分子動力学法による気体分子-固体表面間相互作用の解析*

(第2報, 衝突後のエネルギー分布と等ポテンシャル面の振動)

山西伸宏^{*1}, 松本洋一郎^{*1}

Molecular Dynamics Study of Gas-Surface Interaction

(2nd Report, Analysis on the Energy Distribution after the Collision and the Vibration of the Potential Energy Surface)

Nobuhiro YAMANISHI and Yoichiro MATSUMOTO

The scattering of an oxygen gas molecule from a clean graphite surface is simulated using the molecular dynamics method. According to our previous report, the numerical simulation has shown quantitative agreement with experimental results, indicating that the method can simulate the trajectory of a scattering gas molecule with high accuracy. Here, the translational and rotational energy distribution after the first collision is analyzed. The translational energy distribution is fitted to a gaussian distribution. The parameters obtained by the fitting process obey the model equation that was obtained by assuming that the gas-surface collision is an ellipse hitting a hard-cube. The rotational energy distribution is fitted to the Boltzmann distribution and the non-Boltzmann distribution. The parameters for rotation also obey the model equation. Also, the vibration of the potential energy surface was analyzed and it was found that the amplitude can be defined as a function of surface temperature.

Key Words: Rarefied Gas, Numerical Analysis, Boundary Condition, Molecular Dynamics, Diatomic, Solid Surface, Gas-Surface Scattering

1. 緒 言

近年, 微小な領域での流動現象が機器の性能や各種の製造プロセスに大きな影響を及ぼすようになってきており, その理解がますます求められている. そのような流れではもはや流体を連続体として扱うことはできず, 個々の分子の運動を考慮した解析が必要となる. 半導体デバイス製造装置内の流れやハードディスク-ディスクヘッド間の流れなど微小領域における希薄気体流れでは, 固体表面近傍における気体分子の散乱方向, エネルギー, 吸着確率などが重要となる. 分子動力学法による数値シミュレーションは, 実験では実現不可能なパラメータの組合せについても解析することが可能であり, こうした分子レベルの現象の本質を抽出して理解するには有利な方法である.

第1報では固体表面に衝突する二原子分子の動的挙動を把握することを目的に, 分子動力学シミュレーションを行い, 気体分子のエネルギーの時間変化や衝突後の並進, 回転エネルギー損失, さらに散乱角分布について解析した⁽¹⁾. ここでは第1報に引き続き, 気体

分子が酸素(O₂), 固体表面が清浄で完全なグラファイトを用いたシミュレーションを行い, 気体分子の衝突後の並進, 回転エネルギー分布および等ポテンシャル面の振動に着目して解析を行った.

2. おもな記号

c : モデル係数
 E : エネルギー
 F : 力
 I : 慣性モーメント
 K : ばね定数
 k_B : ボルツマン定数
 L : 角運動量
 m : 質量
 N : 分子数
 r : 分子間距離
 T : 温度
 t : 時間
 V : 速度
 W : ポテンシャル井戸
 Δ : 差分
 ε_{LJ} : LJ ポテンシャル係数
 θ : 入射角, 散乱角

* 原稿受付 1998年4月20日.

^{*1} 正員, 東京大学大学院工学系研究科(☎113-8656 東京都文京区本郷7-3-1).

ϕ : 分子間ポテンシャル
 r_{LJ} : LJ ポテンシャル係数
 σ : 分布の標準偏差
 ω : 角速度
 添 字
 g : 気体分子
 s : 固体分子, 固体表面
 in : 衝突前の値
 out : 衝突後の値
 tr : 並進運動の値
 rot : 回転運動の値
 n : 固体表面の法線方向
 t : 固体表面の接線方向
 R : 基準値

3. 数値計算手法

数値計算は分子動力学法に基づいて行い, 仮定, 基礎方程式, ポテンシャル関数, ポテンシャル係数および数値計算の手順は第1報⁽¹⁾と同様である。以下に数値計算手法について簡単に述べる。

分子動力学法とは分子を古典的な粒子と仮定して, その速度と位置をニュートンの運動方程式から求める手法である。二原子分子である気体分子の運動は, 重心の並進と重心回りの回転に分けて考え, 振動および解離は起きないものとする。回転運動は分子座標系において考え, 剛体の回転運動に関する運動方程式で表される。空間座標系における分子の配向はオイラー角に変わって四元数⁽²⁾を用いて行う。時間積分はベルレ法の一つの形式であるかえる-跳び法⁽²⁾により, 時間刻み $\Delta t = 0.1$ fs で行う。なお, 気体分子の挙動は Δt を 1/10 の値にしても変化がないことが確認されている。

