分子線による衝突断面積の測定

小 寺 熊 三 郎*

(昭和 36 年 5 月 20 日 受理)

Measurements of Molecular Collision Cross-sections by Means of Molecular Beams.

Kumasaburo KODERA

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University)

気体分子の衝突断面積は普通気体の粘度や熱伝導度の測定から気体運動論によって求められている。分子線の散乱によってこれを求めることは最も直接的な測定法であるばかりでなく、異なった分子間の衝突断面積を求めることもできる。また弾性衝突の断面積と化学反応などを伴う非弾性衝突の断面積とを区別して測定できる可能性もある。しかし、後述するように分子線法によって測定された弾性衝突の断面積は気体論的断面積とは異なった値を示す。本稿では分子線による弾性衝突の断面積の測定について述べる。

分子線の生成

第1図(a)に示すように中央に小孔をあけた隔壁でA、B 2室に分けた容器を排気して真空にし、A室に気体を入れると、その圧が十分低く気体分子の平均自由行路が小孔の直径より大きいときは、熱運動によって小孔から噴出した分子はB室中をその壁に達するまで直進する。(b)図に示すようにB室を今1枚の小孔を持った隔壁でB、C 2室に分けるとこの小孔を通過した分子はC室中に細い流れをつくる。B、C 2室を排気量の大きなポンプで排気して気体分子の平均自由行路が2室内の分子の通路にくらべて十分大きくするような真空度を保

っておけばこの状態を維持することができる。このようにして得られる分子の細い流れを分子線と名づける。すなわち、分子線とは熱運動によってあらゆる方向に運動し、たえず衝突をくり返している気体分子中から取り出された、一定方向に運動し、相互に衝突しない電荷を持たない分子**の流れである。その運動速度はA室における気体分子の熱運動の速度である。

Maxwellの法則によるとA室中の分子の中 v と $v+dv$ の間の速度を持ち立体角 $d\omega$ 内の方向を持つものの数は

$$N(v)dv = C \frac{d\omega}{4\pi} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv \text{ mols/cm}^3 \quad (1)$$

である。ここに C は定数、 α は最確速度 $\sqrt{2RT/M}$ である。分子がA室よりスリットを通過して噴出して分子線をつくる過程を考えると、単位時間にスリットの単位面積を通過する分子数は $v N(v)dv \text{ mols/cm}^2$ になる。従って、 v と $v+dv$ 間の速度で単位時間に検出器に到達する分子の数、すなわち分子線の強度は

$$I(v)dv = 2 I_0 \left(\frac{v}{\alpha}\right)^3 e^{-v^2/\alpha^2} \frac{dv}{\alpha} \text{ mols/cm}^2 \cdot \text{sec} \quad (2)$$

となる。 I_0 は v のあらゆる値に対して積分して得られた分子線の全強度である。このように分子線分子の速度分布は一般のMaxwellの分布則と違って v^3 の項が入ることに注意する必要がある。

分子線の方法としては常温で気体、液体、固体いずれの状態のものも使われるが、金属では取扱い易いアルカリ金属がよく用いられる。この場合には分子線源にはスリットを持った小型電気炉を用いる。

第1図 分子線の生成

* 京都大学理学部化学教室

** 原子や自由基の場合もある。また運動速度も特殊な場合は加速されたもの、解離などによって生じた高速のものもあり得る。

分子線強度の測定

気体分子の分子線の強度測定には主としてピラニ真空計、時には電離真空計が用いられるが、アルカリ金属原子などのイオン化電圧が低い物質に対しては赤熱したタングステン表面におけるイオン化を応用した Taylor 法⁽¹⁾ が用いられる。すなわち、熱した金属表面に金属原子が衝突すると一部はイオン化し、一部はそのままで蒸発する。 v_p , v_a をそれぞれ表面の単位面積より単位時間に蒸発するイオンおよび中性原子の数とすると

