

表面に衝突する単原子気体分子の動力学

松井 純

①

表面に衝突する単原子気体分子の動力学

1992年12月 提出

松井 純

目次

第1章 序論	
1.1 本研究の意義および目的	2
1.2 関連する従来の研究	3
1.3 本研究の概要	11
1.4 主な記号	12
第2章 数値計算手法	
2.1 序	14
2.2 基礎方程式	14
2.3 分子間ポテンシャル	15
2.4 境界条件	16
2.5 時間積分法	16
2.6 変数の基準化	18
2.7 計算の概要	21
2.8 制御の手法	23
第3章 X e-P t 系についての解析	
3.1 序	26
3.2 計算パラメタの決定	26
3.3 系の挙動の可視化と確認	28
3.4 初期捕獲確率	35
3.5 散乱角度分布	36
3.6 エネルギーの伝達	39
3.7 衝突直後の速度平均および速度分布	58
3.8 衝突後の挙動	66
3.9 壁面の温度の影響	67
3.10 本章のまとめ	69
第4章 パラメタの異なる系についての解析	
4.1 序	71
4.2 簡単な理論解	72
4.3 初期加速への影響	79
4.4 ポテンシャル係数の異なる場合	81
4.5 相対質量の異なる場合	85
4.6 本章のまとめ	88
第5章 モデル化	
5.1 モデル化	90
5.2 モデルの検証	98
第6章 結論	
付録	
参考文献	
謝辞	

1.1 本報告の意義および目的

本書は「 π 」の形で記述される、あるいは素数に似て性質の中心に置かれるように、 π の性質が極めて小さい場合には、状態を連続体として扱うことのできることを示す。このような性質を持つ素数は素数の分布の中心に置かれる。素数の分布の中心は素数の分布の中心に置かれる。素数の分布の中心は素数の分布の中心に置かれる。

第1章 序論

本書は「 π 」の形で記述される、あるいは素数に似て性質の中心に置かれるように、 π の性質が極めて小さい場合には、状態を連続体として扱うことのできることを示す。このような性質を持つ素数は素数の分布の中心に置かれる。素数の分布の中心は素数の分布の中心に置かれる。

本書は「 π 」の形で記述される、あるいは素数に似て性質の中心に置かれるように、 π の性質が極めて小さい場合には、状態を連続体として扱うことのできることを示す。このような性質を持つ素数は素数の分布の中心に置かれる。素数の分布の中心は素数の分布の中心に置かれる。

本書は「 π 」の形で記述される、あるいは素数に似て性質の中心に置かれるように、 π の性質が極めて小さい場合には、状態を連続体として扱うことのできることを示す。このような性質を持つ素数は素数の分布の中心に置かれる。素数の分布の中心は素数の分布の中心に置かれる。

本書は「 π 」の形で記述される、あるいは素数に似て性質の中心に置かれるように、 π の性質が極めて小さい場合には、状態を連続体として扱うことのできることを示す。このような性質を持つ素数は素数の分布の中心に置かれる。素数の分布の中心は素数の分布の中心に置かれる。

本書は「 π 」の形で記述される、あるいは素数に似て性質の中心に置かれるように、 π の性質が極めて小さい場合には、状態を連続体として扱うことのできることを示す。このような性質を持つ素数は素数の分布の中心に置かれる。素数の分布の中心は素数の分布の中心に置かれる。

1.1 本研究の意義および目的

気体の圧力が極めて低い場合、あるいは非常に狭い隙間の中の流れのように、代表長さが極めて小さい場合には、気体を連続体として扱うことができなくなる。このような流れを一般に希薄気体 rarefied gas の流れと呼ぶ。気体の希薄さの程度は Knudsen 数で表される。これは気体分子の平均自由行程を λ 、系の代表長さを L として

$$Kn = \lambda / L \quad (1-1-1)$$

と定義される数であり、 $Kn > 0.01$ となる領域では、熱や物体の流れを考える際に λ の大きさを考慮する必要がある。 Kn が 0.01 から 0.1 の範囲では流れ場としては連続体として取り扱うことが可能であるが、壁面での境界条件に「滑べり」と呼ばれる速度のスリップを考慮する必要がある。このような流れを「滑べり流」と呼ぶ。 Kn が 10 以上である場合には、気体分子どうしが衝突することはほとんどなくなる。このような流れを「自由分子流」と呼ぶ。 Kn が 0.1 から 10 程度の場合には分子間衝突も盛んに生じている、「中間流」の領域であり、Direct Simulation Monte Carlo 法 [1] が確立されるまでは、解析がもっとも困難であった領域である。

自由分子流や中間流においては、気体分子が固体表面に衝突した時、どのような速度分布で表面から反射してくるかという問題は、特に重用となる。この速度分布の平均から、表面の受ける圧力が定まり、これから物体の受ける抗力が定められる。また、反射する壁の表面荒さにより、流れ場そのものが影響される場合もある [2]。滑べり流の領域では後に示すように、滑べりの量が気体分子と固体表面の干渉の強さで決定される。また、半導体の成膜過程においては、分子が表面に付着する確率が、溝部にできる膜の厚さを支配する場合がある [3]。

このように、気体分子と表面の相互作用の問題は工学的に極めて重要であるため、従来さまざまな研究がなされてきたが、表面の状態は、物性、温度、汚れ度、表面荒さ、格子欠陥、など様々の要素で大きく変化するためあって、まだ一般的な理論やモデルは得られていない。

本論文は、シミュレーションの 1 手法である分子動力学法を用いて、表面に衝突する気体分子の挙動を数値的に再現し、表面から反射してくる気体分子の速度分布や、気体分子と表面の間で伝達されるエネルギーの値などについて、詳しく解析を行ったものである。また、この解析から簡単なモデルを構成する事を試みている。

まず、実際の現象と比較を行うために、気体分子としてキセノン (Xe) を選び、表面はプラチナ (Pt) 原子からなる結晶であるとして、シミュレーションを行なう。既に報告されている実験結果 [4] と、シミュレーション結果を比較すると共に、エネルギーの時間履歴や固体内部への伝播など、実験では測定不能なデータについて解析を行った。この知見を基に、気体分子の質量等のパラメータを変化させたシミュレーションを行い、解析する。シミュレーションでは現実には存在しない系

を作成して試験することが可能であり、各パラメタの影響を独立に調べることができる。最後に、得られた知見を基に簡単な散乱モデルを構築し、検討を行った。

1.2 関連する従来の研究

Gas-Surface に関する研究の歴史は古く、Maxwell, Knudsen らを始めとして現在に至るまで、数多くの研究がなされてきている。個別の物性や反応に関する研究も含めれば、列挙することすら不可能である。

ここでは、化学反応を伴わない場合かつ、気体分子の重心の運動（並進運動）に話を限ることにして、簡単に概要を述べることにする。

1.2.1 解析手法について

固体表面近傍における気体分子の挙動を解析する手法は、近年になって実験とシミュレーションについて、精度の高い方法が確立されている。まず簡単にこれらをまとめておく。

まず実験的に気体分子の挙動を調べる方法としては、気体分子を小孔から噴出させてビーム状にした、いわゆる「分子線」を試験表面に照射し、散乱する気体分子の空間分布と速度分布を調べる方法がよく用いられる。実験及びデータの詳細は文献[5]に詳しい。従来、照射直前の試料表面の状態を知ることは非常に困難であったが、近年になってRHEED、オージェ電子分光などの手法が確立されて、表面の結晶格子の詳細、表面に付着している気体分子の状況等が容易に把握できるようになり、実験精度が格段に向上している。最近の実験結果では、二原子分子の回転運動や角運動量を測定しているKummelらの一連の報告[6][7][8][9]や、固体表面に一旦、物理吸着した分子が離脱してくる現象を解析した[10][11][12]ものもある。

理論的に気体分子の挙動を把握する試みとしては大きく分けて2種類のアプローチがある。1つは、熱平衡状態における壁面近傍での速度分布関数について解析を行う手法である。Cercignaniらのモデルの導出[13]は壁面近傍での詳細釣合を満足するよう導かれたものである。またBormanらは気相、表面近傍の束縛領域、非束縛領域の3つの相についての平衡状態を考えることで、回転運動を含む種々の適応係数についての関係を導いている[14][15]。Porodnovら[16]は低温における適応係数の算定においては、従来用いられている1つのphononの移動のみが生じるという近似(1-phonon近似)が成立しないことを示している。もう1つのアプローチとしては、分子散乱の実験を模擬するものがある。この手法では、解析的に系の挙動を求められる場合は限られているため、数値シミュレーションを伴う場合がほとんどである。Goodmanは[17]固体結晶をバネと質点からなる格子で表現し、この格子の応答関数を求めることで格子に衝突する気体分子の運動を解析している。Manson[18]は1-phonon近似の場合の量子的な計算からエネルギー適応係数についてのモデルを導

いている。近年ではJacksonが⁸semi-classicalの仮定の下で多数のphononが作用する場合の解析を行っている。[19][20]

実験、理論に次ぐ第三の解析手法として数値シミュレーションの方法がある。表面の分子と気体分子の全てについて、波動関数を計算しつつ挙動を時間的に追跡することは、現在の計算機の能力の点から不可能であるので、幾つかの仮定を導入して解析をおこなうことになる。完全な量子力学的計算に近い手法として、固体結晶を格子として扱う一方で、波動関数を重ね合わせて気体分子を表現し、これらの波動関数の変化を追跡する"Wave-Packet"の手法[21][22]がある。もう少し効率的な手法として、Stochastic-trajectory法[23]がある。これは、4から150程度の分子についてシミュレーションを行うものであるが、計算する系の境界条件を工夫することにより、系の周りに疑似的に熱浴の状態を作り出す手法である。各分子については、古典的に計算するやり方[24]もあれば、量子効果を組み入れる[25]場合、化学反応まで組み入れた場合[26]など、様々に応用されている。系の挙動の全てを古典論で取り扱う分子動力学の手法あるいはclassical-trajectory法を用いた試みもなされている。例えばBlackらはPt表面に吸着したXe分子が2次元的に集まって筏状になることを示している[27]。

1.2.2 気体分子散乱の分類

気体分子が表面分子と相互作用して散乱する現象は、いくつかのタイプに分類できる。ここではGoodman[28]とHurlbut[29]の分類を参考にして概説する。なおここで示すのは気体分子の並進運動エネルギーについての議論であり、2原子分子等における回転運動、振動運動については、まだ一般的な結論は得られていない。また以下で用いているパラメタ ω_D は表面のDebye 温度による格子振動の角振動数であり、bulkのDebye温度 θ_D とは

$$\omega_D = \theta_D k_B / h \quad (1-2-1)$$

の関係がある。(hはプランク定数、 k_B はBoltzmann定数)。また τ は気体分子が表面と相互作用をなす時間とする。 E_{in} を入射前の気体分子のエネルギーとし、壁面温度をTsとする。

(1) 準弾性散乱の生じる領域(quasielastic regime)

まず、大きく分けて量子効果が支配的である場合と、そうでない場合がある。前者ではエネルギー準位の不連続のために気体分子と固体とのエネルギー伝達が制限され、ほぼ弾性的な散乱が得られるので、これを"quasielastic"の領域と称する。古典的な扱いが可能であることを示す指標としては、次の2つのパラメタがある。

$$\epsilon_q = E_{in} / k_B \theta_D \quad (1-2-2)$$

$$T_q = Ts / \theta_D \quad (1-2-3)$$

$\epsilon_q \gg 1$ の時、エネルギーの移動はmulti-phonon プロセスとなるので、これを古典

論で扱っても問題はない。これに対して $\epsilon_q < 1$ の時には、1-phonon あるいは 0-phonon プロセスが卓越し、ほぼ弾性衝突となる。このとき、入射前の気体分子のエネルギー E_m と散乱後のエネルギー E_{out} はほぼ等しく、気体分子と固体結晶の間でエネルギーの交換は行われない。ただし、 ϵ_q が小さい場合にも、古典的モデルがうまくいくことがある。この理由はよくわかっていない[28]。また、 $Tq < 1$ となる場合にも量子効果が無視できなくなる。

(2) 入射エネルギーの極めて大きな領域

入射エネルギー E_m が極めて大きな場合には、気体分子は固体結晶の中へもぐり込んだり、固体結晶の分子を弾き飛ばしたりする。気体分子のエネルギーが 1eV のオーダーを越える領域では、このような透過やスパッタリング等の現象がみられる。これは通常の散乱現象とは全く異なる状況になるので、ここでは扱わない。

(3) 非弾性衝突が見られる領域 (Inelastic regime)

系をほぼ古典論で表せるような場合については、熱的な要因が支配的な "thermal scattering regime" と、固体表面分子の配置による凹凸が表れてくる "structure scattering regime" に二分できる。いずれの場合も気体分子と表面とでエネルギーの交換が生じており、"inelastic" な領域と呼ばれている。

structure scattering は、気体分子が固体表面原子と作用している時間 τ が、固体分子の振動周期より十分小さい場合に見られるとされる。衝突作用の時間が短いため、この間は固体側の分子は動かないとしてよい。すなわち近似的に固体の熱振動を無視できる。このような場合には気体分子の入射エネルギーが大きいのが普通であるので、気体分子は表面分子のごく近傍まで接近することができる。このために表面の原子の位置による凹凸の影響が散乱角度の分布に複数のピークとなって表れる現象が見られる。この structure の散乱は、完全な結晶表面でも見られる現象であり、表面の荒さ (roughness) 効果による散乱現象とは異なることに注意する必要がある。

この Structure-scattering が見られる条件は

$$\tau \ll \omega_D^{-1} \quad (1-2-4)$$

あるいは

$$E_m \gg k_B T_s \quad (1-2-5)$$

とされている。しかし Hurlbut[29] は、気体分子の入射運動量が非常に大きい場合に、固体結晶の振動に非線形成分が生じる場合に structure scattering が表れるとしている。

Thermal scattering は、表面分子の熱振動からの寄与が支配的となっている領域で生じる。その場合の条件は

$$\omega_D \tau \approx 1 \quad (1-2-6)$$

である。この場合には壁面温度その他の影響により、気体分子から表面へ熱が移動することもあれば、逆の場合もある。気体分子のエネルギーはそれほど大きくないた

めに、あまり表面のそばに近寄ることができず、このため表面を比較的平らな面として扱うことが可能となる。散乱角度分布はlobular(葉状)の形をなす。

1.2.3 分子散乱モデル

前節に示したような各々の領域 (regime) において、それぞれ特徴のある散乱角度分布や散乱後の速度分布が観察できる。これを再現できるような散乱モデルが数多く提唱されているが、ここではInelastic-regimeにおける代表的なものを数例、挙げる。ただし、いずれも単原子分子的な気体分子についてのモデルであり、気体分子の回転運動等はまた別個に考える必要がある。また、壁は移動していないものとする。便宜上、表面を $z=0$ の面とし、 x 軸と y 軸が表面上にあるものとする。また気相は $z>0$ の領域であるとする。さらに、角度 θ を散乱後の速度ベクトルが表面の法線ベクトルとなす角度とし、 η は速度ベクトルを表面に投影したベクトルが x 軸となす角度とする。

[1] Diffuse scattering (拡散反射) モデル

cosine散乱 (余弦散乱) と呼ばれることがあるが、厳密に言えば両者は区別されるものである[28]。これらは共に、散乱された流れの強さが $\cos \theta$ に比例し、 η に独立であるような散乱プロセスである。特に「余弦則による散乱」あるいは

「Knudsen散乱」と言う場合には、散乱の空間分布が $\cos \theta$ に従うパターンを持つ場合を示す。その速度分布は、壁面温度に必ずしも従うものではない。これに対して「拡散反射」と言う場合には、散乱流れの量が、壁の向こうに平衡気体があるものと区別できないような反射を指す。この場合には散乱角度の分布は余弦則に従い、その速度分布は壁の温度によるBoltzmann分布となっている。(Appendix Aを参照)

拡散反射モデルは、表面仕上げの荒い場合、あるいは表面が汚れている場合、表面で気体分子が吸着しやすい場合等に、観察されるとされている。特に、非弾性衝突や多重衝突、トラッピング衝突により温度適合が強くなっている表面から散乱してくる気体分子の速度の方向は、入射方向とは独立になる傾向があるとされている。また、表面仕上げの荒い場合には、表面の凸凹の部分で何度も反射を繰り返すため、光の乱反射に似た過程から余弦法則に従うパターンが表れる。これは前に示した分子レベルの凹凸によって生じるStructure-regimeの現象とは異なる。

[2] Specular scattering (鏡面反射) モデル

このモデルは表面の法線に平行な速度成分を反転し、垂直な速度成分はそのまま保存するものである。式の単純さと取り扱いの容易さから、関数展開による解析等で用いられることが多い。また、このモデルでは入射前の気体分子の運動エネルギーが保存されるため、弾性散乱に近い状態に対して用いられることがある。表面へ

の適応が全くない状態であり、散乱後の速度は入射時の速度のみから決定される。

[3] Maxwell モデル

ある確率 α で拡散反射、 $1-\alpha$ で鏡面反射が生じるとしたモデルである。 α の値を調整することによって、表面における気体分子の「適応」(accommodation)の程度を変化させられるため、広く用いられている。非常に実用的なモデルと言えるが、lobularな散乱分布の形を再現できないのが欠点である。

[3] Cube モデル

Thermal-regime の領域での気体分子の散乱を精密に再現するべく考案されたモデルである。基本的なHard-Cube モデルの他、様々の改善を加えたモデルが提案されている。ここでは代表的な3つのみ、示しておく。

[3-1] Hard-Cube モデル

このモデルでは気体分子を剛体球と考え、表面は硬い箱 (Cube) の集合体であるとする。Cube表面は平面とし、気体分子のCube表面に平行な速度成分は、衝突において不変とする。すなわち、平らな表面に垂直な方向の運動量のみが気体分子とキューブの間で交換しうる。このとき、分子は入射平面内にとどまるので、このモデルは2次元的な散乱角度分布を持つ。なお、Cubeは壁面温度 T_s に相当する熱速度を持っており、衝突の際にはこの速度を持つ質点として作用する。

このモデルでは、Cube質量は固体結晶の分子質量などとする事で、一切の実験的パラメタを廃してモデルを構築することができる。定量的には実験結果と合致しないが、定性的にはthermal-regimeでの気体分子の散乱角度分布等をかなり良く再現できる。このモデルの欠点としては、

1. ポテンシャルの井戸を考慮していない。
2. 固体分子間の相互作用を無視している。
3. モデルが2次元的で、入射平面の外に飛び出す散乱を考えていない。

の3点が挙げられる。

[3-2] Soft-Cube モデル

Hard-Cubeに対して定常なポテンシャルの井戸(Well)を導入し、さらにCubeをバネを用いて不動の平面に連結するという改善を施したモデルである。気体分子とCubeはMorseポテンシャル(2-3-2)に似た形の指数的な反発を行なうとする。また、Cubeを保持するバネの強さは表面の熱振動の振動周波数 ω_D を再現できるよう、選ばれる。

このモデルには3つの可変パラメタがある。

(1)ポテンシャル井戸の深さW

(2)表面振動のDebye温度 Θ_c

(3)斥力の大きさの代表値 σ

Wは吸着熱Qとはほぼ一致すると考えられる。また、一般的に Θ_c はbulkのDebye温度 Θ_d の半分のオーダーであるが、固体の物質によってその程度は異なる。例えば、金Auでは Θ_c は Θ_d とはほぼ同じになる。 σ は指数形のMorseポテンシャルの式(2-3-2)に表れる値である。

[3-3] Washboard モデル[30]

これもHard-Cubeモデルの改良版であり、ポテンシャルの井戸Wと表面の分子レベルの凹凸を加味したものである。soft-cubeモデルのバネの下側が分子レベルの凹凸に沿って波うつように配置される。このため散乱は3次元的となり、thermal-regimeの散乱角度分布を良く再現できる。

[4] Cercignani-Lampis モデル[13]

実験定数として2つの適応係数を使うモデルであるが、lobularの散乱角度パターンを良く再現できるモデルである。熱平衡状態での詳細釣合条件を満たすような式を用いて、表面の法線方向の速度の変化と接線方向の速度の変化が独立な確率過程に従うと仮定している。

具体的には衝突前後の接線方向速度を v_t, v_t' とし、運動量の接線方向成分に関する適応係数を α_t とすると、接線方向速度 v_t^* で入射した分子が速度 v_t で散乱する確率を

$$P(v_t^* \rightarrow v_t) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \alpha_t (2 - \alpha_t)} \exp \left[-\frac{(v_t - (1 - \alpha_t) v_t^*)^2}{\alpha_t (2 - \alpha_t)} \right] \quad (1-2-7)$$

とする。また運動エネルギーの法線方向に関する適応係数を α_n とすると、法線方向についての速度変化の確率密度関数は

$$P(w^* \rightarrow w) = \frac{2w}{\alpha_n E} I_0 \left[\frac{2\sqrt{(1 - \alpha_n E)}}{\alpha_n E} w w^* \right] \exp \left[-\frac{w^2 + (1 - \alpha_n E) w^{*2}}{\alpha_n E} \right] \quad (1-2-8)$$

と表す。ここで I_0 は修正ベッセル関数。運動エネルギーの接線方向に関する適応係数は $\alpha_n = \alpha_t (1 - \alpha_t)$ の関係がある。

これらの確率密度の式をモンテカルロ法のような粒子法に適用する方法も報告されている[31]。xy平面が表面であり、入射分子の速度が $(0, v^*, w^*)$ となるように座標系を取る。(全て異なる)0から1までの一様乱数をU、壁面温度をTs、気体定数をRとして、 $r_n \equiv \sqrt{2RT_s} \sqrt{1 - \alpha_n E \log_e U}$ 、 $r_t \equiv \sqrt{2RT_s} \sqrt{1 - \alpha_t E \log_e U}$ 、 $\theta = 2\pi U$ 、 $\eta = 2\pi U$ を求め、 $w_m = |w^*| \sqrt{1 - \alpha_n E}$ 、 $v_m = |v^*| \sqrt{1 - \alpha_t E}$ から $u = r_t \sin \eta$ 、 $v = v_m + r_t \cos \eta$ 、 $w = \sqrt{r_n^2 + w_m^2 + 2r_n w_m \cos \theta}$ のように散乱後速度を定める。

このモデルで用いる2つの定数の値が異なる場合には、法線方向と接線方向に関して熱平衡の温度が異なる場合があるという欠点がある。

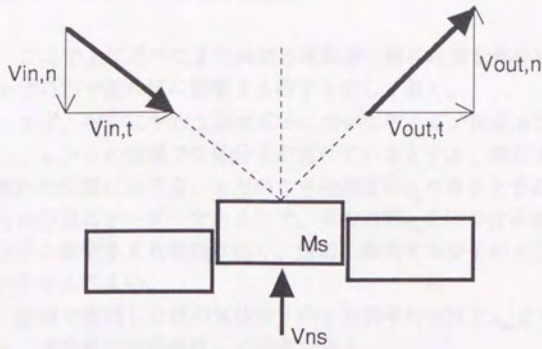


図1-2-2 Hard Cube モデル

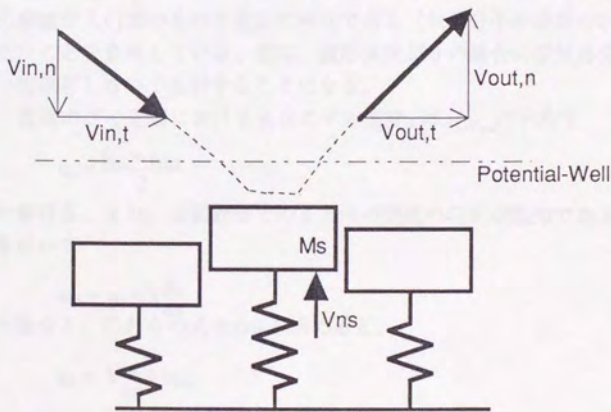


図1-2-3 Soft-Cube モデル

1.2.4 マクロな量との関連

ここで上に述べてきた表面の現象が、特に希薄な気体において温度や速度のジャンプの形で流れ場に影響する様子を示しておく。

まず、壁面に平行な速度成分について考える。固定された壁面を $z = 0$ の面とし、 $z > 0$ の領域で気体分子が流れているとする。壁面から平均自由行程 λ の程度離れた位置における、 x 方向の平均速度が u_{in} であるとする。壁面までの距離が平均自由行程のオーダーであるので、平均速度 u_{in} を持つ分子が壁面に達するまで、他の分子と衝突する可能性は低く、壁面に衝突する分子の x 方向の平均速度は u_{in} に等しいと考えてよい。

壁面で衝突した後の気体分子の x 方向平均速度を u_{out} とすると、接線方向に関する、運動量の適応係数 α_t が定義できる。

$$\alpha_t \equiv \frac{u_{in} - u_{out}}{u_{in} - u_s} \quad (1-2-15)$$

ここで u_s は壁面の速度である。今は 0 であるが、一般性を考えて残しておく。

適応係数は通常は 0 から 1 の間の数であり、1 のときには、散乱後の気体分子の挙動が入射前のものと完全に独立である（気体分子が表面の状態に完全に適合した）ことを意味している。逆に、適応係数が 0 の場合には気体分子は表面の状態に一切依存しないで反射することになる。

表面のごく近傍における気体の平均速度 u_e は u_{in}, u_{out} の平均で

$$u_e = \frac{u_{in} + u_{out}}{2} \quad (1-2-16)$$

と書ける。また、表面近傍での z 方向の速度の勾配が既知であるとすれば、 u_e は u_{in} を用いて

$$u_{in} = u_e + \lambda \frac{du}{dz} \quad (1-2-17)$$

と表せる。これらの式から u_e を求めると、

$$\begin{aligned} u_e &= \lambda \frac{du}{dz} + u_{out} \\ &= \lambda \frac{du}{dz} + (1 - \alpha_t) u_{in} + u_s \end{aligned} \quad (1-2-18)$$

となる。この u_e は α_t が 1 に近く、かつ λ が小さい場合にはほぼ 0 となる。通常の連続体の流れにおいては後者の条件が成り立つので、壁面での流体の速度を 0 としてよいが、 λ が代表長さに比べて大きい場合、すなわち希薄な流体の場合には、 u_e は無視できなくなる。この場合、速度にジャンプがある、あるいは壁面でスリップがある、という。

u_e の大きさには接線方向の適応係数 α_t が大きく関与している。このように、表面での分子の挙動が適応係数の形でマクロな量に結び付けられることがしばしばある。

壁面の温度と気相の温度に関しても、類似の関係が見られる。壁面に入射する気体の温度（運動エネルギー）を T_{in} 、散乱後の気体の温度を T_{out} とすると、エネルギーに

関する適応係数(Energy Accommodation Coefficient, E.A.C.)が定義できる。

$$\alpha_E \equiv \frac{T_{in} - T_{out}}{T_{in} - T_s} \quad (1-2-19)$$

速度の場合と同様の議論により、壁面における気体の平均温度 T_s は T_g とは異なることを示すことができる。

1.3 本研究の概要

先に述べたように本論文においては、分子動力学法を用いたシミュレーションにより、固体表面の近傍における気体分子の並進運動について解析を行う。第2章では数値シミュレーションの手法について、詳しく述べる。第3章では気体分子としてXe、固体結晶分子としてPtを選び、この系に関してシミュレーションを行った結果を示す。この結果とArumanyami[4]らの実験値を比較すると共に、シミュレーションによる散乱角度分布、物理吸着確率、エネルギー伝達の分布と平均値、散乱後の速度分布などについて、詳しい解析を行う。第4章では物理パラメタを変化させた系についての解析を行い、Xe-Ptの系の場合との比較を交えて、各パラメタが気体分子の挙動、特にエネルギーの伝達におよぼす影響を解析する。第5章では、ここまでの解析結果を踏まえて簡単な散乱モデルを作成し、このモデルの検討を行う。

1.4 主な記号

E	エネルギー
F	力
K	バネ定数
k	モデル化の定数
m	質量
Q	エネルギーや運動量の流束(flux)
R, r	距離、長さ
s	(標準) 偏差
T	温度、運動エネルギー
t	時間
U	内部エネルギー
u, v, w	速度成分、速度
x, y, z	位置座標
α	適応係数
γ	補正のための係数
Δ	差分
ε	ポテンシャルの係数
η, θ	速度ベクトルの方向を示す角度
κ	バネ定数の比
μ	質量の比
λ	気体分子の平均自由行程
σ	ポテンシャルの係数
ϕ	ポテンシャル・エネルギー
χ	速度の比率
Ω, ω	角振動数、立体角

添え字

g	気体、気体分子
s	固体、固体結晶、表面
in	入射時の値
out	散乱後(衝突後)の値
R	基準値
e	熱平衡状態
A, B	運動エネルギーが極大となる時刻での値

その他

$\langle X \rangle$	X のアンサンブル平均
---------------------	---------------

第2章 数值计算手法

2.1 序

本章では、分子動力学シミュレーションに用いた仮定、基礎式、数値解析法について述べる。

2.1.1 分子動力学法について

まず、本研究で用いている分子動力学の手法について、簡単に述べる。

分子動力学法は分子を古典的な粒子と仮定して、各分子の速度と位置をニュートンの運動方程式に基づいて求める手法である。各時間ステップにおける分子の位置に対して分子間ポテンシャルから分子間力を求め、これから分子に働く加速度を求める。この加速度を積分して次の時間ステップにおける速度と位置を求める。このような手順を全ての分子について行うことを繰り返して、系の動的な挙動をシミュレートする。

なお、実現象においてはさまざまな量子力学的な効果が表れる場合があるが、一般の分子動力学法ではこれらの効果はすでに分子間ポテンシャルの表現に含まれていると仮定している。

本研究では気体分子、結晶分子共に単原子的、等方的なポテンシャルを有するものを想定し、分子内部の自由度はないものとする。すなわち、分子の回転や振動の自由度は存在しないものとした。

2.2 基礎方程式

2.2.1 座標系

シミュレーションはデカルト座標系で行った。z軸の負の部分気体の領域とし、壁面がxy平面に重なるように座標軸を取る。(図2-1参照)この時、壁面に衝突する気体分子はz軸の負の方向から壁面に接近して反射することになる。

2.2.2 運動方程式

上に述べたように、系を構成する分子は古典的な力学に従うと仮定しているので、分子の運動の支配方程式は

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \quad (2-2-1)$$

と表せる。ここで、ijは分子の通し番号を、Fは分子に作用する力を、mは分子の質量を、xは分子の位置を、rは分子間の距離を、tは時間を表している。 $\phi(r)$ は2分子間ポテンシャルであり、詳細は次節で述べる。ここでは、分子間ポテン

シャルが2分子間ポテンシャルの総和で表されることを仮定している。

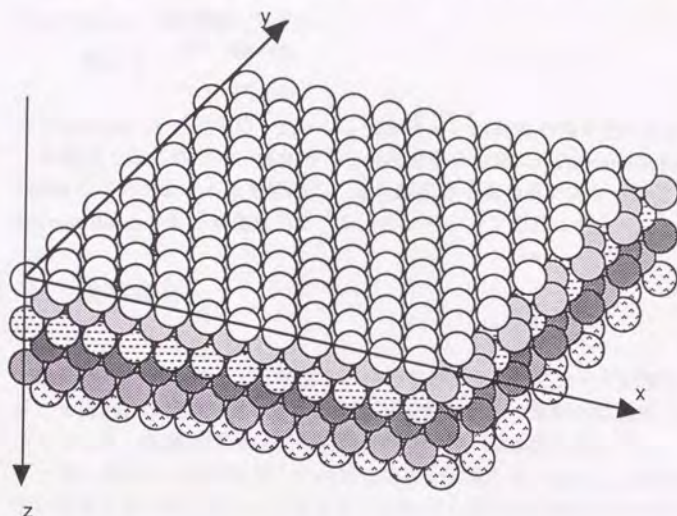


図2-1 座標系

2.3 分子間ポテンシャル

分子の間に働く分子間力を表現するのが分子間ポテンシャルである。このようなポテンシャルを求める測定は数多く行われており、特に2つの同種の希ガス分子に働くポテンシャルについては多くのデータが報告されている。

