

ATMOSPHERIC CHEMISTRY



大気化学

分子科学によるアプローチ

MOLECULAR SCIENCE

2005.5

はしがき

本報告書は平成13-15年度において、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究(B)において行われた研究「大気化学・燃焼化学における新規ラジカル連鎖反応」の研究成果の中で、特に「大気化学」に特化した成果をまとめたものである。

上記特定領域研究全体の最終報告書は、領域内の8つの班の班長が中心となってまとめたものが公表されている。本報告書は、その最終報告書の別刷り版として位置づけられる。

このような別刷りをあえて作成した理由は、3年間の研究期間中に大気化学に強い興味を持ち、優れた研究を行った若手研究者の台頭があったことによる。したがって、本報告書には主として領域の班長ではない、分子科学分野で育った若手研究者による大気化学の研究成果がまとめられている。大気化学研究者と分子科学研究者の協力による研究推進は、上記領域研究のテーマの一つでもあった。ややレビュー的色彩をもった本報告書が、多少とも我が国の大気化学の研究の役に立つことを念じ、ここに公表するものである。

なお編集は分子科学研究所の森田明弘が担当した。表紙のデザインは、分子科学研究所広報委員会の原田美幸さんの作品である。本書の作成にあたって、分子科学研究所計算分子科学研究系秘書の川口律子さんの尽力に感謝する。

平成17年3月

領域代表者 鷺田伸明

目次

1. N ₂ Oの光分解と同位体効果	3
南部伸孝(分子科学研究所 ¹)	
2. 地球大気中の分子錯体	22
笠井康子(情報通信研究機構)他	
3. 不均一反応の分子論	44
森田明弘(分子科学研究所)	
4. 大気中のオゾンの光化学	66
高橋けんし、松見豊(名古屋大学 太陽地球環境研究所)	
5. 有機エアロゾル生成・変質と雲生成への影響	92
今村隆史(国立環境研究所)	
6. RO ₂ ラジカルによる大気中硫黄化合物の連鎖酸化反応	117
鷲田伸明(豊橋技術科学大学 工学部)	

¹ 2005年4月より、九州大学情報基盤センター

第3章 不均一反応の分子論

分子科学研究所 森田明弘

3.1 はじめに

近年の大気化学において、エアロゾルや雲粒を含めた不均一系の取り扱いが非常に大きなテーマとなっている[1-3]。成層圏においては、1980年代に出現した南極のオゾンホール生成機構において、極域成層圏雲(PSC)上でのハロゲンの不均一化学反応が決定的な役割を果たすことが明らかにされ、従来の気相均一系としての大気モデルの扱いは塗り替えられることになった[4]。また成層圏中緯度でのオゾンの長期的減少を説明する上でも、硫酸エアロゾル上での不均一反応の重要性がよく知られている[5]。

対流圏におけるエアロゾルや雲粒の化学的役割はさらに複雑である。古くから酸性雨の生成において、 SO_2 のような硫黄化合物などの不均一取り込みおよび後続の酸化反応における反応場としての雲粒の役割は知られていた[2, 6]。近年では後にふれるように HOx ラジカルなど他の主要な大気微量成分の分布にもエアロゾル・雲粒との相互作用の影響が問題となっている。対流圏中でのエアロゾルは水滴や氷のみならず、海塩、土壌由来の粒子、煤や生物由来の有機物など化学組成も豊富であり、それらの大気組成への影響の定量的な理解に向けて活発な研究が行われている[7, 8]。

エアロゾルは気相との相互作用を通して大気組成に影響を与えるのみならず、それ自身でも地球環境に大きな影響を与える。エアロゾルは太陽光や熱輻射の散乱・吸収を通して地球のエネルギー収支に無視できないインパクトをもつことは古くから認識されていたが、近年の地球温暖化問題を背景にこの問題は非常に大きくクローズアップされている[6, 9]。とりわけ雲粒形成の凝結核としてのエアロゾルの役割は、温暖化の定量的予測にとって極めて重要かつ未解決な問題である。エアロゾルの化学的組成や混合状態の観測をふまえて、凝結核としての能力を定量的に解明する研究が必要とされている。

微視的な物理化学として不均一反応を捉えると、気相と凝集相の両方の相にまたがった場の中での化学であり、従来の気相化学やバルクの溶液化学とは異なった不均質(heterogeneous)な系特有の問題が多く存在している[10]。表面化学とも多くの共通点をもつが、従来しばしば超高真空下でよく規定された固体表面を対象としてきた表面化学にとって、大気中でのエアロゾル表面はそれ自身非常にチャレンジングな対象である。分子レベルの知見を引き出すことのできる表面解析の手法をもって、大気化学に対する貢献を与えようとする研究も国際的に始まっており、大気化学・表面化学の両方にとって新たな分野の展開がなされている[1, 11]。

本稿では、筆者らが2001年から2003年にかけて集中的に展開した不均一取り込み過程に関する理論的研究を中心にして、その基礎および背景を含めて概説する。

3.2 不均質反応の速度論

不均一系の効果を大気モデルに組み込む際には、通常取り込み係数(uptake coefficient) γ と呼ばれる現象論的なパラメーターが用いられる。これはエアロゾル表面への単位分子衝突頻度あたりの表面または内部へ取り込まれる正味の反応速度を意味し、気相の側からみてエアロゾル相での反応速度定数を与える量となる。したがって大気中での不均一反応速度論のモデル化には、エアロゾルのサイズ・数密度分布についての情報と取り込み係数 γ の設定の両方が必要である。大気化学の立場から不均一反応の物理化学に期待される最大の役目は、取り込み係数 γ を定量的に理解することといえる。これ自身、以下に述べるように多くの問題をはらんだチャレンジングな課題である。

3.2.1. 取り込み係数と抵抗モデル

不均一反応の正味の速度は、微視的にみると気相中での拡散輸送、エアロゾル表面に衝突したときの吸着効率、液相中での拡散速度や溶解度、さらに表面または液相での反応速度などによって決まり、見かけの反応速度はそれらのパラメーターや境界条件に大きく依存する。それら気相、界面、液相にまたがる多段階の輸送ステップは、しばしば一般的に図 3.1 のような抵抗モデル(resistance model)で表現される[12]。 Γ_g は気相拡散輸送係数、

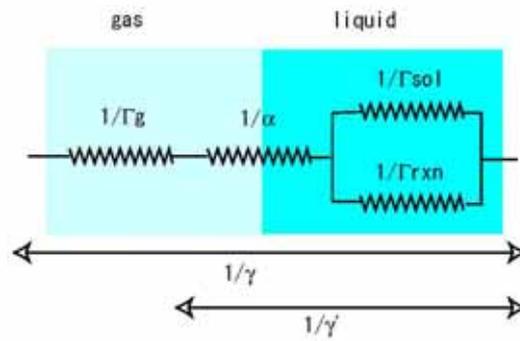


図 3.1 気液の取り込み過程の抵抗モデル

α は適応係数(mass accommodation coefficient)、 Γ_{sol} は液相中での溶解度および拡散による輸送の係数、 Γ_{rxn} は液相中での反応速度係数を意味する。これらはいずれも、エアロゾルの表面積および分子衝突頻度($c^0 v_g/4$)で規格化されている反応速度であり、逆数として輸送の抵抗に対応する。これらの各輸送(抵抗)ステップを用いて、全体の反応速度を表す γ は(3.1)式の関係で与えられる。

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{sol} + \Gamma_{rxn}} \quad (3.1)$$

これは多段階のステップが連続する場合の一般的な反応速度の関係で、図 3.1 のように電気回路における抵抗の直列、並列の接続との類似性がみられる。ここではエアロゾル相として液相を考え、バルク相中での化学反応を仮定している。 Γ_{sol} と Γ_{rxn} が並列になっているのは、バルクの液相中で拡散輸送と化学反応が同時に並行して起こるためである。

(3.1)式の抵抗モデル表式が成立する条件は、反応の各ステップが独立であることであるが、大気化学の典型的な条件では広くその有効性が信じられている[13]。それは第1項($1/\Gamma_g$)、第2項

($1/\alpha$)、第3項($1/(\Gamma_{sol}+\Gamma_{rxn})$)がそれぞれ気相、界面、液相と空間的に分離されていること、および気相中と液相中の拡散係数が数桁にわたって違うため、時間スケールでも分離していることに由来する。しかし、第3項中の Γ_{sol} と Γ_{rxn} については空間的および時間的に競合しており、液相中での第3項内の並列関係は必ずしも厳密ではない。

なお、取り込み係数 γ の定義の取り方について2つの流儀があるので注意しておきたい。上の(3.1)式で意味する γ は全体の不均一反応レートをエアロゾルの表面積 A と分子衝突頻度($c^0 v_g/4$)の積で規格化したものである。ここで c^0 は気相バックグラウンドでの取り込まれる分子の数密度、 v_g は熱平均分子速度 ($=\sqrt{8k_B T / \pi m}$ 、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度、 m は分子の質量)である。

