

京都大学	博士 (工学)	氏名	金山 侃生
論文題目	Exploration of Potential Energy Surfaces: Applications to Structure Enumerations and Phase Transition Analyses (ポテンシャルエネルギー曲面探索: 安定構造列挙および相転移挙動解析への応用)		
(論文内容の要旨)			
材料科学分野において、分子や結晶におけるポテンシャルエネルギー曲面の探索は、物理現象・化学反応の基礎的理解や熱力学量の理論予測、新材料探索に繋がる重要な計算技法である。本論文は、大域的最適化手法 DIRECT や分子動力学法に基づいてポテンシャルエネルギー曲面を探索する手法を提案し、原子クラスタの構造列挙および相転移挙動解析に応用した成果をまとめたもので、全5章で構成されている。 第1章は序論であり、ポテンシャルエネルギー曲面の概念、構造探索の既存手法、および分子動力学計算について概説し、本論文の研究目的と構成について述べている。 第2章では、原子クラスタに対する最安定・準安定構造探索手法の開発およびその性能評価について詳述している。安定構造探索は、ポテンシャルエネルギー曲面上の極小点に対応する最安定・準安定構造を列挙する手法である。本章では構造探索分野で用いられる手法を紹介するとともに、それらの手法の課題について指摘している。Random Sampling (RS) など伝統的な手法では、探索空間の次元の増大に伴い探索効率が大きく低下する“次元の呪い”が課題となる。一方、Basin Hopping (BH) や Genetic Algorithm (GA) などの高効率探索を目的とした手法の多くは、確率論的アプローチをとり、探索効率がパラメータに依存するため、信頼性のある結果を得るには複数回の試行、入念なパラメータチューニングが必要となる。そこで本研究では、Dividing Rectangles (DIRECT) アルゴリズムに基づいた新しい構造探索手法を開発している。DIRECT は大域的最適化手法のひとつであり、探索空間の分割を決定論的に繰り返すことで最適解を探索する。この探索空間の分割はパラメータフリーで実行されるため、パラメータチューニングを必要としない。一方、DIRECT を用いても“次元の呪い”が問題となることから、本章では DIRECT と局所最適化を組み合わせた高効率探索手法の開発を試みている。性能評価のため、本開発手法を Lennard-Jones (LJ) クラスタの最安定構造探索およびリン・硫黄原子クラスタの低エネルギー構造列挙に適用し、既存手法である RS および BH と比較している。LJ クラスタの最安定構造探索では、本開発手法は RS よりも高い探索効率、BH と同程度の探索効率であることが確認された。特に、38 原子からなる LJ クラスタでは、低エネルギーの極小点が探索空間内で点在し最安定構造探索が困難な系であることが知られているが、本開発手法は BH よりも効率的に最安定構造を発見している。リンおよび硫黄クラスタの低エネルギー構造列挙においても、総じて開発手法は RS よりも高効率、BH と同程度の列挙効率であった。本開発手法は RS と比較して重点的に低エネルギー領域を探索しており、この点が高い探索効率に寄与していると本章では推察している。対象系によっては BH より探索効率が劣るケースも見られたが、決定論的かつパラメータチューニング不要という特長を有することから、本手法を新しい安定構造探索手法として提案している。			

