

(京大院理<sup>1</sup>, 東大院工<sup>2</sup>, 上智大理工<sup>3</sup>, NCAR<sup>4</sup>) 森田明弘<sup>1</sup>, 杉山正和<sup>2</sup>, 亀田浩史<sup>2</sup>, 幸田清一郎<sup>3</sup>, David R. Hanson<sup>4</sup>

【序】 気相と凝縮相が混合する不均質系の化学は、近年の大気環境化学において、成層圏オゾン破壊や地球温暖化などいろいろな場面で重要性が著しく認識されるようになり、ここ 10 年来特に大きな注目を集めている。これらエアロゾルや雲粒が関与する現象は、従来の気相反応を主とした大気化学と比べても際立って理解が遅れており、物理化学的な立場からの研究にも大きな貢献が期待される分野である。

その中でも基礎的に重要な問題の一つとして、気液界面での物質移動がある。界面での物質移動速度は、通常大気モデルのなかでは現象論的に取り込み係数 $\gamma$ によって表されるが、それは気相・表面・液相それぞれでの多くの条件によって影響され、その内容の物理化学的な理解は **challenging** な問題である。その一方、分子レベルでの界面移動効率は、気相分子が表面に衝突したときにバルク中に取り込まれる確率 $\alpha$  (mass accommodation coefficient,  $0 < \alpha < 1$ ) で定義され、 $\gamma$  を決める重要な要因の一つとなる。しかし、大気圧/蒸気圧下で $\alpha$ を実験的に直接求めることは容易でなく、界面と接した気相分子の現象論的な取り込み速度 $\gamma$ から推定されるのが一般的である。 $\gamma$ と $\alpha$ の関係は、通常 resistance model によって形式的に

$$1/\gamma = 1/\Gamma_g + 1/\alpha + 1/(\Gamma_{sol} + \Gamma_{rxn}) \quad (1)$$

と与えられる。ここで、 $\Gamma_g$  は気相拡散による輸送係数、 $\Gamma_{sol}$  は液相拡散および溶解度による輸送係数、 $\Gamma_{rxn}$  は液相反応による損失を表す。

しかし従来実験的に報告された $\alpha$ の値にはしばしば何桁にもわたる甚だしいばらつきがあり、また分子動力学(MD)計算と実験値にも一般に大きな不一致があって、多くの議論を呼ぶ問題となっている。本研究は、理論と実験の不一致の原因として考えられる問題点として不均質実験の条件を詳細に検討し、mass accommodation に関して一貫した描像を与えることを目的とする。

【系と方法】 本研究では一つの典型的な例として、メタノールの水への $\alpha$ をとりあげた。この場合には、連続液滴 (droplet train) 法の実験から $0^\circ\text{C}$  で $\alpha=0.056$ と報告されている[1]。連続液滴法では、図1のように気相分子とキャリアーガスを含んだ低圧フローチューブ中を、大きさが揃って等間隔の液滴の列を高速で走らせ、気相濃度の減少量から取り込み量を求め、 $\alpha$ を算出する。チューブ内での液滴列の条件を変化させることで、表面積および相互作用時間を msec オーダーで可変にとれるため、応用範囲が広く、今までに最も多くのデータが提供されている方法である。

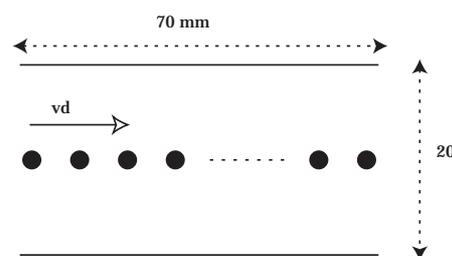


図1．連続液滴法の境界条件断面図。

上下の線は円筒壁面を示す。

本研究ではまず MD 計算によって、メタノール分子の水表面への熱的衝突を多数回サンプルして $\alpha$ を統計的に求めたところ、0°C で $\alpha \sim 1$ と見積もられた。これは、MD と実験が不一致を示す例である。その不一致について、次の2つの要因を検討した。

- (A) 実験の際には、少量の吸着されたメタノールが水表面に大きな surface excess をもつために選択的に表面を覆い、 $\alpha$ が小さく測定される。
- (B) 実験を解析して $\gamma$ から $\alpha$ を算出するとき、(1)式の他の項(気相項  $1/\Gamma_g$ , 液相項  $1/(\Gamma_{sol} + \Gamma_{rxn})$ )の見積もりに問題があり、 $\alpha$ を過小評価している。

**【MD 計算 (A)】** 上の(A)を検討するため、系統的に濃度を変化させたメタノール・水の2成分溶液の表面に対するメタノールの熱的衝突を MD 計算で検討した。計算の詳細および結果は文献[2]に示すが、結果として本計算では、表1のようにメタノールの $\alpha$ は混合溶液の濃度にほとんどよらず $\alpha \sim 1$ を与えることを明らかにした。メタノールが表面を覆う条件下でも $\alpha$ には際立った減少は見られず、(A)の仮説は成り立たないことを示した。

| Mol% | $\alpha$      |
|------|---------------|
| 0    | 0.998 (0.004) |
| 10   | 0.986 (0.008) |
| 20   | 0.977 (0.009) |
| 30   | 0.985 (0.019) |
| 50   | 0.978 (0.014) |
| 100  | 0.978 (0.016) |

表1. メタノール水溶液のメタノール濃度に対する $\alpha$ の MD 計算値。かっこ内は統計誤差をしめす。

**【流体計算 (B)】** 上の(B)のうち、本研究ではとくに気相拡散項  $1/\Gamma_g$  の定量的解析を行った。図1のような連続液滴法の境界条件はかなり複雑なために、気相流体拡散の振る舞いを解析的に扱うことができず、従来 Fuchs-Sutugin の式や Smoluchowski の式を経験的に修正して  $1/\Gamma_g$  に適用されていた。しかし、Fuchs-Sutugin や Smoluchowski の式は本来液滴周りの球対称な場を仮定しており、静止した気体中に置かれた孤立した液滴には適用できるが、図1のように液滴がフロー条件下で連続して並ぶときに適用できるかは必ずしも明らかでない。そこで本研究では、実験条件に即した境界条件のもとで気相の流体拡散方程式を数値的に解いて、 $1/\Gamma_g$ を直接求めた[3,4]。その結果、従来の解析には系統的な問題があり、導出される $\alpha$ を過小評価する傾向があることが示された。これは、水のように蒸気圧が大きく $\alpha$ が比較的大きな系においては、明らかに問題となる誤差を引き起こす。本研究では、連続液滴法の解析における気相抵抗の見積もりには、流体計算を併用し、従来より正確な解析を必要とすることを明らかにした。

**【他の系への応用】** さらに、水の水表面への $\alpha$  (水の凝結係数) に対して MD と流体計算を適用した。この系は、雲粒成長の初期過程を支配する量として大気化学的には非常に重要であるが、やはり従来のデータに同様の不一致を示すことが知られている。本研究では、実験と理論の両者とも $\alpha \sim 1$ として consistent に理解されることを示した[5]。なおこの系では、表面不純物の効果や非平衡下での核成長における熱輸送の効果など解決されるべき問題が残されている。

- [1] J.T. Jayne et al., *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6329.
- [2] A. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **375** (2003) 1.
- [3] M. Sugiyama, S. Koda, A. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **362** (2002) 56.
- [4] A. Morita, M. Sugiyama, S. Koda, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 1749.
- [5] A. Morita, M. Sugiyama, H. Kameda, S. Koda, D. R. Hanson, submitted (2003).