

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系
先端エネルギー工学専攻

平成 19 年度

修士論文

準古典的解析を用いた N_2+N 衝突による
窒素分子の熱的緩和・解離現象モデル化の研究

2008 年 2 月提出

指導教員 藤田 和央 准教授

66206 菊池 庄太

目次

目次.....	i
第 1 章 緒言	1
1.1 はじめに.....	2
1.2 研究背景.....	2
1.3 研究内容および目的.....	5
第 2 章 速度定数の定式化	6
2.1 速度定数の定式化.....	7
2.1.1 マスター方程式における速度定数	7
2.1.2 分子の振動回転状態.....	7
2.1.3 温度に依存した速度定数.....	8
第 3 章 準古典論的衝突論による速度定数の計算方法	10
3.1 準古典論的衝突論による遷移確率の計算.....	11
3.1.1 系のハミルトニアン	11
3.1.2 系の状態の時間発展.....	12
3.1.3 内部ハミルトニアン	12
3.1.4 衝突の初期条件.....	14
3.1.5 衝突の終了条件.....	18
3.1.6 遷移確率.....	18
3.2 準古典論的衝突論に基づく速度定数.....	19
3.3 数値計算法	19
3.3.1 Monte Carlo法による多重積分の計算	19
3.3.2 Hamilton方程式の数値解法.....	21
3.3.3 Runge-Kutta-Fehlberg(RKF45) Method.....	22
3.3.4 London-Eyring-Pollanyi-Sato (LEPS) Potential ^[4]	24
第 4 章 N₂-N衝突による窒素分子気体の振動遷移確率	25
4.1 概要	26
4.2 解析条件.....	26
4.3 計算パラメータの設定	27

4.4	計算結果.....	29
第5章	考察.....	48
5.1	脱励起に対する速度定数について.....	49
5.2	速度定数 $k_{v \rightarrow v'}(T)$ について.....	49
5.3	振動緩和時間 $p\tau$ について.....	50
5.4	解離速度定数について.....	51
5.5	準古典的解析手法の有用性検証.....	52
第6章	結言.....	54
6.1	結論.....	55
6.2	今後の課題.....	55
	謝辞.....	56
	参考文献.....	57
Appendix A	Monte Carlo法における変数変換について.....	59
Appendix B	Bethe-Teller理論における振動緩和時間と速度定数との関係について.....	61
Appendix C	基本プログラム作成.....	63
C.1	弾性衝突問題における実験室系と重心系.....	63
C.2	水素イオン H^+ 同士の衝突.....	66
C.2.1	基礎方程式と解析手法.....	66
C.2.2	水素の緒元・その他.....	68
C.2.3	散乱角の理論的解の求め方.....	68
C.2.4	計算結果.....	70
C.3	窒素分子衝突解析.....	71
C.3.1	概要.....	71
C.3.2	粘度の導出方法 ^[17]	73
C.3.3	解析結果.....	73
	Program List.....	76

第1章 緒言

1.1 はじめに

宇宙輸送システムや宇宙科学探査機などの宇宙飛行体は大気圏再突入の際に、機体前方に強い衝撃波を生じ、空力加熱により飛行体の周囲に大きな熱負荷がかかる。空力加熱により大気が加熱されていくと、飛行体周りの流れ場は数千度から数万度に及ぶ高温となる。この衝撃波背後の高温の流れ場においては、気体分子の内部状態（回転、振動、電子状態）励起、さらに加えられるエネルギーが大きくなると、構成気体の解離、電離が起こり、生成した原子、イオン、電子の間の化学反応が活発となる。そして、そのような環境では気流の速さが速く、熱的・化学的非平衡性が顕著となる。このような高温気体では、完全気体とは異なる実在気体効果が現れ、飛行体に働く空気力および空力加熱に大きな影響を及ぼす。運航の安全性や信頼性を確保するためには、機体の空力特性の推定や、空力加熱の問題を解決することが求められる。空力特性や空力加熱の推定には、これらの非平衡過程や分子内部エネルギー励起、化学反応を正確に見積もることが必要となる。しかしながら、非平衡過程の理解はまだまだ進んでいないのが現状であり、非平衡過程の解明ならびに知見の集積は現在もなお研究課題である。

1.2 研究背景

研究対象について(気体分子の振動緩和・解離)

本研究ではこの非平衡過程のうち、分子の振動励起に起因する分子気体の振動緩和・解離現象に注目する。大気を構成する分子気体における非平衡過程で、温度が高くなるにつれてまず顕在化してくるのは、振動非平衡過程すなわち振動緩和である。しかし、この振動緩和に関してさえもまだ十分な知見が得られているとは言い難い。

そこで、振動緩和、そして解離現象を解析することに焦点を当てる。

この振動緩和は以下に述べるが微視的な分子論的観点から記述できる。

今、振動状態 v にある分子の数密度を $n(v)$ とすると、この $n(v)$ が分子気体の微視的状态である振動分布を表す。分子は微視的な分子衝突過程を経て振動励起と脱励起を繰り返す、分子気体の振動分布は時間の経過とともに変化していく。この微視的な振動分布の変化速度は次式で示すマスター方程式 (master equation) と呼ばれるものにより記述される。

$$\frac{dn(v)}{dt} = \sum_{v'=0(v' \neq v)}^{v_m} k_{v' \rightarrow v} n(v') n_M - \sum_{v'=0(v' \neq v)}^{v_m} k_{v \rightarrow v'} n(v) n_M \quad (1.1)$$

t は時間、 n_M は分子の衝突相手の数密度、 v_m は分子の束縛状態として存在しうる振動量子

数の最大値である。この式における $k_{v \rightarrow v'}$ は分子の振動状態 v から v' への遷移の頻度を表す定数であり、振動遷移速度定数または単に速度定数と呼ばれるものである。このマスター方程式により分子気体の微視的な振動分布の時間変化が記述される。

このマスター方程式を用いて振動緩和を求めるには、速度定数が必要になる。

速度定数のモデルの現状

現在、速度定数は、実用的には実験で求められたものが用いられている。

実験的手法では、実験的であるが故に、求められた速度定数は個々の実験において観測された現象を再現できても他の環境における現象を上手く記述できる保証はない。すなわち現象の予測性に欠ける。したがって、実験的に求めた速度定数を用いてある極超音速流れ場における振動緩和を予測し妥当性のある結果を得ようとするならば、それらの速度定数はその極超音速流れ場において現れ得る全ての環境において妥当性を有する事が確認されているものでなければならない。

しかし既存の速度定数は 15000K 以下の温度領域における実験から求められたものである。本来はその限られた温度領域がそれらのモデルの適用範囲であるが、適用範囲外である高温領域に対しては低温領域における実験から求めたものを「外挿」して用いているのが現状である。なおかつ実験値は全体として一桁ほどの分散がある。つまり速度定数の値ははっきりと確定していないのである。したがって現在このように用いられる速度定数に基づいて得られた極超音速流れ場の予測値には、本質的にこの「外挿」に伴う不確実性が存在していることになる。現状におけるこの不確実性を解消してゆくには、既存のモデルの適用範囲外環境における速度定数の知見の集積を進めていく他はない。しかしこれを実験的研究により行うのは困難であることが多い。なぜならばそのような環境における実験が困難である場合が多いからである。したがってそのような環境に対する研究は理論的研究により進めていく必要がある。

速度定数の導出方法

速度定数は分子の状態遷移の頻度を現すものと言える。その分子の状態の遷移は、本質的に、分子衝突過程に起因する現象である。したがってこの微視的な分子衝突過程を力学に基づいて解き、衝突における分子の始状態と終状態との関係を調べ遷移の頻度を求めることにより速度定数を求めることができる。このような微視的な分子衝突の観点から速度定数を求めていくというのが分子衝突論の立場である。

分子衝突論による速度定数のモデルは、ある衝突問題に対して与えられる解析的モデルと数値解として与えられる数値モデルとに大別される。解析的モデルの代表的なものとして、

現象論的な Landau-Teller 型の緩和モデルや, Arrhenius 型の化学反応モデルがあり, 広く用いられているが, これらも適用範囲外の高温度域に対しては低温領域における実験から求めたものを「外挿」して用いるのが現状であり限界がある。一方, 数値モデルはそのような制限は基本的になく, 近年の計算機の性能向上につれてより複雑な衝突問題へ適用されてきている。

数値モデルによって分子衝突過程を解く場合, いくつかの方法が考えられる。分子衝突過程の力学として量子論を用いると原理的に正しい解が得られ, この場合は量子論的衝突論と呼ばれる。一方, 衝突の始状態と終状態における衝突系の量子論的状态を近似的に古典論的状态に対応付け, 分子衝突過程の力学として古典論を近似的に用いる場合もあり, これは準古典的衝突論と呼ばれる。ちなみに, 準古典論的衝突論は古典論における軌道の計算を行うので簡潔に QCT (Quasi-classical trajectory) 法と呼ばれることが多い。また, 運動の一部を量子論で記述し, 残りの部分を古典論で記述しようとする半古典論的衝突論と呼ばれる理論もあり, 量子論と準古典論の中間として位置づけられる。

準古典論的衝突論では分子衝突過程は古典論に基づいて計算されるので, 量子論的衝突論による計算の場合と比較して非常に少ない労力で計算が行える。数千度以上の高温場すなわち高い衝突エネルギーでの衝突の場合は, 分子衝突過程の (古典論では存在しない量子論特有の現象が現れる原因となる) 波動的性質は弱くなると考えられるので, 極超音速流れ場に現れるような高温場における分子衝突過程を古典論で記述し解くことは良い近似であると考えられる。このように準古典論的衝突論は高温場における速度定数を求めるのに有効な論理的手法として期待されている。

準古典的解析による N_2-N 衝突問題を取り上げる理由

地球の大気の主成分は窒素分子であるため, 窒素に関する知見は, 流れ場のモデリングや宇宙飛行体の表面の熱負荷を予測するのに, 最も主要な役割を果たしている。

N_2 の振動緩和や解離現象は実験によって調べることができるが, 実験での調査には問題点がある。1 つは, 全体としてのマクロな振動遷移・解離の速度定数しか決定することができないことである。つまり実験によって求めた結果は, その実験条件下でしか確実に答えを出すことが出来ない。言い換えれば, 気体分子の振動分布や回転分布が非平衡になる状況下では, 実験結果とは異なる結果になる場合がある。こういう理由から, まず微視的な分子衝突論の観点から分子のエネルギー準位状態間 (state-to-state) の遷移に対する速度定数を求め, それを用いてマスター方程式を解くという, より精度の高いモデルを用いることが望まれる。そのようなモデルを用いることで分子の内部モード (振動・回転) が非平衡の場合でも, 高い精度を期待できる。

ここで実験的方法にはもう1つの問題が出てくる。実験では、非平衡状態を想定し state-to-state の遷移を調べることは非常に困難であることだ。したがって、理論的な手法によって微視的に計算することが望ましい。

理論的な手法の中において、量子論的解析が最も正確に計算できるが、計算労力が非常に大きい。その次に精度の良い方法として、系のポテンシャル (Potential Energy Surface; PES) を量子解析で求め、分子衝突過程を準古典的、半古典的に求める方法があるが、これらの方法もまだまだ計算労力が大きい。そのため本研究では、PES には既存の簡易モデルを使用し、準古典的解析を行う。しかし将来的には PES を改善して、より正確なデータを出すことも考えなければならない。そのためにも、まず今回の簡易的な PES を用いる場合の、手法の妥当性と精度を検証しておくことが必要であろう。

また、これまで Fujita^{[23][27]}らによって N₂-N₂ 同士の衝突過程は詳細に研究されてきたが、それに比べて N₂-N 衝突に関してはまだ十分に研究されていない。過去において準古典論的衝突論を用いた N₂-N 衝突に関する研究^{[6][7][11][13][14]}がいくつか行われているが、それらの研究において、振動遷移に対する速度定数などの解析結果はすべて公表されておらず、解析的にモデル化されているわけでもないのが現状である。またそれらの研究は、10000K 以下の比較的低い温度領域におけるものであり、それ以上の高温領域に対しての知見は少ない。

1.3 研究内容および目的

本研究では、高温領域における窒素分子の振動緩和・解離現象の知見を得ることを目的とし、以下のことを行う。

1. 準古典的解析を用いた N₂-N 衝突解析を行い、その手法の工学的有用性を検討する
2. マスター方程式解析を行うために必要な、N₂-N 衝突による窒素分子の全振動準位の速度定数を算出する

以上2つのことを目的として、N₂-N 衝突の準古典的解析を行う。

具体的には、以下のことを行う。

- (1) 準古典的解析を用いて、N₂-N 衝突による窒素分子の振動遷移に対する速度定数 $k_{0 \rightarrow 1}(T)$ と各振動量子数 v からの解離速度定数 $k_{v \rightarrow diss}(T)$ を求める。
- (2) (1)の結果を用いて、N₂-N 衝突による窒素分子の振動緩和パラメータ $p\tau$ 、解離速度定数 $k_{diss}(T)$ の算出を行う。それにより、マクロな振動緩和・解離現象に対する本手法の有用性を検証する。

第2章 速度定数の定式化

2.1 速度定数の定式化

2.1.1 マスター方程式における速度定数

原子 M との衝突による酸素分子気体の振動分布の変化速度を与えるマスター方程式

$$\frac{dn(v)}{dt} = \sum_{v'=0(v' \neq v)}^{v_m} k_{v' \rightarrow v} n(v') n_M - \sum_{v'=0(v' \neq v)}^{v_m} k_{v \rightarrow v'} n(v) n_M \quad (2.1)$$

に表れる定数 $k_{v \rightarrow v'}$ が振動遷移速度定数であった。このマスター方程式の右辺は、例えば $k_{v \rightarrow v'} n(v) n_M$ を例にとると、振動状態 v にある酸素分子の数密度が $n(v)$ で、衝突相手である原子の数密度が n_M であり、これらの混合気体が温度 T の並進平衡にあるときに酸素分子の振動状態 v から振動状態 v' への遷移が単位体積、単位時間当たり何回起こるかという遷移の頻度を表したものであり遷移速度と呼ばれる。速度定数とはまさにこの遷移速度における定数である。分子気体の振動分布の時間変化は微視的な分子衝突過程に起因する現象であるから、分子衝突論の観点からこの速度定数を求められることを序論で述べた。分子衝突論に基づいて速度定数がどのように求められるのかをまず述べ定式化してゆく。

2.1.2 分子の振動回転状態

まず窒素分子のエネルギー状態は振動量子数 v と回転量子数 J により定まり、そのエネルギー準位は $E(v, J)$ として2つの量子数によって記される。故にこれは振動回転エネルギー準位と呼ばれる。回転量子数 J は分子の角運動量の大きさ L についての量子数であり、その関係式は

$$L = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad (2.2)$$

である。ここで \hbar は Dirac 定数である。(Planck 定数を 2π で割った値) 量子論においては整数値の回転量子数 J に対応する角運動量の大きさ L の値しか分子はとらないが、本研究においては分子の回転運動は常に古典論で記述するので角運動量の大きさ L も連続量である。したがってこの場合における回転量子数 J は「量子数」の意味を持たず、角運動量の大きさ L と上式のような関係を持つ連続量として扱うことになる。したがって連続量とみなす回転量子数 J に対する窒素分子の数密度としては、振動回転状態 $(v, J \sim J + dJ)$ にある窒素分子の数密度 $dn(v, J)$ を考える。そして振動状態 v にある窒素分子の数密度を $n(v)$ とすると、この $dn(v, J)$ は次のように書ける。

$$dn(v, J) = n(v) f_{rot}(J, v) dJ \quad (2.3)$$

$$\int_{J=0}^{J_m(v)} f_{rot}(J, v) dJ = 1 \quad (2.4)$$

ここで $f_{rot}(J, \nu)$ は振動状態 ν にある窒素分子に対する回転分布関数である。 $J_m(\nu)$ は振動量子数 ν の窒素分子が束縛状態として存在する J の最大値である。

2.1.3 温度に依存した速度定数

気体が温度 T において並進平衡にあるとき、気体分子の速度ベクトル \mathbf{v} の分布は次式の Maxwell-Boltzmann 分布となっている。

$$f_{MB}(\mathbf{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\beta \frac{m}{2} \mathbf{v}^2\right) \quad (2.5)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.6)$$

m は気体分子の質量、 k_B は Boltzmann 定数である。したがって窒素分子気体と原子 M の気体との混合気体が温度 T の並進平衡にある場合の速度定数 $k_{v \rightarrow v'}(T)$ はこの速度分布に対して $k_{v \rightarrow v'}(T)$ の平均をとることにより求められる。(熱平均)

$$\begin{aligned} k_{v \rightarrow v'}(T) &= \int_{\mathbf{v}_{N^2}=-\infty}^{\infty} \int_{\mathbf{v}_M=-\infty}^{\infty} f_{MB}(\mathbf{v}_{N^2}) f_{MB}(\mathbf{v}_M) k_{v \rightarrow v'}(V) d\mathbf{v}_{N^2} d\mathbf{v}_M \\ &= \int_{\mathbf{v}_{N^2}=-\infty}^{\infty} \int_{\mathbf{v}_M=-\infty}^{\infty} f_{MB}(\mathbf{v}_{N^2}) f_{MB}(\mathbf{v}_M) V \overline{\sigma_{v \rightarrow v'}(V)} d\mathbf{v}_{N^2} d\mathbf{v}_M \end{aligned} \quad (2.7)$$

ここで $\overline{\sigma_{v \rightarrow v'}(V)}$ は遷移断面積、相対速度 $V = |\mathbf{v}_{N^2} - \mathbf{v}_M|$ であり、窒素分子の速度ベクトルを \mathbf{v}_{N^2} 、原子 M の速度ベクトルを \mathbf{v}_M と記した。この \mathbf{v}_{N^2} と \mathbf{v}_M に関する積分は次のような V に関する積分に帰着する。

$$\begin{aligned} &\int_{\mathbf{v}_{N^2}=-\infty}^{\infty} \int_{\mathbf{v}_M=-\infty}^{\infty} f_{MB}(\mathbf{v}_{N^2}) f_{MB}(\mathbf{v}_M) V d\mathbf{v}_{N^2} d\mathbf{v}_M \\ &= 4\pi \left(\frac{\beta \mu}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{V=0}^{\infty} V^3 \exp\left(-\beta \frac{\mu}{2} V^2\right) dV \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\mu = \frac{m_{N^2} m_M}{m_{N^2} + m_M} \quad (2.9)$$

さらに V に関しての積分を衝突対の相対並進エネルギー

$$E_{tr} = \frac{1}{2} \mu V^2 \quad (2.10)$$

についての積分に変換することで、この積分は以下のようなになる。

$$\int_{v_{N^2}=-\infty}^{\infty} \int_{v_M=-\infty}^{\infty} f_{MB}(v_{N^2}) f_{MB}(v_M) V dv_{N^2} dv_M = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \int_{E_{tr}=0}^{\infty} f_{tr}(E_{tr}) dE_{tr} \quad (2.11)$$

$$f_{tr}(E_{tr}) = \beta^2 E_{tr} \exp(-\beta E_{tr}) \quad (2.12)$$

したがって式(2.7)の速度定数は次のようになる。

$$k_{v \rightarrow v'}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \int_{E_{tr}=0}^{\infty} f_{tr}(E_{tr}) \overline{\sigma_{v \rightarrow v'}}(E_{tr}) dE_{tr} \quad (2.13)$$

ただしここで V に関する表記を E_{tr} に置き換えてある。さらに窒素分子気体は温度 T の回転平衡にあるとすると、その回転分布は窒素分子の振動回転エネルギー準位 $E(v, J)$ を用いて Boltzmann 分布則により

$$f_{rot}(J, v) = \frac{(2J+1) \exp[-\beta E(v, J)]}{Q_{rot}(v)} \quad (2.14)$$

$$Q_{rot}(v) = \int_{J=0}^{J_m(v)} (2J+1) \exp[-\beta E(v, J)] dJ \quad (2.15)$$

のように温度 T の関数として与えられる。この式は振動量子数 v に依存しており、分子は回転平衡にあってもその回転分布は振動量子数 v に依存する、すなわち異なる振動状態にある分子は異なる回転分布を持つことを示している。振動回転エネルギー準位 $E(v, J)$ が与えられれば回転分布はこのように求められる。

以上をまとめると、速度定数 $k_{v \rightarrow v'}(T)$ は

$$k_{v \rightarrow v'}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \int_{E_{tr}=0}^{\infty} \int_{b=0}^{\infty} \int_{J=0}^{J_m(v)} f_{tr}(E_{tr}) f_{rot}(J, v) 2\pi b P_{v \rightarrow v'}(E_{tr}, b, J) dE_{tr} db dJ \quad (2.16)$$

となり、遷移確率 $P_{v \rightarrow v'}(E_{tr}, b, J)$ が与えられればこの式により直ちに求められる。この遷移確率 $P_{v \rightarrow v'}(E_{tr}, b, J)$ を求めるのが分子衝突論の役割である。

第3章 準古典論的衝突論による速度定数の計算方法

3.1 準古典論的衝突論による遷移確率の計算

準古典論的衝突論による遷移確率 $P_{v \rightarrow v'}(E_v, b, J)$ の計算法を述べる。

3.1.1 系のハミルトニアン

原子 A と分子 BC が衝突する場合を考える。空間に適当に原点をとり，原子核 A, B, C の位置ベクトルをそれぞれ $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, \mathbf{r}_C$ ，質量を m_A, m_B, m_C とすると分子 BC の質量中心は，

$$\mathbf{r}_{mg} = (m_B \mathbf{r}_B + m_C \mathbf{r}_C) / (m_B + m_C) \quad (3.1)$$

である。この \mathbf{r}_{mg} を用いて次の2つのベクトルが定義できる。

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{mg} \quad (3.2)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_C - \mathbf{r}_B \quad (3.3)$$

\mathbf{R} は分子 BC の質量中心から見たときの原子 A の相対位置ベクトル， \mathbf{r} は原子核 C の原子核 B に対する相対位置ベクトルである。ここで xyz 直交座標系をとって \mathbf{R} の座標を (R_x, R_y, R_z) ， \mathbf{r} の座標を (r_x, r_y, r_z) と記すとこれらの組からなる座標 $(R_i, r_i, i = x, y, z)$ は Jacobi 座標と呼ばれる。この Jacobi 座標を一般化座標とする場合，系の重心運動を除いたハミルトニアン，すなわち系の相対運動についてのハミルトニアンは次のようになる。

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu_m} + \varphi \quad (3.4)$$

$$\mathbf{P} = \mu \dot{\mathbf{R}}, \quad \mathbf{p} = \mu_m \dot{\mathbf{r}} \quad (3.5)$$

$$\mu = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (3.6)$$

$$\mu_m = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (3.7)$$

ただしここで φ は系のポテンシャルエネルギーであり， $R \rightarrow \infty$ において分子のポテンシャル（二原子ポテンシャル） $U(\mathbf{r})$ に帰する。 μ は原子 A と分子 BC の換算質量， μ_m は分子 BC の換算質量， \mathbf{P} と \mathbf{p} はそれぞれ \mathbf{R} と \mathbf{r} に対する一般化運動量である。このとき分子の角運動量 \mathbf{L} は，

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (3.8)$$

となる。このような Jacobi 座標を一般化座標とするとき，系の状態は正準座標 (R_i, P_i, r_i, p_i) により表される。

3.1.2 系の状態の時間発展

系の状態を表す正準変数 (R_i, P_i, r_i, p_i) の時間発展は、式(3.4)のハミルトニアンから得られる Hamilton 方程式

$$\dot{R}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i}, \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial R_i} = -\frac{\partial \varphi}{\partial R_i}, \dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial \varphi}{\partial r_i} \quad (3.9)$$

によって与えられる。したがって正準変数 (R_i, P_i, r_i, p_i) に対する初期値が与えられれば分子衝突過程は完全に定まる。

3.1.3 内部ハミルトニアン

系のポテンシャル V は $R \rightarrow \infty$ のとき分子のポテンシャル $U(\mathbf{r})$ に帰するから、このとき式(3.4)の系のハミルトニアンは次式に帰する。

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + H_{\text{int}} \quad (3.10)$$

$$H_{\text{int}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu_m} + U(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

