

# 第一原理計算と機械学習を用いた新物質の合成条件予測

倉田 伊織

東京大学 工学系研究科 物理工学専攻

## 1. はじめに

近年、計算機のハードとソフトの改良が進んだことで、第一原理的な電子構造計算（第一原理計算）を高精度かつ高速に行えるようになってきた。物性もある程度は計算機の中で予測可能になり、銅酸化物高温超伝導に類似したNi超伝導の候補物質をスクリーニングする[1]など、理論計算からの物質設計が可能となってきた。また、データ科学を応用したマテリアルズインフォマティクスの研究も盛んになってきており、実現したい物性を出す候補物質を提案することが可能となっている[2]。

しかしながら、提案された組成と構造を持つ物質を狙って実験的に創り出すことは難しい。なぜなら、実現可能な物質は熱力学的に安定である必要があるが、そのシミュレーションには多数回の第一原理計算及び高次元の大域的最適化（結晶構造予測）が必要であり、既存の計算方法だけではそのような安定性を確認することができないなど、現状では計算側に多くの問題点が存在するからである。

特に高圧合成法では、高圧で大域的安定な物質をクエンチにより準安定相として得ることを可能にし、通常の固相反応法では得られない新物質の開拓が可能である[3]。しかしながら、1度の実験の合成実験には多くの時間と労力が必要とされる上に、並列で実験を行うことができないため、新たな高圧相の探索は遅れている。また、materials project[4]に代表されるような現在公開されているハイスループット計算のデータベースでは、0 K, 0 GPaの条件で計算が行われており、準安定相の熱力学的な安定条件は不明であるため、その相図をそのまま活用することは難しい。

そのため、合成したい条件と探索したい結晶構造全てに対して第一原理計算を行ってエネルギーを評価する必要があるが、1回1回の第一原理計算が重いようでは、結晶構造探索はかなりの計算資源を消費してしまう。さらに、3元系以上では温度と圧力以外にも化学ポテンシャルが重要となってくる。図1に示すように、3元系Ba-Rh-OのうちBaO, RhO<sub>2</sub>をエネルギーの基準に取った場合の凸包ではBaRhO<sub>3</sub>が安定構造として得られているのに対し、Ba, Rh, Oをエネルギーの基準に取った場合の凸包ではBaRhO<sub>3</sub>が安定構造として得られていない。そのため、安定性を評価するには様々な組成比で計算を行う必要がある。

以上から、与えられた合成条件と結晶構造に対するエネルギー（及び局所最適化のためのforce）の評価を高速化することが、合成条件予測への近道であることがわかる。そこで、本研究では第一原理計算を機械学習により置換する（原子間ポテンシャルの機械学習）、特にBa-Rh-Oの系において、どの組成比に対してもエネルギーを予測できるモデルの構築を目指した。

