

# 計算科学に基づいた 無機材料の設計

Design of Inorganic Materials Based on Computational Science  
Key-words: First-principles calculations, Atomistic simulations, Lattice dynamics, Molecular dynamics, Machine learning

大場 史康

Fumiyasu OBA (Institute of Science Tokyo)

## 1. はじめに

現代の無機材料の研究・開発においてコンピュータシミュレーションは欠かせないツールであり、産学の現場で広く利用されている。一口に無機材料のシミュレーションと言っても、量子論に基づいて電子状態を露わに扱う第一原理計算、古典分子動力学法等の原子スケールのモデリング、フェーズフィールド法による組織発展のシミュレーション等、さまざまなスケールや現象を対象とした手法が存在する。また、異なるスケールの計算手法を連結させたマルチスケール法や各階層の現象を統合的に扱うマルチフィジクス法等の開発が進められている。さらに近年では、計算や実験により得られた大規模なデータに対して機械学習等のデータ科学手法を適用するマテリアルズインフォマティクス (MI) やプロセスインフォマティクス (PI) も盛んになっている。特に計算科学手法とデータ科学手法の有効な連携例としては、計算データを用いた機械学習モデルによる物性予測や物質探索の効率化、高精度な原子間ポテンシャルの構築による原子スケールシミュレーションの加速、多数の物質を俯瞰した物理的・化学的傾向の解析等が挙げられる。

このように多様化した無機材料のシミュレーションの中で、本特集では第一原理計算を始めとした原子・電子レベルの理論計算の事例を中心に紹介していることから、ここではその理論的背景や無機材料への適用例について概説する。なお、無機材料へのデータ駆動型アプローチに関して、セラミックス誌 2023 年第 58 巻の 10 月号および 11 月号において「セラミックスとインフォマティクス: MI と PI の潮流」の特集が組まれている。計算データを利活用した事例も紹介されているため、興味がある向きは参照されたい。

## 2. 無機材料特性の計算手法とその応用

計算科学の進展とコンピュータの演算能力の向上が相俟って、第一原理計算により理想的な物質の原子・電子レベルの構造や安定性、種々の基礎物性だけでなく、点欠陥、転位、表面、界面や固溶体、アモルファス等の原子・電子構造および諸特性を高精度かつ系統的に理論予測できるようになってきた<sup>1)~3)</sup>。また、古典的原子間ポテンシャルを用いた格子静力学・動力学法や分子動力学法等により、大規模なモデルの原子構造の最適化やダイナミクスのシミュレーションが可能になっている<sup>4)</sup>。第一原理計算に基づいた格子動力学・分子動力学シミュレーションで扱えるモデルサイズやタイムスケールも拡大しており、調和・準調和近似の範囲や非調和効果を考慮したフォノン計算および熱・電気輸送特性の予測<sup>5)~7)</sup>、原子・イオンの拡散シミュレーション等に用いられている<sup>4)</sup>。これにより有限温度下での安定性や構造、物性の予測へと第一原理計算の適用範囲が広がっている。また、クラスター展開法、クラスター変分法、モンテカルロシミュレーション等の統計力学的なアプローチと組み合わせることにより、固溶体を考慮した状態図計算も古くから行われている<sup>8),9)</sup>。しかし、第一原理計算において、特に後述のような高レベルの近似を用いた場合、最新のスーパーコンピュータを用いても多大な計算時間を要する。そこで、多数の原子配列についての第一原理計算データを機械学習することで高精度な原子間ポテンシャルを構築し、第一原理計算に近い精度を保ちつつ格子静力学・動力学および分子動力学シミュレーションや状態図計算を飛躍的に効率化する試みが盛んになっている<sup>10)</sup>。また、機械学習により種々の物性や形成エネルギー等の予測モデルを構築し、所望の特性や安定性を有する物質の探索を目的としたハイスループットスクリーニングに用いる例も増えている<sup>3)</sup>。

