

小特集

密度汎関数法を用いた 高温・高密度プラズマ研究の進展

Research on High-Temperature-Density Plasmas
using Density-Functional-Theory (DFT) Calculation

1. はじめに

1. Introduction

森田 大樹

MORITA Hiroki

(原稿受付: 2025年6月25日)

近年、固体とプラズマの中間状態である「warm dense matter (WDM)」の研究が進展している。WDM状態は、高密度ゆえに電子が縮退した量子状態であると同時に、高温により結晶構造が崩れた状態が共存する特異な物質状態である。一般的なプラズマ理論ではDebye遮蔽を前提にモデルが構築されるが、WDM状態ではその遮蔽が十分に働かず、電子・イオン間の相互作用が系の性質に大きく影響する。

このような高温・高密度状態は、WDMに限らず、慣性閉じ込め核融合における燃料圧縮時、磁場閉じ込め核融合の炉壁、さらには惑星内部の構造など、様々な科学・工学分野で重要となる。そこで、2010年頃から密度汎関数法(DFT)や量子分子動力学(DFT-MD)計算が、WDM研究において広く用いられるようになった。

一方で、日本国内ではDFT計算はプラズマ分野において十分に普及しておらず、本学会誌においても、WDM状態に関する実験やモデリングに関する報告はあるものの、DFTによる厳密な計算に焦点を当てた記事はこれまで見られなかった。しかしながら、近年ようやくDFTの認知と利用が広まりつつある。

本小特集では、次の章立てにより、DFT計算の成果と可能性を紹介する。

第2章「核融合炉壁材料とDFT計算」では、まずDFT

の概要とその必要性を解説し、炉壁材料研究における応用事例や、有限温度への拡張など今後の課題にも触れる。

第3章「金ホーラムの状態計算とコード開発」では、レーザー核融合ターゲットとして使われる金ホーラムの非平衡WDM状態に対して、DFTを用いた計算の手法や、実験結果との比較検討が紹介されている。また、計算高速化に向けたGPU対応コード開発の動きも簡潔に触れられている。

第4章「高圧物性研究における量子分子動力学計算」では、高圧下の物性研究におけるDFT-MDの意義や、実験との補完的關係、さらには具体的な応用例が述べられている。特に、実験者の視点から得られる知見との統合が、今後の展開に重要であることが示されている。

第5章「グラフェンを用いたイオン加速への応用」では、グラフェンシートに高強度レーザーを照射することで観測された高エネルギーイオンの加速現象に着目し、加速メカニズム解明のためのTD-DFT(時間依存密度汎関数法)の活用可能性について紹介されている。現在未解明の加速過程に対し、理論と実験の融合による新たなアプローチが模索されている。

本小特集によって、DFT計算の有効性を広く認識してもらうとともに、プラズマ・核融合分野への応用がさらに進展する契機となることを期待している。

小特集 密度汎関数法を用いた高温・高密度プラズマ研究の進展

2. タングステン中の空孔-水素原子クラスタ形成への応用

2. Applications to Vacancy-Hydrogen Atom Cluster Formation in Tungsten

加藤 太治^{1, 2)}, 野口 湧喜²⁾

KATO Daiji^{1, 2)} and NOGUCHI Yuki²⁾

¹⁾核融合科学研究所, ²⁾九州大学大学院 総合理工学専攻

(原稿受付: 2025年1月17日)

密度汎関数理論 (DFT) を用いることにより, 任意の元素・原子配置の多電子波動関数に基づいて, 様々な格子欠陥を含んだ結晶構造が乱れた系でのエネルギーや力場の非経験的な計算を行うことができる. 本章では, この DFT の特長を活かしながら著者らによって行われた, 核融合炉ダイバータ材料のタングステン中で形成される空孔 - 水素クラスタのエネルギーと安定構造に関する研究について紹介する. また, 最近取り組み始めた, より大きなサイズの系や長時間スケールの分子動力学シミュレーションのための DFT に基づいた機械学習力場の開発についても簡単に紹介する.

Keywords:

density functional theory, tungsten, vacancy, hydrogen trapping, machine learning force field

2.1 はじめに

密度汎関数理論 (DFT) [1, 2] は, 近年, 多くの多体量子力学計算の基礎となっている. ほとんどの DFT 計算で用いられるコーン・シャム模型 [2] では, 自由電子気体の密度分布関数に基づくトーマス・フェルミ模型 [3, 4] に比べて, 運動エネルギーと交換・相関エネルギー (LDA [2], PBE [5] など) が広く用いられている) が大きく改善されており, より幅広い系に対して優れた定量的結果を示すことが知られている. 本章では, このような DFT 計算を, 核融合炉のダイバータ材料として用いられるタングステン中の原子空孔と水素原子が結合したクラスタの形成エネルギーや安定構造の探索に応用した例を紹介する. また, DFT 計算の結果を教師データとしたベイズ線形回帰による機械学習力場の構築についても簡単に紹介する.

2.2 タングステン中の空孔-水素原子クラスタ形成

2.2.1 中性子照射材料の水素同位体吸蔵

ITER ではタングステンドイバータが使用される. 炉内トリチウムのインベントリが制限 (700 g) されており, 多量のプラズマ粒子に曝されるダイバータ材料にはできるだけトリチウムが滞留しにくい材料を選ぶ必要があったためである. タングステンは高熱流・粒子束を受ける材料としての優れた特性も兼ね備えているためダイバータ材料に適している. しかし, 将来, 定常運転する核融合炉への適用を考えた場合, 長時間の水素同位体照射によってタングステン材料での水素同位体吸蔵と再放出がどのような挙動を示すのか正確に予測することが課題となっている.

通常, 純度の高いタングステン結晶の水素固溶度はきわ

めて低いので, 水素同位体原子は材料固有, または中性子照射で生じる格子欠陥 (原子空孔, 自己格子間原子, その集合体など) と強く結合することによりバルクに吸蔵されると考えられる. 中性子照射の影響を評価するために, これまでに核分裂中性子 [6] や高エネルギー重イオン [7, 8] を用いた実験が行われた. これらの実験では, 0.8 dpa (格子原子1個当たりののはじき出し回数) までの様々な損傷レベルのタングステン試料に対して測定が行われ, 損傷を受けたタングステン試料における重水素吸蔵量の著しい増加が確認されている. 吸蔵量増加の原因については, 照射によって生じた原子空孔や空孔クラスター (ボイド) が重水素トラップとして主要な役割をもつと考えられている.

2.2.2 単空孔内の水素原子クラスタ

タングステン結晶に固溶した水素原子は, 格子間の四面体サイト (T サイト) が最安定であることが知られている. 一方, 単空孔にトラップされた水素原子は空孔内八面体サイト (O サイト) 近傍で最安定になる. 図 1 は, 単空孔内 O サイト近傍と格子間 T サイトの水素原子, 水素原子に隣接したタングステン原子の状態密度 (DOS) をそれぞれ示している [9]. 格子間 T サイトの水素原子の 1s 軌道の DOS はタングステン原子の 5d 軌道とはほとんど重なっておらず, ほぼ孤立した分布になっている. 一方, 単空孔内 O サイト近傍の水素原子では状態密度分布が広がっており, 隣接するタングステン原子の 5d 軌道の DOS との重なり (共有結合) が大きい. このように, 単空孔内 O サイト近傍の水素原子は隣接するタングステン原子と共有結合性をもつため, 大きな結合エネルギーを持つ. 図 2 は, 格子間と単空孔内にトラップされた水素原子のポテンシャルエ

National Institute for Fusion Science, Toki, Gifu 509-5292, Japan

Corresponding author's e-mail: kato.daiji@nifs.ac.jp

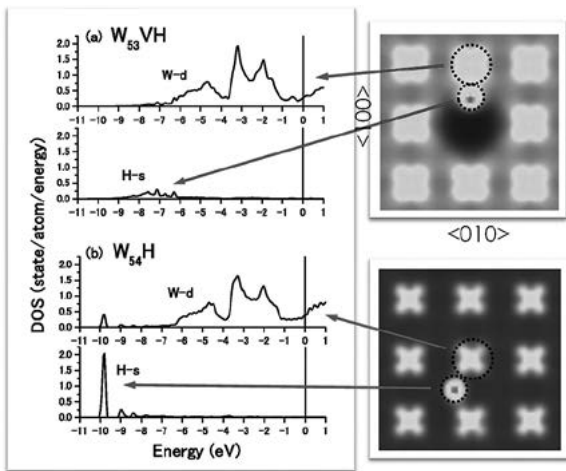


図1 単空孔内八面体サイト(a)と格子間四面体サイト(b)に配置された水素原子の1s状態、水素原子と隣接するタングステン原子の5d状態の状態密度分布(左図)と電子密度分布(右図)。DOSの横軸目盛はフェルミ準位を基準としている。

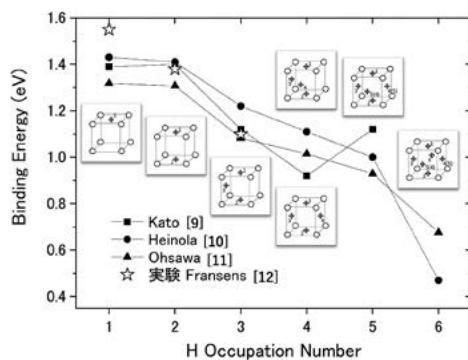


図2 単空孔内の水素原子の結合エネルギー。Kato[9]のDFT計算の結果は、単空孔内の4個の水素原子が同一面上に配置された場合で、他のDFT計算[10, 11]は四面体配位の場合。☆は ^{111}In のガンマ線摂動角相関法を用いた実験結果[12]。

エネルギーの差(結合エネルギー)を、空孔内にトラップされた水素原子数に対してプロットしたものである。単空孔内では水素分子状態は不安定で、各水素原子は空孔内の各Oサイト近傍に解離してトラップされる。また、単空孔内の水素原子数が3個以上になると、水素原子同士の相互作用による結合エネルギーの減少がみられる。

単空孔内の1~3個までの水素原子クラスターの固有振動モードのゼロ点振動(原子核運動の量子効果)エネルギーを調和振動近似によって計算した結果を表1にまとめた。調和振動近似においては、水素原子クラスターの固有振動座標 Q_μ と振動エネルギー $h\nu_\mu$ は、 i 番目の水素原子の平衡配置 P からの微小変位を q_i とした、次式のヘッセ行列 A_{ij} の固有ベクトルと固有値としてそれぞれ得られる。

$$A_{ij} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right|_P$$

単空孔内の水素原子は、Oサイトの面に垂直な方向の振動エネルギーが最大となる。単空孔内にトラップされた水素原子が2個の場合、2つの固有振動 (z, z) と $(z, -z)$ のエネルギーはほぼ縮退している。つまり、2つの水素原子間の相互作用の影響が無視できることを示しており、水

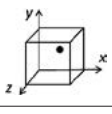
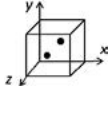
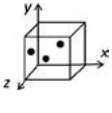
素原子1個当たりの振動エネルギーは、単空孔内にトラップされた水素原子が1個の場合とほぼ一致する。3個の水素原子がトラップされている場合は、 yz 面側に配置した3個目の水素原子が x 方向(面に垂直方向)に変位する固有振動 $(0, 0, x)$ のエネルギーが最大で、単空孔内にトラップされた水素原子が1個または2個の場合の振動エネルギーよりも明らかな増加がみられる。一方、縮退した固有振動 $(z, z, 0)$ と $(z, -z, 0)$ のエネルギーには減少がみられる。つまり、水素原子同士の相互作用により、 $(0, 0, x)$ と $(z, z, 0)$ と $(z, -z, 0)$ の固有振動のエネルギー準位に分裂が生じたものと考えられる。また、トラップされた水素原子が3個の場合、水素原子1個当たりで平均したゼロ点振動エネルギーが約100 meV増加しており、単空孔内での水素原子同士の相互作用が寄与していると考えられる。

図2に示したDFT計算[9-11]は、いずれもゼロ点振動エネルギーの効果を含めた結果である。トラップされている水素原子数に伴って1個当たりの結合エネルギーは減少するものの、6個までは正の結合エネルギーを持つ。このような空孔-水素原子クラスターの形成自由エネルギーは、空孔自体よりも著しく低下するため、極めて高い熱平衡濃度をもつことが予測されている[13-15]。最近では、タングステンについても照射損傷による空孔形成と安定化に対する高濃度水素トラッピングの相乗効果が報告されている[16-19]。しかし、その物理機構の詳細はまだ解明されていない。

2.2.3 水素トラッピングによる複空孔の安定化

タングステンと同じbcc遷移金属に分類される鉄、バナジウム、ニオブ、タンタルなどは、第一近接(1NN)と第二近接(2NN)の二重空孔(図3)はいずれも単空孔へ

表1 タングステン単空孔(立方体)に束縛された水素原子(●)クラスターの基準座標とゼロ点振動エネルギー(meV)。固有振動座標成分の負の符号は逆位相の振動を表す。

	Q_μ	$h\nu_\mu$
	x	15
	y	21
	z	172
	(x, x)	4
	$(x, -x)$	17
	(y, y)	5
	$(y, -y)$	26
	(z, z)	173
	$(z, -z)$	175
	$(0, 0, x)$	192
	$(x, x, 0)$	76
	$(0, 0, y)$	37
	$(y, y, 0)$	85
	$(y, -y, 0)$	87
	$(z, z, 0)$	161
	$(z, -z, 0)$	162
	$(x, -x, z)$	82
	$(-x, x, z)$	15

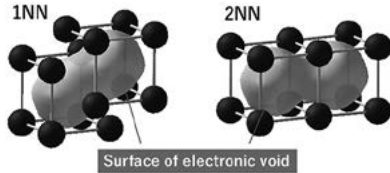


図3 bcc金属の第一近接(1NN), 第二近接(2NN)配位の二重空孔. 空孔内部に電子密度分布のボイド表面を表している.

の分解に対して安定である. ところが, DFT計算により, タングステンを含むVI族(4個のd電子をもつ)bcc遷移金属は, 二重空孔が熱的に不安定で分解しやすい(負の結合エネルギー)という結果が得られた[20, 21]. 特にタングステンの2NN配位の二重空孔は際立って大きな負の結合エネルギーをもつ. Ventelonら[22]によれば, 2NN配位の二重空孔に隣接するタングステン原子の5d軌道では, 低エネルギーの結合性軌道のDOSが減少し, フェルミ準位より高エネルギー側の反結合性軌道との境界にあるpseudo-gap(フェルミ準位が位置するDOSのくぼみ, 図1参照)のDOSが大きく上昇することに起因すると考えられている.