H_{int} は衝突の始状態において孤立している分子のハミルトニアンであり、これを内部ハミルトニアンと呼ぶ。ここで \mathbf{r} を極座標 (r, θ, ϕ) で表すと、極座標を一般化座標とする場合の内部ハミルトニアンは次のようになる。

$$H_{\text{int}} = \frac{p_r^2}{2\mu_m} + \frac{L^2}{2\mu_m r^2} + U(r) \quad (3.12)$$

$$L^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \quad (3.13)$$

$$p_r = \mu_m \dot{r} \quad (3.14)$$

$$p_\theta = \mu_m r^2 \dot{\theta} \quad (3.15)$$

$$p_\phi = \mu_m r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi} \quad (3.16)$$

衝突の始状態においては、分子は孤立しており、分子のエネルギーを表す内部ハミルトニアン H_{int} と分子の角運動量 L は保存量となり一定値を保っている。故に式(3.12)における L^2 はパラメータとなり、内部ハミルトニアンは (r, p_r) を正準変数とするハミルトニアンとなる。このときの分子のエネルギーを E_{int} とすると $H_{\text{int}}(r, p_r) = E_{\text{int}}$ であり、これに $p_r = \mu_m \dot{r}$ を用いて

$$\dot{r} = \sqrt{\frac{2}{\mu_m} \left[E_{\text{int}} - \left(\frac{L^2}{2\mu_m r^2} + U(r) \right) \right]} \quad (3.17)$$

を得る。この方程式の解は分子の振動運動を表すものであり、振動周期 τ_{vib} を持つ周期解 $r_0(t + \tau_{vib}) = r_0(t)$ となる。このときの p_r を p_{r0} と記すとこれも振動周期 τ_{vib} を持つ周期解である。そしてこのとき

$$\xi = 2\pi \frac{t}{\tau_{vib}} \quad (3.18)$$

として振動位相 ξ が定義され、 r_0 と p_{r0} は $[0:2\pi]$ を変域とするこの振動位相 ξ の関数として表せられる。図 3.1 にその例を示す。

分子の振動回転エネルギー準位 $E(v, J)$ は、分光データを使った Rydberg-Klein-Rees (RKR) 法によって決定されるポテンシャル曲線に分子回転の効果を考慮した量子力学計算によってあらかじめ求めたものを用いる。

$E(v, J)$ は式(3.12)に量子化を施した量子論的内部ハミルトニアン \hat{H}_{int} についての Schrödinger 方程式

$$\hat{H}_{int}\psi = E\psi \quad (3.19)$$

$$\hat{H}_{int} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu_m r^2} + U(r) \quad (3.20)$$

を解いて得られる固有値として求まる。1つの J の値に対して式(3.19)の Schrödinger 方程式を解いてその固有値が $E(v, J)$ $v = 0, 1, \dots$ として求まる。この値が分子の振動回転エネルギー準位 $E(v, J)$ である。

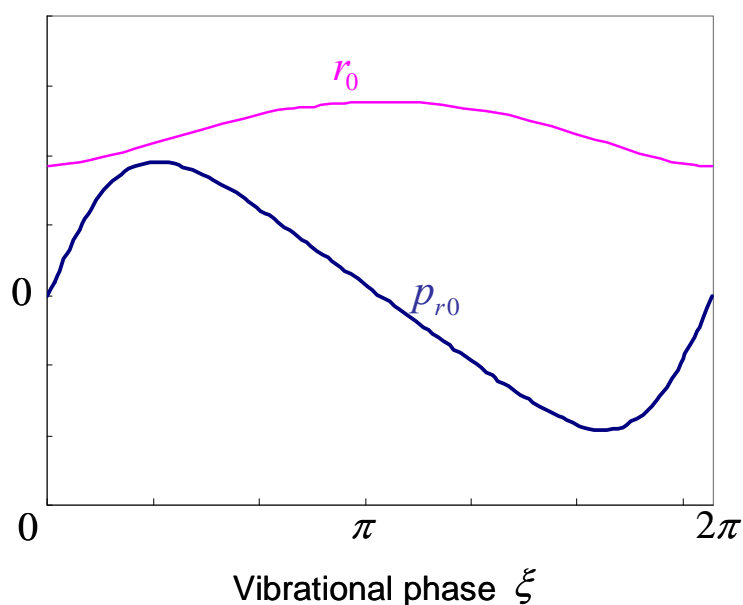


Fig. 3.1 内部ハミルトニアン H_{int} に対する周期解と振動位相 ξ

3.1.4 衝突の初期条件

系の状態を表す正準変数 (R_i, P_i, r_i, p_i) の時間発展は式(3.9)の Hamilton 方程式により与えられるので、この正準変数に対する初期値を与えれば分子衝突過程は定まる。その初期値は以下のように与える。

図 3.2 のような衝突問題は、系の重心運動を除くと図 3.3 のような換算質量 μ_m が原点周りで運動し、それに対して換算質量 μ が衝突する問題に置き換えることができる。ここでは座標系として xyz 直交座標をとったが、その座標軸は次のようにとることにする。 z 軸は衝突の始状態における相対運動量 \mathbf{P} の向きにとり、 x 軸と y 軸はこの \mathbf{P} と相対位置ベクトル \mathbf{R} とが yz 平面上にあるようにする。このような座標系のもと、衝突の始状態を相対並進エネルギー E_r 、衝突径数 b 、分子の振動回転状態 (v, J) 、分子の向き $(\theta$ と $\phi)$ 、分子の角運動量方位角 η (図 3.4 参照)、分子の振動位相 ξ により与えることとする。これら 8 個の値を衝突パラメータと呼ぶこととする。そしてこの衝突パラメータを用いて正準変数 (R_i, P_i, r_i, p_i) に対する初期値を記述する。

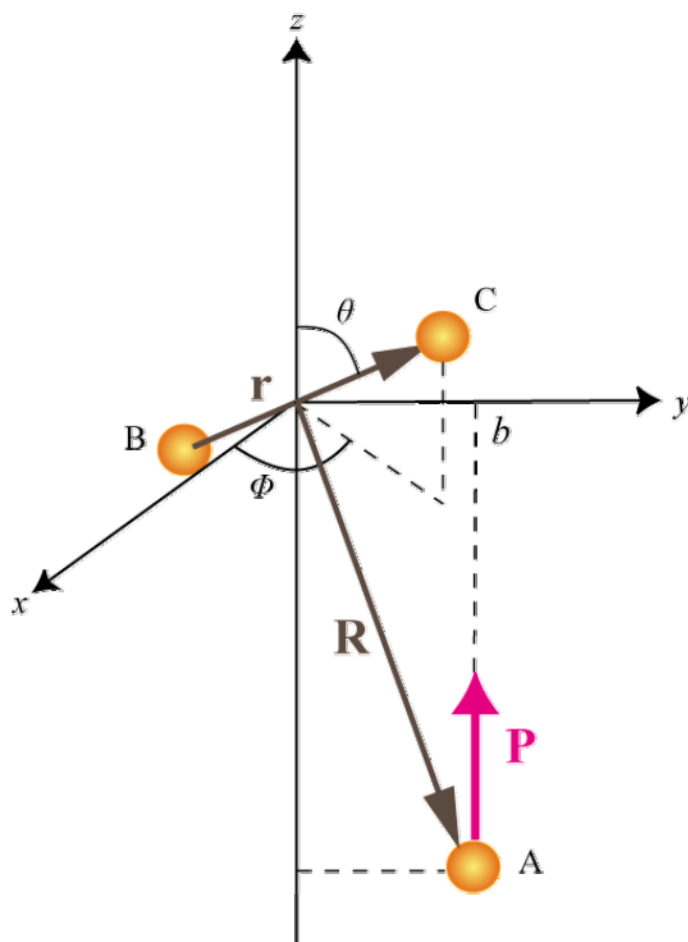


Fig. 3.2 衝突系の座標系

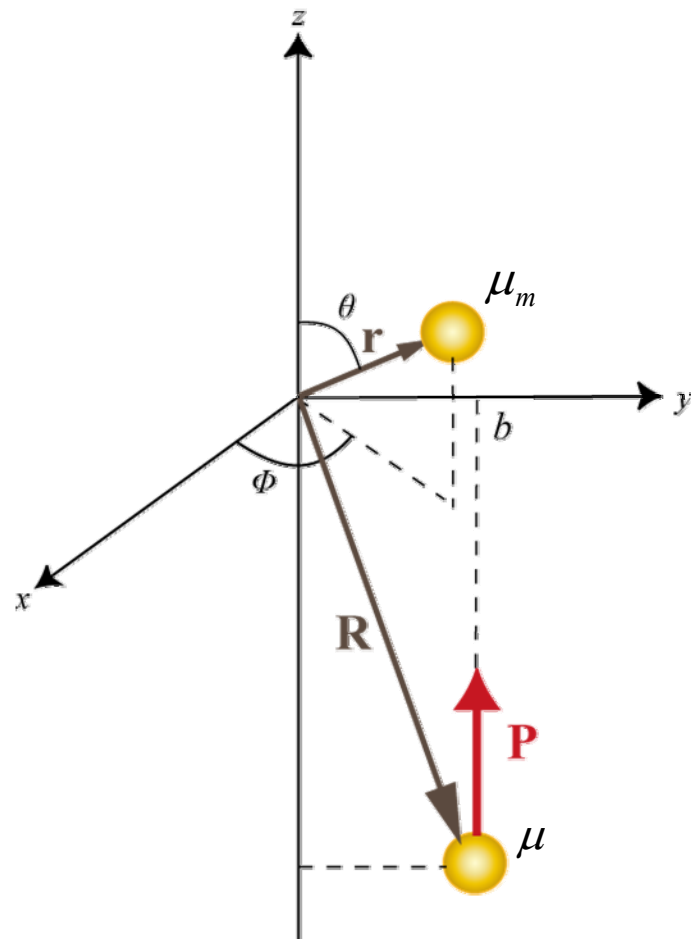


Fig. 3.3 衝突系の重心運動を除いた座標系

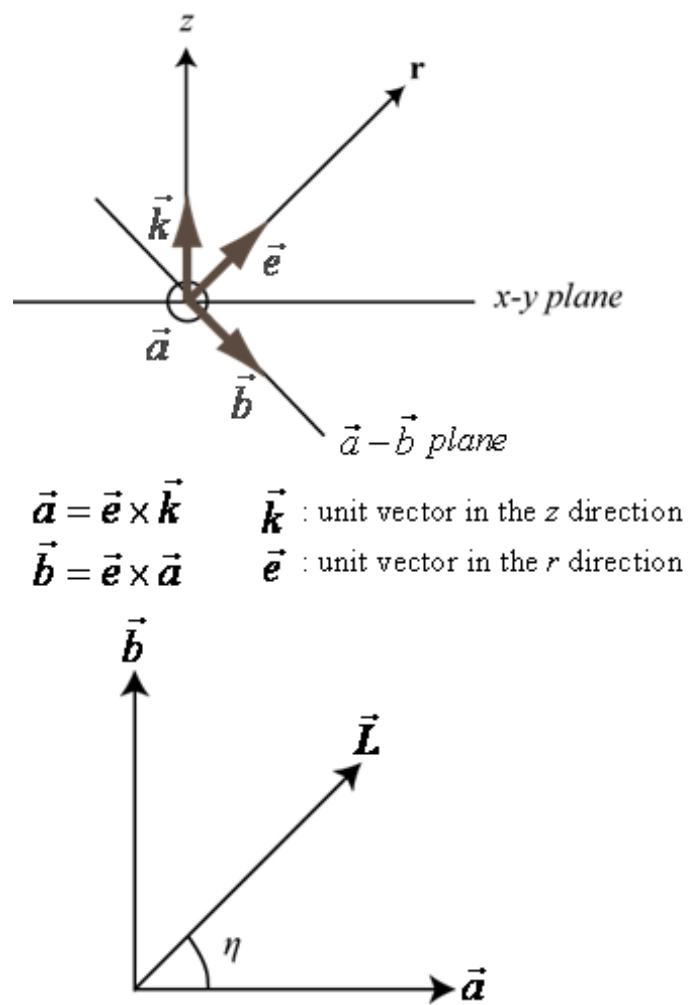


Fig. 3.4 角運動量方位角 η の定義

相対運動に対する初期値

相対運動に対する正準変数 (R_i, P_i) の初期値は, 相対並進エネルギー $E_r (= \mathbf{P}^2/2\mu)$ と衝突径数 b を用いて,

$$\begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ b \\ -\sqrt{\rho^2 - b^2} \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \sqrt{2\mu E_r} \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

のように記述できる。ここで ρ は R の初期値であり, $R = \rho$ のときに原子と分子とのポテンシャルの作用が無視できうるほど十分な大きさをとる必要がある。

分子の内部運動に対する初期値

衝突の始状態において分子は振動回転状態 (v, J) にあるので, このときの分子の内部エネルギー E_{int} は振動回転エネルギー準位 $E(v, J)$ により,

$$E_{\text{int}} = E(v, J) \quad (3.22)$$

として与え, 分子の角運動量の大きさ L は量子論における関係式

$$L = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (3.23)$$

により与える。このように与えられた E_{int} と L の値に対して式(3.17)の振動周期解 r_0 と p_{r_0} が求まり, 衝突の始状態における r と p_r の値は振動位相 ξ によって $r_0(\xi)$, $p_{r_0}(\xi)$ として与えられる。そしてこれらと始状態における分子の向き $(\theta$ と $\phi)$ と角運動量方位角 η を用いて内部の分子の内部運動に対する正準変数 (r_i, p_i) の初期値は次のように与えられる。

$$\begin{bmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{bmatrix} = r_0(\xi)\mathbf{e}_r, \quad \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = p_{r_0}(\xi)\mathbf{e}_r + p_\theta\mathbf{e}_\theta + p_\phi\mathbf{e}_\phi \quad (3.24)$$

$$p_\theta = -\frac{L}{r_0(\xi)}\cos\eta, \quad p_\phi = -\frac{L}{r_0(\xi)}\sin\eta \quad (3.25)$$

$$\mathbf{e}_r = \begin{bmatrix} \sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\phi \\ \cos\theta \end{bmatrix}, \quad \mathbf{e}_\theta = \begin{bmatrix} \cos\theta\cos\phi \\ \cos\theta\sin\phi \\ -\sin\theta \end{bmatrix}, \quad \mathbf{e}_\phi = \begin{bmatrix} -\sin\phi \\ \cos\phi \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

このように衝突のパラメータ $(E_r, b, v, J, \theta, \phi, \eta, \xi)$ によって与えられた正準変数 (R_i, P_i, r_i, p_i) に対する初期値のもと式(3.9)の Hamilton 方程式を解くことにより, そのような衝突のパラメータの値に対する分子衝突過程が求まる。

3.1.5 衝突の終了条件

分子衝突過程における衝突の終了条件は次のようにする。

分子衝突過程において3つの核間距離 R_{AB} , R_{BC} , R_{AC} を計算し、この中の2つが初期分子間距離 ρ を越えたら衝突を終了したとみなす。そしてこれら3つの核間距離のうちで最も短い核間距離をなす核の対が窒素分子を形成するとみなして終状態における処理を行う。

3.1.6 遷移確率

いま便宜的に衝突のパラメータのうち $(\theta, \phi, \eta, \xi)$ をまとめて α と記すことにすると、ある衝突パラメータ (E_r, b, v, J, α) の値に対する分子衝突過程における分子の振動状態 v から振動状態 v' への遷移確率 $P_{v \rightarrow v'}(E_r, b, J, \alpha)$ は次のようなヒストグラム法により計算する。終状態における正準変数の値から終状態における内部ハミルトニアン H'_{int} と分子の回転量子数 J' が求まり、このとき

$$\frac{E(v'-1, J') + E(v', J')}{2} \leq H'_{\text{int}} \leq \frac{E(v', J') + E(v'+1, J')}{2} \quad (3.27)$$

を満たす v' に対して遷移が起こったとみなして遷移確率 $P_{v \rightarrow v'}(E_r, b, J, \alpha)$ を 1 とし、そうでなければ $P_{v \rightarrow v'}(E_r, b, J, \alpha)$ を 0 とする。このようにしてある衝突のパラメータ (E_r, b, v, J, α) の値に対する分子衝突過程における分子の振動状態 v から振動状態 v' への遷移確率が、それらの衝突パラメータの関数 $P_{v \rightarrow v'}(E_r, b, J, \alpha)$ として定まる。そして分子衝突過程からこのように求まる遷移確率 $P_{v \rightarrow v'}(E_r, b, J, \alpha)$ を α に関して平均化したものが式(2.16)の速度定数における遷移確率 $P_{v \rightarrow v'}(E_r, b, J)$ となる。この平均化は気体中の分子が持つ α すなわち $(\theta, \phi, \eta, \xi)$ の値に対する分布を考え、この分布に対して行われる。その分布について考えると、気体中の分子の向き、角運動量方位角、そして振動位相に関してはそれらの値をある特定の値にさせる物理的要因はないので、それらの値に対する分布は一様分布をしていると考えられる。この場合、分子の向きに関しては立体角について一様であるとする、 $(\theta, \phi, \eta, \xi)$ が従う分布関数 $f_\alpha(\theta, \phi, \eta, \xi)$ は

$$\begin{aligned} f_\alpha(\theta, \phi, \eta, \xi) d\theta d\phi d\eta d\xi &= \frac{1}{4\pi} \sin\theta d\theta d\phi \cdot \frac{1}{2\pi} d\eta \cdot \frac{1}{2\pi} d\xi \\ &= \frac{1}{16\pi^3} \sin\theta d\theta d\phi d\eta d\xi \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi < 2\pi, 0 \leq \eta < 2\pi, 0 \leq \xi < 2\pi$$

となる。したがって $P_{v \rightarrow v'}(E_r, b, J, \theta, \phi, \eta, \xi)$ をこの分布関数に対して平均化した

$$\overline{P_{v \rightarrow v'}}(E_{tr}, b, J) = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\eta=0}^{2\pi} \int_{\xi=0}^{2\pi} f_{\alpha}(\theta, \phi, \eta, \xi) P_{v \rightarrow v'}(E_{tr}, b, J, \theta, \phi, \eta, \xi) d\theta d\phi d\eta d\xi \quad (3.29)$$

が式(2.16)の速度定数における遷移確率である。

3.2 準古典論的衝突論に基づく速度定数

以上のように準古典論的衝突論により求められる遷移確率 $\overline{P_{v \rightarrow v'}}(E_{tr}, b, J)$ を速度定数の式(2.16)に代入すると、速度定数 $k_{v \rightarrow v'}(T)$ は最終的に次のように定式化される。

$$\begin{aligned} k_{v \rightarrow v'}(T) = & \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \int_{E_{tr}=0}^{\infty} \int_{b=0}^{\infty} \int_{J=0}^{J_m(v)} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\eta=0}^{2\pi} \int_{\xi=0}^{2\pi} \\ & \times 2\pi b f_{tr}(E_{tr}) f_{rot}(J, v) f_{\alpha}(\theta, \phi, \eta, \xi) \\ & \times P_{v \rightarrow v'}(E_{tr}, b, J, \theta, \phi, \eta, \xi) dE_{tr} db dJ d\theta d\phi d\eta d\xi \end{aligned} \quad (3.30)$$

これが準古典論的衝突論に基づいて分子衝突論の観点から求められる速度定数である。ある衝突パラメータ $(E_{tr}, b, J, \theta, \phi, \eta, \xi)$ の値に対する分子衝突過程を計算し、その分子衝突過程における分子の遷移確率 $P_{v \rightarrow v'}(E_{tr}, b, J, \theta, \phi, \eta, \xi)$ を求めるのが準古典論的衝突論の役割である。

3.3 数値計算法

3.3.1 Monte Carlo法による多重積分の計算

速度定数の値を求めるには式(3.30)における多重積分の値を求めなくてはならない。まず、この積分に関して次のような近似を行う。この多重積分の中の1つに衝突径数 b についての積分がある。定式化においては0から ∞ まで積分が行われているが、 b の値が大きい分子衝突過程ほど衝突対の分子間距離は長く相互作用が弱いものになるからそれだけ被積分関数である遷移確率の値も小さくなり、ある値以上の衝突径数での分子衝突過程における遷移確率は十分小さく積分値にほとんど寄与しなくなってくる。したがって最大衝突径数 b_{\max} なるものを考え、 ∞ までの積分をこの b_{\max} までの積分に置き換える。

$$\int_{b=0}^{\infty} \approx \int_{b=0}^{b_{\max}} \quad (3.31)$$

このように設定する最大衝突径数 b_{\max} はそれ以上の衝突径数での分子衝突過程における遷移確率の値が無視できるとみなせる程度の大きさにとる必要がある。

衝突径数 b についてのこのような近似のもと、式(3.30)の速度定数の計算値における多重積分の値は Monte Carlo 法により求める。これを行うために、まず、衝突のパラメータに対し

て次のような変数変換を行う (Appendix A 参照)。

$$\begin{aligned}
s_1 &= \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) \\
s_2 &= \frac{\phi}{2\pi} \\
s_3 &= \frac{\eta}{2\pi} \\
s_4 &= \frac{\xi}{2\pi} \\
s_5 &= \frac{b^2}{b_{\max}^2} \\
s_6 &= 1 - (1 + \beta E_{tr}) \exp(-\beta E_{tr})
\end{aligned} \tag{3.32}$$

この変数変換の結果, 式(3.30)は次のようになる。

$$\begin{aligned}
k_{v \rightarrow v'}(T) &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} (\pi b_{\max}^2) \int_{s_1=0}^1 \cdots \int_{s_6=0}^1 \int_{J=0}^{J_m(v)} f_{rot}(J, v) \\
&\quad \times P_{v \rightarrow v'}(s_1, \dots, s_6, J) ds_1 \cdots ds_6 dJ
\end{aligned} \tag{3.33}$$

この式における多重積分

$$I = \int_{s_1=0}^1 \cdots \int_{s_6=0}^1 \int_{J=0}^{J_m(v)} f_{rot}(J, v) P_{v \rightarrow v'}(s_1, \dots, s_6, J) ds_1 \cdots ds_6 dJ \tag{3.34}$$

を以下のような Monte Carlo 法により求める。まず, $[0:1]$ 区間における一様乱数を 6 つ発生させ, それらの値を s_1, s_2, \dots, s_6 とする。そして速度定数の計算における回転分布として式

(2.14) の回転分布を用い累積分布関数 $F(J) = \sum_{J=0}^m f_{rot}(J, v)$ ($m = 0, 1, \dots, J_{\max}(v)$) を定義し,

$[0:1]$ 区間における一様乱数 s_7 を発生させランダムサンプリングによって J を決定する。具体的には,

$$0 \leq s_7 < f_{rot}(J = 0, v) \tag{3.35}$$

のとき $J = 0$,

$$\sum_{J=0}^m f_{rot}(J, v) \leq s_7 < \sum_{J=0}^{m+1} f_{rot}(J, v) \quad (m = 0, 1, \dots, J_{\max}(v)) \tag{3.36}$$

のとき $J = m + 1$ と決定する。

以上のように定めた s_1, s_2, \dots, s_7 の値に対する衝突のパラメータ $(E_{tr}, b, J, \theta, \phi, \eta, \xi)$ の値が式(3.32)と式(3.35), (3.36)を用いたランダムサンプリングによる変数変換により定まる。そしてこの衝突のパラメータの値に対する分子衝突過程を式(3.9)の Hamilton 方程式を解いて

求め、この s_1, s_2, \dots, s_7 の値に対する遷移確率 $P_{v \rightarrow v'}(s_1, s_2, \dots, s_7)$ の値が求まる。これを N 回行ってそのときに得られた遷移確率の値を $P_{v \rightarrow v'}^{[m]}$, $m = 1, 2, \dots, N$ と記すと、このとき積分値 I は以下の Monte Carlo 推定量 I_N によって評価される。

$$I \approx I_N = \frac{\sum_{m=1}^N P_{v \rightarrow v'}^{[m]}}{N} \quad (3.37)$$

ここで

$$\Delta I_N = \frac{2}{\sqrt{N-1}} \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^N (P_{v \rightarrow v'}^{[m]})^2}{N} - I_N^2} \quad (3.38)$$

