

REVIEW

基礎から学ぶマススペクトロメトリー/質量分析の源流

第1回 衝突論

Fundamentals of Mass Spectrometry

—Basic Explanation for Collisions in Mass Spectrometry—

早川滋雄

Shigeo HAYAKAWA

大阪府立大学大学院理学系研究科 *Department of Chemistry, School of Science, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, Sakai, JAPAN*

Recent development in mass spectrometry has far-reaching effects not only in physical and chemical studies of gaseous molecules and ions, but also in biological studies, including proteomics and metabolomics. In mass spectrometry, collisions are very important elementary processes in ionization, collision-induced dissociation, and mobility, whose methods are useful for the development of proteomics and metabolomics. In the present review, to understand the basis of collision, the concepts of center-of-mass system, laboratory system, cross section, kinetic energy release, and impact parameter are explained. The cross sections, which provide the magnitude of elementary reactions, depend on reaction species, collision energies, and reaction processes. I have attempted to present these dependences with the support of various examples.

(Received May 25, 2009; Accepted May 25, 2009)

1. 質量分析法における衝突論

質量分析法においては、イオン化や衝突解離などに衝突反応が深く関与している。衝突反応は反応種に強く依存しており、電子の衝突、イオンの衝突、中性種の衝突ではその挙動は非常に異なる。また、内部エネルギーや衝突エネルギーによってどのような反応が起こりうるかなどの違いが出てくる。ここでは、衝突論の基本的な概念を説明し、質量分析に関連している反応や種々値の大きさを衝突論からどのように理解できるかを解説することにより、実際に質量分析法を使ううえで役に立つ情報としたい。

衝突に関する本としては数冊出版されている。金子洋三郎著の「化学のための原子衝突入門」¹⁾、高柳和夫著の「電子・原子・分子の衝突」²⁾と「原子衝突」³⁾があり、訳書としてはマッセイ著、小山慶太訳「原子・分子の衝突」⁴⁾がある。また、化学反応論の本のいくつかにも衝突論に関する記述がある。例えば、土屋莊次著の「はじめての化学反応論」⁵⁾や中村宏樹著の「化学反応動力学」⁶⁾であり、訳書として R. D. レビン・R. B. バーステイン共著、井上鋒朋訳

「分子衝突と化学反応」⁷⁾がある。日本語で質量分析にかかわる衝突を中心に論じた書籍はなく、洋書として *Metastable Ion*⁸⁾, *Collision Spectroscopy*⁹⁾, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry*¹⁰⁾ で質量分析にかかわる衝突がかなり詳しく議論されているが、初学者がこれらから直接学ぶのには困難があると思われる。そのためここでは、衝突論の基礎的な点を解説し、質量分析に最も関係の深いイオンと分子の衝突に関して取り扱う。実際の役に立つように、値の大きさなども自分で計算できるようにした。

この章では、SI 単位を使用するように心がけたが、エネルギーの単位としてはイオンを電場で加速している質量分析で最も親しみのある eV を用いている。他のエネルギーに慣れている読者のために、自分でエネルギーの大きさを意識できるようにエネルギー換算の表を添付した(付録)。

衝突論は電子原子分子イオンなどの反応であり、本質的には量子力学的に次式に対応して解く必要がある。特に衝突での波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, t)$ は時間を含む関数となる。

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{R}, t) &= \left(\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(\mathbf{R}(t)) \right) \Psi(\mathbf{R}, t) \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 \hat{H} はハミルトニアンで運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である。 j は電子、原子核によらずすべての粒子を示し、 m_j はそれらのおのおのの粒子の質量、ベクトル \mathbf{R} はすべての位置を含む変数である。量子力学

Correspondence to: Shigeo HAYAKAWA, *Department of Chemistry, School of Science, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, JAPAN*, e-mail: hayakawa@c.s.osakafu-u.ac.jp
早川滋雄, 大阪府立大学大学院理学系研究科, 〒599-8531 堺市中区学園町1番1号

で最初に出てくる一次元井戸型ポテンシャルで固有エネルギー E_n は, (2) 式で与えられる.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (2)$$

ここで, n は量子数で, m は粒子の質量で, l は井戸の幅である. 粒子の質量 (m) を窒素の 28 u として l を 1 m とすると $n=1$ のエネルギーは, 7.4×10^{-24} eV であり, 質量分析で使っている運動エネルギーや分子の回転エネルギーよりもずっと小さな値となる. (2) 式からわかるようにこの井戸の幅が広くなれば, エネルギー差が小さくなる. 衝突では, この距離が無限に長いことに相当し, かつ定常状態ではないため, 原子分子の衝突に対応する多体系で (1) 式を厳密に解くことは難しい.

次の, de Broglie (ド・ブロイ) の物質波の (3) 式を用いて考えると

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3)$$

100 eV のエネルギーをもつ電子の物質波の波長は, 1.2×10^{-10} m であるが, 1 keV のエネルギーをもつ水素原子の場合物質波の波長は 9.1×10^{-13} m である. このため, 電子の衝突や非常に低いエネルギーでの衝突を考えない限り質量分析法におけるイオンや分子の重粒子の衝突では波動としての挙動を示す波長は短く, 原子の大きさに匹敵する 1×10^{-10} m 程度に近づくまでは古典的に動くとして間違いはない. 質量分析法での衝突はこの状況にあるので, 古典的に運動を記述することから出発する.

2. 実験室 (Laboratory: Lab) 系と質量中心 (Center of Mass: CM) 系

水素原子の電子軌道の最確率を与える Bohr (ボーア) 半径は 5.29×10^{-11} m である. 分子の体積を, この半径から求められる水素原子の体積の 10 倍と考えた場合に, その体積は 6.2×10^{-30} m³ であり, 1 mol (6.022×10^{23} 個) で 3.7×10^{-6} m³ の空間を占める. 1 bar (1.00×10^5 Pa), 25°C で 1 mol は 2.48×10^{-2} m³ の体積を占めるので, 分子体積と空間の比は 1:6632 である. 分子の大きさに対しての空間は大気圧条件下でもこれほどの大きさがあるため, 大気圧より数桁低い圧力で使われる質量分析法の条件下では, 二つの粒子が衝突する現象が圧倒的であり, 一度に 3 個以上の粒子が衝突する多体衝突を考える必要はない. 多くの衝突が起こる場合でも, 実際には二体の衝突が何度も起こっている状況である.

衝突は二つの粒子が相互作用する過程であり一般的には二つの粒子の運動について記述しなければならないと考えられるが, 以下に述べる実験室 (Laboratory: Lab) 系から質量中心 (Center of Mass: CM) 系への変換をすることにより, 一つの粒子の質量中心に対する衝突, すなわち中心力場での衝突として記述することが可能となる. Lab 系は通常実験者が観測している系で, CM 系は粒子の相互作用のみを対象としている系である. 二体衝突では, 衝突する二つの粒子間以外にはほかとの相互作用はないので, 二つの粒子の全運動量と全エネルギーは保存される. 衝突論の議論をする基本として, まず Lab 系と CM 系の関係について述べる. Fig. 1(a) に運動量ベクトルで描いた衝突を, Fig. 1(b) では速度ベクトルで描いた衝突を模式図で示した. Lab 系での速度を V で示し, CM 系での速度を v で示す. Fig. 1(a) に示すように質量 m_A 速度 V_A の粒子が質量 m_B 速度 V_B の粒子と衝突する場合を考える. 運動量保存則から質量中心の Lab 系での速度 (重心の速度) を V_{CM} とすると,

$$(m_A + m_B)V_{CM} = (m_A V_A + m_B V_B) \quad (4)$$

となり, V_{CM} は, 次式で与えられる.

$$V_{CM} = \frac{(m_A V_A + m_B V_B)}{(m_A + m_B)} \quad (5)$$

運動量保存則から, この V_{CM} は衝突の前後で保存され, CM 系での全運動量は 0 となる. 二つの粒子の衝突前の相対速度 v_r は, Lab 系でも CM 系でも変わらないので, 次式で与えられる.

$$v_r = (V_A - V_B) = (v_A - v_B) \quad (6)$$

換算質量 (μ) を次式で定義することにより

$$\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (= \mu) \quad (7)$$

CM 系での粒子 A の速度 v_A は, μ を用いて表すと次式の最後の形となる.

$$\begin{aligned} v_A &= V_A - V_{CM} = V_A - \frac{(m_A V_A + m_B V_B)}{(m_A + m_B)} \\ &= \frac{m_B (V_A - V_B)}{(m_A + m_B)} = \frac{m_B v_r}{(m_A + m_B)} = \frac{\mu}{m_A} v_r \end{aligned} \quad (8)$$

粒子 B についても同様に求めることができ, 次式となる.

$$v_B = -\frac{\mu}{m_B} v_r \quad (9)$$

CM 系では, Fig. 1(a) に示されるように二つの粒子は質

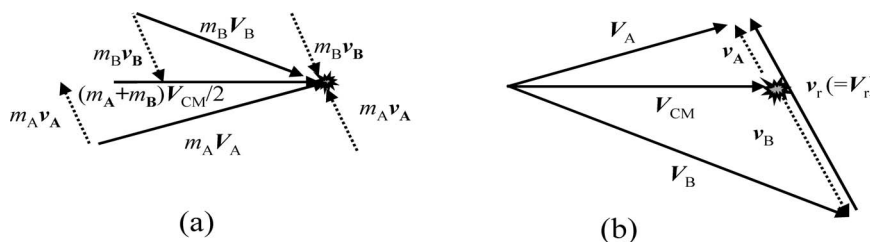


Fig. 1. 実験室 (Lab) 系と質量中心 (CM) 系での運動量 (a) と速度 (b) の関係

量中心に向かって大きさが同じで逆の方向の値をもっているが、速度については質量が異なるために、Fig. 1(b) の \mathbf{v}_A と \mathbf{v}_B に示されるように、質量中心系での速度は粒子の質量に逆比例し、速度ベクトルの方向が反対であり \mathbf{v}_B にマイナスがついている。これは質量中心系では全運動量は 0 となることと対応している。CM 系での運動エネルギー $E_{(\text{CM})}$ は、二つの粒子の運動エネルギーの和として求められ、次式となる。

$$E_{(\text{CM})} = \frac{1}{2} m_A \mathbf{v}_A^2 + \frac{1}{2} m_B \mathbf{v}_B^2 \\ = \frac{m_A}{2} \left(\frac{\mu}{m_A} \mathbf{v}_r \right)^2 + \frac{m_B}{2} \left(\frac{\mu}{m_B} \mathbf{v}_r \right)^2 = \frac{1}{2} \mu \mathbf{v}_r^2 \quad (10)$$

このエネルギーは次式の Lab 系の全運動エネルギー (E_{Total})

$$E_{\text{Total}} = \frac{1}{2} m_A \mathbf{V}_A^2 + \frac{1}{2} m_B \mathbf{V}_B^2 \quad (11)$$

から次式の Lab 系での質量中心 (重心) の運動エネルギー (K_{CM})

$$K_{\text{CM}} = \frac{1}{2} (m_A + m_B) \mathbf{V}_{\text{CM}}^2 \\ = \frac{1}{2} (m_A + m_B) \left(\frac{m_A \mathbf{V}_A + m_B \mathbf{V}_B}{m_A m_B} \right)^2 \quad (12)$$

を引くことによっても求めることができる。(10) 式に示される CM 系でのエネルギー ($E_{(\text{CM})}$) が内部エネルギーに変換されうる量であり、このエネルギーのみがイオン化や解離などを引き起こすことができる。

例 1: イオン源内の質量 ($m_{\text{Tar}} = 100 \text{ u}$) の分子に、電子 ($m_e = 5.5 \times 10^{-4} \text{ u}$) が 70 eV のエネルギーで衝突する場合を考える。標的粒子の運動は熱エネルギー (0.03 eV) 程度であり、静止していると考えられるので Lab 系の入射エネルギーは、 $E_{\text{Total}} = E_{(\text{Lab})} = (1/2) m_e \mathbf{V}_r^2 = 70 \text{ eV}$ で与えられる。CM 系でのエネルギーも相対速度は同じなので、換算質量を用いた同様の次式となる。

$$E_{(\text{CM})} = \frac{1}{2} \mu \mathbf{v}_r^2 = \frac{1}{2} \mu \mathbf{V}_r^2 = \frac{1}{2} \frac{m_e m_T}{m_e + m_T} \mathbf{V}_r^2 \\ = \frac{m_T}{m_e + m_T} \frac{1}{2} m_e \mathbf{V}_r^2 = \frac{m_T}{m_e + m_T} E_{\text{Total}} \\ = \frac{100}{5.5 \times 10^{-4} + 100} 70 \approx 70 \text{ eV}$$

$E_{(\text{CM})} = 70 \text{ eV}$ で、衝突エネルギーは Lab 系とほとんど変わらないことがわかる。この結果は、電子イオン化などの標的に比べて非常に軽い粒子が衝突する場合では、運動エネルギーのほぼすべてが CM 系での衝突エネルギーに変換されることを示している。

例 2: 5 keV の運動エネルギーをもつ質量 ($m_{\text{Inc}} = 1,000 \text{ u}$) の入射イオンが衝突室内の He ($m_{\text{Tar}} = 4 \text{ u}$) と衝突するときの CM 系での衝突エネルギーを求める。この場合も、標的粒子が静止していると考えられるので Lab 系の入射エネルギーは $(1/2) m_{\text{Inc}} \mathbf{V}_r^2 = 5,000 \text{ eV}$ で与えられる。しかし、換算質量が例 1 と異なり、CM 系のエネルギーは次式となる。

$$E_{(\text{CM})} = \frac{1}{2} \mu \mathbf{v}_r^2 = \frac{1}{2} \mu \mathbf{V}_r^2 = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{Tar}} m_{\text{Inc}}}{m_{\text{Tar}} + m_{\text{Inc}}} \mathbf{V}_r^2 \\ = \frac{4 \text{ u}}{4 \text{ u} + 1000 \text{ u}} \frac{1}{2} (1000 \text{ u}) \mathbf{V}_r^2 \\ = \frac{4}{4 + 1000} \times 5000 \text{ (eV)} = 20 \text{ eV}$$

