cdots\right) f(x) = f(x + a) \quad (2.62)$$

を用いる。ハミルトニアン $H$ の $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{p}$ に関する偏微分を $H_r$ ,  $H_p$ と記述し,  $a = \tau H_p, \tau H_r$ とおけば, 座標 $\mathbf{r}$ , 運動量 $\mathbf{p}$ は次のように変換される。

$$\exp\left(\tau H_p \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) \mathbf{r} = \mathbf{r} + \tau H_p, \quad \exp\left(\tau H_p \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) \mathbf{p} = \mathbf{p}, \quad (2.63)$$

$$\exp\left(-\tau H_r \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right) \mathbf{p} = \mathbf{p} - \tau H_r, \quad \exp\left(-\tau H_r \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right) \mathbf{r} = \mathbf{r}. \quad (2.64)$$

ハミルトニアンが座標の関数と運動量の関数の和から成るので,  $H_r$ は座標のみの関数,  $H_p$ は注目の粒子の運動量のみの関数である。式(2.61)の右辺を, 右側の指数関数演算子から順次演算すれば次のようになる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}_1(t+\tau) \\ \dots \\ \mathbf{r}_N(t+\tau) \\ \mathbf{p}_1(t+\tau) \\ \dots \\ \mathbf{p}_N(t+\tau) \end{pmatrix} = \exp(i\tau L_A) \exp(i\tau L_B) \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1(t) \\ \dots \\ \mathbf{r}_N(t) \\ \mathbf{p}_1(t) \\ \dots \\ \mathbf{p}_N(t) \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

$$= \exp(i\tau L_A) \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1(t) + \tau H_{p_1} \\ \dots \\ \mathbf{r}_N(t) + \tau H_{p_N} \\ \mathbf{p}_1(t) \\ \dots \\ \mathbf{p}_N(t) \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

$$= \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1(t) + \tau H_{p_1} \\ \dots \\ \mathbf{r}_N(t) + \tau H_{p_N} \\ \mathbf{p}_1(t) - \tau H_{r_1}(\{\mathbf{r}(t+\tau)\}) \\ \dots \\ \mathbf{p}_N(t) - \tau H_{r_N}(\{\mathbf{r}(t+\tau)\}) \end{pmatrix}. \quad (2.67)$$

この式で力を $\mathbf{F} (= -H_r)$ で表し,  $H_p = \dot{\mathbf{r}}$ で速度に書き換えると

$$\mathbf{r}_j(t+\tau) = \mathbf{r}_j(t) + \tau \dot{\mathbf{r}}_j(t), \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (2.68)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_k(t+\tau) = \dot{\mathbf{r}}_k(t) + \frac{\tau}{m} \mathbf{F}_k(\{\mathbf{r}(t+\tau)\}), \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (2.69)$$

を得る。これが一次のシンプレクティック差分式である。まず, 時刻 $t+\tau$ における粒子座標を先に求めて力を計算し, それから速度を求める。

実は, 差分式(2.68), (2.69)は演算子 $\exp(i\tau L_A) \exp(i\tau L_B)$ による正準変換であり, シンプレクティック変換の条件

$$\sum_i d\mathbf{r}_i(t+\tau) \wedge d\mathbf{p}_i(t+\tau) = \sum_i d\mathbf{r}_i(t) \wedge d\mathbf{p}_i(t) \quad (2.70)$$

を満たす. このことを確かめる.

まず, 式 (2.68), (2.69) より微分を計算する. Kronecker のデルタを  $\delta_{ij}$  と書き,  $H_{p_i p_j} = \delta_{ij}/m$  に注意すれば

$$d\mathbf{r}_i(t + \tau) = d\mathbf{r}_i(t) + \tau \sum_j H_{p_i p_j} d\mathbf{p}_j(t) = d\mathbf{r}_i(t) + \frac{\tau}{m} d\mathbf{p}_i(t), \quad (2.71)$$

$$d\mathbf{p}_i(t + \tau) = d\mathbf{p}_i(t) - \tau \sum_j H_{r_i r_j} d\mathbf{r}_j(t + \tau) = d\mathbf{p}_i(t) - \tau \sum_j H_{r_i r_j} d\mathbf{r}_j(t) - \frac{\tau^2}{m} \sum_j H_{r_i r_j} d\mathbf{p}_j(t) \quad (2.72)$$

である. これを上述の式の左辺に代入すると,

$$\begin{aligned} & \sum_i \left[ \left\{ d\mathbf{r}_i(t) + \frac{\tau}{m} d\mathbf{p}_i(t) \right\} \wedge \left\{ d\mathbf{p}_i(t) - \tau \sum_j H_{r_i r_j} d\mathbf{r}_j(t) - \frac{\tau^2}{m} \sum_j H_{r_i r_j} d\mathbf{p}_j(t) \right\} \right] \\ &= \sum_i d\mathbf{r}_i(t) \wedge d\mathbf{p}_i(t) - \frac{\tau^3}{m} \sum_i \sum_j H_{r_i r_j} d\mathbf{p}_i(t) \wedge d\mathbf{p}_j(t) \\ & \quad - \frac{\tau^2}{m} \sum_i \sum_j H_{r_i r_j} d\mathbf{r}_i(t) \wedge d\mathbf{p}_j(t) - \frac{\tau^2}{m} \sum_i \sum_j H_{r_i r_j} d\mathbf{p}_i(t) \wedge d\mathbf{r}_j(t) \\ &= \sum_i d\mathbf{r}_i(t) \wedge d\mathbf{p}_i(t) \end{aligned} \quad (2.73)$$

となり右辺が導かれる.

このように, シンプレクティック差分法によって時間発展が計算される時, ステップ毎の変換はシンプレクティック変換であり, したがって正準変換となる. 正準方程式に従う系の時間発展が, そのハミルトニアンを母関数にした無限小正準変換を繰り返しながら進行していくことを考えれば, 正準方程式を数値積分するうえでシンプレクティック差分法が有力な手段であることが理解される. シンプレクティック差分法では, 系のハミルトニアン  $H$  から導かれる演算子  $\exp(i\tau L_H)$  を

$$\exp(i\tau L_H) \sim \exp(i\tau L_A) \exp(i\tau L_B) \quad (2.74)$$

のように分解, 近似した. シンプレクティック差分法によって積分される系では,

$$\exp(i\tau L_A) \exp(i\tau L_B) = \exp(i\tau L_{\tilde{H}}) \quad (2.75)$$

として計算される, 近似されたハミルトニアン  $\tilde{H}$  が保存することが知られている. 一般的に, シミュレーションは, ミクロカノニカル集合, カノニカル集合, グランドカノニカル集合など, 何らかのアンサンブルのもとで実行される. ミクロカノニカル集合では, 系の全エネルギー, すなわちハミルトニアンが保存する. カノニカル集合も, 現実系のハミ



ルトニアンを書き換えた仮想系のハミルトニアン (Nóse-Hoover 熱浴のハミルトニアンなど) を解くことでシミュレートできることが知られている. シミュレートした系のハミルトニアンが保存されていることを確認することで, シミュレーションの妥当性を確保できる.

## 2.1.6 熱浴法

カノニカル集団は温度  $T$  の熱浴と熱平衡にある体系の統計集団であって, 熱浴とのエネルギーの授受によって系の温度は一定値  $T$  に保たれる. 分子動力学シミュレーションにおける温度制御法は大きく分けて, Nóse-Hoover 熱浴法に代表される決定論的手法と, Langevin 熱浴法に代表される確率論的な手法がある. そこで, 本項では, Nóse-Hoover 熱浴法および Langevin 熱浴法について説明する. Nóse-Hoover 熱浴法については文献 [57] を, Langevin 熱浴法については文献 [59] を参考にした.

### 2.1.6.1 Nóse-Hoover 熱浴法

熱浴とのエネルギー授受について新しい自由度  $s$  を導入し, 系のエネルギーが温度  $T$  のカノニカル分布をするように力学系を拡張することを考える. まず, 対象とする  $N$  粒子系のハミルトニアン  $H_0$  を

$$H_0(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \stackrel{\text{d}}{=} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \quad (2.76)$$

とおく. 式 (2.76) で定義されるハミルトニアン  $H_0$  によって記述される力学系を現実系と呼ぶ. 現実系のハミルトニアン  $H_0$  に対し, 熱浴とのエネルギーのやりとりの自由度を導入して拡張された仮想の系を考え, そのハミルトニアン  $H$  を

$$H(\mathbf{p}', \mathbf{r}', p_s, s) \stackrel{\text{d}}{=} \sum_i \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2ms^2} + U(\mathbf{r}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \log s \quad (2.77)$$

によって定義する. 式 (2.77) で定義されるハミルトニアン  $H$  によって記述される力学系を拡張系と呼ぶ. 拡張系のハミルトニアン式 (2.77) において, 粒子の座標と正準共役な運動量にはダッシュをつけて  $\mathbf{r}'_i, \mathbf{p}'_i$  で表した.  $(s, p_s)$  は導入された自由度の座標と  $s$  に正準共役な運動量であり,  $Q$  はその質量にあたる量である.  $T$  は系の温度の目標値であってパラメータとして与える.  $g$  は系の自由度を表すパラメータであって, 後述のように  $3N + 1$  または  $3N$  とおく. 自由度  $s$  は運動量  $\mathbf{p}'_i (i = 1, 2, \dots, N)$  と結合し, 系は熱の授

受について次式で与えられるポテンシャルエネルギー  $W(s)$  を持つとみることができる。

$$W(s) \doteq \frac{K}{s^2} + 3Nk_B T \log s, \quad K \doteq \sum_i \frac{\mathbf{p}'_i}{2m} \quad (2.78)$$

ここで,  $g = 3N$  とおいた。

現実系と仮想系との変数の間には関係

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i, \quad \mathbf{p}_i = \frac{\mathbf{p}'_i}{s}, \quad (2.79)$$

および

$$t = \int^t \frac{dt'}{s}, \quad dt = \frac{dt'}{s} \quad (2.80)$$

が成立すると仮定する。式 (2.80) は仮想系の時間  $t'$  と現実系の時間  $t$  の進行とを関係付ける。この関係から速度については次式が成り立つ。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt'} \frac{dt'}{dt} = s \frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} \quad (2.81)$$

式 (2.80) とおよび仮想系のハミルトニアン (2.77) より, 仮想系が従う正準方程式は

$$\frac{d\mathbf{r}'}{dt'} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}'_i} = \frac{\mathbf{p}'_i}{ms^2}, \quad (2.82)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'}{dt'} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}'_i} = -\frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}'_i}, \quad (2.83)$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}, \quad (2.84)$$

$$\frac{dp_s}{dt'} = -\frac{\partial H}{\partial s} = -\frac{\partial W(s)}{\partial s} = \sum_j \frac{\mathbf{p}'_j{}^2}{ms^3} - \frac{3Nk_B T}{s} \quad (2.85)$$

と導かれる。この方程式を現実系の方程式に書き換える。  $d/dt = sd/dt'$  に注意すれば、たとえば

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = \frac{1}{s} \frac{d}{dt}(s\mathbf{p}_i) = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} + \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} \quad (2.86)$$

と変形すれば, 式 (2.82) から式 (2.85) より現実系の運動方程式

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad (2.87)$$

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}'_i} - \zeta \mathbf{p}_i, \quad (2.88)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{2}{Q} \left[ \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{3}{2} N k_B T \right], \quad (2.89)$$

$$\frac{ds}{dt} = s\zeta \quad (2.90)$$

が導かれる. ここで

$$x_s = \log s \quad (2.91)$$

とおけば

$$\zeta = \dot{x}_s = \frac{p_s}{Q} \quad (2.92)$$

である.

熱浴の自由度  $s$  の代わりに式 (2.91) の  $x_s$  を用いると現実系の運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad (2.93)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{dx_s}{dt}, \quad (2.94)$$

$$\frac{d^2 x_s}{dt^2} = \frac{2}{Q} \left[ \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{3}{2} N k_B T \right] \quad (2.95)$$

となる. この熱浴を Nöse-Hoover 熱浴と呼ぶ.

式 (2.88) からわかるように  $\zeta$  は一種の抵抗係数であって, その時間変化は式 (2.89) によって記述される. 全運動エネルギーが  $(3/2)Nk_B T$  より小さくて (大きくて)  $d\zeta/dt < 0 (> 0)$  ならば  $\zeta$  は減少 (増加) し, その効果が運動量の増加 (減少) となって現れる. 式 (2.90) は熱浴と現実系とを結合する自由度の座標  $s$  の時間変化を記述するが, 粒子の座標と運動量を求めるだけならば, はじめの三つの式だけでよい. しかし, 仮想系は保存系であるから, 他の三式とともに第四式から  $s(t)$  も求めておき, ハミルトニアン (2.77) を書き変えた保存量

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \zeta, s) \doteq \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2ms^2} + U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} Q \zeta^2 + 3Nk_B T \log s \quad (2.96)$$

あるいは

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \dot{x}_s, x_s) \stackrel{\text{d}}{=} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2ms^2} + U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}Q\dot{x}_s^2 + 3Nk_B T x_s \quad (2.97)$$

が一定値を保つ精度を知ることによって、計算の精度がわかる。

### 2.1.6.2 Langevin 熱浴法

溶媒中で Brown 運動する溶質分子の質量を  $m$ 、速度を  $\mathbf{u}$  とすると、その運動方程式は

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{F} - m\gamma\mathbf{u} + \mathbf{R}(t) \quad (2.98)$$

となる。ここで、右辺第一項の  $\mathbf{F}$  は溶質の単位質量あたりに作用する外力である。第二項は速度に比例する粘性抵抗力である。第三項  $\mathbf{R}(t)$  は溶媒分子との相互作用のうち、第二項に含まれない力である。 $\mathbf{R}(t)$  は乱雑力であり、

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (2.99)$$

$$\langle R_\alpha(t) R_\beta(t') \rangle = 2D\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t') \quad (2.100)$$

を満たす白色雑音である。ここで、 $\alpha, \beta$  は、 $x$ -,  $y$ -,  $z$ -成分のいずれかを表す添字である。Kronecker のデルタ  $\delta_{\alpha\beta}$  は空間方向の成分が独立であることを表す。時間についてのデルタ関数  $\delta(t-t')$  は、拡散流の減衰する時間  $\gamma^{-1}$  と比べて、乱雑力が非常に短いということを表している。 $t \neq t'$  ならば、 $\mathbf{R}(t)$  と  $\mathbf{R}(t')$  は統計的に独立となり、

$$\langle R_\alpha(t) R_\beta(t') \rangle = \langle R_\alpha(t) \rangle \langle R_\beta(t') \rangle = 0 \quad (2.101)$$

となる。 $\mathbf{R}(t)$  のような確率的な力を揺動力と呼び、確率的な力を導入した運動方程式を Langevin 方程式と呼ぶ。よく知られるように、揺動力の強さ  $D$  および粘性係数  $\gamma$  と系の温度  $T$  の間には Einstein の関係

$$\frac{D}{m\gamma} = k_B T \quad (2.102)$$

が成り立つ。

Langevin 熱浴法は、Langevin 方程式を時間に対して離散化することで系の温度制御を実現する方法である。そのために、時間刻みを  $\Delta t$  としたとき、 $\Delta t$  の間に粒子が受ける揺動力の力積

$$I(\Delta t) \stackrel{\text{d}}{=} \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{R}(t) dt \quad (2.103)$$

が従う分布関数を求める．ここで，揺動力  $\mathbf{R}(t)$  の成分  $R_\alpha(t)$  は他の成分と独立であるから， $R_\alpha(t)$  の添字を省いて  $R(t)$  と記述した．今後， $R(t)$  は  $R_\alpha(t)$  を意味することとする．式 (2.103) は，微分方程式

$$\dot{I} = R(t) \quad (2.104)$$

と等価である． $R_\alpha(t)$  は揺動力であるから，その時間発展は確率的となる．時刻  $t$  において， $I$  の値が  $x < I < x + dx$  の範囲にある確率を  $f(x, t)dx$  と表す．付録 E に示したとおり，確率分布の発展はマスター方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)^n C_n(x) f(x, t) \quad (2.105)$$

に従う．ここで， $C_n(x)$  は遷移確率の  $n$  次のモーメントであり

$$C_n(x) \stackrel{\text{d}}{=} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle [I(t + \Delta t) - I(t)]^n \rangle}{\Delta t} \quad (2.106)$$

で定義される．ここで，揺動力  $R(t)$  について，二点相関以外のすべての相関がゼロであると仮定する．すなわち，

$$\left\langle \prod_{i=1}^n R(t_i) \right\rangle = \begin{cases} 2D\delta(t - t'), & n = 2 \\ 0, & n \neq 2 \end{cases} \quad (2.107)$$

ここで， $\delta(t)$  は Dirac の  $\delta$  関数である．式 (2.104) を形式的に積分すると，

$$I(t + \Delta t) - I(t) = \int_t^{t+\Delta t} R(t') dt' \quad (2.108)$$

を得る．よって， $I$  の増分に関する  $n$  次モーメントの平均は

$$\langle [I(t + \Delta t) - I(t)]^n \rangle = \left\langle \int_t^{t+\Delta t} dt'_1 \cdots \int_t^{t+\Delta t} dt'_n \prod_{i=1}^n R(t'_i) \right\rangle \quad (2.109)$$

である． $n = 2$  のとき

$$\begin{aligned} \langle [I(t + \Delta t) - I(t)]^2 \rangle &= \int_t^{t+\Delta t} dt'_1 \int_t^{t+\Delta t} dt'_2 \langle R(t'_1) R(t'_2) \rangle \\ &= 2D \int_t^{t+\Delta t} dt'_1 \int_t^{t+\Delta t} dt'_2 \delta(t'_1 - t'_2) \\ &= 2D \int_t^{t+\Delta t} dt'_1 \\ &= 2D\Delta t \end{aligned} \quad (2.110)$$

であり,  $n \neq 2$  のときは  $\langle [I(t + \Delta t) - I(t)]^n \rangle = 0$  である. 従って,

$$C_n(x) = \begin{cases} 2D, & n = 2 \\ 0, & n \neq 2 \end{cases} \quad (2.111)$$

を得る. よって, マスター方程式 (2.105) は, 拡散方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (2.112)$$

に帰着する.  $t = 0$  のときに揺動を受けていない状態にあるとして初期条件

$$I(0) = 0 \quad (2.113)$$

のもとで拡散方程式 (2.112) を解けば, 解

$$f(x, t) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.114)$$

を得る. Einstein の関係 (2.102) を用いて  $D$  を温度  $T$  で書き直せば, 任意の設定温度  $T$  における揺動力の分布を得る. 逆に, 分布  $f(x, t)$  に従うように揺動力を粒子に与えることで, 系の温度を一定値  $T$  に保つ分子動力学シミュレーションが可能になる.

## 2.2 グラフェン - 水素原子反応

### 2.2.1 はじめに

ダイバータ板には、等方性黒鉛や炭素繊維複合材などの炭素材がよく用いられる。このような炭素材は、多結晶グラファイト、単結晶グラファイト、グラフェンという階層構造を有する。多結晶グラファイト中の単結晶グラファイトの結晶軸はそろっていない。そのため、ダイバータ板に入射した水素原子は、様々な角度で各グラフェンに入射する。ダイバータ板とプラズマの相互作用を解明するためには、グラフェンへの入射角度依存性が意味を持つ。

本節では、前節で紹介した分子動力学シミュレーションを実際に炭素 - 水素系に適用し、グラフェン - 水素原子間の相互作用を調べる。具体的には、垂直入射時における水素原子の入射エネルギー依存性をより詳細に調べるとともに、グラフェンへの入射角度に注目し、ダイバータ板と水素プラズマの相互作用をミクロな視点から解明することを目指す。本節では、まず、シミュレーションモデルと解析方法の説明を行う。次に、グラフェン面に対して垂直に水素原子を打ち込む場合のグラフェン - 水素原子間の相互作用について説明し、最後に、グラフェン面に対して斜めに水素原子を打ち込む場合について議論をする。

### 2.2.2 シミュレーションモデル

シミュレーションモデルとその座標系を図 2.3 (a) に示す。一枚のグラフェンを用意し、そこに水素原子を打ち込むシミュレーションを行う。グラフェンは 160 個の炭素原子からなり、 $x$ -軸および  $y$ -軸方向には周期境界条件を課する。グラフェンの初期温度は 0 K とする。グラフェンは  $z = 0 \text{ \AA}$  に位置しており、 $z = z_0 \stackrel{d}{=} 3 \text{ \AA}$  の位置から水素原子をグラフェンへと打ち込む。水素原子の水平方向の初期位置  $(x, y)$  は、一様乱数によって無作為に決定する。乱数の生成には Mersenne-Twister アルゴリズムを使用した。グラフェン面に対して斜めに水素原子を入射する場合は、入射角度を二つのパラメータ：極角  $\theta$ 、方位角  $\phi$  によって決定する。この様子を図 2.3 (b) に示す。六員環は  $60^\circ$  回転対称性を持つ。さらに、図 2.4 において青と緑で塗られた部分は鏡面对称となっている。このため、方位角  $\phi$  は  $0^\circ \sim 30^\circ$  の範囲で調べればよい。

以上の物理系を、Brenner ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションにより、粒子数  $N$ 、体積  $V$ 、エネルギー  $E$  が保存する  $NVE$  アンサンブルにおいて解く。数値積分法はシンプレクティック差分法を採用し、一ステップの時間間隔は十分なエネルギー保

存を確保できる時間間隔として  $5 \times 10^{-18}$  s とした。

グラフェンに打ち込まれた水素原子は、反射、貫通、吸着の三通りの反応を示す。反射は水素原子がグラフェンに衝突した後  $z \rightarrow \infty$  に、貫通は  $z \rightarrow -\infty$  に飛び去る場合である。吸着は水素原子が炭素原子に共有結合しグラフェン面上に留まる場合である。入射角度  $(\theta, \phi)$  と入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  をパラメータとする。同一パラメータ  $(E_{\text{in}}, \theta, \phi)$  で打ち込んでも、入射位置が異なる場合、異なる反応が生じる。そこで、各パラメータ  $(E_{\text{in}}, \theta, \phi)$  について、水素原子をグラフェンに打ち込むシミュレーションを 2,500 回繰り返して、統計量をとる。以下、2,500 回の内、反射した粒子の割合を反射率、貫通した割合を貫通率、吸着した割合を吸着率と呼ぶ。反射率、貫通率、吸着率の和は常に 1 である。グラフェンは、 $5.4 \text{ \AA}^2$  の面積を有する六員環が周期的に並んだ構造を有する。ゆえに、グラフェンに 2,500 発の水素原子を打ち込む場合、入射点間の距離は平均  $0.05 \text{ \AA}$  程度となる。後に示すように、グラフェン面上に存在する水素原子が有するポテンシャルエネルギーは図 2.5 (b) のようになる。ポテンシャルエネルギーの ( $x$ -軸および  $y$ -軸方向の) 変化に比べて、 $0.05 \text{ \AA}$  は十分に短い。よって、2,500 回の試行により十分なサンプリングが可能だと考えられる。

### 2.2.3 解析方法

前述したとおり、分子動力学シミュレーションでは各々の粒子の運動を解く。一つ一つの原子運動を追跡することにより、統計量からは得られない詳細な情報が得られる。本研究では、まず、反射率、貫通率、吸着率の入射パラメータ  $(E_{\text{in}}, \theta, \phi)$  依存性を調べる。次に、各々の水素原子の軌跡に注目し、その依存性がどのような物理的原因により生じるのかを突き止める。具体的には、反応分布図とポテンシャル等値面図を描くことにより、その原因を探る。

#### 2.2.3.1 ポテンシャル等値面図

古典分子動力学シミュレーションでは、系のポテンシャルエネルギー  $U(\{\mathbf{r}\})$  は系を構成する全原子の位置  $\{\mathbf{r}\}$  の関数として与えられる。 $i$  番目の原子に働く力  $\mathbf{F}_i$  は  $\mathbf{F}_i = -\partial U(\{\mathbf{r}\})/\partial \mathbf{r}_i$  で与えられるので、ポテンシャルエネルギーが極値となる場所に粒子が位置しているときには、その粒子は力を受けない。特に、ポテンシャルエネルギーが極小値をとるとき、その系は安定である。

一個の水素原子がグラフェンと相互作用する場合を考える。グラフェンを構成する全炭素原子の位置座標を  $\{\mathbf{r}_C\}$ 、水素原子の位置座標を  $\mathbf{r}_H$  とする。このとき、ポテンシャルエネルギーは  $U(\{\mathbf{r}_C\}, \mathbf{r}_H)$  で与えられる。ここで、炭素原子を固定し、水素原子の位置座



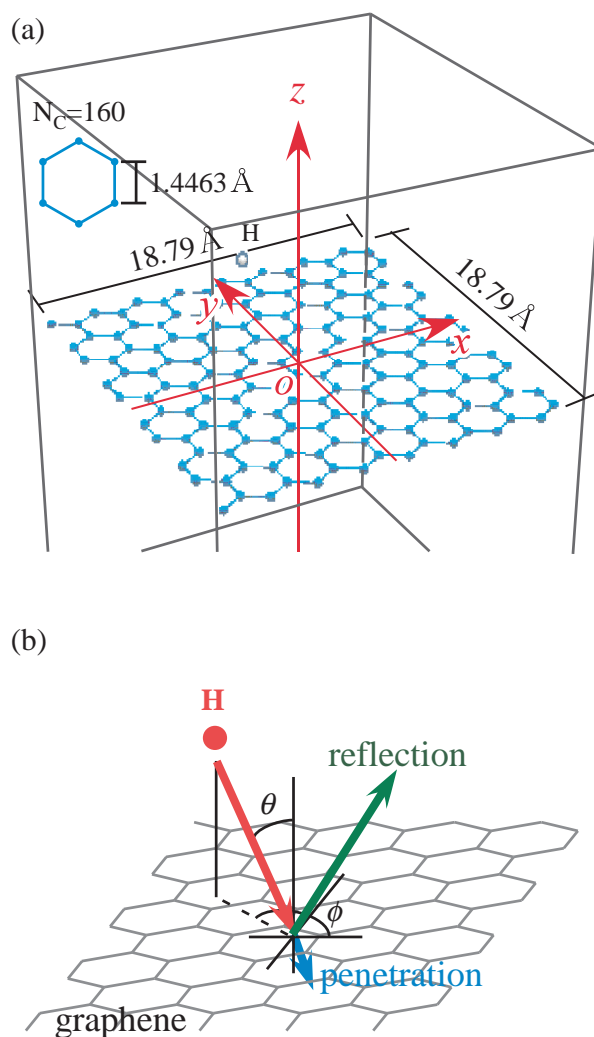


図 2.3 (a) シミュレーション領域の座標系. 座標系の原点はグラフェンの重心座標にとる. (b) グラフェンへの水素原子入射角度: 極角  $\theta$ , 方位角  $\phi$ .

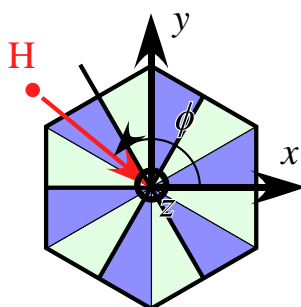


図 2.4 六員環の方位角  $\phi$  の  $60^\circ$  回転対称性.

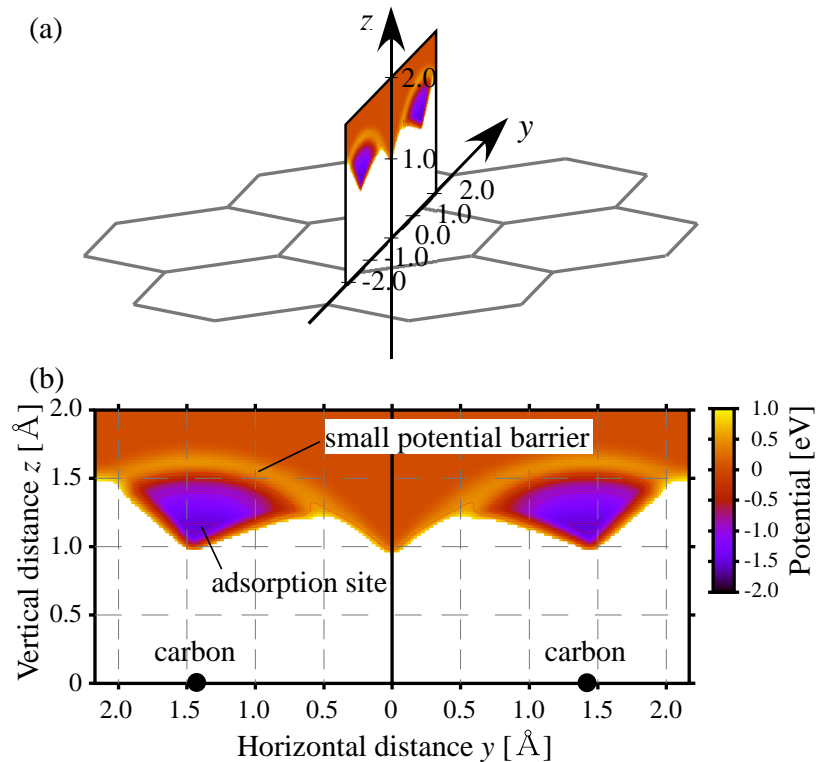


図 2.5 (a) 二つの炭素原子を含む  $y$ - $z$  平面. (b) その平面におけるポテンシャル等値面図.

標  $\mathbf{r}_H$  を変化させて、無限遠方に水素原子が位置するときのポテンシャルエネルギーとの差  $\Delta U = U(\{\mathbf{r}_C\}, \mathbf{r}_H) - U(\{\mathbf{r}_C\}, \infty)$  をプロットすると、図 2.5 (b) のようなポテンシャル等値面図を得る. 図 2.5 (b) は、図 2.5 (a) に示すように、グラフェン面に垂直で、二つの炭素原子を含む面内でのポテンシャル等値面図である. 炭素原子の位置は黒丸で図示してある. 以下の解析では、このポテンシャル等値面図上に水素原子の軌道をプロットし、粒子軌道とポテンシャル構造の関係を探る.

ポテンシャル等値面図は、歪みのない理想グラフェンと水素原子が、どのような位置関係にあるとき系が安定構造となるかということを示している. 現実ないし本シミュレーションでは、水素原子が非安定点にあるときグラフェンを構成する炭素原子に力が働き、グラフェンは歪む. このため、ポテンシャル等値面図はグラフェンの構造変化にともなって時々刻々変化するが、この変化はグラフェン - 水素原子の相互作用時間と比べてゆっくりしたものであるから、理想グラフェンのポテンシャル等値面図と水素原子の軌跡を比べるだけでも、十分にその軌跡とポテンシャル構造の関係を把握することができる. そこで、本研究では、理想グラフェンにおけるポテンシャル等値面図に、入射する水素原子の軌跡を重ねて描くことにより、反射率、貫通率、吸着率の変化とポテンシャル構造の関係

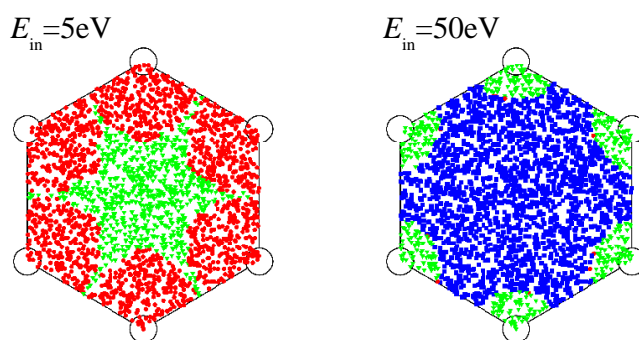


図 2.6 極角  $\theta = 0^\circ$ , 方位角  $\phi = 0^\circ$  における反応分布図の例.

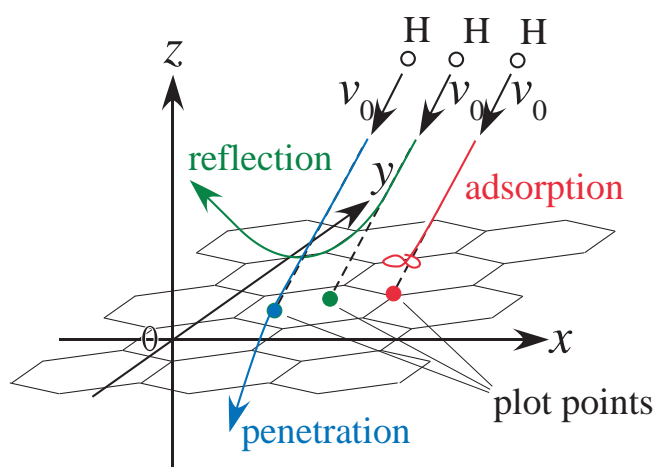


図 2.7 反応分布図における反応点の描画位置. 水素原子の初速度ベクトル  $\mathbf{v}_0$  がグラフェン面 ( $z = 0 \text{ \AA}$ ) と交わる点に描画する.

について議論する.

### 2.2.3.2 反応分布図

反応分布図は、反射、貫通、吸着反応が六員環上のどの位置で生じるのかを示す. 極角  $\theta = 0^\circ$ , 方位角  $\phi = 0^\circ$  における反応分布図の例を図 2.6 に示す. 水素原子が、反射した場合は緑、貫通した場合は青、吸着した場合は赤色の点を用いて、水素原子の初期位置をグラフェン面に投影した位置をそれにプロットする. プロットする位置  $t(x^i, y^i, z^i)$  は、図 2.7 に示すように、水素原子の初速度ベクトル  $\mathbf{v}_0$  がグラフェン面 ( $z = 0 \text{ \AA}$ ) と交わる点とする.

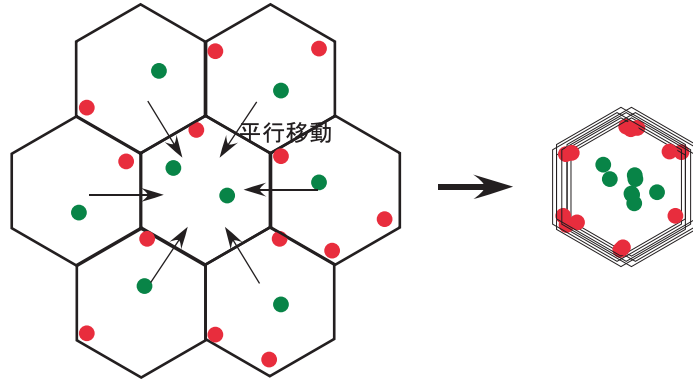


図 2.8 反応分布図の折りたたみ.

$$\begin{pmatrix} x^i \\ y^i \\ z^i \end{pmatrix} \stackrel{d}{=} \begin{pmatrix} x_0^i \\ y_0^i \\ z_0 \end{pmatrix} - \frac{z_0}{v_{0z}^i} \begin{pmatrix} v_{0x}^i \\ v_{0y}^i \\ v_{0z}^i \end{pmatrix}, \quad (2.115)$$

ここで,  ${}^t(x_0^i, y_0^i, z_0)$  は,  $i$  番目に打ち込まれた水素原子の初期位置座標,  ${}^t(v_{0x}^i, v_{0y}^i, v_{0z}^i)$  は初速度ベクトルである. 初期位置の  $x$  座標と  $y$  座標を無作為に変え, 2,500 発の水素原子についてグラフェン面上に点をプロットする. グラフェンは六員環毎に周期的な構造を有する. そこで, 図 2.8 に示すように, 対称性からグラフェンを折りたたみ, 2,500 個の点を一つの六員環上に描き直すことにより反応分布図を得る.

#### 2.2.4 垂直入射

垂直入射 ( $\theta = 0^\circ$ ) における反射率, 貫通率, 吸着率の入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  依存性のグラフを図 2.9 に示す.

入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  が  $E_{\text{in}} \leq 0.5$  eV の範囲では, 入射した水素原子はすべて反射される.  $0.5$  eV  $< E_{\text{in}} \leq 7$  eV の範囲では吸着反応が生じ, 約 3 eV のときに最も吸着されやすくなる.  $7$  eV  $< E_{\text{in}} \leq 30$  eV の範囲では, 反射率が再び大きくなる.  $E_{\text{in}} = 25$  eV 程度のとき, 吸着反応が再び極大になる.  $20$  eV より大きな入射エネルギーでは, 水素原子はグラフェンを貫通できることがわかる. 大きな入射エネルギーの場合ほど貫通率は大きくなる. 以下に, (1) $E_{\text{in}} = 0.5$  eV 程度が閾値となって吸着反応が生じる原因, (2) $7$  eV  $< E_{\text{in}} \leq 30$  eV のときに反射率が再び極大になる原因, (3) $E_{\text{in}} = 25$  eV 程度のときに吸着率が再び極大になる原因について順に詳しく説明する.

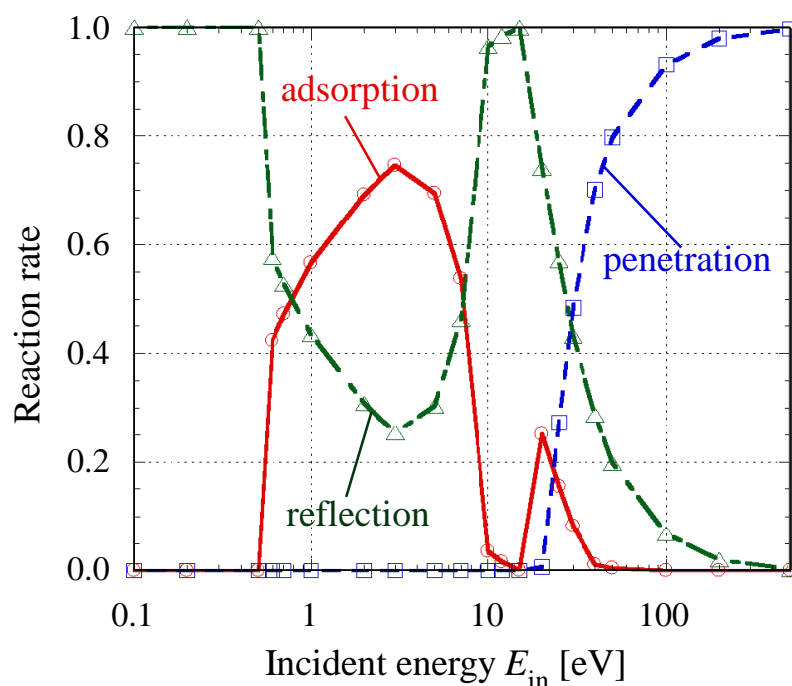


図 2.9 垂直入射における反射率，貫通率，吸着率の入射エネルギー依存性

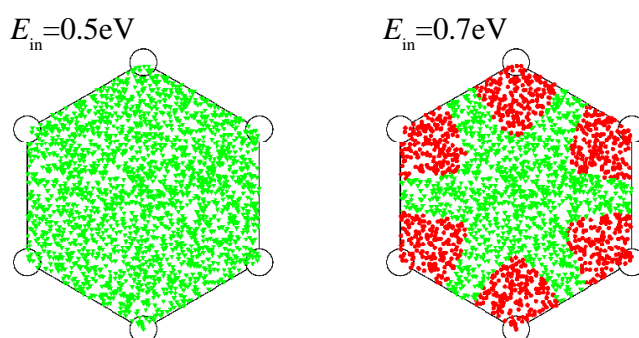


図 2.10 垂直入射 ( $\theta = 0^\circ$ ),  $E_{in} = 0.5 \text{ eV}, 0.7 \text{ eV}$  における反応分布図.

#### 2.2.4.1 吸着反応 ( $0.5 \text{ eV} < E_{in} < 7 \text{ eV}$ )

$E_{in} = 0.5 \text{ eV}, 0.7 \text{ eV}$  における反応分布図を図 2.10 に示す. この図から,  $E_{in} = 0.5 \text{ eV}$  のとき, 入射した水素原子はすべて反射するが,  $E_{in} = 0.7 \text{ eV}$  では, 炭素原子付近に入射した水素原子は吸着する様子がわかる. この様子は, ポテンシャル等値面図 2.5 (b) をみるとわかりやすい. 黒丸で図示されている炭素原子の位置より  $1.1 \text{ \AA}$  上方 ( $+z$  方向) には, ポテンシャルが低くなっている部分があることがわかる. このポテンシャルが極小となっている点を吸着サイトと呼ぶ. 吸着サイトはポテンシャルの安定点であるため, 水素

原子は、吸着サイトに入射すると捕捉され、炭素原子に吸着する。

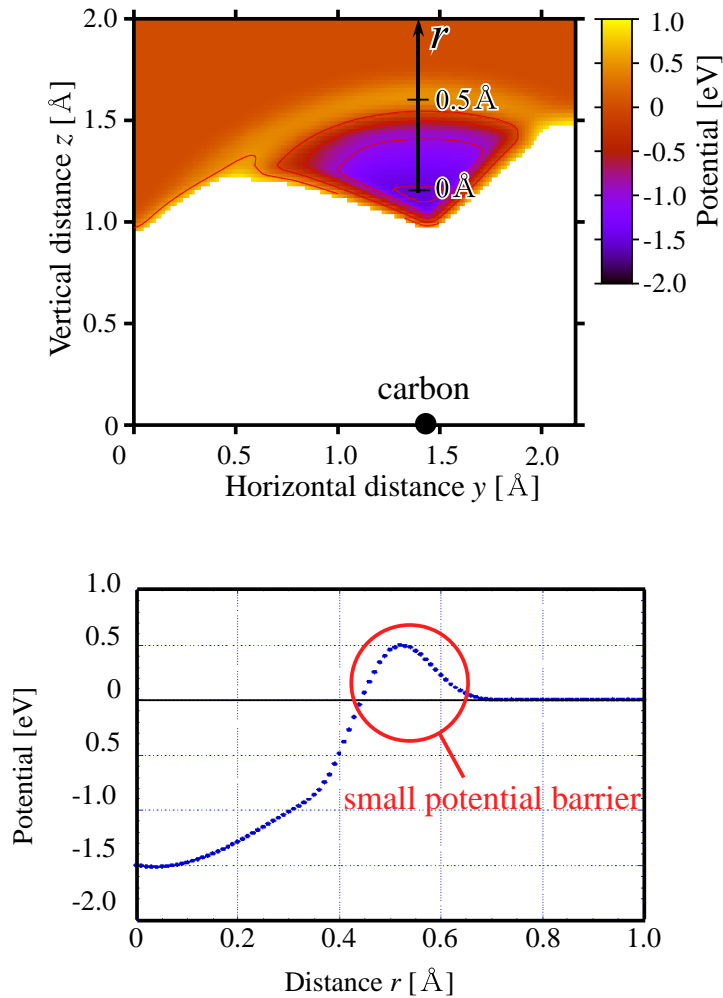


図 2.11 水素原子が、吸着サイト極小点から  $+z$  方向に移動したときのポテンシャルエネルギーのグラフ。

吸着サイトのポテンシャル極小点から  $+z$  方向に水素原子が移動したときのポテンシャルエネルギーのグラフを図 2.11 に示す。ポテンシャル極小点からの距離を横軸にとり、その距離に水素原子が位置するときのポテンシャルエネルギーの図である。図からわかるように、水素原子が吸着サイトに位置しているときポテンシャルは最も小さく、吸着サイトから離れるに従って大きくなる。0.5 eV 程度の小ポテンシャル障壁が  $r = 0.5 \text{ \AA}$  付近に存在する。このため、吸着サイトに向かって無限遠方から水素原子が飛来するとき、約 0.5 eV 以上の運動エネルギーを持たなければ水素原子は吸着しない。この様子を図 2.12 に示す。図 2.12 (a) は  $E_{\text{in}} = 0.5 \text{ eV}$ 、図 2.12 (b) は  $E_{\text{in}} = 1.0 \text{ eV}$  の場合である。反射した水素原子の軌跡を緑色、吸着した水素原子の軌跡を赤色の点線でポテンシャル等値面図

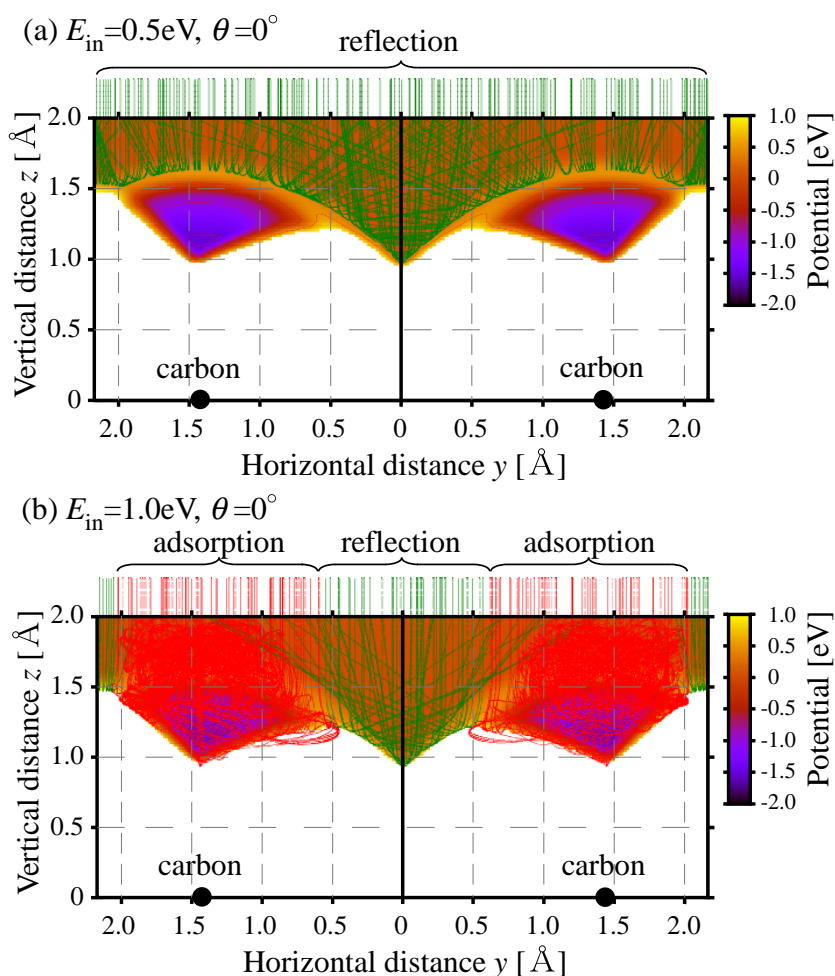


図 2.12 (a)  $E_{\text{in}} = 0.5 \text{ eV}$ , (b)  $E_{\text{in}} = 1.0 \text{ eV}$  での垂直入射における、ポテンシャル等値面図上での入射水素軌跡のプロット．緑線は反射，赤線は吸着した水素原子の軌跡を表す．

に重ねて描いている． $E_{\text{in}} = 0.5 \text{ eV}$  のときには、入射した水素原子はすべて吸着サイト前面の小ポテンシャル障壁によって反射されることがわかる． $E_{\text{in}} = 1.0 \text{ eV}$  となり、小ポテンシャル障壁を超える運動エネルギーを有する場合は、水素原子は障壁を越えて吸着サイトに捕捉される．小ポテンシャル障壁は、 $\text{sp}^2$  炭素が有する二重結合のうち一つの電子対を切断するために必要なエネルギーだと考えられる．量子化学計算を用いた計算でも、 $0.5 \text{ eV}$  程度の小ポテンシャル障壁の存在が確認されている．

#### 2.2.4.2 反射率の極大 ( $7 \text{ eV} < E_{\text{in}} < 30 \text{ eV}$ )

$E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}, 7 \text{ eV}$  における反応分布図を図 2.13 に示す．この図から、 $E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}$  のときには、炭素原子付近の吸着サイトに入射した水素原子はすべて吸着するのに対し、



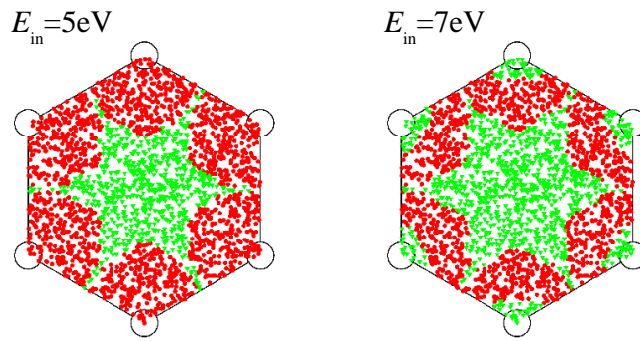


図 2.13 垂直入射 ( $\theta = 0^\circ$ ),  $E_{in} = 5 \text{ eV}, 7 \text{ eV}$  における反応分布図.

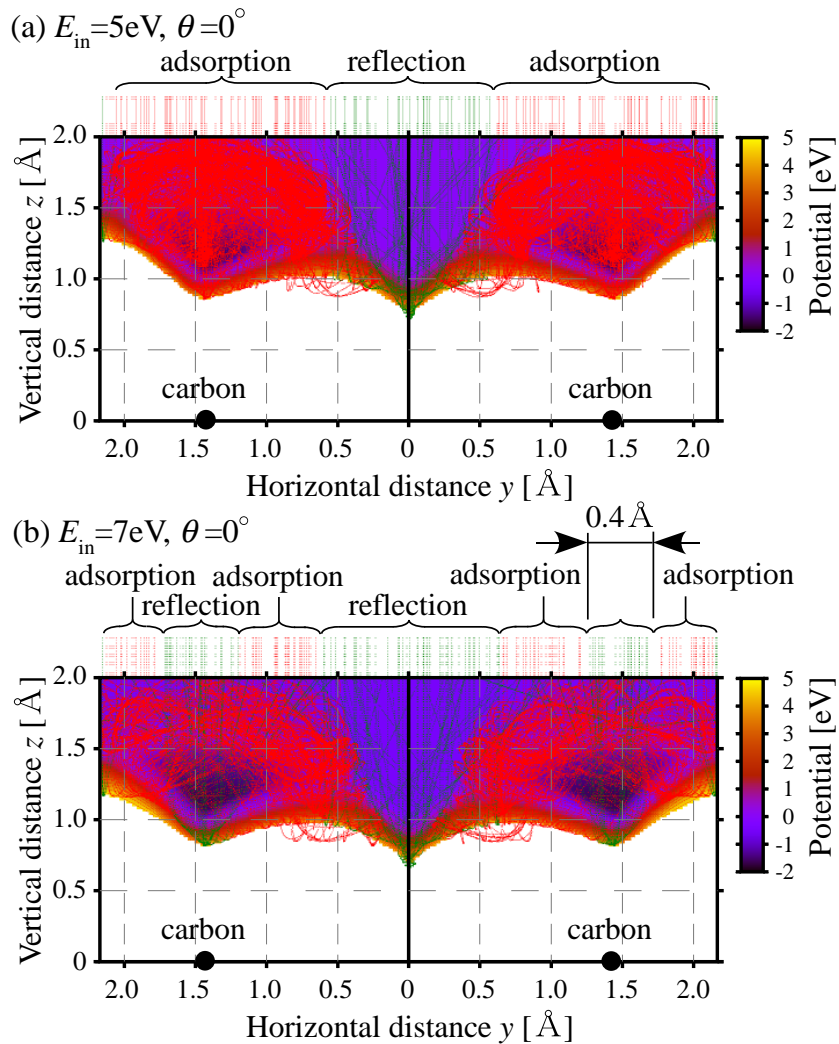


図 2.14 (a)  $E_{in} = 5 \text{ eV}$ , (b)  $E_{in} = 7 \text{ eV}$  での垂直入射におけるポテンシャル等値面図上での入射水素軌跡のプロット. 緑線は反射, 赤線は吸着した水素原子の軌跡を表す.



$E_{\text{in}} = 7 \text{ eV}$  になると、炭素原子直近に入射した水素原子は反射される様子がわかる。さらに入射エネルギーが増加し  $E_{\text{in}} = 10 \text{ eV}$  になると、反射される領域は増し、ほぼすべての水素原子が反射される。

ポテンシャル等値面図を用いて粒子の軌跡を詳しく調べる。図 2.14 (a) に  $E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}$ 、図 2.14 (b) に  $E_{\text{in}} = 7 \text{ eV}$  のときの粒子の軌跡を示す。前項で示したものと同一位置でのポテンシャル等値面図であるが、5 eV までの範囲で描画しているため、図 2.5 (b) と比べて配色が異なる。 $E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}$  では、吸着サイトに入射した水素原子はすべて吸着サイト内に捕捉され、吸着する。一方、 $E_{\text{in}} = 7 \text{ eV}$  になると、吸着サイト中央、直径約  $0.4 \text{ \AA}$  の範囲内に入射した水素原子は、吸着サイト内に一度入射しているにもかかわらず、強い斥力ポテンシャルによって再び吸着サイトの外へと飛び出す。これは、吸着サイトに入射した水素原子が吸着サイト内に留まるためには、自身が持っていた運動エネルギーを周りの炭素原子に受け渡し、吸着サイトの深さより小さな運動エネルギーにならなければならないためである。吸着サイト中央に入射した水素原子は、炭素原子との相互作用により自身の運動エネルギーを十分に受け渡すために必要な時間の間、吸着サイト内に留まることができなかつたために、吸着サイトから再び飛び出す。

#### 2.2.4.3 吸着率の極大 ( $E_{\text{in}} = 25 \text{ eV}$ )

$E_{\text{in}} = 25 \text{ eV}$  における反応分布図を図 2.15 に示す。この図から、 $E_{\text{in}} = 25 \text{ eV}$  のときには、反射領域と貫通領域の境界に入射した水素原子は吸着することがわかる。

$E_{\text{in}} = 25 \text{ eV}$  のときの粒子の軌跡とポテンシャル等値面図を図 2.16 に示す。前項で示したものと同一位置のポテンシャル等値面図である。ただし、 $-5 \text{ eV}$  から  $25 \text{ eV}$  の範囲で描いている。さらに、グラフェン面上側 ( $+z$  側) と下側 ( $-z$  側) の両方を描いている。青い点線は貫通した水素原子の軌跡を表す。このポテンシャル等値面図から、 $(y, z) = (\pm 0.5 \text{ \AA}, 0 \text{ \AA})$  の付近のポテンシャルエネルギーは、炭素直近のポテンシャルエネルギーよりも低い (約  $20 \text{ eV}$ ) ことがわかる。このポテンシャルが低い場所が、水素原子がグラフェンを貫通のためのトンネルとなる。 $E_{\text{in}} = 25 \text{ eV}$  で入射した水素原子は、このトンネルを通りグラフェンを貫通する。入射位置によっては、トンネル内で水素原子は何度も振動する。水素原子の運動エネルギーは、振動により周りの炭素原子に受け渡される。その結果、貫通するために必要なエネルギーを下回ると水素原子は反射する。反射しない場合、水素原子は、トンネルを通過してグラフェン面を通過し抜ける。トンネルを通過する際にその運動エネルギーを大きく失った場合、グラフェン裏側または表側の吸着サイトに水素原子は吸着する。このため、貫通領域と反射領域の境界に入射した水素原子は炭素原子に吸着する。

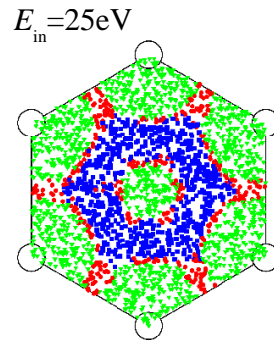


図 2.15 垂直入射 ( $\theta = 0^\circ$ ),  $E_{in} = 25\text{ eV}$  における反応分布図.

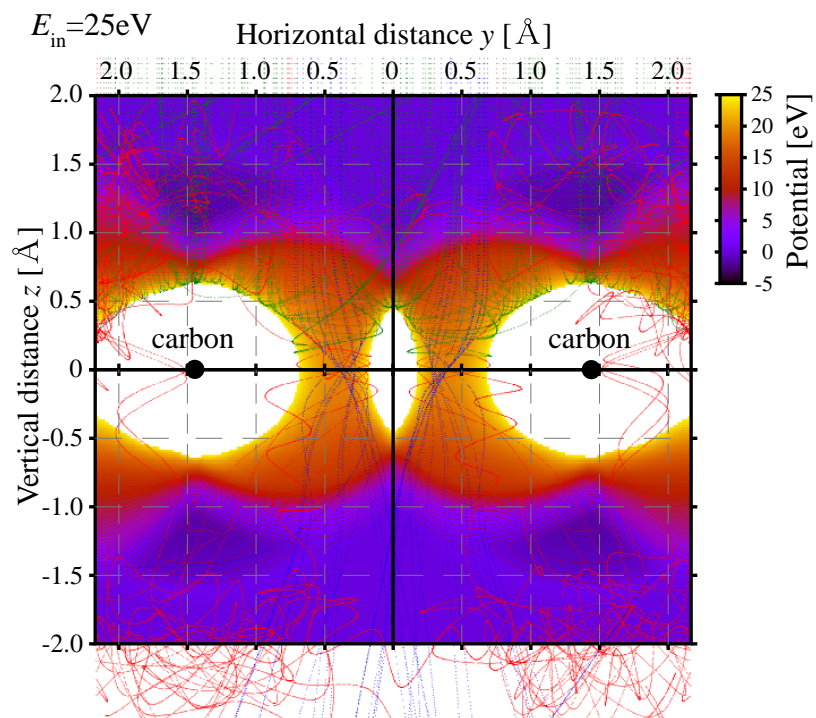


図 2.16  $E_{in} = 25\text{ eV}$  での垂直入射におけるポテンシャル等値面図上での入射水素軌跡のプロット. 緑線は反射, 赤線は吸着, 青線は貫通した水素原子の軌跡を表す.

## 2.2.5 斜め入射

### 2.2.5.1 極角 $\theta$ 依存性

方位角を  $\phi = 0^\circ$  とし、極角  $\theta$  をパラメータとしたときの (a) 反射率, (b) 貫通率, (c) 吸着率のグラフを図 2.17 に示す。

反射率のグラフから、 $\theta$  が大きくなり、グラフェン面に対して平行な入射に近づくほど反射率は大きくなるのがわかる。  $E_{\text{in}} = 1.0 \text{ eV}$  での入射について、極角  $\theta$  を変化させたときの粒子軌道の変化の様子を図 2.18 に示す。  $\theta = 0^\circ$  のときは、吸着サイトに入射したすべての水素原子が吸着サイト前面の小ポテンシャル障壁を越えて吸着する。  $\theta$  が大きくなるに従い、小ポテンシャル障壁により反射される水素原子が現れ、  $\theta = 80^\circ$  になると水素原子はすべて反射される。

垂直入射の場合、水素原子がグラフェンを貫通するためには、水素原子の運動エネルギーが  $E_{\text{in}} = 20 \text{ eV}$  より大きくなければならなかった。貫通率のグラフ図 2.17 (b1) から、 $\theta$  が大きくなるほど、水素原子がグラフェンを貫通するために必要なエネルギーは大きくなるのがわかる。ポテンシャル障壁は、障壁に垂直な方向に力を及ぼす。グラフェン面上に広がるポテンシャル障壁を乗り越えて水素原子がグラフェンを貫通するためには、グラフェン面 ( $x$ - $y$  平面) に対して水素原子の垂直な速度成分による運動エネルギー  $E_{\text{in}} \cos^2 \theta$  がポテンシャル障壁より大きくなければならない。図 2.17 (b1) の横軸を  $E_{\text{in}} \cos^2 \theta$  にとり直したグラフを図 2.17 (b2) に示す。この図では、異なる極角  $\theta$  における貫通率のグラフはすべてほぼ一致している。このように、貫通率は、  $E_{\text{in}} \cos^2 \theta$  の関数としてユニバーサルに表すことができる。

$\theta$  が大きくなるほど吸着率は小さくなる。貫通率の場合 (図 2.17 (b1) 参照) と異なり、入射極角  $\theta$  によって吸着率はその最大値が変化する。このため、グラフの横軸を  $E_{\text{in}} \cos^2 \theta$  にとっても、グラフ (図 2.17 (c)) は一致しない。これは、比較的低エネルギー (10 eV 以下) の領域で吸着反応が生じるためである。低エネルギーの領域では、価電子が作用することにより生じる多体力、すなわち、吸着サイトとその前面にある 0.5 eV 程度の小ポテンシャル障壁の立体構造が  $\theta$  依存性に大きく寄与する。以下に、二つの例を示してこのことを説明する。

$E_{\text{in}} = 0.5 \text{ eV}$ ,  $\theta = 20^\circ$  で入射した場合の水素原子の軌跡を図 2.19 に示す。同じ入射エネルギーで垂直 ( $\theta = 0^\circ$ ) に入射した場合の水素原子の軌跡を図 2.12 (a) に示した。図 2.19 と図 2.12 (a) を比べると、垂直入射の場合は、すべての粒子が小ポテンシャル障壁によって反射されるのに対し、  $\theta = 20^\circ$  で入射したときには、小ポテンシャル障壁を越えて一部の水素原子は吸着する (図 2.19)。横軸を極角  $\alpha$  にとり、小ポテンシャル障壁の高さをプロットしたグラフを図 2.20 (b) に示す。極角  $\alpha$  は、図 2.20 (a) に示すとおり、吸

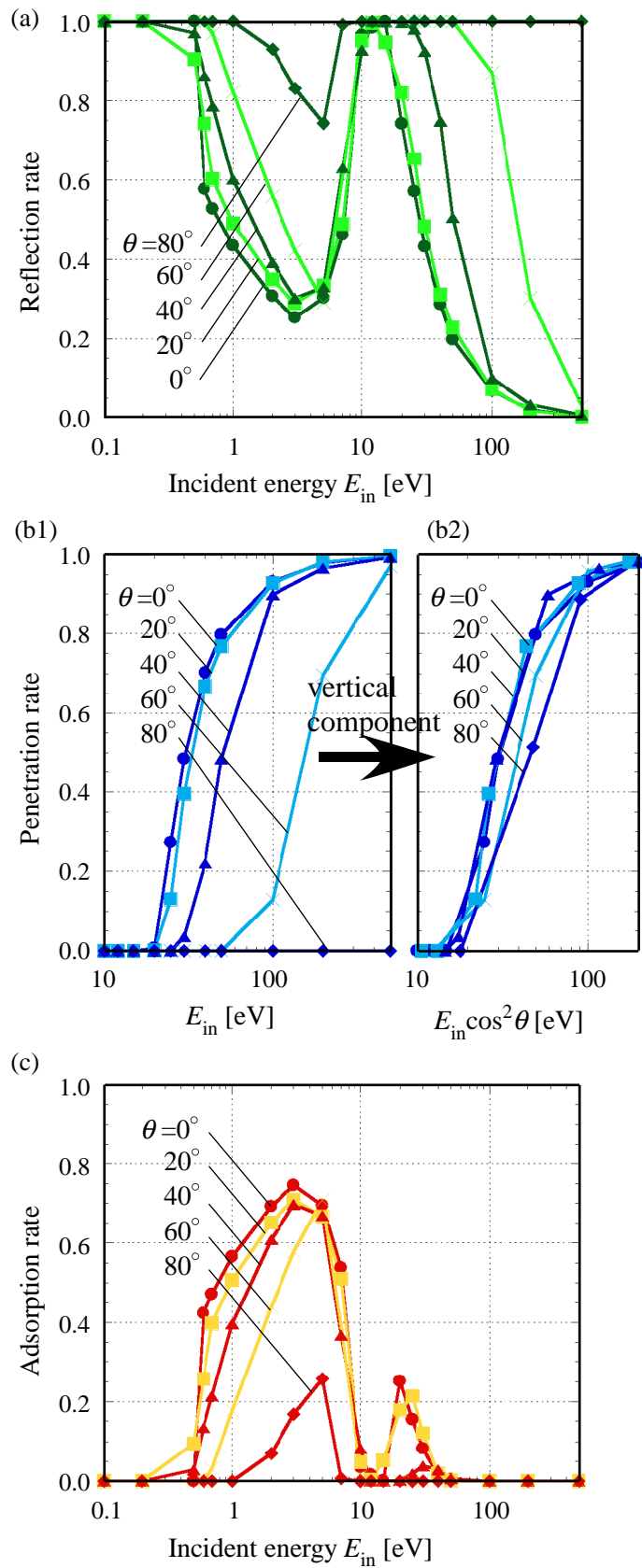


図 2.17 異なる入射角度 (極角  $\theta$ ) における, (a) 反射率, (b1) 貫通率, (c) 吸着率 のエネルギー依存性. ただし方位角は  $\phi = 0^\circ$ . (b2) グラフ横軸に入射エネルギーの垂直成分  $E_{in} \cos^2 \theta$  をとった場合の貫通率の依存性.

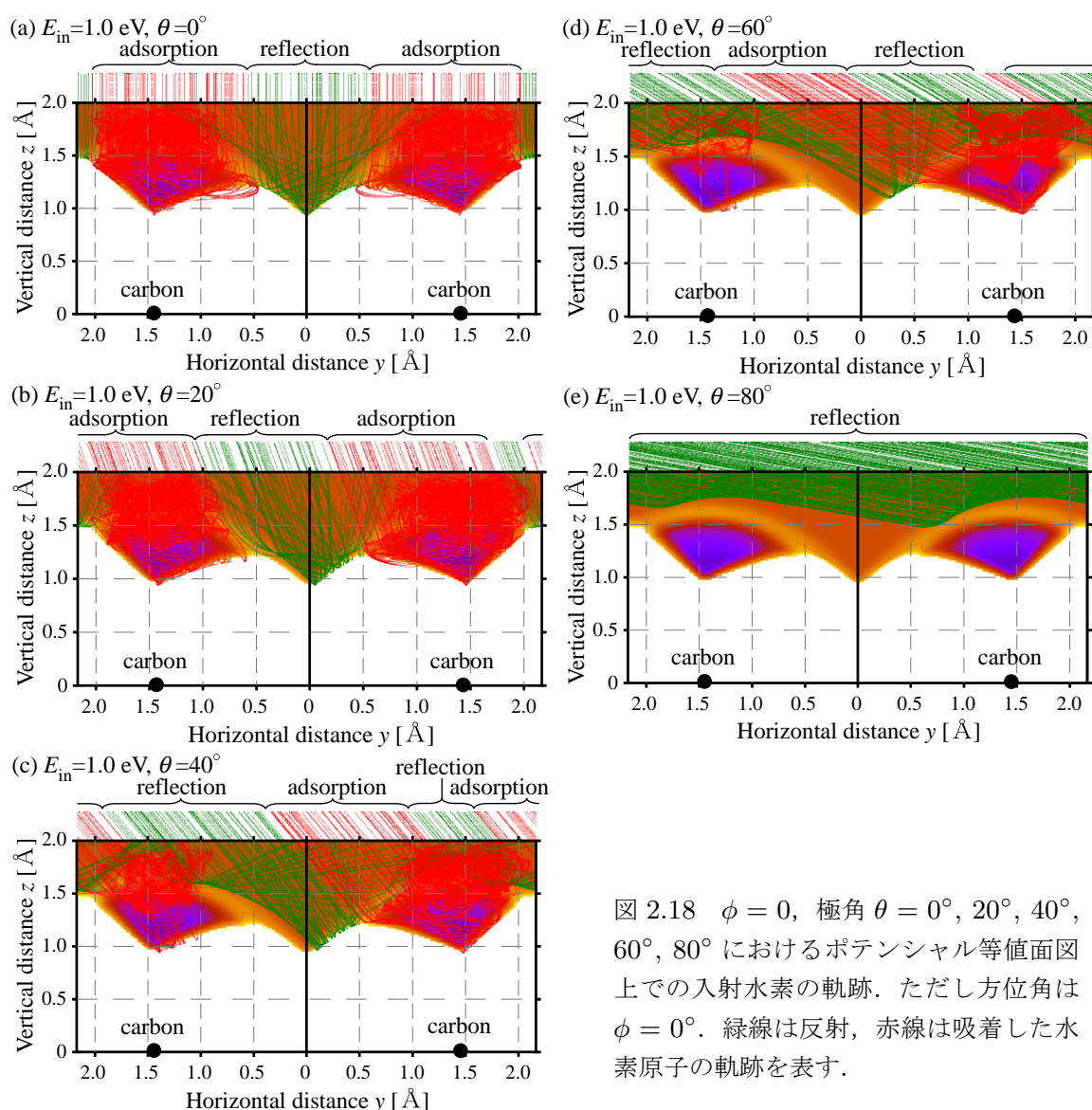


図 2.18  $\phi = 0$ , 極角  $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ$  におけるポテンシャル等値面図上での入射水素の軌跡. ただし方位角は  $\phi = 0^\circ$ . 緑線は反射, 赤線は吸着した水素原子の軌跡を表す.

着サイトのポテンシャル極小点に原点を移動したときの, ポテンシャル等値面図の面内における極角である. 図 2.20 (b) からわかるように,  $\alpha = 60^\circ$  の付近で小ポテンシャル障壁は極小となる. このことから,  $E_{\text{in}} = 0.5 \text{ eV}, \theta = 20^\circ$  で入射した一部の水素原子が吸着する原因は, 小ポテンシャル障壁の極小点に, 水素原子が小ポテンシャル障壁に対して垂直に入射するためだと結論できる. このように, 水素原子が吸着するかどうかは, ドーム状に広がる小ポテンシャル障壁への入射角度に強く依存する.

$E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}, \theta = 80^\circ$  における吸着率は,  $\theta \leq 60^\circ$  の場合に比べて小さいことが図 2.17 (c) に示されている. 図 2.21 に,  $E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}, \theta = 80^\circ$  における水素原子の軌跡を示す. 小ポテンシャル障壁より 10 倍ほど高い入射エネルギー ( $E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}$ ) の場合でも,

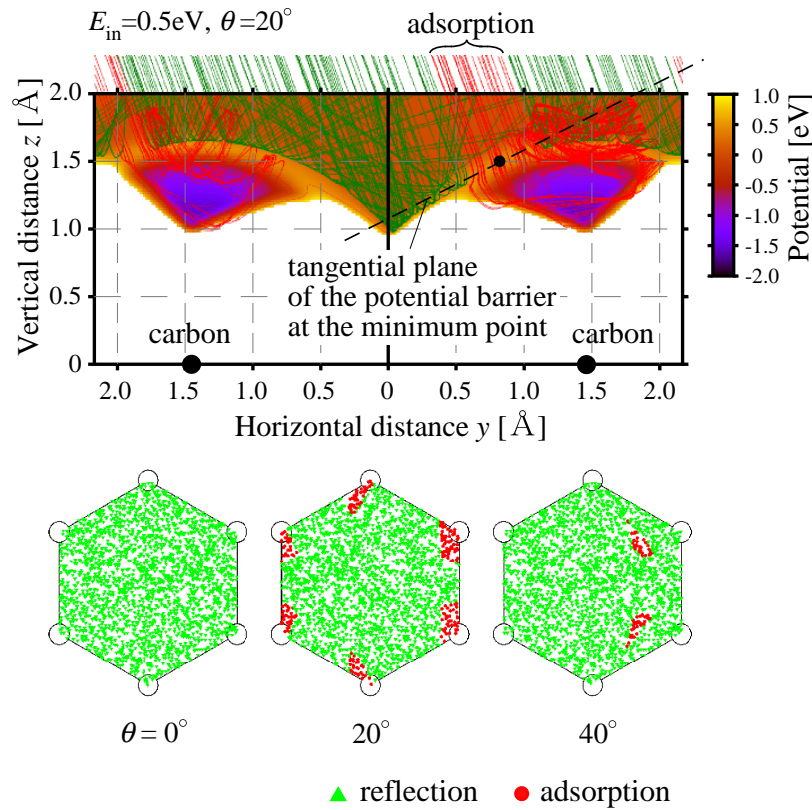


図 2.19  $\theta = 20^\circ$  and  $E_{in} = 0.5 \text{ eV}$  におけるポテンシャル等値面図上での入射水素の軌跡と反応分布図.

小ポテンシャル障壁によって水素原子は反射する．このように， $\theta$  が大きな場合，比較的大きな入射エネルギーに対しても小ポテンシャル障壁は有効である．

最後に，様々な入射パラメータ ( $E_{in}, \theta$ ) での反応分布図を図 2.22 にまとめる．ただし，方位角は  $\phi = 0^\circ$  とした．この図から，入射エネルギーが大きくなるに従い，反射，吸着，貫通と，支配的な反応が移り変わる様子がわかる．また，極角  $\theta$  が大きくなると，水素原子が吸着することを示す赤色の点の領域が，右方向へと移っていく様子がわかる．これは，グラフェン面が位置する  $z = 0 \text{ \AA}$  の平面より  $1.1 \text{ \AA}$  上方に吸着サイトが位置しており，この吸着サイトに入射し吸着した水素原子の初期位置がグラフェン面上に極角  $\theta$  で投影される結果である．

## 2.2.5.2 方位角 $\phi$ 依存性

### 2.2.5.2.1 低エネルギーのとき

図 2.24 に，(a)  $E_{in} = 3 \text{ eV}$  と (b)  $E_{in} = 25 \text{ eV}$  の場合における，吸着率，貫通率，反射率の極角  $\theta$  依存性のグラフを示す．方位角が  $\phi = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$  の三つの結果を重ねて描

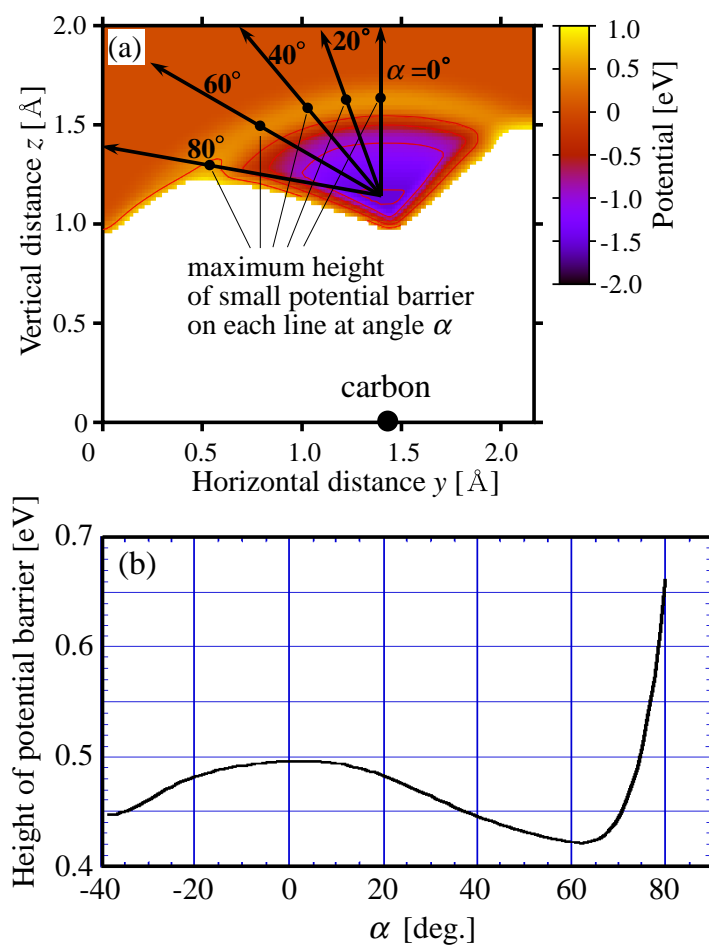


図 2.20 (a) 吸着サイトのポテンシャル極小点を中心とする角度  $\alpha$  の定義. (b) 角度  $\alpha$  に対する小ポテンシャル障壁の最大値.  $\alpha = 60^\circ$  の付近で小ポテンシャル障壁は極小となっている.

いている. このグラフから, 貫通現象が支配的でないような比較的低エネルギーで水素原子が入射した場合は, 吸着率, 貫通率, 反射率は方位角  $\phi$  に依存しないことがわかる. これは, 六員環が  $60^\circ$  回転対称性を持ち, 図 2.23 に示すように, 吸着サイトの形状が方位角  $\phi$  に対しておおむね対称なためである.

図 2.24 に示す反応分布図からわかるとおり, 水素原子が吸着, 貫通, 反射する各領域の形状は方位角  $\phi$  によって大きく変化するが, その領域の面積は保存する.



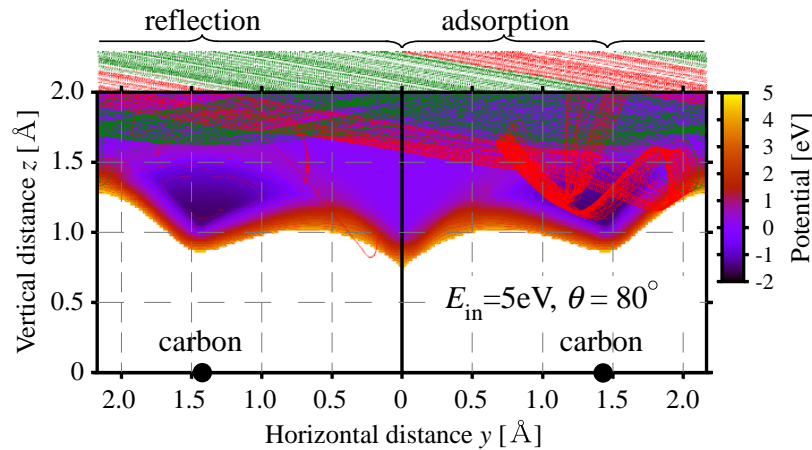


図 2.21  $\theta = 80^\circ$ ,  $E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}$  におけるポテンシャル等値面図上での入射水素の軌跡.

### 2.2.5.2.2 高エネルギーのとき

図 2.25 に、入射エネルギーが比較的高く ( $E_{\text{in}} = 100 \text{ eV}$ )、貫通現象が支配的となる場合の粒子の軌跡を示す. このポテンシャル等値面図は、100 eV までの範囲を等高線で示している.

高エネルギー散乱の場合、最外殻より内側の殻に詰まった電子どうしの強い斥力（二体力）が支配的である. この場合、価電子が作用することで生じる、吸着サイトやその前面の 0.5 eV 程度の小ポテンシャル障壁は、水素原子の運動にほとんど影響しない. このため、炭素原子の近くに入射したために強い斥力を受けた水素原子は反射し、そうでないものはグラフェンを貫通するという単純な描像で相互作用を理解することができる.

垂直に入射する水素原子の軌跡を示した図 2.25 (a) から、炭素原子の近くに入射した水素原子は反射し、そうでないものは貫通する様子がわかる. また、 $\theta$  が大きくなると、反射率は大きくなる. これは、炭素原子からの強い斥力によって水素原子が直進できずに反射される領域（図 2.25 で “shadow” と示した領域）が、 $\theta$  が大きくなるのにもとない広がるためである. この領域を影領域と呼ぶことにする. 図 2.25 (d) に示すように、 $\theta = 60^\circ$  の場合、影領域が隣の炭素原子まで達し、ポテンシャル等値面図の面内（二つの炭素原子を含む  $y$ - $z$  平面）に入射した水素原子はすべて反射する.

