

第 10 章 熱流体解析のための離散系シミュレーション

10.1 量子分子動力学法

熱流体解析においては、燃焼や化学反応を含む熱流動、固体表面反応、相界面での現象、核生成などの相変化素過程、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流動問題と関連して、従来の連続体近似に基づくマクロな取り扱いが困難となり、分子スケール・マイクロスケールでの離散系シミュレーションの必要性が高まってきている。原理的には、量子力学に基づき電子と原子核の運動を記述すれば正確な分子スケールのシミュレーションが可能であるが、現在の計算機の能力からは原理的なレベルでのシミュレーションは現実的でなく、対象とするマクロな現象との間のスケールの隔たりの大きさゆえに様々なレベルの近似とモデル化が必要となる。

量子力学に従う第一原理計算によって電子状態を解いて原子核に働く力を求めた上で動力学を考慮する量子分子動力学 (Quantum Molecular Dynamics Method) がもっとも原理的な分子シミュレーションである。また、原子核の運動は質点の運動と近似し、ポテンシャルが原子核の位置の関数として与えられる古典分子動力学法 (Classical Molecular Dynamics Method) も多くの熱流体解析に用いられる分子シミュレーションである。さらに、モデル化を進めて、希薄気体であれば 2 体衝突をモデル化した直接シミュレーションモンテカルロ法 (DSMC 法) を適用することができる。この解析では、平衡状態ではボルツマン分布に従う分子の速度分布関数の時空間発展を求めることで熱流動を解析する。一方、この概念と計算手法を連続体の解析に展開するのが、格子ボルツマン法であり、対象は完全にマクロであるが離散系シミュレーション手法としては DSMC 法と類似している。

本節では、量子力学に基づく分子シミュレーションである量子分子動力学法について概説するが、この範囲内でも様々なレベルのモデル化と近似が必要である。最終的なシミュレーションの対象が熱流体解析である場合、計算の負荷を考えると、いたずらに原理的な量子力学の計算をすることは得策でなく、古典分子動力学レベルで現象の記述が不可能な問題についてのみ量子力学的な取り扱いを行うと考えるべきである。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涉、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原理的に困難となる。そこで、必要に応じて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。

量子分子動力学法は、電子構造をどのレベルまで正確に計算するか、原子核の運動を量子力学的に取り扱うか質点として考えるかによって様々なレベルに分類される。本節では、量子力学の基礎方程式に基づき、様々なレベルの量子分子動力学法の分類について記述し、代表的な電子状態の近似計算法である分子軌道法と密度汎関数法とこれらに基づき原子核に加わる力 (Hellmann-Feynman 力) の導出と Car-Parrinello 法と呼ばれる典型的な量子分子動力学法について整理する。

10.1.1 量子力学

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<sup>(1)</sup>。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (10.1.1)$$

ここで、 $H$  は、ハミルトン演算子 (Hamiltonian) で、図 10.1.1 に示すように、電子  $i$  の座標  $r_i$ 、電荷  $Z_k e$  の原子核  $k$  の座標を  $R_k$  とし、スピンは無視すると、

$$H = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{k,l} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_{k,i} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (10.1.2)$$

と表せる。ここで、 $\psi$  が波動関数であり、 $|\psi|^2 = \psi^* \psi$  がある時刻  $t$  に電子  $i$  が  $r_i$  の位置にかつ原子核  $k$  が  $R_k$  の位置に存在する確率を表す。式(10.1.2)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(10.1.2)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を加える必要がある。

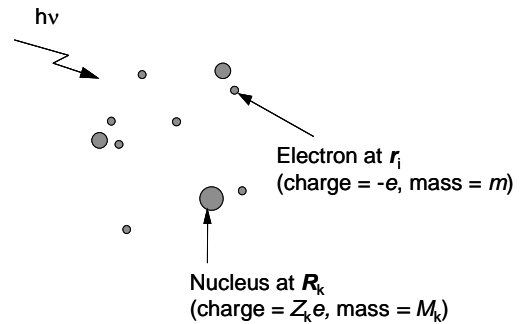


図 10.1.1 電子と原子核

式(10.1.1)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、熱流体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<sup>(2)</sup>。熱流体工学の分野でも、光と物質との干涉の問題に着目して、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<sup>(3)</sup>。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法が進められている。

光の効果や原子核の波動性が無視できて、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

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-\frac{E_0}{\hbar} t} \quad (10.1.3)$$