また最近では量子力学計算により、一切の経験的な仮定をおかずに分子間ポテンシャルを求める手法が実用化されつつあり、いくつかの分子やクラスタに関して、ポテンシャルの曲面が求められている。

このような分子間ポテンシャルは本来、1つの分子に対する多数の分子からの寄与が総合されたものである。3つ以上の分子の相対位置により決定される多体分子間ポテンシャルを求めた例も報告されているが、ここではこのような寄与は小さいと考え、総合としての分子間ポテンシャルは2分子の間のポテンシャルの単純な和として表すことができると仮定している。

2分子間のポテンシャルを比較的単純な式で近似した、経験的ポテンシャルのモデルが、数多く提唱されている。希ガス分子的な、等方的ポテンシャルについてのモデルとしては、

Lennard-Jones の12乗-6乗ポテンシャル

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \quad (2-3-1)$$

Morse のポテンシャル

$$\phi(r) = \epsilon [\exp\{-2\sigma(r-r_0)\} - 2\exp\{-\sigma(r-r_0)\}] \quad (2-3-2)$$

Hard-Spheres (剛体球) モデル

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \text{for } r > r_0 \\ \infty & \text{for } r \leq r_0 \end{cases} \quad (2-3-3)$$

などがある。上の式中の ϵ, r_0, σ は、実験あるいは計算の値を基に定められる。

本論文ではこのうち、気体分子と結晶分子との間にはLennard-JonesのものとMorseのポテンシャルとを併用し、また結晶分子間のポテンシャルとしてはLennard-Jonesのものを使用して、シミュレーションを行った。

2.4 境界条件

上に述べたように、 x, y 平面を表面とするように結晶分子を配置する。このとき、 x 方向、 y 方向にそれぞれ周期境界条件を課し、仮想的に無限の壁面をなすようにした。気体分子も同様の周期境界条件の下で運動する。

一方、結晶の z 方向に関しては特に条件を設定していない。このため、気体分子に衝突しない側の面も、表面としての性質を備えたものとなっており、系全体としては、非常に薄い膜が真空中に張られている状態をシミュレートしていることになる。

2.5 時間積分法

運動方程式(2-2-1)と前節に述べた分子間ポテンシャルから各分子の位置と速度を求めるには、二階の常微分方程式(2-2-1)を数値積分する必要がある。このような積分の方法としては、Runge-Kutta法や予測子-修正子法等の高精度の手法が提唱されているが、分子動力学法においては、各タイムステップでの力 F の計算に最も計算時間を要するので、分子間力を何度も求めることが必要な方法は不適である。ここでは下に示すような比較的単純なVerlet法の積分を用いたが、精度と計算時間の両面から高精度積分法と遜色はないことを確かめてある。(付録B参照)

Verlet法は

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{x(t+\Delta t) - 2x(t) + x(t-\Delta t)}{\Delta t^2} \quad (2-5-1)$$

の中心差分の近似式を變形して得られる

$$x(t+\Delta t) = 2x(t) - x(t-\Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{d^2x}{dt^2} \quad (2-5-2)$$

の式を用いて積分を行う手法である。速度は

$$v = \frac{x(t+\Delta t) - x(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (2-5-3)$$

のように求める。式(2-5-1)での誤差は Δt^3 のオーダーであり、精度は高い。ただし上の式に見られるように計算途中で同じオーダーの数の引算を行うため、特に速度に関して桁落ちを生じる可能性があるのが欠点である。後述するMultiple-Time-Step法との整合性が良いので、この手法を用いることにした。

時間ステップ Δt は系全体のエネルギーが保存されるように、十分小さく取ることが必要である。ここで試みるシミュレーションにおいては、気体分子は結晶の分子よりも高い温度をもっており、移動速度も大きいことが多い。すなわち、気体分子およびこれと密接に相関をもつ表面の分子については、 Δt を十分小さく取る必要がある。ところが結晶の内部の計算ではそれほど Δt を小さくする必要がない。従って、気体分子および表面の分子の運動に適した Δt ごとに系の全ての分子間力を計算することは、無駄の多い計算となってしまう。そこで、必要最小限の分子間力の計算を行うよう、工夫をすることにし、このような目的に適した方法として提唱されている、Multiple-Time-Step法[32]を適用した。

この手法は必要に応じて基本時間ステップ Δt を分割し、系の緩やかな変化をする部分については Δt ごとに分子間力を計算する一方で、急激な変化をする領域に関しては分割された時間ステップ Δt_n 毎に力を計算するものである。時間積分は Δt_n 毎に行うので、この各時刻での分子間力を求めないものについては Δt ごとの力の値から補間して求めている。

すなわち、

(1) ある時刻 t_0 での分子の位置関係から、ある分子に働く力 F とその時間微分、二階微分を求めておく。

(2) 時刻 $t = t_0 + n\Delta t_n$ における力は、一部は分子間距離から計算して求めるが、緩やかに変化する部分に関しては、

$$F(t_0 + n\Delta t_n) \equiv F(t_0) + \frac{(n\Delta t_n)}{1} \frac{dF(t_0)}{dt} + \frac{(n\Delta t_n)^2}{2} \frac{d^2F(t_0)}{dt^2} \quad (2-5-4)$$

のようにテーラー展開式で近似する。具体的には、時刻 t_0 での値を用いて

$$\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \quad \frac{d\mathbf{r}}{dt} \equiv \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} - \frac{d\mathbf{r}_j}{dt}, \quad \mathbf{F} \equiv -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \quad (2-5-5)$$

などとおき、

$$\begin{aligned} C_A &= -\frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \\ C_B &= \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} \\ C_C &= \frac{1}{r} \frac{dC_C}{dr} \end{aligned} \quad (2-5-6)$$

とすれば、

$$\mathbf{F} = C_A \mathbf{r}$$

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = C_A \frac{d\mathbf{r}}{dt} + C_B \left(\mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) \mathbf{r}$$

$$\frac{d^2F}{dt^2} = \left\{ C_B(r) \cdot \frac{d^2r}{dt^2} + \frac{dr}{dt} \cdot \frac{dr}{dt} + C_C(r \cdot r)^2 r \right\} + 2C_B(r) \cdot \frac{d^2r}{dt^2} \frac{dr}{dt} + C_A \frac{d^2r}{dt^2}$$

のように表すことができる。

ここで用いた係数 C_A, C_B, C_C は、分子間ポテンシャルにLennard-Jonesポテンシャルを用いる場合には

$$C_A = 24\epsilon r^{-8} (2r^{-6} - 1)$$

$$C_B = 96\epsilon r^{-10} (-7r^{-6} + 2)$$

$$C_C = 384\epsilon r^{-12} (28r^{-6} - 5)$$

のように書くことができる。

ここでは、特に気体分子およびこれと直接関与する第1層の結晶分子に対しては毎時間ステップ Δt ごとに分子間力を求め、第2層以下の分子に上の手法を適用した。

2.6 変数の基準化

本研究で扱うシミュレーションはpsec.のオーダの計算であり、またBoltzmann定数のような 10^{23} オーダの数値を扱う必要がある。

このような数値を取り扱うためには、通常のFortran言語における倍精度実数(64Bit)で計算を行えば、精度上特に問題はない。しかし、適当な基準量を用いて基準化(無次元化)した変数を用いると、基準の取り方によって式を簡単化できる。また基準化された系の挙動は、基準値を変更すればそのまま他の系に当てはめることができる。そこで、次に述べるような基準化を行った。

2.6.1 基準値の決定

基準化の方針としては、まず質量、長さ、エネルギーについての基準量を定め、他の物理量の基準量はこれらを基に決めるものとした。また、シミュレーション中では固体結晶分子どうしの計算がその大半を占めると想定できるので、固体結晶分子間の物性値を基準にとることにする。以下、添え字Sは固体結晶分子についての値を、添え字Rは基準値を示すものとする。また、前節で述べたように、固体結晶分子の間にはLennard-Jonesの式(2-3-1)に基づく分子間ポテンシャルを採用しているので、以後、これを添え字S-Sで表す。

質量

質量は固体結晶分子の質量をそのまま基準値とする。

$$m_R = m_S$$

(2-6-1)

長さ

長さの基準量は、固体結晶分子の間の分子間ポテンシャルの定義式における長さの単位 r_0 を用いる。

$$x_R = r_{0,S-S} \quad (2-6-2)$$

エネルギー

やはり分子間ポテンシャルより、

$$E_R = 24 \text{ } \epsilon_{S-S} \quad (2-6-3)$$

とする。これは後述するように、分子間力の式が簡単になるように定めた。

速度

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

の関係において係数の1/2を無視して、

$$v_R = (E_R / m_R)^{1/2} \quad (2-6-4)$$

時間

$$t_R = x_R / v_R \quad (2-6-5)$$

温度

並進運動のエネルギーと絶対温度の関係

$$\frac{3}{2}k_B T_R = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}E_R$$

において、Boltzmann定数以外の係数を無視して

$$T_R = E_R / k_B \quad (2-6-6)$$

力

$$F_R = E_R / x_R \quad (2-6-7)$$

基準値を定めるのに大半の係数を無視したのは、基準化した変数での演算において、その係数を使用するためである。

たとえば基準化されたエネルギーはやはり基準化された変数を用いて

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{と書ける。もし基準値に係数1/2を含めて定義した場合には、}$$

$E=mv^2$ のようにしなくてはならない。ただし、Boltzmann定数だけは、毎回計算にいれるのが繁雑であるので、これを基準値 T_R に繰り入れた。従って基準化された変数では温度は

$$\frac{3}{2}T = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2-6-8)$$

の関係をなす。

2.6.2 実際の式展開

分子間ポテンシャルがLennard-Jonesのものである場合の実際の式の形をここに書き下しておく。まず、分子 i, j の間の距離 r_{ij} を

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (2-6-9)$$

とおく。ポテンシャル(2-3-1)を r について偏微分すると

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} = -24 \frac{\epsilon}{r_0} \left\{ 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^7 \right\} \quad (2-6-10)$$

また、式(2-6-9)より

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \quad (2-6-11)$$

よって、分子 i が分子 j から受ける x 方向の力は、

$$F_{x,ij} = - \frac{\partial \phi}{\partial x} = 24 \frac{\epsilon}{r_0^2} (x_i - x_j) \left\{ 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{14} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^8 \right\} \quad (2-6-12)$$

次に、前節に示した基準化を行うことを考える。基準化された量の肩に*をつけて区別すると、 $x = x_R x^*$, $F = F_R F^*$ 等となり、これらを(2-6-12)に代入して

$$F_R F_{x,ij}^* = 24 \frac{\epsilon}{r_0^2} (x_R x_i^* - x_R x_j^*) \left\{ 2 \left(\frac{r_0}{x_R r_{ij}^*} \right)^{14} - \left(\frac{r_0}{x_R r_{ij}^*} \right)^8 \right\} \quad (2-6-13)$$

定義式(2-6-1), (2-6-3), (2-6-7)等を用いて整理すると、

$$F_{x,ij}^* = (x_i^* - x_j^*) \left\{ 2 (r_{ij}^*)^{-14} - (r_{ij}^*)^{-8} \right\} \quad (2-6-14)$$

と書ける。

2.7 計算の概要

ここで、シミュレーションで仮定した事項および全体の手順について、簡単にまとめておく。

2.7.1 仮定

- (1) 分子は全て単原子分子的な分子とし、分子内回転運動、分子内振動運動は考慮しない。
- (2) 分子の運動は古典的な運動方程式で記述できるものとする。
- (3) 分子が他の分子から受ける力は、二体分子の間のポテンシャルの総和から求められるものとする。
- (4) デカルト座標で系を表現し、気体分子が衝突する平面は $x y$ 平面 ($z = 0$) に等しいとする。
- (5) 系は x 方向と y 方向について周期境界条件が課されている。

固体結晶について：

- (6) この結晶は真空中に張られた、非常に薄い膜であるとする。
- (7) 結晶は面心立方格子をとるものとする。
- (8) z 方向に関しては、特に境界条件は与えず、自由に運動させるものとする。
- (9) 結晶表面のミラー指数は基本的には (111) とする。
- (10) 864個の分子を用いて結晶をシミュレートするものとし、表面には 12×12 の分子を配する。(各層は 144 個とし、6層とした。)
- (11) 結晶は完全であり、欠陥や転移などはないとする。

気体分子の衝突について：

- (12) 気体分子は1つのみ考え、気体分子同志の干渉等はないものとする。
- (13) 気体分子が衝突する前には壁面状にあらかじめ付着している分子はないものとする。

シミュレーションは、次に示す手順で行った。

(1) 絶対零度での結晶を作成する。

適切な分子間距離と周期境界長さを定めるために、まず温度 0 [K] に相当する状態のデータを作成した。

まず二体ポテンシャルが最低となる距離 r_0 を用いて、この r_0 を最近接の分子間距離として持つように、固体分子を配置する。このとき結晶格子が面心立方の形になり、かつ、表面が (1 1 1) 面となるようにした。

これらの分子の速度を全て 0 とした状態から運動方程式の積分を 10000 ステップにわたって行った。ただし、このとき各ステップにおいて、全ての分子の速度を強制的に 0 に戻した。同時に次節に示すような「周期境界長さの制御」を行った。

10000 ステップ後には各分子に働く力はほぼ 0 となり、系は 0 [K] の平衡状態に達していた。

(2) 得られた結晶の状態から、 T_s [K] の熱平衡状態を得る。

ここで結晶の各分子に T_s [K] に相当する運動エネルギーを与えた。エネルギーの大きさは一定であるが、その速度の向きはランダムである。

上の状態を初期状態として、20000 ステップの時間積分を行う。このとき、次節に示す「温度の制御」を行い、系の温度を T_s に保つ。

(3) 制御の影響を小さくする。

前の段階では系のエネルギーのコントロールを行っているのですが、その影響を減らすと共に、温度の制御がなくても熱平衡を保つかどうかをチェックするため、制御を行わずに 20000 ステップの時間積分を行った。

系の温度はほぼ一定を保っており、熱平衡状態にある結晶のデータが得られたことが確認できた。

(4) このようにして得られた薄膜状の固体結晶に気体分子を衝突させる。

気体分子は分子ビームの状態とする。すなわち、その初期速さは一定であり、結晶表面に対する入射角度 θ も一定である。初期速さと入射角度とを 1 つのパラメタの組とし、この一つの組に対して 100 から 400 回のシミュレーションを、気体分子の初期位置を変えて行う。

気体分子と平面の距離および x y 方向の向きがランダムに選ばれるので、気体分子は様々の振動状態にある固体分子群に衝突することが期待できる。

ただし、ここでは 1 個の気体分子のみを考えて計算を行い、この気体分子に関する計算が終った段階で固体結晶を (3) の段階まで戻してから次の気体分子の衝突計算を開始するものとした。

2.8 制御の手法

シミュレーションを行う際に、特殊な手法を用いて系の状態を制御することがある。ここでは、本研究のシミュレーションで行う必要のあった、固体結晶の温度の制御と周期境界長さの制御について述べる。

2.8.1 温度の制御

固体結晶の計算においては、各分子の運動を長く計算を続けていけば結晶は自然と熱平衡状態に達するが、結晶全体の平均温度を目的とする値 T_s に合致させることは、初期条件の調整のみでは難しい。これは、初期状態で各分子に与えた運動エネルギーの約半分が、結晶が熱平衡に至る過程で位置エネルギーに転化してしまうためである。そこで、計算の途中で結晶に対して運動エネルギーを与える／奪うことにより、系の温度を調整する。

まず、結晶全体の集合平均温度 $\langle T_{sol} \rangle$ を

$$\frac{3}{2}k_B \langle T_{sol} \rangle = \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} m_i v_i^2 / M \quad (2-8-1)$$

より求める。ここで結晶は M 個の分子から構成されているものとする。次に、系の温度を T_s にするために、修正係数

$$\gamma_T = \sqrt{T_s / \langle T_{sol} \rangle} \quad (2-8-2)$$

を用いて、各分子の速度を

$$v_i^* = v_i \{1 + 0.2(\gamma_T - 1)\} \quad (2-8-3)$$

のように修正する。0.2は急激すぎる修正を抑えるための緩和係数である。

2.8.2 境界長さの調整

周期境界を境界条件に用いた場合、その長さをどれだけに設定するかは大きな問題である。周期境界長さ L が不適切な場合には固体結晶に応力がかかった状態となり、シミュレーション結果に影響を与える可能性があるため、適切な値を設定する必要がある。ここでは、固体結晶の内部エネルギーを最小にするような L を以下に示す手法で求め、設定した。

結晶の内部エネルギー U は

$$U = \left\{ \sum_{i < j}^M \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\} / M \quad (2-8-4)$$

と表せる。今、固体結晶が熱平衡状態にあるものと仮定すれば温度は一定であり、上の式の右辺第2項は一定と考えてよい。ここで、

$$\delta U = 0 \quad (2-8-5)$$

を満たすように、系の大きさを変更する。すなわち修正係数 γ_L を用いて、

$$x^* = \gamma_L x \quad (2-8-6)$$

$$U^* = \sum_{i < j}^M \phi(r_{ij}^*) / M + \text{Const.} \quad (2-8-7)$$

としたときに、

$$\frac{\partial U^*}{\partial \gamma_L} = \sum_{i < j}^M \frac{\partial \phi(r_{ij}^*)}{\partial \gamma_L} = 0 \quad (2-8-8)$$

を満たすような γ_L を求めればよい。

分子間ポテンシャルに Lennard-Jones ポテンシャルを用いる場合には、

$$0 = \frac{\partial U^*}{\partial \gamma_L} = \sum_{i < j} \frac{1}{6} \{ -12r (\gamma_L r)^{-13} + 6r (\gamma_L r)^{-7} \}$$

から、

$$\gamma_L = \left(\frac{\sum_{i < j} r^{-12}}{\sum_{i < j} r^{-6}} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (2-8-9)$$

が得られる。

このようにして求めた γ_L を用いて系を伸縮させ、周期境界の長さを決定した。

この章では気体分子としてXeを、固体結晶を構成する分子としてPtを想定し、この系を再現できるよう物理定数を定めてシミュレーションを行った結果の解析を行う。まず、結晶の温度が95[K]の場合についてシミュレーションを行い、解析を行った後、壁面温度を変えた場合について簡単に考察する。

3.2 計算パラメタの決定

Xe-Pt系でのXeの挙動に関しては、以下に示すような研究が既になされている。ここではそれらを参考にして、分子間ポテンシャル等を決定した。

前章に示したように、固体分子(Pt)間に働く力に関してはLennard-Jonesポテンシャルを用いることにする。また、気体分子(Xe)とPtの間にはMorseポテンシャルとLennard-Jonesの両方を用いて比較を行うことにした。

3.2.1 Pt-Ptの分子間ポテンシャルの決定

まず、Pt-Ptの間のポテンシャルについては、Blackら[27]が論文で用いている二体ポテンシャル

$$\phi(r) = \frac{1}{2} K (r - R_0)^2 \quad (3-2-1)$$

を参考にした。この式はバネ近似であり、 $K=46800[\text{dyn/cm}]$, $R_0=2.77[\text{\AA}]$ であるという。このKはbulkのphonon散乱曲線の実験値から得られている。

さて、前章に示した手法により0[K]の薄膜の状態を計算した結果によれば、隣接分子間距離はxy方向について約 $1.0978 r_0$ となる。計算を始める前の隣接分子間距離は二体ポテンシャルが最小値をとる距離 $2^{1/6} r_0$ としてあったので、系は $1.0832/2^{1/6}=0.978$ だけ縮んで平衡に達したことになる。

そこで、この縮小率を見越して隣接分子間距離が式(3-2-1)の R_0 と等しくなるよう、二体ポテンシャルのパラメタ r_0 を

$$r_0 = R_0 / 0.978 / 2^{1/6} = 2.523 [\text{\AA}] \quad (3-2-2)$$

のように設定した。この距離が長さの基準量となる。

次にエネルギーのパラメタである ϵ は、 ϕ の極小点での2次微分の値が一致すると考えて、

$$K = \frac{d^2\phi(r_0\sqrt[6]{2})}{dr^2} = \frac{24\epsilon}{r_0^2 \sqrt[6]{2}} \quad (3-2-3)$$

より、

$$\epsilon = 0.3254 \text{ [eV]} \quad (3-2-4)$$

と推定できる。このとき、エネルギーの基準量は

$$E_R = 24 \epsilon = 7.810 \text{ [eV]} \quad (3-2-5)$$

となる。

3.2.2 Xe-Pt の分子間ポテンシャルの決定

次に、Xe 分子と Pt 分子の間の分子間ポテンシャルについて、パラメタを推定する。これについては Arumainayagam ら [4] が、分子の吸着確率の測定とそのシミュレーションから推定した値を参考にした。

彼らの示した値は Morse ポテンシャルの形で

$$r_0 = 3.2 \text{ [\AA]} \quad (3-2-6)$$

$$\sigma = 1.050 \text{ [1/\AA]} \quad (3-2-7)$$

$$\epsilon = 2.628 \text{ [kJ/mol]} \quad (3-2-8)$$

である。このうち r_0 と σ に関しては、そのまま採用することにした。

彼らの用いた分子間ポテンシャルは通常の Morse ポテンシャルの式に、固体結晶全体からの寄与分の補正項を加えているため、 ϵ の値については、そのまま用いることはできない。

Xe の Pt 表面における束縛エネルギーの値は 0.268 [eV] であると報告されている [41] ので、これを再現するように ϵ を定めることにする。すなわち、 0 [K] における平衡状態の固体結晶の上空に形成されるポテンシャルの最低値を求め、これが丁度 0.268 [eV] となるよう、 ϵ を調整した。その結果、

$$\epsilon = 0.0275 \text{ [eV]} \quad (3-2-9)$$

とした。この Morse の形のポテンシャルを以下、type A とする。

次に Lennard-Jones ポテンシャルを Xe-Pt 間に適用する場合のポテンシャル定数を決める。ここでは決め方の異なる 2 組のポテンシャルを用いるものとした。

1 つめは、やはり Arumainayagam らの示したパラメタをそのまま用いたものであり、これを type B とした。もう 1 つは、二体ポテンシャルが極小となる距離と極小値が type A の Morse ポテンシャルを用いたものと一致するように定めたものである。これを type C とする。

これらポテンシャルの係数を表 3-1-1 にまとめておく。

表 3-1-1 ポテンシャル定数

	$\sigma [\text{\AA}^{-1}]$	$r_0 [\text{\AA}]$	$\epsilon [\text{eV}]$
Xe-Pt (type A)	1.05	3.20	0.0275
Xe-Pt (type B)	---	3.28	0.0378
Xe-Pt (type C)	---	2.85	0.0275
Pt - Pt	---	2.523	0.325

3.2.3 その他の物性値

P t の分子量は195.09, X e は131.30 である[36]。シミュレーションに用いる分子の質量はP t の質量を基準とした比率を用いるので、ここでは固体分子 (P t) の質量1.0に対して気体分子の質量を $131.30 / 195.09 = 0.673$ とした。

また、P t 表面の温度Ts を95[K] とする。これは前述のArumainayagamらの実験及び計算での値と同一であり、彼らの結果と比較を行うことができる。

3.3 系の挙動の可視化と確認

気体分子の挙動を計算する前に、衝突される固体結晶の状態を確認しておく。また、気体分子および衝突点付近の結晶分子の全軌跡を記録しておき、これを三次元グラフィクスで表示することで、気体分子の運動の履歴を可視化し、その運動の様子を把握する。

3.3.1 固体結晶分子の挙動

まず、Ts=95[K]の熱平衡状態にある固体結晶を構成する分子の状態を確認しておく。結晶はz軸方向に6層をなしており、層の間の距離は微妙に異なっている。その様子を示したのが表3-3-1である。

表から、第1層と第2層の間の距離は、その他の層の間の距離に比べて7%ほど大きくなっており、一般に「表面緩和」と呼ばれる現象が生じていることがわかる。また第2層と第3層の間の距離は第3層と第4層の距離とほぼ同じである。z方向に12層を持つ大きな結晶を作成した場合の中央部での層の間の距離は6層の場合の第3層と第4層の距離に等しい。すなわち第3層と4層は静的にはbulkの状態になっていると言える。

図3-3-3に、各層の平均温度を示す。各ラインは、1000ステップの時間平均の値である。系全体では95[K]を保ってはいるが、内部ではかなり激しいエネルギーの移動が行われている様子がわかる。

Layer	Distance
1-2	0.9007
2-3	0.8939
3-4	0.8938
4-5	0.8939
5-6	0.9007

表3-3-1 z 方向の層の間の距離 (6層の結晶の場合)

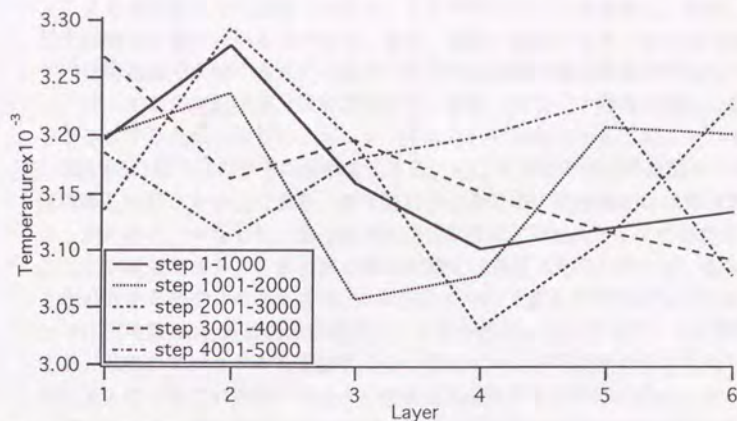


図3-3-3 温度分布

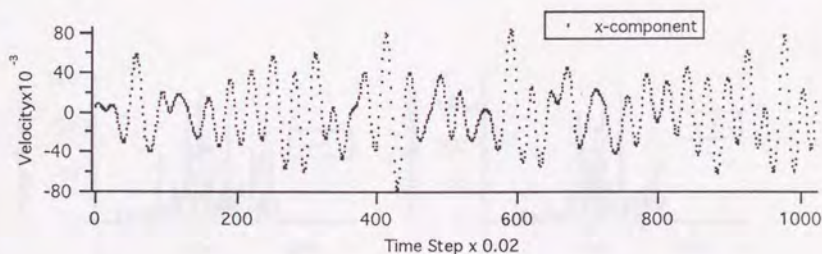


図3-3-4 固体結晶の速度履歴の例（表面第1層）

表面第1層、第2層、第3層から1つずつ分子を選び、その速度の時間変化を記録した。図3-3-4は第1層にある1分子のx軸方向の速度の履歴である。基本的な振動モードの他に、不規則な擾乱が加わっており、他の分子との干渉が非常に大きいことがわかる。

このような速度変化および分子の温度の時間変化を周波数解析したものを図3-3-5から3-3-7に示す。それぞれ、第3層、第2層、第1層に位置する特定の分子に関する結果であり、 u, v, w はx y z各軸方向の速度に関する周波数解析を、tempはその分子の温度の変化に関する周波数解析を表している。どの場合においても、速度の振動周波数200以上の成分は極めて小さいが、これは格子のブリルアル・ゾー

ンによる高調波成分の制限ではない。ここで見られている振動は、ほぼ、格子の基本振動周波数に近いものである。また、温度の振動スペクトルには周波数50以下の低周波成分が強く表れているが、各方向の速度の周波数成分に見られていない。従ってこの低周波成分は周期境界等の影響ではなく、複数の独立な振動モードが存在するために生じた、ビート（うなり）の現象であると考えられる。

図3-3-5の第3層の分子の振動を見ると、 x, y, z 3方向の速度の振動スペクトルはほぼ等しい形状を示しており、第3層における分子の熱振動がほぼ等方的であることがわかる。すなわち、第3層の分子は定常的にはbulkとしての挙動を示していることが確認できる。これと第2層の振動には大差は見られないが、図3-3-7の第1層の分子の振動スペクトルは、 w の成分について顕著な差を示している。他の場合では周波数100付近にある振動のピークが60付近に表れており、この影響を受けてか、温度のスペクトルも周波数の高い方のピークが不明瞭な分布となっている。表面第1層の分子に隣接する分子の個数はbulkのその半分に近い。そのため、第1層の分子の、特に法線方向(z 方向)に働く分子間力はbulkの約半分であると考えられる。これが z 方向の振動周波数が低くなった理由であろう。

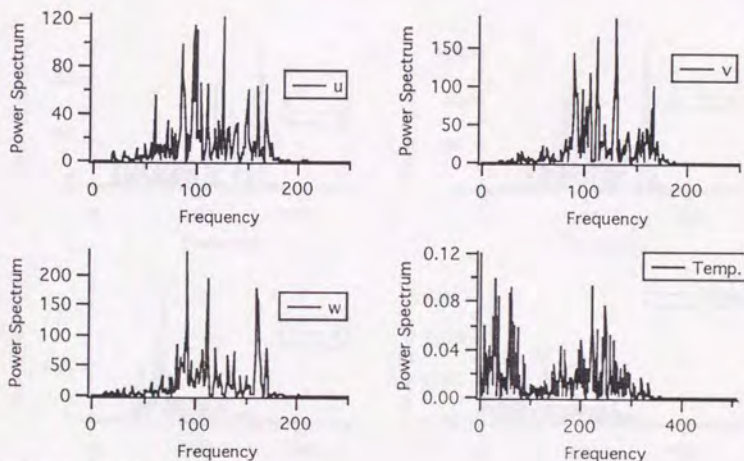


図3-3-5 第3層にある分子の振動

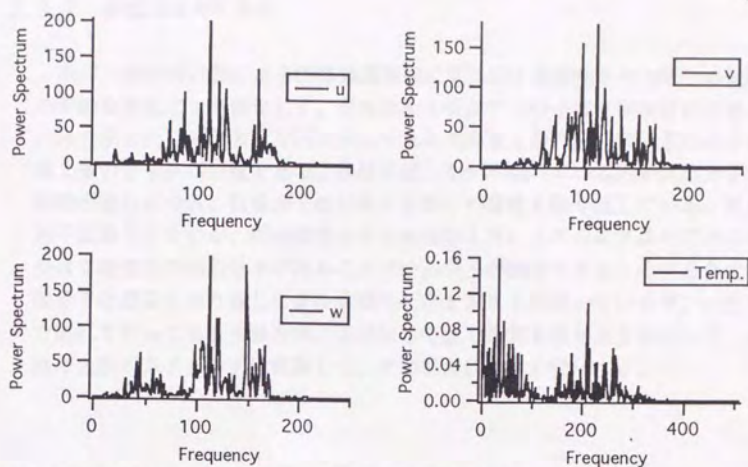


図3-3-6 第2層（表面の直下）に位置する分子の振動

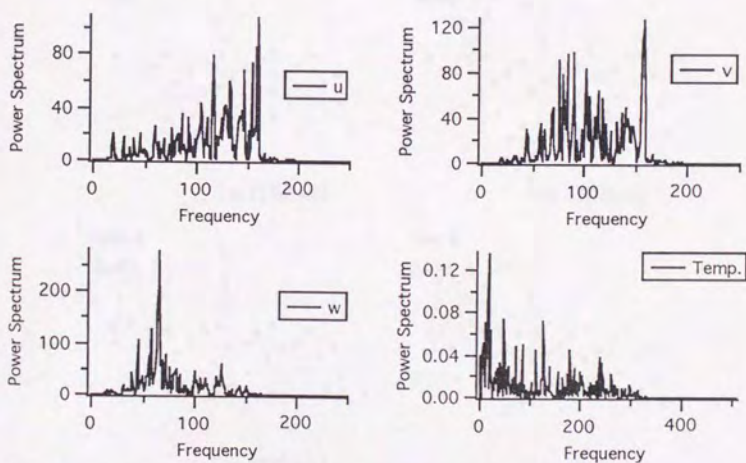


図3-3-7 第1層（表面）に位置する分子の振動解析

次に、熱平衡状態にある固体結晶表面に気体分子を衝突させた場合の気体分子の挙動を可視化した例を示す。固体結晶を構成する分子は、衝突位置近傍の42個のみを示した。系の大きな円で示してあるのが第1層の分子群、系の小さな円は第2層の分子群の位置である。軌跡を残しながら動いている円が気体分子である。時間が進むにつれ、気体分子は何度も表面との衝突を繰り返している。図からは若干読取りににくい、固体結晶分子も熱振動を行い、さらに気体分子からの力を受けて衝突点の結晶分子が沈みこんでいる様子が観察できる。この場合では、気体分子は衝突を繰り返しながら表面の上空を大きく移動しているが、一度の衝突で離れて行ってしまう場合や、ほぼ同じ位置で衝突を繰り返す場合など、入射条件や入射のタイミングに依存して、その挙動は大きく変化する。

