

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

2008年度

松原 裕樹

目次

第 1 章	序論	3
1.1	水単成分系の核生成	3
1.2	硫酸-水系の核生成	5
第 2 章	核生成の基礎	7
2.1	核生成の理論	7
2.1.1	核生成の概念	7
2.1.2	熱力学	8
2.1.3	運動論	12
2.2	核生成のモデル	16
2.2.1	古典理論	17
2.2.2	半現象論モデル	18
2.2.3	無次元モデル	20
2.2.4	経験的なモデル	21
2.3	核生成の実験	21
2.3.1	Expansion Cloud Chamber	24
2.3.2	Diffusion Cloud Chamber	24
2.3.3	Shock Tube	25
2.3.4	Supersonic Nozzle	26
2.3.5	水に対する実験のまとめ	27
第 3 章	分子動力学法	29
3.1	剛体分子系の取り扱い	29
3.1.1	分子配向の 4 元数表示	29
3.1.2	剛体分子系の運動方程式	31
3.1.3	Matubayasi-Nakahara の方法	33
3.2	温度の制御	35
3.2.1	速度スケーリング法	36
3.2.2	Nosé-Hoover 法	36
3.3	相互作用の計算	37
3.3.1	周期境界条件 (minimum image convention)	38
3.3.2	van der Waals 力の計算 (Lennard-Jones ポテンシャル)	38
3.3.3	coulomb 力の計算 (Ewald の方法)	39
3.4	全体の流れ	43

第 4 章	シミュレーションの設定	44
4.1	分子のモデルポテンシャル	44
4.1.1	SPC/E モデル	44
4.1.2	Kusaka モデル	46
4.1.3	Ding モデル	47
4.1.4	SPC/E モデルの熱物理特性	49
4.1.5	分子モデルのテスト	49
4.2	クラスターの定義	51
4.2.1	クラスターの定義	51
4.2.2	クラスターサイズ変化	53
4.3	核生成シミュレーションの方法	54
4.4	キャリアガスについて	55
第 5 章	水蒸気核生成の MD シミュレーション	57
5.1	MD シミュレーション	57
5.1.1	核生成速度	57
5.1.2	クラスター形成自由エネルギー	59
5.1.3	臨界核	71
5.2	考察	71
5.2.1	核生成速度とクラスター形成自由エネルギー	71
5.2.2	臨界核	81
5.2.3	クラスター構造と形成自由エネルギー	83
第 6 章	少量の硫酸分子を含む水の核生成の MD シミュレーション	109
6.1	ターゲットガス 5000 分子の MD シミュレーション	109
6.1.1	核生成速度	109
6.1.2	臨界核	111
6.1.3	クラスター形成自由エネルギー	113
6.1.4	クラスター構造	113
6.1.5	考察	116
6.2	ターゲットガス 10000 分子のシミュレーション	122
6.2.1	方法	122
6.2.2	核生成促進効果	123
6.2.3	クラスター成長過程	126
6.2.4	ハイドレートの構造	152
第 7 章	結論	162

第1章 序論

本研究では水の気相から液相への核生成の微視的なダイナミクスを分子動力学 (MD) シミュレーションによって明らかにすることがメインテーマであるが、水単成分系と硫酸-水系の2つのサブテーマに大きく分けられる。本章ではそれぞれのサブテーマにおける背景と目的を述べる。2章では、核生成の理論をはじめ水単成分系、硫酸-水系の核生成についての基礎知識について述べる。3章では分子動力学法について述べる。4章では具体的なシミュレーションの設定と予備的なシミュレーションについて述べる。5章では水単成分系のMDシミュレーションについて結果を示し、検討・考察を行う。6章では硫酸-水系のMDシミュレーションについて結果を示し、検討・考察を行う。7章に全体の結論を述べる。

特に断らない限り、核生成は気相から液相への核生成を意味することとする。

1.1 水単成分系の核生成

水の核生成は、核生成の最も基礎的な例であると同時に多くの自然現象や工業プロセスに関係しているため、古くから実験・理論研究の対象となっていることは想像に難くない。これらの現象を調べる際、核生成速度を知ることが必要となるため、核生成速度の理論的な予測は常に核生成研究の最も重要な課題の一つとされてきた。その最初の定量的な理論が古典核生成理論であり、比較的簡単な計算によって定性的な性質が理解できるため現在でも最も広く使用されている。一方で、古典核生成理論の予測と実験結果は定量的に全く一致せず、典型的には数桁の違いが見られることが繰り返し示されてきた。古典理論はクラスターがバルク部分と表面部分を持ち、それぞれに熱力学が適用できるという Gibbs の毛細管近似に基礎を置いている。ところが水をはじめ、実験が行われている条件での核生成の臨界核のサイズは数分子～数10分子程度である。理論の欠陥はこのようなナノサイズのクラスターに対してマクロなクラスターと同様の取り扱いをしているところから生じているのは明白であり、この点を改善しようとする多くの研究が行われてきた [1-9]。これらの努力によって核生成現象の理解が進み実験結果との一致に多少の改善も見られているものの、現在においても定量的に満足のできるモデルはないといえる。

実験的に測定可能な物理量との対応がしやすいこともあり、現行の理論モデルのほとんどは依然として毛細管近似に基礎を置いているものがほとんどである。この状況を打開するには分子スケールで起こっている現象の理解が必要であるが、微視的な情報を実験から得ることは現在の技術をもってしても難しい。

一方、モンテカルロ (MC)、分子動力学 (MD) などによる分子レベルのシミュレーションはこのような目的には非常に有効である。MCシミュレーションはクラスター形成自由エネルギーを洗練された方法で効率良く計算できることが魅力であり、水の核生成の系に

も応用されてきた [10–15]. 他方, MD シミュレーションは核生成速度など時間依存する物理量を直接計算できるという利点があり, Lennard-Jones 系 [16–22] や水 [23] の核生成の MD シミュレーションにより, 実際にダイナミクスを調べることによって初めて得られる見解が多いことが示されてきた.

水についての MD シミュレーションは, Yasuoka と Matsumoto [23] のもののみである. 彼らは温度 $T = 350$ K, 過飽和度 $S = 14.6$ において MD シミュレーションを行い, 核生成速度を直接計算している. しかしこの他の条件では行っていないため, 核生成速度や他の物理量が温度・過飽和度にどのように依存するのか, 特に, 古典理論による予測との差に関して実験と同じような傾向が見られるのかどうかは明らかではない. 水を含む会合性液体に対しては, 核生成速度の実験値 J_{exp} と, 古典理論による予測 J_{cl} の比 $J_{\text{exp}}/J_{\text{cl}}$ は逆温度 T^{-1} の単調増加関数になることが経験的に知られていた [24–26]. ところがごく最近の実験結果 [27] は, この経験則が必ずしも成り立つわけではないことを示しており, MD シミュレーションに対する比 $J_{\text{MD}}/J_{\text{cl}}$ がどのような温度依存性を示すのかを調べることは非常に興味のあるところである. これら水に関する系の MD シミュレーションの例が重要である割に Lennard-Jones 系のもの比べて少ない原因の一つは, 長距離静電力の計算にコストが膨大なものであることである. ただでさえ (長距離静電力の計算が無い場合でも), 時間的な制約から MD シミュレーションは過飽和度がかなり高いところで行わなくてはならない. 例えば Yasuoka と Matsumoto のシミュレーションでは $T=350$ K, $S = 14.6$ であるが, このときの核生成速度は $9.62 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ である. これに対し実験の条件で測定されている核生成速度は最大でも $10^{17} \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ のオーダーであり, 両者はかなり異なる. 本研究では分子動力学専用計算機 MDGRAPE [28–31] を用いて計算を高速化するため計算時間はホスト PC の 10~20 倍程度短縮されるが, この事情はそう変わらない. このように MD シミュレーションと実験結果を直接比較することはできないが, Hale [32] の無次元モデルによって, 異なる条件において測定された核生成速度を比較する可能性が示されている. これは, MD シミュレーションによって得られる情報から理論モデルを構築しても, 実験結果を説明できるモデルになり得ることを示している. そのため, 微視的領域で起きている現象を正しく把握することに加えて, 微視的データを含む核生成速度のデータを提供することも MD シミュレーションの重要な役割となってきた.

水単成分系については, SPC/E モデルの水を用いた核生成の MD シミュレーションを行うことで, 微視的な立場から核生成現象を調べ既存理論の問題点を探ることを目的とする. 様々な温度・過飽和度で水蒸気の均質核生成の MD シミュレーションを行い, 核生成速度, クラスタ形成自由エネルギーの臨界核の温度・過飽和度依存性を明らかにする. これらのデータを提供するとともに結果を理論モデルによる予測と比較し, 理論予測と MD 結果との不一致の原因について考察する. 比較用のモデルとして, 古典理論, Laaksonen の半現象論モデル, Hale の無次元モデルを選んだ. 古典理論以外の 2 つのモデルは水の実験結果を比較的良く再現でき, 核生成シミュレーションにとっても重要性の高いと思われるものである.

1.2 硫酸-水系の核生成

もう一つ核生成の研究にとって重要な系は、硫酸-水系の2成分系である。大気中には、酸素、窒素などの気体の分子のほかに直径 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の液体・固体相の微粒子が浮遊しており、これらは総称してエアロゾル（または大気エアロゾル）と呼ばれる。エアロゾル自身（直接効果）とエアロゾルを核として成長した雲（間接効果）の分布は太陽光や銀河宇宙線などの地球外放射との光・熱収支（アルベド比）の大部分を決め、気候現象に多大な影響を及ぼす。大気中には硫酸が比較的豊富にあり、また、硫酸-水2成分気体が同じ成分比の飽和溶液に対して過飽和になってさえいれば、それぞれの成分は不飽和であっても核生成を開始することができる。これを考慮すると大気で起こりうるいかなる条件下においても硫酸-水混合気体は常に核生成を開始できると考えられたため、硫酸-水系の核生成はエアロゾルができる際の中核原理として注目されてきた [33]。また、それゆえ2成分核生成の代表的なモデルとしても扱われている。近年、異常気象や地球温暖化への関心から、気候現象メカニズムの解明がますます望まれるようになったが、このエアロゾル形成の初期過程である核生成に関して不明な点が多いことがボトルネックとなってきた。硫酸-水系の核生成の定量的な考察は、2成分核生成の古典理論 [34] を硫酸-水系に適用した Doyle [35] に始まる。それにより、水に少量の硫酸を混ぜることで核生成が著しく促進されることが示された。これ以降行われたいくつかの研究の中で、古典理論によって、大気中の核生成速度をうまく説明することが可能であると指摘された [36,37]。しかし80年代以降、実験室で信頼度の高い実験 [38-42] が行われるようになり、その核生成速度は古典理論の予測より数桁低いことが明らかになった。この理由としてハイドレート形成による蒸気の安定化が考えられた [37]。ほとんどの大気条件において、硫酸は、硫酸、水のどちらとも自由エネルギー障壁なしに引き付け、これにより硫酸分子は少量の水分子と結合しハイドレートと呼ばれる安定なクラスターを形成すると指摘されている。核生成速度は蒸気圧が高いほど大きくなるが、核生成速度を大きくしようとして硫酸を加えたとき、それらの一部がハイドレートになってしまうため、蒸気圧が硫酸濃度とともに期待通りに増加しなくなる。これによって核生成速度が低くなるというわけである。このハイドレート効果を考慮することによって促進効果は下方修正され実験結果を良く説明できることが示された [43-47]。逆にこれによって大気中の核生成速度が硫酸-水の核生成だけでは説明できなくなったため、アンモニアを含めた3成分核生成 [48]、イオン核生成 [49]、有機物質による触媒作用 [50] などの他要因による促進効果が提案されることとなった。しかし、そもそも硫酸-水のみ核生成についても妥当に評価されているのかは疑問である。現状の実用的な理論モデルは古典理論を発展させたものであり、マクロスコピックな仮定に基づいているため、ほんの数分子からなり複雑な形状を持つ硫酸-水クラスターに適用するのは限界がある。また実験的に観測可能な粒子サイズは $2.5 \sim 3 \text{ nm}$ であるが [51]、ここで問題となっているハイドレートまたは臨界核のサイズはそれよりも小さい。つまりハイドレートの構造やそれが形成される過程などの実際は明らかではないのである。次の段階へ進むには、より分子論的な立場からの研究が必要となる。運動論に基づいた理論はミクロな議論が可能であるが、凝縮速度や、蒸発速度など実験的な決定が難しい多くのパラメータを知る必要があるため適用が困難となっている。

上記理由から、現状ではミクロな挙動を調べるのは分子シミュレーションが有望であり、硫酸-水系の核生成に対してはMCシミュレーションによるいくつかの研究がある [10,52,53]。

また非経験的な量子化学計算は魅力的であるが、膨大な計算コストのため小さなクラスターの静的な性質が調べるにとどまっている [54-57]. この系の MD シミュレーションによる解析の例はまだ無い. いずれにせよ、これまで行われているものは総じて単体のクラスターについてのシミュレーションであり、核生成系全体のダイナミクスについて理解がまだ乏しい印象がある.

本研究では、水に少量の硫酸を混ぜた系で MD シミュレーションを行い、これにより硫酸-水系における核生成をミクロな視点から調べることを目的とする.

残念ながら、今回のシミュレーションの粒子濃度は実際の大気に比べて非常に高いものである. 例えば、大気中での硫酸を主成分とするエアロゾル (硫酸エアロゾル) の形成は主に対流圏下層部 (高度 1 km 付近) で起こり、温度 280 K 付近、硫酸濃度は $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ が典型的な条件となる [58]. これに対して今回 MD で使用した硫酸濃度は $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、温度も異なる. また、使用した分子モデルも化学変化をも含む複雑な相互作用を厳密に表現できるものではない. したがって核生成速度など得られた結果そのものを大気中におけるものと直接比較することはできない. しかしながら、この系では硫酸モノマーにとって核生成のエネルギー障壁がないことや、モノマーによる凝縮成長に加えてクラスター同士の凝集による成長が無視できない可能性があるなど、単成分系の核生成とは異なる特徴があり、これらの現象の微視的な側面は定性的にもあまりわかっていない. したがって、MD シミュレーションを用いて実際のダイナミクスによってこの現象の微視的なイメージを得ることは大気核生成の解明の第一歩として非常に有効であると考えられる.

第2章 核生成の基礎

2.1 核生成の理論

2.1.1 核生成の概念

1成分，密度 ρ_v の不飽和気体を考える．気体の過飽和度 S を

$$S = \rho_v / \rho_{\text{sat}}(T) \quad (2.1)$$

で定義しておく． $\rho_{\text{sat}}(T)$ は温度 T における飽和蒸気密度である．不飽和状態では $S < 1$ である．ここから例えば密度を変えないまま温度を下げたりして $S > 1$ の状態にする，つまり過飽和状態にすることを考える．過飽和状態は不安定であり，核生成によって液滴を生成することで密度を減らし最終的には飽和状態 $S = 1$ になろうとする．この核生成をしようとする強さは過飽和度 S と温度 T に依存している．このとき微視的にはおおよそ次のようなステップをたどる．

1. 核生成期

最初に小さなクラスターが核生成によって形成される．クラスターの密度は低くクラスターの周りにはほとんどモノマーと考えて良いため，クラスターサイズの変化は主にモノマーの付着（凝縮と呼ばれる）と蒸発によっておこる．また，クラスターの成長に使われたモノマーの量も非常に小さくモノマーの密度は変化しないと考えられる．

2. 融合期

大きなクラスターがたくさんできるにつれて，クラスター同士の融合（凝集と呼ばれる）することが無視できなくなり，逆にモノマーの数は減ってくるのでクラスター同士の凝集が主な成長の要因となる．モノマーは大部分が消費されており密度は一定とは考えられない．

3. 熟成期

モノマー密度が著しく減ったため小さなクラスターが安定でなくなりモノマーを放出するようになる．放出されたモノマーは，このモノマー密度でも成長可能な大きなクラスターに吸収される．すでにできているクラスター同士の凝集も継続して起こる．この2つがこの段階における主な成長要因である．系が閉じている場合，最終的な平衡状態に達するまでこのプロセスが続く．

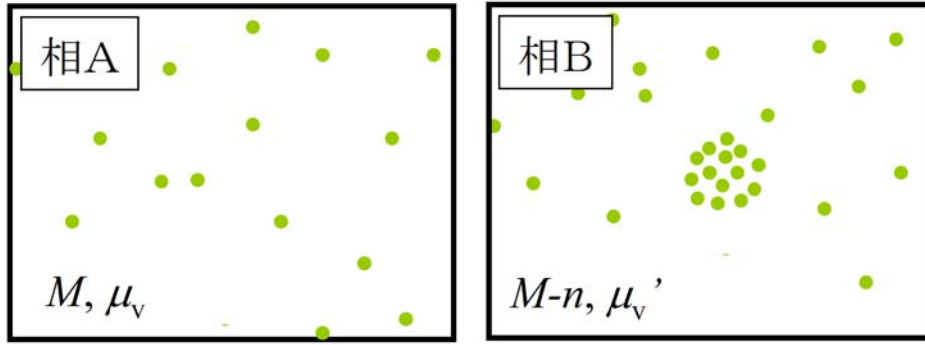


Fig. 2.1: 核生成の概念図. 相 A は M 個のモノマー, 相 B は $M - n$ 個のモノマーと n -mer からなる. 実際には M は十分大きく $M \gg n$ と考える.

2.1.2 熱力学

気相の中で n 個のモノマーから n 分子から成るクラスター (n -mer と略記する) ができる過程を考える. 以下, 特に断らない限り分子数 n をクラスターのサイズとする. Fig. 2.1 のようにある温度 T のもとで M 個のモノマーからなる気相の相 A, そこに n -mer が 1 個できたものを相 B とする (もちろん $M > n$). 相 A, B における Gibbs 自由エネルギーをそれぞれ G^A , G^B とすると,

$$G^A = M\mu_v, \quad (2.2)$$

$$G^B = (M - n)\mu'_v + G'(n) \quad (2.3)$$

となる. ここで μ_v , μ'_v はそれぞれ相 A, B におけるモノマーの化学ポテンシャルであり, $G'(n)$ は n -mer の Gibbs 自由エネルギーである. μ_v と μ'_v の違いは n -mer ができることによって周りの蒸気に変化することに起因しており, M が十分大きければ小さい, あるいは無視できると期待して G^B を次のように書き直す.

$$G^B = (M - n)\mu_v + G(n). \quad (2.4)$$

ここで $G(n)$ は $G(n) = (M - n)(\mu'_v - \mu_v) + G'(n)$ であり, 便宜的に, ”周りの蒸気に影響を及ぼさずに生成した n -mer の Gibbs 自由エネルギー” と解釈できる (実際には, 核生成期ではモノマー濃度は変化しないと考えるので, $\mu'_v = \mu_v$, 従って $G'(n) = G(n)$ が仮定される). 相 A と相 B のエネルギーの差

$$\Delta G(n) = G^B - G^A \quad (2.5)$$

が気相中で n -mer を生成するために必要なエネルギーであり, クラスター形成自由エネルギー (または, 可逆仕事) と呼ばれる. 気液共存線 (飽和蒸気圧曲線) 上ではバルク液体中の化学ポテンシャル μ_{bulk} と気相の化学ポテンシャル μ_{sat} が等しくなる. これと 式 (2.2),

(2.4) を用いると 式 (2.5) は,

$$\Delta G(n) = G(n) - n\mu_v \quad (2.6)$$

$$= (G(n) - n\mu_{\text{bulk}}) - (n\mu_v - n\mu_{\text{sat}}) \quad (2.7)$$

$$= (F(n) - nf_{\text{bulk}}) - (n\mu_v - n\mu_{\text{sat}}) \quad (2.8)$$

$$\equiv \Delta F(n) - n\Delta\mu \quad (2.9)$$

と表すことができる. 式 (2.7) において, $n\mu_{\text{bulk}}$ は液面の圧力とクラスタの周囲の圧力と等しく, 体積はクラスタ体積に等しい, つまり, $G(n)$ と $n\mu_{\text{bulk}}$ では PV 項が両者で等しいため, 両者の差は Helmholtz 自由エネルギーの差に等しくなり, これにより式 (2.8) 式が導かれる. f_{bulk} は液体中の 1 分子あたりの Helmholtz 自由エネルギーである. 式 (2.9) の第 1 項 $\Delta F(n)$ はバルク液体中の n 個の分子と n -mer とのエネルギー差を表しており, クラスタをつくることによって界面ができるために生じるエネルギーの増分と考えることができるため, 表面余剰エネルギーと呼ばれる. 第 2 項の $\Delta\mu$ は相 A の蒸気がバルク液体 (もしくは飽和蒸気) になったときに安定となる 1 分子あたりのエネルギーを表している. $\Delta G(n)$ の形状は Fig. 2.2 のようになり, $\Delta\mu$ の符号によって特徴付けられる. $\Delta\mu < 0$ の状態は過熱状態でサイズが大きいクラスタほどエネルギー的に不安定で成長することができず核生成は起こらない. これに対して $\Delta\mu > 0$ の場合は過飽和状態で, 熱力学的に安定な相は液相であるが, ある臨界サイズ n^* においてエネルギー障壁 ΔG^* が存在し, これより小さいクラスタは n の増加によって ΔG が高くなる. 臨界サイズを持つクラスタは臨界核と呼ばれる. ゆらぎによってこの障壁を越えさえすれば n が大きくなるほど ΔG は下がり, クラスタはマクロな液滴へと成長することができる. $\Delta G(n)$ より臨界サイズ n^* は,

$$\frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n} = 0 \quad (2.10)$$

の解として求まる. これは臨界核の熱力学定義である. エネルギー障壁の高さは,

$$\Delta G^* = \Delta G(n^*) \quad (2.11)$$

である. n -mer は,



の化学式によって生成される化学種 C_n とみることができる. 核生成期ではクラスタ同士との相互作用は無視できると考えると, 式 (2.12) が平衡状態にあるときの n -mer の密度 $c(n)$ は化学反応とのアナロジーによって,

$$c(n) = c(1) \exp(-\Delta G(n)/k_B T) \quad (2.13)$$

となる.

再び, 相 A \rightarrow 相 B の相転移に話を戻そう. Fig. 2.3 のように, 相 B のクラスタ部分にも熱力学的な変数が定義できるとし, 体積 V_b , 圧力 P_b , 粒子数 n_b , 化学ポテンシャル μ_b を持つバルク部分と, 分子数 n_s , 化学ポテンシャル μ_s を持つクラスタ表面に分ける. $n_b + n_s = n$ である. 表面部分の体積は無く, 従って圧力も無いとする. 気体部分は圧力

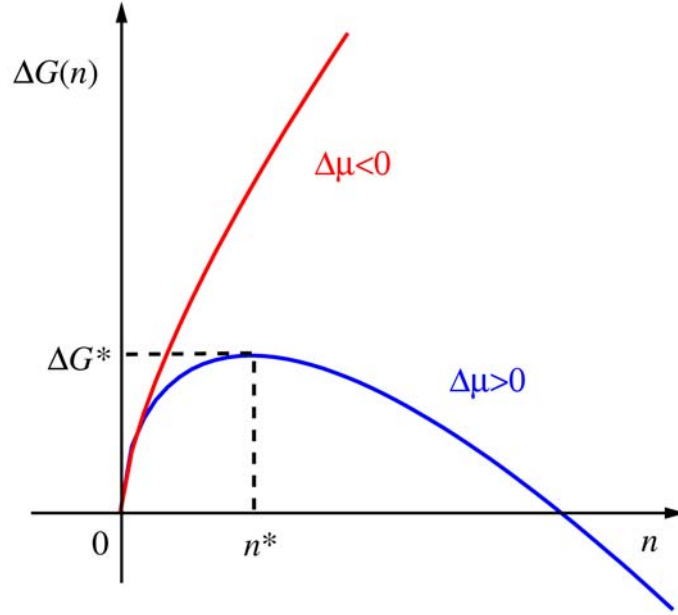


Fig. 2.2: クラスタ生成エネルギーの概形.

P_v , 体積 V_v であるとする (ここでも, クラスタの生成によって μ_v は変化しないとする). 相 B の Gibbs 自由エネルギーは,

$$G^B = F^B + P_v(V_v + V_b) \quad (2.14)$$

と書ける. ここで, F^B は相 2 における Helmholtz 自由エネルギーであり, 気体部分, クラスタ部分, クラスタ表面部分からの寄与の和として,

$$F^B = (M - n_b - n_s)\mu_v - P_v V_v + n_b\mu_b - P_b V_b + n_s\mu_s + \phi(V_b, \mu_v) \quad (2.15)$$

と書ける. ここで $\phi(V_b, \mu_v)$ は界面を作ることによるエネルギーの増分である. 式 (2.14) に式 (2.15) を用いたものと, 式 (2.4) を比べることによって式 (2.4) のクラスタの自由エネルギー $G(n)$ が,

$$G(n) = -(P_b - P_v)V_b + n_b\mu_b + n_s\mu_s + \phi(V_b, \mu_v) \quad (2.16)$$

となる. これが核生成における $G(n)$ の一般形である.

式 (2.14), (2.15) と式 (2.2) の G^A を用い, $\Delta G(n) = G^B - G^A$ を計算すると,

$$\Delta G(n) = -(P_b - P_v)V_b + (\mu_b - \mu_v)n_b + (\mu_s - \mu_v)n_s + \phi(V_b, \mu_v) \quad (2.17)$$

となる. 極値条件

$$\left. \frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n_b} \right|_{n=n^*} = 0 \quad (2.18)$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n_s} \right|_{n=n^*} = 0 \quad (2.19)$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G(n)}{\partial V_b} \right|_{n=n^*} = 0 \quad (2.20)$$

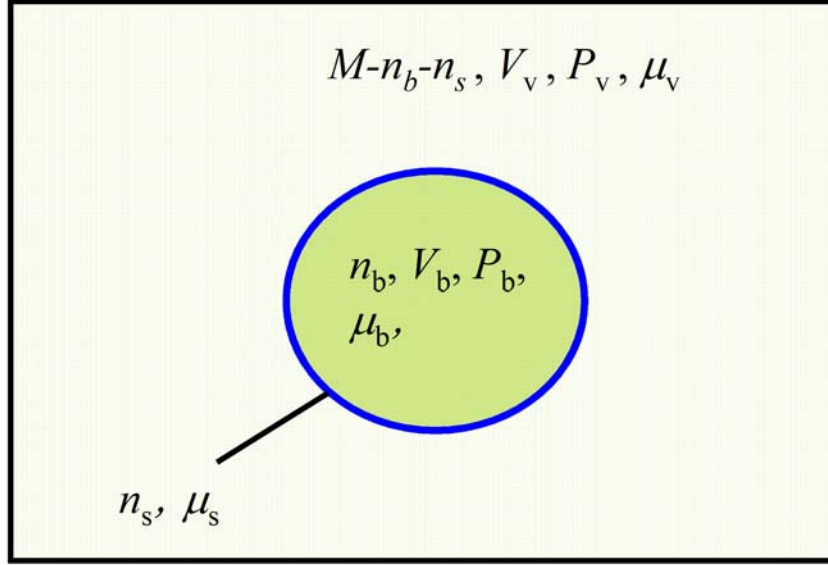


Fig. 2.3: 相 B にできたクラスターをバルク部分（添え字 b）と表面部分（添え字 s）に分ける。

より，相 B のクラスターが臨界核であるとき（添え字*によって臨界値であることを示す），

$$\mu_v = \mu_b^* = \mu_s^* \quad (2.21)$$

$$P_b^* = P_v + \left. \frac{\partial \phi^*}{\partial V_b^*} \right|_{n=n^*} \quad (2.22)$$

が成立する．ここで， $\phi^* \equiv \phi(V_b^*, \mu_v)$ である．これらを式 (2.17) に代入することによってエネルギー障壁は，

$$\Delta G^* = -(P_b - P_v^*)V_b^* + \phi^* \quad (2.23)$$

となる．これを μ_v で微分すると

$$\frac{\partial \Delta G^*}{\partial \mu_v} = V_b \frac{\partial (P_v - P_b^*)}{\partial \mu_v} + \left(P_v - P_b^* + \frac{\partial \phi^*}{\partial V_b^*} \right) \frac{\partial V_b^*}{\partial \mu_v} + \frac{\partial \phi^*}{\partial \mu_v} \quad (2.24)$$

となる．2項目は式 (2.22) によって消える．式 (2.21) によって

$$\partial / \partial \mu_v = \partial / \partial \mu_b = \partial / \partial \mu_s \quad (2.25)$$

であることと，等温過程における Gibbs-Duhem の関係

$$V_v^* dP_v = n_v^* d\mu_v \quad (2.26)$$

$$V_b^* dP_b^* = n_b^* d\mu_b^* \quad (2.27)$$

$$d\phi^* = -n_s^* d\mu_s^* \quad (2.28)$$

を用いて右辺にある化学ポテンシャルを消去すると式 (2.24) は，

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^*}{\partial \mu_v} &= -n_b^* - n_s^* + n_v^* \frac{V_b^*}{V_v^*} \\ &= - \left[n_b^* + n_s^* - n_b^* \frac{\rho_v^*}{\rho_b^*} \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

となる．ここで $\rho_v^* = n_v^*/V_v^*$, $\rho_b^* = n_b^*/V_b^*$ はそれぞれ気体部分，クラスターのバルク部分の密度である． $n_b^*\rho_v^*/\rho_b^*$ は相 A においてクラスターができる前にクラスターの体積部分を占めていた粒子の数になっている．通常 $\rho_v^*/\rho_b^* \ll n^* = n_b^* + n_s^*$ であるのでほぼ無視でき， μ_v による微分は $\Delta\mu = \mu_v - \mu_{\text{sat}}$ の微分に変えることができるので，

$$\frac{\partial\Delta G^*}{\partial\Delta\mu} = -n^* \quad (2.30)$$

となる．式 (2.30) は，エネルギー障壁を化学ポテンシャルで微分したものがほぼ臨界核に等しいことを言っており，核生成定理と呼ばれている．この熱力学導出は Oxtoby と Kashchiev [59] によって行われ，Viisanen ら [60] によって統計力学的な導出も行われている．この式と $n = n^*$ における式 (2.9) を比べることによって $\Delta F(n^*)$ が $\Delta\mu$ にはほとんど依存していないことが帰結される．また，実験からは ΔG^* を直接求めることはできないため，式 (2.30) を観測可能である核生成速度 J に関連付けておく．後述の式 (2.65) から，

$$\Delta G^* = -k_B T \ln J + k_B T \ln K \quad (2.31)$$

と書ける．また，気体が理想気体に近いときの近似式

$$\Delta\mu = k_B T \ln S \quad (2.32)$$

を用いると，等温過程のとき（つまり， $\partial T/\partial \ln S = 0$ ），

$$\frac{\partial\Delta G^*}{\partial\Delta\mu} = -\frac{\partial \ln J}{\partial \ln S} + \frac{\partial \ln K}{\partial \ln S} \quad (2.33)$$

となる．ここで運動論因子 K の過飽和度依存性は弱いと考えられるので2項目を無視すると，

$$\frac{\partial \ln J}{\partial \ln S} = n^* \quad (2.34)$$

となる．実験では温度 T を固定し，一連の S に対する J の値をプロットする（ $J-S$ 曲線）ことで，その傾きからこの形の核生成定理を用いて臨界核が求められる．

2.1.3 運動論

時刻 t における n -mer の数密度を $\rho(n, t)$ とする．核生成期にはクラスター同士の衝突は無視できると考え，クラスターサイズの変化は主にモノマーの吸収と放出によって起こるとすると， $\rho(n, t)$ の時間変化はマスター方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho(n, t)}{\partial t} &= \beta(n-1)\rho(n-1, t) - \alpha(n)\rho(n, t) - \beta(n)\rho(n, t) + \alpha(n+1)\rho(n+1, t) \\ &= J(n-1, t) - J(n, t) \end{aligned} \quad (2.35)$$

に従う．ここで $\beta(n) \geq 0$ は1つの n -mer が単位時間当たり吸収するモノマーの数で，前進速度と呼ばれる．逆に $\alpha(n) \geq 0$ は1つの n -mer が単位時間当たり失うモノマーの

数で、後退速度と呼ばれる。これらは過飽和度と温度に依存して決まるが、あからさまには時間にはよらないとする。ここで

$$J(n, t) = \beta(n)\rho(n, t) - \alpha(n+1)\rho(n+1, t) \quad (2.36)$$

$$J(n-1, t) = \beta(n-1)\rho(n-1, t) - \alpha(n)\rho(n, t) \quad (2.37)$$

で、例えば $J(n, t)$ は n から $n+1$ へ向かう流束である。この中で $n+1$, $n-1$ に関する項を2次のテーラー展開で近似すると、

$$J(n, t) = \beta(n)\rho(n, t) - \alpha(n)\rho(n, t) - \frac{\partial}{\partial n} [\alpha(n)\rho(n, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} [\alpha(n)\rho(n, t)] \quad (2.38)$$

$$J(n-1, t) = \beta(n)\rho(n, t) - \alpha(n)\rho(n, t) - \frac{\partial}{\partial n} [\beta(n)\rho(n, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} [\beta(n)\rho(n, t)] \quad (2.39)$$

となる。これを式(2.35)に代入することにより、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(n, t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial n} \left\{ [\beta(n) - \alpha(n)]\rho(n, t) - \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{\alpha(n) + \beta(n)}{2} \rho(n, t) \right] \right\} \\ &= -\frac{\partial}{\partial n} \left\{ v_d(n)\rho(n, t) - \frac{\partial}{\partial n} [D(n)\rho(n, t)] \right\} \end{aligned} \quad (2.40)$$

が得られる。この式は Fokker-Planck 方程式であり、それにちなんで

$$v_d(n) = \beta(n) - \alpha(n) \quad (2.41)$$

$$D(n) = \frac{\beta(n) + \alpha(n)}{2} \quad (2.42)$$

で定義される $v_d(n)$ をドリフト速度、 $D(n)$ を拡散係数と呼ぶことにする。ドリフト速度は単位時間あたりのサイズ変化 dn/dt の期待値を表し、拡散係数はゆらぎによるサイズ変化の大きさを表す。一方、式(2.35)の $J(n-1, t)$ を1次のテイラー展開

$$J(n-1, t) = J(n, t) + \frac{\partial J(n, t)}{\partial n} \cdot (-1) \quad (2.43)$$

で近似することにより、

$$\frac{\partial \rho(n, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(n, t)}{\partial n} \quad (2.44)$$

が得られる。式(2.40)と式(2.44)より、

$$J(n, t) = v_d(n)\rho(n, t) - \frac{\partial}{\partial n} [D(n)\rho(n, t)] \quad (2.45)$$

である。温度と過飽和度が時間変化しなければ、 $\alpha(n)$, $\beta(n)$ も時間変化せず、これによって密度分布が変化しない定常状態

$$\frac{\partial \rho(n, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.46)$$

を考えることができる。このとき式(2.44)や式(2.45)などによってわかるように、

$$J(n, t) = \text{一定} = J \quad (2.47)$$

となる．つまりすべての $J(n, t)$ が時間 t にもクラスターサイズ n にもよらない値 J となる．これを定常核生成状態といい， J を定常核生成速度という．本研究では主に定常核生成しか扱わないのでこれを単に核生成速度と言うことにする．式 (2.45) は，

$$J = v_d(n)\rho(n) - \frac{d}{dn}[D(n)\rho(n)] \quad (2.48)$$

となる．特に $J = 0$ ，すなわち n の流れのない平衡状態における密度分布 $c(n)$ は式 (2.48) の特殊解として，

$$c(n) = c(1) \exp \left[\int_1^n \frac{v_d(i) - (\partial/\partial i)D(i)}{D(i)} di \right] \quad (2.49)$$

と求まる．ここで $n = 1$ (モノマー) を初期条件とした．この平衡状態は注意が必要である．閉鎖系では核生成が起こった後，最終的に平衡状態にたどり着く．その時点での $\alpha(n)$ ， $\beta(n)$ を用いて計算した $c(n)$ は実際の系の密度分布を記述する．しかし，式 (2.49) が実際の系の密度を記述するのはそのときだけである．核生成期 (非平衡定常状態) にある系に対してもそのときの $\alpha(n)$ ， $\beta(n)$ を式 (2.49) に用いることで平衡分布 $c(n)$ を導くことができるが，この平衡状態は仮想的なもので，系がこの状態に到達することはない．系が実際に平衡状態になるときは核生成期は終わり過飽和度に変化しているため， $\alpha(n)$ ， $\beta(n)$ も変化しているからである．しかしながらこの仮想的な平衡状態は非平衡定常状態にありながら平衡状態における結果を利用できる点，特に熱力学的な考え方とリンクさせることができる点で非常に重要である．そのために，系の定常状態の密度 $\rho(n)$ と $c(n)$ を結び付けておく．平衡状態 $J = 0$ に対する式 (2.48) から $v_d(n)$ は，

$$v_d(n) = \frac{1}{c(n)} \frac{d}{dn} [D(n)c(n)] \quad (2.50)$$

となる．これによって一般の $J \neq 0$ に対する式 (2.48) から $v_d(n)$ を消去し，整理すると，

$$\frac{d}{dn} \frac{\rho(n)}{c(n)} = -\frac{J}{D(n)c(n)} \quad (2.51)$$

あるいは，

$$\frac{d}{dn} \ln c(n) = \frac{d}{dn} \ln \rho(n) + \frac{J}{D(n)\rho(n)} \quad (2.52)$$

を得る． $n < n^*$ のクラスターはエネルギー障壁によって準安定状態に閉じ込められている．この状態は平衡状態に近いので， $\rho(n)$ と $c(n)$ の差はあまりないと期待できる．特に $n = 1$ に対しては，

$$\rho(1) = c(1) \quad (2.53)$$

としてよいだろう．このモノマー濃度一定条件のもとで式 (2.51)，(2.52) のそれぞれを積分することで，平衡状態と定常状態の密度分布を関係づける式，

$$\frac{\rho(n)}{c(n)} = 1 - J \int_1^n \frac{1}{D(i)c(i)} di \quad (2.54)$$

と,

$$c(n) = \rho(n) \exp \left[J \int_1^n \frac{1}{D(i)\rho(i)} di \right] \quad (2.55)$$

を得る. この平衡状態の密度を利用して J を求めていく. 定常状態では式 (2.36) は,

$$J = \beta(n)\rho(n) - \alpha(n+1)\rho(n+1) \quad (2.56)$$

となる. さらに平衡状態においては $J = 0$ となるので,

$$\alpha(n+1)c(n+1) = \beta(n)c(n) \quad (2.57)$$

が成立する (これは統計力学における詳細釣り合いの原理である). これを利用して式 (2.56) から $\alpha(n)$ を消去すると ($\alpha(n)$ は実験的にも求めにくい量である),

$$\frac{J}{\beta(n)c(n)} = \frac{\rho(n)}{c(n)} - \frac{\rho(n+1)}{c(n+1)} \quad (2.58)$$

となる. この式の両辺を $n = 1 \sim n_{\max}$ まで和をとると,

$$J \sum_{n=1}^{n_{\max}} \frac{1}{\beta(n)c(n)} = \frac{\rho(1)}{c(1)} - \frac{\rho(n_{\max}+1)}{c(n_{\max}+1)} \quad (2.59)$$

となる. $n > n^*$ を越えると $\rho(n)$ と $c(n)$ の差は急速に大きくなる. 臨界核を越えたクラスターはサイズが増す方が安定となるためすぐに次のサイズへ成長し, サイズを減らすことは少なくなるため密度は $\rho(n) \ll c(n)$ となる. したがって, $n_{\max} \rightarrow \infty$ では $\rho(n_{\max}+1)/c(n_{\max}+1) \rightarrow 0$ となる. これと $\rho(n)/c(n) \sim 1$ より核生成速度は,

$$J = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta(n)c(n)} \right]^{-1} \quad (2.60)$$

と求まる. ここで k_B はボルツマン定数である. このままではすべての n に対して $\beta(n)$ と $c(n)$ を知らなければならず, 使いにくい. 式 (2.60) の和の部分は, 和を積分でおきかえ, $c(n)$ に熱力学から得られた式 (2.13) を使うと,

$$J^{-1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta(n)c(n)} \sim \int_1^{\infty} \frac{1}{c(1)\beta(n)} \exp \left[\frac{\Delta G(n)}{k_B T} \right] dn \quad (2.61)$$

となる. $\Delta G(n)$ の形状により, この積分のほとんどの寄与は $\Delta G(n)$ のピーク $n = n^*$ 付近からくる. この特徴を利用して次の3つの近似を導入する. すなわち $\Delta G(n)$ を $n = n^*$ のまわりで2次に展開し,

$$\Delta G(n) \sim \Delta G(n^*) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \Delta G(n^*)}{dn^{*2}} (n - n^*)^2 \quad (2.62)$$

すべての $\beta(n)$ を $\beta(n^*)$ で置き換え, 積分範囲を $0 \sim \infty$ とする. これらにより, 式 (2.61) の積分は,

$$\begin{aligned} J^{-1} &= \frac{1}{c(1)\beta(n^*)} \exp \left[\frac{\Delta G(n^*)}{k_B T} \right] \int_0^{\infty} \exp \left[\frac{1}{k_B T} \frac{d^2 \Delta G(n^*)}{dn^{*2}} (n - n^*)^2 \right] dn \\ &= \frac{1}{c(n^*)\beta(n^*)} \left[-\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{d^2 \Delta G(n^*)}{dn^{*2}} \right]^{-1/2} \end{aligned} \quad (2.63)$$

となる。ここで Zeldovich 係数 Z を

$$Z = \left[-\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{d^2 \Delta G(n^*)}{dn^{*2}} \right]^{1/2} \quad (2.64)$$

で導入すると、核生成速度が、

$$J = Z\beta(n^*)c(n^*) = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.65)$$

となる。ここで2つめの等号は式 (2.13) によるもので、運動論因子 K は、

$$K = Z\beta(n^*)c(1) \quad (2.66)$$

である。このように J は臨界核サイズにおける値のみを使用して良く近似することができる。

$\Delta G(n)$ や臨界核は運動論的にも定義できる。つまり α や β を用いても表現できる。式 (2.57) を再帰的に代入することで、

$$\begin{aligned} c(n) &= c(1) \frac{\beta(1)\beta(2)\cdots\beta(n-1)}{\alpha(2)\alpha(3)\cdots\alpha(n)} \\ &= c(1) \exp\left[-\sum_{m=2}^n \ln \frac{\alpha(m)}{\beta(m-1)}\right] \end{aligned} \quad (2.67)$$

が得られる。これと式 (2.13) を比較することによって、

$$\Delta G(n) = k_B T \sum_{m=2}^n \ln \frac{\alpha(m)}{\beta(m-1)} \quad (2.68)$$

が導かれる。これがクラスター形成自由エネルギーの運動論的定義である。また臨界核の条件は、モノマー凝縮と蒸発の速度が等しくサイズが変化の期待値がゼロのとき、すなわち、

$$\beta(n^*) = \alpha(n^*) \quad (2.69)$$

またはドリフト速度 v_d をもちいて

$$v_d(n^*) = \beta(n^*) - \alpha(n^*) = 0 \quad (2.70)$$

であると考えられ、これが臨界核の運動論的定義となる。

2.2 核生成のモデル

核生成に対して、これまでに数多くの理論モデルが提案されている。Volmer と Weber [61], Farkas [62], Becker と Döring [63], Zel'dovich [64] により古典理論が形成され、その後、より定量的な理論への改善が現在でも続いている。並進、回転、振動、配置等古典理論できちんと考慮されてなかった自由度、非平衡状態の効果を考慮したもの [1, 7, 65–69], 運動論に基づくもの [3, 9, 70], 液滴理論の拡張に基づくもの [4–6, 71–73], スケーリングに注目したもの [2], 状態方程式を利用したもの [8], 経験的なもの [74] など様々な方面からのアプローチが提案されている。多数ある理論モデルのうち、水の核生成の結果に重要と思われる、古典理論、Laaksonen らによる半現象論モデル、Hale による無次元モデルについて以下で説明する。

2.2.1 古典理論

核生成の理論的な研究は1925年のVolmerとWeber [61]による定式化に始まる。その後Farkas [62], BeckerとDöring [63], Zel'dovich [64]らにより完成度を高められ、今日では古典理論と呼ばれるものになった。この理論は単純だが多くの実験結果を定性的に説明することができることから、現在でも広く用いられているのと同時に多くの理論モデルの基礎となっている。この理論は、クラスターは統計的には球形であり、表面部と内部に分けることができ、クラスター内部はバルク液体と同じ性質をもつという、毛細管近似に基礎をおいている。以下、式(2.9)の $\Delta G(n)$ に対する古典論によるモデルを導く。

$$\frac{3}{4}\pi R_n^3 \rho_1 = n \quad (2.71)$$

より、 n -merの半径 R_n は、

$$R_n = \left(\frac{3n}{4\pi\rho_1} \right)^{1/3} \quad (2.72)$$

となる。ここで ρ_1 はクラスターと同じ温度のバルク液体の密度である。これより n -merの表面積 A_n は、

$$A_n = 4\pi R_n^2 = \left(\frac{6\sqrt{\pi}}{\rho_1} n \right)^{2/3} = A_1 n^{2/3} \quad (2.73)$$

となる。式(2.9)の表面項 $\Delta F(n)$ は、

$$\Delta F(n) = \gamma A_n = \gamma A_1 n^{2/3} \quad (2.74)$$

となる。ここで γ は表面張力(エネルギー・面積 $^{-1}$ の次元を持つ)である。蒸気は過飽和状態にあっても理想気体に近いと考える。密度 ρ 、温度 T における理想気体の化学ポテンシャル μ は、ある温度のみに依存する関数 $\Phi(T)$ を用いて

$$\mu = k_B T \ln \rho + \Phi(T) \quad (2.75)$$

と書けるので [75], 式(2.9)の $\Delta\mu$ は、

$$\Delta\mu = k_B T \ln \rho_v / \rho_{\text{sat}} = k_B T \ln S \quad (2.76)$$

となる。ここで ρ_v は過飽和蒸気の密度で、 ρ_{sat} は気液平衡状態における密度、 S は過飽和度である。以上より、古典理論による n -merの形成自由エネルギーは、

$$\frac{\Delta G_{\text{cl}}(n)}{k_B T} = \theta n^{2/3} - n \ln S \quad (2.77)$$

となる。ここで無次元量 θ は、

$$\theta = \frac{\gamma A_1}{k_B T} \quad (2.78)$$

で定義される。式(2.77)に式(2.10)を用いて臨界核 n_{cl}^* と、エネルギー障壁 ΔG_{cl}^* が

$$n_{\text{cl}}^* = \frac{8}{27} \theta^3 \left(\frac{1}{\ln S} \right)^3 \quad (2.79)$$

$$\frac{\Delta G_{\text{cl}}^*}{k_B T} = \frac{4}{27} \theta^3 \left(\frac{1}{\ln S} \right)^2 \quad (2.80)$$

と求められる．核生成速度は式 (2.65) から求める．前進速度 $\beta(n)$ は蒸気が密度 ρ_v の理想気体であるとして求める．あらゆる方向から一様に粒子が来るとすると方向ベクトル \mathbf{e} を持つ単位面積に入射する気体分子の数 β_0 は,

$$\beta_0 = \int \rho_v \mathbf{u} \cdot \mathbf{e} \mathcal{P}(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (2.81)$$

となる．ここで速度が \mathbf{u} となる確率 $\mathcal{P}(\mathbf{u})$ は Maxwell 分布

$$\mathcal{P}(\mathbf{u}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{u}^2}{2k_B T}\right) \quad (2.82)$$

であり， m は気体分子の質量である．積分を行うと，

$$\beta_0 = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \rho_v \quad (2.83)$$

となる．これを用いて前進速度 $\beta(n)$ は，

$$\beta(n) = a\beta_0 A_n = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \rho_v A_n \quad (2.84)$$

となる．ここで a は吸着係数で，クラスター表面に入射した粒子のうちクラスターに吸着する割合を表す．多くの場合 $a = 1$ が採用されるので，ここでもその慣例に従い $a = 1$ とした．式 (2.65), (2.66), (2.64), (2.84), (2.77) より，古典理論による核生成速度 J_{cl} は，

$$J_{cl} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m}} \frac{\rho_v^2}{\rho_l} \exp\left(-\frac{\Delta G_{cl}^*}{k_B T}\right). \quad (2.85)$$

と求められる．古典理論はすべてが測定可能なマクロな量を使用して記述されておりこの古典理論の構築によってはじめて実験と理論の定量的な比較が可能となった．ただし γ は平らな気液界面において測定されたものが使用される．

2.2.2 半現象論モデル

古典理論は実験結果を定性的に説明するには便利であるが，核生成速度が実験結果と桁で異なる等，定量的に満足のできるものではなく，古典理論と実験結果の食い違いは理論で仮定されているマクロなクラスターが持っている性質と，微視的なクラスターが実際に持っている性質との違いから来ているということは古くから示唆されていた．1991年，Dillmann と Meier [4] は微視的なクラスターのより詳細な構造を記述すべく Fisher の液滴モデル [76] を拡張し，新しいモデルを構築した．このモデルは水，アルコール，アルカンなどの核生成速度に対する実験結果を古典理論よりはるかにうまく説明することができた．しかしその後 Ford ら [71] がこのモデルに一部整合性が無いことを指摘し，簡単な修正案を提出したが実験結果との一致はオリジナルの Dillmann-Meier モデルより悪くなってしまった．これを改善するために Delale と Meier [5] は経験的ではあるが物質による依存性の弱いフリーパラメータをいくつか導入することで，整合性があり，オリジナ

ルの Dillmann-Meier モデルと同程度のパフォーマンスのある理論を提案した．それから 1 年後には Laaksonen [6] によってパフォーマンスを変えないままフリーパラメータを一つだけにしたモデルが提案された．これらは半現象論モデルと呼ばれている．ここでは Laaksonen のモデルを扱う．クラスター形成自由エネルギーは，

$$\frac{\Delta G_{\text{sp}}(n)}{k_{\text{B}}T} = K_n \theta n^{2/3} + \tau \ln n - n \ln S + n \frac{B_2 P_{\text{sat}}}{k_{\text{B}}T} (S - 1) \quad (2.86)$$

となる．ここで B_2 は気体の第 2 ビリアル係数で τ が物質によらないフリーパラメータである． θ は古典論のものと同じであり式 (2.78) で与えられる． K_n は，

$$K_n = 1 + \alpha_1 n^{-1/3} + \alpha_2 n^{-2/3} \quad (2.87)$$

である．これは表面張力を $n^{-1/3}$ のべきで展開したものであり，小さいクラスターの表面張力のサイズ依存性を表したものである． α_1 , α_2 は，

$$\alpha_1 = \frac{-\frac{1}{2^{-2/3}\theta} \ln\left(-\frac{B_2 P_{\text{sat}}}{k_{\text{B}}T} 2^\tau\right) - 1 + 2^{-2/3}}{2^{-1/3} - 2^{-2/3}} \quad (2.88)$$

$$\alpha_2 = -\frac{-\frac{1}{2^{-2/3}\theta} \ln\left(-\frac{B_2 P_{\text{sat}}}{k_{\text{B}}T} 2^\tau\right) - 1 + 2^{-1/3}}{2^{-1/3} - 2^{-2/3}}. \quad (2.89)$$

である．この表面項の精密化に加えて，古典論にない第 3 項，第 4 項はそれぞれクラスターの内部自由度による効果，非理想気体の効果を表している．極値条件の式 (2.10) から，臨界核 n_{sp}^* は 3 次方程式

$$\tau x^3 + \frac{1}{3} \alpha_1 \theta x^2 + \frac{2}{3} \theta x - \ln S = 0 \quad (2.90)$$

の解 x から

$$n_{\text{sp}}^* = x^{-3} \quad (2.91)$$

により求まる．核生成速度は式 (2.65) に式 (2.66), (2.84), (2.64), (2.86) を用いて，

$$J_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m} \left(1 + \alpha_1 (n_{\text{sp}}^*)^{-1/3} + \frac{9}{2} \tau (n_{\text{sp}}^*)^{-2/3}\right) \frac{\rho_{\text{v}}^2}{\rho_{\text{l}}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{sp}}^*}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (2.92)$$

となる．ただし，Laaksonen らは文献の中でフリーパラメータ τ の値をいろいろ試行錯誤してみたがあまり重要な値は見つからなかったため，最終的に $\tau = 0$ が最もパフォーマンスの良い値だとして推奨している．以下に， $\tau = 0$ の場合の臨界核，エネルギー障壁，核生成速度を記しておく．

$$n_{\text{sp}}^* = \left[\frac{\theta}{3 \ln S} + \sqrt{\left(\frac{\theta}{3 \ln S}\right)^2 - \frac{\theta}{3 \ln S} \alpha_1} \right]^3 \quad (2.93)$$

$$\frac{\Delta G_{\text{sp}}^*}{k_{\text{B}}T} = ((n_{\text{sp}}^*)^{2/3} + \alpha_1 (n_{\text{sp}}^*)^{1/3} + \alpha_2) \theta - (n_{\text{sp}}^* - 1) \ln S \quad (2.94)$$

$$J_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m} (1 + \alpha_1 (n_{\text{sp}}^*)^{-1/3}) \frac{\rho_{\text{v}}^2}{\rho_{\text{l}}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{sp}}^*}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (2.95)$$

半現象論モデルは水の核生成速度の 215 ~ 260 K の実験値に対し 1 桁程度の誤差が見られるが、現行のモデルの中では比較的 success している例である。また、このモデル ($\tau = 0$) は Lennard-Jones 系の MD シミュレーションによる密度分布、核生成速度をうまく説明できるということが最近報告されている [16].

2.2.3 無次元モデル

1970 年前後の実験では、直接核生成速度を測定するのではなくある決まった核生成速度 J_{cr} を与える臨界過飽和度 S_{cr} が測定されていた。この臨界飽和度 S_{cr} と、臨界温度 T_c によって無次元化された温度 T/T_c の間には物質に依存しないなんらかの相関がありそうだとということが経験的に知られていた。1981 年, McGraw [77] はこれを対応状態の法則としてはじめて意識的に利用した。これに触発され, Hale [2] は $T \ll T_c$ において、無次元温度

$$\hat{T} = T/T_c - 1 \quad (2.96)$$

と、無次元過飽和度

$$\hat{S} = \frac{\ln S}{(36\pi\Omega(T/T_c - 1))^{2/3}} \quad (2.97)$$

を用いて古典理論を定式化し直し、無次元モデルを提案した。ここで Ω は界面ができることによる 1 分子あたりのエントロピーの増分をあらわし、最初、

$$\Omega = -\frac{1}{k_B} \left(\frac{m}{\rho_1} \right)^{2/3} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \quad (2.98)$$

によって計算されていたが、これを用いて計算すると実験との一致があまりよくなく、後に、Etvos 係数 K_e によって、

$$\Omega = K_e/k_B = \frac{1}{k_B} \left(\frac{m}{\rho_1} \right)^{2/3} \frac{\gamma}{T_c - T} \quad (2.99)$$

とすると非常に良い結果を与えることが分かった [78]. これを用いると、特に重水に対して 1.476, 水に対して 1.47 となる。 Ω の値は極性と非極性の違いを除いて物質にあまり依存せず、一般的に非極性の物質にたいしてはおおよそ 2.2 極性のある物質に対しては 1.5 付近の値をとるとされる。このモデルのクラスター形成自由エネルギーは、

$$\frac{\Delta G_{sc}(n)}{k_B T} = (36\pi)^{1/3} \Omega (T_c/T - 1) n^{2/3} - n \ln S, \quad (2.100)$$

と表される。臨界核、エネルギー障壁は式 (2.10) より、それぞれ

$$n_{sc}^* = \frac{32\pi}{3} \left\{ \frac{\Omega(T_c/T - 1)}{\ln S} \right\}^3 \quad (2.101)$$

$$\frac{\Delta G_{sc}^*}{k_B T} = \frac{16\pi}{3} \frac{\Omega^3 (T_c/T - 1)^3}{(\ln S)^2} \quad (2.102)$$

となる。核生成速度は、

$$J_{sc} = J_{oc} \exp \left[-\frac{16\pi\Omega^3(T/T_c - 1)^3}{3(\ln S)^2} \right] \quad (2.103)$$

となる。

$$J_{oc} = \left(\frac{2\pi mk_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} \sim 10^{26} \quad (2.104)$$

である。ここで、 h はプランク定数である。しばしば $J_{oc} \sim 10^{26}$ の近似が使われ、事実上物質に依存しない定数である。以上より、このモデルで物質に依存するのは臨界温度 T_c のみの非常にシンプルなものであるが、近年このモデルは水に対する実験結果に非常に良く合うことが示された [79]。以来、すぐに使いやすいことも手伝ってここ数年で良く利用されるようになってきている。さらに、Haleはこのモデルの枠組みの中ではMDシミュレーション、MCシミュレーション、実験の3つを比較している。Fig. 2.4 にその一部を示した (Monte Carloシミュレーションの結果は含まれていないが、今回のMDシミュレーションの結果を含めた)。これは異なる条件や手法において測定された核生成速度を比較できるということを示したもので、シミュレーション研究にとって非常に重要である。シミュレーションにより微視的な視点から得られた結果から理論をつくることが正当化されるためである。

2.2.4 経験的なモデル

Wölkら [26] による経験的なモデルも最近注目を集めている。彼らは水の核生成速度の古典論による予測 J_{cl} と実験値 J との比 $\ln J/J_{cl}$ を逆温度に対してプロットすると線形になることを見出し、そこから

$$J_{em} = J_{cl} \exp \left(A + \frac{B}{T} \right) \quad (2.105)$$

の形の関数系を提案した。水に対して $A = -27.56$, $B = 6.5 \times 10^3$ K とすると、実験結果によく合うことを示した (Fig. 2.5)。この指数部の $A + B/T$ は、古典論による ΔG^* と実際の ΔG^* の差を表していると考えられ、すなわち古典論の欠陥の具体的な理由を探るヒントとなるため、この項の理論的な解釈を与える努力が続いている。

2.3 核生成の実験

現在まで核生成の実験は様々な手法によって行われており現在でも改良が続いている。ここでは核生成速度の測定するためにこれまで用いられてきた主な実験手法の概略を説明する。

実験では温度や圧力などの条件を測定する必要があるが、核生成が起こると潜熱が開放され、気体の mol 数が減少するため温度や圧力が変化してしまうため、そのままでは実験条件が不確定である。この対策として核生成を起こす気体 (以下ターゲットガスと呼ぶ) に加えて、実験が行われる条件では凝集しないような不活性気体を混入させ、実験条件の

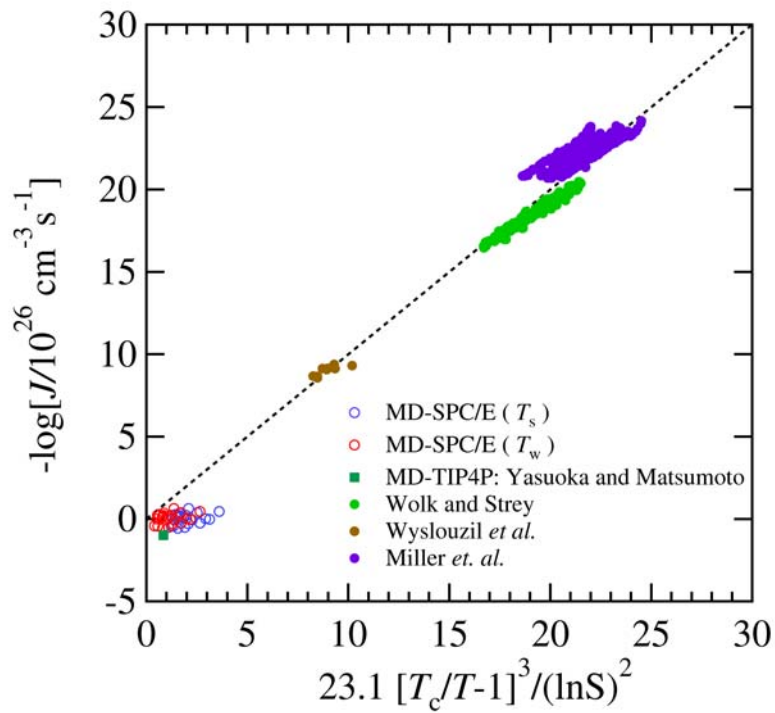


Fig. 2.4: Hale による核生成速度の無次元プロット [80]. Miller ら [81](●), Wölk と Strey [82](●), Wyslouzil ら [83–85](●), による実験値と, Yasuoka と Matsumoto [23](■) による MD シミュレーション, から得られた値が比較されている. 参考までに今回の MD の結果 (系全体の温度 T_s を用いた場合 (○) と水の温度 T_w を用いた場合 (○) の両方) も示してある. $23.1 = 16\Omega^3\pi/(3\ln 10)$, $\Omega = 1.47$ で, 破線が無次元モデルによる予測直線である.

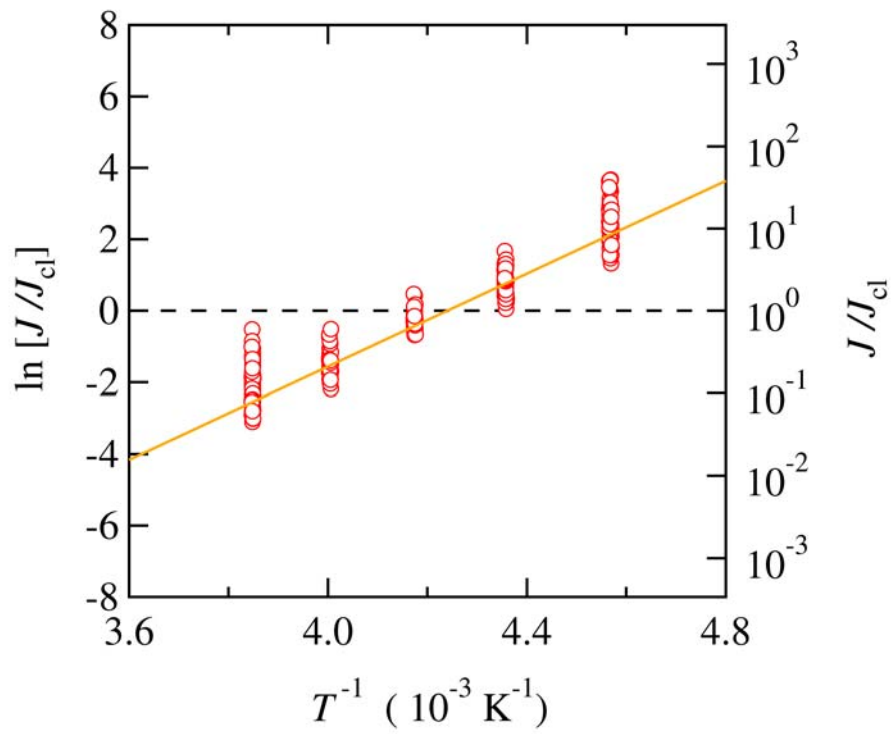


Fig. 2.5: 実験による核生成速度 J と古典理論による予測 J_{cl} の比. \circ : 水に対する実験データ [26], $—$: 式 (2.105) による予測.

調整・測定をやりやすくする。このような不活性気体はキャリアガスと呼ばれており、具体的にはアルゴン、ヘリウム、窒素などが使用されている。また装置内のターゲットガスの流れを円滑にするのもキャリアガスの役割である。

核生成を起こすためにはまず気体を不飽和状態から過飽和状態にしなければならないが、ほとんどの実験では気体を断熱膨張させることによってこれを実現する。これには大きく分けて2つの方法がある。1つめは断熱膨張-再圧縮の方法である。これは気体膨張の Δt だけ後に圧縮する方法である。この圧縮を生成した核が再び蒸発しない程度に抑えると新たな核生成は抑制されるが、すでに生成した核だけは成長を続けることができ検出可能なサイズの液滴となる。この液滴の単位体積あたりの数 ρ_{nuc} は、光の散乱強度の測定により求めることができる。2つ目の方法は、定常的なターゲットガスの流れを作るものである。生成した核も流れと共に除去されるため、単純に一定時間だけ生成した液滴の数をやはり散乱実験によって知る。どちらの方法も核生成速度 J は、過飽和の時間 Δt とそとの間に単位体積内に生成した核の個数 ρ_{nuc} から、 $J = \rho_{\text{nuc}}/\Delta t$ によって求める。以下具体的な装置について説明する。

2.3.1 Expansion Cloud Chamber

Fig. 2.6 expansion cloud chamber (ECC) [81,86,87] はピストンによって気体が入ったチャンバーの体積を変化させることによって気体を断熱膨張させる装置である。水に対する最初の定量的な実験は Wilson [88] によりこの装置を用いて行われている。その後この装置は2つのピストンを用いた two-piston expansion chamber (TPEC) [89] に発展している。Fig. 2.6 は TPEC の概略図である。2つのピストンを用いるのはチャンバー内で生成した核を検出するための仕掛けである。最初にチャンバー内の不飽和気体はピストン1によって断熱膨張され、過飽和状態となる。核ができる程度の時間間隔 Δt (~ 1 ms) の後、直ちにピストン2により少しだけ再圧縮する。 ρ_{nuc} は、チャンバー内に入射しているレーザー光の散乱強度を Mie 散乱の理論と比較することで知ることができる。さらに TPEC を改良した nucleation pulse chamber (NPC) [60,90] は、ピストンとチャンバーの間にさらにキャリアガスとターゲットガスの混入気体が入った緩衝領域を設けたものである。緩衝領域とチャンバー間で気体が入出が可能であるため圧力を制御しやすく、 Δt の間の圧力パルス (nucleation pulse と呼ばれる) をよりなめらかにできる。

2.3.2 Diffusion Cloud Chamber

diffusion cloud chamber (DCC) [91,92] は、定常流を作るタイプのものであり、その概略は Fig. 2.7 のようになっている。チャンバーは温度制御可能な金属プレートにはさまれており下部プレートは高温、上部プレートは低温になっている (重力の方向が下方)。チャンバー内の温度は上方に行くに従ってほぼ線形に減少するようになっている。下部プレートの上面にはターゲットの液体プールが接している。プールから蒸発したターゲットガスは熱拡散によって上方へ移動する (図の経路 A) が、上部ほど低温なので、ある臨界高度において過飽和になり核生成がおこる。形成された核はある程度成長すると重力によって落ちるか対流によって再び液体プールに戻る (経路 B)。また上部プレートは少し傾

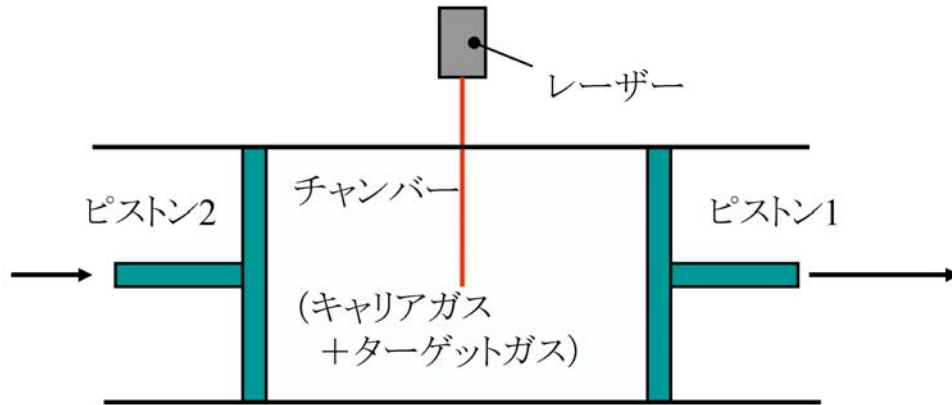


Fig. 2.6: two-piston expansion chamber の概略図.

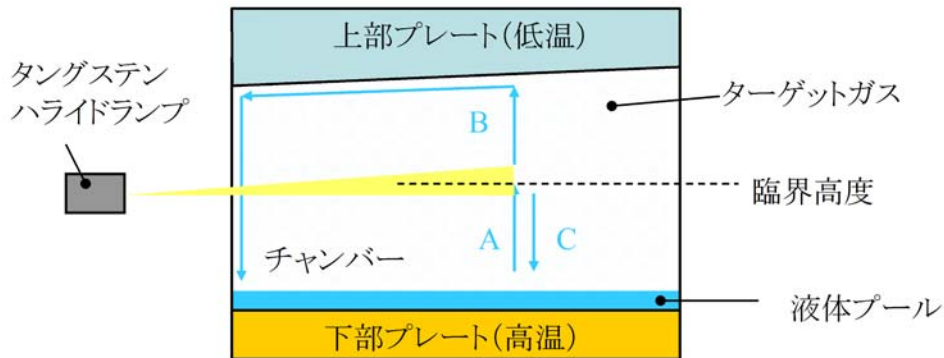


Fig. 2.7: diffusion cloud chamber の概略図.

