

平成 26 年 4 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656137

研究課題名(和文)量子力学的熱非平衡状態の熱エネルギー変換過程の解明

研究課題名(英文)Study on thermal energy transfer in a non-equilibrium state at the quantum scale

研究代表者

芝原 正彦 (Shibahara, Masahiko)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40294045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：熱工学における量子力学的非断熱過程を原理的に理解するために、量子力学的非平衡状態が平衡状態へ至る過程に対して適用可能な直接数値解析手法を提案した。本研究で提案する数値解析手法のエネルギー保存性を粒子衝突過程に適用して確認するとともに、その誤差要因を明確にした。次に、提案した数値解析法を用いて、粒子衝突過程におけるイオンや原子の衝突速度が電子へのエネルギー伝達や電子の非局在化に与える影響を解析して、その変化の要因について考察を行った。

研究成果の概要(英文)： In the present study the quantum molecular dynamics method was developed and applied to an energy transfer problem to an electron during a particle collision process in order to elucidate how the energy of the particle collision transfers to the emitted electrons and to develop the applicable simulation method for such non-equilibrium phenomena at the quantum scale. The wave function of the observed electrons was solved by the time dependent Schrodinger equations and the motions of classical particles were solved by the Newtons equations numerically.

The effects of the collision energy on the time history of the energy transfer to electrons were investigated by the non-adiabatic quantum molecular dynamics method when a particle was collided with another particle or a surface so as to elucidate the predominant factor of the energy transfer to the electrons.

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノスケール伝熱

キーワード：熱緩和 非平衡状態 分子動力学

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー輸送現象や熱物性の原理的な理解を目的として、分子動力学解析を用いた研究が盛んにおこなわれるようになったが、巧妙に量子力学的な問題を避けて問題設定がなされているのが現状である。例えば、ナノスケール構造物やバルク固体の熱伝導率は非平衡分子動力学解析とフォノン（格子振動）理論を組み合わせる議論されるようになったが、自由電子の寄与の影響を小さいとして無視するか、実験・経験的モデルを導入して補正を加えるなどがなされている。

また、非経験的に精度よく定常シュレディンガー方程式を数値解析する方法論は物理化学分野において大きな発展を遂げたが、電子は原子核の動きに完全に追従するという断熱近似（あるいは Born-Oppenheimer 近似）を仮定して定常シュレディンガー方程式を解いているために、量子力学的非平衡状態が熱エネルギーに緩和される過程を解析することは原理的にできない。しかしながら、量子力学的非平衡状態、例えば、熱工学分野において頻繁にみられるプラズマなどの電離・イオン化状態や光照射による励起過程に関する原理的理解は十分ではないと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では量子力学的非断熱過程を原理的に理解するために、熱工学における問題において、量子力学的非平衡状態が平衡状態へ至る過程における熱エネルギー変換特性を直接数値解析によって明らかにすることを研究目的とした。

また、FIB加工などのイオンの表面衝突過程では2次電子や熱電子が放出されることが知られているが、それらの界面から放出される電子へのエネルギー輸送過程や熱移動が議論されることは少ない。一方で、究極的に微小なエネルギー伝達過程として、界面から放出される電子へどのようにエネルギー伝達が生じるかは興味深い問題である。

以上より、本研究では粒子の衝突過程における電子へのエネルギー伝達過程を例にとり、電子の非定常挙動を解析できる量子分子動力学解析手法を開発し、粒子の表面衝突時における粒子や界面から放出される電子へのエネルギー伝達へ及ぼす要因を評価して、粒子の表面衝突時に界面近傍でどのように電子にエネルギーが付与されるかを明らかにすることとした。

3. 研究の方法

本研究で用いた計算方法では、系のハミルトニアン H を注目する電子のハミルトニアン H_e とそれ以外の古典粒子系のハミルトニアン H_a に分けることができると仮定する。

なお、以下の式(1)を導くためには系全体のシュレディンガー方程式から、注目する電子の波動関数に対するシュレディンガー方程式とそれ以外の系内のイオンや分子に対するシュレディンガー方程式を分離する式の展開が必要である。

$$H = H_a + H_e \quad (1)$$

注目する電子のハミルトニアン H_e は運動エネルギー項とポテンシャル項の和で表される。

$$H_e = p^2 / (2m) + V_{ea}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2)$$