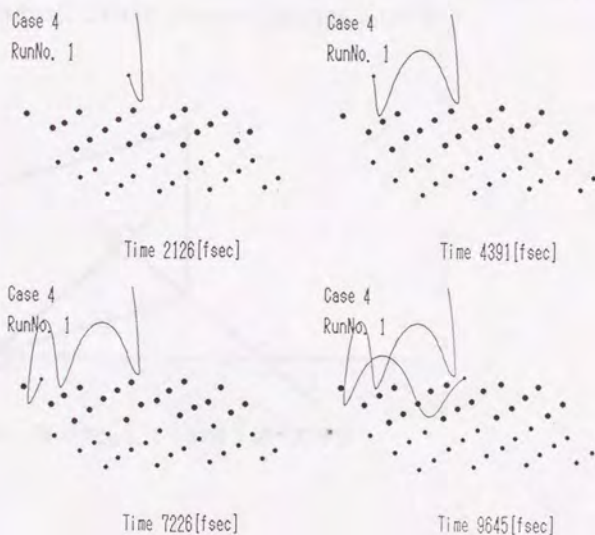


図3-3-8 衝突の際の軌跡の例。表面の温度は300[K],入射エネルギーは0.014[eV]

表面上空に形成されるポテンシャルの様相を示したのが図3-3-9である。図3-3-9(A)に示される平面の上でのポテンシャルの値を計算し、その面の上での等ポテンシャル曲線を描かせたものが図(B)である。この面は表面の(111)面を形成する正三角形を二等分する線を一边とし、表面に垂直な平面であり、この面内で z 方向(法線方向)座標が0.1から2.0までの領域について計算している。

ポテンシャルの値は $z \rightarrow \infty$ では0であり、そこから徐々に小さくなり、図の中ほどの領域で最小値を取る。この、ポテンシャルが最小値(に近い)値をとる領域を一般にポテンシャルの「井戸」(Well)と呼ぶ。井戸の部分から表面にかけての z が小さい領域ではポテンシャルは急激に大きくなり、表面分子のごく近傍では非常に大きな正の値となる。図の左下隅に丸く残されている部分がこれに当る。この部分ではポテンシャルの値が大きいため、この部分に合わせて等高線を引くと、井戸の部分が全く見えなくなってしまう。

図3-3-10には「井戸」の内部の等ポテンシャル曲線を示した。ポテンシャルが最も小さい値を取るのは、図3-3-9(A)の表面格子の正三角形の重心の上空であることが観察できる。また、ポテンシャルの最も小さい値にごく近い値をとる領域が図のように広く分布していることは、気体分子の挙動にも大きく影響を与えることとなる。以上のように、Xe-Pltの系における表面ポテンシャルは比較的緩やかな分布をもっている。ただし、実際にXe分子が衝突する歳には、固体分子の熱振動のためにこのポテンシャルは常に揺らいでいる。

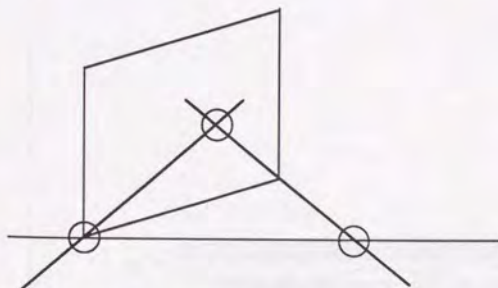


図3-3-9(A) 等ポテンシャル曲線を調べた平面

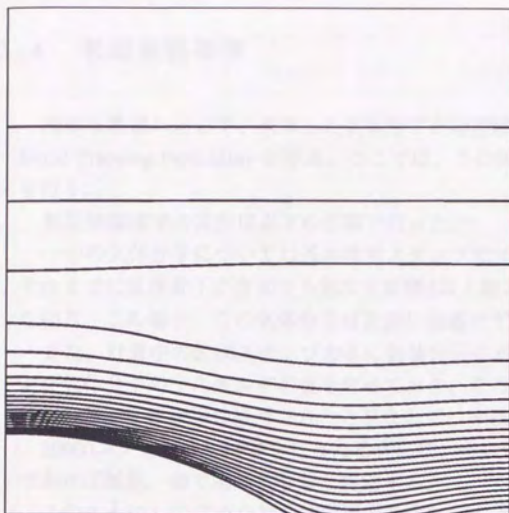


図3-3-9(B) 表面上空の等ポテンシャル面の断面

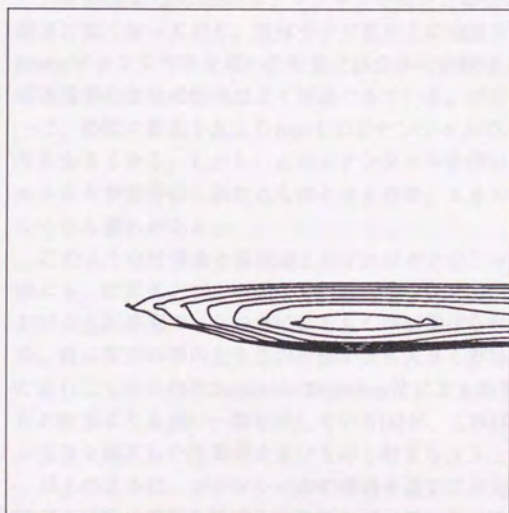


図3-3-10 ポテンシャルの値が -0.41 （最低値）から -0.38 の間をとる領域の等ポテンシャル線

3.4 初期捕獲確率

清浄な表面に対して、飛来した気体分子が物理吸着する確率を初期捕獲確率 Initial Trapping Probability と呼ぶ。ここでは、この確率を算出し、実験値[4]と比較を行う。

初期捕獲確率の算出は以下の手順で行った。

一つの気体分子については基本時間ステップで10000ステップまで計算を行うが、それまでに気体分子が表面から無次元距離4以上離れた場合には、そこで計算を打ち切る。この場合、この気体分子は表面に吸着せずに離脱したとみなす。

また、計算中の約10ステップおきに気体分子のポテンシャル・エネルギーの値および気体分子の全エネルギーの値を求めておき、この値が $-2k_B T_s$ を下回った場合には、気体分子は表面に吸着されたと見なして、やはり計算を打ち切った。

10000ステップまで計算を行った場合には、その最後の時刻での全エネルギーが正であれば離脱、負であれば吸着と判定する。

このようにして求めた初期捕獲確率を表3-4-1に示す。"Expr."の欄は Arumainayagamらの実験の結果[4]であり、"type A", "type B", "type C" はそれぞれのタイプの分子間ポテンシャルを用いた場合の計算結果である。(表3-1-1参照) Xe-Pt の計算はこの表に示した17種類の入射条件の組み合わせについて行った。

type BのLennard-Jonesポテンシャルを用いた場合の初期捕獲確率は実験値よりも顕著に高くなっており、気体分子が表面上に捕獲されすぎている。一方type AのMorseポテンシャルを用いた計算では全体に実験値よりも低めの値を示しているが、捕獲確率の変化の傾向はよく再現できている。ポテンシャルの式の形はtype Bと同一で、係数に修正を加えたtype Cのポテンシャルでは、実験値との相違はtype Aよりも小さくなる。しかし、このポテンシャルを用いた場合には表面における束縛エネルギーが実測値と異なるものとなるので、エネルギーの伝達量等が実験と合致しなくなる恐れがある。

このような計算値と実験値とのずれはポテンシャル係数推定に起因するものの他にも、計算サンプルの少なさに起因する統計的ばらつきによるものと、実験における入射速度のばらつきによるもの等が挙げられるが、やはり分子間ポテンシャル、特に斥力の項の大きさの評価が最も大きく影響していると考えられる。実験と並行して行われたStochastic Trajectory法による計算から得られた捕獲確率は筆者らの結果よりも良い一致を示している[4]が、これは実験に合致するようポテンシャル係数を修正した効果が大きいものと考えられる。

以上のように、ポテンシャルの係数を適切に設定すれば、実現象における捕獲確率の挙動の変化を再現しうることが示された。特にtype Aのポテンシャル係数に関しては、捕獲確率を完全には再現できおらず改善の余地があるが、Xe-Pt(111)系の動的な挙動を把握するためには十分な精度を持つと考えられる。以下ではtype Aのポテンシャルを用いた場合の計算値について考察する。

表3-4-1 初期捕獲確率

Case	Tin [eV]	θ [°]	I.T.P. "Exper."	type A	type B	type C	Sample for typeA
1	0.0363	0	---	0.848	---	---	342
2	0.0363	40	---	0.826	---	---	317
3	0.0726	0	0.87	0.551	---	---	365
4	0.0726	20	0.87	0.651	---	---	350
5	0.0726	40	0.88	0.684	---	---	307
6	0.0726	60	0.90	0.705	---	---	288
7	0.1866	0	0.51	0.180	0.99	0.68	400
8	0.1866	40	0.64	0.261	1.00	---	349
9	0.1866	60	0.76	0.376	---	---	306
10	0.3835	0	0.15	0.010	0.94	0.28	205
11	0.3835	40	0.20	0.046	---	0.26	262
12	0.3835	60	0.45	0.072	---	---	209
13	0.6531	0	0.06	0.000	0.71	0.21	277
14	0.6531	20	0.09	0.008	---	---	253
15	0.6531	40	0.01	0.003	---	---	291
16	0.6531	60	0.17	0.005	---	---	218
17	0.7823	40	---	0.000	---	---	118
18	0.5161	13	---	0.009	---	---	118
19	0.5161	77	---	0.009	---	---	115

3.5 散乱角度の分布

表面に捕獲されずに結晶表面を離脱した気体分子について、その散乱方向の分布を示したのが図3-5-1である。各図の下側の半円の部分は結晶表面に置いた半球を z 軸方向すなわち結晶の上方から眺めたものを表しており、黒丸は1個の気体分子が散乱して飛び出した方向を示している。四角のマークの位置が入射時の速度の向きであり、この位置を基準に表面に平行な方向の散乱角度 η を定めた。気体分子の初期位置、初期の xy 方向の速度はランダムであったので表面の接線方向に関する散乱角度 η の正負には統計的な意味がない。そこで図では下半分を折り返して重ねて表示してある。また半球面を等しい立体角をもつ区画で区切っているため、区画あたりのマークの個数が散乱分布となる。図中の半円で半径の最も小さいものは $\theta=33.5^\circ$ に相当する。また二番目の半円は、 $\theta=48^\circ$ にあたる。等立体角あたりの散乱個数の分布を示したのが各図の上側の図である。左側に示した線分が入射の角度であり、図中のA,B,Cは下側の図で対応する扇状の区画への散乱を示している。

散乱分布の形は葉状のものになっており、マックスウェルモデルでは表現できない分布形を成しているのが観察される。また、入射エネルギーの同じである(B),(C),(D)において入射角度が大きいほど、鏡面反射の状況に近付いているのが観察できる。ここでは、一旦物理吸着した後に離脱する分子を分布に含めていないため、散乱実験で得られる分布とは若干異なる分布が得られている。

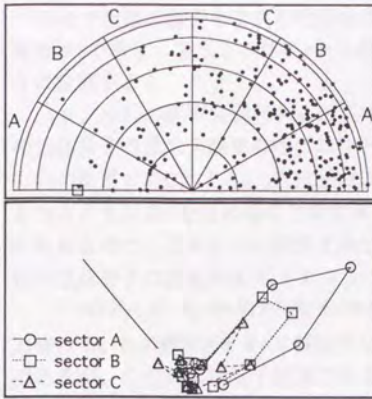
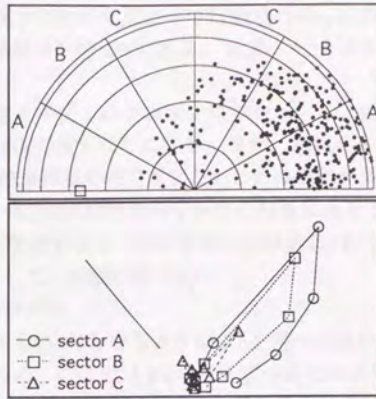
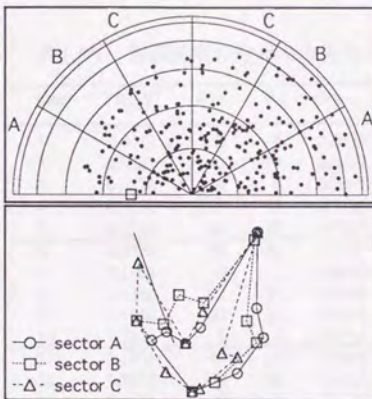
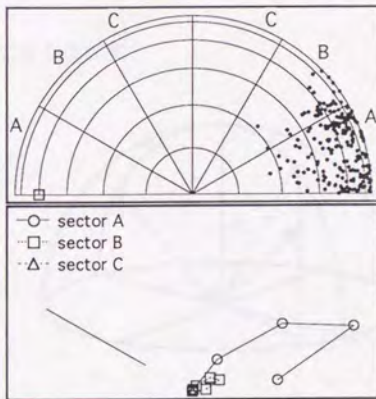
図3-5-1(A) $T_{in}=0.187[\text{eV}]$, $\theta_{in}=40^\circ$ 図3-5-2(B) $T_{in}=0.653[\text{eV}]$, $\theta_{in}=40^\circ$ 図3-5-3 $T_{in}=0.653[\text{eV}]$, $\theta_{in}=20^\circ$ 図3-5-4(D) $T_{in}=0.653[\text{eV}]$, $\theta_{in}=60^\circ$

図3-5-1 散乱角度の分布図

ここで散乱の様子を2つの代表値で表すことにする。一つは散乱の中心方向の角度 θ_c であり、もう1つは θ_c からの偏差の平均 $\langle R \rangle$ である。まず、 θ_c を次のように定義する。

(θ , η) の組で定義される散乱角度を半径1の半球面上にプロットし、j番目の気体分子の散乱角度をこのプロット点 G_j で表すことにする。また、散乱の中心方向の位置を点Cとする。点Cと点 G_j を結ぶ円弧の長さを R_j とし、 R_j の総和が最小となるように点Cを定めることにする。点Cは対称性から $\eta = 0$ の位置にあると考えられるので、この1つの条件で点Cを決定することができる。具体的には、j番目の気体分子の散乱角度を(θ_j , η_j)として、円弧の長さ R_j は

$$\cos R_j = \sin \theta_j \cos \theta_c + \cos \theta_j \cos \theta_c$$

と書ける。 R_j の総和 R を θ_c で偏微分したものが0となるように θ_c を選べば良いのであるが、この計算は若干面倒であるため、ここでは θ_c を1度ずつ変化させて、 R が最小となる θ_c を求めた。また、散乱角度の広がり程度を表す量として θ_c の時の R_j の平均 $\langle R \rangle$ を採った。表3-5-1に θ_c と $\langle R \rangle$ を示す。

表3-5-1 散乱角度の分布の中央値と広がり程度

Case	Tin[eV]	θ in	θ_c	$\langle R \rangle$
1	0.0363	0	6.	0.8876
2	0.0363	40	17.	0.8237
3	0.0726	0	6.	0.7067
4	0.0726	20	13.	0.7135
5	0.0726	40	28.	0.7066
6	0.0726	60	38.	0.7109
7	0.1866	0	3.	0.6510
8	0.1866	40	35.	0.6328
9	0.1866	60	47.	0.5607
10	0.3835	0	1.	0.5716
11	0.3835	40	38.	0.5698
12	0.3835	60	59.	0.4593
13	0.6531	0	2.	0.4077
14	0.6531	20	7.	0.4878
15	0.6531	40	38.	0.4832
16	0.6531	60	62.	0.3714
17	0.7823	40	38.	0.5111
18	0.5161	13	1.	0.5454
19	0.5161	77	72.	0.3378

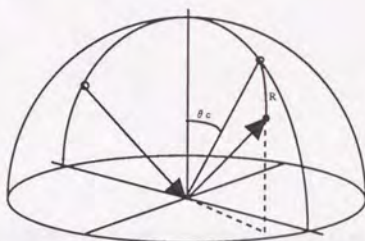


図3-5-2 代表値の定義

入射エネルギーが大きい場合は $\langle R \rangle$ が小さくなっている。また、 θ が大きくなるにつれ $\langle R \rangle$ は小さくなり、ビーム状の分布が得られることがわかる。一方、入射エネルギーが小さい場合には入射角度の影響は小さくなり、分布は広く乱れたものと

なっている。これは表面上で複数回の衝突を行った後で離脱する気体分子の個数が増えるのと、表面分子の熱振動および初期入射位置による影響が大きくなるためと考えられる。

また散乱の中心角度 θ_c は、入射エネルギーの大きい場合にはほぼ入射角度と同じであり、鏡面反射的な傾向を持つが、エネルギーが小さい場合には小さくなる、すなわち壁面の法線方向に近づく傾向がある。

図3-5-3に、横軸に入射時の接線方向速度 V_{tang} をとった場合の $\langle R \rangle$ の変化をしめす。入射角度が0でない場合を別とすれば、分布の広がり V_{tang} によって大きく影響されている。入射時の接線方向の運動量が大きい場合には接線方向の運動量は良く保存されて鏡面反射方向に飛び出す分子が多くなり、分布の広がり V_{tang} は小さくなるといえる。このような場合には気体分子と表面の分子との相互作用は小さい。

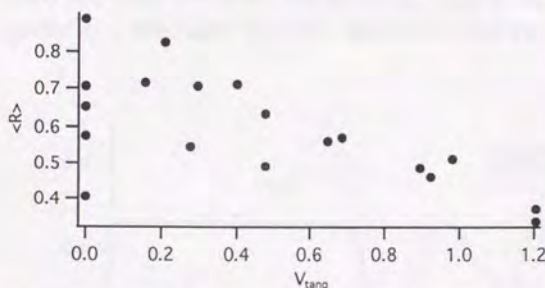


図3-5-3 入射時の接線方向速度と $\langle R \rangle$ の関係

3.6 エネルギーの伝達

ここまで見てきたのは、気体分子の散乱の結果であるが、この節からは散乱の過程に着目して解析を行う。この過程については、実際の実験で追跡するのが非常に困難であり、シミュレーションならではの解析を行うことができる。

まず、気体分子と固体結晶を構成する分子群との間で生じているエネルギーの授受に着目する。この章で行った計算条件では、気体分子の初期エネルギーの大きさが壁面の分子の運動エネルギーより大きい。このため、エネルギーの移動は主として気体分子から結晶分子の向きへ生じることになる。以後、エネルギーの変化 ΔE は、気体分子がエネルギーを失うときに ΔE が負であると定義する。

3.6.1 気体分子のエネルギーの時間変化

図3-6-1にCase 14の条件における、気体分子の散乱過程の1例を示す。

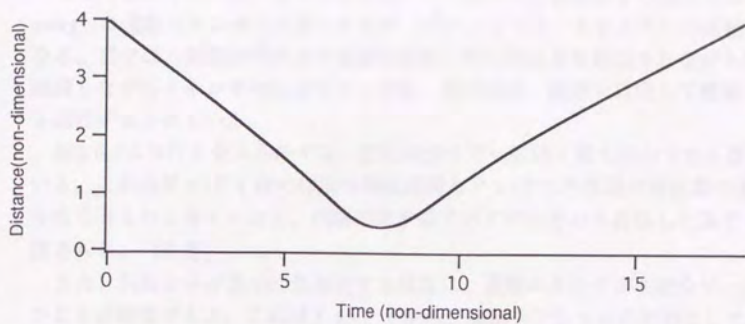


図3-6-1(A) 気体分子の表面との距離の変化。Case14の一例。入射エネルギーは0.653[eV]、初期入射角度は 20° 。横軸は基準化された時間。縦軸はやはり基準化された距離である。

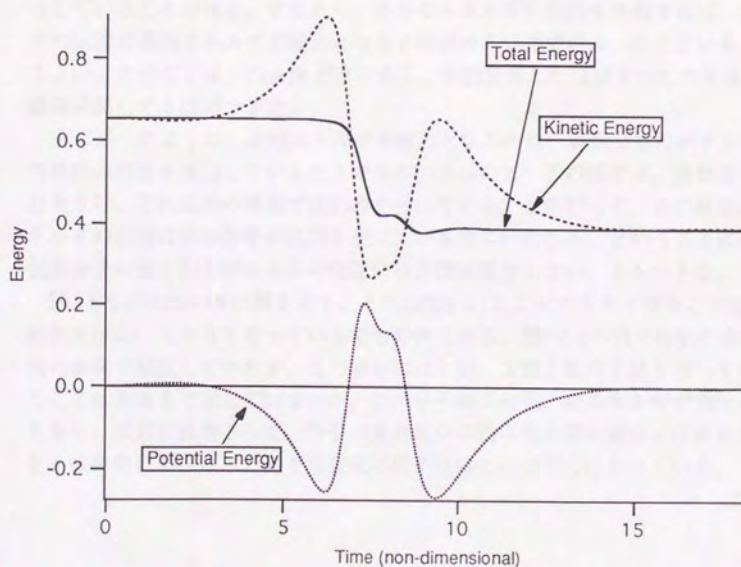


図3-6-1(B) 気体分子のエネルギーの時間変化の様子 ((A)に示した物と同じ分子)

ここでは分子の内部エネルギーは無視しているので、気体分子の全エネルギー(total energy)は運動エネルギーと位置エネルギー(ポテンシャル・エネルギー)の単純な和となる。図では、気体分子がまず表面の位置エネルギーにより加速されながら接近し、減速しながらエネルギーの伝達を行った後、再び加速、減速を経由して離脱している過程が表されている。

図3-6-1における全エネルギーは、変化の途中で一度低く落ち込んでから復帰している。これはX e-P t間の作用の特性時間とP t-P tの作用の時定数の違いにより生じるものと考えられる。同様の現象はすべての力をバネ近似した系でも、確認される。(後述)

また、気体分子が表面に最接近する前後に、運動エネルギーが明瞭なピークを持つことが観察できる。これはX e-P t間の二体ポテンシャルの総和として表面の上空に形成されるポテンシャルに、周りよりも値が小さくなっている、通称「ポテンシャルの井戸(Well)」と呼ばれる領域ができており、気体分子がこの部分を通過していることを示している。

ここで重要な観察として、気体分子の全エネルギーは、このピークの間でのみ変化していることがある。すなわち、小さなエネルギーの凹凸を無視すれば、エネルギーの伝達は運動エネルギーが極大となる2時刻のあいだでのみ、生じていると言ってもよい。このことは、Case14だけでなく、今回計算したほぼすべての気体分子の衝突に関しても確認できた。

上に述べたように、運動エネルギーが極大となるのは、表面上空のポテンシャルの井戸の部分を通過しているときであり、2つのピークの間では、気体分子は斥力をうけ、それ以外の時刻では引力を受けている。したがって、上の観察は、エネルギーの伝達は気体分子が斥力を受けている間に行われる、ということになる。気体分子に働く引力はエネルギー伝達には直接は関与しない、ともいえる。

図3-6-2にはCase15の例を示す。これは図3-6-1と入射エネルギーは同じであるが入射角度は 40° と大きくなっている場合の例である。図3-6-1の例では気体分子は1回の衝突で離脱していたが、この場合には2回、3回と衝突を繰り返している。ここでは最後まで示していないが、この分子はこの後、全エネルギーが負($< -2k_B T_S$)となり、表面に吸着された。分子の最終的な挙動は前の図の場合とは異なるが、各々の衝突におけるエネルギーの変化の様子はほとんど同じになっている。

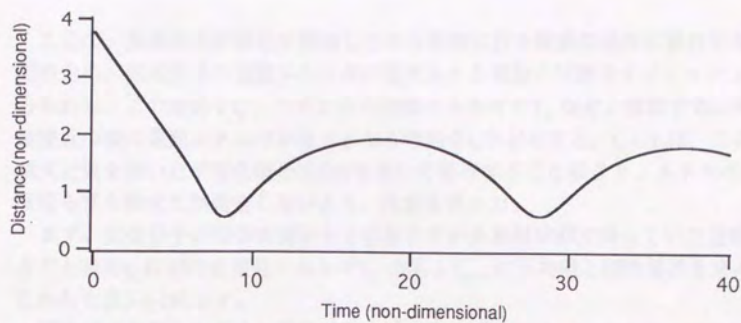


図3-6-2(A) 気体分子の表面との距離の変化 Case15の一例。入射エネルギーは0.653[eV]、初期入射角度は 40° 。

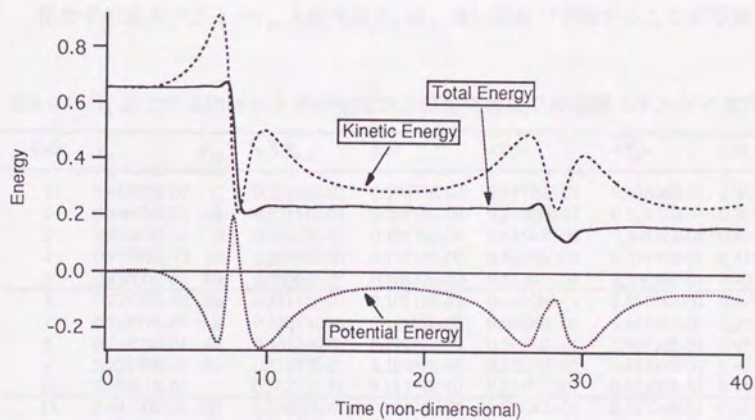


図3-6-2(B) 気体分子のエネルギーの時間変化の様子

3.6.2 衝突前の運動エネルギー増加

ここで、気体分子が接近を開始してから最初に行う衝突の過程に着目する。説明のため、気体分子の運動エネルギーが極大をとる最初の状態をサフィックスAであらわし、この時刻を t_A 、このときの運動エネルギーを T_A などと表記する。同様に、最接近の後に運動エネルギーが極大となる時刻を t_B などとする。 t_A 、 t_B は、二次の多項式近似を用いた平滑化微分法[34]を用いて算出することにより、エネルギーの小さな揺らぎを極大と誤判定しないよう、注意を払った。

まず、気体分子が固体表面から十分離れている初期状態で持っていた運動エネルギーと時刻 t_A における運動エネルギー T_A の差 $\Delta T_{in,A}$ の平均値と標準偏差を求めた。これらを表3-6-1に示す。

平均値は初期入射角度や初期エネルギーによらず、ほぼ一定であり、標準偏差も小さなものとなっている。従って、この $\Delta T_{in,A}$ はどのような入射条件でも一定であるとしてよいであろう。この増加分は束縛エネルギーの0.268[eV]の約90%の値であり、平均としてはこの値だけの深さの「井戸」の領域を気体分子が通過してきていることがわかる。

また、この増加分 $\Delta T_{in,A}$ は、そのほとんどが固体表面に垂直な方向の運動エネルギーに転化されている。すなわち、時刻 t_A において、気体分子は $\Delta T_{in,A}$ に相当する加速を、法線方向について受けていることになる。そこで、時刻 t_A における気体分子の速度ベクトル v_A 、入射角度 θ_A は、良い精度で予測することが可能である。

表3-6-1 t_A までの運動エネルギーの増加および衝突前後での運動エネルギーの変化

Case	T_{in}	θ_{in}	$\langle \Delta E_{in,A} \rangle$	S.D.	$\langle T_A \rangle$	$\langle T_B \rangle$	S.D.
1	0.46505E-02	0	0.33128E-01	0.99663E-03	0.37779E-01	0.32606E-01	0.38387E-02
2	0.46499E-02	40	0.33151E-01	0.10818E-02	0.37801E-01	0.32770E-01	0.39159E-02
3	0.93005E-02	0	0.33213E-01	0.10230E-02	0.42514E-01	0.36632E-01	0.40825E-02
4	0.92999E-02	20	0.33076E-01	0.11216E-02	0.42376E-01	0.35840E-01	0.41861E-02
5	0.93000E-02	40	0.33066E-01	0.10632E-02	0.42366E-01	0.36050E-01	0.40062E-02
6	0.92997E-02	60	0.33147E-01	0.10716E-02	0.42448E-01	0.36188E-01	0.42727E-02
7	0.23897E-01	0	0.33083E-01	0.11152E-02	0.56980E-01	0.47386E-01	0.57809E-02
8	0.23896E-01	40	0.33126E-01	0.11058E-02	0.57022E-01	0.46716E-01	0.47688E-02
9	0.23896E-01	60	0.33137E-01	0.10791E-02	0.57033E-01	0.47291E-01	0.48797E-02
10	0.49101E-01	0	0.33071E-01	0.11574E-02	0.82171E-01	0.65209E-01	0.81693E-02
11	0.49100E-01	40	0.33059E-01	0.11294E-02	0.82160E-01	0.62720E-01	0.69575E-02
12	0.49100E-01	60	0.33128E-01	0.11111E-02	0.82230E-01	0.65488E-01	0.63856E-02
13	0.83621E-01	0	0.33067E-01	0.11315E-02	0.11669E+00	0.92218E-01	0.12719E-01
14	0.83622E-01	20	0.32979E-01	0.11355E-02	0.11660E+00	0.87218E-01	0.10337E-01
15	0.83624E-01	40	0.33009E-01	0.11311E-02	0.11663E+00	0.85010E-01	0.96938E-02
16	0.83621E-01	60	0.33025E-01	0.11169E-02	0.11665E+00	0.88418E-01	0.89993E-02
17	0.10017E+00	40	0.32993E-01	0.10805E-02	0.13317E+00	0.94729E-01	0.10954E-01
18	0.66082E-01	13	0.32979E-01	0.10292E-02	0.99061E-01	0.76623E-01	0.91578E-02
19	0.66081E-01	77	0.33166E-01	0.11119E-02	0.99247E-01	0.81883E-01	0.69110E-02

S.D: Standard Deviation

エネルギーの単位は全て基準化されたものを用いた。

3.6.3 エネルギー伝達量 ΔE の平均値

表3-6-1の右側の欄に、時刻 t_A 、 t_B における気体分子の運動エネルギーの平均値を示した。初期入射エネルギー T_{in} が大きい場合には、時刻 t_B での平均 $\langle T_B \rangle$ は入射角度 θ_{in} に大きく影響されているのに対して、 T_{in} が小さい場合には θ_{in} の影響は小さいものとなっている。これは、上に述べた t_A までの法線方向の運動エネルギーの増加 $\Delta T_{in \rightarrow A}$ のために時刻 t_A における気体分子の入射角度 θ_A は小さくなり、その差異が小さくなっているためである。

