低飽和比の潮解湿度帯域における雲粒の構造 と吸湿性 CCN の相転移

STRUCTURE OF CLOUD DROPLET IN DELIQUESCENCE HUMIDITY BAND OF LOW SATURATION RATIO AND PHASE TRANSITION OF HYGROSCOPIC CCN

芝 定孝¹・平田雄志²・八木俊策³ Sadataka SHIBA, Yushi HIRATA and Shunsaku YAGI

¹正会員 工博 大阪大学助手 大学院基礎工学研究科化学工学領域 (〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3) ²工博 大阪大学教授 大学院基礎工学研究科化学工学領域 (〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3) ³正会員 工博 摂南大学教授 工学部マネジメントシステム工学科 (〒572-8508 寝屋川市池田中町 17-8)

It is said that deliquescence curve of hygroscopic (i.e., water-soluble) solid exhibits discontinuity at deliquescence point due to phase transition between solid and liquid. According to the traditional experiments, with increase in relative humidity (i.e., saturation ratio) water-soluble solid particle dissolves sharply at a critical water vapor pressure, so-called deliquescence pressure, to change into solution droplet, and increases its volume abruptly. However, recently it is observed experimentally that deliquescence curve increases not sharply at a point but continuously (smoothly) over a narrow range of humidity. This suggests coexistence of soluble solid and liquid solution in this range of saturation ratio (deliquescence band). To examine equilibrium size of cloud droplets in deliquescence band, in which cloud droplet is able to contain partially dissolved hygroscopic solid, a mathematical model based on a thermodynamic consideration has been constructed and some model calculations have been done.

Key Words: Cloud droplet structure, Equilibrium condition, Hygroscopic CCN, Mathematical model, Three phases, Vapor condensation.

1. 緒論

地球温暖化や汚染物質の地球規模での輸送などの 地球環境問題に関連して、それらを予測するより正 確な数式モデルの開発の為に、雲粒の雲物理学的取 り扱いの重要さが益々増大している。地球温暖化の 場合には、殆どの雲の生成する対流圏における人為 起源の大気汚染物質(温暖化ガスやエアロゾルな ど)が太陽熱エネルギーの放射強制力に関与してい る事に起因する。特に、放射強制力への間接的な関 与においては、大気水蒸気(気相)の凝結によって 生じる雲粒(液相)や氷晶(固相)のサイズや個数 密度が重要な役割を果たす。また、汚染物質輸送の 場合、大気における水分の局地的な鉛直対流による 化学物質(大気汚染物質)の輸送過程が、地球規模 の大気の水平対流による化学物質の輸送過程を支配 する要因の一つである事に起因する。水分の鉛直対 流は、強い対流性のアップドラフトと対流性の降水 とであり、地上と大気の間での水循環に大きく関与 している。地上付近の大気汚染物質は強力なアップ ドラフトにより上空に鉛直輸送され、また、上空に おける水溶性の大気汚染物質は降水に取り込まれて、 大気中から除去され地上に沈着する。大きな環境問 題の一つである酸性雨はこの様な水分の鉛直対流の

もたらす大気降水間の汚染物質移動によって生じた ものである。降水による大気汚染物質の取り込みは レインアウト (雲粒による雲中での取り込み)とウ オッシュアウト(雨滴による雲底下での取り込み) の二つの連続する物質移動過程から成る。特に、雲 粒はレインアウトにおいて重要な役割を演じるのに 加えて、雲粒自身がマイクロリアクターとして作用 する為、鉛直輸送過程における汚染物質の液相化学 反応を含む微細な雲物理の解明が降水の質的な問題 解決には重要課題となる。しかし、降水の量的な問 題(水循環)に関してすら気象学的にも水文学的に も未解明の問題が多く、降水水質を取り扱う汚染物 質の鉛直輸送過程の研究は、いまだ諸に就いたばか りと言っても過言ではない。「降水の関与する大気 汚染物質の湿性沈着の予測は困難である」と言われ る所以である。

