

移動管中における三体結合反応の古典的モデル

宇宙研 市村淳
東北大理 河田功

三体結合反応 $A + B + C \rightarrow AB + C$ は、気相中でマイクロクラスターが生成するとき、最初の反応素過程として不可欠である。この種の衝突は一般にビーム実験が困難であるが、移動管法を用いることにより、イオンAと中性気体分子BおよびCとの反応の速度定数が測定されている。この衝突の機構を調べるため、古典力学的枠組の上に、速度定数の微視的モデルを定式化する。このモデルをヘリウムイオンとヘリウム気体との反応に適用し、実験結果との比較を行う。特に、実験結果に見えている、速度定数の非熱的な依存性の起源を議論する。

§ 1 三体結合反応と移動管法

3つの粒子A, B, Cの間の、 $A + B + C \rightarrow AB + C$ という形の三体衝突過程（三体結合反応と呼ばれる）は、気相中の化学反応において、しばしば重要な役割を果たしている。この過程では、終状態にAとBの束縛状態ができており、例えば、2つの原子AとBから分子ABが作られる。3番目の粒子Cは、そのとき生じる余分のエネルギーを吸収するために不可欠である。というのは、エネルギーと運動量の保存則のために、極めて弱い輻射場との結合を無視する限り、 $A + B \rightarrow AB$ という二体衝突が禁止されるからである。

単量体Aからマイクロクラスターが成長するときも、三体結合反応は不可欠である。もし、二量体 A_2 が既に存在していれば、二量体どうしが衝突する、 $A_2 + A_2 \rightarrow A_3 + A$ という反応を通して三量体 A_3 が生成される。この三量体にさらに二量体が衝突すれば、 $A_3 + A_2 \rightarrow A_4 + A$ により、四量体 A_4 ができる。このように、二量体との二体衝突を繰り返せば、結合の組み替えを通じてより大きなクラスターが成長できる。しかし、最初に、新たな結合を生成して単量体Aから二量体 A_2 を作るには、どうしても三体衝突が必要になる。

このような反応の微視的な機構、つまり、衝突におけるいろいろな自由度の関与の仕方や相互作用の働き方を明らかにしたい。この興味に対して、核反応にしても原子や分子の衝突にしても、二体衝突に関しては様々な衝突系について詳しい情報が得られている。ここでは、単一衝突の条件の下でビーム実験が行われ、衝突速度を指定した様々な断面積を直接測定できるからである。ところが、三体衝突については、その頻度が極めて小さいため、この意味でのビーム実験は事実上不可能である。そこで、通常、容器中の高密度気体を対象として、温度 T の熱平衡のもとでの速度定数 $k_{th}(T)$ [cm^6/s] が測定されている。しかし、それだけでは、微視的な（つまり単一衝突に関する）情報を引き出すことは

難しい。この講演では、非熱平衡の条件のもとでの観測事実に注目することにより、三体結合反応の微視的機構について洞察を得ることを試みる。

この意味で興味深い実験として、移動管 (drift tube) 法¹⁾に注目する。この方法では、移動管に打ち込まれたイオンと、管内の2つの中性気体分子との間の、三体結合反応の速度定数が測定される。イオンは、電場により加速され、中性気体分子との二体散乱によって減速される。その結果、熱平衡とは異なる、ある定常的な速度分布を取る。この分布は、気体の温度 T_g と、電場と気体の数密度の比 (E/N) という2つのパラメータにより定まる。しばしば、便宜のため、イオンと中性気体分子との間の相対運動エネルギーの平均値を表す、実効温度 T_{eff} というパラメータが導入される。これも、 T_g と E/N とから定まる。したがって、イオンの速度分布を指定する2つの独立なパラメータとして、 T_g と T_{eff} を採用してもよい。