次に、時刻 t_B までに、気体分子から固体表面へ伝達されたエネルギー ΔE について考える。 ΔE は初期状態と時刻 t_B における各々の全エネルギーの差として定義した。符号は気体分子がエネルギーを失う向きを正とする。初期状態と時刻 t_A での全エネルギーはほとんど同一であるので、 ΔE は時刻 t_B と t_A でのエネルギーの差と考えてよい。 ΔE の平均値 $\langle \Delta E \rangle$ および標準偏差を表3-6-2に示す。エネルギー値は基準化された単位で表している。同じ入射エネルギーであっても、 $\theta = 40^\circ$ 付近で ΔE が最大となっていることが、特に T_{in} が大きい領域で観察できる。

表3-6-2 エネルギー伝達量の平均値と標準偏差

Case	T_{in}	θ_{in}	$\langle T_A \rangle$	θ_A	$\langle \Delta E \rangle$	S.D.
1	0.46505E-02	0	0.37779E-01	0.56719E+00	0.60385E-02	0.37686E-02
2	0.46499E-02	40	0.37801E-01	0.13039E+02	0.57280E-02	0.38393E-02
3	0.93005E-02	0	0.42514E-01	0.48884E+00	0.68014E-02	0.39976E-02
4	0.92999E-02	20	0.42376E-01	0.92398E+01	0.74579E-02	0.39772E-02
5	0.93000E-02	40	0.42366E-01	0.17533E+02	0.70571E-02	0.39228E-02
6	0.92997E-02	60	0.42448E-01	0.24026E+02	0.68328E-02	0.42420E-02
7	0.23897E-01	0	0.56980E-01	0.38469E+00	0.10579E-01	0.55951E-02
8	0.23896E-01	40	0.57022E-01	0.24633E+02	0.10986E-01	0.47548E-02
9	0.23896E-01	60	0.57033E-01	0.34109E+02	0.10136E-01	0.48061E-02
10	0.49101E-01	0	0.82171E-01	0.24457E+00	0.18068E-01	0.79396E-02
11	0.49100E-01	40	0.82160E-01	0.29795E+02	0.20195E-01	0.67217E-02
12	0.49100E-01	60	0.82230E-01	0.42003E+02	0.17330E-01	0.62075E-02
13	0.83621E-01	0	0.11669E+00	0.17721E+00	0.25642E-01	0.12578E-01
14	0.83622E-01	20	0.11660E+00	0.16852E+02	0.30598E-01	0.10304E-01
15	0.83624E-01	40	0.11663E+00	0.33001E+02	0.32778E-01	0.95714E-02
16	0.83621E-01	60	0.11665E+00	0.47216E+02	0.29347E-01	0.90129E-02
17	0.10017E+00	40	0.13317E+00	0.33901E+02	0.39729E-01	0.10803E-01
18	0.66082E-01	13	0.99061E-01	0.10590E+02	0.23713E-01	0.91520E-02
19	0.66081E-01	77	0.99247E-01	0.52706E+02	0.18103E-01	0.70333E-02

*角度の単位は度 (degree)

図3-6-3に T_A と ΔE の平均値の関係を示す。 T_{in} との関係はこの図に示されるものとはほぼ同一であるが、入射温度が小さい場合に、異なる T_{in} に対してはほぼ同一の ΔE が得られる場合があり（例：Case1,3,4）、 T_{in} よりは初期加速を考慮した T_A で整理するのが妥当であろう。また、 $\langle \Delta E \rangle$ とその標準偏差の大きさについては、図3-6-3に重ねて描いては、横軸の値が非常に近いために判別できないので、別図を図3-6-4に示す。横軸に T_A を取り、縦軸にその ΔE の標準偏差および分散を取った図3-6-4(B)からは、偏差の大きさが T_A の増大にしたがって増加している様子がわかる。標準偏差の二乗が分散であるから、双方が共に T_A に正比例することはありえない。グラフからはどちらが正比例しているのか、明確ではない。これに関しては、第5章での理論解析結果から導くことにする。その結果によれば、 T_A に比例するのは分散であることになる。

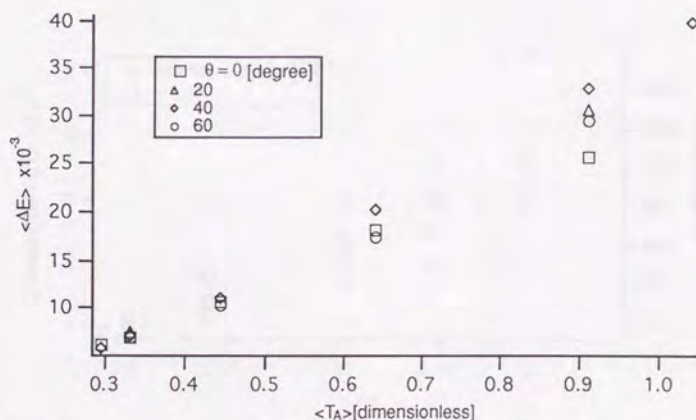


図3-6-3 時刻 t_A の運動エネルギーとエネルギー伝達量 ΔE との関係
縦軸、横軸共に基準化したエネルギーの単位で表示している。

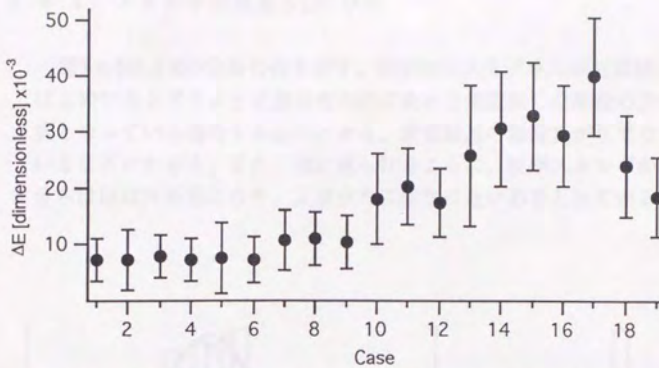


図3-6-4(A) 各Case における ΔE とその偏差。エラーバーは標準偏差を表す。

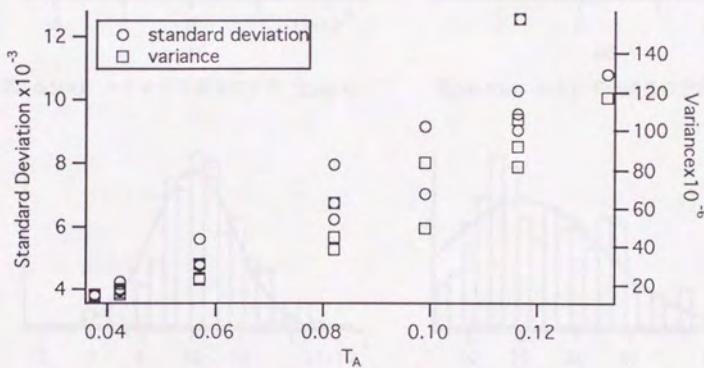


図3-6-4(B) 各Case における ΔE とその標準偏差、分散の関係

図3-6-5に ΔE の分布の例を示す。図中のヒストグラムが計算結果であり、実線はこのヒストグラムを正規分布の形に最小2乗近似した場合の分布である。 ΔE が負となっている場合もあることから、表面結晶の温度 T_s が0でない影響が表れていることがわかる。また、図に見られるように、初期エネルギーが小さい場合には、分布はほぼ対称形となり、正規分布に非常に近い形をとっている。

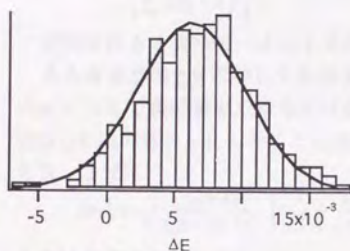


図3-6-5(A) エネルギー伝達量の分布 (Case 3)

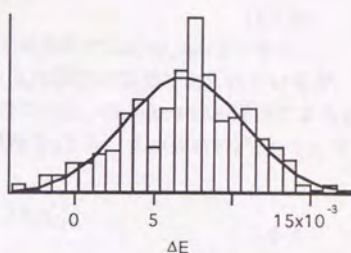


図3-6-5(B) エネルギー伝達量の分布 (Case 5)

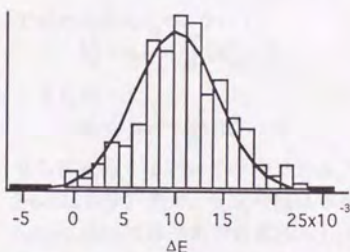


図3-6-5(C) エネルギー伝達量の分布 (Case 8)

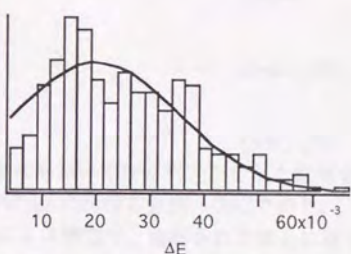


図3-6-5(D) エネルギー伝達量の分布 (Case 13)

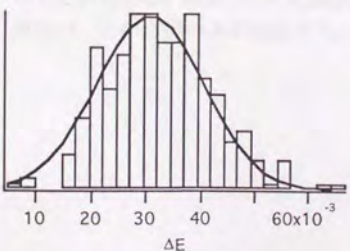


図3-6-5(E) エネルギー伝達量の分布 (Case 15)

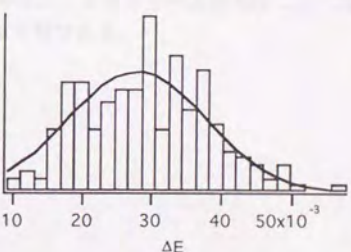


図3-6-5(F) エネルギー伝達量の分布 (Case 16)

これらの分布形が正規分布にどの程度近いものか、検定を行った。正規分布の検定には手法がいくつかあるが、ここでは歪度と尖度を用いた検定法[35]を用いた。

データ数を N 、データを $X_1 \dots X_N$ 、その平均を \bar{X} とする時の歪度 b_1 は

$$\sqrt{b_1} = \frac{\sqrt{n} \sum (X_i - \bar{X})^3}{\left(\sum (X_i - \bar{X})^2 \right)^{3/2}} \quad (3-6-1)$$

のように定義される3次のモーメントであり、尖度 b_2 は

$$b_2 = \frac{n \sum (X_i - \bar{X})^4}{\left(\sum (X_i - \bar{X})^2 \right)^2} \quad (3-6-2)$$

で定義される4次のモーメントである。正規分布では $b_1=0$, $b_2=3$ となる。

ある有意水準と N に対して棄却すべき b_1, b_2 は数表の形で与えられているが、任意の N に対して棄却域を求める式はない。ここでは、Cornish-Fisher展開による近似式[43]を用いることにした。これは有意水準を α とし、正規分布の $\alpha\%$ 点を u_α で表すとき、まず

$$|b_1| > \sqrt{\frac{6(n-2)}{(n+1)(n+3)}} \left\{ u_{\alpha/2} + \frac{3}{2n} (u_{\alpha/2}^3 - 3 u_{\alpha/2}) \right\} \quad (3-6-3)$$

ならば棄却する。さらに、

$$b_2^* = \sqrt{\frac{(n+1)^2 (n+3)(n+5)}{24 n (n-2)(n-3)}} \left\{ b_2 - \frac{3(n-1)}{n+3} \right\} \quad (3-6-4)$$

で定められる b_2^* について、

$$b_2^* > u_{\alpha/2} + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{n}} (u_{\alpha/2}^2 - 1) \quad (3-6-5 (A))$$

または

$$b_2^* < -u_{\alpha/2} + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{n}} (u_{\alpha/2}^2 - 1) \quad (3-6-5 (B))$$

ならば棄却するという手法である。この手法を用いて棄却判定を行った結果を表3-6-3に示す。表で、 b_1, b_2 の欄はそれぞれのCaseにおける歪度、尖度であり、Judge1, Judge2はそれぞれ式(3-6-3), (3-6-5)による検定で、棄却された場合には×、されなかった場合には○とした。なお、この検定は有意水準1%で行った。ほとんどのCaseでは棄却されない。すなわち、 ΔE の分布は正規分布に従うと考えてよいことがわかる。棄却されたCase10,13であるが、エネルギーや入射角度に特に関連がない。この2例のみが棄却された理由は不明である。

表3-6-3 ΔE の正規検定

Case	b_1	$b_2 - 3.0$	Judge1	Judge2
1	-0.01729	-0.26720	○	○
2	0.04189	0.68914	○	○
3	-0.04005	0.04716	○	○
4	-0.17573	-0.31090	○	○
5	-0.24542	-0.12428	○	○
6	0.09784	0.02098	○	○
7	0.13366	-0.03283	○	○
8	-0.08519	0.69490	○	○
9	0.12549	0.05265	○	○
10	0.46343	-0.23878	×	○
11	0.20504	-0.05147	○	○
12	0.13446	-0.28512	○	○
13	0.62915	-0.19894	×	○
14	0.20432	-0.46594	○	○
15	0.27900	0.12393	○	○
16	0.17846	-0.46417	○	○
17	0.25106	-0.54160	○	○
18	0.41623	0.24925	○	○
19	0.45615	0.57322	○	○

3.6.5 衝突の位置と ΔE の関係

ここで、気体分子が表面格子のどの位置に衝突したかと ΔE との関連を調べてみる。衝突の位置は、気体分子の位置エネルギーが最大となった時刻における表面上での気体分子の位置として定義した。ミラー指数(111)の格子は図3-6-6のように正三角形の格子となる。ここで表面の分子は格子の交点上に位置していると考える。衝突位置を考えるには、格子の対称性から図の斜線部に衝突位置を射影すれば良い。図の斜線部の三角形を10 x 10のセルに分割し、それぞれのセルにおける ΔE の平均を求めたものが図3-6-7である。

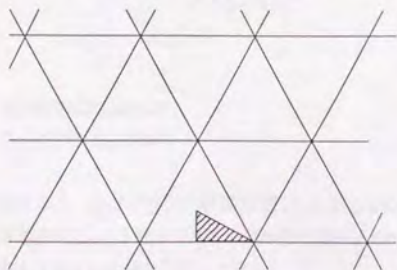


図3-6-6 表面格子および衝突位置の解析領域

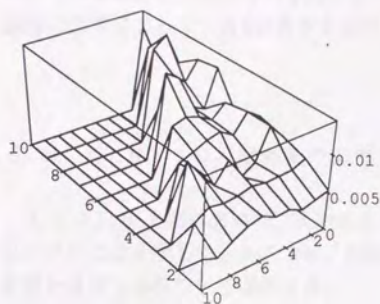


図3-6-7(A) Case3.
 $T_{in}=562[K]$, $\theta=0^\circ$

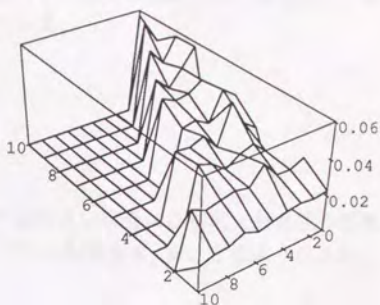


図3-6-7(B) Case13
 $T_{in}=5053[K]$, $\theta=0^\circ$

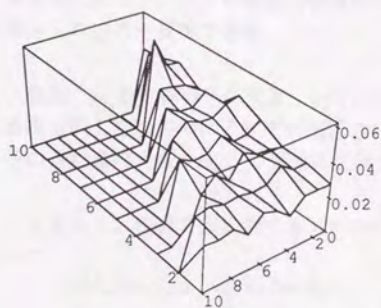


図3-6-7(C) Case15
 $T_{in}=5053[K]$, $\theta=40^\circ$

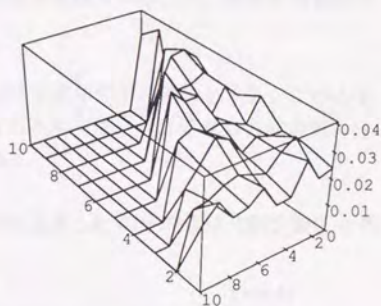


図3-6-7(D) Case16
 $T_{in}=5053[K]$, $\theta=60^\circ$

図3-6-7 格子内部の衝突位置による ΔE の分布

高さ方向に ΔE を取ってある。斜め左の軸が x 方向、斜め右の軸が y 方向である。図3-6-6の斜線部に対応する部分のみ値が存在している。

図3-6-7では、図の奥の隅に表面分子が位置している。 ΔE の分布は、衝突位置が表面分子に近いほど大きな値を示している。この傾向は入射角度が 0° の場合には当然ながら顕著となるが、入射角度が 40° 、 60° の場合には、分子が結晶格子を横切って通過するため、衝突位置による差は比較的小さい。ここで図に示しているのはセルあたりの平均の ΔE であり、実際には衝突の際の固体分子の熱振動の位相によって、 ΔE は大きく変化している。

3.6.5 $\langle \Delta E \rangle$ への入射角度の影響

すでに3.6.2節において、入射エネルギーが小さい場合には初期入射角度の影響は小さいことを示した。ここでは、時刻 t_A での入射角度 θ_A が、どのように ΔE に影響を及ぼすかについて考察する。

図3-6-3に見られたように、同じ入射エネルギーに対して、 ΔE は $\theta_{in}=40^\circ$ 近辺で最大となる。これは θ_{in} のかわりに θ_A を用いた場合でも同様である。 ΔE が入射時の（あるいは時刻 t_A での）法線方向のエネルギーにのみ比例しているのであれば、このような複雑な挙動は見られない。すなわち、なんらかのかたちで表面に平行な接線方向のエネルギー成分を考慮にいれる必要がある。

ここでは、以下のような仮定をおいた場合に、 θ_A の ΔE への影響を良く説明できることを示す。以下の仮説の物理的な根拠は薄弱ではあるが、接線方向成分の組み入れ方の一提案である。

仮説： m_g を気体分子の質量、 v_A を t_A における気体分子の速さとする。このとき、接線方向、法線方向にそれぞれ伝達されるエネルギーは、それぞれの方向の気体分子の運動量の大きさ $m_g v_A$ の流束に比例する。

すなわち、法線方向に関するエネルギーの伝達量 ΔE_n の平均値は比例定数 C_n を用いて

$$\langle \Delta E_n \rangle = C_n m_g v_A (v_A \cos \theta_A) \quad (3-6-6)$$

と書けると仮定する。同様に接線方向に関するエネルギーの伝達量の平均は

$$\langle \Delta E_t \rangle = C_t m_g v_A (v_A \sin \theta_A) \quad (3-6-8)$$

で表せるとする。この時、全体としてのエネルギーの伝達量は

$$\langle \Delta E \rangle = \langle \Delta E_n \rangle + \langle \Delta E_t \rangle = m_g v_A^2 (C_n \cos \theta_A + C_t \sin \theta_A) \quad (3-6-9)$$

となる。そこで

$$C_n = \frac{k_n}{2}, \quad C_t = \frac{k_t}{2} \quad (3-6-10)$$

のように無次元パラメータ k_n, k_t を定義すれば、 t_A における力学的運動エネルギー T_A

$$T_A = \frac{1}{2} m_g v_A^2 \quad (3-6-11)$$

を用いて、

$$\langle \Delta E \rangle = k_n T_A (\cos \theta_A + \frac{k_t}{k_n} \sin \theta_A) \quad (3-6-12)$$

のように定式化できる。

この時、入射角度 θ_A の影響は、

$$\zeta(\theta) \equiv \cos \theta + \frac{k_t}{k_n} \sin \theta \quad (3-6-10)$$

の形にまとめられる。

k_n および k_t/k_n はデータに fit させて決定することになる。図3-6-8(A) にその様子をしめす。縦軸が計算から得られた ΔE の値であり、横軸は T_A と $\zeta(\theta)$ である。このプロットを直線近似した傾きが k_n となる。なお、ここでは、いくつかの値を試した結果から、 $k_t/k_n = 0.6$ とした。図の直線は最小2乗近似を行ったもので、傾きは約2.8。なお、図中のエラーバーは ΔE の標準偏差である。横軸が0に近いところで $\langle \Delta E \rangle$ が負となっているが、実際には T_A には常に先に記したオフセットが加えられるのでこの部分が使われることはありえない。また、 ΔE の標準偏差、分散にも平均値と同様の入射角度依存性が見られているので、やはり $\zeta(\theta)$ でその影響を評価できる。その様子を図3-6-8(B)に示す。

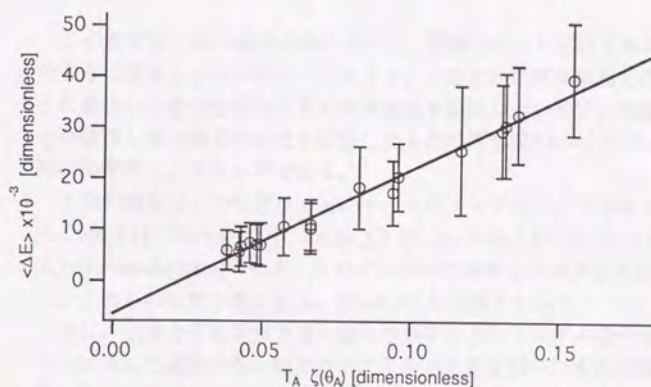


図3-6-8(A) $\langle \Delta E \rangle$ への入射角度の影響の推定

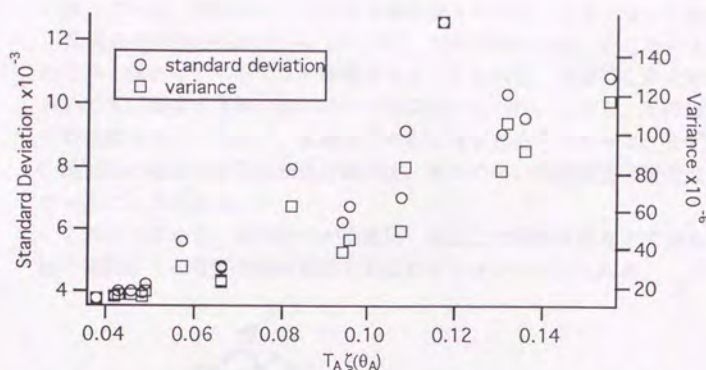


図3-6-8(B) 入射角度依存性を考慮した場合の分散および標準偏差の変化

3.6.7 結晶内部でのエネルギーの伝播

この節では、固体結晶内部において、気体分子から伝達されたエネルギー ΔE がどのように伝達されるかについて考える。このために固体結晶を構成する8個の分子に着目し、各分子の全エネルギーの変化を記録した。まず、比較のために気体分子が衝突しない場合の変化を記録したものの例を図3-6-9に示す。横軸は時間、縦軸は基準化したエネルギーである。

8個の固体分子の位置は、 x 、 y 、 z のインデックスで示すと No.1=[7,7,1]、No.2=[6,7,1]、No.3=[6,8,1]、No.4=[5,8,1]、No.5=[6,7,2]、No.6=[6,7,3]、No.7=[6,7,5]、No.8=[7,8,1] である。 z のインデックスが1の分子は表面の第1層に位置し、3のものは第3層にある。図3-6-9にその様子を示す。

次に、気体分子を衝突させた場合の分子の全エネルギーの変化を記録し、そこから上に示した擾乱のない場合の全エネルギーを差し引いたものの例を図3-6-11と3-6-12に示す。これらの図は気体分子が衝突したことにより生じた、エネルギーの擾乱を表している。

どちらの場合においても No.1 の分子のごく近傍で気体分子が1回目の衝突をするように設定した。Example 1では入射エネルギーが1444[K]、Example 2では入射エネルギー3000[K]で入射角度はどちらも 0° である。

No.1 の分子の全エネルギーは衝突の時刻付近で極めて大きな物となり、気体分子から大きな力を受けていることが読み取れる。ただし、その変化は極めて短い時間であり、気体分子がまだ近傍にいるうちに、全エネルギーはほぼ以前のオーダー

へ戻っている。衝突後のエネルギーは衝突前よりも若干大きくなった程度である。

衝突点の周囲の結晶分子については、気体分子が衝突したことによる擾乱が極めて早く伝わっていることが観察される。すなわち、5層はなれたNo.7の分子においても、衝突の直後に全エネルギーの変動が見られ、しかも、その擾乱の程度はその後変らない。従って、気体分子から伝達されるエネルギーは、まずNo.1のような最近接の数個の分子に伝達された後、極めて早い伝達速度で衝突点近傍に伝わっていることがわかる。

これらの事から、気体分子が複数回、表面上で衝突を繰り返す場合でも、以前の衝突による履歴効果は考慮する必要は小さいと考えられる。

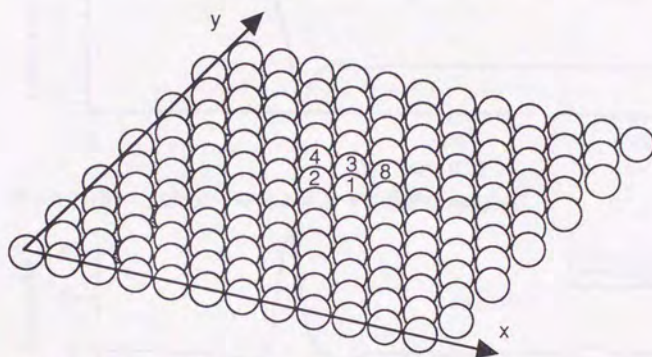


図3-6-9 調査した分子の位置

zのインデックスが1の分子のみを示す。No.5の分子はNo.1,2,3に接する形で第2層に位置している。

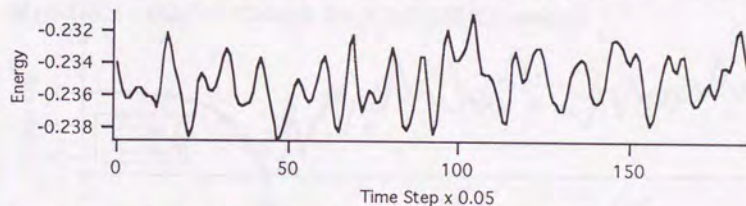


図3-6-10(A) 分子No.1 [7,7,1] の無擾乱の場合の全エネルギーの変化

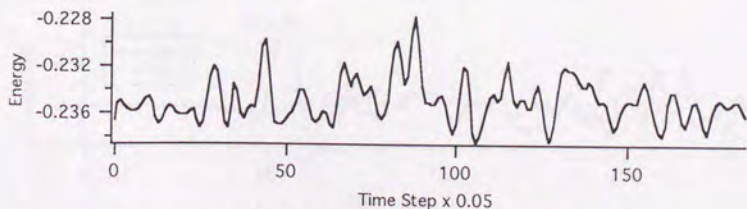


図3-6-10(B) 分子No.2 [6,7,1] の無擾乱の場合の全エネルギーの変化

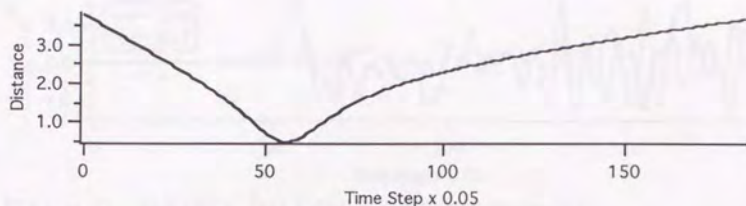


図3-6-11(A) 気体分子の表面からの距離の履歴(Example1)

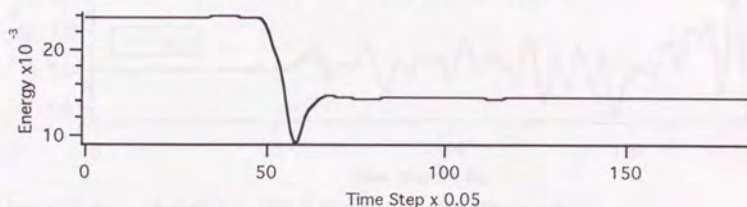


図3-6-11(B) 気体分子の全エネルギーの履歴(Example1)

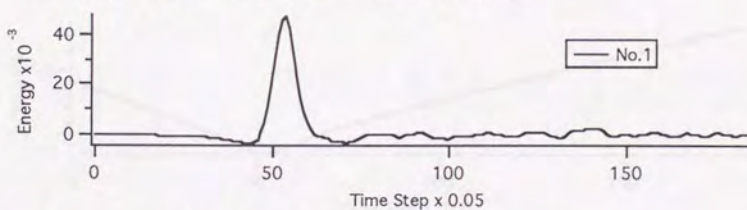


図3-6-11(C) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example1)

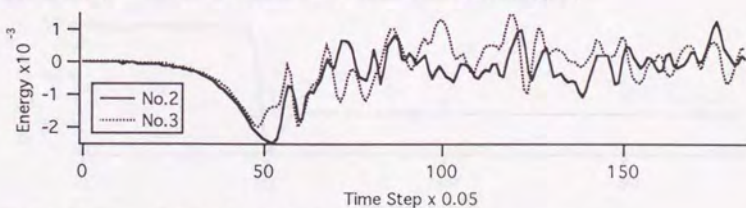


図3-6-11(D) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example1)

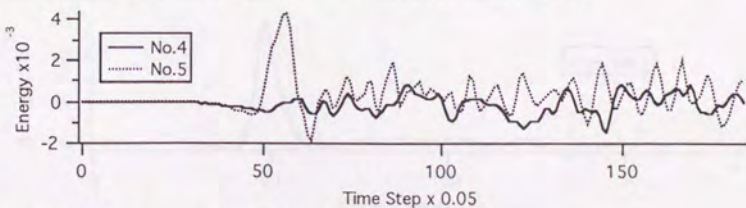


図3-6-11(E) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example1)

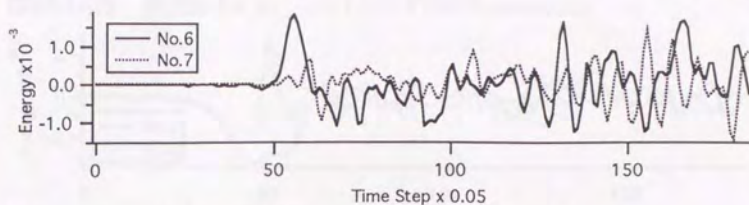


図3-6-11(F) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example1)

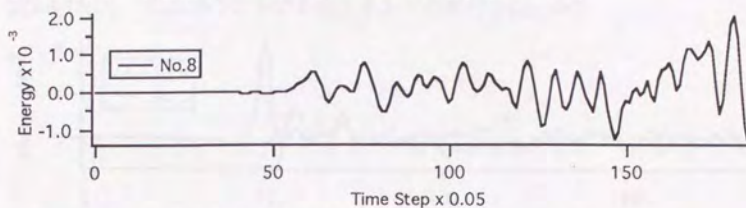


図3-6-11(G) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example1)

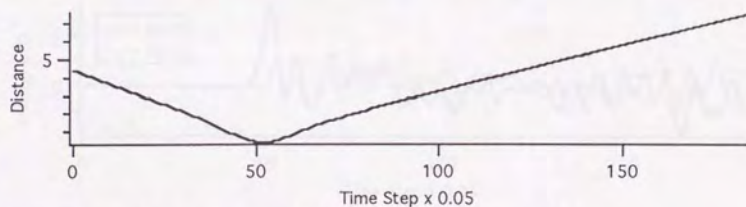


図3-6-12(A) 気体分子の表面からの距離の履歴(Example2)

