CVDプロセスにおける多重スケール解析*
(第3報, 全衝突断面積及び散乱角モデルの構築)崎山 幸紀^{*1}, 高木 周^{*1}, 松本 洋一郎^{*1}Multi-scale Analysis for CVD Processes
(3rd Report, Construction of Total Cross Section and Scattering Angle Model)Yukinori SAKIYAMA^{*2}, Shu TAKAGI and Yoichiro MATSUMOTO^{*2} Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

Chemical vapor deposition (CVD) process composes a complex system, where chemical reaction and heat and mass transfer interact with each other. And these macro-scale phenomena are deeply related to the micro-scale mechanics. Hence, multi-scale analysis is required to understand these complicated interactions. In the previous report, the new pair potential model for $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ and $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ interaction was successfully determined using *ab initio* molecular orbital calculations. And the validity of the model was evaluated by calculating the viscosity of SiH_4 using the molecular dynamics simulations. The result shows the good agreement between the experiments and the numerical calculations. As the next step of the multi-scale analysis, the total cross section model and the scattering angle model for SiH_4/H_2 system are constructed in this report. Many binary collisions for $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ and $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ are calculated by classical trajectory (CT) calculations with the various initial conditions. Through the statistical analysis, the total collision cross section model is constructed as a function of the relative translational energy only. And the probabilistic scattering model for polyatomic molecules is developed by modifying the classical scattering theory. At last, the validity of these models is confirmed through the comparison of the differential cross section.

Key Words: Rarefied Gas, Numerical Analysis, Molecular Flow, Multi-scale Analysis, Collision Cross Section, Scattering Angle

1. 結 言

近年の半導体製造技術においては原子・分子スケールでのプロセス制御が必要とされており, このような極限的な技術開発を行なうためには高精度な数値解析モデルの開発が急務である. 現在, 著者らは希薄気体流れに関する多重スケール解析手法を提案し, その具体的なモデル化に関する研究を進めている^{(1),(2)}. 前報では多重スケール解析の第一段階として, Born-Oppenheimer 近似によって電子運動の解析を行ない, SiH_4/H_2 系における分子間相互作用モデルを第一原理的に決定した. この段階では原子核の運動は凍結されていたが, 実在の分子では電子運動に起因する分子間力によって原子核が運動をすることで様々な分子間衝突が生じる. 本研究で対象としているような希薄気体

流れにおいては三体以上の分子が同時に干渉することは極めて少ないので, 分子間衝突は二体衝突のみによって構成されることが考えることができる.

このような二体衝突における衝突断面積を求める際には, Chapman-Enskog の第一近似のように, 実験などから得られた粘性や拡散といったマクロな輸送係数を利用して, その値を再現できるように決定するのが一般的である. 単原子分子に関してこれは比較的良い近似であり⁽³⁾, また多原子分子についても内部自由度の効果を考慮した近似理論^{(4),(5),(6)}が知られている. DSMC (Direct Simulation Monte Carlo) 法において一般的な衝突モデルである VHS モデル⁽⁷⁾も, このようなマクロ的な視点から構築されたモデルである. しかし, これらのモデルでは再現したい輸送特性ごとに断面積が個別に定義されるという欠点がある. これに対して VSS モデル^{(8),(9)}では散乱角を輸送係数の関数とすることで粘性と拡散の双方を再現することが可能である. しかし, この VSS モデルも基本的にはマクロな輸送係数から決められていることに変わりはない.

* 原稿受付 2002年8月19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).

E-mail: ysaki@fel.t.u-tokyo.ac.jp

なく、信頼し得る輸送特性のデータが乏しいような系に適用することはできない。そのため、より汎用的なモデルの構築のためには、これまでのようなマクロな視点からではなく個々の分子間衝突を動的に捉えるような分子スケールの視点からのアプローチが必要である。このようなモデル化の例として Tokumasu ら⁽¹⁰⁾ は古典的軌道(Classical Trajectory; CT) 計算により、 N_2 分子の回転エネルギー移行確率に関する数値モデルとして DMC モデルを提案している。しかし、このモデルにおいても全衝突断面積は Taxman による近似理論⁽⁴⁾ を適用しており、粘性率を再現することは可能であるが、他の輸送係数を再現できる保証はない。

