

論文内容要旨 (和文)

2022年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻

物理学分野

氏 名 松谷 健太



論文題目 Investigation of intermediate-range order in GeO_2 glass
through computational simulations

(コンピュータシミュレーションによる GeO_2 ガラスの中距離秩序解析)

ガラス物質はマクロには固体のように振る舞うが、ミクロな構造を調べると、液体同様に長距離秩序が存在しないことが知られている。とはいえ完全に無秩序というわけではなく、特に SiO_2 や GeO_2 といった典型的なネットワーク形成ガラスにおいては、結晶に類似した $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$ 四面体構造ユニットが、互いに酸素を介してつながったネットワーク構造を形成していることがわかっている。さらに、回折実験で得られる全構造因子には、 Ge-O 結合や四面体構造以上の長さに相当する低波数側にFirst Sharp Diffraction Peak (FSDP) と呼ばれるピークが見られる。これはガラス中の中距離秩序(IRO)の存在を表すものと考えられているが、その詳細は依然として不明瞭である。ガラスが高温や高圧に曝されることで、FSDPが減少していくことから、IROはガラスと液体の違いといった物質の状態の本質や、ガラスの圧縮メカニズムに関わるものであると考えられており、その実空間描像を明らかにすることはガラス物理の悲願の一つである。近年、コンピュータシミュレーションによりガラスの構造モデルを作成し、IROを解析する研究が行われている。主に逆モンテカルロ(RMC)法、古典分子動力学法、第一原理計算(AIMD)などで解析が行われているが、実験で得られる回折実験データを定量的に再現しつつ、物理的に妥当な構造モデルを作成することは未だに困難な課題である。仮に妥当な構造モデルが構築できたとしても、IROの実体の特徴づけることは非常に難しい。これまでの提案では、構造の選び出し方に任意性があり、ある程度ユニバーサルに見られるIRO形成の理解には至っていない。そこでまず、構造モデリングの従来の問題を解決するために、同位体置換中性子回折実験(NDIS)結果を用いた逆モンテカルロ(RMC)法とニューラルネットワークポテンシャル分子動力学法(NNP-MD)の2つの方法によりガラス構造モデルを作成し、その妥当性を検証した。そして、モデル構造の特徴を位相的データ解析(TDA)によって抽出し、それを記述子とした機械学習モデルパラメータを解釈に用いることで、 GeO_2 ガラスのIROの実体を明らかにすることを目的とした。

第1章ではガラス物質一般の性質、ネットワーク形成ガラスに関するこれまでの実験的および理論的研究を紹介し、FSDPの様々な解釈も説明する。また本研究の対象物質である GeO_2 ガラスの先行研究に関して特に記述し、この章の締めくくりとして本論文の構成に関して述べる。

第2章では本論文で主に使用される手法である、RMC法、AIMD法、NNP-MD法などの三次元構造モデル作成方法や、IROの特徴付けの手法として知られているリング解析の手法、TDAの基本的な概念、そのベクトル化、逆解析について記述する。

第3章では、RMC法による高圧 GeO_2 ガラスの解析について紹介する。近年、Salmonらが3通りの同位体を用いたNDIS実験データを報告している。これらを全て同時に再現するような構造を探索するようにRMC計算を行えば、部分構造の情報が自然と取り込まれることから、従来よりも妥当な3次元構造モデルが得られることを期待した。その結果、3通りのNDIS実験をよく再現する構造モデルが得られ、四面体間角度(Ge-O-Ge)などを従来よりも正確に調べることができるようになった。

一方で、RMC法は乱数に基づいて原子を動かす手法であり、現実よりも結合角度などが乱れた構造が得られることが従来から指摘されている。そこで第4章では量子力学の原理に基づくAIMDと同等の精度

