

令和 2 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18801

研究課題名(和文)機械学習による反応分子動力学ポテンシャル自動作成システムの構築

研究課題名(英文)Development of automatic potential construction for reaction molecular dynamics based on machine learning

研究代表者

梅野 宜崇 (Umeno, Yoshitaka)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：40314231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原子モデリングの枠組み(高コストな量子力学計算を要しない)で化学反応を記述する、反応分子動力学法を実行する際に必須となるReaxFF反応力場(原子間ポテンシャル関数)の構築を、機械学習技術を取り入れることによって格段に効率化・単純化するフィッティング自動化アルゴリズムを構築した。フィッティングのターゲットとなるリファレンス構造群を設定し、フィットした関数のスコアを評価することでリファレンス構造群を更新するアルゴリズムを作成した。テストケースとして酸化ニッケルの還元問題を取り上げ、従来の力場で不可能であった融点の高精度な再現や還元プロセスの正確な再現などに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池の反応プロセスやガス環境下での材料破壊など、化学反応過程を原子レベルで明らかにすることが求められる問題は多く、これをスパコンなどの超大規模計算機を必要とすることなく効率的にシミュレーションする技術が反応分子動力学法であるが、そこで必要となる反応力場(原子間ポテンシャル)の作成は関数の複雑性のため極めて難しく、その技術は世界でも一部のグループに独占されていた。我々は独自の機械学習アルゴリズムによって力場作成の工程を自動化することで、反応力場作成を大幅に効率化・単純化した。これによって、研究室レベルの計算機資源で化学反応過程の原子シミュレーションを行う基盤が整備された。

研究成果の概要(英文)：In this study we have developed a new algorithm of automated potential fitting, which dramatically improves efficiency and easiness of ReaxFF, as ReaxFF force fields are essential for reaction molecular dynamics which is a powerful tool to describe chemical reaction within the framework of atomistic modeling, without requiring computationally demanding quantum mechanical calculations. The algorithm is designed to renew a set of atomistic structures of reference data by evaluating the score of an optimized potential function. We picked the problem of NiO reduction as a test case and proved the efficiency of the developed algorithm by successful reproduction of accurate melting point and reasonable reduction process, which were not realized by existing force fields.

研究分野：計算材料科学

キーワード：原子間ポテンシャル 反応力場 機械学習 マルチフィジックス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

分子動力学法 (MD; Molecular Dynamics) などの原子シミュレーションには、原子間に働くエネルギーや力を表す(原子間距離や角度の関数として表記する)ポテンシャル関数(力場とも呼ばれる)が用いられる。これは通常、実験や第一原理計算(量子力学に基づく極めて高精度な計算方法)によって得られる物性値を再現するようにフィッティングすることで作成され、原子シミュレーションの精度を決定するものである。近年、ボンドオーダーと呼ばれる原子間の結合手状態をも記述できる関数形が高度に発展を遂げ、ReaxFF (Reaction Force Field) と呼ばれる関数形が米 PennState 大の van Duin 教授らによって提案された[1]。これは電子の授受を伴う化学反応まで再現できるものである。ReaxFF は極めて高コストな第一原理電子状態起算を伴わないため、このポテンシャル関数を用いた分子動力学法によって、化学反応を伴いながら微細構造が変化していく様子などを計算機上で(研究室レベルの計算機資源で)再現できる。これは「反応分子動力学法(反応 MD)」と呼ばれ、燃料電池電極の酸化還元反応、湿環境中のき裂進展など、この方法によって解き明かされるべき現象は多岐にわたる。

しかしながら、ReaxFF の開発はほぼ van Duin ら及びその共同研究者に独占されている状況である。その理由は、ReaxFF の関数形が非常に複雑であるため、フィッティング用ツールが世に出回っていないこと、フィッティングに高度なテクニックやノウハウ(教師データの適切な選択とフィードバック等)が要求されること、である。解くべき問題があっても、その材料系に対する反応力場が存在しない場合、反応 MD を実行することが事実上できないのが現状である。

