



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Automated Phase Transition Path Search Method for Systematically Predicting Structures and Properties of Crystal [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	高木, 牧人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第13662号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74094
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Makito_Takagi_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（総合化学） 氏名 高木 牧人

審査担当者	主査	教授	武次 徹也
	副査	教授	前田 理
	副査	教授	島田 敏宏
	副査	教授	長谷川 淳也
	副査	助教	原渕 祐

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)

本学位論文では、結晶構造および結晶相転移経路の自動探索技術の開発と、その応用について記述している。技術的には、分子やクラスターの計算化学において用いられてきた人工力誘起反応（Artificial Force Induced Reaction: AFIR）法に周期境界条件（Periodic Boundary Conditions: PBC）を導入することで、系統的な結晶構造探索と相転移経路探索を実現している。開発した計算手法を主にカーボン系へと応用し、その有用性を示した。

第一章では、PBCを用いた第一原理計算に基づく結晶構造探索や材料設計について、孤立分子系における反応経路自動探索について、および、PBCと反応経路自動探索とを組み合わせることによって結晶構造探索や材料設計を高度化または効率化する戦略について述べている。

第二章では、反応経路自動探索法の一つである AFIR 法と PBC を組み合わせた PBC/AFIR 法の開発について述べている。人工力のかけ方、応力とセル変形の取り扱い、および、同一構造の判定法について、それぞれ解決法を考案し、AFIR 法による結晶構造探索を実現した。提案した手法の実証計算として、カーボン結晶に対する応用を実施した。それにより、新規結晶構造 200 種類以上を含む、膨大な結晶構造データの予測に成功している。得られた新規構造のいくつかはディラックコーンを有することも見出した。

第三章では、PBC/AFIR 法を半経験的分子軌道法である DFTB 法と組み合わせ、カーボン結晶の大規模な構造探索を実施した。その結果、1 万種類以上のカーボン結晶構造のデータベースを得た。さらに、得られた全構造のエネルギー、密度、sp²/sp³ 比、および、バンドギャップの情報をこのデータベースに加えた。データベースを、これらの値の範囲を条件として検索することで、データベースから目的に応じた構造検索が行えることを示した。

第四章では、PBC/AFIR 法で得られる相転移経路に着目し、そのネットワークを議論した。ユニットセルにカーボン 4 原子を含む系において PBC/AFIR 法による相転移経路探索を実施し、得られた経路群からグローバル相転移経路地図を構築することに成功した。

第五章では、理論的に予測され、その合成・単離が期待されている Z カーボンと呼ばれるカーボン結晶について、その速度論的安定性を明らかにした。Z カーボンは、熱力学的に安定であることが分かっているが、合成が実現した際に、実際に単離できるかどうかは不明であった。これは、Z カーボンの他の結晶構造（例えばダイヤモンドやグラファイト）への相転移経路を系統的に探索し、それらの障壁を見積もることで確認できる。本研究では、Z カーボンの結晶相転移経路地図を作成し、相転移の障壁を系統的に計算することで、Z カーボンが、ひとたび合成されれば十分長い寿命を持ち、単離可能であることを明らかにした。

第六章では、異なる電子状態に対するポテンシャルエネルギー曲面同士の交差領域を、PBC を課した系において自動探索する手法の開発を行った。ポテンシャル交差領域の探索は、孤立分子系では、光反応やイオン分子反応の解析において盛んに行われている。その自動探索も、AFIR 法を拡張することで、近年実現した。本研究では、PBC/AFIR 法を拡張し、結晶系においてポテンシャル交差領域の自動探索を実現した。実証計算として、ベンゼン分子結晶の最低三重項状態と最低一重項状態のポテンシャル面同士の交差領域へと適用し、PBC/AFIR 法による交差領域内エネルギー極小点の系

統的な自動探索を実施した。得られた交差領域内エネルギー極小点と最低三重項状態のポテンシャル面の解析から、ベンゼン結晶のりん光について議論し、りん光強度に関する実験データを定性的に説明することに成功した。

第七章では、本研究を総括している。

これを要するに、著者は、PBC/AFIR 法を開発し、周期系での系統的な相転移経路自動探索を世界に先駆けて実現した。今後、PBC/AFIR 法は、結晶構造探索や材料設計において有力なツールの一つとなり得ることが予想される。従って、理論化学および理論物理分野に貢献するところ大なるものがあると言える。

よって著者は、北海道大学博士（総合化学）の学位を授与される資格あるものと認める。