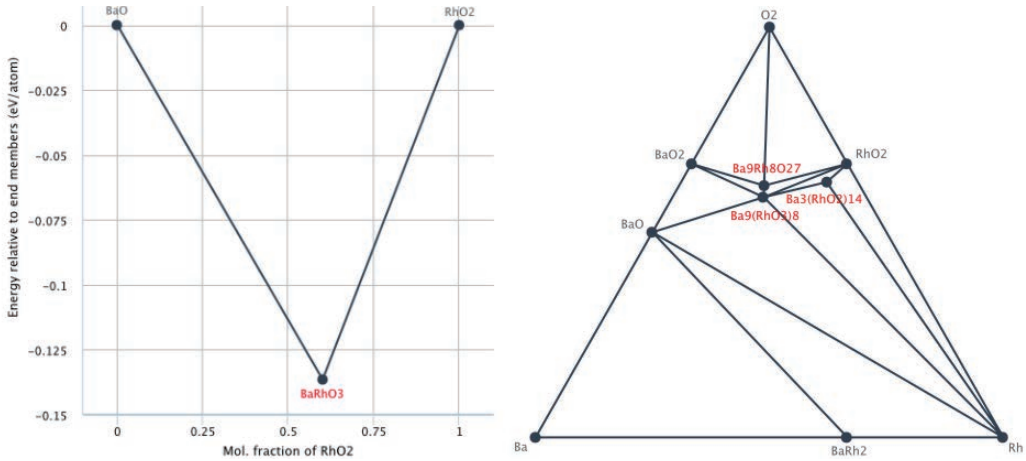


図 1: Ba-Rh-O3 元系における凸包。[4] より取得。

## 2. 原子間ポテンシャルの機械学習

ここでは、原子間ポテンシャルを機械学習で構築する手法について述べる。全エネルギーをユニットセル内の各原子のローカルなエネルギーからの寄与と分解して考える。このとき、ある原子  $i$  に注目した場合の、その原子のまわりの環境を記述子として与えてやれば、その記述子を用いて全エネルギーを回帰することができるようになる。このような記述子には以下のような条件が必要である。

- 異なる物質どうしが異なる表現になりかつ、完全系を張ること
- 物理的な対称性操作(特に空間の回転/鏡映/並進、2つの原子の置換)に対して不変または共変であること
- 原子数が変わっても扱いやすいこと

現在、多種多様な記述子が提案されているが、本質的には Behler-Parrinello タイプ[5]及び SOAP タイプ[6]がベースである。

また、機械学習モデルについても Neural Network (NN) 及び Gaussian Process Regression (GPR) の 2 種類が提案されている。以下では、[7]に従い、SOAP タイプベースの記述子で GPR を用いる手法について述べる。

図 2(a) の原子  $i$  周辺の環境  $\rho_i$  においてエネルギーカーネルを

$$k(\rho_i, \rho_j) = \sum_{n=2}^N \sum_{\substack{i_{n-1} > \dots > i_1 \in \rho_i^{(n)} \\ j_{n-1} > \dots > j_1 \in \rho_j^{(n)}}} \sum_{P_n} \delta_{s_{i_1, \dots, i_{n-1}}, P_n} \delta_{s_{j_1, \dots, j_{n-1}}, P_n} k_n(\mathbf{d}_{i_1, i_2, \dots, i_{n-1}}, P_n, \mathbf{d}_{j_1, j_2, \dots, j_{n-1}})$$

と構成する。ここで、 $P$  は原子の入れ替えに関する和であり、 $k_n$  は  $n$  体のカーネルを表現する量である。2, 3 体では具体的にハイパーパラメータ  $\sigma, l$  を用いて

$$k_2(\mathbf{r}_{i,i_1}, \mathbf{r}_{j,j_1}) = \sigma_{s,2}^2 \exp\left(-\frac{(\mathbf{r}_{i,i_1} - \mathbf{r}_{j,j_1})^2}{2\ell_2^2}\right) f_{\text{cut}}(\mathbf{r}_{i,i_1}, \mathbf{r}_{j,j_1})$$

$$k_3(\mathbf{d}_{i,i_1,i_2}, \mathbf{d}_{j,j_1,j_2}) = \sigma_{s,3}^2 \exp\left(-\frac{\|\mathbf{d}_{i,i_1,i_2} - \mathbf{d}_{j,j_1,j_2}\|_2^2}{2\ell_3^2}\right) f_{\text{cut}}(\mathbf{d}_{i,i_1,i_2}, \mathbf{d}_{j,j_1,j_2})$$

ここで、3 体の原子環境においては  $\mathbf{d}_{i,i_1,i_2} = (r_{i,i_1}, r_{i,i_2}, r_{i_1,i_2})$  とまとめて表記しており、 $f_{\text{cut}}$  はカットオフを表す関数である。それぞれのイメージ図は図 2 (b), (c) である。

