

二原子分子二体衝突振動緩和過程の解析

Vibrational Relaxation Process in Binary Collision of Diatomic Molecules

- 山口 浩樹, 東大・院, 東京都文京区本郷 7-3-1, hiroki@fel.t.u-tokyo.ac.jp
 高木 周, 東大・工, 東京都文京区本郷 7-3-1, takagi@mech.t.u-tokyo.ac.jp
 松本 洋一郎, 東大・工, 東京都文京区本郷 7-3-1, ymats@mech.t.u-tokyo.ac.jp

Hiroki Yamaguchi, The Univ. of Tokyo, Mech. Eng., 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo
 Shu Takagi, The Univ. of Tokyo, Mech. Eng., 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo
 Yoichiro Matsumoto, The Univ. of Tokyo, Mech. Eng., 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo

To make a vibrational relaxation model of diatomic molecules for direct simulation Monte Carlo method, the binary collisions of diatomic molecules are investigated by numerical simulation. Even at low temperatures, the translational and the rotational energy gaps are still small enough to regard as continuum, but the vibrational energy gaps are too large to do so. Thus the numerical simulation of binary collision process is made in semiclassical approach, in which the vibrational state is treated with the quantum mechanics and the rotational and the translational states are treated with the classical Molecular Dynamics, and compared with the quasiclassical simulation. The Transition rate coefficients are calculated and compared between the semiclassical, the quasiclassical simulations, and the experimental data.

1. 緒言

現代の高度情報化社会を支える半導体産業であるが、更なる高集積化の要求の波が押し寄せてきている。その結果、特に CVD やエッチングなどのプロセスではチップ・セルサイズの微視的な均一性をウエハサイズまで正確に維持することが要求されており、従来のような試行錯誤的なガスの種類、分圧、温度などを変える手法には限界が生じてきている。そこで、数値シミュレーションによる技術支援が不可欠と考えられている。

また一方で、日本でも盛んに開発研究が進められている宇宙往還機や惑星探査機あるいは宇宙ステーションなどは、大気密度が低い高々度を航行することになる。しかも速度は音速をはるかに上回る極超音速領域であり、衝撃波や境界層から受ける空気力学的・熱力学的特性は大気圧の地上付近での日常的な状態とは大きく異なる。従って、この特性を考慮して研究開発を行う事はきわめて重要である。

しかし、現在では希薄気体の最有力な解析手段である Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) 法⁽¹⁾⁽²⁾においても、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⁽³⁾⁽⁴⁾を用いて解析が行われている。更に、極超音速希薄流中の平板周りの解析により、総温が 1000K 程度でも振動の影響が無視できないことが分かり、振動緩和に関する解析の必要性が改めて認識された⁽⁵⁾。

一方、等核二原子分子の回転緩和過程に対し、非平衡な流れ場にも適用できる様、分子動力学法に基づいて多数回の二体衝突を計算しておき、その結果に対し統計的処理を施すことによりモデルを構築する DMC (Dynamic Molecular Collision) Model⁽⁶⁾ のような試みもある。振動緩和過程に対して同様にしてモデルを構築することも、現在の計算機性能を考えれば十分有効であると考えられる。

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。そのために、その前段階として等核二原子分子の二体衝突過程を解く必要がある。ここでは、二体衝突過程に着目して手法を比較検討し、その有効性を確認することを試みる。

なお、等核二原子分子としてここでは窒素 (N_2) を考えることにする。

2. 既存の研究

二原子分子同士の二体衝突過程を解析する手法は、次の様に分類することができる⁽⁷⁾。

1. 解析的手法
2. 数値的手法

のそれぞれに対して

- (a) 古典的手法 … 古典的解析
- (b) 準古典的手法 … 古典的解析だが衝突後のエネルギーを量子的エネルギー準位に対応付ける
- (c) 半古典的手法 … 一部の自由度は量子力学的に残りの自由度は古典的に扱う解析
- (d) 量子力学的手法 … 量子力学に基づく解析