ここで c^0 は気相中のバックグラウンド濃度であって、取り込みの起きているエアロゾル表面近傍での濃度 c ではないことに注意が必要である。気相拡散抵抗が零でない限り、規格化に用いる係数 $c^0 v_g/4$ は実際にエアロゾル表面に衝突する頻度ではない。この定義での γ は、現象論的な不均一反応速度を定数分の係数を除いて等価な形で表したものである。

一方、気相拡散の部分を別に扱って、表面とバルク中の反応速度に対して取り込み係数 γ を定義することもある。その場合、 γ は(3.2)式のように与えられ、

$$\frac{1}{\gamma'} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{sol} + \Gamma_{rxn}} \quad (3.2)$$

(3.1)の定義 γ と(3.2)の定義 γ' は、 $1/\gamma = 1/\Gamma_g + 1/\gamma'$ で関係づけられる。後者の場合、 γ は表面

への分子衝突あたりエアロゾル中に取り込まれる確率に対応するため、むしろ微視的な意味の分かりやすい定義といえる。一方、全体の不均一反応速度を表すためには、気相拡散 Γ_g とエアロゾルへの取り込み γ の両方をあらわに扱うことになる。この場合、気相のバックグラウンド濃度とエアロゾル表面近傍の濃度の違いは、気相拡散抵抗の項に含められている。後者(3.2)の定義は Hanson, Ravishankara[14], 幸田[15]などを含めてむしろ一般的に用いられているが、前者(3.1)の定義は Worsnop, Kolb, Davidovitsら Aerodyne/Boston Collegeの人たちが採用しており、文献を参照するときに注意が必要である。

以上のように、気相 エアロゾル相間の不均一反応速度は、気相、界面、液相のそれぞれの条件によって変化する。そのため実験室で測定された反応速度を実大気に応用する際には、条件の違いを正しく反映させなければならない。とくに与えられた系においてどのステップが律速過程になるかの見積もりは、実際上重要である。そこで以下、それぞれの速度論的ステップをまず概説する。

3.2.2. 気相拡散

簡単のためエアロゾルを球形とし、周囲の気体からみて静止した場合の拡散輸送による取り込み過程を考える。エアロゾルの直径を d 、取り込まれる気体の拡散係数を D_g とする。そのときには、エアロゾル周囲の濃度場は球対称となり、Smoluchowskiの1次元拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_g \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) = 0, \quad c(r) = \begin{cases} c^0 & (r \rightarrow \infty) \\ 0 & (r = d/2) \end{cases} \quad (3.3)$$

の定常解

$$c(r) = c^0 (1 - d/2r) \quad (3.4)$$

より、エアロゾルへの取り込み係数 γ は

$$\gamma = \frac{\pi d^2 D_g (\partial c / \partial r)_{r=d/2}}{\pi d^2 \cdot c^0 v_g / 4} = \frac{8 D_g}{d v_g} \quad (3.5)$$

となる。ただし、この場合液相中に取り込まれた後の抵抗は考えていない ($1/(\Gamma_{\text{sol}} + \Gamma_{\text{rxn}}) = 0$)。 (3.3)-(3.5)式は連続体近似によって導かれた典型的な拡散輸送の式で、エアロゾルの気相拡散のみならず、溶液内での拡散律速反応速度の議論などにもしばしば現れる。

境界面での分子衝突

上の(3.5)式は拡散方程式(3.3)を前提としているため、分子の平均自由行程 λ がエアロゾルの大きさ d に比べて十分小さいとき (Knudsen 数 $Kn = \lambda/d \ll 1$) に成立する。通常、(3.3)式では境界面 $r=d/2$ で濃度0と仮定しているが、この境界条件は厳密には正しくない。境界面 $r=d/2$ を通過する効率、分子衝突頻度を上限とするため必然的に有限であることが考慮されていないためである。気相のバルク輸送では連続体の拡散で扱える場合でも、境界面の近傍では有限の平均自由行程が無視できず、境界条件としては別の取り扱いが必要である。

そこで適当な境界面 $z=0$ のごく近傍のみを拡大して考え、適応係数 $\alpha=1$ と仮定する。これは、分子が境界面を自由に透過できることに対応する。境界面の近傍で濃度分布 $C(z)$ に勾配があるとすると、 $z>0$ から $z<0$ に向かうフラックス J^+ および $z<0$ から $z>0$ に向かうフラックス J^- は、濃度勾配の1次まで展開して

$$J^+ = \frac{C(0)v_g}{4} + \frac{D_g}{2} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0}, \quad J^- = \frac{C(0)v_g}{4} - \frac{D_g}{2} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (3.6)$$

となる[16]。第1項は零次の分子衝突の寄与、第2項は濃度勾配に誘起される拡散輸送を表す。したがって、取り込み係数 γ を微視的に

$$\gamma = \frac{(\text{z>0からz<0へ界面を通過する正味のフラックス})}{(\text{z>0の側から界面に衝突するフラックス})} = \frac{J^+ - J^-}{J^+} \quad (3.7)$$

と定義すると、(3.6)式より

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{J^+}{J^+ - J^-} = \frac{C(0)v_g}{4D_g (\partial C / \partial z)_{z=0}} + \frac{1}{2} \quad (3.8)$$

となる。これが $\alpha=1$ のときの一般式である。上の(3.5)式と比較すると、上の第1項は(3.5)式と等しく、

第2項の 1/2 が付加されたことがわかる。これは $\alpha=1$ に対応して、境界面で有限の分子衝突速度をあらわに取り入れたことによる付加的な抵抗とみなすことができる。

したがって(3.5)式に $\alpha=1$ の界面抵抗の項 1/2 を加えて補正し、(3.1)の抵抗モデル表式 $1/\gamma = 1/\Gamma_g + 1/\alpha$ で解釈すると、気相拡散の係数 Γ_g は実効的に

$$\frac{1}{\Gamma_g} = \frac{8D_g}{dv_g} - \frac{1}{2} \quad (3.9)$$

と与えられる。これが連続体近似に基づいて気相拡散抵抗 $1/\Gamma_g$ を表現する一般式である。

Fuchs-Sutugin 式

上の(3.9)式は、気相の拡散方程式に界面での分子衝突を考慮して補正したものである。しかしここでは、バルク気相中の輸送はもとの拡散方程式で与えられており、分子の平均自由行程がエアロゾルのサイズに対して十分に小さいこと (Knudsen 数 $Kn \ll 1$) を仮定している。しかし、この仮定は大気条件下で常に正しいわけではない。たとえば大気中の分子の平均自由行程 λ は、25 °C の酸素分子の場合 ($D_g=0.21 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$)、 $\lambda=3D_g/v_g = 0.14 \mu\text{m}$ であり、したがって μm オーダーよりも小さいエアロゾルの場合には、連続体近似からのずれが問題となりうる。一般的に Knudsen 数が1よりも十分に小さいとみなせない場合に、Fuchs-Sutugin は空間の各点での速度分布をあらわに扱った Boltzmann 方程式を数値的に解いて、その結果を Knudsen 数 Kn の関数として

$$\frac{1}{\Gamma_g} = \frac{0.75 + 0.283Kn}{Kn(1 + Kn)}, \quad Kn = \frac{6D_g}{dv_g} \quad (3.10)$$

と与えた[17]。これは一般的な Kn の場合に(3.9)式を拡張した表式とみなすことができる。実際 $Kn \ll 1$ の極限で(3.10)式は $1/\Gamma_g=0.75/Kn-0.467$ となり、 $1/2 - 0.467$ とみなせば(3.9)式と実質的に一致する。図 3.2 は、 $\alpha=1$ の場合、Knudsen 数が変化したときの連続体表式からの取り込み係数 γ のずれを示す。これからわかるように、 $Kn \sim 0.1$ よりも大きくなったときに連続体表式からのずれが明らかになってくるのがわかる。

この Fuchs-Sutugin 式(3.10)は、静止場中で孤立した球状エアロゾルへの気相抵抗を与える式として広く用いられる。気相抵抗の大きさは Knudsen 数、したがって気相拡散係数 D_g およびエアロゾル直径 d の比によって決まり、 Kn が小さいほど気相抵抗 $1/\Gamma_g$ は大きくなる。

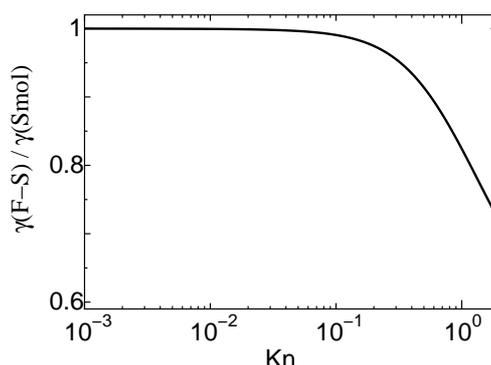


図 3.2 Knudsen 数 Kn の変化に対する Fuchs-Sutugin 式と Smoluchowski 式の比較

3.2.3. 液相抵抗

気液の界面に取り込まれた分子は、バルク液相の内部への拡散しつつ溶液中での化学反応によって変化していく。その界面近傍での過程は液相中($z>0$)での拡散反応方程式

