Local Structures of AgxCu1-xI by means of NMR,ab initio MO and MD methods

メタデータ	言語: eng
	出版者:
	公開日: 2017-10-05
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者:
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16334

氏　　名	井 田 朋 智
生 年 月 日	
本　　籍	石川県
学 位 の 種 類	博士（理学）
学 位 記 番 号	博甲第375号
学位授与の日付	平成13年3月22日
学位授与の要件	課程博士（学位規則第4条第1項）
学位授与の題目	Local Structures of AgxCu1-xI by means of NMR,ab initio MO and MD（NMR,分子軌道法および分子動力法によるAgxCU1-xIの局所構造解析）
論文審査委員(主査)	須原　正彦（理学部・教授）
論文審査委員(副査)	遠藤　一央（理学部・教授）西川　　清（自然科学研究科・教授） 樋渡　保秋（理学部・教授）長尾　秀実（理学部・助教授）

学 位 論 文 要 旨

Abstract

AgI and CuI were known as the typical superionic conductors. In the present study, the local static and dynamic structures of $Ag_xCu_{1-x}I$ crystal were investigated by means of NMR, ab initio MO and MD methods. First, we measured the ^{63}Cu and ^{109}Ag NMR chemical shift and the ^{63}Cu NMR spin-lattice relaxation time (T_1) of $Ag_xCu_{1-x}I$ crystal in the range of 295-520K. The observed signals showed the high-field shift with increasing temperature in both γ- and α-phases. In the α-phase, T_1 increased exponentially with rising the temperature above 450K. We determined the activation energy for the cation diffusion as 11 kJ/mol.

The NMR chemical shift and T_1 of the $Ag_xCu_{1-x}I$ in the α-phase were analyzed by ab initio MO and MD calculations. By the ab inito MO calculation, we obtained the shielding surfaces of cation located in the bcc sub-lattice of iodines. The density distributions and the distributions of resident time of cations were evaluated by the MD simulation usinga soft-core potential.These distributions and the shielding surfaces gave us the theoretical values of the NMR chemical shift and T_1. Finally, the local structures of α-$Ag_xCu_{1-x}I$ were made clear by comparison of the calculated value with the observed one.

【序】

AgI および CuI は温度上昇と伴にγ相（閃亜鉛鉱型）からαまたはα'相へ一次転移し、固体でありながら高いイオン伝導率を示す超イオン導電体となる。α-AgI の場合、I^-イオンが bcc 構造をとり、Ag^+イオンがその間隙に存在する幾つかのサイト間を低い活性化エネルギーの下で拡散すると考えられている。（図１参照）これまでX線[1]や中性子回折[2]によって、α-AgI の平均構造が詳細に調べられてい

るが、超イオン伝導性において重要である金属イオンの動的な局所構造を得ることは困難であった。これに対し、NMR は対象原子の環境が鋭敏にスペクトルに反映する測定方法であり、スペクトル解析により金属原子の挙動を直接観測することが可能となる。NMR による $Ag_xCu_{1-x}I$ の研究例は少なく、特に超イオン伝導相の NMR スペクトルに対し理論的解釈を与えたものはない。

分子動力学法(MD)によって α-AgI の静的ならびに動的な局所構造を解析した理論的研究が数多く報告されている[3,4]。また、近年における著しい計算機能力向上によって、経験的なパラメータを用いない非経験的分子軌道法(ab initio MO)によって、重原子を含んだ物質の電子状態までもが計算可能となってきた。

本研究では NMR スペクトルに主眼を置き、ab initio MO および MD、また中性子回折結果を有機的に結合し、$Ag_xCu_{1-x}I$ の静的ならびに動的な局所構造解析を目的とする。研究は以下のように４つの段階に分かれる。

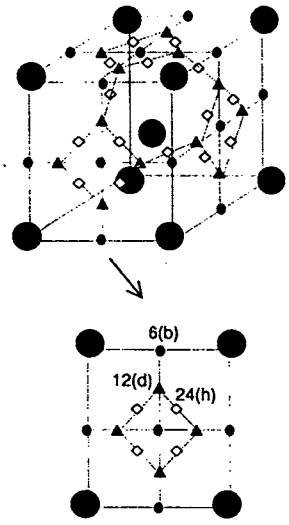

図 1. α-AgI 結晶の単位格子の模式図。●はヨウ素原子、△、◇、○はそれぞれ銀原子の安定な 12(d)、24(h)、6(b)サイトを表す。

1．γ 相における $Ag_xCu_{1-x}I$ の局所構造解析
2．γ-および α-AgI における Ag NMR 化学シフトの温度依存性
3．α-$Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ における Cu NMR 化学シフトの温度依存性
4．α-$Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ における Cu NMR スピン－格子緩和時間(T_1) の解析

