

京都大学	博士（工学）	氏名	成瀬 卓弥
論文題目	Integrated modeling of phase stability and thermodynamic properties using machine learning and first principles calculations (機械学習と第一原理計算の統合による相安定性と熱力学量の定量的計算手法の開発)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、第一原理計算と先進的な機械学習技術を統合することで、材料の相安定性および熱力学量の定量的評価手法の開発に取り組んだ結果を総括している。具体的には、多項式機械学習ポテンシャルを利用した大域的結晶構造探索や非調和格子振動計算の高速実行、第一原理計算を用いた弾性安定構造の探索手法について議論しており、全 5 章から構成されている。 第 1 章は序論であり、研究背景および研究目的を述べ、論文全体について概説している。材料の熱力学的安定性を評価し、平衡状態図を非経験的に構築するためには、同じ化学組成の多形体や相分離後の構造を含む多くの結晶相について自由エネルギーを比較し、相安定性を評価する必要がある。そのためには、安定相の候補となる局所安定構造を網羅的に探索し、得られた結晶構造の自由エネルギーを精確に計算することが熱力学的安定性を評価するうえで重要である。しかしながら、その評価には一般に膨大な数の結晶構造について第一原理計算を実行する必要があるため、現実的な計算時間では困難である。この課題に対し、本論文では、第一原理計算と先進的な機械学習技術を統合した複数の手法を開発、適用することにより解決を図っている。第 2 章では、動的不安定構造の虚数フォノンモードに基づいて局所安定構造を探索する手法を高速化し、大域的構造探索を実施した結果を示している。第 3 章では、弾性不安定性に基づいて局所安定構造を探索する手法を開発し、圧力誘起構造相転移を示す種々の材料に適用した結果を示している。第 4 章では、非調和格子振動計算を高速化および高精度化し、熱膨張を考慮した有限温度のフォノン振動数や熱力学量を多種の単元系について系統的に評価した結果を示している。最後に、第 5 章において本論文で得られた成果についての要約と将来展望を述べている。 第 2 章では、動的不安定構造の虚数フォノンモードに基づいて局所安定構造を探索する手法を高速化し、大域的構造探索へ適用した結果を示している。ここで、動的不安定構造とはポテンシャルエネルギー曲面の鞍点に位置する構造を指し、一つ以上のフォノンモードで虚数振動を示す。また、この虚数フォノンモードに対応した固有ベクトル方向に原子変位を加えた後、構造最適化を実行することで、局所安定構造を探索する手法がこれまでに提案されている。本手法を多数の動的不安定構造に対して適用することで、局所安定構造の大域的な探索が可能と考えられるが、第一原理計算を用いたフォノン計算や構造最適化を多数実行する必要があるため、その適用は計算コストの観点から容易ではない。そこで、近年開発された高速かつ高精度な機械学習ポテンシャルである多項式機械学習ポテンシャルを用いてフォノン計算と構造最適化を高速化することで、大域的構造探索への適用を検討した。単体の Si を対象として、0 GPa から 50 GPa までの圧力範囲で大域的な構造探索を実施した結果、実験的に既報の結晶多形や未知の準安定構造を含む多数の局所安定構造を発見した。			

京都大学	博士（工学）	氏名	成瀬 卓弥
第 3 章では、弾性不安定性に基づいて局所安定構造を探索する手法を開発し、圧力誘起構造相転移を示す各種材料に適用した結果を示している。弾性不安定性は結晶格子が微小に変形した際に元の格子に戻る復元力が働かないことを示し、動的不安定性における特殊なケースとして考えることができる。この際、弾性定数の特定の固有値が負となり、対応する固有ベクトルがその構造が弾性的に安定化する変形方向を示す。そこで、弾性定数の負の固有値に対応する固有ベクトル方向に結晶格子を微小変形した構造を最適化することで、弾性的に安定化した局所安定構造が探索可能と考えられる。そこで、圧力誘起の弾性不安定性に伴って構造相転移を生じることが知られている SiO_2、CaMoO_4、AlPO_4 にこのアプローチを適用することで検証を行った。具体的な手順として、相転移前の構造について圧力を増加させながら構造最適化と弾性定数計算を逐次的に実行し、弾性不安定性が確認された時点で微小変形と構造最適化を行った。その結果、いずれの材料においても、相転移後の構造が実験的に報告されている相転移圧力付近において得られることを確認した。 第 4 章では、非調和格子振動計算手法の一種である確率的自己無撞着調和近似（SSCHA）計算を、多項式機械学習ポテンシャルを用いて高速化することで、広範な体積・温度条件で実行した結果を示している。フォノン振動数の温度変化や高温域における熱力学量を高精度に計算するためには、従来の調和近似の枠組みを超えて、非調和性を考慮した格子振動計算を実施する必要がある。SSCHA 計算は、有効調和ハミルトニアンより得られるヘルムホルツ自由エネルギーを変分原理に従い最小化することで非調和効果を考慮することができる強力な手法として知られている。しかしながら、平衡構造から原子変位を加えた多数の配置について、第一原理計算を繰り返し実行する必要があるため、特定の体積や温度において実施した結果のみが報告されている。そこで、多項式機械学習ポテンシャルを用いて SSCHA 計算を高速化および高精度化し、広範な体積や温度範囲に渡って SSCHA 計算を実行することで、熱膨張を考慮したフォノン振動数の温度変化や熱力学量を詳細に評価した。具体的には、28 種の元素からなる 36 種の単元系について系統的に検証し、フォノン分散曲線やエントロピー・定圧比熱などの熱力学量が実験値を良く再現することを確認した。 第 5 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約し、将来展望について述べている。本論文では、多項式機械学習ポテンシャルを活用し、虚数フォノンモードに基づく局所安定構造の大域的探索や、SSCHA 計算によるフォノン振動数の温度依存性および熱力学量の高精度評価を実施した。さらに、弾性不安定性に基づいて局所安定構造を探索する手法を開発し、その有効性を実証した。本論文で開発したこれらの手法は、従来困難であった局所安定構造の網羅的な探索や高温域における熱力学量の高精度計算について新たな解決策を提案するものである。今後、これらの手法を用いて熱力学的に安定な結晶構造を予測し、平衡状態図を非経験的に構築することで、未知の準安定構造や新規機能性材料の発見へ寄与することが期待できる。			