HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Studies on Organic Molecular Crystal Phase Transition and Thin-Film Formation Processes via Automated Reaction Path Exploration for Periodic Systems
Author(s)	近藤, 翔哉
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第17019号
Issue Date	2026-06-30
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k17019
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/100072
Type	doctoral thesis
File Information	KONDOH_Shoya_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　近藤　翔哉

学 位 論 文 題 名

Theoretical Studies on Organic Molecular Crystal Phase Transition and Thin-Film Formation Processes via Automated Reaction Path Exploration for Periodic Systems
（周期系反応経路自動探索法を用いた有機分子結晶相転移および薄膜形成過程に関する理論的研究）

結晶および薄膜は、デバイス応用における電気的特性や熱的安定性を左右する重要な材料形態である。中でも有機分子結晶は、分散力や静電相互作用などの非共有結合によって凝集しているため、多様な結晶多形を取りうると同時に、外部刺激に対して鋭敏な構造応答を示す。薄膜は、基板界面で形成される低次元構造であり、形成された膜の構造秩序が電気的・光学的異方性などの巨視的な特性を強く支配する。結晶内の分子配置に由来する理論的物性や、薄膜形成過程における化学反応を定量的に理解し、それに基づいて有機分子結晶や薄膜前駆体を設計することは、材料開発を合理的に進める上で極めて重要である。従来、こうした設計は経験や膨大な試行錯誤に依存する側面が強かったが、近年の計算機の性能向上に伴い、理論計算による微視的メカニズムに基づいた計算主導の材料設計が活発化している。人工力誘起反応 (AFIR) 法は、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を網羅的に探索することで、結晶内の分子配置や化学反応の系統的な予測を可能にする。AFIR 法は周期系にも拡張されたことで、結晶構造や表面反応の探索が可能となったが、エネルギー計算に密度汎関数法 (DFT) を用いる従来の枠組みでは、分子性結晶や薄膜形成といった比較的複雑かつ大規模な系への適用は困難であった。そこで本研究では、DFT 部分を分子力場や機械学習力場に置き換え計算コストを低減することで、分子性結晶の相転移経路探索の実施および薄膜形成機構の解明に取り組んだ。

本論文は全 7 章から構成される。第 1 章では、序論として本研究の背景および研究意義について概説した。第 2 章では、本研究で使用した計算手法の詳細について述べた。第 3 章から第 5 章では、分子性結晶の相転移経路探索のベンチマークならびに応用を示した。第 6 章ではトリメチルアルミニウム (TMA)/H_2O の原子層堆積法 (ALD) を対象に、反応機構解析および速度論解析結果を示した。第 7 章では本研究の全体を統括した。

第 2 章では、シュレーディンガー方程式や DFT をはじめとする量子化学計算や分子力学法の基礎、そして近年発展の著しい機械学習力場について説明した。さらに、分子配置の予測や反応機構の解明に不可欠な PES の探索・解析手法について、本手法の中核となる AFIR 法を中心に説明した。

第 3 章では、ベンゼン結晶を対象に、汎用分子力場である General AMBER Force Field (GAFF) と AFIR 法を組み合わせ、分子性結晶系における相転移経路の探索を行った。はじめに、探索によって得られた結晶構造を解析し、実験的に観測されている結晶構造が探索されたことを確認した。また、密度-エンタルピー分布図を作成し、先行研究と比較することで、本手法が探索空間を大域的に網羅していることを実証した。続いて、得られた相転移経路ネットワークから Disconnectivity graph を用いてエンタルピーランドスケープを描写し、実験構造を含むエネルギー井戸が"weeping willow"パターンを示すことを明らかにした。これは、分散力を主とする分子性結晶の中で、ベンゼンが比較的高い融点を有する実験事実を裏付けるものである。一方、大域的には"banyan tree"パターンが確認され、アモルファス相の共存が示唆された。これは、実験的にベンゼン結晶がガラス状態を取りうる事実と一致する。最後に、相転移経路ネットワークから速度論的に最も有利な相転移経路を抽出したところ、その構造変化において分子の配向変化が支配的であることを明らかにした。

