

二原子分子衝突モデルの構築

徳増 崇

目次

二原子分子衝突モデルの構築

徳増 崇

# 目次

1 序 論	5
1.1 本研究の意義及び目的	6
1.2 従来の研究	8
1.2.1 散乱角モデル	8
1.2.2 衝突断面積モデル	9
1.2.3 エネルギー交換モデル	10
1.3 本研究の内容	13
1.4 主な記号	14
2 MD法による分子衝突計算手法	16
2.1 序	17
2.2 仮定	18
2.3 分子間ポテンシャル	20
2.3.1 AWJポテンシャル	20
2.3.2 ポテンシャルパラメータの決定	24
2.4 基礎方程式	26
2.4.1 座標系	26
2.4.2 並進運動	26
2.4.3 回転運動	28
2.5 数値計算手法	33
2.6 変数の無次元化	35
2.7 計算の概要	36
2.7.1 初期条件	36
2.7.2 時間ステップ	38
2.7.3 終了条件	39
2.7.4 計算パラメータ	39

3	分子衝突計算結果の解析	41
3.1	序	42
3.2	分子衝突時のエネルギー交換	43
3.2.1	エネルギー交換の様子	43
3.2.2	角速度ベクトル, 初期位相, 衝突係数の影響	47
3.2.3	初期エネルギーの影響	48
3.3	衝突後のエネルギー分布	53
3.3.1	エネルギー交換率	53
3.3.2	分布形状	55
3.3.3	衝突係数の影響	65
3.3.4	初期エネルギーの影響	67
3.4	散乱角分布	69
3.5	ポテンシャルの検証	71
3.5.1	計算手法	71
3.5.2	衝突時のエネルギー変化	73
3.5.3	衝突後のエネルギー分布	75
3.5.4	散乱角分布	75
3.5.5	輸送係数	78
3.6	振動運動の影響	80
3.6.1	計算手法	80
3.6.2	計算結果	86
4	二原子分子衝突モデルの構築	90
4.1	序	91
4.2	散乱角モデル	92
4.3	衝突断面積モデル	93
4.4	エネルギー交換モデル	101
4.5	テーブルの補間方法	112
5	二原子分子衝突モデルの検証	114
5.1	序	115
5.2	平衡状態における並進エネルギー, 回転エネルギーの分布	116
5.2.1	平衡時のエネルギー分布の理論解	116
5.2.2	数値計算手法	117
5.2.3	結果及び評価	118
5.2.4	並進エネルギー, 回転エネルギーの緩和	122



5.3	輸送物性	125
5.3.1	分子運動論的表記による計算結果	125
5.3.2	数値実験による計算結果	127
5.4	一次元垂直衝撃波中の密度, 回転温度分布	138
5.4.1	数値計算手法	138
5.4.2	結果及び評価	143
5.5	超音速自由噴流場の流動構造	155
5.5.1	数値計算手法	155
5.5.2	結果及び評価	159
6	結論	168
	付録	171
	粘性係数から求めたポテンシャルとの比較	172
	参考文献	176
	謝辞	181

## 第 1 章

## 序 論

## 1.1 本研究の意義及び目的

気体の流れの数値解析において、気体の平均自由行程がその系の代表長さに比べて十分小さくない場合、その流れ場を連続流として扱うことができなくなり、分子間衝突の流れ場への影響を考慮した解析が必要となる。このような流れ場は一般に希薄気体流れ(rarefied gas flow)と呼ばれ、気体の圧力が小さい系の流れや、狭い隙間の流れなどがこれらに該当する。このような流れ場の解析は、工業的には宇宙往還機まわりの流れやターボ分子ポンプ内の流れ、真空チャンバ内の流れや固定ディスクのディスクとチップの間の流れなどに応用されている。

このような領域において流れを記述する方程式は、Navier-Stokes方程式ではなく Boltzmann 方程式であることが知られている。よってこのような流れ場を解析するにはまず Boltzmann 方程式を直接解く方法が考えられる。しかし Boltzmann 方程式は分子の速度の時間的、空間的な変化を記述する複雑な非線形微分積分方程式であり、これを数値的に解くことは極めて困難である。

現在、これら希薄気体流れの解析手法として現在主流であるものが分子動力学法(Molecular Dynamics法、以下MD法と記述)と直接シミュレーション、モンテカルロ法(Direct Simulation Monte Carlo法、以下DSMC法と記述) [1]であろう。MD法は流れ場を構成する分子の挙動をNewtonの運動方程式を解くことにより決定して流れ場を計算する手法である。この手法では分子に働く力を規定するために分子間ポテンシャルを仮定する必要があるが、それ以外には特別な仮定が不要で、かつ分子の挙動を分子の運動力学に基づいて正確に計算できるため将来的には有望な数値計算手法の一つと考えられる。しかしこの方法を用いて大規模な流れ場を計算するには膨大な記憶容量と高速な演算能力を有する大型計算機が必要であり、現在の大型計算機の性能では分子数数万オーダーの非常に単純な系の解析ができる程度に留まっている。DSMC法もMD法と同じく流れ場を構成する分子の挙動を計算することにより流れ場を計算する手法であるが、MD法と大きく異なる点は分子の運動を分子の自由な移動(位置の変化)と分子間衝突(速度、内部エネルギーの変化)とに分けて分子の挙動を計算すること、また分子間衝突に関しては確率的な処理によりこれを決定することである。これにより計算機の負荷が大幅に軽減され、現在では分子数数千万オーダーの系の解析が可能である。この計算手法の精度は分子間衝突を決定する確率、いわゆる「衝突モデル」に大きく依存する。

この「衝突モデル」に関しては次節で述べるように様々な研究が行われており、現在では単原子分子の衝突については分子運動論に基づいて分子の正確な挙動を決定するモデルがほぼ完成されている。しかし分子同士の衝突時に分子

の並進運動の自由度と分子の内部自由度(回転, 振動の自由度)との間で複雑なエネルギー交換を生じる多原子分子の非弾性衝突に関しては, その最も単純な二原子分子においてさえその衝突後の挙動に影響を及ぼす因子が多岐にわたるため, それらを全て考慮したモデルの構築は現在でも達成されていない。

現在ではこれら多原子分子の流れ場を解析する際には局所平衡等を仮定した現象論的モデルが頻繁に用いられている。これらは緩和の速度が実験結果と一致するようにパラメータを自由に設定できる反面, 計算の度に様々な流れに対して妥当なパラメータを設定しなければならない。また高マッハ数の流れ場では分子の並進, 回転, 振動温度に非平衡が生じ, このような流れ場を局所平衡を仮定したモデルで解析することには疑問が残り, やはり分子の運動力学に基づいて衝突後の状態を決定するモデルを用いた解析が必要であると考えられる。

本研究では, 以上のことを踏まえて, MD法を用いてさまざまな条件における二原子分子の分子間衝突を数値的に再現し, 衝突後の分子の状態を決定する支配的な要因の解析を試みる。またこれらの結果を用いることにより二原子分子の非弾性衝突を分子の運動力学に基づいて決定できる二原子分子衝突モデルを構築する。最後にこの衝突モデルの妥当性を検証するため, いくつかの流れ場をDSMC法により計算し検討を行う。

## 1.2 従来の研究

二原子分子気体流れのDSMC計算において必要となるモデルは、選んだ分子対が衝突するか否かを決定する衝突断面積モデルと「衝突する」と判定された分子の衝突後のエネルギー状態を決定するエネルギー交換モデルである。従来の衝突断面積モデルは単原子分子の散乱則と輸送係数の分子運動論的表記から導出されたもので、単原子分子の衝突モデルとして研究がなされてきた。またエネルギー交換モデルは分子衝突の力学的プロセスに基礎をおいたものとエネルギー移動を現象論的に捉えたものとの2つに大別できる。

### 1.2.1 散乱角モデル

以前は衝突断面積モデルを定義せず、分子の散乱角を衝突係数の関数として定義する「散乱角モデル」が専ら使用されていた。単原子分子の散乱角はそのポテンシャルさえ仮定すればエネルギー保存則、角運動量保存則より計算できる[2]。図1.1のように分子が衝突したときの散乱角 $\chi$ は

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \frac{r^4}{b^2} - r^2 - \frac{2\phi r^4}{mc^2 b^2} \right\} dr \quad (1.1)$$

で与えられる。ここで $\phi$ は分子間ポテンシャル、 $b$ は分子の衝突係数、 $c_r$ は分子の

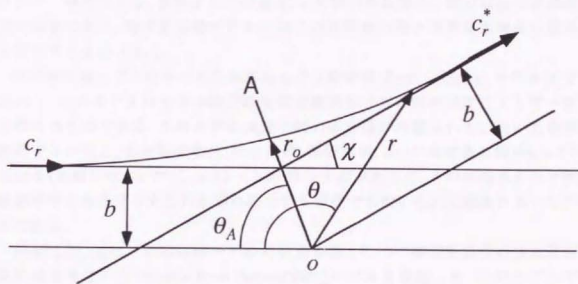


図 1.1: 単原子分子の分子散乱

相対速度、 $m$ は分子質量である。この $\phi$ に分子間ポテンシャルの式を代入して積

分を行えば衝突後の散乱角が計算できる。この散乱モデルの中でも特に有名なものがポテンシャル $\phi$ に逆べきポテンシャル

$$\phi = \frac{k}{r^n} \quad (1.2)$$

を用いた Inverse-Power-Law (IPL) モデルと Lennard-Jones ポテンシャル

$$\phi = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1.3)$$

を用いた Lennard-Jones (LJ) モデルである。どちらのモデルも散乱角の cut off angle を十分小さく取ればそれぞれのポテンシャルを仮定した場合の輸送物性 (粘性係数, 熱伝導率, 拡散係数) の温度依存性を正確に与えることができる。しかし式(1.1)は一般的に解析的には解けず、一回の衝突の度に式(1.1)を数値積分しなければならないため計算負荷が増大するという欠点がある。

### 1.2.2 衝突断面積モデル

上記の方法は任意パラメータの設定が不要でかつ輸送物性を正確に計算できるものの計算負荷が著しく増大するため一般的ではない。現在では、衝突後の散乱角の決定には等方散乱則など計算の容易なものを用い、分子の大きさ、即ち衝突断面積をコントロールすることによって輸送物性を正確に計算しようとする手法が一般的である。単原子分子の場合、この衝突断面積は一般には相対並進速度の関数であり、衝突断面積モデルとはこの衝突断面積と相対並進速度の関係を規定するものである。

衝突断面積モデルの中で最も単純なものは剛体球 (Hard-Sphere) モデル [1] であろう。このモデルは分子の衝突断面積を衝突分子対の相対速度によらず一定と考えるものである。このモデルは分子間力の影響が考慮されていないため現実的でないこと、また輸送物性 (粘性係数, 熱伝導率, etc) の温度依存性が  $\mu \propto T^{\frac{1}{2}}$  となる (実際には  $\mu \propto T^\omega$ ,  $\omega = 0.6 \sim 0.9$ ) 等の欠点があるが、その単純さや分子散乱則が等方散乱で与えられる等の理由から現在でも用いられる頻度の高いモデルである。

Bird [1] [3], [4] はこの剛体球モデルの利点を活かしつつ衝突断面積の相対速度依存性を考慮した Variable Hard Sphere (VHS) モデルを考案した。このモデルでは相対並進速度  $T_{rel}$  の時の衝突断面積の半径  $d$  を

$$d = d_{ref} \left( \frac{T_{rel}}{T} \right)^\xi \quad (1.4)$$

により計算し、式(1.4)中の  $\xi$  を粘性係数の温度依存指数  $\omega$  を用いて



$$\xi = \frac{1}{2} + \omega \quad (1.5)$$

により与えている。このモデルでは衝突断面積の計算が容易であること、式(1.2)で  $n = \frac{2}{\omega}$  としたときのIPLモデルの粘性係数と熱伝導率を正確に再現できること、分子散乱則が等方散乱であることなどから現在最も広く使われているモデルである。このモデルの欠点としては任意パラメータが  $d_{ref}$  の1つであるため粘性係数と拡散係数を同時にIPLポテンシャルの理論値に一致させることができないことである。そのため分子拡散が支配的な混合気体などの流れ場への適用には不適であることが挙げられる[5]。

Koura and Matsumoto[6], [7]はこのVHSモデルをさらに改良し、Variable Soft Sphere (VSS)モデルを考案した。これは衝突断面積の半径  $d$  を式(1.4)で決定した後、分子の散乱角を

$$\chi = 2 \cos^{-1} \left\{ \left( \frac{b}{d} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \right\} \quad (1.6)$$

と決定するものである。このモデルの利点は任意パラメータが  $d_{ref}$  と  $\alpha$  の2つであるため粘性係数と拡散係数の2つを同時にIPLポテンシャルの理論値に一致させることができることである。そのため混合気体流れの計算などには有利であるが、散乱角が等方散乱で与えられないため計算が煩雑になるという欠点もある。

またHassan and Hash[8]はLJモデルの粘性係数や拡散係数の温度依存性を再現できるGeneralized Hard Sphere (GHS)モデルを考案した。これはVHSモデルが斥力ポテンシャルの粘性係数しか再現できなかったのに対し、引力、斥力の両方の性質を持ったポテンシャルの粘性係数の温度依存性を再現できるようにしたものである。しかし現段階ではまだ実験値との一致は見えていない。

### 1.2.3 エネルギー交換モデル

多原子分子の衝突の単原子分子の衝突に対する最大の相違は、分子衝突時に分子の並進エネルギーと回転、振動等の内部エネルギーとの間でエネルギー交換を起こすことである。多原子分子の衝突モデルは専らこのエネルギー交換モデルを中心に研究が行われてきた。

まず Boltzmann 方程式から分子の状態を求める手法としては Holway[9]が1966年に Boltzmann 方程式の衝突項を以下のような緩和モデルで置き換えたモデル方程式を提案している。

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_r f) + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (n_r f) = \nu_i n_r (f_i^0 - f) + \nu_r (n_r f^0 - n_r f) \quad (1.7)$$



ここで  $f_0^0$ ,  $f_0^1$  はそれぞれ並進エネルギー, 回転エネルギーの Maxwell 分布である。また Nanbu[10] はこの Holway モデル方程式の確率解法を提案している。

また力学的プロセスに基づいた分子衝突の研究では Curtiss and Muckenfuss[11] が 1958 年に円筒の上下に半球をつけたような形状の分子モデル (Sphero-cylinder molecular model) の衝突機構について研究を行っている。また Parker[12] は 1959 年に引力を及ぼすポテンシャル中心が分子の重心位置に存在し, 斥力を及ぼすポテンシャル中心が分子軸上の一定の位置に拘束された分子モデルを用いて回転エネルギー緩和の温度依存性について研究を行っている。しかし, こうした研究のいずれもが, その複雑な幾何的形狀から来る自由度の多さのために現時点では非常に粗い解析にとどまっており, 成功を見ていない。

こうした力学的な方法とは別に, 衝突後の平衡状態を現象論的に取り扱う方法もある。この方法は取り扱いが簡単であるため現在では二原子分子気体を解析する最も主流な方法となっている。

例えば Bird[13] は 1970 年に Energy Sink Model を提案している。これは平衡状態での相対並進エネルギーの平均値と内部エネルギーの平均値の関係を求め, 衝突分子対のエネルギーが平衡状態からのずれに比例して緩和されるとしたものである。

Larsen and Borgnakke[14] は 1975 年に衝突した分子対のエネルギーが, 衝突時のエネルギーに応じた平衡分布になるように分配されるというモデルを考案している。このモデルは LB モデルと呼ばれており, 現在二原子分子気体の DSMC 解析において最もよく用いられるモデルである。本研究でも第 5 章のモデルの検証の際にこの LB との比較を行っている。このモデルの利点としてはその取り扱いが非常に容易であることと, 実験結果と一致するように非弾性衝突確率を自由に設定できることにあるが, その反面, 様々な流れに対して妥当なパラメータを設定しなければならないということ, また非弾性衝突確率の温度依存性が考慮されていないなどの欠点がある。

最近では Boyd[15], [16], [17] が LB モデルを拡張して並進温度依存性のある非弾性衝突確率を用いた計算を行っている。具体的には相対並進速度  $c_r$  での非弾性衝突確率  $\phi(c_r)$  を

$$\phi(c_r) = \frac{1}{Z_{inj}} \left\{ 1 + \frac{\Gamma(2-\omega)}{\Gamma(\frac{3}{2}-\omega)} \left( \frac{2kT^*}{m_r c_r^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2} + \frac{\Gamma(2-\omega)}{\Gamma(1-\omega)} \left( \frac{2kT^*}{m_r c_r^2} \right) \left( \frac{\pi^2}{4} + \pi \right) \right\} \quad (1.8)$$

として LB モデルに適用する。この確率は  $c_r$  を平衡分布で平均すると, Parker の理論が示す温度依存性を保証することが示されており, 衝撃波の計算結果も実

験値と良好な一致を示している。しかしこのモデルでは平衡状態をシミュレートした時、その状態を維持できない(回転エネルギーが低めに出る)という欠点がある。

Koura[18], [19], [20]は1992年に Statistical Inelastic Cross Section (SICS) Model を提案している。このモデルでは衝突前後の非相関と詳細釣り合いを仮定して非弾性衝突確率と弾性衝突確率の比を

$$\frac{\sigma_{ij'}(\varepsilon)}{\sigma_{el}(\varepsilon)} = \zeta_{ij'}(E) \quad (1.9)$$

$$\zeta_{ij'}(E) = C(E)g_{ij'}(E - E_{ij} - E_{j'})\sigma_{el}(E - E_{ij} - E_{j'}) \quad (1.10)$$

と導出し、この比例定数 $C(E)$ をParkerの回転エネルギーゲイン関数から求めている。しかし現在のところ、このモデルでの衝撃波の計算結果は実験結果を正確に再現するには至っていない。

このように過去様々なモデルが考案され、改良を加えられているが、任意パラメータを用いずに非平衡状態を正確に計算できるモデルは皆無であり、研究を要するところとなっている。

### 1.3 本研究の内容

本研究では、MD法を用いて二原子分子の二体衝突をシミュレートし、分子衝突時のエネルギー交換の特性値を数値実験によって求め、その特性値を用いてDSMC計算において必要な衝突断面積モデルとエネルギー交換モデルを構築する。さらにその妥当性を検証するためにこのモデルを用いて様々な二原子分子の流れ場の計算を行い、計算結果と実験結果や理論値との比較、検討を行う。

第2章ではMD法における分子衝突計算手法について述べる。ここでは衝突分子を素素分子と仮定し、その分子を振動運動や解離を無視した剛体回転子とみなしている。またそのポテンシャルパラメータは分子軌道計算によって得られた $N_2-N_2$ ポテンシャルとの比較により求めている。また分子衝突を支配する基礎方程式の導出や時間積分法、また運動方程式を適切な代表数により無次元化する。また初期条件や終了条件と併せて分子衝突計算の概要を示す。

第3章では第2章で述べた手法により計算された分子衝突計算の結果について解析を行う。とくに衝突時のエネルギー交換に影響する様々な要因について解析を行う。またポテンシャルの検証や振動運動を無視したことによる影響を明らかにする。

第4章では第3章で得られたデータをもとにDSMC法において衝突の有無を判定するための衝突断面積モデルと衝突時のエネルギー交換モデルの構築を行う。また特性値のテーブルの構築やその補間法についても述べる。

第5章では実際に構築したモデルを組み込んだDSMC法を用いて平衡時の並進エネルギー及び回転エネルギーの分布とその緩和速度、輸送物性(粘性係数、熱伝導率)、一次元垂直衝撃波波面内の密度分布と回転温度分布や波面内の各点における回転エネルギー分布、超音速自由噴流場内の回転温度分布の計算を行い、計算結果を実験値や理論値と比較することにより本モデルの妥当性を検証する。

第6章では本研究によって得られた知見をまとめ、結論を述べる。

## 1.4 主な記号

## アルファベット

- $A$  : AWJポテンシャルの角度成分  
 $a$  : 加速度  
 $b$  : 衝突係数  
 $c_v$  : 定積比熱  
 $D$  : 衝突係数のしきい値  
 $d$  : 衝突断面積  
 $e$  : エネルギー  
 $F = (F_x, F_y, F_z)$  : 力  
 $g$  : 相対速度  
 $h$  : プランク定数/ $2\pi$   
 $H$  : Hamiltonian  
 $I$  : 慣性モーメント  
 $J$  : 角運動量  
 $k$  : ボルツマン定数  
 $L$  : 軌道角運動量子数 or 角運動量  
 $M$  : 磁気量子数  
 $m$  : 質量  
 $N$  : 分子数  
 $P$  : Legendre多項式, エネルギー分布の確率 or 圧力  
 $Q$  : 等価断面積  
 $q = (\xi, \eta, \zeta, \chi)$  : 4元数  
 $R$  : 一様乱数 or 気体定数  
 $R$  : 変換行列  
 $r$  : 原子間距離  
 $S$  : エネルギー分布の標準偏差  
 $T$  : トルク or 温度  
 $t$  : 時間  
 $U$  : 流速  
 $v$  : 速度  
 $w$  : 重率  
 $X = (x, y, z)$  : 空間座標系  
 $X' = (x', y', z')$  : 分子座標系  
 $Y$  : 球面調和関数

## ギリシャ文字

- $\phi$  : ポテンシャル  
 $(\theta, \varphi, \psi)$  : オイラー角  
 $\sigma_a, \epsilon_a$  : LJポテンシャルのパラメータ  
 $\omega = (\omega_x, \omega_y, 0)$  : 角速度  
 $\mu$  : 粘性係数  
 $\kappa$  : パルク粘性  
 $\lambda$  : 熱伝導率 or 平均自由行程  
 $\chi$  : 散乱角

## 添え字

- $AWJ$  : AWJポテンシャルの値  
 $LJ$  : LJポテンシャルの値  
 $1$  : 分子1の値  
 $2$  : 分子2の値  
 $i$  : 分子1の原子*i*の値  
 $j$  : 分子2の原子*j*の値  
 $a$  : 原子の値  
 $m$  : 分子の値  
 $l$  : エネルギー分布の左側の値  
 $r$  : エネルギー分布の右側の値  
 $R$  : 基準化の値  
 $tr$  : 並進エネルギーの値  
 $r_1, r_2, rot$  : 回転エネルギーの値  
 $tot$  : 全エネルギーの値

## 第 2 章

### MD 法による分子衝突計算手法



## 2.1 序

二原子分子の衝突をDSMC計算によって求めるためには、分子の衝突現象の詳細を把握しておく必要がある。しかし3次元での分子衝突におけるエネルギー交換量を各パラメータの関数として理論的に解析した研究は、二原子分子の幾何的な形状からくる複雑さのために現時点では成功を見ていない。

ここではこのような二原子分子の衝突現象を分子動力学法を用いて数値的に再現した。分子動力学法は分子を古典的な粒子とみなし、Newtonの運動方程式を用いて分子の位置と速度を計算していく方法である。具体的には、ある時刻 $t$ における分子の位置と分子の相互ポテンシャルからその分子に働く分子間力を求め、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1ステップ後の位置と速度を求め、これを繰り返すことにより系を構成する分子の挙動をシミュレートするものである。ここでは二原子分子の代表として窒素分子を考え、この手法を用いてさまざまな初期状態での2つの分子の衝突をシミュレートし、各パラメータの衝突後の分子の状態に対する影響を解析した。またこれらの結果から、二原子分子衝突モデルを構築するためのデータを得た。本章ではこれらのうち二原子分子衝突計算に用いるポテンシャルの決定法と分子衝突計算手法を示す。

また本来このような分子の挙動には量子効果が現れる。最近ではこのような効果を含めた量子分子動力学法(Quantum Molecular Dynamics: QMD)があるが、一般の分子動力学法ではこのような効果はすべて分子間ポテンシャルに含まれているとし、本研究でもこのような立場をとった。



## 2.2 仮定

二原子分子の二体衝突を分子力学的にシミュレートするにあたり、以下の仮定を置いた。

1. 分子は剛体回転子 (rigid roter) であるとする。

本来、二原子分子は内部自由度として回転、振動の自由度を持っているため、分子衝突時には回転のみならず振動の自由度にもエネルギーが移動する。またそのエネルギーが大きければ二原子分子は解離して2個の原子となる。しかし、窒素分子の振動の自由度は励起されにくく、その影響は800[K]以上の高温にならなければ見られないと言われている。そのため本研究で取り扱っている常温での流れ場のシミュレーションではほとんど全ての分子の振動エネルギーが基底状態にあると考えて差し支えない。この仮定はこのような分子内振動、解離を無視することに相当する。

2. 回転エネルギーは連続的な値を取れるものとする。

本来、二原子分子の回転運動は量子化されており、それぞれ分子固有のエネルギー単位を取る。しかしこのような回転単位のBandは水素分子を除いて常温に比べてはるかに小さく、これを連続的な分布と考えて差し支えない。この仮定はこのような回転運動の量子効果を無視することに相当する。

3. 分子に働く力及びモーメントは分子を構成する原子間に働くポテンシャル力の和より求める。

本来、二原子分子の分子間ポテンシャルは二原子分子を構成する原子核とそれを取り巻く電子との相互作用によって決定される。よって分子間ポテンシャルはこの原子-電子の相互作用を考慮したSchrödinger方程式を解くことによって求めなければならない。しかしこのような計算を行って分子の挙動を決定することは現在の計算機の能力では不可能であるためこのような仮定を用いて計算の簡略化を計った。分子間に働くポテンシャルの概略図を図2.1に示す。この仮定より原子間ポテンシャルは2つの原子の相対距離だけで決まり、他の分子の位置や分子の回転運動には影響しないとす。

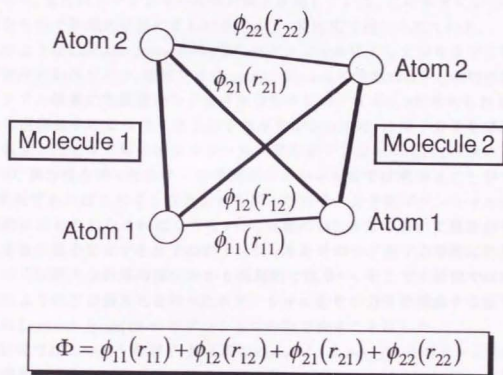


図 2.1: LJ ポテンシャル概略図

## 2.3 分子間ポテンシャル

分子動力学法では分子間に働く力はこの分子間ポテンシャルより導出されるため、この分子間ポテンシャルの分子の挙動に与える影響が極めて大きい。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、とりわけ単原子分子については以下のLennard-Jones(12-6)ポテンシャルを用いることが多い。

$$\phi_a = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.1)$$

ここで $r$ はポテンシャル中心間距離を、 $\sigma$ は分子直径を、 $\epsilon$ はポテンシャルの特性エネルギー、またはポテンシャルの井戸深さを表している。このポテンシャルは経験的なもので物理的根拠に乏しいものの、一般に広く用いられている。

このようなLennard-Jones(12-6)型のポテンシャルに対しては今までに数多くの研究が行われており、現在ではChapman-Enskogの理論式[21]と粘性係数や第二ビリアル係数の実験値からさまざまな分子についての $\sigma$ 、 $\epsilon$ が求められている。しかし窒素分子のような二原子分子のポテンシャルは、二原子分子を単原子分子と仮定したときの等方的な分子-分子間のポテンシャル $\sigma_m$ 、 $\epsilon_m$ は求められるものの、異方性を持った分子-分子間ポテンシャルまでは求めることができない。本来であればこのような異方性を持った分子-分子間ポテンシャルは量子力学的に求められなければならないが、実際のMD計算において窒素分子のように多数の電子を有する分子のポテンシャルをそのつど量子力学的に計算していたのでは膨大な計算時間がかかり現実的ではない。そこで本研究では前節に示したようにこの異方性を持ったポテンシャルをその分子を構成する原子-原子間のLennard-Jones(12-6)ポテンシャルの和で表すことにした。

本研究ではこのような原子-原子間のLennard-Jones(12-6)ポテンシャルを第一原理的に求められた二原子分子窒素分子のポテンシャルとの比較により決定した。以下にその決定法を示す。

### 2.3.1 AWJポテンシャル

本研究ではこのAWJポテンシャル[22], [23], [24]を用いて二原子分子のポテンシャルパラメータの決定を行った。このポテンシャルでは二原子分子が図2.2の位置関係にある時に働くポテンシャルを距離の関数 $v(R)$ と位相の関数 $A(\hat{R}, \hat{r}_1, \hat{r}_2)$ を用いて以下のように記述している。

$$V(\mathbf{R}, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = (4\pi)^{\frac{3}{2}} \sum_{L_1, L_2, L} v^{L_1, L_2, L}(R) A_{L_1, L_2, L}(\hat{R}, \hat{r}_1, \hat{r}_2) \quad (2.2)$$

$$A_{L_1, L_2, L}(\hat{R}, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_{M_1, M_2, M} \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L \\ M_1 & M_2 & M \end{pmatrix} Y_{L_1}^{M_1}(\hat{r}_1) Y_{L_2}^{M_2}(\hat{r}_2) Y_L^M(\hat{R}) \quad (2.3)$$

ここで  $Y_L^M(\theta, \phi)$  は球面調和関数

$$Y_L^M(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2L+1)(L-|M|)!}{4\pi(L+|M|)!}} P_L^M(\cos\theta) \exp\{iM\phi\} \quad (2.4)$$

である。ここで  $L_{1,2}$ ,  $M_{1,2}$  はそれぞれ各分子の軌道角運動量量子数, 磁気量子数を表しており,  $L$ ,  $M$  は分子1に対する分子2のそれらを表している。また  $\hat{R} = (\Theta, \Phi)$ ,  $\hat{r}_{1,2} = (\theta_{1,2}, \phi_{1,2})$  を表しており,  $R$  は分子の重心間の距離である。

式(2.3)中の  $(\ )$  は Wigner の 3-j 係数であり, ある球面調和関数を別の2つの球面調和関数の積の線形和で表したときの展開係数を示すものである。これは Clebsh-Gordan 係数  $\langle L_1 L_2 M_1 M_2 | LM \rangle$  と

$$\begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L \\ M_1 & M_2 & M \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2L+1}} \langle L_1 L_2 M_1 M_2 | LM \rangle \quad (2.5)$$

の関係がある。この Clebsh-Gordan 係数には以下の式が成立する。

$$\langle L_1 L_2 M_1 M_2 | LM \rangle = 0 \quad \text{但し } M_1 + M_2 \neq M \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)} \langle L_1 L_2 M_1 M_2 | LM \pm 1 \rangle = \\ \sqrt{L_1(L_1+1) - M_1(M_1 \mp 1)} \langle L_1 L_2 M_1 \mp 1 M_2 | LM \rangle + \\ \sqrt{L_2(L_2+1) - M_2(M_2 \mp 1)} \langle L_1 L_2 M_1 M_2 \mp 1 | LM \rangle \end{aligned} \quad (2.7)$$

式(2.7)の複号の上をとって,  $L = M$  を代入すると, 右辺で  $M_1 - 1 + M_2 = M = L$  以外は0なので

$$\begin{aligned} \langle L_1 L_2 M_1 - 1, L - M_1 + 1 | LL \rangle = \\ - \frac{\sqrt{L_2(L_2+1) - (L - M_1 + 1)(L - M_1)}}{\sqrt{L_1(L_1+1) - M_1(M_1 - 1)}} \langle L_1 L_2 M_1, L - M_1 | LL \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

これより  $\langle L_1 L_2 L_1 L - L_1 | LL \rangle$  が求められれば全ての磁気量子数  $M_1$  についての Clebsh-Gordan 係数  $\langle L_1 L_2 M_1 L - M_1 | LL \rangle$  が求められる。但し,  $L_1 \geq M_1$ ,  $L - M_1 \leq L_2$  より  $L - L_2 \leq M_1 \leq L_1$  である。 $\langle L_1 L_2 L_1 L - L_1 | LL \rangle$  は直交関係

$$\sum |\langle L_1 L_2 M_1 L - M_1 | LL \rangle|^2 =$$

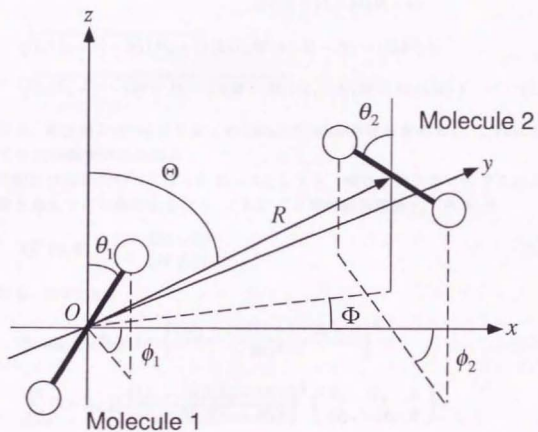


図 2.2: 二原子分子の位置関係

$$\sum_{M_1=L-L_2}^{L_1} \left\{ \prod_{M_1'=M_1+1}^{L_1} \left( \frac{L_2(L_2+1) - (L-M_1'+1)(L-M_1')}{L_1(L_1+1) - M_1'(M_1'-1)} \right) \right\} \times \\ \langle L_1 L_2 L_1 L - L_1 | LL \rangle^2 \quad (2.9)$$

より求めた。

また複号の下をとると、右辺で  $M_1+1+M_2=M$  以外は0なので

$$\langle L_1 L_2 M_1 M - M_1 - 1 | LM - 1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{L(L+1) - M(M-1)}} \{ \\ \sqrt{L_1(L_1+1) - M_1(M_1+1)} \langle L_1 L_2 M_1 + 1 M - M_1 - 1 | LM \rangle + \\ \sqrt{L_2(L_2+1) - (M - M_1 - 1)(M - M_1)} \langle L_1 L_2 M_1 M - M_1 | LM \rangle \} \quad (2.10)$$

となる。式(2.8)と(2.10)より全ての Clebsh-Gordan 係数が求められ、これにより全ての 3-j 係数が求められる。

実際には図2.2で  $\Theta=0$ ,  $\Phi=0$ ,  $\theta_2=0$  としても一般性を失わないのでこのように置き換えて式の簡略化を行う。これにより球面調和関数  $Y_L^M(\Theta, \Phi)$  は

$$Y_L^M(\Theta, \Phi) = \begin{cases} 0 & (M=0) \\ 1 & (M \neq 0) \end{cases} \quad (2.11)$$

となる。よって  $A$  は

$$A_{L_1, L_2, L}(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = \left\{ \frac{(2L_1+1)(2L_2+1)(2L+1)}{64\pi^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \times \\ \sum_{M_1=0}^{L_2} (2 - \delta_{M_1, 0}) \left\{ \frac{(L_1 - M_1)!(L_2 - M_2)!}{(L_1 + M_1)!(L_2 + M_2)!} \right\}^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L \\ M_1 & -M_1 & 0 \end{pmatrix} \times \\ P_{L_1}^{M_1}(\cos \theta_1) P_{L_2}^{M_2}(\cos \theta_2) \exp i M_1 \phi_1 \quad (2.12)$$

と表せる。これを Clebsh-Gordan 係数を用いて記述すると

$$A_{L_1, L_2, L}(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = \left\{ \frac{(2L_1+1)(2L_2+1)}{64\pi^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \times \\ \sum_{M_1=0}^{L_2} (2 - \delta_{M_1, 0}) \left\{ \frac{(L_1 - M_1)!(L_2 - M_2)!}{(L_1 + M_1)!(L_2 + M_2)!} \right\}^{\frac{1}{2}} \langle L_1 L_2 M_1 - M_1 | L 0 \rangle \times \\ P_{L_1}^{M_1}(\cos \theta_1) P_{L_2}^{M_2}(\cos \theta_2) \exp i M_1 \phi_1 \quad (2.13)$$



となる。実際の計算では  $A$  の実数部だけ使用する。

そして式(2.2)のポテンシャル  $v^{L_1, L_2, L}(R)$  を London 力(分子間引力) ( $v_{disp}(R)$ ), Coulomb 力 ( $v_{elec}(R)$ ), 電子雲の重なりによる斥力 ( $v_{overlap}(R)$ ) の効果に分け, それぞれを

$$\begin{aligned} v_{disp}^{L_1, L_2, L}(R) &= - \sum_{n=6, 8, \dots} C_n^{L_1, L_2, L} R^{-n} \\ v_{elec}^{L_1, L_2, L}(R) &= \delta_{L_1+L_2, L} C^{L_1, L_2} R^{-L_1-L_2-1} \\ v_{overlap}^{L_1, L_2, L}(R) &= F^{L_1, L_2, L} \exp(-\alpha^{L_1, L_2, L} R - \beta^{L_1, L_2, L} R^2) \end{aligned} \quad (2.14)$$

と表している。そして多数の位置  $(\mathbf{R}, \hat{r}_1, \hat{r}_2)$  におけるポテンシャルを分子軌道計算により計算して式(2.2)のポテンシャルをフィッティングすることにより式(2.14)の定数を決定している。

### 2.3.2 ポテンシャルパラメータの決定

二原子分子のポテンシャルは分子間の距離だけでなく分子軸の方向によっても変化する。よって AWJ ポテンシャルと LJ ポテンシャルの挙動を全く同一のものにしようとするなら分子の重心位置のみならずその分子軸の方向も含めてポテンシャルを一致させなければならない。しかし全ての分子軸の方向についてポテンシャルを合わせることは不可能であるので、ここでは分子がある分子にランダムに飛行してきたときに受ける平均的なポテンシャルを一致させることにした。即ち分子軸についてポテンシャルを平均化し、ポテンシャルを距離のみの関数と考え、この平均化された AWJ ポテンシャルと LJ ポテンシャルの差が最小となるようにポテンシャルのパラメータを決定した。

その平均化手法を以下に示す。前節で示したように図2.2で  $(\theta_1, \phi_1) = (0, 0)$ ,  $\phi_2 = 0$  である。まず2つの分子を距離  $R$  離して配置し分子1の方位角  $\hat{r}_1$  と分子2の方位角  $\hat{r}_2$  を立体角の分布が等しくなるように  $\theta$  については  $\cos \theta$  に比例する確率で、 $\phi$  については  $\phi$  に比例する確率で変化させて距離  $R$  でのポテンシャルの平均値を得る。この操作をまず AWJ ポテンシャルについて行い、その平均値  $v_{AWJ}^{ave}(R)$  を得る。次にあるパラメータ  $(\sigma_a, \epsilon_a)$  の時の LJ ポテンシャルについて同様の操作を行って LJ ポテンシャルの平均値を得、その二乗誤差を

$$S(\sigma_a, \epsilon_a) = \int_{R_{min}}^{R_{max}} (v_{AWJ}^{ave}(R) - v_{LJ}^{ave}(R))^2 dR \quad (2.15)$$

より得る。そしてこの  $S(\sigma_a, \epsilon_a)$  が最小となるようにポテンシャルのパラメータ  $(\sigma_a, \epsilon_a)$  を決定する。計算領域は AWJ ポテンシャルの分子軌道計算がポテンシャル