$$v_p/v_a = e^{-\varepsilon(I-\phi)/kT} \quad (3)$$

となる。ここに I は蒸発する原子のイオン化電圧⁽³⁾、 ϕ は熱した金属の仕事函数、 k は Boltzmann の定数、 T は表面の絶対温度、 ε は電子の電荷である。この式から明かなように、 I が ϕ にくらべて相当小さいときのみ大部分の原子がイオンとなって蒸発する。金属としてタングステンをを使うと仕事函数は 4.52V であるから、アルカリ金属では、K, Rb, Cs はイオン化電圧がこれ以下であり大きなイオン化率を持つ。イオン化電圧 5.14V の Na ではイオン化率は小さい。しかしタングステンを酸素中で加熱して表面に酸素原子の被膜をつけると仕事函数が約 6V になり、アルカリ金属全部および In, Ga などイオン化することができる。またイオン化電圧が高くイオン化率が低い場合でもイオン電流を増加することによって使用範囲を広げることができる。例えば Al や Ba はイオン化電圧は比較的低い、作働温度では酸素被膜が蒸発してしまい、後者ではイオン化率が約 10^{-6} であるがこの方法で測定されている。

この方法で分子線強度を測定するには分子線通路上にタングステン線条をおき、これに電流を流して赤熱しておき、附近に陽イオンを集める陰極を置いて適当な電圧をかけ、この間に流れるイオン電流を測定する。分子線強度を直接イオン電流に変換して測定するのであるから、感度、精度共に高く、構造も簡単であるため、この方法が応用できる場合には分子線強度の測定は容易になる。

分子線分子の衝突断面積

密度の様な粒子の流れが空間に固定された粒子によって散乱される場合を考える。流れに垂直な方向の単位面積に単位時間に入射する粒子のうち、一部が散乱されて方向を変える。これらの被散乱粒子の中、その方向が入射方向に対してある方向を持った主体角 $d\omega$ 内に入るものの数の入射する粒子数に対する割合が $Gd\omega$ で表わ

されるとき、 G を散乱係数と名づける。入射粒子の数が単位時間、単位面積に N 個であるとするとき単位面積について単位時間に $NGd\omega$ が $d\omega$ の方向へ散乱される。従って、各粒子が dt 時間に $d\omega$ の方向へ散乱される確率は $NGd\omega dt$ で表わされる。 G のディメンションは、 $1/Nt$, すなわち面積である。散乱粒子が単位体積中に N' 個あるとすると単位時間に $d\omega$ の方向に散乱される数は $NN'Gd\omega$ となる。

一般的には散乱係数は散乱方向の函数である。従って粒子の入射方向に軸を取った極座標を用いると

$$G(\theta, \varphi) d\omega = G(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。 G の値は衝突両粒子の性質や運動状態によって変化する。また、両粒子が球対称でないときはその軸の方向によって変るが、実際にはあらゆる軸方向を取った場合の平均値のみが観測し得るのである。従って G は粒子の入射方向に対して対称となる。すなわち θ のみの函数 $G(\theta)$ として表わされる。 G は単位立体角に対する散乱係数であるが、 θ と $\theta+d\theta$ の間の方向の散乱係数 $F(\theta)$ を考えると $Gd\omega = 2\pi G(\theta) \sin \theta d\theta$ であるから

$$F(\theta) = 2\pi G(\theta) \sin \theta \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。以上のように定義される散乱係数は両粒子の衝突断面積と次の関係を持っている。すなわち、衝突断面積 S は

$$\begin{aligned} S &= \int_0^\pi F(\theta) d\theta = 2\pi \int_0^\pi G(\theta) \sin \theta d\theta \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi G(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

であって、これを全断面積といい、これに対して $G(\theta)$ を微分断面積という。すなわち、全断面積とは単位面積に入射する粒子に対する全被散乱粒子の割合である。この関係は散乱粒子が固定されていてもいなくても成立する。最も簡単な例として、力場を伴わない弾性球の衝突を古典力学によって扱うと

$$G(\theta) = \frac{1}{4} \sigma_{12}^2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。ここに $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ で、 σ_1, σ_2 はそれぞれ散乱粒子および被散乱粒子の直径である。すなわち、あらゆる方向に一樣に散乱される。従って、衝突断面積は(6)式によって

$$S = \frac{1}{2} \pi \sigma_{12}^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \pi \sigma_{12}^2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

