

氷 I_h 内におけるホルムアルデヒドの拡散機構

¹岡山大学院・自然科学, ²岡山大・異分野基礎科学研究所
○平田雅典¹, 矢ヶ崎琢磨², 松本正和², 田中秀樹²

Diffusion mechanism of formaldehyde in ice I_h

○Masanori Hirata¹, Takuma Yagasaki², Masakazu Matsumoto², Hideki Tanaka²

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Japan

²Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Japan

【Abstract】 Because of the very low concentration of impurities in ice, stable sites of them in ice lattice and the mechanism of diffusion are still unclear. It has been reported that in polar regions and high mountains, formaldehyde (HCHO) molecules are included in ice and snow. There is a large discrepancy between the diffusion coefficient of HCHO in ice measured in experiments and that calculated from a molecular dynamics simulation study, although it is an important property in atmospheric sciences. The present study shows that the previous simulations study overestimates the diffusion coefficient because there is an interstitial in the simulation cell. An HCHO molecule forms a hydrogen bond with two water molecules at ice lattice sites. Each HCHO molecule distorts the arrangement of surrounding water molecules because of the large molecular size. The existence of these distortions, and thus energetically destabilized, water molecules result in relatively fast diffusion of HCHO without interstitials.

【序】 氷は他の物質を取り込むことが少ないため、溶質が氷内部のどの場所に位置し、拡散するかを実験から求めることは難しい。近年、大気化学の分野の実験研究[1]により、ホルムアルデヒド(HCHO)は氷と固溶体を形成していること、およびその拡散係数は 260 K 前後の温度範囲で $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であることが報告された。HCHO は大気中に最も多いアルデヒドであり、光によるメタンの酸化によって生じるため、大気化学や気候変動モデルを扱う際に重要である。分子動力学計算を用いれば、氷内部の分子移動の様相を詳細に調べることができる。しかしながら、現時点では氷中の分子拡散を扱うシミュレーション研究はほとんど存在しない。HCHO について唯一の先行するシミュレーション[2]では、拡散係数の値は実験値と 5 桁も異なっている。それゆえ、現状では、氷内部の溶質がどのようにふるまうか理解されているとはとても言えない。本研究は HCHO を対象に、氷内部における不純物の安定位置や拡散機構を数値計算で解析する。

【方法】 水 2048 分子からなる水素無秩序かつ正味の分極や格子欠陥のない氷 I_h 構造を用意する。先行研究[2]では氷 I_h 空間の六員環内部に HCHO 分子を挿入されていたが、このような配置を現実にとるとは限らないため、氷の一部を融解させた後、以下の操作を行うことにより、HCHO 分子を氷内部の自然な位置に取り込ませた、2 種類の初期結晶構造を準備する。系 **I**: 水相中に HCHO 1 分子を挿入し、その HCHO 分子の移動に制約を加えながら系全体を冷却固化させる。系 **P**: 系 **I** の水相からあらかじめ水 1 分子を減らした上で同じ操作を行う。その後、様々な温度で 100 ns の平衡分子動力学シミュレーションを実施する。温度範囲は融点 $T_m - 50 \text{ K}$ から、系が固体を保つ過熱限界の融点 $T_m + 50 \text{ K}$ までとする。圧力浴は Berendsen 法を準等方的に用い、その値は $P = 1 \text{ bar}$ とする。TIP4P/2005 および TIP4P/Ice 水モデルによる計算を周期境界条件下で、熱浴には能勢-Hoover 法を用い、計算は Gromacs 4.6 ソフトウェアを用いる。

以上の計算結果から拡散係数を求める。さらに別の計算として、上記二つの系について、温度 T_m+50 K で出力間隔の短い計算を 5 ns 行い、HCHO 分子の氷内における安定性に関する解析を行う。

【結果・考察】I と P の両系とも HCHO 分子の O 原子は主に氷の格子点に存在していた。すなわち、固溶体を形成している。この結果は氷中の HCHO 濃度が比較的高いという実験事実と矛盾しない[1]。これは HCHO 分子が水分子と同様に、格子点において水素結合を形成できるためである。

図 1 は系 P に対する拡散係数の温度依存性を示したグラフである。系 P は融点以下の温度帯において、100 ns の計算でも分子移動が稀なため、過熱条件の結果のみを示した。MSD より拡散係数を求めたところ、アレニウス式で拡散係数の温度依存性を表せることがわかった。 $T = 260$ K を代入すると拡散係数として $\sim 10^{-12}$ cm² s⁻¹ が得られた。これは、実験値と近い。

系 I は先行する理論研究と近い条件である。この系では、計算温度範囲内のすべてにおいて HCHO 分子の拡散が観察された。得られた拡散係数は先行のシミュレーション研究[2]とほぼ一致し、拡散係数は実験値より 4-5 桁大きいオーダーであった。系 I の構造の特徴として、氷ネットワーク内部に入ることのできない過剰分子が 1 つ存在している。格子間分子の存在は、挿入欠陥として、一般に拡散係数の値を大きくすることが知られている[3]ため、この分子が実験値との差異を生んだと考えられる。

HCHO の拡散係数は、氷中の水分子のそれと同程度である。後者は、主に挿入欠陥による。一方、挿入欠陥のない系 P の HCHO の拡散が実験値と一致している。これは、HCHO 分子の存在が、周囲の水分子を不安定化させ、実質的には挿入欠陥と同等の働きをするためである。図 2 は系 P の各水分子のポテンシャルエネルギーを、HCHO の O 原子を中心とする距離別に示したグラフである。この図から HCHO 分子に近い水分子ほど不安定になっていることがわかる。そのため HCHO 分子を中心として、水分子は格子点から外れやすくなっている。格子点から外れる水分子数の時間変動は大きいものの、その絶対数は純粋な氷系よりも常に多い。HCHO 分子周辺に、格子点にない水分子が増加することにより、HCHO 分子の移動が引き起こされている様子が、シミュレーションにより観察された。

水以外の分子が氷内部に存在すると、その周囲の構造に大きな影響を与え、それが固体内部の速い拡散を引き起こしていることが示された。今後は分子の大きさや電荷等が固体内部の拡散に与える影響を定量的にモデル化していく予定である。

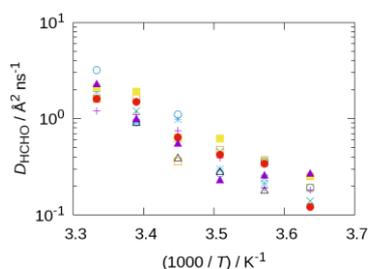


Fig.1 Diffusion coefficients of formaldehyde in system P obtained from MD simulations of 9 different conditions. Nine types of symbols represent the nine initial conditions.

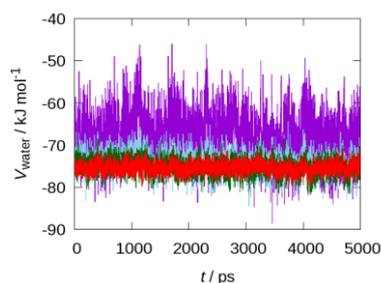


Fig.2 Potential energies of water molecules classified the distance from the formaldehyde molecule. $0 < r < 5$ Å (purple), $5 \text{ Å} \leq r < 10$ Å (light-blue), $10 \text{ Å} \leq r < 15$ Å (green) and $15 \text{ Å} \leq r$ (red).

【参考文献】

- [1] M. Barret et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 307 (2011)
- [2] V. Barrenegger et al., *Chem. Phys. Lett.*, **432**, 78 (2006)
- [3] Helmut Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer (2007)