

理論計算に基づくイオン導電性セラミックスの
欠陥構造と導電機構解析

Defect Structure and Ionic Conduction Mechanism in Ion
Conducting Ceramics by Theoretical Calculations

2014 年 1 月

椎葉 寛将

目次

第 1 章 序論.....	1
1-1. 緒言	1
1-2. イオン導電体	3
1-3. 固体内のイオン拡散機構	4
1-4. リチウムイオン電池	8
1-4-1. 電極材料	11
1-5. 燃料電池	15
1-5-1. 固体酸化物型燃料電池 (SOFC).....	17
1-6. マルチスケール計算	24
1-6-1. モンテカルロ法	24
1-6-2. 分子動力学法	25
1-7. 本研究の目的.....	27
参考文献.....	29
第 2 章 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$ におけるリチウムイオン導電機構.....	37
2-1. 緒言	37
2-2. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の結晶構造とリチウム拡散機構	38
2-3. モデル.....	41
2-3-1. イオンホッピング	41
2-3-2. 欠陥生成エネルギー	46
2-4. 実験方法	48
2-4-1. 試料作製	48
2-4-2. 粉末 X 線回折.....	50
2-4-3. 交流インピーダンス法	50
2-5. 結果	51
2-5-1. 結晶構造	51
2-5-2. イオン導電率	59
2-6. 考察	63
2-6-1. 八面体カチオンサイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列	63
2-6-2. パーコレーション理論によるイオン導電挙動の観察	70

2-7. まとめ.....	74
参考文献.....	75
第3章 第一原理計算とモンテカルロ法を用いたダブルペロブスカイト型 GdBaCo ₂ O _{5+δ} 層状酸化物中の酸素欠陥構造.....	77
3-1. 緒言.....	77
3-2. 計算手法.....	82
3-3. 結果と考察.....	84
3-3-1. 最適なDFT計算条件の決定.....	84
3-3-2. クラスタ・イクспанジョンによるフィッティング.....	88
3-3-3. モンテカルロ・シミュレーション.....	90
3-4. まとめ.....	97
参考文献.....	98
第4章 分子動力学法を用いた(Ba _{0.5} Sr _{0.5})(Co _{1-x} Fe _x)O _{2.5} 中のカチオン配列秩序 性と酸化物イオン拡散機構.....	101
4-1. 緒言.....	101
4-2. 計算手法.....	104
4-2-1. 結晶構造.....	104
4-2-2. イオン間相互作用.....	107
4-2-3. 静的格子緩和及び分子動力学法.....	108
4-3. 結果と考察.....	110
4-3-1. 緩和構造.....	110
4-3-2. 分子動力学シミュレーション.....	115
4-4. まとめ.....	128
参考文献.....	129
第5章 総括.....	133
付録.....	137
第一原理計算.....	137
モンテカルロ法.....	141
分子動力学法.....	156
パーコレーション理論.....	169

参考文献.....	172
謝辭	174

第1章 序論

1-1. 緒言

地球温暖化に代表される環境問題に対して、二次電池技術や燃料電池技術を用いた電気自動車、ハイブリッド電気自動車や燃料電池自動車等の実用化が期待されている。これらを実用化させていくためには、安全性、長寿命化、低コスト化、高エネルギー密度化、高出力化といった技術要素の開発が重要となる。

二次電池、例えばリチウムイオン電池は、 Li^+ が電解質を介して電極間を移動することで充放電が行われ、エネルギーを変換する。固体高分子型 (PEFC) やリン酸型燃料電池 (PAFC) は負極で酸化された H^+ がイオン導電種となって電解質内を移動し、正極で空気中の酸素と反応して電気エネルギーを得る。固体酸化物型 (SOFC) 燃料電池は正極で還元された O^{2-} がイオン導電種となって電解質内を移動し、負極で燃料のメタンや水素と反応することでエネルギーを得る。

このような二次電池や燃料電池のエネルギー変換効率やレート特性は、主に固体中のイオン拡散能が律速となることで決定される [1-3]。そのため、高速イオン導電体の開発が希求されており、材料設計のために固体中のイオン拡散メカニズムを理解することが重要となる。

固体内のイオン拡散を支配するのは、1-3 節で詳述するように欠陥生成及びイオンホッピングであり、これらを調査するためには、原子レベルにおける構造や導電メカニズムの知見を要する。ゆえに、実験的には粉末 X 線回折等による結晶構造解析、理論的には第一原理計算等によるナノスケールにおける欠陥生成エネルギーやイオンホッピングの計算が行われ、物性値 (イオン導電率) との対比が行われてきた。一方、実験的に観測されるイオン導電率は、巨視的な支配方程式から導かれる速度論や熱力学を基にした物性であり、理論的に物性を完全に再現しようとする、いわばアボガドロ数個 ($\sim 10^{23}$) の粒子を一挙に扱うシミュレーションが必要となるが、現在の技術では到底不可能である。そこで、原子レベルといった微視的な立場に立って粒子の微視的な運動を追跡することにより、微視的及び巨視的な物理量等の評価を行うというマルチスケールな計算手法がしばしば用いられてきた[4, 5]。主な計算手法とその適用サイズスケール及び時間スケールを Fig. 1-1 にまとめる [6]。

本論文では、原子レベルにおける構造や拡散メカニズムの知見から巨視的なイオン

導電性を結びつけて評価するというマルチスケール材料機能解析と設計を行うことを目的とする。微視的な結晶構造の情報と巨視的な物性値であるイオン導電性をシームレスに結び合わせる手法論によりイオン導電メカニズムを解明することができれば、より効率的なデバイスの性能改善に繋がる研究に結び付けることができると期待される。

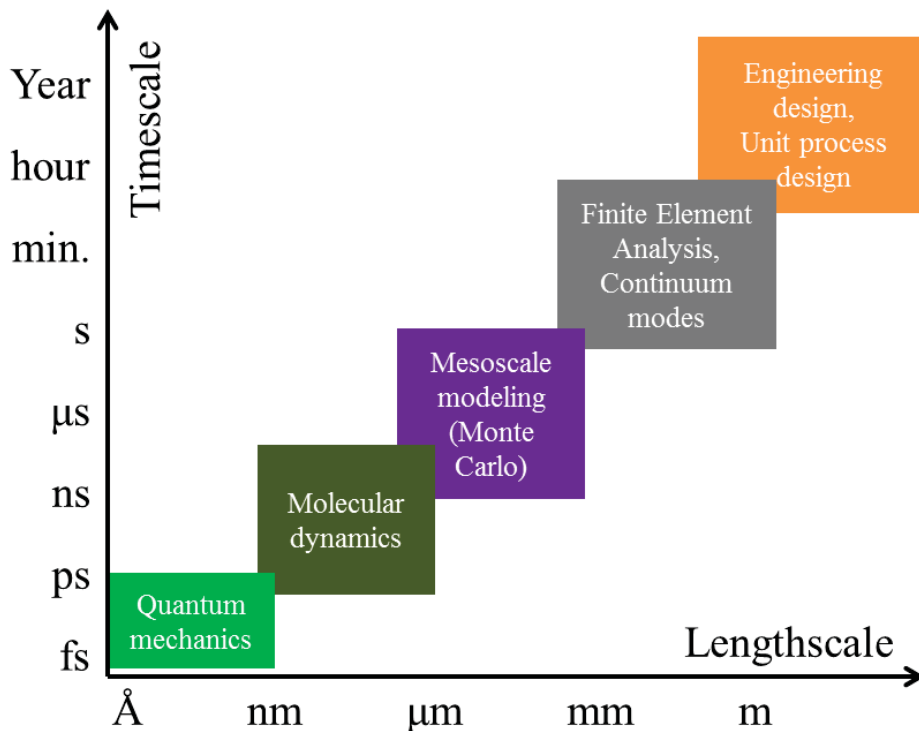


Fig. 1-1 Visualisation of computational modeling techniques shown over length and time scales that they apply to [6].

以下に本論文第1章の概要を述べる。本章は以下6つの節からなっている。1-2節ではイオン導電体全般における概要を、1-3節では固体内におけるイオン拡散機構の例を幾つか示す。0節では、第2章で扱うリチウムイオン電池の原理等について述べ、0節では第3章及び第4章で扱う燃料電池、特に固体酸化物型燃料電池の原理等について述べる。0節では本研究の研究手法となるマルチスケール計算の基本概念及び近年の研究動向について述べる。そして1-7節で改めて本研究の目的を示し、論文全体の構成について述べる。

1-2. イオン導電体[7-9]

電気導電性は、電場による電荷の移動によって起こる。金属や半導体の場合は、導電の担い手は電子または正孔である。一方、食塩水等の電解質溶液の場合は、溶媒中で電離したイオンである。これらに対し、金属、半導体以外の多くの固体はほとんど電気を通さない絶縁体である。ところが、固体であっても電解質溶液と同じようにイオン導電性を示す物質がある。ただし、電解質溶液中のイオン導電がカチオンとアニオンの両者によるものであるのに対し、固体中のイオン導電性はアニオンまたはカチオンの一種類のみであるという点で異なっている。このような性質をイオン選択性という。イオン性結晶はもとより共有結合性の強い物質でも温度を上げていくとイオン性が増大し、融点の近くでは多かれ少なかれイオン導電性を示す。これは昇温とともにショットキー及びフレンケル欠陥等の欠陥が生じ、これらの欠陥を介して構成イオンの拡散が可能になるためである。そのため、どんな固体でもイオン導電体といえるが、イオン導電性固体とはその融点よりも極めて低い温度において $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の高いイオン導電性を示す固体を指す。このうち、イオン導電性主体の固体を固体電解質といい、理想的な固体電解質は導電性を示すが、電子電流は遮断する。現実にはある程度の電子導電性を同時に示すのが通常で、この値は $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 以下であることが望ましいが、これは電子輸率が大きい電子・イオン混合導電性固体の存在を示唆することであり、このような物質はイオン挿入化合物を含めて、固体電解質を実用デバイスに応用する場合に重要な役割を担うことになる。イオン導電性は大きく分けると結晶、非晶質、及び複合体 (コンポジット) の三つに分類され、これら全てのイオン導電性はその結晶構造や微構造と密接に結びついている。特に結晶性固体においては、イオン導電性とその結晶構造を調べるのが容易であり、その中でも化学的及び高温での安定性が高いことも手伝って、多くの結晶性酸化物に関する研究が行われている。

イオンの運動を伴う現象は、その大きさのために古典粒子の多体問題として取り扱うことができる。このようなイオン導電体は、(1) 何故低温で大きなイオン導電率を示すのか、(2) どんな構造的特徴があるのか、(3) 運動するイオン間、そしてそれらと格子を形成する異種イオンとの相互作用はどうなっているのか、(4) 運動するイオンはどのような機構で固体内を拡散するのか、等の疑問が基になって本質を探ろうという研究、更に高いイオン導電性を示す物質の探索、そしてこの現象の応用研究が盛んに行われ現在に至っている。

1-3. 固体内のイオン拡散機構[7-12]

固体内におけるイオン拡散機構の例を幾つか Fig. 1-2 に示す。Fig. 1-2(a)及び(b)に示されるように、空孔 (ショットキー欠陥) あるいは格子間位置 (フレンケル欠陥) を介在して、イオンがある位置から隣の位置へと飛び移ることによって拡散が生じる「ホッピング拡散」がよく知られている。一方、欠陥を通じてこのイオンが単独にブラウン運動的な拡散をするという単純なホッピングモデルが適用できなくなる場合がある。この場合、イオンのホッピングは独立に行われるのではなく、イオン間の相互に関連した集団運動であると考えられることができる。例えば、格子間イオンが正規のサイトにあるイオンを隣の格子間に追いやるといふ「准格子間拡散機構」(Fig. 1-2(c)) や、欠陥の存在を必要とせず、隣り合った二つのイオンが互いの位置を交換する「直接交換機構」(Fig. 1-2(d))、隣接する原子 (あるいは原子団) とリングを作り、互いに位置を交換する「リング機構」(Fig. 1-2(e)) 等がある。ただし、直接交換機構による移動は大きなひずみを伴うので起こりにくく、リング機構は何個かのイオンが共同して動かなくてはならないので、これも起こりにくいものと推測される。イオンの移動は活性化状態を越えてサイト間で起こっているが、運動に方向性がないため全体で考えると電流は通じず、外部電場を印加したとき等に初めてイオン導電を生ずる。このときイオン導電率は次のように与えられる。ここでは、導電イオンは1種類であると仮定した。

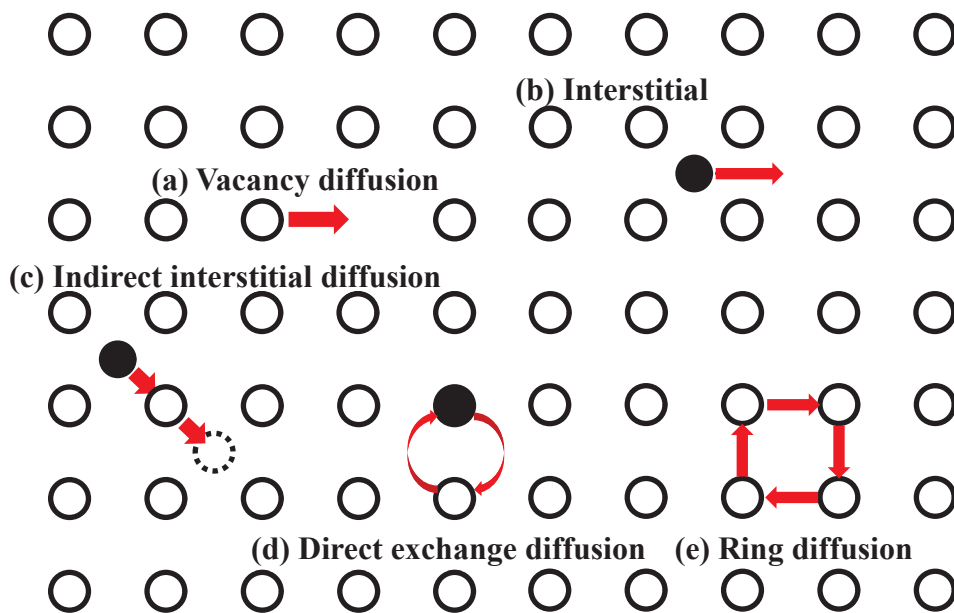


Fig. 1-2 Diffusion mechanism of ions.

まず、ある温度 T でのキャリアのジャンプ頻度 ν (隣のサイトに移る頻度) は次式で与えられる。 ν_0 は原子の振動数に対応する。 ΔG_m はあるサイトから隣のサイトへと移るときギブスエネルギー変化である。

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (1-1)$$

また、自己拡散係数は次のように与えられる。ここで A は無次元の幾何学的因子で格子の種類及びイオン導電の機構に依存する。また、 r はジャンプ距離である。

$$D = Ar^2\nu \quad (1-2)$$

ネルンストーアインシュタインの関係式により、自己拡散係数と移動度 μ の関係は次式のように表すことができる。

$$D = \mu kT/e \quad (1-3)$$

(1-1)式、(1-2)式及び(1-3)式より、次のようになる。

$$D = A\nu_0 r^2 \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \quad (1-4)$$

$$\mu = \left(\frac{Ae\nu_0 r^2}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) = \left(\frac{Ae\nu_0 r^2}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad (1-5)$$

キャリア濃度が温度に依存しないとき、イオン導電率は次のように与えられる。ここで、 Z はキャリアイオンの価数、 e は電気素量、 n はキャリア濃度、 E_a は活性化エネルギー、 ΔS_m 及び ΔH_m はあるサイトから隣のサイトに移るときのエントロピー及びエンタルピー変化である。

$$\sigma = Zen\mu = \left(\frac{AnZe^2\nu_0 r^2}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad (1-6)$$

$$\sigma = Zen\mu = \frac{nA'}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1-7)$$

但し、

$$A' = \left(\frac{AZe^2 v_0 r^2}{k} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k} \right) \quad (1-8)$$

$$E_a = \Delta H_m \quad (1-9)$$

とする。活性化エネルギーは、移動の際のエンタルピー変化に一致する。

次にキャリア濃度が温度に依存する場合を考えてみる。それがショットキー欠陥の場合、キャリア濃度 n は次式のようにになる。ここで、 n_0 は単位体積当たりのイオンの数、 ΔG_f は欠陥生成のための自由エネルギー変化である。

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{2kT} \right) \quad (1-10)$$

したがって、イオン導電率は次式のようにになる。ここで、 ΔS_f 及び ΔH_f は欠陥生成のためのエントロピー及びエンタルピー変化である。

$$\sigma = Zenf = \left(\frac{An_0 Ze^2 v_0 r^2}{kT} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2k} + \frac{\Delta S_m}{2k} \right) \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{2kT} - \frac{\Delta H_m}{kT} \right) \quad (1-11)$$

$$\sigma = \frac{n_0 A''}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT} \right) \quad (1-12)$$

但し、

$$A'' = \left(\frac{AZe^2 v_0 r^2}{k} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2k} + \frac{\Delta S_m}{k} \right) \quad (1-13)$$

とする。活性化エネルギーは、

$$E_a = \frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m \quad (1-14)$$

のようになる。

(1-7)式あるいは(1-12)式からわかるように、イオン導電率はキャリア濃度及び導電の活性化エネルギーに大きく依存していることがわかる。キャリア濃度が大きく、活性化エネルギーが小さいほどイオン導電率は高くなる。キャリア濃度を大きくすることについては、材料合成等によってある程度制御可能である。一方、活性化エネルギーに関しては簡単に図にまとめると Fig. 1-3 のようになる。したがって、イオン導電性は物質中での

導電イオンの配列、導電経路の状態、すなわち、構成元素及び結晶構造によって大きな影響を受ける。特にキャリア濃度が温度に依存する場合は(1-14)式のように欠陥生成エネルギーの項を含むため、欠陥の生成し易い材料が求められる。このように原子レベルでの材料設計を要することから、活性化エネルギーを小さくするための材料設計は容易ではないことがわかる。そこで、活性化エネルギーに寄与するホッピングのエネルギー障壁や欠陥生成エネルギーの影響等を評価することで、これらを小さくするための材料設計指針を示すことができれば今後の技術発展につながると考えられる。

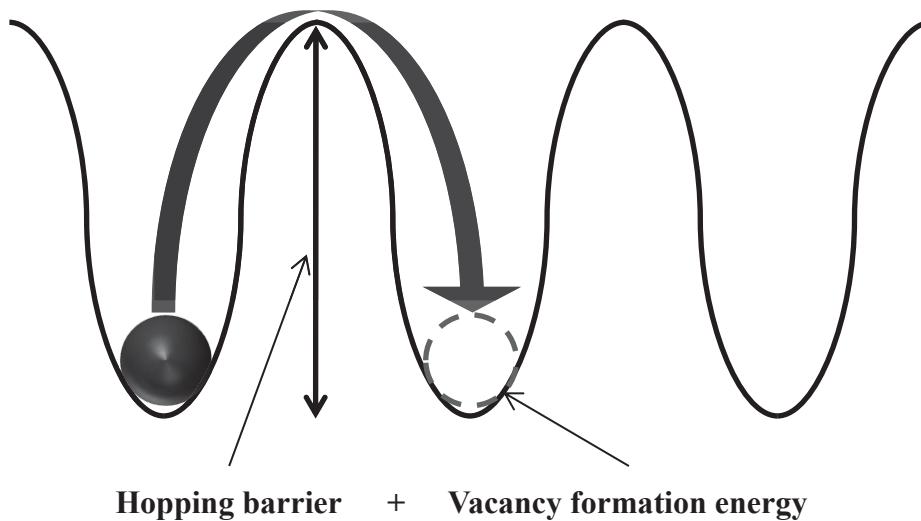


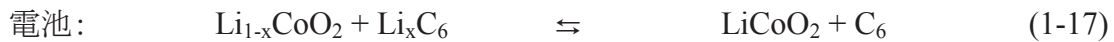
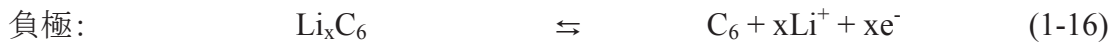
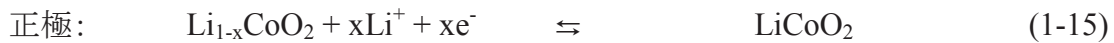
Fig. 1-3 Schematic picture of ion conduction in a solid.

1-4. リチウムイオン電池

リチウムイオン二次電池は、ノートパソコンや携帯電話などポータブル電子機器の電源として使われている最も新しい二次電池である。1980年代初頭より研究が開始され、1991年商品化された。小型の電池は実用化されているが引き続き研究開発が行われ、ハイブリッド自動車や電気自動車などの車載用大型電池の開発も積極的に進められている。

一般的な構成は、正極活物質にはコバルト酸リチウム、負極活物質には黒鉛材料、電解質にはエチレンカーボネートなどの有機溶媒に LiBF_4 や LiPF_6 などのリチウムイオンを含んだ支持電解質を加えた有機電解液が用いられている[13-15]。

リチウムイオン二次電池の反応は以下のように示される。



左辺から右辺への反応が放電反応であり、右辺から左辺への反応が充電反応を表している。式(1-15)、式(1-16)から充電時にはリチウムイオンが正極から負極へ移動し、放電時には負極から正極に移動しており、電極間をリチウムイオンが移動するだけで電池反応が進行する。この反応を評して、リチウムイオン二次電池は「ロッキングチェア型」電池と呼ばれている。Fig. 1-4 に示したリチウムイオン二次電池の模式図のように正極活物質のコバルト酸リチウム、負極活物質の黒鉛材料ともに積層構造を有している [16]。リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンが両電極材料へのインターカレーション・デインターカレーション繰り返して充放電反応が進んでいる。リチウムイオン二次電池では正極、負極活物質中において、リチウムがイオン状態で存在しており、これに基づいて「リチウムイオン二次電池」と命名された。

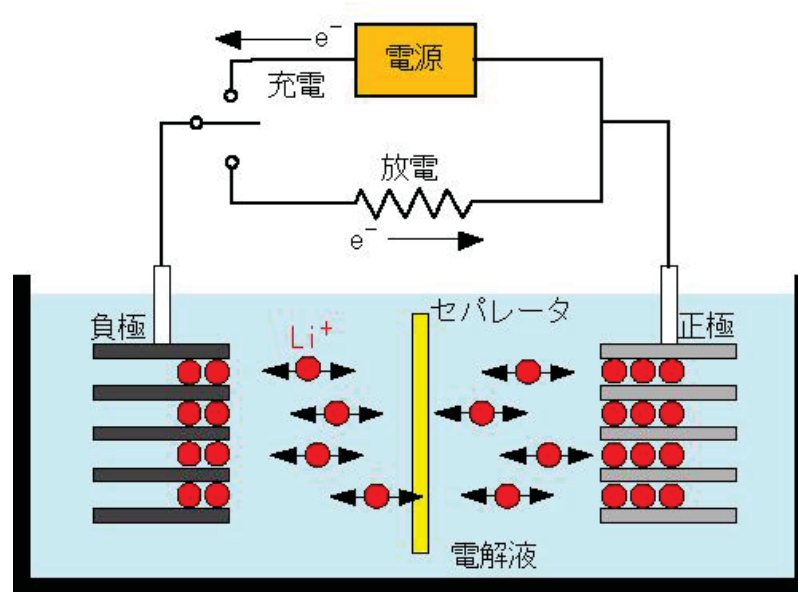


Fig. 1-4 Schematic model of the working mechanism of Lithium ion battery.

ここで、現在のリチウムイオン電池では、有機電解液が用いられているため、液漏れや発火の危険性が懸念されている。これらの電解液を固体化、すなわち固体リチウムイオン導電体に置き換えることができれば、信頼性の高い全固体電池が構成されるはずである。例えば、ペロブスカイト型の $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\square_{(1/3-2x)}\text{TiO}_3$ は室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー 0.40 eV という高い導電性を示すことが報告されている[17, 18]。Thangadurai と Weppner によって発見されたガーネット型の材料も多様な研究が行われており、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ は $22 \text{ }^\circ\text{C}$ で $4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー 0.40 eV という導電性を示すことが報告されている[19]。また、近年では硫化物系材料の研究が活発に行われ、非常に電導度の大きなリチウムイオン導電体が得られるようになってきている。これまでに報告されたリチウムイオン導電体とそのイオン導電率の例を Fig. 1-6 にまとめる[20]。これらの材料開発において、リチウムイオンの移動メカニズムの解析、結晶構造の解析あるいは構造設計、合成技術などセラミックスにかかわる技術が大きな役割を果たしている。

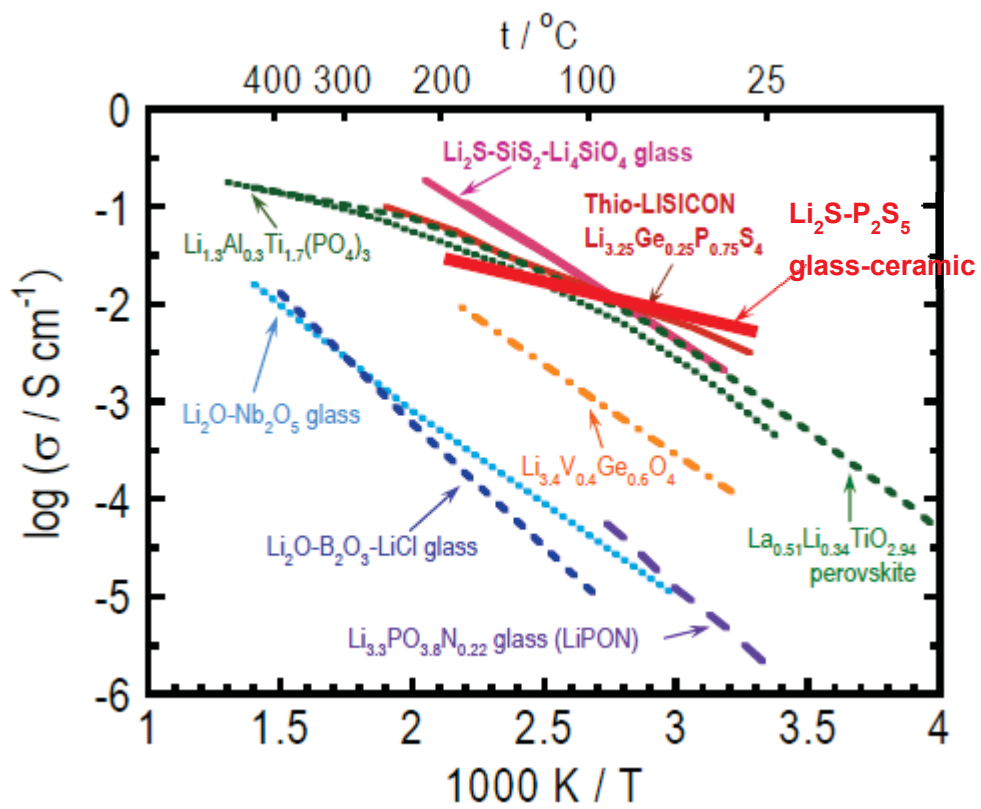


Fig. 1-5 Ionic conductivity of various lithium ion conductor [20].

1-4-1. 電極材料

リチウムイオン電池に用いる電極材料の研究開発において、大気中での安定性という観点から、酸化物材料が多く研究されている。また、電極材料は、リチウムイオン電池の充放電に伴いリチウムイオンを挿入脱離する。挿入脱離時に大きな体積変化が生じると、材料内に亀裂が発生し、電池の劣化が起こってしまう。そこで、材料内におけるイオン導電性に加えて、リチウムイオンの挿入脱離時に体積変化の少ない電極材料の開発が求められる。

上述のように、 LiCoO_2 は正極材料として商業的に広く用いられているが、Co の埋蔵量が少なく、毒性が高いという問題がある。更に、何らかの原因により電池内部で短絡が発生したときに、 LiCoO_2 は酸素を放出するため、発火の危険がある。したがって、資源が豊富で、安価であり、安全性の高い材料の開発が求められている。

a. スピネル型酸化物

上述の観点から、マンガンが安価で資源豊富な材料であるため、立方晶スピネル型構造という3次元の骨格構造を持つ LiMn_2O_4 [21] はリチウムイオン電池の正極材料候補の一つとして注目されている。しかし、サイクル特性が LiCoO_2 に比べて劣っており、室温よりも高い温度下でマンガンが電解液中に溶出するといった構造安定性に問題がある。これらの問題を解決する為に、容量は減少するが種々の異種金属 (Co, Cr, Al, Ni, Fe *etc.*) で置換し、サイクル特性を向上させるという試みがなされている [22-24]。またこれらの置換型マンガンスピネル酸化物のうち、 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M = Co, Cr, Ni, Fe *etc.*) は 5 V 級の高電位まで作動させる試みがなされている [25-34]。中でも $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ はサイクル特性、レート特性も良好であり、 Mn^{3+} を含まないために 5 V 付近でのみ充放電することから、高エネルギー密度電極材料として非常に魅力的である [30-34]。しかし、電解液の酸化安定領域との整合で課題を残している。今後耐酸化電圧が高い電解質、例えば固体電解質などの技術的進歩が進めば高電圧リチウムイオン二次電池として実用化することも可能であると考えられる。

また、スピネル構造を有する $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 系材料は可逆的にリチウムイオンを挿入脱離し、このときの格子定数変化は 0.1% 未満とほとんど変化しないため、非常に優れたサイクル特性を示す。そのため負極材料として注目されている。特に $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ は 1.5 V vs. Li^+/Li 程度であり、リチウム金属析出電位よりも電位がかなり高いため、高速で安全に充放電を行える材料である [35-38]。

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 結晶中の各イオンの形式電荷はそれぞれ Li^+ 、 Ti^{4+} となり、Ti の d 電子は d^0 と空の状態である。したがってこの材料は純粋なイオン導電体として知られ、実際に電子導電性は室温で $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ と非常に低い値を示す[39]。そこで、電子導電性を向上させる観点から更なる出力特性を改善する試みがなされている。例えば、Chen らは Li の一部を Mg で置換した $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を合成し、Ti の一部に $\text{Ti}^{3+} (d^1)$ を導入することで電子導電性を $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ まで向上させた。[39] このように、電極材料の電気化学特性を向上させる観点から、元素置換手法がよく用いられている。Yi らはこれまでに報告されている Li、Ti、または O サイトにカチオンあるいはアニオン (Mg^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Mo^{4+} 、 V^{5+} 、 Ta^{5+} 、 F^- 、 Br^-) をドーピングした $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 材料とその電気化学特性についてまとめている[40]。(Table 1-1 を参照[39, 41-51].)

Table 1-1 Electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ doped by cation or anion.[40]

置換イオン	電気化学特性
Mg^{2+} [39]	$\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が高い導電性を示した。 $\text{Li}_{3.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は 17C において 63 mA h g^{-1} 、すなわち C/2 における 135 mA h g^{-1} の約 50%という容量を示した。
Ni^{3+} [41]	0.01 – 2 V の電圧範囲で 0.1C において、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$ は $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ と比較して高い初期放電容量を有する。しかし、Ni 置換 LTO は他の試料と比較して最も容量劣化が大きい。
Al^{3+} [42]	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は 0.5, 1, 2C において優れたサイクル特性を示すが、3C では容量劣化が激しい。Al 置換によって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のレート特性を向上させた。0.1Al 及び 0.2Al の試料は 3C においても優れたサイクル特性を示した。一般的に、0.1Al の試料が最も優れたサイクル特性を示す。
Cr^{3+} [43]	Li 挿入量及び実容量が Cr の組成が増加するにつれて増加した。 $\text{Li}_{1.10}\text{Ti}_{1.20}\text{Cr}_{0.7}\text{O}_4$ のとき最も高い値を示し、50 サイクル後も最も高い容量を示した。
Co^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} [44]	$\text{Li}_{3.967}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{4.933}\text{O}_{12}$ は 1.0 – 3.0 V において最も高い初期放電容量を示し、 Cr^{3+} , Mn^{3+} 及び Ni^{3+} 置換によって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量が増加した一方、 Co^{3+} 置換で初期容量が減少した。 $\text{Li}_{3.967}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{4.933}\text{O}_{12}$ は 30 サイクル後においても最も高い放電容量を示した。適切な Cr^{3+} 置換量によって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充放電容量及びサイクル特性が大きく改善された。
Mg^{2+} , Ca^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} [45]	Al^{3+} 及び Mg^{2+} 置換によって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電気導電性が増加したが、 Co^{3+} , Ga^{3+} 置換では逆の挙動を示した。 Al^{3+} 置換によって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充放電容量及びサイクル特性が大きく増加した。 Ga^{3+} 置換によって放電容量が増加したが、置換によって容量劣化の大きな改善はみられなかった。 Co^{3+} 及び Mg^{2+} 置換によって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電気化学特性が低下した。
Zr^{4+} [46]	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は 0.5C 及び 1.0C において高い放電容量及びサイクル特性を示した。しかし、レートが増加すると、容量はすぐに低下した。置換した試料は置換していないものと比較して、0.5C 及び 1.0C において比較的低い放電容量

	を示し、レートが増加することによる容量劣化が小さくなった。総合的に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{12}$ が最も優れたレート特性を示した。
Mo^{4+} [47]	Ti^{4+} を Mo^{4+} で置換するとスピネルのバンドギャップを減少させ、電気導電性、すなわちリチウムイオン電池材料や電気化学キャパシタ材料の性能が改善される。
V^{5+} [48]	$\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{12}$ は 0.0 – 2.0 V において最も高いサイクル特性を示し、130 サイクル後も 229 mA h g^{-1} の放電容量を示す。優れたサイクル特性及び高い放電容量に加えて、単純な合成法による $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{12}$ の製造コストの観点から、より優れた商用化が期待できる。
Ta^{5+} [49]	$\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ のイオン導電性は同一の加熱した酸化雰囲気下において $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と同様の値を示した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を加熱した還元雰囲気下において、電気導電率はそれぞれ $\sim 1 \times 10^{-3}$ 及び $\sim 3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ という値を示した。
Br^- [50]	全ての試料の中で $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Br}_{0.2}$ が最も優れた放電容量 (172 mAhg^{-1}) を示し、0.5C において 50 サイクル後も 150.2 mAhg^{-1} の容量を示したことから、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Br}_{0.2}$ 粉末はリチウムイオン電池の負極材料として有望である。
$\text{Al}^{3+}, \text{F}^-$ [51]	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の初期放電容量は Al^{3+} 及び F^- 置換によって改善された。2.5 – 0.5 V の電圧範囲で、 Al^{3+} 置換によって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充放電容量及びサイクル特性が大幅に改善され、 F^- 置換によって充放電容量及びサイクル特性はわずかに減少した。 $\text{Al}^{3+}, \text{F}^-$ 共に置換した場合は F^- 置換材料よりも優れていたが、 Al^{3+} 材料よりは劣っていた。

1-5. 燃料電池

燃料電池では燃料の水素と酸素の燃焼反応を、燃料極で電子を放出する電気化学反応と、空気極で電子を受け取る反応の2段に分けて行わせる。燃料極と空気極は外部負荷をはさんで電線で繋がれ、電子は電線を通り電力が取り出される。正味の反応は水素と酸素から水ができる反応である。

燃料電池には、小容量で低温作動の固体高分子型 (PEFC)、低温作動で業務用に使われているリン酸型 (PAFC)、高温作動で大規模設備に使う熔融炭酸塩型 (MCFC)と固体酸化物型 (SOFC) がある。これらの特徴を Table 1-2 に示す[52, 53]。

Table 1-2 Summary of component of fuel cells [52, 53].

種類	固体高分子型 (PEFC)	リン酸型 (PAFC)	熔融炭酸塩型 (MCFC)	固体酸化物型 (SOFC)
電解質	陽イオン交換膜	リン酸	リチウム・カリウム炭酸塩、 リチウム・ナトリウム炭酸塩	ジルコニア系セラミックス、 安定化ジルコニア
燃料極	Pt/Ru カーボン担持	Pt/多孔質カーボンペーパー	Ni/Al, Cr	NiO/ZrO ₂
空気極	Pt/カーボン担持		Ni/Li	LaMnO ₃
媒体イオン	H ⁺		CO ₃ ²⁻	O ²⁻
使用可能燃料	天然ガス、LPG、石油、メタノール、石炭ガス			
作動温度	80 – 120 °C Pt 触媒	190 – 200 °C Pt 触媒	600 – 700 °C 触媒不要	600 – 1000 °C 触媒不要
発電出力 [kW]	1 – 100	50 – 200 – 1100	10 – 300 – 750	10 – 220
発電効率 [%]	30 – 40	40 – 45	45 – 60	50 – 65
用途	・家庭用 ・携帯・可搬用 ・車載用	・産業・業務用 ・事業用 ・非常電源用	・産業・業務用 ・事業用 ・非常電源用	・家庭用 ・産業・業務用 ・可搬用 ・事業用
特徴	低温作動 移動用・小容量 300 万円/kW	商用化段階 20 年以上の実績 50 万円/kW	高発電効率 大規模発電用 100 万円/kW	高発電効率 分散型電源用 150 – 500 万円/kW

1-5-1. 固体酸化物型燃料電池 (SOFC)

固体酸化物燃料電池 (SOFC) は、耐熱性に優れたセラミックス材料を電解質に使用しているため、高温域 (800 – 1000 °C) での運転が可能である。それゆえ、自動車や大型プラントへの応用が考えられている [54-56]。しかし、セル周辺に Ni 系耐熱合金を用いる必要があり、高コストになっていることから運転温度を中温域 (500 – 700 °C) にまで減少させることが求められている。一方、運転温度を減少させるとセル中の反応や輸送速度が遅くなるため、低温においても高い酸素輸送能を有する空気極や電解質の開発が必要となる。それゆえ、研究方針として新規材料の開発、セルの成形技術や電極の微構造の最適化、電気化学反応メカニズムの解明等が行われている。SOFC の模式図を Fig. 1-6 に示す。

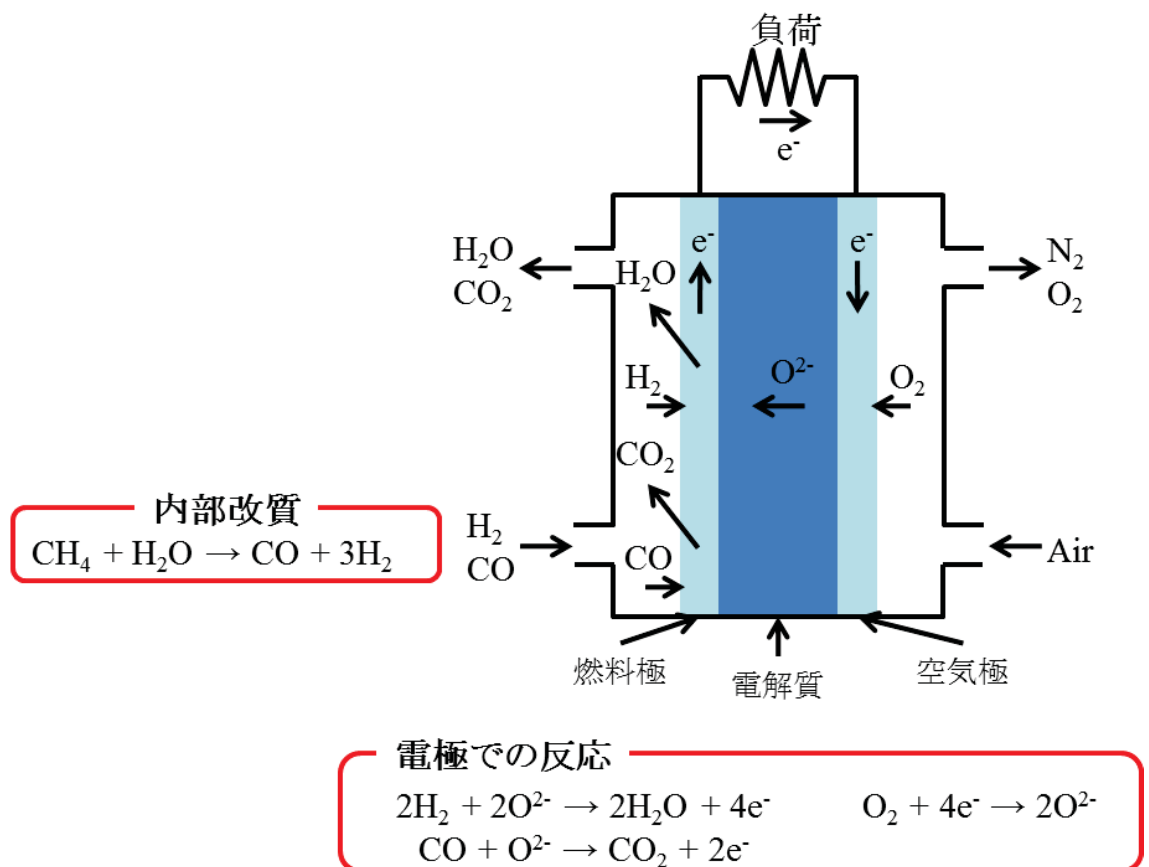


Fig. 1-6 Schematic model of solid oxide fuel cells.

a. 空気極での反応

SOFC の電気化学反応において、空気極における反応が律速となっており、一般に次のような 2 種類の反応経路の観点から議論されている [57-69]。(1) 空気極表面に酸素が吸着し、(おそらく分解され、部分的にイオン化された) 酸素が三相界面への表面に沿って拡散し、三相界面で完全にイオン化され、電解質へのイオン輸送が行われる表面経路 (Fig. 1-7(a))、(2) 空気極表面で酸素が吸収、イオン化され、空気極内に侵入し、酸化物イオンに電気負荷をかけることで空気極バルク内を拡散し、電極/電解質界面で電解質への酸化物イオン輸送が行われるバルク経路 (Fig. 1-7(b)) の 2 種類である。表面経路は、電気化学的に活性な領域、すなわち導電領域が非常に狭い三相界面付近に限定されるが、バルク経路では、活性領域は空気極/電解質界面に拡大される。空気極材料には電子・イオン混合導電体 (MIEC) が用いられており、イオン導電率の高い材料の場合はバルク経路を通ることができるようになり、イオン導電率が高くなるにつれて活性領域は増加すると考えられる。したがって、バルク内における酸化物イオン導電率を改善することが SOFC の電気化学特性の性能向上につながると期待される。

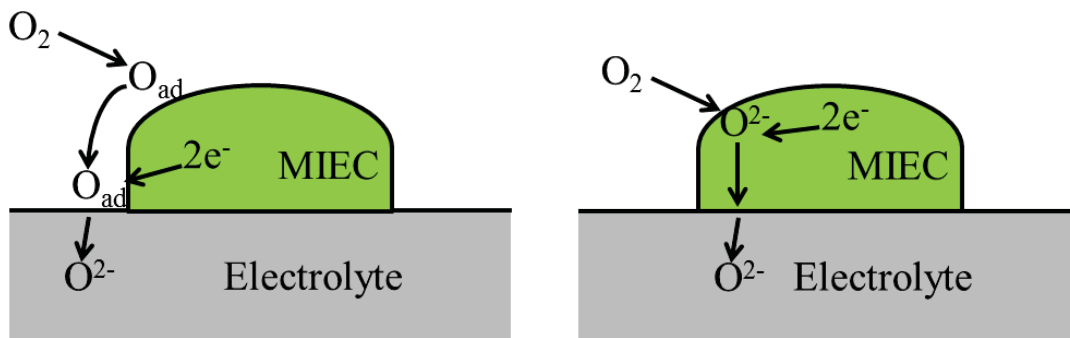


Fig. 1-7 The Schematic models of (a) the surface path and (b) the bulk path commonly used to discuss electrode kinetics on SOFC cathodes.

b. 空気極材料

高い電子導電性及び酸化物イオン拡散能を有するMIECである空気極材料候補として、ペロブスカイト系酸化物が多く用いられている。特に、Fig. 1-8 に示すような Ruddlesden-Popper 型 (RP, $A_2BO_{4+\delta}$) やダブルペロブスカイト型 ($AA'B_2O_{5+\delta}$) 構造の材料が高い酸化物イオン拡散能を有することが報告されている。代表的な材料の酸化物イオン拡散係数のアレニウスプロットを Fig. 1-9 に示す [70-72]。

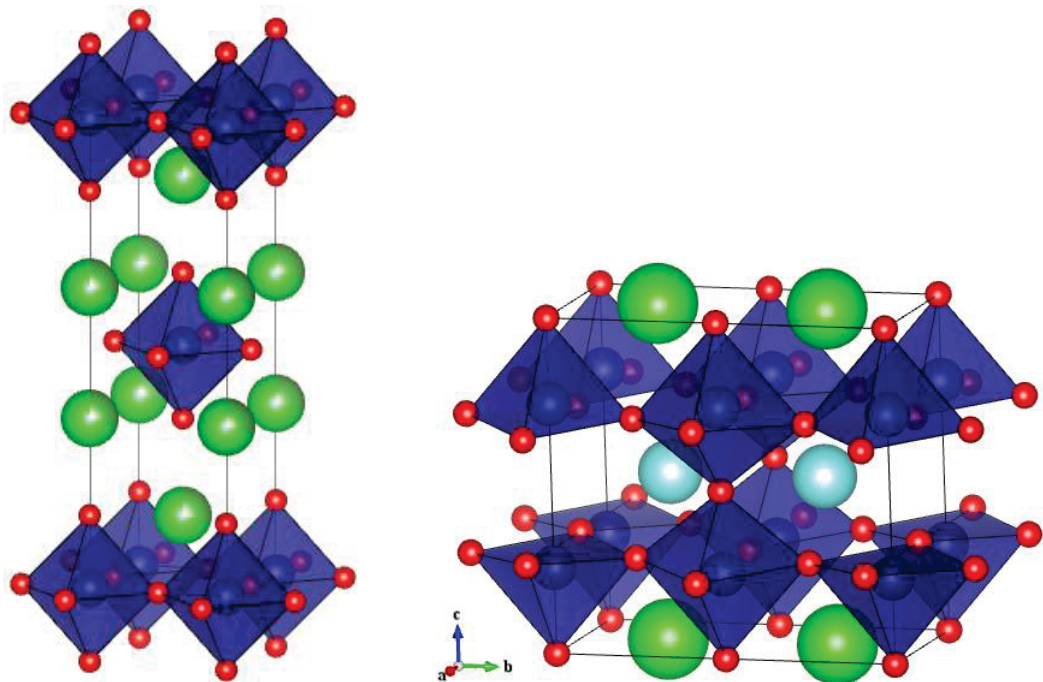


Fig. 1-8 Crystal structures of (a) Ruddlesden-Popper-type and (b) double perovskite-type materials.

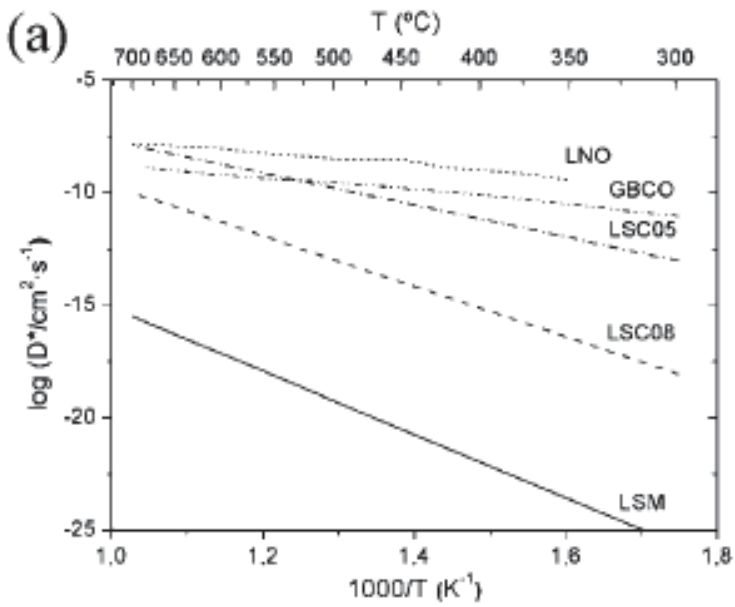


Fig. 1-9 Arrhenius plots of measured oxygen tracer diffusivity for different oxide cathodes: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM, ref. 70), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC05, ref. 70), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC08, ref. 70), $\text{GaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO, ref. 71), $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_{4+\delta}$ (LNO, ref. 72).

