二原子分子振動遷移衝突モデルの構築*
(第1報, 振動遷移確率)山口 浩樹^{*1}, 高木 周^{*2}, 松本 洋一郎^{*3}Modeling of a Vibrational Transition Collisional Model for
Diatomic Molecules
(1st Report, Vibrational Transition Probability)Hiroki YAMAGUCHI^{*4}, Shu TAKAGI and Yoichiro MATSUMOTO^{*4} Department of Micro-Nano Systems Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

The direct simulation Monte Carlo (DSMC) method is widely used for simulating rarefied gas flows, and in most cases, the phenomenological model with a local equilibrium assumption is chosen as a collision model. Since most collisions in the rarefied gas regime are binary ones, to make the vibrational transitional collision model for the DSMC method without the local equilibrium assumption, binary collision processes of diatomic molecules were analyzed. The semiclassical approach, in which the vibrational motion is treated quantum mechanically and other degrees of freedom are investigated with the classical mechanics, was introduced. The scheme was verified using the vibrational transition rate coefficient comparing with the empirical relation and the existent numerical results. The transition probability was obtained as a function of the initial translational and rotational energy. From collinear collisions, the transition probability can be described with a simple function of the relative translational energy. The total rotational energy of collisional pairs is appeared to be important for general collisions with rotational energies.

Key Words: DSMC Method, Semiclassical Trajectory Calculation, Vibrational Transition, Collision Model, Rarefied Gas Flows

は じ め に

近年, 半導体製造, マイクロテクノロジー, 宇宙開発などの分野の技術開発に伴い, 高クヌッセン数流れが非常に重要となっている. 高クヌッセン数流れとは, 平均自由行程 λ と系の代表長さ L の比であるクヌッセン数 $Kn = \frac{\lambda}{L}$ が大きい流れで, そのような気体分子の平均自由行程が大きい, あるいは代表長さが小さい流れ場では連続体の仮定が成立せず, 原子・分子の流れとして解析を行なう必要がある. この高クヌッセン数流れの数値解析には, 直接シミュレーションモンテカルロ (DSMC) 法⁽¹⁾ が広く利用されている. この手法は単原子分子気体の流れに関しては十分な精度の解を与えることが知られている. しかし, 内部自由度を持ち複雑なエネルギー交換過程を有する多原子分子の衝突過程に対するモデルは未だに十分とはいえない. 一般には平衡状態での統計的理論に基づくモデル⁽²⁾ が

用いられているが, 非平衡の強い場合における適用には疑問が残る. また, 多原子分子の内部自由度でも回転の自由度に関しては, 古典軌道計算により直接分子の衝突過程を解析する CTC-DSMC 法⁽³⁾ や分子動力学法による衝突過程の解析からモデル化した DMC モデル⁽⁴⁾ などが知られているが, 振動の自由度に関してはあまりモデル化が進んでおらず前述の統計論モデル⁽²⁾ やその改良である Bergemann-Boyd model⁽⁵⁾ が未だに主流である. そのため, 多原子分子気体の振動の自由度に対するモデルは特に非平衡現象の再現に関して十分であるとは言い難い.

そこで, 新たに DSMC 法に適用可能な振動遷移モデルの構築を行なうことを考える. 対象としては等核二原子分子気体とし, 具体的には窒素を用いる. 非平衡現象においても十分に再現可能なモデルを構築するためには, より解析の進んでいる回転緩和モデルの成果を踏まえ, 二体衝突過程の解析を通したモデル化が適していると考えられる⁽³⁾⁽⁴⁾. また, 回転緩和に比べて遷移確率の低い, つまり特性温度がかなり高い振動の自由度に対しては, 個々の衝突を DSMC 法の衝突

* 原稿受付 2007 年 10 月 26 日.

^{*1} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市中種区不老町).^{*2} 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).^{*3} 正員, フェロー, 東京大学大学院工学系研究科.