が考えられる。

2.1 解析的手法

解析的に二体衝突を取り扱うことは非常に難しいため、代表的な衝突を解析することが行われている。代表的な衝突とは、衝突する二原子分子対の計 4 つの原子が同一直線上にあり、回転運動をせずに近づき衝突する共線衝突と呼ばれる場合や、二原子分子対の重心は同一直線上にあるが初期方位角は任意である正面衝突と呼ばれる場合である。

(a) 古典的手法 Landau & Teller(1936)⁽⁸⁾ は、振動エネルギー準位間隔が一定値 $h\nu$ である調和振動子の並進エネルギーと振動エネルギーの交換過程 (T-V 遷移過程) に次の二つの仮定を取り入れた。

1. 振動遷移は隣接する準位間のみ、つまり単量子遷移のみに限られる
2. 振動遷移確率 $Prob_{v \rightarrow v'}$ は振動量子数 v, v' の大きい方に比例する

すなわち、

$$Prob_{v \rightarrow v-1} = v \cdot Prob_{1 \rightarrow 0} \quad (1)$$

$$Prob_{v \rightarrow v+1} = (v+1) \cdot Prob_{0 \rightarrow 1} \quad (2)$$

$$Prob_{v \rightarrow v+\Delta t} = 0 \quad \text{for } \Delta v \neq \pm 1 \quad (3)$$

である。更に、平衡状態においては任意の励起過程と緩和過程は a priori に同じ速度で発生するという詳細釣り合原理と、分子振動は平衡状態で Boltzmann 分布に従うことから、励起確率 $Prob_{.0 \rightarrow 1}$ と緩和確率 $Prob_{.1 \rightarrow 0}$ との間には関係

$$\frac{Prob_{.0 \rightarrow 1}}{Prob_{.1 \rightarrow 0}} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (4)$$

が a priori に成立すると考えられる。よって、これにより 1 つの緩和確率 $Prob_{.1 \rightarrow 0}$ さえ決まれば、全ての遷移確率が決定できることになる。この緩和確率 $Prob_{.1 \rightarrow 0}$ については数多くの研究がなされている。しかし、衝突径数を考慮した解析は非常に難しく、ほとんどなされていない。

(d) 量子力学的手法 Schwartz, Slawsky & Herzfeld (1952)⁽⁹⁾ は、共線衝突に対する量子力学による解析から Landau & Teller の理論や詳細釣り合原理を満たす SSH 法と呼ばれる手法を導いている。Landau & Teller と異なるのは多量子遷移や振動エネルギーと振動エネルギーの交換過程である V-V 共鳴遷移過程にも適用できる点である。

これらの解析的手法では、衝突径数が有限な値を持つ場合の解析が非常に困難である。そのため、衝突断面積や遷移速度定数などを直接求めることができず、結局は実験値などの巨視的物理量とつじつまがあるように衝突断面積などを決定するという手段をとらざるを得ない。これでは、衝突過程を詳細に解析しても結局 DSMC 法の衝突モデルとしては巨視的物理量によって決定したものになってしまう。

2.2 数値的手法

数値的手法においては、衝突径数を分子間ポテンシャル及び衝突の運動方程式に取り入れた三次元的衝突過程を容易に取り扱うことができ、よって直接衝突断面積や遷移速度定数などを求めることが可能となる。

(b) 準古典的手法 古典的手法や準古典的手法は手順が明快かつ確立されており、計算労力も小さいので統計量をとることに適している。溝端 (1998)⁽⁷⁾ は、このうちの準古典的手法を用いて緩和・解離・再結合過程について詳細に解析している。衝突過程を古典的に取り扱うことで振動準位間の遷移確率という概念はなくなってしまうため、特に相対的に準位間隔が広い比較的低温領域では適当であるか疑わしい領域が出てくるが、解離・再結合過程が起きるような高温領域には十分適用できる。

