

超イオン導電体 α -AgI の 分子動力学法シミュレーション

琉球大学理工学研究科物質地球科学専攻

発表者: 左右田茂樹

指導教官: 友寄友造

分子シミュレーションでは、系の構成要素である原子や分子レベルの観点に立ち、それらの粒子1つ1つの運動を追求することにより、微視的および巨視的な物理量の評価をすることができる。そして、その方法は古典力学、統計力学を基礎として、粒子についてニュートンの運動方程式を立て、それをベルレの方法を使って数値積分する分子動力学法がある。

この分子動力学法によるコンピュータシミュレーションを用いて超イオン導電体 α -AgI の物性を調べた。超イオン導電体というのは、融点よりもずっと低い温度で高いイオン伝導率を示す物質群である。AgI というのは、420K から 828K の間で超イオン導電体の性質を示す。この温度の相を α -AgI といい、I イオンが体心立方構造の部分格子を形成し、Ag イオンはI イオンの副格子の中を運動し、イオン伝導に寄与している。

今回、粒子数 $N=108$ 、温度 $T=560\text{K}$ 、step 数=1000 の系において計算した。 α -AgI のシミュレーションでは以下のような相互作用ポテンシャルを仮定した。

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \varepsilon \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}} + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} - \frac{W_{ij}}{r_{ij}^6}$$

右辺第1項は、近距離で働く斥力項、第2項はクーロン項、第3項は引力ポテンシャルであるファンデルワールス項である。各パラメータは、ラーマンらのシミュレーション実験を参考に、 ε はエネルギーのパラメータ、 σ は粒子の半径、 i, j は粒子の種類、 q は電荷とし、 $n_{ij} = 7$, $\sigma_I = 2.2\text{\AA}$, $\sigma_{Ag} = 0.63\text{\AA}$, $\varepsilon = 0.177\text{eV}$, $|q_i| = 0.6$, $W_{AgAg} = W_{AgI} = 0$, $W_{II} = 6.93$ 、として、シミュレーションを行った。

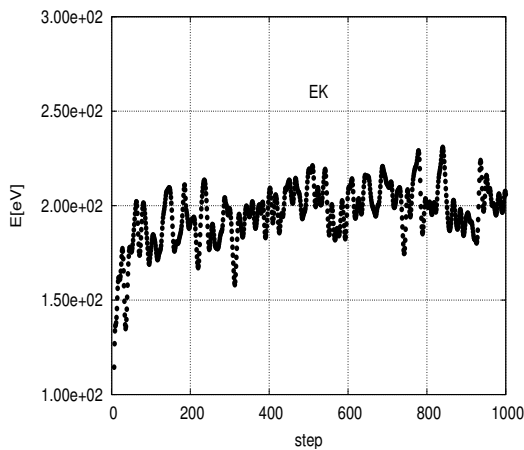


図 1: $N=108$, $T=560\text{K}$, step=1000

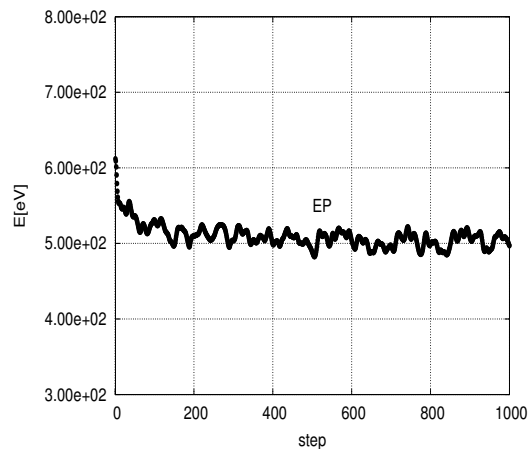


図 2: $N=108$, $T=560\text{K}$, step=1000

図1, 図2はシミュレーションで得られた運動エネルギーとポテンシャルエネルギーのグラフである. エネルギーに大きなゆらぎはなく, 平衡状態であることがわかる.

