

令和元年6月12日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17551

研究課題名（和文）第一原理電子状態計算に基づく自由エネルギー解析手法の開発とその応用

研究課題名（英文）Development of free-energy calculation method based on the first-principles electronic-structure calculations and its application

研究代表者

洗平 昌晃 (Araidai, Masaaki)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

研究者番号：20537427

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：次世代素子材料や省エネルギー素子、電池などの動作機構は、多数の原子・分子の多様な電子状態を介した複雑な現象がその本質にある。その解析のために、計算物質科学の分野で用いられている精密な電子状態計算手法と、系の熱力学的・統計力学的性質を記述する自由エネルギー解析手法を組み合わせたハイブリッドな計算手法を開発した。開発した解析手法は予想以上に計算時間を要することが判明したため、ニューラルネットワークを利用した高精度原子間ポテンシャルを利用する枠組みも開発した。この手法を、強誘電体チタン酸バリウムの酸素空孔拡散や電解液の分解によるガス発生への解析に適用し、これらの現象の理解に役立つ結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題で開発した計算手法は、従来の電子状態計算手法に熱力学的・統計力学的観点を新たに付加するものであり、実験と理論の橋渡し役として確立してきた計算物質科学の分野により強固な一面をもたらすことが期待される。本手法を適用した系、強誘電体チタン酸バリウムの酸素空孔拡散や電解液の分解によるガス発生は、その性能劣化に関連しており応用上大変重要な現象である。また、本研究課題にて開発している手法に興味を持った企業との共同研究が始まっている。したがって、「実験と理論の橋渡し役」や「産業技術に対する貢献」を目指した本研究課題は学術的にも社会的にも大変意義深いものである。

研究成果の概要（英文）：The operating mechanism of energy-saving devices and next-generation battery is based on complex phenomena mediated by a huge variety of electronic states between a lot of atoms or molecules. In order to analyze such phenomena, I developed the free-energy calculation method, which describe statistical-mechanical properties of a system, coupled with the first-principles electronic-structure calculations. However, the developed calculation method is unexpectedly demanding to obtain realistic sampling. Therefore, I have also developed highly accurate interatomic potential based on artificial neural network. I investigated oxygen vacancy diffusion in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> and gas generation in electrolyte solution by decomposition of the solution molecules by the calculation method developed in this research subject to obtain the valuable results for understanding these phenomena.

研究分野：計算物質科学

キーワード：計算物質科学 自由エネルギー計算 電子状態計算 機械学習

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまでに表面や界面を介する非平衡電子状態の解析とそれに関連する現象に関して、密度汎関数理論およびそれを基盤にした第一原理電子状態計算手法を用いて研究してきた。この手法はミクロな原子構造や電子状態を精密に記述する予言性を有した手法であり、実験的に検証が困難な事象に対してもこれまでに数々の成功を収めている。しかしながら、その計算は現象の本質をつかむであろうモデル原子構造に対して行われ、実験的に大変重要な系の熱力学的・統計力学的観点に欠落していることが多い。実際、表面やバルク内の欠陥原子の拡散現象、物質の熱力学的安定性、構造変化に起因する電気抵抗変化によるメモリ動作、電池などの固液界面における電気化学反応、などは多数の原子・分子の多様な電子状態を介した複雑な運動がその本質にあり、その解析には電子状態計算と自由エネルギー解析手法を結合した新たな計算手法が必要不可欠である。これまで電子状態計算手法と自由エネルギー解析手法は、精度とスケールというトレードオフの関係性から同時に扱われることが無かった。また、自由エネルギー解析手法は専ら生物化学の分野で利用されており、固体・表面物理の分野に対する応用はほとんどない。

### 2. 研究の目的

現在盛んに研究開発が行われている次世代素子材料や省エネルギー素子、電池などの動作機構は、多数の原子・分子の多様な電子状態を介した複雑な現象がその本質にある。その理解のためには、第一原理電子状態計算手法と自由エネルギー解析手法を結合した新たな計算手法が必要不可欠である。本研究では両者を結合した計算手法を開発し、主に次世代の産業技術につながる系に対してこれを適用する。