これに関して, 著者らのDFT計算により, 水素原子と結合することによってタングステンの二重空孔が安定化することが示された[21]. 図4は, タングステンの1NNと2NN二重空孔内での水素原子の最安定位置とポテンシャルエネルギーの等高線を示している. いずれの二重空孔でも水素原子の最安定位置(ポテンシャルエネルギーの最も深い位置)は空孔間のOサイトである. 単空孔の場合と同様, 二重空孔に対して大きな結合エネルギー(本計算の結果において, 1NN配位では1.8 eV, 2NN配位では2.1 eV)をもつため, 水素原子をトラップした二重空孔の形成エネルギーは大きく低下する. 図5は, タングステンの1NNと2NN配位の形成エネルギーの比較を示している. 水素原子を1個トラップすることにより形成エネルギーが大きく低下し, ボイド表面の交換相関エネルギー補正を考慮した計算結果[21](図5の●)は, 電界イオン顕微観察の結果[25]とよく一致することがわかる. また, 水素原子を

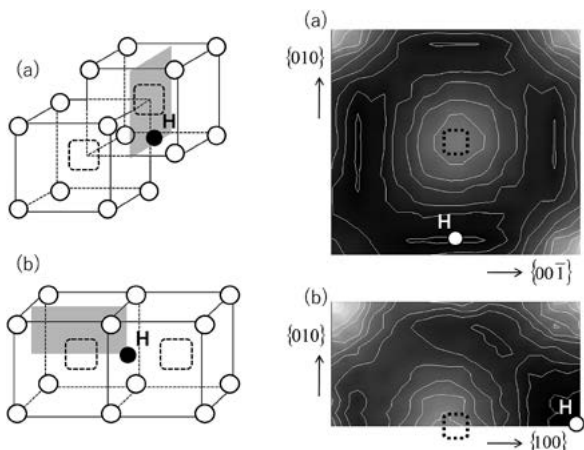


図4 (a)1NN, (b)2NN配位の二重空孔にトラップされた水素原子の最安定位置とポテンシャルエネルギー[21]. 点線は原子空孔の位置を表す.

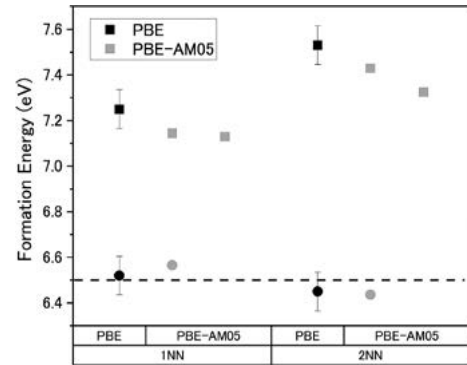


図5 タングステン二重空孔の形成エネルギーの比較. ■はDFT計算による二重空孔の形成エネルギー. 黒色は交換相関エネルギーPBE[5]を用いて表面エネルギー補正を加えた結果[21](エラーバーはボイド表面積の誤差に起因する不定性), 灰色は交換相関エネルギーPBE-AM05[23]を用いた結果(Muzykら[24]のPBE-AM05を用いた結果も右隣に示す). ●は二重空孔内に水素原子が1個トラップされている場合の形成エネルギー(表面エネルギー補正を含む)[21]. 点線は, 二重空孔濃度の電界イオン顕微観察(FIM)[25]の結果から得られた形成エネルギー.

トラップすることで両配位の形成エネルギーがほぼ等しくなっている.

一般に材料中の水素原子を同定することは困難であり, 電界イオン顕微観察では二重空孔内に水素原子が含まれているかどうかを判別することはできない. つまり, 観察によって同定された二重空孔内には水素原子がトラップされていると解釈すればDFT計算結果との一致を説明することができる. ただし, 大澤ら[26]により, より多数のタングステン格子のスーパーセルを用いたDFT計算が行われ, 1NN配位の二重空孔と1個の水素原子との結合エネルギーについて本結果より小さな値(1.44 eV)が報告されており, 今後より定量的な検証が必要である.

2.3 空孔-水素原子クラスターの機械学習力場の構築

近年, 材料開発分野において, マテリアルズ・インフォマティクスが盛んに取り組まれている. マテリアルズ・インフォマティクスとは, 機械学習やAIといった情報科学を材料開発に取り入れることで機能材料の探索の効率を高める取り組みである. この潮流の中で生まれた機械学習力場(MLFF)は, DFTなどの第一原理計算で得られた全エネルギーや力, 応力テンソルを教師データとして学習することにより, 分子動力学と同程度の大規模なシミュレーションを可能にする.

以下では, 我々が用いているベイズ線形回帰[27]に基づいたOn-the-fly機械学習[28, 29]の概要について説明する. ここでは, 様々な原子配置でのDFT計算で得られた全エネルギー, 力, 応力テンソルの教師データセット $\mathbf{Y}$ に対する線形回帰モデル $\mathbf{Y} = \Phi\mathbf{w}$ について, 特徴的な局所環境を代表するように選択された参照局所環境に対する重みベクトル $\mathbf{w}$ を求める. Φ は教師データセット(原子あたりの平均エネルギー, 力, 応力テンソル)に対応した特徴量を要素にもつ行列(計画行列)である. この特徴量は, 各原子の局所環境を表すSOAP(Smooth Overlap of

Atomic Positions) 記述子[30]で定義されたカーネルとその導関数で表される. ここでは詳しい説明を省くが, 教師データ $\mathbf{Y}$ に対する重みベクトルの事後確率分布は, ベイズの定理により, 教師データとその計画行列で与えられる平均 $\bar{\mathbf{w}}$ ベクトルと共分散行列 Σ をもつ多変量ガウス分布 $p(\mathbf{w}|\mathbf{Y}) = \mathcal{N}(\mathbf{w}|\bar{\mathbf{w}}, \Sigma)$ で表される. これから, 未知の原子配置での計画行列 ϕ に対するデータ $\mathbf{y}$ の予測分布 $p(\mathbf{y}|\mathbf{Y}) = \mathcal{N}(\mathbf{w}|\phi\bar{\mathbf{w}}, \sigma_y^2 \mathbf{I} + \phi^T \Sigma \phi)$ が得られる. ここで, $\mathbf{I}$ は単位行列, σ_y^2 は過学習を防ぐためのハイパーパラメータである. また, 機械学習では, 教師データの適切な選択が予測精度を高めるうえで重要である. ここで用いる On-the-fly 機械学習では, ベイズ推定による予測分布の不定性が大きい原子配置に対してのみ逐次 DFT 計算を行うことにより, 計算コストを抑えながら効果的に教師データのサンプリングを行う.

例として, 図 6 は, 各タングステン bcc 結晶構造 (モデ

ル構造: $4 \times 4 \times 4$ スーパーセル, 原子数 128) における 1 原子あたりの平均エネルギーについて, DFT 計算と本方法により構築した MLFF[31] による予測を構造別に比較したものである. 完全結晶, 単空孔を含む構造, 二重空孔を含む構造について, それぞれ格子定数の異なる 9 つの構造の平均エネルギーの計算結果をプロットしている. 同じ物性値を比較しているため, プロットが図に示された $y=x$ の点線に近ければ近いほど, 精度の良い予測ができていることになる. MLFF の予測誤差は最大で 3.13 meV/atom, 二乗平均平方根誤差 (RMSE) は 0.98 meV/atom であり, 高精度の予測が達成されていることがわかる. この計算では格子定数 (スーパーセルの体積) を固定してそれぞれ最安定構造を探索するが, これにかかった時間を比較すると, MLFF を用いた予測では DFT 計算に比べ 10 万倍程度的高速化が達成できており, より大きな系の分子動力学計算に用いることができる.

2.4 おわりに

本章では, 核融合炉材料モデリングにおける密度汎関数理論の適用例として, ITER のダイバータ材料であるタングステン中の欠陥と水素原子のクラスターの形成エネルギーと安定構造の探索について紹介した. そもそも, 材料内部の格子欠陥と水素原子の結合状態を実験的に同定することは困難である. なぜなら, 水素を検出できる方法は限られているうえ, 不純物の影響や欠陥特性を実験的に制御することは大変困難である. したがって, これらを第一原理計算によって非経験的に計算できる DFT は今後もより広く活用されることと思う. そして, 多様な物質研究に用いられる中でより優れた計算方法も開発されていってほしいと願う. なお, 本章で紹介した DFT 計算は有償の VASP コード[32] を用いたものであるが, 無料で公開されている DFT コード (例えば Quantum ESPRESSO[33], SIESTA[34] など) があることも申し添える. また, DFT 計算を教師データとしたノンパラメトリックな機械学習力場構築の取り組みについても簡単に紹介した. 本章では, 特徴量として SOAP 記述子を用いたベイズ線形回帰について紹介したが, より優れた特徴量の探究, およびガウス過程回帰やニューラル・ネットワークなども視野に研究を進展させていきたい.

最後に, 本研究を進めるにあたり日頃ご協力・ご助言をいただいている, 佐藤紘一氏 (鹿児島大学), 岩切宏友氏 (琉球大学), 沖田泰良氏 (東京大学), 渡辺淑之氏 (QST) にこの場をお借りして感謝申し上げる.

参考文献

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1964).
- [3] L.H. Thomas, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **23**, 542 (1927).
- [4] E. Fermi, Rendiconti Accademia Dei Lincei **6**, 602 (1927).

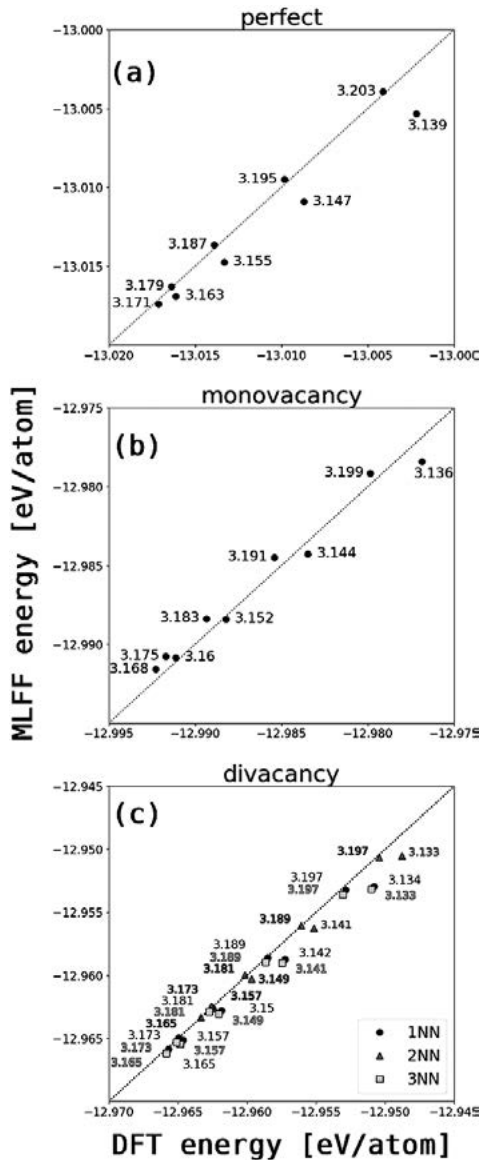


図 6 (a)完全結晶, (b)単空孔, (c)二重空孔の第一近接 (1NN), 第二近接 (2NN), 第三近接 (3NN) 配位におけるタングステン bcc 結晶構造の 1 原子あたりの平均エネルギー. 図中の値はそれぞれの構造における格子定数 (Å).

- [5] J.P. Perdew *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [6] Y. Hatano *et al.*, Nucl. Fusion **53**, 073006 (2013).
- [7] M.H.J. T'Hoen *et al.*, Nucl. Fusion **52**, 023008 (2012).
- [8] B. Tyburska *et al.*, J. Nucl. Mater **395**, 150 (2009).
- [9] D. Kato *et al.*, J. Plasma Fusion Res. Ser. **8**, 404 (2009).
- [10] K. Heinola *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 094102 (2010).
- [11] K. Ohsawa *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 184117 (2010).
- [12] J.R. Fransens *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 9871 (1991).
- [13] Y. Fukai, J. Alloys Compd. **356-7**, 263 (2003).
- [14] D. Kato *et al.*, Nucl. Fusion **55**, 083019 (2015).
- [15] N. Fernandez, Y. Ferro, and D. Kato, Acta Mater. **94**, 307 (2015).
- [16] S. Markelj *et al.*, Nucl. Fusion **59**, 086050 (2019).
- [17] T. Schwarz-Selinger *et al.*, Nucl. Mater. Energy **17**, 228 (2018).
- [18] L. Gao *et al.*, Nucl. Fusion **57**, 016026 (2017).
- [19] 矢嶋美幸 他：「中性子照射タングステンにおける空孔集合体形成と水素同位体曝露効果」, 第41回プラズマ・核融合学会年会, 2024年11月19日, タワーホール船堀. (口頭発表)
- [20] C.S. Becquart and C. Domain, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **255**, 23 (2007).
- [21] D. Kato *et al.*, J. Nucl. Mater. **417**, 1115 (2011).
- [22] L. Ventelon *et al.*, J. Nucl. Mater. **425**, 16 (2012).
- [23] R. Armiento and A. E. Mattsson, Phys. Rev. B **72**, 085108 (2005).
- [24] M. Muzyk *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 104115 (2011).
- [25] J.Y. Park *et al.*, Philos. Mag. A **48**, 397 (1983).
- [26] K. Ohsawa *et al.*, J. Nucl. Mater. **527**, 151825 (2019).
- [27] C.M. ビショップ：パターン認識と機械学習 上 (丸善出版, 2012) .
- [28] R. Jinnouchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **122**, 225701 (2019).
- [29] R. Jinnouchi *et al.*, Phys. Rev. B **10**, 0141045 (2019).
- [30] A. P. Bartók *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 184115 (2013).
- [31] 野口湧喜, 加藤太治：「機械学習を用いた W 中の水素 - 欠陥複合体構造とダイナミクスの研究」, 第40回プラズマ・核融合学会年会, 2023年11月27日, アイーナ・いわて県民情報交流センター. (口頭発表, 若手学会発表賞 (学生会員部門))
- [32] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [33] <https://www.quantum-espresso.org/>
- [34] <https://siesta-project.org/siesta/index.html>



