「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための 基盤技術の構築」 研究領域 領域活動・評価報告書 -2018 年度終了研究課題-

研究総括 常行 真司

1. 研究領域の概要

計測・分析技術の進歩、コンビナトリアル合成などのハイスループット実験手法の発展、スーパーコンピュータに代表される計算機能力の飛躍的向上、第一原理計算などの強力な計算科学から得られる高精度な知見などにより、物質・材料科学における原理解明が進むとともに関連するデータが短時間で大量に得られるようになっています。また、大量かつ複雑なデータからそれらの持つ意味や新しい知識を引き出す情報科学技術の進展もめざましいものがあります。

本研究領域では、これら実験科学、理論科学、計算科学、データ科学の連携・融合によって、それぞれの手法の強みを活かしつつ相互に得られた知見を活用しながら新物質・材料設計に挑む先進的マテリアルズインフォマティクスの基盤構築と、それを牽引する将来の世界レベルの若手研究リーダーの輩出を目指します。

具体的には、

- 1)社会的・産業的に要求される機能を実現する新物質・材料の発見の促進、設計指針の構築
- 2)大規模・複雑データから構造・物性相関や物理法則を帰納的に解明する手法の開発とそれを用いた新材料の探索・設計
- 3)未知物質の物性を高精度に予測し、合成・評価の実験計画に資する候補物質を高速・大量にスクリーニングする手法の構築
- 4)多種多様な物質データを包括的に整理・記述・可視化する新しい物理的概念や方法論の構築
- 5)データ科学と物質・材料科学の連携・融合に資する物性データ取得・蓄積・管理手法の開発、データベースの整備、 各種計算・解析ツールの構築

などの研究を対象とします。

研究推進にあたっては、情報科学研究者と物質・材料科学研究者等が連携し互いに触発しながらシナジー効果を得る体制を整え、エネルギー、医療、素材、化学など多くの産業応用に資する物質・材料の設計を劇的に加速しうる 先駆的・革新的な研究を推進し、物質・材料科学にパラダイムシフトを起こすことを目指します。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数: 14件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築」領域に設けた選考委員11名の協力を得て、研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3)選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準

(URL: http://www.ist.go.ip/pr/info/info1128/index.html の他、以下の点を重視した。

本研究領域は、これまで物質・材料科学を牽引してきた物理学・化学・材料工学など単独の学術分野だけでは達成しえない目標を多く含み、情報学・統計学・数理科学などの分野との連携・融合が欠かせないため、提案者自身と異なる知識・技能をもつ専門家と、提案内容について予め議論を深めてある内容であることを重視した。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー11名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考 した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選考書類選考面接選考探択数



対象数 116件	36件	15件
----------	-----	-----

備考:

- 1)2015年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価対象としない。
 - •中村 壮伸 研究者

ライフイベントにより研究を一時中断し、終了年度がずれるため。

5. 研究実施期間

2015年12月~2019年3月

6. 領域の活動状況

領域会議:7回

研究総括の研究実施場所訪問:17回

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの 意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

2018年12月 評価会開催

2018年12月 研究総括による事後評価

2018年12月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

- (1)研究課題等の研究目的の達成状況
- (2)研究実施体制及び研究費執行状況
- (3)研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

※該当する成果がある場合には「世界レベルの若手研究リーダーの輩出の観点から、本さきがけ研究が、研究者としての飛躍につながったか(今後の期待を含む)」を加味して評価を行った。

9. 評価結果

総論

本さきがけ領域が開始された当時、マテリアルズインフォマティクスはまだ一般的ではなく、マテリアルズインフォマティクスの研究者であると呼べる応募者はほとんどいないという状況であった。その中で、データ科学的な視点を何とか取り入れようと考えた材料科学、物理、化学の研究者と、新たな研究展開の場を求めた情報科学や数学の研究者が、本さきがけ領域の1期生として採択された。領域会議では、お互いの専門用語がわからないところから議論を始め、3年余りをかけて、材料データに対する様々なデータ科学的アプローチが試みられ、数々の共同研究が生まれるまでに至った。

個人研究であるというさきがけの制約上、マテリアルズインフォマティクスという言葉からすぐに連想される 新規材料開発まで実施することは難しいが、その中で佐伯昭紀研究者は、材料の高速スクリーニングを可能 にする新規計測手法の開発、文献からのデータベース作成、データ科学手法による探索、材料合成のすべて を実際に行い、有望な太陽電池材料の開発まで行うことに成功している。また「研究領域の概要」に記載され たような、材料研究における広い意味でのインフォマティクス利用にまで広げれば、各研究者から多くの成果 が報告されており、本領域としてマテリアルズインフォマティクスの有望なプロトタイプを複数提示することに成 功した。

1. 大久保 勇男 研究者「第一原理計算・インフォマティクス主導型新物質開拓」

第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスによる「物質設計・物質選択」と、合成パラメータの最適化に機械学習を用いた高効率合成技術を組み合わせて、新物質の開拓を目指す研究である。とくに熱電変換物質をターゲットとして、酸化物に比べて圧倒的に研究例の少ない新奇層状窒化物半導体の機能予測と薄膜成長を行った。元素パラメータを用いた整理と多数の第一原理計算により、性能指数が高いと思われる候補物質を特定する一方、窒化物のエピタキシャル薄膜化のための有機金属分子線エピタキシー(MO-MBE)装置



を開発した。その装置を使って、エピタキシャル成長に適したプロセス条件を、ベイズ最適化により少ない試 行で決めることまで行っている。

成分窒化物のMO-MBEについては先行研究が少なく、装置開発に多くの困難を伴ったため、期間中に複数の候補物質の成長や、物性測定までは行うことができなかったことは残念である。しかしながら本さきがけ研究により、これまでにない層状窒化物のエピタキシャル成長にめどが立ったことから、今後比較的短期間で、新奇物質開発につながることが期待される。将来的には、産業上重要なプロセスインフォマティクスへとつながる研究である。

2. 烏山 昌幸 研究者 「機械学習に基づく効率的な界面物性探索法の開発」

材料特性を決定する重要な要因の一つである結晶粒界に着目し、局所的な乱れを含む材料の情報学的な解析方法論を構築することを目的とした研究である。本研究期間中に、(1) 第一原理計算でもとめた小規模・少数の粒界構造モデルの機械学習により、局所的な乱れを含む粒界のエネルギーを高速に予測する手法、(2) 機械学習における転移学習とコスト考慮型戦略を用いた粒界構造探索手法、(3) プロトン伝導体の伝導経路を効率的に発見する方法を開発した。

情報科学の要素技術としては比較的よく知られた手法を用いているが、材料の具体的問題で、多彩な手法が実際に有効利用できることを示したことは重要な貢献である。また、情報科学をバックグラウンドとする本さきがけ研究者が、材料科学分野の研究者と連携し、材料科学に関する研究実績を積んだことも、本人および日本の材料科学分野にとって非常に有意義であったと思われる。

3. 小林 正人 研究者「化学反応における多元系のシナジー効果の評価と触媒探索への応用」

化学反応の量子化学計算と反応経路探索手法により、理論計算と実験結果のデータベースを構築し、データ科学的手法を用いることで、触媒探索を加速することを目的とした研究である。本研究期間中に、銅ナノクラスター触媒による NO 解離反応の触媒活性因子の抽出、表面への金属クラスターの吸着エネルギー予測手法の開発と h-BN ナノシート上へ金クラスターへの応用、表面吸着電子状態データベースの作成とメタン水蒸気改質反応のメタン転化率推定への応用を行った。

触媒活性は信頼できる実験データベースの構築が難しく、また反応が複雑なことから理論計算が難しい現象であり、非常に野心的な取り組みであった。期間中に有用な触媒探索まではできていないが、本さきがけ研究者は瀧川一学研究者ほか領域内メンバーとの連携にも熱心に取り組んでおり、ここでの経験は、北大のWPIプログラム 化学反応創成研究拠点(WPI-ICReDD) で生かされるであろう。

4. 小原 真司 研究者 「機能性不規則系物質の原子・電子レベル構造解析基盤の構築」

最先端の放射光実験、中性子・電子線といった量子ビーム実験、計算機シミュレーション、数学的な手法を組み合わせることで、不規則系物質の構造解明と特徴量抽出を目指した研究である。本研究期間内に、放射光施設 SPring-8 の不規則系物質用 X 線回折装置のハイスループット化に成功し、計測時間を従来の 1/4 以下にした。さらに解析用ソフトウェアの整備も行い、第一原理分子動力学法や逆モンテカルロ法を組み合わせ、ガラス構造の信頼度の高い解析に成功した。数学者や材料の理論研究者と連携し、得られた構造のトポロジカルな特徴に注目した解析も行っている。

本研究は、新奇材料開発という意味でのマテリアルズインフォマティクスとは異なるが、計測、計算、データ科学、数学という、本さきがけ領域のほぼすべての関連研究を組み合わせて、不規則系物質の研究を大きく前進させた。この研究を推進するにあたり、本さきがけ研究者は多くの領域内メンバーを議論に巻き込み、領域の活性化にも貢献した。本研究をもとに、国際宇宙ステーション ISS での液体を容器なしで浮遊させる無容器法実験のテーマが採択され、現在その準備が進んでおり、今後さらなる発展が期待される。

5. 是常 隆 研究者「有効模型化を利用したマテリアルズインフォマティクス」

物質構造データベースから、第一原理計算を用いて物質の電子状態を記述する有効模型(タイトバインディング模型)のデータベースを構築し、それらから構造と電子状態の関係性を学習することで、新しい物質設計手法の確立を目指した研究である。これまでに非磁性体で約 6,000 件、強磁性体で約 2,000 件の精度検証された有効模型を構築し、データベース化した。またマルチフェロイクス材料などで重要となるジャロシンスキー守谷(DM)相互作用を有効模型から簡単に計算する手法を開発して、DM 相互作用のデータベースも構築し、メモリーなどへの応用が期待されるスキルミオンを実現する物質の探索を進めている。さらに超伝導転移温度の理論予測に必要な電子孔相互作用や、磁性材料で重要なスピン軌道相互作用の簡便な計算手法も開発し、これらのデータベース化も進めている。

結晶構造データベースから、バンド構造や基本的な電子物性の計算値をデータベース化する試みは、米国で非常に進んでいるが、本研究では、いったん有効模型を介することで、これまで計算できなかった重要な物理量をデータベース化するという、オリジナリティの高い研究が行われた。研究期間中に有望な新材料を提案することまではできなかったが、きわめて有用な類例のないデータベースが構築されており、その波及効果は極めて大きいと思われる。

6. 佐伯 昭紀 研究者 「超高速スクリーニング法を駆使したエネルギー変換材料の探索」

独自開発した時間分解マイクロ波伝導度法による超高速材料評価とマテリアルズインフォマティクス手法により、有機薄膜太陽電池およびペロブスカイト太陽電池材料の設計、合成、基礎物性評価から探索までを行うことを目的とした研究である。既報の学術論文から有機薄膜太陽電池に関するデータを収集し、そのデータから新規高分子の変換効率を予測する手法を構築した。またデータ科学的手法を用いて、ペロブスカイト太陽電池に必要なホール輸送層の性能と最も相関する測定可能な指標を見出し、高効率化に向けた研究を加速することができた。200 種類以上の非鉛半導体のスクリーニングにより、硫化ビスマスが高い性能を示すことを見出し、その高品質な薄膜を形成することに成功して、素子の光応答性能を 1~2 桁向上させることに成功した。この材料開発過程で、ユニークな温度応答機能材料も発見している。

本さきがけ研究者はもともとデータ科学とは縁のない実験研究者であったが、本さきがけ領域内での議論を通じて、様々な手法を学び、それを使いこなして実際に材料開発の成果を上げるまで成長した。またマテリアルズインフォマティクス手法を用いる上で有用な、汎用性の高い基盤的な計測手法、材料合成手法も開発している。さきがけという個人研究の枠内で特筆すべき成果を上げており、今後も期待できる研究者である。

7. 世古 敦人 研究者 「機械学習手法による合理的な材料物性予測技術の構築」

第一原理計算と機械学習を使った材料開発に向けて、結晶構造記述子を利用した高精度原子間ポテンシャルの構築と、各種の物性予測モデル構築手法の開発を目的とした研究である。機械学習のカギとなる多種多様な元素・結晶構造・化学物記述子を導入・テストし、単体金属の範囲ではあるが、高精度な原子間ポテンシャルの構築に成功した。また化合物の凝集エネルギー、格子熱伝導率、融点、半導体バンドギャップなど、様々な物性値の予測モデルを開発した。その他、合成可能な新規無機化合物の推薦システム(合成可能な化学組成を推薦するシステム)も提案している。

本さきがけ研究者は、領域立ち上げ前からマテリアルズインフォマティクス関連の研究に取り組み、国内外の研究をリードしてきた数少ない研究者の一人である。本さきがけ研究では、領域内の機械学習の研究者と協力し、数多くの新しい取り組みにより、研究の幅をひろげ、また加速することができた。

8. 袖山 慶太郎 研究者 「高精度 DFT-MD 法とデータ科学を融合させた新規高濃度電解液探索」

リチウムイオン電池の構成要素の中で新規材料の開発が遅れている電解液に着目し、第一原理分子動力学計算とデータ科学手法を組み合わせて、広範囲かつ効率的な新規材料探索を行うことを目的とした研究である。ベイズ最適化手法により、計算コストの高い第一原理分子動力学計算の数を減らしつつ電解液データベースを構築し、全状態探索法であるES-LiR法やES-GP法により、電解液の機能向上に関与する記述子の自動抽出を行った。

過去の研究で調べられた電解液の候補物質数や、手に入る物性データが限られていることが、本研究を困難なものにした。その中で本さきがけ研究者は超大規模な第一原理計算も利用しつつデータを蓄積し、新規材料の発見にまでは至らなかったものの、電解液探索においてもデータ科学が原理的に有用であることを示した。またその過程で、企業研究者との議論を深め、また自身もNIMS内で独立したグループのリーダーに抜擢され、今後、実験データを追加しながら研究を発展させる足場を固めることができた。

9. 瀧川 一学 研究者 「大規模データに基づく電子物性予測のための深層学習技術の創出」

近年劇的な発展を遂げている深層学習の最新知見に基づき、電子物性を高速・高精度に予測する技術の確立を目的とした研究である。物質の第一原理計算手法として良く用いられている密度汎関数理論の思想にのっとり、原子位置の情報から正しい電子密度を与える3次元データの深層学習技術を開発した。また、分子構造のグラフ表現を入力とする機械学習・深層学習モデルの予測精度について研究し、その特徴を明らかにした。このほか当初計画にはなかった研究として、二元合金の dーバンド中心を電子状態計算なしに機械学習で予測することにも成功している。

本さきがけ研究者は、この領域に参加して初めて物質科学の研究に取り組み、領域内外の多くの研究者と議論し、データ科学手法についての助言・協力を行って、マテリアルズインフォマティクス分野の発展しる献し

た。北大の WPI プログラム 化学反応創成研究拠点(WPI-ICReDD)の主要メンバーの一人として、今後の活躍が大いに期待される。

10. DAM HieuChi 研究者 「実験・計算データのマイニングと精密結晶構造解析との融合による 逆問題 可解な材料設計技術の開発」

データマイニング・機械学習、第一原理計算、精密結晶構造解析を組み合わせて、材料科学の複雑なデータを整理し記述すること、さらに構築した記述方法を活用して物性の要因や関係を機能的に解明する手法の開発と、それを用いた新材料探索・設計手法の開発を目的とした研究である。多成分で複雑な構造を持つ材料の構造物性を表現できる、原子軌道と配位子場の情報を取り入れた記述子(Orbital Field Matrix,以下OFM)を開発し、それを用いた構造物性の法則学習や多様体学習法を活用した物質空間の可視化の技術を開発した。この手法を磁石材料に適用し、効率的に安定構造を探索できることも確認している。

本さきがけ研究者が提案したOFMは、原子配置から容易に構成できるにも関わらず、従来の記述子に比べて圧倒的に予測能力が高く、その応用範囲も当初の予想を超えて広がりつつあり、材料開発には非常に有望な記述子である。日本発のユニークな提案として、高く評価される。

11. 塚田 祐貴 研究者 「材料開発を加速するための組織シミュレーション基盤技術の構築」

フェーズフィールド(PF)法を用いた材料組織のシミュレーションに基づき、材料パラメータと材料組織の相関を明らかにして材料設計・開発の高効率化を目指すこと、そのために材料パラメータを変化させた PF 法計算から機械学習を行い、材料パラメータから組織を予測するシステムの構築と、逆に実験で得られる組織データから材料パラメータの値を推定・最適化する手法の構築を目的とした研究である。構造材料であるニッケル基超合金や鉄鋼材料の実験データを再現可能な PF モデルを構築し、そのデータをニューラルネットワークに学習させて、材料パラメータから組織形成を瞬時に予測可能なシステム構築に成功した。またデータ同化手法等を用いて、実験データから材料パラメータを決定することができることも示した。

材料組織は決定論的なシミュレーションが難しく、その中では成功を収めている PF 法にも、計算量の多さや材料パラメータを決めにくいといった問題があった。本さきがけ研究では、データ科学手法を用いることで、これらの大きな問題に解決策を与えることに成功した。現時点で実証できた材料系は数例に限られるが、さらに実証例を増やすことで、PF 法の応用範囲を格段に広げる起爆剤となることが期待される。

12. 中島 千尋 研究者 「物性測定における『熟練』と機械学習の統合的アプローチ」

情報統計力学の知見を実験データ処理に適用し、実験データから抽出する情報の精度を飛躍的に高めることを目的とした研究である。具体例として、金20,000原子のクラスターの3次元構造を、3枚のHAADF-STEM電子顕微鏡画像から圧縮センシングにより再構成できる手法を開発した。また再構成結果を評価するため、観測データからのリサンプリングにより多数の再構成結果を生成して利用する手法を提案した。

本さきがけ研究で用いた実験データは、最先端の高度な計測手法によるものであるが、データ提供できる研究者の転出で追加データの取得が困難となったことなどもあり、計画が遅れたことは残念である。アイデアとしては面白く、オリジナリティが高い提案であり、異なるデータを用いた手法検証など、研究の展開を期待したい。

13. 畑中 美穂 研究者 「発光・消光経路のデータベース化によるランタノイド発光センサーの分子設計指針の構築」

環境変化や分子認識、化学反応により発行の有無、強度、色が変わる発光センサーの開発に向けて、量子化学計算により、ランタノイド三価陽イオン化合物の励起状態のデータベースを作成し、そこから望む発光特性をもつ化合物を予測・提案することを目的とした研究である。本さきがけ研究者が開発したエネルギーシフト法と、反応経路探索自動探索(GRRM)により、励起状態の局所安定構造と一重項と三重項のポテンシャル面交差点を低コストで計算し、その解析から、既存の Tb 化合物の最安定交差点の探索と配位子設計に成功した。さらに Eu 化合物に関しては、過去の論文から抽出した実験データの部分的最小二乗回帰により、配位子から Eu への電荷移動や補助配位子の役割も重要であることを見出した。また化学反応の遷移状態の効率的探索に機械学習を利用して、不斉亜鉛錯体を触媒とするアルドール反応の新たな触媒候補も発見した。

一般に励起状態のポテンシャル面計算はコストがかかるため、励起状態を用いる材料の設計には困難が予想される。本さきがけ研究は、簡便かつ正確な計算手法の開発、詳細な計算に基づく理論的検討、さらにデータ科学手法を組み合わせることの有用性を示したことに、大きな意義が認められる。



14. 山地 洋平 研究者 「強相関第一原理電子状態計算と分光学実験データの統合によるトポロジカル物質の理論物質設計手法創出」

データ科学手法を用いて、実験データ、理論、および従来の演繹的な計算機シミュレーションを融合する手法を開発し、強相関電子系の物性解明と物質開発を目指す研究である。理論的なアプローチだけでは困難な強相関電子系の電子状態記述にあたり、グリーン関数において電子の散乱を記述する自己エネルギーに着目し、精密な数値計算プログラムの開発と自己エネルギーの算出、角度分解光電子分光実験データからの自己エネルギーの抽出、さらにそれらを統合したデータ同化による自己エネルギー高精度化の方法論を開発した。またそれらの手法を用いて、銅酸化物高温超伝導体の解析を行い、スペクトルとしては観測されない隠れた電子構造が高温超伝導に関連することを提案した。

データの内挿を得意とするデータ科学手法が、物性の本質的理解に迫るためにも有用であることを示す研究として、また現在の計算科学的手法(シミュレーション)の限界を超えるために実験データを利用できることを示す実例として、マテリアルズインフォマティクスの新たな側面を引き出す研究である。

10. 評価者

研究総括 常行 真司 東京大学 大学院理学系研究科 教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は2019年3月末現在)

青柳 岳司 産業技術総合研究所 機能材料コンピュテーショナルデザイン研究センター 総括研究主幹

伊藤 聡 物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 情報統合型物質・ 材料研究拠点 拠点長/材料データプラットフォームセンター センター長

射場 英紀 トヨタ自動車(株) 先進技術開発カンパニー 電池材料技術・研究部長

小谷 元子 東北大学大学院理学研究科 教授/材料科学高等研究所 研究所長

佐藤 寛子 情報・システム研究機構 特任准教授/チューリッヒ大学 研究員

田中 功 京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻 教授

知京 豊裕 物質·材料研究機構統合型材料開発·情報基盤部門 情報統合型物質· 材料研究拠点 副拠点長

津田 宏治 東京大学大学院新領域創成科学研究科 メディカル情報生命専攻 教授

寺倉 清之 物質・材料研究機構 情報統合型物質・材料研究拠点 フェロー

中井 浩巳 早稲田大学理工学術院 教授

樋口 知之 情報・システム研究機構 理事・統計数理研究所長

(参考)

件数はいずれも、2019年3月末現在。

(1)外部発表件数

	国 内	国際	計
論 文	1	55	56
口頭	29	46	75
その他	19	9	28
合 計	49	110	159

(2)特許出願件数

国 内	国 際	計
1	0	1

(3)受賞等

·大久保 勇男

Royal Society of Chemistry (RSC; 英国王立化学会), Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP),



2017年 Outstanding Reviewer, 2018年3月.

- ·小原 真司
 - 1. NIMS MI·計測シンポジウム ポスター賞, 2018 年 3 月
 - 2. 公益社団法人日本セラミックス協会 学術賞 量子ビーム実験と計算機実験による非晶質材料の構造物性の研究, 2017 年 6 月
- ・世古 敦人

本多記念奨励賞, 第一原理計算に基づいた熱力学計算手法および材料設計手法の開発と応用, 2016 年 5月

- ·塚田 祐貴
 - 1. 日本機械学会計算力学部門優秀講演賞「マルテンサイト組織形成に及ぼす弾性相互作用エネルギー場の影響」, 2016 年 4 月
 - 2. 日本鉄鋼協会研究奨励賞「構造材料のミクロ組織形成解析」, 2017年3月
 - 3. 日本鉄鋼協会澤村論文賞「Phase-field simulation of habit plane formation during martensitic transformation in low-carbon steels」,2017年3月
- •袖山 慶太郎
 - 1. 2017HPCwire Awards (Best Use of HPC in Manufacturing, Readers' Choice)、2017 年 11 月
 - 2. NIMS-トヨタ次世代自動車材料設計センター2015 年度センター表彰、2016 年 3 月
- ・畑中 美穂
 - 第 11 回 PCCP 賞、"Theoretical Study on the Lanthanide Chemistry: Structural Fluctuation, Catalytic Ability, and Luminescence"、2017 年 12 月
- ・山地 洋平
 - 第 11 回(2017年)日本物理学会若手奨励賞、2017年 3 月

(4)招待講演

国際 38件

国内 22件



別紙 「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の 構築」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名(研究実施場所)	現 職(2019年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
大久保 勇男 (兼任)	第一原理計算・インフォマティクス主導型新物質開拓 (物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点)	物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 主任研究員 (同上)	29
烏山 昌幸 (兼任)	機械学習に基づく効率的な界面物性 探索法の開発 (名古屋工業大学大学院 工学研究 科)	名古屋工業大学大学院 工学研究 科 准教授 (名古屋工業大学大学院 工学研 究科)	26
小林 正人 (兼任)	化学反応における多元系のシナジー 効果の評価と触媒探索への応用 (北海道大学大学院 理学研究院)	北海道大学大学院 理学研究院 講師 (同上)	33
小原 真司 (兼任)	機能性不規則系物質の原子・電子レベル構造解析基盤の構築 (物質・材料研究機構 先端材料解析 研究拠点)	物質·材料研究機構 先端材料解析研究拠点 主幹研究員 (物質·材料研究機構 先端的共通技術部門)	37
是常隆(兼任)	有効模型化を利用したマテリアルズインフォマティクス (東北大学大学院 理学研究科)	東北大学大学院 理学研究科 准教授 (理化学研究所 創発物性科学研 究センター)	28
佐伯 昭紀 (兼任)	超高速スクリーニング法を駆使したエネルギー変換材料の探索 (大阪大学大学院 工学研究科)	大阪大学大学院 工学研究科 准教授 (同上)	37
世古 敦人 (兼任)	機械学習手法による合理的な材料物 性予測技術の構築 (京都大学大学院 工学研究科)	京都大学大学院 工学研究科 准教授 (同上)	37
袖山 慶太郎 (兼任)	高精度 DFT-MD 法とデータ科学を融合させた新規高濃度電解液探索 (物質・材料研究機構材料 統合型材料開発・情報基盤部門)	物質·材料研究機構材料 統合型 材料開発·情報基盤部門 主任研 究員 (物質·材料研究機構材料 情報統 合型物質·材料研究拠点)	37
瀧川 一学 (兼任)	大規模データに基づく電子物性予測の ための深層学習技術の創出 (北海道大学大学院 情報科学研究 科)	北海道大学大学院 情報科学研究 科 准教授 (同上)	28
DAM HieuChi (兼任)	実験・計算データのマイニングと精密 結晶構造解析との融合による 逆問題 可解な材料設計技術の開発 (北陸先端科学技術大学院大学 知識 科学研究科)	北陸先端科学技術大学院大学 知 識科学研究科 准教授 (北陸先端科学技術大学院大学 知識科学研究科)	37
塚田 祐貴 (兼任)	材料開発を加速するための組織シミュ レーション基盤技術の構築 (名古屋大学大学院 工学研究科)	名古屋大学大学院 工学研究科 准教授 (同上)	23



中島 千尋(専任)	物性測定における『熟練』と機械学習 の統合的アプローチ (東北大学大学院 情報科学研究科)	科学技術振興機構 (東北大学 原子分子材料科学高 等研究機構)	20
畑中 美穂 (兼任)	発光・消光経路のデータベース化によるランタノイド発光センサーの分子設計指針の構築 (奈良先端科学技術大学院大学研究推進機構)	奈良先端科学技術大学院大学 研究推進機構 特任准教授 (近畿大学 理工学部理学科)	37
山地 洋平 (兼任)	強相関第一原理電子状態計算と分光 学実験データの統合によるトポロジカ ル物質の理論物質設計手法創出 (東京大学大学院 工学系研究科)	東京大学大学院 工学系研究科 特任准教授 (同上)	37



研究報告書

「第一原理計算・インフォマティクス主導型新物質開拓」

研究期間: 2015年12月~2019年3月

研 究 者: 大久保 勇男

1. 研究のねらい(公開項目 1000 文字未満)

所望の特性を示す物質・材料を任意に設計し、合成することは、物質・材料研究に携わる研究者の夢の一つです。新物質開発の研究は、常に時間と労力を必要とします。「物質設計・物質選択」→「合成」→「特性評価」の一連の研究プロセスは、どれも欠かすことができないプロセスで、それぞれのプロセスで困難が存在しています。1990年代後半から開発が始まった「コンビナトリアル手法」は、パラレル合成と一括評価により新物質開発研究における「合成」→「特性評価」プロセスの高速化と高効率化を実現しました。しかし、研究の出発点である、「物質設計・物質選択」プロセスの高速化・高効率化には至っておりません。

近年、目覚ましい発展を遂げている第一原理計算と、莫大な量の第一原理計算の計算結果を収録したデータベースの出現は、新物質開発における「物質設計・物質選択」プロセスの強力な手段となりつつあります。第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスは、これまでの経験と勘に基づく物質選択から、科学的根拠に基づく、より確かな「物質設計・物質選択」を可能にしてくれます。実験的研究に強い動機を与えてくれるため、実験研究者には非常に魅力的です。

本研究では、第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスによる「物質設計・物質選択」と、合成パラメーターの最適化に機会学習を用いた高効率合成技術を組み合わせて、「未開拓物質群」の新物質開拓を目指します。第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスは、合成と結晶構造の報告はあるものの、物性が未解明な「未開拓物質」の物性予測に効果的です。現在、エネルギーマテリアル(特に熱電変換物質)を目指した「未開拓物質群」の新物質開拓の研究を行っています。特に、優れた熱電輸送特性が期待できる「層状物質」に着目しており、さまざまな層状構造が報告されている「層状窒化物」に着目しています。この層状窒化物は、合成と結晶構造に関してのみ報告されており、物性が未解明な「未開拓物質群」の 1 つです。この層状窒化物の新物質開拓の研究に、「第一原理計算」・「インフォマティクス」・「機械学習」を導入します。

2. 研究成果

(1)概要

層状酸化物は、高い超伝導転移温度を示す銅酸化物超伝導体や Na_xCoO₂ 等の高性能熱電変換物質を含んだ機能性物質群の一つです。酸化物は多様な化学結合と電子状態を形成することから、すべての物性を発現する物性の宝庫であります。このため、酸化物の合成や物性とその理解は、他の物質群に比べて著しく進んでいます。このような状況下で、本研究では、新たな物性の発現と可能性を追求するために「未開拓物質群」である「層状窒化物」に着目します。窒化物は、酸化物に次いで電子状態と化学結合の多様性が期待される物質群で



あり、種々の物性・機能を発現する物質群としての可能性を秘めています。特に、AMN2(A・M は金属イオン)で記述される層状窒化物は、合成と結晶構造に関してのみ報告されている、物性が未解明な「未開拓物質群」の一つです。この、「未開拓物質群」である層状窒化物は、本研究で行った第一原理計算により、さまざまな物性を発現する機能性物質群である可能性が明らかになりました。

この研究では、「未開拓物質群」の新物質開拓の高効率化を目指しました(図 1)。「物質選定」を目的とした第一原理計算を行い、候補物質を実際に合成することを目的した研究(新しい薄膜合成装置と、機械学習と組み合わせた薄膜合成パラメーターの最適化手法の開発)を行いました。

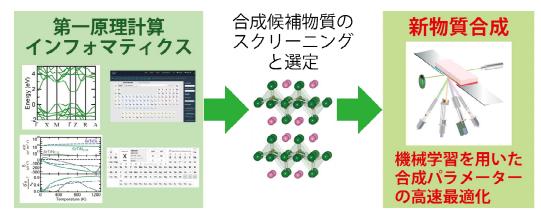


図 1: 第一原理計算・インフォマティクス主導型新物質開拓の概念図.