### 3. 研究の方法

計算物質科学の分野で用いられている精密な電子状態計算手法と、系の熱力学的・統計力学的性質を記述する自由エネルギー解析手法を組み合わせたハイブリッドな計算手法を用いた。様々な自由エネルギー解析手法が提案されている中で、本研究課題ではマルチカノニカル法（もしくは Wang-Landau 法）を採用した（図 1）。ある温度で実現される統計集団を模擬するカノニカルシミュレーションとは違い、マルチカノニカルシミュレーションは指定した温度領域内をランダムに探索する手法である。すなわち、高温の領域を経て常温に戻ってきた構造は通常のシミュレーション時間では得ることのできない構造を生じ得る。したがって、シミュレーションはある温度での構造を網羅的に探索することのできる手法であり、一般に平衡状態に達する時間（緩和時間）の複雑系に対して非常にパワフルな解析手法である。さらに、マルチカノニカル法は、系に特徴的なパラメータを探索空間に加えることで効率的にサンプリングを行える利点を有している。

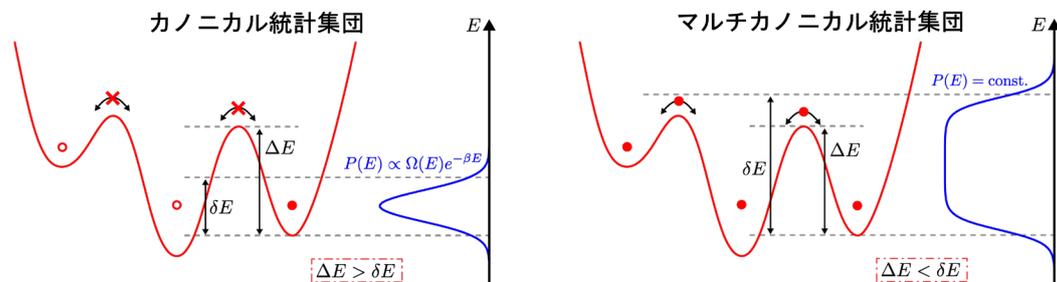


図 1 カノニカル統計集団とマルチカノニカル統計集団の概念図。赤線は自由エネルギー曲面、青線は確率密度分布を表している。現実的なカノニカル統計集団では、温度に対応して自由エネルギー曲面の底付近の状態が実現される。一方、マルチカノニカル統計集団は仮想的な統計集団であるが、その計算結果から現実的なカノニカル統計平均量が得られることも利点である。

### 4. 研究成果

#### (1) 解析手法の開発

第一原理電子状態計算手法（密度汎関数法に基づく VASP コード）と自由エネルギー解析手法（マルチカノニカルモンテカルロ法）を組み合わせたコードを開発した。その並列化効率はおおむね 100%に到達している。一方、開発した第一原理マルチカノニカルモンテカルロ法は、サンプリング手法としては非常にロバストであるが想像以上に時間を要することが判明した。これを改善するために、エネルギー計算エンジンそのもの的高速化を図った。具体的には、汎用の古典分子動力学コード（LAMMPS コード）と結合し、高速なエネルギー計算を実現した。さらに、ニューラルネットワークを利用した高精度原子間ポテンシャルを作成する枠組みの開発にも着手し、実用可能な精度と現実的な計算時間を有していることを確認した。以下にニューラルネットワークポテンシャルについての成果を示す。

