

二原子分子振動緩和モデルの構築

Vibrational Relaxation Model of Diatomic Molecules for DSMC Calculation

- 山口 浩樹, 東大・院, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail : hiroki@fel.t.u-tokyo.ac.jp
高木 周, 東大・工, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail : takagi@gram.t.u-tokyo.ac.jp
松本 洋一郎, 東大・工, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail : ymats@gram.t.u-tokyo.ac.jp
- Hiroki Yamaguchi, The University of Tokyo, Mechanical Engineering, 7-3-1, Hongo, Bunkyo, Tokyo
Shu Takagi, The University of Tokyo, Mechanical Engineering, 7-3-1, Hongo, Bunkyo, Tokyo
Yoichiro Matsumoto, The University of Tokyo, Mechanical Engineering, 7-3-1, Hongo, Bunkyo, Tokyo

To make a vibrational relaxation model of diatomic molecules for direct simulation Monte Carlo method, the collisions of diatomic molecules are investigated in numerical ways. It requires too much time to calculate the system in full quantum way. Even at low temperatures, the translational and the rotational energy gaps are still able to regard as continuum, but the vibrational energy gaps are too large. Thus the vibrational energy of the molecules should be treated with the quantum mechanics. Therefore the calculation is made in semiclassical way, in which the vibrational state is treated with the quantum mechanics as a wave packet that is related to the probability of existence on the grid made on the molecular axis, and the rotational and the translational states are treated with the classical Molecular Dynamics method.

1. 緒言

現在では希薄気体の最有力な解析手段である DSMC (Direct Simulation Monte Carlo) 法^[1]において、多原子分子を精度よく扱うことは難しく、多くの場合は局所平衡の仮定に基づく統計論的なモデル^[2]を用いて解析が行われている。そこで、著者らの研究グループでは、等核二原子分子の回転緩和過程に対し、分子動力学法の解析に基づいて DMC (Dynamic Molecular Collision) Model^[3]を構築した。希薄気体領域では、起こる衝突の大部分が二体衝突であるので、二体衝突過程を詳細に解析することにより、DSMC 法のための振動緩和モデルを構築することが可能である。しかし、総温が 1000K 程度でも振動の影響が無視できない可能性が高いことが分かり、振動緩和に関する解析の必要性が改めて認識された^[4]。

以上を踏まえ、本研究では、上述の DMC Model の解析手法を参考に、量子分子動力学数値解析から合理的な等核二原子分子の振動緩和モデルを構築することを目的とする。なお、等核二原子分子としてここでは窒素 (N_2) を採用した。

解析は、全ての自由度を量子的に扱うことが理想であるが、それは数値計算的に困難である。そこで、振動運動は低温領域において量子化されているため、振動運動については量子力学に基づいて解析を行い、回転、並進運動に関してはその特性温度が相対的に低いため、エネルギーが連続に分布しているものと考えても問題なく、古典力学に基づいて解析を行うことにする。

2. 解析手法^[5,6]

2.1 方程式系

Fig.1 に示すような、等核二原子分子の二体衝突問題について考える。

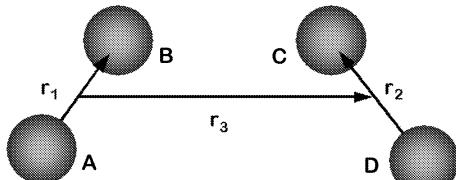


Fig. 1: Coordinate system

分子 1, 分子 2, 相対運動, それぞれの値を $r_{1,2,3}$ で示すこととする。

系全体の Schrödinger 方程式における Hamiltonian は、分子 1, 分子 2, 相対運動それぞれの座標系における相対座標 r_i に対して次のように書ける。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V[\{R\}] \quad (1)$$

但し、 μ_i は換算質量で、

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \\ \mu_2 &= \frac{m_C m_D}{m_C + m_D} \\ \mu_3 &= \frac{(m_A + m_B)(m_C + m_D)}{(m_A + m_B) + (m_C + m_D)} \end{aligned}$$