となる。

ところが量子力学によると⁽²⁾ 被散乱粒子の角分布は一樣でなく、近似的には第2図のように $\theta_c = \pi/k r_0$ で与えられる角 θ 以下で $G(\theta)$ が急激に増加している。ここに $k = 2\pi\mu v/h$ で、 μ は当換質量、 v は相対速度、 h は Plank の定数、 r_0 は古典的衝突半径である。 θ_c 以上

第2図 被散乱分子の角分布

第3図 衝突断面積測定装置

では $G(\theta) = \frac{1}{4} r_o^2$ となって古典気体論と同じ値になる。従って全断面積は古典値より大きくなる。その大きさは衝突粒子の相対速度が ∞ から 0 に変化するにつれて 2 倍から 4 倍になる。古典気体論でも力場が伴う場合には θ の小さい部分の散乱が増加し、僅かでも方向を変えた粒子をすべて散乱されたものと考え、力場が無限の距離まで及ぶ限り全断面積は無限大となる。しかし、上述の量子力学的取扱では小角の散乱は増加するが全断面積は有限の値となる。また力場を伴う場合でも、相互作用のエネルギーが r^{-3} よりも無限大に速かに減少する場合には有限の断面積が得られる。

分子線の散乱による断面積の測定法

アルカリ金属のように常温で固体の試料を使う場合の装置の概略を第3図に示す。O は分子線源となる小型電気炉で、試料を入れて適当な温度に加熱し、生じた試料蒸気はスリット S_o より噴出し、スリット、 S_f , S_c を通って分子線になる。炉中の試料の蒸気圧はスリットの巾によって定めるべきであるが、低めの方がよく、0.05 mm以下のスリットで 0.1 mmHg 以下が適当である。C室に生じた分子線は検出器 D でその強度を測定する。検出器として Taylor 法によってタングステン線条を用いるとしてその直径を d とする。B室は散乱気体

室である。散乱気体はその中で分子線分子が2回以上衝突しない位の圧に入れる。散乱された分子は最初の通路から外れて分子線強度は減少する。その際タングステン線条の直径 d 内に散乱されたものは散乱を受けなかったものとして測定される。上述したように小角の散乱が多い場合にはこのことは重大であって、線条の直径および分子線の巾のために被散乱分子が検出器に入るのを極力少くするため、両者共できる限り小さくする必要がある。すなわち線条の直径、スリットの巾、スリットと線条間の距離によって装置の分解能が定まることになる。一度の目安としてスリット S_c の位置から線条の直径を見た視角で分解能を表わすとすると、これを上述の θ_c よりも遙かに小さくする必要がある。 θ_c の値は約500°K の K の原子線に対し散乱気体が常温であるとき H_2 に対しては約8.5°、Ar に対しては約2.3°となる。

さてB室を真空にしたときの分子線強度を I_o 、B室に圧 p の気体を入れたときの強度を I とすると

$$I = I_o e^{-l/\lambda_p} \quad (9)$$

となる。ここに λ_p は圧 p の散乱気体中の分子線分子の平均自由行路、 l はB室中の分子線通路長*である。従って I_o と I との測定からある散乱気体の圧に対する分子線分子の平均自由行路が求められる。この値から衝突散面積 Q_T は次の Tait の式⁽³⁾を用いて計算することができる。

$$\lambda_p = \frac{2\pi^{1/2} (T_G M_A)^2}{v_G Q_T (T_A M_G)} \int_0^\infty \frac{x^5 e^{-(T_G M_A / T_A M_G) x^2} dx}{\psi(x)} \quad (10)$$

$$\psi(x) = x e^{-x^2} + (2x^2 + 1) \int_0^\infty e^{-y^2} dy$$

式中 v_G は 1 cm^3 中の散乱分子の数、 T は絶対温度、 M は分子量で、記号 A および G はそれぞれ分子線および散乱気体についての値であることを示す。分子線分子の速度を v 、最確速度を α とすると x は v/α を表わす。 $\psi(x)$ は Rosenberg⁽⁴⁾ の表より求めることができる。

測定結果とその検討

この方法による衝突断面積の測定は種々の分子線を用いて行なわれているが、最もよく測定されているアルカリ金属の原子線に対する主な結果をまとめて第1表に示す。また、最も測定値の多い Na と K について古典気体論値 Q_e を第2表に、測定値 Q_t と気体論値の比 Q_t/Q_e