ルの井戸付近について重点的に計算されていることより井戸付近の曲線を表現できるように  $R_{min} = 3.5[\text{\AA}]$ ,  $R_{max} = 7.5[\text{\AA}]$  とし、この範囲を240分割して  $v_{AWJ}^{ave}(R)$  を計算した。これによりポテンシャルのパラメータは  $\sigma_a = 3.17 \times 10^{-10}[\text{m}]$ ,  $\epsilon_a = 6.52 \times 10^{-22}[\text{J}]$  と決定した。この時のポテンシャル曲線を図2.3に示す。これより、本研究で用いるLJポテンシャルはAWJポテンシャルとよい精度で一致していることがわかる。また粘性係数の実験値と単原子分子の分子運動論から求められた「単原子窒素分子」のポテンシャル曲線 ( $v_{LJ,mon}^{experiment}$ ) も同時に示す。この時のパラメータは  $\sigma_a = 3.80 \times 10^{-10}[\text{m}]$ ,  $\epsilon_a = 9.86 \times 10^{-22}[\text{J}]$  [25] である。この図より、( $v_{LJ,mon}^{experiment}$ ) はポテンシャルの裾の部分ではよく一致しているものの、本来の二原子分子のポテンシャルに比べて井戸が浅いことがわかる。

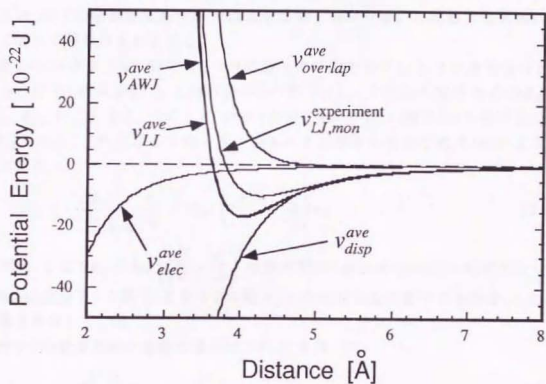


図 2.3: ポテンシャル曲線

## 2.4 基礎方程式

### 2.4.1 座標系

本研究では二原子分子の衝突を分子動力学的にシミュレートする際、空間に固定された座標系と分子軸に固定された座標系の2つを用いた。以後空間に固定された座標系を空間座標系と呼び $\mathbf{X} = (x, y, z)$ で表し、分子軸に固定された座標系を分子座標系と呼び $\mathbf{X}' = (x', y', z')$ で表すことにする。また各座標系に対する値はこれらの添え字をつけて表した。その模式図を図2.4に示す。

### 2.4.2 並進運動

分子動力学法ではNewtonの運動方程式を用いて分子の挙動をシミュレートするため、分子の運動を支配する方程式系は量子力学で用いられる方程式系に比べて極めて簡単なものとなる。

図2.4に示すように、衝突する2つの分子の一方を分子1、もう一方を分子2とする。分子1の原子 $i$  ( $i = 1, 2$ )が分子2の原子 $j$  ( $j = 1, 2$ )から受ける力を $\mathbf{F}_{ij} = (F_{ijx}, F_{ijy}, F_{ijz})$ とする。このとき、分子2の原子 $j$ が分子1の原子 $i$ から受ける力は $-\mathbf{F}_{ij}$ となる。この力は分子間ポテンシャルより符号も含めて式(2.16)のように表される。

$$\mathbf{F}_{ij} = - \frac{\partial \phi_a}{\partial r} \bigg|_{r=r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} = 24\epsilon_a \left( 2 \frac{\sigma_a^{12}}{r_{ij}^{14}} - \frac{\sigma_a^6}{r_{ij}^8} \right) \mathbf{r}_{ij} \quad (2.16)$$

ただし、ここで $\phi_a = 4\epsilon_a \left( \frac{\sigma_a^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma_a^6}{r^6} \right)$ は原子間のLennard-Jones(12-6)ポテンシャルを、 $\mathbf{r}_{ij}$ は分子1の原子 $i$ と分子2の原子 $j$ との相対的な位置ベクトルを、 $r_{ij}$ はその長さを表している。

分子1の並進運動の運動方程式はこの $\mathbf{F}_{ij}$ を用いて

$$m_m \mathbf{a}_1 = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \mathbf{F}_{ij} \quad (2.17)$$

と表される。ここで $m_m$ は窒素分子の質量を、 $\mathbf{a}_1$ は分子1の加速度を表している。同様に、分子2の並進運動の運動方程式は

$$m_m \mathbf{a}_2 = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 -\mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \mathbf{F}_{ij} \quad (2.18)$$

となる。ここで $\mathbf{a}_2$ は分子2の質量を表している。

式(2.17)と式(2.18)の右辺は符号が異なるだけであるので、 $\mathbf{a}_1$ と $\mathbf{a}_2$ の間には

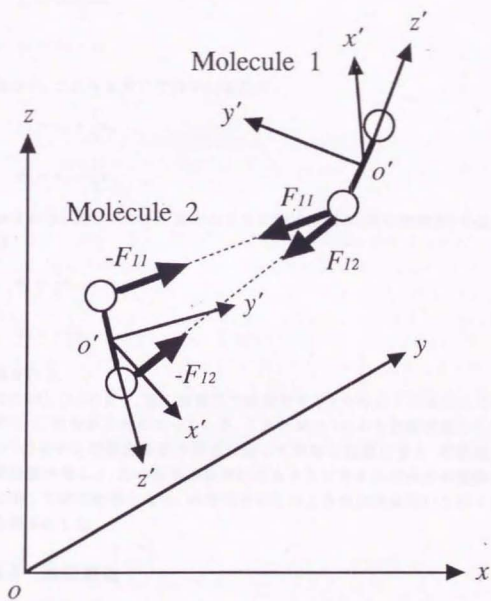


図 2.4: 座標系と原子間に働く力

$$a_1 = -a_2 \quad (2.19)$$

の関係がある。

空間座標系における分子1, 2の速度をそれぞれ $v_1, v_2$ とし, 2つの分子の重心速度を $v_g$ , 相対速度を $v_r$ とすると,  $v_g, v_r$ はそれぞれ

$$v_g = \frac{v_1 + v_2}{2} \quad (2.20)$$

$$v_r = v_1 - v_2 \quad (2.21)$$

と表され, これらを用いて分子の速度は

$$v_1 = v_g + \frac{1}{2}v_r \quad (2.22)$$

$$v_2 = v_g - \frac{1}{2}v_r \quad (2.23)$$

と表される。よって分子の重心とともに動く座標系(重心座標系)では分子の速度は

$$v_1 = \frac{1}{2}v_r \quad (2.24)$$

$$v_2 = -\frac{1}{2}v_r \quad (2.25)$$

と表される。

式(2.24), (2.25)より, 重心座標系では衝突する2つの分子の速度は常に絶対値が等しく, 符号が反対になっている。これと式(2.19)より初期状態として衝突する2つの分子を空間座標系の原点に対して対称な位置に置き, 初期速度を互いに絶対値が等しく, かつ符号が反対になるように与えれば分子の運動は座標原点に対して常に対称となる。本研究ではこのような方法を用いて分子運動の記述を簡単にした。

### 2.4.3 回転運動

一般に剛体分子の回転運動の運動方程式は空間座標系において式(2.26)のように表される。

$$\frac{dL}{dt} = \sum_i \{r_i \times F_i\} = T \quad (2.26)$$

ただし、ここで  $L$ ,  $r_i$ ,  $F_i$ ,  $T$  はそれぞれ分子の角運動量, 原子  $i$  の回転中心からの距離, 原子  $i$  に働く力, 分子に働くトルクを表している。しかし式(2.26)を用いて分子の回転運動を求めるには剛体の並進運動が決まらなければならない, そのため式(2.26)は一般には不便な方程式である。このような欠点を避けるため一般には式(2.27)~(2.29)の Euler の運動方程式が使われている [27]。

$$I_{z'}\dot{\omega}_{z'} - (I_{y'} - I_{x'})\omega_{y'}\omega_{z'} = T_{z'} \quad (2.27)$$

$$I_{y'}\dot{\omega}_{y'} - (I_{z'} - I_{x'})\omega_{z'}\omega_{y'} = T_{y'} \quad (2.28)$$

$$I_{x'}\dot{\omega}_{x'} - (I_{z'} - I_{y'})\omega_{z'}\omega_{x'} = T_{x'} \quad (2.29)$$

ここで添え字  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  は分子座標系まわりでの値を表しており,  $I' = (I_{x'}, I_{y'}, I_{z'})$  は分子の主軸慣性モーメントを表している。また  $T' = (T_{x'}, T_{y'}, T_{z'})$  は各軸まわりのトルクを表している。

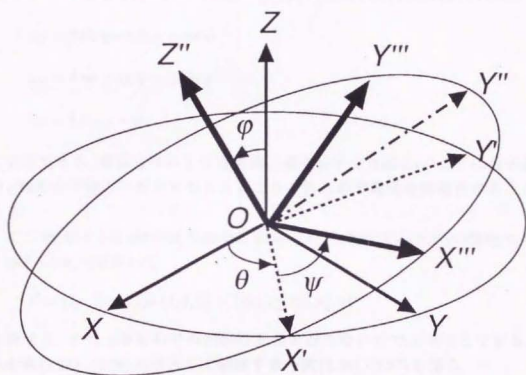
分子衝突計算においてはこれらの方程式で求められる値を分子座標系 $\leftrightarrow$ 空間座標系の間で頻繁に変換する必要がある。そのためには分子を構成している原子核の空間座標系に対する位置を記述しなければならない。これらは図 2.5 の Euler 角  $(\theta, \varphi, \psi)$  によって定義される。以下その定義法を簡単に述べる。

まず,  $Z$  軸を回転軸にして正方向に  $\theta$  回転させる。ここで新たに得られた座標系を  $(X', Y', Z')$  とする。この次に  $X'$  軸を回転軸にして正方向に  $\varphi$  回転させる。そして再び新たに得られた座標軸を  $(X'', Y'', Z'')$  とする。最後に  $Z''$  軸を回転軸にして正方向に  $\psi$  回転させる。これらの変数  $(\theta, \varphi, \psi)$  によって剛体の位置は一意に定められる。

このとき, 分子座標系から空間座標系への変換行列  $R$  は以下のように与えられる。

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \psi & -\cos \theta \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ -\sin \theta \cos \varphi \sin \psi & -\sin \theta \cos \varphi \cos \psi & \\ \sin \theta \cos \psi & -\sin \theta \sin \psi & -\cos \theta \sin \varphi \\ +\cos \theta \cos \varphi \sin \psi & +\cos \theta \cos \varphi \cos \psi & \\ \sin \varphi \sin \psi & \sin \varphi \cos \psi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

また, 空間座標系から分子座標系への変換行列は式(2.30)の行列  $R$  の転置行列  $R_t$  を用いて



$$\theta [Z] \rightarrow \phi [X'] \rightarrow \psi [Z'']$$

図 2.5: Euler 角の定義



$$R_t = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \psi & \sin \theta \cos \psi & \sin \varphi \sin \psi \\ -\sin \theta \cos \varphi \sin \psi & +\cos \theta \cos \varphi \sin \psi & \\ -\cos \theta \sin \psi & -\sin \theta \sin \psi & \sin \varphi \cos \psi \\ -\sin \theta \cos \varphi \cos \psi & +\cos \theta \cos \varphi \cos \psi & \\ \sin \theta \sin \varphi & -\cos \theta \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

と表せる。このとき、分子の角速度の  $(x', y', z')$  成分は  $(\dot{\theta}, \dot{\varphi}, \dot{\psi}, \dot{\theta}, \dot{\varphi}, \dot{\psi})$  を用いて

$$\omega_{x'} = \dot{\theta} \sin \varphi \sin \psi + \dot{\varphi} \cos \psi \quad (2.32)$$

$$\omega_{y'} = \dot{\theta} \sin \varphi \cos \psi - \dot{\varphi} \sin \psi \quad (2.33)$$

$$\omega_{z'} = \dot{\theta} \cos \varphi + \dot{\psi} \quad (2.34)$$

と記述できる。窒素分子のような等核二原子分子では図2.4のように分子座標系の  $z'$  軸を分子軸と一致させることによりこれらの方程式を簡略化することができる。

ここで、原子1を  $z'$  軸の正の部分に固定すると式(2.27)~(2.29)の慣性モーメントは  $I = 2m_a r_a^2$  を用いて

$$I' = (I_{x'}, I_{y'}, I_{z'}) = (I, I, 0) = (2m_a r_a^2, 2m_a r_a^2, 0) \quad (2.35)$$

と表せる。また、 $z'$  軸まわりの回転は意味を持たないので  $\omega_{z'} = 0$  とできる。これらを式(2.27)~(2.29)に代入して整理すると式(2.36), (2.37)を得る。

$$2m_a r_a^2 \omega_{x'} = T_{x'} \quad (2.36)$$

$$2m_a r_a^2 \omega_{y'} = T_{y'} \quad (2.37)$$

ここで式(2.27)~(2.29)のトルク  $T' = (T_{x'}, T_{y'}, T_{z'})$  は以下の式で与えられる。

$$T_{x'} = -r_a \sum_{j=1}^2 (F_{1jx'} - F_{2jx'}) \quad (2.38)$$

$$T_{y'} = r_a \sum_{j=1}^2 (F_{1jy'} - F_{2jy'}) \quad (2.39)$$

$$T_{z'} = 0 \quad (2.40)$$



これらの式により気体分子の回転運動が記述できるが、式(2.32)~(2.34)より Euler角の時間微分 $\dot{\theta}$ ,  $\dot{\varphi}$ ,  $\dot{\psi}$ を求め、それらを用いて次時刻の $\theta$ ,  $\varphi$ を求めると分母に $\sin \varphi$ があるために $\varphi$ が0または $\pi$ に近づくと $\dot{\theta}$ の値が非常に大きくなり数値計算誤差が増大する。これら为了避免するために本研究では回転運動の計算には4元数法[26]を用いた。この方法はEuler角の代わりに4成分からなる4元数 $q = (\xi, \eta, \zeta, \chi)$ を用いる方法である。4元数は以下の式に従って定義される。

$$\xi = \sin \frac{\varphi}{2} \sin \frac{\psi - \theta}{2} \quad (2.41)$$

$$\eta = \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\psi - \theta}{2} \quad (2.42)$$

$$\zeta = \cos \frac{\varphi}{2} \sin \frac{\psi + \theta}{2} \quad (2.43)$$

$$\chi = \cos \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\psi + \theta}{2} \quad (2.44)$$

これら4つの変数には $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + \chi^2 = 1$ という制約が課せられる。

4元数の時間微分と角速度成分との関係は式(2.41)~(2.44)を時間で微分し、その右辺に現れる $\dot{\theta}$ ,  $\dot{\varphi}$ ,  $\dot{\psi}$ を式(2.32), (2.34)を用いて消去すれば得られる。これらを行列で表すと、

$$\dot{q} = Q\omega, \quad Q = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\zeta & -\chi & \eta & \xi \\ \chi & -\zeta & -\xi & \eta \\ \xi & \eta & \chi & \zeta \\ -\eta & \xi & -\zeta & \chi \end{pmatrix}, \quad \omega = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

と表される。また分子座標系から空間座標系への回転行列 $R$ を4元数で表すと

$$R = \begin{pmatrix} -\xi^2 + \eta^2 - \zeta^2 + \chi^2 & -2(\xi\eta + \zeta\chi) & 2(\eta\zeta - \xi\chi) \\ 2(\zeta\chi - \xi\chi) & \xi^2 - \eta^2 - \zeta^2 + \chi^2 & -2(\xi\zeta + \eta\chi) \\ 2(\eta\zeta + \xi\chi) & 2(\eta\chi - \xi\zeta) & -\xi^2 - \chi^2 + \zeta^2 + \eta^2 \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

となる。また空間座標系から分子座標系への回転行列 $R_i$ を4元数で表すと

$$R_i = \begin{pmatrix} -\xi^2 + \eta^2 - \zeta^2 + \chi^2 & 2(\zeta\chi - \xi\eta) & 2(\eta\zeta + \xi\chi) \\ -2(\xi\eta + \zeta\chi) & \xi^2 - \eta^2 - \zeta^2 + \chi^2 & 2(\eta\chi - \xi\zeta) \\ 2(\eta\zeta - \xi\chi) & -2(\xi\zeta + \eta\chi) & -\xi^2 - \eta^2 + \zeta^2 + \chi^2 \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

となる。

## 2.5 数値計算手法

分子動力学法では、前節の運動方程式を時間積分することにより、分子の並進運動や回転運動を計算する。数値積分法には差分法、Verletの方法、予測子-修正子法、Runge-Kutta法などが挙げられる[26]。これらのうち、本研究ではかえるとび法(Leapfrog method)を用いることにした。以下にその概略を示す。

かえるとび法では分子の並進運動方程式を

$$\frac{d\mathbf{V}_G}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m} \quad (2.48)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_G}{dt} = \mathbf{V}_G \quad (2.49)$$

の2つの1階の微分方程式に分けて

$$\mathbf{V}_G\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{V}_G\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{\mathbf{F}(t)}{m_m} \quad (2.50)$$

$$\mathbf{r}_G(t + \Delta t) = \mathbf{r}_G(t) + \Delta t \mathbf{V}_G\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (2.51)$$

で計算する。この過程を繰り返すことにより、各分子の重心位置と重心速度の時間発展が得られる。ここで $\Delta t$ は分子の衝突が起こるときの急激なポテンシャル変化を分解できるように決定しなければならない。

分子の回転運動の計算においては角速度 $\omega$ が半整数の時間ステップごとに、4元数 $\mathbf{q}$ が整数の時間ステップごとに現れるが、かえるとび法では4元数の計算に整数の時間ステップでの角速度 $\omega(t)$ と半整数の時間ステップでの4元数 $\mathbf{q}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$ を計算する必要がある。以下にかえるとび法による回転運動の計算手順を示す。

- (1) 時刻 $t$ での空間座標系におけるトルク $\mathbf{T}(t)$ を計算する。
- (2) 時刻 $t$ での $\mathbf{R}(t)$ を用いて分子座標系におけるトルク $\mathbf{T}'(t) = (T_x', T_y', 0)$ を計算する。
- (3) (2)で計算されたトルク $\mathbf{T}'(t) = (T_x', T_y', 0)$ を用いて時刻 $t$ での角速度 $\omega(t)$ を以下の式により計算する。

$$\omega(t) = \omega\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{T}'}{I} \quad (2.52)$$

- (4) (3)で計算された $\omega(t)$ を用いて時刻 $t + \frac{\Delta t}{2}$ での4元数 $\mathbf{q} = (\xi, \eta, \zeta, \chi)$ を以下の式により計算する。

$$\mathbf{q}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{q}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{Q}(t)\omega(t) \quad (2.53)$$

(5) (2)で計算されたトルク $\mathbf{T}'(t)$ を用いて時刻 $t + \frac{\Delta t}{2}$ での角速度 $\omega\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$ を以下の式により計算する.

$$\omega\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \omega\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{\mathbf{T}'}{I} \quad (2.54)$$

(6) (4)で計算された時刻 $t + \frac{\Delta t}{2}$ での4元数 $\mathbf{q}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$ と(5)で計算された角速度 $\omega\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$ を用いて時刻 $t + \Delta t$ での4元数 $\mathbf{q}(t + \Delta t)$ を以下の式により計算する.

$$\mathbf{q}(t + \Delta t) = \mathbf{q}(t) + \Delta t \mathbf{Q}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \omega\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (2.55)$$

## 2.6 変数の無次元化

二原子分子の衝突時間, 原子の質量, エネルギーなどを通常の単位系で記述しようとすると非常に小さい値となってしまう. このような小さい値を数値計算で取り扱う場合には, さまざまな物理量を適当な基準値で無次元化することによって数値計算誤差を減らすことができる. また, この基準値の取り方によっては式を簡単化でき, この基準化された系の挙動はこの基準値を変えることによりそのままほかの系に当てはめることができる.

上記の理由より, 二原子分子の衝突シミュレーションではさまざまな物理量を無次元化して計算をおこなった.

無次元化の方針としては, まず質量, 長さ, エネルギーについての基準値を定め, 他の物理量はこれらから誘導される基準値を用いて無次元化を行った.

質量: 窒素原子の質量を用いる.

$$m_R = m = 2.33 \times 10^{-26} [\text{kg}]$$

長さ: Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルのパラメータを用いる.

$$l_R = \sigma_a = 3.17 \times 10^{-10} [\text{m}]$$

エネルギー: Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルのパラメータを用いる.

$$E_R = \varepsilon_a = 6.52 \times 10^{-22} [\text{J}]$$

速度:  $E_R$  と  $m_R$  より誘導される値を用いる.

$$v_R = \sqrt{\frac{E_R}{m_R}} = 1.67 \times 10^2 [\text{m/s}]$$

時間:  $l_R$  と  $v_R$  より誘導される値を用いる.

$$t_R = \frac{l_R}{v_R} = 1.90 \times 10^{-12} [\text{s}]$$

力:  $E_R$  と  $l_R$  から誘導される値を用いる.

$$F_R = \frac{E_R}{l_R} = 2.06 \times 10^{-12} [\text{N}]$$

## 2.7 計算の概要

### 2.7.1 初期条件

二原子分子の衝突を詳細に解析するためには、衝突後の分子の挙動に影響を与えるパラメータを変化させて非常に多くのケースについての分子衝突シミュレーションを行う必要がある。

分子の初期位置を固定した場合、このような二原子分子の衝突後の挙動を支配する初期パラメータには衝突分子の相対並進エネルギー、分子1,2の回転エネルギー、分子1,2の角速度ベクトルの方向や分子の初期位相、衝突する2つの分子の衝突係数があり、これらの値を一意に定めると衝突後の分子の挙動が一意に定まる。ここではその初期条件の設定法を示す。分子衝突の模式図を図2.6に示す。

まず分子1の重心を $(\frac{3}{2}\sigma_a, \frac{1}{2}b, 0)$ に、分子2の重心を $(-\frac{3}{2}\sigma_a, -\frac{1}{2}b, 0)$ の位置に配置する。分子の進行方向の間隔を $\Delta x = 3\sigma_a$ としたのは、この程度の距離があれば、初期配置におけるポテンシャルエネルギーは無視できるほど小さく、無限遠からの分子の衝突と同様とみなして差し支えないと判断したためである。分子の進行方向と垂直な方向の距離 $\Delta y$ は分子の衝突係数 $b$ そのものである。

分子1,2の初期速度 $v_1, v_2$ は分子の相対並進エネルギー $e_{tr}$ から

$$v_a = \sqrt{\frac{2e_{tr}}{m}} \quad (2.56)$$

を用いて、それぞれ $v_1 = (-v_a, 0, 0)$ ,  $v_2 = (v_a, 0, 0)$ , と導出される。

また分子1の初期角速度ベクトル $\omega_1 = (\omega_{1z'}, \omega_{1y'}, 0)$ は初期回転エネルギー $e_{r1}$ の値に対して、

$$\omega_{1z'} = \sqrt{\frac{2e_{r1}}{I}} \quad (2.57)$$

$$\omega_{1y'} = 0 \quad (2.58)$$

と定めた。ただし、 $I = 2m_a r_0^2$ は分子の慣性モーメントを表している。分子2の初期角速度ベクトルについても同様に定めた。

ここで $e_{tr}$ ,  $e_{r1}$ ,  $e_{r2}$ の値については2つの分子が温度 $T=50$ [K]での平衡状態における最大確率速度 $\sqrt{\frac{2kT}{m}}$ の $\sqrt{2}$ 倍の相対速度で衝突した場合の重心座標系における並進運動エネルギー $e_u$ ,

$$e_u = \frac{1}{2}k \times 50 = 3.4516 \times 10^{-22}[\text{J}] = 0.5594[e_a] \quad (2.59)$$

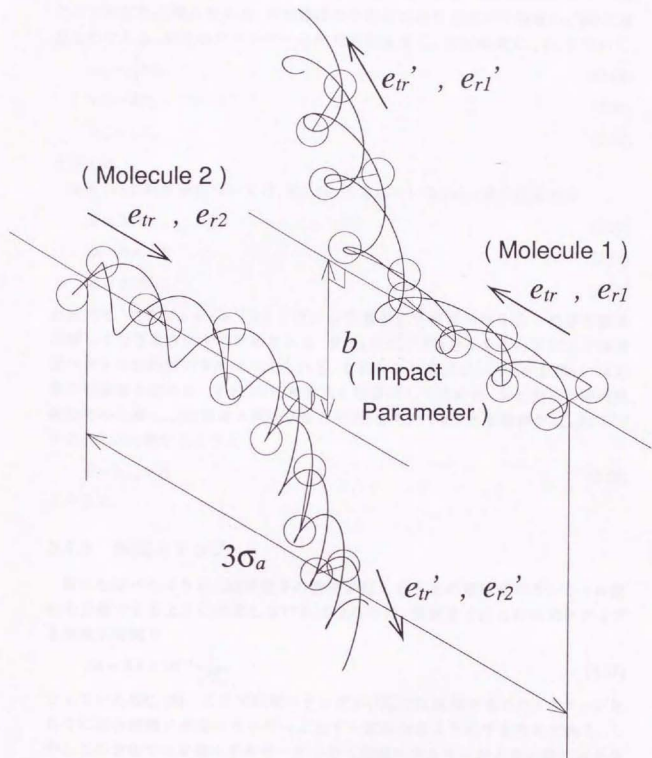


図 2.6: 二原子分子衝突の模式図



を基準にした。ただし、 $k = 1.380653 \times 10^{-23} [\text{J/K}]$  は Boltzmann 定数を表している。ここで速度を  $\sqrt{2}$  倍したのは、相対速度の平均値は絶対速度の平均値の  $\sqrt{2}$  倍になるためである。分子のエネルギーは相対並進温度  $T_{tr}$ 、回転温度  $T_{r1}$ ,  $T_{r2}$  を用いて

$$e_{tr} = \frac{1}{2} k T_{tr} \quad (2.60)$$

$$e_{r1} = k T_{r1} \quad (2.61)$$

$$e_{r2} = k T_{r2} \quad (2.62)$$

と与えた。

分子1の初期位相については、図2.5に示されている Euler 角の初期値を

$$\theta = 2\pi R \quad (2.63)$$

$$\varphi = \cos^{-1} R \quad (2.64)$$

$$\phi = 2\pi R \quad (2.65)$$

と定めた。ここで  $\varphi = \cos^{-1} R$  としたのは同量の立体角における分子の存在確率が等しくなるようにするためである。また  $\psi$  を式(2.65)と与えることにより角速度ベクトルは任意の方向に与えられる。これらより式(2.41)~(2.44)を用いて4元数の初期値を定めた。分子2の初期位相も同様にして定めた。また分子の衝突係数はその上限  $b_{max}$  (以後最大衝突係数と記述)を用いて  $b$  をとる確率が  $b_{max}$  以下でその2乗に比例するように

$$b = b_{max} \sqrt{R} \quad (2.66)$$

と与えた。

## 2.7.2 時間ステップ

前にも述べたように、 $\Delta t$  は分子の衝突が起こるときの急激なポテンシャル変化を分解できるように決定しなければならない。従来まではこの時間ステップを無次元時間で

$$\Delta t = 2.0 \times 10^{-4} \frac{1}{\sqrt{T_{tr}}} \quad (2.67)$$

としていた [28], [29]。ここで時間ステップが  $\sqrt{T_{tr}}$  に反比例するのは1ステップあたりに進む距離が並進エネルギーによらず一定になるようにするためである。しかしこの方法では並進エネルギーが小さく回転エネルギーが大きい時に大きな計算誤差を生じてしまう可能性があるため、本研究では時間ステップを並進エネルギーによらず  $\Delta t = 0.1 \times 10^{-16} [\text{s}]$  と定めた。この時の計算誤差については、最もエネルギーの大きい  $T_{tr} = 2000 [\text{K}]$ ,  $T_{r1} = 2000 [\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 2000 [\text{K}]$  の衝突で全エネルギーの保存が誤差 0.001 [%] の範囲で満たされていることを確認した。

### 2.7.3 終了条件

本来計算は分子衝突後の各エネルギー、散乱方向が確定しポテンシャルの影響が小さくなるまで行う必要がある。この反復回数をステップ数によって与えてしまうと特に低温部で分子が完全に離れないまま計算を終了してしまう可能性がある。よって今回は計算の初期状態で離れている距離まで分子が離れたときを終了条件とした。そして毎ステップごとに条件判定を行って終了条件を満たしているかを確認した。

そして計算が終了した時点で分子1の速度ベクトル $v'_1 = (v'_{1x}, v'_{1y}, v'_{1z})$ と分子1,2の角速度ベクトル $\omega'_1 = (\omega'_{1x}, \omega'_{1y})$   $\omega'_2 = (\omega'_{2x}, \omega'_{2y})$ を初期衝突係数 $b$ , 計算終了時の分子間距離, 全エネルギーの変化率とともに記録した。

### 2.7.4 計算パラメータ

前述したように本研究では衝突後の分子の挙動に影響を与えるパラメータを変化させて非常に多くのケースについての分子衝突シミュレーションを行う必要がある。このパラメータには衝突分子の相対並進エネルギー, 分子1,2の回転エネルギー, 分子1,2の角速度ベクトルの方向や分子の初期位相, 衝突する2つの分子の衝突係数がある。本研究ではまずある相対並進エネルギー, 分子1,2の回転エネルギーの組み合わせについて式(2.63)~式(2.66)の $R$ を(0,1)の範囲で変化させて全部で10000回の計算を行った。この計算を相対並進エネルギー $T_{tr}$ , 分子1,2の回転エネルギー $T_{r1}$ ,  $T_{r2}$ の値を変化させて全部で858通りの計算を行った。本研究で分子衝突計算を行った温度の組み合わせを示す表を表2.1, 2.2に示す。



## 第 3 章

### 分子衝突計算結果の解析

### 3.1 序

この章では前章で述べた計算手法により得られた分子衝突計算結果の解析を行う。具体的にはまず個々の分子衝突について初期位相, 回転ベクトルの方向, 衝突係数等のパラメータの衝突後のエネルギーに及ぼす影響について考察する。

次に衝突後のエネルギー分布について考察を行う。このエネルギー分布とは初期相対並進エネルギー, 回転エネルギーを固定して分子の初期位相, 回転ベクトルの方向, 衝突係数をランダムに与えたときに各自由度が取り得るエネルギーの確率分布のことである。この分布形状に対する最大衝突係数, 初期エネルギーの影響について考察する。また分子の散乱角についても簡単な解析を行う。

最後に本研究で用いたLJポテンシャルによる計算結果がもとのAWJポテンシャルの結果をどの程度再現できているかを検証するために, 同一の初期条件での衝突時のエネルギー交換の様子についてAWJポテンシャルの結果とLJポテンシャルの結果との比較を行う。また衝突後の散乱角についても比較する。また本研究で無視した振動運動の影響についても簡単に解析を行う。振動運動の計算には, 振動状態を量子力学的に考慮した手法を用いた。

## 3.2 分子衝突時のエネルギー交換

二原子分子の衝突モデルを構築するためには、分子衝突シミュレーションの結果を詳細に解析し、分子衝突時の各パラメータの衝突後の各エネルギーに対する影響を把握する必要がある。よってこの節では分子衝突時のエネルギー交換の様子を把握するとともに、前節の手法によって得られた膨大な分子衝突データから衝突後のエネルギー状態に対する各パラメータ(初期エネルギー、回転ベクトルの方向、初期位相、衝突係数)の影響について解析した。

### 3.2.1 エネルギー交換の様子

二原子分子は衝突時にポテンシャルエネルギーを介して並進の自由度と回転の自由度の間で複雑なエネルギー交換を起こす。ここではまず分子衝突計算の一例とポテンシャルエネルギーの図を示して、どのようなプロセスでエネルギー交換が行われるのかを考察する。

図3.1の上部にポテンシャル曲線の図を、下部に二原子分子の衝突時のエネルギー交換の様子の一例を示す。初期エネルギーは $T_{tr} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r1} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 600[\text{K}]$ であり、分子の回転ベクトルの方向、初期位相、衝突係数はランダムに与えてある。

図3.1でA点はまだ互いのポテンシャルエネルギーの影響をほとんど受けておらず、分子の並進エネルギーにより互いに接近している状態である。Aを過ぎると分子はポテンシャルによる引力を受けて加速する( $e_n$ 増加)。この時ポテンシャルエネルギーは減少し、ついには最小値をとる(図中B点)。この例ではこの間に若干ではあるが回転エネルギーの方にもエネルギーの移動が見られる。

B点を過ぎると分子は強い斥力を受けて減速し、これに伴いポテンシャルエネルギーは急激に増加する。またこの力により衝突分子はその並進エネルギーと回転エネルギーの間で激しくエネルギー交換を起こす(図中B点~D点)。この例ではこの斥力により相対並進、回転1,2のエネルギーがともに減少している。このプロセスの間も分子は互いに接近し続け、やがて分子同士の距離が最小となる(図中C点)。

C点はポテンシャルが最大で、分子が最も接近しているところである。この点を過ぎると分子は斥力により加速される。この例では並進エネルギーの加速に伴い、回転1,2のエネルギーも増加している。その後は近づいてきたときと同様に、ポテンシャルの谷であるD点を通過してE点へと向かう。この間分子は引力により減速されEを過ぎるとポテンシャルの影響外へと離れる。

この例ではこの分子衝突の結果、相対並進エネルギーが若干増加し、回転1,2



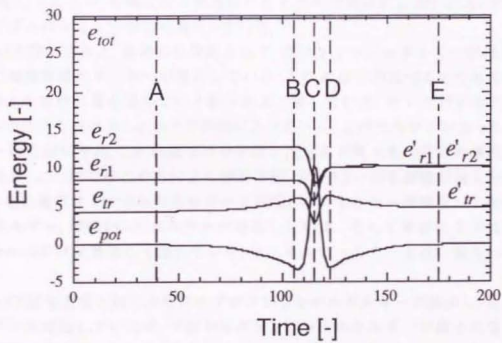
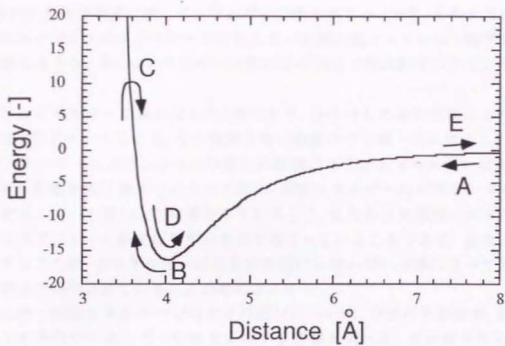


図 3.1: 分子衝突時のエネルギー交換

のエネルギーが同じ値になっている(回転1は増加, 2は減少)。しかしその過程では、各自由度間で非常に激しくエネルギー交換が起こっており、そのエネルギー交換はポテンシャルエネルギーが変化している間に起こっている。(衝突プロセス全体を見ると、分子のエネルギー交換はこの部分で行われていることがわかる。)

これはエネルギー交換のほんの1例であり、分子はその初期状態により他の様々な衝突プロセスをとる。その複雑な衝突現象の中で統一的に言えることは、並進エネルギーはポテンシャルの変化に敏感でポテンシャルが弱い時点( $\sim A, E\sim$ )から影響を受け始めているのに対し、回転エネルギーはポテンシャルが大きく変化している間( $B\sim D$ )に変化していること、また各自由度間のエネルギー交換はポテンシャルが変化している点で起こっていることである。またこの衝突プロセスの間、全エネルギーは各自由度間のエネルギー交換に比べて非常に精度で保存されていることが確認された。

次に同一初期エネルギーでの分子の衝突について、分子の初期位相、回転ベクトルの方向のエネルギー交換量に対する影響を調べた。その例を図3.2に示す。初期エネルギーはともに  $T_{tr} = 400[K]$ ,  $T_{r1} = 400[K]$ ,  $T_{r2} = 600[K]$ 、衝突係数は  $b = 1.0[\sigma_0]$  であるが、初期位相と角速度ベクトルの方向は式(2.63) $\sim$ (2.65)によってランダムに与えているため異なっている。

図3.2上図を見ると、衝突の前段階として、ポテンシャルエネルギーが減少し、分子の相対並進エネルギーが増加している。これは分子が近づくにつれてポテンシャルの井戸に落ち込んでいく様子をよく表している。そして分子はポテンシャルの井戸を抜け出し  $\phi_0 > 0$  の領域に入っていく。このためポテンシャルエネルギーは増加するが、この領域では分子間には斥力が働くため互いの運動を抑制しあう。この図ではこの力により相対並進、分子1,2の回転運動が抑えられている。その後ポテンシャルエネルギーと回転2のエネルギーが減少して相対並進エネルギー、回転1のエネルギーが増加している。そして最後に分子はポテンシャルの井戸を通過して離れていき、各エネルギーとも一定値に落ちついている。

図3.2下図も上図と同じようにまずポテンシャルエネルギーが減少し、並進エネルギーが増加しているが、下図ではポテンシャルエネルギーが最小になる前に一度極大値を取っている。またこの2つは初期エネルギーが同じであるにも関わらず、衝突後のエネルギーが大きく異なっている。また両者とも分子衝突の間、全エネルギーはほぼ保存されており、計算による誤差は小さく、時間刻み幅  $\Delta t$  は十分小さいと考えられる。

分子レベルでの「衝突」という言葉は日常生活の中で見られるような「物体

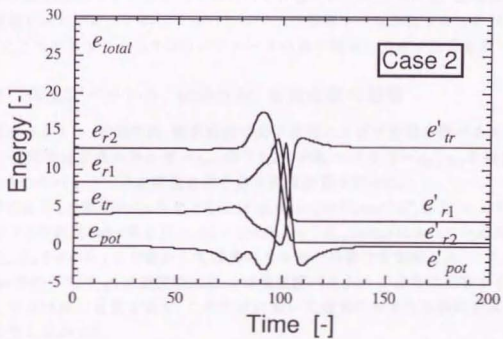
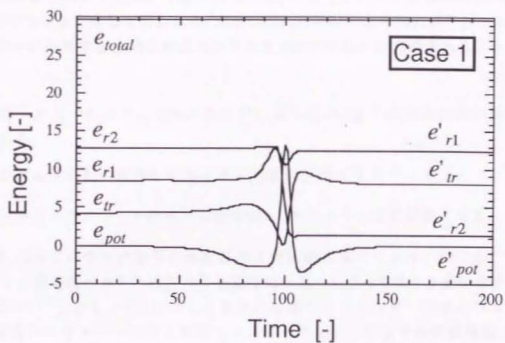


図 3.2: 分子衝突時のエネルギー交換

同士の幾何的な接触」を意味しているのではなく、「個々の分子の運動状態に相互に影響を及ぼす現象」を意味している。そしてこの分子の運動状態の変化はポテンシャルを介して行われる。よってこれらの図のうち特にポテンシャルエネルギーに注目すると分子衝突は以下の3つのプロセスに大別されることがわかる。

1. 分子が互いのポテンシャルの井戸に落ち込み、分子の運動状態が励起される。
2. 各自由度の間で複雑なエネルギー交換が行われる。
3. 分子がポテンシャルの井戸を抜け出し、エネルギー交換が終了する。