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2} - kc(z,t), \quad c(z,t) = \begin{cases} HRTc^0 & (z=0, t>0) \\ 0 & (z>0, t=0) \end{cases} \quad (3.11)$$

でかかれる[18]。ここで第1項は表面近傍から内部への拡散、第2項は反応による1次の消失で、 D_l は液相中での拡散係数、 k は反応速度である。液相中での拡散係数 D_l は常温で典型的に $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ オーダーで、気相中の拡散係数 D_g ($\sim 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$) に比べても圧倒的に小さい。ここでは簡単のため1成分に着目して(擬)1次の反応を仮定しているが、1次以外の反応あるいは他成分系の反応についての一般論への拡張は別の取り扱いとなる。上の境界条件では、液相抵抗のみに注目するため気相側および界面での輸送抵抗を無視する。すなわち、界面 $z=0$ では常に気相と Henry 定数 H での平衡が成立しているとみなしている。

(3.11)式は以下のように解析的に解くことができる。

$$\frac{c(z,t)}{HRTc^0} = \frac{1}{2} e^{-z\sqrt{k/D_l}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_l t}} - \sqrt{kt}\right) + \frac{1}{2} e^{z\sqrt{k/D_l}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_l t}} + \sqrt{kt}\right) \quad (3.12)$$

これを時間、空間の関数としてプロットした様子を図 3.3 に示す。この中で \exp 項の中の係数 $l = \sqrt{D_l/k}$ は拡散反応長 (diffuso-reactive length) と呼ばれ、界面から浸透する厚みの長さに対応する。これは拡散係数と反応速度との競合によって、系により数 \AA からマクロな長さまで変化するが、十分に短い場合には事実上表面反応とみなされてよい。(3.12)式より、界面 $z=0$ での液相への取り込みのフラックスは

$$J = -D_l \left(\frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \right)_{z=0} = HRTc^0 \left(\sqrt{\frac{D_l}{\pi t}} e^{-kt} + \sqrt{D_l k} \operatorname{erf}(\sqrt{kt}) \right) \quad (3.13)$$

となり、 $kt \gg 1$ の長時間での液相輸送の係数 Γ_{sol} , Γ_{rxn} は

$$\Gamma_{sol} + \Gamma_{rxn} = \frac{J}{c^0 v_g / 4} = \frac{4HRT}{v_g} \left(\sqrt{\frac{D_l}{\pi t}} + \sqrt{D_l k} \right) \quad (3.14)$$

と与えられる。上の第1項は液相中での拡散輸送に由来する分、第2項は反応に由来する分で、それぞれ Γ_{sol} , Γ_{rxn} に対応している。

(3.14)式は取り込み実験の解析によく用いられる式である。この中には Henry 定数 H 、液相拡散定数 D_l 、および液相反応速度定数 k の3つの系に依存するパラメーターが含まれており、いずれも大きい方が液相輸送が速くなる。注意すべきこととして上の Γ_{sol} 項は、 $kt \gg 1$ の長時間のふるまいにもかかわらず $\sim t^{-1/2}$ の時間依存性をもっており、本質的に過渡的な量である。これは、液相が飽和するにしたがって正味の取り込み量が減衰していくことを意味している。したがって取り込み実験での時間依存性から逆に Γ_{sol} の大きさを見積もることができる。

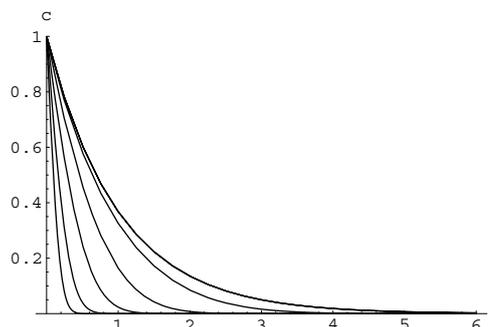


図 3.3 (3.12)式の時間・空間変化。時間は $1/k$ 、空間は $\sqrt{D_l/k}$ を単位とする。左から $t=0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 10$ 。

(3.14)式中では Henry 定数 H と液相での拡散定数 D_l は $H\sqrt{D_l}$ の形で含まれており、取り込み実験の速度論からは両者の効果を区別できない。したがって取り込み実験から Henry 定数と液相拡散係数を分離して求めるためには、予めどちらかを知っておく(仮定する)必要がある。

3.2.4. 適応係数

以上のように、抵抗モデル(3.1)によって取り込み係数 γ を表すとき、気相抵抗 $1/\Gamma_g$ および液相抵抗 $1/(\Gamma_{sol} + \Gamma_{rxn})$ をそれぞれ(3.10)式および(3.14)式によって与えられる。残された項 $1/\alpha$ が界面での輸送に伴う抵抗に相当する。実際の取り込み実験からは、測定される取り込み速度から γ が求められるため、それに気相抵抗および液相抵抗の効果を補正して適応係数 α が求められる。適応係数 α は、界面を通過する輸送量を衝突頻度で規格化されたものであるため、微視的には

$$\alpha = \frac{\text{(凝縮相中に取り込まれる分子数)}}{\text{(気相から界面に衝突する分子数)}} \quad (3.15)$$

と解釈され、0 から 1 の間の値をとる。これは固体表面化学の分野で、付着係数 (sticking coefficient) と呼ばれるものに対応している。上の定義からもわかるように適応係数は、取り込まれる分子種および界面自体の組成や構造によって決まる量で、界面自体の性質と考えられる。今までに報告された α には、系によって 1 から 10^{-9} オーダーまで非常に大きな分布がある。

現象論的な不均一反応速度は、エアロゾルのサイズ、気相および液相の拡散係数や溶解度、液相反応速度などバルク相の条件に大きく依存するが、いったん系に固有の α を与えれば、原理的には同じ系でバルクの気相または液相の条件が変化したときの取り込み係数 γ を構成することができる。これは実験室系での取り込み実験を実大気の状態に応用する際には重要な意味がある。そのため不均一取り込み実験の解析には、測定された取り込み係数 γ からその系の適応係数 α を

導くことが大きな課題となってきた。

抵抗モデル(3.1)式の各項が以上のようにして評価すると、系や条件に応じて観測される不均一反応の律速段階を議論できる[19]。大気化学で現れる多くの系では、バルクの条件によって気相抵抗または液相抵抗が律速段階になることが多い。界面抵抗自体が律速となるケースは比較的限られているが、しかしサブミクロンかそれ以下のサイズのエアロゾルへの取り込みで、かつ溶解度または反応速度定数が非常に大きな場合には、適応係数 α の項が相対的に律速段階となることがある。大気化学で重要な例では、硫酸エアロゾルへの NH_3 の取り込み・中和反応[20]や硫酸エアロゾルへの N_2O_5 の取り込み・加水分解反応[14]などが考えられる。特に前者の NH_3 の硫酸エアロゾルへの適応係数 α は、 $\alpha \sim 1$ か $\alpha < 1$ かが未解決で、現在でも活発な議論が行われている[21, 22]。また α が大気化学で重要な役割をもつ別の分野としてエアロゾルの核生成・成長がある。これは大気中の不均一現象として大きな研究対象であるが、核成長過程の一部は不均一取り込みの速度論として共通の枠組みで扱うことができる。たとえば雲粒成長のサブミクロンオーダーの初期過程において、水の適応係数(凝結係数) α が核成長速度にとって重要なパラメーターであることが知られている[23, 24]。

3.3 気液界面での取り込みの分子ダイナミクス

不均一反応実験で求められた現象論的な取り込み係数から気相、液相のバルクの輸送を補正して界面での取り込み過程を議論するのは間接的であり、速度論の解析から導出された適応係数 α が実際に分子レベルで(3.15)式の意味をもつのかは検証が必要である。微視的な観点で表面での取り込み過程の速度論は、しばしば図 3.4 のような3状態モデルで表現される。その場合中間の表面状態において定常状態を仮定すると、適応係数 α は表面状態でのバルク液相および気相への遷移の分岐比となり、速度定数の比として形式的に

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{k(\text{surf} \rightarrow \text{bulk})}{k(\text{surf} \rightarrow \text{gas})} \quad (3.16)$$

と表現される。ただし、この中で表面状態に関わる速度定数 $k(\text{surf} \rightarrow \text{bulk})$ や $k(\text{surf} \rightarrow \text{gas})$ を得るには、表面での分子のダイナミクスを扱わなければならない。

しかし、分子レベルの気液界面の散乱過程のダイナミクスを実験で直接観測することは、気相での妨害のため一般には非常に困難であり、硫酸やグリセロールなど蒸気圧の非常に小さい液体に対しては、真空下で分子線ビームを用いた精密な実験がなされている[25]。そこで気液界面での取り込みダイナミクスについての分子レベルの多くの知見は、主として

