

氷内部および界面に存在する気体分子の拡散と組織化

「組織化と機能」領域 深澤 倫子

要旨

氷結晶における分子拡散のメカニズムをミクロな視点から解き明かすことを目指して、分子動力学計算を実施した。この結果、空気分子（酸素、窒素、メタン、二酸化炭素分子等）が結晶中を拡散する過程を観測することに成功した。この成果により、氷中の空気分子の拡散メカニズムが、従来予測されていた格子間型ではなく、空気分子が格子の水素結合を切断することによって結晶内を移動する全く新しい機構であることを見出した。氷結晶に取り込まれた空気分子は、水素結合を切断しながら移動することにより、従来の予測の数桁以上の早さで結晶内を拡散することが分かった。

I. 研究のねらい

南極大陸に存在する巨大な氷の結晶（氷床）は、過去数十万年の間に雪と共に堆積した様々な物質を保存しているため、過去の気候や地球環境についての情報源である。例えば、氷床から掘削した氷に含まれる空気成分の解析により、産業革命以降の二酸化炭素濃度の増加に伴う地表温度の上昇や、約 10 万年周期の氷期-間氷期サイクルに伴う地表温度と大気組成の変動等、過去の地球環境に関する重要な知見が得られている[1]。ところが、最近になって、氷床深層部で起こるクラスレート・ハイドレートの生成に伴い、氷床内の空気分子の分布が著しく変化することが明らかになった（図 1）[2]。この現象は、氷結晶中の分子拡散に起因すると考えられ、氷床氷から過去の大気組成の変動を解析する際に重大な影響を及ぼすことが予測された[3]。

南極氷床内部で起こる分子拡散は、空気分子の分布を変化させてしまうため、掘削した氷床氷から分析した空気成分の組成は、過去の大気組成を正確に表していないということになる。従って、氷床氷から正確な過去の大気組成の変動を読みとるためには、分子拡散の影響を考慮した解析を行わなくてはならない。しかし、氷結晶中の分子拡散は、数十万年の時間を経た南極氷床だからこそ観測できた非常に遅い現象であり、実験室レベルのタイムスケールでは観測された例がなかったため、その物理的なメカニズムは全く不明だった。本研究のねらいは、原

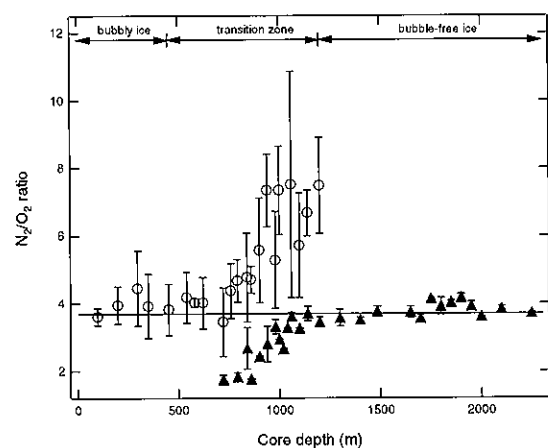


図 1. ラマン散乱によって測定した南極氷床氷中の大気分子の組成 (N_2/O_2 組成比) の深さプロファイル[2]。▲はハイドレートの値を、○は気泡の値を示す。点線は現在の大気組成比(3.7)を示す。ハイドレートの形成に伴い、酸素と窒素の分布が著しく変化している。

子・分子レベルのミクロな視点から空気分子の挙動を観測することにより、氷結晶における分子拡散のメカニズムを解き明かすことにあった。手法としては、主に分子動力学法を用いた。

II. 研究成果と考察

1. 氷結晶中の空気分子の拡散

分子動力学シミュレーションにより、空気分子（酸素、窒素、メタン、二酸化炭素分子等）が氷格子中の安定サイトから隣接した安定サイトへ連続して移動する過程（ホッピング）を観測することに成功した。この結果、氷結晶中の空気分子の安定サイトが、ヘリウム等の希ガスの安定