### 2. 研究の目的

我々はこれまで様々な材料(半導体、酸化物など)に対し原子間ポテンシャル作成の経験と実績を蓄積しているが、その中で適切なりファレンス構造の選択が高精度なポテンシャルの獲得のキーとなることを見出した。本研究構想の着想は、これを ReaxFF 反応力場の作成に応用し、機械学習による適切なりファレンス構造探索を取り入れることであり、反応分子動力学法に必要なポテンシャル関数のセルフフィッティングアルゴリズムを構築することが本研究の目的である。人的資源や勘に頼らないフィッティングアルゴリズムの実現により、極めて精度の高いポテンシャル関数の探索を可能とし、化学反応が絡む様々な連成問題(燃料電池電極反応や環境強度など化学反応とナノ構造・力学が連成する問題は多い)のメカニズムをナノスケールで明らかにするための強力なツールを提供する。

### 3. 研究の方法

反応 MD のポテンシャル関数形としては ReaxFF を採用する。我々は、汎用の MD 計算コード(米国 Sandia 研究所開発の LAMMPS[2])の関数部分をモジュール化し、ポテンシャルフィッティング汎用コード(独 Stuttgart ITAP 研究所開発の potfit[3])から呼出し可能なように改造し、さらに並列化チューニングを施すことで、ReaxFF ポテンシャルフィッティングツール構築を行った。ポテンシャルフィッティングでは、(a)対象となる系(原子種)について様々なりファレンス構造(完全結晶、欠陥構造、ランダム構造など)を考え、(b)それらが持つエネルギーや原子間力を第一原理計算で求め、(c)それを再現できるように ReaxFF のパラメータ最適化を行い、(d)得られたポテンシャルの性能を数値化し不十分であれば(a)に戻る、という流れをとる。この際、(c)における最適化(パラメータ探索)はほとんど問題とならず、(a)で適切なりファレンス構造群が選ばれているかがキーとなる。そこで、(a)を入力データ、(d)のポテンシャル性能スコアを出力値とした機械学習コードを実装する。これにより、入力データのうちどれがスコア向上に寄与するかを判定し、足りないデータを補完するシステムを構築した。

### 4. 研究成果

本アルゴリズムの効率と精度を検証するためのテストケースとして、NiO の還元反応解析のためのポテンシャル構築を取り上げる。NiO の還元は固体酸化物形燃料電池の燃料極作製プロセスにおいて、材料の微視的構造を決定づける重要な要素であり、そのメカニズムを原子レベルから明らかにするための反応分子動力学法が期待されていることから、それを実現する原子間ポテンシャルの作成は重要度が高いと考えたためである。Ni-O-H 系に対しての ReaxFF ポテンシャルフィッティングは前例があるが[4]、融点が極めて過小評価されるため高温での反応解析に耐えないことや、水素環境下の還元過程において非現実的な Ni-O クラスタが NiO 結晶表面から脱離すること、同じく非現実的な O-H-O-H 鎖状構造が生成されるなど(図 1)、深刻な問題を呈するため還元反応シミュレーションに用いることはできなかった。

本研究で構築したアルゴリズムにより作成した Ni-O-H 系の ReaxFF ポテンシャルでは、りファレンス構造のエネルギーおよび原子に働く力が精度よく再現され(図 2)、さらに 1373 K の温度条件であっても NiO の結晶構造が安定していることが確認できた。これは従来のポテンシャルによる先行研究と比較して十分高温な条件であり、ポテンシャルの信頼性を大幅に向上させることができたと言える。融点の精度向上は反応モデルに限らず一般的な原子間ポテンシャルの作成においても非常に困難であることが多く、この点について大幅な改善が見られたことは特筆すべき成果であるといえる。さらに還元反応解析を行った結果、H<sub>2</sub> と NiO の反応による H<sub>2</sub>O の生成が確認され、先行研究で発生していた Ni 原子と O 原子によるクラスタ、および