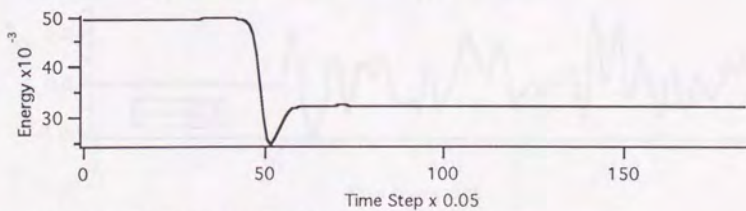


図3-6-12(B) 気体分子の全エネルギーの履歴(Example2)

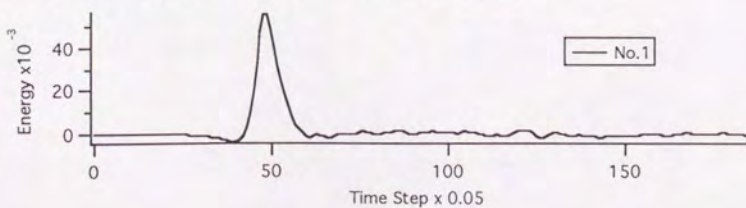


図3-6-12(C) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example2)

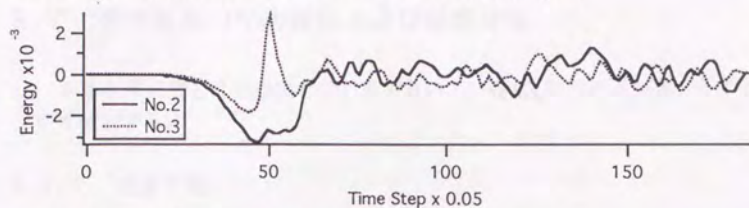


図3-6-12(D) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example2)

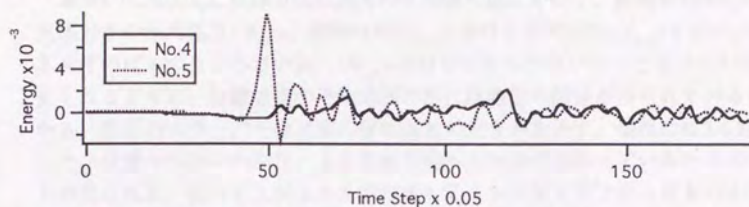


図3-6-12(E) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example2)

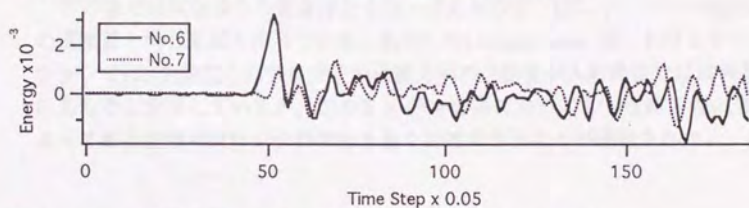


図3-6-12(F) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example2)

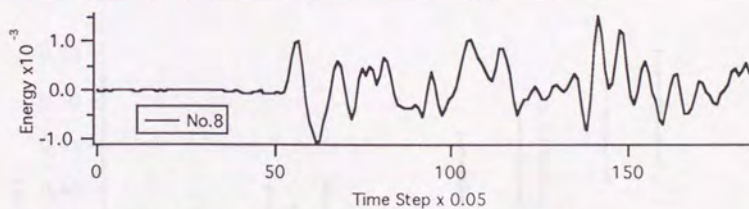


図3-6-12(G) 結晶分子における全エネルギーの変化(Example2)

3.7 衝突直後の平均速度および速度分布

エネルギーについての議論をひとまずおいて、時刻 t_b における気体分子の速度について検討する。

3.7.1 速度平均

図3-7-1に時刻 t_b に法線方向の速度の平均値の変化を示す。縦軸は時刻 t_b における気体分子の平均速度 $\langle V_{n,B} \rangle$ 、横軸は時刻 t_A における平均速度 $\langle V_{n,A} \rangle$ を表す。運動エネルギーのばらつきが小さい為、 $\langle V_{n,A} \rangle$ のばらつきも小さいものとなっている。図に見られるように、法線方向の平均速度の間には線型の関係が得られているのがわかる。図中のエラーバーは速度の標準偏差の大きさを表す。横軸には3.6.2節に示した、位置エネルギーの転化による法線方向への加速が加わっているためのオフセットが見られる。従って入射エネルギーが本シミュレーションで行ったものよりも小さい場合においても、図3-7-1の関係は成立するものと考えられる。

この章では気体分子の質量は全て同一であるので、図に示した平均速度は平均の運動量と同じ意味を持っている。松本らのLennard-Jones系におけるシミュレーションでは[12]離脱した気体分子の法線方向の運動量が入射前後ではほぼ線型の関係にあることを示しているが、このX e- P tの系においても、法線方向の運動量によって衝突直後の気体分子の挙動を良く記述できることが確認された。

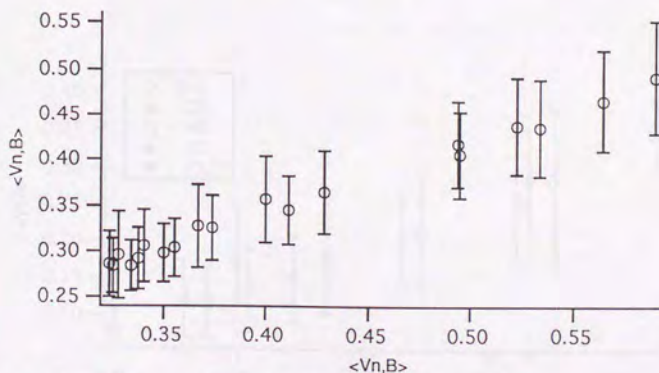


図3-7-1 時刻 t_A 、 t_B における法線方向の速度平均の関係

散乱後の気体分子の速度ベクトル V_B のうちで表面に平行な成分は、入射時の向きに平行な成分 V_η とこれに垂直な成分 V_χ に分けられる。これらの定義を図3-7-2に示す。

図3-7-3に、散乱後の接線方向速度ベクトルの大きさ $V_{t,B}$ の平均値の変化を示した。横軸は時刻 t_A での接線方向速さ $V_{t,A}$ の平均であり、エラーバーは $V_{t,B}$ の標準偏差である。法線方向の場合のように、全体がほぼ同一の関係に従っているわけではないが、各初期入射角度ごとの平均値はほぼ線型の関係になっていることがわかる。また衝突前の接線方向速度が0である場合でも、散乱後には0.1から0.15程度の接線方向成分が生じており、 $\langle V_{t,B} \rangle$ には常にこの程度のオフセットが存在すると考えられる。

図3-7-4には V_η の平均値と $V_{t,A}$ との相関を示す。初期入射角度が0であるCaseでも、僅かながら存在する $V_{t,A}$ の方向から V_η を定義できるが、その物理的な意味はない。 $\theta = 0$ の場合を無視して図を見ると、ほぼ原点を通る直線状にプロット点が並んでいることがわかる。ただし、その傾きは入射角度によって変っている。

V_η と垂直な成分の大きさの平均 V_χ は、初期入射方向からのばらつきの程度を表していると考えられる。この大きさは $\theta = 0$ の場合を除いて、上に述べた $\langle V_{t,B} \rangle$ のオフセットとほぼ同じ値となっており、図3-7-3に見られたオフセットはこの V_χ の成分であったと考えられる。

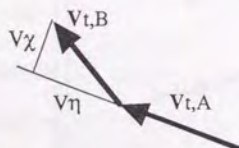


図3-7-2 表面に平行なベクトルの定義

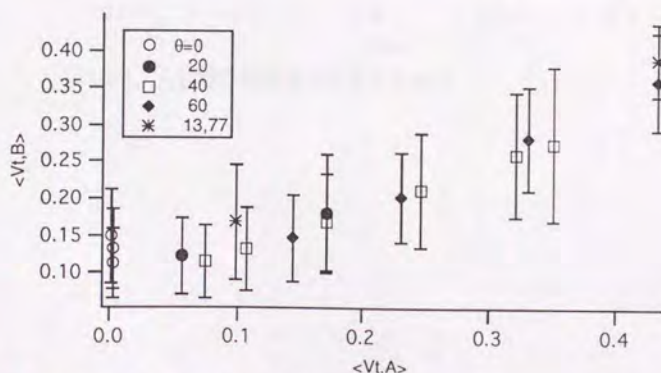


図3-7-3 接線方向速さの衝突前後での変化

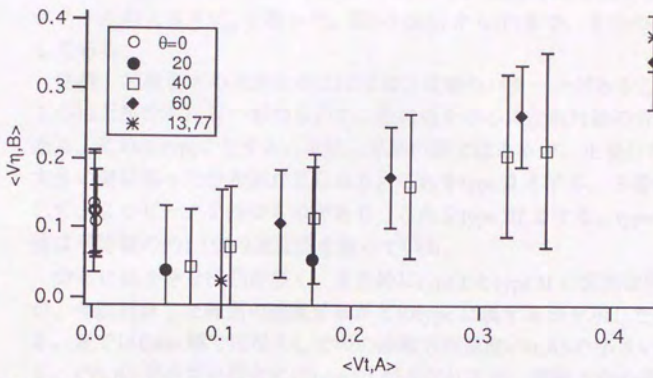


図3-7-4 入射時の接線方向に平行な速度成分の変化

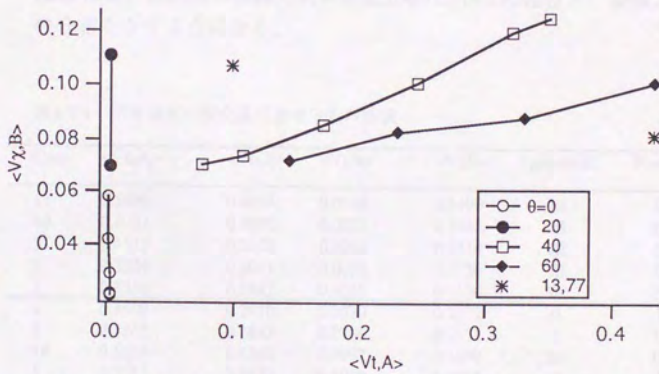


図3-7-5 入射時の接線方向に垂直な成分

次に、速度の分布を求めた結果の例を示す。接線方向の速度としては接線速度ベクトルの大きさ V_{tB} を取った。図3-7-6(A) から(F)まで、6つのCaseを例として示してある。

法線、接線各々の速度分布にはほぼ3種類のパターンがあることが見て取れる。1つは正規分布に近い形のもので、最頻値を中心に左右対称の分布を持つものである。これをtype I とする。次に、単峰の形ではあるが、正規分布よりも、速度の大きい側に偏った分布形が見られる。これをtype II とする。3番目のパターンとして、2つピークを持つものがあり、これをtype III とする。type II ではその最頻値は平均値の約1.1倍の速度値を持っている。

分布には小さな凹凸が多く、また特にtype I とtype II の区別は明かとはいえないが、今回計算した範囲の速度分布がどのtype に属するかを示したのが表3-7-1である。表ではCase 順ではなく t_A での接線方向速度 $\langle V_{t,A} \rangle$ の小さい順にならべてある。 $\langle V_{t,A} \rangle$ が小さい場合にはtype III がみられるが、接線方向の速度が大きくなるにつれ、反射後の接線方向速度の分布はtype II が多くなり、法線方向ではtype I が多く見られている。この傾向は図3-6-7においても見ることが出来、同じ入射エネルギーである(A)-(C), (D)-(F)では、入射角度が大きく、接線方向入射速度の大きなCaseほど、散乱後の法線方向の速度分布はtype I に近付き、接線方向速度はtype II の分布をなすようになる。

表3-7-1 平均速度の変化及び速度分布の形状

Case	$\langle V_{n,A} \rangle$	$\langle V_{n,B} \rangle$	$\langle V_{t,A} \rangle$	$\langle V_{t,B} \rangle$	Tangential	Normal	
13	0.5889	0.4924	0.0018	0.1499	III	III	*
10	0.4941	0.4070	0.0021	0.1482	III	III	
7	0.4115	0.3452	0.0028	0.1314	III	II	
3	0.3554	0.3041	0.0030	0.1136	III	III	*
1	0.3350	0.2847	0.0033	0.1136	III	II	
4	0.3502	0.2970	0.0570	0.1212	II	I	
2	0.3265	0.2843	0.0756	0.1151	I	II	
18	0.5333	0.4362	0.0997	0.1690	III	III	
5	0.3383	0.2922	0.1069	0.1325	II	I	*
6	0.3244	0.2856	0.1446	0.1459	II	I	*
14	0.5634	0.4663	0.1706	0.1796	I	II	
8	0.3742	0.3246	0.1716	0.1673	II	II	
9	0.3408	0.3064	0.2308	0.2032	II	II	
11	0.4288	0.3656	0.2455	0.2111	II	II	
15	0.4937	0.4184	0.3206	0.2605	II	II	*
12	0.3673	0.3282	0.3308	0.2828	II	I	
17	0.5221	0.4386	0.3509	0.2748	III	II	
19	0.3290	0.2958	0.4320	0.3888	II	I	
16	0.3999	0.3563	0.4321	0.3596	II	II	*

*: 図に分布の例として示してあるもの

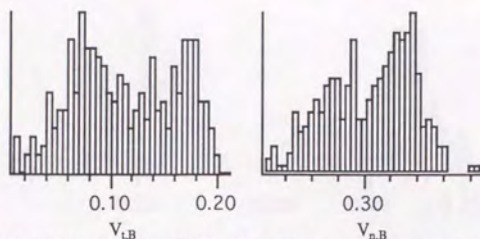


図3-7-6(A) 速度分布関数 (Case3) $T_{in}=0.726[\text{eV}]$, $\theta_{in}=0[^\circ]$

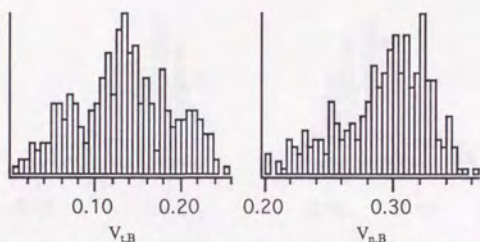


図3-7-6(B) 速度分布関数 (Case5) $T_{in}=0.726[\text{eV}]$, $\theta_{in}=40[^\circ]$

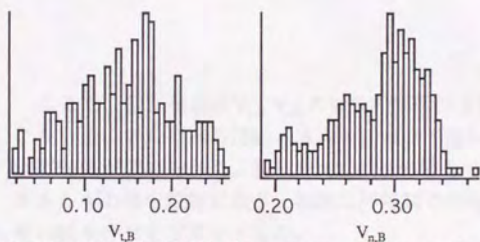


図3-7-6(C) 速度分布関数 (Case6) $T_{in}=0.726[\text{eV}]$, $\theta_{in}=60[^\circ]$

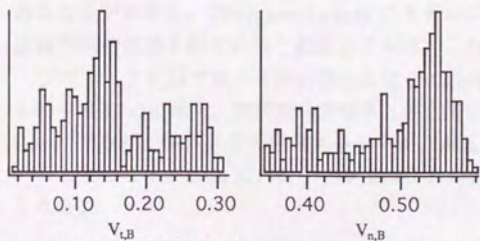


図3-7-6(D) 速度分布関数 (Case13) $T_{in}=0.6531[\text{eV}]$, $\theta_{in}=0[^\circ]$

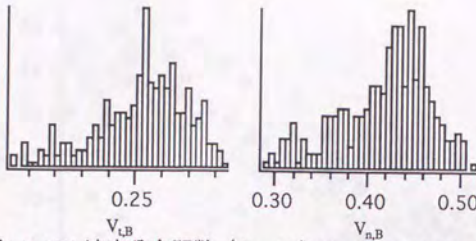


図3-7-6(E) 速度分布関数 (Case15) $T_{in}=0.6531[eV]$, $\theta_{in}=40[^\circ]$

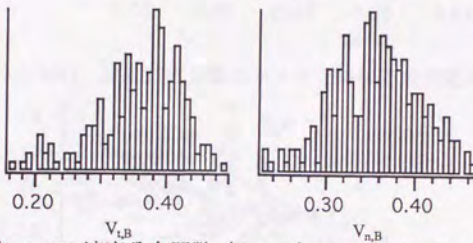


図3-7-6(F) 速度分布関数 (Case16) $T_{in}=0.6531[eV]$, $\theta_{in}=60[^\circ]$

ここで、散乱後速度 $V_{i,B}$, $V_{n,B}$ の間の相関関係を調べてみたところ、速度の大きさよりもその2乗である運動エネルギーにおいて図3-7-7に見られるような強い一次の相関関係が認められた。図(A)はCase 13 の場合で、時刻 t_b における接線方向の運動エネルギーの値を縦軸に取り、横軸は同時刻での法線方向の運動エネルギーとして、その組み合わせをプロットした。

同様のプロットをCase 3 のデータで行ったものが図3-7-3(B)、Case 15 の場合が図3-7-3(C)、Case 9 が(D)である。速度分布のタイプにかかわらず、強い相関関係があることがわかる。Cercignani-Lampis のモデルに代表されるような、接線方向と法線方向の運動を独立に扱う散乱モデルは、この系では成立し得ないといえる。

プロットを直線で最小2乗近似した場合の直線の傾きを相関係数として求めたものを表3-7-2に示す。相関関係が傾き-1の直線になっているのであれば、 $T_n + T_t = \text{Const.}$ であり、気体分子の運動エネルギーが、ある比率で各々の方向へ分配されていることになる。Case 12, 16, 17, 19 ではこれに近い現象が生じているものと考えられる。

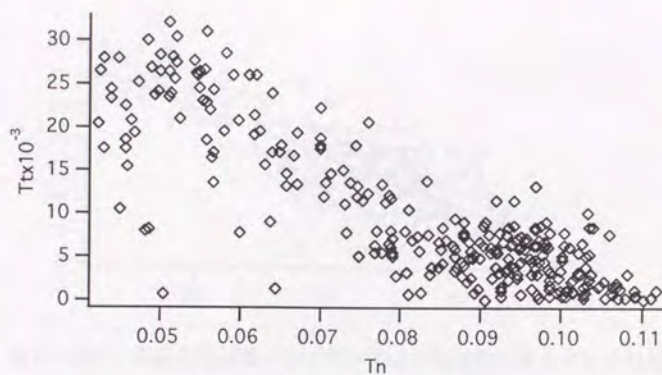


図3-7-3(A) 法線方向運動エネルギーと接線方向運動エネルギーとの相関 (Case13)

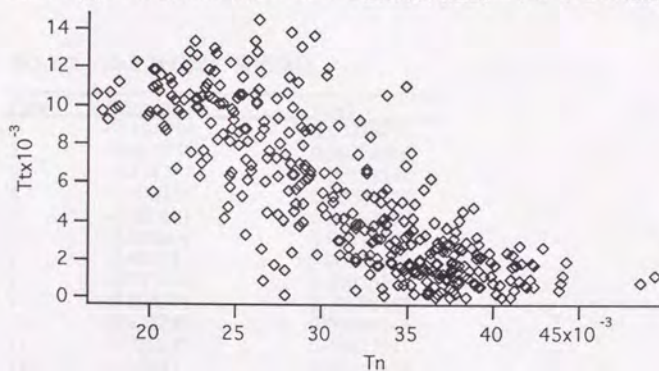


図3-7-3(B) 法線方向運動エネルギーと接線方向運動エネルギーとの相関 (Case3)

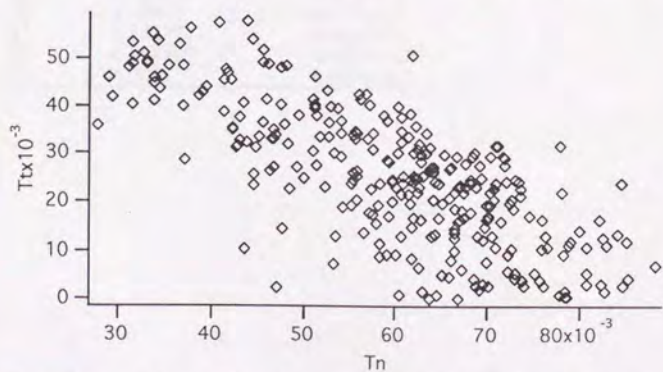


図3-7-3(C) 法線方向運動エネルギーと接線方向運動エネルギーとの相関 (Case15)

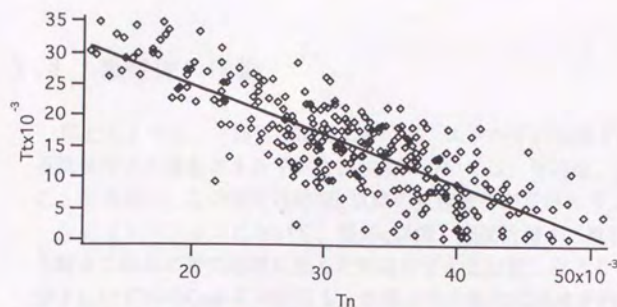


図3-7-3(D) 法線方向運動エネルギーと接線方向運動エネルギーとの相関 (Case9)

表3-7-2 T_n と T_t の間の相関係数

Case	Correlation	Error
1	-0.464374	0.0021907
2	-0.490376	0.00226268
3	-0.478761	0.00191243
4	-0.506736	0.00288332
5	-0.609661	0.00297177
6	-0.658699	0.00372498
7	-0.42782	0.00350329
8	-0.757019	0.00675206
9	-0.804571	0.00656457
10	-0.425753	0.00304215
11	-0.750875	0.0107313
12	-1.02437	0.00850971
13	-0.373502	0.00531815
14	-0.497798	0.00883599
15	-0.784328	0.0250105
16	-1.00833	0.0176531
17	-0.882778	0.0137721
18	-0.488485	0.00273312
19	-1.0687	0.00544317

3.8 衝突後の挙動

以上のように、一回目の衝突において、エネルギーの伝達が終了した時刻 t_b における気体分子の運動エネルギーおよび速度については、平均値、分布ともに解析することが出来た。この節では時刻 t_b 以降の気体分子の挙動を考える。

シミュレーションにおいて、時刻 t_b 以降、表面近傍から離脱した気体分子と、引き続き二回目の衝突過程に進んだ気体分子とを比較したところ、離脱できた気体分子はいずれのCaseにおいても、法線方向の無次元速度が約0.3以上であることが観察された。この速度は運動エネルギーに換算すると、接近時に運動エネルギーとして受け取ったエネルギーの平均値 $\langle \Delta T_{in,A} \rangle$ にはほぼ等しい。すなわち、時刻 t_b で法線方向の運動エネルギーが $\langle \Delta T_{in,A} \rangle$ に満たない気体分子は、表面から離脱しきれなかったことになる。

気体分子の離脱/捕獲の判定はシミュレーションでは全エネルギーの大きさに基づいて行ったが、ここでは気体分子の運動エネルギー、とくに法線方向の運動エネルギーの大きさが決定要因であるという結果となった。これは時刻 t_b における気体分子のポテンシャル・エネルギーを考えれば容易に説明できる。

運動エネルギーが時刻 t_b において2回目の極大となっている状態では、気体分子は入射時に通過してきた、ポテンシャルの井戸の領域に達しており、この領域ではポテンシャルエネルギーが、偏差の小さい、一定に近い値を取ることは既に3.6.2節で示した。この井戸の領域は表面上空を広く浅く覆っていると考えられ、表面分子の変位や振動から受ける影響は小さい。すなわち、衝突によって生じた固体表面分子の擾乱の影響は t_b においては無視してよいであろう。従って時刻 t_b における気体分子のポテンシャルエネルギーは時刻 t_A とほぼ同じであり、平均としては $\langle \Delta T_{in,A} \rangle$ に等しいと考えられる。

このとき、 t_b における気体分子の全エネルギーは、運動エネルギーに $\langle \Delta T_{in,A} \rangle$ を加えたものに等しいと考えられるので、時刻 t_b での運動エネルギーの値により、気体分子が表面から離脱するか否かを判定することが可能となる。さらに、この井戸の領域では表面ポテンシャルはすでに壁面と平行になっていると考えてよいので、気体分子の挙動はその法線方向の運動エネルギーのみで決定されるとしてよい。

さて、離脱した気体分子はそのまま気相へともどるので、ここでこれ以上考慮する必要はない。離脱できなかった分子は、ふたたび固体表面への衝突過程に入ることになる。この過程について、簡単に考察する。

まず、図3-6-2(B)に示されたように、2回目の衝突では入射角度が 90° であることを除けば、エネルギーの変化の様相は1回目と2回目の衝突で変わらないものと考えられる。気体分子は表面上空のポテンシャルの井戸の部分で折り返し、再び運動エネルギー極大の点を通り、エネルギーの交換をし、2度目の運動エネルギー極大の点で、再び離脱できるかどうか、判定されることになる。3.6.7節に示した

ように、固体結晶内部でのエネルギーの拡散は極めて早くおこなわれ、たとえ気体分子が1回目の衝突と同じ分子に再び衝突したとしても、その履歴効果は小さいと考えられる。そこで、2回目の衝突過程は1回目のものとは独立に考えてよいと推定できる。

このような衝突を繰り返すうちに、ある分子は結晶分子からエネルギーを得て離脱し、ある分子は離脱不能なエネルギーのレベルにおちてしまうであろう。後者の、いわゆる吸着した分子は、すでに表面と熱的な平行状態にあるものと考えられ、このような分子が表面から離れて来る際には、壁面温度に完全に適応した、拡散反射に近い速度分布をもつものと考えられる。

3.9 壁面の温度の影響

ここまでの全てのシミュレーションでは、壁面の温度 T_s は95[K]一定としてきた。この節では T_s を変化させた場合の影響を考察する。

これまでと同様の手法で、 $T_s=300$ [K]の場合、 $T_s=600$ [K]の場合の2種類の固体結晶をシミュレートし、気体分子散乱の様子を計算する。表3-9-1に計算のパラメータと散乱角度分布の結果を示す。気体分子の入射条件が同じCaseの番号をComparing Caseの項に示すと同時に、表の中に斜体文字で記した。

散乱の中心角度 θ_c は若干変っているが、散布の平均 $\langle R \rangle$ はほぼ同じ値となっている。

次に、表3-9-2に、時刻 t_A までの運動エネルギーの増加および時刻 t_A 、 t_B における運動エネルギーの平均値とその偏差を示した。表3-9-1と同様、壁面温度が95[K]の場合のデータを斜体文字で併記してある。平均値に関してはほとんど変化は見られていないが、偏差は壁面温度が高いほど、大きくなっている。これは $T_s=600$ Kの場合での計算サンプル数が約50と少ないことも一因ではある。

表3-9-3から3-9-5までに、 $T_s=95$ [K]の場合の計算で行った解析を壁面温度が高い場合のデータに対して行った結果を示す。表3-9-3は気体分子が1回目の衝突で失ったエネルギー ΔE の平均と偏差であり、表3-9-5は衝突前後の平均速度である。これらの平均値は、 $T_s=95$ [K]の場合とほとんど変わらないのに対して、標準偏差はどの物理量についても、壁面温度が高い方が大きくなっている。ここではまだデータが不足ではあるが、壁面温度の変化は、個々の衝突における物理量の平均値への影響は小さいが、その偏差への影響は大きいといえる。また、表3-9-4に見られるように、 ΔE の分布はほぼ正規分布と見なしてよい。

表3-9-1 計算パラメタおよび散乱角度分布

Case	Ts [K]	Tin [eV]	θ [deg.]	θ_c	<R>	Sample	Comparing Case
20	300	0.0363	0.0	10.0	0.7468	185	1
1	95	0.0363	0.0	6.0	0.8876		
21	300	0.0726	0.0	1.0	0.7149	186	3
22	600	0.0726	0.0	1.0	0.6941	51	3
3	95	0.0726	0.0	6.0	0.7067		
23	300	0.0726	40.0	21.0	0.7306	149	5
24	600	0.0726	40.0	8.0	0.8077	43	5
5	95	0.0726	40.0	28.0	0.7066		

表3-9-2 衝突直前、直後の運動エネルギー

Case	T _{in}	θ_{in}	< ΔT_{in} >	S.D.	< T_A >	< T_B >	S.D.
20	0.46505E-02	0	0.32877E-01	0.13181E-02	0.37528E-01	0.32327E-01	0.64643E-02
1	0.46505E-02	0	0.33128E-01	0.99663E-03	0.37779E-01	0.32606E-01	0.38387E-02
21	0.93005E-02	0	0.33075E-01	0.14308E-02	0.42375E-01	0.36234E-01	0.54237E-02
22	0.93005E-02	0	0.33278E-01	0.23732E-02	0.42578E-01	0.35671E-01	0.11503E-01
3	0.93005E-02	0	0.33213E-01	0.10230E-02	0.42514E-01	0.36632E-01	0.40825E-02
23	0.93003E-02	40	0.32870E-01	0.14149E-02	0.42170E-01	0.35860E-01	0.61887E-02
24	0.92999E-02	40	0.33299E-01	0.14398E-02	0.42599E-01	0.38455E-01	0.97499E-02
5	0.93000E-02	40	0.33066E-01	0.10632E-02	0.42366E-01	0.36050E-01	0.40062E-02

表3-9-3 エネルギー伝達

Case	T _{in}	θ_{in}	T _A	θ_A	< ΔE >	S.D.
20	0.46505E-02	0	0.37528E-01	0.57228E+00	0.62426E-02	0.62674E-02
1	0.46505E-02	0	0.37779E-01	0.56719E+00	0.60385E-02	0.37686E-02
21	0.93005E-02	0	0.42375E-01	0.51840E+00	0.71088E-02	0.53923E-02
22	0.93005E-02	0	0.42578E-01	0.58739E+00	0.74909E-02	0.12326E-01
3	0.93005E-02	0	0.42514E-01	0.48884E+00	0.68014E-02	0.39976E-02
23	0.93003E-02	40	0.42170E-01	0.17572E+02	0.71632E-02	0.63227E-02
24	0.92999E-02	40	0.42599E-01	0.17446E+02	0.46657E-02	0.10347E-01
5	0.93000E-02	40	0.42366E-01	0.17533E+02	0.70571E-02	0.39228E-02

表3-9-4 ΔE の正規性検定

Case	b ₁	b ₂ -3.0	Judge1	Judge2
20	-0.20026	-0.20616	○	○
21	-0.14073	-0.18747	○	○
22	-0.59146	-0.04438	○	○
23	-0.20473	1.25002	○	×
24	-0.26542	0.04961	○	○

表3-9-5 衝突前後の平均速度

Case	<V _{n,A} >	<V _{n,B} >	S.D.	<V _{t,A} >	<V _{t,B} >	S.D.
20	0.3339	0.2822	0.0400	0.0033	0.1125	0.0465
1	0.3350	0.2847	0.0285	0.0033	0.1136	0.0463
21	0.3548	0.3014	0.0335	0.0032	0.1134	0.0535
23	0.3555	0.2956	0.0605	0.0036	0.1117	0.0497
3	0.3554	0.3041	0.0322	0.0030	0.1136	0.0495
22	0.3374	0.2883	0.0391	0.1069	0.1380	0.0537
24	0.3394	0.3027	0.0505	0.1067	0.1309	0.0547
5	0.3383	0.2922	0.0340	0.1069	0.1325	0.0553

3.10 本章のまとめ

X e-P t の系について、熱散乱から構造散乱の範囲にわたってシミュレーションを行い、次のような結果を得た。

(1) 表面に近付いた気体分子はまず、表面全体から引力を受けて、表面の法線方向に加速を受ける。この加速の量は、表面上空でのポテンシャルの最低値の 96% 程度のエネルギーに相当する。

(2) 気体分子と P t の固体結晶との間でエネルギーの伝達が行われるのは、1 回の衝突過程の間の、気体分子の運動エネルギーが極大となる 2 時刻 t_A, t_B の間である。