1，2 および 3 は全て ab initio MO 法に基づいて解析され、2 においては中性子回折結果、3 においては MD による計算結果から温度依存性が見積もられた。4 では MD 法によってスピン－格子緩和時間シミュレーションを行い、超イオン伝導相における陽イオンの挙動を調べた。

【γ 相における $Ag_xCu_{1-x}I$ の局所構造解析】

室温における X 線回折結果から γ-$Ag_xCu_{1-x}I$ 結晶の構造は閃亜鉛鉱型であることが報告されている[1]。銀濃度（X 値）は格子定数に反映され、それぞれ X=0.0,0.25,0.5,0.75 および 1.0 に対し、格子定数は 6.08,6.20,6.30,6.39 および 6.48 と変化した。遠藤[5]によって測定された ^{109}Ag および ^{63}Cu NMR 化学シフトは X 値の増加とともにどちらも高磁場へシフトした。これらの結果を考慮して ab initio MO に基づいた遮蔽定数計算を行った。各結晶に対するモデル物質として、一つの金属イオンと四つの最隣接 I^- イオンによって構成される正四面体孤立錯イオンモデル（$[MI_4]^{3-}$）を用いた。（図 2 参照）金属－ヨウ素間距離は、測定された格子定数から決定した。分子軌道計算には Gaussian94 を用い RHF/DZVP レベルで行った。遮蔽定数は有限摂動法に基づき GIAO を使用して見積もった。結果を表 1 に示す。

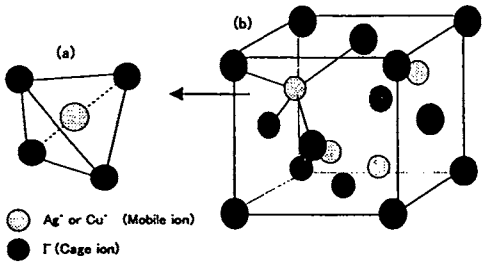

図 2.(a)正四面体孤立錯イオンモデル。
(b) γ 相における単位格子の模式図。

表 1. $Ag_xCu_{1-x}I$ における Ag および Cu の計算された遮蔽定数および実測シフト値。

M-I 距離 (Å)	σ dia (ppm)	σ para (ppm)	σ total (ppm)	shift (ppm)	$Ag_xCu_{1-x}I$ (X)	Obs. (ppm)
Ag の遮蔽定数						
2.81	4679	-1272	3407	0	1.0	0.0
2.77	4679	-1370	3309	98	0.75	28.0
2.73	4680	-1472	3208	199	0.50	43.1
2.68	4680	-1588	3092	315	0.25	72.6
Cu の遮蔽定数						
2.77	2406	-695	1711	0	0.75	0.0
2.73	2406	-744	1662	49	0.50	6.0
2.68	2406	-806	1600	111	0.25	18.8
2.63	2406	-878	1528	183	0.0	32.9

計算結果は測定された化学シフトの傾向を再現していた。つまり銀イオン濃度の増加による高磁場シフトは金属－ヨウ素間距離の増加に依存していることが分かった。また、計算結果より化学シフトは常磁性項により決定されていた。 常磁性項は対象原子の価電子の寄与が大きいので、 金属の価電子軌道における電子密度を計算された分子軌道係数から解析した。銀の 4d 軌道および銅の 3d 軌道にホールがあり、銀の 5p 軌道および銅の 4p 軌道に電子密度の増加が確認された。これは金属原子の電子と隣接ヨウ素原子との donation－back donation の存在を示唆しており、この d-p 軌道間の相互作用が常磁性項を支配していた。つまり γ-$Ag_xCu_{1-x}I$ における化学シフトの濃度依存性は、金属－ヨウ素間にある d-p 軌道相互作用の距離依存性により決定される。この現象が銀濃度増加に対する高磁場シフトの原因であると結論付けた。

【γ-およびα-AgI における Ag NMR 化学シフトの温度依存性】

X 線回折より AgI 結晶の格子定数は、γ 相または α 相内でほとんど温度変化しない[1]。これに対し、Becker によって測定された AgI の ^{109}Ag NMR 化学シフトは、どちらの相内においても-0.33ppm/K の高磁場シフトを持つ温度依存性が報告されている[6]。前節で行った化学シフト計算方法では構造に大きな変化がない場合、遮蔽定数も変化しないことになる。そこで今回、新しく以下のように平均化学遮蔽定数の導入を行った。

$$\sigma^{\mathrm{ave}}(T) = \int \rho(\mathrm{R},T)\,\sigma(\mathrm{R})d\mathrm{R} \qquad (1)$$