(2)詳細

研究テーマ A: 第一原理計算とインフォマティクスを用いた「物質設計・物質選択」

これまで合成報告例のある26種類すべてのAMN₂層状窒化物の第一原理計算と電子輸送 特性計算を行いました(図2)。 金属、半金属、半導体をはじめとする種々の電子状態が計算 結果から得られました。SrTiN』等のdº電子系KCoO』型AMN』では、Ti 3d軌道で構成される強い 2次元的な電子状態(円筒状のフェルミ面)と、異方性の大きな輸送特性が予想されています。 この2次元性の強い電子状態により、高いゼーベック係数(熱起電力)が得られ、熱電変換物 質である3次元ペロブスカイト型酸化物であるSrTiO3を超える熱電輸送特性が示唆されてい ます。このSrTiNzを含む4種類のAMNz層状窒化物が、比較対象であるSrTiOzとKTaOzを超え る高い熱電輸送特性が計算結果として得られました。 α-NaFeO2型結晶構造のAMN2層状窒 化物(SrZrN2, SrHfN2, NaNbN2, NaTaN2)では、結晶構造の異方性とAサイト(Na, Sr)の最外殻電 子軌道の違いが原因の、電子状態と電子輸送特性の異常な異方性が予測されました(5. 主 な研究成果リスト, (1)論文(原著論文)発表, 1)。 デラフォサイト型AM№層状窒化物(CuNbN₂, CuTaN2/は、同じ結晶構造のデラフォサイト型酸化物であるCuMeO2(Me=Al, Ga, In)同様に、価 電子帯上端でCu 3d軌道とN 2p軌道が混成した電子状態を示し、p型半導体の可能性が示さ れました。また、遷移金属イオン(d¹:n≠0)を含んだAMN₂層状窒化物においては、ハーフメタ ル強磁性や反強磁性等の、興味深い磁気特性を示す可能性が第一原理計算から得られて います。これらは合成報告例のある既知物質ではありますが、物性が未解明であり、第一原



理計算を行うことによって、AMN2層状窒化物が酸化物等と比較しても見劣りしない機能性物質群である可能性を見出しています。

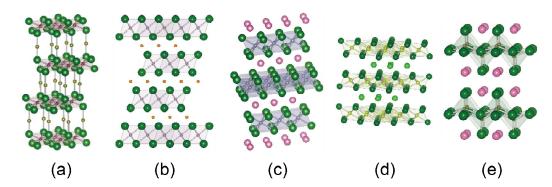


図2:「未開拓物質群」である種々の層状窒化物. (a)デラフォサイト型(CuTaN₂等), (b)P3型 (LiMoN₂等), (c) α-NaFeO₂型(SrZrN₂等), (d)RbCeO₂型(BaCeN₂等), (e)KCoO₂型(SrTiN₂等).

研究テーマ B: 第一原理計算とインフォマティクスを用いて選定した候補物質の合成装置と機械学習を導入した高効率薄膜作製手法の開発

AMN₂ 等の多成分系金属窒化物は、合成上さまざまな問題が存在し、酸化物等の他の無機化合物に比べて合成が困難な化合物群です。これまでに、エピタキシャル薄膜化技術を用いることで、多成分系金属窒化物合成上の問題点の一つである単純窒化物の異相生成の抑制が報告されており、エピタキシャル薄膜化手法が多成分系窒化物の優れた合成手段であることが示されています。本研究では「層状窒化物」の合成に仕様を特化した、新しいタイプの有機金属分子線エピタキシー(Metal organic-molecular beam epitaxy, MO-MBE)装置の開発を行いました。高融点・低蒸気圧が原因で、安定した原料供給が困難な遷移金属の原料ソー

スとして、有機金属を用いることで、安定した遷移金属原料の供給を実現しました。また、超高真空中で単結晶基板表面の周期的な原子配列を利用した結晶成長(エピタキシャル成長)が可能であるため、異相や不純物の少ない高品質エピタキシャル窒化物薄膜が可能です。

通常、薄膜作製のみならず、試料合成の合成条件最適化には、時間と労力を必要とします。特に、分子線エピタキシー法を用いた薄膜合成では、最適化すべきパラメーターが数多く存在し、最適な合成パラメーターの組み合わせを決定するために、非常に多くの回数

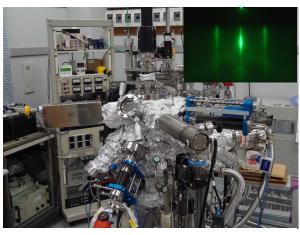


図3: 開発した層状窒化物合成に仕様を特化した新しい有機金属分子線エピタキシー装置. 右上図は作製した窒化物薄膜の反射高速電子線回折パターン.



の実験が必要となります。合成手法が確立された「既知物質」の薄膜作製では、既報やバルク合成条件を参考に薄膜作製パラメーターの最適化が可能ですが、「未合成物質」や作製報告例の無い新物質の薄膜作製においては、合成パラメーター最適化の負担が増加します。このプロセスの高効率化は、新物質開拓研究の時間短縮を図る上で非常に重要となります。そこで本研究では、開発した有機金属分子線エピタキシー装置を用いた薄膜作製実験で、機械学習を活用した高効率薄膜作製パラメーターの最適化手法の開発を試みました。通常、分子線エピタキシー法では、最適な合成パラメーターの組み合わせの決定に数十回から数百回の合成実験を必要としますが、機械学習を用いることで、より少ない実験回数で最適な合成パラメーターの組み合わせを見出すことに成功しました。

開発した有機金属分子線エピタキシー装置と機械学習を用いた薄膜合成実験を通して、第一原理計算とインフォマティクスで選定した合成候補物質の薄膜合成に着手しております。これまでの実験で、作製した薄膜中に合成候補物質の結晶相が含まれていることを確認しており、今後も引き続き、合成条件の最適化を進め、候補物質の合成を目指した実験を継続して行います。

3. 今後の展開

本さきがけ研究で、第一原理計算・インフォマティクスで選定した候補物質を合成する新しい薄膜作製装置の開発を行うことができました。合成報告例がある物質ではありますが、物性研究に耐えうる異相を含まない単相の試料は得られておりません。開発した新しい薄膜作製装置は、合成候補物質である層状窒化物の単相でかつ結晶性の高い試料の合成が可能な装置です。これまでに、第一原理計算・インフォマティクスで選定した候補物質合成の予備実験の結果が得られており、今後は、候補物質合成実験に、機械学習を組み合わせて行い、効率の高い新物質探索研究を展開し、物性研究へと発展させたいと思います。

「未開拓物質群」の新物質開拓研究は、リスクの高い研究の一つですが、今後も物質・材料に携わる研究者が積極的に取り組む必要のある、普遍性の高い研究テーマです。第一原理計算、インフォマティクス、機械学習の各手法は、この新物質開拓研究を加速させる強力なツールであり、これらの各手法を実際の実験研究にどのように生かしていくかが、今後のマテリアルズインフォマティクスの発展のカギを握ると考えています。引き続き、新物質開拓の実験的研究に、これら3つを取り入れた研究手法の開発と、「未開拓物質群」の新物質開拓研究に取り組んでいきます。

4. 自己評価

この「さきがけ研究」の支援のお陰で、第一原理計算・インフォマティクスで選定した候補物質を合成する新しい薄膜作製装置の開発に着手することができました。期間中、最も時間を割いたのが、この薄膜作製装置の開発でした。研究を計画した当初より、最も時間と労力を必要とすることは、予測しておりましたが、装置開発以外の研究(特に第一原理計算)が思うように進展させることができませんでした。設計から組み立てまで、すべてを行った薄膜作製装置の開発においては、これまでに無い新しいコンセプトの装置であるが故の、数多くの困難とトラブルがありましたが、当初見込んでいた性能を発揮する装置とすることができました。第一原理計算・インフォマ

ティクスで選定した候補物質合成に至っていないのが残念ですが、これまでの初期実験の結果から、候補物質の合成の見通しが得られおり、引き続き実験を継続して行います。

薄膜作製実験における機械学習の活用は、研究を計画した当初無かった新しい研究テーマで、この「さきがけ研究」によって得られました。薄膜作製実験での機械学習の活用が、非常に有望である研究成果が得られており、今後継続して行う研究テーマへと発展しました。

本研究で目指した「第一原理計算、インフォマティクス、機械学習の実験研究への活用」と「未開拓物質群の新物質開拓」の2つは、分野を問わず普遍的な要素を兼ね備えた研究テーマで、科学技術研究のみならず、実用化を意識した研究への波及効果も見込まれます。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. <u>I. Ohkubo</u> and T. Mori, "Anisotropic thermoelectric properties in layered complex nitrides with α-NaFeO₂-type structure", *APL Mater.* **4**, 104808-1~104808-5 (2016). [招待論文, Supplementary material 4 pages 付]
- T. Tynell, T. Aizawa, <u>I. Ohkubo</u>, K. Nakamura, and T. Mori, "Deposition of thermoelectric strontium hexaboride thin films by a low pressure CVD method", *J. Cryst. Growth* 449, 10 ~14 (2016).
- 3. <u>I. Ohkubo</u> and T. Mori, "Comparative study of exchange correlation functional and potential for evaluating thermoelectric transport properties in d⁰ perovskite oxides", *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 074705–1 ~074705–7 (2017). [Supplemental Material 4 pages 付]
- 4. G. Guélou, M. Martirossyan, K. Ogata, <u>I. Ohkubo</u>, Y. Kakefuda, N. Kawamoto, Y. Kitagawa, J. Ueda, S. Tanabe, K. Maeda, K. Nakamura, T. Aizawa, and T. Mori, "Rapid deposition and thermoelectric properties of ytterbium boride thin films using hybrid physical chemical vapor deposition", *Materialia* 1, 244~248 (2018).
- 5. I. Petsagkourakis, K. Tybrandt, X. Crispin, <u>I. Ohkubo</u>, N. Satoh, and T. Mori, "Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation", *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19, 836~862 (2018). [Review Article]

(主要な学会発表)

- 1. [依頼講演] <u>大久保勇男</u>, "第一原理計算・インフォマティクス主導による新窒化物材料の開発",(独)日本学術振興会, 先端ナノデバイス・材料テクノロジー第 151 委員会, 平成 30 年度 第 2 回研究会, 2018 年 6 月 8 日, 理化学研究所.
- 2. [学会発表] <u>Isao Ohkubo</u> and Takao Mori, "Development of unexplored materials accelerated by first-principle calculations and informatics", The 10th International Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology (COMBI2018), October



- 2-5, 2018, Yokohama, Japan.
- 3. [学会発表] <u>Isao Ohkubo</u> and Takao Mori, "Prediction of thermoelectric transport properties in layered complex nitrides", The Minerals, Metals & Materials Society(TMS) 147th Annual Meeting & Exhibition, March 11–15, Phoenix, Arizona USA.
- 4. [依頼講演] <u>大久保勇男</u>, "第一原理計算を用いた未開拓物質群の熱電変換機能開拓", 大久保勇男, 高分子学会 17-1 印刷・情報記録・電子用材料研究会, 2017 年 6 月 7 日, 東京理科大学 森戸記念館.
- 5. [依頼講演] **大久保勇男**, "第一原理計算を用いた物性予測 -新物質開拓の高効率化を目指して-", 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会 第 164 回研究会, 2016 年 5 月 24-25 日, 堀場製作所 東京オフィス.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

- (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等) (受賞)
- 1. Royal Society of Chemistry (RSC; 英国王立化学会), Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP), 2017 年 Outstanding Reviewer, 2018 年 3 月.



研究報告書

「機械学習に基づく効×率的な界面物性探索法の開発」

研究タイプ:通常型

研究期間: 2015年12月~2019年3月

研究者: 烏山昌幸

1. 研究のねらい

情報科学と材料科学の融合により新規材料の発見を加速する材料情報学という分野が広く注目を集め始めている。材料情報学は、これまで専門家が経験と勘により、試行錯誤的に行ってきた材料探索を統計科学的な推論により自動化する試みである。人的なボトルネックを解消し、統計的に客観的な意思決定が実現されることで探索効率を劇的に向上できる可能性がある。しかし一方、計算の簡単さからこれまでのほとんどの研究では、解析の対象が完全結晶に限定されてきた。現実には、界面や粒界と呼ばれる結晶粒の作る境界面での物理的な性質の変化が材料のパフォーマンスに大きく影響するため、これを無視することはできない、例えば、普及が進む電気自動車業界から強い注目を集める全固体電池では、電解質材料内の粒界で生じる抵抗がボトルネックとなり得る。本課題では主に結晶粒界をターゲットとして、局所的な乱れを含む材料の情報学的な解析方法論を構築する。解析を困難にする粒界特有の事情として以下の3点に着目する。

- 1) 粒界近傍は完全結晶のような均一な構造を持たないため、系の中の平均的な性質を観察するだけでは不十分であり、粒界面近傍での局所的な変化を解析する必要がある.
- 2) 結晶の回転角や並進移動などの自由度により、あり得る構造を大量に考えることができてしまうため、効率的に重要な候補構造を絞らなければならない。
- 3) 粒界の理論計算を考える場合、周期境界条件により、しばしば非常に大きな構造モデル (ユニットセル)を考える必要がある。そのように大きなモデルは通常、原子数が大きくなり、計算の実行がより困難になる。

これらの問題を解決する汎用的な方法論を構築し、粒界解析のスピードを大幅に向上することで、より広大な材料空間を効率的に探索する材料情報学の枠組みを構築することが本課題の目標となる。また、材料科学での情報学的アプローチのさらなる普及を目指し、粒界に限らず材料情報学に機械学習の新たな方法論を導入する研究も同時に視野に入れていく。

2. 研究成果

(1)概要

ここでは主要な研究成果を、テーマ A. 粒界原子エネルギー予測 [1]、テーマ B. 粒界構造探索 [2]、テーマ C. その他の材料情報学研究 [3]、に分けて述べる、テーマ A は、粒界近傍の原子エネルギーを機械学習でモデル化する研究であり、原子環境が局所的に乱れる粒界近傍でエネルギーの局所的な振る舞いを観察する高速かつスケーラブルな方法論を構築した。テーマ B では、高い自由度を持つ粒界構造を探索する最適化法を開発した。多様な回転角間で転移学習による知識共有を行った上で、計算コストを陽に考慮するコスト考慮型探索を行う点が特徴的な点である。テーマ C は粒界以外の材料情報学研究であり、プロトン伝導



体の拡散経路を機械学習で推定する新たな枠組みを開発したものについて述べる.

(2)詳細

テーマ A. 粒界原子エネルギー予測 [1]:

粒界近傍で局所的にどうエネルギーが変化するかは、非常に重要な課題である。密度汎関数法(DFT)に基づく原子エネルギーの計算法に(Shiihara, et. al., Phys. Rev. B, 2011)がある。この方法は、ベーダー分割と呼ばれる定義に基づき、電子密度を分割し局所的な原子エネルギーを定めることができ、粒界近傍のエネルギー分布を観察できる。ただし、DFT に基づくため計算量が大きく、膨大な候補のスクリーニングには適用できず、また、セルサイズの大きな粒界が候補に含まれる場合、計算はより困難になってしまう。

そこで、機械学習の LASSO 回帰モデルを拡張し、原子エネルギーを高速に予測する手法を開発した。図1に処理の全体像を示す。入力となる粒界構造は計算の軽いポテンシャルで緩和したものを用意し、訓練データとなる DFT 原子エネルギーは、小さな粒界モデルを用いて用意することで DFT 計算にかかる時間的コストを最小限に抑えた。各原子周辺の局所的な環境を動径分布関数や SOAP(Smooth Overlap of Atomic Positions)記述子(De, et. al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2016)を用いて抽出し、それらの線形結合により DFT の結果を再現する。さらに、原子エネルギーと系全体のエネルギーの両方を fitting に用いることで更なる精度改善を図った。

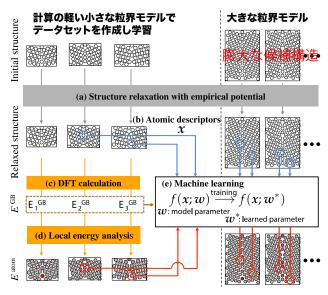


図 1 機械学習による原子エネルギー予測の処理フロー.

このように学習されたモデルが、訓練データより大きな粒界に対して正確な予測が可能なのか FCC-AI の傾角対称粒界を用いて検証した。図2に示す通り、構築した機械学習モデルは非常に高い精度で原子エネルギーを予測することができた。粒界の周期性の指標である Σ値が 20 以下のもので学習し、Σ60 程度までの粒界を予測した場合には、予測値と DFT の値の相関係数は約 0.98 と非常に高い値を達成した。この結果は、粒界における局所構造同士



の類似性によって解釈できる. 粒界はセルサイズが大きく違っても, 面近傍に現れる基本的な局所構造は少数の構造ユニットで記述できることが多いことは知られていた. そのため, 一見すると, 完全な外挿補間に思われるような, 小さな粒界から推定したモデルによる大きな粒界の予測でもかなりの精度が達成されることがわかった. 論文では, 記述子の空間内で, 原子環境同士の距離分布を観察し, これを検証した. また, いくつかの記述子を比較検証し, DFT 原子エネルギー予測には SOAP が非常に有効であることも確認した.

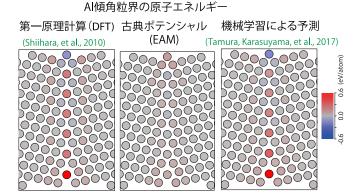


図 2 機械学習による原子エネルギー予測の例

テーマ B. 粒界構造探索 [2]:

安定構造の決定は結晶構造の性質を知るうえで最も基本的な情報の一つであるが、粒界においては回転角や軸、並進移動など、完全結晶では考えなかった自由度を考慮する必要がでてくる。よく用いられる調査法に、粒界の回転角を変えながら、それぞれの角度における並進移動の最安定エネルギーを探し、プロットする方法がある。このようなプロットを作ることで、どのような角度に特異的に安定な構造が現れるのか調べることができる。しかし、多様な回転角それぞれの安定構造を探すため、計算量が非常に多く、単一の組成について調べるだけでも、ナイーブな全計算では10万回を超える安定構造計算が必要になることも多い。

本課題では、機械学習におけるマルチタスク学習(転移学習)とコスト考慮型戦略を導入した探索方法論を構築した(図3). 提案法では、多様な角度の探索タスクそれぞれで情報を共有することで、探索を加速する. 情報の共有は構造の類似性を記述子により判断して行う. つまり、構造が似ているほど、同様のエネルギー曲面を持つ可能性が高いと確率的に判断する. 特に恩恵が大きいのが、セルサイズの小さい粒界で得た曲面を、セルサイズの大きい粒界と共有できる場合である. 提案法では、コスト考慮型の戦略を導入し、コスト効率の高いものから順番に探索をしていく. この戦略では探索の初期段階ではコストの低い粒界が選択され、エネルギー曲面の情報が蓄積された後で、よりコストの高い大きな粒界の計算へとアルゴリズムが自動的に進んでいくことで全体の効率を最大化する.



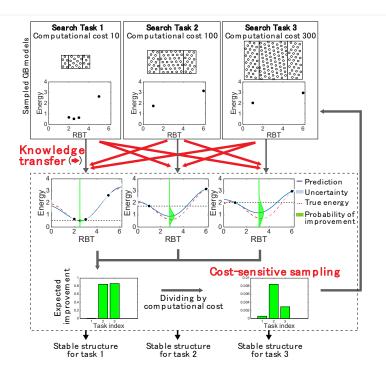


図 3 コスト考慮型マルチタスクベイズ最適化による粒界探索.

提案した探索アルゴリズムの探索効率をFCC-AIを用いて検証したものが図4である. 横軸が回転角, 縦軸が粒界エネルギーで, 縦軸の粒界エネルギーが小さいほど安定性が高いことを意味する. 回転角を完全結晶(O度)から変えて境界面を作っていくと, 粒界エネルギーが不規則に変化していく. 提案法は網羅調査の 0.3%程度のコストしかかけていないのにかかわらず, ほぼ最安定なエネルギーを検出していることがわかる.

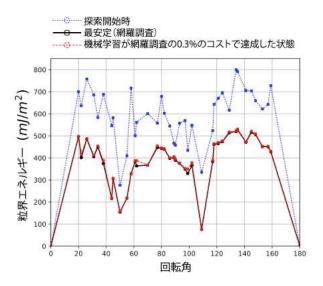


図 4 提案法の効率評価. 赤い線が, 機械学習が網羅探索の 0.3%のコストで到達した状態.



テーマ C. その他の材料情報学研究 [3]:

材料情報学の普及に貢献するため、粒界以外の材料情報学に関する研究も期間中に推進した。ここでは、そのうちの一つとして、プロトン伝導体の伝導経路解析に機械学習を活用する方法について簡単に述べる。DFT によるプロトン伝道経路解析には、まずプロトンのサイトを発見し、サイト間を nudged elastic band(NEB)法でつなぐ方法がよく用いられるが、この方法は、初期経路として、最適な経路に近いものを与える必要がある。この研究課題は、ベイズ最適化の考えを拡張し、プロトンの安定点と経路上のボトルネック点を効率的に発見し、確率的にポテンシャル障壁を評価する枠組みを開発したものである。

3. 今後の展開

本研究で構築した材料情報学ツールをより実践的な状況へ展開していく。 粒界の原子エネルギー予測については、構築した機械学習モデルにより実際に多量の候補に原子エネルギーの予測値を与えスクリーニングを行う。 また、多元系などより複雑な系への適用を目指す。 さらに、小さな粒界から大きな粒界が予測可能であるという知見をもとに、なるべく小さな粒界によって、予測精度を最大限高めるような訓練データ集合の如何に集めるかの方法論を構築する(これは機械学習で能動学習と呼ばれる枠組みに相当する)。 粒界の構造探索法についても同様に、実践的な設定への投入を目指す。 特に電解質材料など、 粒界解析の重要性の高いターゲットへの適用を考えていく。 また、ソフトとしてパッケージ化し、フリーで誰でも利用できる形で整備することで、 研究成果の波及を目指す。

4. 自己評価

研究目的の達成状況/研究の進め方:

研究開始当初は情報科学的観点と材料科学的な観点の違いから具体的な方向性を見定めるのに苦心したが、研究が進むにつれ道筋がかなりクリアに見えてくるようになった. 粒界近傍での局所的な DFT エネルギーの振る舞いを予測する機械学習モデルの構築と粒界の構造探索アルゴリズムの開発、さらにはそれらの中でセルサイズの影響によるコストの違いを考慮し粒界計算のスケーラビリティを向上する試みは、最終的には当初想定した枠組みに相当するものが構築できた. エネルギー予測において、小さな粒界から大きな粒界が予測できたことは、機械学習による粒界スクリーニングを考える上で非常に重要であり、これを活かして大量粒界のスクリーニングの実践や、コストを考慮した訓練データ収集といった次の展開を考えていくことが可能になった. 構造探索でも、転移学習との組み合わせで、コストを考慮しつつ情報を転移する枠組みが構築できた.

一方で今後の大きな課題として残されたのは、構築したアルゴリズムの実践投入である。実用的な枠組みが構築できたものの、実際の新規材料/構造の発見に期間内に至ることはできなかった。これを達成することが、今後の材料情報学の未来に関わる重要な課題となると考えている。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果:

世界的な競争激化が進む次世代材料の開発において粒界の解析は最重要課題の一つであるにも関わらず、計算の難しさや、探索すべき候補の膨大さから取り扱いは容易ではないとされてきた. 膨大な候補に対して、人的、時間的、費用的コストのかかる実験や計算をいきなり行うことは損失が非常に大きい. そのため、粒界や界面のように複雑性が高く、先見知識の効かない対象こそ、機械学習のようなコストの低いアプローチによるスクリーニングが必要不可欠となる. 本研究で構築した枠組みは、粒界を如何に低コストにスクリーニングするかの一般方法論を与えており、今後の材料情報学の発展とともに広く普及していく可能性があると考えている.