近年、非常に高い自由度を有するニューラルネットワークを用いて原子間の相互作用をモデリングする手法が注目されている。そこで、ニューラルネットワークを使って固液界面に適した原子間ポテンシャルの構築を目指した(図2)。具体的には、電解液の構造モデルに対して200K, 300K, 400Kにおける第一原理分子動力学計算を実行し、構造とそれに対応するエネルギー値を組とする学習データを大量に収集した。学習データを選別し、構造データから各原子の局所的環境を表す対称関数を求めた。対称関数に対するエネルギー値をニューラルネットワークに学習させることで、高精度で汎用性の高い原子間ポテンシャルを作成した。図3(a)には各構造データに対する第一原子計算によるエネルギー値(DFT\_MD)と、ニューラルネットワークポテンシャルによるエネルギー値(NN)をプロットしてある。図3(b)はその相関図である。ニューラルネットワークポテンシャルの精度・汎用性の高さが見て取れる。

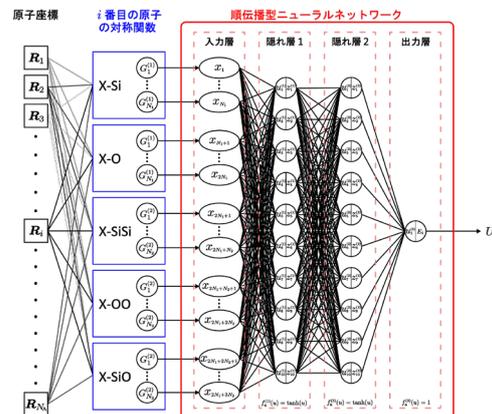


図2 力場ポテンシャルのニューラルネットワークの構造。  $U_i$  は  $i$  番目の原子のエネルギー。

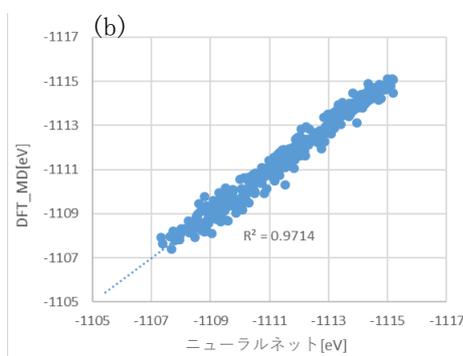
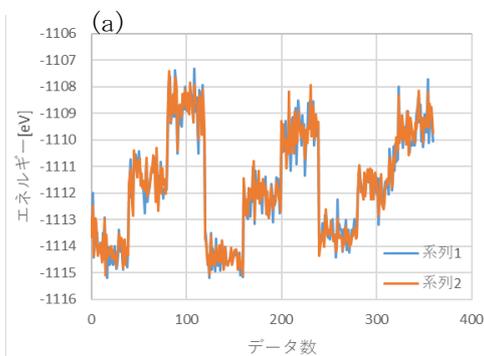


図3 各構造データに対する第一原子計算によるエネルギー値(DFT\_MD)と、ニューラルネットワークポテンシャルによるエネルギー値(NN)。

## (2) チタン酸バリウム内の酸素空孔拡散

電荷の授受を記述することのできる ReaxFF ポテンシャルによるマルチカノニカルシミュレーションを用いて、チタン酸バリウム固体内における酸素空孔拡散の速度論パラメータ(自由エネルギー障壁高さと試行頻度)を計算した。ただし、チタン酸バリウムに対する ReaxFF ポテンシャルの適切なパラメータは存在しないため、以下の手続きでパラメータを決定した。まずは適当なパラメータでマルチカノニカルシミュレーションを実行し、得られたサンプルに対して第一原理電子状態計算と ReaxFF ポテンシャル計算が同じエネルギー値を与えるようにパラメータを更新し、その差が小さくなるまで更新を続けた。最適化された ReaxFF ポテンシャルによって得られた酸素空孔拡散の自由エネルギー障壁高さと試行頻度の結果が図4に与えられている。本手法を用いることでそれらの温度依存性が得られている。これは従来の手法では得ることが非常に困難であり、本計算手法の優位性を示している。

