

研究主論文抄録

論文題目 変形された Zwanzig モデルに基づく超イオン伝導の研究
(Study of superionic conduction based on a modified Zwanzig model)

熊本大学大学院自然科学研究科 理学 専攻 物理科学 講座
(主任指導 安仁屋 勝 教授)

論文提出者 犬童 貴樹
(Takaki Indoh)

主論文要旨

超イオン導電体とは、固体であるにも関わらず液体と同程度の高いイオン伝導率をもつ物質群の総称である。超イオン導電体は高いイオン伝導率、高エネルギー密度等の優れた物理特性をもつため、幅広い分野で応用されている。超イオン導電体における研究は多くの研究者によって長年行われてきたが、新物質や新しい物性の発見が未だ頻繁に報告されている。従って、超イオン導電体におけるイオン伝導機構の解明は、基礎物性のみならず、その応用範囲を広げる上でも重要である。例えば、イオン伝導度最適化を目指して合成された、いくつかの超イオン導電体において、非アレニウス型イオン伝導という物理現象が報告されている。この現象は、低温領域で成り立っていたイオン伝導度の温度依存性に対するアレニウス則が、高温領域でずれるという現象である。本学位論文では、跳躍拡散モデルの一つである Zwanzig モデルを変形し、非アレニウス型イオン伝導を説明するモデルを提案している。Zwanzig モデルはその拡張性の高さから幅広い展開が可能である。Zwanzig モデルに適切な改良を加えることで、非アレニウス型イオン伝導の他に、可動イオンの非調和性や分極効果が議論できる。各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、研究の背景として、一般的な超イオン導電体の物理特性、非調和性、分極についての議論が簡単にまとめられている。また、本研究の基礎である Zwanzig モデルについて紹介されている。

第 2 章では、非アレニウス型イオン伝導についての特性が紹介されている。これらの特性や基本概念は、変形された Zwanzig モデルによって得られる数々の結果と密接に関係しており、以下の各章でも触れられている。

第 3 章では、非アレニウス型イオン伝導性が変形された Zwanzig モデルの観点から議論

されている。最初に超イオン導電ガラスにおける非アレニウス型イオン伝導に対する議論が展開されており、次に結晶やポリマー、コンポジット型イオン導電体についてモデルの適用を拡張している。本モデルでは、緩和時間が非アレニウス型イオン伝導性において重要な因子であることが示唆される。緩和時間の逆数は可動イオンが物質中をジャンプ拡散する頻度を与え、イオンが持つエネルギーや周りの構造特性に大きく依存する。このことを背景に、緩和時間に対する温度依存性を古典的ジャンプ頻度の表現で取り入れ、非アレニウス型イオン伝導性が取り出せることが示されている。後半部では、当モデルを種々の物質に適用し、非アレニウス型イオン伝導についての系統的性質が検討され、非アレニウス型イオン伝導性が現れる温度や活性化エネルギーの性質が議論されている。また、銀ハライド系で観測されるような高温領域でイオン伝導度が大きく上昇する異なるタイプの非アレニウス型イオン伝導性についても触れられている。物質中のイオン拡散プロセスを緩和時間の観点から考えることによって、このタイプの現象が説明できることが示される。

第4章では、Zwanzig モデルを変形することによって得られる可動イオンの非調和性が議論されている。イオン伝導と非調和性は密接に関係している。可動イオンの周りで構造緩和が起きると、非調和性の増大と共にイオン拡散が増加する。ここではその関係が定式化される。イオン振動数が非調和性によって減少すると、それに伴って速度自己相関関数が増加し、その積分値である自己拡散係数やイオン伝導度も増加することが示される。また、緩和時間と非調和性の関係についても議論されている。

第5章では分極効果が議論されている。分極とイオン伝導の関係についての基礎的な理解は超イオン導電体の性質を考える上で重要である。分極効果に関する研究は古今多く行われてきたが、イオン伝導メカニズムと分極の効果を解析的に示した研究は少ない。本論文では、変形された Zwanzig モデルを用いて得られた自己拡散係数と分極の関係を調べた研究が紹介されている。

最終章である第6章では、本研究で行われた内容のまとめと、今後の研究で取り組むべき内容が述べられている。