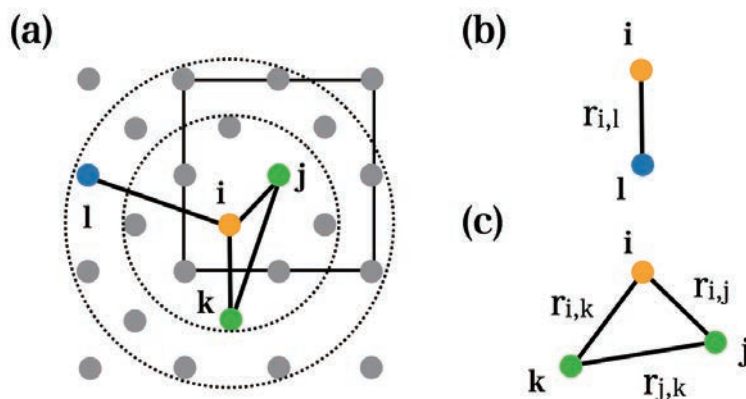


図 2: (a) 原子周辺環境の図 (b) 2 体 (c) 3 体カーネルの図。[7] より作成。

これらのカーネルは座標で微分可能であるため、エネルギーカーネルから force カーネルが得られる。

GPR を用いることで予測値の分散 (不確かさ) が評価できるため、それを用いてアクティブラーニングを行うことができる。具体的には、あるデータ点の構造から Molecular Dynamics (MD) を短時間行って新たに生成したデータ点での不確かさを評価することで、学習データに追加するかどうか、すなわち第一原理計算を行うかどうかを判定することができる。そのため、第一原理計算を行う回数を減らすことができる。また、ハイパーパラメータを最尤推定で求めることもできるため、パラメータフリーなモデルを構築できる。

### 3. 結果

本研究では、学習データを集めるために Quantum Espresso[8] の GPU 版を用いることを試した。しかしながら、比較的小さな結晶系では CPU 版を用いた方が速く計算が終わるため、主には CPU 版を用いた。

前述の通り、高压合成に対しては圧力に対するセルの変形を考慮する必要があるため、ストレスカーネルを実装した。これはビリアル定理から算出される。

初めに、Ba-Rh-0 の 3 元型でのランダムな組成及びランダムな結晶構造を準備し、第一原理計算を行って、初期の学習データを 100 点準備した。次に、GPR を行い、アクティブラーニングを進めたが、十分な精度 (今回は 0.01 eV/atom) に達する前に学習データが多くなってしまいメモ

りに乗り切らなかった。

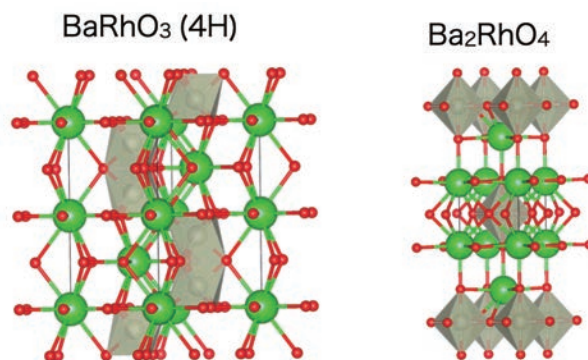


図3:BaRhO<sub>3</sub>とBa<sub>2</sub>RhO<sub>4</sub>の結晶構造。図の作成にはVESTA[8]を用いた。

そこで、Ba-Rh-Oのうち、BaO-RhO<sub>2</sub>の組み合わせのみにおいて実験を行った。この組み合わせにおいては、Rh周辺の価数が4価近くで固定されローカルな構造が類似するため、学習データの数も減らせ、安定に学習できることが想定される。実際、図3に示すようにRh周辺の酸素環境は8面体をベースに構成される。1例として、Ba<sub>2</sub>RhO<sub>4</sub>単体では学習を進めることは出来なかったが、BaRhO<sub>3</sub>を学習した後にBa<sub>2</sub>RhO<sub>4</sub>を学習データに加えると学習が可能になるという現象が観測された。

また、学習済みモデルを用いてConvex Hull(CH)の評価を行った。その結果、図4に示すように10 GPa下でのCHが得られたが、BaRhO<sub>3</sub>が安定構造として得られておらず、これは[3]の第一原理計算による結果とは異なる傾向を示している。エネルギーの微小なエラー(Ba<sub>2</sub>RhO<sub>4</sub>とBaRhO<sub>3</sub>の合計0.04 eV/Atom)によりCHからずれてしまうため、実際に機械学習モデルを結晶構造予測に用いる場合には、CHの周辺を第一原理計算で再評価することが必要であると考えられる。