(1) Ruddlesden-Popper 型層状材料

K_2NiF_4 構造を有する材料は、 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ が高温超伝導を示すことから、詳細な研究がなされてきた [73]。 $La_2NiO_{4+\delta}$ 、 $La_2CoO_{4+\delta}$ 、 $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 等といった材料が SOFC の空気極材料として注目されており、例えば $La_2NiO_{4+\delta}$ は *in situ* 高温粉末中性子回折によって 423 – 1073 K の温度域において正方晶 (空間群 $I4/mmm$) であることが示された [74]。

K_2NiF_4 の構造は温度に依存し、酸素組成が変化する。特に、元素置換によって化学量論比よりも低い組成 (*i.e.* 酸素欠陥) や高い組成 (*i.e.* 酸素過剰) の両方が生成できる。化学量論比よりも低い材料では酸素欠陥が存在し (Kröger-Vink 式で V_O^\bullet と表記)、一方、化学量論比よりも高い材料では格子間酸素が存在する (Kröger-Vink 式で O_i'' と表記)。これらの点欠陥が酸化物イオン拡散において重要であり、欠陥 – 欠陥相互作用が RP 系材料において大きく寄与する。これは格子間酸素間のクーロン反発力や欠陥周りの弾性歪みの影響によるものである。酸化物イオン拡散係数 D_o は次のように表される。

$$D_o = D_V [V_O^\bullet] + D_i [O_i''] \quad (1-18)$$

ここで、 D_V 及び D_i はそれぞれ空孔と格子間酸素の拡散係数、 $[V_O^\bullet]$ 及び $[O_i'']$ はそれぞれ酸素空孔及び格子間酸素サイトの存在比率である。

例えば、化学量論比より低い $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ は、 a - b 面と c 軸方向の酸化物イオン拡散が高い異方性を示すことが報告されている [75]。

一方、 $La_2NiO_{4+\delta}$ は実験条件 [76, 77] に依存して酸素の化学量論比より高くなる割合が変化する。最近の分子動力学シミュレーションによって、 $La_2NiO_{4+\delta}$ 、 $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 、 $La_2CoO_{4+\delta}$ における酸化物イオン拡散は、ほぼ a - b 面のみで起こる異方的な格子間メカニズムであることが示唆されている [78-81]。 $Pr_2NiO_{4+\delta}$ において、計算で得られた活性化エネルギーの値は実験値と良く一致している [76, 80]。しかし、活性化エネルギーの値は化学量論組成に大きく依存する (0.49 eV ($\delta = 0.025$) から 0.64 eV ($\delta = 0.20$) の範囲)。拡散係数の格子間酸素濃度依存性もまた、拡散メカニズムにおける重要な情報となる。格子間酸素の拡散係数 D は、温度 T において次のように表される。

$$D = D_i [O_i''] \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (1-19)$$

ここで、 $[O_i'']$ は格子間酸素の濃度、 D_i はプレファクター項、 E_m は拡散のエネルギー

障壁、 k_B はボルツマン定数である[73]。はじめは格子間酸素濃度が増加するにつれて、急激に拡散係数の値が増加する。これは酸化物イオン拡散過程において格子間サイトを仲介するためだと考えられる。そして $\delta \approx 0.02$ 以上では拡散係数の値は横ばいになる。これは格子間酸素生成エネルギーが増加し、格子が硬くなることによる拡散障壁の増加に起因することが考えられる。後者については、酸化物イオンが拡散するときに八面体がティルトすることで拡散を手助けしているが、格子間酸素が増加することで NiO_6 八面体がピン止めされることが理由と考えられる。したがって、 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_6$ 八面体のティルティングが格子間酸素の拡散を容易にし、格子のフレキシビリティが酸化物イオン拡散障壁を減少させる役割を担うことが示唆される。

(2) 層状ダブルペロブスカイト型材料

上述のように、ダブルペロブスカイト型構造の $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{A} =$ 希土類元素、 $\text{A}' =$ アルカリ土類、 $\text{B} = \text{Co}, \text{Mn}$) が中温域における SOFC の空気極材料候補の一つとして有望視されている。そのため、結晶構造や酸化物イオン拡散能、電気化学特性等についての様々な研究がなされてきた[71, 82-104]。特に $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} =$ 希土類元素) が注目されており、電子導電率については、 500°C で $50 - 300 \text{ S cm}^{-1}$ といった実用化のために必要な十分に高い導電率がすでに得られているが[93]、十分なイオン導電率は得られておらず、更なる改善を要する。

$\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ は、イオン半径の大きい Ba (1.42 \AA) と小さい Ln ($0.985 - 1.16 \text{ \AA}$) のイオン半径差によって、 BaO 層と LnO 層が c 軸方向に交互に層状に配列する結晶構造となる ($\dots, \text{LnO}, \text{CoO}_2, \text{BaO}, \text{CoO}_2, \text{LnO}, \dots$)。酸素空孔は LnO 面を占有し、特に $\delta = 0.5$ 且つ室温のとき、 b 軸方向に酸素と空孔が交互に整列することが報告されている (Fig. 1-8)。ここで、 Ln/Ba アンチサイト欠陥生成エネルギー及び酸素フレンケル欠陥生成エネルギーは希土類元素のイオン半径が大きくなるにつれて減少することが Seymour らによって計算的に報告されている [105]。したがって、希土類元素のイオン半径が増加するにつれて層状のダブルペロブスカイト型構造が不安定になることを示している。実際、 $\text{Ln} = \text{La}$ とした $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ において、低温の 623 K でアニーリングすると La と Ba が層状に秩序配列する一方、 873 K でアニーリングすると La と Ba が無秩序配列することが報告されている[106, 107]。

このような構造的特徴が酸素の大量輸送を発現すると報告されており、例えば $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (GBCO) の場合、Parfitt ら[108]や Hermet ら[109]による分子動力学シミュレーション

ュレーションによって、酸素輸送メカニズム等、構造と巨視的な物性との関連性が少しずつ明らかとなってきた。これらのシミュレーションでは Gd-O 面と Co-O 面の酸素サイト間を経由する異方的な酸化物イオン拡散経路が観察された (Fig. 1-10)。このような異方的な拡散経路は、 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Pr, Gd) における、高温では LnO 面の酸素占有率が低いという X 線回折の結果と一致する [102, 110]。

また、Parfitt ら[108]は A サイトのカチオン配列を制御し、GBCO の酸素輸送特性に対するカチオン配列秩序性の影響を調査している。配列の無秩序性が強くなるにつれて、拡散経路の面に垂直な方向への拡散係数が増加し、完全に無秩序な A カチオン配列において等方的な拡散が得られるようになった。更に、完全に無秩序な配列における拡散係数は、完全な秩序配列の場合と比較して $1/3$ の値にまで減少した。したがって、酸化物イオン輸送の観点から、秩序配列が最も適した配列であることが示唆される。この結果は、配向性単結晶において同様な組成の材料 ($Gd_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-\delta}$ 及び $GdBaMn_2O_{5+\delta}$) がカチオン秩序配列を起こすことで、酸化物イオン輸送特性が大きく改善された実験結果と一致する[111]。

したがって、イオン配列秩序性がイオン導電性に大きく寄与することが考えられ、イオン配列とイオン導電性との関連性についてより詳細な知見を得ることが、更なる高イオン導電性を有する材料設計につながると期待される。

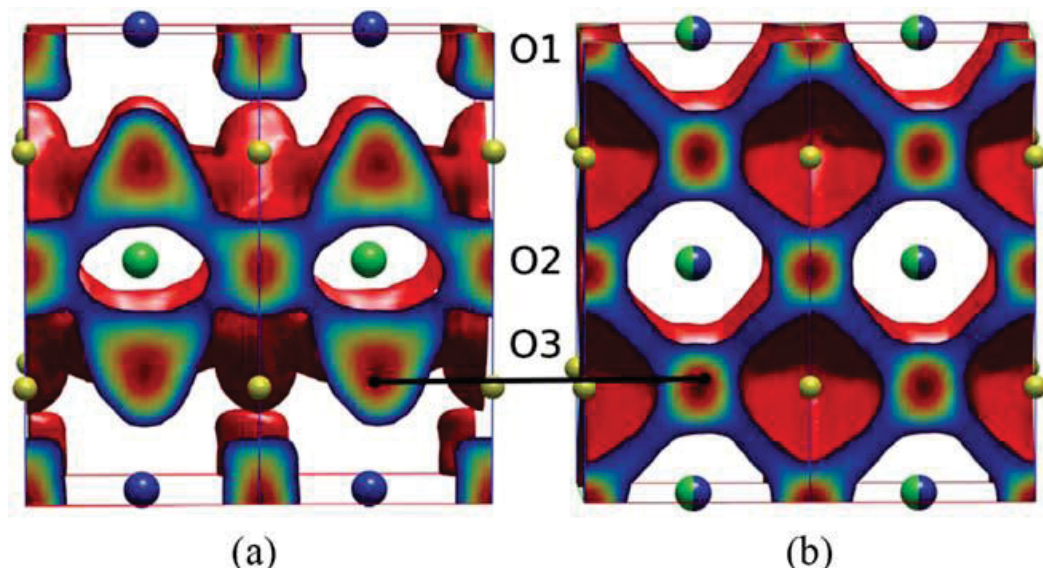


Fig. 1-10 (a) Calculated oxygen density profiles showing the oxygen migration pathways for (a) ordered and (b) disordered $GdBaCo_2O_{5.5}$ for $\delta = 0.5$ at 900 K.

1-6. マルチスケール計算

ある物理現象を理論的に解明しようとするとき、まず支配方程式（基礎方程式）を構築し、それを解析的に、もしくは数値的に解くことにより理論解を求める。そして、その理論解を実験結果と比較することにより、現象の本質をより深く把握することができる。

ところで、通常、支配方程式の構築に関しては、分子や原子といった物質の構成要素レベルまで立ち入ることはせず、もう少し巨視的な観点に立つことが多い。

一方、分子シミュレーションの立場からすると、系の構成要素である原子や分子レベル、あるときには、超微粒子レベルの観点に立ち、それらの粒子の微視的な運動を追跡することにより、微視的及び巨視的な物理量等の評価を行うものである。

このように、分子シミュレーションは、連続体としての支配方程式を差分法や有限要素法等で離散化して、その方程式を解くという数値解放とは異なり、系の構成要素である分子レベルといった微視的な立場に立って分子の運動を追跡することにより、現象を解明しようとする方法である。

分子シミュレーション法は、大別すると、モンテカルロ法 (Monte Carlo method, 略して MC) と分子動力学法 (molecular dynamics method, 略して MD) とがある。

1-6-1. モンテカルロ法

モンテカルロ (MC) 法という名前の由来は、賭博の町として有名なモンテカルロ (モナコ王国) に由来する。分子シミュレーションにおける MC 法も、サイコロによって当たりはずれを決める賭博ゲームに似て、乱数を用いて系の粒子の移動の是非を決定し、次々と微視的な状態を作製していく手法である。このような方法は、合金や置換固溶体のようなランダムにランダムに粒子が配列した系の熱力学平衡状態の計算 (メトロポリス MC 法) や、確率論的に発生するイオンのホッピングを再現しイオン導電性のような速度論にかかわる計算 (キネティック MC 法) に対して強力な手法論として用いられてきた。しかしながら、MC 法を行う場合には粒子間相互作用のパラメータを入力する必要があり、実験値を再現するようにパラメータが決定されることが多く、研究者ごとによる再現性等に問題がある。

そのような観点で、パラメータフリーである第一原理計算法とメトロポリス MC 法を組み合わせた手法論が 1990 年代初頭より開発されてきた [112-118]が、膨大な初期入力データの作成、実行コードや出力過程のデータ監視等、実用上の問題があり、限ら

れた研究者にしか行うことができなかった。van de Walleらは、2002年にこれらの作業を自動化したインターフェース・ソフトウェアである Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) を開発した[119]。これによって第一原理計算を基にしたメトロポリス MC 法の評価を、専門外の研究者にも容易に取り扱うことができるようになった。

このようなソフトウェア環境の充実もあり、2000年前後からは実用的な電池材料に対して上述の手法が多く適用されるようになってきた。例えば、 Li_xCoO_2 固溶体の相安定性[120]、 Li_xFePO_4 中の固溶体相の生成エネルギーや局所構造における Li/空孔配列秩序性[121]、 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 中の La/空孔配列[122]についての研究が例示される。燃料電池分野においても、Mayerらは異原子価元素を添加した蛍石型酸化物中の導電性について MC シミュレーションを用いて調査し、添加物が空孔ジャンプの経路に存在するとき、酸素空孔の移動度は減少することを示した。Gopalらはセリア中の O/空孔/ $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ の配列自由度を扱った四元系における酸素空孔の高温熱力学特性[123]等を調査し、振動及び電子のエントロピー効果を含むことで実験結果をうまく再現できることを報告している。更には粒子の動的挙動が観察可能なキネティック MC によって、イットリア安定化ジルコニア中の O/空孔/Y/Zr 配列を考慮した空孔拡散の調査 [124]等の研究が行われている。また、Groveら [125]は希土類 (Y, Sm, Sc) 添加セリア中の酸化物イオン導電率をカチオン配列、添加物イオンによる酸素空孔のトラッピングまたは反発、酸素空孔間の反発力といった観点から調査している。

1-6-2. 分子動力学法

分子動力学法 (MD) は、系を構成する粒子の運動方程式を時間について離散化し、それらの方程式を連立してといて粒子の運動を追跡していく方法[126-133]である。ニュートンの運動方程式はエネルギー保存則を満足する。したがって、熱力学的平衡状態を対象としたシミュレーションの場合には、小正準集団に対してのみ適用できる。他の統計集団を対象とする場合には、後に示すような、ニュートンの運動方程式を用いなければならない。一方、工学的に重要な非平衡な現象をシミュレートする場合には、ニュートンの運動方程式 (定エネルギー分子動力学) を用いれば良い。

MC法との違いについて簡単にまとめると、MC法では、粒子に掛かる力を計算する必要は無いが、MDでは、力の計算は不可欠である。また、系の時間発展に関する情報は、MC法では得られない (過去の挙動と無関係とするマルコフ連鎖の概念を内包している) が、MDでは直接的かつ主要な結果 (例えば、軌跡が得られる) となる。

一般的な分子動力学法のソフトウェアでは、力の計算に全計算時間の 8 割以上の時間を要し、計算量は単純に見積もると粒子数の二乗に比例する。よって、いかにして力の計算時間を少なくするかということが現実的なシミュレーションを行うための最大の課題である。力の計算には、主に密度汎関数理論を基にした経験パラメータを用いない第一原理 (FP) MD と、経験パラメータを用いる古典的 MD の 2 つがある。前者は力の計算を高い精度で得られるが、膨大な計算時間を要するため、扱える粒子数は $10^2 - 10^3$ 程度である。また、化学反応等を扱うことが可能であり、相転移によって電子状態が大きく変わるような系に対して有効である。後者は、長時間計算が比較的容易であり、 $10^6 - 10^7$ 個程度の多くの粒子数を扱うことができる。しかし、計算の妥当性はポテンシャルの良否に大きく依存し、妥当なポテンシャルを決定することは容易ではない。また、結合の切断・生成を伴うような化学反応を取り扱うことはできない。

イオンの拡散について MD を適用する場合には、特に大きな化学反応は起こらないことに加えて、多くの粒子数が取り扱えることから、後者の古典的 MD が用いられてきた。

例えば、古典的 MD を用いて、リチウムイオン電池正極材料であるスピネルマンガン酸化物 [134]、オリビン型リン酸塩 [135-139]、ケイ酸塩 [140, 141]、タボライト [142] 中の欠陥及び輸送特性が調査されてきている。更に、最近では層状混合遷移金属酸化物 [143] やピロリン酸塩 [144]、単斜晶 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [145] についても同様に調査されている。また、分子軌道計算の結果からフィッティングして得たイオン間相互ポテンシャルを用いた古典的 MD によるバルク Li_2EDC や EC 中の Li イオン拡散が調査されている [146-148]。また、リチウムイオン電池のイオン液体電解質中の構造及び Li イオン導電性が調査されている [149]。

SOFC 材料の古典的 MD を用いた計算例としては、0 節で述べたような空気極材料候補であるダブルペロブスカイト型 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ [150], Y [150], Gd [108, 150], Pr [151])、Ruddlesden-Popper 型 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [78, 79]、 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [80]、 $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ [81]、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\delta}$ [152] における酸化物イオン拡散メカニズムの調査等が挙げられる。また、電解質材料として用いられているイットリア安定化ジルコニア (YSZ) [153-157] における酸化物イオン導電メカニズムも調査されている。

1-7. 本研究の目的

二次電池や燃料電池の電気化学特性を改善するためには、律速になると考えられる固体中のイオン拡散メカニズムを理解することが重要となる。このような目的に対して、原子レベルの結晶構造と巨視的なイオン拡散能等の物性を結びつける 0 節で述べたようなマルチスケール計算に基づく材料機能解析と設計は、より効率的にデバイス開発を進めるために強力な手法となることが期待される。1-3 節で述べたように、固体内におけるイオン導電性にはイオンホッピングと欠陥生成に大きく依存する。特にイオンの配列 (無) 秩序性については、1-3 節や 0 節で述べたように、イオン導電性に大きな影響を及ぼすが、粒子の位置を正確に決定しなければならない計算モデルの構築は配列自由度の高さによって容易ではない。更に高濃度欠陥を有する材料の場合、空孔 - 空孔相互作用も考慮する必要がある。

そこで本研究では、セラミックス材料におけるリチウムイオンや酸化物イオンの導電現象について、上述した第一原理計算と分子シミュレーションによる手法を適用することにより、原子スケールと巨視スケールという観点の違いにより生じる効果を明らかにすることを目標に設定した。このような目標を達成することで、従来考慮されていなかったような高イオン導電性のための結晶構造デザイン等が可能になると期待される。具体的には、(第 2 章) 実験との比較という観点で $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 材料のイオン導電性を、(第 3 章) 第一原理計算を基点としたモンテカルロ法による $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料のイオン/空孔配列の決定を、(第 4 章) イオンのホッピングとホスト格子のイオン配列の関係、及び時間発展による導電経路の解析を実施した。各調査項目及び計算のサイズスケールについて、適用した計算手法及び本論文で対応する章をまとめたものを Table 1-3 に示す。

Table 1-3 Summary of present aspects of study and length scale.

	原子スケール手法 (空孔 - 空孔相互作用無) (イオン配列無考慮)	メソスケール手法 (空孔 - 空孔相互作用有) (イオン配列考慮)
欠陥 (Static)	クーロンエネルギー計算 (欠陥生成エネルギー計算) (第 2 章)	モンテカルロ法 (第 3 章)
ホッピング (Dynamics)	DFT 計算 (NEB 法) クーロンエネルギー計算 (第 2 章)	分子動力学法 (第 4 章)

以下に本論文の概要を述べる。本論文では、原子スケール手法における例として、二次電池リチウムイオン電池の負極材料候補の一つとして注目されているスピネル型 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 系材料におけるリチウムイオン導電性について、メソスケール手法における例として、固体酸化物型燃料電池の空気極材料候補の一つとして注目されているペロブスカイト系の結晶構造を有する $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 及び $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ におけるイオン配列秩序性とイオン拡散能との関連性について研究を行った。本論文は 6 つの章からなっている。

第 1 章では、二次電池や燃料電池に使用されるイオン導電体に関する背景や導電機構、マルチスケール計算における先行研究、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、原子スケール計算の例としてスピネル型 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)}\text{O}_4$ を作製し、結晶構造解析及びイオン導電率の測定を行い、第一原理計算及びクーロンエネルギー計算により得られたモデルと比較した。

第 3 章では、メソスケール計算における静的計算の例として、SOFC 空気極材料候補の一つとして注目されているダブルペロブスカイト型 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ について高温における長距離の酸素/空孔配列を観察するため、第一原理計算とモンテカルロ法を組み合わせることで様々な酸素組成や温度における酸素/空孔配列を解明することを試みた。

第 4 章では、メソスケール計算における動的計算の例として、同様に SOFC 空気極材料候補の一つとして注目されている立方晶ペロブスカイト型 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ において、長距離における酸化物イオン拡散メカニズムを理解するため、格子の無秩序性が酸化物イオン拡散に与える影響を調査した。

第 5 章では、2-4 章の内容を総括した。

参考文献

- [1] M. D. Levi, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 4641.
- [2] M. Nishizawa, R. Hashitani, T. Itoh, T. Matsue, I. Uchida, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1** (1998) 10.
- [3] J. Fleig, *J. Power Sources*, **105** (2002) 228-238.
- [4] 神山新一, 佐藤明, “モンテカルロ・シミュレーション”, 朝倉書店 (1997).
- [5] 神山新一, 佐藤明, “分子動力学シミュレーション”, 朝倉書店 (1997).
- [6] Kintech Lab. methodology for integrating different level models.
- [7] 稲熊宣之, 博士論文「ペロブスカイト型酸化物におけるリチウムイオン伝導性」, 東京工業大学 (1995)
- [8] 工藤徹一, 笛木和雄「固体アイオニクス」, 講談社サイエンティフィク(1986)
- [9] 星埜禎雄, 大槻義彦「物理最前線 28 (超イオン導電体)」, 共立出版(1991)
- [10] 岩原弘育 (分担), 日本化学会編 化学総説 No.37 「機能性セラミックスの設計」, 学会出版センター(1982)
- [11] G. A. Samara, *Solid state Physics*, **38**, 1 (1984)
- [12] A. R. West, “Solid state Chemistry and its Applications”, John Willy & Sons (1984)
- [13] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough, *Mater., Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- [14] B. Scrosati, *Nature*, **373**, 557 (1995).
- [15] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
- [16] 西 美緒, 「リチウムイオン二次電池の話」, 裳華房 (1997).
- [17] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, W. Wakihara, *Solid State Commun.*, **86** (1993) 689.
- [18] P. Birke, S. Scharner, R. A. Huggins, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L167.
- [19] V. Thangadurai, W. Weppner, *Adv. Mater.*, **15** (2005) 107.
- [20] T. Minami (Ed.), “Solid State Ionics for Batteries”, Springer-Verlag, Tokyo (2005)
- [21] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 179 (1984).
- [22] R. J. Gummow, A. de Kock and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994)

- [23] L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 178 (1996)
- [24] M. Wakihara, L. Guohua, H. Ikuta, "Lithium Ion Batteries", *Kodansha-Wiley VCH*, New York, Chapter 2 (1998)
- [25] H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto and A. R. West, *Electrochim. Acta*, **45**, 315 (1999)
- [26] H. Kawai, M. Nagata, H. Tsukamoto and A. R. West, *J. Mater. Chem.*, **8**, 837 (1998)
- [27] H. Kawai, M. Nagata, H. Tsukamoto and A. R. West, *Electrochem. Solid State Lett.*, **1**, 212 (1998)
- [28] T. Ohzuku, S. Takeda and M. Iwanaga, *J. Power Sources*, **81-82**, 95 (1999)
- [29] H. Shigemura, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Kobayashi, A. R. West, R. Kanno, S. Morimoto, S. Nasu and M. Tabuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A730 (2001)
- [30] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997)
- [31] S. T. Myung, S. Komaba, N. Kumagai, H. Yashio, H. T. Chung, T. H. Cho, *Electrochim. Acta*, **47**, 2543 (2002)
- [32] K. Kanamura, W. Hoshikawa and T. Umegaki, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A339 (2002)
- [33] R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela and J. L. Tirado, *Electrochim. Acta*, **47**, 1829 (2002)
- [34] J. H. Kim, S. T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang and Y. K. Sun, *Chem. Mater.*, **16**, 906 (2004)
- [35] J. Kim, J. Cho, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** (2007) A81.
- [36] T. F. Yi, J. Shu, Y. R. Zhu, X. D. Zhu, C. B. Yue, A. N. Zhou, R.S. Zhu, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 7464.
- [37] C. Q. Feng, L. Li, Z. P. Guo, D. Q. Shi, R. Zeng, X. J. Zhu, *J. Alloys and Compounds*, **478** (2009) 767.
- [38] J. Shu, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 2869.
- [39] C. H. Chen, J. T. Vaughey, A. N. Jansen, D. W. Dees, A. J. Kahaian, T. Goacher, M. M. Thackeray, *J. Electrochim. Soc.*, **148** (2001) A102.
- [40] T. F. Yi, L. J. Jiang, J. Shu, C. B. Yue, R. S. Zhu, H. B. Qiao, *J. Phys. Chem. Solids*, **71** (2010) 1236.
- [41] A. D. Robertson, L. Trevino, H. Tukamoto, J. T. S. Irvine, *J. Power Sources*, **81-82**

(1999) 352

- [42] H. Zhao, Y. Li, Z. Zhu, J. Lin, Z. Tian, R. Wang, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 7079
- [43] P. Martin, M. L. Lopez, C. Pico, M. L. Veiga, *Solid State Sci.*, **9** (2007) 521
- [44] Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu, X.-Y. Ji, *Ionics*, **13** (2007) 369
- [45] S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, Z. Lin, *J. Power Sources*, **165** (2007) 408
- [46] X. Li, M. Qu, Z. Yu, *J. Alloys Compd.*, **487** (2009) L12
- [47] Z. Zhong, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** (2007) A267
- [48] T.-F. Yi, J. Shu, Y.-R. Zhu, X. D. Zhu, C.-B. Yue, A.-N. Zhou, R.-S. Zhu, *Electrochem. Acta*, **54** (2009) 7464
- [49] J. Wolfenstine, J. L. Allen, *J. Power Sources*, **180** (2008) 582
- [50] Y. Qi, Y. Huang, Di. Jia, S.-J. Bao, Z. P. Guo, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 4772
- [51] S. Huang, Z. Wen, Z. Zu, X. Zhu, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 4057
- [52] 大角泰章, “水素エネルギー利用技術”, p43.
- [53] アグネ技術センター (2002.5.20)
- [54] K. Sopian, A.H. Shamsuddin, T. Nejat Veziroglu, *Proceeding of the international conference on advances in strategic technology*. (1995) 209 – 229.
- [55] R. Ramakumar, P. Chiradeja, *Proceedings of the 37th intersociety energy conversion engineering conference*. (2002) 716 – 724.
- [56] M.A. Julian, *Proceedings of the IEEE Canadian conference on electronic computer engineering*. (2003) 483 – 539.
- [57] J. Fleig, *J. Power Sources*, **105** (2002) 228-238.
- [58] E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz, *Electrochem. Acta*, **40** (1995) 1741.
- [59] J. Mizusaki, T. Saito, H. Tagawa, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3065.
- [60] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, M. Kleitz, A. Caneiro, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1212.
- [61] A. Endo, M. Ihara, H. Komiyama, K. Yamada, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 1191.
- [62] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 1217.
- [63] G.M. Christie, F.H. van Heuveln, F.P.F. van Berkel, in: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderorth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen (Eds.), *Proceedings of the 17th Riso International Symposium on Material Science: High Temperature*

Electrochemistry: Ceramics and Metals, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1996, p. 205.

- [64] B. Gharbage, T. Pagnier, A. Hammou, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2118.
- [65] J. Van Herle, A.J. McEvoy, *J. Phys. Chem. Solids*, **55** (1994) 339.
- [66] R. Jimenez, T. Kloidt, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 582.
- [67] M. Kleitz, F. Petitbon, *Solid State Ionics*, **92** (1996) 65.
- [68] A.M. Svensson, S. Sunde, K. Nisancioglu, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 2719.
- [69] A.M. Svensson, S. Sunde, K. Nisancioglu, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1390.
- [70] F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, P. Dordor, J. C. Grenier, J. P. Loup, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 1265.
- [71] A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, J. A. Kilner, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 3175–3181.
- [72] R. Sayers, R. A. De Souza, J. A. Kilner, S. J. Skinner, *Solid State Ionics*, **181** (2010) 386.
- [73] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **64** (1986) 189.
- [74] S. J. Skinner, *Solid State Sci.*, **5** (2003) 419.
- [75] E. J. Opila, H. L. Tuller, B. J. Wuensch, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 2363.
- [76] E. Boehm, J. M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J. C. Grenier, Ph. Stevens, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 2717.
- [77] J. A. Kilner, C. K. M. Shaw, *Solid State Ionics*, **154–155** (2002) 523.
- [78] R. Sayers, R. A. De Souza, J. A. Kilner, S. J. Skinner, *Solid State Ionics*, **181** (2010) 386.
- [79] A. Chroneos, D. Parfitt, J. A. Kilner, R. W. Grimes, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 266.
- [80] D. Parfitt, A. Chroneos, J. A. Kilner, R. W. Grimes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 6834.
- [81] A. Kushima, D. Parfitt, A. Chroneos, B. Yildiz, J. A. Kilner, R. W. Grimes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 2242.
- [82] A. K. Azad, J. H. Kim, J. T.S. Irvine, *J. Power Sources*, **196** (2011) 7333-7337.

- [83] C. Frontera, A. Caneiro, A. E. Carrillo, J. Oró-Solé, J. L. García-Muñoz, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 5439-5445.
- [84] D. Chen, R. Ran, K. Zhang, J. Wang, Z. Shao, *J. Power Sources*, **188** (2009) 96-105.
- [85] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, C. A. Mims, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 2500-2505.
- [86] J. Xue, Y. Shen, T. He, *J. Power Sources*, **196** (2011) 3729-3735.
- [87] Q. Zhou, T. He, Y. Ji, *J. Power Sources*, **185** (2008) 754-758.
- [88] S. J. Lee, D. S. Kim, P. Muralidharan, S. H. Jo, D. K. Kim, *J. Power Sources*, **196** (2011) 3095-3098.
- [89] J. C. Burley, J. F. Mitchell, S. Short, D. Miller, Y. Tang, *J. Solid State Chem.*, **170** (2003) 339-350.
- [90] T. V. Aksenova, L. Yu. Gavrilova, A. A. Yaremchenko, V. A. Cherepanov, V. V. Kharton, *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) 1288-1292.
- [91] Y. Lin, R. Ran, C. Zhang, R. Cai, Z. Shao, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 3764-3772.
- [92] Y.N. Kim, J.-H. Kim, A. Manthiram, *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 6411–6419.
- [93] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, S. Liu, *Acta Materialia*, **56** (2008) 4876–4889.
- [94] C. Frontera, M. Respaud, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, A.E. Carrillo, A. Caneiro, J.M. Broto, *Physica B*, **346–347** (2004) 246–249.
- [95] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, C. A. Mims, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 2500–2505.
- [96] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, Z. Yuan, W. Donner, C. L. Chen, L. Reimus, P. Brodersen, C. A. Mims, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 024103.
- [97] R. Frison, S. Portier, M. Martin, K. Conder, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **273** (2012) 142-145.
- [98] A. Chang, S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2009–2011.
- [99] M. Burriel, M. Casas-Cabanas, J. Zapata, H. Tan, J. Verbeeck, C. Soli's, J. Roqueta, S. J. Skinner, J. A. Kilner, G. Van Tendeloo, J. Santiso, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 5512–5520.

- [100] J.-H. Kim, F. Prado, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) B1023-B1028.
- [101] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 091910.
- [102] A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 611-618.
- [103] M.-B. Choia, S.-Y. Jeona, J.-S. Leea, H.-J. Hwangb, S.-J. Song, *J. Power Sources*, **195** (2010) 1059-1064.
- [104] D.S. Tsvetkov, V.V. Sereda, A.Yu. Zuev, *Solid State Ionics*, **192** (2011) 215-219.
- [105] I. D. Seymour *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 15305–15310.
- [106] T. Nakajima, M. Ichihara, Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn*, **74** (2005) 1572-1577.
- [107] H. Masuda, T. Fujita, T. Miyashita, M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72** (2003) 873.
- [108] D. Parfitt, A. Chroneos, A. Tarancón, J.A. Kilner, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 2183-2186.
- [109] J. Hermet, G. Geneste and G. Dezanneau, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 174102.
- [110] S. Streule, A. Podlensyak, D. Sheptyakov, E. Pomjakushina, M. Stingaciu, K. Conder, M. Medarde, M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov and J. Mesot, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **73**, 94203.
- [111] T. Norby, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 11.
- [112] F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys* (Elsevier Science, New York, 1991)
- [113] D. de Fontaine, *Solid State Phys.* **47** (1994) 33
- [114] A. Zunger, in *NATO ASI on Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformation*, edited by P. E. Turchi and A. Gonis (Plenum Press, New York, 1994), Vol. 319, p. 361.
- [115] A. Zunger, *MRS Bull.* **22** (1997) 20
- [116] C. Wolverton, V. Ozoligs, and A. Zunger, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 2749.
- [117] G. Ceder, A. van der Ven, C. Marianetti, and D. Morgan, *Modelling Simul. Mater Sci Eng.* **8** (2000) 311. THE ALLOY THEORETIC AUTOMATED

TOOLKIT 553

- [118] M. Asta, V. Ozolins, and C. Woodward, *JOM - Journal of the Minerals Metals & Materials Society* **53** (2001) 16.
- [119] A. van de Walle, M. Asta, G. Ceder, *Calphad*, **26** (2002) 539-553.
- [120] A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 2975.
- [121] R. Malik, F. Zhou, and G. Ceder, *Nat. Mater.*, **10**, 587 (2011).
- [122] M. Nakayama, A. Shirasawa, T. Saito, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** (2009) 911-916.
- [123] C.B. Gopal, A. van de Walle, *Phys. Rev. B*, **86**, 134117 (2012)
- [124] E. Lee, F. B. Prinz, W. Cai, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 052301.
- [125] B. O. H. Grope, T. Zacherle, M. Nakayama, M. Martin, *Solid State Ionics*, **225** (2012) 476-483.
- [126] D.W. Heermann, "Computer Simulation Methods in Theoretical Physics", 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [127] J.M. Haile, "Molecular Dynamics Simulations: Elementary Methods", John Wiley & Sons, New York (1992).
- [128] M.P. Allen, D.J. Tildesley, "Computer Simulations of Liquids", Clarendon Press, Oxford (1987).
- [129] G. Ciccotti, W.G. Hoover (eds.), "Molecular-Dynamics Simulations of Statistical-Mechanical Systems", North-Holland, Amsterdam (1986).
- [130] 上田顕, "コンピュータシミュレーション", 朝倉書店 (1990).
- [131] 岡田勲・大澤映二編, "分子シミュレーション入門", 海文堂 (1988).
- [132] 田中實・山本良一編, "計算物理学と計算化学", 海文堂 (1988).
- [133] 川村雄行, "パソコン分子シミュレーション", 海文堂 (1990).
- [134] B. Ammundsen, J. Roziere, M. S. Islam, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 8156-8163.
- [135] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, P. R. Slater, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 5085-5092.
- [136] C. A. J. Fisher, V. M. H. Prieto, M. S. Islam, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 5907-5915.

- [137] G. R. Gardiner, M. S. Islam, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 1242–1248.
- [138] S. E. Boulfelfel, G. Seifert, S. Leoni, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 16365.
- [139] C. Tealdi, C. Sprefico, P. Mustarelli, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 24870–24876.
- [140] N. Kuganathan, M. S. Islam, *Chem. Mater.*, **21** (2009) 5196–5202.
- [141] A. R. Armstrong, N. Kuganathan, M. S. Islam, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 13031–13035.
- [142] R. Tripathi, G. R. Gardiner, M. S. Islam, L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 2278–2284.
- [143] S. Lee, S. S. Park, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 6484–6489.
- [144] S. Lee, S. S. Park, *Chem. Mater.*, **24** (2012) 3550–3557.
- [145] S. Lee, S. S. Park, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 25190–25197.
- [146] O. Borodin, G.D. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 1763–1776.
- [147] O. Borodin, G.V. Zhuang, P.N. Ross, K. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 7433–7444.
- [148] O. Borodin, G.D. Smith, P. Fan, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 22773–22779.
- [149] H. Liu, E. Maginn, *J. Chem. Phys.*, **139** (2013) 114508.
- [150] J. Hermet, B. Dupé, G. Dezanneau, *Solid State Ionics*, **216** (2012) 50-53.
- [151] I. D. Seymour, A. Tarancón, A. Chronos, D. Parfitt, J. A. Kilner, R. W. Grimes, *Solid State Ionics*, **216** (2012) 41-43.
- [152] C. Tealdi, C. Ferrara, P. Mustarelli, M. S. Islam, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 8969-8975.
- [153] K. S. Chang, Y. F. Lin, K. L. Tung, *J. Power Sources*, **23** (2011) 9322-9330.
- [154] D. Marrocchelli, P. A. Madden, S. T. Norberg, S. Hull, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 1365-1373.
- [155] W. Araki, Y. Arai, *Solid State Ionics*, **181** (2010) 551-556.
- [156] W. Araki, Y. Arai, *Solid State Ionics*, **181** (2010) 1534-1541.
- [157] K. L. Tung, K. S. Chang, C. C. Hsiung, Y. C. Chiang, Y. L. Li, *Sep. Purif. Technol.*, **73** (2010) 13-19.

第2章 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$ におけるリチウムイオン導電機構

2-1. 緒言

1-4-1.a 節に示したように、スピネル構造を有する $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 系材料は Li 脱挿入時に体積変化がほとんどなく、リチウム金属析出電位よりも電位がかなり高いため (1.5 V vs. Li^+/Li)、高速で安全に充放電を行える材料である[1-4]。そのため、リチウムイオン電池の負極材料として注目されている。 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 電極の電気化学特性を向上させる観点から、1-4-1.a 節の Table 1-1 にまとめたように様々な元素置換が行われてきた[5-16]。更に、リチウムイオン電池のレート特性を向上させるには、固体内のイオン拡散能を改善することが重要である。この観点から、脇原らはスピネル型 LiMn_2O_4 の Mn の一部を Co^{3+} または Cr^{3+} に置換することで Li^+ 拡散係数を 1 桁向上させ、サイクル特性を改善させた[17]。しかし、スピネル型 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 系材料に関する Li^+ 拡散能についての研究は非常に限られている[18, 19]。

本研究では $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ に Mg をドーブしたときの Li イオン導電率変化を、計算的手法と実験的手法を組み合わせることで系統的に調査することにした。特に、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ に Mg をドーブしても格子定数の変化がほとんど無いことから (0.1%未満)、格子定数変化の影響を無視することができると考えた。詳細には、イオン導電性に寄与するイオンホッピングと欠陥生成について、原子スケールの観点から、第一原理 DFT 計算及びクーロンエネルギー計算を用いて単一粒子が隣接サイトにホッピングするモデル及び欠陥モデルについて検討した。この計算結果と実験結果を組み合わせることで、実際の系においてイオン導電性に支配的な要素を調査し、微視的観点からは結晶構造について、巨視的観点からはイオン導電性について調べ、相互の関係をマルチスケールの観点から考察する。

本章では、第 2-2 節でスピネル型 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の結晶構造とリチウム拡散機構について説明を行い、第 2-3 節ではシミュレーションによる $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 中のリチウムイオン導電メカニズムのモデル化を行う。第 2-4 節で本章における実験手法について述べ、第 2-5-1 節で実験による結晶構造の精密化、第 2-5-2 節でイオン導電率の測定結果について述べ、2-3 節の計算結果と比較する。第 2-6 節において、第 2-5-2 節の実験結果について、第 2-3 節では考慮していなかったイオン配列、長距離におけるイオン導電性について考察を行う。

2-2. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の結晶構造とリチウム拡散機構

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の結晶構造を Fig. 2-1(a)に示す。立方晶である $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ は空間群 Fd-3m に属し、 $(\text{Li})_{\text{tet}}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ というカチオン配置を有する。酸化物イオンは 32e サイトを占有し、立方最密充填構造(fcc)の配列を形成する。その四面体隙間の 1/8 にあたる 8a サイトにはリチウムイオンが、八面体隙間の半分にあたる 16d サイトにはリチウムとチタンイオンが 1:5 の割合でランダムに占有している。ここで、立方最密構造中の残り半分の八面体カチオンサイトは空孔となっており(16c サイト)、この空孔サイトを介してリチウムイオンが系内を拡散すると考えられている。Soubeyroux らは、粉末中性子回折法によってスピネル塩化物中の Li イオン配置の温度依存性について報告している [20]。温度の増加にしたがって 8a サイトを占有するリチウムイオンの一部が 16c サイトへ移動し、部分占有していることが示唆された。このことから、Fig. 2-1(b)に示すように、8a サイトの Li イオンの拡散経路は、空孔 16c サイトを経由して 3 次元的に形成されていると提案されている。スピネル LiMn_2O_4 についても、同様の 8a – 16c – 8a という拡散経路が NMR 法 [21]及び分子動力学シミュレーション [22]によって確認されている。近年、8a – 16c – 8a という Li 拡散経路が LiMn_2O_4 [23]及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [24]の第一原理計算によっても示されている。

8a – 16c – 8a という Li 拡散経路の周囲の環境を考えると、この経路は Fig. 2-2 に示すように六つの八面体 16d サイトに囲まれた構造をなしている。上述したように八面体 16d サイトの Li/Ti はランダムに配列しているため、六つの八面体 16d サイトの様々な Li/Ti 配列によって Li 拡散に与える影響が異なると思われる。

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ に Mg^{2+} をドーブした $\text{LiMg}_{1/2}\text{Ti}_{3/2}\text{O}_4$ に関しては、八面体サイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ が 1:3 の割合で規則的に配列することによって超構造スピネル (空間群 $\text{P4}_3\text{32}$) を形成することが、Dalton ら [25]によって報告されている。超構造スピネル $\text{LiMg}_{1/2}\text{Ti}_{3/2}\text{O}_4$ の結晶構造を Fig. 2-3 に示す。 Mg^{2+} は四面体 8c サイトを占有することがわかっている。したがって、 $(\text{Li}_{1/2}\text{Mg}_{1/2})_{\text{tet}}[\text{Li}_{1/2}\text{Ti}_{3/2}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ というカチオン配置を有する。また、周囲の八面体カチオンサイトの環境の違いにより、空孔八面体は 4a サイト及び 12d サイトの 2 種類が存在する。

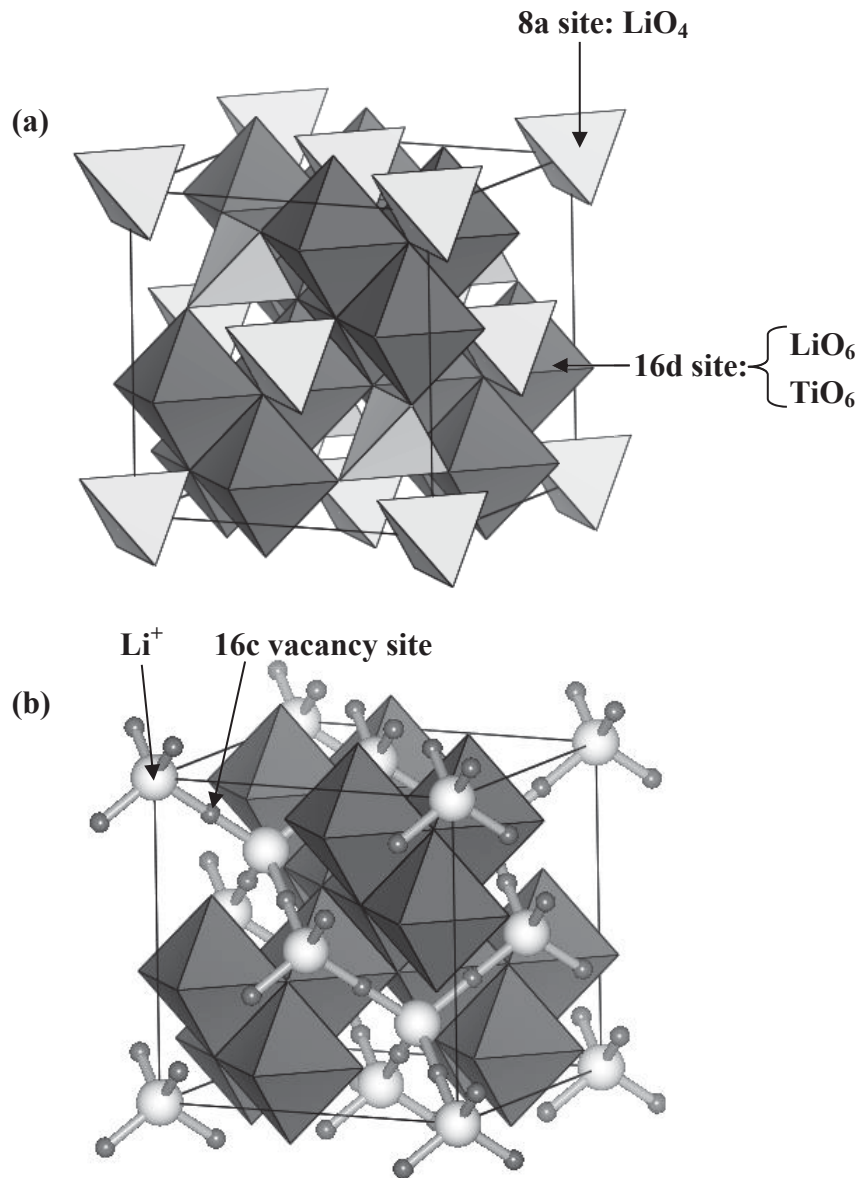


Fig. 2-1 (a) Crystal structure of spinel-type $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. It belongs to cubic symmetry with cation distribution $(\text{Li})_{\text{tet}}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ (subscripts tet and oct indicate tetrahedral and octahedral cation site, respectively). Cations at 8a and 16d sites form tetrahedra (brighter) and octahedra (darker) with oxide ion, respectively. (b) Three-dimensional diffusion network of spinel-type $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. 16c-vacancy sites served as migration pathways for Li ions at 8a sites.

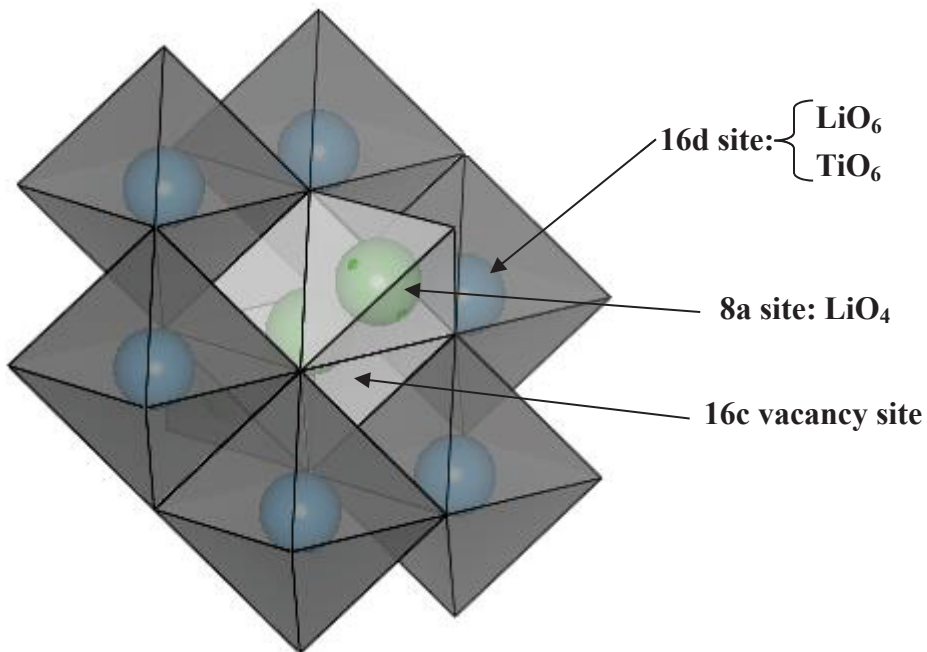


Fig. 2-2 Structure of octahedral 16d site which adjacent to 8a – 16c – 8a diffusion path in spinel-type $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$.