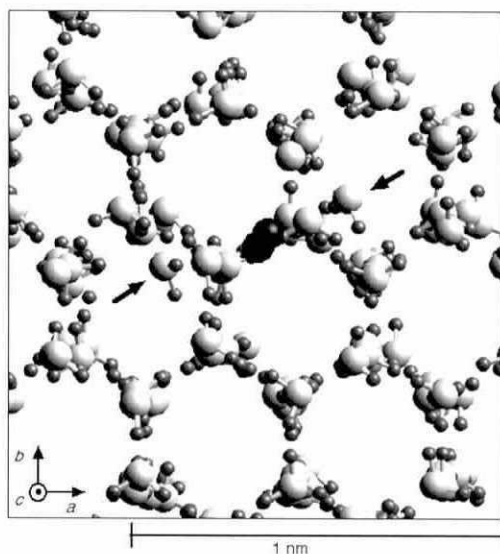


図2 氷中に取り込まれた酸素分子(中央の2つの黒丸)。グレーと白の丸は氷格子を形成する酸素原子と水素原子を示す。酸素分子は、矢印で示した2つの水分子間の水素結合を切断することで、安定サイト(Bサイト)に入り込んでいる。

サイトである格子間サイト(Tuサイト)とは異なるサイト(「Bサイト」と名付けた)であることが分かった(図2)。この成果により、氷中の空気分子の拡散メカニズムが従来予測されていた格子間型(図3)ではなく、分子が氷格子中の水素結合を切断することによって結晶内を移動する全く新しい機構(「結合切断機構」と名付けた)であることを見出した(図4)。空気分子は、結合切断機構をとることで、氷結晶中を従来の予測の数桁以上の速度で拡散する。このこ

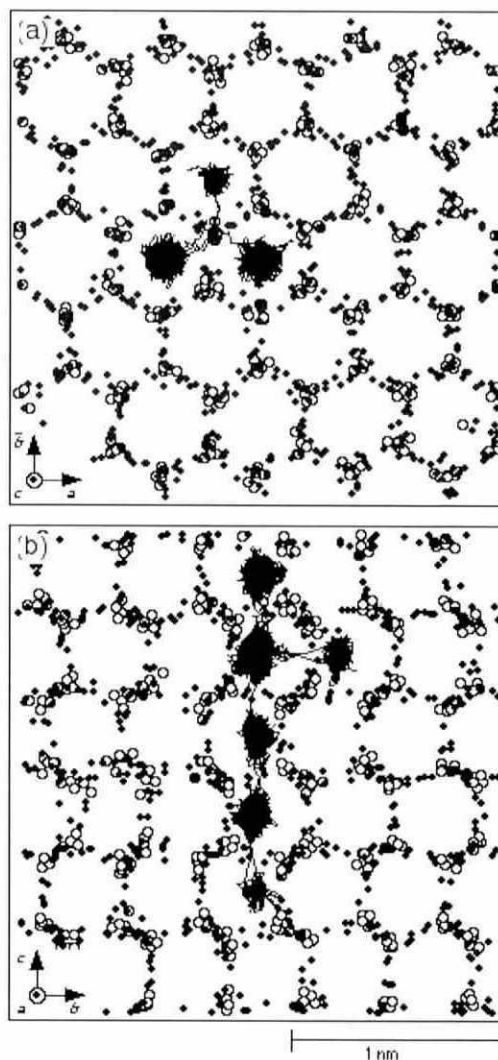


図3 氷中のヘリウム原子の拡散軌跡。白と黒の丸は氷格子を構成する酸素原子と水素原子を、黒線はヘリウム原子の中心の軌跡を示す。ヘリウム原子の拡散機構は、格子間型に分類される。