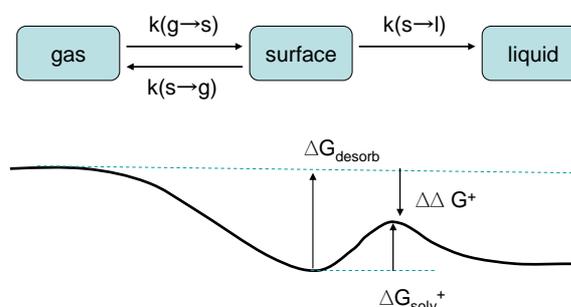


図 3.4 取り込み過程速度論の3状態スキーム

分子動力学シミュレーションによる計算によってもたらされてきた。

分子動力学シミュレーションでは、系の構成分子および分子間力を設定して時間発展の運動方程式を数値的に解き、凝縮系の分子運動を刻一刻と追いかけて再現する。分子モデルが妥当であれば、分子レベルの解像度でダイナミクスを「見る」ことができ、比較的時間的、空間的に局所的な現象を精密に理解することに向いている。気相分子が液体表面に衝突したときのダイナミクスを psec から nsec の時間オーダーで理解するには適した方法である。実際に分子線散乱実験と分子動力学シミュレーションの結果とを直接に比較できる場合、分子動力学シミュレーションは適応係数の値およびその衝突エネルギー依存性をうまく説明することができることが示されている[26, 27]。

表面散乱過程を扱う上で、実験と比較したときの分子動力学シミュレーションの一つの特長は、大気圧下や蒸気圧のある液体表面であっても、気相での衝突に妨害されずに表面散乱を観察できることである。これは気相での衝突と表面散乱のダイナミクスとの時間、空間スケールの違いによっている。たとえば 0°C 、 1atm での水分子の気相拡散係数は $D_g=1.9\times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ と見積もられ、したがって平均自由行程は $\lambda=3D_g/v_g=1.0\times 10^{-7}\text{m}$ となり、これらは分子スケールに対して圧倒的に長い。水表面の 1nm^2 当りの水分子の衝突間隔も $\sim 40\text{nsec}$ 程度で、個々の分子の表面散乱を分子シミュレーションのスケールで扱うとき、他の気相分子との干渉は無視することができる。

以下、水溶性の表面に対する取り込み過程の研究について紹介する。

3.3.1. 水素結合性分子の取り込み

水素結合性の系の典型例として、エタノール分子などの水表面への取り込み過程がいくつかの研究グループで詳細に検討されている。その一例として、水表面での密度分布および水、エチレングリコール、エタノール各分子の水表面近傍での自由エネルギー曲線を図 3.5 に示す[28]。この図をみると、水、エチレングリコール、エタノールいずれの水素結合性の分子でも気相側からの進入に対して自由エネルギーの障壁がなく、スムーズに安定化していくことを示唆している。エチレングリコールとエタノールの場合、表面第一層付近 (図 3.5 で $z \approx 25\text{\AA}$) にわずかな自由エネルギーの極小があるが、これは多少の表面

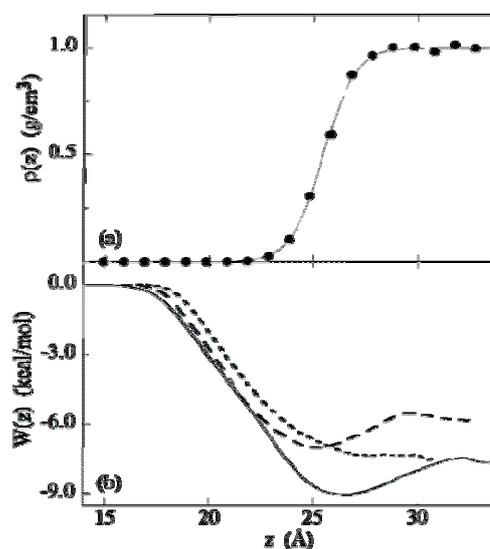


図 3.5 水の気液界面での密度(a)と自由エネルギー曲線(b)。下パネルで、水は点線、エチレングリコールは実線、エタノールは破線で示す。[J. Phys. Chem.より転載。©ACS.]

活性をもつことを意味している。これらの溶質分子は疎水的な炭化水素基部分をもつため、表面で疎水部分を露出した配置が液相バルク内よりもやや安定であると理解される。この中間状態を考えてエタノールの場合に図 3.4 のスキームを適用すると、

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\exp(-\Delta G_{\text{solv}}^{\ddagger} / RT)}{\exp(-\Delta G_{\text{desorb}}^{\ddagger} / RT)} = \exp\left(-\frac{\Delta\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (3.17)$$

となり、 $\Delta\Delta G^{\ddagger} \approx -5\text{kcal/mol}$ であることから、 $\alpha \sim 1$ が導かれる。これは水やエチレングリコールでも同様である。表面第一層の状態から液相バルク中に進むには、 $\sim 2\text{kcal/mol}$ 程度の自由エネルギー障壁を通過するが、表面状態から気相に戻るのに必要な自由エネルギー（エタノールで 7.2kcal/mol 、エチレングリコールで 9.1kcal/mol ）に比べて十分に小さいことを反映している。

実際に熱エネルギー分布をもったエタノール分子を水表面に衝突する過程を分子動力学シミュレーションで観察することができる[29]。すると、ほとんどの分子がスムーズに表面に吸着し、表面に衝突してすぐに撥ね返るケースは非常にまれである。吸着した分子は安定化に伴う余剰エネルギーを発生して緩和していくが、その熱緩和過程は 10psec オーダーの現象であり、その間もほとんど脱離は見られない。これは $\alpha \sim 1$ であることと一致する。

表面に吸着して熱緩和した後の分子の運動についても、分子動力学シミュレーションから研究されている。熱緩和した後のエタノール分子は 10nsec オーダーの拡散運動で液相内のバルクにとりこまれていくことが観察されるが、その過程は液相中の自由エネルギー面上の通常の拡散方程式で良く記述される[29]。熱緩和した後の分子の運動は、衝突したときの記憶を忘れてバルクの拡散ダイナミクスとして扱えることは、衝突時の mass accommodation の過程とその後の液相拡散の過程が良く分離されることを意味している。

3.3.2. 難溶性分子(CO_2 , N_2 など)の取り込み

CO_2 や N_2 のような難溶性分子の取り込み過程においては、上の水素結合性分子の場合と若干異なる特徴がある。最大の違いは、難溶性であることを反映して液相中での自由エネルギーが相対的に気相中よりも高いため、表面から液相のバルクへの取り込み過程に必然的に自由エネルギーの吸熱過程が伴うことである。

CO_2 と N_2 の水表面近傍での自由エネルギー曲線を図 3.6 に示す[30]（図の左側が液相であることに注意）。気相側から表面に吸着する際に若干の自由エネルギーの安定化がみられ、これはメタノールなどと同様に多少の表面活性をもつことを意味する。その状態から液相バルクに取り込まれる過程では大きな活性化障壁があり、気相から液相への取り込み過程全体として、活性化プロセスとなっていることがわかる。

水表面への衝突過程を分子動力学シミュレーションで観測すると、気相から表面に衝突した分子は CO_2 でも N_2 でもほぼ確率1で表面に吸着する。表面にある分子は、 CO_2 の場合で約 15psec の寿命で気相中に脱離するか液相バルク中に拡散するが、いったん表面で熱緩和した後の分子の

運動は自由エネルギー面上での拡散運動として良く表される。しかしこの場合はメタノールなどと異なり気相に脱離する経路の方が大きく、分子シミュレーションの結果を統計的に処理して、バルク中に浸透する割合は約10%程度と計算される。このような場合、表面の散乱過程において狭義の吸着確率は1であるが、表面からバルク中にとりこまれる物質移動効率として、水表面へのCO₂の適応係数は $\alpha \sim 0.1$ と解釈することができる[30]。

このような難溶性の分子の取り込み過程においては α が1よりも小さい状況が現れ、表面で熱緩和する吸着確率と物質移動に関する適応係数が分子レベルで明確に区別される。これは気液界面のダイナミクスをモデル化するうえで重要な知見であり、界面での熱緩和係数(thermal

accommodation coefficient, $s \sim 1$)と適応係数(mass accommodation coefficient, $\alpha \sim 0.1$)を区別する理論も提唱されている[3]。前者は、衝突した分子のうち表面で熱緩和する割合として定義される。

しかし難溶性分子の取り込みにおける適応係数は、大気化学における速度論では一般にそれほど重要なパラメーターにはならない。難溶性の場合、溶解度が小さいことに由来して必然的に液相抵抗 $1/\Gamma_{\text{sol}}$ が大きく、界面抵抗 $1/\alpha$ が一般に律速とならないためである。

3.4 $\alpha \sim 1$ か $\alpha < 1$ か

以上のように分子シミュレーションでは、界面での散乱ダイナミクスを直接的に追跡することができ、実験では得られない詳細な情報を得ることができる利点がある。しかし、分子シミュレーションから計算される α と不均質取り込み実験から導出される α にはしばしば大きな不一致があり、多くの議論と混乱を呼んでいる。