$E_{\text{in}} = 100 \text{ eV}$ ,  $\theta = 60^\circ$  における反応分布図を図 2.26 (b) に示す. 図 2.25 で示したポテンシャル等値面図の平面は、 $\phi = 30^\circ$  の場合に対応している. この場合、六員環を作る六つの炭素原子のうち、右上の炭素原子の影領域が左下の炭素原子に達しているために、この二つの炭素原子を結ぶ直線上ではすべての水素原子が反射する. しかし、 $\phi$  が小さく



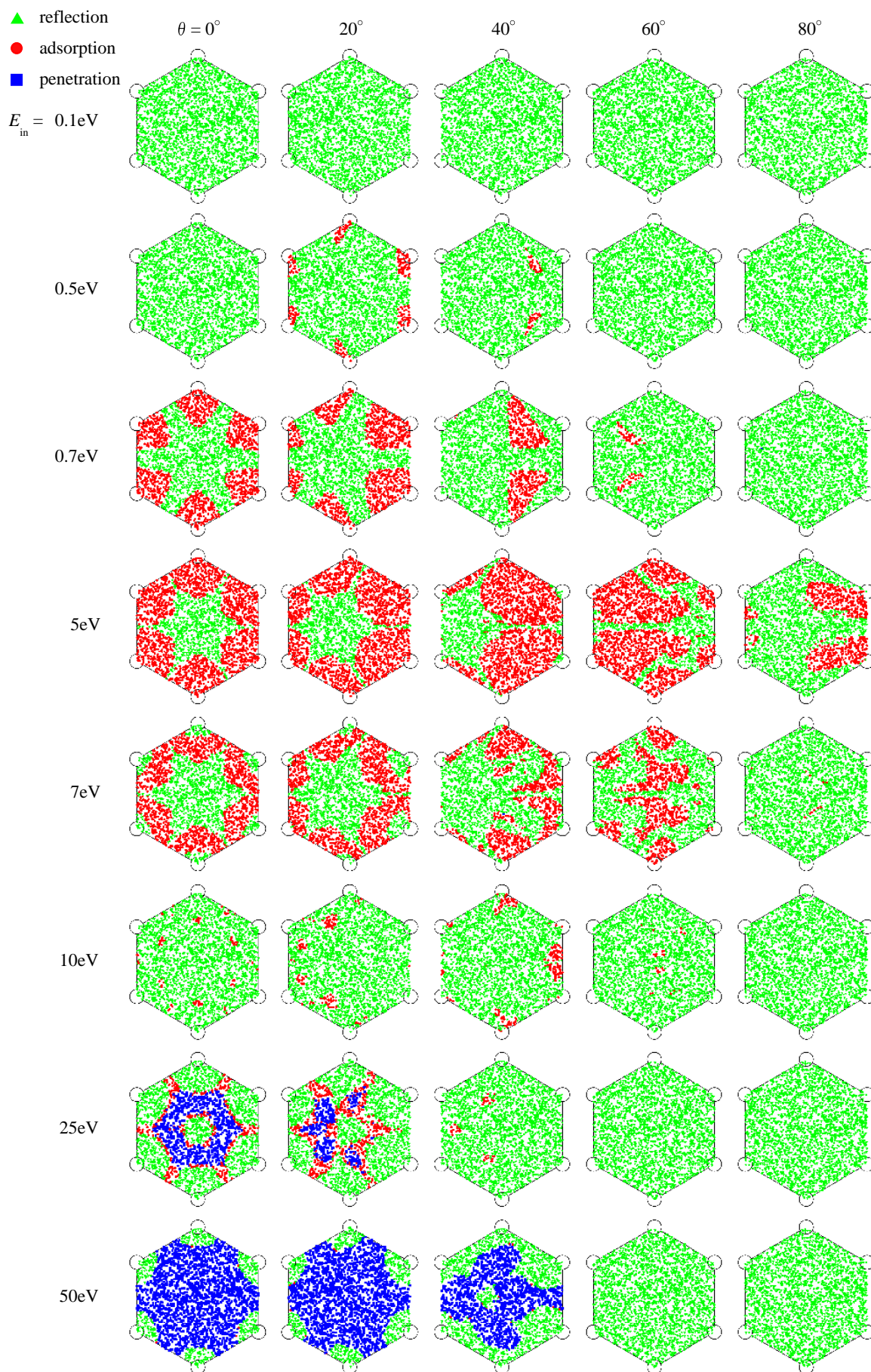


図 2.22 方位角  $\phi = 0^\circ$  における反応分布図. 緑点は反射, 赤点は吸着, 青点は貫通を表す.

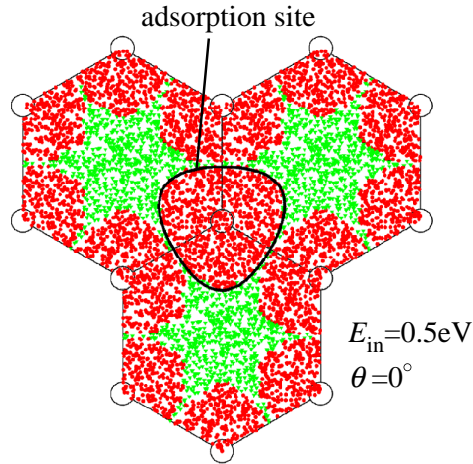


図 2.23 吸着サイトの形状.

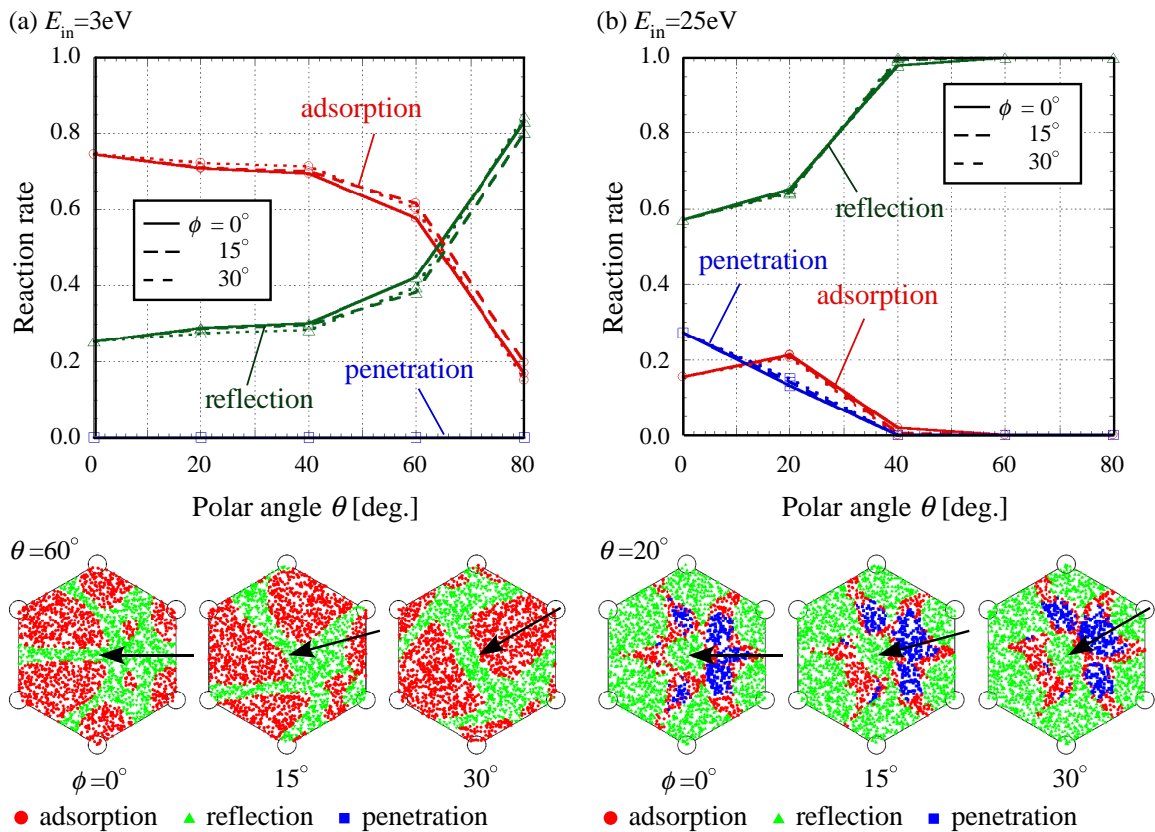


図 2.24 方位角  $\phi = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$  における反射, 貫通, 吸着率の極角  $\theta$  依存性. (a)  $E_{in} = 3 \text{ eV}$ , (b)  $E_{in} = 25 \text{ eV}$  の場合を表す. 示されている反応分布図は  $\theta = 60^\circ$  の場合である.

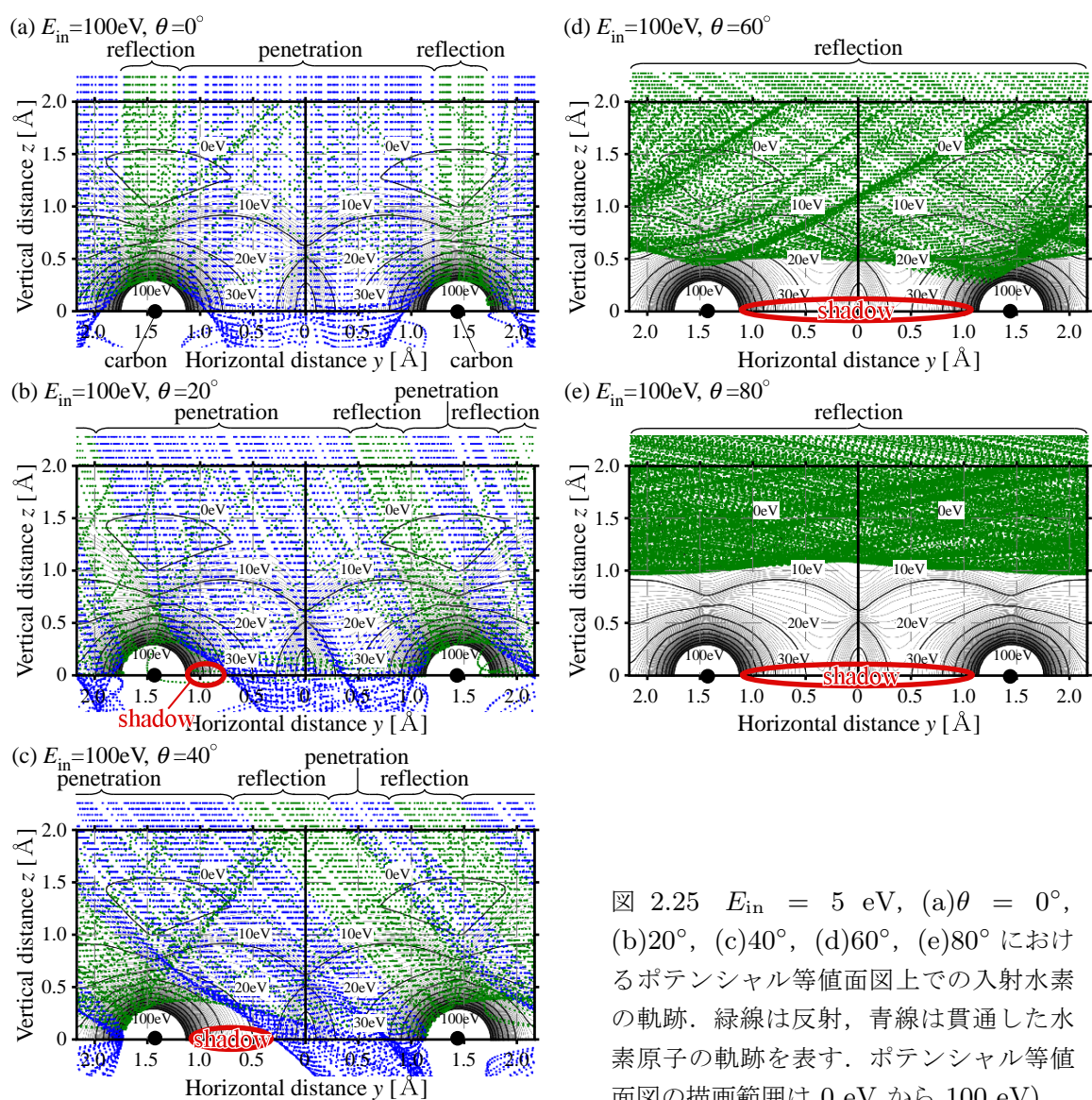


図 2.25  $E_{in} = 5 \text{ eV}$ , (a) $\theta = 0^\circ$ , (b) $20^\circ$ , (c) $40^\circ$ , (d) $60^\circ$ , (e) $80^\circ$  におけるポテンシャル等値面図上での入射水素の軌跡。緑線は反射、青線は貫通した水素原子の軌跡を表す。ポテンシャル等値面図の描画範囲は  $0 \text{ eV}$  から  $100 \text{ eV}$ 。

なるに従って影領域の重なり方が変化し、水素原子がグラフェンを貫通する領域は変化する。  $E_{in} = 100 \text{ eV}$  における貫通率の  $\phi$  依存性のグラフを図 2.26 (a) に示す。  $\theta = 20^\circ$  では  $\phi$  依存性はみられないが、  $\theta$  が大きくなると顕著な  $\phi$  依存性が現れる。

## 2.2.6 分子動力学シミュレーションの結果の信頼性に関する補足

Brenner ポテンシャルを用いて吸着、反射、貫通の三つの現象を調べた。シミュレーション結果の信頼性について考える。



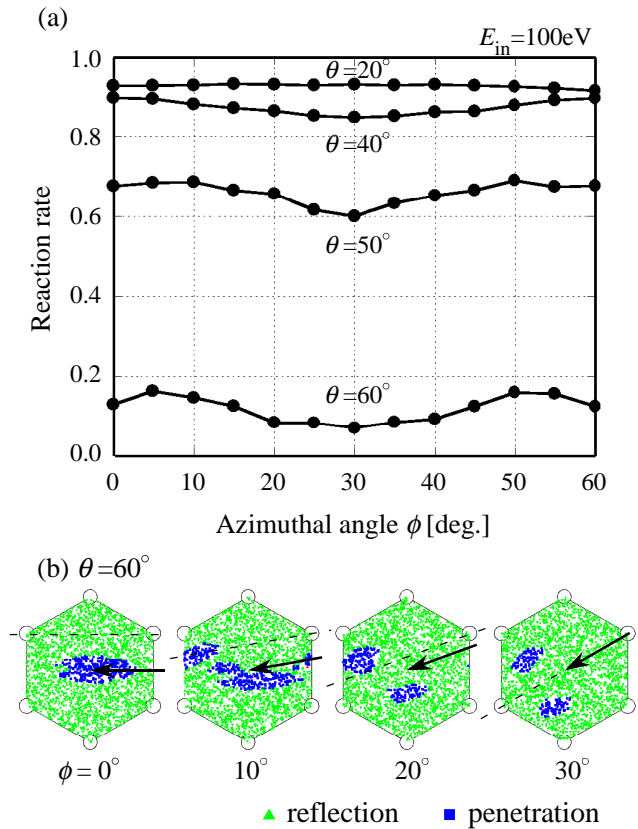


図 2.26 (a)  $E_{in} = 100$  eV における貫通率の  $\phi$  依存性. (b)  $E_{in} = 5$  eV,  $\theta = 60^\circ$  における反応分布図.

まず、吸着について考える。水素原子が  $sp^2$  炭素に化学結合するかどうかは、0.5 eV 程度の小ポテンシャル障壁を越えられるかどうかという問題に帰着する。0.5 eV 程度の小ポテンシャル障壁は、量子化学計算でもその存在が認められている。よって、吸着現象については、本研究の結果の信頼性は高いと考えられる。

次に、貫通について考える。現実のグラフェンの場合、水素原子がグラフェンを貫通するための閾値エネルギーはシミュレーション結果（約 20 eV）より下がると予想する。その理由を説明する。Brenner ポテンシャルは、ある原子とある原子の結合エネルギーを計算する際、その原子から結合のカットオフ長以内にある原子の数を数えることで、結合エネルギーを計算する。炭素原子は、最大四つの共有結合を有するから、カットオフ長内に五つ以上の原子が存在する場合、その原子の結合エネルギーは高くなる。このような計算を行うため、たとえば、六員環の中央に水素原子が存在するとき、その水素原子からカットオフ長内の距離には六つの炭素原子が存在する。その結果、六員環中央に水素原子が位置する場合のポテンシャルエネルギーは高くなる。しかし、量子化学計算の結果、六員環

中央に水素原子が存在する場合のポテンシャルエネルギーは、Brenner ポテンシャルにより計算される結果よりも低くなることがわかっている。故に、現実のグラフェンの場合、水素原子がグラフェンを貫通するための閾値エネルギーはシミュレーション結果（約 20 eV）より下がると考えられる。

最後に、反射について考える。吸着および貫通が生じなかったときに水素原子は反射する。よって、貫通の閾値エネルギーより低い入射エネルギーの場合、反射率の計算は妥当だと考えられる。一方、貫通の閾値エネルギーより高い入射エネルギーの場合、貫通の閾値エネルギーが本シミュレーションではずれている分、現実のグラフェンとシミュレーション結果の反射率に若干の差が生じると考えられる。

### 2.2.7 まとめ

本研究では、炭素材料とプラズマの相互作用を解明するために、分子動力学シミュレーションを行った。炭素材は、多結晶グラファイト、単結晶グラファイト、グラフェンと呼ばれる階層構造を有する。等方性黒鉛などの炭素材では、多結晶グラファイトの中の単結晶グラファイトの結晶軸はそろっていない。そこで、本研究では、入射角度に注意して水素原子をグラフェンに打ち込むシミュレーションを行った。

グラフェン面に対して垂直に水素原子を入射した場合、入射エネルギーによって支配的な反応が異なることがわかった。入射エネルギーと支配的な反応について以下の表にまとめる。

表 2.9 垂直入射のまとめ。

入射エネルギー	反応	原因
0.5 eV 以下	入射した水素はすべて反射	約 0.5 eV の小ポテンシャル障壁が吸着サイト前面に存在するため
0.7 – 5 eV	吸着	ポテンシャル障壁を超えるため
7 – 10 eV	炭素原子直近に入射した水素は反射	運動エネルギーが大きすぎるため 吸着サイト内に留まれないため
20 eV 以上	貫通	グラフェンを貫通するために必要なエネルギーを超えるため

斜めに入射した場合は、極角  $\theta$  と方位角  $\phi$  についてそれぞれの依存性を調べた。斜め入射時の  $\theta$ ,  $\phi$  依存性を以下の表にまとめる。○は依存性があることを、×は依存性がないことを示す。反射は吸着または貫通の背反事象である。このため、20 eV 以上の比較的高

エネルギーで入射したときのみ、貫通率の  $\phi$  依存性にもなって、反射率は  $\phi$  依存性を示す。

表 2.10 斜め入射のまとめ.

	反射率	吸着率	貫通率
$\theta$ 依存性	○	○	○
$\phi$ 依存性	○(20eV 以上)	×	○

○:依存性あり ×:依存性なし

極角  $\theta$  依存性については、反射、吸着、貫通のすべての反応について依存性がみられた。吸着サイト前面にある約 0.5 eV の小ポテンシャル障壁はドーム形状をしている。比較的低エネルギーで吸着反応が生じるため、このポテンシャル障壁の影響を吸着反応は受ける。このため、貫通反応と比べて、複雑な  $\theta$  依存性を吸着反応は示す。

吸着反応では、方位角  $\phi$  依存性は現れなかった。これは、吸着サイトがほぼ  $\phi$  対称であるためである。一方、貫通現象においては、極角  $\theta$  が大きくなる時  $\phi$  依存性が現れることがわかった。

極角  $\theta$  が大きく、グラフェン面に平行に近い角度で水素原子が飛来する場合、吸着率および貫通率は低くなり、反射率が高くなる。仮に、高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) などのグラファイト材料を、プラズマ粒子が (0001) 面に対して平行に近い角度で入射するように配置できれば、水素蓄積および化学スパッタリングを抑えることができ、理想的なダイバータ板として機能すると考えられる。しかし、実際には、ダイバータ板に入射するプラズマ粒子は、磁力線に巻きついて旋回運動（ラーマ運動）をともなってダイバータ板に入射する。このことも考慮して、ダイバータ板を最適な角度・形状に設計する必要がある。

## 2.3 アモルファス炭素の結合配向性

### 2.3.1 はじめに

アモルファス炭素 (a-C) は様々な産業・工業での応用が期待されている。たとえば、diamond-like a-C (DLC) 膜は、高硬度、低摩擦、化学的不活性性、光透過性などの特徴を有するため、自動車用部品など、様々な分野で利用されている。DLC 膜は、化学蒸着 (CVD) 法 [60] や、プラズマ CVD 法 [61]、イオンビーム法 [62] などの方法によって、炭素原子を堆積させることで形成する。

アモルファス炭素は、核融合炉におけるプラズマ - 壁相互作用の一連のプロセスにおいても重要な役割を演じる。炭素ダイバータ板が高温の水素プラズマにさらされると、炭素原子がスパッタされる。ダイバータ板からスパッタした炭素原子は、水素プラズマによって電離し、磁力線に沿って輸送される。そして、輸送された炭素と炭化水素は真空容器壁に堆積し、アモルファス炭素を形成する。真空容器壁に再堆積したアモルファス炭素は、長期にわたる多量のトリチウム蓄積の原因となる。そこで、本節では、再堆積によって形成されるアモルファス炭素の特徴を原子スケールから調べることを目指す。

アモルファス炭素を形成するため、Brenner ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションを  $NVE$  アンサンブルのもと実行する。アモルファス炭素を数値計算を用いて形成する方法として、二通りの方法が考えられる。一つは、真空容器壁に炭素が堆積する場合やプラズマ CVD など、DLC フィルムを製膜するのと同様、基板上に炭素を堆積させてアモルファス炭素を得る方法である。本シミュレーションでは、炭素原子のみを堆積させ、水素原子の入射を考えない。水素イオンなどの不純物を排し、 $C^+$  イオンのみを照射する実験研究 [63–65] もなされており、その場合には、 $sp^3$  結合成分が多いアモルファス炭素が形成されることが知られている。もう一つの方法は、アモルファス炭素のシミュレーション研究でよく行われる方法 [66] であるが、シミュレーションボックス内の無作為な位置に炭素原子を配置し、アニーリングによってアモルファス炭素を形成する方法である。本節では、上記した二通りの方法でアモルファス炭素を形成し、その構造を解析する。そして、堆積過程を経て形成されるアモルファス炭素の特徴を詳細に調べる。

### 2.3.2 シミュレーションモデル

次に示す堆積法とアニーリング法の二通りの方法でアモルファス炭素を形成し、その構造を比較する。

## 2.3.2.1 堆積法

図 2.27 に示すとおり，基板に炭素原子を堆積させる分子動力学シミュレーションを行う．基板には，同じ炭素原子で構成されていて構造が同定されている材料として，ダイヤモンドを選択する．ダイヤモンド基板の体積は， $20.19 \text{ \AA} \times 20.86 \text{ \AA} \times 8.24 \text{ \AA}$  とした．また，堆積面は (111) 面とした．ダイヤモンド基板を構成する炭素原子は，Langevin 熱浴により  $600 \text{ K}$  に設定した材料温度を維持するように設定する． $x$ -軸， $y$ -軸方向には周期境界条件を課する．周期境界条件のため，シミュレーションボックスのサイズは， $x$ -軸， $y$ -軸方向について，ダイヤモンド単位構造の整数倍の大きさに設定した．

ダイヤモンド基板の上端から  $100 \text{ \AA}$  上方から炭素原子を入射し，ダイヤモンド基板に堆積させる．炭素原子の入射エネルギーは  $1 \text{ eV}$ ，フラックスは， $2.37 \times 10^{23} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  とした．

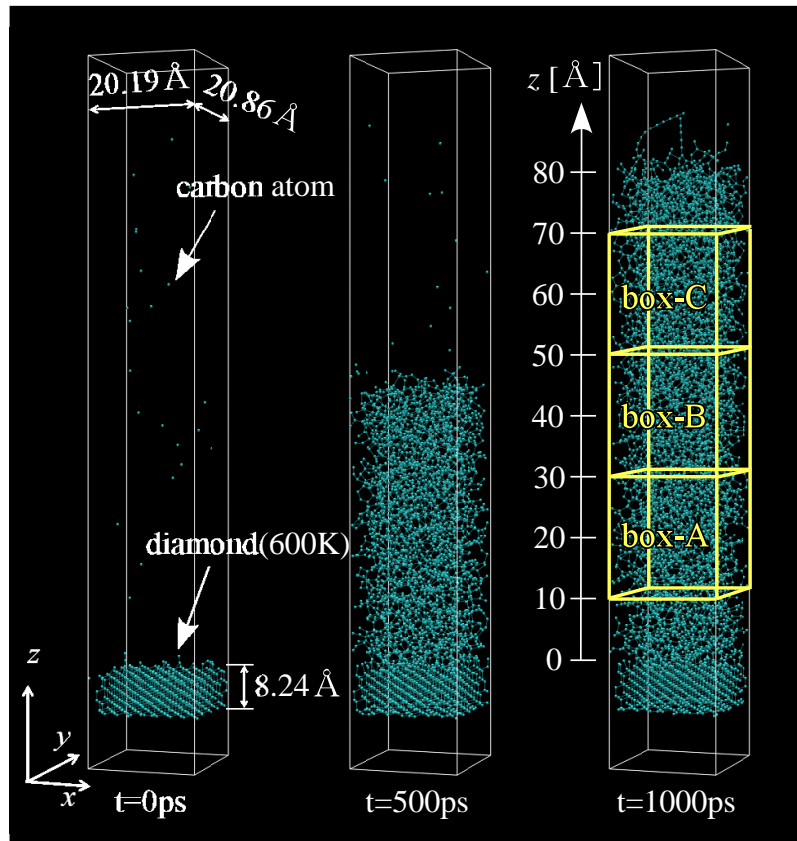


図 2.27 堆積法のシミュレーションモデル.



### 2.3.2.2 アニーリング法

図 2.28 に示すように、シミュレーションボックス内に炭素原子を無作為に配置し、Langevin 熱浴により設定した材料温度で炭素原子を熱振動させてアニーリングを行い、アモルファス炭素を形成する。

シミュレーションボックスのサイズは、図 2.27 に示す box-A と同じ大きさである  $20.19 \text{ \AA} \times 20.86 \text{ \AA} \times 20.00 \text{ \AA}$  とした。シミュレーションボックスの  $x$ -軸、 $y$ -軸、 $z$ -軸方向には周期境界条件を課する。堆積法により形成されるアモルファス炭素の box-A における炭素密度は  $2.44 \text{ g cm}^{-3}$  であった。そこで、炭素密度が  $2.44 \text{ g cm}^{-3}$  になるように、1033 個の炭素原子をシミュレーションボックス内の無作為な位置に配置した。その後、ポテンシャルエネルギーが大きくなりすぎるのを避けるため、一度、構造の緩和を行い、ポテンシャルエネルギーが極小となる構造へ変化させたのち、Langevin 熱浴を用いて 2400 K で 100 ps の間アニーリングを行いアモルファス炭素を形成した。

## 2.3.3 解析方法

### 2.3.3.1 結合成分比

付録 B に示すように、炭素原子は  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  の三通りの混成軌道を形成する。 $sp$  混成では、 $2s$  軌道と一つの  $2p$  軌道の重ね合わせにより二つの軌道ができ、他の原子と二つの三重結合を形成する。 $sp^2$  混成では、 $2s$  軌道と二つの  $2p$  軌道の重ね合わせにより三つの軌道ができ、他の原子と三つの二重結合を形成する。 $sp^3$  混成では、 $2s$  軌道と三つの  $2p$  軌道の重ね合わせにより四つの軌道ができ、他の原子と四つの共有結合を形成する。 $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  混成軌道を形成する炭素原子を  $sp$  炭素、 $sp^2$  炭素、 $sp^3$  炭素と呼ぶ。たとえば、グラフェンは  $sp^2$  炭素から、ダイヤモンドは  $sp^3$  炭素から構成される。硬度、電気伝導度などの炭素材料の特性を考えると、化学結合の仕方が非常に重要になる。付録 C に示すように、アモルファス炭素の場合には、材料中の  $sp^2$ 、 $sp^3$  炭素の割合によりその特性が分類される。特に、 $sp^3$  炭素が多いアモルファス炭素を DLC と呼び、高硬度などの特性を生かし、工業的に広く利用されている。そこで、本シミュレーションで形成したアモルファス炭素を構成する  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  炭素の比率（結合成分比）を調べる。

Brenner ポテンシャルでは、原子間距離によって結合の有無を判定する。そこで、各炭素原子を中心として、C-C 結合のカットオフ長  $r_c = 1.85 \text{ \AA}$  を半径とする球を考え、この球内に存在する原子数を数える。中心の原子を除き三つの炭素原子が  $r_c$  を半径とする球内に位置する場合を図 2.29 に示す。この場合、中心の原子は  $sp^2$  炭素だと判定する。このような判定をすべての原子に対して行い、 $sp$  炭素、 $sp^2$  炭素、 $sp^3$  炭素の数を数える。そして、 $sp$  炭素、 $sp^2$  炭素、 $sp^3$  炭素の数を全原子数で除した値をそれぞれ、 $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$

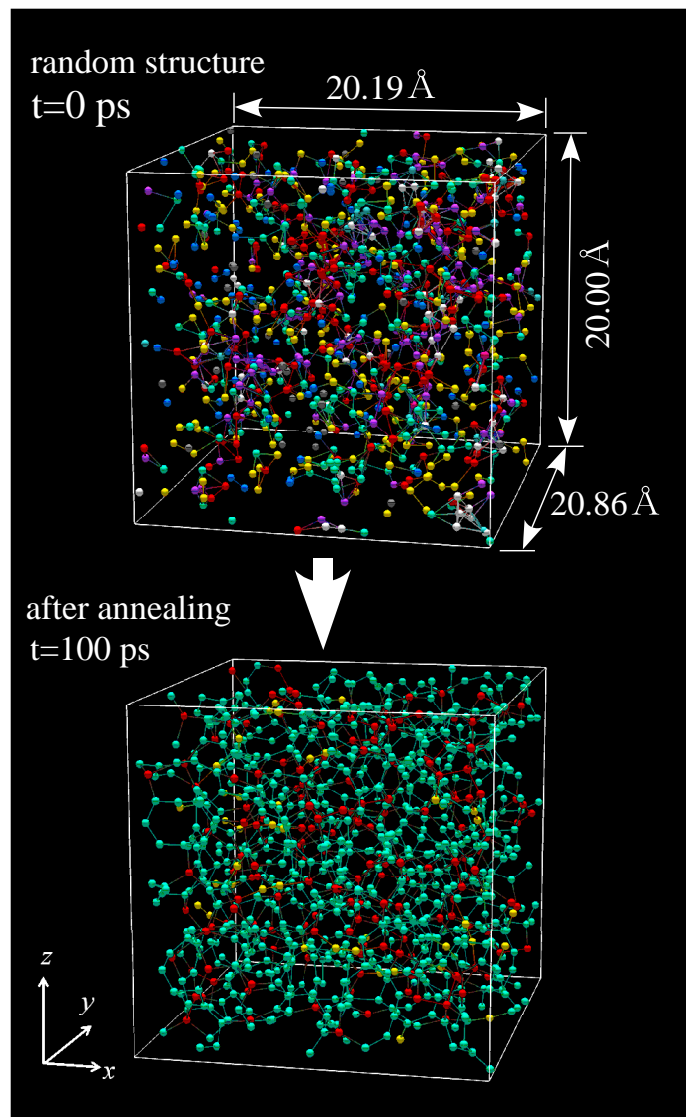


図 2.28 アニーリング法のシミュレーションモデル.  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  炭素はそれぞれ黄色, 緑色, 赤色の球で表す. 青色, 紫色, 白色の球はそれぞれ, 一つの結合を有する原子, 五つの結合を有する原子, 六つの結合を有する原子を表す. 灰色の球は, 周辺原子と結合していない原子を表す.

結合成分比とする.

### 2.3.3.2 動径分布関数

図 2.30 に示すように, ある原点から  $r$  の距離に厚み  $dr$  の球殻をとり, その中でのある物理量の統計的分布を考えると, それは  $r$  のみの関数として表される. これを動径分布関数という. たとえば, ある粒子から距離  $r$  の位置に他の粒子が存在する確率  $g(r)$  を考え

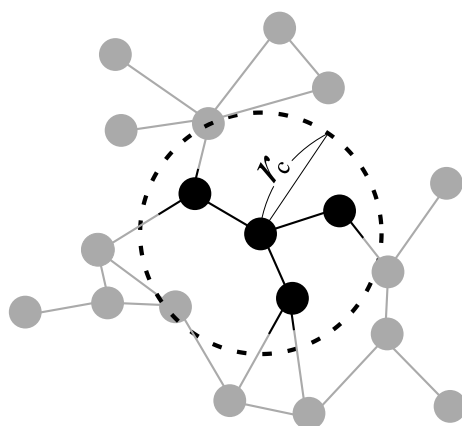


図 2.29 中心の原子を除き三つの炭素原子が  $r_c$  を半径とする球内に位置する場合 ( $sp^2$  結合)

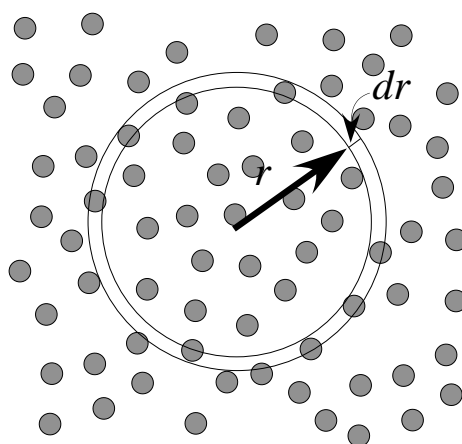


図 2.30 距離  $r$  と  $r + dr$  内にある粒子

る.  $g(r)$  は動径分布関数である. 原点 ( $r = 0$ ) に粒子があるとき, 半径  $(r, r + dr)$  の球殻内に存在する粒子の平均個数を  $dn(r)$  とおく. すると, 平均個数と動径分布関数  $g(r)$  は関係

$$dn(r) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.116)$$

で結ばれる.

式 (2.116) は, 分子動力学シミュレーションから得られる原子位置の情報から動径分布関数  $g(r)$  を求める方法を与える.  $\Delta n_\alpha(r, t_k)$  を, 時刻  $t_k = t_0 + k\Delta\tau$ , ( $k = 0, 1, 2, \dots, N_s - 1$ ) において, 番号  $\alpha$  の粒子を中心とした半径  $r - \Delta r/2$  と  $r + \Delta r/2$  の二つの球で挟まれた球殻に存在する粒子数とする. ここで,  $t_0$  は系が平衡状態に達した後の時刻で, 間隔  $\Delta\tau$  ごとの原子位置の情報を用いる.  $\Delta n_\alpha(r, t_k)$  をすべての粒子について

平均し、これをさらに長時間平均すれば、

$$\langle \Delta n(r) \rangle = \frac{1}{N_S} \sum_{k=0}^{N_S-1} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \Delta n_{\alpha}(r, t_0 + k\Delta\tau) \quad (2.117)$$

を得る。そこで、次の関係から動径分布関数  $g(r)$  が求まる。

$$\langle \Delta n(r) \rangle = \rho g(r) 4\pi r^2 \Delta r \quad (2.118)$$

ここで、空間距離の幅  $\Delta r$  は、 $g(r)$  の変化の大きい領域で滑らかな曲線が得られるように選ぶ。

### 2.3.3.3 結合配向性

本研究のシミュレーションにおいて、結合配向性を調べるために、次のように定義される量  $\sigma$  を導入する。

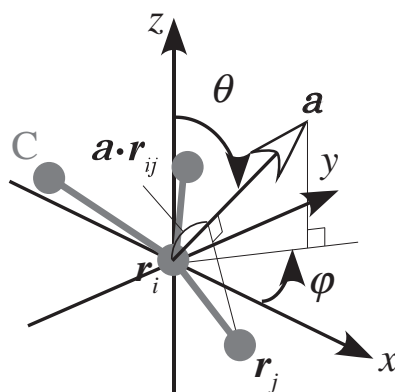
$$\sigma(\theta, \phi) \stackrel{d}{=} \frac{1}{N} \sum_i \sum_{j \neq i}^{\mathbf{r}_i \in V, |\mathbf{r}_{ij}| < r_c} \left( \mathbf{a}(\theta, \phi) \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right)^2, \quad N \stackrel{d}{=} \sum_i \sum_{j \neq i}^{\mathbf{r}_i \in V, |\mathbf{r}_{ij}| < r_c} 1 \quad (2.119)$$

ここで、 $\mathbf{a}(\theta, \phi) \stackrel{d}{=} (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$  は配向性を調査したい方向を向く単位ベクトルである。この単位ベクトル  $\mathbf{a}$  の極角を  $\theta$ 、方位角を  $\phi$  とする。 $\sigma(\theta, \phi)$  は、極角  $\theta$  および方位角  $\phi$  の関数である。 $\mathbf{r}_i$  は、 $i$  番目の炭素原子の位置ベクトルであり、 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  である。参照ベクトル  $\mathbf{a}$  と C-C 結合の関係を図 2.31 に示す。 $N$  は、総和の数であり、全結合数の二倍になる。 $r_c$  は、C-C 結合のカットオフ長であり、 $r_c = 1.85 \text{ \AA}$  とした。この値は、Brenner ポテンシャルで定義されるカットオフ関数が半分値をとる距離である。 $i$  番目の原子から  $r_c$  の距離にあるすべての原子を、 $i$  番目の原子と結合している原子と判断する。 $V$  は、評価領域内の全原子の位置ベクトルの集合である。 $\mathbf{a}\text{-C}_{\text{ann}}$  の場合、評価領域はシミュレーションボックス全体、 $\mathbf{a}\text{-C}_{\text{dep}}$  の場合は、box-A, box-B, box-C を評価領域とする。

実験では、結合配向性は偏光解析 [67] を用いることで調べることができる。

### 2.3.4 結果と考察

堆積法によって形成されたアモルファス炭素の構造を  $\mathbf{a}\text{-C}_{\text{dep}}$ 、アニーリング法によって形成された構造を  $\mathbf{a}\text{-C}_{\text{ann}}$  と呼ぶことにする。 $\mathbf{a}\text{-C}_{\text{dep}}$  と  $\mathbf{a}\text{-C}_{\text{ann}}$  の構造の違いを調べるため、それぞれの方法で 16 サンプル作成した。 $\mathbf{a}\text{-C}_{\text{dep}}$  の場合、図 2.27 に示すとおり、box-A, box-B, box-C の三つの領域の特性を調べた。box-A, box-B, box-C の下面は、基

図 2.31 参照ベクトル  $\mathbf{a}$  と C-C 結合の関係.表 2.11 a-C<sub>dep</sub> および a-C<sub>ann</sub> における sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> 結合成分比と炭素密度.

	place	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	density [g/cm <sup>3</sup> ]
a-C <sub>dep</sub>	box-A	3.2 ± 0.4 %	79.1 ± 0.6 %	17.7 ± 0.3 %	2.44 ± 0.02
a-C <sub>dep</sub>	box-B	3.0 ± 0.5 %	79.6 ± 0.5 %	17.4 ± 0.2 %	2.58 ± 0.03
a-C <sub>dep</sub>	box-C	4.3 ± 0.3 %	78.7 ± 0.4 %	17.1 ± 0.2 %	2.60 ± 0.01
a-C <sub>ann</sub>		3.8 ± 0.3 %	79.1 ± 0.4 %	17.0 ± 0.2 %	2.44 ± 0.00

板上面からそれぞれ 10 Å, 20 Å, 50 Å 上方に位置している. a-C<sub>ann</sub> と同じ条件下で構造を比較するため, box-A, box-B, box-C の三つの領域の大きさは a-C<sub>ann</sub> と同じ大きさにした. 表 2.11 に sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> 結合成分比と炭素密度を示す. 炭素密度は, 基板上面からの距離が離れるほど高くなるが, 結合成分比は基板上面からの距離に依らないことがわかる. さらに, a-C<sub>dep</sub> と a-C<sub>ann</sub> の sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> 結合成分比を比較すると, 有意差はない.

分子動力学シミュレーションを用いて堆積によって形成されたアモルファス炭素とアニーリング法によって形成されたアモルファス炭素は, sp<sup>2</sup> 結合が高い割合を占めている. 実験研究 [63] において, 堆積する炭素原子の入射エネルギーがある閾値 (30 eV 程度) を超えると sp<sup>3</sup> 結合成分比が高くなることを見出されている. ここで, 30 eV という値は, 成長するアモルファス炭素の第一層を貫通可能なエネルギーである. 30 eV より低い入射エネルギーの場合, アモルファス炭素の炭素密度はグラファイトの密度である 2.3 g cm<sup>-3</sup> に近くなると報告 [65] されている. 本研究によって得られたアモルファス炭素の密度および sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> 結合成分比の値は, これらの実験事実と矛盾しない.

a-C<sub>ann</sub> と box-A における a-C<sub>dep</sub> の動径分布関数  $g(r)$  を図 2.32 に示す.  $g(r)$  は 16 サンプルを平均した値である. sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> 結合の結合長はそれぞれ 1.35 Å, 1.44 Å,

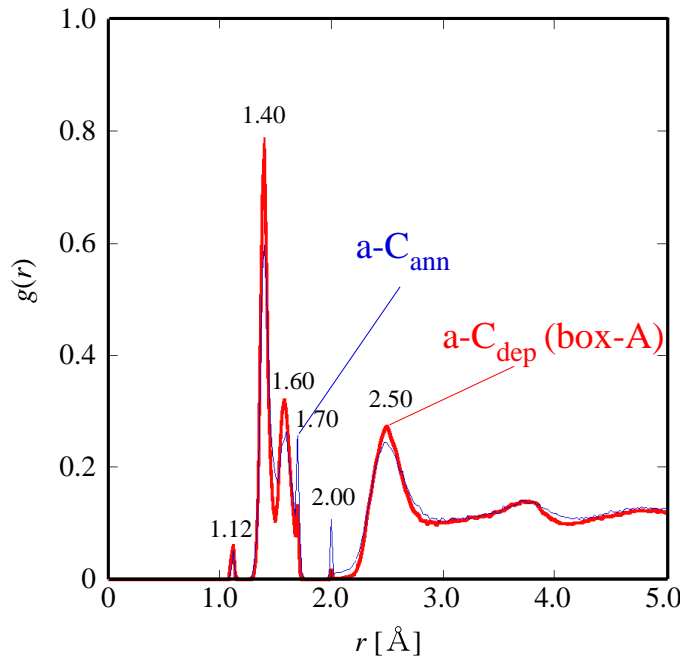


図 2.32 a-C<sub>dep</sub> および a-C<sub>ann</sub> における動径分布関数  $g(r)$ .

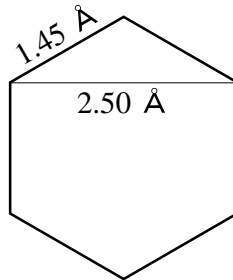


図 2.33 六員環を構成する炭素間距離

1.55 Å である。また、図 2.33 に示すように、六員環の二原子目までの距離は 2.50 Å である。動径分布関数  $g(r)$  は、各結合成分に応じた距離で極大になる。また、a-C<sub>dep</sub> と a-C<sub>ann</sub> を比べると、二つの動径分布関数  $g(r)$  に有意差は無い。

sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> 結合成分比および動径分布関数  $g(r)$  の観点からは a-C<sub>dep</sub> と a-C<sub>ann</sub> の構造の違いを区別することは難しい。しかしながら、a-C<sub>ann</sub> と a-C<sub>dep</sub> では、結合の配向性が異なることがわかった。

a-C<sub>ann</sub> と a-C<sub>dep</sub> の  $\sigma$  の等値面図を示す前に、 $\sigma$  の特性について説明するため、ダイヤモンドとグラファイトの場合の  $\sigma$  の等値面図を示す。300 K の温度で熱振動する単結晶グラファイトの等値面図を図 2.34 (a) に示す。横軸および縦軸は、参照ベクトル  $\mathbf{a}$  の極角

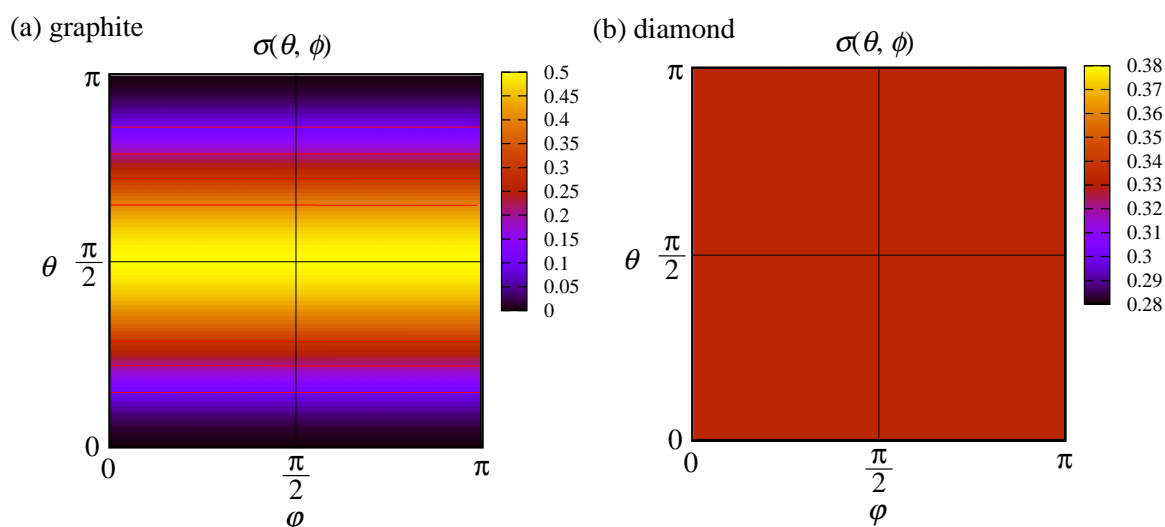


図 2.34 (a)300 K で熱振動する無限に大きいグラファイトにおける  $\sigma$  の等値面図.  
(b) 熱振動していない場合の無限に大きいダイヤモンドにおける  $\sigma$  の等値面図.

$\theta$  および方位角  $\phi$  である. グラファイト中のすべての結合 (近接原子を結ぶ直線) は  $z$ -軸にほぼ垂直の方向を向いているので,  $\sigma$  は  $\theta = \pi/2$  で最大となり,  $\theta = 0$  もしくは  $\pi$  で最少となる. 熱振動していない場合のダイヤモンドの等値面図を図 2.34 (b) に示す. ダイヤモンドの場合, 異方性はなく, 全方位で同じ値となる.

図 2.35 に, a-C<sub>dep</sub> の box-A および a-C<sub>ann</sub> の  $\sigma$  の等値面図を示す.  $\sigma$  の値は, 16 サンプルについて平均した値である. a-C<sub>dep</sub> と a-C<sub>ann</sub> で, 異なる等値面図が得られることがわかる. a-C<sub>dep</sub> の等値面図は  $\theta = \pi/2$  で極大になる. これは, 基板面に対して平行な方向である. 一方, a-C<sub>ann</sub> の等値面図は等方的である.

a-C<sub>dep</sub> における  $\sigma$  が有する, 基板面に水平な方向を向く結合が多いという特徴は, 炭素原子の入射角度が垂直でない場合でも現れる. たとえば, 炭素原子の入射極角を基板面に垂直な角度から  $\pi/4$  ずらしても,  $\theta = \pi/2$  の位置で  $\sigma$  は極大になる. 図 2.36 は,  $(\sigma_{\pi/4} - \sigma)/\sigma$  の等値面図である. ここで,  $\sigma$  は, 基板面に対して垂直に炭素を入射させた場合,  $\sigma_{\pi/4}$  は, 基板面に垂直な角度から  $\pi/4$  だけ入射極角をずらした場合の値である. 入射極角が  $\pi/4$  であるため,  $\theta = \pi/2$  および  $\phi = \pi/4$  の角度にて  $\sigma_{\pi/4}$  は垂直入射時の  $\sigma$  の値よりも若干小さくなる. しかし, その差はせいぜい 2% 程度である.  $\sigma_{\pi/4}$  と  $\sigma$  の差は, 極角  $\theta$  および方位角  $\phi$  の全範囲において, 最大で 3% 以下である. この事実から, a-C<sub>dep</sub> の結合の配向性は, 入射角の問題ではなく基板面の方向に依存していることが結論される.

図 2.37 に,  $\phi$  方向に積分した  $\sigma$  の値  $\bar{\sigma}(\theta) \stackrel{\text{d}}{=} \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \sigma(\theta, \phi) d\phi$  のグラフを示す. この図

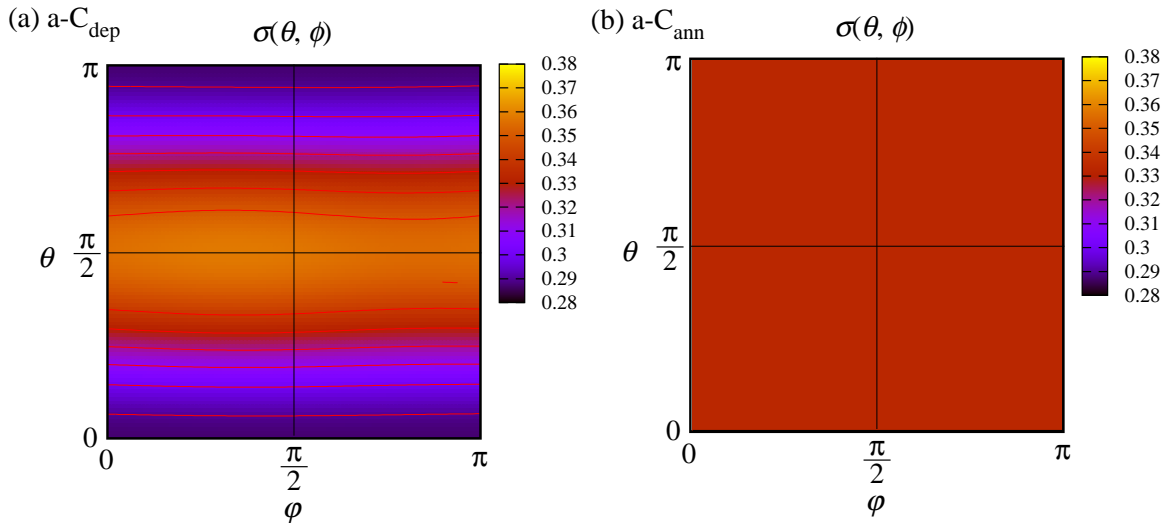


図 2.35 (a) $a-C_{\text{dep}}$  の box-A における  $\sigma$  の等値面図. (b) $a-C_{\text{ann}}$  における  $\sigma$  の等値面図.

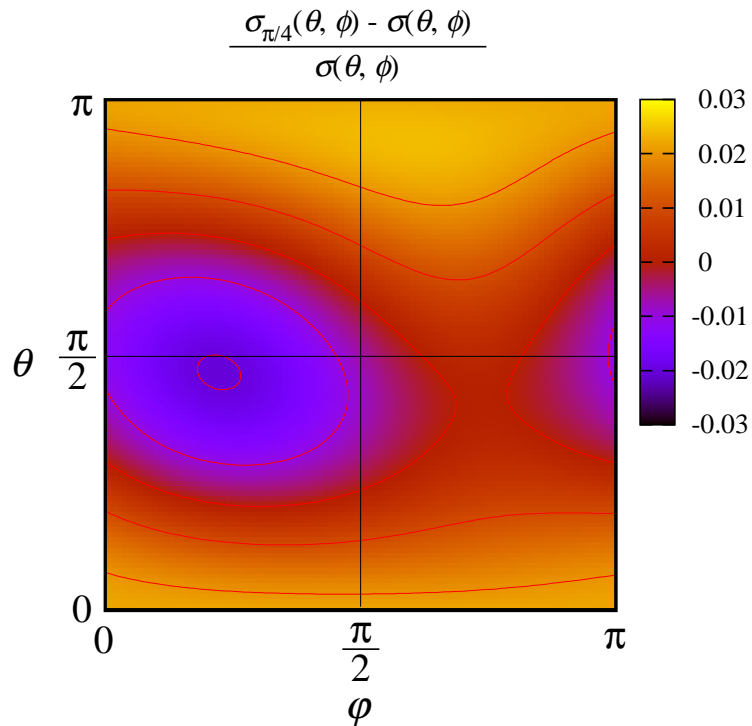


図 2.36 値  $(\sigma_{\pi/4} - \sigma)/\sigma$  の等値面図. ただし,  $\sigma_{\pi/4}$  は, 基板面に対して入射極角を  $\pi/4$  として炭素を堆積させることで形成された  $a-C_{\text{dep}}$  の box-A における値  $\sigma$  を表す.



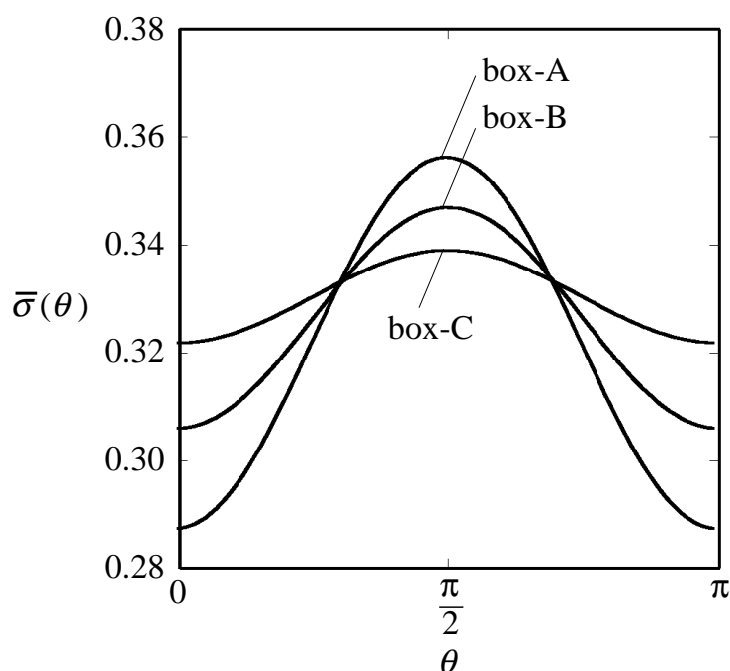


図 2.37 box-A, box-B, box-C における  $\bar{\sigma}(\theta)$  のグラフ.

から, box-B および box-C の異方性は box-A の異方性より顕著ではないことがわかる.

$sp^2$  結合と  $sp^3$  結合を別々に数えることで得られた  $\bar{\sigma}(\theta)$  を図 2.38 に示す. この図から,  $sp^2$  結合は  $sp^3$  結合より顕著に結合の配向性に寄与することがわかる.  $sp^3$  結合の四面体構造は等方性を保ちやすい.  $sp^2$  結合が持つ平面性が  $\sigma$  の等方性を破ると考えられる.

堆積過程において, 炭素原子は, 成長面に一原子ずつ到達する. この特徴が,  $a-C_{ann}$  よりも  $a-C_{dep}$  の結合配向性の方がグラファイトの結合配向性に近くなる要因ではないかと予想できる.

一般に, アモルファス炭素は,  $sp^2$  結合成分比,  $sp^3$  結合成分比および水素含有量の三種類のパラメータ [68] により分類される. しかしながら, 本研究では,  $sp^2$  結合成分比,  $sp^3$  結合成分比がおおむね同じであっても, C-C 結合の配向性が異なるアモルファス炭素が存在することがわかった. 結合の配向性が異なることで, 硬度や光学特性, 電気伝導特性などに差が生じる可能性がある. アモルファス炭素を三種類のパラメータで分類するのは不十分であり, 本研究で得られた結合配向性を指標にすることで, より系統的にアモルファス炭素を分類できると考えられる.

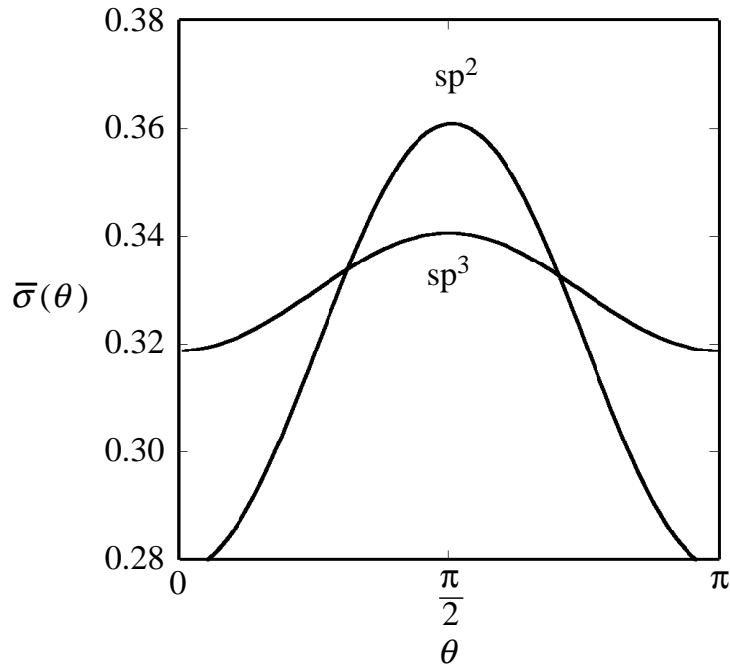


図 2.38 box-A における  $\bar{\sigma}(\theta)$  のグラフ. 値  $\bar{\sigma}$  は,  $sp^2$  および  $sp^3$  炭素についてそれぞれ計算した.

### 2.3.5 まとめ

分子動力学シミュレーションを用いて堆積法 ( $a-C_{\text{dep}}$ ) とアニーリング法 ( $a-C_{\text{ann}}$ ) の二通りの方法でアモルファス炭素を形成した.  $sp^2$ ,  $sp^3$  結合成分比および動径分布関数を比較したところ,  $a-C_{\text{dep}}$  と  $a-C_{\text{ann}}$  で有意差はみられなかった. 結合配向性を表す量として  $\sigma$  を導入し,  $a-C_{\text{dep}}$  と  $a-C_{\text{ann}}$  で比較した. その結果,  $a-C_{\text{ann}}$  は等方的であるが,  $a-C_{\text{dep}}$  では結合の方向に異方性を有することがわかった. そして, その異方性は基板面の方向に依存しており, 基板面に平行な方向を向く結合の数が多い. さらに, その異方性は,  $sp^2$  炭素により生み出されていることを示した. また, この結合の異方性の基板面からの距離の依存性も調べたところ, 基板面から離れるに従い異方性は弱まることわかった.

一般的に, アモルファス炭素は  $sp^2$ ,  $sp^3$  結合成分比と水素密度の三つパラメータにより分類される. しかしながら, 本研究により,  $sp^2$ ,  $sp^3$  結合成分比と水素密度が同じでも, 結合配向性  $\sigma$  が異なるアモルファス炭素が存在することが示唆された. 結合配向性は, アモルファス炭素の強度や電気伝導性などに影響をもたらすと考えられる. 結合配向性  $\sigma$  により, アモルファス炭素を分類することで, より詳しくアモルファス炭素の性質を解明できると期待する.

## 第3章

# 二体衝突近似シミュレーションを用いた プラズマ - 材料相互作用の解明

### 3.1 シミュレーション技法

第2章で、ボンドオーダーポテンシャルを用いた古典分子動力学シミュレーションを用いて、プラズマと材料が相互作用する物理系を原子スケールで計算した。分子動力学シミュレーションは、その計算時間の問題から、ナノメートルスケールの比較的小さな系のシミュレーションに適する。しかし、分子動力学シミュレーションによって得られる素過程に関する知見は、原子スケールの物理現象を説明する一方で、マクロスコピックな物理現象との間には大きな空間的スケールの隔りがある。実際の材料の原子配位を考えると、より大きな空間スケールでシミュレーションを行うことが必要になる。たとえば、多結晶グラファイトの結晶粒は、サブマイクロメートル程度の特性長を有する。ゆえに、結晶粒中を移動する原子の運動を解明するためには、サブマイクロメートルスケールのシミュレーションが必要になる。分子動力学シミュレーション以外に材料中の原子の運動を計算する方法として、二体衝突近似シミュレーションと呼ばれる手法がある。さらに、二体衝突近似シミュレーションは、分子動力学シミュレーションでは計算することができない、比較的高エネルギー (> 約 200 eV) 域のシミュレーションが可能である。そこで、本節では、二体衝突近似シミュレーションの概要と理論モデルについて述べる。3.1.3 項および 3.1.4 項については、文献 [69] を参考にした。3.1.5 項については、文献 [70] を参考にした。

### 3.1.1 二体衝突近似シミュレーション

原子と標的材料原子の衝突過程の詳細な取り扱いが複雑であるが、原子の運動エネルギーが十分に高い領域 ( $>$  約 200 eV) においては、本来は多体衝突である原子衝突を、最も強い相互作用をする二原子間の衝突として近似することができる (二体衝突近似)。二体衝突近似シミュレーションは、Bredov [71] によってイオン入射の飛程を計算するために 1958 年に初めて用いられた。それ以来、種々の原子種に対応した様々な二体衝突近似シミュレーションコードが開発されてきた。原子を非結晶 (アモルファス) の固体に衝撃させた場合の、入射原子の反射や固体原子のスパッタリングなどを計算するコードに ACAT (Atomic Collision in Amorphous Target) [70], EDDY (Erosion and Deposition based on a Dynamic model) [72], TRIM (Transport of Ions in Matter) [73] などがある。これらのシミュレーションコードでは、材料中の入射原子の衝突過程と、衝突によってエネルギーを付与された標的原子の衝突カスケード過程を、モンテカルロ法を用いて追跡する。衝突により表面に達した原子は、その運動エネルギーの法線方向成分が表面結合エネルギー (通常、昇華エネルギー) より大きい場合に表面から放出される。個々の衝突過程は、選ばれる乱数によって変化するため、原子の入射を繰り返し行い、放出された原子のエネルギーや角度分布、反射率・スパッタリング率を計算する。本節では、二体衝突近似を用いた原子・固体相互作用コードの理論モデルについて述べる。

二体衝突近似シミュレーションコードの一つである ACAT コードにおいて、アモルファス構造を有する標的材料に原子を打ち込むときの模式図を図 3.1 に示す。入射原子は標的材料に打ち込まれ、最も近くにある標的原子と衝突する。このとき、標的原子周辺の他の原子からの影響を無視し、入射原子と標的原子の二体衝突を計算する。二体衝突により、入射原子の運動量が変化する。そして、次の標的原子と衝突する。このような二体衝突を次々と計算することで材料中の原子の運動を計算する。入射原子と標的原子が二体衝突するとき、その結合エネルギーよりも大きなエネルギーを標的原子は入射原子から受け取ることがある。この場合には、標的原子はポテンシャル安定点 (格子点) からはじき出され、材料中を移動する。このような原子を反跳原子と呼ぶ。反跳原子の運動は、入射原子と同じように扱う。反跳原子がさらに別の原子をはじき出すこともあり、カスケード過程を計算することになる。

### 3.1.2 相対座標系における力学的保存量

図 3.2 (a) に示すように、無限遠方から飛来した入射原子が初速度  $v_i$ 、衝突パラメータ  $b$  で、静止した標的原子と相互作用する場合を考える。原子間には、二原子の相対距離  $r$

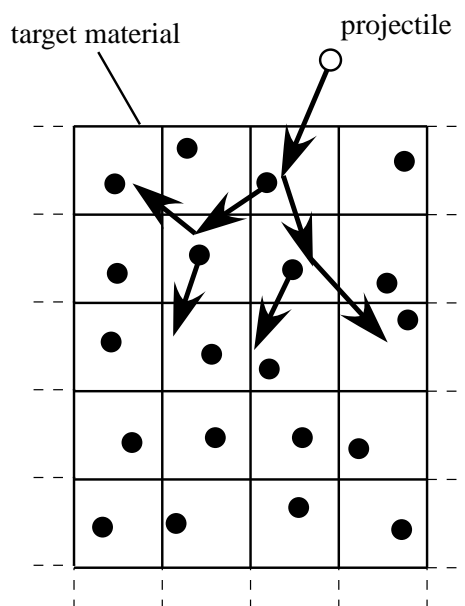


図 3.1 二体衝突近似シミュレーションの概要.

によって決まる二体ポテンシャル  $V(r)$  による中心力のみが働くとする. 二体衝突近似シミュレーションでは, 入射原子と標的原子の散乱角と散乱後の運動エネルギーを求めることが必要になる. 散乱角と散乱後の運動エネルギーを求めるために, まず, 相対座標系とその力学的保存量について述べる.

入射原子と標的原子の質量をそれぞれ  $m_1, m_2$  とする. 二質点の運動方程式は

$$m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 = \mathbf{F}_{12} \quad (3.1)$$

$$m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{F}_{21} \quad (3.2)$$

である. ただし,  $\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21} = -\nabla V(r)$  である. また, ドット記号「 $\cdot$ 」は時間微分を表す. 位置ベクトル  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  の代わりに相対位置ベクトル

$$\mathbf{r} \doteq \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (3.3)$$

と重心位置ベクトル

$$\mathbf{r}_g \doteq \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (3.4)$$

を考える. 式 (3.4) を時間について微分すれば,

$$(m_1 + m_2) \ddot{\mathbf{r}}_g = m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 + m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{F}_{12} + \mathbf{F}_{21} = 0 \quad (3.5)$$

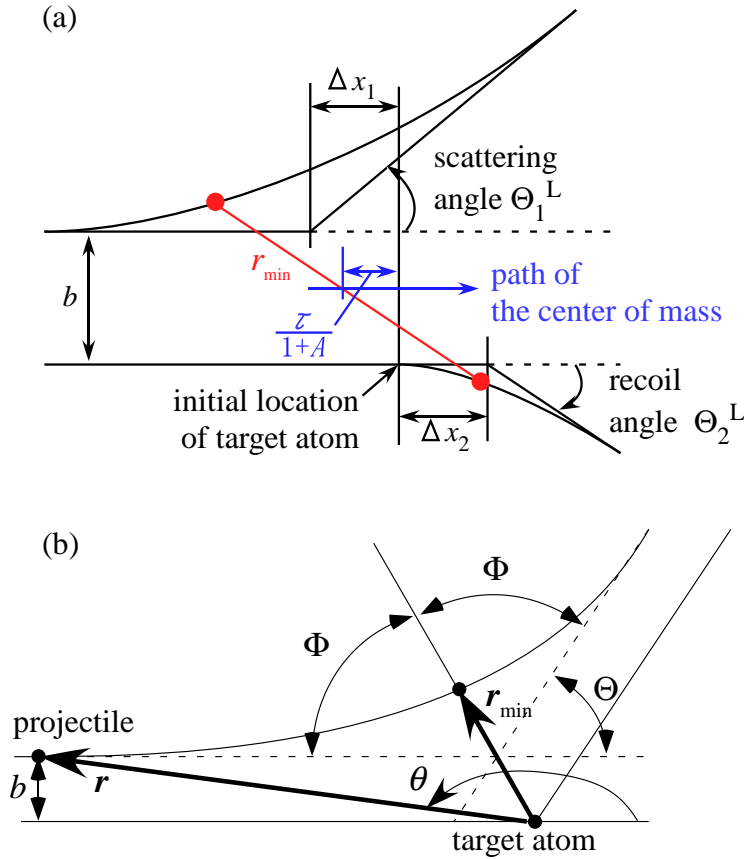


図 3.2 (a) 実験室系と (b) 相対座標系における二体衝突.

となり，重心位置ベクトル  $\mathbf{r}_g$  は等速直線運動することが導かれる．また，相対位置ベクトル  $\mathbf{r}$  は，

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \ddot{\mathbf{r}} = \frac{m_2 m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 - m_1 m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_2 \mathbf{F}_{12} - m_1 \mathbf{F}_{21}}{m_1 + m_2} = \mathbf{F}_{12} \quad (3.6)$$

より，質量  $\mu \doteq m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  の質点に力  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{12}$  が作用する運動と同じ運動方程式に従う．この質量  $\mu$  を換算質量と呼ぶ．この相対位置ベクトルの運動を解くことで，

$$\mathbf{r}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r} + \mathbf{r}_g \quad (3.7)$$

$$\mathbf{r}_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r} + \mathbf{r}_g \quad (3.8)$$

より，実験室系での運動がわかる．

相対速度ベクトルを  $\mathbf{v}$  とし、相対運動エネルギー  $\tilde{E}$  を

$$\tilde{E} \stackrel{\text{d}}{=} \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}^2 \quad (3.9)$$

と定義する。このとき、エネルギー  $\tilde{E} + V(r)$  が保存量であることを確かめる。全運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$  は

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2^2 \quad (3.10)$$

$$= \frac{1}{2}m_1 \left( \frac{m_2}{M}\mathbf{v} + \mathbf{v}_g \right)^2 + \frac{1}{2}m_2 \left( -\frac{m_1}{M}\mathbf{v} + \mathbf{v}_g \right)^2 \quad (3.11)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{M} \mathbf{v}^2 + 2 \cdot \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{M} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_g - \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_g) + \frac{1}{2} \mathbf{v}_g^2 (m_1 + m_2) \quad (3.12)$$

$$= \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}^2 + \frac{1}{2}M\mathbf{v}_g^2 \quad (3.13)$$

と書ける。ただし、 $\mathbf{v}_g$  は重心速度、 $M \stackrel{\text{d}}{=} m_1 + m_2$  と置いた。外力がなく重心速度  $\mathbf{v}_g$  が一定であることを考えれば力学的エネルギー保存則  $E_{\text{kin}} + V = \text{一定}$  より

$$\frac{1}{2}\mu\mathbf{v}^2 + V(r) = \text{一定} \quad (3.14)$$

が導かれる。

また、相対運動の角運動量  $\mu\mathbf{r} \times \mathbf{v}$  が保存することは次のように確かめることができる。

$$\frac{d}{dt}(\mu\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}}) = \mu(\dot{\mathbf{r}} \times \dot{\mathbf{r}} + \mathbf{r} \times \ddot{\mathbf{r}}) = \mathbf{r} \times \mathbf{F}_{12} = 0 \quad (3.15)$$

さらに、中心力のみが作用する系の運動は常に平面運動となる。この平面において、相対座標と相対速度を極座標を用いて表すと、

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r \cos \theta \\ r \sin \theta \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} \dot{r} \cos \theta - r\dot{\theta} \sin \theta \\ \dot{r} \sin \theta + r\dot{\theta} \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

と書ける。ゆえに、角運動量の絶対値は、

$$|\mu\mathbf{r} \times \mathbf{v}| = \left| \mu \begin{pmatrix} r \cos \theta \\ r \sin \theta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \dot{r} \cos \theta - r\dot{\theta} \sin \theta \\ \dot{r} \sin \theta + r\dot{\theta} \cos \theta \end{pmatrix} \right| = \mu r^2 \dot{\theta} \quad (3.18)$$

と表される。

### 3.1.3 散乱角

弾性衝突を仮定して散乱角を求める。前項で確認したとおり，二原子の衝突問題は，二原子の相対位置ベクトルを  $\mathbf{r}$ ，換算質量を  $\mu$  として，独立した一体問題へと帰着する。角運動量保存則より，運動は角運動量ベクトルに垂直な面内に制限される。このため，系の自由度は 3 から 2 へと減る。この平面内で，相対位置ベクトル  $\mathbf{r}$  の角速度を  $\dot{\theta}$  とすると， $\dot{\theta}$  は衝突の間時々刻々変化するが，角運動量  $\mu r^2 \dot{\theta}$  は保存する。相対初速度を  $v_i$ ，衝突パラメータを  $b$  とすると，衝突前の角運動量は  $\mu v_i b$  に等しい。ゆえに，角速度は，

$$\dot{\theta} = v_i b / r^2 \quad (3.19)$$

と記述でき，相対距離の関数として表すことができる。式 (3.14) で導いたとおり，

$$\frac{1}{2} \mu \left( \dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 \right) + V(r) \quad (3.20)$$

は保存量となる。初期状態では二つの原子は無限遠方に位置していて二つの原子は相互作用していないと考えると  $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$  であり，初期状態でのエネルギー  $\tilde{E} + V$  は初期の相対運動エネルギー  $\tilde{E}_i$  に等しい。このことを用いて，式 (3.20) に式 (3.19) を代入し， $\dot{r}$  について解けば，

$$\dot{r} = \pm v_i g(r), \quad g(r) \doteq \sqrt{1 - \frac{V(r)}{\tilde{E}_i} - \left(\frac{b}{r}\right)^2} \quad (3.21)$$

を得る。二原子が最も近づくととき， $\dot{r} = 0$  であるから，最近接距離  $r_{\min}$  は， $g(r_{\min}) = 0$  の解として求まる。

式 (3.19) と式 (3.21) より，

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{\dot{r}}{\dot{\theta}} = \pm \frac{r^2 g(r)}{b} \quad (3.22)$$

となる。図 3.2 (b) に示すとおり， $r = r_{\min}$  のときの角度を  $\Phi$  とする。初期状態から最近接点まで  $\theta$  を積分することで  $\Phi$  が求まる。すなわち，式 (3.22) を用いて，

$$-\Phi = \int_{\pi}^{\Phi} d\theta = b \int_{\infty}^{r_{\min}} \frac{dr}{r^2 g(r)} \quad (3.23)$$

と計算できる。散乱角を  $\Theta$  とすると，軌道の対称性から  $2\Phi + \Theta = \pi$  なる関係がある。結局，散乱角  $\Theta$  は，

$$\Theta = \pi - 2b \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 g(r)} \quad (3.24)$$



として求まる.

衝突前に標的原子が静止しているような実験室系を考える. この座標系では衝突前の相対運動エネルギー  $\tilde{E}_i$  は入射原子の衝突前の運動エネルギー  $E_{1i}$  を用いて,

$$\tilde{E}_i = \frac{1}{2}\mu v_i^2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{1}{2}m_1 v_{1i}^2 = \frac{A}{A+1}E_{1i} \quad (3.25)$$

と書ける. ただし,  $v_{1i}$  は質点 1 の初速度,  $A$  は質点 1 と質点 2 の質量比であり,  $A \stackrel{d}{=} m_2/m_1$  である.

この実験室系での入射原子の散乱角  $\Theta_1^L$  と相対座標系での散乱角  $\Theta$  の関係を考える. まず, 重心座標系と相対座標系の散乱角が等しいことを導く. 重心座標系を

$$\tilde{\mathbf{r}}_1 \stackrel{d}{=} \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_g \quad (3.26)$$

$$\tilde{\mathbf{r}}_2 \stackrel{d}{=} \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_g \quad (3.27)$$

とすれば,

$$\tilde{\mathbf{r}}_1 = \mathbf{r}_1 - \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{M} = \frac{m_2}{M}\mathbf{r} \quad (3.28)$$

$$\tilde{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{r}_2 - \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{M} = -\frac{m_1}{M}\mathbf{r} \quad (3.29)$$

であるから,

$$\arg \tilde{\mathbf{r}}_1 = -\arg \tilde{\mathbf{r}}_2 = \arg \mathbf{r}. \quad (3.30)$$

よって, 重心座標系と相対座標系の散乱角  $\Theta$  は等しい.

次に, 実験室系での散乱角  $\Theta_1^L$  と重心座標系での散乱角  $\Theta$  の関係を求める. 式 (3.7) の両辺を時間で微分すると,

$$\mathbf{v}_1 = \frac{m_2}{M}\mathbf{v} + \mathbf{v}_g \quad (3.31)$$

を得る. 衝突後の質点 1 の速度を  $v_{1e}$ , 衝突後の相対速度を  $v_e$  とすると, 入射方向とそれに垂直な方向の成分に分ければ

$$v_{1e} \cos \Theta_1^L = \frac{m_2}{M}v_e \cos \Theta + v_g \quad (3.32)$$

$$v_{1e} \sin \Theta_1^L = \frac{m_2}{M}v_e \sin \Theta \quad (3.33)$$

となる. 衝突前と衝突後では位置エネルギーは零だから, エネルギー保存則  $\mu v_i^2/2 = \mu v_e^2/2$  より  $v_i = v_e$  となり衝突の前後で相対速度の大きさは変わらない. したがって, 式 (3.32) と式 (3.33) および  $v_i = v_e$  より

$$\tan \Theta_1^L = \frac{\sin \Theta}{\cos \Theta + \frac{M}{m_2} \frac{v_g}{v_i}} \quad (3.34)$$

を得る．実験室系として衝突前に標的原子が静止しているような座標系を採用した．このとき重心速度は，

$$\mathbf{v}_g = \frac{m_1}{M} \mathbf{v}_{1i} = \frac{m_1}{M} \mathbf{v}_i \quad (3.35)$$

となる．これを，式 (3.34) に代入すると，実験室系での散乱角  $\Theta_1^L$  と重心座標系での散乱角  $\Theta$  の関係

$$\tan \Theta_1^L = \frac{A \sin \Theta}{1 + A \cos \Theta} \quad (3.36)$$

を得る．

標的原子の実験室系での散乱角  $\Theta_2^L$  は，

$$v_{2e} \cos(-\Theta_2^L) = -\frac{m_1}{M} v_e \cos \Theta + v_g \quad (3.37)$$

$$v_{2e} \sin(-\Theta_2^L) = -\frac{m_1}{M} v_e \sin \Theta \quad (3.38)$$

より，

$$\tan \Theta_2^L = \frac{\sin \Theta}{\cos \Theta - \frac{M v_g}{m_1 v_e}} = \frac{\sin \Theta}{\cos \Theta - 1} = -\frac{1}{\tan \frac{\Theta}{2}} = \tan \left( \frac{\pi}{2} - \frac{\Theta}{2} \right) \quad (3.39)$$

となる．

### 3.1.4 漸近線近似

二体衝突近似では，粒子軌道をその漸近線で近似する．図 3.2 (a) に示すように，入射原子の漸近線はターゲット粒子の初期位置から  $\Delta x_1$  だけ左方へ，標的原子では  $\Delta x_2$  だけ右方へとずれる．重心速度  $\mathbf{v}_g$  が運動の間一定であることを利用して  $\Delta x_1$  と  $\Delta x_2$  を計算する．導出は，文献 [69] にならった．

初期状態で標的原子の位置を原点とし，入射原子の入射方向を  $x$ -軸，それに垂直な方向  $y$ -軸とする座標系を考える．入射原子の  $x$ -座標， $y$ -座標をそれぞれ  $x_1$ ， $y_1$ ，標的原子の  $x$ -座標， $y$ -座標をそれぞれ  $x_2$ ， $y_2$  とすると，重心速度  $\mathbf{v}_g$  が一定であることから，

$$m_1 x_1(t) + m_2 x_2(t) = m_1 v_{1i} t - m_1 r(0) \quad (3.40)$$

$$m_1 y_1(t) + m_2 y_2(t) = m_1 b \quad (3.41)$$

が成り立つ．ここで， $r(0)$  は， $t = 0$  のときの入射原子と標的原子の相対距離である． $x$ -

座標に関しては,  $x_1 - x_2 = r \cos \theta$  であるから, 式 (3.40) と連立して解くことで,

$$x_1 = \frac{1}{1+A}(v_1 t - r(0) + Ar \cos \theta) \quad (3.42)$$

$$x_2 = \frac{1}{1+A}(v_1 t - r(0) - r \cos \theta) \quad (3.43)$$

を得る.  $y$ -座標に関しては,  $y_1 - y_2 = r \sin \theta$  であるから, 式 (3.41) と連立して解くことで,

$$y_1 = \frac{1}{1+A} \{b + Ar \sin \theta\} \quad (3.44)$$

$$y_2 = \frac{1}{1+A} \{b - r \sin \theta\} \quad (3.45)$$

を得る.