ここで、式(2)右辺の第一項は運動エネルギー項、第二項は電子に働くポテンシャル項である。また、この場合に注目する電子の波動関数の時間変化は式(3)で表すことができる。

$$|\Psi(t)\rangle = \exp(-iH_e t / \hbar) |\Psi(0)\rangle \quad (3)$$

本研究では、注目する電子の波動関数を $64 \times 64 \times 64$ のグリッド上の複素数値関数として表し、式(3)を式(4)の split operator 法で解くことにより、注目する電子の波動関数の時間変化を追跡した。

$$\begin{aligned} & \Psi(t + \Delta t) \\ &= \exp\left(\frac{-i\Delta t K}{2\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta t V_{ea}}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta t K}{2\hbar}\right) \Psi(t) \end{aligned} \quad (4)$$

なお、式(4)の K は空間微分の演算子を示し、数値解析的には FFT を用いて空間微分項の計算を行った。グリッド間距離ならびに時間ステップはそれぞれ 0.41 \AA 、 $0.0005 \text{ fs} \sim 0.001 \text{ fs}$ を用いた。

次に古典粒子系のハミルトニアン H_a は以下のように書くことができる。

$$H_a = \sum_{\alpha=1} P_{\alpha}^2 / (2M_{\alpha}) + V_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (5)$$

ここで、 α は系内のイオン、その他の表面分子などを示すが、本研究ではこれらを古典粒子として扱い、ニュートンの運動方程式を解くことによってその時間変化を計算した。ニュートンの運動方程式の時間積分に対して、時間ステップ $0.0005 \text{ fs} \sim 0.001 \text{ fs}$ を用いた。図1に本研究で用いたモデル系の一例を示す。

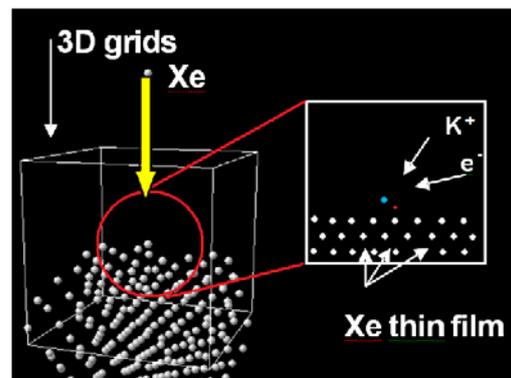


図1 計算モデル1

4. 研究成果

(1) Xe 原子衝突過程における電子へのエネルギー伝達

本報告では、衝突する Xe 分子のエネルギーをパラメータとして 17.24keV~996.2keV と変化させて、Xe 分子膜上の K⁺イオンに付随する電子へのエネルギー伝達過程について述べる。具体的には衝突する Xe 分子が K⁺イオンに最接近する時刻を 30fs として、データを整理して比較を行った。Xe 分子の表面衝突過程における注目する電子と古典粒子間のエネルギーの伝達について議論する。Xe 分子の表面衝突過程における系全体のエネルギーと注目する電子のエネルギー、古典系のエネルギーの時間変化例を図 2 に示す。時間刻みとグリッド間隔に起因する古典系の数値誤差がみられるが、概ね系全体のエネルギーは一定に保たれていることが分かる。また、Xe 分子の衝突過程において、古典系のエネルギーが注目する電子へと伝達していることもこの結果から分かる。

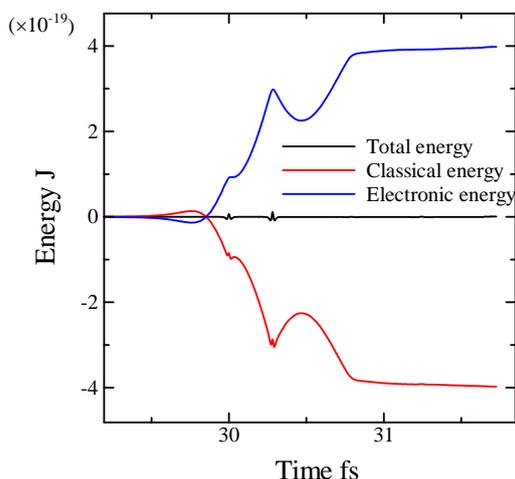


図 2 電子系，古典粒子系，系全体のエネルギー変化の時間履歴

次に衝突する Xe 分子のエネルギーの大きさが注目する電子のエネルギー変化へ与える影響について、図 3 に示す。

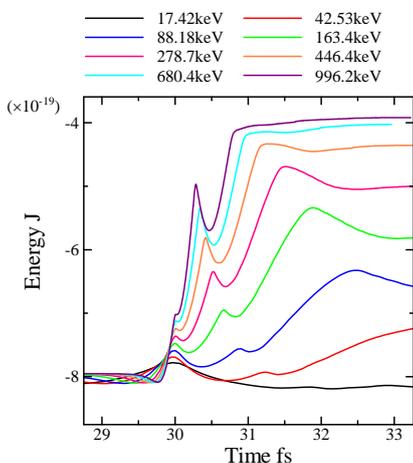


図 3 Xe 原子の衝突エネルギーが電子の全エネルギーの時間履歴に与える影響

図 3 において、衝突エネルギーに依存して電子の全エネルギーが大きくなっていることが分かる。また、高衝突エネルギー領域では傾向が類似していることが分かる。

(2) 電子を付随した K⁺イオン衝突における電子へのエネルギー伝達

二つの K⁺イオンに二つの電子が付随した状態で衝突が起こる系をモデルに、まず系のエネルギー保存を調べ、妥当性を検証した。モデル系を図 4 に示す。次にこのモデル系でのエネルギー保存について図 5 に示す。

