

氏名	かねこ ゆたか 金子 豊
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第2283号
学位授与の日付	平成元年9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Molecular Dynamics Studies of Superionic Conductors (超イオン導電体の分子動力学的研究)

論文調査委員 (主査) 教授 上田 顯 教授 鶴井 明 教授 中西浩一郎

論文内容の要旨

本論文は、超イオン導電体におけるイオンの拡散運動について超イオン導電相の存在を可能にするイオン間相互作用の特徴、およびイオン拡散の動的機構という2つの観点から、対象として α -AgIとCaF₂を取り上げ、分子動力学シミュレーションにより研究を行ったもので、序論、結論を含めた8章からなっている。

第1章は序論で、超イオン導電体の物性と従来の研究状況を述べ、イオン拡散の動的機構が理論的に明らかにされていないことを指摘し、多体問題の統計力学的研究に分子動力学シミュレーションが果たしてきた役割とその有効性について述べ、本研究の目的、および内容について述べている。

第2章では、シミュレーションのモデル、および計算法を述べている。イオン間相互作用がクーロン力とソフトコア斥力のポテンシャルからなる系(ソフトコア・イオン系)のスケーリング則を紹介し、スケーリング・パラメータの物理的解釈を与え、モデルの有効性を指摘している。

第3章では、 α -AgIにおける超イオン導電相の存在とイオン間相互作用の関係について述べている。 α 相が実現できるスケーリング・パラメータの領域を系統的に調べ、その物理的解釈を与えるとともに、I⁻のbcc格子が不安定になる条件、Ag⁺の拡散が起こる条件を考察し、超イオン導電相が現れるのに必要なイオン間ポテンシャルの特徴をまとめている。

第4章では、Ag⁺の自己拡散について、Ag⁺とI⁻格子の局所的な相関の解析、相関関数の計算、および16 mm フィルムの作成という3つの観点から調べている。Ag⁺拡散の推進力としてクーロン力が重要であることを述べ、これまで考えられてきたように、Ag⁺の拡散が跳躍的ではなく、液体的に振舞うことがフィルムの観察によって、より明らかにされたことを指摘するとともに、イオンの時間・空間相関についても考察している。

第5章では、動的構造因子、電流相関関数の計算により、 α -AgIにおける集団運動の性質を解析している。Ag⁺は縦音響モードでI⁻の格子振動と相関をもつこと、高振動数の縦光学モードとは相関をもたないことなど、動イオンと格子イオンの動的相関の特徴を明らかにし、第4章で得た結果と合わせて、

Ag^+ の拡散機構を動力的な立場から提案している。

第6章では、 $\alpha\text{-AgI}$ とは異なるタイプの超イオン導電体として、 CaF_2 について、超イオン導電相における F^- の分布とイオン間ポテンシャルの関係を調べている。従来議論されてきたように F^- は Ca^{2+} のfcc格子の4面体サイトに分布することを確認するとともに、その拡散経路は斥力のコアのかたさに依存することを見いだしている。

第7章では、 CaF_2 における拡散の動力学を、 $\alpha\text{-AgI}$ の場合と比較しながら解析している。 F^- の4面体サイト間での跳躍的な拡散運動と Ca^{2+} との相関、 F^- 同士の強い相関運動を詳しく解析し、集団運動の新しい機構を議論している。また、動イオンと格子イオンの振動の性質が $\alpha\text{-AgI}$ と異なることを見だし、振動モードの特徴の違いは、質量比とイオン半径比の違いによることを示している。

第8章では、超イオン導電相のポテンシャル依存度、および拡散の動力学という2つの問題について、結果を $\alpha\text{-AgI}$ と Ca^{2+} を比較しながらまとめ、結論としている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超イオン導電体におけるイオン拡散の動的機構、超イオン導電相の出現とイオン間相互作用との関係を明らかにすることを目的として、イオン間相互作用がクローン力とソフトコア斥力のポテンシャルからなる系(ソフトコア・イオン系)を $\alpha\text{-AgI}$ と CaF_2 に適用し、分子動力学法による詳細な解析によって、副格子の安定性、動イオンと副格子の動的相関、動イオンの集団運動の性質の考察、さらに $\alpha\text{-AgI}$ と CaF_2 における拡散機構の違いの考察などの一連の研究をまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ソフトコア・イオン系のもつスケーリング則を用いて、 $\alpha\text{-AgI}$ における I^- のbcc格子の安定性、 Ag^+ の拡散とポテンシャルの特徴との対応を系統的に調べ、スケール系でみたときのクローン力の強さが適度に弱く、イオン半径比がポーリングの加成則を満足するときに、 α 相が現れることを明らかにした。この結果は、超イオン導電状態が実現されるには、斥力とクローン力のバランス、2成分間の斥力の効き方が重要であることを示しており、 $\alpha\text{-AgI}$ と同じタイプの導電体の性質にも適用できる。

2. 静的構造因子の解析から、 Ag^+ が I^- 格子の構造に支配される空間相関をもつこと、さらに、動的構造因子、電流相関関数の解析を通じて、 Ag^+ は I^- 格子の縦音響モードと相関をもち、高振動数の縦光学モードとは相関をもたないことなど、動イオンと格子イオンの動的および静的相関の特徴を明らかにした。また、 Ag^+ の拡散が斥力よりクローン力によって推進されることを示した。これらの結果を総合して、剛体イオンモデルの枠内で、 Ag^+ の拡散機構を動力的に明らかにした。

3. CaF_2 の導電相における F^- イオンの分布、拡散の運動学的性質とポテンシャルの特徴との対応を、詳細に解析した。 F^- は導電体でも単純立方構造を保ち、 Ca^{2+} の4面体サイト間で跳躍拡散をすることを確認するとともに、 F^- の拡散の経路は、斥力のコアがかたくなると8面体位置方向に曲がることを見だし、 F^- の8面体内の存在の有無に関する従来の矛盾した結果に解釈を与えた。

4. F^- と Ca^{2+} 格子との動的相関を $\alpha\text{-AgI}$ の場合と同様の方法で解析し、 $\alpha\text{-AgI}$ に比べて動イオン間の斥力相互作用が拡散に重要であることを示した。さらに、 F^- 同士の強い相関運動を詳細に調べた結

果、大きくサイトを離れる F^- と比較的短時間でサイト間を移動する F^- の2つのタイプの動きがあることを見だし、新しい拡散のメカニズムを提案している。また、速度相関関数、動的構造因子の解析結果を α -AgI の場合と比較し、 Ca^{2+} と F^- の振動運動が α -AgI の場合とは非常に異なり、その原因がイオン半径比と質量比の違いによることを明らかにした。

以上要するに本論文は、理論的な扱いが困難な超イオン導電体の拡散運動、及び拡散イオン間相互作用との関係について、計算機実験を行い、興味ある所見を得るとともに、剛体イオンモデルの枠内で、イオンの拡散機構を明らかにしたものであって、学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって本論文は、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成元年8月10日論文内容とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。