(c) 半古典的手法 半古典的手法とは一部の自由度は量子力学的に取り扱い残りの自由度は古典的に扱う手法であるが、回転と振動の両方を量子力学的に解こうとすると全てを量子力学的に解こうとするのと同じくらいの労力がかかってしまうため、振動のみを量子力学的に取り扱うことが多い。それでもなお計算労力は大きく、Billing & Fischer (1979)⁽¹⁰⁾ は $N_2 - N_2$ の遷移速度定数を求めているが極めて限られた振動準位間のみである。しかし現在の計算機の発達からして、より一般的な解析を行うことも十分可能であると考えられ、振動の自由度を量子力学的に取り扱える点有利であろう。

(d) 量子力学的手法 量子力学的に全ての自由度を取り扱うことで、全ての自由度の遷移確率を離散的に取り扱うことが可能という利点がある。そのため統計量をとるという操作が不要になる。一方で、現在のように計算機が非常に発達していても、全ての自由度を量子力学的に取り扱うのは非常に労力がかかる。解析的手法同様、三次元的衝突過程を解析するのは難しい。

以上から考えて、数値的手法においても統計量を取るには困難が容易に想像できるが、準古典的あるいは半古典的手法が有力な手法であると言える。

3. 二体衝突過程の数値解析手法

希薄気体領域では起こる分子衝突の大部分が二体衝突であるので、二体衝突過程を解析し、衝突断面積の相対並進エネルギー、回転エネルギー、振動準位依存性を求めれば良い。

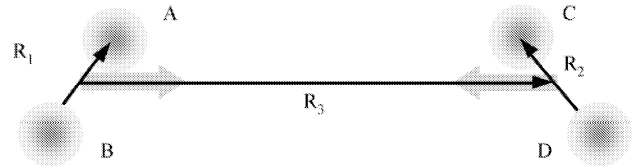


Fig. 1: Binary collision process of diatomic molecules

Fig.1のような等核二原子分子二体衝突過程を考えることになる。解析は、1000K 程度の低温領域でも適用できるような量子力学的效果を考慮し、しかも計算労力の小さい手法として半古典的手法を採用し、同様に離散的エネルギー準位を取り扱える準古典的手法と比較を行った。

3.1 半古典的手法⁽¹¹⁾

3.1.1 方程式系 等核二原子分子の二体衝突過程について考えるので、衝突する分子、衝突相手の分子、相対運動、それぞれの値を Fig. 1 に示すように $1, 2, 3$ で表すことにする。系全体の Schrödinger 方程式における Hamiltonian は、衝突する分子、衝突相手の分子、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。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V[\{\mathbf{R}\}] \quad (5)$$

但し、 μ は換算質量とする。この Hamiltonian を用いた Schrödinger 方程式を解けば良いことになる。衝突する分子対のそれぞれの分子内 ($1, 2$) に関しては回転運動を考える必要があるため極座標系で表記する。

量子力学における運動量演算子、角運動量演算子は

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

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

である。半古典的手法では、自由度を古典的に扱うということ量子力学における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。

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

よって、衝突過程を解析するためには上記の Hamiltonian \mathcal{H}_{sc} による次の時間依存 Schrödinger 方程式を解けば良いことになる。

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

波動関数を解くために分子軸上に格子を切り、格子点上の関数として解くことを考える。

分子間ポテンシャルは格子点間に働く Lennard-Jones ポテンシャルに対し、その格子点での原子の存在確率をかけた上で重ね合わせて求める⁽¹²⁾。Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータは AWJ ポテンシャルに基づいて求めた値を用いた⁽⁶⁾。

