

研究課題別評価

1 研究課題名: 氷内部および界面に存在する気体分子の拡散と組織化

2 研究者氏名: 深澤 倫子

3 研究の狙い:

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。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・ハイドレート生成に伴い、氷床内の大気分子の分布が著しく変化することが明らかになった(Ikeda *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, 26 (1999) 91)。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。しかし、氷結晶中の拡散は、非常に遅い現象であるため、それまでに観測された例がなく、物理的なメカニズムは全く不明であった。本研究の狙いは、ナノスケールレベルのミクロな視点から空気分子の挙動を観察することにより、氷中の分子拡散のメカニズムを解き明かすことにある。手法としては、主に分子動力学法を用いた。

4 研究成果:

(1) 氷結晶中の空気分子の拡散

空気分子(酸素、窒素、メタン、二酸化炭素分子)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ホッピングする過程を計算することに初めて成功した。この結果から、氷中の空気分子の拡散のメカニズムが従来予測されていた格子間型ではなく、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)であることを発見した。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とが分かった。

(2) 氷表面のダイナミクスと空気分子の溶解

分子動力学計算により、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。この結果から、表面に存在する水素結合に寄与しないプロトンを持つ水分子の束縛回転振動と格子振動とのカップリングが、擬似液体層形成の要因であることを明らかにした。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、気体分子の溶解を促進することが分かった。

(3) 氷界面における空気分子の拡散

本研究の対象である 200K 以上の高温領域では、氷界面は過冷却液体の構造をとる。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明らかになった。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である。結晶との拡散速度の違いが一桁しかないことから、氷多結晶における界面内の拡散の寄与は小さいと結論した。

(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(1)~(3)の成果を基に、氷床における空気分子の分布の変動をマクロな現象として記述する数理モデルを構築した。このモデルを用いて、42 万年間の分子分布の時系列変化を計算することに成功した。

5 自己評価:

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、従来の予測よりも数桁早く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、過去の大気組成を復

元する新たな古環境復元解析法の確立に発展させたいと考えている。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、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、本研究により発見した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、亀裂を形成し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の研究や新材料の開発に挑戦したい。

6 研究総括の見解:

深澤倫子研究員は、氷結晶中の空気分子拡散過程のシミュレーションにより、古代大気組成の解明を目指す研究に取り組んだ。これは、モデル化の重要性を示すユニークな研究といえる。ホッピングによる拡散は予想外であり、水分子の水素結合の切断・組み換え機構を提案するに至った成果は高く評価される。

7 主な論文等:

- (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: 南極の氷とマイクロの世界, *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「アンサンブル」* (印刷中).
- (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」の章を担当執筆)印刷中.

受賞

- (1) 2004年5月 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