

「原子衝突のキーワード」

実効温度 (effective temperature)

金属の中を流れる電子の運動速度は 1 cm/s 程度である。これは電位差による加速と、金属中の束縛電子との衝突による減速の釣り合いによることを、教養レベルの電磁気学で習う筈である。同じ原理によって、ある程度密度の高い気体の中で均一な電場の影響を受けながら運動する荷電粒子の速度は一定値 v_d を取り、移動速度 (drift velocity) と呼ばれている。このとき、荷電粒子の運動エネルギーは一定ではなく、気体分子の熱運動エネルギーと同様にある分布を持っている。イオンの場合、その平均値を古典的で簡単な運動量移行理論に基づいて求めると、次の結果が得られる [1] :

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}M\langle V^2 \rangle + \frac{1}{2}mv_d^2 + \frac{1}{2}Mv_d^2$$

ここで m および M はイオンおよび気体分子の質量、 v および V はイオンと気体分子の運動速度である。この式から相対運動エネルギーの平均値 $\bar{\varepsilon}$ を求めると、次式となる：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}\mu(\langle v^2 \rangle + \langle V^2 \rangle) = \frac{1}{2}M\langle V^2 \rangle + \frac{1}{2}Mv_d^2$$

ここで μ は換算質量である。右辺の第 1 項は気体分子の熱エネルギーであるから

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}Mv_d^2$$

と書き直すことができる。ここで k は Boltzmann 定数、 T は気体の温度である。この相対運動エネルギーを温度に変換したものが、実効(有効) 温度 T_{eff} である：

$$T_{\text{eff}} = \frac{2}{3k}\bar{\varepsilon} \equiv T + \frac{1}{3k}Mv_d^2$$

この実効温度の式にはイオンの質量 m が含まれていないことに注意して欲しい。

より正確な輸送理論に拠れば、この実効温度には若干の補正が必要であり

$$T_{\text{eff}} = T + \frac{1}{3k}Mv_d^2(1 + \beta')$$

という形で高次の補正項 β' を入れるべきである [1]。しかし、この項を実験的に決定することは困難であり、また補正項は小さくその影響が十分に小さいことから、通常は無視されている。

実効温度は 1953 年の G. Wannier の論文 [2] に起源を持つ概念であるが、その妥当性が実験と計算によって検討され、普及したのは 1970 年代になってからである。実効温度を用いると、気体中におけるイオンと分子の平均衝突エネルギーを容易に評価できるため、異なる気体温度におけるイオン移動度を比較したり、イオン-分子反応速度定数の温度依存性などの議論が可能になるなど、極めて有用な概念と言える。

但し、構造を持った分子の回転・振動の自由度が関与する非弾性衝突が顕著になると、非弾性エネルギー損失因子 ξ を用いて

$$T_{\text{eff}} = \left[1 + \frac{M}{m}\xi \right]^{-1} \left(T + \frac{1}{3k}Mv_d^2 \right)$$

という形での修正が必要であることが理論的に示唆されている [3]。電場と気体密度の比 E/N が大きな場合には ξ の値は決して無視できるほど小さくないことは実験的に明らかになっている。しかしながら、研究例は非常に少なく、理論的に ξ を求めることも困難である。近年、化学種の分析や異性体の分離を目的とした移動速度の測定が盛んに行われており、それらは多原子分子イオンやクラスターイオンを対象としているので、非弾性衝突は無視できない筈であるが、分析・分離の目的には殆ど問題とならないため、 ξ に関する理解は未だに進んでいないのが現状である。

なお、多くの異なる分野でも実効温度あるいは有効温度という言葉が別な意味で使われていることを付記しておく。

(首都大学東京・田沼肇)

参考文献

- [1] E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases* (John Wiley, New York) 1988.
- [2] G. H. Wannier, Bell Syst. Tech. J. **32** (1953) 170.
- [3] L. A. Viehland *et. al.*, Chem. Phys. **54** (1981) 341.