

ミクロ熱工学における古典分子動力学法の限界

The Limit of the Classical Molecular Dynamics Method

Applied to Micro Thermal Engineering

正 丸山茂夫 (東大工)

Shigeo MARUYAMA, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

The limit of applications of the classical molecular dynamics method to the micro thermal engineering problems are discussed. The apparent violation of the basic assumption of the classical molecular dynamics method is made when electron and photon are incorporated as in metal, plasma, light-interaction, or the chemical reaction. Furthermore, limited spatial and temporal scales of the simulation make it difficult to compare the result with macroscopic phenomena. Usually the more accurate treatment of the former results the more sever limitation on the latter.

Key Words: Molecular Scale, Micro Thermal Engineering, Molecular Dynamics Method

1. はじめに

ミクロ熱工学の問題に分子動力学法を用いるアプローチが近年急速に発展していると同時に、しばしばその適用限界に関する考察が曖昧な場合も見受けられる。そこで、本稿では古典分子動力学法を用いた研究の限界についての考察を試みる。本来、分子動力学法は分子の量子効果が無視できる範囲内では、波動方程式の正確な解を与えることが期待できるが⁽¹⁾、実際にはどの程度妥当な近似としてポテンシャルを用いるかの問題と、取り扱える空間的・時間的制約によるマクロな現象との比較の困難さの2つの大きな問題を持つ。前者の問題の限界は比較的分かりやすい場合が多く、金属中の自由電子やプラズマなどで、電子の運動を考慮する必要があったり、レーザー光との干渉の問題で光子について取り扱う場合、また、化学反応を伴いポテンシ

ヤルが大きく変化する場合などでは、電子や光子を正しく取り扱える量子分子動力学法へと発展する必要があるのは明白である。しかしながら、基本的にファンデルワールス力であったとしても固体中とガスの状態で、そのポテンシャルが微妙に異なると考えられ、相界面でどの程度の影響があるかなどについてはあまり明らかでない。一方、空間的・時間的な制約の問題に関しては取り扱うべき現象の特性スケールが問題となり、より慎重な検討が必要であると考えられる。

以下、著者らの2つの研究例を挙げて具体的にこれらの問題を議論したい。

2. 数値実験としての分子動力学法

最初の例は、固体面上の濡れの問題を取り扱った一連の分子動力学法シミュレーションであり、固体面上での液滴の形状や動的挙動⁽²⁾、これを通じての熱伝達⁽³⁾(Fig. 1)、微小な気泡核⁽⁴⁾などの問題を検討したものである。この研究は、滴状凝縮の初期過程や沸騰の初期気泡核生成などを念頭に、マクロな理論や実験では取り扱いの困難な初期凝縮核の挙動や接触角といった現象のミクロスケールでの定性的理解を目標として、ミクロな問題に対する数値実験という立場からのアプローチである。

液体と周りの蒸気とを Lennard-Jones ポテンシャルで表し(物理的な理解のためにアルゴンと考える)、壁面はバネマス系と仮定する。さらに、壁面分子と液体分子との間のポ