以上を踏まえ、本研究では CT 計算の結果に忠実な衝突モデルを構築することによって、種々の物性値を再現し得る新たな分子間衝突モデルを構築する。一般的に、衝突モデルとしては衝突の有無を判定する全衝突断面積モデル、衝突後の相対速度ベクトルの方向を決定する散乱角モデル、並進・回転・振動間のエネルギー交換を記述する内部エネルギー交換モデル、そして化学反応を扱う反応モデルなどが挙げられるが、本報では全衝突断面積及び散乱角に着目してモデル化を行なう。なお SiH_4/H_2 系においては分子種の組み合わせとして SiH_4-SiH_4 , SiH_4-H_2 , H_2-H_2 の 3 通りが考えられるが、ここでは SiH_4-SiH_4 及び SiH_4-H_2 に関するモデル化を行なう。

2. 軌道計算

2.1 概要 本研究では分子の軌道を解析する方法として CT 計算を用いる。これは並進・回転・振動エネルギーが全て連続的な値を取り得るとして、ニュートンの運動方程式を数値積分して原子核の運動を解析する手法である。一部または全モードを離散的に扱う半古典的及び量子的軌道計算と比較して計算負荷が格段に低く、また古典論において理論的に正しい解を与える、という利点がある。数値積分には Runge-Kutta-Gill 法, Gear 法, velocity-Velret 法など幾つかの手法があるが、ここでは leapfrog 法を用いる。この方法は位置と速度を別々の時間で評価しながら分子の運動を追跡する方法であり、velocity-Velret 法と同様に位置及び速度ともに二次精度である。また本報では分子の振動モードは凍結させ、内部エネルギーとして回転エネルギーのみを考慮する。そのため SiH_4 及び H_2 はともに剛体であると仮定し、重心の並進運動と重心回りの回転運動に分解して運動を追跡する。なお計算手法の詳細は文献^{(11),(12),(13)}に述べられている。

Fig. 1 Schematic diagram of binary collision for SiH_4-SiH_4 .

Fig. 2 An example of energy exchange of binary collision for SiH_4-SiH_4 pair.

2.2 計算条件 二体衝突の概略図を図 1 に示す。この図は SiH_4-SiH_4 の衝突を示しているが SiH_4-H_2 でも全く同様である。分子間相互作用には前報で構築したペアポテンシャルモデルを用いるものとし、まずポテンシャルエネルギーの影響を無視できるように、2つの分子の重心距離を十分に離れた位置に配置する。次に与えられた並進・回転エネルギーに応じて初期相対速度及び初期角速度を与える。また、分子内原子の初期位相は乱数によって毎回ランダムに与え、衝突径数 b は予め設定した最大衝突径数 b_{max} に対して、断面積がランダムに与えられるように式(1)に従って決定する。

$$b = \sqrt{R} b_{max} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで R は 0 ~ 1 までの一様乱数である。このような初期設定のもとに、前述の手法に従って時間積分を繰り返して、再び分子間距離が初期値に戻るまで計算を続ける。また、剛体球モデルでは平衡状態における相対並進エネルギー E_{tr} 及び回転エネルギー E_{rot} の分布は、

$$\begin{cases} f_{E_{tr}} = \frac{E_{tr}}{kT} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{kT}\right) \\ f_{E_{rot}} = \frac{(E_{rot}/kT)^{\zeta_r/2-1}}{\Gamma(\zeta_r/2)} \exp\left(-\frac{E_{rot}}{kT}\right) \end{cases} \quad \dots \dots \dots (2)$$

となる。 k はボルツマン定数、 T は温度、 ζ_r は回転自由度である。ここでは上式をもとに 300K ~ 1000K までの熱

Fig. 3 Dependence of scattering angle on impact parameter at $E_{tr} = 0.025$ eV for $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ and $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ collision pair.

Fig. 4 Total cross section model as the function of the relative translational energy.

