

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301
研究種目：基盤研究(A) (一般)
研究期間：2015～2017
課題番号：15H02286
研究課題名(和文) 第一原理計算に基づいた材料インフォマティクス

研究課題名(英文) Materials informatics from first-principles

研究代表者

田中 功 (Tanaka, Isao)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70183861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,600,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理計算に立脚して合理的な材料探索を可能とするために、多数の第一原理計算を多重実行するための技術開発、結晶構造を記述化する手法開発、ならびにクリギングなどの効率的な探索法を開拓し、一連の材料探索の流れを構築した。具体的には、可視光応答性光触媒として期待される新規スズ化合物発見、元素情報・結晶構造情報に基づいた一般的化合物記述子の開発、ベイズ最適化に基づいた低格子熱伝導材料の発見などの成果が上がった。その結果、新しい材料探索の流れを構築することができたと考えている。

研究成果の概要(英文)：We developed methodologies on first-principles thermodynamics calculations, compound features used for machine learning prediction of materials properties and kriging method to explore unknown materials. They are expected to support rational materials design from first principles calculations. We newly found new compounds with low thermal lattice conductivity from Bayesian optimization and expensive first-principles lattice thermal conductivity calculations. We also synthesized functional compound SnMoO₄ starting from the prediction from first-principles calculations. Besides, we proposed a systematic set of compound features generated from elemental and structural representations. These frameworks can accelerate the discovery of unknown materials.

研究分野：材料基礎科学

キーワード：第一原理計算 データサイエンス 2次電池正極材料 材料探索

1. 研究開始当初の背景

過去 10 年程度に、量子力学の原理のみに基づいた電子論計算、いわゆる第一原理計算に長足の進歩があった。計算機の性能と効率的かつ安定した計算手法の出現、さらに計算の信頼性や精度が大幅に向上したことで、結晶構造、電子（磁気）構造、フォノン状態、生成エネルギー、誘電率、弾性率などの物性値を均質に揃えることが可能になってきた。しかし、このような計算による物性値をデータベース化するだけでは、材料探索において全く不十分であることを強調しなければならない。その理由の第一は、多成分の化学組成空間の自由度を網羅することが困難であること。第二は、多くの材料機能が物性値から直接的に演繹されるものではないことである。多くの材料機能は、様々なスケールでの階層構造の性質が創発的に現れたものであり、物性値と材料機能の関係は、一般に自明ではない。この2つの問題に、機械学習などの最先端のデータサイエンス手法を用いて挑戦するのが本研究である。

2. 研究の目的

表 1 に、材料探索のパターンを分類して示す。対象によって、その特性を決める物理法則・経験則の有無、実験データの多寡、第一原理計算の難易度で分類することで、8 つに分類できる。材料科学で多いのは③、④、⑦、⑧である。本研究で最終的に目指すのは⑧の場合である。つまり物理法則が未知であり、実験データが少なく、材料特性の推定が困難という場合である。

③のように物理法則が分かっている場合には、多数の第一原理計算を実施することで、その範囲でのスクリーニングは容易である。しかし化合物の種類は、4 元系までで単純な組成比であっても 10 億とおりあり、これらを全て網羅して探索することは現実的でない。本研究の第 1 ステップでは、③の範囲で、このような膨大な探索空間を効率よくスクリーニングするための手法を開発することを目的とする。そのために、[I]多数の第一原理計算を多重実行して処理するための技術開発、[II]結晶構造を記述化する手法開発、[III]クリギングなどの効率的な探索法の開発・適用を進める。具体的な材料系としては、

パターン	材料特性を決める法則	材料特性についての実験データ	特性値の計算による推定
1	有	多数	易
2	有	多数	難
③	有	僅少	易
④	有	僅少	難
5	無	多数	易
6	無	多数	難
⑦	無	僅少	易
⑧	無	僅少	難