E-mail: hiroki@nagoya-u.jp

ステップ内で解析する手法は計算負荷から考えて望ましくないため、予め二体衝突過程の解析を実施してモデル化を行なう方がより良いと言える。二体衝突過程の数値解析手法としては、古典的、準古典的、半古典的、量子的手法が考えられる。古典的、及び準古典的的手法は、分子動力学法と同様の手法で原子核の運動は古典的に解析される。準古典的手法においては得られた連続的なエネルギーを離散化することにより擬似的にエネルギー準位を考慮するものとなっている。半古典的手法は、一部の自由度は量子力学的に取り扱い、残りの自由度は古典的に扱うハイブリッド手法である⁽⁶⁾⁽⁷⁾。量子的手法は全ての自由度に対し波動関数を考慮して解析を行なうものである。本研究では、解離などが発生する高温領域を対象とするものではなく振動遷移のみに着目したモデル化を実施すること、そして統計論モデルにおいては離散エネルギー準位の関数とした方が精度の良い結果を生むこと⁽⁵⁾を考え併せ、半古典的手法を採用した。但し、量子力学で取り扱う自由度は振動の自由度のみとし、回転及び並進運動は古典力学に基づいて解析を行なう。

その後、二体衝突過程の解析から導かれる統計量を用いて、等核二原子分子の振動遷移モデルの構築を行なう。二体衝突過程の解析を、モンテカルロ積分に基づいて設定した初期条件に対して行なうことにより、衝突前の相対並進エネルギー、回転エネルギー、振動準位の関数として振動遷移衝突断面積を求める。このようにすることで、衝突前の気体分子対の状態から振動遷移確率を決定できるようにモデル化する。その後、構築したモデルの妥当性の検証を行ない、適用可能範囲を明らかにする。

第一報では、等核二原子分子の二体衝突過程の解析からモデル化に必要な振動遷移確率の導出について報告する。

1. 二体衝突過程の解析手法

等核二原子分子の二体衝突過程を、Billing⁽⁶⁾の手法に基づいて半古典軌道解析する。この手法は、量子力学的計算との比較を通して検証がなされており、その結果 N_2+CO 共線衝突における遷移確率が衝突前後の平均相対速度に対して良く一致することが報告されている⁽⁸⁾。なお、運動の自由度のうちで振動の自由度のみを量子力学的に、回転、並進の自由度を古典力学的に取り扱うものとする。これは、それぞれの特性温度が大きく異なり、振動の自由度のみ特にエネルギー準位間の幅が大きいためである。

1.1 半古典の数値解析 等核二原子分子の二体衝突過程について考えるので、衝突する分子、衝突相手の分子のそれぞれを図1に示すように下添字1, 2で表わすことにする。

Fig. 1 Coordinate system of binary collision

系全体のハミルトニアン $\mathcal{H}$ は、相対並進、それぞれの回転、振動運動及びポテンシャルエネルギーの合計によって表わすことができる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{rot,1} + \mathcal{H}_{rot,2} + \mathcal{H}_{vib,1} + \mathcal{H}_{vib,2} + V \quad (1)$$

半古典的手法においては量子力学及び古典力学を用いて解析する自由度が存在するため、それぞれのハミルトニアンに分離して別々に解析を行なう。よって、量子力学に従うハミルトニアン $\mathcal{H}_Q$ には振動運動が含まれ、古典力学に従うハミルトニアン $\mathcal{H}_C$ には相対並進及びそれぞれの回転運動、そして全体のポテンシャルエネルギーが含まれることになる。