京都大学	博士（工学）	氏名	金山 侃生
第3章および第4章では、分子動力学計算に基づいた相転移挙動解析を行っている。分子動力学計算は、極小点近傍などポテンシャルエネルギー曲面上の局所領域における系の時間発展を記述する手法である。仮想的な熱浴との平衡を考慮することで温度一定のシミュレーションは可能であるが、従来法では低温や軽元素を含む系の時間発展を適切に記述できない。これは、原子核運動の量子効果（核量子効果）が無視できないことに起因する。量子熱浴を用いた分子動力学計算は核量子効果を取り入れた分子動力学計算手法のひとつであり、経路積分法など他の手法と比較して計算コストが低いという特長を有する。これらの章では、量子熱浴による分子動力学計算に基づいて、ペロブスカイト酸化物の相転移挙動における核量子効果の精緻な評価を行っている。 第3章は、CdTiO_3 の相転移挙動に対する適用結果を示している。CdTiO_3 は 80 K で常誘電相から強誘電相に相転移する。本章では、量子熱浴に基づいた第一原理分子動力学計算（QTB-MD）および通常の古典熱浴に基づいた第一原理分子動力学計算（CTB-MD）を実行し、相転移温度近傍での核量子効果の評価を行っている。まず、QTB-MD の運動エネルギー平均が量子論での調和近似に基づく格子振動の運動エネルギーと一致したことから、核量子効果が QTB-MD に適切に取り込まれていることを確認している。また、この系はセル体積・格子定数が相転移温度近傍において非線形な温度依存性を示すことが知られているが、QTB-MD ではこれを見事に再現している。CTB-MD ではほぼ線形な依存性を示したことから、本系の相転移挙動解析における核量子効果の重要性が示唆されている。 第4章では、BaTiO_3 の温度・圧力相転移挙動における核量子効果の定量評価を行っている。BaTiO_3 は温度または圧力の低下に伴い、常誘電相である立方晶相から強誘電相である正方晶相、斜方晶相、菱面体晶相と逐次相転移する。本章では、第一原理計算に基づいて機械学習ポテンシャルを構築し、大規模系における QTB-MD および CTB-MD を実行した。QTB-MD および CTB-MD により作成された圧力-温度相図を比較すると、核量子効果により相境界は低温・低圧側へシフトすることが確認された。本章では、このシフトは、核量子効果が運動エネルギーとして系に取り込まれることで見掛けの温度が上昇したことに起因すると推察している。QTB-MD および CTB-MD での相転移圧力の差から核量子効果が定量的に評価されており、温度低下に伴い核量子効果が増大することに加えて、室温においてもその影響は無視できないという知見が得られている。さらに、QTB-MD で得られた圧力-温度相図を過去の誘電率測定および path-integral Monte-Carlo（PIMC）計算により得られた相図と比較している。QTB-MD の相図は PIMC の相図よりも実験結果とよい一致を示した。PIMC 計算が比較的小さなセルサイズで自由度を限定したものであることから、本章では大規模セル・全自由度での計算が適切な相転移挙動解析に必要であると結論付けている。 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ている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、大域的最適化手法 **DIRECT** や分子動力学法に基づいてポテンシャルエネルギー曲面を探索する手法を提案し、原子クラスタの構造列挙および相転移挙動解析に応用した成果をまとめたもので、全5章で構成されている。

第1章は序論であり、安定構造探索および分子動力学計算について概説している。また、構造探索の既存手法ならびに、通常の分子動力学計算における課題を指摘している。

第2章では、原子クラスタに対する安定構造探索手法の開発を行い、既存手法との性能比較を行っている。開発手法は決定論的かつパラメータチューニングが不要であるという特長を有している。既存手法との比較では、開発手法は全体として、**Random Sampling** より高効率、**Basin Hopping** と同程度の探索効率であることが示されており、開発手法が構造探索で有望な手法として提案されている。

第3, 4章では、核量子効果を取り入れた分子動力学計算に基づき、ペロブスカイト酸化物の相転移挙動解析を実行している。第3章では、 CdTiO_3 の相転移（相転移温度：80 K）に対する核量子効果を定性的に評価している。核量子効果を取り入れた分子動力学計算では、相転移温度近傍でセル体積・格子定数の温度依存性に変化が見られ、過去の実験結果との一致が確認された。一方、従来の分子動力学計算では本傾向を適切に再現できず、分子動力学計算を用いた低温の相転移挙動解析における核量子効果の重要性が示されている。

第4章では、 BaTiO_3 の温度・圧力相転移に対する核量子効果の定量評価を行っている。 BaTiO_3 は温度・圧力変化に伴い、立方晶相、正方晶相、斜方晶相、菱面体晶相と逐次相転移する。本章では、核量子効果を取り入れることで相転移温度・圧力が低下することが確認されている。各温度での相転移圧力差から本効果の定量評価を行ったところ、温度低下に伴い核量子効果は増大することに加えて、室温においてもその影響は無視できないという知見が得られている。

第5章では、本論文で得られた成果について簡潔に述べている。

以上、本論文は、安定構造探索手法の開発ならびに核量子効果を取り入れた分子動力学計算に基づく相転移挙動解析を通して、材料科学分野で重要なポテンシャルエネルギー曲面探索の包括的な調査を行っている。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和7年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。