ここで, 式 (3.42)~式 (3.45) から  $\theta$  を消去するため,  $\theta$  と相対距離  $r$  の関係を導く. まず, 式 (3.22) の関係から,

$$\int_{\pi}^{\theta} d\theta' = b \int_{\infty}^r \frac{dr'}{r'^2 g(r')} \quad (3.46)$$

を得る. ここで, 軌跡を漸近線で近似できる範囲では最近接距離  $r_{\min}$  よりも  $r$  は十分に大きいから, 積分区間を二つに分けて,

$$\begin{aligned} \theta - \pi &= b \int_{\infty}^{r_{\min}} \frac{dr'}{r'^2 g(r')} - b \int_{r_{\min}}^r \frac{dr'}{r'^2 g(r')} \\ &= -b \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr'}{r'^2 g(r')} - \left\{ b \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr'}{r'^2 g(r')} - b \int_r^{\infty} \frac{dr'}{r'^2 g(r')} \right\} \end{aligned} \quad (3.47)$$

と書ける. その結果,

$$\theta(r) = \pi - 2b \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr'}{r'^2 g(r')} + b \int_r^{\infty} \frac{dr'}{r'^2 \bar{g}(r')} \quad (3.48)$$

を得る. ここで,  $\bar{g}(r) \stackrel{d}{=} \sqrt{1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2}$  である. 軌跡を漸近線で近似できるのは  $r \rightarrow \infty$  のときであり, そのときは  $V(r) = 0$  となる. 軌跡を漸近線で近似するとき,  $r$  は十分に大きく, その極限では  $g(r) = \bar{g}$  が成り立つことを式 (3.48) では利用した. 式 (3.48) の第一項および第二項は散乱角  $\Theta$  に等しい. 第二項を積分すれば,  $r$  が十分大きいときに成り立つ近似式

$$\theta(r) = \Theta + \sin^{-1} \frac{b}{r} \sim \Theta + \frac{b}{r} \quad (3.49)$$

を得る. さらに, 近似式

$$r \cos \theta \sim r \cos \left( \Theta + \frac{b}{r} \right) \sim r \cos \Theta - b \sin \Theta \quad (3.50)$$

$$r \sin \theta \sim r \sin \left( \Theta + \frac{b}{r} \right) \sim r \sin \Theta + b \cos \Theta \quad (3.51)$$

を用いて, 式 (3.42)~式 (3.45) から  $\theta$  を消去すると,

$$x_1 = \frac{1}{1+A} (v_i t - r(0) + Ar \cos \Theta - Ab \sin \Theta) \quad (3.52)$$

$$y_1 = \frac{1}{1+A} (b + Ar \sin \Theta + Ab \cos \Theta) \quad (3.53)$$

$$x_2 = \frac{1}{1+A} (v_i t - r(0) - r \cos \Theta - b \sin \Theta) \quad (3.54)$$

$$y_2 = \frac{1}{1+A} (b - r \sin \Theta + b \cos \Theta) \quad (3.55)$$

の四つの式を得る.

次に, 式 (3.52)~式 (3.55) から相対距離  $r$  を消去するため, 相対距離  $r$  と重心移動距離  $v_i t$  の関係を導く. まず, 式 (3.21) の関係から,

$$\int_0^t dt' = -\frac{1}{v_i} \int_{r(0)}^{r_{\min}} \frac{dr'}{g(r')} + \frac{1}{v_i} \int_{r_{\min}}^r \frac{dr'}{g(r')} \quad (3.56)$$

を得る. 式 (3.56) の右辺第一項は以下のように変形できる.

$$\begin{aligned} -\int_{r(0)}^{r_{\min}} \frac{dr'}{g(r')} &= \int_{r_{\min}}^{r(0)} \frac{dr'}{g(r')} = \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr'}{g(r')} - \int_{r(0)}^{\infty} \frac{dr'}{g(r')} \\ &= \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr'}{g(r')} - \left\{ \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr'}{\bar{g}(r')} - \int_{r_{\min}}^{r(0)} \frac{dr'}{\bar{g}(r')} \right\} \\ &= \int_{r_{\min}}^{\infty} \left\{ \frac{1}{g(r')} - \frac{1}{\bar{g}(r')} \right\} dr' + \int_{r_{\min}}^{r(0)} \frac{dr'}{\bar{g}(r')} \end{aligned} \quad (3.57)$$

式 (3.56) の右辺第二項についても第一項と同様の変形を行えば,

$$v_i t = 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \left\{ \frac{1}{g(r')} - \frac{1}{\bar{g}(r')} \right\} dr' + \int_{r_{\min}}^{r(0)} \frac{dr'}{\bar{g}(r')} + \int_{r_{\min}}^r \frac{dr'}{\bar{g}(r')} \quad (3.58)$$

を得る. さらに,

$$\int_{r_{\min}}^r \frac{dr'}{\bar{g}(r')} = \sqrt{r^2 - b^2} - \sqrt{r_{\min}^2 - b^2} \sim r - \sqrt{r_{\min}^2 - b^2} \quad (3.59)$$

を代入すれば、相対距離  $r$  と重心移動距離  $v_i t$  の関係

$$v_i t = r(0) + r - 2\tau \quad (3.60)$$

が求まる。ここで、 $\tau$  は時間積分と呼ばれる量で、次式で与えられる。

$$\tau \stackrel{\text{d}}{=} \sqrt{r_{\min}^2 - b^2} - \int_{r_{\min}}^{\infty} \left( \frac{1}{g(r)} - \frac{1}{\sqrt{1 - b^2/r^2}} \right) dr \quad (3.61)$$

$\tau$  の意味を説明する。まず、 $f(r) \stackrel{\text{d}}{=} \sqrt{r^2 - b^2}$  として  $\tau$  を次のように変形する。

$$\tau = f(r_{\min}) - \int_{r_{\min}}^{\infty} \left( \frac{1}{g(r)} - \frac{r}{f(r)} \right) dr \quad (3.62)$$

$$= f(r_{\min}) - \int_{\infty}^{r_{\min}} \frac{df}{dr} dr - \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{g(r)} \quad (3.63)$$

$$= f(r_{\min}) - \int_{f(\infty)}^{f(r_{\min})} df - \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{g(r)} \quad (3.64)$$

$$= \lim_{r \rightarrow \infty} f(r) - \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{g(r)} \quad (3.65)$$

式 (3.21) より、 $g(r) = \dot{r}/v_i$  であるから、

$$\tau = \lim_{r \rightarrow \infty} f(r) - v_i \int_{t_c}^0 dt = (A+1) \left\{ \lim_{r \rightarrow \infty} r_{g_x} - v_g \int_{t_c}^0 dt \right\} \quad (3.66)$$

ここで、 $r_{g_x}$  は重心座標ベクトルの  $x$ -成分を表す。第一項は  $t=0$  での重心座標から標的原子の初期位置までの  $x$ -軸方向の長さ、第二項は  $t=0$  での重心座標から  $t=t_c$  での重心座標の長さを表す。

式 (3.60) を用いて相対距離  $r$  を消去し、式 (3.52) および式 (3.53) を連立して解くことで、 $y_1 = b$  のときの  $x_1$  の値として、

$$\Delta x_1 = \frac{1}{1+A} \left[ 2\tau + (A-1)b \tan \frac{\Theta}{2} \right] \quad (3.67)$$

を得る。同様に、式 (3.52) および式 (3.53) を連立して解くことで、 $y_2 = 0$  のときの  $x_2$  の値として、

$$\Delta x_2 = b \tan \frac{\Theta}{2} - \Delta x_1 \quad (3.68)$$

を得る。

### 3.1.5 衝突後の運動エネルギー

弾性衝突の場合，エネルギー保存則と運動量保存則から衝突後の運動エネルギーを求めることができる．衝突前に標的原子は静止しているとする．衝突前の入射原子の運動エネルギーを  $E_{1i}$ ，相対座標系での散乱角を  $\Theta$  とすると，衝突によって標的原子が得た運動エネルギー  $\Delta E$  は，

$$\Delta E = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \cdot E_{1i} \quad (3.69)$$

となる．ここで， $m_1, m_2$  は入射原子と標的原子の質量である．

衝突時の入射原子の速度が，標的原子の電子軌道速度と同程度かそれより速い場合には，標的原子の電子励起にともなうエネルギー損失が生じる．多くの二体衝突近似コードでは，弾性衝突を仮定して衝突後の散乱角と運動エネルギーを計算した後，エネルギー損失分を運動エネルギーから差し引いている．

荷電原子が材料中を移動するとき，単位長さ進む間に失うエネルギーを阻止能と呼ぶ．いま，入射原子が非弾性衝突によって  $T$  から  $T + dT$  までの間のエネルギーを失う微分断面積を  $d\sigma$  とすると，入射原子が単位長さ進行する間に

$$-\frac{dE}{dx} = N \int T d\sigma \quad (3.70)$$

のエネルギーを失う．ここで， $N$  は原子密度である．原子一個あたりの阻止能  $S = \int T d\sigma$  は面積  $\times$  エネルギーの次元を持ち，阻止断面積と呼ばれる．Born 近似が成り立つ条件での高速荷電粒子に対する阻止断面積は Bethe [74] によって求められ，

$$S = \frac{4\pi e^4 Z_1^2 Z_2}{m v_i^2} \times \left[ \ln \frac{2m v_i^2}{I} + \ln \frac{1}{1 - \beta} - \beta^2 - \frac{C}{Z_2} \right] \quad (3.71)$$

で与えられる．ここで， $m_e$  は電子の質量， $e$  は電子の電荷， $Z_1, Z_2$  はそれぞれ，入射原子，標的原子の原子番号である．式 (3.71) の第二項，第三項は相対性理論を考慮することによって現れる項で  $\beta$  は入射原子の速度と光速の比である．第四項の  $C$  は内殻補正と呼ばれる量であり，Born 近似が適用できない低エネルギー領域まで式の適用範囲を広げるための補正項である． $I$  は平均の励起エネルギーと呼ばれる量で，標的原子のすべての励起状態について，その励起エネルギーの対数を振動子強度を重率として平均したものである．

低速荷電粒子に対する阻止断面積に対しては，Born 近似を用いることができないから，量子力学的な取り扱いが複雑となる．この領域の速度を持つ荷電粒子については，いくつかの半古典的理論が提案されている．Lindhard [75] の理論によれば，この領域での阻止

断面積は

$$S = Z_1^{1/6} \times 8\pi e^2 a_B \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})} \times \left[ \frac{v_i}{v_B} \right] \quad (3.72)$$

で与えられる．ここで， $a_B, v_B$  はそれぞれ，Bohr 半径，Bohr 速度である．

非弾性散乱を扱う方法は様々あるが，以下では二体衝突近似コードの一つである ACAT コード [70] の例を紹介する．ACAT コードでは，水素原子 (H) とヘリウム原子 (He) に関して，高エネルギー領域での阻止断面積を表す式 (3.71) と，低エネルギー領域での阻止断面積を表す式 (3.72) をつなぐために以下のような  $A_1^{(k)} \sim A_4^{(k)}$  の四つのパラメータを持つ関数でフィッティングを行っている [76]．ただし，添え字  $k$  は原子種を表し，H もしくは He である．

$$S_{\text{HIGH}}^{(k)} = \frac{A_1^{(k)}}{E} \ln \left( 1 + \frac{A_2^{(k)}}{E} + EA_3^{(k)} \right) \quad (3.73)$$

$$S_{\text{LOW}}^{(k)} = A_4^{(k)} E^{1/2} \quad (3.74)$$

$S_{\text{HIGH}}^{(k)}$  は式 (3.71) に， $S_{\text{LOW}}^{(k)}$  は式 (3.72) に対応する．このとき阻止断面積  $S^{(k)}$  は  $S_{\text{HIGH}}^{(k)}$  と  $S_{\text{LOW}}^{(k)}$  の調和平均として，

$$S^{(k)} = \frac{S_{\text{LOW}}^{(k)} S_{\text{HIGH}}^{(k)}}{S_{\text{LOW}}^{(k)} + S_{\text{HIGH}}^{(k)}} \quad (3.75)$$

として求める．ヘリウムより重い元素に対しては式 (3.72) を直接用いて，阻止断面積を求めている．エネルギー損失を求めるためには，式 (3.72) または式 (3.75) から求めた阻止断面積を用いて，

$$\Delta E^{(k)} = L_m N S^{(k)} \quad (3.76)$$

として求める．ここで， $L_m$  は，衝突間の距離， $N$  は原子密度である．ACAT コードには式 (3.76) 以外に，エネルギー損失を求める方法として，Oen-Robinson のモデル [77] が組み込まれている．

### 3.1.6 Thomas-Fermi ポテンシャル

二体衝突近似シミュレーションでは，原子間相互作用に二体ポテンシャルを用いる．原子間相互作用は，原子核による部分と電子による部分からなる．原子核による部分は電荷  $Ze$  を持つ原子核による Coulomb ポテンシャルで表される．高速のイオンが原子と衝突

散乱する場合、イオンと原子核の距離が内核の電子の軌道半径より近くに接近する。このときのイオン・原子間の衝突ポテンシャルは原子核間の Coulomb 場

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (3.77)$$

で表される。ここで、 $Z_1, Z_2$  は相互作用する二原子の原子番号、 $e$  は素電荷、 $r$  は二原子の相対距離である。イオンの速度が遅くなると、イオン・原子間の最近接距離が大きくなる。その結果、原子核の周りの電子が、原子核の Coulomb ポテンシャルを遮蔽する。Coulomb ポテンシャルと遮蔽因子からなるポテンシャルを遮蔽 Coulomb ポテンシャルと呼ぶ。種々の遮蔽 Coulomb ポテンシャルが提案されているが、本シミュレーションでは、Molière 近似 [78] による Thomas-Fermi ポテンシャルを用いる。以下では、Thomas-Fermi ポテンシャルを導出として文献 [79] に紹介されている方法を記す。

Thomas-Fermi ポテンシャルは、電子をフェルミ粒子の集団として取り扱うことで導出される。原子核から距離  $r$  にある電子が基底状態で運動量  $p_0(r)$  までの運動量空間がすべて詰まっているとすると、電子密度  $\rho(r)$  は自由電子の場合と同じように

$$\rho(r) = \frac{2}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_0^3(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_0^3(r) \quad (3.78)$$

与えられる。  $r$  における電子の最大エネルギー  $E_0$  は静電ポテンシャルを  $\phi(r)$  とすると

$$E_0 \stackrel{\text{d}}{=} -e\phi_0 = \frac{p_0^2(r)}{2m} - e\phi(r) \quad (3.79)$$

と書ける。  $\rho(r)$  と  $\phi(r)$  は Poisson 方程式

$$\Delta\phi(r) = -4\pi e\rho(r) \quad (3.80)$$

を満たす。式 (3.78)~式 (3.80) から  $p_0(r), \rho(r)$  を消去すると

$$\Delta(\phi(r) - \phi_0) = -\frac{32\pi^2 e}{3h^3} (2me)^{3/2} (\phi(r) - \phi_0)^{3/2} \quad (3.81)$$

を得る。ここで  $r$  を無次元のパラメータ

$$x \stackrel{\text{d}}{=} \frac{r}{a}, \quad a \stackrel{\text{d}}{=} \left( \frac{3}{32\pi^2} \right) \frac{h^2}{2me^2 Z^{1/3}} \sim \frac{0.88534 a_B}{Z^{1/3}} \quad (3.82)$$

に変換し、

$$V(r) = \phi(r) - \phi_0 = -\frac{Ze}{r} \chi(x) \quad (3.83)$$



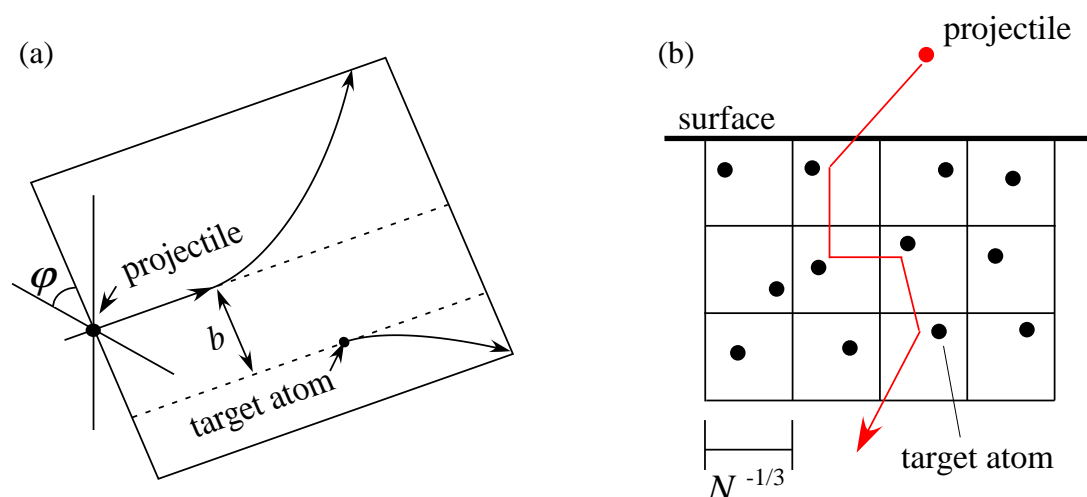


図 3.3 (a)TRIM, EDDY と (b)ACAT のアモルファス構造の取り扱い.

とすると  $\chi(x)$  は次の Thomas-Fermi 方程式の解で表される.

$$\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}(x)}{x^{1/2}} \quad (3.84)$$

ここで  $a$  を Thomas-Fermi 半径,  $\chi(x)$  を Thomas-Fermi 関数といい, 境界条件は

$$\chi(0) = 1, \quad \chi(\infty) = \chi'(\infty) = 0 \quad (3.85)$$

である. 式 (3.83) が Thomas-Fermi ポテンシャルである. この Thomas-Fermi 関数  $\chi(x)$  は原子核の Coulomb 場に対する遮蔽効果を表す. Thomas-Fermi 関数  $\chi(x)$  は様々な近似表現が工夫されている. そのうち最もよく使用されるのが, 指数関数の和として表した Molière の表現で

$$\chi(x) = 0.35e^{-0.3x} + 0.55e^{-1.2x} + 0.10e^{-6.0x} \quad (3.86)$$

と書き表される.

### 3.1.7 モンテカルロ法によるアモルファス材料の取り扱い

二体衝突近似シミュレーションを扱うコードには ACAT, EDDY, TRIM などがある. 三つのコードはスパッタリング率など, 多数回の原子入射による統計量をとるためによく利用される. 統計量を効果的に得るために, 標的材料にアモルファス材料を想定し, 二体衝突のパラメータを乱数により決めるモンテカルロ法が利用される. 二体衝突のどのパラメータを乱数を用いて決定するかは各コードによって異なる. 以下に各コードの相違点を述べる.

EDDY, TRIM コードでは, 図 3.3 (a) に示すように, 衝突パラメータと方位角  $\phi$  を無作為に決める. 材料中を移動する原子が衝突パラメータ  $b$  で標的原子と衝突するとする. 原子の平均自由行程は  $\lambda = N^{-1/3}$  であるから,  $b$  の範囲を  $0 \leq b \leq b_{\max} = \pi^{-1/2} N^{-1/3}$  とすれば,  $\lambda \cdot \pi b_{\max}^2 = N^{-1}$  となり, 原子密度が  $N$  であることが保証される.

次に ACAT コードでの乱数のとり方について説明する. 図 3.3 (b) に示すように ACAT コードでは材料をセルに分割する. 材料に原子が入射した場合, 入射原子が所属するセルを計算し, そのセル内に標的原子を無作為な位置に一つ配置する. この標的原子と入射原子との二体衝突を計算する. そして, 入射原子は次のセルへと移動する. セルの間隔を  $N^{-1/3}$  とすることで, 原子密度が  $N$  のアモルファス材料を作り出す.

## 3.2 単結晶グラファイトおよびアモルファス炭素への水素原子照射の飛程

### 3.2.1 はじめに

3.1.7 項で解説したように、二体衝突近似シミュレーションコードは因習的に標的材料をアモルファス構造として取り扱うことが多い。なぜなら、プラズマ対向材として用いられる材料は多結晶であることが多く、多結晶は大域的にみればアモルファス構造として近似できると予想できるからである。しかし、結晶粒の直径は、数十マイクロメートルの大きさにも及ぶことがあり、照射するイオンのエネルギーによっては結晶粒の特性長かそれよりも飛程が短くなることもある。このような場合には、標的材料の結晶構造を無視することができない。

昔は、今ほど広大なメモリ空間を確保することができず、標的材料を構成する原子一つ一つの位置をすべて記録することが難しかった。そこで、メモリ空間を節約するため、すべての原子位置を記録することをあきらめ、二体衝突を計算するその瞬間に標的原子の位置を決定するシミュレーションコードが開発されてきた。たとえば、ACAT コードでは、一様乱数を用いて隣接セル内の無作為な位置に標的原子を一つ配置する。EDDY および TRIM コードでは、衝突パラメータと方位角  $\phi$  を無作為に決定する。このような方法を用いて標的材料の原子位置を決定する場合、アモルファス構造を有する標的材料しか原理的に扱うことができない。MARLOWE [80], Crystal-TRIM [81,82], ACOCOT [83,84] といった一部の二体衝突位近似シミュレーションコードは、結晶構造を有する標的材料を扱うことができる。これらのコードでは、規則的に並んだ原子配置を想定する。

照射により、標的材料の構造が変化する動的過程を扱える二体衝突近似シミュレーションコードに、DYACAT [85], TRIDYN [86], DYACOCOT [87] などがある。DYACAT および TRIDYN コードは、アモルファス構造を有する標的材料のみ扱うことができる。DYACAT は ACAT から、TRIDYN は TRIM から派生したシミュレーションコードである。DYACOCOT は、ACOCOT から派生したシミュレーションコードであり、結晶構造を扱える。表 3.1 に非晶質系および結晶系の二体衝突近似シミュレーションコードについてまとめる。また、表 3.1 には示されていないが、二体衝突近似シミュレーションを行った後に拡散方程式を解くことで入射原子の拡散過程を計算する ACAT-DIFFUSE [88] と呼ばれるシミュレーションコードも存在する。

結晶構造を有する標的材料に原子を照射するとき、結晶構造に応じた特定の入射角で侵入する原子は散乱されにくくなることが知られている。この現象は、チャネリングと呼ばれる。たとえば、ラザフォード後方散乱分光法 (RBS) と呼ばれる表面分析手法では、高

表 3.1 非晶質系および結晶系の二体衝突近似シミュレーションコード.

	非晶系	結晶系
静的	ACAT TRIM, EDDY	ACOCT, Crystal-TRIM, MARLOWE
動的	DYACAT, TRIDYN,	ACVT, DYACOCT

速イオン ( $\text{He}^+$ ,  $\text{H}^+$  等) を資料に照射し, 後方散乱イオンを検出器で検出することで材料表面の構造に関する情報を得る. このとき, 結晶構造に応じた特定の角度で入射した高速イオンがチャネリングすることを利用して, 標的材料の結晶構造に関する情報を得る [89]. また, 材料温度が上昇するに従って, 入射する原子がチャネリングできる確率は低くなることが知られている [90]. このように, 標的材料中を移動する原子の運動を考えると, 標的材料の結晶構造とそれに起因するチャネリング, さらに, 標的原子の熱振動について考えることが必要になる. さらに, 炭素材料は, 数 keV 程度の水素イオンの照射により容易に損傷を受けることが知られている [91]. よって, 標的材料が損傷を受け, 結晶構造が壊れてアモルファス化していく過程も考えなければならない.

様々な二体衝突近似シミュレーションコードが開発されてきたが, 完全な結晶構造でもなくアモルファス構造でもない任意構造を有する標的材料を扱うシミュレーションコードは開発されていないようである. たとえば, 結晶構造を有する標的材料でも, プラズマ照射にともない結晶構造が壊れ徐々にアモルファス化していく. このような, 結晶構造からアモルファス構造へ移るときの中間状態を扱いたい場合, 従来のシミュレーションコードでは不十分である. 唯一, DYACOCT コードのみが, 結晶構造からアモルファス構造へと変化する時間発展を追うことができる. しかし, DYACOCT コードは, 一般に公開されておらず, ACAT コードのように広く利用されていない. DYACOCT コード開発から数十年の歳月が経ち, DYACOCT コードを利用できる人は限られているのが現状である. また, 現在, 開発者・ユーザーを問わず, その内部のアルゴリズムを詳細に把握している人がいないようであり, DYACOCT コードを適切に運用し, 得られた結果を正しく解釈することが難しい. そこで, 本研究では, DYACOCT コードよりさらに汎用的なシミュレーションコードを目指して, 一般に広く普及している ACAT コードを基にして ACVT(Atomic Collision in Any structured Target) コードを開発する. ACVT コードの特徴は以下の三点である.

- 結晶でもアモルファスでもない任意の構造を標的材料とすることが可能.
- 照射損傷による標的材料の構造変化を計算可能.
- 標的原子の熱振動を扱うことが可能.

特に、3.4 節で扱うように、グラファイトを構成している炭素原子の熱振動を考える場合、グラフェンの平面性が連成振動に及ぼす影響を考えることが重要になる。ACVT コードでは、炭素原子間の連成振動を考慮して標的原子の熱振動を計算するように工夫する。

本節では、まず、任意構造を扱うように ACAT コードを改良し、ACVT コードを開発する。そして、ダイバータ板として想定されている炭素材料に水素原子を照射するシミュレーションを行う。具体的には、照射前の構造として単結晶グラファイト、照射後の構造を模擬して無作為な位置に原子を配置したアモルファス炭素の二種類の標的材料を用意する。そこに水素原子を打ち込むシミュレーションを行い、水素原子蓄積過程の違いを評価する。

照射損傷による標的材料の構造変化および標的原子の熱振動を計算するための改良は、3.3 節および 3.4 節で順に行う。

### 3.2.2 計算手順

ACAT コードは、標的材料として無作為な原子配位しか扱えないシミュレーションコードである。そこで、任意の構造を有する標的材料を扱えるように ACAT コードを基にして、新たに ACVT コードを開発する。ACAT コードと ACVT コードの違いを説明するため、まず、二体衝突近似シミュレーションが ACVT コード上でどのように実装されているのかを説明する。図 3.4 に、ACVT コードのフローチャートを示す。ACAT コードの場合も、図 3.4 に示したフローチャートと同じ処理フローを有する。ACVT コードは、主に、“search”、“scattering”、“recoil”の三つのサブルーチンから成る。“search”は、次に衝突する標的原子を探索するサブルーチンである。“scattering”は、“search”サブルーチンによって特定した標的原子との二体衝突を計算し、散乱角と運動エネルギーの損失を決定するサブルーチンである。そして、入射原子と標的原子の位置と運動量を衝突後の値に更新する。二体衝突近似シミュレーションの衝突過程では、衝突された炭素原子は  $E_t$  の運動エネルギーを得る。 $E_t$  がその炭素原子の結合エネルギー  $E_B$  より小さかった場合は、その炭素原子はポテンシャル井戸の中で振動するのみでその場からはじき出されることはない。この振動エネルギーは徐々に周囲の原子に拡散していくと考えられるから、 $E_t$  が結合エネルギーよりも小さかった場合には、衝突された炭素原子の運動を無視することにする。一方、 $E_t$  が結合エネルギー  $E_B$  よりも大きかった場合、この炭素原子はポテンシャル井戸を抜け出し材料中を移動する。このような原子を反跳原子と呼ぶ。反跳原子の運動を計算するため、“recoil”サブルーチンが呼び出される。そして、“recoil”サブルーチンは“search”および“scattering”サブルーチンを呼び出し、入射原子と同様に反跳原子の運動を計算する。入射原子または反跳原子の運動エネルギーが設定したエネルギー  $E_S$

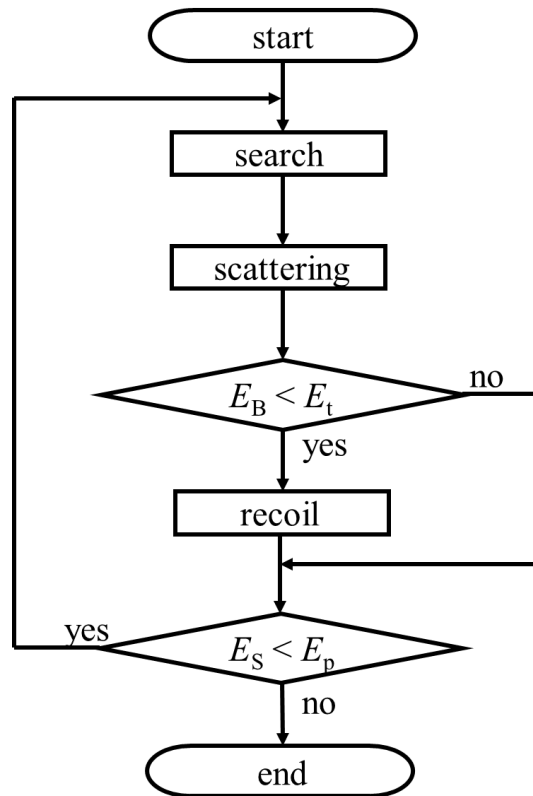


図 3.4 ACVT コードのフローチャート.  $E_p$  は、入射原子の運動エネルギー.  $E_t$  は、標的原子が衝突によって得た運動エネルギー.  $E_B$  は、標的原子の結合エネルギー. 入射原子の運動エネルギー  $E_p$  が定められた閾値エネルギー  $E_S$  よりも小さくなると停止したと判断する.

より小さくなったとき、その原子の運動が止まったと判断し、計算を終了する.

### 3.2.3 任意構造の取り扱い

ACVT コードは、標的材料を構成する原子の管理方法と“search”サブルーチンの内容が ACAT コードと異なる.

まず、ACAT コードにおける標的材料原子の管理方法と“search”サブルーチンの内容について説明する. ACAT コードは、セル分割法を用いて標的材料をセルに分割して管理する. 一つのセル内に一つの原子が位置するようにセルを分割する. セル分割法を用いることで、標的原子を高速に探索することが可能になる. ACAT コードの“search”サブルーチンでは、入射原子の進行方向にある隣接セルに所属する原子を次の衝突相手として選ぶ. この様子を図 3.5 に示す.

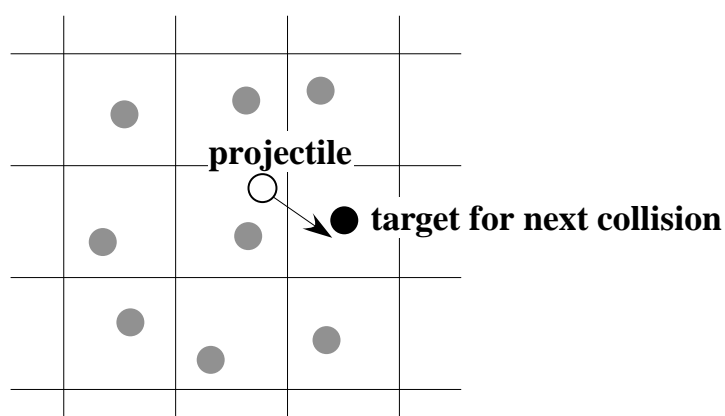


図 3.5 セル分割法によって衝突相手となる原子を探索するアルゴリズムの模式図.

次に、ACVT コードに実装されている標的材料原子の管理方法について述べる．ACVT コードでも、ACAT コードと同様、標的材料をセルに分割して管理する．標的材料を構成する原子の位置を一様乱数を用いて無作為に配置する場合は、各セル内に一つ原子を無作為な位置に配置すればよいが、任意構造を扱うときには、一つの原子が一つのセルに所属するようにセルを分割することが難しい場合がある．さらに、3.3 節で説明するが、照射損傷にともなう標的材料の構造変化を扱うことを考えると、初期状態では一つの原子が一つのセルに所属していたとしても、原子があるセルから別のセルへ移動する結果、一つのセルに複数の原子が所属することになる．そこで、一つのセルに複数の原子を配置できるようにデータ構造を変更する．セルとセルに所属する複数の原子を管理するためのデータ構造を図 3.6 に示す．所望のデータ構造を実現するために二つのデータ配列を用いる．一つ目の配列は、セル番号とそのセルに所属する一連の原子のリストを関連付けるために用いる．具体的には、図 3.6 (a) の配列に示すように、添え字がセル番号を表す．そして、そのセルに所属する最初の原子番号を配列の要素として記録する．この配列の大きさは、セル数  $N_{\text{cell}}$  と同じである．二つ目の配列は、セルに所属する原子のリストを定義する．具体的には、図 3.6 (b) に示すように、添え字が原子番号を表し、リストの次の原子番号をその要素として記録する．各々のリストの終端にあたる要素には、終端を表す特別な値として“-1”を記録する．この配列の大きさは、原子数  $N_{\text{atom}}$  と同じである．図 3.6 は、#3 のセルに#5, #3, #1 の三つの原子が所属する例を表す．

最後に、ACVT コードに実装されている“search”サブルーチンについて説明する．一つのセルが複数の原子を含むため、隣接セルに所属している原子という条件だけでは標的原子を一意に決めることができない．そこで、“search”サブルーチンを修正する．図 3.7 に修正した“search”サブルーチンの概要を示す．まず、図 3.7 で網掛した部分のセルを探

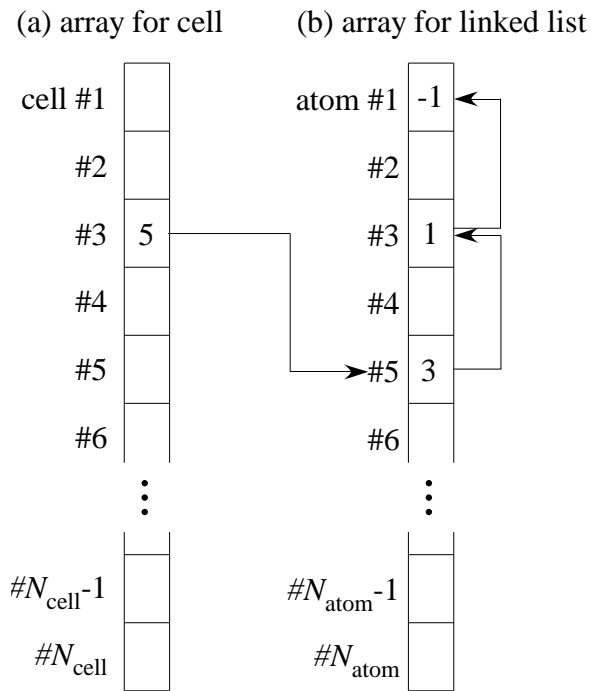


図 3.6 一つのセルに複数の原子を登録するリスト構造.

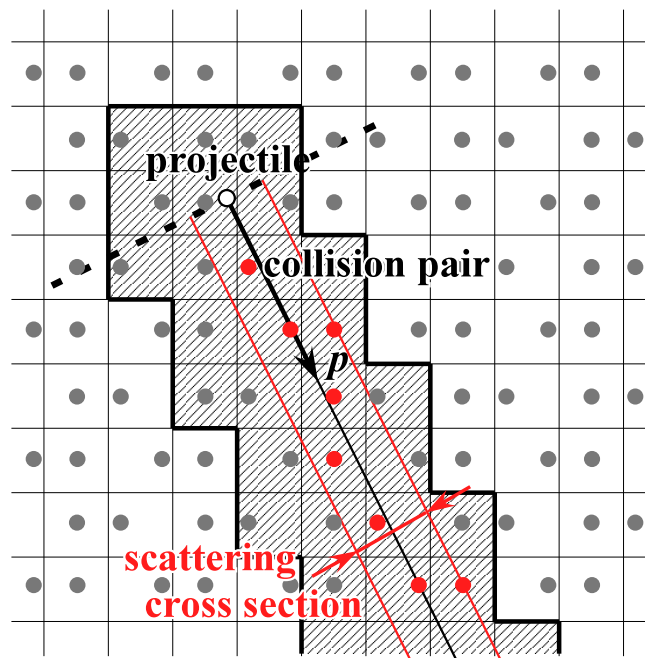


図 3.7 ACVT コードの標的原子探索アルゴリズム. ベクトル  $p$  は, 入射原子の運動量を表す.



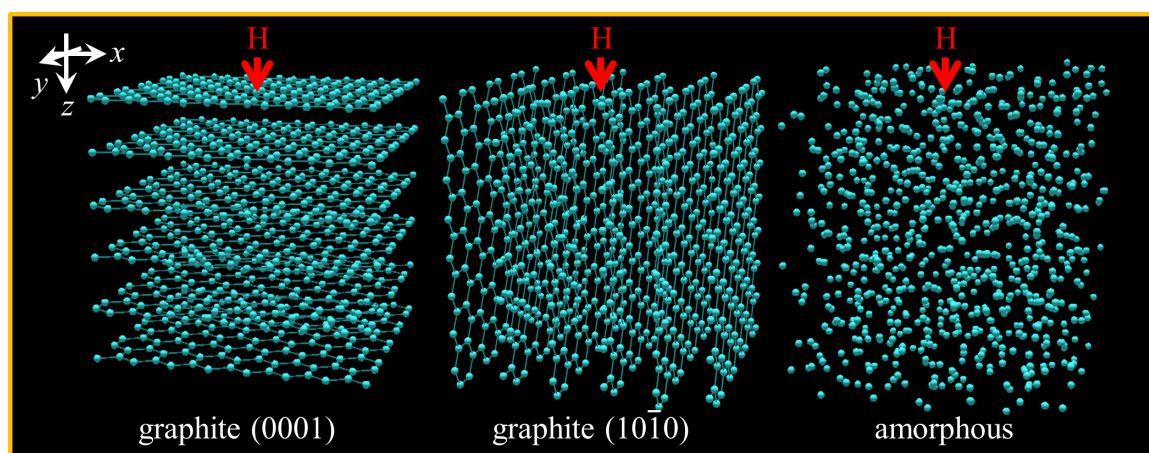


図 3.8 標的材料の構造.

索領域とする．そして，入射原子が底面の中心にあり，底面積が散乱断面積に等しく，中心軸が進行方向に平行な円柱を探索領域内に考える．円柱内の原子の中で，入射原子に最も近い距離にある原子を標的原子として選択する．

### 3.2.4 シミュレーションモデル

図 3.8 に示すように，AB 積層構造の単結晶グラファイトとアモルファス炭素の二種類の炭素材料を標的材料として準備する．任意構造を扱えるように改良した二体衝突近似コード ACVT を用いて，準備した二種類の標的材料に水素原子を打ち込む二体衝突近似シミュレーションを行う．ただし，本シミュレーションで“アモルファス”が意味するところは，標的原子の位置を一様乱数を用いて無作為に配置した構造を指し，分子動力学シミュレーションを用いて 2.3 節で形成したような化学的安定性を考慮したアモルファス炭素の構造とは異なることを記しておく．また，アモルファス炭素は，その炭素密度が，単結晶グラファイトと同じ  $2.19 \text{ g cm}^{-3}$  になるように作成した．さらに，標的材料が単結晶グラファイトの場合，(0001) 面に水素原子を打ち込むシミュレーションおよび (10 $\bar{1}$ 0) 面 (armchair 端) に水素原子を打ち込むシミュレーションを行う．入射面に垂直な方向に  $z$ -軸をとり， $z$ -軸に垂直な二方向を  $x$ -軸および  $y$ -軸とする．入射面が (0001) 面の場合，[10 $\bar{1}$ 0] 方向が  $x$ -軸，[0 $\bar{1}$ 00] 方向が  $y$ -軸となる．入射面が (10 $\bar{1}$ 0) 面の場合，[0001] 方向が  $x$ -軸，[0 $\bar{1}$ 00] 方向が  $y$ -軸となる．標的材料がアモルファス炭素の場合には，等方的であるから，互いに直行するように適当に  $x$ -軸および  $y$ -軸を選ぶ．標的材料がアモルファス炭素の場合，標的材料の大きさは， $x$ -軸方向に  $100 \text{ \AA}$ ， $y$ -軸方向に  $100 \text{ \AA}$ ， $z$ -軸方向に  $1000 \text{ \AA}$  とする．標的材料が単結晶グラファイトで，入射面が (0001) 面の場合，標的材料

の大きさは、 $x$ -軸方向に  $100 \text{ \AA}$ 、 $y$ -軸方向に  $87 \text{ \AA}$ 、 $z$ -軸方向に  $10044 \text{ \AA}$  とする。入射面が  $(10\bar{1}0)$  面の場合、標的材料の大きさは、 $x$ -軸方向に  $80 \text{ \AA}$ 、 $y$ -軸方向に  $69 \text{ \AA}$ 、 $z$ -軸方向に  $4008 \text{ \AA}$  とする。 $x$ -軸および  $y$ -軸方向には周期境界条件を課する。そのため、標的材料が結晶構造を有する場合、 $x$ -軸方向および  $y$ -軸方向の長さは、結晶単位の整数倍であれば、どの長さの標的材料を準備してもシミュレーションの結果に影響はない。一方、 $z$ -軸方向は、入射水素原子が貫通しないように、十分な長さに設定する必要がある。たとえば、 $(0001)$  面に打ち込む場合、 $10044 \text{ \AA}$  の厚みを有する単結晶グラファイトは、 $z$ -軸方向に  $3000$  層のグラフェンが積層した構造であり、 $10 \text{ keV}$  の入射エネルギーで水素原子を打ち込んでも貫通しない。一方、 $(10\bar{1}0)$  に打ち込む場合、最大で  $1 \text{ keV}$  までの入射エネルギーを有する水素原子の打ち込みしか行わないため、 $(0001)$  面に打ち込む場合より標的材料の厚みを短く  $4008 \text{ \AA}$  とした。入射点の  $x$ -座標および  $y$ -座標を一様乱数を用いて無作為に決定して、同様のシミュレーションを  $10,000$  回繰り返して侵入長の平均値を得る。付録 A で説明するが、 $10,000$  回の試行を行うことで、標本平均の標準偏差は数%程度になる。入射エネルギー  $E_{\text{in}}$ 、入射極角  $\theta$ 、入射方位角  $\phi$  をパラメータとし、 $(E_{\text{in}}, \theta, \phi)$  に応じた平均侵入長を調べる。入射極角  $\theta$  および方位角  $\phi$  の定義は、図 2.3 に準ずる。極角  $\theta = 0^\circ$  は、入射面 ( $x$ - $y$  面) に垂直な入射角であり、 $z$ -軸に平行な方向を意味する。方位角を  $\phi = 0^\circ$  に固定し、極角  $\theta$  を変化させる場合、入射角は  $x$ - $z$  面内に固定される。本シミュレーションでは、標的材料を構成する原子の熱振動は考慮せず、格子点に静止していると考えられる。

単結晶グラファイトを標的材料とし、たとえば入射面が  $(0001)$  面の場合、図 3.9 に示すように、辺の長さが、 $x$ -軸方向に  $\sqrt{3}r_0/2$ 、 $y$ -軸方向に  $3r_0/2$ 、 $z$ -軸方向に  $h$  になるようにセルを分割する。ここで、 $r_0 = 1.45 \text{ \AA}$  は C-C 結合の結合長、 $h = 3.35 \text{ \AA}$  は層間距離である。このようにセルを分割することで、一つのセルに一つの炭素原子を配置することができる。ACVT コードでは、必ずしも一つのセルに一つの原子を配置する必要はないが、初期状態でセルと原子を一対一に対応させることで“search”サブルーチンで標的原子を探索する時間を短縮できる。

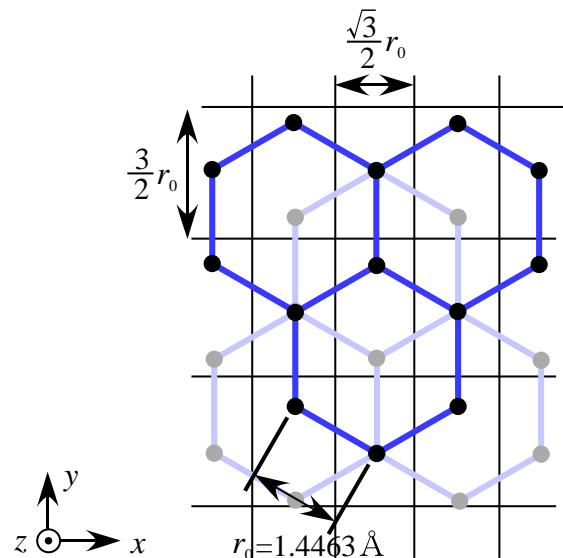


図 3.9 単結晶グラファイト  $(0001)$  面へ入射する場合のセル分割。

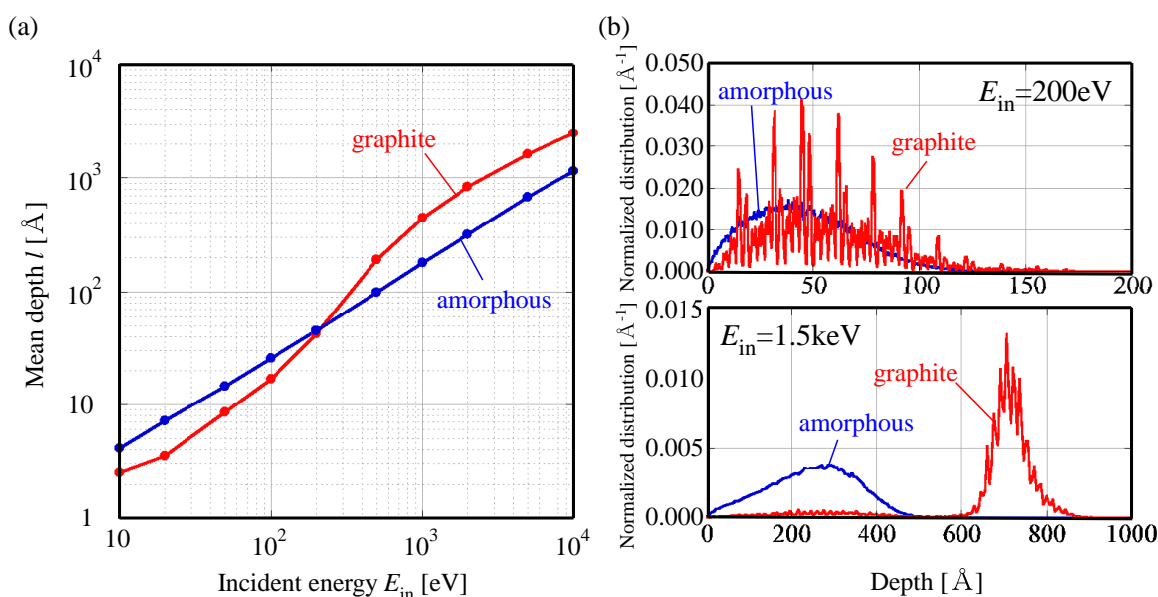


図 3.10 (a) 単結晶グラファイト (0001) 面に垂直に入射する水素原子の平均侵入長の入射エネルギー  $E_{in}$  依存性. (b)  $E_{in} = 200$  eV および  $E_{in} = 1.5$  keV における入射水素侵入長の確率密度分布. 確率密度分布を計算するため, 100,000 回の試行を行った.

### 3.2.5 結果と考察

まず, 単結晶グラファイト (0001) 面に水素原子を打ち込むシミュレーションの結果について説明する. (0001) 面に垂直に入射する水素原子の平均侵入長の入射エネルギー  $E_{in}$  依存性のグラフを図 3.10 (a) に示す. 標的材料が単結晶グラファイトの場合を赤いグラフ, アモルファス炭素の場合を青いグラフで示している. 侵入長という言葉は, 材料表面を基準として, 入射水素原子の停止位置の  $z$ -座標を意味する.  $E_{in} = 200$  eV を境に, それより低エネルギーではアモルファス炭素が, 高エネルギーでは単結晶グラファイトが標的材料のときに侵入長が深くなる. 平均侵入長の大小関係が, 入射エネルギーにより入れ替わる原因は, チャネリングと呼ばれる現象に起因しているが, これは平均侵入長の入射角度依存性を調べることで後ほど

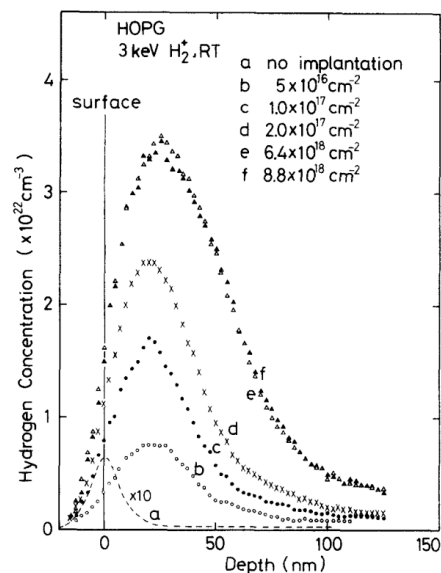


図 3.11 3 keV の入射エネルギーで材料温度 300 K の HOPG に照射された  $H_2^+$  の材料中の深さ分布. [7]

明らかになる。

$E_{\text{in}} = 200 \text{ eV}$  および  $E_{\text{in}} = 1.5 \text{ keV}$  の場合における侵入長の確率密度分布を図 3.10 (b) に示す。  $E_{\text{in}} = 200 \text{ eV}$  の場合は  $0.5 \text{ \AA}$  ごとに、  $E_{\text{in}} = 1.5 \text{ keV}$  の場合は  $5 \text{ \AA}$  ごとに侵入長を刻み、侵入長がその範囲内になった入射の回数を数えることで、確率密度分布を得た。  $E_{\text{in}} = 200 \text{ eV}$  の場合、標的材料がアモルファス炭素の場合および単結晶グラファイトの場合で、おおむね同じような侵入長の分布となる。ただし、標的材料が単結晶グラファイトの場合、グラフェン層間距離である  $3.348 \text{ \AA}$  ごとにスパイクが生じる。一方、  $E_{\text{in}} = 1.5 \text{ keV}$  の場合、標的材料がアモルファス炭素の場合に比べて、単結晶グラファイトの場合には深い位置で侵入長は極大になる。また、アモルファス炭素の場合と同様、約  $250 \text{ \AA}$  付近にもわずかではあるが水素原子が存在する。

本シミュレーションの妥当性について、実験研究と比較し検証する。文献 [7] では、高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) と呼ばれる結晶軸が揃った特殊なグラファイトに対して、水素イオン  $\text{H}_2^+$  を照射する実験を行い、その侵入長を評価している。  $3 \text{ keV}$  の入射エネルギーで照射された  $\text{H}_2^+$  の材料中の深さ分布を図 3.11 に示す。  $3 \text{ keV}$  のエネルギーを有する  $\text{H}_2^+$  は、一つの水素原子あたり  $1.5 \text{ keV}$  のエネルギーを有するから、その深さ分布は、図 3.10 (b) における  $E_{\text{in}} = 1.5 \text{ keV}$  の場合に対応すると考えられる。アモルファス炭素に照射した本シミュレーションの結果と実験による結果を比較すると、ともに約  $250 \text{ \AA}$  の位置で極大になり、分布の形状は近い。実験研究による結果の方が分布の裾が材料深部まで広がっているが、これは、本シミュレーションでは考慮されていない拡散現象によるためである。一方、単結晶グラファイト (0001) 面に照射したときの結果とは侵入長の分布はまったく異なる。この原因は、標的材料表面が照射損傷によりアモルファス化することと、標的原子の熱振動を本シミュレーションでは考慮していないことに起因している。標的材料の照射損傷は 3.3 節で議論する。また、実験条件と同じように材料温度  $300 \text{ K}$  における標的原子の熱振動を考えて計算すると、(0001) 面に照射された水素原子の分布がアモルファス炭素に照射された水素原子の分布に近づくことを 3.4 節で示す。

次に、(0001) 面に入射する水素原子の平均侵入長の入射角度依存性を調べる。入射エネルギーは  $E_{\text{in}} = 1 \text{ keV}$  に固定した。平均侵入長の入射極角  $\theta$  および方位角  $\phi$  依存性を図 3.12 (a) に示す。入射方位角が  $\phi = 0^\circ$  で、(0001) 面に対して  $\theta = 0^\circ$  または  $20.5^\circ$  の角度で水素原子が入射するとき、平均侵入長が深くなることがわかる。入射方位角を  $\phi = 0^\circ$  に固定したときの、平均侵入長の入射極角  $\theta$  依存性のグラフを図 3.12 (b) に示す。標的材料がアモルファス炭素の場合、グラフは平坦であり、入射極角  $\theta$  が大きくなり材料表面に平行な入射に近づくほど平均侵入長は浅くなる。一方、標的材料が単結晶グラファイトの場合、アモルファス炭素の場合と比べて、  $\theta = 0^\circ$  または  $20.5^\circ$  のときに平均侵入長が深くなる様子がよくわかる。入射極角  $\theta$  が  $0^\circ, 20.5^\circ, 60^\circ$  の場合についてそれぞれ無作為に

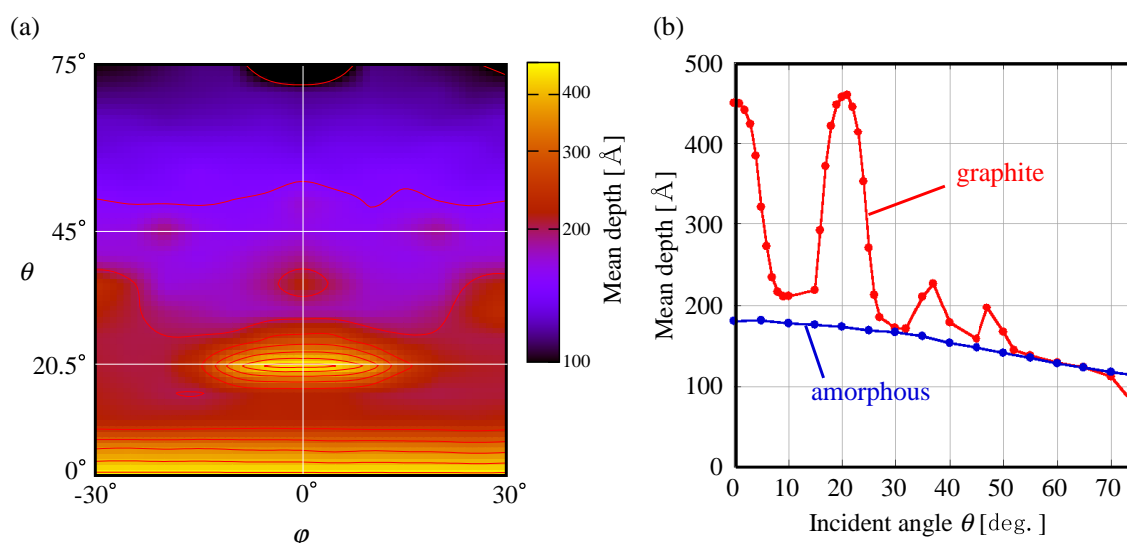


図 3.12 (a) 単結晶グラファイト (0001) 面に入射する水素原子の平均侵入長の入射極角  $\theta$  および方位角  $\phi$  依存性. (b) 入射方位角  $\phi = 0^\circ$  における平均侵入長の入射極角  $\theta$  依存性.

選んだ 500 発の入射水素原子の軌跡を図 3.13 に示す. 標的材料が単結晶グラファイトの場合を赤線, アモルファス炭素の場合を青線で示している.  $\theta = 60^\circ$  の場合, 二種類の標的材料でおおむね等しい平均侵入長となる. この場合には, 入射水素の軌跡も二種類の標的材料で似ていることがわかる. ただし, 単結晶グラファイトに水素原子を打ち込んだ場合, グラフェン層間に水素原子が捕捉され, 水平方向に長距離移動する水素原子が存在する. 一方, 入射極角  $\theta$  が  $0^\circ$  または  $20.5^\circ$  の場合, 二種類の標的材料で, 入射水素原子の軌跡は異なる. アモルファス炭素の場合, すべての入射水素原子は材料表面で大角散乱を生じるため, 材料深部に到達しない. 一方, 単結晶グラファイトの場合, 大角散乱せずに直進し, 材料深部まで達する入射水素原子が存在する. このように, 特定の入射角で入射原子が材料深部まで到達する現象はチャネリングと呼ばれる. 単結晶グラファイトを上からみた図と横からみた図を図 3.14 に示す. さらに, 極角が  $20.5^\circ$  となる直線を赤線で図示する. この図からわかるとおり,  $20.5^\circ$  の直線は六員環の中心付近を貫く. したがって,  $\theta = 20.5^\circ$  で六員環の中心付近に入射した水素原子は, 標的原子と大角散乱せず, 材料深部まで到達する. 以上, 議論してきたように, 二体衝突の散乱角が小さいときにチャネリングは生じる. 衝突パラメータを固定したとき, 入射原子と標的原子の衝突エネルギーが大きいほど, 散乱角は小さくなる. ゆえに, 入射エネルギーが高いほどチャネリングは生じやすい. このことは, 付録 A で詳しく論じる.

次に, 単結晶グラファイトの  $(10\bar{1}0)$  面に対して水素原子を打ち込むシミュレーション

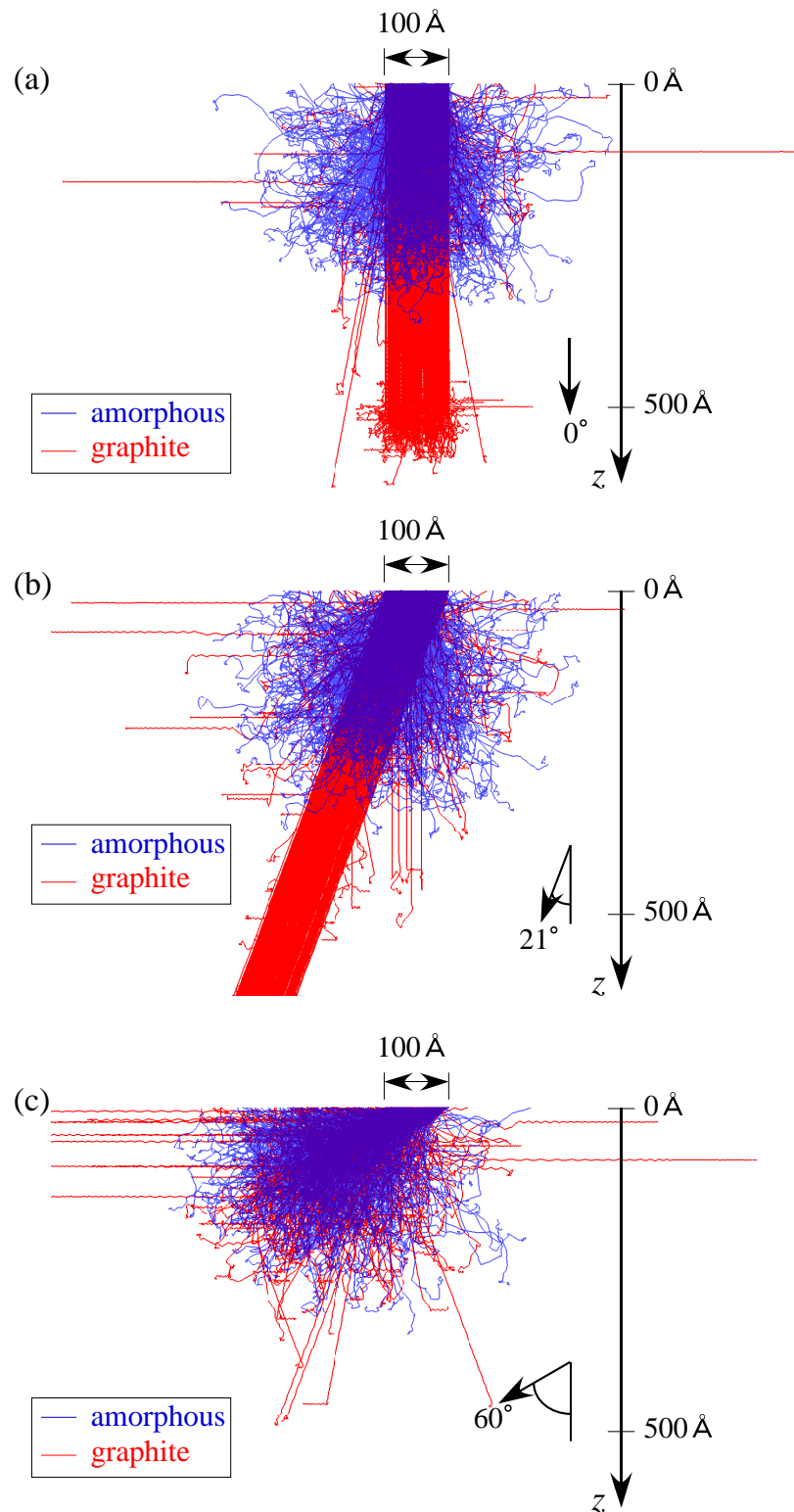


図 3.13 入射極角  $\theta$  が (a)  $0^\circ$ , (b)  $20.5^\circ$ , (c)  $60^\circ$  のときの無作為に選んだ 500 発の入射水素原子の軌跡. 標的 material が単結晶グラファイトの場合を赤線, アモルファス炭素の場合を青線で示す.



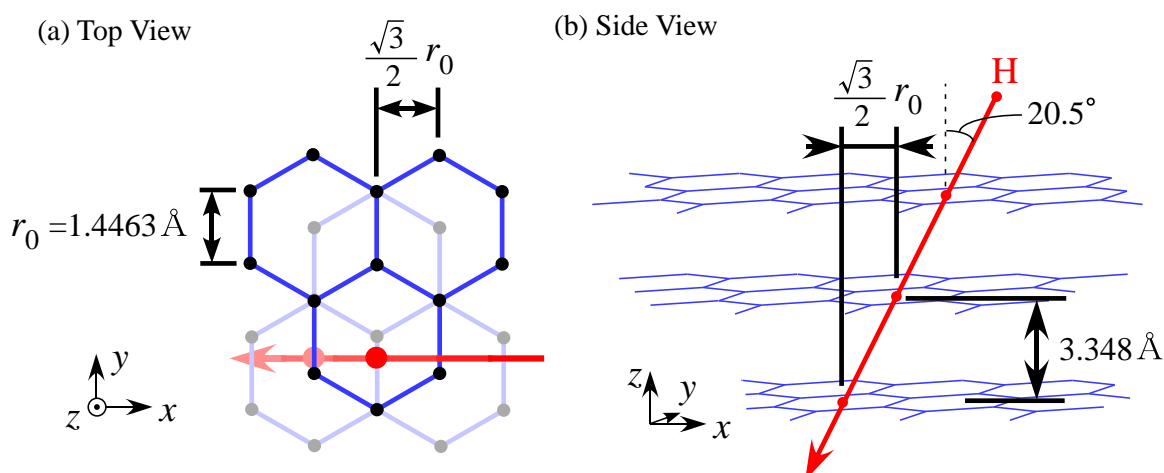


図 3.14 20.5° の入射極角で単結晶グラファイトに入射する原子のチャネリング経路。

の結果について説明する．平均侵入長の入射極角  $\theta$  および方位角  $\phi$  依存性を図 3.15 (a) に，入射方位角を  $\phi = 0^\circ$  に固定したときの平均侵入長の入射極角  $\theta$  依存性のグラフを図 3.15 (b) に示す．入射エネルギーは  $E_{\text{in}} = 1 \text{ keV}$  に固定した．入射極角  $\theta$  が  $0^\circ \sim 15^\circ$  程度の範囲において，侵入長は深くなる．これは，グラフェン層間に水素原子が捕捉され，大角散乱されることなく水素原子が長距離移動するためである．これも一種のチャネリングといえる．

入射方位角を  $\phi = 90^\circ$  に固定し，単結晶グラファイト ( $10\bar{1}0$ ) 面に打ち込んだ水素原子の飛程の入射極角  $\theta$  依存性を調べた結果を図 3.16 (b) に示す．この場合も，入射エネルギーは  $E_{\text{in}} = 1 \text{ keV}$  に固定した．図 3.16 (b) は，平均侵入長ではなく，移動距離（入射点と停止点の直線距離）の平均値を示していることに注意する．図 3.16 (a) に示すように， $\phi = 90^\circ$  は，グラフェン面に平行な面内の入射になる．図からわかるように，グラフェン層間を移動する水素原子は，進行方向によって移動距離が異なる． $\theta = 0^\circ$  のときの移動距離は， $\theta = 30^\circ$  のときの約 1.4 倍の移動距離である．このように，移動距離が進行方向によって異なる原因を以下のように予想する．図 3.16 (a) からわかるように， $\theta = 30^\circ$  のとき，入射した水素原子の多くは  $2\sqrt{3}r_0$  の距離進むごとに片側グラフェン面上の二つの原子を通過する．一方， $\theta = 0^\circ$  のとき，入射した水素原子の多くは  $2\sqrt{3}r_0$  の距離進むごとに二つの結合を跨ぎ，結合を跨ぐたびに最近接原子と衝突する．すなわち， $\theta = 0^\circ$  で入射したときより  $\theta = 30^\circ$  で入射した方が，単位長さあたりの衝突回数が多い．衝突のたびに入射水素原子は運動エネルギーを失うから， $\theta = 30^\circ$  で移動する水素原子は， $\theta = 0^\circ$  で移動する水素原子より単位長さ進む間に失うエネルギーが大きいと考えられる．さらに， $\theta = 30^\circ$  の場合，六員環の中心を通る直線上を移動する原子は最大で  $2r_0$  の距離進む間，

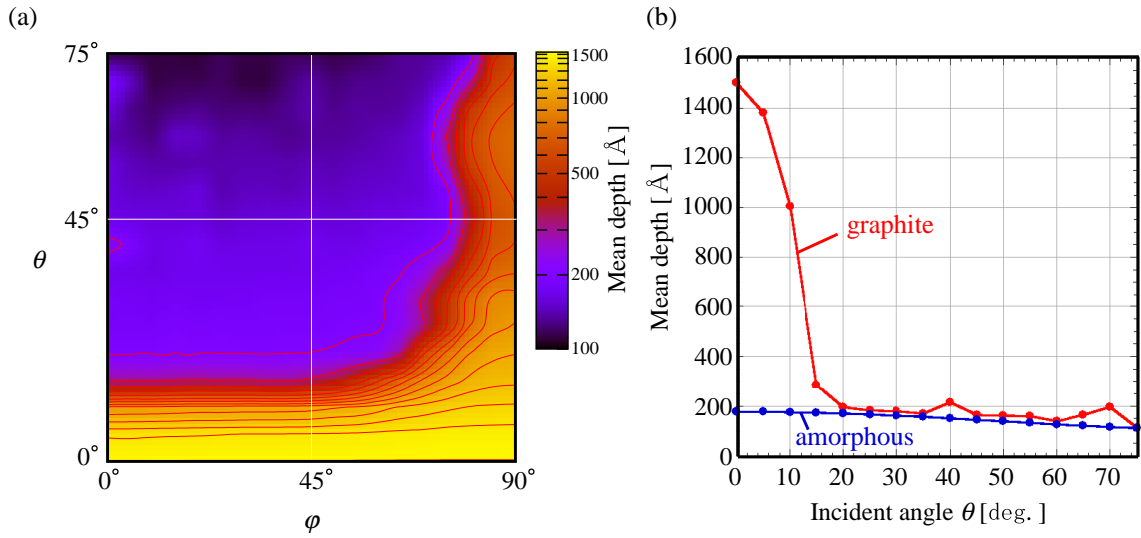


図 3.15 (a) 単結晶グラファイト (10 $\bar{1}$ 0) 面に入射する水素原子の平均侵入長の入射極角  $\theta$  および方位角  $\phi$  依存性. (b) 入射方位角  $\phi = 0^\circ$  における平均侵入長の入射極角  $\theta$  依存性.

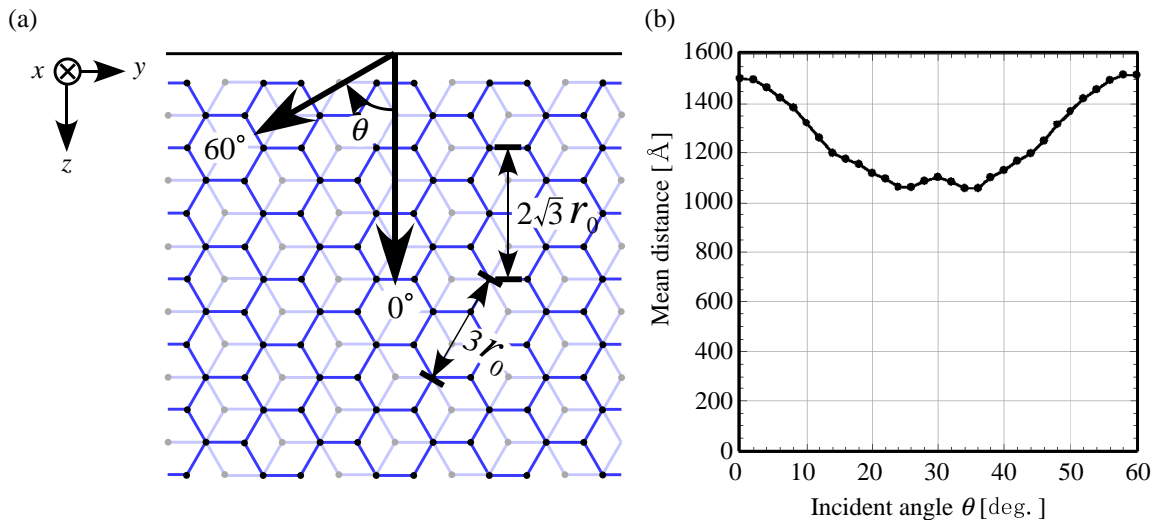


図 3.16 入射方位角  $\phi = 90^\circ$  における単結晶グラファイト (10 $\bar{1}$ 0) 面への入射. (a) 入射極角  $\theta$  と標的原子の配置. (b) 平均移動距離の入射極角  $\theta$  依存性.

標的原子と衝突しない. 入射水素原子はこの隙間からグラフェンを貫通しやすく, チャネリング経路を離脱する確率が高くなると考えられる. ゆえに,  $\theta = 30^\circ$  のときの移動距離は,  $\theta = 0^\circ$  のときの移動距離より短くなる.



### 3.2.6 まとめ

二体衝突近似シミュレーションコード ACAT を基に，新たに ACVT コードを開発した．ACVT コードでは，任意の構造を有する標的材料を扱うことができる．

単結晶グラファイトとアモルファス炭素の二種類の標的材料を用意し，そこに水素原子を照射するシミュレーションを ACVT コードを用いて行った．打ち込んだ水素原子の飛程を調べたところ，アモルファス炭素の場合と異なり，単結晶グラファイトの場合，特定の入射角で侵入長が深くなることがわかった．これは，チャネリングと呼ばれる現象である．結晶構造に対応した特定の入射角で入射した原子は，大角散乱することなく材料深部まで侵入する．本シミュレーションにより，炭素ダイバータ板への水素同位体蓄積過程に標的材料の結晶構造が影響することが示された．

### 3.3 水素原子照射による単結晶グラファイトの照射損傷

#### 3.3.1 はじめに

3.2節の結果から、単結晶グラファイトに水素プラズマを照射した場合、結晶構造に依存した特定の入射角で打ち込まれた水素原子はチャネリングにより材料深部まで侵入することがわかった。チャネリングは、プラズマ粒子の材料への蓄積課程に大きく影響すると考えられる。しかし、図 3.17 に示すように、実際には、単結晶グラファイトに、C-C 結合の結合エネルギーよりも大きなエネルギーを有する水素原子を照射する場合、C-C 結合が切れ、結晶構造が壊れてアモルファス化することが予想される。チャネリングは、結晶構造特有の現象であるから、アモルファス化した材料ではチャネリングが生じにくくなると考えられる。そこで、本節では、どの程度の照射量でチャネリングが生じなくなるのかを定量的に調べることで、プラズマ粒子の材料への蓄積過程の一端を解明する。そのために、まず、3.2節で開発した任意構造を扱うことが可能な二体衝突近似シミュレーションコード ACVT を、プラズマ照射にともなう材料構造の変化を扱えるように改良する。そして、このコードを用いて単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むシミュレーションを行い、材料構造の変化とチャネリングの関係を定量的に見積もることを目指す。

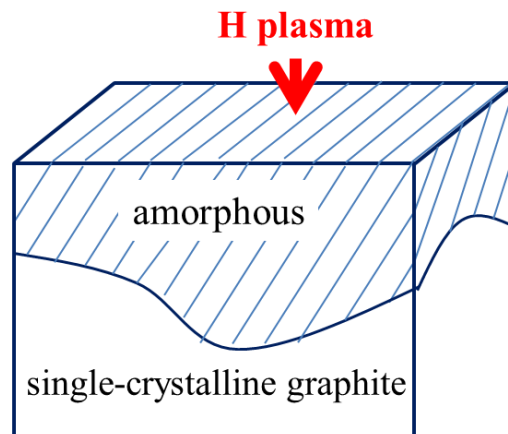


図 3.17 水素プラズマ照射にともなう単結晶グラファイトの照射損傷の概要.

#### 3.3.2 照射損傷のための改良

過去の研究では、二体衝突近似シミュレーションは統計量を得るためにモンテカルロ法とともに用いることが多かった。たとえば、ACAT コードでは、無作為な位置に原子を

配置したアモルファス構造を有する標的材料を想定し、各標的原子との二体衝突を計算をするたびに標的原子の位置を一様乱数を用いて決め直す。乱数を用いて原子位置を決めることで、同じ位置に原子を打ち込んでも入射粒子の軌跡は入射ごとに異なる。このようなモンテカルロ法により、原子種、入射エネルギー、入射角度を固定して打ち込みのシミュレーションを多数回試行することで、その入射条件における平均侵入長やスパッタリング率などの統計量を得る。また、3.2節で行った ACVT コードによる単結晶グラファイトへの水素原子打ち込みシミュレーションでは、一様乱数を用いて無作為な位置に入射位置を決め、多数の試行を繰り返して平均侵入長を計算した。このように、モンテカルロ法はある定まった材料構造に対する統計量を計算する場合に有用である。しかし、モンテカルロ法は、独立した試行を行う必要があるため、材料構造の時間発展を調べるなど、一発目の原子入射が二発目の原子入射に影響を与えるような因果関係がある状況を調べる場合には不適當である。

本節のシミュレーションでは、モンテカルロ法を用いることを廃し、時々刻々変化する材料構造の変化を調べることを目的とする。図 3.18 に、照射損傷を調べるために改良したシミュレーションコードのフローチャートを示す。シミュレーションが開始すると、まず、標的材料の初期構造が読み込まれる。次に、用意した標的材料に対して原子を一発打ち込む。打ち込まれた原子が標的原子と衝突し、反跳粒子が生じる。反跳粒子は、別の粒子をはじき出し、カスケード過程が生じる。このような原子衝突過程を経て、標的材料を構成している原子の位置は次々と変化する。次に、二発目の原子を打ち込む。従来コードのように、モンテカルロ法を用いて統計量を得る場合、二発目の原子を打ち込む前に、標的材料は元の初期構造に戻される。一発目と二発目の入射が独立試行であるから、このようなシミュレーションを“independent”シミュレーションと呼ぶことにする。しかし、材料構造の変化を調べる場合、標的材料を元の初期構造に戻す必要はない。一発目の入射で移動した原子位置を記録し、二発目の原子を打ち込むときには一発目の打ち込みで原子位置が変化したあとの標的材料に打ち込む。このようなシミュレーションを“cumulative”シミュレーションと呼ぶことにする。

### 3.3.3 シミュレーションモデル

AB 積層構造の単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むシミュレーションを、本節で改良した二体衝突近似コード ACVT を用いて行う。単結晶グラファイトの大きさは、 $x$ -軸方向に 50 Å,  $y$ -軸方向に 43 Å,  $z$ -軸方向に 1005 Å とした。グラフェン面が  $x$ - $y$  平面に平行になるように標的材料を配置した。図 3.19 (a) に標的材料の様子を示す。 $x$ -軸方向および  $y$ -軸方向には周期境界条件を課する。標的材料に向かって、(0001) 面に垂直に

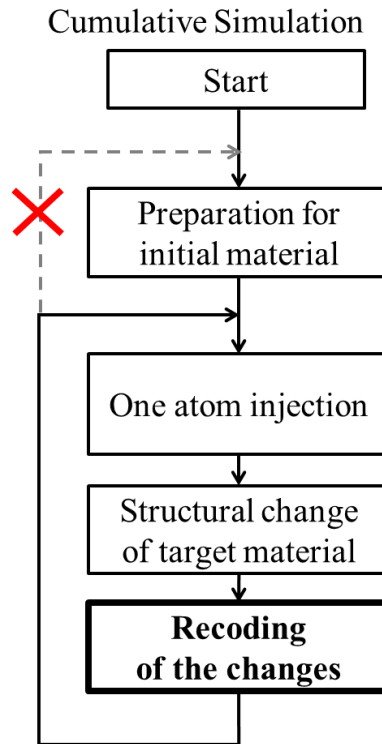


図 3.18 ACAT コードのフローチャート.

( $z$ -軸に平行に) 水素原子を打ち込む. 打ち込む水素原子の入射点の  $x$ -座標および  $y$ -座標は一様乱数によって無作為に決定する. 100,000 発の水素原子を入射エネルギー 1 keV で標的材料に打ち込む. このような系に対して “independent” シミュレーションおよび “cumulative” シミュレーションを行い結果を比較する. また, 本シミュレーションでは, 標的材料を構成する原子の熱振動は考慮せず, 格子点に静止していると考え.

### 3.3.4 結果と考察

水素原子を打ち込む前の完全な結晶構造を有する単結晶グラファイトの様子と, “cumulative” シミュレーションで 100,000 発の水素原子を打ち込んだ後の標的材料の様子を図 3.19 に示す. 炭素原子の位置を緑色の点, 打ち込んだ水素原子の位置を白色の点で示す. 水素原子を打ち込むことで, 結晶構造が壊れアモルファス化している. また, 標的材料の表面付近では, 原子密度が低くなっていることもわかる. さらに, 打ち込んだ水素原子が  $z = 200 \text{ \AA}$  付近に蓄積していることもわかる.