衝突エネルギーは Lab 系の 0.4% の 20 eV となる。同様の計算でターゲットを質量が約 130 u の Xe に変えると CM 系での衝突エネルギーが約 3 倍の 58 eV となり、解離の確率が上がりうることが予測される。ただし、Xe が励起しない場合として考えている。

この二つの例が示すように、換算質量 (μ) は二つの質量の比が大きいと低質量の値に近い値となるので、電子を分子に衝突させるときは Lab 系のエネルギーがほぼ CM 系の衝突エネルギーとなりうるが、重い粒子を軽いターゲットに衝突させた場合は CM 系の衝突エネルギーは Lab 系のエネルギーに比べかなり小さくなる。質量分析法における衝突活性化解離でターゲットを重い粒子に変えると、CM 系での衝突エネルギーが大きくなり、実質的に粒子の活性化に寄与できるエネルギーが大きくなることで、解離効率が上がることが説明できる。

CM 系では、質量中心は動かず、そこに (10) 式のエネルギー $(1/2) \mu \mathbf{v}_r^2 (= (1/2) \mu \mathbf{V}_r^2)$ をもった粒子が衝突するので、質量中心に対して質量 (μ) の一つの粒子が速度 \mathbf{v}_r で衝突することと考えることができる。すなわち、運動量保存則とエネルギー保存則を用いることにより二つの粒子の衝突を質量中心に対する一つの粒子の衝突、すなわち中心力場中での 1 粒子の運動として記述することが可能となる。

3. ニュートンダイアグラム

実験室 (Lab) 系での速度と質量中心 (CM) 系での速度を比較するのに便利な表示法としてニュートンダイアグラムがある。Fig. 1 で示したように CM 系での速度は質量に逆比例するので、ニュートンダイアグラムでは質量に逆比例した速度ベクトルを書くことにより、運動量保存を満たした形で速度ベクトルの表示ができることを利用する。Lab 系で速度を \mathbf{V} の粒子 A が静止している粒子 B に衝突する場合を考える。 m_A と m_B の比が 2:1 としたときの Lab 系と CM 系での粒子の速度ベクトルを Fig. 2 の左端と右端にそれぞれ示し、その二つの図を重ねたニュートンダイアグラムを Fig. 2 中央に示す。円の大きさは粒子の質量に逆比例した大きさに描かれる。(5), (8), (9) 式を用いると

$$\mathbf{V}_{\text{CM}} = \frac{2}{3} \mathbf{V}, \quad \mathbf{v}_A = \frac{1}{3} \mathbf{V}, \quad \mathbf{v}_B = -\frac{2}{3} \mathbf{V} \quad (13a, b, c)$$

となる。Fig. 2 の中央で \mathbf{V}_{CM} は星印から円の中心までのベクトルであり、大きな円の半径は $(2/3) \mathbf{V}$ で小さな円の半径は $(1/3) \mathbf{V}$ である。CM 系では衝突する粒子の速度ベクトルは質量中心でベクトルの先端が一致する形で書かれている。CM 系では、すべての方向への散乱が可能である。今粒子 A が衝突エネルギーをロスすることなく角度 θ の方向に散乱されたとすると、CM 系での衝突前の速度 \mathbf{v}_A

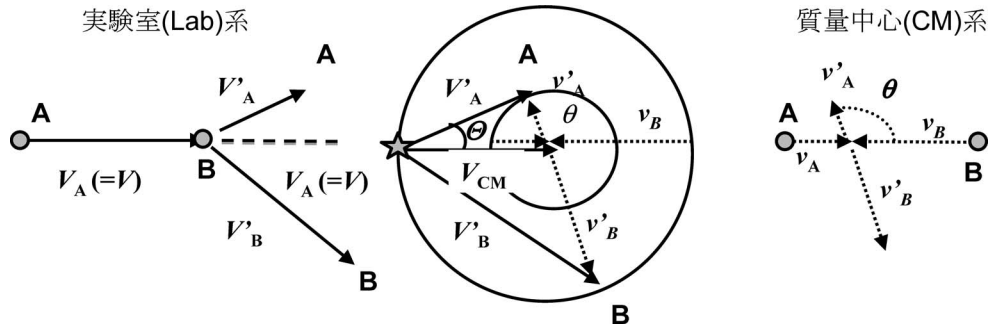


Fig. 2. ニュートンダイアグラム 1

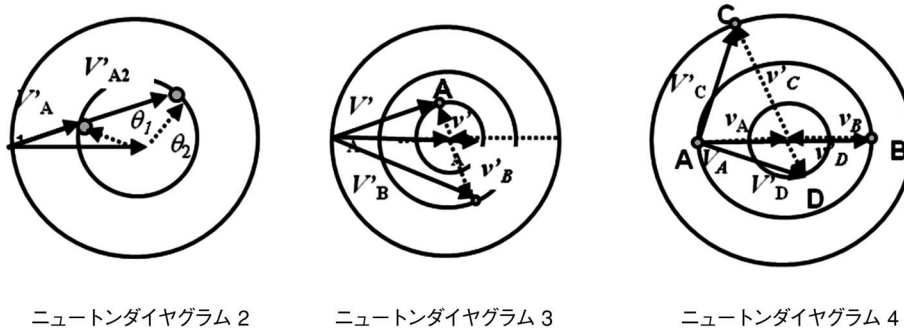


Fig. 3. 種々な条件でのニュートンダイアグラム

と衝突後の速度 v_A' の速度は同じであり、中央の図に示されるように Lab 系では角度 θ に散乱されたことに相当する。CM 系では、すべての方向に散乱される可能性があるが、入射粒子の質量が標的粒子の質量より大きい場合、Fig. 2 のニュートンダイアグラムに示されるように、Lab 系では角度 θ_{\max} 以上に大きく散乱される粒子がない。Fig. 2 では、この場合に相当するニュートンダイアグラム図として描いている。他のニュートンダイアグラムの例を Fig. 3 に示す。 θ_{\max} 以下の散乱角では、Fig. 3 のニュートンダイアグラム 2 に示すように、CM 系で異なる二つの散乱角 θ_1 と θ_2 は、Lab 系での散乱角 θ が同一となる V_A' の速度ベクトルと 2 か所の交点が生じる場合がある。速度ベクトルの大きさは異なるが、CM 系での異なる散乱が Lab 系では一つの散乱角に含まれることもニュートンダイアグラムから理解できる。質量分析法における粒子衝突では通常この系のように静止したターゲットに速度をもったイオンが入射し、その入射粒子や入射粒子からの解離粒子のみ検出され、ターゲットからの粒子が検出されることは少ない。Fig. 2 は、CM 系でのエネルギーのロスがない弾性衝突の反応を描いているが、エネルギーロス (ΔE) が生じる非弾性衝突の場合は、エネルギー保存則から

$$\frac{1}{2} \mu v_r'^2 = \frac{1}{2} \mu v_r^2 - \Delta E \quad (14)$$

となるので、質量中心系での速度ベクトルの大きさ v_r' は元の速度から、 ΔE に対応したエネルギー分だけ小さくなり、次式で与えられる。

$$v_r' = \frac{(v_r^2 - 2\mu\Delta E)^{1/2}}{v_r} \quad (15)$$

例 3: Fig. 2 と同様の反応で、CM 系の運動エネルギーの半分が粒子の内部エネルギーになったときは、衝突後の円の大きさが小さくなり、Fig. 3 のニュートンダイアグラム 3 のようになる。衝突前の速度と質量中心の速度は変化しないが、衝突後は質量中心系でのエネルギーが半分になるため速度は $\sqrt{2}$ 分の 1 となりその大きさの円上への散乱となる。この場合粒子が励起していることを示している。図から見てわかるように、その結果として実験室系の最大散乱角 (θ_{\max}) も小さくなっている。

例 4: Lab 系で速度 V_0 をもつ質量が 2 の粒子 A が静止した質量 2 のターゲット B と衝突し、エネルギーを失わずに粒子 C (質量 1) と粒子 D (質量 3) の粒子に分かれるときは、粒子の質量が衝突前とは異なるため散乱する速度ベクトルの大きさの比が異なる。この場合の例を Fig. 3 のニュートンダイアグラム 4 で示した。エネルギーの保存則を適用するとともにその質量比の逆数にあわせて CM 系の円を描けばよい。例 3 からわかるように、CM 系での衝突前の全運動エネルギーは

$$E_{(CM)} = \frac{1}{2} \left(\frac{2 \times 2}{2+2} \right) (V_0)^2 = \frac{1}{2} V_0^2$$

となる。これが保存されるので、粒子が 1 と 3 に分かれるときの相対速度を V_r' とすると

$$\frac{1}{2} V_0^2 = E_{(CM)} = \frac{1}{2} \left(\frac{1 \times 3}{1+3} \right) (V_r')^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} \right) (V_r')^2$$

となり、

$$V_r' = \sqrt{\frac{4}{3}} V_0 = \frac{2\sqrt{3}}{3} V_0$$

となる。これを質量の逆比で分けるので、C の CM 系での

速度は

$$V_r'(C) = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{4}{3}} V_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} V_0$$

となり、DのCM系での速度は

$$V_r'(D) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{4}{3}} V_0 = \frac{\sqrt{3}}{6} V_0$$

となる。

粒子CとDのCM系でのエネルギーは

$$E_{(CM)}(C) = \frac{1}{2} (1) \left(\frac{\sqrt{3}}{2} V_0 \right)^2 = \frac{3}{8} (V_0)^2$$

と

$$E_{(CM)}(D) = \frac{1}{2} (3) \left(\frac{\sqrt{3}}{6} V_0 \right)^2 = \frac{1}{8} (V_0)^2$$

となりその和は $(1/2)V_0^2$ となり、衝突前のエネルギーと同じで保存していることがわかる。

Fig. 3では、標的粒子が静止している反応を描いているが、Fig. 3の散乱後のベクトルを逆に描けば二つの粒子が共に運動をして衝突する場合に相当する。そのときに、実験室系の速度 V_A' と V_B' の角度を衝突させる角度に一致させて描くことにより、反応前のベクトルの原点を決めることができる。CM系での反応の様子からわかるように二つの粒子の衝突では、保存則から一方の粒子の挙動が観測されればもう一方の粒子の挙動は完全に把握できる。このようにCM系で考えると、二体衝突が換算質量 μ をもつ粒子が質量中心に対して散乱される一体問題に還元できる。3個以上の粒子に分かれる場合は、二つの粒子で行った重心分離が適応できないためにニュートンダイアグラムでの取り扱いが難しい。

4. 運動エネルギー放出 (Kinetic Energy Release: KER)

質量分析法における衝突誘起解離は非常に速い励起過程と自発的な解離としてとらえることができる。このため、質量分析法での解離はメタステーブル解離と衝突誘起解離とを問わず、高速で運動している励起種の解離と考えられる。2節と3節で取り扱った衝突において、二つの粒子が引っ付きCM系の運動エネルギーがすべて内部エネルギーに変換される場合がある。この逆反応として、励起した一つの粒子が内部エネルギーの一部を運動エネルギーと

して放出して二つのフラグメント粒子に解離する場合を考えることができる。その反応に関して、Fig. 4のようなニュートンダイアグラムを適用することが可能となる。

Lab系の運動エネルギー E_{inc} をもつ質量 M 速度 V_{inc} のイオンが、質量 m と $M-m$ のフラグメントに解離する場合を考える。粒子が解離したときに二つの粒子がもつCM系での全運動エネルギー ($E_{(CM)}$) を運動エネルギー放出 (Kinetic Energy Release: KER) という。CM系での相対速度とエネルギーの関係は、(10)式で与えられるので、(10)式の相対速度 v_r を v_r' に、 $E_{(CM)}$ を KER に置き換えれば、CM系でのフラグメントの速度 v_r' は次式で与えられる。ここで、 m と M はそれぞれ(7)式の m_A と m_A+m_B に相当する。

$$v_r' = \sqrt{\frac{2KER}{\mu}} = \sqrt{\frac{2MKER}{m(M-m)}} \quad (16)$$

CM系では、運動量の和は0であるので、解離した二つの粒子には質量の逆比でCM系での速度が与えられる。(8)式から質量 m のCM系での速度 v_m は、(8)式より次式となる。

$$v_m' = \frac{\mu}{m} v_r' = \sqrt{\frac{2(M-m)KER}{mM}} \quad (17)$$

この式からわかるように軽い粒子の速度広がり重い粒子の広がり比べて大きくなる。

一定のKERでの自発的な粒子の解離では、CM系のすべての方向に等確率で分布するので、Lab系におけるフラグメントの分布は解離した球の殻を積分することにより求めることができる。速度分布ではFig. 4に示したような進行方向にわずかに高い矩形(長方形)となり、エネルギー分布では矩形の分布となる¹¹⁾。元のイオンの速度を V_M とするとLab系において、質量 m のフラグメントが最も低い速度は $V_M - v_m'$ で与えられるので、それに対するLab系での運動エネルギー $E_{(Lab,slow)}$ は次式で与えられる。

$$E_{(Lab,slow)} = \frac{m}{2} (V_M - v_m')^2 \\ = \frac{m}{2} \left(\left(\frac{2E_{inc}}{M} \right)^{1/2} - \left(\frac{2(M-m)KER}{mM} \right)^{1/2} \right)^2 \quad (18)$$

