

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22044

研究課題名（和文）第一原理計算からの気液固複合相ヘテロ界面の实在系非平衡シミュレーション

研究課題名（英文）Multi-scale simulation for gas/liquid/solid hetero interfaces from first principles method

研究代表者

多田 朋史（Tada, Tomofumi）

九州大学・エネルギー研究教育機構・教授

研究者番号：40376512

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は機能性デバイスを理論的に設計する上で必要となる原子・分子スケールの微視的モデルを用いてバルク材料と他相（気相、液相、固相）との接合界面（ヘテロ界面）の高精度大規模計算を実現するための理論的枠組み構築を目的とした理論研究である。高精度な構造表現には第一原理計算を学習データとする機械学習ポテンシャル法、反応の速度論的評価にはマルチカノニカル法、大規模計算には動的モンテカルロ法、という三つの手法を組み合わせることで本目標の達成に至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、我々の世界は様々な社会的課題に直面しており、中でも早急に解決が必要とされている課題としてカーボンニュートラルがあります。これを達成するには、グリーンな物質変換・物質輸送が必要であり、電池、触媒等の機能性デバイスの更なる性能向上が必要とされています。本研究の成果である、複雑な界面とそこでの化学反応を正確に記述し大規模スケールに原子分子の微視的モデルを用いたまま展開する理論的枠組みは、機能性デバイスの設計指針をより正確に与えることのできる設計ツールの基盤となります。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is constructing a theoretical framework for large-scale simulation of interfaces composed of gas, liquid, and solid phases, which are required for theoretical designing of functional devices based on a microscopic model described in the atomistic scales. By combining the following three methods: (i) machine learning potential method using first-principles calculation as training data for highly accurate structural representation, (ii) multicanonical sampling method for evaluation of kinetic information of chemical reactions, and (iii) kinetic Monte Carlo method for large-scale simulation, we successfully achieved the purpose of this study.

研究分野：材料計算科学

キーワード：第一原理計算 ヘテロ界面 機械学習ポテンシャル マルチカノニカル モンテカルロ

## 1. 研究開始当初の背景

材料の計算手法である第一原理電子状態計算の進歩によりバルク材料物性の高精度予測が可能となったが、デバイスとしての性能を議論する際に重要であるバルク材料と他相(気相、液相、固相)との接合界面(ヘテロ界面)に関しては計算技術の飛躍的進展が必要とされている。これは、原子、分子、イオンが各相に流れ込むことによる不定比組成状態がヘテロ界面に出現することに加え、各素過程に依存した反応・拡散速度の違いによる非平衡性により、ヘテロ界面の実態を微視的に決定することが極めて困難なためである。既存の第一原理分子動力学計算では到達不可能な時空間スケールの現象である。よって、ヘテロ界面の正確な微視的モデリングからデバイス設計への道筋を確立するためには、第一原理電子状態計算を利用した網羅的素過程探索と、気液固複合相の非平衡状態を記述できる長時間ダイナミクス手法との融合が必須である。

## 2. 研究の目的

本研究は、デバイス設計に必要とされる高精度大規模長時間計算を可能にするため、代表者開発の大規模開放系動的モンテカルロ法と分担者開発のマルチカノニカル法を発展的に融合することで気液固複合相ヘテロ界面の自在系非平衡シミュレーションが可能となる理論的枠組みを実現し、新しい計算技術の潮流を生み出すことを目的とした研究である。

## 3. 研究の方法

目標とする自在系(複雑系)非平衡シミュレーションでは、原子分解能を保持した大規模長時間シミュレーションが必要となるが、このシミュレーションには代表者開発による並列化処理された動的モンテカルロ法を用い、数千万原子系におけるマイクロ～サブミリ秒のダイナミクスの実行を行う。同シミュレーションの実行に際して、原子分子の微視的高精度計算(第一原理計算)により求められた構造情報と、化学反応等の速度論的情報(頻度因子とエネルギー障壁)が必要であり、それらのデータ取得の枠組みと、上記動的モンテカルロ法へのデータ連携が必要な枠組となる。これらを達成する上で、下記の二段階のステップに分割して研究を実施した。

- I) 第一原理計算、またはそれと同等な精度を有する計算により、効率的に速度論的情報(頻度因子とエネルギー障壁)を取得できる手法の開発。この際、速度論的情報の正確さを求める上で、温度依存性を明示的に取り込んだパラメータとして取得すべきものであるため、温度依存パラメータとして速度論的情報が取得できる枠組みを構築する。
- II) Iで得られた温度依存の速度論的情報を動的モンテカルロシミュレーション用のインプットとして使用し、大規模系、かつ、自在系としての特徴を有するようなモデルで長時間のダイナミクス実行することで、第一原理計算(またはそれと同等な精度を有する計算)からの高精度な大規模計算が可能であることを実証する。