上記1,3のプロセスは分子の距離が原子間距離に比べて大きい時に起こるため、分子の角速度ベクトルの方向や初期位相の違いによって大きな変化を受けることはない。しかし上記2に示した各自由度間でのエネルギー交換のプロセスや衝突後のエネルギーは同じ初期エネルギーであっても分子の衝突係数、角速度ベクトルの方向や分子の初期位相によって大きく異なる。これはこのプロセスが分子間距離の小さいところで起こっているためと考えられる。衝突後の分子の状態を求めるにはこのようなパラメータの影響を明らかにしなければならぬ。ここではまずこれら3つのパラメータの分子衝突に及ぼす影響を調べた。

### 3.2.2 角速度ベクトル、初期位相、衝突係数の影響

角速度ベクトル、初期位相、衝突係数の分子衝突に及ぼす影響を調べるために分子の初期相対並進エネルギー $e_{tr}$ 、分子1,2の回転エネルギー $e_{r1}$ 、 $e_{r2}$ を固定し、これら3つのパラメータを変化させて分子衝突計算を行った。

計算は分子1の初期 Euler 角をともに $(\theta, \varphi, \psi) = (2\pi R', \cos^{-1} R', 2\pi R')$ とした。そして分子2の初期 Euler 角を $(\theta, \varphi, \psi) = (2\pi R', \cos^{-1} R_\varphi, 2\pi R_\psi)$ によって与えた。そして $R_\varphi$ 、 $R_\psi$ を0から1まで動かして並進エネルギーの変化を記録した。ここで上記 Euler 角のうち $(\theta, \varphi)$ は初期位相に、 $\psi$ は角速度ベクトルの方向に影響する。但しここで $R'$ は $(0,1)$ 乱数を表す。この計算において最初に与えた乱数は計算終了まで変更しなかった。

この計算の一例を図3.3に示す。ここで相対並進エネルギー $e_{tr}$ 、分子1,2の回転エネルギー $e_{r1}$ 、 $e_{r2}$ はともに $T_{tr} = 400[\text{K}]$ 、 $T_{r1} = 400[\text{K}]$ 、 $T_{r2} = 600[\text{K}]$ で、図3.3上図は衝突係数が $b = 0.0[\sigma_a]$ のCaseを、図3.3下図は衝突係数が $b = 1.0[\sigma_a]$ のCaseを表している。

まず図3.3上図を見ると、同一の初期エネルギー、衝突係数が衝突した分子でもその衝突後のエネルギーはその初期位相や角速度ベクトルの方向によって大きく変化している。この例では初期位相の影響よりも角速度ベクトルの影響の方が大きく出ており、角速度ベクトルが $R_\psi = 0.25$ と $R_\psi = 0.75$ のところに明らかな極大値を持っている。その変化の様子はsin curveに似ている。しかし初期位相の影響も無視できるほど小さいわけではなく、特に $R_\psi = 1.0$ の付近では衝突後の並進エネルギーが急激に減少している。

下図は衝突係数が変化しただけであるが、上図に比べて変化の様相が一変している。この例では $R_\psi$ が1付近、 $R_\psi$ が0.75付近の点で衝突後の並進エネルギーが極大値を持っており、また変化の様子も非常に乱雑であることがわかる。このように角速度ベクトルとエネルギー交換量の関係は、分子が正面衝突するという非常に対称性が強い時は比較的規則的であるが、そのような特別な場合以外は衝突後のエネルギー値はこれら2つのパラメータの変化に対して非常に乱雑であり、これらを何らかの関数系を用いて表現することは難しいと考えられる。

次に衝突係数の衝突後のエネルギー交換に与える影響を調べるために、衝突係数を変化させて計算を行った。その結果を図3.4に示す。計算においては分子1の初期Euler角を $(\theta, \varphi, \psi) = (2\pi R', \cos^{-1} R', 2\pi R')$ とし、分子2の初期Euler角を図3.4の上のCaseについては $(\theta, \varphi, \psi) = (2\pi R', \cos^{-1} R_\psi, 2\pi R')$ によって与え、下のCaseについては $(\theta, \varphi, \psi) = (2\pi R', \cos^{-1} R', 2\pi R_\psi)$ によって与えた。そして衝突分子の衝突係数を $b = b_{max} \sqrt{R_0}$ によって与えた。本研究では $b_{max} = 2.0[\sigma_a]$ とした。

図3.4の上図、下図とも初期位相、角速度ベクトルの方向によらず衝突係数の増加とともに衝突後の並進エネルギーが最終的に衝突前のエネルギーと同じ値を示している。これは衝突係数が大きくなると分子が互いに相互作用を起こさなくなる(衝突しなくなる)ことに対応しており、妥当な結果であると考えられる。しかしエネルギーが変化している間はその変化の様相が非常に複雑であり、やはり衝突係数と衝突後のエネルギーの関係を何らかの関数に近似して置き換えることは難しいと考えられる。

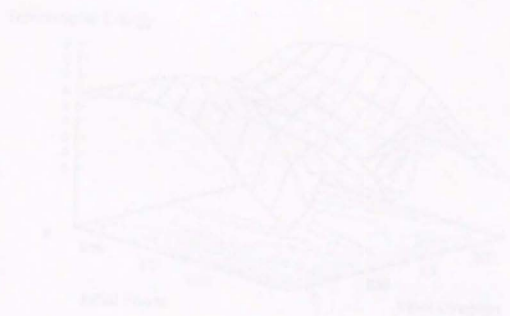
### 3.2.3 初期エネルギーの影響

次に初期エネルギーの変化によって衝突後のエネルギーがどのように変化するかを調べた。その結果を図3.5に示す。ここでの初期エネルギーは $T_{1r} = 800[\text{K}]$ 、 $T_{1i} = 800[\text{K}]$ 、 $T_{2i} = 1200[\text{K}]$ とした。これは図3.3の初期エネルギーを2倍にした値である。初期位相、角速度ベクトル、衝突係数はそれぞれ図3.3と同様のものを与えた。

まず図3.5上図は図3.3上図と変化の様相は似ているが、単純に衝突後の並進エ



エネルギーが2倍になっているのではない。またこのように2つのエネルギー交換の様相が類似する傾向は衝突係数が $b = 0.0[\sigma_a]$ の時に強く、衝突係数が $b = 1.0[\sigma_a]$ のCase(下図)では変化の様相が大きく異なっている。よって衝突後のエネルギー値を衝突前の相対並進エネルギー、回転エネルギーの何らかの関数として求めることは困難であると考えられる。





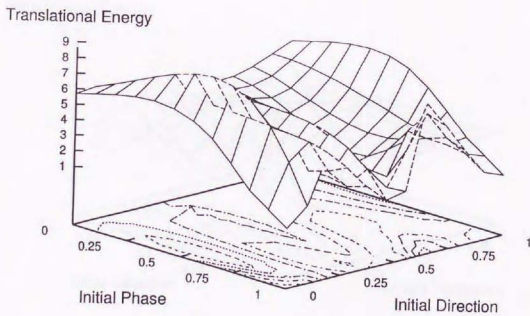
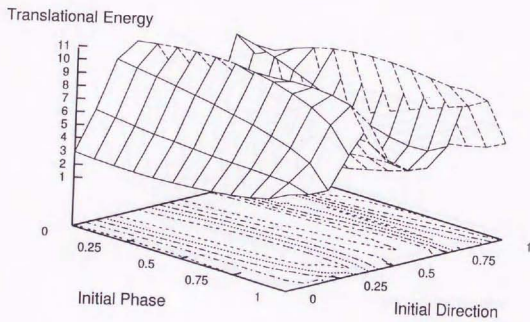


図 3.3: 衝突後のエネルギーに対する初期位相, 角速度ベクトルの影響.  
 $T_{tr} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r1} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 600[\text{K}]$ , (上)  $b = 0.0[\sigma_a]$ , (下)  $b = 1.0[\sigma_a]$

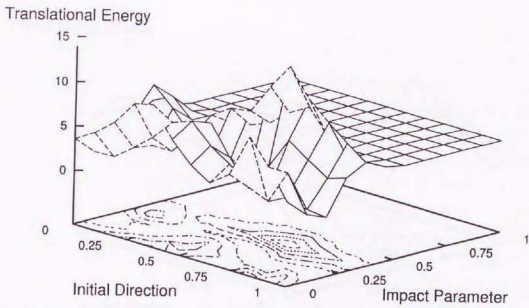
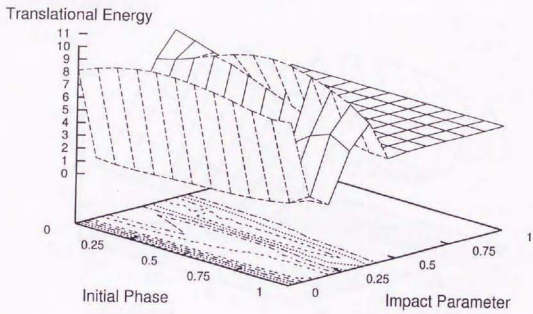
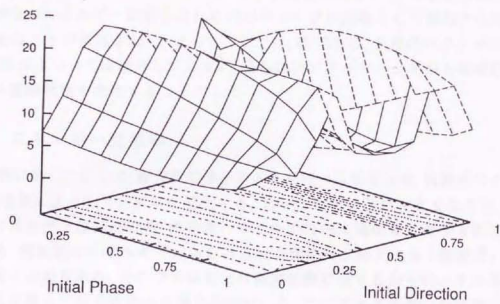


図 3.4: 衝突後のエネルギーに対する初期位相, 衝突係数の影響.  $T_{tr} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r1} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 600[\text{K}]$ , (上) 初期位相に対する変化, (下) 角速度ベクトルの方向に対する変化

Translational Energy



Translational Energy

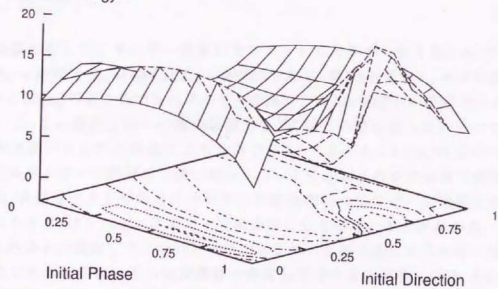


図 3.5: 衝突後のエネルギーに対する初期エネルギーの影響.  $T_{tr} = 800[\text{K}]$ ,  
 $T_{r1} = 800[\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 1200[\text{K}]$ , (上)  $b = 0.0[\sigma_a]$ , (下)  $b = 1.0[\sigma_a]$

### 3.3 衝突後のエネルギー分布

衝突後の分子のエネルギー状態は分子の初期相対並進エネルギー、分子1,2の回転エネルギー、分子の衝突係数、分子1,2の角速度ベクトルの方向と分子の初期位相を決定すれば一意に定められる。しかし前節の結果から、ある近似式を用いて衝突後のエネルギー状態をこれらのパラメータの関数として導出するのは困難であることが確認された。よってここでは、衝突係数、角速度ベクトルの方向、初期位相については積分してしまい、得られたエネルギー分布から確率的に衝突後の運動状態を決定することにした。

#### 3.3.1 エネルギー交換率

第3.2節に示したように、衝突後の分子のエネルギーは初期位相、角速度ベクトル、衝突係数によってランダムに変化する。しかし衝突係数が大きくなると、衝突後のエネルギーは初期位相、角速度ベクトルの方向に関係なく変化を起こさなくなる。衝突後のエネルギー分布を考察する際にはこのような「無衝突」の分子を除く必要がある。そこで本研究では衝突係数に対する分子のエネルギー交換率を定義して分子衝突の有無の指標にした。ここでエネルギー交換率は以下の式で定義される。

$$S = \frac{|e'_{tr} - e_{tr}|}{e_{tr}} \quad (3.1)$$

衝突係数に対してエネルギー交換率をプロットした図の一例を図3.6に示す。ここで  $T_{tr} = 400$  [K],  $T_{r1} = 400$  [K],  $T_{r2} = 600$  [K] である。図3.6を見ると、分子の衝突係数が  $b < 1.5[\sigma_a]$  のところではエネルギー交換率が  $0\% \sim 200\%$  の範囲で広く分布している。この範囲で同一の衝突係数でも  $S$  が同一の値を取らないのは初期位相や角速度ベクトルの相違によるものである。しかし  $b = 1.5[\sigma_a]$  付近の衝突係数でエネルギー交換率は急激に減少し、 $b = 1.5[\sigma_a]$  以上の衝突係数で衝突した分子は、角速度ベクトルの方向や分子の初期位相のエネルギー交換率に対する影響は小さく、ほとんどエネルギー交換を起こしていないことがわかる。

これらの分子は衝突していないと判断できるのでこの急激にエネルギー交換率が減少する衝突係数以下の衝突係数で衝突した分子を「衝突」分子、それ以上の衝突係数で衝突した分子を「無衝突」分子と考えるのが妥当であろう。しかしエネルギー交換率はある衝突係数を境に完全に0になるわけではないので、このような判定の際にはあるしきい値  $D$  を決定しなければならない。この衝突係数付近ではエネルギー交換率の最大値が  $200\%$  から  $10\%$  へと減少しているので、本研究ではエネルギー交換率が  $10\%$  となる最大の衝突係数をそのしきい

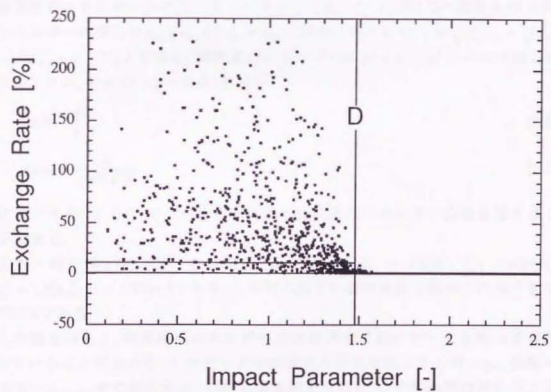


図 3.6: 衝突係数に対するエネルギー交換率の変化



値  $D$  とし、以後エネルギー分布の特性値を計算する際にはこの衝突係数以下の衝突係数で衝突した分子のデータだけを用いることにした。

### 3.3.2 分布形状

前節で定義された  $D$  以下の衝突係数で衝突した分子のデータだけを整理することにより、衝突後のエネルギー分布についての解析を行った。分子衝突計算は全部で128000回行い、そのときの衝突後のエネルギー ( $e'_{tr}, e'_{r1}, e'_{r2}$ ) がとる確率は以下の方法で示した。

衝突後のエネルギー分布はパラメータとして  $e'_{tr}, e'_{r1}, e'_{r2}$  の3つの変数を持つが、各エネルギーの間には  $e'_{r1} + e'_{r2} + 2e'_{tr} = e_{tot}$  の関係があるため、 $x = \sqrt{e'_{r1}}, y = \sqrt{e'_{r2}}, z = \sqrt{2e'_{tr}}, r = \sqrt{e_{tot}}$  とすると、衝突後のエネルギーは  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$  の球殻上にプロットされ、それから2つの角 ( $\theta, \phi$ ) が

$$\cos \theta = \frac{z}{r} \quad (3.2)$$

$$\cos \phi = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (3.3)$$

と定義できる。この ( $\theta, \phi$ ) 上の分布形状から衝突後のエネルギー分布を考えることができる。

この一例を図3.7に示す。この図で  $T_{tr} = 400$ [K],  $T_{r1} = 400$ [K],  $T_{r2} = 600$ [K],  $b_{max} = 1.5[\sigma_a]$ ,  $D = 1.27[\sigma_a]$  であり、この時  $D$  以下の衝突係数で衝突した分子数は92734個である。

この図をみると、衝突後のエネルギー分布は非常に鋭いピークを持つ分布となっていることがわかる。このピークは衝突前の相対並進エネルギー  $e_{tr}$ 、回転エネルギー  $e_{r1}, e_{r2}$  の位置にある。しかし等高線を見ると、この等高線は同心円上に広がっているといったような単純な形状ではなく、 $\theta$  の値が小さくなるにつれて  $\phi$  方向の幅が広がっている。しかし  $\phi$  方向の幅を  $\theta$  の関数として表現するのは難しい。このように衝突後のエネルギー分布をこのような特徴をもつこれら2つの角度 ( $\theta, \phi$ ) で整理するのは難しいと考えられる。他のエネルギーの組み合わせについても同様の傾向があることが確認された。

次にこのエネルギー分布を  $x$  軸と  $y$  軸にエネルギーを取ってプロットし、そのエネルギーの分布について調べた。この結果を図3.8~3.10に示す。先ほど述べたように衝突後のエネルギーは2変数の形で表すことができるので、図3.8は  $x$  軸に  $e'_{tr}$ 、 $y$  軸に  $e'_{r1}$  を、図3.9は  $x$  軸に  $e'_{tr}$ 、 $y$  軸に  $e'_{r2}$  を、図3.10は  $x$  軸に  $e'_{r1}$ 、 $y$  軸に  $e'_{r2}$  をとって表している。



## Probability Density Function

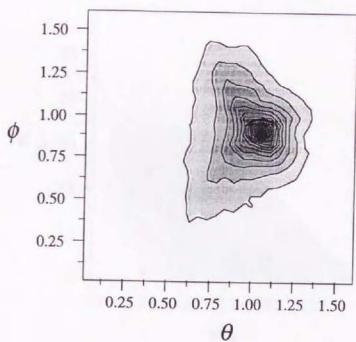
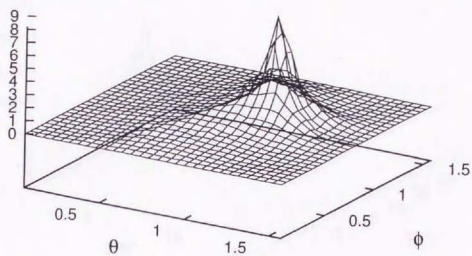


図 3.7: 分子衝突時のエネルギー変化( $\theta - \phi$ 分布)

## Probability Density Function

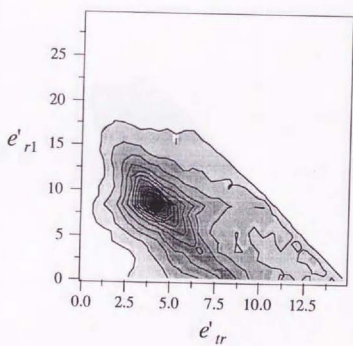
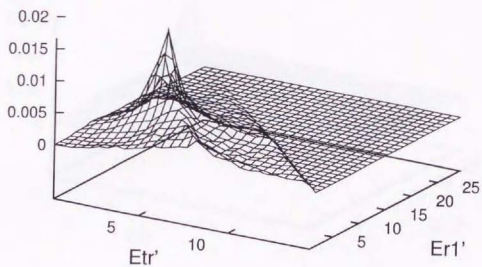


図 3.8: 分子衝突時のエネルギー変化 ( $e'_{tr} - e'_{r1}$  分布)

## Probability Density Function

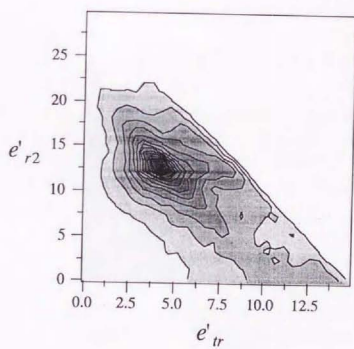
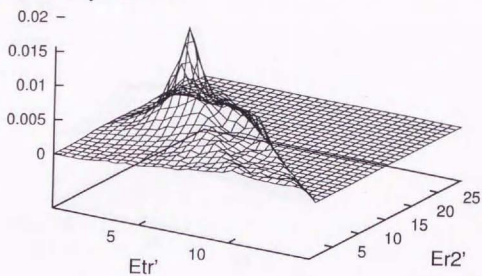


図 3.9: 分子衝突時のエネルギー変化( $e'_{tr} - e'_{r2}$ 分布)

## Probability Density Function

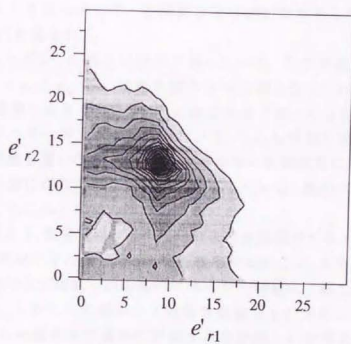
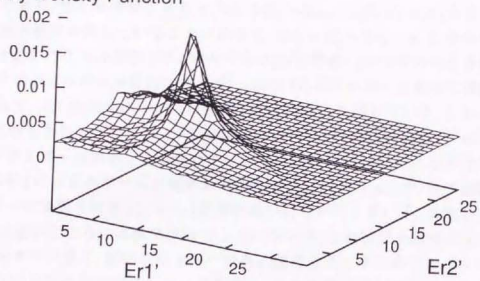


図 3.10: 分子衝突時のエネルギー変化( $e'_{r1} - e'_{r2}$ 分布)

まず図3.8を見ると、その分布形状は衝突前のエネルギー値にピークを持ち、かつ広範囲に分布していることがわかる。またこの図でグラフの上半分は分布確率が0であるが、これはエネルギー保存則より  $2e'_{tr} + e'_{r1} = e_{tot} - e'_{r2} < e_{tot}$  の関係があるためである。また等高線を見ると、 $2e'_{tr} + e'_{r1} = 2e_{tr} + e_{r1}$  と  $e'_{r1} = e_{r1}$  の直線上に分布の極大値が存在していることがわかる。 $2e'_{tr} + e'_{r1} = 2e_{tr} + e_{r1}$  に分布の極大値があるということは回転1のエネルギー  $e'_{r1}$  が初期値  $e_{r1}$  からずれたときにそのずれた分のエネルギーが並進エネルギー、回転2のエネルギーに均等に移動するのではなく、全て並進エネルギーに移動しやすいことを示している。これと  $e'_{r1} = e_{r1}$  の直線をあわせて考えると、並進エネルギー  $e'_{tr}$  が初期値  $e_{tr}$  からずれた場合、そのエネルギーは回転1、回転2のエネルギーに均等に分配されるのではなく、全て回転1のエネルギーに分配される ( $2e'_{tr} + e'_{r1} = 2e_{tr} + e_{r1}$ ) か、全て回転2のエネルギーに分配される ( $e'_{r1} = e_{r1}$ ) 確率が高いことを示している。また並進エネルギーの低いところには確率が分布していないが、これは分子衝突によって並進エネルギーが低く、回転エネルギーが高い値をとるとその分子はポテンシャルの引力から抜け出せずにもう一度衝突し、これを繰り返して並進エネルギーが高く、回転エネルギーが低い値を取ったときには分子はポテンシャルの引力を振り切って離れ、衝突を完了するためである。このように並進エネルギーが低い値を取ったときはエネルギーの再振り分けが行われると考えられる。同様の傾向が図3.9にも見られる。

図3.10をみると前2つの図とは様相が進んでいる。この等高線をみるとその分布形状は  $e'_{r1} = e_{r1}$  と  $e'_{r2} = e_{r2}$  に極大値をもつ分布となっている。また  $e_{r1} = 0$ 、 $e_{r2} = 0$  になる確率も大きく存在する。これは先ほど述べたように回転1(もしくは回転2)のエネルギーが大きく変化したとき、それらが全て並進エネルギーに移動する確率が最も高いこと、また回転エネルギーは衝突時に0になってもエネルギーの再振り分けが行われなないことに対応している。他のエネルギーの組み合わせについてもこれと同様の傾向が見られた。

これらの結果より、衝突後のエネルギー分布は衝突前のエネルギーに高いピークを持つこと、並進エネルギーが0になる確率がないこと、また並進一回転間のエネルギー移動の方が回転一回転間のエネルギー移動より起こりやすいことが明らかとなった。しかしこの図からは各自自由度ごとの分布の特徴がとらえにくく、かつこれらの傾向を定量的に評価するのは難しいと考えられる。また衝突後のエネルギーのうちどの2変数を用いても衝突後のエネルギー分布をその2変数の何らかの簡単な近似関数で置き換えるのは難しいと考えられる。そこでここではこの確率密度関数について調べたい変数以外のものについては積分してしまい、この確率密度関数を相対並進エネルギー  $e'_{tr}$ 、回転エネルギー  $e'_{r1}$ 、

$e_2$ について独立に整理することにした。このようにして図3.8を表したものを図3.11に示す。ここで、これらの関数は互いに独立ではないことに注意する必要がある。

図3.11より、衝突後のエネルギー分布は各自由度ごとに衝突前のエネルギーの値付近に大きなピークをもつ分布になっていることがわかる。また、これらの分布は広範囲に広がっており、衝突後のエネルギーがある1つの自由度に大きく偏る可能性も無視できないことを示している。また、この図を見ると、並進運動エネルギーも回転運動エネルギーも分布の形状にそれほど大きな差はない。

しかし図3.11をみると回転エネルギー分布の0付近の分布が特に大きくなっている。これは回転エネルギーの分布をエネルギーだけで決めたことによるものと考えられる。即ち図3.12に示すように初期の角速度 $\omega = (\omega_x, 0)$ を持っている分子があるとして、この分子が衝突して角速度 $\omega' = (\frac{\omega_x}{2}, 0)$ になるケース(Case 1)と角速度 $\omega' = (-\frac{\omega_x}{2}, 0)$ になるケース(Case 2)を考える。この時、両者の回転エネルギーはともに $e_{rot} = \frac{1}{8}I\omega_x^2$ となるが、Case 2は明らかにCase 1よりも激しい分子間相互作用があったと考えられ、そのためCase 2が起こる確率はCase 1が起こる確率に比べて小さくとなると考えられる。この2つの衝突を同等のものとして評価していることにより衝突後のエネルギー分布が、初期エネルギーから離れるに従って単調に減少する傾向にならないと考えられる。よって本研究ではこのような効果を考慮するため回転エネルギーに関してはそのエネルギー値に衝突後の回転ベクトルの $x$ 軸成分の符号をつけて表現することにした。このようにして図3.11をプロットし直したものを図3.13に示す。この図より、図3.11の衝突後のエネルギー分布にはその $x$ 軸の符号が変わるほど激しく相互作用した衝突も含まれており、それを抜き出したことによって0付近の値が若干減少したことがわかる。

しかし図3.13においてもやはり0付近で確率が増大している。これは分子の運動に着目して解析すると以下のようにして説明できる。まず簡単のため図3.14に示すように回転しながら斥力中心に向かって進んでいく分子を考える。この分子はA点からB点まで $\frac{1}{4}$ 回転する間は斥力中心から回転エネルギーを減少させる方向に力を受けているため回転エネルギーを失い、そのエネルギーがポテンシャルエネルギーに移動する。この時分子の初期回転エネルギーが十分に大きく、B点を越えることができればこの分子は今度は斥力中心から回転エネルギーを増加させる方向に力を受けるのでポテンシャルエネルギーが回転エネルギーに移動し、元の状態に戻る。しかし分子の回転エネルギーが十分に大きくない場合、分子はBの地点を越えられずA点に戻される。しかしA点を越えると



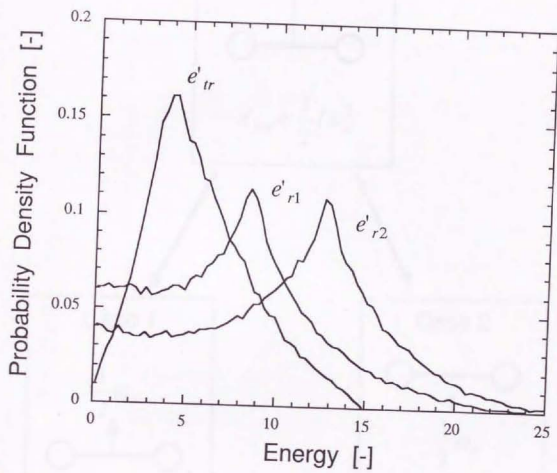


図 3.11: 分子衝突時の各自由度ごとのエネルギー変化

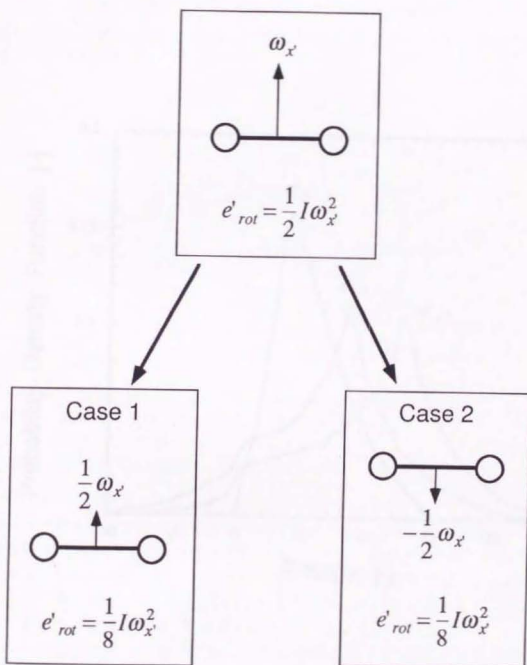


図 3.12: 衝突による回転エネルギー、角速度の変化

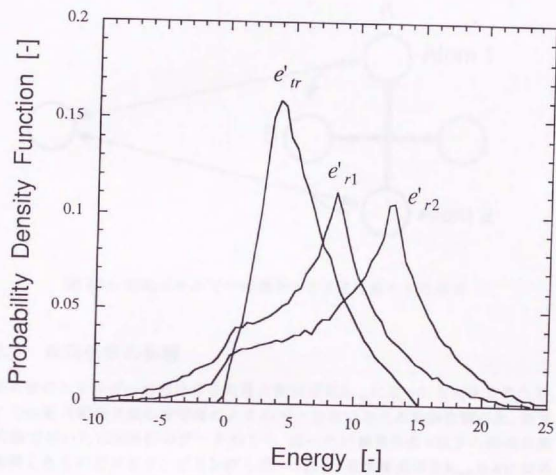


図 3.13: 分子衝突時のエネルギー変化 (回転エネルギーの符号を考慮)

今度は原子2が斥力中心から力を受けるため再びこの分子は回転運動を抑制される方向に力を受ける。これを繰り返すうちに分子の回転運動は停止し、(回転エネルギーがポテンシャルエネルギーに移動し、) そのポテンシャルエネルギーが並進エネルギーに変換される。実際の系はこのような単純なものではないが、概ねこのようなメカニズムにより、回転エネルギーの分布は0付近の確率が増加すると考えられる。

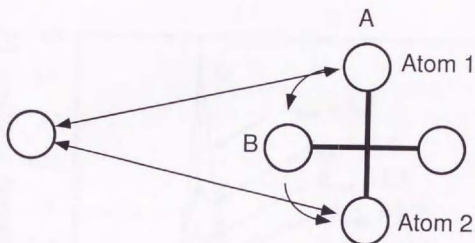


図 3.14: 回転エネルギーの確率が0付近に集中する効果

### 3.3.3 衝突係数の影響

衝突後のエネルギー分布は分子の最大衝突係数 $b_{max}$ によっても大きく異なる。ここでは最大衝突係数の衝突後のエネルギー分布に与える影響を調べた。計算は前節で用いた128000個のデータのうち、調べたい衝突係数 $b$ 以下の衝突係数で衝突したものだけをサンプリングした。これは、最大衝突係数 $b_{max}$ を $b$ に定めたことに等しい。ここでは $b_{max}$ を $1.0[\sigma_a]$ から $1.5[\sigma_a]$ まで変化させた。このようにして得られた確率密度関数を図3.15に示す。

この図を見ると、 $b$ の値が大きくなるにつれて、ピークが高くなり、相対的にピークの周囲の散らばりが小さくなっていることがわかる。これは衝突係数を大きく定めたことにより、干渉の少ない分子衝突が増加したためと考えられる。この確率密度関数をDSMC法に適用する場合、あまり小さい衝突係数をそのしきい値とすると大きく相互作用を起こした分子も「衝突しない」と見なされるので計算精度が落ちる。またあまり大きい衝突係数をそのしきい値とするとは

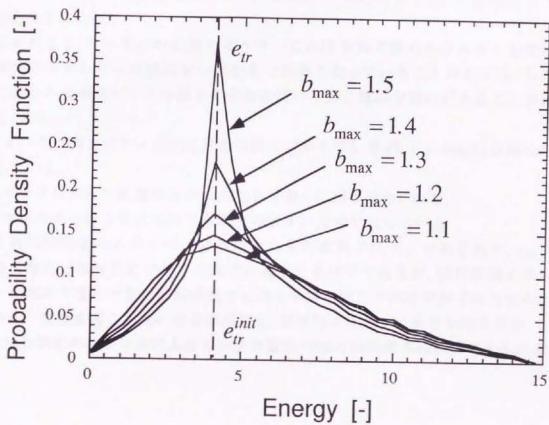


図 3.15: 衝突後のエネルギー分布と最大衝突係数との関係

とんど相互作用を起こしていない分子も「衝突した」と見なしてしまうので計算効率が落ちる。よってこのしきい値の決定には注意する必要がある。

### 3.3.4 初期エネルギーの影響

衝突後のエネルギー分布は初期エネルギーの影響も受けて変化する。ここではエネルギーの組み合わせをいろいろと変化させて衝突後のエネルギー分布に与える影響を調べた。まず、 $T_{tr} = T_{r1} = T_{r2}$ において計算を行った結果を図3.16に示す。ここで $\nu = 1.5[\sigma_a]$ と定めた。計算は $T_{tr} = 200[\text{K}]$ から $T_{tr} = 1000[\text{K}]$ まで200[K]おきに行った。

図を見ると、それぞれの初期エネルギーにおける衝突後のエネルギー分布は衝突前のエネルギーの値にピークをもつ分布となっていることがわかる。しかしこれらの分布はピークの高さや分布の広がり方に微妙な違いがあることがわかる。即ち、

- (1) ピークの高さは $T = 600[\text{K}]$ まで単調に減少しているが、 $T = 600[\text{K}]$ 以降は増加している。
- (2) ピークの形状は温度が上がるにつれて徐々に鋭くなっている。
- (3) エネルギーの上昇につれて広がり大きい分布になっている。

これは衝突後のエネルギー分布はその分布範囲が $(0, e_{tot})$ であるため、 $e_{tot}$ が大きくなれば相対的にピークの高さは減少するはずであるが、相対並進エネルギーが増加すると一定の衝突係数でも相互干渉を起こす時間が短くなるためエネルギー交換を起こさない分子が増加し、相対的にピークの高さが増大する。この2つの効果のバランスによりピークの変化の傾向が決定されると考えられる。



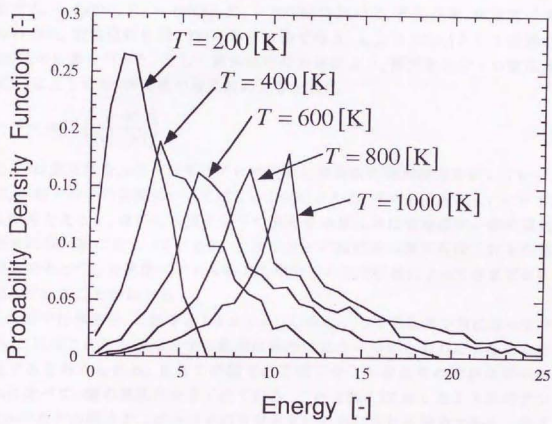


図 3.16: 衝突後のエネルギー分布と初期エネルギーとの関係

### 3.4 散乱角分布

単原子分子の衝突後の散乱角は分子の初期エネルギーと衝突係数が定まれば一意に定まる。しかし二原子分子の衝突の場合にはおなじ初期温度や衝突係数であっても分子の角速度ベクトルの方向や分子の初期位相によって大きく変化する。ここでは二原子分子の衝突後の散乱角の分布の様子を調べ、窒素分子を単原子分子と仮定したときの衝突の場合と比較した。このときの「単原子窒素分子」のポテンシャルのパラメータは第2.3節で述べた $\sigma_m, \epsilon_m$ を用いた。

まず $T_r = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r1} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 600[\text{K}]$ において、衝突係数、角速度ベクトルの方向、初期位相を第2.7節に示す方法で与え、 $b_{max} = 2.5[\sigma_a]$ として全部で10000回の計算を行った。そして衝突後の相対速度より、衝突後の分子の散乱角を式3.4により求め、衝突後の散乱角の分布を得た。

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}'}{|\mathbf{v}| \cdot |\mathbf{v}'|} \right) \quad (3.4)$$

ここで $\theta$ は散乱角を、 $\mathbf{v}$ と $\mathbf{v}'$ はそれぞれ衝突前と衝突後の相対速度を表している。一方、単原子分子の衝突については $T = 400[\text{K}]$ とした。その結果を図3.17に示す。

この図を見ると、確かに単原子分子の衝突後の散乱角は初期温度と衝突係数が決まれば一意に定まっているが、二原子分子の衝突後の散乱角はこれらの値が同じであっても角速度ベクトルの方向や分子の初期位相によってさまざまに変化していることがわかる。

この図では単原子、二原子とも $b \approx 4 \sim 5[\text{\AA}]$ のところでは散乱角が負になっているが、これはこの値を境に分子の衝突は斥力によるものから引力によるものに変化すると考えられる。またこの図では二原子分子の散乱角の方が単原子のそれに比べて-側の散乱が大きく出ている。これは図2.3に示したようにポテンシャルの井戸の深さが二原子分子の方が大きいために現れる傾向であると考えられる。

また散乱角を最大にする衝突係数以後の分子の散乱角は角速度ベクトルや分子の初期位相の影響をほとんど受けていないことがわかる。

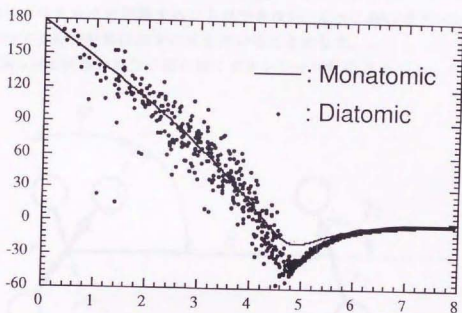


図 3.17: 二原子分子の散乱角分布(二原子分子)  $T_{tr} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r1} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 600[\text{K}]$ , (単原子分子)  $T = 400[\text{K}]$

### 3.5 ポテンシャルの検証

本研究では計算負荷の軽減と汎用性の2点から分子間ポテンシャルを4つの原子間LJポテンシャルの和で表現した。そのポテンシャルのパラメータは本研究ではAWJポテンシャルの分子位相については平均してしまい、その平均値を合わせるにより決定した。この節ではこのように決定されたポテンシャルがもとのAWJポテンシャルをどの程度表現できているかを検証した。

#### 3.5.1 計算手法

AWJポテンシャルはLJポテンシャルとは異なり、原子に働く力の和からその分子に働く力やトルクを計算することはできない。よってAWJポテンシャルを用いた時の分子衝突計算は以下の式を用いることにした。