一方最も高い運動エネルギー $E_{(Lab,fast)}$ は次式となる。

$$E_{(Lab,fast)} = \frac{m}{2} (V_M + v_m')^2 \\ = \frac{m}{2} \left(\left(\frac{2E_{inc}}{M} \right)^{1/2} + \left(\frac{2(M-m)KER}{mM} \right)^{1/2} \right)^2 \quad (19)$$

$(2E_{inc}/M)^{1/2}$ に対して $(2(M-m)KER/mM)^{1/2}$ が小さいとして一次近似として計算すると、質量 m のフラグメントピークのLab系での中心の運動エネルギー (E_{Lab}) とその広がり (ΔE_{Lab}) は、(18)式と(19)式から次式で与えられる。

$$E_{Lab} + \Delta E_{Lab} = \frac{m}{M} E_{inc} \pm 2 \left(\frac{4m(M-m)E_{inc}KER}{M^2} \right)^{1/2} \quad (20)$$

ピークの広がり項は、 m と $M-m$ を交換しても変わらないので、CM系では軽い粒子は大きな運動エネルギー

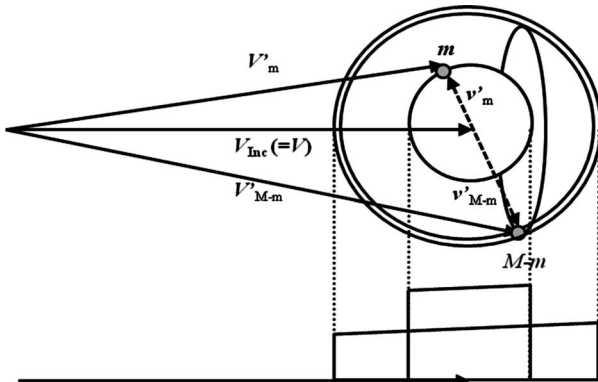


Fig. 4. 運動エネルギー放出によるピークの数分布

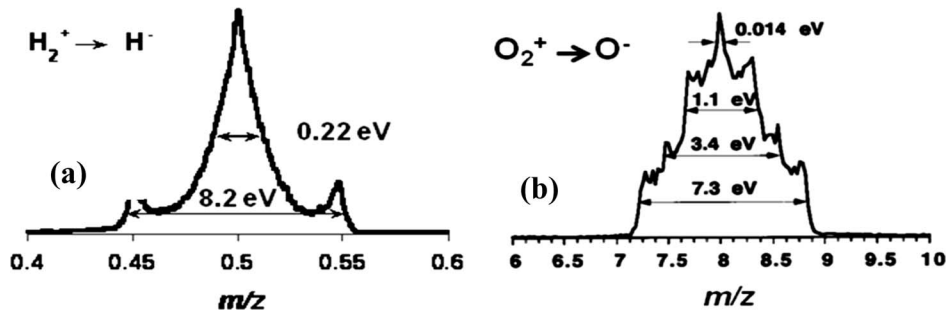


Fig. 5. 単一磁場の電荷逆転質量分析法で測定した解離ピークの拡大図
 図中の値は運動エネルギー放出値.

をもって広がるが、Lab系のエネルギーではフラグメントの質量がかかるため、どちらのフラグメントも同じ運動エネルギーの広がりをもつことがわかる。フラグメントの運動エネルギーを静電場等のエネルギー分析器で分析すると、質量広がりとしては同じとなる。静電場で分析した質量スペクトルの質量幅 d はエネルギーの広がりを M/E_{inc} で割ることで求められるので、KER を次式で求めることができる。

$$KER = \frac{E_{\text{inc}}}{16m(M-m)} d^2 \quad (21)$$

実際のKERの算出には入射イオンピークの広がり d_0 を考慮して次式で求められる¹²⁾。

$$KER = \frac{E_{\text{inc}}}{16m(M-m)} \left(d^2 - \left(\frac{m}{M} d_0 \right)^2 \right) \quad (22)$$

例5: 5 keVの運動エネルギーをもつ質量100 uのイオンが、5 eVの運動エネルギー放出(KER)で、質量90 uと10 uのフラグメントに解離するとき、質量90 uのイオンの実験室系での最大と最小の運動エネルギーを求め。

質量90 uのイオンの実験室系での最大と最小の運動エネルギーは、 $M=100$ u, $m=90$ u, $E_{\text{inc}}=5000$ eV, $KER=5$ eVを(18)式と(19)式に代入することにより、それぞれ4595.4 eVと4405.6 eVと求められる。この差は約190 eVとなり、CM系でのKERである5 eVよりずっと大きな数値になっている。また、静電場で質量分析をしたときの最大と最小の見かけ上の質量を求める場合は、運動エネルギーに M/E_{inc} をかけることによりそれぞれ91.91 uと88.11 uとなる。その差は3.8 uとなり、フラグメントとの質量比は、4.2%となる。この値はLab系の運動エネルギーとKERとの比である0.1%よりずっと大きくなっていることがわかる。この拡大が起こるのは、速度がエネルギーの平方根に対応すると同時にベクトル量であるためであり、0.1%の平方根である3%に対応している。このKER値の拡大がLab系での測定から得られるので、かなり小さな運動エネルギー放出であっても、Lab系での解離スペクトルのピーク幅から求めることができることがわかる。

Fig. 5に単一磁場の電荷逆転質量分析装置で測定した電子移動解離スペクトルの例を示した^{13), 14)}。(a)と(b)は、それぞれ H_2^+ と O_2^+ イオンの中性化で生成した励起 H_2 と

O_2 から解離したHとOが H^- と O^- イオンとして検出されている。この図に示すように、単一の質量のイオンからの単一の質量のフラグメントへの解離の場合でも、ピーク幅の相違から異なるKERの解離過程があることを示している。(a)は中央の三角のピークと中央のへこんだ大きな広がりのあるピークの重なりである。(b)では4種のピークが重なっている。KERで広がったすべてのイオンが検出される場合は、Fig. 4に示すような矩形となるが、大きなKERをもつ場合は、進行方法と同時に進行方向に対して垂直方向にも大きな広がりが生じる。この垂直方向に大きく曲がったフラグメントは検出器に到達できないことが多い。その場合(a)の図のKERが8.2 eVのピークに示すようにDishingと呼ばれる中央部がへこんだ形として観測される。図中で見られる見かけの質量幅と図中に記載されているKER値に大きな見かけ上の相違が見られる。これは、(21)式から見られるように、KER値は質量幅 d の2乗に比例するためであり、KER値を求めるには質量幅を正確に読み取る必要があることを示している。実際のKER値には幅もありDishingが生じることがあるので、ピークの高さの半分の幅(Full Width at Half Maximum: FWHM)から質量幅を求めることにより、最も確率が高いと推定されるKER値が通常算出されている。Fig. 5(a)の中央の三角形のピークはKER値に広がりがあるピークの重なりである。また、細かいピークに関しては、入射イオンの広がりを考慮した(22)式を用いてKER値を算出しないと大きな誤差を生じることとなる。

5. 衝突断面積

衝突は、電子、原子、分子、イオンの相互作用で起こるので、相互作用の大きさを数値として測定することは、それらの反応を知るためにも、イオンや分子の大きさを知るためにも不可欠である。衝突断面積は散乱などの反応の起こりやすさを面積単位で評価する値である。原子分子レベルでの散乱問題は量子論的に理解すべき現象であるが、衝突断面積の概念を理解するために、まずビリヤードで見られるような波動性のない硬い球(剛体球)が衝突する場合を考える。Fig. 6で示すように半径 R_{inc} の運動する入射粒子(Incident Particle: Inc)と半径 R_{tar} の静止した標的粒子(Target: Tar)とが速度 v で衝突する場合を考える。

Fig. 6 に示すように、入射粒子が標的中心に対して $R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}$ 以内で近づくと衝突が起こるがそれより遠方を通過する場合には何の相互作用をすることもなく直進する。すなわち、二つの粒子間距離が半径の和である $R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}$ になったときに、入射粒子の方向が変わる。この瞬間に衝突が起こったということが出来る。入射粒子の進行方向から見たときに、半径 $R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}$ の面積に入ったときに衝突が起こるので、衝突断面積は $\pi(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2$ となる。この衝突では進行方向が変わるので散乱断面積とも言われる。このような古典論での衝突の場合には衝突速度 v に関係なく衝突断面積は一定である。原子や分子での衝突のように粒子が波動性をもっている場合、入射粒子や標的粒子の大きさを固定されたものと考えられない。この場合にも、相互作用により進行方向の変化などが起こるので衝突断面積という概念は古典的な場合と同様の意味をもつ。実験室 (Lab) 系と質量中心 (CM) 系のところで述べたように二体衝突は換算質量 μ をもつ一つの粒子の衝突中心に対する反応として記述できることを示した。標的粒子が質量中心にあり、そこに入射粒子が近づくと考える。この考えによると粒子の大きさを考えることなく、ある粒子が質量中心で衝突断面積 $\pi(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2$ で散乱されると考えることができる。

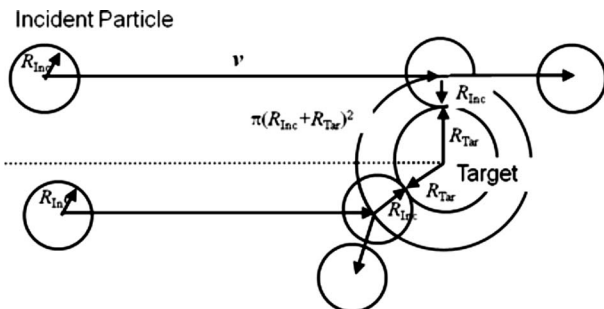


Fig. 6. 剛体粒子衝突の場合の衝突断面積

散乱断面積を実験で求める場合、一定の密度で満たされた衝突室に粒子を一定の強度で入射して、入射粒子の減衰量を測定することにより求めることが可能である。その模式図を Fig. 7 に示した。Fig. 7(a) に示すように、ビーム強度 I_{IN} をもつ入射ビームが、数密度 D の標的粒子で満たされた長さ L の衝突室に入射する場合を考える。途中でのビーム強度を測定できないので、通常は衝突室から出てきたビーム強度 I_{OUT} が測定される。衝突室内での反応を考えるために、Fig. 7(b) に示すように、衝突室内で進んだ距離 x の関数としてのビーム強度 $I(x)$ とすると、進んだときの入射ビームの強度の減少量 $-dI(x)$ は、ビームの強度 $I(x)$ 、ターゲットの数密度 D 、進んだ距離 dx に比例するので、比例定数を c と置くと次式で与えられる。

$$-dI(x) = c \cdot D \cdot I(x) \cdot dx \quad (23)$$

$dI(x)$ と $I(x)$ は同じ単位で、 D が単位体積当たりの数密度 [個 m^{-3}]、 dx が長さ [m] の単位をもつので、比例定数 c は $[\text{m}^2]$ の面積の次元をもつことがわかる。

Fig. 7(b) に示すように $D dx$ は、数密度かける距離で入射方向から見た薄い dx の領域にあるターゲットの個数を示している。Fig. 6 に示した $\pi(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2$ の衝突断面積を \bullet で描くと、Fig. 7(b) に示されるように、この \bullet の中に入った入射ビームは方向が変わり散乱されるので入射ビーム量に対する変化量 $dI(x)/I(x)$ は入射ビームが 1 個のターゲットと衝突する面積 (衝突断面積 σ [m^2 個 $^{-1}$]) に $D dx$ [m^{-2}] をかけた割合が散乱される領域となり、次式で示される。

$$\frac{dI(x)}{I(x)} = -\sigma D dx \quad (24)$$

この (24) 式を (23) 式と対照させると、定数 c と置いたものが Fig. 6 で述べた衝突断面積 (σ) の大きさにあたるので、定数 c が衝突断面積 σ にほかならないことが理解できる。ビームが入射する側から見ると、Fig. 7(c) に示される

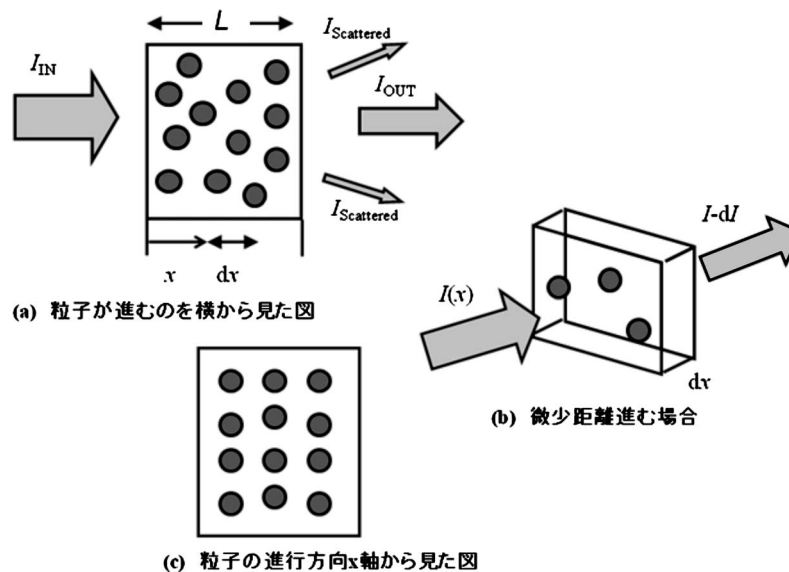


Fig. 7. 散乱断面積の測定に関する模式図

円の部分が散乱される部分でその他の開いている部分がビームの散乱しない部分となる。

(24)式を $x=0$ から衝突室の長さ L まで積分すると、次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned} \int_{I_{IN}}^{I_{OUT}} \frac{dI(x)}{I(x)} &= [\log_e I(x)]_{I_{IN}}^{I_{OUT}} = \log_e(I_{OUT}/I_{IN}) \\ &= \int_0^L -\sigma D dx = -\sigma LD \end{aligned} \quad (25)$$