で、等核二原子分子の場合、原子の質量を m として、 $\mu_1 = \mu_2 = m/2, \mu_3 = m$ となる。

この方程式を解けばよいことになる。解析は、数値計算的困難さから、全ての自由度を量子的に扱わず、一部の自由度のみを量子的に、残りの自由度は古典的に扱つた。ここで、振動運動のみを量子的に、回転並進運動は古典的に取り扱う。そこで、そのように扱うための方程式系の導出を行う。

まず、分子内 1, 2 に関しては回転運動を考える必要があるので、極座標系で表記する。

$$\begin{aligned} \hat{H} = \sum_{i=1}^2 -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} &\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} \right. \\ &+ \frac{1}{r_i^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + \cot \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right) \Big\} \\ &- \frac{\hbar^2}{2\mu_3} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_3^2} \right) + V[\{R\}] \quad (2) \end{aligned}$$

この Hamiltonian を満たす Schrödinger 方程式は次のように書ける。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

ここで、新しい波動関数 ψ として $\Psi = \frac{\psi}{r_1 r_2}$ を満たすものを導入すると、

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= r_1 r_2 \hat{\mathcal{H}}(r_1 r_2)^{-1} \\ &= \sum_{i=1}^2 -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r_i^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + \cot \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right) \right\} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2\mu_3} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_3^2} \right) + V[\{\mathcal{R}\}] \end{aligned} \quad (5)$$

を解けばよいことになる。

2.2 Semiclassical Approach

量子力学による運動量演算子、角運動量演算子は

$$\hat{p}^2 = (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})^2 + (-i\hbar \frac{\partial}{\partial y})^2 + (-i\hbar \frac{\partial}{\partial z})^2 \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

である。

半古典的手法と呼ばれる、一部の自由度のみ古典的に扱う方法では、上記のような運動量演算子を古典的運動量と置き換えることで実現する。但し、慣性モーメントのように量子的に扱った振動運動の影響を受ける物理量は以下のようとする。

$$I_i = \mu_i \frac{\langle \psi | r_i^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

この様にすると、Hamiltonian は次の様に書き直すことができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sc} &= \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) \\ &\quad + \frac{L_1^2}{2\mu_1 \langle r_1^2 \rangle} + \frac{L_2^2}{2\mu_2 \langle r_2^2 \rangle} + \frac{p_3^2}{2\mu_3} \\ &\quad + \sum_{i=1}^3 V(r_i, \theta_i, \phi_i) \end{aligned} \quad (8)$$

よって、上記の Hamiltonian \mathcal{H}_{sc} による時間依存の Schrödinger 方程式を解けばよいことになる。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}_{sc} \psi \quad (9)$$

3. 計算手法

3.1 振動運動 [7]

振動運動の Potential としては、その解析解が求まる Morse 型を選択した。

$$U(r) = D[1 - \exp\{-\beta(r - r_0)\}]^2 \quad (10)$$

一次元の振動状態を表す波動関数 ϕ は、換算質量を μ とすると、Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \phi}{dr^2} + D[1 - \exp\{-\beta(r - r_0)\}]^2 \phi = E\phi \quad (11)$$

を満足する。ここで、

$$y = \frac{2\sqrt{2\mu D}}{\hbar\beta} \exp(-\beta r) \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{-2\mu(E - D)}}{\hbar\beta} \quad (13)$$

$$n = \frac{\sqrt{2\mu D}}{\hbar\beta} - \left(\alpha + \frac{1}{2} \right) \quad (14)$$

と変数変換し、

$$\phi = \exp\left(-\frac{y}{2}\right) y^\alpha \phi(y) \quad (15)$$

とすると、式 (11) は

$$y \frac{d^2 \phi}{dy^2} + (2\alpha + 1 - y) \frac{d\phi}{dy} + n\phi = 0 \quad (16)$$