分子が図3.18の状態の時分子間に働くポテンシャルを $V(R, \psi, \gamma_1, \gamma_2)$ とすると、

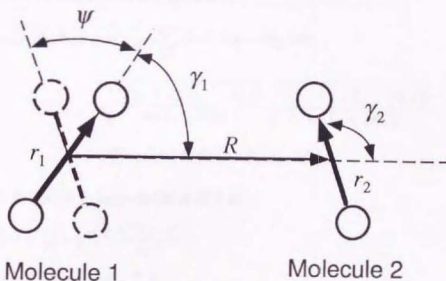


図 3.18: 二原子分子の配置

この分子に働く力とトルクは

$$F = -\frac{\partial V}{\partial R} \frac{\vec{R}}{R} + \left[ \frac{\partial V}{\partial \gamma_1} \frac{\vec{R} \times \vec{r}_1}{|\vec{R} \times \vec{r}_1|} + \frac{\partial V}{\partial \gamma_2} \frac{\vec{R} \times \vec{r}_2}{|\vec{R} \times \vec{r}_2|} \right] \frac{1}{R} \frac{\vec{R}}{R} \quad (3.5)$$

$$T_i = -\frac{\partial V}{\partial \gamma_1} \frac{\vec{R} \times \vec{r}_1}{|\vec{R} \times \vec{r}_1|} + \frac{\partial V}{\partial \psi} \frac{\vec{r}_1 \times \vec{r}_2}{|\vec{r}_1 \times \vec{r}_2|} \quad (3.6)$$

$$T_2 = -\frac{\partial V}{\partial \gamma_2} \frac{\vec{R} \times \vec{r}_2}{|\vec{R} \times \vec{r}_2|} - \frac{\partial V}{\partial \psi} \frac{\vec{r}_1 \times \vec{r}_2}{|\vec{r}_1 \times \vec{r}_2|} \quad (3.7)$$

となる。これと図2.2の間には

$$\gamma_1 = \theta_1 \quad (3.8)$$

$$\gamma_2 = \theta_2 \quad (3.9)$$

$$\cos \psi = \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi_1 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 \quad (3.10)$$

の関係がある。しかし実際の計算で式(3.5)~(3.7)を $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ について計算すると $(\theta_1, \theta_2, \phi) = (0, 0, 0)$ で特異点が発生するために安定には解けない。そのため本研究ではAWJポテンシャル $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ を $(R, \gamma_1 (= \theta_1), \gamma_2 (= \theta_2), \psi)$ の関数で表すことにした。

AWJポテンシャルの中で角度成分を表す $A_{L_1, L_2, L}(\theta_1, \theta_2, \phi_1)$ は

$$A_{L_1, L_2, L}(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{M_1} \langle L_1 L_2 M_1 - M_1 | L 0 \rangle \sqrt{\frac{(2L_1+1)(L_1-|M_1|)!}{4\pi(L_1+|M_1|)!}} \sqrt{\frac{(2L_2+1)(L_2-|M_1|)!}{4\pi(L_2+|M_1|)!}} P_{L_1}^{M_1}(\cos \theta_1) P_{L_2}^{-M_1}(\cos \theta_2) \cos M_1 \phi_1 \quad (3.11)$$

となる。この式のうちLegendre陪多項式は

$$P_L^M(x) = (1-x^2)^{\frac{M}{2}} \frac{d^M P_L(x)}{dx^M} \quad (3.12)$$

と表されるので $x = \cos \theta$ とすると

$$P_L^M(x) = \sin^M \theta \frac{d^M P_L(x)}{dx^M} \quad (3.13)$$

と表される。右辺の $\frac{d^M P_L(x)}{dx^M}$ を $Q_L^M(x)$ と表すと式(3.11)の $P_{L_1}^{M_1}(\cos \theta_1) P_{L_2}^{-M_1}(\cos \theta_2) \cos M_1 \phi_1$ は

$$P_{L_1}^{M_1}(\cos \theta_1) P_{L_2}^{-M_1}(\cos \theta_2) \cos M_1 \phi_1 = Q_{L_1}^{M_1}(\cos \theta_1) Q_{L_2}^{-M_1}(\cos \theta_2) [\sin^{M_1} \theta_1 \sin^{M_1} \theta_2 \cos M_1 \phi_1] \quad (3.14)$$

と表される。上式の [ ] 内の関数を  $f_{M_1}(\theta_1, \theta_2, \psi)$  とし、これを  $x = \cos \theta_1$ ,  $y = \cos \theta_2$ ,  $z = \cos \psi$  の関数になおすと  $\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi_1 = z - xy$  より

$$f_0(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = 1 \quad (3.15)$$

$$f_1(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = z - xy \quad (3.16)$$

$$f_2(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = 2(z - xy)^2 - (1 - x^2)(1 - y^2) \quad (3.17)$$

$$f_3(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = 4(z - xy)^3 - 3(z - xy)(1 - x^2)(1 - y^2) \quad (3.18)$$

$$f_4(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = 8(z - xy)^4 - 8(z - xy)^2(1 - x^2)(1 - y^2) + (1 - x^2)^2(1 - y^2)^2 \quad (3.19)$$

$$f_5(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = 16(z - xy)^5 - 20(z - xy)^3(1 - x^2)(1 - y^2) + 5(z - xy)(1 - x^2)^2(1 - y^2)^2 \quad (3.20)$$

$$f_6(\theta_1, \theta_2, \phi_1) = 32(z - xy)^6 - 48(z - xy)^4(1 - x^2)(1 - y^2) + 18(z - xy)^2(1 - x^2)^2(1 - y^2)^2 - (1 - x^2)^3(1 - y^2)^3 \quad (3.21)$$

となる。これによりポテンシャルは

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \phi_1) = \sum_{L_1, L_2, L} v^{L_1, L_2, L}(R) A_{L_1, L_2, L}(x, y, z) \quad (3.22)$$

となるので、運動方程式に出てくる微分はそれぞれ

$$\frac{\partial V}{\partial R} = \sum_{L_1, L_2, L} \frac{\partial v^{L_1, L_2, L}}{\partial R} A_{L_1, L_2, L} \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \theta_1} = -\sin \theta_1 \sum_{L_1, L_2, L} v^{L_1, L_2, L} \frac{\partial A_{L_1, L_2, L}}{\partial x} \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \theta_2} = -\sin \theta_2 \sum_{L_1, L_2, L} v^{L_1, L_2, L} \frac{\partial A_{L_1, L_2, L}}{\partial y} \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \psi} = -\sin \psi \sum_{L_1, L_2, L} v^{L_1, L_2, L} \frac{\partial A_{L_1, L_2, L}}{\partial z} \quad (3.26)$$

$$(3.27)$$

と計算される。

### 3.5.2 衝突時のエネルギー変化

図3.19に同一初期条件下における分子衝突の計算結果を示す。ここで  $T_{tr} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r1} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 600[\text{K}]$  である。この図を見ると、変化の傾向、即ちポテンシャルが無次元時間の90付近のところで最小値を取っているところや回転1のエネルギーが衝突時に大きく増加している点は非常によく似ている。しか



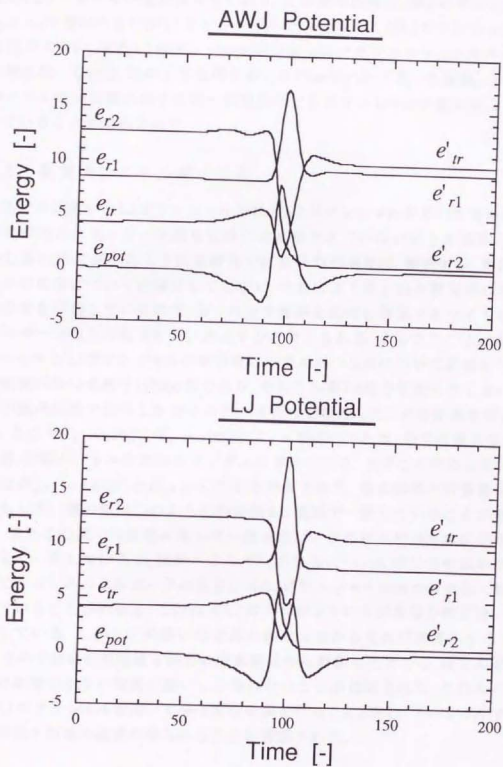


図 3.19: 分子衝突時のエネルギー交換, (上) AWJポテンシャル, (下) LJポテンシャル

し最終的なエネルギー値は異なっており、この例では特にAWJポテンシャルでは $e_{tr}$ と $e_{r1}$ の差が小さいがLJポテンシャルでは明らかにAWJポテンシャルに比べて差が大きい。またLJポテンシャルでは衝突時にポテンシャルエネルギーが極小値を取っている。このような例を多くのCaseについて行った結果、分子衝突時のエネルギー交換の様子は同一初期条件でもポテンシャルの違いによって異なっていることが確認された。

### 3.5.3 衝突後のエネルギー分布

前節で今回用いたLJポテンシャルではAWJポテンシャルを用いた時の個々の分子衝突時のエネルギー交換を正確には再現できていないことが確認された。しかし第3.3節で述べたように本研究では分子の初期位相、衝突係数、角速度ベクトルの影響については積分してしまい、それにより得られた衝突後のエネルギー分布を評価しているので、個々の分子衝突を厳密に再現できなくてもこのエネルギー分布を再現できていれば十分と考えられる。よってここではAWJポテンシャルとLJポテンシャルの衝突後のエネルギー分布について評価を行った。分子衝突回数は全部で128000個であり、そのうち第3.3節で定義したしきい値 $D$ 以下の衝突係数で衝突した分子のデータだけを整理した。その結果を図3.20に示す。ここで $T_{tr} = 400$ [K]、 $T_{r1} = 400$ [K]、 $T_{r2} = 600$ [K]であり、分子の衝突係数、初期位相、回転ベクトルの方向はランダムに与えている。まずこの時のしきい値 $D$ の値は $D_{AWJ} = 4.87$ [Å]と $D_{LJ} = 4.77$ [Å]と計算された。他の数例の計算結果においてもしきい値の値はこのように誤差数%の範囲で一致していることが確認された。またこの図では並進エネルギーはそのピークの高さや分布の広がりも非常によく一致しているが、回転エネルギーの分布については分布の広がりは一貫しているもののそのピークの高さはAWJポテンシャルの方が若干低く見積もられていることがわかる。これはAWJポテンシャルの方が非等性が強いことを表している。しかしこの違いは全体の確率分布から見れば非常に小さく、第4.4節で示す分布の特性値を両方の計算結果から計算したところ、ほとんど計算結果に影響の出ない程度の違いしか現れないことが確認された。これらの結果からLJポテンシャルを用いて分子衝突計算を行ってもAWJポテンシャルで得られる結果と同様の結果が得られることが確認された。

### 3.5.4 散乱角分布

また散乱角分布を調べた結果を図3.21に示す。この図を見ると両者の散乱角は極小値やその極小値をとる位置など変化の様子が非常によく一致している。

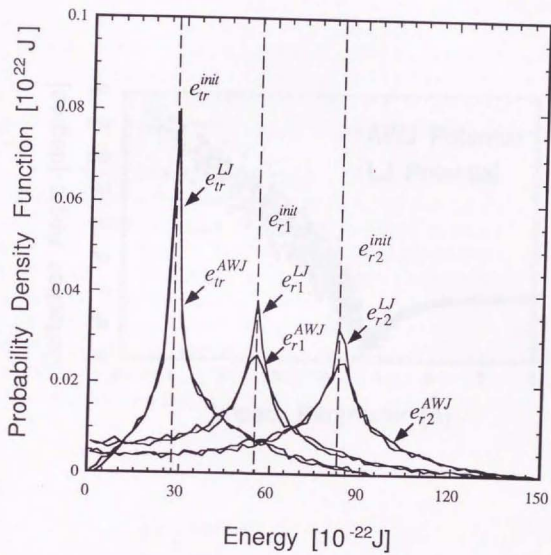


図 3.20: 衝突後のエネルギー分布

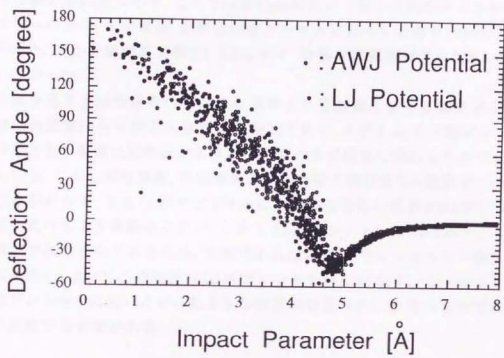


図 3.21: 散乱角分布, (上) AWJ ポテンシャル, (下) LJ ポテンシャル

これは分子の散乱角はエネルギー交換に比べてポテンシャルの非等方性の影響を受けにくい、即ちその非等方性を丸めた平均値が一致していればその傾向が一致することを示している。

### 3.5.5 輸送係数

最後にこれらのポテンシャルが実際のマクロな量をどの程度正確に再現しているかを検証するため Wang-Chang, Uhlenbeck, Taxman [30], [31], [32] の式を用いて輸送係数の計算を行い、得られた計算結果と実験結果との比較を行った。計算手法の詳細は第4.3節に示す。ここでは各Caseにおいて分子の初期エネルギー、回転ベクトルの方向、衝突係数、初期位相をランダムに振って全部で128000回の計算を行った。その計算結果を表3.1, 3.2に示す。計算温度範囲は  $T = 300 \sim 700$  [K] について行った。

この表を見ると粘性係数の方が熱伝導率より実験値に対する誤差が少ない。これは粘性係数は分子散乱の影響が支配的であり、そのため分子間ポテンシャルの非等方性の影響は粘性係数より熱伝導率の方が顕著に現れるためであると考えられる。しかし粘性係数、熱伝導率とも実験値と誤差数%の範囲で一致していることがわかる。またLJポテンシャルによる輸送物性の値がAWJポテンシャルの値に比べてより実験値に近い。しかしLJポテンシャルはAWJポテンシャルより導出されたものであるため、本来であればAWJポテンシャルと一致しなければならない。よってこの結果はLJポテンシャルがAWJポテンシャルよりも実際のポテンシャルに近いといったような物理的な意味合いを持つものではないことに注意する必要がある。

表 3.1: 粘性係数検証結果 (単位: [ $\mu$ Pas])

温度	実験値[33]	LJ		AWJ	
		Calc.	Error [%]	Calc.	Error [%]
300	17.89	17.79	0.56	17.54	1.96
400	22.19	22.00	0.86	21.63	2.52
500	26.01	25.69	3.46	25.26	2.88
600	29.50	29.03	1.59	28.56	3.19
700	32.75	32.11	1.95	31.63	3.42

表 3.2: 熱伝導率検証結果 (単位:  $[mW/mK]$ )

温度	実験値 [33]	LJ		AWJ	
		Calc.	Error [%]	Calc.	Error [%]
300	26.09	25.55	2.07	25.16	3.56
400	32.65	31.77	2.70	31.26	4.26
500	38.82	37.22	4.12	36.63	5.64
600	44.78	42.21	5.74	41.59	7.12
700	50.65	46.84	7.52	46.26	8.67



### 3.6 振動運動の影響

本研究では振動運動の影響を無視したが、この影響が分子衝突計算にどの程度出ているのかを検証する必要がある。本研究で対象としている温度範囲では振動運動は量子化されているため、振動運動はこの量子効果を考慮して計算しなければならない。ここではまず振動運動を量子力学的に考慮した分子衝突計算の手法について述べ、それを用いて分子衝突を計算し、振動運動の分子衝突に与える影響について考察した。

#### 3.6.1 計算手法

図3.22上図に示す系の分子衝突を考える。そして分子を構成する原子は図3.22下図に示すように分子軸に切られたグリッド上の存在確率として表現されると考える。

図3.22の系の全Hamiltonian $H_{tot}$ は

$$H_{tot} = H_{tr} + H_{rot} + H_{vib} + V_{pot} \quad (3.28)$$

と表せる。系の波動関数を $\Psi(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2, r_1, r_2; t)$ とすると系のSchrödinger方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \{H_{tr} + H_{rot} + H_{vib} + V_{pot}\} \Psi \quad (3.29)$$

と表せる。ここで系の波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2, r_1, r_2; t)$ を並進、回転状態を表す波動関数 $\phi(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2; t)$ と振動状態を表す波動関数 $\varphi(r_1, r_2, t)$ を用いて

$$\Psi(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2, r_1, r_2; t) = \phi(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2; t) \varphi(r_1, r_2; t) \quad (3.30)$$

と表すと式(3.29)は

$$i\hbar \phi \frac{\partial \varphi}{\partial t} + i\hbar \varphi \frac{\partial \phi}{\partial t} = \{H_{tr} + H_{rot} + H_{vib} + V_{pot}\} \phi \varphi \quad (3.31)$$

となる。

まず並進、回転状態( $\phi$ )の計算について述べる。式(3.31)に $\varphi^*$ を乗じて $r$ について積分すると

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = \{ \langle \varphi | H_{tr} | \varphi \rangle + \langle \varphi | H_{rot} | \varphi \rangle + \langle \varphi | H_{vib} | \varphi \rangle + \langle \varphi | V_{pot} | \varphi \rangle \} \phi \quad (3.32)$$

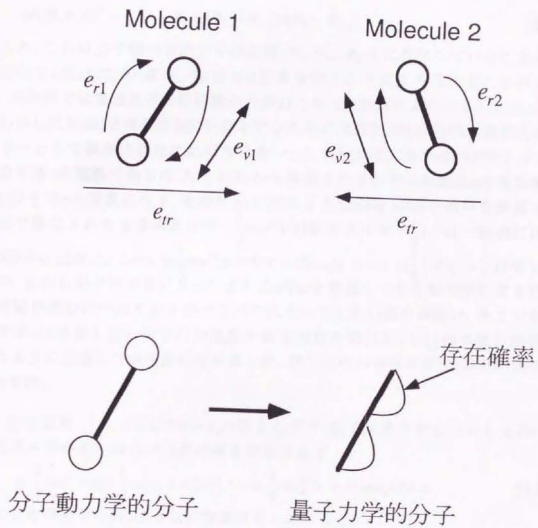


図 3.22: 振動運動を考慮した分子衝突

となる。但し  $\langle \rangle = \int dr$  である。本来であればこの式を計算することにより時刻  $t$  における  $\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2$  での分子の存在確率  $|\phi(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2; t)|^2$  を計算するのであるが、従来の Close coupling-wave packet (CCWP) 法 [35], [36] のように空間上にグリッドを切って分子の存在確率をその波束として計算することは次元の多さ ( $\mathbf{R}$ : 3次元 +  $\theta_1$ : 2次元 +  $\theta_2$ : 2次元 = 7次元) と現在の計算機の能力を考えると不可能である。よって本研究では

$$|\phi(\mathbf{R}, \theta, t)|^2 = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \delta(\theta_1 - \theta_{1,0}) \delta(\theta_2 - \theta_{2,0}) \quad (3.32)$$

とした。これは分子動学的分子が位置  $(\mathbf{R}_0, \theta_{1,0}, \theta_{2,0})$  に存在していることと等価になり、式(3.32)の  $(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2)$  は MD 計算を行うことにより求めることができる。本研究では並進及び回転状態の計算はこの MD 計算により行うことにした。

しかし式(3.32)と等価な MD 計算を行うためには式(3.32)の  $\{\}$  内の値が全エネルギーとして保存されなければならない。しかし分子にかかる力  $\mathbf{F}$  やトルク  $\mathbf{T}$  は分子径  $r$  の関数であるので、これらから誘導される分子の加速度  $\mathbf{a}$  や角加速度  $\omega$  も分子径  $r$  の関数になり、そのため従来のような rigid rotor の衝突を計算する手法で算出される並進エネルギー  $\frac{1}{2}mv^2$  や回転エネルギー  $\frac{1}{2}I\omega^2$  は一般的には式(3.32)の  $\langle \varphi | \mathbf{H}_{tr} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \frac{1}{2}mv^2 | \varphi \rangle$  や  $\langle \varphi | \mathbf{H}_{rot} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \frac{1}{2}I\omega^2 | \varphi \rangle$  とは等しくない。しかし分子径の各グリッドごとに  $\mathbf{a}$  や  $\omega$  を定義して分子動力学計算を行うと時間が進むにつれて分子がバラバラになってしまい都合が悪い。そこで本研究では  $r$  に依存しない分子の加速度や角加速度を式(3.32)の  $\{\}$  内の値が保存されるように決定して分子衝突を計算した。以下にその手法を示す(以下の式中で  $\varphi$  は省略)。

(1) 並進運動  $t = t_0$  で  $v = v_0$  ( $r$  によらず一定) であるとする。  $t = t_0 + \Delta t$  での並進エネルギーは  $\Delta t$  の 2 次の項を無視すると

$$\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \langle \frac{1}{2}m(v_0 + a\Delta t)^2 \rangle = \langle \frac{1}{2}mv_0^2 \rangle + \langle mv_0 a \Delta t \rangle \quad (3.34)$$

このときの分子の  $r$  によらない加速度を  $a_c$  とすると

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_0 + a_c \Delta t)^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 + mv_0 a_c \Delta t \quad (3.35)$$

式(3.34)と式(3.35)が等しいとすると  $a_c$  は

$$a_c = \frac{\langle ma \rangle}{m} = \frac{\langle F \rangle}{m} \quad (3.36)$$

と表せる。

(2) 回転運動  $t = t_0$  で  $\omega = \omega_0$  ( $r$  によらず一定) であるとする。  $t = t_0 + \Delta t$  での回転エネルギーは  $\Delta t$  の 2 次の項を無視すると

$$\langle \frac{1}{2} I \omega^2 \rangle = \langle \frac{1}{2} m (\omega_0 + \dot{\omega}_c \Delta t)^2 \rangle = \langle \frac{1}{2} I \omega_0^2 \rangle + \langle I \omega_0 \dot{\omega}_c \Delta t \rangle \quad (3.37)$$

このときの分子の  $r$  によらない角加速度を  $\dot{\omega}_c$  とすると

$$\frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I (\omega_0 + \dot{\omega}_c \Delta t)^2 = \frac{1}{2} I \omega_0^2 + I \omega_0 \dot{\omega}_c \Delta t \quad (3.38)$$

式(3.37)と式(3.38)が等しいとすると  $\dot{\omega}_c$  は

$$\dot{\omega}_c = \frac{\langle I \dot{\omega} \rangle}{\langle I \rangle} = \frac{\langle T \rangle}{\langle I \rangle} \quad (3.39)$$

と表せる。

実際の計算では図3.23に示すように原子1の全てのグリッドから原子2の全てのグリッドにかかる力を計算し、そのグリッド上に分子が存在する確率を乗じて力やトルクの平均値  $\langle F \rangle$  や  $\langle T \rangle$  を計算した。また  $\langle I \rangle$  は複数の準位に存在確率が存在すると wave packet の位相のため平均値の周りに振動するが、 $\langle I \rangle$  の平均と  $I_0$  は極めてよく一致していることが確認された。よって本研究では簡単のため式(3.39)の  $\dot{\omega}_c$  を  $I_0$  を用いて計算することにした。

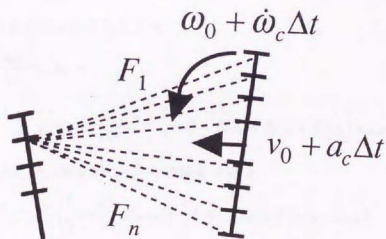


図 3.23: 分子に働く力およびトルク

次に振動状態 ( $\varphi$ ) の計算について述べる。式(3.31)に  $\phi^*$  を乗じて  $R, \theta_1, \theta_2$  について積分すると

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} =$$

$$\langle \phi | \mathbf{H}_{tr} | \phi \rangle + \langle \phi | \mathbf{H}_{rot} | \phi \rangle + \langle \phi | \mathbf{H}_{vib} | \phi \rangle + \langle \phi | \mathbf{V}_{pot} | \phi \rangle \varphi \quad (3.40)$$

ここで上述のように計算された  $v, \omega$  を用いると  $\mathbf{H}_{tr} = \frac{1}{2}mv^2$ ,  $\mathbf{H}_{rot} = \frac{1}{2}I\omega_1^2 + \frac{1}{2}I\omega_2^2$  となる。また  $\mathbf{V}_{pot}(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2, r)$  と式(3.33)より

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{V}_{pot}(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2, r) \rangle &= \\ &= \int \phi^*(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2) \mathbf{V}_{pot}(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2, r) \phi(\mathbf{R}, \theta_1, \theta_2) d\mathbf{R} d\theta_1 d\theta_2 = \\ &= \mathbf{V}_{pot}(\mathbf{R}_{1,0}, \theta_{1,0}, \theta_{2,0}, r) \equiv V(r) \end{aligned} \quad (3.41)$$

である。よって式(3.40)は

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left\{ \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}I\omega_1^2 + \frac{1}{2}I\omega_2^2 + \mathbf{H}_{vib} + V(r) \right\} \varphi \quad (3.42)$$

となる。ここで  $\mathbf{H}_{vib} = \mathbf{H}_{v1} + \mathbf{H}_{v2}$  とする。ここで  $\varphi$  を  $\mathbf{H}_{v1,2}$  の固有関数  $u_n(r_1), u_m(r_2)$  の積で展開すると、

$$\varphi(r_1, r_2, t) = \sum_{m,n} a_{m,n}(t) u_n(r_1) u_m(r_2) \quad (3.43)$$

となる。これを式(3.42)に代入して

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{m,n} \frac{\partial a_{m,n}}{\partial t} u_m u_n &= \\ &= \sum_{m,n} \left\{ \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}I\omega_1^2 + \frac{1}{2}I\omega_2^2 + \mathbf{H}_{v1} + \mathbf{H}_{v2} + V(r) \right\} a_{m,n} u_m u_n \end{aligned} \quad (3.44)$$

両辺に  $u_n^*(r_1) u_m^*(r_2)$  をかけて  $r_1, r_2$  で積分すると

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial a_{m',n'}}{\partial t} &= \sum_n \left\{ \frac{1}{2}mv^2 \delta_{n'n} \delta_{m'm} + \frac{1}{2}I\omega_1^2 \delta_{n'n} \delta_{m'm} + \epsilon_n \delta_{n'n} \delta_{m'm} + \right. \\ &\left. \epsilon_m \delta_{n'n} \delta_{m'm} + \langle u_n^* u_{m'} | V(r) | u_n u_m \rangle \right\} a_{m,n} \end{aligned} \quad (3.45)$$

上式の {} 内は  $mn \times mn$  の行列となり、数値計算においては wave packet の係数ベクトル  $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots)$  を行列に作用させることにより時刻  $t + \Delta t$  の  $\mathbf{a}$  を計算する。衝突後、振動状態が  $a_{m,n}$  にある確率は  $|a_{m,n}|^2$  で表せる。計算上では数値誤差が生じるのでこの存在確率の和が保存されるように(1になるように)修正を行なから計算を行った。式(3.45)の時間展開には Second Order Differential(SOD)法[40]を用いた。この手法は Schrödinger 方程式

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathbf{H} \psi \quad (3.46)$$

の解を

$$\psi^{n+1} \exp(-i\Delta t \mathbf{H}) \psi^n, \quad \psi^{n-1} \exp(i\Delta t \mathbf{H}) \psi^n \quad (3.47)$$

として Taylor 展開により 2 次の項までとった式

$$\psi^{n+1} = -2i\Delta t \mathbf{H} \psi^n + \psi^{n-1} \quad (3.48)$$

により次ステップの波動関数を求めるものである。

振動運動のポテンシャルとしては一次元調和振動子型, Morse 型などがあるが, 本研究では Morse 型ポテンシャル

$$U(r-r_0) = D_e [1 - \exp\{-\beta(r-r_0)\}]^2 \quad (3.49)$$

を用いた。このときの振動状態を表す波動関数を  $\psi$  とすると  $\psi$  は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + D_e [1 - \exp\{-\beta(r-r_0)\}]^2 \psi = E \psi \quad (3.50)$$

を満足する。ここで

$$y = \frac{2\sqrt{2mD_e}}{\hbar\beta} \exp(-\beta x) \quad (3.51)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{-2m(E-D_e)}}{\hbar\beta} \quad (3.52)$$

$$n = \frac{\sqrt{2mD_e}}{\hbar\beta} - \left(\alpha + \frac{1}{2}\right) \quad (3.53)$$

とすると式(3.50)は

$$\frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{d\psi}{dy} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n+\alpha+\frac{1}{2}}{y} - \frac{\alpha^2}{y^2}\right) \psi = 0 \quad (3.54)$$

となる。ここで  $\psi = \exp\left(-\frac{y}{2}\right) y^\alpha \varphi(y)$  とすると式(3.54)は

$$y \frac{d^2 \varphi}{dy^2} + (2\alpha + 1 - y) \frac{d\varphi}{dy} + n\varphi = 0 \quad (3.55)$$

となる [37]。上式の解は合流形超幾何級数 [38]

$$F(\alpha; \gamma; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+n-1)}{\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+n-1)} \frac{z^n}{n!} \quad (3.56)$$

を用いて

$$\varphi = F(-n; 2\alpha+1; y) \quad (3.57)$$



と表せる。上式が波動関数として意味を持つ場合は  $n$  は正の整数でなければならない。この時のエネルギー固有値は

$$\begin{aligned} \varepsilon_n &= \hbar\beta\sqrt{\frac{2D_e}{m}\left(n+\frac{1}{2}\right)} - \frac{\hbar^2\beta^2}{2m}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \\ &\equiv \hbar\alpha\omega_e\left(n+\frac{1}{2}\right) - \hbar\alpha\omega_e x_e\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \end{aligned} \quad (3.58)$$

となる。

これらの式のパラメータは  $\omega_e = 2359.61 \times 10^2 [1/m]$ ,  $\omega_e x_e = 14.456 \times 10^2 [1/m]$  [39] より  $D_e = 1.914 \times 10^{-18} [J]$ ,  $\beta = 3.468 \times 10^{10} [1/m]$  となる。この時のポテンシャル曲線を図3.24の上に、波動関数を下に示す。ここでポテンシャル曲線の縦軸は  $U = kT_{vib}$  で定義された振動温度を表している。

またこの時の振動準位は温度表記で

$n = 0$	: $T_{vib} = 1693.92 [K]$
$n = 1$	: $T_{vib} = 5050.53 [K]$
$n = 2$	: $T_{vib} = 8365.49 [K]$
$n = 3$	: $T_{vib} = 11638.80 [K]$
$n = 4$	: $T_{vib} = 14870.45 [K]$
$n = 5$	: $T_{vib} = 18060.46 [K]$

となる。

### 3.6.2 計算結果

前節で示した手法に従って振動運動を考慮した分子衝突計算を行った。計算条件は第2.7節で示した分子の初期エネルギーの組み合わせのうちその全エネルギーが最大のもの ( $T_{tr} = 2000 [K]$ ,  $T_{r1} = 2000 [K]$ ,  $T_{r2} = 2000 [K]$ ) の場合でその全エネルギーが全てポテンシャルエネルギーに変換されるように定めた。それにより初期エネルギーの組み合わせは  $T_{tr} = 6000 [K]$ ,  $T_{r1} = 0 [K]$ ,  $T_{r2} = 0 [K]$  とし、式(2.63)~(2.65)を分子1,2ともそれぞれ  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  とし、また式(2.66)の乱数を0と定めた。この条件は図3.25上図に示すような共線衝突を意味する。また初期振動準位は  $a_{mn} = \delta_{n0}\delta_{m0}$  と定めた。振動エネルギーは基底状態でもエネルギーを持っていることに注意する必要がある。

この手法で計算された結果を図3.25下図に示す。図3.25を見ると振動エネルギーが増加し、そのぶん並進エネルギーが減少している。またこの時振動エネルギーの変化に対して全エネルギーは良い精度で保存されていることが確認できる。表3.3に衝突後の存在確率を示す。本計算条件では分子1,2とも全く同等なので  $n, m$  の区別はない。

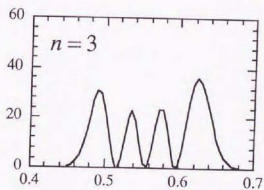
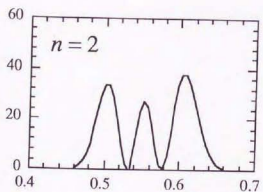
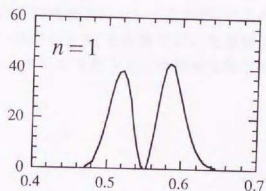
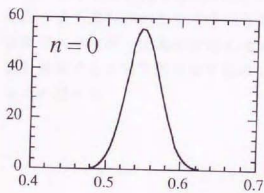
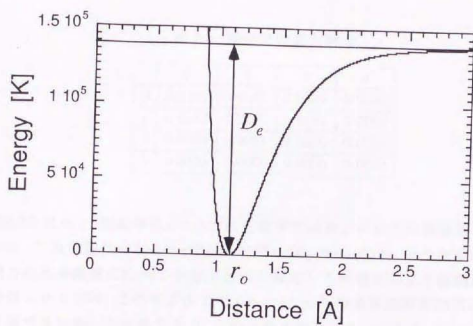


図 3.24: 振動運動のポテンシャル曲線とその波動関数

表 3.3: 衝突後の存在確率

	0	1	2	3
0	0.9184	0.0387	0.0009	0.0000
1	0.0387	0.0021	0.0001	0.0000
2	0.0009	0.0001	0.0000	0.0000
3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

表3.3を見ると、振動準位  $n=2$  のにも若干ではあるが分子の遷移確率が存在している。これは従来の Landau Teller モデル ( $E_{tr} \gg h\nu$  の時、分子振動の振幅が分子間力の及ぶ範囲に比べて十分小さいと仮定して摂動法により振動遷移の確率を計算したモデル、このモデルでは  $\Delta n = \pm 1$  以外の遷移は解析的に0になる) では計算できなかった現象であり、この手法の利点の1つである。またこの時振動準位が遷移しない確率は91.84[%]である。本計算で最もエネルギーの高いCaseのかつ最も遷移が起こりやすいと考えられる共線衝突においても90[%]以上の確率でエネルギーが基底状態に留まっていることより、本計算で用いた振動状態を無視するという仮定は常温のシミュレーションを行う上では妥当な仮定であると言える。

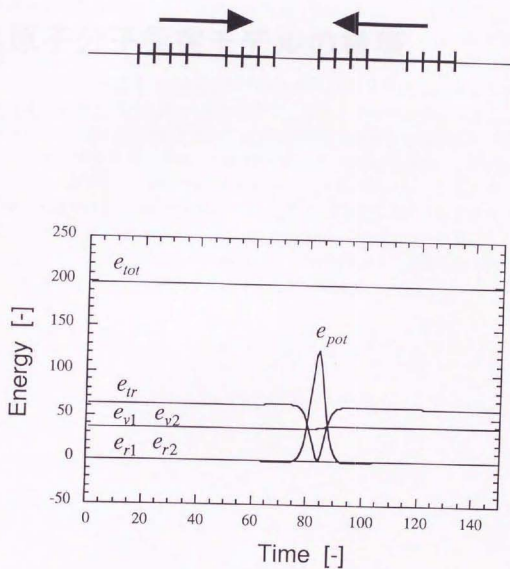


図 3.25: 振動運動を量子力学的に考慮した分子衝突計算. (上) 分子衝突の様相.  
(下) 計算結果.