いており，上昇し続けたターゲットガスがこれに付着し冷やされて液体となると，装置の端まで流され，内壁を伝ってやはり液体プールへ戻される（経路 C）．これにより定常的なターゲットガスの流れが作り出される．臨界高度にはタングステンハライドランプを入射しその散乱光を観測することで ρ_{muc} が測定されている．

2.3.3 Shock Tube

断熱膨張-再圧縮の過程を衝撃波管を用いて実現するのが，shock tube (ST) [93,94] とその発展型の pulse-expansion wave tube (PEWT) [95,96] である．ST の概略は Fig. 2.8 に示したようになっており，HPS (high pressure section. driver section と呼ばれる) と LPS (low pressure section. driven section と呼ばれる) と呼ばれる 2 つの領域が隔膜 (diaphragm) と呼ばれる薄膜で仕切られている．HPS にはターゲットとキャリアガスが入っており高圧になっている．LPS にはキャリアガスのみが入っており低圧になっている．LPS 側には constriction と呼ばれる少し狭い領域がある．実験は隔膜を瞬間的に破ることで開始され，これによって衝撃波が発生する．このとき HPS 側の気体は断熱膨張を開始するが，音速（その媒質の）で伝播する head とそれより遅い速度で伝播する tail とで囲まれ

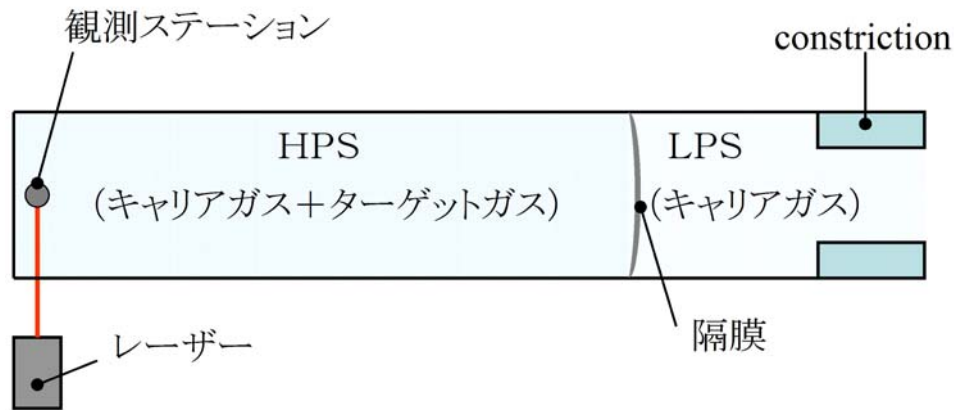


Fig. 2.8: shock tube の概略図.

た低密度の体積部分が HPS 側へ伝播していく形になる．これは膨張波 (expansion wave) と呼ばれる．観測は HPS 側にある観測ステーションで行われる．膨張波の先端 (head) が到着すると圧力が下がり始め過飽和状態になり，後端 (tail) が到達した後は圧力が一定の状態になる．さらに，隔膜から逆方向 (LPS 側) へ伝播した衝撃波が constriction で反射され，高密度部の波となって膨張波の後端から Δt だけ遅れて追いかけてくる．これによって再圧縮されることで核生成が停止する．生成した液滴の個数は Mie 散乱を利用して求められている．これを発展させたものが PEWT で，constriction より内側にいったん体積が大きくなるような部分 (widering) があるため，膨張波の後端の到達後にさらに第 2 の膨張波のパルスが到達する．これにより，より高い過飽和度，即ちより大きな核生成速度が実現されている．

2.3.4 Supersonic Nozzle

管の中を流れる流体が断熱的であるとする，流速が音速より小さい場合，流れの方向に向かって管の面積を小さくすることで流れを加速できる．逆に音速より大きい場合，流れの方向に向かって面積を大きくすると加速できる．超音速ノズル (supersonic nozzle, SN) はこの原理を利用して流体を超音速に加速するノズルであり Laval nozzle とも呼ばれる．これを使用した装置の概略は Fig. 2.9 のようになる．ターゲットガスとキャリアガスの混合気体はノズルに流入すると加速されスロートと呼ばれる部分で音速に達する．その後さらに超音速まで加速されると同時に急激な断熱膨張 (これにより温度はおよそ 10^6 K/s もの速度で下降する) が起こり核生成が始まる．過飽和度はかなり高く核生成速度が大きいためすぐにターゲットガスの密度が減少し核生成が停止する．このとき生成する核は 10 nm 程度と小さいために， ρ_{nuc} の測定が難しく基本的な実験 [97,98] にとどまっていた．近年になって中性子小角散乱 (small angle neutron scattering, SANS) による ρ_{nuc} の測定が可能になり，ようやく核生成速度が測定されるようになった [84,85,99]．また超音速部のノズル形状を変えることで膨脹-再圧縮を実現する shaped supersonic nozzle (SSN) [100] を使用して核生成とその後の成長を分離するものもある．

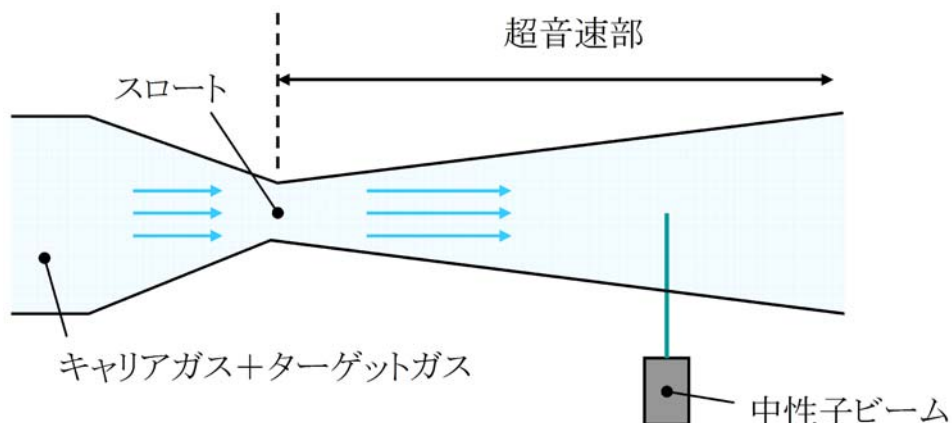


Fig. 2.9: super sonic nozzle の概略図.

SN で測定できる核生成速度は $10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上に達し，他の手法に比べて圧倒的に大きいため重要である．

2.3.5 水に対する実験のまとめ

水（または重水）の核生成速度の測定でこれまで行われてきた実験を Table 2.1 にまとめておく．水は最も多くの実験が行われており，最近ではSNによって $J \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ までの核生成速度が測定されている．現状では最新のコンピュータを用いたとしてもMDで直接測定可能な範囲は $J > 10^{24} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ に制限されてしまうため，実験値と同じ条件でのシミュレーションを行うことは不可能である．

Table 2.1: 水または重水の気相核生成の実験と使用された手法.

手法	J ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)	T (K)	S	文献
DCC	~ 1	280-330	2-4	Heist と Reiss [91]
ECC	$10^6 - 10^8$	260	7-8	Dobbin ら [87]
ST	$\sim 10^{10}$	230-255	8-17	Lee [101]
TPEC	$10^5 - 10^9$	275-300	6-15	Wagner と Strey [89]
ECC	$10^2 - 10^6$	230-390	4-13	Miller ら [81]
ST	$10^7 - 10^9$	200-260	10-17	Peters と Paikert [94]
NPC	$10^5 - 10^{10}$	220-260	6-23	Viisanen ら [60, 90]
PEWT	$10^8 - 10^{11}$	230-250	8-18	Luijten ら [95]
NPC	$10^5 - 10^{10}$	220-260	6-25	Wölk と Strey [82]
SSN	$4 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{15}$	230	29-32	Streletzky ら [100]
PEWT	$10^8 - 10^{11}$	200-240	10-65	Peeters ら [102]
SN	10^{17}	190-240	40-190	Heath ら [84]
SN	$6 \cdot 10^{16} - 1.2 \cdot 10^{17}$	200-240	36-135	Khan ら [99]
SN	$4 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17}$	210-230	46-143	Kim ら [85]
PEWT	$10^7 - 10^{11}$	200-240	10-60	Holten ら [103]

DCC: Diffusion cloud chamber
 ECC: Expansion cloud chamber
 TPEC: Two-piston expansion chamber
 NPC: Nucleation pulse chamber
 PEWT: Pulse-expansion wave tube
 ST: Shock tube
 SN: Supersonic nozzle
 SSN: Shaped supersonic nozzle

第3章 分子動力学法

ここでは、分子動力学法 (Molecular Dynamics Method, MD 法) [104–106] の基礎と本研究に用いる具体的な手法について述べる。MD 法ではお互いに相互作用し合う粒子 (通常原子や分子) について古典運動方程式を数値的に解き系を時間発展させていく方法である。統計的な物理量が求まるのに加えて粒子の軌跡自体も物理的な意味を持っているのが特徴である。ここでは分子を剛体として近似した場合のシミュレーションを行う方法について述べる。分子内運動の時間スケールは分子全体の運動に比べて非常に短い周期を持つ。もし分子内運動の影響があまり重要でない場合はこれらを見捨て分子を剛体として近似することで、数値積分の時間ステップを (典型的には1桁程度) 長くとることができるのが最大の利点である。以下、剛体分子は n 個の原子 (質点) から構成されているとして話を進める。

3.1 剛体分子系の取り扱い

3.1.1 分子配向の4元数表示

n 原子からなる剛体分子は、分子内の各原子 a の座標を決めることで定義される。分子の運動は重心の並進運動と重心まわりの回転運動に分けて考えることができるが、回転運動は分子座標系で考える。これは分子上に固定された慣性主軸座標系であり、このような座標系を用いることで分子の慣性テンソルが時間不変かつ対角成分のみになるため運動方程式が最も簡単になる。このためには、まず分子座標系において分子重心の座標 $\hat{\mathbf{R}}$ が原点である必要がある。すなわち、

$$\hat{\mathbf{R}} = \frac{1}{M} \sum_{a=1}^n m_a \hat{\mathbf{r}}_a = \mathbf{O} \quad (3.1)$$

を満たすように各原子 $\{\hat{\mathbf{r}}_a = (\hat{x}_a, \hat{y}_a, \hat{z}_a)^t\}_{a=1 \sim n}$ を配置する。ここで m_a は原子 a の質量で、分子の質量 M は、

$$M = \sum_{a=1}^n m_a \quad (3.2)$$

である。次に分子の慣性テンソルを対角化すればよい。慣性テンソル I は、

$$I = \begin{pmatrix} \sum_{a=1}^n m_a (\hat{y}_a^2 + \hat{z}_a^2) & - \sum_{a=1}^n m_a \hat{x}_a \hat{y}_a & - \sum_{a=1}^n m_a \hat{x}_a \hat{z}_a \\ - \sum_{a=1}^n m_a \hat{y}_a \hat{x}_a & \sum_{a=1}^n m_a (\hat{z}_a^2 + \hat{x}_a^2) & - \sum_{a=1}^n m_a \hat{y}_a \hat{z}_a \\ - \sum_{a=1}^n m_a \hat{z}_a \hat{x}_a & - \sum_{a=1}^n m_a \hat{z}_a \hat{y}_a & \sum_{a=1}^n m_a (\hat{x}_a^2 + \hat{y}_a^2) \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

と表されるが、実対象行列であるので対角化することで、

$$I = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

と、主慣性モーメント I_x, I_y, I_z が対角成分となるような原子配置 $\{\mathbf{r}_a\}_{a=1\sim n}$ を求めることができる。以下 \mathbf{r}_a はこのようにして作られたものとする。このような準備をした上で分子の配向を定義する。実験室座標系での分子座標系（つまり分子）の配向は3つの独立な回転によって一意に指定でき、ここでは次のようにする。

0. 最初の実験室座標系と分子座標系が重なっている状態 $((\theta_1, \theta_2, \theta_3) = (0, 0, 0))$.
1. 分子座標系を z 軸周りに $\theta_1 (0 < \theta_1 < 2\pi)$ 回転させる。
2. 1により出来た座標系の x 軸周りに $\theta_2 (0 < \theta_2 < \pi)$ 回転させる。
3. 2により出来た座標系の z 軸周りに $\theta_3 (0 < \theta_3 < 2\pi)$ 回転させる。

この $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ はオイラー角と呼ばれ、分子配向を表す一般化座標である。操作 1,2,3 を表す回転行列をそれぞれ $A_{\theta_1}, A_{\theta_2}, A_{\theta_3}$ とするとこれらは

$$A_{\theta_1} = \begin{pmatrix} \cos \theta_1 & \sin \theta_1 & 0 \\ -\sin \theta_1 & \cos \theta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

$$A_{\theta_2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_2 & \sin \theta_2 \\ 0 & -\sin \theta_2 & \cos \theta_2 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

$$A_{\theta_3} = \begin{pmatrix} \cos \theta_3 & \sin \theta_3 & 0 \\ -\sin \theta_3 & \cos \theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

であり、実験室座標系から分子座標系への変換行列 $A \equiv A_{\theta_3} A_{\theta_2} A_{\theta_1}$ は、

$$A = \begin{pmatrix} \cos \theta_3 \cos \theta_1 - \cos \theta_2 \sin \theta_1 \sin \theta_3 & \cos \theta_3 \sin \theta_1 + \cos \theta_2 \cos \theta_1 \sin \theta_3 & \sin \theta_3 \sin \theta_2 \\ -\sin \theta_3 \cos \theta_1 - \cos \theta_2 \sin \theta_1 \cos \theta_3 & -\sin \theta_3 \sin \theta_1 + \cos \theta_2 \cos \theta_1 \cos \theta_3 & \cos \theta_3 \sin \theta_2 \\ \sin \theta_2 \sin \theta_1 & -\sin \theta_2 \cos \theta_1 & \cos \theta_2 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

となる。さらに通常はオイラー角ではなく、4元数 $\mathbf{q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)^t$ を用いた表現を使用する。分子座標系における角速度 $\boldsymbol{\omega}$ をオイラー角の時間微分（これは操作 1~3 の各段階での回転軸に対する角速度）によって表すと、

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} = A_{\theta_3} A_{\theta_2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\theta}_1 \end{pmatrix} + A_{\theta_3} \begin{pmatrix} \dot{\theta}_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\theta}_3 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

となる。これを逆に解くと、

$$\begin{pmatrix} \dot{\theta}_1 \\ \dot{\theta}_2 \\ \dot{\theta}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sin \theta_3}{\sin \theta_2} & \frac{\cos \theta_3}{\sin \theta_2} & 0 \\ \cos \theta_3 & -\sin \theta_3 & 0 \\ \frac{\sin \theta_3}{\tan \theta_2} & \frac{\cos \theta_3}{\tan \theta_2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

となる。この表現には $\theta_2 = 0$ または π で分母が 0 となる特異点が存在し、数値不安定を引き起こす。このため、分子配向を表す一般化座標として $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ の代わりにとして 4 元数 q_0, q_1, q_2, q_3 を用いることでこれを回避するのである。4 元数の定義の仕方はいくつかあるが、ここでは以下を用いることにする。

$$\begin{aligned} q_0 &= \cos \frac{\theta_2}{2} \cos \frac{\theta_3 + \theta_1}{2} \\ q_1 &= \sin \frac{\theta_2}{2} \cos \frac{\theta_3 - \theta_1}{2} \\ q_2 &= \sin \frac{\theta_2}{2} \sin \frac{\theta_3 - \theta_1}{2} \\ q_3 &= \cos \frac{\theta_2}{2} \sin \frac{\theta_3 + \theta_1}{2} \end{aligned} \quad (3.11)$$

ただしこれらは独立ではなく、

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1 \quad (3.12)$$

の関係がある。(3.11) を時間微分したものに (3.10) の関係を用いると、

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -q_1 & q_2 & -q_3 & q_0 \\ q_0 & -q_3 & -q_2 & q_1 \\ -q_3 & -q_0 & q_1 & q_2 \\ q_2 & q_1 & q_0 & q_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

を導くことができ、これは (3.10) に相当するものであるが特異点はなくなっている。また、(3.8) の変換行列 A も (3.11) を用いて、

$$A = \begin{pmatrix} -q_2^2 + q_1^2 - q_3^2 + q_0^2 & 2(q_3q_0 - q_2q_1) & 2(q_1q_3 + q_2q_0) \\ -2(q_2q_1 + q_3q_0) & q_2^2 - q_1^2 - q_3^2 + q_0^2 & 2(q_1q_0 - q_2q_3) \\ 2(q_1q_3 - q_2q_0) & -2(q_2q_3 + q_1q_0) & -q_2^2 - q_1^2 + q_3^2 + q_0^2 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

となる。実験室系での各原子の座標 $\mathbf{r}_a = (x_a, y_a, z_a)^t$ はこれと分子の重心座標 $\mathbf{R} = (X, Y, Z)^t$ を用いて、

$$\mathbf{r}_a = \mathbf{R} + A\hat{\mathbf{r}}_a \quad (3.15)$$

によって求められる。

3.1.2 剛体分子系の運動方程式

系が時間発展を行うには、分子の重心座標 \mathbf{R} に関する並進運動と分子配向 \mathbf{q} に関する回転運動の方程式を時間積分する。これらは独立に扱うことができる。並進運動は、ニュー

トンの運動方程式で記述される。

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{R}} &= \mathbf{V} \\ M\dot{\mathbf{V}} &= \mathbf{F}\end{aligned}\quad (3.16)$$

ここで \mathbf{V} は分子重心の速度である。重心に働く力 \mathbf{F} は、分子内の各原子に働く力 \mathbf{f}_a の総和となる。すなわち、

$$\mathbf{F} = \sum_a \mathbf{f}_a \quad (3.17)$$

である。回転運動はオイラーの方程式で記述され、分子座標系で運動方程式を表すと

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \frac{1}{2}\Omega\mathbf{q} \\ \dot{L}_x &= T_x - \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_z}\right)L_yL_z \\ \dot{L}_y &= T_y - \left(\frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x}\right)L_zL_x \\ \dot{L}_z &= T_z - \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y}\right)L_xL_y\end{aligned}\quad (3.18)$$

$$\quad (3.19)$$

となる。ここで $\mathbf{T} = (T_x, T_y, T_z)^t$ は重心周りに働くトルクであり、分子座標系では、

$$\mathbf{T} = \sum_a \hat{\mathbf{r}}_a \times (A^{-1}\mathbf{f}_a) \quad (3.20)$$

となる。 $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)^t$ は角運動量で、角速度 $\boldsymbol{\omega} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)^t$ と線形関係にある。

$$\mathbf{L} = I\boldsymbol{\omega} \quad (3.21)$$

\mathbf{L} , \mathbf{T} , $\boldsymbol{\omega}$ はすべて分子座標系のものであることに注意する必要がある。(3.18)式は(3.13)と同じものであり、行列 Ω は、

$$\Omega = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_x & \omega_y & -\omega_z \\ \omega_x & 0 & -\omega_z & -\omega_y \\ -\omega_y & \omega_z & 0 & -\omega_x \\ \omega_z & \omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

である。なお、運動方程式(3.16), (3.18), (3.19)のもとでは次のエネルギーが保存量となる。

$$E(\mathbf{R}, \mathbf{V}, \mathbf{q}, \mathbf{L}) = \sum_{i,\alpha} \frac{M_i V_{i\alpha}^2}{2} + \sum_{i,\alpha} \frac{L_{i\alpha}^2}{2I_{i\alpha}} + U(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

ここで、 α は座標成分に関する添字であり、すべての分子の位置、速度、配向、角運動量をまとめたものをそれぞれ、 $\mathbf{R}, \mathbf{V}, \mathbf{q}, \mathbf{L}$ と略記した。 U はポテンシャルエネルギーでありすべての原子座標 (\mathbf{r} と略記する) の関数である。1, 2項目はそれぞれ並進、回転に関する運動エネルギーである。

3.1.3 Matubayasi-Nakahara の方法

ここでは Matubayasi と Nakahara の方法 [107] によって剛体分子の運動方程式を数値積分する方法を説明する. この方法の特徴は, 相空間体積の保存と時間可逆性を備えていることである. これにより積分誤差が抑えられるため, 剛体分子系の数値積分法の主要な方法の一つである Gear の予測子-修正子法などのアルゴリズムと比べて安定であり, より大きな時間刻みを使用することができる. また (3.23) 式の保存を確認することによってプログラムのミスなどが検出しやすい利点もある. まず並進の運動方程式は, 速度ベルレ法を用いる.

$$\mathbf{V}(\Delta t/2) = \mathbf{V}(0) + \frac{\Delta t \mathbf{F}(0)}{2M} \quad (3.24)$$

$$\mathbf{R}(\Delta t) = \mathbf{R}(0) + \Delta t \mathbf{V}(\Delta t/2) \quad (3.25)$$

$$\mathbf{V}(\Delta t) = \mathbf{V}(\Delta t/2) + \frac{\Delta t \mathbf{F}(\Delta t)}{2M} \quad (3.26)$$

ここで簡単のため現在の時刻を $t = 0$ とした. この式は時間反転対称性を持っていることが知られており, 誤差は Δt^3 である.

次に 4 元数の数値積分を考える. (3.18) 式の指数関数型の解は Magnus 展開によって,

$$\mathbf{q}(t) = e^{f(t)} \mathbf{q}(0), \quad (3.27)$$

$$f(t) = \int_0^t (1/2)\Omega(t_1)dt_1 + \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^{t_1} (1/2)^2 [\Omega(t_1), \Omega(t_2)] dt_1 dt_2 + \dots \quad (3.28)$$

と与えられる. ここで, [...] は交換子を表す. Ω は異時刻において非可換であり,

$$[\Omega(t_1), \Omega(t_2)] \equiv \Omega(t_1)\Omega(t_2) - \Omega(t_2)\Omega(t_1) = O(|t_2 - t_1|) \quad (3.29)$$

となるため, $f(t)$ の 2 項目は $O(t^3)$ のオーダーになる. 従って, 初項までで展開を打ち切る近似により,

$$\begin{aligned} \mathbf{q}(\Delta t) &= \exp \left[\frac{1}{2} \int_0^{\Delta t} \Omega(t') dt' \right] \mathbf{q}(0) + O(\Delta t^3) \\ &= \exp \left[\frac{\Delta t}{2} \Omega(\Delta t/2) \right] \mathbf{q}(0) + O(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (3.30)$$

が得られる. Ω はその作り方からシミュレーションの間, 常に反対称性を持つことができる. これによって $\exp(\Delta t \Omega/2)$ は常に直交行列であり, \mathbf{q} のノルムすなわち, 式 (3.12) は常に保存される (他の方法では時間が経つにつれて (3.12) 式を満たさなくなるので, これを修正しながらシミュレーションを行わなければならない). (3.30) はさらに, $A^2 = -|\boldsymbol{\omega}|^2 \hat{I}$ が対角行列であることを用いれば, 次のように計算可能な形になる.

$$\exp \left(\frac{\Delta t}{2} \Omega \right) = \cos \left(\frac{\Delta t}{2} |\boldsymbol{\omega}| \right) \hat{I} + \frac{1}{|\boldsymbol{\omega}|} \sin \left(\frac{\Delta t}{2} |\boldsymbol{\omega}| \right) \Omega \quad (3.31)$$

ここで \hat{I} は単位行列で $|\boldsymbol{\omega}| = \sqrt{\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2}$ である. つまり, \mathbf{q} の時間発展は,

$$\mathbf{q}(\Delta t) = \cos \left(\frac{\Delta t}{2} |\boldsymbol{\omega}| \right) \mathbf{q}(0) + \frac{1}{|\boldsymbol{\omega}|} \sin \left(\frac{\Delta t}{2} |\boldsymbol{\omega}| \right) \Omega \mathbf{q}(0) \quad (3.32)$$

によって行う。次に角運動量 \mathbf{L} の数値積分を考える。(3.19) 式をトロッター分解を利用することを念頭に置き、トルクによる時間変化と自由回転による時間変化に分けて考える。

$$\dot{\mathbf{L}} = \mathbf{T} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \dot{L}_x &= -\left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_z}\right) L_y L_z \\ \dot{L}_y &= -\left(\frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x}\right) L_z L_x \\ \dot{L}_z &= -\left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y}\right) L_x L_y = -\left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y}\right) L_y L_x + \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x}\right) L_x L_y \end{aligned} \quad (3.34)$$

さらに (3.34) 式を次の2つの回転運動（それぞれは対称コマの運動方程式である）の重ね合わせと見て分解する。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} L_x \\ L_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & \mu_y \\ -\mu_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_x \\ L_z \end{pmatrix} \\ \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} L_y \\ L_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -\mu_x \\ \mu_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_y \\ L_z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.35)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \mu_y &= \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y}\right) L_y \\ \mu_x &= \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x}\right) L_x \end{aligned} \quad (3.36)$$

である。(3.35) 式は解析的に積分でき、

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} L_x(t) \\ L_z(t) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos(\mu_y t) & \sin(\mu_y t) \\ -\sin(\mu_y t) & \cos(\mu_y t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_x(0) \\ L_z(0) \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} L_y(t) \\ L_z(t) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos(\mu_x t) & -\sin(\mu_x t) \\ \sin(\mu_x t) & \cos(\mu_x t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_y(0) \\ L_z(0) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.37)$$

となる．これらを用いて角運動量の時間発展は全体で，

$$\mathbf{L}'(0) = \mathbf{L}(0) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{T}(0) \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} L'_x(\Delta t/2) &= \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(0) \right] L'_x(0) + \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(0) \right] L'_z(0) \\ L''_z &= -\sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(0) \right] L'_x(0) + \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(0) \right] L'_z(0) \\ L'_y(\Delta t/2) &= \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_y(0) - \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L''_z \\ L'_z(\Delta t/2) &= \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_y(0) + \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L''_z \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} L'_y(\Delta t) &= \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_y(\Delta t/2) - \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_z(\Delta t/2) \\ L'''_z &= \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_y(\Delta t/2) + \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_z(\Delta t/2) \\ L'_x(\Delta t) &= \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(\Delta t) \right] L'_x(\Delta t/2) + \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(\Delta t) \right] L'''_z \\ L'_z(\Delta t) &= -\sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(\Delta t) \right] L'_x(\Delta t/2) + \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(\Delta t) \right] L'''_z \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$\mathbf{L}(\Delta t) = \mathbf{L}'(\Delta t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{T}(\Delta t) \quad (3.41)$$

となる．ここで運動方程式の分解により生じた部分的な時間変化はダッシュ記号によって区別した．なお，4元数 \mathbf{q} の積分を (3.32) 式によって行う際に必要となる角速度には，(3.39) 式を完了したところで $\mathbf{L}'(dt/2)$ から求まる $\boldsymbol{\omega}'(\Delta t/2)$ を用いる．以上により剛体の運動を数値積分できる．この方法時間の離散化による誤差は全体を通して Δt^3 のオーダーであり，全体を通して対称 Trotter 分解に基づいているので，時間反転に関して対称であり，相空間体積が保存される．

3.2 温度の制御

多くの MD シミュレーションにおいて，系の温度を制御する必要が生じる．剛体分子系における並進運動の温度 T_{trans} と回転運動の温度 T_{rot} ，系全体の温度 T はそれぞれ次のように定義される．

$$\begin{aligned} T_{\text{trans}} &= \frac{\sum_{i,\alpha} M_i V_{i\alpha}^2}{g_{\text{trans}} k_B} \\ T_{\text{rot}} &= \frac{\sum_{i,\alpha} I_{i\alpha} \omega_{i\alpha}^2}{g_{\text{rot}} k_B} \\ T &= \frac{\sum_{i,\alpha} M_i V_{i\alpha}^2 + \sum_{i,\alpha} I_{i\alpha} \omega_{i\alpha}^2}{g k_B} \end{aligned} \quad (3.42)$$

ここで g_{trans} , g_{rot} はそれぞれ並進, 回転運動の自由度であり, $g = g_{\text{trans}} + g_{\text{rot}}$ が系全体の自由度である. k_B はボルツマン定数である.

3.2.1 速度スケーリング法

速度スケーリング法は最も簡単に温度の制御する方法であり, 目的の温度になるようにすべての速度を一様にスケールする. 温度が目標値 T_{set} になるような新しい速度 V'_i と角速度 ω'_i は,

$$V'_{i\alpha} = V_{i\alpha} \sqrt{T_{\text{set}}/T_{\text{trans}}} \quad (3.43)$$

$$\omega'_{i\alpha} = \omega_{i\alpha} \sqrt{T_{\text{set}}/T_{\text{rot}}} \quad (3.44)$$

によって得られる. この方法はカノニカル分布を保証するわけでもなく保存量も存在しなくなるが, 単純かつ破綻しにくいいため人為的な初期構造を緩和させる平衡化ステップにおける温度制御に向いている.

3.2.2 Nosé-Hoover 法

Nosé-Hoover 法 [108] では, 仮想的な熱浴を表す変数 (ζ, v_ζ) を導入し, 温度制御の対象となる自由度には次のように摩擦項が加えられる.

$$\begin{aligned} \dot{R}_{i\alpha} &= V_{i\alpha} \\ \dot{V}_{i\alpha} &= F_{i\alpha}/M_i - v_\zeta V_{i\alpha} \end{aligned} \quad (3.45)$$

ここで ζ の運動方程式は次のようになる.

$$\begin{aligned} \dot{\zeta} &= v_\zeta \\ \dot{v}_\zeta &= \frac{g_p k_B}{Q} (T_p - T_{\text{set}}) \end{aligned} \quad (3.46)$$

ここで, Q は ζ の仮想的な運動のために導入された定数で仮想質量と呼ばれる. g_p は熱浴に接している (すなわち (3.45) 式によって運動している) 自由度の総数, T_p はその自由度についての温度である. 摩擦係数 v_ζ は系の温度と設定温度との差を駆動力として時間変化するため, 部分系の温度 T_p は設定温度 T_{set} の周りで揺らぐようになる. 分子のみからなる系 (\mathbf{R}, \mathbf{V}) を現実系, 全体の系 $(\mathbf{R}, \mathbf{V}, \zeta, v_\zeta)$ は拡張系と呼ぶ. 式 (3.45), (3.46) の運動によって次の量 E_{ex} が不変となる.

$$E_{\text{ex}}(\mathbf{R}, \mathbf{V}, \zeta, v_\zeta) = E(\mathbf{R}, \mathbf{V}) + \frac{1}{2} Q v_\zeta^2 + g_p k_B T_{\text{set}} \zeta \quad (3.47)$$

ここで $E(\mathbf{R}, \mathbf{V})$ は現実系のエネルギーである.

仮想質量 Q は試行錯誤で決める必要があるが, 適切な値にしなければならない. 小さすぎると系全体の平衡化がしにくくなる. 逆に大きすぎると平衡化するのに時間がかかりすぎて効率が悪い. ζ の運動の特徴的な周期 τ は Q によっておおよそ,

$$\tau \sim c 2\pi \left[\frac{Q}{2g_p k_B T_{\text{set}}} \right]^{1/2} \quad (3.48)$$

のようになり，定数 c は $1 \sim \sqrt{2}$ 程度である．この τ を系の特徴的な周期 τ_0 に一致させると現実系と仮想熱浴との間でエネルギー交換が起こりやすく，最も効率が上がる．従って

$$Q = cg_p k_B T_{\text{set}} \tau_0^2 \quad (3.49)$$

として $c = 0.01 \sim 0.05$ の付近を目安に調節して決定するのが良い．

この方法は以下のように，エルゴード仮定のもとで正準集合をサンプルすることが知られている．時刻 t に相空間の点 $(\mathbf{R}, \mathbf{V}, \zeta, v_\zeta)$ に軌跡が見出される確率密度を $f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, \zeta, v_\zeta, t) \equiv f(\mathbf{\Gamma}, t)$ とする（ここで $\mathbf{R}, \mathbf{V}, \zeta, v_\zeta$ をまとめて $\mathbf{\Gamma}$ と書いた）．確率保存の要請から次の一般化 Liouville 定理が成り立つ．

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} \cdot (\dot{\mathbf{\Gamma}} f) = 0 \quad (3.50)$$

軌跡に沿った全微分を考えると，

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{\Gamma}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{\Gamma}} = - \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} \cdot \dot{\mathbf{\Gamma}} \right) f \quad (3.51)$$

となる．式 (3.45), (3.46) より，

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{\Gamma}} \cdot \dot{\mathbf{\Gamma}} = \sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \cdot \dot{\mathbf{R}}_i + \sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{V}_i} \cdot \dot{\mathbf{V}}_i + \frac{\partial \dot{v}_\zeta}{\partial v_\zeta} + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \zeta} = -g_p v_\zeta \quad (3.52)$$

となることを用いて (3.51) 式を積分すると，軌跡に沿った確率密度は C, C' を定数として

$$f(\mathbf{\Gamma}(t), t) = C \exp(g_p \zeta(t)) = C' \exp \left[- \frac{E(\mathbf{R}(t), \mathbf{V}(t)) + \frac{1}{2} Q v_\zeta^2(t)}{k_B T_{\text{set}}} \right] \quad (3.53)$$

となる．ここで (3.47) 式を用いて ζ を消去した．これは軌跡に沿った現実系 (\mathbf{R}, \mathbf{V}) の確率密度が正準集合の分布関数 $\exp(-E(\mathbf{R}, \mathbf{V})/k_B T_{\text{set}})$ に比例することを示している．ただし，この式は相空間内で実際に通る点に関してはこうなると言っているだけで，すべての点を通ることを保証するものではない．したがって，真に正準集合を形成するためには，拡張系の相空間の軌跡が $E_{\text{ex}} = \text{一定}$ の曲面を一様に訪れる必要がある．

3.3 相互作用の計算

古典 MD 法では分子間の相互作用は分子内の相互作用サイト間の相互作用の和として表す．多くの場合，相互作用サイトは原子をモデル化したものである．以下相互作用サイトを単に原子という．系の全ポテンシャルエネルギー U は，一般にすべての原子座標 (\mathbf{r} と略す) の関数である．原子間の相互作用 U_{ab} が 2 体力の形で原子間距離 $r_{ab} = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$ の関数であるとするとき，

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} U_{ab}(r_{ab}) \quad (3.54)$$

となる． i, j は分子， a, b は原子に関する添え字であり，剛体の場合，分子内の他の原子からは力は働かず，分子 i に属する原子 a に働く力 \mathbf{f}_a は次のように計算される．

$$\mathbf{f}_a = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_a} = - \sum_{j \neq i} \sum_{b \in j} \frac{\partial U_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\mathbf{r}_{ab}}{r_{ab}} \quad (3.55)$$

3.3.1 周期境界条件 (minimum image convention)

現在, MD の実用的な計算で扱える粒子数は 10^6 個程度である. このように少ない粒子数でマクロな物質 (アボガドロ数程度の分子の集合) を扱おうとすると表面ができてしまい, その影響が無視できない. このような場合に擬似的にマクロ系を扱うために周期境界条件が使用される. これは MD で実際に運動させる粒子が入った基本セルを考え, この基本セルの周期で同じ構造が無限に繰り返されると仮定するだけである. 基本セル以外のセルは基本セルのレプリカであり, イメージセルと呼ばれる. ここでは基本セルが一边の長さ l の立方体であるとする. 各イメージセルは n_x, n_y, n_z を整数としてベクトル $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)^t$ によって指定され, 基本セル内の座標 \mathbf{r}_a に対するイメージセル内の座標 \mathbf{r}'_a は,

$$\mathbf{r}'_a = \mathbf{r}_a + l\mathbf{n} \quad (\mathbf{n} \neq 0) \quad (3.56)$$

となる. シミュレーション中に粒子が基本セルから出てしまった場合は, $l\mathbf{n}$ だけ並進して基本セル内に戻す作業が必要である. 系のポテンシャルはそのような操作に対して不変であることが望ましく, 次のようになる.

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} \sum_{\mathbf{n}}' U_{ab}(|\mathbf{r}_{ab} + l\mathbf{n}|) \quad (3.57)$$

和のプライムは $i = j$ かつ $\mathbf{n} = 0$ の項を除くことを表す. この表式では, 基本セル内の粒子とイメージセル内の粒子の間の相互作用には常に $1/2$ の重みがかかっていることに注意する必要がある. \mathbf{n} の和は無限であり, そのままの形でとるのは無理なので通常は相互作用の性質に応じてなんらかの近似が用いられる. その中で最も単純かつ広く使用されている方法が **minimum image convention** である. これは各原子ペア a, b の相互作用に対して, 最も距離が近くなるような \mathbf{n} を 1 つだけ選ぶというものであり, 次のように実行される.

$$n_x = \begin{cases} -\text{sgn}(x_{ab}) & \text{if } |x_{ab}| > \frac{l}{2}, \\ 0 & \text{else.} \end{cases} \quad (3.58)$$

ここで sgn は符号関数であり, y, z 成分についても同様である.

3.3.2 van der Waals 力の計算 (Lennard-Jones ポテンシャル)

中性な 2 原子間にも電氣的な引力が働く. これは古典的には, ゆらぎによって一時的に電子分布の対称性が悪くなることによってできる多極子と, この多極子によってもう一方の原子に誘起した多極子との引力相互作用と解釈される (量子力学的には電子状態はいろいろな電子状態の重ねあわせとして考えられるが, この中にこの引力的な状態がすでに含まれている. 従って実際には電子分布が変化しなくても引力は働く). この一時多極子-誘起多極子型の相互作用は総じて分散力と呼ばれ, 距離 r_{ab} の逆べきの形になる. 特に, $1/r_{ab}^6$ に比例する一時双極子-誘起双極子型の相互作用はこの中で最も次数が低いため多くの原子にとって重要である可能性が高く, これが van der Waals 力 (vdW 力) の主成分と考えられている. MD ではこのような vdW 力に基づく分子間力 (距離が近いときの斥力

も含めたもの) を表すポテンシャル関数として次の Lennard-Jones ポテンシャル (LJ ポテンシャル) が頻繁に用いられている.

$$U_{ab}^{\text{LJ}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ab}} \right)^6 \right] \quad (3.59)$$

ε , σ はパラメータであり, それぞれ最小エネルギーとポテンシャルが 0 になる位置を表している. 一項目は原子が近づいたときに働く反発力を表している (これは本来, 電子分布の裾の重なりに由来するので, $\exp(-r_{ab})$ 型の方が望ましいと言われている). 原子種ごとにパラメータを決め, 異なる原子種の間のパラメータには, 次の結合則 (Lorentz-Berthelot 則) が用いられる.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{AB} &= \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \\ \sigma_{AB} &= (\sigma_A + \sigma_B)/2 \end{aligned} \quad (3.60)$$

周期境界条件での全体のエネルギーは,

$$U^{\text{LJ}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} \sum_{\mathbf{n}}' U_{ab}^{\text{LJ}}(|\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{ln}|) \quad (3.61)$$

となる. ここから導かれる力は,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_a^{\text{LJ}} &= -\frac{\partial U^{\text{LJ}}}{\partial \mathbf{r}_a} \\ &= \frac{24\varepsilon}{\sigma^2} \sum_b \sum_{\mathbf{n}}' \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{14} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^8 \right] \mathbf{r} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{ab}+\mathbf{ln}} \end{aligned} \quad (3.62)$$

となる.

3.3.3 coulomb 力の計算 (Ewald の方法)

MD では分子内での電荷分布を表すために点電荷が広く用いられている. この点電荷は原子の位置に置かれることが多いため (本研究で使用するモデルにもすべてあてはまる), 以下これを原子上電荷と呼ぶ. 原子上電荷間 Q_a , Q_b 間の相互作用は次のクーロンポテンシャルによって計算される.

$$U_{ab}^{\text{CL}} = k \frac{Q_a Q_b}{r_{ab}} \quad (3.63)$$

k はクーロン定数で, ϵ_0 を真空の誘電率として $k = 1/(4\pi\epsilon_0)$ である. この相互作用は距離に対して減衰が遅く, 現在の一般的なシミュレーションの空間サイズ程度 ($1 \mu\text{m}$ 以下) なら全空間に影響が到達するといつてよい. しかも電荷の符号により引力にも斥力にもなるという性質があるため, これを有限の距離でカットオフすることによって定性的に間違った結果を与える可能性がある. 特に周期境界条件の場合相互作用の数は無限にあり, 工夫が必要である. 周期境界条件の場合に無限遠までの相互作用を計算する方法として代表的なものが Ewald 法である. この方法は, 近距離部を実空間, 遠距離部を波数空間で

計算することで効率的に求和する方法である。剛体分子の場合，分子内の相互作用は計算しないが，Ewald法の性質上ひとまず計算しておいて後から不必要な分子内相互作用を引くという手段をとるほうが便利である。従ってしばらく分子のインデックス i, j は忘れることにすると，計算したいのは次の U^{CL} である。

$$U^{\text{CL}} = \frac{1}{2} \sum_{ab} \sum_{\mathbf{n}}' U_{ab}^{\text{CL}} = \frac{1}{2} \sum_{ab} \sum_{\mathbf{n}}' k \frac{Q_a Q_b}{|\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{l}\mathbf{n}|} \quad (3.64)$$

これを次のように3つの部分に分ける。

$$\begin{aligned} U^{\text{CL}} &= U_{\text{real}}^{\text{CL}} + U_{\text{wave}}^{\text{CL}} + U_{\text{wave,self}}^{\text{CL}} \\ U_{\text{real}}^{\text{CL}} &= \frac{1}{2} \sum_{ab} k Q_a Q_b \sum_{\mathbf{n}}' \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{l}\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{l}\mathbf{n}|} \\ U_{\text{wave}}^{\text{CL}} &= \frac{1}{2} \sum_{ab} k Q_a Q_b \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{l}\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{l}\mathbf{n}|} \\ U_{\text{wave,self}}^{\text{CL}} &= -\frac{1}{2} \sum_a k Q_a^2 \left. \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} \right|_{r=0} \end{aligned} \quad (3.65)$$

ここで α は任意のパラメータであり，誤差関数 erf と補誤差関数 erfc は，

$$\text{erf}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r \exp(-t^2) dt \quad (3.66)$$

$$\text{erfc}(r) = 1 - \text{erf}(r) \quad (3.67)$$

で定義される。 $U_{\text{real}}^{\text{CL}}$ は補誤差関数の局在性から実空間で計算すると効率が良い。逆に $U_{\text{wave}}^{\text{CL}}$ は実空間での収束が遅いので，波数空間での和に直す。その際本来計算する必要のない $\mathbf{n} = 0$ かつ $i = j$ の項も含めて置く必要があるので，それを差し引くために $U_{\text{wave,self}}^{\text{CL}}$ が必要となる。基本セル周期の並進対称性がある関数は，基本セルの逆格子ベクトル $\mathbf{G} = 2\pi\mathbf{m}/l$ (\mathbf{m} は成分が整数のベクトル) によってフーリエ級数に展開できる。したがって，

$$f(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{r} + \mathbf{l}\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{l}\mathbf{n}|} = \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.68)$$

とできる。ここで， $f(\mathbf{G})$ は，

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{r} + \mathbf{l}\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{l}\mathbf{n}|} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.69)$$

とあらわされる。ここで $V_0 = l^3$ は基本セルの体積であり， \int_{V_0} は積分範囲が基本セル内であることを表す。この積分は，変数変換 $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{l}\mathbf{n}$ を行い ($\exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{l}\mathbf{n}) = 1$ に注意)，積分範囲を全空間にすると実行でき，

$$\begin{aligned} f(\mathbf{G}) &= \frac{1}{V_0} \sum_{\mathbf{n}} \int_{V_n} \frac{\text{erf}(\alpha r')}{r'} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{V_0} \int \frac{\text{erf}(\alpha r')}{r'} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \frac{4\pi}{V_0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right) \end{aligned} \quad (3.70)$$

となる．これより最終的に $U_{\text{wave}}^{\text{CL}}$ は，

$$U_{\text{wave}}^{\text{CL}} = \frac{1}{2} \sum_{ab} k Q_a Q_b \frac{4\pi}{V_0} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.71)$$

$$= \frac{1}{2} k \frac{4\pi}{V_0} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right) [C(\mathbf{G})^2 + S(\mathbf{G})^2] \quad (3.72)$$

$$(3.73)$$

ただし，

$$C(\mathbf{G}) = \sum_a Q_a \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a) \quad (3.74)$$

$$S(\mathbf{G}) = \sum_a Q_a \sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a) \quad (3.75)$$

となる．ここで， $\mathbf{G} = 0$ の項は系が中性なら 0 になるため和から外した．また (3.70) 式は偶関数であるため，(3.68) 式の虚数部は \mathbf{G} の和をとると消えることを用いた．(3.72) 式は，(3.71) 式の \cos に加法定理を用いると求まり，計算効率の面からシミュレーションにはこちらが使用される．最後に $U_{\text{wave,self}}^{\text{CL}}$ は，誤差関数のべき級数展開

$$\text{erf}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n r^{2n+1}}{n!(2n+1)} \quad (3.76)$$

を用いると計算でき，

$$U_{\text{wave,self}}^{\text{CL}} = -\frac{k\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_a Q_a^2 \quad (3.77)$$

となる．以上をまとめると，

$$U^{\text{CL}} = U_{\text{real}}^{\text{CL}} + U_{\text{wave}}^{\text{CL}} + U_{\text{wave,self}}^{\text{CL}}$$

$$U_{\text{real}}^{\text{CL}} = \frac{k}{2} \sum_{ab} Q_a Q_b \sum_{\mathbf{n}}' \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{l}\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{l}\mathbf{n}|} \quad (3.78)$$

$$U_{\text{wave}}^{\text{CL}} = \frac{k}{2} \frac{4\pi}{V_0} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right) [C(\mathbf{G})^2 + S(\mathbf{G})^2]$$

$$U_{\text{wave,self}}^{\text{CL}} = -\frac{k\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_a Q_a^2$$

となる．ここから導かれる力は，

$$\mathbf{F}_a^{\text{CL}} = -\frac{\partial U^{\text{CL}}}{\partial \mathbf{r}_a} = \mathbf{F}_{\text{real,a}}^{\text{CL}} + \mathbf{F}_{\text{wave,a}}^{\text{CL}} \quad (3.79)$$

$$\mathbf{F}_{\text{real,a}}^{\text{CL}} = k Q_a \sum_b \sum_{\mathbf{n}}' Q_b \left[\frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r^3} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 r^2)}{\sqrt{\pi} r^2} \right] \mathbf{r} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{ab}+\mathbf{l}\mathbf{n}} \quad (3.80)$$

$$\mathbf{F}_{\text{wave,a}}^{\text{CL}} = \frac{4\pi}{V_0} k Q_a \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\exp(-|\mathbf{G}|^2/4\alpha^2)}{|\mathbf{G}|^2} [\sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a) C(\mathbf{G}) + \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a) S(\mathbf{G})] \mathbf{G} \quad (3.81)$$

となる ($U_{\text{wave,self}}^{\text{CL}}$ は力に寄与しない) .

ここでは分子内相互作用も計算してしまっているのので, これらが不要な剛体分子などの場合は (3.78) 式で計算したエネルギーから, 次の $U_{\text{intra}}^{\text{CL}}$ を差し引く必要がある.

$$U_{\text{intra}}^{\text{CL}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{a \in i} \sum_{b \in i} k \frac{Q_a Q_b}{r_{ab}} \quad (3.82)$$

力についても同様であるが, 分子内力の合力は0となるため必ずしも差し引く必要はない. 任意パラメータ α は実空間と波数空間の収束のバランスを決める. 実空間の \mathbf{n} の和と波数空間の \mathbf{G} の和はどちらも無限にとるわけにはいかず, どこかで打ち切らなければならない. α が大きいほど少ない \mathbf{n} で収束するが, 多くの \mathbf{G} の和が必要となる. 従ってトータルの計算量が少なく正しい値に収束するものを試行錯誤によって決めなければならない.

3.4 全体の流れ

全体のまとめとして、これまで述べた方法を用いて剛体分子系で粒子数、体積、温度一定 (NVT アンサンブル) のシミュレーションを行う手順を示しておく。まず最初に位置 \mathbf{R} , 配向 \mathbf{q} , 速度 \mathbf{V} , 角運動量 \mathbf{L} の初期値を決め、そこから力 \mathbf{F} , トルク \mathbf{T} を計算する。また熱浴の変数についても位置 ζ , 速度 v_ζ の初期値と、力に相当する部分系の温度 T_p を計算しておく。この後、式 (3.83) の手順によって Δt ずつ時間を進めてゆけばよい。

$$\begin{aligned}
v_\zeta(\Delta t/2) &= v_\zeta(0) + \frac{\Delta t}{2} g_p k_B (T_p(0) - T_{\text{set}}) / Q \\
\mathbf{V}'(0) &= \mathbf{V}(0) \exp \left[-\frac{\Delta t}{2} v_\zeta(\Delta t/2) \right] \\
\mathbf{V}(\Delta t/2) &= \mathbf{V}'(0) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}(0) / M \\
\mathbf{L}'(0) &= \mathbf{L}(0) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{T}(0) \\
L'_x(\Delta t/2) &= \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(0) \right] L'_x(0) + \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(0) \right] L'_z(0) \\
L''_z &= -\sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(0) \right] L'_x(0) + \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(0) \right] L'_z(0) \\
L'_y(\Delta t/2) &= \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_y(0) - \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L''_z \\
L'_z(\Delta t/2) &= \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_y(0) + \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L''_z \\
\boldsymbol{\omega}(\Delta t/2) &= \mathbf{L}'(\Delta t/2) / \mathbf{I} \\
\mathbf{q}(\Delta t) &= \cos \left(\frac{\Delta t}{2} |\boldsymbol{\omega}| \right) \mathbf{q}(0) + \frac{1}{|\boldsymbol{\omega}|} \sin \left(\frac{\Delta t}{2} |\boldsymbol{\omega}| \right) \boldsymbol{\Omega} \mathbf{q}(0) \\
\mathbf{R}(\Delta t) &= \mathbf{R}(0) + \Delta t \mathbf{V}(\Delta t/2) \\
\zeta(\Delta t) &= \zeta(0) + \Delta t v_\zeta(\Delta t/2)
\end{aligned} \tag{3.83}$$

$\mathbf{R}(\Delta t), \mathbf{q}(\Delta t)$ から $\mathbf{F}(\Delta t), \mathbf{T}(\Delta t)$ を計算

$$\begin{aligned}
L'_y(\Delta t) &= \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_y(\Delta t/2) - \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_z(\Delta t/2) \\
L'''_z &= \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_y(\Delta t/2) + \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_x(\Delta t/2) \right] L'_z(\Delta t/2) \\
L'_x(\Delta t) &= \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(\Delta t) \right] L'_x(\Delta t/2) + \sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(\Delta t) \right] L''_z \\
L'_z(\Delta t) &= -\sin \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(\Delta t) \right] L'_x(\Delta t/2) + \cos \left[\frac{\Delta t}{2} \mu'_y(\Delta t) \right] L''_z \\
\mathbf{L}(\Delta t) &= \mathbf{L}'(\Delta t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{T}(\Delta t) \\
\mathbf{V}'(\Delta t) &= \mathbf{V}(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}(\Delta t) / M \\
\mathbf{V}(\Delta t) &= \mathbf{V}'(\Delta t) \exp \left[-\frac{\Delta t}{2} v_\zeta(\Delta t/2) \right] \\
v_\zeta(\Delta t) &= v_\zeta(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} g_p k_B (T_p(\Delta t/2) - T_{\text{set}}) / Q
\end{aligned}$$

エネルギー, や物理量を計算

ここで \mathbf{L}'/\mathbf{I} は L'_α/I_α , ($\alpha = x, y, z$) をまとめて略記したものである。また, μ_x, μ_y は, (3.36) 式によって計算する。

第4章 シミュレーションの設定

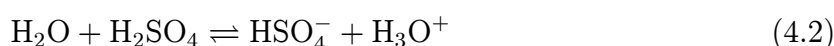
ここでは本研究で用いる分子モデルを設定し、適切なシミュレーションを行うためにプログラムの動作確認及び条件の設定を行うとともに、本研究で使用する核生成シミュレーションの方法を説明する。

4.1 分子のモデルポテンシャル

ここでは本研究で使用したポテンシャルのモデルについて説明する。計算時間の都合上、相互作用がLJ+クーロン相互作用サイトになっているものを選んだ。つまり2分子*i*, *j*間のポテンシャル U_{ij} は、

$$U_{ij} = \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} \left[4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ab}} \right)^6 \right\} + k \frac{Q_a Q_b}{r_{ab}} \right] \quad (4.1)$$

によって与えられる。水のモデルポテンシャルは多岐にわたるが、水単成分系のシミュレーションにはSPC/Eモデルを用いる。これは理論予測の際に必要な熱物理特性データが豊富であることによる。硫酸-水系における核生成を目的として提案されているモデルポテンシャルには、Kusakaらのもの [10], Kathmannらのもの [53], Dingらのもの [109]の3つがある。本研究ではこの中でKusakaらのモデル（以下Kusakaモデルと呼ぶ）、とDingらのもの（以下Dingモデルと呼ぶ）を用いる。これらのモデルは硫酸分子の解離

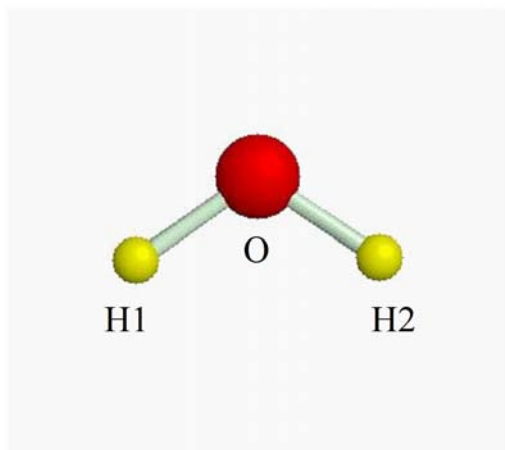


を考慮して、 H_2O （水）、 H_2SO_4 （硫酸）、 H_3O^+ （ヒドロニウムイオン）、 HSO_4^- （硫酸水素イオン）の4つの分子が含まれている。これらの分子構造はFig. 4.1 (a)-(d)に示した。具体的な座標は各モデルによって与えられる。

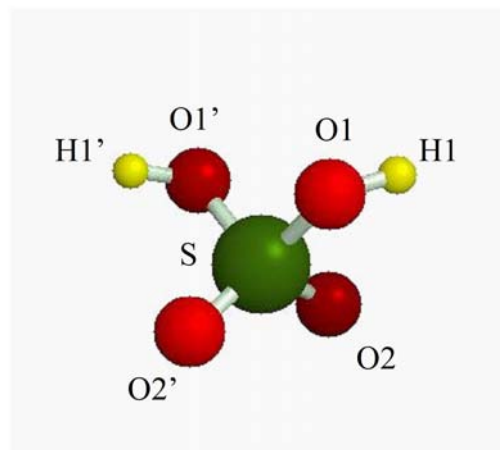
4.1.1 SPC/Eモデル

水分子は分子自体の重要性に加えて構造も比較的単純であるために、古くからMDシミュレーション研究の対象となっており、提案されているポテンシャルモデルも最も多い [110]。ここでは本研究に用いた剛体分子モデルであるSPC/E (Simple Point Charge Extended) モデル [111] について説明する。

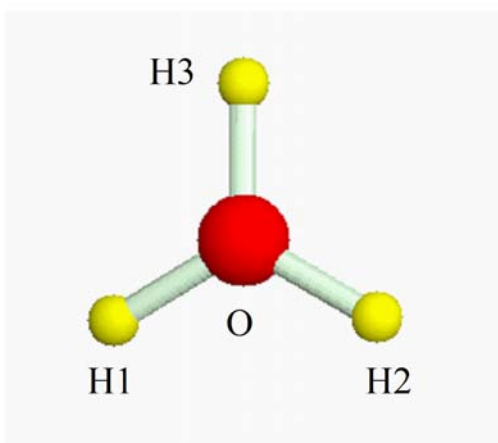
極性分子がお互い相互作用している場合、分子は周囲の電場によって分極がおり双極子モーメントが大きくなる（ちなみに、水分子の双極子モーメントの実験値は気相で1.85 D [112], 液相では2.95 D [113]であるが、液相での実験値が測定されはじめたのは



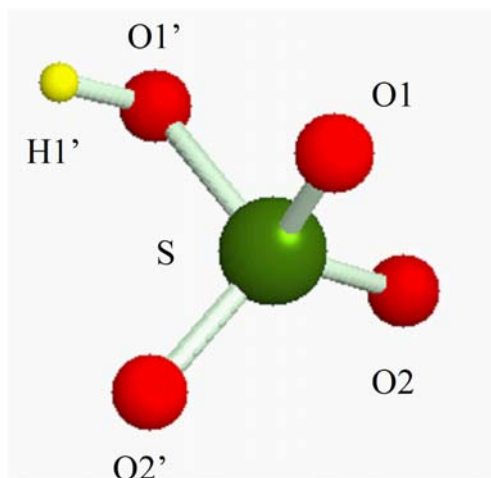
(a) H_2O



(b) H_2SO_4



(c) H_3O^+



(d) HSO_4^-

Fig. 4.1: 分子の幾何構造.

2000年になってからである)が、この分極を作ることによって分子内のエネルギーは孤立分子のときと比べて不安定化しているはずである。つまり実験で測定される凝集熱にはこの分子内の状態変化に関するエネルギーも含まれているはずであるが、もちろん剛体分子の場合は相変化によって分子内の状態は変化しない。Berendsenらは、この事実が有効ペアポテンシャル構築の際に見落とされていることを指摘し、凝集熱を実験値と比較してモデルを構築する際、このエネルギーを補正項として加えなければならないと主張した。彼らは実際にこの分極補正を考慮してSPCモデル [114] (それまで最も広く使用されていた水分子モデル) をパラメトライズしなおすことで、より良いポテンシャルが作れることを示した。これがSPC/Eモデルであり、SPCモデルに比べて拡散係数、液相での密度、凝集熱などが改善される結果になった。ちなみにSPC/Eモデルの凝集熱に対する分極補正は5.22 kJ/molである。その後、気液平衡曲線 [115] や表面張力 [116] などに対して実験値との一致が良好であることが示され、他のモデルに比べると単純なわりにそれなりの結果を得られるので現在に至るまで広く使用されている。このモデルのパラメータをTable 4.1に示す。

Table 4.1: SPC/Eモデルのパラメータ。x, y, z:分子座標系でのカテシアン座標, Q:原子上電荷, σ, ϵ :LJパラメータ。

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)	Q (e)	σ (Å)	ϵ (kJ/mol)
H1	-0.81649	-0.57736	0.0	0.4238	-	-
H2	0.81649	-0.57736	0.0	0.4238	-	-
O	0.00000	0.00000	0.0	-0.8476	3.166	0.65

4.1.2 Kusaka モデル

このモデルはKusakaらにより水-硫酸系においてMonte Carloシミュレーションにより水-硫酸クラスターの自由エネルギーを調べるために作成されたものである。H₂O分子にはSPC/Eモデルを用い、それ以外の分子がオリジナルとなっている。H₂SO₄分子について、構造は実験値 [117] を使用している。LJパラメータについてはCannonら [118] のSO₃²⁻ (硫酸イオン) のモデルポテンシャルと同じものを使用し、水素原子はLJ相互作用を行わない。HSO₄⁻はH₂SO₄のモデルからH原子を1つ取り去り、そのHと結合していたO原子についてS-O間距離を量子化学計算の結果に合わせて縮めることで得られている。これらの分子の原子上電荷は量子化学計算によって求められている。H₃O⁺の分子構造はRodwellらの量子化学計算の結果 [119] を用いている。その上で実験の双極子モーメント [117] を再現することと、H₂SO₄-H₂O間及びH₂SO₄-H₃O⁺間の相互作用エネルギーが量子化学計算の結果 [120] と合うように、原子上電荷をパラメトライズしたものである。このモデルのポテンシャルパラメータはTable 4.2に示す。

Table 4.2: Kusaka モデルのパラメータ. x , y , z :分子座標系でのカテシアン座標, Q :原子上電荷, σ, ϵ :LJ パラメータ.

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)	Q (e)	σ (Å)	ϵ (kJ/mol)
(H ₂ SO ₄)						
S	0.000000	0.130349	0.000000	2.8528	3.5500	1.0465
O1	-0.879105	-0.867655	-0.841807	-1.0325	3.1500	0.8372
O1'	0.879105	-0.867655	0.841807	-1.0325	3.1500	0.8372
O2	0.891171	0.803274	-0.880382	-0.9582	3.1500	0.8372
O2'	-0.891171	0.803274	0.880381	-0.9582	3.1500	0.8372
H1	-0.421501	-1.051635	-1.677061	0.5643	-	-
H1'	0.421502	-1.051635	1.677061	0.5643	-	-
(H ₃ O ⁺)						
H1	0.00000	1.39390	0.00000	0.4160	-	-
H2	-0.80475	0.00000	0.00000	0.4160	-	-
H3	0.80475	0.00000	0.00000	0.4160	-	-
O	0.00000	0.46462	0.28852	-0.2480	2.9	1.147
(HSO ₄ ⁻)						
S	0.070043	0.078178	-0.042727	2.8272	3.5500	1.0465
O1	-1.362038	0.451283	-0.028886	-1.2942	3.1500	0.8372
O1'	0.005129	-1.412892	0.457244	-1.1482	3.1500	0.8372
O2	0.512801	0.028123	-1.393114	-0.9615	3.1500	0.8372
O2'	0.698037	0.866090	0.960718	-0.9615	3.1500	0.8372
H1'	0.090139	-1.417501	1.423500	0.5382	-	-

4.1.3 Ding モデル

このモデルは2003年にDingらによって提案されたものである。それまで計算コストや安定性の面から硫酸-水系の核生成のMDシミュレーションに適切なポテンシャルモデルはKusakaモデルのみであったが、基本的に2分子間相互作用の量子力学計算のみに基づいたものである。一方DingモデルはH₂SO₄(H₂O)_n ($n=1\sim 5$) クラスターの構造とエネルギーについて量子化学計算 [54] との差が最小になるようにパラメトライズされたものであり、より今回の目的に適していると考えられる。H₂OのLJパラメータだけはSPC/Eモデルと同じものを用い、それ以外のすべてのパラメータを最適化している。このモデルはもともと剛体モデルではなく、分子内運動も可能となっている。分子内の2原子間相互作用は調和ポテンシャルによってあらわされており、この調和ポテンシャルは量子化学計算と同じ構造をとったときに最小となる。計算時間の都合上、本研究では分子内の幾何構造はエネルギーが最小になるものに固定し、剛体モデルとして用いた。以後この剛体モデ

ルを Ding モデルと呼ぶことにする. このモデルのポテンシャルパラメータは Table 4.3 に示す.

Table 4.3: Ding モデルのパラメータ. x , y , z :分子座標系でのカテシアン座標, Q :原子上電荷, σ, ϵ :LJ パラメータ.

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)	Q (e)	σ (Å)	ϵ (kJ/mol)
(H ₂ O)						
H1	0.785	-0.586664	0.0	0.3828415	0.0	-
H2	-0.785	-0.586664	0.0	0.3828415	0.0	-
O	0.00000	0.00000	0.0	-0.765683	3.166	0.65
(H ₂ SO ₄)						
S	0.142357	0.000035	-0.000082	0.867761	3.046670	0.1044
O1	-0.868750	-0.993984	-0.758700	-0.479915	3.154935	0.1044
O1'	-0.869046	0.992965	0.759533	-0.479915	3.154935	0.1044
O2	0.803150	-0.768092	1.005278	-0.396635	2.878607	0.5964
O2'	0.801302	0.768846	-1.006144	-0.396635	2.878607	0.5964
H1	-1.208406	-1.689379	-0.173927	0.4426695	-	-
H1'	-1.204209	1.692454	0.177056	0.4426695	-	-
(H ₃ O ⁺)						
H1	0.000	1.45492	0.00	0.561157	-	-
H2	-0.840	0.00000	0.00	0.561157	-	-
H3	0.840	0.00000	0.00	0.561157	-	-
O	0.000	0.484974	0.01	-0.683471	2.905709	0.9645
(HSO ₄ ⁻)						
S	0.034130	-0.001769	0.128061	1.061914	3.292173	0.2166
O1	0.959557	1.121867	0.192658	-0.641901	3.196117	1.0360
O1'	-0.519707	0.035281	-1.473163	-0.597995	2.911465	1.3956
O2	0.657964	-1.315313	0.237867	-0.641901	3.196117	1.0360
O2'	-1.184932	0.162381	0.910419	-0.641901	3.196117	1.0360
H1'	0.296968	-0.010659	-1.975611	0.461784	-	-

4.1.4 SPC/E モデルの熱物理特性

SPC/E モデルの熱物理特性を温度の関数として求めた．ここにそれをまとめておく．これらは水単成分シミュレーションの結果を理論と比較するために必要である．ここで、 $T(\text{K})$ は温度である．SPC/E モデルの臨界温度 T_c は Boulougouris ら [121] による値を用いた． $\gamma(T)$ は表面張力で Ismail ら [122] のデータを IAPWS [123] の関数系にフィットしたもの．フィッティングの際、パラメータ μ と b は固定し、 B のみを可変なフィッティングパラメータとした．液体の数密度 ρ_l は Boulougouris ら [121] のデータを Dillmann と Meier [4] による関数形にフィットした．飽和蒸気における圧力 P_{sat} と密度 ρ_{sat} はともに、Boulougouris ら [121] のデータを Dillmann と Meier [4] の関数形にフィットした． B_2 は第 2 ビリアル係数で、Guissani と Guillot [115] のデータを Dillmann と Meier [4] の関数系にフィットしたものである．

$$\begin{aligned} \gamma(T) \text{ (mN/m)} &= B\tau^\mu(1 + b\tau) \\ \tau &= 1 - T/T_c \\ T_c &= 630.0 \quad B = 178.8 \quad b = -0.625 \quad \mu = 1.256 \end{aligned}$$

$$\rho_l(T) \text{ (1/nm}^3) = 32.793 + 0.019605T - 6.2120 \times 10^{-5}T^2$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{sat}}(T) \text{ (1/nm}^3) &= 10^{(c_1+c_2/T+c_3 \log_{10} T+c_4T+c_5T^2+c_6T^3+c_7T^4)} \\ c_1 &= -1.1509 & c_2 &= -2527.2 & c_3 &= 1.0613 \\ c_4 &= 2.9886 \times 10^{-3} & c_5 &= -3.7021 \times 10^{-6} & c_6 &= -1.9147 \times 10^{-8} \\ c_7 &= 2.7024 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{sat}}(T) \text{ (bar)} &= 10^{(d_1+d_2/T+d_3 \log_{10} T+d_4T+d_5T^2+d_6T^3+d_7T^4)} \\ d_1 &= 32.202 & d_2 &= -5571.0 & d_3 &= 5.0144 \\ d_4 &= -0.17625 & d_5 &= 3.8832 \times 10^{-4} & d_6 &= -4.3467 \times 10^{-7} \\ d_7 &= 1.9242 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_2(T) \text{ (cm}^3/\text{mol)} &= 62.035 - 139.11/T_r^2 - 0.87852T_r \exp(4.6496/T_r) \\ T_r &= T/T_c \end{aligned}$$

4.1.5 分子モデルのテスト

核生成のシミュレーションの前に、シミュレーションプログラムのテストとして 1372 個の SPC/E 分子による液相のシミュレーションを行なった．3 次元周期境界条件を適用し、基本セルは一辺 l が 34.5 \AA の立方体にとった（密度は 0.998 g/cm^3 ）．温度は能勢-Hoover 熱浴によって 300 K に制御した．運動方程式の数値積分は Matubayasi と Nakahara [107] の時間可逆アルゴリズムを用い、時間刻みは 2 fs にとった．Ewald 法のパラメータは $\alpha = 0.29$

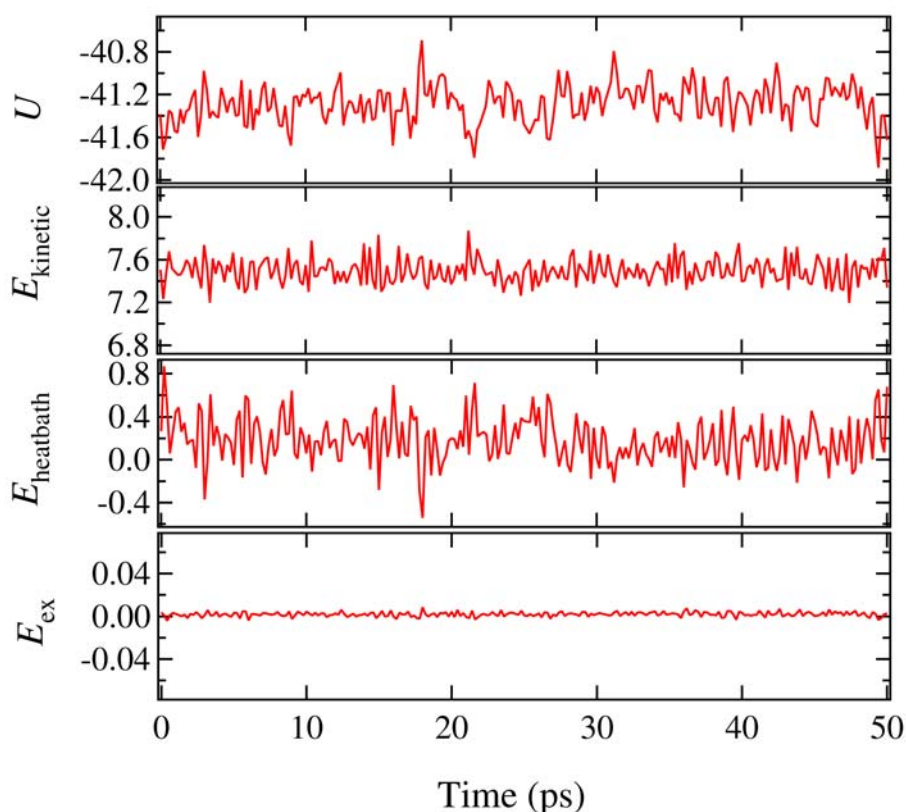


Fig. 4.2: エネルギーの時間発展. U :ポテンシャルエネルギー, E_{kinetic} :運動エネルギー, E_{heatbath} :熱浴のエネルギー ((3.47) 式の $\frac{1}{2}Qv_{\zeta}^2 + g_p k_B T_{\text{set}} \zeta$), E_{ex} : 拡張系全体のエネルギー (保存量). 単位は kJ/mol.

1

で逆格子は半径 $|\mathbf{G}|_{\text{max}} = 16 \times 2\pi/l$ の球内にあるものを用いた. 実空間のカットオフ半径は 17.3 \AA である. Fig. 4.2 は, 20 ps の平衡化後の 50 ps の間のエネルギーの時間発展である. 保存量 E_{ex} のゆらぎの幅 (標準偏差) は 0.002 kJ/mol で他のエネルギーのものに比べて 2 桁程度小さく, また全体的なシフトも見られず数値積分が正しく行われていることが確認できた. また 1 分子あたりのポテンシャルエネルギー (分極補正 5.22 kJ/mol が含まれている) の平均値は -41.3 kJ/mol であり, SPC/E モデルの元論文 [111] の結果が再現できていることを確認した.