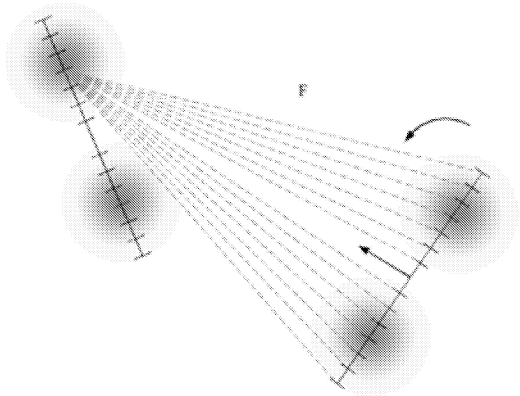


Fig. 2: Grids for potential and wave functions

分子内ポテンシャルとしては Morse ポテンシャルを採用した. Schrödinger 方程式は, 系全体の波動関数を, Morse ポテンシャルに対する一次元 Schrödinger 方程式の直交関数系な解析解である波動関数の積で展開して解く.

$$i\hbar \frac{\partial a_{i'j'}}{\partial t} = \sum_{i,j} \left[\left\{ \frac{p_3^2}{2\mu_3} + \frac{L_1^2}{2\mu_1 \langle r_1^2 \rangle} + \frac{L_2^2}{2\mu_2 \langle r_2^2 \rangle} + \epsilon_1 + \epsilon_2 \right\} \delta_{ii'} \delta_{jj'} + \langle \phi_{i'}^*(r_1) \phi_{j'}^*(r_2) | V(r_1, r_2, t) | \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \rangle \right] a_{ij} \quad (10)$$

このようにすると遷移確率 $Prob.$ は, $Prob. = |a_{ij}|^2$ で求めることができる.

3.1.2 Schrödinger 方程式 Schrödinger 方程式の時間展開には二通りの方法を用いた.

Askar-Cakmak 法 ⁽¹³⁾ この手法は

$$\psi^{n+1} = -2 \frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H} \psi^n + \psi^{n-1} \quad (11)$$

により次ステップの波動関数を求める安定な時間二次精度の手法である. 厳密にはユニタリではないが, ユニタリ性に伴う誤差は Δt^4 のオーダーであるので十分小さな時間刻みを取れば問題にはならないと考えられる.

Crank-Nicholson 法 この手法は陰解法であり, 安定かつ厳密にユニタリな時間二次精度の手法である.

$$\psi^{n+1} = \psi^n - \frac{i}{2\hbar} \Delta t \mathcal{H} (\psi^n + \psi^{n+1}) \quad (12)$$

良く Schrödinger 方程式の解法としても使われる手法である.

よって, 二つの手法の比較を行い, より簡便な Askar-Cakmak 法を用いることに対する検証を行う.

3.1.3 並進・回転運動 並進, 回転運動とも分子動力学法で解析を行う ⁽¹⁴⁾. 但し, Schrödinger 方程式を容易に解くために分子内原子間ポテンシャルとして一次元非調和振動運動をする Morse ポテンシャルを仮定したので, 回転運動と振動運動は直接相互作用をしない. そのため, 衝突過程で全エネルギーを保存させるためには剛体回転子として取り扱う必要があり, 数値誤差の増大を防ぐために四元数を用いた.

3.2 準古典的手法

準古典的手法では, 全ての自由度を古典的な分子動力学法で解析した. 衝突する二原子分子対は 4 つの原子として取り扱い, 分子内ポテンシャルは Morse ポテンシャル, 分子間ポテンシャルは Lennard-Jones ポテンシャルで表した.

相対並進エネルギー, それぞれの分子の回転, 振動エネルギーは次式によった ⁽¹⁵⁾.

$$E_{rel,tr} = \frac{1}{2} \mu |\mathbf{v}_{rel}|^2 \quad (13)$$

$$E_{rot} = \frac{1}{2} m \frac{|\sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i|^2}{\sum_{i=1}^n |\mathbf{r}_i|^2} \quad (14)$$

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m |\mathbf{v}_i|^2 - E_{rot} \quad (15)$$

なお, \mathbf{r}' , \mathbf{v}' はそれぞれ, 分子の重心位置および重心速度からの原子の相対位置および相対速度である.