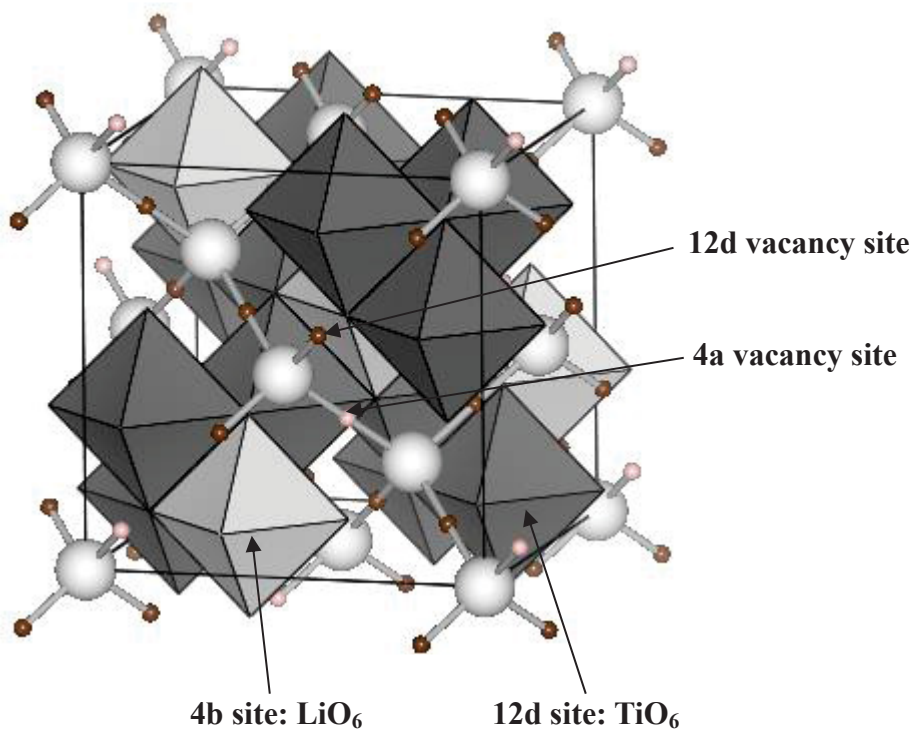


Fig. 2-3 Crystal structure of superstructure spinel-type $\text{LiMg}_{1/2}\text{Ti}_{3/2}\text{O}_4$.

2-3. モデル

1-3 節で述べたように、イオン導電性にはイオンホッピングと欠陥生成が寄与するため、それぞれがイオン導電性に与える影響を計算モデルによって予測する。

2-3-1. イオンホッピング

始めに、第一原理計算を用いて、隣り合った四面体 8a サイト間を Li がホッピングする拡散経路及びエネルギープロファイルを算出した。ここで、全ての第一原理電子密度汎関数(DFT)法は Vienna *ab initio* simulation package(VASP) [26][27]を用いて計算を行った。(密度汎関数理論については第 5 章 a 節を参照。) 特に今回は、一般化された密度勾配近似 (GGA-PBE) [28][29]及び projector-augmented wave (PAW) 法 [30]を用いた。カットオフエネルギーは 400 eV とし、k-point メッシュは k-point と単位格子中の原子数の積が少なくとも 5000 を越えるように設定した。今回の計算では、八面体 16d サイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ ランダム配列による影響を排除するため、カチオンの配置は $8[(\text{Li}^+)_{\text{tet}}[\text{Ti}^{4+}]_{\text{oct}}\text{O}_4]^+$ (tet, oct はそれぞれ四面体、八面体を示す) とした。(Li⁺/Ti⁴⁺ 配列を考慮したモデルについては後に 2-6-1 節で議論する。) 結晶の初期構造には、過去の文献 [31]の格子パラメータを用い、各原子の分率座標を変化させることで最適化させた。前述のように単位格子は正に帯電しているため、ジェリウム・バックグラウンドを適用することで格子の電荷中性化を行った。リチウムイオンの隣接サイトへのホッピングに要するエネルギーの計算には Nudged elastic band (NEB)法を用いた。(NEB 法については第 5 章 d 節を参照。)

計算によって得られた Li⁺の拡散経路を Fig. 2-4 に示す。ホッピングのエネルギー障壁が最小となる拡散経路は、二つの隣り合った四面体 8a サイトを直線的にリチウムイオンがホッピングする経路であることが分かった。したがって、既往の研究結果 (Fig. 2-1(b)) [21-24]で示唆される 8a – 16c – 8a という拡散経路を支持する結果となった。このときに得られたエネルギープロファイルを Fig. 2-5 に示す。空孔八面体 16c サイトでエネルギーは最大値を示した。ここで、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ をカチオンとアニオンによるイオン結合で構成されたイオン性結晶とみなすと、系のエネルギーは古典的には以下の二つの相互作用によって表すことができる。一つは遠距離クーロン相互作用、もう一つはジャンプする Li⁺イオンと周りの O²⁻イオン同士の電子軌道が重なり合うことによって生じる近接反発力である。特に、近接反発力はイオン間距離に強く依存するため、Li⁺-O²⁻間距離が小さくなると反発力は急激に増加すると考えられる。Li⁺が二つの隣接する 8a

サイトをジャンプするとき、 Li^+ - O^{2-} 間距離が最小となるボトルネックサイトは、四面体サイトと空孔八面体サイトの間位置であり、最大となるのは空孔八面体 16c サイトに位置するときである。したがって、近接反発力が最大となるのはボトルネックサイト、最小となるのは 16c サイトであると考えられる。第一原理計算の結果によると、Li ホッピングのエネルギー障壁はボトルネックサイトで無く 16c サイトで最大となっていることから、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ において近接反発力よりもクーロン力の影響が大きいと考えられる。

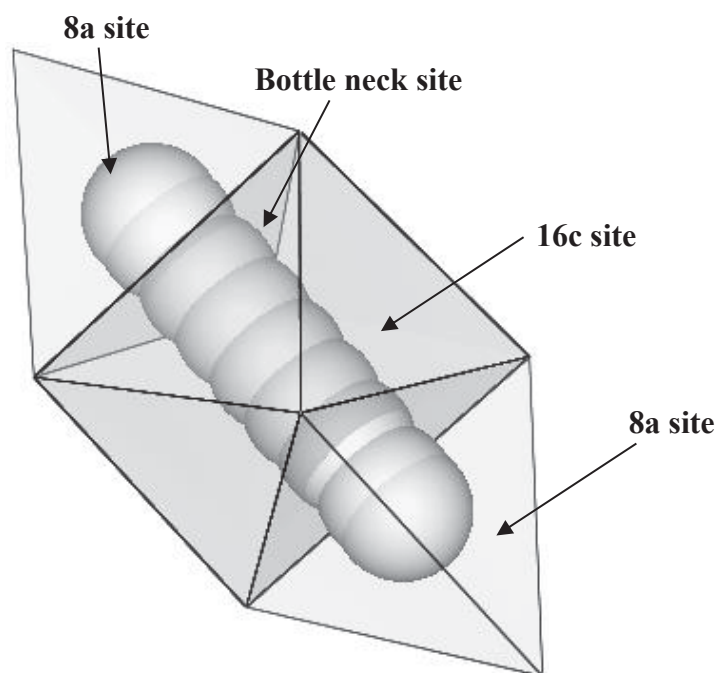


Fig. 2-4 The calculated trajectory of Li^+ between two adjacent 8a sites in spinel-type $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$.

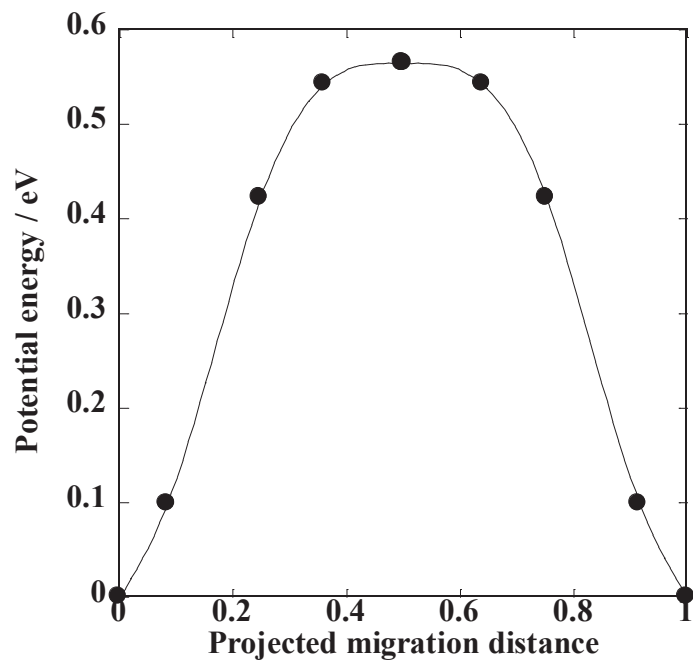


Fig. 2-5 Energy profile of Li⁺ jump calculated by first-principles DFT in the Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄.

次に Mg をドーピングしたスピネル構造の Li - Ti - O 系材料におけるイオンホッピングのエネルギープロファイルの算出を行う。しかし、ホッピング経路周囲のカチオンサイトには $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ の 3 つのカチオン種がランダム配列するため、第一原理計算を用いたエネルギープロファイルの算出は難しい。そこで近接反発力は無視し、Ewald 法を用いてカチオンサイトの電荷を平均化した結晶構造を用いることで、 Li^+ ジャンプのクーロンエネルギー変化を算出した。結晶構造モデルは Fig. 2-4 及び文献の構造パラメータ [25] を基にし、 Mg^{2+} イオンが四面体サイトを占有した構造を考えた。(カチオン配列については第 2-5-1 節において詳細の考察を行う。) $(\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x)_{\text{tet}}[\text{Li}_{(1+x)/3}\text{Ti}_{(5-x)/3}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ の四面体サイト及び八面体サイトの平均電荷数はそれぞれ $+(1+x)$ 、 $+(7-x)/2$ で表される。ただし、ジャンプする Li^+ の価数は $+1$ に固定した。 $(\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x)_{\text{tet}}[\text{Li}_{(1+x)/3}\text{Ti}_{(5-x)/3}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ の各組成 x におけるエネルギープロファイルを Fig. 2-6(a) に示す。全ての組成において、Fig. 2-5 に示した、第一原理計算によって算出したエネルギープロファイルと同様に 16c サイトでエネルギーが最大となった。したがって、 Li^+ のサイト間ホッピングの観点から、クーロン相互作用がイオン導電性において重要な役割を果たしていることが示唆された。更に、他に考え得る経路についても計算を行った。四面体空孔 48f サイトを経由する場合、8a - 16c - 48f - 16c - 8a という経路が考えられる。このときのクーロンエネルギープロファイルを Fig. 2-6(b) に示してある。8a - 16c - 8a という経路と比較して極めて大きいホッピングのエネルギー障壁となったため、 Li^+ のホッピング経路として考え得るのは 8a - 16c - 8a のみであることが示された。各組成におけるエネルギープロファイルの最大値と最小値の差を Fig. 2-6(c) に示す。Mg ドーピング量 x が増加するにつれてイオンホッピングのエネルギー障壁は減少する傾向にあることがわかった。

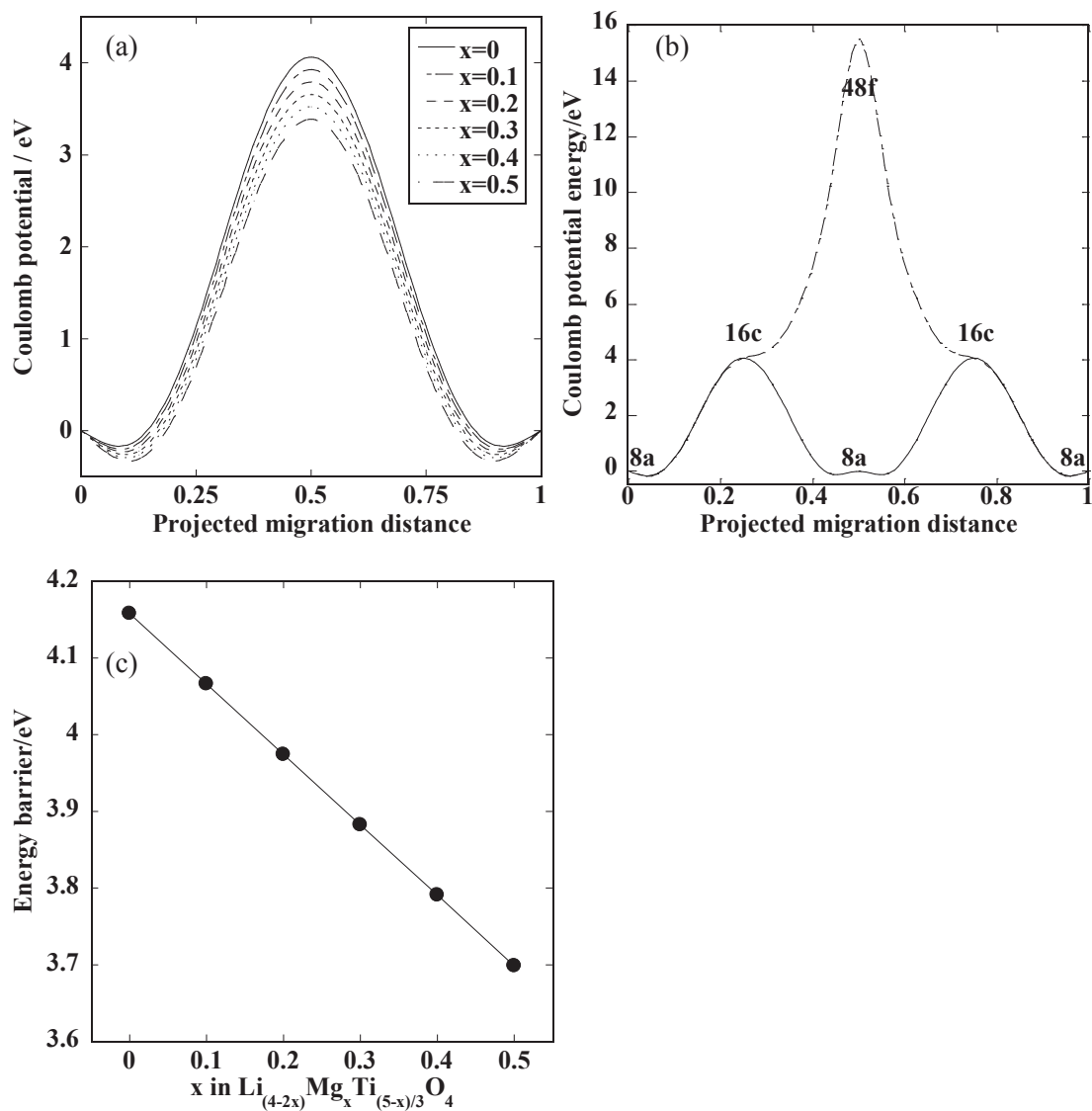
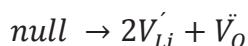


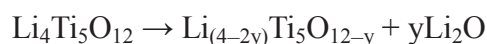
Fig. 2-6 (a) Calculated energy profiles for Li^+ jump in the spinel $(\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x)_{\text{tet}}[\text{Li}_{(1+x)/3}\text{Ti}_{(5-x)/3}]_{\text{oct}}\text{O}_4$. Average charges were assigned for the tetrahedral and octahedral sites represented as $+(1+x)$ and $+(7-x)/2$, respectively, and (b) Comparison of calculated energy profiles between $8a - 16c - 48f - 16c - 8a$ and $8a - 16c - 8a$ mechanism. (c) The energy difference between maximum and minimum ones, or energy barrier, as a function of composition x .

2-3-2. 欠陥生成エネルギー

次に、欠陥生成エネルギーについて議論する。Li 導電性に寄与する欠陥として考え得るものとしては、以下に示すような二つの Li 欠陥サイトが一つの酸素欠陥サイトとともに生じるというショットキー型欠陥反応による Li 欠陥の形成である。



これを化学反応式で表すと次のようになる。



この反応の寄与を見積もるため、第 2-3-1 節と同様にクーロン相互作用の観点から欠陥生成エネルギーの算出を行った。ただし、上述の式の欠陥生成エネルギーの絶対値算出のためには、スピネル相と Li_2O 相の格子エネルギーを算出しなければならない。しかし、構造の異なる二つの相では、Li-O 間の近接反発力の経験パラメータが必要であるが、そのパラメータ導出には任意性が伴ってしまう。そこで、Mg ドープをしていない $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の欠陥生成エネルギーを 0 として、相対値として他の組成 x との欠陥生成エネルギーの比較を行った。(Mg ドープによるスピネル相の近接反発力の違いは、格子パラメータがほとんど変化しないことから、無視できるとした。) 欠陥生成エネルギーの算出には、Fig. 2-1 に示したスピネル構造の単位格子を $4 \times 4 \times 4$ 倍したスーパーセルを用い、二つの Li 及び一つの O 欠陥を互いに離れた位置に任意に形成し、欠陥生成後のセルの格子エネルギーから欠陥生成前のセルの格子エネルギーを引いた値を欠陥生成エネルギーとした。更に、組成の違いによる欠陥生成エネルギーの値の差は、同様にクーロン相互作用のみを考えて算出した。欠陥生成エネルギーの算出結果を Fig. 2-7 に示す。実験による活性化エネルギーの結果と一致して Mg のドープ量に比例して増加していった。ただし、上述のように相転移によるエネルギーの違いはわずかであることから、Fig. 2-6、Fig. 2-7 では $x = 0.3$ 付近における相転移は考慮していない。

以上のことより、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ に Mg をドープすると、イオンホッピングのエネルギー障壁は減少するが、欠陥生成エネルギーは増加するという予測が得られた。以下では、実際にどちらの影響が強いかということ、材料合成し、イオン導電率測定を行うことで実験的に確かめる。

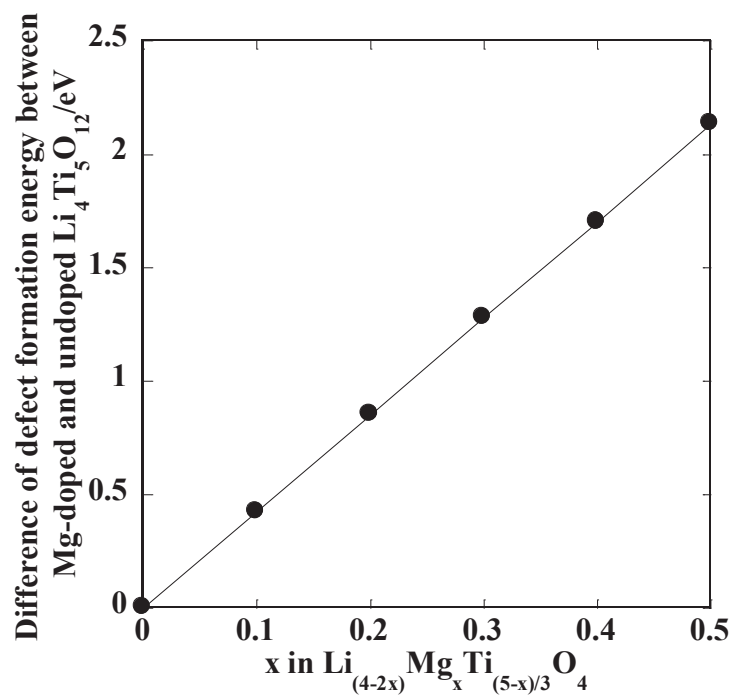


Fig. 2-7 The calculated results on defect formation energy as a function of composition x in $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$. We set the vacancy formation energy as zero for non-Mg doped sample.

2-4. 実験方法

2-4-1. 試料作製

固溶体試料 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)}\text{O}_4$ を固相反応法によって作製した。用いた試薬を Table 2-1 に示す。ただし、原料の塩基性炭酸マグネシウム ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) は式量が不安定であるので、事前に $800\text{ }^\circ\text{C}$ で 40 時間加熱し、十分に水分を取り除いてから使用した。これらをメノウ乳鉢で混合した。得られた混合物を $700\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間白金箔上で仮焼し、粉碎混合、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間焼成した。その後粉末を 1500 kg/cm^2 でペレットにして成形体とし、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で 72 時間加熱して焼結体を得た。試料の合成手順を Fig. 2-8 に示す。

Table 2-1 Sintering materials

Reagents	Formula	Purity [%]	Producer
Lithium carbonate	Li_2CO_3	99.99	Kojundo Chemical Lab. Co, Ltd.
Magnesium oxide (Basic)	$4\text{MgCO}_3 \cdot$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot$ $3\text{H}_2\text{O}$	99.9	Soekawa Chemicals Industries, Ltd.
Titanium oxide (Anatase type)	TiO_2	99.98	Soekawa Chemicals Industries, Ltd.

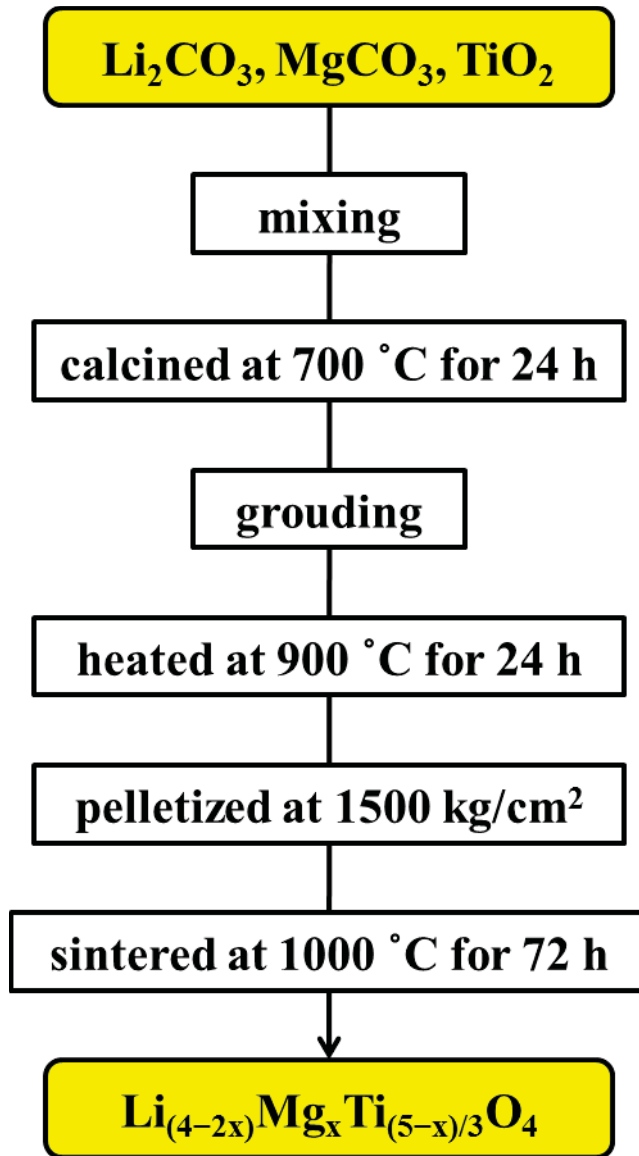


Fig. 2-8 Flow chart of synthetic procedure of sample.

2-4-2. 粉末 X 線回折

得られたペレットの一部を粉砕して粉末にし、粉末 X 線回折(X'pertProAlpha-1 (PANalytical)) を用いて、結晶相同定及びリートベルト法による結晶格子パラメータの算出を行った。リートベルト法による結晶格子パラメータの算出には RIETAN-2000 を用いた[32]。測定条件を Table 2-2 に示す。

Table 2-2 Condition of powder X-ray analysis

Target	Cu
Voltage	45 kV
Current	40 mA
Start and end angle	10° – 120°
Step size	0.02°
Time per step	180 s
Divergence slit	1/4°

2-4-3. 交流インピーダンス法

イオン導電性の測定にはマルチチャンネル VMP3 電気化学測定機 (BioLoig) を使用し、AC インピーダンス法を用いた。焼結体の表面を研磨紙で研磨し、スパッターによって両面に金電極を形成した。この試料を測定用セルに取り付けて恒温槽に設置し、インピーダンス測定を行った。測定条件を Table 2-3 に示す。

Table 2-3 Condition of AC impedance measurement

Range of frequency	5 Hz – 500 kHz
Range of temperature	40 °C – 200 °C

2-5. 結果

2-5-1. 結晶構造

Fig. 2-9 に、得られたサンプル $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)}\text{O}_4$ の粉末 XRD パターンを示す。すべてのサンプルでスピネル構造に特徴的な回折プロファイルが得られた。また、過去に Izquierdo らが報告したようにリチウムの蒸発に伴う少量の TiO_2 (ルチル) 相に由来するピークも確認された [33]。ピーク位置は組成 x の値によらずほぼ一定となり、格子パラメータがほとんど変化していないことが示唆された。組成 $x = 0.3$ 以上では、八面体サイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ が規則的に配列することによる超構造スピネル (空間群 $P4_332$) に対応する回折ピークが現れた。 $2\theta \sim 30^\circ$ 付近の弱い (220) ピークは Mg ドープにしたがって強くなっていった。(220) ピークはスピネル構造において四面体カチオンサイトに起因するものであるため、 Mg^{2+} ドープにしたがって四面体サイトの Li^+ が Mg^{2+} に置換されていることが示唆された。この結果は $\text{LiMg}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$ に関する Dalton らの結果 [25] と一致する。以上、 $2\theta = 10 - 120^\circ$ の範囲で現れたすべての回折ピークはスピネル、超構造スピネル、ルチル相のいずれかでミラー指数付けすることができた。

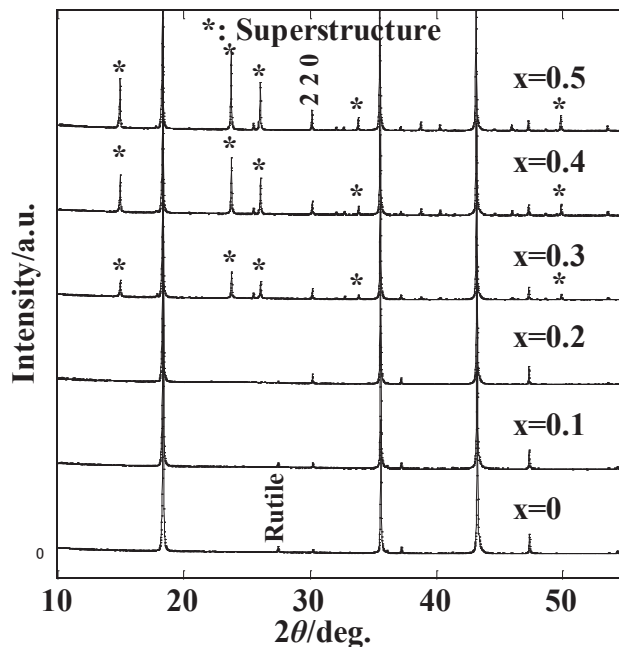


Fig. 2-9 Powder XRD patterns of obtained solid-solutions, $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)}\text{O}_4$. Additional peaks marked by the asterisks belong to superstructure-type spinel (s.g. $P4_332$).

上述の得られた粉末 XRD プロファイルを用いてリートベルト解析により結晶構造パラメータの精密化を行った。各組成における精度、信頼度因子を Table 2-4 に示す。端組成 $x = 0, 0.5$ における観測およびフィッティングによる粉末 XRD プロファイルの比較を Fig. 2-10 に示す。フィッティングには、化学組成 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$ を満たすよう、いくつかのサイト占有率に拘束条件を指定し、 Li^+ 及び Mg^{2+} の Debye – Waller 因子を 1.0 に固定した。すべての組成において、フィッティングの精度・信頼度を示すパラメータである R_{wp} および S は、それぞれ 12% および 1.8 以下となり、Fig. 2-10 に示したプロファイル図の比較からも、適切な精度のフィッティングができたことがわかった。各組成の構造パラメータを Table 2-5 – Table 2-7 に示す。 $x = 0.3$ の組成において空間群 $Fd\bar{3}m$ 及び $P4_332$ の二相が共存していることがわかった。したがって、八面体サイトのカチオン $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ が規則的に配列することによる $Fd\bar{3}m$ から $P4_332$ への相転移は $x = 0.3$ 付近で起こることがわかった。いずれの相も、大半の Mg^{2+} 及び全ての Ti^{4+} イオンはそれぞれ四面体カチオンサイト及び八面体カチオンサイトを占有し、残りのサイトには Li^+ が占有することがわかった。超構造相 ($x > 0.3$) では、 Ti^{4+} イオンは八面体 4b サイトには存在せず、全て八面体 12d サイトを占有することがわかった。これらの結果は $x = 0, 0.5$ における Deschanvres ら [31] や Dalton ら [25] の結果と一致する。また、二つのスピネル相の格子定数の変化を Fig. 2-11 に示す。超構造 ($P4_332$) を形成する $x = 0.3$ 付近においてわずかに格子定数の増大が確認された ($Fd\bar{3}m$ から $P4_332$ への増大率は約 0.1 vol.%)。しかし、Mg ドープにおける格子定数の増大率は両端組成の差が 0.67 vol.% と非常に小さい。ここで、第一原理計算によって算出した $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の体積変化に伴う Li^+ ホッピングのエネルギー障壁の変化を Fig. 2-12 に示す。体積の増加にしたがってエネルギー障壁は減少していくことがわかる。上述のように、Mg ドープによる体積変化は 0.67 vol.% であることから、この体積変化における活性化エネルギー変化の割合は 0.5% 未満と考えられる。したがって、Mg ドープによる体積変化は $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$ における Li イオン導電率に影響は与えないと考えられる。

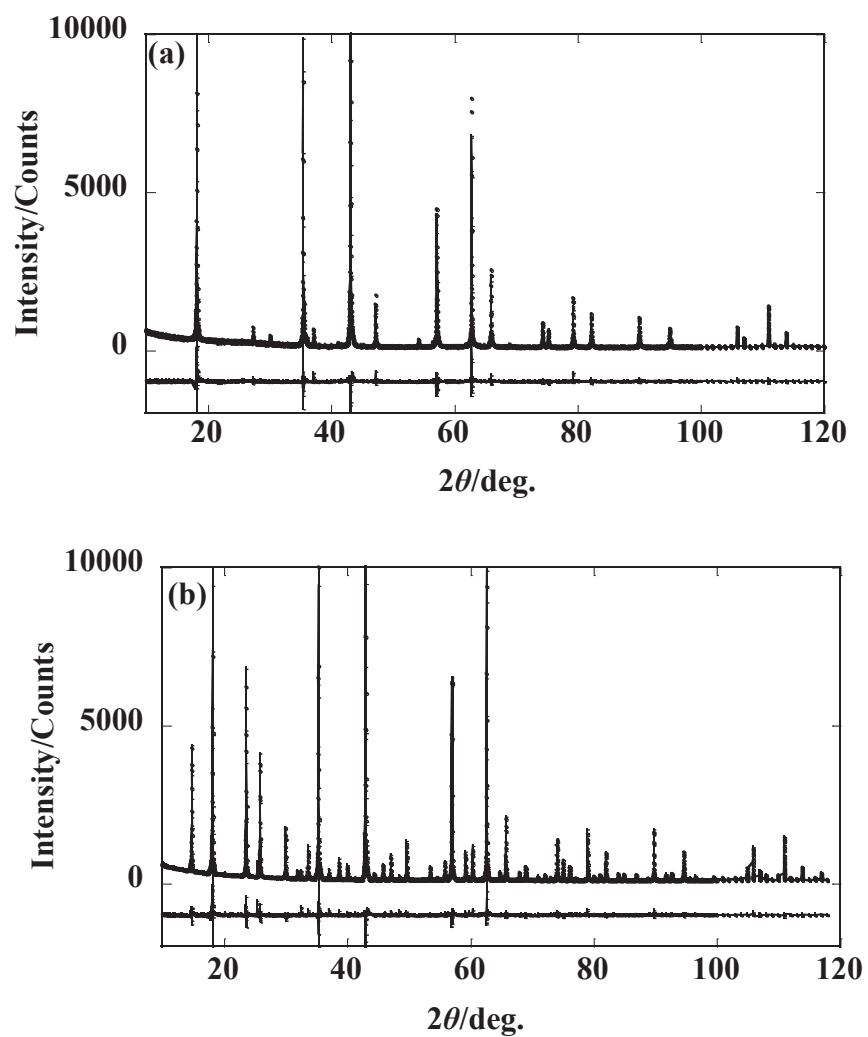


Fig. 2-10 The final observed, calculated, and difference profiles with Rietveld refinement for composition (a) $x = 0$ and (b) $x = 0.5$ in $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$.

Table 2-4 The results of crystal structure analysis by using Rietveld analysis in $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Composition	x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$R_{\text{wp}}/\%$		10.91	10.60	10.48	11.18	11.08	11.06
$R_{\text{p}}/\%$		8.33	8.17	7.94	8.58	8.10	8.26
$R_{\text{e}}/\%$		6.46	6.44	6.27	6.42	6.47	6.35
$S = R_{\text{wp}}/R_{\text{e}}$		1.69	1.65	1.67	1.74	1.71	1.74

Table 2-5 The results of crystal structure analysis by using Rietveld analysis in $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$: $Fd\bar{3}m$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Phase 1: Spinel $\text{Li}_{(4-2x)/3}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$, space group: $Fd\bar{3}m$ (cubic)							
Composition	x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Lattice parameter	$a/\text{\AA}$	8.3620(8)	8.3649(7)	8.3666(9)	8.3703(2)		
Molar fraction/%		95.92	96.39	100	48.20		
8a	Li1	g	1(-)	0.916(-)	0.826(4)	0.74(2)	
	Mg1	g	-	0.084(4)	0.174(-)	0.26(-)	
		x	0	0	0	0	
		y	0	0	0	0	
		z	0	0	0	0	
16d	Li1	$B/\text{\AA}^2$	1(-)	1(-)	1(-)	1(-)	
	Mg1	$B/\text{\AA}^2$	-	1(-)	1(-)	1(-)	
	Li2	g	0.17(-)	0.176(-)	0.187(-)	0.20(-)	
	Mg2	g	-	0.008(-)	0.013(-)	0.02(-)	
	Ti	g	0.83(-)	0.817(-)	0.8(-)	0.78(-)	
32e		x	0.625	0.625	0.625	0.625	
		y	0.625	0.625	0.625	0.625	
		z	0.625	0.625	0.625	0.625	
	Li2	$B/\text{\AA}^2$	1(-)	1(-)	1(-)	1(-)	
	Mg2	$B/\text{\AA}^2$	-	1(-)	1(-)	1(-)	
	Ti	$B/\text{\AA}^2$	0.95(2)	0.93(2)	0.91(2)	0.61(9)	
32e	O	g	1	1	1	1	
		x	0.3881(1)	0.3877(1)	0.3873(1)	0.3875(7)	
		y	0.3881(-)	0.3877(-)	0.3873(-)	0.3875(-)	
		z	0.3881(-)	0.3877(-)	0.3873(-)	0.3875(-)	
		$B/\text{\AA}^2$	0.97(5)	1.06(4)	1.09(5)	0.8(2)	

Table 2-6 The results of crystal structure analysis by using Rietveld analysis in $\text{Li}_{(4-2x)/3}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$: $P42/mnm$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Phase 2: Anatase TiO_2 , space group: $P42/mnm$ (rectangular)							
Composition	x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Lattice parameter	a=b,	4.5957(6),	4.5944(6),				
	c/Å	2.9589(-)	2.9589(-)				
Molar fraction/%		4.08	3.61				
2a Ti	g	1(-)	1(-)				
	x	0	0				
	y	0	0				
	z	0	0				
	B/Å ²	1.7(5)	2.2(5)				
4f O	g	1(-)	1(-)				
	x	0.311(4)	0.298(5)				
	y	0.311(-)	0.298(-)				
	z	0	0				
	B/Å ²	1.3(8)	3(1)				

Table 2-7 The results of crystal structure analysis by using Rietveld analysis in $\text{Li}_{(4-2x)/3}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$: $P4_332$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Phase 3: superstructured spinel $\text{Li}_{(4-2x)/3}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$: space group: $P4_332$ (cubic)								
Composition		x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Lattice parameter		$a / \text{\AA}$				8.3731(1)	8.3792(9)	8.3806(9)
Molar fraction/%						51.80	100	100
8c	Li1	g				0.8(-)	0.61(-)	0.55(-)
	Mg1	g				0.2(-)	0.39(-)	0.45(-)
		x				0	0	0
		y				0	0	0
		z				0	0	0
4b	Li1	$B/\text{\AA}^2$				1(-)	1(-)	1(-)
	Mg1	$B/\text{\AA}^2$				1(-)	1(-)	1(-)
	Li2	g				0.8(1)	0.92(2)	0.89(2)
	Mg2	g				0(-)	0.01(-)	0.11(-)
	Ti1	g				0.1(-)	0.07(-)	0(-)
		x				0.625	0.625	0.625
		y				0.625	0.625	0.625
		z				0.625	0.625	0.625
	Li2	$B/\text{\AA}^2$				1(-)	1(-)	1(-)
	Mg2	$B/\text{\AA}^2$				1(-)	1(-)	1(-)
12d	Ti	$B/\text{\AA}^2$				0.72(-)	0.79(-)	0.76(-)
	Ti2	g				1(-)	1(-)	1(-)
		x				0.125	0.125	0.125
		y				0.3694(2)	0.3695(1)	0.3689(1)
		z				0.8806(-)	0.8805(-)	0.8812(-)
8c		$B/\text{\AA}^2$				0.72(8)	0.79(2)	0.76(2)
	O1	g				1(-)	1(-)	1(-)
		x				0.3905(8)	0.3893(3)	0.3888(3)
		y				0.3905(-)	0.3893(-)	0.3888(-)
		z				0.3905(-)	0.3893(-)	0.3888(-)
24e		$B/\text{\AA}^2$				0.5(2)	0.66(5)	0.78(5)
	O2	g				1(-)	1(-)	1(-)
		x				0.1242(8)	0.1275(3)	0.1225(3)
		y				0.1454(9)	0.1430(4)	0.1457(3)
		z				0.8588(7)	0.8592(3)	0.8588(3)
	$B/\text{\AA}^2$				0.5(-)	0.66(-)	0.78(-)	

In composition $x = 0.3$, I assumed that the composition of Phase 1 and 3 were both equivalent expressed as $\text{Li}_{3.4/3}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_{4.7/3}\text{O}_4$.

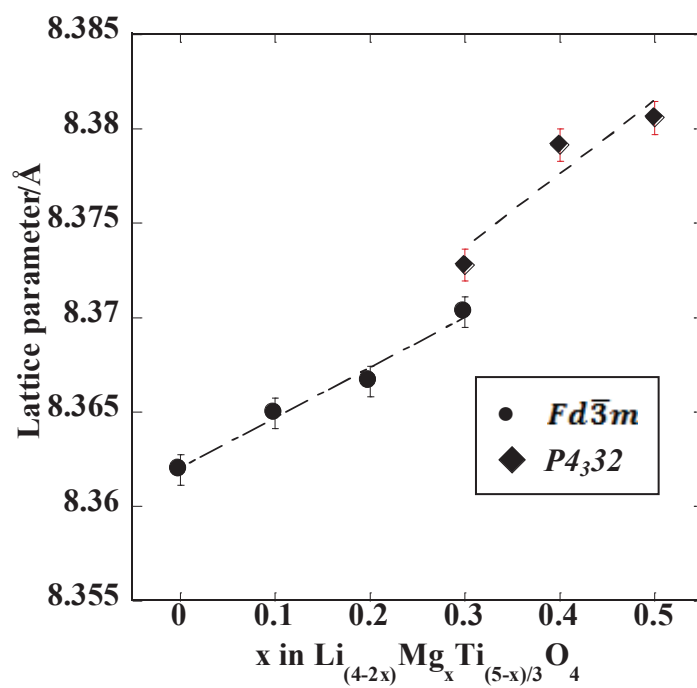


Fig. 2-11 Variation of cubic-lattice parameters of two spinel phases, $Fd\bar{3}m$ and $P4_332$ as a function of composition x in $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$.

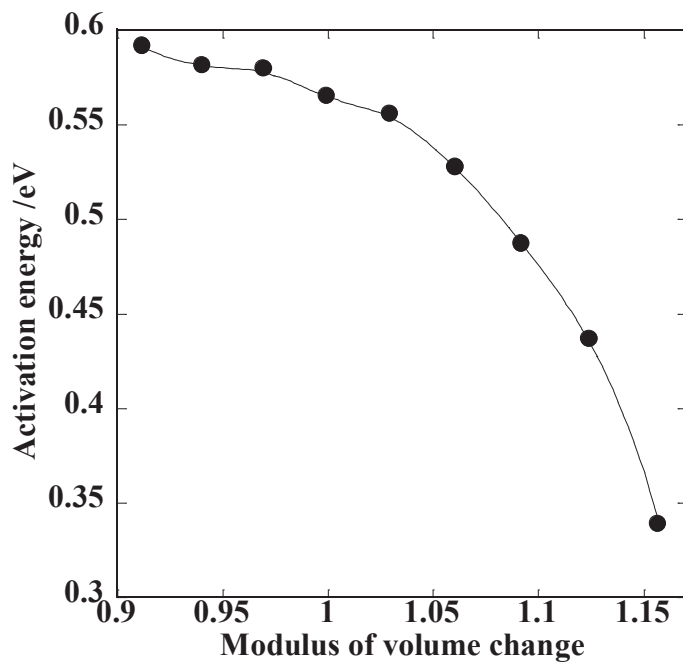


Fig. 2-12 Relation between activation energy of Li^+ jump and modulus of volume change in spinel $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$.

2-5-2. イオン導電率

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (313 K, 333 K, 353 K) 及び $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ at 373K) の典型的な AC インピーダンスプロットの結果を Fig. 2-13(a), (b) にそれぞれ示す。高周波数側の半円は、バルク及び粒界のイオン導電性を表す。したがって、高周波側のインピーダンスプロットは二つの RC 回路としてフィッティングできることがわかった。高周波側の静電容量は約 100 pF という一般的なバルクと同様の値であった。計算したバルクのイオン導電率のアレニウスプロットを Fig. 2-14 に示す。Mg をドーピングしていない $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ のイオン導電率は、Hayashi ら [34]、Prosini ら [35]、Takai ら [36] の過去の報告と一致する。 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$ の組成 x に対して、アレニウスプロットの傾きから算出した 298 K におけるイオン導電率及び活性化エネルギーを Fig. 2-15 に示す。Mg のドーピング量が増加するにつれてイオン導電率及び活性化エネルギーはそれぞれ減少、増加して行った。特に、 $x = 0.3$ 付近において活性化エネルギーのプロットの傾きのわずかな減少が観測された。これは 2-5-1 節で示したように、カチオンの規則的な配列に伴う相転移が関係していると考えられる。しかし、超構造形成における活性化エネルギーの減少は Mg ドープの影響より極めて小さい。更に、Mg ドープ量が $x = 0.4$ 以上では、2-5-1 節で示したように結晶構造の不連続な変化は無かったにも関わらず、急激な活性化エネルギーの増加が観測された。(第 2-6-2 節で考察を行う。) なお、第 2-5-1 節の結果より、 $x = 0, 0.1$ の試料には不純物相の TiO_2 が約 4% 含まれていることがわかった。一方で、Fig. 2-14 に示すように組成による導電率変化が対数スケールで大きく変化しているため、今回得られた Mg ドープ量に対するイオン導電率の変化に対して、不純物相の TiO_2 がイオン導電率に与える影響は 0.4% 程度と非常に小さいと考えられ、今後の議論では検討の対象外とする。

AC インピーダンス法から算出した、Mg ドープ量に伴う活性化エネルギーの変化は、2-3 節でクーロン相互作用の観点から計算したホッピングのエネルギー障壁の変化とは異なり、欠陥生成エネルギーの傾向と一致する結果となった。したがって、Mg ドープによる活性化エネルギーの増加は四面体 Li イオンサイトの欠陥生成エネルギーの影響によるものであることが示唆された。これは、2-5-1 節のリートベルト解析結果からわかるように、Li 拡散経路である四面体 4a サイトに Li 欠陥がほとんど存在しないため、拡散経路を形成するために欠陥生成に大きなエネルギーを要していることが示唆される。

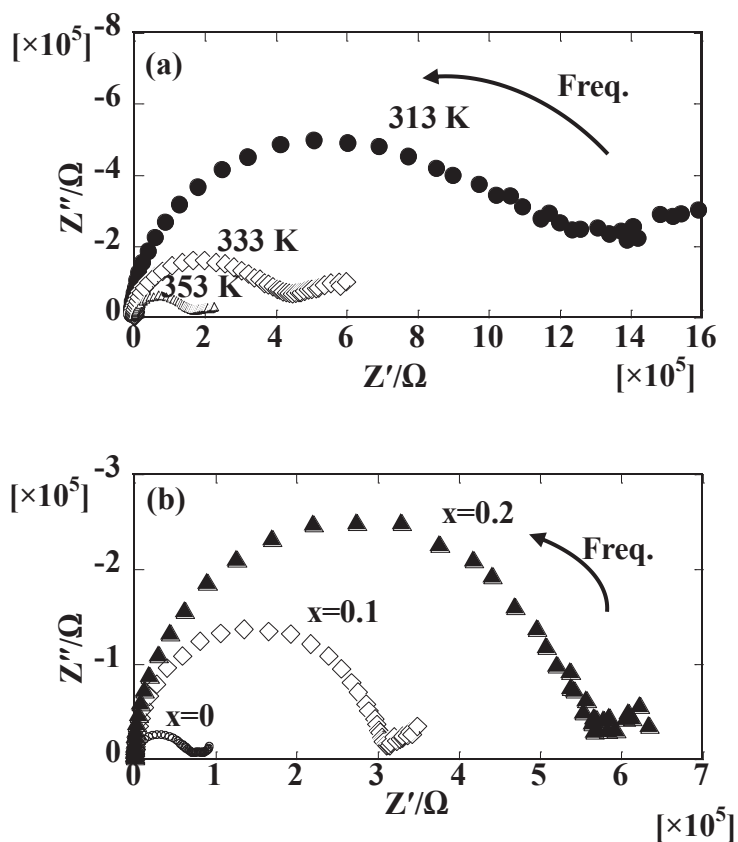


Fig. 2-13 AC impedance plots of (a) $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (313 K, 333 K, 353 K), (b) $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x[\text{Li}_{(1+x)/3}\text{Ti}_{(5-x)/3}]\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ at 373 K). The semicircles at high frequency side were ascribed to the ionic conduction at bulk and grain boundary.

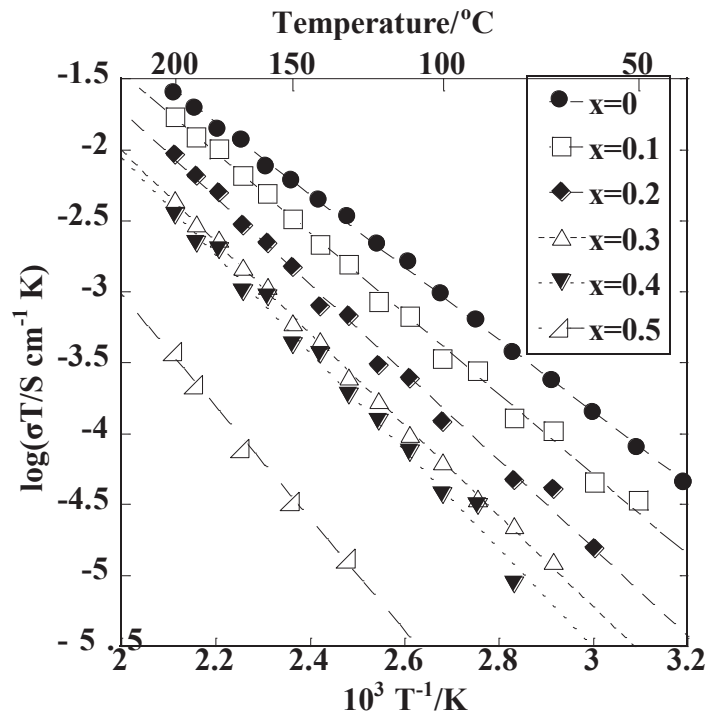


Fig. 2-14 Temperature dependence of ionic conductivity in $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$. ($0 \leq x \leq 0.5$).

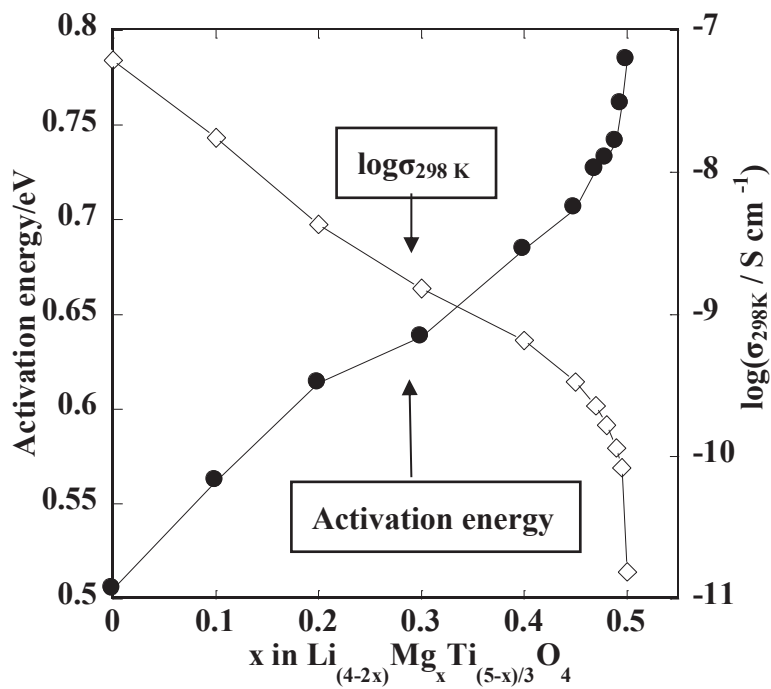


Fig. 2-15 The ionic conductivity at 298 K and activation energy calculated by the slope of Arrhenius plots as a function of composition x in $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$.