とおくことによって、式(10.1.1)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。

$$E\psi_0 = H\psi_0 \quad (10.1.4)$$

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さな分子に関しては、精度の良い非経験的計算が可能となっている<sup>(4,5)</sup>。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<sup>(6,7)</sup> 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。

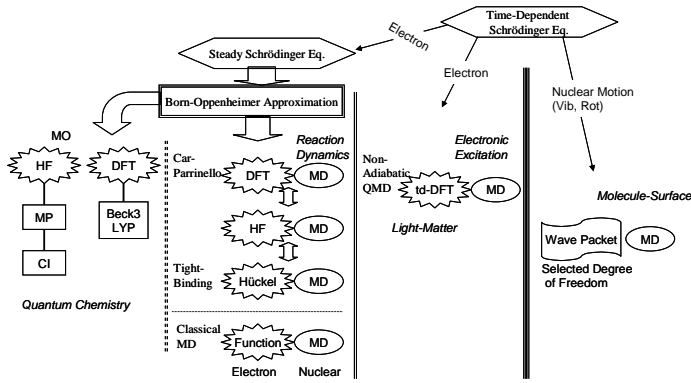


図 10.1.2 量子分子動力学法の種類

### 10.1.2 量子分子動力学法の種類

量子分子動力学法は、電子構造をどのレベルまで正確に計算するか、原子核の運動を量子力学的に取り扱うか質点として考えるかによって様々に分類される。図 10.1.2 にその分類の概要を示す。

前述のように、非定常の Schrödinger 方程式を用いる必要があるのは、低温の水素分子の振動のように原子核の運動の量子効果を考える必要がある場合と光との相互作用などのために電子の励起状態の時間依存性を考える必要がある場合である。図 10.1.2 の右端に示すように、原子核の波動性を考える場合にも、分子振動や回転の一定の自由度のみを量子的に取り扱うなどの近似を行う場合が多い。また、熱流体工学の分野で時間依存の電子励起状態を計算するのは光との相互作用がある場合のように極めて限られた場合となる<sup>(2,3)</sup>。

多くの量子分子動力学法の計算においては、原子核の運動は質点の運動方程式に従うと近似し、図 10.1.2 の左半分に示すように、式(10.1.4)の定常の Schrödinger 方程式に基づき B-O 近似を用いたうえで、様々なレベルでの電子状態の近似計算を用いる。ある原子核の配置に対して、後述の分子軌道法や密度汎関数法によって電子状態を求めると、原子核間には、原子核同士のクーロン斥力に加えて、後述の Hellmann-Feynman の定理より導かれる電子系からのポテンシャル力が決定できる。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<sup>(8)</sup>、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<sup>(5)</sup>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。

### 10.1.3 分子軌道法

#### a. 一電子近似と Hartree-Fock 方程式

B-O 近似によって原子核の位置を固定し、電子の運動のみに着目することができるが、対象とする系に含まれる多数の電子の状態を連立させて同時に求めるのは極めて困難である。そこで第一近似として、対象とする多電子系を、ある有効ポテンシャル中の相互作用のない粒子の集まりとみなして一電子の状態を求め、フェルミ統計の規則に従って下のエネルギー準位から電子を占有させていくことによって多電子系を表現する一電子近似が用いられる<sup>(5)</sup>。

一電子近似の代表として Hartree-Fock 近似(HF 近似)が挙げられる。N 電子系の場合、定常の Schrödinger 方程式(10.1.4)に関して、式(10.1.2)の第 2, 4, 5 項からなる電子系のハミルトン演算子  $H_{el}$ 、及び以下に示す行列式型多電子波動関数  $\psi_0$  を代入し、一電子波動関数に関する規格直交条件の下にエネルギーの変分を求めることによって、一電子波動関数が満たすべき HF 方程式(10.1.6)が導かれる。

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots \quad \ddots \quad \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (10.1.5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \varphi_i(\mathbf{r}) + \left[ \sum_j \int \frac{e^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_i(\mathbf{r}) - \left[ \sum_j \int \frac{e^2 \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (10.1.6)$$