また, 硫酸の Kusaka モデルについては水-硫酸相互作用の極小値をシミュレーテッドアニーリング MD によって求め, Kusaka らの元論文 [10] の結果と比較した. これは水分子 (SPC/E モデル) と硫酸分子 1 分子づつを用いて系の温度を少しずつ下げながら MD を行い最終的に 0 K にすることでポテンシャルの極小値 (すなわち安定配置) を求める方法である. 温度制御は速度スケールリングを用いた. 求められた最安定配置は Fig. 4.3 に示す. 硫酸の O1 と水の O 分子間の距離は 2.66 \AA , エネルギーは -15.7 kcal/mol であり, 元論文の結果が再現できていることを確認した. Ding モデルは剛体として使用するためオリジナルのものとは異なる. 特に分子内の自由度を固定することにより分子間相互作用エネル

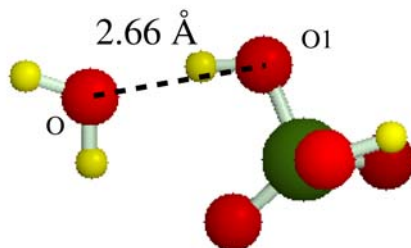


Fig. 4.3: シミュレーテッドアニーリング MD によって求められた Kusaka モデルの水-硫酸分子の最安定配置.

ギーがわずかに高くなる. Fig. 4.4 は, Kusaka モデルと Ding モデルの 2 分子間ポテンシャルエネルギーを示したものであり, 各距離における最安定配置のエネルギーをプロットしたものである. 比較のため量子化学計算による結果もプロットしたが, ここでの目的は定性的な傾向をみることであり, 精度はあまり高くない (基底関数はガウス型基底関数 6-31G(d) を用いたハートリーフォック計算). 全体として, Kusaka ポテンシャルは量子化学計算の結果より低い相互作用エネルギーを与え, 逆に, Ding モデルは量子化学計算の結果より高い相互作用エネルギーを与える傾向があることがわかる. したがってもし両方のモデルに共通である結果に対しては高い信頼性が期待できる.

4.2 クラスターの定義

4.2.1 クラスターの定義

クラスターを定義するには, まず分子同士の ”結合” を定義する必要がある. 水素結合の系では結合によるエネルギーの安定化が大きいため, 分子間のエネルギーを基準にすれば良いことが知られている. Yasuoka と Matsumoto [23] は分子間相互作用が -10 kJ/mol 以下である 2 分子を結合しているとみなし, 結合しているものは同じクラスターに属するとすることでクラスターを定義しており, 本研究でもこの定義を用いることにする. まず, 各分子について重心から距離 8 \AA 以内にいる粒子について 2 分子間相互作用を計算し, エネルギーが -10 kJ/mol 以下であったら結合しているとみなすことにする.

また, 硫酸と水, 硫酸と硫酸の結合も水素結合がメインであり, これらの結合エネルギーは水同士のものより安定である. したがって, 本研究では分子種問わず, 水単成分の場合と同じく 2 分子間重心距離が 8 \AA 以内かつ 2 分子間ポテンシャルが -10 kJ/mol 以下を分子間結合の定義とする.

この結合によってできる分子の集まりをクラスターとし, 分子種を問わず, 含まれる分子の数をクラスターサイズとする. サイズが n であるクラスターを n -クラスターまたは n -mer と略記する. 硫酸-水の 2 成分クラスターについては, n_a 個の硫酸と n_w 個の水

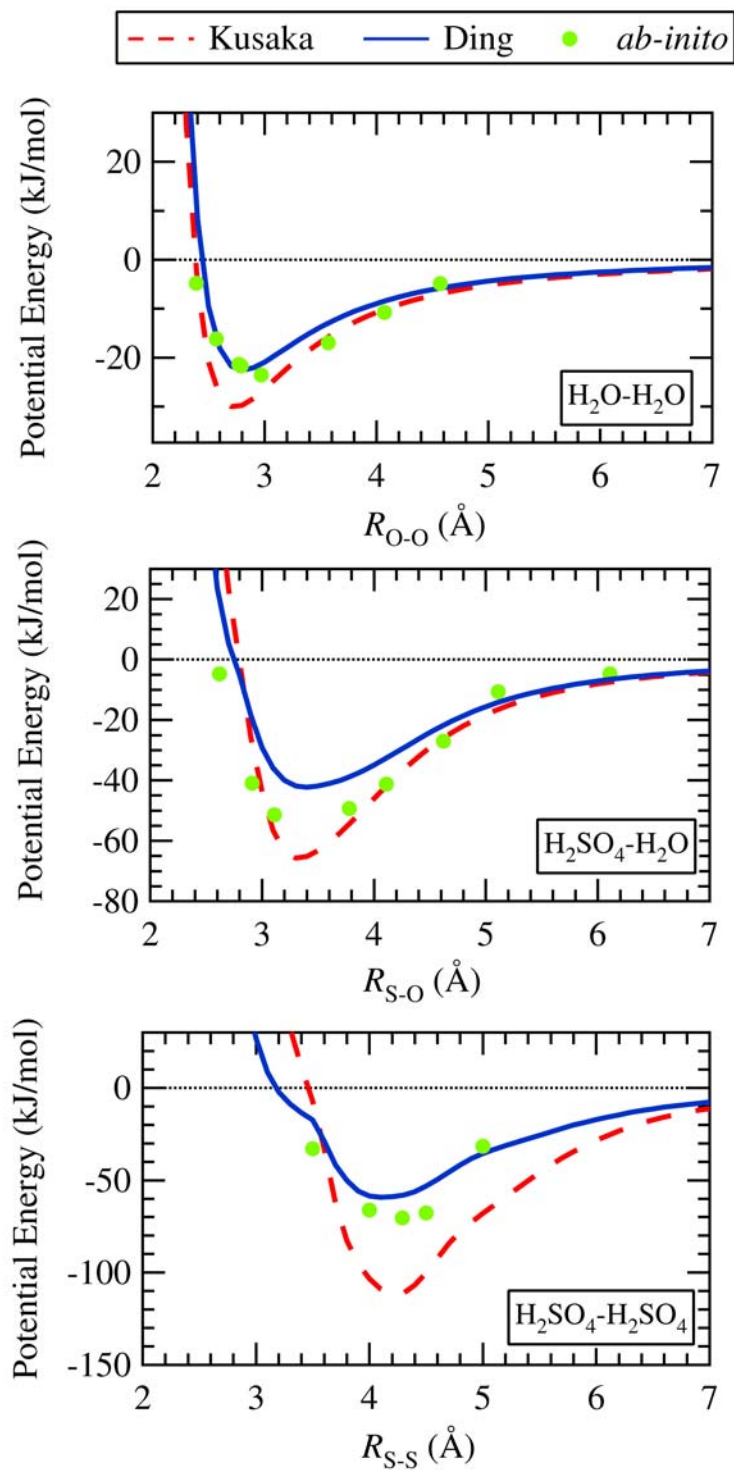
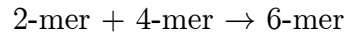


Fig. 4.4: 2分子間ポテンシャルの比較. Kusakaモデル (赤破線), Dingモデル (青実線) と量子化学計算 (黄緑マーカー) について, 各分子間距離における最安定エネルギーをプロットしたもの. 量子化学計算は gaussian93 [124] によって計算した (基底関数はガウス型基底関数 6-31G(d) を用いたハートリーフック計算). $R_{\text{O-O}}$, $R_{\text{S-O}}$, $R_{\text{S-S}}$ はそれぞれ, 酸素-酸素, 硫黄-酸素, 硫黄-硫黄原子間距離である.

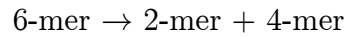
分子から成る2成分クラスターを (n_a, n_w) -クラスターと表記することにする．サイズ n だけに注目しており，成分は問わない場合は2成分であっても単に n -クラスターと記す ($n = n_a + n_w$)．また， $n_a > 0$ かつ $n_w > 0$ である (n_a, n_w) -クラスターをハイドレートと定義する．

4.2.2 クラスターサイズ変化

運動論との比較には，クラスターサイズのダイナミクスを追跡する必要がある．このため，時刻 t と $t + \Delta t$ の間に n -mer が， $(n + k)$ -mer になった回数 $M_{n, n+k}(t)$ をすべての n, k について求める．このとき異なる時刻におけるクラスターの同一性やサイズ変化の定義の仕方は一通りではない．本研究では，時刻 t と $t + \Delta t$ のクラスターを比較して半分以上の分子が同じであれば同一クラスターとみなすこととした．また，クラスター同士の凝集・分裂に対しては，サイズが大きい方の変化であるとみなした．例えば



の凝集は $M_{4,6}(t)$ が1増えるだけで2-merのサイズが4増えたとは考えない．分裂に対しても，



の分裂は $M_{6,4}(t)$ が1増えるだけであり，6-merが4分子を失って2-merになったとは考えない．これを実現するアルゴリズムは次のようになる．

1. 分子 i について，時刻 t に属していたクラスターを c_{old} ，そのサイズを n_{old} ，時刻 $t + \Delta t$ に属しているクラスターを c_{new} ，そのサイズを n_{new} とし， c_{old} と c_{new} の両方に含まれる分子の数 n_{ident} を数える．
2. クラスターに変化が無い場合
if $(n_{\text{old}} == n_{\text{new}} == n_{\text{ident}})$ $M_{n,n}(t) + = 1/n_{\text{ident}}$
1へ戻る．

そうで無い場合，

3. クラスターへ吸収された分子を数える
 $k = n_{\text{new}} - n_{\text{ident}}$ ， $n = n_{\text{ident}}$ として，
if $(k > 0 \ \& \ n \geq k)$ $M_{n, n+k}(t) + = 1/n_{\text{ident}}$
4. クラスターから蒸発した分子を数える
 $k = n_{\text{old}} - n_{\text{ident}}$ ， $n = n_{\text{old}}$ として，
if $(k > 0 \ \& \ n - k \geq k)$ $M_{n, n+k}(t) + = 1/n_{\text{ident}}$

以上をすべての分子について繰り返す．

次に、このようにして求めた $M_{n,n+k}(t)$ から単位時間あたりの平均遷移確率 $\beta_{n,n+k}$ を

$$\beta_{n,n+k} = \frac{1}{\Delta t} \left\langle \frac{M_{n,n+k}(t)}{\sum_{k=-\infty}^{\infty} M_{n,n+k}(t)} \right\rangle_t \quad (4.3)$$

によって計算し (Δt の値はサンプリング間隔), そこから平均増加率 $\langle k \rangle_+$ と平均減少率 $\langle k \rangle_-$ が, それぞれ

$$\langle k \rangle_+(n) = \sum_{k=1}^{\infty} k \beta_{n,n+k} \quad (4.4)$$

$$\langle k \rangle_-(n) = \sum_{k=-\infty}^{-1} k \beta_{n,n+k} \quad (4.5)$$

によって計算できる. この平均増加率と 2.1.3 節で議論した前進速度 β との違いは単に, クラスターサイズ変化の要因にモノマー吸着以外のものが含まれているかどうかであるが, 核生成期においてクラスター成長の大部分はモノマー凝縮によって起こる. 平均減少率と後退速度 α の関係に関しても同様の議論が成り立つ. ただし, 本研究の硫酸-水系などのように, クラスターの凝集による成長も無視できない系もあり, そのような場合はモノマー以外の項を含めておく必要がある.

4.3 核生成シミュレーションの方法

ここでは核生成シミュレーションの方法について説明する. 大部分は以降の各シミュレーションにおいて共通であり, 特に明記しない場合はここに記してある設定が使用されているものとする. シミュレーションの方法は基本的に Yasuoka と Matsumoto [20, 23] と同じものを用いる. アンサンブルは NVT (粒子数, 体積, 温度一定) とする. 系には 3 次元周期境界条件を課し, クーロン相互作用は Ewald の方法を用いて計算する. 実空間相互作用 (LJ 相互作用と Ewald 法によるクーロン相互作用の実空間部分) には minimum image convention を用い, LJ 相互作用のカットオフ半径は, 各 LJ パラメータ σ の 8 倍に設定する. 温度制御については, キャリアガスのみを能勢-Hoover の熱浴 [108] によって所望の温度に制御する. 水分子はあからさまな温度制御はせず, キャリアガスとの相互作用によって自然に制御する. 数値積分は Matubayasi と Nakahara [107] の時間可逆アルゴリズムを用いる. すべてのシミュレーションにおいて, 時間ステップには 2 fs を使用する. 最初に 1000 K にしてシミュレーションを行う. これは系の平衡化が目的であり, この時点ではキャリア・ターゲットともに速度スケールリング法により温度制御する. その後, 系の温度を所望の温度にクエンチし, キャリアガスのみを能勢-Hoover の熱浴による温度制御に切り替え, この時刻を $t = 0$ とする. このクエンチの後, しばらくは臨界核以下のサイズのクラスターが準安定な平衡状態に達するための誘導時間が続く. その後臨界核以上の核がある程度の量に達すると核生成速度がほぼ一定となり, この状態が数 ns 続く. これをこのシミュレーションにおける核生成期とみなし, この期間においてクラスターのサイズとその個数をサンプルする. 核生成速度など有意義な物理量はすべてこの核生成期のデータから得られたものとする. また特に断らない限り, 「時間平均」はこの核生成期における時間平均を意味するものとする.

ここでこのような MD シミュレーションについて注意すべきことを述べておく。大気中で液滴が形成される場合などにおいては過飽和度が低く、核生成がゆっくり進むため、常に十分な数のモノマーが存在し、臨界核を越えた核はマクロなサイズまで成長し続けることができる。これに対し MD では限られた粒子数での *NVT* アンサンブルのシミュレーションでは核生成によってモノマーの数が一方的に減少していき、蒸気密度が薄くなり、成長がストップする。このいわゆる閉鎖系の性質を反映して、クラスターのサイズが大きいほどクラスター形成の障壁は高くなっていると考えられ、開放系の場合と異なる結果になることが予想される。クラスターサイズが大きくなるほど（臨界核よりも大きなクラスターは特に）閉鎖系の影響を大きく受けている可能性が高いため大きいサイズのクラスターの結果については注意が必要である。supersonic nozzle 実験など過飽和度が高い実験などにおいてもこのような影響は出る可能性はあり、実験との直接比較が待たれる。

4.4 キャリアガスについて

シミュレーション・実験に関わらず、キャリアガスの混入がターゲットガスの核生成に影響を与えている可能性は考えられる。キャリアガスが少なすぎれば凝集による加熱速度が上回り系を十分に緩和することができず、逆にキャリアガスが多すぎるとターゲットガスの運動可能な空間が制限されてしまうことは容易に想像できる。実際の状況はより複雑で、実験方法によって影響の出方は異なるようである [21]。従って適切なキャリアガス濃度は実験ごとに個別に調べる必要がある（MD シミュレーションで異なる温度制御法を使用したときの影響については少ないと結論されている [125]）。

そこで、適切なキャリアガスの数を調べるためキャリアガス分子の数を変えて *NVT* 一定の MD シミュレーションを行った。基本セルは一辺 700 Å の立方体にとり、ターゲットガスとして SPC/E モデルの水 10 000 分子を用いる。キャリアガスとして Ar 分子を用い、その数 N_{cg} が 20 000, 10 000, 5 000, 2 500 の各場合（これらは水分子数を N_{tg} として、それぞれ $N_{cg}=2N_{tg}$, N_{tg} , $0.5N_{tg}$, $0.25N_{tg}$ である）について生成したクラスター個数の時間変化を調べた。Fig. 4.5 はその結果である。キャリアガスが少ないほど生成されるクラスターも少ない傾向があることがわかる。特に少なすぎる場合 ($N_{cg} = 0.25N_{tg}$) はクラスター生成数は明らかに少ない。ただし、核生成速度はグラフの傾きであり（傾きを体積で割ったもの）、 $N_{cg} = 0.5N_{tg}$ 以上なら統計的誤差以上の注目すべき違いがあるようには見えず、同様の結果が導かれると期待できる。Yasuoka と Matsumoto [23] の水分子 (TIP4P モデル [126]) のシミュレーションでは $N_{cg} = N_{tg}$ を採用しているが、上の結果から本研究の場合でもこれで問題ないと思われるのでシミュレーションには $N_{cg} = N_{tg}$ を使用することにする。

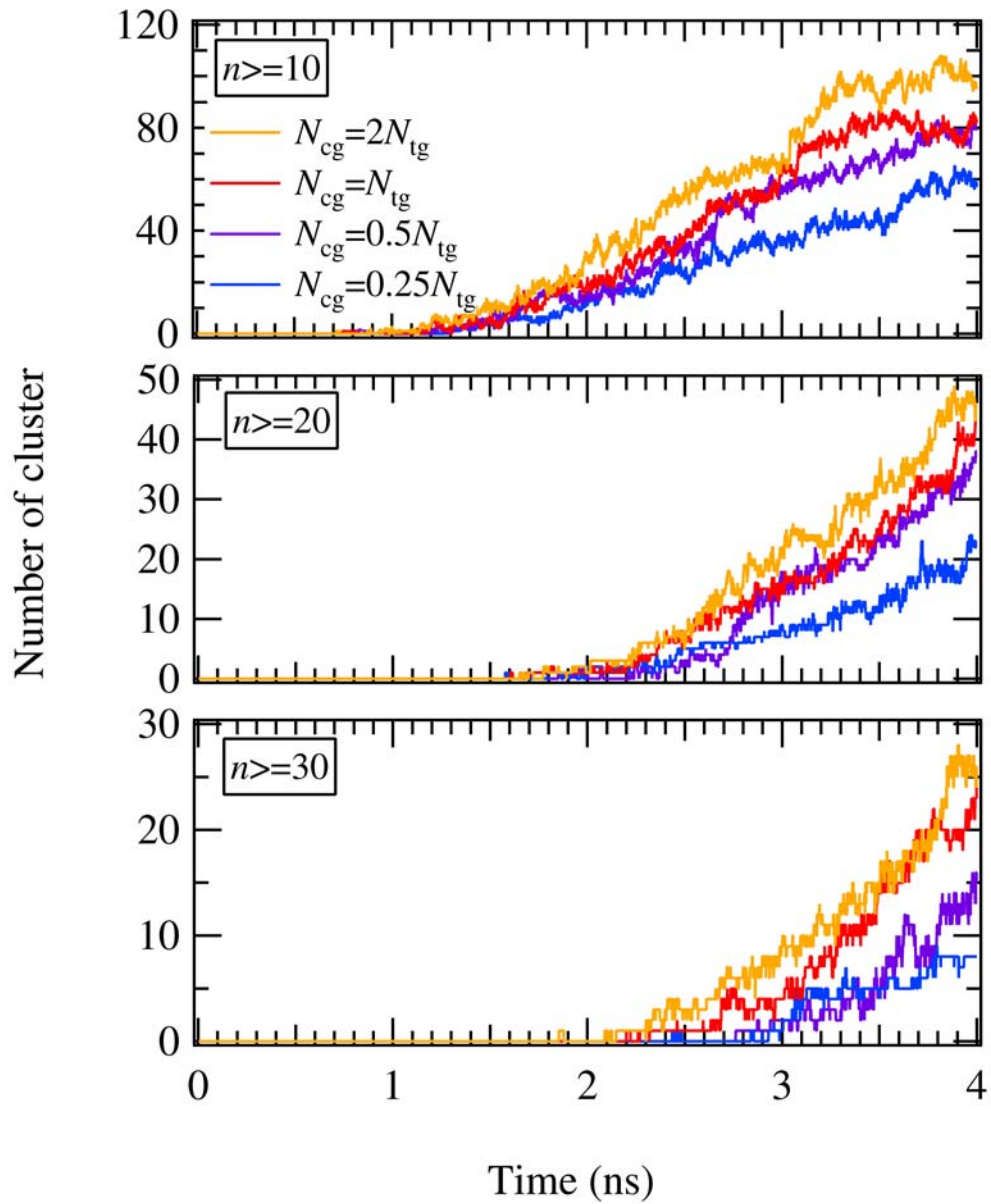


Fig. 4.5: キャリアガス (Ar) 分子数がクラスター生成数に与える影響. 縦軸はサイズ n が一定の閾値より大きいクラスターが生成した数. キャリアガスの数 (N_{cg}) が, ターゲットガス (SPC/E) 分子数 N_{tg} の 2, 1, 0.5, 0.25 倍のそれぞれについて示してある.

第5章 水蒸気核生成のMDシミュレーション

5.1 MDシミュレーション

SPC/E分子に対して、様々な温度・過飽和度によるシミュレーションを行った。これにより核生成速度、クラスター自由エネルギー、臨界核サイズなどの温度・過飽和度による依存性を調べ、これらの結果を理論と比較をクラスターの微視的構造と関連づけて行った。基本セルにはターゲットガスとして水 10 000 分子と、キャリアガスとしてアルゴン 10 000 分子を入れた。すべてのシミュレーションにおいてこの粒子数は同じで、同一温度に対する過飽和度の違いは体積（密度）を変えることで実現し、全部で 21 通りの条件においてシミュレーションを行った。核生成期におけるデータは 2.0 ps の間隔でサンプルした。各シミュレーションにおける温度・密度の値は Table 5.1 に示してある。2 列目の T_s は設定温度でありまた、系全体の平均温度でもある。一方、3 列目の T_w は水分子だけについての平均温度である。水分子の温度は凝集熱のために設定温度より高くなる。この温度差は決して小さくなく、理論との比較の際にはこちらを使うのが適切であるという見方もあるためこちらを示した。系の蒸気密度 ρ_v は 4 列目に示してある。これは、モノマー密度から、

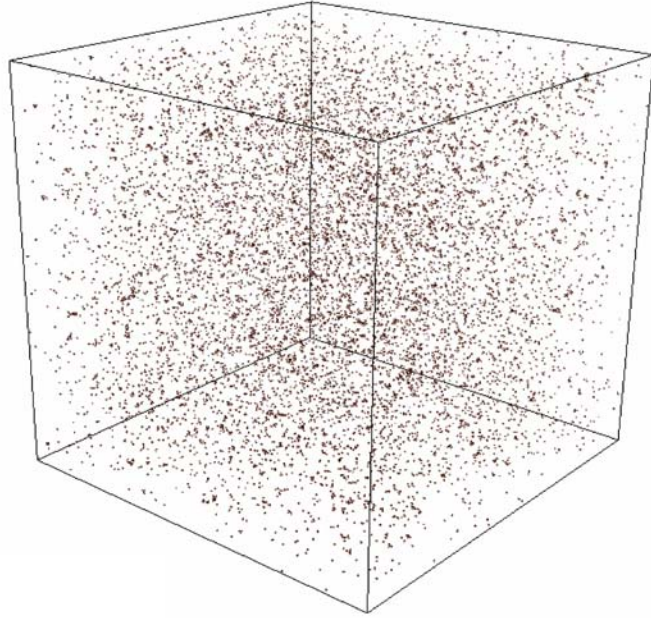
$$\rho_v = \rho(1) = \langle \rho(1, t) \rangle_t \quad (5.1)$$

によって計算した。ここで、 $\rho(1, t)$ は時刻 t におけるモノマー数密度で、 $\langle \dots \rangle_t$ は核生成期についての時間平均をとることを表す。系の過飽和度は、この密度と 4.1.4 節の ρ_{sat} の式を用いて計算した（このときに T_s と T_w のどちらかを選ぶかで過飽和度も違ってくる）。また力の計算を加速するために、分子動力学専用機 MDGRAPE-2 [28, 29] および WINE-2 [30] を使用した。それ以外の使用した MD の手法などは 4.2, 4.3 節に記したものである。系全体のスナップショットを Fig. 5.1 (a), (b) に示す。

5.1.1 核生成速度

核生成速度は、臨界サイズ以上の核は生成速度が一定になると仮定し、単純にクラスター数の時間変化から求めた。Fig. 5.2 に Run 14 の場合の例を示す。図のようにいくつかの閾値を設定し、クラスターの時間変化を見ると、生成速度（つまり図の傾き）がほぼ一定になる領域を見つけることができる。Fig. 5.2 の場合は $t = 3 \text{ ns} \sim 4 \text{ ns}$ において $n > 20$ を越えればほぼ生成速度が一定になっている（後述する解析によって Run 14 の臨界核サイズはおおよそ 21 であることがわかる）。ここを核生成期とみなし、 $n > 20$, $n > 30$, $n > 40$, $n > 50$ に対して線形フィットによりもとめた傾きを平均し、系の体積で割ったも

(a)



(b)

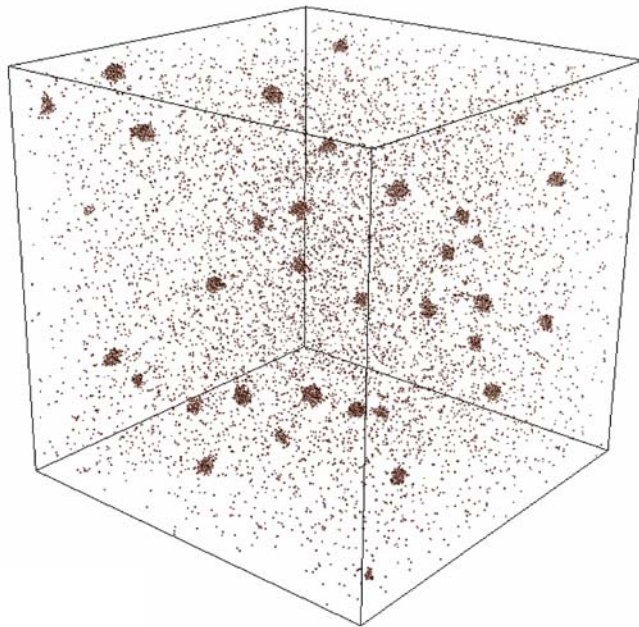


Fig. 5.1: シミュレーションのスナップショット. (a) クエンチ時 ($t = 0$ ns) . (b) $t = 8$ ns 経過後.

Table 5.1: MD シミュレーションの設定および結果. すべてのシミュレーションにおいて水分子数は 10 000 である. T_s (K): 系の温度; T_w (K): 水の温度; ρ_v (nm⁻³): モノマー数密度; n^* : 臨界核サイズ; ΔG^* (kJ/mol): 核生成のエネルギー障壁; J (10²⁵ s⁻¹cm⁻³): 核生成速度; C_1 および C_2 : 式 (5.6) の係数; ξ : 式 (5.14) におけるパラメータ.

Run No.	T_s	T_w	ρ_v	n^*	ΔG^*	J	C_1	C_2	ξ
1	275	315.94	0.012267	17	15.8	5.3	0.4991	0.2034	13.46
2	275	321.12	0.012730	16	15.5	5.8	0.5380	0.2271	14.35
3	275	319.81	0.017483	17	15.3	10.0	0.4922	0.1902	10.87
4	275	330.27	0.020306	17	14.5	25.7	0.4895	0.1893	14.34
5	300	330.84	0.015572	18	18.6	4.3	0.5842	0.2792	18.42
6	300	331.54	0.015668	18	17.7	6.1	0.5710	0.2761	12.14
7	300	331.14	0.015712	18	17.4	7.3	0.5729	0.2781	13.35
8	300	333.74	0.016302	17	17.2	8.1	0.5851	0.2857	13.63
9	300	340.61	0.024943	17	16.6	27.5	0.5594	0.2519	11.50
10	325	342.11	0.018635	22	21.9	2.3	0.6415	0.3737	9.09
11	325	344.48	0.020473	20	20.5	6.0	0.6522	0.3689	10.60
12	325	345.98	0.022632	18	19.8	8.8	0.6751	0.3874	10.79
13	325	354.24	0.029905	17	18.2	36.6	0.6459	0.344	12.15
14	350	362.62	0.027648	21	23.6	4.1	0.7376	0.5281	9.08
15	350	367.29	0.031068	19	22.1	11.5	0.7404	0.511	11.35
16	350	366.09	0.034392	18	21.6	19.9	0.8137	0.566	8.98
17	350	369.93	0.038558	19	20.9	32.5	0.7406	0.490	10.37
18	375	379.27	0.037871	23	27.3	3.5	0.8552	0.8071	6.60
19	375	382.55	0.042000	20	25.5	10.5	0.8812	0.795	7.82
20	375	383.31	0.044159	23	25.7	9.7	0.7908	0.6641	7.43
21	375	385.63	0.047937	21	24.6	17.9	0.8233	0.675	8.10

のが MD シミュレーションから求められた核生成速度 J_{MD} である. このようにして求めた J_{MD} は Table 5.1 の 7 列目に示してある. また各シミュレーションにおけるクラスターサイズの時間変化を Fig. 5.3 ~5.7 に示す.

5.1.2 クラスタ形成自由エネルギー

各時刻におけるクラスター数のデータから n -mer 数密度 $\rho(n)$ を計算した. これは定常状態の密度であるので, $\rho(n)$ を式 (2.55) によって平衡状態の密度 $c(n)$ に変換した上で, 式 (2.13) によってクラスター生成自由エネルギーを求める. 式 (2.55) の積分を和で代用し, まとめると,

$$\Delta G(n) = -k_B T \left[\ln \frac{\rho(n)}{\rho(1)} + J_{\text{MD}} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\rho(i)D(i)} \right] \quad (5.2)$$

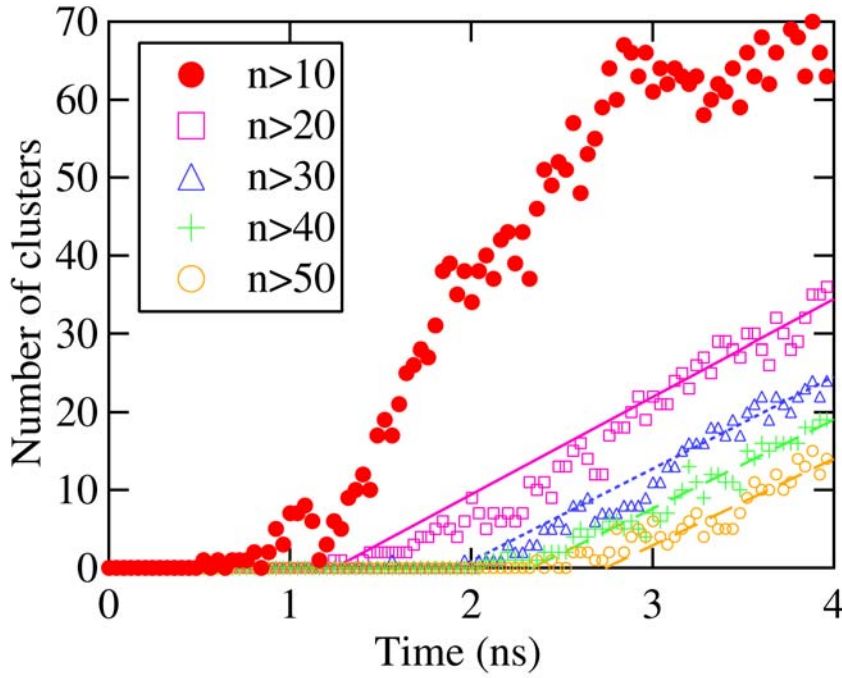


Fig. 5.2: クラスタ個数の時間変化から核生成速度を求める．データはRun 14のもので， $n > 10 \sim n > 50$ までの5つの閾値ごとにプロットしたものの．

となる．ここで拡散係数 $D(n)$ は，式 (2.42) に

$$\beta(n) \sim \langle k \rangle_+(n) \quad (5.3)$$

$$\alpha(n) \sim -\langle k \rangle_-(n) \quad (5.4)$$

の近似を用いて，

$$D(n) = \frac{\langle k \rangle_+(n) - \langle k \rangle_-(n)}{2} \quad (5.5)$$

から計算した．さらに，このようにして求めた $G(n)$ からエネルギー障壁，臨界核を求めるために C_1 , C_2 を可変パラメータとし，

$$\frac{\Delta G_{\text{fit}}(n)}{k_B T} = C_1 \theta (n^{2/3} - 1) - C_2 (n - 1) \ln S, \quad (5.6)$$

の形の関数に最小二乗フィッティングを行った．この C_1 , C_2 を用いてエネルギー障壁の高さ ΔG^* を

$$\frac{\Delta G^*}{k_B T} = \frac{4}{27} \frac{(C_1 \theta)^3}{(C_2 \ln S)^2} - C_1 \theta + C_2 \ln S. \quad (5.7)$$

から計算した．系が有限であるため，クラスターサイズ n が大きくなるほどデータの信頼性は失われる．これを考慮して，フィッティングは $n \leq 25$ のデータに対して行った．このようにして求めた ΔG^* を Table 5.1 の6列目に，フィッティング係数 C_1 , C_2 の値をそれぞれ8, 9列目に示す．また $\Delta G(n)$ 全体の形状を式 (5.6) のフィッティング曲線とともに Fig. 5.3 ~ 5.7 に示す．参考のため理論による予測曲線も示してある．

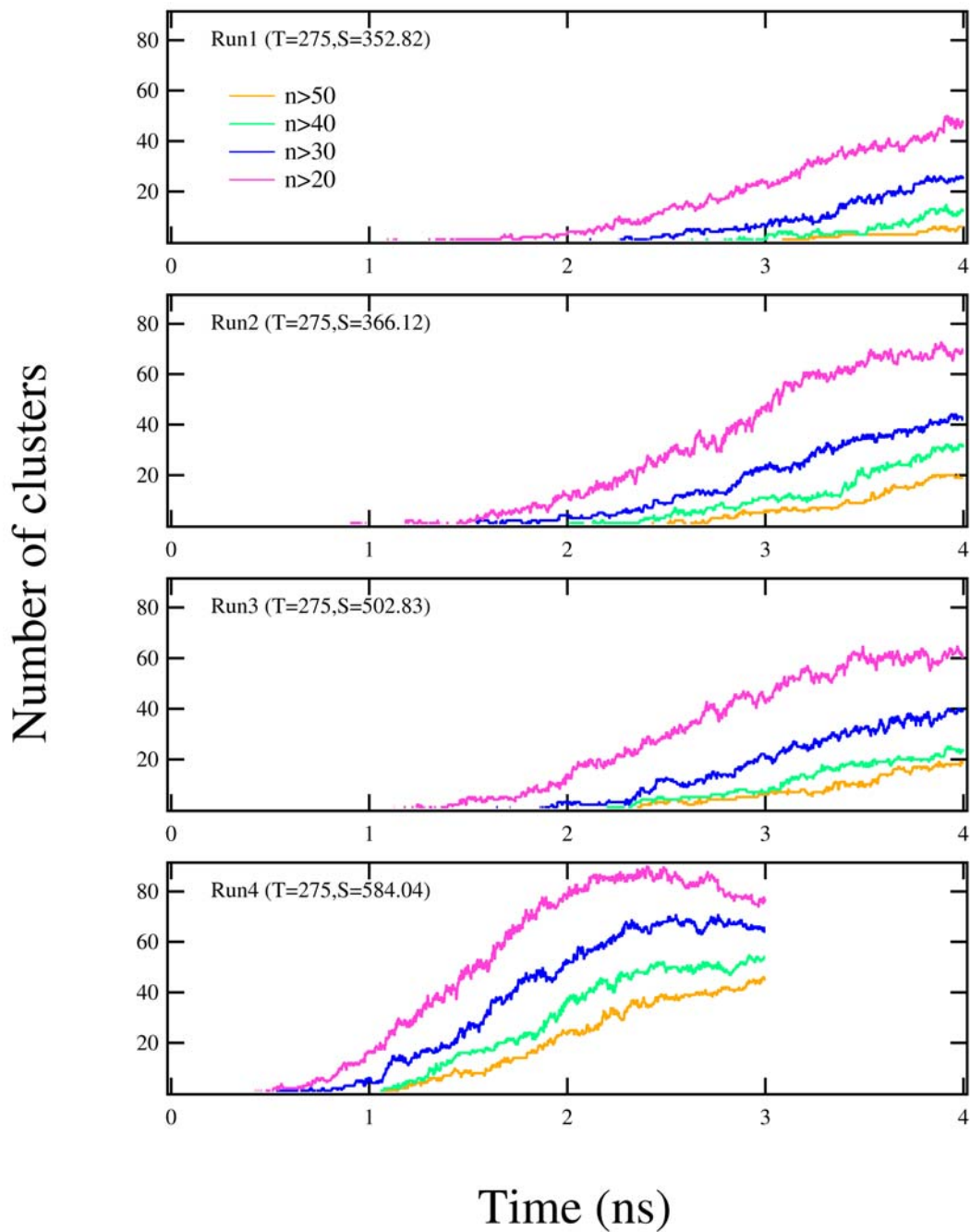


Fig. 5.3: $T = 275$ K におけるクラスターの数の変化.

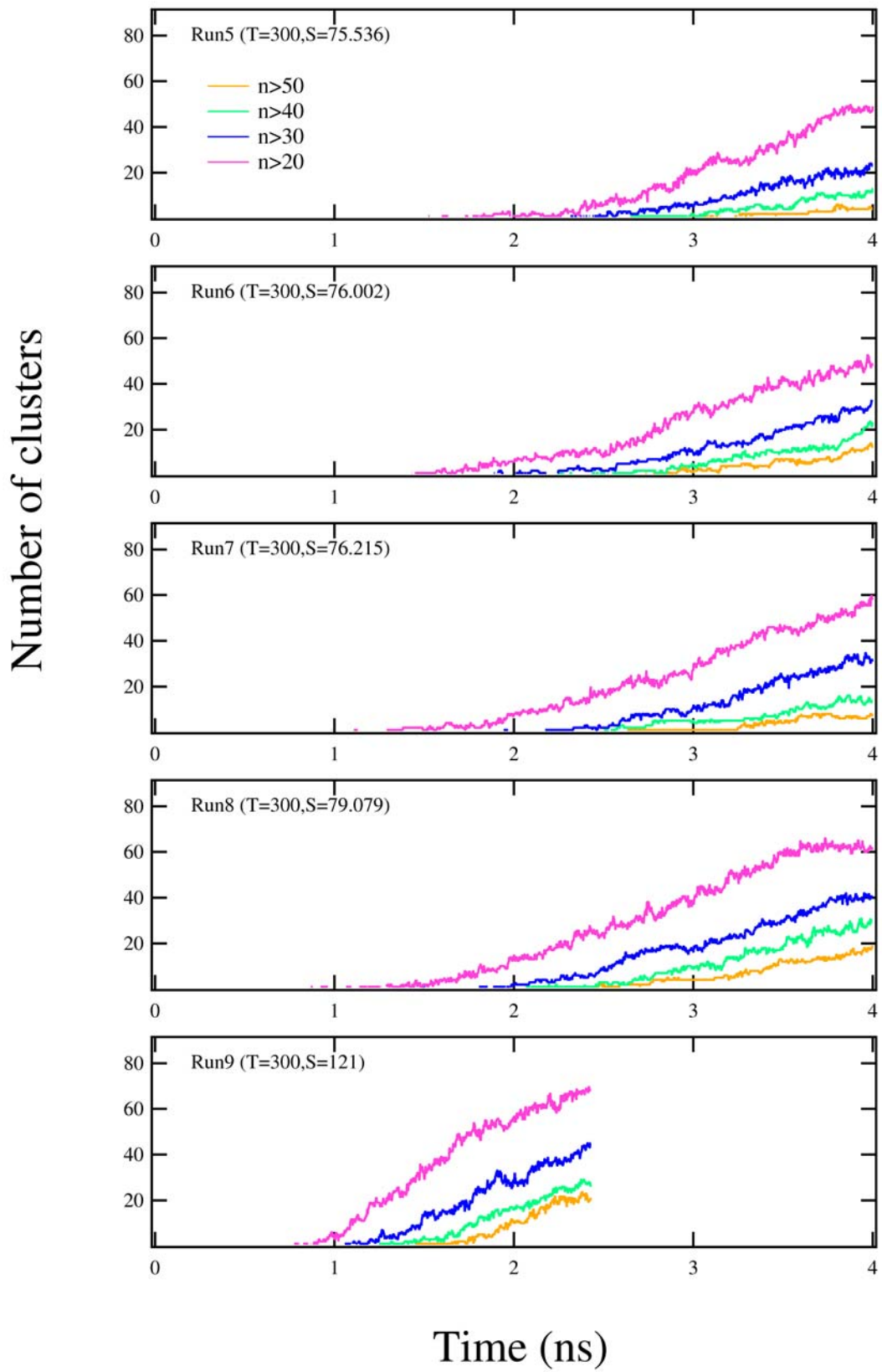


Fig. 5.4: $T = 300$ K におけるクラスターの数の変化.

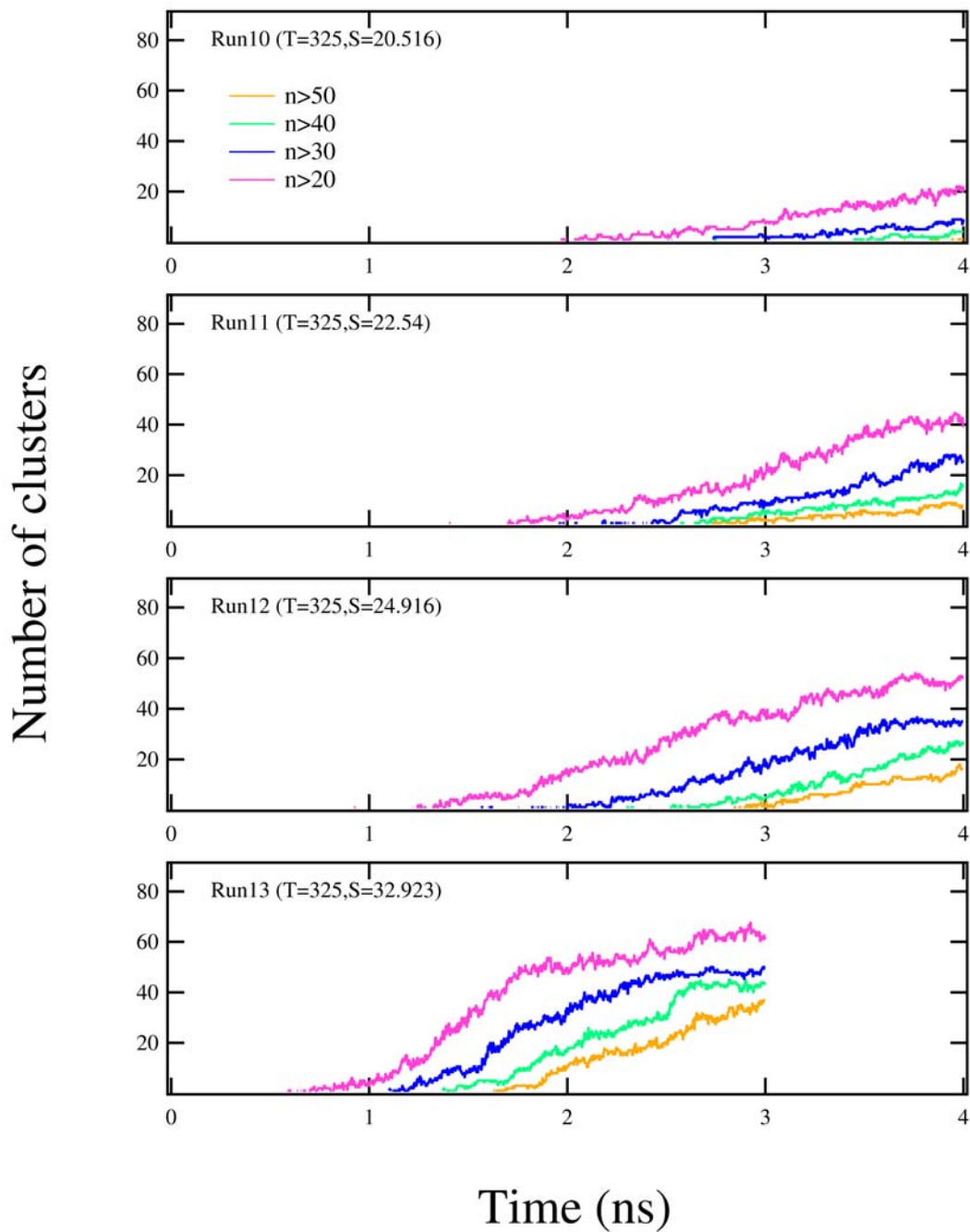


Fig. 5.5: $T = 325$ K におけるクラスターの数の変化.

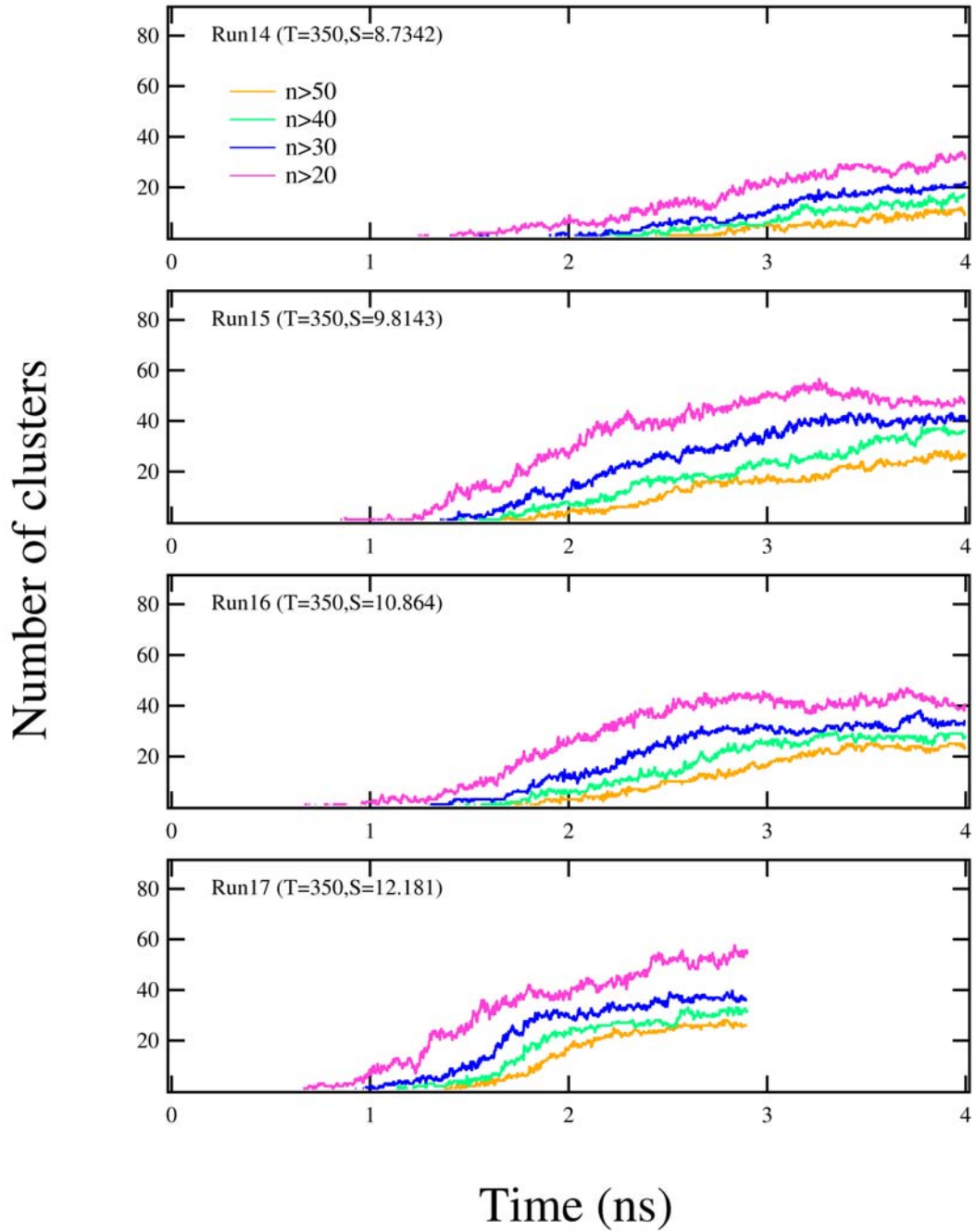


Fig. 5.6: $T = 350$ Kにおけるクラスターの数の変化.

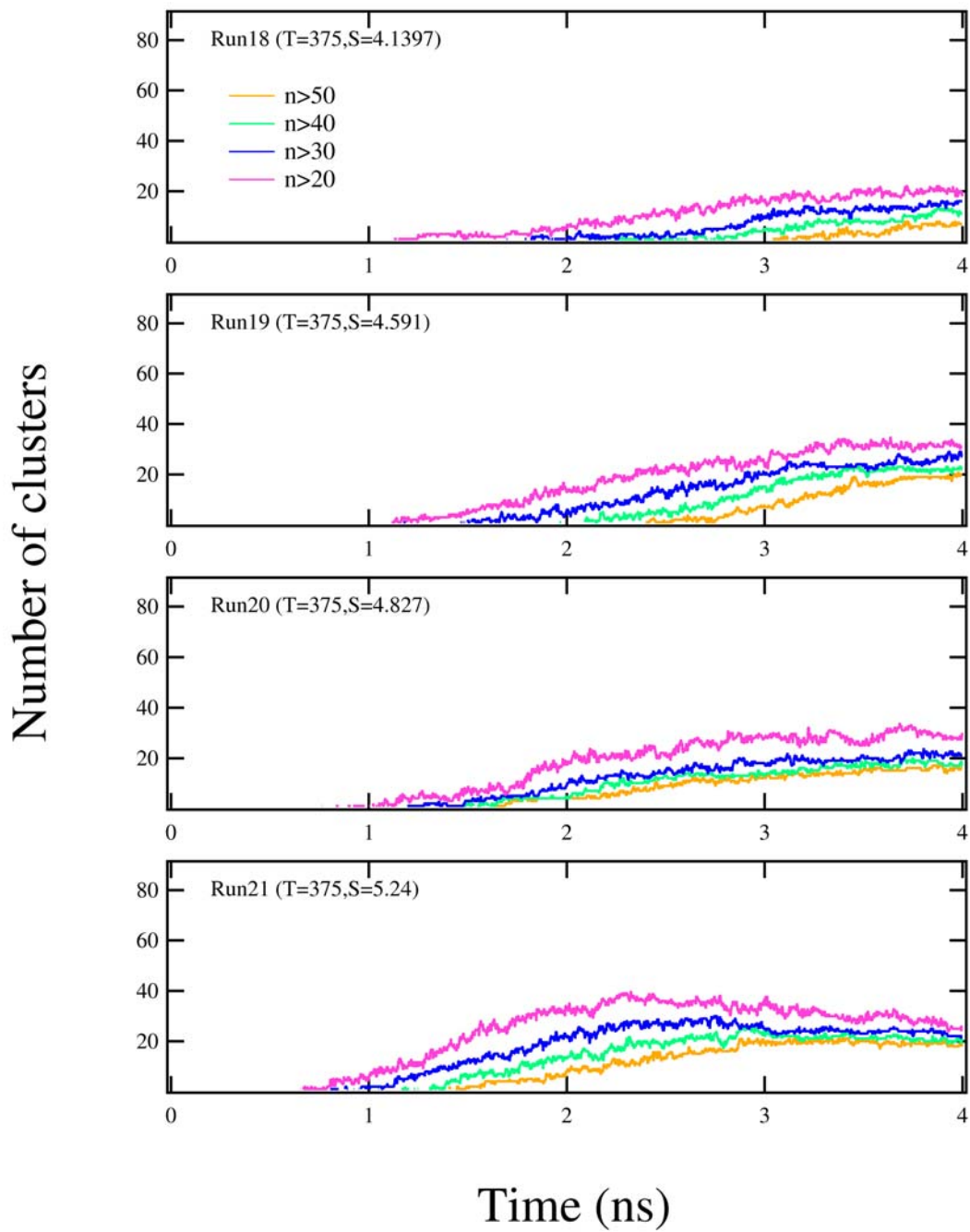


Fig. 5.7: $T = 375$ Kにおけるクラスターの数の変化.

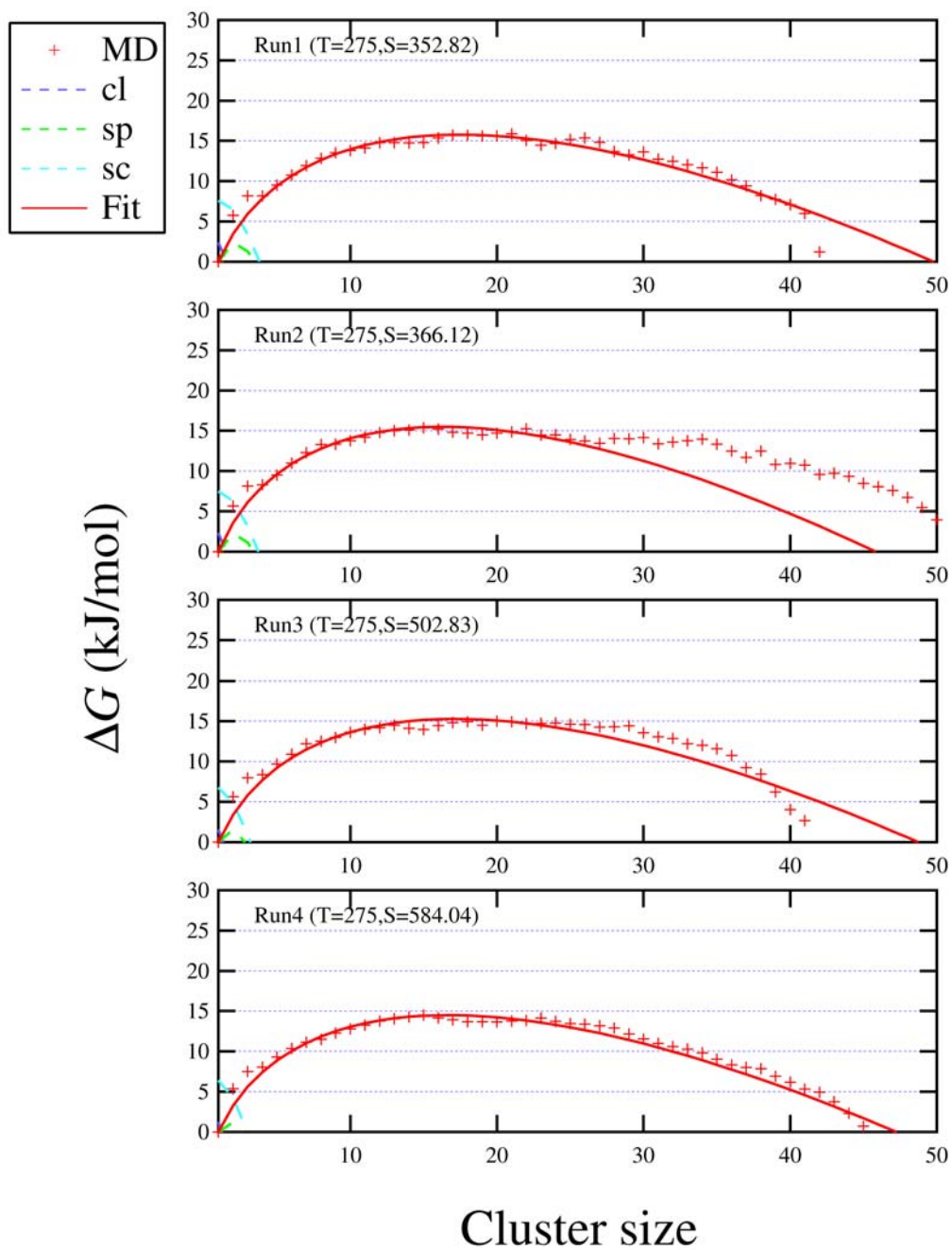


Fig. 5.8: クラスタ形成自由エネルギー ($T = 275$ K) の MD 結果 (+) と式 (5.6) によるフィット (Fit). 古典理論 (cl), 半現象論モデル (sp), 無次元モデル (sc) による予測の曲線も示してある.

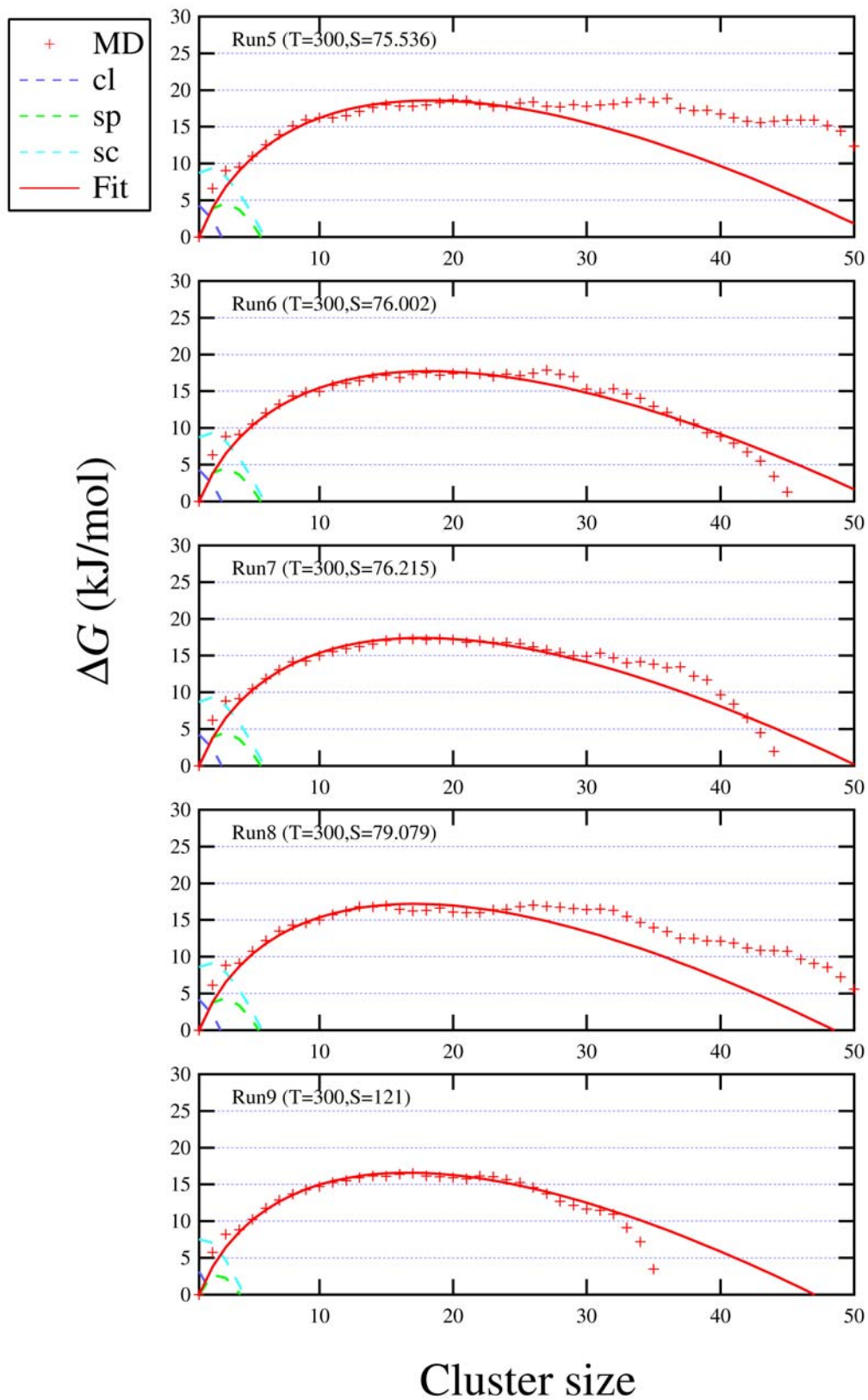


Fig. 5.9: クラスター形成自由エネルギー ($T = 300$ K) の MD 結果 (+) と式 (5.6) によるフィット (Fit). 古典理論 (cl), 半現象論モデル (sp), 無次元モデル (sc) による予測の曲線も示してある.

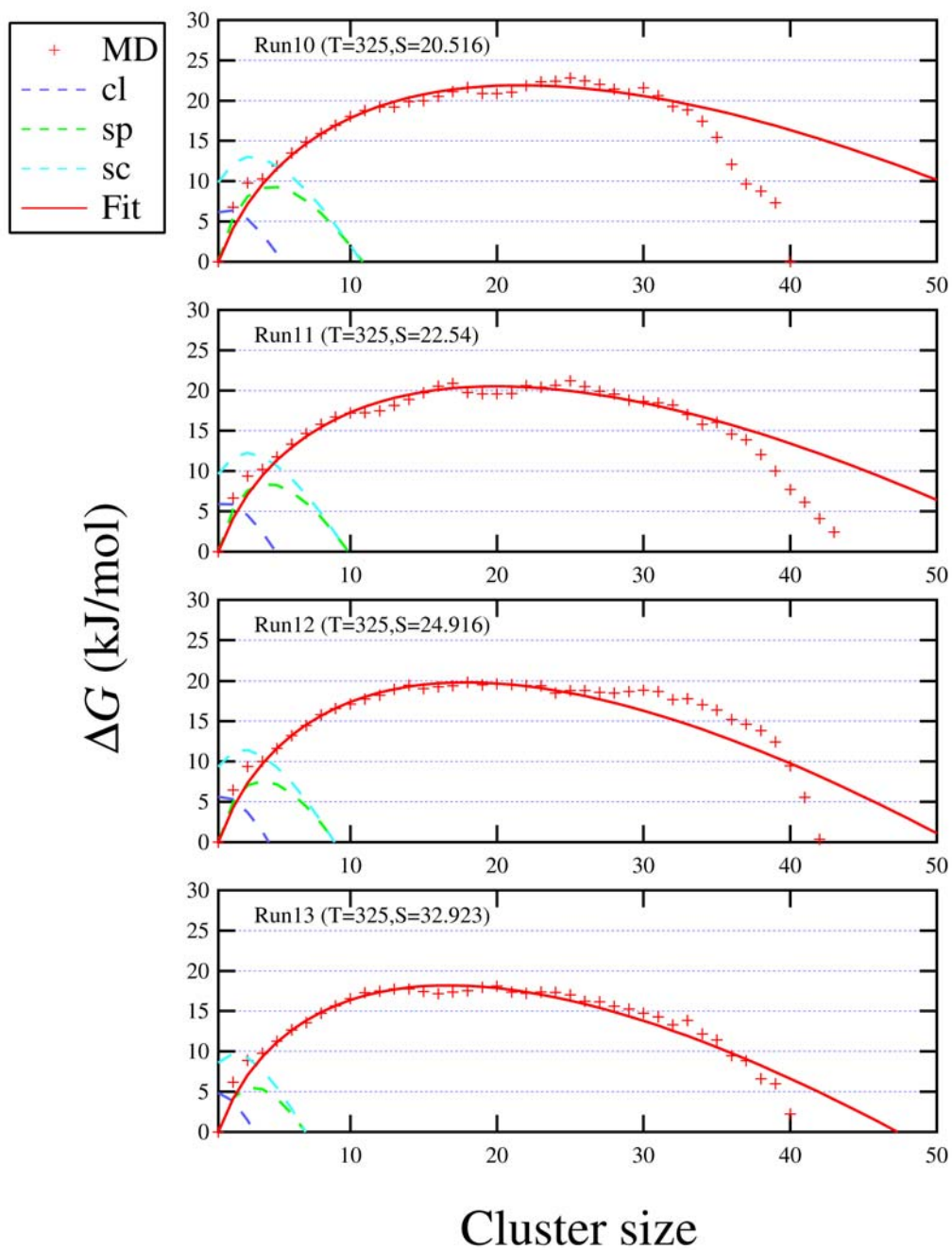


Fig. 5.10: クラスタ形成自由エネルギー ($T = 325$ K) の MD 結果 (+) と式 (5.6) によるフィット (Fit) . 古典理論 (cl), 半現象論モデル (sp), 無次元モデル (sc) による予測の曲線も示してある.

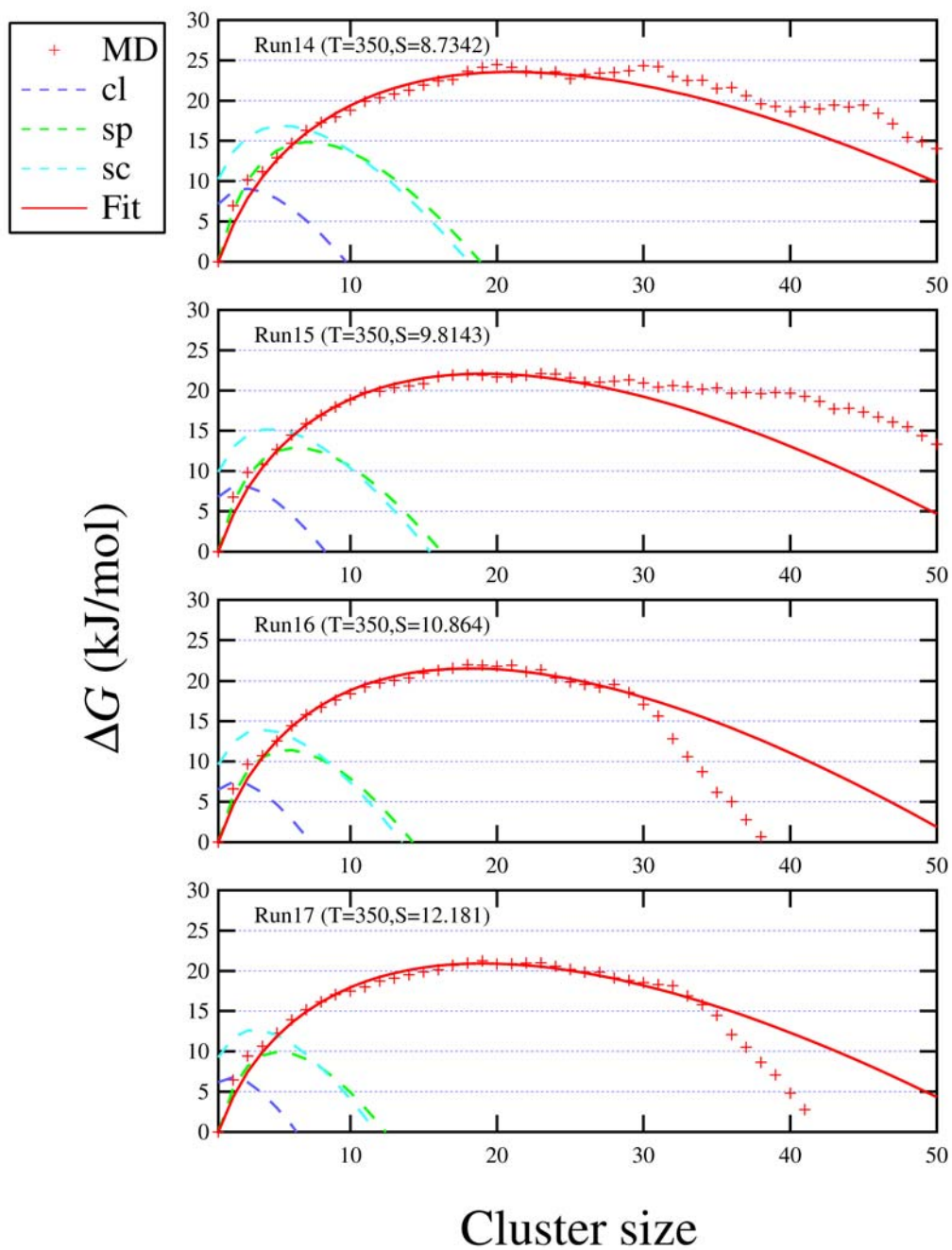


Fig. 5.11: クラスタ形成自由エネルギー ($T = 350 \text{ K}$) の MD 結果 (+) と式 (5.6) によるフィット (Fit). 古典理論 (cl), 半現象論モデル (sp), 無次元モデル (sc) による予測の曲線も示してある.

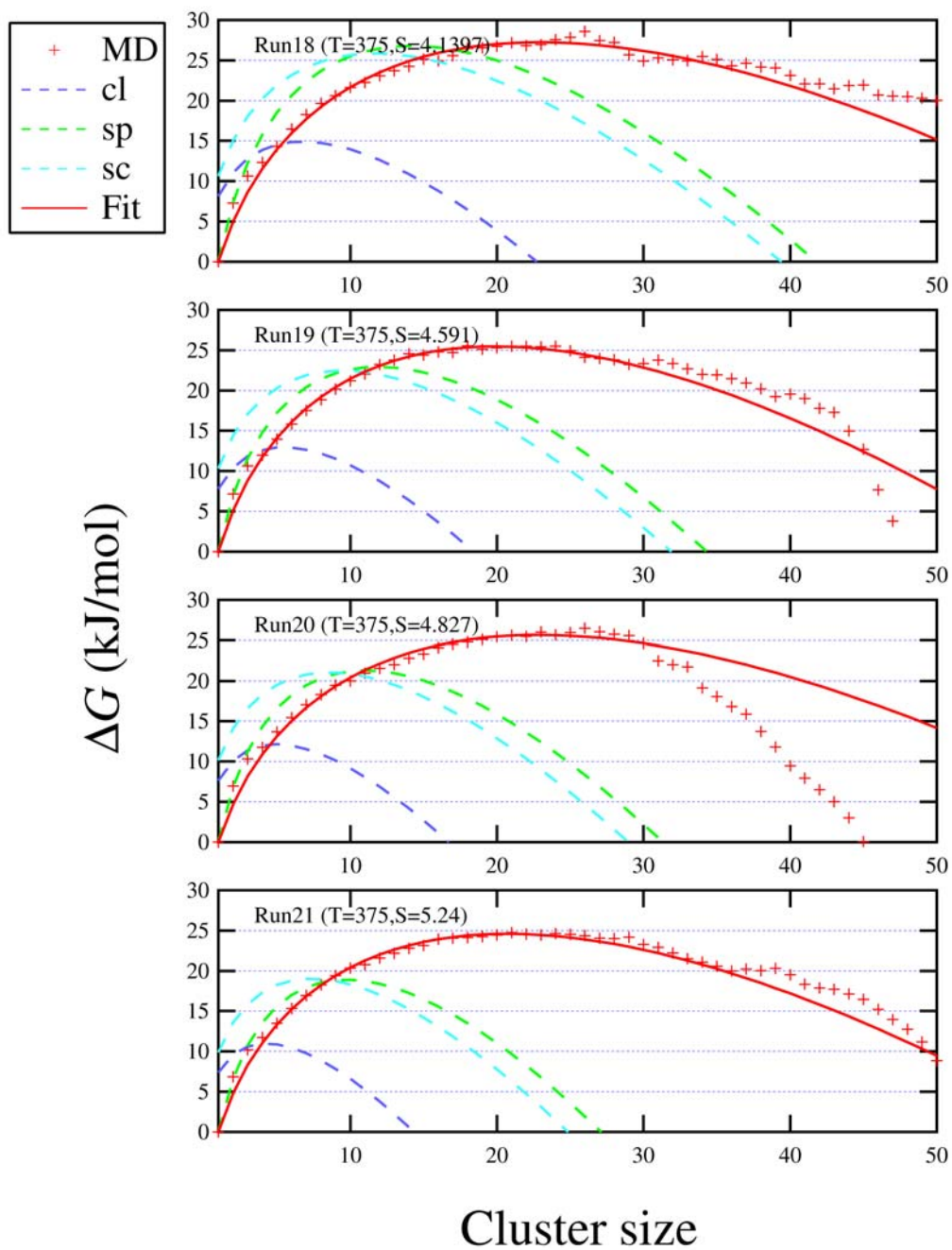


Fig. 5.12: クラスタ形成自由エネルギー ($T = 375$ K) の MD 結果 (+) と式 (5.6) によるフィット (Fit) . 古典理論 (cl), 半現象論モデル (sp), 無次元モデル (sc) による予測の曲線も示してある.