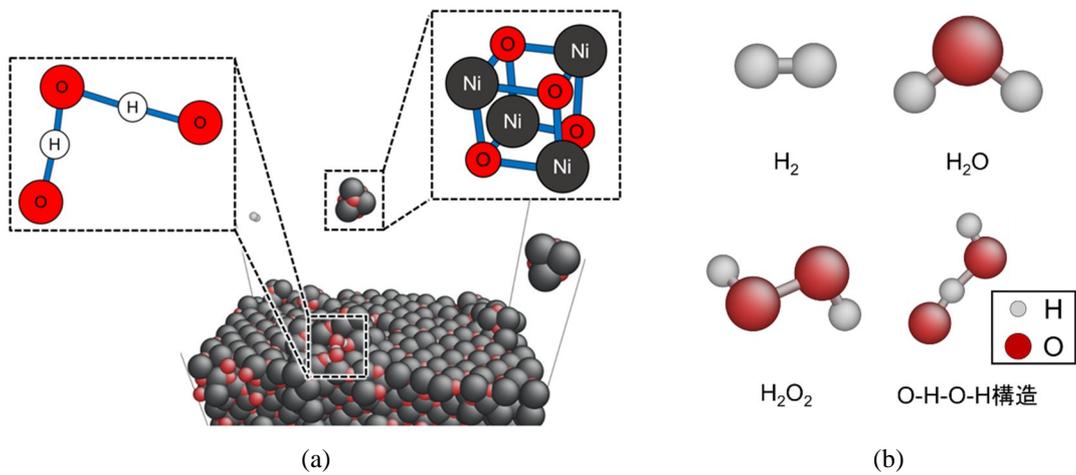


図 1: (a) 従来ポテンシャルにおける問題 (O-H-O-H鎖・NiOクラスターの発生) (b) 問題解決のために新たに加えられたリファレンス構造

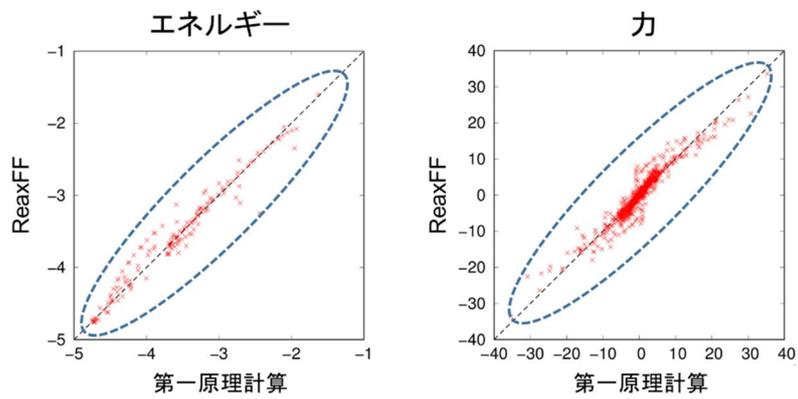


図 2: 作成したポテンシャルによるリファレンス構造のエネルギーおよび原子に働く力の評価および第一原理結果との比較

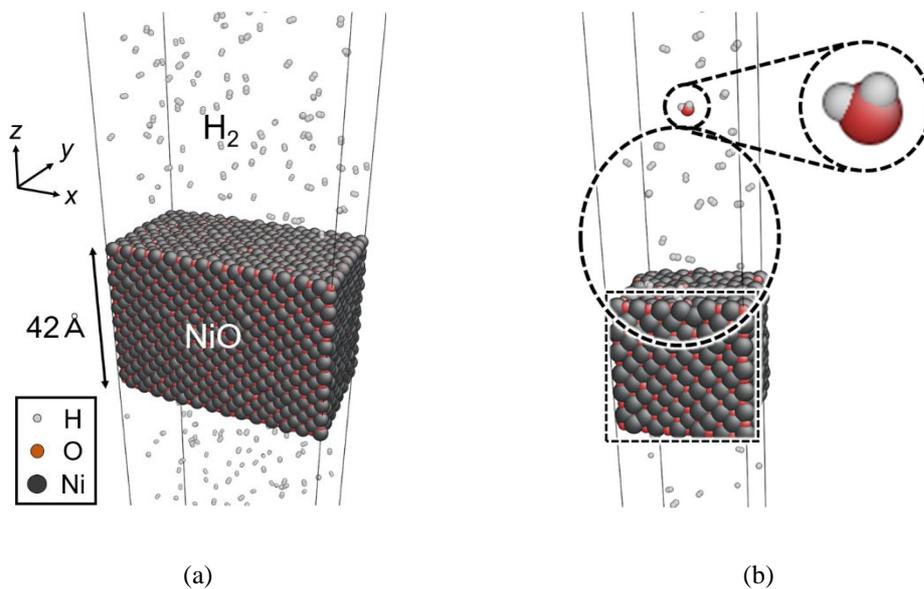


図3: 作成したReaxFFポテンシャルによるNiO還元反応シミュレーションモデル(a)および反応過程の検証結果(b)

H 原子が 2 個の O 原子と結合する現象はともに確認されなかった (図 3)。すなわち、本研究で作成した Ni-O-H 系 ReaxFF ポテンシャルの妥当性が示された。

作成された ReaxFF ポテンシャルを用いて様々な条件および構造について還元反応シミュレーションを行い、還元反応速度を求めた。まず温度を 1073 K から 1373 K で変化させた解析を行った。ここで用いる NiO は {100} 面を表面に持つ構造とした。また、固体酸化物形燃料電池の燃料極作製過程では焼結体が用いられ、NiO は多様な結晶方位を持つ単結晶より構成されることから、粒界を含む NiO についても解析を行った。粒界は結晶方位の異なる NiO 単結晶を横に並べることで模擬した。ここでは両方の単結晶が {100} 面を表面に持つ傾角粒界モデルの例を示す (解析の温度条件は 1073 K とした)。いずれの解析においても、H<sub>2</sub> 分圧を 10 MPa とし、温度・体積一定条件で 250 ps 間の解析を行った。