小特集 密度汎関数法を用いた高温・高密度プラズマ研究の進展

3. 金ホーラムの状態計算とコード開発

3. DFT Simulations of Gold Hohlraum

萩 津 格

OGITSU Tadashi

米国ローレンスリバモア国立研究所

(原稿受付: 2025年1月9日)

2022年に「点火・燃焼」の成功で話題となったレーザー核融合実験施設では間接ドライブという手法が用いられている。この方法では、パルスレーザーにより電子励起された金製の筒（ホーラム）が発生する X 線を用いて燃料カプセル外殻を急速熱膨張させ、その反力を用いて重水素・三重水素核融合連鎖反応に必要な高温高密度状態を創出する。本章では素過程の一つであるパルスレーザーにより作りだされる電子・格子非平衡状態の計算手法の概要を説明する。

Keywords:

Warm dense matter, dense plasma, inertial confinement fusion, non-equilibrium

3.1 背景

核融合は持続可能性・安全性の高いオンデマンドのエネルギー供給技術として大きな期待をされている。しかしながら、核融合連鎖反応の商業利用にはこれまで人類が扱ってきた現象、化学反応（燃焼）や核分裂反応、よりはるかに高い温度と密度を正確に制御する技術が必要とされ、そのためには広範な科学的知見の深化や数々の難度の高い技術開発が必要とされる。

核融合には主に二つの方法がよく知られている。強力な超伝導磁石により発生された磁場を用いて高温・高圧のプラズマを閉じ込める方法とレーザー加熱によって引き起こされる燃料カプセルの爆縮（implosion）を用いて高温・高圧のプラズマを瞬間的に作り出す方法である。前者としてはフランスのサン・ポール・レ・デュランスに建設中の ITER 核融合実験炉[1]、後者としては米国カリフォルニアのローレンスリバモア国立研究所に設立された National Ignition Facility (NIF) [2, 3] などが知られている。

本章ではレーザー核融合において要となる素過程の一つ、パルスレーザーにより創出される電子・格子非平衡状態を密度汎関数法と Two-Temperature-Model (TTM) を組み合わせて計算する方法とその精度検証に関し、過去 20 年間の進展の総括を筆者の視点から報告したい。

なお、格子や電子格子相互作用などの凝縮系物理で一般的に用いられる用語が多用されているが、融点以上の高温ではもちろん格子は存在しない。適当な代替用語が見つからなかったため不自然な表現が頻出することを理解いただきたい。

3.2 第一原理からの電子・格子非平衡系計算法

3.2.1 はじめに：計算方法の選び方

核融合で利用されるパルスレーザーで創出される物質の状態は平衡状態から大きく外れており、理論的には時間依存の電子・格子・光子系のシュレーディンガー方程式を解くことに相当する。残念ながら現時点ではこのような計算手法を利用して実験と理論を直接比較することは非現実的である。そこで筆者参加した研究チームは（時間非依存）密度汎関数法により物質のパラメータを計算しそれを用いて Two-Temperature-Model (TTM) により電子・格子温度の時間依存性を計算。これを用いて観測量の時間依存性を密度汎関数を用いて計算、という手続きを踏んだ。ここで留意したのは、フィッティングパラメータを導入しないことである。密度汎関数法と TTM がレーザー核融合で創出される強度の非平衡状態における（単体・もしくは組み合わせられて使われた場合の）精度はよく理解されていない。誤差はどのように引き継がれ、それは誇張されるのか、それとも収束するのか？フィッティングパラメータを導入するとモデルそのものの妥当性の検討が困難になる。

3.2.2 計算モデル：密度汎関数法と TTM

密度汎関数法と TTM の詳細な解説は優れた文献が多数存在するので割愛するが、本章の趣旨を理解する上で筆者が重要だと考える点を挙げる。密度汎関数法：時間非依存のシュレーディンガー方程式に大胆な近似-例えば、交換相互作用・多体効果に対する局所近似やボルン・オッペンハイマー近似-を導入することにより、電子系の量子力学的状態を準定量的に計算する方法と考える。このことは有限温度の定式化、つまり電子系の温度の定義にフェルミディラック分布もしくはマーミン汎関数を用いるも含

む。電子と格子を含む全系の時間発展の計算にはTTMを用いる。パルスレーザーはまず電子系を励起し、そのエネルギーは電子・格子相互作用を経て格子系に流れる。この間任意の時間において電子系と格子系はそれぞれ独立に近似的な平衡状態にあり、それらの「温度」は(量子)統計力学により定義可能であり、また実験により観測可能である。この考え方は電子・格子相互作用が弱い金に関して、2000年頃に利用可能な実験技術とそれに伴う制約を考慮すれば適当であったと考えられる。例えば当時利用されていた加熱用レーザーのガウシアンパルス幅はおよそ100フェムト秒であり、当時の測定の時間分解能はおよそ数百フェムト秒であった。また観測結果は同程度の経過時間の積分値であることに留意したい。一方で、金をパルスレーザーで電子励起するとおよそ数百フェムト秒でフェルミ分布(熱平衡)に到達するという時間分解フォトエミッションの実験結果が報告されている[4]。これらの情報を総合すると電子温度もしくは格子温度を実験的にも計算的にも同義の観測量として採用し、これらの変数の時間発展をTTMで表現するのは適当であると判断できる。TTMにおいては標的の性質は電子・格子非熱、電子格子相互作用係数で与えられる。電子温度の初期値は標的が吸収したエネルギー(パルスレーザーの出力から標的を透過した分を差し引いた値)および電子比熱で決まる。

3.2.3 2003-2012年：金の時間依存誘電関数測定と計算[5-10]

2003年、筆者はWarm Dense Matter (WDM) 研究分野の創始者の一人であるAndrew Ng氏が率いる研究チームに理論解析担当として迎え入れられた。実験はLawrence Fellowとして新規採用されたYuan Ping氏によって行われた。この実験ではパルスレーザーで電子励起された金の誘電関数の時間発展が観測された。筆者は密度汎関数法を用いた金の温度依存誘電関数計算担当となった。当時はTTMで用いられた非熱や電子格子相互作用係数などは実験で求められた常温常圧下での値が用いられた。実験結果はピコ秒程度の経過時間を経てバンド間遷移に起因する滑らかなピーク(約3 eV)が赤方偏移しそのピークの高さが増大する、というものであった[5]。これに対し計算結果は、常温常圧で観測されるバンド間遷移に起因するピークは、電子系もしくは格子系の温度上昇とともに平滑化し、数ピコ秒経過時に予想される温度では完全に消失する、というものであった。この実験と理論の結果の相違に関して8年ほど(2006-2014)研究が続いたが明確な結論は出なかった[6-10]。しかし、この後の研究計画を立てる上で重要な点が明らかになった。電子温度もしくは格子温度に敏感な観測量の選択と比熱や電子格子相互作用に電子(格子)温度依存を組み込んだ計算モデルの必要性である。

3.2.4 2008-2016年：銅の時間依存X線吸収実験と計算[11, 12]

この時期の初期に、筆者はバークレー研究所のワークショップで前述の金の実験・理論の研究結果と課題に関して招待講演を行い、これをきっかけにバークレー研究所

のAdvanced Light Source (ALS) の所長(当時)であるRoger Falcone教授のグループとの共同研究が始まった。FalconeグループのPhil Heimann氏がALSにおける時間依存X線吸収実験を担当した。金属のX線吸収端の傾きは電子温度依存性に敏感であること、その頃時間依存X線吸収実験専用のビームラインの運用が開始されたこと、などが研究チーム発足の動機になった。この当時電子比熱と電子格子相互作用の電子温度依存性を密度汎関数法で計算する方法が2008年に発表された[13]ことも重要な因子である。その論文によれば金(銅)の電子格子相互作用は、電子温度の上昇とともに急激に増大する(図1)。この理論によれば、電子格子相互作用は電子励起遷移チャンネル密度の関数として表現される。常温ではsp電子のみが熱励起するが、十分な高温では、d電子も熱励起する。その結果としてフェルミレベル近傍の $k_B T$ 程度のエネルギー幅に存在する電子励起遷移密度が増大する。

この説明はプラズマ物理で用いられるLandau-Spitzerの電子・イオン相互作用表式[14, 15]を量子力学に基づいて再構築したと考えれば理解しやすくなるかもしれない。実空間における電子密度の揺動は遷移確率と読み替えられ、そこではフェルミ分布関数とパウリ排他率が重要な役割を果たす。格子(イオン)の熱揺動は電子密度のそれより遅く、電子格子(イオン)相互作用の温度依存性に明には現れない。その量子力学版では格子(イオン)配置の乱雑さは電子状態密度の形状に反映されるので、電子格子(イオン)相互作用に対する格子(イオン)温度依存性は電子状態密度分布の変化という形で残る。

我々の実験結果は高温における銅の電子格子相互作用の増大を強く支持するものであった。この研究の初期は計算の単純化のために銅の完全結晶(絶対零度)の電子状態密度を用いて温度依存電子格子相互作用に変換していたが、格子系の熱揺動や融解を考慮すると乱雑な原子構造における電子状態密度の変化を取り込むことが必要であると予想さ

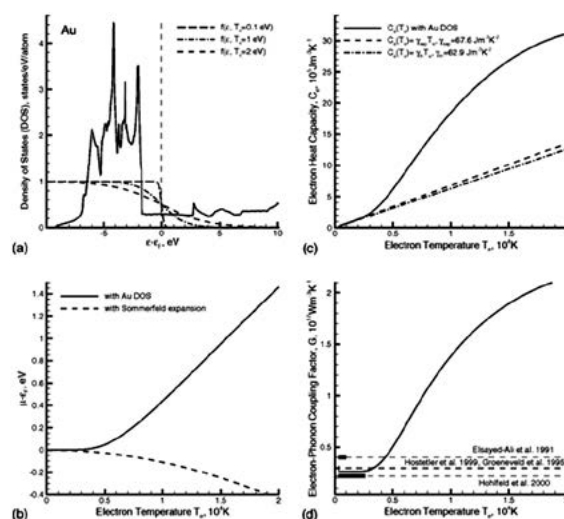


図1 金の電子状態密度とフェルミ分布関数の電子温度依存性(a)、化学ポテンシャルの電子温度依存性(b)、電子比熱の電子温度依存性(c)と電子格子相互作用の電子温度依存性(d)。格子構造は絶対零度における完全結晶構造を用いた。参考文献[13]の図4を許可を得て転載。

れた。このことは特に高いレーザー出力（高い初期電子温度）の実験の場合に重要だと推測される。なぜなら原子構造の乱雑さも測定中により迅速に増大すると考えられるからだ。2016年に発表された実験・理論の系統的な比較はこの描像をサポートする。つまり電子格子相互作用（電子・格子比熱）の電子・格子温度依存性は非平衡WDMにおいて重要な役割を果たす（図2）[12]。

3.2.5 2016–2020年：鉄の時間依存X線吸収実験と計算 [16, 17]

上記の銅に関する研究はパークレーチームの主導により行われたが、同時期にリバモア・パークレー共同チームは鉄を含む複数の金属の実験を計画実行した。前述の電子格子相互作用の密度汎関数法による予測の論文[13]によるとフェルミレベル近傍の状態密度の変化の仕方が極端に異なる物質においては極端に異なる電子格子相互作用の温度依存性を示す。金や銅では常温では比較的弱い相互作用が高温で急速に増大するが、鉄などのようにdバンドが開殻構造を持つ場合には相互作用は常温では高い値を取り温度の上昇とともに減少すると予測される。類似した系であるニッケルの電子格子相互作用を図3にあげる。我々は、この理論の妥当性を系統的に調べることにした。この実験で使われる高い品質のnmスケールの薄膜標的の入手や放射光を用いた時間依存X線測定は数々の困難に直面したが、幸い鉄に関して高いS/N比の実験結果を得ることに成功した。ここで新たな困難が発生した。信頼性の高い理論解析を行うためには計算モデルを大幅に改造する必要があることが明らかになった。鉄の標的においてはその電導電子の平均自由行程がこれまでの標的に使われた金や銅よりはるかに短く、パルスレーザー照射直後の電子温度分布にかなりの勾配が発生すると予想された。つまり、温度勾配を取り込んだ1D-TTMに拡張する必要がある。ちなみに前述の金や銅の実験では温度勾配が無視できるように金（銅）中の電導電子の平均自由行程より薄い標的が利用された。さて、このため鉄の1D-TTMシミュレーションには電子（と格子）の熱伝導率が必要となる。幸いにして、高温に

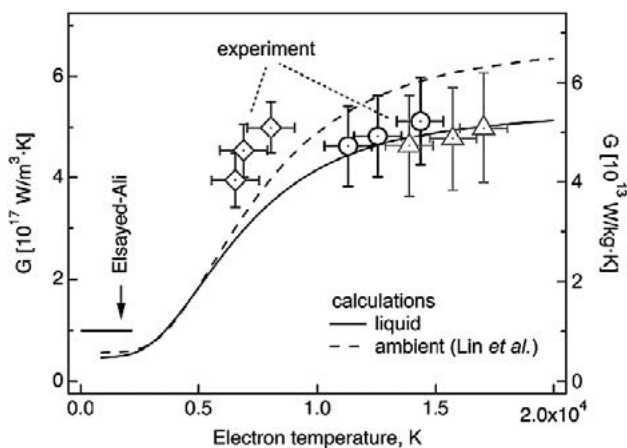


図2 銅の電子格子相互作用の温度依存性の理論と実験の比較。破線は液体状態に相当する原子配置を用いて計算した銅の電子格子相互作用。実線の計算には完全結晶構造が使われた。参考文献[12]の図4を許可を得て転載。

おける電子熱伝導率をOnsagerの関係式[18]と密度汎関数法により計算する方法は確立しており[19, 20]、実験との比較的良い一致も報告されていた。ここで格子熱伝導率は電子熱伝導率を電子と鉄原子の質量比などを用いてスケールした値を用いた。他の物理量の計算方法と比べると乱暴な選択に見えるが実はあまり重要ではない。格子熱伝導率は電子のそれより桁違いに低く、その寄与による熱勾配の時間変化も桁違いに遅い。