ここで、 $\varphi_i(\mathbf{r})$  は一電子波動関数を表す。式(10.1.5)は Slater 行列式と呼ばれ、任意の行列要素の交換に対し符号が反転することによって、フェルミ粒子である電子が満たすべき、一つの軌道に一つの電子しか入ることができないという Pauli の排他則を表現している。式(10.1.6)の左辺の第一項から順に一電子の運動エネルギー、一電子と原子核とのクーロン引力ポテンシャル、一電子が他の電子(自分も含む)から受けるクーロン反発ポテンシャルであり、第四項は交換項とよばれ、完全に量子力学的な成分である。

HF 方程式(10.1.6)は、求めるべき一電子波動関数がポテンシャル部分に含まれているために、Self-Consistent Field(SCF)法とよばれる繰り返し計算で収束解を求める。具体的には適当なポテンシャルを仮定して方程式を求め、一電子波動関数を求め、得られた波動関数からポテンシャルを再計算して、計算前のポテンシャルと比較し、両者が同じになるまでこれを繰り返すことによって収束解を求める。

#### b. 電子相関

実際の電子間にはクーロン反発力が働き、互いの電子が避け合うように運動している。この効果を電子相関という。HF 法では交換項により平行スピンの電子対が空間的に離れる効果は考慮されているが、逆向きスピンをもつ電子対の相関効果は含まれていない。この相関効果を考慮する方法としては、配置間相互作用(Configuration Interaction, CI)法や Møller-Plesset (MP) の摂動展開法などが用いられる<sup>(4,5)</sup>。

CI 法は、HF 法で用いる基底状態の行列式波動関数に加え、占有軌道の一つまたは両方、さらにそれ以上を空軌道に置き換えた励起状態の行列式波動関数からなる行列式の線形結合を波動関数として採用する。これにより、異なる電子配置の状態との相互作用を考慮した基底状態が得られ、この状態のエネルギーは HF 法で得られるエネルギーより低くなる。一電子励起状態を加えたものを CIS 法、一電子、二電子励起状態を加えたものを CISD 法と呼び、加える励起状態を増やすに従ってその精度が上がるが、計算付加も大きくなるため、通常は適度なレベルで打ち切られる。

MP 法は電子相関の部分を開発展開する方法である。HF 法で得られる解を無摂動系とし、求める波動関数を無摂動系の解で展開し、HF 法のハミルトン演算子に電子相関を表現する摂動演算子を加えたものを系のハミルトン演算子とする。摂動の次数によって例えば 2 次、4 次のもをそれぞれ MP2 法、MP4 法と呼ぶ。次数を上げるに従ってその精度が上がるが計算付加も大きくなるのは CI 法と同様である。

#### 10.1.4 密度汎関数法

密度汎関数(Density Functional Theory, DFT)法は、ハミルトン演算子の期待値である全エネルギーや、その他一般に演算子の期待値で与えられる様々な物理量を、電子密度の汎関数で表す手法である<sup>(6,7)</sup>。その原型はトーマスフェルミ近似にさかのぼる<sup>(6)</sup>が、現在用いられている DFT の理論体系は、Hohenberg-Kohn の定理<sup>(9)</sup>及び、この定理にエネルギー汎関数の電子密度依存性に局所近似を仮定することで導かれる Kohn-Sham 方程式<sup>(10)</sup>に基づいている。

Hohenberg と Kohn は基底状態に縮退が無い場合、電子系に作用している外場 (ポテンシャル)  $v(\mathbf{r})$  と基底状態の波動関数  $\psi$  は電子密度  $n(\mathbf{r})$  を与えると一意に決まることを示した。さらに以下に示す汎関数  $E_v[n(\mathbf{r})]$  が正しい  $n(\mathbf{r})$  に対して最小になることを示した。

$$E_v = \int \psi^* (T + U + V) \psi d\mathbf{r} \quad (10.1.7)$$

ここで、 $T$  は運動エネルギー、 $U$  は電子間のクーロン相互作用、 $V$  は外場によるポテンシャルを表す。

これらの定理に基づく  $N$  電子系の記述はその基底状態に対する厳密な理論であり、この定理から基底状態の電子密度を満たすべき方程式が導かれる可能性が出てくる。

Kohn と Sham は、Hohenberg と Kohn の理論を、まず仮想的な相互作用しない電子系に対して適用することにより、その基底状態での電子密度を満たすべき方程式を導いた。これに、現実の電子間相互作用によって生じる交換相関エネルギーを考慮し、以下に示すような有効ポテンシャル  $V_{\text{eff}}$  を感じる一電子方程式を SCF 法で解く問題へと導いた。