(3) 一回の衝突で気体分子の失うエネルギーは、平均としては時刻 t_A での運動量の Flux に比例すると考えられる。またその分布の形状はほぼ正規分布となる。

(4) 一回の衝突前後における気体分子の法線方向の平均速度の間にはほぼ比例関係が成り立ち、入射角度の影響は小さい。接線方向の平均速度に関しては入射角度の影響が見られる。

4.1 序

前章までに得た結果を踏まえ、ポテンシャル係数や相対質量の異なる系について、シミュレーションを行った結果を示し、解析する。解析の目安とするためにまず、簡単な系の場合の理論解を求めておく。この解は特に、質量比の影響および壁面温度の影響を見積もる際に役立つ。次に、下の表4-1-1に示すようなパラメタの組について、3章と同様の手法を用いてシミュレーションを行った。

Comparing Case は、同じ入射条件で計算した X e-P t 系の Case 番号を意味している。表中、太字で表してあるパラメタが、X e-P t 系と異なるものである。この章では以後、X e-P t 系の結果を表などに併記する場合には斜体文字で表すことにする。

表4-1-4 計算を行ったパラメタの組み合わせ

Case	24ϵ	r_0	σ	m_e	Tin[K]	θ in[Degree]	Comparing Case
25	0.01	1.2681	2.645	0.673	562	0	3
26	0.02	1.2681	2.645	0.673	562	0	3
27	0.04	1.2681	2.645	0.673	562	0	3
28	0.01	1.2681	2.645	0.673	562	40	5
29	0.02	1.2681	2.645	0.673	562	40	5
30	0.04	1.2681	2.645	0.673	562	40	5
31	0.04	1.2681	2.645	0.673	2967	0	10
32	0.02	1.2681	2.645	0.673	2967	40	11
33	0.02	1.2681	2.645	0.673	2967	40	11
34	0.0845	1.5	2.645	0.673	562	40	5
35	0.0845	1.2681	2.645	0.1	562	40	5
36	0.0845	1.2681	2.645	0.4	562	40	5
37	0.0845	1.2681	2.645	0.3	562	0	3
38	0.0845	1.2681	2.645	0.3	1444	0	7
39	0.0845	1.2681	2.645	0.3	1444	20	--
40	0.0845	1.2681	2.645	0.3	1444	40	8
41	0.0845	1.2681	3.0	0.673	562	40	5
42	0.0845	1.2681	3.0	0.673	2967	40	11
43	0.0845	1.2681	2.3	0.673	562	40	5
44	0.0845	1.2681	2.3	0.673	2967	40	11
45	0.02	1.2681	2.3	0.673	562	40	5
46	0.02	1.2681	3.0	0.673	562	40	5
47	0.02	1.2681	3.0	0.673	2967	40	11
48	0.0845	1.2681	2.645	0.1	562	0	3

注：単位のない値は全て基準化された単位系での値とする。

これまでの解析において、気体分子と表面の間でエネルギーの交換が生じるのは、気体分子が斥力を受けている間であることが明かとなっている。このエネルギー伝達について、その入射角度への依存の様子は明かとなったが、入射エネルギーの何割が伝達されるかに関しては、シミュレーションの結果しか得られておらず、理論的な裏付けに乏しい。そこで、非常に簡単な系におけるエネルギー伝達を解析し、これをシミュレーションと比較する。考慮するのは気体分子と1つの固体結晶分子であり、気体分子と固体分子の間には斥力のみが働くものとする。また運動は1次元に制限した。

4.2.1 剛体球の系

最も解析の容易なものとして、弾性衝突をする二つの質点からなる系を考える。

質点1を気体分子、質点2を表面分子とし、この両者の質量比 μ を

$$\mu = m_1 / m_2 \quad (4-2-1)$$

とおく。質点1が初期速度 v_1 を持ち、はじめ静止していた質点2と弾性衝突をするとき、質点1が失うエネルギー ΔE は

$$\Delta E = \frac{4\mu}{(1+\mu)^2} \left(\frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right) \quad (4-2-2)$$

となる。質点2が初期速度 v_2 を持つ場合には ΔE は

$$\Delta E = \frac{4\mu \left(\frac{1}{2} m_1 v_1^2 - \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right) + 2m_1 v_1 (1-\mu) v_2}{(1+\mu)^2} \quad (4-2-3)$$

ここで v_2 は表面分子の速度であるので温度 T_s のMaxwell分布

$$f_v(v) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 v^2)$$

に基づく分布を持つとすると、その平均 $\langle v_2 \rangle$ は0、自乗平均は

$$\beta = \sqrt{\frac{m}{2k_B T_s}}$$

の関係より

$$\langle v_2^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f_v(v) dv = \frac{k_B T_s}{m_2} \quad (4-2-4)$$

となる。これらより、 ΔE の平均値は

$$\langle \Delta E \rangle = \frac{4\mu}{(1+\mu)^2} \left(\frac{1}{2} m_1 v_1^2 - \frac{1}{2} k_B T_s \right) \quad (4-2-5)$$

となり、またその分散は

$$s^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta E - \langle \Delta E \rangle)^2 f_v(v_2) dv_2 = \frac{8\mu(1-\mu)^2}{(1+\mu)^2} k_B T_s \left(\frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right) \quad (4-2-6)$$

と整理できる。

(4-2-5)式によれば、X e - P t の系では $\mu = 0.673$ であることから、 T_s が小さい場合には、エネルギー損失の平均値は入射エネルギーの約96.2%を占めることになる。これはあまりに過大であり、このモデルで ΔE を定量的に表すことは不可能である。ただし定性的には ΔE が入射エネルギーに比例している点でシミュレーション結果と一致している。また式(4-2-6)によれば、 ΔE の統計分布の分散は入射エネルギーと壁面温度の積に比例することになるが、3.6.3節で見たように、 ΔE の標準偏差は入射エネルギーとほぼ比例しており、この点に関しても定性的な一致がみられる。

4.2.2 バネ-質点系

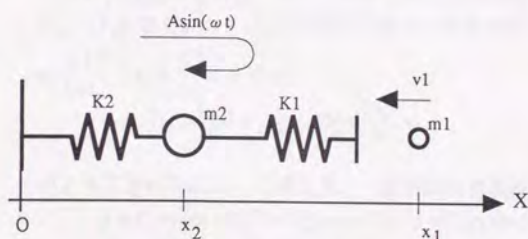


図4-2-1 解析するバネと質点の系

バネ定数 K_1 のバネで結ばれた2つの質点1,2を考え、質点2はバネ定数 K_2 のバネを介して固定点に束縛されているものとする(図4-2-1参照)。両質点の質量をそれぞれ m_1, m_2 、固定点からの距離を x_1, x_2 、バネの自然長を L_1, L_2 とおくと、質点の運動方程式は

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K_1 (x_1 - x_2 - L_1) \quad (4-2-3)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K_2 (x_2 - L_2) + K_1 (x_1 - x_2 - L_1) \quad (4-2-4)$$

となる。

ここで、 $y_1 \equiv x_1 - x_2 - L_1$ 、 $y_2 \equiv x_2 - L_2$ 、 $\mu \equiv \frac{m_1}{m_2}$ 、 $\kappa \equiv \frac{K_1}{K_2}$ 、 $y \equiv \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix}$ とおいて上の式を整理すると、

$$\frac{d^2}{dt^2} y = \frac{K_2}{m_2} B y$$

のように運動方程式を表すことができる。ここで

$$B = \begin{bmatrix} -\frac{1+\mu}{\mu} \kappa & 1 \\ \kappa & -1 \end{bmatrix}$$

である。以後、簡単のために

$$\omega_2 \equiv \sqrt{\frac{K_2}{m_2}}, \quad t^* \equiv \omega_2 t \quad (4-2-5)$$

と表すことにする。この運動方程式の解を

$$y = z \exp(i \Omega \omega_2 t)$$

の形に仮定すると、運動方程式から

$$-\Omega^2 z = B z$$

が得られる。このような固有値 Ω と固有ベクトル z を求めればよい。固有値は

$$\Omega^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{1+\mu}{\mu} \kappa \right) \pm \sqrt{\left(1 + \frac{1+\mu}{\mu} \kappa \right)^2 - \frac{4\kappa}{\mu}} \right\} \quad (4-2-6)$$

であり、任意の正の μ, κ について、常に正の実数となる。この式を満たす Ω を Ω_1, Ω_2 とおく。 Ω_1, Ω_2 に対応する固有ベクトルは

$$z_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ z_1 \end{bmatrix}, \quad z_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ z_2 \end{bmatrix} \text{ とおけば、} \\ z_1 = -\Omega_1^2 + \frac{1+\mu}{\mu} \kappa, \quad z_2 = -\Omega_2^2 + \frac{1+\mu}{\mu} \kappa \quad (4-2-7)$$

のように求められる。このとき、一般解は Ω が実数であることから、

$$y = C_1 z_1 \cos(\Omega_1 t^*) + C_2 z_2 \cos(\Omega_2 t^*) + C_3 z_1 \sin(\Omega_1 t^*) + C_4 z_2 \sin(\Omega_2 t^*) \quad (4-2-8)$$

となる。ここで初期条件を考える。 $t=0$ において質点 2 は単振動をしているものと仮定する。その振動の初期位相を θ_0 とすると初期条件は

$$y_1=0, \quad y_2=A \sin \theta_0, \quad \dot{y}_1=-v_1-\dot{y}_2, \quad \dot{y}_2=\omega_2 A \cos \theta_0 \quad (4-2-9)$$

となり、式(4-2-10)の定数は

$$C_1 = \frac{A \sin \theta_0}{z_1 - z_2}, \quad C_2 = -C_1 \\ C_3 = \frac{v_1 z_2 + (1+z_2)\omega_2 A \cos \theta_0}{(z_1 - z_2)\Omega_1 \omega_2} \\ C_4 = -\frac{v_1 z_1 + (1+z_1)\omega_2 A \cos \theta_0}{(z_1 - z_2)\Omega_2 \omega_2} \quad (4-2-10)$$

と書ける。

今、壁面の温度を T_s とすると、 A は

$$\frac{3}{2} k_B T_s = \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle = \frac{1}{2} m_2 \frac{(A \omega_2)^2}{2} \quad (4-2-11)$$

の関係から定めることができる。ここで

$$v_s \equiv A \omega_2 \quad (4-2-12)$$

という速度 v_s を基にして A や T_s を表現することにする。ここで v_s は、単振動の場合

に $y_2=0$ となる瞬間の質点2の速度である。さらに、速度の比

$$\chi \equiv v_s / v_1 \quad (4-2-13)$$

を新しい無次元パラメタとして用いることにすると、

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\chi \sin \theta_0}{z_1 - z_2} \frac{v_1}{\omega_2} \\ C_3 &= \frac{z_2 + (1+z_2)\chi \cos \theta_0}{(z_1 - z_2)\Omega_1} \frac{v_1}{\omega_2} \\ C_4 &= -\frac{z_1 + (1+z_1)\chi \cos \theta_0}{(z_1 - z_2)\Omega_2} \frac{v_1}{\omega_2} \end{aligned} \quad (4-2-14)$$

となり、 v_1 をくくり出すことができる。

上の結果を用いて、この系において質点1（気体分子に相当）から質点2（固体結晶分子に相当）へ移動するエネルギー ΔE を見積もる。エネルギーが移動するのは2質点間に斥力が働く間のみと仮定しているので、 $y_1=0$ となる最初の時刻 t_B までのエネルギーの移動を考えれば良い。（ $t_B > 0$ とする。）時刻 t_B ではバネ K_1 の持つエネルギーは0であるので、この時刻での質点1の速度 v_B が分かれば、エネルギー保存則から ΔE を求めることができる。

この速度 v_B は、 $t_B^* = t_B \omega_2$ を用いて

$$\begin{aligned} v_B &= \sqrt{\frac{K_2}{m_2}} (1+z_1) \left\{ -C_1 \Omega_1 \sin \Omega_1 t_B^* + C_3 \Omega_1 \cos \Omega_1 t_B^* \right\} \\ &\quad + \sqrt{\frac{K_2}{m_2}} (1+z_2) \left\{ C_1 \Omega_2 \sin \Omega_2 t_B^* + C_4 \Omega_2 \cos \Omega_2 t_B^* \right\} \end{aligned} \quad (4-2-15)$$

と表せる。固体分子の初期位相 θ_0 を変えて平均を取れば、 v_B の平均値を得ることができる。 v_B を解析的に求めることは困難であるが、数値的に

$$\langle v_B \rangle = v_1 g(\mu, \kappa, \chi) \quad (4-2-16)$$

の形で衝突後の平均速度 $\langle v_B \rangle$ を求める関数 $g(\mu, \kappa, \chi)$ を定めることはできる。

固体表面の温度を無視できる ($T_s=0$) 場合には、式はもう少し簡単な形になる。すなわち、式(4-2-14)で $A=0$ とおいて、

$$\begin{aligned} C_1 &= C_2 = 0 \\ C_3 &= \frac{v_1 z_2}{(z_1 - z_2) \Omega_1 \omega_2} \\ C_4 &= \frac{-v_1 z_1}{(z_1 - z_2) \Omega_2 \omega_2} \end{aligned} \quad (4-2-17)$$

となる。当然ながらこの場合には χ は無視できて、衝突後速度 v_B は単一の値となる。この場合も v_B を解析的に求めることはできないが、数値的に

$$v_B = v_1 f(\mu, \kappa)$$

となる関数 f を求めることができる。また、このとき関数 f は v_1 とは完全に独立と

なるので、 ΔE が v_1^2 に比例することは容易に導ける。

$$\Delta E = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 - \frac{1}{2} m_1 v_B^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \{1 - f(\mu, \kappa)^2\} \quad (4-2-18)$$

図4-2-2に $f(\mu, \kappa)$ の様子を示す。横軸に κ 、縦軸に f をとり、幾つかの異なる μ の値について、プロットしている。図では f の値が不連続になっている箇所があるが、これは $y_1=0$ となる位相が変化することに対応している。

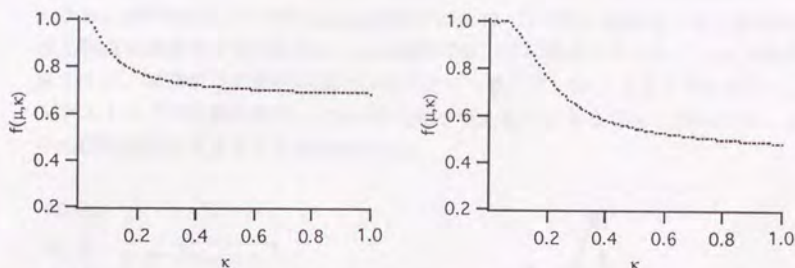


図4-2-2(A) $f(\mu, \kappa)$ の変化 (左: $\mu=0.2$ 、右: $\mu=0.4$)

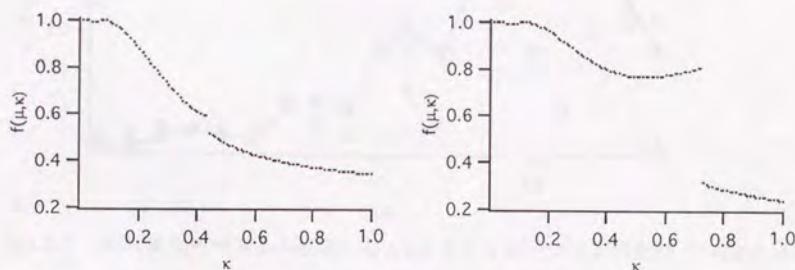


図4-2-2(B) $f(\mu, \kappa)$ の変化 (左: $\mu=0.6$ 、右: $\mu=0.8$)

このバネ-質点系のモデルをシミュレーション結果あるいは実験結果と比較する場合に問題となるのは気体-固体間のバネ定数 K_1 の決定である。固体分子のバネ K_2 に関しては、第3章で示したように、固体結晶間の振動周波数より定めることができる。 K_1 についても、Morseポテンシャル(2-3-2)を二次関数で近似して求めることは可能であるが、 K_1 の値は、二次式に展開する位置 r に強く依存し、場合によっては一桁以上異なる値を取り得る。図4-2-2に見られるように、 f の変化すなわち ΔE の変化は κ に敏感であるので、 κ の推定誤差は ΔE を大きく変化させてしまう。ここではシミュレーションでの ΔE の値から κ を推定し、 $K_1=1.5$ の値を得た。この値によって推定される $\langle \Delta E \rangle$ は、第3章でシミュレートした $X e \cdot P t$ の系については、どの入射エネルギーの場合に対しても良く一致させることができる。

実際に、 $K_1=1.5$ 、 $T_s=95[K]$ として上のモデルにおける ΔE の平均と標準偏差を求め、これをシミュレーション結果と比較した結果を下に示す。モデルにおける気体分子の初期速度はシミュレーションにおける時刻 t_A での運動エネルギーから定めたもの(model 1)と、時刻 t_A での z 方向速度から定めたもの(model 2)とを用いた。比較結果を図4-2-3、4-2-4に示す。model(1)の平均値は良く一致している。model(2)では、初期に持っていた接線方向の運動エネルギーが ΔE に反映されないために、入射角度が大きい場合にはどうしても平均の ΔE はシミュレーションの結果より小さくなる。標準偏差についてはmodel(1)ではCase12~15に見られるような、標準偏差の入射角度依存性が見られない。model(2)では、平均値はシミュレーション結果と異なるが、標準偏差の変化の様子は定性的に一致している。どちらのモデルも、入射エネルギーが比較的低く、 ΔE の平均が小さくなるような場合については、モデルの標準偏差は大きすぎる傾向がある。

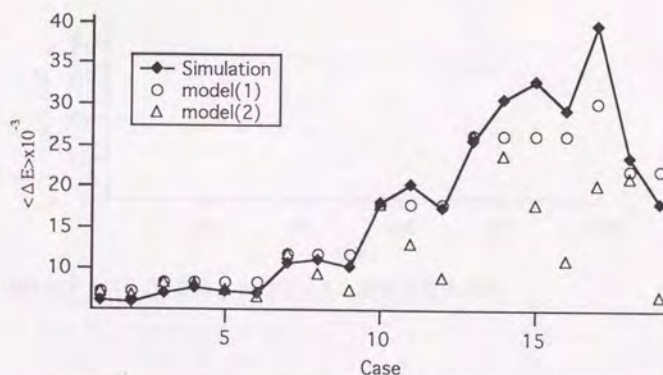


図4-2-3 バネ-質点モデルから推定した ΔE とシミュレーションの比較 (平均値について)

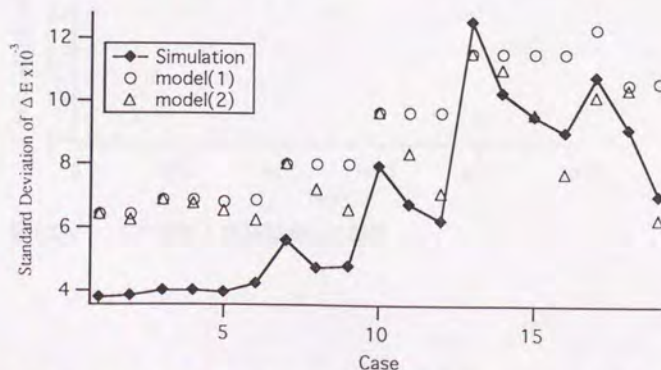


図4-2-4 バネ-質点モデルから推定した ΔE とシミュレーションの比較 (標準偏差)

次に壁面温度 T_s の影響を調べるため、 μ と κ を固定しておいて T_s を変化させ、 ΔE とその標準偏差を調べた。このモデルにおいては ΔE は入射エネルギーにほぼ比例しているので、 v_i も無次元値1.0に固定しておく。この場合の平均の伝達エネルギー $\langle \Delta E \rangle$ と T_s の関係を図4-2-5に示す。壁面温度が高くなると、表面から気体分子へのエネルギー伝達量が大きくなるので、結果として気体分子のエネルギー損失は小さくなっている。しかし、その変化の程度は緩やかである。図4-2-6には表面温度と ΔE の分散との関係を示す。分散は表面温度に正比例する関係が得られており、これは剛体球モデルでの結果および、第3章で示したシミュレーション結果と一致している。

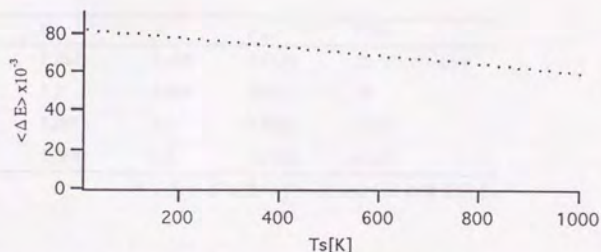


図4-2-5 パネ-質点系における ΔE と壁面温度の関係

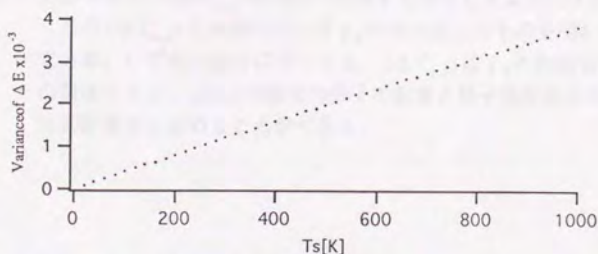


図4-2-6 ΔE の分散と表面温度 T_s の関係

4.3 初期加速への物理パラメタの影響

表4-1-1に示した計算の条件に基づきシミュレーションを行った。まず、気体分子に対して、結晶表面上空に形成されるポテンシャルの様子をみることから解析を始める。

表4-3-1に、表面上空のポテンシャルの最小値（束縛エネルギー） ϕ_B を求めたものを示す。この値を ϵ で割った値は結晶格子の幾何学的な形状によってのみ決まるので、 r_0 、 σ の同じである複数の系について同一となる。そこでCasesの欄に同じものをまとめて記した。

表4-3-1 束縛エネルギーの値

r_0	σ	ϕ_B / ϵ	Cases
1.2681	2.645	-9.8136	25--33,37--40*
1.5	2.645	-10.911	34
1.2681	3.0	-7.9418	41,42
1.2681	2.3	-12.720	43,44

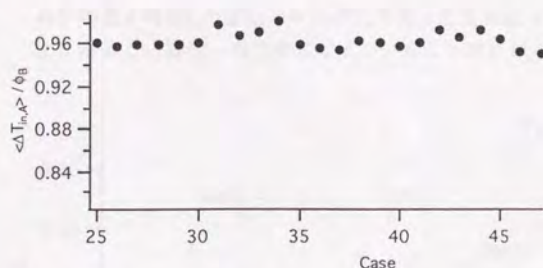
*: X e - P t系のデータも全てこの値を取る。

このような束縛エネルギーの大きさに対して、3章の3-4節で見たような、最初の運動エネルギー極大の時刻 t_A までの運動エネルギーの増加 $\Delta T_{in,A}$ の平均値を求めた。その結果を表4-3-2に示す。X e - P tの系と同様、標準偏差S.D.は平均値に比べて十分小さく、 $\langle \Delta T_{in,A} \rangle$ はほぼ一定値をとるとしてよいことがわかる。

この $\langle \Delta T_{in,A} \rangle$ と束縛エネルギー ϕ_B の比を取ったものを図4-3-1に示す。横軸はCaseである。いずれの場合においても、 $\langle \Delta T_{in,A} \rangle$ は ϕ_B の約96%となっている。この ϕ_B の値は ϵ と σ 、 r_0 および表面の分子の配置と格子間距離がわかれば、比較的簡単な加算計算から求めることができる。

表4-3-2 $\langle \Delta T_{in,A} \rangle$ の変化

Case	Tin	θ in	$\langle \Delta T_{in,A} \rangle$	S.D.	$-\phi_B$
25	0.93005E-02	0	0.39257E-02	0.11979E-03	4.089E-03
26	0.93005E-02	0	0.78327E-02	0.23665E-03	8.178E-03
27	0.93005E-02	0	0.15693E-01	0.49250E-03	1.636E-02
28	0.93005E-02	40	0.39237E-02	0.12051E-03	4.089E-03
29	0.93004E-02	40	0.78381E-02	0.25134E-03	8.178E-03
30	0.93004E-02	40	0.15710E-01	0.48102E-03	1.636E-02
31	0.49101E-01	0	0.15997E-01	0.76683E-03	1.636E-02
32	0.49101E-01	40	0.79063E-02	0.35292E-03	8.178E-03
33	0.49101E-01	40	0.15883E-01	0.79858E-03	1.636E-02
34	0.93003E-02	40	0.37691E-01	0.10732E-02	3.841E-02
35	0.93006E-02	40	0.33114E-01	0.10950E-02	3.455E-02
36	0.93003E-02	40	0.33020E-01	0.12202E-02	3.455E-02
37	0.93009E-02	0	0.32947E-01	0.13035E-02	3.455E-02
38	0.23897E-01	0	0.33242E-01	0.95614E-03	3.455E-02
39	0.23897E-01	20	0.33197E-01	0.10152E-02	3.455E-02
40	0.23897E-01	40	0.33105E-01	0.10689E-02	3.455E-02
41	0.92998E-02	40	0.26873E-01	0.12119E-02	2.796E-02
42	0.49100E-01	40	0.27211E-01	0.25278E-02	2.796E-02
43	0.92998E-02	40	0.43276E-01	0.11468E-02	4.479E-02
44	0.49100E-01	40	0.43596E-01	0.21279E-02	4.479E-02
45	0.92999E-02	40	0.10222E-01	0.25244E-03	1.060E-02
46	0.92999E-02	40	0.62990E-02	0.25219E-03	6.618E-03
47	0.49101E-01	40	0.62959E-02	0.26888E-03	6.618E-03
48	0.93003E-02	0	0.37691E-01	0.10732E-02	3.841E-02

図4-3-1 $\langle \Delta T_{in,A} \rangle$ と束縛エネルギーの比率

4.4 ポテンシャル係数の異なる系の場合

4.4.1 ϵ の異なる系

物理パラメタのうち、式(2-3-2)のMorseポテンシャルにおける、エネルギーの定数 ϵ を変化させた場合について、X e-P t 系の場合の結果と比較する。これは Case25から33までのパラメタの組み合わせに相当する。まず、1回目の衝突におけるエネルギー伝達量 ΔE の平均を比較したものを表4-4-1に示す。同じ T_{in} であっても、 ϵ が異なれば初期の加速が異なるため、 T_A および ΔE は著しく異なっている。

表4-4-1 ϵ のみを変化させた場合の比較

Case	T_{in}	θ_{in}	T_A	θ_A	$\langle \Delta E \rangle$	S.D.	24ϵ
25	0.93005E-02	0	0.13226E-01	0.18985E+00	0.14282E-03	0.73428E-03	0.010
26	0.93005E-02	0	0.17133E-01	0.30892E+00	0.53065E-03	0.12289E-02	0.020
27	0.93005E-02	0	0.24993E-01	0.40112E+00	0.15529E-02	0.19171E-02	0.040
3	0.93005E-02	0	0.42514E-01	0.48884E+00	0.68014E-02	0.39976E-02	0.0845
28	0.93005E-02	40	0.13224E-01	0.32625E+02	0.20834E-03	0.82359E-03	0.010
29	0.93004E-02	40	0.17138E-01	0.28286E+02	0.38465E-03	0.10622E-02	0.020
30	0.93004E-02	40	0.25010E-01	0.23124E+02	0.16146E-02	0.20238E-02	0.040
5	0.93000E-02	40	0.42366E-01	0.17533E+02	0.70571E-02	0.39228E-02	0.0845
31	0.49101E-01	0	0.65098E-01	0.15872E+00	0.75287E-02	0.54343E-02	0.040
10	0.49101E-01	0	0.82171E-01	0.24457E+00	0.18068E-01	0.79396E-02	0.0845
32	0.49101E-01	40	0.57007E-01	0.36654E+02	0.58934E-02	0.36091E-02	0.020
33	0.49101E-01	40	0.64984E-01	0.34009E+02	0.96517E-02	0.52569E-02	0.040
11	0.49100E-01	40	0.82160E-01	0.29795E+02	0.20195E-01	0.67217E-02	0.0845

3章で示したように、X e-P t 系における ΔE は T_{in} よりも T_A により支配されていた。そこでここでも、 T_{in} ではなく、 T_A で整理することを試みる。図4-4-1に ΔE の平均値を時刻 t_A の運動エネルギー T_A で割った比を取ったものを示す。図より ΔE の比をみると、ほぼ ϵ の比率になっていることがわかる。

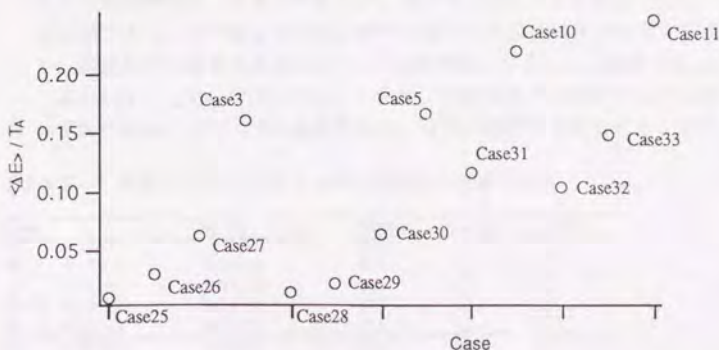


図4-4-1 ϵ の ΔE への影響

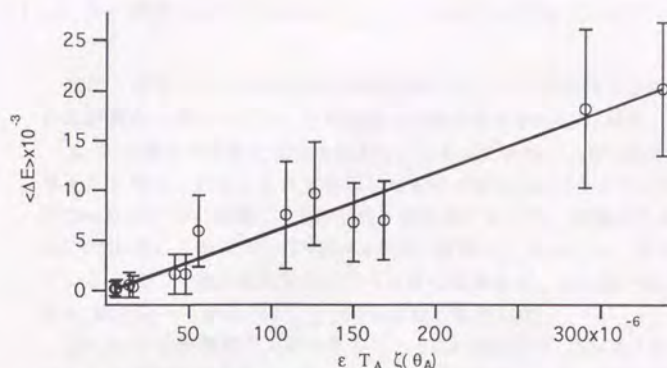


図4-4-2 ΔE と T_A および ϵ の関係

そこで ΔE は ϵ と T_A の両方に比例すると考えられる。その様子を図4-4-2に示す。横軸は ϵ と T_A および角度依存関数 ζ の積であり、縦軸に ΔE の平均値とその標準偏差を示した。ここでの ζ は3.6節で得られたものをそのまま用いている。最小2乗近似した直線は $y = 59.90x - 0.0001866$ であり、原点を通る傾き60.0の直線となる。

このように、 ΔE は ϵ にほぼ比例するという結果が得られた。これは方程式の上からも期待できることである。1つの固体結晶分子が気体分子におよぼす力 F はMorseポテンシャル(2-3-2)を用いた場合、

$$F(r) = -\frac{\partial \phi}{\partial r} = 2\epsilon \alpha [\exp\{-2(r-r_0)\} - \exp\{-(r-r_0)\}] \quad (4-4-1)$$

の形になる。すなわち F は ϵ に比例することがわかる。実際には系全体の固体分子からの寄与が加算されるのであるが、式(4-4-1)での ϵ は共通項としてくり出す事が可能であり、 ϵ の大きさは気体分子に加わる力に比例すると考えてよい。従って、相互作用の結果である ΔE と ϵ が比例関係になることは納得できる。