衝突後の振動エネルギーの量子化は, 振動エネルギーと振動に相当するポテンシャルエネルギーの合計が第一励起準位以上であるものとした.

4. 解析結果

4.1 単一衝突過程

準古典的手法の確認のため, 基底状態のみ考慮した半古典的手法と剛体回転子とした古典的手法の結果を比較した. その結果, エネルギー遷移や散乱角など良く一致することを確認した.

準古典的手法において Schrödinger 方程式の時間展開の手法によらず結果がほぼ一致することも確認した.

また, 準古典的手法と準古典的手法を比較するため, 単一衝突過程に対し, 同条件下でエネルギー遷移について比較を行った. その結果, 衝突径数や初期回転エネルギーなどによらず, よく一致することが確認された. ただし, 振動エネルギーがほとんど励起しない条件において確認した.

4.2 遷移速度定数

解析結果を実験値や他の計算結果と比較をするため, 振動緩和定数を求めた. 遷移速度定数は単位時間単位体積中, 遷移を起こす数に相当する. 比較対象は, Millikan & White (1963) ⁽¹⁶⁾ が振動緩和時間の実験結果を整理して得た経験式と Billing & Fisher (1979) ⁽¹⁰⁾ による半古典的数値解析結果である.

時間展開手法 準古典的手法における時間展開の手法による差を比較するため, それぞれの手法による結果と上記の 2 つの結果を比較したものを Fig. 3 に示した. 二つの手法による差は見られない. つまり, 厳密にはユニタリではないが数値計算時間が短い Askar-Cakmak 法を用いることができることが分かる. 上記の 2 つの経験式や数値解析結果とは定性的な傾向の良い一致がみられるものの, 定量的には一致しない.

解析手法 準古典的手法と準古典的手法の比較を行った. 準古典的手法においては初期条件の設定を煩雑にしないために, 基底状態同士の衝突からの励起をみた. Fig. 4 に示したものは, 基底状態同士から片方の分子が励起する遷移速度定数の準古典的手法によるもの (▲), 準古典的手法によるもの (△), 参考のために緩和に対する準古典的手法による結果と上記 2 つの比較対象の合計 5 種の結果である. 比較的良い一致がみられるものの, 1000K に相当する x 軸で 0.10 の点 (T) においては, 準古典的手法では値を求めることは出来なかった. これは, 励起した数を衝突回数で割ることにより遷移確率を求めるが, 1000000 衝突の計算から求めることができるのは遷移確率で 10^{-6} 以上に限られてしまうからである. よって, 比較的低温度領域においては準古典的手法は適さないということが分かる.

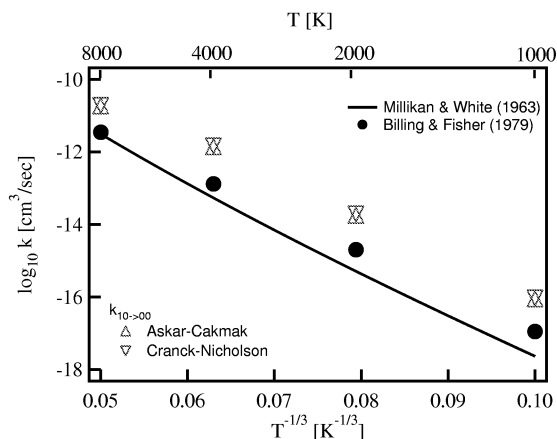


Fig. 3: Transition rate coefficient for Semiclassical approach

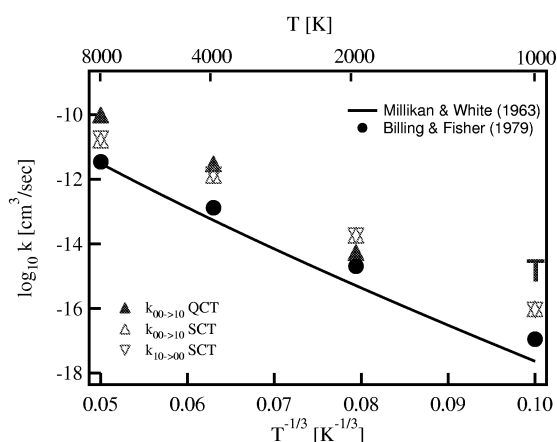


Fig. 4: Transition rate coefficient for Semiclassical and Quasiclassical approach