たとえば、上の3.3.1節で述べたエタノールの水表面への α は、MD計算からは $\alpha \sim 1$ と求められるが、連続液滴法の不均質取り込み実験からは0°Cで $\alpha = 0.04 - 0.1$ と報告されている[31, 32]。水の水への α (凝結係数)の場合はさらに著しく、今までに報告された実験値自体も0.004から1まで分布している[33]。最も新しい連続液滴法の実験でも0°Cで $\alpha = 0.23$ とされ[34]、MD計算で求められる $\alpha \sim 1$ とは食い違っている。一般に分子動力学シミュレーションで $\alpha \sim 1$ と求められる場合でも、実験的には1よりも小さい α の値が報告されることが多い。分子シミュレーションによる計算の信頼性を確立するためには、まずこのような実験との不一致の原因を解決することがどうしても不可欠である。

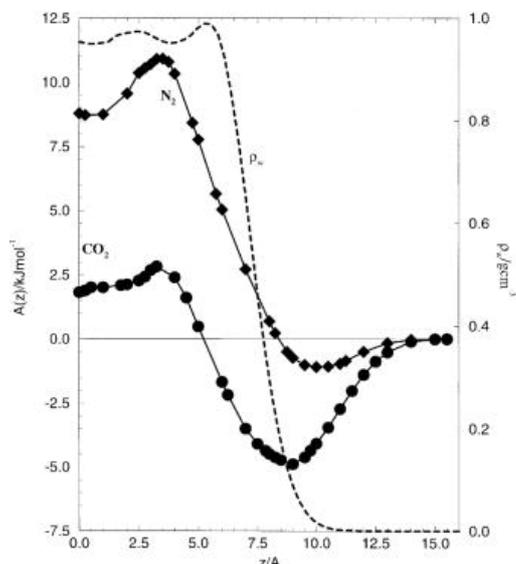


図 3.6 水の気液界面での密度(点線)とCO₂, N₂の自由エネルギー曲線。[J. Chem. Phys.より転載。©AIP.]

本節では、その問題について近年の研究の進歩を紹介する。

実験的に 1 よりも小さい α の値が報告された場合、それを説明するいくつかの仮説が提案された。Davidovits らは取り込みに際して一種の臨界核形成が必要であり、それが実効的な障壁を与えると考えた[35]。これを分子シミュレーション計算から実証しようとする試みもなされたが、いずれも成功していない[28, 29]。無障壁の自由エネルギー曲線にもかかわらず小さい α を与える可能性の一つとして、Kramers の溶液内反応速度論に基づいて溶媒和摩擦が十分に大きいことも考えられるが、この仮説も分子シミュレーション計算からは否定的である[28]。

不均一取り込み実験と理論計算を定量的に比較するには、比較の前提となる実際の実験条件と解析を正確に踏まえることが必要である。以上の研究をふまえて、残された可能性として次の二つが考えられる。

- (1) アルコールのような溶質分子の取り込みの場合には、取り込まれた溶質が大きな表面過剰をもつため、実際の実験条件における表面は純粋な水とは異なっている。
- (2) 実験で測定された取り込み係数 γ から適応係数 α を導出する解析に不確かさがあり、 α を過小に見積もっている。

この二つの可能性は、多くの不均一取り込み実験に共通にあてはまる問題である。そこで以下、理論計算を用いて検討してみる。

3.4.1. 表面疎水基の効果

一般に界面現象を扱う際には、表面の組成や構造はしばしば大きな問題となる。水表面上には疎水基をもった界面活性種が分布しやすく、バルク液相とは異なる組成をとる可能性があり、それが界面物質移動に及ぼす影響は無視できない。3.3節で扱った CO_2 などに加えて Cl^- , Br^- , OH^- など、通常界面活性種とみなされないような分子の多くが、水表面で表面過剰をもつことが報告されており[36, 37]、そのような表面種が存在する場合、不均質反応の速度論のスキーム自体にもあらわな影響を与える可能性がある[38, 39]。

たとえば水の水への適応係数(凝結係数) α の場合、静止してよどんだ表面を用いた実験では $\alpha < 0.1$ となる傾向があるのに対して、常に表面が更新されている実験では $\alpha > 0.1$ が求められることが知られている[33]。これは、表面に蓄積された不純物が物質移動効率を下げていることを示唆している。実際に実用的な見地から、水表面に長鎖のアルコールの分子膜を導入して、蒸発を抑制する研究もなされている[40]。とくにアルコールのような溶質の取り込み実験の場合、溶質自体が表面活性種として作用しうるため、表面不純物として取り除くことができない。そこで、その効果を最も単純なアルコールとしてメタノールの場合をまず例にとって、分子動力学計算によって検討した[41]。

理論計算としては、あらかじめ一定量のメタノールを水中に加えて表面過剰を用意しておき、水表面の代わりにメタノール水溶液表面に対してメタノール分子を衝突させ、取り込み過程を分子動力学シミュレーションで観察する。メタノール濃度を 0mol%(純水)から 100mol%(純メタノール)まで

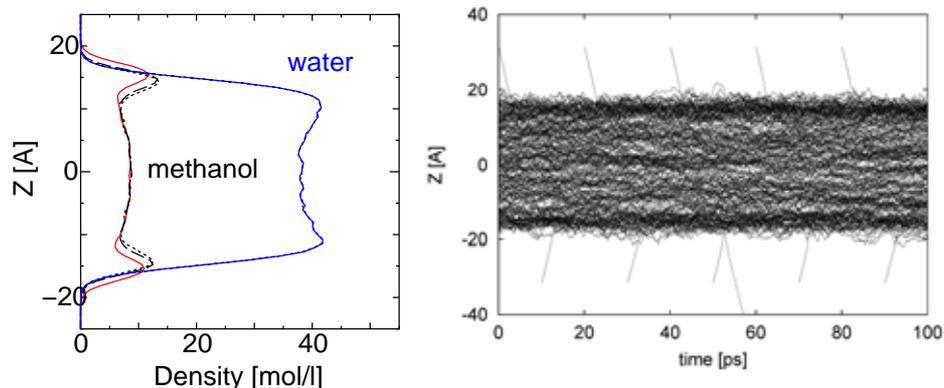


図 3.7 (左パネル)メタノール 20mol%水溶液膜の濃度分布。 $z \pm 20\text{\AA}$ が気液界面に相当する。メタノールのメチル基の分布は赤、水の分布は青で示す。(右パネル)メタノール分子の衝突過程の軌跡。[Chem. Phys. Lett.より転載。©Elsevier.]

変化させて多数回の熱的衝突をサンプリングして統計的に α を求めた。図 3.7 の左パネルのように、比較的低濃度のメタノール溶液でも平衡状態では表面層にメタノール濃度が増加し、疎水的なメチル基を気相側に向けて配置することが確認される。しかし、図 3.7 の右パネルのように、水溶液膜の両側から衝突するメタノールのほとんどは $|z| < 20\text{\AA}$ 領域の液相に取り込まれることがわかる。求められた α は表 3.1 のようにほとんど濃度によらず $\alpha \sim 1$ となり、疎水的な表面過剰の存在が α を下げているという仮説は成り立たないことがわかる。

mol%	α
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)

水表面層での界面活性種が界面物質移動に影響しないという結果は、一見直観的には理解しづらくみえる。しかし、近年硫酸水溶液をブタノール

表 3.1 メタノール水溶液のメタノール濃度に対する α の分子動力学計算値。かっこ内は統計誤差をしめす。

膜でおおった表面に対する分子線散乱実験でも、ブタノール層が mass accommodation に影響しないという実験結果が報告されており[42]、それとも一致する描像である。これら短鎖のアルコールは、十分に長鎖のアルコールやカルボン酸の膜とは物質移動に対する効果が定性的に異なっているようである。おそらく気相から見て表面が疎水的であるかどうかはそれほど問題でなく、膜を貫通する際の拡散的な抵抗の方が質量取り込みにとってより重要であると考えられる。

3.4.2. 不均一取り込み実験の精密解析

先にも述べたように、不均質取り込み実験から適応係数 α を導くためには、現象論的に測定される取り込み係数 γ から気相拡散抵抗 $1/\Gamma_g$ 、液相での拡散・溶解度抵抗 $1/\Gamma_{sol}$ や(液相での化学反

応がある場合) 反応消失による抵抗 $1/\Gamma_{rxn}$ を補正する必要がある。 $1/\Gamma_g$ や $1/\Gamma_{sol}$ の見積もりは、通常3.2節で与えたような Fuchs-Sutugin 式(3.10)や(3.14)式がよく用いられるが、これらの式の実際の実験条件下での定量的な妥当性を確認する研究はほとんどない。そこで最も代表的な不均一取り込み実験手法である連続液滴法について、 γ から α を導出する過程を流体シミュレーションも援用して検討した。

