

Li₂O-B₂O₃ ガラスの分子動力学シミュレーションに用いる 三体間ポテンシャルモデルの検討

○山口 翔¹、澤口 直哉¹、河村 雄行²、佐々木 眞¹
¹室工大院、²東工大

【目的】 Li イオン伝導性を示すガラスは、全固体型 Li イオン二次電池用のセパレータ材料として期待されている。我々は、ガラス中の Li イオンの拡散挙動を調査する目的で分子動力学(Molecular Dynamics, MD)シミュレーションによるリチウムホウ酸塩ガラスの解析を行ってきた。しかし、原子間相互作用に二体間ポテンシャルを適用したこれまでのシミュレーションはガラスの構造の再現が不十分であった。¹⁾そこで本研究では、三体力項を追加してMDシミュレーションによる $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスのガラス構造の改善を試みた。

【実験方法】 MDシミュレーションにはソフトウェアMXDORTO²⁾を用い、NPTアンサンブル、約5000粒子のモデルについて実行した。ガラスモデルは、 $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (0.2 ≤ x ≤ 0.6)の5つの組成の2000 Kの融体を300 Kまで段階的に冷却して得た。各温度では系の内部エネルギーと密度の変化が安定するまで計算を行った。

【結果と考察】 得られたガラスモデルの構造解析を行った。ここでBの配位状態は、BのO配位数 n 、そのうちの架橋酸素数 m として[B n (m)]で表現する。二体間力項のみでシミュレーションを行った場合にはFig. 1(a)、(b)に示すようなZachariasenのガラス形成則³⁾に沿わない構造ユニットおよび(c)に示す[B4(3)]が生じた。これに対し、三体力項を追加してシミュレーションを行ったところ、Fig.1に示す構造ユニットのうち2員環(a)や3配位O(b)の形成が抑えられ、組成 x に対する密度の実測に沿う変化が得られた。また、 x に対する4配位Bの存在比の変化も、これまでの結果よりも改善された。二体間力項のみの場合のBの配位状態は、 x の増加に従って(1)式のように変化し、4配位Bの減少は起こらなかった。一方、三体間力項を追加した場合は、(2)式に示すような[B4(4)]から[B3(2)]の変化が生じ、4配位B比が減少した。

以上より、新規三体間ポテンシャルの導入は、ガラス構造の改善に有用であることが確認できた。

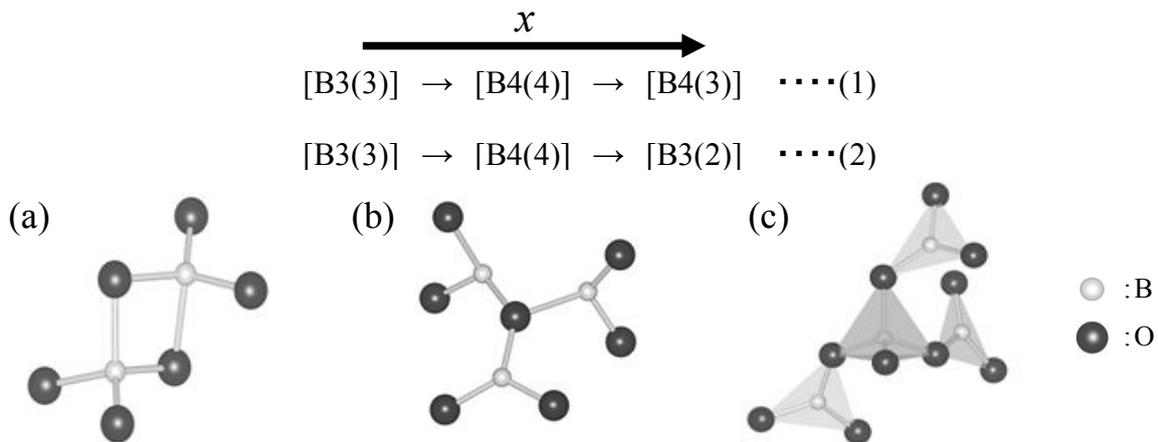


Fig. 1. 二体間力項のみを適用したシミュレーションで形成される構造ユニット
2員環 (a)、3配位O (b)、[B4(3)] (c).

【参考文献】

- 1) 山口 翔、澤口 直哉、佐々木 眞、日本コンピュータ化学会 2009春季年会 2P03.
- 2) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, #29.
- 3) W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, (1932) 277-281.