

2024 年度年次報告書

計測・解析プロセス革新のための基盤の構築

2024 年度採択研究代表者

豊浦 和明

京都大学 大学院工学研究科

准教授

原子・イオンダイナミクスの革新的理論解析技術の開発

研究成果の概要

初年度は、固体内原子・イオンジャンプ頻度の高精度・高効率評価手法の開発を実施した。遷移状態理論の厳密な式からジャンプ頻度を見積もるには、ホスト結晶の格子振動を内包した拡散キャリアの自由エネルギー曲面 (FES) 評価が必要である。本研究では、第一原理 metadynamics (MetaD) シミュレーションに基づいた高精度 FES 評価の高効率化を実現した。具体的には、拡散キャリアの FES がホスト結晶の対称性を引き継ぐことに着目し、これを利用することでサンプリング効率の大幅な向上を可能にした。FES を獲得できれば、系内の全拡散素過程抽出とジャンプ頻度の算出、さらには Kinetic Monte Carlo シミュレーションによる拡散シミュレーションに繋げることができる。本手法の最大の利点は、キャリアの平均二乗変位から拡散係数を見積もる通常の分子動力学 (MD) シミュレーションと比べて計算コストを格段に低減できる点にある。

また、酸化物中のプロトンダイナミクスで無視できない核量子効果の定量評価に向けて、第一原理 MD コードに量子熱浴 (QTB) を実装した。これは、ランジュバン熱浴の改良手法であり、従来の古典熱浴でランダム力として用いられてきたガウス型ホワイトノイズをカラードノイズに置き換えたものである。実際、燃料電池の電解質として有望な BaZrO_3 中のプロトン伝導に量子熱浴 MD を適用したところ、核量子効果によってプロトンホッピング促進され、1000 K 以下の温度域で非アレニウス挙動を示すことが明らかとなった。また、QTB を利用した派生研究として、室温以下で構造相転移する BaTiO_3 における核量子効果の定量評価も実施した。その結果、核量子効果による相転移温度・圧力の低下が確認され、水素のような軽元素を含まない酸化物の相転移においても核量子効果は無視できないことが明らかとなった。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Yamada, S., Kanayama, K., Toyoura, K., Nuclear quantum effects on proton diffusivity in perovskite oxides, *Physical Review B*, 111 064117/1-13 (2025).
- 2) Kanayama, K., Toyoura, K., Quantitative evaluation of nuclear quantum effects on the phase transitions in BaTiO_3 using large-scale molecular dynamics simulations based on machine learning potentials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **37**, 165403/1-12 (2025).