移動管中における、イオンの移動度や二体衝突の速度定数は、ほとんど T_g に依らず、 T_{eff} のみの関数になることが知られている。つまり、 $k(T_{eff}, T_g) \sim k_{th}(T_{eff})$ が成り立ち、温度が T_{eff} のときの熱平衡の速度定数が得られる。断面積の衝突エネルギー依存性が単調であるため、速度定数が衝突エネルギーの平均値から決まるからである。しかし三体衝突では、1つのイオンと2つの中性気体分子が関与するから、この議論が成り立たず、一般に熱平衡の速度定数に帰着する理由はない。実際、 $X^+ + X + X \rightarrow X_2^+ + X$ ($X = He, O_2, N_2$) という系についての実験結果が報告^{2),3)}されていて、いずれの場合も、 $k(T_{eff}, T_g) > k_{th}(T_{eff})$ ($T_{eff} > T_g$) という非熱的な依存性を示している。この事実の物理的な説明はまだされていない。

この問題を議論するには、6次元の入射相対速度ベクトル $\vec{v}$ を指定したときの速度定数 $k(\vec{v})$ 、つまり、微視的な速度定数から出発する必要がある。これを適当な速度分布で平均することにより、実験で測定されている、移動管中における速度定数 $k(T_{eff}, T_g)$ が得られる。

§ 2 三体結合反応の微視的モデル

互いに区別できて構造を持たない3つの粒子A, B, Cの間の三体衝突の微視的速度定数 $k(\vec{v})$ を、古典力学的な枠組のなかで次のように導入する。3つの交差ビームを想定し、6次元の入射相対速度ベクトル $\vec{v}$ を与える。6次元の相対座標の空間で、 $\vec{v} \cdot \vec{b} = 0$ の関係を満たすベクトルとして、5次元の自由度を持つ衝突径数 $\vec{b}$ が定義できる。二体衝突における断面積の定義、あるいは衝突径数法との類推で、3体衝突の微視的速度定数を、

$$k(\vec{v}) = |\vec{v}| \int P(\vec{v}, \vec{b}) d^5 \vec{b}$$

と定義する⁵⁾。ここで、 $P(\vec{v}, \vec{b})$ は、衝突径数 b の入射軌道に対して、注目する事象(例えば分子ABの生成)が起こる確率である。この表式の積分因子だけを以て、三体衝突の‘断面積’ ($[cm^5]$)と定義してもかまわないが、それは、相対速度ベクトルの表現の仕方(ヤコビ座標系に限っても3通りあり、そのどれを採用するか?)に依存する量である。これに6次元速度ベクトルの絶対値 $|\vec{v}|$ をかけて、速度定数の次元 ($[cm^6/s]$)を持つ量にすると、その任意性が消える。

三体結合反応の微視的速度定数を評価するためのモデルを構築する。分子の大きさ程度の相互作用領域に3つの入射粒子が同時に到着する確率は極めて小さいから、寿命の長い二体の準束縛状態があれば、次のような2段階過程が支配的になると考えられる。

(1) 2つの粒子AとBの衝突により、有限の寿命を持つ準束縛状態(エネルギー正のポテンシャル共鳴) AB^* が生成する： $A + B \rightarrow AB^*$ 。

(2) この AB^* が粒子Cとの衝突により脱励起し、束縛状態AB(エネルギー負)が生成して安定化する： $AB^* + C \rightarrow AB + C$ 。

この過程では、反応確率は、 AB^* の生成確率、粒子Cとの衝突が起こるまでそれが崩壊しない確率、この衝突でABができて安定化する確率、という3つの因子から与えられる：

$$P(\vec{v}, \vec{b}) = \int d^6(AB^* \text{ phase space}) P_{\text{formation}} \cdot P_{\text{survival}} \cdot P_{\text{stabilization}}.$$

ここで、3つの因子のうち、準束縛状態の生成と崩壊に関する初めの2つは半古典的に評価できる。つまり、入射エネルギーが遠心力障壁より低いとき、その外部と内部の間をトンネル効果によって透過すると考える。第3の因子を古典的に評価するために、互いに相補的な次の2つの簡単な過程を考える。

[a] Cと AB^* の間に短距離斥力が働くと考えて、CとA(あるいはCとB)の間の剛体球散乱を仮定する。

[b] Cと AB^* の間に長距離引力が働くと考えて、三体複合状態の統計的な生成・崩壊を経由すると仮定する。三体複合状態は、2つの相対運動の自由度(A-B, および, C-AB)のフェッシュバック共鳴とみなした上で、全系のエネルギーと角運動量を指定した小正準集団として取り扱う。