還元反応プロセスにおいて、ほぼ反応しない段階、反応性が高い段階、反応性が低くなる段階の 3 つがあり、温度が高くなるにつれて反応速度が大きく、ほぼ反応しない時間が短くなることが確認された (Fig. 2)。その際の原子レベルの変化として、NiO の表面がはじめ結晶構造を維持していると反応性が乏しく、時間経過に伴い結晶構造を失うと反応性が高くなり、その後表面近傍の O 原子が減少すると反応性が低下することが分かった。

傾角粒界モデルを用いた解析の結果、粒界を持つ場合、還元反応が進行しない時間が存在せず、初めから反応性が高いことが確認された。原子レベルの挙動では、還元反応開始時では結晶部分はほとんど反応しないが、粒界近傍では反応が活発となることが分かった。また、還元反応の進行により表面が結晶構造を失うと、粒界が存在していた部分が他の部分と区別がつかなくなることが確認された。そのため、粒界近傍における反応性は次第に低下することが推察される。なお、ねじり粒界モデルを用いた解析より、{110} 表面における還元反応が、{100} 表面および粒界近傍と比較して活発となるという結果も得られた。この時、{100} 面、{110} 面の表面エネルギーおよびねじり粒界モデルの粒界エネルギーを計算すると {110} 面の表面エネルギーが最も高く、そのため {110} 面における反応性が非常に高くなったと推測される。

以上のように、本研究で開発した新しいフィッティングアルゴリズムにより、これまで実現が困難であった NiO 融点の高精度な再現や非現実的なクラスター発生の回避に成功した。固体酸化物形燃料電池電極材料の還元反応を例として作成されたポテンシャルを検証したところ、十分な精度およびロバスト性を確認することができた。反応 MD の適用が期待される様々な問題に取組む際に問題となるポテンシャル作成の障壁を大幅に下げること成功したと言える。