平衡状態を再現できるように、 SiH_4 , H_2 ともに $E_{tr} = 0.0075 \sim 0.425$ eV, $E_{rot} = 0.0 \sim 0.35$ eV の範囲で与える。ただし、予備的な計算を行なったところ、回転エネルギーは全衝突断面積及び散乱角にはほとんど影響を与えないことがわかったので、以降では回転エネルギーについては上記の範囲内で、乱数を用いて毎回ランダムに与えるものとする。最終的には 19 通りの初期相対並進エネルギーに対して、40 000 回ずつ初期位相及び衝突径数、回転エネルギーをランダムに与えて CT 計算を行なう。また、運動方程式を数値積分する際の時間刻みは $\Delta t = 2.0$ fs とした。この場合には全エネルギーの揺らぎは平均値の 0.01% 以下に保たれる。

2.3 計算の一例 計算の一例として $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ の衝突過程を図 2 に示す。初期条件は各エネルギーに対して $E_{tr} = E_{rot,1} = E_{rot,2} = 0.1$ eV であり、衝突径数 $b = 0$ とした正面衝突の結果である。図 2 からわかるように、衝突の初期においてポテンシャルエネルギーはほとんど作用せず、各エネルギーは初期値をほぼ維持したまま互いに接近する。その後、ポテンシャルの引力作用により並進エネルギーが僅かに増加するが、さらに接近するとポテンシャルの斥

Fig. 5 Accuracy of the total collision cross section model.

力作用によって一度並進エネルギーが失われ、回転エネルギーとの間でエネルギー交換が行なわれる。その後ポテンシャルエネルギーは再び並進及び回転エネルギーに変換されて最終状態に至る。このように、初期値として同一の並進エネルギー及び回転エネルギーを有していても、衝突後の各エネルギーは全く異なる値を取るようになる。本報ではこのような軌道計算を多数回行ない、統計的な解析から衝突モデルを構築する。

3. 全衝突断面積

相対並進エネルギー $E_{tr} = 0.025$ eV の条件における CT 計算の結果を図 3 に示す。横軸が衝突径数 b 、縦軸は衝突後の散乱角 χ である。この段階では衝突断面積が決定されていないので、式 (1) における最大衝突径数には十分大きな値を適当に仮定した。また散乱角は次式で定義する値を用いた。

$$\cos \chi = \frac{\mathbf{c}_r \cdot \mathbf{c}_r'}{|\mathbf{c}_r| |\mathbf{c}_r'|} \quad (3)$$

Fig. 6 Scattering angle of CT calculations and classical scattering theory at $E_{tr} = 0.025$ and 0.25 eV for $\text{SiH}_4\text{-H}_2$.

ここで $\mathbf{c}_r$, $\mathbf{c}_r'$ はそれぞれ衝突前後の相対速度ベクトルである。図 3 によると、衝突径数 b が小さいときはポテンシャルの斥力領域において後方に散乱し、比較的広範囲に分布する。 b が大きくなると徐々に引力の影響が支配的となり、やがてレインボー散乱に達する。 b がさらに大きくなると僅かな相互作用しか生じなくなり、やがてお互いに干渉しなくなる無衝突へと移行する。図 3 からわかるように、このような定性的な傾向は $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$, $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ の双方に共通であり、本研究における計算条件では衝突エネルギーによらず成り立つことが確かめられた。さて、この無衝突となるような衝突径数 b の値が求めるべき全衝突断面積を与えることになるが、本研究のように古典計算の場合には衝突したか否かを判定するためのしきい値が必要となる。この決め方には任意性があるが、ここでは散乱角の絶対値 $|\chi| = 1^\circ$ となるような衝突径数を最大衝突径数 b_{max} と定義し、これによって全衝突断面積 σ_T を次式のように定義する。

$$\sigma_T = \pi b_{max}^2 \quad (4)$$

全ての計算条件に対して σ_T を求めたところ、図 4 のように $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$, $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ ともに並進エネルギーのみの関数として次式のようにモデル化できることがわかった。

