



TITLE:

Crystal Structure Prediction Based on Combinatorial Optimization(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Shinohara, Kohei

CITATION:

Shinohara, Kohei. Crystal Structure Prediction Based on Combinatorial Optimization. 京都大学, 2023, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2023-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k24581>

RIGHT:

Published contents in the following articles are reproduced in this thesis with the permission of AIP Publishing and American Physical Society: (1) K. Shinohara et al., J. Chem. Phys. 153, 104109 (2020) (doi: 10.1063/5.0021663), (2) K. Shinohara, et al., Phys. Rev. Mater. 5, 113803 (2021) (doi: 10.1103/PhysRevMaterials.5.113803).

京都大学	博士 (工学)	氏名	篠原 航平
論文題目	Crystal Structure Prediction Based on Combinatorial Optimization (組合せ最適化に基づく結晶構造探索)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、第一原理計算による結晶構造探索に対して、組合せ最適化の分野で開発された先進的な手法を用いた最安定構造探索を検討した結果をまとめたものである。具体的には、decision diagram (DD) を用いた効率的な結晶構造列挙 (第 2 章)、DD を用いた special quasirandom structure (SQS) の探索 (第 3 章)、線形計画法とクラスター展開 (cluster expansion, CE) 法を併せた結晶構造探索 (第 4 章) を議論しており、本論文は 5 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、研究背景および研究目的を述べ、論文全体の構成を示している。第一原理計算は、結晶構造に対してシュレディンガー方程式を解き電子状態やエネルギーを計算するものであり、材料科学研究に幅広く利用されている。一方で、その逆問題である第一原理計算による結晶構造探索は、未だ計算材料科学における課題である。結晶構造探索手法の課題として、候補構造の数が単位胞原子数に関して指数関数的に増大し、一般的な最適化手法では最安定構造を探索することが困難になる。また、既存のメタヒューリスティクスに基づく結晶構造探索手法には、候補構造が膨大となったときに、網羅的に最安定構造を探索しきれなくなり、得られた結晶構造が仮定している近似の下で大域的に最安定構造であることを保証できないという課題がある。本論文では、組合せ最適化の分野で近年進展している手法を用いて、候補構造から制約を満たす一部分だけを効率的かつ網羅的に列挙できる構造探索手法の開発とその応用を研究目的としている。</p> <p>第 2 章では、単純な結晶構造中のサイトを置換することで得られる結晶構造の中から対称性に関して非等価な結晶構造だけを列挙する手法を開発し、fcc および hcp 構造由来の二元系・三元系・四元系に対して結晶構造列挙を行った結果を報告している。特に酸素欠陥を含む複合酸化物や多元系合金などに対して、格子モデルを仮定した結晶構造列挙は、第一原理計算による結晶構造探索の適用範囲を広げるために重要な問題である。しかし、既存の結晶構造列挙手法では、結晶構造を全列挙した後に結晶の対称性に関して非等価な結晶構造を選びだしており、最初に結晶構造を全列挙する部分が律速となっていた。本論文では、DD と呼ばれる、組合せを全列挙することが現実的でない問題に対して、ある制約を満たす一部分だけを列挙できるデータ構造を結晶構造列挙の問題に応用することにより、効率よく結晶構造列挙を行った。手法の有効性を検証するため、fcc および hcp 構造由来の二元系・三元系・四元系に対して開発した手法を用いて DD を構築し、単位胞中原子数が増えるにつれて、既存手法に比べて列挙に要する計算時間を大幅に高速化できることを報告している。</p> <p>第 3 章では、DD を用いた SQS の探索手法を開発し、fcc および hcp 構造由来の二元系・三元系・四元系 SQS の探索に適用することで、既存研究と比べてよりよく相関関数を再現する SQS を報告している。SQS とは、置換型固溶体を周期性をもつ単位胞で近似したもので、置</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	篠原 航平