“cumulative” シミュレーションを行った場合の炭素原子密度の深さ分布を図 3.20 (a)

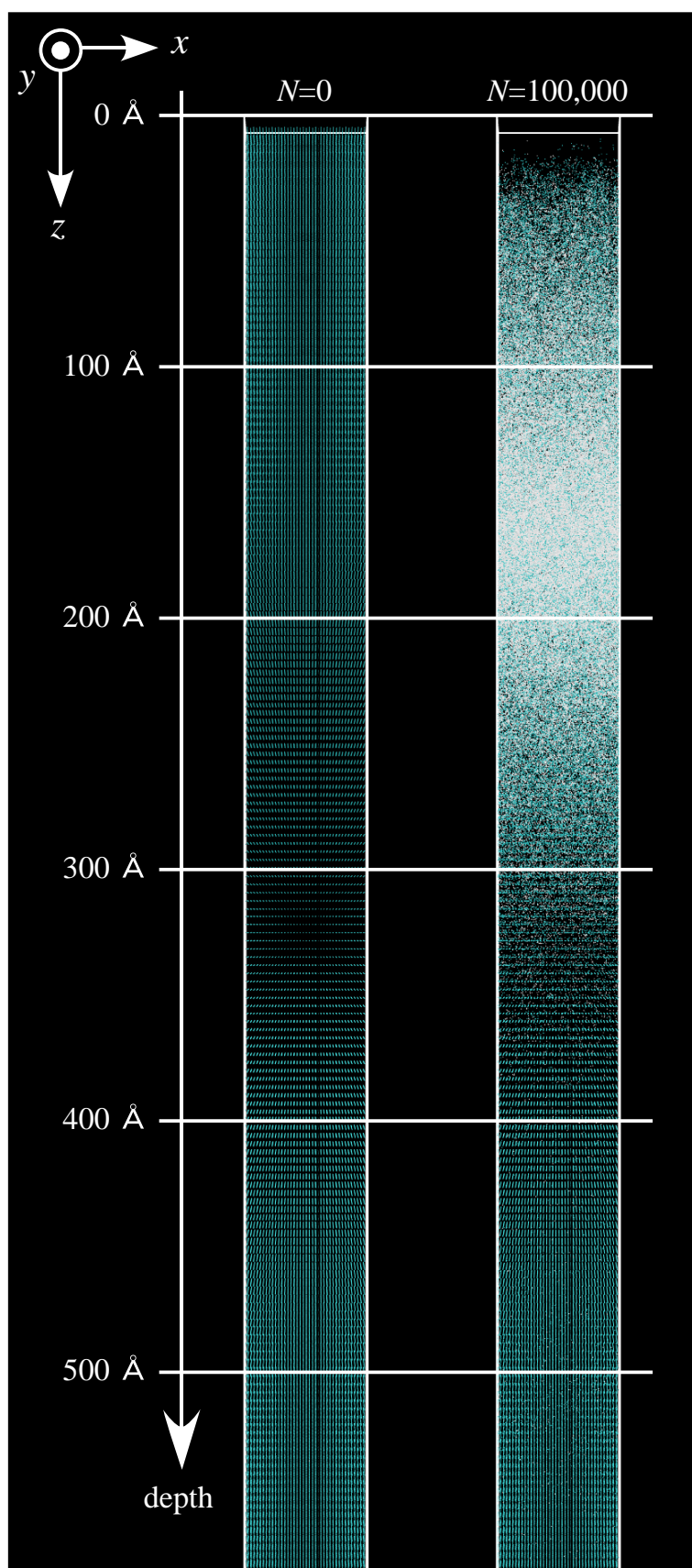


図 3.19 標的材料として用意した単結晶グラファイトの初期構造と 100,000 個の水素原子を打ち込んだ後の標的材料の様子. 緑色の点は炭素原子を, 白色の点は打ち込んだ水素原子を表す.

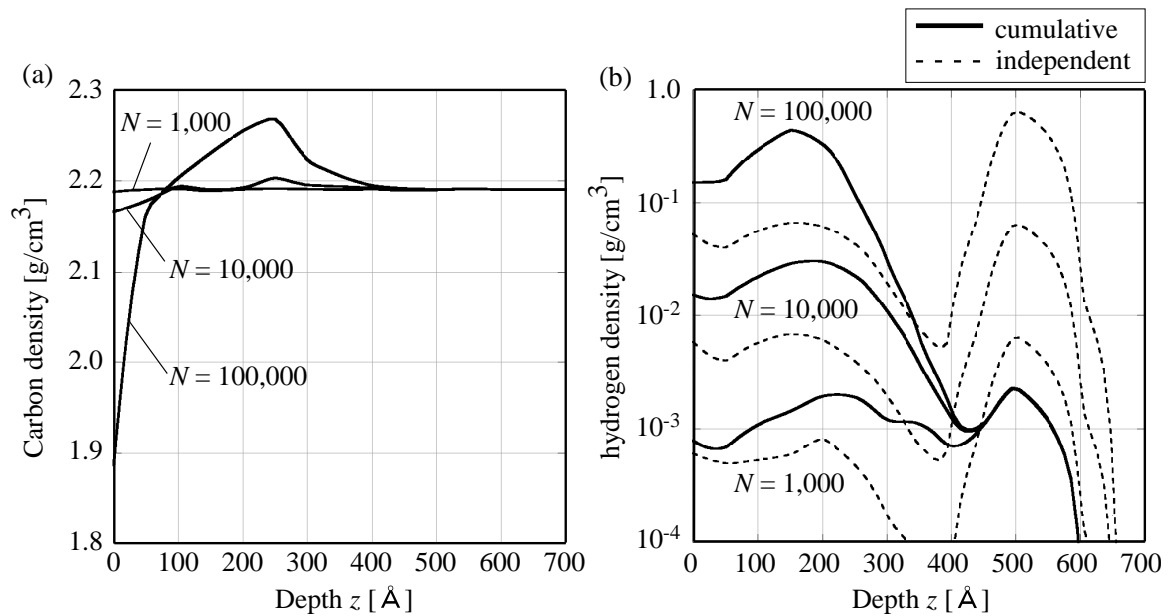


図 3.20 (a) 炭素原子密度の深さ分布. (b) 水素原子密度の深さ分布. パラメータ  $N$  は, 打ち込んだ水素原子の数を表す. 一定のフラックスで水素原子を打ち込むため,  $N$  は照射時間に比例する. “independent”シミュレーションの結果は, 入射水素原子の侵入長を  $20 \text{ \AA}$  ごとに区切って数え,  $50 \text{ \AA} \times 43 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$  の体積で除し, 水素原子の質量を乗じて計算した値である.

に示す.  $N$  は, 打ち込んだ水素原子の数を表す. 一定のフラックスで水素原子を打ち込むので,  $N$  は照射時間に比例する. 1,000 発, 10,000 発, 100,000 発の水素原子を打ち込んだ結果を図示している. 材料表面では, 水素原子を打ち込むほど炭素原子密度が低下していくことがわかる. これは, スパッタリングにより材料表面からはじき出される炭素原子と, 水素原子との衝突により深い位置に移動する炭素原子が存在するためと考えられる.  $z = 200 \text{ \AA}$  付近の炭素原子密度は, 逆に, 水素原子を打ち込むほど増加する. 水素原子との衝突によって移動した炭素原子がこの付近に蓄積するためである.

水素原子密度の深さ分布を図 3.20 (b) に示す. “cumulative”シミュレーションの結果を実線, “independent”シミュレーションの結果を点線で示す. “independent”シミュレーションの結果は, 入射水素原子の侵入長を  $20 \text{ \AA}$  ごとに区切って数え,  $50 \text{ \AA} \times 43 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$  の体積で除し, 水素原子の質量を乗じて計算した値である. “independent”シミュレーションの結果をみると,  $z = 200 \text{ \AA}$  および  $z = 500 \text{ \AA}$  の付近に水素原子が蓄積することがわかる. この二つの極大のうち,  $z = 500 \text{ \AA}$  の極大は, チャネリングによって生じる. AB 積層構造の単結晶グラファイトでは, 図 3.21 で網がけした部分に垂直に打ち込まれた原子はチャネリングし, 大角散乱せず直進し, 材料深部まで到達する. “independent”

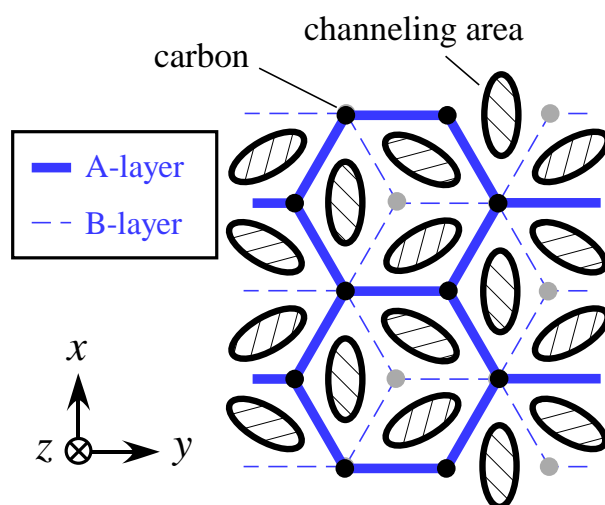


図 3.21 AB 積層構造の単結晶グラファイトに  $z$ -軸に沿って水素原子を打ち込む場合のチャネリングする入射領域.

シミュレーションでは、 $N$  が大きくなるほど、チャネリングに起因する  $z = 500 \text{ \AA}$  の極大が成長する。“independent”シミュレーションとは対照的に、“cumulative”シミュレーションでは、 $z = 500 \text{ \AA}$  の極大は  $N$  が大きくなっても成長しない。これは、水素原子照射により単結晶グラファイトの結晶構造が壊れアモルファス化したためである。アモルファス化することで、結晶構造に依存していたチャネリング経路が消失する。

第 4 章で述べるが、炭素 - 水素系において二体衝突近似が精度よく成り立つのは、運動エネルギーが  $200 \text{ eV}$  以上の場合である。入射水素や反跳した炭素原子は、徐々にエネルギーを失いながら標的材料の内部を移動していく。運動エネルギーが  $200 \text{ eV}$  以下のとき、二体衝突近似シミュレーションによって解かれたそれらの原子の運動の信頼性は損なわれる。“cumulative”シミュレーションでは、前発の打ち込みにより移動した原子の停止位置が、次発の入射原子等の運動に影響する。標的材料の密度と、材料構造の乱雑さが標的材料中の原子の運動に強く影響するため、低エネルギー域で原子の運動を正確に計算することが必要になる。4.4 節にて、低エネルギー域での原子の運動を分子動力学シミュレーションを用いて解くことで、より信頼性の高い計算を行う。

### 3.3.5 まとめ

ACVT コードを改良し、原子入射のたびに材料構造を元に戻す “independent”シミュレーションと、一発の入射で移動した原子位置を記録し、次発の原子を打ち込むときには前発の打ち込みで原子位置が変化したあとの標的材料に打ち込む “cumulative”シミュ

レーションの両方のシミュレーションを可能にした。そして、改良した ACVT コードを用いて、単結晶グラファイトに水素原子を照射するシミュレーションを行い、照射損傷による標的材料の構造変化を詳細に調べた。その結果、スパッタリングなどにより、単結晶グラファイト表面が削られていく様子や、水素密度分布の時間発展を得た。水素原子の照射にともない、結晶構造が壊れてアモルファス化する。そのため、チャネリングにより材料深部まで入射原子が到達するのはごく初期のみであり、アモルファス化が進んだ後ではチャネリングが生じにくくなるため、入射原子は材料深部まで到達しにくくなることがわかった。



## 3.4 有限温度下における単結晶グラファイトへの水素原子照射の飛程

### 3.4.1 はじめに

3.2 節で示したように、単結晶グラファイトへ水素原子を照射するとき、チャネリングにより、結晶構造に対応した特定の入射角で打ち込んだ水素原子は材料深部へ到達する。このチャネリングは、入射原子の材料への蓄積過程を考えるうえで、無視できない。さらに、3.3 節で示したように、水素原子が C-C 結合の結合エネルギーより高いエネルギーで入射するとき、結晶構造が壊れて材料表面はアモルファス化する。そのため、チャネリングにより材料深部へ到達する水素原子の割合は徐々に減っていくことがわかった。

3.2 節および 3.3 節で行った二体衝突近似シミュレーションでは、材料を構成する標的原子の熱振動を考慮せず、原子振動がまったくないものとして二体衝突計算を行った。しかし、打ち込んだ原子がチャネリングする場合、材料原子の熱振動が大きくその飛程に影響する。なぜなら、原子の熱振動は、チャネリング経路を進む入射原子をその経路からはじき出す要因となるからである。このように、入射原子がチャネリング経路からはじき出される現象はデチャネリングと呼ばれる。熱振動や 3.3 節で扱ったように、結晶構造中の格子欠陥もデチャネリングの原因となる。そこで、本節では、二体衝突近似シミュレーションコード ACVT をさらに改良し、原子の熱振動を考慮した計算を可能にする。そして、有限温度の単結晶グラファイトに対して水素原子を打ち込むシミュレーションを行い、原子の熱振動がその飛程に影響する度合いを定量的に調べる。

### 3.4.2 熱振動の取り扱い

飛程の材料温度依存性を調べるため、二体衝突近似シミュレーションにて標的原子の熱振動を扱う方法を考える。熱振動により、原子の位置と運動量は相空間において格子点からずれ、その周囲に分布する。通常、熱振動により標的原子が持つ運動エネルギーは、入射原子と標的原子の衝突エネルギーと比べて十分に小さい。たとえば、材料温度が 300 K である場合、熱振動による原子の平均運動エネルギーは約 0.026 eV である。二体衝突近似シミュレーションは、その計算手法の限界から、低エネルギー散乱に適用できず、打ち込む原子の入射エネルギーが数 eV より高い場合を想定している。したがって、二体衝突近似シミュレーションでは、熱振動にともなう運動量の変位を無視しても、その適用範囲に影響はない。そこで、標的原子の格子点からの位置の変位のみを考える。図 3.22 に示すように、格子点から原子位置を  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向にそれぞれ  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  だけ変位させる。カ

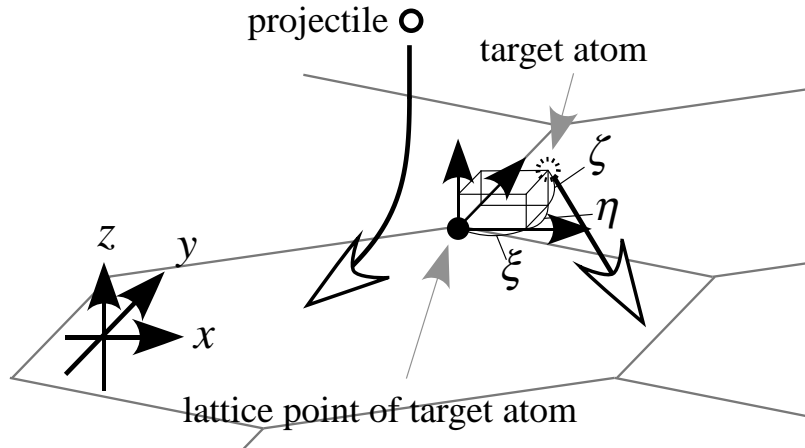


図 3.22 二体衝突近似シミュレーションにおける熱振動の概要.

ノニカル分布に従うように擬似乱数を用いて格子点からの変位量を決定する.

温度  $T$  の熱平衡状態にある系では, あるエネルギー準位  $E$  に系が存在する確率  $P$  は Boltzmann 因子によって次のように記述される.

$$P \propto e^{-\beta E}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (3.87)$$

ここで,  $k_B$  は Boltzmann 定数である. 簡単のために, 熱振動を調和振動子で近似する. 連成振動を考えた場合の結晶格子の熱振動の分布は付録 F で導いたが, 系の自由度の大きさに依存した煩雑な計算が必要になるため, 本節の計算では, 独立した調和振動子で熱振動を近似することを考える. ただし, グラフェンを扱う場合, その形状の平面性から連成振動を考慮した計算が必要になる. そこで, グラフェンを構成する原子の熱振動については, 3.4.2.2 項で別途取り扱う.

系内のすべての原子をそれぞれ独立した調和振動子と考え,  $E = \mathbf{p}^2/(2m) + k_x \xi^2/2 + k_y \eta^2/2 + k_z \zeta^2/2$  のエネルギーで独立に振動していると考え. ここで,  $k_x, k_y, k_z$  は, ばね定数である.  $\xi, \eta, \zeta$  は, 格子点からの  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -方向の変位を表す. また, 原子の質量を  $m$ , 原子の運動量を  $\mathbf{p}$  とした. 上述したとおり速度空間を無視する. 実空間における各原子の格子点からの変位の確率密度関数  $f(\xi, \eta, \zeta)$  は次のように記述できる.

$$f(\xi, \eta, \zeta) = \sqrt{\frac{k_x k_y k_z \beta^3}{8\pi^3}} e^{-\beta(k_x \xi^2 + k_y \eta^2 + k_z \zeta^2)/2}, \quad (3.88)$$

ここで, 係数は,  $f(\xi, \eta, \zeta)$  を  $\xi, \eta, \zeta$  について積分したときに 1 になるように決定した. 一次元の確率密度関数  $f_x(\xi), f_y(\eta), f_z(\zeta)$  は, 残りの二つの次元について式 (3.88) を積

表 3.2 炭素 - 水素系における異なる結合配位のばね定数. 括弧内の数字は格子点から  $\pm 0.05 \text{ \AA}$  の範囲におけるフィッティングの相関係数を表す.

結合配位	原子種	$k_x$ [eV/Å <sup>2</sup> ]	$k_y$ [eV/Å <sup>2</sup> ]	$k_z$ [eV/Å <sup>2</sup> ]
sp <sup>3</sup>	carbon	63.6 (100.0%)	63.5 (99.9%)	35.2 (99.8%)
sp <sup>2</sup>	carbon	68.5 (99.9%)	68.2 (99.7%)	10.4 (100.0%)
sp	carbon	163.7 (99.9%)	0.95 (99.9%)	0.95 (99.9%)
1bond-sp <sup>3</sup>	carbon	4.45 (100.0%)	4.40 (99.5%)	23.0 (99.0%)
1bond-sp <sup>2</sup>	carbon	52.6 (98.6%)	4.63 (100.0%)	1.29 (100.0%)
1bond-sp	carbon	66.5 (98.5%)	0.96 (100.0%)	0.96 (100.0%)
1bond-sp <sup>3</sup>	hydrogen	10.1 (100.0%)	10.0 (100.0%)	29.4 (99.2%)
1bond-sp <sup>2</sup>	hydrogen	28.8 (99.3%)	5.84 (99.8%)	1.04 (100.0%)
1bond-sp	hydrogen	24.5 (99.7%)	0.85 (100.0%)	0.85 (100.0%)

分して得られる. たとえば,  $x$ -軸方向の確率密度関数  $f_x(\xi)$  は,

$$f_x(\xi) = \sqrt{\frac{k_x \beta}{2\pi}} e^{-\beta k_x \xi^2 / 2}, \quad (3.89)$$

となる. 他の成分についても同様である. ばね定数  $k_x, k_y, k_z$  は, ポテンシャルエネルギーを格子点周りで展開したときの二次の項の係数である. 本研究では, 格子点周りのポテンシャルエネルギーを二次関数で近似することでばね定数  $k_x, k_y, k_z$  を得る.

### 3.4.2.1 結合配位に応じた炭素および水素原子の熱振動

Brenner ポテンシャルを二次関数に近似することで, 炭素 - 水素系における格子点周りのばね定数を得る. 炭素 - 水素系では, sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> 結合といった結合配位によってポテンシャルエネルギーは異なる. そこで, 異なる結合配位ごとにばね定数  $k_x, k_y, k_z$  を求める. ばね定数を得るときに用いた結合配位を図 3.23 に示す. sp<sup>3</sup> および 1bond-sp<sup>3</sup> の配位においては,  $[0\bar{1}1]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[111]$  方向にそれぞれ  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸をとった. sp<sup>2</sup> および 1bond-sp<sup>2</sup> の配位においては,  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[01\bar{1}0]$ ,  $[0001]$  方向にそれぞれ  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸をとった. sp および 1bond-sp の配位においては, 標的原子との結合 (隣接原子を結ぶ直線) に平行な向きに  $x$ -軸を, それと垂直な方向に  $y$ -軸および  $z$ -軸をとった. 図 3.23 において, 白い矢印で示している原子を格子点周りに  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向に移動させて各方向のポテンシャルエネルギーを得る. そして, 得た三軸方向の一次元ポテンシャルエネルギーの図に一次元二次関数  $k_x \xi^2 / 2$ ,  $k_y \eta^2 / 2$ ,  $k_z \zeta^2 / 2$  をフィッティングし, ばね定数を計算する. 格子点から  $\pm 0.05 \text{ \AA}$  の範囲で調和近似を行う. このようにして得た炭素 - 水素系のばね定

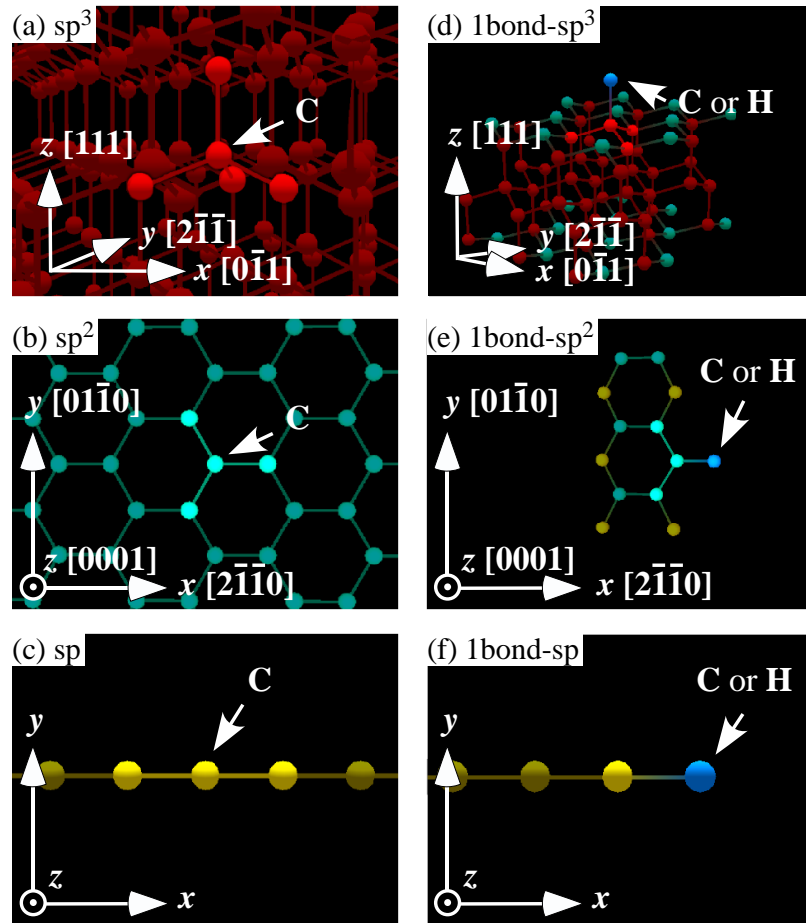


図 3.23 (a) $sp^3$ , (b) $sp^2$ , (c) $sp$ , (d) $1bond-sp^3$ , (e) $1bond-sp^2$ , (f) $1bond-sp$  の結合配位のばね定数を得るために設定した原子配位. 黄色, 緑色, 赤色の原子はそれぞれ  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  炭素原子を表す. 青色の原子は一つの結合を有する炭素または水素原子を表す.

数を異なる結合配位ごとに表 3.2 に示す.

$1bond-sp^3$  の配位におけるポテンシャルエネルギーと一次元二次関数を図 3.24 に示す. 表 3.2 に示すとおり,  $\pm 0.05 \text{ \AA}$  の範囲で相関係数は 99% 以上である. しかし, 二次関数はポテンシャルエネルギーと  $\pm 0.05 \text{ \AA}$  の範囲外では大きくずれる. これは, 非調和項が存在するためである.

Langevin 熱浴を用いた分子動力学シミュレーションを実行することで,  $NVT$  アンサンブルのもとで原子の熱振動を調べる. 図 3.23 に示す配位において, 白い矢印で示している原子以外の原子位置を固定し, 白い矢印で示している原子の動きを追跡する. 白い矢印で示している原子のみが Langevin 熱浴による乱雑力によって振動する. そして, 白い矢印で示している原子の時々刻々変化する位置を記録し, 格子点からの変位の確率密度分

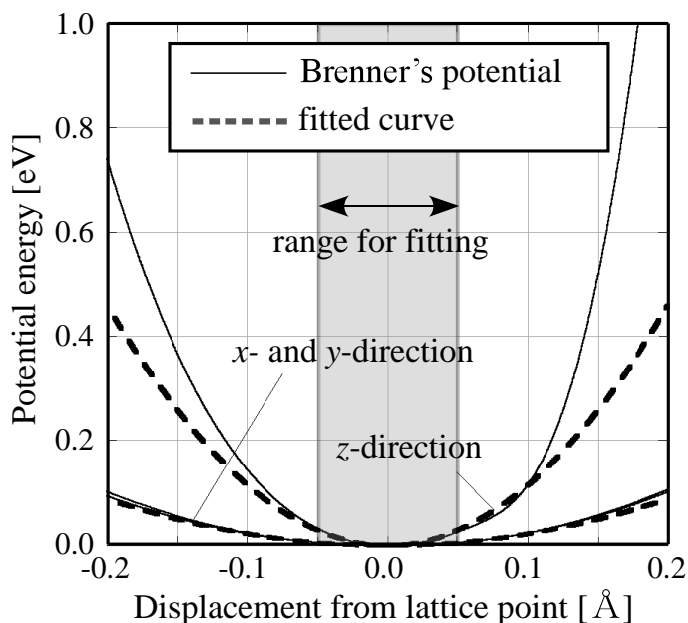


図 3.24 1bond- $sp^3$  の結合配位を持つ炭素原子周辺の  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向のポテンシャルエネルギー. 格子点から  $\pm 0.05$  Å の範囲でフィッティングしたときのグラフを点線で示す.

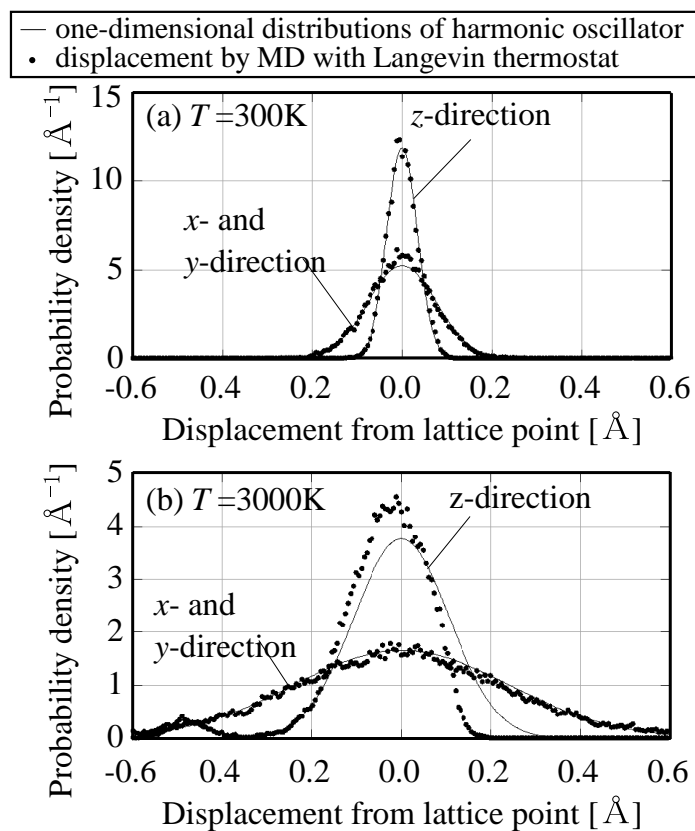


図 3.25 1bond- $sp^3$  の結合配位を持つ炭素原子が, (a)  $T = 300$  K, (b)  $T = 3,000$  K で熱振動する場合の一次元分布関数  $f_x$ ,  $f_y$ ,  $f_z$ . 点によるプロットは, Langevin 熱浴を用いて分子動力学シミュレーションを行った場合の, 炭素原子の格子点からの変位分布を示す.

布を調べる. 1bond-sp<sup>3</sup>(図 3.23 (d)) の配位において, このようにして調べた熱振動による  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向の原子位置の変位分布を  $f_x, f_y, f_z$  とともに図 3.25 に示す. 運動方程式の数値積分には二次のシンプレクティック差分法を用い, 時間ステップは  $5 \times 10^{-17}$  s に設定した. Langevin 熱浴の設定温度は  $T = 300$  K(図 3.25 (a)) および  $3000$  K(図 3.25 (b)) とした. Langevin 熱浴の減衰係数は  $2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  に設定した. 系は, 全原子の運動エネルギーが零の状態から開始し, Langevin 熱浴による乱雑力により各原子に運動エネルギーが徐々に与えられていく. 系内の原子の平均運動エネルギーが設定温度に達し, その状態が十分に安定するまで ( $5 \times 10^{-12}$  s) 待つ. その後, 格子点からの原子位置の変位の測定を開始する. 格子点からの原子位置の変位を測定するために, 測定開始後,  $2 \times 10^7$  ステップの計算を行った. 設定温度が  $T = 300$  K の場合, 分子動力学シミュレーションによる変位分布は, 調和振動子で近似して得た分布とよく一致する. しかし, 設定温度が  $T = 3000$  K の場合, 分子動力学シミュレーションによって得た  $z$ -軸方向の変位分布は, 調和振動子で近似して得た分布と一致しない. これは,  $T = 3000$  K の場合, 原子振動による原子位置の移動範囲がフィッティング範囲を超え, 非調和項を無視できなくなるためである.

#### 3.4.2.2 グラフェンを構成する炭素鎖の熱振動

512 個 ( $x$ -軸方向に 16 格子,  $y$ -軸方向に 8 格子) の炭素原子からなるグラフェンを図 3.26 に示す. 材料温度を  $T = 300$  K に設定し, Langevin 熱浴による  $NVT$  アンサンブルで分子動力学シミュレーションを行った場合の原子位置を緑色の球で, 格子点の位置を赤色の球で表す. グラフェンの場合, その平面性から, 炭素鎖の連成振動により長波長モードの波がたつ. 長波長モードの波は格子点からの原子位置の変位分布に大きく影響する.

512 個の炭素原子からなるグラフェンと 8 個の炭素原子からなるグラフェン ( $x$ -軸方向に 2 格子,  $y$ -軸方向に 1 格子) について,  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向の格子点からの原子位置の変位分布を図 3.27 (a) に示す. 図 3.25 を求めたときと同様の条件下で  $NVT$  アンサンブルの分子動力学シミュレーションを実行することで図 3.27 (a) の分布を得た. ただし,  $x$ -軸および  $y$ -軸方向に周期境界条件を課した. 8 個の炭素原子からなるグラフェンの場合, 格子点からの変位分布は, 調和振動子で近似して得た分布とおおむね一致することを記しておく. 一方, 512 個の炭素原子からなるグラフェンの場合, 格子点からの変位分布は, 調和振動子で近似して得た分布よりも大きな分散を持つ.

$NVT$  アンサンブルの分子動力学シミュレーションを用いて得た格子点からの変位分布において,  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向の分散をそれぞれ  $\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_z^2$  とする. そして, 値  $\beta^{-1}\sigma_x^{-2}, \beta^{-1}\sigma_y^{-2}, \beta^{-1}\sigma_z^{-2}$  を考えると, その次元は  $\text{eV}/\text{\AA}^2$  であり, ばね定数と同じ次

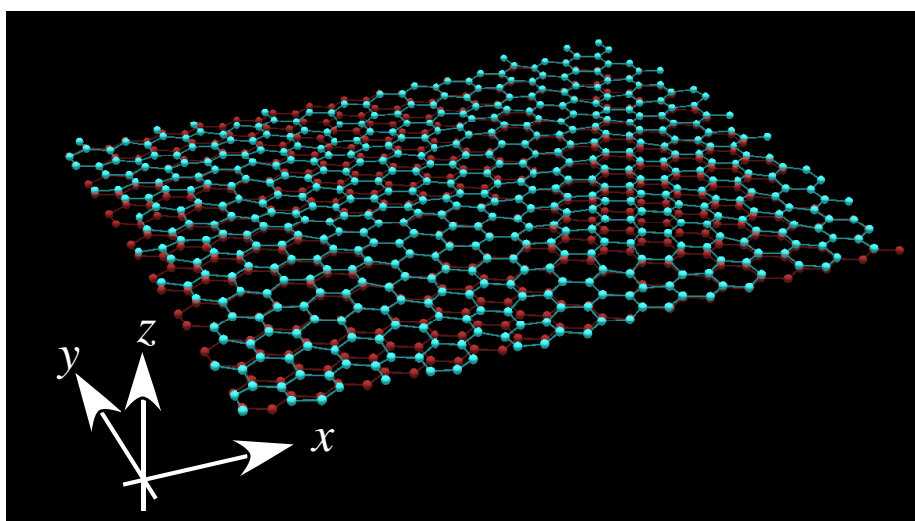


図 3.26  $T = 300 \text{ K}$  の温度で熱振動する 512 個の炭素原子から構成されるグラフェン。赤色の球は格子点を表す。

元となる。ばね定数として  $\beta^{-1}\sigma_x^{-2}, \beta^{-1}\sigma_y^{-2}, \beta^{-1}\sigma_z^{-2}$  を用いれば、調和振動子で近似した場合の一次元の確率密度関数  $f_x(\xi), f_y(\eta), f_z(\zeta)$  の分散は  $\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_z^2$  に一致する。図 3.27 (b) にばね定数に対応する値  $\beta^{-1}\sigma_x^{-2}, \beta^{-1}\sigma_y^{-2}, \beta^{-1}\sigma_z^{-2}$  を示す。8 個, 32 個, 128 個, 512 個の炭素原子からなるグラフェンについて値  $\beta^{-1}\sigma_x^{-2}, \beta^{-1}\sigma_y^{-2}, \beta^{-1}\sigma_z^{-2}$  を調べた。ただし、 $x$ -軸方向の格子数と  $y$ -軸方向の格子数の比が 2 : 1 になるようにとった。2 : 1 にとる場合、 $x$ -軸方向と  $y$ -軸方向の分布はおおむね一致する。 $\beta^{-1}\sigma_x^{-2}, \beta^{-1}\sigma_y^{-2}, \beta^{-1}\sigma_z^{-2}$  は指数関数で近似できる。そこで、フィッティングによって得た指数関数を実線で図 3.27 (b) に示す。この指数関数を用いて  $\beta^{-1}\sigma_x^{-2}, \beta^{-1}\sigma_y^{-2}, \beta^{-1}\sigma_z^{-2}$  を計算し、その値をばね定数  $k_x, k_y, k_z$  として一次元の確率密度関数  $f_x(\xi), f_y(\eta), f_z(\zeta)$  に代入することで、任意の大きさのグラフェンが熱振動するときの各炭素原子の格子点からの変位分布が得られる。

128 個の炭素原子からなるグラフェンに対して Langevin 熱浴を用いた分子動力学シミュレーションを実行し、熱振動させたときの値  $\beta^{-1}\sigma^{-2}$  の材料温度依存性のグラフを図 3.28 に示す。 $\beta$  および  $\sigma$  は材料温度に強く依存する量である。しかし、図からわかるように、値  $\beta^{-1}\sigma^{-2}$  は比較的緩やかに材料温度に依存するため、おおむね一定値とみなせる。そこで、グラフェンを構成する炭素原子の変位分布を計算するとき、温度依存性を無視して  $T = 300 \text{ K}$  の値を用いる。

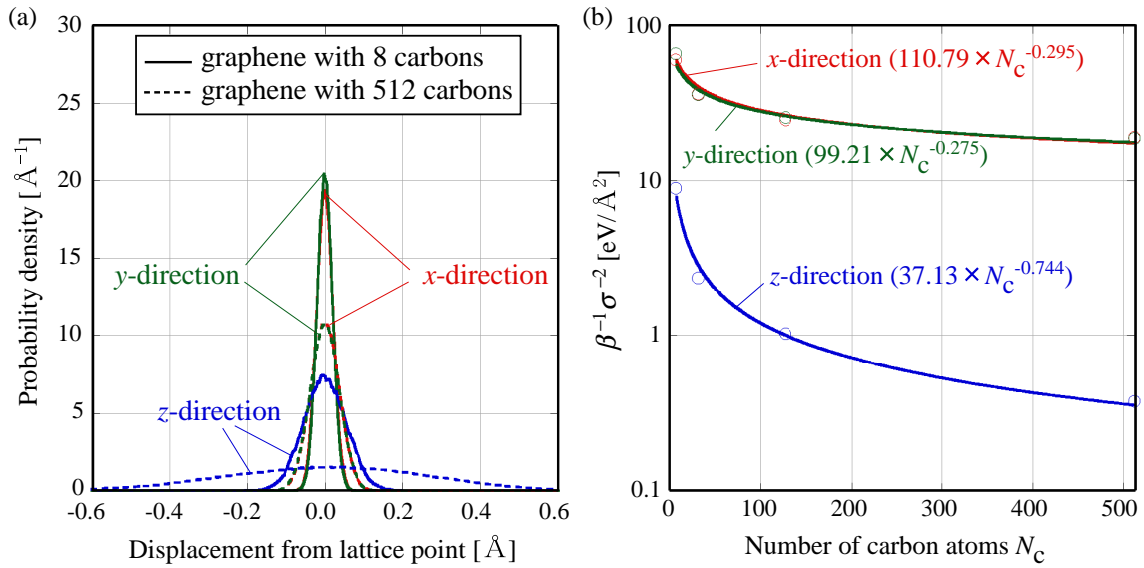


図 3.27 (a) Langevin 熱浴を用いて設定温度  $T = 300$  K として分子動力学シミュレーションを行った場合のグラフェンを構成する炭素原子の格子点からの変位分布. (b) 調和振動子のばね定数に対応する値  $\beta^{-1}\sigma^{-2}$  の原子数依存性. ただし,  $\sigma$  は, Langevin 熱浴を用いて設定温度  $T = 300$  K として分子動力学シミュレーションを行うことで得た炭素原子の格子点からの変位分布の標準偏差を表す.

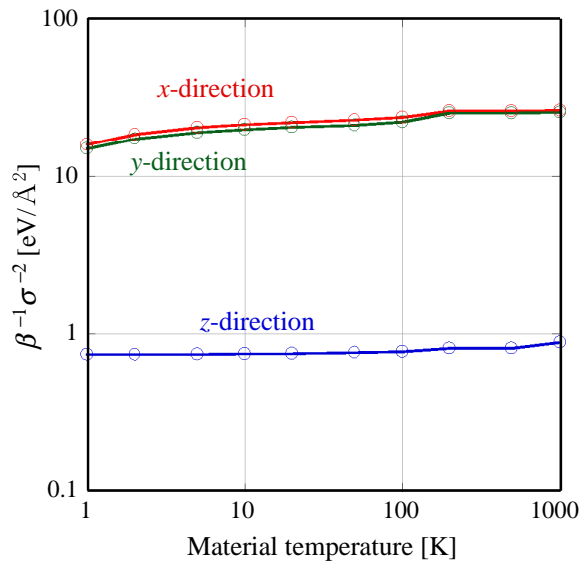


図 3.28 値  $\beta^{-1}\sigma^{-2}$  の材料温度依存性. 128 個の炭素原子からなるグラフェンの場合.



### 3.4.3 シミュレーションモデル

本節で議論した熱振動モデルを ACVT コードに実装し、有限温度で熱振動する AB 積層構造の単結晶グラファイトに水素原子を照射する二体衝突近似シミュレーションを行う。(0001) 面に水素原子を打ち込むシミュレーションおよび (10 $\bar{1}$ 0) 面 (armchair 端) に水素原子を打ち込むシミュレーションを行う。入射面に垂直な方向に  $z$ -軸をとり、 $z$ -軸に垂直な二方向を  $x$ -軸および  $y$ -軸とする。入射面が (0001) 面の場合、[10 $\bar{1}$ 0] 方向が  $x$ -軸、[0 $\bar{1}$ 00] 方向が  $y$ -軸となる。入射面が (10 $\bar{1}$ 0) 面の場合、[0001] 方向が  $x$ -軸、[0 $\bar{1}$ 00] 方向が  $y$ -軸となる。入射面が (0001) 面の場合、標的材料の大きさは、 $x$ -軸方向に 50 Å,  $y$ -軸方向に 43 Å,  $z$ -軸方向に 1005 Å とする。入射面が (10 $\bar{1}$ 0) 面の場合、標的材料の大きさは、 $x$ -軸方向に 40 Å,  $y$ -軸方向に 35 Å,  $z$ -軸方向に 4008 Å とする。 $x$ -軸および  $y$ -軸方向には周期境界条件を課する。打ち込む水素原子の  $x$ -座標および  $y$ -座標は一様乱数を用いて無作為に設定する。水素原子の入射エネルギーは 1 keV とする。

ACVT コードが入射原子と標的原子の二体衝突を計算するとき、熱振動を考慮して、原子位置から標的原子の位置を一時的にずらす。変位の大きさ  $\xi, \eta, \zeta$  は、 $f(\xi, \eta, \zeta)$  の分布に従うように乱数を用いて決定する。 $f(\xi, \eta, \zeta)$  のばね定数は、標的原子の結合配位により決める。 $sp^3, sp, 1bond-sp^3, 1bond-sp^2, 1bond-sp$  の結合配位の場合は、表 3.2 の値をばね定数として用いる。 $sp^2$  結合の場合は、表 3.2 の値を用いる代わりに、図 3.27 (b) に示す指数関数を用いてばね定数を決定する。入射面が (10 $\bar{1}$ 0) 面の場合、一枚のグラフェンは、 $x$ -軸方向に 20 格子分、 $y$ -軸方向に 10 格子分であり、800 個の炭素原子からなる。そこで、 $sp^2$  結合のばね定数を決める指数関数の引数は  $N_c = 800$  とした。また、入射面が (10 $\bar{1}$ 0) 面の場合も、入射面が (10 $\bar{1}$ 0) 面の場合と同じ  $N_c = 800$  のときのばね定数を  $sp^2$  結合の熱振動の計算に用いる。

二通りのシミュレーションを行う。一つ目は、3.2 節と同様に、入射極角  $\theta$  をパラメータとして (0001) 面および (10 $\bar{1}$ 0) 面への水素原子入射を行い、平均侵入長の入射極角  $\theta$  依存性を調べる “independent” シミュレーションである。一つのパラメータにつき、10,000 回の試行を行う。そして、材料温度  $T$  を変え、入射極角依存性が材料温度によってどのように変化するかを調べる。二つ目は、“cumulative” シミュレーションを用いて、(0001) 面に水素原子を打ち込むシミュレーションである。“cumulative” シミュレーションを実行することで、材料構造が変化していく時間発展を調べることが可能になる。一方、“independent” シミュレーションでは、常に同じ構造の材料に水素原子を打ち込むことになり、特定の標的材料構造における侵入長の確率密度分布などの統計量を調べることが可能である。そこで、まず、材料温度  $T$  をパラメータとして、それぞれの材料温度  $T$  ごとに 5,000 個の水素原子を単結晶グラファイトに入射エネルギー 1 keV で打ち込む

“cumulative”シミュレーションを実行する．このシミュレーションにより，水素照射による材料構造の時間発展が得られる．100 個，500 個，1,000 個，5,000 個の水素原子を打ち込んだ時点における四セットの標的材料の構造を取り出す．材料温度  $T$  は 0 K, 1 K, 2 K, 5 K, 10 K, 100 K, 1,000 K のいずれかであるから  $7 \times 4 = 28$  個の標的材料の構造が得られる．この四セットの標的材料を入射水素原子の数  $N$  を用いて識別する．たとえば， $N = 500$  の場合，500 個の水素原子を打ち込んだ後の標的材料の構造を意味する．次に，“cumulative”シミュレーションにより得た  $(N, T)$  をパラメータとする 28 個の標的材料の構造に対して，水素原子を 1 keV で打ち込む “independent”シミュレーションを行う．28 個の各標的材料の構造ごとに 100,000 回の試行を行い， $(N, T)$  をパラメータとしたときの侵入長の確率密度分布を調べる．

#### 3.4.4 結果と考察

まず，(0001) 面に水素原子を打ち込む場合について，様々な材料温度に対する平均侵入長の入射極角  $\theta$  依存性を図 3.29 (a) に示す．入射方位角は， $\phi = 0^\circ$  ( $x$ - $z$  面) に固定した．材料温度が異なること以外は図 3.12 と同じ条件におけるシミュレーション結果である．標的材料をアモルファス炭素 (0 K) とした場合の結果を点線で合わせて示している．3.2 節で議論したとおり，(0001) 面に水素原子を打ち込む場合， $\theta = 0^\circ$  および  $20.5^\circ$  のときに，チャネリングにより水素原子は材料深部まで到達する．しかし，材料温度  $T$  が高くなるに従い，チャネリングにともなう極大が小さくなり，アモルファス炭素の場合に近づくことがわかる．この原因は，標的原子が熱振動することで，チャネリング経路を通過している入射水素原子に標的原子が衝突し，入射水素原子がチャネリング経路からはじき出されるためである．特に， $\theta = 0^\circ$  の極大は， $T = 10$  K 程度の比較的低温でも，熱振動の効果が顕著に現れている．一方， $\theta = 20.5^\circ$  の極大は， $\theta = 0^\circ$  に比べて熱振動の効果が比較的高温でも現れにくい．図 3.30 (a) に， $\theta = 0^\circ$  で入射する水素原子のチャネリング経路を，図 3.30 (b) に， $\theta = 20.5^\circ$  で入射する水素原子のチャネリング経路を示す．図からわかるとおり，チャネリング可能な面積 (図 3.30 斜線部) が  $\theta = 0^\circ$  の場合より  $\theta = 20.5^\circ$  の場合の方が広いことがわかる．ゆえに， $\theta = 20.5^\circ$  の場合，標的原子の熱振動により軌道が乱されても，チャネリング経路を逸脱する可能性が  $\theta = 0^\circ$  の場合より低い．よって， $\theta = 20.5^\circ$  で入射する水素原子の侵入長は， $\theta = 0^\circ$  で入射する水素原子よりも熱振動の影響を受けにくい．

次に，入射面が  $(10\bar{1}0)$  面の場合について，様々な材料温度に対する平均侵入長の入射極角  $\theta$  依存性を図 3.29 (b) に示す．材料温度が異なること以外は図 3.15 と同じ条件におけるシミュレーション結果である． $(10\bar{1}0)$  面の場合， $\theta = 0^\circ$  付近で入射した水素原子

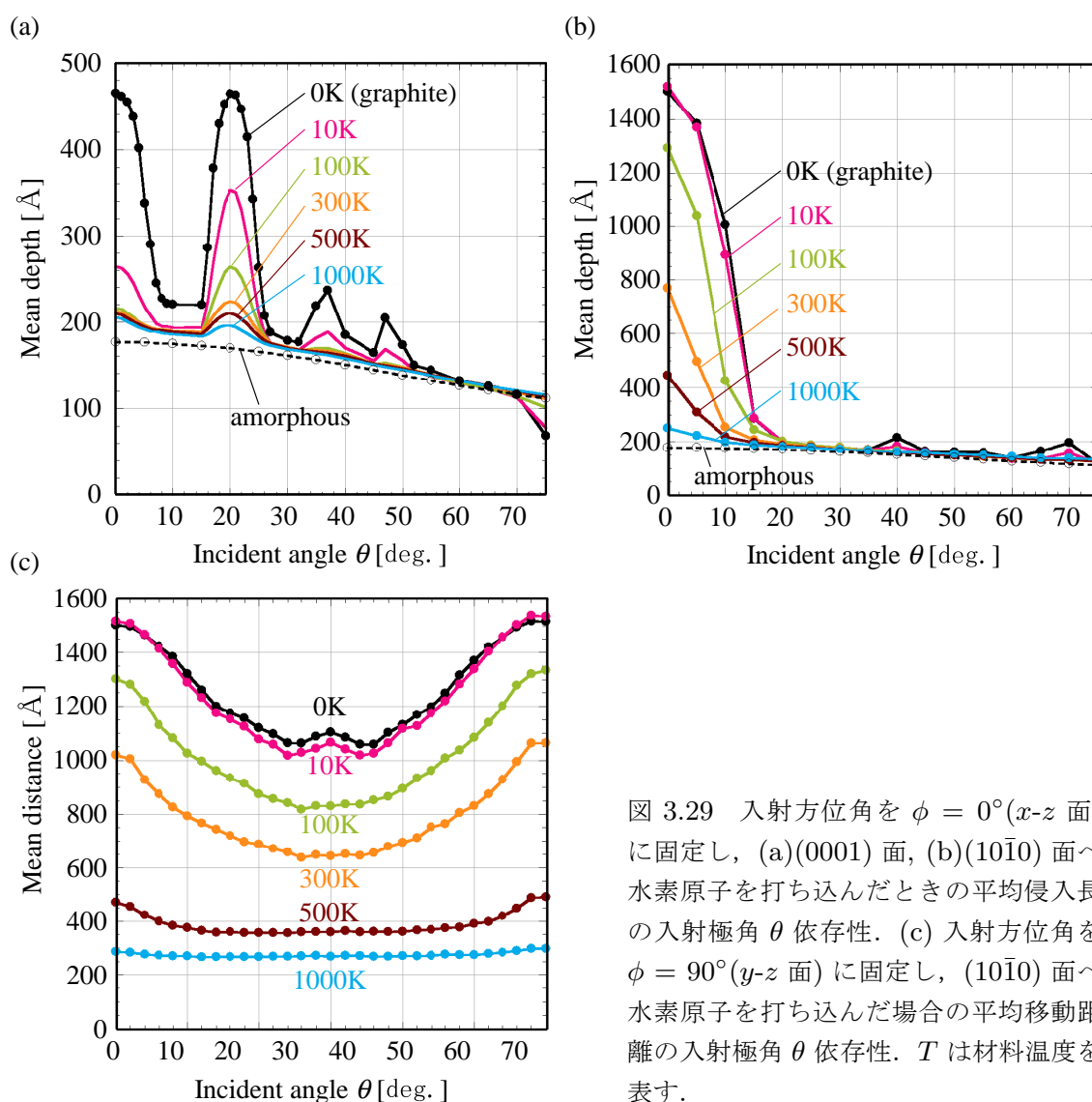


図 3.29 入射方位角を  $\phi = 0^\circ$  ( $x$ - $z$  面) に固定し, (a)(0001) 面, (b)(10 $\bar{1}$ 0) 面へ水素原子を打ち込んだときの平均侵入長の入射極角  $\theta$  依存性. (c) 入射方位角を  $\phi = 90^\circ$  ( $y$ - $z$  面) に固定し, (10 $\bar{1}$ 0) 面へ水素原子を打ち込んだ場合の平均移動距離の入射極角  $\theta$  依存性.  $T$  は材料温度を表す.

は, グラフェン層間に捕捉され, 材料深部まで到達する. (10 $\bar{1}$ 0) 面に入射した場合の極大は, (0001) 面に入射した場合の  $\theta = 20.5^\circ$  のときの極大よりもさらに熱振動の効果が現れにくい. この原因は, 図 3.30 (c) をみれば明らかなように, (0001) 面に打ち込まれた場合のチャネリング経路に比べて, グラフェン層間を移動する経路の面積 (図 3.30 (c) 斜線部) が広いからである.  $\theta = 0^\circ$  のとき, 標的材料が室温程度 ( $T = 300$  K) であっても, アモルファス炭素に入射する場合の約四倍の平均侵入長となる. さらに温度が上がり,  $T = 500$  K のときでも, アモルファス炭素に入射する場合の二倍以上の侵入長となる. 入射方位角を  $\phi = 90^\circ$  に固定し, 入射水素原子の飛程の入射極角  $\theta$  依存性を調べた結果を図 3.29 (c) 示す. 材料温度が異なること以外は図 3.16 と同じ条件におけるシミュ

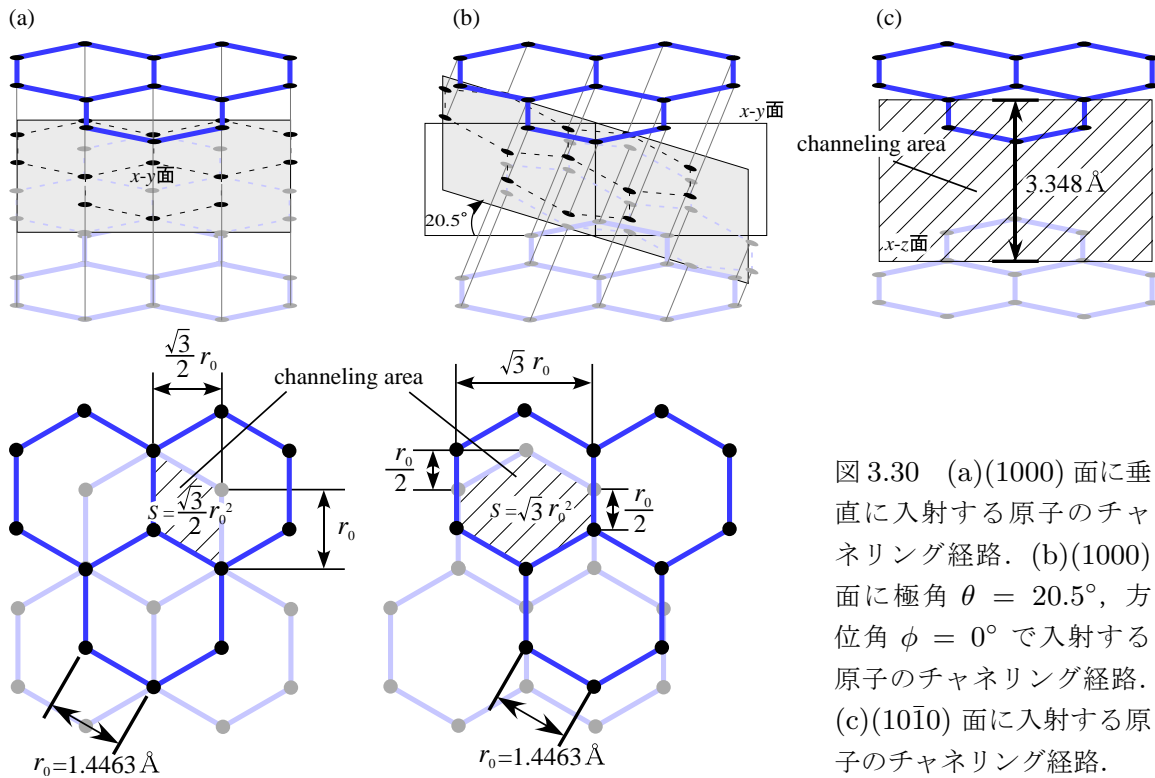


図 3.30 (a)(1000)面に垂直に入射する原子のチャネリング経路. (b)(1000)面に極角  $\theta = 20.5^\circ$ , 方位角  $\phi = 0^\circ$  で入射する原子のチャネリング経路. (c)(10 $\bar{1}$ 0)面に入射する原子のチャネリング経路.

レーション結果である. 図 3.29 (c) は, 平均侵入長ではなく, 移動距離 (入射点と停止点の距離) の平均値を示していることに注意する. 3.2 節でも調べたとおり, 材料温度が低いとき, グラフェン層間を移動する水素原子は, 進行方向によって移動距離が異なる. しかし, 材料温度が高くなると, 進行方向による移動距離に差は徐々に小さくなる.

グラフェン層間を水素原子が移動する現象は, 核融合炉ダイバータ板の通常の運転条件でも十分に起こりえると考えられる. 核融合発電装置のダイバータ板の温度は, はじめは室温程度であるが, プラズマ点火と同時に表面温度は上昇する. 実験条件にも依存するが, プラズマ点火後, 300 秒程度で 600 K 程度まで材料表面温度は上昇し, さらに, 条件によっては, 1000 K 近くまで達することもある. ダイバータ板は, 急激な温度変化にさらされるため, 水素原子がグラフェン層間を容易に移動できる状態から, 熱振動によって阻害されて層間を移動できなくなる状態へと動的に変化すると考えられる. したがって, ダイバータ板表面温度が低いときには, 水素原子がグラフェン層間を容易に移動でき, 材料の結晶構造が水素蓄積過程に大きく影響する. 温度が上昇するに従って, 熱振動によって阻害されるため, 入射した水素原子は層間を移動できなくなり, 水素蓄積過程への結晶構造の影響は徐々に小さくなっていく. このように, ダイバータ板への水素蓄積過程は, ダイバータ温度により動的に変化すると考えられる. また, ダイバータ板に蓄積した水素

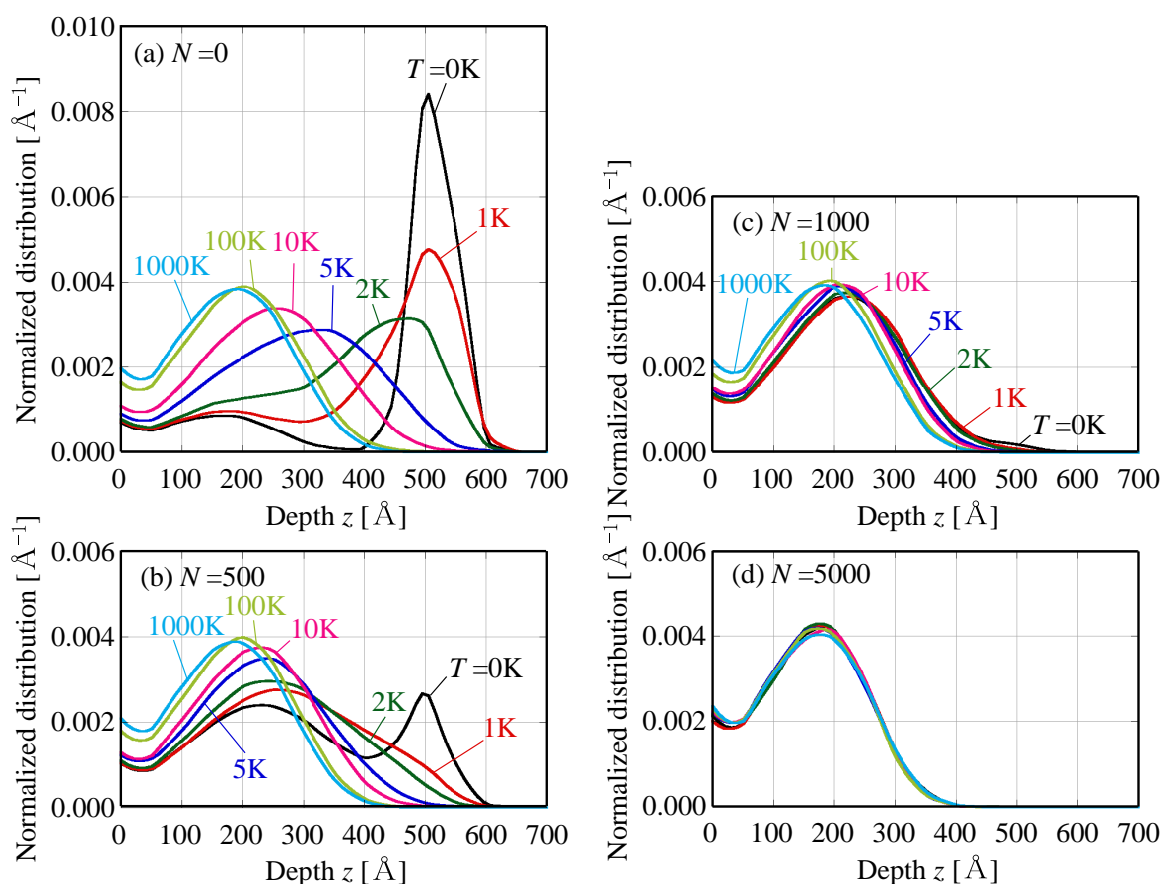


図 3.31 (a)100 発, (b)500 発, (c)1,000 発, (d)5,000 発の水素原子を打ち込んだときの材料構造における, 水素原子の侵入長の確率密度分布.  $T$  は材料温度を表す.

を除去するために, ダイバータ温度を 500 K 程度に昇温 (ベーキング) して放電洗浄することが行われる. この場合には, グラフェン層間を水素原子は移動しやすく, 材料の結晶構造が水素原子の挙動に大きく影響すると考えられる.

次に, “cumulative”シミュレーションを用いて, (0001) 面に対して垂直に水素原子を打ち込むシミュレーションの結果を図 3.31 示す.  $(N, T)$  における正規化した侵入長の確率密度分布を示している.  $N=0$  の場合,  $T=0$  K のときには, チャネリングにより  $z=500$  Å 付近で極大になることが図 3.31 (a) からわかる. そして, 材料温度  $T$  が高くなるに従い, このチャネリングに起因する極大は小さくなり,  $T=5$  K ではチャネリングに起因する極大はみられなくなる.  $N=500$  の場合,  $T=0$  K であっても, チャネリングに起因する極大は  $N=0$  の場合に比べて小さい. この原因は, 標的材料に水素原子を照射することで, 材料の結晶構造が壊れて徐々にアモルファス化が進む結果, チャネリング経路が失われるためである.  $N=5000$  の場合, 材料温度依存性が完全に失われる. 5000

個の水素原子を照射した後の材料構造においては、標的原子の熱振動は侵入長に影響しない。そして、そのときの確率密度分布は  $N = 0$  の場合における  $T = 1000$  K の分布に近い。すなわち、(0001) 面に対して垂直に打ち込まれた水素原子にとって、 $T = 1,000$  K のときの材料構造の乱雑さは、5,000 個の水素原子を打ち込んだときの材料構造の乱雑さと同程度だと考えられる。

### 3.4.5 二体衝突近似シミュレーションの結果の信頼性に関する補足

3.2 節, 3.3 節, 3.4 節にて、二体衝突近似シミュレーションを用いて水素原子の侵入長および標的材料の照射損傷を評価した。本項では、二体衝突近似シミュレーションによって得た結果の信頼性について考える。

まず、“independent”シミュレーションを用いて計算した入射水素原子の侵入長に関して、その信頼性を考える。200 eV 以上の入射エネルギーの場合、図 3.11 に示した実験結果と照らし合わせてみても、精度よく侵入長を計算できていると考えられる。材料の結晶構造に起因するチャネリングや、熱振動に起因するデチャネリングについても正しく計算できている。第 4 章で述べるが、炭素 - 水素系において二体衝突近似が精度よく成り立つのは、材料中を移動する原子の運動エネルギーが 200 eV より大きい場合である。水素原子が有する運動エネルギーが 200 eV 以下になると、徐々に二体衝突近似が成り立たなくなる。運動エネルギーが数十 eV 程度のときの水素原子の運動は、二体衝突近似シミュレーションでは正しく計算できない。しかし、数十 eV 程度まで運動エネルギーが低下した後水素原子が移動する距離は、二体衝突近似が成り立つ高エネルギー域での水素原子の移動距離に比して十分短い。よって、侵入長への低エネルギー域の運動の寄与は無視できる。

次に、“cumulative”シミュレーションを用いて 3.4 節で計算した照射損傷に関してその信頼性を考える。水素原子の照射により標的材料の結晶構造が壊れてアモルファス化するためチャネリングが抑えられるという結果は、定性的には正しいと考えられる。しかし、定量的には信頼性は低い。なぜなら、格子欠陥が生じたり材料内部に水素原子が蓄積するといった標的材料の構造の変化には、原子間の化学反応などの化学的な現象が大きく影響すると考えられるためである。低エネルギー域を正しく計算できない二体衝突近似シミュレーションでは、その計算精度に限界がある。4.4 節にて、低エネルギー域を分子動力学シミュレーションを用いて解くことで、より信頼性の高い計算を行う。

### 3.4.6 まとめ

二体衝突を計算するたびに標的原子の位置を熱振動の分布に従って格子点からずらすように二体衝突近似シミュレーションコード ACVT を改良した。そして、単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むときに、標的原子の熱振動がチャネリングにどれほど影響するのかを定量的に調べた。原子の熱振動を調和近似し、標的原子の格子点からの変位をカノニカル分布になるように擬似乱数を用いて変位量を決定する。調和振動子のばね定数は、Brenner ポテンシャルを二次関数に近似して得た。さらに、グラフェンの場合には、その平面性に起因する炭素鎖の連成振動を、独立した調和振動子で近似できない。そこで、NVT アンサンブルのもとでグラフェンを熱振動させる分子動力学シミュレーションを行い、グラフェンを構成する炭素原子の格子点からの変位分布を調べた。

熱振動を考慮した二体衝突近似シミュレーションを行った結果、(0001) 面に打ち込む場合、標的材料温度が 5 K 程度の低温でもデチャネリングにより侵入長は短くなることがわかった。核融合炉で用いる通常のダイバータ温度では、(0001) 面に入射した水素原子のチャネリングは無視できる。また、(10 $\bar{1}$ 0) 面に入射した水素原子は、室温程度 (300 K) でもグラフェン層間を移動できることがわかった。しかし、材料温度が 1000 K 程度になると、熱振動する標的原子により、グラフェン層間を水素原子は移動しにくくなる。ダイバータ板の表面温度は、核融合炉運転中、室温程度から 1000 K 程度まで変化する。よって、ダイバータ板への水素原子蓄積過程は、ダイバータ板の表面温度の変化とともに動的に変化する。さらに、水素原子の照射により標的材料の構造がアモルファス化した後は、材料温度の違いは侵入長に影響しないという結果を得た。





## 第4章

# ハイブリッドシミュレーションを用いた プラズマ - 材料相互作用の解明

### 4.1 ハイブリッドシミュレーションコードの開発

#### 4.1.1 ハイブリッドシミュレーションの必要性

第2章で紹介したとおり、ボンドオーダーポテンシャルを用いた古典分子動力学シミュレーションは、材料研究において有力な手法の一つである。しかしながら、分子動力学シミュレーションによって得られる素過程に関する知見は、ナノメートルスケールの物理現象を説明できる一方で、マクロスコピックな物理現象との間には、大きな空間的・時間的スケールの隔りがある。分子動力学シミュレーションによって得た知見を実際に炉設計に役立てるためには、原子スケールの知見をマクロスケールへと組み上げる必要がある。そこで、第3章では、二体衝突近似シミュレーションを用いて、サブマイクロメートルスケールの材料を扱うシミュレーションを行った。しかしながら、二体衝突近似シミュレーションでは、低エネルギー散乱の信頼性が損なわれてしまう。分子動力学シミュレーションおよび二体衝突近似シミュレーションが有効なエネルギー範囲と系の大きさを表4.1にまとめる。

表 4.1 分子動力学シミュレーションおよび二体衝突近似シミュレーションの比較.

	分子動力学シミュレーション	二体衝突近似シミュレーション
有効エネルギー範囲	低エネルギー域 ( $\leq 200$ eV)	高エネルギー域 ( $> 200$ eV)
計算可能な系のサイズ	ナノメートル	サブマイクロメートル

まず、二体衝突近似シミュレーションが高エネルギー域の計算に適する理由を説明する。ある原子が他の原子に衝突して散乱することを考える。衝突エネルギーが高いときには、衝突時間は短くなる。この場合、周辺原子からの力積は、衝突相手の原子から受ける力積に比べて小さいため、無視できる。ゆえに、高エネルギー散乱は、二体衝突近似シミュレーションを適用できる。さらに、高エネルギー散乱では、電子励起によるエネルギー損失を考える必要がある。二体衝突近似シミュレーションは、電子励起によるエネルギー損失を考慮した計算が可能であるから、高エネルギー域の計算に適する。

二体衝突近似シミュレーションが、低エネルギー域の計算に適さない理由を説明する。衝突エネルギーが低いときには、衝突時間は長くなる。この場合には、周辺原子からの力が、入射原子の運動に大きく影響する。さらに、本研究で用いる Thomas-Fermi ポテンシャルは、高エネルギー域で重要になる原子間の斥力のみを扱うポテンシャルである。ゆえに、二体衝突近似シミュレーションは低エネルギー域の計算には適さない。

分子動力学シミュレーションが低エネルギー域の計算に適する理由を説明する。分子動力学シミュレーションでは、多体ポテンシャルを計算するために、周辺原子からの力を考慮して計算できる。さらに、低エネルギー散乱では、化学反応が原子運動に重要な役割を果たす。ボンドオーダーポテンシャルを用いることで、化学反応を考慮した計算が可能である。ゆえに、分子動力学シミュレーションは低エネルギー域の計算に適する。

分子動力学シミュレーションが高エネルギー域の計算に適用できない理由を説明する。三つの理由がある。一つ目の理由は、分子動力学シミュレーションでは、原子（分子）の運動方程式を差分法で解くということである。ポテンシャル構造に滑らかに沿った運動のシミュレーションを行うためには、より速く動く粒子を取り扱う場合、差分法の一計算ステップの時間間隔を短くする必要がある。このため、同じシミュレーション時間の場合には、低エネルギー粒子を扱う場合と比べて高エネルギー粒子を扱う方が、長い計算時間を必要とする。二つ目は、ボンドオーダーポテンシャルを用いた古典分子動力学シミュレーションでは電子励起による非弾性散乱を扱うことが難しいことである。分子動力学シミュレーションが適用できるのは、原子運動が軌道電子の速度より十分遅く、断熱近似が成り立つ範囲に限られる。三つ目はポテンシャルの適用可能範囲の問題である。本研究で用いる Brenner ポテンシャルは、化学計算のために最適化されたポテンシャルなので、高エネルギー散乱のシミュレーションには適用できない。以上、三つの理由により、分子動力学シミュレーションは高エネルギー域のシミュレーションに適さない。

次に、計算可能な系の大きさについて説明する。分子動力学シミュレーションでは、系内の原子すべての運動を解く。ゆえに、原子数に比例して計算時間が長くなる。さらに、有限のカットオフ長が存在せず、無限遠まで力が及ぶような系では、計算時間は原子数の二乗に比例する。ワークステーションを用いる本研究の計算環境ではナノメートルスケ-

ルの計算が限界である。一方、二体衝突近似シミュレーションでは、入射原子と反跳原子の運動だけを計算する。このとき、周辺原子の運動は解かない。ゆえに、計算時間は、衝突回数に比例し、系全体の原子数によらない。本研究では、サブマイクロメートルスケールの系を扱う。

ダイバータ板は多結晶グラファイトからできており、単結晶グラファイトが集まった構造である。この一つの単結晶グラファイトの大きさは、数十ナノメートルから数十マイクロメートルまで、1,000 倍程度のばらつきがある。このため、ダイバータ板へのトリチウム蓄積挙動などを調べるためには、少なくともサブマイクロメートルスケールの系を扱うことが必要である。さらに、ダイバータプラズマでは、デタッチメントされていない場合、温度は数十 eV 程度になる。周辺プラズマ中のイオンは、Maxwell 速度分布のような幅広いエネルギーを持ち、様々なエネルギーで対向壁に入射する。プラズマ対向材表面に形成されたシースによる加速も加わる。さらに、荷電交換反応により磁力線を振り切って飛来する高エネルギー中性原子も存在する。そのため、分子動力学シミュレーションの限界を超える比較的高いエネルギーを有する中性原子・イオンが入射することが考えられる。そして、ダイバータ板に入射した高エネルギー粒子は、数百ナノメートルの深さまで侵入する。高エネルギー粒子がサブマイクロスケールの材料へ入射する系を、精度良く扱うシミュレーションが重要である。さらに、炭素材料では、プラズマ粒子と炭素原子の化学反応がその相互作用に影響を与える。そこで、分子動力学シミュレーションと二体衝突近似シミュレーションを結合し、エネルギー領域により二つの方法を適宜切り替えることでシミュレーションを行う。原子が大きな運動エネルギーを有するときは二体衝突近似シミュレーションを適用し、原子が減速されて周辺原子からの多体力の寄与が無視できないときには分子動力学シミュレーションを適用する。このようなハイブリッドシミュレーションを用いて、サブマイクロメートルスケールの系を広いエネルギー範囲で計算することを目指す。

上述したとおり、ハイブリッドシミュレーションを行うことで、サブマイクロメートルスケールの標的材料中を移動する原子の運動を広いエネルギー範囲で計算できる。炭素材料への水素原子蓄積過程を計算することに関し、二体衝突近似シミュレーションおよび分子動力学シミュレーションに比べて、ハイブリッドシミュレーションが優れている点を表 4.2 にまとめる。

#### 4.1.2 MPMD(Multiple Program Multiple Data) モデルによるコード連結

図 4.1 に示すように、水素原子を単結晶グラファイトに打ち込む場合を例にして、ハイブリッドシミュレーションの概要を説明する。打ち込む水素原子の入射エネルギーは、閾

表 4.2 二体衝突近似-分子動力学ハイブリッドシミュレーションの優位性.

二体衝突近似シミュレーションと 比めた優位性	分子動力学シミュレーションと 比めた優位性
化学的安定性を考慮した計算が可能. たとえば, 炭素材料に入射した水素原子が, 炭素原子と化学結合して材料中に蓄積する過程の計算や, 標的原子が反跳し他の原子と化学結合する過程の計算が可能.	200 eV 以上のエネルギーを有する水素原子が, 炭素材料に入射するときの侵入過程を計算できる. その結果, 入射した原子の周辺を局所的に分子動力学シミュレーションすることが可能になり, サブマイクロメートルスケールの計算が可能.

値エネルギー  $E_{th}$  よりも高く設定した場合を考える. 打ち込んだ水素の運動エネルギーが閾値エネルギー  $E_{th}$  よりも高エネルギーである間, 水素原子の運動は二体衝突近似シミュレーションを用いて計算する. 打ち込んだ水素原子は, 炭素原子との衝突を繰り返し, 徐々にエネルギーを失って, 最終的に  $E_{th}$  に達する. この瞬間, シミュレーション手法は二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションへと切り替わる. 打ち込んだ水素原子と, その原子位置を中心とする立方領域内に存在する周辺の炭素原子の運動を, 分子動力学シミュレーションによって計算する.

このようなハイブリッドシミュレーションを行うにあたり, 二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションに切り替える閾値エネルギー  $E_{th}$  を適切に設定することが重要である. 閾値エネルギー  $E_{th}$  を決定するため, アモルファス炭素に水素原子を打ち込む分子動力学シミュレーションと二体衝突近似シミュレーションを行い, 打ち込んだ水素原子の反射率を比較した. 図 4.2 にその反射率の入射角度依存性のグラフを示す. 二体衝突近似シミュレーションと分子動力学シミュレーションの結果を比較すると, 入射エネルギーが 30 eV の場合には, 二つのシミュレーションは異なる反射率を示す. 一方, 入射エネルギーが 200 eV の場合には, 二つのシミュレーションはおおむね等しい反射率を与える. すなわち, 運動エネルギーが 200 eV 以上であれば, 原子の運動を二体衝突で近似できる. 200 eV 以下の場合には, 多体相互作用を考慮した分子動力学シミュレーションを行う必要がある. そこで, 二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションに切り替える閾値エネルギー  $E_{th}$  を 200 eV に設定する. 分子動力学シミュレーションでは, 電子励起にともなう非弾性散乱を扱えないという問題がある. 衝

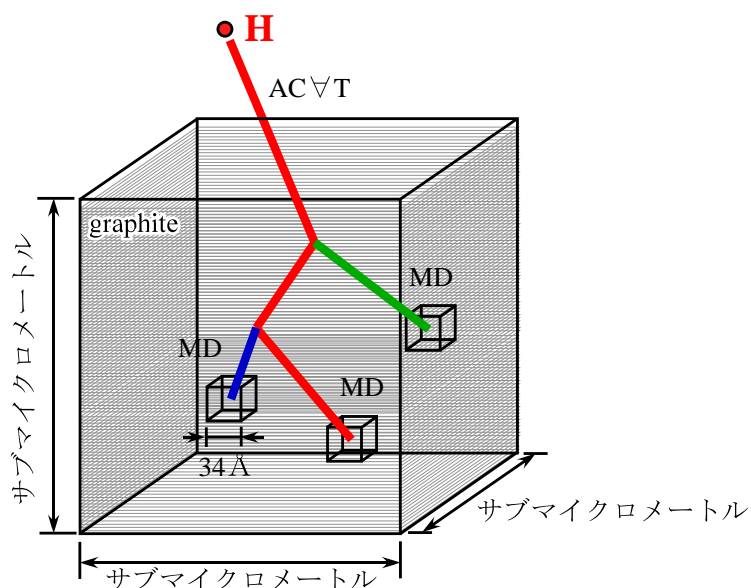


図 4.1 二体衝突近似-分子動力学ハイブリッドシミュレーションの模式図.

突エネルギーが高いほど，電子励起にともなうエネルギー損失は顕著になる．しかしながら，ハイブリッドシミュレーションにおいて，閾値エネルギー  $E_{th} = 200$  eV 以下の原子の運動のみを分子動力学シミュレーションで計算する．このエネルギー範囲では電子励起にともなうエネルギー損失は問題にならない．

分子動力学シミュレーションで用いる Brenner ポテンシャルは，2.1.2 項で説明したとおり，ダイヤモンド，グラファイト，アセチレン，エチレン，C-H 結合などの結合エネルギーを表現するために最適化されている．ゆえに，原子間距離が比較的長く，ポテンシャルエネルギーが低エネルギーのときには，Brenner ポテンシャルは現実の原子間相互作用をうまく表現する．しかしながら，原子間距離が短く，一方の原子が他方の原子の電子軌道内側に入り込むような場合には，Brenner ポテンシャルは現実の原子間相互作用を表現しない．このような高エネルギー域では，二体衝突近似シミュレーションで用いる Thomas-Fermi ポテンシャル (3.1.6 項参照) が，現実の原子間相互作用をうまく表現する．ハイブリッドシミュレーションは，原子の運動エネルギーが 200 eV より高く，衝突の原子間距離が短くなる場合には Thomas-Fermi ポテンシャルを，原子の運動エネルギーが 200 eV より低く，衝突の原子間距離が長くなる場合には Brenner ポテンシャルを用いるから，それぞれが現実をうまく表現する領域で適切なポテンシャル関数を用いることになる．本研究では用いないが，ZBL ポテンシャル [92] と呼ばれる Thomas-Fermi ポテンシャルと同種の Coulomb 遮蔽ポテンシャルに，高エネルギー域で漸近するように Brenner ポテンシャルを修正した研究 [93] もある．

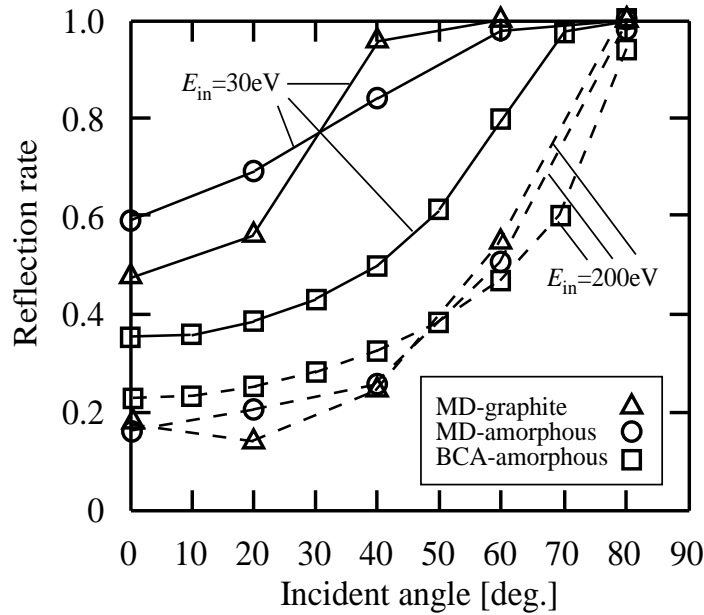


図 4.2 二体衝突近似シミュレーションおよび分子動力学シミュレーションで計算した炭素材への水素原子入射における水素原子反射率.