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. T. Yonezu, T. Tamura*, I. Takeuchi, M. Karasuyama*, Knowledge-Transfer based Cost-effective Search for Interface Structures: A Case Study on fcc-Al [110] Tilt Grain Boundary, *Physical Review Materials*, vol. 2, no. 11, 113802, 2018
- 2. T. Tamura*, M. Karasuyama*, R. Kobayashi, R. Arakawa, Y. Shiihara, and I. Takeuchi, Fast and Scalable Prediction of Local Energy at Grain Boundaries: Machine-learning based Modeling of First-principles Calculations, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol.25, no.7, 075003, 2017
- 3. K. Kanamori, K. Toyoura*, J. Honda, K. Hattori, A. Seko, M. Karasuyama, K. Shitara, M. Shiga, A. Kuwabara, and I. Takeuchi*, Exploring a potential energy surface by machine learning for characterizing atomic transport, *Physical Review B*, vol.97, no.12, 125124, 2018.

(*: corresponding author)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等) 招待講演

- ものづくり企業に役立つ応用数理手法の研究会,「統計的機械学習による材料データ解析: データ駆動材料発見に向けて」, 2018 年 10 月 29 日
- 応用物理学会秋季学術講演会、「機械学習による粒界データ解析: データ駆動型材料探索に向けて」、2018 年 9 月 18 日



- 第27回日本 MRS 年次大会シンポジウム「計算機シミュレーションによる先端材料の解析・機能創成」招待講演、「統計的機械学習に基づく粒界データ解析:データ駆動型材料探索に向けて」、2017 年 12 月 5 日

国際会議

 T. Tamura, M. Karasuyama, R. Kobayashi, R. Arakawa, Y. Shinhara, and I. Takeuchi, Fast and scalable prediction of local energy at grain boundaries: Machine-learning based modeling of first-principles calculations, 9th International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM), 2018

プレスリリース

- 名古屋工業大学「互いに協調し進化する人工知能システムで多数の複雑な界面の安定 構造を同時に超高速探索する新手法を開発」 2018 年 11 月 27 日 https://www.nitech.ac.jp/news/press/2018/7125.html



研究報告書

「化学反応における多元系のシナジー効果の評価と触媒探索への応用」

研究タイプ:通常型

研究期間: 平成 27 年 12 月~平成 31 年 3 月

研究者: 小林 正人

1. 研究のねらい

近年の元素戦略プロジェクトにより、従来貴金属触媒を用いて行われていた反応を、クラー ク数が比較的大きい元素で構成された触媒を用いて効率的に行う研究が盛んに進められて いる。元素戦略プロジェクトの研究では、もともと貴金属の果たしていた多彩な役割を単一の 卑金属元素やありふれた材料で代替できる可能性は低く、合金やコアシェル構造、担持効果、 助触媒といった形でいくつかの成分を組み合わせることにより、性能の劣らない代替材料の提 案が行われている。このような多元系の触媒反応では、単に成分ごとに役割を担ってアディテ ィブな働きをするだけではなく、独自の相互作用を通じて相乗的な性能の向上、すなわちシナ ジー効果を産む場合がある。このようなシナジー効果の予見は困難であるため、現状これら の触媒開発を支えているのは、組成や形状、条件などを変えて行われる絨毯爆撃的な実験で ある。近年では、様々な実装に基づく大規模系の電子状態計算が可能になってきたため、実 験の代替として計算化学による精緻な予測も併用されつつある。しかし、パラメータの数が 2、 3 程度であれば絨毯爆撃的な方法でも問題はないが、さらなる性能の向上のためには、成分 の数を増やすなどにより複雑な系の構築が必要であるため、計算パワーに頼ったブルートフォ ースな研究は難しくなる。それだけでなく、多元系の触媒反応では、反応物が生成物に至る反 応ネットワークが複雑化するため、これを適切に取り入れることも重要になる。これには、反応 物と生成物を遷移状態で結びつけた反応経路が重要となるが、芋づる式に反応経路の探索 を行う GRRM(Global Reaction Route Mapping)のようなプログラムが開発されてきたことにより、 ある程度自動的に得ることができるようになってきた。そこで本研究では、反応に関係する電 子状態計算の結果と実験結果のデータベースを構築し、データ科学の手法を協働的に利用す ることで、吸着エネルギーや活性化エネルギーといった反応指標を予測し、その原因の特定を 可能とし、さらには化学反応における多元系のシナジー効果を評価する手法を確立することを 目指す。これにより、触媒開発のスループットを劇的に向上させるだけでなく、多くの化学現象 で生じる多元系のシナジー効果を情報学的視点から解明することを目的とする。

2. 研究成果

(1)概要

本研究では、クラスター及び表面吸着分子の電子状態計算の結果、特に反応経路自動探索プログラム GRRM を用いて得られた反応経路データベースおよび既報の文献から得た実験条件・実験結果のデータベースを作成し、インフォマティクスの手法を利用することにより、活性要因の特定や吸着・反応・活性化エネルギーの予測を行った。

研究テーマ A では、触媒としての利用が注目される金属ナノクラスターの触媒活性因子を スパースモデリングの手法を用いて抽出することを試みた。我々の研究室では、金属ナノクラ



スターの触媒活性がクラスターサイズだけでなく、その形、つまり構造異性体に対しても大きく依存することを見いだしている。そこで、本研究では、銅ナノクラスター(Cu₁₃)触媒による NO 解離反応を例に、GRRM プログラムを活用して得られた遷移状態構造データベースとスパースモデリングの手法を併用して触媒活性因子の抽出を行った。

研究テーマ B では、表面に対する金属クラスターの吸着エネルギーを電子状態計算フリーで予測する手法を開発した。活性の高い担持クラスター構造の設計のためには、広範なサイズ・吸着構造に対する系統的な計算が必要であるものの、クラスターの吸着構造はサイズが大きくなるにしたがって急激に増大してしまい、すべての吸着構造を考慮することは現実的ではない。そこで、電子状態計算を用いることなく(特により大きなサイズのクラスターの)吸着エネルギーを推定する手法を開発し、計算のプレスクリーニングに利用することを試みた。具体的な系として、水素発生や酸素還元反応に活性を示すとして注目されている Au(111)面上に六方晶窒化ホウ素(h-BN)ナノシートを載せた担体に、Au クラスターを担持させた触媒に対して適用した。

研究テーマ C では、表面分子吸着系に対する電子状態データベースを構築し、実験条件・実験結果データベースと組み合わせたデータ解析により触媒活性能の評価と予測を行った。データベースは、最終的には様々な不均一触媒反応の解析に利用できるものを構築することを目的とし、このデータベースの活用例として、メタン水蒸気改質反応の中間生成物の表面吸着状態に対する電子状態計算結果と文献から得た実験条件(担体や反応温度など)を組み合わせて、触媒特性の予測と活性因子の特定を試みた。

(2)詳細

研究テーマ A「スパースモデリング手法を用いた金属クラスター触媒活性因子の抽出」

数個から数十個程度の原子で構成される金属ナノクラスターは、新規触媒材料として注目されている。我々の研究室では、その反応性がサイズだけでなく、形状、すなわち構造異性体にも依存することを見いだしたが、触媒活性の決定的因子の解明は困難であった。本研究では、銅ナノクラスター(Cu₁₃)触媒による NO 解離反応を例に、GRRM プログラムを活用して得られた遷移状態構造データベースと、LASSO をはじめとするスパースモデリングの手法を併用した触媒活性因子の抽出を行った。

具体的には、GRRM プログラムに実装されている人工力誘起反応 (AFIR) 法を用いて NO 解離の反応経路を探索し、NO 解離に対する 12 個の遷移状態 (transition state: TS) 構造を得て、これらに対してスパースモデリングを用いたデータ解析を行った。説明変数の候補としては、HOMO エネルギー(H)、LUMO エネルギー(L)、電気双極子モーメント(D)、各原子の自然電荷(N)、Mulliken 電荷(N)、N または O に関連する結合距離 (R) と R0)と Wiberg

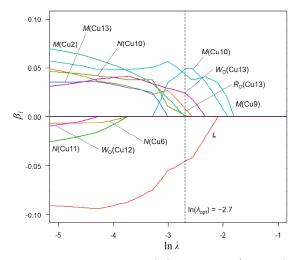


図 1. Cu₁₃クラスターでの NO 解離 TS エネルギーに対する LASSO 回帰係数の λ 依存性



結合指数(W₁と W₀)の計87変数を用いた。

図 1 に、LASSO 回帰により Cu₁₃ クラスター上での NO 解離の TS 構造のエネルギーを推定した時の回帰係数の正則化パラメータ λ 依存性を示す。Cu の番号は、N-Cu 距離の昇順でソートした。 λ の広い範囲にわたって、LUMO のエネルギーが大きな負の相関を示していることが確認できる(ピアソン相関係数の上位は Cu9 の Mulliken 電荷(+)、Cu10 の Mulliken 電荷(+)、LUMO エネルギー(-)の順)。そこで実際に TS 構造の LUMO を見てみると、多くが NOの π *軌道のキャラクタを持つものであった。Cu₁₃ クラスターの価電子バンドと NO の π *軌道 (SOMO)の相互作用により 2 つの準位が現れ、その大きさが大きくなるにつれ分裂幅も大きくなる。このうち占有軌道は、価電子バンドの深くに沈んでしまい、今回の記述子では表されていないが、仮想軌道は LUMO に現れるものが多かったため、LUMO がよい記述子となった。スパースモデリングによる解析は、このように量子化学計算結果をどのように解釈すればよいかの指針としても活用することができる。(論文発表 1)

研究テーマ B「金属クラスターの表面吸着エネルギーの推定」

金属クラスター触媒は、実際には担体に担持されて活性を示す。活性の高い担持クラスター構造の設計のためには、広範なサイズ・吸着構造に対する系統的な計算が必要であるものの、クラスターの吸着構造はサイズが大きくなるにしたがって急激に増大してしまい、すべての吸着構造を考慮することは現実的ではない。しかし、吸着エネルギーを求めるだけでも、吸着状態に対する量子化学計算、それも構造最適化計算を必要とする。量子化学計算を用いることなく(特により大きなサイズのクラスターの)吸着エネルギーを推定することができれば、プレスクリーニングに利用することができる。

そこで、クラスター吸着状態のグラフ構造のみを説明変数として、電子状態計算により求まる吸着エネルギーを推定する手法を開発した。具体的な系として、h-BN/Au(111)面上に Au,クラスター(n = 1~8)を担持させた触媒に対して適用した。この系は、絶縁体の h-BN に不活性な Au(111)面を接合させて高い触媒活性が得られた現実の触媒として、近年注目を集めている。合わせて 635 個のクラスター構造・吸着構造を電子状態計算により得て、吸着エネルギーを目的変数とした。グラフ構造に基づく説明変数としては、クラスターで結合不飽和となっている原子・結合・面・四面体の数、および表面近傍のそれらの数、そしてクラスターに最も近

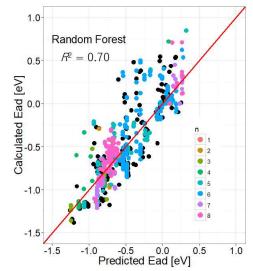


図 2. Au, クラスター (n = 1~8) の h-BN/Au(111) 表面への吸着エネルギーの予測値 (横軸) と計算値 (縦軸) の相関

い原子種(N または O)を使用した。吸着に伴ってクラスター構造が大きく緩和しない系では、これらの値はクラスターの安定構造をランダムに回転させて表面に載せるだけで簡単に得ることができる。

図 2 に、ランダムフォレスト回帰により予測された吸着エネルギー(横軸)と量子化学計算により得られた実際の吸着エネルギー(縦軸)の相関を示す。まず、クラスターサイズ $n=1\sim7$ のうち 200 構造を訓練データセットとしてランダムに選んで、ランダムフォレスト回帰器を作成



し、n = 8 のデータを含む 435 構造(テストデータセット)に対して、このランダムフォレスト回帰器の予測性能を調べた。図中の灰色の点が訓練データセット、色のついた点がテストデータセットに含まれるデータである。負の吸着エネルギー値は、吸着に伴い安定化することを意味している。より大きなサイズのデータが含まれるテストセットに対しても、訓練セットとほぼ変わらない予測性能を示していることがわかる。本手法は、量子化学計算フリーのプレスクリーニング手法として利用することができることが示された。(主要な学会発表 4 ほか)

研究テーマ C「表面吸着電子状態データベースの作成と実験条件を考慮した触媒活性評価」本研究の開始当初より、メタン水蒸気改質反応の実験結果に関するデータベースを収集してきた。さらに、インフォマティクスを活用してこの触媒活性の予測と要因の特定に利用するため、実験条件に対応する表面(清浄表面と合金系表面)に対して中間生成物が様々な形で吸着した状態に対する電子状態計算をほぼ自動で投入し、結果を収集してデータベース化するプログラムも開発した。これらのデータベースを組み合わせ、主触媒に対する吸着状態については計算データベースから、実験条件に関しては実験データベースから得て、スパースモデリングの手法を利用することにより、複合的な要因を考慮した触媒特性の予測を行った。

計算データベースからは、遷移金属およびその合金のfcc(111)、(100)面にH、C、Oを含む化学種(H、C、O、HO など)の吸着状態の電子状態が算結果を取得して統計的に処理したものを、実験データベースからは反応温度、担体の仕事関数、担体の比表面積、準として利用し、目的変数にはメタレ転化率を採用した。図3にスパースモデリングの一種で

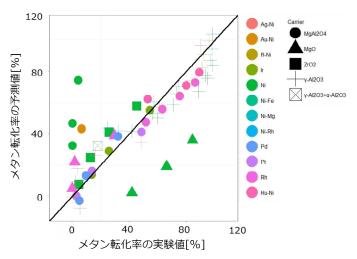


図 3. MC+法を用いたメタン転化率実験値の推定

ある MC+法を用いて回帰したメタン転化率と実験値との相関を示す。一部大きく外れているデータが見受けられるが、これらは同じ論文から得た一連のデータが多く、実験条件の不均質性によるものと考えられる。また、選択された説明変数には担体の仕事関数と反応温度が大きな回帰係数で含まれており、実験・計算データベースを相互に利用してはじめて高い相関の結果が得られたことが分かった。(主要な学会発表 3 ほか)

3. 今後の展開

研究テーマBについては、実際の Au,/h-BN/Au(111)触媒の活性に関する検討を進めていく。すでに小さいクラスターについては報告が行われているが、サイズ・形状を変えた系統的検討は行われていないので、これを考慮する。

研究テーマ C で開発した表面吸着電子状態データベースに関しては、もともとメタン水蒸気 改質触媒をターゲットとしたものであったため、吸着種や表面の種類が限られていたが、既存 データの利活用と様々な触媒反応へと展開できる汎用性の拡大を目指して、吸着種・表面の 種類を拡張する検討を行っている。また、転化率の推定はある程度うまくいっているものの、選択率の推定にはまだ課題が残っている。本テーマに関しては、詳細な反応(特に遷移状態)についての検討を行っていない。不均一触媒系では、表面吸着エネルギーと活性化エネルギーの相関を利用した体系化が広く浸透しているが、特に選択率を議論する場合には遷移状態を検討することが欠かせないのではないか、と考えている。しかし、表面吸着系の反応遷移状態について、すべて直接的に取得しようとすると膨大な計算時間を費やすことになるため、モデル化についても検討を進めた上で選択率の推定へと展開して行きたい。

4. 自己評価

本研究の当初の目論見は、不均一触媒反応に対する既報の実験結果とそれに対応する計 算結果データベースから、データ科学的なアプローチを活用して触媒活性の予測、特に「多元 系のシナジー効果」を解明することであった。本研究により導入した計算機や計算資源を用い て、触媒反応系に対する系統的な計算結果を得ることができ、またこの結果に対して、要因を データ科学的に特定したり、あるいは予測することが可能であることは示された。研究開始当 初までデータ科学的アプローチを利用してこなかった自身としては、これも重要な成果であっ たが、実験結果と計算結果を組み合わせたデータ科学的アプローチ、特に触媒反応の選択性 の予測が思いのほかうまくいかなかったのは残念であり、適切な記述子の生成やデータ科学 的アプローチ自身に対する理解・経験不足を痛感した。しかし、これまでよりも密な実験研究 者との共同研究やハイスループット実験・計測の活用により、実験条件の均質なデータを利用 することができれば、本研究のアプローチをさらに実験研究へのフィードバックにまで展開でき ると手ごたえを感じてもおり、実際に共同研究の輪がまさに広がっているところである。また、 本さきがけ研究により、領域内のみならずこれまで接することのなかった多くの研究者と知り 合うことができた。領域会議でも多くの刺激を受けたが、自主開催した勉強会により得た知識 で、自身のこれまでに行ってきた研究に関する知見までをも深めることができたと実感してい る。現在は共同研究で実証している段階だが、その後は「計算×実験 触媒インフォマティク ス」の社会への実装に貢献できるよう、本領域で得た経験を活かしていきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

T. Iwasa, T. Sato, M. Takagi, M. Gao, A. Lyalin, M. Kobayashi, K.-i. Shimizu, S. Maeda, and T. Taketsugu, An combined automated reaction pathway searches and sparse modeling analysis for catalytic properties of a lowest energy twin of Cu₁₃, J. Phys. Chem. A, in press.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等) 主要な学会発表

1. M. Kobayashi, Calculation, Analysis, and Prediction for Catalyst and Surface Adsorption



- Systems with Informatics Techniques and Automated Reaction Path Search, 2nd International Workshop on Phase Interfaces Science for Highly Efficient Energy Utilization, Baltimore, USA, Nov. 2018 (invited).
- 2. 小林正人, 原渕祐, 堤拓朗, 小野ゆり子, 瀧川一学, 武次徹也, 機械学習を利用した第一原理 MDトラジェクトリの自動分類, 日本コンピュータ化学会 2018 秋季年会, 弘前, 2018年 11月.
- 3. 小林正人, 小野田遼, 武次徹也, 量子化学計算と実験条件のスパースモデリングによる 触媒活性評価, 第 122 回触媒討論会, 函館, 2018 年 9 月.
- M. Kobayashi, T. Iwasa, M. Nakahara, M. Gao, A. Lyalin, M. Takagi, S. Maeda, T. Taketsugu, Study on Metal Nanocluster Catalysts Based on Quantum Chemical Calculation and Informatics, 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2017), Munich, Germany, Aug. 2017.
- M. Kobayashi, Analyzing Quantum Chemical Calculation Results with Informatics Techniques: Toward Application to Catalyst Development, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC2017), Ho Chi Ming City, Vietnam, Jun. 2017 (invited).

受賞

なし

著作物

1. 小林正人, 触媒・表面吸着系計算へのインフォマティクス応用事例, 化学工業, **69**, 27 (2018).

プレスリリース等

なし



研究報告書

「機能性不規則系物質の原子・電子レベル構造解析基盤の構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: H27年12月~H31年3月

研究者: 小原真司

1. 研究のねらい

本研究では、原子の配列が乱れていると考えられているガラス・液体・アモルファスといった 不規則系物質をターゲットとした。不規則系物質には、結晶が有する構造規則性が存在しない ため、その構造を一意的に記述することができない。これまでは、ある距離に原子が存在する 確率を示す二体分布関数(PDF)を X 線・中性子回折を用いて実験的に求めることが試みられ てきたが、ここに留まっている限りは二体相関に潜む特異な構造を抽出することができない。

そこで、最先端の放射光実験基盤を構築し、中性子・電子線といった量子ビーム実験、さらには計算機シミュレーション、数学的な手法を組み合わせることを試みた。そして、二体相関を超えた構造指標であるリング、空隙、トポロジーに注目し、高温・高圧・微小重力下といった様々な環境下における不規則系物質の構造・物性データから、物質の物性や機能発現に資する特徴量の抽出を試みた。

2. 研究成果

(1)概要

本研究の第一目的である計測基盤の確立に関しては、大型放射光施設 SPring-8 に設置されている不規則系物質用 X 線回折装置のハイスループット化に成功し、計測時間を従来の 1/4 以下にすることができた。量子ビーム実験データに基づいた不規則系物質の構造解析は近年需要があるものの、その解析手順が複雑であることから、解析ソフトの開発が望まれていた。本研究では、計算機シミュレーションデータと量子ビーム実験データの比較をはじめ、計算機シミュレーションから得られた構造解析用ツールの整備にも取り組んだ。

研究成果に関しては、放射光 X 線と電子線、分子動力学(MD)計算、逆モンテカルロ(RMC) 法、第一原理計算を組み合わせ、電池材料として使われている不均一アモルファスの平均構造および界面構造の解析に成功した。ガラスのデータ駆動型モデリングに関しては、低融点実用ガラスの母体ガラスに注目し、量子ビーム実験、分光実験データを再現するガラス構造の構築に成功した。また、得られた構造モデルのネットワーク構造に注目し、本ガラスの熱膨張係数の異常なふるまいをガラス構造から説明することに成功した。さらに、超高温酸化物液体の粘性の本質を理解するために、液体を容器なしで浮遊させる「無容器法」を駆使した量子ビーム回折実験と国際宇宙ステーション ISS における超高温酸化物液体の密度・粘性といった熱物性測定、計算機シミュレーションを組み合わせた研究体制を構築し、現在も研究に取り組んでいる。

リング、空隙、トポロジーに注目した解析を、シリカガラスをはじめ、高温酸化物液体等様々な物質に適用し、量子ビーム回折データと併せてデータベースが構築されつつある。そして、回折データの低角度に現れるピークの系統的な理解に成功した。また、トポロジー解



析については先端数理学に基づいたパーシステントホモロジー法を適用し、環状(リング)構造を有するシリカガラスは同じ密度の結晶とはホモロジー(リングの形)が異なっており、より高密度の結晶相の密度のホモロジーに近いことが明らかになった。このように本研究において、不規則系物質の二体相関に潜んだ秩序の抽出に成功し、不規則系物質の構造と物性・機能の相関が明らかになりつつある。

(2)詳細

研究テーマA「放射光を用いた不規則系物質ハイスループット計測基盤の確立」

大型放射光施設 SPring-8 において、不規則系物質用 X 線回折装置のハイスループット化を試みた。これまでは CdTe 半導体検出器が3台回折計に搭載されていた。本検出器は素子の厚みが薄いことから高エネルギーX 線の検出効率が低く、感度が低いという欠点があった。そこで JASRI 尾原幸治氏の協力の下、散乱の弱い高角度には感度が高い Ge検出器を3台搭載し、CdTe 検出器をさらに1台追加した7 連装検出器システムを開発した(図 1)。その結果、1 試料あたりの測定時間を1/4 以下に短縮することができた。

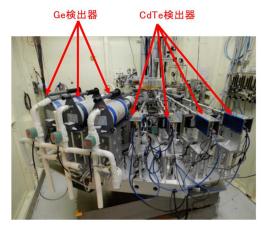


図 17 連装検出器システムを搭載した SPring-8の不規則系物質用 X 線回折装置

研究テーマB「不規則系物質構造解析ソフトの整備」

近年、放射光や中性子を用いた二体分布関数(PDF)解析は基礎から応用まで幅広く普及し、産業界からも注目されるようになってきた。適用される材料もガラスから結晶材料、電池材料とその範囲は幅広い。加えて、これらの実験データの解釈にはMD計算や第一原理計算といった理論計算や実験データに基づいて構造モデルを構築するRMCモデリングが援用されているが、計算から得られた3次元構造モ

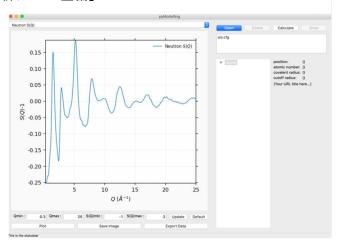


図2 不規則系物質構造解析ソフトの GUI

デルを実験データと比較するツールおよび 3 次元構造を解析するツールの標準化されたパッケージは存在していなかった。そこで、本研究では不規則系物質構造解析ソフトの整備を試みた。図 2 に開発したソフトの GUI を示す。本ソフトでは 3 次元構造を与えると、3 次元構造の可視化、部分二体分布関数 $g_{i}(r)$ 、部分構造因子 $S_{i}(Q)$ の計算に加えて、X 線・中性子の重みの付いた構造因子 S(Q)の計算も行える。現在、角度分布等、他の構造記述子の計算



機能を追加しているところである。

研究テーマ C「不均一アモルファス電池材料の構造解析」(論文 5、解説 3)

アモルファス SiO は Li 電池の負極物質として実用化された材料である。その構造についてはアモルファス Si とアモルファス SiO2の二相モデルが提案されていたが、その 3次元構造の詳細や界面については研究されていなかった。本研究では、早稲田大学の平田秋彦氏のグループと連携をとり、放射光 X線回折による平均構造の解析と電子回折による局所構造、さらに RMC-MD 法を組み合わせて詳細な 3次元構造と界面構造の解析を試みた。放射光 X線回折からはアモルファス SiO の回折パターンは、アモルファス Si とアモルファス SiO2の単純な足し合わせではなく、界面の影響があることが示唆された。この特徴は平田氏のオングストローム電子回折により明らかにされ、これら実験データを再現するモデルから界面のサブオキサイドの存在を発見した。本成果は Nature Asia のサイトでも紹介された。

研究テーマ D「新しいデータ駆動型モデリングによる低融点酸化物ガラスの精密構造解析と物性との相関の解明」(論文 3、解説 2)

 $ZnO-P_2O_5$ ガラスは低融点ガラスの母体材料として研究が行われてきたが、組成が変化した時の構造変化およびその物性との相関についてはこれまで議論されてこなかった。本研究では、AIST 正井博和氏、京都大学 小野寺陽平氏らと連携をとり、量子ビーム実験とガラスの多面体の結合形態に敏感な NMR 実験の結果を用い、これらの実験データを同時に再現するデータ駆動型モデリングである逆モンテカルロモデリングを世界に先駆けて行った。その結果、 $60ZnO-40P_2O_5$ においてガラスのネットワークを担っていた PO_4 四面体が $70ZnO-30P_2O_5$ においてはネットワークを形成せず、 ZnO_x 多面体(x=3,4)がネットワークを形成していることが明らかとなった。このネットワークの担い手の変化の原因は Zn の周りの O の配位数が他の金属と比べて小さいことに起因していると考えられ、ガラスの熱膨張係数の組成依存が通常のガラスと逆転する現象の原因となっていることが示唆された。今回得られた情報は驚くべき結果ではないかも知れないが、ガラスの構造解析が困難である現状において、ガラス構造と物性の相関を関連付ける試みとして Nature.com で紹介された。

研究テーマ E「量子ビーム実験・宇宙実験・構造モデリング・現代数理学の融合による乱れた構造に潜んだ秩序の抽出」(論文 1、解説 1)

本研究では、不規則系物質の乱れた構造に潜んだ秩序の抽出を行い、最終的には構造と物性の相関を解明することを目的とする。そのために、大型量子ビーム施設である SPring-8 と J-PARC を横断的に利用することにより、様々な非晶質材料の放射光 X 線・中性子回折データの取得を試みた。そして、「京・ポスト京」をはじめとする大型計算機を利用するグループとの連携により、実験データを忠実に再現する構造モデルを理論計算とデータ科学を組み合わせて構築する「究極のデータ駆動型構造モデリング」に取り組んでいる。さらに、得られた構造モデルに対して、現代数理学に基づいたトポロジー解析を適用し、非晶質の乱れた構造に潜んだトポロジー(ホモロジー)を特徴量として抽出し、これに基づいて回



