

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 - 水素クラスター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ー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 (ポイド) 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

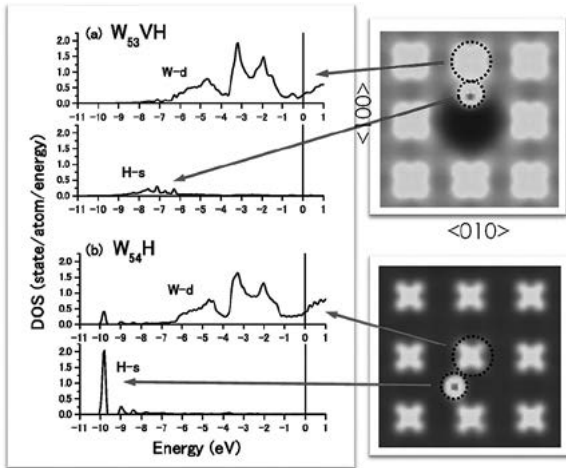


図1 単空孔内八面体サイト(a)と格子間四面体サイト(b)に配置された水素原子の1s状態、水素原子と隣接するタングステン原子の5d状態の状態密度分布(左図)と電子密度分布(右図). DOSの横軸目盛はフェルミ準位を基準としている.

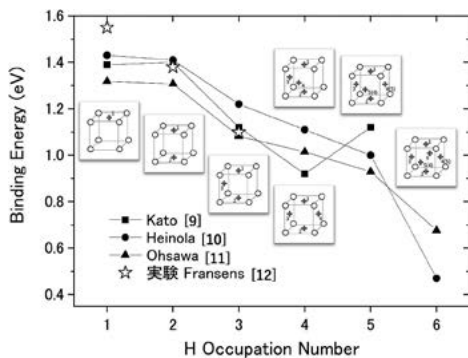


図2 単空孔内の水素原子の結合エネルギー. Kato[9]のDFT計算の結果は、単空孔内の4個の水素原子が同一面上に配置された場合で、他のDFT計算[10, 11]は四面体配位の場合. ☆は¹¹¹Inのガンマ線摂動角相関法を用いた実験結果[12].

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

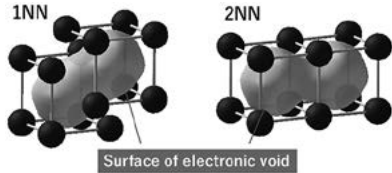


図3 bcc金属の第一近接(1NN), 第二近接(2NN) 配位の二重空孔. 空孔内部に電子密度分布のボイド表面を表している.

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

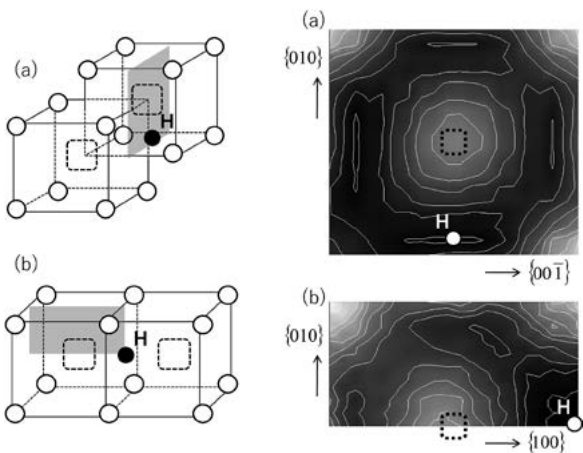


図4 (a)1NN, (b)2NN 配位の二重空孔にトラップされた水素原子の最安定位置とポテンシャルエネルギー[21]. 点線は原子空孔の位置を表す.

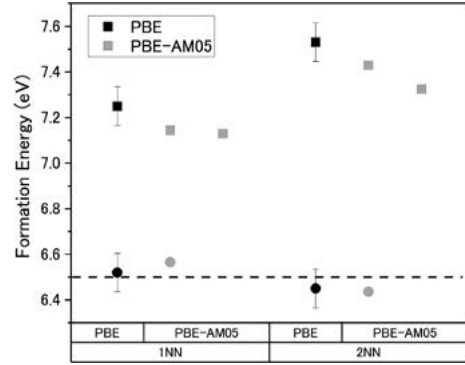


図5 タングステン二重空孔の形成エネルギーの比較. ■はDFT計算による二重空孔の形成エネルギー. 黒色は交換相関エネルギーPBE[5]を用いて表面エネルギー補正を加えた結果[21](エラーバーはボイド表面積の誤差に起因する不定性), 灰色は交換相関エネルギーPBE-AM05[23]を用いた結果(Muzykら[24]のPBE-AM05を用いた結果も右隣に示す). ●は二重空孔内に水素原子が1個トラップされている場合の形成エネルギー(表面エネルギー補正を含む)[21]. 点線は, 二重空孔濃度の電界イオン顕微観察(FIM)[25]の結果から得られた形成エネルギー.

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, 我々が用いているバイズ線形回帰[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 $p(\mathbf{y}|\mathbf{Y}) = \mathcal{N}(\mathbf{w}|\phi\bar{\mathbf{w}}, \sigma_\phi^2 \mathbf{I} + \phi^T \Sigma \phi)$ が得られる. ここで, \mathbf{I} は単位行列, σ_ϕ^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

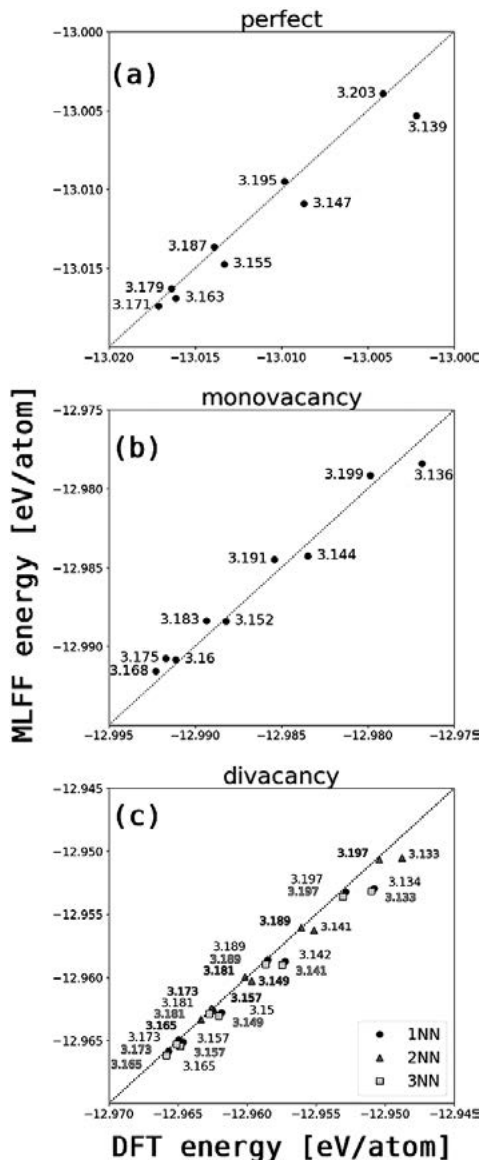


図 6 (a)完全結晶, (b)単空孔, (c)二重空孔の第一近接 (1NN), 第二近接 (2NN), 第三近接 (3NN) 配位におけるタングステン bcc 結晶構造の 1 原子あたりの平均エネルギー. 図中の値はそれぞれの構造における格子定数 (Å).

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くことになる. 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 万倍程度の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からご協力・ご助言をいただいている, 佐藤絃一氏 (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).

- [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. ビンヨップ：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>