第一原理計算の精度やコストは、計算に用いる近似に大きく依存する。現在主流になっている密度汎関数理論 (density functional theory: DFT)<sup>11)</sup> および Kohn-Sham 法<sup>12)</sup> の枠組みにおいて、標準的な近似である局所密度近似 (local density approximation: LDA)<sup>13),14)</sup> や一般化勾配近似 (generalized gradient approximation: GGA)<sup>15),16)</sup> を用いると、半導体や絶縁体のバンドギャップがひどく過小評価される。また、遷移金属元素の *d* 軌道や希土類元素の *f* 軌道のような空間的に局在した軌道を適切に表現できない。局在軌道のオンサイト・クーロン相互作用を簡便に補正した LDA+*U*/GGA+*U* 法<sup>17)</sup> により、この問題を改善で

きるが、補正を加えた局在軌道と他の軌道とのエネルギー準位の位置関係を全体的に再現するのは困難である。そこで、電子構造のより正確な予測を行うために、一般化 Kohn-Sham 法<sup>18),19)</sup> の枠組みで LDA/GGA にフォック交換項を混合したハイブリッド汎関数<sup>20),21)</sup> や多体摂動論に基づいた  $GW$  近似<sup>22),23)</sup> 等が提案されている。

例として、図 1 に Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 型<sup>16)</sup> の GGA, Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 型<sup>24),25)</sup> のハイブリッド汎関数、標準的な  $GW$  近似により得られた半導体のバンドギャップを示す<sup>26)~28)</sup>。電子構造が比較的単純な半導体については、ハイブリッド汎関数や標準的な  $GW$  近似を用いることで、GGA に比べてバンドギャップの再現性が大幅に向上することがわかる。しかし、電子相関の強い局在状態を含むような、より複雑な電子構造を持つ物質についての高精度な予測には、標準的な  $GW$  近似を超えた計算が必要になる<sup>28),29)</sup>。また、固体の計算手法として主流になっている平面波基底を用いたバンド計算では、ハイブリッド汎関数や  $GW$  近似での計算は LDA/GGA の数十倍から数百倍、場合によってはそれ以上の計算コストを要し、現状でも大規模あるいは多数のモデルを扱うのが困難であることも多い。このため、予測したい材料特性や利用できる計算資源に応じて手法や近似を的確に選択することが依然として重要であるが、以前よりも高レベルの近似や大規模・多数のモデルを用いたシミュレーションが実行可能になっている。また、より多様な材料特性が算出できるようになるなど、無機材料の研究・開発にとって有益な進展が

見られる。

上述の例のように、電子構造が比較的単純な半導体や絶縁体では、一電子あるいは準粒子描像でのバンド構造の理解が有効である。一方、強相関系の電子構造の計算等、多電子の効果を露わに考慮する必要が生じる場合もある。Kohn-Sham 法および一般化 Kohn-Sham 法に基づいた計算では、全電子の電荷密度や一電子波動関数の汎関数として全エネルギーを表すが、その枠組み・近似の範囲で多体効果を表現することになり、限界がある。一方で、近似的な波動関数を用いて多電子のシュレーディンガー方程式を解く波動関数理論では、より厳密かつ自然に多体効果を取り入れることが可能であるが、波動関数の近似を減らして精度を上げようとする、計算コストが莫大になる。このため、波動関数理論を固体に適用した研究は未だに限定的であるが、その中でも量子モンテカルロ法<sup>30)</sup> は固体への応用例が比較的多い。