(I_{OUT}/I_{IN}) は 1 より小さい値であり、 $\log_e(I_{OUT}/I_{IN})$ は負の値となる。(25)式の指数をとることで、次式が得られる。

$$I_{OUT}/I_{IN} = \exp(-\sigma LD) \quad (26)$$

散乱(衝突)断面積 σ を求める形にすると次の式となる。

$$\sigma = -\frac{\log_e(I_{OUT}/I_{IN})}{LD} = \frac{\log_e(I_{IN}/I_{OUT})}{LD} \quad (27)$$

ここで、衝突室の長さ L 、ターゲットの数密度 D と入射ビーム I_{IN} と出射ビーム I_{OUT} の強度を測定できれば、散乱断面積 σ を求めることができる。実験的に衝突室の長さを変化させるのは難しいが、ビーム強度の絶対値が求まらない場合でも、ターゲットの数密度を変化させて、イオン強度の減衰 I_{OUT}/I_{IN} の変化を測定することで散乱の断面積が求められる。実際に実験的に散乱断面積を求めるために、この方法が用いられてきている。

例6: 衝突室の長さが 1.0×10^{-2} m、 25°C で衝突室の圧力が 1.0 Pa (大気圧の約 10^5 乗分の 1) のとき、入射粒子が 10% 減衰した。この反応の散乱断面積を求める。

$$\begin{aligned} I_{OUT}/I_{IN} &= 0.9 \text{ であるので, } \log_e(I_{OUT}/I_{IN}) = -0.105, \\ \log_e(I_{IN}/I_{OUT}) &= 0.105 \end{aligned}$$

理想気体の状態方程式を用いるとターゲットの数密度 D は次式で求められる。

$$\begin{aligned} D(\text{m}^{-3}) &= \frac{N_A P}{RT} = \frac{6.022 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1}) \times 1.0 (\text{Pa})}{8.3145 (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}) \times 298.15 (\text{K}^{-1})} \\ &= 2.423 \times 10^{20} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

(27)式にこれらの値を代入すると散乱断面積が求められる。

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\log_e(I_{IN}/I_{OUT})}{LD} = \frac{0.105}{0.01 (\text{m}) \times 2.423 \times 10^{20} (\text{m}^{-3})} \\ &= 4.34 \times 10^{-20} (\text{m}^2) \end{aligned}$$

分子の半径を Bohr 半径 (5.29×10^{-11} m) に等しいとすると、一方向から見た面積 ($\pi(2r)^2$) は 8.8×10^{-21} m^2 となる。分子の直径は Bohr 半径の倍より少し大きい程度であると考え、散乱断面積が 10^{-20} m^2 程度と考えることができ、実際に多くの散乱断面積は 10^{-20} m^2 のオーダーとなっていることが多い。

(26)式は σLD が小さいときの近似として以下のように展開できる。

$$\begin{aligned} \frac{I_{OUT}}{I_{IN}} &= 1 + (-\sigma LD) + \frac{1}{2!} (-\sigma LD)^2 + \dots \\ &\approx 1 - (\sigma LD) + \frac{1}{2} (\sigma LD)^2 \end{aligned} \quad (28)$$

σLD の小さな実験条件では、 I_{OUT}/I_{IN} は D に一次に比例す

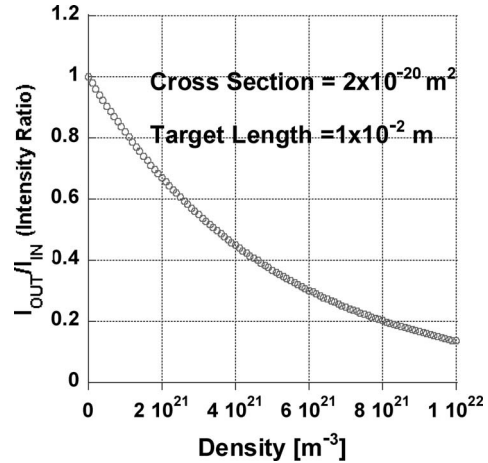


Fig. 8. 散乱におけるイオン強度のターゲット密度依存

るが、 σLD がある程度大きくなると多数回衝突が起こるために、 I_{OUT}/I_{IN} の変化は (27) 式に示されるように指数関数になる。

衝突断面積 σ を 2×10^{-20} m^2 とし、衝突室の長さを 1.0×10^{-2} m としたときの I_{OUT}/I_{IN} のターゲットの数密度依存を Fig. 8 に示す。数密度が 2×10^{21} m^{-3} では、(28)式の一次近似の式を用いると 0.6 となる。2 次以上の項も計算に入れると 0.67 となり、通常の分子衝突では大気圧の約 10^6 乗分の 1 の圧力でも 1 回衝突に対して 2 回以上の衝突が約 10% 起こっていることがわかる。MS/MS 法の keV オーダーでの衝突では、通常 1 回衝突の圧力で行われるが、100 eV 以下の低エネルギー衝突では、多数回衝突が用いられている。

例7: 衝突断面積が 3×10^{-20} m^2 、衝突室の長さが 2×10^{-2} m としたとき、入射粒子の強度が半分になるターゲットの数密度と 25°C でのターゲットの圧力を求める。

入射粒子の強度が半分になるので I_{OUT}/I_{IN} は 0.5 になる。(27)式から数密度 D は次式で与えられ、これに数値を入れると以下の値が求められる。

$$\begin{aligned} D &= \frac{\log_e(I_{IN}/I_{OUT})}{L\sigma} = \frac{0.693}{0.02 (\text{m}) \times 3 \times 10^{-20} (\text{m}^2)} \\ &= 1.16 \times 10^{-21} (\text{m}^{-3}) \end{aligned}$$

これを圧力に変換すると 4.76 Pa となる。トラップタイプの MS/MS 法ではこの程度の圧力であり、多数回衝突が用いられていることがわかる。

多数回の衝突が起こる場合には、平均自由行程 (λ_{mean} : mean free path) と平均自由時間 (τ_{mean} : mean free time) という値が用いられる。平均自由行程は 1 回の衝突から次の衝突までに粒子が飛行する平均の距離であり、衝突断面積 (σ) にターゲットの数密度 (D) をかけると単位距離当たりの衝突数が出る。この逆数を取ると、 λ_{mean} が次式で与えられる。

$$\lambda_{\text{mean}} = \frac{1}{\sigma D} \quad (29)$$

また、この λ_{mean} を粒子の速度 v で割ることにより、1 回の衝突から次の衝突までの τ_{mean} が次式で与えられる。

$$\tau_{\text{mean}} = \frac{1}{\sigma D v} \quad (30)$$

上記での衝突断面積の説明では、断面積をより理解しやすくするため、入射粒子の出射方向が変化する散乱断面積について説明してきた。しかし、衝突断面積としてはある反応を起こす反応断面積が非常に重要である。イオン化を起こす断面積、ある状態へと励起を起こす断面積、衝突する分子を解離させる断面積、電子移動が起こる断面積などがある。このようなある特定の状態を生成する断面積は散乱断面積とは異なり、入射ビームがなくなることによって測定できるものではなく、生成した粒子数を測定することが必要となる。そのため、他の反応や多数回衝突があまり影響しない1回の衝突の条件で測定する必要がある。(24)式と同様の式であるが、生成するイオン量 I_{Formed} を問題とするので符号が変わり次式となる。

$$dI_{\text{Formed}}(x) = I(x)\sigma D dx \quad (31)$$

1回衝突の条件では $I(x)$ が一定として0から L まで積分すると単純に次式となる。

$$I_{\text{Formed}} = (\sigma L D) I_{\text{IN}} \quad (32)$$

(28)式で、 $I_{\text{Formed}} = (I_{\text{IN}} - I_{\text{OUT}})/I_{\text{IN}}$ とすると(28)式の一次の項と(32)式は一致する。この一致から、散乱断面積であっても生成断面積であっても衝突断面積としては同じ意味をもっていることがわかる。生成断面積や後に出てくる微分断面積などは1回衝突の条件で意味をもつので、散乱衝突以外は通常ターゲットの数密度が(32)式の近似を満たす条件で測定されなければ、正確な断面積は得られない。

生成断面積の例として、電子による原子と分子のイオン化全断面積は Fig. 9 のように報告されている。正確にエネルギーを決定した電子を分子に衝突させて生成したイオンを測定するという実験方法である。2節の Lab 系と CM 系で述べたように、電子の運動エネルギーのほとんどすべ

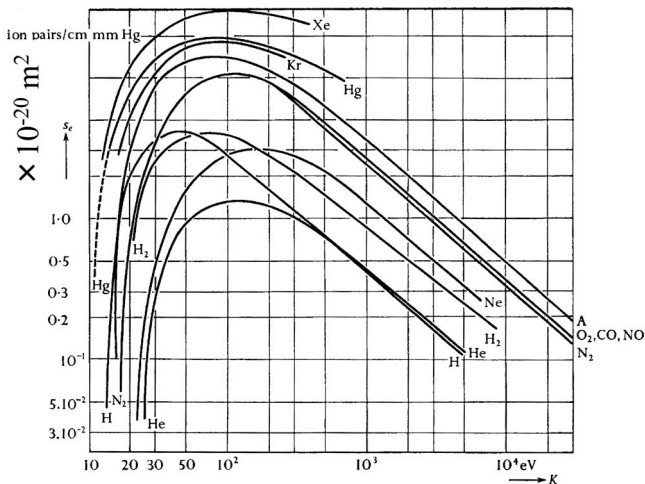


Fig. 9. 電子衝撃によるイオン化断面積¹⁵⁾
(OPUより許可を得て、文献15のFig. 33より転載。)

てがイオン化に使用されるため、電子の運動エネルギーがイオン化エネルギーに至るまでは0であるが、そこから衝突エネルギーに依存して急速に立ち上がる。運動エネルギーが大きくなるとイオン化断面積は徐々に減少している。この図に示すように、電子イオン化では70~100 eVでの衝撃が最も効率が高くかつ衝突エネルギーへの依存があまりないイオン化断面積を与えていることがわかる。このために電子イオン化では70~100 eVの電子エネルギーが使われている。そのときのイオン化断面積の大きさは分子に依存するが 10^{-20} m^2 (10^{-16} cm^2) オーダーにあり、2節の最初に述べた原子や分子の大きさと一致していることが理解できる。

6. 分子間ポテンシャル

剛体球による古典的な散乱の断面積は、5節で述べたように $\pi(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2$ で表されるので衝突速度によらない。Fig. 10にK原子を希ガスに衝突させたときの衝突断面積を示した。この衝突断面積は明らかな速度依存性を示している。速度が低くなると引力が働いて衝突断面積が大きくなっている。このような散乱断面積の速度依存性で分子の相互作用を議論することが可能である。

5節で取り扱った剛体球の場合とは異なり、分子やイオンでの実際の粒子間の相互作用は粒子間の距離(r)に依存した力 $F(r)$ が働く。この力を積分することによりエネルギーの次元をもつポテンシャルエネルギー $V(r)$ を求めることができる。衝突の場合は通常無限に離れたところでは力が働かないので、無限に離れたところをポテンシャルの0とするので、ポテンシャルは次式で表される。

$$V(r) = \int_{\infty}^r F(R) dR \quad (33)$$

このように表現するとポテンシャルは2粒子間の距離 r のみに依存したスカラー量となる。剛体球の場合では、粒子が無限に離れたところから二つの粒子間の距離が $(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})$ に近づくまでは何の力も加わらないので、無限遠

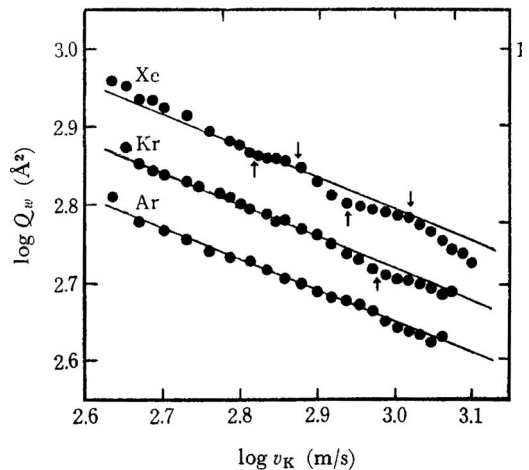


Fig. 10. K原子の希ガスとの衝突(散乱)断面積¹⁶⁾ $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$
(日本化学会より許可を得て、文献16より転載。)

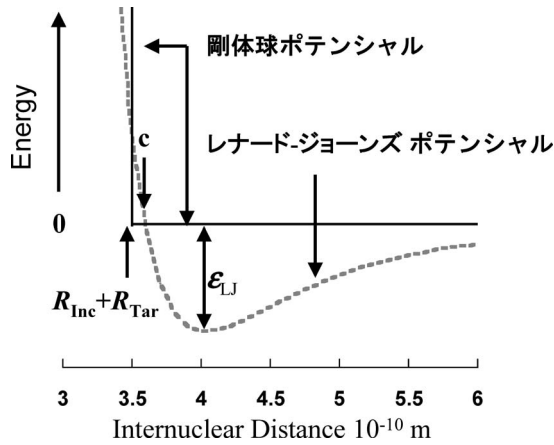


Fig. 11. 剛体球ポテンシャルとレナード-ジョーンズポテンシャルの図

点から $R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}$ になるまでのポテンシャルは0のままである。 $R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}$ になったときに、粒子はそれ以上近づくことができないので、その点で無限の大きさの力が働くことになる。 Fig. 11 の実線で示したように、剛体球の衝突では無限遠点では0で、 $R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}$ で垂直に無限の高さをもつポテンシャルとなる。