<p>置換型固溶体の性質を第一原理計算を用いて調べるために用いられる。置換型固溶体を近似するために、SQS は近接原子間の相関関数が置換型固溶体の場合と一致するように選ばれるが、第一原理計算に適した少ない単位胞中原子数であって置換型固溶体の相関関数をより再現する結晶構造を探索することは困難であった。本論文では、第2章で開発した非等価な結晶構造を表す DD から、全列挙せずに相関関数が置換型固溶体と同一な結晶構造だけを取り出す手法を開発している。そして、DD を用いた SQS 探索手法を fcc および hcp 由来の SQS の探索に適用することで、既存の SQS よりも小さい単位胞で相関関数をよりよく再現する SQS を発見した。得られた二元系・三元系用 SQS を用いて、テスト系 (fcc 構造由来には Cu-Au-Pd 系, hcp 構造由来には Hf-Zr-Ti 系) で置換固溶体の形成エネルギーを密度汎関数法によって計算した。その結果、既存の確率的探索手法によって得られた SQS と比べて、形成エネルギーがより収束することを報告している。</p> <p>第4章では、CE 法による近似モデルの下で、エネルギー的に最安定構造に近い結晶構造を効率的に列挙する手法を開発し、$ZrO_2-YO_{1.5}$ 系において全エネルギーの低いカチオン・酸化物イオン空孔配置を探索した結果を報告している。既存の数理最適化に基づく結晶構造探索手法では、線形計画法を用いて CE 法による近似モデル上での最安定構造を網羅的に探索していた。しかし、これら既存手法では近似モデルの誤差を考慮していなかった。本論文では、CE モデルにおける最安定構造および低エネルギー構造を線形計画法とその汎用ソルバーを用いて網羅的に列挙した。そして、本手法を $ZrO_2-YO_{1.5}$ 系のカチオン・アニオンサイトに関する最安定配置の探索に適用した。少数の第一原理計算から CE モデルを作成し、構築した CE モデルのエネルギー誤差と同程度の値を閾値として、最安定構造と低エネルギー構造を列挙した。線形計画法を経由することで、膨大な候補構造の中からごく僅かの低エネルギー構造のみを探索できている。得られた結晶構造に対して第一原理計算を行った結果、$Zr_{10}Y_2O_{23}$ において、既知構造による形成エネルギーの凸包上に位置するエネルギー的に安定な結晶構造が得られたことを報告している。</p> <p>第5章は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。結晶構造探索には、単位胞中原子数に対して指数関数的に構造数が増え、探索が困難となる課題があったが、本論文では組合せ最適化の分野で近年発展した手法を適用することで、既存の探索手法よりも効率的な手法を開発した。組合せ最適化の手法の中でも、第2・3章では DD を結晶構造の列挙および探索に適用し、第4章では線形計画問題による定式化とその汎用ソルバーを用いて結晶構造探索を行なっている。そして、近似モデルの下で既存の手法では探索できない範囲での結晶構造探索を実現した。</p>			

氏名	篠原 航平
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、第一原理計算による結晶構造探索手法の発展を目指して、組合せ最適化に基づく結晶構造探索手法の開発・応用に関する研究成果についてまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. DD を用いることで、対称性に関して非等価な結晶構造を効率的に列挙する手法を開発し、既存手法と比べて結晶構造列挙に要する計算時間を大幅に高速化した。

2. DD を用いた SQS 探索手法を開発し、fcc および hcp 由来の二元系・三元系・四元系 SQS の探索に適用することで、既存の SQS と比べて小さい単位胞で相関関数をよりよく再現する SQS を発見した。

3. CE モデルの下で、低エネルギー構造のみを効率的に列挙する手法を開発し、 ZrO_2 - $YO_{1.5}$ 系において低エネルギーカチオン・酸化物イオン空孔配置を探索することで、既知構造によるエネルギー凸包上に位置する安定な結晶構造を得た。

4. 結晶構造探索の組合せ最適化としての側面に着目し、数理的な手法を適用するための定式化と手法を示した。

本論文は、DD や線形計画問題に対する汎用ソルバーといった手法を結晶構造探索に適用し、既存の探索手法では不可能であった範囲で、第一原理計算による結晶構造探索を行うものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。