とすると、区間 $I_N \pm \Delta I_N$ が I の真値に対しての 95% 信頼区間となる。

準古典論的衝突論においては、1つの分子衝突過程における酸素分子の振動状態 v から振動状態 v' への遷移は起きるか起きないかの二通りであり、その遷移確率の値は 0 か 1 のどちらかである。すなわち、式(3.37)における和は、その遷移が起こった回数 $N_{v \rightarrow v'}$ に等しく、式(3.37)は

$$I_N = \frac{N_{v \rightarrow v'}}{N} \quad (3.39)$$

となり、これを用いると式(3.38)は

$$\Delta I_N = \frac{2}{\sqrt{N-1}} \sqrt{I_N - I_N^2} \quad (3.40)$$

となる。

3.3.2 Hamilton方程式の数値解法

式(3.9)の Hamilton 方程式は Runge-Kutta-Fehlberg (RKF45) 法^[3]により解く。Runge-Kutta 法の一種で時間刻みが可変で 5 次の時間精度である。Hamilton 方程式の未知数は 12 個の正準変数 (R_i, P_i, r_i, p_i) ($i = x, y, z$) であり、 $(r_x, r_y, r_z, R_x, R_y, R_z)$ と $(p_x, p_y, p_z, P_x, P_y, P_z)$ をそれぞれ (Q_1, \dots, Q_6) , (P_1, \dots, P_6) とおくと、式(3.9)は次のような形になる。

$$\begin{aligned}
\dot{Q}_i &= (1/\mu_m)P_i \quad (i=1,2,3) \\
\dot{Q}_i &= (1/\mu)P_i \quad (i=4,5,6) \\
-\dot{P}_i &= \frac{1}{R_{AB}} \frac{m_c}{m_B + m_C} \left(\frac{m_c}{m_B + m_C} Q_i + Q_{i+3} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial R_{AB}} + \frac{Q_i}{R_{BC}} \frac{\partial \varphi}{\partial R_{BC}} \\
&\quad + \frac{1}{R_{AC}} \frac{m_B}{m_B + m_C} \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_i - Q_{i+3} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial R_{AC}} \quad (i=1,2,3) \\
-\dot{P}_i &= \frac{1}{R_{AB}} \left(\frac{m_c}{m_B + m_C} Q_{i-3} + Q_i \right) \frac{\partial \varphi}{\partial R_{AB}} \\
&\quad - \frac{1}{R_{AC}} \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_{i-3} - Q_i \right) \frac{\partial \varphi}{\partial R_{AC}} \quad (i=4,5,6)
\end{aligned} \tag{3.41}$$

ここで R_{AB}, R_{BC}, R_{AC} は粒子 A-B, B-C, A-C の核間距離であり,

$$\begin{aligned}
R_{AB} &= \left[\left(\frac{m_c}{m_B + m_C} Q_1 + Q_4 \right)^2 + \left(\frac{m_c}{m_B + m_C} Q_2 + Q_5 \right)^2 + \left(\frac{m_c}{m_B + m_C} Q_3 + Q_6 \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
R_{BC} &= (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)^{\frac{1}{2}} \\
R_{AC} &= \left[\left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_1 - Q_4 \right)^2 + \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_2 - Q_5 \right)^2 + \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_3 - Q_6 \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{3.42}$$

となる。

3.3.3 Runge-Kutta-Fehlberg(RKF45) Method

これに Runge-Kutta-Fehlberg (RKF45) 法を適用して計算を行う。通常の Runge-Kutta 法の場合、時間刻み Δt は常に一定であるが、RKF45 は可変である。

具体的には以下のような式を用いて計算を行う。

$Q_n = Q(t)$ から $Q_{n+1} = Q(t + \Delta t)$ の解を求めるとする。まず以下の k_1, k_2, \dots, k_6 を用いて、4 次と 5 次の Runge-Kutta 法の解を求める。

$$\begin{aligned}
k_1 &= \Delta t F(Q_n) \\
k_2 &= \Delta t F\left(Q_n + \frac{1}{4}k_1\right) \\
k_3 &= \Delta t F\left(Q_n + \frac{3}{32}k_1 + \frac{9}{32}k_2\right) \\
k_4 &= \Delta t F\left(Q_n + \frac{1932}{2197}k_1 - \frac{7200}{2197}k_2 + \frac{7296}{2197}k_3\right) \\
k_5 &= \Delta t F\left(Q_n + \frac{439}{216}k_1 - 8k_2 + \frac{3680}{513}k_3 - \frac{845}{4104}k_4\right) \\
k_6 &= \Delta t F\left(Q_n - \frac{8}{27}k_1 + 2k_2 - \frac{3544}{2565}k_3 + \frac{1859}{4104}k_4 - \frac{11}{40}k_5\right)
\end{aligned} \tag{3.43}$$

4 次の Runge-Kutta 法の解

$$Q_{n+1}^{(4)} = Q_n + \frac{25}{216}k_1 + \frac{1408}{2565}k_3 + \frac{2197}{4101}k_4 - \frac{1}{5}k_5 \tag{3.44}$$

5 次の Runge-Kutta 法の解

$$Q_{n+1}^{(5)} = Q_n + \frac{16}{135}k_1 + \frac{6656}{12825}k_3 + \frac{28561}{56430}k_4 - \frac{9}{50}k_5 + \frac{2}{55}k_6 \tag{3.45}$$

この2つの解を比較し、それが任意に定めた許容誤差内であれば Q_{n+1} には 5 次の Runge-Kutta 法の解を採用し、次のステップに進む。反対に許容誤差よりも大きくなってしまった場合は、その時間刻みは縮小され、そのステップにおける計算がやり直される。また、もしそれらの解が要求した精度より非常に大きな桁まで一致すれば、次のステップでの時間刻みは増大される仕組みである。

次のステップにおける時間刻み $\Delta t'$ は、現在の時間刻み Δt に

$$s = \left(\frac{tol h}{2|Q_{n+1}^{(5)} - Q_{n+1}^{(4)}|} \right)^{\frac{1}{4}} \approx 0.84 \left(\frac{tol h}{|Q_{n+1}^{(5)} - Q_{n+1}^{(4)}|} \right)^{\frac{1}{4}} \tag{3.46}$$

を乗算することにより決定する。 tol は tolerance のことで任意に定める許容誤差 (h は誤差判定に用いる物理量の次元の意味) である。

このように RKF45 は、動的に解の精度を保証するものである。モンテカルロ法では、粒子衝突させるたびにその衝突速度は異なり、また非常に多くのケースを計算することになる。そのため各ケースで最適な時間刻みは変化する。また 1 回の衝突問題を考えても、粒子同士が近づくほど最適な時間刻みは小さくなる。最も小さい時間刻みが要求されるケースに合わ

せて、固定された時間刻みを設定すると総計算時間がその分多くなってしまふ。こういったことから計算効率を考えると、通常の Runge-Kutta 法よりも、RKF45の方が有効であると判断する。

3.3.4 London-Eyring-Pollanyi-Sato (LEPS) Potential^[4]

本研究では、系のポテンシャルに London-Eyring-Pollanyi-Sato (LEPS) Potential を用いた。LEPS ポテンシャルは次のような形で表される。粒子間でみると Morse ポテンシャルとなっている。

$$\varphi_{LEPS} = \frac{1}{1+k} \left\{ Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} - \left[\frac{1}{2}(J_{AB} - J_{BC})^2 + \frac{1}{2}(J_{AB} - J_{BC})^2 + \frac{1}{2}(J_{BC} - J_{AC})^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (3.47)$$

ここで、

$${}^1\varphi_{AB} = \frac{Q_{AB} + J_{AB}}{1+k} \quad (3.48)$$

$${}^3\varphi_{AB} = \frac{Q_{AB} - J_{AB}}{1-k} \quad (3.49)$$

であり、 ${}^1\varphi_{AB}$ は Morse ポテンシャル、 ${}^3\varphi_{AB}$ は anti-Morse ポテンシャル、 k は sato parameter である。これらはそれぞれ、

$${}^1\varphi_{AB} = D_e \left[e^{-2\beta(r-r_e)} - 2e^{-\beta(r-r_e)} \right] \quad (3.50)$$

$${}^3\varphi_{AB} = \frac{1}{2} D_e \left[e^{-2\beta(r-r_e)} + 2e^{-\beta(r-r_e)} \right] \quad (3.51)$$

と表される。ここで D_e は解離エネルギー、 r_e は平衡核間距離、 β は定数である。

第4章 N_2-N 衝突による窒素分子気体の振動遷移確率

4.1 概要

準古典的解析を用いて N₂+N 衝突による窒素分子の振動状態間の遷移に対する速度定数 $k_{v \rightarrow v'}(T)$ を求めた。

衝突前後の N₂ と N の関係式は、



または、



と表され、左辺が衝突前、右辺が衝突後の状態を示している。衝突後の状態として、式(4.1)が振動量子数の遷移 ($v \rightarrow v'$)、式(4.2)が解離を意味している。もちろん変化しないケースもある。

まず計算パラメータの設定のための予備的な計算を行ったうえで、計算の妥当性を定量的に議論するために、計算によって得られた結果と他者の解析結果を比較した。具体的には、振動脱励起の速度定数 (deexcitation rate coefficient) を他者の解析結果と比較した。

続いて本解析手法の評価を行うために、得られた計算結果から振動緩和パラメータ $p\tau$ と解離速度定数 (dissociation rate coefficient) $k_{diss}(T)$ を算出し、他者の実験結果・解析結果と比較した。

4.2 解析条件

N₂-N 衝突に用いる系のポテンシャルには London-Eyring-Pollanyi-Sato (LEPS)ポテンシャルを用いる。そのパラメータと、その他計算・考察で用いる物理量は表 4.1 のようになる。

本解析では、物理量は温度を除き無次元化を行う。代表長さ (Length)、代表質量 (Mass)、代表エネルギー (Energy) をそれぞれ、

$$\text{Length: } 1 \text{ \AA} \quad (= 1.0 \times 10^{-10} \text{ m})$$

$$\text{Mass: } 1 \text{ amu (atomic mass unit)} \quad (= 1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg})$$

$$\text{Energy: } 1 \text{ eV} \quad (= 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ J})$$

と置いた。すると無次元時間 τ は

$$\tau = \sqrt{\frac{1 \text{ amu} \cdot 1 \text{ \AA}}{1 \text{ eV}}} = 1.018050 \times 10^{-14} \text{ sec}$$

となる。

Tab. 4. 1 LEPS parameter and Physical value

物理量	値
LEPS potential	
parameter for N ₂ +N ^[2]	
r_e	1.0977 Å
D_e	228.4 kcal/mol
β	2.689 Å ⁻¹
k	-0.023
Dirac 定数 \hbar	6.582119×10^{-16} eV·s
Boltzmann 定数 k_B	8.617338×10^{-5} eV/K
N 原子質量 m_N	$2.325868823 \times 10^{-26}$ kg
N ₂ 振動特性温度 θ_{vib}	3390 K

4.3 計算パラメータの設定

速度定数の数値計算は以下のような計算パラメータにおいて行う。

まず RKF45 におけるパラメータを設定する。本研究では、式(3.46)に出てくる RKF45 の許容誤差 tol h に使う物理量として、分子に衝突する原子（換算質量 μ ）の運動量変化を選んだ。許容誤差 tol の大きさは、系全体のハミルトニアンが保存される範囲に設定しなければならない。そうしなければ物理的に正しい結果を得られない。その範囲の設定のために予備的な計算を行った結果、許容誤差 tol には相対衝突エネルギー E_r を用いて $tol = E_r \times 10^{-4}$ とした。また、最大時間刻みを $\Delta t_{\max} = 1.0 \times 10^{-17}$ s, 最小時間刻みを $\Delta t_{\min} = 1.0 \times 10^{-19}$ s と設定した。

続いて最大衝突径数 b_{\max} を設定する。 b_{\max} は本来 ∞ である。そのため分子衝突における遷移にほとんど影響を与えなくなる程度の大きさに設定する必要がある。一方、Monte Carlo 法による数値積分においてはサンプルする分子衝突過程の数 N が計算パラメータとなり、原理的には N が大きければ大きいほど Monte Carlo 法における誤差は小さくなる。実際には N をそれ以上大きくしても計算結果が大きく変化しなくなるような値にとらなくてはならない。実際に数値計算を行う場合、 b_{\max} と N の値が大きくなるほど必要な計算時間は長くなり計算労力は増えてゆくので、計算精度と計算労力との兼ね合いによりこれらの計算パラメータの値を設定することになる。これらの計算パラメータに対して、 $T = 10000$ K における基底振動状態と第 1 励起振動状態間の遷移 (0→1 遷移) の速度定数を b_{\max} と N の値を変えて計算しその結果から速度定数の計算に用い

る計算パラメータの値を設定する。具体的には, b_{\max} の値が 3, 5, 7 Å, N の値が 10000, 50000, 100000 の各場合において計算する。

計算結果を図に示す。各場合において 50000 以上の N の値に対して Monte Carlo 推定値, エラーバーの長さ共にあまり大きく変化しなくなることが図より分かる。続いて今回計算した中で N が 50000 の値における速度定数の値を用いて速度定数の b_{\max} 依存性を調べた。これを示したのが図である。図より b_{\max} は 7 Å であるとエラーバーが十分に収束しておらず, 3 Å では衝突による遷移に影響を与えない範囲を十分に取れていないと判断した。以上の結果と計算労力との兼ね合いを考慮し, 本研究では b_{\max} と N はそれぞれ $b_{\max} = 5$ Å, $N = 50000$ と設定して, 以降の速度定数の計算を行った。

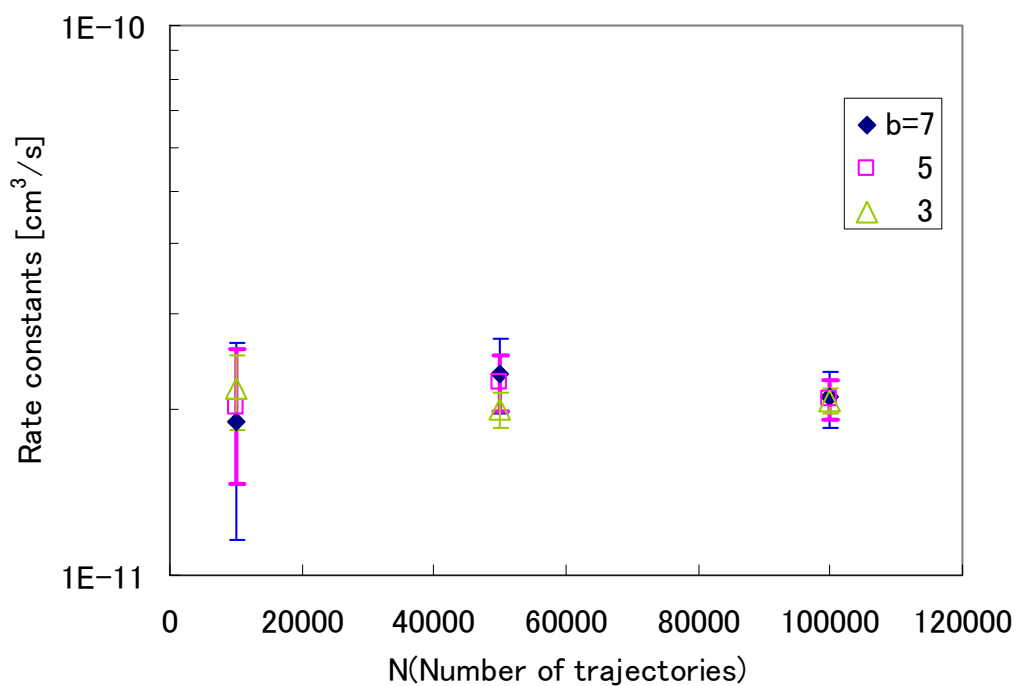


Fig. 4. 1 Rate constants' dependence on number of trajectories

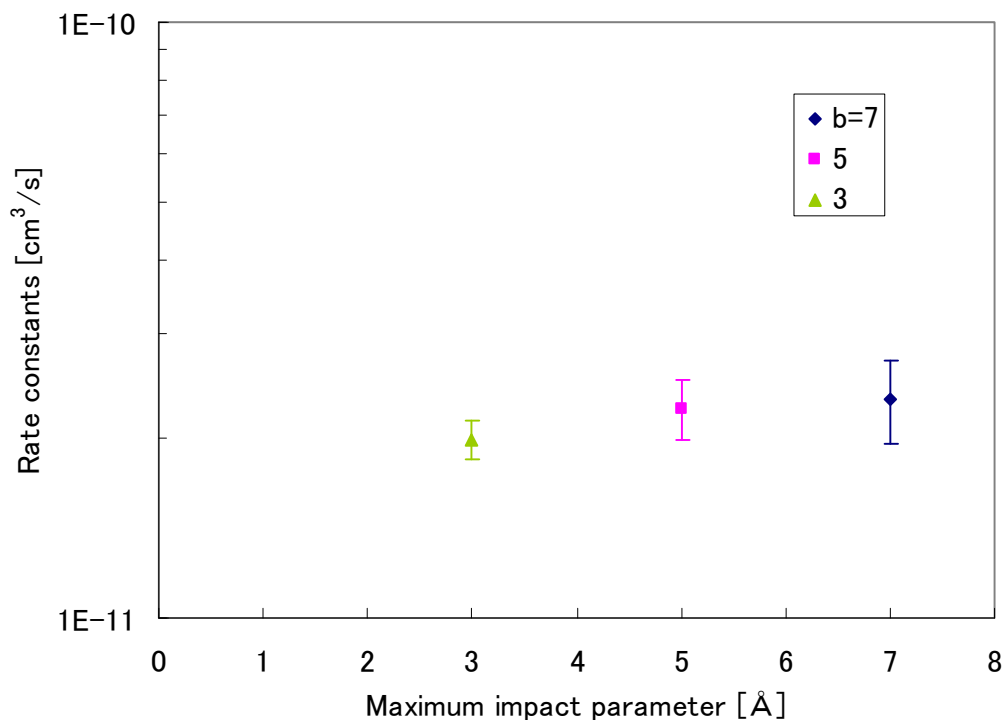


Fig. 4. 2 Rate constants' dependence on maximum impact parameter b_{\max}

4.4 計算結果

計算結果はこのセクションの最後にまとめて示す。

$T = 4000\text{ K}$ における脱励起 ($v' < v$) に対する速度定数の計算結果を図 4.3~4.8 に示す。同時に同じ解析手法を用いている他者の解析結果も載せる。

次に各温度 T における振動状態間の遷移に対する速度定数 $k_{v \rightarrow v'}(T)$ を図 4.9 から図 4.19 に示す。見やすさの点から、 $v' = v \pm 1, v \pm 2$ のみ示した。計算パターン (温度 T と振動量子数 v の組み合わせ) は表 4.2 のようになる。

Tab. 4. 2 Temperature and initial vibrational quantum number for calculation

$T[\text{K}]$	4000, 6000, 8000, 12000, 15000, 20000, 25000, 30000, 40000, 50000
v	0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 (adding 15, 25, 35, 45 only for $T=4000\text{K}$)

次に振動緩和パラメータ $p\tau$ について算出した結果を図 4.20 に示す。著者の結果は、解析によって求めた速度定数 $k_{0 \rightarrow 1}(T)$ を Appendix B の式(B.12)に代入して求めた。補助的に、 $T = 2000K$ のときにおいても $k_{0 \rightarrow 1}(T)$ を計算した。同時に実験的モデルとの比較を行う。図 4.20 において計算値と共に示してあるのは Millikan-White の解析モデル^[21]と、それを修正した Park の解析モデル^[5]による結果である。Millikan-White のモデルは温度が $8000K$ 以上で大きくずれることが知られている。それを修正したのが Park によるモデルである。それぞれ以下のような式で表される。

Millikan-White の解析モデル

$$p\tau_v = \exp[180(T^{-1/3} - 0.0262) - 18.42] atm - s \quad (4.3)$$

Park の解析モデル

$$\tau(total) = \tau_v + [n_t \sqrt{(8kT/\pi\mu)} \sigma_v]^{-1} \quad (4.4)$$

ここで n_t は気体の数密度、 σ_v は衝突断面積であり、 $\sigma_v = \sigma'_v (50000/T)^2 cm^2$ で N₂ の場合 $\sigma'_v = 3 \times 10^{-17} cm^2$ である。

最後に計算結果から算出した、振動量子数 $v = 0, 10, 20, 30, 40, 50$ における解離速度定数 $k_{diss}(v)$ を図 4.26、全解離速度定数 $k_{diss}(T)$ を図 4.27 に示す。同時に他者の実験結果、解析結果も示す。図 4.26 については Capitelli らの解析結果^[7]と比較した。

全解離速度定数 $k_{diss}(T)$ は、

$$k_{diss}(T) = \frac{1}{\sum_{v=0}^{v_{max}} \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right)} \sum_v \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right) k_{diss}(v) \quad (4.5)$$

から求めることができる。ここで、

$$E_v = \frac{1}{\sum_{J=0}^{J_{max}(v)} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)} \sum_J E(v, J) (2J+1) \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \quad (4.6)$$

であり、 E_v は振動量子数 v における振動回転エネルギー準位の平均である。

本研究では、全振動量子数からの $k_{diss}(v)$ を算出していないため、未算出の振動量子数における解離速度定数は得られた結果から外挿して推定値を求めた。具体的には図 4.21~4.25 のように平滑線を引いて、未算出部分を推定した。最後に推定値を含めた $k_{diss}(v)$ を式(4.5)に代入して $k_{diss}(T)$ を得た。

また、他者の実験結果^{[15][25][26]}、解析モデルによる結果^{[6][12]}も同時に示す。Park によるモ

デル^[12]は、以下の式(4.7)を使って求められる。

$$k_f = 3 \times 10^{22} T_a^{-1.6} \exp(-113200/T_a) \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{sec}) \quad (4.7)$$

これは 2 温度モデル (two-temperature model) を使って求められた解析式である。

以下まとめて結果を示す。

Fig. 4. 3 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -1$	33
Fig. 4. 4 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -5$	33
Fig. 4. 5 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -10$	34
Fig. 4. 6 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -20$	34
Fig. 4. 7 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -30$	35
Fig. 4. 8 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -40$	35
Fig. 4. 9 Rate coefficients for $T=4000K$	36
Fig. 4. 10 Rate coefficients for $T=6000K$	36
Fig. 4. 11 Rate coefficients for $T=8000K$	37
Fig. 4. 12 Rate coefficients for $T=10000K$	37
Fig. 4. 13 Rate coefficients for $T=12000K$	38
Fig. 4. 14 Rate coefficients for $T=15000K$	38
Fig. 4. 15 Rate coefficients for $T=20000K$	39
Fig. 4. 16 Rate coefficients for $T=25000K$	39
Fig. 4. 17 Rate coefficients for $T=30000K$	40
Fig. 4. 18 Rate coefficients for $T=40000K$	40
Fig. 4. 19 Rate coefficients for $T=50000K$	41
Fig. 4. 20 Comparison between the relaxation parameters obtained by present numerical method and experimental method	42
Fig. 4. 21 Dissociation rate coefficients for $T=4000K$	43
Fig. 4. 22 Dissociation rate coefficients for $T=6000$ and $8000K$	43
Fig. 4. 23 Dissociation rate coefficients for $T=10000$, 12000 and $15000K$	44
Fig. 4. 24 Dissociation rate coefficients for $T=20000$ and $25000K$	44
Fig. 4. 25 Dissociation rate coefficients for $T=30000$, 40000 and $50000K$	45
Fig. 4. 26 Dissociation rate coefficients for different v values	46
Fig. 4. 27 Comparison of dissociation rate coefficients	47