2-6. 考察

2-6-1. 八面体カチオンサイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列

第 2-3 節の第一原理計算及びクーロンエネルギー計算においては簡略化のため、八面体 16d サイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ ランダム配列による影響を排除し、カチオンの配置は $(\text{Li}^+)_{\text{tet}}[\text{Ti}^{3.5+}_2]_{\text{oct}}\text{O}_4$ としていた。本節では、八面体 16d サイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列による影響について考察を行う。特に Fig. 2-2 で示した、 Li^+ の 8a – 16c – 8a 経路に隣接する六つの 16d サイトに着目し、Fig. 2-16(a) ~ (g) に示すような 7 種類の構造モデルについて考えた。詳細には、(a) 隣接する六つの 16d サイトが全て Ti^{4+} の場合 (L0)、(b) 隣接する六つの 16d サイトに一つの Li^+ が含まれる場合 (L1)、(c) 二つの Li^+ が含まれる場合、(この場合は 3 通り考えられるため、これをそれぞれ (c) (L2-o)、(d) (L2-m)、(e) (L2-p) とした。) (f) 三つの Li^+ が含まれる場合 ($\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ がランダムに配列している場合、三つ以上の Li^+ が含まれる確率は低いと考えられるため、超構造スピネルにおける 4a 空孔サイト周りの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列のみをここでは考えた。) (L3)、更に、(g) 最近接の四面体 8a サイトの Li^+ が Mg^{2+} で置換された場合を考える。第 2-3 節と同様にリチウムイオンの隣接サイトへのホッピングに要するエネルギーの計算結果を Fig. 2-17 に示す。L1 及び L2-o 構造モデルにおいてホッピングのエネルギー障壁がそれぞれ 0.37 eV、0.38 eV と著しく値が減少した。L2-o の場合のみ隣接する二つの 8a サイトの基底状態のエネルギーが異なっている。この理由として、L2-o の $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列において、隣接する二つの四面体 8a サイトは、Fig. 2-18 に示すように、八面体 16d サイトと共有している三つの頂点のうち一つが LiO_6 八面体と共有しているサイト (Fig. 2-18(a)) と、二つが LiO_6 八面体と共有しているサイト (Fig. 2-18(b)) の二種類存在する。この違いによりリチウムのサイトポテンシャルに差が生じたと考えられる。

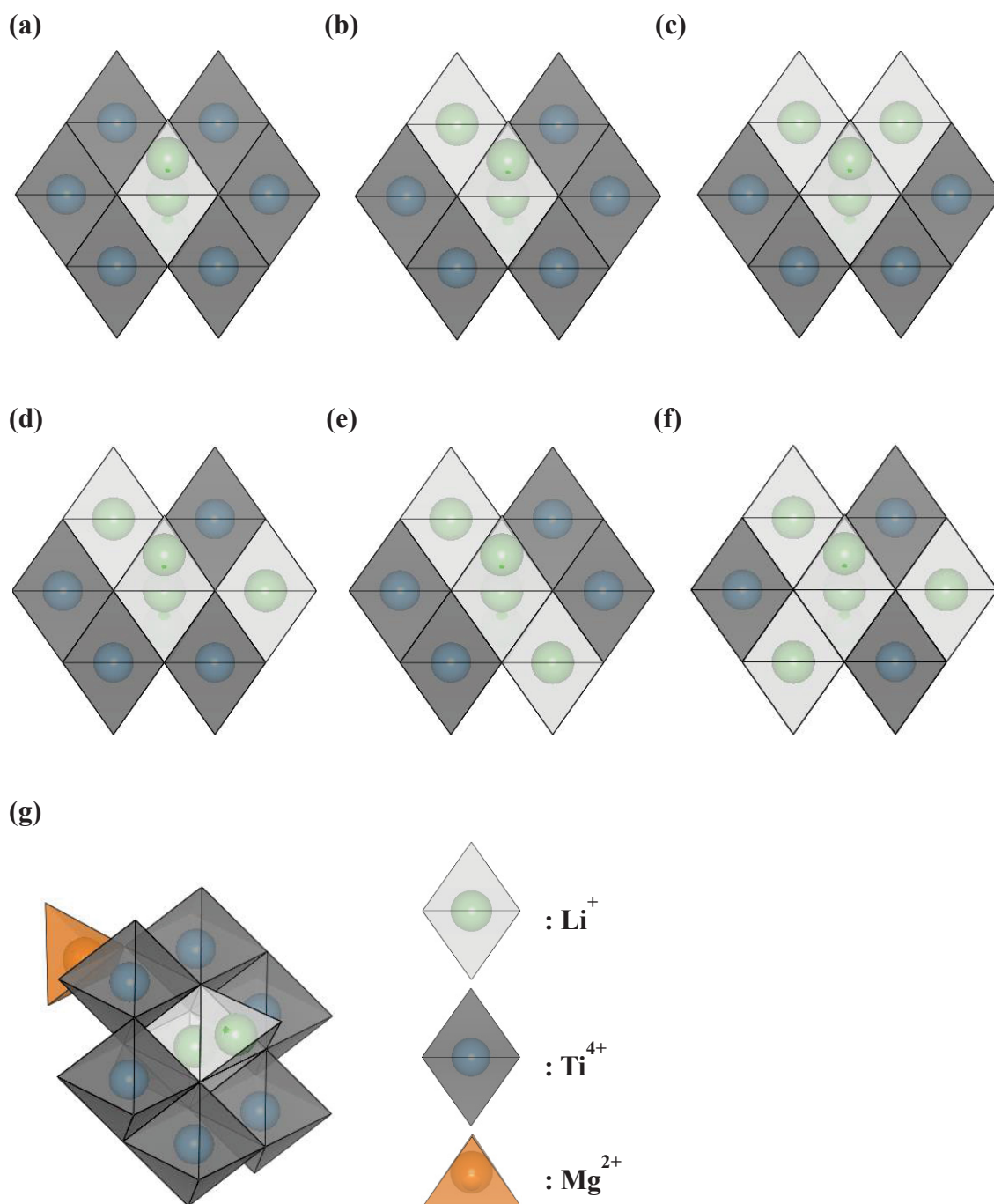


Fig. 2-16 Structure model of 16d Li⁺/Ti⁴⁺ sites which adjacent to 8a – 16c – 8a Li⁺ diffusion path in spinel-type Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄. 8a – 16c – 8a Li⁺ diffusion path is surrounded by (a) six Ti⁴⁺ (L0), (b) five Ti⁴⁺ and one Li⁺ (L1), (c) four Ti⁴⁺ and two Li⁺ (L2-o), (d) four Ti⁴⁺ and two Li⁺ (L2-m), (e) four Ti⁴⁺ and two Li⁺ (L2-p), (f) three Ti⁴⁺ and three Li⁺ (L3), (g) six Ti⁴⁺ and one Mg²⁺ in adjacent 8a site (L0M1).

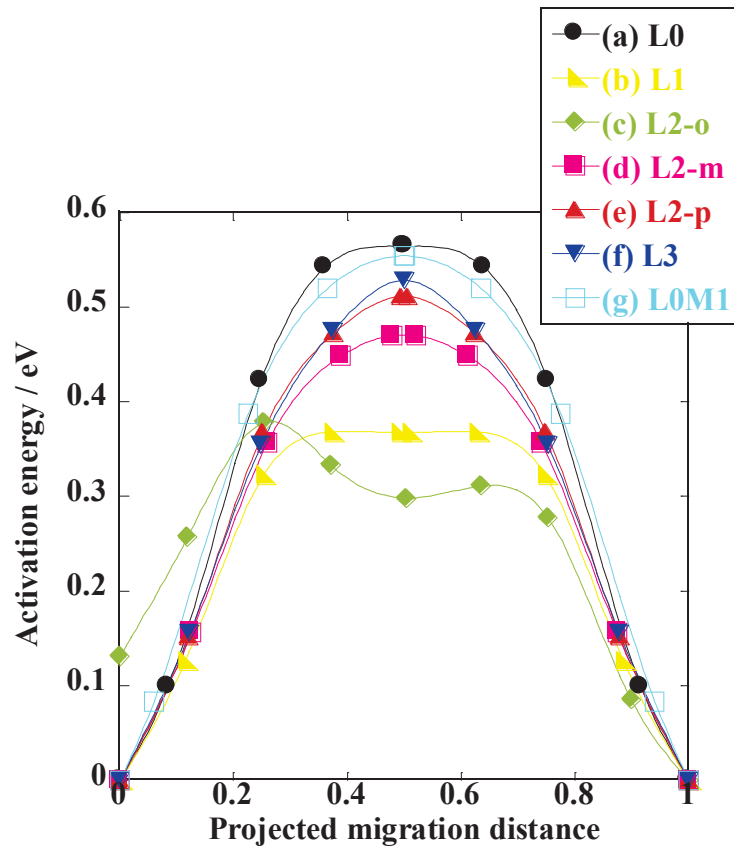
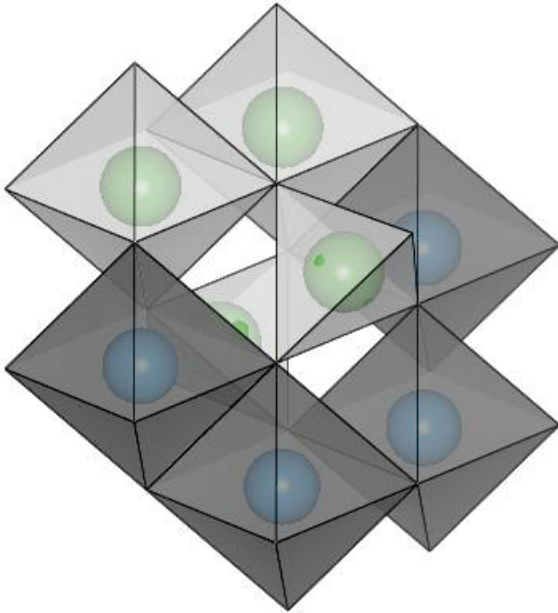


Fig. 2-17 Calculated energy profile of Li⁺ jump by first-principles DFT in the (a) L0, (b) L1, (c) L2-o, (d) L2-m, (e) L2-p, (f) L3, (g) L0M1 model of Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄.

(a)



(b)

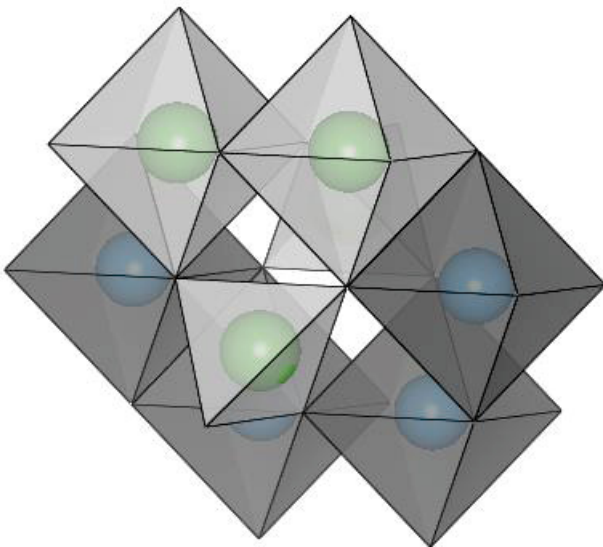


Fig. 2-18 Structure of 8a – 16c – 8a Li^+ diffusion path surrounded by L2-o type configuration of 16d $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ sites in spinel-type $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. (a) Vertex of tetrahedral 8a site

また、 Li^+ ホッピングのエネルギー障壁について、八面体 16d サイト中の Li^+ の数に比例した傾向は現れず、隣接する 6 つの 16d サイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列に非対称性が生じる場合に、 Li^+ ホッピングのエネルギー障壁が低下する傾向が現れた。そこで、各構造モデル(a) – (g) の 8a – 16c – 8a 経路におけるそれぞれの Li^+ 拡散経路を分析した (Fig. 2-19(a))。L1 や L2-o の拡散経路は直線では無く、わずかに曲がった拡散経路を通っていることが観察された。これらの経路の違いについて定量化するため、Fig. 2-19(b) に示すように、隣接する四面体 8a サイトの Li 同士を直線で結び、 Li^+ の各座標と、それぞれの点から直線に対して下ろした垂線との交点との距離を算出した。この値が大きいほど、曲がった軌道で 8a サイト間を拡散しているということが言える。各構造モデルにおけるこの距離と活性化エネルギーとの関連性を Fig. 2-19(c) に示す。 $R^2 = 0.69$ となり、直線的な拡散経路からのずれの距離とホッピングの活性化エネルギーにはおおよそ相関関係がみられることが示唆された。したがって、八面体 16d サイトの非対称な配列が直線的な経路から曲がった拡散経路を生じさせ、活性化エネルギー低下につながることを示唆された。

近接の 8a サイトの Li^+ を Mg^{2+} に置換した場合、ホッピングのエネルギー障壁は 0.55 eV であったため、近接の Li^+ を Mg^{2+} に置換することによる影響はほとんど受けない (0.01 eV の差) ことがわかった。したがって、Fig. 2-6(a) において Mg ドープ量が増加するにつれてホッピングのエネルギー障壁が減少したのは、短距離の Li – Mg 間相互作用ではなく、八面体 16d サイト中の Li の占有率が増大したことによる価数低下や、先に論じた長距離のクーロン相互作用が原因であることが示唆された。

L2-o、L2-m、及び L2-p の基底状態のトータルエネルギーを比較したところ、これらの中で最も安定であったのは L2-m であり、L2-p は +0.23 eV、L2-o は +0.74 eV 不安定であった。この結果と Fig. 2-17 より、最近接八面体サイトに Li^+ が二つ含まれる場合でホッピングのエネルギー障壁が最も低くなった L2-o の $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列は、他の配列 L2-m、L2-p と比較してサイトポテンシャルが高いことがわかった。すなわち、八面体 16d サイト中の Li^+ 同士が接近した L2-o の配列は形成しにくいことがわかった。したがって、最近接の八面体 16d サイトに二つの Li^+ が存在する場合、L2-m の $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列における拡散が支配的であることが示唆された。

超構造スピネルを考える場合、空孔八面体 4a サイトは L3、12d サイトは L1 のモデルの適用が考えられる。すなわち、4a サイトを経由する場合の Li^+ ホッピングのエネルギー障壁は 0.53 eV、12d サイトを経由する場合は 0.37 eV であると考えられる。したが

って、超構造スピネルにおいては 12d サイトを優先して通ることでホッピングのエネルギー障壁が低下することが示唆された。

このようにイオンホッピングのエネルギー障壁は、拡散経路周囲のイオン配列によってそれぞれ異なり、イオン配列の影響を大きく受けることが確認された。しかし、各々の拡散経路について個別に議論するだけでは各拡散モデルの存在確率等を定量化することはできず、バルク全体への影響を評価することは難しい。バルク全体のイオン導電性を計算によって評価するためには、より大きな格子サイズのモデルを用いて最安定な $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列を決定する必要があると考えられる。

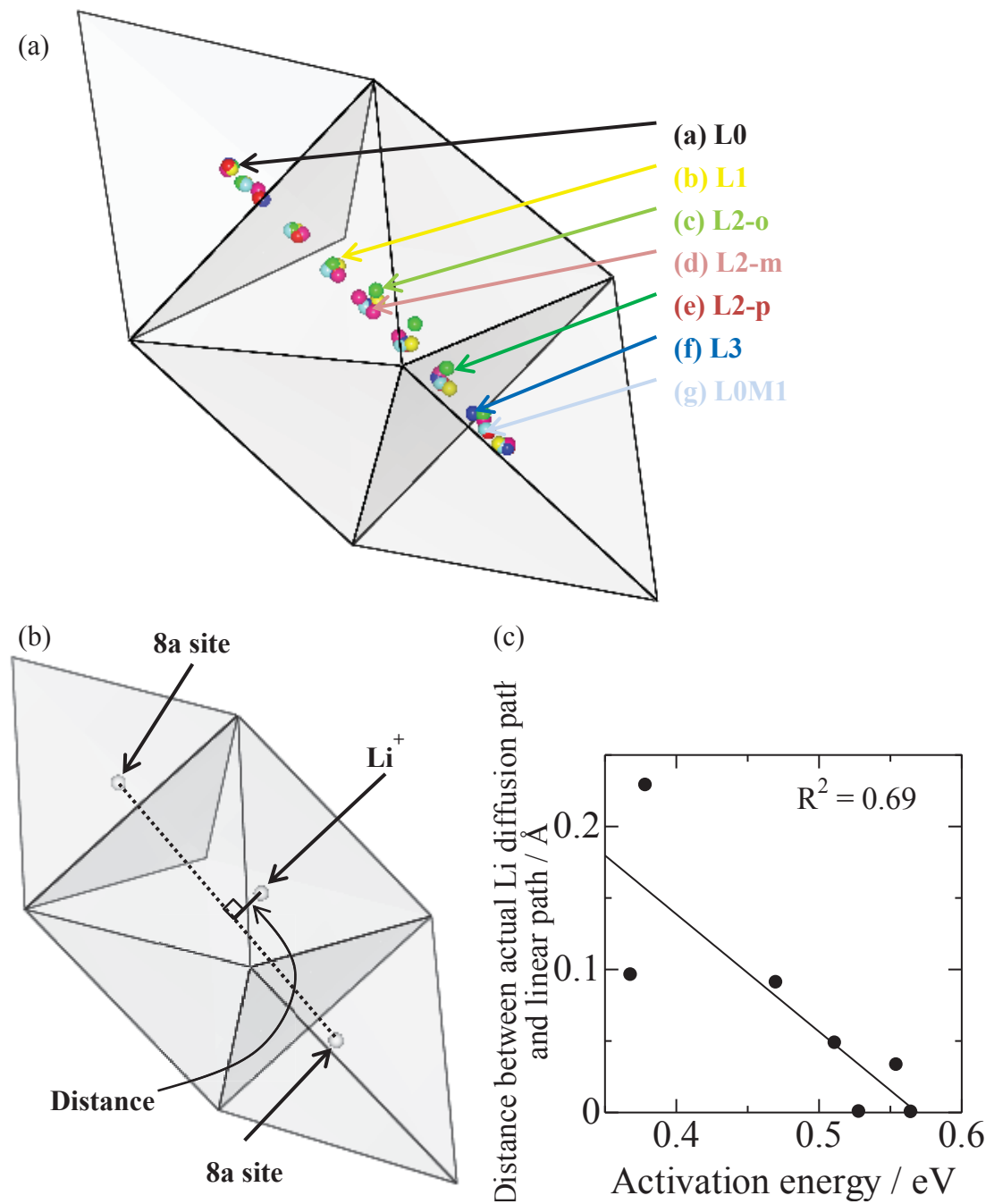


Fig. 2-19 (a) The calculated Li⁺ diffusion pathways between two adjacent 8a sites in spinel-type Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄. (b) Schematic picture of perpendicular length from Li⁺ to line between two adjacent 8a sites in spinel-type Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄. (c) Relationship between activation energies and distance between actual 8a – 16c – 8a Li diffusion paths and linear 8a – 16c – 8a paths.

2-6-2. パーコレーション理論によるイオン導電挙動の観察

次に、 $0.4 < x \leq 0.5$ の組成において観測されたイオン導電率の急激な低下について考察を行う。このような急激な導電率の低下には、パーコレーション理論が関係していると考えた[37]。(パーコレーション理論の説明については付録を参照。) $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ スピネル中における、Mg ドープ量に対する導電可能な Li イオンの数を表したものを Fig. 2-20 に示す。拡散経路上の四面体カチオンサイトに存在する Mg イオンの影響によって、ドープした Mg イオンが少量の場合は比例的にイオン導電率が減少する。しかし、Mg 濃度が増加するにつれて、四面体サイトに位置する Li イオンの一部は Mg イオンで囲まれるようになる。その結果、拡散経路のネットワークは Mg によって寸断され、一定量の Li イオンが四面体サイトに存在しているにもかかわらず、Fig. 2-20 中に赤枠で囲った Li イオンはバルク体の外部まで拡散することができなくなる。したがって、実際にバルク体の外部まで拡散可能な Li イオンの濃度は、比例的な傾向よりも減少するようになる。(これを浸透閾値という。) 実際、稲熊らはパーコレーション理論によって $(\text{Li}, \text{Na}, \text{La})\text{TiO}_3$ ペロブスカイト材料のイオン導電挙動を観測することに成功している[38-41]。Mg のドープ量 x に対して、 $8a - 16c - 8a$ 拡散ネットワークの最大クラスター内に存在する導電可能な Li イオンの濃度を算出した。(この場合の格子はダイヤモンド格子として知られている。) [37] ここで、Li イオン及び Mg イオンは $8a$ 四面体サイトにランダムに配列しているとし、Li-Li イオン同士が隣接している場合を Li クラスターとしてカウントした。[37]

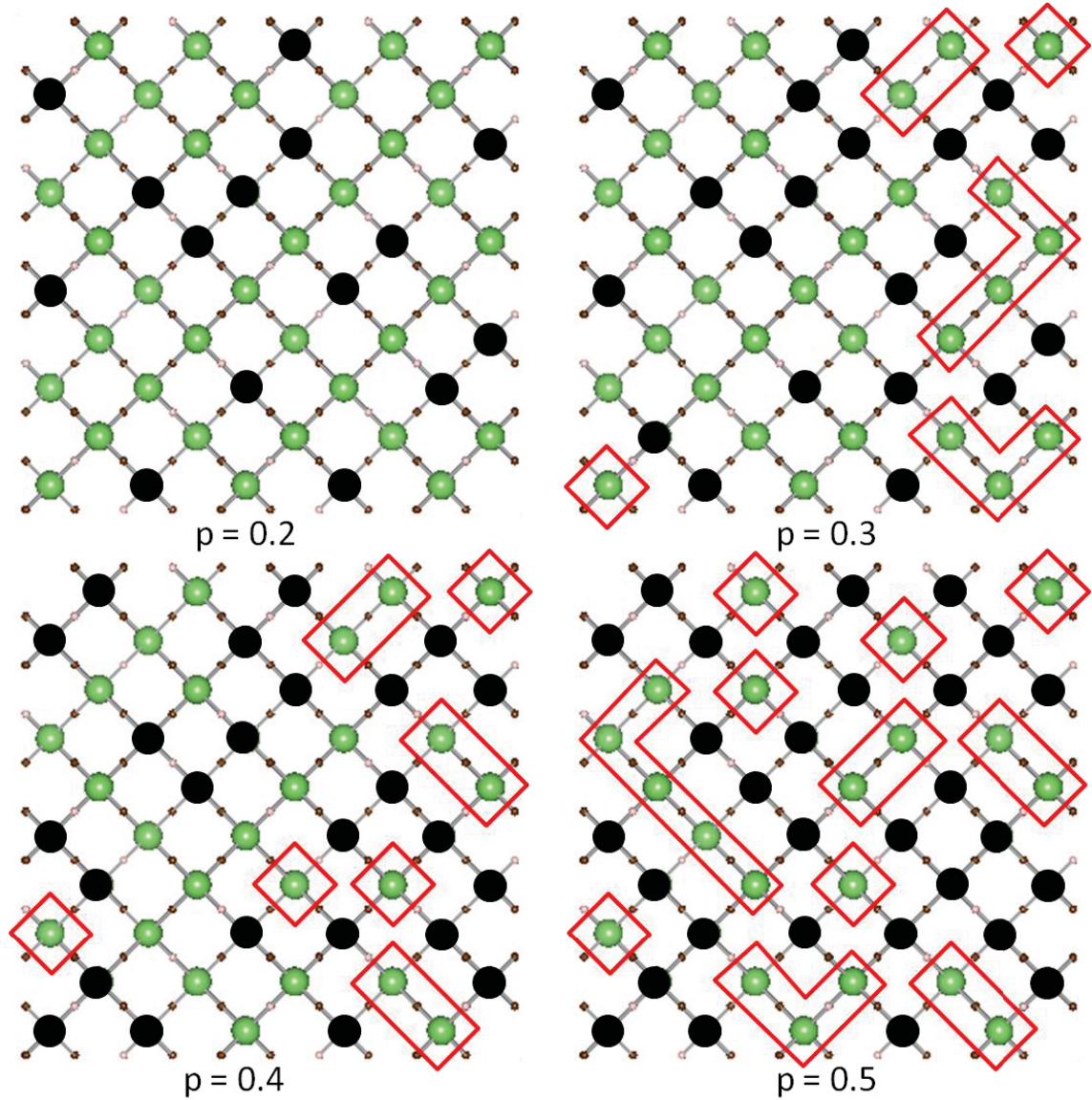


Fig. 2-20 Picture of Li⁺ diffusion path in spinel Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄, where black spheres are Mg²⁺ ion, green spheres are Li⁺ ion, shredded Li clusters are surrounded by red square indicate.

Mgドープ量 x に対する導電可能な Li イオンの濃度を Fig. 2-21 に示す。比較対象として、全ての Li イオンが導電可能としたときの Li イオン濃度を図中に破線で示してある。Fig. 2-21 より、導電可能な Li イオンの濃度は $x > 0.57$ 付近 (四面体サイト中の Li イオン濃度 $1-x$ は 0.43 付近以下) でほぼ 0 となった。これはダイヤモンド格子の浸透閾値 $p_c = 0.4301$ と一致する。算出した導電に寄与できる Li の割合は $x > 0.45$ で急激な減少が観測され、これは上述のイオン導電率の挙動と一致する。したがって、 $x > 0.45$ におけるイオン導電率の急激な減少はパーコレーション理論で説明できることが示唆された。ただし、パーコレーションによるイオン導電率の減少が、活性化エネルギーに影響を与えることはないにもかかわらず、Fig. 2-15 において活性化エネルギーが $x > 0.45$ で急激に増加している。これは上述した $Fd\bar{3}m$ における $8a - 16c - 8a$ 経路以外の経路を通してイオン導電が起こっているためと思われる。 $x > 0.45$ 以上でのイオン導電性の現象を説明するためには、モンテカルロ計算等の定量的な調査が必要と考えられる。更に、パーコレーションのような長距離の導電を考慮したイオン拡散能を評価するためには、隣接サイトへのイオンホッピングだけでなく、分子動力学法等による、より大きな格子サイズにおける連続的なイオンホッピングの観察が必要と考えられる。

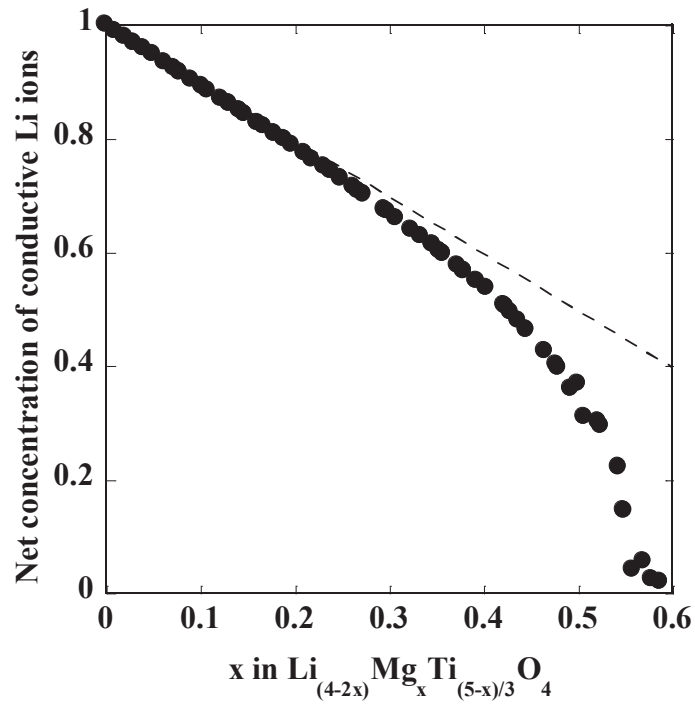


Fig. 2-21 Variation of net amount of Li ions which consist of the largest cluster connected by nearest neighboring Li ions (solid symbol). Hatched line indicates nominal concentration of Li ions at tetrahedral sites of the spinel.

2-7. まとめ

本研究では、原子スケールの低濃度欠陥モデルにおける欠陥生成及びイオンホッピングについて調査し、実験的手法と計算的手法組み合わせることで、結晶構造とイオン導電性の関係について検討した。スピネル型 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)}\text{O}_4$ は、組成 $x \geq 0.3$ において八面体サイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ が規則的に配列することによって超構造スピネルが形成されることがわかった。Mg ドープによる体積変化の割合は非常に小さいことから、超構造への相転移に伴う体積変化が Li^+ 拡散の活性化エネルギーに及ぼす影響は非常に小さいことが示唆された。第一原理計算及びクーロンエネルギー計算から、近接反発力よりもクーロン相互作用が強く影響していることがわかった。クーロン相互作用計算を用いて、 Mg^{2+} ドープが欠陥生成及びイオンホッピングに及ぼす影響を調査したところ、 Mg^{2+} ドープによって欠陥生成エネルギーは増加し、 Li^+ ホッピングのエネルギー障壁は減少することが定性的に示唆された。実験結果との比較により、スピネル型 Li - Ti - O 系材料のイオン導電性において、 Li^+ 欠陥生成の寄与が支配的であることが示唆された。

また、八面体カチオンサイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列を考慮した第一原理 DFT 計算による Li イオンホッピングの結果から、 Li^+ 拡散経路周囲の $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列対称性によって拡散経路が変化し、直線的な拡散経路からのずれが大きく、曲がった拡散経路であるほどホッピングの活性化エネルギーは減少することが示唆された。このように、 $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列の違いによってホッピングのエネルギー障壁に大きく差が生じることがわかった。更に、 $0.4 < x \leq 0.5$ の組成において観測されたイオン導電率の急激な低下について、パーコレーション理論で説明できることが示唆された。

しかし、各々の拡散経路について個別に議論するだけではバルク全体への影響を評価することは難しい。バルク全体のイオン導電性を計算によって評価するためには、単一粒子の隣接サイトへのホッピングだけでなく、より大きな格子サイズのモデルを用いて最安定な $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列を決定する必要があると考えられる。また、本章ではパーコレーション理論を用いることでバルク全体のイオン配列を考慮し、隣接サイト間のホッピングだけでは議論できない長距離にわたる連続的なホッピングも考慮した議論によって評価する必要があることが明らかとなった。

参考文献

- [1] J. Kim, J. Cho, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** (2007) A81.
- [2] T. F. Yi, J. Shu, Y. R. Zhu, X. D. Zhu, C. B. Yue, A. N. Zhou, R.S. Zhu, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 7464.
- [3] C. Q. Feng, L. Li, Z. P. Guo, D. Q. Shi, R. Zeng, X. J. Zhu, *J. Alloys and Compounds*, **478** (2009) 767.
- [4] J. Shu, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 2869.
- [5] T. F. Yi, L. J. Jiang, J. Shu, C. B. Yue, R. S. Zhu, H. B. Qiao, *J. Phys. Chem. Solids*, **71** (2010) 1236.
- [6] A. D. Robertson, L. Trevino, H. Tukamoto, J. T. S. Irvine, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 352
- [7] H. Zhao, Y. Li, Z. Zhu, J. Lin, Z. Tian, R. Wang, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 7079
- [8] P. Martin, M. L. Lopez, C. Pico, M. L. Veiga, *Solid State Sci.*, **9** (2007) 521
- [9] Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu, X.-Y. Ji, *Ionics*, **13** (2007) 369
- [10] S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, Z. Lin, *J. Power Sources*, **165** (2007) 408
- [11] X. Li, M. Qu, Z. Yu, *J. Alloys Compd.*, **487** (2009) L12
- [12] Z. Zhong, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** (2007) A267
- [13] T.-F. Yi, J. Shu, Y.-R. Zhu, X. D. Zhu, C.-B. Yue, A.-N. Zhou, R.-S. Zhu, *Electrochem. Acta*, **54** (2009) 7464
- [14] J. Wolfenstine, J. L. Allen, *J. Power Sources*, **180** (2008) 582
- [15] Y. Qi, Y. Huang, Di. Jia, S.-J. Bao, Z. P. Guo, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 4772
- [16] S. Huang, Z. Wen, Z. Zu, X. Zhu, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 4057
- [17] M. Wakihara, G. Li, H. Ikuta, T. Uchida, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 907.
- [18] S. Hayashi, H. Hatano, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 102 (1994) 378.
- [19] P.P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, *Solid State Ionics* 144 (2001) 185.
- [20] J. L. Soubeyroux, C. Cros, W. Gang, R. Kanno, M. Pouchard, *Solid State Ionics*, **15** (1985) 293.
- [21] V. W. J. Verhoeven, I. M. de Schepper, G. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, E. M. Kelder, J. Schoonman, F. M. Mulder, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, (2001) 4314.

- [22] K. Tateishi, D. du Boulay, N. Ishizawa, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, (2004) 529.
- [23] B. Xu and Y. S. Meng, *J. Power Sources*, **195** (2010) 4971.
- [24] M. Anicete-Santos, L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, J. A. Varela, E. Longo, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 085112.
- [25] M. Dalton, M. Kurmoo, *Synthetic metals*, **71** (1995) 1623.
- [26] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 11169-11186.
- [27] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.*, **6** (1996) 15-50.
- [28] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Sing, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671.
- [29] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
- [30] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 17953.
- [31] A. Deschanvres, B. Raveau, Z. Sekkal, *Materials Research Bulletin*, **6** (1971) 699.
- [32] F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **198** (2000) 321.
- [33] G. Izquierdo, A. R. West, *Mat. Res. Bull.*, **15** (1980) 1655.
- [34] S. Hayashi, H. Hatano, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** (1994) 378.
- [35] P. P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, *Solid State Ionics* **144** (2001) 185.
- [36] S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, *Solid State Ionics* **123** (1999) 165.
- [37] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, 1st ed., Taylor and Francis, London (1985)
- [38] Y. Inaguma, Y. Matsui, J. Yu, Y.-J. Shan, T. Nakamura, M. Itoh, *Solid State Ionics*, **79** (1995) 91.
- [39] Y. Inaguma, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114** (2006) 1103.
- [40] A. Kuhn, F. García-Alvarado, A. Varez, J. Sanz, *J. Electrochim. Soc.*, **152** (2005) A2285.
- [41] A. Rivera, C. Leon, J. Santamaria, A. Varez, O. V'yunov, A. G. Belous, J. A. Alonso, J. Sanz, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 5148.

第3章 第一原理計算とモンテカルロ法を用いたダブルペロブスカイト型

GdBaCo₂O_{5+δ} 層状酸化物中の酸素欠陥構造

3-1. 緒言

ダブルペロブスカイト型構造の GdBaCo₂O_{5+δ} (GBCO) は、高い電子導電性に加えて高い酸素輸送特性 (*i.e.* 高い酸素表面交換係数、酸化物イオン拡散能) を示すため、中温域における SOFC の空気極材料候補の一つとして有望視されている [1-10]。代表的な空気極材料の酸化物イオン拡散係数のアレニウスプロットを Fig. 3-1 に示す [11-14]。例えば、GBCO は空気中で数十 S cm⁻¹ [1, 2] というすでに実用化されている La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} (空気中 800 °C で ~100 S cm⁻¹ [15]) に匹敵する電子導電率を示す。更に、Fig. 3-2 に示すような酸素表面交換係数 k^* 及び酸化物イオン拡散係数 D^* [3] は、Adler ら [16] が提案した、実用化に要する空気極/電解質界面における比面積抵抗となるような $k^*D^* \sim 10^{-14}$ という高い値が得られている。ここで、GBCO は Gd (1.063 Å) と Ba (1.42 Å) のイオン半径差が大きいいため、0 節で述べたように、Fig. 3-3 に示すような GdO 面と BaO 面が c 軸方向に交互に層状に配列する結晶構造となる (. . . , GdO, CoO₂, BaO, CoO₂, GdO, . . .)。特に $\delta = 0.5$ 且つ室温のとき、b 軸方向に酸素と空孔が交互に整列することが報告されている。GBCO は $\delta < 0.45$ の組成において正方晶 (空間群 $P4/mmm$) となり、 $0.45 \leq \delta \leq 0.6$ で斜方晶 (空間群 $Pmmm$) となる [17]。また、450 – 500 °C で斜方晶から正方晶に相転移することがわかっている (Fig. 3-4) [18, 19]。しかし、同様の構造である PrBaCo₂O_{5+δ} (PBCO) は 500 °C 付近における酸素/空孔配列の秩序 – 無秩序相転移によって電気導電率が低下してしまうことが Streule らによって報告されており [20, 21]、デバイスとしての応用が懸念されている。同様の相転移による電気導電率低下が GBCO でも観察されたが、Tarancón らはこの相転移が酸化物イオン輸送特性に影響を与えず、GBCO の電気化学特性に大きな影響がないことを報告している [18, 22]。この理由については、この相転移と酸化物イオン輸送特性との関連性についてまだ十分な議論がなされておらず、明らかとなっていない。

したがって、酸素輸送特性に対するカチオン配列秩序性について幾つかの研究がなされてきた。例えば、Parfitt らは GBCO の酸素自己拡散係数が A カチオン秩序性に大きく依存し、異方的な拡散を伴うことを報告している [23]。更に、Burriel らは、

PBCO 中における酸素拡散及び交換の異方性を多結晶セラミックスの単粒子中の同位体交換深さプロファイリングによって実験的に確認している [24]。しかし、酸素輸送特性を理解するために有益な GBCO 中の酸素/空孔配列に関する研究は、酸素の X 線散乱因子が低い等といった実験的な困難さから、ほとんど行われていない。

本研究では、GBCO 中の酸化物イオン拡散メカニズムを解明するため、様々な酸素組成や温度における酸素/空孔配列の調査を行う。解析手法としては、第一原理 DFT 計算とモンテカルロ法を組み合わせることで、短距離のイオン間相互作用から長距離のイオン配列を予測し、更に DFT 計算の計算精度を維持しながら $>10^4$ 粒子というメソスケールの格子サイズにおける高速な系のエネルギー計算を行う。

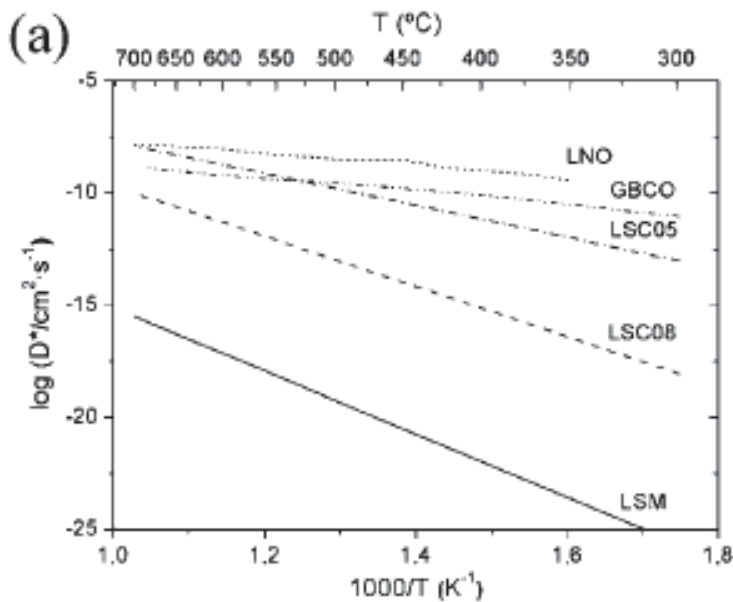


Fig. 3-1 Arrhenius plots of measured oxygen tracer diffusivity for different oxide cathodes: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM, ref. 12), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC05, ref. 12), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC08, ref. 12), $\text{GaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO, ref. 13), $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_{4+\delta}$ (LNO, ref. 14).

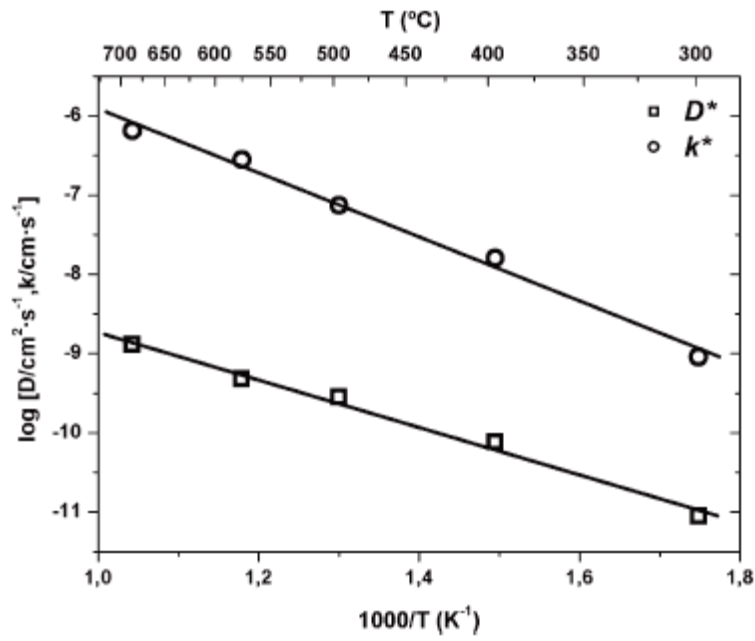


Fig. 3-2 Arrhenius plot of the oxygen tracer diffusion and surface exchange coefficients obtained for $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ceramics at $P(\text{O}_2) \sim 0.2$ bar.

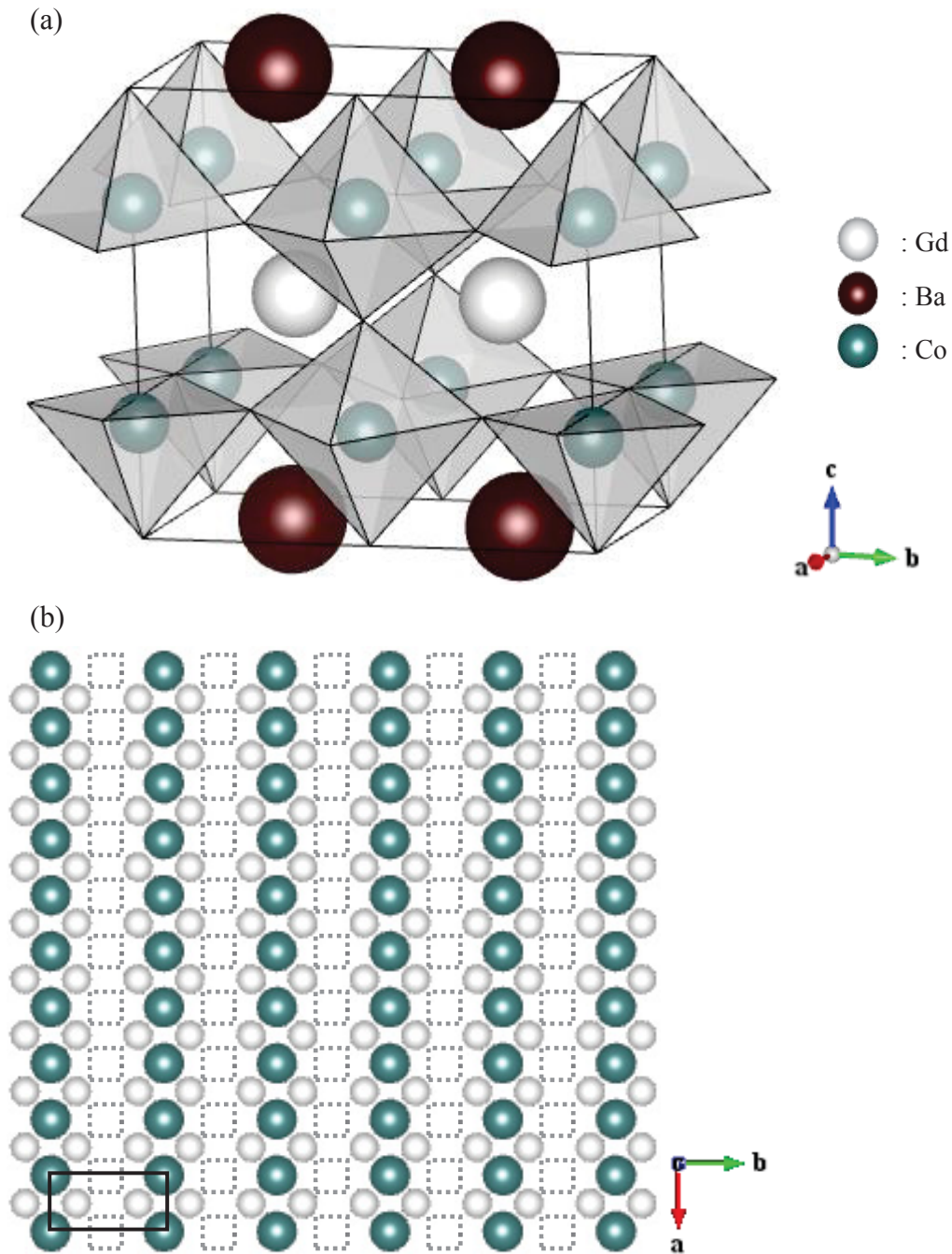


Fig. 3-3 (a) Crystal structure of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Black spheres, white spheres and white polyhedra indicate Ba, Gd and polyhedral Co, respectively. (b) Oxygen/vacancy arrangement in the GdO plane for $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. White spheres, grey spheres and grey dotted squares indicate Gd, oxygen and oxygen vacancies, respectively.

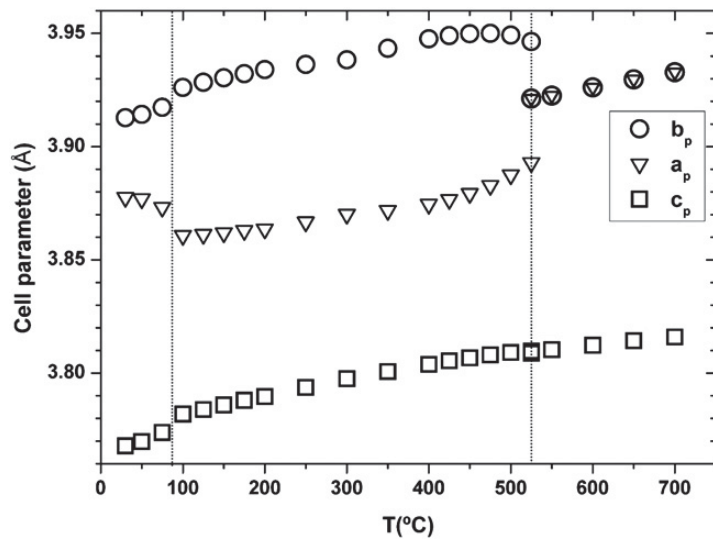


Fig. 3-4 Thermal evolution of the cubic lattice parameters.

