

学位論文題名

Molecular dynamics studies on anisotropic structures of ice-water interfaces and growth mechanism

(分子動力学法による氷-水界面構造の異方性と成長機構の研究)

学位論文内容の要旨

氷結晶の水からの成長機構の研究は、凍上、海水の成長など我々の身近に起こる雪氷現象を理解する上で極めて重要である。しかし、その成長機構の理解は立ち遅れている。その原因は、氷-水界面の分子レベルでの構造を明らかにすることの困難さによる。例えば、分子レベルでの氷-水界面構造の異方性（すなわち、結晶面方位による違い）の研究は、氷結晶の成長速度の異方性を説明する考えられるが、ほとんど明らかにされていない。これまでに、氷-水界面構造の光散乱実験等による研究がいくつか行われてきた。しかし、それらにより得られた界面構造は高々光の波長のオーダーであり、分子レベルでの詳細な構造は得られなかった。

一方、近年の計算機能力の著しい発展により、計算機シミュレーションを駆使した物性研究が盛んに行われている。その中でも、分子動力学シミュレーション法は、各分子間に働く相互作用から分子の運動方程式を数値的に解くことにより分子一つ一つの実際の運動を再現し、固体や液体などの諸物性を解明していく方法である。したがって、この手法は分子レベルの構造の研究に最適であるため、氷-水界面構造の研究に対して極めて大きな成果が期待される。

本研究は、分子動力学シミュレーション法により氷-水界面構造及び氷結晶の成長機構の異方性を分子レベルで解明することを目的とする。

界面構造と成長機構の異方性を調べるために、氷(0001)面（以下、ベーサル面）と水、そして氷(10 $\bar{1}$ 0)面（プリズム面）と水との二種類の界面の分子動力学シミュレーションを行った。水分子間に働く相互作用として TIP4P 相互作用モデルを用いた。このモデルから作られる氷結晶や水は、実際の氷結晶と水の構造や熱的性質を非常によく再現することが知られている。

まず、氷-水界面構造の異方性を分子レベルで明らかにする研究を行った。その結果、次のような結果が得られた。

- ・ 氷ベーサル面-水界面は分子レベルで平坦な界面であり、界面付近の水の構造及び動的性質はバルクの水に極めて近い。
- ・ 氷プリズム面-水界面は幾何学的に荒れた構造を持ち、界面付近の水の構造はバルクの水に比べて幾分秩序が高い。また、そこでの水分子はバルクの水よりも動きにくい性質を有し、自己拡散係数の値はバルクの水の値の半分以下である。

この研究により得られた界面構造は、理論的に予測される界面構造と定性的に一致する。また、実験により得られた氷結晶形から予測される界面構造とも定性的に一致する。

次に、界面構造の時間変化を調べ、氷結晶の成長機構を解明する研究を行った。その結果、ベーサル面、プリズム面とも成長を観察することに成功した。しかし、詳しい解析の結果、その成長機構はベーサル面とプリズム面では全く異なることが明らかになった。それぞれの成長機構は次の通りである。

- ・ 氷ベーサル面－水界面において、まず結晶核の生成が確認された。その後、その周りに結晶が界面に沿って二次元的に成長し、新しい結晶層が形成されていく様子が観察された。したがって、ベーサル面は一分子層ごとの成長機構である。

- ・ 氷プリズム面－水界面においては、二次元的な氷結晶の成長は観察されなかった。しかし、界面付近の融液の構造が、幅広い領域にわたって少しずつ氷結晶の構造に近づいていく様子が観察された。したがって、プリズム面は集団分子過程による成長機構である。すなわち、界面付近の水分子が集団的に互いに相互作用を及ぼし合いながら、少しずつ氷結晶の構造に変化していく成長機構である。

実験によると、氷プリズム面の方が氷ベーサル面に比べて成長速度がかなり速いことが知られている。本研究においても、ことが定性的に確認された。

また、この成長機構の異方性は、界面構造の異方性と密接に関連している。すなわち、氷ベーサル面－水界面は分子レベルで平坦な構造であるため、水分子は氷結晶格子に取り込まれにくく、成長するためにはいくつかの水分子が偶然的に集まってできる結晶核の生成を要する。ひとたびこの結晶核が形成されると、結晶はその周りに二次元的に成長しやすくなる。このためベーサル面は一分子層ごとの成長機構となる。一方、氷プリズム面－水界面は幾何学的に荒れているため、界面付近の水分子は氷結晶分子と結合を組みやすくなる。それによって、融液中の水分子同志も結合を組みやすくなり、結果として界面付近の水分子が集団的に少しずつ氷の構造に近づいていくという集団分子過程による成長機構となる。