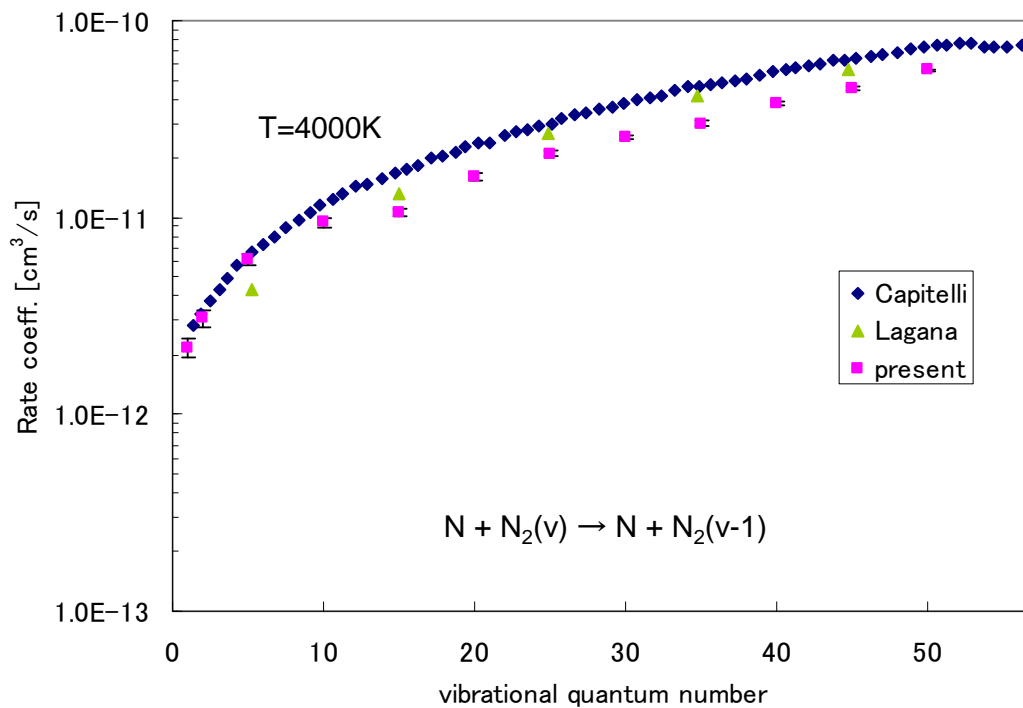


Fig. 4. 3 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -1$

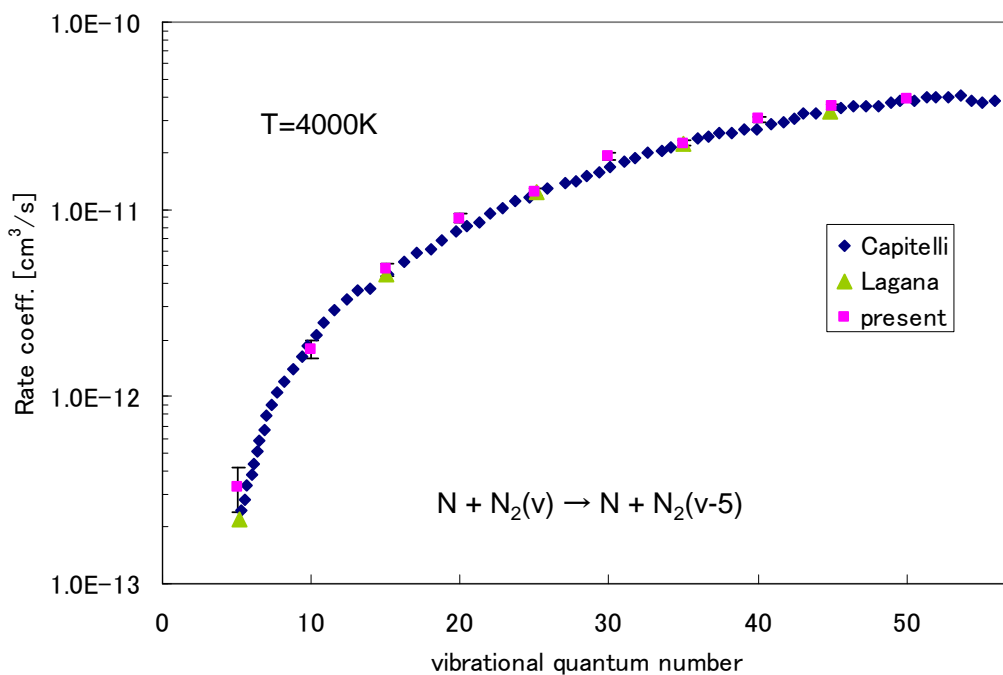


Fig. 4. 4 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -5$

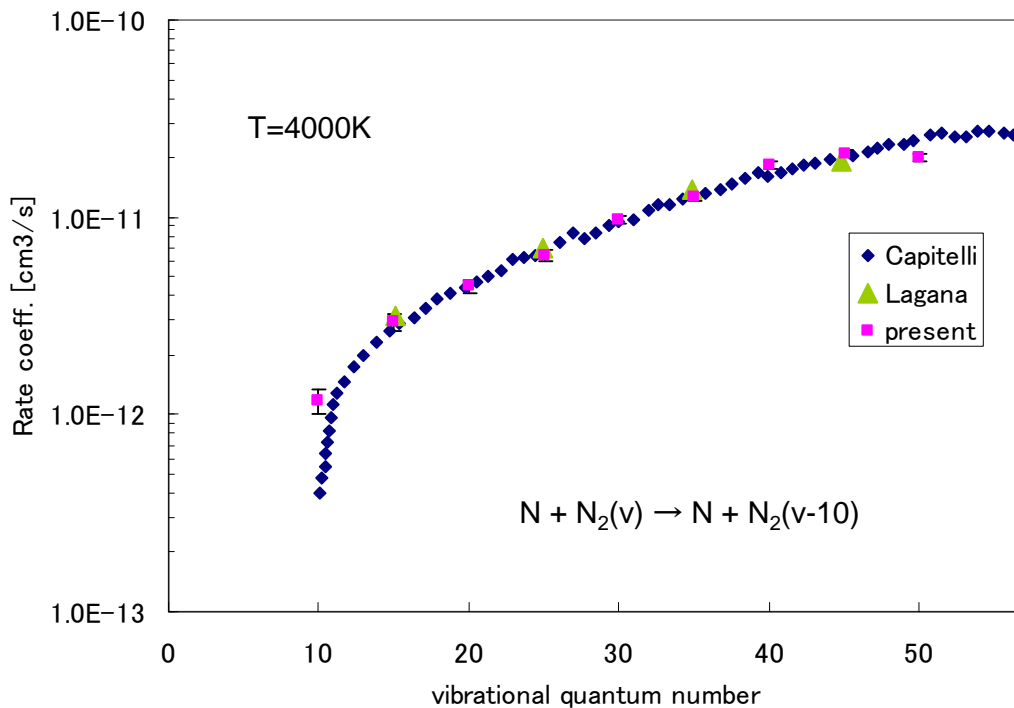


Fig. 4. 5 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -10$

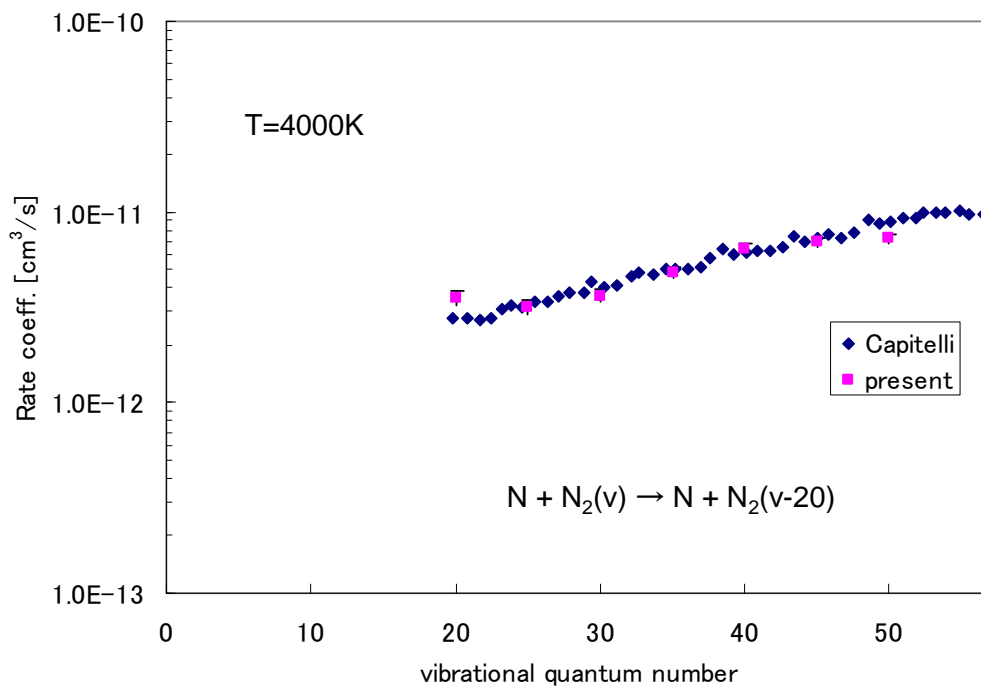


Fig. 4. 6 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -20$

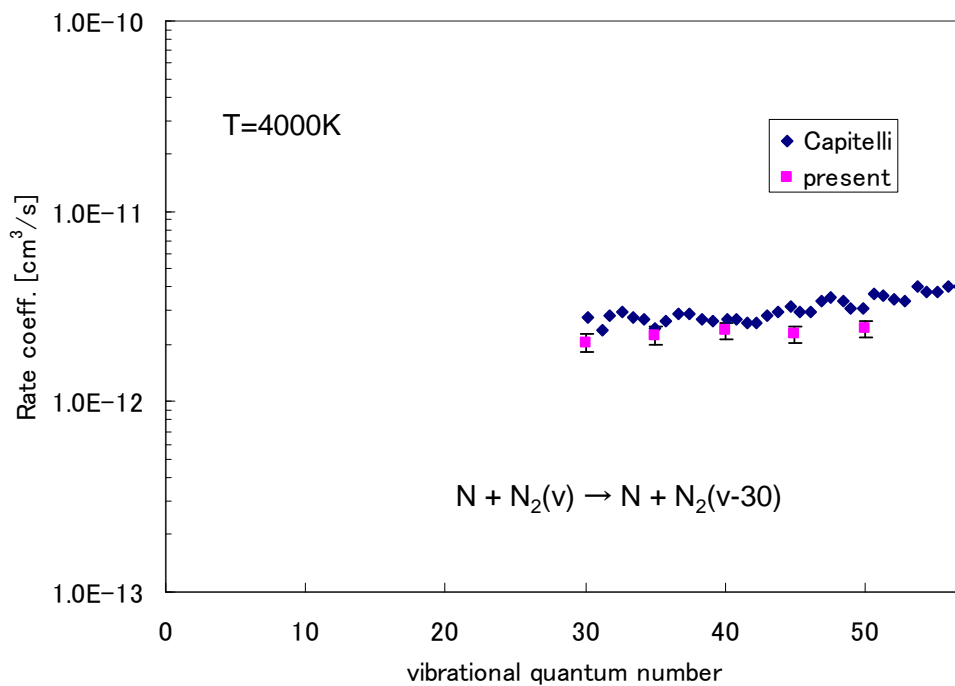


Fig. 4. 7 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -30$

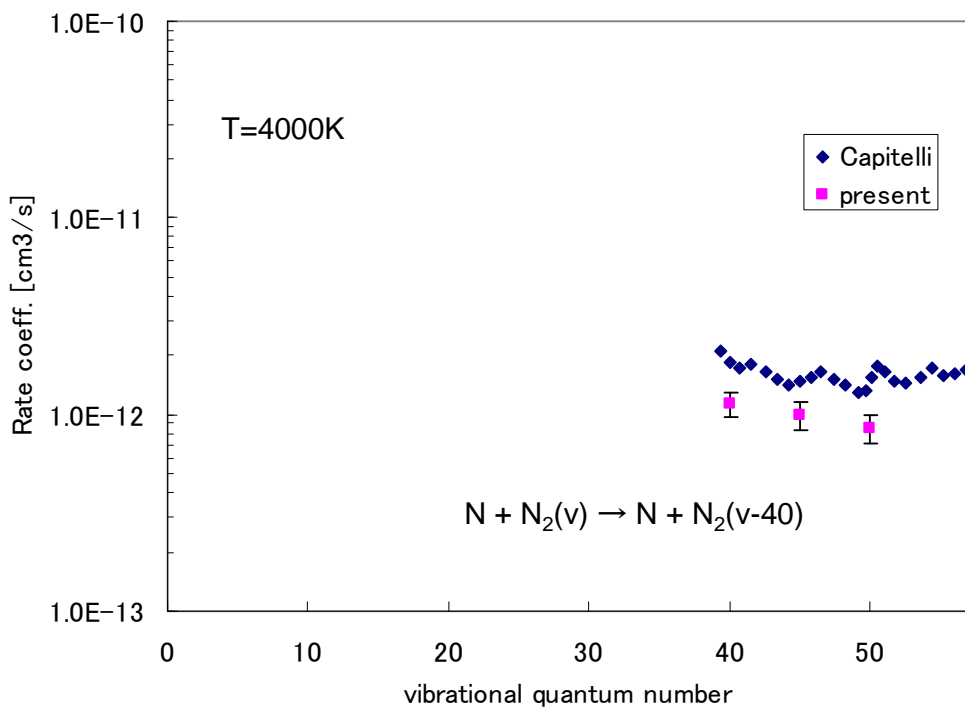


Fig. 4. 8 Vibrational deexcitation rate coefficients for $\Delta v = -40$

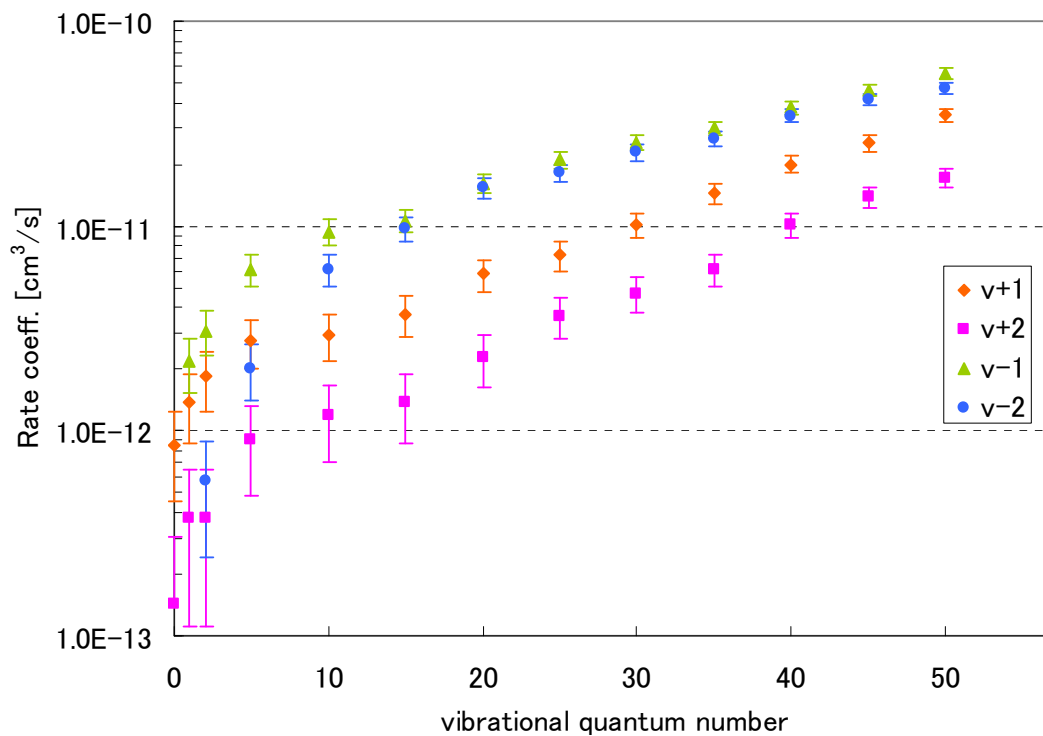


Fig. 4. 9 Rate coefficients for T=4000K

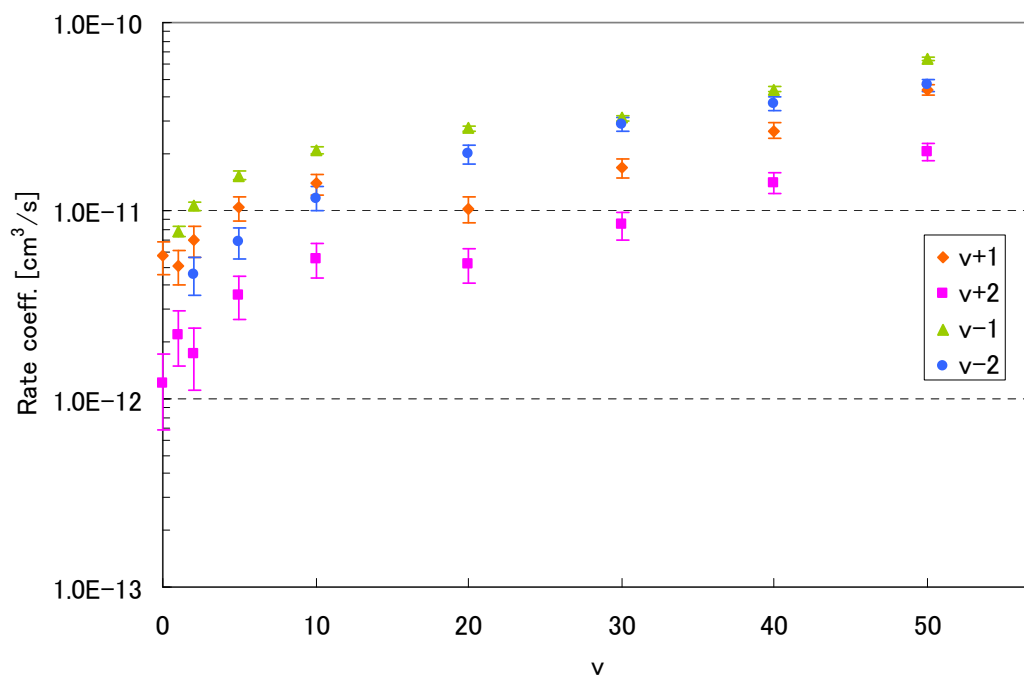


Fig. 4. 10 Rate coefficients for T=6000K

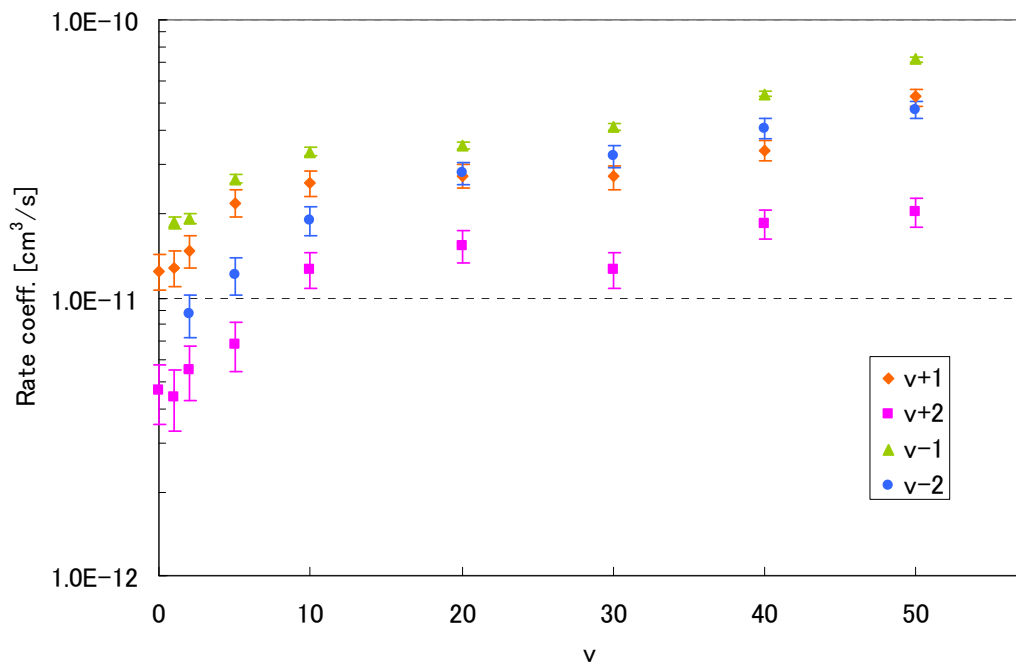