ここで個々の二原子分子の運動について考えると、回転運動と振動運動は連成するために異なる力学体系で解析可能のように分離することは難しい。そこで、古典力学で扱う回転運動は剛体回転子とし、剛体回転子、つまり基底状態における振動平衡距離からのずれにおける回転運動の影響に対して摂動を取ることとすることでその効果を振動運動とともに量子力学で取り扱うこととする。この結果、回転振動連成についても近似的にはあるが解析に含めることが可能となる。振動平衡距離からのずれに対して摂動展開をすると回転運動のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{rot,i} = \frac{\bar{L}_i^2}{2I_i} - \frac{\bar{L}_i^2}{I_i} \frac{\Delta r_i}{\bar{r}_i} + \dots \quad (2)$$

と書ける。但し、 I_i は分子の慣性モーメント、 $\bar{L}_i$ は分子が平衡距離にある時の角運動量、 $\bar{r}_i$ は分子の平衡距離、 Δr_i は分子間距離の平衡距離からのずれとする。

1.2 量子力学系

1.2.1 分子内波動関数 量子力学に基づいて解析を行なう部分について考える。まず、分子内振動運動

の波動関数を求めるために時間非依存のシュレーディンガー方程式を考える。解くべきシュレーディンガー方程式は次式のようになる。

$$\left(\mathcal{H}_{vib,i} - \frac{\tilde{L}_i^2}{I_i} \frac{\Delta r_i}{\tilde{r}_i} + \dots \right) \phi_{n_i} = E_{n_i} \phi_{n_i} \quad (3)$$

但し、 ϕ_{n_i} 及び E_{n_i} はそれぞれ分子 i の第 n 準位の分子内振動運動に関する波動関数、エネルギー固有値とする。この方程式を摂動法により解く。

まず、零次の項は⁽⁹⁾、

$$\mathcal{H}_{vib,i}^0 \phi_{n_i}^0 = E_{n_i}^0 \phi_{n_i}^0 \quad (4)$$

となる。なお、摂動の次数を上添え字で示す。これは一次元振動運動の方程式となっており、原子間ポテンシャルにモースポテンシャル $\mathcal{V}(r) = D \left[1 - e^{-\beta(r-\tilde{r})} \right]^2$ を用いることにより解析解を得ることができる。 m_i を原子の質量、 $x = e^{-\beta(r-\tilde{r})}$ として

$$y = \frac{2}{\beta \hbar} \sqrt{2m_i D} x \quad (5)$$

$$b = \frac{2}{\beta \hbar} \sqrt{2m_i (D - E_{n_i}^0)} \quad (6)$$

とおくことにより、波動関数はラゲールの陪多項式 $L_n^\alpha(x)$ を用いて

$$\phi_{n_i}^0(r) = e^{\frac{\gamma}{2} y^2} L_n^b(y) \quad (7)$$

と表せる。このとき、振動状態のエネルギー固有値 $E_{n_i}^0$ は

$$\begin{aligned} E_{n_i}^0 &= \hbar \beta \sqrt{\frac{2D}{m_i}} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m_i} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &\equiv \hbar c \left[\omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (8)$$

と書くことができる。ポテンシャルパラメータの決定において、 $\omega_e = 2358.57 \text{ cm}^{-1}$ ⁽¹⁰⁾、解離エネルギー $D = 9.902 \text{ eV}$ ⁽¹¹⁾ を用いた。

一次の項は次式を解くことによって求まる⁽⁶⁾。

$$\mathcal{H}_{vib,i}^0 \phi_{n_i}^1 - \frac{\tilde{L}_i^2}{I_i} \frac{\Delta r_i}{\tilde{r}_i} \phi_{n_i}^0 = E_{n_i}^1 \phi_{n_i}^0 + E_{n_i}^0 \phi_{n_i}^1 \quad (9)$$

ここで、

$$M_{n_i, m_i} \equiv \left\langle \phi_{m_i}^0 \left| \frac{\Delta r_i}{\tilde{r}_i} \right| \phi_{n_i}^0 \right\rangle \quad (10)$$