本研究は、分子動力学シミュレーション法により氷－水界面構造及び成長機構の異方性を分子レベルで解明することを目的として行われた。結論として、氷－水界面構造の異方性及び成長機構の異方性が分子レベルで初めて明らかにされた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 本 堂 武 夫 副 査 教 授 市 川 和 彦
副 査 教 授 和 田 宏（北海道大学大学院理学研究科）
副 査 助 教 授 古 川 義 純

学 位 論 文 題 名

Molecular dynamics studies on anisotropic structures of ice-water interfaces and growth mechanism

（分子動力学法による氷－水界面構造の異方性と成長機構の研究）

水からの氷結晶の成長（融液成長）機構の解明は、寒冷環境における雪氷現象の理解にとって極めて重要な基礎研究である。たとえば、雪の結晶の成長、海氷の成長、凍上現象などの機構と密接に関連している。また一般に、融液からの結晶成長機構の理解は、気相や溶液相などの希薄環境相からの結晶成長機構に比べ著しく理解が遅れている。これは、融液と結晶との界面構造を分子レベルで調べるのが極めて困難であることに起因する。

一方、近年における計算機の性能の著しい向上と相まって、計算機シミュレーションによる物性研究が急速に発展している。中でも、分子動力学シミュレーション法は、物質を構成する個々の分子（原子）の運動を各分子間の相互作用から数値的に解き出す手法で、固体や液体の様々な物性を解明するのに非常に有効である。

このような背景にあって、本論文では、氷と水の界面の分子レベルでの構造と、氷結晶が成長する際、界面ではどのようなプロセスにより水分子が結晶相に取り込まれてくるのかを解明することを目標に分子動力学シミュレーションを実施し、詳しく解析している。本論文は五章からなり、第一章では氷－水界面の構造に対する従来の理解を簡潔にまとめその問題点を指摘するとともに、雪氷現象における分子レベルでの氷－水界面の構造の理解の必要性とその意義について述べている。

第二章では、分子動力学シミュレーション法の氷－水界面の研究への適用の方法について詳しく説明している。特に、氷結晶の向きを変えて異なる面方位の界面についてシミュレーションを行い、面方位による違い（面方位依存性）を強調する手法を導入したこと、非平衡な条件において結晶が成長する過程が観察できるよう計算手法を改良したことなどが本シミュレーションの独創的な点である。

第三章では、分子動力学シミュレーションの結果を解析している。まず、氷－水界面の構造を解析し、氷(0001)－水界面では分子レベルで見て極めて平らな界面構造であるが、氷(1010)－界面では凸凹の多い幾何学的に荒れた界面構造となっていることを明らかにした。次に、結晶の成長による界面での水分子の取り込み過程を詳しく解析した。その結

果、氷(0001)–水界面では核生成により生じた分子層が界面に沿って広がる様子が観察され、この界面の成長機構は二次元核成長機構であることを示した。これに対し、氷(1010)–水界面では、界面で数分子層の厚みの部分が徐々に結晶としての分子配列の長距離規則性を増加することで結晶成長が起こることを見いだした。すなわち、これは集団分子過程による成長機構にあたる。このような分子レベルでの界面構造と結晶成長機構の異方性の発見は、従来全く報告のないもので極めて高く評価される。

第四章では、シミュレーションの結果と氷の結晶成長の実験の結果との比較検討を行っている。過冷却水中で成長する氷結晶の形態の特徴は、(0001)面のみが平らなファセット面として現れるがそのほかの面方位の界面は常に丸みを帯びていることが知られている。また、成長速度も(1010)面の方が(0001)面よりかなり早い。このような特徴は、本研究で得られた界面の構造および結晶成長機構の異方性の結果とよく一致し、本論文のシミュレーションが妥当なものであることを証明している。

第五章は、本論文の総括であり、各章において得られた重要な結果を簡潔にまとめている。

以上のように本論文は、分子動力学シミュレーションにより氷–水界面の構造と結晶成長機構、及びそれらの異方性を明らかにした。この成果は、従来直接観察が極めて困難であった固液界面の研究に大きな進歩をもたらすもので、今後の発展が大いに期待される。また、申請者が自ら分子動力学シミュレーションのプログラムを開発するなど、計算手法の発展に対する寄与も大変に大きい。今後、この手法を様々な雪氷現象に拡張することも大いに期待される。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また申請者は研究者として誠実かつ熱心であると考え、大学院課程における研鑽や単位取得なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。