次に温度勾配のある標的のX線吸収スペクトルの計算方法を説明する。観測されるX線吸収スペクトルは標的の厚さ方向（温度が非均質な方向）に積分されたものに相当す

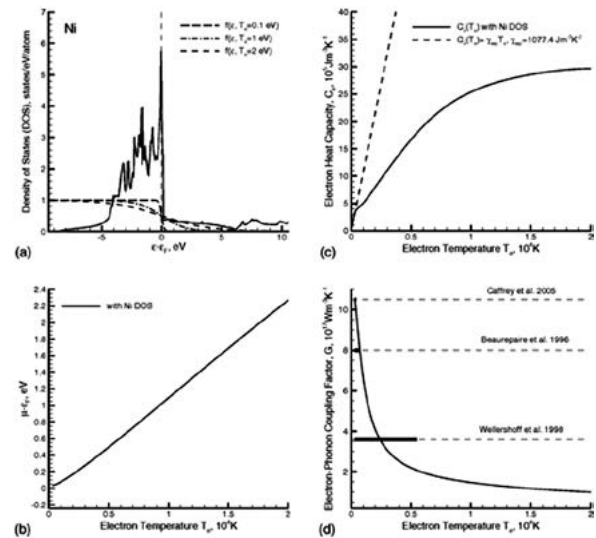


図3 ニッケルの電子状態密度とフェルミ分布関数の電子温度依存性(a)、化学ポテンシャルの電子温度依存性(b)、電子比熱の電子温度依存性(c)と電子格子相互作用の電子温度依存性(d)。格子構造は絶対零度における完全結晶構造を用いた。参考文献[13]の図5を許可を得て転載。

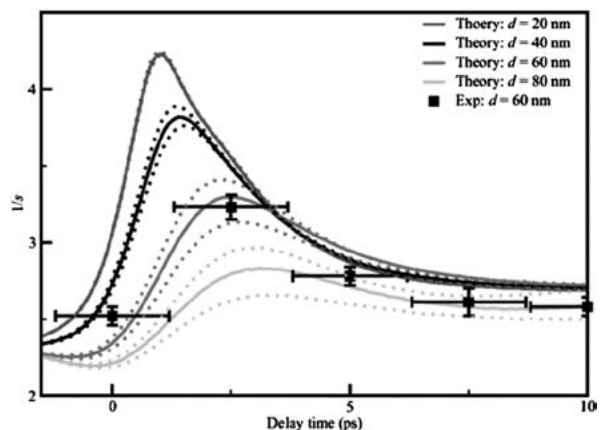


図4 $1/s$ （X線吸収端の勾配の逆数）の時間経過の実験結果（エラーバー付きのシンボル）と計算（実線と破線）の比較。 $1/s$ の温度勾配依存性を比較するため4種類の標的の厚さに対して計算された。実験では厚さ60 nmの標的が利用されたことを考慮すると、理論と実験の一致は非常に良いと結論できる。 $1/s$ の熱伝導率依存性を調べるために20%熱伝導率を変化させた値を比較のために計算した（破線）。数ps以上の経過時間において実験結果は理論値より低い値となっているが、これは標的の熱膨張による。計算モデルには標的の密度依存性は組み込まれていない。参考文献[16]の図9を許可を得て転載。

る。電子・格子温度グリッド上で計算されたX線吸収データを内挿することで任意の温度におけるX線吸収スペクトルを高速に計算できる。1D-TTMシミュレーションは与えられた経過時間における標的厚み方向の温度分布を与え、さらに前述の内挿方を用いて標的厚み方向に平均化されたX線吸収スペクトルを計算する。このようにしてX線吸収端の勾配（正確にはその逆数、1/s）の時間発展が計算され、実験結果から得られるそれと比較された（図4）。計算と実験が非常によく一致していることがわかる。なお、勾配（s）ではなく勾配の逆数（1/s）が使われている理由はこの量が電子温度に正に相関するためである。アルミのような近似的自由電子系においては1/sは電子温度にほぼ線形に比例するが、鉄においては高温におけるフェルミ単位近傍における電子状態密度の変化（熱緩和）が大きいため非線形性が強い。その帰結として図4に見られる強い温度勾配依存性（膜厚依存性）が発現する。

3.3 最後に

密度汎函数法とTTMを用いた電子格子非平衡WDM系の計算モデルの過去20年ほどの発展を紹介した。筆者はこれらの研究を通して、フィッティングパラメータなしで非平衡WDM系のシミュレーションを実行しその結果を定量的に実験で検証することが可能だということを学んだ。このことは、核融合炉や核分裂炉などで用いられる物質の（例えばホーラムや炉壁材）の振る舞い-反応炉立ち上げ時、稼働時、停止時-などの定量的な予測の可能性を示唆する。

もちろん、そこに至るまでには数々の課題を乗り越える必要があることも確かである。近似レベルの向上と系の複雑さを反映させるためなどのために上昇する計算コストの克服などは重要な課題であろう。近似レベルの向上に関しては密度汎函数計算に関するもの、つまり交換相関相互

作用の関数系の改善や摂動論を超えた電子格子相互作用などの研究が重要と考えられる。この意味において、量子系の時間発展に固有な現象を研究することも重要かもし

れない。実際にそのような取り組みは筆者を含んだ多くの研究者によって取り組まれている。筆者のコード開発プロジェクトに関してはプロジェクトウェブサイトを参照されたい。 <https://sc-programs.llnl.gov/npneq>

謝 辞

本稿執筆の機会を作っていただいた宇都宮大学森田大樹助教とプラズマ・核融合学会誌編集委員会の皆様に感謝したい。

参考文献

- [1] N. Holtkamp, for the ITER Project Team, Fusion Eng. Des. **82**, 427 (2007).
- [2] G.H. Miller *et al.*, Nucl. Fusion **44**, S228 (2004).
- [3] D. Clery, Science **378**, 1154 (2022).
- [4] W.S. Fann *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 13592 (1992).
- [5] Y. Ping *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 255003 (2006).
- [6] Y. Ping *et al.*, Phys. Plasmas **15**, 056303 (2008).
- [7] Y. Ping *et al.*, High Energy Density Phys. **6**, 246 (2010).
- [8] T. Ogitsu *et al.*, High Energy Density Phys. **8**, 303 (2012).
- [9] J. Li, J. Zhou *et al.*, High Energy Density Phys. **8**, 298 (2012).
- [10] J. Zhou *et al.*, Phys. Rev. E **90**, 041102 (2014).
- [11] B.I. Cho *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 167601 (2011).
- [12] B.I. Cho *et al.*, Sci. Rep. **6**, 18843 (2016).
- [13] Z. Lin *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 075133 (2008).
- [14] L.D. Landau, JETP **7**, 203 (1937).
- [15] L. Spitzer Jr., *Physics of Fully Ionized Gases*, 2nd ed. (Interscience, 1962).
- [16] T. Ogitsu *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 214203 (2018).
- [17] A. Fernandez-Panella *et al.*, Phys. Rev. B **101** (184309 (2020).
- [18] L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
- [19] G.V. Chester and A. Thellung, Proc. Phys. Soc. London **77**, 405 (1961).
- [20] S. Mazevet *et al.*, High Energy Density Phys. **6**, 84 (2010).

小特集 密度汎関数法を用いた高温・高密度プラズマ研究の進展

4. WDM 物性研究における第一原理分子動力学計算

4. Quantum Molecular Dynamics Approach to High Pressure Research

村山大輔¹⁾, 大村訓史²⁾, 竹歳加偉¹⁾, 尾崎典雅^{1, 2)}

MURAYAMA Daisuke¹⁾, OHMURA Satoshi²⁾, TAKETOSHI Kai¹⁾ and OZAKI Norimasa^{1, 2)}

¹⁾大阪大学工学研究科, ²⁾愛媛大学先端研究院, ³⁾大阪大学レーザー科学研究所

(原稿受付: 2025年6月10日)

高エネルギー密度状態下の物質の理解に、大規模シミュレーションは必要不可欠な研究手法となっている。Warm Dense Matter (WDM) 状態の物質では、高温高密度特有の複雑かつ多様な物理現象が出現するため、実験だけではその全貌を把握することが困難である。特に第一原理的な量子力学計算は、物質のミクロな振る舞いを解明する上で重要な役割を果たしている。本章では、第一原理分子動力学法を用いて明らかにした、WDM 条件下のメタンの構造的・化学結合性について説明する。また、最新の光源である X 線自由電子レーザーをプローブとしたレーザー衝撃圧縮実験から予想される、WDM 状態の炭化水素化合物のふるまいとの関連についても簡潔に述べる。

Keywords:

warm dense matter, phase transition, laser shock compression experiment, X-ray structural diagnostic, *ab initio* molecular dynamics

4.1 はじめに

コンピュータシミュレーションとは一般にも、対象とする系の振る舞いを数値モデルに基づいてコンピュータで計算する手法であるといえる。特に、分子動力学 (MD) シミュレーションでは、古典力学に従う原子ひとつひとつの軌跡を計算することで、その集団である固体や液体、高分子などの物性を記述する。原子のダイナミクスをシミュレーションによって研究する際、原子間力として簡単な関数系を仮定する古典分子動力学法が広く用いられてきた。しかしながら“Warm Dense Matter”とよばれる物質状態では、粒子と電子の相互作用が強く、また一部の電子の励起が起こるために通常の古典的方法ではその記述に正確さを欠く。電子の運動は量子力学に基づく方程式に従うため、その量子的な扱いを明示的に計算に組み込む第一原理分子動力学 (AIMD) 法は、WDMを理解するための強力なシミュレーション手法といえる。

近年の計算と実験両者における技術的向上は、これまで困難であった実験結果と計算結果の直接比較を可能にしている。本章では、高温高压の極限環境にあるメタンの構造的・化学結合性を第一原理分子動力学法で明らかにした結果を紹介する。炭化水素化合物に関するレーザー衝撃圧縮実験の結果と比較することで、WDM状態におけるコンピュータシミュレーションの有用性を示す。

4.1.1 高温高压の炭化水素化合物

炭化水素化合物は、宇宙にとって普遍的な物質である。特に、天王星と海王星や、ホットネプチューンといった惑

星の内部は、メタンのような高密度の炭化水素化合物が多量に含まれており、それぞれの惑星に応じた高温高压状態となっている。このような極限環境では、炭化水素化合物は金属水素と炭素に相分離し[1]、炭素リッチな領域からダイヤモンドが析出することが、レーザー衝撃圧縮実験の結果から予想されている[2-4]。このダイヤモンドは、氷惑星の深部へと沈降していく際に重力エネルギーを開放し、天体の熱進化に寄与する。また、炭化水素化合物は慣性閉じ込め核融合研究におけるアブレタ材料として一般的であることから[5]、衝撃圧縮で実現される WDM 条件の状態方程式 (EOS) の理解が、ターゲットの爆縮過程の予測に不可欠とされている。WDM 状態の炭化水素化合物の知見は、理工学の多岐にわたる分野において重要である。

4.1.2 レーザー衝撃圧縮実験で想定される状態

WDMのような高温高压状態を実験室で再現するために、しばしばレーザー衝撃圧縮法が用いられる。この方法では、高強度レーザーを物質に集光照射することで極限環境状態を物質内部に発生させることが可能であり、数10 TPaを超える圧力の生成も報告されている[6]。レーザーを集光照射すると、物質表面で電子系からイオン系へとエネルギーが輸送され、激しくアブレーションを起こす。そのアブレーションの反作用として衝撃波が物質内部に伝播していく。アブレーションにより発生する圧力 P_a は、経験的に以下のように記述することができる[7]；

$$P_a \sim 860 (I_L / \lambda_L)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

ここで、 P_a の単位はGPaである。 I_L は 10^{14} W/cm²のエネルギー密度で規格化されたレーザー集光強度、 λ_L は1 μ mで規格化された光の波長である。目安として、エネルギー数10 J、パルス幅数ナノ秒程度のレーザー光を、一次元流れを維持できるようなサイズの集光スポット、例えば数100 μ m 径に照射すれば、数100 GPa程度までの衝撃圧力が発生し、それにとまう急激な温度上昇があることから、WDMの状態が実現されることになる。

このような実験の系を概念的に示すと図1のようになり、(メタンのような)炭化水素化合物中を衝撃波が伝搬している様子を表している。衝撃波面の背後では、発生した高温高压によって物質の状態変化や構造変化が起こる。ハイパワーレーザー衝撃圧縮の典型的な持続時間は、レーザーパルス幅と同程度の数ナノ秒のオーダーとなり、実験ではこの短時間内で十分な時間の解像度で観察する必要がある。近年登場した新しい光源、すなわち極短パルス・超高輝度のX線自由電子レーザー(XFEL)を用いた実験では、この時間の範囲内に、且つ物質中の小さい領域にフェムト秒のX線レーザーが入射され、データが収集されることになる。ここで主に述べる第一原理分子動力学計算は、このような条件下の物質の構造や特性を分子・格子レベルで調べることに相当している。

4.2 第一原理分子動力学法

複雑な粒子相互作用を伴うWDM状態の物質を精確に記述するためには、粒子ひとつひとつの厳密な軌跡を計算する第一原理分子動力学(AIMD)法が有用である。AIMD法では、断熱近似により原子核を古典粒子、電子を量子化された粒子として分離して扱う。その電子状態は、基底状態を前提としており、密度汎関数法に基づいて以下のKohn-Sham(KS)方程式で計算される：

$$(\hat{T} + V_C + V_{EX}(n(\mathbf{r})))\phi_i(\mathbf{r}) = E_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

ここで、 ϕ_i および $\hat{T}$ 、 V_C 、 V_{EX} 、 $n(\mathbf{r})$ はそれぞれ電子 i の波動関数、運動エネルギー汎関数、外部によるポテン