5.1.3 臨界核

式 (5.6) に式 (2.10) を用いて、熱力学的な臨界核 n_{td}^* は、

$$n_{\text{td}}^* = \left(\frac{2C_1\theta}{3C_2 \ln S} \right)^3 \quad (5.8)$$

から求められる。一方、式 (2.70) と式 (5.3), (5.4) より、運動論的な臨界核 n_k^* も MD シミュレーションから求めることができる。本研究では、

$$\langle k \rangle(n) = \langle k \rangle_+(n) + \langle k \rangle_-(n) \quad (5.9)$$

で定義される平均サイズ変化 $\langle k \rangle(n)$ (これは式 (5.3), (5.4) の近似のもとで $v_d(n)$ に等しい) をプロットし、

$$\langle k \rangle(n) = 0 \quad (5.10)$$

となる場所を調べることで求めた。TIP4P 5000 分子による過去のシミュレーション [23] でも同じ試みがされているが、0 を交差する点がわからず n_k^* を見積もることができなかった。SPC/E 10 000 分子による今回のシミュレーションではサイズ変化イベントも増えたため、 $\langle k \rangle(n) = 0$ と交差する点がおおよそ判断できそうである。データのばらつきが大きいため、 $\langle k \rangle_+(n)$, $\langle k \rangle_-(n)$ をそれぞれ次の関数系にフィットした。

$$\langle k \rangle_+(n) = c^+ n^{(2/3)} \quad (5.11)$$

$$\langle k \rangle_-(n) = c_0^- + c_1^- n^{(1/3)} + c_2^- n^{(2/3)} \quad (5.12)$$

ここで、 c^+ , c_0^- , c_1^- , c_2^- はフィッティング係数である。これから $\langle k \rangle_+(n) + \langle k \rangle_-(n) = 0$ となる場所を求めた。各シミュレーションにおける $\langle k \rangle(n)$, $\langle k \rangle_+(n)$, $\langle k \rangle_-(n)$ のプロットを Fig. 5.13 ~5.17 に示す (フィットの直線も含めた)。このようにして求めたおおよその n_k^* の値を n_{td}^* と比較したものが、Fig. 5.18 である。この2つの定義は等価ではなく、一般に $n_k^* < n_{\text{td}}^*$ となることが知られている [127]。ただし普通その差は非常に小さく、Fig. 5.18 からわかるようにそれは今回の場合も当てはまり、 n_k^* と n_{td}^* の差は決定的なものでは無い。従って臨界核の値は n_{td}^* を採用し、単に n^* として Table 5.1 の5列目に示す。

5.2 考察

ここでは、MD シミュレーションによって得られた結果を理論による予測と比較し、理論と MD 結果の違いについての考察を行う。

5.2.1 核生成速度とクラスター形成自由エネルギー

Fig. 5.19 は MD から求められた核生成のエネルギー障壁 ΔG^* と、理論による予測を比較したものである。半現象モデルと無次元モデルによる予測は後者のほうが若干良い結果に見えるが、傾向は両者で似ている。一方、古典理論のものはこれらとやや異なっているように見える。Fig. 5.19 (a)-(c) のどれも、それぞれの中でデータはおおよそ温度の

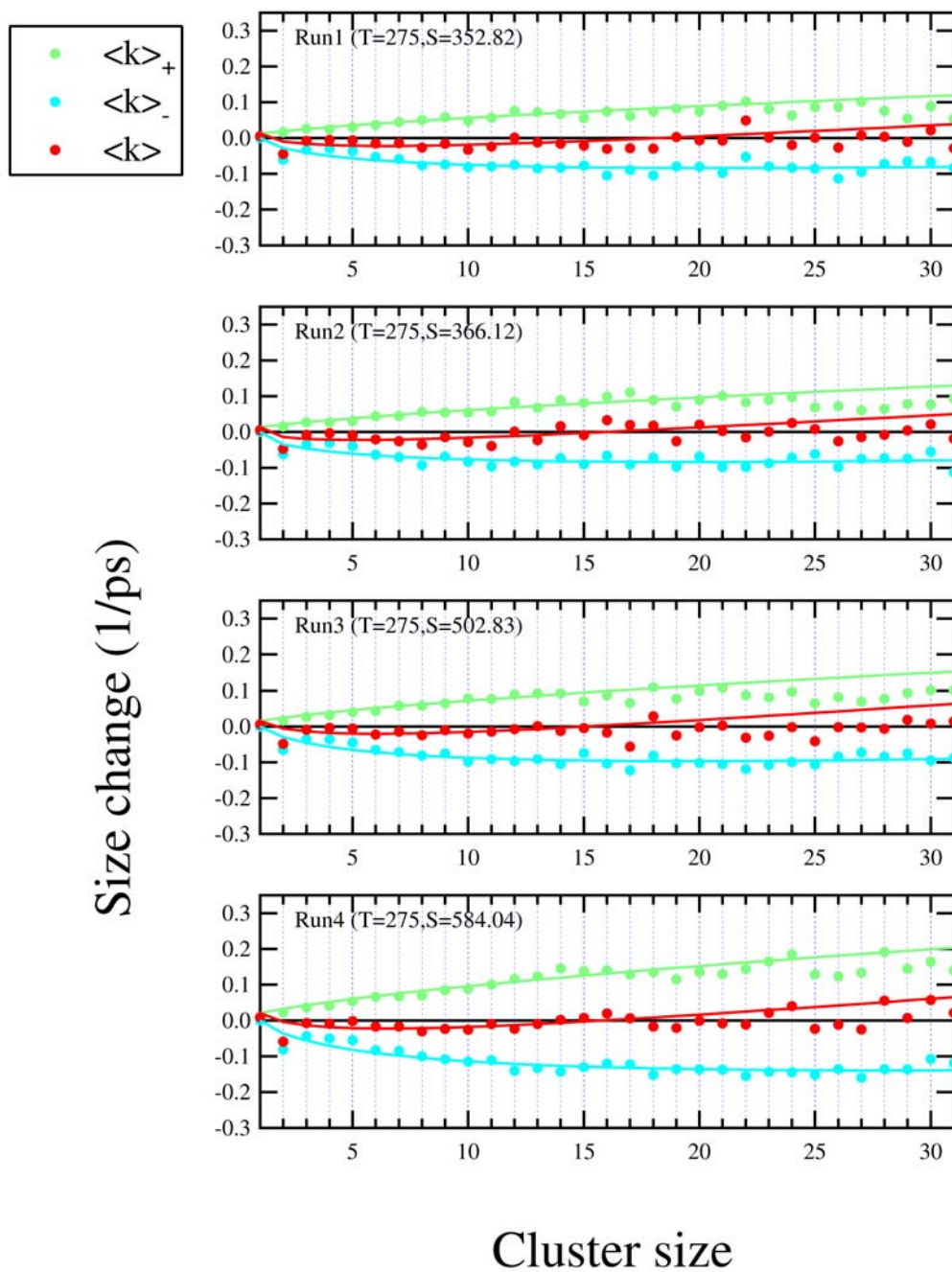


Fig. 5.13: MD シミュレーションによるクラスターのサイズ変化率 ($T = 275$ K) . 平均増加率 ($\langle k \rangle_+$), 平均減少率 ($\langle k \rangle_-$), 平均サイズ変化 ($\langle k \rangle = \langle k \rangle_+ + \langle k \rangle_-$) と, 平均増加率に対するフィット (fit) を示してある.

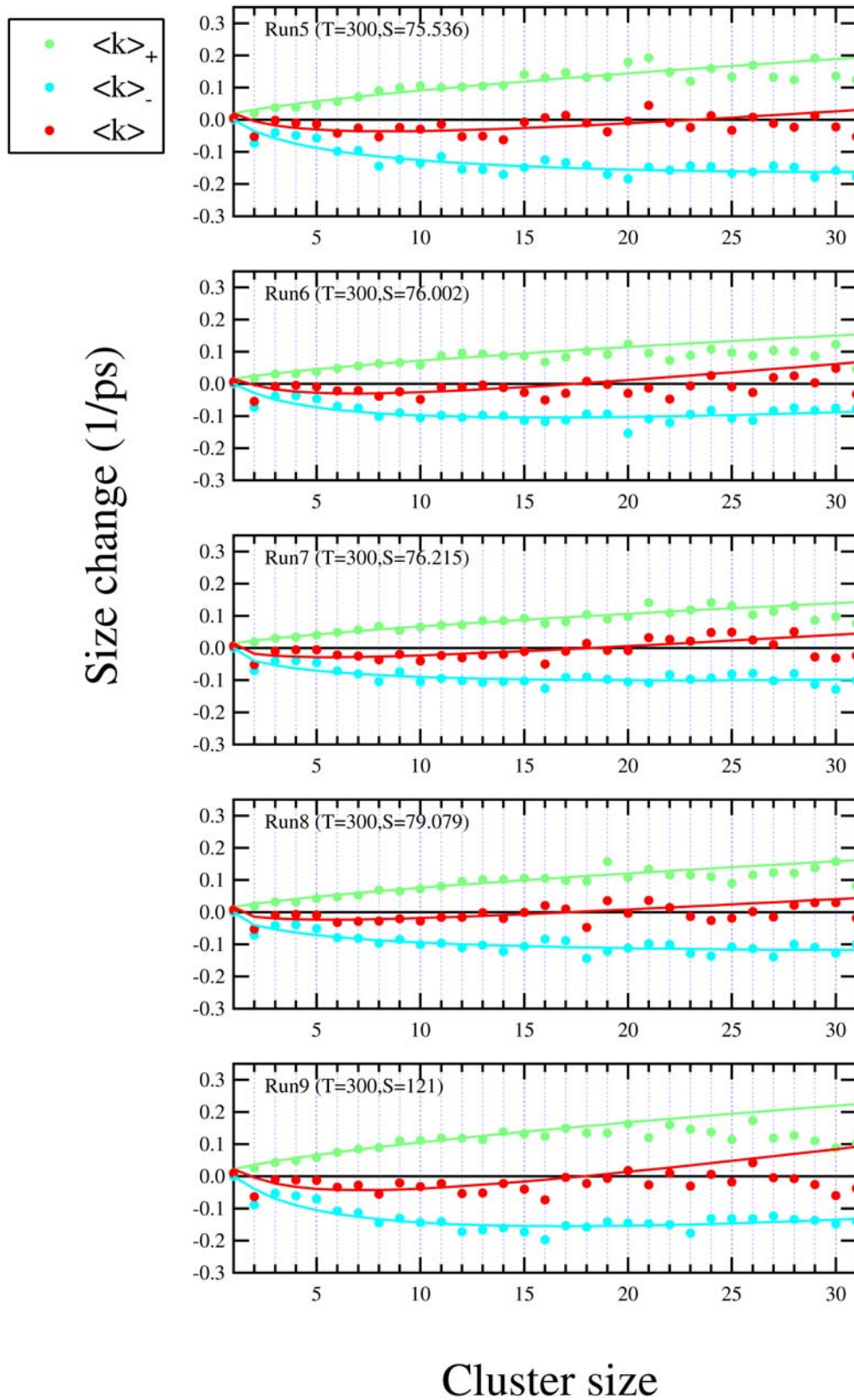


Fig. 5.14: MD シミュレーションによるクラスターのサイズ変化率 ($T = 300$ K) . 平均増加率 ($\langle k \rangle_+$), 平均減少率 ($\langle k \rangle_-$), 平均サイズ変化 ($\langle k \rangle = \langle k \rangle_+ + \langle k \rangle_-$) と, 平均増加率に対するフィット (fit) を示してある.

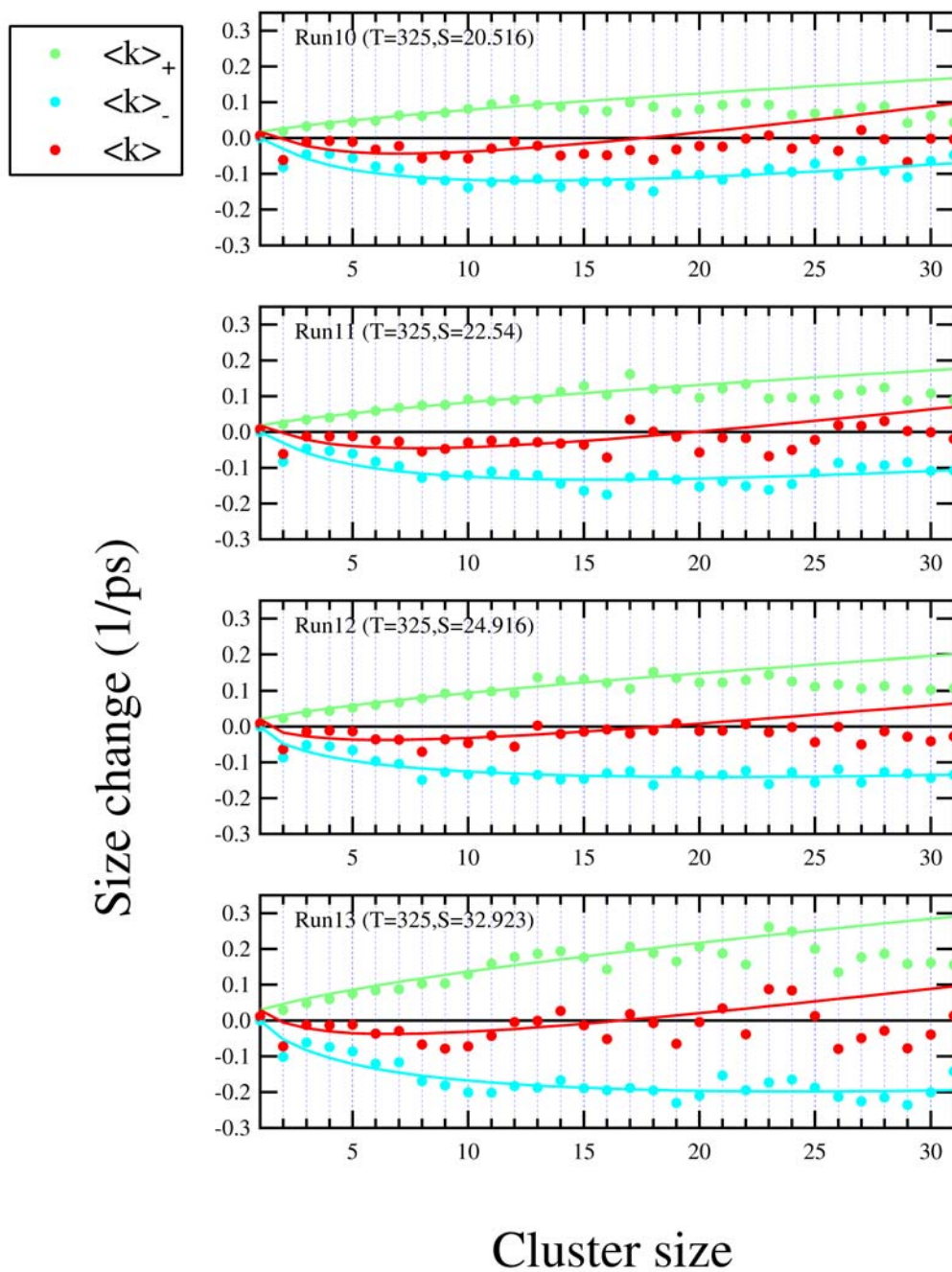


Fig. 5.15: MD シミュレーションによるクラスターのサイズ変化率 ($T = 325$ K) . 平均増加率 ($\langle k \rangle_+$), 平均減少率 ($\langle k \rangle_-$), 平均サイズ変化 ($\langle k \rangle = \langle k \rangle_+ + \langle k \rangle_-$) と, 平均増加率に対するフィット (fit) を示してある.

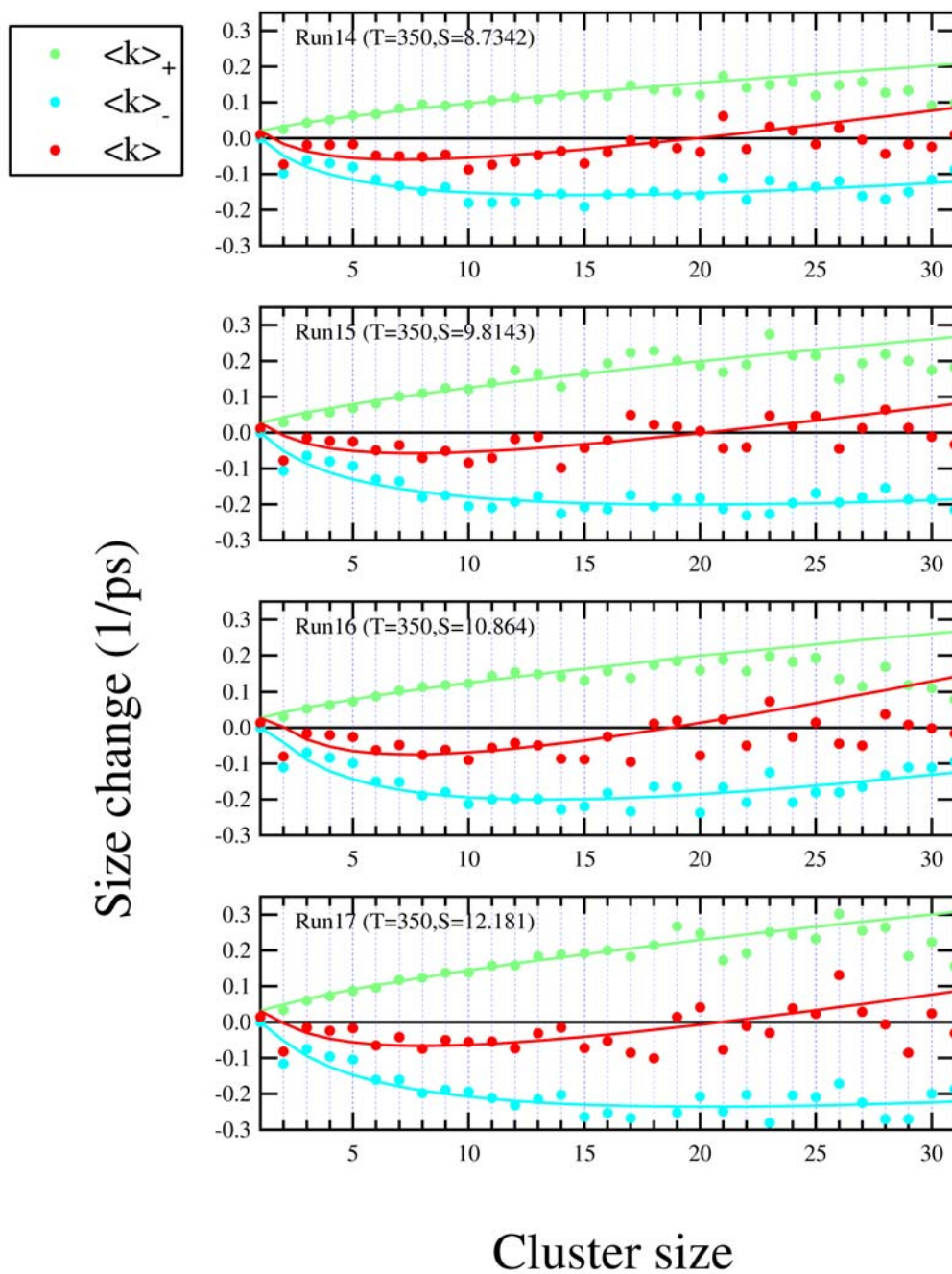


Fig. 5.16: MD シミュレーションによるクラスターのサイズ変化率 ($T = 350$ K) . 平均増加率 ($\langle k \rangle_+$), 平均減少率 ($\langle k \rangle_-$), 平均サイズ変化 ($\langle k \rangle = \langle k \rangle_+ + \langle k \rangle_-$) と, 平均増加率に対するフィット (fit) を示してある.

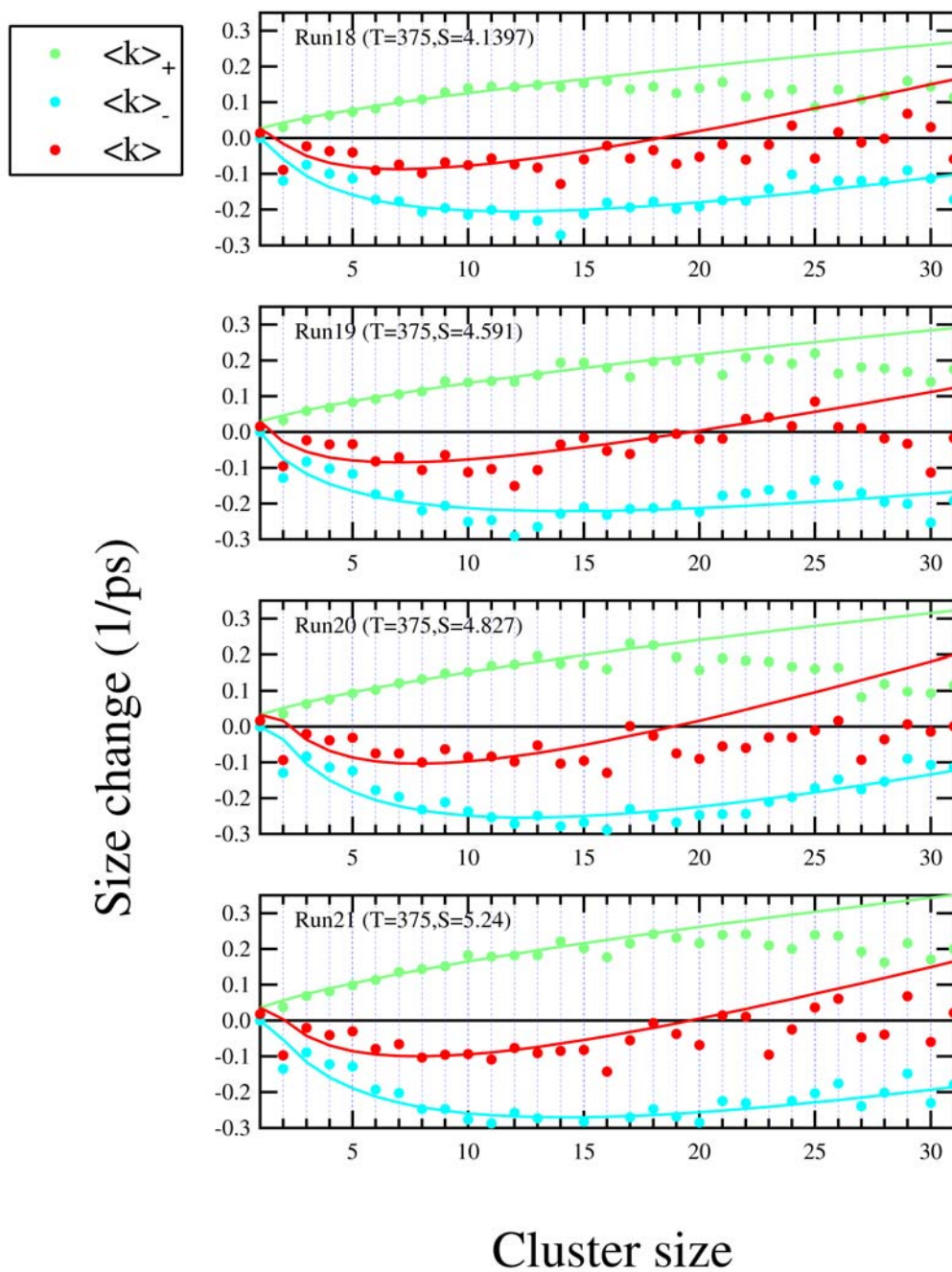


Fig. 5.17: MD シミュレーションによるクラスターのサイズ変化率 ($T = 375$ K) . 平均増加率 ($\langle k \rangle_+$), 平均減少率 ($\langle k \rangle_-$), 平均サイズ変化 ($\langle k \rangle = \langle k \rangle_+ + \langle k \rangle_-$) と, 平均増加率に対するフィット (fit) を示してある.

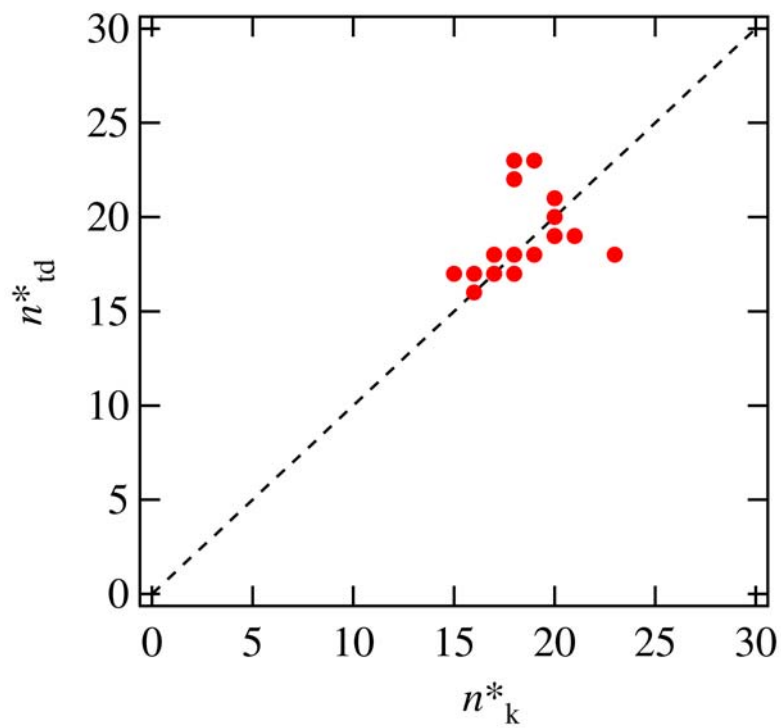


Fig. 5.18: MD から求められた, 運動論的に定義された臨界核 n_k^* と熱力学的に定義された臨界核 n_{td}^* の比較. 破線は $n_{td}^* = n_k^*$ を表す.

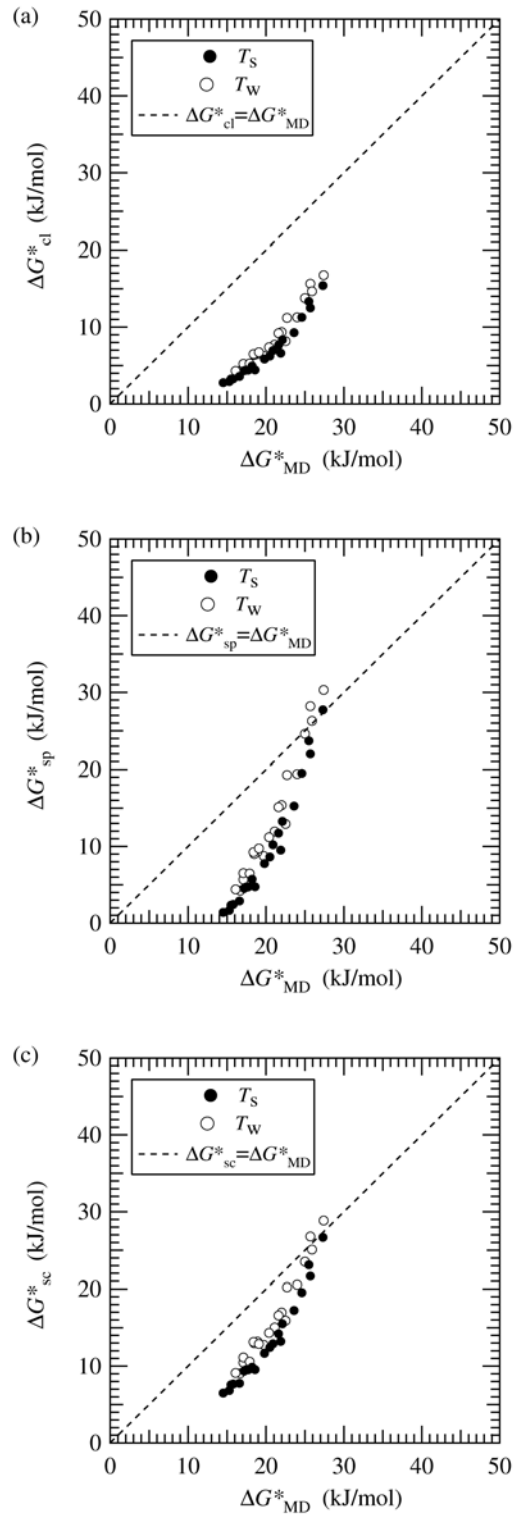


Fig. 5.19: MD シミュレーションによって得られた核生成のエネルギー障壁 ΔG_{MD} と、(a) 古典理論 (ΔG^*_{cl}), (b) 半現象論モデル (ΔG^*_{sp}), (c) 無次元モデル (ΔG^*_{sc}) による予測との比較. 破線は完全一致を表す. 各理論による予測値は, 設定温度 T_s と水の温度 T_w の両方を使用した場合について示してある.

順に一つの曲線状に並んでおり、図の右上に行くほど温度が高いもののデータになっている。図から、半現象論モデルと無時限モデルはこの曲線の傾きが完全一致の破線より急であることがわかる。これは、 ΔG^* に対して MD の結果より弱い温度依存性を予測していることを意味する。これに対し古典理論は温度依存性をより正しく予測しているがその絶対値を一様に 10 kJ/mol ほど過小評価している。Fig. 5.20 は、MD から求めた核生成速度と理論値との比を逆温度の関数としてプロットしたものである。MD の核生成速度に対して、古典理論は温度によらず一様に 1 桁以上過小評価しており、半現象モデルはかなり誤った温度依存性を予測し、最大で 2 桁程度の差がある。無次元モデルはこれらの中では一番良く、1 桁以内の差に収まっている。これは無次元モデルの中で物質に依存しているパラメータが臨界温度 T_c だけであることを思い出すと、興味深い結果である。また、古典理論以外の 2 者は、 ΔG^* に対し弱い温度依存性を予測したのに対応しグラフは右下がりの傾向にある。また、水の核生成速度の実験結果に対する古典理論は強い温度依存性を予測し、同様のプロットをすると右上がりの結果になることが知られている [26]。今回はこのような傾向はみられなかった。以上から MD 結果に対しても 3 つの理論は満足に行く結果を与えられないと結論できる。

ここで、MD から求められたクラスター形成自由エネルギー ΔG_{MD} と核生成速度 J_{MD} の整合性を調べておかなければならない。式 (2.65) に式 (5.6) の形の ΔG_{MD} と式 (2.84) の前進速度を用いて核生成速度 J_{G1} を計算すると、

$$J_{G1} = \sqrt{C_1} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m} \frac{\rho_v^2}{\rho_l}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{MD}^*}{k_B T}\right) \quad (5.13)$$

となる。この熱力学的に求めた J_{G1} は、クラスター個数の時間変化から直接求めた J_{MD} と一致しなければならない。これはこの MD シミュレーションの結果の信頼性と式 (2.66) の運動論因子のテストを兼ねている。Fig. 5.21 に、 J_{G1} と J_{MD} の比を Fig. 5.20 と同様にプロットしたものを示す。理論による予測より正しい温度依存性を与えていることがわかるが、依然として 1 桁程度のずれがみられる。もし MD の結果が信頼できるものであるなら、式の組み立てより誤差の原因は前進速度 $\beta(n)$ の近似式 (2.84) のにあると期待される。そこで前進速度もシミュレーションから求めたものを使用することを考える。平均増加率 $\langle k \rangle$ は前進速度と等価であると考えられるので、

$$\langle k \rangle_+(n) = \xi \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \rho_v A_n, \quad (5.14)$$

の形を仮定し、最小二乗フィッティングによってパラメータ ξ の値を決めた。求められたパラメータは Table 5.1 の 10 列目に載せてある。ここでも ΔG に対する式 (5.6) のときと同様に $n < 25$ のデータに対してフィッティングを行った。フィッティングの曲線はサイズ変化の Fig. 5.13 ~ 5.17 に示してある。 $n < 25$ に対してこの関数系によってよくフィッティングされていることがわかる。式 (5.13) において前進速度の式 (2.84) の代わりに式 (5.14) を用いて計算すると核生成相度 J_{G2} は、

$$J_{G2} = \xi J_{G1} \quad (5.15)$$

となる。この J_{G2} も Fig. 5.21 にプロットしてある。図より、 J_{G2} と J_{MD} は少なくとも 1 桁においては良く一致しており、MD 結果に整合性があることが確認できた。一方、SPC/E

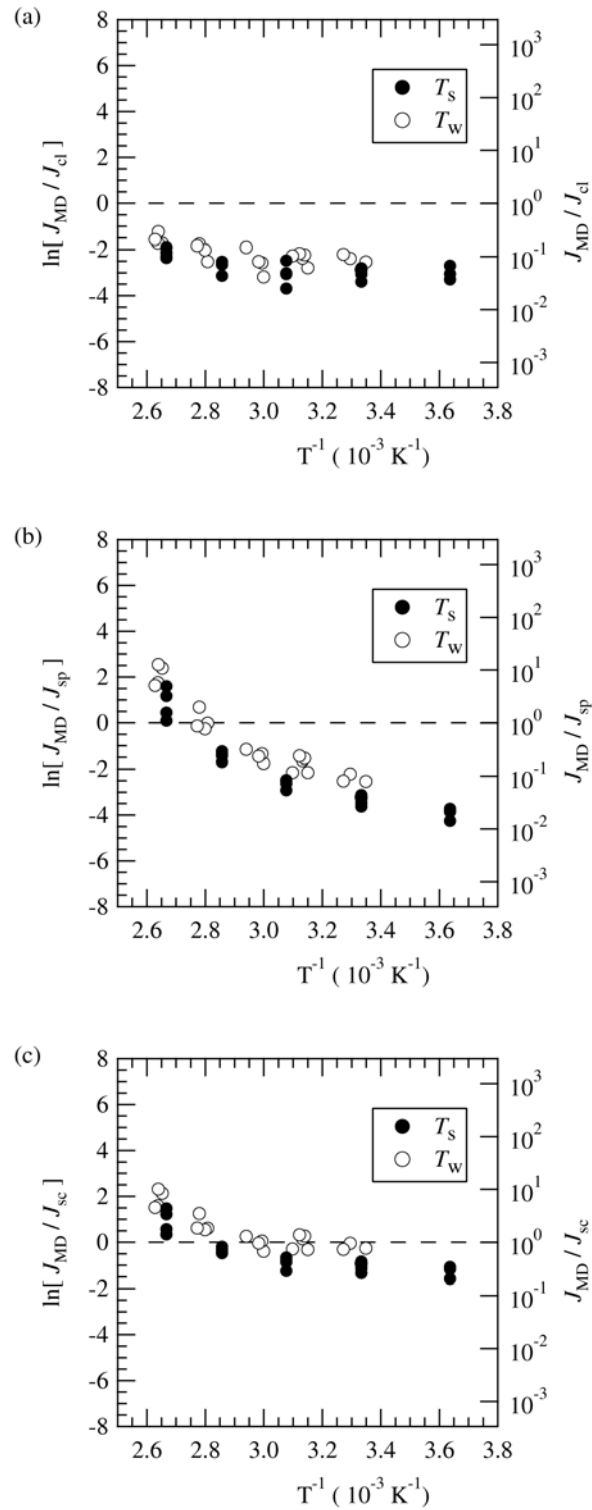


Fig. 5.20: MD から得られた核生成速度 J_{MD} と、(a) 古典理論 (J_{cl})、(b) 半現象論モデル (J_{sp})、(c) 無次元モデル (J_{sc}) による予測値との比を逆温度の関数としてプロットしたもの。各理論による予測値は設定温度 T_s を用いた場合と、水の温度 T_w を用いた場合について示してある。破線は完全一致を表す。

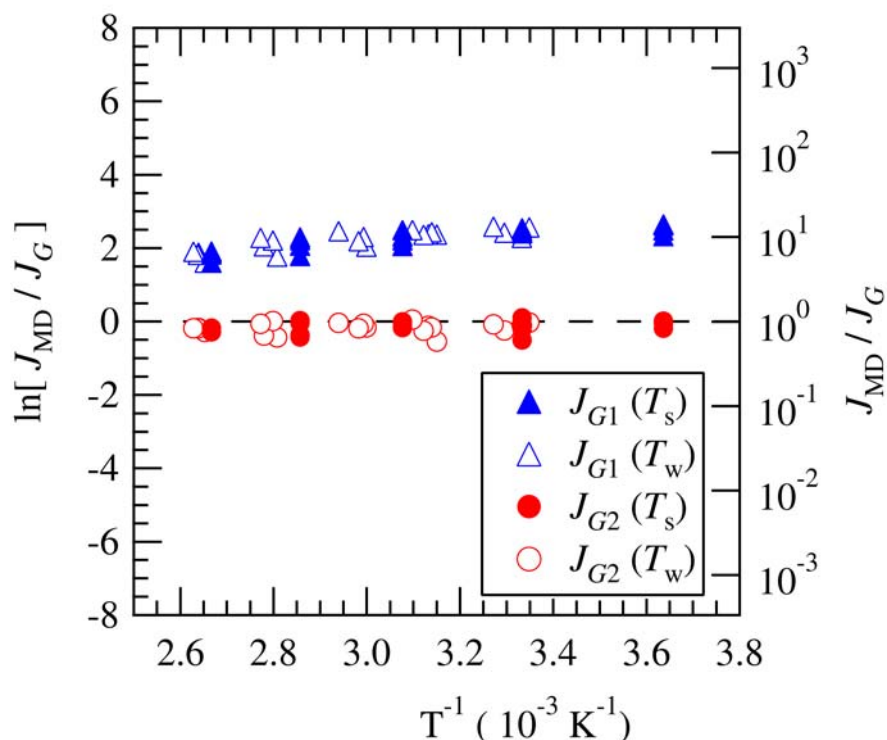


Fig. 5.21: クラスターの時間変化から直接求めた核生成速度 J_{MD} と、クラスター形成自由エネルギーから計算した核生成速度 J_G の比較. J_{G1} は古典近似の前進速度を用いているのに対し, J_{G2} は平均増加率の MD 結果を前進速度として用いている. 運動因子の計算に設定温度 T_s を用いた場合と, 水の温度 T_w を用いた場合について示してある. 破線は完全一致を表す.

モデルによる前進速度は, 理想気体の仮定から求められる 式 (2.84) より 1 桁程度大きいことがわかった. これは水分子が持つ極性による引力の影響と考えられる.

5.2.2 臨界核

Fig. 5.22 は, 臨界核について MD 結果と理論による予測を比較したものである. 半現象論モデルのものが最も良いようにも見えるが, すべてのモデルは MD 結果の予測を失敗しているといえる. 臨界核に関しては, 理論の予測値と実験値の間にこれほどの差は見られていない [82, 85]. これらの実験では核生成定理の 式 (2.34) を利用し, $J-S$ 曲線から臨界核を求めている. MD 結果に対して同様なことを行い $J-S$ 曲線から臨界核 n_{JS}^* を求めた (Fig. 5.23). 今回の MD は実験よりも非常に高い過飽和度の条件下で行われているが, それでも蒸気の平均密度は液体の密度より 4 桁以上小さく, 式 (2.34) は良い近似である. データが少ないため, 各設定温度 T_s ごとにデータを直線で近似し, その傾きから臨界核を求めた. 従って臨界核は各 T_s に対して一つだけ, 平均過飽和度

$$\bar{S} = \exp\langle \ln S \rangle_{T_s} \quad (5.16)$$

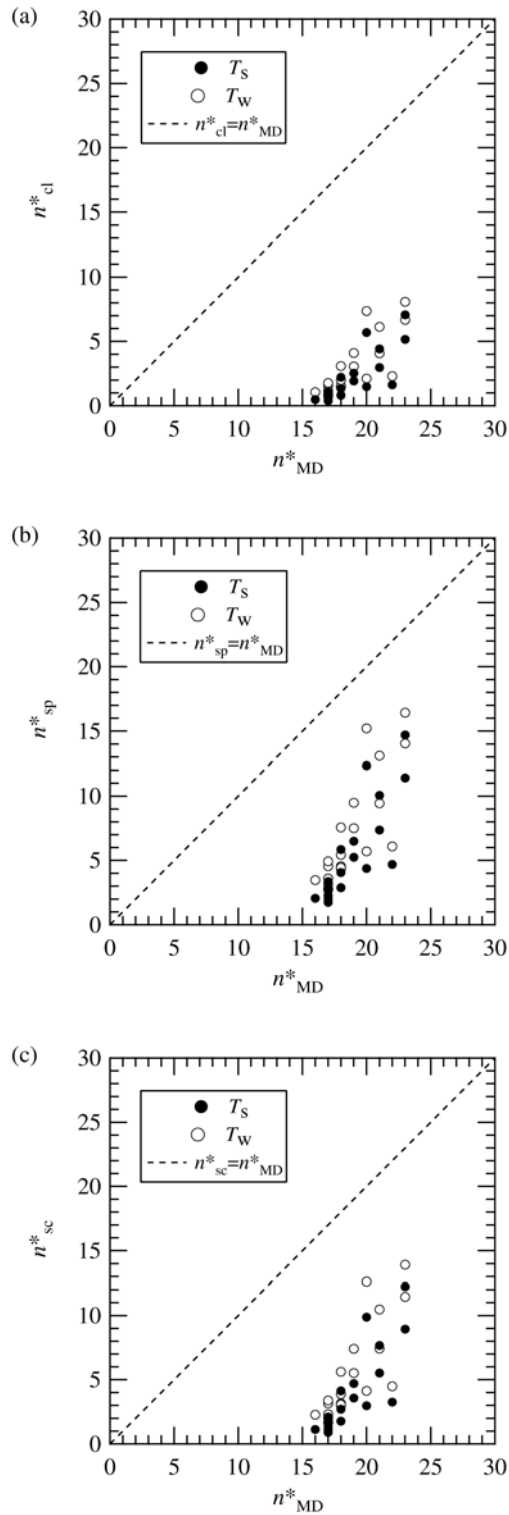


Fig. 5.22: MD から求めた臨界核サイズ n_{MD}^* と、(a) 古典理論 (n_{cl}^*)、(b) 半現象論モデル (n_{sp}^*)、(c) 無次元モデル (n_{sc}^*) の比較。理論による予測値は設定温度 T_S を用いた場合と、水の温度 T_W を用いた場合について示してある。破線は完全一致を表す。

における値として求めた．ここで、 $\langle \dots \rangle_{T_s}$ は、温度 T_s のデータについての平均を表す．Fig. 5.23 (b) を見ると、理論による予測と MD 結果の一致は Fig. 5.22 のものよりは良くなっていることがわかる．これは、熱力学的な定義により求められた臨界核 n_{td}^* と、核生成定理から求めた臨界核 n_{jg}^* には食い違いがあることを示している．

理論による予測は全体的に失敗しており、Lennard-Jones モデルを使用した MD シミュレーションの場合 [16] と異なり、半現象論モデルが特に秀でていたという結果にはならなかった．実際、このモデルのパラメータ τ に関して、 $\tau = 0$ についても調べてみたが、意味のある改善は見られなかった．これは、SPC/E 分子の持つ複雑性（分子の形が等方的でないこと、極性をもっていることなど）から来る可能性が高いと思われる．ただし、Lennard-Jones 系においてもより広範囲の条件において試験が必要であると思われる．実際、今回も 375 K だけのデータに関して言えば、このモデルはうまくいっているように見える．もし 375 K のみでシミュレーションしたなら半現象論モデルの能力を過大評価していたであろう．

Fig. 5.19-5.22 より、理論による予測において設定温度 T_s でなく水の温度 T_w を用いた場合、臨界核はより大きい、形成自由エネルギーはより高い、核生成速度はより小さい予測になる．ただし、この差は温度・過飽和度によらず一様で、その絶対値も理論値と MD の差に比べると小さい．従って T_s と T_w の比較的大きな差があるにも関わらず、実際にはどちらを使用するかはあまり重要ではないことがわかった．

また、臨界サイズ n^* を越えると核生成速度が一定になるという事実から臨界核を求めることができるかもしれない．すなわちすべての n について、サイズが n 以上のクラスターについての生成速度 $J_{each}(n)$ を調べ、それが変化しなくなることを臨界核とするのである．Fig. 5.24 は run4 における各閾値 n に対する傾き (n 以上のサイズを持つクラスター数の時間変化率) である．グラフより、 $dJ_{each}(n)/dn$ が最初に 0 となる n を数値微分によって求めると、およそ $n^* \sim 19$ が求まった．このときの臨界核は熱力学的定義によると $n_{td}^* = 17$ 、運動論的定義によると $n_k^* = 16$ である．多少誤差があるが、このようにして求めた臨界核は熱力学的定義や運動論的定義によるものと同等の値になることが期待される．

5.2.3 クラスタ構造と形成自由エネルギー

Fig. 5.27-5.31 は、クラスタの温度がサイズとともにどのように変化するかを示している．サイズを問わず、温度は設定温度よりかなり高くなっている．設定温度とクラスタの温度差に比べると変化は小さいが、サイズが大きいほど高温であり、クラスタが完全に凝集熱を放出して平衡状態に達する前に次のモノマー吸着イベントが起こっていることが予想される．理論予測の際、設定温度のかわりに水の温度を用いても定性的な結果はそれほど変わらなかったことから、これはクラスタを全体的に膨張させるなどの効果はあると考えられるがその効果は一様で小さく、理論が誤った予測をする大きな原因はここにはないと考えられる．

Table 5.1 の 8, 9 列目に示されているように、式 (5.6) の係数 C_1 , C_2 はすべて 1 より小さい．さらに Fig. 5.25 より、式 (5.6) における表面項の θ 依存性とバルク項の $\ln S$ 依存性はかなり弱いことがわかる．これらの結果はクラスタ構造が毛細管近似で考えられ

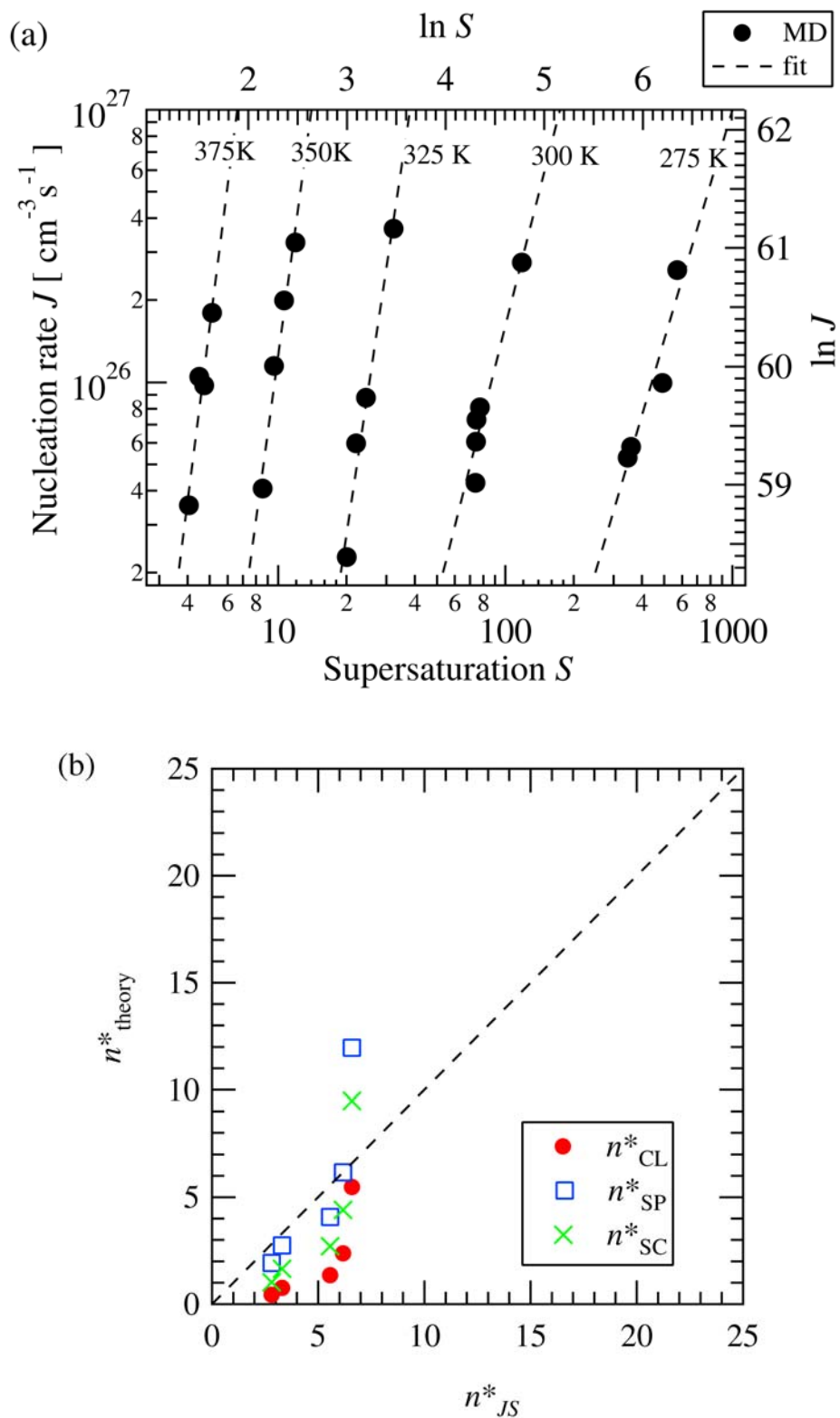


Fig. 5.23: (a) 各過飽和度 S に対する核生成速度 J のプロット ($J-S$ 曲線). \bullet は核生成速度の MD 結果で, 破線は各温度ごとに線形フィットしたものである. (b) $J-S$ 曲線から核生成定理によって求められた臨界核サイズ n^*_{JS} を, 理論と比較して示したもの. n^*_{cl} : 古典理論, n^*_{sp} : 半現象論モデル, n^*_{sc} : 無次元モデル. 破線は完全一意を表す. 理論値は温度 T_s と平均過飽和度 \bar{S} における値であるとした (本文参照).

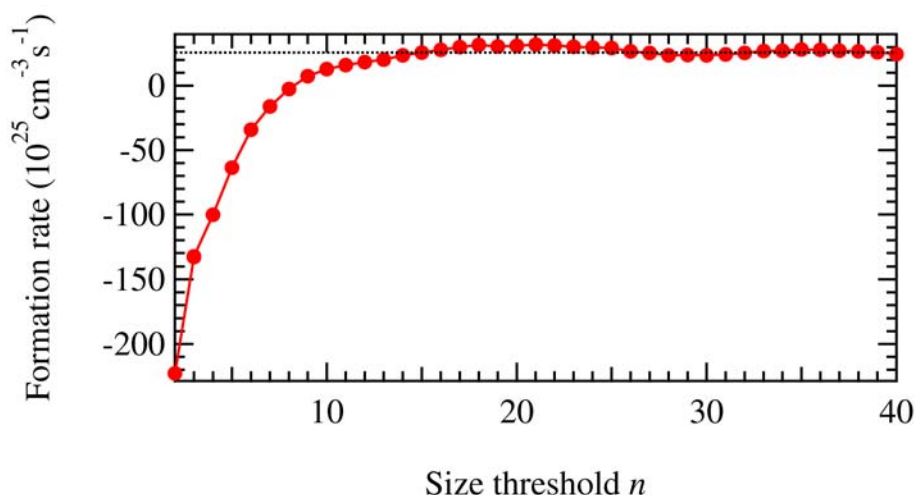


Fig. 5.24: サイズが n 以上であるクラスターの生成速度をすべての n に対してプロットしたもの (Run4). この系の核生成速度も点線で示した.

ているのとかなり違っていることを示唆している. ある瞬間におけるクラスター構造のスナップショットの一例を Fig. 5.26 に示す. 毛細管近似ではクラスターが少なくとも統計的には球状であることを仮定している. クラスターは常に球形に近いわけではなく, 瞬間瞬間には非常に不規則な形であることがわかる. クラスターの平均的な形を調べるため, 主慣性モーメントの比

$$\eta = I_{\min}/I_{\max} \quad (5.17)$$

を計算した. ここで I_{\min} , I_{\max} はそれぞれ, クラスターの主慣性モーメントのうち最小のものと, 最大のものである. Fig. 5.32 -5.36 はクラスターサイズに対してこの比がどう変化するかをプロットしたものである. $\eta = 1$ が球形に相当し, クラスターのサイズが増えるごとに $\eta = 1$ へ近づく傾向にはあるが, 50-mer できさえも $\eta = 0.5$ 程度で平均構造は楕円状であることがわかる. このような非球形の原因は静電相互作用にあると考えられる. Fig. 5.37 -5.41 はクラスターのサイズに対してクラスターの持つ双極子モーメントをプロットしたものである. 双極子モーメントはクラスターサイズとともに大きくなっている. さらにこの双極子の方向と, クラスターの形の相関を Fig. 5.42 に示す. クラスターの最も短い慣性軸の方向は, クラスターの最も長い軸の方向に対応する. Fig. 5.42 の ψ は, この最短の慣性軸と双極子の成す角である. $\cos \psi$ の分布は, $\cos \psi = -1$ または 1.0 , すなわち $\psi = 0$ または π のときに最大になっており, これは, クラスターの形は平均的に双極子の方向に伸びる傾向にあるということを意味している. これにより静電相互作用の影響でクラスターの形は非球対称になることがわかった.

もう一つ, 毛細管近似が採用している疑わしい仮定は, クラスター内部の構造が, バルク液体のものと同じであるというものである. Fig. 5.43 はクラスター内での水分子の平均的な分布を示している. 図からわかるように, クラスターの中心部分は一様ではない. $n = 10$ では, 殻構造がはっきり見える. サイズが大きくなるとともにその殻構造は消えていく傾向にあるが, 臨界核よりも大きい $n = 30$ (run 1 の臨界核サイズはおおよそ 17) においてもまだ認識できる. クラスターにはバルク液体には存在しない中心が存在し, 殻構造はもともとはそれに由来しているが, 水分子の持つ強い極性によって (分子の配置が拘

束されるので) さらに助長されていると考えられる. クラスターの構成分子の運動は中心が存在することによってかなりの制限をうけているので, 殻構造を持つクラスターのコア部分の1分子あたりの Gibbs 自由エネルギー g_{slc} はバルク液体に対するもの g_{liq} より高いと考えれば, Table 5.1 にある C_1 , C_2 の値が1より小さい結果を定性的に説明できる(あくまで予想であり, また, これによってすべてが説明されるわけではない). n -mer の自由エネルギーを $G_c(n)$ とすると, n 個のモノマーから n -mer を作る時の形成自由エネルギー $\Delta G(n)$ は,

$$\Delta G(n) = G_c(n) - n\mu_v \quad (5.18)$$

$$= (G_c(n) - ng_{\text{liq}}) - (n\mu_v - ng_{\text{liq}}) \quad (5.19)$$

$$\equiv \Delta'G(n) - n\Delta'\mu \quad (5.20)$$

と書ける. ここで $g_{\text{liq}}(n)$ は, 飽和蒸気曲線上における気体の化学ポテンシャル μ_{eq} 等しくなることを用いた. また差 $\Delta'G(n) = (G_c(n) - ng_{\text{liq}})$ は液体とクラスターの自由エネルギー差であるため, 過飽和蒸気とクラスターの自由エネルギー差 Δ と記号を変え, Δ' を用いた. $\Delta'\mu = (\mu_v - \mu_{\text{eq}})$ についても同様である. さて, クラスターの内部構造が液体のものに近ければ, 内部の1分子あたりの自由エネルギーは g_{liq} に近くなる. このとき $\Delta'G$ が正しく表面項を表し $n^{2/3}$ 依存性を示す. ところが, 実際にはクラスターの内部は殻構造でありそのときの1分子あたりの Gibbs 自由エネルギー g_{slc} であるとするとき正しい表面項は,

$$\Delta'G(n) = G_c(n) - ng_{\text{slc}} \quad (5.21)$$

としなければならないはずである. $g_{\text{liq}} < g_{\text{slc}}$ であれば,

$$G_c(n) - ng_{\text{liq}} > G_c(n) - ng_{\text{slc}} \quad (5.22)$$

となり ($\Delta'G(n) > 0$ である), 液体のコアを仮定したときよりも絶対値が小さくなる. バルク項も同様に

$$\mu_v - \mu_{\text{eq}} > \mu_v - g_{\text{slc}} \quad (5.23)$$

となり, やはりこちらも液体コアを仮定したときよりも絶対値が小さくなる. こうして表面項・バルク項の両方が小さいという結果が得られたと考えられる. 従来の予想ではバルク項は比較的正しく, 理論のエラーは表面項にあるものと思われている. ところが, 実際には小さいクラスターの内部は液体でも表面でもないような状態にあり, バルク項にもエラーがあるということである.

また, C_1 と C_2 を比べると, C_2 の方が小さく, 表面項よりバルク項のほうが顕著に影響がでていることがわかる. これによって, 結果で見たように, 毛細管近似による予測と比べて, エネルギー障壁 ΔG^* は高く, 臨界核は大きくなっている (Figs. 5.19, 5.22 参照). 理論修正の可能性の一つとして, 試しに, 液体とクラスターの内部における自由エネルギー差 $\delta g = g_{\text{slc}} - g_{\text{liq}}$ が, クラスターの中心にできた空洞の体積に比例すると仮定してみた. つまり,

$$n\delta g = \alpha\delta v_n \quad (5.24)$$

と書けるとする. δv_n は n -クラスターの中心に存在する空洞の体積で,

$$\delta v_n = \sum_i 4\pi r_i^2 \Delta r \left[1 - \frac{\rho_n(r_i)}{\rho_{\text{liq}}} \right] \quad (5.25)$$

とした．ここで ρ_{liq} は液体状態のときの様な密度であり，各 n -クラスターに対する密度プロファイル $\rho_n(r)$ に対し，重心からの距離 r と $r + \Delta r$ で囲まれる球殻内において分子が存在できない体積（つまり空洞）が $1 - \rho_n(r)/\rho_{\text{liq}}$ だけあると仮定した．Fig. 5.44 は，この式を用いて run1 の場合について δv_n を計算したものである．データのばらつきが大きいので，

$$\delta v_n = c_1^v + c_2^v \exp(-c_3^v n) \quad (5.26)$$

の指数関数型の関数にフィットした． c_1^v ， c_2^v ， c_3^v は係数である．また，Fig. 5.45 は，クラスター形成自由エネルギー ΔG の曲線について，MD 結果，古典理論，古典理論に $n\delta g = \alpha\delta v$ を足したものの，の3つを比較したものである． α を調節することによって（この図の場合は $\alpha = 5.2$ (kJ/mol/Å³))，高さをあわせることは可能であるが，全体的な形状は MD のものとまだかなり違うため，残念ながらこのような単純な近似では不十分なようである．これ以上の定量的な解析にはさらに多くの統計を取る必要がある．

核生成定理から求めた臨界核と，熱力学的・運動論的に求めた臨界核のサイズが違う原因について理由は明らかにはなっていないが，以下に見るように一部はこの事実に関連していると考えられる．核生成定理は， $\partial\Delta G/\partial\Delta'\mu = -n$ に基礎を置くが， ΔG を式 (5.20) のように表面項 $\Delta'G$ とバルク項 $-n\Delta'\mu$ にわけて表したときに，これらが正しいバルク項と表面項である必要がある．そのとき，表面項の $\Delta'\mu$ 依存性 ($\Delta\mu = k_B T \ln S$ なのでこれは過飽和度依存性を意味する) が無視できるなら，つまり $\partial\Delta'G/\partial\Delta'\mu \sim 0$ が成立するならば核生成定理が正しい臨界核を与える．しかし MD によって明らかになったことは，実際のバルク項は C_2 の因子だけ小さいということである．したがって核生成定理によって求めた臨界核はこのバルク項を $\Delta'\mu$ で偏微分したものと考えられるので，少なくともこの係数の分だけ小さくなっていることが考えられる．Fig. 5.46 は求めた臨界核にこの係数をかけてから各温度における平均をとったものを核生成定理から求めた臨界核 n_{JS}^* と比較したものである．係数 C_2 をかけると，核生成定理による臨界核との一致はかなり改善されることがわかる．ただし，特に高温部において不一致が残っており，この理由としては表面項の過飽和度依存性が無視できないという可能性が考えられる．

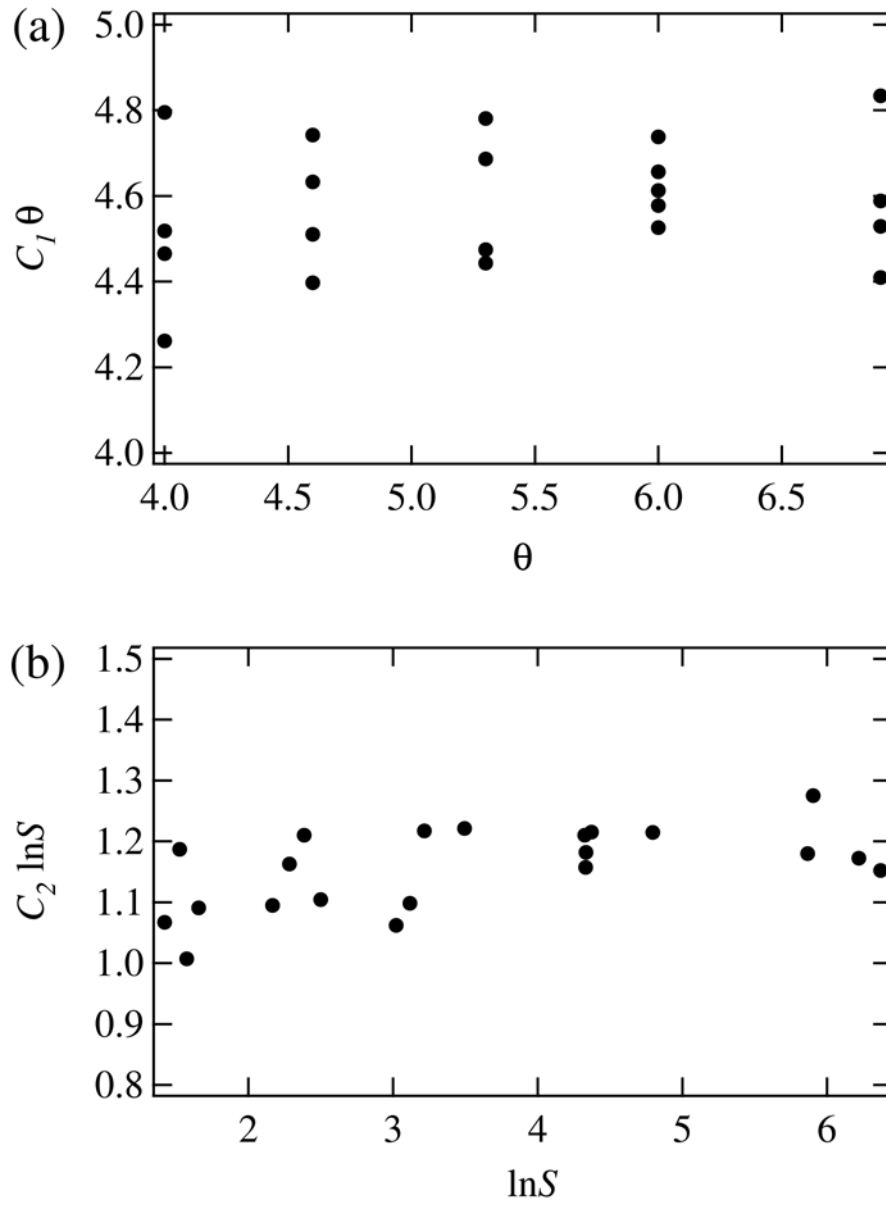


Fig. 5.25: (a) 式 (5.6) の係数 $C_1\theta$ の θ 依存性 (すなわち表面項の温度依存性). (b) 式 (5.6) の係数 $C_2 \ln S$ の $\ln S$ 依存性 (すなわちバルク項の過飽和度依存性).

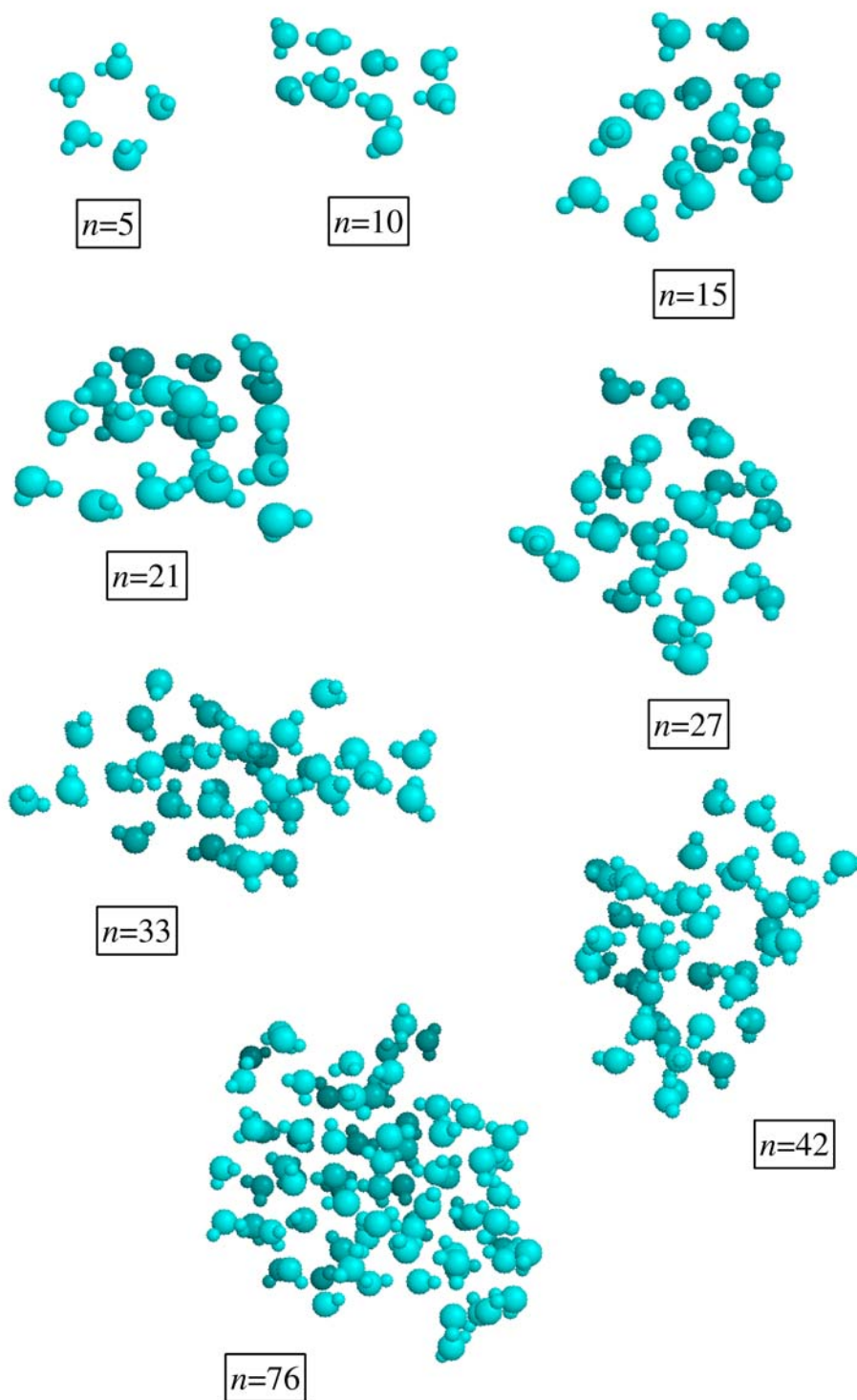


Fig. 5.26: 水クラスターのスナップショット.