5. 結論

等核二原子分子の二体衝突過程に対する半古典的解析手法を確立した。具体的には、個々の衝突過程が定量的に正しく取り扱われていることを準古典的解析手法と比較することにより確認し、経験式や既存の数値解析結果と遷移速度定数の傾向が一致することを確かめた。しかし、定量的には一致しないという問題も残っている。

また、準古典的手法による解析も行い、半古典的手法との比較も行った。その結果定量的にもほぼ一致するが、比較的低温度領域においては遷移確率が小さくなるために解析が困難になるということが分かった。

詳細な振動緩和モデルを構築するためには、相対並進エネルギー、回転エネルギー、及び振動準位の関数としての遷移衝突断面積を求めることが必要となる。

参考文献

1. Bird, G.A., *Molecular Gas Dynamics*, Clarendon Press, (1976).
2. Bird, G.A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Clarendon Press, Oxford, (1994).
3. Borgnakke, C. and Larsen, P.S., Statistical Collision Model for Monte Carlo Simulation of Polyatomic Gas Mixture, *J. Comp. Phys.*, **18** (1975), 405-420.
4. Bergemann, and Boyd, I.D., New Discrete Vibrational Energy Model for the Direct Simulation Monte Carlo Method, *18th Int. Symp. R.G.D.*, (1992), 174-183.
5. 坪井 伸幸, 極超音速希薄流における非平衡な衝撃波/境界層干渉の構造, 東京大学学位論文, (2000), 209-210.
6. Tokumasu, T. and Matsumoto, Y., Dynamic molecular collision (DMC) model for rarefied gas flow simulations by the DSMC method, *Phys. Fluids*, **11-7** (1999), 1907-1920.
7. 溝端 一秀, 準古典的分子衝突計算に基づく分子振動緩和・解離・再結合の練成的解析, 東京大学学位論文, (1998).
8. Landau, V.L. and Teller, E., Zur Theorie der Schalldispersion, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, **10** (1936), 34-43.
9. Schwartz, R.N., Slawsky, Z. and Herzfeld, K.F., Calculation of Vibrational Relaxation Times in Gases, *J. Chem. Phys.* **20-10** (1952), 1591-1599.
10. Billing, G.D. and Fisher, E.R., VV and VT Rate Coefficients in N₂ by a Quantum-Classical Model, *Chem. Phys.* **43** (1979), 395-401.
11. Balakrishnan, N. and Billing, G.D., Integral cross sections and rate constants for the reaction OH + H₂ → H₂O + H: A semiclassical wave packet approach, *J. Chem. Phys.* **101-4** (1994), 2785-2792.
12. 徳増 崇, 二原子分子衝突モデルの構築, 東京大学学位論文, (1998), 80-89.
13. Asker, A. and Cakmak, S., Explicit integration method for the time dependent Schrodinger equation for collision problems, *J. Chem. Phys.*, **68-6** (1978), 2794-2798.
14. 上田 顯, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, (1990).
15. 山口 康隆, 丸山 茂夫, フラール生成過程の分子動力学 (第1報, ケージ構造の形成と制御温度), 日本機械学会論文集 **B 63-611** (1997), 2398-2404.
16. Millikan, R.C. and White, D.R., Systematics of Vibrational Relaxation, *J. Chem. Phys.* **39-12** (1963), 3209-3213.