第 4 章では、高圧下におけるベンゼン結晶の相転移経路探索の結果について述べた。密度-エンタルピー分布図を描写したところ、標準圧力下では対称性の高い構造が安定であったが、高圧下では密度が増大するほど熱力学的に安定化する傾向を確認した。また、圧力印加に由来して、標準圧力下で観測された対称性の低い $P1$ 構造は極小点として存在しなくなったことを確認した。一方、$P2_1$、$P2_1/c$、C_2/c などの単斜晶系の結晶構造が多く確認された。次に、得られた相転移経路ネットワークからエンタルピーランドスケープを描写したところ、標準圧力下と同様に"weeping willow"パターンが観測されたほか、局所的な安定領域の存在も確認された。さらに、対称性の低い $P1$ 構造の消失に由来して標準圧力下で特徴的であった"banyan tree"パターンが消失したことを確認した。最後に、速度論的に最も有利な相転移経路を抽出・解析した結果、標準圧力下では分子の配向変化が支配的であったの

に対して、高圧下では単位胞の変形が支配的要因へと変化していることを示した。また、得られた相転移経路のエネルギー障壁は、高圧の寄与から標準圧力下と比較して著しく高くなっており、高圧下では速度論的制御がより顕著な役割を果たすことが示された。

第 5 章では、本研究で提案したエンタルピーランドスケープを用いた物性評価手法の有効性を実証するため、指向性かつ定量的に比較的強い相互作用である水素結合を有し、高い融点を示すイミダゾール結晶を対象に相転移経路探索を実施した。探索結果をもとに密度-エンタルピー分布を解析したところ、ベンゼンと比較して全体的に高密度であり、かつ密度の分布範囲が狭いことが確認された。一方で、分布図上では最安定構造の近傍に多数の準安定構造が観測された。続いて、得られた相転移経路ネットワークからエンタルピーランドスケープを描写したところ、ベンゼンと同様に"weeping willow"パターンが確認された。特筆すべき点として、最安定構造を含むエネルギー井戸が、準安定井戸よりも著しく深く孤立していることが明らかとなった。この深いエネルギー井戸の存在は、イミダゾールが高い融点を持つ実験事実を強く裏付けるものである。これらの結果から、安定構造の予測だけでは結晶性や融点などの物性予測の証拠として不十分であり、その議論にはエンタルピーランドスケープ解析が不可欠であると結論付けた。

第 6 章では、ニューラルネットワークポテンシャル (NNP) の一つである Preferred Potential と AFIR 法を組み合わせた OH 終端 Si(100) 表面上における TMA 二量体の反応、および OH 終端 Si(100) 表面上における単座配位 TMA 種に対する H_2O の反応について系統的探索を行った。得られた反応経路ネットワークに基づき反応機構の詳細を解明するとともに、速度論シミュレーションを実施して生成物の時間発展推移を明らかにした。TMA 二量体の反応に関しては、初期吸着および解離反応が極めて低いエネルギー障壁で進行し、飽和供給条件下では単座配位構造が支配的となることを示した。また、熱力学的に安定な単座-二座架橋構造の存在も明らかとなり、供給量などのプロセス条件に応じて表面構造が変化しうる可能性が示唆された。一方、H_2O の反応においては、表面 CH_3 基による立体障害が吸着過程の大きな障壁となり、反応全体の律速要因となることを明らかにした。加えて、吸着 H_2O 間の水素結合ネットワークが反応経路の選択性に寄与していることも見出した。ALD をはじめとする薄膜形成機構は極めて複雑である一方、次世代の前駆体開発やプロセス最適化には、原子レベルでの詳細な理解が不可欠である。この課題に対し、NNP と AFIR 法を統合した本アプローチは、複雑な反応系を解明する上で決定的な役割を果たす有効な手法であると結論付けた。

第 7 章では、本研究の総括を述べた。本研究で新たに判明した知見と、本手法の展望およびその課題について示した。