レインアウトやウオッシュアウトによる大気汚染 物質の降水への移動、即ち、汚染物質の鉛直輸送に は、雲物理過程、すなわち、大気における雲の生成 と雨滴への成長とが重要な役割を演じる。この様な 観点から Takahashi¹⁾の一次元非定常モデルによる雲 と雨滴の成長に関する研究は、水工学上きわめて注 目すべき先駆的研究と言える。その後の、旧来の水 工学的方法にとらわれずに、ミクロな現象の重要性 を認識せしめた、中川ら²⁾の雨滴径分布の高度依存 性に関する研究、大石ら³⁾の洪水制御に対流雲から の降雨に関する知識を利用する研究、松井ら⁴⁾の水 質を組み込んだ積雲の数値シュミレーション、大石 ら⁵⁾のビン法による降水粒径、雲物理過程、化学 過程を考慮した二次元雲解像モデルの研究、大石ら ⁶の硝酸湿性降下量と雨滴粒径分布に関する研究な どは、いずれも、鉛直輸送機構記述の精密化の先駆 けであり、気候モデルや汚染物質輸送モデルの改良 に貢献するものと言えよう。

一般に、地球環境には人工的なコントロールが非 常に困難な微細な自然現象の多数の集積が深く係わ っている。地球環境の予測には、自然現象と人為的 入力を含む環境とのソフトウェアインターフェイス (software interface)としての微細自然現象の数式 モデルが必要となる。本研究は、大気汚染物質鉛直 輸送機構の主要部分であるレインアウトを支配する 雲粒サイズを、雲物理学に基づき物理化学的に評価 しようとして来た一連の研究の一環である。これま での我々の研究^{7,8,9,10)}では大気の飽和比が比較的高 い場合(飽和比が1.0 付近)について検討して来た が、本論文では、従来の研究では取り扱われなかっ た、飽和比がかなり低い雲粒凝結核(CCN)の潮 解湿度帯域において CCN 上に雲粒が生成する場合 の平衡半径評価モデルと雲粒の構造とについて述べ ている。

2. 水溶性 CCN の低飽和比における潮解特性

大気中に存在する大気汚染物質である硫酸アンモ ニウムの様な吸湿性粒子(大気エアロゾルで雲粒凝 結核、即ち、水溶性 CCN となる)は大気中の水分 を吸って潮解する。この様な粒子に対する潮解特性 に関する従来の実験で得られている潮解曲線(本研 究での呼び方で、湿度変化と吸湿性粒子サイズの変 化との関係を示す曲線を指す)では、湿度の連続的 な増加に対して、いわゆる潮解湿度(臨界湿度)に おいて、粒子の大きさが不連続的かつ急激に増加す るものとされている(この場合、時間は問題として おらず、必ずしも瞬間的と言うわけでは無い)。実 験結果のこの様な解釈は、吸湿による固体粒子 (CCN)から液体粒子(液滴)への相転移が一点 (臨界点)において生じると想定するものと言えよ う。例えば、硫酸アンモニウムには、23 における 潮解湿度として約79%という値が報告されている¹¹⁾。

しかし、新しい技術による最近の潮解特性に関す る精密な実験¹²⁾では、粒子サイズ湿度平面におい て不連続的に変化すると思われた潮解曲線の臨界点 部分は、実は、連続的に変化するものである事が確 かめられている。この様な新しい実験結果は、吸湿 による固体粒子から液体粒子への変化は、臨界点と いう一点においてのみ潮解が完了して生じるもので はなく、ある範囲の湿度幅にわたって相転移が連続 的に進行して生じるものである事を示唆している。 この様な狭い湿度帯域(本研究では、以後、潮解湿 度帯域と称する)においては大気水蒸気が凝結して 生成した液体と、水溶性であるにもかかわらず潮解 しきれずに雲粒内に残った CCN 固体とが共存して いるものと考えられる。この状態の系においては、 気相(大気水蒸気)、液相(凝縮水)、固相(未溶 解の CCN)の三相が共存する(図-1 参照)。これ に対して、従来の雲粒生成プロセスの様に大気水蒸 気が十分に存在し CCN の水溶性部分が完全に溶解 するとした場合は、非水溶性の固体を含んでいる場 合でも気相と液相の二相のみを考えれば良い。

本研究は、潮解が進行する様な低い湿度(大気水 蒸気の飽和比)における狭い潮解湿度帯域内で平衡 状態にある雲粒の凝結特性について物理化学的に考 察し、その潮解特性を記述する数式モデルを作成し ようとするものである。