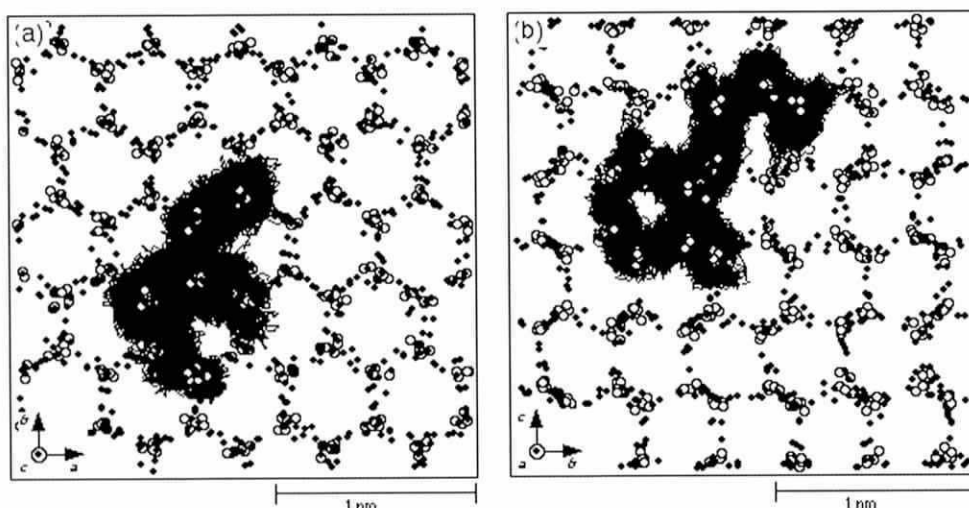


図4 氷中の二酸化炭素分子の拡散軌跡。白と黒の丸は氷格子を構成する酸素原子と水素原子を、黒線は二酸化炭素分子の中心の軌跡を示す。二酸化炭素分子は、格子の水素結合を切断しながら移動している。

とから、二酸化炭素やメタン等の温室効果気体が南極氷床内部において高速で拡散していることが明らかになった。この成果は、氷床氷から過去の大気組成を正確に解析するためには、分子拡散が生じる以前の空気分子の分布を復元することが不可欠であることを示した。

2. 氷表面のダイナミクスと空気分子の溶解

気相に存在する空気分子は、氷表面において固溶し、表面層からの拡散により結晶内部に移動する。氷結晶表面には、融点以下の低温においても液状の層（擬似液体層（図5））が存在するこ