* 実際には散乱気体はスリット S_f , S_c を通ってA室およびB室へ洩れるから、それに対する補正が必要である。

第1表 アルカリ金属原子と気体分子との衝突断面積 (10^{-16}cm^2 単位)

分子線	分解能	He	Ne	Ar	H ₂	D ₂	N ₂	CO	O ₂	NO	CO ₂	Cl ₂	文 献
Na	分解能低											78.9	佐々木他 ⁽⁶⁾
Na	最小 2°*						132		118				佐々木他 ⁽⁷⁾
K	最小2.6°*			452	191		467		460			573	小寺 ⁽⁷⁾
Na	41"	144	219	483	227		515	515	491	515	642		小寺・田村 ⁽⁸⁾
K	1.5°	77	106		101		167				292		Mais ⁽⁹⁾
K	4.5'	150	239		162		498				555		〃
Li	1.7'	106	120	303	122	125							Rosin, Rabi ⁽¹⁰⁾
Na	〃	130	213	401	154	182							〃
K	〃	165	259	580	175	228							〃
Rb	〃	152	268	572	171	213							〃
Cs	〃	162	287	572	179	219							〃
Li	45"	114		368									Rosenberg ⁽¹¹⁾
Li ₂	〃	183		558									〃
K	〃	171		587	198	252	613						〃
K ₂	〃	207		703	250	343	741						〃
Na	〃	139		475	161		507						K の値より計算**
Cs	5"	446					936					Cs 2350	Esterman et al ⁽¹²⁾

* 散乱気体中にタングステン線条を置いて測っているため、線条より最も遠距離のものはこの角度となるが、近いものは大きな散乱角のものが入る。従って、平均分解能はこの角より悪くなる。

** 比較のため Rosenberg の K の測定値から、Rosin, Habi の K と Na の値の比を用いて計算したもの。

第2表 古典気体論的衝突断面積

	He	Ne	Ar	H ₂	D ₂	N ₂	CO	O ₂	NO	CO ₂	Cl ₂
Na	52.7	55.4	72.4	60.8	60.8	75.5	72.4	72.4	69.4	88.2	95.0
K	69.4	72.4	91.6	78.5	78.5	95.0	91.6	91.6	88.2	109	117

第3表 測定値と古典気体論値との比較

	分解能	He	Ne	Ar	H ₂	D ₂	N ₂	CO	O ₂	NO	CO ₂	Cl ₂	文 献
Na	最小 2°						1.75		1.29				(6)
Na	1.7'	2.47	3.85	5.54	2.53	3.00							(10)
Na	45"	2.64		6.56	2.65		6.71						(10)より計算
Na	41"	2.73	3.95	6.68	3.74		6.83	7.12	6.79	7.42	7.28		(8)
K	2.6'			5.93	2.44		4.91		5.01			4.90	(7)
K	4.5'	2.16	3.30		2.06		5.24				5.09		(9)
K	1.7'	2.38	3.58	6.33	2.23	2.90							(10)
K	45"	2.47		6.41	2.52	3.21	6.45						(11)

Q_0 を第3表に示した。古典気体論値は気体分子の粘度の測定から求めた半径⁽¹³⁾とNaまたはKの半径の和から計算した。NaおよびK原子の半径は粘度測定による値は無い。Kの半径としてMais⁽⁹⁾は 3.6×10^{-8} cm という値を用いたが、これは分子線の散乱の実験の内、KとHeの衝突が最も剛体球の弾性散乱に近く、分解能 1.5° のときの値が量子力学的効果が小さく古典論値に近いと考え、この値とKの価電子雲の拡がりとを考慮して決定したものである。Naに対しても同様な考え方によって 3.0×10^{-8} cm とした⁽⁷⁾。