点欠陥、転位、表面、界面や固溶体、アモルファス等のシミュレーション手法の開発も進展している<sup>3),31),32)</sup>。バンド計算に基づいた手法で点欠陥を扱う場合は、ユニットセルを拡張したスーパーセル中に点欠陥を導入したモデルを用いるが、その際、周期的境界条件により規則的に繰り返された点欠陥間の相互作用に注意が必要である。特に点欠陥が荷電している場合は、モデル由来の人工的な静電相互作用により大きなエラーが生じるため、希薄な点欠陥の形成エネルギー等の算出にはこのエラーの補正が不可欠である<sup>3),32),33)</sup>。また電子やホールが局在しやすい酸化物やフッ化物等で特に重要となるスモールポーラロンも、同様な手法でモデル化できる<sup>34),35)</sup>。一方、透明導電体やイオン伝導体等、高濃度のドーパントや固有点欠陥を含む系を対象とする場合、厳密には複数のドーパント・固有点欠陥の多様な配置を考慮する必要がある。このため、状態図計算における固溶体の扱いと同様に統計力学的手法を組み合わせるのが理想的であるが、一般に複雑かつコストのかかるシミュレーションになり、そのような研究例は稀である。

転位、表面、界面は、点欠陥と同様にスーパーセルによりモデル化して周期的境界条件下で扱うことができる<sup>3),27),36)</sup>。この際、転位、表面、界面が周期的に繰り返されることに注意が必要である。また、これらの局所的な原子配列としては、表面再構成の場合のように結晶での原子配列を反映しない特異な構造が安定化する可能性がある。通常的第一原理計算コード等に実装されている局所的最適化のアルゴリズムでは、与えた初期構造に近い安定・準安定構造が得られる場合

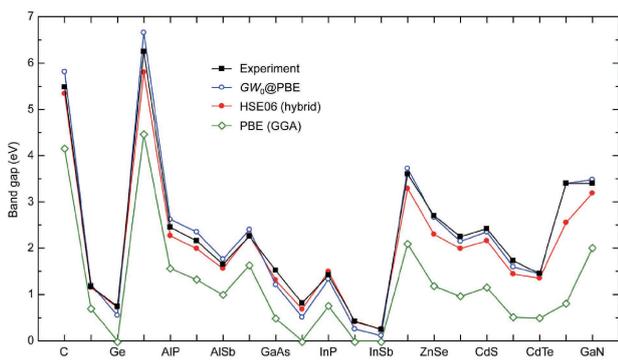


図 1 第一原理計算による半導体のバンドギャップと実験値の比較。PBE (GGA) は DFT に基づいた計算での標準的な近似、HSE06 (hybrid) は比較的バンドギャップの狭い半導体向きにチューニングされたハイブリッド汎関数、 $GW_0@PBE$  は多体摂動論に基づく標準的な  $GW$  近似 (PBE による波動関数および遮蔽されたクーロン相互作用  $W_0$  を使用) での計算結果である。文献 26 より転載。

が多く、表面再構成構造等の予測のためには、多種の構造を網羅できるアプローチが必要になる。そこで、未知物質の結晶構造を予測する場合と同様に、進化的アルゴリズムや焼きなまし法等の大域的最適化のアルゴリズムが用いられる<sup>37)</sup>。また、バイズ最適化等のデータ科学手法の適用例も報告されている<sup>38)</sup>。

図2に第一原理計算と進化的アルゴリズムによるペロブスカイト酸化物の(001)表面の再構成構造の予測例を示す<sup>39),40)</sup>。ペロブスカイト酸化物の構成元素に応じて、各結晶を(001)面で切断して得られる理想的な原子配列とは大きく異なった多様な再構成構造が予測されている。このような再構成構造を網羅的に探索するためには、どのような大域的最適化アルゴリズムを用いたとしても膨大な計算量が必要になる。

酸化物のようなイオン性化合物の表面については、古典的な原子間ポテンシャルにより適切なシミュレーションができる場合もあるが、表面近傍での特殊な原子配列により化学結合状態が大きく変化する場合には注意が必要である。また、第一原理計算データの機械学習により、さまざまな原子配列や化学結合状態に柔軟に対応できる第一原理計算の特徴・精度を可能な限り保ちつつ、結晶構造や点欠陥、表面、界面等の構造や特性の予測を加速する手法も開発されている<sup>41)~43)</sup>。一方で、例えばペロブスカイト化合物における八面体