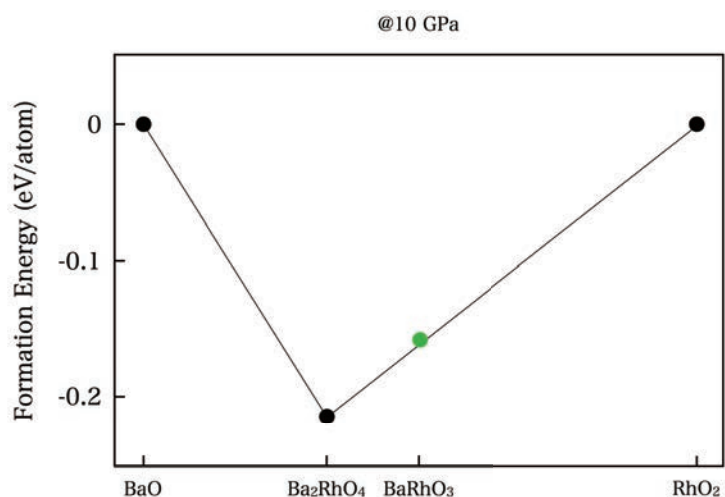


図4:BaO-RhO<sub>2</sub>の10 GPa下での、GPRモデルによるCH

#### 4. 結論とまとめ

本研究では、ガウス過程回帰により原子間ポテンシャルを作成することで結晶構造予測を試みた。

結晶構造予測においては、与えられた化学式における最安定な結晶構造を探索するのみならず、組成比の異なる組み合わせについても安定性を評価することで、初めて妥当性のある結果を得ることが出来る。

しかしながら、3 元系に対しては、その組み合わせの数の多さから全てを同時にガウス過程回帰で force を学習させることが現実的ではないことがわかった。ガウス過程回帰ではデータの数  $N$  に対して  $O(N^2)$  のメモリを要し、全組成比空間を一度に低次元にマップすることができなかった。

ただし、2 つの組成比の異なる物質間における転移学習は可能であったため、学習データの追加シーケンスを上手く設計することで、3 元系に対してもガウス過程回帰で force を学習できる可能性が考えられる。だが現実的には、結晶構造予測のための原子間ポテンシャルの機械学習においては、メモリ量の関係から Neural Network による手法に軍配が上がると考えられる。

#### 参 考 文 献

- [1] M. Hirayama, T. Tadano, Y. Nomura, and R. Arita, Materials Design of Dynamically Stable d9 Layered Nickelates, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 101, 075107 (2020).
- [2] J. Schmidt, M. R. G. Marques, S. Botti, and M. A. L. Marques, Recent Advances and Applications of Machine Learning in Solid-State Materials Science, *Npj Computational Materials* 5, 83 (2019).
- [3] I. Kurata, J. A. Flores-Livas, H. Sugimoto, H. Takahashi, H. Sagayama, Y. Yamasaki, T. Nomoto, R. Arita, and S. Ishiwata, High-Pressure Synthesis of Ba<sub>2</sub>RhO<sub>4</sub>, a Rhodate Analog of the Layered Perovskite Sr-Ruthenate, *Phys. Rev. Materials* 5, 015001 (2021).
- [4] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation, *APL Materials* 1, 011002 (2013).
- [5] J. Behler and M. Parrinello, Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 98, 146401 (2007).
- [6] A. P. Bartók, R. Kondor, and G. Csányi, On Representing Chemical Environments, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 87, 184115 (2013).
- [7] J. Vandermause, S. B. Torrisi, S. Batzner, Y. Xie, L. Sun, A. M. Kolpak, and B. Kozinsky, On-the-Fly Active Learning of Interpretable Bayesian Force Fields for Atomistic Rare Events, *Npj Computational Materials* 6, 1 (2020).
- [8] P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, and S. Baroni, Quantum ESPRESSO toward the Exascale, *J. Chem. Phys.* 152, 154105 (2020).

[9] F. Izumi and K. Momma, Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction, in Vol. 130 (Trans Tech Publications Ltd, 2007), pp. 15-20.