図-1 潮解湿度帯域における雲粒の構造

3. 潮解湿度帯域における雲粒凝結モデル

本論文で扱う潮解湿度帯域の様な低い大気飽和比 においては、CCN を完全に溶解してしまうだけの 水蒸気が大気中に存在しない。その為、雲粒内には 凝結水の他に未溶解の固体 CCN が存在するものと 考え得る。この場合、雲粒の平衡状態は、気相(大 気水蒸気)、液相(凝結水)、固相(未溶解の固体 CCN)の三相で構成される系における二つの異相 界面において考える必要がある(図-1)。すなわ ち、CCN の潮解過程は、固相(未溶解 CCN)と液 相(凝結水)との間、および、液相(凝結水)と気 相(大気水蒸気)との間のそれぞれの界面における 相転移によって支配される。したがって、潮解湿度 帯域における雲粒凝結過程の支配方程式は、次式で 与えられる二つの異相界面における化学ポテンシャ ルの平衡条件より導かれる。

$$\mu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Liquid}}(T, p, a_{\mathrm{L}}) = \mu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Vapour}}(T, p, a_{\mathrm{V}}) \tag{1}$$

$$\mu_{\rm AS}^{\rm Solid}(T,p) = \mu_{\rm AS}^{\rm Liquid}(T,p,x_{\rm C})$$
(2)

ただし、 μ_x 、*T*、p、 a_y は、それぞれ、化学種 X の 化学ポテンシャル、温度、水蒸気圧、Y 相の活量で ある。ここで、活量とは熱力学的な濃度に相当する 量(実効濃度)である。溶質間に相互作用が無い理 想溶液では濃度(単位容積当たりの質量)を用いて も化学ポテンシャルの理論は成立する。しかし、実 在溶液では溶質の相互作用の為に濃度では厳密には 成立しないので、濃度の代わりに実効濃度として活 量を用いる。濃度が低い程、活量を濃度で代用した 時の誤差は小さくなる。活量の詳細については、千 原・中村¹³⁾を参照されたい。また、X に対応する添 字 W と AS は、それぞれ、水と硫酸アンモニウム を、Y に対応する添字 L と V は、それぞれ、液相 と気相を示す。x_cは雲粒外側を覆う飽和水溶液中の CCN のモル分率である。さらに、µの右肩の添字、 Solid、Liquid、Vapourは、それぞれ、純粋の固体 CCN、 CCN の水溶液、純粋の水蒸気を示す。式(1)は気液 界面における水に対する化学ポテンシャルの平衡¹³⁾、 式(2)は固液界面における硫酸アンモニウムに対す る化学ポテンシャルの平衡¹⁴⁾を表す。

式(1)と式(2)とを組み合わせて、次式を得る。

$$\ln(S) = \frac{A}{a} - B \tag{3}$$

ただし、*S、a*は、それぞれ、飽和比、雲粒半径で あり、*A、B*は次式で与えられる係数である。

$$A = \frac{2M_{\rm s}\sigma}{RT\rho_{\rm w}} \tag{4}$$

$$B = v \frac{m_{\rm s} M_{\rm w}}{m_{\rm w} M_{\rm s}} = v \alpha \frac{M_{\rm s}}{M_{\rm w}}$$
(5)

ただし、 $M_{\rm s}$ 、 $M_{\rm w}$ は、それぞれ、CCN、水の分子量 で、 $m_{\rm s}$ 、 $m_{\rm w}$ は、それぞれ、CCN、水の質量、 $\alpha = m_{\rm s}/m_{\rm w}$ はグラム基準の溶解度、Rは気体定数(8.31 × 10⁷ erg mol⁻¹K⁻¹)、Tは温度、 は水の表面張力、 wは水 の密度、 はファントホッフ係数である。物性値と その単位は表-1 と表-2 に示す。硫酸アンモニウム の水溶液はほぼ完全に解離し、 =3 となる。

表-1 0 における物性値(1)

R_1	R	V	α	σ
82.0	8.31×10^{7}	3	0.701	75.67
atm cm ³ (molK)	erg/(molK)	-	-	dyn/cm

表-2 0 における物性値(2)

$ ho_{ m w}$	$ ho_{ m s}$	$M_{ m w}$	M _s	$e_{\rm Sat}$	T_0
1.001	1.769	18	132	6.108	273.15
g/cm ³	g/cm ³	g/mol	g/mol	mb	K