## 第 4 章

### 二原子分子衝突モデルの構築

## 4.1 序

前章において、衝突後のエネルギーは初期エネルギーの組み合わせだけでなく分子の初期位相、角速度ベクトルの方向、衝突係数によっても大きく変化し、その値をこれらのパラメータの関数として定義するのは困難であることが確認された。また衝突後のエネルギー分布は2変数の形で整理するより各エネルギーの自由度ごとに整理するほうが簡単な形状に表されることが明らかとなった。

この章では前章で得られたこれらの知見をもとに二原子分子衝突モデルを構築する。DSMC法に用いる衝突モデルには大きく分けて分子が衝突したか否かを判定する衝突断面積モデルと衝突後のエネルギー交換量を決定するエネルギー交換モデルがある。本研究では衝突断面積モデルは二原子分子の粘性係数の分子運動論的表記と第2章の手法で計算された分子衝突データから決定した。またエネルギー交換モデルは衝突後のエネルギー分布を指数関数でフィッティングすることにより決定した。

まず第2節では散乱角の決定法について述べ、第3節では衝突断面積モデルの導出を述べる。第4節ではエネルギー交換モデルの導出を行い、衝突後の相対並進エネルギー、回転エネルギーの決定法について触れる。最後に第5節で今回DSMC計算に用いる特性値のテーブルの補間法について述べる。



## 4.2 散乱角モデル

単原子分子の散乱角は初期相対並進エネルギーと衝突係数を決めれば一意に定まるが、二原子分子の衝突後の分子の散乱角は第3.4節で考察したように初期位相、角速度ベクトルの方向によって単原子分子の散乱角のまわりにある幅をもって分布している。この分布の幅を初期エネルギーや衝突係数の関数としてモデル化して散乱角モデルを構築することも可能であるが、それではDSMC法における処理が複雑になる。よって本研究では衝突後の分子のエネルギー交換に着目したモデルを構築することを目的とし、従来の研究[3], [42]と同様、簡単のため分子は衝突後、等方散乱するものとした。(DSMC計算において、散乱角をこのように決定すると衝突断面積を適切に決定しても粘性係数と拡散係数を同時に合わせるできないことが報告されている[1], [6]。しかし単一気体の流れ場で拡散係数の相違は衝撃波の位置等の流動構造にさほど大きな影響を与えないため、このような散乱角の決定法でもエネルギー交換モデルの妥当性に関する検証は行えると考えられる。)

その決定法を以下に述べる。衝突後、分子が相対並進エネルギー $e'_{tr}$ になったとすると、衝突後の相対速度の大きさは

$$v' = \sqrt{\frac{2e'_{tr}}{m}} \quad (4.1)$$

と表せる。衝突後の相対速度 $v' = (v'_x, v'_y, v'_z)$ はこれと一様乱数 $R$ を用いて

$$\cos \theta = 1 - 2R, \quad \varphi = 2\pi R \quad (4.2)$$

より

$$v_x = v' \sin \theta \cos \varphi, \quad v_y = v' \sin \theta \sin \varphi, \quad v_z = v' \cos \theta \quad (4.3)$$

と与えられる。

### 4.3 衝突断面積モデル

前節で述べたようにDSMC法においては分子が衝突したか否かを決定する衝突断面積モデルが必要である。この衝突断面積は散乱角モデルと密接な関係があり、従来の研究では気体の輸送係数(粘性係数等)を正しく計算できるように分子運動論的に導出されてきた。本研究でもそのような立場をとることにする。

しかし従来までの研究で用いられてきた粘性係数の分子運動論的記述は単原子分子のものであり、並進エネルギーの依存性しか考慮されていない。しかし二原子分子の衝突には並進エネルギーだけでなく回転エネルギーの変化も生じるのでこれを含めた粘性係数の分子運動論的記述が必要となる。

Wang-Chang, Uhlenbeck, Taxmanの理論[30], [31], [32]によると、二原子分子気体の粘性係数 $\mu$ , パルク粘性 $\kappa$ , 熱伝導率 $\lambda$ は以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{8}{5\sqrt{2\pi mkT}} \int Q_{\mu} d\xi \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{\kappa} = 2 \left( \frac{c_v}{c_{vR}} \right)^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} \int Q_{\kappa} d\xi \quad (4.5)$$

$$\lambda \left( 1 - \frac{Y^2}{XZ} \right) = \frac{75}{16} \frac{k}{m} \frac{1}{X} + \frac{15}{4} \frac{c_{vR}}{m} \frac{Y}{XZ} + \frac{3}{4} \frac{c_{vR}^2}{km} \frac{1}{Z} \quad (4.6)$$

となる。ここで $k$ はBoltzmann定数、 $m$ は窒素原子の質量、 $T$ は系の温度、 $c_v$ は気体の定積比熱、 $c_{vR}$ は内部自由度(回転)の定積比熱である。またここで積分 $\int()d\xi$ は

$$\frac{2\pi}{S_R^2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} () \frac{g^3}{2} J_1 J_2 \exp\left(-\frac{g^2}{2} - \frac{J_1^2}{2} - \frac{J_2^2}{2}\right) dg dJ_1 dJ_2 \quad (4.7)$$

$$S_R = \int \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) d\Omega = 4\pi^2 I kT \quad (4.8)$$

を表している。ここで $g$ は分子の相対速度を、 $J_1, J_2$ は分子の角運動量を表している。また式(4.6)の $X, Y, Z$ はそれぞれ

$$X = \frac{5}{2\mu} + \frac{25}{12} \left( \frac{c_{vR}}{c_v} \right)^2 \frac{1}{\kappa} \quad (4.9)$$

$$Y = \frac{5}{4} \left( \frac{c_{vR}}{c_v} \right)^2 \frac{1}{\kappa} \quad (4.10)$$

$$Z = \frac{4}{\sqrt{2\pi mkT}} \int Q_Z d\xi \quad (4.11)$$

である。

上式中の $Q_\mu$ ,  $Q_\kappa$ ,  $Q_Z$ は等価断面積と呼ばれる値で相対速度 $g$ , 分子1,2の角運動量 $J_1, J_2$ の関数であり, それぞれ

$$Q_\mu = \int \left( \frac{g^4}{4} \sin^2 \chi + \frac{1}{3} (\Delta e_r)^2 - \frac{1}{2} (\Delta e_r)^2 \sin^2 \chi \right) d\tau \quad (4.12)$$

$$Q_\kappa = \int (\Delta e_r)^2 d\tau \quad (4.13)$$

$$Q_Z = \int \left[ \frac{3}{8} (\Delta e_r)^2 + (e_{r1} - e_{r2}) \left( \frac{e_{r1} g^2}{2} - \frac{e'_{r1} g g'}{2} \cos \chi \right) \right] d\tau \quad (4.14)$$

と表せる。ここで $e_{r1} = \frac{J_1^2}{2I}$ ,  $e_{r2} = \frac{J_2^2}{2I}$ は分子の回転エネルギーで,  $\Delta e_r = e'_{r1} + e'_{r2} - e_{r1} - e_{r2}$ は回転エネルギーの増加量,  $I$ は分子の慣性モーメントである。また積分 $\int()d\tau$ は

$$\frac{\pi d^2}{2} \int_0^d \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi () \left( \frac{d\phi_1}{\pi} \right) \left( \frac{d\phi_2}{\pi} \right) \left( \frac{d\eta_1}{2\pi} \right) \left( \frac{d\eta_2}{2\pi} \right) \left( \frac{d(\cos \theta_1)}{2} \right) \left( \frac{d(\cos \theta_2)}{2} \right) \left( \frac{d(b^2)}{d^2} \right) \quad (4.15)$$

である。ここで $\eta$ は分子の回転ベクトルの方向を表している。ある分子の相対並進速度, 分子の角運動量での等価断面積はポテンシャル関数を決定すれば一意に定まる。

DSMC法で輸送物性を正確に計算するにはある並進エネルギー, 回転エネルギーの組み合わせにおける等価断面積 $Q_\mu$ ,  $Q_\kappa$ ,  $Q_Z$ がDSMC法で正確に再現できればよい。よって輸送物性を正しく計算できると言われているLJポテンシャル関数を用いて式(4.12)~(4.14)を計算し, その値と同じ値をDSMC計算で得られるように衝突断面積を決定すればその衝突断面積モデルは物性値をLJポテンシャルと同程度に再現できることになる。しかし二原子分子の場合はポテンシャルを仮定しても衝突後の状態(散乱角 $\chi$ ,  $\Delta e_r$ )と初期条件の関係が解析的には与えられないため解析的に式(4.12)~(4.14)の積分を行うことは不可能である。よってここではこれらの値をモンテカルロ積分法[32]を用いて計算した。

ここでモンテカルロ積分法について簡単に説明する。まず $\int Z(x)f(x)dx$ という関数を考える。もし $f(x)$ が $\int f(x)dx = 1$ を満たすとすると $\int Z(x)f(x)dx$ は「 $x$ を $f(x)$ に従って分布させたときの $Z(x)$ の期待値」を表すことになる。これを式で表すと $N$ が十分大きいとき

$$\int Z(x)f(x)dx \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z(x_i) \quad (4.16)$$

の関係が成り立つ。この関係を用いて積分を評価するのがモンテカルロ積分法である。

これを用いると式(4.12)~(4.14)は「ある並進エネルギー、回転エネルギーの組み合わせにおいて分子の位相 $(\phi, \theta)$ を立体角に対して一様に分布させ、回転ベクトルの方向 $(\eta)$ については分子軸に対して一様に分布させ、分子の衝突係数 $(b)$ については $[0, d]$ の区間で $b^2$ に比例する確率で分布させて分子衝突を計算したときの被積分関数の平均値」を表していることになる。

即ち第2.7節で示した初期条件を与えてある初期エネルギーでの分子衝突計算を多数回行ってその計算結果から式(4.12)~(4.14)の被積分関数の平均値を取れば式(4.12)~(4.14)を評価できる。これを式で表すと

$$Q_{\mu}^{MD} = \frac{1}{N} \frac{\pi d^2}{2} \sum_{i=1}^N \left( \frac{g^4}{4} \sin^2 \chi_i + \frac{1}{3} (\Delta E_{Ri})^2 - \frac{1}{2} (\Delta E_{Ri})^2 \sin^2 \chi_i \right) \quad (4.17)$$

$$Q_{\kappa} = \frac{1}{N} \frac{\pi d^2}{2} \sum_{i=1}^N (\Delta E_{Ri})^2 \quad (4.18)$$

$$Q_{\chi} = \frac{1}{N} \frac{\pi d^2}{2} \sum_{i=1}^N \left( \frac{3}{8} (\Delta E_{Ri})^2 + (E_{R1} - E_{R2}) \left( \frac{E_{R1} g^2}{2} - \frac{E_{R1} g g'_i}{2} \cos \chi \right) \right) \quad (4.19)$$

と表せる。ここで $d \rightarrow \infty$  (実際にはポテンシャルの影響が無視できる程度に大きくすると)とするとこれらの等価断面積はある値に収束する。その一例を図4.1に示す。図中 $Q_{\mu}$ は粘性係数の等価断面積を表しており、 $Q_{\mu}^1, Q_{\mu}^2, Q_{\mu}^3$ はそれぞれ(4.17)中の第1項、第2項、第3項を表している。この図では $Q_{\mu}^1$ の寄与が $Q_{\mu}^2, Q_{\mu}^3$ の4~5倍程度であり、かつ $Q_{\mu}^2, Q_{\mu}^3$ は相殺されてしまっているの、 $Q_{\mu}$ はほぼ $Q_{\mu}^1$ の寄与だけで決まっていることがわかる。

本研究では表2.1に示した並進エネルギーと最大衝突係数の組み合わせで $T_{tr} = 50[\text{K}](b_{max} = 3.0$ でエネルギーが最小)と $T_{tr} = 200[\text{K}](b_{max} = 2.5$ でエネルギーが最小)のものについて各等価断面積が一定になっていることを確認した。よってこれらのデータを用いて各エネルギーの組み合わせにおける等価断面積を算出した。

衝突断面積モデルはある初期エネルギーの組み合わせ $(e_{tr}, e_{r1}, e_{r2})$ において上のようにして見積もられた各等価断面積とDSMC法での各等価断面積が等しくなるように決定すればよいのであるが、実際にはこれら3つの等価断面積を1つの衝突断面積モデルで表現するのは不可能である。よって本研究では粘性係数の等価断面積に着目して衝突断面積モデルを構築することにした。

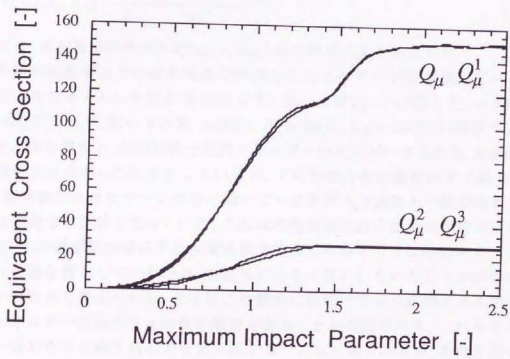


図 4.1: 最大衝突係数に対する等価断面積の値



ここで粘性係数の等価断面積をDSMC法で計算することを考える。本研究では衝突後の回転エネルギーは衝突前のエネルギーの組み合わせだけで決定され、 $(\phi, \theta, \eta, b)$ 等のパラメータには依存しない。また分子散乱は等方散乱を仮定しているので $\int \sin^2 \chi d\tau = \frac{2}{3}$ となる。これらより式(4.12)は簡単になり

$$Q_{\mu}^{DSMC} = \frac{\pi}{12} d^2 g^4 \quad (4.20)$$

となる。これとMD法により求められた等価断面積が等しくなるように分子の全衝突断面積 $b_{\epsilon}^*(e_{tr}, e_{r1}, e_{r2})$ を定義すると

$$b_{\epsilon}^*(e_{tr}, e_{r1}, e_{r2}) = \sqrt{\frac{12Q_{\mu}^{MD}(e_{tr}, e_{r1}, e_{r2})}{\pi g^4}} \quad (4.21)$$

と表せる。衝突断面積モデル $b_{\epsilon}^*(e_{tr}, e_{r1}, e_{r2})$ はこの式により決定した。

この衝突断面積以下の衝突係数で衝突した分子のデータを整理してエネルギー分布をプロットした図を図4.2に示す。図中上が $T_{tr} = 400[K]$ ,  $T_{r1} = 400[K]$ ,  $T_{r2} = 600[K]$ であり、図中下が $T_{tr} = 50[K]$ ,  $T_{r1} = 50[K]$ ,  $T_{r2} = 400[K]$ の結果である。

まず上図を見ると、分布形状は初期エネルギー付近にピークを持ち、広範囲に指数関数的に広がった分布をしているが、下図では分布の様相が全く異っており、衝突前のエネルギーに非常に鋭いピークを持ち、 $\delta$ 関数と一様分布を合わせたような分布形状となっている。これは粘性係数は分子散乱の影響が支配的であり、この衝突断面積以下の衝突係数で衝突した分子の中にはほとんどエネルギー交換を起こしていないが、散乱角が大きく変化している分子が多数含まれているためと考えられる。とくにこの傾向は低温部でかつ並進エネルギーと回転エネルギーの差が大きい時に顕著であることが確認された。これらをエネルギー分布の中に取り込んでモデル化することも可能であるが、それを用いてDSMC計算を行うと、ほとんど分子衝突を起こしていない計算を多数行うため計算効率が悪くなる。また分布形状についても2通りの関数を用いなければならず計算が煩雑になる。よってここでは計算の効率化とモデルの単純化のためエネルギー交換量に着目して非弾性衝突断面積を定義した。そして先ほど定義した衝突断面積を弾性衝突断面積(エネルギー交換は起こさないが散乱角は変化)と非弾性衝突断面積(エネルギー交換を起こし、散乱角も変化)の和として全衝突断面積と定義した。非弾性衝突断面積と全衝突断面積の関係を図4.3に示す。

非弾性衝突断面積の定義を以下に示す。まず

$$Q_{tr} = \int (\Delta E_{tr})^2 d\tau \approx \frac{1}{N} \frac{\pi d^2}{2} \sum_{i=1}^N (\Delta E_{tr,i})^2 \quad (4.22)$$



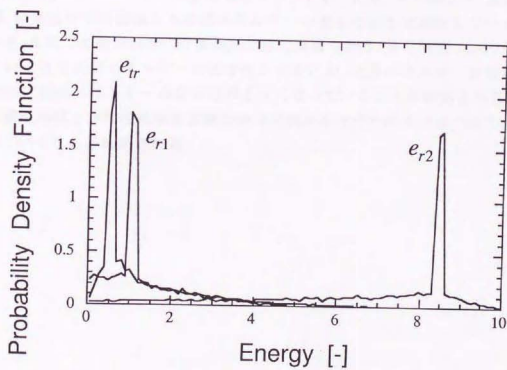
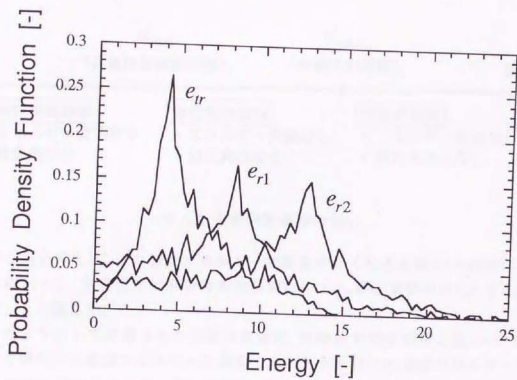


図 4.2: 衝突後のエネルギー分布. (上)  $T_{tr} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r1} = 400[\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 600[\text{K}]$ ,  
 (下)  $T_{tr} = 50[\text{K}]$ ,  $T_{r1} = 50[\text{K}]$ ,  $T_{r2} = 400[\text{K}]$

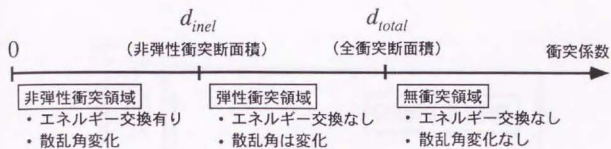


図 4.3: 各衝突断面積の関係

という量を考える。この値はエネルギー交換量がなくなると図4.1と同様にある値に収束する。本研究では非弾性衝突断面積を「 $Q_{tr}$ が収束値の95%になる衝突係数」と定義した。

このようにして定義された全衝突断面積、非弾性衝突断面積を図4.4に示す。ここで横軸には並進エネルギーを温度で示してあり、1つの並進エネルギーに対して78個の回転エネルギーによる値をプロットしてある。この図より、全衝突断面積、非弾性衝突断面積とも並進エネルギーの増加とともに減少していく傾向があり、またこの傾向は特に全衝突断面積で顕著である。また並進エネルギーが小さいときは回転エネルギーの依存性が大きい、並進エネルギーが増大するにつれて回転エネルギーの依存性が小さくなっていくことが確認される。また全衝突断面積と非弾性衝突断面積の差は並進エネルギーの増加につれて小さくなっていくことが確認される。

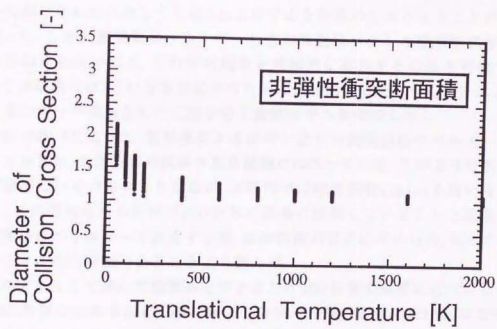
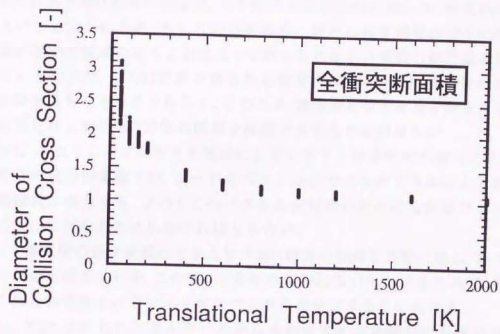


図 4.4: 衝突断面積モデル

#### 4.4 エネルギー交換モデル

DSMC計算とMD計算の相違は、分子衝突を確率論的に扱うか、決定論的に扱うかということにある。もしこの確率論的に得られた衝突時の分子の挙動の統計量が運動方程式を解くことによって得られた分子の挙動の統計量を正確に表しているならば、DSMC計算で得られる結果の精度はMD計算で得られるものと同程度のものとなるであろう。そのため、衝突後の分子状態を決定する確率はできるだけ正確にMD計算の結果を再現できるものが望ましい。

しかし、あまりこのプロセスを複雑にしてしまうと計算時間が増大する。とりわけ最近の汎用計算機では、コードをベクトル化できるかどうかにより計算効率が飛躍的に増大する。よってこのベクトル化効率のためにも計算プロセスはできるだけ単純なものにしなければならない。

よって衝突後の分子状態はできるだけMD計算の結果を正確に表し、かつ単純なものが最も望ましいが、この2つの条件は相容れないものであるので、最終的にはこれらの条件をバランスさせてプロセスを決定することになる。

表2.1, 2.2に示されたエネルギーの組み合わせでの分子衝突の計算結果のうち、第4.3節で定義された分子の非弾性衝突断面積の半径以下の衝突係数で衝突した分子のデータだけを整理した結果、衝突後のエネルギー分布はどのエネルギーの組み合わせに対しても図3.11に示すような形の分布となることが明らかになった。しかし衝突後のエネルギー分布の角速度ベクトルや初期位相への依存性がわからない以上、この形の関数を理論的に導出するのは不可能である。よって本研究では、この分布形状を何らかの代数関数で近似することにより、初期エネルギーの関数として二原子分子衝突モデルを構築した。

前節で述べたように、衝突後のエネルギー分布は衝突前のエネルギーの値にピークをもち、また分布の広がりも広範囲にわたっている。このような性質をもつ関数系はいくつか考えられるが、本研究では指数関数 $\exp(x)$ を用いることにした。この関数はその形状がMD計算の結果に類似していることと乱数を用いて衝突後のエネルギーを決定する際、原始関数が容易に求められ、従ってコードのベクトル化に有利であることより選んだ。

このようにして選んだ関数系をできるだけMD計算の結果に近づけるためには、MD計算の分布形状を正確に表せる分布の特性値を使わなければならない。一般にはこのような特性値として分布の平均値、分散値などが求められている。しかしこれらの特性値は正規分布のような左右対称な分布の記述には適しているが、図3.11を見てもわかるように衝突後のエネルギー分布は左右対称になっていないと言え、よってこの非対称性を表せるような特性値を設定すべきで

あると考えられる。

このような点を踏まえた上で、試行錯誤の結果、本研究では分布の特性値として各自由度の分布に対して衝突後エネルギーが減少する確率(左側確率) $P_l$ 、衝突後エネルギーが増加する確率(右側確率) $P_r$ 、分布の左側の分散値(左側分散) $S_l^2$ 、分布の右側の分散値(右側分散) $S_r^2$ を用いることにした。これらの値は以下の式より与えられる。

$$P_l = \frac{N_l}{N_l + N_r} \quad (4.23)$$

$$P_r = \frac{N_r}{N_l + N_r} \quad (4.24)$$

$$S_l^2 = \frac{1}{N_l + N_r} \sum_{e < e_i}^{N_l} (e - e_i)^2 \quad (4.25)$$

$$S_r^2 = \frac{1}{N_l + N_r} \sum_{e > e_i}^{N_r} (e - e_i)^2 \quad (4.26)$$

ただしここで $e_i$ は初期エネルギーであり、 $N_l$ 、 $N_r$ はそれぞれ各自由度の衝突後のエネルギーが初期エネルギーよりも小さい分子の個数と大きい分子の個数を表している。そしてこれらの値より得られる以下のような確率密度関数を二原子分子衝突モデルとして用いた。

$$F(e') = \begin{cases} A_l \exp\{-B_l(e_i - e)\} & : \text{左側} \\ A_r \exp\{-B_r(e - e_i)\} & : \text{右側} \end{cases} \quad (4.27)$$

また並進エネルギー、回転エネルギーとも分布の概形にはそれほど大きな差は見られなかったので、ここでは両方の分布ともこの関数形を用いることにした。上記の変数 $A_{l,r}$ 、 $B_{l,r}$ は式(4.27)の左側確率、右側確率、左側分散、右側分散がMD計算の値と等しくなるように以下の式により決定した。

$$P_l = \int_a^{e_i} A_l \exp\{-B_l(e_i - e)\} de = \frac{A_l}{B_l} [1 - \exp\{-B_l(e_i - a)\}] \quad (4.28)$$

$$S_l^2 = \int_a^{e_i} (e - e_i)^2 A_l \exp\{-B_l(e_i - e)\} de = A_l \int_0^{e_i - a} x^2 \exp\{-B_l x\} dx \quad (4.29)$$

$$P_r = \int_{e_i}^b A_r \exp\{-B_r(e - e_i)\} de = \frac{A_r}{B_r} [1 - \exp\{-B_r(b - e_i)\}] \quad (4.30)$$

$$S_r^2 = \int_{e_i}^b (e - e_i)^2 A_r \exp\{-B_r(e - e_i)\} de = A_r \int_0^{b - e_i} x^2 \exp\{-B_r x\} dx \quad (4.31)$$

ここで上式の積分区間 $a$ 、 $b$ は



$$\begin{cases} a = 0, & b = \frac{e_{tot}}{2} : \text{並進} \\ a = -e_{tot}, & b = e_{tot} : \text{回転} \end{cases} \quad (4.32)$$

である。また

$$\int_0^t x^2 \exp(-kx) dx = \left( -\frac{1}{k} t^2 - \frac{2}{k^2} t - \frac{2}{k^3} \right) \exp(-kt) + \frac{2}{k^3} \quad (4.33)$$

と表せるので、解くべき方程式は左側の場合、

$$A_l = \frac{P_l k}{1 - \exp(-kt)}, \quad S_l^2 = A_l \left\{ \left( -\frac{1}{k} t^2 - \frac{2}{k^2} t - \frac{2}{k^3} \right) \exp(-kt) + \frac{2}{k^3} \right\} \quad (4.34)$$

となる。但し、 $k = B_l$ ,  $t = e_i - a$  である。上式から  $A_l$  を消去し、 $kt = x$ ,  $\frac{S_l^2}{P_l t^2} = c$  とすると

$$(c-1)x^2 \exp(-x) - 2x \exp(-x) - 2 \exp(-x) - cx^2 + 2 = 0 \quad (4.35)$$

となる。これを解くことにより  $A_l$ ,  $A_r$ ,  $B_l$ ,  $B_r$  を求めた。しかし式(4.35)は解析的には解けないため、Newton法等を用いて反復計算を行って解を求めなければならない。よってもしMD法による計算結果  $P_l$ ,  $P_r$ ,  $S_l$ ,  $S_r$  をそのままDSMC法に用いて  $A_l$ ,  $A_r$ ,  $B_l$ ,  $B_r$  を計算すると、衝突計算ごとに式(4.35)の反復計算を行わなければならないため計算負荷が増大する。よってここでは表2.1, 2.2の各自自由度の分布に対して式(4.35)よりあらかじめ  $A_l$ ,  $A_r$ ,  $B_l$ ,  $B_r$  を求め、それらと式(4.28)~(4.31)で  $a \rightarrow -\infty$ ,  $b \rightarrow \infty$  として得られる式

$$A_{l,r} = \frac{\sqrt{2P_{l,r}^3}}{S'_{l,r}} \quad (4.36)$$

$$B_{l,r} = \frac{\sqrt{2P_{l,r}}}{S'_{l,r}} \quad (4.37)$$

より  $P'_{l,r}$ ,  $S'_{l,r}$  を求め、DSMC計算ではこの  $P'_{l,r}$ ,  $S'_{l,r}$  から式(4.36), (4.37)より関数の特性値  $A_l$ ,  $A_r$ ,  $B_l$ ,  $B_r$  を求めた。右側関数の特性値についても同様に求めた。この関数形の一例を図4.5に示す。この図で初期温度は  $T_{tr} = 400$ [K],  $T_{t1} = 400$ [K],  $T_{t2} = 600$ [K] である。図中実線がモデル関数を、点線がMD計算の結果を表している。

この図より、この関数形はMD計算による分布の概形を、特に衝突後のエネルギーが初期エネルギーから離れるに従ってその存在確率が減少していく傾向をよく表していると言える。また回転エネルギー分布で  $e_{rot} = 0$  の部分にMDの計算結果とモデル関数との相違が見られるが、この部分が計算結果に与える影響については後ほど触れる。



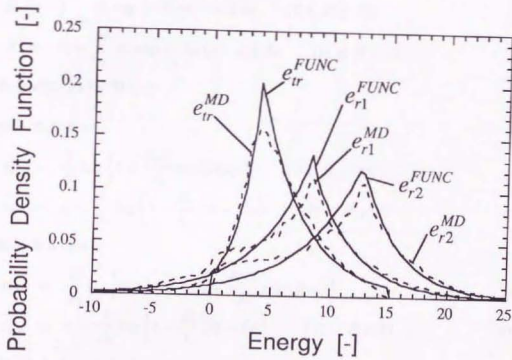


図 4.5: 確率密度関数の概形

衝突後のエネルギーは式(4.27)から一様乱数を用いて以下の式により決定する。

並進エネルギー:

$$R = \int_0^{e'} A_l \exp\{-B_l(e_i - e)\} de \quad (0 < R \leq P_l) \quad (4.38)$$

$$R = P_l + \int_{e_i}^{e'} A_r \exp\{-B_r(e - e_i)\} de \quad (P_l < R < 1) \quad (4.39)$$

回転エネルギー:

$$R = \int_{-e_{rot}}^{e'} A_l \exp\{-B_l(e_i - e)\} de \quad (0 < R \leq P_l) \quad (4.40)$$

$$R = P_l + \int_{e_i}^{e'} A_r \exp\{-B_r(e - e_i)\} de \quad (P_l < R < 1) \quad (4.41)$$

これを  $e'$  について解くと

並進エネルギー:

$$e'_{tr} = \frac{1}{B_l} \log \left\{ 1 + \frac{B_l R}{A_l} \exp(B_l e_i) \right\} \quad (0 < R \leq P_l) \quad (4.42)$$

$$e'_{tr} = e_i - \frac{1}{B_r} \log \left\{ 1 - \frac{B_r}{A_r} (R - P_l) \right\} \quad (P_l < R < 1) \quad (4.43)$$

回転エネルギー:

$$e'_{rot} = \frac{1}{B_l} \log \left\{ \exp(-B_l e_{rot}) + \frac{B_l R}{A_l} \exp(B_l e_i) \right\} \quad (0 < R \leq P_l) \quad (4.44)$$

$$e'_{rot} = e_i - \frac{1}{B_r} \log \left\{ 1 - \frac{B_r}{A_r} (R - P_l) \right\} \quad (P_l < R < 1) \quad (4.45)$$

となる。またこれらの式から回転エネルギーを計算すると回転エネルギーが負の値を取ることがあるが、そのときはその絶対値をとってその分子の回転エネルギーとした。このような関数を各エネルギーの組み合わせに対して求めるには、MD計算から得られるこれらの定数を参照しなければならない。そこで各温度の変化について各特性値がどのように変化するかを調べた。その結果を図4.6~4.9に示す。図4.6は並進のエネルギー分布の確率、図4.7は回転のエネルギー分布の確率、図4.8は並進のエネルギー分布の分散、図4.9は回転のエネルギー分布の分散を表している。ここで横軸には並進エネルギーを温度で表したものを50で除して示してあり1つの並進エネルギーに対して78個の回転エネルギーによる値をプロットしてある。

図4.6をみると、確率が1を越えているエネルギーの組み合わせが存在するが、これは式(4.36)、(4.37)により補正をかけたためである。またこれらの確率は広

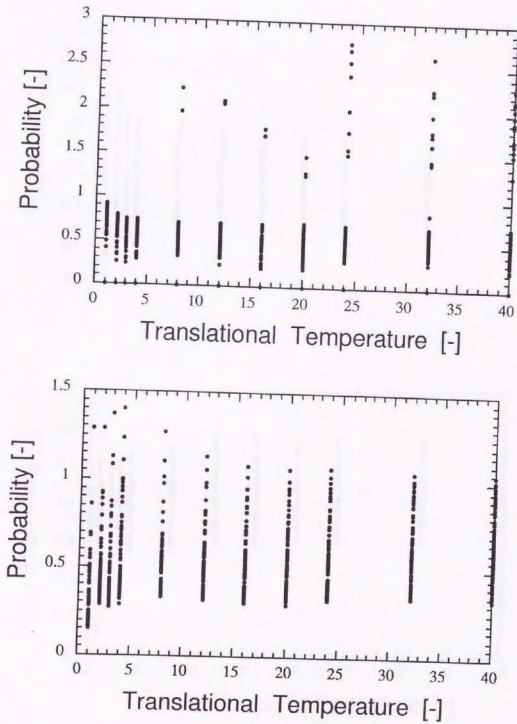


図 4.6: 温度に対する確率の変化 (並進, (上)左側, (下)右側)

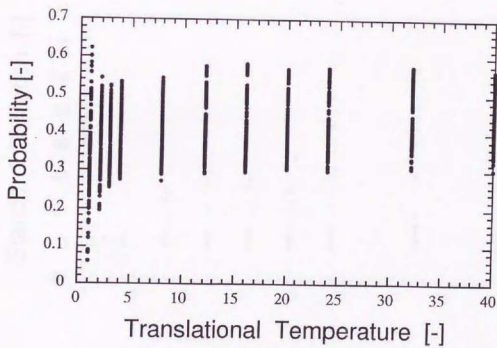
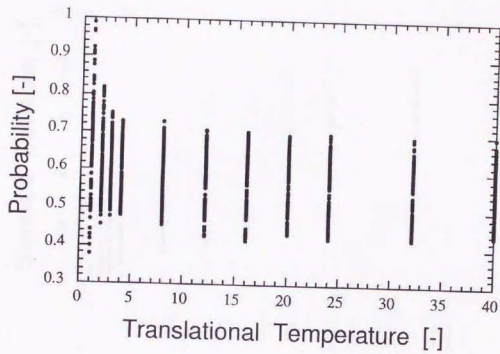


図 4.7: 温度に対する確率の変化 (回転, (上)左側, (下)右側)

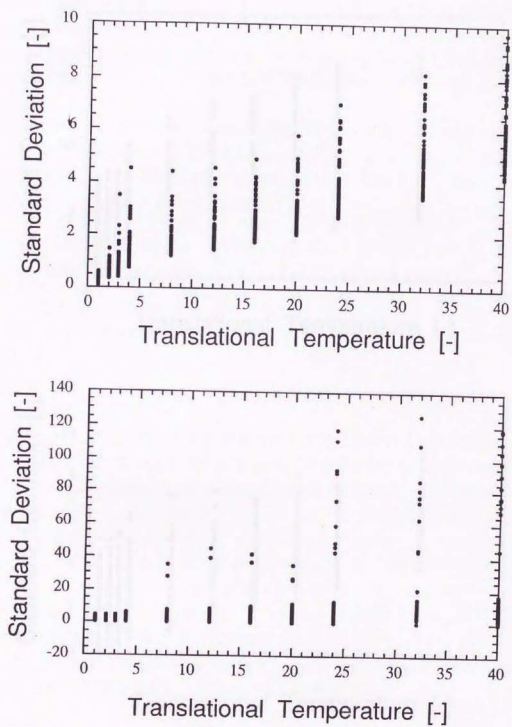


図 4.8: 温度に対する分散の変化 (並進, (上)左側, (下)右側)

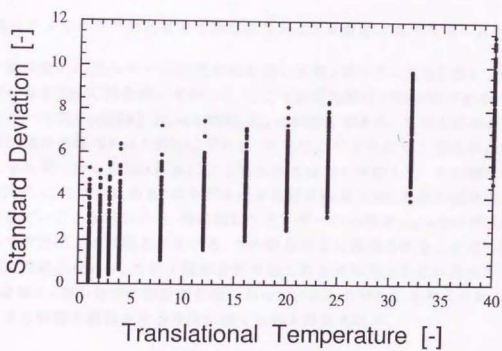
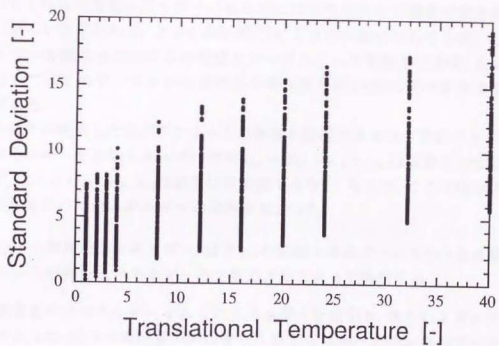


図 4.9: 温度に対する分散の変化 (回転, (上)左側, (下)右側)



範囲に分布しており衝突前の並進、回転エネルギーの単純な和で表せないと考えられる。同様のことが他の図についても言える。

よってこれらの値をエネルギーの組合せに対する何らかの関数で置き換えることは難しいと思われる。よって本研究では、これらの値に対しても表2.1, 2.2のエネルギーの組合せにおける特性値をテーブルとして記憶しておき、DSMC計算においてはこのテーブルから衝突後の特性値を第4.5節に述べる方法で補間して求めた。

また分子が衝突した後ポテンシャルの影響が無視できるほど離れるとすれば、並進エネルギーと回転エネルギーの和  $e_{tot} = 2e_{tr} + e_{r1} + e_{r2}$  は保存されなければならず、このため  $e_{tr}$ ,  $e_{r1}$ ,  $e_{r2}$  は独立には決定できない。そこで、ここでは以下のような方法を用いて全エネルギーの保存をはかった。

1. 分子の相対並進エネルギー、分子1,2の回転エネルギーの3つの自由度のうちから相対並進エネルギーを上記の方法によって決定する。
2. 衝突前の全エネルギーからこのエネルギーを差引き、残りのエネルギーの中から残った2つの回転エネルギーのうちどちらか一方のエネルギーを決定する。
3. 余ったエネルギーを最後まで選ばれなかった自由度のエネルギーとする。

この衝突後のエネルギーの決定方法を用いて第2章で行ったMD法による分子衝突計算をDSMC法を用いて行った。ここで計算回数は100000回であり、初期エネルギーは  $T_{tr} = 400[K]$ ,  $T_{r1} = 400[K]$ ,  $T_{r2} = 600[K]$  である。このときの分子の衝突断面積の半径は  $b = 1.273[a_0]$  である。そしてこのようにして得られた衝突後のエネルギー分布をMD計算により得られた分布と比較した。その結果を図4.10に示す。この図を見ると、本モデルによる計算結果はMD計算の結果をよく再現できていることがわかる。特に回転エネルギーの分布で  $e_{rot} = 0$  の付近が本モデルで非常によく表現されている。この部分がよく表現されることについては物理的根拠はないが、モデル関数を折り返したときにちょうどエネルギーの+側の分布と-側の分布の誤差が相殺しあっているためであると考えられ、この近似による影響を緩和させる方向に働くものと考えられる。

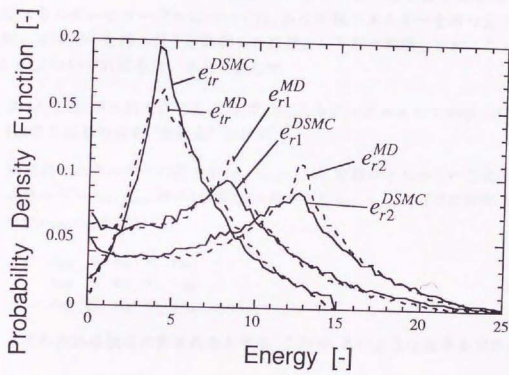


図 4.10: DSMC 計算による衝突後のエネルギー分布

#### 4.5 テーブルの補間方法

前節までの結果より、分子の衝突断面積の半径  $d$  や衝突後のエネルギー分布の特性値  $P_i, P_r, S_i, S_r$  を衝突前のエネルギーの組み合わせ  $e_{tr}, e_{r1}, e_{r2}$  の関数として求め、これから衝突断面積モデルやエネルギー交換モデルを構築することを述べた。また本研究ではこれらの値を MD シミュレーションの結果から計算してテーブルとして記憶し、これらをデータベース的に利用することを述べた。しかし分子の初期エネルギーは実数値を取るもので、実際の DSMC 計算においてはこれらの値を補間して求めなければならない。ここでは以下の3次元線形補間方法により、衝突前のエネルギーの組合せからこれらの特性値を求めた。ただし回転エネルギーのテーブルについては、ある回転エネルギーを持つ分子がある回転エネルギーを持つ分子と衝突した結果という形で整理しておくことにより、分子1,2のいずれにも用いるものとした。

1. 表2.1, 2.2に示される点での  $d, P_i, P_r, S_i, S_r$  をテーブルとして記憶しておく。(以後これらの点を"定義点"とよぶ。)
2. 衝突前のエネルギーの組合せ  $(e_{tr}, e_{r1}, e_{r2})$  が、定義点となっている並進運動エネルギー  $e_{tru}, e_{tru}$ , 分子1の回転エネルギー  $e_{r1l}, e_{r1u}$ , 分子2の回転エネルギー  $e_{r2l}, e_{r2u}$  を用いて、

$$\begin{aligned} e_{trl} &\leq e_{tr} < e_{tru} \\ e_{r1l} &\leq e_{r1} < e_{r1u} \\ e_{r2l} &\leq e_{r2} < e_{r2u} \end{aligned} \quad (4.46)$$

と表わされる領域に含まれるとする。この時、次のような重率を求める。

$$w_{trl} = \frac{e_{tru} - e_{tr}}{e_{tru} - e_{trl}} \quad (4.47)$$

$$w_{tru} = \frac{e_{tr} - e_{trl}}{e_{tru} - e_{trl}} \quad (4.48)$$

$$w_{r1l} = \frac{e_{r1u} - e_{r1}}{e_{r1u} - e_{r1l}} \quad (4.49)$$

$$w_{r1u} = \frac{e_{r1} - e_{r1l}}{e_{r1u} - e_{r1l}} \quad (4.50)$$

$$w_{r2l} = \frac{e_{r2u} - e_{r2}}{e_{r2u} - e_{r2l}} \quad (4.51)$$

$$w_{r2u} = \frac{e_{r2} - e_{r2l}}{e_{r2u} - e_{r2l}} \quad (4.52)$$

3. 特性値  $Q (= d, P_l, P_r, S_l, S_r)$  を以下のようにして求める。

$$\begin{aligned}
 Q(e_{tr}, e_{r1}, e_{r2}) = & w_{trl}w_{r1l}w_{r2l}Q(e_{trl}, e_{r1l}, e_{r2l}) \\
 & + w_{trl}w_{r1l}w_{r2u}Q(e_{trl}, e_{r1l}, e_{r2u}) \\
 & + w_{trl}w_{r1u}w_{r2l}Q(e_{trl}, e_{r1u}, e_{r2l}) \\
 & + w_{trl}w_{r1u}w_{r2u}Q(e_{trl}, e_{r1u}, e_{r2u}) \\
 & + w_{tru}w_{r1l}w_{r2l}Q(e_{tru}, e_{r1l}, e_{r2l}) \\
 & + w_{tru}w_{r1l}w_{r2u}Q(e_{tru}, e_{r1l}, e_{r2u}) \\
 & + w_{tru}w_{r1u}w_{r2l}Q(e_{tru}, e_{r1u}, e_{r2l}) \\
 & + w_{tru}w_{r1u}w_{r2u}Q(e_{tru}, e_{r1u}, e_{r2u})
 \end{aligned} \quad (4.53)$$