3-2. 計算手法

本計算では、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の立方晶ユニットセル (ABO_3) を $24 \times 24 \times 24$ 倍したスーパーセル (41472 個の酸素/空孔サイト) における MC シミュレーションを高速且つ正確に行うため、第一原理計算を用いてダブルペロブスカイト $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ フレームワーク中の異なる 150 種類の酸素/空孔配列を有するクラスターのトータルエネルギーを算出し、有効クラスター相互作用 (ECI) に変換した。この ECI を用いて MC シミュレーションを行った。上述の計算は主に第一原理計算、クラスター・イクスパンション、モンテカルロ計算という 3 つのステップに分けられる。第一ステップとして、計算ソフト Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) [27, 28] を用いて、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の第一原理計算を行い、様々な酸素/空孔配列のトータルエネルギーを算出した。計算条件は、GGA-PBE + U [29, 30] (Gd: $U = 6.9$ eV [31]、Co: $U = 6.0$ eV [32]) 及び PAW 法 [33] を用いた。エネルギー・カットオフは 500 eV とし、 k -point メッシュは k -point と単位格子中の原子数の積が 500 を越えるように設定した。

第二ステップとして、様々な酸素/空孔配列におけるトータルエネルギー E を高速に且つ正確に得るため、クラスター・イクスパンション法 [25, 26] を用いて、異なる 150 種類のダブルペロブスカイト $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ フレームワーク中の酸素/空孔配列を有するクラスターのトータルエネルギーを、有効クラスター相互作用 (ECI) に変換した。ここでは、フレームワーク中の各酸素/空孔サイト i において占有変数 σ_i を設定した。ここで、 σ_i はサイト i に酸素が占有している場合 +1、空孔が占有している場合 -1 とする。様々な酸素/空孔配列におけるトータルエネルギー E は、次のように占有変数の多項式の和で表される。

$$E = \sum_{\alpha} V_{\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (1)$$

$$\varphi_{\alpha} = \prod_{i \in \alpha} \sigma_i \quad (2)$$

酸素サイトの占有変数はクラスター α に対応する。本研究では、クラスター α は 2 体力で構成される (最近接サイト、第 2 近接サイト etc.)。上述のように、 V_{α} は ECI で、第一原理計算で算出したトータルエネルギーのフィッティングによって決定した定数に対応する。ここでのペア・クラスターは、Ising モデルと同様のものである。

第 3 ステップとして、様々な酸素/空孔配列におけるトータルエネルギーから、式(1) 及び式(2)におけるフィッティングによって得られた ECI を用いて MC シミュレーションを行った。酸素の化学ポテンシャルに対する GBCO の相安定性について、グランドカノニカル MC 法を用いて調査した。温度に対する各酸素サイトの占有率変化といった構

造分析において、カノニカル MC 法を用いた。ここで、MC シミュレーションに用いた ECI の値は、構造緩和を考慮した DFT 計算のトータルエネルギーを考慮している。すなわち、MC 法で得られたエネルギーは、酸素/空孔配列の違いによる Gd、Ba、Co、O の分率座標変化といった局所構造の情報を反映している。しかし、ECI からは系のエネルギーの情報のみしか得られないため、MC シミュレーションにおいて分率座標の詳細な値は得られない。本研究では立方晶ユニットセル (ABO_3) を $24 \times 24 \times 24$ 倍したスーパーセル (41472 個の酸素/空孔サイト) を用いた。クラスター・イクспанジョン法及び MC シミュレーションにおいて ATAT プログラム・パッケージを用い[34, 35]、300 – 2000 K における温度域で計算を行った。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 最適な DFT 計算条件の決定

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ は磁性材料としても知られており[36, 37]、Table 3-1 のように Co が 3 価のとき、 CoO_5 ピラミッドサイトは Fig. 3-5(c) のような中間スピン (IS) 状態となり、絶縁体的な挙動を示す。一方、 CoO_6 八面体サイトは 370 K 以下で低スピン (LS) 状態、370 K 以上で高スピン (HS) 状態となり、低スピンの場合は絶縁体、高スピンの場合は金属的な挙動を示す。

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ の実験的に報告されている格子定数の値及び今回の計算結果による格子定数の値を Table 3-2 に示す。計算結果と実験結果は一般的な DFT-GGA エラーの範囲内 (PBE において約 1% [38]) で良く一致した。Fig. 3-5(a) に八面体サイト及びピラミッドサイト中の Co の状態密度 (DOS) と (b) 電子スピンの差を示す。このスピン差とは、各イオン芯を中心とし、動径方向に対して球面積分した空間中に含まれる電子の up スピンと down スピンの差として定義する。更に、DOS にバンドギャップが見られることから、絶縁体または半導体であることが示唆される。また、半径 1.2 Å における、八面体サイト及びピラミッドサイト中の Co のスピン差はそれぞれ 0、 $3/2 \mu_B$ に近い値となった。更に、Bader により提案された方法で、スピン密度の等密度面が極小値となる領域内を積分することにより同様に電子スピン差を算出した。このときの八面体サイト及びピラミッドサイト中の Co の電子スピン差は、それぞれ +0.13、+3.17 となり、体積の球面積分により算出した値とほぼ一致した。Gd、Ba、O の各イオンの価数をそれぞれ +3、+2、-2 とすると、遷移金属 Co の平均酸化状態は +3 とみなすことができることから、d 電子数は 6 となる。Fig. 3-5(c) に示すように、八面体サイト及びピラミッドサイトにおいて、低スピン (LS)、中間スピン (IS)、高スピン (HS) の各状態を想定した場合のスピン差はそれぞれ 0、 $+2/2$ 、 $+4/2 \mu_B$ となることから、本計算によって、八面体及びピラミッドサイト中の Co のスピン配置はそれぞれ LS、HS であることが確認された。

上述したように、実験的には $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ は金属-絶縁体転移温度の 370 K 以下では絶縁体の性質を示す。DFT 計算による電子構造は絶対零度における構造を示すため、本研究の DOS 分析の結果と一致する。更に、低温相において報告されている Co のスピン配置は本計算結果と一致する。以上より、本 DFT 計算において GGA-PBE+U により実施した DFT 計算の妥当性を確認した。

Table 3-1 Reported electronic structure of cobalt ions in pyramidal CoO_5 and octahedral CoO_6 for GBCO.

	Pyramidal	Octahedral	Ref.
Valence	+3	+3	
Spin state	IS	$T \leq 370 \text{ K}$ LS $T \geq 370 \text{ K}$ HS	[36, 37]
Band gap	Insulator	LS: Insulator HS: Metallic	[37]

Table 3-2 Comparison of experimental and calculated lattice parameters for the $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ superstructure.

Lattice constant	Exp. [\AA] [37]	This work [\AA]
a	3.88	3.838
b/2	3.915	3.926
c/2	3.771	3.838

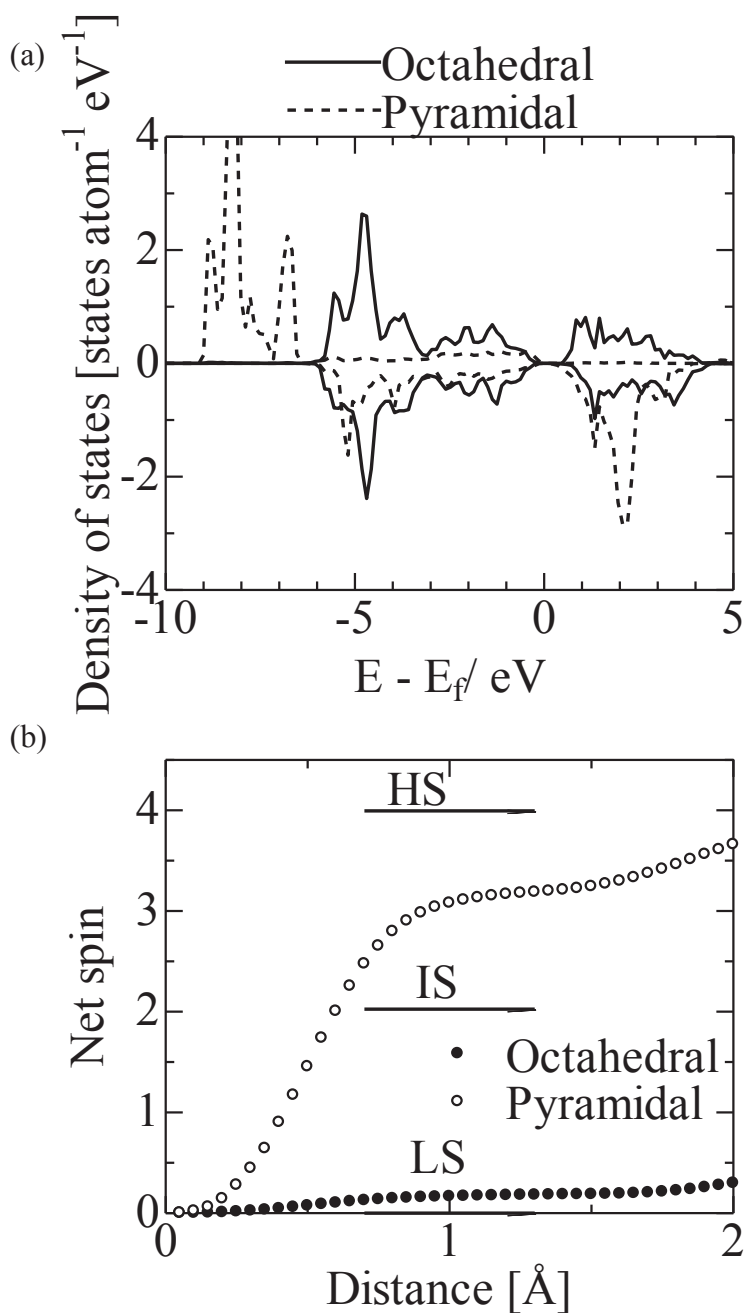


Fig. 3-5 (a) Partial density of states (PDOS) and (b) total difference of electron spin orientation (net spin) for cobalt ions in octahedral and pyramidal sites. The expected net spin for low-spin (LS), intermediate-spin (IS) and high-spin (HS) configurations are 0, 2 and 4, respectively, in octahedral and pyramidal $\text{CoO}_{6(5)}$ sites.

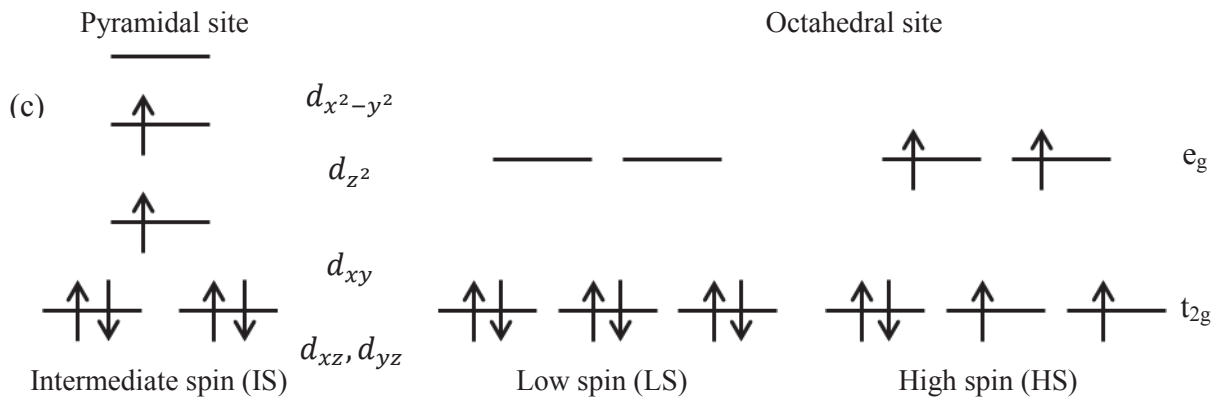


Fig. 3-5 (c) Crystal field diagram of d orbital in octahedral and pyramidal sites for Co^{3+} in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

3-3-2. クラスタ・イクスパンションによるフィッティング

様々な酸素組成 (δ) における 150 種類の酸素/空孔配列を有する構造について、DFT 計算を実施し、クラスタ・イクスパンション法によって任意の酸素/空孔配列に対応する系のエネルギーをフィットする式を作成した。DFT 及びフィッティング式によって算出した 150 サンプルの生成エネルギーの組成 δ 依存性を Fig. 3-6 (a) に示す。なお、生成エネルギー ΔE_f は次のように定義される。

$$\Delta E_f(\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}) = \Delta E(\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}) - \delta E(\text{GdBaCo}_2\text{O}_6) - (1 - \delta)E(\text{GdBaCo}_2\text{O}_5)$$

ここで、 $E(X)$ は組成 X のトータルエネルギーである。エネルギーが最安定となった $\delta = 0.5$ ($\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$) 組成の酸素/空孔配列は、Fig. 3-3 に示したような実験的に報告されている配列と一致した。クラスタ・イクスパンションによるフィッティング精度、すなわち、DFT 計算及びクラスタ・イクスパンションによるフィッティングで算出したエネルギーを比較したものを Fig. 3-6 (b) に示す。DFT 及びクラスタ・イクスパンションによるフィッティングのエネルギーはよく一致し、クロス・バリデーションの値は比較的 low 0.069 となった。したがって、クラスタ・イクスパンション法によって算出された ECI の値を用いて、任意の酸素/空孔配列に対して DFT のトータルエネルギーを高い精度で再現するフィッティング式を作成することができた。

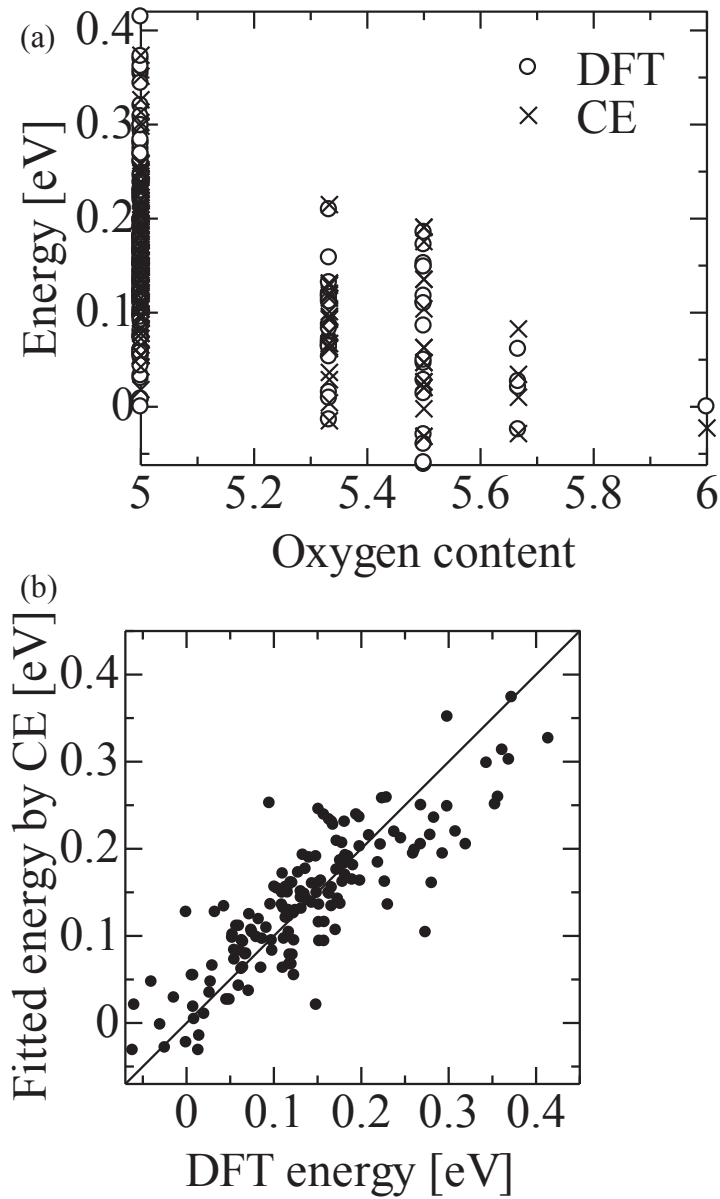


Fig. 3-6 (a) The formation energies for 150 types of oxygen/vacancy configurations with various compositions (δ) calculated by DFT (open circles) and by the cluster expansion formalism with fitted ECI values (crosses). (b) Relation between energies calculated from *ab initio* DFT and energies calculated from CE fitting for 150 different oxygen/vacancy configurations. The cross-validation score is 0.069.

3-3-3. モンテカルロ・シミュレーション

グランドカノニカル MC 法によって得られた、様々な温度において酸素の化学ポテンシャルに対する GBCO 中の酸素組成 (δ) の変化を Fig. 3-7 に示す。酸素分子中の酸素の化学ポテンシャルをゼロとして参照している。500 K において、 $\delta = 1$ 及び $\delta = 0.5$ のとき $-1.2 < \mu_0 < 0.7$ の範囲で 2 つのプラトーが観察された。これは $\delta = 0.5$ のとき安定な超構造を形成することを示唆する。モンテカルロ法によって得られたスナップショットからは、Fig. 3-3 に示した一次元的な酸素/空孔配列の存在が確認できた。過去の報告では、実験的に $\delta = 4/9$ にも超構造が観察されているが [39, 40]、本 MC シミュレーションでは、他の相は観察されなかった。これは、秩序構造と無秩序構造の相転移が比較的低温 (798 K) で起こるため [18]、 $\delta = 4/9$ の超構造相と固溶体相のエネルギー差が小さいことが原因と考えられる。それゆえ、本研究で決定した ECI 値の誤差により、超構造 ($\delta = 4/9$) の生成を確認できなかったと思われる。しかし、本章では高温 (> 800 K) における酸素/空孔配列に焦点を当てるため、以下においては、 $\delta = 0.5$ を再現した ECI 値を用いて議論を続ける。Fig. 3-7 に示すように温度が高くなるにつれて、超構造相 ($\delta = 0.5$) が安定となる化学ポテンシャル領域は減少し、固溶体相の領域が増加していく。1200 K 以上において、超構造相 ($\delta = 0.5$) のプラトーは消滅し、1000 K から 1200 K の間で秩序構造と無秩序構造間の相転移が起こることが明らかとなった。

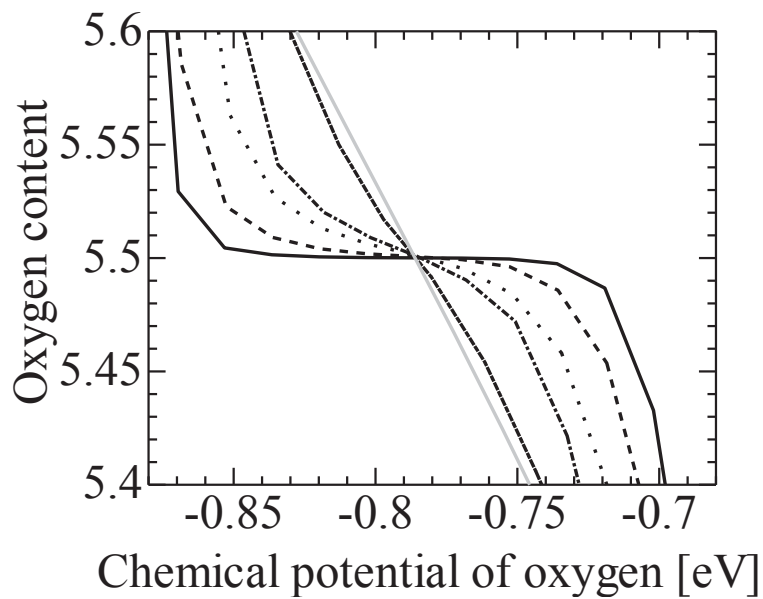
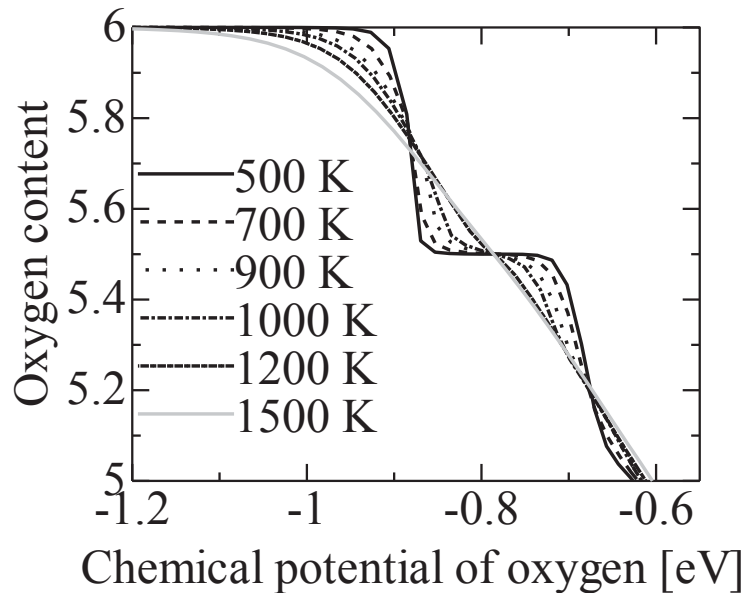


Fig. 3-7 (Top) Oxygen content $5+\delta$ as a function of the chemical potential of oxygen for $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ at temperatures between 500 and 1500 K. **(Bottom)** Magnification of the top figure centred around an oxygen content of 5.5.

次に、カノニカル MC 法を用いて、 $\delta = 0.5$ における超構造の温度に対する酸素/空孔配列の調査を行った。 $\delta = 0.5$ における温度に対する内部エネルギー変化を Fig. 3-8 に示す。内部エネルギーの微分により比熱が得られ、同様に Fig. 3-8 に示す。昇温及び降温過程において内部エネルギープロファイルはヒステリシスが観察されず、比熱のプロットにおいて、発熱ピークが 1230 K でみられることから、酸素/空孔配列変化による相転移が起こっていることが示唆される。ヒステリシスが無く、温度に対する内部エネルギーが連続的であることから、二次相転移であることが推察されるが、本 MC アルゴリズムではイオン拡散を考慮していないため、イオン拡散によって引き起こされる酸素/空孔の再配列は再現できない。したがって、この相転移は一次相転移であると考えられる。本計算結果と Tarancón らによる実験報告 (斜方晶 $Pmmm$ から正方晶 $P4/mmm$ への相転移) における相転移温度はそれぞれ 1230 K と 798 K であり、大きな違いがみられる。この違いは、ref. [41, 42] で報告されているように、MC シミュレーションでは熱振動効果 (*i.e.* 格子サイトの理想的な位置からの原子のずれから生じるエネルギー的な寄与と、振動及び電子遷移から生じるエントロピー的な寄与) を無視しているため、相転移温度を過大評価してしまうことが原因と考えられる。したがって、本計算の 1230 K における相転移は、実験的に報告されている 798 K の相転移に対応するものと考えられる。

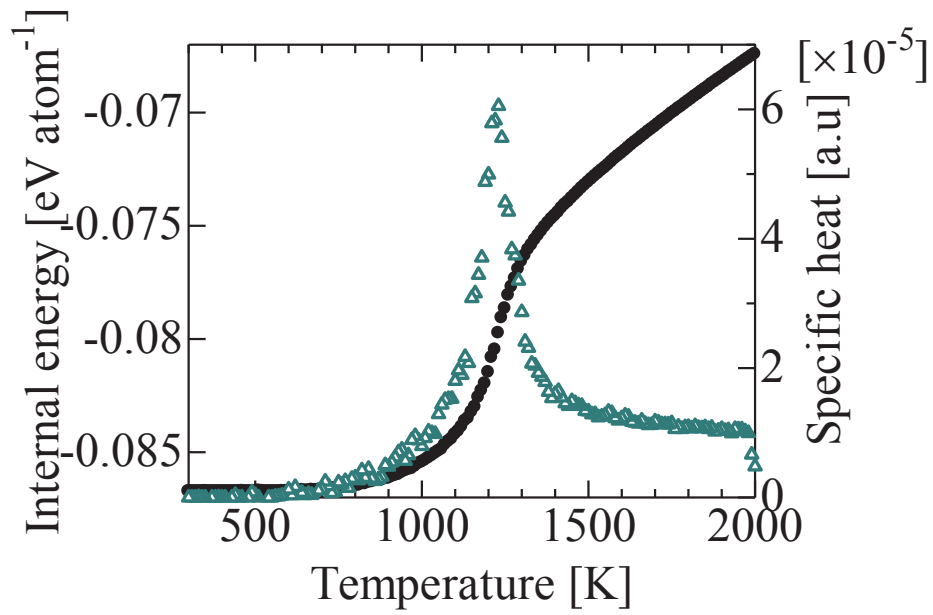


Fig. 3-8 Evolution of the internal energy as a function of temperature as calculated by canonical MC at $\delta = 0.5$ (circles). The specific heat at constant volume is also plotted (triangles).

酸素と空孔の配列変化を定量的に考察するため、温度に対する GdO 面、BaO 面及び CoO₂ 面中の酸素サイトの占有率をプロットしたものを Fig. 3-9 に示す。低温 (300 K) では、全ての酸素空孔は GdO 面に存在し、GdO 面において Fig. 3-3 に示されるような直線的な酸素/空孔配列が観察された (Fig. 3-10(a))。900 K から酸素占有率は GdO 面で徐々に増加、CoO₂ 面で徐々に減少し、相転移温度である 1200 K 付近でこの傾向が急激に強くなった。一方、BaO 面の酸素サイトは 2000 K まで全占有しており、酸素が BaO 面に強く引き付けられていることが示唆される。ゆえに、GdO 面と CoO₂ 面間の空孔交換によって超構造相 (Fig. 3-3(a)) から無秩序化することが考えられる。Fig. 3-10 に示すように、b 軸に沿った一次元的な酸素/空孔配列は 1000 K においてもよく保持されており、相転移後の 1500 K ではこの長距離における一次元的なオーダーリングが消滅するが、短距離では *a-b* 面方向に一次元的なオーダーリングは保持されている。ここで、CoO₂ 面の酸素/空孔配列において超構造は観察されなかった。本シミュレーションで得られた酸素/空孔配列において酸化物イオン拡散経路を考えると、GdO - CoO₂ 面間をホッピングする二次元の酸化物イオン拡散経路が *a-b* 面 (*i.e.* *c* 軸に垂直) 方向に形成されると考えられる。これは、GdO - CoO₂ 面間のみで酸化物イオン拡散が起こり、異方的な拡散能を示すという、Parfitt らの分子動力学シミュレーションによる計算結果[23]及び Burriel らの PrBaCo₂O_{5+ δ} の単粒子における酸素同位体交換深さプロファイリングによる実験結果[24]と一致する。

$\delta = 0.5$ で、GdO 面中の空孔の高温相でのランダム配列においても、*a* 軸及び *b* 軸方向に直線的な配列が一部残存していることが確認できる (Fig. 3-10(b))。言い換えると、低温相で現れる長距離の酸素/空孔秩序配列が、高温相においても短距離では残存している。ただし、長距離における秩序配列、すなわち、結晶構造の対称性は崩れている。高温相である 1500 K においては、短距離における直線的な秩序配列の平均距離はおよそ 22 Å であった。このように相転移後も短距離における酸素/空孔配列は変化しないため、ref. [18]のように相転移は酸化物イオンの拡散能に影響しないということが示唆された。

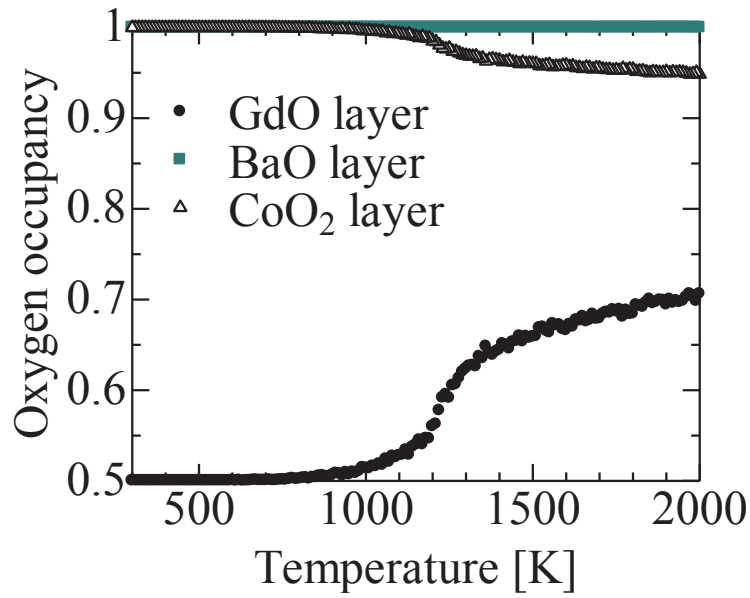


Fig. 3-9 Changes in oxygen occupancy in the GdO plane (circles), BaO plane (squares) and CoO₂ plane (triangles) with respect to temperature at $\delta = 0.5$.

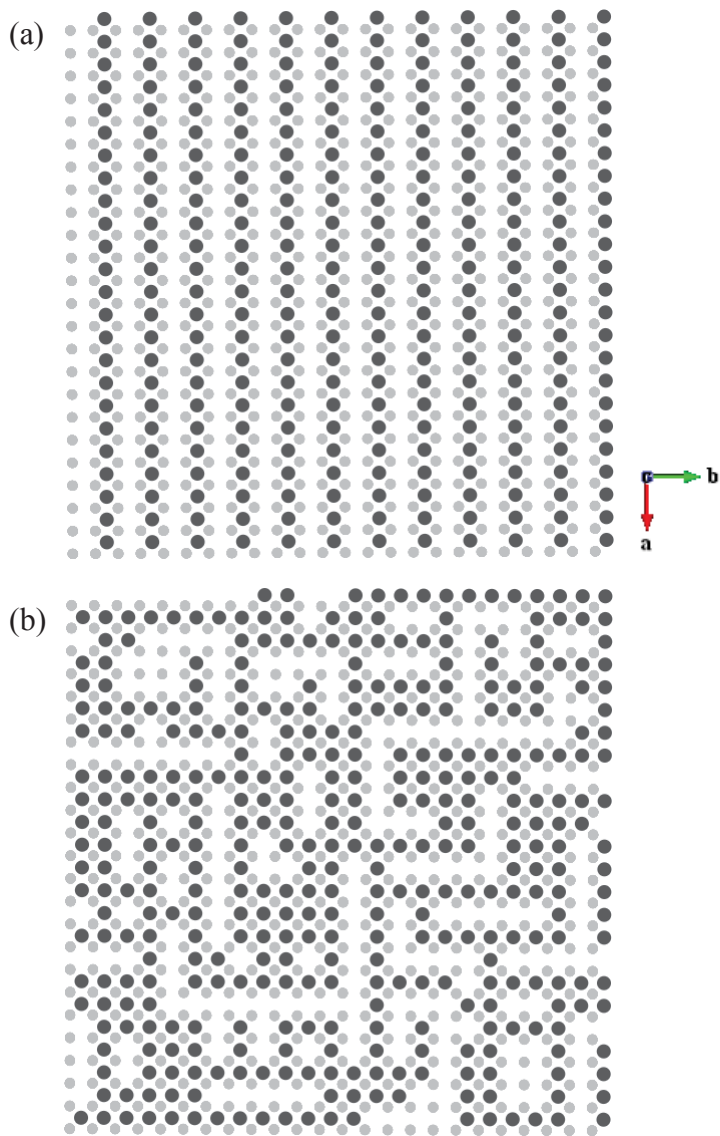


Fig. 3-10 Oxygen/vacancy configuration of oxygen sites in the GdO plane at (a) 300 K and (b) 1500 K for $\delta = 0.5$. Light grey circles and dark grey circles indicate Gd and O, respectively.

3-4. まとめ

GBCO 中の酸化物イオン拡散メカニズムを解明するため、様々な酸素組成や温度における酸素/空孔配列の調査を行った。超構造が 1200 K 以下の $\delta = 0.5$ 組成のみで観察された。この超構造は GdO 面中で b 軸方向に沿って酸素と空孔が交互に配列するという直線的なオーダリングが構成されている。温度に対するギブスエネルギー及び酸素占有率から、斜方晶から正方晶への相転移が 1230 K の $\delta = 0.5$ 組成で起こることが示唆された。600 K 以上において、エントロピー効果によってわずかな量の空孔が CoO₂ 面にランダムに形成され、これによって過去に分子動力学シミュレーションによって報告されているように、酸化物イオンは GdO – CoO₂ 面間を拡散できるようになる。相転移温度以上において、長距離における直線的な酸化物イオンと空孔の配列は消滅したが、短距離においては直線的な配列が残存していることが観察された。したがって、実験的に観察された、相転移後も変化しない酸化物イオン拡散能の挙動は、短距離の直線的な酸素/空孔配列が残存していることに関連することが示唆された。

長距離におけるイオン配列を考慮した計算から、巨視スケールの拡散経路が確保されている場合、原子スケールの拡散メカニズムが巨視スケールにおいても支配的であることが示唆された。

参考文献

- [1] A. A. Tarancón, A. Morata, G. Dezanneau, S.J. Skinner, J.A. Kilner, S. Estrade, F. Hernández-Ramírez, F. Peiró, J.R. Morante, *J. Power Sources*, **174** (2007) 255-263.
- [2] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, S. Liu, *Acta Materialia*, **56** (2008) 4876–4889.
- [3] A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, J. A. Kilner, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 3175–3181.
- [4] A. Chang, S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2009–2011.
- [5] M. Burriel, M. Casas-Cabanas, J. Zapata, H. Tan, J. Verbeeck, C. Solís, J. Roqueta, S. J. Skinner, J. A. Kilner, G. Van Tendeloo, J. Santiso, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 5512–5520.
- [6] J.-H. Kim, F. Prado, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) B1023-B1028.
- [7] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 091910.
- [8] A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 611-618.
- [9] M.-B. Choia, S.-Y. Jeona, J.-S. Leea, H.-J. Hwangb, S.-J. Song, *J. Power Sources*, **195** (2010) 1059-1064.
- [10] D.S. Tsvetkov, V.V. Sereda, A.Yu. Zuev, *Solid State Ionics*, **192** (2011) 215-219.
- [11] A. Chroneos, B. Yildiz, A. Tarancón, D. Parfitt, J. A. Kilner, *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 2744-2789.
- [12] F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, P. Dordor, J. C. Grenier, J. P. Loup, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 1265.
- [13] A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, J. A. Kilner, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 3175–3181.
- [14] R. Sayers, R. A. De Souza, J. A. Kilner, S. J. Skinner, *Solid State Ionics*, **181** (2010) 386.
- [15] E.O. Ahlgren, F.W. Poulsen, *Solid State Ionics*, **86–88** (1996) 1173.
- [16] S. B. Adler, J. A. Lane and B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3554.
- [17] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 134414.
- [18] A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 611-618.

- [19] E. Chavez, M. Mueller, L. Mogni, A. Caneiro, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **167** (2009) 012043.
- [20] S. Streule, A. Podlensyak, D. Sheptyakov, E. Pomjakushina, M. Stingaciu, K. Conder, M. Medarde, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, J. Mesot, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 94203.
- [21] S. Streule, A. Podlensyak, E. Pomjakushina, K. Conder, D. Sheptyakov, M. Medarde, J. Mesot, *Physica B*, **378-380** (2006) 539.
- [22] A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, J. A. Kilner, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 3175–3181.
- [23] D. Parfitt, A. Chroneos, A. Tarancón, J.A. Kilner, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 2183-2186.
- [24] M. Burriel, J. Peña-Martínez, R. J. Chater, S. Fearn, A. V. Berenov, S. J. Skinner, J.A. Kilner, *Chem. Mater.*, **24** (2012) 613-621.
- [25] G. Ceder, A. van der Ven, C. Marianetti, D. Morgan, *Modelling Simul. Mater. Sci. Engi.*, **8** (2000) 311-321.
- [26] D. De Fontaine, *Solid State Phys.*, **47** (1994) 33-176.
- [27] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 11169-11186.
- [28] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.*, **6** (1996) 15-50.
- [29] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Sing, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671.
- [30] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
- [31] Y. B. Losovyj, D. Wooten, J. C. Santana, J. M. An, K. D. Belashchenko, N. Lozova, J. Petrosky, A. Sokolov, J. Tang, W. Wang, N. Arulsamy, P. A. Dowben, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009) 045602.
- [32] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 235121.
- [33] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 17953.
- [34] A. van de Walle, M. Asta, G. Ceder, *Calphad*, **26** (2002) 539-553.
- [35] A. van de Walle, *Calphad*, **33** (2009) 266-278.
- [36] C. Frontera, M. Respaud, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, A.E. Carrillo, A. Caneiro, J.M. Broto, *Physica B*, **346-347** (2004) 246–249.

- [37]C. Frontera, J. L. Garcia Munoz, A. Llobet, and M. A. G. Aranda, *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 180405.
- [38]J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 136406.
- [39]D. D. Khalyavin, *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 134408.
- [40]D. D. Khalyavin, D. N. Argyriou, U. Amann, A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, *Phys. Rev. B*,**75**(2007) 134407.
- [41]I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma, K. Ishida, *Acta Mater.*,**48** (2000) 3113-3123.
- [42]A. van de Walle and M. Asta, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 10 (2002) 521-538.

第4章 分子動力学法を用いた $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{2.5}$ 中のカチオン配

列秩序性と酸化物イオン拡散機構

4-1. 緒言

ペロブスカイト型 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ に関連した材料は、中温域 SOFC の空気極材料候補として有望視されている。それゆえ、実験的にこの材料の様々な組成において研究がなされてきた [1-4]。 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) の結晶構造はペロブスカイト型 ABO_3 構造となっており、Ba と Sr は A カチオンサイトを占有し、Co と Fe は B カチオンサイトを占有する。伊藤ら [5, 6] は *in situ* シンクロトン X 線回折 (SR-XRD) 測定によって、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33-\delta}$ の結晶構造は斜方晶であり、空間群は *Pnma* に属すると報告している (Fig. 4-1)。この中で Ba/Sr 配列及び Co/Fe 配列は A サイト及び B サイトにおいてそれぞれ無秩序配列となる。酸素サイトは 4c 及び 8d サイトを占有するが、温度が増加するにつれて 4c サイトで選択的に酸素占有率が減少する。これらのペロブスカイト材料においてモデリングによる研究も多数行われてきた [7-13]。例えば、Fisher らは分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{2.5}$ 中で酸素空孔が Sr 及び Co 周囲においてクラスターを形成することを示した [7]。また Ganopadhyay らは密度汎関数理論 (DFT) 計算によって酸素空孔は Co カチオン間に最も配置され易いことが報告されている [8]。更に、Ganopadhyay らは酸素組成 $\delta = 0.5$ のとき、酸素空孔は四角形のクラスターを形成するときに最安定な配列であることを提案している。Markle らの他の DFT 計算による先駆的な研究によって、電子構造に対する酸素空孔生成エネルギー及び酸素拡散エネルギーが系統的に調査された。この報告によって、酸素が隣接サイトにジャンプする際、酸素から遷移金属への電荷移動がイオン拡散のエネルギー障壁に影響することを報告している。これらの電子的な効果は、Co の d バンドはフェルミレベル近傍に形成されているため、Co を多く含有している材料において重要である。B サイトカチオンだけでなく、A サイトカチオンも酸素拡散に重要な役割を果たす。例えば、0 節で示したように、Parfitt らは Ga/Ba カチオンが (001) 面で交互に配列しているダブルペロブスカイト型 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 中の酸素自己拡散係数は、A サイトカチオンの配列秩序性に強く依存することを報告している [13]。Ganopadhyay ら [8] 及び Lumeij ら [9] は第一原理計算によって、実験的には観察されていない Ba と Sr が層状配列する構造が安定相となる

ことを報告している。実験的には上述のようにカチオンは無秩序配列となることが報告されているため [5, 6]、高温においてはエントロピーの寄与により Ba/Sr 無秩序配列が安定相となって現れる可能性が考えられる。したがって、実験的に合成される系において長距離における秩序性はみられないが、短距離において一部秩序構造が形成している可能性が考えられる。以上のことから、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ における A カチオン配列秩序性が酸化物イオン拡散係数に与える影響を調査し、拡散メカニズムの詳細を明らかにすることが重要であると考えられる。

そこで、本研究では分子動力学シミュレーションを用いて、A サイトの Ba/Sr 配列が秩序及び無秩序配列の場合の $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ 材料に関連する 3 種類の組成において、酸素拡散に対する格子の秩序性の影響を調査する。3 種類の組成とは、酸素組成を $\delta = 0.5$ に固定した $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_{2.5}$ (BSC)、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{FeO}_{2.5}$ (BSF) 及び $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.5}$ (BSCF) である。非化学量論組成 ($\delta \neq 0.5$) においては $\text{Co}^{4+}\text{-O}$ 、 $\text{Fe}^{4+}\text{-O}$ 、 $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ 及び $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ のポテンシャル・パラメータが必要であり、計算が複雑となるが、本研究で対象とした $\delta = 0.5$ の酸素組成では全ての Co 及び Fe が 3 価となる。実験的に報告されている BSCF の酸素化学量論組成は 2.31 – 2.74 という幅広い数値が報告されているため [4-6, 42-46]、本計算で用いた $\delta = 0.5$ という酸素空孔濃度においては熱的に安定であると考えられる。特に、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.5}$ という組成は、高い酸素空孔濃度及び優れた電気化学特性を示すため、この組成を選択した [1, 14]。後に示すように、ここでは立方晶ペロブスカイト型酸化物について計算した。BSCF に関連した材料は、中温域で低速なカチオン拡散によって速度論的に六方晶を含む幾つかの混合相にゆっくりと転移することが知られている [15]。しかし、時間スケールの違い (実験で数時間、MD で数百 ps) から、今回の MD シミュレーションにおいて上述のような相転移は観察されなかったため、本章では研究対象外とする。

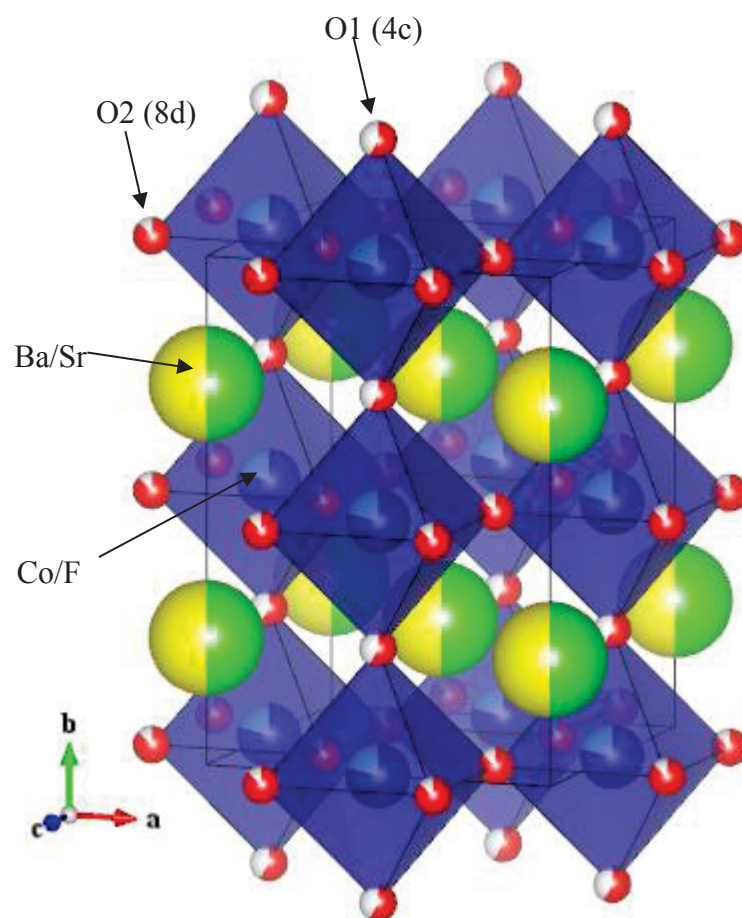


Fig. 4-1 Crystal structure of $Pnma$ space group $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33-\delta}$ from ref. [6]. Where the yellow/green spheres indicate either a Sr or Ba ion, the blue octahedra are Co or Fe ions and the small partially red spheres indicate sites partially occupied by oxygen ions.

4-2. 計算手法

4-2-1. 結晶構造

Yang ら[16]は固相反応法で空气中 1273 K で焼成して合成された Ba-Sr-Co-Fe 酸化物系の相ダイアグラムを報告している (Fig. 4-2)。この研究によると、BSF 及び BSCF は共に単相立方晶で、BSC は六方晶と三方晶 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ を含む二相ペロブスカイトとなる。Ovenstone らは Pechini 法で合成した BSC は三方晶であり、高温における酸素空孔生成のため、約 800 °C で三方晶から立方晶に相転移することを報告している[17]。Boulahya らもまた $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_{2.5}$ が立方晶ペロブスカイト構造であることを確認している[18]。BaSrCo₂O_{5.00(5)} という酸素組成は示唆熱分析によって決定された。ゆえに、BSC は酸素空孔濃度が十分多いとき ($\delta = 0.5$)、立方晶ペロブスカイトであると考えることができる。したがって、3 種類の $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{2.5}$ 組成 (BSC、BSF、BSCF) は全て本研究の温度域において立方晶ペロブスカイト構造であるとみなした。

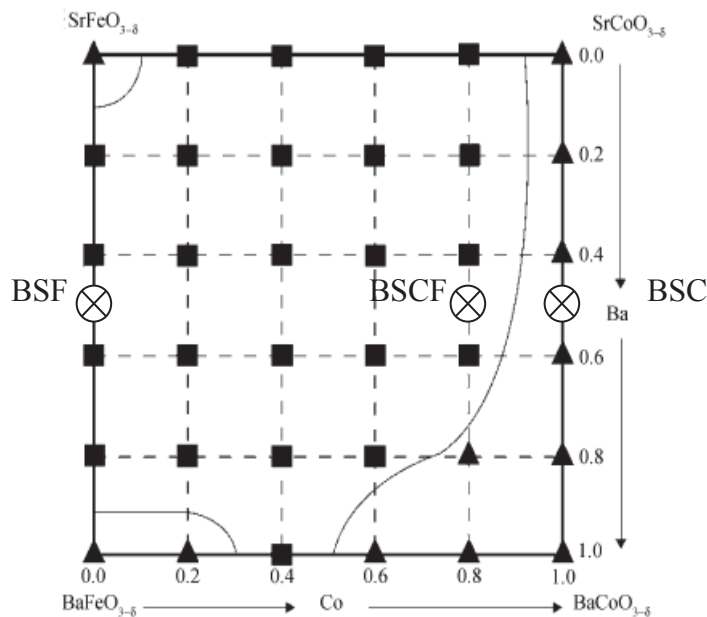


Fig. 4-2 Schematic phase map of the BSCF system calcined at 1273 K in air from ref. [16]. The square symbols represent the cubic phase, the triangles represent multi-phase compounds. The compositions investigated in this study are indicated by a cross in a circle.

更に、実験結果は A サイト Ba/Sr イオン及び B サイト Co/Fe イオンのランダム配列[5, 6]とよく一致する。しかし、4-1 節で述べたように、第一原理計算によって、実験的には観察されていない Ba と Sr が層状配列する構造が安定相となることが報告されている [8, 9]。これは、実験的に報告されている関連したダブルペロブスカイト型 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ ($Ln = Y$ [19]、La [20]、Pr [22]、Nd [23]、Gd [23]) と同様の構造である。そこで、ダブルペロブスカイト型と同様の層状構造を有する A カチオン配列を秩序型 BSC、BSF 及び BSCF のモデルとして用いた。これらの組成は A サイトカチオンが Sr(Ln)と Ba が (001)面方向に交互に秩序配列する斜方晶 $Pmmm$ 構造または正方晶 $P4/mmm$ に属する (Fig. 4-3)。以下では、Sr 及び Ba リッチな面をそれぞれ Sr-O 面及び Ba-O 面と表記する (Fig. 4-3)。A サイトカチオン秩序性は Ba/Sr 秩序パラメータ d で定義した。

$$d = \frac{[Sr_{Ba}^{\times}]}{[Sr_{Ba}^{\times}] + [Sr_{Sr}^{\times}]} \quad (4-1)$$

ここで、 $[Sr_{Ba}^{\times}]$ 及び $[Sr_{Sr}^{\times}]$ はそれぞれ Ba-O 面中の Sr イオン濃度及び Sr-O 面中の Sr イオン濃度である。BSC、BSF 及び BSCF で、 $d = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ について MD シミュレーションの初期構造を作製した。 $d = 0$ のとき、Ba-O 面及び Sr-O 面はそれぞれ全て Ba 及び Sr イオンが占有し、完全な秩序配列となっている。一方、 $d = 0.5$ のとき、A カチオン面はともに Sr と Ba がランダム占有しており、すなわち、完全に無秩序配列となっている。例えば $d = 0.2$ のような中間値では、各 A カチオンサイト面において、Sr-O 面は 80% の Sr と 20% の Ba が存在し、Ba-O 面は 20% の Sr と 80% の Ba が存在する。

BSCF において、Co/Fe カチオンは B サイト中にランダムに配置している。A サイトの秩序配列のため、O@Ba-O 面、O@Sr-O 面及び O@TM-O₂ 面という 3 種類の酸素/空孔サイトに分けられる。

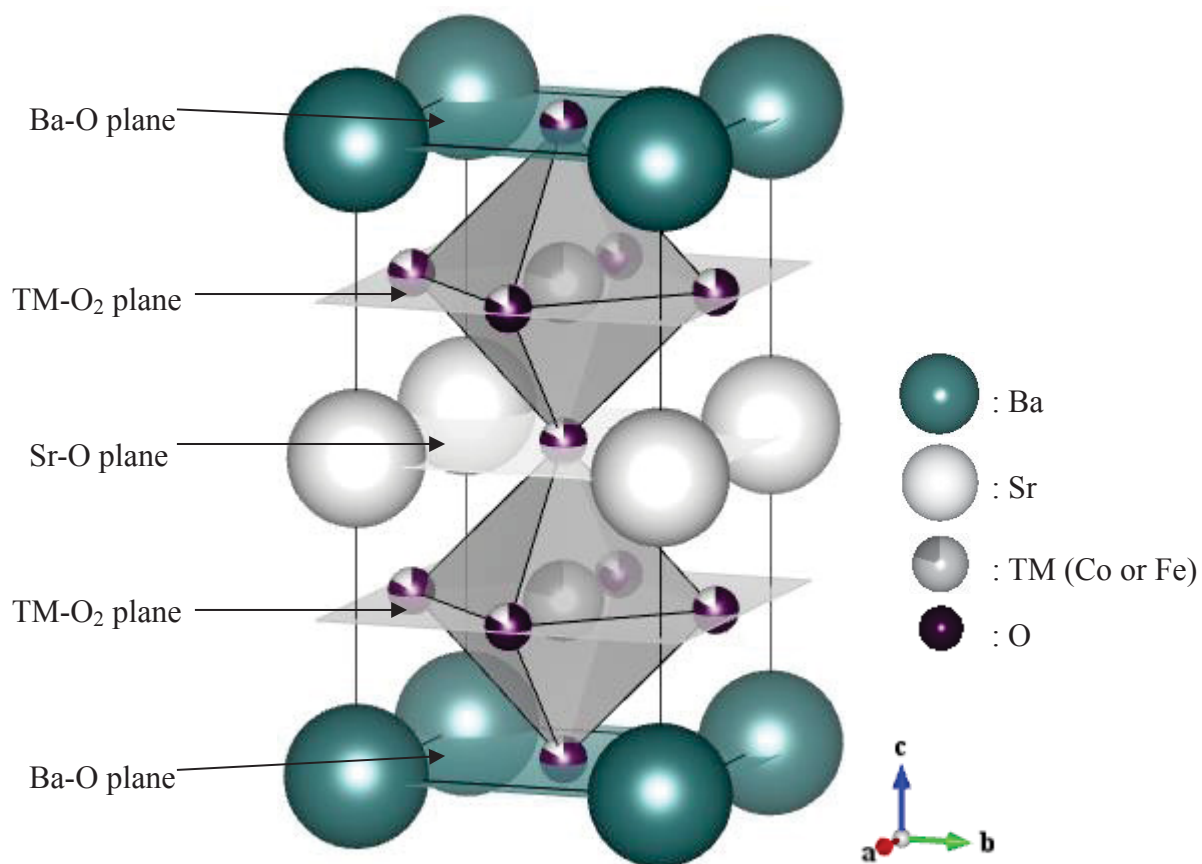


Fig. 4-3 Unit cell for the fully ordered perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ (primitive unit cell). The three oxygen/vacancy sites were assigned as O@Ba-O plane, O@Sr-O plane and O@TM-O₂ plane according to the A-site order.

