18507

非球形分子イオンの気相中におけるダイナミクス

Dynamics of Non-spherical Molecular Ions in the Gas Phase

援助対象者 Scholarship Student: 玉館 知也 Tomoya TAMADATE

金沢大学大学院自然科学研究科 博士課程後期 2 年
Graduate school of Natural Science and Technology,
Kanazawa University, PhD Student (D2)
E-mail: tamatomo@stu.kanazawa-u.ac.jp

玉館 知也

研究指導者 Academic Leader: 瀬戸 章文 Takafumi SETO

教授, Professor
E-mail: t.seto@staff.kanazawa-u.ac.jp

成果の概要

1. 研究背景

エアロゾルプロセスの多くは粒子間の衝突によって進行し、その衝突速度定数 β はプロセスの進行速度を決定する重要なパラメータである。溶媒分子と連続的に衝突が生じる高密度溶媒下（連続体領域、液相など）や溶媒分子との衝突が生じない極低密度溶媒下（自由分子領域、真空）における衝突速度定数の理論解析は容易である一方、低密度溶媒下（遷移領域、気相）における粒子の輸送は“不連続”な溶媒分子との衝突を伴うため、解析的に衝突速度定数を算出することは困難である。近似的な解の計算法として Fuchs が提案したイオン近傍におけるガス分子との衝突を無視する手法（Fuchs N.A., 1963）が用いられるが、10 nm 以下の微小帯電粒子ではガス分子との衝突による影響が非常に大きくなり、近似解と実験値に差が生じることが知られている（López-Yglesias X. and Flagan R.C., 2013; 2015）。さらに、粒子が微細になる

ことで衝突速度自体が、分子構造の影響を受けやすくなり、衝突速度を予測することがより困難になる。本研究では分子シミュレーションを用いた極微細分子イオンの衝突速度定数を算出する手法を開発し、Fuchs の近似解等、これまで提唱されてきた理論との比較を行うことで、分子構造の影響を含むイオン間衝突速度定数の計算法を確立することを目的とした。

2. 研究方法

本研究では衝突速度定数の計算法として Continuum-Molecular dynamics simulation (C-MD) 法を開発した。C-MD 法は図 1 のように Limiting sphere と呼ばれる仮想球殻を用いてイオン（図赤）周りの空間を 2 つの領域に分割する。球殻外部を連続体領域と仮定し、拡散方程式を用いて球殻へ進入するイオン（図青）のフラックスを求める。一方、球殻内部へ進入したイオンの軌跡は MD シミュレーションを用いて計算し、衝突・非衝突に分類、計算試行回数（＝衝突回数＋非衝突回数）と衝突回数の比から衝突確率

を求めた。最終的に、球殻に進入するイオンフラックスと衝突確率から衝突速度定数を計算した。対象分子イオンは気相中に広く存在している NH_4^+ イオンおよび NO_2^- イオンを、溶媒分子には He を用い、圧力すなわち溶媒の密度を変えながら衝突速度定数の計算を行った。また、Fuchs の近似解と比較するため、球殻内部にガス分子を配置しないシミュレーションも行った。

また、本研究では最大 $2\ \mu\text{m}$ 程の非常に大きな計算セルを取り扱うことになるため計算時間が莫大になる。そこで計算コストを大幅にカット可能なコードの開発に取り組んだ。図 2 に示すように互いに独立した 2 つのイオンを重心と

する計算ドメインを生成し、そのドメイン内部のみに He ガスを充填した。計算ドメインはイオンの重心とともに移動し、イオン同士の静電気力のみを 2 つのドメイン間に働く相互作用として分子イオンの軌跡の計算を行った。これにより注目イオンとは離れたガス分子の運動を計算する必要がなくなり、大気圧条件下において 100 倍以上の計算速度向上に成功した。

3. 結果と考察

3.1 衝突確率と衝突速度定数

本計算により得られたイオン間の衝突確率を図 3(a) に示す。図中紫および黒の白抜きで表されるプロットは計算ドメイン中に He 分子を配置せずに行った計算結果であり、紫と黒は解析方法が異なり、プロットの種類丸と四角は初期条件（境界条件）が異なる。これらの計算結果は球殻内部が自由分子領域と仮定したときに得られる理論線と非常に良好に一致していることがわかる。特に、白抜きプロットは理論線と良好に一致しており、本計算が健全に動いていることを証明している。一方黄色で表されるプロットは、球殻内部にガス分子を配置したときの計算結果であり、ガス分子を含まない計算結果より衝突確率が大きくなっていることが分か

Fig. 1 Schematic of C-MD method.

Fig. 2 Depiction of relative ion trajectories during a single molecular dynamics simulation (100 kPa). Each ion (center ion: NH_4^+ , entering ion: NO_2^-) is surrounded by 10^3 He atoms. The displayed instance does not result in collision.

Fig. 3 The probability of collision (a) and recombination rate coefficient (b), both considering neutral gas (triangles) and neglecting neutral gas (circles, squares).