不均一取り込み実験には、クヌッセンセル法、連続液滴法、濡れ壁法、エアロゾル・フローチューブ法、インピンジングフロー法など非常に多くの種類がある[12]。これらはいずれも原理的には共通で、よく規定された気相凝集相間の界面を用意して、気相側(または液相側)の濃度変化を測定するものであり、それから単位面積、単位時間当たりの取り込み速度を求める。界面での境界条件や接触時間の設定などに多くの変化があり、そのため見かけ上の取り込み速度は大きく変化する。

連続液滴法

多くの実験手法の中で連続液滴法は、適応係数 α を求めるのに適した方法として、 α について最も多くの実験データが提供されている方法である。これは図 3.8 のように大きさがそろって等間隔の液滴を生成して低压フローチューブ中を高速で走らせ、チューブ内の気相のフローと接触させる方法である。気相は取り込まれる溶質気体に加えて、液滴の飽和蒸気圧および(必要ならば)Ar や He などの carrier gas からなり、全圧は数 Torr から数十 Torr に設定される。液滴の直径は数十から数百 μm の大きさであって、そのため気相拡散抵抗の大きさは通常を取り込み条件に比べて抑えられている。一方液相側の抵抗についても、液体表面はよどむことなく常に更新されており、表面不純物の蓄積する効果を最小限にする工夫がなされている。また、液滴の速度とチューブの相互作用長さを変化させることで、界面の接触時間を msec オーダーの短時間で制御できるため、(3.14)式のように液相拡散・溶解度の抵抗をその時間依存性まであらわに考慮して見積もることが比較的容易である。したがって、界面抵抗 $1/\alpha$ が律速とならないような比較的 α の大きい系にも適用して、 α を求めることができるユニークな方法とされている[12]。

液滴列は振動するバルブから一定の振動数で生成されるが、流量 F 一定のもとで振動数を変化させることによって液滴の直径と間隔を同時に変化させることができ、したがってチューブ内の気液界面の表面積を容易に可変にできる。図 3.8 のようにノズルの口径を d_0 、振動数を f_0 、液滴の速度を v_0 、直径を d 、隣り合う液滴の中心の間隔を d_c とすると、これらの間には幾何的に

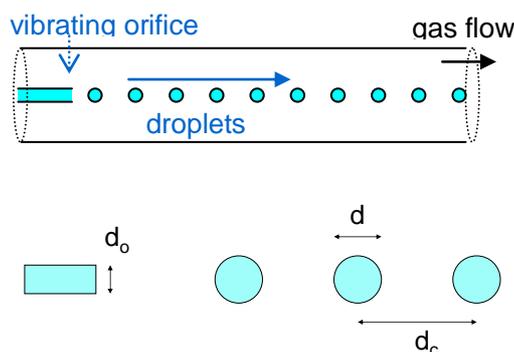


図 3.8 連続液滴法概念図

$$F = \frac{\pi}{6} d^3 f_o = \frac{\pi}{4} d_o^2 v_d, \quad v_d = f_o d_c \quad (3.18)$$

の関係がある。したがって振動数 f_o に対して $d \sim f_o^{-1/3}$ 、 $d_c \sim f_o^{-1}$ の関係が成り立ち、フローチューブの単位長さあたりの表面積 S は、

$$S = \frac{\pi d^2}{d_c} = \pi^{1/3} \left(\frac{3F}{4} \right)^{2/3} d_o^2 f_o^{1/3} \sim f_o^{1/3} \quad (3.19)$$

となる。気液界面の表面積や相互作用するチューブ長を変化させて、フローチューブ内に含まれている溶質気体の濃度の減少をチューブの出口で測定する。

フローチューブの数値拡散流体計算

しかしこの方法の最大の問題点は、気相拡散抵抗 $1/\Gamma_g$ の評価が簡単でないことである。フローチューブ内の境界条件は図 3.8 のように多数の液滴および流れ場からなり、気相拡散の解析的な表式を得ることができない。とくに水への取り込み実験のような場合には、水の蒸気圧のためにフローチューブ内の気相抵抗を十分に小さくすることができず、そのため後に述べるように気相抵抗 $1/\Gamma_g$ の補正の精度はしばしば α の結果に大きく影響しうる。3.2 節で議論した Fuchs-Sutugin 式 (3.10) や修正 Smoluchowski 式 (3.9) は、流れのない場に置かれた単一の液滴まわりの球対称場を仮定した拡散抵抗を与える表式で、連続した液滴が列をなして走る図 3.8 の条件で成り立つかどうかは明らかではない。定性的にみてフローチューブ内では、3.2 節で扱ったような (1) 純粋な気相拡散の輸送に加えて、(2) 液滴が運動することによる輸送への影響、および (3) 液滴列が同じ軌跡を掃くことによって液滴間の取り込みが干渉しあう効果がある。第二の効果は取り込みを促進すると考えられるのに対して、第三の効果は取り込み効率を下げると考えられ、現象論的な気相拡散抵抗の解析はそれほど単純ではない。

そこで従来の連続液滴実験の解釈では、Fuchs-Sutugin 式 (3.10) に対する経験的な補正が試みられてきた。Worsnop らは、Fuchs-Sutugin 式に用いられる Knudsen 数 $Kn = 6D_g/dv_g$ の中の液滴直径 d をノズル口径 d_o で置き換えた修正 Knudsen 数 $Kn^* = 6D_g/d_o v_g$ を用いることを提案し [43]、一連の実験の中で用いられている。その経験式の中では、気相抵抗はノズルの振動数 f_o や液滴の速度 v_g にはよらず、ノズルの口径 d_o だけで決まるということを仮定しているが、その物理的な意味は不明で、その定量的な精度も明らかではない。そこで、典型的な実験条件においてフローチューブ内の流体拡散方程式を数値的に解いて、従来の $1/\Gamma_g$ の見積もりを検討した [44, 45]。

その結果、 Kn の代わりに Kn^* を用いた修正 Fuchs-Sutugin 式は、確かに連続液滴法のフローチューブ内の気相抵抗を半定量的に与えることができることが理論計算からも確かめられた。ノズルの振動数 f_o や液滴の速度 v_g の変化に対する取り込み係数の変化は 15% 程度以内で、実験での測定誤差の範囲とほぼ同程度の大きさである。これは一見理解しづらい結果であるが、ノズル振動数に依存が小さいことは以下のように理解することができる。振動数 f_o が変化すると、液滴の直径 d と

間隔 d_c は、 $d \sim f_o^{-1/3}$ 、 $d_c \sim f_o^{-1}$ の関係に従って同時に変化する。振動数 f_o が大きくなると液滴のサイズが小さくなるため、3.2.2節のように純粋な気相拡散抵抗は小さくなる。一方、液滴の間隔も短くなるため、同じ軌跡を後続の液滴が次々と掃く際の液滴間の干渉は大きくなり、それが気相拡散抵抗の減少を見かけ上打ち消していることがわかった。また、液滴の速度に対する取り込み係数の依存性は、液滴列の場合も単一の液滴の場合も、ほとんど定量的にも同様であることが計算された。流れ場の中に置かれた単一の液滴の場合の気相輸送は、Ranz-Marshall の式で表されることが知られており[46]、実験条件での速度変化($v_d = 15-45$ m/s)のなかで 15%程度以内の変化を与える。

しかし従来の経験的な気相抵抗の見積りは、定量的な精度に限界があり、場合によって無視できない不確定性を適応係数 α に与える。たとえば水の水への取り込み係数(凝結係数)の場合、蒸気圧のため気相抵抗 $1/\Gamma_g$ 自体が大きく、界面抵抗 $1/\alpha$ と比較して気相抵抗が律速段階となるため、 $1/\Gamma_g$ の正確な評価がとりわけ重要である。そこで水の水への取り込み実験を例にとって、実験条件を再現する境界条件のもとで、気相抵抗の定量的な流体計算を行って実験結果と比較した[47]。この場合、液相での溶解度抵抗が無視できると通常考えられるため、気相抵抗に議論をしばって実験を評価することができるためである。その結果、従来の実験解析で用いられる $1/\Gamma_g$ の見積りに含まれる誤差は無視できず、系統的に気相抵抗を過小評価する傾向にあることを見出した。

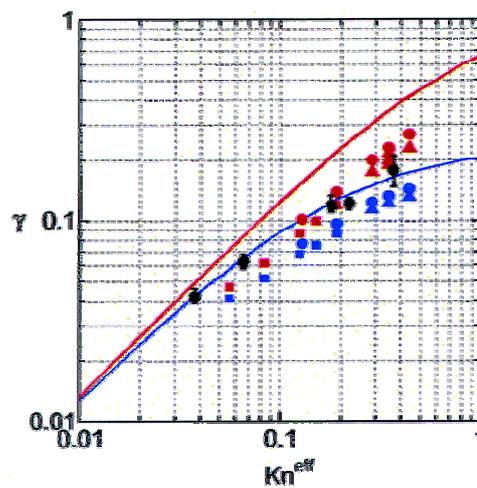


図 3.9 修正 Knudsen 数 Kn^* に対する水の水への取り込み係数。黒プロット: Li らの実験値、曲線: 修正 Fuchs-Sutugin 式 (赤: $\alpha=1$, 青: $\alpha=0.23$)、赤プロット: $\alpha=1$ の流体計算、青プロット: $\alpha=0.23$ の流体計算。

[J. Phys. Chem. より転載。©ACS.]