表 1 材料探索のパターン

物理法則が既知であり、第一原理計算が比較的容易である、[A]リチウムやナトリウムの 2 次電池正極材料の容量を採りあげる。第 2 ステップでは、③の問題を解決したうえで、⑧という最難関のパターンにチャレンジする。具体的には、[B]固体電解質材料と、[C]熱電変換材料を対象とし、複雑構造の化合物におけるイオン伝導度と、格子熱伝導度という、第一原理計算としては計算負荷や難易度の高い問題を探りあげる。第 3 ステップでは、第 2 ステップでの成果を受けて、機械学習の手法を使った物理法則の発見を目指すとともに、実験研究者の協力を得て、探索結果の実証を目指す。

3. 研究の方法

第一原理計算に立脚して合理的な材料探索を可能とするために、多数の第一原理計算を多重実行するための技術開発、結晶構造を記述化する手法開発、ならびにクリギングなどの効率的な探索法を開拓し、一連の材料探索の流れを構築する。とくに物理法則が不明であって、実験データも僅少、材料特性を第一原理計算することは困難という新規材料開発における典型的パターンに対し、汎用的に適用できる独創的な手法を開発する。そして、2 次電池正極材料、固体電解質および熱電変換材料という多様な材料科学の具体的問題に適用することで、特性を最適化させた新材料の効率的な探索、および材料特性を決める法則性の発見という 2 つの課題に対して、その有用性を実証するとともに、解決すべき問題点を詳らかにする。本研究目的を達成するには、図 1 に示すような新しい材料探索の流れを構築することが必要であり、そのために以下の研究課題を解決する。

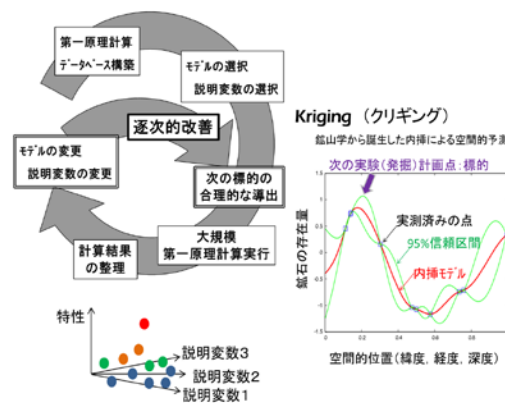


図 1 本研究で目指す材料探索・法則発見の流れ図

4. 研究成果

周期表の 4A(Ti, Zr, Hf), 5A(V, Nb, Ta), 6A(Cr, Mo, W)の各元素と Sn(II)との三元系複合酸化物(計 3483 酸化物)において系統的な第一原理計算を行い、熱力学的な安定性とバンドギャップにより合成候補のスクリーニングを行った。計算のモデル構造には、Inorganic Crystal

Structure Database (ICSD)に登録されている全ての Prototype 構造に対し、電気的中性条件を考慮して選定したものを用いた。スクリーニング後の候補に関しては、HSE06 ハイブリッド汎関数を用いた詳細な電子・原子構造の評価を行った。以上の予測結果を基に、実際に新規化合物である SnMoO_4 の合成を試みた。試料は SnCl_2 と K_2MoO_4 を出発原料とし、Ar 雰囲気下で様々な温度や保持時間で焼成を行った。また、合成した試料の結晶構造、組成、光触媒能の評価を行った。

図2に、 SnO-MoO_3 擬二元系における形成エネルギーの評価結果を示す。赤い点を結んだ凸包線上に、3つの新規化合物が予測された。同様に $\text{SnO-MO}_{q/2}$ 擬二元系においても形成エネルギーとバンドギャップによるスクリーニングを行った結果、7個の酸化物が可視光領域にバンドギャップを有する安定な酸化物として予測された。第一原理計算により求めたこれらの酸化物の真空準位に対するバンド端準位の結果からいずれの酸化物においても可視光応答性光触媒として期待できることが予測された。また、実際に SnMoO_4 を合成したところ、計算で予測されたものと同じ結晶構造を有することが分かった。また、メチレンブルーの分解実験による光触媒能を評価した結果、良い性能を示す可視光応答性光触媒として知られている BiVO_4 や SnWO_4 と同程度の性能を有することがわかった。本研究は、日刊工業新聞(2016年8月8日付)や日本経済新聞(2016年8月15日付)などで新聞報道もされるなど注目を集めている。