分子はたとえ均等な分子とであったとしても、原子核と電子の動きが異なると誘起双極子モーメントをもつことになる。この誘起双極子モーメントによる力は van der Waals (ファン・デル・ワールス) 力と呼ばれ、ポテンシャルとしては距離 (r) の6乗分の1に比例する。上記の Fig. 10 で引かれた直線は引力が r^{-6} に比例するとして計算した値で、実験値と一致しており、この誘起分極による効果で Fig. 10 の散乱断面積の速度依存を説明することができる¹⁶⁾。分子間や分子とイオン間では、分子間力により遠方では引力が働き、近距離になるとクーロン斥力により斥力が大きくなる。遠距離で働く r^{-6} に比例する力は、ファン・デル・ワールス力として論理的な裏づけがされている。核間距離が近づいたときの斥力ポテンシャルとして r^{-12} に比例するとして、次式に示される Lennard-Jones (レナード-ジョーンズ) (12,6) ポテンシャルが分子間ポテンシャルの近似式として利用される。

$$V(r) = 4\epsilon_{\text{LJ}} \left[\left(\frac{c}{r} \right)^{12} - \left(\frac{c}{r} \right)^6 \right] \quad (34)$$

この斥力ポテンシャルを r^{-12} に比例するとする物理化学的な根拠はないが、実際のポテンシャルに近く、計算にも利用しやすいのでこのポテンシャルがよく用いられる。 Fig. 11 に示すように、 c と ϵ_{LJ} は、それぞれポテンシャルエネルギー0を与える距離とポテンシャルの深さのパラメータである。(34)式を r 微分して0と置くことにより、最もエネルギーの低い値を与える核間距離は、 c に2の6乗根をかけた値であることが求められる。いくつかの原子と分子の値を Table 1 に示す。この値が示すように、 c は 10^{-10} m のオーダーの値をもち、 ϵ_{LJ} は meV 程度の値をもつ。これらの値から分子の大きさや働く力のオーダーがわかる。

Table 1. レナード-ジョーンズ (12,6) ポテンシャルのパラメータ

原子・分子	c [10^{-10} m]	ϵ_{LJ} [meV]
He	2.57	0.93
Kr	3.59	14.9
CH ₄	3.81	12.8

Table 2. モースポテンシャルのパラメータ

2原子分子	r_e [10^{-10} m]	D_e [eV]
O ₂	1.21	6.6
O ₂ ⁺	1.12	5.18

レナード-ジョーンズ (12,6) ポテンシャルは中性の安定な原子や分子間に働くポテンシャルであるが、原子が安定な2原子分子を作る場合には、核電荷の反発を電子が安定化するので、核間距離がある程度小さいところで強い引力項が働く。このような場合の近似式として次式で表される Morse (モース) ポテンシャルが使われる。

$$V(r) = D_e \exp[-2a(r-r_e)] - 2D_e \exp[-a(r-r_e)] \quad (35)$$

r_e と D_e は、それぞれポテンシャルの最小値を与える核間距離とそのエネルギー深さである。 a はポテンシャルの形を決めるパラメータであり、2原子分子の場合の振動の力の定数と関係する。モースポテンシャルでも、前項が斥力項で後項が引力項であり、最安定な核間距離 (r_e) からの距離である $(r-r_e)$ への依存が2乗で異なっている。酸素分子と酸素分子イオンのモースポテンシャルのパラメータを Table 2 に示す。モースポテンシャルとレナード-ジョーンズ (12,6) ポテンシャルは一見似た形をしているが、最小となる核間距離が約2倍程度異なると同時にそのポテンシャルの深さは約1,000倍異なる。モースポテンシャルではイオンの例も出したが、イオン分子衝突のような一方が電荷をもつ場合、その電荷が分子の誘起双極子を引き起こすので、次式で示される電荷誘起双極子による r^{-4} に比例する引力項が働く。

$$V(r) = -\frac{\alpha q^2 e^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 r^4} = -\left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{q^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r^4} \\ = -\alpha' \frac{q^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r^4} \quad (36)$$

ここで、 α は分子の分極率、 ϵ_0 真空の誘電率である。分極率 α の SI 単位は [$\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^2$] であるが、通常 $4\pi\epsilon_0$ で割った分極率体積 $\alpha' \text{ m}^3$ として与えられていることが多い。(注: 多くのデータは CGS 単位での時代に測定されており、 cm^3 単位で書かれている。) また、分極は電荷によるクーロン力の影響により生じる。緩く結合した電子が多くなるほど大きくなるので、大きな分子やアルカリ金属などでは特に大きな値となる。ポテンシャルの大きさを eV で表し、 r を 10^{-10} m 単位、分極率体積 α' を 10^{-30} m^3 の単位で表すと、(36)式は次式となる。

$$V(r) = -\frac{7.20\alpha'q^2}{r^4} \quad (37)$$

カリウム (K) の α' である $43.4 (10^{-30} \text{ m}^3)$ を入れて, $q=1, r=3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ とすると, 3.86 eV となり, レナード-ジョーンズ (12,6) ポテンシャルの meV の大きさととは異なり, モースポテンシャルに近い eV 程度の値になることがわかる. アルゴン (Ar) の α' は $1.64 (10^{-30} \text{ m}^3)$ であり K に比べて小さいが, 距離 $r=2.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ と短いときには, 0.73 eV となり meV よりずっと大きな値となる. イオン分子反応では, r^{-4} で遠距離から力が働きポテンシャルの深さが大きいので, この力により衝突が強く影響されることがわかる. このような遠距離で働く力があると, 衝突断面積はどの方向に粒子が出ていくかなどの散乱角にも依存する. これを考えるために次に衝突径数 (インパクトパラメーター) と微分断面積を考える.

7. 微分断面積と衝突径数 (インパクトパラメーター)

実際には二つの粒子の衝突であるが, 前に述べたように, 換算質量 μ の粒子が質量中心 \mathbf{O} で散乱されると考えることができるので, 入射粒子がポテンシャルにより散乱される場合として Fig. 12 に模式図を示す. 遠方では力が働かないので粒子は直進する. \mathbf{O} を通りこの進行方向と平行に x 軸をとる. 値は \mathbf{O} から取るので入射位置での符号は負となる. x 軸と垂直方向を y 軸とすると, 遠方での y の値は一定である. 無限遠点での y の値を衝突径数 (インパクトパラメーター) と呼び通常 b で表す. 実際の衝突実験でこの b の値を選んで衝突実験をすることは不可能であるが, この b の大きさにより質量中心と近づく距離も変わりしたがって散乱されて出ていく方向も変わる. このため, 衝突径数の概念を理解することはとても重要である. b_1 の場合引力項のみを感じて質量中心に近づく方向が変わっている. b_2 の場合最初は b_1 と同様に引力を感じ中心に近づく方向に曲がるが, 中心に近づき斥力が大きくなると, 最近接距離 (r_{Cl}) まで近づいた後, 押し戻される形で方向が逆になって粒子は離れていく. 換算質量 μ をもつ粒子が球対称ポテンシャルで散乱される場合, Fig. 12 で表されるように, その衝突は一つの平面上で起こる. 実際には, 散乱が起こる衝突径数 b は原子分子の大きさ程度であり, それを決めた実験をすることは通常困難であるが, 入

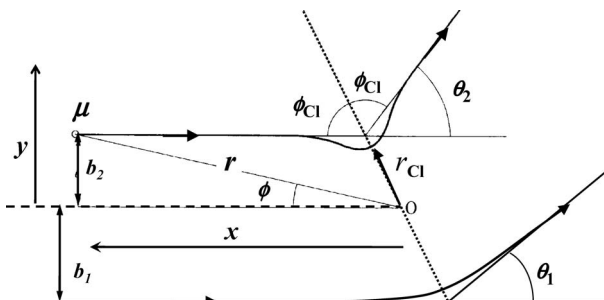


Fig. 12. 質量中心系での散乱. 衝突径数 (b), 最近接距離 (r_{Cl}), 散乱角 (θ)

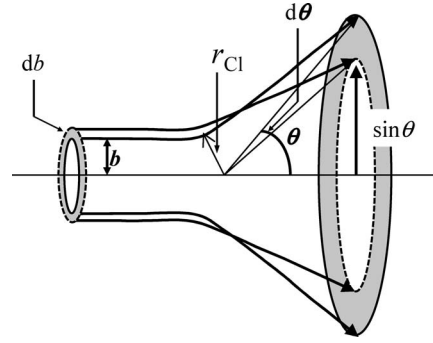


Fig. 13. 微分断面積の模式図

射ビームは均一と考えられるので, ターゲットに散乱された粒子の角度とその強度を検出することにより, 微分断面積が測定される. 微分断面積にはエネルギーに関しての微分断面積を指すこともあるが, ここでは角度に関しての微分断面積の議論に限定している.

微分断面積を求めるための立体的なイメージを Fig. 13 に示す. 衝突径数が $2\pi b db$ の範囲に入射したイオンが $d\theta$ の範囲に散乱されたとするとその対応する面積は $2\pi r^2 \sin\theta d\theta$ で与えられる.

Fig. 13 で見ると散乱された位置と散乱中心は衝突径数の大きさ分ずれているが, 実際に測定する検出器に対して原子分子サイズのずれは無視できる. 単位時間単位面積当たり I_0 個の分子が入射すると, b と $b+db$ を単位時間当たり通過する分子の数は $I_0 2\pi b db$ である. 散乱角に関する微分断面積を $q(\theta)$ とすると, これらのうちで θ と $\theta+d\theta$ に検出される粒子の単位時間当たりの数は, $I_0 q(\theta) 2\pi \sin\theta d\theta$ である. 両者が等しいという関係から微分断面積は次式で与えられる. これは面積/角度の単位をもつ.

$$q(\theta) = \frac{b}{\sin\theta} \left(\frac{db}{d\theta} \right) \quad (38)$$

(38) 式を全立体角 $d\Omega (\sin\theta d\theta d\phi)$ に関して積分を行うと, 全断面積が求められる. 球対称のポテンシャルでは, 方位角 ϕ に依存しないので 2π に置き換えられ, 次式となる.

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_0^{4\pi} q(\theta, \phi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int_0^\pi q(\theta) \sin\theta d\theta = 2\pi \int_0^\pi \frac{b}{\sin\theta} \left(\frac{db}{d\theta} \right) \sin\theta d\theta \\ &= 2\pi \int_0^\infty b db \end{aligned} \quad (39)$$

散乱角のすべての方向を積分する全断面積と, 衝突径数の全領域を積分する全断面積と一致しており矛盾がないことがわかる. (39) 式最後の衝突係数 b は, 後の例でも示されるように散乱を与えるときの b の値であり, この式を積分しても発散せず有限な値となる.

剛体球の散乱微分断面積の模式図を Fig. 14 で示す. 2 粒子の半径を足した距離 $R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}$ まで近づくと, CM 系の中心からのその衝突点までの線と対称に散乱される. 衝突径数を b とし, 衝突の中心線に対して中心から衝突点の角度 ϕ は, 次式で与えられる.

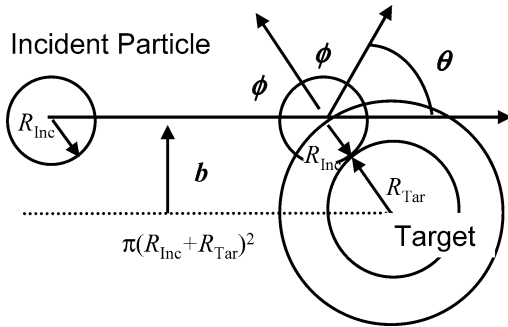


Fig. 14. 剛体球での角度散乱の例

$$\sin \phi = \left(\frac{b}{R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}} \right), \quad \phi = \sin^{-1} \left(\frac{b}{R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}} \right) \quad (40)$$

散乱角 θ は進行方向からの出射方向の変化であるので、 ϕ を使って次式で与えられる。

$$\theta = \pi - 2\phi = \pi - 2 \sin^{-1} \left(\frac{b}{R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}} \right) \quad (41)$$

これより (38) 式で必要となる $\sin \theta$ は次式となり、

$$\sin \theta = \sin(\pi - 2\phi) = \sin 2\phi = 2 \sin \phi \cos \phi \quad (42)$$

衝突径数 b と散乱角 θ との関係は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{b}{R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}} &= \sin \left(\frac{\pi - \theta}{2} \right) = \sin \left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} \right) \\ &= \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \end{aligned} \quad (43)$$

(43) 式の関係を理解しやすくするために、この関数を Fig. 15 で示した。 $b/(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})$ が 1 以上では衝突しないので θ は 0 である。 $b/(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})$ が 1 以下になると (41) 式に従って散乱角が大きくなり、衝突径数 0 すなわち正面衝突では散乱角は π (180°) となりまっすぐ後ろに散乱される。

剛体球の衝突では $R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}$ は定数であるので、(43) 式の両辺を微分することにより、次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{db}{R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}} &= -\frac{1}{2} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) d\theta \quad (44) \\ \frac{db}{d\theta} &= -\frac{R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}}{2} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \\ &= -\frac{R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}}{2} \sin \left(\frac{\pi}{2} - \phi \right) \\ &= \frac{R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}}{2} \cos \phi \end{aligned} \quad (45)$$