図 3.9 に示されるように、流体拡散シミュレーションから定量的に評価された $1/\Gamma_g$ を用いると、従来 Fuchs-Sutugin 式から $\alpha=0.23$ を解釈されていた実験データは、むしろ $\alpha \sim 1$ に近く、定量的な誤差評価を行うと $\alpha=0.2$ から 1 の範囲で解釈できることがわかった。これは分子動力学シミュレーションから分子レベルで計算された結果とも矛盾しない結果である。

なお、フローチューブ内での気相抵抗については、器壁での取り込み・消失がある場合の解析や、チューブ内の動径方向への濃度場、速度場の不均一性に由来する plug flow 近似の破れなど、筆者らのグループを含めて多くの発展的な研究がなされ、現在でも議論が続けられているが、これらについては原論文を参照されたい[21, 48-50]。不均一取り込み実験を界面の分子レベルの物理化学とするためには、これらの検討を避けて通ることはできない。

3.5 対流圏大気モデルへの影響 HOx ラジカルのモデリング

以上議論したような実験室系および理論計算による不均一取り込みの知見は、実際の大気を理解するうえでどのような重要性をもつであろうか。その代表的な例の一つとして、対流圏大気における HO₂ ラジカルの不均一取り込みの効果について取り上げる[51]。

HO₂ ラジカルは対流圏において主として CO や有機物の酸化反応の過程で生成され、都市部での光化学スモッグの生成や郊外での対流圏オゾンの破壊など、対流圏化学で多くの役割を果たす主要なラジカルの一つである。その消失経路は、気相中の HO₂+HO₂, HO₂+RO₂ 反応などに加えて、エアロゾルへの取り込みが示唆されているが、その大きさや詳細は明らかでない。HO₂ ラジカルのモデル計算と観測量との不一致がしばしば見られ、それを説明するために経験的に HO₂ の取り込み係数 $\gamma' \approx 0.2$ (0.1-1) が推奨されている[52]。一方室内実験からは、HO₂ ラジカルの水溶性エアロゾルへの適応係数 α は、 $\alpha \sim 0.2$ [53]や 0.01[54]と報告されている。しかし(6.2)式から明らかなように、 α は γ' の上限値となるため、大気モデルから示唆された大きな γ' とは必ずしも対応しない。HO₂ の取り込み係数 γ を求める前提の一つとして、適応係数 α の値が必要である。そこで、分子動力学計算に基づいて HO₂ の水表面への α を計算し、その結果を大気ボックスモデル計算に反映させ、典型的な境界層大気に対する HO₂ 不均一取り込みの影響を一般的に考察した。

分子動力学シミュレーションでは、3.3節と同様にして、水表面に HO₂ ラジカルが衝突する過程を分子レベルで再現し、適応係数 α を微視的な定義に即して計算する。HO₂ の分子モデルとしては、Francisco らのグループで開発されたもの[55]を用いた。その結果、他の水素結合性の分子と同様に $\alpha=0.99$ を得た。これも3.4節で議論されたように理論計算と実験が食い違う例であるが、理論計算で求められた α は、取り込み係数 γ' の上限値が 1 に近くなりうることを支持している。

この結果を Stockwell らによって開発された光化学ボックスモデル RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism)[56]の計算に組み込み、典

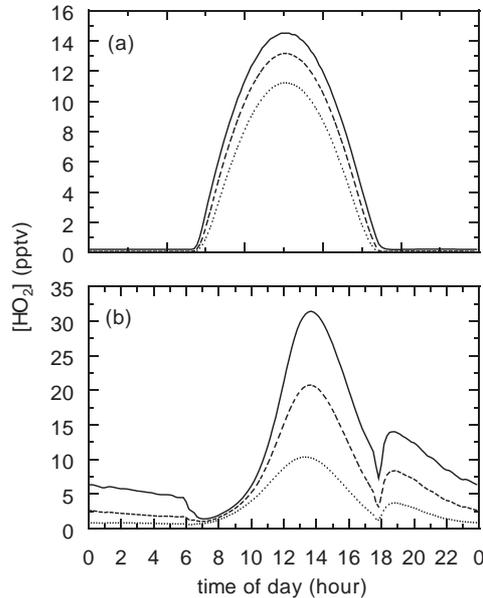


図 3.10 典型的な海洋大気(a)と都市大気(b)における HO₂ 濃度の日変化。HO₂ の取り込み係数 $\gamma'=0$ (実線)、 $\gamma'=0.2$ (破線)、 $\gamma'=1$ (点線) を上から示す。[J. Geophys. Res. より転載。©AGU.]

型的な清浄海洋大気および都市大気の下で、HO₂ ラジカルや関連する酸化物微量成分のHO₂ 取り込み係数 γ' (=0-1)に対する sensitivity を見積もった。ここで γ' は、6.2.1節で定義したエアロゾル自体の不均質取り込みの1次消失反応定数に対応し、気相拡散は実際的なエアロゾル粒径分布を仮定した上で、Fuchs-Sutugin式で扱う。モデル計算の詳細は文献[51]に示すが、その結果最大値として $\gamma'=1$ の場合、海洋大気と都市大気の両方でHO_x ラジカルの消失経路全体の中で1/3程度がHO₂不均質取り込みで与えられることが見積もれる。

γ' の変化に対するHO_x濃度の依存性を図3.10に示すが、特に都市大気条件下での違いは顕著で、 $\gamma'=0.2$ と $\gamma'=1$ を比較してもHO₂濃度の日中最大値が約2倍程度の違いをもたらす。これは都市大気において、直径0.1 μm 程度以下の微粒子エアロゾルの寄与が大きいことに由来する。(3.9)、(3.10)式に示されるように粒径が小さいほど気相拡散が律速段階となりにくいこととして説明できる。本モデル計算では γ' が1に近い場合でも、正確な取り込み係数 γ の評価が大気モデルにとって必要であることを示している。微粒子エアロゾルの化学組成に即した γ の定量的見積もりは、エアロゾル内での反応・拡散に関わる問題で、今後の室内実験における課題として残されている。

3.6 まとめ

大気化学の大御所である米国NOAAのA. R. Ravishankara博士は、不均一取り込み実験について

There are many, many methods!

Detect the species of interest...

Have knowledge of the surface, surface area, surface composition.

Look for products, identify them, and characterize the process.

Devise your own method.

という格言を残されている。不均一取り込み実験には界面の境界条件の設定の仕方などによって様々な方法があり、実験家にとっては工夫の余地が大きい。しかし気液界面での物質移動速度を不均一取り込み実験で測定して α を求めることは相当に難しい問題で、今後解決されるべき不確定さも大きい。第一に測定したい化学種を正確に検出、同定して濃度変化を測定しなければならない。第二に取り込みの起きている表面の実際の状態を把握することは、それ自身大きなchallengeであり、取り込み速度を解析する上でも重要な知見である。第三に気相、界面、および液相を含めた取り込み過程の全体像を正しく解析することが必要である。ここで第二、第三の問題点は、3.4節で検討されたテーマでもある。

これらの問題点を克服するためには、上で解説したような理論計算を実験と相補的な立場で使いこなすことが有効である。とくに界面での分子なダイナミクスを「見る」ことのでき、適応係数 α を微視的な定義に即して直接に計算できる分子シミュレーションによる貢献が大いに期待されている。また、与えられた実験室系の境界条件のもとで、気相、界面、液相のそれぞれの抵抗を容易に分離して解析することのできる流体拡散シミュレーションが、取り込み過程の解析に威力を発揮するこ

とが示され、今後さらに活用されると考えられる。

また分子シミュレーションの側でも、純粋で理想的なケースから、より現実的なエアロゾル界面の条件下での物質移動を求めることが今後の課題である。とくに適応係数 α については、(i)実際的な表面組成・不純物をもった表面における α の一般的なふるまいを明らかにすること、および(ii)正味の蒸発、凝結が起こっている非平衡の場合における熱の出入りが物質輸送に与える効果を理解することは、残された問題である。また、本稿では界面での物質移動を主として述べたため詳しく触れなかったが、液相中および界面での化学反応の機構と速度を理解することは、不均一化学現象にとってのもう一つの大きなテーマであり、今後分子レベルでの理解が進むことが期待される。

3.7 謝辞

本研究にあたって、共同研究者の杉山正和博士(東大工)、幸田清一郎教授(上智大理工)、Dave Hanson 博士(NCAR)、金谷有剛博士(地球フロンティア)、Joe Francisco 教授(Purdue 大)に感謝する。また特定領域研究(1)「大気化学・燃焼化学」(代表:鷲田伸明・現豊橋技科大教授)の援助に感謝する。

3.8 参考文献

1. B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr, *Chemistry of upper and lower atmosphere*. 2000, San Diego: Academic Press.
2. J. H. Seinfeld and S.N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. 1998, New York: Wiley.
3. H. R. Pruppacher and J.D. Klett, *Microphysics of clouds and precipitation*. 1998, Dordrecht: Kluwer.
4. S. Solomon, *Stratospheric Ozone Depletion: A Review of Concepts and History*. Rev. Geophys., 37 (1999) 275-316.
5. World Meteorological Organization, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 47*. (2003) Geneva.
6. G.P. Brasseur, J.J. Orlando, and G.S. Tyndall., ed. *Atmospheric chemistry and global change*, (1999) New York: Oxford University Press.
7. M. O. Andreae and P.J. Crutzen, *Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry*. Science, 276 (1997) 1052-1068.
8. A. R. Ravishankara, *Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere*. Science, 276 (1997) 1058-1072.
9. M. B. Baker, *Cloud Microphysics and climate*. Science, 276 (1997) 1072-1078.
10. G. M. Nathanson, et al., *Dynamics and kinetics at the gas-liquid interface*. J. Phys.