となる。この式の解は合流形超幾何級数

$$F(\alpha; \gamma; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1)\dots(\alpha+n-1)}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} \frac{z^n}{n!} \quad (17)$$

を用いて

$$\phi = F(-n; 2\alpha + 1; y) \quad (18)$$

と表せ、このとき n は正整数でなければならない。このとき、振動状態のエネルギー固有値 ϵ_n は、

$$\epsilon_n = \hbar\beta \sqrt{\frac{2D}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (19)$$

$$\equiv hc \left\{ \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (20)$$

である。なお、 $\omega_e = 2358.57 [\text{cm}^{-1}]$, $\omega_e x_e = 14.324 [\text{cm}^{-1}]$ ^[8] を用いた。

3.2 Schrödinger 方程式

Schrödinger 方程式の時間展開には、Second Order Differential(SOD) 法^[9] を用いる。この手法は Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi \quad (21)$$

の解を

$$\psi^{n+1} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}\right) \psi^n$$

$$\psi^{n-1} = \exp\left(+\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}\right) \psi^n$$

として、Taylor 展開により二次の項までとった式

$$\psi^{n+1} = -2\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H} \psi^n + \psi^{n-1} \quad (22)$$

により次ステップの波動関数を求めるものである。この手法は厳密には Unitary でないが、陽解法であるにもかかわらず、陰的 Crank-Nicholson と同精度であることが特徴である。

波動関数 ψ は、1 次元 Morse 型 Potential の Schrödinger 方程式を満足する振動状態を表す波動関数 ϕ の積で展開して、

$$\psi = \sum_{m,n} a_{mn}(t) \phi_m(r_1) \phi_n(r_2) \quad (23)$$

とし、係数行列 $a_{mn}(t)$ について解くこととする。

この様にすると、Schrödinger 方程式を満たすこと $\mathcal{H}\phi = E\phi$ を用いて、SOD 法の Hamiltonian 演算子はエネルギーの合計に変換できることから、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sc} = & \frac{p_3^2}{2\mu_3} + \frac{L_1^2}{2\mu_1 \langle r_1^2 \rangle} + \frac{L_2^2}{2\mu_2 \langle r_2^2 \rangle} \\ & + \epsilon_1 + \epsilon_2 + V(r_1, r_2, r_3, t) \end{aligned} \quad (24)$$

を解けばよいことになる。

遷移確率 Prob. は、 $Prob. = |a_{mn}|^2$ で求めることができます。

計算のための初期条件としては、次の量が必要となる。

$$\psi^{-1} = \psi^0 + \Delta t \frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 \psi^0 \quad (25)$$

3.3 並進・回転運動

並進、回転運動とも、分子動力学法^[10,11]で解析を行う。解くべき式は以下の通りである。

$$\frac{\partial \mathbf{r}_{rel}^2}{\partial^2 t} = \frac{\mathbf{F}}{\mu} \quad (26)$$

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial t} = \mathbf{T} \quad (27)$$

$$\mathbf{L}_p = \mathbf{R} \mathbf{L} \quad (28)$$

$$\boldsymbol{\omega}_p = \frac{\mathbf{L}_p}{\mathbf{I}} \quad (29)$$

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = \mathbf{Q} \boldsymbol{\omega}_p \quad (30)$$

ただし、 \mathbf{q} は、四元数である。これは、Euler 角 φ, ψ, θ の時間微分を求めるとき、分母に $\sin \varphi$ の項が出てくることによる数値誤差の増大を防ぐための手法である。

アルゴリズムとしては、Leap-Frog 法を用いる。

並進運動は次のように解く。

$$\mathbf{v}_{rel}^{n+\frac{1}{2}} = \mathbf{v}_{rel}^{n-\frac{1}{2}} + \Delta t \frac{\mathbf{F}^n}{\mu} \quad (31)$$

$$\mathbf{r}_{rel}^{n+1} = \mathbf{r}_{rel}^n + \Delta t \mathbf{v}_{rel}^{n+\frac{1}{2}} \quad (32)$$