Fig. 4. 11 Rate coefficients for T=8000K

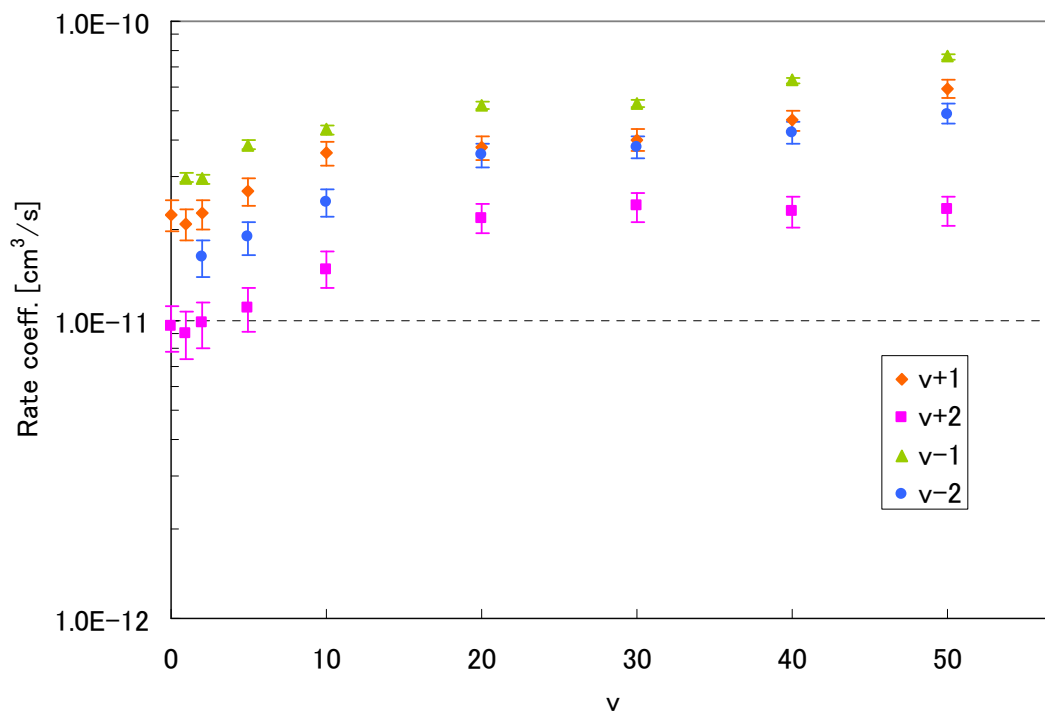


Fig. 4. 12 Rate coefficients for T=10000K

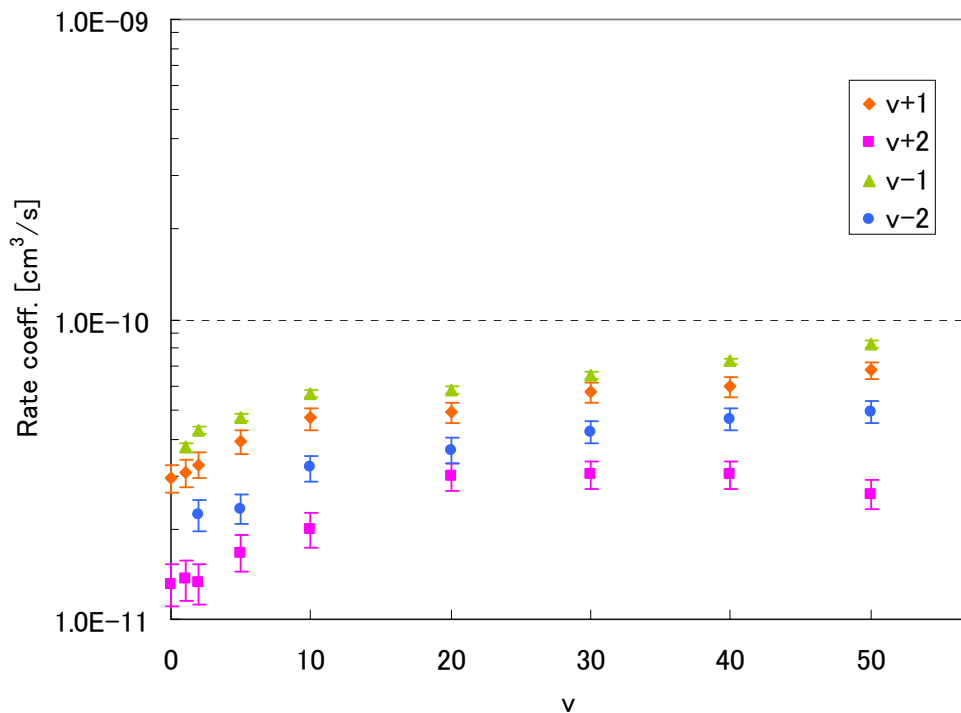


Fig. 4. 13 Rate coefficients for T=12000K

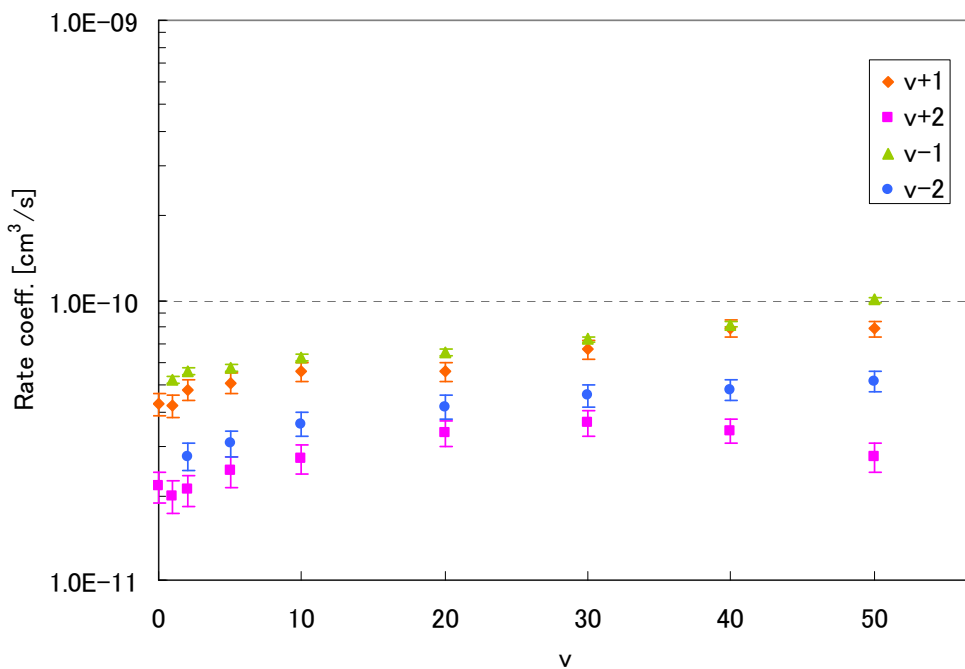


Fig. 4. 14 Rate coefficients for T=15000K

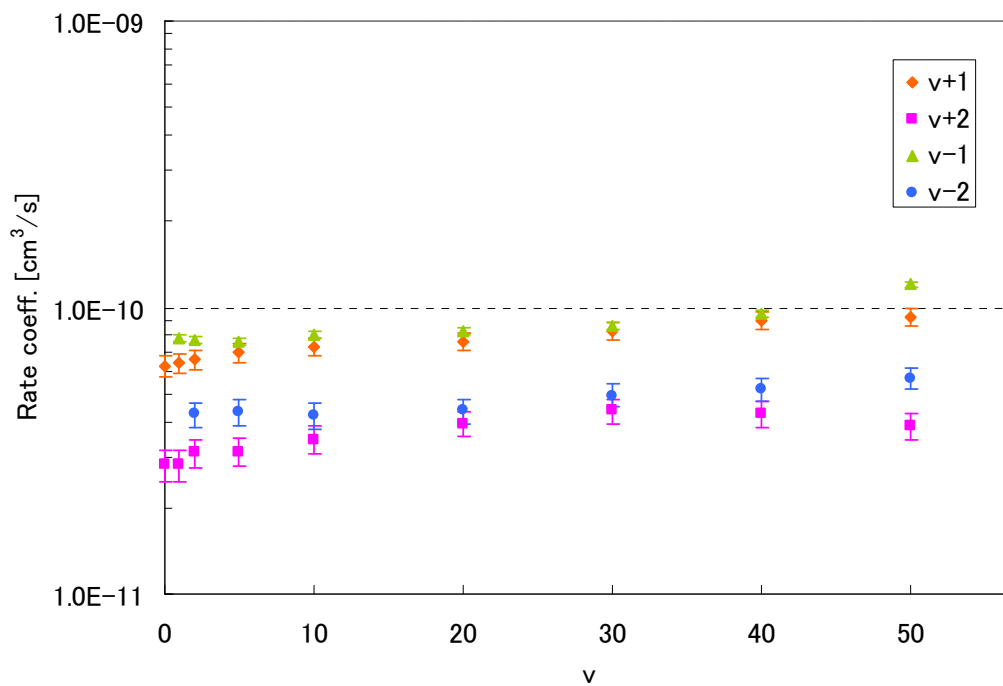


Fig. 4.15 Rate coefficients for T=20000K

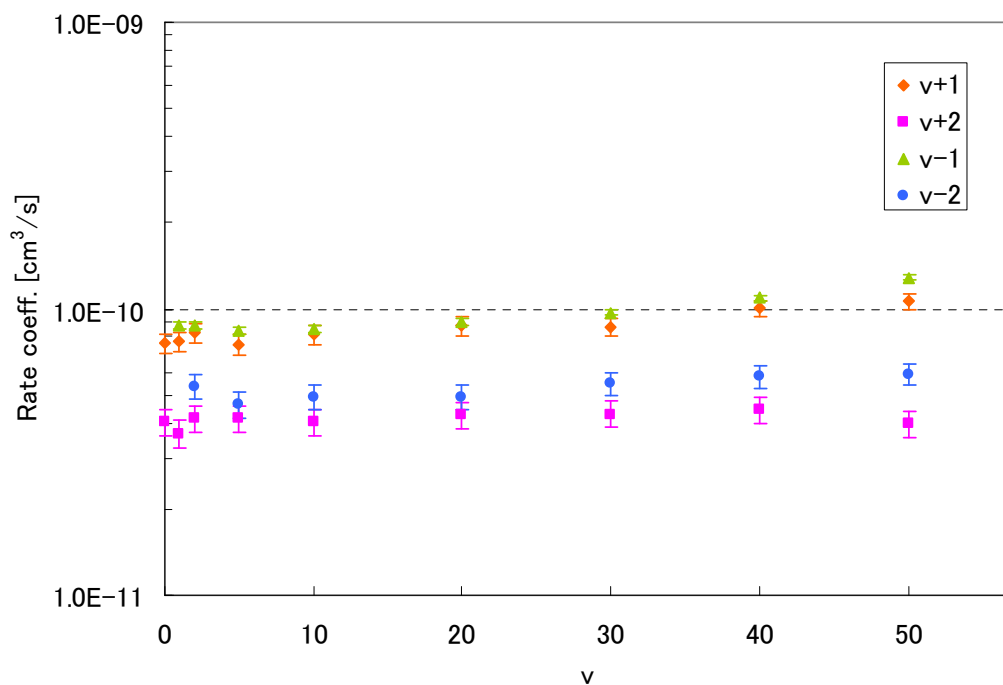


Fig. 4.16 Rate coefficients for T=25000K

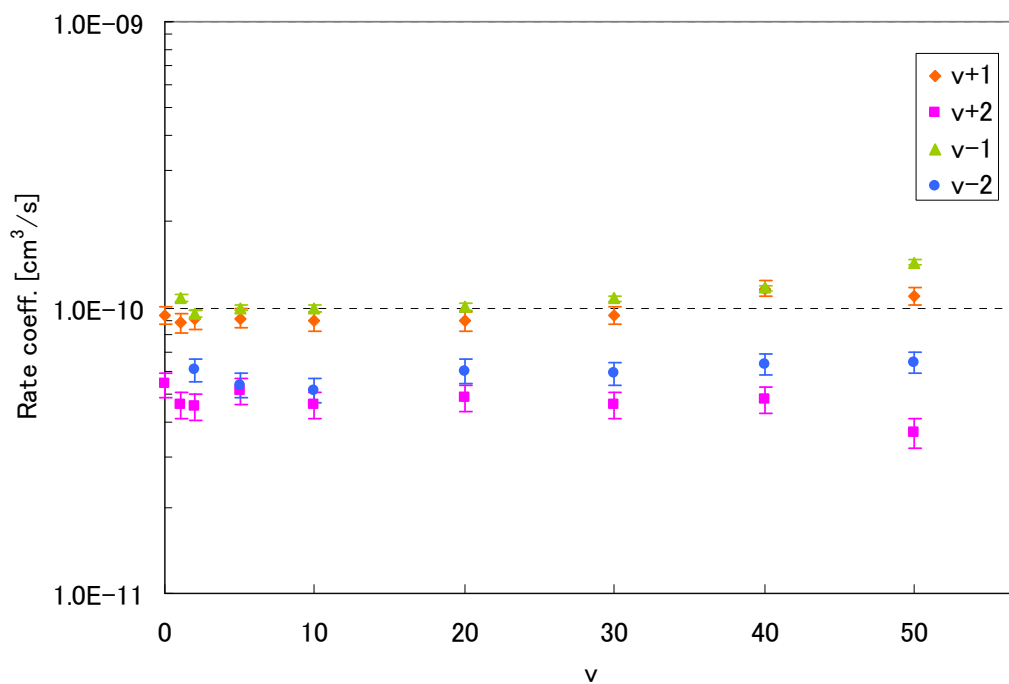


Fig. 4.17 Rate coefficients for T=30000K

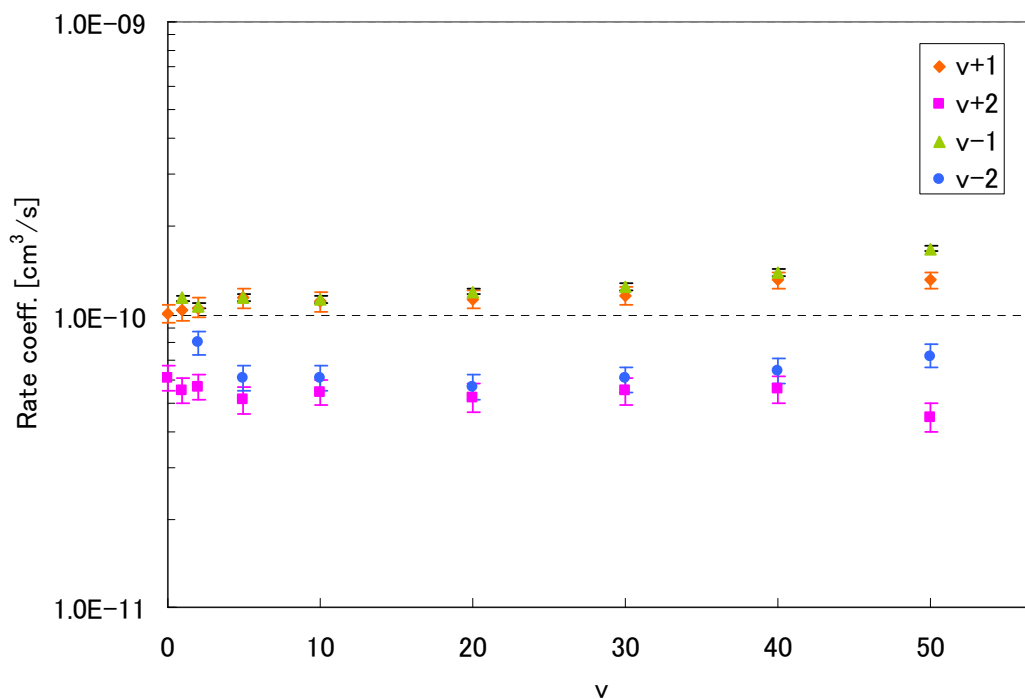


Fig. 4.18 Rate coefficients for T=40000K

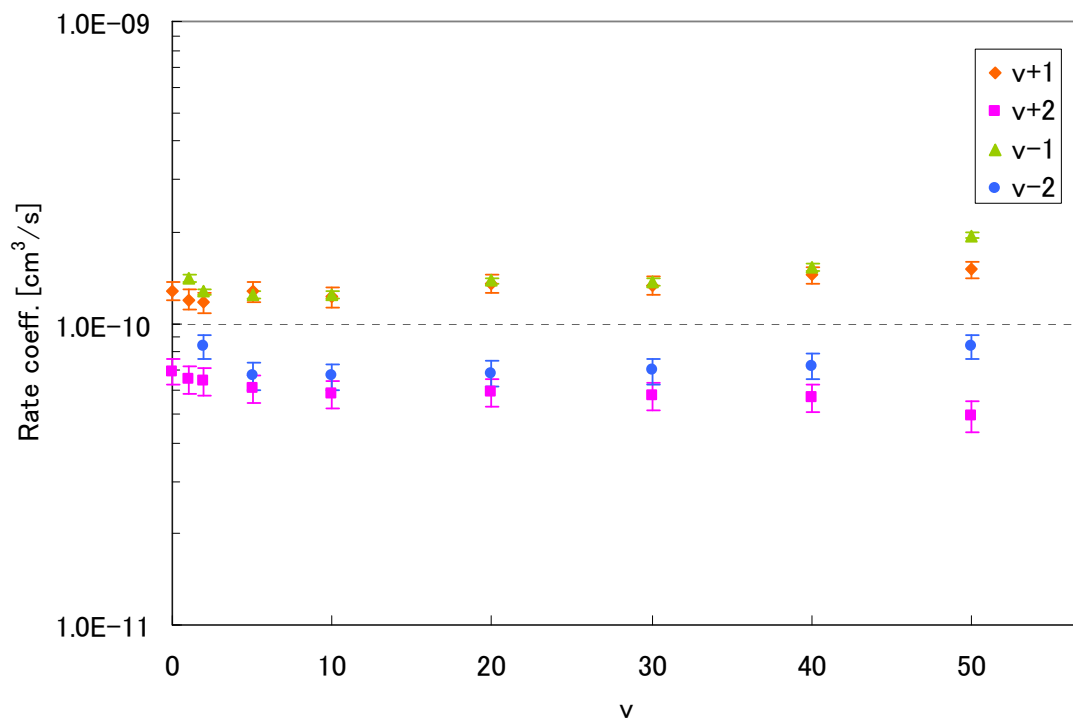


Fig. 4. 19 Rate coefficients for T=50000K

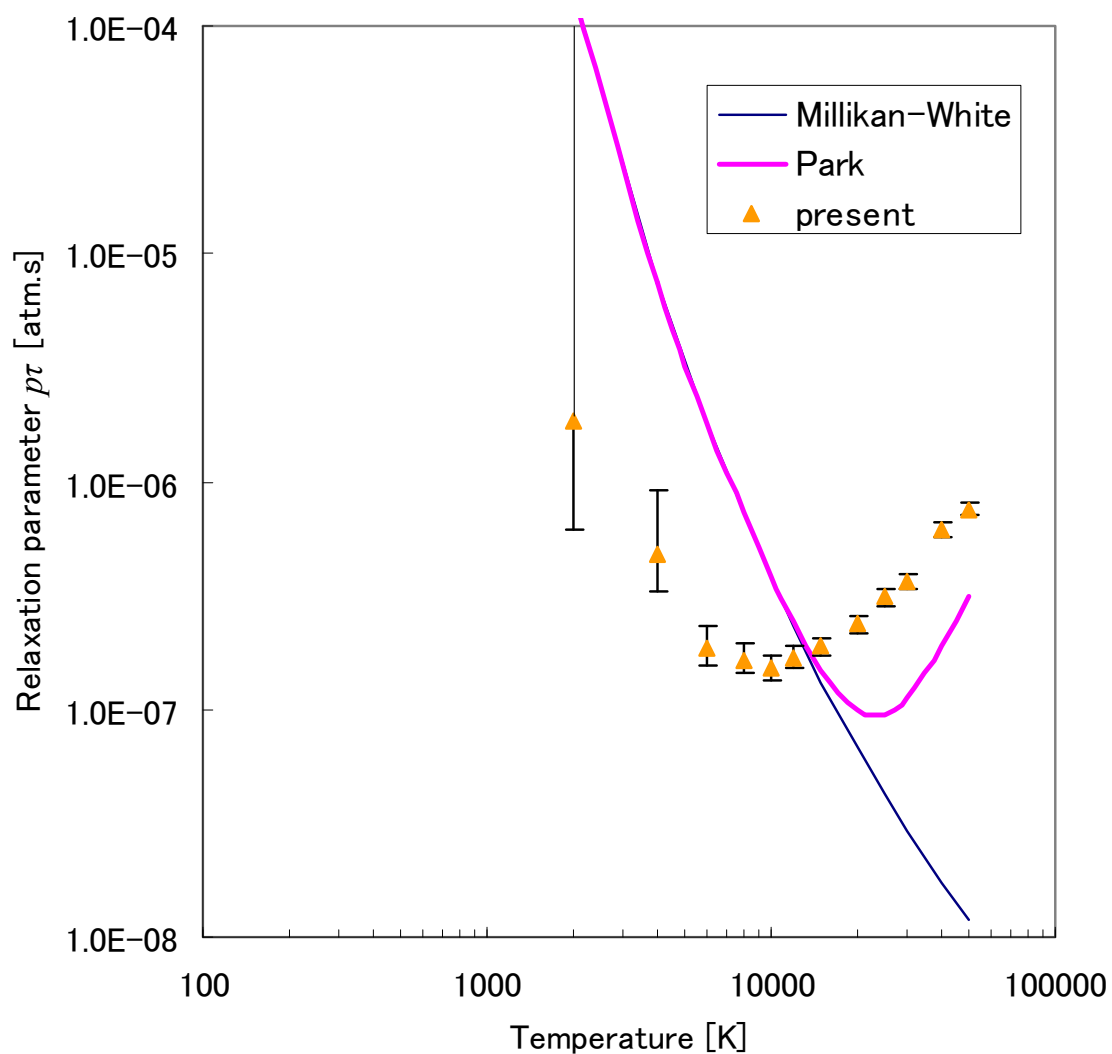


Fig. 4. 20 Comparison between the relaxation parameters obtained by present numerical method and experimental method