酸素原子-炭素原子間に働く分子間ポテンシャルは次式の Lennard-Jones ポテンシャルを用いる。

$$\phi(r) = 4\epsilon_{LJ} \left\{ \left(\frac{r_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_{LJ}}{r} \right)^6 \right\} \quad \text{..... (1)}$$

また, 炭素原子間には次式のばね近似の分子間ポテンシャルを用いる。

$$\phi(r) = \frac{1}{2} K (r - r_0)^2 \quad \text{..... (2)}$$

ポテンシャル係数は第1報⁽¹⁾と同じ値に設定する。

計算の手順を以下に述べる。まず, 気体分子を固体表面に衝突させる前に表面温度 T_s の熱平衡状態にあるグラファイトの薄膜を得なければならない。グラファイト結晶は 288 個の炭素原子を 3 層に, 表面のミラー指数が (0001) となるように配置して得られる。この

とき, 第1層を x - y 平面とし, z は外に向かって正とする。周期境界条件を x - y 方向に課することで無限に広がる薄膜を再現する。ここで, 20 000 ステップの速度スケールリングによる温度制御の後に 20 000 ステップ自由に炭素原子を運動させてグラファイト薄膜の熱平衡状態が実現される。

次に気体分子に並進エネルギー, 回転エネルギーおよび入射角を表1に従って与え, 固体表面に衝突させる。各入射条件につき 4 000 回気体分子を表面に衝突させる。シミュレーションは気体分子が表面より十分離れるか, 気体分子の全エネルギーが $-2k_B T_s$ より低くなるか, 200 000 ステップが経過するまで行われる。なお, 気体分子の散乱過程が終わるたびに表面は衝突前の状態に戻している。

シミュレーションは変数を基準化して行った。質量の基準値は炭素原子の質量を用い, $m_R = 1.995 \times 10^{-26}$ kg とする。長さの基準値は炭素原子間の距離を用い, $x_R = 1.42 \times 10^{-10}$ m とする。エネルギーの基準値は炭素原子間のばね定数から $E_R = 1.436 \times 10^{-17}$ J とする。

4. 衝突後の並進エネルギー

4・1 並進エネルギー分布 1 回目の衝突後の並進エネルギー分布の例を図1に示す。白丸はシミュレーション結果であり, 実線は以下の式に従うガウス分布で最小二乗近似した場合の分布である。

$$f(E_{tr,out}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(E_{tr,out})} \times \exp \left\{ -\frac{(E_{tr,out} - \langle E_{tr,out} \rangle)^2}{2\sigma(E_{tr,out})^2} \right\} \quad \text{..... (3)}$$

分布は入射エネルギーが十分大きい場合は対称形となっており, ガウス分布で近似できる形となっている。

Table 1 Incident condition of system

Case	E_{tr} (K)	E_{rot} (K)	$\theta_n(^{\circ})$	T_s (K)
1~6	500	0,500,1000	30,60	298
7~12	1000	0,500,1000	30,60	298
13~18	1500	0,500,1500	30,60	298
19~24	2000	0,1000,2000	30,60	298
25~28	500	0,500	30,60	199
29~34	1000	0,500,1000	30,60	199
35~40	1500	0,500,1500	30,60	199
41~44	2000	1000,2000	30,60	199
45~48	500	0,500	30,60	500
49~54	1000	0,500,1000	30,60	500
55~60	1500	0,500,1500	30,60	500
61~64	2000	1000,2000	30,60	500

Fig. 1 Translational energy distribution of O₂ after the first collision. Open symbols are MD results from case 8. Solid curve is the best fit, using equation (3)

Fig. 2 Schematic diagram of gas-surface scattering analysis. The diatomic gas molecule is assumed as an ellipse, the solid surface is assumed as a hard-cube

る。入射エネルギーが小さい場合は分布の左側が $E_{tr,out}=0$ において切断されるために対称形は崩れるが、同様にガウス分布で近似できる。このような操作を行えば、各条件における並進エネルギー分布の平均値 $\langle E_{tr,out} \rangle$ や標準偏差 $\sigma(E_{tr,out})$ が求まる。分布の特性値と系の入射条件との関係が明らかになれば、その関係式を用いて衝突後のエネルギー分布の予測が可能になる。そこで二原子気体分子と壁面の衝突を簡単な系に置き換えてモデル方程式の導出を試みる。