折パターンに現れるピークの意味を理 解する。

図 3 に液体 Hg、ZrsoCuso ガラス、アモルファス Si、シリカ(SiO2)ガラス、液体 CCl4 の構造因子 S(Q)を示す。横軸は原子サイズの差の影響を除くために、S(Q)をフーリエ変換することにより得られた実空間関数に現れる第一相関距離 dA)で規格化されている。この図より言えることは、シリカガラスとCCl4 液体には First Sharp Diffraction Peak (FSDP)、Principal Peak (PP)、Q3が存在していることである。これら両者の特徴は四面体が疎に分布していることである。一方、アモルファス Si はSiSi4 なる四面体が網目状に分布して

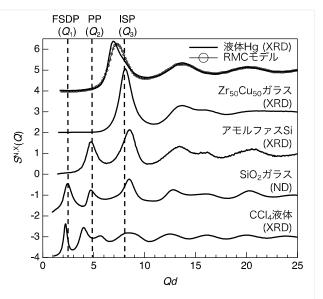


図 3 液体 Hg, $Zr_{50}Cu_{50}$ ガラス, アモルファス Si、 SiO_2 ガラス、液体 CCl_4 の構造因子 S(Q)および RMC モデリングより得られた液体 Hg の S(Q). XRD: X 線回折, ND: 中性子回折(解説 1)

いることから、シリカガラスに存在するような空隙が存在しないため FSDP を示さないと考えられる。しかしながら、平均配位数は $4 \ge Zr_{50}Cu_{50}$ ガラスや液体 Hg の平均配位数($12\sim13$) に比べてはるかに小さいことから、PP は化学結合の象徴であるとも言える。また、 CCl_4 液体の PP は 2 つに分離しているが、 CCl_4 四面体をランダムに分布させた構造から計算した S(Q) では分離しないことから、 CCl_4 四面体の配向相関によるものと結論付けられる。このように、PP は FSDPを示す物質ほど疎ではなく金属ガラスほど密でない場合に現れると考えられる。 最後に Q_3 について考えてみるが、これは二体相関を考慮すれば現れるピークである。液体 Hg の RMC モデリングを X 線の構造因子 $S^{N}(Q)$ をフーリエ変換して得られた二体分布関数 $S^{N}(P)$ の第一ピークのみに対して行えば、図 X0 に示すようにほぼ実験から得られた X1 を再現することができる。 つまり、 わずか X1 までの二体の構造情報を与えれば現れるピークであることから、 金属ガラスの X2 をFSDP と命名して中距離構造と関連付けるのは誤りである。

図 4 にシリカガラスの Si の 3 次元原子座標から抽出したパーシステントダイヤグラムを「SiO4 四面体の頂点共有」というガラスと同じ特徴を有する 3 つの結晶相のデータと併せて示す。ガラスのダイヤグラムには Death(縦)軸に沿って縦長のプロファイルが観測され、これはガラスに乱れたネットワーク構造があることを示しており、Death の値が大きいほど寿命が長い、すなわちロバストな大きなリングの存在を意味する。一方、対角線付近のプロファイル

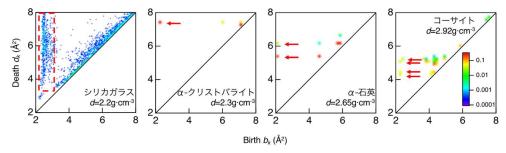


図 4 シリカガラスおよび結晶の Si 原子のパーシステントダイヤグラム



は寿命の短いリングの存在を意味する。また、この縦長のプロファイルはネットワークを形成しない四面体分子の液体である CCI_4 液体には存在しないことから、このプロファイルはネットワークの記述子となるが FSDP の記述子になり得ないことを意味している。この death 軸に沿った縦長のガラスのプロファイルに注目すると、結晶相にも同じようなプロファイルが観測され、赤矢印で示したとおり、 α -クリストバライト、 α -石英、コーサイトと高密度になるにつれて、寿命が短い、すなわちよりねじれたリングへと変わっていることがわかる。結晶の強いプロファイルに該当する構造を抽出すると、 α -クリストバライトでは比較的対称性の良い 6 員環のみが観測されたが、 α -石英においては 6、8 員環が、コーサイトにおいては 4、6、8 員環も観測され、リングの形がねじれた対称性の悪いものであることが明らかになった。シリカガラスにこれら 3 つの結晶相と同じ death 位置にプロファイルが広がっていることから、ガラスにはより高密度の結晶のホモロジーがある、つまり、 α -クリストバライトと比較して、よりねじれた形のリングが存在していることが明らかとなり、これがガラスの無秩序性の象徴であると言える。さらに本解析結果は、ガラスの構造を類推する時に密度が近い結晶を見立ててきた従来のアプローチが不適切であることを示唆している。

現在、ここで得られた手法および知見を用いて、困難とされる液体の構造・物性研究を試みている。液体(流体)固有の物性として粘性があげられるが、その起源は詳しくは知られていない。それは、とくに工業的に重要なガラスになる高温酸化物液体の粘性の計測そのものが困難であることに他ならない。こういった状況を打破するため、JAXA は、2000°C以上の超高温液体を容器なしで静電気によって保持する国際宇宙ステーション(ISS)用静電浮遊炉(ELF)を開発した。浮遊している液体を強制的に振動させて減衰する時間を計測することにより粘性の測定が行え、画像から体積を見積もることにより密度が計測できる。一方、地上では、量子ビーム実験を行い、データ駆動型構造モデリング、トポロジカル解析から液体の粘性の起源を明らかにすることを試みた。

ガラスにならない液体として知られている Er₂O₃ の密度測定が ISS において JAXA の研究 グループにより行われた。報告者らは、SPring-8 で放射光 X 線回折を行い、これらのデータ に基づき、RMC-MD 法よりその構造を求めた。そして液体と密度が近い結晶のホモロジー の比較を試みたところ、類似性が確認された。ガラスになりやすいシリカの液体のホモロジーを密度が近い結晶と比較したところ、その類似性が観測されなかったことから、ガラスになる液体とならない液体の特徴量の抽出ができたと考えている。

3. 今後の展開

本さきがけ研究において、ガラス・液体・アモルファス物質の量子ビーム回折データの理解が深まり、回折パターンからどのようなアモルファス物質であるかが予測できるようになった。将来的には回折パターンから材料としての機能が予測できる時代が到来すると予想される。

ガラス・液体・アモルファスのパーシステントホモロジー解析により、リング構造を持つガラスのリングのねじれ方を浮き彫りにすることができた。とくにガラスにはより高密度の結晶相のトポロジーがあることが明らかになり、これはガラスの構造が乱れていることに起因することが明らかとなった。さらに、実用材料に近い解析が困難であると考えられてきた分相アモルファスの構造解析、多成分ガラス、超高温液体の構造物性等を明らかにすることができた。

こういった解析データを蓄積していくことにより、今後はガラスの機能発現の決定因子を原子・



電子レベルで理解できると考えている。そして、本研究で構築された解析技術は、今後産業界にも浸透し、二体相関に潜んだ秩序を抽出することができれば、その機能や現象を説明することができ、将来的には新奇材料開発につながると考えている。

4. 自己評価

本研究の第一の目的は、放射光 X 線計測のハイスループット化であるが、検出器を追加することでほぼ目的どおりのスループットを達成できた。また、3 次元構造解析ツールもまだ少し改良の余地があるものの、最低限の機能を持ったソフトは完成している。本ソフトは回折実験と計算機シミュレーションの比較が容易に行える機能が備わっていることから、量子ビーム回折実験になじみのない理論計算を専門とする研究者や企業の研究者に無料で配布して使って頂く予定である。このことが実験と理論の融合を促進するものであると考えている。

本研究により、多くのガラス・液体・アモルファス物質の回折データを取得することができたが、そのデータベース化についてはまだ着手し始めたばかりで、目的達成には至ってない。一方で、ガラス・液体・アモルファス物質の回折データの系統的な解釈については一通り終了し、その特徴を回折ピークの位置、あるいはピークの有無から判断することができるようになった。また、二体相関に潜んだトポロジー、ホモロジーをリング、空隙、パーシステントホモロジーに注目して抽出することに成功した。今後は、これらの指標が広く不規則系材料の構造と物性・機能の相関の理解に使われていくと考えている。

研究実施体制については、岐阜大学の志賀元紀氏、北海道大学の小林正人氏、NIMS の袖山慶太郎氏との連携をとって、実験・理論・データ科学の融合を進めている。超高温酸化物液体の実験については、JAXA と連携をとり、国際宇宙ステーションでの熱物性測定を来年度の 4 月から開始する(試料はこうのとり 7 号により ISS に運ばれたが、ソユーズ宇宙船の打ち上げ失敗の影響で実験開始が遅れている)。また、企業との連携にも取り組んでいるが、前述の二体相関に潜んだトポロジー、ホモロジーとガラスの物性や機能の相関が明らかになりつつあり、将来的にはこれらの情報は材料開発の大きな知見になると考えている。海外の研究者とも連携をとっているが、論文執筆の方針で同意が得られず、論文投稿が遅れてしまっている事実は憂慮すべき問題点である。

研究費の執行については予算計画に変更が生じた。試行錯誤的な点が多かったとしたことを考慮しても当初の予算計画が甘かったことは否めない。しかしながら、研究成果については論文数が少ないもののインパクトのある論文を2報(論文3,5)創出することができた。また、解説記事も5報(論文1,4,解説記事1-3)創出し、研究成果はメディアに発信することもできた。さらに、これらの成果が認められ受賞、とくに日本セラミックス協会学術賞を受賞できたことは大きな成果であると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. S. Kohara, K. Ohara, T. Ishikawa, H. Tamaru and R. Weber, Investigation of structure and dynamics in disordered materials using containerless techniques with in-situ quantum beam and thermophysical property measurements, *Quantum Beam Sci.* **2**, 2018, 5-23.
- 2. S. Kohara, Atomistic and electronic structures of functional disordered materials revealed



by a combination of quantum-beam measurements and computer simulations, J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 2017, 799-807.

 Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai, A. Koreeda, S. Okamura and T. Ohkubo, Formation of metallic cation – oxygen network for anomalous thermal expansion coefficients in binary phosphate glass, *Nat. Commun.* 8, 2017, 15449–1–15449–8.

Nature.com で紹介された

- 4. S. Kohara and P. S. Salmon, Recent advances in identifying the structure of liquid and glassy oxide and chalcogenide materials under extreme conditions: A joint approach using diffraction and atomistic simulation, *Adv. Phys. X* 1, 2016, 640–660.
- 5. A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arao, C. Yogi, H. Imai, Y. Tan, T. Fujita and M. W. Chen, Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide, *Nat. Commun.* **7**, 2016, 11591–1–11591–7.

Nature Asia のサイトで紹介された

(https://www.natureasia.com/ja-jp/ncomms/abstracts/76416)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な招待講演

- 1. S. Kohara, Y. Onodera, H. Hashimoto and H. Asoh, Structure of amorphous Al₂O₃ revealed by high-energy X-ray and neutron diffraction, 2019 CCMR, Seoul, Korea (June, 2019).
- 2. S. Kohara, Structure and dynamics of densified silica glass. K-J Ceramics 35, Gangneung, Korea (November, 2018).
- 3. S. Kohara, Structure of high-temperature liquid oxides revealed by quantum beam diffraction measurements, thermophysical properties measurements and advanced computer simulations, IUMRS-ICA 2018, Bali, Indonesia (October-November, 2018).
- 4. S. Kohara, Unravelling diffraction from glass, liquid, and amorphous materials, 13th International Conference on Solid State Chemistry, Prague, Czech Republic (September, 2018).
- 5. S. Kohara, Unravelling diffraction pattern of glass, liquids, and amorphous materials, IUMRS-ICEM, Daejeon, Korea (August, 2018).
- 6. S. Kohara, Atomic and electronic structures of disordered materials revealed by a combination of quantum-beam measurements and computer simulations, THERMEC' 2018, Paris, France (July, 2018).

受賞

- 1. NIMS MI·計測シンポジウム ポスター賞, 2018 年 3 月
- 2. 公益社団法人日本セラミックス協会 学術賞 量子ビーム実験と計算機実験による非晶質材料の構造物性の研究, 2017 年 6 月(論文 2)

プレス発表

- 1. ガラスが熱で変形しやすいのはなぜか、原子レベルで一端を解明, 2017 年 5 月 30 日
- 2.「電池材料(一酸化シリコン(SiO))の複雑に入り組んだナノスケール構造」をめぐる論争に 決着~次世代電池開発へ向けた電池の仕組み解明の新たな道を開拓~,2016年5月13日



研究報告書

「有効模型化を利用したマテリアルズインフォマティクス」

研究タイプ:通常型

研究期間: 2015年12月~2019年3月

研究者: 是常隆

1. 研究のねらい

本研究では、第一原理計算に基づく物質の有効模型化を利用した機能性物質設計を目指す。具体的には、物質構造データベースから有効模型のモデルパラメータに対するデータベースを作成し、この有効模型データベースを軸として実験データと有効模型、および物質構造と有効模型のデータ間の関連をデータ科学的手法を用いて解析する。これにより、古くから物性理論研究で行われてきた物質を有効模型で近似して実験データを解析するという手法と、データ科学の手法を融合した、新しい物質設計の道筋を確立することを目指す。

一般に物質設計を考えるには、物質構造から出発し、非経験的な手法を用いて物性を定量 的に再現できることが重要となる。しかし、電子やスピンの物性を議論する際、第一原理計算 のエネルギースケールで全てを扱うことは極めて難しい。例えば一般に物質のバンド構造は 数十 eV 程度の範囲で多様な構造を持つが、室温以下の温度で実際に重要になるのはそのう ち Fermi 面近傍わずか数十 meV 程度である。そのため近年このような低エネルギーの情報を 正しく取り込んだ有効模型や有効パラメータの導出を行い、それにより物性を議論するという ことが盛んに行われている。さらに、新しい有効模型導出などの手法開発により第一原理計 算をベースとして議論できる物性も次々拡張されてきている。このような状況下において、物 質構造のデータベースや実験データなどの多量のデータをうまく活用した物質開発を目指す のであれば、まだ個別の物質にしか適用されていない有効模型化を様々な物質に適用し、有 効模型のデータベースを作成しておくことは必要不可欠であるといえる。そこで、本研究では、 まずこの有効模型データベースの作成を目指す。具体的には、既存の手法をベースに自動的 に有効模型化するコードを開発し、さらに個々の物性にあわせた、新しい有効模型化の手法 開発も進める。このような有効模型のデータベースを作成、整理し公開していくことは、今後の 日本における物質設計研究の発展にも重要な役割を果たすと考えている。この有効模型デー タベースを軸にデータ科学の手法を適用して物質設計を目指すとともに、物質計算科学とデ 一タ科学の融合による新分野開拓を進めていくことが本研究のねらいである。

2. 研究成果

(1)概要

物質の電子状態を表現する有効模型のデータベースを作成するため、結晶構造データベースを元にバンドを表現するタイトバインディング模型、磁気的な性質を表す有効模型、電子格子相互作用の大きさを表すパラメータなどの自動生成環境を構築し、それらのデータベース化を行った。また、それらをもとに、超伝導転移温度、ジャロシンスキー守谷相互作用、異常ホール効果といった物性のデータベース構築も行い、実験グループと共同して物質探索も進めた。さらに、得られたタイトバインディング模型のデータから結晶中のスピン軌道相互作



用の大きさの傾向を明らかにするなど、データ科学的な側面から有効模型データベースを活用し、物性の議論につなげるための研究も進めた。

(2)詳細

研究テーマA「第一原理計算に基づくタイトバインディング模型構築の自動化」

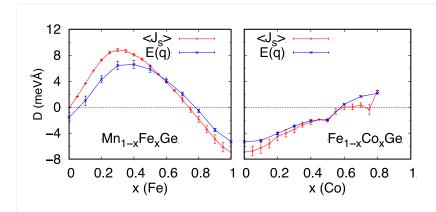
第一原理計算の結果を利用して、タイトバインディング模型を作るコードに wannier90 と呼ばれるコードがある。このコードを改良し、スピン軌道相互作用がある場合でも一般の擬ポテンシャルを利用できるようにすることで、任意の物質の計算に対応した。この wannier90 に関しては、他にも対称性を考慮したコードを実装するなどの開発に関わり、現在その成果が取り込まれた wannier90-2.1 がリリースされている。加えて、第一原理計算から wannier90 を利用するまでの流れを自動化することで、ハイスループットのタイトバインディング模型構築技術を確立した。その技術をもとに、結晶構造データベースからタイトバインディング模型のデータベースを構築した。その精度検証方法も用意し、精度的に問題ないデータとして現在、非磁性体で約6000個、強磁性体で約2000個のタイトバインディング模型が得られている。これは下記に上げる研究テーマや現在進めている様々な研究の基盤データになっている。

研究テーマB「ジャロシンスキー守谷相互作用の計算手法開発」

磁性体の有効模型として、交換相互作用を求める手法は様々な研究が行われているが、ジャロシンスキー守谷(DM)相互作用を求める手法に関しては、研究も少なく、系統的に様々な物質に適用できる状況ではなかった。そこでDM相互作用を利用したスキルミオンを発現する物質探索を念頭に、このDM相互作用の計算手法の開発を行った。得られた手法は、DM相互作用が系のスピン流そのもので表される、という物理的に明快な意味を持ち、また、実験によるDM相互作用の符号変化を非常によく再現することが分かった(論文 2,5)。図は、スキルミオンが実現する物質として有名なカイラル強磁性体 FeGe の Feを Mn あるいは Co に置換したときのDM相互作用を表している。実験的には Mn1-xFexGe の x=0.8 および Fe1-xCoxGeの x=0.6 で DM 相互作用の符号が反転することが分かっており、実験を非常によく再現していることが分かる。また、Co8Zn8Mn4 に Fe をドープした系についても実験的に観測された符号反転が理論的に再現できることが分かった。

この手法を用いると研究テーマAで得られたタイトバインディング模型から簡単にDM相互作用が計算可能であるため、得られたタイトバインディング模型データベースに適用してDM相互作用のデータベースを構築した。このデータベースは実験グループとも共有し、新しいスキルミオンを実現する物質の探索を進めている。





研究テーマC「電子格子相互作用の効率的な計算手法開発」

フォノン媒介の超伝導の性質を定量的に議論するためには、電子格子相互作用を第一原理的に計算する必要がある。しかし、この電子格子相互作用の計算は一般に計算コストが非常にかかる上に、計算精度を得るための収束条件が厳しく、系統的な計算の適用が難しいという状況にあった。そこで、この問題を解決する効率的な電子格子相互作用の計算手法を開発した(論文 3)。この手法は個々の物質の計算も効率化するものであり、実際、計算コストの問題で収束が確認できなかった LaO0.5F0.5BiS2 という物質に本手法を適用することで、電子格子相互作用の値を見積もることが可能となった。さらに、この手法をデータベース上の物質に適用することで、電子格子相互作用のデータベース構築も進めている。

研究テーマD「結晶中のスピン軌道相互作用の大きさ」

有効模型からスピン軌道相互作用の大きさを抽出することにより、各元素のスピン軌道相 互作用が結晶中でどう変化するかを明らかにした。

結晶中におけるスピン軌道相互作用は、縮退していた状態の分裂や、ラッシュバ型のバンド構造の形成などバンド構造にも重要な寄与を与える。しかし、分裂の大きさといったバンド構造の詳細は、多くの場合、結晶場の大きさなどとの複合的な要因によって決まるため、バンド構造からスピン軌道相互作用そのものを求めることは難しい。今回、有効模型から系統的に結晶中のスピン軌道相互作用を求めることで、その値の大きさそのものと、それが何で決まっているのかという基本的な事柄が明らかになった。

3. 今後の展開

磁性体に関しては、現在データベース化した物質の中にも実際に調べられていないものが多くあり、実験グループとの共同研究による検証によって、さらなる物質開発が期待される。また、対象を強磁性体だけでなく反強磁性体にまで探索を広げるために、現在、反強磁性体のデータベース生成もさきがけ内共同研究として進めており、その成果を今回の有効模型データベース構築技術と連携することで、さらなる物質開発につながると考えている。一方、超伝導体に関しては、電子格子相互作用を計算可能な物質の数が限られており、機械学習による virtual screening がより重要になると考えている。いずれの場合にせよ、対象となる物質を限定せずに機械学習を行うには、背後にある物理を想定した上での特徴量の選択が極めて重要であり、そのためにも有効模型のデータを学習の対象および特徴量生成の両面で最大限に活用すること

が大切になってくると考えている。結晶中におけるスピン軌道相互作用の傾向を明らかにしたのは、その第一歩であり、今後さらにそのような研究を進めていく予定である。このような物理的洞察をもとにした機械学習の精度向上とそれによる virtual screening により、探索範囲を広げ、新物質開発を加速させていきたい。

4. 自己評価

有効模型データベースを構築するという当初の目的は概ね達成され、それを活用した研究も、まだ公開段階にはないものの様々な研究が現在進行形で進んでいる。なかでも、強磁性体データベースを活用することにより、室温で利用可能という実用上の制約のなかで、有用な物質の発見につながるなど物質設計としての成果もあがってきている。また、有効模型のハイスループット構築技術は個々の物質に対する研究の効率化にもなり、多くの重要な実験との共同研究にもつながるという利点もあった。一方、データ科学的手法の活用という意味では、まだ大きなインパクトを与えるような結果にまでは至っていない。データ科学的な結果をどの段階で成果として発表するか、という点に難しさもあった。ただ、現在手元に得られてきているデータは物理的に非常に重要なものばかりであり、現在公開準備中のものを含め、今後予想される成果は物質探索を大きく促進させる重要なものになると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. W. Sano, T. Koretsune, T. Tadano, R. Akashi, and R. Arita, Effect of Van Hove singularities on high-Tc superconductivity in H3S, Phys. Rev. B 2016, 93 094525-1 094525-16
- 2. T. Kikuchi, T. Koretsune, R. Arita, G. Tatara, Dzyaloshinskii-Moriya Interaction as a consequence of a Doppler shift due to spin-orbit-induced intrinsic spin current, Phys. Rev. Lett. 2016, 116, 247201-1 247201-6
- 3. T. Koretsune, R. Arita, Efficient method to calculate the electron-phonon coupling constant and superconducting transition temperature, Comp. Phys. Comm. 2017, 220, 239–242
- 4. M. Ikhlas, T. Tomita, T. Koretsune, M.-T. Suzuki, D. Nishio-Hamane, R. Arita, Y. Otani and S. Nakatsuji, Large anomalous Nernst effect at room temperature in a chiral antiferromagnet, Nature Physics, 2017, 13, 1085-1090
- 5. T. Koretsune, T. Kikuchi, R. Arita, First-principles evaluation of the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction, J. Phys. Soc. Jpn., 2018, 87 041011-1 041011-8

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

- (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等) 主要な学会発表(招待講演)
- 1. "First-principles study of Dzyaloshinskii-Moriya interaction", EU-JAPAN Workshop on Computational Materials Design and Realization for Spintronics, Moltronics, Quantronics,



Superconductivity and Topotronics, Jülich, Germany, 2016. 9. 20

- 2. "Ab-initio Eliashberg Approach for Superconductivity in Sulfur Hydrides", ICCPX, Macao, China, 2017. 1. 18
- 3. "First-principles calculation of Dzyaloshinskii-Moriya interaction", International workshop on computational science 2017, Kanazawa, 2017. 2. 17
- 4. 「分子性固体における第一原理計算の基礎と応用」有機固体若手の会冬の学校, 湯河原、2017. 3.9
- 5. "First-principles study of Dzyaloshinskii-Moriya interaction", CEMS Topical Meeting on Emergent 2D Materials, RIKEN Jul. 20 2017

著作物

是常 隆、菊池 徹、有田 亮太郎、「ジャロシンスキー守谷相互作用の第一原理計算」 固体 物理 Vol. 52 No. 11 (2017) 671-681



研究報告書

「超高速スクリーニング法を駆使したエネルギー変換材料の探索」

研究タイプ:通常型

研究期間: 2015年12月~2019年3月

研究者: 佐伯昭紀

1. 研究のねらい

次世代エネルギー変換素子として期待されているバルクへテロ(BHJ)型有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaics: OPV)の変換効率 (power conversion efficiency: PCE) は、電子供与性基(D)と電子吸引性基(A)の連結による分子内電荷移動を利用した低バンドギャップ高分子によって大きく向上してきた。しかし、DA型高分子は細やかな分子設計が可能である反面、設計自由度は飛躍的に増加する。すなわち、新規 π 共役ユニットの開発に加え、アルキル鎖の選択、D・A ユニットの組合せなど多くの選択肢が存在し、高分子の単純なバリエーション数は研究者の数とスループットの積をはるかに超える状況にある。したがって、効率的な材料探索の手法が強く望まれる。本研究者はこれまでに Xe-flash lamp からの白色光パルスを光源とし、GHzマイクロ波をプローブとする時間分解マイクロ波伝導度 (time-resolved microwave conductivity: TRMC)法を開発し、BHJ 層の電極レス直接評価手法として、迅速かつ簡便な有機太陽電池プロセス・材料スクリーニング法を確立した。さらに温度軸・周波数軸・複素伝導度軸を拡張することで、実部と虚部からなる複素伝導度の周波数変調評価法を開発し、DC~AC までの光電気物性を包括的に評価できる手法を確立した。

そこで本課題では、独自開発したマイクロ波評価法を基軸とした OPV およびペロブスカイト 太陽電池 (perovskite solar cell: PSC) 材料の設計・合成・基礎物性評価とマテリアルズ・インフォマティクス (MI) の手法と融合させ、相関・法則の帰納的解明から新たな高性能材料の探索を目的とする。再結合・電荷キャリア移動度・トラップ・周波数分散・温度特性といった基礎物性を個別に評価できる独自のマイクロ波分光装置・解析法を駆使し、鍵となる物性からデバイス性能 (PCE 等)を包括的に記述する。さらに、この超高速スクリーニング法の特徴を活かし、次世代エレクトロニクス材料の探索と実デバイス化に向けたプロセス開発を行い、次世代エネルギー変換材料のブレークスルーとなる種を探索する。

2. 研究成果

(1)概要

MIと実験的超高速スクリーニング法(TRMC法)を融合した研究手法を確立し、OPVやPSCといった次世代エネルギー変換材料および機能材料の開発を行った。研究項目として、「機械学習と実験スクリーニングによる高分子太陽電池の開発」、「統計的解析手法を用いたペロブスカイト太陽電池のホール輸送層の研究」、「超高速実験スクリーニングによる非鉛半導体の探索」「セレンディップな着想に基づく機能材料の開発」の 4 つを掲げ、評価・合成・機械学習(データ科学)を組み合わせた研究を遂行した。