これらの式を (38) 式に入れると微分断面積が次式で求められる。

$$\begin{aligned} q(\theta) &= \frac{b}{\sin \theta} \left(\frac{db}{d\theta} \right) \\ &= \frac{(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}) \sin \phi}{2 \sin \phi \cos \phi} \left(\frac{(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}}) \cos \phi}{2} \right) \\ &= \frac{(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2}{4} \end{aligned} \quad (46)$$

(46) 式が示すように剛体球の衝突では、微分断面積が散乱角 θ に依存しない等方散乱になっている。全散乱断面積

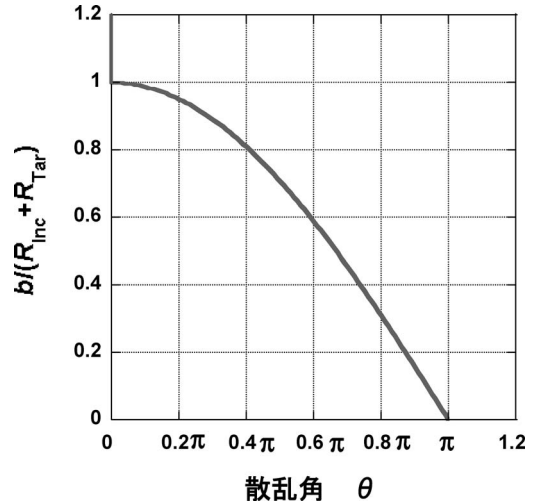


Fig. 15. 剛体球衝突の衝突径数と散乱角の関係

は、 $q(\theta)$ をすべての散乱角で積分すると求められるので、剛体球の衝突では (46) 式を積分することにより次式で与えられ、前に求めた全断面積と一致する。

$$\begin{aligned} \sigma &= 2\pi \int_0^\pi q(\theta) \sin \theta d\theta = 2\pi \int_0^\pi \frac{(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2}{4} \sin \theta d\theta \\ &= 2\pi \frac{(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2}{4} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \\ &= \frac{\pi(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2}{2} [\cos \theta]_0^\pi = \frac{\pi(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2}{2} [2] \\ &= \pi(R_{\text{Inc}} + R_{\text{Tar}})^2 \end{aligned} \quad (47)$$

実際の分子での衝突では、6 節の分子間ポテンシャルで示されたような外側の引力領域と内側の斥力領域で散乱される。その模式図を、Fig. 16 に示す。イオン分子衝突などの衝突では、分子を剛体と考えた場合よりずっと大きな核間距離で引力が働くので、大きな衝突径数の領域で、ターゲットに近い方向に偏向が起こる。その衝突径数の領域では、剛体球の散乱と異なり、粒子に近い方向に散乱されることになり、散乱角は負の値になる。ただし、偏向されたことは観測されるが、分子の方向は決定されていないのでどちらに偏向されたかは、直接決定できない。このため、 b/R と θ との関係は、実験としては、すべてプラス側にある形で測定されることとなる。この部分は図中には鎖線で書かれている。衝突径数が小さくなり斥力が働き始めると、衝突径数の微小な変化に対して散乱角が変わらないところが出てくる。その衝突径数では $db/d\theta$ が無限大となるので散乱断面積 $q(\theta)$ が無限大となり、虹散乱と呼ばれる。その散乱角を Fig. 16 で θ_{Rainbow} で示している。実際には測定する散乱断面積が無限大になるのではないが、 θ_{Rainbow} で急激なピークが生じる。衝突径数がより小さくなると、散乱角が 0 になるところが出てくる。そこでは、異なる衝突径数の粒子が同じ散乱角で出ることになるので、異なる波が重なる形でグローリー散乱といわれる微分断面積に関する構造を与える。その後は散乱角が反対になる。また、同じポテンシャルでも、入射粒子の運動エネルギーが異なると、同じ力の大きさでも受ける時間が異なる

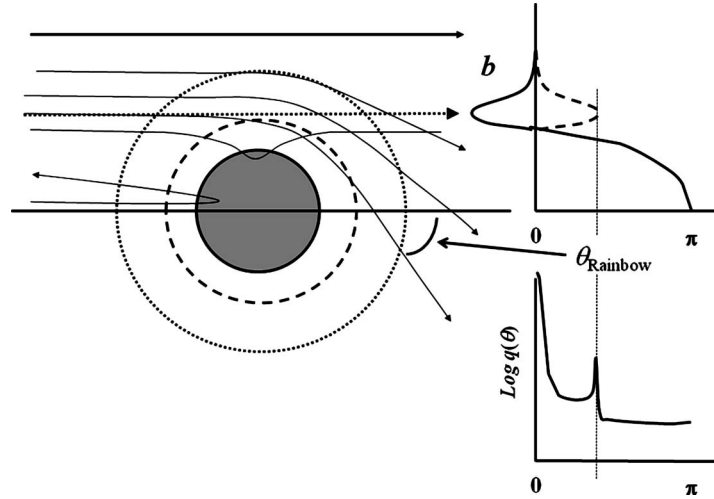


Fig. 16. 引力と斥力が働くポテンシャルでの微分断面積

ので、これらの散乱角は入射粒子のエネルギーに依存する。このため、虹散乱を与える散乱角も入射エネルギーが大きくなると小さくなる。このとき、通常衝突径数の値も小さくなる。

8. 遠心力ポテンシャル

2粒子の衝突は、CM系では換算質量 μ をもつ粒子が中心力ポテンシャル $V(r)$ で散乱される一体問題にできる。ここでは、中心力ポテンシャル $V(r)$ がある場での運動を取り扱う。質量中心から見た衝突粒子の位置ベクトルを r とすると、中心力ポテンシャルによる平面内での運動であり、質量中心とのスカラー量としての距離 r と距離が一定で散乱中心と粒子との角度 ϕ の関数にすることが可能である。

Lab系とCM系での衝突を2節で考えたが、CM系でもすべての運動エネルギーが内部エネルギーに変換されるわけではない。 x と y の座標に対し、Fig. 17に示すように r と ϕ をとると、その関係は次式で与えられる。

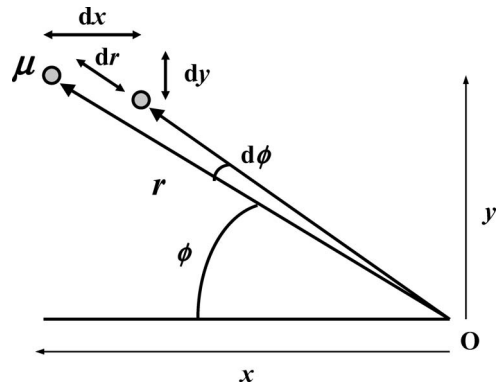
$$x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi \quad (48)$$

この式を時間で微分すると次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{dr}{dt} \cos \phi - r \sin \phi \frac{d\phi}{dt}, \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{dr}{dt} \sin \phi + r \cos \phi \frac{d\phi}{dt} \end{aligned} \quad (49)$$

CM系での運動エネルギー(T)は(10)式で与えられているので次式に変形できる。

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \mu \left[\left(\frac{dr}{dt} \cos \phi - r \sin \phi \frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{dr}{dt} \sin \phi + r \cos \phi \frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \mu \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (50)$$

Fig. 17. x 軸 y 軸と r 軸 ϕ 軸の変換

粒子が無限に離れたところでのポテンシャル $V(r)$ を0と置くとエネルギー保存則より全エネルギー(E)は次の式から得られる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \mu v_0^2 = T + V(r) \\ &= \frac{1}{2} \mu \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right] + V(r) \end{aligned} \quad (51)$$

無限遠では運動エネルギーだけで左辺でエネルギーが与えられ、 r が小さくなるに従って $V(r)$ が影響を与え、右辺となる。ポテンシャルが r にのみ依存するので、一平面での運動となり、角運動量(L)は保存される。角運動量は距離 \times 運動量または慣性モーメント(μr^2) \times 角速度($d\phi/dt$)のベクトル積で与えられるので、次式が成り立つ。

$$L = r \times \mu v = b \mu v_0 = \mu r^2 \frac{d\phi}{dt} \quad (52)$$

この L を用いて、(51)式の $d\phi/dt$ を書き換えるとエネルギーは次式で与えられる。

$$E = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (53)$$

距離(r)に関する運動エネルギーは $(1/2)\mu(dr/dt)^2$ で与えられるので、その他の項をポテンシャルと考えることができる。そこで、(53)式の2項目と3項目を足して、次式で

示される有効ポテンシャル V_{Eff} (Effective) として用いられることが多い。

$$V_{\text{Eff}}(r) = \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) = \frac{Eb^2}{r^2} + V(r) \quad (54)$$

$(L^2/2\mu r^2) (= Eb^2/r^2)$ は角運動量による項であるが、この項は遠心力ポテンシャルと呼ばれる。この値は運動エネルギーが大きい場合や衝突径数が大きい場合に大きくなる。ここで、角運動量 L^2 は量子論的にはとびとびの値となり、 l を正の整数として $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ で与えられなければならない。

この有効ポテンシャルを Fig. 18 に示す。 O_2^+ のポテンシャル $V(r)$ に対して、 $E=500$ eV, $b=0.1, 0.15, 0.20 \times 10^{-10}$ m として描いた図である。遠心力ポテンシャルは、 r^{-2} に依存するので、粒子の運動に係る V_{Eff} は距離 (r) が小さくなるに従って高くなる。分子間の r^{-6} やイオン分子反応の r^{-4} のポテンシャルの減少に対して r^{-2} での増加であるため、エネルギーまたは衝突径数がある一定の領域にあるとき、Fig. 18 に示すようなポテンシャルの山が生じる。この山のことを遠心力障壁という。

(53) 式から dr/dt を求めると下記の式となる。

$$\frac{dr}{dt} = \pm \sqrt{\frac{2E}{\mu}} \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E}} \quad (55)$$

このマイナスの符号は、時間とともに距離 r が小さくなるので、粒子が近づくときに相当する。(52) 式を用いて、時間微分を角度微分に変えると次式を得る。

$$\frac{dr}{d\phi} = \pm \frac{r^2}{b} \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E}} \quad (56)$$

最近接距離 (r_{Cl} : Closest) ではこの微分が 0 となるので、 r_{Cl} は次式を満たす。

$$1 - \frac{b^2}{r_{\text{Cl}}^2} - \frac{V(r_{\text{Cl}})}{E} = 0 \quad (57)$$

(56) 式の分母分子を逆にすると次の式となる。

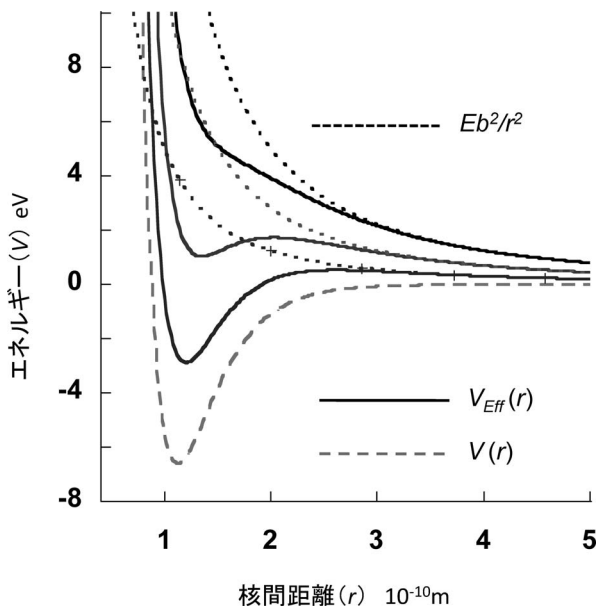


Fig. 18. 有効ポテンシャルの図

$$d\phi = \pm \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E}}} \frac{dr}{r^2} \quad (58)$$

最近接での ϕ の値は ϕ_{Cl} の値となるので、Fig. 12 からわかるように散乱角 θ は $\pi - 2\phi_{\text{Cl}}$ であり、(58) 式を無限遠点から最近接距離 r_{Cl} までこの式を積分することで散乱角 θ は衝突径数 b と全エネルギー E の関数として次式で求められる。

$$\theta(b, E) = \pi - 2 \int_{r_{\text{Cl}}}^{\infty} \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E}}} \frac{dr}{r^2} \quad (59)$$

9. オービッティング (ランジバン) 断面積

質量分析法はイオンを分析する方法であり、衝突反応の中で最も関係の深い反応としてイオンと分子が衝突するイオン分子反応がある。イオン分子反応では、プロトン移動、電子移動、イオンの組み換えなどがさまざまな反応が起こる。その中には、発熱反応も多くあるが、発熱反応であってもイオンと分子がある一定以下の距離に近づかないと反応は起こらない。8節で述べた遠心力ポテンシャルがあるとイオンと分子はある一定以下の距離に近づくことができない。このような場合に反応がどのように起こりえるかの基礎的な考察としてオービッティング軌道という考えが Langevin (ランジバン) によって発表されており¹⁷⁾、これに関する断面積がランジバン断面積とも呼ばれている。