歪みのように、母構造から大きく離れない範囲で多様な歪みを含む構造が存在する場合には、高対称性構造からフォノンの虚数振動モードにしたがって原子位置を緩和させることで安定な構造を探索するのが効率的である<sup>5),44)</sup>。

アモルファスは非周期系であるが、同様にスーパーセル法により扱うのが便利である。この際、スーパーセル内の原子配列が周期的境界条件下で繰り返されることになるため、可能な限り大きく、多種の原子配列を持つ複数のスーパーセルを用いるのが望ましい。固溶体については、上述のような統計力学的手法と組み合わせた統計平均としての物性予測の他、形成エネルギーや物性の原子配置依存性が小さい場合は、special quasirandom structure<sup>45)</sup>のような擬似的にランダムな固溶体モデルをスーパーセルの範囲内で構築し、シミュレーションを行うのも有効である<sup>45)~47)</sup>。

### 3. おわりに

無機材料の設計と特性予測に関して、本特集の主な対象である原子・電子レベルの計算手法を中心に理論的背景や適用例を概説した。近年の研究・開発におけるデジタルトランスフォーメーションの潮流により、信頼性の高いシミュレーションのニーズが一層高まる中、計算手法・コードとコンピュータの演算能力の進展により、無機材料の研究・開発に真に役立つシミュレーションが行えるケースが増えてきた。今後の計算科学手法の更なる発展やデータ科学手法との連携等により、シミュレーションの貢献が一層大きくなることを期待している。

#### 文 献

- 1) R. M. Martin, "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, 2nd Edition", Cambridge University Press, (2020).
- 2) F. Giustino, "Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions", Oxford University Press, (2014).
- 3) F. Oba and Y. Kumagai, *Appl. Phys. Express*, **11**, 060101 (2018).
- 4) R. Iftimie, P. Minary and M. E. Tuckerman, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **102**, 6654-6659 (2005).
- 5) A. Togo and I. Tanaka, *Scripta Mater.*, **108**, 1-5 (2015).
- 6) T. Tadano, Y. Gohda and S. Tsuneyuki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **26**, 225402 (2014).
- 7) A. Togo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **92**, 012001 (2022).
- 8) J. M. Sanchez, F. Ducastelle and D. Gratias, *Physica A*, **128**, 334-350 (1984).
- 9) D. D. Fontaine, "Solid State Phys.", Academic Press, (1994), pp. 33-176.
- 10) E. Kocer, T. W. Ko and J. Behler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **73**, 163-186 (2022).
- 11) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864-B871 (1964).

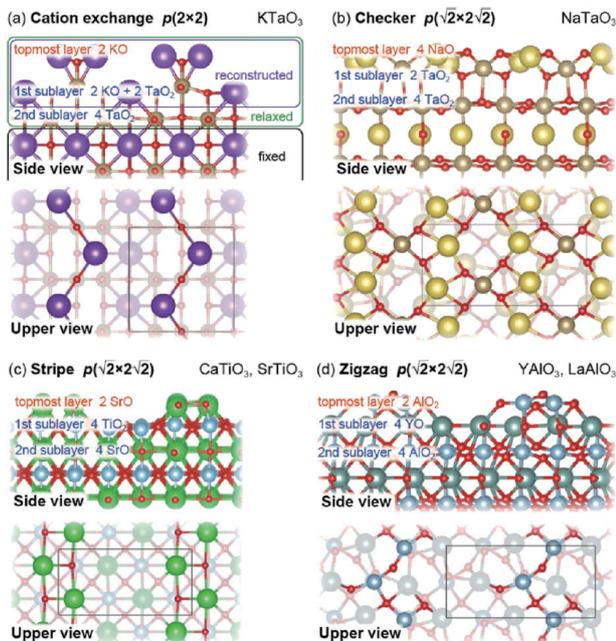


図2 第一原理計算と進化的アルゴリズムによるペロブスカイト酸化物の(001)表面再構成構造の予測例。構成元素に応じて、(a)~(d)に示す多様な再構成構造が得られている。文献39より転載 (Creative Commons Attribution 4.0 international license)。