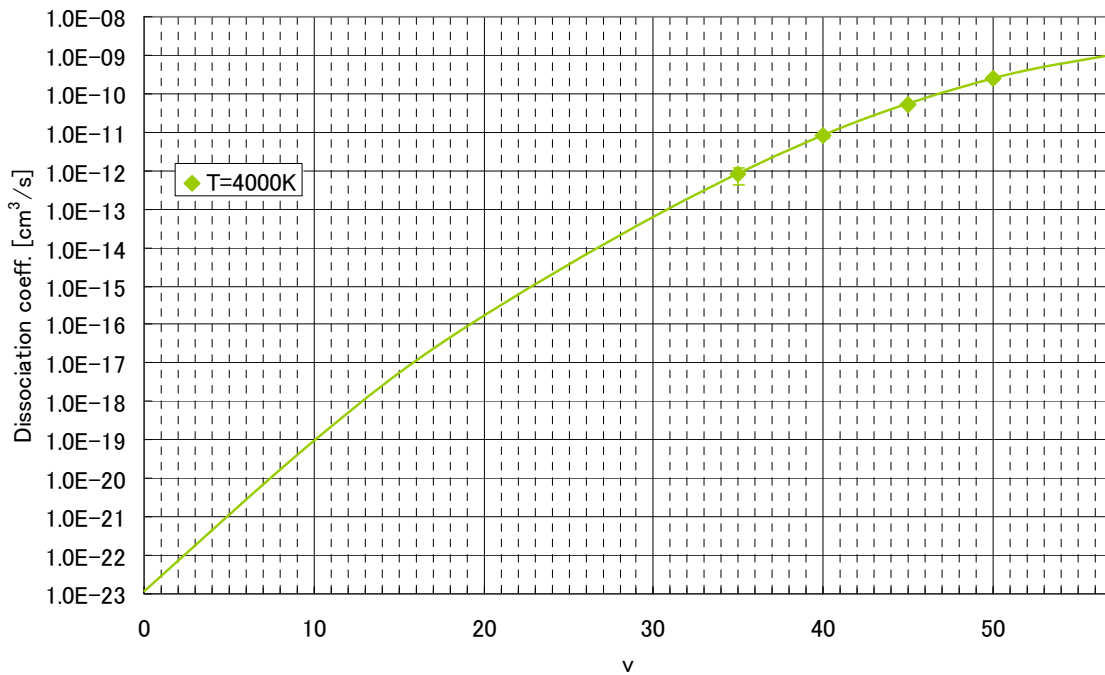


Fig. 4. 21 Dissociation rate coefficients for T=4000K

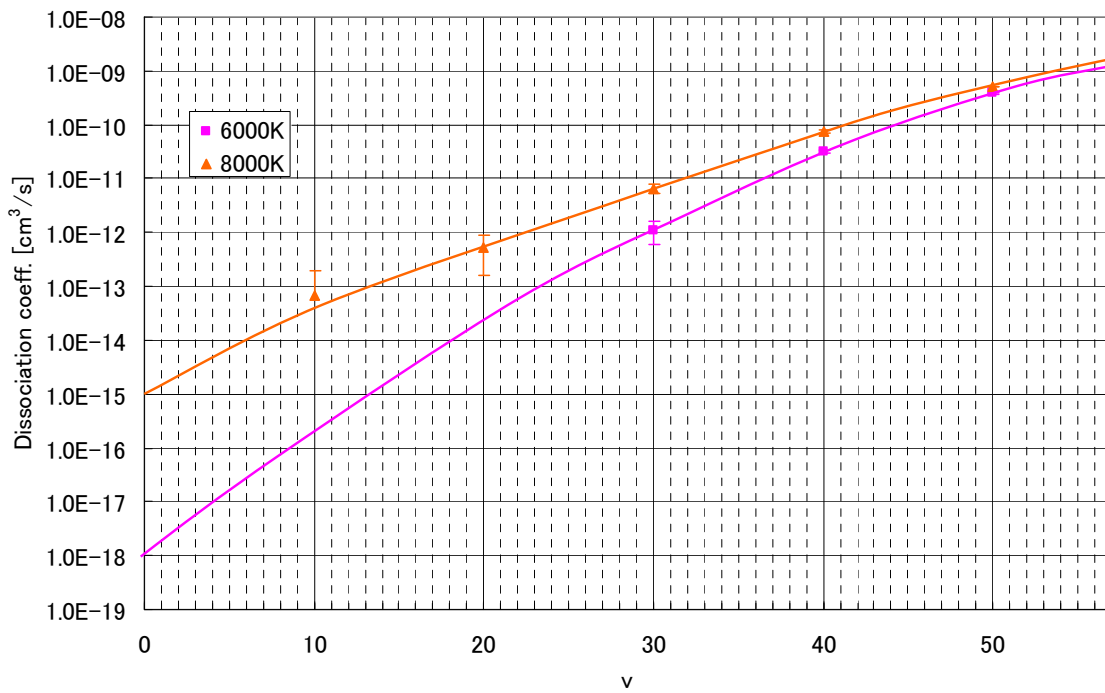


Fig. 4. 22 Dissociation rate coefficients for T=6000 and 8000K

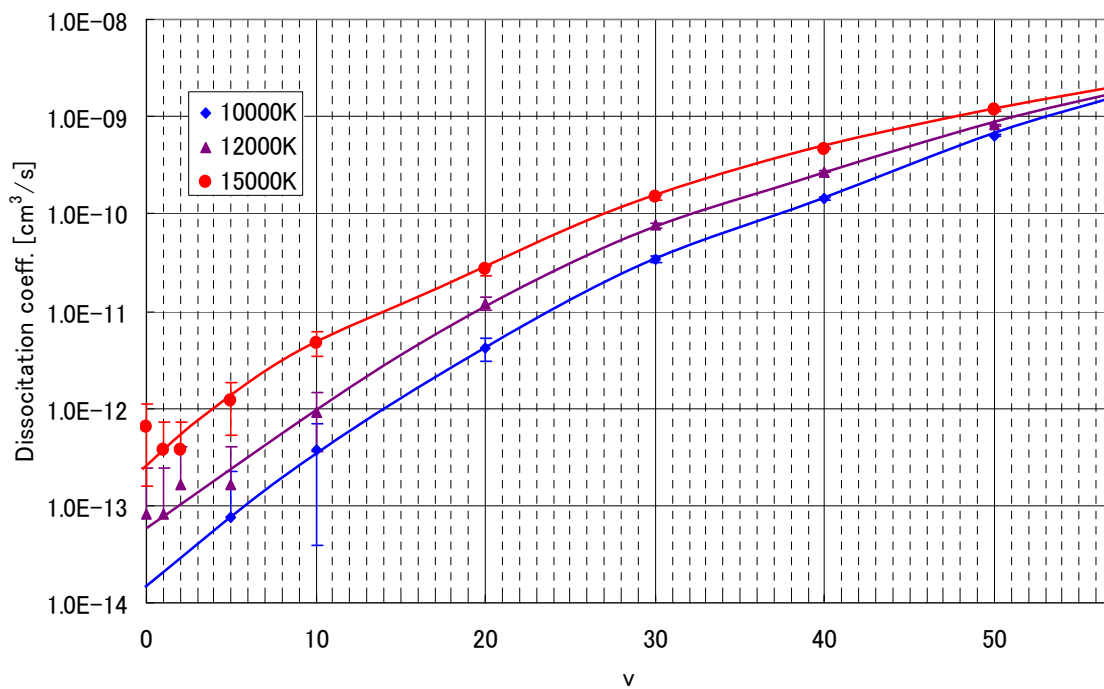


Fig. 4. 23 Dissociation rate coefficients for T=10000, 12000 and 15000K

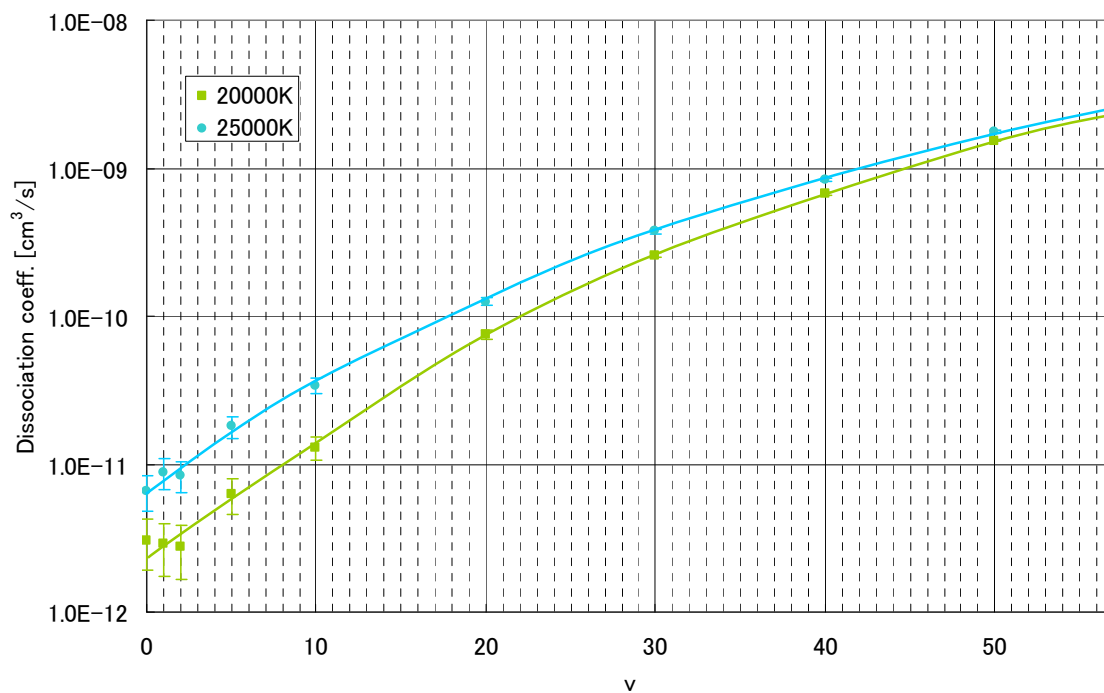


Fig. 4. 24 Dissociation rate coefficients for T=20000 and 25000K

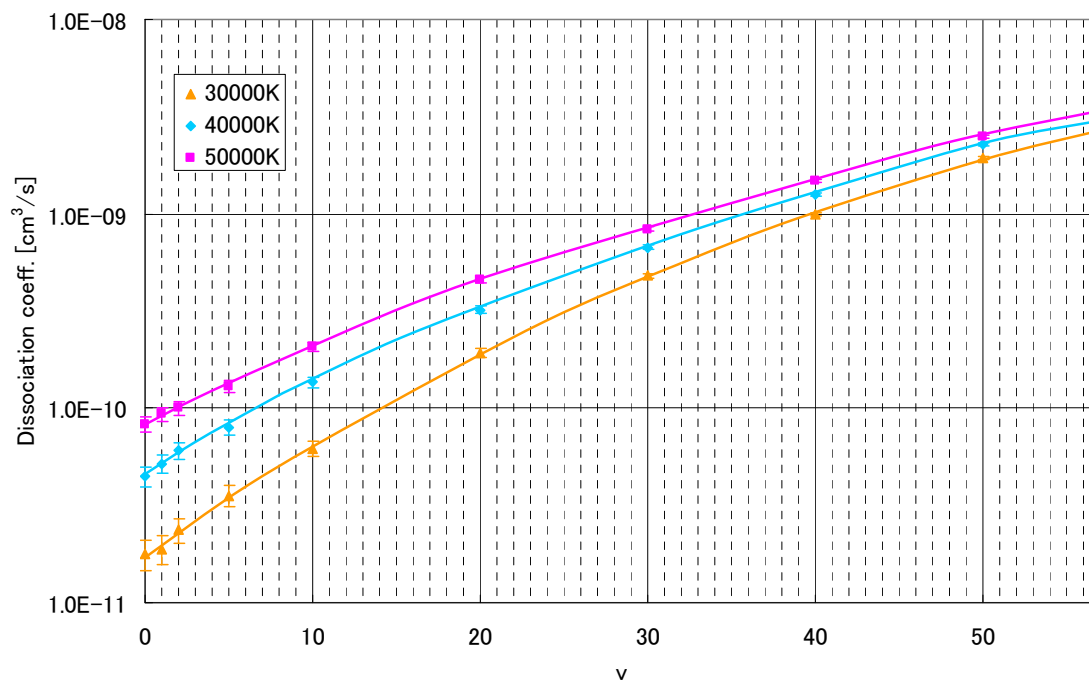


Fig. 4. 25 Dissociation rate coefficients for T=30000, 40000 and 50000K

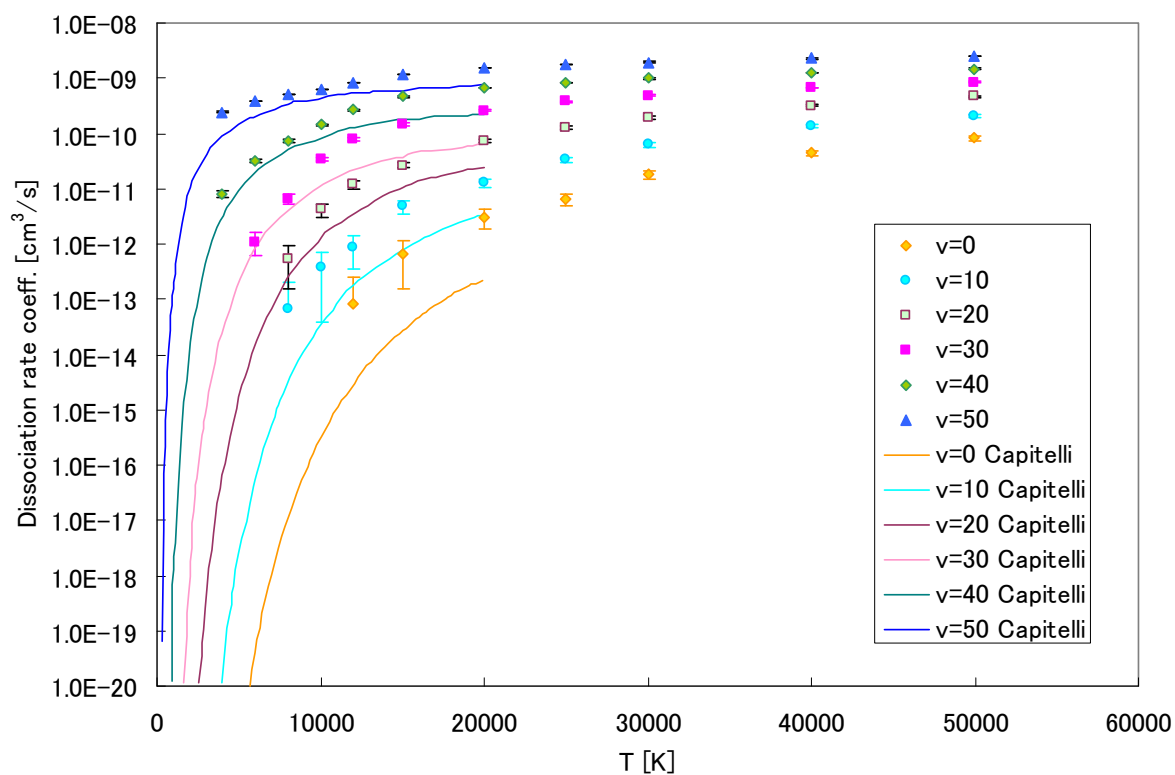


Fig. 4. 26 Dissociation rate coefficients for different v values

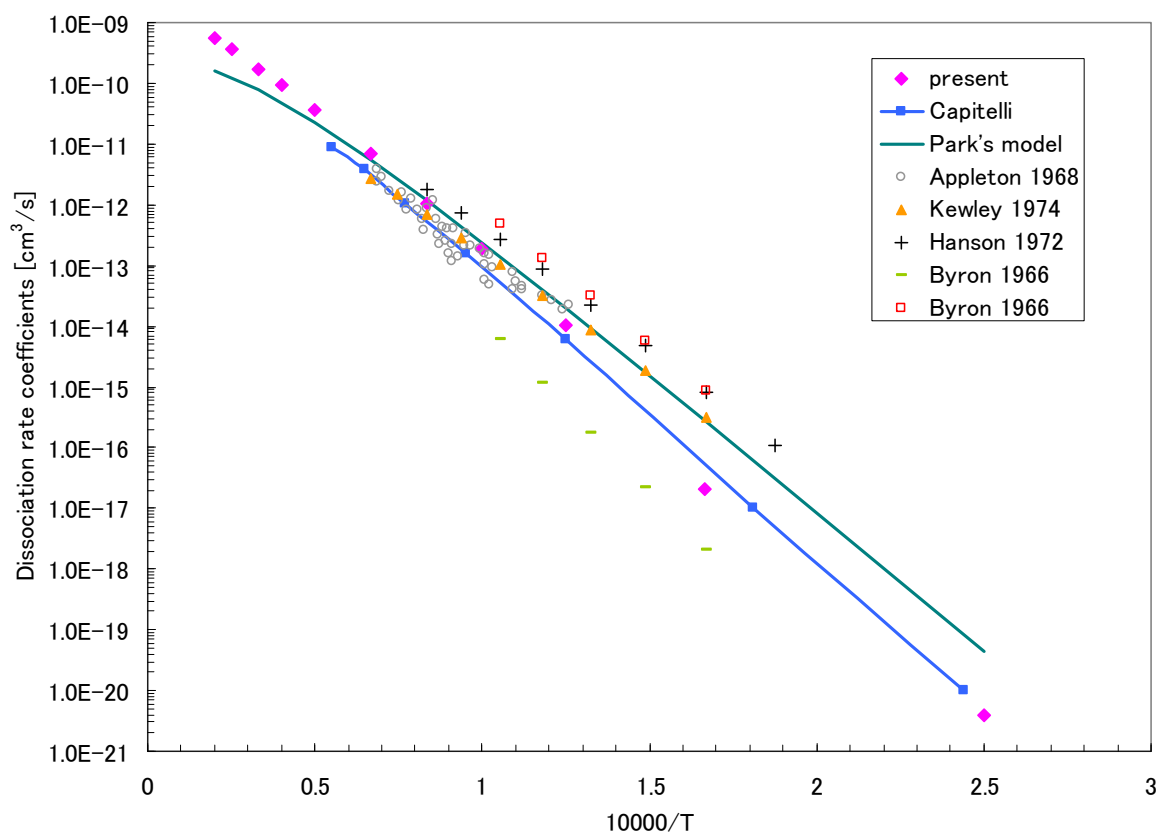


Fig. 4. 27 Comparison of dissociation rate coefficients

第5章 考察

5.1 脱励起に対する速度定数について

脱励起に対する速度定数 $k_{v \rightarrow v'}(T)$ ($v' < v$) を求めた。

初期振動量子数 v が大きくなるにしたがって、速度定数は大きくなる傾向があるが、 Δv が大きくなればなるほど、速度定数の v に対する依存性がなくなっているのが見て取れる。つまり、 Δv の大きな振動遷移はあまり起こらないことが分かる。

図 4.3~4.8 に示すように、著者の計算結果は、他者の解析結果^{[6][24]}と比較して非常に良好に一致しているのが分かる。他者の解析結果は、本研究と全く同様の方法で速度定数を求めている。つまりポテンシャルに LEPS ポテンシャルを用い、QCT 解析によって求めている。 Δv が大きくなるほど遷移確率は小さくなり、 $k_{v \rightarrow v'}(T)$ は計算回数 N によっても大きなばらつきがでる可能性が高い。それを考慮しても $\Delta v = -30, -40$ においても十分良好な結果が出ていると言える。また $\Delta v = -1$ (図 4.3) の結果が最も誤差が大きいと言える。本解析結果の誤差を見ると、Capitelli らとは最大 37.0% の誤差 ($v = 15$)、Laganà の結果とは最大 27.0% の誤差 ($v = 35$) がある。しかし v が大きくなるにしたがって、速度定数がオーダー規模で変化していることを考えると、他者の解析結果と比べるとやや低めに見積もられているが、同じオーダーとなっていて良く一致していると評価できる。

これらの結果から著者のプログラムの妥当性を確認することができた。

5.2 速度定数 $k_{v \rightarrow v'}(T)$ について

続いて、振動状態間の遷移に対する速度定数についての計算結果について考察する。

全体的に温度が高くなるほど速度定数の値は大きくなり、温度が高いほど振動励起が顕在化してくるという傾向が見て取れる。速度定数の振動量子数依存性は、特に温度が低い場合は単調ではなく、若干複雑な様相を呈している。しかし非常に高温になると、速度定数の振動量子数依存性がなくなっていく、単調な傾向になっているのが分かる。 $T = 30000$ K 以上では同様な傾向に落ち着き、値の変化も少ない。温度が高くなり振動量子数が大きい場合 ($v \geq 50$) は $v' = v+1, v+2$ の速度定数が小さくなっているが、これは励起するよりも解離するケースが多くなるためだと考えられる。

なお、温度が低く、振動量子数 v が小さい場合はエラーバーが大きいため、より多くの計算回数が必要であった。

5.3 振動緩和時間 $p\tau$ について

本計算結果 $k_{0 \rightarrow 1}(T)$ から Bethe-Teller 理論を用いて導出した振動緩和パラメータ $p\tau$ について考察する。

本研究（準古典論的衝突論による計算）で求めた結果は、Millikan-White, Park の解析モデルと比較すると、低温領域においてはエラーバーが大きすぎるためきちんと議論できないが、小さく評価される傾向が見て取れる。高温領域においては、8000K 以上では信頼性がないとされる Millikan-White のモデルよりも、Park のモデルに近い傾向を示している。全体として、緩和時間の温度依存性は強く、図 4.20 に示す温度範囲においてオーダー規模で変化することが分かる。したがって速度定数の値が Park のモデルと同じオーダーとなっているため、良い傾向を示していると評価できるであろう。Park のモデルと比較すると、本解析結果は、12000K 以下の低い温度領域においてはオーダーが 1～2 桁低く、それ以上の高温領域では、2～3 倍ほど過大に評価されている。

もし本計算結果 $k_{0 \rightarrow 1}(T)$ が十分な精度を得られているならば、低温領域において Bethe-Teller 理論を用いたとき、他者の解析結果と良好に一致しなければならない。しかし大きな差異が見られる。つまり本計算結果である $k_{0 \rightarrow 1}(T)$ の精度が十分ではなかったことが分かる。この原因は、PES の精度と量子効果が大きな理由だと考えられる。低温になればなるほど、衝突速度は遅くなり衝突過程は長くなる。そして衝突粒子同士が相互作用し合う時間が長くなるために、量子効果が強くなり、衝突過程の解析結果は PES の精度に大きく依存してくる。今回は Morse 型ポテンシャルを改善したモデルである LEPS ポテンシャルを用いているが、今後そのポテンシャルの精度を上げることで、低温領域における結果の精度は改善されると予想される。

Bethe-Teller 理論から導かれる振動緩和時間は、衝突による振動量子数 v の遷移は $\Delta v = \pm 1$ のみであるという仮定によって構築されている。しかし実際は $\Delta v \geq 2$ の遷移が起こっており、高温になるにつれて、その遷移は顕著になっていく。そのため、式(B.12)を使って算出した本解析結果は、高温になるにつれその精度は悪くなると予想される。

以上のことから分かるように、今回の比較方法は適切ではない。本来なら全振動準位における速度定数を求めて、その結果を用いてマスター方程式から緩和時間を求めなければならない。しかし、 $k_{0 \rightarrow 1}(T)$ の精度が分かったため、それを用いて計算されるマスター方程式の結果の精度も見通せることになった。即座に今回の計算モデルの有用性を論じることは出来ないが、低温領域における精度にはまだ改善の余地があると判断できる。今後はマスター方程式解析による詳細な検証、より精度の高い PES の導入を検討する必要があるだろう。

5.4 解離速度定数について

図 4.27 を見ると、本研究で求めた全解離速度定数は、実験値が得られている範囲において、実験値自体に大きなばらつきはあるが、その範囲内にプロットされている。よってこの結果は、今回の準古典的解析手法の信頼性を証明していると言える。また、 $10000/T = 0.5 \sim 1.0$ あたりの中～高温領域においては、Park のモデルと非常に近い結果を得ている。 $10000/T < 0.5$ の、より高温である領域においては、Park モデルよりも大きく見積もられている。 $10000/T > 1.0$ の低い温度領域においては Park による解析モデルより低く見積もられているのが分かる。

本研究では Capitelli らによる解析と同様の手法を用いているため、ほとんど同様の結果を得ていることが分かる。若干、著者の解析結果の方が大きな値となったのは、図 4.26 に示すように解離速度定数が全体的に高く見積もられたからであろう。この原因としては、著者と Capitelli らとの間には、 N_2 -N 衝突後の N_2 の状態判別方法に違いがあるのではないかと考えられる。本解析においては N_2 -N 衝突後の N_2 の振動準位が準安定状態であるならば、それは存在しないものとしている。つまり解離とみなしている。(準安定状態とは、その分子が存在するかしないかは分からない、不安定な振動準位 v にある状態のことである。) もし Capitelli らが準安定状態でも分子が存在するとしているならば、それが原因となり全解離速度定数の結果の差が生じたのだと考えられる。

つづいて $T > 15000 \text{ K}$ の領域について、本解析結果が Park モデルと傾向が違っている理由を考える。Park モデルは $5000 \sim 15000 \text{ K}$ の範囲で得られた実験結果に合うようにカーブフィットされた近似的な解析式である。そのため、それ以上の温度領域においては本来適用範囲外であるので精度の保証はない。それに対して本解析手法は、微視的な分子衝突過程を力学を用いて計算した結果から求めている。これらのことを考慮すると、 $T > 15000 \text{ K}$ の高温領域においては、本解析手法によって算出された解離速度定数の方が定性的に合っていると考えられる。また、もうひとつ考えられる理由を挙げる。本解析では、式(3.33)からモンテカルロ法を用いて速度定数を算出している。そのため式(3.33)は、

$$k_{v \rightarrow v'}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \left(\pi b_{\max}^2 \right) \frac{N_{v \rightarrow v'}}{N} \quad (5.1)$$

と簡単な形にすることができる。ここで N は総計算回数、 $N_{v \rightarrow v'}$ は v から v' に遷移した回数 (今回は解離した回数) である。高温になるにしたがって解離するケースは増えるが、衝突速度が非常に大きくなる。そのため物理的には次第に弾性衝突に近づき、衝突断面積は一定の値に収束していくのが分かる。そのため $N_{v \rightarrow v'}/N$ もある一定の値に収束していくであろう。そうすると速度定数の値を決定する変数として残っているのは、温度 T だけである。横軸に

$10000/T$, 縦軸に \sqrt{T} を取ると, 温度 T が高くなるにしたがって ($10000/T$ が小さくなるにしたがって), その曲線は上向きに曲がっていく。それに対して Park のモデルでは温度が高くなるにしたがって曲線は下向きになってきている。

なお, 今回の全解離速度定数の値に関して注意点がある。それは多くの解離速度定数 $k_{diss}(v)$ は推定値であることだ。 $T < 10000K$ の低温で, かつ, 振動量子数が小さい場合は速度定数が0, つまり解離がないケースが多かった。たとえば $T = 4000K$, $v \leq 30$ で計算した場合は全く解離が起こらなかった。しかし, 高温における結果と同様な傾向と考えられる (図 4.23~4.25 のように解離速度定数は平滑線を引けるように分布していると考えられる) ため, $T < 10000K$ の低温領域においてもその考えで推定値を求めた。低温領域かつ振動量子数が小さい場合における解離速度定数の推定値は著者の裁量 (図 4.21~4.25 の平滑線の引き方) が大きな影響を与えていると考えられる。そのため, 低い温度領域においては大きな誤差が含まれている可能性が高い。ただし Capitelli らによる解析手法と同様であるため, それに近い結果を与えると考えられる。より正確に本解析手法の有効性を議論するには, 低温領域において計算回数 N を増やすことと, 全振動量子数からの解離速度定数を求める必要がある。

5.5 準古典的解析手法の有用性検証

本研究で用いた準古典的解析法で得られた結果を見ると, 振動緩和パラメータについては精度が不十分であった。すなわち, $k_{0 \rightarrow 1}(T)$ の精度が不十分であった。一方, 全解離速度定数は良い結果を与えた。つまり, 解離現象に対しては良好な結果を与え, 遷移に対しては特に低温領域の精度が不十分であったと言える。これらの結果から, 本解析手法は, 振動緩和についてはまだ検討の余地はあるが, 精度が不十分である可能性が高く, 解離現象に対しては, 精度良く解析できると判断できる。

振動緩和と遷移現象の結果の精度に違いが生じたのは, 遷移と解離のメカニズムの違いにあると考えられる。解離は, 衝突過程がどのようになろうと, 解離エネルギー以上のエネルギーが分子に与えられれば良い。そのため分子のエネルギー準位の精度が重要となる。また, 解離現象は, 衝突エネルギー自体が大きくないと発生しない。つまり解離する場合, 衝突速度が速いため, ポテンシャルの精度にはあまり依存しないと考えられる。一方, 遷移は, 同じ衝突エネルギーであっても, 衝突過程 (衝突時の分子の軸の向きや振動位相など) によって, 振動・回転エネルギーへのエネルギーの遷移の仕方は変わる。そのため, この衝突過程を精度良く解くためには, ポテンシャルの精度が重要となる。このことを考慮すると, 遷移現象を精度良く解くには今回用いた LEPS ポテンシャルでは不十分だと考えられる。

以上より、本研究の LEPS ポテンシャルを用いた準古典的解析法は、解離現象に対しては有効だが、振動緩和（遷移現象）に対してはまだ改善の余地があると言える。遷移現象に対する精度は、5.3 で述べたように PES の精度を上げることで改善できると考えられる。また、一般的な傾向として、低温になればなるほど、衝突過程を精度良く解くには、ポテンシャルの精度が重要となる。反対に、高温になれば弾性衝突に近くなり、量子効果も小さく、PES の精度は大きく影響をしなくなる。そのため、本解析手法は高温になるほど精度が高くなることも予測できる。