式(3)は平衡状態での潮解湿度帯域における飽和 比 *S* と雲粒半径 *a* との関係を与える。一方、大気中 の水蒸気が凝結する事により雲粒が生成するので、 水蒸気は消費され平衡状態での飽和比 *S* は初期状態 の飽和比 *S*₀ よりも低くなる。*S* と *S*₀ との関係は気 相および液相の水に対する質量保存則より次式のよ うに求められる⁹。

$$S = S_0 \left\{ 1 - A_3 (a^3 - a_8^3) N \right\} A_4 \tag{6}$$

ただし、 a_s は未溶解の CCN 半径で、N は CCN の個 数密度である。また、 A_3 、 A_4 は次式で与えられる係 数である。

$$A_{3} = \frac{4\pi\rho_{\rm W}R_{\rm I}T_{\rm 0}}{3M_{\rm W}e_{\rm 0}}, \qquad A_{4} = \frac{n_{\rm 0}e_{\rm Sat,\,0}}{ne_{\rm Sat}} \qquad (7), (8)$$

ただし、 e_0 は初期水蒸気圧、 e_{Sat} は平衡飽和水蒸気 圧、 $e_{\text{Sat, 0}}$ は初期飽和水蒸気圧、 T_0 は初期温度、 R_1 は 気体定数(82.0 atm cm³ K⁻¹mol⁻¹)、n、 n_0 は、それ ぞれ、平衡状態および初期状態における水と空気と の総モル数である。潮解湿度帯域における雲粒半径 は式(3)と式(6)を連立して解く事により求められる。

雲粒平衡半径 *a* と未溶解の CCN の平衡半径 *a*_s との関係は CCN の溶解度より求める事ができる。



図-2 潮解湿度帯域における雲粒平衡半径と飽和比

$$\left(\frac{a}{a_{\rm S0}}\right)^3 + \left(\frac{\rho_{\rm S}}{\alpha\rho_{\rm W}} - 1\right)\left(\frac{a_{\rm S}}{a_{\rm S0}}\right)^3 = \frac{\rho_{\rm S}}{\alpha\rho_{\rm W}} \tag{9}$$

ただし、 は CCN の溶解度、 _s は CCN の密度、 *a*_{s0} は CCN の初期(乾燥)半径である。

潮解湿度帯域を CCN 初期(乾燥)半径 *a*_{s0} による無次元雲粒半径 *a*/*a*_{s0} で示すと次式のようになる。

$$1 < \frac{a}{a_{\rm S0}} < \left(\frac{\rho_{\rm S}}{\alpha \rho_{\rm W}}\right)^{1/3} \tag{10}$$

式(9)で *a*_S にゼロを代入すると上式の上限が求められる。(NH₄)₂SO₄の場合、上限は 1.361 となる。

この様に雲粒半径を無次元化すると CCN の初期 半径に独立な CCN の物性値のみで定まる上限が得 られる。NaCl の場合の上限は 1.823 である。

4. 数値計算の結果

以下に示す数値計算の結果は CCN が硫酸アンモ ニウムの場合で、簡単の為に、CCN の個数密度 *N* は 1cc⁻¹ としている。また、計算に用いた各種の物 性値は表-1 と表-2 とに示すとおりである。

(1) 潮解曲線

式(3)による潮解曲線を初期 CCN 半径をパラメー タとして、図-2 に示す。潮解曲線はいずれも右下 がりの曲線であり、その定義域は前述のごとく、上 限を 1.361 とする。右上がりの曲線で、1.361 より 大きい領域に対応する部分はケーラー曲線である。



図-3 雲粒平衡半径と未溶解の CCN 半径



図-4 CCN サイズに対する潮解開始の飽和比の変化

ケーラー曲線は参考の為に描いたものである。潮解 曲線は CCN の初期(乾燥)半径が小さいもの程、 上方にあり、飽和比が大きい。これは、小さい CCN 程、潮解するのに高い湿度を必要とする事を示す。 ケーラー曲線の場合と同じ傾向であり、本モデルに 決定的な錯誤の無い事を暗示するものと言えよう。