4.2 簡単な系の解析によるモデル方程式の導出

文献(3)に従って、二原子気体分子を入射速度 $V = (V_n, V_t)$ 、入射角速度 ω をもつ質量 M の楕円体(剛体)、壁面を速度 $v = (v_n, v_t)$ で熱振動する質量 m の剛体箱と考える(図2)。このとき衝突後の並進エネルギー $E_{tr,out}$ と初期条件の関係を記述するモデル方程式の導出を試みる。入射角、反射角はそれぞれ θ_i, θ_o とし、衝突後の速度、角速度は'で表される。系は

$x(n)$ 方向と $y(t)$ 方向を考えた二次元とする。

系のエネルギー保存、運動量保存および角運動量保存式は以下になる。ただし、式(5)は n 方向の運動量保存式であり、式(6)は t 方向のそれである。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}MV^2 + \frac{1}{2}mv^2 \\ = \frac{1}{2}I\omega'^2 + \frac{1}{2}MV'^2 + \frac{1}{2}mv'^2 \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$MV_n + mv_n = MV'_n + mv'_n \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$MV_t + mv_t = MV'_t + mv'_t \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$I\omega + MVL = I\omega' + MV'L' \quad \dots\dots\dots (7)$$

式(4)の並進速度を法線、接線方向成分の和として考えると、次のようになる。

$$\begin{aligned} I\omega^2 + M(V_n^2 + V_t^2) + m(v_n^2 + v_t^2) \\ = I\omega'^2 + M(V_n'^2 + V_t'^2) + m(v_n'^2 + v_t'^2) \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

ここで、回転エネルギーおよび法線方向の並進エネルギーの変化が接線方向の並進エネルギーの変化より十分大きいとすると、

$$\begin{aligned} I(\omega^2 - \omega'^2) + M(V_n^2 - V_n'^2) + m(v_n^2 - v_n'^2) \\ \gg M(V_t^2 - V_t'^2) + m(v_t^2 - v_t'^2) \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

となり、式(8)は次のように簡単となる。

$$\begin{aligned} I(\omega^2 - \omega'^2) + M(V_n^2 - V_n'^2) + m(v_n^2 - v_n'^2) = 0 \\ \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

式(7)の両辺の第2項は衝突による回転モーメントであるが、文献(3)に従って変化させると次式のように表せる。ただし、 l は重心と衝突位置の x 方向の距離である。

$$I\omega + MlV_n = I\omega' + MlV'_n \quad \dots\dots\dots (11)$$

式(5)、(6)、(11)を式(10)に代入すれば衝突後の法線方向の並進速度が求まる。

$$V'_n = \frac{V_n(1 - \mu + \mu l^2/K) + 2\mu(v_n + l\omega)}{1 + \mu + (\mu l^2/K)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ただし、 $\mu = m/M$ 、 $K = I/M$ である。簡単のため、上式は次のようにおく。

$$V'_n = c_1 V_n + c_2 v_n + c_3 \omega \quad \dots\dots\dots (13)$$

また、 $v'_t = a V_t + b v_t$ とすると、接線方向の並進速度は式(6)から求まり、次のようになる。

$$V'_t = c_4 V_t + c_5 v_t \quad \dots\dots\dots (14)$$

ゆえに気体分子の衝突後の並進エネルギー $E_{tr,out}$ は以下のように表せる。ただし、 $E_{tr,n}, E_{tr,t}$ はそれぞれ並進エネルギーの表面法線方向成分と表面接線方向成分、 E_{rot} は回転エネルギー、 E_s は固体分子の運動エネルギーを表している。

$$\begin{aligned} E_{tr,out} &= \frac{1}{2}M(V_n'^2 + V_t'^2) \\ &= \frac{1}{2}M\{(c_1 V_n + c_2 v_n + c_3 \omega)^2 + (c_4 V_t + c_5 v_t)^2\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= c_a \frac{1}{2} M V_n^2 + c_b \frac{1}{2} M V_t^2 + c_c \frac{1}{2} I \omega^2 \\
 &+ c_d \frac{1}{2} M v^2 + \delta \\
 &= c_a E_{tr,n} + c_b E_{tr,t} + c_c E_{rot} + c_d E_s + \delta \cdots (15)
 \end{aligned}$$