第6章 結言

6.1 結論

本研究では、高温領域における窒素分子の振動緩和・解離現象の知見を得ることを目的とし、 N_2-N 衝突の準古典的解析を行った。その結果、得られた知見は以下の通りである。

1. これまでデータの無かった $T = 15000 \text{ K}$ 以上の高温領域における全解離速度定数について、本解析手法によって得られた結果は、既存の解析モデルとは違う傾向であることを示した。既存モデルは適切ではなく、本解析手法の方が定性的に合っていることが分かった。
2. 本解析手法は、解離現象に対して有効であることが分かった。振動緩和（遷移現象）に対しては、他者の解析モデルとは正確な比較ではないため検討の余地があるが、精度が不十分である可能性がある。しかしその遷移現象に対する精度は、本解析手法で用いた PES の精度を上げることによって改善されると考えられる。
3. N_2-N 衝突による窒素分子の状態遷移・解離に対する速度定数を得る計算コードが完成した。 $T = 50000 \text{ K}$ までの高温領域にまで及ぶ速度定数 ($v = 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50$) を求め、カーブフィットにより全振動準位に対する速度定数を求めることができた。今後そのデータを用いて、マスター方程式解析やマクロモデルの開発が可能となった。

6.2 今後の課題

今後の課題として、より詳細に振動緩和時間について検証することが挙げられる。具体的には、全振動量子数における速度定数を算出し、そのデータを用いたマスター方程式解析を行い、緩和時間を求める必要がある。なぜなら、今回の振動緩和パラメータの比較方法が適切ではないからだ。本解析結果である $k_{0 \rightarrow 1}(T)$ のみを用いて Bethe-Teller 理論による式(B.12)で算出しても、厳密に本解析手法の有用性を検証できない。

また、より正確な結果を得るために、PES には量子解析で求めたより精度の高いものを用いることも将来的な課題の一つとして挙げられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり，御指導していただきました東京大学大学院新領域創成科学研究科，藤田和央准教授に厚く御礼申し上げます。

また苦楽を共にした，藤田研究室のメンバーである山田剛治氏，加納希生君，そして，東北大学澤田・古館研究室の大澤弘始氏にはお世話になりました。

また，航空宇宙研究開発機構総合技術研究本部の松川豊博士には，色々と手助けしてもらい感謝致します。

最後に，これまでの学生生活を支えてくださいました，両親，その他すべての方々に感謝を申し上げます。

本当にありがとうございました。

2008年2月 航空宇宙技術研究センター空力5号館305号室にて

菊池庄太

参考文献

- [1] M. Karplus et al., Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for (H, H_2) , *J. Chem. Phys.*, 43(1965), pp.3259-3287.
- [2] A. Laganà et al, Deactivation of Vibrationally Excited Nitrogen Molecules by Collision with Nitrogen Atoms, *J. Phys. Chem.*, 91(1987), pp.312-314.
- [3] John H. Mathews and Kurtis K. Flink, Numerical Methods Using Matlab, 4th Edition Sec. 9.5, Prentice-Hall Inc. (2004), pp.497-499.
- [4] G.G. Balint-Kurti, "Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions". *Adv. Chem. Phys.* 30, 137-184 (1975).
- [5] Chul Park: Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, I: Earth Entries, *J. Thermophysics and Heat Transfer*, vol.7 (1993), pp.385-397.
- [6] F. Esposito, M. Capitelli, C. Gorse, "Quasi-classical dynamics and vibrational kinetics of $N+N_2(v)$ system", *Chemical Physics* 257(2000), pp.193-202.
- [7] F. Esposito, M. Capitelli, "Quasiclassical molecular dynamic calculations of vibrationally and rotationally state selected dissociation cross-sections: $N+N_2(v,j) \rightarrow 3N$ ", *Chemical Physics Letters* 302(1999), pp.49-54.
- [8] 松川豊, 衝突動力学による酸素分子の振動緩和に関する研究, 東京大学博士論文(2004).
- [9] 保原充, 大宮司久明 編, 数値流体力学, 東京大学出版会.
- [10] J. S. Chang et al., 電離気体の原子・分子過程, 東京電機大学出版局 (1982) .
- [11] F. Esposito, M. Capitelli, "QCT calculations for the process $N_2(v)+N \rightarrow N_2(v')+N$ in the whole vibrational range", *Chemical Physics Letters* 418 (2006), pp.581-585.
- [12] C. Park, "Two-Temperature Interpretation of Dissociation Rate Data for N_2 and O_2 ", *AIAA-88-0458*(1988).
- [13] Dunyou Wang et al., "Quantal study of the exchange reaction for $N+N_2$ using an ab initio potential energy surface", *J. Chem. Phys.*, vol.118, no. 5, (2003), pp.2186-2189.
- [14] N. Faginas Lago, A. Lagana et al., "On the semiclassical initial value calculation of thermal rate coefficients for the $N+N_2$ reaction", *J. Chem. Phys.* 125, 114311(2006)
- [15] J. P. Appleton et al., "Shock-Tube Study of Nitrogen Dissociation using Vacuum-Ultraviolet Light Absorption", *J. Chem. Phys.* Vol. 48 no. 2 (1968), pp.599-608.
- [16] 山内二郎 他編, 「電子計算機のための数値計算法Ⅲ」, 培風館(1972)
- [17] Joseph O. Hirschfelder, Charles F. Curtiss, R. Byron Bird, "Molecular theory of gases and liquids", New York : Wiley, (1954)

- [18] 久保田, 鈴木, 綿貫, 「宇宙飛行体の熱気体力学」, 東京大学出版会(2002)
- [19] 金子洋三郎, 「原子衝突入門」, 倍風館(1999)
- [20] James R. Stallcop and Harry Partridge, *Physical Review A* 62, 062709(2000).
- [21] Millikan, R. C. and White, D. R., “Systematics of Vibrational Relaxation”, *J. Chem. Phys.* Vol.39 no.12(1963), pp.3209-3213.
- [22] V. L. Landau and E. Teller, “Zur Theorie der Schalldispersion”, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, Vol.10 (1936), pp.34-43.
also
D. Ter Haar(Editor), “On The Theory of Sound Dispersion”, *Collected Papers of L. D. Landau*, Science Publishers(1967), pp.147-153.
- [23] Kazuhisa Fujita, “Assessment of Molecular Internal Relaxation and Dissociation by DSMC-QCT Analysis”, *AIAA Paper* 2007-4345(2007).
- [24] A. Lagana, G. Ochoa de Aspuru, E. Garcia, “Quasiclassical and quantum rate coefficients for the N+N₂ reaction”, University of Perugia (1996).
- [25] Byron, S., “Shock-Tube Measurement of the Rate of Dissociation of Nitrogen”, *J. Chem. Phys.* vol.44 no.4 (1966), pp.1378-1388.
- [26] Hanson, R. K., and Baganoff, D., “Shock-Tube Study of Nitrogen Dissociation Rates Using Pressure Measurements”, *AIAA Journal*, vol.10 no.2 (1972), pp.211-215.
- [27] Kazuhisa Fujita and Takashi Abe, “Coupled rotation-vibration-dissociation kinetics of nitrogen using QCT models”, *AIAA Paper* 2003-3779(2003).

Appendix A Monte Carlo法における変数変換について

第3章式(3.32)における変数変換は以下のような方針に従うものである。Monte-Carlo 積分を行うにあたり、 $[0:a]$ を積分区間とする積分を $[0:1]$ を積分区間にするような積分に変換する。すなわち

$$\int_0^a f(x)dx = \int_0^1 F(s)ds \quad (\text{A.1})$$

さらに $F(s)$ は定数となるような変数変換とする。このような変数変換は

$$f(x)dx = Fds \quad (\text{A.2})$$

を不定積分することで

$$s(x) = \frac{1}{F} \int f(x)dx + A \quad (\text{A.3})$$

となり、定数 F と A は $x=0$ で $s=0$ 、 $x=a$ で $s=1$ を満たすように決められる。

まず第2章における1つ目の変数 θ について適用する。元の積分は

$$\int_0^\pi \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (\text{A.4})$$

であり、 $f(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta$ である。式(A.3)のように不定積分を行い

$$s(\theta) = -\frac{1}{2F} \cos \theta + A \quad (\text{A.5})$$

そして $\theta=0$ で $s=0$ 、 $\theta=\pi$ で $s=1$ より $A = \frac{1}{2}$ 、 $F=1$ と定まる。したがって θ についての
変数変換

$$s_1 = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) \quad (\text{A.6})$$

を得る。

ϕ に関しては

$$\int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} d\phi \quad (\text{A.7})$$

であり $f(\phi) = \frac{1}{2\pi}$ である。式(A.3)より

$$s(\phi) = \frac{1}{F} \frac{\phi}{2\pi} + A \quad (\text{A.8})$$

$\phi = 0$ で $s = 0$, $\phi = 2\pi$ で $s = 1$ より $A = 0$, $F = 1$ となり ϕ についての変数変換

$$s_2 = \frac{\phi}{2\pi} \quad (\text{A.9})$$

を得る。 η と ξ については ϕ と全く同じである。

b についての元の積分は

$$\int_0^{b_{\max}} 2\pi b db \quad (\text{A.10})$$

であり, $f(b) = 2\pi b$ である。式(A.3)より

$$s(b) = \frac{1}{F} \pi b^2 + A \quad (\text{A.11})$$

$b = 0$ で $s = 0$, $b = b_{\max}$ で $s = 1$ より $F = \pi b_{\max}^2$, $A = 0$ となり

$$s_5 = \frac{\pi b^2}{\pi b_{\max}^2} = \frac{b^2}{b_{\max}^2} \quad (\text{A.12})$$

を得る。

E_r についての元の積分は

$$\int_0^{\infty} f_r(E_r) dE_r \quad (\text{A.13})$$

であり, ここで

$$f_r(E_r) = \beta^2 E_r \exp(-\beta E_r) \quad (\text{A.14})$$

である。この不定積分は

$$\begin{aligned} \int x \exp(-\beta x) dx &= \int x \frac{d}{dx} \left[-\frac{1}{\beta} \exp(-\beta x) \right] dx \\ &= -\frac{1}{\beta^2} (1 + \beta x) \exp(-\beta x) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

の関係より

$$\int f_r(E_r) dE_r = -(1 + \beta E_r) \exp(-\beta E_r) \quad (\text{A.16})$$

このように求められる不定積分を式(A.3)に用いて $E_r = 0$ で $s = 0$, $E_r = \infty$ で $s = 1$ の条件を適用すると変数変換

$$s_6 = 1 - (1 + \beta E_r) \exp(-\beta E_r) \quad (\text{A.17})$$

を得る。

Appendix B Bethe-Teller理論における振動緩和時間と速度定数との関係について

Bethe-Teller 理論における振動緩和時間と速度定数との関係は以下のように求められる。分子を調和振動子とみなすとその振動エネルギー順位は

$$E_{vib}^{HO}(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) k_B \theta_{vib}, v = 0, 1, \dots, \infty \quad (\text{B.1})$$

である。ここで θ_{vib} は分子の振動特性温度である。このとき分子気体の振動エネルギー e_{vib} は、分子気体の振動分布を振動状態 v に対する占有率を $\rho(v)$ で表すと

$$e_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \rho(v) E_{vib}^{HO}(v) \quad (\text{B.2})$$

のように求められる。振動エネルギーの変化速度はこの式を時間微分することにより

$$\frac{e_{vib}}{dt} = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{d\rho(v)}{dt} E_{vib}^{HO}(v) \quad (\text{B.3})$$

となり、振動分布 $\rho(v)$ の変化速度により定まる。この振動分布の変化速度は次のマスター方程式により与えられる。

$$\frac{d\rho(v)}{dt} = \sum_{v'=0(v' \neq v)}^{\infty} k_{v' \rightarrow v} \rho(v') n_M - \sum_{v'=0(v' \neq v)}^{\infty} k_{v \rightarrow v'} \rho(v) n_M \quad (\text{B.4})$$

n_M は分子の衝突相手の数密度である。このマスター方程式に表れる速度定数として Bethe-Teller 理論においては次の Landau-Teller^[22] のモデルを用いる。

$$k_{v \rightarrow v-1} = v k_{1 \rightarrow 0} \quad (\text{B.5})$$

$$k_{v-1 \rightarrow v} = k_{v \rightarrow v-1} \exp(-\theta_{vib}/T) \quad (\text{B.6})$$

$$k_{v \rightarrow v \pm \Delta v} = 0, \Delta v \geq 2 \quad (\text{B.7})$$

この Landau-Teller の速度定数モデルのもとでは式(B.3)の右辺を実際に計算することができ、振動エネルギーの変化速度は次の Bethe-Teller 方程式に帰着する。

$$\frac{e_{vib}}{dt} = \frac{e_{vib}^*(T) - e_{vib}}{\tau} \quad (\text{B.8})$$

$$\tau^{-1} = k_{0 \rightarrow 1} [\exp(\theta_{vib}/T) - 1] n_M \quad (\text{B.9})$$

$$e_{vib}^*(T) = k_B \theta_{vib} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\theta_{vib}/T) - 1} \right] \quad (\text{B.10})$$

$e_{vib}^*(T)$ は温度 T の熱的平衡にあるときの振動エネルギーである。式(B.9)が Bethe-Teller 理論における振動緩和時間と速度定数との関係式である。さらに、今考えているのは数密度が n_M である気体に大希釈されている気体分子であるから、この混合気体の数密度は n_M としてよい。したがって混合気体の圧力 p は気体の状態方程式により

$$p = n_M k_B T \quad (\text{B.11})$$

と求められる。この気体の状態方程式を用いることにより式(B.9)の振動緩和時間は

$$(p\tau)^{-1} = \frac{k_{0 \rightarrow 1} [\exp(\theta_{vib}/T) - 1]}{k_B T} \quad (\text{B.12})$$

のように気体の圧力との積の形で記述でき、この形では振動緩和時間は温度の関数として記述できる。実験的研究において求めた振動緩和時間は通常この形で温度の関数として整理されている。

Appendix C 基本プログラム作成

N₂-N の QCT 解析を行うプログラムを構築する前段階として、まず基本となる弾性衝突プログラムを作成した。この基本プログラム構築は数値計算法 (RKF45 など) の妥当性を検証するために行った。

題材としては、まず 1 つ目に水素イオン同士の衝突問題、続いて N₂-N₂ 同士の衝突問題を解いた。衝突断面積を求め、窒素の粘度を導出して、他者の実験結果、解析結果と比較した。

C.1 弾性衝突問題における実験室系と重心系

二体の衝突は、外力が働かないかぎり等速直線運動を続ける重心と、重心に対する相対運動にわけて考えることができる。重心の運動は衝突のメカニズムに関係がないから、重心系での相対運動がわかれば、原理的には衝突問題は解けたことになる。したがって、衝突の理論は重心系で考えるのが有利である。

重心系の基本的事項

粒子 A、および粒子 B の質量を m_A, m_B とし、実験室系での位置ベクトルを $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ および速度ベクトルを $\mathbf{v}_A, \mathbf{v}_B$ とすると、重心の位置および速度ベクトルは

$$\mathbf{r}_G = \mathbf{r}_A + \frac{m_B}{m_A + m_B} (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) = \frac{m_A \mathbf{r}_A + m_B \mathbf{r}_B}{m_A + m_B} \quad (\text{C.1})$$

$$\mathbf{v}_G = \frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B} \quad (\text{C.2})$$

である。また重心系での粒子 A、B の速度ベクトルは

$$\mathbf{V}_A = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_G = \frac{m_B (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B)}{m_A + m_B} = \frac{\mu}{m_A} \mathbf{v}_r \quad (\text{C.3})$$

$$\mathbf{V}_B = \mathbf{v}_B - \mathbf{v}_G = \frac{m_A (\mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A)}{m_A + m_B} = -\frac{\mu}{m_B} \mathbf{v}_r \quad (\text{C.4})$$

で与えられる。ただしここで μ は換算質量 (reduced mass), \mathbf{v}_r は相対速度 (relative velocity) であり、

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{C.5})$$

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B = \mathbf{V}_A - \mathbf{V}_B \quad (\text{C.6})$$

である。

全運動エネルギーは

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 \\ &= \frac{1}{2} (m_A + m_B) v_G^2 + \frac{1}{2} \mu v_r^2 \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

と書け、第一項は重心の運動エネルギーと解釈され、第二項は、重心系での相対運動のエネルギーと解釈できる。一般に重心系での運動エネルギーは換算質量 μ と相対速度 v_r を使うと

$$E_{CM} = \frac{1}{2} \mu v_r^2 \quad (\text{C.8})$$

で与えられる。

図 C.1 のように、静止している剛体球 B に剛体球 A が衝突径数 b 、速度 $\mathbf{v}_A = \mathbf{v}_r$ で衝突し弾性衝突したとする。散乱は接触した表面で鏡面反射的に起こるから、球 B が静止し続けられば散乱角 θ_A を求めるのは簡単である。しかし球 B が反跳すると散乱角は簡単にはわからない。これを重心系で見たのが図 C.2 である。重心のまわりの球 A の角運動量は

$$\mathbf{L}_A = \mathbf{b}_A \times \mathbf{P}_A \quad (\text{C.9})$$

である。ここで $\mathbf{P}_A = m_A \mathbf{V}_A$ は重心系での球 A の運動量で、 $\mathbf{b}_A = m_B \mathbf{b} / (m_A + m_B)$ は重心から \mathbf{V}_A に下ろした垂線ベクトルである。ただし \mathbf{b} は衝突径数を図の向きにとったベクトルとする。球 B の角運動量も同様に書けるから、重心のまわりの全角運動量は

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \mathbf{b} \times (\mathbf{V}_A - \mathbf{V}_B) \\ &= \mathbf{b} \times \mu \mathbf{v}_r \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

と書ける。式(C.8)と式(C.10)を見ると、運動の保存量である全エネルギーと全角運動量が、あたかも質量 μ 、速度 \mathbf{v}_r をもつ質点が衝突径数 b で入射し、原点に固定された半径 $r_A + r_B$ の剛体球によって散乱される問題と同じに考えられることがわかる。これを表したのが図 C.3 である。球の表面で鏡面反射（入射角＝反射角）するとすれば、散乱角 Θ は b の関数として容易に求まる。

剛体球モデルでは、球 A、球 B ともに球自身は回転していないと考えている。球の表面の摩擦がなければ（鏡面反射の条件）、衝突しても回転は起こらない。逆にいうと、球自身が回転していても、摩擦がなければ、衝突運動とは分離して考えることができる。

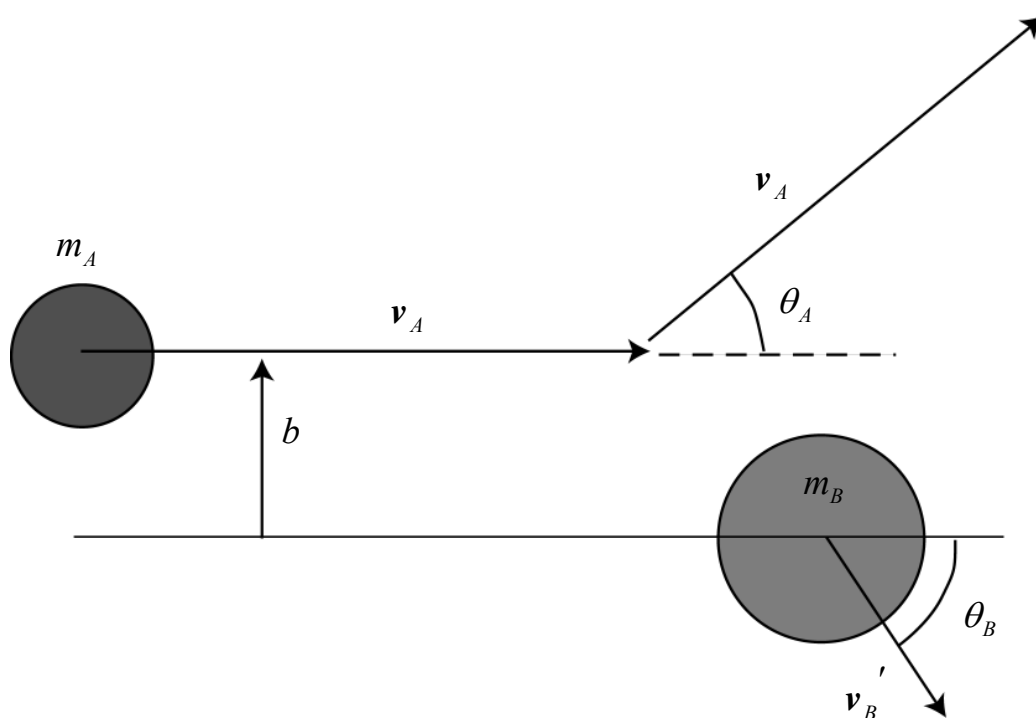


Fig. C. 1 実験室系での衝突

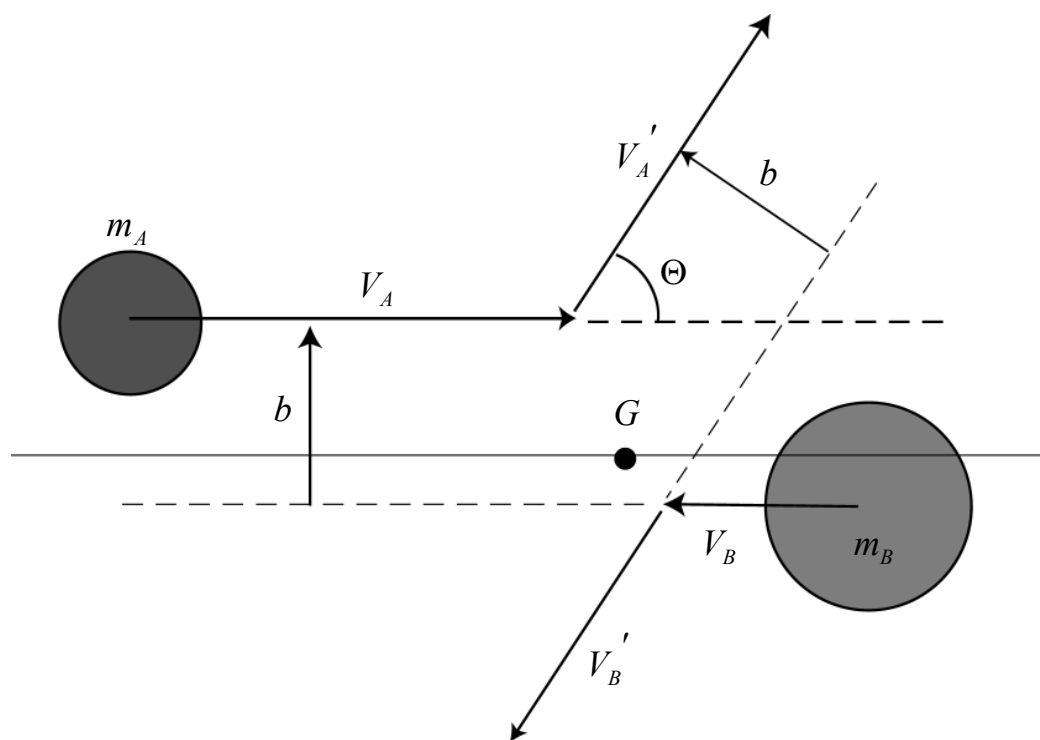


Fig. C. 2 重心系での衝突

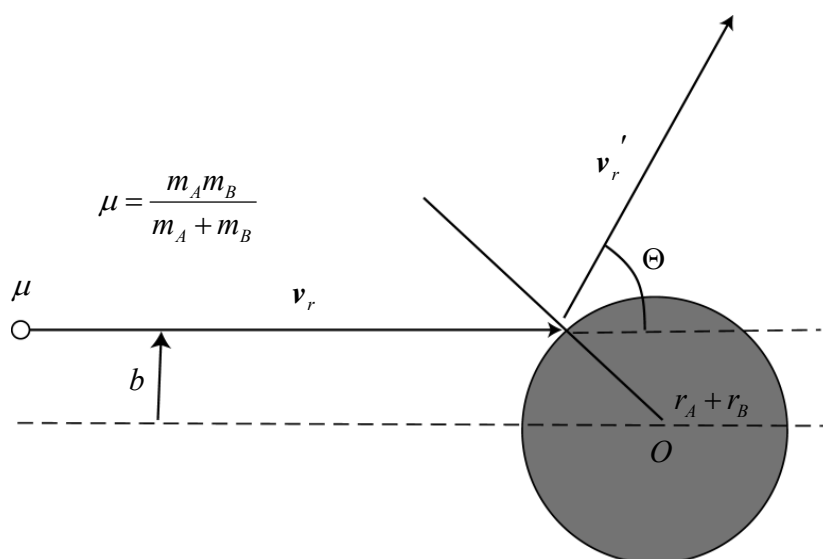


Fig. C. 3 仮想質点の衝突

C.2 水素イオン H^+ 同士の衝突

クーロンポテンシャルのみ働くときの H^+ 同士の二体衝突問題を解く。実際の計算は、図 C.3 のように仮想質点の衝突と見て計算を行う。時間進行法は 4 段階 Runge-Kutta 法を用いる。また、2 体衝突問題は換算質量 μ の仮想質点が、二体間にはたらく相互作用すなわち分子間力によって散乱される問題に還元できるため、それに基づきモデル化を行った。