とおくと、 $m_i = n_i$ の時より

$$E_{n_i}^1 = - \frac{\tilde{L}_i^2}{I_i} M_{n_i, n_i} \quad (11)$$

$m_i \neq n_i$ の時より

$$\phi_{n_i}^1 = \sum \frac{1}{E_{m_i}^0 - E_{n_i}^0} \left(\frac{\tilde{L}_i^2}{I_i} M_{m_i, n_i} \right) \phi_{m_i}^0 \quad (12)$$

と求まる。

以上より、一次までの摂動を考慮した分子内振動運動に関する波動関数及びエネルギー固有値は以下のよう求めることができる。

$$\phi_{n_i} = \phi_{n_i}^0 + \sum_{m_i \neq n_i} \frac{\tilde{L}_i^2}{I_i} \frac{M_{m_i, n_i}}{E_{m_i}^0 - E_{n_i}^0} \phi_{m_i}^0 \quad (13)$$

$$E_{n_i} = E_{n_i}^0 - \frac{\tilde{L}_i^2}{I_i} M_{n_i, n_i} \quad (14)$$

1.2.2 波動関数の時間発展 個々の分子の回転振動連成を考慮した波動関数が求まったので、衝突分子対全体の波動関数 Ψ を時間発展させるシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}_Q \Psi \quad (15)$$

である。系全体の波動関数 Ψ は衝突する二分子の振動運動を表現していることから分子の波動関数 $\phi_{n,i}$ の積で展開して

$$\Psi = \sum_{n_1, n_2} a_{n_1 n_2}(t) \phi_{n_1}(r_1) \phi_{n_2}(r_2) \quad (16)$$

と記述することができる。波動関数 $\phi_{n,i}$ は式(13)を満たすことを利用して、展開係数行列 $a_{n_1 n_2}(t)$ に対する式として書き直すと以下ようになる。ただし、時間微分を $\cdot$ で、時間進行後の振動準位は $\prime$ をつけて表すことにする。

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_{n'_1 n'_2} &= \sum a_{n_1 n_2} \left[\left\langle \phi_{n'_1} \phi_{n'_2} \right| V - \langle \Psi | V | \Psi \rangle \left| \phi_{n_1} \phi_{n_2} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + (E_{n_1} + E_{n_2}) \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \right. \\ &\quad \left. - i\hbar \left(\left\langle \phi_{n'_1} \right| \dot{\phi}_{n_1} \right) \delta_{n_2 n'_2} + \left\langle \phi_{n'_2} \right| \dot{\phi}_{n_2} \right) \delta_{n_1 n'_1} \right] \\ &\simeq \sum a_{n_1 n_2} \left[\left\langle \phi_{n'_1} \phi_{n'_2} \right| V - \langle \Psi | V | \Psi \rangle \left| \phi_{n_1} \phi_{n_2} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + (E_{n_1} + E_{n_2}) \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \right. \\ &\quad \left. - i\hbar \left(2\tilde{L}_1 \frac{\dot{\tilde{L}}_1}{I_1} \frac{M_{n'_1 n_1}}{E_{n'_1}^0 - E_{n_1}^0} (1 - \delta_{n_1 n'_1}) \delta_{n_2 n'_2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2\tilde{L}_2 \frac{\dot{\tilde{L}}_2}{I_2} \frac{M_{n'_2 n_2}}{E_{n'_2}^0 - E_{n_2}^0} \delta_{n_1 n'_1} (1 - \delta_{n_2 n'_2}) \right) \right] \end{aligned} \quad (17)$$

個々の分子の波動関数は、分子軸上に格子を切り分子軸上の位置の関数として扱った。格子は原子間距離が平衡距離の 0.75 ~ 1.35 倍に相当する範囲に設け、その範囲を 120 等分割した。

与えた振動準位 (n_1, n_2) を持つ分子対が衝突後に (n'_1, n'_2) へ遷移する確率は展開係数に対し、

$$\mathcal{P}_{n_1 n_2 \rightarrow n'_1 n'_2} = \left| a_{n'_1 n'_2} \right|^2 \quad (18)$$

