

論文審査の結果の要旨

氏名 吉川 誠 司

本論文は4章からなる。第1章はイントロダクションであり、結晶構造の理論予測のこれまでの研究を概観した後に、本論文の主題である理論的に計算された系のポテンシャル関数と実験データ(粉末X線回折データや中性子回折データ)に基づき計算されたペナルティ関数を同時に最適化するデータ同化の手法に言及している。結晶構造の理論予測は物質デザインの出発点であるが、ユニットセル内の原子数の増加に対して配位空間の複雑さは指数関数的に増大し、複雑結晶の理論的な構造予測は未だ困難である。実験データを利用することで探索すべき配位空間の次元は大幅に削減できる可能性があり、本論文では複雑結晶の構造を予測するために計算科学と実験科学を融合するデータ同化の手法を提案している。

第2章では、ペナルティ関数を導入することで結晶構造の探索効率が向上する理由に関して基本概念を説明し、さらにベイズの定理を用いて本データ同化手法の基礎付けを行っている。系のポテンシャル関数と実験データが十分に信頼のおけるものであれば、ポテンシャル関数とペナルティ関数の両者において、その大域的極小解が実験データに対応すると期待される。提案されたデータ同化の手法では適当な重みづけの下でポテンシャル関数とペナルティ関数の和で定義されるコスト関数を定義し、コスト関数の大域的極小解を求めることで、実験データに整合し、かつエネルギー的にも安定な結晶構造を探索する。実験データ(粉末X線回折データや中性子回折データ)に基づき計算されるペナルティ関数としては、これまで計算から得られた回折強度のみを参照する結晶化度関数が提案されており、実験の強度比は積極的には用いられていない。論文提出者は実験の強度比を明示的に組み込んだ相関係数形のペナルティ関数を新たに提案した。本ペナルティ関数は回折データのピーク位置のみならず強度比をも考慮に入れることで、実験データの情報をより有効に利用できる形式を持っており、独自性が高く有効な手法である。またシミュレーションにより得られた構造を定量的に特徴づけるために構造指紋(structure fingerprint)を定義し、構造指紋間の差異を計算することで、参照構造からの差異を容易に計算できるようにした。ポテンシャル関数とペナルティ関数から構成されたコスト関数は分子動力学シミュレーションにおける擬似徐冷法を用いて最適化する手法が提案されており、第3章において、その有効性が検証されている。

第3章では本提案手法の有効性を検証するために、 SiO_2 (コーサイト)と $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ に対してポテンシャル関数、ペナルティ関数の全因子 α の選択、温度制御方法が議論されてい

る。SiO₂(コーサイト)に対して二体ポテンシャル(Tsuneyuki ポテンシャル)を使用した場合にはポテンシャル形状が単純となり、構造探査の成功率は 100%近くとなったが、より複雑な Tersoff 型ポテンシャルを用いた場合には全因子 α を調整した場合でもその成功率は 6%程度に留まる。全因子 α の選択は原子運動の平均二乗変位量と関連していることが議論され、全因子 α の選択基準の指針が与えられている。さらに回折データにノイズが含まれた場合でも構造探査の成功率が大きく減少しないことが定量的に示され、頑健な手法であることが分かる。 ϵ -Zn(OH)₂ に対しては X 線と中性子の回折データの両者を考慮したペナルティ関数と原子毎に温度制御を行う手法を導入することで、構造探査の成功率が 4%から 25%に向上しており、修正を加えた擬似徐冷法がコスト関数の大域的最適化に有効であることが明確に示されている。

さらに第 3 章では未知構造の構造予測に本手法を適用している。東北大学の折茂グループにおいて超高压下で合成された Al-Ca-H 水素化物は水素貯蔵材料として応用が期待されているが、その結晶構造は現時点では未知である。論文提出者は本データ同化手法を Al-Ca-H 水素化物に適用し、ユニットセルが Al₁₂Ca₂₀H₇₆ からなる候補構造が実験データにおよそ整合し、また安定性も高いことを見出した。ユニットセルに含まれる原子数が大きいため、まず Al-Ca の二元系に対して原子埋め込みポテンシャルを用いてコスト関数の最適化を行い、Al と Ca の原子位置を定めた。その後、空隙に水素原子を挿入し、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算手法を用いてユニットセルも含めて構造最適化を行った。得られた結晶構造は実験の X 線回折データとおよそ整合し、またエネルギー的にも安定であり、Al-Ca-H 水素化物の候補構造として初めての提案となった。また第 4 章ではまとめと将来展望を述べている。

以上、本論文は計算科学手法と実験データを同化することで、複雑結晶構造を予測する新たな手法を提案するものである。適用事例からその有効性が明確に示されており、今後の研究展開が期待され、計算と実験の融合研究に大きく寄与するものである。

なお、この論文の一部は東京大学大学院理学系研究科・常行真司氏、佐藤龍平氏、明石遼介氏、藤堂眞治氏、東北大学金属材料研究所・折茂慎一氏、量子科学技術研究開発機構・齋藤寛之氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって手法開発及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断される。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。