## 4. 研究成果

以下では、3「研究の目的」で述べた二つのステップに沿って成果を記載する。なお、本研究で計算対象とするバルク系は、固体/液体状態のイオン伝導体であり、具体的な系の情報は各ステップにて記載する。

- I) 第一原理計算は高精度な計算であるが、その計算可能なサイズは小規模なもの(せいぜい二～三百原子程度)に限られる。固液界面等を扱う上ではサイズが小さいため、第一原理計算データを学習データとして、機械学習ポテンシャルを生成し、その機械学習ポテンシャルを用いて速度論的情報(頻度因子とエネルギー障壁)を取得することを実施した。なお、機械学習ポテンシャルの適用性とその精度を確認する目的で、図1のような固液界面の計算を実行し、このような複雑な界面でも十分に第一原理計算の結果と同等な結果が得られることを確認した。図1のような複雑界面を用いた速度論的情報の取得は可能であるが、次に述べるIIにおける高精度計算実現の可能性実証という観点からは、取り扱う系をより単純なものに設定し実施することが望まれる。そこで、課題IIへの展開を考慮し、バルク内の酸素イオンが空孔メカニズムでイオン拡散する酸素イオン伝導体を計算対

象とした。酸素イオン伝導体としては、 $\text{BaTiO}_3$  を取り扱う (図 2 (a))。この理由は、同材料には 160ppm という極少量のドーパント (Ti 位置に Zn) が含まれており、同材料の酸素イオン拡散データが、1180K の高温付近で、単純なイオン拡散では得られない拡散の異常性が実験で観測されているからである。よって、この状況と同じ 160ppm のドーパントを導入した状態で、実験結果と同じ拡散異常が本枠組みの大規模シミュレーションでも得られるか、を本シミュレーション手法の高精度な大規模計算として実施できているかの検証事項 (II にて記載) として設定した。

図 2 (a) にて示した酸素イオン (濃青) が、隣接する酸素イオン空孔 ( $V_O$ ) に移動する素過程について、マルチカノニカル法を用いて自由エネルギーポテンシャルマップを求めたものが図 2 (b) である。温度によって、イオン障壁が変化し、それにともない頻度因子も温度依存のパラメータとして取得することが可能となった。

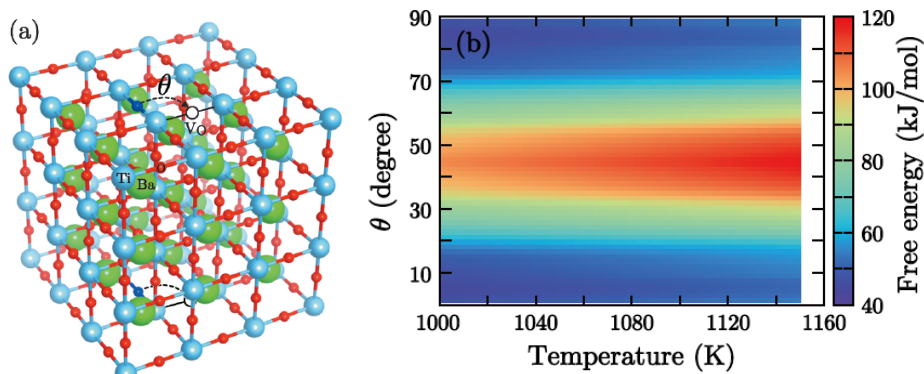


図2:(a)  $\text{BaTiO}_3$  と、同モデルを用いて求めた(b)酸素イオン移動の自由エネルギーポテンシャルマップ。

II) I で求めた速度論的パラメータを、160ppm-Zn ドープの  $\text{BaTiO}_{3-\delta}$  の大規模系 (図 2 (a) のモデルが  $\text{BaTiO}_3$  ユニットの  $3 \times 3 \times 3$  モデルに対応するのに対し、ここでの大規模系は  $160 \times 160 \times 160$  モデル) に使用し、酸素拡散を動的モンテカルロ法により実行した。なお、ここで取り扱うモデル全体のうちの、 $\text{BaTiO}_3$   $30 \times 30 \times 30$  部分に対応するイメージが図 3 である。(よって、実際にはこのイメージのさらに  $5 \times 5 \times 5$  以上のモデルが全系であり、全系の原子数は 20,479,000 個である)。図 4 に、本大規模シミュレーションで得られた酸素拡散係数と、その実験によるデータである。実験では、温度 1190~1180K (逆温度で 0.92 (1000/K) あたり) にて、酸素拡散が温度に対して単調ではない変化を示しており、速度論パラメータの温度依存性を考慮していない慣例的な計算ではこのような拡散異常は得られないが、図 4 に示したように速度論パラメータ