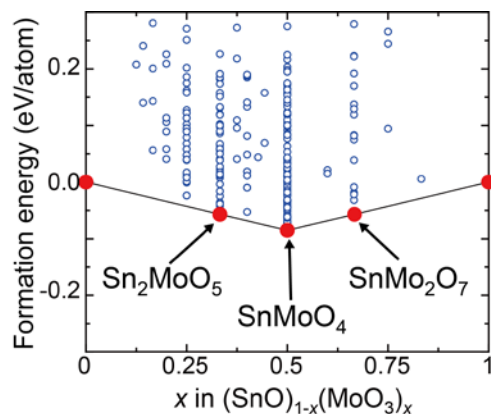


図2 SnO-MoO_3 擬二元系における形成エネルギーの組成依存性の第一原理計算結果。

さらに、第一原理計算の結果を機械学習に利用するため、多様な構造を統一的に記述するための表式の開発に取り組んだ。興味ある物理現象を考察し、それとの相関が高い記述子を探すことは材料科学における機械学習を用いた研究の常套手段であるものの、このような記述子を探すことは一般的には難しい。また、第一原理計算値を記述子として使う場合には、第一原理計算により計算できる

物理量のバラエティは非常に少ないため、記述子としての候補は限定的である。このようなアプローチとは異なり、容易に入手可能な化合物に含まれる元素や結晶構造の情報を用いて、様々な物性に应用可能である一般的な記述子を生成する方法を提案した。

結晶は単位胞および単位胞中の原子により表現されるが、異なる化合物に対しては単位胞中の原子数や化学組成が異なる。そのため、単位胞中の原子数や化学組成によらない記述子が必要である。本研究では、まず化合物中の原子を、その原子種を表現する量(元素表現)や配位環境を表現する量(結晶構造表現)へと変換する。これらをまとめて、「原子表現」と呼ぶ。その後、化合物を原子表現空間における原子分布として考える。分布そのままでは記述子としては利用するのが難しいので、この分布の重心や分散共分散行列

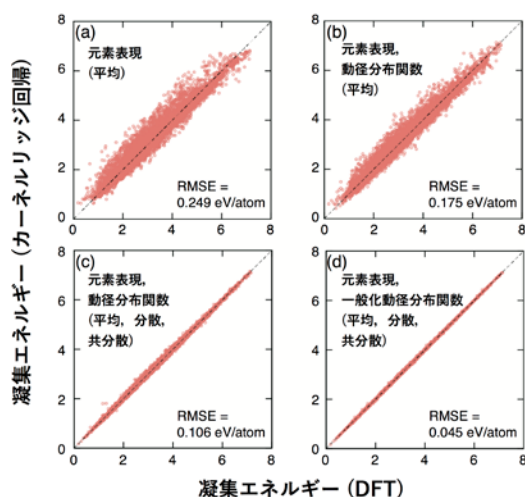


図3 第一原理計算およびカーネルリッジ回帰により予測された凝集エネルギーの比較。(a)元素表現の平均のみ、(b)元素表現、動径分布関数の平均、(c)元素表現、動径分布関数の平均、分散、共分散、(d)元素表現、一般化動径分布関数の平均、分散、共分散を記述子として用いて予測したものであ

など代表的な量を記述子として採用した。元素表現としては、原子番号、擬ポテンシャル半径、イオン化エネルギー、電気陰性度など21種の物理量、結晶構造表現としては、動径分布関数、三角関数やガウス関数を用いた動径分布関数の一般的表現、ボンドオーダーパラメータなどを用いた。