また、CCN の初期半径が小さいもの程、潮解曲 線の勾配は大きい。これは、小さい CCN 程、飽和 比における潮解湿度帯域の幅が大きくなる事を示す。 したがって、大きい CCN の場合、あたかも一点で 与えられる潮解湿度が存在し、粒子サイズが不連続 的かつ急激に増加する現象と見誤る可能性がある。

(2) 未溶解 CCN の平衡半径

式(9)を用いれば潮解湿度帯域における雲粒中に 残った未溶解の CCN の半径を求める事が出来る。 図-3 は式(9)をプロットしたもので、CCN の化学種 にのみ依存し、CCN の初期サイズ(乾燥サイズ) には独立なユニバーサル曲線である。曲線上の点 (*a*/*a*_{s0},*a*_s/*a*_{s0})は、潮解していない状態は(1,1)で、完全 に潮解した状態は(1.361,0)である。右下がりの曲線 上の下方に位置する程、CCN の潮解の程度が高く なる。潮解の程度の低い状態では CCN の表面に液 膜がコーティングされた様な雲粒構造をとるが、完 全に潮解した状態では液相のみの雲粒となる。

(3) 潮解開始飽和比

潮解湿度帯域において潮解が開始される直前の飽



図-5 CCN サイズに対する潮解帯域幅の変化

和比、すなわち、図-3 の曲線において $a/a_{s0}=1$ かつ $a_s/a_{s0}=1$ に対応する飽和比である。すなわち、図-2 の潮解曲線では $a/a_{s0}=1$ に対応する S の値である。 ここでは潮解開始飽和比と称する。潮解開始飽和比 の変化を CCN 初期半径(乾燥半径)の変化に対し てプロットしたものが図-4 である。

CCN の初期半径が小さい程、潮解開始飽和比は 高くなっている。従来の潮解のデータでは、潮解す る物質(CCN)のサイズを指定する事なく潮解湿 度を与えていたが、本研究の理論的考察の結果では 潮解する物質(CCN)のサイズを指定する事なく 潮解湿度を求めるのは不可能な事を示している。従 来の潮解湿度に対するデータにかなりの幅が存在す るのは潮解する物質(CCN)のサイズを指定しな い事に一因があるのかもしれない。

いずれにしても、本数値計算の結果、潮解湿度帯 域の下端の値が、硫酸アンモニウムの潮解湿度とし て従来から報告されている値である 80%(飽和比 では 0.8 となる)付近になった。これは、間接的に ではあるかもしれないが、本モデルの合理性を支持 するものと言えよう。

(4) 潮解湿度帯域の幅

図-5 に潮解湿度帯域の幅を CCN 初期(乾燥)半 径に対して示す。この帯域幅の定義は潮解曲線で $a/a_{s0}=1.361$ に対応する飽和比 S の値から $a/a_{s0}=1$ に 対応する飽和比 S の値を引いて得られる量(潮解 曲線の勾配が負の場合には負の量となり、勾配が正 の場合には正の量となる)の絶対値としたものであ る。CCN 初期半径が1µmより小さい範囲では、CCN 初期半径が大きい程、潮解湿度帯域の幅は狭くなる。

しかし、CCN 初期半径が 10µm になると、逆に、 潮解湿度帯域の幅は広くなっている。本研究の現段 階では、この 10µm の CCN の場合の計算結果に対 する合理的な説明はし難い。この様な潮解湿度帯域 幅の変化は、成るべくして成ったのか、或は、モデ ルの不備に起因するものなのか。それを判定するに は更なる検討が必要である。式(1)の与える結果に は気液界面での表面張力が陽に入っいる(係数 A 参照)。一方、式(2)の条件は、硫酸アンモニウム の水に対するモル分率が溶解度と等しくなる時に固 液界面の平衡条件が満足されると言う事のみを与え、 固液界面での表面張力は入ってこない(係数 B 参 照)。溶解度のみで固液界面の平衡が成立するとす るのは簡便ではあるが、溶解度は液本体のバルクな 量であるから、固液界面の表面張力が式(3)の結果 に考慮されるのか疑問が残る。たとえ、考慮されな い場合でも、表面張力が固液界面では気液界面に比 べて無視できれば、式(3)の結果における誤差は僅 かである。しかし、無視できない上に表面張力の効 果が固体粒子のサイズに依存するとすれば、固液界 面の表面張力の効果も式(3)に陽に反映し得るよう にしなければ、妥当な結果は得られないだろう。た だ、少なくとも、従来の研究で潮解湿度と称される 一点の湿度において完全な水滴になるのではなく、 潮解湿度帯域とも言うべき、狭い湿度の帯域にわた って溶解が進行して完全な水滴に成るとする最近報 告されている実験結果と本数値計算の結果とは矛盾 しないと言える。