で、高速に大規模分子動力学計算が行うことができるNNP-MD法による溶融急冷シミュレーションでガラス構造モデルを作成し、RMC法と比較した。NNP-MDで作成した構造はNDIS実験をよく再現し、RMC法で得られる構造に比べて四面体構造ユニットのひずみが小さく、より長い秩序を捉えるリング解析においても秩序がよりはっきりとする結果が得られた。すなわちこれまでで最も物理化学的に妥当なガラス構造が得られたと評価でき、IROの精確な解析が可能となった。。

第5章では GeO_2 ガラスの圧力誘起構造転移に関して、様々な汎関数近似を元にNNP-MDを行い、 GeO_2 ガラスの密度汎関数依存性を調べ、高圧下のRMC法によるガラスモデルと比較を行った。古典分子動力学の先行研究によれば、圧力誘起構造転移は分散力を適切に取り扱わなければうまく再現することができないと主張されていたが、本研究においては明示的に分散力など弱い相互作用をとりあつかうNNPは実験の結果を定量的に再現することができなかった。一方で、そういった弱い相互作用を適切に取り扱うことができないはずの近似が最も回折実験データを再現することができた。また、局所構造を越えたガラス構造の変化を調べるために、パーシステントホモロジー解析 (PH) を実行し、機械学習により、常圧・高圧に特有なGeやO原子で構成されたリング構造を明らかにした。そのリングの周囲の原子も確認することで、高圧下で歪んだリングであることが確認できた。

第6章ではFSDPの起源を明らかにするために、様々なFSDPを持った構造モデルを作成し、それらのPH解析結果を記述子として利用することで、FSDPの強度を予測する機械学習モデルを構築した。この機械学習モデルを解釈、逆解析していくことで、FSDPが高い・低い構造モデルに豊富な構造を明らかにした。FSDPが低い構造モデルには高圧ガラスで確認されるような稜共有体が多いことが示唆され、一方でFSDPが高い構造モデルでは5章の低圧ガラスで見られたようなO原子を中心とした、リング構造が豊富であった。

第7章ではこれまでの章の内容から、ガラス構造解析における二つの大問題の解決方法について述べ、IRO解明への展望を述べた。

本論文ではこれらの取り組みにより、従来法では見つけ出すことの困難であった、 GeO_2 ガラスのIROに寄与する実空間情報を提供し、新たなIROの解釈を提案した。

論文内容要旨 (英文)

2022年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻 物理学分野

氏 名 松谷 健太



論 文 題 目 Investigation of intermediate-range order in GeO_2 glass through computational simulations

Typical network-forming glasses such as SiO_2 and GeO_2 have conventionally been described by the random network model, which consists of a random network of crystal-like $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$ tetrahedral units that are connected to each other via oxygen. However, the so-called first sharp diffraction peak (FSDP) often observed in experimental structure factors at low wave number points to the presence of intermediate-range order (IRO) length scales larger than Ge-O bonds and tetrahedral units. Since the FSDP decreases as the glass is exposed to higher temperatures and pressures, it has been suggested that the IRO is strongly related to what defines the difference between glass and liquid, and to the compression mechanism of glass. It is a long-standing goal of glass physics to reveal the real-space picture of the IRO. In recent years, research has been carried out to analyze IRO by generating structural models of glass by computer simulation. However, it is difficult to construct structural models that quantitatively reproduce experimental results, and even when a structure is available, characterization of IRO is highly nontrivial.

In this work, we turned to Monte Carlo method using recent data from neutron diffraction with isotopic substitution, as well as neural network potential molecular dynamics (NNP-MD) which have recently become feasible with the increase in computer power, for highly accurate structure modeling of amorphous GeO_2 at varying pressures. We succeeded in producing three-dimensional models that reproduce experimental measurements with minimal empirical assumptions in the modeling, attesting to the unprecedented reliability of the obtained models. Interpretation of the models by persistent homology analysis and machine learning revealed that structures with high FSDP (strong IRO) are dominated by four- or five-membered rings of oxygen atoms, whereas those with low FSDP exhibit edge-sharing motifs as observed in densified glasses. The ring structures giving rise to strong FSDP has not been detected in conventional discussion of IRO in the literature and provides new insight into the structure of network glasses.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2025 年 2 月 18 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 富田 憲一