これらの記述子を用いて、第一原理計算による凝集エネルギー(1896化合物)、格子熱伝導率(110化合物)、実験による融点(248化合物)を用いて、カーネルリッジ回帰予測モデルを構築し、予測誤差を評価した。様々な記述子の組み合わせを用いて、凝集エネルギーについてのモデル構築を行い、予測性能を評価したが、それらの結果の一部を図3に示す。元素表現と広く用いられている動径分布関数の平均を用いた場合には、0.175

eV/atom の予測誤差であったのに対し、同じ元素表現および動径分布関数を用いるが、分布の平均、分散、共分散を記述子として用いた場合には、0.106 eV/atom となり、同じ原子表現を用いた場合でもどのように記述子として使用するかで、大幅に精度が変わる。動径分布関数よりも自由度の高い一般化動径分布関数を用いた場合には、凝集エネルギー予測モデルの精度は 0.045 eV/atom となり、大幅に精度が向上した。第一原理計算を実施することなく、原子表現だけで、1 kcal/mol (0.043 eV/atom) 程度のエネルギー予測ができることを意味している。また、凝集エネルギー同様に、格子熱伝導率や融点についても、高精度なモデルが得られた。このように、本研究の化合物記述子が多くの材料科学データに対して有効であることが示された。

また、結晶構造記述子の応用として、第一原理計算と機械学習に基づいた原子間ポテンシャルの構築を行った。本研究では、線形回帰を用いた MLIP 構築の枠組みを多様な単体金属に応用することにより、金属系に対する MLIP の汎用性を示した。また、エネルギー線形モデルや構造特徴量に対して、MLIP の予測能力の一般的傾向を評価した。具体的には、それぞれの単体金属に対して、FCC, HCP, BCC 構造などに大小様々な変形・変位を加えた 2700 構造を生成し、全エネルギーなどを平面波基底 PAW 法 (VASP コード) により評価した。次に、線形リッジ回帰法により、原子間距離のみの構造特徴量を用いた二種類の MLIP (Pairwise MLIP) と三体間角度の構造特徴量を加えた MLIP (Angular-dep. MLIP) を構築した。また、テストデータ (300 構造) について、エネルギーや原子に働く力に対する予測能力を評価した。さらに弾性定数、フォノン分散に対する MLIP の予測能力を評価した。その結果、Pairwise MLIP の典型金属元素に対する平均予測誤差は 0.7 meV/atom であり、Be や Hg を除く典型金属元素では、高精度な Pairwise MLIP を構築できた。一方で、遷移金属元素や Be, Hg では、三体間特徴量が不可欠である。また、Cr のような系では、三体間特徴量の導入することにより、エネルギー、力、フォノンなどの予測精度が向上している。最終的に、三体間特徴量を考慮した場合の平均予測誤差は 0.9 meV/atom となった。この結果は、すべての金属元素において、統一した枠組みにより高精度な MLIP を構築することができることを示している。

さらに、具体的な材料科学の問題解決を通して、さらに効率的な材料探索法の確立を目指した。ライブラリの化合物について、計算あるいは実験データが一部しか得られない場合には、この一部データを機械学習することで、残りの化合物の特性を予測する必要が

ある。機械学習の記述子としては、対象とするライブラリを網羅できるものを選択する。そうすれば、特性予測モデルに基づいてライブラリ全体を探索することが可能となる。この探索結果については、実験あるいは計算によって検証することを前提としており、検証結果を再び機械学習に反映させることで、特性予測モデルを逐次的に改良する。このような手法は、バーチャル・スクリーニングと呼ばれており、創薬分野で広く行われているが、材料科学分野での適用例は未だ極めて少ない。

本研究では、格子熱伝導度の DFT 計算を 101 種類の結晶について実施し、それを機械学習することで、Materials Project Database (MPD) に収録された全 54779 件の化合物について、バーチャル・スクリーニングを実施した。MPD は ICSD 掲載化合物について重複等を除外して整理したものであり、構造既知の全無機化合物ライブラリに相当する。格子熱伝導度の DFT 計算は、完全結晶についての通常の DFT 計算に比べて、およそ 105 倍の計算コストであるため、ライブラリの全化合物を網羅することは困難である。ここではバーチャル・スクリーニングのための予測子として、結晶体積と密度の他に、34 種の元素記述子を用いた。元素記述子とは、化合物に当該元素が含まれる場合は 1、含まれない場合は 0 となる単純な変数である。GPR に基づいたベイズ最適化 (クリギング) により格子熱伝導度が低いと予測された化合物の上位 7 種につい