イオン分子反応における多くの場合に、イオンと中性分子との間に働く遠距離力はイオンのもつ電荷と中性分子の分極 (polarizability) による分極ポテンシャルであり、(36) 式で与えたと同様に、次式で表される。

$$V_{\text{Pol}}(r) = - \frac{\alpha q^2 e^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 r^4} \quad (60)$$

r^{-4} に依存するので、ファン・デル・ワールス力より遠距離から力が働くと同時に、通常の分子間ポテンシャルよりずっと大きな値となる。このポテンシャルに関して Gioumouzis と Stevenson により、オービッティング軌道の議論がなされている¹⁸⁾。この引力が働くときの有効ポテンシャルは、(54) 式の $V(r)$ に (60) 式を代入することにより次式で与えられる。

$$V_{\text{Eff}}(r) = \frac{Eb^2}{r^2} + V_{\text{Pol}}(r) = \frac{Eb^2}{r^2} - \frac{\alpha q^2 e^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 r^4} \quad (61)$$

分子間ポテンシャルは r^{-4} に比例するので、エネルギーまたは衝突径数 b が小さいときは、 r^{-2} に比例する遠心力ポテンシャルに対してその寄与が大きくなり、Fig. 18 の下から 2 本の実線で示される V_{Eff} のように極大が現れる。この有効ポテンシャルの極大を超えて近づくことにより、イオンと分子が相互作用することによって反応が起こりうる。

この有効ポテンシャルにおけるこの極大値は遠方で起こるので、近距離で働く斥力を無視して計算することにより、オービッティングの断面積が計算できる。粒子の入射エネルギーがポテンシャルの山と等しいときにちょうどこ

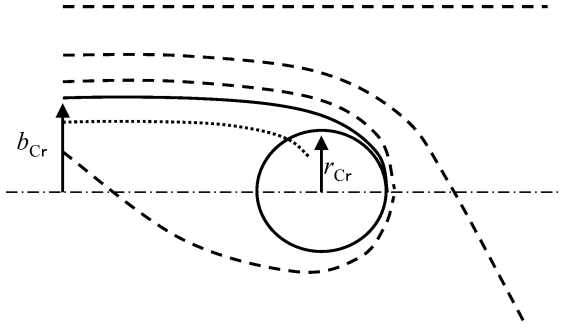


Fig. 19. オービティングの図

の山に到達するので、(61)式を E と等しいとおいて変形すると次式が得られる.

$$r^4 - b^2 r^2 - \frac{\alpha q^2 e^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 E} = 0 \quad (62)$$

この式は r^2 として根を求めることができる. 山のところでは重根となるので, 二次方程式の根の公式の平方根の部分をもととすると次式となる.

$$b^4 = \frac{\alpha q^2 e^2}{8\pi^2 \epsilon_0^2 E} \quad (63)$$

運動エネルギーが E のとき, 有効ポテンシャルの山に到達する衝突径数 b_{Cr} (critical impact parameter) は (63) 式の 4 乗根となる. また, その時の核間距離 r_{Cr} は r^2 が (62) 式の重根を与える式から, 衝突パラメータとの関係は, 次式で与えられる.

$$r_{Cr} = \frac{b_{Cr}}{\sqrt{2}} \quad (64)$$

この様子を Fig. 19 に示す. この値に相当する衝突径数で入射したイオンは, 図中の実線で示される軌道を通り衝突中心に対して r_{Cr} のところでぐるぐると回転することになる. このために, この軌道をオービティング軌道と呼ぶ. 同じ運動エネルギーで大きな衝突径数で入射した場合, 図中の鎖線で示されるように遠心力ポテンシャル Eb^2 が大きくなるので, 遠方を通過することになりこの山に達することができない. 同じ運動エネルギーで b_{Cr} より小さな衝突径数で近づいた場合は, 図中の点線で示されるように, 山を越えてイオンと分子が反応する領域に入ることができる. Eb^2 が同じ値で, より低いエネルギーで近づく場合は, 数式上では二つの根があることになるが, エネルギーが不足しているため遠心力ポテンシャルの山を越えることができない. この山を越えるエネルギーをもった粒子が反応領域に入ることが可能となる. しかし, 運動エネルギーだけのことを考えると, 運動エネルギーが低くなると遠心力障壁も b 低くなるので, 実際は b_{Cr} の値は大きくなる.

反応領域に入る断面積を b_{Cr} を用いて計算すると, オービティングの断面積 (σ_{Or}) は (63) 式を使って, 次式で与えられる.

$$\sigma_{Or} = \pi b_{Cr}^2 = \pi \sqrt{\frac{\alpha q^2 e^2}{8\pi^2 \epsilon_0^2 E}} = \pi \sqrt{\left(\frac{\alpha}{4\pi \epsilon_0}\right) \frac{q^2 e^2}{2\pi \epsilon_0 E}}$$

$$= \pi \sqrt{\alpha' \frac{q^2 e^2}{2\pi \epsilon_0 E}} \quad (65)$$

(65) 式からわかるように, オービティングの断面積は運動エネルギーの平方根に逆比例している. 定数に数値を代入すると 1 価のイオンが分極体積 α' の中性粒子と衝突する断面積は次式となる.

$$\sigma_{Or} = 16.9 \sqrt{\frac{\alpha'}{E}} \quad (66)$$

分極体積の単位は 10^{-30} m^3 で E の単位は eV として, σ_{Or} の単位は 10^{-20} m^2 で与えられる. CM 系での運動エネルギーを 1.0 keV として, ターゲットが K の場合 α' が $43.4 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ なので σ_{Or} は $3.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ と大きな値を与える. Ar では α' が $1.64 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ なので σ_{Or} は $6.8 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ と 5 分の 1 ほど小さくなる. しかし, (66) 式からわかるようにエネルギーが小さくなればなるほど σ_{Or} は大きくなる. 発熱反応であるイオン分子反応では, eV 程度の低いエネルギーでは大きな反応断面積を与えることが予測される.

実際には, 遠心力ポテンシャルを超えて, 反応領域に入ればすべてある反応をするわけではない. σ_{Or} は反応領域に入る反応断面積を与えこれは反応断面積の最大値を与えると考えることができる. イオンの反応領域に入った場合に特定の反応をする確率を P と置くと, 反応断面積は次式となる.

$$\sigma_{\text{React}} = P\sigma_L = P\pi \sqrt{\frac{\alpha q^2 e^2}{8\pi^2 \epsilon_0^2 E}} = 16.9P \sqrt{\frac{\alpha}{E}} \quad (67)$$

ここまでの議論では, 遠心力障壁を超えて反応領域に入ることが必要であるとしていたが, ある核間距離 r_{React} に近づくと反応を起こす種々な反応がある. Fig. 18 に示すようにエネルギーが大きいと遠心力障壁があってもイオンと分子がある程度近づくことが可能である. (62) 式を r^2 で割って, 次式を得ることができる.

$$b^2 = r_{\text{React}}^2 + \frac{\alpha q^2 e^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 E r_{\text{React}}^2} \quad (68)$$

このような場合の反応断面積は, 反応確率を P と置くと, 次式で与えられる.

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{React}} &= P\pi b^2 = P\pi \left(r_{\text{React}}^2 + \frac{\alpha q^2 e^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 E r_{\text{React}}^2} \right) \\ &= P\pi r_{\text{React}}^2 \left(1 + \frac{b_{cl}^4}{4r_{\text{React}}^4} \right) \\ &= P\pi r_{\text{React}}^2 \left(1 + \left(\frac{r_{cl}}{r_{\text{React}}} \right)^4 \right) \end{aligned} \quad (69)$$

それぞれの反応に依存して, (67) 式と (69) 式の大きい値が反応断面積を与えると考えられる. この例として, Kr の 1 価イオンと 2 価イオンのそれぞれの共鳴電子移動の断面積を測定したとき, 0.1 eV の衝突エネルギーで, σ_{Or} と σ_{React} の大きさの変化による逆転が生じることを, 小泉らが報告している¹⁹⁾.

イオン分子反応のポテンシャルとして, イオンと誘起双極子の r^{-4} のポテンシャルのみを考えたが, 反応する中性種が永久双極子モーメントをもっている場合がある. 分子

は室温では回転運動があり、遠方では大きな影響をしないが低エネルギーで近距離になると大きな影響が生じてくる。これに関しては Averaged dipole orientation (ADO) 理論で取り扱いが行われる²⁰⁾。

10. 半古典論と Massey (マッセイ) の判別条件

ここまでに衝突に関していろいろな説明を行ってきたが、粒子の内部エネルギーが変化する衝突について取り扱っていない。また、量子論が関係する取り扱いもしていない。質量分析で起こっている反応は、電子イオン化や電子捕獲を除くと、原子、分子、イオンの衝突である。質量分析で取り扱う数 eV 以上の衝突ではこれらの粒子のド・ブロイ波は短く、粒子同士が相当に近づくまでは、前の章まで述べてきたポテンシャルに従って古典的に決まった軌道に沿って運動していると考えられる。相対運動は古典的に扱い近距離での粒子の内部状態に関しては量子力学的に扱う方法は半古典論と呼ばれる。このような衝突において、内部エネルギーが変化するような高い運動エネルギーをもつ衝突では、粒子の軌道はそれほど大きくは曲がらない。この場合に、衝突する粒子が次式で示す等速直線運動をすると仮定することができる。

$$\mathbf{r} = \mathbf{b} + \mathbf{v}t \quad (70)$$

\mathbf{b} を \mathbf{v} と垂直に選ぶと、 \mathbf{b} は 7 節「微分断面積と衝突径数」で示した衝突径数と同じである。全断面積は (39) 式で与えられるので、その反応が起こる確率 $P(b, v)$ をかけることにより、反応の断面積は次式で与えられる。

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} P(b, v) b db \quad (71)$$

この方法を衝突径数法 (Impact parameter method) という。

ここで $P(b, v)$ を求めるには、一般的には (1) 式で与えられるすべての原子核と電子の運動とポテンシャルを含む時間依存の波動方程式を解かなければならない。

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{R}, t) &= \left(\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(\mathbf{R}(t)) \right) \Psi(\mathbf{R}, t) \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (72)$$

入射粒子とターゲット粒子が離れていて相互作用がない時に、入射粒子とターゲット粒子のすべての原子核と電子に関して固有状態と固有関数が与えられているとする。これらの座標を \mathbf{r}_R 、ハミルトニアンを $H_R(\mathbf{r}_R)$ 、波動関数を $\varphi_R(\mathbf{r}_R)$ で与えるとそれらの関係は次の式を満たしている。

$$H_R(\mathbf{r}_R)\varphi_R(\mathbf{r}_R) = E_R\varphi_R(\mathbf{r}_R) \quad (73)$$

今、(73) 式の $H_R(\mathbf{r}_R)$ を使い、 $V(R(t))$ の中で、衝突する 2 粒子の距離に依存するポテンシャルの項を時間変化する $r(t)$ を用いて表すと、(72) 式は時間微分の入った次の式に書き換えることができる。

$$\{H_R(\mathbf{r}_R) + V(\mathbf{r}_R, r(t))\}\Psi(\mathbf{r}_R, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_R, t)}{\partial t} \quad (74)$$

ここで、反応前はポテンシャルを 0 と置いた次式となる。

$$H_R(\mathbf{r}_R)\Psi(\mathbf{r}_R, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_R, t)}{\partial t} \quad (75)$$

この式を満たす波動関数は、次式で与えられる。

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha, t) = \varphi_\alpha(\mathbf{r}_R) \exp\left(-\frac{E_\alpha t}{\hbar}\right) \quad (76)$$

次式で示されるこの波動関数の一次結合を用いて演算すると

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha, t) = \sum_\alpha c_\alpha(t) \varphi_\alpha(\mathbf{r}_R) \exp\left(-\frac{E_\alpha t}{\hbar}\right) \quad (77)$$

c_α の満たすべき条件は次式となる。

$$i\hbar \frac{dc_\alpha}{dt} = \sum_\beta c_\beta(t) V_{\alpha\beta}(r(t)) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha)t\right) \quad (78)$$

ここで、 $V_{\alpha\beta}(r(t))$ は、次式である。

$$V_{\alpha\beta}(r(t)) = \int \varphi_\alpha^*(\mathbf{r}_R) V(\mathbf{r}_R, r(t)) \varphi_\beta(\mathbf{r}_R) d\mathbf{r}_R \quad (79)$$

衝突前はある一つの状態にあるのでその波動関数を φ_0 とすると、(78) 式の初期条件は、 $t = -\infty$ で $c_\alpha(t) \rightarrow \delta_{\alpha 0}$ となる。この条件下で、 $c_\alpha(\infty)$ が求められたら、1 回衝突当たりの遷移確率は次式で与えられる。

$$P(0 \rightarrow \alpha, b, v) = |c_\alpha(\infty)|^2 \quad (80)$$

この確率を (71) 式に入れて積分することにより反応断面積が求められる。

摂動論を用いてこれを解くと、0 次の式は $i\hbar(dc_\alpha^{(0)}/dt) = 0$ で $c_\alpha^{(0)}(t) = \delta_{\alpha 0}$ で元の状態に戻っている場合に相当する。

第 1 次の式は、次式で与えられ、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dc_\alpha^{(1)}(t)}{dt} &= \sum_\beta c_\beta^{(0)}(t) V_{\alpha\beta}(r(t)) \\ &\times \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha)t\right) \\ &= V_{\alpha 0}(r(t)) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_\alpha)t\right) \end{aligned} \quad (81)$$

これを積分すると次式となる。

$$c_\alpha^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t V_{\alpha 0}(r(t)) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E_0 - E_\alpha)t\right) dt \quad (82)$$