回転運動も同様に考える。分子座標系から見た分子の回転角速度 $\boldsymbol{\omega}_p$ を用いて、次のように表すことができる。

$$\boldsymbol{\omega}_p^{n+\frac{1}{2}} = \boldsymbol{\omega}_p^{n-\frac{1}{2}} + \Delta t \frac{\mathbf{R}^n \mathbf{T}^n}{\mathbf{I}} \quad (33)$$

$$\boldsymbol{\omega}_p^n = \frac{1}{2} (\boldsymbol{\omega}_p^{n+\frac{1}{2}} + \boldsymbol{\omega}_p^{n-\frac{1}{2}}) \quad (34)$$

$$\mathbf{q}^{n+\frac{1}{2}} = \mathbf{q}^n + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{Q}^n \boldsymbol{\omega}_p^n \quad (35)$$

$$\mathbf{q}^{n+1} = \mathbf{q}^n + \Delta t \mathbf{Q}^{n+\frac{1}{2}} \boldsymbol{\omega}_p^{n+\frac{1}{2}} \quad (36)$$

次の時間ステップでは、 $\boldsymbol{\omega}_p^{n+\frac{1}{2}}$ 、 \mathbf{q}^{n+1} を用いる。

3.4 初期条件 [12]

パラメータとして取り扱う変数以外に対しては、様々な初期条件に対して平均を取る操作が必要になってくる。ここで、今求めようとしている衝突断面積 σ_{ex} は次のようになる。

$$\sigma_{ex} = \pi b_{max}^2 \langle \mathcal{P}_{ex} \rangle \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{P}_{ex} \rangle = & \frac{1}{(2\pi)^3 b_{max}^2} \int_{b=0}^{b_{max}} \int_{\phi=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{2\pi} \\ & \times \mathcal{P}_{ex}(b, \theta, \psi, \phi; E_{rel}, n, j) b \sin \phi db d\theta d\psi d\phi \end{aligned} \quad (38)$$

この積分を計算する方法としては、Monte Carlo 積分を用いるのが容易である。積分が

$$I = \int_{-1}^1 \int_0^1 \cdots \int_0^1 f(\beta) d\beta \quad (39)$$

と書けるとき、 β をランダムにサンプリングすることで積分計算の近似式とするのが、Monte Carlo 積分である。よって、今の場合、 $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ を一様乱数として、上記の 2 式が等しくなるようにそれぞれの変数の関係を求める

$$b = \sqrt{\beta_1} b_{max} \quad (40)$$

$$\theta = 2\pi\beta_2 \quad (41)$$

$$\psi = 2\pi\beta_3 \quad (42)$$

$$\phi = \cos^{-1}(1 - 2\beta_4) \quad (43)$$

をそれぞれの初期値とすればよいことが分かる。なお、 ϕ は立体角に対して一様に分布するような要請から来るものである。

また、初期角速度の回転方向はどちらでも等価なので、一方の角速度のみを上式から与え、他方は 0 とすればよい。初期位置は、上記の b と初期距離 d より、

$$\begin{aligned} x_1 &= +\frac{1}{2} \sqrt{(d^2 - b^2)} & x_2 &= -\frac{1}{2} \sqrt{(d^2 - b^2)} \\ y_1 &= +\frac{1}{2} b & y_2 &= -\frac{1}{2} b \\ z_1 &= 0 & z_2 &= 0 \end{aligned} \quad (44)$$

とすればよい。

以上より、与えた E_{rel}, n, j に対する衝突断面積を求めることができる。

4. 解析結果

4.1 振動状態分布 [13]

