

2P107

分子動力学シミュレーションによる ZnCl_2 の構造と動的性質の研究

(京大院・理) 吉宗聖司, 谷村吉隆

Structural and Dynamical Properties of ZnCl_2 - A Molecular Dynamics Simulation Study

(Graduate School of Science, Kyoto University)

Seiji Yoshimune, Yoshitaka Tanimura

【序】 塩化亜鉛(II)(ZnCl_2)は、温度・圧力によって様々な結晶構造を持つことが知られており、また他の二価金属ハロゲン化物に比べて、融点が低く、融点近くで非常に高い粘性を示し、電気伝導度も低い。さらに、液体状態から急冷することで正四面体的ネットワークを形成しガラスになりやすいという特徴をもつことから、液体状態・共融体の研究が盛んであり、多次元 THz 分光の対象としても注目されている。

本研究では、いくつかのポテンシャルモデルに基づいた MD シミュレーションにより ZnCl_2 の液体状態(1200K)ならびに急冷法による疑似ガラス状態を作り出し、それぞれの部分動径分布関数と赤外スペクトルを計算し、これらと実験値を比較することによって ZnCl_2 の構造、動的性質ならびにポテンシャルモデルを考察した。

【計算方法】 ZnCl_2 のポテンシャルに関しては、Born-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャル^[1]を用い、パラメータは WAC モデル^[2]・HS モデル^[3]・KDR モデル^[4]を使用した。クーロン力の部分については、Ewald 法で計算を行った。粒子数は 375 個で、1fs 刻みで速度 Verlet 法により 20 万ステップ時間発展させ、解析を行った。比較する状態は 1200K の液体状態と、それを 100K に急冷した疑似ガラス状態である。

【結果と考察】 図 1 に KDR モデルの動径分布関数 $g(r)$ を示す。ガラス状態の方が Zn-Cl間の距離が 2.20 Åに集中しており、より固定された構造を持っているとわかる。また、WAC, HS モデルでは実験値の再現ができなかった Zn-Zn 間の距離も KDR モデルではうまく再現することができた。また Zn-Cl-Zn の角度から、全体として Zn を中心として Cl が正四面体的構造をとることも確認できた。

次に、IR スペクトルと関連^[5]づけられる総電荷流量相関関数スペクトル $\alpha(\omega)$ を図 2 (HS モデル) に示す。ガラス状態の 2 つのピークの位置は 5THz($\sim 166\text{cm}^{-1}$)、8THz($\sim 266\text{cm}^{-1}$)となっている。これは IR スペクトル実験値^[6] の 2 つのピーク ($100\text{-}115\text{cm}^{-1}$, 255cm^{-1})に近い。基準振動解析^[7]から低振動数側のピークは Cl-Zn-Cl の変角運動であり、高振動数側は Cl-Zn-Cl 間の伸縮運動であるとされている。これらと WAC・HS・KDR モデルのピーク位置の違いから、それぞれのパラメータの違い

いについて考察を行った。高振動数側のピークは σ_{ZnZn} (Zn-Zn イオンサイズパラメータ) と σ_{ClCl} に関連したものであり、低振動数のピークは σ_{ZnCl} に関連したものであることがわかった。当日は、動径分布関数と IR スペクトルの詳しい考察についても述べる予定である。

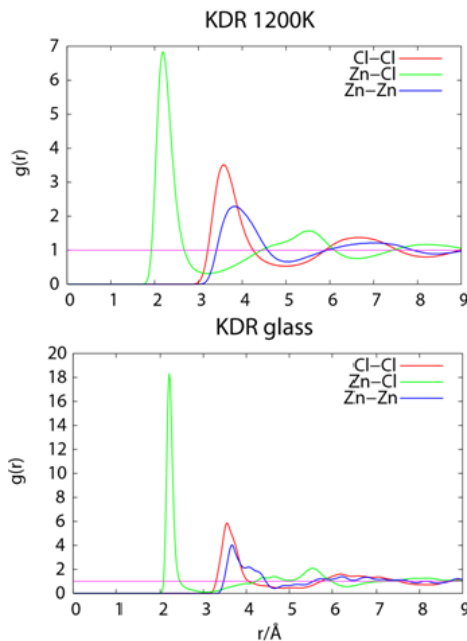


図1 : KDR モデル動径分布関数 $g(r)$
1200K 液体(上)、疑似ガラス状態(下)

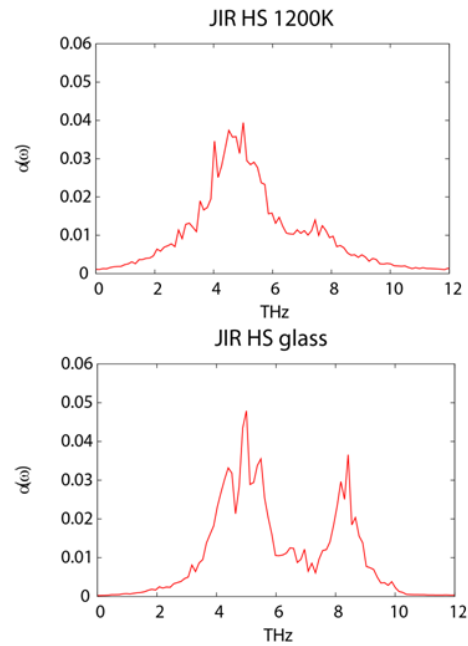


図2 : HS モデル IR スペクトル $\alpha(\omega)$
1200K 液体(上)、疑似ガラス状態(下)

【参考文献】

- [1] M. P. Toshi and F. G. Fumi, J. Phys. Chem. Solids **25**, 31 (1964)
- [2] L. V. Woodcock, *et al.*, J. Chem. Phys. **65**, 1565 (1976)
- [3] K. Hirao and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids **95-96**, 577 (1987)
- [4] P. N. Kumta, P. A. Deymier and S. H. Risbud, Physica B **153**, 85 (1988)
- [5] S. Huang, *et al.*, J. Mol. Liq. **115**, 81 (2004)
- [6] C. A. Angell, J. Wong, J. Chem. Phys. **53**, 2053 (1970)
- [7] M. C. C. Ribeiro, M. Wilson and P. A. Madden, J. Chem. Phys. **109**, 9859 (1998).