このようにして形成されたテーブルのうち、分子の回転エネルギーについてはエネルギーが0の衝突が可能のため、このように温度を設定してMD計算からデータを採取することができる。しかし、相対並進エネルギーについてはエネルギーが0の衝突が存在しないためにMD計算から直接  $T_{tr} = 0$ [K]のデータを採取することができない。よって相対並進エネルギーが0のものについては以下に示すように外挿によって定義点を求めた。

$$d(0, e_{r1}, e_{r2}) = 2d(e_{T=200}, e_{r1}, e_{r2}) - d(e_{T=400}, e_{r1}, e_{r2}) \quad (4.54)$$

$$P_l(0, e_{r1}, e_{r2}) = 0 \quad (4.55)$$

$$P_r(0, e_{r1}, e_{r2}) = 1 \quad (4.56)$$

$$S_l(0, e_{r1}, e_{r2}) = 0 \quad (4.57)$$

$$S_r(0, e_{r1}, e_{r2}) = 2S_r(e_{T=200}, e_{r1}, e_{r2}) - S_r(e_{T=400}, e_{r1}, e_{r2}) \quad (4.58)$$

本研究では低温部のみを取り扱えるモデルを構築しているが、分子のエネルギーは場の温度が低いと言えども広範囲に分布している。しかし、表2.1, 2.2に示す温度範囲を網羅しておけば、例えば第5.2節で行なうような計算では、温度を  $T = 300$ [K]に設定しても、全体の約91.49%がテーブルの範囲内に入る。また高温での分子衝突では振動運動を無視するという仮定が成立しなくなる。このことから2000[K]以上のテーブルは作る必要はないと考え、よって本研究ではある自由度が  $T = 2000$ [K]を越えた分子の衝突についてはその自由度の特性値を  $T = 2000$ [K]での値にして計算を行った。

## 第 5 章

### 二原子分子衝突モデルの検証



## 5.1 序

前章において構築された衝突断面積モデルは二原子分子気体の粘性係数の分子運動論的表記から導出されており、またエネルギー交換モデルは第2章の計算結果をよく再現できていることが確認された。しかし本モデルは定義点を離散的にしか取っておらず、その特性値をテーブルから線形補間により求めていること、回転エネルギーの交換モデルにおいて  $e_{rot} = 0$  の付近で存在確率が増大する効果を考慮していないこと等MDの計算結果を正確には再現できておらず、このMDの計算結果からのずれが実際のマクロな系の計算にどの程度影響するのかが疑問が残るところである。よって本研究ではこの二原子分子衝突モデルを組み込んだDSMC法を用いて、平衡状態における並進エネルギー及び回転エネルギーの分布や輸送係数(粘性係数、熱伝導率)一次元垂直衝撃波波面内の密度、各自由度の温度分布や各点における回転エネルギーの分布の計算を行い、その結果を理論値や実験値と比較して本モデルの妥当性を検証する。

第2節では平衡状態における並進エネルギー及び回転エネルギーの分布の計算について述べ、得られた計算結果と理論値との比較を行う。また緩和速度についての計算を行い、分子衝突をMD計算を用いて行った計算結果との比較を行う。第3節では粘性係数、熱伝導率の計算について述べ、得られた結果と実験値及びMD法による計算結果との比較を行う。ここではこれらの物性値を数値実験的に求める手法とWang-Chang Uhlenbeck, Taxmanの式より求める手法について述べる。第4節では一次元垂直衝撃波の計算を行い、その衝撃波波面内の密度、回転温度分布や波面内各点における回転エネルギー分布を計算し、実験値との比較を行う。また第5節では応用例として超音速自由噴流場内における分子密度、並進、回転温度分布を計算し、単原子分子と二原子分子の計算結果の相違について簡単な解析を行う。

またDSMC計算のスケールはMD計算のそれに比べて著しく大きいので無次元化する基準量を変更する必要がある。この章で行われているDSMC計算はすべてエネルギーは $2kT$ で、長さは系の平均自由行程 $\lambda$ で、質量は分子質量 $m_m$ で、速度は $\sqrt{\frac{2kT}{m_m}}$ で、時間は $\lambda\sqrt{\frac{m_m}{2kT}}$ で無次元化を行った。



## 5.2 平衡状態における並進エネルギー、回転エネルギーの分布

DSMC法はさまざまな流れ場の数値解析に用いられているが、平衡状態の計算はその基本となる。(仮に衝撃波等の非平衡計算においても衝撃波の上流及び下流では平衡状態が存在し、衝撃波の計算においてはまずこれらを正確に計算できなければならない。)従来エネルギー交換モデルの中にはこの平衡分布を仮定しているもの[14]が多く、その結果平衡状態が正しく計算できるのは当然の結果である。しかし本研究で構築された二原子分子衝突モデルは、その衝突後のエネルギー分布を分子動力学法によって得られた力学的な結果のみを参照してモデル化しており、何等統計的な仮定を用いていないため、正確に平衡状態を再現できない可能性がある。よってここではDSMC計算によって平衡状態における並進エネルギー、回転エネルギーの分布を計算し、その結果を理論的な分布と比較することでモデルの妥当性を検証した。

### 5.2.1 平衡時のエネルギー分布の理論解

平衡状態における分子の速度分布は以下に示すようなMaxwell-Boltzmann分布(以後MB分布と呼ぶ)

$$f_x(v'_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x'^2}{2kT}\right) \quad (5.1)$$

$$f_y(v'_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_y'^2}{2kT}\right) \quad (5.2)$$

$$f_z(v'_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z'^2}{2kT}\right) \quad (5.3)$$

に従う。よって並進エネルギーの分布 $f(e_{tr})$ は以下のようになる。

$$f(e_{tr}) = \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{e_{tr}}{\pi kT}} \exp\left(-\frac{e_{tr}}{kT}\right) \quad (5.4)$$

また本モデルでは回転エネルギーに関しては量子効果を考慮していないので、回転エネルギーの平衡状態は自由度2のMB分布

$$f(e_{rot}) = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{e_{rot}}{kT}\right) \quad (5.5)$$

に従う。実際の比較では無次元化した式

$$f(\bar{e}_{tr}) = 4\sqrt{\frac{2\bar{e}_{tr}}{\pi}} \exp(-2\bar{e}_{tr}) \quad (5.6)$$

$$f(\bar{e}_{rot}) = 2 \exp(-2\bar{e}_{rot}) \quad (5.7)$$

を用いた。

### 5.2.2 数値計算手法

以下の方法で平衡状態をシミュレートした。

1. 系の温度, 圧力, 体積を決定する。しかし, 系の平衡状態でのエネルギー分布は温度には大きく影響されるものの, 系の圧力, 体積には全く影響されない。よってここで圧力, 体積を定めているのは分子数を決めるための便宜的な処理である。また平衡状態では空間的な性質が一樣であるため, 計算においては領域をセルに分割しなかった。また, DSMC法では互いの位置に無関係に衝突を計算するため, 各分子の位置も考慮する必要がない。
2. 分子数  $N$  を温度  $T$ , 圧力  $P$ , 体積  $V$  より理想気体の状態方程式を用いて,

$$N = \frac{PV}{kT} \quad (5.8)$$

と定める。

3. 初期条件として, 衝突する分子に並進運動エネルギー  $e_{tr}$  と回転エネルギー  $e_{rot}$  を

$$e_{tr} = \frac{3}{2}kT \quad (5.9)$$

$$e_{rot} = kT \quad (5.10)$$

と与える。これにより, 初期のエネルギー分布は並進, 回転とも  $\delta$  関数的な分布になる。また, 分子の速さについては,  $x, y, z$  方向に等方的に与え, その分布については式(5.1)~(5.3)の Maxwell-Boltzmann 分布により定めた。

4. 二原子分子衝突モデルを用いて 20000 ステップ (無次元時間で 100) DSMC 計算を行う。この時間は平均自由時間の 100 倍であることを意味し, この間に 1 つの分子は平均して 100 回程度衝突する。この程度の衝突が起これば分子が緩和するのに十分であると考えられる。
5. 終了時の分子状態からさらに 10000 ステップ計算を行ってデータをサンプリングする。分子のエネルギー分布の範囲は  $(0, 8kT)$  (無次元値で  $(0, 4)$ ) とし, その範囲を 100 分割してその 1 つ 1 つのエネルギーの幅に分子が現れる確率を確率密度関数の形で示した。

### 5.2.3 結果及び評価

計算は以下の条件で全部で6case行った。

表 5.1: 平衡時のエネルギー分布計算条件

No.	温度 [K]	圧力 [Pa]	体積 [m <sup>3</sup> ]	分子数 [個]
Case 1	10	$1.013 \times 10^5$	$0.1 \times 10^{-22}$	7338
Case 2	300	$1.013 \times 10^5$	$3.0 \times 10^{-22}$	7338
Case 3	400	$1.013 \times 10^5$	$4.0 \times 10^{-22}$	7338
Case 4	500	$1.013 \times 10^5$	$5.0 \times 10^{-22}$	7338
Case 5	600	$1.013 \times 10^5$	$6.0 \times 10^{-22}$	7338
Case 6	700	$1.013 \times 10^5$	$7.0 \times 10^{-22}$	7338

これらの結果を図5.1~5.3に示す。図中横軸は無次元化されたエネルギーを、縦軸は確率密度関数を表しており、白丸は並進エネルギー分布の計算結果を、白四角は回転エネルギーの計算結果を表している。また実線は理論解(Boltzmann分布)を表している。また図はエネルギーの範囲を(0, 5kT)(無次元値で(0, 2.5))の範囲で表示してある。

この図より、本モデルによる計算結果は $T = 10$ [K](Case 1)と $T = 700$ [K](Case 2)を除いて統計力学的な理論値(Boltzmann分布)と非常に高い精度で一致していることがわかる。本モデルでこのような平衡状態が正確に再現されるには分子の衝突確率(衝突断面積モデルにより決定)と衝突後のエネルギー交換量(エネルギー交換モデルにより決定)の詳細釣り合い(Detailed Balance)が系の全てのエネルギーの間で成り立っていなければならない。その意味でこの計算結果は本モデルの衝突断面積モデルとエネルギー交換モデルの整合性を十分に検証できていると考えられる。

しかし図5.1の $T = 10$ [K]の分布を見ると、エネルギー分布は若干ながら回転エネルギーの極めて低い領域で理論値とはずれていることがわかる。このずれの原因には以下の3点が考えられる。

- 二原子分子衝突モデルは $T_{tr} = 0$ [K]の定義点を外挿によって求めている。(このような低温部では分子は衝突時にポテンシャルの影響を多く受けているため、本来であれば定義点の間隔を密にしてさらに詳細な計算を行わなければならない。)
- $T = 10$ [K]の計算ではほとんどの分子衝突において参照するテーブルの範

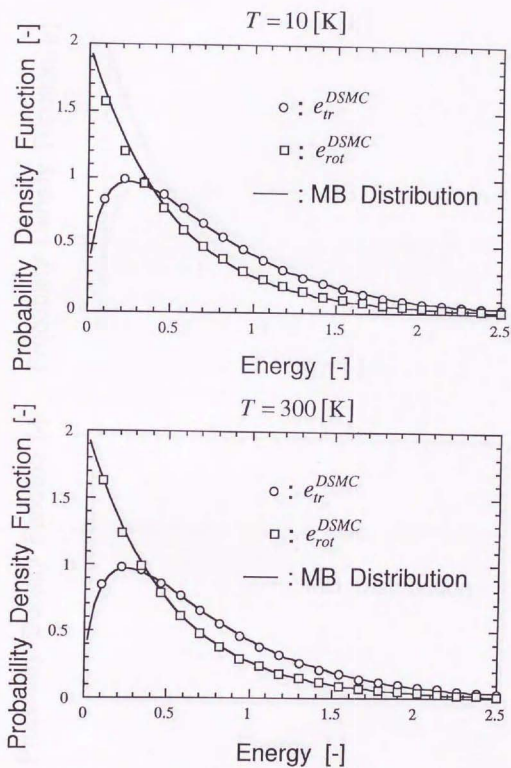


図 5.1: 平衡状態でのエネルギー分布I. (上)  $T = 10$ [K], (下)  $T = 300$ [K]

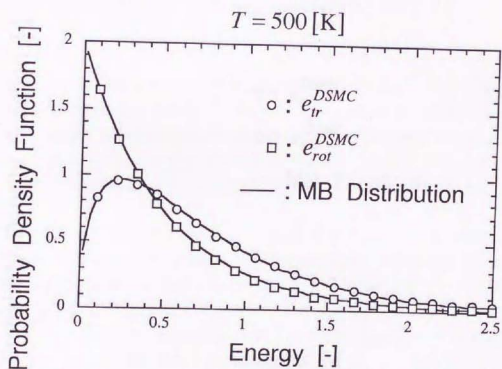
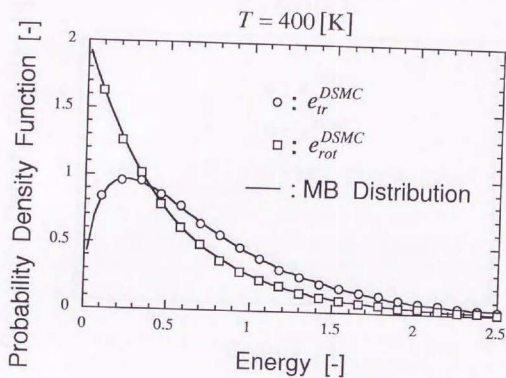


図 5.2: 平衡状態でのエネルギー分布 II. (上)  $T = 400 \text{ [K]}$ , (下)  $T = 500 \text{ [K]}$



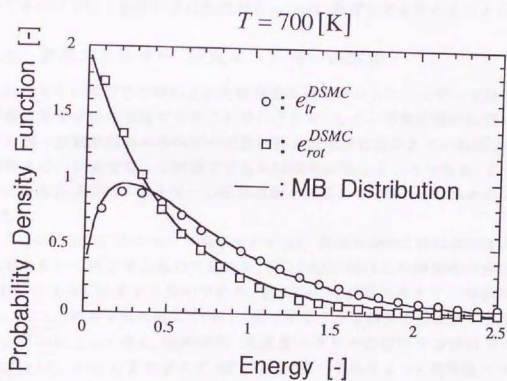
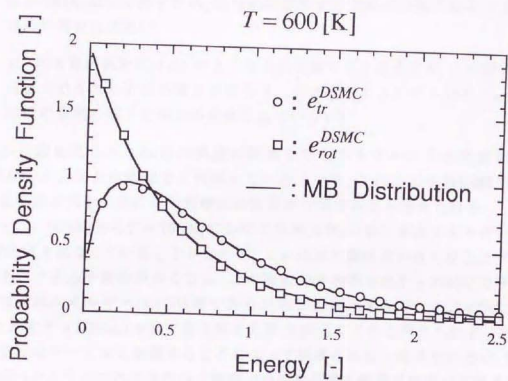


図 5.3: 平衡状態でのエネルギー分布 III. (上)  $T = 600 \text{ [K]}$ , (下)  $T = 700 \text{ [K]}$



図が100[K]以下であるため、相対的に参照する定義点が粗くなる。(上記と同様の理由による)

- MDの計算結果を式(4.27)のような近似関数で置き換えたが、この関数は低温部ではかなり近似の精度が落ちる。(特に回転エネルギー分布で $e_{rot} = 0$ 付近の分布の盛り上がりが考慮されていない)

しかし図を見るとこれらの誤差が累積しても本モデルによる計算結果は $T = 10$ [K]の分布を比較的よく再現しているといえ、これにより第5.4節で示すような低温状態を上流にもつ衝撃波の計算が可能であると考えられる。

また $T = 600$ [K]から $T = 700$ [K]にかけて平衡分布が(特に並進エネルギー分布で)理論値と異なっていることがわかる。これは系の温度が大きくなるとテーブルを逸脱する分子衝突が多くなる。この逸脱分子の割合は $T = 700$ [K]の平衡状態では回転エネルギーは6%程度であるが相対並進エネルギーでは42%にもなる。それを $T = 2000$ [K]の値で置き換えた誤差が出てくると考えられる。この分布のずれはテーブルを拡張することによって解決されると考えられるが、第3.6節で述べたようにこれ以上の分子衝突では振動運動の影響が無視できなくなる。よって本研究で行う検証計算は温度で $T = 700$ [K]程度までを考えることにした。

#### 5.2.4 並進エネルギー、回転エネルギーの緩和

上記のように本研究で構築された衝突断面積モデルとエネルギー交換モデルは平衡状態を十分に再現できることが示された。しかし平衡状態の計算はあるエネルギー状態が別のエネルギー状態に移る比率が計算できなければよく、その緩和スピードまで正しく再現できるかは疑問が残るところである。よってここでは並進及び回転エネルギーの緩和過程を計算してMD-DSMC法との比較を行った。

ここでMD-DSMC法について簡単に示す[41]。従来のDSMC法は衝突後の状態を確率を用いて決定するものであるが、MD-DSMC法はこの衝突後の分子状態をMD法によって計算するものである。具体的には初期エネルギーの組み合わせ( $e_{tr}, e_{r1}, e_{r2}$ )の分子対に対して、第2.7節で示すように衝突前の並進エネルギーを $v = \sqrt{\frac{e_{tr}}{m}}$ によって与え、衝突係数、角速度ベクトルの位相や方向は式(2.66), (2.63), (2.64), (2.65)により与えてMD計算を行い、それによって衝突後のエネルギー( $e_{tr}, e_{r1}, e_{r2}$ )を求めるものである。この手法は衝突を数多く計算すれば図3.11の分布をモデル関数を用いずに直接DSMC法に適用することに等しく、第3章で示したような分子衝突の力学が全て含まれている。しかし個々の分子衝突を毎回MD法により計算するので計算時間は大幅に増大する。

本研究では初期条件として分子に並進エネルギー  $e_{tr} = 2.5kT$ , 回転エネルギー  $e_{rot} = 0$  を与え, 分子が平衡状態に達するまで計算を行った. その結果を図 5.4 に示す. 図中上が  $T = 300[K]$  の結果, 下が  $T = 400[K]$  の結果を表している.

この結果より, 本モデルにおける計算結果は非常に精度よく MD-DSMC 計算の結果を表している. 本モデルでは分布の特性値 (確率, 標準偏差) を一致させているだけであるので, (特に回転エネルギーにおいて) 分布形状については MD 計算の結果と DSMC 計算の結果とはかなり異なってくる. それでもなお緩和速度が一致していることから分子の緩和速度を正確に計算するには衝突後の分子のエネルギー分布の分散値を正確に計算できればよいことがわかる.

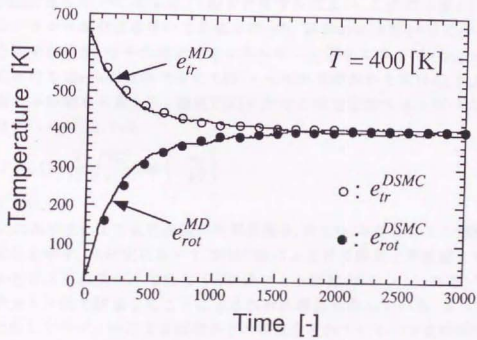
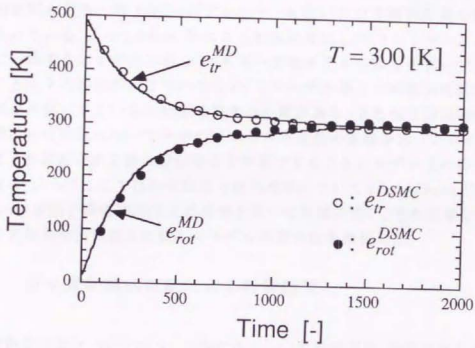


図 5.4: 並進及び回転エネルギーの緩和. (上)  $T = 300$ [K], (下)  $T = 400$ [K]

## 5.3 輸送物性

本研究で構築された衝突断面積モデルは二原子分子気体の粘性係数の分子運動論的表記と原子-原子間LJポテンシャルを用いた分子衝突計算の結果から導出されている。よってDSMC法による計算結果はLJポテンシャルによる計算結果と一致するはずであるが、エネルギー交換モデルの誤差やテーブルを補間したことによる誤差が生じているため、このモデルがどの程度粘性係数の温度依存性を再現できているのかを検証する必要がある。また分子運動論的には熱伝導率は粘性係数に比べて分子のエネルギー交換の影響が大きいため、本モデルによる計算結果が正確に熱伝導率を計算できることはモデル化の妥当性の指標になる。よってここでは粘性係数と熱伝導率についてWang-Chang Uhlenbeck, Taxmanの理論と数値実験による手法を用いて計算を行い、その結果をMD法による計算結果や実験値と比較してモデルの妥当性を検証した。

### 5.3.1 分子運動論的表記による計算結果

まず計算手法について示す。DSMC法において粘性係数、熱伝導率を計算するにはDSMC法を用いて式(4.4), (4.6)を計算すればよい。この式は第4.3節で示したモンテカルロ積分法を用いて評価を行った。具体的には第2.7節に示した一対の分子衝突計算を、分子の相対並進エネルギー $g$ 、回転エネルギー $e_{r1}$ ,  $e_{r2}$ を温度 $T$ [K]におけるMaxwell分布で与えて行い、その計算結果から式(4.4), (4.6)の被積分関数の平均値を計算した。温度 $T$ [K]における相対並進エネルギーのMaxwell分布は式(5.1)~(5.3)から

$$F(e_{tr}) = \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{e_{tr}}{\pi kT}} \exp\left(-\frac{e_{tr}}{kT}\right) \quad (5.11)$$

と与えられる。

表5.2に本手法による粘性係数の計算結果を、表5.3に本手法による熱伝導率の計算結果を示す。本研究においてDSMC法による計算結果と実験値との誤差はモデル化による誤差だけではなくMD法による誤差(ポテンシャル等)や積分をモンテカルロ法で評価したことによる統計的誤差も含んでいる。よって全体の誤差に対してモデル化による誤差がどの程度含まれているのかを検証する必要がある。よってここでは表3.1と3.2に示したMD法による粘性係数と熱伝導率の計算結果も再度この表中に示した。この表中で粘性係数の単位は $[\mu\text{Pa}\cdot\text{s}]$ であり、熱伝導率の単位は $[\text{mW}/\text{mK}]$ である。また表中で( )内は誤差を[%]で表したものである。ここでDSMC計算の誤差とはMD計算の結果に対するものを、MD計算

表 5.2: 粘性係数計算結果(分子運動論)

温度 [K]	粘性係数(DSMC)	粘性係数(MD)	粘性係数(実験値)
300	17.93 (0.79)	17.79 (0.55)	17.89
400	22.12 (0.54)	22.00 (0.86)	22.19
500	25.65 (0.16)	25.69 (1.23)	26.01
600	28.69 (1.17)	29.03 (1.59)	29.50
700	31.32 (2.46)	32.11 (1.95)	32.75

表 5.3: 熱伝導率計算結果(分子運動論)

温度 [K]	熱伝導率(DSMC)	熱伝導率(MD)	熱伝導率(実験値)
300	23.75 (7.05)	25.55 (2.07)	26.09
400	29.53 (7.05)	31.77 (2.70)	32.65
500	34.83 (6.42)	37.22 (4.12)	38.82
600	39.43 (6.36)	42.21 (5.74)	44.78
700	42.74 (8.80)	46.84 (7.52)	50.65

の誤差は実験値に対するものを表している。MD法の実験値に対する誤差に対してDSMC法のMD法に対する誤差が小さければモデル化の精度がよいと言える。

この表より、粘性係数については実験値とMD法の誤差と同程度にMD法とDSMC法の誤差が小さく、かつ誤差数%の範囲でMD計算の結果を再現していることより本モデルは十分に粘性係数の温度依存性を再現できているといえる。しかし熱伝導率については実験値とMD法の誤差に比べて明らかにMD法とDSMC法の誤差が大きい。これは前にも述べたように粘性係数は散乱角の効果が支配的(衝突断面積モデルが支配的)であり、かつこの衝突断面積モデルは二原子分子気体の粘性係数を正確に再現しているように構築されているのに対し、熱伝導率はエネルギー交換の効果が大きく影響してくるが、このエネルギー交換モデルについては特に熱伝導率の温度依存性を再現できるように構築されていないためと考えられる。またエネルギー交換モデルにおいてMD計算の結果をcurve fitした影響やテーブルを線形補間した影響も熱伝導率のほうに粘性係数より顕著に現れるためと考えられる。しかしそれでもDSMC法の計算結果はMD計算の結果と誤差数%の範囲で一致しており、本モデルは比較的良好に熱伝導率の計算結果を表していると言える。



### 5.3.2 数値実験による計算結果

まず粘性係数の計算手法について示す。図5.5に計算領域を示す。計算領域は

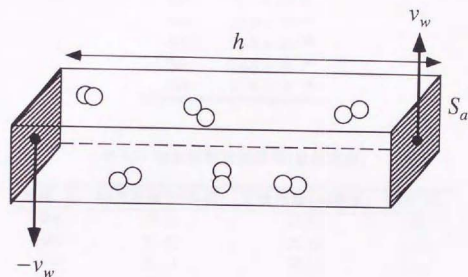


図 5.5: 粘性係数計算領域

距離 $h$ に隔てられた2枚の平行な平板とした。(分子数、剪断力を求める必要上断面積を $S_a$ と定めた。)座標軸は計算領域の長さ方向に $y$ 軸を、垂直方向に $x, z$ 軸を定めた。まず計算領域に温度 $T$ 、圧力 $P$ 、体積 $V = S_a h$ から求められる分子数 $N = \frac{PV}{R_s T}$ だけの分子をランダムに配置し、初期条件として分子に温度 $T$ から誘導されるMB分布型の熱運動速度( $v'_x, v'_y, v'_z$ )をランダムに与えた。また分子の回転エネルギーは自由度2のMB分布となるように式(5.5)により与えた。境界条件として $y = \frac{h}{2}$ の平板は $x$ 方向に $\frac{u_w}{2}$ 、 $y = -\frac{h}{2}$ の平板は $x$ 方向に $-\frac{u_w}{2}$ の速度を持つとした。これらの平板に入射した分子は拡散反射するものとし、さらにそれに $x$ 方向に平板の速度を加えた速度を持つものとした。DSMC計算は計算領域を200個のセルに分割して行った。計算は $y$ 方向の速度勾配が一定になるまで行い、勾配が一定になった後、更に数千ステップ計算を行ってデータをサンプリングした。サンプリングは境界の影響がでないよう21~180番目のセルに関して行った。そして得られたデータに対して以下の処理を行って粘性係数を算出した。

1. サンプリング領域(セル数 $N$ 、長さ $\Delta h = N\Delta y$ )の境界面が受ける剪断力の平均 $\bar{\tau}$ を

$$\bar{\tau} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_{x,i} \cdot v_{y,i}}{\Delta y} \quad (5.12)$$



表 5.4: 粘性係数計算条件

温度 [K]	平板面積 [m <sup>2</sup> ]
300	$9.0 \times 10^{-16}$
400	$12.0 \times 10^{-16}$
500	$15.0 \times 10^{-16}$
600	$18.0 \times 10^{-16}$
700	$21.0 \times 10^{-16}$

表 5.5: 粘性係数計算結果(数値実験)

温度 [K]	粘性係数(計算値)	粘性係数(実験値)	誤差 [%]
300	18.45	17.89	3.13
400	21.30	22.19	4.01
500	25.14	26.01	3.34
600	30.29	29.50	2.68
700	33.70	32.75	2.90

より計算する.

2.  $\tau$ を計算領域の断面積  $S_a$ , サンプリング領域の速度勾配  $\frac{\Delta u}{\Delta y}$  で除して粘性係数  $\mu$ を求める.

$$\mu = \frac{\tau}{S_a} \cdot \frac{N \Delta y}{\Delta u} \quad (5.13)$$

表 5.4に計算条件を示す. ここでどの温度においても平板間距離は1[m], 平板移動距離は100[m/s], 圧力は  $1.013 \times 10^5$  [Pa]である. このとき計算領域の中に存在する分子数は  $N = 22016$ 個である.

この計算条件から得られた計算結果を実験値から得られる物性値と比較した結果を表 5.5示す. この表中で粘性係数の単位は [ $\mu$ Pas]である. またこの時のせん断力  $\tau$ の時間履歴と速度分布の結果を図 5.6, 5.7, 5.8に示す. ここで図 5.6は  $T = 300$  [K]の計算結果を, 図 5.7は  $T = 500$  [K]の計算結果を, 図 5.8は  $T = 700$  [K]の計算結果を表している. また速度分布図中で黒丸はDSMC法による各セル毎の速度の計算結果を, 実線は最小二乗法によりこれらのデータをフィッティングした直線を表している. また図中点線は計算結果が実験値と同じになるときの速度勾配での直線を表している. 本計算ではモデルの精度だけではなく分布のば

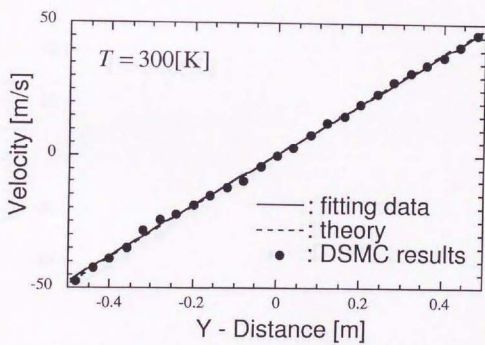
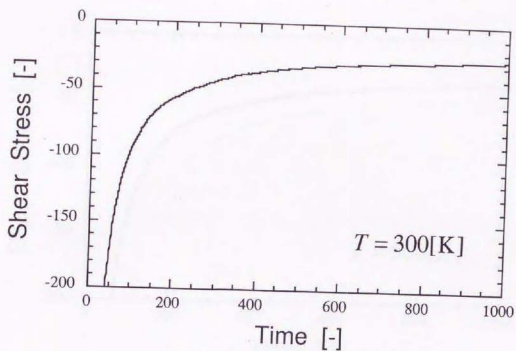


図 5.6:  $T = 300[\text{K}]$ におけるせん断力 $\tau$ の時間履歴(上)と速度分布(下)

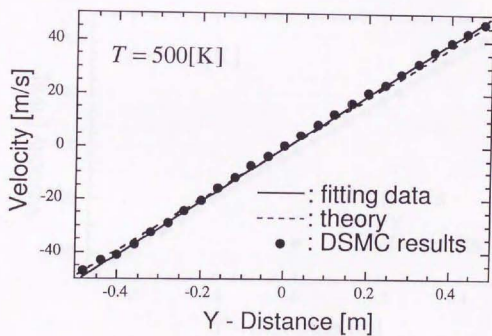
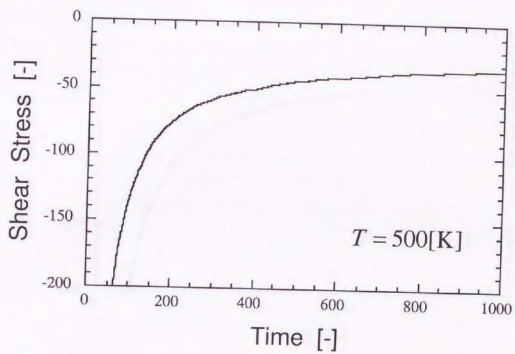


図 5.7:  $T = 500[\text{K}]$ におけるせん断力 $\tau$ の時間履歴(上)と速度分布(下)

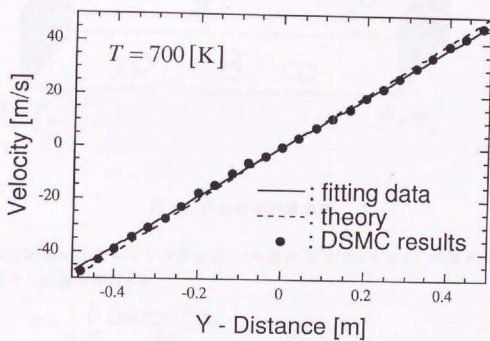
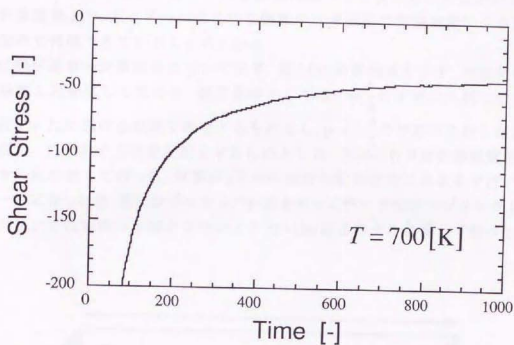


図 5.8:  $T = 700$  [K] におけるせん断力 $\tau$ の時間履歴(上)と速度分布(下)

らつきによってそれをFittingした直線の傾きが異なり、それが計算結果にも影響する。図5.6~5.8を見ると、表5.5に示されている計算結果と実験結果との差はこのばらつきによる直線の傾きの計算誤差に比べて十分小さいことがわかる。この計算結果より、本モデルによる粘性係数の計算結果は数値実験による誤差の範囲内で再現できていることがわかる。

次に熱伝導率の計算結果について示す。図5.9に計算領域を示す。初期条件は粘性係数と同様にして定めた。境界条件としては $y = \frac{h}{2}$ の平板に入射した分子は温度 $T + T_w$ における拡散反射をするものとし、 $y = -\frac{h}{2}$ の平板に入射した分子は温度 $T - T_w$ における拡散反射をするものとした。DSMC計算は計算領域を200個のセルに分割して行った。計算は $y$ 方向の温度勾配が定常になるまで行い、勾配が一定になった後、更に数千ステップ計算を行ってデータをサンプリングした。サンプリングは境界の影響がでないよう21~180番目のセルに関して行った。

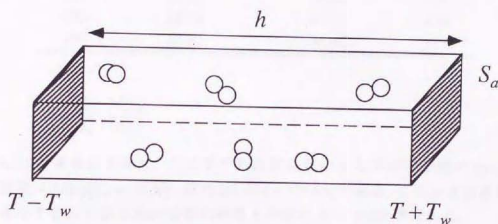


図 5.9: 熱伝導率計算領域

1. 単位時間内にサンプリング領域(セル数 $N$ ,長さ $\Delta h = N\Delta y$ )の境界面を通過する熱量の平均 $\bar{E}$ を

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(\epsilon_{tr,i} + \epsilon_{rot,i}) \cdot v_{y,i}}{\Delta y} \quad (5.14)$$

より計算する。

2.  $\bar{E}$ をサンプリング領域の断面積 $S_a$ 、計算領域の温度勾配 $\frac{\Delta T}{\Delta y}$ で除して熱伝導率 $\lambda$ を求める。

表 5.6: 熱伝導率計算条件

温度 [K]	平板面積 [m <sup>2</sup> ]
300	$9.0 \times 10^{-16}$
400	$12.0 \times 10^{-16}$
500	$15.0 \times 10^{-16}$
600	$18.0 \times 10^{-16}$
700	$21.0 \times 10^{-16}$

表 5.7: 熱伝導率計算結果(数値実験)

温度 [K]	熱伝導率(計算値)	熱伝導率(実験値)	誤差 [%]
300	25.37	26.09	2.76
400	29.80	32.65	8.73
500	42.24	38.82	8.80
600	42.78	44.78	4.47
700	49.93	56.45	11.6

$$\lambda = \frac{\bar{E}}{S_a} \cdot \frac{N \Delta y}{\Delta T} \quad (5.15)$$

表 5.6 に計算条件を示す。ここでどの温度においても平板間距離は 1[m], 平板間温度差は 50[K] ( $T_w = 25$ [K]), 圧力は  $1.013 \times 10^5$ [Pa] である。このとき計算領域の中に存在する分子数は粘性係数の計算と同様に  $N = 22016$  個である。

この計算条件から得られた計算結果を実験値から得られた物性値と比較した結果を表 5.7 示す。ここで熱伝導率の単位は [mW/mK] である。またこの時の熱量  $E$  の時間履歴と温度分布の結果を図 5.10, 5.11, 5.12 に示す。ここで図 5.10 は  $T = 300$ [K] の計算結果を, 図 5.11 は  $T = 500$ [K] の計算結果を, 図 5.12 は  $T = 700$ [K] の計算結果を表している。また温度分布図中で黒丸は DSMC 法による各セル毎の温度の計算結果を, 実線は最小二乗法によりこれらのデータをフィッティングしたものである。また図中点線は計算結果が実験値と同じになるときの温度勾配を表している。

表 5.7 を見ると, 明らかに計算誤差が粘性係数のものよりも大きくなっていることが確認される。また表 5.3 に示した熱伝導率の計算結果に比べても誤差が大きい。これは温度分布の計算結果を見るとわかるように温度勾配が小さいため, 温度勾配を求める際にふらつきが大きくなるのが原因と考えられる。(温度



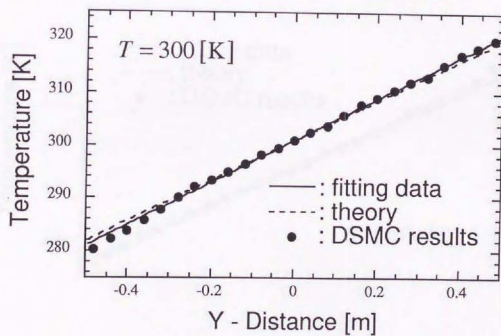
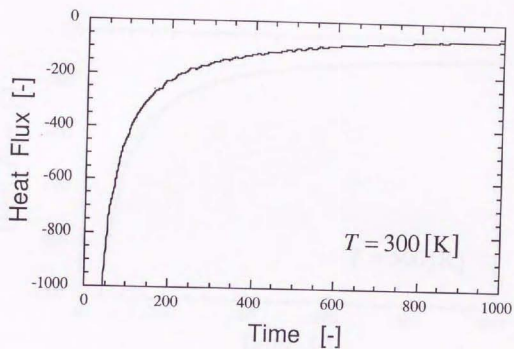


図 5.10:  $T = 300$  [K]における熱量 $\bar{E}$ の時間履歴(上)と温度分布(下)

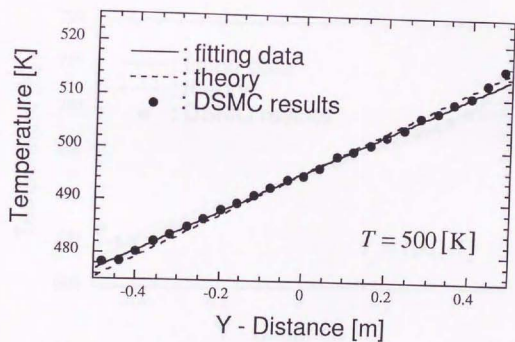
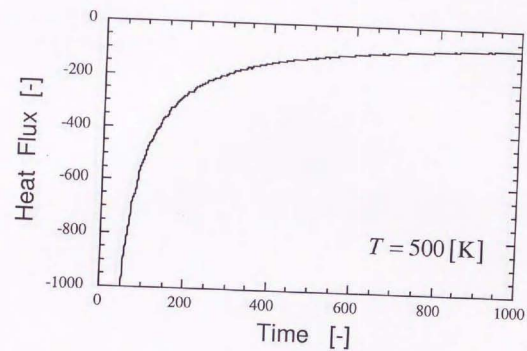


図 5.11:  $T = 500$  [K] における熱量  $\bar{E}$  の時間履歴 (上) と温度分布 (下)

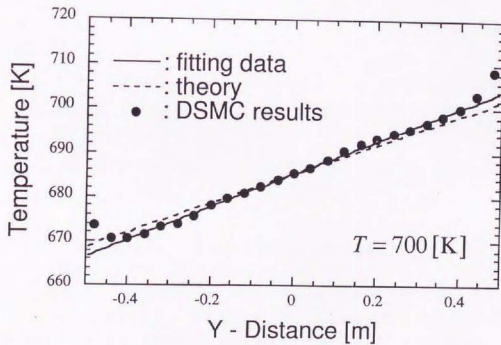
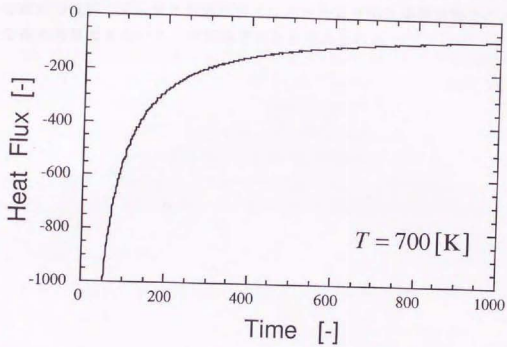


図 5.12:  $T = 700$  [K]における熱量 $\bar{E}$ の時間履歴(上)と温度分布(下)

勾配を大きく取ると熱伝導率の局所的な差が広がってしまうため温度勾配は大きく設定できない。) また  $T = 700[\text{K}]$  の時は壁面の温度に比べて気体の温度が減少してしまっている。これは第5.2節でも述べたように温度が高くなるとテールの範囲を逸脱してしまう計算が多くなるために正確に平衡状態でのエネルギー分布を計算できないことが原因であると考えられる。

このように、高圧領域では、熱伝導率の局所的な差が広がってしまうため温度勾配は大きく設定できない。また、 $T = 700[\text{K}]$  の時は壁面の温度に比べて気体の温度が減少してしまっている。これは第5.2節でも述べたように温度が高くなるとテールの範囲を逸脱してしまう計算が多くなるために正確に平衡状態でのエネルギー分布を計算できないことが原因であると考えられる。

### 5.4.1 高圧領域の不安定

高圧領域では、熱伝導率の局所的な差が広がってしまうため温度勾配は大きく設定できない。また、 $T = 700[\text{K}]$  の時は壁面の温度に比べて気体の温度が減少してしまっている。これは第5.2節でも述べたように温度が高くなるとテールの範囲を逸脱してしまう計算が多くなるために正確に平衡状態でのエネルギー分布を計算できないことが原因であると考えられる。



Figure 5.4.1: Schematic diagram of the chamber showing the Low Pressure (Inner Part) and High Pressure (Outer Part) regions.