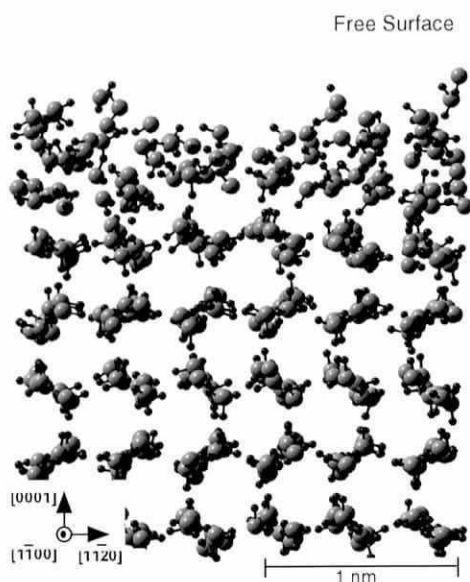


図5 氷表面に存在する擬似液体層。グレーと黒の丸は酸素、水素原子を示す。表面近傍で水分子の配置が無秩序になっている。

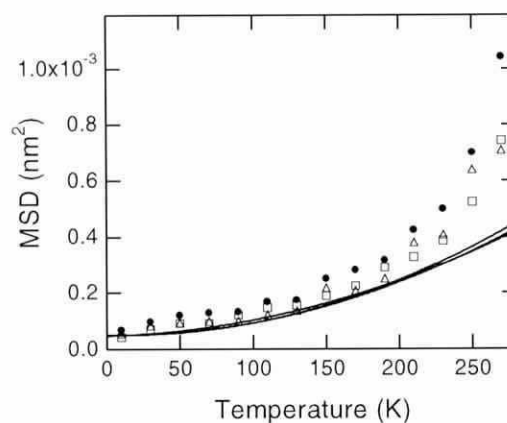


図6 氷表面層の水素原子の平均二乗変位 (MSD) の温度依存性。□と△は表面と平行な方向 ([1120] 方向と [1100] 方向) の値を、●は表面と垂直な方向 ([0001] 方向) の値を示す。実線 ([0001] 方向)、点線 ([1100] 方向)、破線 [1120] 方向) は、結晶内部の値を示す。

とが知られている。擬似液体層は、氷の持つ極端な低摩擦の性質や成層圏におけるオゾン層破壊促進の要因として幅広い分野で注目されているが、低温における構造やダイナミクス等、その物性には未解明な点が多い。本研究では、幅広い温度域で分子動力学計算を行い、氷表面に存在する擬似液体層の構造とダイナミクスを調べた。その結果、氷表面の水分子の熱振動が結晶方位に大きく依存することが明らかになった(図6)。水分子の熱振動は、氷格子内部では等方的である。従って、表面における熱振動の異方性は、表面に存在する水素結合に寄与しないO-Hボンド(ダングリングボンドと呼ぶ)の運動に起因するものであると考えられる。計算によって求めた束縛回転振動モードのエネルギーシフトはダングリングボンドをもつ水分子の束縛回転振動と内部の格子振動とのカップリングを示していることから、このカップリングによる構造の歪みが、表面層の構造無秩序化の要因であると考えている。また、擬似液体層は、イオンを添加することにより厚さが増加し、気体分子の固溶を促進することが分かった。

3. 界面中の拡散の影響

南極氷床は多数の単結晶粒によって形成される多結晶氷であるため、界面(結晶粒界)中の空気分子の移動の影響を知る必要がある。南極氷床が存在する200K以上の温度域では、氷界面は過冷却液体の構造をとる。そこで本研究では、分子動力学計算により、過冷却液体中の空気分子の拡散を調べた。この結果、過冷却液体中(界面中)の分子拡散の速度は、氷結晶中に比べて一桁程度大きいことが分かった(図7)。しかしながら、氷多結晶における界面の領域は、結晶領域との体積比にすると非常に微小(10^6 分の1以下)であることから、一桁程度の拡散速度の違いでは、移動する分子の全体量にはほとんど影響しないと考えられる。このことから、南極氷床中の分子拡散現象における界面の影響は無視できる程小さいものであると結論した。