二体衝突近似シミュレーションの衝突過程では、衝突された炭素原子は  $E_t$  の運動エネルギーを得る。  $E_t$  が結合エネルギー  $E_B$  よりも大きい場合、この炭素原子は、ポテンシャル井戸を抜け出して、反跳原子として材料中を移動する。反跳原子の運動は、入射水素の運動と同じように、まず、二体衝突近似シミュレーションで計算される。そして、閾値エネルギー  $E_{th}$  を下回ったところで分子動力学シミュレーションに切り替わり、反跳原子とその周辺原子の運動が計算される。

上記したようなハイブリッドシミュレーションを MPMD (Multiple Program Multiple Data) モデル [94] で実現する。MPMD モデルとは、複数のプログラム (プロセス) 間で通信を行い、各プロセスが保持する複数のデータを同期しながら計算を進めていくプログラミングモデルである。プロセス間の通信には MPI (Message Passing Interface) ライブラリを用いる。具体的には、ハイブリッドシミュレーションを実現するため、(i) マスタプログラム (Master)、(ii) 二体衝突近似プログラム (ACVT)、(iii) 分子動力学プログラム (MD)、(iv) 領域分割プログラム (Splitter) の四つのプログラムを用意した。各プログラムはメモリ上にロードされて、プロセス間通信を行う。この様子を図 4.3 に示す。マスタプログラム、二体衝突近似プログラム、領域分割プログラムは、それぞれ一つのプロセスとして実行する。それぞれのプロセスを、マスタプロセス、二体衝突近似プロセス、領域分割プロセスと呼ぶ。分子動力学プログラムは、複数のプロセスとして実行する。マスタ

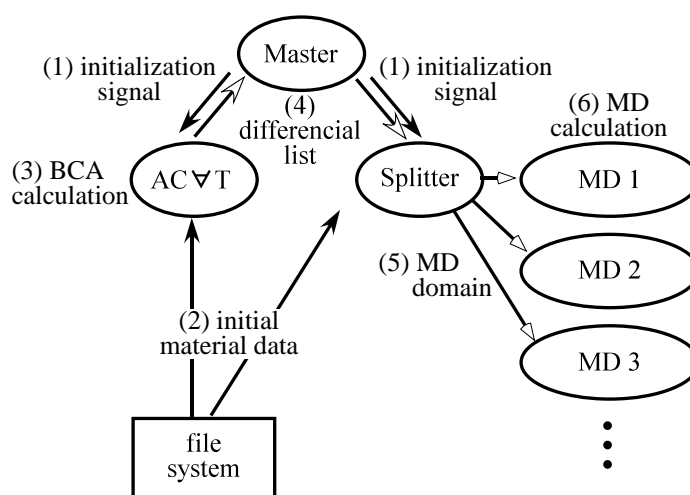


図 4.3 MPMD モデルを用いた二体衝突近似-分子動力学ハイブリッドシミュレーションの概要. 各プロセスとデータフローを示す.

プロセスは、二体衝突近似プロセスと領域分割プロセスの間でデータを同期するために機能する。はじめに、各プロセスの初期化 (図 4.3 (1), (2)) が行われ、二体衝突近似プロセスが実行 (図 4.3 (3)) される。打ち込んだ水素原子とすべての反跳原子の運動エネルギーが  $E_{th}$  よりも小さくなったところで二体衝突近似シミュレーションは終了し、二体衝突近似シミュレーションによって変化したすべての原子位置と運動量の情報が二体衝突近似プロセスからマスタプロセスへと渡される。マスタプロセスは、領域分割プロセスに二体衝突近似シミュレーションが終了したことを通知し、二体衝突近似プロセスから受け取った情報を領域分割プロセスに受け渡す (図 4.3 (4))。領域分割プロセスは、情報を受け取り、その情報を用いて自プロセスが有する原子位置と運動量の情報を更新する。そして、領域分割プロセスは、分子動力学シミュレーションで計算するための立方領域を設定する。各立方領域内のすべての原子の位置と運動量の情報が分子動力学プロセスに受け渡される。一つの立方領域は、一つの分子動力学プロセスに渡される (図 4.3 (5))。各立方領域で重複がない場合には、それぞれの立方領域内の原子の運動を独立に計算することができる。その場合は、複数の分子動力学プロセスを並列に実行することで計算時間を短縮する。分子動力学プロセスにより、分子動力学シミュレーションが実行される (図 4.3 (6))。

領域分割プロセスによって設定される分子動力学計算領域について説明する。計算時間の問題から、二体衝突近似シミュレーションと比べて、分子動力学シミュレーションでは大きな系を計算できない。シミュレーション時間を短縮するために、一辺が  $14 \text{ \AA}$  の立方領域内に位置する原子の運動だけを、分子動力学シミュレーションで計算する。分子動力学計算領域の様子を図 4.4 に示す。一辺が  $14 \text{ \AA}$  の立方領域  $C_I$  内に位置する原子に働く

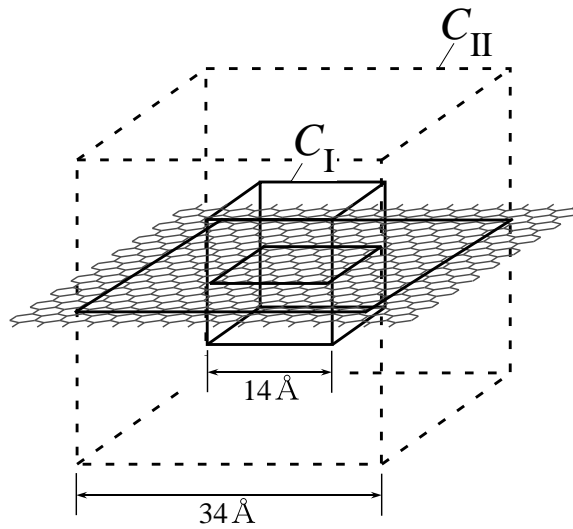


図 4.4 分子動力学計算領域の構造. 分子動力学計算領域は  $C_I$  および  $C_{II}$  の二つの領域に分けられる.  $C_{II}$  内の原子配位を用いて  $C_I$  内の原子運動を解く.

力を計算することを考える. 本シミュレーションで用いる Brenner ポテンシャルの場合, ある炭素原子に働く力は, 二ボンド先までの原子配位の関数である. そのため,  $C_I$  内の原子に働く力を計算するためには,  $C_{II}$  内に位置する全原子の位置情報が必要になる. そこで, 領域分割プロセスが, 材料内の全原子の位置情報から一辺が  $34 \text{ \AA}$  の立方領域を分子動力学計算領域として切り出し, 分子動力学シミュレーションを行う. このとき,  $C_I$  より外側の原子に関してはその運動を解かず, 原子の位置情報のみを利用する.

入射原子または反跳原子が近接した位置にある場合を考える. この場合, 二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションに切り替わる時に, 分子動力学計算領域の間に重複が生じる.  $C_I$  部分に重複がある場合, 一方の分子動力学計算領域に属する原子の位置が, 他方の分子動力学計算領域に属する原子の運動に影響を及ぼす. よって, これらの分子動力学計算領域をそれぞれ独立に解くことができない. そこで,  $C_I$  部分に重複がある分子動力学計算領域を結合し, 一つの分子動力学プロセスによって計算する. 重複する分子動力学計算領域は, 図 4.5 に示すように, 領域分割プロセスによって一つの計算領域に結合される. 領域分割プロセスは, 一辺が  $2 \text{ \AA}$  の長さの立方セルに標的材料を分割する. ここで,  $2 \text{ \AA}$  という長さは, Brenner ポテンシャルのカットオフ長より長くなるように設定した. 図 4.5 では, 一つの領域を 9 個のセルで表現しているが,  $34 \text{ \AA}$  四方の立方領域は, 実際には  $17 \times 17 \times 17$  個のセルから構成される. 領域分割プロセスは, はじめ, すべての  $34 \text{ \AA}$  四方の立方領域に属するすべてのセルに対してフラグを立てる. その後, 分子動力学計算領域の中心のセルのみを, 分子動力学計算領域に属するセルとし



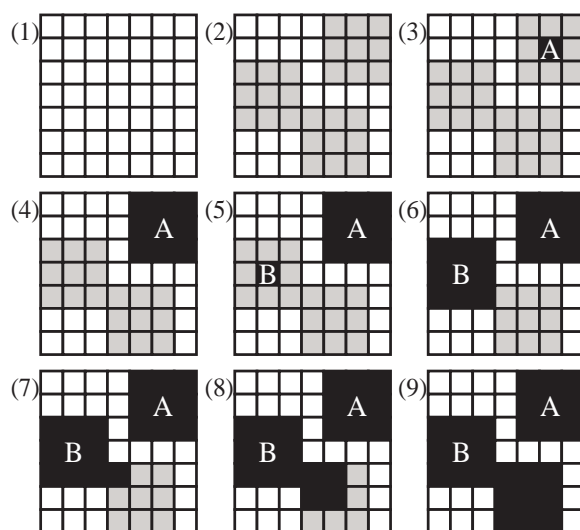


図 4.5 隣接する分子動力学計算領域を結合するためのアルゴリズム。灰色のセルは分子動力学計算領域を表す。黒色のセルは、一つの計算領域として再帰ルーチンにより登録されたセルを表す。

てリストに追加する。この中心のセルを最初のターゲットセルとする。領域分割プロセスは、以下に記述するの再帰ルーチンをターゲットセルに対して実行することで、一つの分子動力学計算領域を設定する。処理 1a：ターゲットセルの隣接セルにフラグが立っている場合、その隣接セルを分子動力学計算領域に属するセルとしてリストに追加し、その隣接セルのフラグを消す。処理 1b：ターゲットセルのすべての隣接セルにフラグが立っていない場合、何もせずに処理を終了する。処理 2：リストに追加したセルを新たなターゲットセルに設定し、このセルに対して処理 1a または処理 1b を再帰的に呼び出す。

## 4.2 接続点におけるエネルギー補正

### 4.2.1 はじめに

二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションを用いることで、分子動力学シミュレーションが得意とする低エネルギー域から、二体衝突近似シミュレーションが可能な高エネルギー域までの広いエネルギー範囲で、シミュレーションが可能になる。ハイブリッドシミュレーションでは、運動する原子の運動エネルギーが閾値エネルギー  $E_{th}$  を下回ったところで、二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションへと手法が切り替わる。このようなハイブリッドシミュレーションを考えると、二体衝突近似シミュレーションと分子動力学シミュレーションの切替点で一つの問題が生じる。その問題は、二体衝突近似シミュレーションは多体相互作用を無視するのに対して、分子動力学シミュレーションは多体相互作用を取り扱うことに起因する。切替点で、分子動力学シミュレーションに切り替えた瞬間、多体相互作用に起因するポテンシャルエネルギーが生じる。発生したポテンシャルエネルギーは、系全体のエネルギー保存を破綻させ、原子運動の不自然な加速を招く。そこで、シミュレーション手法を切り替える直前と直後で、系全体のエネルギーが保存するように工夫する。

本節では、切替点でエネルギー保存を満たすためのエネルギー補正について述べる。まず、エネルギー補正の概要について説明し、その後、アルゴリズムの詳細を説明する。最後に、エネルギー補正を行った場合の例を示し、その動作を検証する。

### 4.2.2 概要

二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションに切り替えるときに必要なエネルギー補正の方法について説明する。二体衝突近似シミュレーションでは、二原子間に生じる二体のポテンシャルエネルギー  $V(r)$  が零であるという条件で、二体衝突後の二原子の運動エネルギーを解く。すなわち、衝突した二原子が、互いに無限遠方に遠ざかっていると考える。一方、分子動力学シミュレーションでは、系を構成する原子の位置の関数として、有限の値を有する多体ポテンシャルエネルギーを取り扱う。

一回の二体衝突近似シミュレーションを行うと、系の初期状態と終状態の原子配置を得る。系の初期状態のポテンシャルエネルギーと、二体衝突近似シミュレーションによって得た終状態のポテンシャルエネルギーを計算することができる。このとき、ポテンシャルエネルギーは、分子動力学シミュレーションで用いる多体ポテンシャルを用いて計算する。たとえば、炭素 - 水素系のシミュレーションの場合には、Brenner ポテンシャルなど

を用いて計算する．このようにして，系の始状態と終状態のポテンシャルエネルギーの差  $\Delta U_{\text{tot}}$  が得られる．二体衝突近似シミュレーションの終状態で，分子動力学シミュレーションに切り替えることを考える．このとき， $\Delta U_{\text{tot}}$  が生じるエネルギーの増分である．そこで，二体衝突近似シミュレーションが終わり，分子動力学シミュレーションを開始する前に，増加したポテンシャルエネルギー  $\Delta U_{\text{tot}}$  を系全体のエネルギーから差し引く．

### 4.2.3 アルゴリズム

#### 4.2.3.1 二体衝突近似シミュレーションによるカスケード過程

標的材料に一つの原子を打ち込むシミュレーションを考える．入射原子は標的原子と二体衝突を繰り返す．その結果，結合エネルギーを超えるエネルギーを得たいくつかの標的原子は反跳する．反跳原子は，他の標的原子と衝突し，別の反跳原子を生む．このように，二体衝突近似シミュレーションは，カスケード過程を計算することになる．この様子を，図 4.6 (a) に示す．

図 4.6 (a) に示すように，二体衝突の過程を複数の衝突セットに分割する．一つの衝突セットが，一つの反跳原子を含むように分割する．衝突セットごとに，二体衝突近似シミュレーションで計算した順に番号を振る．ACVT コードでは，反跳原子が生じたとき，まず，反跳原子の計算が先に行われ，その次に入射原子の計算が行われる．反跳原子が別の反跳原子を生み出した時には，入射原子の計算は，新たに生じた反跳原子および最初の反跳原子の計算が終わった後に実行される．このような順番で割り振られた衝突セットの番号を表す変数として  $s$  を用いる．最初の衝突セットは  $s = 1$ ，最後の衝突セットは  $s = s_f$  と表記する．

一つの衝突セット内には，一つの入射原子と一つの反跳原子が存在する．図 4.6 (b) に示すように， $s$  番目の衝突セット内の入射原子の添え字を  $P(s)$ ，反跳原子の添え字を  $R(s)$  と表記する． $s$  番目の衝突セットについて議論していることが文脈から明らかな場合は， $P(s)$ ， $R(s)$  の変数  $s$  を省略し， $P$ ， $R$  などと記述する．これから先は，他の変数についても同様に省略して記述する． $s$  番目の衝突セット内の，最初の衝突を計算する前の状態を衝突セットの始状態，最後の衝突を計算した後の状態を衝突セットの終状態と呼ぶ． $i$  番目の原子について， $s$  番目の衝突セット内の始状態における運動エネルギーを  $\varepsilon_i(s)$ ，位置を  $\mathbf{r}_i(s)$  と表記する．同様に， $i$  番目の原子について， $s$  番目の衝突セット内の終状態における運動エネルギーを  $\varepsilon'_i(s)$ ，位置を  $\mathbf{r}'_i(s)$  と表記する．系内の全原子数は  $N$  で表す．

図 4.6 (c) に示すように，エネルギー補正をする前と補正後の運動エネルギーを区別するため，補正前の運動エネルギーを  $\varepsilon_i$ ，補正後の運動エネルギーを  $\bar{\varepsilon}_i$  と記述する．最後の衝突セット  $s = s_f$  における補正後の運動エネルギー  $\bar{\varepsilon}_i(s_f)$  が，分子動力学シミュレー

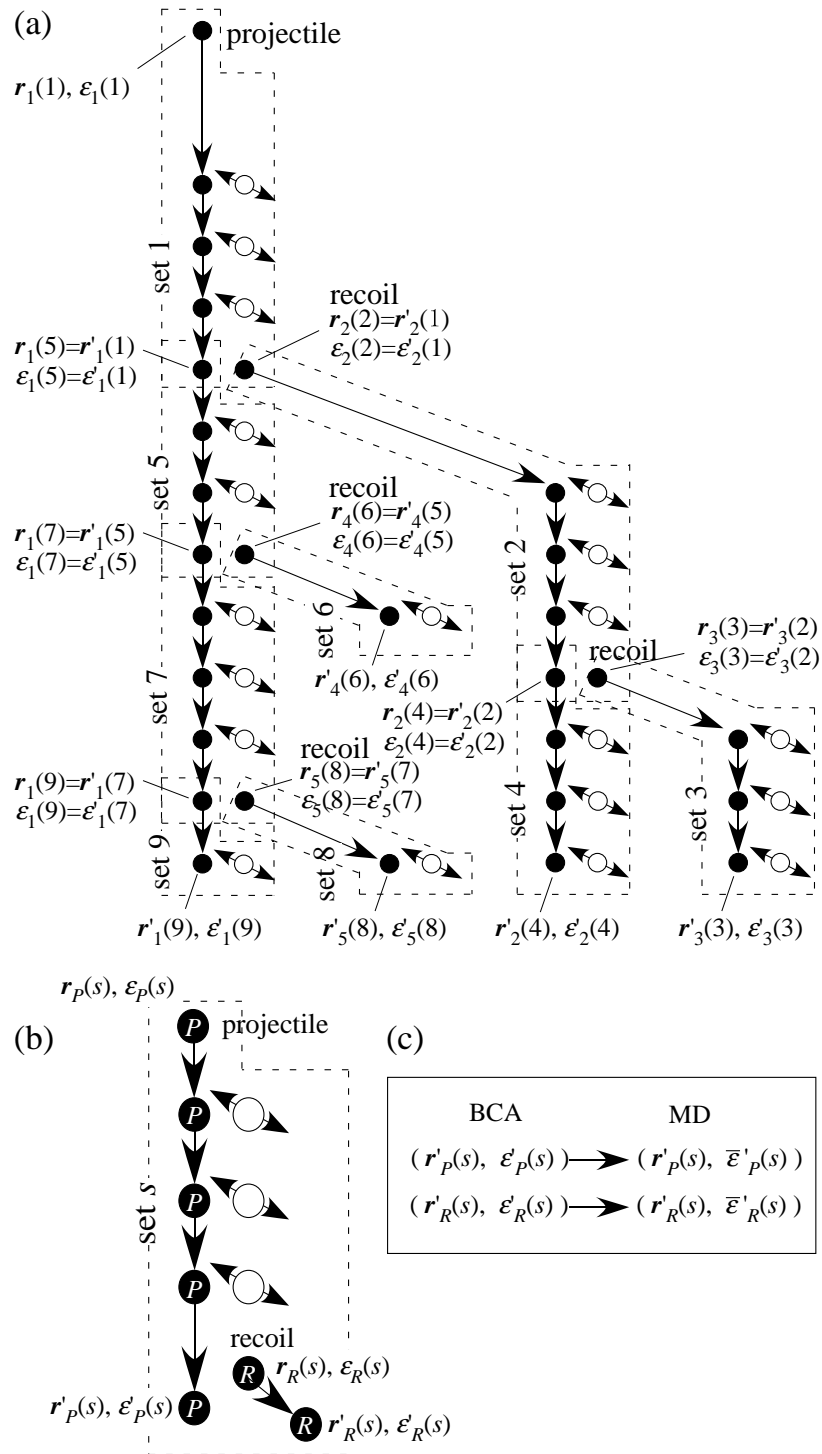


図 4.6 (a) 二体衝突近似シミュレーションのカスケード過程の模式図. 黒色の円は反跳した標的原子を, 白色の円は反跳しなかった標的原子を表す. 点線で囲われた部分は一つの衝突セットを表す. (b)  $s$  番目の衝突セットの拡大図. (c) エネルギー補正の概要. 分子動力学シミュレーションに移行する前に, 二体衝突近似シミュレーションにより計算された運動エネルギーは多体ポテンシャルを考慮した系内で再計算される.

シヨンのために使われる運動エネルギーである。

初期状態では、入射原子のみが運動エネルギー  $\varepsilon_{P(1)}(1)$  を持ち、他のすべての原子の運動エネルギー  $\varepsilon_i(1)$  ( $i \neq P(1)$ ) は零である。さらに、 $\varepsilon_{P(1)}(1)$  を補正した値  $\bar{\varepsilon}_{P(1)}(1)$  は  $\varepsilon_{P(1)}(1)$  に等しいと考えられる。なぜなら、十分遠方から入射原子は飛来し、入射原子と標的材料は初期状態では相互作用していないからである。

#### 4.2.3.2 二体衝突近似シミュレーションと分子動力学シミュレーションの接続

二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションに切り替えるとき、切り替えの前後で系の全エネルギーが保存するように行う。

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon'_i(s_f) - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(1) = \sum_{i=1}^N \bar{\varepsilon}'_i(s_f) - \sum_{i=1}^N \bar{\varepsilon}_i(1) + \Delta U_{\text{tot}}, \quad (4.1)$$

$$\Delta U_{\text{tot}} \stackrel{\text{d}}{=} U(\mathbf{r}'_1(s_f), \mathbf{r}'_2(s_f), \dots, \mathbf{r}'_N(s_f)) - U(\mathbf{r}_1(1), \mathbf{r}_2(1), \dots, \mathbf{r}_N(1)). \quad (4.2)$$

ここで、 $\Delta U_{\text{tot}}$  は、初期状態のポテンシャルエネルギーと、切替点における系の状態のポテンシャルエネルギーの差である。式 (4.1) の左辺は、二体衝突近似シミュレーションで計算する場合の、初期状態の全エネルギーと、切替点における系の状態の全エネルギーの差を表す。右辺は、多体ポテンシャルを考慮して計算する場合の、初期状態の全エネルギーと、切替点における系の状態の全エネルギーの差を表す。 $\bar{\varepsilon}_i(1)$  は  $\varepsilon_i(1)$  に等しい。そこで、 $\bar{\varepsilon}_i(1)$  および  $\varepsilon_i(1)$  を両辺でキャンセルすると、式 (4.1) は、切替点における系の全エネルギーの保存を表す。

標的材料を構成する全原子の初期位置は、 $(\mathbf{r}_1(1), \mathbf{r}_2(1), \dots, \mathbf{r}_N(1))$  である。標的材料に原子が打ち込まれて、二体衝突を繰り返し、反跳原子が生じるたびに標的材料の原子位置は次々と変化する。切替点の直前における原子位置は、最終的に  $(\mathbf{r}'_1(s_f), \mathbf{r}'_2(s_f), \dots, \mathbf{r}'_N(s_f))$  になる。原子位置が、 $(\mathbf{r}_1(1), \mathbf{r}_2(1), \dots, \mathbf{r}_N(1))$  から  $(\mathbf{r}'_1(s_f), \mathbf{r}'_2(s_f), \dots, \mathbf{r}'_N(s_f))$  へ変化することで、ポテンシャルエネルギーは変化する。したがって、初期状態と切替点でのポテンシャルエネルギーの差  $\Delta U_{\text{tot}}$  は、次々に生じる二体衝突の結果として次のように記述できる。

$$\Delta U_{\text{tot}} = \sum_s \Delta U(s), \quad (4.3)$$

$$\Delta U(s) \stackrel{\text{d}}{=} U(\mathbf{r}_1(s), \mathbf{r}_2(s), \dots, \mathbf{r}'_P(s), \dots, \mathbf{r}'_R(s), \dots, \mathbf{r}_N(s)) - U(\mathbf{r}_1(s), \mathbf{r}_2(s), \dots, \mathbf{r}_P(s), \dots, \mathbf{r}_R(s), \dots, \mathbf{r}_N(s)). \quad (4.4)$$

切り替えの前後で系の全エネルギーが保存するために、式 (4.1) を満たすようにエネルギー補正を行う。切替点において全エネルギーが保存するためには、次々と生じる各々の

二体衝突において，多体ポテンシャルを考慮した場合のエネルギー損失と，考慮しない場合のエネルギー損失が同じであればよい．ここで，エネルギー損失とは，電子励起による損失と，標的原子へエネルギーが移ることによって生じる損失である．したがって， $\bar{\varepsilon}'_P$  と  $\bar{\varepsilon}'_R$  が次の方程式を満たすことを要請する．

$$\varepsilon'_P(s) + \varepsilon'_R(s) - \varepsilon_P(s) = \bar{\varepsilon}'_P(s) + \bar{\varepsilon}'_R(s) - \bar{\varepsilon}_P(s) + \Delta U(s) . \quad (4.5)$$

ここで，すべての衝突セットについて式 (4.5) を辺々足し合わせることで，式 (4.1) が導かれることに注意する．多体ポテンシャルを考慮した場合と考慮しない場合の運動エネルギーの差を，以下のように定義する．

$$\Delta\varepsilon_P(s) \stackrel{d}{=} \varepsilon_P(s) - \bar{\varepsilon}_P(s) , \quad (4.6)$$

$$\Delta\varepsilon'_P(s) \stackrel{d}{=} \varepsilon'_P(s) - \bar{\varepsilon}'_P(s) , \quad (4.7)$$

$$\Delta\varepsilon'_R(s) \stackrel{d}{=} \varepsilon'_R(s) - \bar{\varepsilon}'_R(s) . \quad (4.8)$$

この記述を使えば，式 (4.5) は

$$\Delta\varepsilon'_P(s) + \Delta\varepsilon'_R(s) = \Delta U(s) + \Delta\varepsilon_P(s) \quad (4.9)$$

と書ける．式 (4.9) を満たすように  $\Delta\varepsilon'_P(s)$  および  $\Delta\varepsilon'_R(s)$  を決定すれば，式 (4.1) が満たされる．そこで， $\Delta\varepsilon'_P(s)$  および  $\Delta\varepsilon'_R(s)$  を，以下のように記述できると仮定する．

$$\Delta\varepsilon'_P(s) = \frac{\Delta U_P(s)}{\Delta U_P(s) + \Delta U_R(s)} \Delta U(s) + \Delta\varepsilon_P(s) , \quad (4.10)$$

$$\Delta\varepsilon'_R(s) = \frac{\Delta U_R(s)}{\Delta U_P(s) + \Delta U_R(s)} \Delta U(s) , \quad (4.11)$$

ここで， $\Delta U_P(s)$  または  $\Delta U_R(s)$  は，以下のように定義される量である．

$$\begin{aligned} \Delta U_P(s) \stackrel{d}{=} & U(\mathbf{r}_1(s), \mathbf{r}_2(s), \dots, \mathbf{r}'_P(s), \dots, \mathbf{r}_R(s), \dots, \mathbf{r}_N(s)) \\ & - U(\mathbf{r}_1(s), \mathbf{r}_2(s), \dots, \mathbf{r}_P(s), \dots, \mathbf{r}_R(s), \dots, \mathbf{r}_N(s)) , \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \Delta U_R(s) \stackrel{d}{=} & U(\mathbf{r}_1(s), \mathbf{r}_2(s), \dots, \mathbf{r}_P(s), \dots, \mathbf{r}'_R(s), \dots, \mathbf{r}_N(s)) \\ & - U(\mathbf{r}_1(s), \mathbf{r}_2(s), \dots, \mathbf{r}_P(s), \dots, \mathbf{r}_R(s), \dots, \mathbf{r}_N(s)) . \end{aligned} \quad (4.13)$$

$s$  番目の衝突セットの一つ前の衝突セットを表す変数を  $s_-$  とする．たとえば，図 4.6 (a) の場合には， $s = 4$  のとき， $s_- = 2$  である． $s$  番目の衝突セットの始状態の入射原子の運動エネルギー  $\Delta\varepsilon_P(s)$  は， $s_-$  番目の衝突セットの終状態の入射原子または反跳原子の運動エネルギーとして与えられる．

$$\Delta\varepsilon_P(1) = 0, \quad (4.14)$$

$$\Delta\varepsilon_P(s) = \begin{cases} \Delta\varepsilon'_P(s_-), & \text{for } P(s) = P(s_-) \\ \Delta\varepsilon'_R(s_-), & \text{for } P(s) = R(s_-) \end{cases} \quad (4.15)$$

まず、一番目 ( $s = 1$ ) の衝突セットについて、式 (4.10) を用いて  $\Delta\epsilon'_P(1)$  を、式 (4.11) を用いて  $\Delta\epsilon'_R(1)$  を求める。次に、式 (4.15) を用いて、二番目 ( $s = 2$ ) の衝突セットについて  $\Delta\epsilon_P(2)$  を求める。そして、 $s = 1$  の場合と同様にして、式 (4.10) および式 (4.11) を用いて、 $\Delta\epsilon'_P(2)$  および  $\Delta\epsilon'_R(2)$  を求める。このようにして、衝突セットの順に、 $\Delta\epsilon'_P(s)$  および  $\Delta\epsilon'_R(s)$  を次々に求める。最後の衝突セット ( $s = s_f$ ) まで計算すれば、分子動力学シミュレーションで必要となる、エネルギー補正後の運動エネルギー  $\bar{\epsilon}_i(s_f)$ , ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) が得られる。

#### 4.2.3.3 計算のための工夫

$\Delta\epsilon'_P(s)$  および  $\Delta\epsilon'_R(s)$  を計算するためには、 $s$  番目の衝突セット内の始状態と終状態のポテンシャルエネルギーの差  $\Delta U(s)$  が必要になる。数百万原子以上からなる系を考える場合、系内の全原子のポテンシャルエネルギーを計算することは計算時間の問題から難しい。そこで、計算時間を短縮する工夫が必要になる。

ここから先は、Brenner ポテンシャルを用いた炭素 - 水素系のシミュレーションに限り話を進める。計算時間を短縮するため、一辺が  $34 \text{ \AA}$  の立方領域を考える。この立方領域には数千個程度の原子が入る。 $i$  番目の原子と  $j$  番目の原子の結合エネルギー  $U_{ij}$  は、それらの原子から数えて二ボンド以内の距離にある原子の位置および結合状態の関数である。したがって、 $i$  番目の原子が立方領域の中央付近にあるとき、この原子が  $\mathbf{r}_i(s)$  から  $\mathbf{r}'_i(s)$  へ移動したとしても、この立方領域より外側の原子の結合エネルギーには影響しない。よって、図 4.7 (a) に示すように、 $s$  番目の衝突セットの始状態と終状態のポテンシャルエネルギーの差  $\Delta U(s)$  は、以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} \Delta U(s) = & U^{\text{BOX}}(\mathbf{r}_P(s); \mathbf{r}'_P(s), \mathbf{r}'_R(s)) - U^{\text{BOX}}(\mathbf{r}_P(s); \mathbf{r}_P(s), \mathbf{r}_R(s)) \\ & + U^{\text{BOX}}(\mathbf{r}_R(s); \mathbf{r}'_P(s), \mathbf{r}'_R(s)) - U^{\text{BOX}}(\mathbf{r}_R(s); \mathbf{r}_P(s), \mathbf{r}_R(s)), \quad (4.16) \end{aligned}$$

ここで、 $U^{\text{BOX}}(\mathbf{r}_o; \mathbf{r}_P, \mathbf{r}_R)$  は、入射原子が  $\mathbf{r}_P$ 、反跳原子が  $\mathbf{r}_R$  の位置にある場合で、中心が  $\mathbf{r}_o$  に位置する一辺が  $34 \text{ \AA}$  の立方領域の内部にある全原子のポテンシャルエネルギーを表す。図 4.7 (b) に示すように、 $s$  番目の衝突セットの始状態と終状態のそれぞれについて形成される立方領域が重なっている場合、それぞれの立方領域に属する原子のポテンシャルエネルギーは独立に計算できない。この場合は、二つの立方領域を結合して  $\Delta U(s)$  を求める。

二体衝突近似シミュレーションでは、二体衝突の原子の軌跡を、その漸近線で近似する。したがって、入射原子の位置  $\mathbf{r}'_P(s)$  および反跳原子の位置  $\mathbf{r}'_R(s)$  は、漸近線上のどこかに決める必要がある。 $\mathbf{r}'_P(s)$  と  $\mathbf{r}'_R(s)$  が近接している場合、 $s$  番目の衝突セットの始状態と終状態のポテンシャルエネルギーの差  $\Delta U(s)$  は大きくなる。条件によっては、 $\Delta\epsilon'_P(s)$

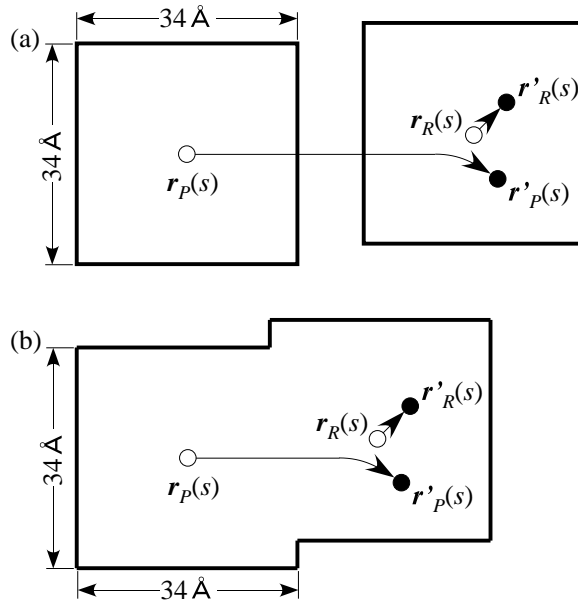


図 4.7 中心が  $\mathbf{r}_P(s)$  および  $\mathbf{r}_R(s)$  に位置する立方領域.  $s$  番目の衝突セットの始状態と終状態のポテンシャルエネルギーの差  $\Delta U(s)$  は、二つの立方領域内について計算する. (b) 立方領域が隣接していた場合、二つの立方領域を結合し、結合した領域内についてポテンシャルエネルギーの差  $\Delta U(s)$  を計算する.

および  $\Delta \epsilon'_R(s)$  が多体相互作用を考慮しない場合の運動エネルギーよりも大きくなる恐れがある. その場合、エネルギー補正を行うと運動エネルギーが負の値になる. この問題は、本来、その原子の運動エネルギーでは到達できない高いポテンシャルエネルギーの状態に、人工的に原子を配置するために生じる. 一方、図 4.8 に示す漸近線の足の位置  $\mathbf{r}_P^0$  および  $\mathbf{r}_R^0$  から大きく離れた場所に  $\mathbf{r}'_P(s)$  および  $\mathbf{r}'_R(s)$  を配置する場合、隣接する原子よりも離れたところに原子を配置してしまう可能性がある. その場合、本来なら衝突するはずの隣接原子との衝突が無視される. そこで、入射原子および反跳原子の位置を漸近線上で最適な位置に決める必要がある. この問題を解決するため、漸近線上で、漸近線の足  $\mathbf{r}_P^0$  および  $\mathbf{r}_R^0$  から Brenner ポテンシャルのカットオフ長以内の距離にあり、かつ  $\Delta U(s)$  が極小となる位置に  $\mathbf{r}'_P(s)$  および  $\mathbf{r}'_R(s)$  を配置する. ただし、二つの原子を独立に動かすことはできない. そこで、 $\mathbf{r}'_P(s)$  および  $\mathbf{r}'_R(s)$  を以下のように定める.

$$\mathbf{r}'_P(s) = \mathbf{r}_R^0(s) + \mathbf{v}_P(s)t_{\min}(s), \quad (4.17)$$

$$\mathbf{r}'_R(s) = \mathbf{r}_P^0(s) + \mathbf{v}_R(s)t_{\min}(s), \quad (4.18)$$

ここで、 $\mathbf{v}_P(s)$  は衝突後の入射原子の速度、 $\mathbf{v}_R(s)$  は衝突後の反跳原子の速度である.  $t_{\min}(s)$  は、 $|\mathbf{r}'_P(s) - \mathbf{r}_P^0(s)|$  および  $|\mathbf{r}'_R(s) - \mathbf{r}_R^0(s)|$  がカットオフ長より短い範囲で、



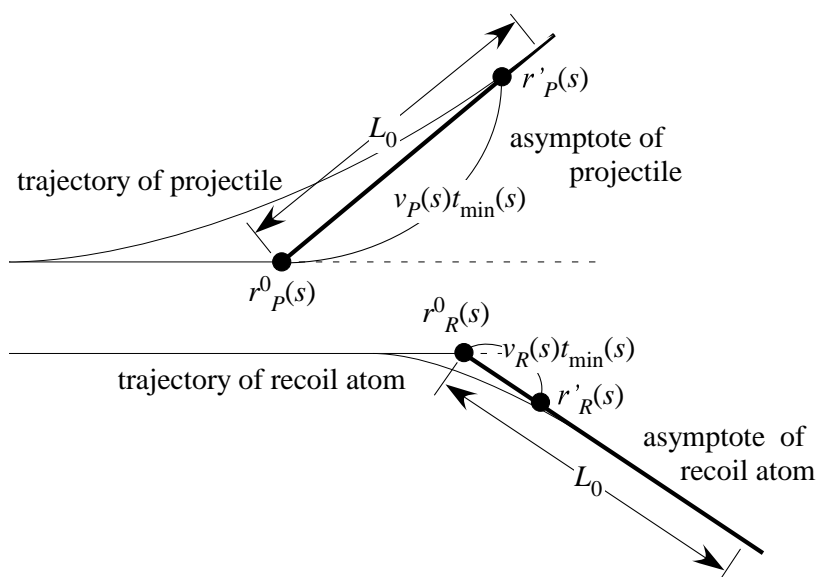


図 4.8 二体衝突後の入射原子と反跳原子の漸近線と漸近線の足  $r_P^0$  および  $r_R^0$ .

$v_P(s)$  および  $v_R(s)$  の速度で二原子を移動させた場合に、 $\Delta U(s)$  が極小となる位置まで移動するために要する時間である。

#### 4.2.4 検証

上述したエネルギー補正の動作を確認するため、二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションを用いて、単結晶グラファイトに水素原子を一発打ち込むシミュレーションを行う。グラファイトの初期温度は 0 K とする。打ち込む水素原子の運動エネルギーは 1 keV とし、グラフェン面に対して垂直に打ち込む。二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションに切り替えるときの閾値は、 $E_{th} = 200$  eV とした。

打ち込んだ水素原子の軌跡を図 4.9 に示す。エネルギー補正を適用した場合と適用しなかった場合の二つの軌跡を図示している。運動エネルギーが  $E_{th}$  よりも大きく、二体衝突近似シミュレーションで計算した部分は、補正有り と 補正無し の軌跡は完全に一致する。運動エネルギーが  $E_{th}$  よりも小さくなり、計算手法が分子動力学シミュレーションに切り替える直前に、エネルギー補正を行う。エネルギー補正によって水素原子の運動エネルギーが切替点で変化する。そのため、補正有り と 補正無し では異なる軌跡をたどる。

打ち込んだ水素原子の運動エネルギー  $\varepsilon_H$ 、標的材料を構成する全炭素原子の運動エネルギーの総和  $\varepsilon_C$ 、系のポテンシャルエネルギー  $U$  の時間発展を図 4.10 (a) に示す。図 4.10 (a) は、エネルギー補正を行った場合の結果を示している。 $\varepsilon_C$  は、二体衝突によって

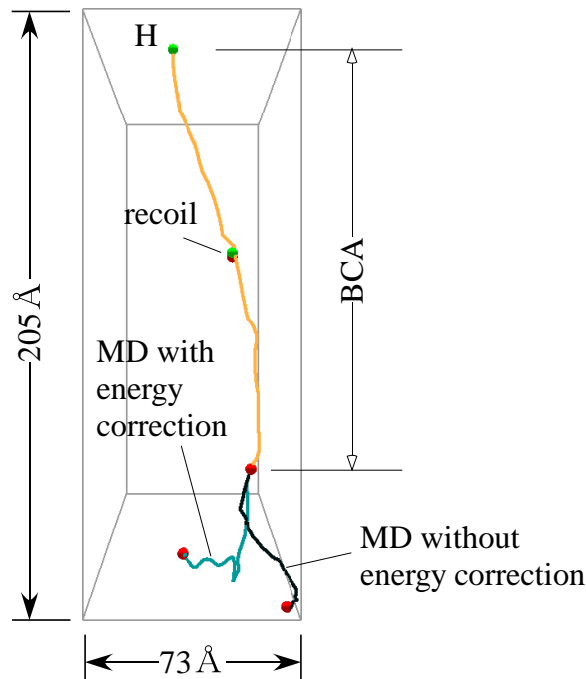


図 4.9 エネルギー補正を行った場合と補正しなかった場合の水素原子の軌跡. エネルギー補正を行った場合を青色の線で, 補正しなかった場合を黒色の線で示す. 二体衝突近似シミュレーションで計算された部分は黄色の線で示す.

入射原子から標的原子が得た運動エネルギーの総和を表しており, 結合エネルギーより小さく反跳しなかった場合に得たエネルギーを含む. 標的材料に水素原子が 1 keV で打ち込まれ, 標的原子と衝突を繰り返しながら水素原子は材料中を移動する. 衝突により徐々に運動エネルギー  $\varepsilon_H$  が小さくなるとともに, 標的原子が受け取ったエネルギー  $\varepsilon_C$  は増加する. 標的原子が反跳したとき,  $\varepsilon_C$  は大きく増大する. 初期状態において, 系の全エネルギーは 1 keV である. 二体衝突近似シミュレーションでは, 系の初期エネルギー 1 keV と, 全エネルギー  $\varepsilon_H + \varepsilon_C$  の差が時間発展とともに徐々に増大する. これは, 電子励起によるエネルギー損失分である. 打ち込んだ水素原子の運動エネルギーが  $E_{th} = 200$  eV に達したところで, 分子動力学シミュレーションに計算手法が切り替わる. そのため, ポテンシャルエネルギー  $U$  が切替点で突如として生じる.

図 4.10 (a) において, 計算手法の切替点を拡大したグラフを図 4.10 (b) に示す. 切替点で生じたポテンシャルエネルギー  $U$  は, 15.38 eV である. したがって, 系の全エネルギーが 15.38 eV 増加した分, 水素原子と炭素原子の運動エネルギーの総和  $\varepsilon_H + \varepsilon_C$  からエネルギー補正によって 15.38 eV 差し引かれる. その結果, 系の全エネルギー  $\varepsilon_H + \varepsilon_C + U$  は保存する. 計算手法の切替点でエネルギー補正を行わなかった場合のグラフを図 4.10 (c)

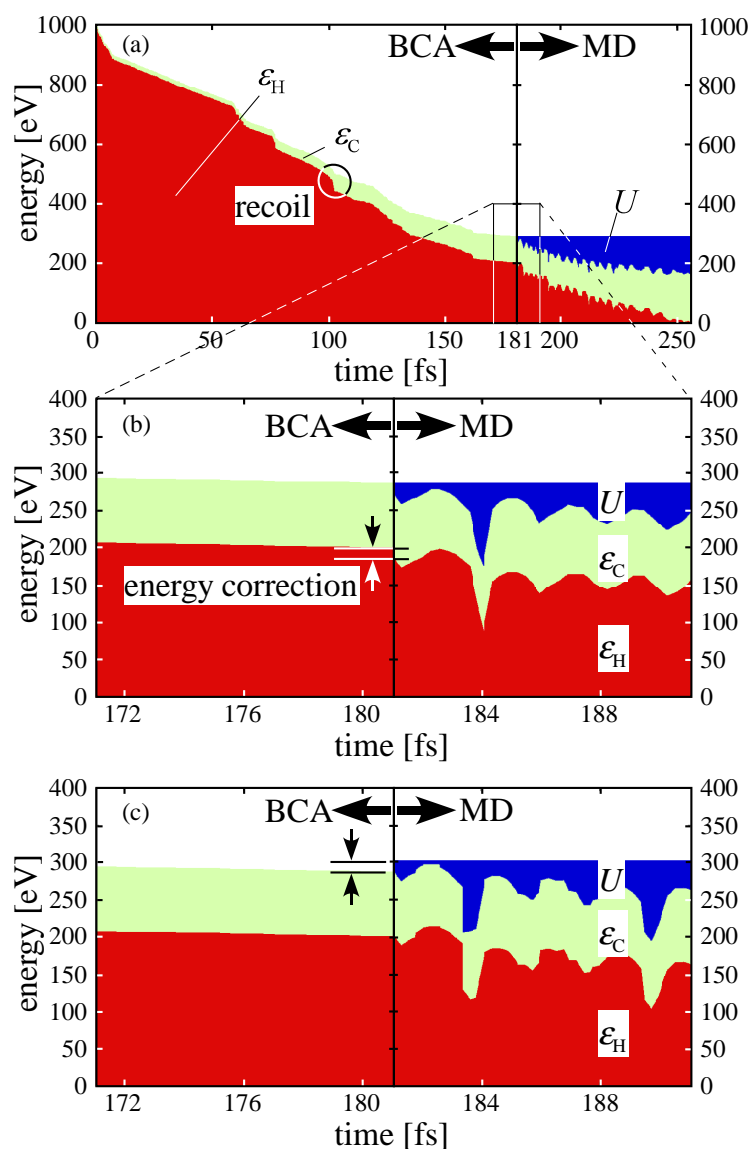


図 4.10 (a) エネルギー補正を行った場合におけるエネルギーの時間発展. 入射水素の運動エネルギー  $\epsilon_H$  を赤色, 全炭素原子の運動エネルギーの総和  $\epsilon_C$  を緑色, ポテンシャルエネルギー  $U$  を青色で示す. (b) シミュレーション手法の切替点近傍の拡大図. (c) エネルギー補正を行わなかった場合におけるエネルギーの時間発展.

に示す. 図 4.10 (c) のグラフからわかるように, エネルギー補正を行わない場合, 系の全エネルギーが切替点で保存しない.

分子動力学シミュレーションでは,  $\epsilon_H$  が振動する. この原因は, 水素原子が一層のグラフェンを貫通するときポテンシャルエネルギー  $U$  が大きくなり, 逆に, グラフェン層間に水素原子が位置しているときに  $U$  は小さくなるためである. 水素原子が一層のグ

ラフェンを貫通するとき、グラフェンを構成する炭素原子は水素原子から運動エネルギーを受け取る。その結果、ポテンシャルの不安定点へと押し出される。このため、水素原子が一層のグラフェンを貫通するたびに、 $\varepsilon_C$  および  $U$  は徐々に増大する。

## 4.3 単結晶グラファイトへの水素原子照射の飛程

### 4.3.1 はじめに

ダイバータ板には、数 eV から数 keV の広いエネルギー範囲でイオンが入射すると考えられる。そこで、本節では、二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションを用いて、単結晶のグラファイトに水素原子を打ち込むシミュレーションを行う。そして、その飛程の入射エネルギー依存性を、数 eV から数 keV のエネルギー範囲で定量的に調べる。さらに、二体衝突近似シミュレーション単独で計算した結果と比較し、ハイブリッドシミュレーションの有効性を検証する。

### 4.3.2 シミュレーションモデル

3.2 節で用いた単結晶グラファイトを標的材料とし、そこに水素原子を打ち込む二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションを行う。すなわち、 $x$ -軸方向に 321 Å,  $y$ -軸方向に 347 Å,  $z$ -軸方向に 1005 Å の長さを有する単結晶グラファイトを標的材料とする。(0001) 面に垂直に水素原子を打ち込む。入射面に垂直な方向に  $z$ -軸をとり、 $z$ -軸に垂直な二方向を  $x$ -軸および  $y$ -軸とする。 $[10\bar{1}0]$  方向が  $x$ -軸,  $[0\bar{1}00]$  方向が  $y$ -軸となる。 $x$ -軸方向および  $y$ -軸方向には、周期境界条件を課する。入射点の  $x$ -座標および  $y$ -座標を一様乱数により無作為に変更し、同様のシミュレーションを 5,000 回繰り返して飛程の平均値を得る“independent”シミュレーションを行う。そして、打ち込む水素原子の入射エネルギーをパラメータとして、標的材料表面に対して垂直方向（侵入長）および水平方向の入射水素原子の移動距離について入射エネルギー依存性を調べる。また、本シミュレーションでは、標的材料を構成する原子の熱振動は考慮せず、初期状態では格子点に静止しているとする。

二体衝突近似シミュレーションから分子動力学シミュレーションへ切り替えるときの閾値は 200 eV である。入射エネルギー  $E_{in}$  が 200 eV よりも低い場合、シミュレーション開始時から分子動力学シミュレーションによって水素原子の軌道を解く。この場合も、入射水素原子の位置を中心に、一辺 34 Å の分子動力学計算領域に属する原子の運動のみを解き、それよりも外側の原子の運動は計算しない。分子動力学計算領域は、入射水素原子にともなって移動する。

Brenner ポテンシャルで記述される共有結合にともなう数 Å 程度の短距離力以外に、10 Å 程度を超える距離で作用する分子間力が現実の原子間には作用する。グラファイト結晶では、分子間力の作用により層間距離が一定に保たれことが知られている。よって、

グラファイト結晶のシミュレーションを行う場合、分子間力の作用を考慮することで、より精度の高いシミュレーションを行うことができる。たとえば、分子間力を取り入れた炭素系シミュレーションの例としては、文献 [95] などがある。分子間力を扱わないシミュレーションを行う場合、グラフェン層同士が不自然に接近して  $sp^3$  結合を形成するなど、不自然な現象が起こることが懸念される。しかし、分子間力を扱わずに Brenner ポテンシャルのみで計算した場合でも、グラフェン層は数 GPa の圧力をかけても  $sp^3$  結合を形成しないことが文献 [96] により示されている。また、分子間力は、共有結合にともなう力に比べて二桁ほど小さい [97]。そのため、本研究で扱う数 ns 程度のシミュレーションでは、分子間力による力積は小さい。特に、原子間衝突にともなう原子運動を扱う本研究の範囲においては、共有結合にともなう力が支配的だと考えられる。よって、本研究の範囲では、分子間力を取り扱わなくても、現実に近い原子の運動の計算が可能である。以上の理由から、本研究では、分子間力を扱わない。

ダイバータ板に飛来する水素はイオン化している。一方、二体衝突近似シミュレーションおよび分子動力学シミュレーションで扱う原子は中性原子である。しかし、本研究の目的の範囲では、イオンと中性原子の違いは無視できる。その理由を以下に記す。ハイブリッドシミュレーションにおいて、入射エネルギーが 200 eV よりも高い場合、まず、二体衝突近似シミュレーションで入射粒子の運動を計算する。この場合、イオンと中性原子のポテンシャルエネルギーの差は、入射粒子の運動エネルギーと比較して十分に小さい。高エネルギー衝突では、原子核と原子核の間に働く斥力が主要な働きをする。その周りを取り巻く電子と電子または電子と原子核の間の力は原子核同士の斥力に比べて小さい。したがって、高エネルギー散乱では、シースなどの外部電場が無い限り、質量がおおむね等しいイオンと中性原子は同じように運動する。一方、低エネルギー散乱の場合、原子核を取り巻く電子からの力が原子の運動に大きく影響するため、イオンと中性原子の差が大きくなる。しかしながら、入射イオンは、電子の移動に要する特性時間が数 ns であることを考えると、材料に入射後数層（数 Å 程度）侵入した段階で、標的原子の電子を受け取り中性化する。したがって、ハイブリッドシミュレーションにおいて、分子動力学シミュレーションが開始する段階では、すでに入射イオンは中性化していると考えてよい。逆に、入射エネルギーが 200 eV より低く、シミュレーション開始時から分子動力学シミュレーションで計算する場合は、電子の移動時間に比してゆっくと入射原子は標的材料表面に接近する。この場合は、標的材料表面に達するまでの間に入射原子は標的材料から電子を受け取り中性化する。よって、ハイブリッドシミュレーションを用いることで、単結晶グラファイトに水素イオンを照射するシミュレーションを模擬できる。

### 4.3.3 結果と考察

標的材料に対して垂直方向の平均移動距離を図 4.11 (a) に、水平方向の平均移動距離を図 4.11 (b) に示す。グラフの横軸は入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  である。ハイブリッドシミュレーションで解いた結果を実線で、二体衝突近似シミュレーションで解いた結果を点線で示す。二体衝突近似シミュレーションとハイブリッドシミュレーションで、打ち込んだ 1,000 発の水素原子の入射位置は一致する。図 4.11 からわかるように、入射エネルギーが約 200 eV よりも高い入射エネルギーでは、二体衝突近似シミュレーションとハイブリッドシミュレーションに有意差はない。この理由は、次のように考えられる。200 eV よりも高い入射エネルギーでは、チャネリングにより水素原子が材料奥深くまで侵入する。数百 Å 程度の侵入長になる。また、水平方向の平均移動距離も比較的長い。一方、多体相互作用や化学反応が水素原子の運動に影響を与えるのは、水素原子の運動エネルギーが 200 eV より十分に低くなった場合である。そのような低エネルギーの水素原子が移動できる距離は、数十 Å 程度である。ゆえに、200 eV より高いエネルギーで入射した場合、多体相互作用や化学反応を無視できないほどの低エネルギー域に達するまでに移動した距離に比べて、低エネルギー域の移動距離は無視できるほど短い。また、入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  が 200 eV のとき、ハイブリッドシミュレーションでは、入射水素の全運動を分子動力学シミュレーションで計算する。ハイブリッドシミュレーションおよび二体衝突近似シミュレーションにより計算される飛程が  $E_{\text{in}} = 200$  eV のときにほぼ等しいという結果からも、ハイブリッドシミュレーションの閾値を 200 eV に設定したことが適切であると考えられる。

$E_{\text{in}} < 100$  eV 程度の比較的低エネルギーの場合、ハイブリッドシミュレーションで計算した飛程は、二体衝突近似シミュレーションで計算した飛程より短い。図 4.11 (a) からわかるように、 $E_{\text{in}} = 10$  eV のとき、二体衝突近似シミュレーションでは、2 Å 程度侵入する。これに対し、ハイブリッドシミュレーションでは、第一層のグラフェンを一つの水素原子も貫通しない。 $E_{\text{in}} = 10$  eV における水素原子の軌跡を図 4.11 (b) に示す。図 4.12 では、100 本の水素原子の軌跡を無作為に選び、橙色の線で示している。軌跡の始点である緑色の球は、水素原子の入射点を、軌跡の終点である赤色の球は、シミュレーション終了時における水素原子の位置を示している。ハイブリッドシミュレーションでは、打ち込んだ水素原子は第一層のグラフェンですべて反射する。一方、二体衝突近似シミュレーションでは、第一層を貫通する。2.2 節で調べたとおり、グラフェンを水素原子が貫通するためには 20 eV 程度のエネルギーが必要である。低エネルギー域では、多体相互作用や化学反応が無視できなくなり、二体衝突近似シミュレーションでは正確な計算ができない。

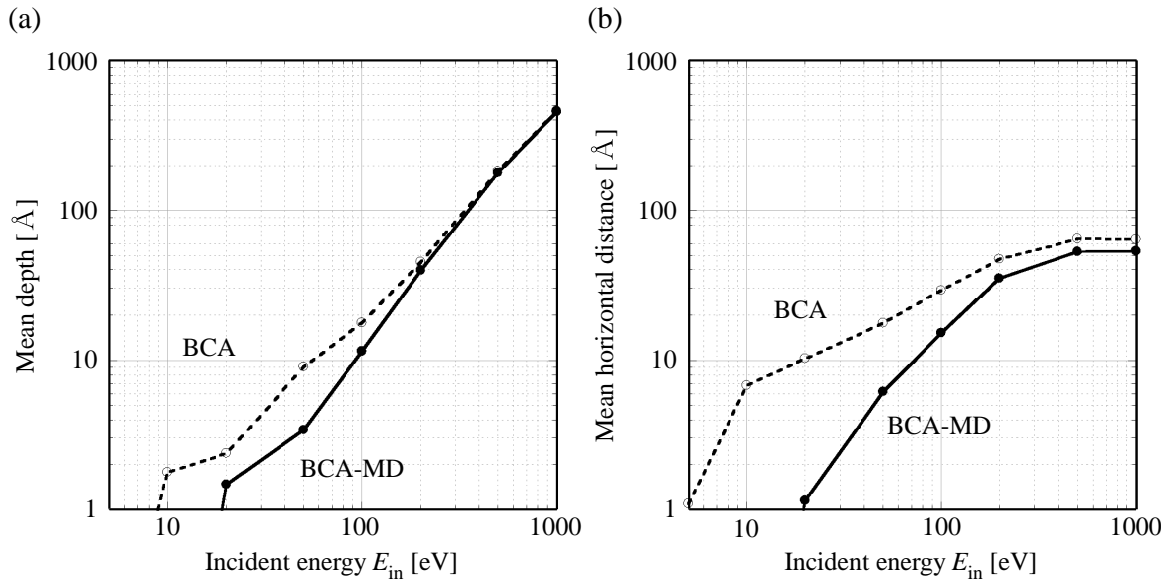


図 4.11 (a) 平均侵入長および (b) 平均水平移動距離の入射エネルギー依存性.

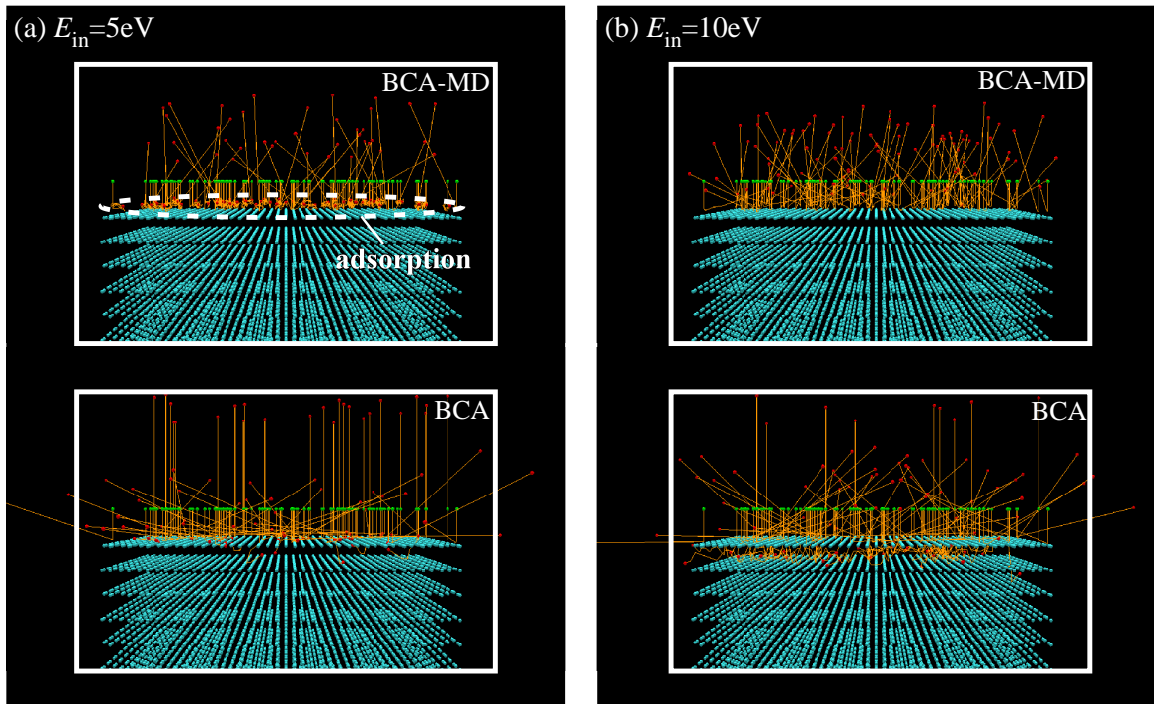


図 4.12 (a) 入射エネルギー  $E_{in} = 5 \text{ eV}$  の場合および (b) 入射エネルギー  $E_{in} = 10 \text{ eV}$  の場合における無作為に選んだ 100 本の水素原子の軌跡.



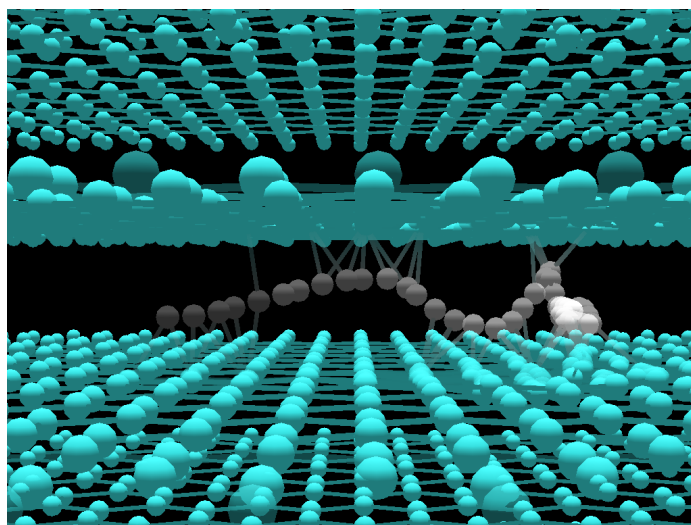


図 4.13 ハイブリッドシミュレーションで計算した水素原子の軌跡. グラフェン層間を移動し, 最終的に炭素原子に化学結合する.

水平移動距離に関しても,  $E_{\text{in}} < 100 \text{ eV}$  の比較的低エネルギーの場合, ハイブリッドシミュレーションよりも二体衝突近似シミュレーションの方が, 水素原子は長距離移動する. 2.2 節で調べたとおり, 運動エネルギーが  $3 \text{ eV}$  程度になると, 水素原子は炭素原子に吸着する確率が高くなる. ゆえに, 図 4.13 に示すとおり, ハイブリッドシミュレーションでは, 層間に捕捉された水素原子は,  $3 \text{ eV}$  程度までエネルギーを失った後, 直ちに炭素原子に化学結合して停止する. そのため, ハイブリッドシミュレーションでは, 二体衝突近似シミュレーションに比べて水平方向の移動距離が短くなる.

打ち込んだ水素原子の反射率のグラフを図 4.14 (a) に示す.  $E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}$  のとき, ハイブリッドシミュレーションでは,  $E_{\text{in}} = 10 \text{ eV}$  の場合と比べて反射率は低下する. これは, 入射水素原子が, 第一層のグラフェンに化学結合するためである. 打ち込んだ水素原子の吸着率のグラフを図 4.14 (b) に示す. 二体衝突近似シミュレーションは化学結合を扱わないので, ハイブリッドシミュレーションの結果のみを示している. このグラフからわかるように,  $E_{\text{in}} = 5 \text{ eV}$  のとき, 約 0.6 の吸着率となる. このときの水素原子の軌跡を図 4.12 (a) に示す. グラフェン第一層の炭素原子と入射水素原子が化学結合する様子がわかる. 吸着率は,  $E_{\text{in}} = 10 \text{ eV}$  程度で低下し,  $E_{\text{in}} = 20 \text{ eV}$  程度で再び大きくなる. この結果も, 2.2 節で調べたとおりである.

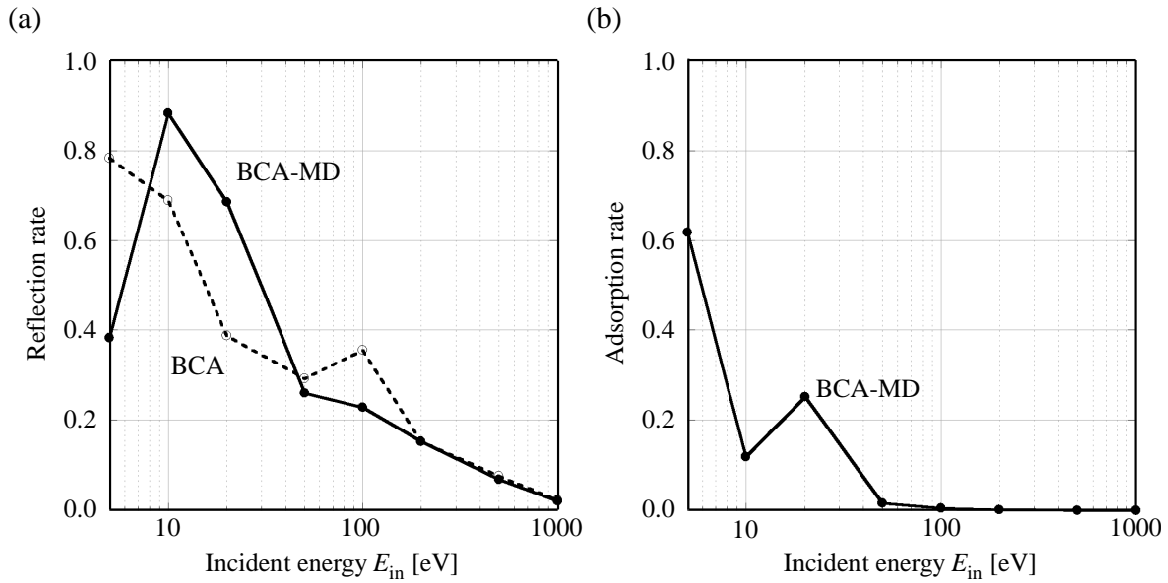


図 4.14 (a) 反射率および (b) 吸着率の入射エネルギー依存性.

#### 4.3.4 まとめ

二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションコードを用いて単結晶グラフィットに水素原子を打ち込む “independent” シミュレーションを行い、飛程の入射エネルギー  $E_{in}$  依存性を調べた。そして、二体衝突近似シミュレーション単独で計算した場合と結果を比較した。  $E_{in} > 200$  eV 程度の場合、二体衝突近似シミュレーションとハイブリッドシミュレーションで飛程に有意差はみられない。しかし、  $E_{in} < 100$  eV では、二つの方法で有意差が生じる。このような比較的低エネルギー域では、価電子と核、価電子と価電子の相互作用が入射水素原子の運動に影響を与えるためである。平均侵入長、平均水平移動距離ともに、二体衝突近似シミュレーションよりもハイブリッドシミュレーションによる計算の方が、水素原子の飛程は短くなるのがわかった。

## 4.4 水素原子照射による単結晶グラファイトの照射損傷

### 4.4.1 はじめに

炭素ダイバータ板には、水素プラズマが飛来する。炭素原子の結合エネルギーよりも高いエネルギーを有する水素原子が飛来すると、炭素原子間の結合が切れて、標的材料が損傷を受ける。3.3 節では、二体衝突近似シミュレーションを用いて、単結晶グラファイトに水素原子を照射するシミュレーションを行い、結晶構造が壊れて材料表面がアモルファス化する様子を調べた。完全な結晶構造を有する単結晶グラファイトの場合、結晶構造に依存する入射角で入射した水素原子は、チャネリングにより材料深部まで到達することを示した。そして、水素原子照射にともなう標的材料の構造変化が、チャネリングする原子の運動に影響を与え、水素蓄積過程にも影響することを示した。

前節でも議論したように、低エネルギー散乱において、化学反応や多体相互作用が原子の運動に強く影響する。二体衝突近似シミュレーションでは、原子間に働く化学反応や多体相互作用を扱うことができない。そこで、二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションを用いて、単結晶グラファイトに水素原子を照射するシミュレーションを行う。そして、照射損傷にともなう“化学的に妥当な”材料構造の変化を調べる。

### 4.4.2 シミュレーションモデル

二体衝突近似シミュレーションを用いて 3.3 節で解いた系と同様の系を、本節ではハイブリッドシミュレーションを用いて解く。すなわち、 $x$ -軸方向に  $50 \text{ \AA}$ 、 $y$ -軸方向に  $43 \text{ \AA}$ 、 $z$ -軸方向に  $1005 \text{ \AA}$  の大きさを有する AB 積層構造の単結晶グラファイトを標的材料として用意し、そこに水素原子を  $1 \text{ keV}$  で打ち込む“cumulative”シミュレーションを行う。まず、(0001) 面に垂直に水素原子を打ち込む。入射面に垂直な方向に  $z$ -軸をとり、 $z$ -軸に垂直な二方向を  $x$ -軸および  $y$ -軸とする。 $[10\bar{1}0]$  方向が  $x$ -軸、 $[0\bar{1}00]$  方向が  $y$ -軸となる。 $x$ -軸方向および  $y$ -軸方向には周期境界条件を課する。また、本シミュレーションでは、標的材料を構成する原子の熱振動は考慮せず、初期状態では格子点に静止しているとする。打ち込む水素原子の入射点の  $x$ -座標および  $y$ -座標は、一様乱数によって無作為に決定する。1,000 発の水素原子を標的材料に打ち込む。水素原子を一発打ち込むと、入射水素が有する  $1 \text{ keV}$  のエネルギーが、標的材料を構成する原子に伝わる。入射原子および反跳原子の運動エネルギーが  $1 \text{ eV}$  以下になったときにシミュレーションを終了する。このとき、次発の水素原子を打ち込む前に、前発の打ち込みで移動した系内の全原子、およびその周囲二ボンド分の範囲に位置する原子をポテンシャル極小点に移動し、系全体の構造を

緩和する。その結果、系内の全原子の運動エネルギーは、一原子入射するたびに零になる。

#### 4.4.3 結果と考察

1,000 発の水素原子を打ち込んだ後の標的材料の様子を図 4.15 (a) に示す。二体衝突近似シミュレーションとハイブリッドシミュレーションで計算した場合の二通りの結果を図示している。さらに、図 4.15 (a) において“A”および“B”と示された領域の拡大図を図 4.15 (b) に示す。図 4.15 では、Brenner ポテンシャルのカットオフ長よりも短い距離に位置する二原子の間に線を描き、二原子が共有結合していることを図示している。また、原子が有する共有結合の数により、その原子の表示色を決定する。二つの結合を有する炭素原子を  $sp$  結合と判断して黄色、三つの結合を有する炭素原子を  $sp^2$  結合と判断して緑色、四つの結合を有する炭素原子を  $sp^3$  結合と判断して赤色で表示する。また、一つの結合を有する原子を青色、五つの結合を有する原子を紫色、六つの結合を有する原子を白色で表示する。周辺原子と結合していない原子は、灰色で表示する。

二体衝突近似シミュレーションの結果では、五つ以上の結合を有する原子（紫色または白色）が存在していることが、図 4.15 (b) からわかる。炭素原子は、最大で四つの共有結合しか作れず、カットオフ長の距離に五つ以上の原子が存在する場合、その構造は化学的に不安定である。一方、ハイブリッドシミュレーションの結果では、五つ以上の結合を有する不安定な原子は存在しない。二体衝突近似シミュレーションと比べてハイブリッドシミュレーションの方が、化学的安定性の観点からみて、より適当な結果を導く。

図 4.15 (b) から、二体衝突近似シミュレーションの結果では、1,000 発の水素原子を打ち込んだ後でも、グラファイトの層構造が残っていることがわかる。一方、ハイブリッドシミュレーションの結果では、1,000 発の水素原子を打ち込むことで、層構造が破壊されて、アモルファス化が進むことがわかる。一つの炭素原子がはじき出されるとき、グラファイトには格子欠陥が生じる。ハイブリッドシミュレーションでは、ポテンシャルエネルギーを極小とする方向へ、格子欠陥周辺の原子が移動する。さらに、移動する原子の周辺原子も、多体相互作用により移動する。このため、二体衝突近似シミュレーションと比べてハイブリッドシミュレーションの方が、より大きく構造が変化する。

結合成分比および水素密度の深さ分布を図 4.16 に示す。ハイブリッドシミュレーションの結果を実線で、二体衝突近似シミュレーションの結果を点線で示す。図 4.15 と同様に、Brenner ポテンシャルのカットオフ長よりも短い距離に存在する原子数を、その原子が有する共有結合の数とする。一つの結合のみを有する原子を 1-bond、五つ以上の結合を有する原子を 5 or more bonds と表記する。

このグラフから、 $sp$  および  $sp^3$  結合成分比は、水素密度が極大になる  $z = 200 \text{ \AA}$  およ

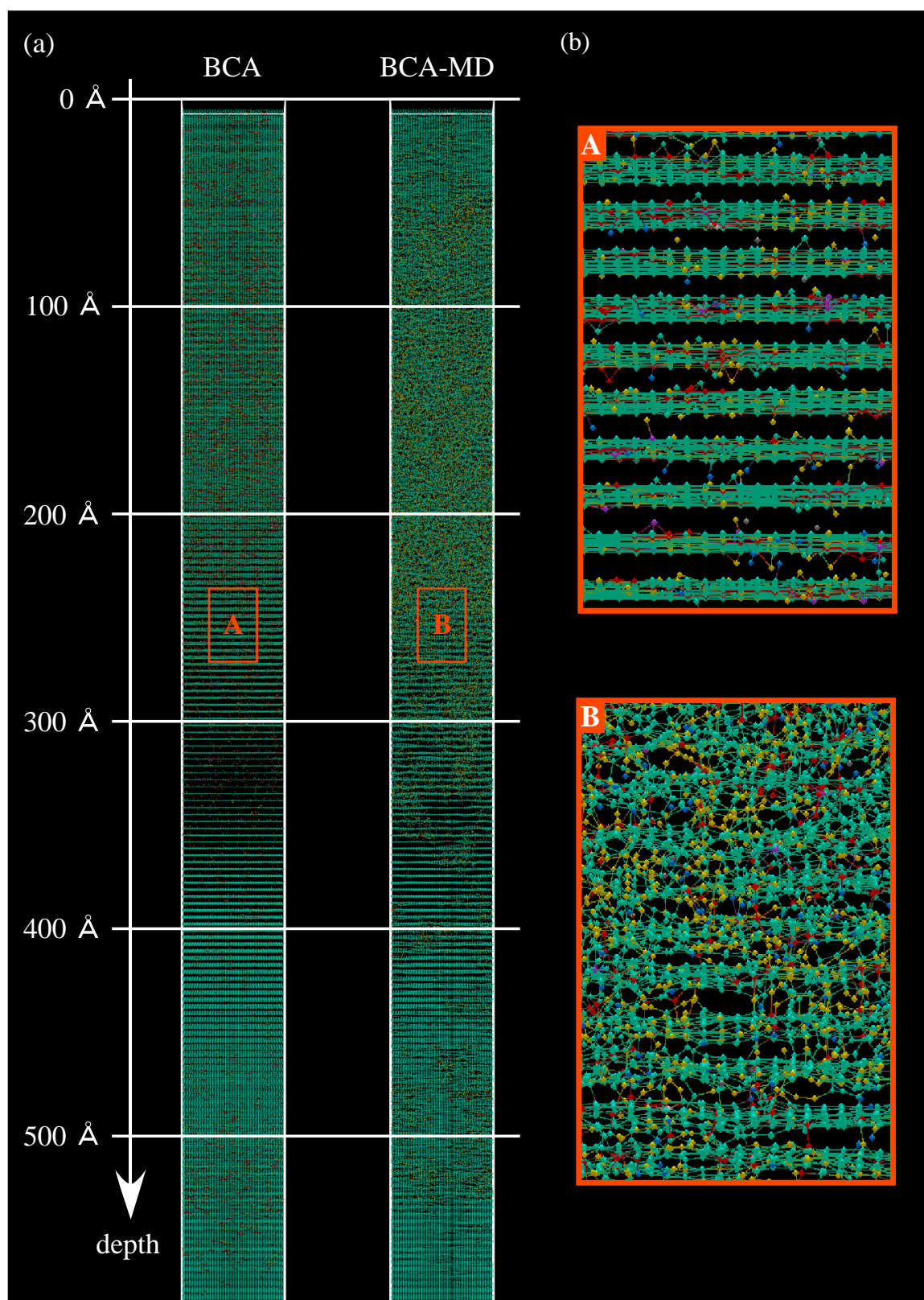


図 4.15 (a) 二体衝突近似シミュレーションおよびハイブリッドシミュレーションにより 1,000 発の水素原子を打ち込んだ後の標的材料の様子. (b) 領域 “A” および “B” の拡大図.  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  炭素をそれぞれ黄色, 緑色, 赤色の球で示す. 青色, 紫色, 白色の球は, 一つの結合を有する原子, 五つの結合を有する原子, 六つの結合を有する原子を表す. 灰色の球は, 周辺原子と結合していない原子を表す.

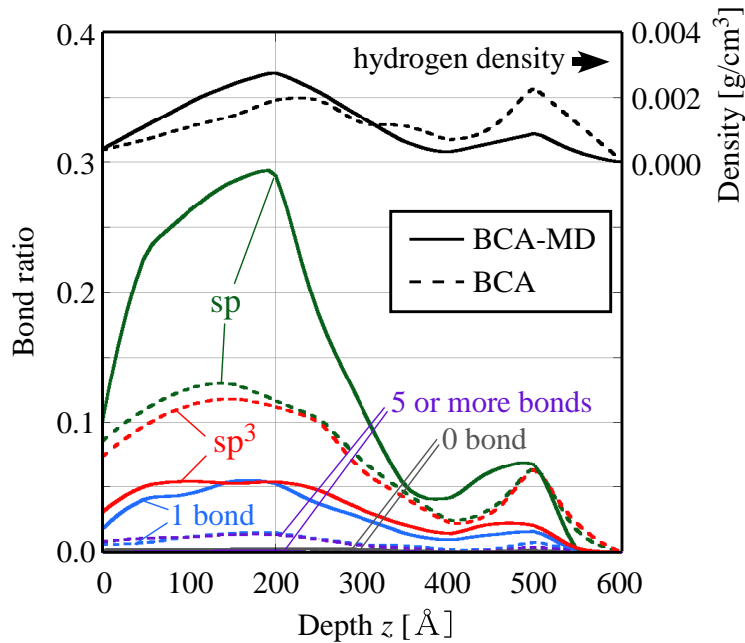


図 4.16 水素原子密度および結合成分比の深さ依存性.

び  $z = 500 \text{ \AA}$  の付近で極大になることがわかる. 3.3 節で議論したとおり,  $z = 500 \text{ \AA}$  付近の極大は, チャネリングすることで入射水素が材料深部へ到達した結果である. このチャネリングによる極大値を比べると, 二体衝突近似シミュレーションよりもハイブリッドシミュレーションの結果の方が,  $z = 500 \text{ \AA}$  付近の水素密度は低いことがわかる. 図 4.15 (b) からわかるように, 二体衝突近似シミュレーションよりもハイブリッドシミュレーションの方が, アモルファス化が速く進行し, チャネリング経路が早期に失われるためである. グラファイト中の水素原子飽和濃度は実験的に調べられており, 材料温度が室温程度の場合, H:C 飽和比は 0.4 程度 [36] である. 本シミュレーションの H:C 比は,  $z = 200 \text{ \AA}$  のとき, 約 0.15 である. 十分に飽和する前にシミュレーションを打ち切っていることになる. さらに長時間のシミュレーションを実行すれば, 水素原子の飽和過程も観察できると期待する.

結合成分比の時間発展を図 4.17 に示す. 標的材料の初期構造は, 完全な単結晶グラファイトである. よって, 初期状態では, すべての結合は  $sp^2$  結合である. 水素原子を打ち込むと  $sp^2$  結合が壊れる. その結果, 一つの結合を有する原子 (1-bond) や  $sp$ ,  $sp^3$  結合などを有する炭素原子が生じる. 二体衝突近似シミュレーションでは, 五つ以上の結合を有する炭素原子の数は, 打ち込んだ水素原子の数に比例して増加する. 対照的に, ハイブリッドシミュレーションでは, 五つ以上の結合を有する炭素原子の割合は 0% のまま増加しない. この図には示していないが, 二体衝突近似シミュレーションを用いて 10,000



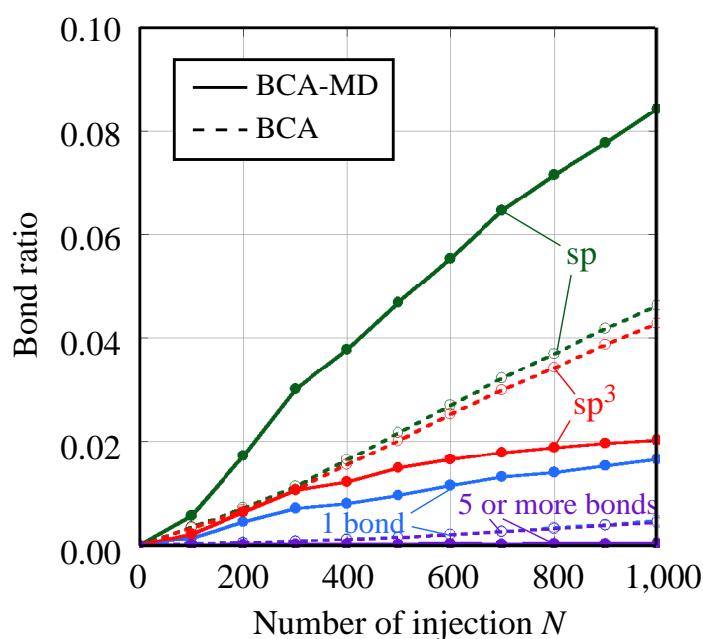


図 4.17 結合成分比の時間発展.