### 5.4.2 高圧領域の不安定

高圧領域では、熱伝導率の局所的な差が広がってしまうため温度勾配は大きく設定できない。また、 $T = 700[\text{K}]$  の時は壁面の温度に比べて気体の温度が減少してしまっている。これは第5.2節でも述べたように温度が高くなるとテールの範囲を逸脱してしまう計算が多くなるために正確に平衡状態でのエネルギー分布を計算できないことが原因であると考えられる。

## 5.4 一次元垂直衝撃波中の密度、回転温度分布

本モデルは分子の衝突力学に基礎をおいたモデルであるため、その応用範囲は広く、非平衡状態を有する流れ場においても十分な精度をもつ解析が可能であると考えられる。このような非平衡性を有する現象として衝撃波があり、従来の研究でもその波面内の密度分布や回転温度分布を測定する実験が数多く行われている[43], [44], [45], [46]。ここでは並進運動エネルギーと回転運動エネルギーの間に強い非平衡が存在する一次元垂直衝撃波の計算を行い、その計算結果をRobben and Talbotの実験結果[44], [45], [46]と比較した。また、従来よく用いられてきたモデルとの比較を行うため衝突断面積モデルとしてVariable Hard Sphere(VHS)モデル、エネルギー交換モデルとしてLarsen Bogdnakke(LB)モデルを用いて同様の計算を行い、得られた結果と本計算結果との比較を行った。

### 5.4.1 数値計算手法

一次元垂直衝撃波計算の模式図を図5.13に示す。一次元垂直衝撃波の計算に

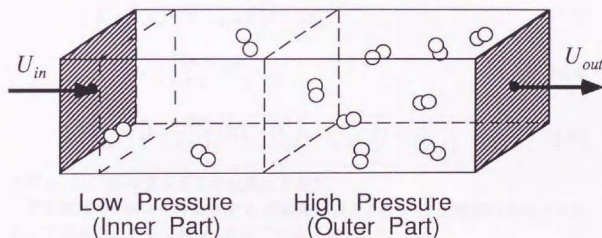


図 5.13: 一次元垂直衝撃波計算の模式図

おいては、波面とともに移動する座標系を考え、静止衝撃波問題として考えることにした。空間座標系において速度 $u$ で $x$ 軸負方向に移動する衝撃波を波面とともに移動する座標系で観察すると、 $x$ 軸負方向から速度 $u$ で気体が流入してきて、 $x$ 軸正方向に流出していくように見える。ここで、気体の進行方向に $x$ 軸をとり、進行方向と垂直方向に $y, z$ 軸を設定した。以後、計算はこの座標系を用いて行う。計算領域については、 $y, z$ 軸方向は第5.2節と同様に空間的に一様なため、

境界は特に設定しなかった。よってここでも流路断面積は分子数を規定するためのものでしかないことに注意する必要がある。また  $x$  軸方向については、計算領域を 201 個のセルに分割して計算を行った。

初期条件として上流側での温度  $T_{in}$ 、圧力  $P_{in}$ 、マッハ数  $M_{in}$  を定め、これらと以下の関係式から上流側、下流側の温度  $T$ 、圧力  $P$ 、流速  $v$ 、分子数密度  $n$ 、密度  $\rho$  を求めた。ここで用いた関係式は

### 1. 状態方程式

$$P_{in} = n_{in} k T_{in}, \quad P_{out} = n_{out} k T_{out} \quad (5.16)$$

### 2. マッハ数の定義式

$$M_{in} = \frac{u_{in}}{c_{in}}, \quad c_{in} = \sqrt{\kappa \frac{P_{in}}{n_{in}}} \quad (5.17)$$

### 3. Rankine-Hugoniot 関係式

$$\frac{u_{out}}{u_{in}} = \frac{\rho_{in}}{\rho_{out}} = 1 - \frac{2}{\kappa + 1} \left( 1 - \frac{1}{M_{in}^2} \right) \quad (5.18)$$

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = 1 + \frac{2\kappa}{\kappa + 1} (M_{in}^2 - 1) \quad (5.19)$$

$$\frac{T_{out}}{T_{in}} = \left[ 1 + \frac{2\kappa}{\kappa + 1} (M_{in}^2 - 1) \right] \left[ 1 - \frac{2}{\kappa + 1} \left( 1 - \frac{1}{M_{in}^2} \right) \right] \quad (5.20)$$

ただし、ここで  $\kappa$  は窒素分子の比熱比である。

計算領域の  $x$  軸方向の長さを  $L$ 、流路断面積を  $S$  として、上流側の初期分子数  $N_{in}$ 、下流側の初期分子数  $N_{out}$  を以下の式より与えた。

$$N_{in} = \text{int} \left( n_{in} \frac{L}{2} S \right), \quad N_{out} = \text{int} \left( n_{out} \frac{L}{2} S \right) \quad (5.21)$$

上流、下流側の分子に初期位置、初期速度と初期回転エネルギーを以下のように与えた。初期位置は上流側の分子については  $-\frac{L}{2} < x < 0$  の範囲で、下流側の分子は  $0 < x < \frac{L}{2}$  の範囲で一様に分布させた。初期速度は  $y, z$  方向については式 (5.2), (5.3) に従う熱速度をそのまま用いて

$$v_y = v'_y \quad (5.22)$$

$$v_z = v'_z \quad (5.23)$$



とし、 $x$ 方向については式(5.1)に従う熱速度と平均流速より

$$v_x = u_{in} + v'_x \quad \text{または} \quad v_x = u_{out} + v'_x \quad (5.24)$$

と定めた。回転エネルギーについては自由度2のMB分布となるように式(5.5)により与えた。

分子は各ステップごとの移動により、絶えず上流、下流境界からの流入、流出を繰り返している。計算においてはこれらの分子を考慮しなければならない。その境界条件をここに示す。

上流境界から1タイムステップ $\Delta t$ の間に流入する分子の個数 $N_{in,in}$ は

$$\begin{aligned} N_{in,in} &= n_{in} S \Delta t \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-u_{in}}^{\infty} (u + v'_x) f_{v'_x} f_{v'_y} f_{v'_z} dv'_x dv'_y dv'_z \\ &= \frac{n_{in} S \beta_{in}^3 \Delta t}{\pi^{\frac{3}{2}}} \times \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-u_{in}}^{\infty} (u_{in} + v'_x) \exp \left\{ -\beta_{in}^2 (v_x'^2 + v_y'^2 + v_z'^2) \right\} dv'_x dv'_y dv'_z \\ &= \frac{n_{in} S \Delta t}{2 \beta_{in} \sqrt{\pi}} \left[ \exp(-u_{in}^2 \beta_{in}^2) + \sqrt{\pi} u_{in} \beta_{in} \{1 + \operatorname{erf}(u_{in} \beta_{in})\} \right] \end{aligned} \quad (5.25)$$

と与えられる。ただし、 $v'_x$ ,  $v'_y$ ,  $v'_z$ はそれぞれ $x$ ,  $y$ ,  $z$ 方向の熱運動速度、 $f_{v'_x}$ ,  $f_{v'_y}$ ,  $f_{v'_z}$ は式(5.1)~(5.3)のMaxwell-Boltzmann分布で、また $\operatorname{erf}$ は

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x^2) dx \quad (5.26)$$

で定義される誤差関数である。 $N_{in,in}$ は整数にはならないので、各ステップごとに一様乱数 $R$ を用いて

$$N_{in,in} - \operatorname{int}(N_{in,in}) \leq R \quad (5.27)$$

なら $\operatorname{int}(N_{in,in}) + 1$ 個、そうでなければ $\operatorname{int}(N_{in,in})$ 個の分子を流入させる。これにより各ステップごとの流入分子数を求める。

上流境界から流出する分子 $N_{in,out}$ については式(5.25)の $v'_x$ についての積分区間を $(-\infty, -u_{in})$ に変えればよい。また下流側の値については添え字 $in$ を $out$ に変更することによって求められる。

流入する分子の熱速度は、 $y$ ,  $z$ 方向については初期条件と同様に

$$v_y = v'_y \quad (5.28)$$

$$v_z = v'_z \quad (5.29)$$

と定めた。x方向については、速度に比例した確率で計算領域に流入、流出するため、棄却法を用いてこれを実現した[47]。まず<sup>\*</sup>Maxwell-Boltzmann分布にしたがって分子の熱速度 $v'_x$ を定め、これより

$$v_x = u + v'_x \quad (u = u_{in}, u_{out}) \quad (5.30)$$

として、これと基準となる速度 $v_{st}$

$$v_{st} \approx \max(u + v'_x) \quad (5.31)$$

と一様乱数 $R$ を用いて、

$$v_x \geq v_{st}R \quad (5.32)$$

であれば、その分子は流入または流出したとし、そうでなければこの $v_x$ を棄却する。そしてその総数が $N_{in}$ または $N_{out}$ になるまで繰り返した。回転エネルギーについては初期条件と同様に自由度2のMB分布になるように与えた。

計算領域の境界における分子の状態を決めただけでは、衝撃波の波面は計算領域の中でRandom Walkするため、これを固定するために何らかの制御を行わなければならない。本研究では、計算領域の中央における流速を強制的に臨界流速 $a^* = \sqrt{u_{in}u_{out}}$ にするという方法をとった。これより、定常に達した後の波面の位置を調整できる。

一次元垂直衝撃波の温度、圧力などといった熱力学的な諸量はそれらを構成する分子群の運動の性質として解釈できる。本研究ではこれらの解釈に従って分子運動の性質から各セルごとの温度などの熱力学的な諸量をサンプリングした。以下にその方法を示す。

数密度: セル内の分子数を $N$ 、セルの体積を $V$ とすれば数密度 $n$ は

$$n = \frac{N}{V} \quad (5.33)$$

である。密度はこれに分子の質量 $m_m$ を乗じる。

流速: 一次元垂直衝撃波の場合、x軸方向にしか流速をもたないので、セル内の分子の速度を $(v_x, v_y, v_z)$ とすると、流速 $u_i$ は

$$u = \frac{1}{N} \sum_N v_x \quad (5.34)$$

と表される。

並進温度: 分子の並進温度は流速の擾動成分として解釈される。一次元垂直衝撃波の場合、 $y, z$ 軸方向には流速をもっていないので、セル内の分子の速度を  $(v_x, v_y, v_z)$  とすると、各方向の並進エネルギーは

$$e_{tr,x} = \frac{1}{2} m_m (v_x - u)^2 \quad (5.35)$$

$$e_{tr,y} = \frac{1}{2} m_m v_y^2 \quad (5.36)$$

$$e_{tr,z} = \frac{1}{2} m_m v_z^2 \quad (5.37)$$

と表される。これを用いると衝撃波の進行方向と同方向の並進温度は

$$T_{tr,x} = \frac{2}{k} \frac{1}{N} \sum e_{tr,x} \quad (5.38)$$

衝撃波の進行方向に対して垂直方向の並進温度は

$$T_{tr,y,z} = \frac{1}{k} \frac{1}{N} \sum (e_{tr,y} + e_{tr,z}) \quad (5.39)$$

と表される。

回転温度: 回転温度は回転エネルギーを用いて

$$T_{rot} = \frac{1}{k} \frac{1}{N} \sum e_{rot} \quad (5.40)$$

と表される。

(全)温度: (全)温度は各セル内での並進運動エネルギーと回転エネルギーの和から

$$T = \frac{2}{5k} \frac{1}{N} \sum (e_{tr,x} + e_{tr,y} + e_{tr,z} + e_{rot}) \quad (5.41)$$

と表される。

音速: 音速は各セル内の(全)温度より、

$$c = \sqrt{\kappa RT} \quad (5.42)$$

と表される。

圧力: 圧力は音速との関係式より

$$P = \frac{m_m M c^2}{\kappa} \quad (5.43)$$

と表される。

以下のようにして、分子群の位置と速度から流れ場の諸量を明らかにすることができる。

計算手順を以下に示す。

1. 上に示した初期条件で分子を配置する。
2. 各タイムステップごとに以下の計算を行う。
  - (a) 分子を $\Delta t$ 間移動させる。
  - (b) 上に示した境界条件により流入、流出した分子を再配置する。
  - (c) 構築したモデルを用いて分子の衝突計算を行う。
3. 上に示した方法にしたがって各セルごとの流れ場のマクロ量をサンプリングして計算を終了する。

本研究ではまず30000ステップ計算して衝撃波を定常状態にし、その後30000ステップ計算して流れ場のマクロ量をサンプルした。この時の時間ステップは無次元時間で0.05であり、30000ステップの間に分子は平均自由行程の1500倍移動する。

## 5.4.2 結果及び評価

以下の3条件で一次元垂直衝撃波の計算を行った。表中太字は定義した値、通常の字は式(5.16)~(5.20)により誘導された値、斜体は計算結果である。また3ケースとも比熱比は $\kappa = 1.402$ 、流路断面積は $S = 5 \times 10^{-16} [\text{m}^2]$ である。ここで $\lambda_m$ は流入側の平均自由行程を表している。

図5.14, 5.15, 5.16に衝撃波波面内の密度及びエネルギー分布を示す。図中の4本の線はそれぞれ衝撃波の進行方向に対して平行な並進温度分布( $T_{tr,x}$ )、衝撃波の進行方向に対して垂直な並進温度分布( $T_{tr,y}$ )、回転温度分布( $e_{rot}$ )、密度分布( $\rho$ )を表している。また図中白丸は衝撃波波面内の密度分布の実験値[46]を、黒丸は衝撃波波面内の回転温度分布の実験値[46]を表している。

ここで数密度は上流での値 $n_{in}$ および下流での値 $n_{out}$ を用いて、

表 5.8: 計算条件 I ( $M_{in} = 1.71$ )

	流入側	流出側
温度 $T$ [K]	202.66	297.43
密度 $\rho$ [ $10^{21}$ 1/m <sup>3</sup> ]	2.6548	5.8521
圧力 $P$ [Pa]	7.4030	24.030
流速 $u$ [m/s]	496.59	224.52
マッハ数 $M$	1.7100	0.6380
流路長さ $L$ [ $\lambda_{in}$ ]	20.00	

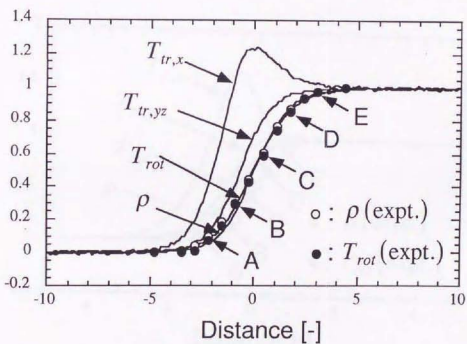
図 5.14: 一次元垂直衝撃波の計算結果 ( $M_{in} = 1.71$ )

表 5.9: 計算条件 II ( $M_{in} = 7.00$ )

	流入側	流出側
温度 $T$ [K]	28.37	298.29
密度 $\rho$ [ $10^{21}$ $1/m^3$ ]	0.9456	5.1295
圧力 $P$ [Pa]	0.3704	21.125
流速 $u$ [m/s]	760.59	140.22
マッハ数 $M$	7.0000	0.3988
流路長さ $L$ [ $\lambda_{in}$ ]		10.00

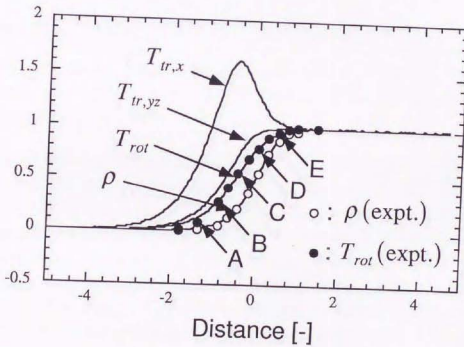
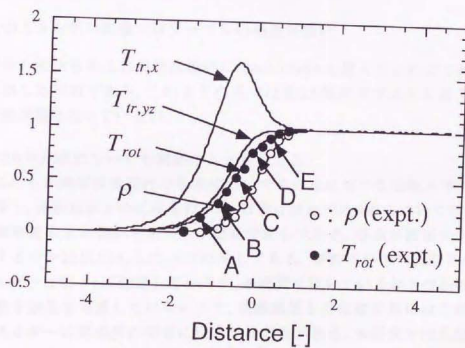
図 5.15: 一次元垂直衝撃波の計算結果 ( $M_{in} = 7.00$ )



表 5.10: 計算条件 III ( $M_{in} = 12.9$ )

	流入側	流出側
温度 $T$ [K]	<b>8.9200</b>	298.42
密度 $\rho$ [ $10^{21}$ 1/m <sup>3</sup> ]	0.8234	4.7769
圧力 $P$ [Pa]	<b>0.1014</b>	19.681
流速 $u$ [m/s]	785.95	135.47
マッハ数 $M$	<b>12.900</b>	0.3855
流路長さ $L$ [ $\lambda_{in}$ ]	10.00	

図 5.16: 一次元垂直衝撃波の計算結果 ( $M_{in} = 12.9$ )

$$n^* = \frac{n - n_{in}}{n_{out} - n_{in}} \quad (5.44)$$

により無次元化した。また、並進エネルギーや回転エネルギーの値も同様に無次元化を行った。

これら3つの図からもわかるように、本研究で提案された二原子分子衝突モデルは衝撃波波面内の密度分布、回転温度分布を極めて精度よく計算できていると言える。またこれらの図を見ると、衝撃波内部では、まず衝撃波の進行方向と同方向の並進エネルギーがオーバーシュートし、これらが徐々に衝撃波の進行方向に垂直方向のエネルギー、回転エネルギーの順に緩和していく様子をよく表している。またそのオーバーシュート量や密度分布と回転温度分布の緩和のずれ量などがMach数に大きく依存する様子もよく表されている。

しかし $M_{in} = 7.00$ では上流側の回転温度分布が実験値と計算値で若干異なっている。この原因については以下の3点が考えられる。

- $M_{in} = 7.00$ では上流側の温度は28[K]程度であるため分子の回転エネルギーには量子効果が強く出ている。
- このような低い温度ではテーブルの精度が粗い。
- 図中の実験結果は自由噴流場内にshock holderを置くことにより衝撃波を再現した実験であり、このような系では第5.5節に示すように流入分子は平衡状態になっていない。

$M_{in} = 12.9$ の分布についても同様のことが言える。

次にこれらの衝撃波波面内の各点についてその点における回転エネルギー分布を計算し、実験結果との比較を行った。計算は波面内の5点について行い、その場所を衝撃波の上流側からA～Eの記号で表してある。各点が波面のどの部分に位置するのかは図5.14, 5.15, 5.16に示してある。実際の分子の回転準位 $i$ の回転エネルギーは $2i+1$ に縮退しているが、本研究で用いている分子は回転エネルギーの量子効果を考慮していないので、実験結果との比較の際にはこのような回転エネルギーの縮退度の相違に注意する必要がある。本研究では実際の分子の存在確率をその縮退度 $g_i$ で除した値 $\frac{y_i}{g_i}$ と $\frac{y_0}{g_0}$ との比の対数を取って両者を比較することにした。図5.17, 5.18, 5.19にその結果を示す。図5.17は $M_{in} = 1.71$ の結果を、図5.18は $M_{in} = 7.00$ の結果を、図5.19は $M_{in} = 12.9$ の結果を表している。図中横軸は回転エネルギーを温度表示したものを、縦軸は $\log[(y_i/g_i)/(y_0/g_0)]$ を表しておりまた図中黒丸はA点での実験結果を、白丸はB点での実験結果を、黒四角

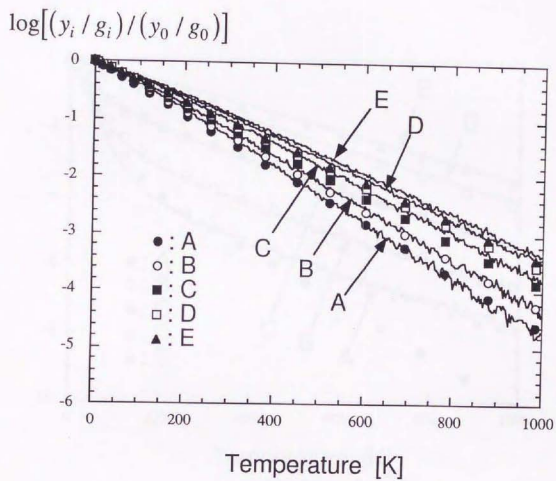


図 5.17: 波面内の回転エネルギー分布 ( $M_{in} = 1.71$ )

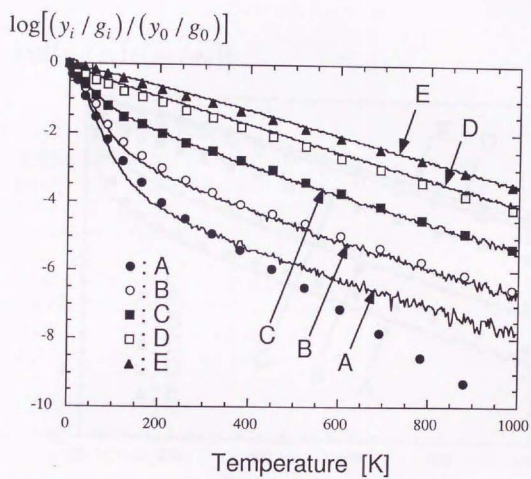


図 5.18: 波面内の回転エネルギー分布 ( $M_{in} = 7.00$ )

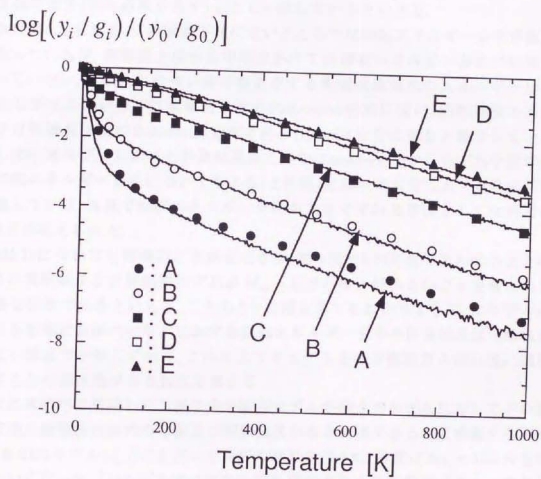


図 5.19: 波面内の回転エネルギー分布 ( $M_{in} = 12.9$ )



はC点での実験結果を、白四角はD点での実験結果を、黒三角はE点での実験結果を表している。

まず図5.17を見ると、回転エネルギーの分布は直線的になっている。この図で分布が直線的になっていると言うことはその点で分子のエネルギー分布が Boltzmann 分布になっていることを意味しており、この図からこの程度のマッハ数では内部非平衡が生じている点においても回転エネルギーは Boltzmann 分布を保っていると言える。本モデルにおける計算結果はこの傾向をよく再現し、その直線の傾き(回転温度を表す)もよく一致しているといえる。

次に図5.18を見ると、衝撃波下流に近いところでは回転エネルギー分布が直線になっているが、衝撃波上流から中間にかけては回転エネルギー分布が直線になっていない。Kouraらは強い非平衡を有する衝撃波波面内のエネルギー分布は回転準位の低い分子は衝撃波上流の Boltzmann 分布に従い、回転準位の高い分子は衝撃波下流の Boltzmann 分布に従う Bimodal 分布になると報告している[48], [49]。本モデルにおける計算結果はこの Boltzmann 分布からのずれや低準位の回転エネルギー分布についてもA点(上流側)を除いて非常によく実験結果を再現している。A点で回転エネルギー分布が大ききずれる原因としては前述した3点が考えられる。

図5.19についても同様のことが言えるが、図5.15と5.16を見てもわかるようにA点の実験結果と計算結果のずれが  $M_m = 12.9$  のほうが小さいことを考えると妥当な結果であるといえる。これら3つの図を見てもわかるように、本モデルにおける衝撃波波面内の各点における回転エネルギー分布の計算結果は実験結果とよい精度で一致しており、これにより本モデルを非平衡状態の流れ場に適用することの妥当性が示されたと言える。

次に本研究で構築した二原子分子衝突モデルが従来のモデルに対してどの程度正確に衝撃波波面内の密度及び回転温度分布を再現できるかを検証するために LB-VHS モデル [3], [14] を用いて同様の計算を行った。計算は  $M_m = 12.9$  のものについて行った。LB モデルでは緩和時間を調節するために任意パラメータとして非弾性衝突確率  $\phi$  を設定する必要がある。本来このパラメータは既知の実験値に対して計算値が最もよく一致するように設定されるべきものであるが、ここではこの非弾性衝突確率の波面内のエネルギー分布に与える影響を調べるためこのパラメータを 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 の4通りについて行った。また式(1.4), (1.5)中の VHS モデルのパラメータには  $d_{ref} = 4.07 \times 10^{-10}$  [m],  $\omega = 0.24$  [3] を用いた。その結果を図5.20, 5.21に示す。

この図より、非弾性衝突確率を上げていくと  $T_{tr,v}$  と  $T_{rot}$  の間隔が狭くなっていることがわかる。これは非弾性衝突確率が増加すると並進・回転の自由度の間



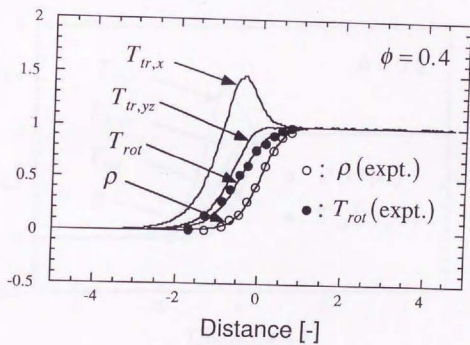
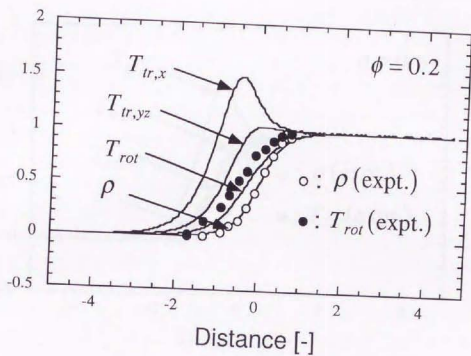


図 5.20: LB-VHSモデルによる一次元垂直衝撃波計算の計算結果. (上)  $\phi = 0.2$ , (下)  $\phi = 0.4$

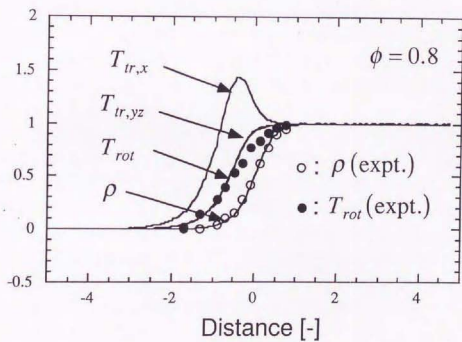
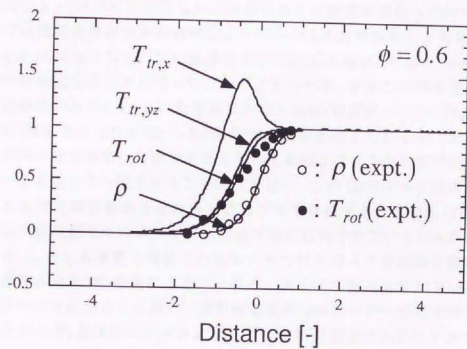


図 5.21: LB-VHSモデルによる一次元垂直衝撃波計算の計算結果. (上)  $\phi = 0.6$ , (下)  $\phi = 0.8$

でエネルギー交換を起こす衝突が増加するためより早く非平衡に向かうが生じにくくなることから考えると妥当な結果である。また実験値との比較では $\phi = 0.2$ と $\phi = 0.8$ の分布は明らかに計算結果と実験値が異なり、この実験条件では適切な非弾性衝突確率は $\phi = 0.4 \sim 0.6$ 程度であろうと考えられる。しかし $\phi = 0.4$ では上流側の回転温度分布が実験値と異なり、 $\phi = 0.6$ では下流側の回転温度分布が異なっていることがわかる。本来この非弾性衝突確率は温度依存性があるため、この計算結果から上流側(温度数十[K])では $\phi = 0.6$ 程度、下流側(温度数百[K])では $\phi = 0.4$ 程度であろうと考えられるが、LBモデルではこの非弾性衝突確率は定数で与えられるためにこのような衝撃波波面内のエネルギー分布を全て一致させることはできない。このLBモデルに温度依存性を考慮した非弾性衝突確率を組み込んだモデルも存在する[15], [16], [17]が、このモデルは平衡状態でのエネルギー分布を正確に再現できないといった欠点が生じている。しかし本研究で構築されたモデルではこのような非弾性衝突確率の温度依存性は全てMD計算によるデータベースの中に組み込まれているので任意パラメータを用いること無しに衝撃波波面内のエネルギー分布を全て一致させることができ、従来のモデルと比較して十分に優位性のあるモデルであると考える。

## 5.5 超音速自由噴流場の流動構造

衝撃波と同様、強い非平衡性を有する流動現象として自由噴流がある。この自由噴流は微小なノズルを境に大きな圧力差が生じる時に形成される現象で、特に気体が多原子分子の場合、自由噴流場内では気体の並進温度と回転温度が異なる状態、いわゆる非平衡状態が発生する。このような自由噴流場内部の温度分布は以前から熱流体工学分野での解析対象として注目されており、これを明らかにすることは真空中での薄膜形成材料生成における分子線ソース等の開発に大きく役立つ。

従来までの研究では計算負荷等の問題からこのような流れ場の解析にも連続体としての取り扱いを行っている。ここでは内部自由度の緩和はそのずれに比例して緩和することを仮定して

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} = \frac{T - T_r}{\tau} \quad (5.45)$$

より求めている[50]。ここで $T$ は並進温度、 $T_r$ は回転温度であり $\tau$ は回転緩和定数である。しかし自由噴流場ではそのクヌッセン数が0.1以上になることも少なく、このような流れ場を連続体の保存方程式を用いて解析することには疑問が残るところであり、また計算結果も実験結果との正確な一致を見せるには至っていない。このような条件下ではやはり分子の挙動に着目した解析を行わなければならないと考えられる。しかし流れ場の強い非平衡性により分子数が膨大なものとなり、今までシミュレーションは中心軸上の定性的な解析しかなされていなかった[44], [45], [51], [52]。

しかし最近の研究で宇佐美らがセルの大きさを局所平均自由行程にこだわらず大きく取ることにより単原子分子の超音速自由噴流の垂直衝撃波及び構型衝撃波をDSMC計算で再現することに成功している[53], [54]ので、この手法と本モデルを組み合わせることにより二原子分子の自由噴流場を数値計算で再現することが可能であると考えられる。よって本研究ではその手法に本モデルを組み込んで超音速自由噴流場を計算し、その流動構造を特に内部非平衡について解析し、その計算結果を単原子分子の計算結果と比較した。具体的には内部自由度の有無における垂直衝撃波の位置や並進温度分布のオーバーシュート量の差について解析を行った。

### 5.5.1 数値計算手法

自由噴流は軸対称問題として取り扱い、見かけ上2次元空間で分子移動を行った。位置の記述はこの2次元円筒座標系を用い、速度の記述は3次元デカルト座

標系で定義した。また分子の移動の計算はBirdの方法[55]を用いて行った。代表長さとしてノズル径 $d$ を用い、これと上流側の平均自由行程 $\lambda$ から $Kn$ 数は

$$Kn = \frac{d}{\lambda} \quad (5.46)$$

と定義される。実際の計算では逆クヌッセン数 $\frac{1}{Kn}$ を与え、それと上流側の平均自由行程 $\lambda_u$ からノズル径を $d = \frac{\lambda_u}{Kn}$ より算出した。

計算領域を図5.22に示す。座標は半径方向に $r$ 軸を、流れの方向に $z$ 軸をとって表した。 $z = 0$ 上にノズルがあり、このノズルより左側(一側)が上流側、右側(+)側)が下流側である。計算領域の大きさはノズル径 $d$ を基準にして $r_u = 0.75d$ ,  $z_u = 0.75d$ ,  $r_d = 4.0d$ ,  $z_d = 10.0d$ とした。また $\theta$ 方向に $\phi$ [deg]の厚みを持たせ、上流及び下流の体積をそれぞれ

$$V_u = \frac{1}{2} r_u^2 \phi z_u \quad (5.47)$$

$$V_d = \frac{1}{2} r_d^2 \phi z_d \quad (5.48)$$

とした。この体積は分子数を決定するため便宜的に決定したものである。DSMC法ではこの計算領域をセルに分割して計算を行う必要があるが、この自由噴流場では局所平均自由行程が流れの上流と下流で $\frac{P_0}{P_\infty}$ 程違うため、無駄な計算を行わずにかつ精度よく計算を行うためにはこの局所平均自由行程の分布にある程度留意してセル分割を行わなければならない。宇佐美らはこの問題を解決すべく上流側は $r$ 方向、 $z$ 方向とも等間隔にセル分割し、下流側は $r$ 方向は等間隔であるが $z$ 方向については垂直衝撃波の生じる場所の少し手前までは指数関数的にセル長を増加させ、それ以降は同一長さでセル分割を行っている[56]。しかしこれでは下流側の $r$ 方向については計算精度が落ちてしまうので、本研究では $r$ 方向についても斜め衝撃波の手前までは指数関数的にセル長を増加させ、それ以降は等間隔にセルを分割して計算を行った。セル分割は上流側については $r \times z = 100 \times 100$ で、下流側については指数関数部を $r \times z = 150 \times 300$ で、等分割部を $r \times z = 50 \times 100$ で分割して計算を行った。また指数関数部の $r$ 方向の公比は $r_r = 1.02$ とし、 $z$ 方向の公比は $r_z = 1.01$ とした。またデータのサンプリングは下流側について行い、サンプルセルは等分割セルを用いた。サンプルセルのセル分割は $r \times z = 40 \times 150$ として計算を行った。

初期条件として淀み点温度 $T_0$ 、淀み点圧力 $P_0$ 、背圧 $P_\infty$ を与えた。また下流側温度 $T_\infty$ は淀み点温度 $T_0$ と等しいとした。喉部断面積を $S^*$ とすると断面 $S$ でのマッハ数 $M$ は気体が等エントロピー的に変化したときの関係から



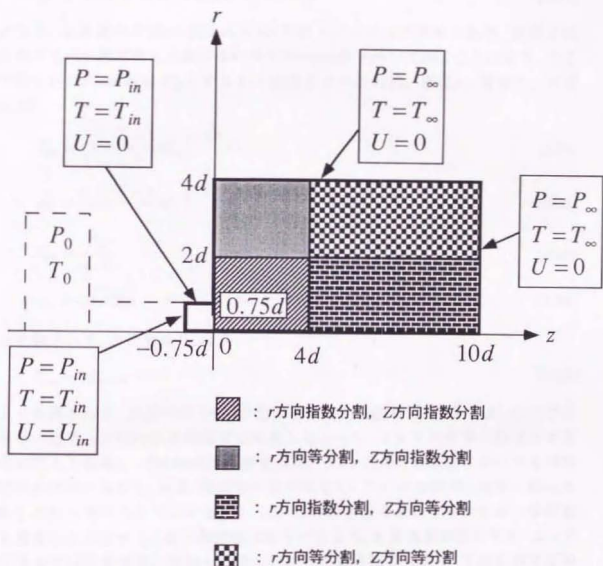


图 5.22: 超音速自由噴流場計算領域



$$\frac{S}{S^*} = \frac{1}{M} \left[ \frac{2}{\gamma+1} \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \right] \quad (5.49)$$

と表せる [58]. 但し  $\gamma = 1.4$  は比熱比である.