δ は $E_{tr,out}$ の平均を考えた場合は十分小さいとし、並進エネルギー分布のパラメータの一つである $\langle E_{tr,out} \rangle$ は以下のように表せる。

$$\begin{aligned}
 \langle E_{tr,out} \rangle &= c_a E_{tr,n} + c_b E_{tr,t} + c_c E_{rot} + c_d E_s \\
 &\cdots \cdots \cdots (16)
 \end{aligned}$$

これから並進エネルギー損失 $\langle \Delta E_{tr} \rangle$ は

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta E_{tr} \rangle &= E_{tr} - \langle E_{tr,out} \rangle \\
 &= (1 - c_a) E_{tr,n} + (1 - c_b) E_{tr,t} - c_c E_{rot} - c_d E_s \\
 &= c_n E_{tr,n} + c_t E_{tr,t} + c_r E_{rot} + c_s E_s \cdots \cdots (17)
 \end{aligned}$$

と表せる。式(17)は系の初期エネルギーと $\langle \Delta E_{tr} \rangle$ の関係が各エネルギーの線形和から求まることを示しており、式の導出における近似が妥当であれば、分子動力学シミュレーションで得られた結果はこれに従うはずである。

4.3 初期条件と特性値の関係 モデル方程式に従って分子動力学シミュレーションにおける初期条件と $\langle \Delta E_{tr} \rangle$ の関係を示したのが図3である。ここではパラメータ c_n から c_s を特異値分解⁽⁴⁾ によって調整し、シミュレーション結果をモデル方程式に最小二乗近似した。図3における実線はモデル方程式であり、白丸はシミュレーション結果である。エラーバーは標準偏差である。図3からわかるように分子動力学シミュレーションはモデル方程式に従っており、式の導出における近似が妥当であることが示された。モデル係数の値は各自由度と並進エネルギー損失の関係の強さを示していると考えらるならば、並進エネルギー損失は

Fig. 3 Initial condition vs. mean of the distribution of translational energy loss
[open symbols: $\langle \Delta E_{tr} \rangle$, error bars: standard deviation, solid line: model equation as in equation (17)]

$E_{tr,n}$ と強い正の相関をもつことがわかる。また、 $E_{tr,t}$ との相関は比較的小さく、 E_{rot} や E_s とは負の相関をもつことがわかる。グラフアイトは層内の結合が強く、層間の結合が弱いために表面法線方向の衝突は運動量の損失が大きく、モデル係数 c_n, c_t はこれに従うものである。また、衝突から系は熱平衡状態に向かい、各自由度間のエネルギーの釣合いを保つためにエネルギー移動が起こるが、 E_{rot} が増すと衝突後の並進エネルギーが増加することから、 c_r は負の値をもつ。モデル係数 c_s も同様に壁面温度が高い場合は、衝突後の並進エネルギーが高いことから負となる。

ここでさらに分布の標準偏差にもモデル方程式を適用し、図4に初期条件と $\sigma(\Delta E_{tr})$ の関係を示す。ここでも分子動力学シミュレーションはモデル方程式に従っており、各モデル係数の値から標準偏差への相関の強さがわかる。モデル係数はほとんど同程度の大きさではあるが、 E_s に対する相関が最も強い。

Fig. 4 Initial condition vs. standard deviation of the distribution of translational energy loss
[open symbols: $\sigma(\Delta E_{tr})$, solid line: model equation]

Fig. 5 Rotational energy distribution of O_2 after the first collision. Open symbols are MD results. Solid curve is the best fit, using equation (18) or (20)

5. 衝突後の回転エネルギー

5.1 回転エネルギー分布 1回目の衝突後の回転エネルギー分布の一例を図5に示す。入射回転エネルギーは0 Kおよび1000 Kである。白丸、白三角はシミュレーションの結果であり、実線は式(18), (20)で定義され分布関数で最小二乗近似されたものである。 $E_{\text{rot}}=0$ Kのように入射回転エネルギーが低い場合、分布は2種類のスペクトルを含むとして Boltzmann(ボルツマン)分布および non-Boltzmann(非ボルツマン)分布を線形結合した分布関数を用いた。

$$f(E_{\text{rot, out}}) = (1 - \kappa) \frac{1}{k_B T_{r1}} \exp\left(-\frac{E_{\text{rot, out}}}{k_B T_{r1}}\right) + \kappa \times \frac{1}{k_B T_{r2} \chi(\sqrt{E_p/k_B T_{r2}})} \times \exp\left\{-\frac{(\sqrt{E_{\text{rot, out}}} - \sqrt{E_p})^2}{k_B T_{r2}}\right\} \quad \text{.....(18)}$$