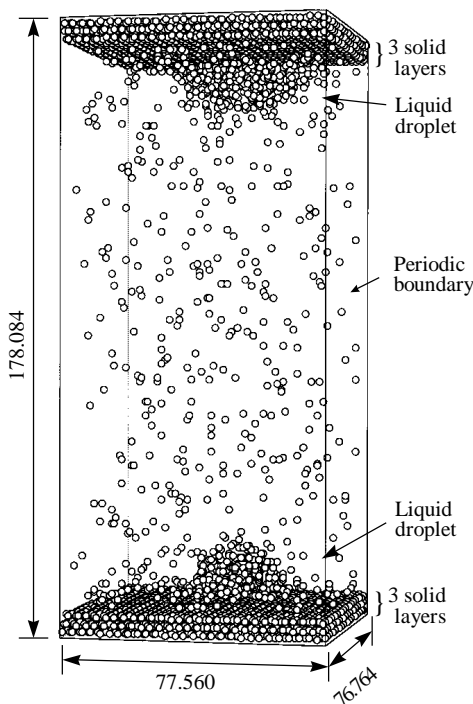


Fig. 1. A snapshot of the heat transfer between droplets on solid surfaces⁽³⁾

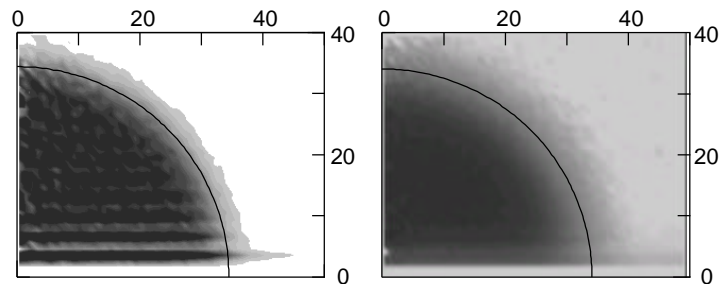


Fig. 2 Two dimensional density and potential distributions and fitted circles for the contact angle (1944 molecules in $133 \times 126 \times 145 \text{ \AA}$ box, $T = 92\text{K}$)⁽³⁾.