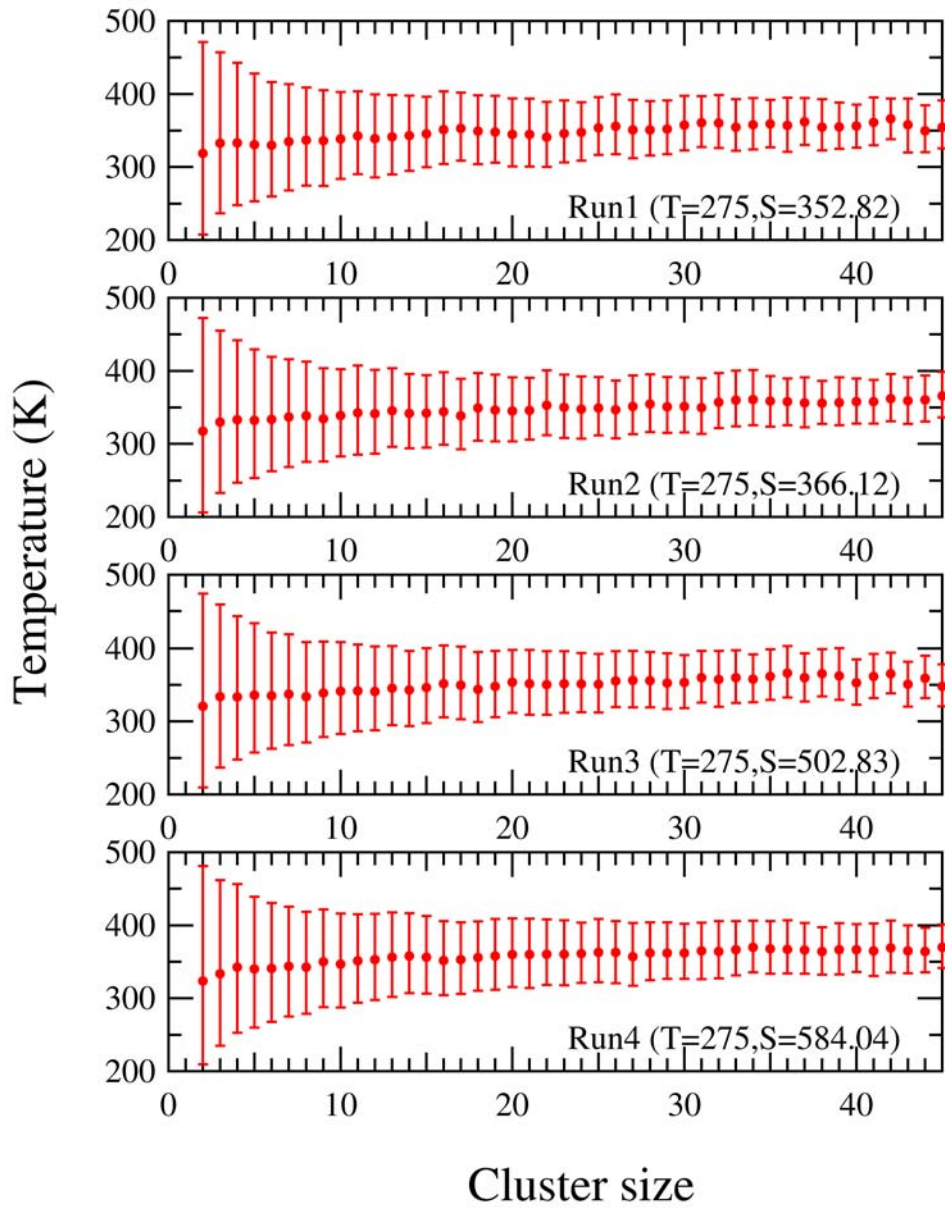


Fig. 5.27: クラスタ温度のサイズ依存性 (275 K). エラーバーは標準偏差を表す.

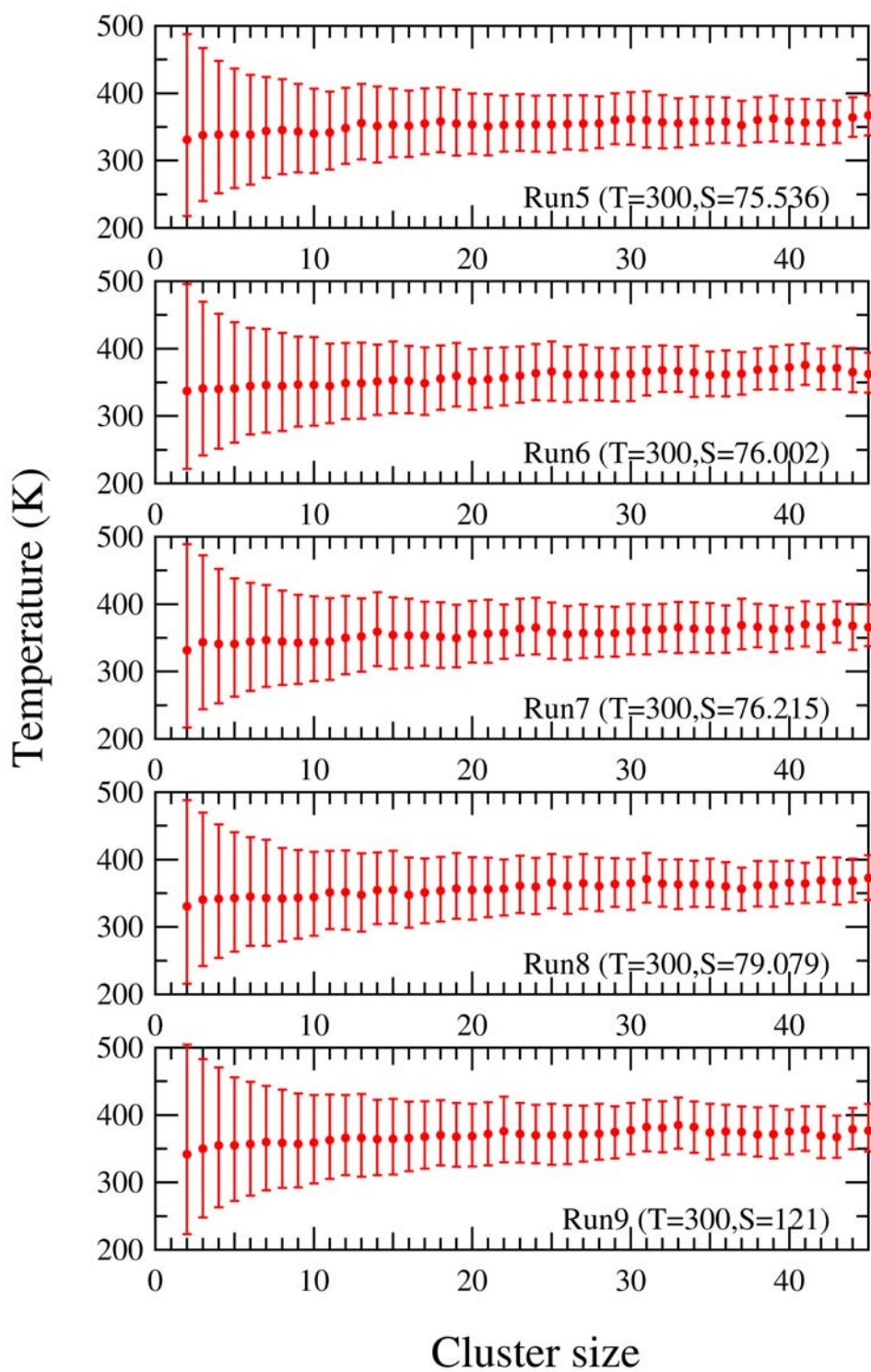


Fig. 5.28: クラスタ温度のサイズ依存性 (300 K). エラーバーは標準偏差を表す.

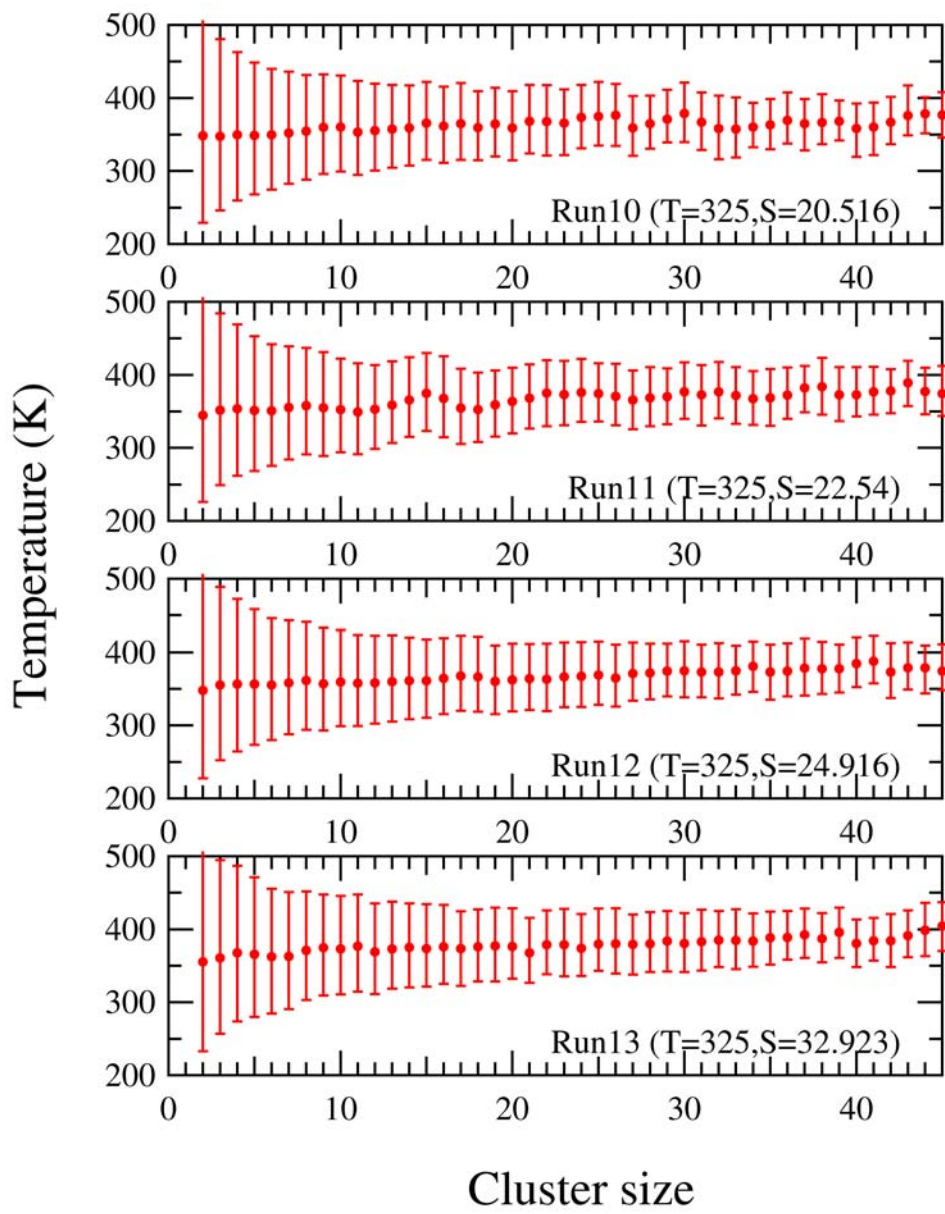


Fig. 5.29: クラスタ温度のサイズ依存性 (325 K). エラーバーは標準偏差を表す.

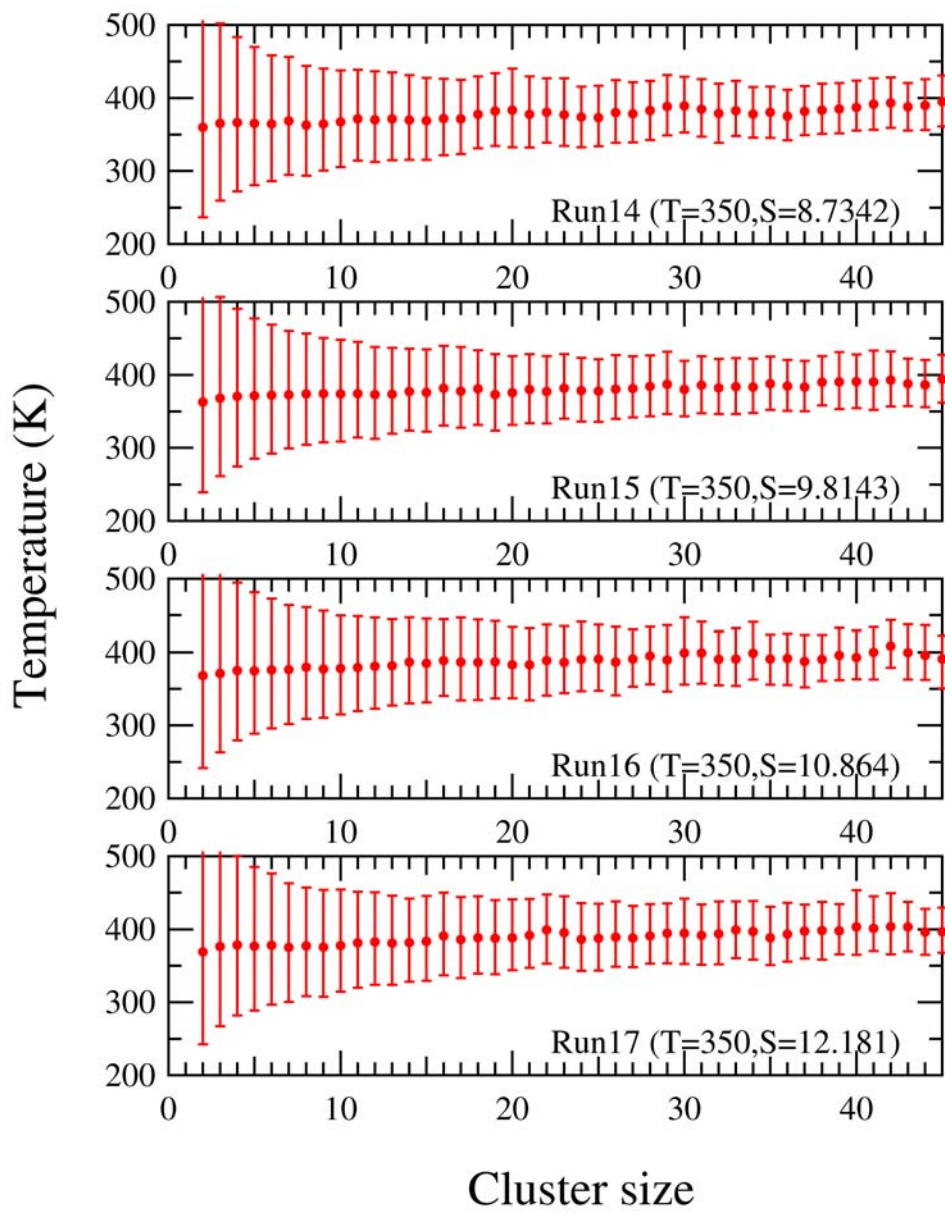


Fig. 5.30: クラスタ温度のサイズ依存性 (350 K). エラーバーは標準偏差を表す.

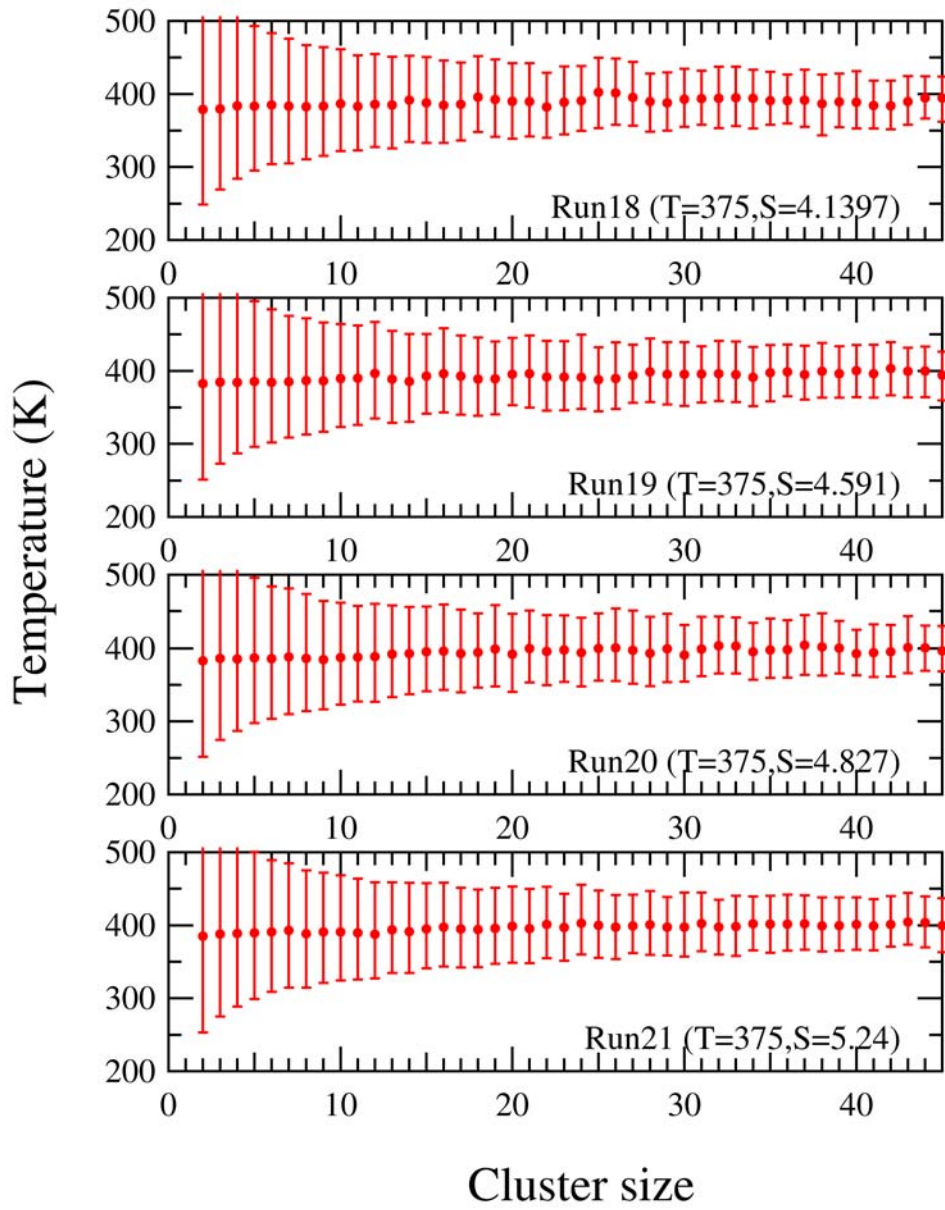


Fig. 5.31: クラスタ温度のサイズ依存性 (375 K). エラーバーは標準偏差を表す.

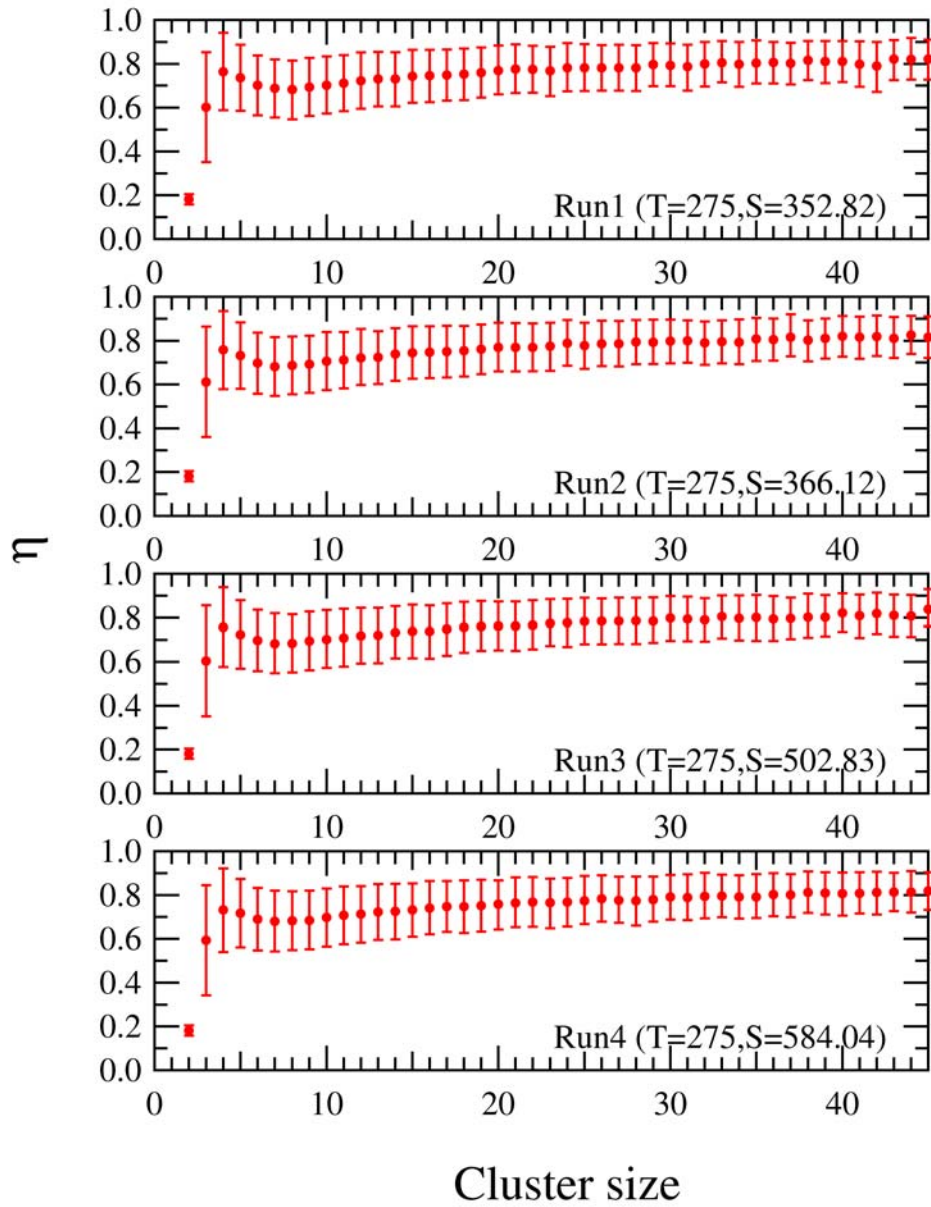


Fig. 5.32: $\eta = I_{\min}/I_{\max}$ をクラスターサイズに対してプロットしたもの (275 K). I_{\min} , I_{\max} はそれぞれクラスターの最小, 最大主慣性モーメントである. エラーバーは標準偏差を表す.

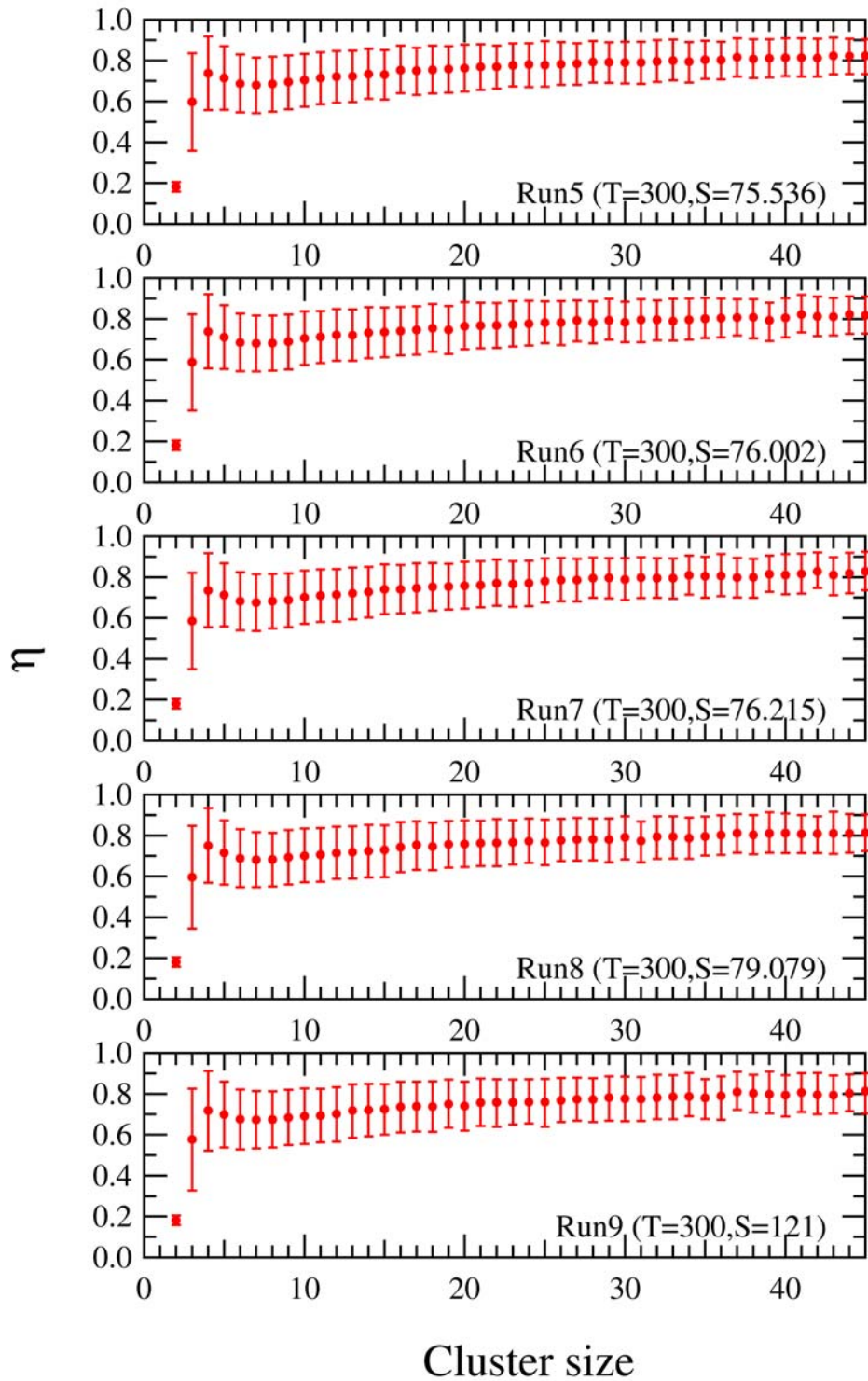


Fig. 5.33: $\eta = I_{\min}/I_{\max}$ をクラスターサイズに対してプロットしたもの (300 K). I_{\min} , I_{\max} はそれぞれクラスターの最小, 最大主慣性モーメントである. エラーバーは標準偏差を表す.

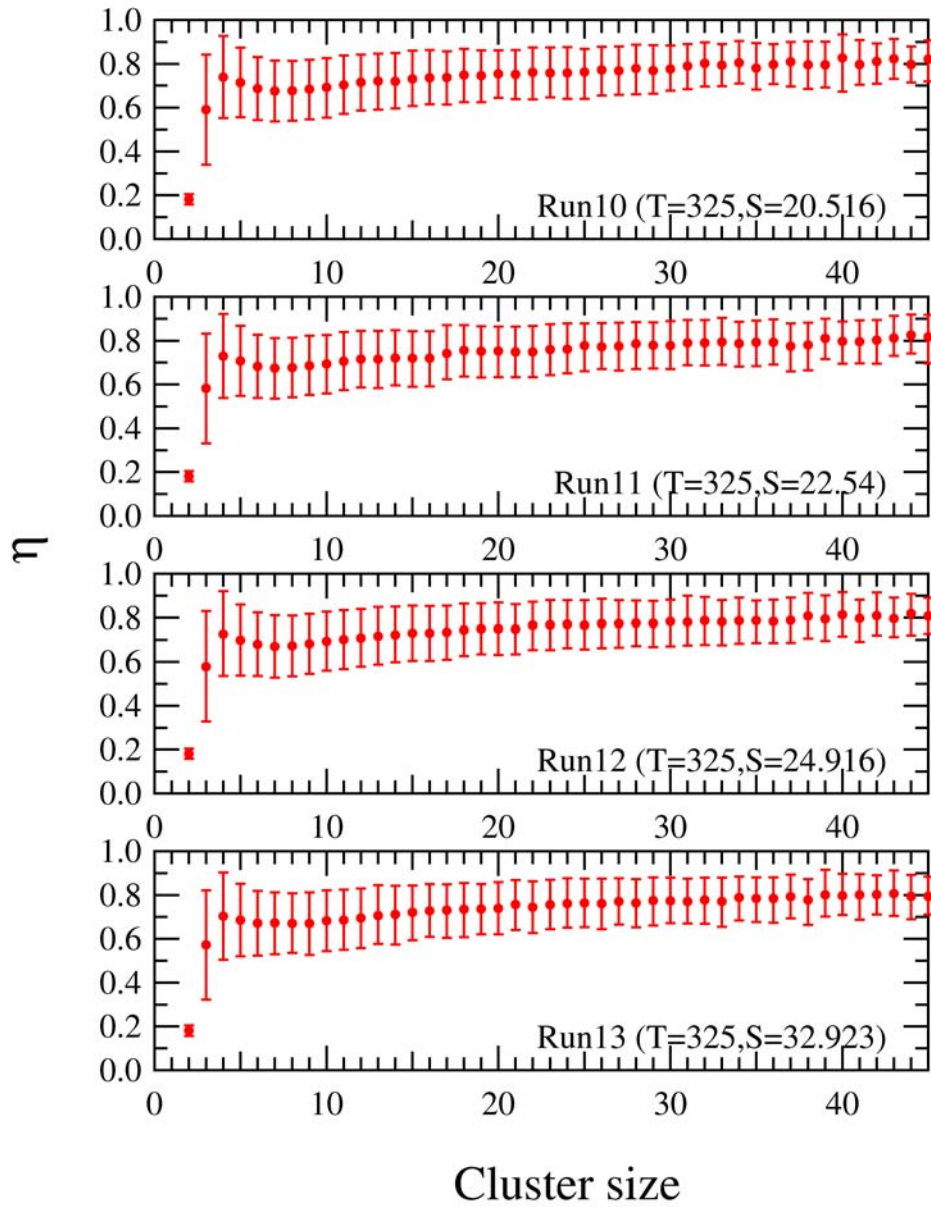


Fig. 5.34: $\eta = I_{\min}/I_{\max}$ をクラスターサイズに対してプロットしたもの (325 K). I_{\min} , I_{\max} はそれぞれクラスターの最小, 最大主慣性モーメントである. エラーバーは標準偏差を表す.

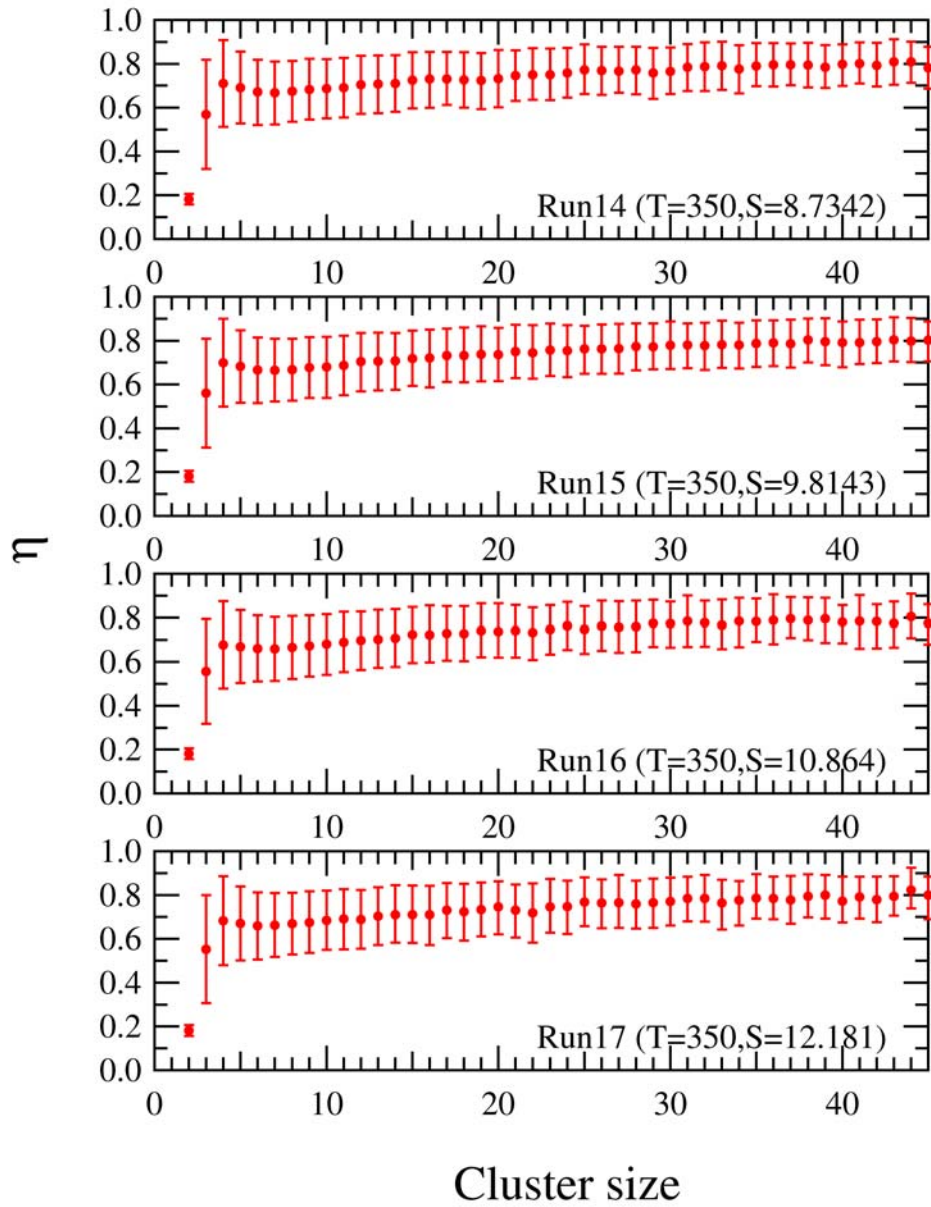


Fig. 5.35: $\eta = I_{\min}/I_{\max}$ をクラスターサイズに対してプロットしたもの (350 K). I_{\min} , I_{\max} はそれぞれクラスターの最小, 最大主慣性モーメントである. エラーバーは標準偏差を表す.

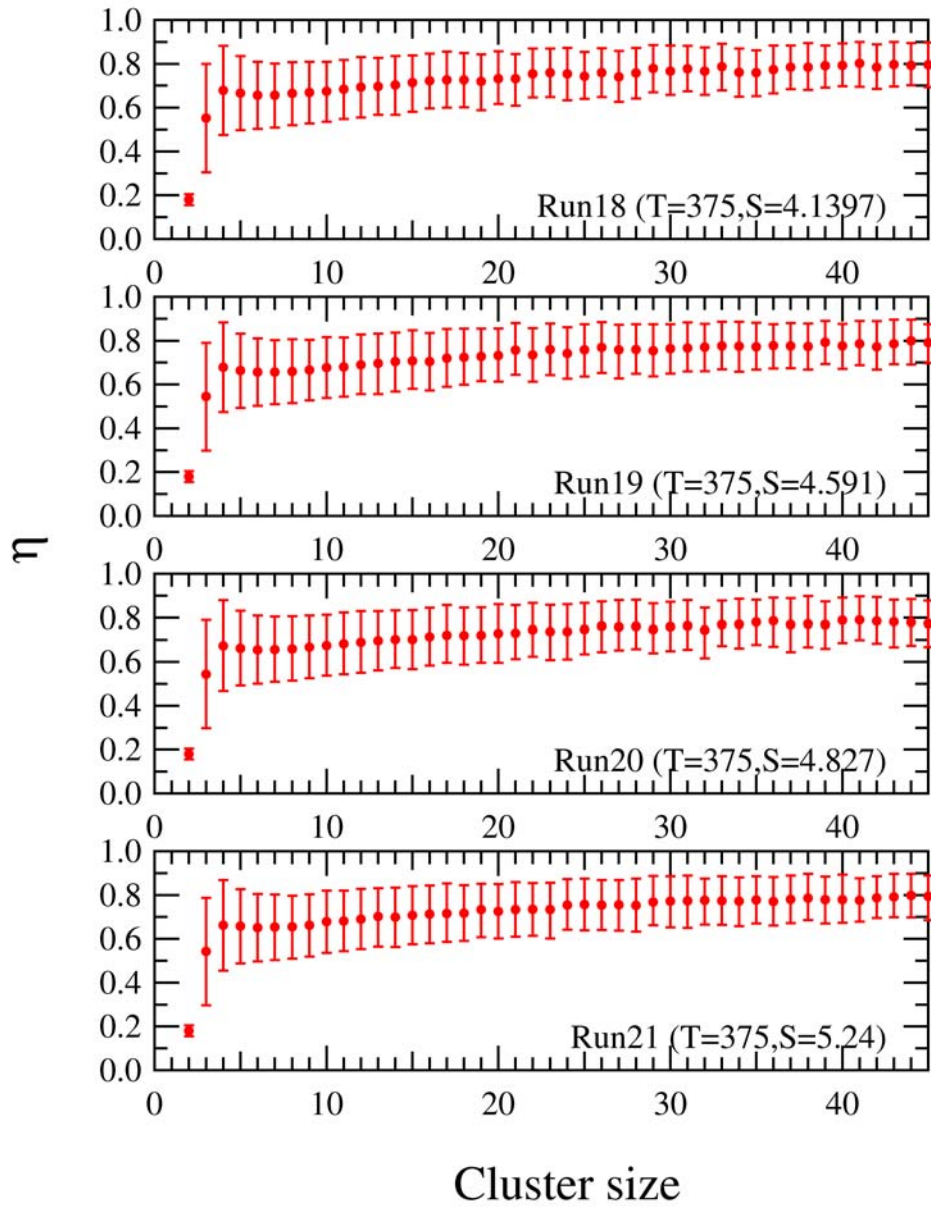


Fig. 5.36: $\eta = I_{\min}/I_{\max}$ をクラスターサイズに対してプロットしたもの (375 K). I_{\min} , I_{\max} はそれぞれクラスターの最小, 最大主慣性モーメントである. エラーバーは標準偏差を表す.

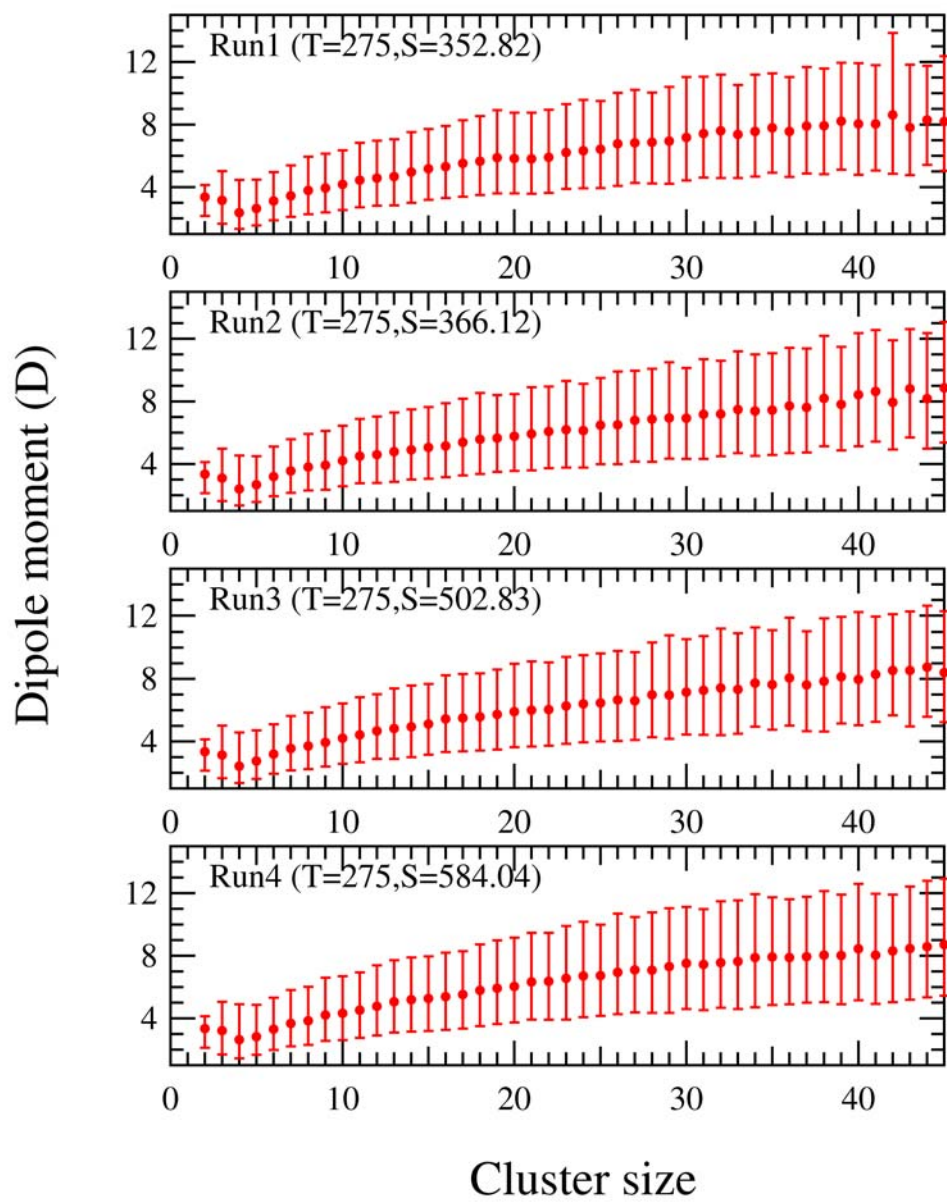


Fig. 5.37: クラスターの持つ双極子モーメントのサイズ依存性 (275 K). エラーバーは標準偏差を表す.

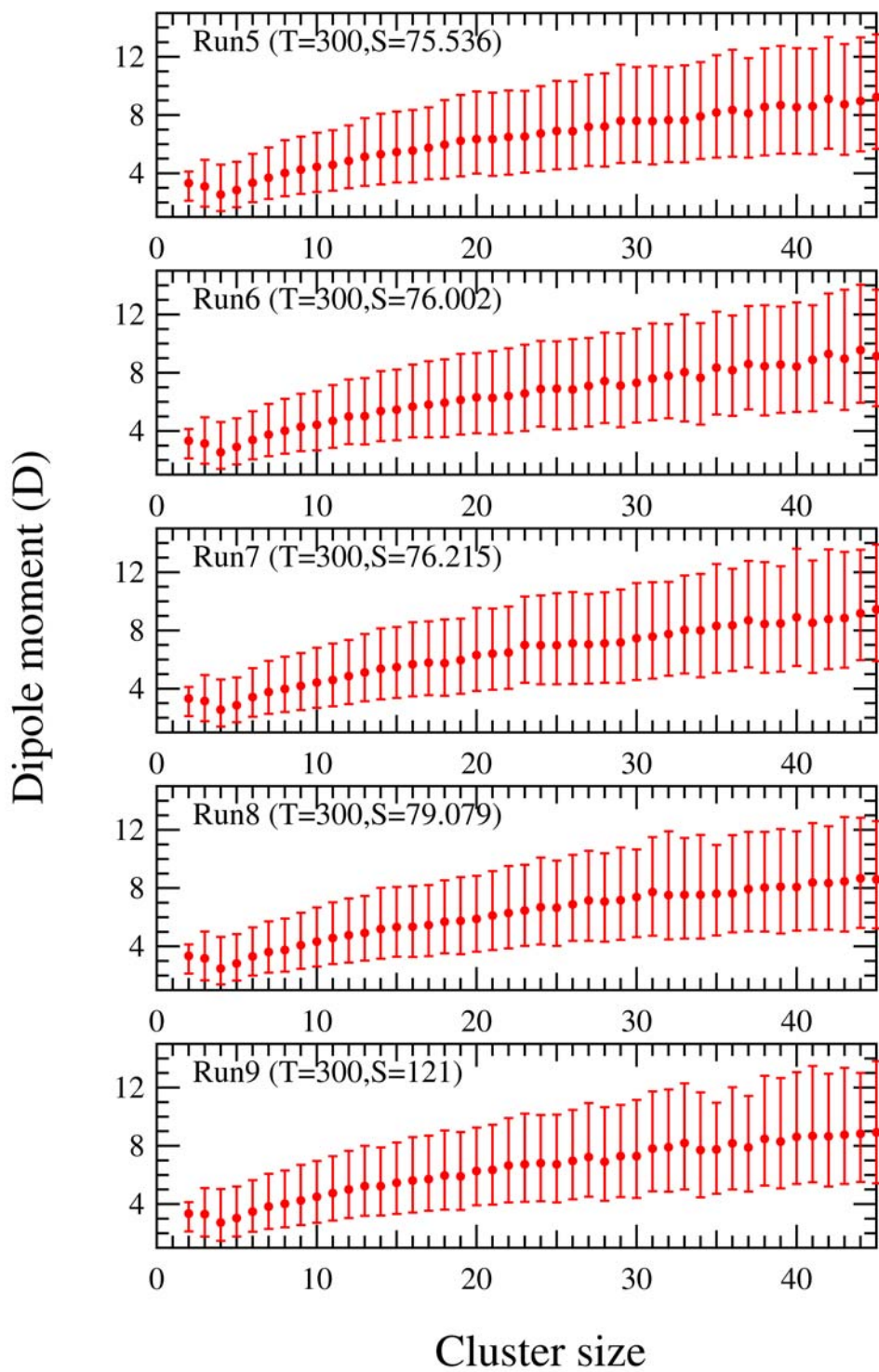


Fig. 5.38: クラスターの持つ双極子モーメントのサイズ依存性 (300 K). エラーバーは標準偏差を表す.

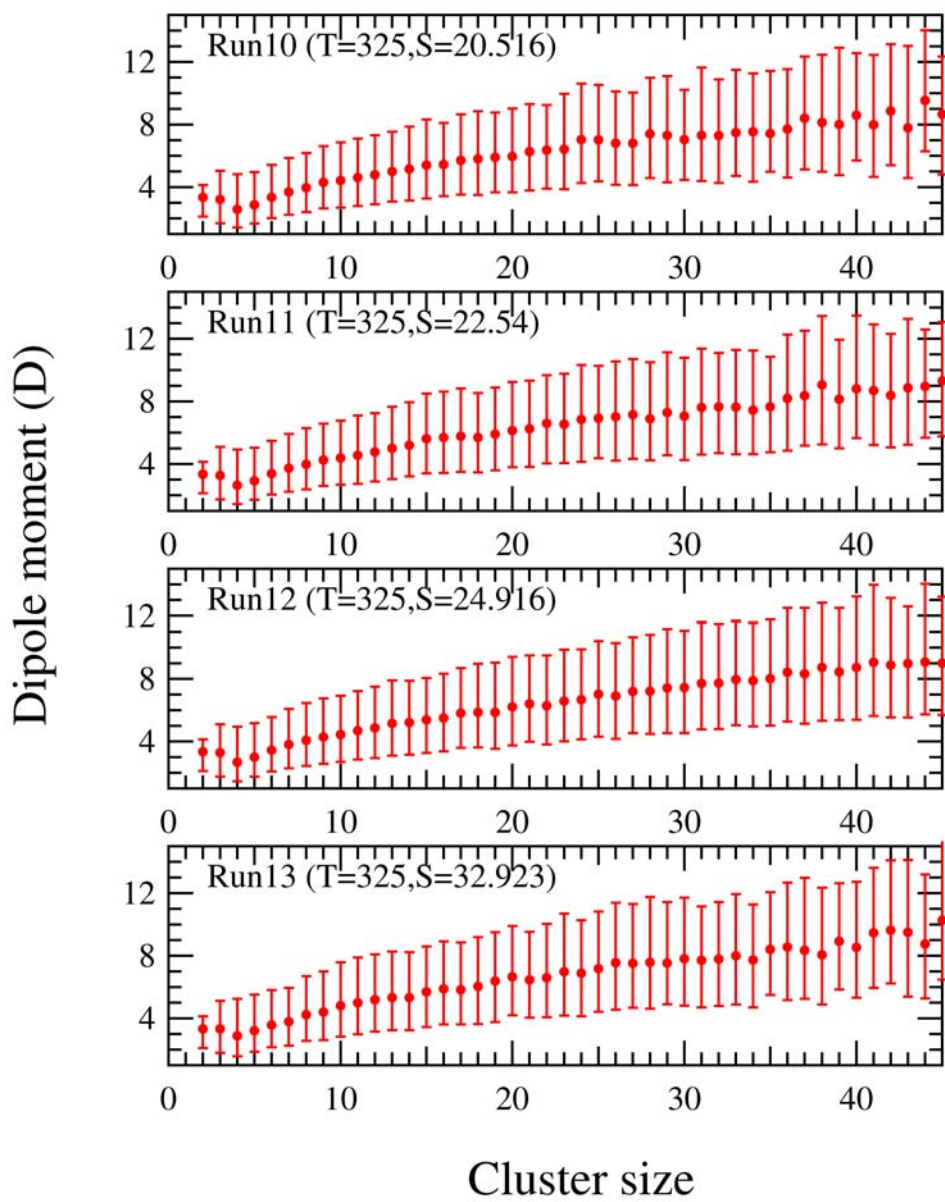


Fig. 5.39: クラスターの持つ双極子モーメントのサイズ依存性 (325 K). エラーバーは標準偏差を表す.

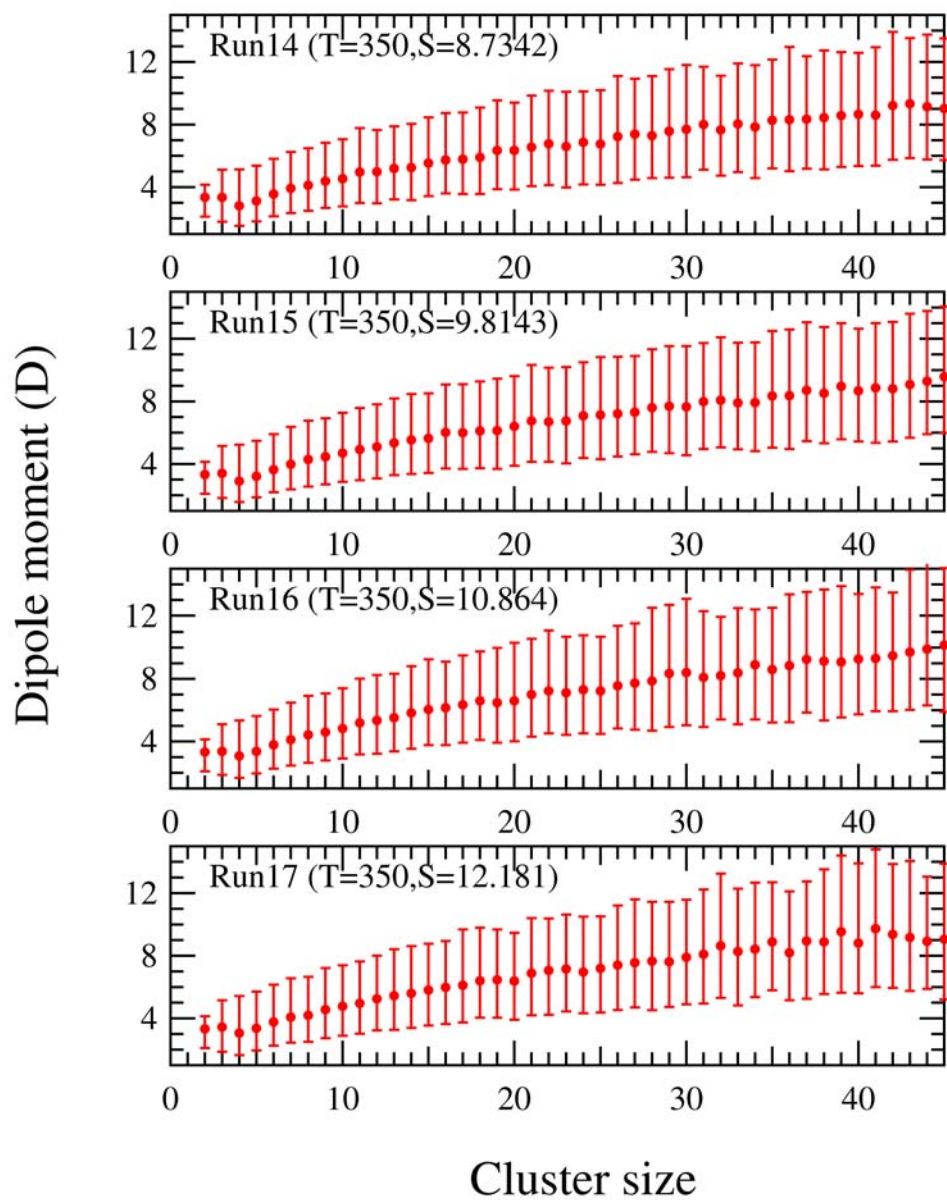


Fig. 5.40: クラスターの持つ双極子モーメントのサイズ依存性 (350 K). エラーバーは標準偏差を表す.

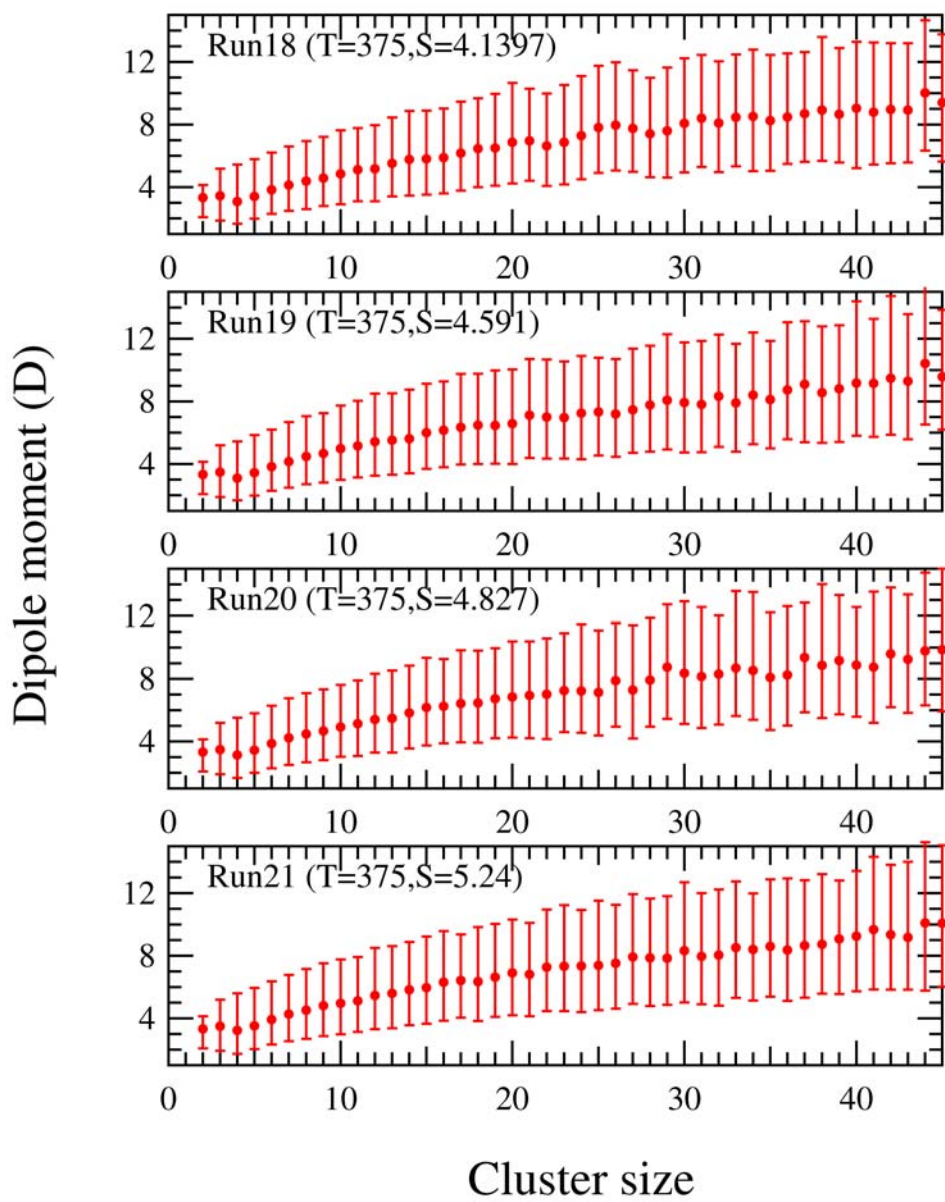


Fig. 5.41: クラスターの持つ双極子モーメントのサイズ依存性 (375 K). エラーバーは標準偏差を表す.

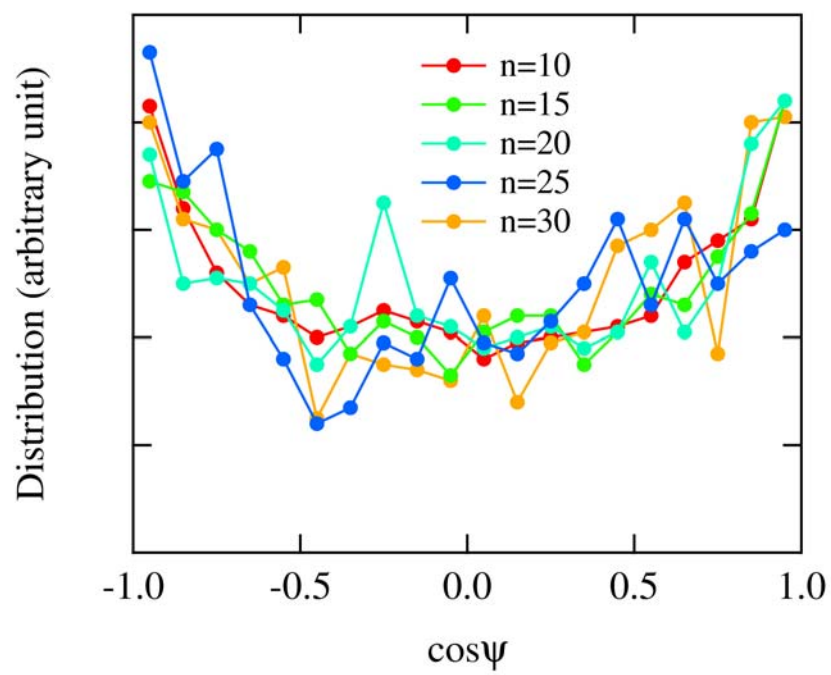


Fig. 5.42: $\cos\psi$ の分布. ψ はクラスターの双極子と最も短い慣性軸の成す角度. サンプルは run 1 のもの.

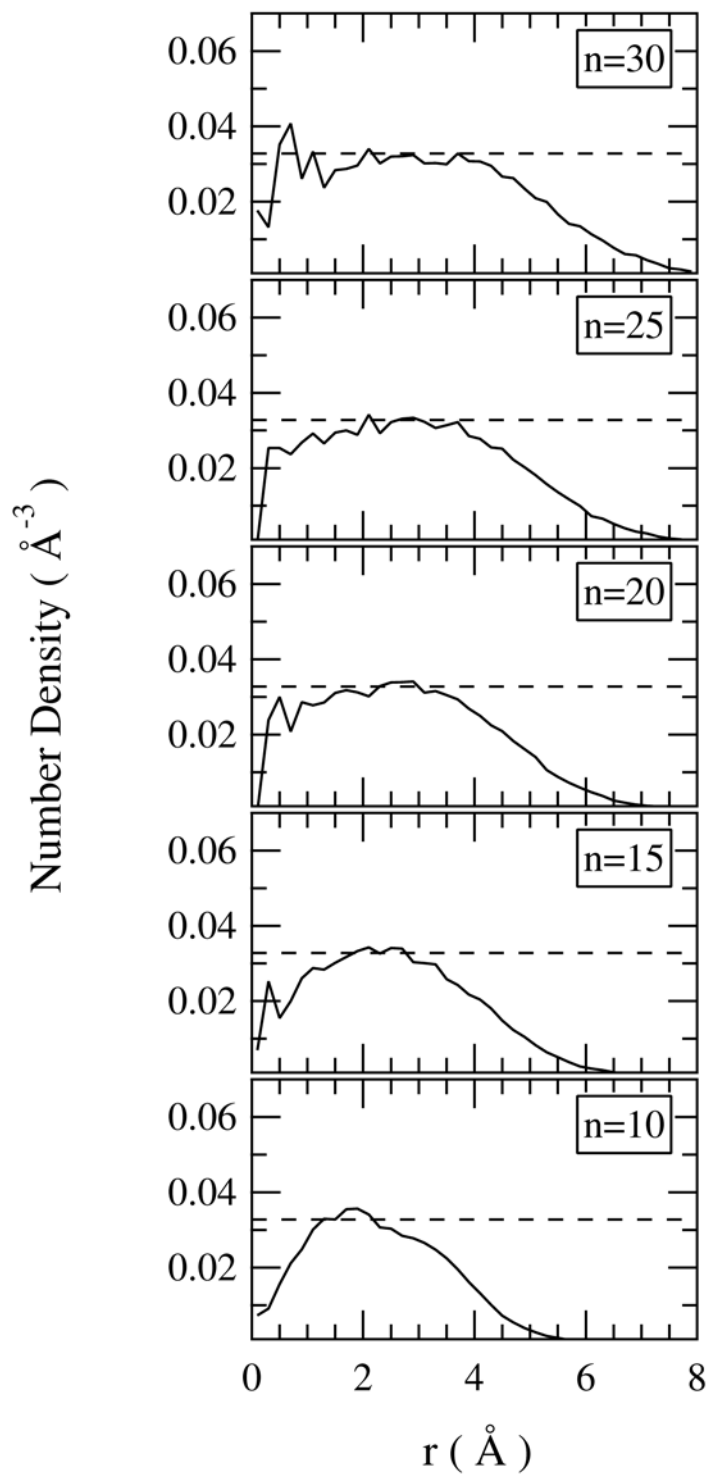


Fig. 5.43: n -mer の密度プロファイル. r はクラスターの重心から測った距離. サンプルは run 1 のもの. 参考のため, 275 K における SPC/E バルク液体の密度も示してある (破線).

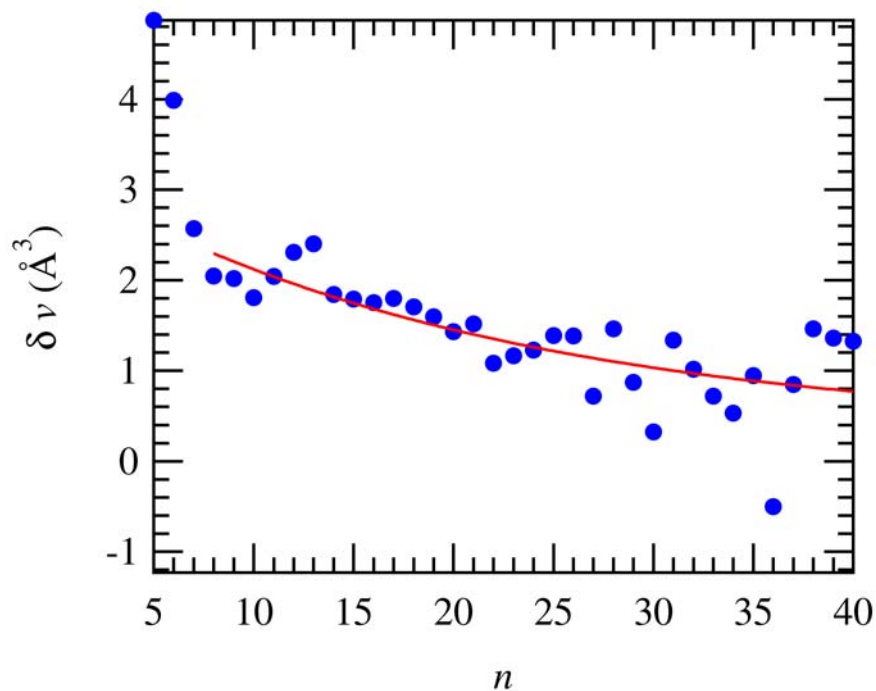


Fig. 5.44: δv のサイズ n 依存性 (run1) . 青マーカーは式 (5.25) によって計算したもの. 赤線は式 (5.25) のフィッティング曲線.

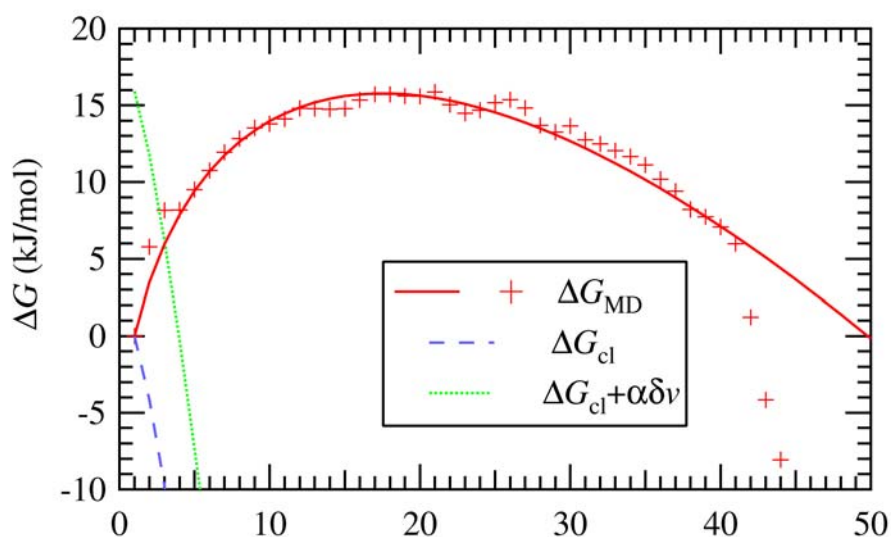


Fig. 5.45: ΔG のサイズ n 依存性の比較 (run1) . ΔG_{MD} は MD から得られた結果, ΔG_{cl} は古典論による予測, $\Delta G_{cl} + \alpha\delta v$ は古典論に対し式 (5.24) の補正を試みたもの.

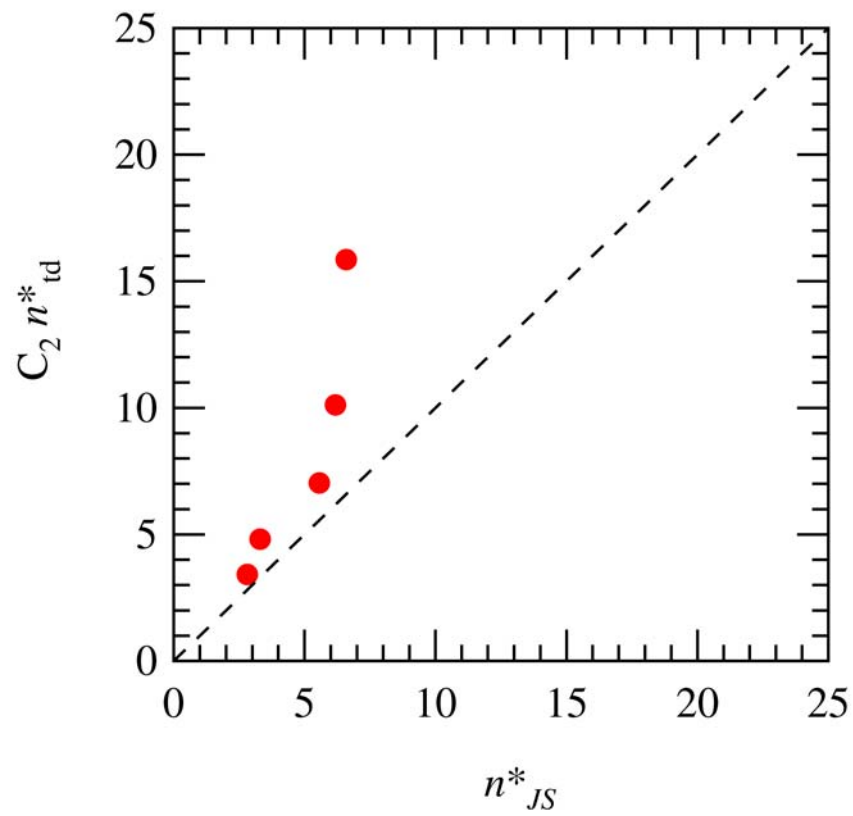


Fig. 5.46: 核生成定理から求められた臨界核 n_{JS}^* と熱力学定義によって求めた臨界核にバルク項の係数 C_2 をかけたものの比較.