表4-4-2に、 ΔE の分布について、尖度、歪度および正規性検定の結果を示す。いずれのCaseにおいても ΔE の分布は、ほぼ正規分布と見なせることがわかる。

表4-4-2 ϵ が異なる系における ΔE の統計量と正規性検定

Case	b_1	$b_2-3.0$	sample	judge1	judge2
25	-0.14871	0.56576	158	○	○
26	0.23260	-0.34892	162	○	○
27	0.21185	0.01197	135	○	○
28	0.19571	-0.23785	135	○	○
29	-0.31317	0.34779	174	○	○
30	0.33557	0.46349	154	○	○
31	0.52697	0.12628	333	×	○
32	0.01537	-0.23832	270	○	○
33	0.20984	0.01583	278	○	○

4.4.2 ポテンシャル係数 σ 、 r_0 の異なる系について

次に、ポテンシャル係数 σ の影響を調べる。 σ のみの異なる場合、及び σ と ϵ のみの異なる系について、その条件と計算結果を表4-4-3に示す。

4.3.2節での考察と式(4-4-1)より、 σ も ϵ と同様、 ΔE に比例する形で影響を与えられられる。これを確認したものが図4-4-3と4-4-4である。表4-3-3に示したCaseについて、縦軸に ΔE の平均と標準偏差をとり、横軸に T_A を取ったものが図4-3-3である。これに対して図4-4-4では、横軸に T_A と ϵ 、 σ 、および ζ の積を取っている。ここでは入射角度は全て40度ではあるが、 ϵ の違いにより実質入射角度 θ_A は異なっているので、 $\zeta(\theta)$ も含めて整理した。

図4-4-3では不明瞭な入射エネルギーと ΔE との関係が、図4-4-4では明確になっていることが観察できる。 σ のみを変化させた場合、 σ と ϵ の両方を変化させた場合の双方において同じ考えに基づく整理が有効であることがわかった。以上より、 ΔE の平均値については、式(4-4-1)に基づき、 ϵ と σ 、 T_A の積が支配的であることが明かとなった。

ポテンシャル変数 r_0 については、これを変化させても結果にあまり影響が見られない。この変数はエネルギーや力ではなく結晶上空でのポテンシャルの幾何的な形状を変化させているものであり ΔE や衝突後速度分布に直接には影響することはないと考えられる。

表4-4-3 計算条件およびエネルギー伝達量

Case	Tin	θ in	T_A	θ_A	$\langle \Delta E \rangle$	S.D.	$2\sigma \epsilon$	r_0	σ
41	0.92998E-02	40	0.36173E-01	0.19105E+02	0.75836E-02	0.47731E-02	0.0845	1.268	3.000
42	0.49100E-01	40	0.76312E-01	0.31169E+02	0.22221E-01	0.77922E-02	0.0845	1.268	3.000
43	0.92998E-02	40	0.52576E-01	0.15733E+02	0.67673E-02	0.49320E-02	0.0845	1.268	2.300
44	0.49100E-01	40	0.92697E-01	0.28014E+02	0.19368E-01	0.76413E-02	0.0845	1.268	2.300
45	0.92999E-02	40	0.19523E-01	0.26360E+02	0.35771E-03	0.11675E-02	0.020	1.268	2.300
46	0.92999E-02	40	0.15599E-01	0.29797E+02	0.48350E-03	0.11474E-02	0.020	1.268	3.000
47	0.49101E-01	40	0.55397E-01	0.37252E+02	0.63939E-02	0.38723E-02	0.020	1.268	3.000
5	0.93005E-02	40	0.42366E-01	0.17533E+02	0.70571E-02	0.39228E-02	0.0845	1.268	2.645
11	0.49100E-01	40	0.82160E-01	0.29795E+02	0.20195E-01	0.67217E-02	0.0845	1.268	2.645

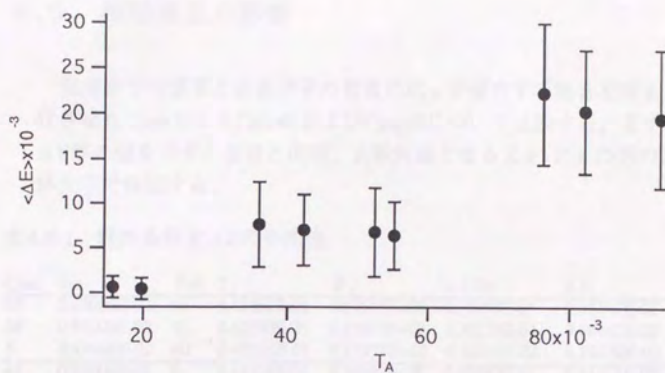


図4-3-3 ポテンシャル係数 σ が異なる場合における T_A と ΔE の関係

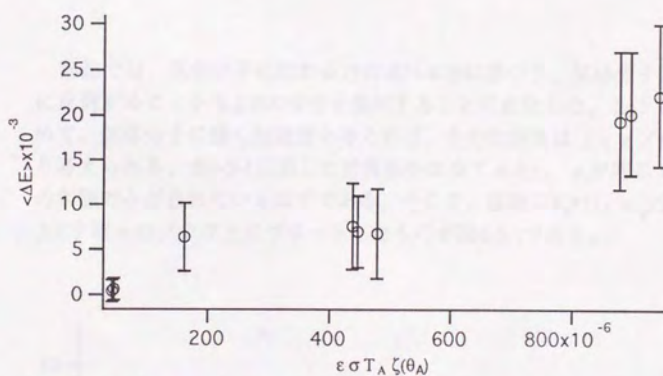


図4-3-4 横軸を $\varepsilon \sigma T_A$ に取った場合の ΔE の変化

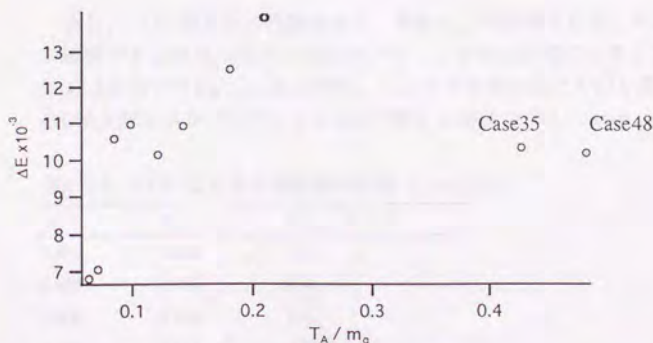
4.5 相対質量の影響

気体分子の質量と結晶分子の質量の比 μ が変化する場合は考える。 μ のみを変化させた Case35からCase40およびCase48について比較する。まず、表4-5-1に、 ΔE 等の値を示す。前節と同様、比較対象となる X e - P t の系の条件と結果を斜体文字で併記する。

表4-5-1 計算条件と ΔE の平均値

Case	Tin	θ in	T_A	θ	$\langle \Delta E \rangle$	S.D.	m_g
35	0.93006E-02	40	0.42391E-01	0.17515E+02	0.10199E-01	0.46141E-02	0.100
36	0.93003E-02	40	0.42320E-01	0.17493E+02	0.10119E-01	0.49462E-02	0.400
5	0.93000E-02	40	0.42366E-01	0.17533E+02	0.70571E-02	0.39228E-02	0.673
48	0.93006E-02	0	0.42421E-01	0.50989E+00	0.10343E-01	0.44495E-02	0.100
37	0.93009E-02	0	0.42248E-01	0.55360E+00	0.10922E-01	0.62883E-02	0.300
3	0.93005E-02	0	0.42514E-01	0.48884E+00	0.68014E-02	0.39976E-02	0.673
38	0.23897E-01	0	0.57139E-01	0.37183E+00	0.13364E-01	0.51043E-02	0.300
7	0.23897E-01	0	0.56980E-01	0.38469E+00	0.10579E-01	0.55951E-02	0.673
39	0.23897E-01	20	0.57094E-01	0.12786E+02	0.13919E-01	0.63682E-02	0.300
40	0.23897E-01	40	0.57002E-01	0.24665E+02	0.15347E-01	0.60891E-02	0.300
8	0.23896E-01	40	0.57022E-01	0.24633E+02	0.10986E-01	0.47548E-02	0.673

前節では、気体分子に加わる力の式(4-4-1)に基づき、気体分子に働く力が $(\epsilon \sigma)$ に比例することから ΔE の変化を説明することに成功した。ここで、この考えを進めて、気体分子に働く加速度を考えれば、その加速度は $(\epsilon \sigma / m_g)$ に比例すると考えられる。表4-5-1に示した計算条件は全て ϵ と r_0 、 σ が同じであるので質量比の影響のみが表れているはずである。そこで、横軸に $T_A^*(1/m_g)$ をとり、縦軸に ΔE を取ったグラフ上にプロットしたものが図4-5-1である。

図4-5-1 エネルギー伝達 ΔE に対する質量の影響

全体の傾向として、気体分子の質量が大きい、すなわち μ が大きい場合には ΔE は小さくなることは確認できる。しかしCase35,48に見られるように、質量の影響は単に加速度($\varepsilon \sigma / m_g$)の形で表れるのではない。

そこで、4.2節で示した理論の結果を用いて質量の影響を見積もることを試みる。まず、気体分子と固体分子が弾性衝突する場合のエネルギーの伝達量に対しては、式(4-2-2)に見られるように、質量比 μ は $\gamma(\mu) = (4\mu / (1 + \mu^2))$ の形で影響する。この関数 $\gamma(\mu)$ を用いて ΔE を整理してみたものが図4-5-2である。横軸に $T_A \zeta(\theta_A) \gamma(\mu)$ を取ってプロットしているが、図に見られるようにほぼ同じ横軸の値に対して、異なる ΔE の値が対応しており、 ΔE の変化を説明できていない。すなわち、弾性衝突の理論ではシミュレーションにおける質量比の効果はうまく表現できていないことになる。

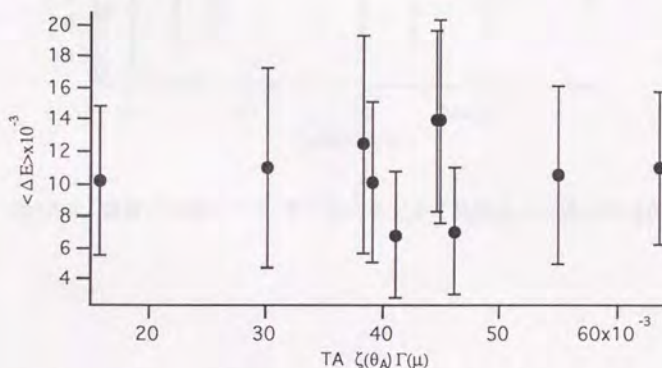


図4-5-2 質量の影響を弾性衝突の式で見積もった場合の ΔE の値

次に、バネ-質点系の理論式から、質量比 μ の影響を見積もることを試みる。 T_s が無視できる場合の式(4-2-18)において、この場合に適切と考えられるバネ定数 $K_1=1.5$ を用いて $f(\mu, \kappa)$ 、および $F(\mu, \kappa)=1-f^2$ を求めるたものを表4-5-2に示す。関数 F は入射エネルギーに対しての ΔE の割合 $\Delta E/E$ を意味している。

表4-5-2 バネ-質点系の理論解の結果 ($\kappa=0.236$)

μ	$f(\mu, \kappa)$	$F(\mu, \kappa)=1-f^2$
0.673	0.890	0.21
0.400	0.730	0.46
0.300	0.726	0.47
0.100	0.848	0.28

このFの値を用いて ΔE の結果を整理したものを図4-5-3に示す。横軸 $T_A \zeta$ とFの値に対して ΔE はほぼ単調増加の関係にある。質量比の影響は、バネ-質点系の関係式で表現できることが確認できた。

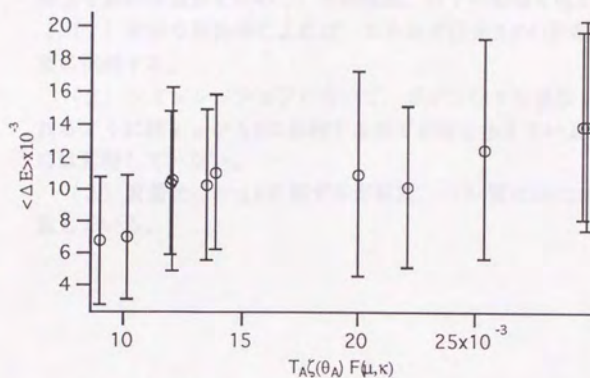


図4-5-3 質量の影響をバネ-質点系のモデルで見積もった場合の ΔE の値

4.6 本章のまとめ

本章では、3章で得たXe-Pt系の結果を、他の物性値をもつ系に適用するための知見を得るために、物理パラメタを独立に変化させた系についてのシミュレーションを行い、特にエネルギー伝達に関して解析を行った。また、2質点からなる簡単な系の理論解を求めた。その結果、以下の事項を明かにした。

(1) 簡単な理論解によれば、エネルギー伝達 ΔE の分布における分散は、壁面温度に比例する。

(2) シミュレーションにおいて、ポテンシャル係数 ϵ 、 σ は式(4-4-1)に見られるように積 $\epsilon\sigma$ が ΔE に比例する形で影響を与えている。係数 r_0 は直接には ΔE には影響していない。

(3) 質量比 μ の ΔE に関する影響は、バネ-質点系における解の示すものと一致している。

この章ではこれまでの解析を基にして気体分子の散乱を再現するモデルを構成し、その検証を行う。

5.1 モデル化

ここまでで得られた結果を基に、モデル化を行う。その方針として、気体分子が表面上で行う衝突の1回1回を再現するように行うことにする。気体分子がある回数以上、衝突を繰り返した場合には、物理吸着の後に離脱するものと見なし、壁面温度に相当する拡散反射の速度分布を与えるものとする。

第3章で示したように、気体分子の散乱後の速度分布は複数のピークを持つ極めて複雑な挙動を示しているが、エネルギー損失は基本的には正規分布を示す。また、固体側に伝達されなかったエネルギーの内いくらかが、法線方向と接線方向で交換されていることが分った。そこで、把握の容易なエネルギー損失と、法線/接線のエネルギー交換とをモデルに取り入れ、シミュレーションの結果をどの程度再現できるかを調べることにした。これらは各々独立の段階(Stage)として処理を行う。以後、本モデルをMulti-Stageモデル、あるいはMSモデルと称することにする。

5.2.1 モデルの詳細

気体分子の1回の衝突を4つの段階(stage)に分割する。便宜上、壁面は $z=0$ とし、入射前の気体分子の速度を $v_{in}=(u_{in}, v_{in}, w_{in})$ とする。また気体分子の質量を m_g とする。

(1) 壁面に接近した気体分子はまず、2.1節で示したような初期の加速 $\langle \Delta E_{in,A} \rangle$ を法線方向に受けて、

$$\frac{1}{2}m_g w_A^2 = \frac{1}{2}m_g w_{in}^2 + \langle \Delta E_{in,A} \rangle \quad (5-1-1)$$

となる。 u_A, v_A は u_{in}, v_{in} から変化しない。この時、運動エネルギー T_A および実質入射角度 θ_A は

$$T_A = \frac{1}{2}m_g(u_A^2 + v_A^2 + w_A^2) \quad (5-1-2)$$

$$\theta_A = \tan^{-1} \left(\frac{|w_A|}{\sqrt{u_A^2 + v_A^2}} \right) \quad (5-1-3)$$

で表される。

(2) 次に、気体分子と壁面の間のエネルギーの伝達を行うことを考える。これまでの解析結果より、気体分子が失うエネルギー ΔE は気体分子の法線方向、接線方向それぞれにおける運動量の流束 Q に比例すると考えられる。法線方向、接線方向それぞれについて、

$$Q_n \equiv T_A \cos \theta_A \quad (5-1-4)$$

$$Q_t \equiv T_A \sin \theta_A \quad (5-1-5)$$

が定義できて、これらとモデル定数 k_n, s_1, k_t から

$$\Delta Q_n = f_N(k_n Q_n, s_1 Q_n) \quad (5-1-6)$$

$$\Delta Q_t = f_N(k_t Q_t, s_1 Q_t) \quad (5-1-7)$$

のようにエネルギーの損失が定まるものとする。ここで $f_N(m, s^2)$ は平均 m 、分散 s^2 の正規分布に基づく乱数であるとする。すなわち、 ΔQ_n は平均値が $k_n Q_n$ 、分散が $s_1 Q_n$ に等しい正規分布をなすと仮定する。残ったエネルギー

$$Q_n^* = Q_n - \Delta Q_n \quad (5-1-8)$$

$$Q_t^* = Q_t - \Delta Q_t \quad (5-1-9)$$

から、この時点での速度 $v_e = (u_e, v_e, w_e)$ が求められる。 Q_n, Q_t の*を省略して書くと、

$$u_e = \frac{\sqrt{2} Q_t}{\sqrt{m_g^2 (Q_n^2 + Q_t^2)}} \frac{u_A}{\sqrt{u_A^2 + v_A^2}} \quad (5-1-10)$$

$$v_e = \frac{\sqrt{2} Q_t}{\sqrt{m_g^2 (Q_n^2 + Q_t^2)}} \frac{v_A}{\sqrt{u_A^2 + v_A^2}} \quad (5-1-11)$$

$$w_e = \frac{\sqrt{2} Q_n}{\sqrt{m_g^2 (Q_n^2 + Q_t^2)}} \quad (5-1-12)$$

なお、 $u_A = v_A = 0$ の場合には、 $u_e = v_e = 0$ とする。

(3) 続いて、気体分子の法線方向、接線方向の運動量の交換を考慮する。このような交換が生じるのは表面における分子レベルの凹凸の影響と考えることができる。そこでそのような凹凸を模擬してやれば良い。

ここでは $z = \Lambda(x, y)$ という曲面で気体分子が鏡面反射を行うものとした。鏡面反射ではエネルギーが保存されるため、(2)の操作と干渉することはない。

この曲面を決める最も素朴な方法は、入射エネルギー E_{in} あるいは T_A に等しいポテンシャルを持つ点を結んだ、等ポテンシャル面を Λ とすることであろう。しかし、等ポテンシャル面およびその傾きををいちいち求めるのには手間がかかるため、これを \cos 関数で近似しておく。本来、壁面の分子の熱振動の影響を受けて Λ の面は振動をしているはずであるが、今はこれを無視することにする。

まず(1 1 1)面で座標系を図5-1-1のようにとる。この時 x 方向の格子長さを L_x とし、 y 方向の長さを L_y とする。図の斜線部に対して、 $\Lambda(x, y)$ を定義し、

$$\Lambda(x, y) \equiv \frac{a_1}{2} \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi x}{L_x} \right) \right) + \frac{a_2}{2} \left(\cos \left(\frac{2\pi y}{L_y} \right) - 1 \right) + a_3 \quad (5-1-13)$$

の形に置く。 a_1 から a_3 はモデル定数であり、実際の等ポテンシャル面に合わせて選ぶ。

まず、図の斜線部からランダムに1点 (x_c, y_c) を選ぶ。 $x = x_c$ となる確率が $\frac{L_y}{2} - \frac{L_y}{L_x} x_c$ に比例するように、乱数を用いて x_c を選ぶ。 y_c は 0 と $y = \frac{L_y}{2} - \frac{L_y}{L_x} x_c$ との間で一様を選ぶ。この位置に置ける曲面 Λ の法線ベクトルは

$$\mathbf{n} = \frac{-1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial y}\right)^2}} \begin{bmatrix} \frac{\partial \Lambda}{\partial x} \\ \frac{\partial \Lambda}{\partial y} \\ -1 \end{bmatrix} \quad (5-1-14)$$

と書ける。特に調整した表面でない限り、図5-1-1の格子の並ぶ向きは実際の座標系に対して任意の角度を持っているとしてよいので、これを考慮して図5-1-1におけるxy方向の \mathbf{n} の方向を回転角度 $2\pi U$ だけ回転させる。(Uは0から1の一樣乱数) 曲面 Λ で反射する直前の速度ベクトルを \mathbf{v}_C 、反射後の速度ベクトルを \mathbf{v}_B とすれば、鏡面反射の性質より

$$|\mathbf{v}_C| = |\mathbf{v}_B| \quad (5-1-15)$$

$$\mathbf{v}_C \cdot \mathbf{n} + \mathbf{v}_B \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (5-1-16)$$

の関係が得られる。これより

$$\mathbf{v}_B = \mathbf{v}_C - 2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_C) \mathbf{n} \quad (5-1-17)$$

が得られる。

(4) このような段階を経たあとで、気体分子は一旦壁面から離れようとする。このときに(1)とは逆の作用を受け、気体分子はその法線方向に $\langle \Delta E_{m,\Lambda} \rangle$ だけの減速を受ける。減速後の速度の正負により、気体分子を離脱するものと、引き続いて次の衝突過程に入るものとに分類する。後者の場合は(1)へ戻る。ただし、5ないし6回の衝突の後には、気体分子はほぼ完全に物理吸着したものと判断して、壁面の温度のMaxwell分布の速度分布で気体分子を離脱させる。

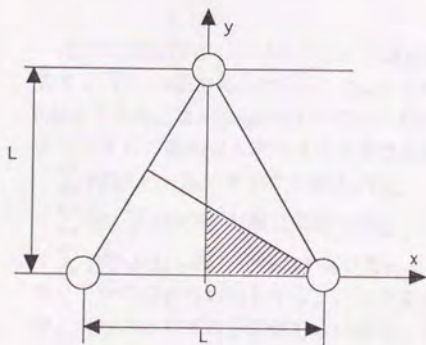


図5-1-1 等ポテンシャル模擬面 $\Lambda(x,y)$ を定義する領域

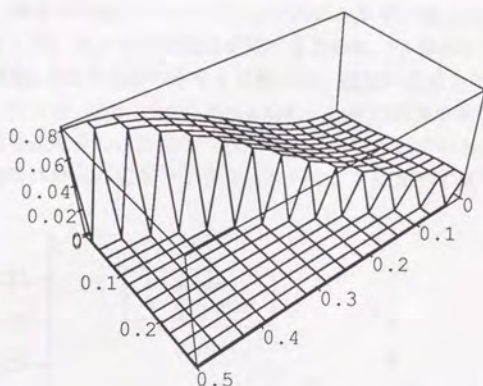


図5-1-2 模擬した等ポテンシャル面 $\Lambda(x, y)$ の3次元投影図

モデルの定数としては系によって選定する必要がある。例えば、壁面温度95[K]のX e-P tの系であったなら、Stage (2) においては $kn = 0.286$, $kt = 0.6 kn$, $s1 = 0.054$ となる。またStage (3) における $a1, a2$ についてはX e-P tの間の分子間ポテンシャルの総和から求めることが出来る。入射エネルギーを E_0 とし、表面で

$$\sum \phi(0, 0, z) = E_0 \text{ を満たす高さ } z \text{ を } z_1,$$

$$\sum \phi(0, \frac{L_y}{2}, z) = E_0 \text{ を満たす高さ } z \text{ を } z_2,$$

$\sum \phi(\frac{L_x}{2}, 0, z) = E_0$ を満たす高さ z を z_3 として求める。式の中の和は14程度の表面分子からの寄与の和とする。これを衝突の度に求めるのは計算が大変であるので、入射エネルギーの平均値あるいはオーダーであらかじめ求めておく。X e-P tの系で、今回の計算の入射エネルギーのオーダーでは、 $z1 = 0.6562$, $z2 = 0.6385$, $z3 = 0.7693$ となる。これらから、

$$a_1 = z_3 - z_1 \quad (5-1-18)$$

$$a_2 = z_1 - z_2 \quad (5-1-19)$$

とする。 a_3 は実際には使われないので、求める必要はない。

5.2.2 モデルとシミュレーションの比較

本モデルはシミュレーションのエネルギー伝達についての知見を基に構成した。そこで、モデルの表現力を調べるために、3章のシミュレーション結果における時刻 t_B での速度の分布を比較した。速度は法線方向、接線方向のそれぞれで比較を行った。図5-1-3から図5-1-14に、比較の結果を示す。入射エネルギーが小さい場合には速度分布は比較的一致するものが得られているが、入射エネルギーが大きい場合には分布の広がりシミュレーションに比べて若干広がっている。

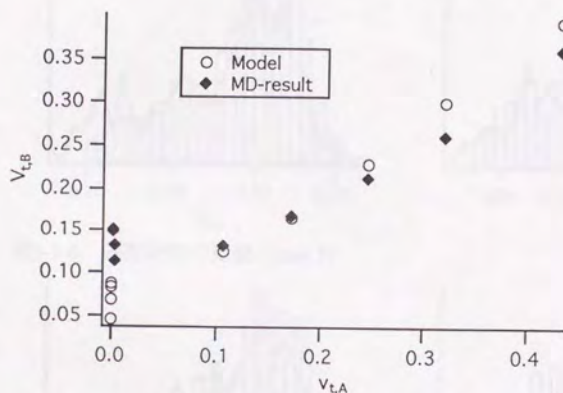


図5-1-3 平均速度の比較（接線方向）

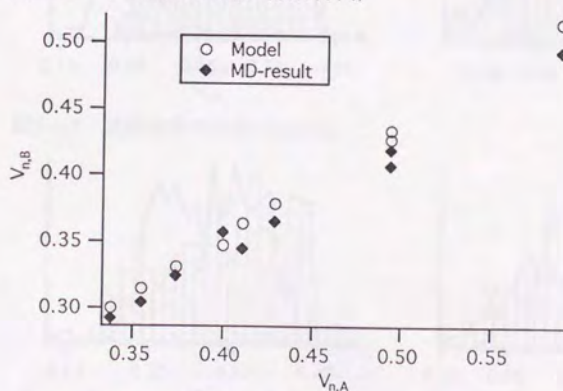


図5-1-4 平均速度の比較（法線方向）

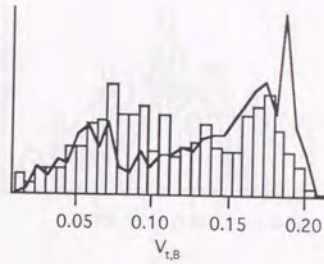
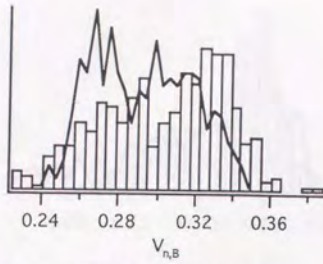


図5-1-5 速度分布の比較(case 3)

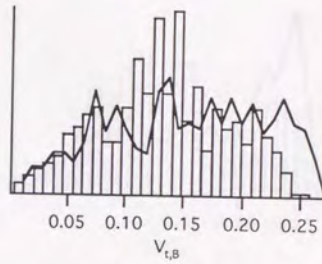
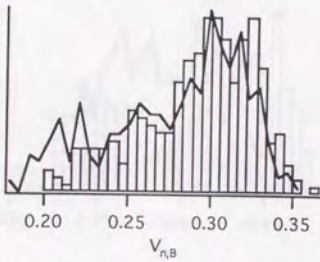


図5-1-6 速度分布の比較 (case 5)

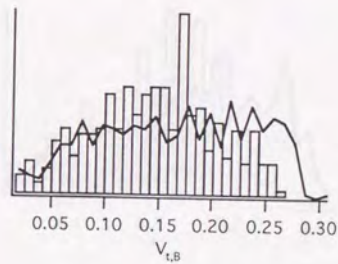
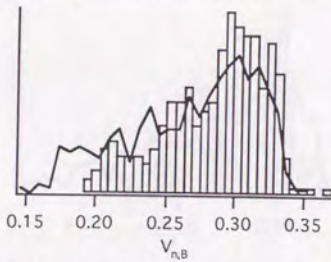


図5-1-7 速度分布の比較 (case 6)

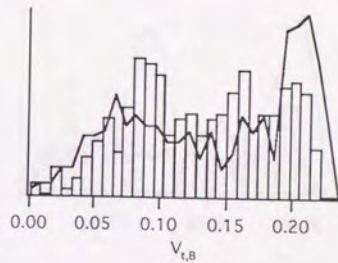
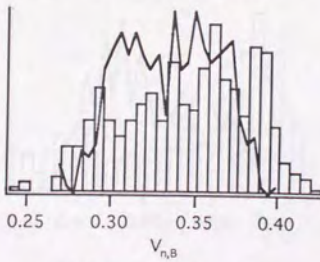


図5-1-8 速度分布の比較 (case 7)

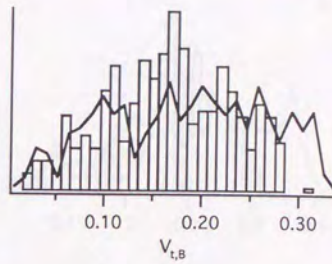
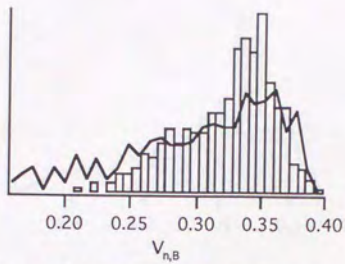


図5-1-9 速度分布の比較 (case8)

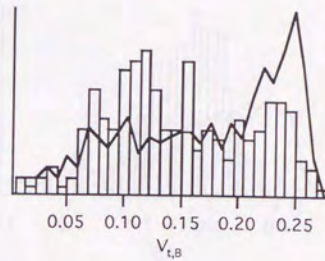
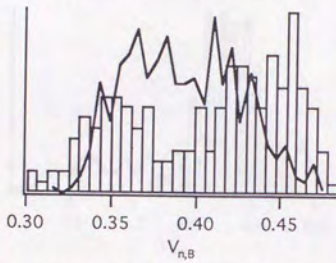


図5-1-10 速度分布の比較 (case10)

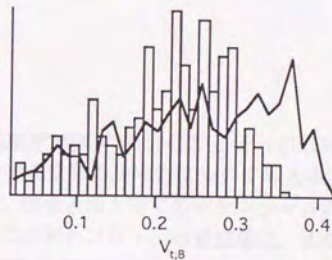
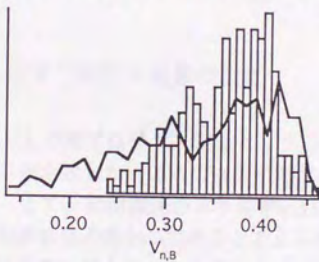


図5-1-11 速度分布の比較 (case11)

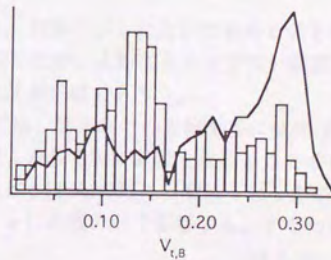
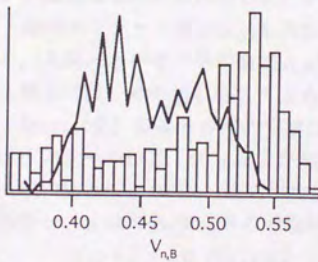


図5-1-12 速度分布の比較 (case13)

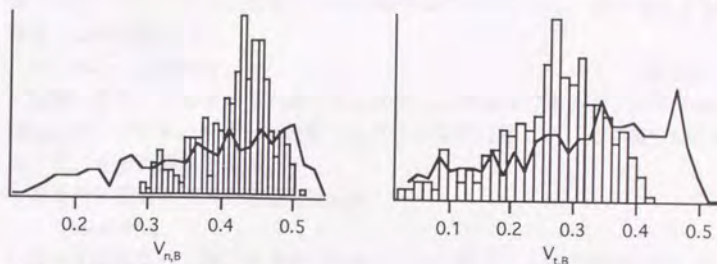


図5-1-13 速度分布の比較 (case15)

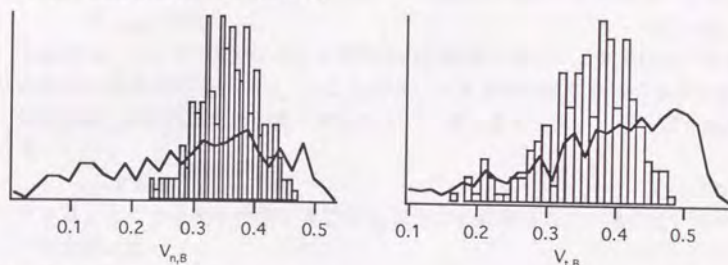


図5-1-14 速度分布の比較 (case16)