発の水素原子を打ち込む場合、五つ以上の結合を有する炭素原子の割合は約 5% にも達する。炭素材料に水素原子を照射するとき、化学反応が重要な役割を果たす。標的材料の照射損傷を計算する場合、二体衝突近似シミュレーションでは不十分であり、ハイブリッドシミュレーションが必要になる。

一つの結合を有する原子 (1-bond) の割合に注目する。二体衝突近似シミュレーションの結果に比べてハイブリッドシミュレーションの結果の方が、一つの結合を有する原子 (1-bond) の割合が多い。さらに、 $sp^3$  結合の炭素原子の数に注目する。二体衝突近似シミュレーションの結果に比べてハイブリッドシミュレーションの結果の方が、 $sp^3$  結合の炭素原子の割合が少ない。このような結果になった理由として、以下のような事実が考えられる。二体衝突近似シミュレーションは、多体相互作用を計算しない。よって、入射原子または反跳原子の運動は、周辺原子との化学安定性を考慮せずに決定される。その結果、入射原子または反跳原子は、化学的に不安定な位置で停止する可能性がある。図 4.18 (a) に示すように、一つの水素原子が二つの  $sp^2$  炭素の間で停止したとき、一つの  $sp$  結合と二つの  $sp^3$  結合が生じる。一方、ハイブリッドシミュレーションでは、二つの  $sp^2$  炭素の間に水素原子が位置するとき、ポテンシャルエネルギーが極小となるように水素原子は運動し、一つの炭素原子と最終的に結合する。その結果、図 4.18 (b) に示すように、一つの結合を有する原子 (1-bond) と一つの  $sp^3$  結合が生じる。

結合成分比を比較すると、 $1\text{-bond} < sp^3 < sp$  という関係があることがわかる。このよ

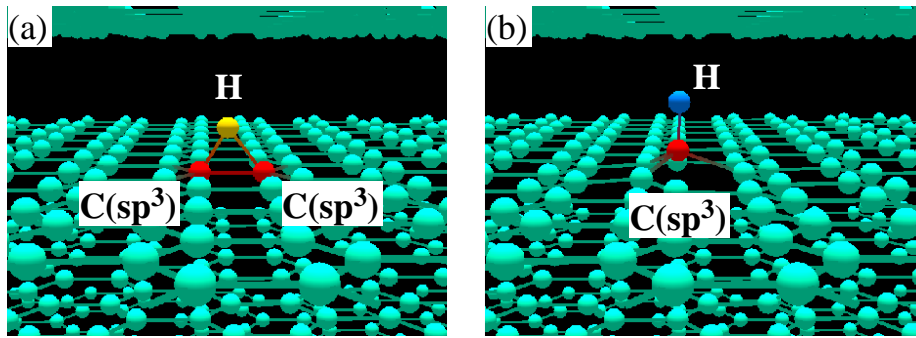


図 4.18 一つの水素原子が  $sp^2$  炭素原子付近に位置する場合における, (a) 不安定および (b) 安定な原子配位.

うな関係になる理由を説明する. 一つの反跳原子が生じるたびに, 図 4.19 (a) に示すように格子欠陥が生じ,  $sp$  炭素が三つ生じる. 入射水素原子または反跳原子が一つまたは二つの  $sp^2$  炭素と結合すると, 図 4.19 (b) および図 4.19 (c) に示すように, 一つまたは二つの  $sp^3$  炭素が生じる. ゆえに,  $sp^3 < sp$  となる. また, 入射水素原子または反跳原子が一つの  $sp^2$  炭素に結合すると, 一つの結合を有する原子 (1-bond) が一つ生じる. 一つの結合を有する原子 (1-bond) が生じると, ペアとなる  $sp^3$  炭素も一つ生じる. その結果,  $1\text{-bond} < sp^3$  が成り立つ.

実験研究により, 原子損傷によって生じた格子欠陥が修復されることが報告されている [98]. 欠陥修復は, 原子の熱振動によって誘起される. 本シミュレーションでは, 入射原子および反跳原子と, その周辺原子に対して分子動力学シミュレーションを適用している. 一つの水素原子を打ち込むとき, 分子動力学計算領域内の原子の位置と運動量を記録する. そして, 入射した水素原子および反跳原子の運動が停止した後, 次の水素原子を打ち込む前に, 分子動力学計算領域内のポテンシャルエネルギーが極小となるように原子位置を移動して, 人工的に材料構造を緩和する. この人工的に行う構造緩和により, ある程度の欠陥修復作用が見込める. しかし, 熱振動により自然に材料構造が緩和する過程と比べて不自然である. 自然な欠陥修復過程を計算するためには, 分子動力学シミュレーションを  $NVT$  アンサンブルのもとで行う必要がある. 標的材料に原子を照射する系では, 照射損傷による格子欠陥の増加と, 修復による格子欠陥の減少が競合する. 格子欠陥の実効的な増加率は, 欠陥修復時間と標的原子と入射原子の間の衝突周期の関数である. 将来, 有限温度下でハイブリッドシミュレーションを行い, 結合成分比のフラックス依存性を調べることで, 欠陥修復時間と衝突周波数の関係を解明できると期待する.

2.3 節では, ダイヤモンド基板の上に炭素原子を堆積させることで, アモルファス炭素を形成した. その結果,  $sp^2$  結合成分比が高いアモルファス炭素を得た. そのときの  $sp$  結合成分比は, 10% にも満たなかった. 本節では, 単結晶グラファイトに水素原子を照



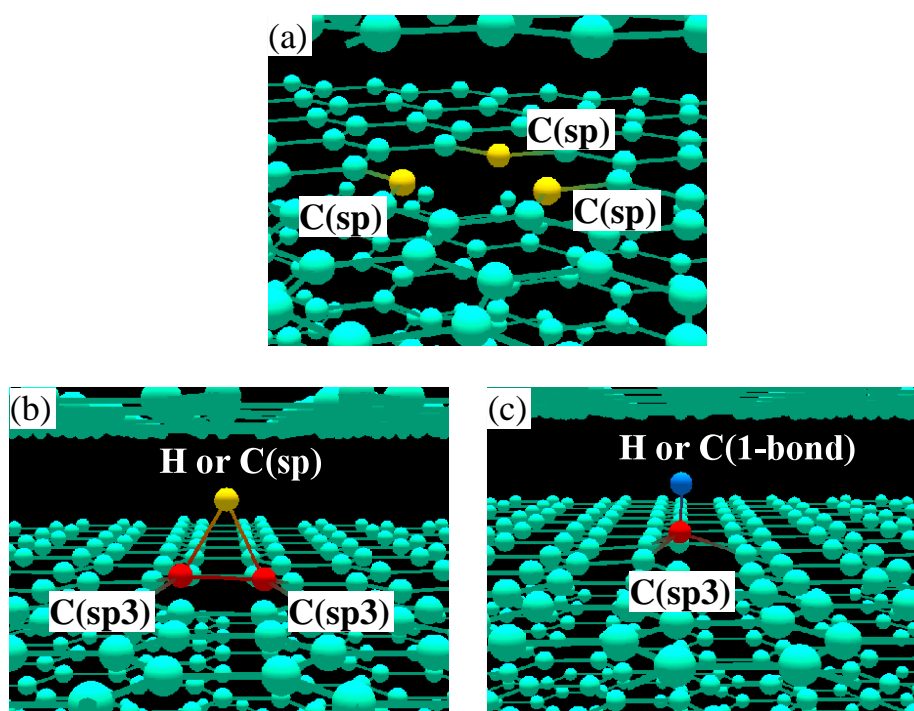


図 4.19 (a) 一つの炭素原子が反跳した場合の原子配位. (b) 一つの入射原子または反跳原子が二つの  $sp^2$  炭素に結合した場合の原子配位. (c) 一つの入射原子または反跳原子が一つの  $sp^2$  炭素原子に結合した場合の原子配位.

射して、結晶構造を壊すことでアモルファス炭素を形成した. その場合は、 $z = 200 \text{ \AA}$  付近で  $sp$  結合成分比は約 30 % に達する. 2.3 節で得たアモルファス炭素と本節のアモルファス炭素の  $sp$  結合成分比の違いは、水素原子を含むかどうかも異なるが、熱振動による自然な構造緩和過程をハイブリッドシミュレーションで計算していないために生じると予想する. 分子動力学シミュレーションを  $NVT$  アンサンブルもとで行い、標的材料全体の構造緩和と欠陥修復の過程を計算するならば、アニーリングにより  $sp$  炭素は他の炭素と結合を作り、 $sp^2$  または  $sp^3$  結合成分比がより多くなると考えられる.

#### 4.4.4 まとめ

ハイブリッドシミュレーションを用いて、単結晶グラファイトに水素原子を打ち込む“cumulative”シミュレーションを行い、打ち込んだ水素原子の蓄積過程と、照射損傷にともなう標的材料の構造変化を詳細に調べた. そして、二体衝突近似シミュレーションで同様のシミュレーションを行い、ハイブリッドシミュレーションの結果と比較した. 結合成分比の深さ分布を比較した結果、ハイブリッドシミュレーションの方が二体衝突近似シ

ミュレーションよりも、化学的安定性の面から妥当な計算結果となることがわかった。さらに、ハイブリッドシミュレーションでは、ある原子がはじき出されるとき、その反跳原子の周囲の原子も移動する。そのため、二体衝突近似シミュレーションで計算するよりもアモルファス化の進行が速い。その結果、二体衝突近似シミュレーションを用いて予測した時間よりも早期にチャネリング経路が失われ、材料深部への水素原子蓄積が抑えられる。結合成分比の時間発展も調べることに成功した。 $sp^2$  結合が破壊され、 $sp$ 、 $sp^3$  結合が徐々に多くなる。特に、一つの反跳原子が生じると、一つの格子欠陥が生じ、三つの  $sp$  結合が生じるため、 $sp$  結合成分比が高くなることがわかった。さらに、結合成分比の間には、 $1\text{-bond} < sp^3 < sp$  という関係があることを示した。しかし、本シミュレーションでは取り扱わなかったが、熱振動による構造緩和と欠陥修復の効果を考えると、 $sp$  結合は、他の炭素原子と結合して、 $sp^2$  または  $sp^3$  結合に変化すると考えられる。

## 4.5 多結晶グラファイトへの水素原子照射の飛程

### 4.5.1 はじめに

1.4.4 項で紹介したとおり，実際のダイバータ板に用いられる材料は多結晶である．図 1.7 に示すとおり，多結晶グラファイトは，様々な結晶角の単結晶グラファイトが集まった構造である．多結晶グラファイトを形成する一つ一つの単結晶グラファイトを結晶粒と呼ぶ．結晶粒と結晶粒の境界部分は粒界と呼ばれる．粒界は，結晶構造が乱れ，アモルファス構造になっていると考えられる．

従来，二体衝突近似シミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用の計算では，無作為な原子位置を有する構造として，多結晶を近似する手法が広く用いられてきた．しかし，ダイバータ板など，数十 eV 程度の比較的低エネルギーの粒子が飛来する場合，その飛程は，結晶粒と同程度になる．この場合，材料の結晶性が材料中の原子の移動に影響を与える．前節までの研究で，単結晶に原子を打ち込む場合，チャネリングにより材料深部まで到達する原子が存在することがわかった．しかし，入射原子がチャネリングするかどうかは，結晶構造と入射角に強く依存しており，結晶角がばらばらな多結晶において，チャネリングの影響がどれほど現れるのかは定かではない．さらに，粒界に達した原子が，どのような挙動を示すのかも不明確である．そこで，多結晶グラファイトを標的材料として用意し，そこに水素原子を打ち込む“independent”シミュレーションを二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションを用いて行う．そして，多結晶中を移動する水素原子の飛程を定量的に評価する．

### 4.5.2 多結晶グラファイト模型の準備

多結晶グラファイトを模擬して，以下の手順で標的材料の原子配置を計算する．

- 工程 1  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向に周期境界条件を課してアモルファス炭素を準備する．
- 工程 2 工程 1 で準備したアモルファス炭素から原子を取り除き，単結晶グラファイトを埋め込むための空洞を作る．
- 工程 3 工程 2 で準備したアモルファス炭素に単結晶グラファイトを埋め込む．
- 工程 4  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向に周期境界条件を課して，工程 3 で準備した標的材料を 600 K でアニールする．

図 4.20 に，上記した手順の各工程における標的材料の様子を示す．各工程の詳細について以下に説明する．

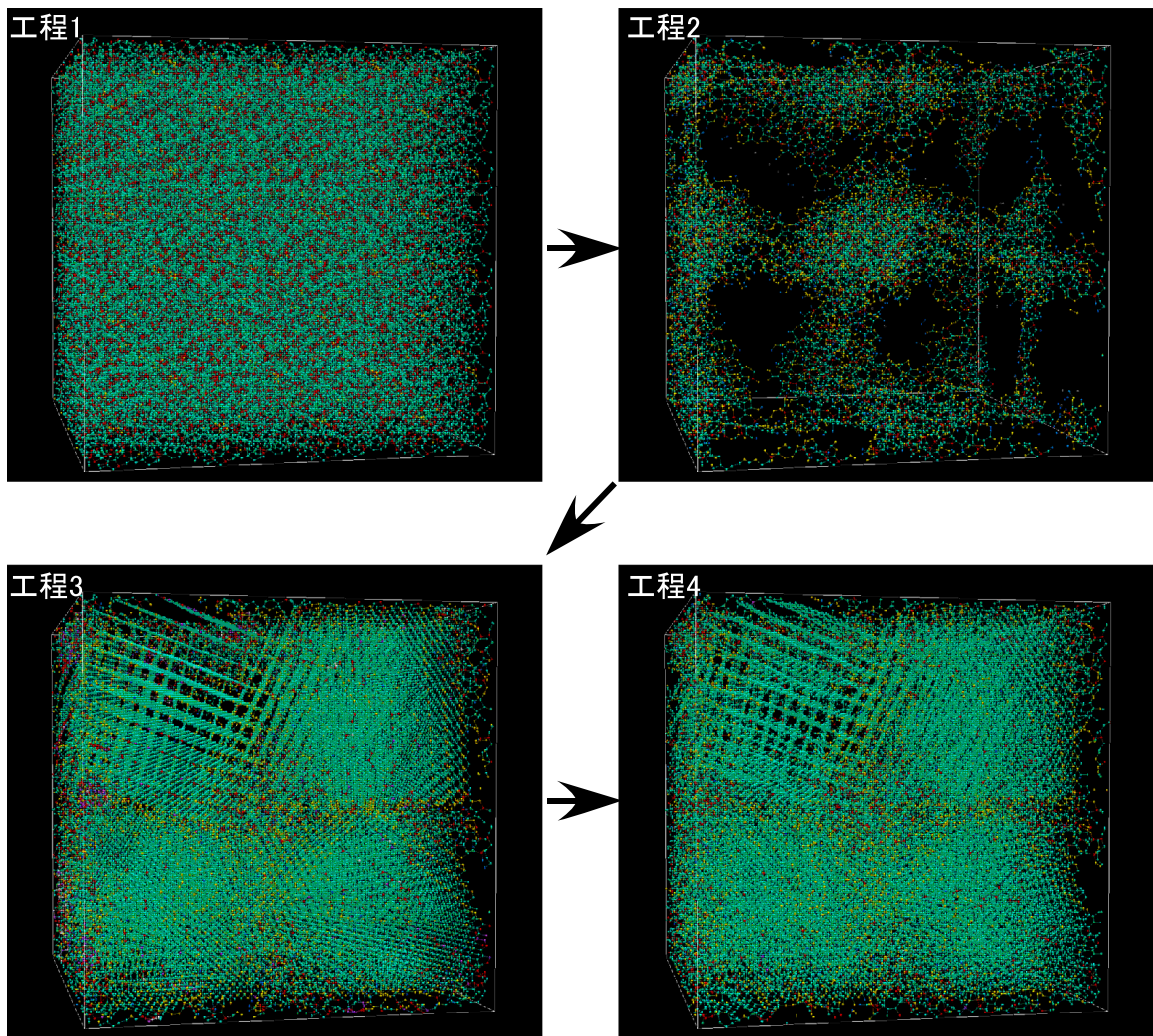


図 4.20  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向に周期境界を持つ多結晶グラファイトブロックの作成手順.

まず、工程 1 では、任意の大きさのアモルファス炭素を準備する．そのために、2.3 節で作成したアモルファス炭素  $a\text{-C}_{\text{ann}}$  を用いた． $a\text{-C}_{\text{ann}}$  は  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向に周期境界を持つから、 $a\text{-C}_{\text{ann}}$  を基本単位として並べることで、 $a\text{-C}_{\text{ann}}$  の整数倍の大きさのアモルファス炭素を作成できる．図 4.20 の工程 1 に、このようにして用意したアモルファス炭素を示す．

工程 2 では、単結晶グラファイトを工程 3 で埋め込むための空洞を作る．単結晶グラファイトを計八個埋め込む．八個の単結晶グラファイトはすべて同じ大きさであり、その結晶軸も無作為に選ぶ．各単結晶グラファイトの中心は、 $2 \times 2 \times 2$  の格子状に並び、その格子定数は、工程 1 で用意したアモルファス炭素の辺の長さの半分とする．このようにして準備した八個の単結晶グラファイトを構成する炭素原子をすべて内包する最小の直方体

表 4.3 結晶粒の大きさが異なる 4 種類の多結晶グラファイトの炭素密度および結晶粒の大きさ.

	grain size	density [g/cm <sup>3</sup> ]
poly-A	10.02 Å × 8.68 Å × 10.04 Å	1.70
poly-B	20.04 Å × 17.36 Å × 20.09 Å	1.87
poly-C	40.08 Å × 34.71 Å × 40.18 Å	1.98
poly-D	80.16 Å × 69.42 Å × 80.35 Å	2.04

を考える. さらに,  $sp^2$  炭素の結合長 (1.44 Å) だけこの直方体の辺を延長し, グラファイトを埋め込むときにアモルファス炭素の原子と接近しないように余白を作る. そして, 工程 1 で用意したアモルファス炭素から直方体内の炭素原子を取り除き, 単結晶グラファイトを埋め込むための空洞を作る. 埋め込む単結晶グラファイトは様々な結晶角を有する. そのため, 単結晶グラファイトの一部が, 隣接する単結晶グラファイトに重なる場合がある. この重複領域に位置する原子も, 一方の単結晶グラファイトから取り除く.

工程 3 では, 工程 2 で作った空洞の中央に, 単結晶グラファイトを埋め込む.

工程 4 では, *NVT* アンサンブルの下で分子動力学シミュレーションを行い, 工程 3 で作成した材料をアニールする. 原子間相互作用には Brenner ポテンシャルを, 熱浴には Langevin 熱浴を用いて,  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向に周期境界条件を課して, 1 ps の間アニールする. その後, ポテンシャル極小点へ原子を移動して材料構造を緩和する. 以上のような手順で, 周期境界を持つ多結晶グラファイトを数値的に作成する.

図 4.21 に示すように, 結晶粒の大きさが異なる四種類の多結晶グラファイトを準備する.  $20.19 \text{ Å} \times 20.86 \text{ Å} \times 20.00 \text{ Å}$  の大きさの  $a\text{-C}_{\text{ann}}$  を基本単位とし,  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向に一つ, 二つ, 四つ, 八つの  $a\text{-C}_{\text{ann}}$  を並べて作成した多結晶グラファイトをそれぞれ, poly-A, poly-B, poly-C, poly-D と呼ぶことにする. 作成した四種類の多結晶グラファイトの結晶粒の大きさと炭素密度を表 4.3 に示す. 多結晶グラファイトを構成する八個の結晶粒の結晶角は, poly-A, poly-B, poly-C, poly-D ですべて同じ角度に設定する.

### 4.5.3 シミュレーションモデル

poly-A, poly-B, poly-C, poly-D を  $z$ -軸方向に並べて, 厚さが 800 Å の標的材料を用意する.  $x$ -軸および  $y$ -軸方向には周期境界条件を課する. 二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションを用いて, 用意した標的材料に水素原子を打ち込む. 入射位置の  $x$ -座標および  $y$ -座標は, 一様乱数を用いて無作為に設定する. 入射エネルギー, 標的材料種 (poly-A, poly-B, poly-C, poly-D) を固定して, 同様のシミュレーションを 5,000



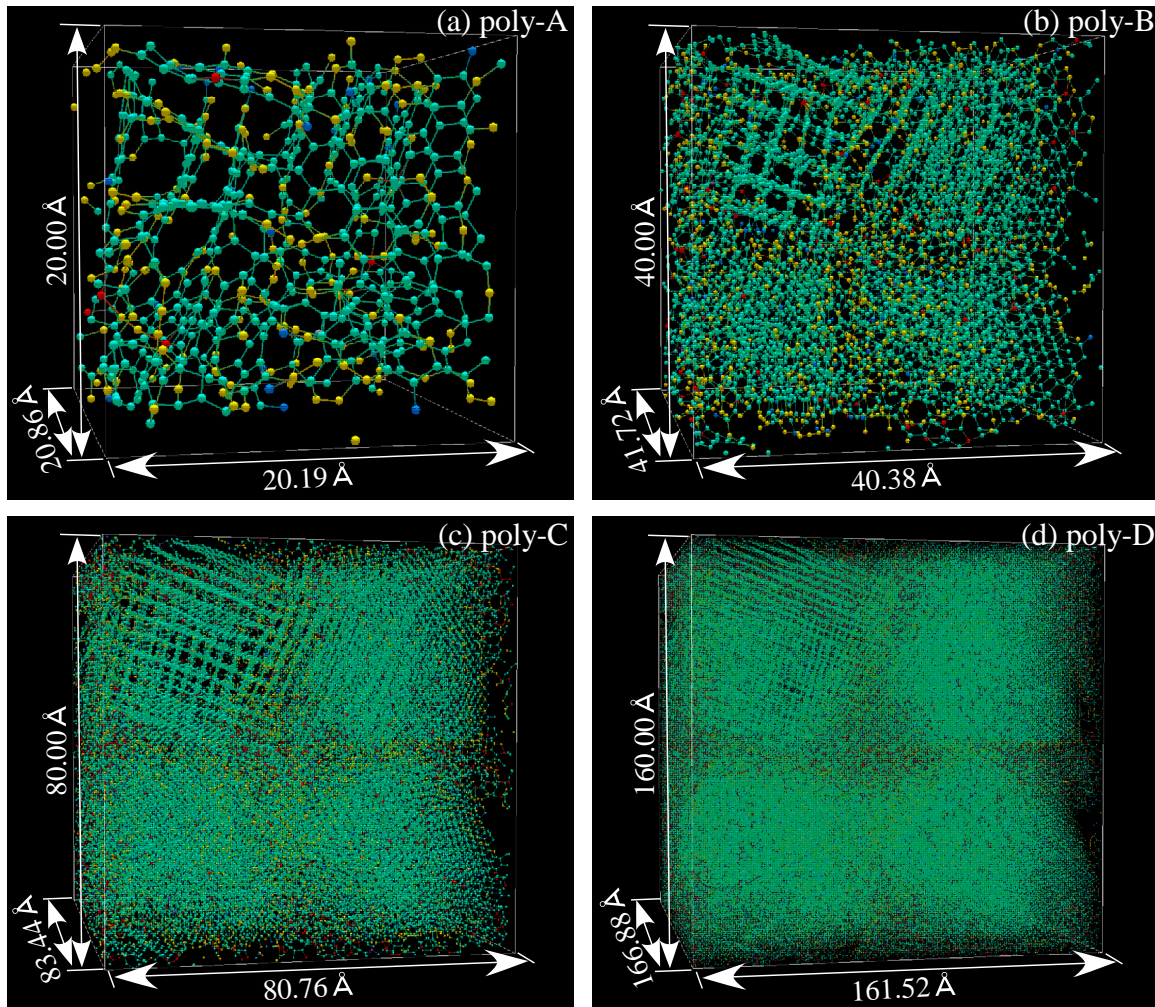


図 4.21 結晶粒の大きさが異なる四種類の多結晶グラファイト (a)poly-A, (b)poly-B, (c)poly-C, (d)poly-D の  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -軸方向に周期境界を持つ基本ブロック.  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  炭素をそれぞれ黄色, 緑色, 赤色の球で表示している.

回繰り返す “independent” シミュレーションを行う. そして, 平均侵入長を評価する. さらに, 材料構造の違いを比較するため, poly-A, poly-B, poly-C, poly-D と同じ炭素密度を有するアモルファス炭素を, 2.3 節で  $a-C_{\text{ann}}$  を作成した方法で作成する. このようにして作成したアモルファス炭素にも, 水素原子を打ち込むハイブリッドシミュレーションを行う. そして, 多結晶グラファイトの場合と侵入長を比較する. 本シミュレーションでは, 標的材料を構成する原子の熱振動は考慮せず, 初期状態では格子点に静止していると考え.

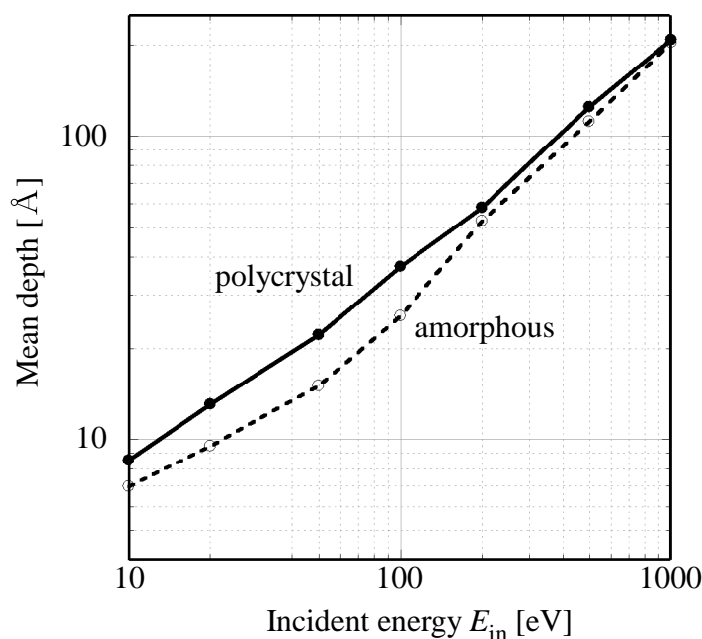


図 4.22 poly-D に水素原子を打ち込む場合における平均侵入長の入射エネルギー依存性.

#### 4.5.4 結果と考察

平均侵入長の入射エネルギー  $E_{in}$  依存性のグラフを図 4.22 に示す. poly-D の標的材料に水素原子を打ち込んだ場合の結果を実線で, poly-D と同じ原子密度のアモルファス炭素に水素原子を打ち込んだ場合の結果を点線で示す.  $E_{in} = 1 \text{ keV}$  のとき, 多結晶グラファイトの場合とアモルファス炭素の場合で, 平均侵入長に有意差はみられない. グラフェンの貫通エネルギー (約 20 eV) に比して十分に高いエネルギーで入射した水素原子は, グラフェン層を容易に貫通する. また, 結晶角が無作為な方向を向いているため, チャネリングも生じにくい. そのため, 1 keV 程度の比較的高いエネルギーで移動する水素原子は, 多結晶グラファイト中でも, アモルファス炭素中でも, 同じように振る舞うと考えられる.

一方,  $E_{in} = 100 \text{ eV}$  程度の比較的低エネルギーで打ち込んだ水素原子の侵入長は, 標的材料が多結晶グラファイトの場合とアモルファス炭素の場合で異なる. 多結晶グラファイトに打ち込んだ水素原子の侵入長の方が, 最大で約 1.4 倍程度長い. この原因は, 水素原子は, グラフェン層間に捕捉され, 層間を移動する時間が長いためである. 2.2.5 項で明らかになったように, 入射極角を  $\theta$  とすると,  $E_{in} \cos^2 \theta$  の関数としてグラフェンの貫通率は記述できる.  $\theta$  が大きくなり, グラフェン面に対して水平な入射に近づくほど, グラフェンを水素原子は貫通しにくくなる. 図 2.17 (b1) に示すとおり,  $E_{in} = 100 \text{ eV}$  の

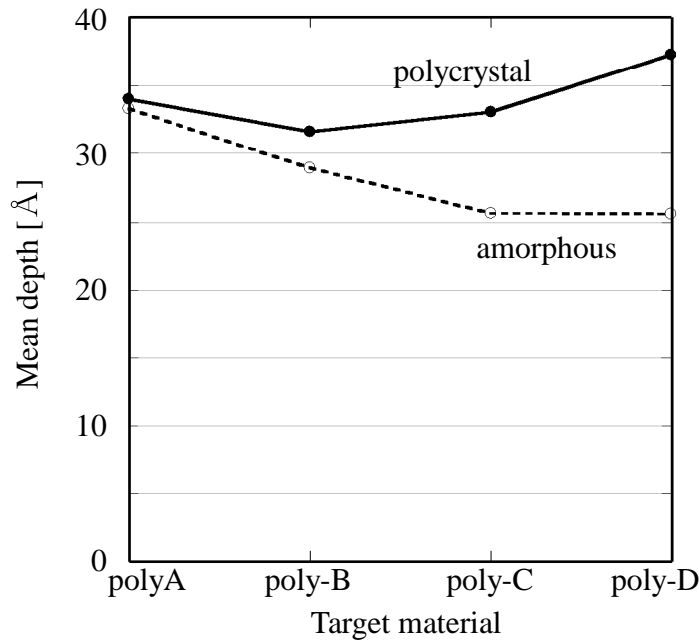


図 4.23  $E_{in} = 100$  eV の場合における平均侵入長の結晶粒径依存性.

場合,  $\theta = 60^\circ$  の入射極角で入射した水素原子のうち, 9 割近くがグラフェンを貫通できずに層間に捕捉される. ゆえに,  $E_{in} = 100$  eV 程度で打ち込まれた水素原子は, 多結晶グラファイトの層構造によって, その運動が束縛される. 層間に捕捉された水素原子は, 大角散乱を起こしにくい. よって, アモルファス炭素中を移動する場合と比べて, 同じエネルギーで長距離移動できる. その結果,  $E_{in} = 100$  eV 程度の比較的低エネルギーで入射する場合, 多結晶グラファイトに入射する水素原子の侵入長は, アモルファス炭素に入射する水素原子の侵入長よりも長くなる.

結晶粒の大きさと平均侵入長の関係を図 4.23 に示す. 入射エネルギーは  $E_{in} = 100$  eV に固定した. poly-A, poly-B, poly-C, poly-D の順に結晶粒は大きくなる. また, poly-A, poly-B, poly-C, poly-D と同じ炭素原子密度を有するアモルファス炭素に, 水素原子を打ち込んだ結果を点線で示す. 結晶粒が大きいほど, 多結晶構造とアモルファス構造の違いが明確に現れ, 結晶粒が最も小さい poly-A の場合は, 多結晶構造とアモルファス構造で平均侵入長に有意差はみられない.

$E_{in} = 100$  eV の場合の, 侵入長の確率密度分布を図 4.24 に示す. 多結晶グラファイトに水素原子を打ち込んだ結果を実線で, アモルファス炭素に水素原子を打ち込んだ結果を点線で示す. poly-A では, その分布は, アモルファス炭素の場合とおおむね同じである. そして, poly-B, poly-C, poly-D と結晶粒が大きくなるに従い, 分布の裾が伸び, 深い位置まで到達する水素原子の数が増える. また, 結晶粒の一辺の長さは, poly-A, poly-B,



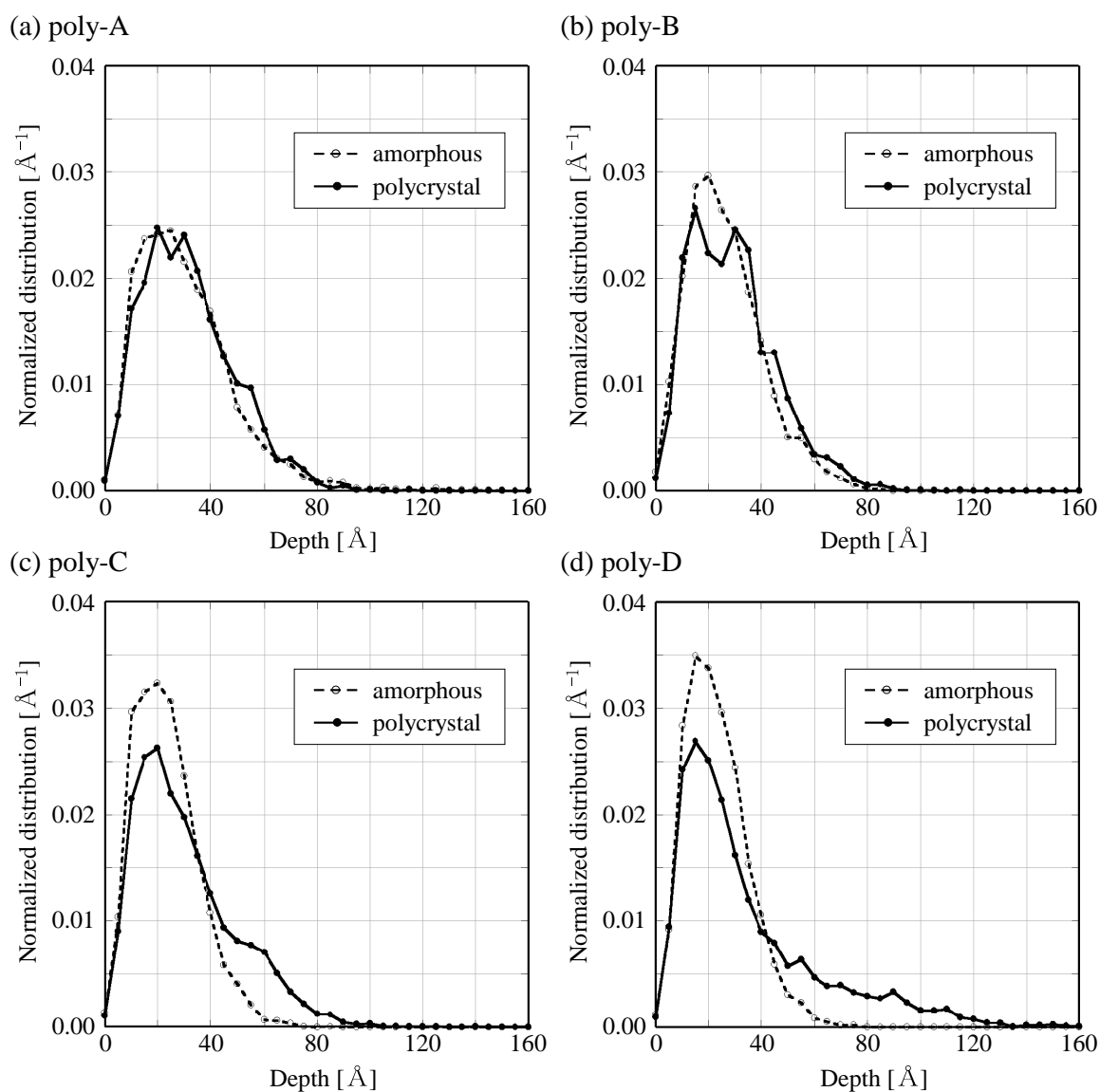


図 4.24 結晶粒の大きさが異なる四種類の多結晶グラファイト (a)poly-A, (b)poly-B, (c)poly-C, (d)poly-D に水素原子を 100 eV の入射エネルギーで打ち込んだ場合における侵入長の分布.

poly-C, poly-D で、それぞれ約 10 Å, 約 20 Å, 約 40 Å, 約 80 Å である. poly-A では結晶粒八個分, poly-B では結晶粒四個分, poly-C および poly-D では結晶粒二個分の範囲に大半の水素原子が留まる. グラフェン層間を移動する水素原子が粒界に達すると、粒界構造の乱雑性のために、大角散乱を起こしてエネルギーを失いやすく、水素原子は粒界を越えにくいと考えられる.

本シミュレーションでは、標的材料を構成する原子は、初期状態では熱振動していない

とした。標的材料が有限の温度を有する場合、標的原子の熱振動が材料中を移動する原子の運動に影響することを3.4節で示した。熱振動は、デチャネリングを引き起こし、チャネリング経路を進む原子の飛程を短くする。グラフェン層間を移動する原子の運動にも、熱振動が影響する。しかし、熱振動の特性長に比べて層間距離は長く、図3.29に示したとおり、室温程度でも水素原子はグラフェン層間をある程度移動できる。図3.29で計算したのは、入射エネルギーが  $E_{in} = 1 \text{ keV}$  の場合であった。しかし、 $E_{in} = 100 \text{ eV}$  程度の比較的低エネルギーの場合も、熱振動の特性長と層間距離の関係は変わらない。そのため、室温程度の場合でも、多結晶グラファイトに打ち込まれた水素原子は、グラフェン層間を長距離移動すると予想できる。ダイバータ板の表面温度は、300 K から 1000 K 程度まで変化する。ダイバータ板の温度変化に応じて、水素原子蓄積過程は大きく変化する。

#### 4.5.5 結晶粒の大きさと水素蓄積量についての考察

水素蓄積量を抑えるために、炭素ダイバータ板として適当な材料構造について考える。炭素ダイバータ板への水素蓄積過程を評価するとき、以下の二点について考える必要がある。

1. 入射水素原子の侵入長
2. 水素吸着サイト数

まず、入射水素原子の侵入長について述べる。より浅い位置に水素原子が蓄積する方が、昇温脱離法などで水素リサイクリングしやすい。結晶粒の大きさの観点から考えると、本シミュレーションの結果から、より小さな結晶粒であるほど侵入長を抑えられることがわかる。ゆえに、同じ炭素密度の材料であれば、結晶粒は小さい方が侵入長が短くなる。

次に、水素吸着サイト数について述べる。水素蓄積量を抑えるためには、吸着サイトの数は少ない方がよい。結晶粒の大きさの観点から吸着サイト数を考える。吸着サイト数と結晶粒の大きさの関係を考え、結晶粒の大きさと水素蓄積量の関係の解明を試みた実験研究 [32,99] がある。ただし、文献 [32] および文献 [99] は、イオン照射を模擬した本シミュレーションとは異なり、水素雰囲気にも多結晶グラファイトを曝すことで、拡散過程による水素原子蓄積量を評価した研究である。図1.9に示されているとおり、種々の炭素材で、水素拡散係数は五桁ほどのばらつきがあることが知られている。また、結晶粒が大きいほど水素拡散係数が大きくなることが、文献 [32] に示されている。本研究の結果によれば、結晶粒が大きいほど、層間を水素原子が移動しやすい。本研究は、熱エネルギーと比べて高いエネルギーで水素原子を炭素材へ打ち込んだ研究である。よって、水素雰囲気中の拡

散過程と直接比較することはできない。しかし、層間を水素原子が移動しやすいという本研究結果によれば、結晶粒と水素拡散係数の関係を論じた文献 [32] の結果に一致する。

水素雰囲気中に炭素材が置かれる場合と、水素原子が比較的高いエネルギーで炭素材に照射される場合の違いについて考える。雰囲気からの拡散により水素原子が蓄積する場合、結晶粒が大きく、粒界が占める体積が大きい方が水素蓄積量を抑えられる。その原因は、格子欠陥を含まない完全な結晶粒を有する多結晶グラファイトには、結晶粒中に吸着サイトが存在しないためだとの予想がなされている。しかし、数 eV から数 keV 程度の粒子が入射するダイバータ板では、水素雰囲気に曝された場合と異なり、比較的高いエネルギー ( $> 0.5$  eV) でグラフェン層間に水素原子が捕捉されることが多い。すると、4.3 節のシミュレーションでみたとおり、水素原子は、 $sp^2$  炭素が有する約 0.5 eV の小ポテンシャル障壁を越えて炭素原子と共有結合を作り、グラフェン層間に蓄積する。つまり、0.5 eV より高いエネルギーでグラフェン中を水素原子が移動する場合、炭素原子と同数だけ結晶粒中に存在する吸着サイトを考慮しなければならない。このことは、拡散が支配的である場合とは状況が異なる。拡散する水素原子が有する運動エネルギーでは、小ポテンシャル障壁に阻まれて  $sp^2$  炭素と結合しにくいと考えられる。粒界について考える。粒界は、アモルファス構造と考えられる。アモルファス炭素の構造にもよるが、2.3 節で調べたアモルファス炭素の場合、 $sp$  炭素が約 80 %、未結合手を持たない  $sp^3$  炭素が 17 %、二つの未結合手を持つ  $sp$  炭素が 3 % 程度を占める。この場合、粒界の炭素密度と結晶粒の炭素密度が同程度であれば、粒界中の平均的な吸着サイト数は、結晶粒中の吸着サイト数と同程度と考えられる。ゆえに、水素雰囲気に曝した場合と異なり、数 eV 程度以上のエネルギーを有する水素イオンが入射するダイバータ板では、捕捉の原因となる吸着サイトの数は結晶粒の大きさにおおむね依存しないと考えられる。

以上の議論により、より小さな結晶粒を有する多結晶グラファイトまたはアモルファス炭素の方が、大きな結晶粒を有する多結晶グラファイトよりも入射水素の侵入長が浅くなり、水素蓄積の観点からはダイバータ板に適すると予想できる。

#### 4.5.6 ハイブリッドシミュレーションの結果の信頼性に関する補足

4.3 節、4.4 節、4.5 節にて、ハイブリッドシミュレーションを用いて水素原子の侵入長および標的材料の照射損傷を評価した。本項では、ハイブリッドシミュレーションによって得た結果の信頼性について考える。

まず、水素原子の侵入長について考える。2.2.6 項で述べたように、グラフェンを水素原子が貫通するための閾値エネルギーは、現実には若干低くなる可能性がある。そのことを考えると、シミュレーション結果と比べて、現実には、水素原子はより低エネルギーま

でグラフェン層間に捕捉されなくなると考えられる。その結果、4.3節および4.5節で計算した侵入長と、現実に観測されるであろう侵入長に若干の差が生じる。しかし、3.4.5項でも述べたように、水素原子が高い運動エネルギーを有する間に移動する距離の方が、低エネルギーになってからの移動距離より長い。よって、グラフェン層を貫通するための閾値エネルギーが若干異なる場合でも、高エネルギー入射の場合の侵入長はおおむね変化しないと考えられる。グラファイト中を移動する水素原子の運動エネルギーが低くなると水素原子はグラフェン層間に捕捉されるという結果は、閾値エネルギーが若干異なっても変わらない。また、2.2.6項で述べたように、Brennerポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションの信頼性は、吸着反応については高いと考えられる。よって、グラフェン層間を移動する水素原子は、3 eV程度のエネルギーになると炭素原子に化学結合して停止するという結果の信頼性は高いと考えられる。

次に、4.4節で行った単結晶グラファイトの照射損傷の結果について考える。低エネルギー域を分子動力学シミュレーションで計算したことで、化学的安定性を考慮した計算が可能になった。入射エネルギーが1 keVと比較的高い場合なので、グラフェン層を貫通するための閾値エネルギーが若干異なる場合でも、前述したとおり、侵入する水素原子の飛程にはそれほど影響しない。よって、計算条件における結果の信頼性は高いと予想する。しかし、現実の系がシミュレーション結果と同様なふるまいをするかどうかを確かめるために、今後、実験研究との比較検討が必要である。また、4.4節で行った計算は、系を急冷する条件に対応する。そのため、標的材料の照射損傷の計算を、NVTアンサンブルのもとで行うなどの工夫が必要になる。

#### 4.5.7 まとめ

二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションコードを用いて、多結晶グラファイトに水素原子を打ち込む“independent”シミュレーションを行った。そして、飛程の入射エネルギー  $E_{in}$  依存性および結晶粒径依存性を調べた。さらに、標的材料がアモルファス炭素の場合と結果を比較した。 $E_{in} = 1$  keV程度の場合、標的材料がアモルファス炭素の場合と飛程に有意差はない。しかし、 $E_{in} = 100$  eV程度のとき、結晶構造の有無による有意差が顕著になる。これは、グラフェン層間にトラップされた水素原子が、大角散乱することなく長距離移動するためである。

$E_{in} = 100$  eVにおける飛程の結晶粒径の依存性を調べた。その結果、多結晶中を移動する水素原子の飛程は、結晶粒が小さいほど、アモルファス炭素中を移動する水素原子の飛程に近づくことがわかった。結晶粒の中を移動する水素原子は粒界に達すると、原子配置の乱雑さが原因で大角散乱を起こしやすい。そのため、結晶粒が小さくなると、大角散

乱を起こす確率が高くなる。その結果、アモルファス炭素に打ち込む場合と同程度の飛程に近づく。より小さな結晶粒を有する多結晶グラファイトまたはアモルファス炭素の方が、大きな結晶粒を有する多結晶グラファイトより、水素蓄積の観点からはダイバータ板に適する。



## 第5章

### 総括

プラズマ - 材料相互作用の結果として引き起こされる種々の物理現象を効果的に制御するための知見を得ること、および耐プラズマ特性に優れた材料を開発するための知見を得ることを目的として、研究を進めた。特に、原子スケールの材料構造が、材料に入射したプラズマ粒子の蓄積過程にどのように影響するのかを解明することを目標とした。そのために、分子シミュレーションの力を借りて、炭素材料に入射した水素原子の運動を原子スケールで詳細に調べた。

グラフェン、単結晶グラファイト、多結晶グラファイトと、順に空間スケールを大きくしていくことで、小さな要素から大きな要素へと知見を組み立てることを目指した。マクロからマイクロへと迫る実験的手法とは逆のアプローチで研究を進めた。そして、実験研究では得ることが難しい、原子スケールの知見を得た。さらに、サブマイクロメートルスケールの現象に、原子スケールの現象が及ぼす影響を調べることに成功した。

2.2 節では、炭素材料において最も基本的な構造であるグラフェンに注目した。そして、3 eV 程度のエネルギーでグラフェンに入射する水素原子は、炭素原子に化学結合しやすいことを示した。また、100 eV 程度のエネルギーで水素原子がグラフェンに入射する場合、グラフェン面に対して  $60^\circ$  の極角で入射する水素原子の約九割は、グラフェンを貫通しないということがわかった。

次に、3.2 節、3.3 節、3.4 節、4.1 節、4.2 節では、単結晶グラファイトに注目した。単結晶グラファイトは、グラフェンが層状に積み重なった構造を有する。材料が結晶構造を有する場合、チャネリングと呼ばれる現象が、材料中の入射原子の移動に大きく影響することがわかった。そして、材料温度が高くなるとともに、チャネリング経路は徐々に失われる。しかし、600 K 程度のダイバータ使用温度でも、グラフェン層間に捕捉された水素原子は、層間を移動できることがわかった。また、ハイブリッドシミュレーションの結果

から、単結晶グラファイトに打ち込まれた水素原子は、100 eV 程度の運動エネルギーになると、グラフェン層間に捕捉されることを確認した。さらに、最終的に、3 eV 程度の運動エネルギーになると、水素原子は炭素原子に化学結合して、水素原子の運動が停止することを確認した。このように、単結晶グラファイト中の水素原子の運動を、グラフェン-水素原子相互作用を調べた 2.2 節で得た知見をもとにして、説明することに成功した。

最後に、4.5 節では、多結晶グラファイトに注目した。多結晶グラファイトに入射した水素原子も、単結晶グラファイトの場合と同様、運動エネルギーが 100 eV 程度になるとグラフェン層間に捕捉されることを確認した。そのため、密度が等しい場合、アモルファス炭素が標的材料の場合に比べて、多結晶グラファイトが標的材料の場合の方が、材料深部まで水素原子が到達しやすい。

以上のように、小さな要素から大きな要素へと空間スケールを順に大きくすることで、多結晶グラファイト中の水素原子の運動をより小さな要素の知見から説明すること成功した。本研究によって得られた主な知見を以下にまとめる。

1. 材料が結晶構造を有する場合、チャネリングと呼ばれる現象により、材料深部まで水素原子は到達する。
2. 材料温度が高くなるほど、チャネリングは現れにくくなる。
3. グラフェン層間に捕捉された水素原子は、比較的高温（600 K 程度）でも層間を移動できる。
4. 水素原子は、100 eV 程度になると、グラフェン層間に捕捉される。
5. グラフェン層間に捕捉された水素原子は、3 eV 程度になると、炭素原子に化学結合する。
6. 標的材料が多結晶グラファイトの場合でも、水素原子はグラフェン層間に捕捉される。そのため、標的材料がアモルファス炭素の場合と比べて、水素原子は長距離移動する。
7. 多結晶グラファイトに入射した水素原子の平均侵入長は、結晶粒が大きいほど深くなる。

また、本研究の結果から、ダイバータ板として適する材料構造について、若干の示唆を得た。たとえば、2.2 節の結果から、グラフェンに入射する水素原子は、グラフェン (0001) 面に対して平行な入射に近づくほど、反射率が增大し、吸着率、貫通率が減少することがわかった。仮に、高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) などのグラファイト材料を、(0001) 面に対して平行に近い角度でプラズマ粒子が入射するように配置できれば、水素原子蓄積および化学スパッタリングを抑えられる。しかし、実際には、ダイバータ板に入射するプラズマ粒子は、磁力線に巻き付き、旋回運動（ラーマ運動）をともなってダイバータ板に入射



する。このことも考慮して、ダイバータ板を最適な角度・形状に設計する必要がある。さらに、4.5節の結果から、同じ材料密度であれば、多結晶グラファイト中を移動する水素原子は、結晶粒が大きいほど材料深部に到達しやすいということがわかった。結晶粒を小さくすることで、侵入長を抑え、水素原子蓄積量を低減できる可能性がある。

以下、一部繰り返しとなるが、本研究で得られた結果を章ごとにまとめる。

## 第2章「分子動力学シミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用の解明」のまとめ

Brenner ポテンシャルを用いて、炭素 - 水素系の分子動力学シミュレーションを行った。分子動力学シミュレーションは、二体衝突近似シミュレーションと異なり、系内のすべての原子の運動を計算する。その結果、化学反応や多体相互作用を計算することが可能であり、数十 eV 程度以下の比較的低エネルギー域において、その力を発揮する。

2.2 節では、グラフェンに水素原子を打ち込むシミュレーションを行った。グラフェンに水素原子を打ち込むと、グラフェンに水素原子が吸着する場合、貫通する場合、反射する場合の三通りの現象が生じる。入射エネルギー  $E_{in}$  および入射極角  $\theta$ 、方位角  $\phi$  をパラメータとした。そして、吸着・貫通・反射がどのような入射条件で起きるのかを詳細に調べた。その結果、 $E_{in} = 3$  eV 程度のときに吸着率が高くなり、入射極角  $\theta$  が大きくなると吸着率は低下することがわかった。また、 $E_{in} = 20$  eV 程度を超えると、垂直に打ち込まれた水素原子は、グラフェンを貫通する。そして、入射極角  $\theta$  が大きくなると、貫通するための閾値エネルギーが高くなる。 $E_{in} = 100$  eV 程度のとき、グラフェン面に対して  $60^\circ$  の極角で入射する水素原子の約九割は、グラフェンを貫通しない。2.2 節で得た知見は、単結晶グラファイトおよび多結晶グラファイトに打ち込まれた水素原子の運動を解明する手がかりになった。

2.3 節では、アモルファス炭素の構造を解析した。二通りの方法でアモルファス炭素を形成し、その構造を比較した。一つ目の方法は、ダイヤモンド基板に炭素原子を堆積させる方法である。二つ目の方法は、シミュレーションボックス内の無作為な位置に炭素原子を配置し、アニールすることでアモルファス炭素を形成する方法である。二通りの方法で形成したアモルファス炭素は、 $sp^2$ 、 $sp^3$  結合成分比または動径分布関数の観点からは区別できない。しかし、炭素原子が作る共有結合の配向性に注目したところ、二通りの方法で形成したアモルファス炭素は、異なる特性を有することがわかった。アニーリングによって形成されたアモルファス炭素は、等方的な配向性を有する。これに対し、堆積によって形成したアモルファス炭素は、基板面に対して水平な方向を向く結合が多い。アモルファ

ス炭素の構造を 2.3 節で解析した結果は、多結晶グラファイトの粒界の構造を把握するために役に立った。

### 第3章「二体衝突近似シミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用の解明」のまとめ

ダイバータ板には、数 keV 程度の比較的エネルギーの高い粒子が入射する。この場合、入射粒子は、サブマイクロメートル程度の深さまで侵入すると考えられる。そのような系を計算するためには、サブマイクロメートルスケールの分子シミュレーションが必要になる。分子動力学シミュレーションは、その計算時間の問題から、数ナノメートル程度の系に適用するのが限界である。さらに、分子動力学シミュレーションは、電子励起によるエネルギー損失を考慮することが難しく、keV オーダーのシミュレーションには適さない。よって、数 keV 程度の比較的エネルギーの高い水素原子が炭素材料に入射する系は、分子動力学シミュレーションでは解くことができない。このような物理系を解くために、分子動力学シミュレーションよりも計算が高速で、電子励起によるエネルギー損失も計算可能である二体衝突近似シミュレーションを用いた。

3.2 節では、二体衝突近似シミュレーションコード ACAT を基に、任意構造を有する標的材料を扱うことが可能な ACVT コードを新たに開発した。そして、単結晶グラファイトとアモルファス炭素の二種類の標的材料を用意し、そこに水素原子を打ち込むシミュレーションを行った。入射エネルギーは 1 keV に固定し、平均侵入長の入射角度依存性を調べた。その結果、標的材料が単結晶グラファイトの場合には、結晶構造に応じた特定の入射角度で、水素原子が材料深部まで到達するチャネリングと呼ばれる現象を観測した。チャネリング経路に沿って進む水素原子は、大角散乱を起こすことなく直進し、材料深部まで到達する。ACAT コードなど、旧来の二体衝突近似シミュレーションコードでは、材料が多結晶であることを考え、標的材料をアモルファス材料として近似して計算する場合が多い。しかし、単結晶グラファイトとアモルファス炭素では、入射水素の侵入長は異なる。侵入長が結晶粒程度の場合、材料の結晶性を無視できない。また、高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) に水素原子を入射する実験によって得られた水素密度の深さ分布とシミュレーション結果を比較した。その結果、HOPG は、単結晶グラファイトの構造に近いにも関わらず、アモルファス炭素を標的材料とした場合のシミュレーション結果の方が、実験結果に良く合致する。この実験結果とシミュレーション結果の差異から、材料中の入射原子の運動を考えるためには、標的材料の照射損傷および標的原子の熱振動について考えなければならないことが示された。

3.3 節では、標的材料の照射損傷を計算できるように、ACVT コードを改良した。水素プラズマに晒された単結晶グラファイトは、その表面の結晶構造が壊れ、アモルファス化する。アモルファス化すると、チャネリング経路が失われて、水素原子は材料深部まで到達できなくなる。そこで、単結晶グラファイトに水素原子を 1 keV で打ち込む二体衝突近似シミュレーションを行い、標的材料がアモルファス化する様子を確認した。そして、チャネリング経路が失われるとともに、材料深部まで到達する水素原子の数が減ることを定量的に確認した。

3.4 節では、標的材料を構成する原子の熱振動を考慮するように、ACVT コードをさらに改良した。入射原子と標的原子の二体衝突を計算する際、熱振動の分布に従って標的原子の位置を変位させる。炭素 - 水素系の熱振動の分布は、Brenner ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションの結果から導いた。そして、有限温度の単結晶グラファイトに水素原子を打ち込む二体衝突近似シミュレーションを行い、侵入長の材料温度依存性を調べた。その結果、材料温度が数ケルビン程度の比較的低温の場合であっても、単結晶グラファイト (0001) 面に入射する水素原子のチャネリング経路は失われる。そのため、チャネリングにより材料深部に到達する水素原子の数は減少する。3.3 節の結果と合わせて考えれば、標的材料の照射損傷および標的原子の熱振動の影響により、単結晶グラファイト (0001) 面へ入射する水素原子は、アモルファス炭素に入射する水素原子の侵入長に近くなることがわかった。HOPG に水素原子を入射する実験によって得られた水素密度の深さ分布が、アモルファス炭素に水素原子を入射するシミュレーション結果に近い理由を説明することに成功した。次に、単結晶グラファイト ( $10\bar{1}0$ ) 面 (armchair 端) に水素原子を入射するシミュレーションを行った。この場合、水素原子は、グラフェン層間を移動する。(0001) 面へ入射する場合と異なり、600 K 程度の材料温度でも、グラフェン層間を移動する水素原子は、熱振動によって運動を阻害されにくいことがわかった。すなわち、ダイバータ板動作温度 (約 600 K) の場合、(0001) 面に入射する水素原子のチャネリングは無視できるが、グラフェン層間を移動するチャネリング経路は考慮する必要がある。

## 第 4 章 「ハイブリッドシミュレーションを用いたプラズマ - 材料相互作用の解明」 のまとめ

分子動力学シミュレーションは、数ナノメートル以下の空間サイズで、数百 eV 以下のエネルギー範囲にある物理系についての計算が可能である。一方、二体衝突近似シミュレーションは、サブマイクロメートル程度 (またはそれ以下) の空間サイズ、数百 eV 以

上のエネルギー範囲にある物理系についての計算が可能である。ダイバータ板周辺の温度は数十 eV 程度であるから、比較的低エネルギーの粒子がダイバータ板に飛来する確率が高い。さらに、数 keV 程度の高エネルギー粒子も飛来する。ゆえに、サブマイクロメートルスケールの材料に、数 eV から数 keV の範囲の入射エネルギーで、原子を打ち込むシミュレーション手法の開発が求められる。そこで、二体衝突近似シミュレーションと分子動力学シミュレーションを結合するハイブリッドシミュレーションを開発した。ハイブリッドシミュレーションは、入射原子の運動エネルギーが、200 eV より高いときには二体衝突近似シミュレーションを、200 eV 以下になったところで分子動力学シミュレーションに切り替えるシミュレーション手法である。

4.3 節では、単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むハイブリッドシミュレーションを行った。そして、平均侵入長と平均水平移動距離の入射エネルギー依存性を調べた。さらに、二体衝突近似シミュレーション単独で同様の計算を行い、ハイブリッドシミュレーションの結果と比較した。その結果、1 keV 程度の比較的高エネルギー入射の場合には、二体衝突近似シミュレーションの結果とハイブリッドシミュレーションの結果に有意差は現れない。しかし、100 eV 程度の比較的低エネルギー入射の場合には、有意差が現れる。100 eV 程度のエネルギーで単結晶グラファイト中を移動する水素原子は、グラフェン層間に捕捉されやすい。2.2 節にて、100 eV 程度のエネルギーで水素原子がグラフェンに入射する場合、グラフェン面に対して  $60^\circ$  の極角で入射する水素原子の約九割は、グラフェンを貫通しないという結果を得ている。この結果からも、単結晶グラファイトに入射した水素原子は、グラフェン層を貫通するたびにエネルギーを失い、100 eV 程度のエネルギーになったときにグラフェン層間に捕捉され、層間を移動するようになる描像が理解できる。グラフェン層間を移動する水素原子は、3 eV 程度のエネルギーになると、炭素原子に化学結合して停止する。この現象も、グラフェンに水素原子を 3 eV 程度で入射する場合に水素原子は最も炭素原子に化学結合しやすいという 2.2 節で得た知見から理解できる。

4.4 節では、単結晶グラファイトに水素原子を打ち込むハイブリッドシミュレーションを行い、標的材料の構造が照射損傷を受けて変化していく様子を調べた。その結果、二体衝突近似シミュレーション単独で計算する場合に比べて、ハイブリッドシミュレーションで計算する場合は、アモルファス化の進展が早いことがわかった。その結果、チャネリング経路が早く失われ、材料深部への水素原子蓄積が抑えられる。この原因は、二体衝突近似シミュレーションでは、ある原子がはじき出されたとき、周囲の原子は移動しないのに対して、ハイブリッドシミュレーションでは、ある原子がはじき出されると、その周辺原子は化学的に安定になるように移動するためである。さらに、ハイブリッドシミュレーションを行うことで、結合成分比の深さ分布および時間発展を得ることに初めて成功し

た。水素原子の打ち込みによりグラファイトの  $sp^2$  結合が壊れて、 $sp$  結合と  $sp^3$  結合が生じる。このとき、 $sp$  結合は  $sp^3$  結合より多くなる。ハイブリッドシミュレーションを行うことで、初めて、化学的安定性を考慮したサブマイクロメートルスケールの計算が可能になった。そして、照射損傷における化学的な知見を得ることに成功した。

4.5 節では、多結晶グラファイトに水素原子を打ち込むハイブリッドシミュレーションを行った。平均侵入長の結晶粒径依存性と入射エネルギー依存性を調べた。その結果、入射エネルギーが 1 keV 程度の比較的高エネルギーの場合、標的材料の結晶性は、侵入長を考えるうえでは、無視できることがわかった。しかし、入射エネルギーが 100 eV 程度（またはそれ以下）の場合、標的材料の結晶性が水素原子の運動に大きく影響することがわかった。100 eV 程度（またはそれ以下）のエネルギーで入射する水素原子の運動は、アモルファス炭素に入射する場合と比べ、多結晶グラファイトに入射した場合の方が、平均侵入長は長くなることを示した。これは、多結晶グラファイト中を 100 eV 程度（またはそれ以下）のエネルギーで移動する水素原子は、グラフェン層間に捕捉され、大角散乱することなく長距離移動するためである。また、結晶粒径依存性を調べた結果、結晶粒が大きいほど、水素原子は長距離移動することがわかった。層間を移動する水素原子は、粒界で大角散乱しやすいためである。本シミュレーションで、実際のダイバータ板の材料構造に近い系のシミュレーションを行うことに成功した。そして、100 eV 程度（またはそれ以下）のエネルギーで水素原子が標的材料に入射する場合、材料の結晶構造を無視できないことを示した。実際のダイバータ板に入射する水素原子は、数十 eV 程度のエネルギーを有する場合が多い。よって、ダイバータ板と水素プラズマの相互作用を考えるうえで、ダイバータ材のマイクロ構造を考えることが必要なことを、原子スケールから導くことに成功した。また、多結晶グラファイトの場合、結晶粒が小さい方が入射水素の侵入長を抑えられる。よって、水素原子蓄積の観点からは、ダイバータ材の結晶粒を小さくする方が望ましい。核融合発電装置を実現するためには、プラズマ対向材への水素同位体蓄積を抑えることが必要である。本研究によって得られた水素原子蓄積過程に関する知見は、プラズマ対向材への水素同位体蓄積量を見積もり、蓄積した水素同位体を効果的に除去する方法を検討するために役立つ。

## 今後の展望

プラズマ対向材へのプラズマ粒子やヘリウム灰、不純物の蓄積を抑える材料を開発できれば、核融合発電技術の実現に一步近づく。また、プラズマ対向材への水素等の蓄積を完全に抑えることができなくても、材料中に蓄積した原子の分布や、材料中の原子の運動がわかれば、材料中に蓄積した原子を効果的に除去する方法を検討できる。そのような現象

の制御するためには、実験または数値計算による現象の観察を通して、その現象を理解することが必要である。本研究では、分子シミュレーションを用いて、水素原子蓄積過程を詳しく観察した。そして、その蓄積過程に関する理解を深めることに成功した。今後は、本研究成果をもとに、実際の核融合発電装置において、プラズマ対向材への水素等の蓄積量を抑える方法や、蓄積した原子を除去するために必要な技術を検討することが必要になる。たとえば、核融合発電装置では、昇温脱離により、プラズマ対向材に蓄積した水素同位体を除去することが考えられている。本研究によって得た水素侵入長の分布を用いて、どれほどの温度に材料を昇温すれば効果的に水素を除去できるのかなどを検討できる。

その他に、本研究に関する今後の展望として、主に以下四項目が考えられる。

1. 水素同位体蓄積過程の解明
2. スパッタリング過程の解明
3. プラズマプロセッシングへの応用
4. ハイブリッドシミュレーションの改良
  - (a) 標的原子および入射原子の熱振動
  - (b) 入射原子の拡散過程
5. 実験結果との比較検討

順に、上記四項目を説明する。

まず、水素同位体蓄積過程の解明について説明する。多くの核融合プラズマ実験装置では、現在、軽水素プラズマが主に用いられている。そこで、本研究では、炭素材料への軽水素の蓄積過程を解明した。しかし、ITER など、核燃焼を実際に行う核融合発電装置では、重水素とトリチウムを燃料として用いる。重水素、トリチウムは、軽水素と極めて近い化学的特性を有する。一方、その質量は、重水素は二倍、トリチウムは三倍、軽水素より重い。この質量の違いにより、蓄積過程に違いが生じる。たとえば、グラフェンに軽水素と重水素が入射する場合、同じ速度で入射した場合でも、衝突相手である炭素原子に受け渡すエネルギーが、重水素の方が大きくなると予想できる。このような違いが、水素同位体蓄積過程に及ぼす影響を調べる必要がある。特に、トリチウムは、放射性同位元素である。そのため、プラズマ対向壁へのトリチウム蓄積量を抑えることが、安全性の観点から重要視される。重水素およびトリチウムの化学的性質は、軽水素と近い。水素原子の質量を変えることで、本研究と同様のシミュレーションが可能である。重水素およびトリチウムに対して同様のシミュレーションを行うことで、水素同位体蓄積過程を解明できる。

次に、スパッタリング過程の解明について説明する。スパッタリング率を抑えることがダイバータ材として求められる。炭素材料は、物理スパッタリングだけでなく、化学ス

パッタリングも考慮しなければならない。化学スパッタリングを抑えることができれば、プラズマ対向材として、より優れた材料となる。今まで、材料のスパッタリング特性を調べるために、二体衝突近似シミュレーションが主に用いられてきた。しかし、二体衝突近似シミュレーションは、化学反応を計算することができない。そのため、化学スパッタリングについての知見が得られなかった。本研究で開発した二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションを用いることで、化学スパッタリングを含むスパッタリング特性を計算することが可能になる。分子シミュレーションの力を借りて、スパッタリングの観点からも最適な材料構造の調査を行うことができる。

次に、プラズマプロセッシングへの応用について述べる。炭素材料は、核融合分野のみならず、様々な産業で利用されている。特に、プラズマ CVD を用いた炭素薄膜生成技術やダイヤモンドウェハ生成技術、エッチングと呼ばれる材料微細加工技術に、プラズマと炭素材料の相互作用に関する知見を活かすことができる。本研究で確立したハイブリッドシミュレーションを用いることで、プラズマ - 材料相互作用を原子スケールから体系的に理解することが可能になる。そして、今はまだ不可能な複雑な加工・製造技術の開発への道を開き、より消費電力の小さなデバイスの開発に貢献できる。

次に、ハイブリッドシミュレーションの改良について説明する。標的原子および入射原子の熱振動、および入射原子の拡散過程を考慮したシミュレーションを行うことで、より現実に近い系のシミュレーションが可能になる。まず、標的原子および入射原子の熱振動について説明する。有限温度下では、標的材料を構成する原子は熱振動する。熱振動により、材料の原子配置は緩和し、より安定な構造へと変化する。3.4 節では、標的原子の熱振動を扱うように、二体衝突近似シミュレーションコード ACVT を改良した。ハイブリッドシミュレーションでは、分子動力学計算領域中の全原子の熱振動を考えなくてはならない。分子動力学シミュレーションでは、熱浴法を用いることで  $NVT$  アンサンブルのシミュレーションが可能である。そこで、分子動力学計算領域全体に熱浴を付加し、 $NVT$  アンサンブルのもとで原子の運動を解く。さらに、4.4 節で行った、単結晶グラファイトへ水素原子を入射する“cumulative”シミュレーションでは、一発の水素原子を入射した後、次の水素原子を入射する前に、原子位置をポテンシャル極小点に移動して、材料構造の緩和を行った。この構造緩和は、材料を急冷していることに相当し、実際の熱振動による構造緩和過程とは異なる。そこで、急冷する代わりに、熱浴を用いて  $NVT$  アンサンブルのシミュレーションを行う。そうすることで、構造の熱的緩和過程を解き、標的材料の照射損傷をより詳細に調べることが可能になる。一発の原子が入射したのち、次の原子を打ち込むまでにどれだけの時間アニールするかで、照射する原子のフラックスが決定する。入射フラックスの違いがプラズマ - 材料相互作用に与える影響を調べるためにも、 $NVT$  アンサンブルのもとでハイブリッドシミュレーションを実現することが必要で

ある。

次に、入射原子の拡散過程について説明する。プラズマ対向壁に入射した原子は、材料中を拡散する。*NVT* アンサンブルのもとで分子動力学シミュレーションを行えば、一定温度下の拡散現象を原理的には計算する。しかし、分子動力学シミュレーションを用いて現実的な計算時間でシミュレーション可能な時間はナノ秒程度である。拡散現象の特性時間がミリ秒程度であることを考えると、分子動力学シミュレーションを用いて拡散現象を扱うのは現実的ではない。拡散方程式を解くことで、粒子拡散を計算する方法などが開発されている。たとえば、ACAT-DIFFUSE と呼ばれる二体衝突近似シミュレーションコードでは、材料に入射した原子の拡散方程式を解いて、拡散現象を計算できる。しかし、ACAT-DIFFUSE では、原子位置の情報から確率密度分布を計算し、その確率密度分布の時間発展を解く。そのため、原子の位置情報が失われる。特定の材料構造を持たない ACAT コードの場合、拡散方程式を解く方法は親和性が高い。しかし、ACVT コードのように、標的原子一つ一つの位置が重要な意味をなすシミュレーションコードの場合、確率密度分布の時間発展を計算する方法は親和性が低い。そこで、拡散現象を扱う別の方法として、動的モンテカルロ法を用いることが考えられる。動的モンテカルロ法では、拡散を考える粒子の運動を乱数を用いて決定する。このようにして、粒子拡散過程を計算することで、標的材料中の原子挙動をより現実に近い条件で計算することができる。

最後に、実験結果との比較検討について説明する。二体衝突近似 - 分子動力学ハイブリッドシミュレーションの開発により、初めて、化学的相互作用を含んだ物理系を、サブマイクロメートルのスケールで解くことが可能になった。サブマイクロメートルスケールの知見は、実験的手法からも得られる。ハイブリッドシミュレーションは、実験的手法によって得られる知見を、原子スケールから解明することを可能にする。様々な実験結果とシミュレーション結果を比較検討することで、ハイブリッドシミュレーションの有効性をより確かなものにできる。さらに、実験事実にシミュレーション結果を実験事実に照らし合わせることで、実験により観察される物理現象の素過程を解明できる。素過程からの理解をとおして、プラズマ - 材料相互作用を体系的に理解することに貢献したい。



## 付録 A

# 希ガス照射によるタングステン綿毛構造形成の可能性についての考察

### A.1 はじめに

近年、炭素材料に代わる核融合炉ダイバータ板の材料として、タングステン材料が注目されている。タングステン材料にヘリウムプラズマを照射すると、バブル [100,101] と呼ばれる直径がナノメートルからマイクロメートル程度の泡状の構造が、タングステン材料表面に形成される。さらに、多くの大学・研究機関により、材料温度が 1,000 K~2,000 K の範囲にあり、ヘリウムイオン入射エネルギーが 20 eV~100 eV 程度であるとき、ナノメートル程度の直径を有する繊維状の綿毛構造 [3,102] が形成されることも報告されている。この綿毛構造が形成されると、タングステン材料の熱伝導率の低下を招き、さらに、クラッキングに対する耐久性も損なわれる。また、スパッタリング率が低下することも報告されている。綿毛構造の形成過程に関して活発な議論がなされており、いくつかの理論モデルが提唱されている。たとえば、Krashennikov [103] は、粘性効果を考慮した非圧縮流体モデルによって、綿毛構造の形成メカニズムを説明することを試みている。しかしながら、綿毛構造の形成過程は、未だ十分に解明されていない。さらに、同じ希ガスであっても、アルゴンやネオンなど、ヘリウム以外の希ガスプラズマでは、綿毛構造の形成に成功しなかったとの実験報告 [104] がある。

図 A.1 に示すように、綿毛構造の形成には、三つの素過程が重要だと考えられる [105]。一つ目の過程は、タングステン材料に入射した希ガスが、材料深部まで侵入する過程である。二つ目の過程は、材料深部まで侵入した希ガスが、拡散によって空孔や格子欠陥に捕捉される過程である。三つ目の過程は、空孔・格子欠陥に捕捉された希ガスが、凝集して

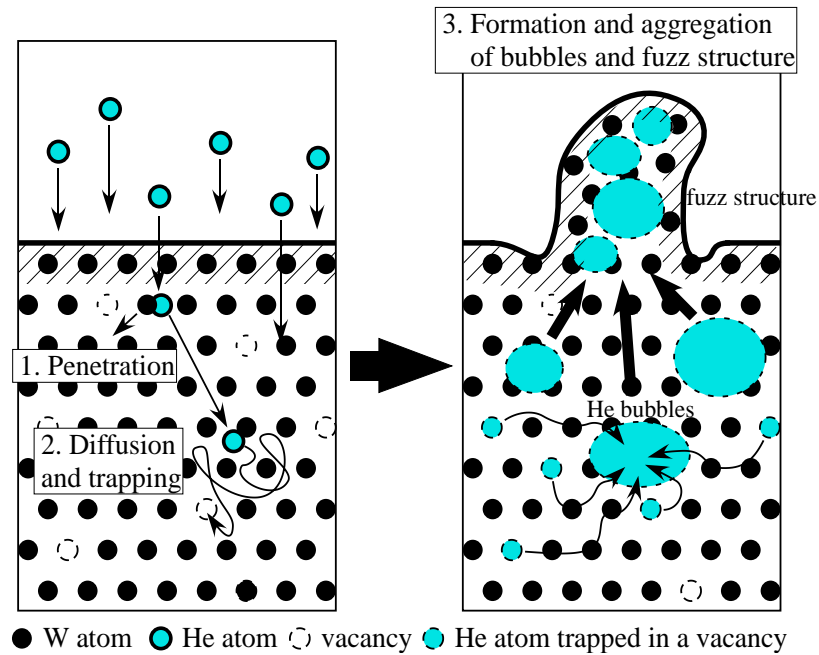


図 A.1 綿毛構造形成過程の予想.

バブルを形成し、さらに、バブルが凝集して材料表面に輸送されて、綿毛構造を形成する過程である。

本節では、上記した一つ目の過程：希ガスの侵入過程に注目し、希ガスプラズマ照射による綿毛構造の形成の可能性を考察する。そのために、ACVT コードを用いて、ヘリウム、ネオン、アルゴンの三種類の希ガスをタングステン材料に照射する二体衝突近似シミュレーションを行い、その侵入長を評価する。侵入過程は、材料の結晶構造に大きく依存する。そこで、アモルファス構造を有する標的材料と、bcc(body-centered cubic lattice) 結晶構造を有する標的材料の二種類のタングステン材料を用意し、そこに希ガスを照射するシミュレーションを行う。

## A.2 シミュレーションモデル

アモルファス構造と、bcc 結晶構造の二種類の標的材料を準備して、そこに希ガスを照射するシミュレーションを行う。標的材料の大きさは、 $47.47 \text{ \AA} \times 47.47 \text{ \AA} \times 9998.24 \text{ \AA}$  とした。入射原子が標的材料を貫通することを避けるため、シミュレーションにおける最大侵入長よりも標的材料の深さを深く設定した。 $9998.2 \text{ \AA}$  の長さの辺に平行な軸を  $z$ -軸とする。 $x$ -軸および  $y$ -軸方向には周期境界条件を課する。bcc 結晶構造の標的材料において、格子定数は  $3.16 \text{ \AA}$  に設定した。アモルファス構造の標的材料の場合、タングステン原

子を一樣乱数を用いて無作為に配置する．アモルファス構造の場合の標的材料の密度が，bcc 結晶構造の場合の標的材料の密度と同じになるように原子を配置する．標的材料原子の熱振動は無視し，格子点に静止していると考えてシミュレーションを行った．ヘリウム (He)，ネオン (Ne)，アルゴン (Ar) 原子を標的材料に打ち込む．入射原子種と入射エネルギーを固定し，入射位置の  $x$ -座標および  $y$ -座標を無作為に設定して 10,000 発の入射原子を打ち込み，その平均侵入長を調べる．一発打ち込むごとに打ち込む前の元の構造に戻してから次の原子を打ち込む “independent” シミュレーションを行う．入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  は，10 eV から 10 keV の範囲で調べた．入射角度は，標的材料に垂直 ( $z$ -軸に平行) になるように設定した．bcc 結晶の場合，入射角度は (100) 面に垂直になる．入射エネルギーが 10 keV の場合でも，侵入長が材料の厚さ 9998.24 Å を超えることはない．

### A.3 結果

平均侵入長の入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  依存性を図 A.2 に示す．実線と点線は，それぞれ，bcc 結晶構造の場合とアモルファス構造の場合の結果を表す．標本数が十分に大きい場合，中央極限定理により，標本平均の分布は正規分布  $N(\mu, \sigma/\sqrt{n})$  になる．ここで， $n$  は標本数である． $\mu$  および  $\sigma$  は，それぞれ，母平均および母集団の標準偏差である．標本平均の標準偏差は， $\sigma/\sqrt{n}$  となる．本シミュレーションの場合， $n=10,000$  であるから，標本平均に対する  $\sigma/\sqrt{n}$  の比は 1.3 % より小さい．

図 A.2 から，平均侵入長  $l(E_{\text{in}})$  は，標的材料の構造の違いと入射原子種の違いに強く依存することがわかる．アモルファス構造の場合，平均侵入長は，入射エネルギーの平方根に比例する．bcc 結晶構造の場合，ある閾値エネルギー (He, Ne, Ar の場合，それぞれ，約 20 eV, 100 eV, 160 eV) を超えたところで，アモルファス構造の場合と比べて平均侵入長が深くなる．侵入長の入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  依存性の違いは，チャネリングによって説明できる．Ne 原子照射について，平均侵入長のグラフの傾きが変化するときの入射エネルギーの値， $E_{\text{in}} = 100$  eV および 200 eV におけるタングステンに打ち込まれた Ne 原子の軌跡を図 A.3 に示す． $E_{\text{in}} = 100$  eV の場合，打ち込まれた Ne 原子はタングステン材料表面に留まっているのに対し， $E_{\text{in}} = 200$  eV の場合，Ne 原子は材料深部まで達する．

$E_{\text{in}} = 50$  eV および 1 keV の場合における，入射した He, Ne, Ar 原子の深さ分布を図 A.4 に示す． $E_{\text{in}} = 1$  keV の場合，深い位置に鋭い極大が存在することがわかる．この鋭い極大は，チャネリングによって生じる．

打ち込んだ希ガスがチャネリングにより材料深部に到達するかどうかは，入射角度に強く依存する．bcc 結晶構造の標的材料に He 原子を  $E_{\text{in}} = 1$  keV で打ち込んだ場合の，平均侵入長の極角  $\theta$  および方位角  $\phi$  依存性を図 A.5 (a) に示す．今まで議論したように，垂

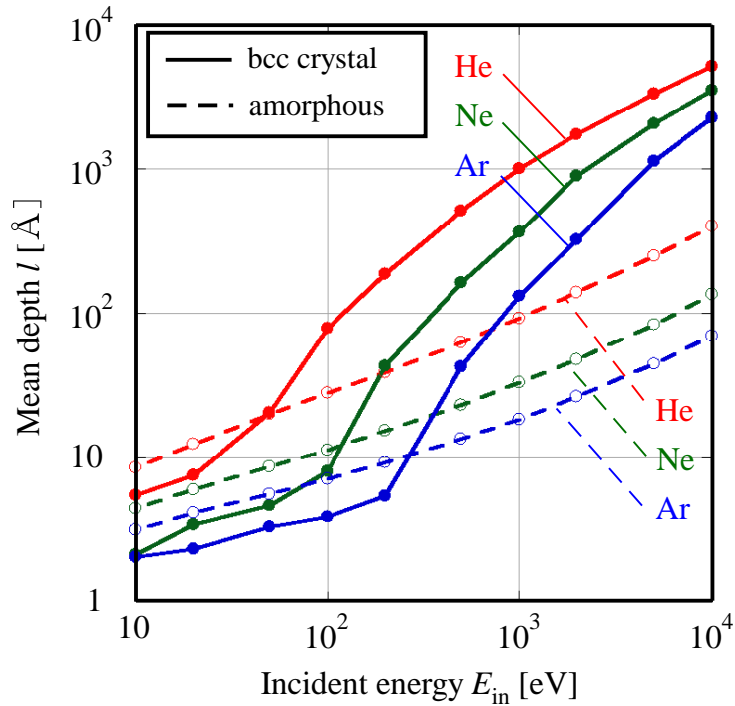


図 A.2 He, Ne, Ar 原子をタングステン材料に照射した場合における平均侵入長の入射エネルギー依存性.