$$\sigma_T = \sigma_{T,0} (E_{tr}/E_{tr,0})^\omega \quad (5)$$

添え字の 0 は参照値であり、ここでは $E_{tr} = 0.01$ eV における値を用いた。また、エネルギー依存指数 ω は $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ で $\omega = 0.330$, $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ で $\omega = 0.317$ と求められた。式 (5) は Chapman-Enskog による輸送係数の表記から得られる関係式⁽³⁾と同一の形式であり、妥当な結果であると考えられる。また、各並進エネルギー E_{tr} に対して CT 計算と式 (5) から得られるモデルによる全衝突断面積 σ_T を比較した結果を図 5 に示す。縦軸はモデルと CT 計算による σ_T の相対的な差を示している。これより $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$, $\text{SiH}_4\text{-H}_2$

H_2 ともに、本研究における並進エネルギーの範囲では、最大でも誤差 2% 程度の精度で CT 計算の結果を再現できることがわかる。以上により、全衝突断面積が相対並進エネルギーのみの関数で記述されたことになる。

4. 散乱角分布

4.1 モデルの構築 前節で得られた最大衝突径数 b_{max} を用いて再度 40 000 回ずつの CT 計算を行ない、衝突径数と散乱角の関係について考える。 $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ の相対並進エネルギー $E_{tr} = 0.025, 0.25$ eV における衝突径数と衝突後の散乱角の関係を図 6 に示す。ただし横軸は最大衝突径数 b_{max} で無次元化してある。まず、散乱角分布のモデル化の第一段階として、等方的な分子間ポテンシャルによる古典散乱理論との比較を考える。古典散乱理論では散乱角 χ が相対並進エネルギー E_{tr} と衝突径数 b の関数として以下のように表される⁽¹⁴⁾。

$$\chi(b, E_{tr}) = \pi - 2 \int_0^{W_A} \frac{dW}{\sqrt{1 - W^2 - E_{pot}(W)/E_{tr}}} \quad (6)$$

ただし、 $W = b/r$ であり r は分子間距離である。また E_{pot} は角度方向に平均化された等方ポテンシャルであり W の関数である。また W_A は $W_A = (1 - E_{tr}(W_A)/E_{tr})^{1/2}$ を解くことによって求められる。 E_{pot} が逆べき乗ポテンシャルなど比較的単純な場合には式 (6) を解析的に解くことができる。しかし、本研究における $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$, $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ のポテンシャルはペアポテンシャルであり、相対角度によって種々の値を取りうる。このような場合には式 (6) を数値的に積分する必要がある。ただし、この積分は端点に特異点を有しており通常の積分方法では収束性が悪いため、二重指数関数型公式⁽¹⁵⁾を用いて積分を計算する。この結果を CT 計算の結果に重ねて示したのが図 6 の実線である。両者を比較すると、CT 計算の分布は古典散乱理論から導か

Fig. 7 Probability density function of $\Delta\chi$ at $E_{tr} = 0.025$ eV for $\text{SiH}_4\text{-H}_2$.

Fig. 8 Probability density function of $\Delta\chi$ for various relative translational energy for $\text{SiH}_4\text{-H}_2$.

Fig. 9 Scattering angle distribution by Eq.(9) at $E_{tr} = 0.025$ and 0.25 eV for $\text{SiH}_4\text{-H}_2$.

れる解の周囲に、ある幅をもって分布しているのがわかる。これは $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$, $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ の双方に共通した結果であり、また相対並進エネルギーによらず成立していることがわかった。これは、分子の幾何構造による異方性が古典散乱理論からの揺らぎとして表れていると解釈することができる。そのため、初期位相がランダムに与えられるような場合には、軌道計算による多数の散乱の平均値が古典散乱理論と一致するものと予想される。このように考えると、多原子分子の散乱角は

$$\chi = \chi^h(b, E_{tr}) + \Delta\chi \quad (7)$$

と表現できる。ここで χ^h は式(6)で与えられる古典散乱理論の解である。ここで再び図6の結果を検討すると、レインボー散乱を与える衝突径数 $b_r^* = b_r / b_{max}$ を境界として散乱の様子が異なっていることがわかる。そこで散乱角 χ をモデル化する際に、次式のように b_r によってモデルを分離することを考える。

$$P(\chi \leq \Delta\chi \leq \chi + d\chi) = \begin{cases} f_{\Delta\chi} d\chi & (b < b_r) \dots (8) \\ 0 & (b \geq b_r) \end{cases}$$