4-2-2. イオン間相互作用

本シミュレーションでは Born の式によってイオン性結晶格子を表す[24]。長距離のクーロン相互作用は Ewald 法で[25]、短距離の相互作用は Buckingham ペアポテンシャルで表現する[26]。Buckingham ペアポテンシャルのカットオフは 10.5 Å とした。格子エネルギーは、

$$E_L = \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \left(\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}\right) \right] \quad (4-2)$$

で表される。ここで、 r_{ij} はイオン i と j の間の距離、 q_i と q_j はイオンの電荷、 ϵ_0 は自由空間の誘電率である。本研究で用いた Buckingham ポテンシャル・パラメータの詳細を Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Buckingham interionic potential parameters.

Interaction	A_{ij}/eV	$\rho_{ij}/\text{\AA}$	$C_{ij}/\text{eV \AA}^6$	Reference
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	22764.3	0.149	43.0	[27-30]
$\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$	1214.4	0.3522	0	[30]
$\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$	774.2	0.3538	0	[28]
$\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1329.82	0.3087	0	[27, 28, 30]
$\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1156.36	0.3299	0	[27]

4-2-3. 静的格子緩和及び分子動力学法

静的格子シミュレーションにおいて、完全格子の原子配置と格子ベクトルともに緩和させた。BFGS 最小化によって GULP コードを用いて計算を行った[31]。これらの計算は格子定数の計算値と実験値を比較することでポテンシャルの良否を判定する際に特に有効である。分子動力学 (MD) 計算にはシミュレーション・パッケージを用いた。 $A_2B_2O_5$ ユニットセルを $10 \times 10 \times 8$ 倍したスーパーセルを用い、7200 粒子を含む構造を作製した。計算における時間ステップは 1 fs とした。各計算において 50 000 ステップ (50 ps) 定圧分子動力学 (NPT) アンサンブルによって平衡化を行った。この初期計算では、セル体積を格子角度も緩和させながら計算を行い、各系における格子定数の平衡化を行った。この初期平衡化は、短時間で平衡状態を得るために高温且つ構造が熱的に安定であった温度で行った。このような観点から、BSC および BSF において 2000 K で初期平衡化を行ったが、BSCF においては 2000 K で構造を維持できなかったため、1773 K で初期平衡化を行った。系の平衡化については、Fig. 4-4 に示すように MD 計算時間に対するエネルギー変化によって確認した。

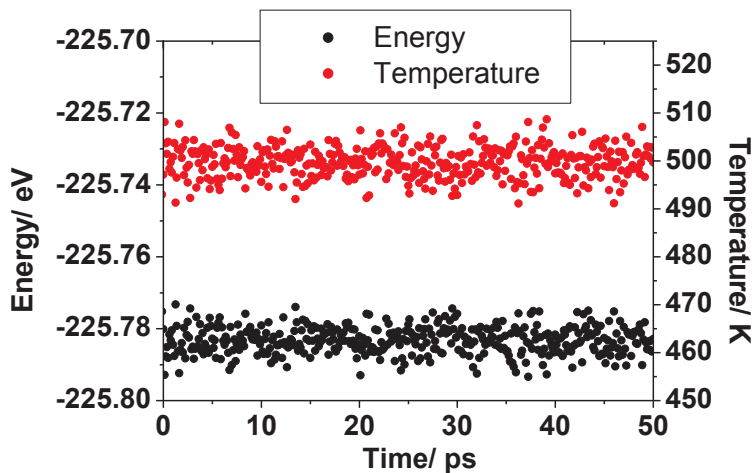


Fig. 4-4 Configurational energy and temperature for BSCF ($d = 0.5$) at 500 K as a function of time after 50 ps equilibration by MD simulation.

2000 K または 1773 K の平衡化によって得られた構造を用いて、これらの系を NPT アンサンブルで連続的に格子の平衡化を行いながら連続的に温度を下げることで各温度の系を得た。このプロセスによって、各温度で直接加熱するよりも早く平衡状態に達することが可能である。温度を下げるプロセスでは、10 K ステップで 5 ps ずつ計算しながら、繰り返し温度を下げていった。今回取り扱った温度については、拡散についての情報を得るため、更に 50 ps の定温分子動力学 (NVT) アンサンブルによって計算を行った。温度と圧力の制御には Nosé-Hoover 熱浴 [33, 34]を用いた。これらのデータは Visual Modolecular Dynamics (VMD) パッケージ [35]を用いて分析を行った。

イオン輸送能を計算するため、各温度についてイオンの平均二乗変位 (MSD) を算出した。 N 個のイオンを有する系におけるイオン i の初期位置 $r_i(t_0)$ に対する位置 $r_i(t + t_0)$ 、時間 t の MSD は、次のように表される。

$$\langle r^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (r_i(t + t_0) - r_i(t_0))^2 \right\rangle \quad (4-3)$$

高温において、酸素の MSD は時間に対して増加していき、構造内を拡散していることが確認された。酸素の拡散係数 D は時間に対する MSD の傾きから、次のように表わされる。

$$\langle |r_i(t + t_0) - r_i(t_0)|^2 \rangle = 6Dt + B \quad (4-4)$$

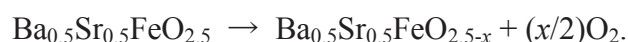
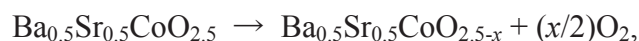
ここで、 B は熱振動による原子位置のパラメータである。500 – 2000 K の温度域で拡散係数を得た。これについては 4-3-2 節で議論する。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 緩和構造

BSC、BSF 及び BSCF の格子定数の計算値及び実験値を Table 4-2 に示す。BSC、BSF 及び BSCF の格子定数の初期値は実験的に報告されている値を用いた[17, 18, 37]。格子の静的計算及び 500 K での MD 計算は $d = 0.5$ (完全に無秩序) における計算から緩和構造を得た。計算値と実験値の体積差は、BSC と BSCF においてそれぞれ比較的大きい 15.9%、14.1%であったが、BSF は 3.3%のみであった。BSC と BSCF の格子の過小評価は、Buckingham ポテンシャル・パラメータの Co-O イオンペアによるものと考えた。Buckingham ポテンシャルは指数項を含んでいるため、小さな過大評価や過小評価が格子定数の大きな逸脱へと繋がる。本研究では、Co-O のパラメータはペロブスカイト型構造で最適化されている LaCoO₃ 及び Co 置換 BaTiO₃ である Ref. 27, 28, 30 から選んだ。他に報告されている Co-O パラメータ [40, 41] も試したが、Table 4-3 に示すように今回用いたポテンシャル・パラメータが最も実験値に近い値を示すことを確認した。したがって、Table 4-1 に示したパラメータが秩序パラメータ d に対する酸素の拡散及び構造の傾向を得るのに最適であると判断した。

更に、実験においては BSC の格子体積の方が BSF のそれよりも大きいが、今回の計算では逆に BSF の格子体積が BSC のそれよりも大きくなっている。しかし、BSC と BSF の実験的な酸素化学量論組成の違いが、この格子体積の相違に影響している可能性が考えられる。例えば、実験的に報告されている BSCF の酸素化学量論組成は 2.31 – 2.74 という幅広い数値の違いが見られる [4-6, 42-46]。加えて、Kotomin ら、Mastrikov ら、Merkle ら、Kuklja らは第一原理計算によって、酸素価格両論組成を固定した場合の BSF の格子定数 (3.92 Å) は BSC の格子定数 (3.90 Å) よりもわずかに大きいことを報告している [10-12, 47]。そこで、本研究でも DFT 計算によって、BSC 及び BSF の酸素化学量論組成を定量的に比較するため、BSC 及び BSF の酸素空孔生成エネルギーを算出した。詳細には、以下の式を考えた。



これら $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.5-x}$ 及び $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5-x}$ において、 $x = 1/8$ の場合について DFT 計算を行った。全ての第一原理計算には Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [48, 49] を用い、計算条件は一般化密度勾配補正 (GGA-PBE) [50] 及び平面波基底 (PAW) [51] 法を用いた。平面波のカットオフ値は 500 eV とし、 $3 \times 3 \times 3$

Monkhorst-Pack k -point サンプリングを行った。スーパーセルは単位セルを $2 \times 2 \times 2$ 倍して構築した。 $x = 1/8$ の酸素化学量論組成を形成するため、酸素空孔をセル内に導入した。計算の結果、得られた構造から擬立方晶格子パラメータ、すなわち、ペロブスカイト ABO_3 ユニットセルのセル体積の立方根 $a_p (= \sqrt[3]{V})$ を計算した。他の文献値と今回の計算結果を Table 4-2 に示す。 $x = 0$ の組成、すなわち $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.5}$ 及び $Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ では、BSC の格子パラメータは $3.92(2) \text{ \AA}$ 、BSF の格子パラメータは $3.98(3) \text{ \AA}$ となった。一方、 $x = 1/8$ の場合は、BSC が $3.95(1) \text{ \AA}$ 、BSF は $4.02(2) \text{ \AA}$ となった。これらの格子パラメータの大小関係は、MD シミュレーションの傾向と一致する (Table 4-2)。また、Fig. 4-5 に示すように、BSC の酸素空孔生成エネルギーは $0.6 - 2.0 \text{ eV}$ 、BSF のそれは $2.9 - 3.8 \text{ eV}$ の値となった。このことから、BSC は BSF に比べて、酸素空孔が生成し易いと考えられる。そのため、還元によって BSC の方が BSF よりも 2 価に還元した遷移金属イオンが多くなると考えられる。同様に、Kotomon ら、Mastrikov ら、Merkle らは DFT 計算によって、酸素空孔生成エネルギーは BSC (1.21 eV) の方が BSF (2.22 eV) よりも小さいことを報告している[10, 11, 47]。一般的に、酸素空孔数及び 2 価のカチオンが増加するにつれて格子体積は増大するため、同じ酸素分圧下において BSC の擬立方格子パラメータは BSF のそれより大きくなる傾向にあるといえる。今回観察された BSC 及び BSF の格子パラメータの計算値と実験値の違いは、酸素化学量論組成が実験では変動する影響に由来すると考えられる。

Table 4-2 Comparison of computationally and experimentally determined lattice parameters for BSC, BSF and BSCF. Two computational methods were used for static lattice and MD simulations, as described in section 2. MD simulations were performed in the NPT ensemble at 500 K for 50 ps.

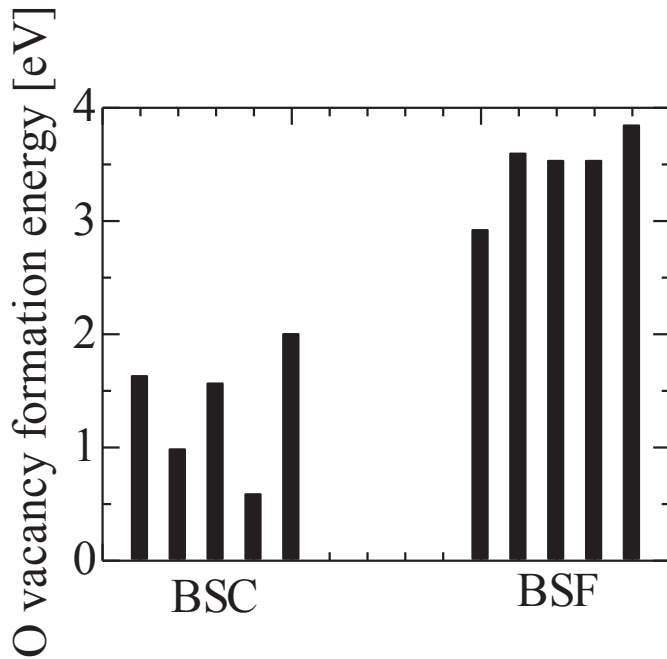
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (BSC)	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Volume/ \AA^3
Boulahya <i>et al.</i> (exp.) [18]	3.990	3.990	3.990	63.503
Present static lattice simulation ($\delta = 0.5$)	3.766	3.766	3.766	53.397
Present MD simulation ($\delta = 0.5$)	3.770	3.773	3.781	53.782
Present DFT calculation ($\delta = 0.5$)	3.92(6)	3.94(7)	3.91(7)	60(1)
Present DFT calculation ($\delta = 0.625$)	3.96(6)	4.02(7)	3.88(7)	61.7(5)

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (BSF)	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Volume/ \AA^3
Ovenstone <i>et al.</i> (exp.) [17]	3.931	3.931	3.931	60.757
Present static lattice simulation ($\delta = 0.5$)	3.887	3.887	3.887	58.730
Present MD simulation ($\delta = 0.5$)	3.875	3.876	3.888	58.393
Present DFT calculation ($\delta = 0.5$)	3.96(4)	3.98(8)	3.99(8)	63(2)
Present DFT calculation ($\delta = 0.625$)	3.98(2)	4.13(3)	3.97(2)	65.2(7)

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Volume/ \AA^3
Koster and Mertins (exp.) [37]	3.983	3.983	3.983	63.187
Ovenstone <i>et al.</i> (exp.) [17]	3.986	3.986	3.986	63.340
Wei <i>et al.</i> (exp.) [38]	3.988	3.988	3.988	63.402
McIntosh <i>et al.</i> (exp) [39]	4.03211(4)	4.03211(4)	4.03211(4)	65.5537
Present static lattice simulation	3.786	3.786	3.786	54.278
Present MD simulation	3.797	3.800	3.800	54.817

Table 4-3 Comparison of Buckingham pair potentials for $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$ in BSC.

Interaction	A_{ij}/eV	$\rho_{ij}/\text{\AA}$	$C_{ij}/\text{eV \AA}^6$	Pseudo cubic lattice parameter $a_p/\text{\AA}$	MD stability	Reference
$\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1329.82	0.3087	0	3.766	Stable	[52-54]
$\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1007.11	0.3069	0	3.586	-	[55]
$\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1226.31	0.3087	0	3.712	-	[56]
$\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1371.71	0.3087	0	3.780	-	[56]
$\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1156.61	0.3087	0	3.679	-	[56]
$\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1006.61	0.3087	0	3.601	-	[56]
$\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1226.31	0.3087	0	3.915	Unstable	[56]
$\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$	682.172	0.3945	0			[57]
$\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$	905.7	0.3976	0			[58]
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	9597.96	0.2192	32.00			[56]

**Fig. 4-5 Oxygen vacancy formation energies for BSC and BSF with oxygen vacancy in 5 different sites.**

ここで、BSC、BSF 及び BSCF の配置エネルギーは秩序パラメータ d が増加するにつれて増加した (Fig. 4-6)。すなわち、過去に同様に第一原理計算によって報告されているように [8, 9]、Ba と Sr の秩序配列がエネルギー的に安定となる。したがって、Ba/Sr 配列の無秩序性が実験的に観察されるのはエントロピーの寄与によるもので、 c 軸方向の部分的な Ba/Sr 秩序配列が合成条件によって形成される可能性が考えられる。

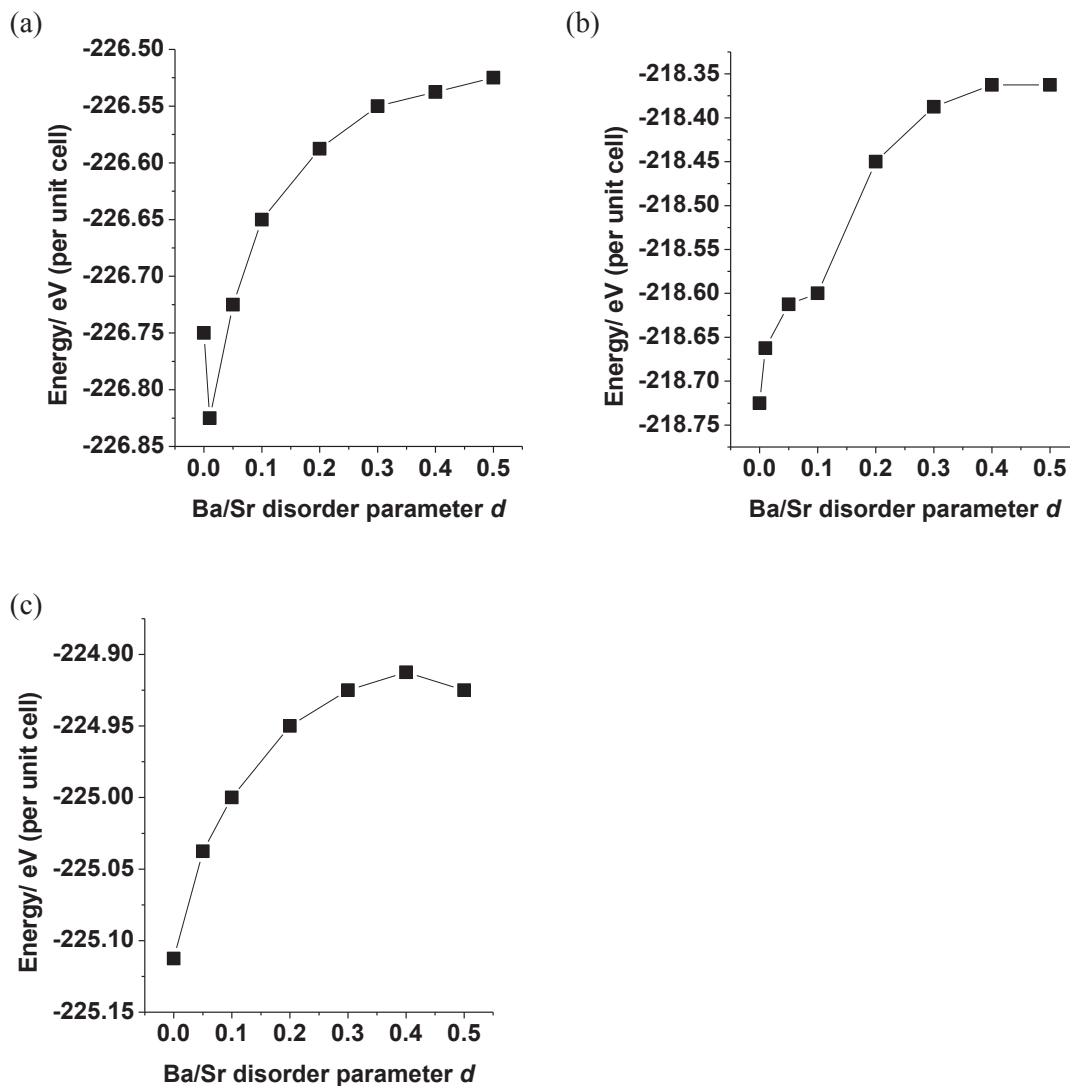


Fig. 4-6 Configurational energies for (a) BSC, (b) BSF and (c) BSCF as a function of Ba/Sr disorder parameter d . Energies were averaged during 50 ps of production run after equilibration at 1200 K by MD simulations.

4-3-2. 分子動力学シミュレーション

MD シミュレーションによって計算した温度に対する擬立方格子パラメータ a_p を Fig. 4-7 に示す。温度に対する格子パラメータの傾き、すなわち熱膨張係数は、A サイト秩序配列を有する BSC 及び BSCF ($d \leq 0.1$) において 1750 K 付近で増加した。A サイト秩序配列を有する BSC、BSF 及び BSCF ($d = 0$) の酸素占有率の温度依存性を Fig. 4-8 に示す。BSC 及び BSCF において O@Sr-O 面の占有率が 1500 K 以上で増加しており、これらの傾向は格子パラメータの温度に対する大幅な増加と一致する (Fig. 4-7)。したがって、温度に対する熱膨張係数変化は酸素/空孔配列の無秩序化による相転移によるものであることが示唆された (Fig. 4-8)。Fig. 4-7(d) に示すように、 d の値が増加すると相転移温度が減少する。また、BSF の $d > 0.05$ においても同様の傾向がみられたが、 $d \leq 0.1$ においては、温度に対する格子パラメータ及び酸素占有率の変化は見られなかった。

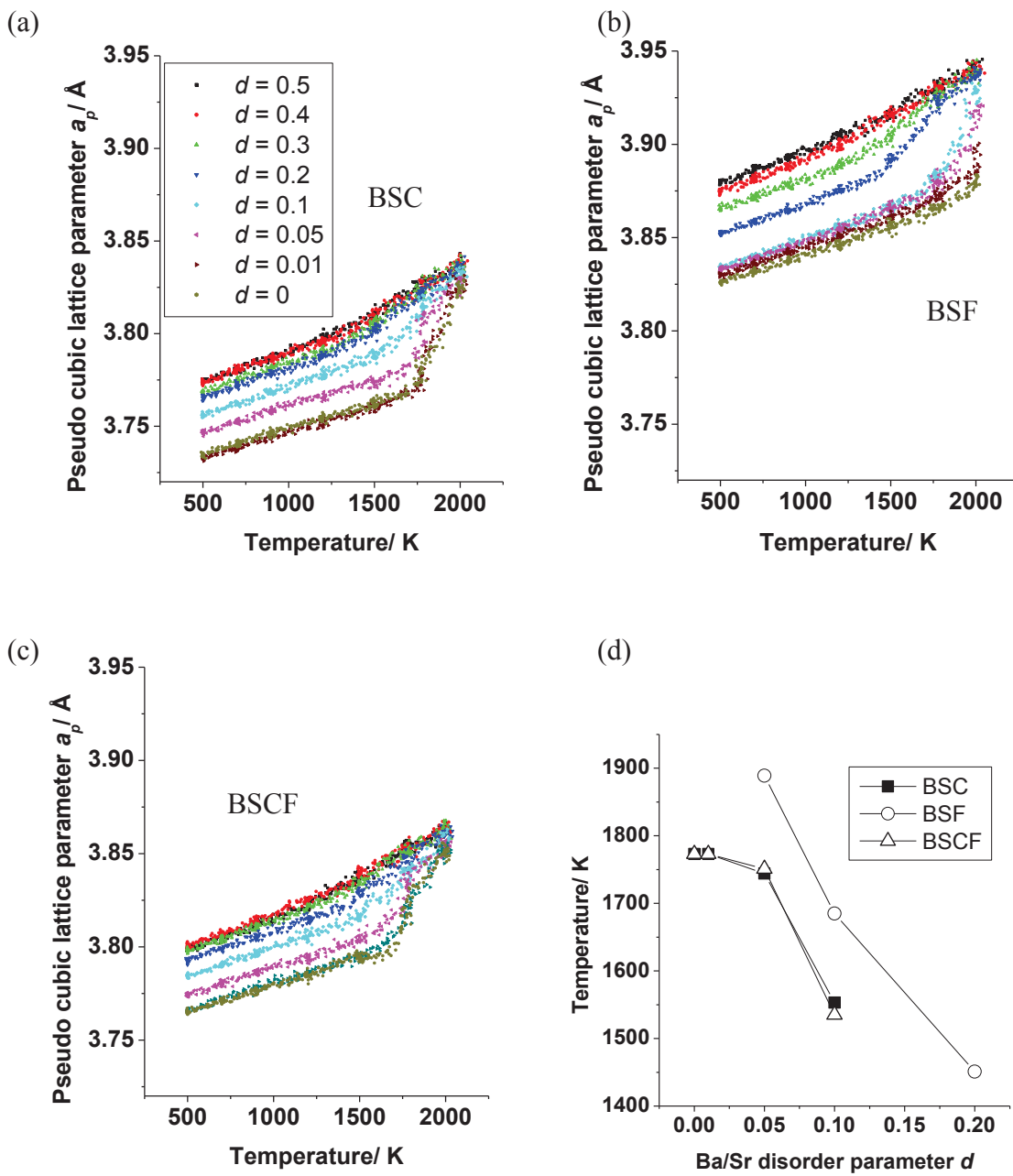


Fig. 4-7 Calculated pseudo cubic lattice parameter a_p ($= \sqrt[3]{V}$) for Ba/Sr ordered and disordered (a) BSC, (b) BSF and (c) BSCF. (d) Phase transition temperature as a function of Ba/Sr disorder parameter, d .

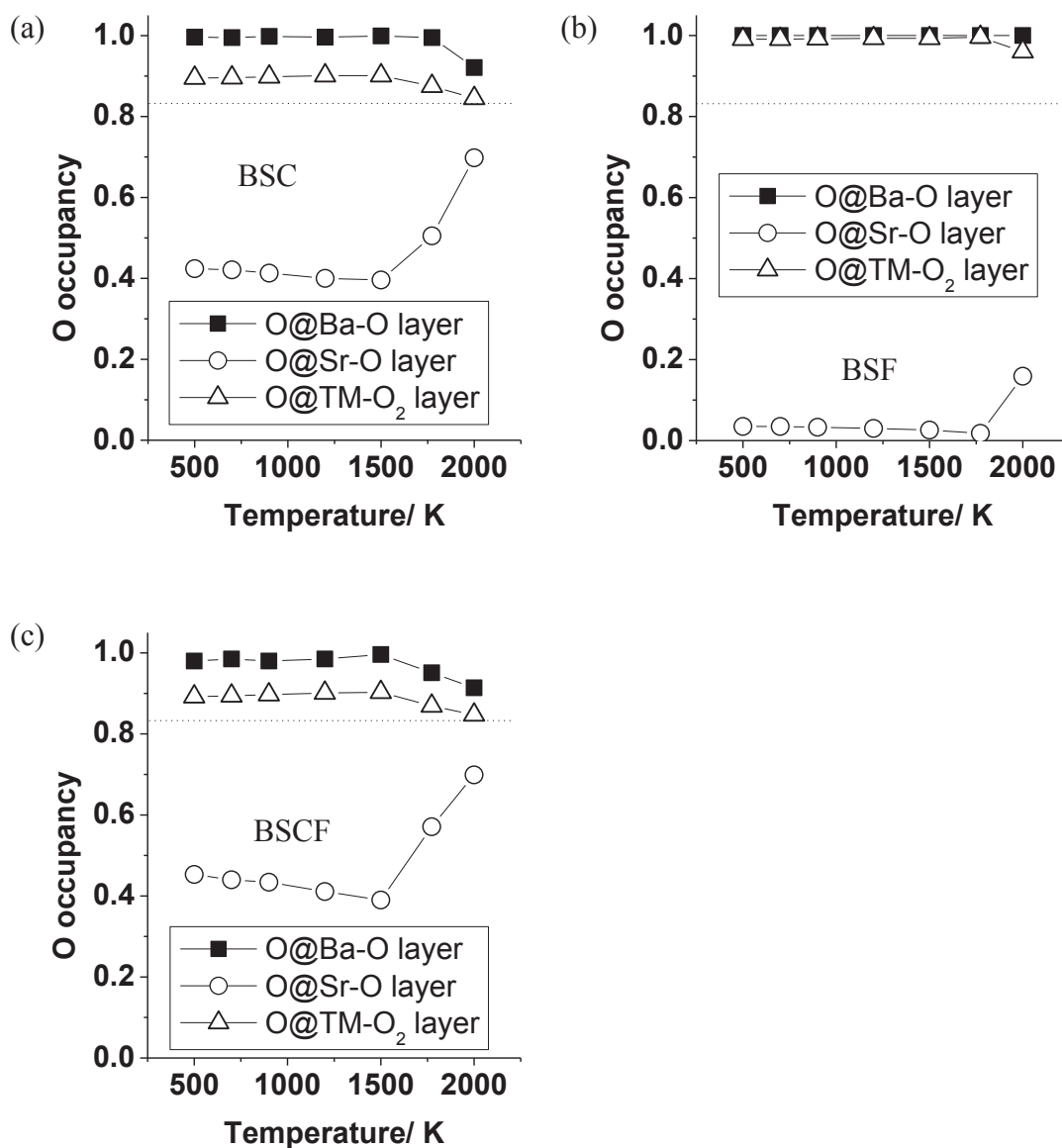


Fig. 4-8 Calculated oxygen occupancies of the three oxygen sites defined in Fig. 1 for Ba/Sr ordered ($d = 0$) (a) BSC, (b) BSF and (c) BSCF.

次に、イオン拡散能について検討する。全ての計算において、酸素の MSD は時間に対して直線的に増加したが、カチオンの MSD は一定値であった (Fig. 4-9)。したがって、これらの材料中において酸素のみがサイト間ホッピングメカニズムによって拡散することが確認された。ここで、Ba/Sr の初期配列は、時間に対する MSD が一定値であったように、MD シミュレーション前後において保持されたままであった。 d パラメータは実際の系では固有の値となるが、MD シミュレーション時間が非常に短いため、格子中のカチオンホッピングを観測するには不十分であったと考えられる。Fig. 4-10 に 3 つの組成及び様々な d 値における今回の計算及び実験的に報告されている酸化物イオン拡散係数のアレニウスプロットを示す。A サイトカチオンが無秩序配列した構造における拡散係数及び活性化エネルギーは、BSCF の実験値と良く一致した [4, 59]。 $d = 0.5$ における BSCF の計算値と実験値の違いは拡散係数において 4%、活性化エネルギーにおいて 8%であったが、BSCF の $d = 0$ においては一致しなかった。今回計算した温度域において、A サイト無秩序配列構造は、秩序配列構造よりも高い拡散係数及び低い活性化エネルギーを有する。Fig. 4-11(a), (b) に d と 1200 K における拡散係数の関係及び d と活性化エネルギーの関係をそれぞれ示す。詳細には、BSC の $d \leq 0.1$ 及び BSF の $d \leq 0.2$ において、酸化物イオン拡散係数は急激に減少し、活性化エネルギーは急激に増加したが、BSCF では、 $d \approx 0$ においてもこのような急激な導電性の変化は観測されていない。これらの 1200 K における d 値に対する拡散能の変化は、Fig. 4-7 における格子体積変化と対応する。無秩序配列相 ($d = 0.5$) では、700 – 2000 K における拡散係数と活性化エネルギーについて良く一致したが、秩序配列相 ($d = 0$) の活性化エネルギー (e.g. BSCF において 1.4 eV) は、DFT 計算によって過去に算出された値 (0.4 – 0.5 eV) [9, 11] よりも非常に高い値となった。この違いは、相関効果 (correlation effect) によるものと思われる [61]。DFT 計算では酸素の単サイト間ジャンプのみしか考慮していないが、本 MD シミュレーションでは複数ステップに渡る連続的なジャンプ過程を考慮しているため、相関効果を包含した効果が得られる。Fig. 4-12 に 1200 K の $d = 0$ 及び $d = 0.5$ における酸素拡散の軌跡を示す。実際に $d = 0$ のとき、酸素はジャンプするが、隣接サイトのみジャンプに限られている。一方、 $d = 0.5$ においては格子全体に酸素が広がっている。したがって、Ba/Sr 及び酸素/空孔秩序配列が酸素 (空孔) のトラッピング効果を引き起こし、時間に対する MSD の増加を妨げると推察した。すなわち、酸化物イオンは配列秩序度合に関係なく隣接サイトに低いポテンシャル障壁 (~ 0.4 eV) でジャンプできるが、酸素/空孔秩序配列を保たせるため

に、元のサイトに戻るジャンプが続いて起こると思われる。以上が、酸素/空孔配列が拡散能に影響を及ぼす原因になると考えられる。

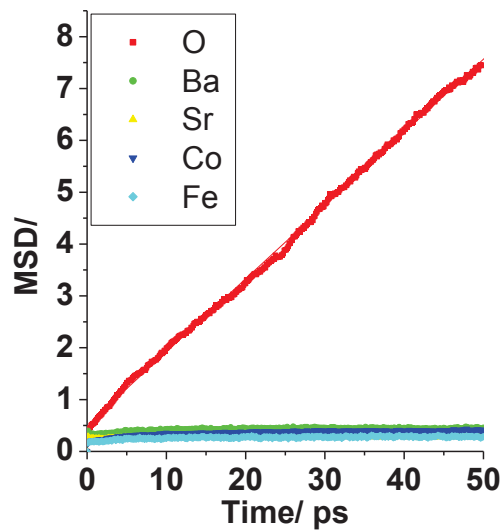


Fig. 4-9 Mean square displacements (MSDs) of ions in BSCF as a function of time at 2000 K.

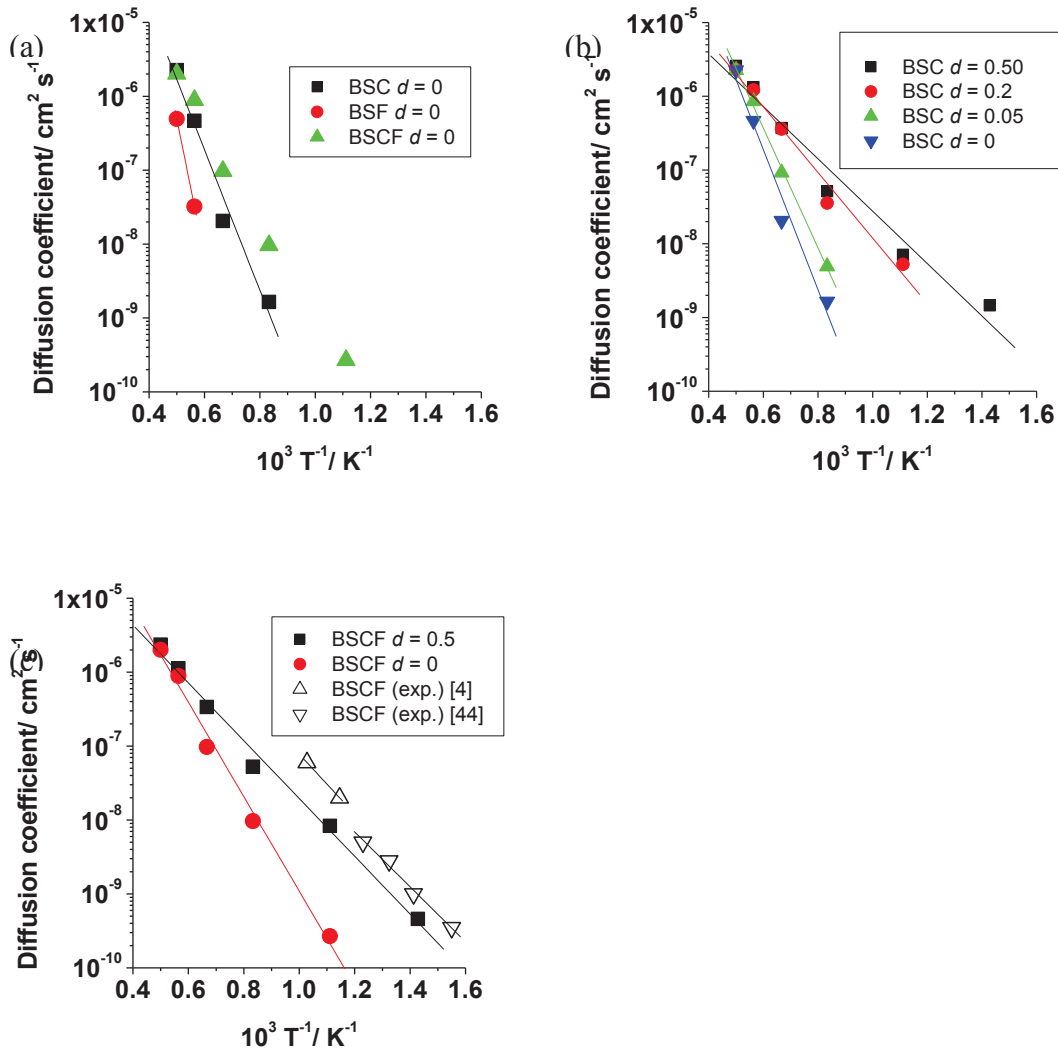


Fig. 4-10 Arrhenius plot of the calculated oxygen diffusion coefficients, D , for (a) Ba/Sr ordered ($d=0$) BSC, BSF and BSCF, (b) BSC at various d , and (c) BSCF at $d=0, 0.5$, with reported plots by Bucher *et al.* [4] and Berenov *et al.* [59].

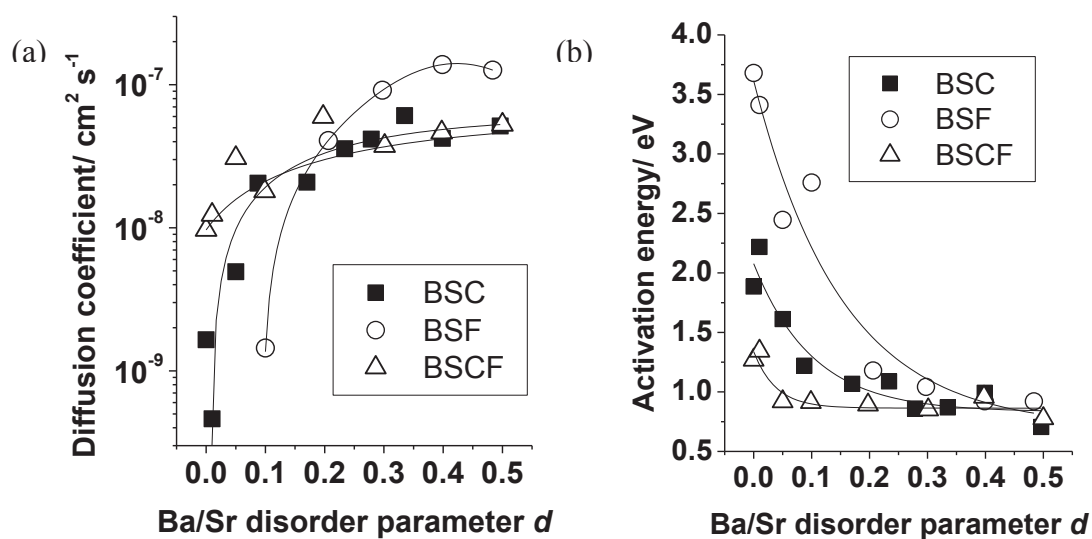


Fig. 4-11 Relationship between the Ba/Sr disorder parameter, d , and (a) the diffusion coefficient, D , at 1200 K and (b) the oxygen diffusion activation energy.

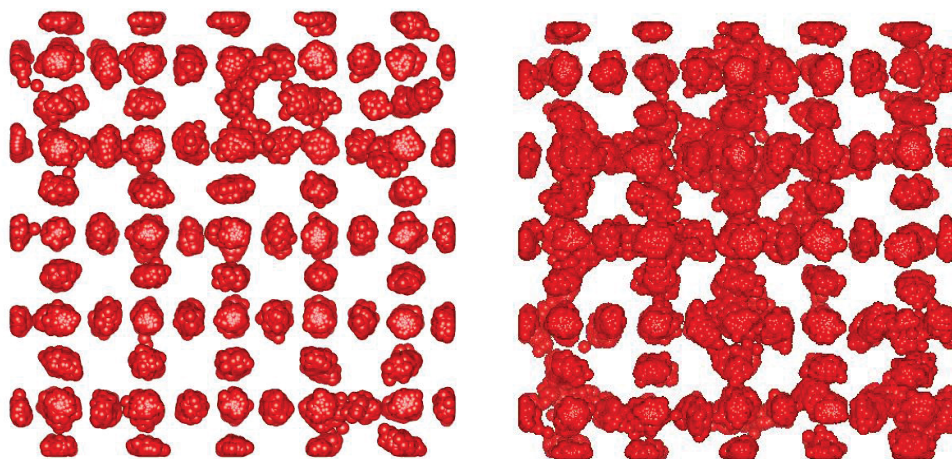


Fig. 4-12 Trajectories of oxygen atoms (red) in MD simulations for BSCF with ordered ($d = 0$, left panel) and disordered ($d = 0.5$, right panel) Ba/Sr arrangement at 1200 K. Both the figures were viewed along c-axis. Note that three oxygen planes, Ba-O, Sr-O, and TM-O₂ planes, are included. (See Fig. 4-3.)

更に、A カチオン配列の違いによる構造変化を調査するため、 d 値に対する酸素占有率変化について検討した。Fig. 4-13 に 500 K における BSC、BSF 及び BSCF の d 値に対する酸素占有率を示す。BSC、BSF、BSCF 全てにおいて、A カチオン秩序配列構造 ($d \approx 0$) では各カチオン面によって酸素占有率が異なることが観察された。O@Ba-O 面は、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ で報告されているように、ほぼ酸素の占有率が 1 に近く、O@TM-O₂ 面は一部占有されており、O@Sr-O 面は最も少ない占有率 (~ 0.4) であった。特に、BSF において O@Sr-O 面はほぼ空孔であった。このような、Sr-O 面で空孔濃度が高くなるような酸素秩序配列構造から、正方晶になると考えられる。一方、A カチオンが無秩序配列 ($d \approx 0.5$) となる構造では 3 つの酸素サイトにおいて酸素占有率がほぼ等しくなり、空孔が均一に分布していることが示唆された。したがって、格子パラメータ a_p と酸素/空孔配列との関係 (Fig. 4-7, Fig. 4-8) と同様に、A サイトの Ba/Sr 配列は 3 つの酸素サイトの酸素空孔の秩序配列に大きく依存すると考えられる。

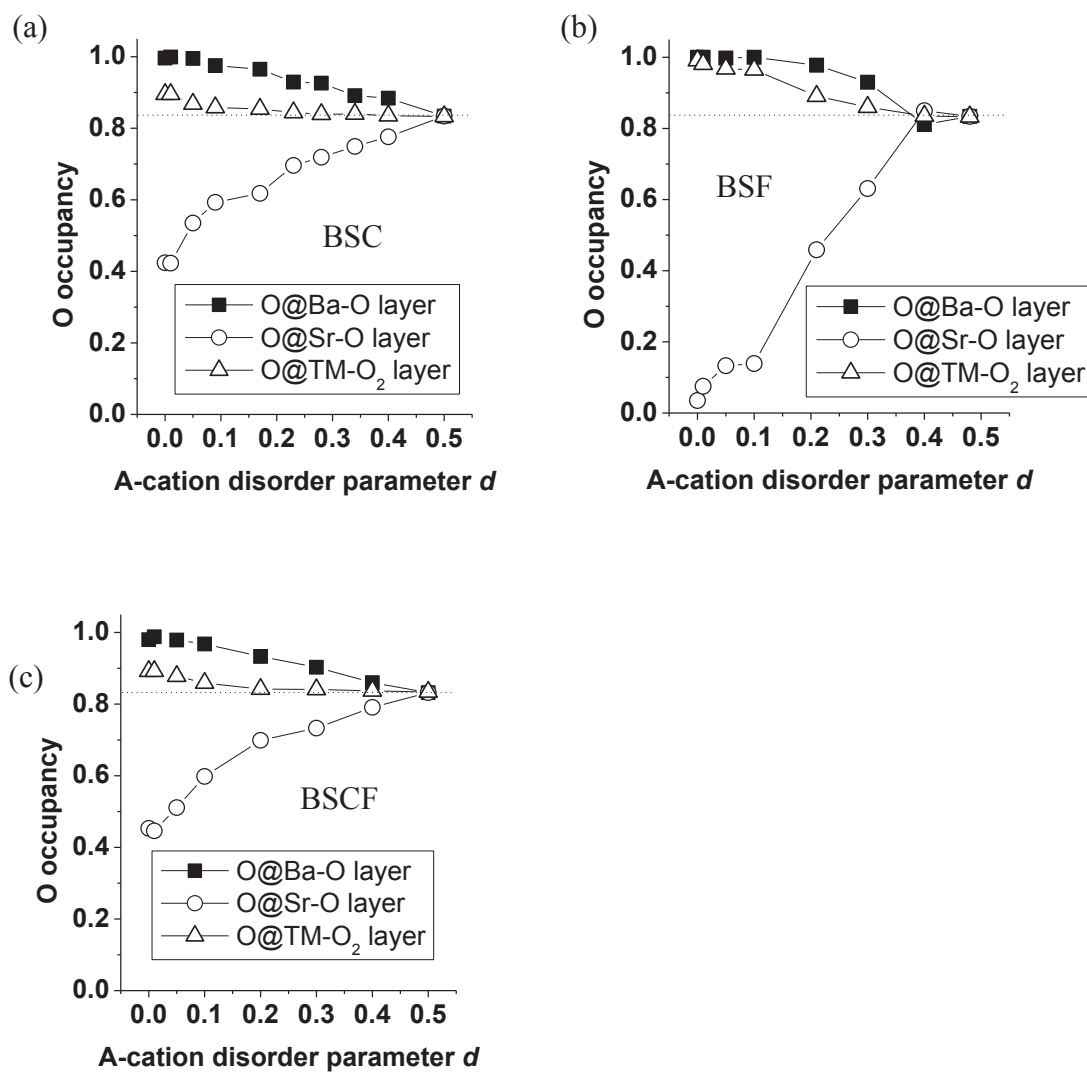


Fig. 4-13 Calculated oxygen occupancies of the three oxygen sites defined in Fig. 1 for (a) BSC, (b) BSF and (c) BSCF as a function of the Ba/Sr disorder parameter, d . Dotted line indicates an oxygen occupancy of 5/6, above which the oxygen/vacancy arrangements become fully disordered.