図3, 図4, 図5にI-I, Ag-Ag, Ag-Iの動径分布関数を示す. I-I 同士は他の粒子の組合せに比べ, 距離が大きくなってピークの位置が確認でき, 粒子が間隔をおいて分布している様子がわかる.

図5はAgイオンとIイオンの平均2乗変位である. Iイオンに比べて, Agイオンの傾きが大きいたことが確認できる. これはAgイオンがより拡散していることを表している. これら解析の結果から今回のシミュレーションが超イオン導電体 α -AgI の特徴を再現していることがわかる. この他に自己拡散係数, 速度相関関数を計算した.

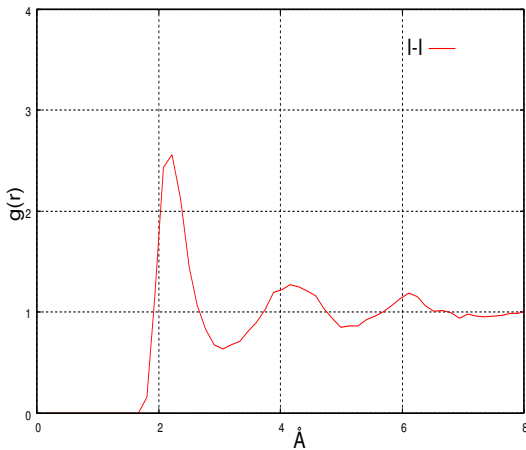


図 3: I-I の動径分布関数, T=560K

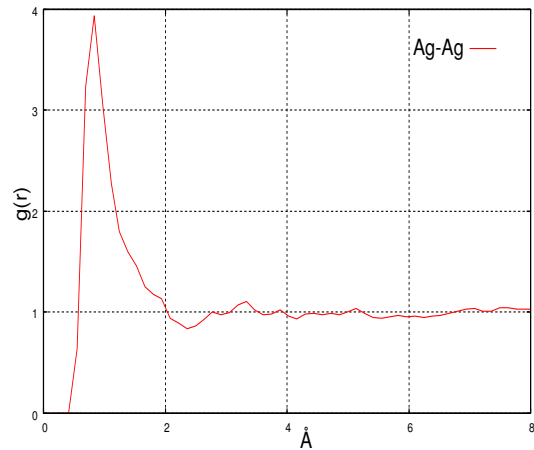


図 4: Ag-Ag の動径分布関数, T=560K

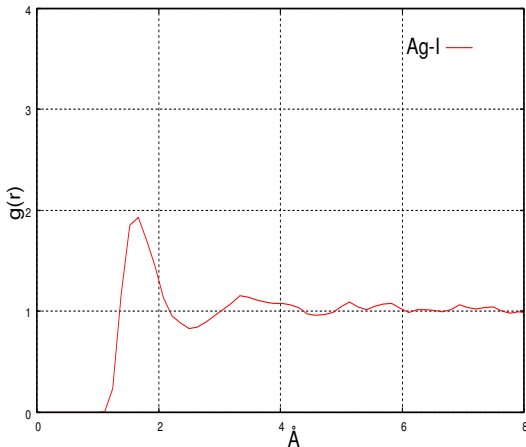


図 5: Ag-I の動径分布関数, T=560K

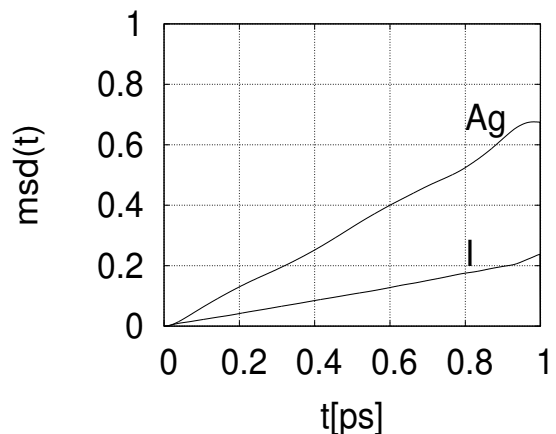


図 6: 平均 2 乗変位, T=560K

また, AgI の α 相以外の低温相 (T=200K) のシミュレーションを試みた.