機械学習には可能な限り多くの正確なデータが必要であるが、OPV に特化したデータベー



スは存在しないため、既報の学術論文データを収集し、それを基に新規高分子の変換効率を 予測するモジュールを構築した。高分子物性に加えて分子構造を説明変数としたランダムフ オレスト分類器を作製したところ、高分子骨格に加え、従来の計算科学では不可能であった、 溶解性を付与するアルキル鎖の選別も可能になった。さらに新規分子構造を分類器によって 選別し、それらの素子性能の予測と実際の合成・評価法を確立した。次に、PSC に必要なホ ール輸送層の評価法の確立を試みた。TRMC 信号の減少量を解析することで正孔移動収率 の時間変化を定量し、得られた実験変数に対してデータ科学的統計解析手法を適用した。そ の結果、(初期移動収率 X 移動速度定数)が素子性能に最も相関することを見出した。この指 標を用いることで、今後の正孔輸送材開発と評価が格段に容易になり、高効率化に向けた研 究を加速できるようになった。また、TRMC 法を用いて 200 種類以上の非鉛半導体をスクリー ニングしたところ、硫化ビスマス(Bi₂S₃)粉末が高い性能を示すことを見出した。続いて、TRMC 評価を基に前駆体や溶媒・プロセスを検討し、光電気特性と膜平坦性を兼ね備えた高品質 Bi₂S。薄膜を形成することに成功した。その結果、従来のプロセスで作製した Bi₂S。薄膜に比べ て、素子の光応答性能を 1~2 桁向上させることがきた。また、PSC 材料開発において、前駆 体溶液に極性分子を添加することで下部臨界溶解温度が発現し、さらに紫外線照射下にお いて、低温で青色、高温で緑色の発光スイッチングが起こる特異な現象を見出した。この現象 の発現メカニズムを解明し、基礎科学的に興味深い結果とともにユニークな温度応答機能材 料を実現した。

(2)詳細

研究テーマ A「機械学習と実験スクリーニングによる高分子太陽電池の開発」(成果リスト3)

本研究者はこれまで、TRMC 法を用いたスクリーニング法を駆使し、新規 OPV 高分子の開発を行ってきたが、通常の材料合成・素子評価と比べると格段に効率的ではあるものの、実際の材料がなければ評価できないため、適用範囲は限られていた。そこで、研究者の勘・経験に依存せず、高分子太陽電池材料の選別に特化した MI の手法を開発するため、これまでに学術論文で報告されている高分子フラーレン混合膜太陽電池の化学構造とその素子性能に関わる物性値を集め、それらを基に新規高分子の変換効率を予測する機械学習の開発を試みた。

手動で収集したこれらのデータセット(~1200 個)を基に、人工ニューラルネットワーク(artificial neural network: ANN)とランダムフォレスト(random forest:

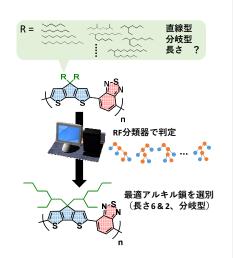


図 1. RF 分類器による OPV 高分子アルキル鎖選別のスキーム。

RF)を用いたモジュールを構築した。高分子のバンドギャップ (E_g) 、分子量 (M_w) 、最高占有分子軌道準位 (HOMO) に加え、分子構造の指紋キー (Fingerprint) を説明変数とし、PCE を目的変数として実験で得られた PCE との相関を検討した。その結果、AN より RF の方が高い相関係数が得られ、さらに従来の計算科学では不可能であった、溶解性を付与するアルキル鎖の



選別も可能になった点は大きな進展である(図 1)。さらに RF 分類器を用いて分子構造を選別し、それらの素子性能の予測と実際の合成・評価法を示し、新規骨格とそれに最適なアルキル鎖を決定することができた。MI による OPV 高分子のスクリーニングと合成への応用は初めての試みであり、機械学習としては比較的少ない数のデータでも一定の正答率が得られたことは、今後の実験データに基づく MI を開発する上で意義ある成果である。

研究テーマ B「統計的解析手法を用いたペロブスカイト太陽電池のホール輸送層の研究」(成果リスト 1,4)

高効率を示す PSC が近年、注目を集めており、高 いキャリア移動度、電荷再結合の抑制、室温エネル ギー以下の低い励起子束縛エネルギーなどが明らか になってきた。しかし、素子性能にはペロブスカイト活 性層だけでなく、高効率なホール輸送層(hole transport layer: HTL)や電子輸送層(electron transport layer: ETL)の開発も必要不可欠である。そ こで、8 種類の高分子膜をペロブスカイト層に塗布し、 TRMC 法を用いて電荷の時間挙動を評価したところ、 HTL を塗布した 2 層膜ではマイクロ波信号は大きく減 少し、減衰速度も速くなることが観測された(図 2a)。こ のマイクロ波信号の減少量を解析することで、正孔移 動収率の時間変化を定量することができ、1 つの正孔 輸送層につき 4 つの実験変数を抽出した。しかし、こ れらの HTL に対して、実験変数と素子性能の相関を 検討したが、明確な相関関係は不明であった。そこ で、実験変数を個々に扱うだけでなく、複数の和や積 の組合せを準備し、データ科学的統計解析手法 (LASSO)を用いて解析を行った。その結果、(初期移 動収率 X 移動速度定数) が太陽電池素子の短絡電流

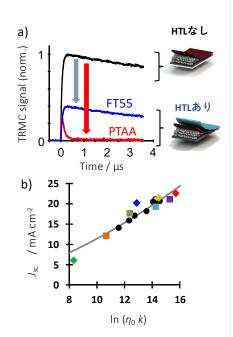


図 2. (a) 鉛ペロブスカイトへ HTL を塗布した 2 層膜の TRMC 信号。FT55、PTAA は高分子 HTL の名称。(b) 初期移動収率 (η_0) と速度定数(k)の積の対数と素子の短絡電流密度 (J_{sc}) の相関。

PRESTO

密度とPCE に最も相関することを見出した(図 2b)。さらに、高分子の HOMO や分子構造と併せて検討した結果、正孔移動収率を高めるには、HOMO がペロブスカイトの価電子帯準位よりも0.14 eV 以上浅いことと、高分子骨格中の窒素や硫黄の空間配置が高効率材料に重要であることが示された。今回明らかになった指標を用いることで、今後の新規な正孔輸送材開発と評価が格段に容易になり、高効率化に向けた研究を加速できる。

研究テーマ C「超高速実験スクリーニングによる非鉛半導体の探索」(成果リスト 5)

鉛 PSC は最高で 23%の高い PCE を示すものの、鉛の使用と長期安定性は実用上、大きな課題である。数千万種類以上もある有機・無機およびハイブリッド材料の中には、優れた半導体が埋もれていると考えられるが、素子材料の性能を評価するには均一で平坦な薄膜を作製する必要があり、しかも最適な成膜方法は材料ごとに異なるため、一つ一つの成膜方法を開発して多くの材料を検討するには、膨大な時間と労力を要する。そこで本研究では、粉末で

も簡便に光電気特性を評価できる TRMC 法を用いて 200 種類以上の材料を評価したところ、硫化ビスマス (Bi_2S_3) 粉末が高い性能を示すことを見出した。しかし、従来の溶液成膜プロセスでは結晶性と膜平坦性の両者を満たすことができず、素子への応用が困難であった。そこで TRMC 評価を基に複数の前駆体と溶媒・プロセスを検討し、光電気特性と膜平坦性を兼ね備えた高品質 Bi_2S_3 薄膜を形成することに成功した(図 3a)。この新規プロセス (chemically-assisted spin-coat and crystallization: CASC) 法を用いることで、従来のプロセスで作製した Bi_2S_3 薄膜に比べて、素子の光応 答性能を 6 倍~100 倍以上向上させることができ、さらに大気下での高い長期安定性も実証した(図 3b)。

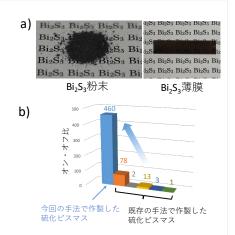


図 3. (a) Bi₂S₃粉末と CASC 法で作製した 薄膜写真。(b) 光検出器の On/Off 比。

研究テーマ D「セレンディップな着想に基づく機能材料の開発」(成果リスト2)

有機無機ペロブスカイトは太陽電池だけでなく、発光ダイオード、レーザー、熱電変換などの機能を有している。一方で、水などの極性分子と容易に錯体を形成するため、環境安定性が欠点として挙げられる。しかし、本課題ではこの欠点を逆手に取り、有機・無機ハイブリッド材料の溶液中に、オレイン酸とメチルアミンを適量加えることで、30°Cから 80°Cまでの温度領域で下部臨界溶解温度現象が発現し、さらに紫外線照射下において、低温で青色、高温で緑

色の発光スイッチングが起こることを見出した(図 4)。本現象は太陽電池薄膜のプロセス検討過程で見出した特異な現象であり、その発現メカニズムを解明するため、光学特性や構造評価を行った。その結果、低温の溶液状態では 1 次元ワイヤーが青色発光を示し、温度上昇に伴って中間体が生成し、高温では 3 次元ペロブスカイト・ナノ粒子が形成していることが判明した。昇温速度を上げると、ナノ粒子の発光量子収率を85%まで向上でき、さらにハロゲンアニオンを臭素・塩素・ヨウ素に置き代えることで、青色から赤色発光まで



図 4. 温度応答機能を示す有機無機ハイ ブリッド溶液(紫外線照射下、左より低温、 高温、降温時)。

を自在に制御した温度応答溶液を創り出すことに成功した。本研究で明らかになった分子・イオン複合体形成や高温での粒子形成過程は、新たな成膜プロセスへの適用が可能で、この基礎研究から応用研究への展開が期待できる。

3. 今後の展開

機械学習による高分子フラーレン太陽電池の高分子材料の探索では、優れた骨格と最適なアルキル鎖の抽出が可能になったが、新規高性能材料の実現までは至っていない。問題の一つは、スクリーニングの対象分子が合成可能性と現実的分子設計には基づかないバーチャルな構造である点である。そこで、近年、高効率材料が報告されるようになった非フラーレンアクセプター(non-fullerene acceptor:NFA)を用いた高分子データを収集し、実在の高分子の構



成ユニットを用いた材料スクリーニングを検討していく予定である。この中から高効率な新規高分子を抽出し、MI が真に材料開発に有用であることを実証していく。また、非鉛半導体のスクリーニングで見出した Bi₂S₃とその新規溶液プロセス法(CASC 法)を用いて、光検出器や太陽電池などのエネルギー変換素子への展開を行っていく。さらに、一連の太陽電池の研究からスピンアウトした研究(異常誘電応答の発見やカスケード・アップコンバージョン)を発展させ、光電変換機能だけに捉われない研究領域を開拓していく。

4. 自己評価

本研究申請時に掲げた、超高速スクリーニング法(TRMC 法)を軸とする「機械学習を用い た高分子フラーレン太陽電池の開発」「ペロブスカイト太陽電池および電荷輸送層の探索」「デ 一タ科学的手法による分子設計指針の確立」および「各種エネルギー変換材料の探索」につい て、どの項目においても期間内に優れた成果があがったと考えている。さきがけ参画時、本研 究者は人工知能・機械学習の知識はほぼなかったが、領域会議等で総括・アドバイザー・研究 者との交流や研究発表を通じて学び、自身の研究に取り入れ発展できた点は、大きな収穫で あり、成果につながった。また、初年度および 2 年目に、必要不可欠な測定装置を集中的に導 入できたことで、2~4 年目において研究をスムーズに展開でき、短期間の内に結果が得られ た。本研究を通じて、高効率高分子太陽電池や非鉛ペロブスカイト太陽電池の実現に向け、新 たな切り口と手法を世界に先駆けて提示できたと考えている。また、実験科学者が MI をどのよ うに有効利用できるのかを実証できた点は大きな前進であり、太陽電池以外の材料開発、特 に機能性有機材料の分野に波及できると考える。一方で、MIの得意・不得意分野も明確になっ てきた。不得意分野一つはセレンディップな発見と特異点の発見であろう。そのため、後半の 研究では TRMC 法による実験的なスクリーニングを軸に、新規材料とプロセス開発を行った。さ らに、太陽電池開発の本筋とは異なる観点から先駆的な機能開拓も行った。今後は、機械学 習を単なる内挿・外挿手段や膨大な情報処理ツールとしてだけではなく、新規材料や機能を開 発する上での多視点ツールとしても利用し、実験科学と人間の思考を組み合わせた包括的な 研究遂行を目指す。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- N. Ishida, A. Wakamiya, <u>A. Saeki*</u>, "Quantifying Hole Transfer Yield from Perovskite to Polymer Layer: Statistical Correlation of Solar Cell Outputs with Kinetic and Energetic Properties" ACS Photonics 2016, 3, 1678–1688.
- 2. R. Nishikubo, N. Tohnai, I. Hisaki, <u>A. Saeki*</u>, "Thermoresponsive Emission Switching via Lower Critical Solution Temperature Behavior of Organic-Inorganic Perovskite Nanoparticles" *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700047/1-8.
- 3. S. Nagasawa, E. Al-Naamani, A. Saeki*, "Computer-Aided Screening of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell: Classification by Random Forest" *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2639–2646.



- K. Yamada, R. Nishikubo, H. Oga, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Kanno, Y. Imamura, M. Hada, <u>A. Saeki*</u>, "Anomalous Dielectric Behavior of a Pb/Sn Perovskite: Effect of Trapped Charges on Complex Photoconductivity" *ACS Photonics* 2018, *5*, 3189–3197.
- 5. R. Nishikubo, <u>A. Saeki*</u>, "Solution-Processed Bi₂S₃ Photoresistor Film To Mitigate a Trade-off between Morphology and Electronic Properties" *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5392–5399.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

- (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)
- ・プレスリリース「次世代太陽電池の材料探索時間を10分の1以下に短縮!~データ科学と高速評価法を使って、次世代太陽電池の実用化を加速~」 2016 年 8 月 4 日(JST/阪大)
- ・プレスリリース「オーロラのようなゆらめきをする温度応答溶液を実現―イオンと分子が高温で 析出する新たな特異現象を発見―」2017 年 4 月 18 日(阪大/JST)
- ・プレスリリース「高分子太陽電池、人工知能で性能予測~1,200個の実験データから有効性を実証~」2018 年 5 月 30 日(JST/阪大)
- ・プレスリリース「2段階の熱処理で高品質のビスマス系薄膜~光応答性能を向上、次世代太陽電池開発に期待~」2018 年 9 月 6 日(JST/阪大)
- 佐伯昭紀"有機半導体"マテリアルズ・インフォマティクス、情報機構(2018) 145-153, ISBN 978-4-86502-147-9 (Total 237 pages)



研究報告書

「機械学習手法による合理的な材料物性予測技術の構築」

研究タイプ:通常型

研究期間: H27 年 12 月~H31 年 3 月

研究者: 世古敦人

1. 研究のねらい

近年,材料科学の諸問題に機械学習手法を応用することで,高精度かつ効率的な材料物性の予測が可能になってきている。その中の一つが第一原理計算の多重実行と機械学習手法を組み合わせた原子間ポテンシャル構築である。この第一原理計算と同程度の精度を持つ原子間ポテンシャルは,第一原理熱力学計算を,実用上重要な多元系材料や欠陥構造,界面などに適用することにおいて,必要不可欠なものである。もう一つが,機械学習手法を使った材料探索である。これは,元素,結晶構造,化学組成など多くの自由度に依存する材料の物性値を,機械学習手法により,効率的に予測することで,膨大な化合物の中からスクリーニングを実施し,所望の材料を探索するものである。

これら2つの研究に共通していることは、予測する物性についてのデータベースをもとに、機械学習手法により物性予測モデルを構築するということである。このような物性予測モデルにおいては、記述子(物性予測モデル構築のための説明変数)が予測精度の大部分を決定する。その中でも、結晶構造情報をどのように記述子として表すかということは非常に難しい問題である。本研究では、機械学習による物性予測モデルに適した結晶構造を表現する一般的な記述子を考案する。さらに、これらを用いた物性予測モデル構築を実施する。以下の2つの研究項目に対して、考案した結晶構造記述子を応用することにより、結晶構造記述子の有効性や可能性を評価する。

研究項目I 結晶構造記述子を利用した高精度原子間ポテンシャル構築

研究項目 II 元素記述子, 結晶構造記述子を利用した物性予測モデル構築手法の開発

本研究では、2つの研究項目を設定しているものの、物性予測モデル構築手法の基本的な枠組みは同じであるため、両方の研究項目を実施することにより、相乗効果が期待できると考えている。本研究が実現されれば、第一原理熱力学計算の応用範囲が大きく拡がるとともに、従来の経験則による材料探索を超えることが可能となることが期待されるなど、材料科学・材料工学におけるインパクトは極めて大きいと予想される。

2. 研究成果

(1)概要

本研究では、機械学習のための様々な元素・結晶構造・化合物記述子を導入した。本研究で導入した記述子は、以下の3つに分類される。

- ①物理・化学・材料科学の分野において、古くから様々な用途で使われている量を拡張し、網羅的な形で記述子として利用したもの、電気陰性度、擬ポテンシャル半径などの元素記述子、動径分布関数、Bond-order parameters などの構造記述子が該当する.
- ②元素種や化学組成を直接的に記述子として利用するもの. 元素の有無を1または0で表現



する One-hot 表現などが該当する.

③本研究提案の群論的方法およびその拡張により生成可能な化合物データや物性の対称性を満たす系統的な記述子.

また,第一原理計算により様々な物性データセットを構築し,予測モデルを作成することにより,導入した記述子の有効性を実証した.

以下, 研究項目ごとの概要を記す.

研究項目 I 結晶構造記述子を利用した高精度原子間ポテンシャル構築

[記述子①]原子間距離・三体間角度に基づいた構造記述子により、高精度な原子間ポテンシャルを構築する方法を提案した. 単体金属 31 種を対象に、高精度なポテンシャルを構築できることを示した.

[記述子③]より高精度なポテンシャル作成が可能な系統的構造記述子を生成する群論的手法を構築した. 結晶構造に対して網羅的な回転不変量を生成し,原子間ポテンシャルを構築した結果,広範囲の構造に対する予測能力が大幅に向上することがわかった.また,多元系へと手法を拡張し,プロトン配置エネルギーの高精度モデルを構築できることを示した.本手法は,他の一般的な物性にも応用可能なものであると期待される.

研究項目 Ⅱ 元素記述子, 結晶構造記述子を利用した物性予測モデル構築手法の開発

[記述子①③]元素・局所構造記述子をもとに多様な化合物を統一的に記述するための方法を提案した. 凝集エネルギー, 融点, バンドギャップ, 格子熱伝導率, プロトン伝導の活性化エネルギーのデータに対して, 高精度な予測モデルを作成できることを実証した.

[記述子①②]無機結晶データベースに推薦システム手法を応用し、合成可能な新規無機化合物を効率的に発見する方法を提案した。100 億以上の化学組成の中から、無機化合物が存在する組成を予測可能にするものであり、新規無機化合物の発見を大幅に加速させることができると期待される。

(2)詳細

研究項目 I 結晶構造記述子を利用した高精度原子間ポテンシャル構築

本研究項目では、遷移金属を含む単体金属に対して高精度な機械学習原子間ポテンシャル(MLIP)が構築可能な枠組みを提案した[研究成果(論文発表)3,5など]. 具体的には、データ作成、構造記述子の導入、予測能力評価を段階的に行った. まず、31種類の単体金属

において,多数の結晶構

造について第一原理計算を実行し、MLIP 構築のためのエネルギーデータの作成(約10万件)を行った。また、原子間距離および三体間角度に依存するAngular Fourier seriesを、構造記述子として導入し

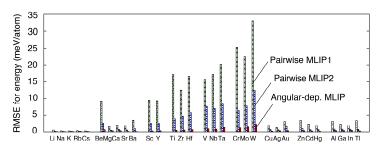


図1 単体金属 31 元素における MLIP の予測誤差.



た. 図1に示すように、典型金属元素では、原子間距離のみに依存する構造記述子により高精度な MLIP を構築できた. 一方で、遷移金属元素では、三体間記述子が不可欠である. 最終的に、三体間記述子を考慮した場合の平均予測誤差は 0.9 meV/atom となった. これらの結果は、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. 高精度な MLIPを構築すると同時に、MLIP と金属系で広く用いられている EAM ポテンシャルとの関係を明らかにした. これは、ブラックボックス的で物理的解釈が難しい MLIP に対して、一つの物理的解釈を与えるものである.

また、研究を進めていく上で、原子間距離および三体間角度に依存する構造特徴量を用いたモデルを用いた場合、広範囲の構造に対する予測能力が不十分であることがわかってきた。導入した原子間距離および三体間角度に依存する記述子は、動径関数と球面調和関数の積を基底関数として原子分布を展開した場合の1次および2次の回転不変量に相当することに起因する。よって、群論の手法により網羅的に高次の回転不変量を生成し、MLIPを高精度化する方法を開発した。[論文執筆中]

さらに、約30の元素種を含むプロトン伝導体のエネルギーデータ(約 60000 件)を用いて、 MLIP モデルを多元系へ拡張することにより、プロトン配置エネルギーに対する高精度な MLIP を構築した。その際、高次の回転不変量を導入することにより予測精度が向上することがわかった[継続中].

この他にも、第一原理計算の実行が難しい結晶粒界など大規模構造への応用を目指し、異常検知の機械学習による指標の導入、Semi-supervised learning の応用に取り組んだ。このような方法に基づき、大規模構造に対する原子シミュレーションを高精度化することが不可欠であるという結論が得られた。[論文執筆中]

このように、高精度なMLIPが構築可能な系統的・網羅的な構造記述子およびその生成方法を導入できたという観点から、本研究項目の目的は達成できたと考えている。

研究項目 II 元素記述子, 結晶構造記述子を利用した物性予測モデル構築手法の開発

1. 多様な化合物を統一的に記述可能な化合物記述子による物性予測モデル

本研究項目では、多様な化合物を統一的に記述するため、単位胞中の原子数や化学組成によらない化合物記述子を生成する方法を提案した[研究成果(論文発表)4]. 具体的には、化合物中の原子を、その原子種を表現する元素記述子や配位環境を表現する構造記述子へと変換し、元素・構造記述子空間における原子分布の不変量を化合物記述子として導入する方法である.

図2は、構築した凝集エネルギーのデータ (18096 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ものである。最も良い予測モデルの予測

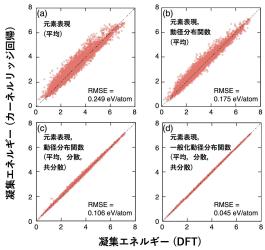


図2 凝集エネルギーの第一原理計算値およびカーネルリッジ回帰予測値.



誤差は、0.045 eV/atom[図2(d)]であり、第一原理計算を実施することなく、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する。また、適切な元素・結晶構造記述子を導入するだけでなく、化合物記述子の構築方法が重要であることがわかった[図2]。

また, 凝集エネルギーと同様に, 格子熱伝導率や融点, 半導体バンドギャップ[J. Lee, A. Seko et al. Phys. Rev. B 93, 115104 (2016)]についても, 高精度なモデルが得られた. また, ガウス過程に基づいたベイズ最適化により, プロトン伝導体におけるプロトンの最安定位置および鞍点位置を効率的に探索する方法を提案した [K. Toyoura et al. Phys. Rev. B 93, 054112 (2016), K. Kanamori et al. Phys. Rev. B 97, 125124 (2018)]. さらに, 化合物記述子を利用した無機結晶データベースの結晶構造分類, 第一原理計算データベースに基づいた結晶構造探索に取り組み, 本研究の化合物記述子が有効であることを実証した[継続中].

2. 新規無機化合物発見のための推薦システム

無機結晶データベースに推薦システム手法を応用することで、合成可能な新規無機化合物を効率的に発見する方法を提案した。具体的には、行列およびテンソル分解によるアルゴリズムにより新規無機化合物の推薦システムを構築する方法を提案した[研究成果(論文発表)1]. Tucker 分解推薦システムのランキング上位の3元系組成 100 件および 3000 件を用いると、ランダムサンプリングに比べ、1300 倍および 500 倍程度の効率で、合成可能な化合物が存在する組成を発見することができる。4元、5元の組成に対しても同様の結果が得られた。

また、電気陰性度などから導出される化学組成記述子を事前知識として用いる推薦システムの方法を提案した[研究成果(論文発表)2]. その結果、化学組成記述子を事前知識として用いれば、新規無機化合物の発見を加速できることがわかった。さらに、行列・テンソル分解で用いられる One-hot 表現と化学組成記述子を組み合わせることにより、既知データが少ない対象における推薦システムの高性能化にも取り組んだ。Factorization machines により推薦システムを構築した結果、化学組成記述子を考慮することにより、既知データが少ない対象に対する性能を向上させることができることがわかった。[論文執筆中]

これらの方法により、新規無機化合物の発見が大幅に加速されることが期待される。

このように、本研究項目では、多様な化合物を統一的に記述可能な記述子を導入できた。また、多くの材料科学データに対して本研究の化合物記述子が有効であることを示すことができた。よって、本研究項目の目的は達成できたと考えている。

3. 今後の展開

研究項目 I 結晶構造記述子を利用した高精度原子間ポテンシャル構築

研究期間内において、本研究の原子間ポテンシャルは多元系への応用の段階まできた。しかし、現状の方法では系に含まれる元素の組み合わせに比例した数のモデル係数を推定する必要があるため、多くの元素から構成される系では推定すべき係数の数が膨大になってしまう。今後、このような推定すべき係数の数を抑えながら高精度なポテンシャルを作る方法を導入したいと考えている。また、本研究の原子間ポテンシャルを使って、欠陥を含む構造における原子シミュレーションなどの応用を進めていきたい。

研究項目 II 元素記述子, 結晶構造記述子を利用した物性予測モデル構築手法の開発



現在も継続中である無機結晶データベースの結晶構造分類,第一原理計算データベースに基づいた結晶構造探索を進めていきたい.特に,第一原理計算データベースに基づいた結晶構造探索は,採用する特徴量や機械学習手法によって,効率が大幅に変わる.今後,様々な系において効率的に結晶構造探索ができるような汎用的な方法論を模索していきたい.

4. 自己評価

研究目的の達成状況

本研究において設定した目的は、機械学習モデルに適した一般的な記述子を考案すること、および物性予測モデル構築することにより記述子の有効性を実証することであった。研究項目 I では、高精度な MLIP が構築可能な系統的・網羅的な構造記述子およびその生成方法を導入することができた。また、導入した記述子を用い、多くの物質において高精度な原子間ポテンシャルを構築することができた。研究項目 II においては、多様な化合物を統一的に記述可能な記述子を導入でき、多くの材料科学データに対して本研究の化合物記述子が有効であることを示すことができた。よって、本研究項目の目的は達成できたと考えている。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

手法開発,第一原理計算によるデータベース構築,プログラミング,機械学習の実行など,本研究の大部分は代表研究者が単独で実行した.一方で,機械学習の専門家との研究会を定期的に開催し、さきがけ「マテリアルズインフォマティクス」の研究者(烏山先生、志賀先生)らと研究協力を実施し、研究代表者だけでは難しい融合研究を実施した.また、機械学習の専門家(京都大学:鹿島先生など)と定期的に交流し、上述の推薦システムなど融合研究としての成果が上がった。

物品としては、主に並列計算機および大容量メモリ搭載計算機を導入した。並列計算機を用いて、大量の第一原理計算を実施した。その結果、本研究で必要となった大きなデータセットを作成することができた。また、導入した大容量メモリ搭載計算機を用いて、大きなデータセットを用いた機械学習を行った。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む) 研究項目 I 結晶構造記述子を利用した高精度原子間ポテンシャル構築

- 1. 本研究の原子間ポテンシャルは、材料科学や物理、化学の分野において、中心的な役割を果たしてきた従来の原子間ポテンシャルを置き換える革新的なものであり、今後の原子間ポテンシャルの主流になると期待される.
- 2. 第一原理熱力学計算による熱力学量や物性の算出に基づいた非経験的な材料設計は、材料科学全体において革新的な取り組みであり、本研究の原子間ポテンシャルはそれを達成するための基礎となるものである。本研究の高精度原子間ポテンシャルにより、第一原理熱力学計算の応用範囲が限りなく拡がると期待される。
- 3. 高精度原子間ポテンシャル構築のためのソースコードおよび構築した原子間ポテンシャルを公開することを今後予定しており、本研究の原子間ポテンシャルが広く利用されることが期待される.