ここで ρ は温度に依存する銀原子の確率密度分布、σ は遮蔽曲面を表す。γ 相および α 相の銀原子の確率密度分布は中性子回折[2]から得られている温度因子を用いて作成した。遮蔽定数の計算は Gaussian98 を用い RHF/DZVP(Ag),LANL2DZ(I)で行った。遮蔽曲面は対象モデル分子内で銀原子の座標を少しずつ変化させながら遮蔽定数を見積もる計算を繰り返すことで作成した。図 3 に γ-AgI 結晶における(110)面の Ag NMR 遮蔽曲面を示す。図の中心が銀原子の平衡位置であり、銀原子の変位により等方的な高磁場シフトが確認できる。

計算された確率密度分布と遮蔽曲面を式(1)に代入し、平均遮蔽定数を見積もった。その温度変化を化学シフトに換算して実験値と対比させたのが図 4 である。γ 相および α 相ともにこれまで行ってきた平均構造からの化学シフト計算[5,7]では再現出来なかった温度依存性を再現した。計算上この温度依存性は銀原子の確率密度分布にしか含まれていないので、振動や拡散運動による銀原子分布のブロードニングが高磁場シフトの大きな要因であることが明らかとなった。

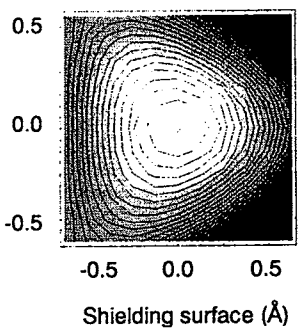

図 3.計算された Ag 遮蔽曲面。
暗部分ほど高磁場シフト。

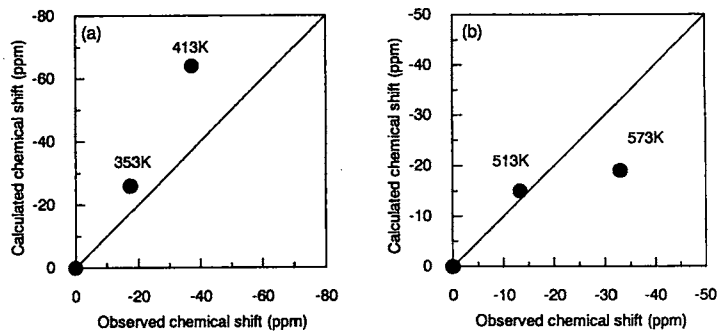

図 4.(a) γ 相と(b) α 相における化学シフトの計算値と実験値の比較。

【α-$Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ における Cu NMR 化学シフトの温度依存性】

高磁場シフトの原因を詳細に調べるために、α-$Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ における ^{63}Cu NMR 化学シフトの温度依存性を測定した。中性子回折から見積もった確率密度分布は、測定点が少なく平均遮蔽定数計算において定性的な議論に限られていたが、分子動力学法(MD)を用いることで任意温度に対する確率密度分布の作成が可能となる。今回の MD 計算では、α-AgI に対してソフトコア型ポテンシャルを使用した[4]。初期条件は I^- イオン 250 個を bcc 構造に、 銀イオン 250 個を 12(d)サイトにランダムに配置した。周期的境界条件を用い、ベルレアルゴリズムに従い分子動力学計算を行った。Ag の確率密度分布の計算結果を図 5 に示す。ここで得られた確率密度分布を 1% ドープされた Cu の分布と同じであると見なし、前節と同様な方法を用い Cu 遮蔽曲面を計算することで、平均遮蔽定数を見積もった。その温度変化を化学シフトに換算して実験値と対比させたのが図 6 である。計算値は実験値と良い一致を示した。従って、やはり、銅原子の振動および拡散運動が Cu NMR 高磁場シフトに大きく寄与していることが分かる。

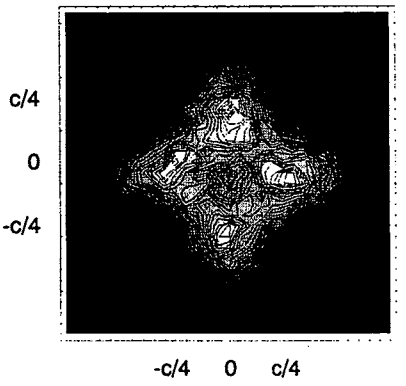

図 5.MD で計算された Ag の確率密度分布。C は格子定数。

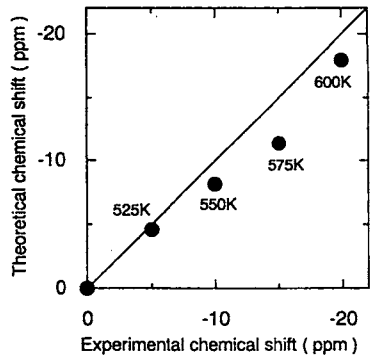

図 6. α-$Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ における計算された Cu NMR 化学シフトと実験値の比較。