5. 結論

最近の実験結果により、その存在が明らかとなっ た吸湿性 CCN を含む気液固の三相の平衡状態の連 続的な変化による潮解過程について、異相界面にお ける熱力学的な平衡条件に基づき、対応する潮解曲 線(数式モデル)を求めた。その数式モデルによる 数値計算の結果、次の様な事が明らかとなった。

(1) 潮解湿度帯域においては、CCNの初期(乾燥) 半径で無次元化した雲粒半径は CCN の物性値にの み依存するユニバーサルな上限値を有する。

(2) CCN の初期(乾燥)半径が大きい程、潮解湿

度帯域の飽和比は低くなる。

(3) CCN の初期(乾燥)半径が大きい程、潮解湿
 度帯域の幅は狭くなる(ただし、10μm の CCN の
 場合は除く)。

参考文献

- 1. Takahashi, T.: Warm Rain Giant Nuclei and Chemical Balance A Numerical Model, *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol.33, pp.269-286, 1976.
- 中川勝広、中北英一、佐藤 亨、池淵周一:降雨タ イプに依存した雨滴粒径分布パラメータとその鉛直 分布、水工学論文集、Vol. 41、pp. 141-146、1997.
- 大石 哲、池淵周一、小尻利治、舛田直樹:対流雲 かの降雨に関する知識を有する人工知能による洪水 制御支援手法の開発、水工学論文集、Vol.43、pp. 251-256、1999.
- 松井光弘、池淵周一、中北英一、大石 哲:雲物理 モデルと結合させた酸性雨・酸性雪予測モデルの開 発に関する研究、平成 11 年度土木学会関西支部学 術講演会講演概要、pp.II2.1-II2.2、1999.
- 5. 大石 哲、松井光弘、池淵周一:詳細な雲物理過程 を含む酸性雨・酸性雪予測モデルの開発、水工学論 文集、Vol.46、pp. 1-6、2002.
- 6. 大石 哲、砂田憲吾、池淵周一:硝酸の湿性降下量 と雨滴粒径分布の関係に関する数値実験的研究、水 工学論文集、Vol.47、pp. 115-120、2003.
- Shiba, S., Hirata, Y. and Yagi, S.: Competitive growth of cloud droplets attended with consumption of ambient water vapour, *Proc. of 12th–Annual Conference of the Aerosol Society*, pp.34-37, Bath, UK, June, 2001.
- Shiba, S., Hirata, Y. and Yagi, S.: Effect of Number Density of CCN on Condensational Growth of Cloud Droplet, *Journal of Aerosol Science*, Vol.32, No.S1, pp.S581-S582, 2001.
- 芝 定孝、平田雄志、八木俊策:大気水蒸気の凝結 による雲粒の競合的成長と雲粒の平衡半径、水工学 論文集、Vol.46、pp. 7-12、2002.
- 10. 芝 定孝、平田雄志、八木俊策:凝結核への雲粒の 競合的成長による湿潤気塊の平衡温度、水工学論文 集、Vol.47、pp. 121-126、2003.
- Joutsensaari, J., Vaattovaara, P., Hameri, K., and Laaksonen, A.: A novel tandem differential mobility analyzer with organic vapor treatment of aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, Vol.1, pp.1-22, 2001.
- Weingartner, E., Krieger, U., Sjogren, S., Zardini, A., Baltensperger and T. Peter. T. : The effect of organic compounds on the hygroscopic properties of inorganic aerosols (2003–2005). *SNF-project 200021-100280/1*, Laboratory of Atmospheric Chemistry, Aerosol Physics Group, Paul Scherrer Institute Site (http://lac.web.psi.ch), 2005.
- Pruppacher, H. and Klett, J. D.: Microphysics of Clouds and Precipitation, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Hollands, pp.136-144, 1980.
- 14. 千原秀昭、中村亘男:アトキンス物理化学(上)、
 第2版、東京化学同人、東京、p.263、pp.272-278、 1998.

(2005.9.30 受付)