第6章 少量の硫酸分子を含む水の核生成のMDシミュレーション

MDシミュレーションを気候問題への応用するための第一歩として、水に少量の硫酸を加えた場合のシミュレーションを行うことで、硫酸が核生成に与える影響と微視的なダイナミクスを調べた。最初にターゲットガス 5000 分子を含む系においてシミュレーションを行い、次にターゲットガスを 10000 分子に増やして、現象をより詳しく調べた。

6.1 ターゲットガス 5000 分子のMDシミュレーション

最初に、ターゲットガス 5000 分子を用い、硫酸濃度が異なる 5 つの Case についてシミュレーションを行なった。分子モデルには Kusaka モデルを用い、硫酸の解離は考えず、各分子は常に中性とした（つまりイオン化した分子種は使用しない）。Case ごとの水分子数 N_{water} と硫酸分子数 N_{acid} の値はそれぞれ、Table 6.1 の 2, 3 列目に示してある。粒子数以外の条件は各 Case 共通である。温度は 350 K、基本セルの一辺 L は 464.16 \AA にとった。また、キャリアガスとして 5 000 個の Ar 分子を入れた。力の計算は分子動力学専用機 MDGRAPE-3 [31] を用いて加速した。それ以外の、MD 手法などは 4.2, 4.3 節に記されているものである。核生成期において系に存在するすべてのクラスターのサイズと個数のデータを 1 ps ごとにサンプルし、そこから必要な諸量を計算した。簡単のために硫酸の混入は摂動として考えた。つまりクラスターの分子組成は特に意識せず、単成分の場合と同じ方法によってクラスターのサイズ変化イベントを記録しクラスターのサイズ変化を追跡することで、 n -mer が単位時間に $(n+k)$ -mer になる遷移確率 $\beta_{n,n+k}$ を求めた。そこから式 (4.4), (4.5) によって n -mer に対する平均増加率 $\langle k \rangle_+(n)$, 平均減少率 $\langle k \rangle_-(n)$ を求めた。

6.1.1 核生成速度

クラスター個数の時間変化を Fig. 6.1 に示す。速度スケーリングによって温度を瞬間的に下げた時刻を時刻 $t=0$ とした。核生成期には臨界サイズ以上の大きさのクラスターの増加率がほぼ一定になる。Fig. 6.1 下図の例では、時刻 $t=3.0 \text{ fs} \sim 5.0 \text{ fs}$ において $n > 20$, $n > 30$, $n > 40$ の各閾値に対するクラスター個数はほぼ線形に増加しており、ここが核生成期に相当すると考えられる。ここから、 $n > 20$, $n > 30$, $n > 40$ に対して線形近似をし最小二乗フィットによって傾き $A_{n>20}$, $A_{n>30}$, $A_{n>40}$ を求めた。この 3 つの閾値について平均値

$$\bar{A} = \frac{A_{n>20} + A_{n>30} + A_{n>40}}{3} \quad (6.1)$$

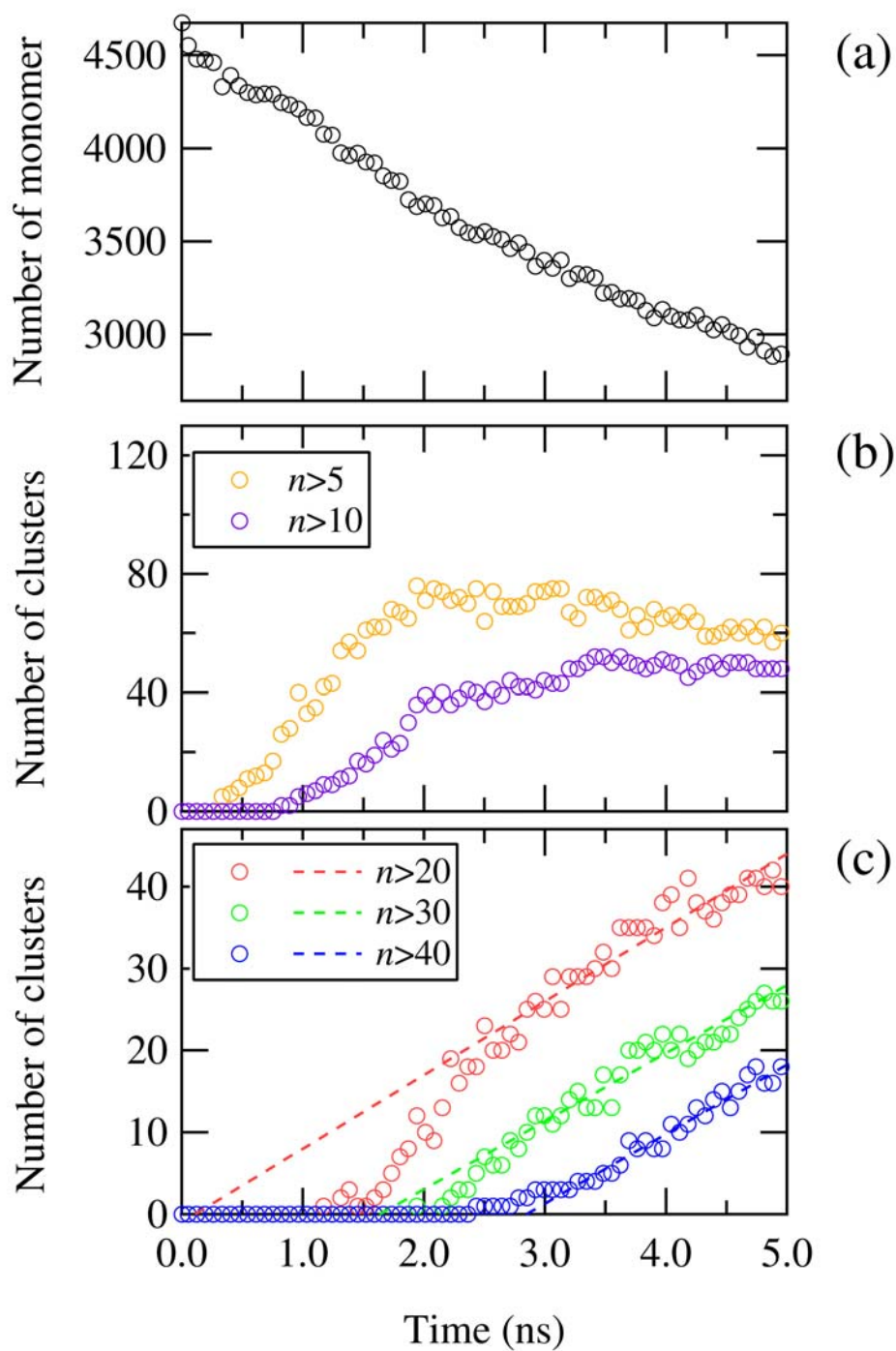


Fig. 6.1: クラスター個数の時間変化. (a) モノマー数, (b) $n > 5$ と $n > 10$, (c) $n > 20 \sim n > 40$. (c) 図の破線は、核生成速度を求めるための最小二乗フィットによる直線である.

Table 6.1: MD シミュレーションの設定および結果. すべてのシミュレーションは温度 $T = 350$ K, 体積は 10^8 \AA^3 である. N_{water} : 水分子数; N_{acid} : 硫酸分子数; n_k^* : 臨界核サイズ; ΔG^* (kJ/mol): 核生成のエネルギー障壁; $J(10^{25} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3})$: 核生成速度.

Case	N_{water}	N_{acid}	n_k^*	ΔG^*	J
Case1	5000	0	23	25.1	2.9
Case2	4990	10	20	25.9	2.6
Case3	4950	50	14	24.5	4.7
Case4	4900	100	14	24.9	5.0
Case5	5500	500	4	23.7	8.5

をとり, そこから

$$J = \frac{\bar{A}}{L^3} \quad (6.2)$$

によって核生成速度 J を求めた. ここで L はシミュレーションセルの一辺の長さである. それぞれの Case に対してこのようにして求めた J の値は Table 6.1 の 6 列目に示してある. 全体として硫酸分子を多く含む方が核生成速度は大きくなっているが, 全体の 10% が硫酸である Case5 でも水のみ Case1 と比べて桁がかわるほどではなく, 硫酸分子の効果は比較的小さい. Case2 より Case1 のほうが J の値が大きいが, これは 0.1% 程度の硫酸分子では影響がほとんど出ないために, 統計誤差に隠れてしまった結果であると考えられる.

6.1.2 臨界核

各 Case における n -mer の平均サイズ変化 $\langle k \rangle(n) = \langle k \rangle_+(n) + \langle k \rangle_-(n)$ を Fig. 6.2 に示す. 平均サイズ変化がゼロになる n が運動論的に定義された臨界核サイズ n_k^* である. Fig. 6.2 から見積もった n_k^* の値を Table 6.1 の 4 列目に示す. これらは, 統計量が少ないため非常におおざっぱなものであり, 定量的な議論は期待できない. しかしながら, 水単成分の場合において, このようにして求めた臨界サイズが, 自由エネルギーから求めた熱力学的な臨界サイズとほぼ整合することも確認しており [128], 定性的な議論は可能であると考えられる. どの Case においても 2 量体のサイズ変化が特に大きく負になっているが, これは水素結合数によるポテンシャルエネルギーの安定化を反映しているものであろう. すなわち, $n \geq 3$ ではどの酸素分子にも水素結合があるような構造が存在するが, 2 量体は 1 つの水素結合しかつくれず, 水素結合をしていない酸素分子ができてしまう分不安定で分子を失いやすい傾向にあると考えられる. 硫酸分子を含んでいない Case1 では $n_k^* \sim 23$ であり, 系に含まれる硫酸分子の数が増えるにつれて臨界核サイズが顕著に減少しており, 臨界核サイズに対しては硫酸分子の影響がはっきり出ていると言える. また, Fig. 6.2 に関して硫酸分子を最も多く含む Case5 のサイズ変化は他の Case のものとはかなり異なっている. 臨界核サイズが極端に小さく, それによって $n < 20$ のクラスターは

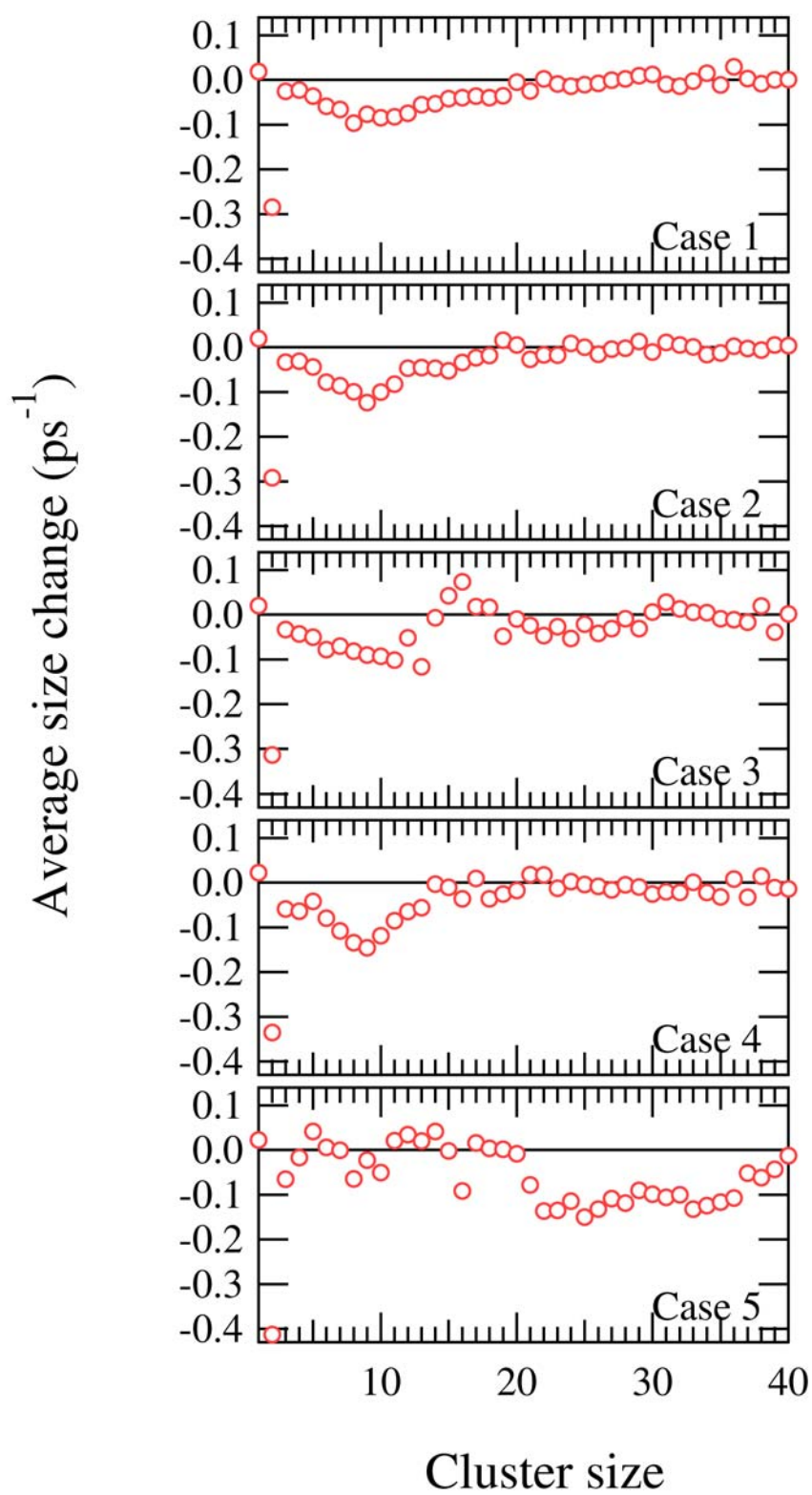


Fig. 6.2: 平均サイズ変化. サイズ変化が0になる（実線と交わる）サイズ n が、臨界核 n_k^* となる.

安定である反面、 $n > 20$ となるクラスターはかなり不安定で分子を失う傾向が強い。これは単成分の核生成では見られなかった特徴であり興味深い。

6.1.3 クラスタ形成自由エネルギー

n 個のモノマーから n -mer を生成するのに必要な自由エネルギー $\Delta G(n)$ は、MD シミュレーションで求められたクラスターの密度 $\rho(n)$ から、式 (5.2) によって計算した。求めた $\Delta G(n)$ を Fig. 6.3 に示す。また、 $\Delta G(n)$ のピークの値が核生成の障壁の高さ ΔG^* であり、この図から見積もったものを Table 6.1 の 5 列目に示す。ピークを与えるサイズ n は熱力学的に定義された臨界核サイズ n_{td}^* である。これに関しては運動論的定義の場合同様、硫酸の濃度が濃いほど小さくなる傾向が見られるが、硫酸分子の濃度が濃いほどピークがフラットになっていくことが一見してわかる。単成分の核生成では n_{td}^* を少しでも越える大きさになれば安定して成長できたが、この場合はそうではなく、大きさが n_{td}^* を越えてもさらにある程度の大きさになるまでクラスターが成長しにくいことを意味している。Case5 の場合はさらに特殊で、 $n \sim 10$ に最初の低めのピーク、 $n \sim 36$ にそれより高いピークがある。つまり、 $n \sim 10$ 程度のクラスターはできやすいが、その後 $n \sim 20$ くらいから成長しにくくなり $n \sim 36$ を越えるとようやく安定して成長ができるようになる。このことから $n \sim 36$ が真の臨界核サイズと言える。Fig. 6.2 の Case5 の特徴的な平均サイズ変化はこのような背景を反映したものであることがわかる。もう一つ興味深い点は、 $\Delta G(n)$ の形状自体はこのように複雑に変わっているにもかかわらず、 ΔG^* の大きさがどの Case もほとんど変わらないことである。従って硫酸濃度増加による核生成速度の増加はほとんどが臨界核サイズ（先ほど述べた真の臨界核ではなく、 $\Delta G(n)$ の傾きが 0 となる最小のサイズのこと）の減少に由来するものだと考えられる。核生成速度に指数関数的に寄与する ΔG^* の大きさが硫酸濃度にほとんどよらないことが、核生成速度が硫酸の濃度の影響をあまり受けていないように見える原因であろう。

6.1.4 クラスタ構造

Fig. 6.4 はクラスターの組成の平均値を示している。シミュレーションを開始すると硫酸分子はかなり早い段階でクラスターを作り、再びモノマーになることはあまりないだろう。にもかかわらず、大きなクラスターほど硫酸分子がたくさん含まれるということは、硫酸分子を含むクラスター同士の凝集が起こっていることを意味する。Case3 に関しては $n \sim 25$ 付近より大きなものは含まれる硫酸分子数があまり変わっておらず、水分子の付着による成長がメインであることがわかる。Fig. 6.3 で見るとこの $n \sim 25$ はピークのフラットな部分の終わりに相当する。Case4 でも同様な傾向が見られ、硫酸を含むクラスターが主にクラスター同士の凝集によって成長する傾向にあることが示唆される。クラスター同士の凝集はサイズが大きくなるほどかなり起こりにくくなるので、大きくなるにつれて成長が抑えられてしまうと考えられる。しかしそこからさらに大きくなると水モノマーによって成長することを示している。 $\Delta G(n)$ のフラットな部分はこのような理由によってできるものであると考えられるが、これらの事実はより詳細な解析によって確かめる必要がある。

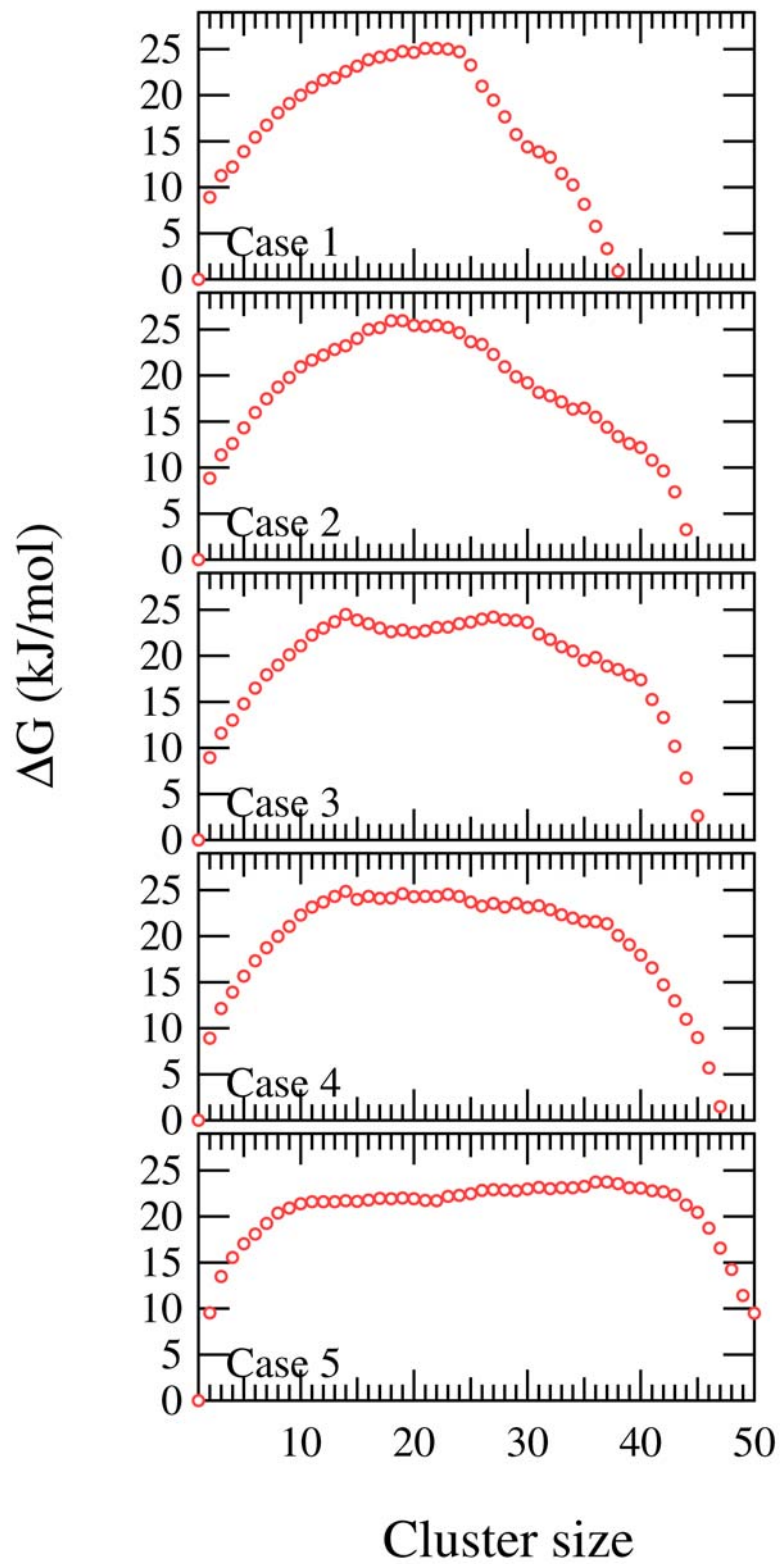


Fig. 6.3: クラスタ形成自由エネルギーのサイズ依存性.

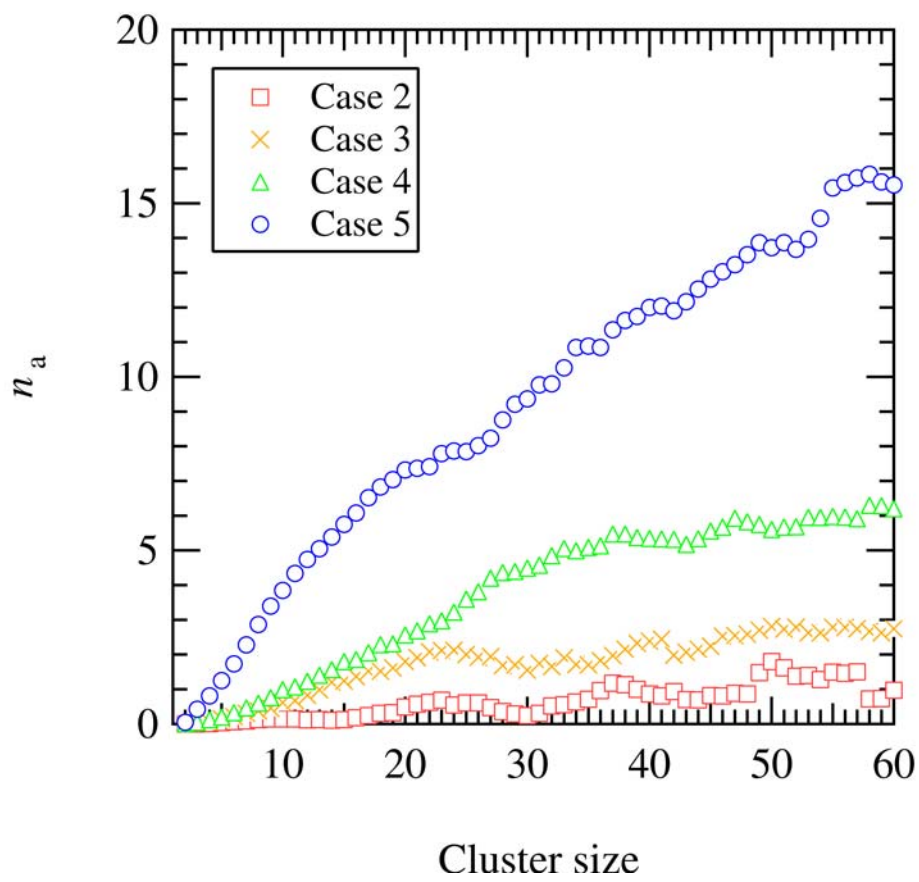


Fig. 6.4: クラスターの平均組成. n_a はクラスターに含まれるの硫酸分子数の平均値である.

Fig. 6.5 -6.9は重心を原点とするクラスターの密度プロファイルである。いずれのCaseも水単成分の核生成の場合に見られたような殻構造が見られる。硫酸は水より重心に近いところに殻を作り、その外側に水分子による殻が作られている。硫酸分子は水より大きな体積を占めるため、全体としては体積が大きくなり、密度が薄くなっている。ハイドレートの構造とそれが作られる機構はこのようなものであると考えられる。

6.1.5 考察

核生成速度は硫酸分子数が多くなるほど大きくなったがその効果は比較的小さく、全分子の10%が硫酸分子である系 (Case5) においても、水単成分の核生成の場合の3倍程度にとどまった。これは、形成自由エネルギー $\Delta G(n)$ が複雑な形状であるにも関わらず障壁の高さ ΔG^* はほとんど変わらないという事実と整合する。硫酸が多いほど運動論的定義から求めた臨界核サイズ n_k^* (最初に $\Delta G(n)$ の傾きが0になるサイズ) は小さくなるので、硫酸分子数増加による核生成速度の増加は、主に臨界核サイズの減少が反映したものであるように思われる。

また、 $\Delta G(n)$ のピークはつぶれてフラットな部分ができおり、このフラットな領域は硫酸が多いほど広い。これはクラスターが臨界サイズに達してもすぐには成長できず、安定して成長するにはさらに大きなクラスターになる必要があるということを意味する。 $\Delta G(n)$ がこのような特徴を持つのは以下の事実が関係していると思われる。硫酸モノマーは早い段階でモノマーを付着させ小さく安定なハイドレートを作っていた。しかし、大きなサイズのクラスターには含まれる硫酸の数も多かった。ここからハイドレート同士の凝集が起こっていることが示唆される。また、このハイドレートの構造は内側に硫酸、外側に水分子が分布し、水分子のみからなるクラスターの場合より密度が薄くなっていた。このような構造により、ハイドレートの成長が抑えられると考えられる。

ただし、ここで述べたことは推測を含んでおり、より詳細な解析によって確かめる必要がある。しかしながら、ここでわかったことは、モノマーの凝縮だけでなく、クラスターの凝集が無視できなさそうであるということである。本節で行ったような単成分核生成の単純な延長による解析は、モノマー凝縮がクラスター成長の主要因であることを前提としているため、あまり適切とは言えなさそうである。次節ではこれらをふまえてより詳しい解析を行う。

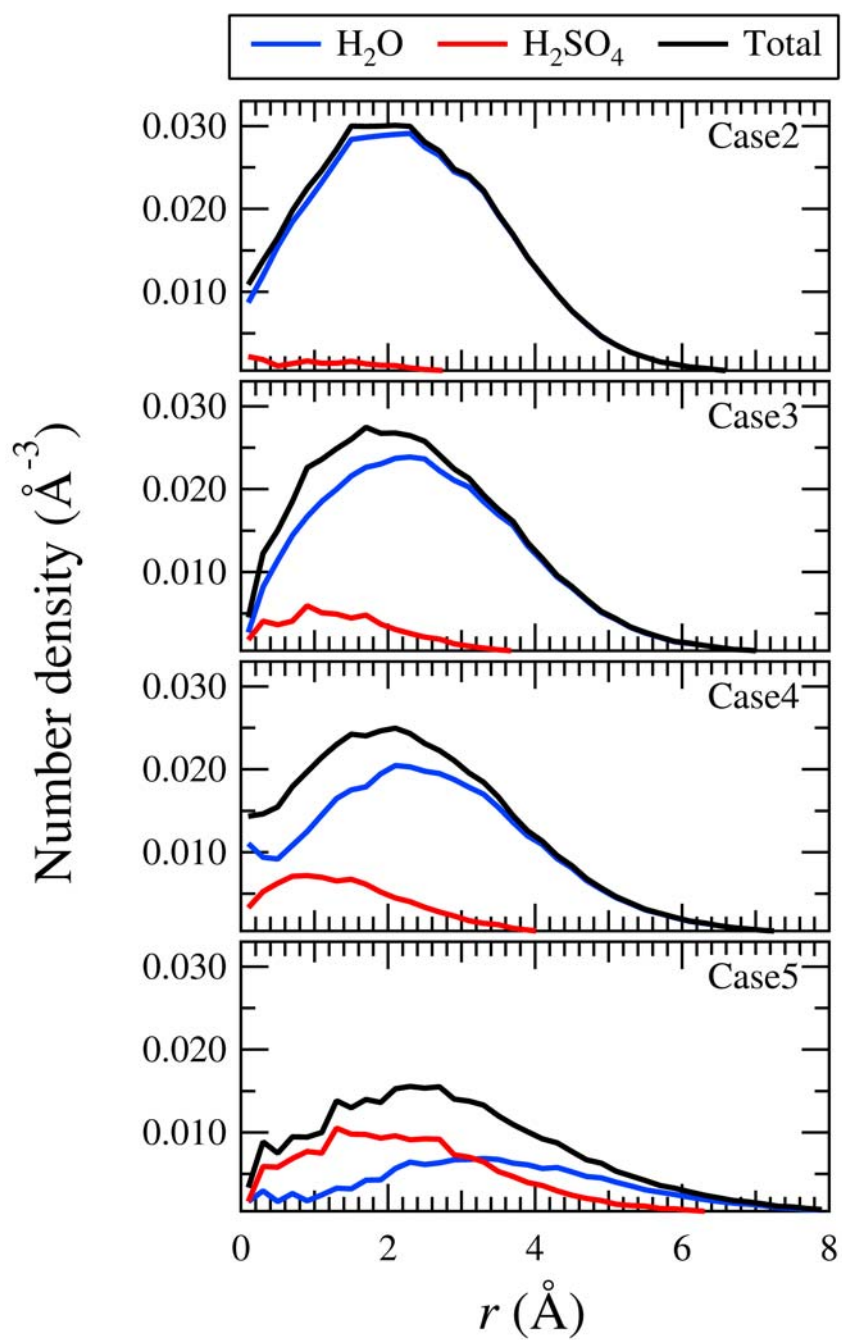


Fig. 6.5: クラスターの密度プロファイル ($n=10$). r はクラスターの重心からの距離. 水と硫酸の分布を分けて示してあり, Totalが水分子の分布と硫酸の分布の和である.

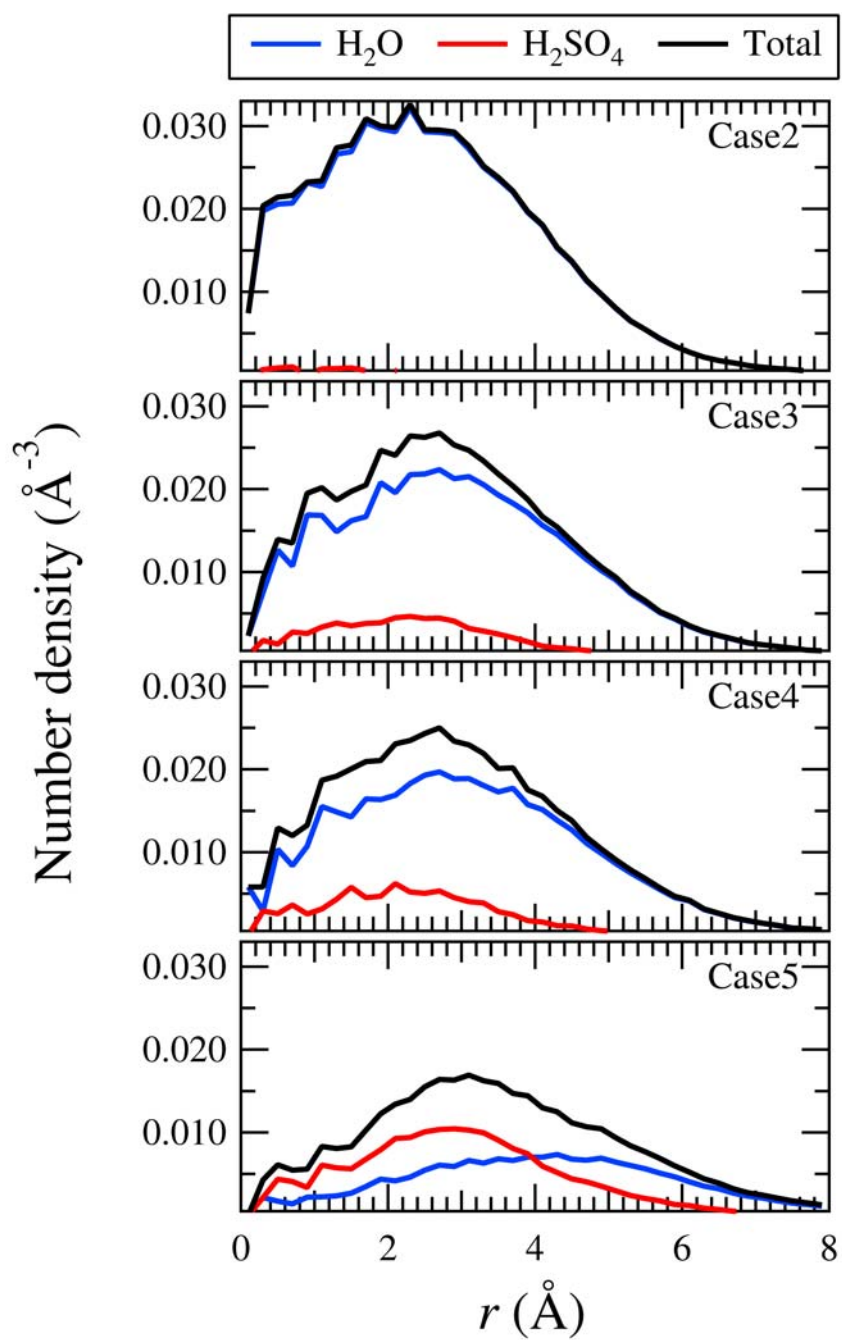


Fig. 6.6: クラスターの密度プロファイル ($n=15$). r はクラスターの重心からの距離. 水と硫酸の分布を分けて示してあり, Totalが水分子の分布と硫酸の分布の和である.

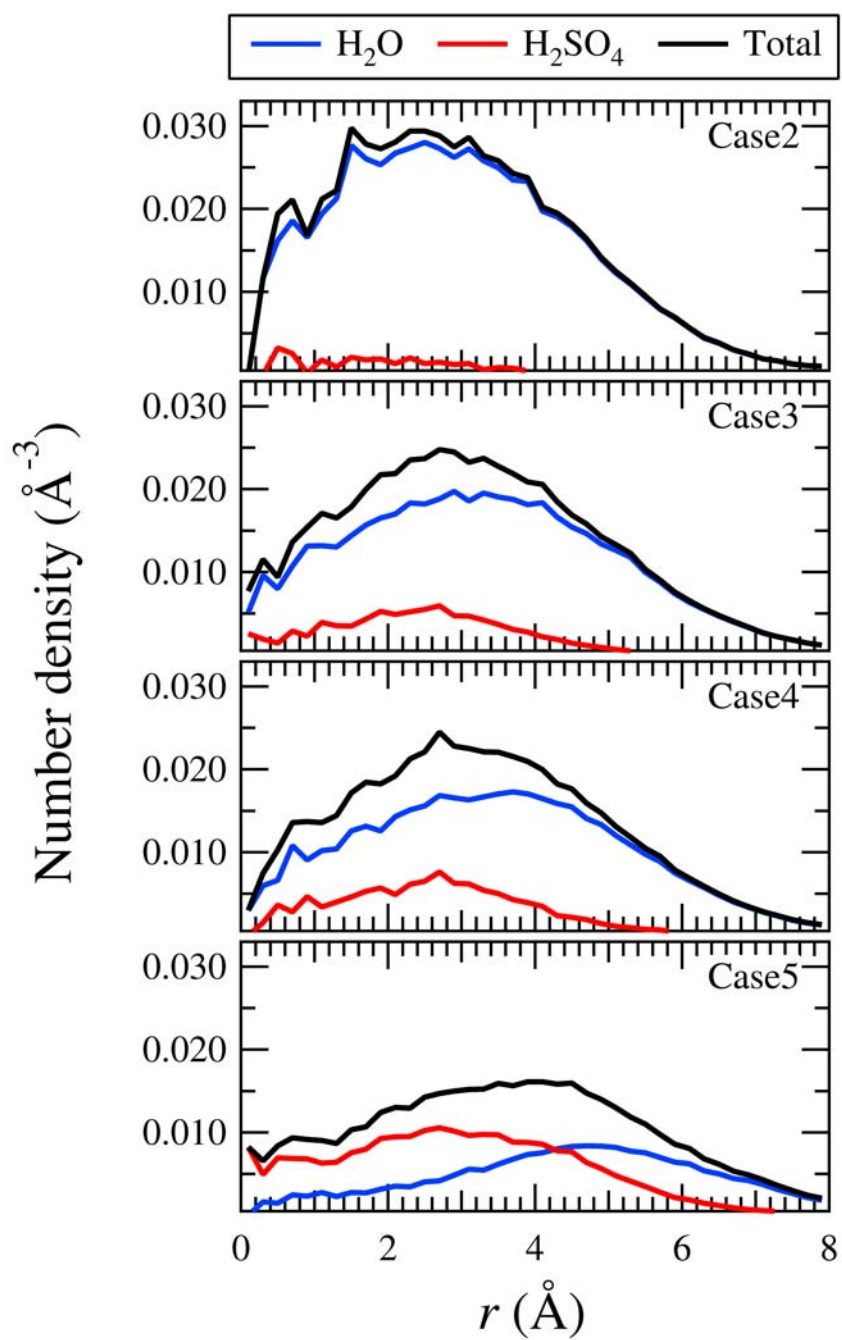


Fig. 6.7: クラスターの密度プロファイル ($n=20$). r はクラスターの重心からの距離. 水と硫酸の分布を分けて示してあり, Totalが水分子の分布と硫酸の分布の和である.

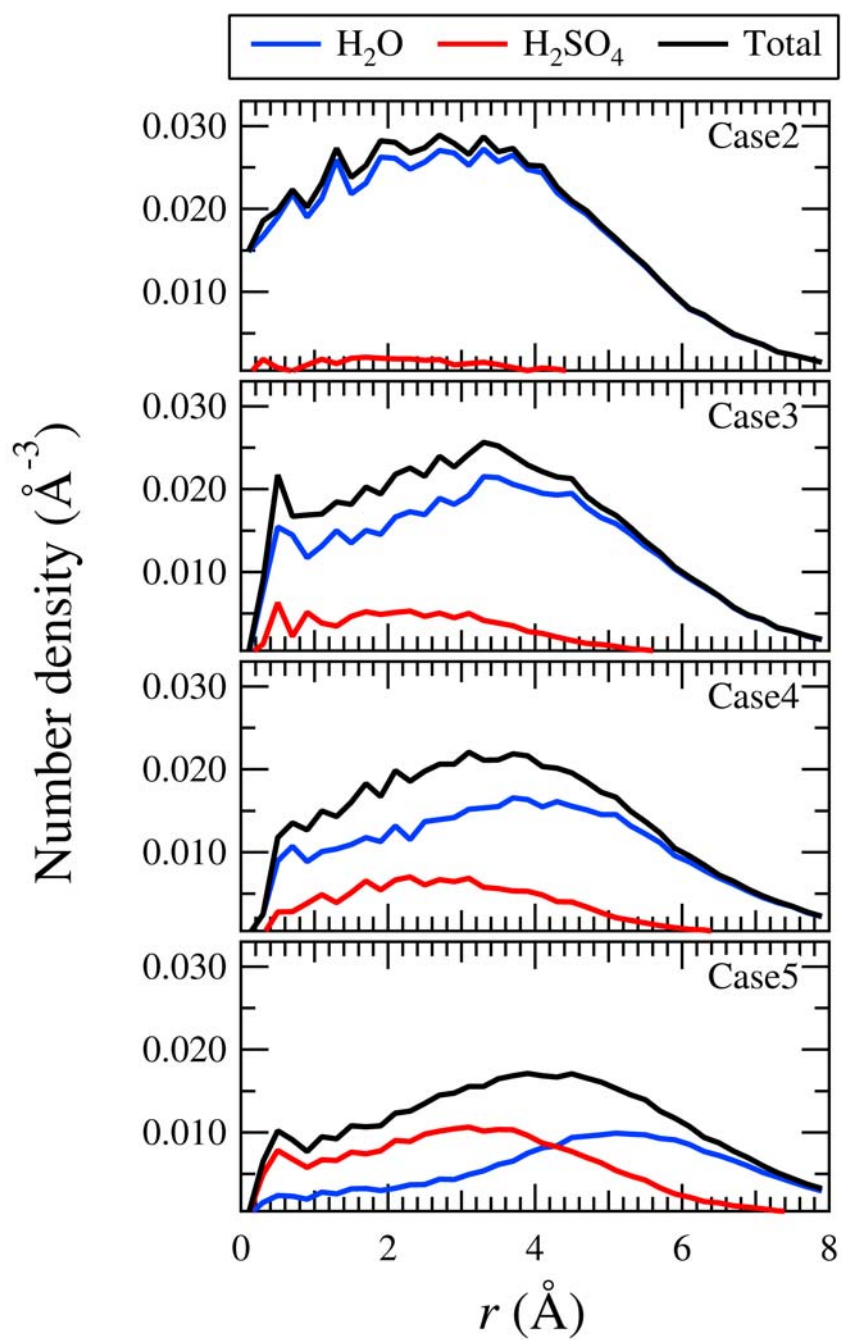


Fig. 6.8: クラスターの密度プロファイル ($n=25$). r はクラスターの重心からの距離. 水と硫酸の分布を分けて示してあり, Totalが水分子の分布と硫酸の分布の和である.

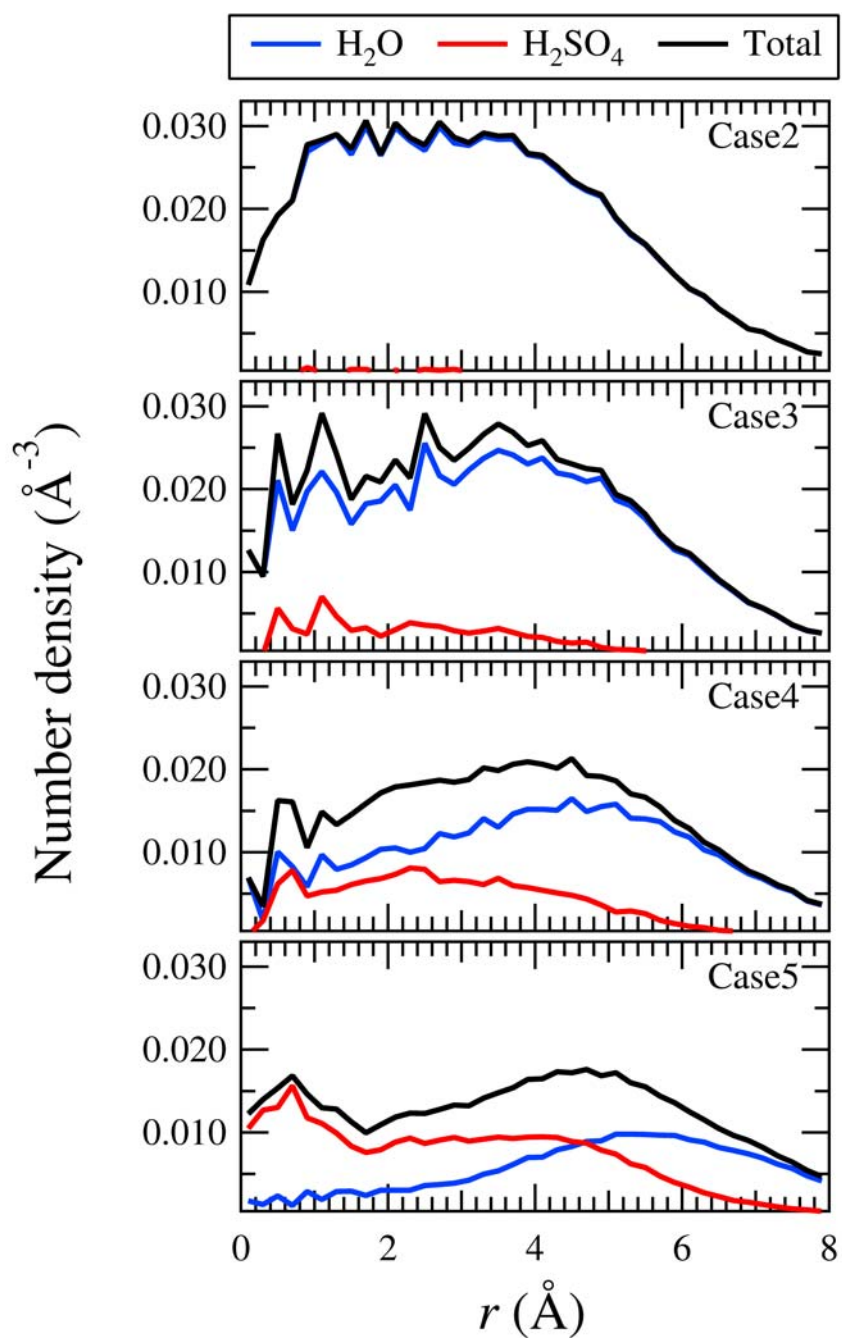


Fig. 6.9: クラスターの密度プロファイル ($n=30$). r はクラスターの重心からの距離. 水と硫酸の分布を分けて示してあり, Totalが水分子の分布と硫酸の分布の和である.

6.2 ターゲットガス 10000 分子のシミュレーション

ターゲットガスを 10000 分子を用いてシミュレーションを行った。分子モデルは Kusaka モデルより信頼性が高いと考えられる Ding モデルを用いた。前節のシミュレーションにより、クラスター凝集の影響が重要そうであることがわかったため、特にクラスター成長の過程をより詳しく見ることにした。

6.2.1 方法

系はターゲットガス 10000 分子とキャリアガス 10000 分子 (Ar 分子) から構成され、シミュレーションセルは一辺が 585.293 \AA の立方体にとった。粒子の濃度は前節のシミュレーションと同じである。系に含まれる硫酸分子の数を N_{acid} として、 $N_{\text{acid}}=0, 250, 500, 1000$ の 4 通りについてシミュレーションを行った。また、(4.2) の解離反応についても考慮したいが、シミュレーション中に直接扱うのは非常に困難であるため、かわりに硫酸がまったく解離していない場合と完全に解離している場合の 2 通りについてシミュレーションを行うことにした。両方で共通な結果は、現実的な解離状態においても当てはまると考える。以後、まったく解離していない場合を解離状態 N (Non dissociated)、完全解離のシミュレーションを解離状態 D (Dissociated) と呼ぶことにする。それぞれの解離状態でのシミュレーションにおいて系に含まれる各種分子の数は次のようになる。解離状態 N では、

$$\begin{aligned} N_{\text{H}_2\text{O}} &= 10000 - N_{\text{acid}} \\ N_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= N_{\text{acid}} \\ N_{\text{HSO}_4^-} &= N_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0, \end{aligned} \quad (6.3)$$

解離状態 D では、

$$\begin{aligned} N_{\text{H}_2\text{O}} &= 10000 - N_{\text{acid}} \\ N_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= 0 \\ N_{\text{HSO}_4^-} &= N_{\text{H}_3\text{O}^+} = N_{\text{acid}} \end{aligned} \quad (6.4)$$

である。ここで N_X は分子種 X の数である。これらを温度 275 K (A グループ) と 350 K (B グループ) の 2 通りについて行った。これは飽和度の違いについての影響を見るためである。275 K では高過飽和状態で硫酸を含まない場合においても数 ns で核生成が起こる。一方 350 K では少なくとも 20 ns の間は水だけでは核生成が起こらないことを確認した。以上、全部で 14 通りのシミュレーションになり、これらの詳細は Table 6.2 に記す。力の計算は分子動力学専用機 MDGRAPE-3 [31] を用いて加速した。上記以外の、使用した MD 手法などは 4.2, 4.3 節に記されているものである。データのサンプリング間隔 Δt は 1.0 ps にとった。シミュレーションから、時刻 t と $t + \Delta t$ の間に (n_a, n_w) -クラスターが $(n_a + k_a, n_w + k_w)$ -クラスターになった回数 $M(n_a, n_w, k_a, k_w, t)$ をカウントし、ここから単位時間あたりの遷移確率 $p(n_a, n_w, k_a, k_w)$ を以下のように求めた。

$$p(n_a, n_w, k_a, k_w) = \left\langle \frac{M(n_a, n_w, k_a, k_w, t)}{\sum_{k_a, k_w=-\infty}^{\infty} M(n_a, n_w, k_a, k_w, t)} \right\rangle_t. \quad (6.5)$$

ここで $\langle \dots \rangle_t$ は時間平均を表す.

Table 6.2: MD シミュレーション条件. T (K): 系の温度, N_{acid} : 硫酸分子数 (H_2SO_4 もしくは HSO_4^- の数). $N_{\text{H}_2\text{O}}$: H_2O 分子数, $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: H_2SO_4 分子数, $N_{\text{H}_3\text{O}^+}$: H_3O^+ 分子数, $N_{\text{HSO}_4^-}$: HSO_4^- 分子数. J ($\times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) は核生成速度の結果.

Run	T	N_{acid}	解離状態	J	($N_{\text{H}_2\text{O}}$	$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$N_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$N_{\text{HSO}_4^-}$)
A1	275	0	-	3.20	(10000	0	0	0)
A2	275	250	N	4.36	(9750	250	0	0)
A3	275	500	N	6.56	(9500	500	0	0)
A4	275	1000	N	9.06	(9000	1000	0	0)
A5	275	250	D	5.68	(9500	0	250	250)
A6	275	500	D	10.2	(9000	0	500	500)
A7	275	1000	D	15.1	(8000	0	1000	1000)
B1	350	0	-	-	(10000	0	0	0)
B2	350	250	N	-	(9750	250	0	0)
B3	350	500	N	0.17	(9500	500	0	0)
B4	350	1000	N	1.89	(9000	1000	0	0)
B5	350	250	D	3.93	(9500	0	250	250)
B6	350	500	D	5.93	(9000	0	500	500)
B7	350	1000	D	9.71	(8000	0	1000	1000)

6.2.2 核生成促進効果

まず, Ding モデルにおいても硫酸濃度とともに核生成速度が大きくなるかどうかを確認した. Fig. 6.10, 6.11 は $n > 30$ であるクラスターの個数の時間変化である. このグラフの増加率がほぼ一定となる部分を線形近似したものを核生成速度 J として 6.2 に記した. ただし, Run B1, B2 を除く. Run B1 においては 20 ns 以内に核生成は起こらなかった. Run B2 においては 20 以下の小さなハイドレートは形成されたものの数が非常に少なく, 核生成速度を見積もることはできなかった. Run B3 については値を記したが, $n > 30$ となるクラスターの数に充分でないためあまり信頼できない.

Table 6.2 と Fig. 6.10, 6.11 から, 核生成速度は硫酸濃度とともに増大し, 解離することによってさらに大きくなるのがわかる. 解離状態 N の場合は桁が変わるほどは加速されない. これは前節の Kusaka モデルの場合と同様である. また, 核生成が始まるまでの待ち時間も硫酸濃度とともに短くなっているのがわかる. 硫酸の方が引力が強いので, 硫酸が多いほど待ち時間が短くなるのは自然である. これに対して, 解離状態 D では硫酸濃度による核生成速度の増加率が大きい. 待ち時間は解離状態 N の場合より短くなるがそれ以上は硫酸濃度によってあまり変わらないようである.

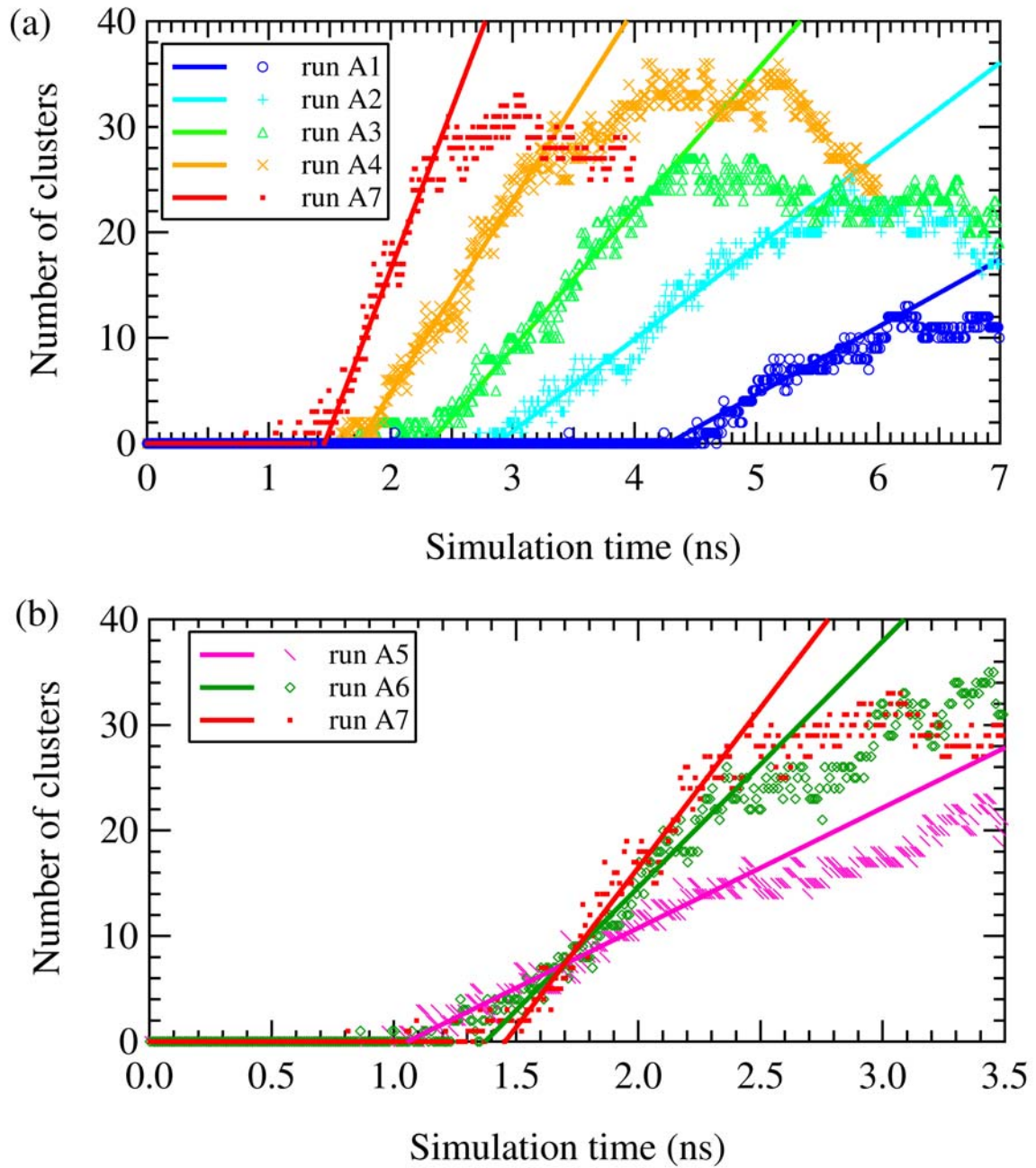


Fig. 6.10: 275Kにおける, $n > 30$ であるクラスター数の時間変化. (a):解離状態 N (run A7は解離状態 Dのシミュレーションであるが, 比較のために含めてある), (b):解離状態 Dでのシミュレーション.

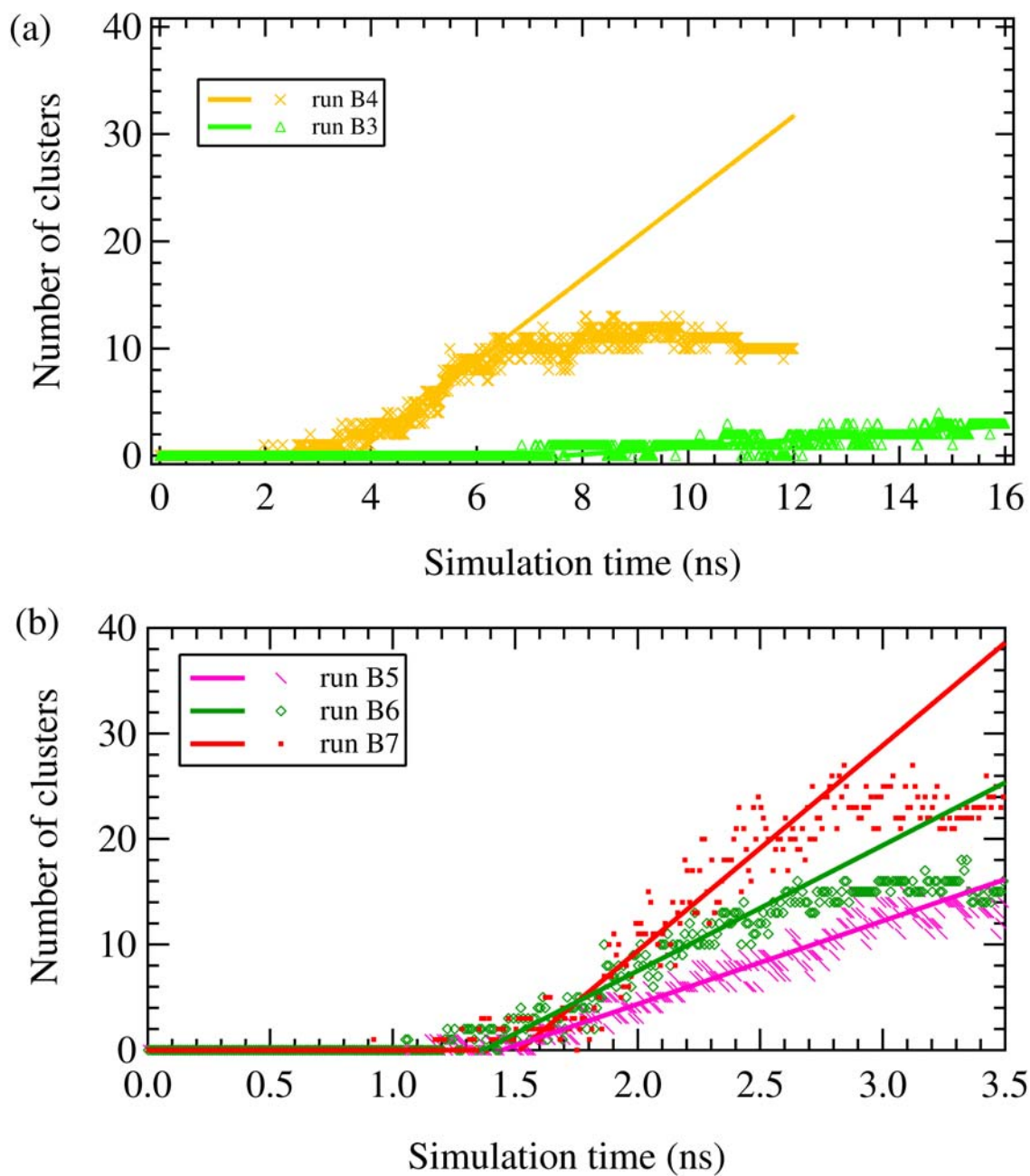


Fig. 6.11: 350Kにおける, $n > 30$ であるクラスター数の時間変化. (a):解離状態 N (run B2 では 20 ns のシミュレーションにおいても $n > 30$ となるクラスターは生成されなかったため除いた), (b):解離状態 D でのシミュレーション.

6.2.3 クラスタ成長過程

クラスタの成長過程を詳しく調べるため、以下で定義される各 (n_a, n_w) -クラスタごとにサイズ増加率 $R^+(n_a, n_w)$ 、サイズ減少率 $R^-(n_a, n_w)$ 、サイズ変化率 $R(n_a, n_w)$ を求めた。

$$R^+(n_a, n_w) = \sum_{k_a \geq 0} \sum_{k_w \geq 0} (k_a + k_w) p(n_a, n_w, k_a, k_w), \quad (6.6)$$

$$R^-(n_a, n_w) = \sum_{k_a \leq 0} \sum_{k_w \leq 0} (k_a + k_w) p(n_a, n_w, k_a, k_w), \quad (6.7)$$

$$R(n_a, n_w) = R^+(n_a, n_w) + R^-(n_a, n_w) \quad (6.8)$$

硫酸数 $n_a \leq 5$ の場合について各 Run におけるグラフを Fig. 6.12 -6.23 に示した。

すべての場合についていえることはクラスタ内に含まれる硫酸の数が多いほど R^+ が大きくなることである。 R^- も（負の方向に）より大きくなるが R^+ の増加量の方が大きいため、全体として R は正の方向に大きくなる。 $R > 0$ となる領域ではサイズが増えたほうが熱力学的に安定である。水単成分のときは（臨界核より）小さいクラスタは常にこれが負であった（本節の2成分のシミュレーションにおいても $n_a = 0$ の曲線はそうになっている。解離状態 D において $n_w = 5 \sim 7$ で $R > 0$ となっているのは、クラスタに H_3O^+ が含まれるからである）。これに対して硫酸を一つでも含むと、 n の小さい領域において $R > 0$ となっており、これは硫酸はモノマーであるより、小さなクラスタを作ったほうが安定であることを意味する。すなわち、硫酸は自由エネルギー障壁を越える必要なしに小さなハイドレートを形成できるということである（ n において成長速度が正ということは、 n において $\Delta G(n)$ の傾きが負になっていることを意味する。 $n = 1$ において $\Delta G(n) = 0$ なのでこれらの小さいハイドレートに対しては $\Delta G(n) < 0$ であることを示している）。しかし、ほとんどの場合、硫酸の数を変えないままさらに水分子の数が増えると再び $R < 0$ となっている。前節で議論した、小さなハイドレート形成は安定であるが、それ以上の成長はしにくくなるという現象が確かに起こっていることが確かめられた。

次にクラスタ同士の凝集がクラスタの成長にどの程度かかわっているのかを調べるため、サイズ増加率 R^+ をさらに次の5つの寄与に分けた。

1. 水モノマーの吸収：

$$R_{wm}^+(n_a, n_w) = R^+(n_a, n_w, 0, 1)$$

2. 硫酸モノマーの吸収：

$$R_{am}^+(n_a, n_w) = R^+(n_a, n_w, 1, 0)$$

3. 水単成分クラスタの吸収：

$$R_{wc}^+(n_a, n_w) = \sum_{k_w > 1} R^+(n_a, n_w, 0, k_w)$$

4. 硫酸単成分クラスタの吸収：

$$R_{ac}^+(n_a, n_w) = \sum_{k_a > 1} R^+(n_a, n_w, k_a, 0)$$

5. ハイドレートの吸収：

$$R_h^+(n_a, n_w) = \sum_{k_a \geq 1} \sum_{k_w \geq 1} R^+(n_a, n_w, k_a, k_w)$$

ここで、 $R^+(n_a, n_w, k_a, k_w)$ は、 (n_a, n_w) -クラスターの、 $(k_a + k_w)$ -クラスターを吸収することによるサイズ増加率で、

$$R^+(n_a, n_w, k_a, k_w) = (k_a + k_w)p(n_a, n_w, k_a, k_w). \quad (6.9)$$

である。これらを部分サイズ増加率と呼ぶことにする。各 Run における結果を Fig. 6.24-6.35 に示す。ただし、今回の条件では硫酸モノマーは他の硫酸モノマーを見つける前に水分子と結合してしまう。つまりこれらはほとんど存在しないので硫酸単成分クラスターを吸収することによる部分増加率 R_{ac}^+ は実質的にほぼ 0 であるため、省略した。これらの図では以下の傾向がみられる。水単成分クラスター ($n_a = 0$) は主にモノマー吸収によって成長していることがわかる。しかし、ハイドレートの成長では、 n_a が増えるにつれてクラスター吸収の寄与が大きくなり、充分 n_a が大きいときはこちらが主要因になっており、成長率も非常に大きい。核生成速度の促進効果が主にクラスター同士の凝集によって引き起こされているということが実際に確かめられた（クラスター凝集が核生成速度を加速しているわけではない。あくまで加速は水のほかに硫酸を含むことによって引き起こされているが、その中でクラスター凝集が主要な成分ということである）。系に存在する硫酸がある程度多い場合は、ハイドレートの吸収が主要因になるが、Run A2, A3 などの場合のように吸収すべきハイドレートが充分で無い場合もモノマー吸収ではなく単成分水クラスターの吸収が支配的になっている。

また、 n_a = 一定のまま n_w が増えると、つまりハイドレートに水和が進むと、クラスター吸収の寄与が急速に減少するという特徴が見られる。これはモノマー吸収の変化に比べて非常に顕著である。また、解離状態 D の場合は特に顕著である。クラスターサイズの増加により成長が抑えられるように見えたのは、水和によってもともと大きかったクラスター吸収率が急激に抑制されるためだということが明らかになった。また前節で水モノマーによる成長が主成分になるように見えたのは、(水の付着により) クラスターサイズが大きくなったとき凝集による成長が急激に抑制され、抑制効果をあまり受けない水モノマー吸収が相対的に主成分になるためであることがわかった。