る。この不一致は仮想球殻内部においてガス分子との衝突を無視する Fuchs の近似解では正確に衝突速度定数を算出できないことを意味する。また、図 3(b) は (a) の衝突確率から計算した衝突速度定数であり、衝突確率同様にガス分子を含む黄色の計算結果が大きな値を示している。図中 2 本の破線は連続体領域および自由分子領域における衝突速度定数の理論線を表している。本計算で得られた衝突速度定数は圧力の上昇とともに自由分子領域（溶媒低密度）から連続体領域（溶媒高密度）へと遷移していく様子が再現できており、遷移領域における衝突速度定数を算出可能であることを示唆している。

3.2 無次元化と種々の理論との比較

より詳細な検討を行うため、得られた計算結果をイオン間の衝突半径 a_{ij} で無次元化し、既往の理論と比較した結果を図 4 に示す。 a_{ij} は本計算とは独立して行なった MD シミュレーションを用いて算出した値を用いた。図 3 同様に 2 本の破線は連続体領域および自由分子領域における衝突速度定数の理論線を表しており、緑の実線は Fuchs の理論線を表している。3.1 同様に Fuchs の理論線がシミュレーション結果よりも小さな衝突速度を示している。一方、青、赤の実線は Fuchs の理論を拡張した Hoppel & Frick の理論 (Hoppel W.A. and Frick G.M., 1986) および別の方法で Fuchs の理論とは異なる方法

Fig. 4 The dimensionless recombination rate coefficient as a function of the diffusion Knudsen number. Predictions based on Fuchs, and Chahl & Gopalakrishnan, and fitting using Hoppel & Frick are also plotted.

で導出した Chahl & Gopalakrishnan の理論 (Chahl H.S. and Gopalakrishnan R., 2019) をそれぞれ表しており、これらは球殻内部におけるガス分子とイオンの衝突を考慮した理論である。シミュレーション結果は 2 本の理論線と良好な一致を示したことから、球殻内部におけるイオン-ガス分子の衝突を無視することはできないと考えられる。しかし、Hoppel & Frick の理論は導出過程に仮定が多く複雑であることに加え、古典的な連続体領域における二体衝突理論を再

現できない。また、Chahl & Gopalakrishnan の理論は $Kn_D < 2000$ の制限がある。そのため本計算が現状、微細イオンの衝突速度を広範囲にわたって計算可能な唯一の方法であるといえる。

5. まとめ

本研究では気相中における衝突速度定数の新たな計算方法として C-MD 法を開発し、種々の理論および実験結果と比較を行い、良好に一致することを確認した。C-MD 法は広範囲にわたって高精度で衝突速度定数を算出する現状では唯一の手法である。

参考文献

Chahl H.S., Gopalakrishnan R., High potential, near free molecular regime Coulombic collisions in aerosols and

dusty plasmas, *Aerosol Science and Technology*, 53 (2019) 933–957.

<https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1614522>

Fuchs N.A., On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere, *Geofisica Pura e Applicata*, 56 (1963) 185–193.

<https://doi.org/10.1007/BF01993343>

Hoppel W.A., Frick G.M., Ion–aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment, *Aerosol Science and Technology*, 5 (1986) 1–21.

<https://doi.org/10.1080/02786828608959073>

López-Yglesias X., Flagan R.C., Ion–aerosol flux coefficients and the steady-state charge distribution of aerosols in a bipolar ion environment, *Aerosol Science and Technology*, 47 (2013) 688–704.

<https://doi.org/10.1080/02786826.2013.783684>

López-Yglesias X., Flagan R.C., Corrigendum, *Aerosol Science and Technology*, 49 (2015) 196–197.

<https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1011953>

外部発表成果

論文発表

1. Tamadate T., Higashi H., Seto T., Hogan Jr. C.J., Calculation of the ion–ion recombination rate coefficient via a hybrid continuum-molecular dynamics approach, *The Journal of Chemical Physics*, 152 (2020) 094306.
<https://doi.org/10.1063/1.5144772>

口頭・ポスター発表

1. Tamadate T., Higashi H., Kumita M., Otani Y.,

Seto T., “Molecular Dynamics Study on Charging Process of Aerosol Nanoparticles”, Asian Aerosol Conference (AAC) 2019 (Hong Kong, China, May 27–30, 2019).

2. Tamadate T., Hogan C.J., Higashi H., Otani Y., Seto T., “A Hybrid Continuum-Molecular Dynamics Flux Matching Calculation Method for Collision Rate Coefficients”, American Association for Aerosol Research (AAAR) 2019 (Portland, US, October 14–18, 2019)
3. 玉館 知也, Christopher J. Hogan Jr., 東 秀憲, 瀬戸 章文, “分子動力学法を用いたガス中におけるイオン間衝突速度定数の算出”, 化学工学会第 85 年会 (Osaka, 2020).