さきに述べたように量子力学的取扱いによると衝突分子の相対速度が ∞ の時には $Q_T = 2Q_0$ であり、0の極限では $Q_T = 4Q_0$ となる。測定の条件では $Q_T \div 2Q_0$ となるべきであるが測定値はすべて Q_0 の2倍以上になっており、気体分子の分子量が大きくなるに伴って倍率は大きくなり6~7倍に達する。また、測定の際の分解能は θ_0 による限界値よりも遙かに大きいにもかかわらず分解能の増加と共に Q_T は大きくなる。それぞれの測定者で装置の構造や測定条件が多少異なるにもかかわらず同一分解能ではほぼ同一の値をとるもののようで、例えば小寺、田村⁽⁷⁾とRosenberg⁽¹⁾とは分解能がほぼ等しいので、比較のために後者のKに対する値からRosin, Rabi⁽¹⁰⁾のNaとKの値の比を利用してNaの値を推算してみると、 H_2 を除いて前者と非常によく一致している。このように分解能の差が断面積に影響することはこの程度の小角の散乱が非常に多いことを示し、剛体球の散乱を量子力学的に扱って得られる小角散乱の増加では説明できない。これは分子間に働らくvan der waals力による小角散乱の増加によって説明すべきであろう。

H_2 との断面積は小寺等の場合⁽⁷⁾⁽⁸⁾何れも大きくなっている。他の測定者の場合との条件の違いは前者では散乱気体の温度が約 $100^\circ K$ であるのに対し、後者では室温(約 $300^\circ K$)と考えられる点である。これは衝突分子の相対速度に差があることを意味している。上述のように相対速度が小さいときは Q_T は大きくなるが、分子量の大きい気体分子の場合にこの程度の相対速度の違いによって差が現われることは期待されない。事実実測の結果も H_2 以外では特に差は現われていない。しかし H_2 の場合には多少の差は現われるものと思われるが、ここに見られるような大きな差は説明できない。従って、この点に関しては更に研究する必要があるものと考えられ

る。

H_2 と D_2 とを比較するとRosin, Rabi⁽¹⁰⁾の場合もRosenberg⁽¹¹⁾の場合も D_2 の方が大きい。Rabi等は D_2 が質量が大きいため回転準位間の間隔がより接近しているためであると説明している。

最後に分解能が非常に大きいEstermann等⁽¹²⁾の測定では非常に大きな断面積が得られている。特にCs—Csの値は大きくCs—Heの値の4倍よりも大きい。すなわちCs原子間の衝突の際のCsの作用半径はCs—Heの衝突の際のCsの半径とHeの半径の和よりも大きいことになる。

〔文 献〕

- (1) J. B. Taylor: *Zeits. f. Phys. ik*, 52, 846 (1929); *Phys. Rev.*; 35, 375 (1930)
- (2) H. S. W. Massey, C. B. O. Mohr: *Proc. Roy. Soc., A* 141, 434 (1933)
- (3) J. H. Jeans: "Dynamical Theory of Gases," Cambridge, 4th ed. p. 255 (1916); N. F. Ramsey, "Molecular Beams", Oxford, p. 24 (1956)
- (4) P. Rosenberg: *Phys. Rev.*, 61, 528 (1942)
- (5) 佐々木申二、西堀栄三郎、内田 潤: 日化誌, 57, 1277 (1936)
- (6) 佐々木申二、西堀栄三郎、近藤五郎、小寺熊三郎: 同上, 57, 1284 (1936)
- (7) 小寺熊三郎: 同上 65, 645 (1944); 66, 52 (1945); 67, 80 (1946)
N. Sasaki, K. Kodera: *Mem. Col. Sci. Univ. Kyoto*, A 25, 83 (1949)
- (8) K. Kodera, T. Tamura: *Bul. Chem. Soc., Japan*, 31, 206 (1958); 34 566 (1961)
- (9) W. H. Mais: *Phys. Rev.*, 45, 773 (1933)
- (10) S. Rosin, I. I. Rabi: *ibid.*, 48, 373 (1935)
- (11) P. Rosenberg: *ibid.*, 55, 1267 (1939)
- (12) I. Estermann, S. N. Foner, O. Stern: *ibid.*, 71, 250 (1947)
- (13) E. H. Kennard: "Kinetic Theory of Gases", McGraw-Hill, New York, p. 149 (1938); L. B. Loeb, "Kinetic Theory of Gases." McGraw-Hill, New York, p. 529 (1927)