高磁場シフトの原因を明らかにするため、各安定サイトにおける陽イオンの占有密度を調べた。結果、500K においては一つの 12(d)サイトにおける密度が他のサイトより多くなっていたが、単位格子当たりに換算すると、24(h)サイトの占有密度が最も多くなっている。600K になると 12(d)−24(h)サイト間の飛び移りが非常に速くなるため一サイト当たりの密度はほぼ同程度になり、相対的に単位格子当たりの占有密度は 24(h)サイトが増加することになる。従って、NMR の測定においては、高い遮蔽定数を持つ 24(h)サイトでの電子状態が支配的になるために、温度上昇とともに高磁場シフトするという構造が解明された。

【α-$Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ における Cu NMR スピン−格子緩和時間(T_1) の解析】

スピン−格子緩和時間(T_1)は対象原子の運動の直接的な情報を与える。そこでα-$Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ における ^{63}Cu NMR T_1 を測定した。結果を図 7 に示す。γ相における T_1 の減少は格子振動に由来する。α相において T_1 は指数的に上昇しており測定周波数より十分速い運動を行っていると考えられる。単一な相関時間を持つアーレニウスの活性化プロセスを仮定すると、活性化エネルギーは 11kJ/mol と見積もられた。(図 7 (b)参照) これは超イオン伝導相での陽イオン拡散運動における、飛び移り障壁の高さであるとした。

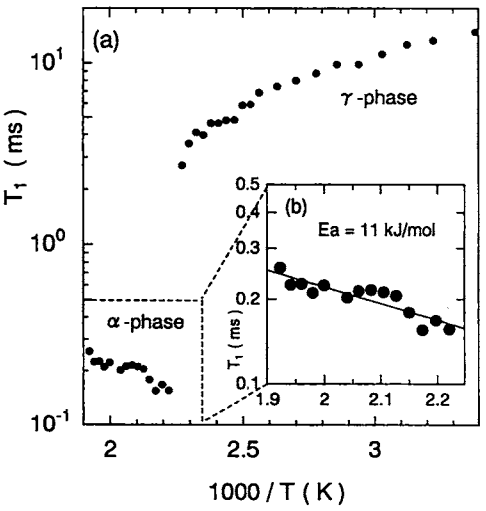

図 7. α-$Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ における ^{63}Cu NMR スピン−格子緩和時間の温度依存性。

MD によってスピン−格子緩和時間をシミュレートすることを試みた。MD 計算方法は前節と同様に行い、各陽イオンが 12(d)または 6(b)副格子内に滞在している時間を調べた。ここで、12(d)副格子とは、歪んだ tetrahedral 配置の 4 つの I^- イオンから形成される副格子を指し、6(b)副格子は歪んだ octahedral 配置の

I^- イオンから構成されている。この副格子内で金属核は一定環境下にあるものとすると、その格子内滞在時間が緩和を決定する相関時間と見なすことが出来る。12(d)- 12(d)副格子間の飛び移りによる T_1 シミュレーション結果は温度依存性が見られなかった。　対照的に 6(b)- 6(b)副格子間飛び移りシミュレーション結果では T_1 が温度と伴に上昇し、 温度変化がほぼ測定値と同程度となった。 結果より、α-$Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ におけるイオン拡散運動は 6(b)副格子内から隣接 6(b)副格子への飛び移りが、NMR T_1 の測定において支配的であると確認した。

【まとめ】

$Ag_xCu_{1-x}I$ に対する非経験的分子軌道法および分子動力学法に基づいた NMR スペクトル解析より以下のことが明らかになった。

1. $Ag_xCu_{1-x}I$ 結晶の化学シフト計算は静的な平均構造を反映する結果となった。化学シフトの濃度依存性は常磁性項によって決定され、電子状態の解析より金属とヨウ素間にある d-p 軌道間の相互作用が常磁性項を支配していることが確認された。

2. AgI および $Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$ の化学シフトの温度依存性は、金属原子の振動および拡散運動による確率密度分布の広がりが大きな要因であると示された。特に α 相における遮蔽定数は、24(h)サイト付近における金属イオンの占有密度の増加により高磁場シフトするという動的な挙動を含めた局所構造が明らかとなった。