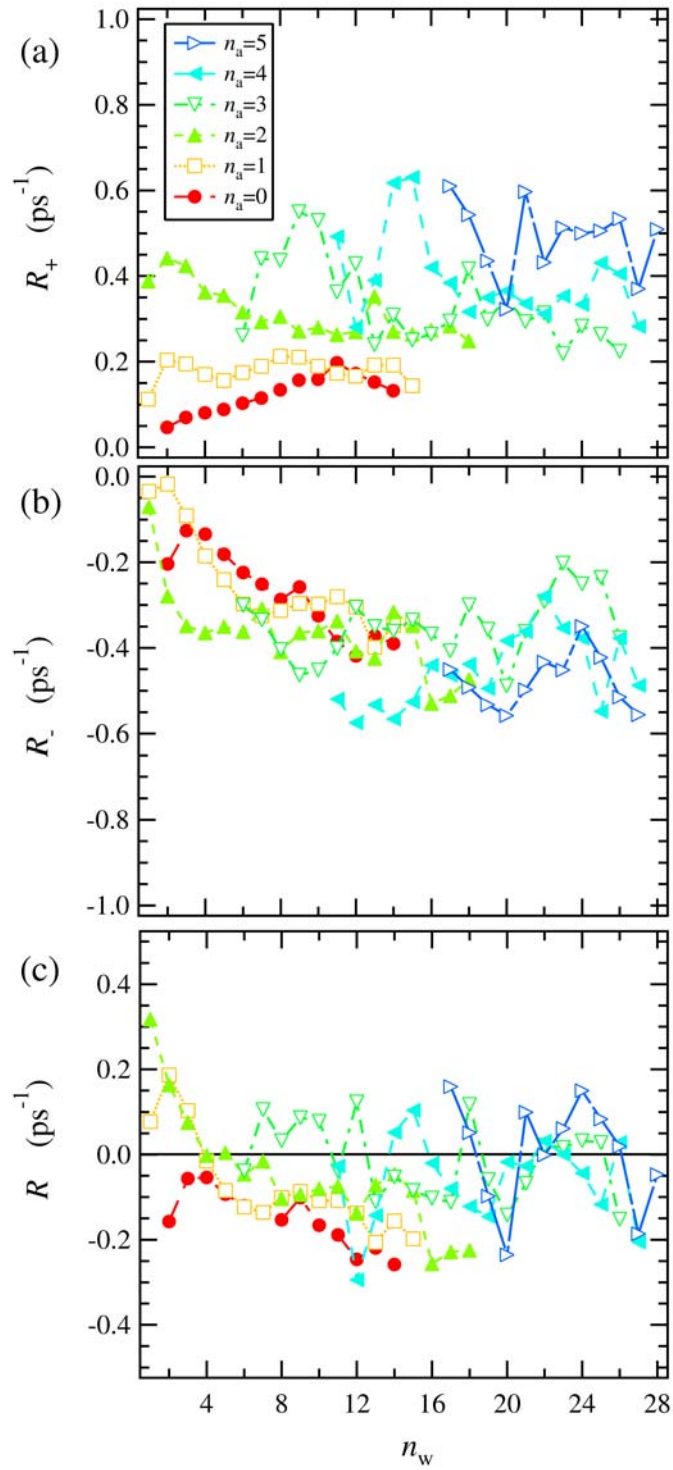


Fig. 6.12: Run A2における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

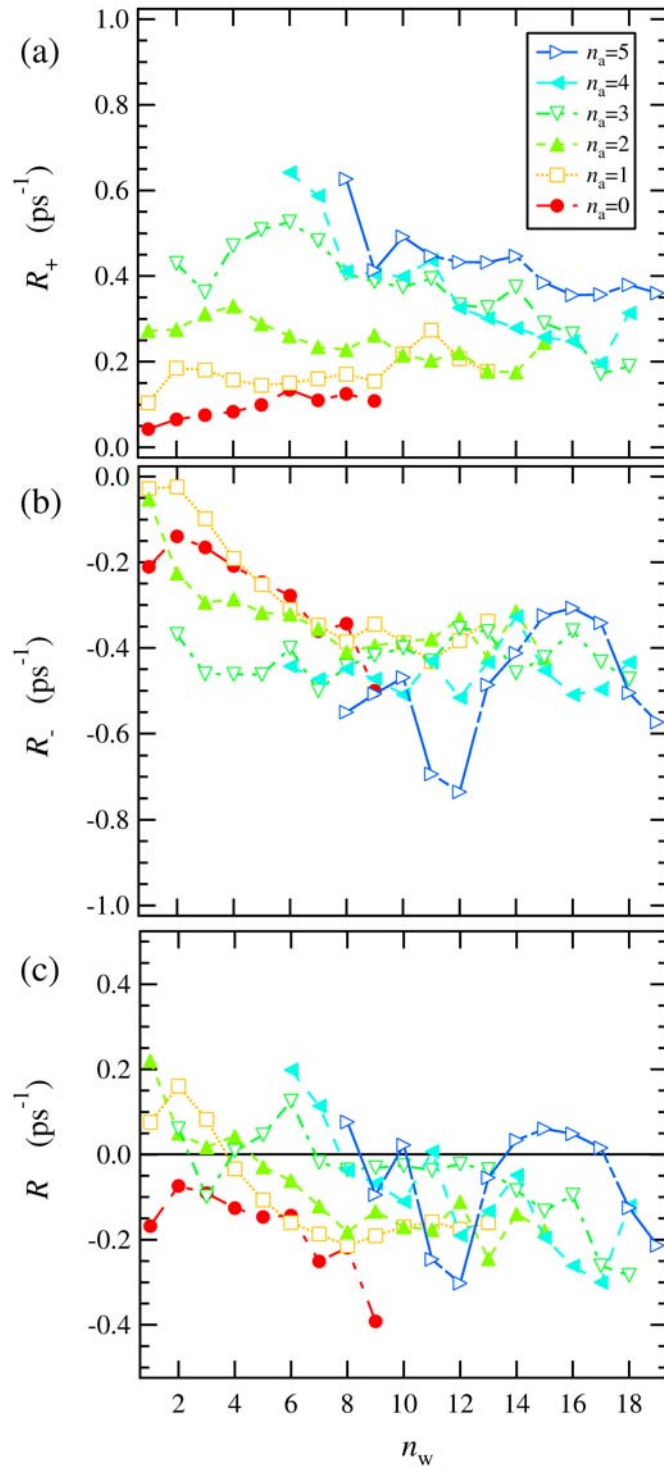


Fig. 6.13: Run A3における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

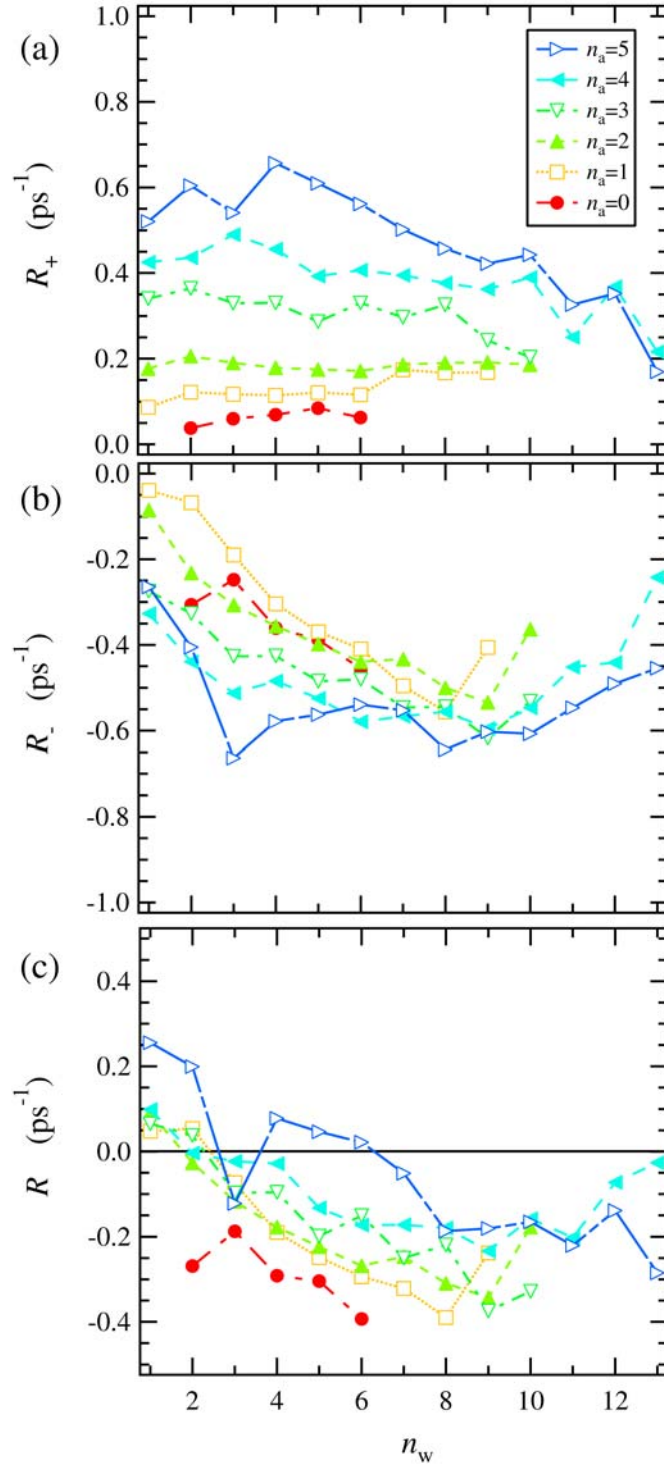


Fig. 6.14: Run A4における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

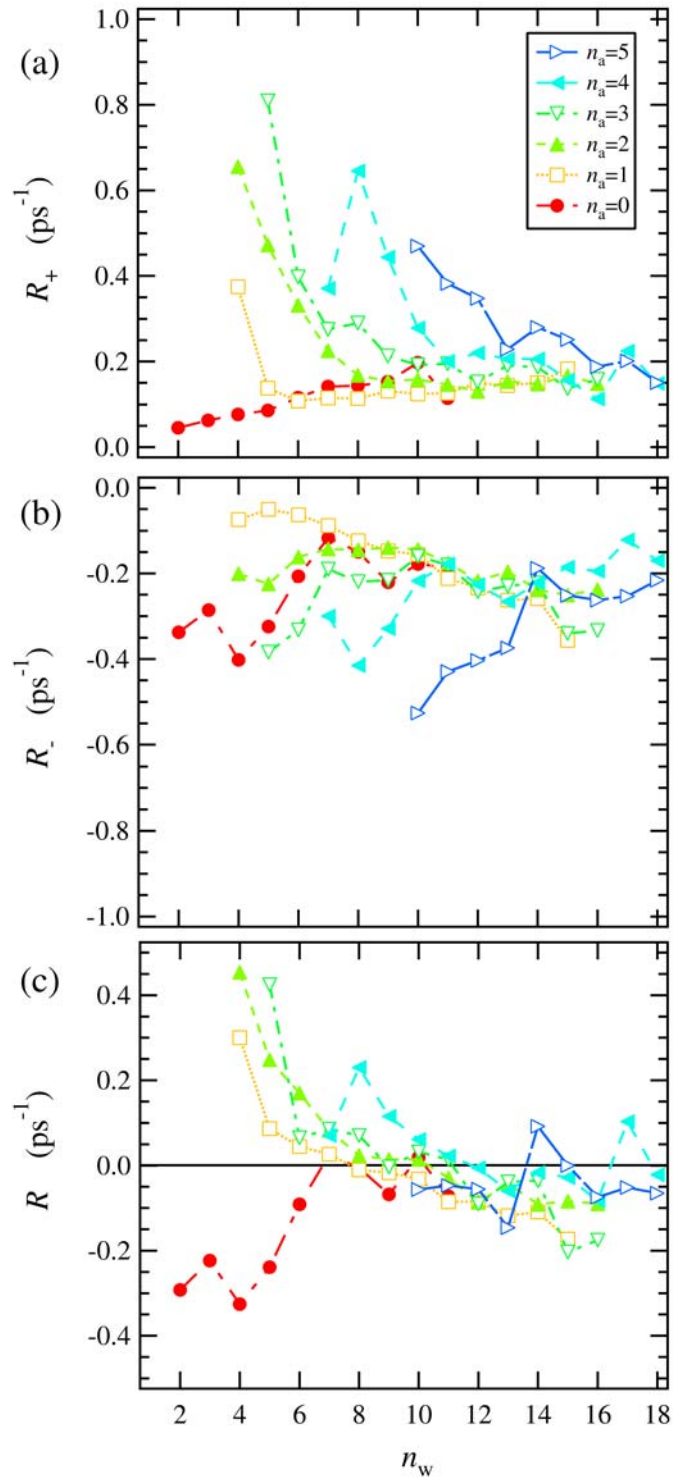


Fig. 6.15: Run A5における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

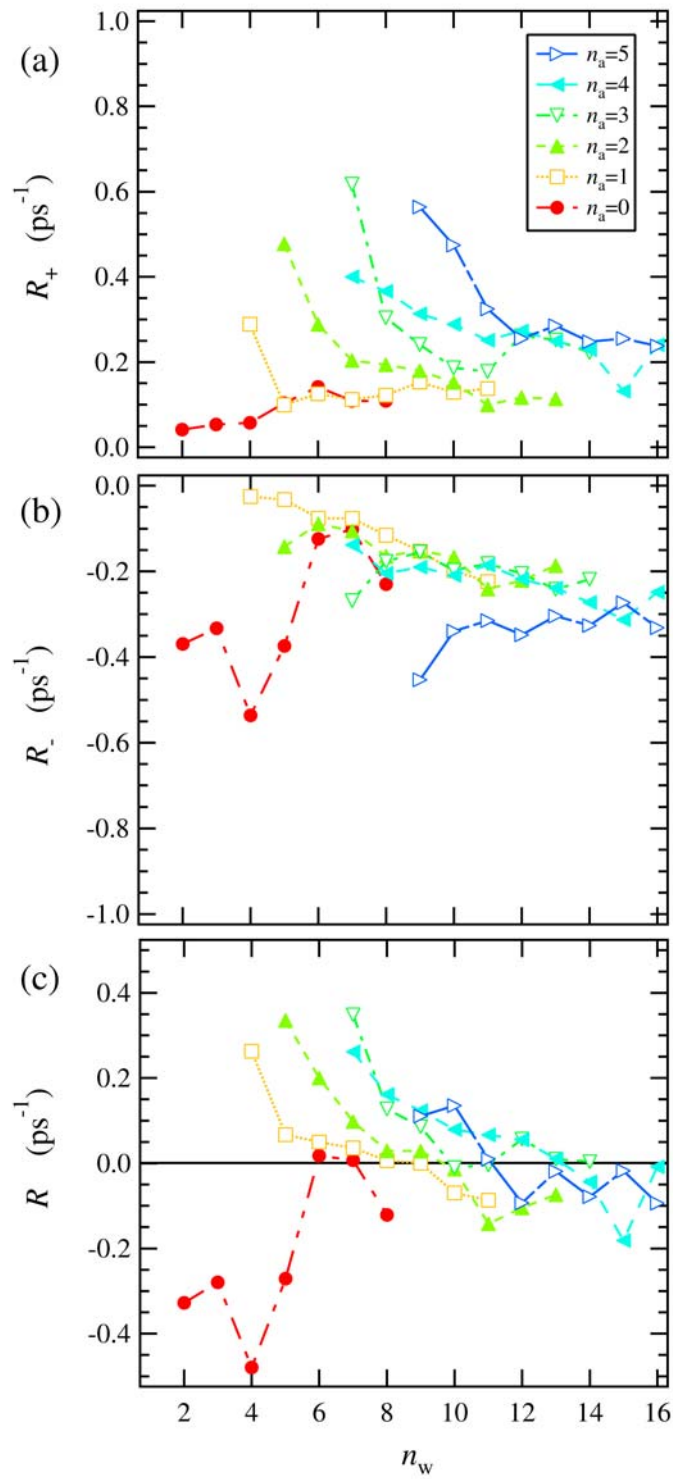


Fig. 6.16: Run A6における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

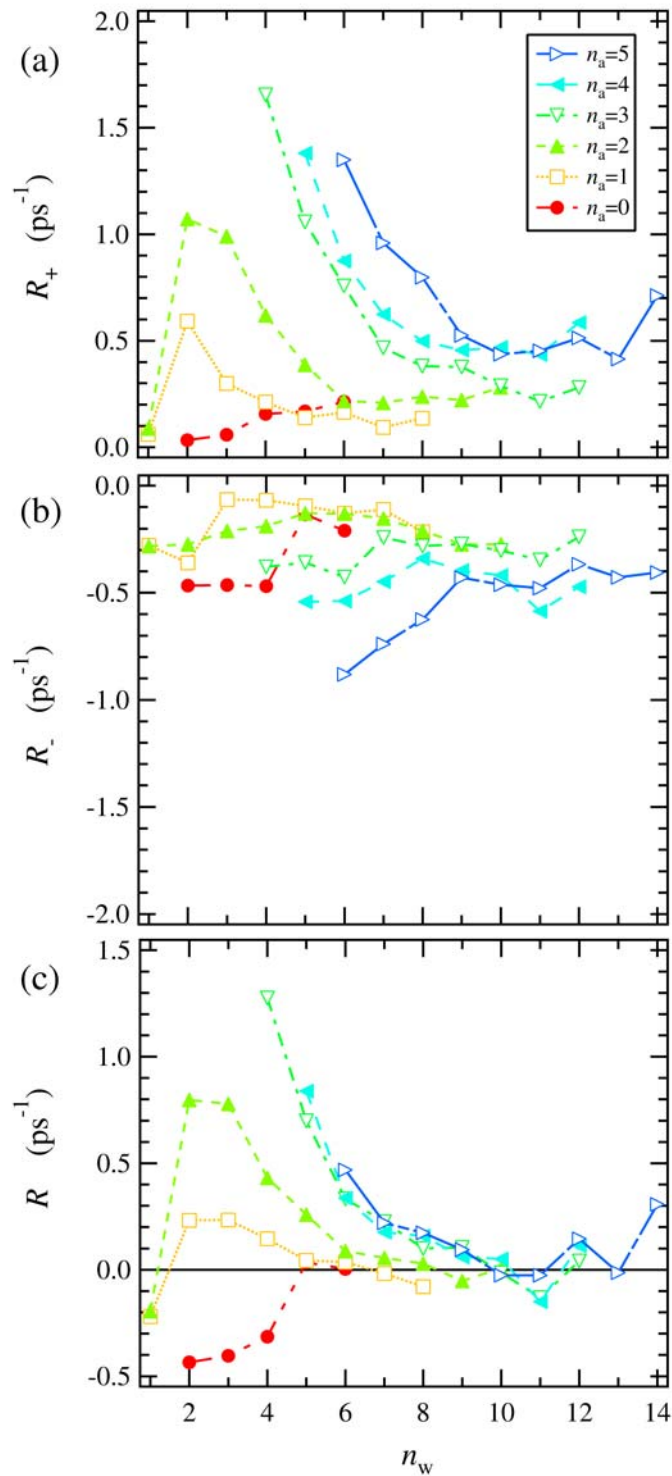


Fig. 6.17: Run A7における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

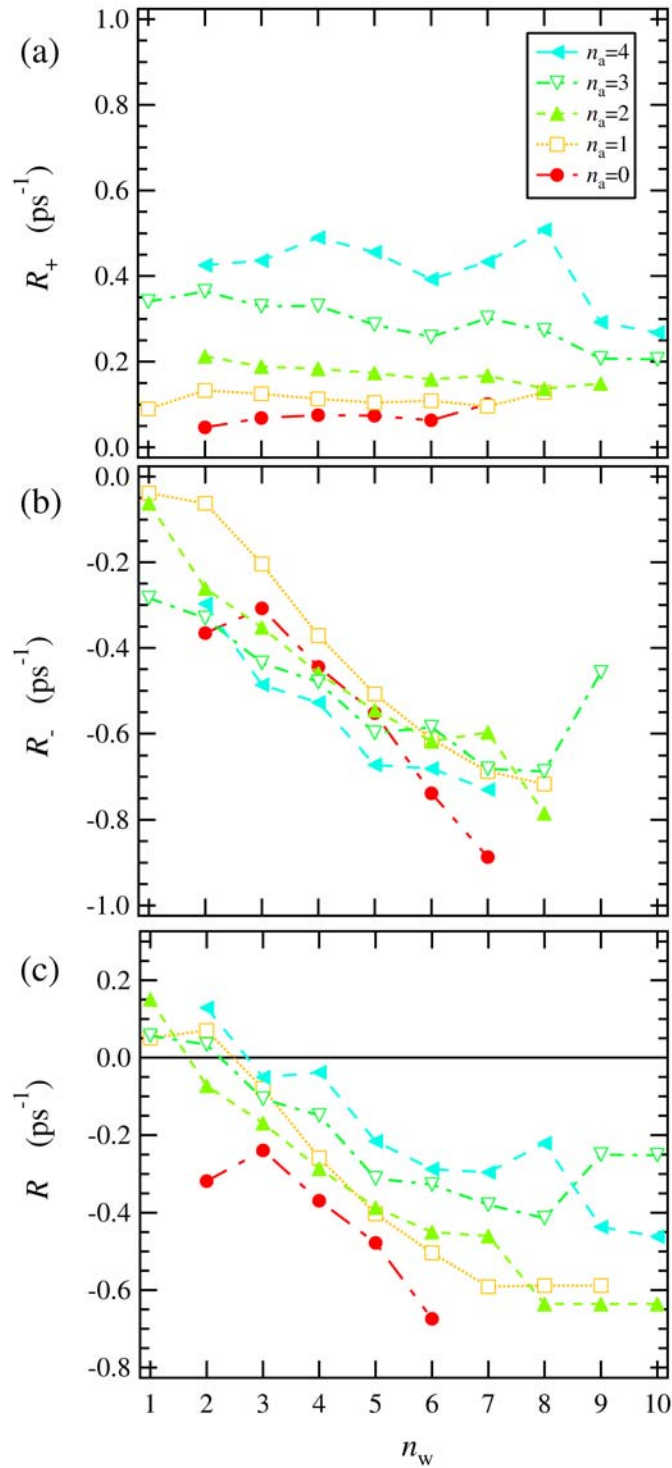


Fig. 6.18: Run B2における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

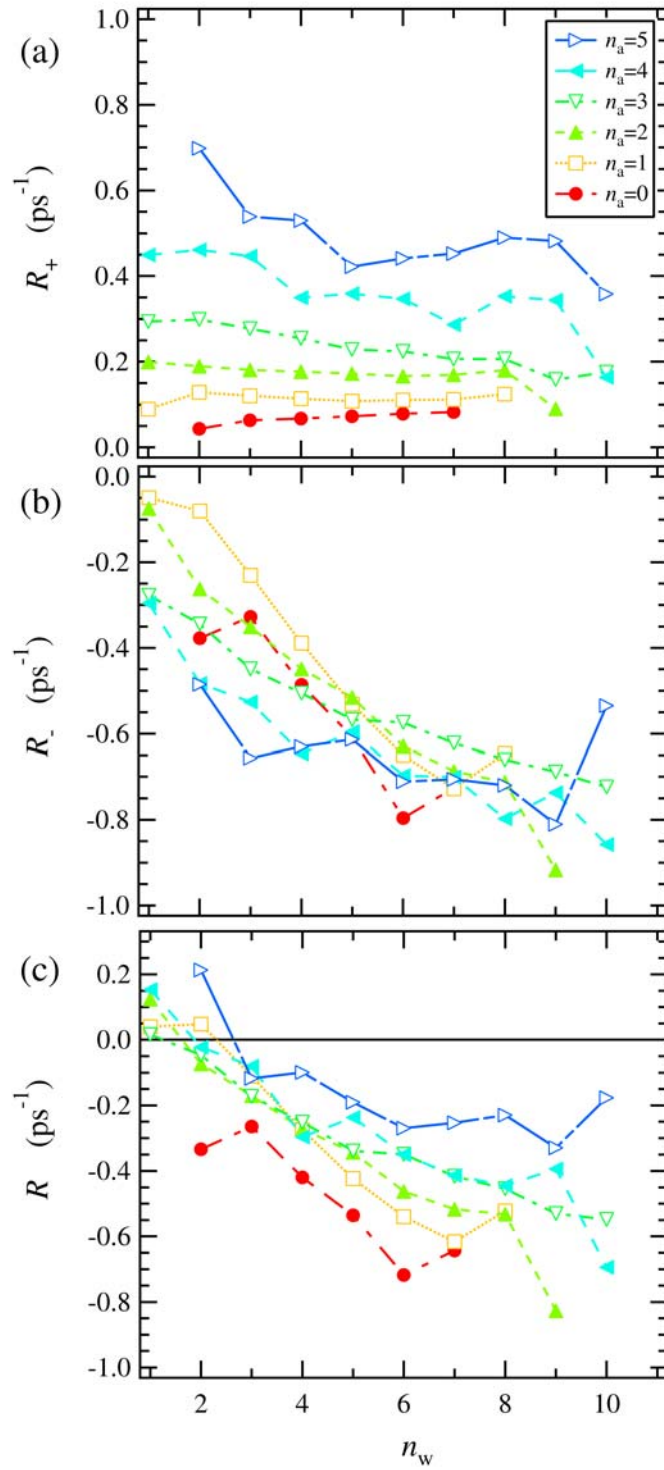


Fig. 6.19: Run B3における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

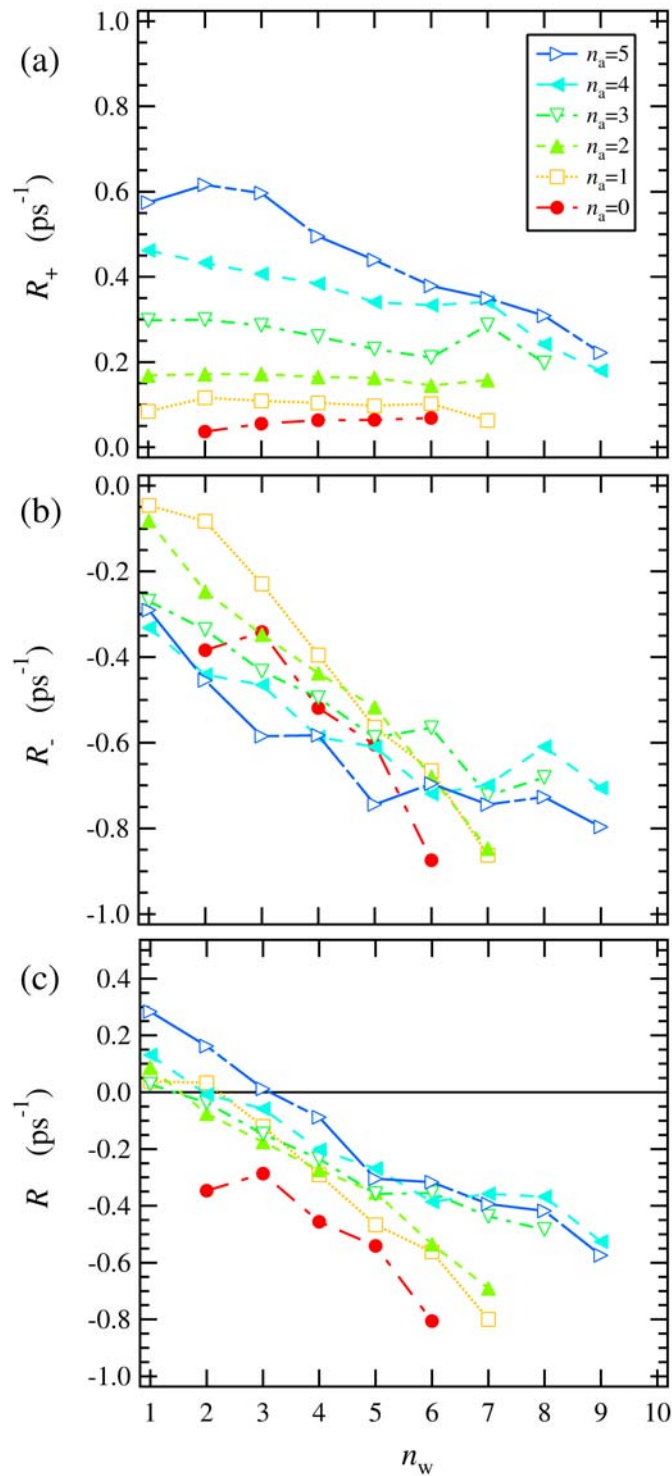


Fig. 6.20: Run B4における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

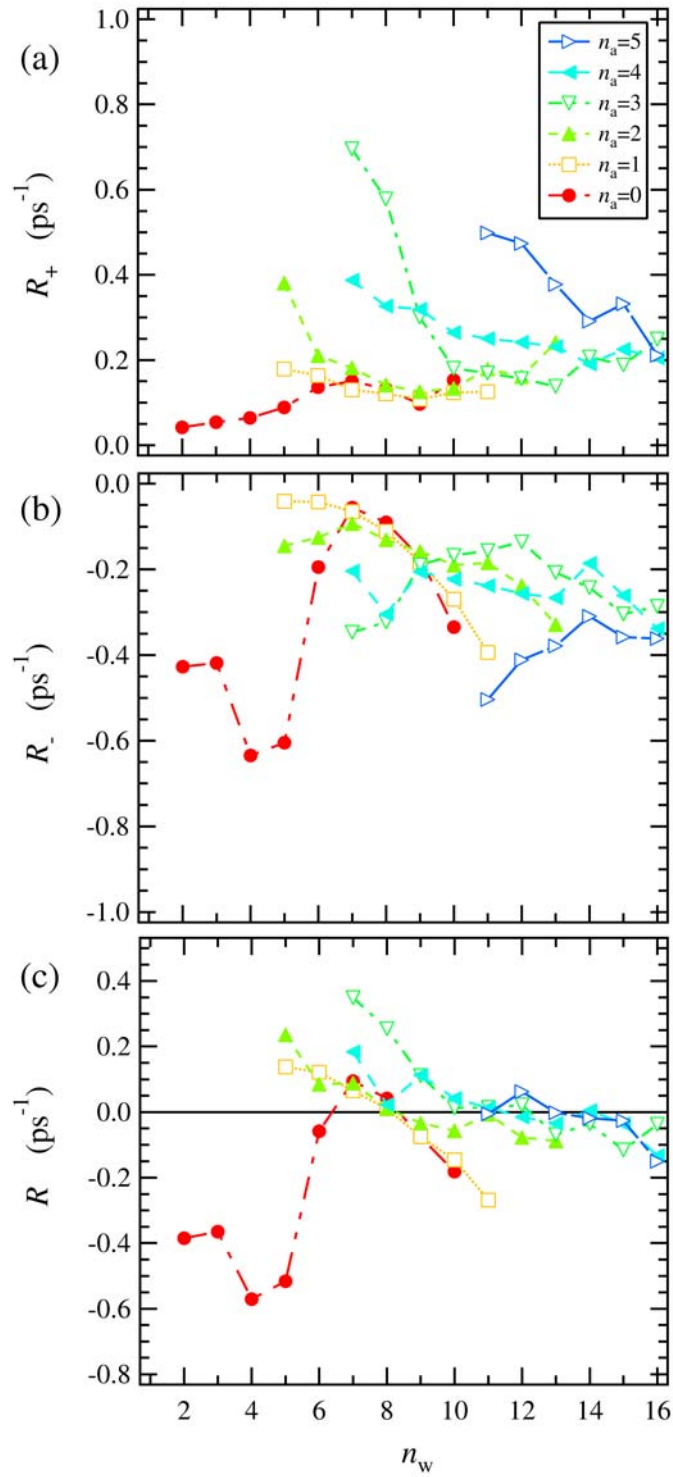


Fig. 6.21: Run B5における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

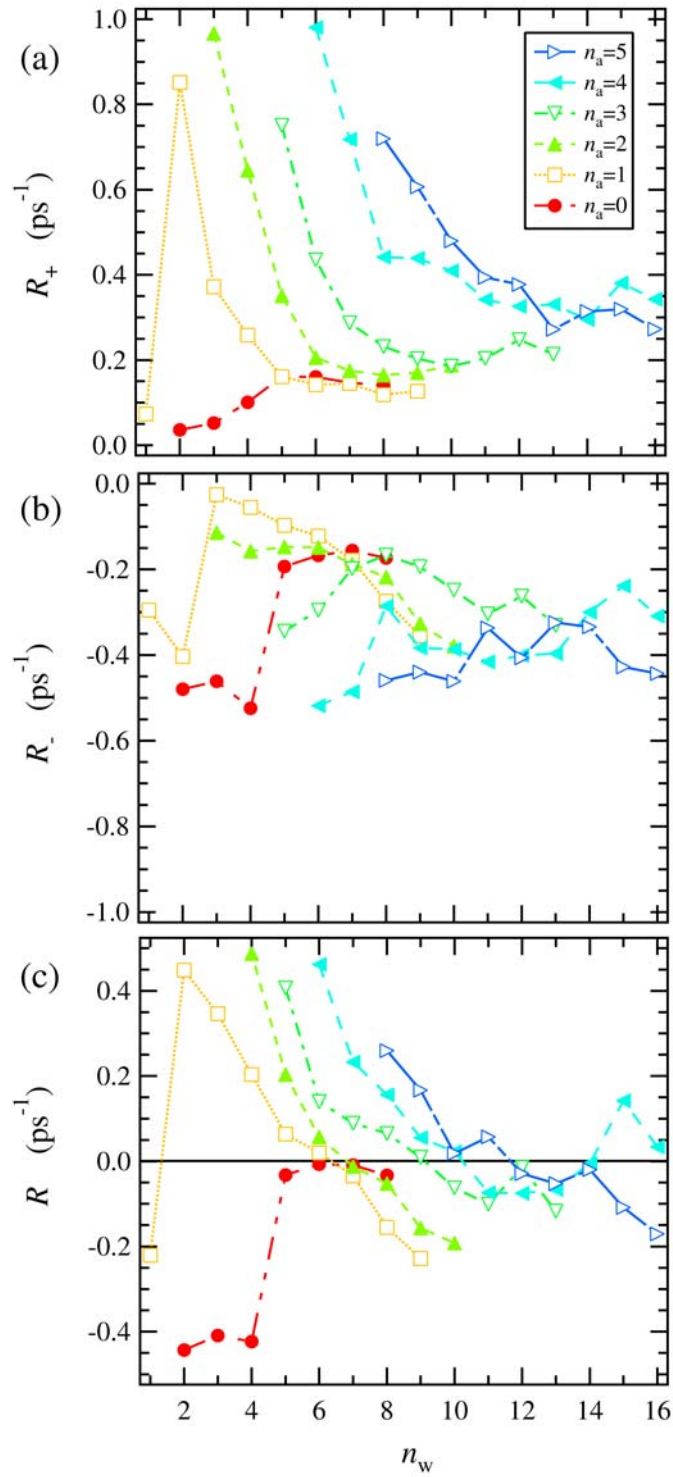


Fig. 6.22: Run B6における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

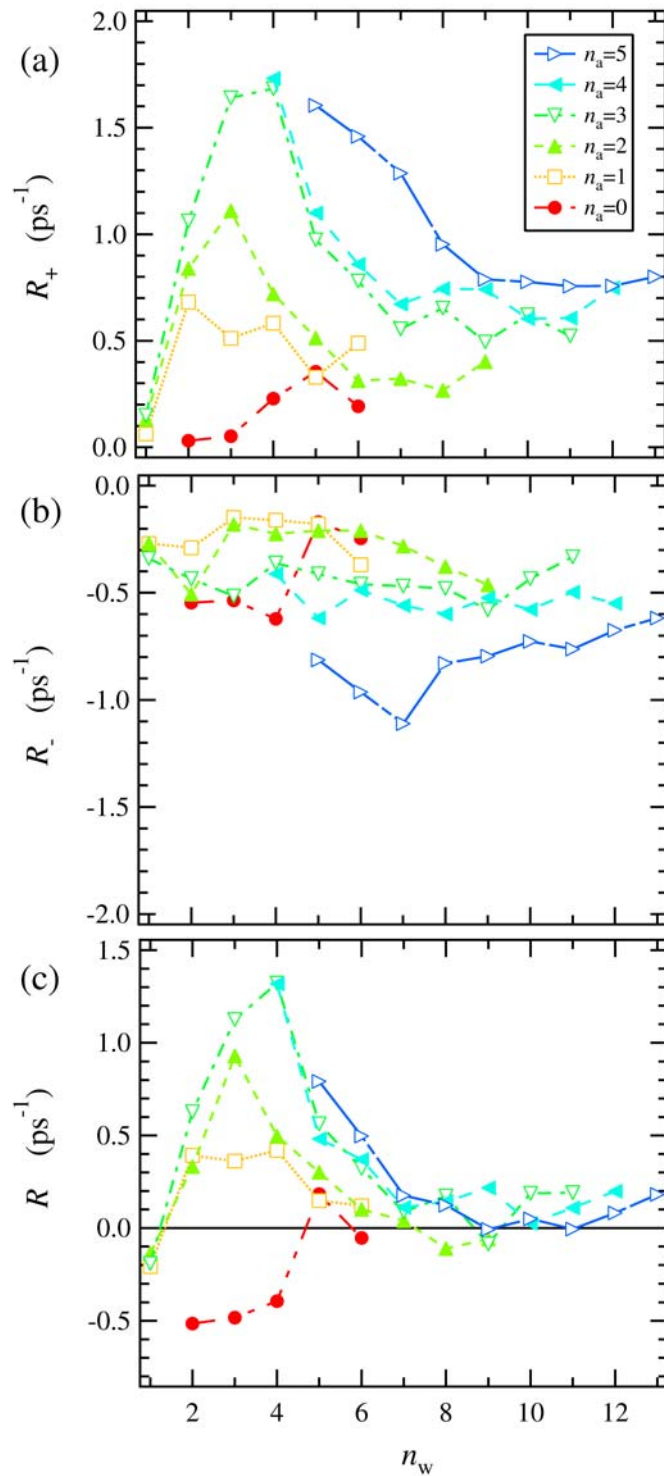


Fig. 6.23: Run B7における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の (a):平均サイズ増加率 R^+ , (b):平均サイズ減少率 R^- , (c):平均サイズ変化率 R .

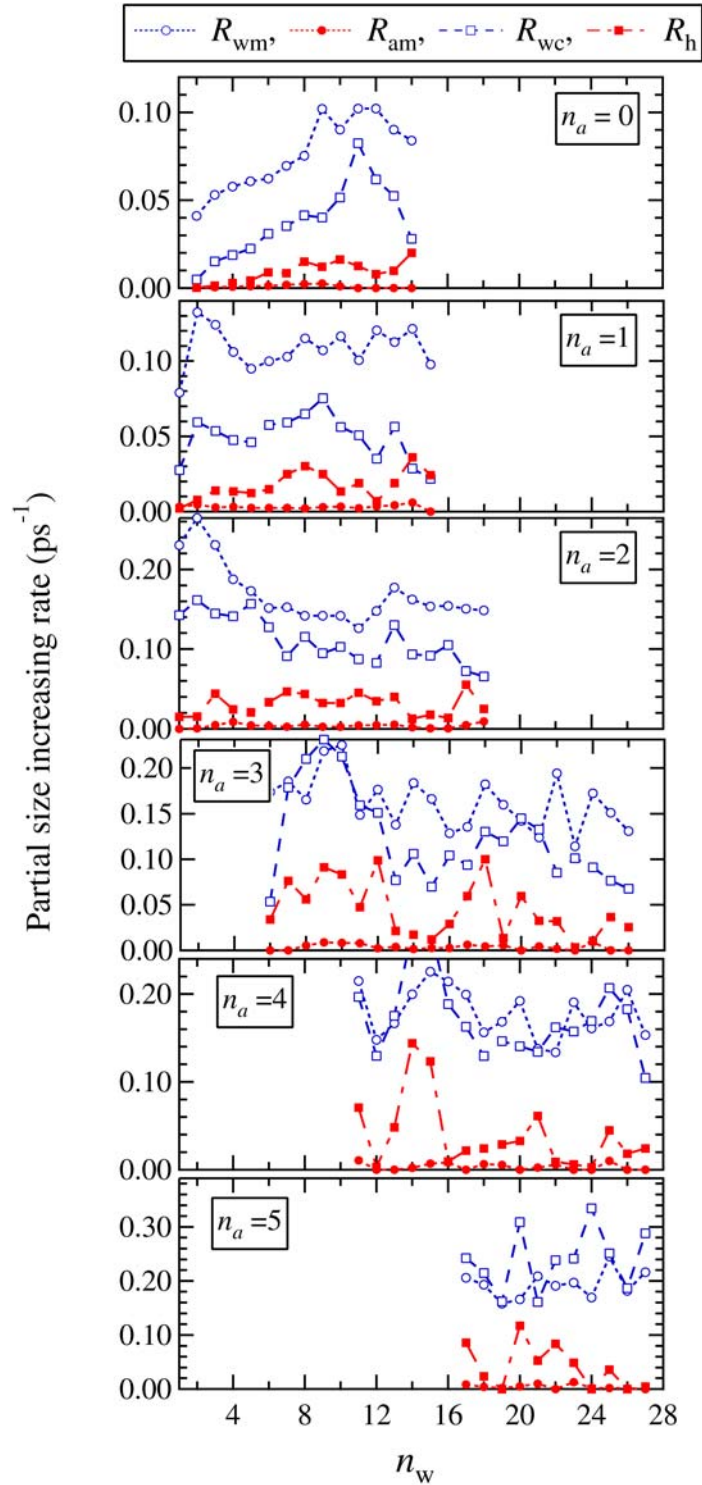


Fig. 6.24: Run A2における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

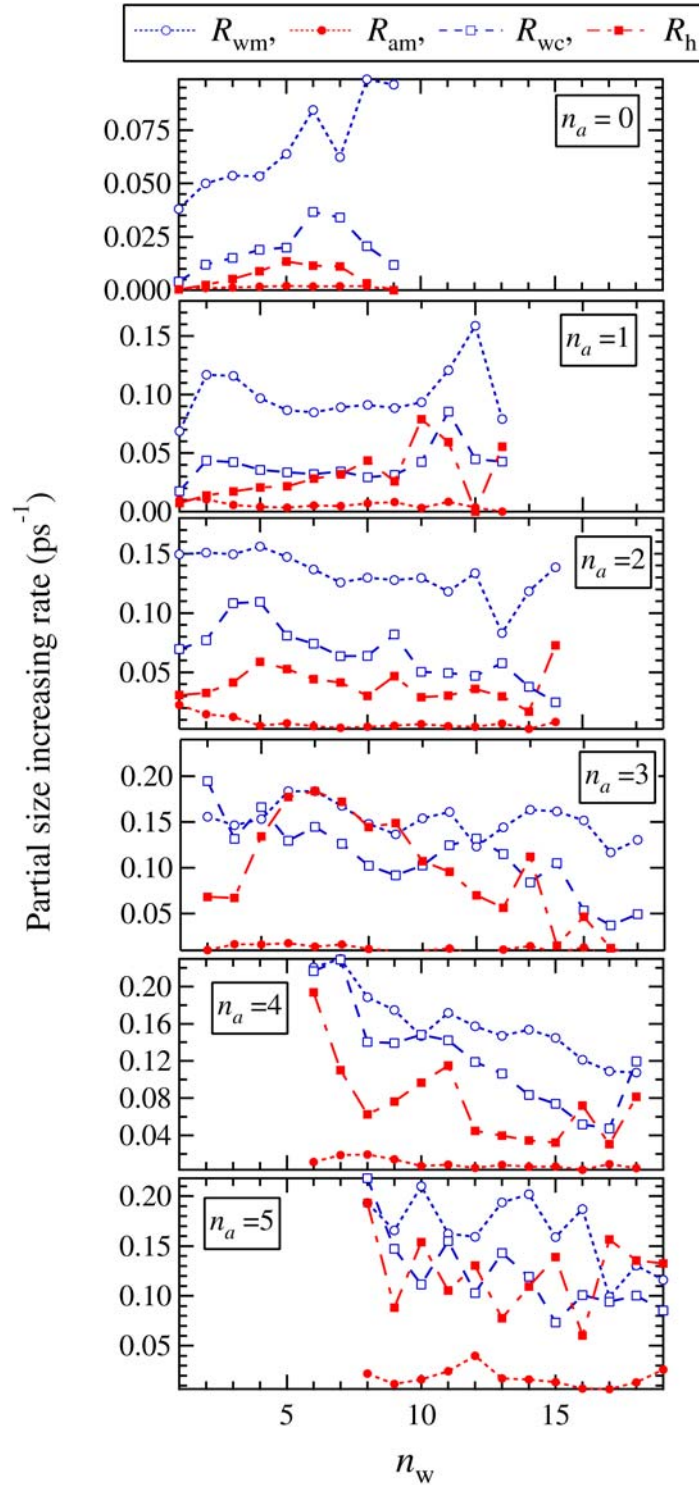


Fig. 6.25: Run A3における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

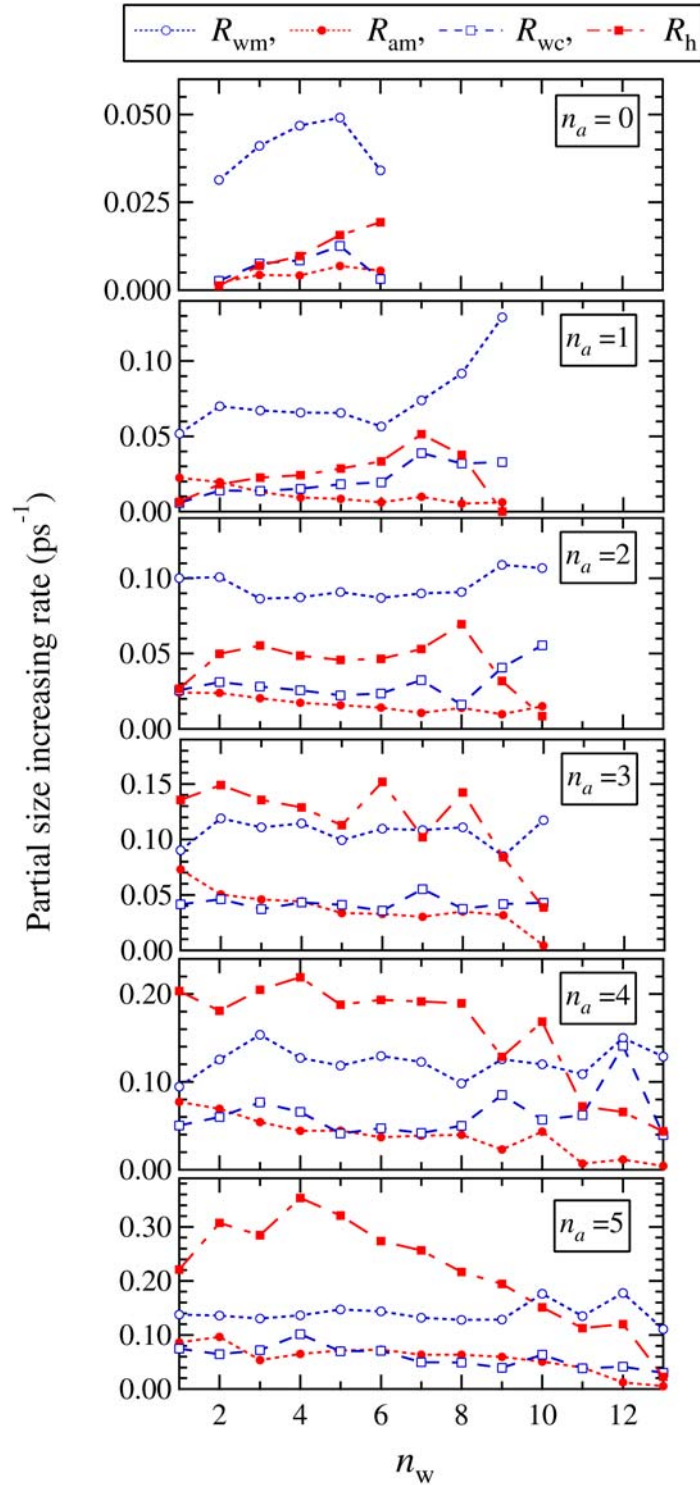


Fig. 6.26: Run A4における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

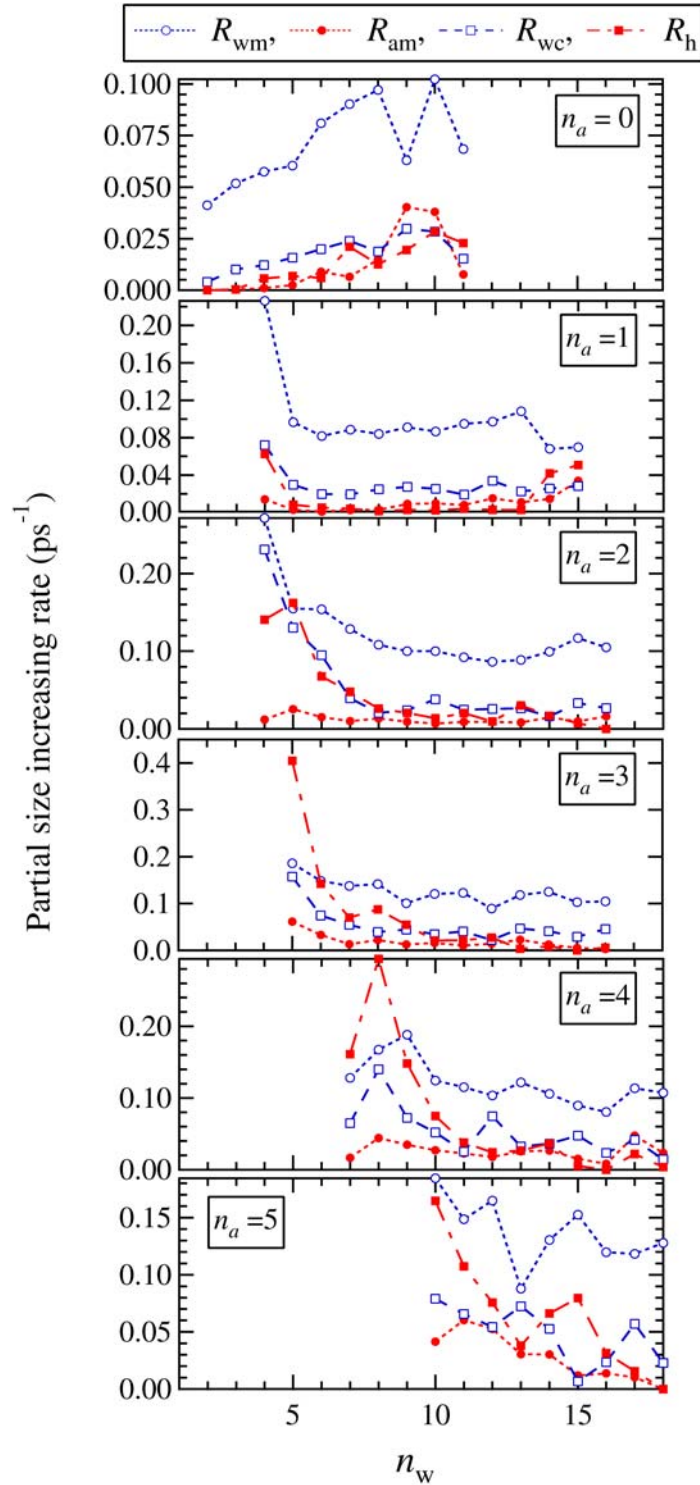


Fig. 6.27: Run A5における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

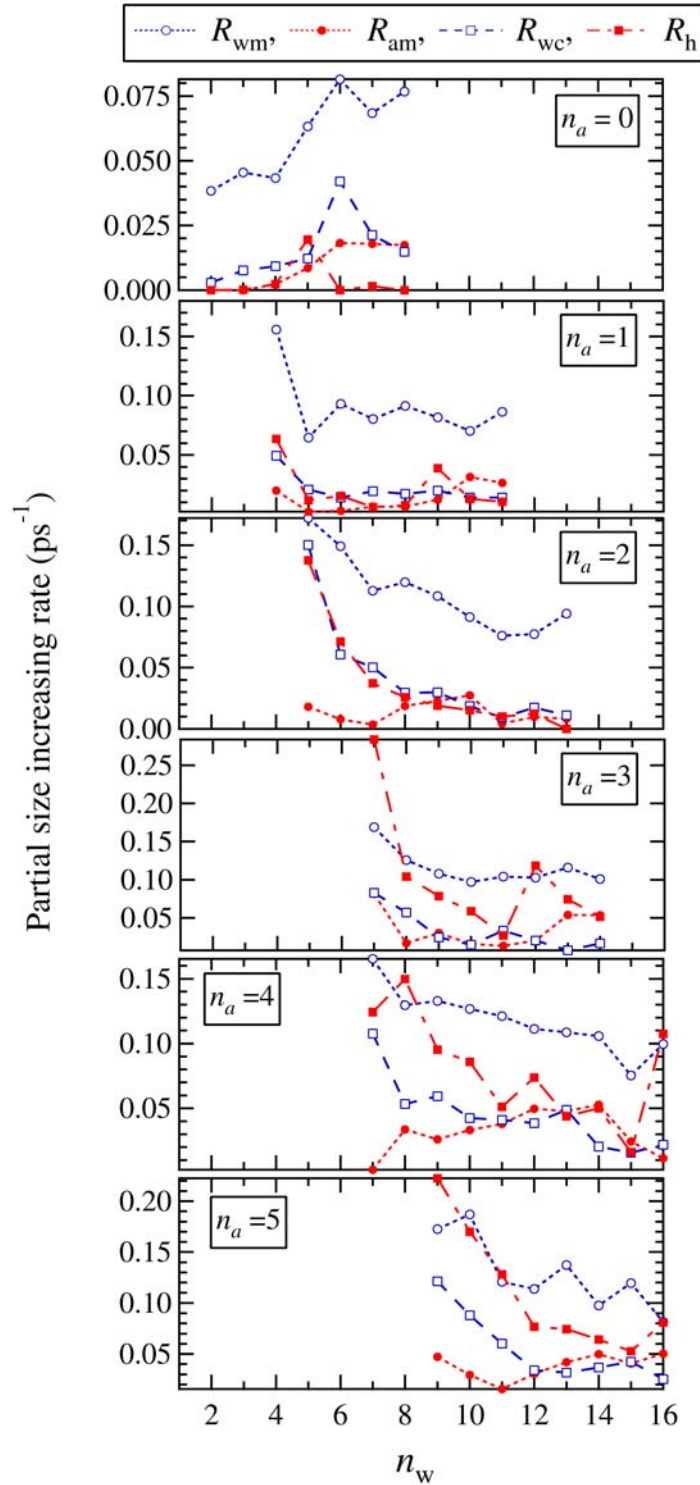


Fig. 6.28: Run A6における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

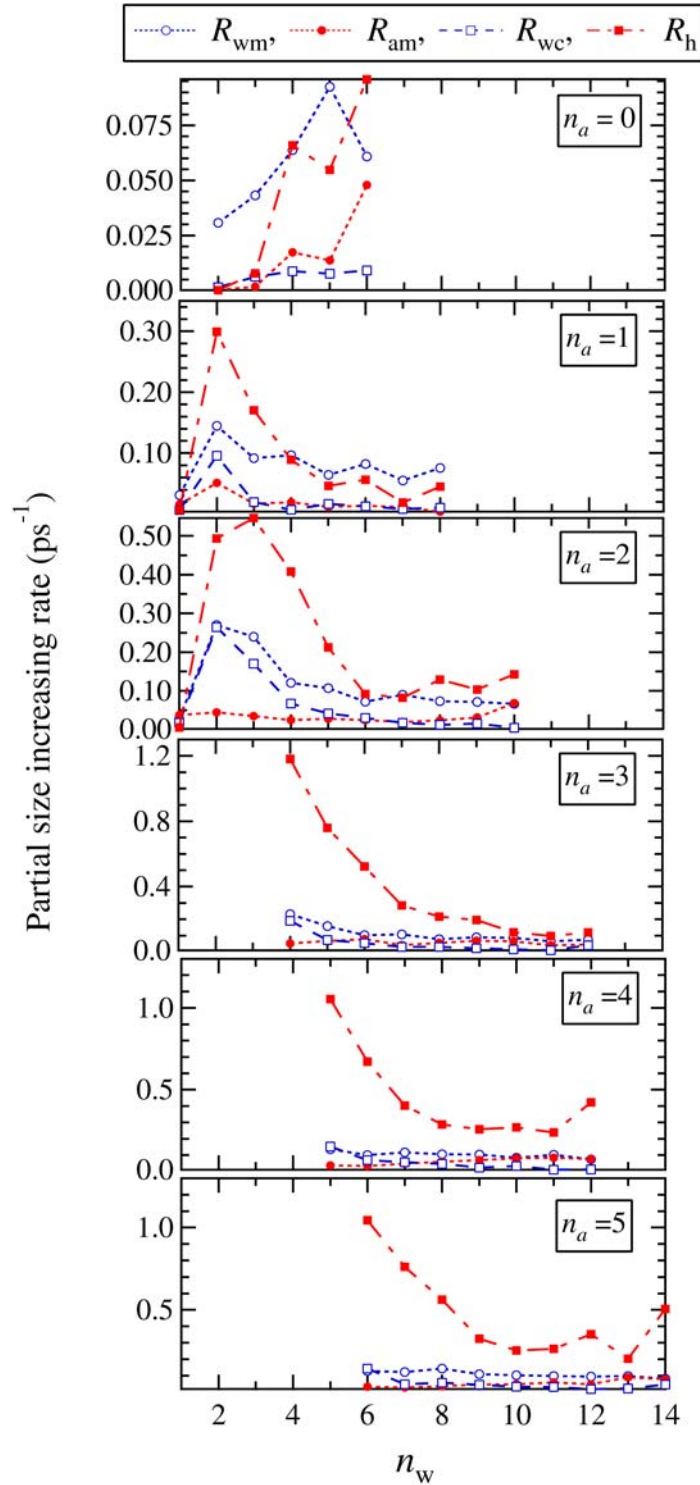


Fig. 6.29: Run A7における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

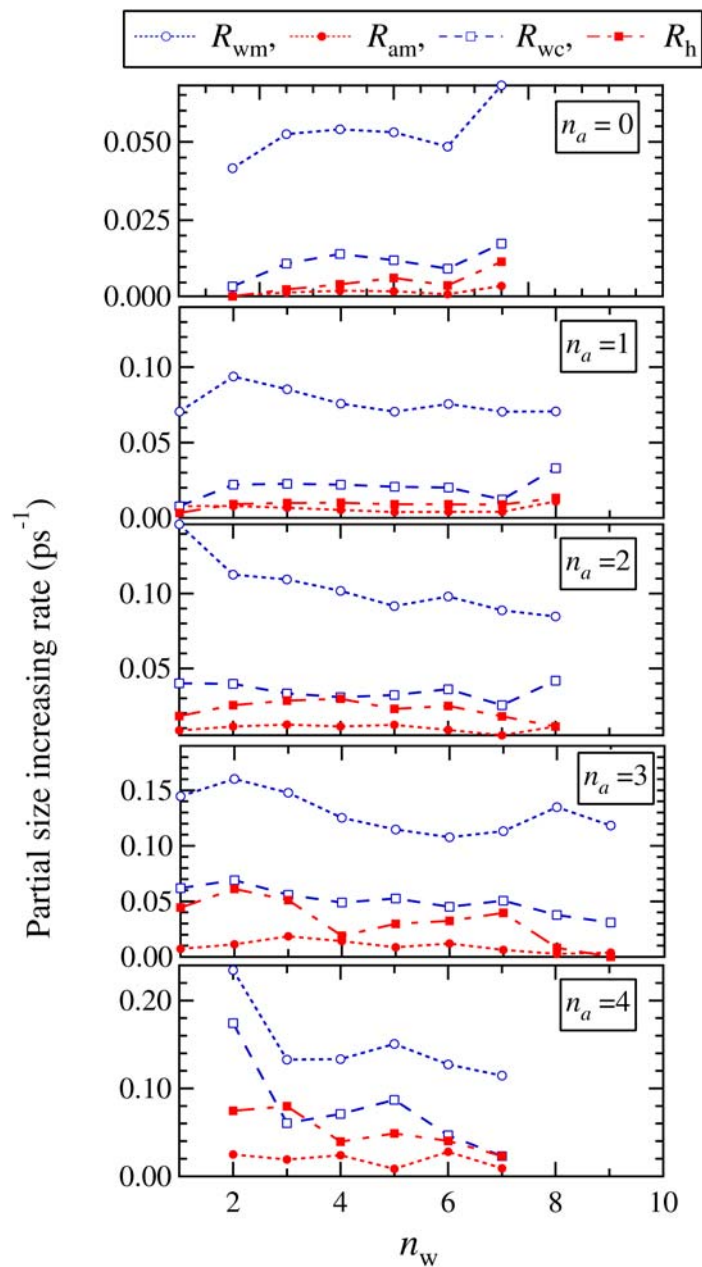


Fig. 6.30: Run B2における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

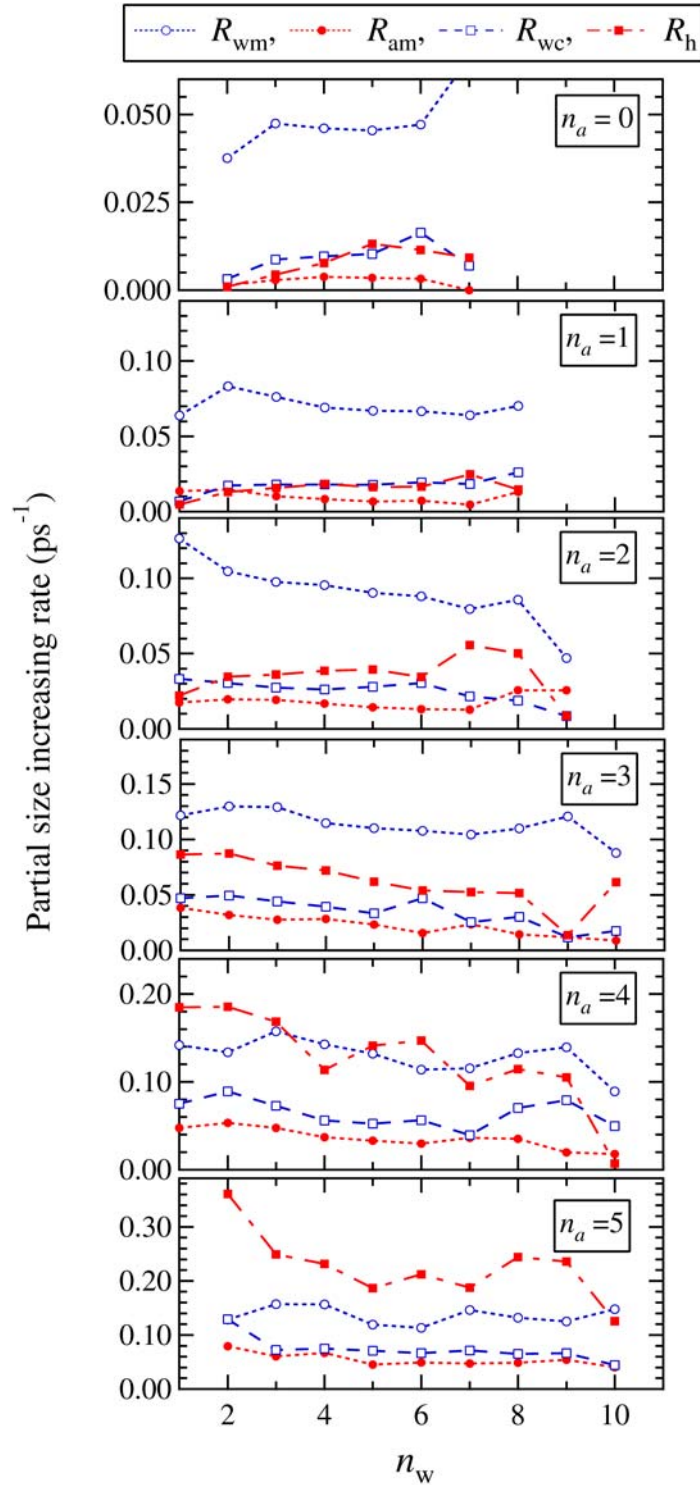


Fig. 6.31: Run B3における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

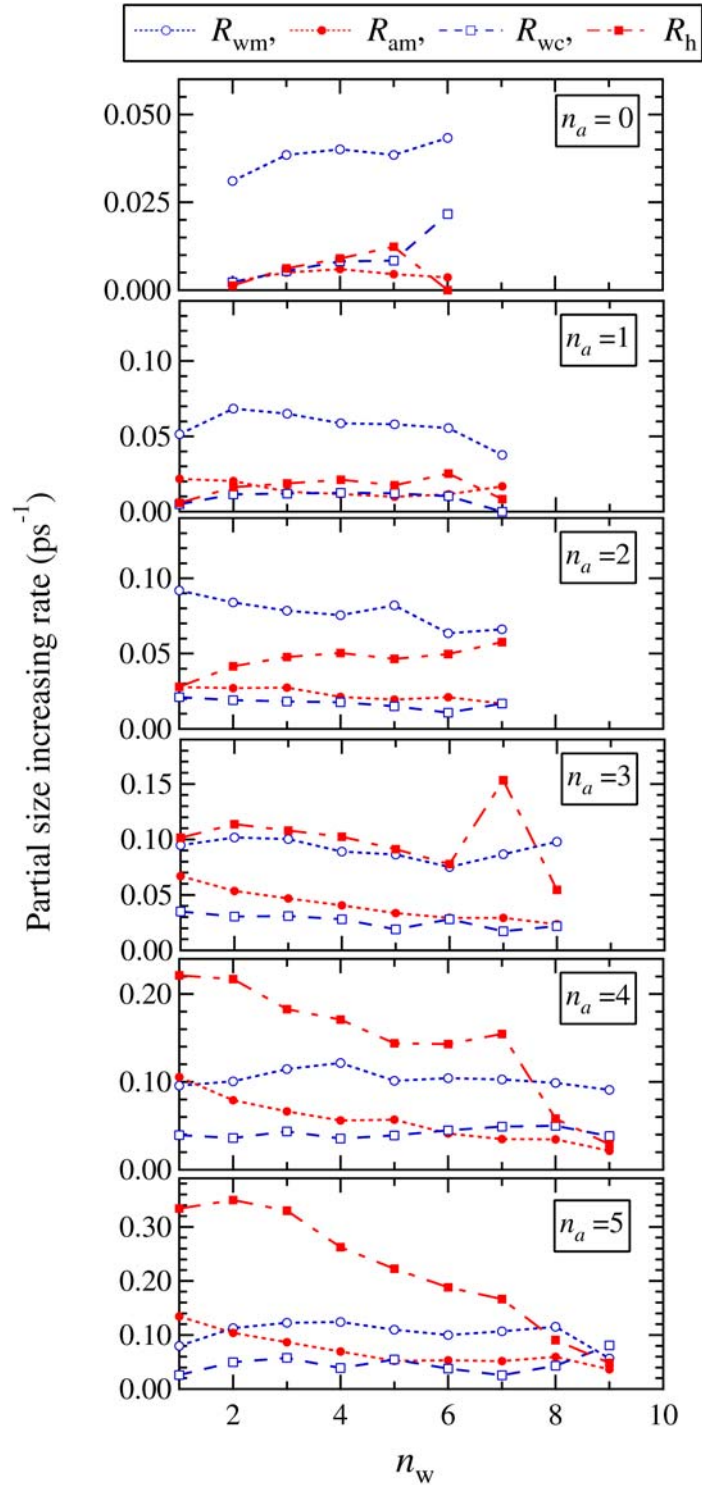


Fig. 6.32: Run B4における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

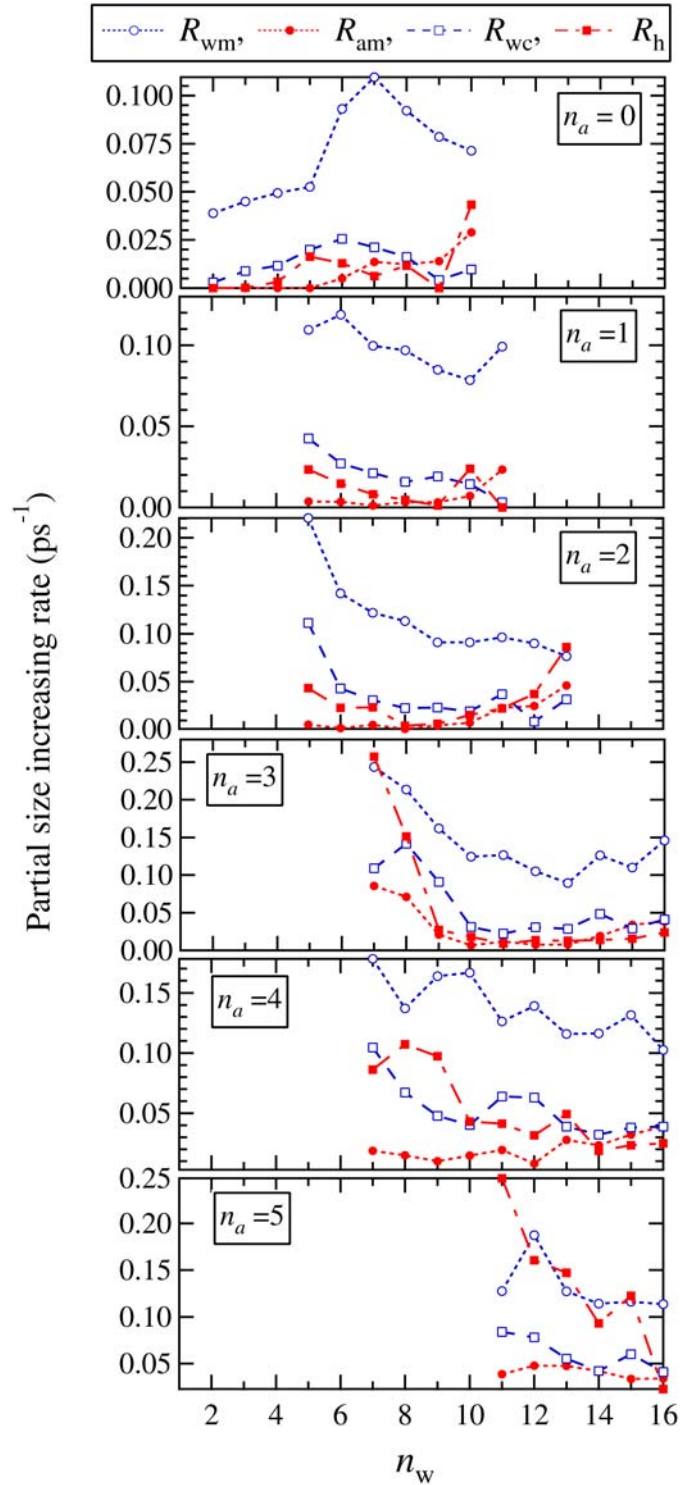


Fig. 6.33: Run B5における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

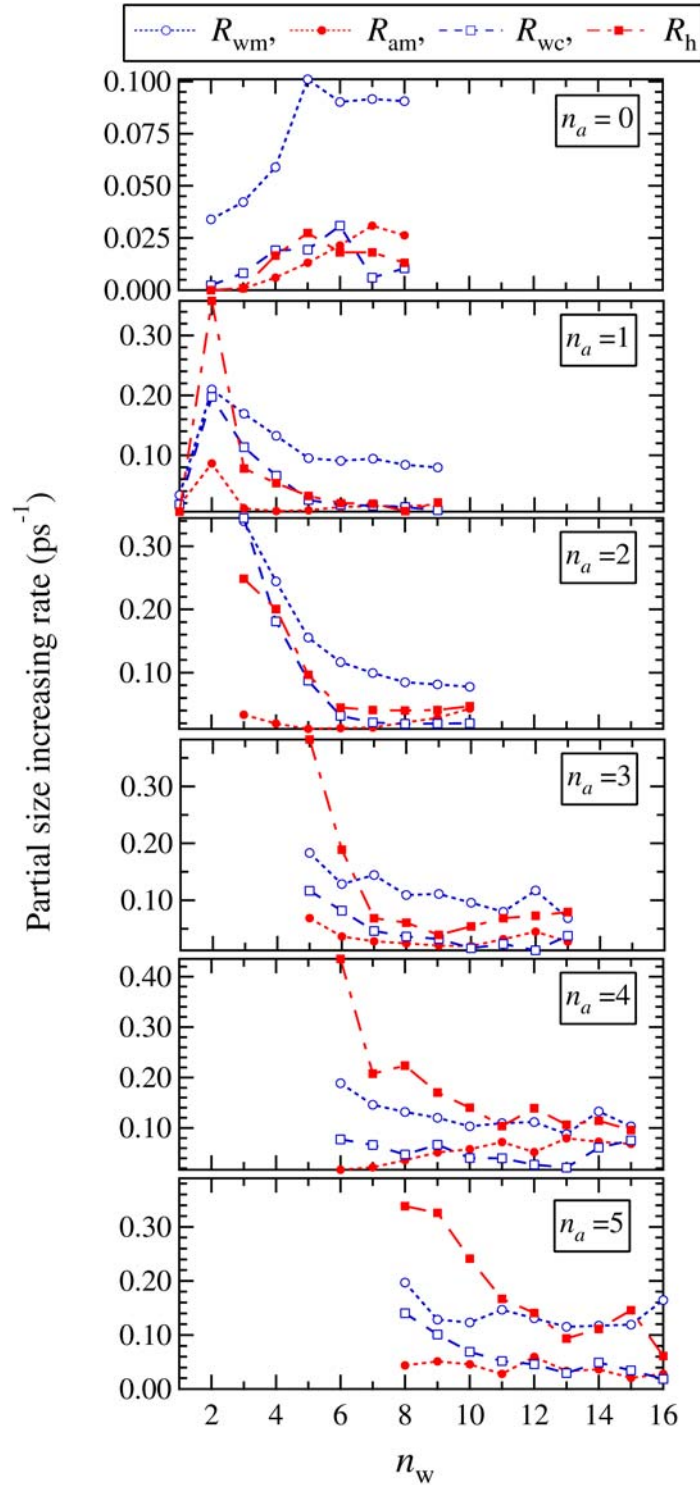


Fig. 6.34: Run B6における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

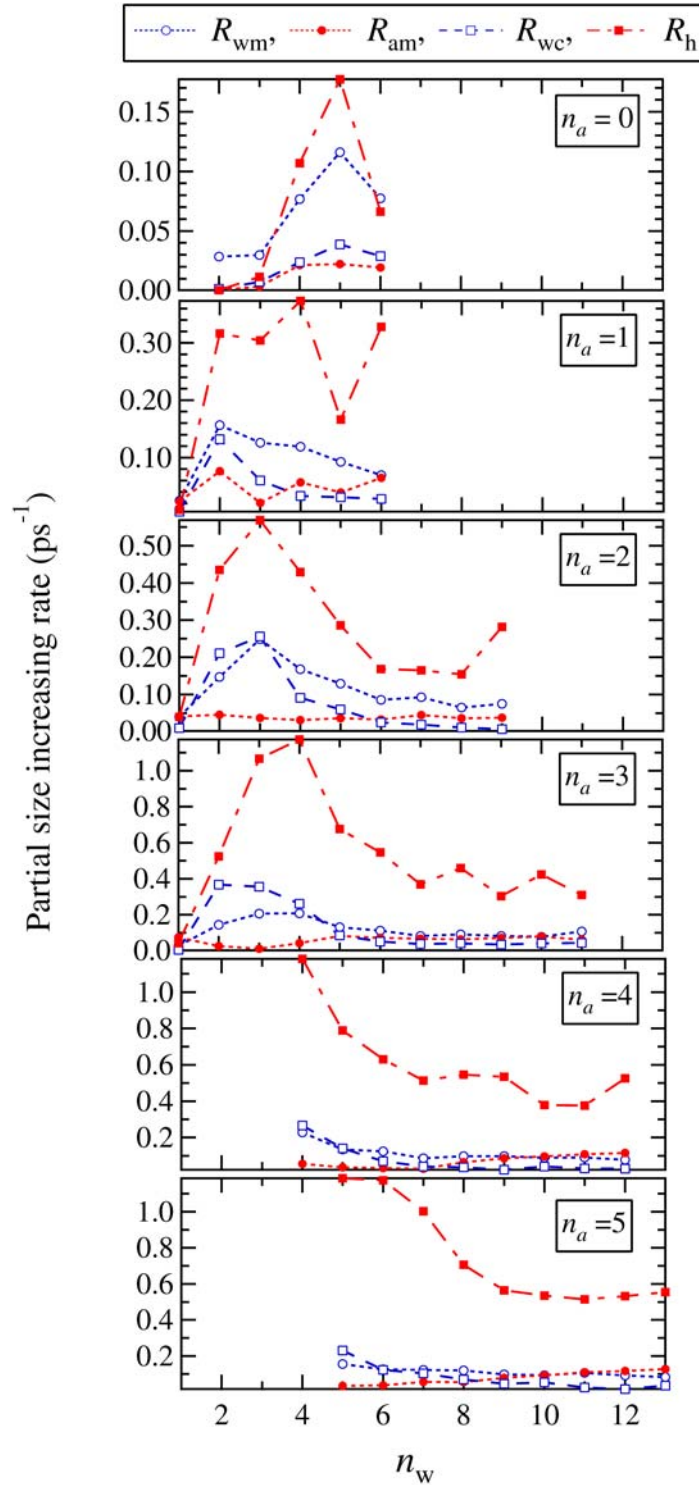


Fig. 6.35: Run B7における, (n_a, n_w) -クラスター ($n_a \leq 5$) の部分サイズ増加率. それぞれ, R_{wm} :水モノマー, R_{am} :硫酸モノマー, R_{wc} :水クラスター, R_h :ハイドレートの吸収によるサイズ増加率を示す.