ある温度において、振動状態がどのように分布しているかを求める。これにより、各温度における振動状態の影響の大きさを大雑把に把握できる。

平衡状態を仮定すると、温度に対して振動状態の分布を計算することが可能となる。平衡状態では、振動準位は Boltzmann 分布に従う。よって、振動準位 i をとる確率は

$$P_i = \frac{g_i \exp \left[-\frac{i\Theta_{vib}}{T} \right]}{Z_{vib}} \quad (45)$$

となる。但し、 Z_{vib} は振動の分配関数で

$$Z_{vib} = \sum_i g_i \exp \left[-\frac{i\Theta_{vib}}{T} \right]$$

であり、 g_i は i 準位の縮退度である。また、 Θ_{vib} は振動特性温度で、窒素の場合 $\Theta_{vib} = 3371\text{K}$ である。

これらを用いると、各温度に対する振動準位分布が計算できる。結果を Table1, Fig.2 に示す。

これらから、1000K ではほとんど基底状態であるが、3000K ではすでに振動励起状態を無視できないことが分かる。

Tab. 1: Vibrational energy distribution in %

level	300K	1000K	3000K	5000K	10000K
0	99.9986	96.5645	67.4914	49.0436	28.6163
1	0.0013	3.3175	21.9405	24.9909	20.4274
2	0.0000	0.1140	7.1325	12.7344	14.5818
3	0.0000	0.0039	2.3187	6.4890	10.4090

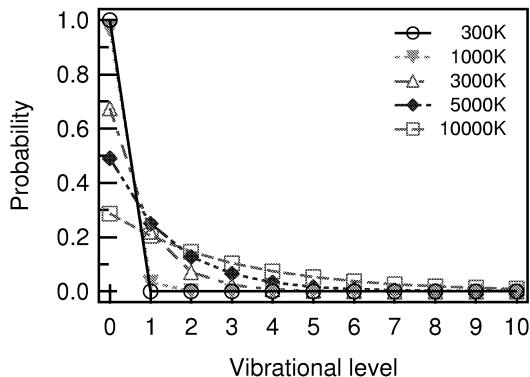


Fig. 2: Vibrational energy distribution

4.2 相対並進エネルギーと温度^[14]

相対並進エネルギーを用いて二体衝突過程を記述しているため、温度と相対並進エネルギーの関係を求めた。

まず、平衡状態であることを仮定し、衝突する二つの分子は Maxwell 分布にしたがっているとする。そうすると、衝突分子対の相対並進エネルギーの平均値は温度の関数として次の様に書ける。ただし、相対並進速度を g 、全衝突断面積を σ_T 、とした。

$$\overline{E_{rel}} = \frac{\iint \frac{1}{2} \mu g^2 g \sigma_T f f dv_1 dv_2}{\iint g \sigma_T f f dv_1 dv_2} \quad (46)$$

ここで、衝突する分子が VHS(Variable Hard Sphere) model に従うとすると、全衝突断面積と相対並進速度の

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_{T,ref}} = \left(\frac{g}{g_{ref}} \right)^{1-2\omega} \quad \text{より,}$$

$$\overline{E_{rel}} = \frac{\int \frac{1}{2} \mu g^2 g^{4-2\omega} \exp \left[-\frac{\mu}{2kT} g^2 \right] dg}{\int g^{4-2\omega} \exp \left[-\frac{\mu}{2kT} g^2 \right] dg} \quad (47)$$

$$= \left(\frac{5}{2} - \omega \right) kT \quad (48)$$

となる。

窒素の場合、 $\omega = 0.74$ なので、これより平均値が求まる。結果は、

$$\begin{aligned} \overline{E_{rel}} &= 0.4550 \text{eV} & @3000.0 \text{K} \\ &= 1.0000 \text{eV} & @6593.5 \text{K} \end{aligned}$$

