

第7章 分子・マイクロ熱工学

7.1 分子レベルからの熱流体

熱工学の分野においては、相界面での現象、核生成などの相変化過程、燃焼や化学反応を含む熱流動、固体表面反応、薄膜やカーボンナノチューブなどのナノスケール材料などの熱問題と関連して分子・マイクロスケールでの検討が重要となってきた。とくに、古典分子動力学法の導入は比較的容易であり、分子レベルでの検討が不可避と思われる熱工学現象に多くの適用が試みられている。一方、分子スケールの現象を伴う熱工学関連の問題において、例えば、レーザー励起加熱のように光との相互作用がある系、化学反応を含む系、自由電子が寄与する金属の熱伝導、金属表面と分子との干渉、分子振動励起の量子化などの問題は古典分子動力学法による取り扱いが困難となる。そこで、場合によっては電子状態あるいは振動状態については量子的に解く量子分子動力学法を用いる必要がある。本節では、熱流体の問題と関連する量子力学の基礎方程式に基づき、第一原理分子動力学法（量子分子動力学法）や古典分子動力学法の適用範囲について整理し、マクロな力学へのアプローチの概要を示す。

7.1.1 量子力学

熱工学分野で問題となる現象のほとんどに関しては、原子核や電子の運動は下記の時間に依存した Schrödinger 方程式で記述できる⁽¹⁾。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (7.1)$$

ここで、 H は、ハミルトン演算子 (Hamiltonian) で、電子 i の座標 r_i 、電荷 Z_k の原子核 k の座標を \mathbf{R}_k として、スピンは無視すると、

$$H = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{k,l} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_{k,i} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (7.2)$$

と表せる。ここで、 ψ が波動関数であり、 $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ がある時刻 t に電子 i が \mathbf{r}_i の位置にかつ原子核 k が \mathbf{R}_k の位置に存在する確率を示す。式(7.2)の右辺の第一項から順に原子核の運動エネルギー、電子の運動エネルギー、原子核同士のクーロン反発ポテンシャル、原子核と電子のクーロン引力ポテンシャル、電子同士のクーロン反発ポテンシャルを表す。さらに、例えば光照射の効果を電場の効果で近似して表せば、式(7.2)のハミルトニアンに電場の時間変動を表すポテンシャル項が加わる。

式(7.1)の時間に依存した Schrödinger 方程式を直接に解くのは容易ではないことから、熱工学の分野でこれを直接解くのは極めて限られた場合である。例として、光 (電磁波) による電子励起、緩和と振動励起 (加熱) の問題やクラスターイオンと分子との衝突過程における電荷移動などの問題は、電子に対しての時間依存密度汎関数法 (td-DFT) と原子核は古典的に扱う分子動力学法で計算することができるが、現在のところ炭素原子数を 100 個程度として 1 ps 程度の計算が限度である⁽²⁾。熱工学の分野でも、光と物質との干渉の問題に着目して、非定常の Schrödinger 方程式を解くことが試みられており、電子状態を定性的に近似して、原子集団による赤外光と可視光の吸収と熱運動への変換機構などが定性的に説明されている⁽³⁾。一方、低温の水素分子と固体面の衝突のような場合には、一定の振動励起状態に対応する特異な現象が知られており、原子核の波動性を考慮した量子分子動力学が進められている。

光の効果や原子核の波動性が無視できる場合のようにハミルトニアンが時間依存でない場合には、波動関数の時間依存部分を

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{iEt/\hbar} \quad (7.3)$$

とおくことによって、式(7.1)をよく知られた定常の Schrödinger 方程式に帰着させることができる。

$$E\psi_0 = H\psi_0 \quad (7.4)$$

さらに、多くの場合に、Born-Oppenheimer 近似 (B-O 近似) を用いて、時間とエネルギーのスケールが大幅に異なる電子の運動と原子核の運動を分離して考えることができる。この B-O 近似で原子核の位置を固定した状態での電子状態の解法としては、一電子近似での解を収束させる (Self-Consistent Field, SCF) 方法が用いられ、量子化学の分野では、Hartree-Fock 近似 (HF 近似) による分子軌道法に電子相関を含める MP2, MP4 法や CI 法を用いることで比較的小きな分子に関しては、精度の良い非経験的計算が可能となっている⁽⁴⁾。ただし、電子数が多くなり、電子相関を含めると膨大な計算時間を要するようになる。また、主に固体物理の分野で発展してきた近似方法である密度汎関数法 (DFT) 近似⁽⁵⁾を用いた計算も広く用いられている。これらの計算自体は Gaussian03 や VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) などの汎用パッケージを用いることで極めて容易に実行できるが、基底関数の決定、電子相関の取り入れ方、近似レベルの評価のためには相当の理論的な検討が必要となる。

7.1.2 マクロな力学へ

熱工学の問題に関しては、原子核の運動がより重要となる場合が多い。量子化学計算で求まる電子状態から瞬間ごとにポテンシャルを決定して原子核を動かすという発想は極めて素直であり、Car と Parrinello が電子状態の計算に密度汎関数法を用い、平面波近似の波動関数を用いてその可能性を示して以来⁽⁶⁾、Car-Parrinello 法として化学反応過程などの計算に用いられ、かつ各種の改良が加えられている。定常 Schrödinger 方程式に B-O 近似を用いた上で、原子核の運動に伴う電子状態の時間変化を求めるのは本来自己矛盾であるが、Car-Parrinello 法では、仮想的な電子質量を用いて電子密度の変化がニュートンの運動方程式に従うと仮定して解いてしまう。一般にこの Car-Parrinello 法を第一原理分子動力学法や量子分子動力学法と呼ぶ場合が多い。

電子状態の計算を大幅に簡略化して化学の分野で多用される Hückel 法あるいは拡張 Hückel 法で見積もり、分子動力学法のポテンシャルを計算する Tight Binding 法も一部でかなり利用されている。ただし、Hückel 法は波動関数の計算を一定の経験的パラメータを利用して省略するために、シリコンや炭素などの限られた原子間のみについてしかよい近似とならないのが現状である。

さらに近似を進めて原子間のポテンシャルを原子核の位置のみの関数で表してしまうのが古典分子動力学法である。原子核の運動は質点に対するニュートンの運動方程式を解くことから求まり、比較的簡単に導入が可能である。また、この方法によれば、取り扱える分子数は場合によって 10^5 オーダーとすることも可能で、相界面現象、核生成、熱伝導、固体面の濡れなどの問題に対するアプローチが進んでいる⁽⁷⁾。

古典分子動力学法からマクロな熱工学の問題への接合は、熱伝導率、粘性係数、表面張力や界面エネルギーなどの物性値の算出を通じて行う場合や界面熱抵抗、凝縮係数や臨界半径などの準物性的な量を用いて通常のマクロな保存方程式を用いられる場合が多い。さらに、必要に応じて、希薄気体であれば直接シミュレーションモンテカルロ法 (DSMC)、固体の熱伝導に関するフォノンボルツマン方程式、固体の強度であれば有限要素法などに接合することもある。

参考文献 (1) 小竹進, 分子熱流体, 丸善 (1990). (2) O. Sugino & Y. Miyamoto, Phys. Rev. B, 59, 2579 (1999). (3) 芝原・小竹, 機論 B, 63-612, 2832 (1997). (4) J. B. Foresman, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc. (1996). (5) 菅野ら, 密度汎関数法とその応用, 講談社サイエンティフィック (1997). (6) R. Car & M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55, 2471 (1985). (7) S. Maruyama, Advances in Numerical Heat Transfer, 2, 189 (2000).