6.2.4 ハイドレートの構造

これまで見てきたような特徴はハイドレートの構造に起因しているものと思われる。ハイドレートの典型的なスナップショットは Fig. 6.36 に示す。Fig. 6.37, 6.38 はそれぞれ解離状態 N, D におけるハイドレートの密度プロファイルである。やはり硫酸、水分子のそれぞれが殻構造をとっている。解離状態 N の場合は、内側に硫酸の殻、外側に水の殻が分布しており、水の殻はやや広がっている。この2つの殻の関係は各相互作用の強さに起因していると考えるのが自然である。すなわち解離状態 N においては硫酸-硫酸、硫酸-水、水-水の相互作用の順にポテンシャルエネルギーの谷が深い、ハイドレートの構造は最もポテンシャルエネルギーの低い硫酸-硫酸相互作用の数を最大にし、逆に水-水の相互作用の数を最小にするような構造をとっているように見える。Fig. 6.37 (a)-(d) は含まれる硫酸の数 $n_a = 5$ で、水の数 n_w はそれぞれ 5, 10, 15, 20 と異なっている。水の殻の分布が広がっているため、 n_w が増えるに従って、ハイドレート表面に位置する水分子が多くなることがわかる。このようにして十分な水和によって硫酸分子は完全に覆われてしまう。一方、Fig. 6.38 は Fig. 6.37 の解離状態 D の場合に対応する。硫酸はすべて HSO_4^- として含まれており、水の一部は H_3O^+ となっている。 H_3O^+ は HSO_4^- との強いクーロン力によりクラスターの中に入し、 HSO_4^- とともに内側の殻を作る。一方中性の H_2O はクラスター表面に押し出され、完全に表面に分布している。

いずれの解離状態においてもほとんどの水分子はクラスターの表面に分布する傾向がある。このことはクラスターの平均組成に反映される。Fig. 6.39 -6.42 の等高線は各 Run における系に含まれる (n_a, n_w) -クラスター数の平均値 $\bar{N}(n_a, n_w)$ を示している。 n_a に対する n_w の数はある程度決まっており、特に解離状態 D の場合は顕著である。そこで n_a に対する平均水和数 $\langle n_w \rangle$ を以下にのように n_a の関数として求めた。

$$\langle n_w \rangle(n_a) = \frac{\sum_{n_w} n_w \bar{N}(n_a, n_w)}{\sum_{n_w} \bar{N}(n_a, n_w)} \quad (6.10)$$

近似的にクラスター内の硫酸の分布が一様密度 ρ_a の球であるとする、表面積は $n_a^{2/3}$ に比例する。もし水分子が表面に分布するのが安定なら平均的な水和数もこの表面積に比例すると考えられる。Fig. 6.43, 6.44 にこれを示す。解離状態 N の場合、 n_a が小さい領域では、おおよそ、

$$\langle n_w \rangle \propto (n_a - 1)^{2/3} \quad (6.11)$$

の関係が成立しており、指数 $2/3$ は水分子が確かに硫酸の表面に分布する傾向にあることを示している ($n_a^{2/3}$ ではなく $(n_a - 1)^{2/3}$ に比例する理由は硫酸が作る殻が一様な球とは異なることによると思われるが詳細は不明である)。解離状態 D の場合には指数は $2/3$ よりわずかに大きいように見えるが、これは H_3O^+ がクラスター内部に侵入してくることを反映しているものと考えられる。 n_a が大きい領域では解離状態に関わらずバルクの硫酸-水混合液の関係、

$$\langle n_w \rangle \propto n_a \quad (6.12)$$

に漸近する。これは単にクラスターサイズが大きくなるにつれ表面に比べてバルクの寄与が支配的になるからである。

このようにして水和が進むと水分子が硫酸の表面を覆い、硫酸の強い引力、特に水素結合サイトを遮蔽してしまうことでそれ以上の成長が抑制されると考えられる。

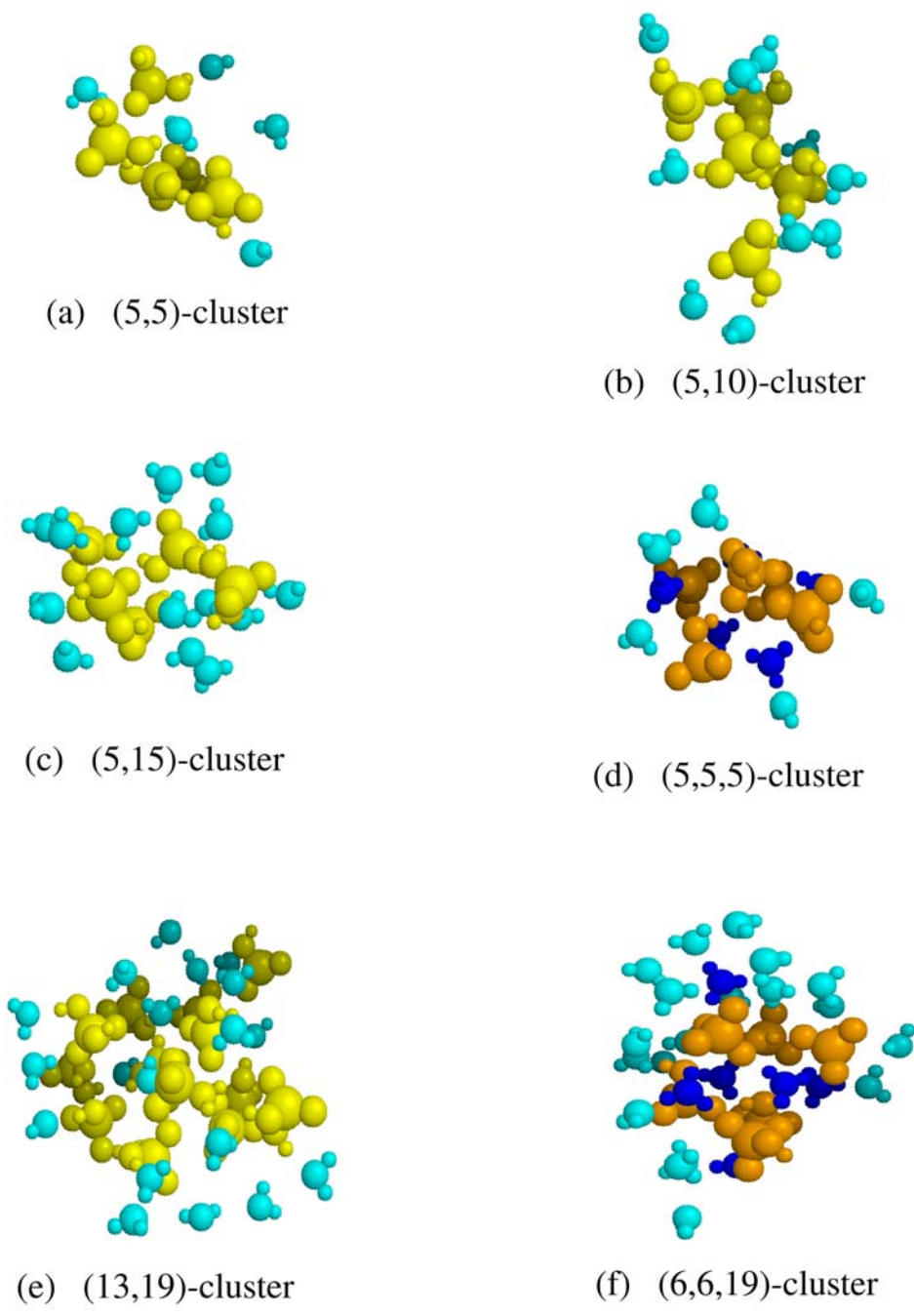


Fig. 6.36: ハイドレートのスナップショット. 解離状態 N のもの ((a), (b), (c), (e)) は $(n_{\text{H}_2\text{SO}_4}, n_{\text{H}_2\text{O}})$ -クラスター, 解離状態 D のもの ((d), (f)) は $(n_{\text{HSO}_4^-}, n_{\text{H}_3\text{O}^+}, n_{\text{H}_2\text{O}})$ -クラスターとして記してある. ここで n_x はクラスターに含まれる分子種 x の数である. 分子ごとに色分けしてあり, 黄: H_2SO_4 , シアン: H_2O , オレンジ: HSO_4^- , 青: H_3O^+ である.

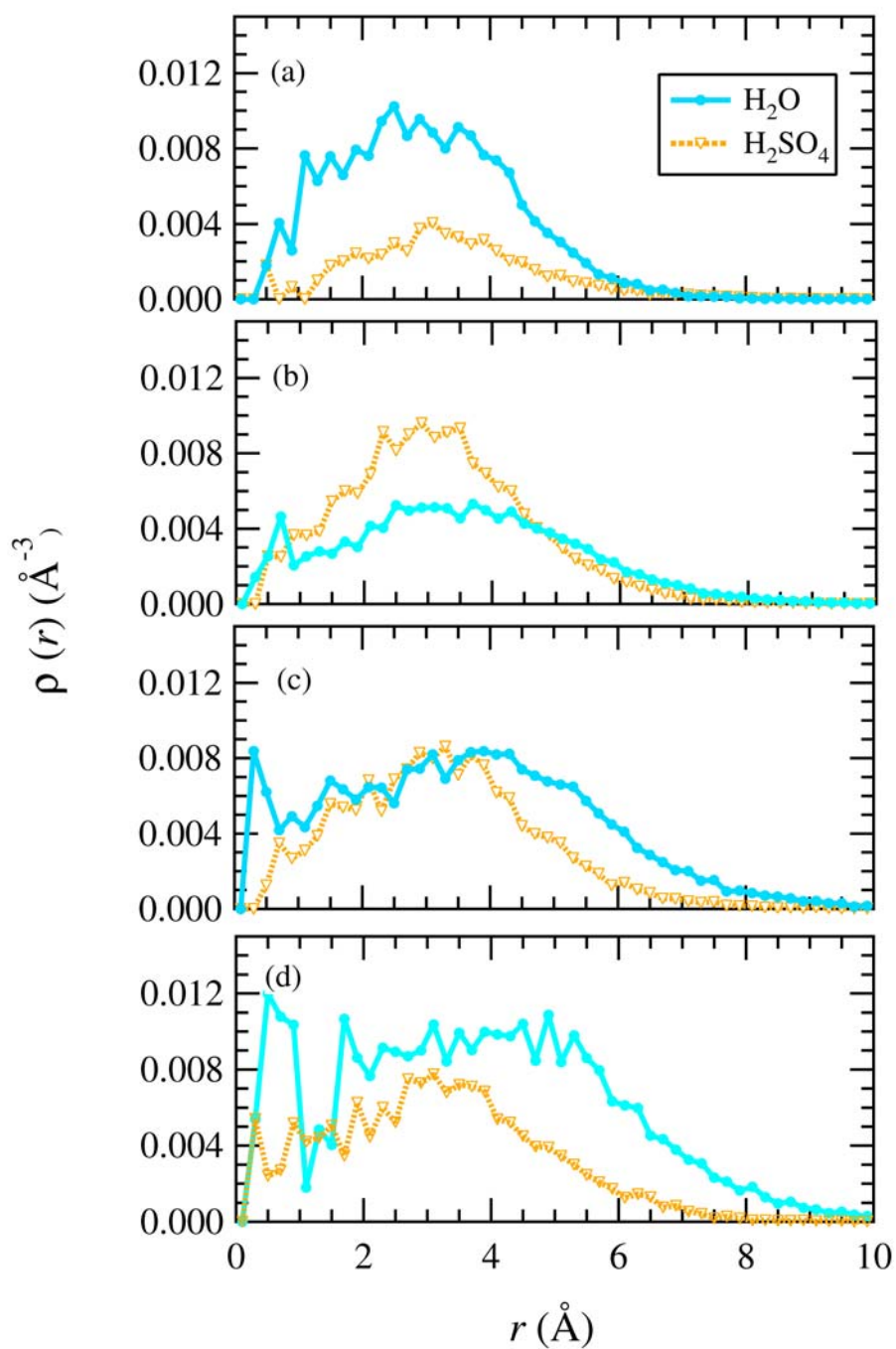


Fig. 6.37: 解離状態 N における, (a) : (5,5)-クラスター, (b) : (5,10)-クラスター, (c) : (5,15)-クラスター, (d) : (5,20)-クラスターの密度プロファイル. r はクラスターの重心からの距離. 原子種ごとに色分けしてある. データは Run A4 のもの.

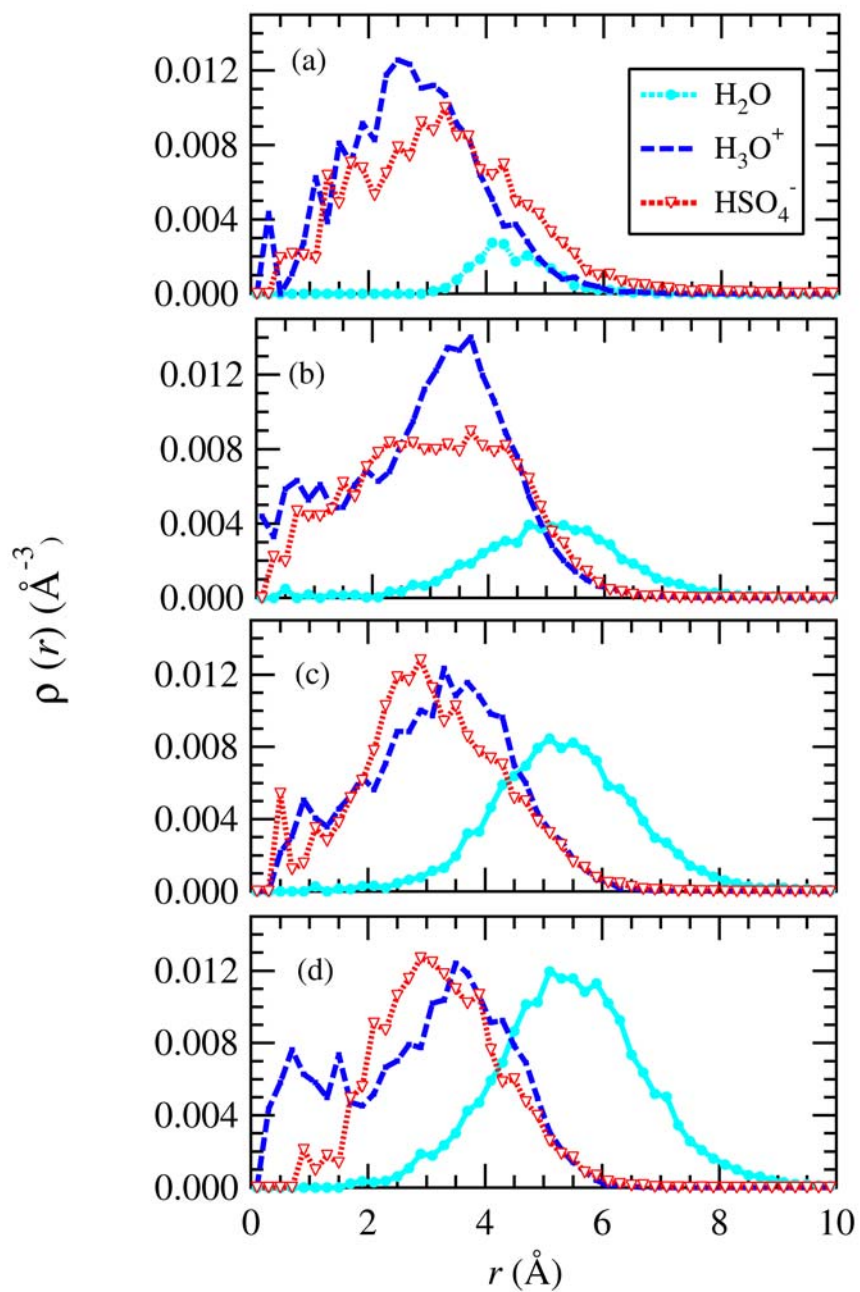


Fig. 6.38: 解離状態 D における, (a) : (5,5)-クラスター, (b) : (5,10)-クラスター, (c) : (5,15)-クラスター, (d) : (5,20)-クラスター-ハイドレート の密度プロファイル. r はクラスターの重心からの距離. 原子種ごとに色分けしてある. データは Run A4 のもの.

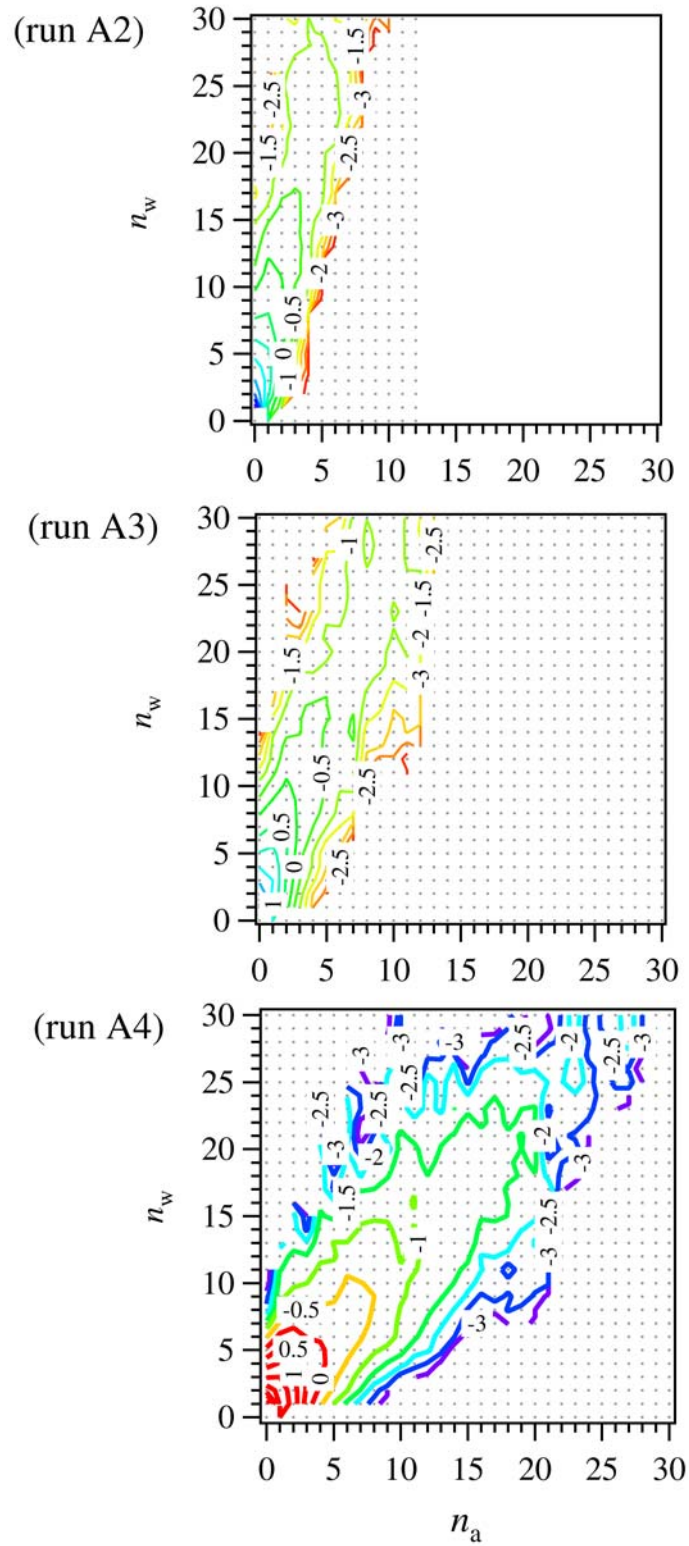


Fig. 6.39: 275K, 解離状態 N における 2 成分クラスターの分布. 等高線は $\log_{10} \bar{N}(n_a, n_w)$.

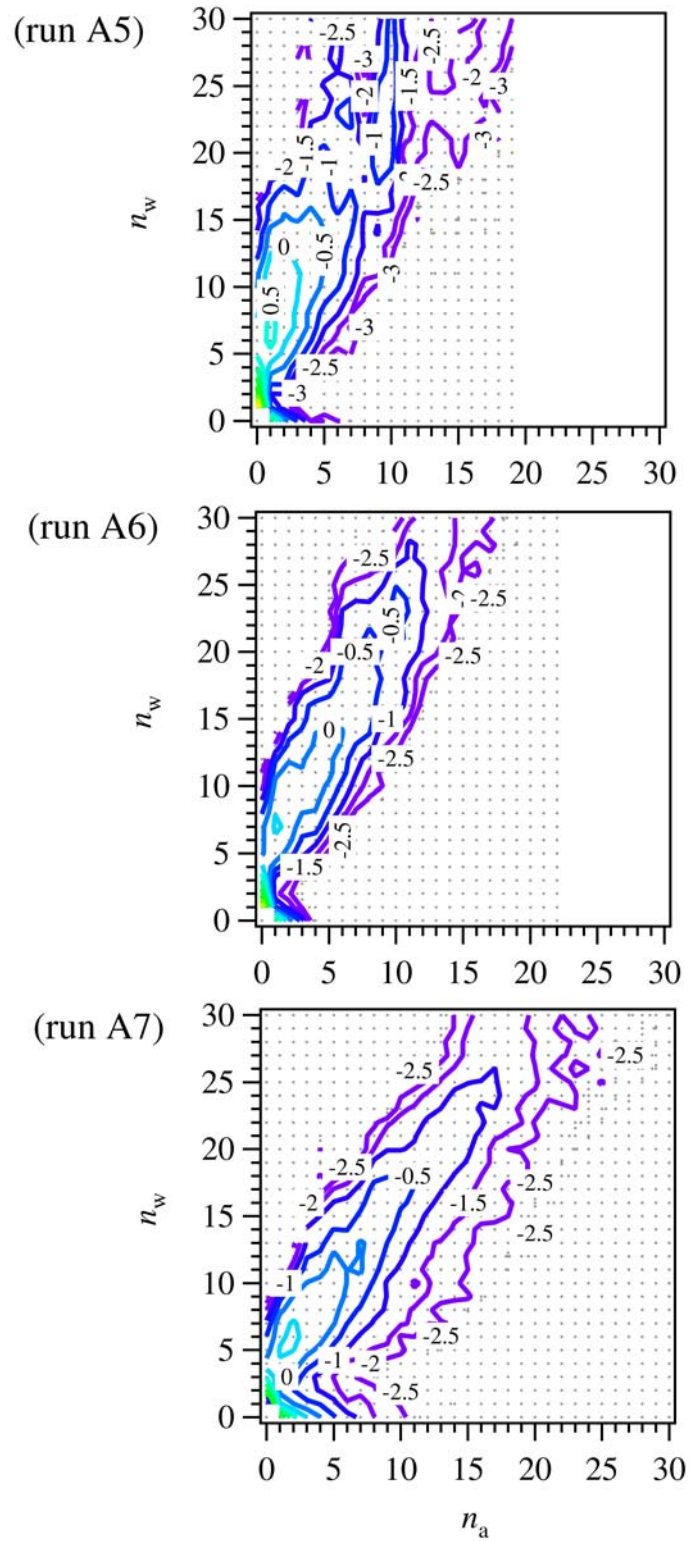


Fig. 6.40: 275K, 解離状態Dにおける2成分クラスターの分布. 等高線は $\log_{10} \bar{N}(n_a, n_w)$.

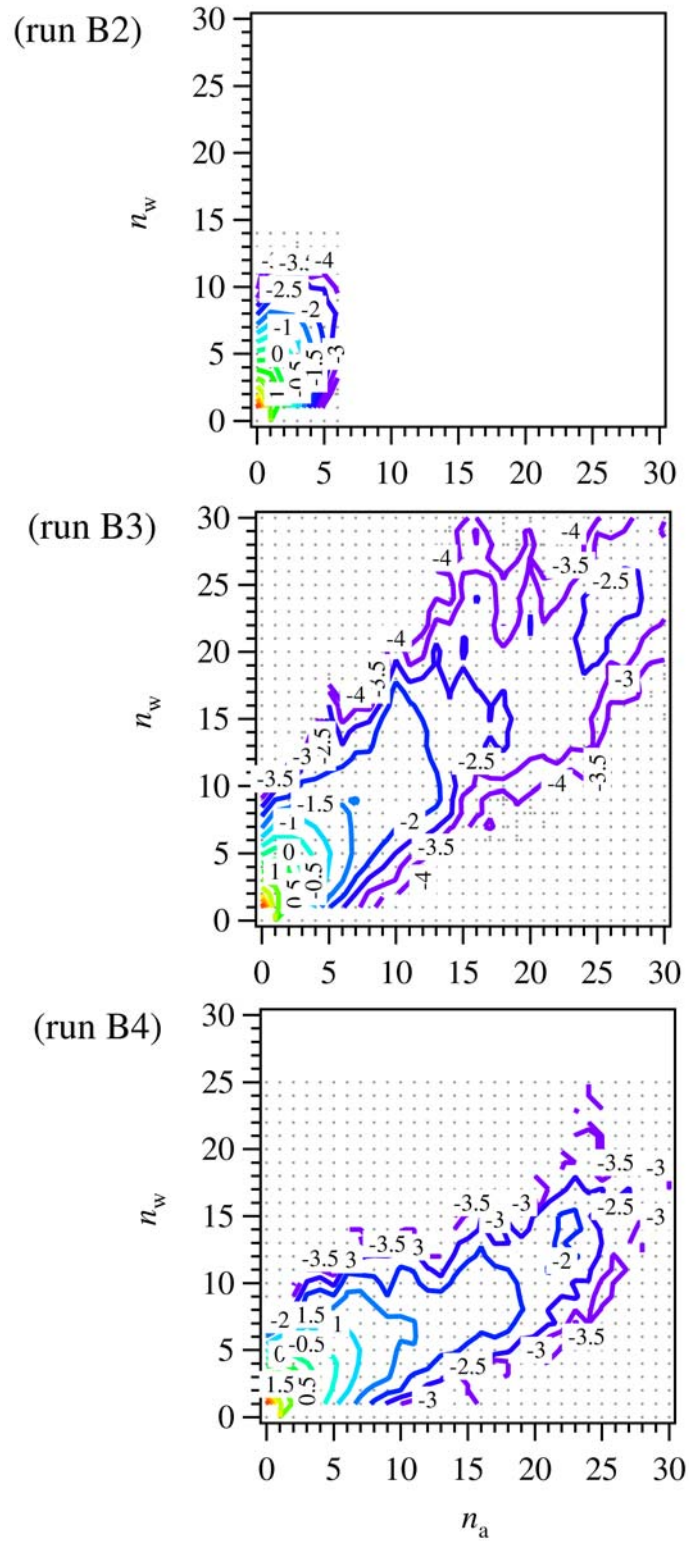


Fig. 6.41: 350K, 解離状態 N における 2 成分クラスターの分布. 等高線は $\log_{10} \bar{N}(n_a, n_w)$.

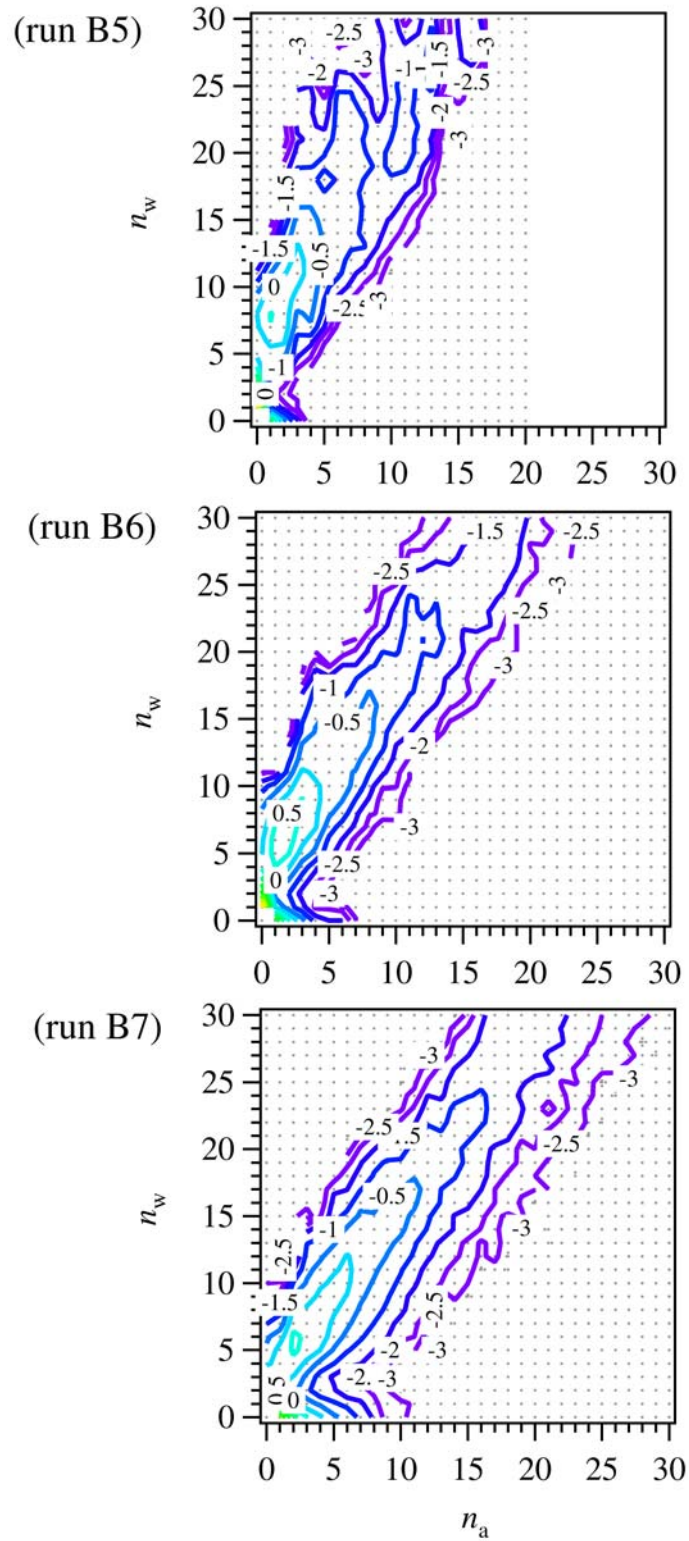


Fig. 6.42: 350K, 解離状態Dにおける2成分クラスターの分布. 等高線は $\log_{10} \bar{N}(n_a, n_w)$.

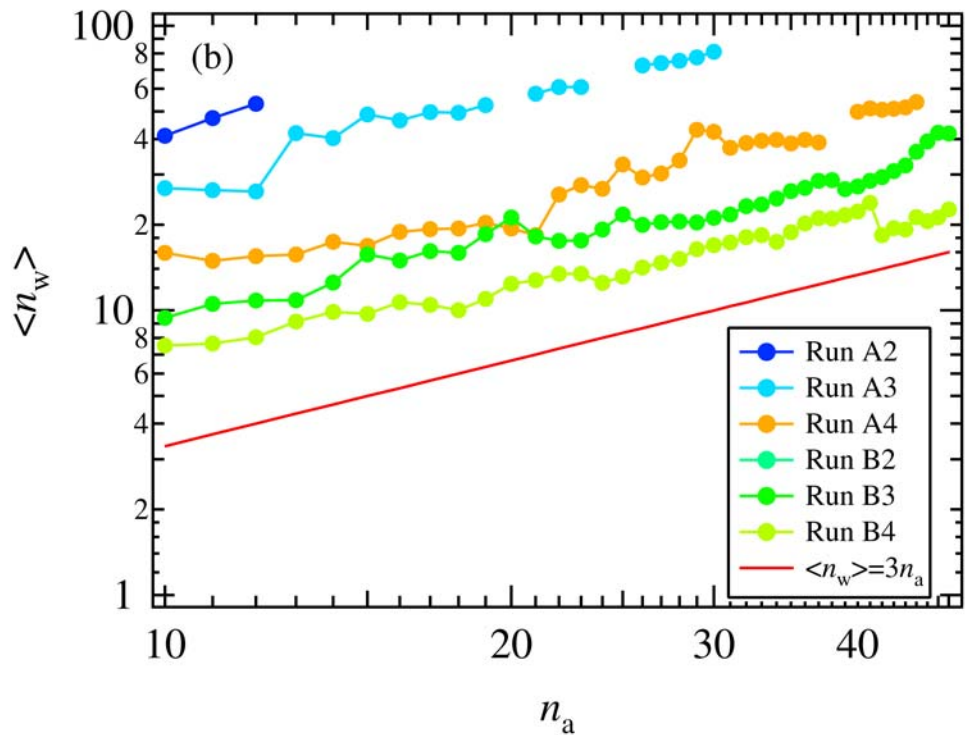
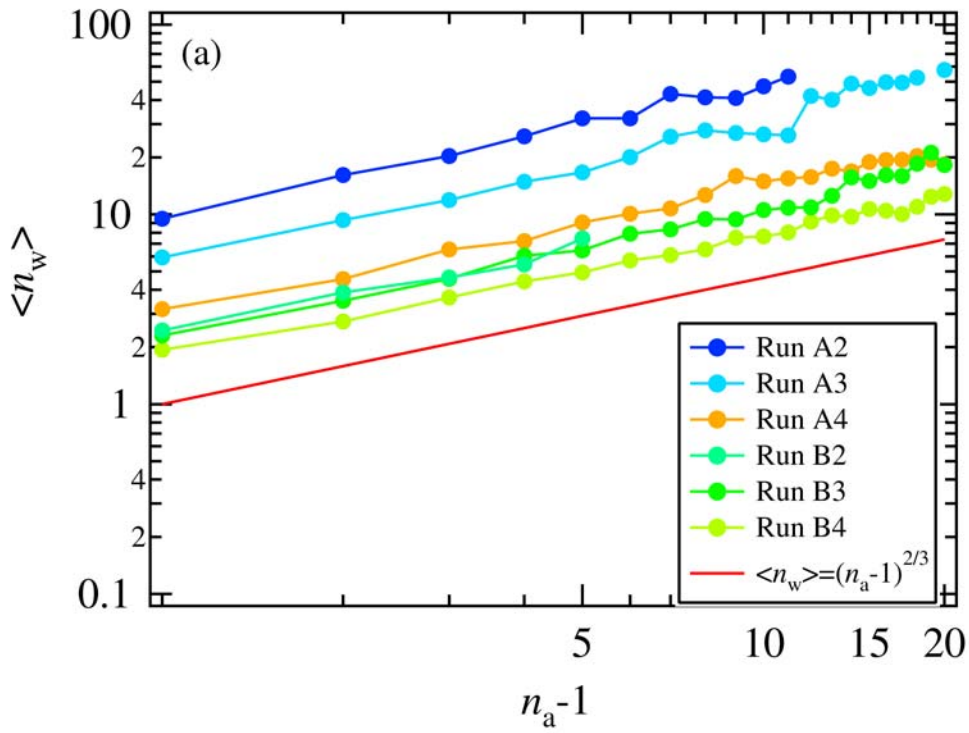


Fig. 6.43: 平均水和数 (解離状態 N) $\langle n_w \rangle$. n_a の小さい領域 (a) と n_a が大きい領域 (b) に分けてある. また, 図中の赤色の直線はそれぞれの領域で典型的な傾きを示している.

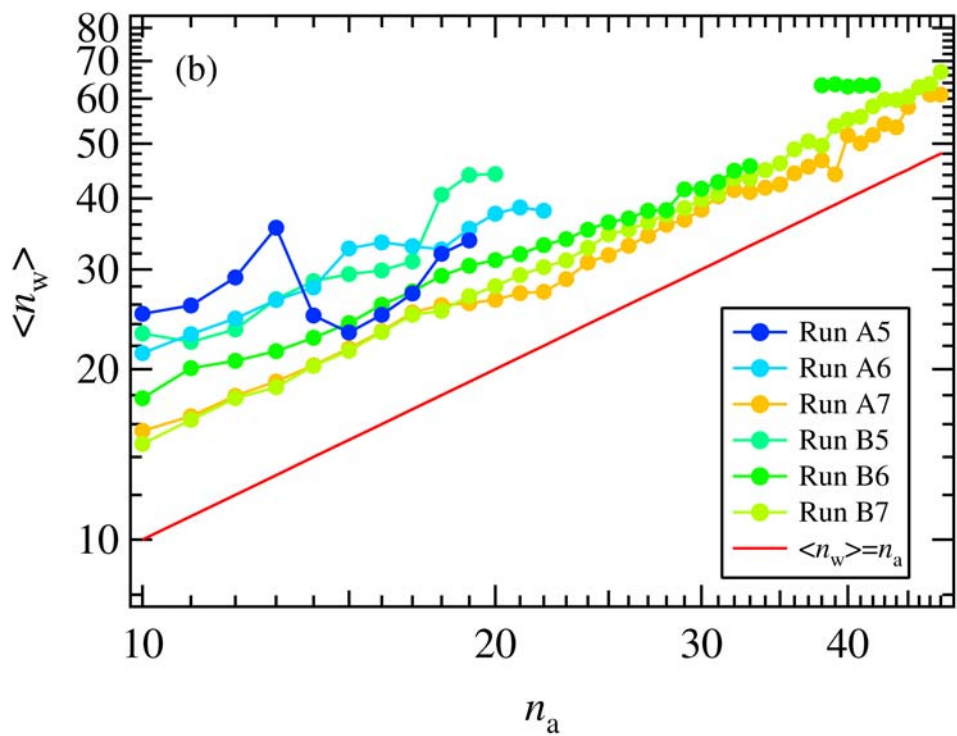
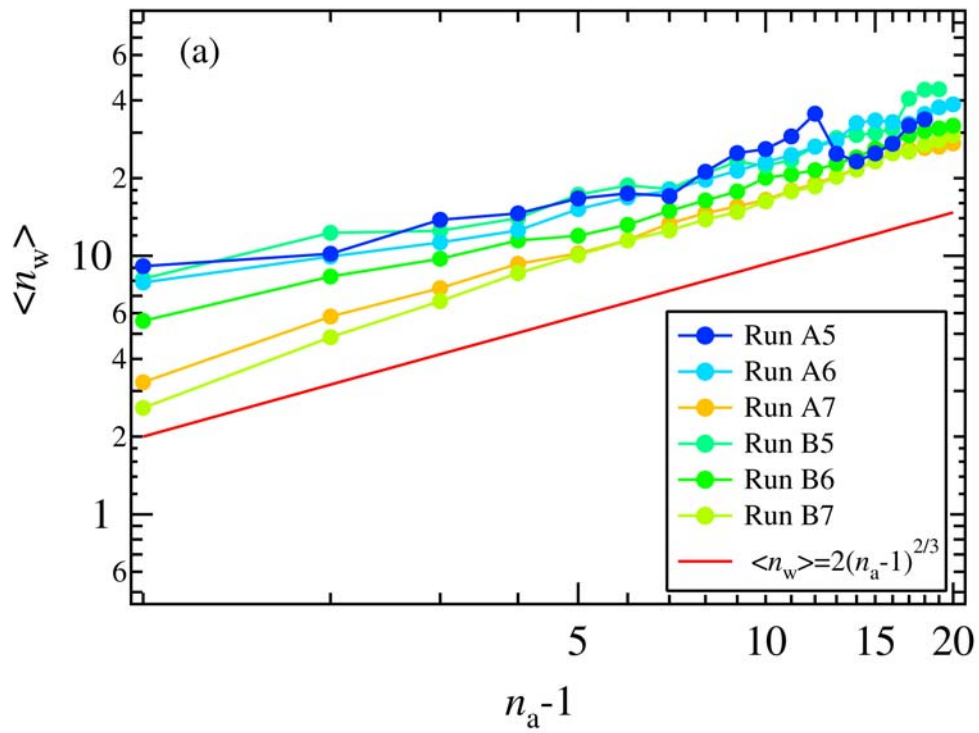


Fig. 6.44: 平均水和数 (解離状態 D) $\langle n_w \rangle$. n_a の小さい領域 (a) と n_a が大きい領域 (b) に分けてある. また, 図中の赤色の直線はそれぞれの領域で典型的な傾きを示している.

第7章 結論

本研究では、MD シミュレーションによって水の気相から液相への核生成現象を微視的な視点から調べた。

水単成分の系のシミュレーションでは、水のSPC/Eモデルを用いて核生成のMDシミュレーションを行うことで微視的な立場から核生成現象を調べた。まず、いろいろな温度・過飽和度のもとでSPC/E水分子の核生成のMDシミュレーションを行った。シミュレーションによって得られた臨界核サイズ、クラスター形成自由エネルギー、核生成速度を古典理論、半現象論モデル、無次元モデルによる予測値と比較したが、どのモデルもMD結果に対し満足の行く説明は与えられなかった。これらのモデルの失敗には2つの主要な要因があることがわかった。

一つ目はクラスター構造がこれらの理論の基礎となる毛細管近似で仮定されているものとかかなり異なっていることである。強い静電相互作用によってクラスターは球対称ではなくなっていた。さらに、クラスターのコア領域はバルク液体のように一様ではなく殻構造ができていた。1分子あたりの自由エネルギーはバルク液体におけるものより高くなっている、言い換えれば、コアを作ることによる安定化は小さいと考えられ、これによって理論予測と比べてエネルギー障壁は高く、臨界核サイズはより大きくなる。この傾向は小さいクラスターほど大きくなるため、臨界核サイズが小さくなるほど（今回の場合は低温になるほど）理論とMD結果の食い違いが大きくなる。

もう一つの要因は運動論因子に関係している。前進速度は理想気体近似（式(2.84)）による値より1桁ほど大きいものであった。分子間相互作用が強いために理想気体近似からずれているものと推測されるが、これを考慮すれば古典的運動論因子（式(2.66)）は、核生成速度に対し良い予測を与えることができる。

また、クラスターの温度が潜熱によって系全体の温度 T_s より高くなっていることを考慮し、水の温度 T_w の使用も試みた。理論予測する際、 T_s の代わりに T_w を使用することによって、エネルギー障壁はより高く、核生成速度はより小さく、臨界核はより大きく予測される。しかし、その差は温度・過飽和度によらず一様で絶対値も理論とMD結果の差に比べると小さいものであり、上記の2つの要因と比べて重要性は低いことがわかった。

臨界核に関して、熱力学的定義と運動論的定義のどちらを用いても同様の結果が得られることがわかった。しかし、これらの定義によって求めた臨界核と、 $J-S$ 曲線から核生成定理によって求められた臨界核の間には大きな食い違いが見られた。これも上記のクラスター構造が関係していると思われ、正しいバルク項に応じて修正を行うと一部は改善されることがわかった。

硫酸-水系のシミュレーションでは、大気核生成への応用を念頭に水に少量の硫酸分子を混入させた系において核生成のMDシミュレーションを行い、硫酸の混入が水単成分の核生成にどのような影響を及ぼすのか、またそのときの核生成のマイクロなダイナミクス

を調べた。

硫酸濃度が高いほど核生成速度は大きくなり、この効果は解離することによってさらに促進されることを確認した。硫酸は小さなハイドレートまでなら安定に、したがって高速に成長することができることがわかった。さらにこれらのハイドレートはモノマー凝縮ではなく、主にクラスターの凝集によって成長するという機構が明らかになった。ハイドレートに硫酸を多く含むほどハイドレートの凝集速度は速くなった一方で、ハイドレートに含まれる硫酸と水の数の関係はある程度制限されており、十分な水和数に達するところのような促進効果は抑制されてしまうことがわかった。

このような特徴は小さなハイドレートの構造と関連付けられた。ハイドレートは内側にピークをもつ硫酸の殻と、外側にピークを持つ広がった水の殻から構成される多重殻構造をとっていた。おそらく、ピーク位置の違いは分子の引力の違いからきているものと考えられる。すなわち最も強い相互作用である $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 相互作用を最も多く、 $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ 相互作用を最も小さくした結果このような配置になるのではないかと考えられる。このようにして水分子は表面に分布する傾向があり、水分子の数が多くなり硫酸の表面を水が覆ってしまうことで硫酸の引力が遮蔽され、それ以上は成長しにくくなるという機構が考えられた。これは平均水和数が硫酸の数のおよそ $2/3$ 乗に比例することによっても裏付けられた。今回用いた分子モデルは実際の分子を表すには非常に荒いモデルである。しかしながら、上記のような特徴はつきつめると相互作用の強さから来ているので、極端な話、硫酸-水系以外の2成分核生成系においても共通の現象であるはずである。本研究では、MDシミュレーションによって核生成を再現し、核生成理論の問題点をミクロな視点から明らかにすることができた。また、これまで不明な点が多かった硫酸-水系における核生成のミクロなダイナミクスの定性的な特徴を明らかにすることができた。これら実際のダイナミクスによる新しい知見は、現在の実験技術によっても到達不可能であるとともに現行の理論による推測を超えるものであり、このような問題に対して分子シミュレーションが非常に有用な手段であることを示したものである。得られた結果は核生成のミクロなダイナミクスについての理解を促進するものであり、核生成理論やより定量的なシミュレーション手法の発展に大いに役立つものと信じる。

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご指導、ご協力をいただきました。これらなくしては本研究の完成はなかったものと思います。ここに感謝の意を述べさせていただきます。

慶應義塾大学物理情報工学科の横井康平准教授には、計算機の使用法、プログラミング、MDシミュレーションの方法、研究者としての姿勢など研究を行う上での基盤のすべてを教えてくださいました。博士課程の学生にはもったいないほどの研究環境を提供していただいたにもかかわらず、なかなか成果を挙げられなかったことが悔やまれますが、それも良い経験となりました。また、特殊な条件にもかかわらず指導教官を最後まで引き受けて頂きました。深くお礼申し上げます。

慶應義塾大学機械工学科の泰岡顕治准教授には核生成現象について、基礎から最新の流行に至るまでご教授いただきました。多忙の中、副査を引き受けていただくとともに多くの時間を割いていただきました。数々の危機を乗り越えるためには同准教授のご協力が不可欠でした。また様々な人との交流を斡旋していただき、人と関わることの重要性を教えてくださいました。深くお礼申し上げます。

理化学研究所計算宇宙物理研究室の戎崎俊一研究主任には、他に類をみない計算環境を提供していただいたのを始めとして本研究にかなりの融通を利かせていただきました。深くお礼申し上げます。

慶應義塾大学物理情報工学科の椎木一夫教授、藤谷洋平准教授、慶應義塾大学物理学科の高野宏教授にはお忙しい中、自分の至らなさにより長期にわたってしまった博士論文審査の副査を引き受けていただきました。また研究に対して異なる専門分野からの新鮮で貴重なご指摘をいただきました。深くお礼申し上げます。

福井大学工学部物理工学科の古石貴裕准教授には計算機やプログラミングの知識をご教授頂いただくとともに、MDプログラミングの方針など相談に乗っていただきました。同准教授の開発したMDプログラムや、可視化ツール等を使用させていただくだけでなく、本研究に合うように変更までしていただきました。深くお礼申し上げます。

オハイオ州立大学の日下勇准教授、京都大学の松本充弘准教授には核生成についての貴重なご意見をいただきました。深くお礼申し上げます。

また、私の行く末を常に心配してくださった東工大の西川武志助教授、MDのマニアックな雑談に応じていただいた米谷佳晃博士をはじめとする横井研究室のみなさん、ことあるごとにお邪魔させていただいた泰岡研究室のみなさん、高度な知識を提供してくださった戎崎研究室のみなさん、非線形現象の輪講に参加させてくれた相吉研究室のみなさん、リサーチアシスタント時代にお世話になった物情実験室のみなさんとの交流は研究を行ううえでの支えとなりました。ここに深くお礼申し上げます。

その他、ここに名前を挙げるができなかった多くの方々にご協力していただきました。これらすべての方々に感謝の意を表したいと思います。

参考文献

- [1] J. Lothe and G. M. Pound: “Reconsideration of nucleation theory”, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2080 (1962).
- [2] B. N. Hale: “Application of a scaled homogeneous nucleation-rate formalism to experimental data at $T \ll T_c$ ”, *Phys. Rev. A*, **33**, 4156 (1986).
- [3] S. L. Girshick and C.-P. Chiu: “Kinetic nucleation theory: an extension for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor”, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1273 (1990).
- [4] A. Dillmann and G. E. A. Meier: “A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase”, *J. Chem. Phys.*, **94**, 3872 (1991).
- [5] C. F. Delale and G. E. A. Meier: “A semiphenomenological droplet model of homogeneous nucleation from the vapor phase”, *J. Chem. Phys.*, **98**, 9850 (1993).
- [6] A. Laaksonen, I. J. Ford, and M. Kulmala: “Revised parametrization of the Dillmann-Meier theory of homogeneous nucleation”, *Phys. Rev. E*, **49**, 5517 (1994).
- [7] H. Reiss, W. K. Kegel, and J. L. Katz: “Resolution of the problems of replacement free energy, $1/S$, and internal consistency in nucleation theory by consideration of the length scale for mixing entropy”, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4506 (1997).
- [8] A. Obeidat, J.-S. Li, and G. Wilemski: “Nucleation rates of water and heavy water using equations of state”, *J. Chem. Phys.*, **121**, 9510 (2004).
- [9] D. Kashchiev: “Analysis of experimental data for the nucleation rate of water droplets”, *J. Chem. Phys.*, **125**, 44505 (2006).
- [10] I. Kusaka, Z.-G. Wang, and J. H. Seinfeld: “Binary nucleation of sulfuric acid-water: Monte carlo simulation”, *J. Chem. Phys.*, **108**, 6829 (1998).
- [11] G. T. Gao, K. J. Oh, and X. C. Zeng: “Effect of uniform electric field on homogeneous vapor-liquid nucleation and phase equilibria. II. extended simple point charge model water”, *J. Chem. Phys.*, **110**, 2533 (1999).
- [12] K. J. Oh and X. C. Zeng: “Effect of carrier-gas pressure on barrier to nucleation: Monte carlo simulation of water-nitrogen system”, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2681 (2001).

- [13] J. Merikanto, H. Vehkamäki, and E. Zapadinsky: “Monte carlo simulations of critical cluster sizes and nucleation rates of water”, *J. Chem. Phys.*, **121**, 914 (2004).
- [14] B. N. Hale and D. J. DiMattio: “Scaling of the nucleation rate and a monte carlo discrete sum approach to water cluster free energies of formation”, *J. Chem. Phys.*, **108**, 19780 (2004).
- [15] B. Chen, J. I. Siepmann, and M. L. Klein: “Simulating vapor-liquid nucleation of water: A combined histogram-reweighting and aggregation-volume-bias monte carlo investigation for fixed-charge and polarizable models”, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 1137 (2005).
- [16] K. K. Tanaka, K. Kawamura, and K. Nakazawa: “Tests of the homogeneous nucleation theory with molecular-dynamics simulations. I. Lennard-Jones molecules”, *J. Chem. Phys.*, **122**, 184514 (2005).
- [17] H. Y. Tang and I. J. Ford: “Microscopic simulations of molecular cluster decay: Does the carrier gas affect evaporation?”, *J. Chem. Phys.*, **125**, 144316 (2006).
- [18] S. Toxvaerd: “Molecular-dynamics simulation of homogeneous nucleation in the vapor phase”, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8913 (2001).
- [19] S. Toxvaerd: “Molecular dynamics simulation of nucleation in the presence of a carrier gas”, *J. Chem. Phys.*, **119**, 10764 (2003).
- [20] K. Yasuoka and M. Matsumoto: “Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase. I. Lennard-Jones fluid”, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8451 (1998).
- [21] K. Yasuoka. and X. C. Zeng: “Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase of Lennard-Jones. III. effect of carrier gas pressure”, *J. Chem. Phys.*, **126**, 124320 (2007).
- [22] J. Wedekind, J. W. an dDavid Reguera, and R. Strey: “Nucleation rate isotherms of argon from molecular dynamics simulations”, *J. Chem. Phys.*, **127**, 154515 (2007).
- [23] K. Yasuoka and M. Matsumoto: “Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase. II. water”, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8463 (1998).
- [24] J. L. Schmitt, G. W. Adams, and R. A. Zalabsky: “Homogeneous nucleation of ethanol”, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2089 (1982).
- [25] R. Strey, P. E. Wagner, and T. Schmeling: “Homogeneous nucleation rates for n-alcohol vapors measured in a two-piston expansion chamber”, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2325 (1986).
- [26] J. Wölk, R. Strey, C. H. Heath, and B. E. Wyslouzil: “Empirical function for homogeneous water nucleation rates”, *J. Chem. Phys.*, **117**, 4954 (2002).

- [27] A.-P. Hyvärinen, H. Lihavainen, Y. Viisanen, and M. Kulmala: “Homogeneous nucleation rates of higher n-alcohols measured in a laminar flow diffusion chamber”, *J. Chem. Phys.*, **120**, 11621 (2004).
- [28] T. Narumi, R. Susukita, T. Ebisuzaki, G. McNiven, and B. Elmegreen: “Molecular dynamics machine: Special-purpose computer for molecular dynamics simulations”, *Mol. Simul.*, **21**, 401 (1999).
- [29] R. Susukita, T. Ebisuzaki, B. G. Elmegreen, H. Furusawa, K. Kenya, A. Kawai, Y. Kobayashi, T. Koishi, G. D. McNiven, T. Narumi, and K. Yasuoka.: “Hardware accelerator for molecular dynamics: MDGRAPE-2”, *Computer Physics Communications* **155**, 115 (2003).
- [30] T. Narumi, R. Susukita, H. Furusawa, and T. Ebisuzaki: “46 Tflops special-purpose computer for molecular dynamics simulations: WINE-2”, in *Proceedings of the 5th International Conference on Signal Processing, Beijing*, 575 (2000).
- [31] T. Narumi, Y. Ohno, N. Okimoto, T. Koishi, A. Suenaga, N. Futatsugi, R. Yanai, R. Himeno, S. Fujikawa, M. Ikei, and M. Taiji: “A 55 tflops simulation of amyloid-forming peptides from yeast prion sup35 with the specialpurpose computer system mdgrape-3”, in *Proceedings of the SC06 (High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis)*, CDROM, Tampa, USA (2006).
- [32] B. N. Hale: “Computer simulations, nucleation rate predictions and scaling”, in M. Kasahara and M. Kulmala Eds., *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2004*, 3 (2004).
- [33] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis: “Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change-2nd ed.”, Wiley, Hoboken, NewJersey (2006).
- [34] H. Reiss: “The kinetics of phase transitions in binary systems”, *J. Chem. Phys.*, **18**, 840 (1950).
- [35] G. J. Doyle: “Self-nucleation in the sulfuric acid-water system”, *J. Chem. Phys.*, **35**, 795 (1961).
- [36] P. Mirabel and J. L. Katz: “Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols”, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1138 (1974).
- [37] W. J. Shugard and H. Reiss: “Transient nucleation in H₂O-H₂SO₄ mixtures: A stochastic approach”, *J. Chem. Phys.*, **65**, 2827 (1976).
- [38] D. Boulaud, G. Madelaine, D. Vigla, and J. Bricard: “Experimental study on the nucleation of water vapor sulfuric acid binary system”, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4854 (1977).

- [39] P. Mirabel and J. L. Clavelin: “Experimental study of nucleation in binary mixtures: The nitric acid-water and sulfuric acid-water systems”, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5020 (1978).
- [40] A. Jaeger-Voirol and P. Mirabel: “Nucleation rate in a binary mixture of sulfuric acid and water vapor”, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3518 (1988).
- [41] Y. Viisanen, M. Kulmala, and A. Laaksonen: “Experiments on gas-liquid nucleation of sulfuric acid and water”, *J. Chem. Phys.*, **107**, 920 (1997).
- [42] S. M. Ball, D. R. Hanson, F. L. Eisele, and P. H. McMurry: “Laboratory studies of particle nucleation: Initial results for H_2SO_4 , H_2O and NH_3 vapors”, *J. Geophys. Res.*, **104**, 23709 (1999).
- [43] A. Jaeger-Voirol, P. Mirabel, and H. Reiss: “Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid-water vapor: A reexamination”, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4849 (1987).
- [44] M. Kulmala, M. Lazaridis, A. Laaksonen, and T. Vesala: “Extended hydrates interaction model: Hydrate formation and the energetics of binary homogeneous nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **94**, 7411 (1991).
- [45] M. Noppel: “Binary nucleation of water-sulfuric acid system: A reexamination of the classical hydrates interaction model”, *J. Chem. Phys.*, **109**, 9052 (1998).
- [46] M. Noppel, H. Vehkamäki, and M. Kulmala: “An improved model for hydrate formation in sulfuric acid-water nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **116**, 218 (2002).
- [47] A. Sorokin, X. Vancassel, and P. Mirabel: “Kinetic model for binary homogeneous nucleation in the H_2O - H_2SO_4 system: Comparison with experiments and classical theory of nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **123**, 244508 (2005).
- [48] F. Yu: “Effect of ammonia on new particle formation: A kinetic H_2SO_4 - H_2O - NH_3 nucleation model constrained by laboratory measurements”, *J. Geophys. Res. D*, **111**, 01204 (2006).
- [49] F. Yu and R. P. Turco: “Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation”, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 883 (2000).
- [50] R. Zhang, I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E. C. Fortner, X. Tie, L. T. Molina, and M. J. Molina: “Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids”, *Science*, **304**, 1487 (2004).
- [51] M. Kulmala, I. Riipinen, M. Sipilä, H. E. Manninen, T. Petäjä, H. Junninen, M. D. Maso, G. Mordas, A. Mirme, M. Vana, A. Hirsikko, L. Laakso, R. M. Harrison, I. Hanson, C. Leung, K. E. J. Lehtinen, and V.-M. Kerminen: “Toward direct measurement of atmospheric nucleation”, *Science*, **89**, 318 (2007).

- [52] B. Hale and S. Kathmann: “Monte carlo simulations of small $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ clusters”, in K. M. and W. P. E Eds., Proceedings of The 14th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 30 (1996).
- [53] S. M. Kathmann and B. N. Hale: “Monte carlo simulations of small sulfuric acid-water clusters”, *J. Chem. Phys.*, **105**, 11719 (2001).
- [54] S. Re, Y. Osamura, and K. Morokuma: “Coexistence of neutral and ion-pair clusters of hydrated sulfuric acid $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-5$)-A molecular orbital study”, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3535 (1999).
- [55] C.-G. Ding, K. Laasonen, and A. Laaksonen: “Two sulfuric acids in small water clusters”, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8648 (2003).
- [56] C.-G. Ding and K. Laasonen: “Partially and fully deprotonated sulfuric acid in $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6-9$) clusters”, *Chem. Phys. Lett.*, **390**, 307 (2004).
- [57] A. A. Natsheh, A. B. Nadykto, K. V. Mikkelsen, F. Yu, and J. Ruuskanen: “Sulfuric acid and sulfuric acid hydrates in the gas phase: A DFT investigation”, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 8914 (2004).
- [58] R. J. Weber, S. Lee, G. Chen, B. Wang, V. Kapustin, K. Moore, A. D. Clarke, L. Mauldin, E. Kosciuch, C. Cantrell, F. Eisele, D. C. Thornton, A. R. Bandy, G. W. Sachse, and H. E. Fuelberg: “New particle formation in anthropogenic plumes advecting from Asia observed during TRACE-P”, *J. Geophys. Res.*, **108**, D21, 8814 (2003).
- [59] D. W. Oxtoby and D. Kashchiev: “A general relation between the nucleation work and the size of the nucleus in multicomponent nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7665 (1994).
- [60] Y. Viisanen, R. Strey, and H. Reiss: “Homogeneous nucleation rates for water”, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4680 (1993).
- [61] M. Volmer and A. Weber: “Keimbildung in übersättigten gebilden”, *Z. Phys. Chem.*, **119**, 277 (1926).
- [62] L. Z. Farkas: “Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigen dämpfen”, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **125**, 236 (1927).
- [63] V. R. Becker and W. Döring: “Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen”, *Ann. Phys.*, **24**, 719 (1935).
- [64] J. B. Zel'dovich: “Theory of new-phase formation: Cavitation”. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **12**, 525 (1942); *Acta Physicochim. URSS* **18**, 1 (1943).

- [65] H. Reiss, J. L. Katz, and E. R. Cohen: “Translation-rotation paradox in the theory of nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **48**, 5553 (1968).
- [66] D. Reguera and J. M. Rubí: “Nonequilibrium translational-rotational effects in nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7100 (2001).
- [67] W. G. Courtney: “Non-steady-state nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2009 (1962).
- [68] W. G. Courtney: “Kinetics of condensation of water vapor”, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2018 (1962).
- [69] J. Feder, K. C. Russell, J. Lothe, and G. M. Pound: “Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours”, *Adv. Phys.*, **15**, 1 (1966).
- [70] V. I. Kalikmanov: “Mean-field kinetic nucleation theory”, *J. Chem. Phys.*, **124**, 124505 (2006).
- [71] I. J. Ford, A. Laaksonen, and M. Kulmala: “Modification of the Dillmann-Meier theory of homogeneous nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **99**, 764 (1993).
- [72] D. Reguera and H. Reiss: “Fusion of the extended modified liquid drop model for nucleation and dynamical nucleation theory”, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 165701 (2004).
- [73] D. Reguera and H. Reiss: “Extended modified liquid drop-dynamical nucleation theory (EMLD-DNT) approach to nucleation: A new theory”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19831 (2004).
- [74] A. B. Nadykto and F. Yu: “Simple correction to the classical theory of homogeneous nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **122**, 104511 (2005).
- [75] H. B. Callen : “熱力学および統計物理入門”, 吉岡書店 (1998).
- [76] M. E. Fisher: *Physics*, **3**, 255 (1967).
- [77] R. McGraw: “A corresponding states correlation of the homogeneous nucleation thresholds of supercooled vapors”, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5514 (1981).
- [78] M. Rusyniak and M. S. El-Shall: “Vapor phase homogeneous nucleation of higher alkanes: Dodecane, hexadecane, and octadecane. 2. corresponding states and scaling law analysis”, *J. Chem. Phys. B*, **105**, 11873 (2001).
- [79] B. N. Hale: “Temperature dependence of homogeneous nucleation rates for water: Near equivalence of the empirical fit of Wölk and Strey, and the scaled nucleation model”, *J. Chem. Phys.*, **122**, 204509 (2005).
- [80] B. N. Hale: “Analysis of argon nucleation rates and theoretical model predictions”, from talk at the Colloid and Surface Science meeting, Nucleation Symposium, June 18-21, 2006, Boulder, Colorado.

- [81] R. C. Miller, R. J. Anderson, J. J. L. Kassner, and D. E. Hagen: “Homogeneous nucleation rate measurements for water over a wide range of temperature and nucleation rate”, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3204 (1983).
- [82] J. Wölk and R. Strey: “Homogeneous nucleation of H₂O and D₂O in comparison: The isotope effect”, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11683 (2001).
- [83] B. E. Wyslouzil, C. H. Heath, and J. L. Cheung: “Binary condensation in a supersonic nozzle”, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7317 (2000).
- [84] C. H. Heath, K. A. Streletzky, B. E. Wyslouzil, J. Wölk, and R. Strey: “H₂O-D₂O condensation in a supersonic nozzle”, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6176 (2002).
- [85] Y. J. Kim, B. E. Wyslouzil, G. Wilemski, J. Wölk, and R. Strey: “Isothermal nucleation rates in supersonic nozzles and the properties of small water clusters”, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4365 (2004).
- [86] E. F. Allard and J. James L. Kassner: “New cloud-chamber method for the determination of homogeneous nucleation rates”, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1401 (1965).
- [87] R. A. Dobbin, T. I. Eklund, and R. Tjoa: “The direct measurement of the nucleation rate constants”, in A. A. Pouring Ed., *Condensation in High Speed Flows*, Am. Soc. Mech. Eng., New York, pp. 43–58 (1977).
- [88] C. R. T. Wilson: “Condensation of water vapour in the presence of dust-free air and other gases”, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **189**, 265 (1897).
- [89] P. E. Wagner and R. Strey: “Homogeneous nucleation rates of water vapor measured in a two-piston expansion chamber”, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2694 (1981).
- [90] Y. Viisanen, R. Strey, and H. Reiss: “Erratum: Homogeneous nucleation rates for water”, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8205 (2000).
- [91] R. H. Heist and H. Reiss: “Investigation of the homogeneous nucleation of water vapor using a diffusion cloud chamber”, *J. Chem. Phys.*, **59**, 665 (1973).
- [92] J. L. Katz and B. J. Ostermier: “Diffusion cloud-chamber investigation of homogeneous nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **47**, 478 (1967).
- [93] F. Peters: “Condensation of supersaturated water vapor at low temperatures in a shock tube”, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2487 (1987).
- [94] F. Peters and B. Paikert: “Nucleation and growth rates of homogeneously condensing water vapor in argon from shock tube experiments”, *Exp. Fluids*, **7**, 521 (1989).
- [95] C. C. M. Luijten, K. J. Bosschaart, and M. E. H. van Dongen: “High pressure nucleation in water/nitrogen systems”, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8116 (1997).

- [96] C. C. M. Luijten, P. Peeters, and M. E. H. van Dongen: “Nucleation at high pressure. II. wave tube data and analysis”, *J. Chem. Phys.*, **111**, 8535 (1999).
- [97] G. D. Stein and C. A. Moses: “Rayleigh scattering experiments on the formation and growth of water clusters nucleated from the vapor phase”, *J. Colloid Interface Sci*, **39**, 504 (1972).
- [98] C. A. Moses and G. D. Stein: *J. Fluids Eng.*, **100**, 311 (1978).
- [99] A. Khan, C. H. Heath, U. M. Dieregswiler, and B. E. Wyslouzil: “Homogeneous nucleation rates for D₂O in a supersonic Laval nozzle”, *J. Chem. Phys.*, **119**, 3138 (2003).
- [100] K. A. Streletzky, Y. Zvinevich, and B. E. Wyslouzil: “Controlling nucleation and growth of nanodroplets in supersonic nozzles”, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4058 (2002).
- [101] C. F. Lee: “Condensation of H₂O and D₂O in argon in the centered expansion wave in shock tube”, in A. A. Pouring Ed., *Condensation in High Speed Flows*, Am. Soc. Mech. Eng., New York, pp. 83–96 (1977).
- [102] P. Peeters, J. J. H. Gielis, and M. E. H. van Dongen: “The nucleation behavior of supercooled water vapor in helium”, *J. Chem. Phys.*, **117**, 5647 (2002).
- [103] V. Holten, D. G. Labetski, and M. E. H. van Dongen: “Homogeneous nucleation of water between 200 and 240K: New wave tube data and estimation of the Tolman length”, *J. Chem. Phys.*, **123**, 104505 (2005).
- [104] 岡崎 進 : “コンピュータシミュレーションの基礎”, 化学同人 (2000).
- [105] 上田 顕 : “コンピュータシミュレーション”, 朝倉書店 (1990).
- [106] M. P. Allen and D. J. Tildesley: “Computer Simulation of Liquids”, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [107] N. Matubayasi and M. Nakahara: “Reversible molecular dynamics for rigid bodies and hybrid monte carlo”, *J. Chem. Phys.*, **110**, 3291 (1999).
- [108] S. Nosé: “Constant temperature molecular dynamics”, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **103**, 1 (1991).
- [109] C.-G. Ding, T. Taskila, K. Laasonen, and A. Laaksonen: “Reliable potential for small sulfuric acid-water clusters”, *Chem. Phys.*, **287**, 7 (2003).
- [110] “water structure and science”. URL <http://www.lsbu.ac.uk/water/models.html>.
- [111] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma: “The missing term in effective pair potentials”, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).

- [112] IAPWS: “The International Association for the Properties of Water and Steam” (2001). URL <http://www.iapws.org/relguide/fundam.pdf>.
- [113] A. V. Gubskaya and P. G. Kusalik: “The total molecular dipole moment for liquid water”, *J. Chem. Phys.*, **117**, 5290 (2002).
- [114] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans: “Intermolecular Forces”, 331, Reidel, Dordrecht (1981).
- [115] Y. Guissani and B. Guillot: “A computer simulation study of the liquid-vapor coexistence curve of water”, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8221 (1993).
- [116] J. Alejandre, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela: “Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water”, *J. Chem. Phys.*, **102**, 4574 (1995).
- [117] R. L. Kuczkowski, R. D. Suenram, and F. J. Lovas: “Microwave spectrum, structure, and dipole moment of sulfuric acid”, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2561 (1981).
- [118] W. R. Cannon, B. M. Pettitt, and J. A. McCammon: “Sulfate anion in water: Model structural, thermodynamics, and dynamics properties”, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6225 (1994).
- [119] W. R. Rodwell and L. Radom: “Definitive theoretical evidence for the nonplanarity of the hydronium ion (H_3O^+)”, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2865 (1981).
- [120] L. Kurdi and E. Kochanski: “Theoretical studies of sulfuric acid monohydrate: Neutral or ionic complex?”, *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 111 (1989).
- [121] G. C. Boulougouris, I. G. Economou, and D. N. Theodorou: “Engineering a molecular model for water phase equilibrium over a wide temperature range”, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1029 (1998).
- [122] A. E. Ismail, G. S. Grest, and M. J. Stevens: “Capillary waves at the liquid-vapor interface and the surface tension of water”, *J. Chem. Phys.*, **125**, 14702 (2006).
- [123] IAPWS: “IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance” (1994). URL <http://www.iapws.org/relguide/surf.pdf>.
- [124] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli,

- J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople: "Gaussian 03, Revision C.02". Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [125] J. Julin, I. Napari, and H. Vehkamäki: "Comparative study on methodology in molecular dynamics simulation of nucleation", *J. Chem. Phys.*, **126**, 224517 (2007).
- [126] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein: "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water", *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983).
- [127] K. Nishioka: "Kinetic and thermodynamic definitions of the critical nucleus in nucleation theory", *Phys. Rev. E*, **52**, 3263 (1995).
- [128] H. Matsubara, T. Koishi, T. Ebisuzaki, and K. Yasuoka: "Extended study of molecular dynamics simulation of homogeneous vapor-liquid nucleation of water", *J. Chem. Phys.*, **127**, 214507 (2007).