研究項目 II 元素記述子, 結晶構造記述子を利用した物性予測モデル構築手法の開発



- 4. 本研究で導入した記述子は、予測する物性に対する経験的・物理的法則を必要としないため、経験的・物理的法則が存在しないような複雑な現象を含んだ物性を簡便に予測することができると期待される.
- 5. 本研究の物性予測モデルや推薦システムの方法では、物性未知の材料に対して物性を高速に予測することが可能であるため、膨大な数の材料候補の中から材料探索を行うことが可能となる。特に、四元系以上の化合物の数は膨大となる上、実験データの少ない化合物がほとんどである。そのため、四元系以上の材料を対象にした材料探索において、特に威力を発揮すると期待される。
- 6. 無機化合物の推薦システムにより得られている化学組成に対する合成可能性スコアのリストを公開することを今後予定しており、実験の研究者がリストを簡単に参照できるような環境を整えることができれば、新規無機化合物合成の第一歩として利用されることが期待される.

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- A. Seko, H. Hayashi, H. Kashima and I. Tanaka, "Matrix- and tensor-based recommender systems for the discovery of currently unknown inorganic compounds", Phys. Rev. Materials 2, 013805 (2018).
- 2. A. Seko, H. Hayashi, I. Tanaka, "Compositional descriptor-based recommender system for the materials discovery", J. Chem. Phys. 148, 241719 (2018).
- 3. A. Takahashi, A. Seko, I. Tanaka, "Linearized machine-learning interatomic potentials for non-magnetic elemental metals: Limitation of pairwise descriptors and trend of predictive power", J. Chem. Phys. 148, 234106 (2018).
- 4. A. Seko, H. Hayashi, K. Nakayama, A. Takahashi, I. Tanaka, "Representation of compounds for machine-learning prediction of physical properties," Phys. Rev. B 95, 144110 (2017).
- A. Takahashi, A. Seko and I. Tanaka, "Conceptual and practical bases for the high accuracy of machine learning interatomic potentials: Application to elemental titanium", Phys. Rev. Materials 1, 063801 (2017).

(2)特許出願

研究期間累積件数:O件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

- 1. 招待講演, A. Seko, Linearized machine learning interatomic potentials for metals and recommender system for the discovery of unknown materials, Total Energy and Force Methods Workshop 2018 (Cambridge University, Cambridge), 2018/1/9.
- 2. 招待講演, A. Seko, Applications of machine learning to materials data, IPAM workshop: Optimization and Optimal Control for Complex Energy and Property Landscapes (UCLA, Los Angeles), 2017/10/4.

- 3. 招待講演, A. Seko, Applications of Machine Learning Techniques to First-principles Data, ENGE 2016 (Korea, Jeju), 2016/11/7.
- 4. 招待講演, A. Seko, First-principles interatomic potentials via compressed sensing, TMS 2016, 2016/2/18.
- 5. 招待講演, 世古敦人, 材料科学データにおける機械学習の応用, 日本物理学会共催シンポジウム 2018/3/25.

受賞

1. 世古敦人, 本多記念奨励賞, 第一原理計算に基づいた熱力学計算手法および材料設計 手法の開発と応用, 2016/5/27.

著作物

- 1. A. Seko, A. Togo and I. Tanaka, Descriptors for Machine Learning of Materials Data, in Nanoinformatics (Springer, 2018).
- 2. A. Seko, K. Toyoura, S. Muto, T. Mizoguchi and S. Broderick, Progress in nanoinformatics and informational materials science, MRS Bulletin 43, 690–695 (2018).
- 3. I. Tanaka and A. Seko, Toward Materials Discovery with First-Principles Datasets and Learning Methods, Chap. 9 in Information Science for Materials Discovery and Design (Springer, 2016).
- 4. 世古敦人, 田中功, 第一原理計算と機械学習を用いた材料物性予測, 固体物理 52 (11), 733-741 (2017).
- 5. 田中功, 松永克志, 大場史康, 世古敦人, 材料電子論入門—第一原理計算の材料科学 への応用 (2017).



研究報告書

「高精度 DFT-MD 法とデータ科学を融合させた新規高濃度電解液探索」

研究タイプ:通常型

研究期間: 2015年12月~2019年3月

研究者: 袖山慶太郎

1. 研究のねらい

リチウムイオン電池(LIB)は現在、高容量化や高出力化といった性能向上に向けた様々な次世代蓄電池の開発が、精力的に進められている。しかし必要とされる「高性能化」や「安全性向上」といった複数の機能を同時に両立させるような新規材料を、電池の種類に応じた数だけ探し出すには多大な時間が必要となる。材料探索スピードの加速が産業界からも強く求められている。これら二次電池は正極、負極、そして電解液から成っており、各構成要素それぞれに対して最適な材料探索の必要がある。正極および負極固体材料の探索に関してはこれまでに数多くの報告がある一方で、Li イオン伝導を担う電解液材料は、LIB が商業的に発売されて以来現在に至るまで同じものが使用され続けている。さらにこの唯一の電解液についても、近年開発された新しい高電位正極材料では使用できないことが分かっている。高電位にも耐えられる新規電解液材料の開発は、現在の LIB 開発において最も優先度の高い課題となっている。

このような状況の中、LIBにおいて最も開発が遅れている電解液材料の開発を加速するため、液体の電子状態と構造を高精度に計算できる第一原理分子動力学計算(DFT-MD)法とデータ科学手法を組み合わせた、広範囲かつ効率的な新規材料探索手法を確立する。特に本研究では LIB の電解液を扱うため、高耐久性や高速充電など複数の機能を同時に満たす材料開発が要求される。これら複数の機能を電池の使用用途に応じて適切に最適化できるような手法の開発を目指す。具体的には、(1)特定の機能向上に関与する特徴量(記述子)の多数の候補の中からの自動抽出、(2)特定の機能を予測した新規電解液材料の自動提案、を行うことで、上記目的達成を目指す。

2. 研究成果

(1)概要

電解液材料探索をマテリアルズ・インフォマティクスを用いて効率的に行うためには、様々な 電解液材料のそれぞれの機能をいかに求め、そしてそれに関係する特徴量を収集するかが重 要になる。本研究テーマでは、第一原理計算を用いて電池機能と特徴量を求め、その間の関 係性をデータ科学を用いて抽出し、新たな電解液材料パラメータを見つけることを目指す。(図 1)

データ科学を用いた電解液探索を行うために必要な学習用データベースを得るため、高精度 DFT-MD 計算および量子化学計算による電解液データベースを構築した。DFT-MD 法は計算コストが高いため、ベイズ最適化の手法を用いて優先的に計算する材料を選びながらデータを収集した。大量の計算データを集めるため、計算自動化によるハイスループット計算手法も利用した。本研究テーマでは、これまでにリチウムイオン電池で使用されてきた典型的電解液を優先的に計算した。



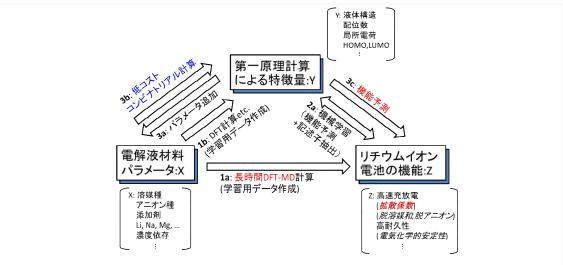


図 1. 電解液材料のマテリアルズ・インフォマティクス

得られたデータベースとデータ科学手法を用いて、電解液の機能向上に関与する記述子の自動抽出を行った。具体的には、多変数線形回帰(MLR)、LASSO、および線形回帰による全状態探索(ES-LiR)法を用いて、溶媒分子の Li イオンに対する配位エネルギーおよび融点を予測し、その際に相関性の高い記述子を抽出した。その結果、ES-LiR 法が最も高精度に予測が可能なことを確認し、さらに ES-LiR 法を用いて作成したウェイトダイアグラムにより、どのような記述子が求めたい機能に効いているかを信頼性高く示すことができることを確かめた。さらに ES-LiR 法で得られたウェイトダイアグラムを用いることで、どの特徴量を使うとどれくらい予測精度が向上するかを逐一調べることが可能となり、特徴量を計算(実験)するコストと、求めたい機能の予測精度のバランスを考えた材料探索が可能になることを見出した。また、非線形回帰手法である、ガウス過程による全状態探索(ES-GP)を本系に適用した結果、予測精度が飛躍的に向上することを確認すると共に、特徴量抽出に関しては ES-LiR 法の方が理解しやすい結果を与えることも分かった。

現在、上記知見を考慮した自動溶媒分子設計を行っており、新規電解液材料提案を目指した検討を行っている。

(2)詳細

研究テーマA「蓄電池用電解液のデータベース構築」

新規電解液探索を実現するため、まずは量子化学計算を用いた溶媒分子の計算結果を収集し、データベース化した。具体的にはキシダ化学株式会社のカタログより、バッテリーグレードの溶媒 103 種に関して関して単分子クラスターモデル計算(B3LYP/cc-pVDZ)を行った。さらにLi イオンに配位した構造に関して構造最適化を行った。ここで得られた各溶媒分子のLi イオンに対する配位エネルギー、Li-O原子間距離、Li に配位している O原子の Mulliken 電荷、HOMOおよび LUMO のエネルギー準位、双極子モーメント、分子体積の計算値と、さらにカタログ上の融点、沸点、引火点、分子量、密度を集めてデータベース化した。さらに、本データベースを参照しながら、DFT-MD 法を用いた電解液のトラジェクトリーデータベースを構築した。具体的には実験の密度に対応したセルを作成し、そこにLi イオンを一つ加えて DFT-MD 計算を行うこと



で平衡化した構造に対し、さらにNVEアンサンブルによるシミュレーションを行うことでトラジェクトリーを収集した。DFT-MD 計算は計算コストが高いため、ベイズ最適化の手法を量子化学計算データベースに対して用いることにより、計算を行う順番を配位エネルギーが高くなるものから優先的に行った。量子化学計算を用いたデータベースに関しては、その後の MI 手法を試すためにも有用であり、研究目的は達成されたが、DFT-MD 法によるデータベースに関してはまだ 103 種全てのデータが得られていないため、未達の部分が残っている。

研究テーマB「蓄電池用電解液における特徴量抽出手法の適用」

蓄電池用電解液材料の特性を予測する記述子を自動抽出することを目指し、上記 103 種の量子化学計算データベースから、Li イオンの配位エネルギーと融点を予測する記述子抽出を行った。MI 手法として多変数線形回帰(MLR), LASSO, 線形回帰による全状態探索(ES-LiR)法を用いた機能予測を行った(図 2)。その結果、ES-LiR 法が最も精度が高いことを確認した。また、図 3 に ES-LiR 法により得られたウェイトダイアグラムを示す。白色部はその記述子を使用していないことを示しており、横軸は予測精度の高いものから順に 25 種の記述子の組合せパターンを示す。これにより、どの記述子が抽出されたかを信頼性高く選ぶことができる。配位エネルギーに対しては溶媒酸素の Mulliken 電荷および Li 酸素間の距離が安定的に機能説明能力を持つことが分かる。さらに本ウェイトダイアグラムより、11-13 番目に予測精度のよかった特徴量の組合せに Li-O 間距離は含まれないことがわかる。これは、計算コストのかかる Li-O 間距離という特徴量を計算しなくても、それなりに良い予測精度で欲しい物性を予測することが可能なことを示している。ES-LiR 法を利用することで、特徴量を計算(実験)するコストと、求めたい機能の予測精度のバランスを考えた材料探索が可能になることを見出した。

さらに非線形回帰手法である、ガウス過程による全状態探索(ES-GP)を本系に適用した結果、予測精度が飛躍的に向上することを確認した。一方で、潜在的な特徴量抽出に関しては ES-LiR 法のように特定の特徴量が選ばれているようなダイアグラムが得られず、線形回帰の 方が人間による解析が行いやすいという結果も得られた。

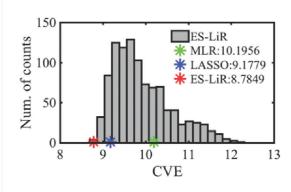


図 2. 各データ科学手法で得られた Li イオン配位エネルギー予測に対する CV エラー

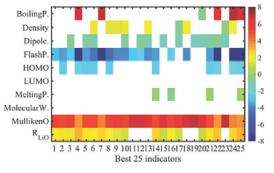


図 3. 配位エネルギー予測精度の高い記述子群のウェイトダイアグラム

PRESTO

3. 今後の展開

これまでに得られている DFT-MD トラジェクトリ―のデータベースを完成させ、それを用いた物性値予測と特徴量抽出を行うと共に、データベース公開を行う。さらに新規電解液材料の候補分子を大量に自動生成し、必要な機能に関係している特徴量を元にしたスクリーニングを行うこと

で候補分子の数を絞る。その後、実験研究者と共同で実用に耐えうる候補の選択と合成を行い、機能の検証を進める。

4. 自己評価

新規材料探索に必要な特徴量の抽出方法や新規材料の自動生成技術を利用可能になったという点において、ある程度の研究目的は達成されたと考えている。しかし、DFT-MD 法によるトラジェクトリーデータベース作成に時間がかかっており、まだ完成していない点などは今後の課題となる。研究費の大部分を外部スーパーコンピュータの使用費に利用してデータベース作成をしており、これを今後外部に公開することは、最も直接的な科学技術に対する波及効果となる。また社会・経済への波及効果を得るためには、上記の材料探索用技術を蓄電池用電解液材料に適用し、産業界の実験研究者と共同で新規材料の合成と検証を今後行う必要がある。さらに、本技術は電池材料に限定されるものではないため、より広範な材料系への適用を今後検討していく。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- Keitaro Sodeyama, Yasuhiko Igarashi, Tomofumi nakayama, Yoshitaka Tateyama, Masato Okada, Liquid electrolyte informatics using an exhaustive search with linvear regression, Phus. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 22585–22591.
- 2. Jianjui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Eriko Watanabe, Koji Takada, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, Fire-extinguishing liquid electrolytes for safe batteries, Nature Energy, 2018, 3, 22-29.
- 3. Koji Takada, Yuki Yamada, Eriko Watanabe, Jianhui Wang, Keitaro Sodeyama, Yoshitaka Tateyama, Kazuhisa Hirata, Takeo Kawase, Atsuo Yamada, Unusual Passivation Ability of Superconcentrated Electrolytes toward Hard Carbon Negative Electrodes in Sodium-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(39), 33802–33809.
- 4. Martin Callsen, Keitaro Sodeyama, Zdenek Futera, Yoshitaka Tateyama, Ikutaro Hamada, The Solvation Structure of Lithium Ions in an Ether Based Electrolyte Solution from First-Principles Molecular Dynamics, J. Chem. Phys. B, 2017, 121 (1), 180-188.
- 5. Yuki Yamada, Kenji Usui, Keitaro Sodeyama, Seongjae Ko, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries, Nature Energy, 2016, 1, 16129.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等) 主な学会発表

1. マテリアルズ・インフォマティクスによるリチウムイオン電池の電解液材料探索, 日本化 学会 第99春季年会 ATP特別企画, 招待講演, 袖山慶太郎, 甲南大学 岡本キャンパ

PRESTO

ス(神戸)、2019年3月17日

- 2. マテリアルズ・インフォマティクスによる蓄電池用電解液材料探索, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 特別シンポジウム講演, 袖山慶太郎, 名古屋国際会議場(名古屋), 2018 年 9 月 18 日
- 3. DFT-MD 法を用いた界面被膜解析とマテリアルズ・インフォマティクスによる電解液探索, 第 391 回電池技術委員会, 招待講演, 袖山慶太郎, 東京工業大学, 蔵前会館 くらまえホール(大岡山), 2018 年 3 月 6 日
- 4. First-principles molecular-dynamics study for solid-liquid interface film, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), (Session of "Advanced Materials and Technologies for Electrochemical Energy Storage Systems"), Keitaro Sodeyama, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, Hawaii, USA, May 21-26, 2017. (アメリカセラミックス学会)
- 5. 第一原理分子動力学計算による高濃度 Li 塩電解液の反応解析: Li イオン電池の新規材料探索に向けて, 資源素材学会平成 29 年度春季大会, 招待講演, 袖山慶太郎, 千葉工業大学(千葉), 2017 年 3 月 27-29 日

受賞

- 2017HPCwire Awards (Best Use of HPC in Manufacturing, Readers' Choice),
 2017 年 11 月
- 2. NIMS-トヨタ次世代自動車材料設計センター2015 年度センター表彰, 2016 年 3 月 著作物
- 1.2 次電池の固液界面・電解液反応の第一原理サンプリング解析,館山佳尚,袖山慶太郎,後瀉敬介, 奥野幸洋, 固体物理. 52(11) (2017).



研究報告書

「大規模データに基づく電子物性予測のための深層学習技術の創出」

研究タイプ:通常型

研究期間: 2015年12月~2019年3月

研究者: 瀧川 一学

1. 研究のねらい

物質・材料の計測や量子化学計算による電子物性の大規模なデータの蓄積とそのデータベース整備により、帰納的な知識・法則性の発見やデータに基づく予測へのこれらのデータの利活用の期待が高まっている。そこで本研究課題では、ここ数年、劇的な技術発展を遂げ多様な応用分野の標準を塗り替えている機械学習の枠組みである「深層学習」の最新知見に基づき、電子物性を高速・高精度に予測するデータ駆動型の計算技術の確立を目的とする。本研究により、対象個々に必要となる高コストな量子化学計算を、即時に結果が得られるデータ駆動型予測で置き換え、幅広い種類の可能な候補物質・材料の電子物性の網羅的自動探索のための高速な予測計算基盤技術を提供すると共に、大規模データから獲得された機械学習モデルの逆過程の解析による逆設計支援や、物性を支配する要因・法則性の帰納的理解を得る方法論の技術的検討を通して、計算科学とデータ科学を融合させた新物質・材料探索のための新たな道筋の創出を目指す。

本研究で答えを出したい科学的問いとは「深層学習技術を駆使すれば、大規模な事例データの背後に潜む量子化学的な法則性やパターンを帰納的に模倣(近似)できるのだろうか?」というものである。本課題では有機低分子の電子物性予測をターゲットとして、三次元の電子密度表現に基づくVolumetric 深層学習技術および分子グラフ表現に基づく深層学習技術を用いた予測技術を創出し、電子物性の機械学習近似性について定量的理解を得ることを目指す。またマテリアルズインフォマティクス関連領域での連携として機械学習技術を用いた共同研究も積極的に推進する。

2. 研究成果

(1)概要

近年、計算コストの高い第一原理計算による電子物性予測の代理モデルとして深層学習をは じめとする機械学習によるデータ駆動予測が着目され、様々な研究が行われている。本課題 では、このような大規模データに基づくデータ駆動型の電子物性予測として深層学習技術を 主とする機械学習技術に着目し、大きく分けて次の3項目について研究を行った。

研究テーマ A「電子密度表現に基づく Volumetric 深層学習技術の創出」 研究テーマ B「分子グラフ表現に基づく深層学習技術の解析と特徴付け」 研究テーマ C「マテリアルズインフォマティクス分野での機械学習の利活用の推進」



(2)詳細

研究テーマ A「電子密度表現に基づく Volumetric 深層学習技術の創出」

最も広く利用されている第一原理計算手法として密度汎関数法がある。その理論的背景である Hohenberg-Kohn 定理によれば電子物性は全電子密度の汎関数として表現でき、各電子の波動関数を経由せずとも全電子密度で決まる。この汎関数が明示的に構成可能ならば電子物性予測は可能であるが、この主張は存在定理であって陽にその汎関数が分かるわけではない。

そこで電子物性予測の機械学習による近似可能性を評価する上で、全電子密度から電子物性の汎関数を直接機械学習によって近似する手法を構築した。まず、オープンデータとして公開されているHと7原子以下のC,O,N,Fからなる網羅的な有機低分子の電子物性データ(QM9データセット,133,885分子)の機械学習による分析と、3D全電子密度データの計算とデータベース整備を行った。この際、データが大規模となるため格納方式や実装についても技術研究を行なった。こうして得られた大規模データを元に、3D全電子密度を入力としデータ中から学習できる13物性を出力とするVolumetric深層学習モデルの設計と評価を行った。特に3D畳み込みに基づく計算ユニットに基づく各種構造を画像(2D)から拡張し、Skip接続、並列畳み込みニット、Squeeze-and-Excitationユニットなどの技術を用いて、物理的にGPUメモリに格納できる制約のもとでの効果的モデル設計の研究を行った。また、拡張として、各原子の全電子密度を重畳しただけの3D表現や人工的なポテンシャルによる3D表現からアップサンプリングやデコンボリューションを用いて3D to 3Dの Volumetric深層学習技術を設計し全電子密度の予測を行った。後者は近年先行研究でHohenberg-Kohn mappingと呼ばれる写像の一例となっており、これを初めて3D深層学習によってend-to-end・data-drivenで構成することができた。この結果、大規模データに基づく電子物性予測の機械学習近似性が確認できた。

3D の畳み込み深層学習は画像ベースの場合、パラメタが増える上、3D 情報を 2D に射影し膨大な既存データが利用できる 2D の学習済み深層学習モデルをうまく組合せることで 3D より高い予測が得られる場合がほとんどであり、有用性が不確かであった。一方、電子密度の場合は明らかに 2D 射影では不十分でありまた学習済みの 2D モデルも利用できないことから 3D 深層学習による直接的な機械学習は一つの有力なアプローチであると考えられる。本研究ではリアルタイムなランダムデータ拡張を学習過程に導入して回転や並進普遍性自体もデータから獲得する end-to-end なアプローチであり今後さらなる精密化にも取り組みたい。

研究テーマB「分子グラフ表現に基づく深層学習技術の解析と特徴付け」

さきがけ課題の研究開始頃より、Google や DeepMind の一連の論文を契機とし、分子構造の グラフ表現を入力とする深層学習モデルによって電子物性予測を行う手法が機械学習分野 で急速に注目をあびるようになった。そこで上記の電子密度からの学習と並行し、分子グラフ



を入力とする機械学習・深層学習モデルについて研究を行った。その結果、実際の予測精度は入力の分子グラフにおいて各原子にどのような原子特徴ベクトルを用いるかに依存しており、分子グラフの深層学習は画像や音声と比べ end-to-end な学習が依然難しいことが明らかになった。例えば、入力グラフ表現が複数可能な場合、その入力をAttention機構で選択する深層学習モデルを用いれば精度向上が見られた。

この原子特徴ベクトルはケモインフォマティクス分野の原子不変量に由来するものであり、有 機分子をバーチャルスクリーニングなどの統計的予測モデリングで扱う際の「表現」の問題で ある。分子グラフを入力とする深層学習は主に分子を構成する各原子の近傍部分構造による 特徴づけに基づくものがほとんどである。この各原子近傍の部分構造特徴を用いる経験則は SchNet 法など他の分子物性予測の深層学習法や、創薬分野での機械学習アプローチ(ECFP 法や WL カーネル法など)でも共通しており特に生物活性の統計的予測モデリング(定量的構 造活性・構造物性分析)において一定の地位を確立したヒューリスティクスである。一方、特に 制約しないで任意の部分構造による特徴づけも考えられる。「グラフ」が離散的な表現であり 可能な部分構造が組合せ的・指数的な種類となることを考えると、どのような部分構造に着目 して予測が行うのが良いかは事前には全く非自明である。そこでグラフ表現に基づく機械学 習の基礎研究として、あらゆる部分構造から選択的に予測に必要となるものを同定しながら 線形予測を行う手法(研究成果の論文2)、および、同様の設定で適応的部分構造選択を伴う 決定木アンサンブル法により非線形予測を行う手法(研究成果のグラフの機械学習に関する 国際会議発表)を開発した。またグラフを各原子近傍の部分構造の生起カウントとみなせば、 これは自然言語処理の bag of words に類似した bag of subgraph 表現となる。この表現は各グ ラフについて独立に非常に高速なアルゴリズムで得られるため、教師付きの確率トピック分析 法(sLDA, DiscLDA, MedLDA)などによる分子データ分析も行なっている。また化学反応ネット ワークや化合物対ネットワークなどグラフのグラフに対する深層学習法の研究も共同研究とし て行った。

研究テーマ C「マテリアルズインフォマティクス分野での機械学習利活用の推進」

上記 A と B の主テーマと並行して、機械学習によるデータ駆動予測をマテリアルズインフォマティクスで活用する共同研究を推進した。研究代表者は研究開始以前には、材料科学に関わる研究を行っていなかったため、さきがけ研究開始後に繋がりができた共同研究者が持つ問題やデータに対して機械学習研究を行った。

特に、研究開始時に科研費のナノ構造情報に関する新学術領域に参画していた北海道大学・触媒科学研究所の研究グループ(清水研一・高草木達)と共に不均一触媒の研究に対するデータ駆動型研究を開始した。開始時に最初に取り組んだ課題が、伝統的に触媒の活性を見積もるのに使われている d-バンド中心を電子状態計算なしで機械学習によって予測するものである。この研究では、二元合金の d-バンド中心は簡単な元素に関する特徴量から高精度で予測できることを示した(研究成果の論文 1)。この結果は英・王立化学会(RSC)のオンラ



インマガジン Chemistry World に取材を受けた記事「Machine-learning accelerates catalytic trend spotting」として取り上げられ、また、不均一触媒に関する機械学習活用のレビュー (Nature Catalysis 1, 2018 や AIChE 64(7), 2018)でも取り上げられた。また、米・化学会(ACS) の年会のセッション Machine Learning for Catalysis Research にも招待され発表・討論を行った。その後、清水グループの課題は JST CREST のマテリアルズインフォマティクス領域に採択され引き続き、電子状態計算結果からの機械学習(研究成果の論文 3,4)、文献データ・実験データからの機械学習(論文準備中・企業共同研究など)の研究を進めている。他にも研究成果の論文 5 や北海道大学・理学部化学科(領域のさきがけ研究者 2 名が在籍)をはじめとして共同研究で機械学習手法を利活用する研究を推進しており、有機分子に関する研究は北海道大学の世界トップレベル拠点・化学反応創成研究拠点(WPI-ICReDD)採択(研究代表者はPI の一人)や科研費・挑戦的研究(萌芽)等、次の課題へも繋げることができた。

3. 今後の展開

本研究課題で対象とした分子構造からの電子物性予測の精度向上はこの順問題の逆プロセスである望ましい電子物性を持つ分子構造の探索の前提である。開発した深層学習技術に基づいて高精度な予測が可能になれば、この逆問題も近年の関連技術の進展(代理モデル最適化、逐次実験計画、ベイズ最適化など)を活用してアプローチすることが期待できる。