直に入射したときにチャネリングが生じる. さらに,  $\phi = 0$ ,  $\theta = \pi/4$  の場合もチャネリングが生じる. また, 図 A.5 (b) に示すとおり,  $\phi = \pi/4$  の場合,  $\theta = \tan^{-1} \sqrt{2}$  または  $\tan^{-1} \sqrt{2}/3$  のときにチャネリングが生じる. 他の入射角度の場合, 平均侵入長は, アモルファス構造の場合とおおむね一致する.

## A.4 考察

タングステン材料に入射原子を打ち込むとき, 最初の原子衝突が小角散乱になる場合に, 入射原子はチャネリングする. すなわち, 入射原子が, bcc 結晶を構成する二つの隣接するタングステン原子の間に侵入し, 衝突パラメータが大きくなる時, チャネリングが生じる. チャネリングのメカニズムに関しては様々な文献で十分に深い議論がなされている [106–108]. 図 A.6 に示すように, bcc 結晶構造の標的材料に打ち込まれた原子がチャネリングするためには, 最初の原子衝突の散乱角  $\Theta$  が  $\tan^{-1}(1/2)$  以下になる必要がある. 散乱角  $\Theta$  は, 衝突パラメータ  $b$  および二体衝突の衝突エネルギー  $E$  の関数である. 散乱角を  $\Theta = \tan^{-1}(1/2)$  に固定すると, 衝突パラメータを衝突エネルギー  $E$  の関数として書ける. このようにして得た, 散乱角が  $\Theta = \tan^{-1}(1/2)$  になるときの衝

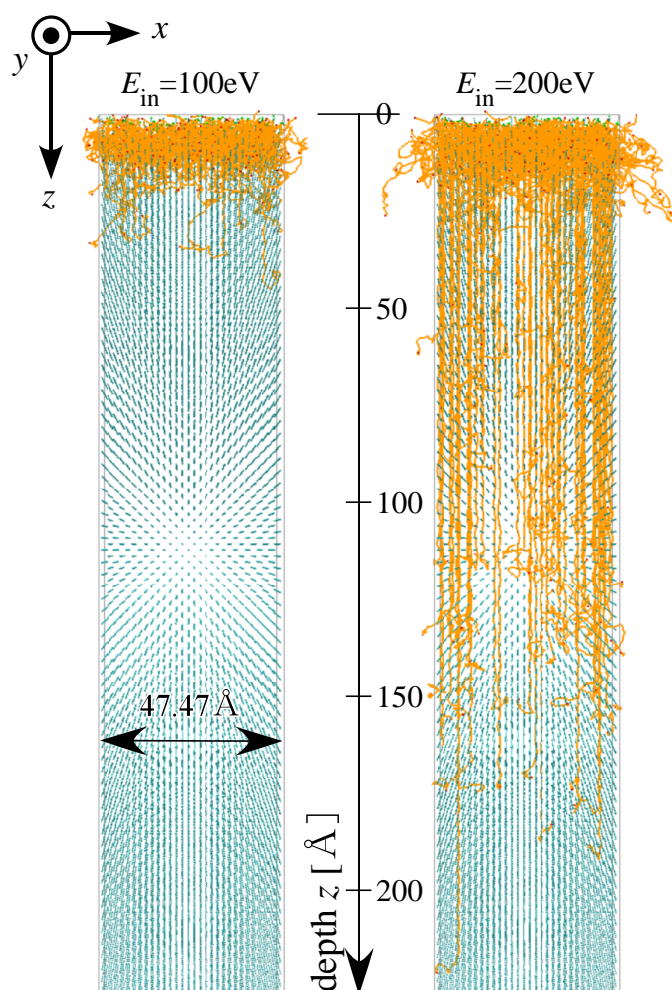


図 A.3 (a) $E_{\text{in}} = 100 \text{ eV}$ , (b) $E_{\text{in}} = 200 \text{ eV}$  で Ne 原子を打ち込んだときの軌跡.

突パラメータを,  $b_{\text{th}}(E)$  と書くことにする. Thomas-Fermi ポテンシャルの関数形を用いて二体衝突問題を古典力学の範囲で解くことで, 関数  $b_{\text{th}}(E)$  を求めることができる. Thomas-Fermi ポテンシャルは原子種に依存するため, 関数  $b_{\text{th}}(E)$  も原子種によって異なる. 図 A.7 (a) に,  $b_{\text{th}}(E)$  の具体的な値を示す.

入射エネルギー  $E_{\text{in}} = 200 \text{ eV}$  で, bcc 結晶のタングステンに Ne 原子を打ち込んだ場合の入射点の位置を図 A.8 (a) に示す. 打ち込んだ Ne 原子の最終位置が平均侵入長 ( $25.4 \text{ \AA}$ ) よりも深い位置であった場合の Ne 原子の入射位置を, 黒点で描いている. 一方, 最終位置が平均侵入長よりも浅い位置であった場合の Ne 原子の入射位置を, 濃い灰色の点で描いている. さらに, タングステン原子と衝突することにより反射し, 材料表面から再び出ていった原子は, 薄い灰色の点で描いている. 各タングステン原子の位置を中心として, 半径が  $b_{\text{th}}(200 \text{ eV})$  の円を黒線で重ねて描いている. チャネリングが生じる領

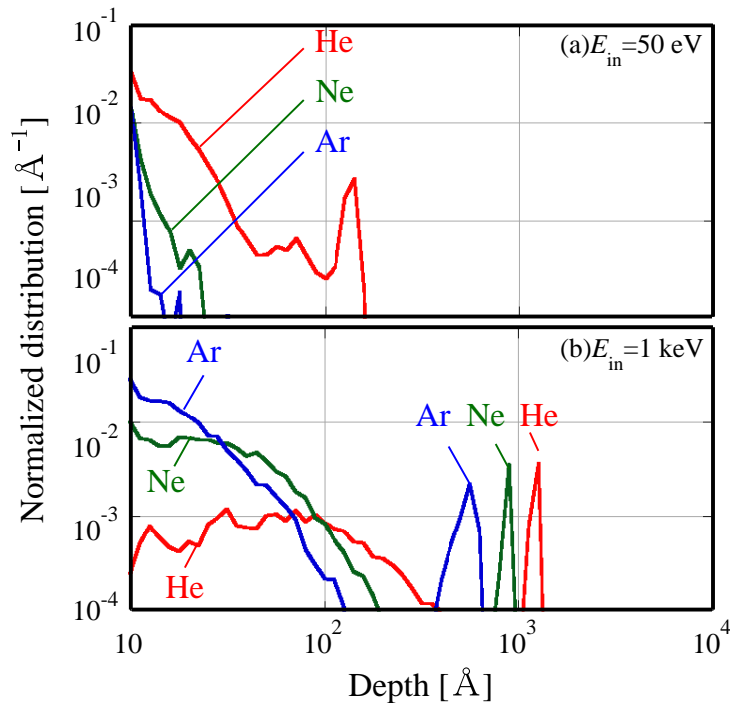


図 A.4 (a)  $E_{in} = 50$  eV, (b)  $E_{in} = 1$  keV で He, Ne, Ar 原子を bcc 結晶構造のタングステン材料に照射したときの侵入長の確率密度分布.

域は、この円の外側である。すなわち、散乱角  $\Theta$  が  $\tan^{-1}(1/2)$  より小さくなる領域に入射した原子が、チャネリングにより材料深部へと到達する。入射エネルギー  $E_{in} = 1$  keV で bcc 結晶のタングステンに Ne 原子を打ち込んだ場合の入射点の位置を図 A.8 (b) に示す。また、各タングステン原子の位置を中心として、半径が  $b_{th}(1 \text{ keV})$  の円を黒線で重ねて描いている。 $b_{th}(1 \text{ keV})$  は、 $b_{th}(200 \text{ eV})$  より小さい。このため、 $E_{in} = 200$  eV で打ち込む場合に比べて、 $E_{in} = 1$  keV で打ち込む場合は、チャネリングする領域が広がる。

図 A.2 からわかるように、原子種により平均侵入長は異なる。これは、 $b_{th}(E)$  が、原子種によって異なる値を持つためである。 $b_{th}(E)$  の関係を利用し、図 A.2 において、グラフの横軸を  $b_{th}$  に書き直す。すると、原子種に依存しないユニバーサルな関数として平均侵入長  $l$  を表現できる。図 A.7 (b) に、 $b_{th}$  を横軸としたときの平均侵入長  $l(b_{th})$  のグラフを示す。bcc 結晶構造の場合のグラフは、原子種によらない。さらに、bcc 結晶の場合のみならず、アモルファス構造の場合でも、平均侵入長  $l(b_{th})$  の原子種の違いによる差は小さい。この理由は、チャネリングが生じない場合でも、小角散乱する割合が高くなると材料深部に侵入しやすくなるためだと考えられる。

綿毛構造が形成されるために必要な条件について考える。綿毛構造が形成されるためには、タングステン材料に照射した希ガスが、材料表面から数格子分より深く侵入する必要

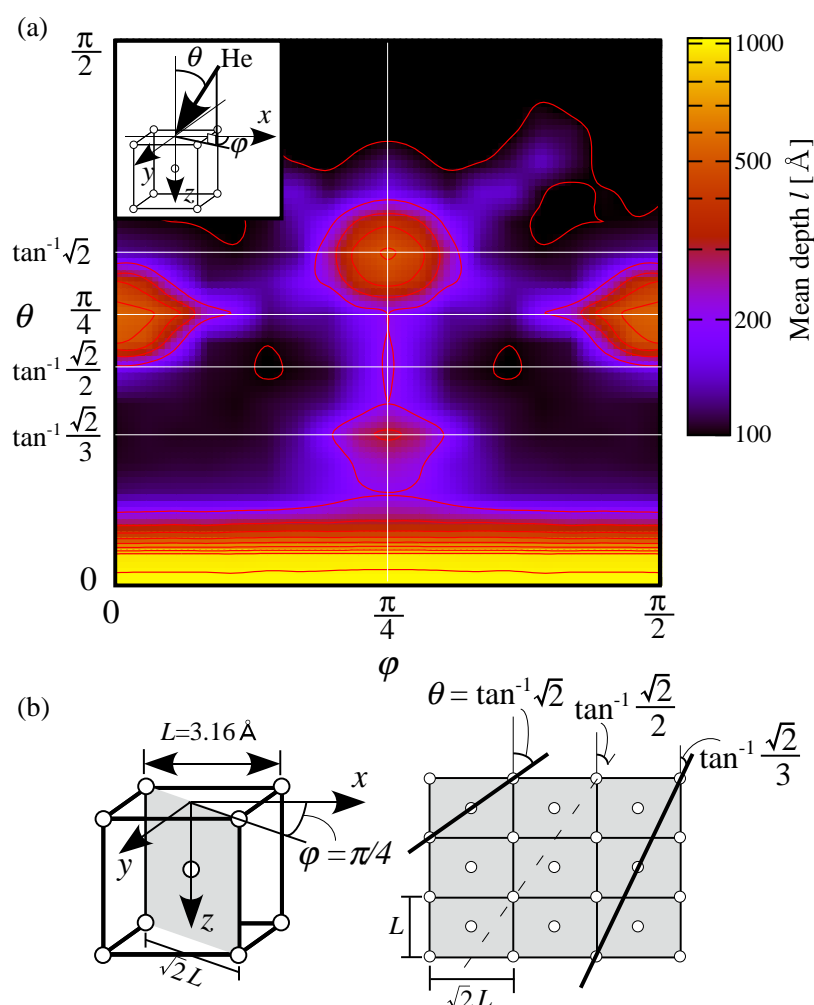
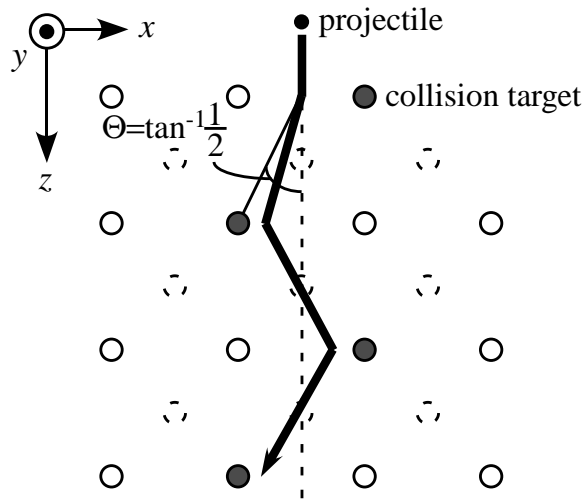
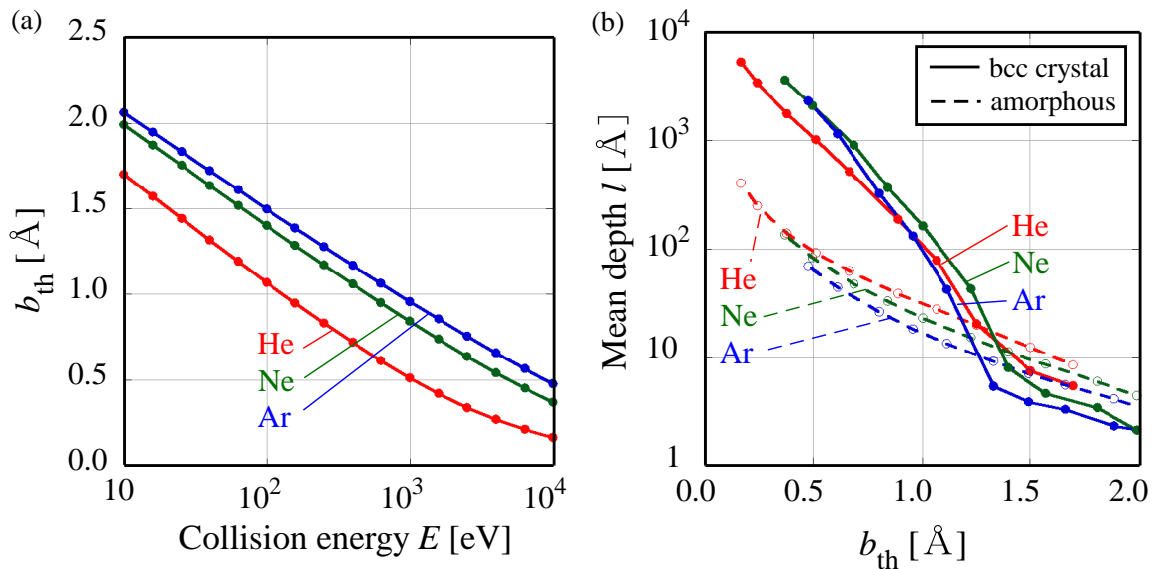


図 A.5  $E_{\text{in}} = 1 \text{ keV}$  で He 原子を bcc 結晶構造のタングステン材料に照射したときの平均侵入長の (a) 入射極角  $\theta$  と入射方位角  $\phi$  依存性. (b)  $\phi = \pi/4$  におけるチャネリングする入射極角.

がある。なぜなら、数格子分の厚みより浅い位置にとどまった希ガスは、熱拡散により材料表面から出ていくためである。ここでは、タングステンの bcc 格子の約 3 格子分にあたる  $10 \text{ \AA}$  より深い位置に希ガスが侵入することが必要であると仮定する。 $10 \text{ \AA}$  の深さに侵入するために必要な入射エネルギーを、シミュレーション結果から見積もる。図 A.2 によれば、平均侵入長が  $10 \text{ \AA}$  より深くなる時の入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  は、He, Ne, Ar 原子の場合、それぞれ、約  $50 \text{ eV}$ ,  $200 \text{ eV}$ ,  $500 \text{ eV}$  である。侵入長は、入射角度に強く依存する。そのため、様々な入射角度で飛来する希ガスが、平均  $10 \text{ \AA}$  の深さ侵入するために必要な入射エネルギーは、さらに高くなる。綿毛構造が形成される条件として、スパッタリングの効果について考える。高エネルギーで入射した希ガスは、材料表面のタン



図 A.6 散乱角  $\Theta$  とチャネリング経路の関係.図 A.7 (a) 散乱角が  $\Theta = \tan^{-1}(1/2)$  となるときの衝突パラメータ  $b_{th}$  の衝突エネルギー依存性. (b) 平均侵入長の  $b_{th}$  依存性.

グステン原子をはじき出す。スパッタリングにより、材料表面に形成されたバブルまたは綿毛構造は破壊される。ゆえに、スパッタリングが生じるとき、綿毛構造は形成されにくい。図 A.9 に、ACVT コードを用いて計算したスパッタリング率の入射エネルギー依存性を示す。He 原子の場合、入射エネルギーが約 100 eV, Ne 原子および Ar 原子の場合、約 30 eV を超えるとスパッタリングが生じる。実際、矢嶋らの論文 [104] においても、30 eV の入射エネルギーで、Ar プラズマをタングステン材料に照射するとき、表面粗さが増大することが報告されている。スパッタリングが生じない入射エネルギーの範囲



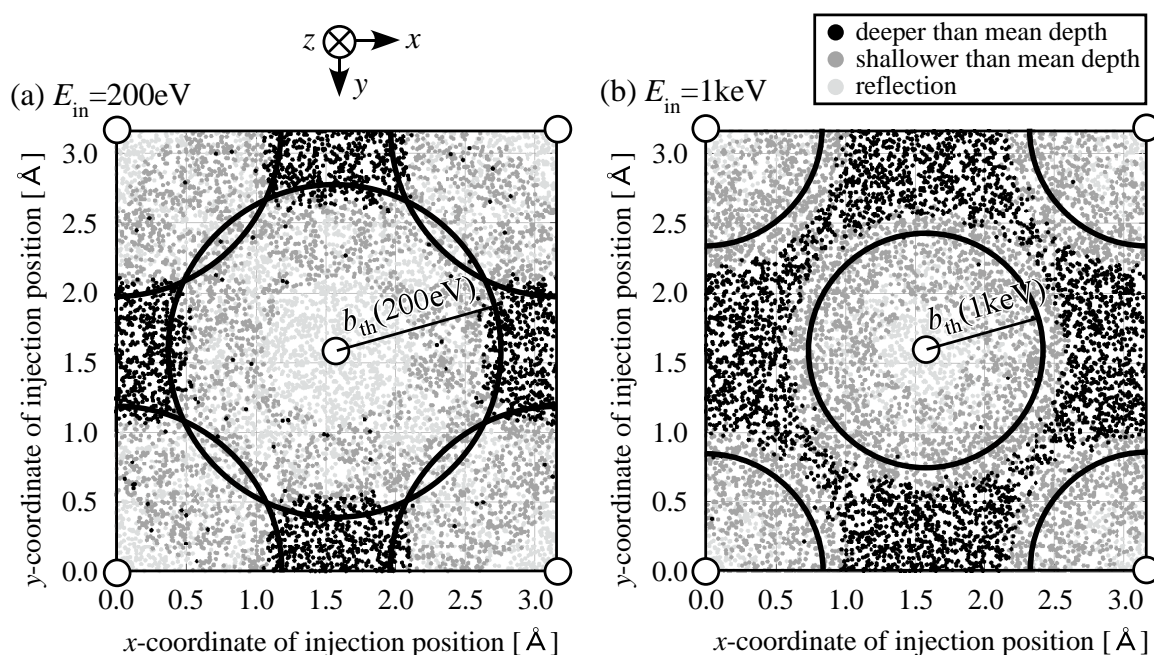


図 A.8 Ne 原子入射における入射点のプロット. (a)  $E_{\text{in}} = 200 \text{ eV}$ , (b)  $E_{\text{in}} = 1 \text{ keV}$  のとき.

と,  $10 \text{ \AA}$  以上侵入するための入射エネルギーの範囲を比較すると, He 原子の場合のみ, タングステン材料表面に生じた綿毛構造が破壊されないような低エネルギーで十分に材料深部まで到達できる.

## A.5 結論

平均侵入長の入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  特性  $l(E_{\text{in}})$  は, 打ち込む原子種と, 標的材料の構造に強く依存する. しかしながら, アモルファス構造と bcc 結晶構造の両方で, He 原子の平均侵入長は, Ne 原子および Ar 原子の平均侵入長よりも長いことがわかった. 散乱角が,  $\Theta = \tan^{-1}(1/2)$  になるときの衝突パラメータ  $b_{\text{th}}$  の関数として平均侵入長を考えることで, 原子種によらないユニバーサルな関数を得た. さらに, アモルファス構造および bcc 結晶構造の両方で, このようなユニバーサルな関数を得られることがわかった. すなわち, 平均侵入長の入射エネルギー  $E_{\text{in}}$  特性は, 原子種により異なっていたが, この特性の違いは, 原子種の衝突パラメータの閾値  $b_{\text{th}}$  の違いに起因する. ダイバータ板に用いられるタングステン材料は, 多結晶である. サブマイクロメートルから数十マイクロメートル程度の直径の単結晶タングステンが, 様々な結晶角で並ぶ. さらに, 粒界は, 結晶構造が乱れ, アモルファス構造である. アモルファス構造と bcc 結晶構造が混合した多結晶構造の場合でも,  $b_{\text{th}}$  の違いから He 原子が最も深く侵入すると考えられる.

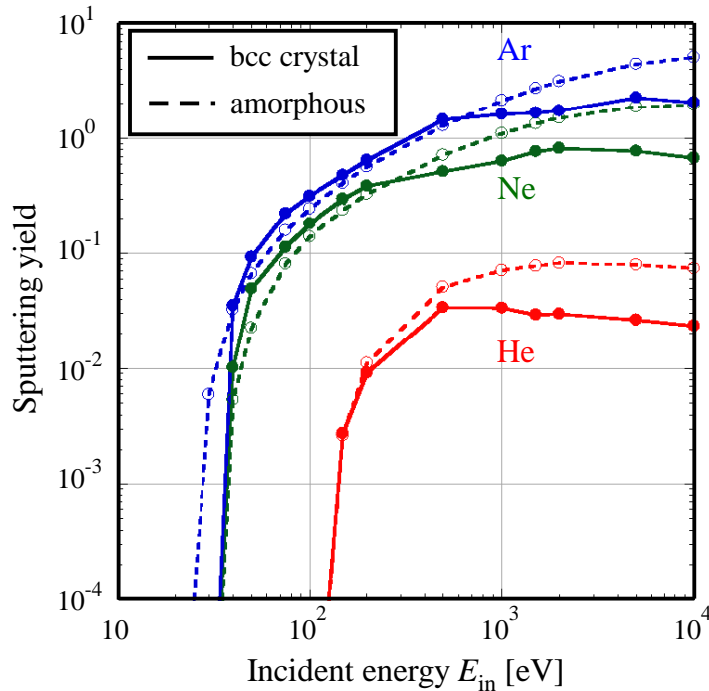


図 A.9 He, Ne, Ar 原子をタングステン材料に照射した場合におけるスパッタリング率の入射エネルギー依存性.

標的材料に打ち込まれた原子が材料内部にとどまることで綿毛構造の形成に至ると考えられる。しかし、標的材料の表面から数層の深さ程度に侵入した原子は、拡散現象により、材料表面から再び出てしまう。よって、綿毛構造が形成されるためには、標的材料の表面から数層の深さ、すなわち数ナノメートルより深い位置に入射原子が到達することが必要である。入射エネルギー  $E_{in}$  を高くすると、平均侵入長は長くなる。しかし、入射エネルギー  $E_{in}$  が高い場合、標的材料表面のタングステン原子がスパッタされ、綿毛構造が形成される前に表面が削られる。ゆえに、綿毛構造が形成されるためには、スパッタリング閾値よりも低い入射エネルギーで、数ナノメートルより深い位置に入射原子が到達することが条件になる。He 原子、Ne 原子、Ar 原子のスパッタリング閾値は、それぞれ、100 eV, 35 eV, 33 eV である。二体衝突では、衝突する二つの原子の質量が近いほど、標的原子へのエネルギー伝達率が高い。さらに、大角散乱であるほど、エネルギー伝達率は高い。ゆえに、 $b_{th}$  が大きい Ne 原子および Ar 原子の方が、He 原子よりもスパッタリング閾値は小さい。スパッタリング閾値と、入射エネルギー  $E_{in}$  特性  $l(E_{in})$  を比べると、He 原子のみがスパッタリング閾値より小さな入射エネルギーで、数ナノメートルより深い位置に到達できることがわかる。以上から、Ne 原子、Ar 原子を照射する場合、He 原子を照射するよりも綿毛構造の形成に至りにくいと結論できる。

## 付録 B

### 共有結合

炭素原子は、四つの価電子を有し、最大で四つの共有結合を作る。結合手の数によって、 $sp$  結合、 $sp^2$  結合、 $sp^3$  結合などと分類する。本項では、文献 [109] を参考に、炭素原子が配する共有結合の種類について述べる。

#### B.1 単結合

原子軌道は、固有の形を有する。s 軌道は球状である。s 軌道を占める電子の運動は、原子核の周りの球状の空間領域に限られる。三個の p 軌道は、垂鈴形である。x, y, z の三つの直交座標に沿った軸を有する。これらの軌道の形を、図 B.1 に示す。

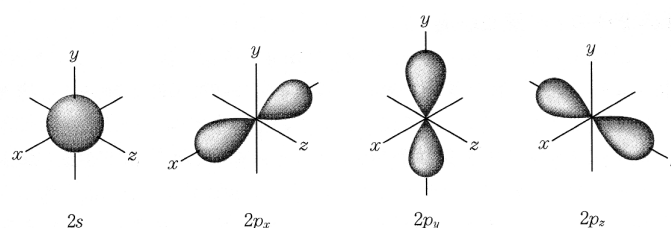


図 B.1 s 軌道および p 軌道の形状 [109].

原子は、原子軌道が結合するように、互いに接近する。二個の水素原子が結合するとき、二個の球状の  $1s$  軌道が合成し、二つの水素原子核を囲む新たな軌道が形成される。合成された軌道は、分子軌道と呼ばれる。この分子軌道は、各水素原子から一つずつ、計二つの価電子を収容する。水素分子の場合、これら二つの電子は、二つの原子核の間の空間を占める。水素分子の軌道は、H-H の原子核を結ぶ軸に沿って、円筒状に対称である。

このような軌道は、 $\sigma$  軌道と呼ばれる。また、その結合を、 $\sigma$  結合と呼ぶ。 $\sigma$  結合は、二つの s 軌道によって形成される場合の他に、図 B.2 に示すように、s と p 軌道、二つの p 軌道、s 軌道と次節で説明する混成軌道の重なりによっても形成される。一つの  $\sigma$  結合による結合は、単結合と呼ばれる。

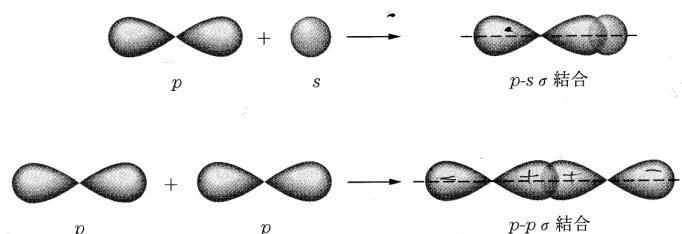
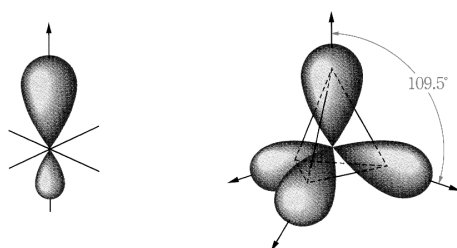


図 B.2  $\sigma$  結合 [109].

## B.2 混成軌道

炭素原子は、六つの電子を有する。1s 殻は満たされている。残り四つの価電子は、2s 軌道と二つの異なる 2p 軌道に收容される。原子核から遠くに電子が存在するほど、そのポテンシャルエネルギーは増加する傾向にある。そのため、2s 軌道に存在する電子のエネルギーは、2p 軌道に存在する場合より低い。最もエネルギーが高い二つの電子は、同一軌道ではなく別々の 2p 軌道に收容されている。残り一つの 2p 軌道は空いている。

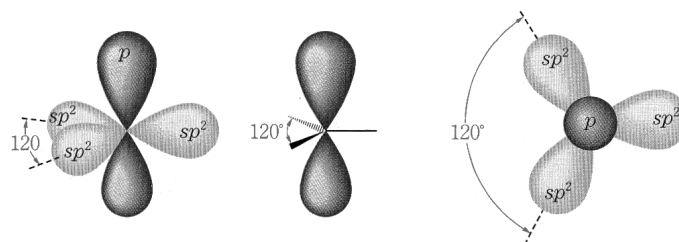
半分しか満たされていない二つの 2p 軌道を完成するために、炭素は二つの結合しか形成しないように思われる。しかし、実際には、炭素原子は四つの単結合を形成する。そして、 $\text{CH}_4$  や  $\text{CCl}_4$  に代表されるように、四つの結合はすべて等価であることが多い。これは、混成軌道の概念によって説明できる。原子価殻が四つの原子軌道を混合して、四つの等価な混成軌道を形成する。そして、各軌道が一つずつ価電子を收容する。こうして得られた混成軌道は、 $\text{sp}^3$  混成軌道と呼ばれる。すべての  $\text{sp}^3$  軌道のエネルギーは等しい。そのエネルギーは、2p 軌道よりわずかに低く、2s 軌道よりもかなり高い。 $\text{sp}^3$  軌道の形は、p 軌道に似ている。しかし、その垂鈴形は、片方に偏っており、大きな方の軌道胞に電子が存在する確率が高い。また、一つの炭素原子上の四つの  $\text{sp}^3$  混成軌道は、正四面体の四つの頂点を向く。この様子を図 B.3 に示す。この四つの  $\text{sp}^3$  軌道で作られる結合角は、おおむね  $109.5^\circ$  である。これは、正四面体の中心から各頂点へ向かって引いた直線間の角度と同じである。混成軌道は、他の混成軌道あるいは原子軌道と重なり、 $\sigma$  結合を形成する。

図 B.3  $sp^3$  混成軌道 [109].

### B.3 二重結合

炭素 - 炭素二重結合には、単結合とは異なるいくつかの特徴がある。たとえば、二重結合を構成する各炭素原子は、三個の原子としか結合しない。さらに、二重結合の二個の炭素原子と、それに結合した四個の原子は、一つの平面内に存在する。単結合 ( $\sigma$  結合) の場合、結合軸周りの回転は自由に起こるが、二重結合の場合、結合軸周りの回転は束縛される。また、炭素 - 炭素二重結合の結合距離は、炭素 - 炭素単結合より短く強固である。

炭素原子は、二つの  $2s$  軌道と一つの  $2p$  軌道を合わせて、三つの等価な  $sp^2$  混成軌道を形成する。これらの軌道は、同一平面内にある。各軌道の電子間の反発が最小となるように、各軌道間の角度は  $120^\circ$  である。三つの価電子が三つの  $sp^2$  軌道に配置される。第四の価電子は、残った  $2p$  軌道に収容される。この  $2p$  軌道の軸は、三つの  $sp^2$  混成軌道で形成される平面に垂直である。この様子を図 B.4 に示す。

図 B.4  $sp^2$  混成軌道 [109].

$sp^2$  混成した二つの炭素が結合して、二重結合を形成する。二重結合の二本の結合のうち一本は、 $sp^2$  軌道が二個直線的に重なって生じる  $\sigma$  結合である。二番目の結合は、これとは異なる。二つの炭素上の  $p$  軌道が、平行に配列する。 $p$  軌道の側面が重なることで生じる結合を、 $\pi$  結合と呼ぶ。二重結合の様子を図 B.5 に示す。

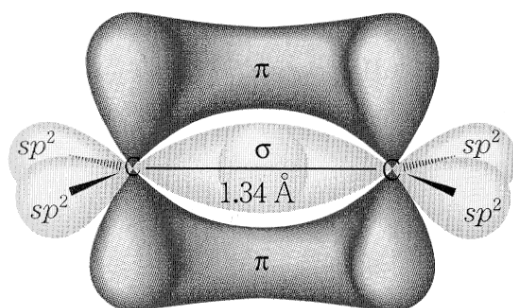


図 B.5 二重結合 [109].

このように、炭素 - 炭素二重結合は一本の  $\sigma$  結合と一本の  $\pi$  結合から構成される。  $\sigma$  結合を作る二つの電子 ( $\sigma$  電子) は、二つの原子核を結ぶ軸上にある。  $\pi$  結合を作る二つの電子 ( $\pi$  電子) は、二つの原子核と、それに結合する四つの原子で構成する平面の上下の空間に存在する。  $\pi$  電子は、  $\sigma$  電子よりも外側に広がるため、求電子剤の攻撃を受けやすい。

## B.4 三重結合

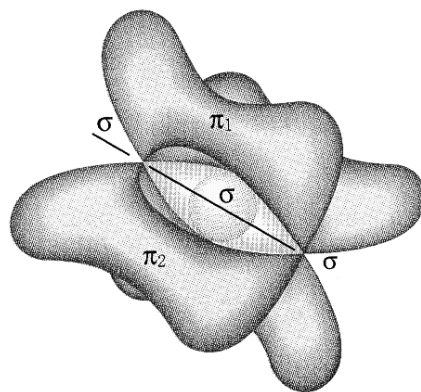


図 B.6 三重結合 [109].

炭素原子は、  $2s$  軌道と  $2p$  軌道一つだけを合わせて、二つの  $sp$  混成軌道を形成する。二つの混成軌道は、炭素原子を中心として互いに逆方向へ広がる。二つの混成軌道に収容された電子が反発するため、軌道間の角度は  $180^\circ$  となる。各々の  $sp$  混成軌道に、それぞれ一つの価電子が収容される。残りの二つの価電子は、  $sp$  混成軌道と直交し、互いに直交

する，二つの p 軌道に収容される。

図 B.6 に，sp 混成した二つの炭素が三重結合を作る様子を示す。二つの sp 軌道の末端が重なり合い炭素間に  $\sigma$  結合が形成される。さらに，p 軌道が適切な配置を取って重なり，二つの  $\pi$  結合が形成される。





## 付録 C

# 炭素同素体

### C.1 ダイヤモンド

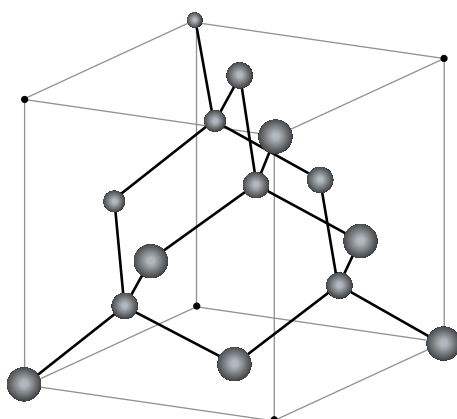


図 C.1 ダイヤモンドの結晶構造.

不対電子が存在しないため、ダイヤモンドは絶縁体である。しかし、原子の熱振動が結晶中を伝わるため、熱伝導性は非常に高い。また、ダイヤモンドの屈折率は 2.42 であり、ガラスと比べて高い。

ダイヤモンドは非常に硬い物質である。ダイヤモンドの硬さは、炭素原子同士が作る  $sp^3$  混成軌道による共有結合に由来する。一つの炭素原子が正四面体の中心にあるとすると、正四面体の頂点上に最近接の炭素原子は存在する。結合長は、 $1.54 \text{ \AA}$  である。

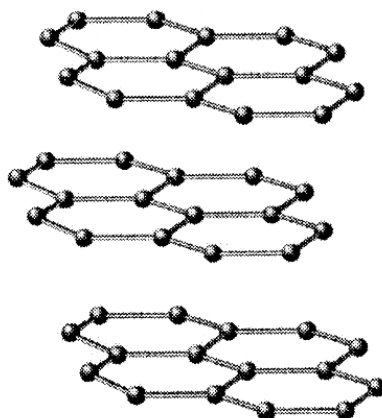


図 C.2 グラファイトの結晶構造 [110].

## C.2 グラファイト

グラファイトは、炭素原子を平面六角形に連ねた層構造である。一枚の層をグラフェンと呼ぶ。外縁を除き、炭素原子は、同一層内の炭素原子と  $sp^2$  結合で結ばれる。結合長は、 $1.42 \text{ \AA}$  であり、ベンゼンの結合長 ( $1.39 \text{ \AA}$ ) とおおむね同じ長さである。このグラフェン層は、平面的な広がりをもつ縮合芳香環であり、層と層の間に共有結合は存在しない。その間隔は、 $3.35 \text{ \AA}$  である。層間に働く相互作用は弱く、滑りやすい。

## C.3 フラーレン $C_{60}$

平面構造を有するグラフェンの一つの六角形から炭素原子を一つ弾き飛ばすと五角形が生じる。その結果、平面構造が失われて曲面化する。たとえば、芳香族のコラニユレンは、五つのベンゼン環が五角形の周りを取り囲んでおり、平面ではなく皿のような構造である。この曲面化した黒鉛からさらに炭素原子を抜けば曲面化が進み、球面上の構造ができあがる。このように、グラフェンと  $C_{60}$  の関係は明らかであるが、その形成過程はまだよく分かっていない。

$C_{60}$  の構造は、切頂二十面体である。すなわち 60 個の炭素の頂点と 32 個の面から構成される多面体である。そこには、五角形が 12 個と、六角形が 20 個含まれる。それぞれの五角形は、五つの六角形で囲まれており、五角形同士は隣接していない。さらに、六角形の六つの結合は、三つの五角形と三つ六角形に縮合している。

ベンゼンやグラフェンと同じように、フラーレンの炭素原子は、それぞれ  $sp^2$  混成軌道

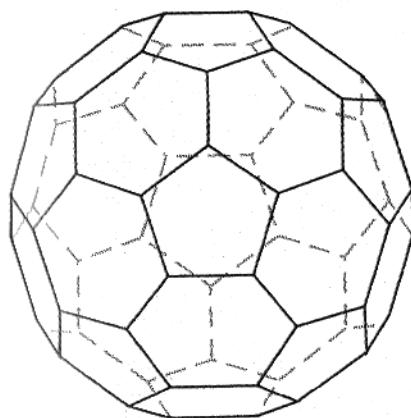


図 C.3 フラーレンの結晶構造 [109].

によって三つの炭素原子に結合している。各炭素原子上にある一つの価電子は、球面に対して垂直な p 軌道に存在する。これらの p 軌道は、ベンゼン環の上下の  $\pi$  電子雲のように、球面の内側と外側に  $\pi$  電子雲を形成する。したがって、この構造は芳香族であり、極めて安定である。

$C_{60}$  には、水素原子が存在しない。そのため、置換反応は生じず、付加反応のみが起こる。60 個の炭素原子は、ベンゼンの六つの炭素のように等価である。しかし、結合に関しては同じものばかりではない。 $C_{60}$  の結合には、隣接する二つの六角形が共有するものと、隣接する五角形と六角形が共有する結合の二種類が存在する。6-6 結合 ( $1.39\text{\AA}$ ) のほうが 5-6 結合 ( $1.43\text{\AA}$ ) よりも短く、二重結合に近い。したがって、 $C_{60}$  への付加反応のほとんどは 6-6 結合に対して生じる。

## C.4 ダイヤモンドライクカーボン (DLC)

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like-Carbon, DLC) 膜は、図 C.4 に示すように、水素を含むアモルファス構造を有する炭素被膜のことである。DLC 膜は、ダイヤモンドと似た物性を有する。ダイヤモンド構造に対応する  $sp^3$  結合の領域と、グラファイト構造に対応する  $sp^2$  結合の領域が混在する。

最近では、DLC 膜の需要増大につれて、皮膜構造や水素含有比率が異なる各種のアモルファス硬質炭素系膜が製造されている。これらを総括的に理解するために、Ferrari と Robertson [34] は、図 C.5 に示す三元相図を提案した。炭素系膜構造を  $sp^3$  結合成分量、 $sp^2$  結合成分量、および水素含有量で表示した図であり、種々の DLC 膜を整理している。

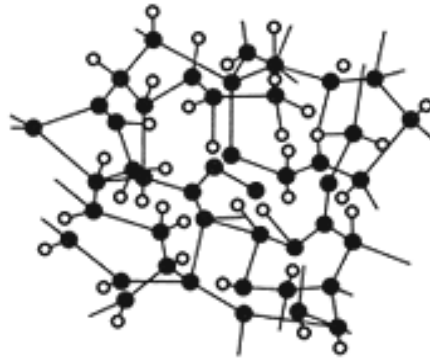


図 C.4 DLC の構造 [111].

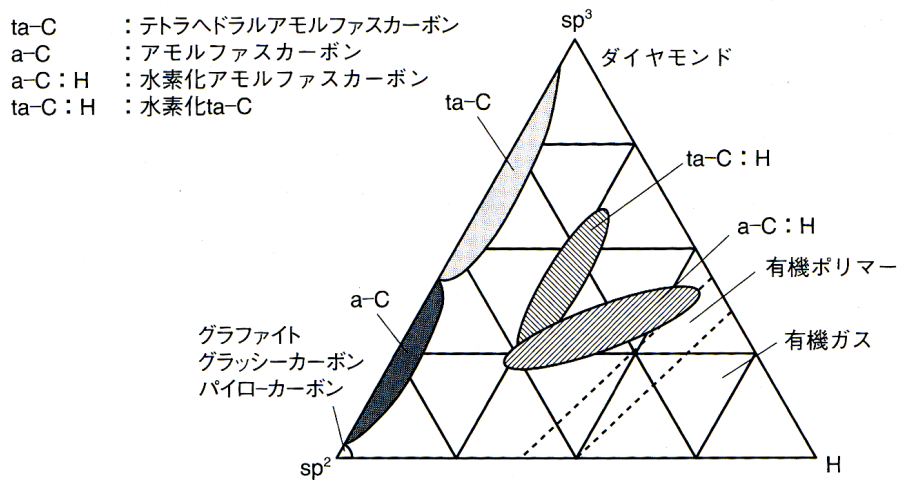


図 C.5 DLC の三元相図 [111].

### C.4.1 DLC 膜の特性

DLC 膜のヤング率および硬さは、ダイヤモンドと類似している。熱伝導率は、グラファイトに近い。電気的には、高絶縁性膜である。しかし、 $sp^2$  結合成分比を増加させることで、導電性を高めることができる。DLC 膜は高硬度であるという性質の他にも、優れた低摩擦性、低摩耗性、耐食性を有する。そのため、切削ドリルや摺動摩擦機械部品・エンジン部品などの用途で、実用化が進展している。DLC 膜は、多くの金属、セラミックスに対して、大気中で 0.1~0.3 の低摩擦係数を示す。アルミニウムや鉛合金などの硬質で凝着を起こしやすい材料に対しても優れた摺動性能を示す。

### C.4.2 DLC 成膜方法

DLC 成膜の方法には、イオン化蒸着法、高周波放電プラズマ CVD(Chemical Vapor Deposition) 法、PVD(Physical Vapor Deposition) 法などがある。

イオン化蒸着法は、アーク放電プラズマを用いて、炭化水素ガスを分解する。そして、プラズマ中のイオンや励起分子を電氣的に加速して、製品基板に衝突させて DLC 膜を形成する。成膜温度は 100~200 °C である。水素含有量が 15at.% 以下の、比較的硬い DLC 膜が形成される。

高周波放電プラズマ CVD 法は、真空容器内に CH<sub>4</sub> ガスを導入して、高周波放電によりプラズマ化することで、電極上におかれた基板に成膜する。成膜温度は 200 °C 以下である。面粗度がよく、水素含有量が 30~40at.% 程度の比較的軟らかい DLC 膜が形成される。

PVD 法では、基材表面に物理的方法によって薄膜を形成する。PVD 法の例として、AIP(Arc Ion Plating) 法、スパッタリング法、UBMS(Unbalanced Magnetron Sputtering) 法がある。AIP 法は、ターゲット (成膜材料) をカソードとして、アノードとの間でアーク放電を真空中に発生させる。そして、ターゲット表面から成膜材料をイオン化して、負のバイアス電圧を印加した被覆物表面にイオンを堆積させる。成膜温度は 200 °C 以下である。水素含有量が低い高硬度皮膜を成膜できる。スパッタリング法では、プラズマが材料表面の粒子をはじき出すスパッタリング現象を利用して成膜を行う。Ar などの不活性ガスを導入した真空中で、成膜材料をカソードとして、アノードとの間にグロー放電を発生させて Ar プラズマを形成する。Ar イオンによりスパッタされた成膜材料原子が、被覆物の表面に堆積する。スパッタ原子のほとんどは中性のまま被覆物まで到達する。成膜温度は 250 °C 以下である。AIP 法と同様、高硬度皮膜を成膜できる。UBMS 法では、成膜材料裏側に永久磁石を配置し、成膜材料表面に電場に直交する磁場を形成する。磁場によりプラズマがトラップされ、スパッタ効率が向上する。UBMS 法では、磁極バランスを意図的に崩すことで、プラズマの一部を拡散しやすくする。



## 付録 D

### 微分形式

微分形式によって記述される量は、その外微分をとっても、座標系の取り方によらず不変となる。本節では、ベクトル空間の概念が、テンソル代数、外積代数へと拡張されて、微分形式の概念へと至ることを説明する。本項執筆にあたり、文献 [112] を参考にした。

#### D.1 双対ベクトル空間

$V$  をベクトル空間とする。 $V$  から実数体  $\mathbf{R}$  への写像  $\varphi$  で線形なものを考える。すなわち写像

$$\varphi: V \rightarrow \mathbf{R} \quad (\text{D.1})$$

で、線形性

$$\varphi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) = \varphi(\mathbf{x}) + \varphi(\mathbf{y}) \quad (\text{D.2})$$

$$\varphi(\alpha\mathbf{x}) = \alpha\varphi(\mathbf{x}) \quad (\text{D.3})$$

を満たすものを考える。ここで、 $\alpha$  は実数である。このような  $\varphi$  を  $V$  上の線形関数と呼ぶ。

$V$  上の二つの線形関数  $\varphi, \psi$  が与えられたとき、 $\varphi$  と  $\psi$  の和と呼ばれる新しい線形関数  $\varphi + \psi$  と、実数  $\alpha$  に対してスカラー積と呼ばれる新しい線形関数  $\alpha\varphi$  を次のように定義する。

$$(\varphi + \psi)(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x}) + \psi(\mathbf{x}) \quad (\text{D.4})$$

$$(\alpha\varphi)(\mathbf{x}) = \alpha\varphi(\mathbf{x}) \quad (\text{D.5})$$

$\varphi + \psi$  および  $\alpha\varphi$  が、線形関数であるための条件 (D.2), (D.3) を満たすことは、これらの写像を  $\mathbf{x} + \mathbf{y}$  および  $\alpha\mathbf{x}$  に作用させることで容易に確かめられる。

$V$  のすべての元  $\mathbf{x}$  を  $0$  に移す写像を零元, 各  $\mathbf{x}$  に対して  $\varphi(\mathbf{x})$  の符号を変えた値を対応させる線形関数を  $\varphi$  の逆元とすると,  $V$  上の線形関数全体の集合は一つのベクトル空間を作る.

**定義 D.1.1.**  $V$  上の線形関数全体の作るベクトル空間を  $V$  の双対ベクトル空間と呼び,  $V^*$  によって表す.

$V$  の基底を一組とり, それを  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$  とする. ただし,  $n = \dim V$  である. このとき,  $V$  の元  $\mathbf{x}$  は, ただ一通りに

$$\mathbf{x} = x^1 \mathbf{e}_1 + x^2 \mathbf{e}_2 + \dots + x^n \mathbf{e}_n \quad (\text{D.6})$$

と表される. ここで,  $x^1, x^2, \dots, x^n$  は実数で,  $\mathbf{x}$  の座標成分と呼ばれる.  $\mathbf{x}$  に対して,  $i$  番目の座標成分  $x^i$  を対応させる写像  $\varphi_i (i = 1, 2, \dots, n)$  は  $V$  上の線形関数である. 線形関数  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  は, ベクトル空間  $V^*$  の元であるから, ベクトルであることを明示するために

$$\mathbf{e}^1 = \varphi_1, \mathbf{e}^2 = \varphi_2, \dots, \mathbf{e}^n = \varphi_n \quad (\text{D.7})$$

のように表記することにする. このように表記した  $\mathbf{e}^i (i = 1, 2, \dots, n)$  と,  $V$  の基底  $\mathbf{e}_j (j = 1, 2, \dots, n)$  には,

$$\mathbf{e}^i(\mathbf{e}_j) = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (\text{D.8})$$

なる関係があることがわかる. 実は  $\{\mathbf{e}^1, \mathbf{e}^2, \dots, \mathbf{e}^n\}$  は,  $V^*$  の一組の基底である. このことを証明する.

**証明 D.1.1.**  $V^*$  の元を  $\varphi$  とする. まず,  $\varphi(\mathbf{e}_i) = a_i (i = 1, 2, \dots, n)$  とおくと,  $\varphi$  が

$$\varphi = a_1 \mathbf{e}^1 + a_2 \mathbf{e}^2 + \dots + a_n \mathbf{e}^n \quad (\text{D.9})$$

と書けることを証明する.

$V$  の任意の元  $\mathbf{x}$  をとり,  $\mathbf{x} = \sum_{j=1}^n x^j \mathbf{e}_j$  とおく. このとき,  $\varphi$  の線形性から,

$$\varphi(\mathbf{x}) = \varphi\left(\sum_{j=1}^n x^j \mathbf{e}_j\right) = \sum_{j=1}^n x^j \varphi(\mathbf{e}_j) = \sum_{j=1}^n x^j a_j \quad (\text{D.10})$$

一方, 式 (D.9) の右辺の線形関数  $\sum_{i=1}^n a_i \mathbf{e}^i$  が  $\mathbf{x}$  でとる値は,

$$\sum_{i=1}^n a_i \mathbf{e}^i(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{e}^i\left(\sum_{j=1}^n x^j \mathbf{e}_j\right) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i x^j \mathbf{e}^i(\mathbf{e}_j) = \sum_{i=1}^n a_i x^i \quad (\text{D.11})$$



と書ける. ここで, 最後の変形では, (D.8) の関係を用いた. 式 (D.10) と式 (D.11) を見比べて,

$$\varphi(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{e}^i(\mathbf{x}) \quad (\text{D.12})$$

がすべての  $\mathbf{x} \in V$  で成り立つことがわかる.

次に,  $\varphi$  が  $\{\mathbf{e}^1, \mathbf{e}^2, \dots, \mathbf{e}^n\}$  の一次結合として, ただ一通りに表されることを証明する. もし  $\varphi$  が  $a_1, a_2, \dots, a_n$  とは異なる実数列  $b_1, b_2, \dots, b_n$  を用いて

$$\varphi = b_1 \mathbf{e}^1 + b_2 \mathbf{e}^2 + \dots + b_n \mathbf{e}^n \quad (\text{D.13})$$

と表されたとする. この場合, 式 (D.13) の両辺が,  $\mathbf{e}_i$  でとる値を考えれば,

$$a_i = \varphi(\mathbf{e}_i) = b_i \quad (\text{D.14})$$

が直ちに導かれる.

以上により,  $\{\mathbf{e}^1, \mathbf{e}^2, \dots, \mathbf{e}^n\}$  が  $V^*$  の一組の基底であることが証明された.

**定義 D.1.2.**  $\{\mathbf{e}^1, \mathbf{e}^2, \dots, \mathbf{e}^n\}$  を,  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$  の双対基底という.

$V^*$  の元  $\varphi$  は,  $V$  の元  $\mathbf{x}$  を実数  $\varphi(\mathbf{x})$  に対応させる  $V$  上の線形関数であり, 対応

$$\varphi : \mathbf{x} \rightarrow \varphi(\mathbf{x}) \quad (\text{D.15})$$

を与えていた. この対応を逆にとらえ,  $\mathbf{x}$  は,  $V^*$  の元  $\varphi$  を実数  $\varphi(\mathbf{x})$  に対応させる  $V^*$  上の関数, すなわち

$$\mathbf{x} : \varphi \rightarrow \varphi(\mathbf{x}) \quad (\text{D.16})$$

とみなすことができる.  $\varphi, \psi$  を  $V^*$  の元,  $\alpha$  を実数とする.  $\varphi, \psi$  は線形関数であるから, 当然,  $V^*$  上の関数  $\mathbf{x}$  は次の関係を満たし, 線形関数である.

$$\mathbf{x}(\varphi + \psi) = \mathbf{x}(\varphi) + \mathbf{x}(\psi) \quad (\text{D.17})$$

$$\mathbf{x}(\alpha\varphi) = \alpha\mathbf{x}(\varphi) \quad (\text{D.18})$$

$V$  上の線形関数の集合がベクトル空間を作るのと同様に,  $V^*$  上の線形関数も,

$$(\mathbf{x} + \mathbf{y})(\varphi) = \mathbf{x}(\varphi) + \mathbf{y}(\varphi) \quad (\text{D.19})$$

$$(\alpha\mathbf{x})(\varphi) = \alpha\mathbf{x}(\varphi) \quad (\text{D.20})$$

として和とスカラー積を定義することで, ベクトル空間を作る. このベクトル空間は,  $V^*$  の双対空間  $(V^*)^*$  であり,  $V$  と同型である.

## D.2 テンソル代数

### D.2.1 テンソル空間

$V^*$  の双対ベクトル空間  $(V^*)^*$  を考える.  $(V^*)^*$  は,  $V^*$  上で定義された線形関数全体の集合である. このベクトル空間  $(V^*)^*$  は  $V$  と同型であるが,  $V^*$  上の一変数の線形関数の集合であることを明示する目的で,  $L_1(V^*)$  と書くことにする.

$V^*$  上の直積集合

$$V^* \times V^* = \{(\tilde{x}, \tilde{y}) | \tilde{x} \in V^*, \tilde{y} \in V^*\} \quad (\text{D.21})$$

上で定義された二変数関数  $\varphi(\tilde{x}, \tilde{y})$  の中で, 双線形性

$$\varphi(\alpha\tilde{x} + \beta\tilde{x}', \tilde{y}) = \alpha\varphi(\tilde{x}, \tilde{y}) + \beta\varphi(\tilde{x}', \tilde{y}) \quad (\text{D.22})$$

$$\varphi(\tilde{x}, \alpha\tilde{y} + \beta\tilde{y}') = \alpha\varphi(\tilde{x}, \tilde{y}) + \beta\varphi(\tilde{x}, \tilde{y}') \quad (\text{D.23})$$

を満たすものを考える. 双線形性を満たす関数は双線形関数と呼ばれる.  $V^*$  上の二つの双線形関数  $\varphi, \psi$  と実数  $\alpha$  が与えられたとき, 新しい双線形関数  $\varphi + \psi$  と  $\alpha\varphi$  を次のように定義する.

$$(\varphi + \psi)(\tilde{x}, \tilde{y}) = \varphi(\tilde{x}, \tilde{y}) + \psi(\tilde{x}, \tilde{y}) \quad (\text{D.24})$$

$$(\alpha\varphi)(\tilde{x}, \tilde{y}) = \alpha\varphi(\tilde{x}, \tilde{y}) \quad (\text{D.25})$$

このように定義された,  $V^*$  上の双線形関数全体の集合はベクトル空間を作る. このベクトル空間を,  $V^*$  上の二変数の双線形関数の集合であることを明示する目的で,  $L_2(V^*)$  と書くことにする.

$V$  の二つの元  $x, y$  に対して

$$x \otimes y(\tilde{x}, \tilde{y}) = x(\tilde{x})y(\tilde{y}) \quad (\text{D.26})$$

とおくことにより,  $V^* \times V^*$  から,  $\mathbf{R}$  への写像  $x \otimes y$  を定義する.  $x \otimes y$  は,  $x$  と  $y$  のテンソル積と呼ばれる. ここで右辺で, たとえば  $x(\tilde{x})$  とおいてあるのは,  $x \in V$  を,  $L_1(V^*)$  の元と思って,  $x$  が  $\tilde{x}$  でとる値を意味する. もちろん, これは,  $\tilde{x}(x)$  と同じ値である.

$x \otimes y$  が  $V^*$  上の双線形関数, すなわち,  $L_2(V^*)$  の元であることが次のように証明される.

証明 D.2.1.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{x} \otimes \mathbf{y}(\alpha \tilde{\mathbf{x}} + \beta \tilde{\mathbf{x}}', \tilde{\mathbf{y}}) &= \mathbf{x}(\alpha \tilde{\mathbf{x}} + \beta \tilde{\mathbf{x}}') \mathbf{y}(\tilde{\mathbf{y}}) \\
 &= \{\alpha \mathbf{x}(\tilde{\mathbf{x}}) + \beta \mathbf{x}(\tilde{\mathbf{x}}')\} \mathbf{y}(\tilde{\mathbf{y}}) \\
 &= \alpha \mathbf{x}(\tilde{\mathbf{x}}) \mathbf{y}(\tilde{\mathbf{y}}) + \beta \mathbf{x}(\tilde{\mathbf{x}}') \mathbf{y}(\tilde{\mathbf{y}}) \\
 &= \alpha \mathbf{x} \otimes \mathbf{y}(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{y}}) + \beta \mathbf{x} \otimes \mathbf{y}(\tilde{\mathbf{x}}', \tilde{\mathbf{y}})
 \end{aligned}$$

変数  $\tilde{\mathbf{y}}$  についての線形性も、同様に確かめられる.

$L_2(\mathbf{V}^*)$  の構造を調べる. まず,  $\mathbf{V}$  の基底を一組とり, それを  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$  とする. このとき,  $L_2(\mathbf{V}^*)$  の元は, ただ一通りに

$$\sum_{i,j=1}^n a^{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \tag{D.27}$$

と表せる. このことを証明する.

証明 D.2.2.  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$  の双対基底を  $\{\mathbf{e}^1, \mathbf{e}^2, \dots, \mathbf{e}^n\}$  とする.  $L_2(\mathbf{V}^*)$  の任意の元  $\varphi$  をとり,

$$\varphi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j) = a^{ij} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \tag{D.28}$$

とおく. さらに,  $\psi = \sum_{s,t=1}^n a^{st} \mathbf{e}_s \otimes \mathbf{e}_t$  とおく.  $\psi$  が  $L_2(\mathbf{V}^*)$  の元であることは,  $\mathbf{e}_s \otimes \mathbf{e}_t$  が  $\mathbf{V}^*$  上の双線形関数であることから明らかである.  $\psi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j)$  を求める.

$$\psi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j) = \sum_{s,t=1}^n a^{st} \mathbf{e}_s \otimes \mathbf{e}_t(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j) \tag{D.29}$$

$$= \sum_{s,t=1}^n a^{st} \mathbf{e}_s(\mathbf{e}^i) \mathbf{e}_t(\mathbf{e}^j) \tag{D.30}$$

$$= a^{ij} \tag{D.31}$$

以上のことから

$$\varphi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j) = \psi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j) \tag{D.32}$$

が成り立つことがわかる.

実は  $i, j = 1, 2, \dots, n$  に対して,  $\varphi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j) = \psi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j)$  が成り立つとき,  $\varphi = \psi$  であることが次のようにしてわかる. まず,  $\mathbf{V}^*$  の元  $\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{y}}$  を

$$\tilde{\mathbf{x}} = \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{e}^i, \quad \tilde{\mathbf{y}} = \sum_{j=1}^n y_j \mathbf{e}^j \tag{D.33}$$

とおく.  $\varphi$  は双線形関数であるから,

$$\varphi(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{y}}) = \varphi\left(\sum_{i=1}^n x_i \mathbf{e}^i, \sum_{j=1}^n y_j \mathbf{e}^j\right) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i y_j \varphi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j) \quad (\text{D.34})$$

となる. また,  $\psi$  も同様にして

$$\psi(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{y}}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i y_j \psi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j) \quad (\text{D.35})$$

である. (D.34), (D.35) を見比べれば,  $i, j = 1, 2, \dots, n$  に対して  $\varphi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j) = \psi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j)$  が成り立つとき,  $\varphi = \psi$  であることがわかる. よって, (D.32) の結果として,

$$\varphi = \psi = \sum_{i,j=1}^n a^{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad (\text{D.36})$$

が示された. また, このような表し方が一通りであることは, 係数  $a^{ij}$  が  $\varphi(\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^j)$  に等しく,  $\varphi$  によって一意的に決まることから明らかである.

以上の結果から, 次のことが示されたことになる.  $\mathbf{V}$  の基底  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$  に対して

$$\{\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j, \dots, \mathbf{e}_n \otimes \mathbf{e}_n\} \quad (\text{D.37})$$

は,  $L_2(\mathbf{V}^*)$  の基底となる. また,  $L_2(\mathbf{V}^*)$  の次元は

$$\dim L_2(\mathbf{V}^*) = n^2 \quad (\text{D.38})$$

である.

$L_1(\mathbf{V}^*), L_2(\mathbf{V}^*)$  を得たのと同様にして,  $\mathbf{V}^*$  の  $k$  個の直積集合  $\mathbf{V}^* \times \mathbf{V}^* \times \dots \times \mathbf{V}^*$  上で定義された  $k$  重線形関数の作るベクトル空間  $L_k(\mathbf{V}^*)$  を考えることができる.  $k$  を自然数の上を動かしていくと, それに応じて,  $k$  重線形関数の作るベクトル空間の系列

$$L_1(\mathbf{V}^*), L_2(\mathbf{V}^*), \dots, L_k(\mathbf{V}^*), \dots \quad (\text{D.39})$$

が得られる.

**定義 D.2.1.** ベクトル空間  $L_k(\mathbf{V}^*)$  を,  $\mathbf{V}$  の  $k$ -テンソル空間といい

$$\otimes^k \mathbf{V} \quad (\text{D.40})$$

と表す. このように表記することで, テンソル空間  $\otimes^k \mathbf{V}$  が,  $\mathbf{V}^*$  を作りだしたもとのベクトル空間  $\mathbf{V}$  から生み出されている事実が明示される.

系列 (D.39) をこの記法で書き直せば

$$\otimes^1 \mathbf{V} (= \mathbf{V}), \otimes^2 \mathbf{V}, \dots, \otimes^k \mathbf{V}, \dots \quad (\text{D.41})$$

と表されることになる.  $\otimes^2 \mathbf{V}$  の議論と同様に,  $\otimes^k \mathbf{V}$  の元は, ただ一通りに

$$\sum_{i_1}^n \sum_{i_2}^n \cdots \sum_{i_k}^n a^{i_1 i_2 \cdots i_k} \mathbf{e}_{i_1} \otimes \mathbf{e}_{i_2} \otimes \cdots \otimes \mathbf{e}_{i_k} \quad (\text{D.42})$$

と表される. また, 式 (D.42) で,  $i_1, i_2, \dots, i_k$  はそれぞれ独立に 1 から  $n$  までの値をとることに注意すると

$$\dim \otimes^k \mathbf{V} = n^k \quad (\text{D.43})$$

である.

## D.2.2 テンソル代数

**定義 D.2.2.** ベクトル空間  $\mathbf{V}$  に対し

$$T(\mathbf{V}) = \mathbf{R} \oplus \mathbf{V} \oplus (\otimes^2 \mathbf{V}) \oplus \cdots \oplus (\otimes^k \mathbf{V}) \oplus \cdots \quad (\text{D.44})$$

とおき,  $T(\mathbf{V})$  を,  $\mathbf{V}$  上のテンソル代数という.

ただし, ここで記号  $\oplus$  は直和を意味する. すなわち,  $\mathbf{R}, \mathbf{V}, \otimes^2 \mathbf{V}, \dots, \otimes^k \mathbf{V}, \dots$  の元が互いに一次独立と思って, それぞれに属する元の和をとって得られるベクトル全体の作るベクトル空間が  $T(\mathbf{V})$  である.

テンソル代数  $T(\mathbf{V})$  に属する二つの元

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 + \cdots + \xi_s, \quad \xi_j \in \otimes^{k_j} \mathbf{V} \quad (k_1 < k_2 < \cdots < k_s) \quad (\text{D.45})$$

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 + \cdots + \eta_t, \quad \eta_j \in \otimes^{l_j} \mathbf{V} \quad (l_1 < l_2 < \cdots < l_t) \quad (\text{D.46})$$

が与えられたとき, 和, スカラー積, テンソル積を次のように定義する.

$$\xi + \eta = \xi_1 + \xi_2 + \cdots + \xi_s + \eta_1 + \eta_2 + \cdots + \eta_t \quad (\text{D.47})$$

$$\alpha \xi = \alpha \xi_1 + \alpha \xi_2 + \cdots + \alpha \xi_s \quad (\text{D.48})$$

$$\xi \otimes \eta = \xi_1 \otimes \eta_1 + \xi_2 \otimes \eta_2 + \cdots + \xi_i \otimes \eta_j + \cdots + \xi_s \otimes \eta_t \quad (\text{D.49})$$

$T(\mathbf{V})$  は代数的に次のような構造を持つ.

- (i)  $\xi \otimes (\eta \otimes \zeta) = (\xi \otimes \eta) \otimes \zeta$  (結合則)
- (ii)  $(\xi + \eta) \otimes \zeta = \xi \otimes \zeta + \eta \otimes \zeta$  (分配則)  
 $\xi \otimes (\eta + \zeta) = \xi \otimes \eta + \xi \otimes \zeta$
- (iii)  $\alpha \in \mathbf{R}$  に対して  
 $(\alpha\xi) \otimes \eta = \xi \otimes (\alpha\eta) = \alpha(\xi \otimes \eta)$
- (iv)  $1 \in \mathbf{R}$  に対して  $1\xi = \xi$

一般に, あるベクトル空間  $\mathbf{A}$  に加法, スカラー積, かけ算が定義されていて, それが上記した性質を満たすとき,  $\mathbf{A}$  を多元環または代数と呼ぶ.  $\mathbf{A}$  は非可換であってもよい.

## D.3 外積代数

### D.3.1 イデヤル

**定義 D.3.1.**  $\mathbf{A}$  を  $\mathbf{R}$  上の代数とする.  $\mathbf{A}$  の空でない部分集合  $\mathbf{I}$  が次の三つの条件を満たすとき, イデヤルという.

$$x, y \in \mathbf{I} \implies x + y \in \mathbf{I} \quad (\text{D.50})$$

$$\alpha \in \mathbf{R}, x \in \mathbf{I} \implies \alpha x \in \mathbf{I} \quad (\text{D.51})$$

$$a \in \mathbf{A}, x \in \mathbf{I} \implies ax \in \mathbf{I}, xa \in \mathbf{I} \quad (\text{D.52})$$

代数  $\mathbf{A}$  の中にイデヤル  $\mathbf{I}$  が与えられると,  $\mathbf{A}$  の元を  $\mathbf{I}$  によって類別できる. すなわち,

$$x - y \in \mathbf{I} \text{ のとき } x \sim y \quad (\text{D.53})$$

と書き,  $x$  と  $y$  は同じ類に入っているという. このとき,

$$x \sim x \quad \because x - x = 0 \in \mathbf{I} \quad (\text{D.54})$$

$$x \sim y \implies y \sim x \quad \because x - y \in \mathbf{I} \implies y - x = -(x - y) \in \mathbf{I} \quad (\text{D.55})$$

$$x \sim y, y \sim z \implies x \sim z \quad (\text{D.56})$$

$$\because x - y \in \mathbf{I}, y - z \in \mathbf{I} \text{ より } x - z = (x - y) + (y - z) \in \mathbf{I}$$

が成り立つ.

任意の  $a \in \mathbf{A}$  に対し,  $a$  と同じ類に入っている  $x$  を一つにまとめると,  $\mathbf{A}$  の部分集合が得られる. この部分集合を  $a$  を含む同値類といい,  $[a]$  で表すことにする.

(D.56) からは, 次のことがわかる. 二つの同値類  $[x], [y]$  が与えられたとき,  $[x] = [y]$  か,  $[x] \cap [y] = \phi$  (空集合) のいずれか一方しか起きない.

なぜなら,  $[x] \cap [y] \neq \phi$  のとき,  $z \in [x] \cap [y]$  が存在する.  $x \sim z, y \sim z$  であるから,  $x \sim y$  となり,  $y \in [x]$  が導かれる. そこで,  $[y]$  に属する任意の元を  $y' \in [y]$  とすると,  $x \sim y, y \sim y'$  であるから,  $x \sim y'$  となり,  $y' \in [x]$  が導かれる. このことは,  $[y] \subset [x]$  であることを意味している. 同様にして,  $[x] \subset [y]$  もいえる. したがって,  $[x] \cap [y] \neq \phi$  ならば,  $[x] = [y]$  である.

**定義 D.3.2.** 代数  $\mathbf{A}$  をイデアル  $\mathbf{I}$  によって類別したとき, 相異なる同値類の全体からなる集合を,

$$\mathbf{A}/\mathbf{I} \tag{D.57}$$

と表し,  $\mathbf{A}$  の  $\mathbf{I}$  による商代数と呼ぶ.

$\mathbf{A}/\mathbf{I}$  を商代数と呼ぶ理由は, 次のようにして加法と乗法を定義できるからである.

$$[x] + [y] = [x + y] \tag{D.58}$$

$$\alpha[x] = [\alpha x] \tag{D.59}$$

$$[x][y] = [xy] \tag{D.60}$$

(D.58) のように, 加法が定義できることは, 次のことからわかる.

$$x - x' \in \mathbf{I}, y - y' \in \mathbf{I} \implies (x + y) - (x' + y') = (x - x') + (y - y') \in \mathbf{I} \tag{D.61}$$

(D.59) のように, スカラー積が定義できることは, 次のことからわかる.

$$x - x' \in \mathbf{I} \implies \alpha x - \alpha x' = \alpha(x - x') \in \mathbf{I} \tag{D.62}$$

(D.60) のように, 乗法が定義できることは, 次のことからわかる.

$$x - x' \in \mathbf{I}, y - y' \in \mathbf{I} \implies xy - x'y' = (x - x')y + x'(y - y') \in \mathbf{I} \tag{D.63}$$

$\mathbf{A}/\mathbf{I}$  の 0 は,  $\mathbf{A}$  の 0 と同値な元全体からなる類  $[0]$  である. これは,  $x - 0 = x \in \mathbf{I}$  なるすべての  $x$  の集合であり, イデアル  $\mathbf{I}$  そのものである. すなわち,  $\mathbf{I}$  が  $\mathbf{A}/\mathbf{I}$  の一つの元となり, これが  $\mathbf{A}/\mathbf{I}$  の零元となっている.

### D.3.2 外積代数

**定義 D.3.3.** テンソル代数  $T(\mathbf{V})$  を

$$\mathbf{I} = \left\{ \sum_{i=1}^s \xi_i \otimes \mathbf{x}_i \otimes \mathbf{x}_i \otimes \eta_i \mid \xi_i, \eta_i \in T(\mathbf{V}), \mathbf{x}_i \in \mathbf{V}; s = 1, 2, \dots \right\} \tag{D.64}$$

で定義されるイデヤル  $I$  で類別する. このとき, 商代数

$$E(\mathbf{V}) = T(\mathbf{V})/I \quad (\text{D.65})$$

を,  $\mathbf{V}$  上の外積代数という.

また,  $E(\mathbf{V})$  の元  $\omega, \omega'$  が与えられたとき,  $E(\mathbf{V})$  の乗法は

$$\omega \wedge \omega' \quad (\text{D.66})$$

のように, 新しい記号  $\wedge$  (wedge) を用いて書くことにする. この記号の定義は,

$$[\xi \otimes \eta] = [\xi] \wedge [\eta] \quad (\text{D.67})$$

で与えられる.  $\omega \wedge \omega'$  は,  $\omega$  と  $\omega'$  の外積と呼ばれる.

$E(\mathbf{V})$  の乗法は次の演算規則を持つ.  $\mathbf{V}$  の元  $\mathbf{x}$  に対して

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{x} = 0 \quad (\text{D.68})$$

が成り立つ. なぜなら,  $\mathbf{x} \otimes \mathbf{x} \in I$  だからである. さらに, このことから,  $\mathbf{V}$  の元  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  に対して

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{y} = -\mathbf{y} \wedge \mathbf{x} \quad (\text{D.69})$$

であることが導かれる.

**証明 D.3.1.** (D.68) より,  $(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \wedge (\mathbf{x} + \mathbf{y}) = 0$  である. これに分配則を適用すれば

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{x} + \mathbf{x} \wedge \mathbf{y} + \mathbf{y} \wedge \mathbf{x} + \mathbf{y} \wedge \mathbf{y} = 0 \quad (\text{D.70})$$

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{y} + \mathbf{y} \wedge \mathbf{x} = 0 \quad (\text{D.71})$$

よって,  $\mathbf{x} \wedge \mathbf{y} = -\mathbf{y} \wedge \mathbf{x}$  が成り立つ.

ベクトル空間  $\mathbf{V}$  上の外積代数  $E(\mathbf{V})$  の構造について説明する. 表記の都合により,  $T(\mathbf{V})$  の元  $\xi$  に対し,  $\xi$  を含む同値類  $[\xi]$  を対応させる写像を  $\pi$  で表すことにする. すなわち,

$$\pi(\xi) = [x] \quad (\text{D.72})$$

と書くことにする. さて, 写像  $\pi$  は  $\mathbf{R} \oplus \mathbf{V}$  上では一対一であることが導かれる. いいかえると,  $\mathbf{R}$  の元  $\alpha, \beta$ , また  $\mathbf{V}$  の元  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  に対して

$$\alpha \neq \beta \implies \pi(\alpha) \neq \pi(\beta) \quad (\text{D.73})$$

$$\mathbf{x} \neq \mathbf{y} \implies \pi(\mathbf{x}) \neq \pi(\mathbf{y}) \quad (\text{D.74})$$

が成り立つ.



**証明 D.3.2.**  $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbf{V}$  で  $\mathbf{x} \neq \mathbf{y}$  とすると,  $\mathbf{x} - \mathbf{y} \in \mathbf{V}$  で  $\mathbf{x} - \mathbf{y} \neq 0$  である.  $I \cap (\mathbf{R} \oplus \mathbf{V}) = 0$  であるから, 結局  $\mathbf{x} - \mathbf{y} \notin I$  が導かれる. したがって,  $I$  による類別で,  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  は異なる同値類に属する.

以上の結果に基づいて, これからは  $\mathbf{R} \oplus \mathbf{V}$  の元に対しては,  $\pi$  で移った先も同じ記号で表すことにする. つまり,  $\alpha \in \mathbf{R}$ ,  $\mathbf{x} \in \mathbf{V}$  のとき,  $\pi(\alpha) = \alpha$ ,  $\pi(\mathbf{x}) = \mathbf{x}$  と書くことにする. このことはつまり,  $\mathbf{R}$  と  $\pi(\mathbf{R})$ ,  $\mathbf{V}$  と  $\pi(\mathbf{V})$  を同一視して

$$\pi(\mathbf{R}) = \mathbf{R}, \quad \pi(\mathbf{V}) = \mathbf{V} \quad (\text{D.75})$$

と書けることを意味している.

$E(\mathbf{V})$  の構造を知るために,  $\dim \mathbf{V} = n$  とし,  $\mathbf{V}$  の基底  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$  を一組とる. このとき, 二次のテンソル空間  $\otimes^2 \mathbf{V}$  の元はただ一通りに

$$\sum_{i,j=1}^n a^{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad (\text{D.76})$$

と表された.  $\otimes^2 \mathbf{V}$  の元は,  $E(\mathbf{V})$  では

$$\pi \left( \sum_{i,j=1}^n a^{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \right) = \sum_{i,j=1}^n a^{ij} \pi(\mathbf{e}_i) \wedge \pi(\mathbf{e}_j) = \sum_{i,j=1}^n a^{ij} \mathbf{e}_i \wedge \mathbf{e}_j \quad (\text{D.77})$$

へと移される. さらに, 外積の演算規則 (D.68),(D.69) を (D.77) に適用すれば, 結局

$$\pi \left( \sum_{i,j=1}^n a^{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \right) = \sum_{i < j} \tilde{a}^{ij} \mathbf{e}_i \wedge \mathbf{e}_j \quad (\text{D.78})$$

であることがわかる. ただしここで,  $\tilde{a}^{ij} = a^{ij} - a^{ji}$  である.  $\mathbf{e}_i \wedge \mathbf{e}_j$  が張る空間を二次の外積空間と呼び,  $\wedge^2 \mathbf{V}$  で表す.  $\wedge^2 \mathbf{V}$  は,  $\pi$  によって  $\otimes^2 \mathbf{V}$  を移した空間, すなわち

$$\pi(\otimes^2 \mathbf{V}) = \wedge^2 \mathbf{V} \quad (\text{D.79})$$

である.

$\otimes^2 \mathbf{V}$  の場合と同様に考えて,  $k = 3, 4, \dots, n$  のとき,  $\otimes^k \mathbf{V}$  の任意の元は  $\pi$  によって

$$\sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_k} \tilde{a}^{i_1 i_2 \dots i_k} \mathbf{e}_{i_1} \wedge \mathbf{e}_{i_2} \wedge \dots \wedge \mathbf{e}_{i_k} \quad (\text{D.80})$$

へと移される.  $\mathbf{e}_{i_1} \wedge \mathbf{e}_{i_2} \wedge \dots \wedge \mathbf{e}_{i_k}$  が張る空間を  $k$  次の外積空間と呼び,  $\wedge^k \mathbf{V}$  で表す. 二次のときと同様に

$$\pi(\otimes^k \mathbf{V}) = \wedge^k \mathbf{V} \quad (\text{D.81})$$

が成り立つ.

$k > n$  のとき,  $\otimes^k \mathbf{V}$  の元

$$\sum_{i_1, i_2, \dots, i_n, \dots, i_k}^n a^{i_1 i_2 \dots i_n \dots i_k} \mathbf{e}_{i_1} \otimes \mathbf{e}_{i_2} \otimes \dots \otimes \mathbf{e}_{i_n} \otimes \dots \otimes \mathbf{e}_{i_k} \quad (\text{D.82})$$

は  $\pi$  によって

$$\sum_{i_1, i_2, \dots, i_n, \dots, i_k}^n a^{i_1 i_2 \dots i_n \dots i_k} \mathbf{e}_{i_1} \wedge \mathbf{e}_{i_2} \wedge \dots \wedge \mathbf{e}_{i_n} \wedge \dots \wedge \mathbf{e}_{i_k} \quad (\text{D.83})$$

へと移されるが,  $i_1, i_2, \dots, i_n, \dots, i_k$  の中には必ず等しいものがある. このため  $\mathbf{e}_{i_1} \wedge \mathbf{e}_{i_2} \wedge \dots \wedge \mathbf{e}_{i_n} \wedge \dots \wedge \mathbf{e}_{i_k} = 0$  である. よって,  $k > n$  のとき

$$\pi(\otimes^k \mathbf{V}) = \{0\} \quad (\text{D.84})$$

である.