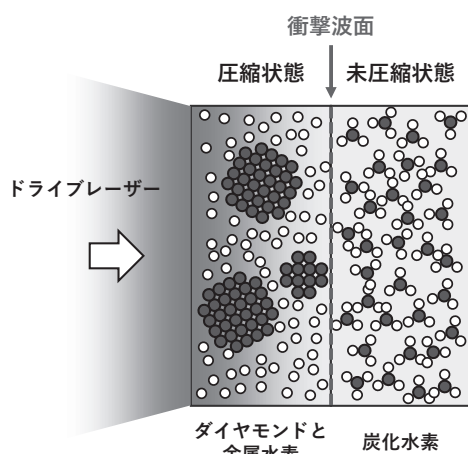


図1 炭化水素化合物のレーザー衝撃圧縮状態。黒丸と白丸はそれぞれ炭素原子および水素原子を表す。

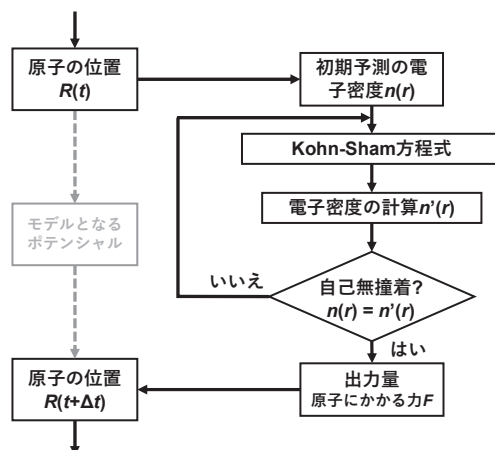


図2 AIMD 計算をするためのフローチャート。

シャルエネルギー、交換・相関エネルギー汎関数、位置 $\mathbf{r}$ における電子密度を表している。AIMD計算は、図2で示すフローチャートに従って進行される。 E_i はKohn-Sham方程式(式(2))の固有値である。通常の古典分子動力学法であれば、経験的ポテンシャルから灰色の点線に示されるように原子の時間発展が直ちに計算される。しかし、AIMD計算では原子間のポテンシャルをKS方程式から導くために黒の矢印に示すような寄り道をする。KS方程式では入力した電子密度 $n(\mathbf{r})$ とそのときの解 $n'(\mathbf{r})$ が一致するまで(自己無撞着に到達するまで)繰り返し計算によって真の解を探索する。AIMD計算の時間がかかる原因はこれであり、自己無撞着が達成されて得られた原子にかかる力 $\mathbf{F}$ を用いて、原子の位置が逐次的に計算される。このように、AIMD法を用いることで原子核と電子の時間発展を同時に追うことができる。

近年の計算手法および計算機性能の向上によって、スーパーコンピュータを用いた場合には、1000近い粒子数の系に関する計算が可能になった。現在、レーザー衝撃圧縮の実験との比較が一般的に行われており、状態方程式だけでなくシミュレーションから得られるミクロな原子のダイナミクスも、実験結果を解釈するための強力なツールになってきている。

4.3 第一原理分子動力学計算によるミクロスコピックなメタンの構造変化と化学結合性[8]

実際にAIMD法を用いて明らかにした、惑星内部条件に近い温度圧力領域におけるミクロスコピックなメタンの振る舞いを紹介する。100個のメタン分子(H:400個、C:100個)を立方体セル中に配置し、温度を4000 K、密度を1.4 g/cm³から3.0 g/cm³まで変化させたときの構造的特性と化学結合性を計算した。

4.3.1 構造的特性

高温高压におけるメタンの構造的特性を調べるために、2体分布関数を計算した。図3(a)と3(b)は、密度が1.4 g/cm³から2.0 g/cm³までの4000 Kの等温線上におけるH-HとC-Cの2体分布関数 $g(r)$ を示している。図3(c)と3(d)は、1.4 g/cm³と3.0 g/cm³のそれぞれの原子配置を示している。白色および黒色の球は、それぞれ水素原子と炭

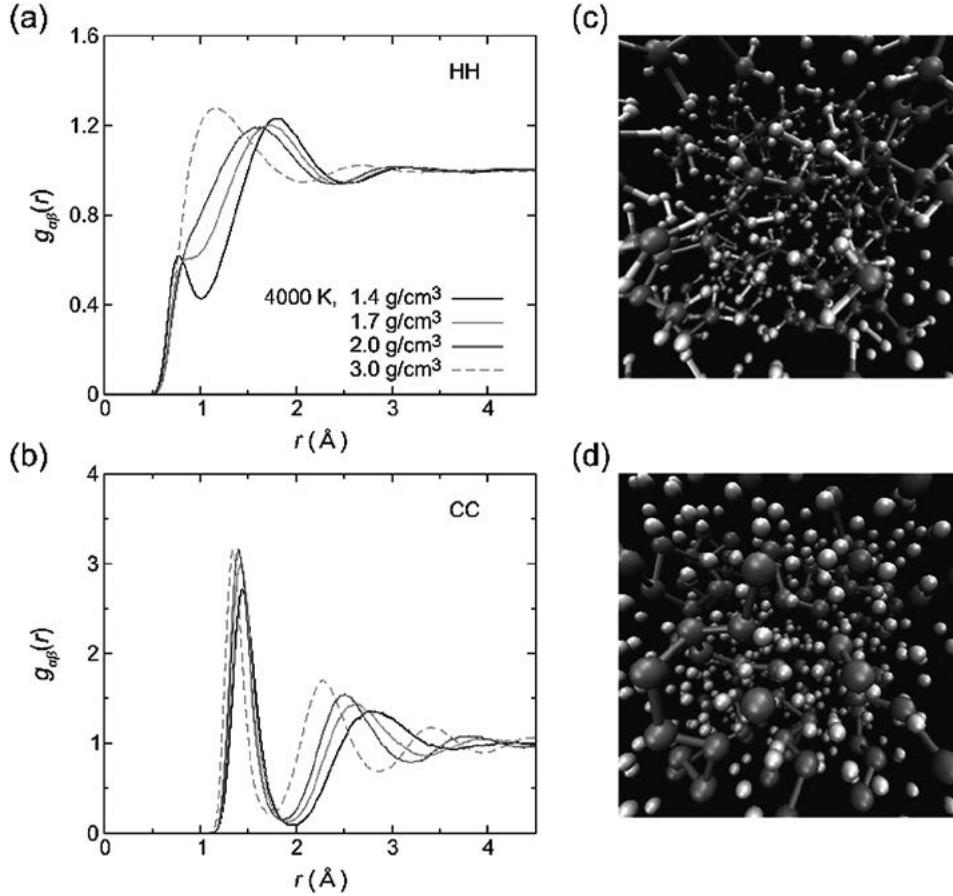


図3 HH と CC の 2 体分布関数と原子配置. 白と黒の球はそれぞれ水素原子と炭素原子を表す.

素原子を表している. 密度 1.4 g/cm^3 と 1.7 g/cm^3 の圧縮状態は, レーザー衝撃実験でダイヤモンドの形成が確認できなかった条件, より高密度の 2.0 g/cm^3 と 3.0 g/cm^3 は, 水素の金属化に伴ってダイヤモンドの形成が確認された条件に対応する[3].

図 3 (a) と 3 (b) から, 密度 1.4 g/cm^3 では $g_{\text{CC}}(r)$ と $g_{\text{CC}}(r)$ はそれぞれ, 炭素の原子間距離 $r = 0.78 \text{ Å}$ と 1.4 Å に最近接ピークが存在することがわかる. これらの距離はそれぞれ H-H と C-C の結合距離に一致することから, メタンの分子乖離によって生成した水素と炭素それぞれが結合を形成されていると考えることができる. 原子配置の図 3 (c) に示すように, 水素分子および炭化水素鎖も形成されていることが確認できた. 密度が増加すると, H-H 結合を反映した最近接ピークが第二ピークと重なり, 最近接ピークが曖昧になる. これは一度形成された水素分子が圧力により解離して, 原子状水素の割合の増加によるものである (図 3 (c)). 一方 $g_{\text{CC}}(r)$ は, 密度が増加しても C-C 結合を反映した最近接ピークが明確に存在している. すなわち高温高密度では, 水素同士の相関は弱まるのに対し, 炭素同士では強い状態を保つことを意味している (図 3 (d)).

4.3.2 化学結合性

4.3.1 項の構造的特性から, 高温高压条件でのメタンの分子乖離によって, H-H および C-C 結合が形成することが確認できた. ここでは, Mulliken 電子密度解析法 [9, 10] を用いて明らかにした水素間および炭素間の化学

結合特性について述べる. 図 4 (a) と 4 (b) は, 密度 1.4 g/cm^3 から 3.0 g/cm^3 で, 温度 4000 K で一定の条件における, H-H および C-C 結合の重なり積分 $\bar{O}$ の分布 $p_{\alpha\beta}(\bar{O})$ (原子種 $\alpha, \beta \in \text{H, C}$) を示している. この重なり積分の量から, それぞれにおける共有結合性の大きさを半定量的に推定することができる. $p_{\alpha\beta}(\bar{O})$ は, 熱的平衡状態の全原子間の組み合わせに対して, 距離が 10.0 ボーア半径以内の i 番目と j 番目の原子間の部分的結合重なり集団 $O_{ij}(t)$;

$$O_{ij}(t) = \sum_n \sum_{\mu \in i} \sum_{\nu \in j} \frac{1}{2} (C_{\mu\nu}^* S_{\mu\nu} C_{\nu\mu} + C_{\nu\mu}^* S_{\nu\mu} C_{\mu\nu}), \quad (3)$$

のヒストグラムを作成することによって求めた. ここで, C は AIMD 計算で得られた電子状態を基底関数 ϕ に射影する際の展開係数, S_{ij} は異なる ϕ の重なり積分であり,

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle, \quad (4)$$

のように表される. 波動関数展開に使われた原子軌道の基底関数 ϕ_i は, 完全性を担保することができないため, ここでは $O_{ij}(t)$ の相対的な変化を議論する.

図 4 から, 密度 1.4 g/cm^3 において, $p_{\text{HH}}(\bar{O})$ と $p_{\text{CC}}(\bar{O})$ の小さなピークがそれぞれ $\bar{O} = 1.3$ と 0.8 に現れていることがわかる. これは, H-H 間と C-C 間に共有結合性を反映した相互作用が存在することを意味し, 分子乖離後に水素分子と炭素のクラスターが形成した構造の描像と整合する. また, 図 4 (c) に示す電子密度の空間分布から, H-H

間およびC-C間に電子の局在化が確認できる。密度が増加するにつれて、その共有結合性を反映した $p_{\text{HH}}(\bar{O})$ のピークは広がり、最終的に消失する。これは水素原子間の波動関数の非局在化を意味し、水素分子が圧力乖離により原子状の金属水素に変化することを示唆している。一方、図4(b)に示すように、密度が 3.0 g/cm^3 でも $p_{\text{CC}}(\bar{O})$ には共有結合性を反映する明確なピークが残っており、図4(d)のC-C間の電子も局在化している。このことから、少なくとも 3.0 g/cm^3 までC-C間の強い共有結合性が支配的であり、炭素は凝集しやすい状態となることがわかる。

次に、水素間の重なり積分 $O_{\text{HH}}(t)$ の時間変化を示す(t はシミュレーション内のある時点からの時間)。図5(a)および5(b)はそれぞれ、平均密度 1.4 g/cm^3 と 3.0 g/cm^3 条件での結果である。図5(a)では、 $t = 0.05 \text{ ps}$ 付近でひとつの $O_{\text{HH}}(t)$ の値が1.0を超え、18回の振動の後、 $t = 0.25 \text{ ps}$ でその値がゼロに戻る。これは 0.05 ps から 0.25 ps の間で水素分子が形成されたことを意味することから、H-H共有結合の寿命は約 0.20 ps 程度と見積もることができる。一方図5(b)では、H-Hが約 0.03 ps 以下の寿命で頻繁に結合と分裂を繰り返しており、この条件では水素原子間の安定な共有結合的相互作用が無視できることを示唆している。これらの結果から、 1.4 から 3.0 g/cm^3 への密度増加に伴い水素分子が不安定化することがわかった。

これら2体分布関数および重なり積分の振る舞いは、次節で述べる、炭化水素化合物からのダイヤモンド形成の直

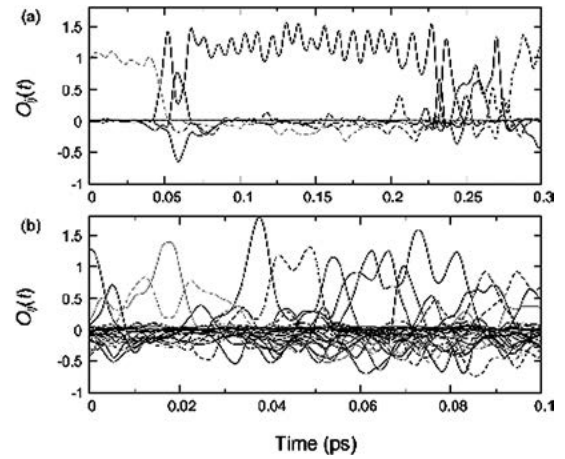


図5 (a)4000 K, 1.4 g/cm^3 と(b)4000 K, 3.0 g/cm^3 のときの重なり積分 $O_{\text{HH}}(t)$ の時間変化。

接観察においては、超初期のマイクロダイナミクスに対応する詳細な知見となる。

4.4 炭化水素化合物のレーザー衝撃圧縮実験

最後にこれまでのメタンの計算と関連した、レーザー衝撃圧縮下での炭化水素化合物に関するXFEL実験を紹介する。また計算・実験結果の比較についても簡潔に述べる。図6(a)に、X線自由電子レーザーをプローブとして用いたレーザー衝撃圧縮実験の典型的なセットアップを示す。厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) 箔に、