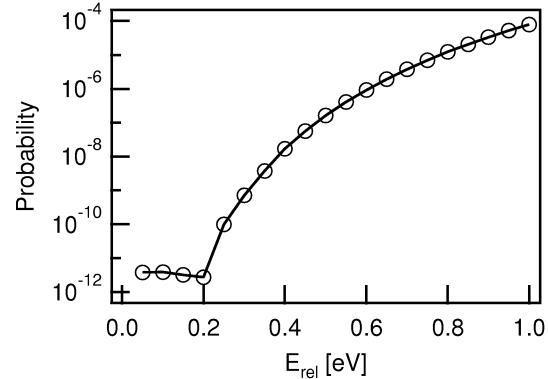
である。

4.3 遷移確率と相対並進エネルギー

これらの概算をもとに、遷移確率について解析を試みたので、その結果を示す。

まず、簡単のため、共線衝突と呼ばれる、衝突する二原子分子対の分子軸が同一直線上にのり、かつ、初期回転エネルギーがどちらも 0 の場合を取り扱った。振動状態は基底状態同士の衝突とした。そこで、相対並進エネルギーを $0.05 \sim 1.0 \text{eV}$ に変化させて遷移確率 $Prob$ の変化を見た。Fig.3 に片方の分子が第一準位に励起する遷移確率変化を示す。

予想では、相対並進エネルギーに対し単調に増加すると思われたが、相対並進エネルギーが小さいところで折れ曲がっている。

Fig. 3: Excitation probability profiles against $\overline{E_{rel}}$ in log scale

そこで、振動の第 1 準位と基底状態のエネルギーギャップを求めた。その結果、 $\Delta E = 0.2888753 \text{eV}$ と求まった。この計算においては、初期回転エネルギーがどちらの分子も 0 であるため、第 1 準位に励起するためには相対並進エネルギーが ΔE より大きい必要があることが分かる。よって、 $E_{rel} < \Delta E$ の部分では遷移確率が非常に低くなり、グラフに示してある非常に小さな遷移確率は計算誤差によるものと考えることができる。

エネルギーギャップ以上の相対並進エネルギーを持つ場合については単調に増加している。

この様に、二体衝突過程に対して解析を行うことで、DSMC 法の振動緩和モデルを構築することができる。

5. 結言

等核二原子分子の二体衝突過程に対し、Semiclassical に解析する手法を確立した。この手法を用いることで、より詳細な振動緩和モデルを構築するための解析を行うことが可能となった。

この手法を用いて共線衝突における相対並進エネルギーに対する遷移確率の変化を解析した結果、相対並進エネルギーが励起するのに必要なエネルギーを超えている場合は遷移確率が並進相対エネルギーの単調増加関数になつてることが分かった。

参考文献

- Bird, G.A., *Molecular Gas Dynamics*, Clarendon, (1976).
- Borgnakke, C. and Larsen, P.S., *J.Comp.Phys.*, **18** (1975), pp.405-420.
- Tokumasu, T. and Matsumoto, Y., *Phys.Fluids*, **11-7** (1999), pp.1907-1920.
- 坪井, 東京大学学位論文, (2000), pp.209-210.
- 徳増, 東京大学学位論文, (1998), pp.80-89.
- Balakrishnan, N. and Billing, G.D., *J.Chem.Phys.*, **101-4** (1994), pp.2785-2792.
- 岡崎, 物質の量子力学, 岩波基礎物理シリーズ 6, 岩波書店, (1998), pp.243.
- Huber, K.P. and Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure - vol.4 Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, (1979).
- Asker, A. and Cakmak, S., *J.Chem.Phys.*, **68-6** (1978), pp.2794-2798.
- 上田顯, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, (1990), pp.156.
- 神山新一, 佐藤明, 分子動力学シミュレーション, 朝倉書店, (1997), 30.
- Bernstein, R.B., *Atom-Molecular Collision Theory*, Plenum Press, (1979), 505-566.
- 日本機械学会編, 原子分子の流れ, (1996), 140-143.
- Bird, G.A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Clarendon, (1994).