- Chem., 100 (1996) 13007-13020.
11. J. C. Hemminger, *Heterogeneous chemistry in the troposphere: a modern surface chemistry approach to the study of fundamental processes*. Int. Rev. Phys. Chem., 18 (1999) 387-417.
 12. C. E. Kolb, et al., *Laboratory Studies of Atmospheric Heterogeneous Chemistry*, in *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, J.R. Barker, Editor. 1995, World Scientific: Singapore., 771-875.
 13. T. Vesala, et al., *Rigorous treatment of time-dependent trace gas uptake by droplets including bulk diffusion and surface accommodation*. J. Aerosol Sci., 32 (2001) 843-860.
 14. D. R. Hanson, A.R. Ravishankara, and S. Solomon, *Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations*. J. Geophys. Res., 99 (1994) 3615-3629.
 15. 幸田, *対流圏不均一反応*, in *対流圏大気の化学と地球環境*, 秋元、河村、中澤、鷲田, Editor. 2002, 学会出版センター: 東京, 151-164.
 16. H. Motz and H. Wise, *Diffusion and heterogeneous reaction. III. Atom recombination at a catalytic boundary*. J. Chem. Phys., 32 (1960) 1893-1894.
 17. N. A. Fuchs and A.G. Sutugin, *Highly Dispersed Aerosols*. 1970, Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers.
 18. P. V. Danckwerts, *Gas-liquid reactions*. 1970, New York: McGraw-Hill.
 19. S. E. Schwartz, *Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds*, in *Chemistry of multiphase atmospheric systems*, W. Jaescke, Editor. 1986, Springer-Verlag: Berlin. p. 415-471.
 20. D. Hanson and E. Kosciuch, *The NH₃ mass accommodation coefficient for uptake onto sulfuric acid solutions*. J. Phys. Chem. A, 107 (2003) 2199-2208.
 21. D. R. Worsnop, et al., *Comment on "The NH₃ mass accommodation coefficient for uptake onto sulfuric acid solution"*. J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 8546-8548.
 22. D. R. Hanson and E. Kosciuch, *Reply to "Comment on "The NH₃ mass accommodation coefficient for uptake onto sulfuric acid solutions"*. J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 8549-8551.
 23. P. E. Wagner, *Aerosol growth by condensation*, in *Aerosol microphysics II. Chemical physics of microparticles*, W.H. Marlow, Editor. 1982, Springer-Verlag: Berlin. p. 129-178.
 24. M. Mozurkewich, *Aerosol growth and the condensation coefficient for water: A review*. Aerosol Sci. Tech., 5 (1986) 223-236.
 25. G. M. Nathanson, *Molecular beam studies of gas-liquid interfaces*. Annu. Rev. Phys.

- Chem., 55 (2004) 231-255.
26. I. Benjamin, et al., *Scattering of water from the glycerol liquid-vacuum interface*. Chem. Phys. Lett., 243 (1995) 222-228.
 27. I. Benjamin, M. Wilson, and A. Pohorille, *Scattering of Ne from the liquid-vapor interface of glycerol: A molecular dynamics study*. J. Chem. Phys., 100 (1994) 6500-6507.
 28. R. S. Taylor and B.C. Garrett, *Accommodation of alcohols by the liquid/vapor interface of water: Molecular dynamics study*. J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 844-851.
 29. M. A. Wilson and A. Pohorille, *Adsorption and solvation of ethanol at the water liquid-vapor interface: A molecular dynamics study*. J. Phys. Chem. B, 101 (1999) 3130-3135.
 30. T. Somasundaram, et al., *A simulation study of the kinetics of passage of CO₂ and N₂ through the liquid/vapor interface of water*. J. Chem. Phys., 111 (1999) 2190-2199.
 31. J. Jayne, et al., *Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces*. J. Phys. Chem., 95 (1991) 6329-6336.
 32. Q. Shi, et al., *Isotope exchange for gas-phase acetic acid and ethanol at aqueous interfaces: A study of surface reactions*. J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 2417-2430.
 33. R. Marek and J. Straub, *Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water*. Int. J. Heat Mass Transf., 44 (2001) 39-53.
 34. Y. Li, et al., *Mass and thermal accommodation coefficients of H₂O(g) on liquid water as a function of temperature*. J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 10627-10634.
 35. P. Davidovits, et al., *Entry of gas molecules into liquids*. Faraday Discuss., 100 (1995) 65-81.
 36. P. Jungwirth and D.J. Tobias, *Ions at the air/water interface*. J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 6361-6373.
 37. M. Roeselova, et al., *Hydroxy radical at the air-water interface*. J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 16308-16309.
 38. J. H. Hu, et al., *Reactive uptake of Cl₂(g) and Br₂(g) by aqueous surfaces as a function of Br⁻ and I⁻ ion concentration: The effect of chemical reaction at the interface*. J. Phys. Chem., 99 (1995) 8768-8776.
 39. E. M. Knipping, et al., *Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols*. Science, 288 (2000) 301-306.
 40. G. Barnes, *Permeation through monolayers*. Coll. Surf. A-Physicochemical and engineering aspects, 126 (1997) 149-158.
 41. A. Morita, *Molecular dynamics study of mass accommodation of methanol at liquid-vapor interfaces of methanol/water binary solutions of various concentrations*.

- Chem. Phys. Lett., 375 (2003) 1-8.
42. G. M. Nathanson, *personal communication*. (2004).
 43. D. R. Worsnop, et al., *Gas-phase diffusion in droplet train measurements of uptake coefficients*. J. Aerosol Sci., 32 (2001) 877-891.
 44. A. Morita, M. Sugiyama, and S. Koda, *Gas-phase flow and diffusion analysis of the droplet-train/flow-reactor technique for the mass accommodation processes*. J. Phys. Chem. A, 107 (2003) 1749-1759.
 45. M. Sugiyama, S. Koda, and A. Morita, *Numerical analysis of gas-phase diffusion resistance in a droplet train apparatus*. Chem. Phys. Lett., 362 (2002) 56-62.
 46. W. E. Rantz and J. W. R. Marshall, *Evaporation from drops*. Chem. Eng. Prog., 48 (1952) 141-146.
 47. A. Morita, et al., *Mass accommodation coefficient of water: Molecular dynamics simulation and revised analysis of droplet train/flow reactor experiment*. J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 9111-9120.
 48. D. R. Hanson, M. Sugiyama, and A. Morita, *Revised kinetics in the droplet-train apparatus due to a wall loss*. J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 3739-3744.
 49. A. Morita, M. Sugiyama, and S. Koda, *Reply to "comment on 'gas-phase flow and diffusion analysis of the droplet-train/flow-reactor technique for the mass accommodation processes"*. J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 8544-8545.
 50. D. R. Worsnop, et al., *Comment on "Gas-phase flow and diffusion analysis of the droplet-train/flow-reactor technique for the mass accommodation process"*. J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 8542-8543.
 51. A. Morita, Y. Kanaya, and J.S. Francisco, *Uptake of HO₂ radical by water: Molecular dynamics calculations and their implications for atmospheric modeling*. J. Geophys. Res., 109 (2004) D09201.
 52. D. Jacob, *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*. Atmos. Environ., 34 (2000) 2131-2159.
 53. M. Mozurkewich, et al., *Mass accommodation coefficient for HO₂ radicals on aqueous particles*. J. Geophys. Res., 92 (1987) 4193-4170.
 54. D. R. Hanson, et al., *Measurement of OH and HO₂ radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces*. J. Phys. Chem., 96 (1992) 4979-4985.
 55. S. D. Belair, S. Kais, and J.S. Francisco, *Potential energy surface for the hydroperoxy and water HO₂.H₂O radical complex*. Mol. Phys., 100 (2002) 247-253.
 56. W. R. Stockwell, et al., *A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling*. J. Geophys. Res., 102 (1997) 25847-25879.