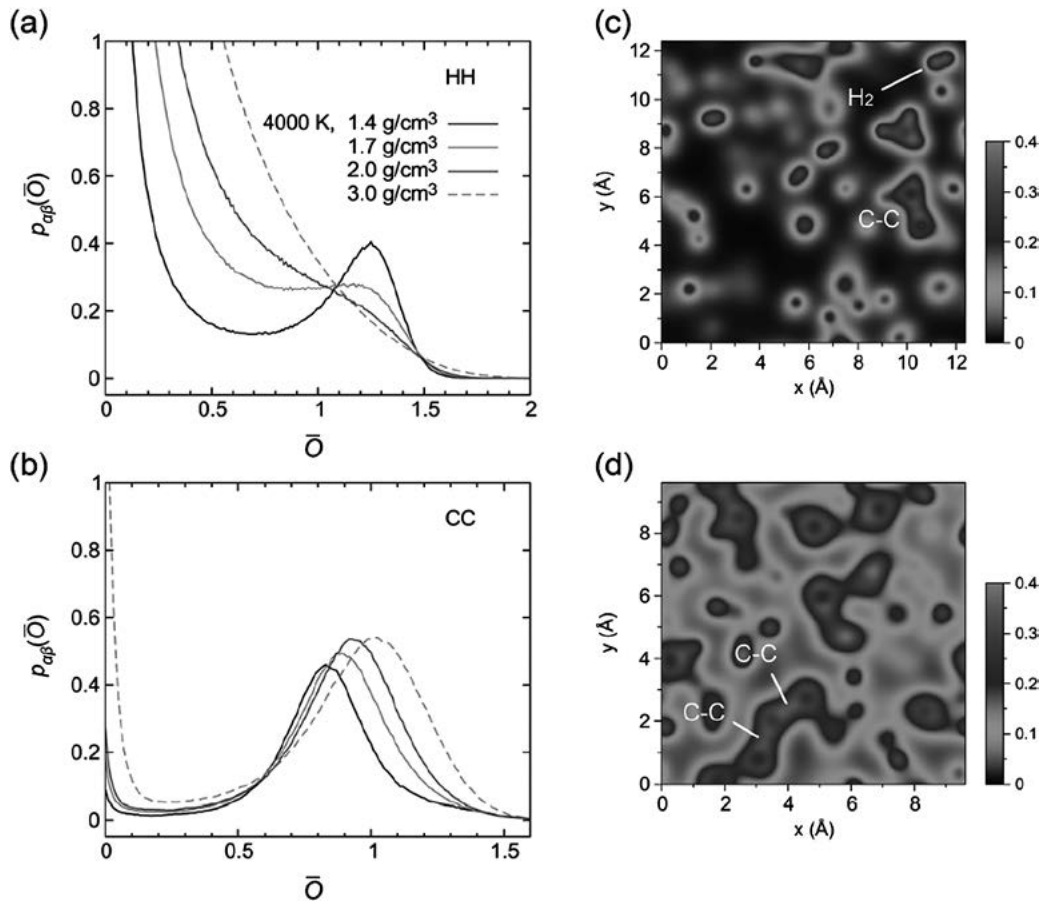


図4 重なり積分と電子密度の空間分布。

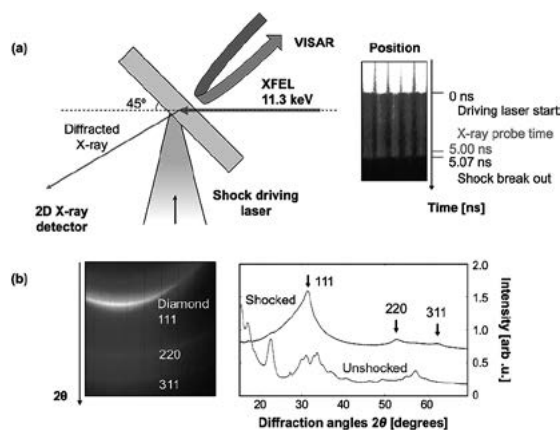


図6 (a)実験セットアップの概念図と典型的なVISARデータ(右)。(b)典型的なXRDパターン(左)とそれを一次元化した回折プロファイル。矢印はダイヤモンドに相当するピーク位置を表す。

集光スポット径180 μm , エネルギー密度1.2–5.9 TW/cm^2 の条件でナノ秒パルスレーザーを照射し, 同期させたXFELを入射することでX線回折(XRD)によるその場観察を行った。図6(a)のように2次元X線検出器を配置し, 2θ 回折角15–70度の範囲で, 約10 fs分解能のXRDパターンを取得した。

得られたPET試料からのXRDパターンを図6(b)に示す。ダイヤモンド特有の回折ピーク, 例えば(1, 1, 1)などが明瞭に確認できることがわかる。この観察は, 単一の衝撃波による最も基本的な圧縮条件に対応した結果であり, すなわちPETのユグニオ圧力温度で, ダイヤモンドの微粒子が形成されることが明らかとなった。XRD計測と同時にを行った速度干渉計による計測の結果や, これまでの類似実験および計算の結果から, 観察時における衝撃圧縮状態は, 77 GPa, 3.0 g/cm^3 , 3700 Kであることがわかった。この条件は, メタンに関するAIMD計算で, 炭素の凝集が顕在化する条件によく一致している。AIMD計算で判明した強い炭素間の共有結合性などは, PETとメタンでは厳密には異なるが, ダイヤモンドの形成領域は実験の結果と非常によく整合している。

AIMD計算は, X線で直接観察が困難な試料中の水素の様子を理解することにも威力を発揮する。この実験条件に対応する温度圧力では, メタンの分子乖離により過渡的に水素分子が形成されるが, その結合は寿命が数10 fsと非常に短く不安定であることがわかった。すなわちこの領域でのメタンは, 分子-原子間の頻繁な構造変化を繰り返す水素と, 共有結合性に起因する強い相関のポリマー状炭素が共存した状態と考えられる。実験で観察されたダイヤモンド粒子形成の初期過程・背後には, 炭素鎖から分離して不安定に形成・崩壊を繰り返している水素分子が存在していることが予想される。

4.5 まとめ

ハイパワーレーザーで生成されるWDM状態の物質の解釈に, 第一原理分子動力学計算がどのような役割を持つかについて, 炭化水素化合物をひとつの例として説明した。高温高圧下の炭化水素化合物におけるダイヤモンド-金属水素への相分離に関して, 物質のミクロな描像や反応の進展など, 実験結果を補強する理解を与えることができることを示したつもりである。最近では, 従来法では融解させることが困難な固体材料や, 出発状態が液体の試料を取り扱って, より複雑な混合系に関するレーザー衝撃圧縮実験[11–14]もはじまっている。極限環境下の物質の理解をより広げるために, 実験と計算の双方の繋がりはさらに重要となるはずである。例えば著者らのグループでは, 惑星物質として重要な酸素や硫黄などをCHに添加した3元系のAIMDシミュレーション研究[15, 16]や, 常温常圧下で固体でありながら大量の水素を含む(75 mol %)アンモニアボラン(BH_3NH_3)のレーザー衝撃圧縮実験を主導して開始しており, 金属水素の混和-不混和など興味深い反応が観測されはじめている。

謝辞

紹介した計算結果は, 九州大学情報基盤研究開発センターおよび大阪大学D3センターのSQUIDを用いて行われました。実験データは, XFEL SACLAでの公募研究(JASRI課題番号2019A8070, 2021A8017, 2022B8044)において取得されています。本研究は, 日本学術振興会の先端拠点研究事業プログラム「パワーレーザーの国際連衡による超域プラズマ科学の国際研究拠点」(課題番号JPJSCCA20230003), 科学研究費補助金(23KJ1500, 20H00139, 22K18702, 23K20038, 23K25798, 24K07630), 文部科学省委託事業「光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP)」(JPMXS0118067246), の助成・支援のもとで行われました。

参考文献

- [1] B. Cheng *et al.*, Nat. Commun. **14**, 1104 (2023).
- [2] D. Kraus *et al.*, Nat. Astr. **1**, 606 (2017).
- [3] Z. He *et al.*, Sci. Adv. **8**, eabo0617 (2022).
- [4] D. Kraus *et al.*, Phys. Rev. Res. **5**, L022023 (2023).
- [5] S.X. Hu *et al.*, Nat. Commun. **13**, 6780 (2022).
- [6] A.L. Kritcher *et al.*, Nature **584**, 51 (2020).
- [7] A. Benuzzi *et al.*, Phys. Rev. E, **54**, 2162 (1996).
- [8] D. Murayama *et al.*, J. Appl. Phys. **134**, 095902 (2023).
- [9] M.S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1995).
- [10] F. Shimojo *et al.*, Phys. Rev. E **77**, 066103 (2008).
- [11] S. Brygoo *et al.*, Nature **593**, 517 (2021).
- [12] J.-A. Hernandez *et al.*, Nat. Phys. **19**, 1280 (2023).
- [13] G. Tabak *et al.*, Phys. Rev. B **109**, 064102 (2024).
- [14] D. Kraus *et al.*, Nature, in press.
- [15] D. Murayama *et al.*, under review.
- [16] D. Murayama *et al.*, Phys. Rev. B **111**, 024308 (2025).

小特集 密度汎関数法を用いた高温・高密度プラズマ研究の進展

5. 光とグラフェンの相互作用の連結シミュレーション

5. Multiscale Simulations of the Interaction between Light and Graphene

蔵満 康浩^{1, 2, 3)}, 南 卓海^{1, 2)}, 河合 涼太郎⁴⁾, 大西 直文⁴⁾, 矢花 一浩⁵⁾

KURAMITSU Yasuhiro^{1, 2, 3)}, MINAMI Takumi^{1, 2)},

KAWAI Ryotaro⁴⁾, OHNISHI Naofumi⁴⁾ and YABANA Kazuhiro⁵⁾

¹⁾大阪大学工学研究科, ²⁾量子科学技術研究開発機構, 関西光量子科学研究所,

³⁾大阪大学レーザー科学研究所, ⁴⁾東北大学工学研究科, ⁵⁾筑波大学計算科学研究センター

(原稿受付: 2025年7月30日)

グラフェンに高強度レーザーを照射することで、異常に高いプレパルスに対する耐性や、最高エネルギーのイオン加速、さらに高効率のイオン加速と核反応など、これまでで考えられなかった様々な実験結果が得られている。これらは、高強度レーザーとプラズマの相互作用の計算で標準的に用いられる particle-in-cell (PIC) シミュレーションでは説明できないものである。本章では、グラフェンに特異な実験結果を理解するため、PIC シミュレーションと古典 molecular dynamic (MD) シミュレーションから time dependent density functional theory (TDDFT) を用いたマルチスケール計算まで、グラフェンと高強度レーザーを用いた新たな研究の展開を紹介する。

Keywords:

graphene, intense laser, ion acceleration, PIC, MD, TD-DFT

5.1 はじめに

炭素原子一つ分の薄さのグラフェンは、透明で高い導電性と熱伝導性を持ち、軽量で最も強い2次元物質である[1-3]。我々は、これらのユニークな特徴を活かし、レーザーイオン加速においてグラフェンの新たな破壊的应用を行っている。レーザー駆動イオン源は、純粋に科学的な興味から、プラズマ診断、医療産業用途まで広く研究されている[4]。最近のレーザー技術の発展により、比較的薄いターゲット(10-100 nm)を用いたレーザーの輻射圧を用いたイオン加速にアクセスできるようになった[5-7]。しかし、ターゲットが薄いほど耐久性が低く、レーザーが到達する前にベダスタルやプレパルスによって簡単に破壊されてしまうという問題があった[8]。我々は両面が自由表面の自立グラフェン, large-area suspended graphene (LSG)を開発し[9, 10], 超高強度レーザーでこの極薄膜を撃ち抜くことで高エネルギーイオン加速を実現している[11, 12]。固体飛跡検出器を用いた多段エッチングによる核種・エネルギー識別から[13], ほぼ全てのグラフェン起源のカーボンが加速されていることがわかり、広く用いられるイオン加速手法である target normal sheath acceleration (TNSA) が表面の不純物のみを加速するのに対し、非常に効率の良い加速が起こっている[11, 12]。また、比較的低強度かつピコ秒パルスの高強度レーザーと最適厚みのLSGを用いることで、静電進行波によるサーフィン加速によって100 MeVを超えるプロトンのテールが生成されることがわかっている。さらに、最近の実験か

ら、高エネルギーかつエネルギー広がりの小さな準単色のプロトン・カーボン加速や、炭素核破碎を示唆する結果が得られている。

本章では、グラフェンを用いたレーザー実験の中で、他の物質では考えられない特異な結果を紹介する。5.2節では、プレパルス等のレーザーのノイズ成分を除去するプラズマミラーを用いずに、国内最高強度のJ-KAREN-Pレーザーを、これまでで最も薄い2層のLSGターゲットに直接照射し、プロトン加速を実現した例を紹介する。レーザーイオン加速分野で標準的に使われる particle-in-cell (PIC) シミュレーションでは、グラフェンの構造は考慮しておらず、さらにプレパルス等のノイズ成分も考慮しないため、一般に実験結果より高いイオンエネルギーを示す[11]。PICシミュレーションを用いたレーザーイオン加速の研究では、非常に高いエネルギーのイオンが示される一方で、実験結果が振るわないということが長らく続いてきた。5.3節では、グラフェンとプレパルスの相互作用に古典的な分子動力学法(MD)を用い、PICの初期条件として用いる複合シミュレーションについて紹介する[14, 15]。ここでは、グラフェンの結合を考慮するが、レーザーからグラフェンへのエネルギー吸収については、低エネルギーの白色光に対してよく知られている値を用い[16], レーザーの伝搬方向のモーメントムとして与える。5.4節では、手で与えていた光とグラフェンの相互作用を正しく扱うことができる、時間依存する密度汎関数法を用いたシミュレーションコードSALMONを用いてプレパルスとグラ