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (10.1.8)$$

$$v_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n} \quad (10.1.9)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (10.1.10)$$

ここで、式(10.1.9)では、交換相関エネルギー  $E_{\text{xc}}$  の具体形が与えられていない。Kohn と Sham は、ある座標  $\mathbf{r}$  における交換相関ポテンシャルが、そこでの電子密度  $n(\mathbf{r})$  だけで局所的に決まるとする局所密度近似(Local Density Approximation, LDA)を導入することによって具体的なポテンシャルの形を提案した。

$$E_{\text{xc}} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (10.1.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n} &= \frac{d}{dn} (n \varepsilon_{\text{xc}}(n)) \\ &= \varepsilon_{\text{xc}}(n) + n \frac{d\varepsilon_{\text{xc}}}{dn} \end{aligned} \quad (10.1.12)$$

#### 10.1.5 Hellmann-Feynman の定理

上述のように、分子軌道法や密度汎関数法を用いて、B-O 近似により静止している原子核まわりの電子状態を求めることができる。この時のエネルギー固有値  $E(\{\mathbf{R}_k\})$  は、原子核の座標をパラメータとして持つことになる。すなわち、 $E(\{\mathbf{R}_k\})$  は原子核の運動に対して、ポテンシャルとして作用することになる。このように考えると、原子核  $k$  が電子系から受ける力  $\mathbf{F}_k$  は以下の形で与えられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_k &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_k} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \int \psi^* H \psi d\mathbf{r}^N \end{aligned} \quad (10.1.13)$$

ここで  $d\mathbf{r}^N$  はすべての電子に関する積分を表す。ハミルトン演算子のエルミート性と波動関数  $\psi$  の規格化条件より、式(10.1.13)は次のように整理できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_k &= -\int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_k} \psi d\mathbf{r}^N \\ &= -\int \psi^* \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_k} \psi d\mathbf{r}^N \end{aligned} \quad (10.1.14)$$

ここで、 $V$  はハミルトン演算子のポテンシャル部分を意味する。式(10.1.14)の二行目の変形は、原子核の座標  $\{\mathbf{R}_k\}$  は、ハミルトン演算子の運動エネルギー項には含まれず、ポテンシャル項のみに含まれることから導かれる。式(10.1.14)を Hellmann-Feynman の定理という。

#### 10.1.6 Car-Parrinello 法

定常状態の密度汎関数法では、B-O 近似のもと、一電子問題に還元された Kohn-Sham 方程式を解いて得られた基底状態の全エネルギー  $E(\{\mathbf{R}_k\})$  は、原子核の座標のみで決定される。 $\{\mathbf{R}_k\}$  空間において  $E(\{\mathbf{R}_k\})$  のとる曲面(B-O 平面)は、 $\{\mathbf{R}_k\}$  における最安定な原子構造を与えることになる。有限温度で原子が運動している場合は、変化する原子核の座標に対して、瞬時に電子が追従して基底状態を保てると仮定すると、系の全エネルギーは B-O 平面の近傍に存在しているはずである。Car-Parrinello 法<sup>(8)</sup>では電子に仮想的な質量を与え、電子の波動関数に古典力学の自由度を与え、電子密度の時間変化を記述する運動方程式を用い、原子の運動とともに波動関数の時間変化を求める。

#### 参考文献

- (1) 小竹進, 分子熱流体, 丸善 (1990).
- (2) Sugino, O. and Miyamoto, Y., Phys. Rev. B, 59, 2579 (1999).
- (3) 芝原正彦・小竹進, 機論 B, 63, 2832 (1997).
- (4) Foresman, J. B., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc. (1996).
- (5) 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治, 量子化学入門 (上) (下), 化学同人 (1963).
- (6) R.G.パール, W.ヤング著, 狩野覚, 関口元, 吉田元二監訳, 原子分子の密度汎関数法, シュプリンガーフェアラーク東京, (1996).
- (7) 菅野暁監修, 里子允敏, 大西楯平著, 密度汎関数法とその応用, 講談社サイエンティフィク (1997).
- (8) Car, R. and Parrinello, M., Phys. Rev. Lett., 55, 2471 (1985).
- (9) Hohenberg, P. and Kohn, W., Phys. Rev., 136, B864 (1964).
- (10) Kohn, W. and Sham, L. J., Phys. Rev., 140, A1133 (1965).