ここで  $S^* = \frac{1}{4} \pi d^2$  であるので  $S = \frac{9}{16} \pi d^2$  を代入すると式 (5.49) は

$$M^6 + 15M^4 + 75M^2 - 486M^2 + 125 = 0 \quad (5.50)$$

となる. 上流境界の Mach 数は式 (5.50) を解くことにより求められる. 実際にはこの方程式は解析的には解けないので Newton 法を用いて解くことになる. ここで得られた Mach 数を  $M_{in}$  とすると上流境界での圧力  $P_{in}$ , 密度  $\rho_{in}$ , 温度  $T_{in}$ , 音速  $a_{in}$  は

$$P_{in} = \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M_{in}^2 \right)^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} P_0 \quad (5.51)$$

$$\rho_{in} = \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M_{in}^2 \right)^{-\frac{1}{\gamma-1}} \rho_0 \quad (5.52)$$

$$T_{in} = \frac{P_{in}}{\rho_{in} R} \quad (5.53)$$

$$a_{in} = \sqrt{\gamma R T_{in}} \quad (5.54)$$

と計算される. また流速  $U_{in}$  は

$$U_{in} = M_{in} a_{in} \quad (5.55)$$

より計算される. 実際の系では  $r$  方向にも巨視的速度を持っているが, ここでは簡単のため,  $r$  方向の巨視的速度は考慮しなかった. また下流境界の密度は状態方程式より計算し, 下流境界での流速は 0 とした. この下流境界においても当然巨視的速度は存在し, 温度, 密度も一定ではない. これらを DSMC 計算に組み入れる手法も考えられてはいる [59]. しかしこの手法を用いて安定に自由噴流場を計算しようとするとき粒子数が膨大なものとなり, 計算負荷が増大する. よって本研究では計算負荷の軽減と計算の安定性という面を重視し, 下流境界で巨視的速度 0 として計算を行った.

初期条件として上流側の初期分子数  $N_u$ , 下流側の初期分子数  $N_d$  は以下の式より与えた.

$$N_u = \text{int} \left( \frac{P_0 V_u}{k T_0} \right), \quad N_d = \text{int} \left( \frac{P_\infty V_d}{k T_\infty} \right) \quad (5.56)$$

またこれらの分子の初期位置, 初期速度と初期回転エネルギーは以下のように与えた.

$$p_{u,r} = \sqrt{R}r_u, \quad p_{u,z} = -Rz_u \quad (5.57)$$

$$p_{d,r} = \sqrt{R}r_d, \quad p_{d,z} = -Rz_d \quad (5.58)$$

ここで  $R$  は  $(0,1)$  一様乱数である。初期速度は  $x, y$  方向については式(5.1), (5.2)に従う熱速度をそのまま用いて

$$v_x = v'_x \quad (5.59)$$

$$v_y = v'_y \quad (5.60)$$

より与えた。上流側に存在する分子の  $z$  方向の速度については式5.3に従う熱速度と平均流速より

$$v_z = U_{in} + v_z \quad (5.61)$$

と定めた。また下流側に存在する分子の  $z$  方向の速度については式(5.3)に従う熱速度をそのまま用いた。回転エネルギーについては各温度における自由度2のMB分布となるように式(5.5)により与えた。

境界条件としては各境界に垂直な方向に各境界での巨視的速度をもつ平衡状態を仮定した。これにより各ステップごとに計算領域に流入する分子については第5.4節と同様に計算を行うことができる。また物理量のサンプリングも第5.4節と同様に計算を行った。

本研究ではまず10000ステップ計算して衝撃波を定常状態にし、その後数万ステップ計算して流れ場のマクロ量をサンプルした。この時の時間ステップは無次元時間で0.5である。また密度は淀み点の密度  $\rho_0$  で、温度は淀み点温度  $T_0$  で除して無次元化を行った。

## 5.5.2 結果及び評価

以下の3条件で一次元垂直衝撃波の計算を行った。表中太字は定義した値、通常の字は誘導された値である。表中 cell size (I) は等分割部のセル長を表しており、cell size (II) は指数関数部のセル長を表している。また (II) で ( ) 外の数字は1番目のセル長を、( ) 内の数字は最終のセル長を表している。

図5.23, 5.24, 5.25に計算結果を示す。図中上から自由噴流場内部での密度分布、 $z$  方向の並進温度分布、回転温度分布を表している。ここで図中横軸は  $z$  方向の長さを [m] 単位で表してあり、縦軸は  $r$  方向の長さを [m] 単位で表してある。図の濃淡は密度分布については最小値を白、0.1を黒として表しており、温度分布については最小値を白、最大値を黒として表している。これらの図をみると、 $Kn$  数

表 5.11: 計算条件 I

	Stagnation	Upstream	Downstream
$T$ [K]	<b>300.00</b>	295.72	<b>300.00</b>
$P$ [Pa]	<b>100.00</b>	95.11	<b>2.00</b>
$v$ [m/s]	<b>0</b>	92.84	<b>0</b>
$\phi$			$3.0 \times 10^{-11}$
$1/Kn$			<b>50</b>
cell size(I)		$0.375 \times 0.375$	$2.0 \times 3.0$
cell size(II)			$0.11(2.07) \times 0.11(2.09)$

表 5.12: 計算条件 II

	Stagnation	Upstream	Downstream
$T$ [K]	<b>300.00</b>	295.72	<b>300.00</b>
$P$ [Pa]	<b>100.00</b>	95.11	<b>2.00</b>
$v$ [m/s]	<b>0</b>	92.84	<b>0</b>
$\phi$			$5.0 \times 10^{-13}$
$1/Kn$			<b>200</b>
cell size(I)		$1.5 \times 1.5$	$8.0 \times 12.0$
cell size(II)			$0.43(8.27) \times 0.43(8.34)$

表 5.13: 計算条件 III

	Stagnation	Upstream	Downstream
$T$ [K]	<b>300.00</b>	295.72	<b>300.00</b>
$P$ [Pa]	<b>100.00</b>	95.11	<b>2.00</b>
$v$ [m/s]	<b>0</b>	92.84	<b>0</b>
$M$ [m/s]	<b>0</b>	0.26	<b>0</b>
$\phi$			$5.0 \times 10^{-15}$
$1/Kn$			<b>1000</b>
cell size(I)		$7.5 \times 7.5$	$40.0 \times 60.0$
cell size(II)			$2.2(41.3) \times 2.2(41.7)$

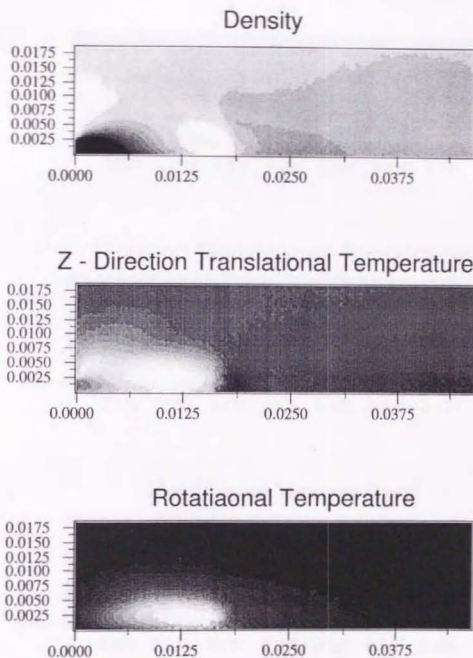


図 5.23: 自由噴流場計算結果( $1/Kn = 50$ ). (上) 密度分布, (中)  $z$ 方向の並進温度分布, (下) 回転温度分布.

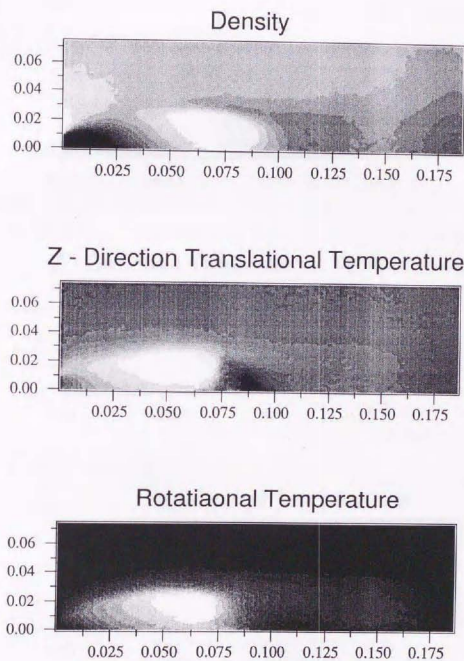


図 5.24: 自由噴流場計算結果( $1/Kn = 200$ ). (上) 密度分布, (中)  $z$  方向の並進温度分布, (下) 回転温度分布.

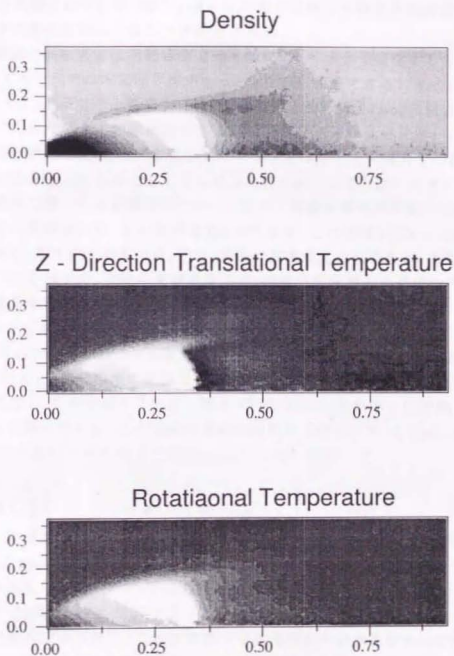


図 5.25: 自由噴流場計算結果 ( $1/Kn = 1000$ ). (上) 密度分布, (中)  $z$  方向の並進温度分布, (下) 回転温度分布.



が小さいとき(中間領域)には密度分布,  $z$ 方向の並進温度分布, 回転温度分布ともに段階的に変化しており, また衝撃波も明瞭には形成されていないが,  $Kn$ 数が大きくなる(連続領域)につれて分布が急激に変化するようになり, 衝撃波も明瞭に形成されている. 特に $1/Kn = 1000$ では樽型衝撃波や垂直衝撃波が非常に明瞭に形成されていることが観察される.

この衝撃波の流動構造は内部自由度の有無によって大きく変化すると考えられる. よって本研究では内部非平衡がもつとも明瞭に観察できる $1/Kn = 1000$ のCaseにおいて二原子分子と単原子分子の計算結果との比較を行った. 計算条件は二原子分子のものと全く同様に定めた. 本来, 単原子分子は比熱比が $\gamma = 1.67$ であるので貯気槽での温度, 圧力条件が同じであるとすると上流境界での温度, 圧力条件が異なってくる. しかしここでは境界条件を統一して内部自由度の有無による計算結果の違いのみを抽出したかったため上流境界条件の決定には $\gamma = 1.4$ としたときの値を用いた. その結果を図5.26に示す. この図は $1/Kn = 1000$ の計算結果である. 図中上が密度分布, 下が $z$ 方向の並進温度分布である. また5.27に軸上で二原子分子の $z$ 方向の並進温度分布, 回転温度分布と単原子分子の $z$ 方向の並進温度分布を示す.

この図から二原子分子の自由噴流場では $z/d < 4$ の範囲でまず $z$ 方向の並進温度が減少し, それから少し遅れて回転温度が減少している様子が観察される. また $z \approx 5$ の部分で $z$ 方向の温度が急激に増加し, 一旦下流領域に流入したときの温度よりも増加し, その後徐々にそのエネルギーが回転エネルギーに移動していく現象がよく観察できる. この温度の急激に増加する部分はMach Disk Shockと呼ばれ, その位置はソース圧 $P_0$ と背圧 $P_{\infty}$ , ノズル径 $d$ を用いて

$$\frac{z}{d} = \frac{2}{3} \left( \frac{P_0}{P_{\infty}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.62)$$

と表せることがAshkenas & Sherman[57]によって報告されている. 本計算条件ではMach Disk Shockの位置は $\frac{z}{d} = 4.71$ となり, 本計算結果はこの理論式と矛盾しない結果を示している. また $z$ 方向の並進温度分布を単原子分子のものと二原子分子のものとで比較すると, 単原子分子の並進温度分布のほうが二原子分子のそれよりも温度の減少が低い. これは単原子分子は回転の自由度をもっていないため分子のエネルギーを「流速」という形に変換する際に二原子分子よりよけいに並進の自由度からエネルギーを出さなければいけないことから説明できる. またオーバーシュートの量は単原子分子のほうが二原子分子よりも低い. これは単原子気体では $z$ 軸に垂直な方向の並進の自由度の分しかエネルギーがオーバーシュートせず, かつこの自由度は $z$ 方向の並進の自由度に比べて緩和時間がほぼ同じ大きさであるが, 二原子気体では回転の自由度があり, かつこの回

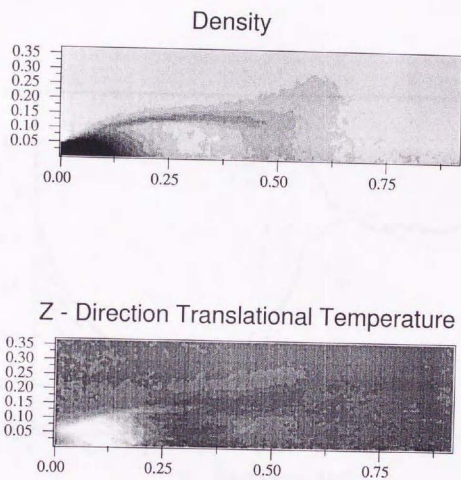


図 5.26: 自由噴流場計算結果(単原子分子,  $1/Kn = 1000$ ). (上) 密度分布, (下)  $z$  方向の並進温度分布.

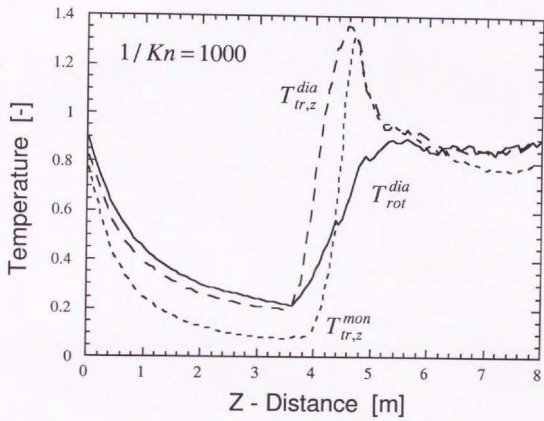


図 5.27:  $z$  方向の並進温度分布と回転温度分布

転の自由度は衝撃波に対して垂直方向の並進の自由度に比べて $\alpha$ 方向の並進の自由度との緩和時間の差が大きいことから説明できる。このように本モデルによって回転の内部自由度を有する自由噴流場の流動構造を詳細に解析することが期待できる。

## 第 6 章

### 結論

DSMC法において二原子分子の二体衝突を力学的に取り扱える二原子分子衝突モデルを構築するための数値的解析を行った。その結果、以下の結論を得た。

二原子気体分子が衝突して並進一回転の自由度の間でエネルギー交換を生じる過程を分子動力学法を用いてシミュレーションし、解析を行った。衝突分子としては窒素分子を用い、分子間ポテンシャルとしては4つの原子-原子間ポテンシャルの和より求めた。そのパラメータは第一原理的に求められた窒素分子のポテンシャル(AWJポテンシャル)との比較により求めた。その結果二原子分子のポテンシャルは単原子分子のそれに比べてポテンシャル井戸が深いこと、単原子分子のポテンシャルは主に距離が遠い部分での二原子分子のポテンシャルに一致していることが確認された。このポテンシャルは粘性係数や熱伝導率の温度依存性を誤差数%の範囲で再現できることが示された。

このポテンシャルを用いて窒素分子の二体衝突をシミュレートした結果、以下の知見を確認し、さらに定量的な評価を行った。

- 衝突後のエネルギーは、分子の初期位相、角速度ベクトルの方向、衝突係数によって大きく変化し、これらの間の相関を見つけることは困難である。
- 衝突係数が小さい間は、エネルギー交換率は広範囲にわたって分布しているが、衝突係数を大きくしていくと、急激にエネルギー交換率が減少し、分子の初期位相、角速度ベクトルの方向に関係なくエネルギー交換を起こさなくなる値が存在する。
- この値以下の衝突係数で衝突した分子のデータだけを整理して得られる衝突後のエネルギー分布は、初期エネルギーの値にピークを持ち、広範囲にわたった指数関数型の分布となる。
- 回転エネルギーの分布は回転ベクトルの方向を考慮するとより指数関数型の分布に近くなる。
- 二原子分子の散乱角は同一の衝突係数でも分子の初期位相や角速度ベクトルの方向によって様々に変化するが、その分布はほぼ窒素分子を単原子分子と見なして得られたポテンシャルを用いたときの散乱角のまわりに分布しており、その一側の散乱は二原子分子のポテンシャルのほうが大きい。

このシミュレーションの結果と二原子分子気体の粘性係数の分子運動論的表記から衝突断面積モデルを構築した。また非弾性衝突断面積を定義して計算の



効率化を図った。これらの衝突断面積は並進エネルギーの増加とともに減少していること、並進エネルギーだけではなく回転エネルギーの変化によってもその値が変化することが確認された。またエネルギー交換モデルは指数関数型とし、モデル関数のパラメータはモデル関数の確率、分散値がMD計算の値と等しくなるように決定した。このモデル関数は初期相対並進エネルギー、回転エネルギーのみの関数とし、実際のDSMC計算では特性値をテーブル化して用いた。

この衝突モデルの妥当性を検証した結果、以下のことが検証された。

- 本モデルは $T = 300$ [K]平衡状態のエネルギー分布の理論値を精度よく再現できる。温度が低い部分( $T = 10$ [K])、高い部分( $T = 700$ [K])については若干の計算誤差が発生する。
- 本モデルは $T = 300$ [K]、 $400$ [K]における緩和速度について衝突の部分にモデルを用いない計算結果と同様の値を再現できる。
- 本モデルは粘性係数の温度依存性を精度よく再現できる。熱伝導率については数%の違いがあるものの、その温度依存性の傾向をよく表せる。
- 本モデルは一次元垂直衝撃波波面内での密度、回転温度の分布を広範囲のマッハ数にわたって精度よく再現できる。また波面内の各点における回転エネルギー分布もよく再現できる。

また従来のモデル(LB-VHSモデル)と比較してもより正確に衝撃波波面内の密度、回転温度分布を再現できていることが確認された。

- 本モデルは超音速自由噴流場の非平衡状態を計算した結果、単原子分子気体と二原子分子気体の流動構造の相違が明瞭に計算できた。

これらの結果から、利用できる温度範囲に制約があるが、本研究で提案した二原子分子衝突モデルは二原子分子の衝突を適切に計算し得ることが示された。

## 付録

## 粘性係数から求めたポテンシャルとの比較

本研究で求めた原子-原子間のLJポテンシャルは第一原理的に求められたポテンシャルに一致するように決定されている。この手法は計算精度はよいと考えられるが、ある二原子分子について本研究で提案した手法を適用しようとするとその分子について第一原理的にポテンシャルが明らかにされていない場合、そのつど分子軌道計算を行わなければならない。よってここでは従来よく用いられている粘性係数の実験値から求められたポテンシャルにフィッティングするように原子-原子間のポテンシャルを決定し、このポテンシャルを用いたときの計算結果と本研究で提案したポテンシャルによる計算結果との比較を行った。

図2.3の $v_{LJ,mon}^{experiment}$ にフィッティングさせるように第2.3節に示す手法で二原子分子の原子-原子間ポテンシャルを求めた結果、ポテンシャルパラメータは

$$\begin{aligned}\sigma_a &= 3.55 \times 10^{-10} \text{ [m]} \\ \epsilon_a &= 3.85 \times 10^{-22} \text{ [J]}\end{aligned}$$

と決定された。図A.1にこの2つのポテンシャルを示す。ここでは以後このポテンシャルを $v_{LJ,dia}^{exp}$ と示す。

このポテンシャルは本研究で提案したポテンシャルに比べて $\sigma_a$ は同程度であるが $\epsilon_a$ が半分程度の大きさになっている。これは図2.3において $v_{LJ,mon}^{experiment}$ と $v_{ase}^{AWJ}$ を比べると、ポテンシャルが最小値を取る値は同程度であるが、井戸の深さが $v_{ase}^{AWJ}$ は $v_{LJ,mon}^{experiment}$ の倍程度あることから容易に理解される。また図2.3と図A.1を比べると、 $v_{LJ,dia}^{exp}$ と $v_{LJ,mon}^{experiment}$ の差は図2.3中の $v_{ase}^{AWJ}$ と $v_{ase}^{LJ}$ の差ほど小さくはない。これは原子-原子間のポテンシャルの平均値は、 $v_{LJ,mon}^{experiment}$ のような単原子分子のポテンシャルでは表現できないことを示している。

このポテンシャルを用いて第2.7節に示す手法で衝突後のエネルギー分布を計算して本研究で提案されたポテンシャルによる計算結果との比較を行った。その結果を図A.2に示す。ここで計算条件は $T_{tr} = 400[K]$ 、 $T_{r1} = 400[K]$ 、 $T_{r2} = 600[K]$ であり $N = 64000$ 個である。

ここで非弾性衝突断面積は $v_{LJ}^{AWJ}$ は $d = 1.27[\sigma_a]$ 、 $v_{LJ}^{LJ}$ が $d = 1.08[\sigma_a]$ である。衝突断面積が $v_{LJ,dia}^{exp}$ で小さくなっているのは $v_{LJ,dia}^{exp}$ のほうがポテンシャル井戸が小さいために相互干渉を起こす距離が短くなったためと考えられる。しかし、この2つの分布形状は非常によく似ており、この分布から本研究で提案したエネルギー交換モデルの特性値を計算しても問題はないと考えられる。

このことより、粘性係数から求められたポテンシャルを用いて原子-原子間ポテンシャルを求め、それを用いて分子衝突を計算すると、衝突断面積モデルの

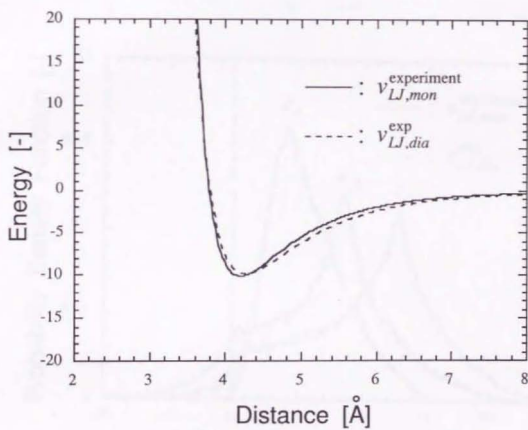


図 6.1: 粘性係数より求められたポテンシャルと、原子-原子間ポテンシャル

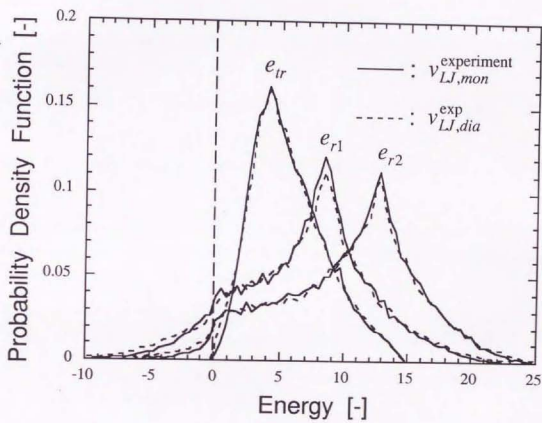


図 6.2: 衝突後のエネルギー分布

計算値に有意な差が出るが、その非弾性衝突断面積以下の衝突係数で衝突した分子のデータだけを整理して得られる衝突後のエネルギー分布には有意な差はないと考えられる。

このことから予想される傾向としては、 $v_{L,J,dir}^{EXP}$ のほうが衝突回数が少なく、かつエネルギー分布の分散値が同じなため緩和に多くの時間を要すると考えられる。よってこのポテンシャルを用いてテーブルを作成して今回行った検証計算を行うと、エネルギーの平衡分布は達成されると考えられるがその緩和速度や衝撃波波面内のエネルギー分布や自由噴流場の流動構造等には顕著な違いが現れると考えられる。



## 参考文献

- [1] Bird, G.A., 1994, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Clarendon Press, Oxford.
- [2] Hirschfelder, O.J., Curtiss, C.F. and Bird, R.B., 1964, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York.
- [3] Bird, G.A., 1981, Monte Carlo simulation in an engineering context, *Prog. Astro. Aero.*, **74**, p.239.
- [4] Bird, G.A., 1983, Definition of mean free path for real gases, *Phys. Fluids*, **26**, p.3222.
- [5] Koura, K., Matsumoto, H. and Shimada, T., 1991, A test of equivalence of the variable-hard-sphere and inverse-power-law models in the direct simulation Monte Carlo method, *Phys. Fluids A*, **3**, p.1835.
- [6] Koura, K. and Matsumoto, H., 1991, Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or Lennard-Jones potential, *Phys. Fluids A*, **3**, p.2459.
- [7] Koura, K. and Matsumoto, H., 1992, Variable soft sphere molecular model for air species, *Phys. Fluids A*, **4**, p.1083.
- [8] Hassan, H.A. and Hash, D.B., 1993, A generalized hard-sphere-model for Monte Carlo simulations, *Phys. Fluids A*, **5**, p.738.
- [9] Holway, L.H., 1966, New statistical models for kinetic theory: Methods of construction, *Phys. Fluids*, **9**, p.1658.
- [10] Nanbu, K., 1988, Stochastic solution method of the model kinetic equation for diatomic gas, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, p.3371.
- [11] Muckenfuss, C.J. and Curtiss, C.F., 1958, Kinetic theory of nonspherical molecules. III, *J. Chem. Phys.*, **29**, p.1257.

- [12] Parker, J.G., 1959, Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases, *Phys. Fluids*, **2**, p.449.
- [13] Bird, G.A., 1970, *Seventh International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*
- [14] Larsen, P.S. and Borgnakke, C., 1975, Statistical Collision Model for Monte Carlo Simulation of Polyatomic Gas Mixture, *J. Comp. Phys.*, **18**, p.405.
- [15] Boyd, I.D., 1990, Rotational-translational energy transfer in rarefied nonequilibrium flows, *Phys. Fluids*, **2**, p.447.
- [16] Boyd, I.D., 1990, Analysis of rotational nonequilibrium in standing shock waves of nitrogen, *AIAA J.*, **28**, p.1997.
- [17] Boyd, I.D., 1993, Relaxation of discrete rotational energy distributions using a Monte Carlo method, *Phys. Fluids A*, **5**, p.2278.
- [18] Koura, K., 1992, Statistical inelastic cross-section model for the Monte Carlo simulation of molecules with discrete internal energy, *Phys. Fluids A*, **4**, p.1782.
- [19] Koura, K., 1993, Statistical inelastic cross-section model for the Monte Carlo simulation of molecules with continuous internal energy, *Phys. Fluids A*, **5**, p.778.
- [20] Koura, K., 1994, A set of model cross section for the Monte Carlo simulation of rarefied real gases: Atom-diatom collisions, *Phys. Fluids A*, **6**, p.3473.
- [21] Chapman, S. and Cowling, T. G., 1970, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge Univ. press.
- [22] Berns R.M. and Avoird A.V.D., 1980,  $N_2-N_2$  interaction potential from *ab initio* calculations, with application to the structure of  $(N_2)_2$ , *J. Chem. Phys.*, **72**, p.6107.
- [23] Mulder F., Dijk G.V. and Avoird A.V.D., 1980, Multipole moments, polarizabilities and anisotropic long range interaction coefficients for  $N_2$ , *Mol. Phys.*, **39**, p.407.
- [24] Avoird A.V.D, Wormer P.E.S and Jansen A.P.J., 1986, An improved intermolecular potential for nitrogen, *J. Chem. Phys.*, **84**, p.1629.
- [25] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K, 1977, *The Properties of gases and Liquids*, third edition.

- [26] 上田 顕, コンピュータシミュレーション, 1990, 朝倉書店.
- [27] 原島 鮮, 力学I-質点, 剛体の力学-, 1986, 裳華房.
- [28] 松本 洋一郎, 徳増 崇, 1996, 二原子分子衝突モデルの構築(第1報, 分子衝突の分子動力学シミュレーション), 日本機化学会論文集B編, **62**, p.864.
- [29] 徳増 崇, 松本 洋一郎, 1996, 二原子分子衝突モデルの構築(第2報, モデルの構築とその検証), 日本機化学会論文集B編, **62**, p.872.
- [30] Wang C.S. and Uhlenbeck G.E., 1951, Transport phenomena in polyatomic gases, Michigan University Engineering Research Institute Report No. CM-681
- [31] Taxman N., 1957, Classical theory of transport phenomena in dilute polyatomic gases, *Phys. Rev.*, **110**, p.1235.
- [32] Lordi J.A. and Mates R.E., 1970, Rotational relaxation in nonpolar diatomic gases, *Phys. Fluids*, **13**, p.291.
- [33] Vargaftik N.B., Vinogradov Y.K. and Yargin V.S., 1996, *Handbook of physical properties of liquids and gases*, begell house, inc, New York Wallingford.
- [34] Boyd, I.D., 1991, Analysis of vibrational-translational energy transfer using the direct simulation Monte Carlo method, *Phys. Fluids*, **3**, p.1785.
- [35] Mowrey R.C. and Kouri D.J., 1986, Close coupling-wave packet approach to numerically exact molecule-surface scattering calculations, *J. Chem. Phys.*, **84**, p.6466.
- [36] Kouri D.J. and Mowrey R.C., 1987, Close coupling-wave packet formalism for gas phase nonreactive atom-diatom collisions, *J. Chem. Phys.*, **86**, p.2087.
- [37] 後藤憲一他, 1982, 詳解量子力学演習, 共立出版
- [38] 森口繁一, 宇田川硅久, 一松信, 1987, 岩波数学公式III 特殊関数, 岩波書店
- [39] Herzberg G., 1950, *Molecular spectra and molecular structure. Volume I, Spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey.
- [40] Asker A. and Cakmak S., 1978, Explicit integration method for the time-dependent Schrodinger equation for collision problems, *J. Chem. Phys.*, **68**, p.2794.

- [41] Koura K., 1997, Monte Carlo direct simulation of rotational relaxation of diatomic molecules using classical trajectory calculations: Nitrogen shock wave, *Phys. Fluids*, **9**, p.3543.
- [42] 松本裕昭, 直接シミュレーション・モンテカルロ法における実在気体効果モデルに関する研究, 東京大学工学部学位論文.
- [43] Alsmeyer H, 1976, Density profiles in argon and nitrogen shock waves measured by the absorption of an electron beam, *J. Fluid Mech.*, **74**, p.497.
- [44] Robben F. and Talbot L., 1966, Measurement of shock wave thickness by the electron beam fluorescence method, *Phys. Fluids*, **9**, p.633.
- [45] Robben, F. and Talbot, L., 1966, Measurement of rotational temperature in a low density wind tunnel, *Phys. Fluids*, **9**, p.644.
- [46] Robben, F. and Talbot, L., 1966, Experimental study of the rotational distribution function of nitrogen in a shock wave, *Phys. Fluids*, **9**, p.653.
- [47] 保原充, 大宮司久明, 1992, 数値流体力学, 東京大学出版会.
- [48] Koura, K., 1977, Rotational distribution in a shock wave, *J. Chem. Phys.*, **67**, p.1275.
- [49] Koura, K., 1980, Rotational distribution of para-H<sub>2</sub> in He shock wave, *Phys. Fluids*, **24**, p.583.
- [50] Park, C., 1990, *Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics*, John Wiley & Sons, New York.
- [51] Muntz E.P., 1962, Static Temperature Measurements in a Flowing Gas, *Phys. Fluids*, **5**, p.80.
- [52] Marrone P.V., 1967, Temperature and density measurements in free jets and shock wave, *Phys. Fluids*, **10**, p.521.
- [53] 藤本哲夫, 宇佐美勝, 1984, スリットを通過する希薄気体のモンテカルロシミュレーション(上流と下流との間で大きな圧力比をもつ場合), 日本機学会論文集B編, **50**, p.2717.

- [54] 宇佐美勝, 手島光司, 1996, オリフィス自由噴流に関する DSMC 計算 (DSMC 法による垂直衝撃波と樽型衝撃波の再現), 日本機学会論文集 B 編, **62**, p.2215.
- [55] 北川浩他, 1996, 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション, 日本機学会編, コロナ社.
- [56] Usami, M., Fujimoto, T. and Kato, S., 1989, Monte Carlo simulation on mass flow reduction due to roughness of a slit surface, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, **116**, p.283.
- [57] Ashkenas H. and Sherman F.S., 1965, The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels, *Rarefied Gas Dynamics*, **2**, Academic Press, New York, p.84.
- [58] 高野章, 1975, 流体力学, 岩波書店.
- [59] 池川正人, 小林淳一, 1988, 直接シミュレーションモンテカルロ法による希薄流シミュレータの開発(第1報, 上流と下流の圧力条件を与えた場合の二次元流れ解析), 日本機学会論文集 B 編, **54**, p.3057.

## 謝 辞

指導教官を引き受けて頂いた東京大学工学部機械工学科の松本洋一郎教授には、興味あるテーマを与えて頂いたこと、また無知な著者に対して懇切丁寧な御指導、御助言を与えて頂いたことを深く感謝いたします。

本学工学部の松為宏幸教授、久保田弘敏教授、国際、産学共同研究センターの小林敏雄教授、生産技術研究所の西尾茂文教授、本学工学部の丸山茂夫助教授には論文の構成についていろいろご助言を賜りました。特に松為教授と丸山助教授には毎週金曜日の研究会で私をご指導くださいまして誠に有難うございました。

本学インテリジェント・モデリング・ラボラトリーの田村善昭助教授には数値計算法などについて数々の助言を頂きました。ここにお礼申し上げます。

また物品購入や研究室の管理などを通じて本学工学部の市川安孝助手にはいろいろな面でお世話になりました。ここにお礼を申し上げます。

本学工学部の青木功助手には未熟な私に懇切丁寧に実験の指導をしていただきました。ここに深く感謝いたします。

本学工学部の中別府修助手には研究会で私に様々なアドバイスをしてくださいました。本当に有り難うございました。

現東京工業大学勤務の高木周助手にもさまざまな面で協力して頂きました。研究に対する氏の情熱にはまことに感服するばかりでした。研究に息詰まった時に私を叱咤激励して頂かなかつたらこの論文の完成はなかったかもしれせん。ここに厚くお礼申し上げます。

現理化学研究所在籍中の泰岡顕治氏には日々の討論の中からたくさんのアドバイスを頂きました。ここにお礼申し上げます。

本学博士課程在学中の山西伸宏氏には研究生活の面ではよきライバルとして、また私生活ではよき遊び仲間として私の日々の生活を楽しくさせて頂きました。ここにお礼を申し上げるとともに氏とはこれからも長いつきあいになると思いますがよろしく願い申し上げます。また理学部博士課程在学中の市原美恵氏にも研究の面で様々な刺激を受けました。



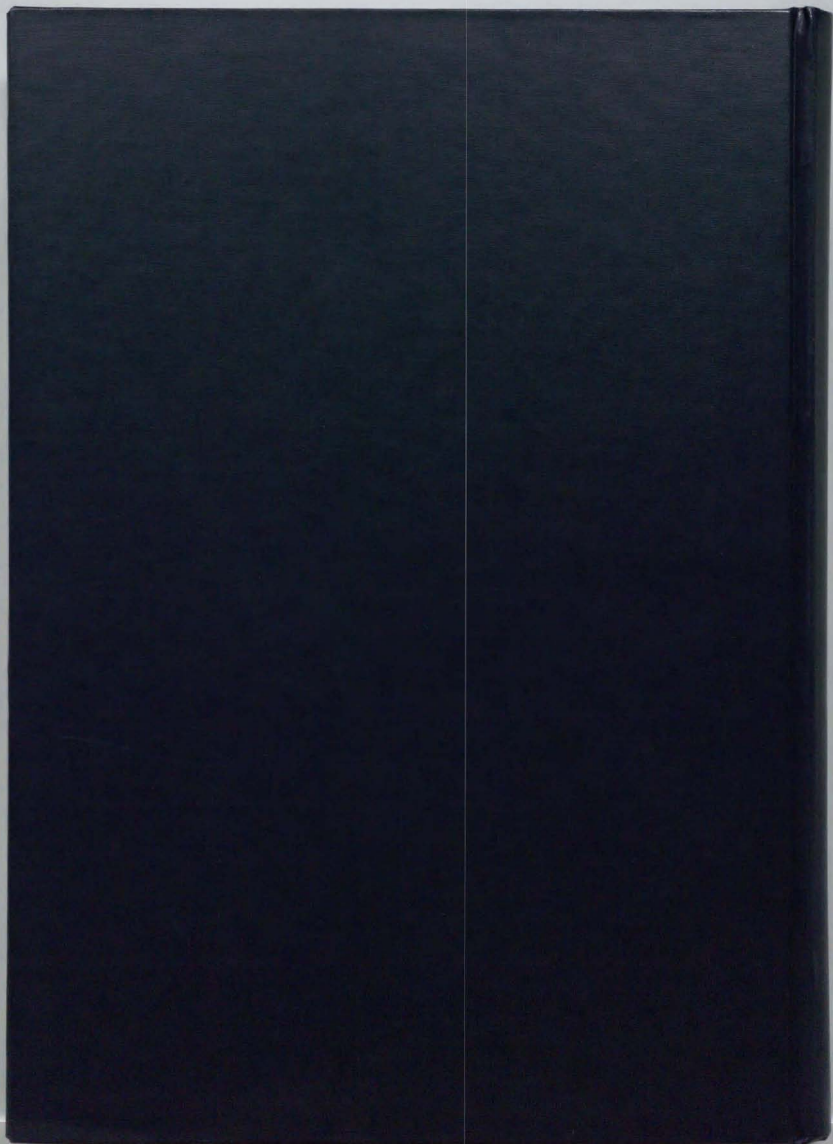
本学博士課程在学中の坪井伸幸氏、杉山和靖氏には日々の研究室の生活を活気のあるものにして頂きました。特に杉山氏はその独特のキャラクターで私を日々楽しませてくれました。ここに感謝の意を表すとともに氏に対する数々の無礼な発言をここにお詫びいたします。

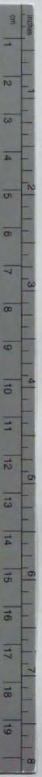
本学修士課程在学中の神原貴史君、久保雄一朗君、関伸彦君、山本愛彦君、学部4年の石橋秀明君、野呂孝君、本田真一君、向江俊和君にも日々の研究室生活を楽しませて頂きました。特に向江君には著者の杜撰な指導にも関わらず実験を根気よく手伝って頂きました。これらの方々にもここに厚くお礼申し上げます。

研究面以外でも、私は多くの人々に支えられてこの論文を完成させることができました。私を経済的にも精神的にも数多くの面で支えてくれた両親、悩み事にぶつかったときに相談に乗ってくれ、そのつど親身になって私のことを考えてくれた数多くの友人など数え上げればきりがありません。この場でもう一度、これらの人々に心からお礼を言いたいと思います。

最後にこの論文を、感謝の意を込めて、これからの私の研究生生活を支えてくれる氏家玲美奈さんに捧げます。

平成10年2月17日 徳増崇





# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black

# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM Kodak

- A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