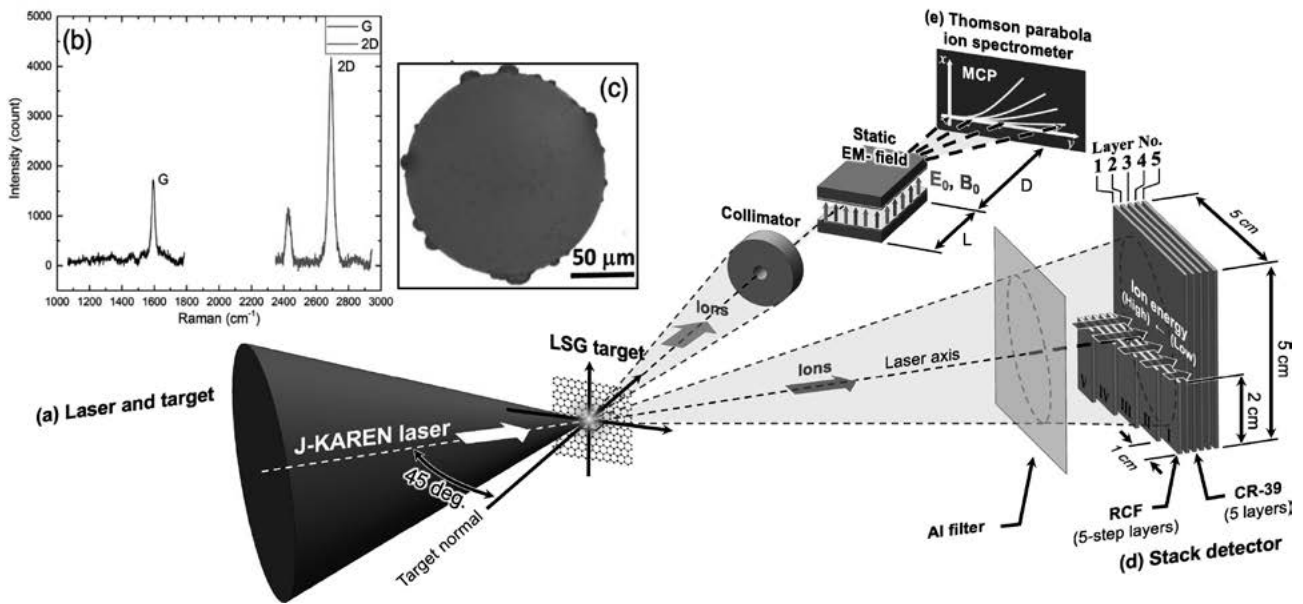


図1 実験概念図。(a)J-KAREN-P レーザーをプラズマミラーを用いずにLSGに照射し、高エネルギーイオンを生成する。典型的なLSGの(b)ラマンスペクトルと(c)顕微鏡写真。加速されたイオンは、(d)ラジオクロミックフィルム(RCF)と固体核飛跡検出器(CR-39)のスタック、および(e)トムソンパラボラで計測する(論文[11]より引用)。

フェン中の電子の相互作用を第一原理的に解き、これを古典MD、さらにPICに繋げる多スケール計算の試みについて紹介する。最後に5.5節では、まとめと展望を述べる。

5.2 グラフェンを用いたレーザーイオン加速

グラフェンのプレパルスに対する耐性を示すために、最も強いレーザーを用い、プラズマミラーを用いずに、最も薄いターゲットを照射する。実験はQST関西研のJ-KAREN-Pレーザーを用いて行われた。図1に実験の概略図を示す[11]。J-KAREN-Pレーザーは、F/1.3軸ずらし放物面鏡を用いて、パルスエネルギー ~ 20 J、集光スポット $\sim 2 \mu\text{m}$ 、直線偏光、パルス幅40 fsで、ターゲットノーマル方向から45度の方向からLSGに集光される[図1(a)-(c)]。集光強度は、オンターゲットでスポットに含まれるエネルギーを考慮し、 $\sim 5 \times 10^{21} \text{ Wcm}^{-2}$ におよび、国内最高強度、世界でも屈指の超高強度レーザーである。イオン計測は、ラジオクロミックフィルム(RCF)と固体飛跡検出器(CR-39)で構成されるスタックイオン検出器[図1(d)]とトムソンパラボラ[図1(e)]を用いる。

ターゲットは2層のLSG、原子間力顕微鏡での実測で $\sim 2 \text{ nm}$ の厚さであり[9]、これまでレーザーイオン加速に用いられた極薄膜ターゲットの中で最も薄いターゲットである。ここで強調しておきたいのは、例えば論文[8]で引用されている薄膜ターゲット($< 1 \mu\text{m}$)を用いたレーザーイオン加速実験では、ほぼ全ての実験でプラズマミラーが用いられている。プラズマミラーは、反射防止膜付きの透明な基板を用いることで、プレパルス等の低強度の光を透過させ、基板がプラズマ化する程度の強度の光を反射させ高コントラストを実現する手法で、本章で紹介する実験の後にJ-KAREN-Pにも導入されている[17]。次に示す実験結果は、中でもプレパルスとメインパルスの強度比で定義されるコントラストが悪かった時の結果で、グラフェンの様

な極薄膜ターゲットにとっては、致命的な条件である。それでもMeV級のプロトン加速を実現しているということで、グラフェンの優れたプレパルスに対する耐性を示している。

図2(a)は、低コントラスト(高コントラスト)実験のコントラスト測定を実線(破線)で示している。高コントラストのデータは論文[18]と同等である。参考のため、レーザーによるfield ionizationを仮定した炭素の第一イオン化閾値も示している[19]。図2(b)に、それぞれの電荷状態のfield ionizationを仮定イオン化閾値を示す。

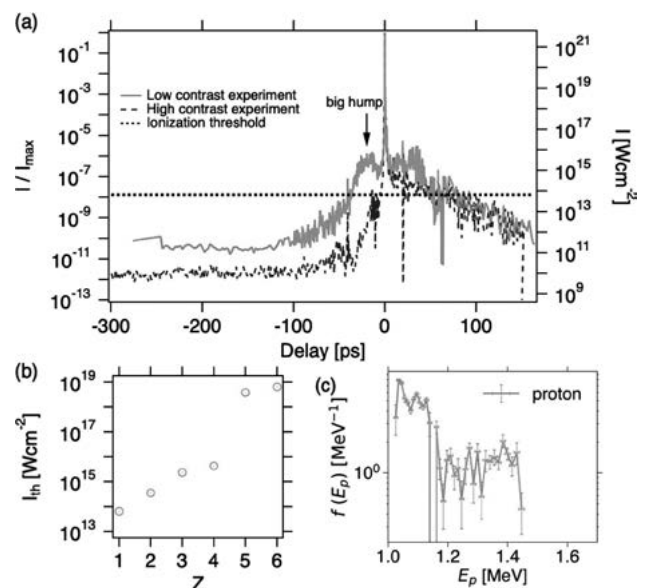


図2 (a)低コントラスト実験と高コントラスト実験のコントラスト測定。左右の軸はそれぞれ最大強度を $I_{\text{max}} = 5 \times 10^{21} \text{ Wcm}^{-2}$ を用いて規格化した強度と、最大強度が I_{max} の場合の強度を示す。点線は、炭素の第一イオン化閾値を示す。(b)各電荷状態における炭素のイオン化閾値。(c)2層LSGを用いたTPSから得られたプロトンのエネルギー分布関数(論文[11]より引用)。

炭素のイオン化ポテンシャルは、NIST Atomic Spectra Databaseから引用しており[20]、イオン化ポテンシャルはfield ionizationを仮定してレーザー強度に変換している[19]。ここでは、グラフェンの構造は考えておらず、簡単のために炭素原子のイオン化を考えている。図2(a)が示すように、レーザーのメインピークの数十ps前に大きなこぶ状の構造が見られ、炭素のイオン化閾値を超えている。図2(c)は、低コントラストレーザー条件で、厚さ2 nmに対応する2層LSGを用いたショットのトムソンパラボラから得られたプロトンのエネルギー分布関数を示している。上述したように、極薄膜ターゲット領域では、プレパルスとペデスタルが実用上の大きな問題であり、例えば近年の実験[21-25]では、いずれもシングルまたはダブルプラズマミラーを利用して高エネルギーイオン加速を実現している。図2(a)のような大きなプレパルスが存在する場合も、グラフェンを用いることでプラズマミラーなしでMeV級の陽子を発生させることができる。厚さ2 nmのターゲットは、レーザーイオン加速を実現したターゲットとしては最も薄く、これほど薄いターゲットを通常の3次元物質で作成することは難しい。

ここで紹介した結果は、J-KAREN-Pレーザーにプラズマミラーを導入する前の結果であり、ここでは示さないが最近のプラズマミラーを用いた実験では、特にこの原子厚みの極薄膜領域でイオンエネルギーの著しい増大が見られている。先に述べたように、一般にプレパルス等のノイズ成分は、現実的な高強度レーザー実験において不可避の問題であるが、プラズマミラーを用いプレパルスはある程度制御した実験において、理想的なPICシミュレーションの結果よりも高いイオンエネルギーが得られている。イオンエネルギーを下げることは、ターゲットがレーザーのメインのピーク強度の前に破壊されたことを仮定すれば、容易に実験結果に合わせることができるが、理想的なPICシミュレーションよりイオンエネルギーを上げることは容易ではない。次節以降で、このレーザーとプレパルスの相互作用を正しく扱うための試みを紹介する。

5.3 分子動力学計算と PIC を用いたレーザーイオン加速の数値解析

古典MDとPICを組み合わせることで、高強度レーザーに付随するプレパルス等のノイズ成分によって、理想的なPICシミュレーションの初期状態がどのように変更されるかについて議論する。

これまで述べたように、高強度なメインパルスがターゲットに照射されるまでに、通常は先行する低強度なプレパルス等によりターゲットは加熱され膨張し、その密度は低下すると考えられる。そのような状況は基本的には後に生成されるイオンのエネルギーの低下を招くと考えられるが、これを首尾一貫して再現できる単一のシミュレーションは、その時間的・空間的スケールのレンジが広く、現実的には実行が難しい。そこで図3のように、プレパルスの影響は古典MDで、その後のメインパルスによる加速はPICで評価するという2段階の解析を試みた[14]。た

だし、 μm スケールとなるスポットサイズをMDのシミュレーション領域に入れることは非常に多くの計算資源を必要とするため、空間スケールを落としてMD計算を行った。同様に、プレパルスはnsオーダーに渡るため、計算負荷低減のためにMD計算では時間スケールも落としている[14]。またPICについては、2次元計算としている。

このような2段階アプローチによるハイブリッド計算の妥当性を調べるために、以前にPIC計算によって比較されているJ-KAREN-Pを用いた実験[11]の再現を試みた。古典MD計算にはLAMMPS[26]を用いており、電磁場との相互作用は導入されていないため、ここではレーザーがグラフェンに吸収された際にその光圧により原子に運動量が与えられると仮定し、それに相当する外力を与えた。ただし、吸収率については1層当たり2.3%というグラフェンの代表的な値を用いた。

図4は例としてグラフェン8層で構成されるターゲットの時間変化を示しており、強度の高い中心部分で変位が大きくなり、また密度も低下していることがわかる。MD計算では実験よりも小さなスポットで計算しているが、PIC

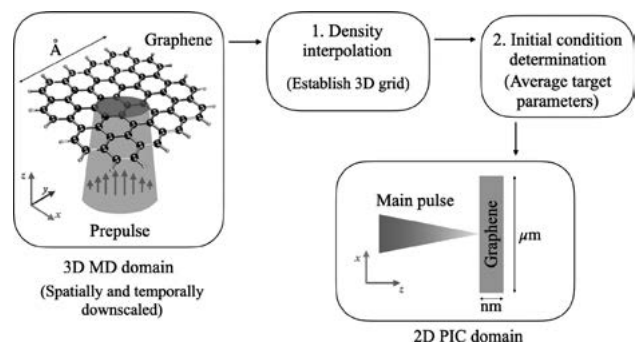


図3 MDとPICのハイブリッド計算の概要。空間的・時間的にスケールダウンした3次元MD計算によってプレパルスによるターゲットの変化を推算し、その結果から2次元PIC計算の初期状態を決定する。

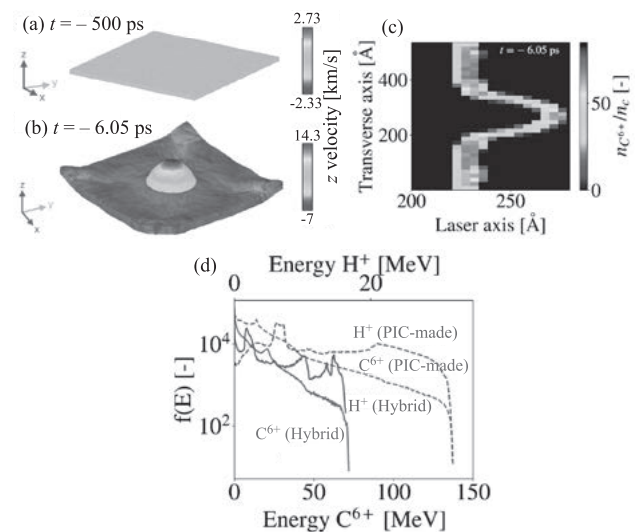


図4 MD計算によるターゲットの変化とそれを初期条件としたPIC計算によるイオンエネルギー。(a)MD計算の初期状態と(b)終了時のターゲットの変位、(c)MD計算終了時の密度と(d)それを初期条件としたPIC計算から得られたイオンエネルギー。

計算では実験スケールに合わせるため、図4(c)の中心部分だけを切り出し、その密度に従ってPIC計算の初期条件を用意した。

PIC計算はEPOCH[27]を用いて行い、実験との比較を行うために、実験中に必ず混入する水素を一定の割合で添加した。比較のためにMDの結果を用いない、すなわちプレパルスの影響を受けていない初期密度のままのターゲットとの比較を行ったところ、図4(d)のようにプレパルスの影響によって生成されるイオンのエネルギーが低下する結果が得られ、その値は実験で観測された値と近いものになった[14]。この条件では、以前にPICによる解析で初期密度の低下を仮定した場合に実験で得られるイオンのエネルギーを再現できている[11]ことから、MDとPICのハイブリッド計算で得られた結果はそれと矛盾しないことはもちろんであるが、経験的なパラメータなしに実験に近い値が得られたことで、ハイブリッド計算の有用性が示された。

このようなシミュレーションによりプレパルスの影響を調査すると、PIC計算を始めるときの密度やターゲット厚さによって加速機構が変化することがわかる。高エネルギーイオンの生成には radiation pressure acceleration (RPA) が支配的であることが望ましいが、実際にはTNSA とのハイブリッド加速になっており、条件によって両者の優位性が変化することが示唆されている[15]。そこで、高エネルギーイオンを生成するための最適なターゲット条件を、TNSAとRPAの部分寄与に基づくハイブリッド加速理論により明らかにした[15]。この理論は、TNSAとRPAの速度をスケールリングする2つの係数を用いて確立され、RPA支配的なハイブリッド加速によってGeVエネルギーカーボンが予測されている。スケールリング係数に制限を課すことで、GeVエネルギーカーボンを生成するのに最適なRPA優位加速領域を含む3つの加速領域が得られる[15]。このRPAが支配的な領域は、これまでに報告されているよりも狭く、この領域は物質密度が高くなるにつれてさらに狭くなる。