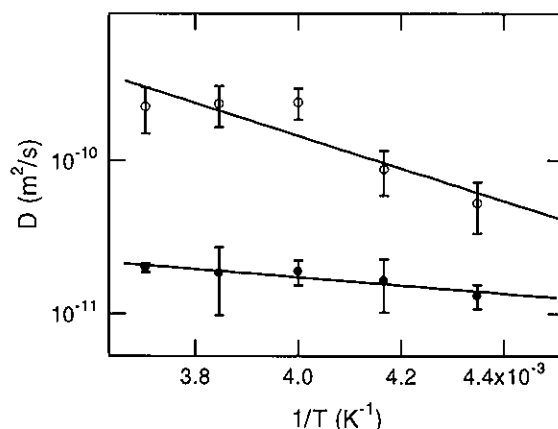


図7. 過冷却液体中の空気分子の拡散係数(○)。●は氷結晶中の拡散係数を示す。過冷却液体中の分子拡散の速度は、氷結晶中に比べて一桁程度大きい。

4. 極地氷床における空気分子の分布の時系列変化モデルの構築

上記の成果から、南極氷床に取り込まれた空気分子は、従来の予測よりも高速で拡散していることが明らかになった(図8)。この結果は、南極氷床氷から過去の大気組成の変動を正確に解析するためには、氷床において分子拡散が生じる以前の空気分子の分布を復元することが不可欠であることを示す。そこで、本課題では、氷床における分子分布の時系列変化の数理モデル化に取り組んだ。まず、氷床表面から岩盤まで、厚さ約3500メートル(時間にすると約42万年間)の氷床内部の分子分布の時空間変化を、拡散方程式を基に定式化した。このモデルを用いてプログラムを構築し、約42万年間の分子分布の時系列変化を年単位のステップで計算することに成功した(図9)。今後、このプログラムを基に、氷床解析データから正確な過去の大気組成を読みとる新たな古環境復元解析法を確立したい。

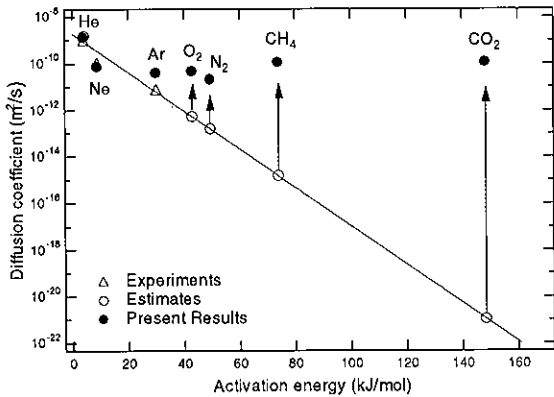


図8 氷に取り込まれた気体分子の拡散係数。 Δ は実測値(He、Ne、Arのみ)を、 \circ は従来の予測されていた値を、 \bullet は本研究の結果を示す。二酸化炭素の拡散速度は、予測値よりも10桁以上大きい。

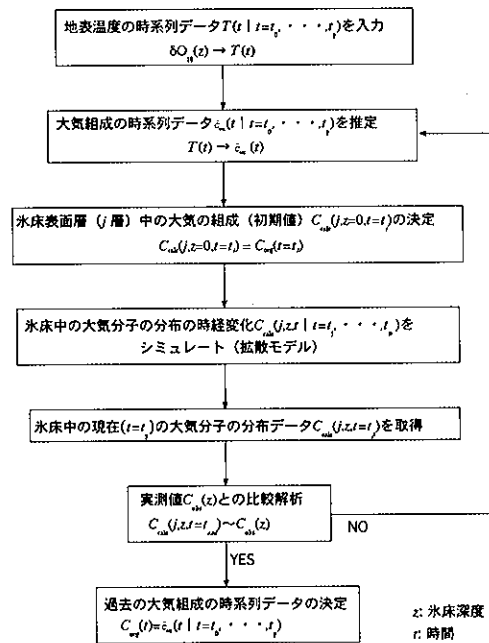


図9 計算の流れ

III. 展開

本研究の最も大きな成果は、従来の固体内の分子拡散の分類には含まれない新たな分子拡散機構（「結合切断機構」と名付けた）を発見したことである。結合切断機構をとることにより、二酸化炭素やメタン等の温室効果気体が、従来の予測よりも高速で南極氷床内部を拡散することが分かったことも重大な結果の一つであると考えられる。これらの成果を基に、今後、氷床解析データから正確な過去の大気組成を読みとる新たな古環境復元解析法を確立したい。この解析法の完成により、過去の大気組成と地表温度の変動のメカニズムを正確に理解することが可能になると考えている。過去の地球環境変動を把握することにより、近い将来始まる氷期への変遷の時期や、氷期の開始に伴って起こる大気組成の変動等、地球温暖化の抑制方法を検討する上で不可欠な情報を正確に予測することが可能になると期待している。