また現状ではすでに大規模な計算結果データが利用可能であった有機低分子のデータセットに基づく評価・分析を行ってきているが、原理上はポテンシャルや電子密度表現は固体へも拡張可能である。したがって、様々な対象について本課題で得た手法を用いて、こうした実際の材料探索へ活用する手法を確立することが次なる課題と言える。

また、物質材料科学分野全般でのデータ駆動型のアプローチの研究も今後さらに進めていく予定である。特に、不均一系触媒や化学反応の探索・設計については、密に連携できる共同研究グループができつつあり、物質材料研究を加速化するための方法論として、専門家とともに最も効果的なデータ駆動型予測の利活用の研究を進めたい。

4. 自己評価

研究代表者は本さきがけ研究への参画以前には全く物質材料科学には関わっていなかったことを考えると、本課題で得られた「全て」は共同研究連携も含めて、本さきがけ課題により始めて可能となったものである。もし採択されていなければ研究代表者が物質材料科学という新分野に関わることも、本課題で得られた知見や技術も確実に生まれていないという意味で非常に有益な研究活動であったと考える。本さきがけ課題終了後も、引き続き物質材料科学におけるデータ駆動型研究について関わっていく技術的知見や共同研究グループも色々と得ることもできた。

また、主関心であった深層学習技術は手法的にも計算機環境的にもさきがけ実施期間に日進月歩で進展したため、こうした各種の知見をリアルタイムで効果的に「深層学習技術の創出」という主課題の技術研究を進めるのに役立てることができ、さきがけ終了後も長く技術的土台となる様々な知見や技術を得ることができた。研究費についても主課題である Volumetric データの深層学習はとにかくメモリ・ストレージ・GPUなどが揃わないとなかなか実データを処理できないが、本課題支援のもとサーバー・ワークステーションの効果的な調達により研究を進める貴重な環境を構築することができた。

一方で、境界領域特有の問題により、専門的知見や知識習得や研究実施については困難も多くあった。物質材料科学に関してはゼロからのスタートであったため、より具体的にテーマを研磨していく際にはどのような方向が良いのか下調べや技術的検討に非常に時間がかかった。採択直後には、予定していた共同研究者との連携ができなくなり、分野の専門的知見や基礎的な知識を得るだけでも大変苦労した。また主領域が情報分野のため、学生の参画も1名を除いて得られず、実質は調査・構想からデータ整備や実装まで、通常の情報科学の研究や学生指導と並行して、実施する形となった。主テーマに関しては各種研究成果とデータは得られているが、現在のところまだ論文化にまで至っておらず、どのような筋で発表するか、どのような媒体に発表するか、などは引き続き最終年度内で試行錯誤し検討予定である。

新規分野へのチャレンジとして新しい問題に対する興奮や新しい知識や技術や発見、新たなネットワークによる共同研究、境界分野ならではのたくさんの試行錯誤や苦労、は考えてみると、すべてが新しい分野である物質材料科学のデータ駆動型アプローチを成立させるのに欠かせない要素であり、実施期間中に生まれた様々なシード研究を含めて、潜在的に多大な波及効果をもつと考えられ、そうした出口を見据えて今後も取り組んでいきたい。

成果還元の点では不満の残る進捗とはなったものの、総合的・科学的には非常に有益な研究活動ができたと考える。本さきがけ領域への参画は研究代表者の研究キャリアの上でも分水嶺のようであり、様々な新たな技術課題とチャレンジ、様々な領域の研究者との人脈、様々な新しい問題と発見、などこれからの研究人生の上でも貴重な研究活動となった。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. Takigawa I, Shimizu K, Tsuda K, Takakusagi S. Machine-learning prediction of d-band center for metals and bimetals. RSC Advances. 2016; 6: 52587-52595.
- 2. Takigawa I, Mamitsuka H. Generalized sparse learning of linear models over the complete subgraph feature set. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. 2017; 39(3): 617–624.
- 3. Toyao T, Suzuki K, Kikuchi S, Takakusagi S, Shimizu K, Takigawa I. Toward effective utilization of methane: machine learning prediction of adsorption energies on metal alloys. The Journal of Physical Chemistry C. 2018; 122(15): 8315–8326.
- 4. Hinuma Y, Toyao T, Kamachi T, Maeno Z, Takakusagi S, Furukawa S, Takigawa I, Shimizu K. Density functional theory calculations of oxygen-vacancy formation and subsequent molecular adsorption on oxide surfaces. The Journal of Physical Chemistry C. 2018 (in press)
- 5. Pham T L, Kino H, Terakura K, Miyake T, Tsuda K, Takigawa I, Dam H C. Machine learning reveals orbital interaction in materials. Science and Technology of Advanced Materials. 2017; 18(1): 756–765.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)



(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(Book Chapter) Takigawa I, Shimizu K, Tsuda K, Takakusagi S, Machine Learning Predictions of Factors Affecting the Activity of Heterogeneous Metal Catalysts. Nanoinformatics. 2018;45–64.

(Invited Talk) Takigawa I, Machine learning predictions of factors affecting the activity of heterogeneous metal catalysts, "CATL: Machine Learning for Catalysis Research", The 255th ACS (American Chemical Society) National Meeting, New Orleans, LA, March 18–22, 2018.

(国際会議発表) Shirakawa R, Yokoyama Y, Okazaki F, Takigawa I. Jointly Learning Relevant Subgraph Patterns and Nnonlinear Models of Their Indicators. The 14th International Conference on Mining and Learning with Graphs (MLG 2018) (KDD'18 Workshop), London, U.K., August 20, 2018

(招待講演) 瀧川一学, 分子のグラフ表現と機械学習, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 特別シンポジウム「インフォマティクスへの招待」~機械学習・インフォマティクスは応用物理をどう変えるか?~,2018年9月18日,名古屋国際会議場.

(招待講演) 瀧川一学,機械学習は真の発見に寄与できるのか? MI2I・JAIST 合同シンポジウム(情報統合型物質・材料開発イニシアティブ・北陸先端科学技術大学院大学) データ科学における予測と理解の両立を目指して一分かるとは何か? -, 2018 年 5 月 21 日, JST 東京本部別館 1 階ホール.

(サイエンスカフェ) 瀧川一学, 第 97 回サイエンス・カフェ札幌, 見えるものを見る AI 見たいものを見る人間~機械に「正しく」学習させるには~. 紀伊國屋書店札幌本店 1F インナーガーデン, 2017 年 10 月 1 日



研究報告書

「実験・計算データのマイニングと精密結晶構造解析との融合による逆問題可解な 材料設計技術の開発」

研究期間: 2015年12月~2019年3月

研究者: ダム・ヒョウ・チ

1. 研究のねらい

本研究では、情報科学理論分野で発展目覚ましいデータ駆動型アプローチであるデータマイニング・機械学習と、材料科学分野で広く用いられている理論アプローチである第一原理計算、実験アプローチである精密結晶構造解析とを融合させ、材料科学の複雑データを整理・記述する方法を構築することである。さらに、構築した記述方法を活用して物質の構造物性の各要素からなる関係構造や物理法則を帰納的に解明する手法の開発とそれを用いた新材料の探索・設計手法を開発する。

本研究では、第一原理計算の結果は、物理方程式を通して得られるデータと捉えた上で、実験結果と対比、統合させることが可能である。これにより、理論、計算、実験という手法によらず、全ての結果は広義の「データ集合」として一元的に扱えるようになる。このデータ集合に対し主観や経験に頼ることなくデータ科学各技術を駆使して、設計プロセスにおける物質群の構造物性の各要素からなる関係構造(各変数間の連動性・セマンティック構造)を、帰納的にデータから学習することにより、構造物性に関する物理法則を可視化し、材料設計方針の決定を助ける。また、逆問題である材料設計をデータ科学技術の活用によって実行可能にする手法を提案する。本研究のねらいはデータ駆動型の固体材料設計方法の基盤技術を築くことと、開発した手法を合金磁石材料の研究へ適用することであり、新規磁石材料の設計やその磁気特性を予測する。

本研究は理論手法の確立と新規磁石材料の設計をねらいとして、以下の3点の目標を定める.

- ① 磁石材料の計算データと実験データからなる集合構築、及び結晶学の知識を活用した材料の記述子の設計と、物質のデータからデータマイニング・機械学習を駆使した記述子の選択・抽出
- ② 線形及び非線形推定法を活用したスパースモデリングによる, 構造物性の各要素からなる関係構造(各変数間の連動性・セマンティック構造)を解析する手法の確立
 - ③ 開発した手法の活用による構造推定の解法の確立

本研究で確立する解析手法は、磁石材料のみならず幅広い固体材料の研究に適用できる。また、実験データと第一原理計算からのモデル化が難しい物質群の現象への解明に大いに貢献できる。さらに、理論計算と実験を方法とデータの両側面での統合的な解析方法にブレイクスルーを促し、ポスト次世代スパコン時代を見据えた解析手法開発の発展に貢献する。



2. 研究成果

(1)概要

本研究は磁性材料を舞台に、材料研究とデータ科学の融合を円滑・効率的に行うために、下記の基礎技術を開発した。

- 1) 多種元素が混在する複雑材料の構造物性を表現できる原子軌道と配位子場の情報を取り入れた OFM 記述子
- 2) 開発した記述子 OFM よってデータから説明性の高い構造物性の法則学習技術
- 3) 開発した記述子 OFM よってデータから推論可能な物質空間の可視化技術 OFM 記述子は構造物性の研究開発に予測性と説明性を両備された材料記述子であり、材料 物性データを開拓する有名なライブラリである Matminer にも実装され、高い評価を得ている. 人間の理解を助ける手法の開発を目的に、独自に開発したデータから物質の構造物性に関する記述型データマイニング技術はデータに潜む構造を簡潔で人間の理解が容易な形で引き出し、可視化する汎用性の高いであることを確認した[3,4,5]. さらに、開発してきたデータ科学技術を用いて、
- 4) 元素置換規則によって Nd-Fe-X 化合物の安定構造の探索を行い, 第一原理計算を用いて理論評価を行なった結果, 開発した手法を用いると, 効率的に安定構造を探索できることが確認した.

(2)詳細

研究テーマ1:多種元素が混在する複雑材料の構造物性を表現できる原子軌道と配位子場の 情報を取り入れた記述子の設計

この研究テーマの実行に当たって、まず磁石化合物データベースの整理・構築を行った. 構造記述子として原子軌道場行列を化合物の結晶構造情報から計算を実行し、物性記述子として全磁気モーメント、局所磁気モーメント、生成エネルギーなどの追加物性値計算を行って、データベースを構築した。強力磁石化合物の探索手法を確立するために、次元削減手法を用いて、構造記述子や物性値記述子から化合物の物性値を予測する方法を開発した。カーネル非線形回帰法と全探索による変数選択法の組み合わせを用いて、構造記述子としての原子軌道場行列から化合物の全磁気モーメント、局所磁気モーメント、生成エネルギーを高い精度で予測できることがわかった。

① データベースの構築

658 種類の希土類遷移金属化合物(RT)の構造が Materials Project データベースから獲得した. これらの化合物を構成する遷移金属 T は{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Rh, Pd,Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au}から選ばれ、希土類金属 R は{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}から選ばれる. 物性値に関しては金属サイトの局所磁気モーメントに注目し、密度汎関数法[Jain 28,29]を用いて計算し、データベースに加えた。さらにデータベースに 1510 種類の RTX 化合物の構造や1311 種類の TTX 化合物や 707 種類の TT 化合物の構造とそれらの密度汎関数法を用いた計算から得られた生成エネルギー値を加えた。



② 構造記述子の設計

中性原子の電子配置情報から、各原子軌道の電子占有状態を辞書とし($\{s^1, s^2, p^1, p^2, \dots, p^6, d^1, d^2, \dots, d^{10}, f^1, f^2, \dots, f^{14}\}$), one-hot ベクトルを用いて記述し、局所構造は原子軌道行列を用いて記述する。[1]

例) Na 原子の電子配置は[Ne]3s¹と塩素原子の電子配置は [Ne]3s²3p⁵から図1で示したように塩素で形成される八面体サイトに入る Na 原子の局所構造を原子軌道行列を使って記述する事ができる. 行列の各行と列は電子が占有する原子軌道状態に対応し, 行列の成分は局所構造における原子軌道間の Voronoi 解析から得られる配位数に対応する.

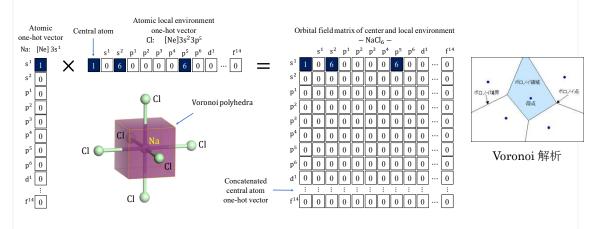


図1. 原子軌道行列による材料の局所構造の記述

③ データベースからの学習

非線形回帰法と変数選択法の組み合わせを用いて、上記の構造記述子としての原子軌道場行列から化合物の局所磁気モーメント、生成エネルギーの予測機を学習した。高い精度で局所構造から局所磁気モーメントを予測できる事と材料の構造から生成エネルギーを予測できることがわかった。研究分野で開発される最新構造記述子との比較を行なった。組成及び結合状態が複雑でない材料系に対しては新規開発した原子軌道場行列記述子の適用で同程度の物性の予測精度を得られる事がわかった。また、組成及び結合状態が複雑材料系に対しては新規開発した原子軌道場行列記述子が原子軌道情報を含有する事によって、従来の構造記述子と比べて、圧倒的な高い予測精度をもたらす事がわかった「1.2」

研究テーマ2: 開発した記述子 OFM よってデータから説明性の高い構造物性の法則学習技術や推論可能な物質空間の可視化技術の開発

開発した OFM 構造記述子を基にした幾何学的な距離が類似度評価として活用することが妥当であることが確認できたため、局所距離を活用した多様体学習法(ISOMAP)を活用して、物質群の構造記述子による多次元空間から次元縮約を行い可視化および整理を行った(図2). 結晶構造のデータは、数値の構造記述子ベクトルの形をしているためユークリッド空間上の点集合と同一視できる. しかし、安定な結晶構造のデータはユークリッド空間の一部分(データ空間)にのみ存在し、多次元空間の多様体を成すと仮定する. 通常、データ間距離はユークリッド距離を用いが、ISOMAP法では に 近傍グラフの最短経路長を用いる. k 近傍部分は低次元ユークリッド距離で近似され、局所的な距離をつなぎあわせて大域的



な距離空間を作成することによって、局所座標系を張り合わせて構成されるリーマン多様体の推定が可能となる. ISOMAP 法の導入によって、安定な物質群のデータの構造記

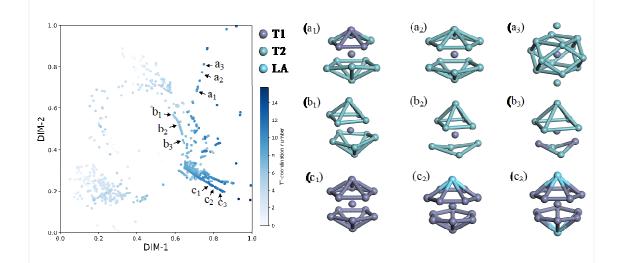


図2. 多様体学習を用いた物質群の局所構造空間の可視化および整理

述子の多次元空間における多様体性質を抽出し、多次元空間から次元縮約を行い可視化に成功した[2].

また、非線形回帰法と変数選択法の組み合わせにアンサンブル学習法の導入により、図6で示したように、合金化合物の Tc の予測精度の向上に成功した。合金化合物の Tc を事例として、データベースに入っている物質群の線形回帰モデル解析に基づいたグルーピング手法を開発した。さらに、得られた各グループの分類結果を分析するために決定木の学習を行い、それぞれのグループの決定する要素を明確にした。この一連の解析を行うことによって物質群の構造物性を実験家が馴染み・イメージしやすい形で自動的かつ系統的に可視化・整理する方法を提案した[3.4]。

研究テーマ3: 開発した手法の活用による構造推定の解法の確立

さらに、開発してきたデータ科学技術を用いて、元素置換規則によって Nd-Fe-X 化合物の安定構造の探索を行い、第一原理計算を用いて理論評価を行なった結果、開発した手法を用いると、効率的に安定構造を探索できることが確認した。

参考文献

- 1) T. L. Pham, H. Kino, T. Miyake, and *H. C. Dam, 等計 7 名, *STAM*, **18** (2017).
- 2) T. L. Pham, H. Kino, T. Miyake, and *H. C. Dam, 等計 6 名, *J. Chem. Phys.*, **148**
- 3) H. C. Dam, T. Miyake, *H. Kino, 等計 7 名, J. Phys. Soc. Jpn., 87 (2018).
- 4) D. N. Nguyen and *H. C. Dam, 等計 7 名, *IUCrJ*, **5** (2018)



3. 今後の展開

本研究は、高い精度で物性値を予測できる材料の記述子、材料構造物性機構を解明するために研究者の直観が働きやすい物質空間を可視化する手法、物質の構造物性の物理法則を帰納的に解明する手法一連の要素技術の開発・準備を行ってきた。本研究課題を遂行して、データ科学を取り入れて、材料開発研究を加速化するためには確立された実験・理論計算の知識や技術をデータ科学に合理的に取り入れることによって、各技術が協奏的に融合できる首尾一貫的したフレームワークを確立する必要であることが明確になった。また、機械学習は基本的に、結果や導出の過程を人間が判断できない形式になっている。そのために、本研究では記述子作成・データ比較・学習の各段階で、人間の理解を受け入れる形式を取り入れた。これによって得られるメリットは、2つある。まず仮説生成・仮説検証・仮説評価といった、人間の介入が必要な過程において、人による評価・判断が容易なことである。データ科学は相関関係しか導けず、現象を解明する為には適切に人間が介入する必要があるが、合理的に技術を適用することによってそれを支援し、解明の過程を加速することができる。次に、新規物質・新規現象の、従来データが無い領域では、機械学習は内挿問題から外挿問題に移行する。そして外挿問題に対応するデータ科学的手法は現在のところ存在しない、データ科学による新規物質の探索で、人間の評価が可能か否かは本質的な問題である。

それを踏まえて、本研究の今後の展開としては構造物性機構への説明性を備えたデータ駆動型 AI の革新的な融合フレームワークを確立する. 特に、応用面での成果だけに注目せず、研究者の閃き・理解・判断の要素も最大限に開拓することによって、人間と人工知能が共創するフレームワークの確立を目指す. 最終的には、実験による蓄積された経験・勘、理論計算による経験・論理、データ科学の帰納法的なアプローチによる知識の形式化を、合理的に統合する.

4. 自己評価

研究目的の達成状況:

本研究は理論手法の確立と新規磁石材料の設計をねらいとして、(1)有効な記述子の設計、(2)データからの構造物性の法則性を抽出できる技術、(3)新規材料の構造を推定できる解法の確立、3点の目標を定めた。(1)の研究目的に対しては構造物性の研究開発に予測性と説明性を両備された OFM 記述子を導入でき、材料物性データを開拓する有名なライブラリである Matminer にも実装され、高い評価を得ている。(2)の研究目的に対しては、独自に開発したデータから物質の構造物性に関する記述型データマイニング技術はデータに潜む構造を簡潔で人間の理解が容易な形で引き出し、可視化する汎用性の高いであることを確認した。さらに、(3)の研究目的に対しては、開発してきたデータ科学技術を用いて、元素置換規則によって Nd-Fe-X 化合物の安定構造の探索を行い、第一原理計算を用いて理論評価を行なった結果、開発した手法を用いると、効率的に安定構造を探索できることが確認した。全体として、全ての研究目的を達成できたと言える。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況):

研究実施体制として、研究補助員や学生研究補助を使って研究を加速化できた。また、予定通りの研究執行を行い研究に必要な機材を計画通りに導入した。上述2点を計画した研究計画通りにできたため、研究目的を達成することができた。



研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む):

本研究の研究成果から材料科学の研究へ説明性を備えたデータ駆動型 AI の革新的な融合フレームワークの確立が期待できる。特に、応用面での成果だけに注目せず、研究者の閃き・理解・判断の要素も最大限に開拓することによって、人間と人工知能が共創するフレームワークの確立することで社会・経済両面に大きな波及効果があると期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. T. L. Pham, H. Kino, T. Miyake, and <u>*H. C. Dam</u>, 等計 7 名, "Machine learning reveals orbital interaction in materials", *STAM*, 2017 年, **18**, 1, 756-765
- 2. T. L. Pham, H. Kino, T. Miyake, and <u>*H. C. Dam</u>, 等計 6 名, "Learning structure-property relationship in crystalline materials: A study of lanthanide transition metal alloys", *J. Chem. Phys.*, 2018 年, **148**, 20, 204106
- 3. D. N. Nguyen and <u>*H. C. Dam</u>, 等計 7 名, "Committee machine that votes for similarity between materials", *IUCrJ*, 2018 年, **5**, 6, 830-840
- 4. <u>H. C. Dam,</u> T. Miyake, *H. Kino, 等計 7 名, "Important descriptors and descriptor groups of Curie temperatures of rare-earth transition-metal binary alloys", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2018 年, **87**, 113801, Awarded Editor's Choice
- 5. ダム・ヒョウ・チ, 水上 卓, "第一原理計算とデータ科学的アプローチ", 化学と教育, 67 巻 2 号 in press

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載) 該当なし

- (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)
- 1) DAM Hieu-Chi, "Mining magnetic materials data", 招待講演, 日本磁気学会・第 40 回日本磁気学会学術講演会, 金沢大学(角間キャンパス), 2016 年 9 月 5 日~8 日
- 2) DAM Hieu-Chi, "データマイニングによる材料設計", 招待講演, 日本セラミックス学会・第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学(東広島キャンパス), 2016 年9月7日~9日
- 3) DAM Hieu-Chi, "Accelerating materials science research with data mining", 招待講演, Car-Parrinello Molecular Dynamics CPMD2017 Workshop, Tsukuba, 2017/10/18
- 4) DAM Hieu-Chi, "Determining physical and chemical properties for material systems with data mining", 招待講演, 255th American Chemistry Society National Meeting, Division of Catalysis Science and Technology, Machine Learning for Catalysis Research, New Orleans, LA, USA, March 18-22, 2018.
- 5) DAM Hieu-Chi, "データ科学手法の活用による物質空間の理解に向けて", 基調講演, 第 163 回 日本金属学会 2018 年秋期講演, 仙台, 2018 年 9 月 19 日~21 日



研究報告書

「材料開発を加速するための組織シミュレーション基盤技術の構築」

研究タイプ:通常型

研究期間: 2015年12月~2019年3月

研究者: 塚田 祐貴

1. 研究のねらい

材料開発において、所望の材料特性を得るためには、材料組織を適切に制御する必要がある。複相組織の場合、異相間の界面エネルギー、構成相の格子定数や弾性定数といった材料パラメータが組織形成に影響を及ぼす。しかし、実験的に特定の材料パラメータの値のみを変化させることは難しく、組織形成に対する材料パラメータの影響を理解することが困難である。材料開発を加速するためには、材料組織の違いを引き起こす材料パラメータとその影響度を理解し、合金の組成設計・材料パラメータ設計の高効率化に活用することが重要である。

材料科学の分野では、スケールの違いによって、第一原理計算から有限要素法まで様々な計算手法が活用されている。フェーズフィールド(PF)法は材料組織形成過程の計算手法である。PFシミュレーションには、組織を構成する単相の材料パラメータの値が必要となる。対象とする組織形成のPFモデルを構築し、材料パラメータの値を変更したPFシミュレーションによって材料パラメータと材料組織の相関を明らかにすることができれば、材料設計・開発の高効率化に結びつくと考えられる。

本研究では、構造材料の組織形成過程を再現可能な高度な PF モデルを構築し、そのモデルに含まれる複数の材料パラメータの値を任意の範囲で変更したシミュレーションを実施する。蓄積したシミュレーションデータと機械学習を用いて、計算コストの高い PF シミュレーションを用いずに材料パラメータと組織の関係を高速かつ網羅的に探索可能なシステムを構築する。また、そのシステムを活用することによって、組織制御のための材料パラメータ設計指針の提示を目指す。他方、PF モデルの中には値が不明な材料パラメータが存在することが多く、そのことが PF 法による組織予測を難しくしている大きな要因であることから、実験で得られる組織データを PF モデルに同化することでそのモデルに含まれる材料パラメータの値を推定・最適化する手法の構築を目指す。

2. 研究成果

(1)概要

ニッケル基超合金の高温クリープ中の析出相形態変化、および、鉄鋼材料のマルテンサイト組織形成の PF モデルをそれぞれ構築した。シミュレーションで得られた組織変化の速度、組織形態、組織形成に伴って生じる弾塑性場をこれまで報告されている実験データと比較し、実際の組織形成を再現可能な PF モデルを構築することができたと判断した。構築したモデルを用いて、材料パラメータの値を任意の範囲で変更したシミュレーションを実施し、そこで蓄積したデータをニューラルネットワーク(NN)に学習させた結果、材料パラメータの値から組織形成を瞬時に予測可能なシステムを構築することに成功した。このシステムを用いて、歴代のニッケル基超合金の析出相形態変化を予測した結果、高応力・短時間クリープにおける析出相



形態変化を遅滞させる方向に合金開発が進んできたことを明らかにした。一方、鉄鋼材料のマルテンサイト組織予測システムを用いて感度係数を算出した結果、材料パラメータが組織に及ぼす影響度が温度・組成条件によって異なることを定量的に示すことに成功した。

実験で得られる組織データを用いて材料パラメータの値を推定・最適化する手法の構築を試みた。まず、析出相のエネルギー計算に基づき、時効析出型 Mg 合金で観察される析出相形状から界面エネルギーおよび格子ミスマッチの値の推定を試みた。ガウス過程回帰と適応サンプリングを組み合わせた結果、析出相形状の予測値と実験値の誤差が小さくなる材料パラメータ条件を効率的に探索することに成功した。一方、データ同化の手法の一つであるアジョイント法に基づき、準安定相が関与する組織変化の実験データを用いて準安定相のギブスエネルギーパラメータの値を推定する手法の構築を試みた。PF シミュレーションで作成した疑似観測データを用いてパラメータ推定の試行実験を行った結果、PF モデルとアジョイントモデルを交互に解いて推定値の更新を繰り返すと、推定対象とした 3 つのパラメータの推定値が全て真値に収束することを確認した。準安定相が関与する組織データが得られれば、通常の相平衡実験では決定することが困難な準安定相のギブスエネルギーパラメータの値を推定することができると考えられる。

(2)詳細

研究テーマ A「高温クリープ中の組織予測に基づくニッケル基超合金の設計指針の提示」

ニッケル基単結晶超合金の高温ク リープ中に析出強化相(γ')が応力軸 に垂直方向に粗大化するラフト化現 象の PF モデルを構築した。商用合 金 CMSX-4 に対するシミュレーション を実施し、温度 1273 K、引張応力 100-160 MPa のラフト化速度を予測 することに成功した。図 1 に 1273 K-100 MPa の条件でのシミュレーショ ン例を示す。次に、PF モデルに含ま れる複数の材料パラメータの値を任 意の範囲で変更してシミュレーション を実施した。蓄積したデータを NN に 学習させ、材料パラメータ条件からラ フト化時間の高速予測を可能にし た。第1~6世代のニッケル基超合金 について、材料パラメータの値から

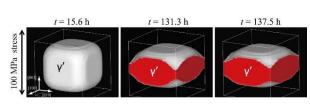


図 1 商用合金 CMSX-4 合金のラフト化シミュレーション (1273 K-100 MPa)