5.1.3 モデル定数の決定

上の節ではモデル定数として、壁面温度が95[K]の場合のXe-Pt(111)の系での値を示した。ここでは他の物体の場合での定数の決め方について考える。

まず、初期加速のエネルギー $\langle \Delta E_{in,A} \rangle$ は、固体表面上空でのポテンシャルの井戸の最低値の約96%であると考えられる。このポテンシャルの最低値は、固体表面の分子間距離とミラー指数、および気体-固体分子間のポテンシャル係数がわかっていれば比較的容易に求めることができる。

等ポテンシャル面 $\Lambda(x,y)$ も同様であり、前節に示した方法で求めることができる。入射エネルギーの平均値で a_1, a_2 を固定したが、入射エネルギーが広い範囲に広がる場合には、その値に応じて求め直した法が正確であろう。

Stage (2) のエネルギーの交換に関しては、第4章での考察を基に気体-固体間のポテンシャル係数 ϵ 、 σ および相対質量 μ からモデル定数を決めることが出来る。4章の結果によれば、 ΔE の平均値は TA と $\zeta(\theta A)$ の積に、更に ϵ と σ が積の形で影響し、 μ はバネ-質点系の理論解 $f(\mu, \kappa)$ の積の形で影響する。すなわち、

$$\langle \Delta E \rangle = c_1 \epsilon \sigma (1 - f^2(\mu, \kappa)) T_A \zeta(\theta A) \quad (5-1-20)$$

と表現できる。ここで次元を考えると、 ΔE と TA はエネルギーの次元を持ち、 $1 - f^2$ と ζ は無次元、 $\epsilon \sigma$ は力 F の次元を持っている。比例定数 c_1 は $1/F$ の次元を持つ

量となり、ここで用いた基準化された物理量についてのみ、値が意味をもつ量となる。knの定義より、

$$kn = c_1 \varepsilon \sigma (1 - f^2(\mu, \kappa)) \quad (5-1-21)$$

と定義できる。fを求めるためには μ の他に κ が必要であるが、バネの定数をMorse ポテンシャルだけから見積もることは非常に難しい。この推定法を確立することは、今後の課題である。

また今回確認のできた範囲では全て

$$kt = 0.6 kn$$

とにおいて問題ない。第3章9節の結果および5章1、2節の結果より、エネルギー伝達量の分散 s^2 は壁面温度と入射エネルギーに比例すると考えられる。このとき

$$s^2 = c_2 k_B T_s T_A \quad (5-1-22)$$

とかける。ここで分散 s^2 はエネルギー分布の分散であるので、次元はエネルギーの2乗となる。上の式の右辺は $(k_B T_s)$ と T_A が共にエネルギーの次元を持つものであるから、比例定数 c_2 は座標系や基準量に関係なく、一定と考えてよい。第3章9節の結果より

$$c_2 = 0.9268 \quad (5-1-23)$$

とする。ここでの基準の取り方では k_B は既に T_s に含まれているので、モデルで用いた定数 $s1$ は

$$s1 = c_2 T_s$$

のように決めることができる。

5.2 モデルの検証

構成したモデルがどのような挙動を示すかを調べ、また、実際に希薄気体流れの境界条件としてこのモデルを用いた場合の流れ場への影響について調べた。

5.2.1 捕獲確率の変化

従来のX e-P t系における知見として、その捕獲確率（物理吸着確率）が入射エネルギー E_0 と入射角度 θ_0 に対して、 $E_0 \cos^2 \theta_0$ ではなく $E_0 \cos^a \theta_0$ で比例するというものがある[4]。 \cos のべき乗のaは0から2の程度に変化するとされる。本モデルでは入射エネルギーに井戸の深さを加えてから衝突過程に入るため、このような複雑な挙動を良く整理できることが期待できる。そこで本モデルにおいて入射エネルギーと入射角度を変化させ、捕獲確率を求めた。その様子を図5-2-1に示す。横軸は $E_0 \cos \theta_0$ であり、縦軸は捕獲確率である。ほぼ、 $E_0 \cos^1 \theta_0$ で整理できている様子がわかる。

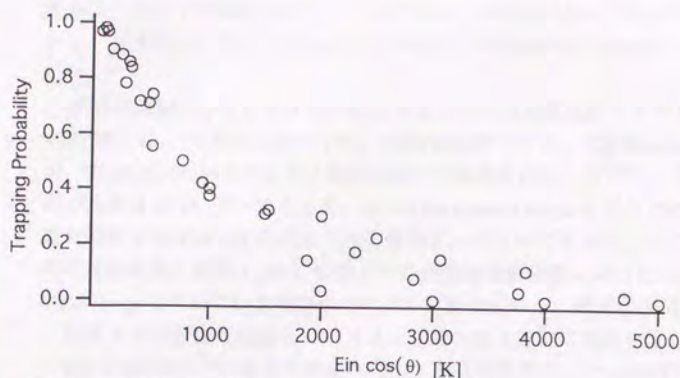


図5-2-1 捕獲確率の変化

5.2.2 平衡状態

このモデルを用いて、熱的な平衡状態が得られるかどうか、を調べた。このために2次元の正方形の領域を設定し、この中に分子間相互作用のない気体分子をおく。初め気体分子の平均温度を500[K]とする。四方の壁での反射をM.S.モデルとして、Direct Simulation Monte Carlo 法に準じた方法で分子の運動を計算し、十分時間がたった後の平均温度を求める。この温度はM.S.モデルにおける壁面温度に一致している必要がある。ここでは壁面温度を300[K]として、計算を行った。

30000ステップの後に、気体分子の平均温度は約298[K]となり、M.S.モデルが熱平衡状態を実現できることが確認できた。

5.2.3 希薄気体流れ場への影響

次に、モデルの差異によって流れ場がどれほど影響を受けるかを調べた例を示す。計算対象としては、隙間流れを選んだ。この流れにおいては、隙間部の表面荒さが流量に大きく影響することがすでに宇佐美らによって示されている。[2]

図5-2-2にシミュレーション空間を示す。図の左から右へ向かって流れが生じる。下流側は真空状態として、 $P_2=0$ [Pa]とした。上流側は圧力 $P_1=3.48$ [Pa]、温度 $T_1=300$ [K]で静止した状態とする。圧力差により、気体は厚さ s のスリットを通過して真空側へ吹き出す。このとき、スリット部の壁面の条件を変化させて、流出速度等の変化を見た。系の代表長さを $s=1.0 \times 10^{-4}$ [m]とし、中の気体分子をXeとすれば、Knudsen数は $Kn=10$ となる。

この系における気体分子の流れを、Direct Simulation Monte Carlo 法を用いて計算する。気体分子はXeの物性を与えたが、気体分子同志の衝突はHard Sphereで行うものとし、衝突処理はKouraによるNull-Collision法[41]を用いた。ただしこの計

算条件では分子間衝突はほとんど生じない。位置座標系は2次元デカルト座標系とし、速度成分に関しては3次元で求めた。計算は平衡状態が得られるまで続けた。

壁面の境界条件としては"test wall"の部分以外は拡散反射モデルを用いた。"Test wall"部には、(A)鏡面反射モデル、(B)拡散反射モデル、(C)Cercignani-Lampisモデル、(D)Multi-Stageモデルの4種類を用いて比較を行う。ただし、全ての場合で壁面の温度は300[K]で一定とした。(C)のCercignani-Lampisモデルでは2つの適応係数を調節すれば(A),(B)の両モデルを表現することができるが、ここでは、法線方向の運動量適応係数 $\alpha_n=0.8$ 、接線方向の運動量適応係数 $\alpha_t=0.1$ としたものを用いた。Multi-Stageモデルでは上で定めたモデル定数を用いた。壁面温度は100[K]とした。

計算セルは正方形形状とし、スリット部の高さ方向に20個配置した。

図5-2-3にスリット部から真空へ噴出する気体分子の、セル毎の平均速度 $\langle u \rangle$ を比較した結果を示す。横軸は y の値の小さい順に並べたセルの番号である。また図5-2-4にはセル毎の平均温度の比較を示した。

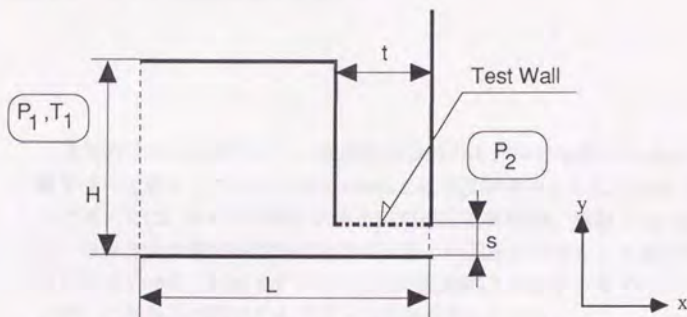


図5-2-2 計算領域。 $s=1.0 \times 10^{-4}$ [m], $L=7.5 \times 10^{-4}$ [m], $t=1.5 \times 10^{-4}$ [m], $H=6.0 \times 10^{-4}$ [m]。

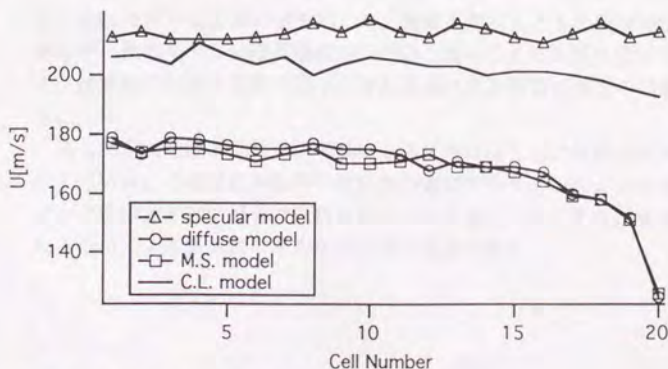


図5-2-3 壁面条件による噴出速度の相違

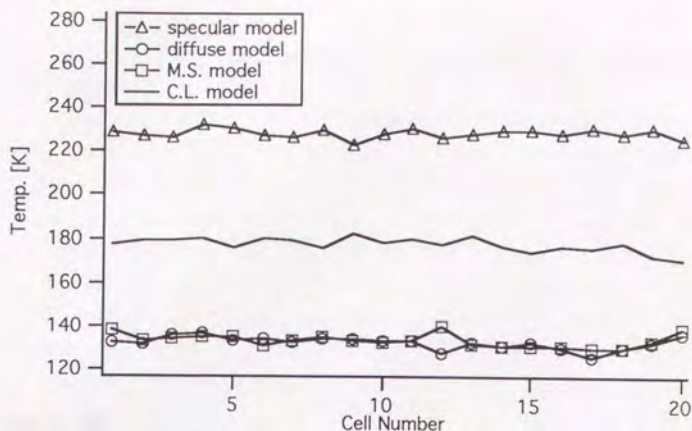


図5-2-4 スリット部の温度の比較

速度の分布を比較すると、鏡面反射以外のモデルでは壁付近の速度は、壁の影響を受けて低下している。M.S. modelと拡散反射モデルではこの低下が著しい。ここで用いたC.L.モデルは壁の法線方向の適応係数が0.8、接線方向の適応係数が0.1で、法線方向の適応係数が比較的高い割には速度分布はむしろ鏡面反射のものに近くなっている。M.S.モデルよりも拡散反射の方がわずかながら平均速度が大きいが、これら2つはほとんど同一の結果を示している。

平均温度を比較した図5-3-4では、鏡面反射モデルの場合が平均温度が最も高いという結果が得られた。拡散反射とM.S.モデルはやはりほとんど同一の結果となり、C.L.モデルは中間の値を示した。鏡面反射はもともと壁面の状態とは独立であるが、他のモデルは壁面温度が100[K]と低いことの影響を受けている。この場合、速度増加に伴う温度の低下と壁面温度による冷却の両方の効果が見られている。

ここで示した計算条件の下ではM.S.モデルはほとんど拡散反射と同一の結果を示している。これは計算条件の設定が不適切であり、このような場合にはM.S.モデルではほとんどの場合で拡散反射モデルを選択してしまう。顕著な差があらわれるのは、より気体のエネルギーの大きい場合であろう。

第 6 章 結論

単原子分子の気体分子が清浄な固体結晶の表面に衝突する過程を分子動力学の手法を用いてシミュレーションし、解析を行った。

まず、気体分子としてXe、固体結晶としてPtを選び、Ptの(111)面についてのシミュレーションを行った。このシミュレーション結果の捕獲確率が報告されている実験結果とよく一致していることを確認した。さらに散乱の角度分布を2つの代表値を用いて定量化し、その初期条件との関係を調べた。つぎに、1回目の衝突過程に着目し、この過程におけるエネルギーの変化を調べた。その結果、表面全体から加速を受けるStage, エネルギーの伝達を行うStage, 表面全体から減速を受けるStageに、1回の衝突過程を分離できることを明かした。また気体分子が1回の衝突で失うエネルギー ΔE に関して、入射エネルギー、入射角度と ΔE の平均値の関係を導くことが出来た。 ΔE の分布がほぼ正規分布となることも確認した。この際の速度分布については、表面に垂直な速度成分の散乱後の値は、入射前の運動量の大きさにほぼ比例すること、表面に平行な成分に関しては、入射角度の依存性が強く見られること等を示した。

次に、壁面温度や分子間ポテンシャルの係数や気体分子の相対質量を変化させ、その ΔE への影響を調べることを行った。その結果、壁面温度は衝突における平均の ΔE にはあまり大きな影響を与えてはならず、その分散に影響すること、ポテンシャル係数は気体分子に加わる斥力の式の形で ΔE に影響すること、相対質量の影響はバネ-質点系における質量の効果に相似であること等を示した。

これらの解析の結果と、簡単な理論計算の結果から得た知見とを基にして、単原子分子の壁面での散乱モデルを構成した。このモデルを用いることで、気体分子の物理吸着確率の挙動について、実験と一致するという結果を得た。また実際の希薄気体流れの計算にこのモデルを適用し、その流れ場に対する影響を評価した。

(A) 距離の求め方の例

図1に示すような場合、この距離が何であるかを求めよう。
 図1に示すような場合は、このようにして、この距離が何であるかを求めよう。
 図1に示すような場合は、このようにして、この距離が何であるかを求めよう。

$$1 = \frac{1}{2} \sqrt{1 + 1}$$

(A-1)

付録

図1に示すような場合、この距離が何であるかを求めよう。
 図1に示すような場合は、このようにして、この距離が何であるかを求めよう。

$$1 = \frac{1}{2} \sqrt{1 + 1}$$

(A-2)

図1に示すような場合、この距離が何であるかを求めよう。
 図1に示すような場合は、このようにして、この距離が何であるかを求めよう。
 図1に示すような場合は、このようにして、この距離が何であるかを求めよう。



図1. 3次元空間中の点と原点との距離

まず、図1に示すような場合、この距離が何であるかを求めよう。
 図1に示すような場合は、このようにして、この距離が何であるかを求めよう。

(A-3) (A-4) (A-5) (A-6)

(A-7)

(A) 拡散反射の式の導出

拡散反射の式を導出し、この反射が余弦則であることを示す。

拡散反射モデルの式は次のようにして導くことができる。面の法線方向が z 方向であるとし、 $z=0$ の面が表面であるとする。この面の $z<0$ の側には温度 T_s の平衡状態の気体があるものとする。この時平衡の熱速度は

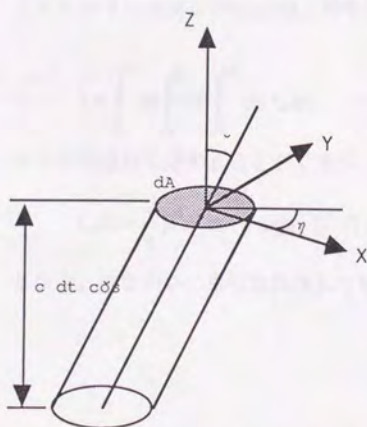
$$\frac{1}{\beta} \equiv \sqrt{\frac{2k_B T_s}{m_g}} \quad (\text{A-1})$$

と書ける。また、分子の速さが c と $c+dc$ の間にある確率が $f_c(c)dc$ となるような、分子の速さの分布関数 f_c は

$$f_c(c) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^3 c^2 \exp(-\beta^2 c^2) \quad (\text{A-2})$$

と表せる。また、分子は $z<0$ で一様に分布しているものとする。

さて、微小時間 dt の間に、表面上の微小面積 dA を通過して、散乱角度 (θ, η) で $z>0$ の領域に飛び込むことの出来る、速さ c を持つような分子の個数を考える。



図A-1 $x-y$ 平面を通過して流入する分子数

まず、図の斜めの円筒の内部に存在する、速さ c の分子の個数は、上で示した式より、

$$\{ \rho f_c(c) dc \} (c \cos \theta dt dA) \quad (\text{A-3})$$

と書ける。ただし、 ρ は $z < 0$ の気体分子の数密度とする。

これらの分子は速さは c であるが、その速度の方向は様々である。そこで速度ベクトルの向きが角度 (θ, η) の方向を向いている分子の割合を考える必要がある。角度 (θ, η) から $(\theta + d\theta, \eta + d\eta)$ の範囲を微小立体角 $d\Omega$ で表すことにすれば、上の割合は、半径 1 の球の面積に対する $d\Omega$ の値に等しくなる。すなわち

$$\frac{d\Omega}{4\pi} \quad (A-4)$$

が、分子の速度方向がランダムである場合にその向きが (θ, η) を向く確率である。この微小立体角 $d\Omega$ は

$$d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\eta \quad (A-5)$$

と表せる。以上より、 dA の面積を dt の間に通過する、速さが c で速度の立体角が Ω であるような分子の個数は

$$\frac{d\Omega}{4\pi} \rho \, c \cos \theta \, dA \, dt \, f_c(c) \, dc \quad (A-6)$$

z となる。そこで、単位面積、単位時間あたりでは

$$c \cos \theta \, f_c(c) \, dc \, d\Omega$$

に比例する個数の分子が、壁面を通過することになる。壁面を通過して飛び出してくる分子の速度分布 $f_m(c)$ は、確率密度関数に対する規格条件

$$1 = \int_0^\infty dc \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \int_0^{2\pi} d\eta \, f_m(c) \quad (A-7)$$

から比例定数を定めることができて、

$$f_m(c) = \frac{2}{\beta} \beta^4 c^3 \cos \theta \exp(-\beta^2 c^2) \, dc \, d\Omega \quad (A-8)$$

となる。すなわち、単位立体角あたりに散乱する分子の個数は、 $\cos \theta$ に比例する。

(B) 積分手法による計算精度の比較

時間積分の手法の選定とチェックをかねて、異なる積分方法で同一の計算を行い、計算途中での全エネルギーの保存の程度を比較した。比較計算は1次元の系で気体分子1つと結晶分子4つからなる系において行った。基準化された時間で時刻 $t=11$ まで計算を行う。

積分方法として、

1. Verlet : 通常のverlet法
2. R.K.F. : 時間刻み自動変更の4次ルンゲクッタ法
3. M.T.S. : Verletで気体分子と1層目の結晶分子のみ時間分割

の3つを選んだ。R.K.F.は基本の Δt を計算状況に応じて自動分割するもの、M.T.S.は基本の Δt をN等分するとして、Nを変化させて比較を行う。これらの結果を表B-1に示す。Wgは $t=11$ における気体分子の速度であり、 $\max(\Delta E)$ は系の全エネルギーの誤差の最大値、Timesは計算終了までに分子間力を計算した回数である。

自動的に Δt を計算するR.K.F.は非常に優秀であり、同等の計算回数に対してVerlet法に優越していると考えられる。しかし、 10^{-6} 程度の誤差を許すのであれば、M.T.S.法の法が1/10近い計算回数の削減が可能である。

表B-1

Method	Δt	N-divided	Wg	$\max(\Delta E)$	Times
Verlet	1.0E-2	--	-0.1567077E+00	3.71513E-05	1101
	1.0E-3	--	-0.1567222E+00	3.70601E-07	11001
	1.0E-4	--	-0.1567220E+00	3.69760E-09	110001
R.K.F.	1.0E-2	--	-0.1567220E+00	8.18709E-12	46279
M.T.S.	1.0E-2	1	-0.1567077E+00	3.71513E-05	1101
	1.0E-2	4	-0.1567194E+00	2.32561E-06	*1101
	1.0E-2	10	-0.1567255E+00	1.82976E-06	*1101
	1.0E-3	1	-0.1567222E+00	3.70601E-07	11001
	1.0E-3	10	-0.1567218E+00	1.79701E-08	*11001

* 基本周期の計算のみを数えた。

参考文献

- 1 Bird, G.A., "Molecular Gas Dynamics", Oxford Univ. Press, London (1976)
- 2 宇佐美、藤本、加藤、「スリットを通る希薄気体流の表面荒さによる流量減少効果」、日本機械学会論文集、No87-0610A, 54巻501号、昭和63年
- 3 池川、小林、「Deposition Profile Simulation Using the Direct Simulation Monte Carlo Method», J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No.10, (1989), pp.2983-2986
- 4 Arumainayagam, C.R., Madix, R.J., McMaster, M.C., Suzawa, V.M., Tully, J.C., "Trapping Dynamics of Xenon On Pt(111)", Surface Science 226, (1990), pp.180-190
- 5 小間、他編、「表面物性工学ハンドブック」、丸善、昭和62年
- 6 Sitz, G.O., Kummel, A.C., Zare, R.N., "Direct Inelastic Scattering on N_2 from Ag(111). 1. Rotational Populations and Alignment", J. Chem. Phys. 89(4), (1988), pp.2558-2571
- 7 Sitz, G.O., Kummel, A.C., Zare, R.N., Tully, J.C., "Direct Inelastic Scattering on N_2 from Ag(111). 2. Orientation", J. Chem. Phys. 89(4), (1988), pp.2572-2582
- 8 Kummel, A.C., Sitz, G.O., Zare, R.N., Tully, J.C., "Direct Inelastic Scattering of N_2 from Ag(111). 3. Normal Incident N_2 ", J. Chem. Phys. 89(11), (1988), pp.6947-6955
- 9 Hanisco, T.F., Yan, C., Kummel, A.C., "Energy and Momentum Distributions and Projections in the Scattering of CO from Ag(111)", J. Chem. Phys. 97(2), (1992), pp.1484-1490
- 10 Koehler, B.G., Mak, C.H., Arthur, D.A., Coon, P.A., George, S.M., "Desorption Kinetics of Hydrogen and Deuterium from Si(111)7x7 Studied using Laser Induced Thermal Desorption", J. Chem. Phys. 89(3), (1988), pp.1709-1718
- 11 Peterlinz, K.A., Curtiss, T.J., Sibener, S.J., "Coverage Dependent Desorption Kinetics of Co from Rh(111) using Time-Resolved Specular Helium Scattering", J. Chem. Phys. 95(9), (1991), pp.6972-6985
- 12 Head-Gordon, M., Tully, J.C., Schlichiting, H., Menzel, D., "The Coverage Dependence of the Sticking Probability of Ar on Ru(001)", J. Chem. Phys. 95(12), (1991), pp.9266-9276
- 13 Cercignani, Lampis, M., "Kinetic Models for Gas-Surface Interactions", Transport Theory and Statistical Physics, Vol 1(2), (1971), pp.101-114
- 14 Borman, V.D., Krylov, S.Y., Harmans, L.J.F., "Theory of Nonequilibrium Phenomena at a Gas-Solid Interface", Sov. Phys. JETP, Vol. 67, (1988), pp.2110-2121

- 15 Hoozeveen, R.W.M., Harmans, L.J.F., Borman, V.D., Krylov, S.Y., "Unified Description of Rotating-Molecule - Surface Interactions: Comparison with Experiment", *Physical Review A*, Vol.42, No.11, (1990), pp.6480-6485
- 16 Porodnov, B.T., Balakhonov, N.Ph., Seleznev, V.D., Tokmantsev, V., "Temperature dependence of gas atom s energy accommodation on the surface of equilibrium and non-equilibrium solid", 15th R.G.D. Symp.
- 17 Goodman, F.O., "The Dynamics of Simple Cubic Lattices. 1. Applications to the Theory of Thermal Accommodation Coefficients", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 23, (1962), pp.1269-1290
- 18 Manson, J.R., "Simple Model for the Energy Accommodation Coefficient", *J.Chem.Phys.* vol 56, No.7 (1972), pp.3451-3456
- 19 Jackson, B., "The Effect of Impact Angle and Corrugation on Gas-Surface Energy Trasfer and Sticking: A Semiclassical Study", *J.Chem.Phys.* 94(1), (1991), pp.787-800
- 20 Jackson, B., "A Semiclassical Study of He, Ne and Ar Sticking on Metal Surfaces", *J.Chem.Phys.* 94(7), (1991), pp.5126-5134
- 21 Agrawal, P.M., Raff, L.M., "A Semiclassical Wave Packet Model for the Investigation of Elastic and Inelastic Gas-Surface Scattering", *J.Chem.Phys.* 77(7), (1982), pp.3946-3952
- 22 Drolshagen, G., Heller, E.J., "A Wave Packet Approach to Inelastic Scattering from Large Targets", *J.Chem.Phys.* 82(1), (1985) pp.226-235
- 23 Adelman, S.A., Doll, J.D., "Generalized Langevin Equation Approach for Atom/Solid-Surface Scattering : General Formulation for Classical Scattering off Harmonic Solids", *J.Chem.Phys.* 64(6), (1976), pp.2375-2388
- 24 Tully, J.C., "Dynamics of Gas-Surface Interactions : 3D Generalized Langevin Model Applied to fcc and bcc Surfaces", *J.Chem.Phys.* 73(4), (1980), pp.1975-1985
- 26 Brooks III, C.L., Berkowitz, M., Adelman, S.A., "Generalized Langevin Theory for Many-Body Problems in Chemical Dynamics: Gas-Surface Collisions, Vibrational Energy Relaxation in Solids, and Recombination Reactions in Liquids", *J.Chem.Phys.* 73(9), (1980), pp.4353-4362
- 27 Black, J.E., Bopp, P., "A molecular Dynamics Study of the Behaviour of Xenon Physisorbed on Pt(111): Coverages Less than One Monolayer", *Surface Science* 182, (1987), pp.98-124
- 28 Goodman, F.O., Wachman, H.Y., "Dynamics of Gas-Surface Scattering", ACADEMIC PRESS, 1976
- 29 Hurlbut, F.C., "Gas/Surface Scatter models for satellite applications", *Thermophysical Aspects of Re-entry Flows*, Vol. 103 of Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, (1986), pp.97-118
- 30 Tully, J.C., "Washboard Model of Gas-Surface Scattering", *J.Chem.Phys.* 92(1), (1990), pp.680-685

- 31 Lord, R.G., "Application of the Cercignani-Lampis Scattering Kernel to Direct Simulation Monte Carlo Calculations", 16th Rarefied Gas Dynamics symposium, (1989)
- 32 Streett, W.B. Tildesley, D.J., "Multiple Time-Step Methods in Molecular Dynamics", Molecular Phys., Vol.35, (1978), pp.639-648
- 33 Koura, K. "Null-Collision Technique in the Direct-Simulation Monte Carlo Method", Phys. Fluids, 29(11), (1986), pp.3509-3212
- 34 南 茂夫 編著「科学計測のための波形データ処理 - 計測システムにおけるマイコン/パソコン活用技術」CQ出版, (1986), pp.111-113
- 35 柴田義貞, 「正規分布」UP数学全書、東京大学出版会、pp.228-230
- 36 東京天文台編纂「理科年表」、丸善(1990)

謝 辞

本論文の執筆にあたっては、指導教官である東京大学工学部・機械工学科教授の松本洋一郎先生に終始、懇切丁寧な御指導をいただいた。時として視野狭窄を起こして暴走しがちであった著者に対して、適切な助言と明解な指針を与え、分子熱流体という未知の分野で研究を進める上での依り処を与えていただいた。また、国際会議を含む数々のシンポジウムに参加する機会を与えていただいた事は著者にとっての大きな刺激となった。二原子分子の散乱、表面の汚れの影響など、当初先生の掲げられた目標は本論文よりも遥かに高いところにあったのであるが、著者の力量不足のために全て達成することが出来なかった。感謝と共にお詫びを申し上げたい。

現工学院大学教授の大橋秀雄先生には、通常の流体力学からかなり逸脱してしまった著者の研究に対して深い理解を示していただき、研究を続ける上での大きな励みとなった。

東京大学教授の小竹進先生には、毎週金曜日の小竹研究室の研究会に参加させていただき、計算手法から考察に至るまで御指導をいただいた。本論文での考察はその多くをこの研究会での議論に依っている。毎週、何等かの結果を発表しなければならないこの研究会に参加しつづけることは柔弱な著者に取っては試練ともいべき体験であったが、分子熱流体の専門家の方々から示唆に満ちた御指摘を受け、議論できたことは、正に得難い経験である。このような機会を与えていただいたことに対して、ここにあらためて感謝の意を表す。

本学工学部教授の庄司正弘先生、小林敏雄先生、同じく助教授の荒川忠一先生は、本論文をまとめるにあたり、多くの有益な御指摘、御助言を下さった。また、本学工学部講師の丸山茂夫先生には毎週の研究会において並々ならぬ熱意を持って議論に参加していただいた。

流体工学研究室の川田達雄氏には、本研究に関する物品購入等の事務処理に関して全面的にお世話になった。同じく市川保正氏には計算機環境の整備に関して多大な指導と援助を賜った。

流体工学研究室に在籍された、現琉球大学の照屋功氏には、研究の進め方から測定器の作り方、素麺の作り方で、一から教えていただいた。全身全霊を研究に打ち込む氏の姿勢は、研究者としての心構えを著者にしらしめるものであった。また、現上智大学の野々下知泰氏には研究面のみならず公私共に頼れる先輩としてずいぶんお世話になった。現石川島播磨重工業の西川秀次氏には計算機の使い方、プログラムの方針等について実地に即した教示をいただいた。また現東北大学の小原拓氏には、計算機と数値計算全般について御指導をいただいた。本研究は、氏の精力的な研究活動に引張られる形で進められたと言っても過言ではない。現新日本製鉄の黒木雅嗣氏には研究の初期の段階で、分子動力学と量子力学につ

いて教示をいただいた。

流体工学研究室博士課程2年の亀田正治君には研究面や計算機環境の整備のみならず公私にわたり御世話になった。また希薄気体および分子熱流体についての研究を進めた宮川和也君（現川崎製鉄）、中原淳二君、谷中一勝君（現NTTデータ通信）、徳増崇君、奥坂潤君とは、非常に興味深い議論をすることができた。特に奥坂君には本論文第5章のモデルの検証に関して精力的な支援をいただいた。現博士課程3年の竹村文男君には本論文を完成するにあたり、負うところが非常に大きい。実験と計算の両面に熟達した竹村君の鋭い発想は幾多の有益な示唆を与えてくれたのみならず、その研究への真摯な努力は、怠惰な著者を常に戒めるものであった。

著者が流体工学研究室に所属して既に6年が経過したが、懐の深い先生・先輩諸氏と個性豊かな方々に囲まれて心穏やかに学生生活を過ごすことができた。ここに本論文を完成させることができたのも、方々の御理解、御支援があればこそである。ここに深く感謝の意をあらわし、御礼を申し上げる。

以上

1p -- 113ページ 完

学位論文

1992年12月21日 提出

07039 松井 純