また、本研究の成果、並びに開発した大規模計算の手法は、氷以外の様々な物質にも応用が可能であるため、今後、幅広い材料研究の推進と発展に貢献できると期待している。例えば、結合切断機構による分子拡散は、水素結合を持つ物質に特有の現象であると考えており、高分子材料に取り込まれた不純物についても同様の拡散が起こると予測している。結合切断機構による分子拡散は周囲の分子を再配置させるため、材料に新たな機能を発現したり、材料の破損の原因になったりする可能性がある。今後、分子拡散に着目することで、様々な材料の機能や耐久性に関する研究や新材料の開発に挑戦したい。

引用論文

1. J.R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, M. Legrand, V.Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard, *Nature* **399** (1999) 429-436.
2. T. Ikeda, H. Fukazawa, S. Mae, L. Pepin, P. Duval, B. Champagnon, V.Y. Lipenkov, T. Hondoh, *Geophys. Res. Lett.* **26** (1999) 91-94.
3. T. Ikeda-Fukazawa, T. Hondoh, T. Fukumura, H. Fukazawa, S. Mae, *J. Geophys. Res.* **106** (2001) 17799–17810.

発表論文

1. Tomoko Ikeda-Fukazawa, Shinichiro Horikawa, Takeo Hondoh, and Katsuyuki Kawamura: Molecular dynamics studies of molecular diffusion in ice Ih, *Journal of Chemical Physics* **117**, 3886-3896 (2002).
2. Tomoko Ikeda-Fukazawa and Takeo Hondoh: Behavior of air molecules in polar ice sheets, *Memoirs of National Institute of Polar Research* **57**, 178-186 (2003).
3. Takeo Hondoh, Hideki Narita, Akira Hori, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Michiko Fujii, Hiroshi Ohno, Takayuki Shiraiwa, Shinji Mae, Shuji Fujita, Hiroshi Fukazawa, Taku Fukumura, Hitoshi Shoji, Takao Kameda, Atsushi Miyamoto, Nobuhiko Azuma, Yun Wong, Kunio Kawada, Okitsugu Watanabe, and Hideki Motoyama: Physical Properties of the Dome Fuji Ice Core, *Memoirs of National Institute of Polar Research* **57**, 63-71 (2003).
4. Tomoko Ikeda-Fukazawa and Katsuyuki Kawamura: Molecular dynamics studies of surface of ice Ih, *Journal of Chemical Physics* **120**, 1395-1401 (2004).
5. Tomoko Ikeda-Fukazawa, Katsuyuki Kawamura, and Takeo Hondoh: Diffusion of nitrogen gas in ice Ih, *Chemical Physics Letters* **385**, 467-471 (2004).
6. 深澤倫子: 南極の氷とミクロの世界, *学術の動向* **103**, 70-71 (2004).
7. Tomoko Ikeda-Fukazawa, Katsuyuki Kawamura, and Takeo Hondoh: Mechanism of molecular diffusion in ice crystals, *Molecular Simulation* (in press).
8. Tomoko Ikeda-Fukazawa, Kenji Fukumizu, Kenji Kawamura, Shuji Aoki, Takakiyo Nakazawa, and Takeo Hondoh: Effects of molecular diffusion on paleo-atmospheric reconstruction from polar ice core, *Earth and Planetary Science Letters* (in press).
9. 深澤倫子: 分子シミュレーションが解き明かす南極氷床中の空気分子のダイナミクス, *分子シミュレーション研究会誌「アンサンプル」* **28**, 15-17 (2004).
10. Tomoko Ikeda-Fukazawa and Kenji Fukumizu: Solution of gas molecules in ice crystal, *Chemical Physics Letters* (submitted).
11. Tomoko Ikeda-Fukazawa and Gabor A. Somorjai: Why is ice slippery? (in preparation).

著書

1. 深澤倫子: 氷、水、ハイドレートの構造と物性, 吉岡書店 (「氷表面のダイナミクス」の章を分担執筆) 印刷中.

受賞

守田科学研究奨励賞

口頭発表

国内 : 9 件 (招待講演 2 件)
国際 : 3 件