3. NMR T_1 の測定より、陽イオンの拡散運動に基づく活性化エネルギーは 11kJ/mol と見積もられた。分子動力学計算に基づき T_1 のシミュレーションを行ったところ、6(b)副格子間飛び移りモデルが実測と近い結果となった。従って、NMR で観測された AgI 結晶の超イオン伝導性は、6(b)副格子間の飛び移りが支配的であると結論付けられる。

さらに、この研究において強調されることは、理論的手法である ab initio MO と MD の融合によって、非常に複雑な現象を示す超イオン伝導相の NMR スペクトル解釈が行われたことである。今後、この手法は他の複雑な物質についても適用可能であると考えられる。

[1] 木村潤子, 博士論文 "超イオン導電体 $Ag_xCu_{1-x}I$ の静的および動的構造" Kanazawa University, (2000) Japan.

[2] R.J. Cava, F. Reidinger and B.J. Wuensch, *Solid State Commun.* 24 (1977) 411.

[3] M. Parrinello, A. Rahman and P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 11073.

[4] A. Fukumoto, A. Ueda and Y. Hiwatari, *J. Phys. Soc. Jpn.* 51 (1982) 3966.

[5] T. Ida, K. Endo, M. Suhara, M. Kenmotsu, K. Honda, S. Kitagawa and H. Kawabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1999) 2061.

[6] K.D. Becker and E. Von Goldmmer, *Chem. Phys.* 48 (1980) 193.

[7] K. Endo, T. Ida, J. Kimura, M. Mizuno, M. Suhara and K. Kihara, *Chem. Phys. Lett.* 308 (1999) 390.

学位論文審査結果の要旨

提出された学位論文ならびに学位申請書類を各審査委員により個別に審査し，平成13年2月1日公開口頭発表と口頭試問を行った後，引き続き行われた審査委員会において審査の結果，次の通り判定した。

本論文は，超イオン導電体であるAgIおよび$Ag_xCu_{1-x}I$混晶の局所的構造を静的ならびに動的側面から論じたものである。これらの結晶中のイオンの電気伝導は，ヨウ化物イオンでつくられるbcc構造の隙間にできる陽イオンサイト(12(d)，24(h)，および6(b))を拡散することによって生ずるといわれている。結晶中における金属イオンの静的，動的局所構造を詳細に調べるために最適な固体核磁気共鳴法を採用し，得られた化学シフトやスピン－格子緩和時間の測定結果を基盤とし，非経験的分子軌道理論(MO)並びに分子動力学法(MD)を効果的にコンバインし，以下のような成果を得た。

1. $Ag_xCu_{1-x}I$ ($0 \leq X \leq 1$) のγ相における金属の化学シフトの濃度変化(高磁場シフト)は，金属－ヨウ素間距離の増加に基づく常磁性遮蔽効果が原因であることをX線結晶解析及びMO法により説明した。
2. AgIにおいては格子定数の温度変化が観測されないので，中性子回析の温度因子から得られる銀原子の確率密度分布とMO法から計算した遮蔽曲面との重ねあわせから平均化学遮蔽定数を求めるという新しい方法で，実測の化学シフトの温度依存性(高磁場シフト)を再現した。さらに，中性子回析の測定点の不足をカバーするために，MD法のシミュレーションから求めた確率密度分布とMOから求めた遮蔽曲面を用いて，極めてよく実測結果を再現し，かつ24(h)サイトの増加が直接の原因であることを解明した。
3. $Ag_{0.99}Cu_{0.01}I$のα相におけるCuの化学シフトの温度依存性を測定し，温度上昇により高磁場シフトを示すことを見出した。混晶についての中性子回析の測定結果が欠落しているため，AgIの確率密度分布を借用し，MO法でCuの遮蔽曲面を計算し，平均遮蔽定数を求めた。極めてよく実測結果を再現でき，かつ24(h)サイトの増加が直接の原因であることを解明した。この混晶におけるCu NMRスピン－格子緩和時間が，温度上昇に伴い指数関数的上昇を示すこと見出し，拡散における陽イオンの飛び移り障壁の高さ11kJ／molを得た。MD法によりT_1をシミュレーションした結果，6(b)サイト間の飛び移りの高さが9kJ／molであることを得，Cuイオンの拡散はこの飛び移り運動で生じていることを結論した。

以上，本論文は，超イオン導伝体AgIおよび$Ag_xCu_{1-x}I$混晶の静的・動的局所構造並びに物性を，新しい技法で詳細に解明した価値ある成果を含み，博士論文に値すると結論した。