ただし、 χ は正規化関数であり、式(19)のようになる。

$$\chi(x) = \exp(-x^2) + \sqrt{\pi} x \{1 + \text{erf}(x)\} \quad \text{.....(19)}$$

式(18)の第1項の分布関数はボルツマン分布を表しており、剛体回転子の熱力学的考察から導出される。第2項の非ボルツマン分布はパラメータ E_p を中心とした凸形の分布形状を示すものであり、Danckert の分布関数を用いた⁽⁵⁾。近似における可変パラメータは κ , T_{r1} , T_{r2} , E_p となる。 κ は二つの分布関数の比を示し、 T_{r1} はボルツマン分布のこう配、 T_{r2} と E_p はそれぞれ非ボルツマン分布の幅とピークの値を示すパラメータである。

次に、 $E_{\text{rot}}=1000$ K のように入射回転エネルギーが高い場合は非ボルツマン分布のみで近似した。分布関数は式(20)に従い、 T_{r2} , E_p がパラメータとなる。

$$f(E_{\text{rot, out}}) = \frac{1}{k_B T_{r2} \chi(\sqrt{E_p/k_B T_{r2}})} \times \exp\left\{-\frac{(\sqrt{E_{\text{rot, out}}} - \sqrt{E_p})^2}{k_B T_{r2}}\right\} \quad \text{.....(20)}$$

ここで2種類のスペクトルに対して以下のような考察を行った。まず、回転エネルギー E_{rot} が低い場合、分布は並進や固体分子から回転へのエネルギー移動に支配されており、各スペクトルは並進エネルギー E_{tr} と固体分子の運動エネルギー E_s のどちらかあるいは両方の流入によるものであると考えられる。ボルツマンスペクトルはパラメータ T_{r1} に代表されており、非ボルツマンスペクトルはパラメータ E_p に代表されるとすれば、パラメータ T_{r1} は $E_{\text{tr}, n}$ と弱い正の相関、 T_s と正の相関をもち、パラメータ E_p は $E_{\text{tr}, n}$ と正の相関、 T_s と相関がないことから、ボルツマンスペクトルは E_s から E_{rot} へのエネルギー移動によるものであ

り、非ボルツマンスペクトルは $E_{\text{tr}, n}$ から E_{rot} へのエネルギー移動によるものであるといえる。

次に E_{rot} が高い場合、分布は回転から並進や壁面へのエネルギー流出に支配されており、スペクトルは回転エネルギー損失によるものである。この場合における非ボルツマンスペクトルは、パラメータ E_p が E_{rot} と正の相関、 $E_{\text{tr}, n}$, T_s の両方と弱い相関をもつことから、 E_{rot} から E_s , $E_{\text{tr}, n}$ へのエネルギー移動によるものであるといえる。

5.2 初期条件と特性値の関係 4.3節と同様に、モデル方程式に従って分子動力学シミュレーションにおける初期条件と E_p , T_{r2} の関係を示したのが図6, 7である。ただし、 T_{r2} においては $E_{ss} = \sqrt{E_s}$ との相関を示した。初期回転エネルギーが低い場合は2種類のスペクトルを含むが、パラメータ κ , T_{r1} , T_{r2} , E_p の初期条件に対する明確な相関はなく、分布に大きな違いが見られなかった。そこで初期回転エネルギーが高い場合 ($E_{\text{rot}} \geq 500$ K) に見られる非ボルツマンスペクトルの評価を行った。

Fig. 6 Initial condition vs. peak value of rotational energy distribution E_p

Fig. 7 Initial condition vs. width of rotational energy distribution T_{r2}

パラメータ E_p は E_{rot} 以外とは負の相関をもつがその値は小さく、衝突後の回転エネルギーは初期回転エネルギーに支配されていることを示す。しかし、分布の広がり示すパラメータ T_{r2} は $E_{\text{tr},n}$ と正の相関をもち、表面法線方向の並進運動に最も影響を受けていることを示す。つまり、固体分子との衝突が正面衝突に近いほど気体分子の回転エネルギーの分布は広がる傾向にあることを示し、並進運動と同様に回転運動も表面法線方向の分子挙動に支配されていることを示す。