(D.75), (D.81), (D.84) から, 外積代数  $E(\mathbf{V})$  は次のように分解できることがわかる.

$$E(\mathbf{V}) = \mathbf{R} \oplus \mathbf{V} \oplus \wedge^2 \mathbf{V} \oplus \wedge^3 \mathbf{V} \oplus \dots \oplus \wedge^n \mathbf{V} \quad (\text{D.85})$$

また, このとき,  $k = 1, 2, \dots, n$  に対して

$$\{\mathbf{e}_{i_1} \wedge \mathbf{e}_{i_2} \wedge \dots \wedge \mathbf{e}_{i_k} \mid i_1 < i_2 < \dots < i_k\} \quad (\text{D.86})$$

は,  $\wedge^k \mathbf{V}$  の基底であった. このことから, 外積代数  $E(\mathbf{V})$  は有限次元で, その次元は

$$\dim E(\mathbf{V}) = \dim \mathbf{R} + \dim \mathbf{V} + \dim \wedge^2(\mathbf{V}) + \dots + \dim \wedge^n(\mathbf{V}) \quad (\text{D.87})$$

$$= 1 + n + {}_n C_2 + \dots + {}_n C_n \quad (\text{D.88})$$

$$= 2^n \quad (\text{D.89})$$

である.

## D.4 微分形式

**定義 D.4.1.**  $\mathbf{R}^n$  の各点  $P$  に対して, ベクトル空間  $\mathbf{V}$  の元を対応させる規則  $\sigma$  が与えられたとき,  $\sigma$  を  $\mathbf{R}^n$  上で定義されたベクトル値関数という.

$\mathbf{V}$  の基底  $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$  を一組とる. この基底を用いれば,  $\sigma(P)$  は

$$\sigma(P) = f^1(P)\mathbf{e}_1 + f^2(P)\mathbf{e}_2 + \dots + f^n(P)\mathbf{e}_n \quad (\text{D.90})$$

と表される. ここで,  $f^i(P)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) は  $C^\infty$ -級の実数値関数である.  $f^i$  の添え字  $i$  は (D.80) の表記にならい上付きで記述する.

**定義 D.4.2.** 基底  $\{dq_1, dq_2, \dots, dq_n\}$  を持つ  $n$  次元のベクトル空間  $\mathbf{V}_n$  を導入する. このとき,  $\mathbf{V}_n$  に値を持つ,  $\mathbf{R}^n$  上で定義されたベクトル値関数を, 一次の微分形式という.

したがって, 一次の微分形式  $\omega(\{q\})$  は基底  $\{dq_1, dq_2, \dots, dq_n\}$  を用いて一般に

$$\omega(\{q\}) = f^1(\{q\})dq_1 + f^2(\{q\})dq_2 + \dots + f^n(\{q\})dq_n \quad (\text{D.91})$$

と表される. ここで,  $\{q\}$  は  $\{q_1, q_2, \dots, q_n\}$  を意味する. また,  $f^i(\{q\})$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) は  $C^\infty$ -級の実数値関数である.

**定義 D.4.3.**  $\mathbf{V}_n$  上の外積代数

$$E(\mathbf{V}_n) = \mathbf{R} \oplus \mathbf{V}_n \oplus \wedge^2(\mathbf{V}_n) \oplus \wedge^3(\mathbf{V}_n) \oplus \dots \oplus \wedge^n(\mathbf{V}_n) \quad (\text{D.92})$$

を考える. このとき,  $\wedge^k \mathbf{V}_n$  ( $k = 0, 1, \dots, n$ ) に値を持つ,  $\mathbf{R}^n$  上で定義されたベクトル値関数を  $k$  次の微分形式という. ただし,  $\wedge^0 \mathbf{V}_n = \mathbf{R}$ ,  $\wedge^1 \mathbf{V}_n = \mathbf{V}_n$  である.

したがって,  $k$  次の微分形式  $\eta(\{q\})$  は一般に

$$\eta(\{q\}) = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_k}^n f^{i_1 i_2 \dots i_k}(\{q\}) dq_{i_1} \wedge dq_{i_2} \wedge \dots \wedge dq_{i_k} \quad (\text{D.93})$$

と表される. ここで,  $\alpha^{i_1 i_2 \dots i_k}(\{q\})$  ( $i_1 < i_2 < \dots < i_n$ ) は  $C^\infty$ -級の関数である.

**定義 D.4.4.**  $\mathbf{R}^n$  上で定義された, 0 次 (実数値関数), 一次, 二次,  $\dots$ ,  $n$  次の微分形式全体の作る空間を, それぞれ

$$\Omega^0(\mathbf{R}^n), \Omega^1(\mathbf{R}^n), \Omega^2(\mathbf{R}^n), \dots, \Omega^n(\mathbf{R}^n) \quad (\text{D.94})$$

で表す. このとき,  $\Omega^0(\mathbf{R}^n)$  から  $\Omega^1(\mathbf{R}^n)$ ,  $\Omega^1(\mathbf{R}^n)$  から  $\Omega^2(\mathbf{R}^n)$  への線形写像  $d$  を次の式で定義する.

$$(i) \quad d: \Omega^0(\mathbf{R}^n) \rightarrow \Omega^1(\mathbf{R}^n) \\ df = \frac{\partial f}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial f}{\partial q_2} dq_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial q_n} dq_n \quad (\text{D.95})$$

$$(ii) \quad d: \Omega^1(\mathbf{R}^n) \rightarrow \Omega^2(\mathbf{R}^n) \\ d(f^1 dq_1 + f^2 dq_2 + \dots + f^n dq_n) \\ = df^1 \wedge dq_1 + df^2 \wedge dq_2 + \dots + df^n \wedge dq_n \quad (\text{D.96})$$

さらに, 一般化して,  $k = 2, 3, \dots, n$  に対して  $\Omega^k(\mathbf{R}^n)$  から  $\Omega^{k+1}(\mathbf{R}^n)$  への線形写像  $d$

を次の式で定義する.

$$(iii) \quad d : \Omega^k(\mathbf{R}^n) \rightarrow \Omega^{k+1}(\mathbf{R}^n) \quad , \quad k < n$$

$$d \left( \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_k}^n f^{i_1 i_2 \dots i_k} dq_{i_1} \wedge dq_{i_2} \wedge \dots \wedge dq_{i_k} \right) \\ = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_k}^n df^{i_1 i_2 \dots i_k} \wedge dq_{i_1} \wedge dq_{i_2} \wedge \dots \wedge dq_{i_k} \quad (D.97)$$

$$(iv) \quad d : \Omega^n(\mathbf{R}^n) \rightarrow \Omega^{n+1}(\mathbf{R}^n)$$

$$d \left( \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_n}^n f^{i_1 i_2 \dots i_n} dq_{i_1} \wedge dq_{i_2} \wedge \dots \wedge dq_{i_n} \right) = 0 \quad (D.98)$$

このように定義された線形写像  $d$  を外微分という.

$\mathbf{R}^n$  の点  $\{q_1, q_2, \dots, q_n\}$  が別の変数

$$Q_i = Q_i(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (D.99)$$

に変換することを考える. このとき,  $j = 1, 2, \dots, n$  に対して, 任意の関数  $f$  に関する合成関数の微分の規則から

$$\frac{\partial f}{\partial q_j} = \frac{\partial \bar{f}}{\partial Q_1} \frac{\partial Q_1}{\partial q_j} + \frac{\partial \bar{f}}{\partial Q_2} \frac{\partial Q_2}{\partial q_j} + \dots + \frac{\partial \bar{f}}{\partial Q_n} \frac{\partial Q_n}{\partial q_j} \quad (D.100)$$

が成り立つ. ただし, 変数をはっきりさせるため  $\bar{f}(\{Q\}) = f(\{q\})$  とおいた. 変数変換 (D.99) にともなって,  $\mathbf{V}_n$  の基底も  $\{q_1, q_2, \dots, q_n\}$  から  $\{dQ_1, dQ_2, \dots, dQ_n\}$  へと変換されるとし,  $j = 1, 2, \dots, n$  に対してこの基底の変換規則を次のように定める.

$$dQ_j = \frac{\partial Q_j}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial Q_j}{\partial q_2} dq_2 + \dots + \frac{\partial Q_j}{\partial q_n} dq_n \quad (D.101)$$

この基底の変換規則を (D.100) に適用すれば

$$\frac{\partial f}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial f}{\partial q_2} dq_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial q_n} dq_n = \frac{\partial \bar{f}}{\partial Q_1} dQ_1 + \frac{\partial \bar{f}}{\partial Q_2} dQ_2 + \dots + \frac{\partial \bar{f}}{\partial Q_n} dQ_n \quad (D.102)$$

が導かれる. この式は,  $f$  の外微分  $df$  が座標系のとり方によらないことを意味している.

次に, 一次の微分形式

$$\omega = f^1 dq_1 + f^2 dq_2 + \dots + f^n dq_n = \bar{f}^1 dQ_1 + \bar{f}^2 dQ_2 + \dots + \bar{f}^n dQ_n \quad (D.103)$$

の両辺を変換前の座標  $\{q_1, q_2, \dots, q_n\}$  に関して外微分すれば

$$df^1 \wedge dq_1 + df^2 \wedge dq_2 + \dots + df^n \wedge dq_n \\ = d\bar{f}^1 \wedge dQ_1 + \bar{f}^1 d(dQ_1) + d\bar{f}^2 \wedge dQ_2 + \bar{f}^2 d(dQ_2) + \dots + d\bar{f}^n \wedge dQ_n + \bar{f}^n d(dQ_n) \\ = d\bar{f}^1 \wedge dQ_1 + d\bar{f}^2 \wedge dQ_2 + \dots + d\bar{f}^n \wedge dQ_n \quad (D.104)$$

が成り立つ。すなわち、一次の微分形式  $\omega$  の外微分は座標系のとり方によらない。

同様に、二次以上の微分形式についても、外微分は座標のとり方によらないことが示される。



## 付録 E

# 確率過程の一般論

分子動力学シミュレーションで用いられる Langevin 熱浴を導くため，マルコフ過程とマスター方程式について述べる．説明は，文献 [59] にならった．

### E.1 マルコフ過程

ある物理量  $X(t)$  が確率的に時間変動するとき， $X(t)$  を確率過程と呼ぶ．微小量  $dx$  を考える．時刻  $t$  において  $X(t)$  が  $x$  から  $x + dx$  の範囲に存在する確率を  $P(x, t)dx$  と表す．さらに，複数の時刻  $t_1 < t_2 < \dots < t_n$  において， $X(t_1)$  が  $x_1$  から  $x_1 + dx_1$  の範囲に， $X(t_2)$  が  $x_2$  から  $x_2 + dx_2$  の範囲に， $\dots$ ， $X(t_n)$  が  $x_n$  から  $x_n + dx_n$  の範囲に存在する確率を  $P_n(x_n, t_n; \dots; x_2, t_2; x_1, t_1)$  と表す．このように，複数の現象が起きる確率  $P_n(x_n, t_n; \dots; x_2, t_2; x_1, t_1)$  を同時確率と呼ぶ． $P_n$  の添え字  $n$  は  $n$  個の時刻における現象の同時確率であることを示す．時間は右から増加していくとして記述した ( $t_1 < t_2, \dots, < t_n$ )．同時に起こる確率を表しているので  $(t_n, x_n; \dots; t_2, x_2; t_1, x_1)$  の並びは自由に変えられる．

あらゆる可能性について積分すると確率は 1 になる．ゆえに，規格化条件

$$\int dx_n \cdots \int dx_2 \int dx_1 P_n(x_n, t_n; \dots; x_2, t_2; x_1, t_1) = 1 \quad (\text{E.1})$$

が成り立つ．また， $n$  個の時刻のうちある時刻における可能性について  $P_n$  を積分すれば，残りの時刻についての同時確率分布となる．

$$P_{n-1}(x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_2, t_2; x_1, t_1) = \int dx_n P_n(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_2, t_2; x_1, t_1) \quad (\text{E.2})$$

時刻  $t_{n-1}$  までの状態が確定しているときに、次の時刻  $t_n$  において  $X(t_n)$  が  $x_n$  から  $x_n + dx_n$  の範囲にいる確率を条件付き確率と呼び  $T(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1)$  と表す。条件付き確率は、時刻  $t_n$  までの同時確率とその手前の時刻  $t_{n-1}$  までの同時確率の比として

$$T(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = \frac{P_n(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1)}{P_{n-1}(x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1)} \quad (\text{E.3})$$

と記述できる。

条件付き確率が一つ手前の時刻における状態にしか依存せず、さらに過去の状態まで遡る必要がない場合に、確率過程をマルコフ過程と呼ぶ。数式で表すと以下のようなになる。

$$T(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = T(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \quad (\text{E.4})$$

初期時刻  $t_1$  に  $X(t_1)$  が  $x_1 \leq X(t_1) \leq x_1 + dx_1$  の範囲にあり、中間の時刻  $t_2, \dots, t_{n-1}$  に  $X(t_2), \dots, X(t_{n-1})$  がそれぞれ  $x_2 \leq X(t_2) \leq x_2 + dx_2, \dots, x_{n-1} \leq X(t_{n-1}) \leq x_{n-1} + dx_{n-1}$  の範囲にある状態を経て、 $n$  回の遷移で  $X(t_n)$  が  $x_n \leq X(t_2) \leq x_n + dx_n$  にある状態へ遷移することを考える。このとき、同時確率は、マルコフ性により条件付き確率の積で表される。

$$\begin{aligned} P_n(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) &= T(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) P_{n-1}(x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) \\ &= T(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) T(x_{n-1}, t_{n-1} | x_{n-2}, t_{n-2}) \\ &\quad \times P_{n-2}(x_{n-2}, t_{n-2}; \dots; x_1, t_1) = \dots \\ &= T(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \times T(x_{n-1}, t_{n-1} | x_{n-2}, t_{n-2}) \\ &\quad \times \dots \times T(x_2, t_2 | x_1, t_1) \times P_1(x_1, t_1) \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

ここで、 $P_1(x_1, t_1)$  は時刻  $t_1$  における確率分布である。このような生成された状態のつながりはマルコフの鎖を構成するという。式 (E.5) で、中間の時刻  $t_2, \dots, t_{n-1}$  で  $X(t)$  がとり得るすべての値について積分する。すると、式 E.5 の左辺は二つの時刻の同時確率  $P_2(x_n, t_n | x_1, t_1)$  となる。初期分布を用いて表せば

$$P_2(x_n, t_n | x_1, t_1) = T(x_n, t_n | x_1, t_1) P_1(x_1, t_1) \quad (\text{E.6})$$

であるから、結局、式 (E.5) は

$$T(x_n, t_n | x_1, t_1) = \int dx_{n-1} \dots \int dx_2 T(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \dots T(x_2, t_2 | x_1, t_1) \quad (\text{E.7})$$

と変形できる。この式を Chapman-Kolmogorov 方程式と呼ぶ。



## E.2 マスター方程式

条件付き確率分布  $T(x_2, t_2|x_1, t_1)$  に対する発展方程式を求める。ごく短い有限の時間  $\Delta t$  を考え、 $t_2 = t_1 + \Delta t$  であるような短い時間における時間発展を考える。すなわち、 $\Delta t$  の間に  $X(t)$  が  $x_1$  から  $x_2$  へと遷移する条件付き確率分布  $T(x_2, t_1 + \Delta t|x_1, t_1)$  について考察する。第ゼロ近似として、 $T(x_2, t_1 + \Delta t|x_1, t_1)$  は

$$T(x_2, t_1 + \Delta t|x_1, t_1) = F\delta(x_2 - x_1) + \Delta t W(x_1 \rightarrow x_2) \quad (\text{E.8})$$

と記述できると仮定する。ここで、 $\delta(x)$  は、Dirac のデルタ関数である。 $F$  は、同じ状態に残る確率である。 $\Delta t \rightarrow 0$  の極限においては、第一項のみが残る。すなわち、時間が十分に短ければ状態遷移は起きないことを表している。 $W(x_1 \rightarrow x_2)$  は単位時間当たり  $x_1$  から  $x_2$  に遷移する確率を表す。 $W(x_1 \rightarrow x_2)$  は遷移確率と呼ばれる規格化条件

$$\int dx_2 T(x_2, t_2|x_1, t_1) = 1 \quad (\text{E.9})$$

により、

$$F + \Delta t \int dx' W(x_1 \rightarrow x') = 1 \quad (\text{E.10})$$

が得られる。よって短い時間  $\Delta t$  に対して

$$T(x_2, t_1 + \Delta t|x_1, t_1) = \delta(x_2 - x_1) \left\{ 1 - \Delta t \int dx' W(x_1 \rightarrow x') \right\} + \Delta t W(x_1 \rightarrow x_2) \quad (\text{E.11})$$

となる。これを Chapman-Kolmogorov 方程式に代入すると、

$$\begin{aligned} T(x_3, t_2 + \Delta t|x_1, t_1) &= \int dx_2 T(x_3, t_3|x_2, t_2) T(x_2, t_2|x_1, t_1) \\ &= \int dx_2 \left[ \delta(x_3 - x_2) \left\{ 1 - \Delta t \int dx' W(x_2 \rightarrow x') \right\} \right. \\ &\quad \left. + \Delta t W(x_2 \rightarrow x_3) \right] T(x_2, t_2|x_1, t_1) \\ &= \left\{ 1 - \Delta t \int dx' W(x_3 \rightarrow x') \right\} T(x_3, t_3|x_1, t_1) \\ &\quad + \int dx_2 W(x_2 \rightarrow x_3) T(x_2, t_2|x_1, t_1) \Delta t \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

を得る. 式 (E.12) の文字を  $x_3 \rightarrow x, t_2 \rightarrow t, \int dx_2 \rightarrow \int dx'$  と書き替え,  $\Delta t \rightarrow 0$  の極限をとると,  $T(x, t|x_1, t_1)$  に対する発展方程式が得られる.

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t|x_1, t_1) = \int dx' W(x' \rightarrow x) T(x', t|x_1, t_1) - \int dx' W(x \rightarrow x') T(x, t|x_1, t_1) \quad (\text{E.13})$$

この式をマスター方程式と呼ぶ. 時刻  $t_1$  における初期条件を  $x_1$  とするとき, 時刻  $t$  において状態  $x$  の確率分布の増加は  $x \rightarrow x'$  という他の状態への遷移によって減少し,  $x' \rightarrow x$  という他の状態からの遷移によって増加するということを, マスター方程式は意味している.

以下に示す Kramers-Moyal 展開を用いてマスター方程式を変形する. まず, 一般のテイラー展開

$$f(x+a) = f(x) + af'(x) + \frac{1}{2}a^2 f''(x) + \dots \quad (\text{E.14})$$

が形式的に

$$f(x+a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a^n \left(\frac{d}{dx}\right)^n f(x) = e^{a(d/dx)} f(x) \quad (\text{E.15})$$

と表されることに注意する. そうすると,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} T(x, t|x_1, t_1) &= \int dr W(x-r \rightarrow x) T(x-r, t|x_1, t_1) - \int dr W(x \rightarrow x+r) T(x, t|x_1, t_1) \\ &= \int dr \left( e^{-r \frac{\partial}{\partial x}} - 1 \right) W(x \rightarrow x+r) T(x, t|x_1, t_1) \\ &= \int dr \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (-r)^n \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^n W(x \rightarrow x+r) T(x, t|x_1, t_1) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \int dr r^n W(x \rightarrow x+r) T(x, t|x_1, t_1) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^n C_n(x) T(x, t|x_1, t_1) \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

を得る. ここで,  $C_n(x)$  は遷移確率の  $n$  次のモーメントと呼ばれ, 次のように定義される.

$$C_n(x) \stackrel{\text{d}}{=} \int dr W(x \rightarrow x+r) r^n \quad (\text{E.17})$$

遷移確率のモーメント  $C_n(x)$  は、また、条件付き確率分布によっても表現される。

$$\begin{aligned} & \int dr T(x+r, t+\Delta t | x, t) r^n \\ &= \int dr \left[ \delta(r) \left\{ 1 - \Delta \int dx' W(x \rightarrow x') \right\} + \Delta t W(x \rightarrow x+r) \right] r^n \\ &= \Delta t \int W(x \rightarrow x+r) r^n dr \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

よって

$$C_n(x) = \lim_{\Delta t \rightarrow t} \frac{1}{\Delta t} \int T(x+r, t+\Delta t | x, t) r^n dr \quad (\text{E.19})$$

と表される。ここで  $r$  は、ある時刻  $t$  と後の時刻  $t+\Delta t$  における  $x$  の増分  $x(t+\Delta t) - x(t)$  を表している。そして、式 (E.19) の積分は、時刻  $t$  において  $x(t) = x$  であるという条件のもと、増分  $r$  の  $n$  次モーメント  $r^n$  についての平均値  $\langle [x(t+\Delta t) - x]^n \rangle$  を表している。ゆえに、

$$C_n(x) = \lim_{\Delta t \rightarrow t} \frac{\langle [x(t+\Delta t) - x]^n \rangle}{\Delta t} \quad (\text{E.20})$$

と記述できる。



## 付録 F

# 結晶格子の熱振動

本項では、結晶を構成する原子が熱振動するために生じる、格子点からの原子位置の変位を導く。3.4 節では、原子一つ一つの振動は独立していると考えて、 $3N$  個の独立した調和振動子で熱振動を近似した。しかし、実際には、結晶を構成する原子は連成振動し、その振動は系の自由度による。本項では、結晶中の連成振動のモードを量子化（フォノン）してあつかうことで、結晶中の原子の熱振動の分布を導く。結晶中の原子振動の理論については、文献 [113] を参考にした。

### F.1 調和振動子のエネルギー固有値

単独の一次元調和振動子について考える。ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 \quad (\text{F.1})$$

と書ける。ここで、 $m$  は原子の質量、 $q, p$  は正準座標と正準運動量である。また、ハット記号「 $\hat{\phantom{x}}$ 」は、その物理量に対応した演算子を意味する。このハミルトニアンを因数分解することを考える。

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 \quad (\text{F.2})$$

$$= \hbar\omega \frac{m\omega}{2\hbar} \left( \hat{q} - \frac{i}{m\omega}\hat{p} \right) \left( \hat{q} + \frac{i}{m\omega}\hat{p} \right) \quad (\text{F.3})$$

ここで、消滅演算子

$$\hat{a} \stackrel{\text{d}}{=} \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{q} + \frac{i}{m\omega}\hat{p} \right) \quad (\text{F.4})$$

および生成演算子

$$\hat{a}^\dagger \doteq \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{q} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad (\text{F.5})$$

を導入する。生成消滅演算子を用いると、正準交換関係  $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$  は、 $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$  と書け、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{a}\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{F.6})$$

となる。ここで、 $\frac{1}{2}$  の項は交換関係が零でないことから生じる。このハミルトニアンの固有値は、

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{F.7})$$

である。ここで、 $n$  は量子数で  $n = 0, 1, 2, \dots$  の離散値をとる。

## F.2 結晶のエネルギー固有値

原子がばねで連結された三次元調和結晶を考える。結晶の全位置エネルギーはすべての個々の対からの寄与の和である。

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - [\mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}')]) \quad (\text{F.8})$$

ここで、 $\mathbf{R}$  は格子点、 $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  はその平衡位置が  $\mathbf{R}$  にあるイオンの平衡位置からのずれである。 $\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$  について  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$  の周りでテーラー展開する。調和項のみ取り出せば、

$$U = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}') \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (\text{F.9})$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mu, \nu=x, y, z} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')] \quad (\text{F.10})$$

となる。ここで、 $\phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \doteq \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu}$  である。成分が次のように定義される行列  $\mathbf{D}$  を導入する。

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (\text{F.11})$$

この行列  $D$  を用いれば全位置エネルギーの調和項は次のように表記できる。

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \quad (\text{F.12})$$

三次元調和結晶のはハミルトニアンは

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{R})^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{R}') \quad (\text{F.13})$$

と書ける。一次元調和振動子で考えたように、フォノン消滅演算子

$$\hat{a}_{\mathbf{k}s} \stackrel{\text{d}}{=} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \sqrt{\frac{m\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \left[ \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) + \frac{i}{m\omega_s(\mathbf{k})} \mathbf{p}(\hat{\mathbf{R}}) \right] \quad (\text{F.14})$$

およびフォノン生成演算子

$$\hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger \stackrel{\text{d}}{=} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \sqrt{\frac{m\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \left[ \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) + \frac{i}{m\omega_s(\mathbf{k})} \mathbf{p}(\hat{\mathbf{R}}) \right] \quad (\text{F.15})$$

を導入する。するとハミルトニアンは

$$H = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left( \hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{F.16})$$

となる。それぞれ波数ベクトル  $\mathbf{k}$  と、偏り  $s$  を持つ  $3N$  個の独立な調和振動子のハミルトニアンの和である。ハミルトニアンが可換な部分的ハミルトニアンの和に分割されるとき、その固有状態は単に個々の部分的ハミルトニアンの各々の固有状態のすべての積であり、それに対応する固有値は部分的ハミルトニアンの個々の固有値の和である。それゆえ  $H$  の固有状態は  $3N$  個の独立な振動子のハミルトニアン  $H = \hbar\omega_s(\mathbf{k})(\hat{a}_{\mathbf{k}s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2})$  の各々に一つずつ、量子数を与えることによって指定することができる。単独の調和振動子では、角振動数  $\omega$  は一定であったが、調和結晶の場合には様々な角振動数（もしくは分散関係によって関連付けられる波数  $\mathbf{k}$ ）を持つ波が励起されることに注意する。

波数ベクトルと偏りの組  $(\mathbf{k}, s)$  によって指定される各々の調和振動子の固有状態を基準振動と呼ぶ。 $(\mathbf{k}, s)$  によって指定される一つの基準振動の  $i$  番のエネルギー固有値は

$$u_i(\mathbf{k}, s) = \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left( i + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{F.17})$$

である。調和結晶のエネルギー固有値は、各々の基準振動のエネルギーの和である。 $(\mathbf{k}, s)$  によって指定される各々の基準振動に対し、 $3N$  個の量子数  $n(\mathbf{k}, s)$  が割り当てられてい

るとき、全エネルギーは

$$U = \sum_{\mathbf{k}s}^{3N} u_{n(\mathbf{k},s)} = \sum_{\mathbf{k}s}^{3N} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left( n(\mathbf{k},s) + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{F.18})$$

によって与えられる。ここで、量子数  $n(\mathbf{k},s)$  は、 $0, 1, 2, \dots$  の離散値をとり、 $(\mathbf{k},s)$  によって指定された基準振動のエネルギー準位を指定するから、フォノンの数とも解釈される。

調和結晶の平均エネルギーについて考える。調和結晶は、 $3N$  個の調和振動子に量子数を（重複を許して）割り当てる組み合わせの数だけ、固有状態を持つ。一つの調和振動子がとりうる量子数の数を形式的に  $N_q = \infty$  と書けば、この組み合わせの数は  $N_c = N_q^{3N}$  である。この組み合わせに対して通し番号  $i$  を振る。 $i$  番目の組みにおける調和結晶のエネルギーを  $U_i$ 、 $(\mathbf{k},s)$  によって指定される基準振動の量子数を  $n_i(\mathbf{k},s)$  と書くことにする。 $U_i$  と  $u_i$  を混同しないように注意する。温度  $T$  の熱浴との間でエネルギーを自由にやりとりできる系が、エネルギー準位  $U_i$  をとる確率はカノニカル分布に従う。したがって、調和結晶が持つエネルギーの平均は

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i^{N_c} U_i e^{-\beta U_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad Z = \sum_i^{N_c} e^{-\beta U_i}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{F.19})$$

によって与えられる。ここで、 $k_B$  はボルツマン定数である。ところで、分配関数  $Z$  は次のように変形できる。

$$Z = \sum_i^{N_c} e^{-\beta U_i} = \sum_i^{N_c} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}s}^{3N} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (n_i(\mathbf{k},s) + \frac{1}{2})} = \sum_i^{N_c} \prod_{\mathbf{k}s}^{3N} e^{-\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (n_i(\mathbf{k},s) + \frac{1}{2})} \quad (\text{F.20})$$

$$= \prod_{\mathbf{k}s}^{3N} \sum_j^{N_q} e^{-\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (j + \frac{1}{2})} = \prod_{\mathbf{k}s}^{3N} \frac{e^{-\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})}} \quad (\text{F.21})$$

よって、平均エネルギーは

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (\text{F.22})$$

となる。式 (F.22) を式 (F.18) と比較して、 $(\mathbf{k},s)$  によって指定される基準振動の量子数の平均は

$$n(\mathbf{k},s) = \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (\text{F.23})$$



であり, その基準振動のエネルギー固有値の平均は

$$u_n(\mathbf{k}, s) = \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (\text{F.24})$$

となる. これは, 基準振動 (フォノン) がボース統計に従うことを示している.

### F.3 波数ベクトルの数

ブロッホの定理から, 結晶などの周期ポテンシャルにおいて, 波動関数は, 平面波と格子と同じ周期を持つ関数  $u$  の積

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \quad (\text{F.25})$$

として書き表される. この結果は, 系がとりうるすべての固有状態を第一ブリルアンゾーン内部の波数  $\mathbf{k}$  によって区別できることを示している. なぜなら, 第一ブリルアンゾーン内部の波数  $\mathbf{k}$  と逆格子ベクトル  $\mathbf{K}$  だけずれた波数  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$  に対応した固有状態は,  $\mathbf{k}$  と同じ波動関数によって記述されるからである.

$(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  の独立した三つの基本ベクトルの方向に  $(N_1, N_2, N_3)$  個の基本単位格子を持つ結晶があるとする.  $\mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3)$  方向の結晶の長さを  $L_i$  として  $L_i = N_i |\mathbf{a}_i|$  であるとする. この結晶が周期境界を持つときに許される波数  $\mathbf{k}$  について考える. 周期境界条件は

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{F.26})$$

である. ブロッホの定理によれば,

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i)} u(\mathbf{r}) = e^{iN_i \mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}) = e^{iN_i \mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{F.27})$$

であるから, 式 (F.26) を満たすためには,  $e^{iN_i \mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = 1$  でなければならない. ここで,  $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$  を満足する逆格子空間のベクトル  $\mathbf{b}_i$  によって波数  $\mathbf{k}$  が  $\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3$  として与えられているとすると,  $e^{iN_i \mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = e^{2\pi i N_i x_i} = 1$ , すなわち  $N_i x_i$  が整数であればよい. この整数を  $m_i$  と置けば,

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (\text{F.28})$$

を満たす波数  $\mathbf{k}$  のみ, 式 (F.26) によって記述される周期境界条件下において許される. 逆に, 一つの波数  $\mathbf{k}$  が占める波数空間の体積  $\Delta\mathbf{k}$  は, 三辺が各々  $\mathbf{b}_i/N_i$  で与えられる平行六面体の体積であり,

$$\Delta\mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) \quad (\text{F.29})$$

である。ただし、 $N = N_1 N_2 N_3$  は結晶に含まれる基本単位格子の数である。 $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$  は逆格子の基本単位格子の体積であるから、逆格子の基本単位格子中に含まれる波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の数は結晶に含まれる基本単位格子の数  $N$  に等しい。

以上で述べたように、すべてのとりうる波数は第一ブリルアンゾーンの内部に限られる。そして、そのような波数の数は結晶に含まれる基本単位格子の数  $N$  に等しい。

## F.4 基準振動の密度

ある物理量  $Q$  の単位体積当たりの密度を計算することを考える。偏り  $s$  が定まったとき、分散関係により振動数は波数  $\mathbf{k}$  と一対一に対応しており、基準振動は波数  $\mathbf{k}$  によって区別される。調和結晶中に生じる波は、 $3N$  個の基準振動の重ね合わせで表され、それぞれの基準振動（固有状態）に応じて物理量  $Q(\omega_s(\mathbf{k}))$  が決まる。固有状態は、第一ブリルアンゾーン内部の波数  $\mathbf{k}$  によって一意に指定されるから、 $Q(\omega_s(\mathbf{k}))$  を第一ブリルアンゾーン内部のすべての波数  $\mathbf{k}$  について足し合わせればよい。すなわち、

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} Q(\omega_s(\mathbf{k})) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}s} Q(\omega_s(\mathbf{k})) \Delta \mathbf{k} \sim \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \iiint_{\text{第一ブリルアンゾーン}} Q(\omega_s(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (\text{F.30})$$

が求めたい量である。ここで、 $V$  は結晶の体積、 $\Delta \mathbf{k}$  は一つの波数  $\mathbf{k}$  が占める波数空間の体積である。最右辺は、 $\Delta \mathbf{k}$  が十分に小さい場合に積分の形で書けることを利用した。積分範囲は第一ブリルアンゾーン全体である。

基準振動数の確率密度分布  $g(\omega)$  について考える。すなわち、振動数が  $\omega$  から  $\omega + d\omega$  の範囲にある基準振動の数を結晶の全体積で割ったものが  $g(\omega)d\omega$  になるような関数  $g(\omega)$  を導く。このような  $g(\omega)$  が得られたとすると、物理量  $Q$  の単位体積当たりの密度は

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \iiint Q(\omega_s(\mathbf{k})) d\mathbf{k} = \int g(\omega) Q(\omega_s(\mathbf{k})) d\omega \quad (\text{F.31})$$

と書ける。この式から  $g(\omega)$  は

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \iiint \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (\text{F.32})$$

であればよいことがわかる。

デバイモデルを仮定して  $g(\omega)$  を具体的に求める。すなわち、偏り  $s$  によらず、分枝が三つの同じ分散関係  $\omega = ck$  で与えられているとする。すると、偏り  $s$  に対する総和は、二つの横波と一つの縦波があるから、因子 3 で置き換えればよい。さらに、第一ブリルアンゾーン全体の積分を、半径  $k_D$  のデバイ球内部の積分にすり替える。ただし、 $k_D$  はその

球内部の波数  $\mathbf{k}$  の数が、第一ブリルアンゾーン内部の数と同じく、 $N$  になるようにとる。すなわち、

$$\frac{4}{3}\pi k_D^3 / \frac{(2\pi)^3}{V} = N = nV \quad (\text{F.33})$$

$$\therefore k_D = 6\pi^2 n \quad (\text{F.34})$$

ただし、 $n$  は単位体積に含まれる基本単位格子の数である。このデバイ波数  $k_D$  を用いると

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{3}{(2\pi)^3} \iiint_{\text{デバイ球の内部}} \delta(\omega - ck) d\mathbf{k} \sim \frac{3}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} 4\pi k^2 \delta(\omega - ck) dk \quad (\text{F.35}) \\ &= \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{(ck)^2}{c^2} \delta(\omega - ck) \frac{d(ck)}{c} = \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}, & \omega \leq \omega_D = k_D c \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases} \end{aligned}$$

としてデバイ近似における基準振動の確率密度分布  $g(\omega)$  を得る。振動数の上限  $\omega_D = k_D c$  はデバイ周波数と呼ばれる。

## F.5 フォノンエネルギーの密度

式 (F.36) で求めた基準振動の確率密度分布  $g(\omega)$  の確率変数を、フォノンのエネルギー  $\epsilon_{\text{ph}}(\omega) \stackrel{\text{d}}{=} \hbar\omega$  に書き換えることを考える。振動数  $\omega$  を持つ基準振動の  $i$  番目のエネルギー固有値  $u_i$  は式 (F.17) で与えられる。これを、エネルギー  $\epsilon_{\text{ph}}(\omega)$  を持つフォノンが  $i$  個励起されていると考えて

$$u_i(\omega) = \hbar\omega \left( i + \frac{1}{2} \right) \sim \epsilon_{\text{ph}}(\omega) \times i \quad (\text{F.36})$$

と書く。ただし、十分な数のフォノンが励起数されていると考えて零点振動の項  $1/2$  は無視した。確率変数を  $\epsilon_{\text{ph}}$  としたときの確率密度分布を  $D(\epsilon_{\text{ph}})$  と置けば

$$g(\omega)d\omega = D(\epsilon_{\text{ph}})d\epsilon_{\text{ph}} \quad (\text{F.37})$$

が成り立つ。よって

$$D(\epsilon_{\text{ph}}) = g(\omega) \frac{d\omega}{d\epsilon_{\text{ph}}} = g(\omega)/\hbar = \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2} \frac{\epsilon_{\text{ph}}^2}{(\hbar c)^3}, & \epsilon_{\text{ph}} \leq k_B \Theta_D = \hbar\omega_D \\ 0, & \epsilon_{\text{ph}} > k_B \Theta_D \end{cases}$$

を得る。ここで、 $\Theta_D$  はデバイ温度と呼ばれる量で、 $\Theta_D$  より高温ではすべてのモードが励起されることを意味する閾値である。 $D(\epsilon_{\text{ph}})$  は状態密度関数と呼ばれる。 $\epsilon_{\text{ph}}(\omega)$  のエ

エネルギーを持つフォノンの平均励起数は式 (F.23) に従う。そこで、 $D(\epsilon_{\text{ph}})$  用いれば、たとえば調和結晶の平均エネルギー密度  $\langle U \rangle$  は

$$\langle U \rangle = \int_0^{k_B \Theta_D} D(\epsilon_{\text{ph}}) \frac{\epsilon_{\text{ph}}}{e^{\beta \epsilon_{\text{ph}}} - 1} d\epsilon_{\text{ph}} \quad (\text{F.38})$$

として求められる。ただし、零点エネルギーを無視している分、式 (F.24) で与えられる値とは異なる（と思う）。

## F.6 原子振動による変位

今までの議論を基にして、二体衝突近似シミュレーションにおいて熱振動の効果をとり入れることを考える。熱エネルギーは室温でも約 0.026 eV であり、入射原子の運動エネルギーに比べれば無視できるほど小さい。熱振動による原子の平均速度は熱エネルギーの平方根に比例し、二体衝突の相対速度への熱振動の寄与は極めて小さいと考えられる。そこで、熱振動による原子の格子点からの位置のずれのみを二体衝突毎に考慮することにする。

基準振動は、 $x, y, z$ , すなわち二つの横波と一つの縦波に分けられるのであった。簡単のため、 $x$  軸方向の分枝について議論を進める。熱振動にともなう原子の格子点からの  $x$  軸方向のずれを  $\Delta X$  とする。 $\Delta X$  を確率変数とする確率密度分布  $f(\Delta X)$  を求め、二体衝突毎に  $f(\Delta X)$  に従うように乱数によって原子位置をずらすことにする。さて、調和結晶の固有状態は、第一ブリルアンゾーン内部の波数  $\mathbf{k}$  に対応した  $3N$  個の独立した調和振動の固有状態（基準振動）と考えられるのであった。結晶中を伝わる波は個々の原子の集団運動の結果として生じるのだから、周波数  $\omega$  を持つ基準振動が結晶中に励起される時、結晶を構成する個々の原子も同じ周波数  $\omega$  で振動していると考えられる。周波数  $\omega$  を持つ調和振動による原子一つ当たりの原子位置の  $x$  軸方向のずれを  $\Delta x(\omega)$  と書くことにする。熱振動による原子位置のずれ  $\Delta X$  は、それぞれの基準振動による原子位置のずれ  $\Delta x(\omega)$  の重ね合わせとして与えられるであろう。式 (F.36) で求めた確率密度分布  $g(\omega)$  は、計算する物理量の単位体積当たりの密度を考えていたことに注意すれば、原子一つ当たりの原子位置のずれ  $\Delta X$  は

$$\Delta X = \frac{1}{3} \frac{V}{N} \int_0^{\omega_D} \frac{N \Delta x(\omega)}{V} g(\omega) d\omega = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} \Delta x(\omega) g(\omega) d\omega \quad (\text{F.39})$$

と書ける。ここで、因子  $1/3$  は  $x$  軸方向の振動のみ考えていることによる。

エネルギー  $\epsilon$  を持つ一次元調和振動子が周波数  $\omega$  で運動しているとする。この調和振

動子の振幅  $a_{\epsilon, \omega}$  は

$$a_{\epsilon, \omega} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m\omega^2}} \quad (\text{F.40})$$

で与えられる。粒子位置の平衡点からの変位を  $\Delta x$  とすると、粒子を  $\Delta x$  から  $\Delta x + d\Delta x$  の間に観測する確率  $W_{\epsilon, \omega}(\Delta x)d\Delta x$  は

$$W_{\epsilon, \omega}(\Delta x)d\Delta x = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{a_{\epsilon, \omega}^2 - \Delta x^2}} d\Delta x \quad (\text{F.41})$$

となる。そこで、式 (F.39) において、 $\Delta x(\omega)$  を  $W_{\epsilon, \omega}(\Delta x)$  に従うように求めればよい。ここで、エネルギー  $\epsilon$  は時々刻々変化するが、式 (F.24) によって与えられる平均エネルギーであると考え。すなわち、エネルギー  $\epsilon$  は周波数  $\omega$  の関数として

$$\epsilon(\omega) = \hbar\omega \left[ \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (\text{F.42})$$

として与えられる。



## 参考文献

- [1] 高村秀一 著:「境界領域プラズマ理工学の基礎」 森北出版株式会社 (2010).
- [2] D. Nishijima, T. Sugimoto, M. Ye, N. Ohno and S. Takamura: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 380.
- [3] S. Kajita, T. Saeki, Y. Hirahata, M. Yajima, N. Ohno, R. Yoshihara and Naoaki Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 08JG01.
- [4] J. Roth, B. M. U. Scherzer, R. S. Blewer, D. K. Brice and S. T. Picraux: J. Nucl. Mater. **93-94** (1980) 601.
- [5] G. Y. Sun, M. Friedrich, R. Grotzschel, W. Burger, R. Behrisch and C. Garcia-Rosales: J. Nucl. Mater. **246** (1997) 9.
- [6] Y. Hirohata, Y. Oya, H. Yoshida, Y. Morimoto, H. Kodama, K. Kizu, J. Yagyu, Y. Gotoh, K. Masaki, K. Okuno, N. Miya, T. Hino, S. Tanaka and T. Tanabe: Phys. Scr. **T103** (2003) 15.
- [7] K. Morita, K. Ohtsuka, and Y. Hasebe: **162-164** (1989) 990.
- [8] V. Kh. Alimov and J. Roth: Phys. Scr. **T128** (2007) 6.
- [9] S. Orimo, G. Majer, T. Fukunaga, A. Züttel, L. Schlapbach and H. Fujii: J. Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 3093.
- [10] W. Möller and B. M. U. Scherzer: J. Appl. Phys. **64** (1988) 4860.
- [11] A. A. Haasz, P. Franzen, J. W. Davis, S. Chiu and C. S. Pitcher: J. Appl. Phys. **77** (1995) 66.
- [12] T. Zecho, A. Guttler, X. Sha, B. Jackson and J. Küppers: J. Chem. Phys. **117** (2002) 8486.
- [13] R. Siegele, J. Roth, B. M. U. Scherzer and S. J. Pennycook: J. Appl. Phys. **73** (1993) 2225.
- [14] K. Nishimura, K. Ohya and I. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 1176.
- [15] K. Nishimura and K. Ohya: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 2856.

- [16] P. Ruffieux, O. Gröning, P. Schwaller, L. Schlapbach and P. Gröning: *Phys. Rev. Lett.* **84**(21) (2000) 4910.
- [17] B. S. Elman, M. Shayegan, M. S. Dresselhaus, H. Mazurek and G. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **25**(6) (1982) 4142.
- [18] K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama, H. Miyake and K. Watanabe: *J. Nucl. Mater.* **111-112** (1982) 769.
- [19] K. Ashida, K. Ichimura and K. Watanabe: *J. Vat. Sci. Technol. A* **1** (1983) 1465.
- [20] Y. Gotoh and O. Okada: *J. Nucl. Sci. Technol.* **21** (1984) 205.
- [21] K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe: *J. Nucl. Mater.* **128-129** (1984) 792.
- [22] K. Ashida, K. Kanamori, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe: *J. Nucl. Mater.* **137** (1986) 288.
- [23] R.B. Wright, R. Varma and D. Gruen: *J. Nucl. Mater.* **103-104** (1976) 415.
- [24] M. Kitajima, K. Aoki and M. Okada: *J. Nucl. Mater.* **149** (1987) 269.
- [25] R. F. K. Herzog and F. Viehboeck: *Phys. Rev.* **76** (1949) 855.
- [26] C. W. Magee, W. L. Harrington and R. E. Honig: *Rev. Sci. Instrum.* **49** (1978) 477.
- [27] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **23** (2009) 1601.
- [28] P. A. Redhead: *Vacuum* **12** (1962) 203.
- [29] D. A. King: *Surf. Sci.* **47** 384 (1975).
- [30] E. Habenschaden and J. Kupperts: *Surf. Sci.* **138** (1984) 147.
- [31] A. M. de JONG and J. W. Niemantsverdriet: *Surf. Sci.* **233** (1990) 355.
- [32] H. Atsumi, M. Iseki and T. Shikama: *J. Nucl. Mater.* **191-194** (1992) 368.
- [33] H. Atsumi, M. Iseki and T. Shikama: *J. Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 1478.
- [34] A. C. Ferrari and J. Robertson: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14095.
- [35] H. Atsumi: *J. Nucl. Mater.* **313-316** (2003) 543.
- [36] W. Möller: *J. Nucl. Mater.* **162-164** (1989) 138.
- [37] A. Ito, H. Nakamura and A. Takayama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 114602.
- [38] E. Salonen, K. Nordlund, J. Tarus, T. Ahlgren, J. Keinonen and C. H. Wu: *Phys. Rev. B* **60** (1999) R14005.
- [39] E. Salonen, K. Nordlund, J. Keinonen and C. H. Wu: *Phys. Rev. B* **63** (2001) 195415.
- [40] D. A. Alman and D. N. Ruzic: *J. Nucl. Mater.* **313-316** (2003) 182.



- 
- [41] J. Marian, L. A. Zepeda-Ruiz, G. H. Gilmer, E. M. Bringa and T. Rognlien: Phys. Scr. **T124** (2006) 65.
- [42] J. T. Hogan, P. S. Krstic and F. W. Meyer: Nucl. Fusion **45** (2005) 1202.
- [43] F. W. Meyer, P. S. Krstic, L. I. Vergara, H. F. Krause, C. O. Reinhold and S. J. Stuart: Phys. Scr. **T128** (2007) 50.
- [44] S. J. Stuart, M. Fallet, P. S. Krstic and C. Reinhold: J. Phys. Conf. Ser. **194** (2009) 012059.
- [45] A. Ito and H. Nakamura: J. Plasma Phys. **72** (2006) 805.
- [46] B. J. Alder and T. E. Wainwright: J. Chem. Phys. **27** (1957) 1208.
- [47] J. A. Barker and R. O. Watts: Chem. Phys. Lett. **3** (1969) 144.
- [48] A. Rahman and F. H. Stillinger: J. Chem. Phys. **55** (1971) 3336.
- [49] O. Matsuoka, E. Clementi and M. Yoshimine: J. Chem. Phys. **64** (1976) 1351.
- [50] V. Carravetta and E. Clementi: J. Chem. Phys. **81** (1984) 2646.
- [51] N. Kumagai, K. Kawamura and T. Yokokawa: Mol. Sim. **12** (1994) 177.
- [52] J. Tersoff: Phys. Rev. **B39** (1989) 5566.
- [53] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni and S. B. Sinnott: J. Phys. Condens. Matter **14** (2002) 783.
- [54] D. W. Brenner, J. A. Harrison, C. T. White and R. J. Colton: Thin Solid Films **206** (1991) 220.
- [55] J. C. Butcher 著: 「Numerical Methods for Ordinary Differential Equations」 John Wiley & Sons (2003).
- [56] 杉江日出澄, 鈴木淳子 著: 「C言語と数値計算法」 培風館 (2001).
- [57] 上田顯 著: 「分子シミュレーション」 裳華房 (2003).
- [58] ランダウ=リフシッツ 著, 広重徹, 水戸巖 訳: 「力学」 東京図書株式会社 (1976).
- [59] 北原和夫 著: 「非平衡系の統計力学」 岩波書店 (1997).
- [60] H. Takikawa, M. Yatsuki, R. Miyano, M. Nagayama, T. Sakakibara, S. Itoh and Y. Ando: Jpn. J. Appl. Phys. **39**(9A) (2000) 5177.
- [61] P. Bruno, G. Cicala, A. M. Losacco and P. Decuzzi: Surf. Coat. Technol. **180-181** (2004) 259.
- [62] S. R. Kasi, H. Kang and J. W. Rabalais: J. Chem Phys. **88** (1988) 5914.
- [63] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne and J. Koskinen: Phys. Rev. B **48**(7) (1993) 4777.
- [64] L. Shi-jin, T. Banno, Y. Mera, M. Kitajima, K. Ishioka, Y. Harada, Y. Kitajima, S. Shin and K. Maeda: New Carbon Materials **23**(3) (2008) 241.

- [65] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kulik, D. Marton and J. W. Rabalais: *Dia. Rel. Mater.* **4**(4) (1995) 318.
- [66] S. J. Stuart, M. T. Knippenberg, O. Kum and P. S. Krstic: *Phys. Scr.* **T124** (2006) 58.
- [67] S. Zollner, W. Qin, R. B. Gregory, N. V. Edwards, K. Junker and T. E. Tiwald: *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 053522.
- [68] C. Casiraghi, J. Robertson and A. C. Ferrari, *Materials Today* **10**(1-2) (2007) 44.
- [69] W. Eckstein : 「Computer Simulations of Ion-Solid Interactions」 Springer-Verlag (1991).
- [70] Y. Yamamura and Y. Mizuno: *Inst. Plasma Phys. IPPJ-AM-40* Nagoya Univ.
- [71] M. M. Bredov, I. G. Lang and N. M. Okuneva: *Zh. Tekh. Fiz.* **28** (1958) 252 [Sov. Phys. Tech. Phys. **3** (1958) 228].
- [72] K. Ohya: *Phys. Scr.* **T124** (2006) 70.
- [73] J. P. Biersack and W. Eckstein: *Appl. Phys. A* **34**, 73 (1984).
- [74] H. A. Bethe: *Ann. der Physik* **5** (1930) 325.
- [75] J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott: *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* **33** (1963) 1.
- [76] H. H. Andersen and J.F. Ziegler: 「The Stopping and Ranges of Ions in Matter」 Pergamon Press (1977).
- [77] O. S. Oen and M.T. Robinson: *Nucl. Instr.* **132** (1976) 647.
- [78] G. Moliere: *Z. Naturforsch.* **2A** (1947) 133.
- [79] 藤本文範, 小牧研一郎 著 : 「イオンビーム工学」 内田老鶴圃 (1995).
- [80] M. T. Robinson and I. M. Torrens: *Phys. Rev. B* **9**(12) (1974) 5008.
- [81] M. Posselt and J. P. Biersack: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **64** (1992) 706.
- [82] M. Posselt: *Radiation Effects and Defects in Solids* **130-131** (1994) 87.
- [83] Y. Yamamura and W. Takeuchi: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **29** (1987) 461.
- [84] W. Takeuchi and Y. Yamamura: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **222** (2004) 505.
- [85] Y. Yamamura, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* **33** (1988) 493.
- [86] W. Möller and W. Eckstein: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2** (1984) 814.
- [87] Y. Yamamura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **51** (1990) 407.

- 
- [88] Y. Yamamura, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **28** (1987) 17.
- [89] L. C. Feldman, J. W. Mayer, S.T. Picraux 著: 「Materials Analysis by Ion Channeling」 Academic Press (1982).
- [90] F. Fujimoto, K. Komaki, H. Nakayama and M. Ishii: Rad. Effects **13** (1972) 43.
- [91] J. Roth: J. Nucl. Mater. **51-57** (1999) 266.
- [92] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark 著: 「The Stopping and Range of Ion in Solids」 Pergamon Press (1985).
- [93] P. R. C. Kent, J. Dadras and P. S. Krstic: J. Nucl. Mater. **415** (2011) S183.
- [94] A. Takayama, K. Shimizu, Y. Tomita and T. Takizuka, J. Plasma Fusion Res. **9** (2010) 604.
- [95] I. Jang and S. B. Sinnott: Appl. Phys. Lett. **84**(25) (2004) 5118.
- [96] A. M. Ito, A. Takayama, S. Saito and H. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 01AL04.
- [97] A. Ito and H. Nakamura: Commun. Comput. Phys. **4**(3) (2008) 592.
- [98] S. Suzuki and Y. Kobayashi: J. Phys. Chem. C **111** (2007) 4524.
- [99] H. Atsumi: J. Nucl. Mater. **313-316** (2003) 543.
- [100] H. Iwakiri, K. Yasunaga, K. Morishita and N. Yoshida: J. Nucl. Mater. **283-287** (2000) 1134.
- [101] D. Nishijima, M. Y. Ye, N. Ohno and S. Takamura: J. Nucl. Mater. **329-333** (2004) 1029.
- [102] S. Takamura, N. Ohno, D. Nishijima and S. Kajita: Plasma Fusion Res. **1** (2006) 051.
- [103] S. I. Krasheninnikov: Phys. Scr. **T145** (2011) 014040.
- [104] M. Yajima, M. Yamagiwa, S. Kajita, N. Ohno, M. Tokitani, A. Takayama, S. Saito, A. M. Ito, H. Nakamura and N. Yoshida: J. Plasma Sci. Technol. **15** (2013) 282.
- [105] S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno, N. Yoshida and T. Saeki: Nucl. Fusion **49** (2009) 095005.
- [106] S. K. Das and M. Kaminsky: J. Appl. Phys. **44** (1973) 2520.
- [107] H. Verbeek, W. Eckstein 著, S. T. Picraux, E. P. EerNisse, F. L. Vook 編: 「Applications of Ion Beams to Metals」 Plenum, New York (1974).
- [108] J. Gittus 著: 「Irradiation Effects in Crystalline Solids」 Applied Science Publishers (1978).
- [109] ハロルド ハート, デービッド J. ハート, レスリー E. クレーン 著, 秋葉欣哉, 奥彬

- 訳: 「ハート 基礎有機化学」 培風館 (1986).
- [110] 斉木幸一郎, 徳本洋志 著: 「グラフェンの機能と応用展望」 シーエムシー出版 (2009).
- [111] 池永勝 著: 「高機能化のための DLC 成膜技術」 日刊工業新聞社 (2007).
- [112] 志賀浩二 著: 「ベクトル解析 30 講」 朝倉書店 (1989).
- [113] アシュクロフ, マーミン 著, 松原武生, 町田一成 訳: 「固体物理の基礎」 吉岡書店 (1981).

## 謝辞

指導教員である名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻准教授ならびに自然科学研究機構核融合科学研究所教授 中村浩章 先生には、博士前期課程入学時から本論文完成までの約五年間、プラズマ-材料相互作用に関わるシミュレーション手法に関して基本から丁寧にご指導していただきました。データ処理の仕方、発表資料の作り方、研究計画の立て方なども含め、辛抱強くご指導くださいました。また、研究者としての姿勢、心構えなど、数多くのことを学ぶことができました。心より感謝申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻教授 大野哲靖 先生、吉田隆 先生、同専攻准教授 伊藤高啓 先生、独立行政法人産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門 山田英明 先生には、本論文の作成にあたり何回も推敲していただき、度重なる貴重な御助言をいただきました。深く感謝申し上げます。

自然科学研究機構核融合科学研究所助教 高山有道 先生、伊藤篤史 先生には、研究に関わる御助言のみならず、計算機環境を整えていただけるなど、数々の御支援を賜りました。先生方との深い議論を通じて、本研究をより質の高いものにすることができました。深くお礼申し上げます。

愛知工業大学工学部電気学科教授 高村秀一 先生には、学部での卒業研究を御指導いただき研究活動を行うための基礎と実験の仕方を御教授いただきました。また、プラズマの基礎から発展まで御指導いただきました。厚くお礼申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻教授 熊澤隆平 先生、渡邊清政 先生、梶田信 先生には、数々の議論を通して多岐にわたる有益な御助言をいただくとともにプラズマの基礎から発展まで御指導いただきました。心より感謝いたします。

名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻教授 東井和夫 先生、久保伸 先生、同専攻准教授 井戸毅 先生には、多岐にわたる有益な御助言をいただくとともにテニス合宿などで体を動かすことの大切さを教えていただきました。深く感謝いたします。

名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻准教授 庄司多津男 先生には、有益な御助言をいただくとともに一般相対性理論について丁寧に御教授いただきました。厚く

お礼申し上げます。

自然科学研究機構核融合科学研究所教授 室賀健夫 先生，同研究所准教授 加藤太治 先生，増崎貴 先生，同研究所助教 時谷政行 先生には，有益な御助言をいただくとともに貴重な実験資料の提供やプラズマ - 材料相互作用の基礎理論について丁寧に教えていただきました。深く感謝申し上げます。

自然科学研究機構分子科学研究所准教授 奥村久士 先生，同志社大学生命医科学部医工学科准教授 剣持貴弘 先生，名古屋大学理学研究科教授 Stephan Irle 先生には，シミュレーション手法をいただくとともに，研究に関わる御助言をいただきました。厚くお礼申し上げます。

自然科学研究機構核融合科学研究所教授 堀内利得 先生，石黒静児 先生，同研究所准教授 大谷寛明 先生，同研究所助教 宇佐見俊介 先生，石崎龍一 先生，山本孝志 先生，河村学思 先生には，数値計算技法，統計物理，計算機資源とネットワークの利用方法，作図ソフトウェアの使い方など，数々の有益な御助言をいただきました。皆様に深く感謝いたします。

釧路工業高等専門学校一般教育科准教授 星野裕一 先生，同校電気工学科教授 野口孝文 先生，佐々木敦 先生はじめ同校の先生方には，有益な御助言をいただくとともに，数々の御支援を賜りました。厚くお礼申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻事務職員 武内晴子 様，自然科学研究機構核融合科学研究所事務支援員 鵜飼三枝子 様，栗木恵子 様 には，煩雑な事務手続きを快く引き受けてくださり，数々の御支援を賜りました。深くお礼申し上げます。

最後に，ともに苦心し，ともに有意義な学生生活を送り，精神面において有益な助言をくれた友人達に深く感謝いたします。

本研究の一部は，文部省科学研究費補助金（特別研究員奨励費 No. 23-340）の補助により遂行されました。

## 主論文に関する原著論文一覧

以下の研究論文に基づき、本博士学位論文は執筆されました。

### 第2章

- S. Saito, A. M. Ito and H. Nakamura: “Molecular Dynamics Simulation of the Incident Angle Dependence of Reactions between Graphene and Hydrogen Atom”, *Plasma and Fusion Research* **5** (2010) S2076 (4 pages).
- S. Saito, A. M. Ito and H. Nakamura: “Reaction between Graphene and Hydrogen under Oblique Injection”, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 084320 (9 pages).
- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Anisotropic Bond Orientation of Amorphous Carbon by Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 01AC05 (5 pages).

### 第3章

- S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Progress of Binary-Collision-Approximation-Based Simulation for Cumulative Structural Changes of Target Materials”, *Proc. 30th JSST Annual Conference* (2011) 197-200.
- S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Finite Temperature Effect on Structural Changes of Single Crystalline Graphite under Plasma Irradiation”, *Proc. 31th JSST Annual Conference* (2012) 46-50.
- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Structural Change of Single-Crystalline Graphite under Plasma Irradiation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 01AL02 (6 pages).

## 第 4 章

- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama, T. Kenmotsu and H. Nakamura: “Hybrid Simulation between Molecular Dynamics and Binary Collision Approximation Codes for Hydrogen Injection into Carbon Materials”, *J. Nucl. Mater.* **415** (2011) S208-S211.
- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama, T. Kenmotsu and H. Nakamura: “How to Combine Binary Collision Approximation and Multi-body Potential for Molecular Dynamics”, *Prog. Nucl. Sci. Technol.* **2** (2011) 44-50.
- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Structural Change of Single-Crystalline Graphite under Plasma Irradiation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 01AL02 (6 pages).

## 付録 A

- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Binary-Collision-Approximation-Based Simulation of Noble Gas Irradiation to Tungsten Materials”, *J. Nucl. Mater.* **438** (2013) S895-S898.



## 研究業績

(1) 学術雑誌等に発表した論文およびプロシーディング

(A) 査読有り

- S. Takamura, S. Saito, G. Kushida, M. Kando and N. Ohno: “Fluid Mechanical Characteristics of Microwave Discharge Jet Plasmas at Atmospheric Gas Pressure”, IEEJ Trans. Fund. Mater. **130**(5) (2010) 493-500.
- S. Saito, M. A. Razzak, S. Takamura and M. R. Talukder: “Development of Asymmetric Double Probe Formula and Its Application for Collisional Plasmas”, J. Appl. Phys. **107** (2010) 123306 (9 pages).
- A. M. Ito, H. Okumura, S. Saito and H. Nakamura: “Examination of Temperature Dependence of Chemical Sputtering on Graphite by Comparing the Langevin and Berendsen Thermostats”, Plasma and Fusion Research **5** (2010) S2020 (4 pages).
- S. Saito, A. M. Ito and H. Nakamura: “Molecular Dynamics Simulation of the Incident Angle Dependence of Reactions between Graphene and Hydrogen Atom”, Plasma and Fusion Research **5** (2010) S2076 (4 pages).
- H. Nakamura, A. M. Ito, S. Saito, Y. Tamura, S. Fujiwara, N. Ohno and S. Kajita: “Comparison of Hydrogen Adsorption on Diamond and Graphite Surfaces”, Plasma and Fusion Research **5** (2010) S2072 (4 pages).
- M. A. Razzak, S. Takamura, S. Saito and M. R. Talukder: “Estimation of Plasma Parameters for Microwave-Sustained Ar/He Plasma Jets at Atmospheric Pressure”, Contrib. Plasma Phys. **50**(9) (2010) 871-877.
- A. M. Ito, A. Takayama, S. Saito, N. Ohno, S. Kajita and H. Nakamura: “Molecular Dynamics Simulation of Chemical Vapor Deposition of Amorphous Carbon: Dependence on H/C Ratio of Source Gas”, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 01AB01 (6 pages).

- A. Takayama, S. Saito, A. M. Ito, T. Kenmotsu and H. Nakamura: “Extension of Binary-Collision-Approximation-Based Simulation Applicable to Any Structured Target Material”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 01AB03 (4 pages).
- H. Nakamura, A. M. Ito, S. Saito, A. Takayama, Y. Tamura, N. Ohno and S. Kajita: “Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Injection onto Diamond Surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 01AB04 (4 pages).
- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama, T. Kenmotsu and H. Nakamura: “Hybrid Simulation between Molecular Dynamics and Binary Collision Approximation Codes for Hydrogen Injection into Carbon Materials”, *J. Nucl. Mater.* **415** (2011) S208-S211.
- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama, T. Kenmotsu and H. Nakamura: “How to Combine Binary Collision Approximation and Multi-body Potential for Molecular Dynamics”, *Prog. Nucl. Sci. Technol.* **2** (2011) 44-50.
- S. Saito, A. M. Ito and H. Nakamura: “Reaction between Graphene and Hydrogen under Oblique Injection”, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 084320 (9 pages).
- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Anisotropic Bond Orientation of Amorphous Carbon by Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 01AC05 (5 pages).
- S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Progress of Binary-Collision-Approximation-Based Simulation for Cumulative Structural Changes of Target Materials”, *Proc. 30th JSST Annual Conference* (2011) 197-200.
- S. Yonemura, S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Hydrogen Atom Injection onto Diamond Surface by Molecular Dynamics Simulation”, *Proc. 30th JSST Annual Conference*, (2011) 251-253.
- S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Finite Temperature Effect on Structural Changes of Single Crystalline Graphite under Plasma Irradiation”, *Proc. 31th JSST Annual Conference* (2012) 46-50.
- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Structural Change of Single-Crystalline Graphite under Plasma Irradiation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 01AL02 (6 pages).
- M. Yajima, M. Yamagiwa, S. Kajita, N. Ohno, M. Tokitani, A. Takayama, S. Saito, A. M. Ito, H. Nakamura and N. Yoshida: “Comparison of Damages on Tungsten Surface Exposed to Noble Gas Plasmas”, *J. Plasma Sci. Technol.* **15** (2013) 282 (5 pages).

- S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Binary-Collision-Approximation-Based Simulation of Noble Gas Irradiation to Tungsten Materials”, *J. Nucl. Mater.* **438** (2013) S895-S898.

(B) 査読無し

- 高村秀一, 齋藤誠紀, 櫛田玄一郎, 神藤正士, 大野哲靖: “大気圧マイクロ波放電ジェット・プラズマの流体力学的特性”, *愛知工業大学研究報告* **44** (2009) 89-97.
- 齋藤誠紀, 伊藤篤史, 高山有道, 中村浩章: “炭素材への水素照射のシミュレーション”, 第 29 回日本シミュレーション学会大会論文集 (2010) 311-314.
- S. Saito, A. M. Ito and H. Nakamura: “Graphene-Hydrogen Interaction in the Case of Oblique Injection”, *ANNUAL REPORT OF NIFS April 2009 - March 2010* (2010) 345.
- H. Nakamura, A. M. Ito, A. Takayama, S. Saito, N. Ohno and S. Kajita: “Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Injection on Diamond Surfaces”, *ANNUAL REPORT OF NIFS April 2009 - March 2010* (2010) 411.
- A. M. Ito, H. Okumura, A. Takayama, S. Saito and H. Nakamura: “The Mechanism of CH<sub>4</sub> Generation in Chemical Sputtering on Graphitic Divertor Plates”, *ANNUAL REPORT OF NIFS April 2009 - March 2010* (2010) 412.
- 伊藤篤史, 大野哲靖, 星野一生, 藤間光徳, 河村学思, 井内健介, 齋藤誠紀: “周辺プラズマからプラズマ対向壁材料までのシミュレーションコード・モデルの最前線”, *核融合学会誌小特集第 86 巻第 12 号* (2010) 679-707.
- S. Saito, A. M. Ito and H. Nakamura: “Particle Simulation of Hydrogen Injection into Single-Crystal Graphite in Submicrometer Scale”, *ANNUAL REPORT OF NIFS April 2010 - March 2011* (2011) 366.
- A. Takayama, A. M. Ito, H. Nakamura and S. Saito: “Development of Binary-Collision-Approximation-Based Simulation Code Applicable to Any Structured Target Material”, *ANNUAL REPORT OF NIFS April 2010-March 2011* (2011) 365.
- A. M. Ito, A. Takayama, S. Saito, N. Ohno, S. Kajita and H. Nakamura: “Molecular Dynamics Simulation of Chemical Vapor Deposition of Amorphous Carbon”, *ANNUAL REPORT OF NIFS April 2010-March 2011* (2011) 388.

## (2) 国際会議における発表 (○筆頭者と発表者が異なる場合)

- S. Saito, S. Takamura and M. R. Talukder: “Development of Asymmetric Double Probe Formula and Its Application for Collisional Plasmas”, 8th International Workshop on Electric Probes in Magnetized Plasmas, Institute for Ion Physics and Applied Physics, Innsbruck, Austria, Sep. (2009).
- M. A. Razzak, S. Saito and S. Takamura: “Probe Diagnostics in Microwave Plasma Jets at Atmospheric Pressure”, 8th International Workshop on Electric Probes in Magnetized Plasmas, Institute for Ion Physics and Applied Physics, Innsbruck, Austria, Sep. (2009).
- S. Saito, M. R. Talukder, ○ S. Takamura, M. Taniguchi, N. Ohno, M. Kando and M. A. Razzak: “Probe Diagnosis for Microwave Sustained Ar/He Plasma Jet at Atmospheric Pressure”, 7th International Workshop on Microwave Discharges, Hamana-lake, Japan, Sep. (2009).
- S. Takamura, S. Saito, G. Kushida, M. Kando and N. Ohno: “Dynamic Properties and Discharge Bifurcation of Microwave-sustained Plasma Torch at Atmospheric Pressure”, 7th International Workshop on Microwave Discharges, Hamana-lake, Japan, Sep. (2009).
- S. Saito, A. Ito and H. Nakamura: “Incident angle dependence of reactions between graphene and hydrogen atom by molecular dynamics simulation”, 19th International Toki Conference, Toki, Japan, Dec. (2009).
- H. Nakamura, A. Ito, S. Saito, Y. Tamura, S. Fujiwara, N. Ohno and S. Kajita: “Dependence of saturation temperature on diamond surfaces adsorbing hydrogen”, 19th International Toki Conference, Toki, Japan, Dec. (2009).
- A. Ito, H. Okumura, S. Saito and H. Nakamura: “Temperature dependence of chemical erosion of graphene by hydrogen atom bombardment”, 19th International Toki Conference, Toki, Japan, Dec. (2009).
- H. Nakamura, A. Ito, A. Takayama, S. Saito, N. Ohno and S. Kajita: “Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Injection onto Diamond and Diamond like Carbon Surfaces”, 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya, Japan, Mar. (2010).
- A. Takayama, A. Ito, H. Nakamura, S. Saito and T. Kenmotsu: “Modification of the simulation code ACAT to treat real atomic positions”, 2nd International

---

Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya, Japan, Mar. (2010).

- A. Ito, A. Takayama, S. Saito, N. Ohno, S. Kajita and H. Nakamura: “Molecular Dynamics Simulation of Chemical Sputtering and Chemical Vapor Deposition on Carbon Materials”, 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya, Japan, Mar. (2010).
- S. Saito, A. Ito, A. Takayama, T. Kenmotsu and H. Nakamura: “Hybrid Simulation between Molecular Dynamics and Binary Collision Approximation Model for Sputtering on Carbon Materials”, 19th International Conference on Plasma Surface Interaction, San Diego, U.S.A, May (2010).
- S. Saito, A. Ito, A. Takayama, T. Kenmotsu and H. Nakamura: “Hybrid Simulation Combining Molecular Dynamics Using Modified REBO Potential with Binary Collision Approximation of Hydrogen Injection onto Graphite”, Joint International Conference on Supercomputing in Nuclear Applications + Monte Carlo, Tokyo, Japan, Oct. (2010).
- H. Nakamura, A. M. Ito, A. Takayama and S. Saito: “Hydrogen Isotope Interactions with Diamond like Carbon”, 9th International Conference on Tritium Science and Technology, Nara, Japan, Oct. (2010).
- A. Takayama, S. Saito, A. M. Ito, T. Kenmotsu and H. Nakamura: “Simulation study of interaction between hydrogen isotopes and nuclear fusion related materials based on binary collision approximation”, 9th International Conference on Tritium Science and Technology, Nara, Japan, Oct. (2010).
- S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Structural Change Process in Hydrogen-Carbon Material Interactions”, 20th International Toki Conference, Toki, Japan, Dec. (2010).
- H. Nakamura, S. Yonemura, S. Saito, A. M. Ito, S. Fujiwara and A. Takayama: “Hydrogen isotope irradiation on amorphous carbon”, 20th International Toki Conference, Toki, Japan, Dec. (2010).
- A. Takayama, A. M. Ito, S. Saito, S. Yonemura and H. Nakamura: “Difference in plasma-surface interaction characteristics of amorphous-, mono-, and poly-crystal materials”, 20th International Toki Conference, Toki, Japan, Dec. (2010).
- A. M. Ito, A. Takayama, S. Saito, S. Yonemura, N. Ohno, S. Kajita, M. Teraoka

- and H. Nakamura: “Fragile Region of Highly Oriented Pyrolytic Graphite in Chemical Erosion Process by Molecular Dynamics”, 20th International Toki Conference, Toki, Japan, Dec. (2010).
- S. Saito, A. Takayama, A. Ito and H. Nakamura: “Preparation of Amorphous Carbon Materials for BCA-MD Hybrid Simulation”, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya, Japan, Mar. (2011).
  - S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Simulation for Dynamical Process of Hydrogen Retention in Graphite Material under Continuous Injection”, 13th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications / 1st International Conference on Fusion Energy Materials Science, Rosenheim, Germany, May (2011).
  - S. Saito, A. Takayama, A. Ito and H. Nakamura: “Particle Simulation of Hydrogen Injection into Carbon Materials in Submicrometer-Scale”, International ITER Summer School 2011, Aix en Provence, France, June (2011).
  - S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Progress of Binary-Collision-Approximation-Based Simulation for Cumulative Structural Changes of Target Materials”, 30th JSST Annual Conference, Tokyo, Japan, Oct. (2011).
  - S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Simulation of Hydrogen Atom Injection into Amorphous Carbon Materials with Chemical Reaction”, Plasma Conference 2011, Kanazawa, Japan, Nov. (2011).
  - S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Hydrogen Atom Behavior with Structural Change of Carbon Materials”, 21th International Toki Conference, Toki, Japan, Dec. (2011).
  - S. Saito, A. M. Ito and H. Nakamura: “Structural Change of Single-Crystalline Materials under Plasma Irradiation”, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Aichi, Japan, Mar. (2012).
  - A. M. Ito, S. Saito and H. Nakamura: “Formation and Classification of Amorphous Carbon by Molecular Dynamics Simulation”, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Aichi, Japan, Mar. (2012).
  - S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Binary-Collision-

Approximation-Based Simulation of Noble Gas Irradiation to Tungsten Materials”, 20th International Conference on Plasma Surface Interaction, Aachen, Germany, May (2012).

- S, Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Finite Temperature Effect on Structural Changes of Single Crystalline Graphite under Plasma Irradiation”, 31th JSST Annual Conference, Kobe, Japan, Sep. (2012).

(3) 国内学会・シンポジウム等における発表（○筆頭者と発表者が異なる場合）

- 高村秀一，榎田玄一郎，神藤正士，大野哲靖，○斎藤誠紀，辻川尚之，伊藤了太，渡辺崇昌，宮野雅史，谷口将大: “大気圧マイクロ波放電プラズマ・ジェットにおける構造ダイナミクスの観測と解析”，第 25 回プラズマ・核融合学会年会，宇都宮，12 月 (2008).
- 斎藤誠紀，伊藤篤史，中村浩章: “分子動力学によるグラフェン-水素原子反応の入射角依存性の研究”，重力多体系とプラズマ系におけるシミュレーション研究会，三鷹，9 月 (2009).
- 斎藤誠紀，伊藤篤史，中村浩章: “分子動力学を用いたグラフェンへの水素原子斜め入射反応に関する研究”，第 3 回シミュレーション科学シンポジウム，土岐，9 月 (2009).
- 斎藤誠紀，伊藤篤史，中村浩章: “分子動力学による核融合炉ダイバータへの水素原子斜め入射時における吸着・反射・貫通反応の考察”，第 23 回分子シミュレーション討論会，名古屋，11 月 (2009).
- 斎藤誠紀，伊藤篤史，中村浩章: “分子動力学法を用いたグラフェンへの水素原子斜め入射の研究”，第 20 回 統計物理学研究会，名古屋，12 月 (2009).
- 斎藤誠紀，伊藤篤史，中村浩章: “グラフェンへの水素原子照射の入射角依存性”，「原子分子光の素過程とプラズマ分光の研究フロンティア」研究会，土岐，1 月 (2010).
- Seiki Saito, Atsushi Ito and Hiroaki Nakamura: “Molecular dynamics simulation on reactions between graphene and hydrogen”，総研大アジア冬の学校，土岐，1 月 (2010).
- 斎藤誠紀，伊藤篤史，高山有道，中村浩章: “MD-ACAT 結合コードの開発”，科研特定領域「核融合トリチウム」若手交流研究発表会，御殿場，3 月 (2010).
- 斎藤誠紀，伊藤篤史，中村浩章: “分子動力学によるグラフェン-水素原子斜め入射反

- 応”, 第 65 回日本物理学会年次大会, 岡山大学津島キャンパス, 3 月 (2010).
- 斎藤誠紀, 伊藤篤史, 高山有道, 中村浩章: “ACAT-MD 連結コードによるグラフィイト-水素原子反応”, 第 8 回 核融合エネルギー連合講演会, 高山, 6 月 (2010).
  - 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “二体衝突近似と分子動力学法のハイブリッドシミュレーション”, プラズマ科学のフロンティア 2010, 土岐, 9 月 (2010).
  - 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “AC  $\nabla$  T-MD ハイブリッドシミュレーションによる グラフィイト内での水素原子挙動”, 第 4 回シミュレーション科学シンポジウム, 土岐, 9 月 (2010).
  - 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “AC  $\nabla$  T-MD 結合コードによる炭素材への水素原子入射シミュレーション”, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 土岐, 9 月 (2010).
  - 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “炭素材-水素原子反応の AC  $\nabla$  T-MD ハイブリッドシミュレーション”, 第 27 回プラズマ・核融合学会年会, 札幌, 11 月 (2010).
  - S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Hydrogen Behavior in Graphite Materials by Hybrid Simulation of Molecular Dynamics and Binary Collision Approximation”, 総研大アジア冬の学校, 土岐, 2 月 (2011).
  - 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “分子動力学—二体衝突近似ハイブリッドシミュレーション”, 科研特定 A02 班研究打合せ会, 徳島, 7 月 (2011).
  - 斎藤誠紀, 伊藤篤史, 高山有道, 中村浩章: “炭素ダイバータ材-水素原子相互作用系の粒子シミュレーション”, プラズマシミュレータシンポジウム, 土岐, 9 月 (2011).
  - 斎藤誠紀, 伊藤篤史, 高山有道, 中村浩章: “堆積により形成されたアモルファス炭素の配向秩序”, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山, 9 月 (2011).
  - 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “タングステンナノ構造の解明に向けた分子シミュレーション”, 科研特定領域「核融合トリチウム」若手交流研究会, 大野城, 12 月 (2011).
  - 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “PWI 研究のための分子シミュレーション”, PWI 合同研究会, 土岐, 12 月 (2011).
  - 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “プラズマ - 壁相互作用研究のための材料シミュレーション”, 「自然科学における階層と全体」シンポジウム, 名古屋, 2 月 (2012).
  - S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama and H. Nakamura: “Extension of Binary Collision Approximation Code for Structural Change of Target Materials by Plasma Irradiation”, 総研大アジア冬の学校, 土岐, 2 月 (2012).



- 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “Molecular Dynamics Simulation for Plasma-Material Interaction”, 第1回 IFERC-CSC 研究会, 柏, 3月. (2012).
- 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “二体衝突近似コードの改良と分子動力学法との連結シミュレーション”, 「非平衡を制御する科学: 局所的な熱流・応力を駆使した新しい理論フレームワークの開発」 第二回研究会, 鳥取, 3月 (2012).
- 斎藤誠紀, 高山有道, 伊藤篤史, 中村浩章: “BCC タングステンへの希ガス照射シミュレーション”, 日本物理学会 67 回年次大会, 西宮, 3月 (2012).
- S. Saito, A. Takayama, A. M. Ito and H. Nakamura: “Simulation of Noble Gas Irradiation to Tungsten Materials”, 総研大アジア冬の学校, 土岐, 1月 (2013).

#### (4) 受賞

- Student Award, Joint International Conference on Supercomputing in Nuclear Applications + Monte Carlo 2010, Oct. (2010).
- 部会学生優秀講演賞, 第8回日本原子力学会計算科学技術部会, 3月 (2011).
- Student Presentation Award, International Conference on Modeling and Simulation Technology (30th JSST Annual Conference), Oct. (2011).
- 奨励賞, 日本シミュレーション学会, 7月 (2012).
- Student Presentation Award, International Conference on Simulation Technology (31th JSST Annual Conference), Sep. (2012).