ここで P は確率を表し、式(8)の左辺は古典散乱理論からの偏差 $\Delta\chi$ が幅 $d\chi$ に存在する確率を意味する。また、 $f_{\Delta\chi}$ は確率密度関数である。つまり、 $b < b_r$ であれば古典散乱理論の回りに確率 $f_{\Delta\chi}$ によって分布し、 $b > b_r$ であれば多原子分子の散乱も古典散乱理論と一致すると考える。この場合、問題は $b < b_r$ における $f_{\Delta\chi}$ をどのようにモデル化するかということになるが、ここでは上述のような予想から、 $f_{\Delta\chi}$ が平均値からの揺らぎを示していると仮定する。本来、 $f_{\Delta\chi}$ は相対並進エネルギー E_{tr} 、回転エネルギー E_{rot} 及び衝突径数 b の関数であると考えられる。まず、回転エネルギーの影響を調べたところ、 $f_{\Delta\chi}$ にはほとんど影響を与えないことがわかった。そこで、次に b の影響について解析する。 b/b_r を 10 分割して各 b/b_r について古典散乱理論との差 $\Delta\chi$ の確率密度分布 $f_{\Delta\chi}$ の変化を調べた結果を図7に示す。これより、 $\Delta\chi$ が b/b_r によらずほぼ同様の確率で分布していることがわかる。そこで、確率 $f_{\Delta\chi}$ は衝突径数 b に対しては相関がないと仮定して b についても平均化を行なう。実際に平均化された $f_{\Delta\chi}$ を図7における丸印として示したが、これらは各 b/b_r における分布をよく表現できていると考えられる。なお、ここには示してい

Fig. 10 Comparison of the differential cross section between the CT calculation and the new model at $E_{tr}=0.025$ and 0.25 eV.

ないが $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ についても $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ と同様の結果が得られた。最後に、 $f_{\Delta\chi}$ の相対並進エネルギー E_{tr} 依存性を調べた結果を図 8 に示す。これより E_{tr} の変化によって $f_{\Delta\chi}$ は連続的に変化しており、また正規分布に近い関数であることがわかる。そもそも、 $f_{\Delta\chi}$ は古典散乱理論との差の分布であり、上述のように多原子分子のポテンシャルの異方性、つまり幾何的構造に由来するものと考えられる。CT 計算において初期位相は乱数によって与えられているため、確率 $f_{\Delta\chi}$ は正規分布によって表現できると期待される。正規分布の分散を S とすると $f_{\Delta\chi}$ は

$$f_{\Delta\chi} = \sqrt{\frac{2}{\pi S^2}} \exp\left(-\frac{\Delta\chi^2}{2S^2}\right) \quad (9)$$

と表される。このように $f_{\Delta\chi}$ を正規分布と仮定して、最小二乗近似から各相対並進エネルギー E_{tr} に対して分散 S を決定した結果が図 8 の実線である。これより正規分布の仮定が妥当であることが確かめられる。以上をまとめると散乱角モデルは次式のように記述できることがわかった。

$$\begin{aligned} \chi &= \chi^h(b, E_{tr}) + \Delta\chi \\ P(\chi \leq \Delta\chi \leq \chi + d\chi) &= \begin{cases} \sqrt{2/\pi S^2} \exp(-\Delta\chi^2/2S^2) d\chi & (b < b_r) \\ 0 & (b \geq b_r) \end{cases} \end{aligned} \quad (10)$$

ただし衝突径数 b_r 及び分散 S については予めデータベースを構築して線形補間によって求める。

4.2 モデルの検証 実際に式 (10) のモデルに従って図 6 に対応する散乱角分布を再現した結果を図 9 に示す。相対並進エネルギー E_{tr} が低い場合は図 6 と図 9 は良く似た分布形状を示しているが、 E_{tr} が増加するとレインガー散乱に相当する衝突径数 b_r の近傍で、モデルと CT 計算の差が顕著となっている。これは式 (10) のように b_r を境界としてモデルを不連続に分割したこと、及び衝突径

Fig. 11 Comparison of total cross section derived by the integration of differential cross section.