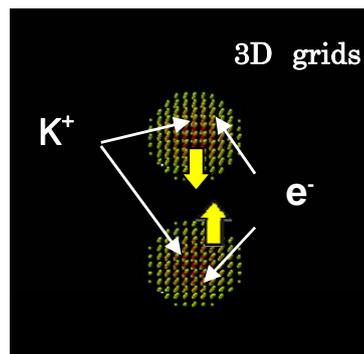


図 4 計算モデル 2

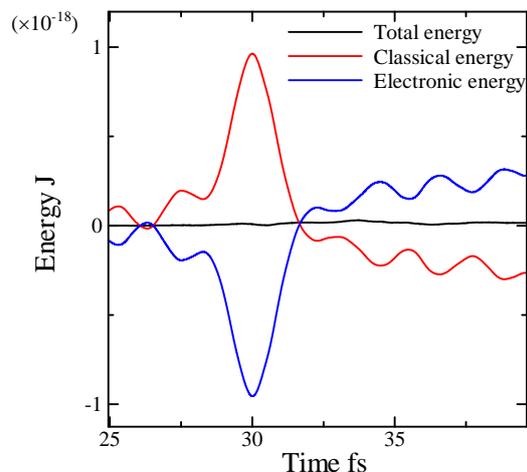


図 5 電子系，古典粒子系，系全体のエネルギー変化の時間履歴

衝突する電子を付随した K⁺イオンのエネルギーをパラメータとして 8.105keV~72.95keV と変化させて、K⁺イオンに付随する電子へのエネルギー伝達過程について調べた。具体的には K⁺イオン同士が最接近する時刻を 30fs として、データを整理して比較を行った。電子と古典粒子間のエネルギーの伝達について議論する。二つの K⁺イオン衝突過程における系全体のエネルギーと注目する電子のエネルギー、古典系のエネルギーの時間変化例を図 5 に示す。時間刻みとグリッド間隔に起因する古典系の数値誤差がみられるが、概ね系全体のエネルギーは一定に保たれ

ていることが分かる. また, 電子を付随した K^+ イオンの衝突過程において, 古典系のエネルギーが注目する電子へと伝達していることもこの結果から分かる. 次に二つの電子の全エネルギーの合計の時間遷移を図 6 に示す.

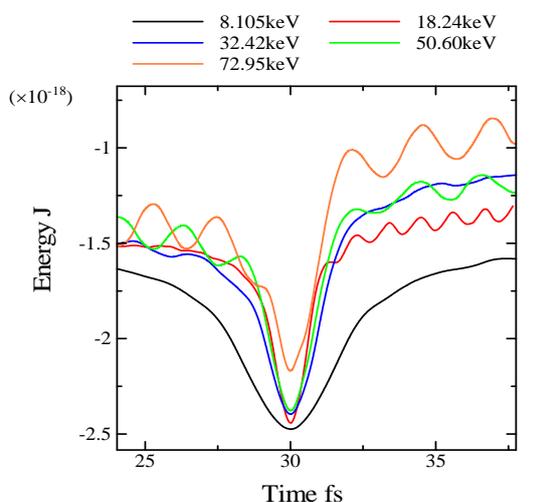


図 6 K^+ イオンの衝突エネルギーが電子の全エネルギーの時間履歴に与える影響

図 6 より, どの衝突エネルギー領域においても電子のエネルギーは衝突前と比べ上昇していることが分かる. 衝突エネルギーが大きくなるにしたがって, エネルギーの上昇も大きくなっている. またエネルギーの上昇スケールをみると, 低エネルギー衝突であるにもかかわらず, 図 3 で示した Xe 衝突時と比べて大きな上昇をしていることが分かる.

本研究では, 図 7 で示すような粒子衝突によって注目する電子が非局在化する現象にも注目した.

