

# 審査の結果の要旨

氏名 天野 智仁

誘電関数は、物質と電場の相互作用を特徴づける基本的な物理量であり、これを第一原理計算から非経験的に予測することは計算物質科学の最も重要な課題の一つである。誘電的性質の起源は、物質を構成する電子と原子核の電場に対する応答であるが、電場の周波数によりこれら構成粒子の相対的貢献度が大きく異なる。本研究で対象とする THz 領域においては、原子核の動きに対して電子の動きが追従する Born-Oppenheimer 的描像が成立しており、断熱ポテンシャル面上での原子核の振動的振る舞いが誘電関数を決定する。そのため、固体結晶においてはフォノン描像に基づくグリーン関数理論、気体・液体においては分極の現代理論と分子動力学計算を用いた研究が有効であることが知られている。本研究では、最新のアプローチを用いて、現実物質の誘電的性質が非常に精度良く予測できることがあらわに示された。同時に、今後の発展につながる独自の技法の提案が行われた。

本論文は 7 章からなる。第 1 章は、イントロダクションであり、まず本研究が対象とする THz 領域での誘電関数の特徴が述べられている。それに続いて標準的な現象論であるローレンツ模型とデバイ模型について説明した後、計算物質科学のフロンティアである自己無撞着フォノン理論と分子動力学計算に基づく理論それぞれについて明快にレビューしている。本章の最後では本研究の立ち位置が述べられている。

第 2 章は密度汎関数理論(DFT)に関する説明であり、本研究で用いた Kohn-Sham DFT の formalism と DFT に基づく摂動論(DFPT)がコンパクトに紹介されている。

第 3 章はフォノン理論の説明である。章の前半では、微小変位による全エネルギーのテイラー展開、展開係数に基づく基準座標の導出、振動の量子化に至るフォノン理論の導出が極めて丁寧に行われている。後半では自己無撞着フォノン理論までの導出を行っている。導出の過程でフォノン・グリーン関数を導入し、それに基づき自己エネルギーの表式が与えられている。なお、自己エネルギーは分極関数と深く関連した量である。この自己エネルギーの表式を用いると、調和フォノン系からの摂動項を的確に示すことができる。摂動項の内低次のものを自己無撞着に考慮するのが自己無撞着フォノン理論(SCPH)であり、それより高次の項を摂動論に基づいて考慮するのが SCPH+B とよばれる最新の理論である。本研究では、さらに 4 フォノン散乱項を加えた計算を行っており、第 5 章ではその重要性が指摘される。

第 4 章はまず分極の現代理論の説明が行われている。これは 1990 年代に R. Resta や D. Vanderbilt らにより開発された理論であり、凝縮体の分極を定義するのに原子変位に

よって誘起される分極電流を用いるという発想に基づいている。この理論では最終的に、占有軌道の線形結合から得られる局在軌道(ワニエ関数)の中心位置から分極が計算できるというコンパクトな式が導かれる。

本章の後半では、ワニエ関数の中心位置(ワニエ中心)を原子配置の情報から得るための新規機械学習法が述べられている。ワニエ中心をボンド中心からの相対座標としてまず与え、それを座標変換に対して共変なニューラルネットワークを用いて表現するというのが本手法の独自のであり優れた点である。

第 5 章は固体結晶  $\text{TiO}_2$  に対する計算結果の紹介である。計算したのはルチル構造を持つ  $\text{TiO}_2$  であるが、この結晶は非調和性の高いフォノン構造を持つことで知られており、従来の方法では定量的に計算することはできない。本手法で計算されたフォノン分散は、測定値とよく一致していることがまず確認された。次に、TO フォノンに起因する分極関数の計算を行い、計算結果と測定値の比較を綿密に行った。その結果、分極関数のメインピークは実部も虚部も測定値を良く再現している事と、サイドピークの位置(周波数)および高さに関しての的確に予測できている事が明らかになった。

第 6 章では液体アルコールに対する計算結果が述べられている。アルコールとしてはまずメタノールとエタノールを計算対象に選んだ。第一原理計算結果と比較することにより、機械学習がうまく行われたこと、すなわち、第一原理計算を再現するニューラルネットワークが構築されたことが示された。それを用いることにより、液体状態の誘電的性質が気体状態のそれとどのように異なっているかを明らかにすることができた。吸収係数も定量的に実験を再現していることが判明した。

計算はさらにプロピレングリコールのシミュレーションに及んでいる。プロピレングリコールの二量体(PG2)からなる液体の計算を行い、その結果得られるニューラルネットワークを用いてプロピレングリコールの多量体(PPG725)の計算を行った。構成原子数が 5 倍以上大きな PPG725 であるのにもかかわらず、その誘電的性質をうまく再現していることがわかり、機械学習結果の汎用性に関して期待を持たせる結果となった。

第 7 章は本論文の結論である。この章で書かれているように、天野氏はグリーン関数法を用いて固体結晶の誘電関数がかなりの精度をもって計算予測することが可能なこと、機械学習に基づく方法を用いて液体状態の誘電的特性を予測することが可能なことを示した。これらの研究は凝縮系の誘電的性質の計算手法を著しく進展させるものであり、博士(理学)の学位論文としてふさわしいと認定し、審査員全員で合格と判定した。

なお、本論文の第 5 章と第 6 章の大部分は既に出版されており、共同研究者らとの共同研究であるが、天野氏が主体的に計算及び解析を行ったと認められ、本人の寄与が十分であると判断された。