続いて、酸素拡散経路について検討する。Fig. 4-14 に Ba/Sr 無秩序配列型 BSCF ($d = 0.5$) 及び Ba/Sr 秩序配列型 BSF ($d = 0$) における全てのシミュレーション時間ステップで平均化した酸素原子の等密度面を示す。Ba/Sr 無秩序配列 BSCF ($d = 0.5$) の酸素等密度面は全ての酸素サイトに広がっている (Fig. 4-14)。すなわち、酸素は全ての酸素サイトを経由して拡散する。同様の酸素等密度面が Ba/Sr 無秩序配列 BSC 及び BSF で観察された。平衡後 (Fig. 4-8(b)、Fig. 4-13(b))、Ba/Sr 秩序配列 BSF において酸素の秩序配列がみられた。A サイトカチオン秩序配列 BSF において、1500 K 以下では酸素の MSD は一定値であり、酸素は拡散しなかった。特に O@Ba-O 面の酸素は 1500 K 以上となっても拡散しなかった。したがって、GBCO の場合と同様に、酸素は O@Sr-O 面 - O@TM-O₂ 面経路のみを経由して拡散する。1200 K において、O@(Ba/Sr)-O 面中の酸素の *a-b* 面に沿った振動及び O@TM-O₂ 面中の *c* 軸方向に沿った振動が観察された (Fig. 4-14(b))。O@(Ba/Sr)-O 面 - O@TM-O₂ 面経路は、1773 K において B カチオン周囲で円状に形成されている (Fig. 4-14(c))。この拡散経路は Yashima ら [62-64] の最大エントロピー法 (MEM) 核密度分布マップによる報告と一致する。この円形の拡散経路は BSC よりも BSF でより顕著に表れた。イオン半径は Fe³⁺ イオン (0.645 Å) の方が Co³⁺ イオン (0.61 Å) よりも大きいことから、これは B カチオンのイオン半径が影響していると考えられる [65]。

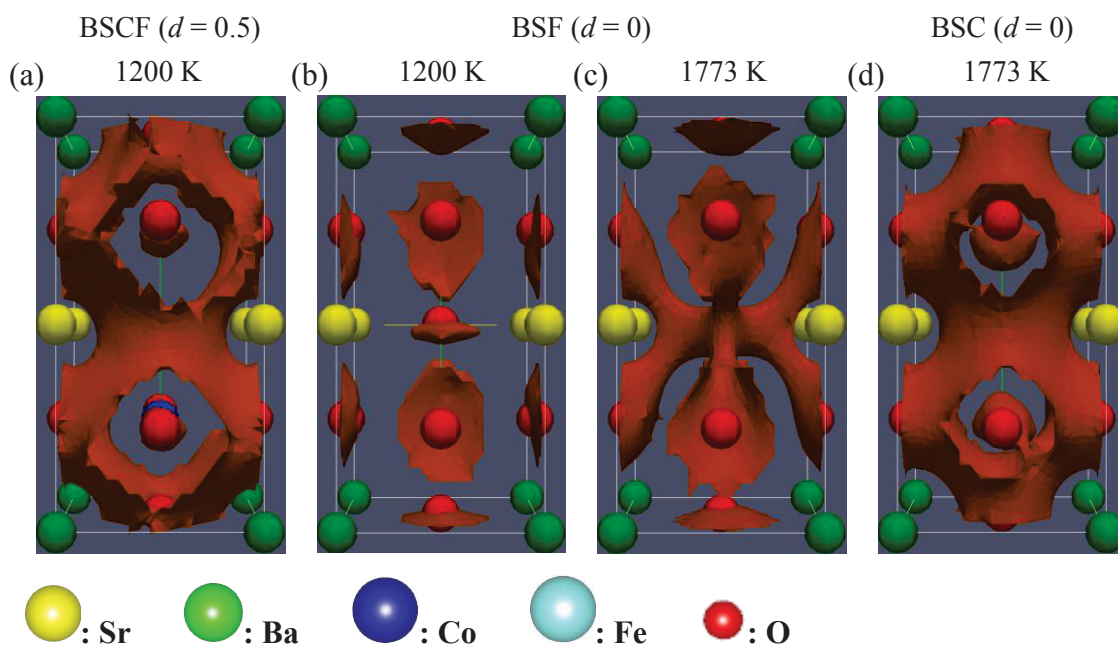


Fig. 4-14 Calculated oxygen density isosurfaces, which show the positions of the atoms at all simulation time steps, for (a) Ba/Sr disordered BSCF ($d = 0.5$) at 1200 K, ordered BSF ($d = 0$) at (b) 1200 K and (c) 1773 K and (d) ordered BSC ($d = 0$) at 1773 K, showing the oxygen migration pathways.

拡散経路について更に詳しく調査するため、BSC、BSF 及び BSCF において酸素占有率に対する拡散係数及び活性化エネルギーを調査した (Fig. 4-15)。 $d \leq 0.1$ において、O@Ba-O 面の酸素占有率が 1 よりも小さくなると、拡散係数は大きく増加し、活性化エネルギーは大きく減少した。これは d 値に対する拡散係数及び活性化エネルギーにおいて観察された傾向と同様である。このことから、活性化エネルギーは O@Ba-O 面の酸素占有率に支配されていることが示唆される。O@Ba-O 面の酸素占有率が 1 に近くなると、O@Ba-O 面の酸素は移動せず、O@Ba-O 面を経由した酸素拡散を妨げるため、拡散係数は減少する。BSF において、 $d = 0$ のとき全ての O@Ba-O 面及び O@TM-O₂ 面は全占有している。したがって、酸素拡散係数は BSF の $d \leq 0.1$ で低くなり、O@TM-O₂ 面 - O@Sr-O 面経路のみを経由して酸素拡散が起こる。すなわち、酸素拡散は 1800 K 以上で二次元的に起こる (Fig. 4-15(c))。また、BSC と BSCF において $d = 0$ のとき、O@Ba-O 面、O@Sr-O 面及び O@TM-O₂ 面の酸素占有率はおよそ 1、0.4、0.9 となった。したがって、O@Ba-O 面 - O@TM-O₂ 面拡散経路は BSF の場合と同様に O@Ba-O 面によって妨げられる。しかし、相互作用が弱いため、O@TM-O₂ 面中の酸素空孔の存在が O@Ba-O 面 - O@TM-O₂ 面拡散を引き起こし、BSF と比較して中温域で酸素拡散が起こると考えられる (Fig. 4-15(c)及び(d))。まとめると、BSCF 関連材料において高速な酸素拡散能を得るためには、3つの酸素サイト全てに酸素空孔を形成させることが重要であることがわかった。

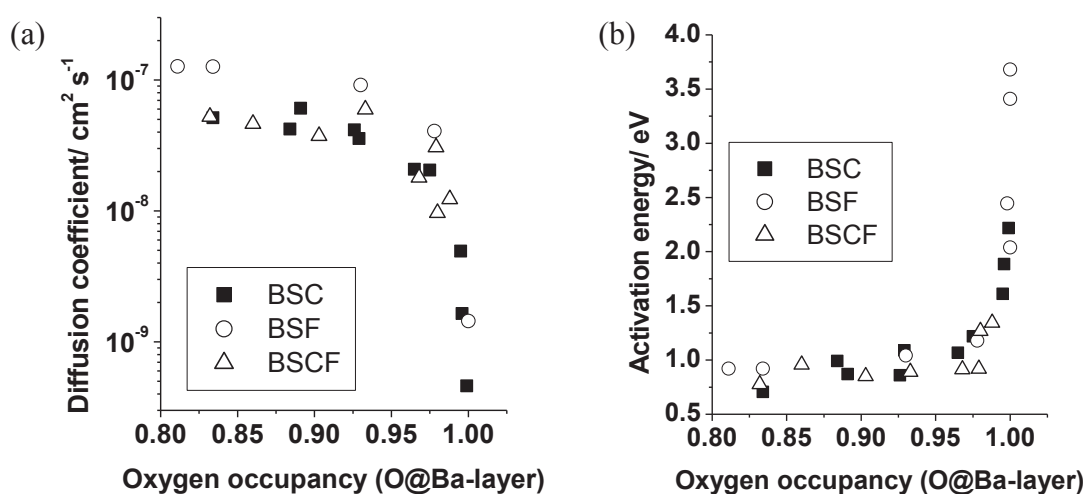


Fig. 4-15 Relationship between the oxygen occupancy in the O@Ba-O plane and (a) the diffusion coefficients and (b) the activation energy for BSC, BSF and BSCF.

最後に、今回得られた BSCF の結果からは、A カチオン配列の無秩序性が強くなる (d 値が大きくなる) につれて、酸化物イオン拡散係数は増加したのに対し、Parfitt ら [13]によって報告された GBCO の MD シミュレーションによる拡散係数は、配列の無秩序性が強くなる (d 値が大きくなる) につれて減少するという、BSCF と GBCO で逆の傾向が得られた。この理由の一つとして、カチオンの電荷の違いが考えられる。無秩序配列 BSCF において、A サイトは $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 無秩序配列でカチオン電荷分布は中性となり、 $(\text{Ba}_{\text{Sr}}^{\times}, \text{Sr}_{\text{Ba}}^{\times})$ となる一方で、 $\text{Gd}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ 無秩序配列 GBCO は A サイトに Gd_{Ba}' 及び Ba_{Gd}' という電荷欠陥を生じさせる。したがって、A サイトカチオン無秩序配列 GBCO において酸素空孔は Ba_{Gd}' にトラップされ、酸素拡散能が低下することが示唆される。

4.4. まとめ

酸素拡散メカニズムを理解するため、BSC、BSF 及び BSCF の格子秩序性に対する酸素拡散能の調査を行った。BSC 及び BSCF の $d \leq 0.1$ で 1750 K 以上における格子パラメータの大幅な増加から、この温度で相転移が起こっていることが示唆された。Ba/Sr 秩序構造 ($d \leq 0.1$) では無秩序構造 ($d \approx 0.5$) と比較して低い拡散係数及び高い活性化エネルギーが観察された。拡散係数及び活性化エネルギーの酸素占有率依存性から、これらは O@Ba-O 面の酸素占有率に支配されていることが示唆された。O@Ba-O 面の酸素占有率が最大になると、O@Ba-O 面中の酸素は移動しなくなる (BSC 及び BSCF の $d \leq 0.1$)。O@TM-O₂ 面の酸素占有率もまた最大になると、O@TM-O₂ 面の酸素もまた移動しなくなる (BSF の $d \leq 0.1$)。したがって、BSCF 関連材料において高速な酸素拡散能を得るためには、3つの酸素サイト全てに酸素空孔を形成させることが重要であることがわかった。そして、長距離におけるイオン配列を考慮したメソスケールによる計算から、三次元方向の拡散経路を得ることで、長距離における連続的なイオン拡散につながることを示唆された。

参考文献

- [1] Z. Shao, S.M. Haile, *Nature*, **431** (2004) 170-173.
- [2] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acartürk, U. Starke, *Applied Physics Letters*, **94** (2009) 071908.
- [3] L. Wang, R. Merkle, J. Maier., *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) B1802-B1808.
- [4] E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte, P. Holtappels, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 1032-1035.
- [5] T. Itoh, S. Shirasaki, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, H. Ofuchi, S. Hirayama, T. Honma, I. Hiroshima, *J. Alloys and Compounds*, **491** (2010) 527-535.
- [6] T. Itoh, Y. Nishida, A. Tomita, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, I. Hiroshima, N. Igawa, *Solid State Communications*, **149** (2009) 41-44.
- [7] C.A.J. Fisher, M. Yoshida, Y. Iwamoto, J. Ishii, M. Asanuma, K. Yabuta, *Solid State Ionics*, **177** (2007) 3425-3431.
- [8] S. Ganopadhyay, A.E. Masunov, T. Inerbaev, J. Mesit, R.K. Guha, A.K. Sleiti, J.S. Kapat, *Solid State Ionics*, **181** (2010) 1067-1073.
- [9] M. Lumeij, J. Koettgen, M. Gilleßen, T. Itoh, R. Dronskowski, *Solid State Ionics*, **222-223** (2012) 53-58.
- [10] Y. A. Mastrikov, M. M. Kuklja, E. A. Kotomin, J. Maier, *Energ. Environ. Sci.*, **3** (2010) 1544–1550.
- [11] R. Merkle, Y. A. Mastrikov, E. A. Kotomin, M. M. Kuklja, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) B 219-B226.
- [12] M. M. Kuklja, Y. A. Mastrikov, B. Jansang, E. A. Kotomin, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 18605–18611.
- [13] D. Parfitt, A. Chroneos, A. Tarancón, J.A. Kilner, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 2183-2186.
- [14] E. Magnone, M. Miyayama, E. Traversa, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) B1059-B1066.
- [15] S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H. J.M. Bouwmeester, T. Grande, *Solid State Ionics*, **178** (2008) 1787–1791.
- [16] Z. Yang, A.S. Harvey, A. Infortuna, L.J. Gauckler, *J. Appl. Cryst.*, **42** (2009)

153-160.

- [17] J. Ovenstone, J.-I. Jung, J.S. White, D.D. Edwards, S.T. Misture, *J. Solid State Chem.*, **181** (2008) 576-586.
- [18] K. Boulahya, J.C. Ruiz-Morales, M. Hernando, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, *Chem. Mater.*, **21** (2009) 2045-2054.
- [19] J. Seddon, E. Suard, M.A. Hayward, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 2802-2810.
- [20] E.L. Rautama, V. Caignaert, P. Boullay, A.K. Kundu, V. Pralong, M. Karppinen, C. Ritter, B. Raveau, *Chem. Mater.*, **21** (2009) 102-109.
- [21] S. Streule, A. Podlesnyak, D. Sheptyakov, E. Pomjakushina, M. Stingaciu, K. Conder, M. Medarde, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, J. Mesot, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 094203.
- [22] P.S. Anderson, C.A. Kirk, J. Knudsen, I.M. Reaney, A.R. West, *Solid State Sci.*, **7** (2005) 1149-1156.
- [23] C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 180405.
- [24] M. Born, J. E. Mayer, *Z. Phys.*, **75** (1932) 1-18.
- [25] P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **64** (1921) 253-287.
- [26] R. A. Buckingham, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **168** (1938) 264-283.
- [27] M. Cherry, M.S. Islam, C.R.A. Catlow, *J. Solid State Chem.*, **118** (1995) 125-132.
- [28] M.S. Islam, M. Cherry, C.R.A. Catlow, *J. Solid State Chem.*, **124** (1996) 230-237.
- [29] M.S. Read, M.S. Islam, G.W. Watson, F. King, F.E. Hancock, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 2298-2305.
- [30] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 376-384.
- [31] J. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Tran.*, **93** (1997) 629-637
- [32] I.T. Todorov, W. Smith, *The DLPOLY 3.09.4 User Manual*, Daresbury Laboratory, UK.
- [33] S. Nose, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 511-519.
- [34] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **31** (1985) 1695-1697.
- [35] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics*, **14** (1996) 33-38.
- [36] M.J. Gillan, *Physica B (Amsterdam)*, **131** (1985) 157-174.

- [37] H. Koster, F.H.B. Mertins, *Powder Diffraction*, **18** (2003) 56-59.
- [38] B. Wei, Z. Lii, S. Li, Y. Liu, K. Liu, W. Su, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (2005) A428-A431.
- [39] S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester, *Chem. Mater.* **18** (2006) 2187-2193.
- [40] S.M.Woodley, C.R.A.Catlow, P.Piszora, K.Stempin, E.Wolska, *J. Sol. State Chem.*, **153** (2000) 310.
- [41] D.J.Binks PhD Thesis, University of Surrey (1994).
- [42] H. Wang, Y. Cong, W. S. Yang, *J. Membr. Ssi.*, **210** (2002) 259-271.
- [43] E. Girdauskaite, H. Ullmann, M. Al Daroukh, V. Vashook, M. Bulow, U. Guth, *J. Solud State electrochem.*, **7** (2007) 469-477.
- [44] J. F. Vente, S. McIntosh, W. G. Haije, H. J. M. Bouwmeester, *J. Solid State Electrochem.* **10** (2006) 581-588.
- [45] S. MacIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1737-1742.
- [46] S. MacIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester, *Chem. Mater.* **18** (2006) 2187-2193.
- [47] E.A. Kotomin, Yu. A. Mastrikov, M.M. Kuklja, R. Merkle, A. Roytburd, J. Maier, *Solid State Ionics*, **188** (2011) 1-5.
- [48] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 11169-11186.
- [49] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.*, **6** (1996) 15-50.
- [50] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3865.
- [51] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 17953.
- [52] M. Cherry, M.S. Islam, C.R.A. Catlow, *J. Solid State Chem.*, **118** (1995) 125-132.
- [53] M.S. Islam, M. Cherry, C.R.A. Catlow, *J. Solid State Chem.*, **124** (1996) 230-237.
- [54] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 376-384.
- [55] S.M.Woodley, C.R.A.Catlow, P.Piszora, K.Stempin, E.Wolska, *J. Sol. State Chem.*, **153** (2000) 310.
- [56] D.J.Binks PhD Thesis, University of Surrey (1994).
- [57] M. McCoy, R. W. Grimes, W. E. Lee, *Philosophical Magazine A*, **75** (1997) 833-846.
- [58] C. R. Stanek PhD Thesis, Imperial College London (2003).

- [59] A. Berenov, A. Atkinson, J. A. Kilner, E. Bucher, W. Sitte, *Proceedings of the Eighth Fuel Cell Forum Lucerne, (unpublished)*, (2008).
- [60] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acartürk, U. Starke, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 071908.
- [61] R. Krishnamurthy, Y.-G. Yoon, D. J. Srolovitz, R. Car, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, (2004) 1821-1830.
- [62] M. Yashima, K. Nomura, H. Kageyama, Y. Miyazaki, N. Chitose, K. Adachi, *Chem. Phys. Lett.*, **380** (2003) 391-396.
- [63] M. Yashima, T. Tsuji, *J. Appl. Cryst.*, **40** (2007) 1166-1168.
- [64] M. Yashima, T. Kamioika, *Solid State Ionics*, **178** (2008) 1939-1943.
- [65] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **A32** (1976) 751-767.
- [66] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41** (2008) 653-658.

第5章 総括

エネルギー変換デバイスである二次電池や燃料電池は、電極や電解質に用いられる無機固体中のイオン拡散によって動作するものがある。これらのデバイスのレート特性や変換効率は、多くの場合、イオン拡散能が律速になることで決定される。

第1章では、上記のエネルギーデバイスに用いられる材料に共通する課題について既往の研究を踏まえて論述し、優れた材料を設計するための指針が求められていることを指摘した。特に、近年急速に発展している計算科学的手法によって、原子レベルの結晶構造を基点とした材料設計・開発を行うためには、巨視的なイオン拡散能等の物性へと結びつける必要がある。そこで、本論文ではマルチスケール計算の概念を導入し、具体的な材料機能解析と設計を行った。特に、セラミックス材料におけるリチウムイオンや酸化物イオンの導電現象について、第一原理計算と分子シミュレーションによる手法を適用することにより、原子スケールと巨視スケールという観点の違いにより生じる効果を明らかにすることを目標に設定した。具体的には、(第2章) 実験との比較という観点で $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 材料のイオン導電性を、(第3章) 第一原理計算を基点としたモンテカルロ法による $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料のイオン/空孔配列の決定を、(第4章) イオンのホッピングとホスト格子のイオン配列の関係、及び時間発展による導電経路の解析を実施した。

第2章では、原子スケールの低濃度欠陥 (単欠陥) モデルにおける欠陥生成及びイオンホッピングについて調査し、実験的手法と計算的手法を組み合わせることで、リチウムイオン電池負極材料候補のスピンル型 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)}\text{O}_4$ における結晶構造とイオン導電性の関係について検討した。第一原理計算及びクーロンエネルギー計算から、近接反発力よりもクーロン相互作用が強く影響していることがわかった。クーロン相互作用計算を用いて、 Mg^{2+} ドープが欠陥生成及びイオンホッピングに及ぼす影響を調査したところ、 Mg^{2+} ドープによって欠陥生成エネルギーは増加し、 Li^+ ホッピングのエネルギー障壁は減少することが定性的に示唆された。実験結果との比較により、スピンル型 $\text{Li}-\text{Ti}-\text{O}$ 系材料のイオン導電性において、 Li^+ 欠陥生成の寄与が支配的であることが示唆された。

また、八面体カチオンサイトの $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列を考慮した第一原理 DFT 計算による Li イオンホッピングのシミュレーション結果から、 Li^+ 拡散経路周囲の $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列対称性

によって拡散経路が変化し、直線的な拡散経路からのずれが大きく、曲がった拡散経路であるほどホッピングの活性化エネルギーは減少することが示唆された。このように、局所的な $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ 配列の違いによってホッピングのエネルギー障壁に大きく差が生じることが明らかとなった。一方で、 $0.4 < x \leq 0.5$ の組成において観測されたイオン導電率の急激な低下については、長距離的なイオンの配列に由来するパーコレーション理論で説明できることが示唆された。

このように、局所及び長距離的なイオンの配列が固体内イオン拡散に影響を与えることから、結晶格子中の正確なイオンの配列とホッピングの情報を損なわずに、長距離にわたる膨大な数のイオン配列と拡散を同時に決定し議論する必要があることが明らかとなった。

第2章の結果を受けて、第3章では、原子レベルでのイオン配列による粒子間相互作用を第一原理計算で抽出し、その結果をモンテカルロ法に適用することで長距離的なイオン配列を再現するための研究を行った。具体的には、中温域固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の空気極材料候補として注目されているダブルペロブスカイト型構造の $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO) 中の酸化物イオン拡散メカニズムを解明するため、上述の第一原理 DFT 計算とモンテカルロ法を組み合わせ、実験的な解析が困難な酸素/空孔配列の調査を、様々な酸素組成や温度において行った。その結果、1200 K 以下で酸素と空孔が規則配列した超構造が組成 $\delta = 0.5$ において観察された。この超構造は GdO 面中で b 軸方向に沿って酸素と空孔が交互に配列するという直線的なオーダーリングに起因するものである。温度に対するギブスエネルギー及び酸素占有率から、斜方晶から正方晶への相転移が 1230 K の $\delta = 0.5$ 組成で起こることが示唆された。相転移温度以上において、長距離における直線的な酸化物イオンと空孔の配列は消滅したが、短距離においては直線的な配列が残存していることが観察された。したがって、実験的に観察された、相転移後も変化しない酸化物イオン拡散能の挙動は、短距離の直線的な酸素/空孔配列が残存していることに関連することが示唆された。

長距離におけるイオン配列を考慮した計算から、巨視スケールの拡散経路が確保されている場合、原子スケールの拡散メカニズムが巨視スケールにおいても支配的であることが示唆された。

第4章では、分子動力学法を用いて、原子スケールの粒子間相互作用からホッピン

グも含めた動的なイオン拡散挙動についての研究を行った。本章におけるモデル材料として、中温域 SOFC の空気極材料候補として注目されているペロブスカイト型 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ を取り扱い、格子秩序性に対する酸素拡散能の調査を行うことで酸素拡散メカニズムを理解することを目的とした。詳細には、A サイトの Ba/Sr 配列が秩序及び無秩序配列の場合の酸素組成を $\delta = 0.5$ に固定した $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_{2.5}$ (BSC)、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{FeO}_{2.5}$ (BSF) 及び $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.5}$ (BSCF) の組成において調査した。BSC 及び BSCF の Ba/Sr 秩序構造 ($d \leq 0.1$) で 1750 K 以上における格子パラメータの大幅な増加から、この温度で相転移が起こっていることが示唆された。Ba/Sr 秩序構造 ($d \leq 0.1$) では無秩序構造 ($d \approx 0.5$) と比較して低い拡散係数及び高い活性化エネルギーが観察された。拡散係数及び活性化エネルギーの酸素占有率依存性から、これらは O@Ba-O 面の酸素占有率に支配されていることが示唆された。O@Ba-O 面の酸素占有率が最大になると、O@Ba-O 面中の酸素は移動しなくなる (BSC 及び BSCF の $d \leq 0.1$)。O@TM-O₂ 面の酸素占有率もまた最大になると、O@TM-O₂ 面の酸素もまた移動しなくなる (BSF の $d \leq 0.1$)。したがって、BSCF 関連材料において高速な酸素拡散能を得るためには、3つの酸素サイト全てに酸素空孔を形成させることが重要であることがわかった。

以上の結果は、イオンの秩序配列によってイオン (空孔) が特定サイトにトラッピングされイオン導電性が低下すると解釈できる。

第2章から第4章で示した研究成果から、固体中のイオン導電性は原子スケールにおける粒子間相互作用と長距離的なイオンの配列による巨視スケール効果を同時に検討する必要があることがわかった。そして、高イオン導電体を得るための材料設計指針としては、パーコレーションが起こらないような長距離のイオン伝導経路を確保することが重要であると示唆された。原子スケールの粒子間相互作用やホッピング現象を精密に評価するためには、第一原理計算が有利であるが、その計算コストにより数百原子程度の計算が限界となっている。一方、長距離的なイオン配列効果を含めた計算にはモンテカルロ法や分子動力学法のような分子シミュレーションが有効であるが、粒子間相互作用のパラメータ決定に任意性があるという課題がある。本論文の一部では、両者の手法論を結びつけるマルチスケール計算の技術を用いることで、第1章で提示した課題について解決することに成功した。しかし、第一原理計算の結果を必ずしも分子シミュレーションのパラメータに変換する普遍的な手法論は開発中であり、

また必ずしも効率の良い方法論ではない。このような課題に対する有効な手法論開発が、イオン導電性材料の設計のために今後は必要である。最後に、短距離及び長距離の各計算手法の特徴をまとめたものを Table 5-1 及び Table 5-2 に示す。

Table 5-1 Summary of advantage and disadvantage of each simulations.

	計算手法	計算精度	粒子数
短距離	第一原理計算	良	数百程度
長距離	モンテカルロ法 分子動力学法	粒子間相互作用の パラメータに依存	数万以上

Table 5-2 Summary of advantage and disadvantage of Monte Carlo method and molecular dynamics simulations.

	モンテカルロ法	分子動力学法
系の時間発展性	無	有
原子間に働く力の計算	不要	要

付録

第一原理計算

a. 密度汎関数理論[1]

密度汎関数理論では、有効的な独立粒子ハミルトニアンが得られて、1 電子のスピン軌道に関する次のシュレーディンガー方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|r-R_n|} + \int d^3r' n(r') \frac{1}{|r-r'|} + V_{XC}[n](r) \right] \psi_k(r) = \varepsilon_k \psi_k(r) \quad (5-1)$$

が導かれる。この方程式の左辺のはじめの 3 つの項はそれぞれ運動エネルギー、電子と原子核の静電相互作用エネルギー、及び全電子密度 $n(\mathbf{r})$ の作る電場中の電子の静電エネルギーである。第 4 項は、交換相関ポテンシャルとしてひとまとめにされていて、多体効果を含んでいる。密度汎関数理論の主要な結果は、電子密度 $n(\mathbf{r})$ のみに依存し、厳密な基底状態のエネルギーと密度を与えるような、このポテンシャルの形が存在するということである。この厳密な形は知られていないが、いくつかの近似形がある。式(6-1)の解は密度に関して自己整合的でなくてはならないが、その密度は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (5-2)$$

により得られる。ただし N を系の電子の個数として、総和は式(6-1)で最低固有値 ε_k を持つような N 個のスピン軌道 ψ_k にわたってとる。

多電子系の全エネルギーは

$$E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') + E_{XC}[n] - \int d^3r V_{XC}[n](\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (5-3)$$

により得られる。ここで、パラメータ ε_k は式(1-15)における固有値であり、 E_{XC} は交換相関エネルギーである。式(6-1)に現れる交換相関ポテンシャル $V_{XC}[n]$ はこの交換相関エネルギーの密度に関する汎関数微分

$$V_{XC}[n](r) = \frac{\delta}{\delta n(r)} E_{XC}[n] \quad (5-4)$$

である。エネルギーパラメータ ϵ_k は厳密に言うと1電子エネルギーではないが、クーブマンの定理を拡張したものによって、分光学的な実験と比較するために、しばしば1電子エネルギーとして扱われている。波動関数 ψ_k も特有の意味を持たず、全電荷密度を構成するために用いられるものである。

式(6-1)及び式(6-2)は反復による自己整合させるためのループで解かなくてはならない。つまり、はじめに初期密度 $n(r)$ を選び、個の密度からシュレーディンガー方程式(1-15)を作り、その式を解き、そして式(5-2)から結果として出てくる密度を計算する。次に新しいシュレーディンガー方程式を作り、等々という手順を、密度がもはや明らかに変化しなくなるまで繰り返す。

b. 交換相関ポテンシャルの近似

交換相関ポテンシャルの近似としてまず挙げられるのが局所密度近似(LDA: Local Density Approximation)[2]である。LDA では、電子密度の空間的な変化が穏やかでありほぼ一定とみなせるとして平均場として与え、Kohn-Sham 方程式を解くものである。これは物質中における電子密度の変化が小さい場合に適合すると考えられ、遷移金属酸化物やランタノイド化合物などの強電子相関係になると計算結果がずれてくる。

そこで、この LDA における交換相関ポテンシャルにその平均場に加えて電子密度の一次微分を考慮した近似が考案され、これを一般化密度勾配補正(GGA: Generalized Gradient Approximation)[3, 4]と呼ぶ。

また、d 電子が局在化していると考えられる系について最近用いられている LDA+U (狭義ではGGA+U)[5, 6]は、LDA 近似に Hubbard モデルのオンサイトクーロン相互作用の効果 U を導入した近似である。Hubbard モデルは同一原子内の2つの電子間に起こる反発が重要であると仮定したモデルで、その様子を Fig. 5-1 に示した。

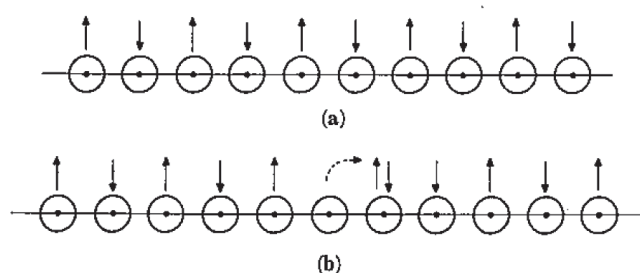


Fig. 5-1 Schematic description of repulsion effect working on the electrons [7].

すなわち、局在化した系における各原子の電子は、他の原子に動かす際に余分な反発エネルギー（エネルギー障壁）を生じる。このエネルギー障壁を U というパラメータで表す。簡単なイメージでは、 U は電子をある原子から取り去る際のイオン化エネルギー I と、中性原子に電子を与える際に生じる電子親和力 A と次の関係に相当する。

$$U = I - A \quad (5-5)$$

このパラメータ U を遷移金属の d 電子にのみ適用し、他の軌道に対しては GGA による電子状態を与える形が $GGA+U$ である。

c. PAW 法[8]

原子周囲のポテンシャルの表現としては擬ポテンシャル法と全電子法に大別できる。擬ポテンシャル法は、内殻電子と原子核についてはデータベース化したものを用いて化学結合に関与する価電子のみを考慮して計算を行う方法であり、計算速度は全電子法に比べて断然速い。しかしながら擬ポテンシャルそのものが交換相関ポテンシャルに影響される等、問題もある。

一方で、全電子法は内殻電子も考慮して計算を行う方法で、計算速度は特に重元素になるほど遅くなる。PAW 法はその全電子法と擬ポテンシャル法の双法の利点を有する手法で、原子核からある半径内の擬ポテンシャルを全電子系のポテンシャルと置き換えてエネルギーを導出する。これは近似的に全電子計算を行うことに相当し、この意味で一般に擬ポテンシャル法より精度が高いとされている。それに加え、他の全電子法より迅速にかつ精度も同程度に計算可能である。

d. Nudged-Elastic Band (NEB) 法

まず第一原理計算によりイオン拡散の始状態及び終状態を構造最適化する。次に、

これら二つのサイトの垂直二等分平面上のみをイオンが動くという条件を付け、イオンの動きを束縛した状態で第一原理計算を行う。これにより、始状態及び終状態二つのサイトの間面の中で最も安定な位置を求め、またその生成エネルギーを算出する。これを Nudged-Elastic Band (NEB) 法という。この NEB 法を繰り返し行うことにより、結晶中でのイオンの拡散経路と活性化エネルギーを算出することが可能である。具体的な NEB 法の模式図を Fig. 5-2 に示す。

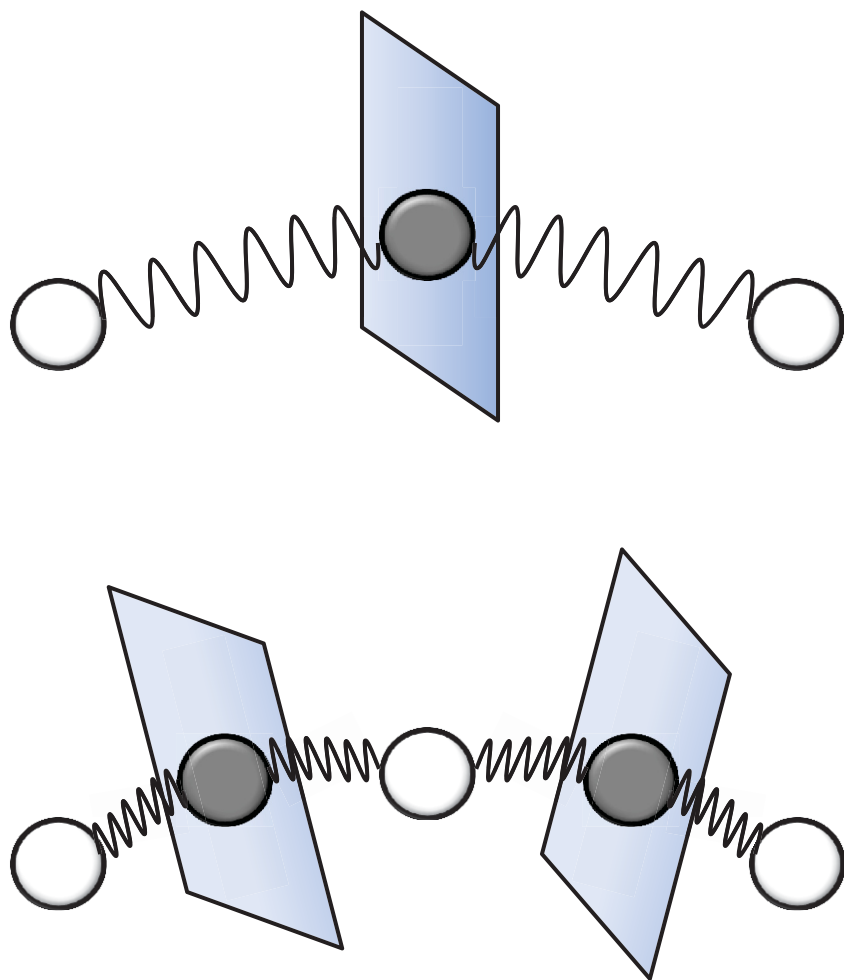


Fig. 5-2 The concept of NEB method.

モンテカルロ法[9]

モンテカルロ法という名前の由来は、賭博の町として有名なモンテカルロ (モナコ王国) からきている。サイコロによって当たりはずれを決める賭博ゲームに似て、乱数を用いて系の粒子の移動の是非を決定し、次々と微視的な状態を作製していく手法だからである。この方法は、主に平衡統計力学、すなわち、熱力学的平衡状態にある系に対するシミュレーション法である。

いま、粒子数を N 、系の体積を V 、温度を T とする正準集団を考える。この統計集団の場合、粒子の位置 r_1, r_2, \dots, r_N のみに依存する量 A の集団平均 $\langle A \rangle$ は、正準分布 $\rho(r)$ 、すなわち、

$$\rho(r) = \frac{1}{Q} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} U(r) \right\} \quad (5-6)$$

を用いて次のように表される。

$$\langle A \rangle = \int A(r) \rho(r) dr \quad (5-7)$$

ただし、 k はボルツマン定数、 $dr = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$ 、 Q は配置積分、 U は粒子間相互作用のエネルギーの和で、それぞれ次のように表される。

$$Q = \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} U(r) \right\} dr \quad (5-8)$$

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (i < j)}}^N u_{ij} \quad (5-9)$$

ここに、 u_{ij} は粒子 i, j 間の相互作用のエネルギーであり、また、3 対相互作用以上の寄与は無視している。

配置積分 Q は、3 次元の場合 $3N$ 重積分となるので、一般的には解析的に解くのは不可能である。また、シンプソン法等の数値積分法の適用も現実的でない。いま、式(6-6)が指数関数であることを考慮すると、式(6-7)の積分に寄与する粒子配置は、ある限られた配置であるという予測が立つ。したがって、積分に大きく寄与する配置を重点的にサンプリングできれば、式(6-7)の評価が可能となる。この加重サンプリングの概念を用い、更に、ある特別な推移確率を用いて粒子配置を次々に作成する方法が、モンテカルロ法である。Metropolis の推移確率 (c 節参照) を用いると、無限個作成した粒

子配置の中のある粒子配置の出現する確率は、正準集団の場合、正準分布に従うものとなる。したがって、式(6-7)は次のように簡単な式になる。

$$\langle A \rangle \approx \sum_{n=1}^M \frac{A(r^n)}{M} \quad (5-10)$$

ここに、 M はサンプリング数、 r^n は n 番目にサンプリングされた粒子配置を意味する。一方、実験室で測定される量 \bar{A} は時間平均された量であり、次のように表される。

$$\langle \bar{A} \rangle \approx \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{(t - t_0)} \int_{t_0}^t A(\tau) d\tau \quad (5-11)$$

集団平均 $\langle A \rangle$ と時間平均 \bar{A} との関係は第5章 a 節で論じられる。

a. 統計集団

ここでは巨視的レベルにおいて、系が時間的に変化しない熱力学的平衡状態にある系について述べる。もちろん、微視的に見た場合、系の粒子が運動していることは言うまでもない。

いま、粒子数を N 、系の体積を V 、温度を T が規定された系を考える。Fig. 5-3 に示すように、系の微視的状態は時間の経過とともに刻々と変化していく。したがって、系の微視的状態に依存する量 $A(t)$ を微視的時間米に測定し、それらを式(6-11)のような形で時間平均すれば、相当する巨視的な量 \bar{A} が得られる。

ここで、時間という概念から離れて、統計的な概念を導入する。Fig. 5-4 のように、 (N, V, T) の条件を満足する多数の微視的状態を考える。これらの微視的状態は、実際の粒子の時間変化によってできるあらゆる微視的状態を模写するために作った人工的な微視的状態の集まりであり、その要素の各々の状態は互いに異なっている。このような掃除の微視的状態の集まりを統計集団 (statistical ensemble) と呼ぶ。もし、統計集団の任意の要素の出現確率がわかれば、物理量 A の統計的な平均値 $\langle A \rangle$ が計算できる。このようにして求める平均を集団平均 (ensemble average) という。

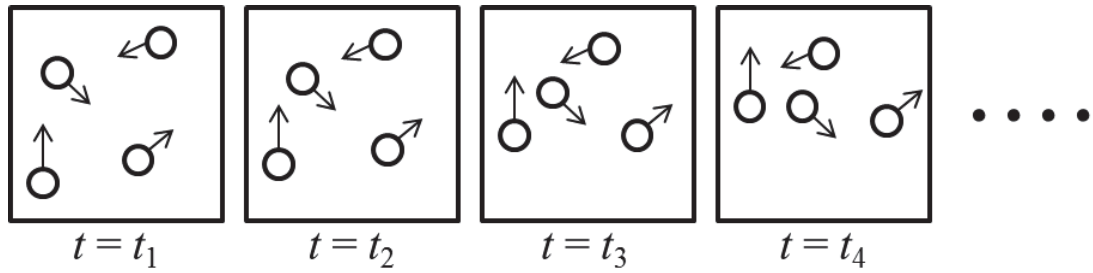


Fig. 5-3 Microscopic state with respect to time.

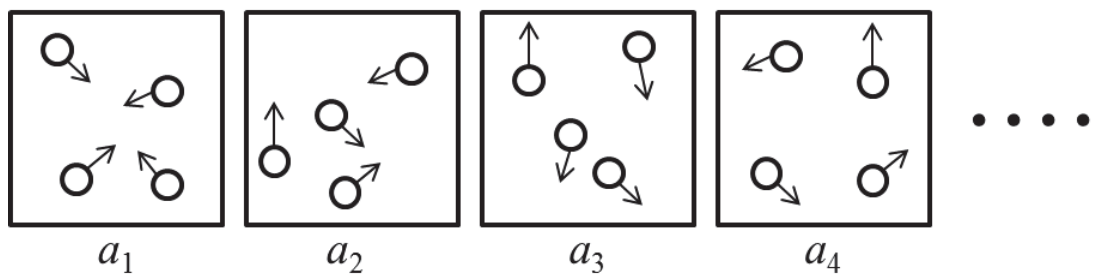


Fig. 5-4 Statistical ensemble (Ensemble of analogous system).

(1) 小正準集団

小正準集団 (microcanonical ensemble) は、系の粒子数 N 、体積 V 、エネルギー E が規定され、かつ、取り得る任意の微視的状態が等しい確率で出現する統計集団のことである。この集団は、外界と全く孤立した系を対象とするのに非常に都合の良い統計集団である。この場合の確率密度を小正準分布に従って生じる。この分布を $\rho(r)$ で表せば、次のようになる。

$$\rho(r) = C \quad (5-12)$$

ここに、 r は系の取り得る任意の微視的状態を表し、 C は定数である。式(5-12)は、各微視的状態が等しい確率で生じることを意味している。したがって、取り得る微視的状態の総数を W とすれば、

$$C = \frac{1}{W} \quad (5-13)$$

となり、ゆえに、確率の規格化の条件から、 $\rho(r)$ は次のように書ける。

$$\rho(r) = \frac{1}{W} \quad (5-14)$$

以上の議論では、微視的配置を離散的に考えたが、この場合、一つの微視的状態を一つの量子状態と捕らえれば、以上の議論は理解しやすくなる。もし、粒子の位置と運動量で力学的状態が表されるような系の場合、それらを粒子全体まとめて r と p で表すものとするれば、式(6-13)と(6-14)はそれぞれ次のようになる。

$$W = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \delta(H(r, p) - E) dr dp \quad (5-15)$$

$$\rho(r, p) = \frac{\delta(H(r, p) - E)}{N!h^{3N}W} \quad (5-16)$$

ここに、 h はプランク定数、 δ はディラック (Dirac) のデルタ関数である。プランク定数は、古典的取り扱いで算出した式に量子論的補正を加えるために生じたものである。また、 $N!$ は、粒子が識別不可能であることを取り入れるための補正值である。なお、個体の場合には、分子が気体や液体のように動き回らないので、 $N!$ の補正は必要ない。 $H(r, p)$ はハミルトニアン、もしくは、ハミルトン関数と呼ばれており、運動エネルギー $K(p)$ とポテンシャル・エネルギー $U(r)$ の和で表される。すなわち、

$$H(r, p) = K(p) + U(r) = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + U(r) \quad (5-17)$$

ここで、次の議論に移る前に、熱力学的量と統計力学的量を関係付ける重要な関係式を示しておく。これは、ボルツマンの原理 (Boltzmann's principle) として知られている。すなわち、エントロピー S は、微視的状態の総数 W によって次のように表される。

$$S = k \ln W \quad (5-18)$$

ここに、 k はボルツマン定数である。この式は、取り得る微視的状態の数が多ければ、それだけ大きなエントロピーを与えることを意味している。

熱力学の第 1 法則、すなわち、

$$TdS = dE + PdV \quad (5-19)$$

より、温度 T と圧力 P が次のように得られる。

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V} \quad (5-20)$$

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

ここに、添字の S はエントロピーを一定にして、 $E(S, V)$ を微分することを意味する。添字の V についても同様である。なお、式(6-19)は、系に加えた熱量 TdS が、内部エネルギーの増加 dE と外界に対してなされた仕事量 PdV の和として表されることを意味している。

(2) 正準集団

正準集団 (canonical ensemble) は、系の粒子数 N 、体積 V 、温度 T が規定された統計集団であり、実際の実験室で行われる (N, V, T) 一定の系を取り扱うのに非常に都合の良い統計集団である。ある微視的状态 r が、エネルギー E_r となると、正準集団の場合、微視的状态 r の出現する確率 $\rho(E_r)$ は次のようになる。

$$\rho(E_r) = \frac{e^{-\frac{E_r}{kT}}}{Z} \quad (5-21)$$

ただし、

$$Z = \sum_r e^{-\frac{E_r}{kT}} \quad (5-22)$$

この確率密度を正準分布という。また、 Z は分配関数 (partition function)、あるいは状態和と呼ばれる。

もし、多粒子からなる力学系を考えれば、式(6-5)、(6-6)は次のように書ける。

$$\rho(r, p) = \frac{\exp\left\{-\frac{H(r, p)}{kT}\right\}}{N! h^{3N} Z} \quad (5-23)$$

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint \exp\left\{-\frac{H(r, p)}{kT}\right\} dr dp \quad (5-24)$$

いま、ハミルトニアン $H(r, p)$ が式(6-17)で表されるとき、分配関数は次のように簡単化

できる。

$$Z = \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp \left\{ -\frac{K(p)}{kT} \right\} dp \right) \cdot \left(\int \exp \left(-\frac{U(r)}{kT} \right) dr \right) \quad (5-25)$$

$$= Z_K \cdot Z_U$$

このように分配関数は、運動エネルギー及びポテンシャル・エネルギーのそれぞれの積分値の積の形で表すことができる。 Z_K は簡単に積分できて、次のようになる。

$$Z_K = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \quad (5-26)$$

ここに、 Λ は熱的ド・ブローイ波長と呼ばれ、粒子の質量を m と置けば、次のように表される。

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-27)$$

ポテンシャル・エネルギーの積分 Z_U は配置積分と呼ばれ、分子間力が作用しない理想気体の場合 V_N となるが、一般的には解析的に解けない。

正準集団の場合、ヘルムホルツの自由エネルギー F が分配関数 Z と次の関係で結ばれることによって、熱力学的量と統計力学的量が関係づけられる。すなわち、

$$F = kT \ln Z \quad (5-28)$$

式(5-28)の関係を用いれば、圧力等の状態量は、全て分配関数で表せることになる。

(3) 大正準集団

大正準集団 (grand canonical ensemble) は、系の体積 V 、温度 T 、化学ポテンシャル μ が規定された集団である。この統計集団は、エネルギーや粒子の出入りを許す開いた系を取り扱うのに非常に適した統計集団である。

いま、系の粒子数が N のとき、ある微視的状态 r にある系のエネルギーが $E_N(r)$ とすれば、大正準集団の場合、この微視的状态の出現する確率 $\rho(E_N(r))$ は、

$$\rho(E_N(r)) = \frac{\exp \left\{ -\frac{E_N(r) - \mu N}{kT} \right\}}{\Xi} \quad (5-29)$$

なる大正準集団に従う。ここに、 Ξ は次式で表される。

$$\Xi = \sum_N \sum_r \exp \left\{ -\frac{E_N(r) - \mu N}{kT} \right\} \quad (5-30)$$

これを大分配関数といい、正準集団の分配関数 Z と類似の役割を果たす。

多粒子からなる力学系について考えれば、式(6-29)と(6-30)は次のように書ける。

$$\rho(r, p, N) = \frac{\exp \left\{ -\frac{E_N(r) - \mu N}{kT} \right\}}{N! h^{3N} \Xi} \quad (5-31)$$

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_N \frac{1}{N! h^{3N}} \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right) \iint \exp \left\{ -\frac{H(r, p)}{kT} \right\} dr dp \\ &= \sum_N \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right) Z \end{aligned} \quad (5-32)$$

ここに、 Z 及び r と p は、 N 粒子系を対象としている。式(6-32)において、 $z = \exp(\mu N/kT)$ を逃散能 (fugacity) と呼ぶ。ハミルトニアン $H(r, p)$ が式(6-17)で表されるとき、 Ξ は次のように書ける。

$$\Xi = \sum_N \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right) \int \exp \left\{ -\frac{U(r)}{kT} \right\} dr \quad (5-33)$$

大分配関数 Ξ は、圧力と次の関係で結ばれる。

$$PV = kT \ln \Xi \quad (5-34)$$

この式は、正準集団の式(6-28)に相当するものである。なお、 $\Omega = -PV$ と置いて、 Ω をグランドポテンシャルと呼ぶ、

粒子の出入りを許す開いた系の場合には、熱力学の第 1 法則は次のように導出できる。まず、内部エネルギーの変化 dE は、

$$dE = d(Ne) = Nde + edN = N(Tds - Pdv) + edN \quad (5-35)$$

ここに、 e, s, v は、粒子 1 個当たりの内部エネルギー、エントロピー及び体積を意味する。ここで、

$$dS = d(NS) = Nds + sdN \quad (5-36)$$

$$dV = d(Nv) = Ndv + v dN \quad (5-37)$$

を用いると、式(6-35)は次のように変形できる。

$$dE = TdS - PdV + (e - Ts + Pv)dN = TdS - PdV + \mu dN \quad (5-38)$$

これが開いた系の熱力学の第1法則である。なお、化学ポテンシャル μ は、

$$\mu = e - Ts + Pv = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{SV} \quad (5-39)$$