6. 等ポテンシャル面の振動

固体分子の熱振動に伴い等ポテンシャル面も激しく振動し、その振幅は形状や格子パターンと同様に気体分子の挙動に大きく影響する。グラファイト表面を形成する正六角形をさらに分割し、図8の単位セル上空における等ポテンシャル面の振動を解析した。計測は炭素原子上の atop(1)、正六角形の中心でポテンシャル井戸のある center(2)、および炭素原子間の bridge(3)の3点の上空で行った。気体分子は入射エネルギーによって到達する等ポテンシャル面が異なるが⁽¹⁾、ここでは1200 K (E_0) に相当する面を考える。

計測は壁面温度 $T_s=199, 298, 500$ K の熱平衡状態にある固体表面の上空において気体原子を z 方向に移動させて行われた。気体原子-固体原子間ポテンシャル $\phi(x_a, y_a, z_a)$ が E_0 と等しい位置を求め、それを等ポテンシャルの高さ z とした。図8に示されるような座標系を設定した場合、各計測点における z は次式から求まる。ただし、 $L=1.42$ Å である。

$$\sum \phi(\sqrt{3}L/2, 0, z_1) = E_0(\text{atop}) \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$\sum \phi(0, L/2, z_2) = E_0(\text{center}) \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$\sum \phi(0, 0, z_3) = E_0(\text{bridge}) \quad \dots\dots\dots (23)$$

これを100ステップおきに10000点のサンプルを行った。ただし、計測中は気体原子は固体原子に対して影響を与えないものとした。

このような数値解析を行った結果、 z_i はほぼ正規分

Fig. 8 Unit cell of the graphite (0001) surface

布に従い、分布の平均 $\langle z_i \rangle$ は壁面温度にかかわらずほぼ一定となるが、その標準偏差 $\sigma(z_i)$ は壁面温度と正の相関をもつことがわかった(図9)。ここで $\sigma(z_i)$ の壁面温度に対する変化を式(24)に示す関数で最小二乗近似を行った。

$$\sigma(z_i) = \sqrt{c_i T_s} \quad (i=1, 2, 3) \quad \dots\dots\dots (24)$$

図10における記号は数値解析の結果であり、実線と点線は式(24)による近似である。図10からもわかるように分布の標準偏差は表面温度の0.5乗、つまり固体分子の最確速度と相関がある。固体分子の真上にある場合(atop)は熱振動の影響が最も大きく、その標準偏差は大きい。固体分子に直接衝突した気体分子はエネルギー損失が激しく、その散乱方向も広がることが予想される。ところが、ポテンシャル井戸の中心に位置する場合(center)は小さく、そこに飛来したエネルギーの低い気体分子は固体分子による押出しの確率が低くなることから、物理吸着する確率が比較的高くなると考えられる。

7. 結 言

固体表面に衝突する気体分子の動的挙動を決定する支配的な要因を明らかにするために分子動力学法によ

Fig. 9 Relation of surface temperature and $\langle z_i \rangle$

Fig. 10 Relation of surface temperature and $\sigma(z_i)$
[open symbols: MD results, solid, dotted and dashed lines: best fit using equation (24)]

る数値シミュレーションを行った。気体分子として酸素、固体表面は清浄で完全なグラファイトの解析を行った結果、以下の知見を得た。

(1) 1回目の衝突後の並進エネルギー分布は正規分布に従い、各条件における分布の平均および標準偏差は、楕円体と剛体箱の衝突の解析より得られたモデル方程式に従うことがわかった。

(2) 1回目の衝突後の回転エネルギー分布は、入射回転エネルギーが低い場合はボルツマン分布と非ボルツマン分布を合成した分布関数で近似することができ、入射回転エネルギーが高い場合は非ボルツマン分布で近似できることがわかった。また、分布の特性値はモデル方程式に従うことがわかった。

(3) 等ポテンシャル面の表面からの距離は固体分子の熱振動によって変化し、その分布の平均は表面温度への依存性はないが、標準偏差は表面温度の0.5乗

と正の相関をもつ。

本研究は文部省科学研究費補助金〔基盤研究(A)(1)(No. 07555060)、特別研究員奨励費(No. 08004026)〕の助成を受けて行われた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- (1) 松本洋一郎・山西伸宏, 機論, **62**-595, B(1996), 880-887.
- (2) 上田顕, コンピュータシミュレーション, (1990), 145-158, 朝倉書店.
- (3) Nichols, W. L. and Weare, J. H., *J. Chem. Phys.*, **62** (1975), 3754-3762.
- (4) Press, W. H., ほか3名, *Numerical Recipes in C* (日本語版), (1993), 73-84, 技術評論社.
- (5) Danckert, A., *Proc. 20th Int. Symp. R. G. D.*, (1996), 404-409.