として求めることができる。

式(15)(17)で表される解くべき時間依存のシュレーディンガー方程式は、二次差分(SOD)法⁽¹²⁾⁽¹³⁾を用いて時間発展させる。

$$\Psi^{n+1} = -2 \frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H} \Psi^n + \Psi^{n-1} \quad (19)$$

この手法は厳密にはユニタリでないが、陽解法であるにもかかわらず陰的クランク-ニコルソン法と同精度であることが特徴である。ノルムを保存させるために各ステップで規格化を行ない、ノルムの保存性と全エネルギーの保存性が良くなるように時間刻みを選択した。衝突エネルギーの $-\frac{1}{2}$ 乗に比例するようにとり、おおよそ $\Delta t \sim 0.01$ fsec. となるようにした。

1.3 古典力学系 古典力学に基づいて解析を行なう自由度について考える。エーレンフェストの定理より、波動関数を用いて平均化されたポテンシャル中を運動する剛体回転分子対の二体衝突過程を古典力学に基づいて解けば良いことが分かる。そのため、古典的分子動力学法によって解析することとした。分子の並進運動はニュートンの運動方程式によって記述される。回転運動に関しては、剛体回転子として取り扱うため四元数を用いて表記した。時間発展に Leap-Frog 法を用い、時間刻みは量子力学系と同じとした。

分子間ポテンシャルは古典的な記述によって描写した。分子内の原子核位置は波動関数を用いて表記しているため、存在確率に従って分布しているものとして扱われている。そこで、分子間ポテンシャルは分子軸上の各格子点においてその格子点における原子核の存在確率によって重み付けを行なった上で、各格子点間に働く site-to-site レナード-ジョーンズポテンシャルの重ね合わせとして記述した。ポテンシャルパラメータには、第一原理計算に基づく Avoird-Wormer-Jansen ポテンシャルを角度方向に平均化し、site-to-site 型でフィッティングして求めた値、 $\sigma = 3.17$ Å, $\varepsilon = 6.52 \cdot 10^{-22}$ J⁽⁴⁾を用いた。

2. 遷移速度定数

分子間衝突における振動準位の遷移確率を再現し、それを整理することによって衝突モデルを構築することが可能となる。実際に、二体衝突過程の半古典軌道計算から遷移確率を再現できることを検証するために、遷移速度定数を求めた。遷移速度定数とは単位時間、

単位体積当たり遷移が起こる数を意味しており、温度の関数として表される。平衡状態における遷移の速度を表すため、以前より実験、数値解析の双方から数多く解析されてきた。

ある温度 T における単原子分子同士の遷移速度定数 $k_{n_1 n_2 \rightarrow n'_1 n'_2}$ は、衝突エネルギーの関数としての遷移確率 $\mathcal{P}_{n_1 n_2 \rightarrow n'_1 n'_2}$ 、相対並進エネルギー E_{tr} 、衝突径数 b 、衝突対の換算質量 μ を用いて重心系によって記述すると、以下の式から求められる⁽¹⁴⁾。

$$k_{n_1 n_2 \rightarrow n'_1 n'_2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \pi b_{max}^2 \int_{b=0}^{b_{max}} db \frac{2b}{b_{max}^2} \times \int_{E_{tr}} d \left(\frac{E_{tr}}{kT} \right) \frac{E_{tr}}{kT} \exp \left(-\frac{E_{tr}}{kT} \right) \mathcal{P}_{n_1 n_2 \rightarrow n'_1 n'_2} \quad (20)$$