数 b について平均化を行なったことが影響していると考えられる。そこで、このような差が実用上どの程度問題となるかを調べるために、次式で定義される微分断面積に関して、CT 計算とモデルとの比較を行なう。

$$I_\chi = \frac{\sigma_T}{2\pi \sin \chi} \frac{N_{\Delta\chi}}{N_{total}} \quad (11)$$

ここで、 N_{total} は CT 計算による全軌道数、 $N_{\Delta\chi}$ は散乱角 $\Delta\chi$ を通過した軌道数である。比較の結果を図 10 に示す。これらの結果から相対並進エネルギー E_{tr} によらず、両者の結果が比較的よく一致していることがわかる。微分断面積はある立体角方向に散乱する分子数を表しており、これが一致するということは衝突による運動量の輸送を正しく評価できていることを示している。さらに、両者を定量的に比較するため、微分断面積の積分から全断面積を求めて CT 計算と散乱角モデルの比較を行なった。縦軸に両者の比を取った結果を図 11 に示す。この結果、 $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ 、 $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ ともに相対並進エネルギー E_{tr} の増加とともに、両者の差も広がっていることがわかる。これは衝突径数 b について平均化を行なったことが原因と考え

られるが, この差も本研究で考慮しているエネルギー範囲内では $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ で最大 2% 程度, $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ でも約 7% に抑えられていることがわかる.

5. 結 言

CVD プロセスにおける多重スケール解析の一環として $\text{SiH}_4 / \text{H}_2$ 系における分子間衝突モデルの構築を行ない以下の知見を得た.

- (1) $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ 及び $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ ともに, 全衝突断面積は相対並進エネルギーのみの関数として記述することができ.
- (2) 多原子分子の散乱角は, 古典散乱理論と分子の異方性による揺らぎを用いて表現することができ, この揺らぎは正規分布によって表される. またこの結果も, $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ 及び $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ の双方に対して有効である.
- (3) 新たに構築した全衝突断面積及び散乱角モデルは, ともに数%程度の誤差で古典的軌道計算の結果を再現可能である.

なお, 本研究は文部科学省科学研究費補助金[特別研究員奨励費 No.1208807]の助成を受けて行なわれた. ここに記して謝意を表す.

文 献

- (1) 崎山幸紀・高木周・松本洋一郎, 機論, **68**-671, B (2002), 1948-1954.
- (2) 崎山幸紀・高木周・松本洋一郎, 機論, **69**-681, B, (2003)
- (3) Chapman, S., Cowling, T. G., *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, 3rd ed. (1970), Cambridge University Press, New York.
- (4) Taxman, N., *Phys. Rev.* **110**-6 (1958), 1235-1239.
- (5) Mason, E. A., Monchick, L., *J. Chem. Phys.*, **36**-6 (1962), 1622-1639.
- (6) Lordi, J. A., Mates, R. E., *Phys. Fluids*, **13**-2 (1970), 291-308.
- (7) Bird, G. A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, (1994), Clarendon Press, Oxford.
- (8) Koura, K., Matsumoto, H., *Phys. Fluids A*, **3**-10 (1991), 2459-2465.
- (9) Koura, K., Matsumoto, H., *Phys. Fluids A*, **4**-5 (1992), 1083-1085.
- (10) Tokumasu, T., Matsumoto, Y., *Phys. Fluids*, **11**-7 (1999), 1907-1920.
- (11) Bernstein, R. B., ed., *Atom-molecule Collision Theory*, (1979), Plenum Press, New York.
- (12) 神山・佐藤, 分子動力学シミュレーション, (1997), 朝倉書店.
- (13) 上田, コンピュータシミュレーション, (1990), 朝倉書店.
- (14) Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (1954), John Wiley & Sons.
- (15) 渡部・名取・小国, Fotran77 による数値計算ソフトウェア, (1989), 丸善.