

# 分子動力学計算による氷結晶における 水同位体の拡散に関する研究

(明治大院理工\*, 東工大院理工\*\*) ○小林一三\*, 河村雄行\*\*, 深澤倫子\*

## 1. 背景と目的

南極やグリーンランドに存在する氷の塊（氷床）は、過去数十万年間に降り積もった雪が圧密されてできた氷の結晶である。従って、氷床中の物質を分析することにより、過去の地球環境の変動を解析することができる[1]。例えば、氷結晶を構成する水分子の同位体組成からは、過去の地表温度の変動が解析されている[2]。また、その結果から、最近の地表温度の上昇は、過去の変動と比較して異常であることが分かっている。これまで同位体組成の解析は、氷床中の水分子の同位体分布が年月を経ても変化しないという仮定のもとで行われてきた。しかし、実際の氷床中に存在する水分子の同位体は、氷中を拡散して移動している。そのため、氷床中の水分子の同位体組成から求めた地表温度の経時変動には、ずれが発生することになる。そのずれを補正し、正確な過去の地表温度の経時変化を解明するためには、氷内部における水分子の同位体の拡散メカニズムを理解することが重要となる。

氷結晶（氷 I h と呼ぶ）中の  $\text{H}_2\text{O}$  の拡散メカニズムは、Ikeda-Fukazawaら[3]により理論的な研究が行われたが、水分子の安定同位体については報告された例がなく、そのメカニズムは明らかではない。そこで本研究では、分子動力学法を用いて、氷 I h における水の安定同位体  $\text{D}_2\text{O}$  と  $\text{HDO}$  の拡散を計算した。

## 2. 計算手法

分子動力学計算は、MXDORTOプログラム[4]を用いて行った。計算には、 $\text{H}_2\text{O}$  分子 360 個から成る氷 I h 格子中に、格子間分子として  $\text{D}_2\text{O}$  もしくは  $\text{HDO}$  1 個を配置した系を用いた。また、水分子のポテンシャルは、Kawamuraポテンシャルを使用した。温度は、 $\text{D}_2\text{O}$  の場合は 220、230、240、250、265 K の五点、 $\text{HDO}$  の場合は 220、230、240、250、260 K の五点とした。圧力は  $\text{D}_2\text{O}$ 、 $\text{HDO}$  共に 0.1 MPa とし、アンサンブルは NTP アンサンブルを用いた。

## 3. 計算結果

図 1 は、分子動力学計算によって求めた 250 K の氷 I h における  $\text{D}_2\text{O}$  の拡散の軌跡を示す。この軌跡の解析により、氷 I h における  $\text{D}_2\text{O}$  の安定サイトが、格子間サイト（Tu サイト[5]）と置換サイト（L サイトと呼ぶ）であることが明らかになった。

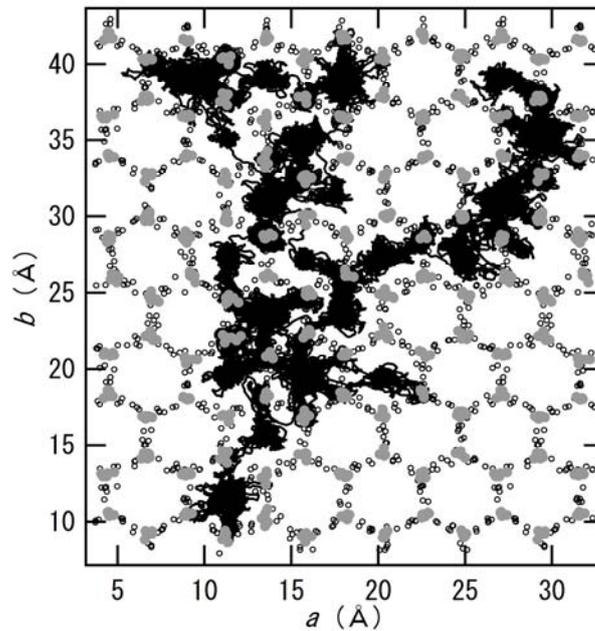


図1 分子動力学計算によって求めた250 Kの氷 I hにおける $D_2O$ の拡散の軌跡。灰色の丸はO原子、黒丸はH原子、実線は $D_2O$ の軌跡を示す。

その結果、氷 I hにおける $D_2O$ の拡散メカニズムが、格子間メカニズムと置換メカニズムの二種類に分類されることが分かった。また、本研究では、 $D_2O$ の移動の距離と頻度から拡散係数の温度依存性も求めた。

HDOについても、 $D_2O$ の場合と同様の解析を行った結果、氷 I hにおける安定サイトが、Tuサイト、Lサイト、格子間サイトと置換サイトの中間に位置するサイト（Iサイトと呼ぶ）であることが明らかになった。その結果、氷 I hにおけるHDOの拡散メカニズムが、 $D_2O$ の場合と同様に、格子間メカニズムと置換メカニズムの二種類に分類されることが分かった。また、HDOの拡散係数の温度依存性を $D_2O$ の場合と同様の方法で求めて比較を行ったところ、255 K付近で大小関係の逆転が起こることが明らかになった。発表では、これらの結果を基に、氷結晶における同位体効果について議論する。

## 参考文献

- [1] J. R. Petit *et al.*, Nature, 399, 429-436(1999).
- [2] North Greenland Ice Core Project members, Nature, 431, 147-151(2004).
- [3] T. Ikeda-Fukazawa *et al.*, Journal of Chemical Physics, 117, 3886-3896 (2002).
- [4] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange, #029.
- [5] H. Itoh *et al.*, Journal of Chemical Physics, 105, 2408-2413(1996).