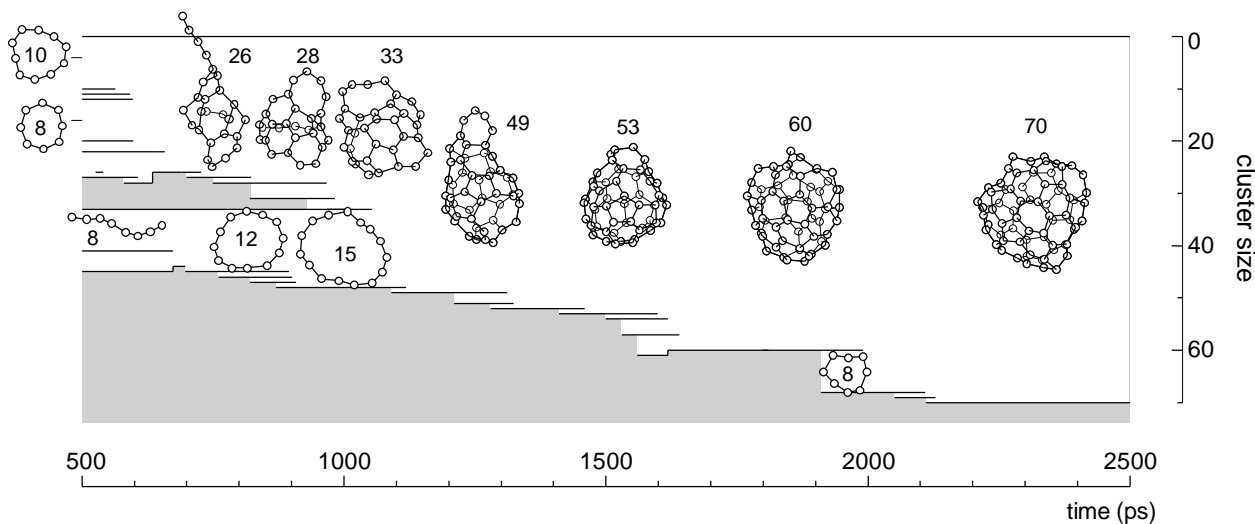


Fig. 3 Growing process of fullerene⁽⁷⁾

テンソルにも Lennard-Jones ポテンシャルを仮定している。定性的な数値実験と割り切ることによって、ポテンシャルの問題や古典分子動力学法適用の問題は考えないものの、空間的・時間的スケールの問題は生じてしまう。ミクロな現象を直接にマクロな問題と比較しようとして、例えばシミュレーションで得られた接触角(Fig. 2)をマクロな液滴や気泡の場合と比較しようとするれば、液滴や気泡の空間的な大きさが問題となるのは明らかである。ヤングの式を検証しようとする、界面エネルギーがこのようなスケールで定義できるか否かも問題となると考えられる。このような乱暴な比較はさておき、ミクロな状態に限ってもスケールの制約は問題となってくる。体積・分子数・エネルギーが一定の状態での計算では、統計力学的なアンサンブルが異なるため、広い空間内での液滴や気泡核が示す臨界径などの特色は全く異なった形で現れてしまう。温度や圧力が一定の熱浴をエレガントにシミュレートするのは相当に困難であるといえる。また、蒸発や凝縮などの非平衡過程をシミュレートしようとするとその時間的スケールの制約により極限的な高い熱流束を与えることになる。

3. 思考実験としてのシミュレーション

もう一つの例として、 C_{60} などのフラレン構造が生成する過程のシミュレーションを挙げる⁽⁵⁻⁷⁾。炭素棒のアーク放電等によって一旦蒸発した炭素原子が自立的にフラレン構造を作る現象は、マクロな加熱・冷却の条件のもとで、個々の炭素原子の挙動が問題となる極めて興味深いものであるが、この場合はさらに化学反応が介入し、古典分子動力学法を適用するには多くの困難を内包する。炭素原子に対して用いた Tersoff 型の経験的多体ポテンシャルは、実に巧妙ではあるものの Fig. 3 に示した計算結果のようにクラスター構造の成長とともに変化する炭素原子の結合状態を電子の影響まで表現することはとうてい望めない。さらに、実際のクラスター成長に要する時間は少なくとも数十 μs と考えられるが、現在のところ分子動力学法でこれほどの時間を計算するのは現実的でなく、この場合には密度を圧縮し、その分冷却を急激に行うという方法を用いている。このために各中間体は十分なアニールをされないままに次の衝突・反応へと駒を進めることになる。アニールの効果

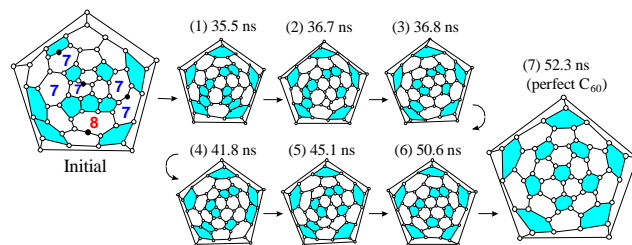


Fig. 4 Annealing to the perfect C_{60} ⁽⁷⁾

について最終段階のみ考察したのが Fig. 4 であり、計算で現れた炭素原子 60 個のほぼケージ型のクラスターを非常に長時間に渡って一定温度に保った結果、完全なサッカーボール型の C_{60} が自立的に生成された。それにしても、実際にはクラスター成長過程のどの時点でアニーリングが最も重要であるか、本来の成長プロセスをどう考えるかの定性的なことにに関してさえ、シミュレーションのみから結論することは困難である。

4. おわりに

古典分子動力学法の第一の問題を解決する方法として、電子や光との相互作用を取り扱うべく量子分子動力学法の研究が進みつつあるが、皮肉なことにその計算負荷のために恐らく第二の問題である空間的・時間的な制限はますます厳しくなってしまうであろう。計算機の能力向上も焼け石に水で、当分は綱渡りのな状態での研究を進める必要があると考えられる。だからこそ、チャレンジングではあるのだが。

参考文献

- (1) 小竹, 分子熱流体, (1990), 丸善.
- (2) S. Matsumoto et al., ASME · JSME Joint Conf., (1995), 557.
- (3) 丸山ら, 第34回伝熱シンポ, 677 (1997).
- (4) 丸山ら, 第34回伝熱シンポ, 675 (1997).
- (5) S. Maruyama et al., Therm. Sci. & Engng., 3-3 (1995), 105.
- (6) 山口ら, 機論, B63-611 (1997).
- (7) 丸山ら, 機論, B63-611(1997).