副査 笠松 秀輔

副査 臼杵 毅

副査 志賀 元紀

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	地球共生圏科学専攻・物理学分野	氏名	松谷健太
論文題目	Investigation of intermediate-range order in GeO_2 glass through computational simulations (コンピュータシミュレーションによる GeO_2 ガラスの中距離秩序解析)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2025 年 1 月 21 日～ 2025 年 2 月 7 日
論文公聴会	2025 年 2 月 7 日	場 所	理学部 A405 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2025 年 2 月 7 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、典型的なガラス物質の 1 つである GeO_2 を題材に、ガラス状態の本質に関わっていると考えられている中距離の構造的秩序について、計算科学的手法と機械学習を用いて明らかにしたものである。

(第 1 章)

First sharp diffraction peak (FSDP) と呼ばれる、ガラスの低波数回折ピークに対応する中距離秩序の実空間描像が未解明であることを、先行研究を交えて述べている。これを解明するには、1) 信頼性の高い 3 次元構造モデル構築、および、2) 構築したモデルに対する、中距離秩序の特徴づけの難しさを克服する必要があることを指摘している。

(第 2 章)

本研究で用いた構造モデル構築のための手法 (逆モンテカルロ (RMC) 法、第一原理計算、機械学習力場を用いた分子動力学計算)、および中距離構造解析のための手法 (リング解析とパーシステントホモロジー解析) について説明している。

(第 3 章)

加圧下の GeO_2 の同位体置換中性子回折実験データを再現する 3 次元構造モデルを、RMC 法を用いて探索した研究について述べている。 GeO_2 ガラスに加圧すると、最初はガラス中の空隙が潰れ、その後 Ge 周りの酸素の配位数が 4→5→6 配位と変化していくことを、回折実験データから明確に示した初めての研究である。

(第 4 章)

高精度・大規模・長時間の分子動力学計算を可能とする機械学習力場を第一原理計算データをもとに訓練し、ガラス形成のシミュレーションを行った研究について述べている。実験データを用いずに GeO_2 ガラスの回折データを定量的に再現する構造を構築することに初めて成功し、RMC 法で得られた構造よりも強い中距離秩序を見出した。

(第 5 章)

機械学習力場を用いて加圧下のガラスのシミュレーションを行い、FSDP の圧力依存性をよく再現することに成功した結果がまとめられている。

(第 6 章)

生成した様々な 3 次元構造データをもとに、パーシステントホモロジーから FSDP を予測する機械学習モデルを構築し、各種リング構造の FSDP 形成への寄与度を定量的に評価する手法を考案し、 GeO_2 ガラスにこれを適用している。

(第 7 章)

全体のまとめと考察が記述されている。

なお、第 3 章、第 4 章の内容はそれぞれ、申請者を第 1 著者とする英文論文として、J. Phys. Soc. Jpn. 誌および

J. Chem. Phys. 誌に掲載済みである。研究テーマは、当該分野の未解決問題に、近年急速に発展を遂げている計算およびデータ解析手法をいち早く適用するだけでなく、それらを組み合わせた新しい解析手法をも構築するものであり、新規性・独自性は十分である。そして、学位論文には、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。従って、審査員全員一致で、本論文が博士学位論文に値すると判断し、合格と判定する。

研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続き

研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続きについて確認します。手続きの有無について該当する項目の□にチェックの上、手続きを要した場合は、手続きの内容を記入してください。

☐ 本論文は、研究倫理又は利益相反に係る手続きを要する研究内容を含んでいます。

内容：

☒ 本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

学位論文の内容についての口頭発表の後に、発表内容に関連するガラス物理や計算物理についての質問、意見に対して適切な返答ができるか、研究に対して深いレベルで理解できているかどうかを審査した。質問者の意図を酌み、理解の深さに裏打ちされた研究内容のコミュニケーションができており、その能力は博士の学位を附するに十分なものであると判断した。

これらの点から、審査委員全員一致で合格と判定する。