§3 ヘリウム気体中でのヘリウムイオンの三体結合反応

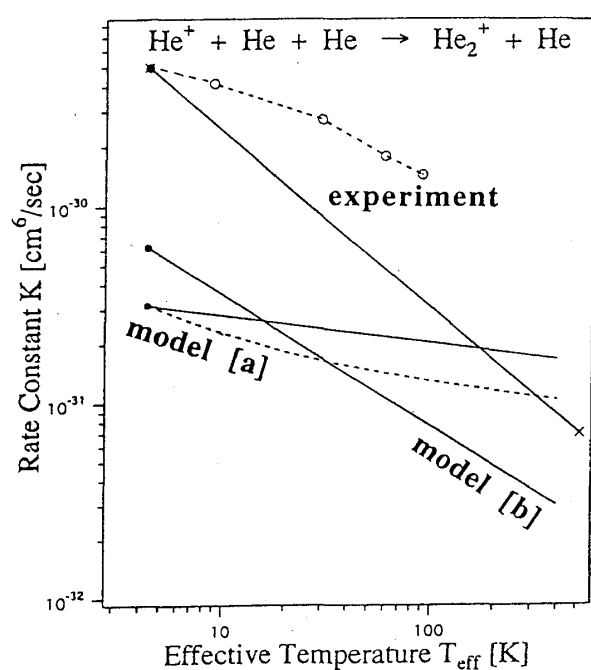
上記のモデルを、 $He^+ + He + He \rightarrow He_2^+ + He$ の反応系に適用する。この系では、漸近領域で、基底状態で3枚の電子状態が縮退しているが、 He_2^+ の束縛状態を作り得る

のは、そのうち、エネルギーが最低の1枚のみである。この電子状態に確率 $1/3$ で入射すると仮定する。また、衝突エネルギーが高々室温程度の場合を扱うので、衝突の途中での非断熱電子遷移は無視する。この電子状態における半経験的なポテンシャル面⁶⁾を採用して、微視的速度定数に関する前節のモデルを適用する。

さらに、微視的速度定数を入射速度について T_{eff} と T_g から定まる速度分布で平均することにより、移動管中における速度定数 $k(T_g, T_{\text{eff}})$ が計算できる。その結果を図に示し、実験結果^{3), 4)}との比較を行う。モデル [a] では、熱平衡の速度定数 $k_{\text{th}}(T)$ の温度依存性が弱すぎる。また、非熱的な依存性があるが、その向きが、実験とは逆になってしまう。一方モデル [b] では、温度依存性をほぼ再現しているが、非熱的な依存性がほとんど現れない。実験で見えている非熱的依存性を説明するには、これら2つのモデルはいずれも不十分であり、さらに検討が必要である。

なお、この反応系に対して、Wigner-Keck法を用いた速度定数の古典力学計算が報告⁶⁻⁸⁾されているが、その方法では、熱平衡の場合しか取り扱えない。

図：移動管中における速度定数。モデルについて、実線は $k_{\text{th}}(T_{\text{eff}})$ ，点線は $k(T_{\text{eff}}, T_g=4.4\text{K})$ 。



引用文献

- 1) A.Mason and E.W.McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, 1988, John Wiley & Sons
- 2) H.Boehringer, and F.Arnold, *J.Chem.Phys.*77, 5534 (1982)
- 3) N.Saito, Master thesis, 1992, Tokyo Metropolitan University
- 4) H.Boehringer, W.Glebe and F.Arnold, *J.Phys.B*16, 2619 (1983)
- 5) A.Ichimura and T.Tsutsumi, *J.Phys.Soc.Jap.*57, 1631(1988)
- 6) J.E.Russel, *J.Chem.Phys.*83, 3363(1985)
- 7) J.E.Russel, *J.Chem.Phys.*84, 4394(1986)
- 8) J.E.Russel and J.S.Shyu, *J.Chem.Phys.*91, 1015(1989)