ここで、衝突径数 b に対して積分範囲が本来ならば $0 \sim \infty$ であるべきところが、 $0 \sim b_{max}$ となっているのは、積分範囲を $0 \sim \infty$ としてしまうと積分値が発散してしまうためである。最大衝突径数 b_{max} が意味するところは、それ以上大きい衝突径数における衝突はほとんど軌道の変化が起きないため、衝突を起こさずにすれ違っているとみなすことができるということである。本研究では、散乱角 $\chi < 0.05^\circ$ となるように $b_{max} = 10$ Å とした。この積分はモンテカルロ積分法により実施した。

500 衝突の解析結果より遷移速度定数を求めた結果が図2である。エラーバーにより標準偏差の2倍 2σ を表している。比較したのは、既存の数値計算結果⁽⁷⁾と実験結果に基づく経験式⁽¹⁵⁾である。広い温度範囲に渡り、非常に良い一致が見られることが分かる。ま

Fig. 2 Transition rate coefficients from our simulation results (•) are compared with the empirical relation from experiments⁽¹⁵⁾ (solid line) and the semiclassical simulation results⁽⁷⁾ (x). Error bars show twice of standard deviations 2σ .

た、標準偏差から見ても精度良く遷移速度定数を算出できている。以上から、遷移確率を求めるために二体衝突過程の半古典軌道計算による解析の統計量を用いることは妥当であることが示された。さらに、1000Kというかなり低温度における非常に小さい確率を求めるのにも有効な手法であることが確認された。

3. 振動遷移確率

手法の検証ができたので、実際に二体衝突過程の解析を行なった。DSMC法で用いる振動遷移衝突モデルを構築するためには、衝突前の相対並進エネルギー、それぞれの分子の回転エネルギーの関数として遷移衝突断面積を求めて整理することが必要となる。ここでは、どのような形で整理することが可能であるか、衝突形態を絞って振動遷移確率を求めた。

3.1 共線衝突単量子遷移 まず、相対並進エネルギーのみの影響を見るために、最も簡単な衝突形態である共線衝突における振動遷移確率を求めた。共線衝突とは、2つの分子の全ての原子が同一直線上を運動する衝突形態のことである。衝突過程全体にわたって回転運動を伴わないため、相対並進運動のみを抽出することが可能となり、振動遷移確率は衝突前の相対並進エネルギーのみの関数として表現することができる。振動遷移過程としては、基底状態にある分子同士の衝突によって衝突対象の分子が基底状態から第一励起状態へと遷移する過程に着目した。ただし注意が必要なのは、ここでは衝突する分子自体の励起には着目していないため、衝突する二分子を区別しなければここで現れる遷移確率の2倍の確率でどちらか片方が励起することになる。得られた結果を図3に示す。なお、遷移確率に関しては対数表記してある。

Fig. 3 Transition probability for collinear collisions of the excitation of targeted molecule from the ground state to the 1st excitation state with the colliding ground state molecule

相対並進エネルギーの増加によって、急激でかつ単調に遷移確率が大きくなることが分かる。この結果より、共線衝突における単量子振動遷移確率に関しては、相対並進エネルギーに対して非常に簡単な関数形で表現できることが見て取れる。共線衝突と呼ばれる特殊な衝突形態の結果ではあるが、相対並進運動と回転運動は分子間と分子内の運動という観点から分離できるはずであることから、一般的な衝突においても相対並進エネルギーに対する影響としての関係性はこの解析結果と同様になる可能性が高いと考えられる。さらに相対並進エネルギーが大きくなると解離の影響などを受けるため、遷移確率は変化するものと考えられるが、現在の対象となる範囲においては問題にならないことも分かる。

3.2 回転運動を含む一般的な単量子遷移 次に、衝突前の回転エネルギーの影響を明らかにするために、回転運動を含む有限の衝突径数を持つ一般的な衝突に関して振動遷移確率を求めた。振動遷移過程としては、衝突する分子と衝突相手の分子の双方とも基底状態にあり衝突後において衝突相手の分子のみが第一励起状態へと遷移する過程とした。サンプル衝突数は200衝突で、初期位相や衝突径数はランダムサンプリングした。衝突前の回転エネルギーは、衝突分子対に対して (0eV, 0eV), (0.25eV, 0eV), (0.25eV, 0.25eV), (0.5eV, 0eV), (0.5eV, 0.25eV), (0.5eV, 0.5eV), (0.75eV, 0eV), (0.75eV, 0.25eV), (1eV, 0eV) という9つの組み合わせに対して求めた。

Fig. 4 Transition probability for 9 conditions of initially rotating binary collision processes of the excitation of targeted molecule from the ground state to the 1st excitation state with the colliding ground state molecule.