ダブルプラズマミラーを用いた高コントラストのプレパルスを上述のMD法で計算し、高コントラストのプレパルスの結果としてメインパルスがターゲットに到達する直前まで高密度で薄い固体ターゲットが存在する場合、それを2次元粒子シミュレーションの初期条件として用いた多スケール計算を行い、高効率のレーザーイオン加速が起こることが示された[15]。一般に極薄のターゲットはプレパルスによって破壊されるが、薄膜としてはダイヤモンドより強靱であるグラフェンと、高コントラストレーザーを用いることで、プレパルスを考慮しないPICよりも高いイオンエネルギーが実現可能である。ターゲット密度はレーザー照射条件にも依存するため、このようなシミュレーションによって高エネルギーイオン生成のメカニズムが明らかになるだけでなく、最適条件の探索が可能となることが期待される。しかし現在のアプローチでは、MD計算においてグラフェンのレーザー吸収を手で与えており、現実には本質的である光と電子の相互作用が省かれているため、より信頼性の高いシミュレーションにはプラズマにな

る前のレーザー吸収過程を適切に扱う手法が求められる。

5.4 レーザーイオン加速の初期段階における電子・分子動力学計算を用いたターゲットの構造変化過程

前節の古典MDにおいてプレパルスのグラフェンに対する影響は、炭素原子に直接力を加えることで評価されていた。しかし物質に入射した光は物質内の電子と相互作用し、続いて電子-原子核間相互作用によってレーザーのエネルギーや運動量の輸送が行われる。そこで更なる微視的なスケールの効果を検証している。

光と物質の相互作用で起こる電子ダイナミクスを調査するために、第一原理計算の手法を用いてグラフェンにおける光と電子の相互作用を調査した。この計算はオープンソースソフトウェアである時間密度汎関数理論 (Time Dependent Density Functional Theory: TDDFT) パッケージ Scalable Ab initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience (SALMON) を用いている[28]。SALMONは、第一原理のTDDFTに基づき、分子、ナノ構造、結晶性固体の電子ダイナミクスと光学特性をシミュレーションするためのソフトウェアである。このソフトウェアの中核をなすのは、外部電場によって分子や固体に誘起される電子ダイナミクスを、時間依存Kohn-Sham方程式を解きながら実時間実空間計算することである。TDDFTとは、電子のダイナミクスを波動関数ではなく一電子軌道の時間発展により記述する枠組みであり、多電子の状態を一電子方程式に簡略化することで計算を高速化しながら一定の精度が得られるため、分子や固体とレーザーパルスの相互作用で起こる超高速現象に用いられている手法である。周期境界条件と原子核を固定する断熱近似を課した上で、TDDFTと電磁波の波動方程式をカップリングした計算を行った。図5は、プレパルスの強度と同程度の 10^{10} Wcm^{-2} から 10^{17} Wcm^{-2} までのパルスをグラフェン1層に照射し、そのときの吸収率と反射率を示している。 10^{14} Wcm^{-2} までは吸収率が下がり、 10^{15} Wcm^{-2} からは反射率が上昇する。これらはそれぞれ励起する電子の減少による可飽和吸収とイオン化によるプラズマ反射によって引き起こされたと考えられる。

第一原理計算で得られた結果を利用しながら、さらに古典MDを用いて電子と原子核の相互作用を調査するために、電子温度を考慮した2温度モデル分子動力学計算 (TTm-MD) を試みている。これは古典MDを行う領域に電子温度のグリッドを導入し、電子と原子の熱交換を計算する手法である。電子温度 T_e は以下の熱伝導方程式に従う。

$$C_e \rho_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_e \nabla T_e) - g_p (T_e - T_a) + S(x, t) \quad (1)$$

ここで T_a と C_e 、 ρ_e 、 κ_e 、 g_p はそれぞれ格子温度、電子比熱と電子密度、電子熱伝導率、電子-フォノン結合係数であり、 $S(x, t)$ はレーザーによる温度上昇を表す関数である。式(1)の右辺はそれぞれ電子間の熱伝達項と電子-原

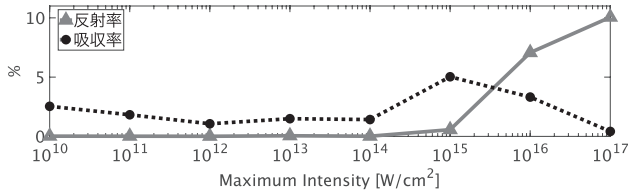


図5 グラフェン1層に対する吸収率・反射率の光強度依存性.

子の相互作用項, レーザーのソース項となっている. 原子には以下の電子温度に依存した力が加えられる.

$$\vec{F}_{\text{Langevin}} = -\gamma_p \vec{v} + \delta \sqrt{\frac{24k_B \gamma_p T_e}{dt}} \frac{\vec{v}}{v} \quad (2)$$

ここで γ_p は電子-原子核間相互作用による摩擦係数, $\vec{v}$ は原子核速度, δ は乱数, k_B はボルツマン定数, dt は時間刻み幅である. 式(2)の右辺は電子摩擦とランダム力による項から構成されている. 第一原理計算とTTm-MDの結合は, 得られた吸収率と反射率を式(1)のレーザーのソース項を見積もる際に用いることによって行う.

なお, TTm-MDはレーザーのエネルギーのみを扱っており運動量についての評価は行わない. しかしながら, レーザーイオン加速に用いられるような高強度レーザーのプレパルスの強度では, 電子がレーザー方向に大きな運動量を持つと考えられるため, 今後適切な評価方法を構築する必要がある.

5.5 まとめ

グラフェンは最も薄く強靱で透明な2次元物質であり, 両面が自由表面の大面积グラフェンターゲット, large-area suspended graphene (LSG)を開発し[9], レーザーイオン加速のターゲットとして用いることで, これまででは考えられなかった様々な実験結果が得られている[11, 12]. 本章では, その一例として, プラズマミラーを用いずに超高強度レーザーを2層(2 nm厚)のLSGに照射し高エネルギーのイオン加速を実現した実験結果を紹介した. 一般に高強度レーザーに付随するノイズ成分であるプレパルス等は, レーザーがピーク強度に到達する前にターゲットを破壊し, 極薄膜でのイオン加速は難しく, プレパルスを考慮しないPICシミュレーションでは, 結果を過大評価する傾向にあった. これまで我々は, PICの初期条件としてmolecular dynamic (MD)シミュレーションを用いてプレパルスとグラフェンの相互作用を計算しターゲットのプレパルスによる破壊を仮定せずに実験結果を再現した[14]. また, 高コントラスト環境下で, プレパルスが存在することにより, ターゲットがさらに高密度で薄く圧縮され, その状態がメインパルスのピークが到達するまで維持される様な条件下では, プレパルスを考慮しないPICシミュレーションより効率の良いレーザーイオン加速が起り得ることが示された[15]. 現在我々はここにtime-dependent density functional theory (TDDFT)を導入し, 電子とプレパルスの相互作用を第一原理的に解き, その結果をさらにMDとPICに連結させる多スケール計算を開発中である.

謝辞

本章の内容は, 自然科学研究機構の研究ネットワーク型加速事業「複合大域シミュレーション研究拠点の形成」(1422301)の支援を受けて行った「光と物質・プラズマの相互作用の連結シミュレーションに関する研究会」に基づいています. 同研究会を主催した核融合科学研究所の境健太郎氏に感謝します. また, 内容の一部は, 筆者らの論文[11, 14, 15]からの引用になります.

参考文献

- [1] C. Lee *et al.*, Science **321**, 385 (2008).
- [2] J.-H. Lee *et al.*, Science **346** (6213), 1092 (2014).
- [3] A.A. Balandin *et al.*, Nano Letters **8** (3), 902 (2008), PMID: 18284217.
- [4] A. Macchi *et al.*, Rev. Mod. Phys. **85**, 751 (2013).
- [5] T. Esirkepov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92** (17), 175003 (2004).
- [6] A.P.L. Robinson *et al.*, New J. Phys. **10** (1), 013021 (2008).
- [7] A. Macchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 085003 (2009).
- [8] G.M. Petrov *et al.*, J. Appl. Phys. **119** (5), 053302 (2016).
- [9] N. Khasanah *et al.*, High Power Laser Sci. Eng. **5**, e18 (2017).
- [10] Y.-T. Liao *et al.*, Nanoscale **14**, 42 (2022).
- [11] Y. Kuramitsu *et al.*, Sci. Rep. **12** (1), 2346 (2022).
- [12] T. Minami *et al.*, High Energy Density Physics **55**, 101195 (2025).
- [13] T. Hihara *et al.*, Sci. Rep. **11** (1), 16283 (2021).
- [14] H.S. Kumar *et al.*, High Energy Density Physics **53**, 101148 (2024).
- [15] H.S. Kumar *et al.*, Sci. Rep. **14** (1), 22531 (2024).
- [16] R.R. Nair *et al.*, Science **320** (5881), 1308 (2008).
- [17] A. Kon *et al.*, High Power Laser Sci. Eng. **10**, e25 (2022).
- [18] H. Kiriya *et al.*, Opt. Lett. **45** (5), 1100 (2020).
- [19] B.M. Penetrante *et al.*, Phys. Rev. A **43** (6), 3100 (1991).
- [20] A. Kramida *et al.*, Nist atomic spectra database (ver.5.6.1).
- [21] A. Henig *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103** (24), 245003 (2009).
- [22] S. Kar *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109** (18), 185006 (2012).
- [23] S. Steinke *et al.*, Phys. Rev. ST Accel. Beams **16**, 011303 (2013).
- [24] I.J. Kim *et al.*, Phys. Plasmas **23** (7), 070701 (2016).
- [25] C. Scullion *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119** (5), 054801 (2017).
- [26] A.P. Thompson *et al.*, Comput. Phys. Commun. **271**, 108171 (2022).
- [27] T.D. Arber *et al.*, Plasma Phys. Control. Fusion **57** (11), 113001 (2015).
- [28] M. Noda *et al.*, Comput. Phys. Commun. **235**, 356 (2019).

小特集執筆者紹介

かとう だいじ
加藤 太治

核融合科学研究所 研究部 プラズマ量子プロセスユニット。主な研究分野：プラズマ中の原子分子過程、核融合炉材料データの第一原理計算・モデリング最近の憩いは二匹の愛犬との散歩、家族との国内旅行です。

のぐち ゆうき
野口 湧喜

九州大学大学院総合理工学府 プラズマ・量子理工学メジャー 原子・分子・光科学研究室所属。博士課程二年。核融合炉材料中の欠陥-水素相互作用理解にむけた第一原理計算と機械学習応用に取り組んでいます。古今東西、ジャンルを問わず映画を観ます。夢はIMAXの70mmフィルム上映を観ること。

おぎ つただし
萩 津 格

米国ローレンスリバモア国立研究所 研究員 密度汎函数計算方法を用いた水素生成技術の基礎研究、量子非平衡系の理論開発や量子力学的時間発展シミュレーションを実行するコンピューターソフトウェアの開発など。私生活においては健康オタクの妻とインフレの激しいカリフォルニアにおいてボトム価格のお買い得情報を研究しグルメ人生を邁進、リバモア周辺のワイナリーを研究中。

むら やま だいすけ
村山 大輔

大阪大学工学研究科 博士後期課程3年。研究分野は、量子力学精度の分子動力学法を用いた第一原理分子動力学計算による物性研究。水やメタンといった主に水惑星系に関わる物質を対象にしています。夏には大学時代に知り合った友人と日本の離島でシュノーケリング、冬は温泉巡りを楽しんでいます。

おお むら さとし
大村 訓史

愛媛大学先端研究院 数理情報部門 准教授。主な研究分野は、量子力学精度の分子動力学法を用いた構造不規則系の物性研究。物理や化学の分野に加えて、これまで分子動力学法の適用例が少なかった土木などの分野にも研究領域を広げている。高校時代は水球部で身体を鍛えていたが、今は見る影もない。

たけ とし か い
竹 歳 加 偉

大阪大学工学研究科博士前期課程。主な研究分野はレーザー衝撃圧縮で、対象の物質は主に水素化合物。阪大レーザー研の激光XII号と理研のSACLAには大変お世話になっています。学部3年まで自転車旅行が趣味でしたが日本縦断を機に辞め、山歩きに移行しました。博士卒業までに百名山を制覇する目標を掲げていますが、ストレートで卒業できるなら間に合わなさそうです。

お ぎ さ き のり まさ
尾崎 典雅

大阪大学大学院工学研究科准教授。2002年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了 博士(工学)。仏エコールポリテクニック研究員、日本学術振興会海外特別研究員などを経て再び大阪へ戻る。専門は高エネルギー密度科学、高圧物質科学、レーザー科学。Warm Dense Matter国際ワークショップ運営委員、理化学研究所客員研究員、日本物理学会、高圧力学会、プラズマ・核融合学会、レーザー学会など会員。

くら みつ やす ひろ
蔵 満 康 浩

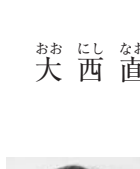
大阪大学大学院工学研究科・電気電子情報通信工学専攻・教授。大型のパワーレーザーを使った宇宙プラズマの研究や、高強度レーザーを用いた相対論的なイオン加速実験をやりつつ、最近ではプラズマ中の宇宙線加速と核破砕を統一的に理解できないか思案している。写真はアルプスで開催された会議でのオフショット。

みなみ たく み
南 卓海

大阪大学大学院工学研究科、単位取得退学のうち、大阪大学大学院情報科学研究科、特任研究員。主な研究分野 レーザーイオン加速、極端現象予測。工学研究科でグラフェン標的を用いたレーザーイオン加速実験を行ってきました。情報科学研究科に移動してからは、新しい視点からプラズマの挙動を新たに説明することに意欲を燃やしています。最近水泳を始めました。50mを1分で泳ぐことを目標にしています。

かわ い りょう た ろう
河合 涼 太郎

東北大学大学院 工学研究科 航空宇宙工学専攻 博士課程1年。主な研究分野はレーザーイオン加速であり、プリパルスの影響を第一原理計算と古典分子動力学計算を用いて行なっている。学部生の頃から純文学小説にはまって読んでおり、1年くらい前からずっと自分でも書いてみたいと思っている。

おお に し なお ふみ
大西 直文や ば な かず ひろ
矢花 一浩

筑波大学名誉教授・計算科学研究センター研究員。1987年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了。理学博士。計算科学の方法を用いた光と物質の相互作用に関する研究に従事。2025年3月で定年退職。現在は平の研究員(非常勤)として、コード書きとスパコンを用いた計算三昧を楽しんでいます。