で定義され、粒子1個当たりのギブスの自由エネルギー、もしくは、粒子1個を可逆断熱及び体積一定の条件の下で、系に追加するのに必要なエネルギーを意味する。また、ヘルムホルツの自由エネルギー F は、

$$F = E - TS \quad (5-40)$$

また、ギブスの自由エネルギー G は、次のように定義される。

$$G = F + PV \quad (5-41)$$

次に、これらの式を用いて、熱力学的状態量を大分配関数で表した式の数例を示す。グランドポテンシャルは、

$$\Omega = F - G = E - TS - N\mu \quad (5-42)$$

と表されるので、式(6-38)を用いると、

$$d\Omega = dE - d(TS) - d(N\mu) = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (5-43)$$

が得られる。したがって、

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V\mu} = k \ln \Xi + kT \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi \right)_{V\mu} \\ &= k \ln \Xi + \frac{E}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle \end{aligned} \quad (5-44)$$

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T\mu} = kT \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right)_{T\mu} \quad (5-45)$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi \right)_{V\mu} + \langle N \rangle \mu \quad (5-46)$$

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{VT} = kT \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{VT} \quad (5-47)$$

式(6-44)の最後の項は、式(6-32)を微分して得られた。なお、粒子数は変化するので、 N を $\langle N \rangle$ と書いたが、これは式(6-30)や(6-32)からも明らかである。

b. マルコフ連鎖

モンテカルロ法は、以下に示すようなマルコフ過程またはマルコフ連鎖と呼ばれる重要な概念 [10-14] に基づいている。

いま、確率過程によって粒子の配置が、 $r^0, r^1, \dots, r^n, \dots$ に遷移するとする。ここに、 r^n は N 粒子系に対して時点 n での粒子の位置をまとめて表したものである。そこで、もし、 r^0, r^1, \dots, r^{n-1} の状態が既知であるとする、状態 r^n が出現する確率は、条件付き確率 $p(r^n | r^{n-1}, \dots, r^1, r^0)$ で表される。この条件付き確率を用いると、確率過程 $r^0, r^1, \dots, r^n, \dots$ がマルコフ過程であるとは、任意の n に対して、

$$p(r^n | r^{n-1}, \dots, r^1, r^0) = p(r^n | r^{n-1}) \quad (5-48)$$

が成り立つときである。このように、時点 $(n-1)$ の状態から時点 n の状態に推移する確率が、時点 $(n-1)$ 以前の状態に無関係である性質をマルコフ性といい、マルコフ性を有する確率過程をマルコフ過程 (マルコフ連鎖) という。式(6-48)は、状態 r^{n-1} から状態 r^n への推移確率を表すものである。改めて、状態 r_i から r_j への推移を考えると (添字 i, j は、時点を表すものでなく、状態の相違を意味する)、推移確率 p_{ij} は次のように表される。

$$p_{ij} = p(r_j | r_i) \quad (5-49)$$

通常、シミュレーションにおいては、推移確率 p_{ij} が時点に関係なく一定 (定常性) とみなす定常マルコフ連鎖を対象とするので、以下に、このマルコフ連鎖を単にマルコフ連鎖と呼ぶことにする。

モンテカルロ・シミュレーションへのマルコフ連鎖の応用に際して重要な点は、ある状態の出現する確率が、所望の確率密度に従うようなマルコフ連鎖を作成することにある。例えば、温度、粒子数、体積一定の系に対しては、状態 r_i の出現する確率 $p_i (= p(r_i))$ が最終的に、

$$p_i \propto \exp\left\{-\frac{U(\underline{r}_i)}{kT}\right\} \quad (5-50)$$

という正準分布にならなければならない。このような所望の確率密度を、与えた初期状態に関係なく得るには、推移確率にある条件を付加しなければならない。これに関連していくつかの予備的定義事項を示した後に、どのようなマルコフ連鎖が分子シミュレーションに際しての上述の条件を満足するかを述べる。

(1) 予備的事項 (その 1)

微視的状态の出現する確率 ρ_i がある与えられたマルコフ連鎖に対して定常的と呼ばれるのは、次の関係を満足するときである。

$$\begin{aligned} 1. \quad & \rho_i > 0 \\ 2. \quad & \sum_i \rho_i = 1 \\ 3. \quad & \rho_i = \sum_j \rho_j \rho_{ij} \end{aligned} \quad (5-51)$$

(2) 予備的事項 (その 2)

あらゆる取り得る状態が、あらゆる状態から到達可能なマルコフ連鎖を既約なマルコフ連鎖と呼ぶ。もし、既約なマルコフ連鎖でなく、吸収的なマルコフ連鎖の場合には、初期状態の取り方によっては、ある状態の集まりからなるグループ内に落ち込んでしまっ、そこから抜け出すことができないという状況が生じてしまう。これは式(6-50)を満足しえないことを意味している。

(3) 予備的事項 (その 3)

\underline{r}_i が再帰的とは、必ずいつかは \underline{r}_i に戻ってくることを意味し、そうするとマルコフ連鎖の場合、いくらでも繰り返し戻ることができる。一方、 \underline{r}_i が過渡的とは、長い間の推移を繰り返すうちに、状態 \underline{r}_i にいる可能性がほとんど無くなってしまふことを意味する。このことを数式を用いて表現すると、次のようになる。 $f_{ij}^{(n)}$ を状態 \underline{r}_i から出発して n ステップ目で初めて状態 \underline{r}_j に到達する確率とし、さらに、

$$\begin{aligned}
 f_{ij}^{(0)} &= 0 \\
 f_{ij} &= \sum_{n=1}^{\infty} f_{ij}^{(n)} \\
 \mu_i &= \sum_{n=1}^{\infty} n f_{ii}^{(n)}
 \end{aligned} \tag{5-52}$$

とする。上記の f_{ij} は、状態 r_i から出発して有限回のステップでいつかは状態 r_j に到達する確率である。 $f_{ii} = 1$ のとき、状態 r_i を再帰的といい、 $f_{ii} < 1$ のときを過渡的という。再帰的な場合には、平均再帰時間が問題となるが、これが μ_i である。

(4) 予備的事項 (その 4)

状態 r_i から状態 r_j に m ステップで推移する推移確率 (m ステップの推移確率) を $p_{ij}^{(m)}$ (したがって、 $p_{ij} = p_{ij}^{(1)}$ となる) とすると、状態 r_i が周期 d を有して周期的であるとは、

$$\begin{aligned}
 p_{ii}^{(nd)} &> 0 \quad (n = 1, 2, \dots) \\
 p_{ii}^{(m)} &= 0 \quad (m \neq nd)
 \end{aligned} \tag{5-53}$$

が成り立つときである。すなわち、ある状態がその状態に戻れる時点は、 $d, 2d, \dots$ の場合に限る。周期 d は、 $p_{ii}^{(m)} > 0$ となる全ての m の最大公約数である。 $d = 1$ のとき、状態 r_i は非周期的であるという。

(5) 予備的事項 (その 5)

もし、状態 r_i が非周期的及び再帰的で、更に、有限の平均再帰時間を有するならば、状態 r_i はエルゴード的と呼ばれる。このようなエルゴード的状态のみを有するマルコフ連鎖をエルゴード的マルコフ連鎖という。

(6) 予備的事項 (その 6)

エルゴード的マルコフ連鎖というのは、定常的な出現確率を与える。このとき、全ての i に対して、 $\rho_i > 0$ となり、また、初期状態とは無関係な出現確率を得る。

この証明を行う。微視的状态の取り得る数が M 個であるとする、状態 i (r_i の状態のこと) から状態 r_j に m ステップで推移する推移確率を $p_{ij}^{(m)}$ とする。ところで、推移確率は次の条件を満足しなければならない。

$$p_{ij} > 0$$

$$\sum_{j=1}^M p_{ij} = 1 \quad (5-54)$$

もし、全ての状態がエルゴード的なら、任意の状態 i から任意の状態 j に有限回のステップ数 m で到達することができる。このことを漸化式で表せば、次のように書ける。

$$p_{ij}^{(m)} = \sum_{k=1}^M p_{ik}^{(m-1)} p_{kj} \quad (5-55)$$

したがって、 $m \rightarrow \infty$ とすれば、状態 j の出現する確率 ρ_j が得られるはずである。すなわち、

$$\lim_{m \rightarrow \infty} p_{ij}^{(m)} = \rho_j \quad (5-56)$$

となり、状態 i には無関係である。更に、 ρ_j は、次式を満足することは明らかである。

$$\rho_j > 0$$

$$\sum_{j=1}^M \rho_j = 1 \quad (5-57)$$

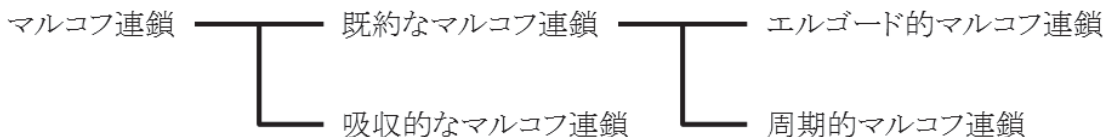
また、式(6-55)において、式(6-56)を考慮すれば、

$$\rho_j = \sum_{i=1}^M \rho_i p_{ij} \quad (5-58)$$

ゆえに、式(6-57)と(6-58)は式(6-51)に等しいので、エルゴード的マルコフ連鎖は定常的な出現確率を与える。ところで、式(6-58)は定常条件と呼ばれている。

以上により、モンテカルロ・シミュレーションでは、エルゴード的マルコフ連鎖を生成するような適当な推移確率を用いると、所望の確率密度を有するような状態の生成が可能となることがわかる。更に、その確率密度は、初期状態とは無関係となる。

最後に、マルコフ連鎖の分類の一例を示す。



c. メトロポリス法

定常的出現確率 ρ_i (正準分布に限定しない) を与える推移確率 p_{ij} は、少なくとも次の条件を満足しなければならない。

$$\begin{aligned} (1) \quad & \rho_{ij} > 0 \\ (2) \quad & \sum_j \rho_{ij} = 1 \\ (3) \quad & \rho_i = \sum_j \rho_j \rho_{ji} \end{aligned} \tag{5-59}$$

通常は条件(3)に代えて、次の微視的可逆性の条件が用いられる。

$$(3)' \quad \rho_i \rho_{ij} = \rho_j \rho_{ji} \tag{5-60}$$

この条件が条件(3)の成立のための十分条件であることは、式(6-60)の両辺を j について和を取り、更に、条件(2)を用いると、条件(3)が得られることから明らかである。条件(1)、(2)、(3)'によって推移確率 p_{ij} を明確に規定することはできないので、 p_{ij} の決定にはかなりの自由度がある。

Mtropolis ら[15]は、条件(1)、(2)、(3)'を満足する推移確率を次のように提案した。

$$\begin{aligned} p_{ij} &= \begin{cases} \alpha_{ij} & (i \neq j, \rho_j / \rho_i \geq 1) \\ \alpha_{ij} \rho_j / \rho_i & (i \neq j, \rho_j / \rho_i < 1) \end{cases} \\ p_{ij} &= 1 - \sum_{j(\neq i)} p_{ij} \end{aligned} \tag{5-61}$$

ここに、 α_{ij} は次式を満足しなければならない。

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} &= \alpha_{ji} \\ \sum_j \alpha_{ij} &= 1 \end{aligned} \tag{5-62}$$

式(6-61)で表された推移確率は、 ρ_j / ρ_i という比を用いているので、 ρ_i そのものを知る必要がないようになっていることが大きな特徴であり利点である。

次に、 α_{ij} の値を決めなければならないが、拘束条件が式(6-62)のみであるので、 α_{ij} の値の選定に際しても自由度がある。そこで、この値の選定方法を Fig. 5-5 を用いて説明する。Fig. 5-5 は、状態 i にある N 粒子系 (図の場合 $N=6$) を表したものである。いま、粒子 k が、粒子 k を中心とした一辺の長さが $2\delta r_{max}$ の正方形 (3次元のときは立方

体) の領域 R 内の任意の一点にランダムに移動することによって、状態 j に推移すると仮定する。このとき、 R 内の移動し得る点の総数を N_R とし、 N_R はどの粒子に対しても一定であるとして、

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{N_R} \quad (5-63)$$

のように α_{ij} を定義することができる。ただし、現在、注目している粒子 k が R 以外の領域に移動しようとする場合は、 $\alpha_{ij} = 0$ とする。上式における N_R の陽な値は、 δr_{max} が与えられれば必要ないことがわかる。

以上により、式(6-61)及び(6-62)を用いれば、条件(1)、(2)、(3)'を満足させることはできるが、しかしながら、ここで注意しなければならないことは、全ての微視的状态がエルゴード的であるという保証はないことである。実際問題、初期条件の与え方によって異なった平衡条件を得る可能性があるので、注意しなければならない。

最後に、Metropolis のモンテカルロ法の一般的な計算アルゴリズムにおける、状態 i から状態 j への遷移に関する部分を示す。

1. 粒子を1個選び出す (順番でもよいし、乱数を用いてランダムに選び出してもよい)
2. その粒子を乱数を用いて R 内の一点に移動させ、その状態を状態 j' とする
3. もし、 $\rho_{j'}/\rho_i \geq 1$ なら、状態 j' を状態 j としてステップ 1 から繰り返す
4. もし、 $\rho_{j'}/\rho_i < 1$ なら、 $0 - 1$ の範囲に一様に分布する一様乱数列から乱数 R_1 を取り出し、
 - 4.1 $\rho_{j'}/\rho_i \geq R_1$ のとき、状態 j' を状態 j としてステップ 1 から繰り返す
 - 4.2 $\rho_{j'}/\rho_i < R_1$ のとき、状態 i を状態 j としてステップ 1 から繰り返す

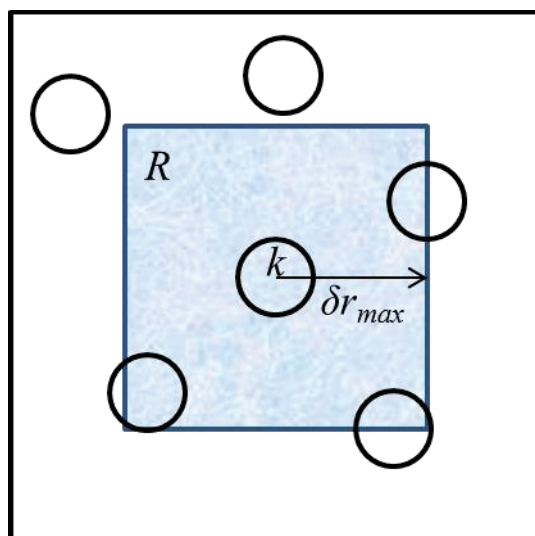


Fig. 5-5 The region where the particle k can move in 1 step.

分子動力学法[16]

分子動力学法は、系を構成する粒子の運動方程式を時間について離散化し、それらの方程式を連立してといて粒子の運動を追跡していく方法[10, 17-23]である。ニュートンの運動方程式はエネルギー保存則を満足する。したがって、熱力学的平衡状態を対象としたシミュレーションの場合には、小正準集団に対してのみ適用できる。他の統計集団を対象とする場合には、後に示すような、ニュートンの運動方程式を用いなければならない。一方、工学的に重要な非平衡な現象をシミュレートする場合には、ニュートンの運動方程式 (定エネルギー分子動力学) を用いれば良い。

以下においては、まず各統計集団に対する分子動力学を示し、それからニュートンの運動方程式の分子動力学アルゴリズムを示す。なお、取り扱いの簡単化のために、ここでは球状粒子を仮定し、粒子の回転運動を考慮する必要はないものとする。

a. 各統計集団に対する分子動力学

(1) 定エネルギー分子動力学

系のエネルギーが保存される小正準集団や非平衡状態に対するシミュレーションに際しては、ニュートンの運動方程式が用いられる。この場合、定エネルギー分子動力学 (constant energy MD, microcanonical ensemble MD, NVE MD) と呼ばれる。粒子 i の位置ベクトルを \mathbf{r}_i 、粒子 i に作用する力を \mathbf{f}_i とすれば、ニュートンの運動方程式は次のように書ける。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i \quad (5-64)$$

速度ベクトル \mathbf{v}_i は位置の微分から、

$$\mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (5-65)$$

もし、外力が作用しなければ、系の運動エネルギーや運動量及び角運動量が保存されることは、ニュートン力学の教えるところである。しかしながら、シミュレーションでは一般に有限のシミュレーション領域を設定し、境界の影響を少なくするために周期境界条件を用いるので、必ずしもこれらの量が保存されるとは限らない。圧倒的によく用いられる立方体のシミュレーション領域では、系の運動エネルギーと運動量は保存さ

れるが、角運動量は保存されないことに注意されたい。

ここで後の議論の都合上、ニュートンの運動方程式をラグランジュの運動方程式とハミルトニアン of 正準方程式から示す[24]。粒子間力及び系に作用する力がすべて保存力である場合の保存系を考える。粒子の位置ベクトルと速度ベクトルを代表して q と \dot{q} で表し、ラグランジュ関数 (ラグランジアン) を $L(q, \dot{q})$ とすれば、 L は運動エネルギー K とポテンシャル・エネルギー U より次のように定義される。

$$L = K - U \quad (5-66)$$

保存系も対するラグランジュの運動方程式は、ホロノームな拘束条件 (一般に N 個の質点よりなる力学系の拘束が、位置ベクトル \mathbf{r}_i 及び時間 t のみの関係として $\phi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = 0$ ($k = 1, 2, \dots$) と表せるとき、ホロノームな拘束条件と呼ぶ。このように表せないものを非ホロノームな拘束条件と呼ぶ) に対して、

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (5-67)$$

となる。ここに、 q_k 及び \dot{q}_k はそれぞれ一般化座標及び一般加速度を表す。ここで、 q_k を直角系座標に取れば、式(5-67)は次のようになる。

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad (5-68)$$

ここに、 \mathbf{r}_i は粒子 i の位置ベクトルで、力が保存力である場合には、粒子 i に作用する力 \mathbf{f}_i は次のように書ける。

$$\mathbf{f}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (5-69)$$

外力が作用する場合には、 U は外力の項も含むことに注意されたい。式(5-68)はニュートンの運動方程式に他ならない。ラグランジュの運動方程式は、直感的に運動方程式を書き下せないときに非常に便利な方程式である。

次に、ハミルトンの正準方程式を示す。一般化座標 q_k と正準共役関係にある一般化運動量 p_k は次式で定義される。

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \quad (5-70)$$

この式を式(5-67)に代入すると、

$$\dot{p}_k = \frac{\partial L}{\partial q_k} \quad (5-71)$$

となる。ハミルトニアン H は運動エネルギー K とポテンシャル・エネルギー U の和、すなわち、 $H = K + U$ で与えられるが、ラグランジアンを用いた定義式は次のとおりである。

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_k \dot{q}_k p_k - L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \quad (5-72)$$

この式においては、右辺の \dot{q}_k 等を式(6-70)を用いて一般化座標と一般化運動量の関数として表すことにより、 H が定義できる。すなわち、ハミルトニアンは位置と運動量の関数である。

いま、 H の全微分を考えると、

$$dH = \sum_k \frac{\partial H}{\partial q_k} dq_k + \sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} dp_k \quad (5-73)$$

となる。一方、式(6-72)より、

$$\begin{aligned} dH &= \sum_k \dot{q}_k dp_k + \sum_k p_k d\dot{q}_k - \sum_k \frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k - \sum_k \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} d\dot{q}_k \\ &= \sum_k \dot{q}_k dp_k - \sum_k \dot{p}_k dq_k \end{aligned} \quad (5-74)$$

ここに、変形に際して式(6-70)と(6-71)を用いた。したがって、式(6-73)と(6-74)を比較することにより、次のハミルトニアンの正準方程式を得る。

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (5-75)$$

直交座標系に対するハミルトンの正準方程式は次のようになる。

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad (5-76)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i \quad (5-77)$$

式(6-76)を(6-77)に代入すれば、ニュートンの運動方程式が得られる。

以上の議論においては、ハミルトニアン H 及びラグランジアン L を共に時間 t を陽に

含まないと暗黙に仮定したが、この場合式(6-75)を用いると、

$$\frac{dH}{dt} = \sum_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \dot{q}_k + \sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \dot{p}_k = 0 \quad (5-78)$$

となり、ニュートンの運動方程式は、 $H = \text{一定}$ 、すなわち、系の全エネルギーが一定となる性質を満足する運動方程式であることがわかる。

(2) 定温分子動力学

系の温度が一定の場合を定温分子動力学 (constant-temperature MD, canonical ensemble MD, NVT MD) という。ニュートンの運動方程式は系のエネルギーが変化しない運動方程式なので、温度が規定された正準集団を対象とする場合には、温度が一定となる別な運動方程式を用いなければならない。しかもこの運動方程式によって生成された微視的状态は正準分布となる必要がある。このような温度を一定にする方法として、速度スケール法[25, 26]、拘束法[27, 28]、拡張系法[29]等があるが、以下本計算で用いた拡張系法について見ていく。

① 拡張系法

拡張系法はエネルギー・リザーバーを含めた拡張系に対してシミュレートする方法であるが、系 (通常の系) とリザーバーとの間のエネルギーのやり取りは力学的に行われる。全体の手法はピストンによって系の体積を制御することで圧力一定の状態を作り出す定圧分子動力学の手法に類似しており、ピストンの慣性はリザーバーの熱慣性に相当する。

粒子の実際の速度 \mathbf{v}_i と位置の時間微分 $\dot{\mathbf{r}}_i$ は次式で関係付けられる。

$$\mathbf{v}_i = s \dot{\mathbf{r}}_i \quad (5-79)$$

ここに、 s はリザーバーの自由度を考慮したことにより生じる変数を表す。リザーバーのポテンシャル・エネルギー U_s は変数 s を用いて次のように書くことにする (発見的な量と理解すればよい)[25]。

$$U_s = (\eta + 1)kT \ln s \quad (5-80)$$

ここに、 T は温度、 η は通常の系の自由度の数であり、リザーバーの自由度が加わった拡張系の自由度は $\eta + 1$ となる。次に、リザーバーの運動エネルギー K_s は、

$$K_s = \frac{Q\dot{s}^2}{2} = \frac{p_s^2}{2Q} \quad (5-81)$$

となり、 Q はゆらぎの程度を制御する熱慣性パラメータであり、(エネルギー)・(時間)²の次元を有する。また、 p_s は後述するとおりである。

拡張系のラグランジアン L_s は次のようになる。

$$\begin{aligned} L_s &= K + K_s - (U + U_s) \\ &= \sum_i m \frac{v_i^2}{2} + \frac{Q\dot{s}^2}{2} - U - (\eta + 1)kT \ln s \end{aligned} \quad (5-82)$$

ここに、 U は通常通り粒子の位置の関数である。このラグランジアンを用いると、粒子の運動量 p_i 及びリザーバーの運動量に相当する量 p_s は式(6-70)より次のとおりである。

$$\mathbf{p}_i = m s^2 \dot{\mathbf{r}}_i \quad (5-83)$$

$$p_s = Q\dot{s} \quad (5-84)$$

運動方程式は式(6-67)より、次のように得られる。

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m s^2} - \frac{2\dot{s}\dot{\mathbf{r}}_i}{s} \quad (5-85)$$

$$Q\ddot{s} = \sum_i m \dot{\mathbf{r}}_i^2 s - (\eta + 1) \frac{kT}{s} \quad (5-86)$$

この場合の拡張系のハミルトニアン H_s は次のようになる。

$$\begin{aligned} H_s &= K + K_s + U + U_s \\ &= \sum_i \frac{m(s\dot{\mathbf{r}}_i)^2}{2} + \frac{Q\dot{s}^2}{2} + U + (\eta + 1)kT \ln s \\ &= \sum_i \frac{1}{2m} \left(\frac{p_i}{s} \right)^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{p_s^2}{Q} + U + (\eta + 1)kT \ln s \end{aligned} \quad (5-87)$$

ここで、 H_s が一定値に保存されることは、式(6-87)を用いて次のようになることから明らかである。

$$\frac{dH_s}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial H_s}{\partial p_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial H_s}{\partial r_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i \right) + \frac{\partial H_s}{\partial p_s} \cdot \dot{p}_s + \frac{\partial H_s}{\partial s} \cdot \dot{s} = 0 \quad (5-88)$$

したがって、初期状態として全エネルギーが E_s であった場合、運動方程式(6-85)及び(6-86)による位相空間内の状態点の軌跡に沿って、全エネルギーが E_s となる状態が出現する確率 ρ_{NVE_s} は、

$$\rho_{NVE_s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, s, p_s) = \frac{\delta(H_s - E_s)}{\iint \iint \delta(H_s - E_s) d\mathbf{r} dp ds dp_s} \quad (5-89)$$

となり、小正準分布の確率密度を与える。ここに、 $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数であるが、このデルタ関数を変形し、 s 及び p_s について積分すると、変数 \mathbf{r} 及び $\mathbf{p}/s (= m\mathbf{v})$ に関する正準集団の確率密度を与えることが証明されている[25]。

最後に Q について述べる[29]。 Q の値の選定には任意性があり、 Q の値が大きすぎるとエネルギーのやり取りが緩慢となり温度一定の状態が得られにくくなる。逆に、 Q の値が小さすぎるとエネルギーの振動が生じ、結果的に平衡状態が得られにくくなる。シミュレーションにおいては試行錯誤的に Q の値を決定する。

(3) 定圧分子動力学

系の圧力が一定の場合を定圧分子動力学 (constant-pressure MD) という。圧力を一定に保つには、定温分子動力学と同様に、拡張系法[26]と拘束法[31, 32]等がある。以下これらの方法について見ていく。

① 拡張系法

系の圧力を一定に保つには、容積が一定の容器を用いるのではなく、重石を乗せたピストンで容器に蓋をすることで容積の変化を可能にすればよい。この場合けいに作用する圧力は一定に保たれる。このような概念を用いた方法が拡張系である。ピストンの運動エネルギー K_V を次のように表せば、

$$K_V = \frac{M\dot{V}^2}{2} \quad (5-90)$$

M はピストンの仮想的な質量となり、次元は(質量)(長さ)⁻⁴ となることに注意されたい。また、 V は系の体積である。導入した変数 V に関するポテンシャル・エネルギー U_V は、

$$U_V = PV \quad (5-91)$$

となり、 P は設定圧力である。一方、粒子の位置が体積変化に影響されないように、次式の関係式を用いて \mathbf{r}_i を \mathbf{s}_i に変数変換すると、

$$\mathbf{s}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{V^{1/3}} \quad (5-92)$$

速度 \mathbf{v}_i は \mathbf{s}_i を用いて次のように得られる。

$$\mathbf{v}_i = V^{1/3} \dot{\mathbf{s}}_i + \frac{1}{3} V^{-2/3} \dot{V} \mathbf{s}_i \approx V^{1/3} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (5-93)$$

したがって、粒子のポテンシャル・エネルギー U 及び運動エネルギー K は、次のように書ける。

$$U = U(\mathbf{r}) = U(V^{1/3} \mathbf{s}) \quad (5-94)$$

$$K = \sum_i \frac{m v_i^2}{2} = V^{2/3} \sum_i \frac{m \dot{\mathbf{s}}_i^2}{2} \quad (5-95)$$

ここに、 \mathbf{r} は $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ をまとめて表したものであり、 \mathbf{s} も同様である。この拡張系のラグランジアン L_V が、

$$\begin{aligned} L_V &= K + K_V - (U + U_V) \\ &= V^{2/3} \sum_i m \frac{\dot{\mathbf{s}}_i^2}{2} + \frac{M \dot{V}^2}{2} - U(V^{1/3} \mathbf{s}) - PV \end{aligned} \quad (5-96)$$

となることから、運動方程式が次のように得られる。

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = \frac{\mathbf{f}_i(V^{1/3} \mathbf{s})}{m V^{1/3}} - \frac{2}{3} \dot{\mathbf{s}}_i \frac{\dot{V}}{V} \quad (5-97)$$

$$\ddot{V} = (\hat{P} - P)/M \quad (5-98)$$

ここに、 \hat{P} は瞬間圧力で次のとおりである。

$$\hat{P} = \frac{1}{3V} \sum_i m v_i^2 + \frac{1}{3V} \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i = \frac{2K}{3V} + \frac{1}{3V} \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (5-99)$$

この系に対するハミルトニアン $H_V (= K + K_V + U + U_V)$ が保存されることは容易に示

すことができ、更に、 K_V が非常に小さな値となることが期待できるので ($\langle K_V \rangle = k\langle T \rangle / 2$)、結局エンタルピー $\tilde{H} (= K + U + U_V)$ が一定に保たれるといっても良い。したがって、ある量の式(6-97)及び(6-98)による時間平均は (N, P, \tilde{H}) が指定された統計集団、すなわち、 $NP\tilde{H}$ 集団の集団平均に相当するといえる[25]。

② 拘束法

運動方程式は瞬間圧力 \hat{P} (式(6-99))を強制的に一定に保つような項を含んだものとなる。すなわち、

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m + \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{r}_i \quad (5-100)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{p}_i \quad (5-101)$$

$$\dot{V} = 3V\chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (5-102)$$

ここに、 χ はラグランジュの未定乗数で、系の膨張収縮の程度を表すものと考えられる。 χ の表式は次のようにして得られる。式(6-99)の \hat{P} を時間微分し、式(6-100)と(6-101)を考慮すると次式を得る。

$$\begin{aligned} 3 \frac{d\hat{P}}{dt} V + 3\hat{P}\dot{V} &= \sum_i \left\{ \frac{2}{m} \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{f}_i + \dot{\mathbf{f}}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\} \\ &= \sum_i \left\{ \frac{2}{m} \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{f}_i + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_{j(\neq i)} \dot{\mathbf{r}}_j \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{r}_i \right\} \\ &= -\chi \sum_i \left\{ \frac{2}{m} p_i^2 \cdot \dot{\mathbf{p}}_i - \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i - \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{r}_i - \sum_{j(\neq i)} \mathbf{r}_j \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{r}_i \right\} \quad (5-103) \\ &+ \sum_i \left\{ \frac{2}{m} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{f}_i + \left(\frac{1}{m} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{f}_i + \frac{1}{m} \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{r}_i \right) + \sum_{j(\neq i)} \frac{1}{m} \mathbf{p}_j \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{r}_i \right\} \end{aligned}$$

ここで、次式を考慮すると、

$$\frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{j(\neq i)} \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}}, \quad \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_j} = \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} = -\frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \quad (5-104)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{ij}} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}) = \mathbf{f}_{ij} + \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_{ij} \quad (5-105)$$

次の式が得られる。

$$\begin{aligned}
& \sum_i \left(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i + \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_{j(\neq i)} \mathbf{r}_j \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{r}_i \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \substack{(\neq i)}} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} + \sum_i \sum_{j \substack{(\neq i)}} \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_i - \sum_i \sum_{j \substack{(\neq i)}} \mathbf{r}_j \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_i \\
&= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \substack{(\neq i)}} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \substack{(\neq i)}} \left(\mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_j \right) \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \substack{(\neq i)}} \left(\mathbf{r}_j \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_j \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \substack{(\neq i)}} \left(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} + \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \substack{(\neq i)}} \left\{ \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{ij}} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}) \right\} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \substack{(\neq i)}} x(r_{ij}) \tag{5-106}
\end{aligned}$$

ここに、 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, \mathbf{f}_{ij} は粒子 j が粒子 i に及ぼす力、 $x(r_{ij})$ は次の通りである。

$$x(r_{ij}) = -\mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{ij}} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}) = r_{ij} \frac{d}{dr_{ij}} \left(r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \tag{5-107}$$

ただし、 u は粒子間ポテンシャルである。同様にして次式が得られる。

$$\begin{aligned}
& \sum_i \left(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{f}_i + \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_{j(\neq i)} \mathbf{p}_j \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{r}_i \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\{ \mathbf{p}_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{ij}} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\{ \frac{\mathbf{p}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \cdot r_{ij} \frac{d}{dr_{ij}} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}) \right\} \quad (5-108) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\mathbf{p}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} x(r_{ij})
\end{aligned}$$

ここに、 $\mathbf{p}_{ij} = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j$ である。ゆえに、式(6-102)、(6-106)、(6-108)を式(6-103)に代入し、更に圧力一定なので $\hat{P} = P$ 及び $d\hat{P}/dt = 0$ を考慮すれば、 χ が次のように求まる。

$$\chi = \frac{2 \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{f}_i / m - \frac{1}{m} \sum_i \sum_j \left(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_{ij} \right) x(r_{ij}) / r_{ij}^2}{2 \sum_i p_i^2 / m + \sum_i \sum_j \left(x(r_{ij}) \right) + 9PV} \quad (5-109)$$

この χ を用いると、運動方程式(6-100) ~ (6-102)はエンタルピー及び圧力一定の条件を満足する。

実際に実験結果と比較するときには、圧力及び温度一定の統計集団に対する運動方程式を用いる方が都合が良い。これは式(6-101)を、

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \chi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{p}_i - \xi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{p}_i \quad (5-110)$$

に置き換えることによって達成できる。温度一定の条件 $\sum_i \mathbf{p}_i \cdot (d\mathbf{p}_i/dt) = 0$ から、

$$\xi + \chi = \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{f}_i / \sum_i p_i^2 \quad (5-111)$$

となる。更に圧力一定の条件から、式(6-111)も考慮すると、 χ が次式のように得られる。

$$\chi = \frac{\frac{1}{m} \sum_i \sum_j (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_{ij}) x(r_{ij}) / r_{ij}^2}{\sum_i \sum_{\substack{j \\ (i < j)}} x(r_{ij}) + 9PV} \quad (5-112)$$

式(6-112)と(6-111)の χ と ξ を用いた運動方程式(6-100)、(6-110)、(6-102)によって作成される微視的状態の確率密度は、

$$\delta(\hat{T} - T) \delta(\hat{P} - P) \exp \left\{ - (H + \hat{P}V) / k\hat{T} \right\} \quad (5-113)$$

に比例することが証明されており[33]、これは正しく NPT 集団に他ならない。

b. 分子動力学アルゴリズム

シミュレーションの計算アルゴリズムは、基本的にはどのような運動方程式を用いても同様なので、ニュートンの運動方程式の場合について、現在提案されている分子動力学アルゴリズムの一部を見ていく。アルゴリズムは大きく分けて剛体分子系と非剛体分子系のアルゴリズムに分類できる。剛体分子系の場合、最初に衝突する粒子間の衝突までの時間を計算し、その時間分全粒子の位置を移動させ、該当の粒子間の衝突処理を行い、また衝突までの時間を求める、という操作を繰り返す[34, 35]。一方、非剛体分子系の場合には、一定の時間刻みで全粒子を移動させるステップを繰り返す手法である。以下では後者の場合について見ていく。

(1) Verlet アルゴリズム

時間刻みを h とすれば、ニュートンの運動方程式(6-64)の2階の導関数を2次精度の中央差分で近似すると、次のようになる。

$$\mathbf{r}_i(t+h) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-h) + h^2 \mathbf{f}_i(t) / m + O(h^4) \quad (5-114)$$

数式の簡素化のために時間ステップを上付き添字 n で表すことにすると、式(6-114)は、

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = 2\mathbf{r}_i^n - \mathbf{r}_i^{n-1} + h^2 \mathbf{f}_i^n / m + O(h^4) \quad (5-115)$$

のように書ける。

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる。すなわち、

$$\mathbf{v}_i^n = (\mathbf{r}_i^{n+1} - \mathbf{r}_i^{n-1}) / 2h \quad (5-116)$$

出発値 \mathbf{r}_i^0 、 \mathbf{r}_i^1 を適当に与えれば、式(6-115)より粒子の位置を追跡していくことができる。これが Verlet アルゴリズム[36]である。しかしながら、次に示すように、初期状態として粒子の位置と速度を与えることで、シミュレーションを開始することも可能である。式(6-116)と(6-115)から \mathbf{r}_i^{n-1} を消去すると、

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + h\mathbf{v}_i^n + h^2\mathbf{f}_i^n / 2m \quad (5-117)$$

この式で $n=0$ とすれば、求める \mathbf{r}_i^1 が得られる。すなわち、

$$\mathbf{r}_i^1 = \mathbf{r}_i^0 + h\mathbf{v}_i^0 + h^2\mathbf{f}_i^0 / 2m \quad (5-118)$$

計算アルゴリズムの主要部を示すと次のようになる。

1. 初期位置 \mathbf{r}_i^0 及び初期速度 \mathbf{v}_i^0 を与える
2. \mathbf{r}_i^1 を計算する
3. 時間ステップ n の \mathbf{f}_i^n を計算する
4. 時間ステップ $(n+1)$ の \mathbf{r}_i^{n+1} を計算する
5. $(n+1)$ を n としてステップ3の操作から繰り返す

Verlet アルゴリズムは初期状態以外では全く速度を用いないで粒子を移動させることが特徴であり、そのために速度スケール法が適用できないという性質がある。また、速度は式(6-116)から得られるが、この式では微小時間間隔での位置の差を計算するので、桁落ちに注意しなければならない。更に、式(6-115)は誤差のオーダーが $O(h^4)$ であることに注意されたい。

(2) velocity Verlet アルゴリズム

velocity Verlet アルゴリズムは粒子の速度と位置を同じ時間ステップで評価できるように Verlet アルゴリズムを改良したものである[37]。粒子の位置 \mathbf{r}_i^{n+1} と速度 \mathbf{v}_i^{n+1} をテイラー級数展開し、式(6-64)を考慮すると、

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + h\mathbf{v}_i^n + \frac{h^2}{2m}\mathbf{f}_i^n + \frac{h^3}{6m}\frac{d\mathbf{f}_i^n}{dt} + O(h^4) \quad (5-119)$$

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \frac{h}{m} \mathbf{f}_i^n + \frac{h^2}{2m} \frac{d\mathbf{f}_i^n}{dt} + O(h^3) \quad (5-120)$$

式(6-119)において h^3 以上の項を無視し、式(6-120)の 1 階微分を前進差分で近似すると、次の式が得られる。

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + h\mathbf{v}_i^n + \frac{h^2}{2m} \mathbf{f}_i^n + O(h^3) \quad (5-121)$$

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \frac{h}{2m} (\mathbf{f}_i^{n+1} + \mathbf{f}_i^n) + O(h^3) \quad (5-122)$$

計算アルゴリズムの主要部を示すと次のようになる。

1. 初期位置 \mathbf{r}_i^0 及び初期速度 \mathbf{v}_i^0 を与える
2. 力 \mathbf{f}_i^0 を計算する
3. 時間ステップ $(n+1)$ の \mathbf{r}_i^{n+1} を計算する
4. 時間ステップ $(n+1)$ の \mathbf{f}_i^{n+1} を計算する
5. 時間ステップ $(n+1)$ の \mathbf{v}_i^{n+1} を計算する
6. $(n+1)$ を n としてステップ 3 の操作から繰り返す

この velocity Verlet アルゴリズムでは、粒子の運動を速度とともに追跡するので、式(6-117)のような方法で速度を算出するに際して生じる桁落ちという問題も生じない。このアルゴリズムの誤差のオーダーは位置と速度ともに $O(h^3)$ である。

パーコレーション理論 [38, 39]

絶縁体と金属の混合物等の電気導電性の相転移を実験的に証明する手法として、統計物理の分野等で利用されているパーコレーション (浸透) の概念が挙げられる。パーコレーション理論はすでに 50 年以上前から研究されている分野であり、相転移の最も簡単なモデルとして知られている。統計物理の理論が予言する色々な複雑な振る舞いを実際に計算によって簡単に示すことができるモデルなので近年脚光を浴びている。

Fig. 5-6 に示すような正方格子を考える。境界部分の影響は無視できるものとする。格子の適当な位置をいくつか選び、その格子を赤く塗りつぶす。ただし、塗りつぶした格子はランダムに分布しており、隣の格子の影響等を受けずに、各格子が完全に孤立していると考え。次に、塗りつぶした格子と辺を共有している格子を「隣り合う」と表現する。(頂点を共有しているものは「隣り合う」とは言わない。) このとき「隣り合う」格子の集まりをクラスターという。格子が赤く塗られる確率を p としたとき、 p の値によってどのようなクラスターが形成されるかを示している。 $p = 0.6$ のとき、青で塗りつぶしたように格子の上下左右端まで一つのクラスターが伸びていることがわかる。一方、 $p = 0.55$ ではクラスターは所々切断されており端から端までは接続されていないことがわかる。このように端から端までクラスターが伸びている場合を「浸透」と呼ぶ。この浸透現象は常に $p_c = 0.5927462$ を境にしてそれ以上の値で発現する。この p_c の値を浸透閾値と呼び、浸透閾値付近で見られる現象を臨界現象と呼び、それを記述しようというのがスケール理論である。無秩序に分布している格子点のクラスターの形成を観察すると、このように厳密な秩序性が観測される。格子は正方格子に限らず様々な種類が存在する。主な例を Table 5-3 に示す。

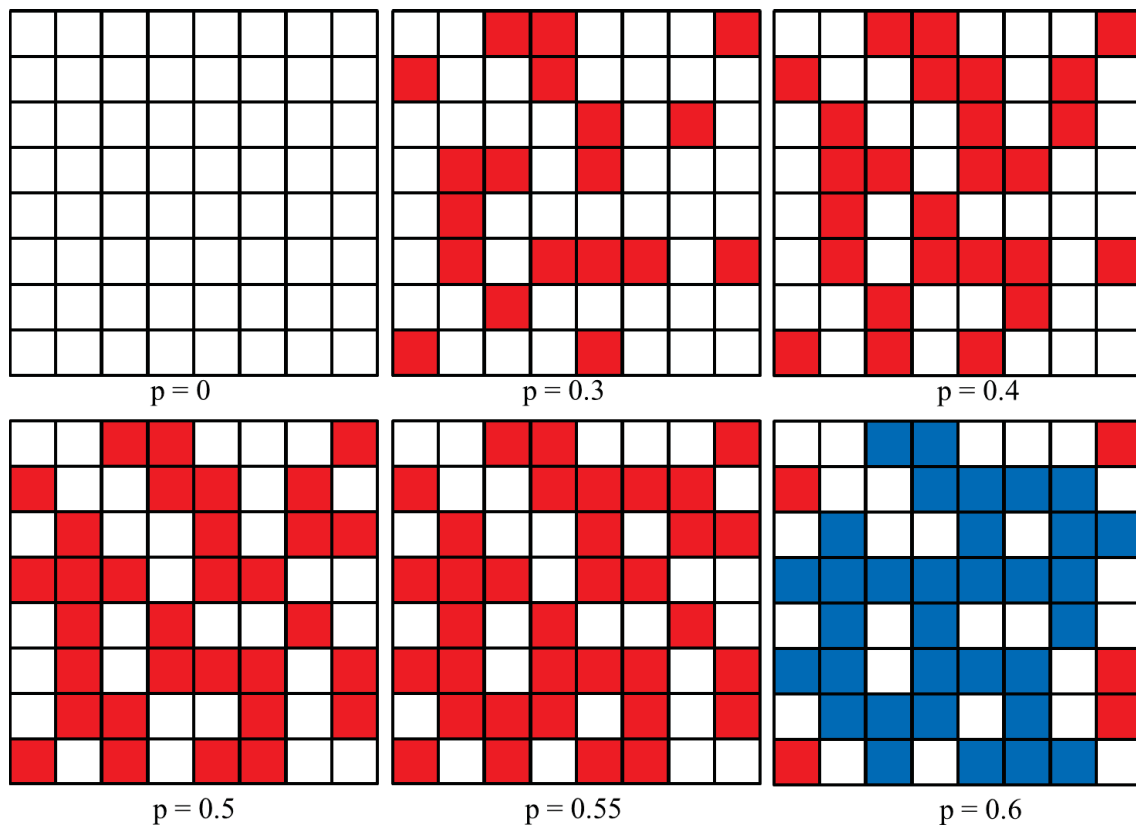


Fig. 5-6 Percolation for square lattice.

Table 5-3 Threshold of the site percolation for various lattice.

格子	浸透閾値 p_c
蜂の巣	0.697043
正方	0.5927462
三角	0.5
ダイヤモンド	0.4301
単純立方	0.311608
BCC	0.245691
FCC	0.199236

参考文献

- [1] J. M. Thijssen, 「Computational Physics」, Cambridge University Press (1999)
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, (1992) 13244.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
- [4] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Sing, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671.
- [5] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **44**, 943 (1991)
- [6] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, *Phys. Rev. B*, **52**, R5467 (1995)
- [7] P. A. Cox 著、魚崎浩平訳、「固体の電子構造と化学」、技報堂出版 (1989)
- [8] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 17953.
- [9] 神山新一, 佐藤明, “モンテカルロ・シミュレーション”, 朝倉書店 (1997).
- [10] D.W. Heermann, “Computer Simulation Methods in Theoretical Physics”, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [11] R. Coleman 著 (石井恵一訳), “(理工系・例題解法 15) 確率過程“, 共立出版 (1976).
- [12] 西田俊夫, “新統計学シリーズ 7” 応用確率論”, 培風館 (1973).
- [13] 渡部隆一, “(数学ワンポイント双書 31) マルコフ・チェーン”, 共立出版 (1979).
- [14] 金子哲夫, “マルコフ決定理論入門”, 第 2 章, 槇書店 (1973).
- [15] N. Metropolis, et al., “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines”, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 1087.
- [16] 神山新一, 佐藤明, “分子動力学シミュレーション”, 朝倉書店 (1997).
- [17] J.M. Haile, “Molecular Dynamics Simulations: Elementary Methods”, John Wiley & Sons, New York (1992).
- [18] M.P. Allen, D.J. Tildesley, “Computer Simulations of Liquids”, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [19] G. Ciccotti, W.G. Hoover (eds.), “Molecular-Dynamics Simulations of Statistical-Mechanical Systems”, North-Holland, Amsterdam (1986).
- [20] 上田顕, “コンピュータシミュレーション”, 朝倉書店 (1990).
- [21] 岡田勲・大澤映二編, “分子シミュレーション入門”, 海文堂 (1988).
- [22] 田中實・山本良一編, “計算物理学と計算化学”, 海文堂 (1988).

- [23]川村雄行, “パソコン分子シミュレーション”, 海文堂 (1990).
- [24]原島鮮, “力学”, 第 12 章, 裳華房 (1985).
- [25]J.M. Haile, S. Gupta, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 3067.
- [26]H.C. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 2384.
- [27]W.G. Hoover, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **48** (1982) 1818.
- [28]D.J. Evans, *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 3297.
- [29]S. Nose, *Molec. Phys.*, **52** (1984) 255.
- [30]H.C. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 2384.
- [31]D.J. Evans, G.P. Morris, *Chem. Phys.*, **77** (1983) 63.
- [32]D.J. Evans, G.P. Morris, *Comput. Phys.*, **1** (1984) 297.
- [33]D.J. Evans, G.P. Morriss, *Phys. Lett. A*, **98** (1983) 433.
- [34]B.J. Alder, T.E. Winwright, *J. Chem. Phys.*, **31** (1959) 459.
- [35]B.J. Alder, T.E. Winwright, *J. Chem. Phys.*, **33** (1960) 1439.
- [36]L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159** (1967) 98.
- [37]W.C. Swope, et al., *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 637.
- [38]D. Stauffer, “Introduction to Percolation Theory”, 1st ed., Taylor and Francis, London (1985)
- [39]J. M. Thijssen, “Computational Physics”, Cambridge University Press (1999)

謝辞

本研究の遂行にあたり、数多くの御指導、御助言を賜りました中山将伸准教授に深く感謝いたします。また、熱心な御討論、御助言を頂きました春日敏宏教授、小幡亜希子助教授、前田浩孝助教授、ならびにインペリアル・カレッジ・ロンドン Robin Grimes 教授、John Kilner 教授に厚くお礼申し上げます。

本論文の審査及び完成にあたり貴重な御意見、御助言を頂きました五味学教授、福田功一郎教授に深く感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

私の博士課程までの教育スケジュールを入念に計画し、数多くの御指導、御助言を頂きました野上正行教授、早川知克准教授に深く感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

討論や研究に協力して頂いた本学大学院生または本学学部 4 年次、Randy Jalem 氏、大嶋浩巳氏、岡島宇史氏、千澤卓氏、山本喜浩氏、中村友昭氏、徳田聡氏、原祐太氏、三輪政仁氏、望月悠平氏、堀江拓也氏、石崎博之氏、加藤将之氏、堀田翔太氏、大城隆之氏、夏目亮祐氏、西村哲光氏、森下泰行氏、脇村咲穂女史、及びインペリアル・カレッジ・ロンドン研究員 Clare Bishop 博士、Michael Rushton 博士に深く感謝いたします。

研究の遂行に際し、博士課程の 3 年間、名古屋工業大学 セラミックス科学研究教育院より御支援を賜りました。また、博士課程 2 年時において日揮・実吉奨学会より御支援を賜りました。深く感謝いたします。

2014 年 1 月
椎葉 寛将