

平成22年3月31日現在

研究種目：	特定領域研究
研究期間：	2007～2011
課題番号：	19053005
研究課題名（和文）	第一原理熱力学に基づいた機能元素の材料設計
研究課題名（英文）	Atomic scale modification from first-principles thermodynamics
研究代表者	田中 功 (TANAKA ISAO)
	京都大学・大学院工学研究科・教授
	研究者番号： 70183861

研究分野： 工学

科研究費の分科・細目： 材料工学・金属物性

キーワード： 機能元素、第一原理計算、統計熱力学、表面、界面、状態図

## 1. 研究計画の概要

先端材料が持つ特異な機能の多くは、材料に内在する機能元素が起源となつている。よつて機能元素を如何に巧みに制御するかが新材料開発のポイントであり、そのための材料設計技術の確立が望まれる。本研究では、最先端の第一原理熱力学計算法を駆使し、現実の材料系における機能元素の局所環境や電子構造を、与えられた温度、圧力、化学ポテンシャルの下で高精度に計算し設計する技術の開発を目指す。第一原理熱力学計算法とは、第一原理に基づいてエンタルピーやエントロピーを算出し、自由エネルギーの温度依存性を求めるものである。このシナリオを実現するためには、効率的かつ高速なアルゴリズムを確立するとともに、検証実験からフレイドバツクを確実に取り入れることにより計算技法やモデルを洗練することが不可欠となる。本研究では、計算と実験の緊密な連携のもとで、表面、界面などの格子不整合領域の機能元素について高精度な理論予測を行うための第一原理熱力学計算手法を確立する。

## 2. 研究の進捗状況

最先端の第一原理熱力学計算法を駆使し、計算結果を逐次検証し、必要に応じて実験結果から理論計算にフレイドバツクをかけることにより、現実の材料系における機能元素の局所環境や電子構造を、与えられた温度、圧力、化学ポテンシャルのもとで高精度に計算し設計することを可能とする技術の開発を行った。

具体的には、フレイドバツク、表面、界面を対象に第一原理熱力学計算手法を開発し、格子

不整合領域における機能元素の熱力学計算へ展開するための基盤技術を構築した。これにより様々な環境の機能元素の分布プロフィールや局所原子・電子構造を温度および圧力の関数として決定し、機能元素に由来した静的物性の理論予測を行った。

また、第一原理分子動力学法により、原子レベルでの高精度な動的シミュレーションを行う手法を確立し、これを様々な材料系へ応用した。これと同時に、高分解能X線回折、X線吸収分光実験、電子エネルギー損失分光実験等により標準試料中の機能元素の局所原子・電子構造や分布を計測した。また、理論計算から得られた機能元素の局所構造や状態図などと比較し、その結果を計算に逐次フレイドバツクすることで、理論予測の精度を高めた。

本研究により確立された第一原理熱力学計算手法を、白金合金触媒材料に適用し、表面への白金偏析動を実用レベルで取り扱うことに成功した。また、酸化チタン・金ナノ粒子系触媒を対象として、その界面原子構造の計算を行い、超高分解能走査型透過電子顕微鏡観察と連携することで、界面構造が金ナノ粒子のサイズに大きく依存することを明らかにした。

## 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

当初計画では、第3年度までに機能元素に適用できるような第一原理熱力学計算の基盤技術を確立することが主目的であった。上述のように、計算手法の開発が順調に進んだだけでなく、スビネル酸化物やペロブスカイ

ト酸化物中の機能元素、白金合金表面や酸化チタン表面の機能元素など、すでによくつかの材料系について、具体的な応用例を示した。

#### 4. 今後の研究の推進方策

第3年度までに、ドーパント、表面、界面のような格子不整合構造を対象とした第一原理熱力学計算手法を開発し、これを機能元素に応用するための基盤技術を構築した。今後は、個々の技術を統合することにより、最終目標である第一原理熱力学法に基づいた汎用的な機能元素の設計技術を確立する。とくに、機能元素の理論予測技術の高精度化のため、構造評価および分光実験の結果に基づいて計算技法・モデルの洗練を重点的に行う。これにより、現実の材料系における機能元素についての高い信頼性の高い理論予測技術を確立し、様々な材料系に応用する。得られた成果を総括することにより機能元素の本質を体系化し、材料開発における汎用的な学理・設計基盤として社会に還元する。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

【雑誌論文】(計 38 件)

- ① M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, "Role of Ti antisite-like defects in SrTiO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 185502-1-4 (2009). 【査読有】
- ② M. Mori, Y. Kumagai, K. Matsunaga, and I. Tanaka, "First-principles investigation of atomic structures and stability of proton-exchanged layered sodium titanate," *Phys. Rev. B*, **79**, 144117-1-6 (2009). 【査読有】
- ③ A. Kuwabara, K. Matsunaga, and I. Tanaka, "Lattice dynamics and thermodynamical properties of silicon nitride polymorphs," *Phys. Rev. B*, **78**, 064104-1-11 (2008). 【査読有】

【学会発表】(計 82 件)

- ① I. Tanaka, "Phase relationships and structures of inorganic crystals by combination of cluster expansion method and first principles calculations", The 3rd Theory Meets Industry International Workshop, Nov. 11, 2009, Nagoya.
- ② I. Tanaka, "Exploring structures and phase relationships of ceramics at finite temperatures from first principles", The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC1), Jun. 29, Nagoya.