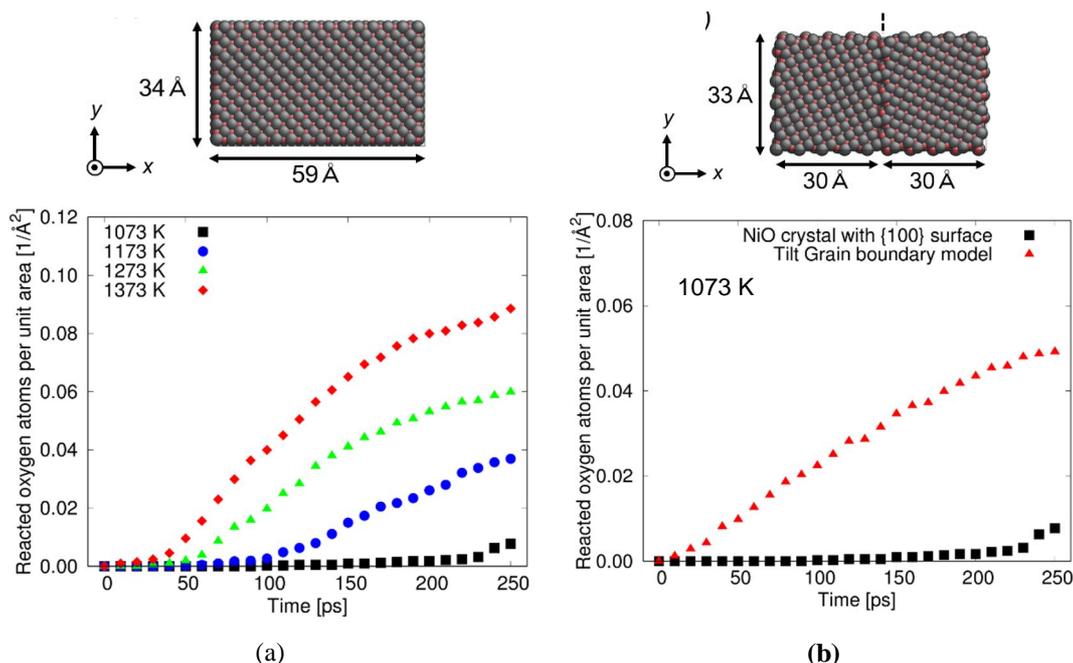


図 4: 還元反応速度のシミュレーションモデルおよび結果 (a: 表面モデル, b: 表面 粒界会合モデル)

< 引用文献 >

- [1] A.C.T. van Duin et al., The Journal of Physical Chemistry A, Vol.105, (2001), pp.9396-9409.
- [2] <https://lammmps.sandia.gov/>
- [3] <https://www.potfit.net/wiki/doku.php>
- [4] S. Oberhoffer et al., ECS Transactions, Vol. 78-1, (2017), pp. 2765-2771.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Umeno, A. Kubo	4. 巻 168
2. 論文標題 Prediction of electronic structure in atomistic model using artificial neural network	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 164-171
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.commatsci.2019.06.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 久保淳、梅野宜崇
2. 発表標題 電子状態密度評価のためのニューラルネットワークモデルの構築
3. 学会等名 第24回計算工学講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅利孟弘、上野尊史、久保淳、梅野宜崇
2. 発表標題 Ni-O-H系の反応力場構築とNiO還元反応の分子動力学解析
3. 学会等名 第23回計算力学講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Kubo, Y. Umeno
2. 発表標題 Prediction of electronic density of states in atomistic structure using artificial neural network model
3. 学会等名 ISAM4-2019: The fourth International Symposium on Atomistic and Multiscale Modeling of Mechanics and Multiphysics (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----