遷移確率は $c_\alpha^{(1)}(t)$ の $t = \infty$ での値 $c_\alpha^{(1)}(\infty)$ によって決まる。 $\exp(-(i/\hbar)(E_0 - E_\alpha)t)$ は時間とともに振動する関数である。この振動する関数と $V_{\alpha 0}(r(t))$ の積が $c_\alpha^{(1)}(\infty)$ の大きさを決める。 $V_{\alpha 0}(r(t))$ は相互作用の行列要素であるから、衝突する二つの粒子がある程度近接したときだけ (82) 式の積分に関与する値をもつと考えられる。この 2 粒子が相互作用する長さを距離 a とすると、2 粒子間の速度は v であるので、その相互作用する時間 τ は a/v で与えられる。 Fig. 20 の a) の場合のように、この間に時間に関して振動する $\exp(-(i/\hbar)(E_0 - E_\alpha)t)$ の項が非常に速い周期で振動すると $V_{\alpha 0}(r(t))$ がある領域で値をもつても、(82) 式の値は速い振動で打ち消し合って小さな値になる。すなわち

$$\frac{a \cdot (E_0 - E_\alpha)}{\hbar v} \gg 1 \quad \text{なら} \quad P(0 \rightarrow \alpha) \ll 1 \quad (83)$$

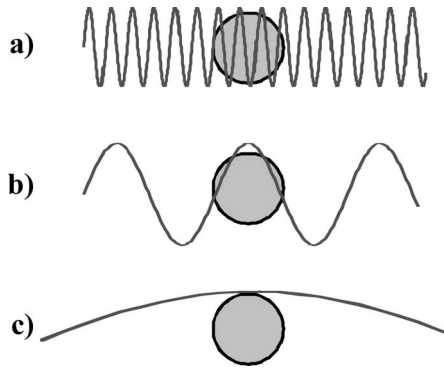


Fig. 20. 粒子の大きさと波の振動数のイメージ

Table 3. マッセイの判別式で 100 u のイオンが断面積の最大値を与える速度と運動エネルギー

励起エネルギー (eV)	0.01	0.1	1	10
速度 (m/s)	4.6×10^3	4.6×10^4	4.6×10^5	4.6×10^6
運動エネルギー (keV)	0.011	1.08	108	1.08×10^4

になると推定される。また、速度が大きく衝突時間が短いと積分時間が短くなり、その結果として Fig. 20 の c) の場合のように、(82) 式の値は小さくなる。非常に大雑把なとらえ方であるが、Fig. 20 の b) に相当するような形で、次式に与えられる条件の時に遷移が起こりやすいと推定することができる。この考えは、最初にこの理論を提唱した Massey (マッセイ) にちなんでマッセイの判別条件 (adiabatic criterion) と呼ばれる²¹⁾。

$$\frac{a \cdot (E_0 - E_a)}{\hbar v} \approx 1 \quad (84)$$

この考えの正当性を示すために、Hasted がいろいろな原子衝突の励起断面積の極大値を与える断面積とエネルギーをプロットして、この関係が非常によく成り立つことを報告している²²⁾。その報告では、 $a = 7 \times 10^{-10}$ m と置くと実験値と一致すると報告しているが、これはマッセイが adiabatic という言葉を用いて議論をした論文²¹⁾で、 $a \Delta E / \hbar v$ で議論をしていたため、Hasted がその式に対応した形で算出したものであり、ここで用いた a の値に対して 2π 大きくなっている。Hasted が算出した値は、(84) 式では 7×10^{-10} を 2π で割った $a \approx 1 \times 10^{-10}$ m に対応していると考えられる。この値はそれほど正確に議論できる数値ではないが分子で考えるとこれより少し大きい値として考えてもよいと推論される。ここでは、有機分子は原子に比べて大きいと考え a の値として 3×10^{-10} m という値を用いて、励起エネルギーごとに最大の断面積を与える衝突エネルギーを見積もった。

Table 3 でわかるように励起のエネルギー差が上がるとそれに比例して必要となる速度が大きくなる。必要な衝突エネルギーは、その 2 乗に比例して増大する。振動エネルギー差に相当する 0.03 eV 程度では、100 u のイオンのエネルギーとして 100 eV 程度の衝突エネルギーで励起することがわかる。しかし、構造解析のためには結合開裂を

起こす必要があり、通常数 eV の大きさをもつ分子内結合を切るためには、何回もの衝突が必要である。質量分析法での低エネルギーでの衝突解離では統計的な内部エネルギー分布により、通常は最も弱い結合が開裂する。100 u のイオンで 1 eV の励起を引き起こす極大値は 108 keV となるが、数 keV 以上の衝突では 1 回の衝突で数 eV の励起を起こすことが可能であり、質量分析法での高エネルギー衝突では、低エネルギーによる解離と異なった内部エネルギー分布からの 1 回の衝突での励起解離が起こる。

11. 衝突で特定の反応を起こす確率

質量分析法において特定の反応が起こる確率が重要である。特定の励起状態にする衝突断面積とともに反応が起こる確率 P を求める議論が必要である。励起された内部エネルギーが振動の周波数に依存して、種々な振動モードに広がる場合もあり、衝突による励起とその励起種の反応を考慮しなければならない。衝突による励起が起こるときには、Franck-Condon (フランク-コンドン) Factor を考える必要がある。例えば、Table 3 に示した質量 100 u のイオンが 1.08 keV で加速されるとその速度は 4.6×10^5 m/s である。相互作用する距離を 3×10^{-10} m とすると、その相互作用の時間は 6.5×10^{-16} s となり、通常の子の振動周波数 10^{-13} s よりずっと短い。このような過程では、衝突して励起をする間に核間距離が変わらないので、光や電子による過程と同様にフランク-コンドンの原理が適用でき、垂直遷移が起こっていると考えてよい。しかし、多重衝突が起こる場合には、例 7 の条件での平均自由行程は 2.9×10^{-2} m であり、100 eV の運動エネルギーをもつ 100 u のイオンの平均自由時間は、 2.1×10^{-6} s となり、振動周波数 10^{-13} s よりずっと長く振動緩和が起こる。

もう一つの遷移確率に関する議論としては、ポテンシャルの交差などによる乗り移りである。電子移動が起こる場合には、ポテンシャルによる乗り移りが明確に観測されるので多くの議論がなされてきた。その非弾性電子移動のモデル過程として、Landau²³⁾、Zener²⁴⁾ と Stüeckelberg²⁵⁾ により同年に発表されたポテンシャルの交差による報告と、Demkov²⁶⁾ による報告とが有名である。Landau-Zener-Stüeckelberg のモデルは、同じ対称性に属する断熱状態間での擬似交差により支配される非断熱遷移を取り扱い、この二つの断熱ポテンシャルにおける遷移の確率がポテンシャルの交差点付近のマトリックス成分から計算される。このマトリックス成分の計算法が報告され、多くの電子移動の衝突にうまく適応されてきた。Demkov モデルは弱いカップリングの場合に適応される摂動と歪曲波近似を元に行っている。このモデルは二つのポテンシャル曲線がある一定の核間距離で平行にある場合に遷移が起こる場合に適用される。これらを含む非断熱遷移に関しては、中村宏樹著の「化学反応動力学」⁶⁾ に詳しく書かれている。各反応の遷移確率は、非常に重要であり多くの研究があるが、個々の反応に依存するため、この本で詳細に説明することはできない。最初に挙げた衝突関係の本や文献を参考にしてい

ただきたい。

この章では、いろいろな実例を挙げて自分で値を計算できるようにしたので、是非自分で計算をして、エネルギーや断面積などそれぞれの値がもつ大きさを理解することにより、質量分析の基礎的な理解をしていただけるように望んでいる。

文 献

- 金子洋三郎, “化学のための原子衝突入門,” 培風館, 東京 (1999).
- 高柳和夫, “電子・原子・分子の衝突,” 培風館, 東京 (1972).
- 高柳和夫, “原子衝突,” 朝倉書店, 東京 (2007).
- マッセイ著, 小山慶太訳, “原子・分子の衝突,” 共立出版, 東京 (1981).
- 土屋荘次, “はじめての化学反応論,” 岩波書店, 東京 (2003).
- 中村宏樹, “化学反応動力学,” 朝倉書店, 東京 (2004).
- レヴィン-バースティン共著, 井上鋒朋訳, “分子衝突と化学反応,” 東京大学出版会, 東京 (1976); R. D. Levine and R. B. Bernstein, “Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity,” Oxford University Press, New York (1987).
- R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, and G. R. Lester, “Metastable Ion,” Elsevier, Amsterdam (1973).
- “Collision Spectroscopy,” ed. by R. G. Cooks, Plenum, New York (1978).
- K. L. Busch, G. L. Glush, and S. A. McLuckey, “Mass Spectrometry/Mass Spectrometry Techniques and ap-

plications of tandem mass Spectrometry,” VCH, New York (1988).

- 早川滋雄, 森 政義, 渡邊信明, 藤井敬三, 荒川和夫, 森下憲雄, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **49**, 144 (2001).
- D. T. Terwillinger, J. H. Beynon, and R. G. Cooks, *Proc. R. Soc. A*, **341**, 135 (1974).
- S. Hayakawa, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **60**, 251 (1989).
- S. Hayakawa, A. Matsumoto, M. Toshioka, and T. Sugiyura, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 1958 (1992).
- A. von Engel, “Ionized Gases 2nd Ed.,” Oxford Univ. Press, London (1965).
- I. Kusunoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2067 (1971).
- P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, Ser. 8, **5**, 245 (1905).
- G. Gioumoussis and D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **29**, 294 (1958).
- T. Koizumi, K. Okuno, N. Kobayashi, and Y. Kaneko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 2650 (1982).
- T. Su and M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **12**, 347 (1973).
- H. S. W. Massey, *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 248 (1949).
- J. B. Hasted, “Physics of Atomic Collisions,” Butterworths, London (1964).
- L. D. Landau, *Phys. Z. Soviet Union*, **2**, 46 (1932).
- C. Zener, *Proc. Roy. Soc. A*, **137**, 696 (1932).
- E. C. G. Stueckelberg, *Helv. Phys. Acta*, **5**, 370 (1932).
- Y. N. Demkov, *Sov. Phys. JETP*, **18**, 138 (1964).

Keywords: Cross section, Scattering, Kinetic energy release, Impact parameter, Semiclassical method

付録：エネルギー換算表

1A=○B, ただし, λ については 1 nm=○/B $E=h\nu=hc/\lambda=hc\tilde{\nu}$

A/B	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	J	eV	Hatree	nm	s^{-1}	cm^{-1}	K
E 1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1	$10^3/N_A$ 1.66054×10^{-21}	$10^3/eN_A$ 1.03643×10^{-2}	$10^3/27.2eN_A$ 3.80880×10^{-4}	$hcN_A10^9/10^3$ 1.19627×10^5	$10^3/hN_A$ 2.50607×10^{12}	$10^3/10^2hcN_A$ 8.35935×10	$10^3/R$ 1.20272×10^2
E 1 J	$N_A/10^3$ 6.02214×10^{20}	1	$1/e$ 6.24151×10^{18}	$1/27.2e$ 2.29371×10^{17}	$hc10^9$ 1.98645×10^{-16}	$1/h$ 1.50919×10^{33}	$1/10^2hc$ 5.03412×10^{22}	N_A/R 7.24296×10^{22}
E 1 eV	$eN_A/10^3$ 9.64853×10	e 1.60218×10^{-19}	1	$1/27.2114$ 3.67493×10^{-2}	$hc10^9/e$ 1.23984×10^3	e/h 2.41799×10^{14}	$e/10^2hc$ 8.06554×10^3	eN_A/R 1.16045×10^4
E 1 Hatree	$27.2eN_A/10^3$ 2.62550×10^3	$27.2e$ 4.35975×10^{-18}	27.2 2.72114×10	1	$hc10^9/27.2e$ 4.55633×10	$27.2e/h$ 6.57969×10^{15}	$27.2e/10^2hc$ 2.19475×10^5	$27.2eN_A/R$ 3.15775×10^5
λ : 波長 1 nm	$hcN_A10^9/10^3$ 1.19627×10^5	$hc10^9$ 1.98645×10^{-16}	$hc10^9/e$ 1.23984×10^3	$hc10^9/27.2e$ 4.55633×10	1	10^9c 2.99792×10^{17}	$10^9/10^2$ 1.00000×10^7	hcN_A10^3/R 1.43878×10^7
ν : 振動数 1 s^{-1}	$hN_A/10^3$ 3.99031×10^{-13}	h 6.62607×10^{-34}	h/e 4.13567×10^{-15}	$h/27.2e$ 1.51983×10^{-16}	10^9c 2.99792×10^{17}	1	$1/10^2c$ 3.33564×10^{-11}	hN_A/R 4.79924×10^{-11}
$\tilde{\nu}$: 波数 1 cm^{-1}	$10^2hcN_A/10^3$ 1.19627×10^{-2}	10^2hc 1.98645×10^{-23}	$10^2hc/e$ 1.23984×10^{-4}	$10^2hc/27.2e$ 4.55633×10^{-6}	$10^9/10^2$ 1.00000×10^7	10^2c 2.99792×10^{10}	1	$10^2hcN_A/R$ 1.43878
T: 温度 1 K	$R/10^3$ 8.31447×10^{-3}	R/N_A 1.38065×10^{-23}	R/eN_A 8.61734×10^{-5}	$R/27.2eN_A$ 3.16681×10^{-6}	hcN_A10^9/R 1.43878×10^7	R/hN_A 2.08366×10^{10}	$R/10^2hcN_A$ 6.95036×10^{-1}	1

アボガドロ数 $N_A=6.022142\times 10^{23}$ (個) mol^{-1}
プランク定数 $h=6.626069\times 10^{-34}$ J s

電気素量 $e=1.602176\times 10^{-19}$ C
光速 $c=2.997925\times 10^8$ m s^{-1}

気体定数 $R=8.314472$ J (K mol) $^{-1}$
1 Hatree=27.2114 eV
1 cal=4.184 J