- 12) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133-A1138 (1965).
- 13) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200-1211 (1980).
- 14) J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **23**, 5048-5079 (1981).
- 15) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-3100 (1988).
- 16) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996).
- 17) V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **44**, 943-954 (1991).
- 18) T. L. Gilbert, *Phys. Rev. B*, **12**, 2111-2120 (1975).
- 19) A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski and M. Levy, *Phys. Rev. B*, **53**, 3764-3774 (1996).
- 20) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372-1377 (1993).
- 21) J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, *J. Chem. Phys.*, **105**, 9982-9985 (1996).
- 22) L. Hedin, *Phys. Rev.*, **139**, A796-A823 (1965).
- 23) M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **34**, 5390-5413 (1986).
- 24) J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **118**, 8207-8215 (2003).
- 25) A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **125**, 224106 (2006).
- 26) 大場史康, 日沼洋陽, 熊谷 悠, セラミックス, **50**, 542-545 (2015).
- 27) Y. Hinuma, A. Grüneis, G. Kresse and F. Oba, *Phys. Rev. B*, **90**, 155405 (2014).
- 28) A. Grüneis, G. Kresse, Y. Hinuma and F. Oba, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 096401 (2014).
- 29) J. Vidal, F. Trani, F. Bruneval, M. A. L. Marques and S. Botti, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 136401 (2010).
- 30) W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs and G. Rajagopal, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 33-83 (2001).
- 31) F. Oba, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **131**, 392-397 (2023).
- 32) C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Rev. Mod. Phys.*, **86**, 253-305 (2014).
- 33) A. Walsh, *npj Comput. Mater.*, **7**, 72 (2021).
- 34) T. Gake, Y. Kumagai and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 044603 (2019).
- 35) T. Nagafuji, K. Osuna, K. Hanzawa, T. Gake, S. Bae, Z. Hu, T. Katase, A. Takahashi, H. Hiramatsu and F. Oba, *J. Mater. Chem. C*, **12**, 12015-12025 (2024).
- 36) Y. Hinuma, F. Oba and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **88**, 075319 (2013).
- 37) S. M. Woodley and R. Catlow, *Nat. Mater.*, **7**, 937-946 (2008).
- 38) T. Yamashita, S. Kanehira, N. Sato, H. Kino, K. Terayama, H. Sawahata, T. Sato, F. Utsuno, K. Tsuda, T. Miyake and T. Oguchi, *Sci. Technol. Adv. Mater. Methods*, **1**, 87-97 (2021).
- 39) Y. Mochizuki, H.-J. Sung, T. Gake and F. Oba, *Chem. Mater.*, **35**, 2047-2057 (2023).
- 40) H.-J. Sung, Y. Mochizuki and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 044606 (2020).
- 41) S. Hwang, J. Jung, C. Hong, W. Jeong, S. Kang and S. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 19378-19386 (2023).
- 42) Y. Kumagai, N. Tsunoda, A. Takahashi and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.*, **5**, 123803 (2021).
- 43) S. Kiyohara, Y. Hinuma and F. Oba, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 9697-9708 (2024).
- 44) Y. Mochizuki, H. Akamatsu, Y. Kumagai and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.*, **2**, 125001 (2018).
- 45) A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 353-356 (1990).
- 46) T. Ishii, A. Takahashi, T. Nagafuji and F. Oba, *Appl. Phys. Express*, **16**, 061002 (2023).
- 47) A. Seko and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **91**, 024106 (2015).

---

#### 筆者紹介

大場 史康 (おおば ふみやす)

東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所／総合研究院元素戦略MDX研究センター／物質理工学院材料系 教授。専門分野は計算科学に立脚した電子・エネルギー材料の設計と探索。

[連絡先] 〒226-8501 横浜市緑区長津田町4259 R3-7 東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所

E-mail : oba@msl.titech.ac.jp