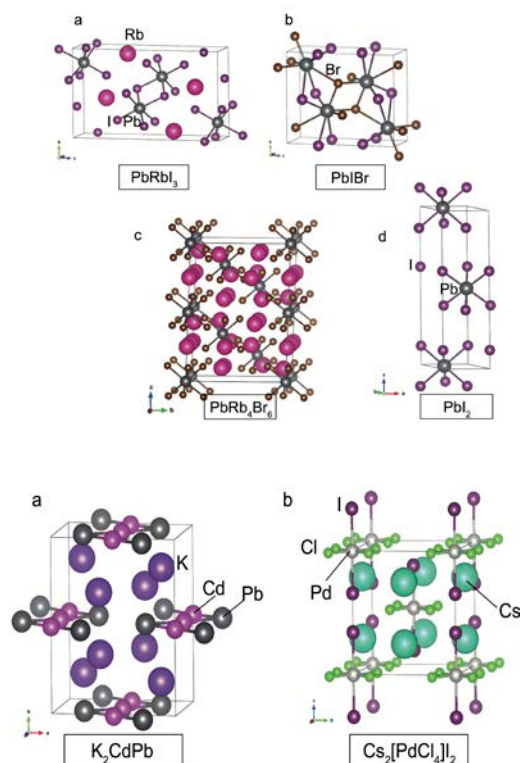


図4 第一原理計算およびベイズ最適化により発見された低格子熱伝導率を持つ化合物。

て、再び格子熱伝導度の DFT 計算により検証したところ、すべて 300K にて 0.3W/mK という極めて低い値になることが判明した。これらは従来知られている低熱伝導物質に比べて、1 桁以上低い超低熱伝導物質であり、構造材料における熱遮蔽体のみならず、熱電変換材料の開発において、材料の選択肢を大幅に増大させた重要な成果である (図 4)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

① Hayashi, H, Katayama, S, Komura, T, Hinuma, Y, Yokoyama, T, Mibu, K, Oba, F and Tanaka, I, Discovery of a Novel Sn(II)-Based Oxide beta-SnMoO₄ for Daylight-Driven Photocatalysis, ADVANCED SCIENCE, 査読有, 4-1, 2017, 1600246, 10.1002/advs.201600246

② Shitara, K, Moriasa, T, Sumitani, A, Seko, A, Hayashi, H, Koyama, Y, Huang, R, Han DL, Moriwake, H and Tanaka, I, First-Principles Selection of Solute Elements for Er-Stabilized Bi₂O₃ Oxide-Ion Conductor with Improved Long-Term Stability at Moderate Temperatures, CHEMISTRY OF MATERIALS, 査読有, 29, 2017, 3763-3768, 10.1021/acs.chemmater.7b00846

③ I. Tanaka, Impacts of first principles calculations in engineering ceramics, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 124, 2016, 791-795, 10.2109/jcersj2.16093

④ Seko, A., Takahashi, A. and Tanaka, I., First-principles interatomic potentials for ten elemental metals via compressed sensing, PHYSICAL REVIEW B, 査読有, 92, 2015, 54113, 10.1103/PhysRevB.92.054113

⑤ Seko, A., Togo, A., Hayashi, H. Tsuda, K., Chaput, L. and Tanaka, I., Prediction of Low-Thermal-Conductivity Compounds with First-Principles Anharmonic Lattice-Dynamics Calculations and Bayesian Optimization, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 査読有, 115, 2015, 205901, 10.1103/PhysRevLett.115.205901

[学会発表] (計 1 件)

① 田中 功, 第一原理計算に基づいた材料開発に関する研究, 日本金属学会 2018 春期講演大会 (招待講演), 2018

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 功 (TANAKA, Isao)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70183861

(2) 連携研究者

世古 敦人 (SEKO, Atsuto)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10452319

東後 篤史 (TOGO, Atsushi)

京都大学・構造材料元素戦略研究拠点ユニット・特定准教授
研究者番号: 10610529