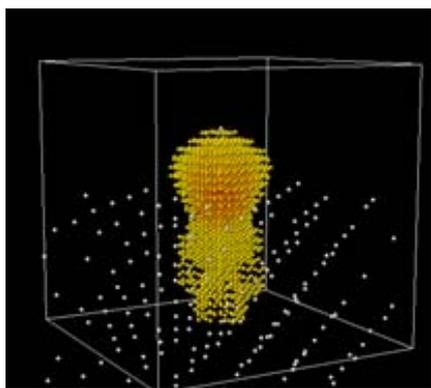


図 7 Xe 原子衝突直後の電子の存在確率

ここで, 図 7 に示す電子存在確率は, 量子力学の性質から電子がイオン周辺に局在化している状態と表面から放出されて非局在化している状態が確率的に重ね合わさった状態を示すとも考えられる. そこで, 電子の全エネルギーを E_{total} , イオン近傍で局在化している状態の電子のエネルギーを E_{local} , 非局在化している状態の電子のエネルギーを

$E_{delocal}$ と定義し, 式(6)に示す線形関係を仮定することで, 電子の全エネルギーの時間変化から電子が非局在化する確率 β を求めた.

$$E_{total} = \beta E_{delocal} + (1 - \beta) E_{local} \quad (6)$$

ここで, E_{local} は電子の初期状態のエネルギーを参照し, $E_{delocal}$ は 0 を用いた. 図 8 に, Xe 原子, 電子を付随した K^+ イオンの衝突エネルギーと取り得る最大の β の関係を示す. 図 8 より, Xe 原子衝突の場合も, 電子を付随した K^+ イオンの場合も衝突エネルギーの対数に比例して β が増加していることが分かる. この傾向は同様の実験結果と定性的に類似している. また, 電子を付随した K^+ イオン衝突の場合, Xe 原子衝突の場合と比べてより低い衝突エネルギーでの β の上昇が観察された.

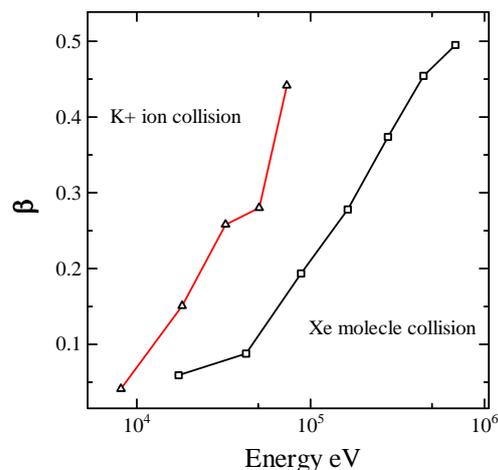


図 8 β に対する衝突エネルギーの影響

(3) まとめ

①本研究では, 古典系はニュートン方程式を, 電子系は時間に依存したシュレディンガー方程式を用い, 両者をカップリングさせる方法を用いて量子力学的非平衡状態におけるエネルギー伝達について調べることができるとを示した.

②本研究で提案した計算方法によって, 粒子表面衝突による電子への衝突エネルギーの伝達を, 系の全エネルギーの保存を保ちながら記述できることを確認し, 本計算手法における数値誤差の要因を明確にした.

③Xe 原子衝突過程において, 衝突エネルギーが増加することにより, 電子全体のエネルギーの上昇が確認できた. 本数値シミュレーションを用いて, 電子へのエネルギー伝達過程ならびに非局在電子発生のメカニズムを考察した.

④本研究で提案した計算手法を系の中に二つの電子が存在している計算モデルに適用した場合においても, 全エネルギーが保存されることを確認した. この場合には, Xe 原子衝突時よりも低い衝突エネルギーでの電子

の非局在化が確認された。

⑤本研究で定義した非局在電子確率 β は衝突エネルギーの対数に比例し、実験結果と定性的な一致を示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

①横井岳朗, 芝原正彦, 佐竹信一, 谷口淳, 粒子衝突時の電子へのエネルギー伝達に関する量子分子動力的研究, 第 27 回数值流体力学シンポジウム, 2013 年 12 月 17 日～2013 年 12 月 19 日, 名古屋大学 (愛知県) .

②横井岳朗, 芝原正彦, 佐竹信一, 谷口淳, 粒子表面衝突時の電子へのエネルギー伝達に関する量子分子動力的研究, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2013, 2013 年 10 月 19 日～2013 年 10 月 20 日, 弘前大学 (青森県) .

③Takeaki Yokoi, Masahiko Shibahara, Shin-ichi Satake, Jun Taniguchi, Non-adiabatic Quantum Molecular Dynamics Study on Energy Transfer to an Emitted Electron in Surface Collision Process of a Particle, The 4th the Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow-2013, 2013 年 6 月 3 日～2013 年 6 月 6 日, The Hong Kong University of Science and Technology (Hong Kong).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芝原 正彦 (SHIBAHARA, Masahiko)
大阪大学大学院・工学研究科・教授
研究者番号：4 0 2 9 4 0 4 5