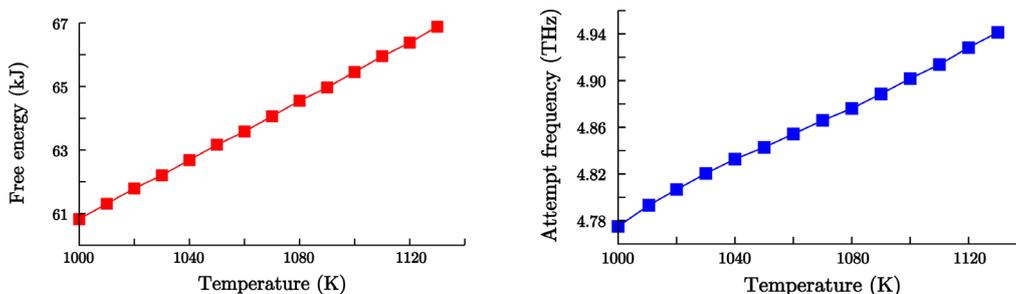


図4 計算により得られた自由エネルギー障壁高さと試行頻度の温度依存性。

### (3) 電解液の分解によるガス発生

固液界面に適した原子間ポテンシャルを第一原理電子状態計算手法から構築し、マルチカノニカルモンテカルロ法による網羅的なガス発生シミュレーションを実施した。ただし、リアルなモデルでは現実的な解析が容易でないため、界面を模擬したモデルに対してシミュレーションを実行した。エチレンカーボネート (EC) 50%、ジメチルカーボネート (DMC) 50%の電解液から成る系に対してマルチカノニカルシミュレーションを実施したところ、ガス分子として EC 由来の HCCH (アセチレン) が 1 個、 $H_2CCH_2$  (エチレン) が 1 個、 $CH_2O$  が 2 個、DMC 由来の  $CH_4$  が 2 個、EC と DMC 由来の  $CO_2$  が 2 個、CO が 9 個確認できた。さらに  $CH_2OH$  の発生が確認できた。 $CH_2OH$  は EC 由来と考えられているが、従来想定されている分解経路からは現れない分子である。今後、詳細な分解経路を明らかにしていく予定であるが、この計算結果は本研究課題で開発した計算手法のパワフルさを端的に示していると考えられる。

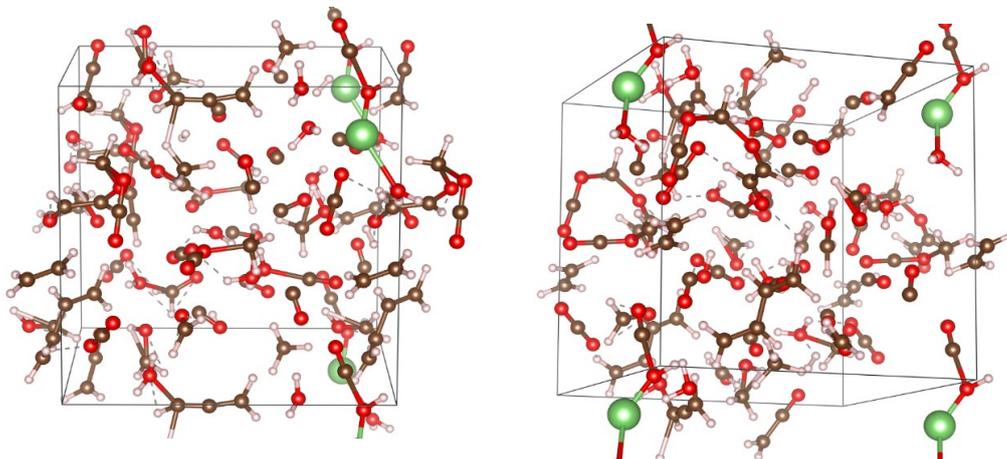


図 5 マルチカノニカルシミュレーションによる 300K での構造. 左右の図は異なるアングルから見たもの。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. H. Shirakawa, M. Araidai, K. Shiraishi, "First principles investigation of the unipolar resistive switching mechanism in an interfacial phase change memory based on a GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattice", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 巻 57, 頁 04FE08~04FE08, 2018 年, DOI:10.7567/JJAP.57.04FE08.
2. M. Araidai, M. Kurosawa, A. Ohta, K. Shiraishi, "First-principles study on adsorption structure and electronic state of stanene on  $\alpha$ -alumina surface", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 巻 56, 頁 095701 ~ 095701, 2017 年, DOI:10.7567/JJAP.56.095701.

