

主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	松原 裕樹
主 論 文 題 目：分子動力学シミュレーションによる水蒸気からの液滴核生成の研究				
(内容の要旨)				
<p>核生成は相転移の最初のプロセスである。特に水蒸気からの液滴核生成は多くの自然現象や工業プロセスに深く関わっており、そのメカニズムの解明が望まれているが、根本的に分子レベルの過程であるため実験による観測が難しく微視的な機構についてはほとんど理解されていないのが現状である。本研究ではこの問題に対し分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて微視的な視点からアプローチすることを目的とする。まず、水単成分系について調査した。水単成分系は古くから核生成理論構築のモデル系として扱われている。核生成理論に期待されていることは核生成速度の予測であるが、現行の核生成理論はどれも定量的に満足のできるものではない。これは、数10分子からなる小さなクラスターに対してもマクロな性質を仮定していることが原因であることは古くから指摘されている。この核生成理論の問題点を微視的な視点から探ることを目的として、水蒸気の気相から液相への核生成の MD シミュレーションを様々な温度・過飽和度について行った。これにより臨界核、核生成のエネルギー障壁、核生成速度を計算し、これらの温度・過飽和度依存性を調べ代表的な核生成理論による予測と比較したところ、実験の場合と同様、核生成速度において1~3桁程度の違いが見られ、臨界核、エネルギー障壁に対しても理論による予測は不十分であることを確認した。クラスターの構造を調べたところ、小さなクラスターは統計平均をとっても球状ではなく、内部も一様ではなく殻構造ができることがわかった。これらは水分子の持つ強い引力相互作用のためにクラスター内で分子運動が制限された結果であり、これによりクラスター形成の自由エネルギーが理論で予想されるより不安定になると考えると、理論予測がうまくいかない理由を説明できることがわかった。もう一つ重要な系は硫酸-水系である。この系における2成分核生成は大気中で地球気候に大きな影響を及ぼす大気エアロゾルが形成される際の中核原理と考えられているが、その微視的ダイナミクスはほとんど不明なままであり、包括的な気候現象の理解の妨げとなっている。そこで、水蒸気に少量の硫酸を混ぜた系において核生成の MD シミュレーションを行い微視的なダイナミクスの特徴を調べた。まず硫酸濃度を濃くするほど核生成は促進され、解離してイオン化することでさらに促進されることを確認した。また、硫酸モノマーは小さなハイドレート (硫酸-水2成分クラスター)まで安定にすばやく成長することが可能であることを確認した。ハイドレートの成長過程をより詳しく調べたところ、ハイドレートは水をあまり含まないうちは主にクラスター凝集によって成長し、凝集速度は含まれる硫酸分子数とともに増加するが、ある程度水和が進むと成長が抑制される傾向が見られた。このような特徴は内側の硫酸分子の殻、外側に水分子の殻があるというハイドレートの構造と結び付けられる。つまり、水和が進むとハイドレートの表面は水で覆われ、硫酸の強い引力を遮蔽してしまい、これにより成長が抑制されるという機構があることが明らかになった。本研究によって明らかとなった核生成の微視的な特徴は実験からは得られないものであり、MD シミュレーションによるアプローチの有用性を示すとともに、得られた結果は今後の定量的核生成理論の発展に貢献するものと考えられる。</p>				