C.2.1 基礎方程式と解析手法

粒子の位置と速度の微分方程式の時間変化を差分的に解く。まず x 方向だけの運動を考える。位置ベクトルと速度ベクトルをそれぞれ \mathbf{r} , \mathbf{v} と置くと、 $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}$ より x 方向の位置の微分方程式は

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = u \quad (\text{C.11})$$

と置ける。また運動方程式 $\mathbf{F} = \mu \ddot{\mathbf{r}}$ (μ は 2 体の衝突粒子の換算質量) より、粒子の x 方向に働く力を f_x とおくと、 $\mu \ddot{x} = f_x$ であるので、変形して、 $\mu \dot{u} = f_x$ となる。そして最終的に、

$$\dot{u} = \frac{du}{dt} = \frac{f_x}{\mu} \quad (\text{C.12})$$

と置ける。 y, z 方向についても同様である。

4段階 Runge-Kutta 法は次のようなステップで構成される。位置と速度 \mathbf{r}, \mathbf{v} をまとめて Q と置くと、式(C.11), (C.12)のような、ある時刻 n のときの値 Q_n の微分方程式を

$$\dot{Q}_n = F(Q_n) \quad (\text{C.13})$$

と置く。すると次のタイムステップ $n+1$ のときの値 Q_{n+1} は、

$$Q_{n+1} = Q_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (\text{C.14})$$

となる。ここで、 k_1, \dots, k_4 は

$$\begin{aligned} k_1 &= \Delta t F(Q_n) \\ k_2 &= \Delta t F\left(Q_n + \frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 &= \Delta t F\left(Q_n + \frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 &= \Delta t F(Q_n + k_3) \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

であり、ここで $Q_n = Q(t)$, $Q_{n+1} = Q(t + \Delta t)$ である。

また、水素イオン H^+ 間に働くクーロンポテンシャルは、

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} = k \frac{q_1 q_2}{r} = k \frac{q_1 q_2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{C.16})$$

である。ここで、 q_1, q_2 はイオンの電荷、 k は比例定数である。またポテンシャルと力の関係式から

$$\mathbf{F} = -\nabla U = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y}, \frac{\partial U}{\partial z}\right) \quad (\text{C.17})$$

である。ここで $kq_1 q_2 = C$ とおくと

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x} &= \frac{\partial \left\{ -C(x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} \right\}}{\partial x} = C \frac{x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \\ &= C \frac{x}{r^3} = -f_x \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

y, z 方向も同様に、

$$\frac{\partial U}{\partial y} = C \frac{y}{r^3} = -f_y \quad (\text{C.19})$$

$$\frac{\partial U}{\partial z} = C \frac{z}{r^3} = -f_z \quad (\text{C.20})$$

となる。

C.2.2 水素の緒元・その他

水素イオンのデータは表 C.1 のようになる。

Tab. C. 1 水素イオンに関するデータ

水素イオン H^+ の電荷 e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
水素イオン H^+ の質量 m	$\frac{1.0078 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} = 1.673252532 \times 10^{-27} \text{ kg}$
換算質量 μ	$8.36626266 \times 10^{-28} \text{ kg}$
比例定数 k	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.0 \times 10^9 \text{ [N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2]$
$kq_1q_2 = C$	$2.3097 \times 10^{-28} \text{ [N} \cdot \text{m}^2]$

C.2.3 散乱角の理論的解の求め方

弾性衝突による散乱角は理論的に求められる。今回の計算ではその理論的解をガウス・ルジャンドル積分という数値積分法によって求める。散乱角 θ の理論値は以下のように与えられる。

$$\theta = \pi - 2\chi = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E}}} \frac{dr}{r^2} \quad (\text{C.21})$$

ここで、 $V(r)$ は粒子間ポテンシャル、 r は粒子間距離、 r_0 は最近接距離、 E は相対衝突エネルギー、 b は衝突径数である。なお r_0 は $1 - \frac{b^2}{r_0^2} - \frac{V(r_0)}{E} = 0$ の解として求められる。水素イオン同士の衝突問題の場合は以下ようになる。

$$\begin{aligned} 1 - \frac{b^2}{r_0^2} - \frac{V(r_0)}{E} &= 1 - \frac{b^2}{r_0^2} - \frac{2.30976 \times 10^{-28}}{\frac{1}{24} \times 10^{-26} v_0^2} \frac{1}{r_0} \\ &= 1 - \frac{b^2}{r_0^2} - \frac{0.55433}{v_0^2} \frac{1}{r_0} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

の解より、

$$r_0 = \frac{\frac{0.55433}{v_0^2} + \sqrt{\left(\frac{0.55433}{v_0^2}\right)^2 + 4b^2}}{2} \quad (\text{C.23})$$

となる。

散乱角 $\theta = \pi - 2\chi = \pi - 2\int_{r_0}^{\infty} \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E}}} \frac{dr}{r^2}$ の右の項は次のようになる。

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E}}} \frac{dr}{r^2} = \int_{r_0}^{\infty} \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{C}{E} \frac{1}{r}}} \frac{dr}{r^2} \quad (\text{C.24})$$

$r = \frac{1}{t}$ とおくと, $r: r_0 \rightarrow \infty$ より $t: \frac{1}{r_0} \rightarrow 0$ 。よって,

$$\int_0^{\frac{1}{r_0}} \frac{b}{\sqrt{1 - b^2 t^2 - \frac{C}{E} t}} dt \quad (\text{C.25})$$

とおける。 $A=0, B = \frac{1}{r_0}$ として, $t = \frac{B-A}{2}u + \frac{B+A}{2}$ とおくと,

$$\int_{-1}^1 \frac{b}{\sqrt{1 - b^2 \left(\frac{B-A}{2}u + \frac{B+A}{2}\right)^2 - \frac{C}{E} \left(\frac{B-A}{2}u + \frac{B+A}{2}\right)}} \frac{B-A}{2} du \quad (\text{C.26})$$

$g(u_i) = \frac{b}{\sqrt{1 - b^2 \left(\frac{B-A}{2}u_i + \frac{B+A}{2}\right)^2 - \frac{C}{E} \left(\frac{B-A}{2}u_i + \frac{B+A}{2}\right)}}$ とおくと, ガウス・ルジャンド

ル積分より上式は,

$$I = \frac{B-A}{2} \sum_{i=1}^n w_i g(u_i)$$

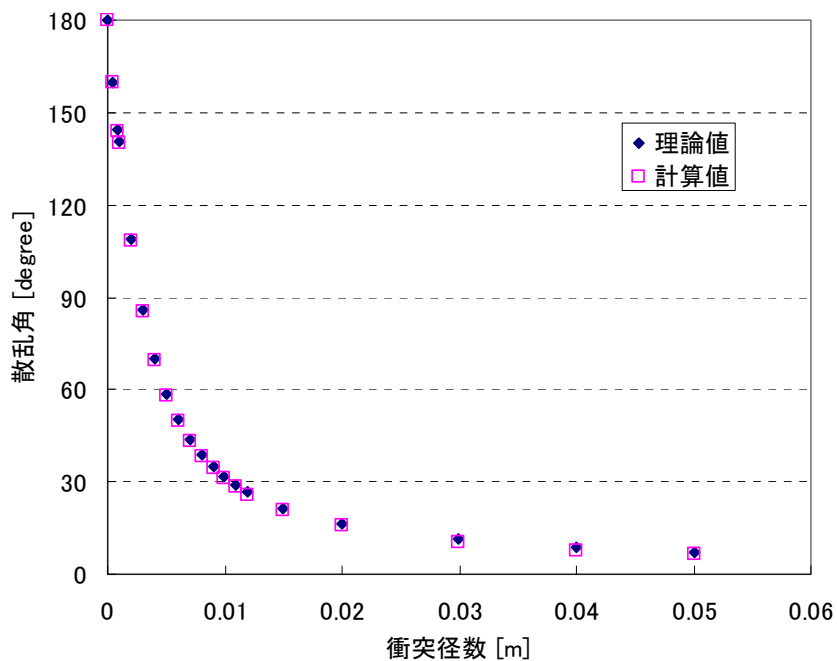
とおける。 w_i は重率関数 (重み関数), $g(u_i)$ は被積分関数である。(w_i の具体的な数値に関しては, 参考文献[16]を参照)

これより散乱角は

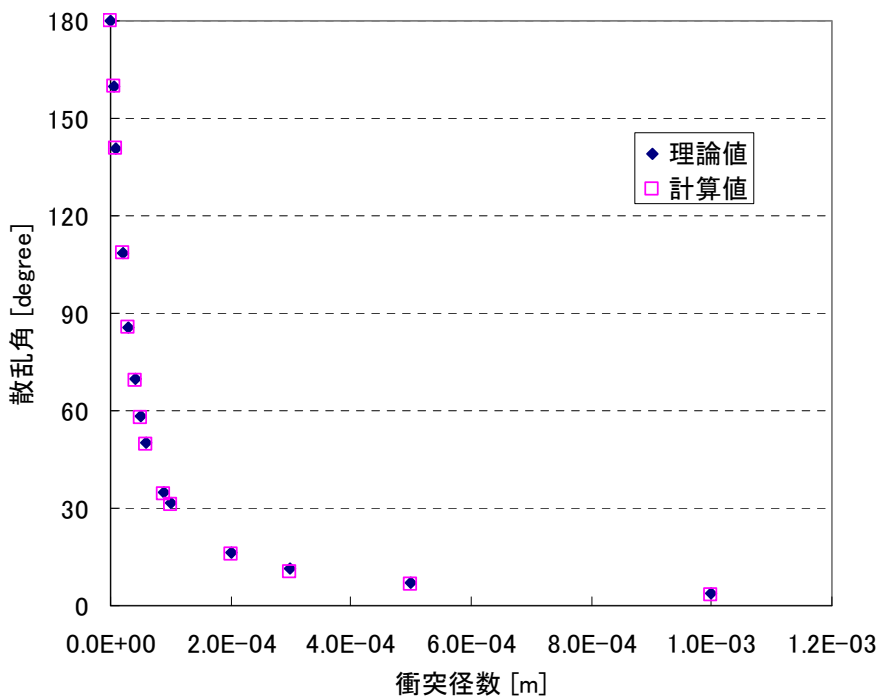
$$\theta = \pi - 2\chi = \pi - 2I \quad (\text{C.27})$$

と求めることができる。

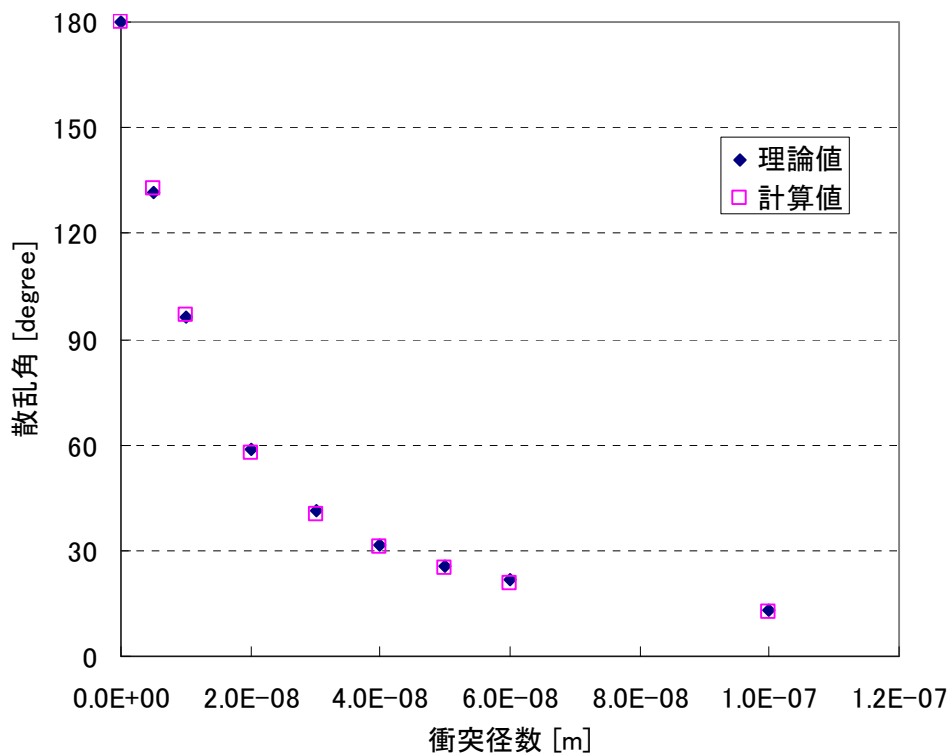
C.2.4 計算結果



(i) 衝突速度 10m/s, 時間刻み $dt = 10^{-5} s$ としたとき



(ii) 衝突速度 100m/s, 時間刻み $dt = 10^{-6} s$ としたとき



(iii) 衝突速度 5000m/s で時間刻み $dt = 10^{-11} s$ としたとき

Fig. C. 4 衝突径数と散乱角の関係図 (計算結果と理論的解の比較)

以上, 計算結果より, 基本プログラムの妥当性を確認した。

C.3 窒素分子衝突解析

C.3.1 概要

水素イオン同士の衝突問題プログラムを発展させ, 窒素分子同士の衝突解析を行った。時間進行法を 4 段階 Runge-Kutta 法から Runge-Kutta-Fehlberg Method (RKF45) 法に変え, 可変時間とした。違う点は時間進行法と分子間力 (ポテンシャル) の 2 点である。なお粒子間に働くポテンシャルエネルギーは Lennard-Jones Potential^{[17][18]}を用いる。

まず水素イオン同士の衝突解析と同様に, 窒素分子の散乱軌道を計算する。そして得られた結果から窒素の粘度を求める。

Lennard-Jones Potential は次のような形となり, 図 C.5 のようになる。

$$\begin{aligned}
 V(r) &= \varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \quad (r=a \text{ で極小値} \cdot \varepsilon) \\
 &= 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \left(\sigma = \frac{a}{2^{1/6}} \right)
 \end{aligned} \tag{C.28}$$

窒素分子同士の衝突におけるポテンシャルパラメータはいくつか存在するが、今回は表 C.2 のものを使った。

Tab. C. 2 Lennard-Jones Potential parameters for collision of N₂-N₂^[17]

ε/k	91.5 K
σ	3.681 Å

実在の分子の多くは球対称から相当に外れたものであるから、以上の取り扱いはいわば向きで平均した分子間力を想定しての取り扱いである。つまり分子の回転・振動を平均化して、並進運動のみを考えればよいものである。なお窒素分子は1つの粒子として見立て、並進運動のみを考慮したモデルである。

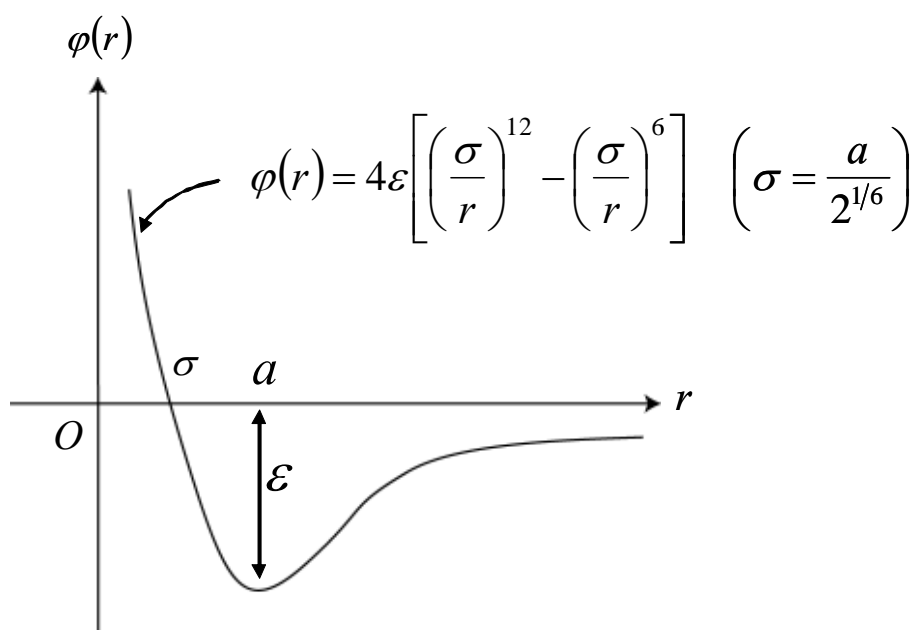


Fig. C. 5 Lennard-Jones Potential

C.3.2 粘度の導出方法^[17]

まず軌道計算により分子衝突による散乱角を求め、式(C.29)より無次元衝突断面積 $Q^{(2)\star}(v^*)$ を求める。

$$Q^{(2)\star}(v^*) = 3 \int_0^{\infty} (1 - \cos^2 \theta) b^* db^* \quad (\text{C.29})$$

ここで、 θ は散乱角、 b^* ($= b/\sigma$, σ は collision diameter [\AA]) は無次元化した衝突径数である。その結果を用いて式(C.31)から無次元衝突積分(Collision integral)を計算し、それを式(C.30)に代入し窒素の粘度を求めた。

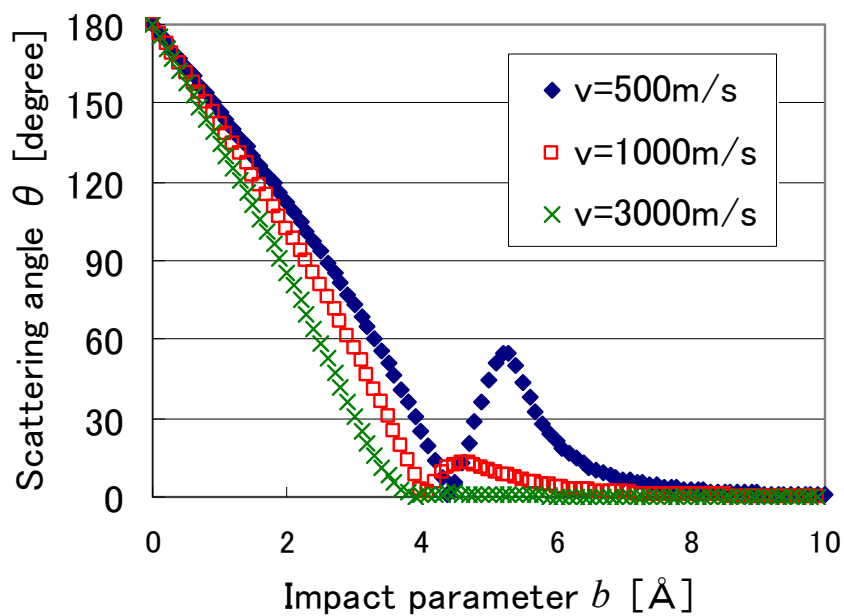
$$[\eta]_{\text{I}} \times 10^7 = 266.93 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)\star}(T^*)} \quad (\text{C.30})$$

$$\Omega^{(2,2)\star}(T^*) = \frac{2}{3! T^{*4}} \int_0^{\infty} e^{-v^{*2}/T^*} v^{*7} Q^{(2)\star}(v^*) dv^* \quad (\text{C.31})$$

ここで、 η は粘度 [$\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{sec})$], M は分子量, T は温度 [K], T^* は無次元化温度($= kT/\varepsilon$, k はボルツマン定数), $v^{*2} = \frac{1}{2} \mu v^2 / \varepsilon$ は無次元化速度 (v は衝突させるときの相対速度) である。

C.3.3 解析結果

相対速度 $v = 100 \sim 6000 \text{ m/s}$ (100 m/s 刻み) で衝突解析を行い、得られた結果を以下に示す。図 C.6 は衝突径数と散乱角の関係図である。表 C.3 に無次元衝突積分の解析値、図 C.7 には粘度の解析結果と同時に他者の解析結果、Sutherland の式より求めた結果を示す。

Fig. C. 6 衝突径数 b と散乱角 θ の関係図Tab. C. 3 無次元衝突積分 $\Omega^{(2,2)\star}$ の解析値と他者の解析値

T [K]	Present	Stallcop et al. ^[20]
300	1.016	1.013
500	0.9115	—
800	0.8418	0.8303
1000	0.8132	0.8074
1200	0.7913	0.7875
1500	0.7656	0.7602

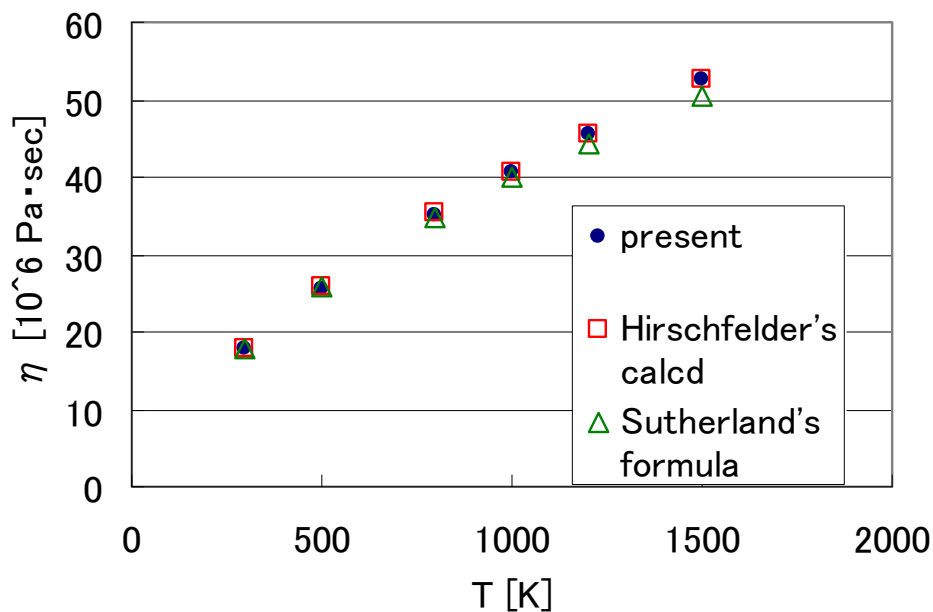


Fig. C. 7 粘度の比較

解析によって求めた無次元衝突積分と粘度は、実験結果、他者の解析結果と比較したところ、それぞれ非常に良好に一致し、構築したモデルの妥当性を確認することができた。

以上、弾性衝突問題を解析するプログラムを作成し、その妥当性を確認した。本研究では、これを基に分子内部の回転振動運動エネルギーを考慮した詳細なモデルの構築を行った。

Program List

ファイル構成

nitrogen_collision.cpp	メインプログラム関連
headers.h	ヘッダファイルのインクルード
structure.h	構造体の宣言
pre_function.h	関数のプロトタイプ宣言
variables.h	グローバル変数の宣言
Levels-1.dat	振動回転エネルギー準位のデータ
rkf_all.h	Runge-Kutta-Fehlberg 法の計算関連
LEPS.h	LEPS ポテンシャル関連の計算
initialcondition.h	初期条件の決定
finalcondition.h	衝突後の状態決定の計算関連
filedrop.h	ファイル出力関連
out_t.h	計算時間出力関連

修士論文に関する学会発表リスト

- [1] 菊池庄太, 藤田和央, 「 N_2-N の準古典的解析」, 平成 19 年度 宇宙航行の力学シンポジウム (2007)