[学会発表] (計 16 件)

1. M. Araidai, M. Kurosawa, A. Ohta, K. Shiraishi, "First-Principles Study on Hydrogen Adsorption and Desorption of Silicene and Germanene", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2018.
2. M. Araidai, H. Nakata, S. Bai, and T. Tada, "Meso-Scale Simulation on Oxygen Vacancy Diffusion in Perovskite Oxide BaTiO<sub>3</sub>", Computational Sciences Workshop 2019, 2019.
3. 洗平昌晃, "IV 族二次元結晶の電子状態・水素吸脱着に関する第一原理計算", 第 1 回 日本表面真空学会若手研究会 (招待講演), 2018.
4. 洗平昌晃, "Hydrogen Adsorption-Desorption Property and Simulated STM Image of Germanene: First-Principles Study", 第 2 回 ポストグラフェン材料のデバイス開発研究会 (招待講演), 2018.
5. 洗平昌晃, 黒澤昌志, 大田晃生, 白石賢二, "ゲルマネンの水素吸脱着に関する第一原理計算", 日本物理学会 第 73 回年次大会, 2018.
6. M. Araidai, M. Kurosawa, A. Ohta, K. Shiraishi, "Electronic States of Silicene and Germanene on Amorphous Alumina", International Conference on Solid State Device and Materials, 2017.
7. H. Shirakawa, M. Araidai, K. Shiraishi, "Origin of the difference between high resistive and low resistive structures for interfacial phase change memories based on GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattice", International Conference on Solid State Device and

Materials, 2017.

8. H. Shirakawa, M. Araidai, K. Shiraishi, "The atomic configuration of the GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattice with bandgap", European symposium on Phase-Change and Ovonic Sciences 2017, 2017.
9. 洗平昌晃, 黒澤昌志, 大田晃生, 白石賢二, "アモルファス絶縁膜上における IV 族二次元結晶の電子状態", 日本物理学会 第 72 回年次大会, 2017 年.
10. 白川裕規, 洗平昌晃, 白石賢二, "第一原理分子動力学法による超格子 GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> における GeTe 層の非晶質-結晶間の相変化過程の解析", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.
11. 洗平昌晃, "絶縁膜上の IV 族系二次元結晶に関する第一原理計算", 第 3 回「次世代デバイス実現に向けた先端二次元物質の物理と化学」研究会 (招待講演), 2017.
12. M. Araidai, M. Kurosawa, A. Ohta, K. Shiraishi, "First-Principles Study on Germanene and Stanene on  $\alpha$ -Alumina", 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2016.
13. M. Araidai, M. Kurosawa, A. Ohta, K. Shiraishi, "Electronic States of two-dimensional crystals of group IV element on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surfaces", 13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2016.
14. H. Shirakawa, M. Takato, M. Araidai, T. Ohyanagi, N. Takaura, K. Shiraishi, "Multi-level operation of a high-speed, low power topological switching random-access memory (TRAM) based on a Ge deficient GexTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattice", International Conference on Solid State Devices and Materials 2016, 2016.
15. 洗平昌晃, 黒澤昌志, 大田晃生, 白石賢二, "アルミナ表面上のゲルマネンおよびスタネンの電子状態", 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016.
16. H. Shirakawa, M. Takato, M. Araidai, K. Shiraishi, "First-principles study on superlattice Ge deficient GexTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>", European symposium on Phase-Change and Ovonic Sciences 2016, 2016.