HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | Development of Automated Phase Transition Path Search Method for Systematically Predicting Structures and Properties of Crystal [an abstract of entire text] |
| Author(s) | 高木, 牧人 |
| Citation | 北海道大学. 博士(総合化学) 甲第13662号 |
| Issue Date | 2019-03-25 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/76996 |
| Type | theses (doctoral - abstract of entire text) |
| Note | この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 |
| Note(URL) | https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/ |
| File Information | Makito_Takagi_summary.pdf |

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 学 位 論 文 内 容 の 要 約

博士の専攻分野の名称　　博士（総合化学）　　氏名　高　木　　牧　人

## 学 位 論 文 題 名

Development of Automated Phase Transition Path Search Method for Systematically Predicting Structures and Properties of Crystal
（結晶構造とその物性の系統的予測へ向けた相転移経路自動探索法の開発）

材料はその組成や結晶構造に依存性して様々な物性を持つ．効率的な材料開発のために計算科学によって結晶構造を予測することが求められている．計算科学による結晶構造探索はポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の極小点を探すことに対応するが，その数は膨大であり，効率的な手法が求められている．

当研究室では人工力誘起反応法(Artificial Force Induced Reaction; AFIR 法)の開発を行っている．AFIR 法は，ある構造のフラグメントペアを押し付ける(または引き離す)ことによって構造変化を誘起し，ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の反応経路に沿って探索を行うことでエネルギー極小点や遷移状態を系統的に探索することができる手法である．AFIR 法は有機反応をはじめとする様々な反応に応用されつつあるが，結晶のような周期系へ適用することはできなかった．申請者は AFIR 法を用いることで効率的な結晶構造探索および相転移経路(PES 上の反応経路)探索が可能になると考えた．そこで本研究では AFIR 法を周期系に拡張した PBC/AFIR 法の開発を行った．また，近年では計算機および計算手法の発展により材料の密度，硬さやバンドギャップなどの物性は結晶構造がわかれば計算可能である．一方で，速度論的安定性を議論するためには，結晶構造だけでなく崩壊経路の網羅探索も必要になる．従来法では周期系での反応経路の網羅探索は難しく，材料の安定性については熱力学的安定性の議論に留まっていた．同様に，材料が光るかどうかを議論するためには，無輻射失活経路の網羅探索が必要であるが，これまでは HOMO-LUMO ギャップに基づく発光色予測に留まっていた．近年，分子系では，分子の崩壊経路や無輻射失活経路を効率的に網羅探索する手法が提案されている．本研究ではこれらの分子系で用いられている手法と PBC/AFIR 法を組み合わせることで，材料の速度論的安定性や材料が光るかどうかを評価する手法の開発を行った．

本学位論文は，7 章で構成されており，第 1 章では序論として上記で述べた内容について記した．

第 2 章では，AFIR 法を周期系へ拡張した PBC/AFIR 法の開発を行った．従来の AFIR 法では原子・分子を押し付けるまたは引き離すように力をかけることで構造探索を行う．PBC/AFIR 法では原子・分子だけではなく，格子ベクトル同士や格子ベクトルと原点にも力を加えることで単位格子の変形を誘起し，結晶構造と相転移経路の探索を可能とした．手法の適用例として，炭素の周期的構造($C_8$/unit-cell)の構造探索を行った．その結果，diamond や graphite, *M*-carbon や Cco-$C_8$ (*Z*-carbon)など先行研究で報告されている構造を含む 274 個の結晶構造が得られた. 炭素の結晶構造のデータベース(SACADA)に登録されている約 500 種類の炭素結晶構造との比較の結果，得られた構造のほとんどは新規構造であった．また，スラブモデルを用いることで 2 次元周期的構造や 1 次元周期的構造のみの探索を行い，graphene や carbon nanotube など含む構造が得られた．このように先行研究で報告されている安定な構造を含んだ上で，多くの新規構造を得ることができており，本手法が周期的構造の構造探索に有用であることを確認した．

第 3 章では，PBC/AFIR 法による結晶構造探索に加え，物性の計算を行うことで構造データリストの構築を行い，そのデータリストを用いた材料の探索を行った．まずは炭素結晶($C_1$-$C_{16}$/unit-cell)の構造探索を行い 14265 個の構造が得られた．次に得られた全ての構造に対して物性 ($sp^3$ 炭素と $sp^2$ 炭素の分率，密度，バンドギャップ)の計算を行った．構築したデータリストを物性に基づいた 4 つの条件で検索した． PBC/AFIR 法よって得られるデータは膨大であり，マテリアルズインフォマティクスにも有用であると考えられる．

第 4 章では，炭素結晶($C_4$/unit-cell)の相転移経路探索を行った．探索の結果，95 個の結晶構造と 1087 本(119 種類)の相転移経路が得られた．このような単純な系でも複雑なネットワークが得られた．また，得られた経路の中には先行研究で計算されている diamond-graphite の相転移経路と同じ経路も含まれている．

第 5 章では，崩壊経路の系統的探索を行うことで材料の測度論的安定性の議論を行った．

これまで理論計算のみで予測されている炭素結晶，Cco-$C_8$ の速度論的安定性の議論を行った．単位格子の取り方の異なる Cco-$C_8$ に対し崩壊経路の系統的探索を行い，その中で最も速度の速い経路から Cco-$C_8$ の寿命は $4.5\times10^{20}$ 秒と見積もられた．

第 6 章では，分子系で用いられているポテンシャルの交差領域探索手法と PBC/AFIR 法を組み合わせることで, 周期系での無輻射失活経路の網羅探索を行い，ベンゼン結晶のリン光能の評価を行った．

第 7 章では本論文の総括を述べた.

以上のように本研究では，AFIR 法を周期系に拡張した PBC/AFIR の開発を行った．本手法により従来法では難しかった結晶構造及び相転移経路の網羅的探索が可能となった．さらに分子系で使われている手法と本手法を組み合わせることで，これまで議論の難しかった材料の速度論的安定性や材料が発光するかを評価する手法の開発を行った．今後，効率的な材料開発に向けた様々な応用が期待される.