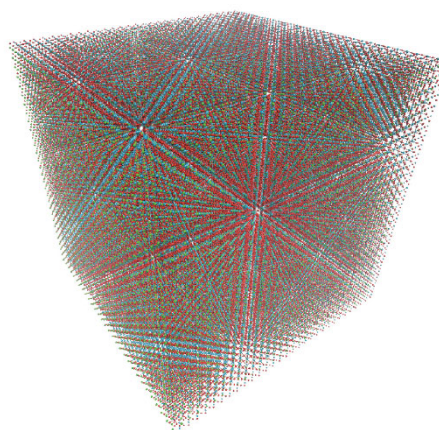


図3:大規模計算用の  $\text{BaTiO}_3$  モデル。但し、全体のモデルの一部を図示したものであることに注意。

ではこのような拡散異常は得られないが、図 4 に示したように速度論パラメータ

の温度依存性を考慮した本大規模計算では、同じ温度領域で拡散異常を示している。加えて、図4からも明らかのように、酸素拡散の絶対値が同じオーダーで得られており、この結果も慣例的に行われる大規模計算では得られない精度である（慣例的手法では1~2桁異なる）。以上から、本研究で構築された、第一原理計算（またはそれと同等な精度を有する計算）からの高精度な大規模計算が可能であることが実証された。

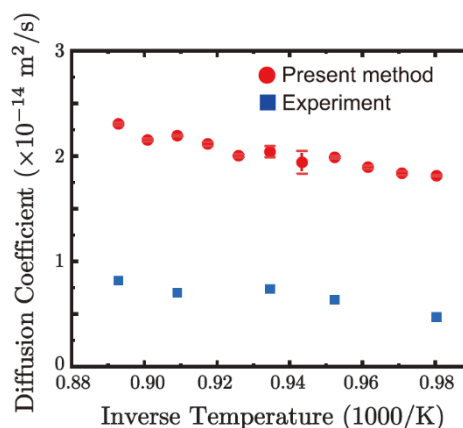


図 4: 酸素イオンの自己拡散係数。本手法(赤●)と実験値(青■)

また、原子分子のダイナミクスをニュートン運動方程式に従って実行する分子動力学法と動的モンテカルロ法とのハイブリッド手法も開発し、同ハイブリッド手法を液体中のプロトン拡散系に適用（論文査読中）することで、実験値との比較において定量的に材料物性が評価できる大規模シミュレーション手法の構築にも成功している（固液系）。なお、本動的モンテカルロ法では、気相の取り込みはガス分圧の設定により既に導入が可能な仕様となっており（気固系）、それゆえ気液固複合相ヘテロ界面の実在系非平衡シミュレーションが可能となる理論的枠組みの構築が本挑戦的研究（萌芽）により達成できたと結論できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nakata Hiroya, Araidai Masaaki, Bai Shandan, Hirano Hiromichi, Tada Tomofumi	4. 巻 1
2. 論文標題 Accurate meso-scale dynamics by kinetic Monte Carlo simulation via free energy multicanonical sampling: oxygen vacancy diffusion in BaTiO <sub>3</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 109 ~ 122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2021.1930915	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Iskandarov Albert, Tada Tomofumi, Iimura Soshi, Hosono Hideo	4. 巻 230
2. 論文標題 Characteristic mechanism for fast H <sup>-</sup> conduction in LaH <sub>2.500.25</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117825 ~ 117825
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2022.117825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Fukui Keiga, Iimura Soshi, Iskandarov Albert, Tada Tomofumi, Hosono Hideo	4. 巻 144
2. 論文標題 Room-Temperature Fast H <sup>-</sup> Conduction in Oxygen-Substituted Lanthanum Hydride	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1523 ~ 1527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c11353	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6件（うち招待講演 4件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Masaaki Araidai
2. 発表標題 Multicanonical simulations with physically informed neural network potentials on chemical reactions in gas phase
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomofumi Tada
2. 発表標題 Recent developments in atomistic simulations for new compound search with energetics and multi-scale dynamics with kinetics
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Computational Structure Prediction and Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomofumi Tada
2. 発表標題 Large scale atomistic simulations driven by neural-network potential molecular dynamics and kinetic Monte Carlo with external fields
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomofumi Tada and Masaaki Araidai
2. 発表標題 Accurate mesoscale simulation for oxygen vacancy diffusion in BaTiO <sub>3</sub> by kinetic Monte Carlo method via free energy multicanonical sampling
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多田朋史
2. 発表標題 第一原理計算と加速型アルゴリズムによる 大規模系長時間ダイナミクス
3. 学会等名 第34回秋季シンポジウム日本セラミックス協会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多田朋史
2. 発表標題 第一原理計算とニューラルネットワークポテンシャル法による高ヒドリド伝導体の伝導メカニズム解析
3. 学会等名 透明酸化物光・電子材料第166委員会（招待講演）
4. 発表年 2022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
研究分担者	洗平 昌晃 (Araidai Masaaki)  (20537427)	名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教  (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関