今後さらに検討が必要ではあるが、図4に示す結果より、衝突径数と初期位相に対するサンプル数が十分とは言えないためばらつきはあるものの、定性的には

どのような条件においても相対並進エネルギーが大きくなるにつれて遷移確率が高くなることは見て取れる。また、衝突する片方の分子の回転エネルギーが大きくてもそれほど遷移確率は高くなっておらず、分子対の回転エネルギーの合計が大きいほど高い傾向にあることも分かる。

お わ り に

二原子分子の DSMC 法に適用可能な振動遷移衝突モデルを構築するために、二体衝突過程を解析した。

まず、原子核の振動運動のみを量子化し、回転及び並進運動に関しては古典的に解析する半古典軌道解析の手法を実装した。その後、手法検証のために遷移速度定数を算出した結果、実験結果を整理した経験式及び既存の半古典数値解析の結果と良好な一致を見せた。よって、二体衝突過程の半古典軌道解析から DSMC 法の振動遷移衝突モデルを構築するという手法に関して、その妥当性を示すことができた。

そこで、実際の遷移過程に対する衝突確率の導出を行なった。まず、非常に特殊な共線衝突における振動遷移確率から、相対並進エネルギーに関しては簡単な関数として表現できることを示した。次に、衝突前に回転エネルギーを持ち、衝突径数も初期位相も考慮した場合についての解析を行なった。その結果、衝突前の回転エネルギーの衝突する分子対に対する合計が遷移確率に影響を与えている可能性があることが分かった。以上より、振動遷移確率を衝突前の相対並進エネルギー及び回転エネルギーの簡単な関数として表現することができる可能性を示した。

文 献

- (1) Bird, G. A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Clarendon Press, (1994).
- (2) Borgnakke, C. and Larsen, P. S., *J. Comput. Phys.*, **18-4** (1975), 405–420.
- (3) Koura, K., *Phys. Fluids*, **9-11**, (1997), 3543–3549.
- (4) Tokumasu, T. and Matsumoto, Y., *Phys. Fluids*, **11-7**, (1999), 1907–1920.
- (5) Bergemann, F. and Boyd, I.D., *Prog. Astro. Aero.*, **158**, (1994), 174–183.
- (6) Billing, G.D., *Comput. Phys. Rep.*, **1**, (1987), 237–296.
- (7) Billing, G.D. and Fisher, E.R., *Chem. Phys.*, **43-3**, (1979), 395–401.
- (8) Billing, G.D. and Jolicard, G., *Chem. Phys.*, **65-3**, (1982), 323–333.
- (9) Okazaki, M., *Quantum Mechanics of Matter*, Iwanami, (1995), 243–244.
- (10) Huber, K.P. and Herzberg, G., *Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, (1979).
- (11) Steele, D. *et al.*, *Rev. Modern Phys.*, **34-2**, (1962), 239–251.
- (12) Asker, A. and Cakmak, S., *J. Chem. Phys.*, **68-6**, (1978), 2794–2798.
- (13) Rubin, R.J., *J. Chem. Phys.*, **70-10**, (1979), 4811.
- (14) Bernstein, R.B., *Atom-Molecular Collision Theory*, Plenum Press, (1979).
- (15) Millikan, R.C. and White, D.R., *J. Chem. Phys.*, **39-12**, (1963), 3209–3213.