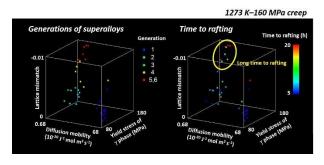


図 2 材料パラメータ空間におけるニッケル基超合金の世代とラフト化時間の関係

1273 K-160 MPa のクリープ条件でのラフト化時間を予測し、材料パラメータ空間にプロットした結果を図2に示す。この結果から、160 MPa という高応力・短時間クリープ条件におけるラフト化を遅滞させる方向に合金開発が進んできたことが明らかとなった。



研究テーマB「高強度鋼の組織形成に及ぼす材料パラメータの影響の定量的理解」

低炭素鋼のマルテンサイト変態組織形成のPFモデルを構築した。図3にFe-0.1 mass%C、600 Kの条件でのシミュレーション例を示す。結晶構造変化に起因する3つのバリアントドメインがクラスターを形成する様子や、変態相内部とその近傍に高密度の転位が導入される様子が再現されている。次に、PFモデルに含まれる材料パラメータの温度・組成依存性を考慮した上で、0.1~0.4 mass%Cのマルテンサイト変態温度領域における組織形成を計算した。蓄積したデータをNNに学習させ、材料パラメータ条件からマルテンサイト組織の特徴量(バリアントド

メインサイズや転位密度 など)の高速予測を可能 にした。学習済み NN を 用いて感度係数を算出 することにより、図 4 に示 すように、マルテンサイズ)に 対ける材料パラメータの 影響度が温度・組成条件 によって異なることを定 量的に示した。

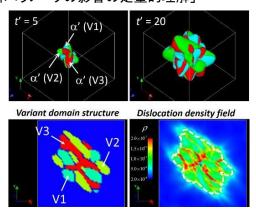


図 3 マルテンサイト変態シミュレーション(上段)およびバリアントドメイン構造と転位密度分布の関係(下段)

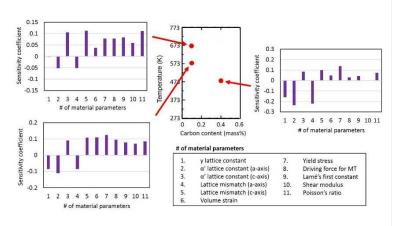


図 4 マルテンサイト組織のバリアントドメインサイズに対する材料パラメータの感度係数(マルテンサイト相の体積率は 10%)

研究テーマ C「析出相形状の実験データを活用した材料パラメータ推定」

析出相形状は、母相と析出相の界面エネルギー、弾性エネルギーのバランスによって決まる。時効析出型の Mg 合金においては、ロッド状あるいは板状の様々な析出相が観察されている。時効熱処理によって析出相のサイズや形態を制御するためには、界面エネルギーや格子ミスマッチの情報が必要である。しかし、ナノスケールかつ異方的な形状を有する析出相の

パラメータを実験的に決定するのは困難である。 本研究では、析出相形状を回転楕円体近似し、析出相のエネルギー(界面エネルギー)が界面エネルギー、格子ミスマッチ、析出

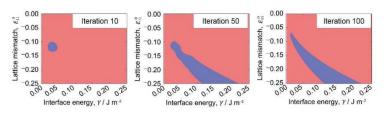


図 5 MgZn₂ の形状の実験データを活用した材料パラメータ推定結果(青色部分が析出相のアスペクト比の予測値と実験値の誤差が小さくなる領域)



相のアスペクト比の関数として計算できることに着目し、析出相形状の実験データから界面エネルギーおよび格子ミスマッチの値の推定を試みた。Mg 合金における棒状の MgZn2 相のパラメータを推定した結果を図5に示す。材料パラメータ空間内の1点のエネルギー計算に1時間ほどの時間を要するが、ガウス過程回帰と適応サンプリングを組み合わせることによって、100点ほどのエネルギー計算により、析出相のアスペクト比の予測値と実験値の誤差が小さくなるパラメータ領域(図中の青色部分)を推定することに成功した。

研究テーマD「組織データを活用した準安定相の材料パラメータ推定法の構築」

組織を制御する上で、組織を構成する相のギブスエネルギーの情報が必要である。しかし、平衡状態図に現れない相のギブスエネルギーを相平衡実験によって決定することは困難である。仮に、準安定相が関与する組織形成の PF モデルがあり、そのシミュレーション結果と直接比較できる実験データが得られる場合、シミュレーションと実験のミスフィットが最小になるように PF モデルに含まれるパラメータを推定・最適化できるはずである。本研究では、PF 法とデータ同化法(アジョイント法)を用いて、準安定

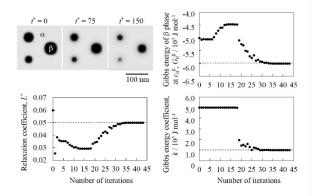


図6 アジョイント法による3つの材料パラメータの同時推定の試行実験(図中の破線はパラメータの真値)

相が関与する組織変化の実験データを活用して準安定相のギブスエネルギーパラメータの値を推定する手法の構築を試みた。仮想的な単結晶二相組織変化を例に、PF シミュレーションで作成した疑似観測データを PF モデルに同化し、3 つの材料パラメータの同時推定の試行実験を行った結果を図 6 に示す。ここでは、等温熱処理によって準安定相 $(\beta \ H)$ が消失して $\alpha \ H$ 相となる組織変化から、 $\beta \ H$ のギブスエネルギーおよび α/β の界面モビリティの値を推定した。 PF モデルとアジョイントモデルを交互に解いて推定値の更新を繰り返した結果、3 つの材料パラメータの推定値が全て真値に近づくことを確認した。 さらに、実験データの観測ノイズを考慮した試行実験を実施し、観測ノイズの大きさがパラメータ推定値の不確実性に及ぼす影響を明らかにした。

3. 今後の展開

研究テーマ A・B のように、組織シミュレーションと機械学習を融合した研究は、他の合金系の組織にも展開可能である。そのためにはまず、対象とする組織形成を再現可能な高度な PF モデルを構築する必要がある。研究テーマ A に関しては、今後、高応力・短時間クリープだけでなく低応力・長時間クリープにおけるラフト化時間の予測システムを構築し、種々の外部応力条件におけるラフト化時間とクリープ強度の関係を明らかにすることで、次世代合金開発のための材料パラメータ設計指針が得られると考えられる。

研究テーマCで構築した手法は、今後、様々な合金系に適用可能である。時効析出型合金に限らず、様々な合金系で析出相形状が実験的に観察されており、その実験データから材料

パラメータの情報を抽出することができると考えられる。また、研究テーマ D で構築した手法は、 準安定相の材料パラメータ推定法として普及する可能性がある。今後、構築した手法を実験 データに適用し、その有用性を示すことが重要である。

4. 自己評価

○研究テーマ A「高温クリープ中の組織予測に基づくニッケル基超合金の設計指針の提示」 歴代のニッケル基超合金開発をクリープ中のラフト化時間の観点で整理できた意義は大きい。今後、低応力・長時間クリープにおけるラフト化速度の予測システムも構築し、ラフト化時間と長時間クリープ強度の関係を整理することができれば、外部応力の大きさに応じて、クリープ強度向上のための材料パラメータ設計指針を示すことが可能になると考えられる。

〇研究テーマ B「高強度鋼の組織形成に及ぼす材料パラメータの影響の定量的理解」

本研究で構築したマルテンサイト組織予測システムは、材料パラメータが NN の学習データ 範囲に入っていれば多成分系の合金についても適用可能であり、汎用性は高い。また、学習 済み NN はマルテンサイト組織に対する材料パラメータの感度の情報を有しており、その情報 を活用して温度・組成条件に応じて材料パラメータの設計指針を検討することで、高度な組織 制御が可能になると考えられる。

〇研究テーマ C「析出相形状の実験データを活用した材料パラメータ推定」

析出相のエネルギー計算とデータ科学手法(ガウス過程回帰および適応サンプリング)を融合することにより、析出相形状の実験データから材料パラメータの情報を効率的に抽出することに成功した。この手法は他の合金系にも適用可能であり、今後、析出相形状の実験データを活用した材料パラメータ推定法として普及することが期待される。

〇研究テーマ D「組織データを活用した準安定相の材料パラメータ推定法の構築」

準安定相が関与する組織変化のデータを活用して、熱平衡実験によって決定することが難 しい準安定相のギブスエネルギーパラメータの値を推定する手法を構築できた意義は大きい。 今後、構築した手法を実験データに適用し、その有用性を示すことができれば、準安定相のギ ブスエネルギー推定法として普及することが期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- Y. Tsukada, T. Koyama, F. Kubota, Y. Murata, Y. Kondo, Phase-field simulation of rafting kinetics in a nickel-based single crystal superalloy, Intermetallics, vol. 85, pp. 187-196, 2017
- 2. Y. Tsukada, E. Harata, T. Koyama, Phase-field simulation of the effect of yield stress on the martensitic transformation in low-carbon steels, Proc. of the 5th International Symposium on Steel Science, pp. 127–130, The Iron and Steel Institute of Japan, 2017



(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

- 1. [Invited] Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Murata, Three-dimensional phase-field simulation of rafting in a nickel-based superalloy, 2016 KIM-JIM Symposium, Busan, Korea, October 27, 2016
- 2. [招待講演] 塚田祐貴, 小山敏幸, 村田純教, フェーズフィールド法による鉄鋼材料のマルテンサイト変態シミュレーション, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 横浜情報文化センター, 2017年12月5日
- [Invited] Y. Tsukada, Y. Murai, T. Koyama, Relationship between material parameters and microstructure of martensite in low-carbon steels: a simulation study, Thermec' 2018 (International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials), Paris, France, July 11, 2018
- [Keynote] Y. Tsukada, E. Harata, T. Koyama, Phase-field simulation of the effect of temperature and yield stress conditions on the martensitic transformation in low-carbon steel, The 13th World Congress on Computational Mechanics, New York, USA, July 26, 2018
- [Invited] Y. Tsukada, T. Koyama, Prediction of martensite microstructure in steel by phase-field simulation and machine learning, The 19th KIM-JIM Symposium, Daejeon, Korea, October 25, 2018

•受賞

- 1. 塚田祐貴, 日本機械学会計算力学部門優秀講演賞「マルテンサイト組織形成に及ぼす 弾性相互作用エネルギー場の影響」, 2016 年 4 月 21 日
- 2. 塚田祐貴, 日本鉄鋼協会研究奨励賞「構造材料のミクロ組織形成解析」, 2017年3月15日
- 3. 塚田祐貴, 日本鉄鋼協会澤村論文賞「Phase-field simulation of habit plane formation during martensitic transformation in low-carbon steels」, 2017 年 3 月 15 日

*著作物

- 1. 塚田祐貴, 小山敏幸, 低炭素鋼のミクロ組織制御のためのフェーズフィールドシミュレーションと機械学習, 化学工業, vol. 69, pp. 65-69, 2018
- 2. 塚田祐貴, 小山敏幸, 材料組織変化の実験データを用いた材料パラメータ推定, マテリアルズ・インフォマティクスを用いた新材料開発へのアプローチ, 技術情報協会, 2019



研究報告書

「物性測定における『熟練』と機械学習の統合的アプローチ」

研究タイプ:通常型

研究期間: 平成 27 年 12 月~平成 31 年 3 月

研究者: 中島 千尋

1. 研究のねらい

情報統計力学の知見を最先端の実験データ処理に適用し、トップレベルの材料科学実験技術に機械学習手法を導入することで、飛躍的な精度と画期的な情報抽出を実現する。特に、実験研究者の斬新なアプローチや、複雑な手順へ熟練を十分に活かしつつ、それを最大限に補助するように機械学習を精選して導入・融合する形で、新規な基盤的手法を確立する。それをもって、日本独自のマテリアルインフォマティクスの形態を提案する。

新規な基盤技術のための萌芽的な実例を、以下の3つの研究課題を通して積み上げる。

課題[1] 実験機器の画期的利用法と圧縮センシングの併用による物質構造測定

課題[2] 複雑な手順を要する画像解析に対する機械学習の適用による自動化

課題[3] データ解析を用いた橋渡しによる複数の測定技術の統合

課題[1]は実験研究者の斬新な発想を活かし、機械学習の導入によって実用レベルの手法へと引き上げることを目指すもの、課題[2]は複雑・精密な手順への熟練を機械学習で再現することで自動化・効率化を目指すもの、課題[3]は従来個別の実験手法であったものを機械学習によって円滑に補完しあうことで統合的な新たな手法となすことを目指すものである。いずれも実験科学者の熟練を活かしつつ新規な手法を確立するための、それぞれ別の角度からのアプローチである。

2. 研究成果

(1)概要

HAADF-STEM 電子顕微鏡による金原子ナノクラスターの観測に圧縮センシングを導入し、3次元の原子配置の再構成に取り組んだ。電子顕微鏡による複数の撮像を利用した3次元構造の再構成は近年研究され始めた課題であるが、現在の電子顕微鏡はCT的な利用法を想定して作られておらず、多方向からの観測には大きな手間がかかる。また電子線照射の繰り返しによる観測フィールドのコンタミネーションならびに観測試料そのものの劣化を伴うため、多数の(逆行列の構成に十分な)観測データを得ることは実験原理的にも難しい。そこに少数の撮像からの高精度再構成が可能なアルゴリズムの導入により上記の汚染や劣化の軽減をはかり、2万原子程度のクラスターに対して3枚の撮像からの再構成結果を得た

再構成結果を吟味する過程で、結果の信頼性を評価する手法を開発する必要があった。圧縮センシングを素朴に実行して得られる結果は点推定によるものとなり、そのままではエラーバーを伴わない。そこで、観測データからのリサンプリングにより多数の再構成結果を生成し、その統計的性質(主に分散)から再構成の正否を判別する手法の開発に着手し、その手がかりとなる振る舞いを見出した。

また、リサンプリングから得られる分散は再構成結果に対するに留まらず、仮想的な観測点を設定し、その仮想観測の結果に対しても計算することができる。これを利用し、分散の大き



い観測点に対して実際の観測を実行して潰してゆくことで、測定精度を効率的に向上させてゆくことができると考えた。この手続きを用いた観測の最適化の手法を構想している。

(2)詳細

(A) HAADF-STEM 撮影像への圧縮センシングの適用 評価関数

$$L(x) = \frac{1}{2}||y - Ax||_2^2 + \frac{1}{2}|\lambda_1||Bx||_2^2 + |\lambda_2||x||_1$$

(x は原子愛知のベクトル(信号)y は観測データ、A は観測行列、B は全変動行列)に基づく 圧縮センシングと結合成分解析を用いて図 1(A)に示した3枚の撮像から図 1(B)に示した3次 元原子配置を得た。変数 x の総数は 125073、観測データ y の総数は 14672、得られた配 置の原子の総数は24571個。全原子配置の像を得るとともに、隣接する格子点における原子 配置の解析から、触媒活性が高いと見られる原子を抜き出した(図 1(C)参照)。

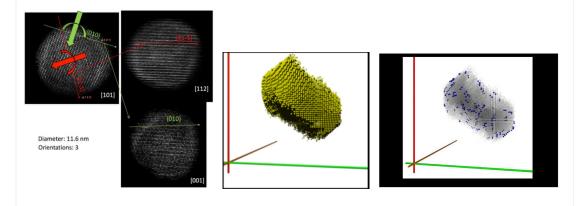


図 1: 左から、(A) HAADF-STEM による撮影像, それぞれ[001], [101], [112]方向から撮影。(B) 再構成した原子配置。(C) 触媒活性が高いと見られるサイトを抜き出した図。

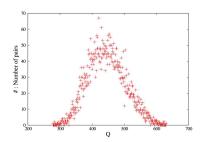


図 2: リサンプリングにより得られた Hamming 距離の分布(横軸は差異の見られた格子点の数、縦軸はヒストグラムの値)。

また、図 1(A)の観測データを確率 1/120 でランダムに欠損させて 120 個のリサンプリングデータを生成し、それぞれについて再構成を行うことで 120 個の再構成像を用意し、それらの間で差異を統計的に調べることで再構成結果のぶれを見積もった(図 1(C)参照)。



(B)圧縮センシング適用結果に対する信頼性評価

上記(A)で得られた結果に対し、前述の通りリサンプリングを利用した統計的性質の評価を行った。この点を掘り下げ、圧縮センシングにより得られた結果に対して誤差の評価、ならびに(ひいては)再構成の正誤判定を行う手法の開発に着手した。

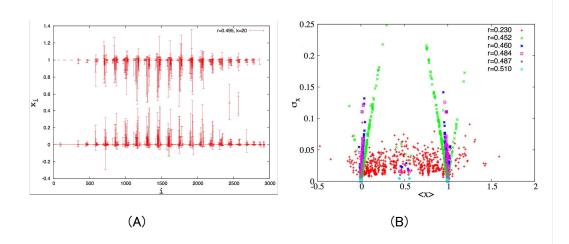


図 2 (A)原子配置の人工データに対してリサンプリングにより得られた変数別の期待値と分散 (横軸は変数×のインデックス、縦軸は再構成結果の期待値、エラーバーは分散)。(B)同人工 データのリサンプリングに関して、観測データ y の数を種々にとった場合の期待値-分散の散 布図。データ量(yの要素数)の多い観測(図中赤紫、青、緑の点)と少ない観測(図中赤点)で振る舞いが定性的に異なる。

圧縮センシングはより少ないデータから信号の再構成を可能にするとはいえ、Donoho-Tanner ならびに樺島-和田山-田中により解析されたように、正確な再構成に必要なデータの下限がある。電子線 CT の場合にも同様の下限があると考えるのが自然であるが、実データの再構成においては、Donohoらならびに樺島らのランダムな原信号の解析とは異なり、原信号にはほぼ必ず何らかの構造がある。多様な実データに見られる構造に対して再構成限界(相境界)を解析的に計算することは困難である。本研究では、要素数 2929、うち原子の占有数 599 の人工データの再構成に対して、リサンプリングにより得られる分散等を計算した。結果、全観測データ量に依存して、再構成された信号の変数別の分散の振る舞いに図 2(B)のような定性的な違いが見出された。

(C)リサンプリング分散を用いた観測点配置の最適化に向けて

観測データからのリサンプリングにより、仮想的な射影に対する結果 y の分散の計算を行った。射影軸の選択により予測分散の大きさは変わるが、軸が既存のもののいずれかに近い場合は分散の値は小さく、また既存のいずれの軸ともより直交に近い場合ほど分散が大きいことが見出された。(図3参照)

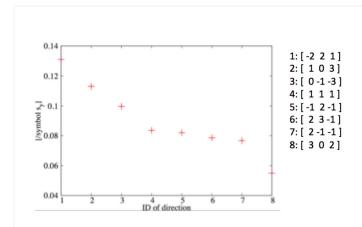


図 3: [001], [101], [112]の 3方向からの観測データからの再構成に対し、新たな方向(図右部)からの観測を加える場合の、y の分散(変数について平均)の値。

既存のものと近い方向についての射影は観測済のそれと類似するため新規な情報に乏しく、大きく異なる方向からの射影図ほど取得済みのいずれとも独立な情報を含むという直観が成り立つが、上記の結果はその意味で直観と整合する。この結果は直観との整合性の確認の域を出ていないが、これが計算結果として実証されたことはリサンプリングに基づく分散の大きさが独立な情報の度合いと関連することを意味しており、この分散を情報取得の指標とすることによる観測の最適化への期待を根拠づけるものである。

3. 今後の展開

圧縮センシングの応用研究は、その黎明期においては『いかに少ないデータで従来以上の推定結果が得られるか』を全面に出した研究が多かった。しかし今後は導入された各分野において、同手法の定着に伴い、もとの定量科学としての文脈に即した発展をするだろう。それに伴い、実データへの圧縮センシングの適用結果に対するエラーバー評価、ならびに正誤判の手法の重要性は増していくと期待できる。

リサンプリングにより予測分散を計算することによる観測点配置の最適化は、物性測定の効率化・省力化に直接つながることが期待できる。またこの手法はベイズ最適化と類似するが、分散を与える揺らぎのソースが異なる。この点についての情報科学的な研究も興味深いと考えられる。

4. 自己評価

原子クラスターに対する電子線 CT については、おおむね予定通りの成果を挙げることができた。また、圧縮センシングの結果に対する信頼性評価の手法開発は、当初の研究計画には入っていなかったが、電子線 CT の現状を勉強するうちに研究対象として組み込まれていった。これは当初の計画にあった内容を補完する上で必要な内容だったと考えている。また、リサンプリングによる予測分散を用いた観測の最適化も、同内容から発展したものである。

当初の計画とは異なる方向への発展が多く、全体的に題目と異なる内容となっていった点は反省すべきだと思う。しかしながら、電子線 CT を中心に、実験条件からくるデータ取得への制限について掘り下げることで、新たな問題意識ならびに研究の方針を発見できた点は今後の展開につながる成果だと考える。他方、当初計画に組み込んでいた課題には未着手のものがあり、これは今後の課題である。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

なし

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等) 学会発表

- 1. 中島千尋、"電子線 CT による原子像再構成における再構成可能性判定"、日本物理 学会第 73 回年次大会 講演番号 22aK703-2 (東京理科大学野田キャンパス, 2018/3/22-25).
- Chihiro H. Nakajima, "Electron beam CT using HAADF-STEM- Toward reliability evaluation of reconstruction with real data", 2nd PHYSICS INFORMED MACHINE LEARNING (Inn and Spa at Loretto, Santa Fe, USA, 2018/1/21- 25).
- 3. Chihiro H. Nakajima and Masayuki Ohzeki, "3D image reconstruction of a gold nano-cluster by compressed sensing", PHYSICS INFORMED MACHINE LEARNING (Inn and Spa at Loretto, Santa Fe, USA, 2016/1/19-22).

講演(招待講演・依頼講演等)

- 1. "TEM イメージからの 3 次元ナノポーラス構造の再構成"、応用物理学会結晶工学分科会主催:第22回結晶工学セミナー(工学院大学,2017/12/12)
- 2. "HAADF-STEM を用いた電子線 CT そして実データによる再構成の信頼性評価に向けて"、第 7 回計算統計物理学研究会 (東北大学, 2017/9/25-26)
- 3. "実験データ処理のマテリアルズインフォマティクス: CT 画像を例に"、土木学会応用力学委員会主催:応用力学フォーラム(岡山大学, 2017/1/20)

著作物

1. "TEM イメージからの 3 次元ナノポーラス構造の再構成"、応用物理学会結晶工学 分科会主催:第22回結晶工学セミナー(上記講演参照)講演概要



研究報告書

「発光・消光経路のデータベース化によるランタノイド発光センサーの分子設計指針 の構築」

研究タイプ:通常型

研究期間: 平成27年12月~平成31年3月

研究者: 畑中 美穂

1. 研究のねらい

発光センサーとは、環境変化・分子認識・化学反応により、発光の有無・強度・色が変わる分子のことであり、生体内や電子機器内での様々な物理量を測定するための「目」として広く用いられている。中でもランタノイド三価陽イオン(Ln³+)、特に Eu³+と Tb³+を含む化合物は、測定が簡便な可視光領域の発光を示すため、生体内プローブや航空機表面の温度センサーなど、幅広い分野で実用化されている。Ln³+化合物の発光・消光の起こりやすさを決めるのは、主に配位子の三重項励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)の交差点の安定性である。しかし、従来の量子化学計算法では、Ln³+化合物の PES 交差点の計算はほとんど不可能であった。報告者はこの状況を打開するべく、Ln³+化合物の励起状態の PES を近似的に記述する方法「エネルギーシフト法」を提案した。この近似法では、煩雑な励起状態計算を完全に回避し、一重項と三重項の基底状態の PES の情報のみから、励起状態の PES を構築するので、計算コストが小さくなるという利点がある。しかし、一種の化合物に対し、PES の交差点は多数存在するため、最安定交差点を求めるには、網羅的探索が必要であり、実在系化合物への適用には依然として困難が伴っていた。

そこで本研究では、多数のLn³+化合物について、PESの局所安定構造及び交差点をエネルギーシフト法を用いて計算し、計算結果のデータベースを構築する。得られたデータベースを元に、化合物と PES 交差点の安定性、または、発光・消光の起こりやすさと強い相関を持つ「説明変数 X」を抽出することで、望む発光特性を持つ Ln³+化合物を設計するための指針を構築し、新規 Ln³+発光材料の発見を促進することを目指す。これを達成することで、未知の配位子を持つ Ln³+化合物の発光・消光特性を高精度に予測し、合成・評価の実験計画に資する候補分子を、計算化学が先行して見つけ出すことを目指していく。

2. 研究成果

(1)概要

まず、様々な配位子を持つモデル化合物の局所安定構造及び交差点を網羅的に探した結果をデータベース化し、これを元に、複雑な実在系化合物の最安定交差点に至る分子振動モードを簡便に予測するシステムを構築することを目指した。予備的な検討から、発光の経路上にある交差点のエネルギー準位は、その近傍の局所安定構造とほとんど変わらないことが分かったため、データベースには、消光の経路に相当する三種の構造(基底状態・配位子の三重項状態の局所安定構造及びそれらの PES 間の交差点)を収録することとした。化合物データベース PubChem に収録されている Eu³+錯体のモデル分子について、エネルギーシフト法を用いた計算を行い、データベース化したところ、データから次の法則を見出した。(i)交差点に



至る分子振動モードは、局所的な一部分の変角振動モードである。(ii)安定な交差点に至りやすい「部分」の序列(ランキング)がある。このランキングを実在系 Tb³⁺化合物に適用することで、複雑な化合物の最安定交差点の効率的探索や、強発光体の配位子設計に成功した。

この戦略によって様々な Tb³+錯体やその分子結晶の発光特性について、機構解明や理論的発光特性予測を達成することができたが、Eu³+化合物に関しては、その発光強度を交差点の安定性のみで説明できない事例が複数あった。そこで、1995 年以降に出版された原著論文から Eu³+錯体の発光量子収率の実験値のデータを抽出し、実験値を目的変数とする PLS 回帰モデルを構築した。その結果、発光量子収率に大きく寄与する因子として、交差点のエネルギー以外にも、配位子から Eu³+への電荷移動(LMCT)の起こりやすさや補助配位子のかさ高さがあることを明らかにした。

さらに、Ln³⁺発光材料に限らず、化学分野一般への機械学習の効果的適用法についても検討した。その結果、自動反応経路探索で得られる多数の構造の自動分類や、触媒能の学習モデル構築による超高速触媒スクリーニングに機械学習が非常に有用であることを見出した。

(2)詳細

研究テーマ A「ランタノイド錯体の発光・消光経路のデータベースの作成と発光強度を決める 因子の抽出」

まず、様々な配位子を持つモデル化合物の局所安定構造及び交差点を網羅的に探した結果をデータベース化し、複雑な実在系化合物の中での最も安定な交差点に至る分子振動モードを簡便に予測するシステムを構築することを目指した。図1に示す通り、配位子の三重項励起状態(T1)からLn³+の励起状態(⑤D」)への経路(3)が発光の経路に、T1から基底状態(S0)への経路(6)が消光の経路に相当する。予

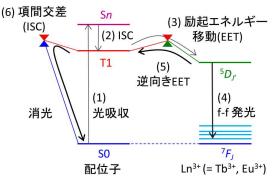


図1: Ln3+化合物の発光・消光過程

備的な検討として、様々な Tb^3 +錯体の交差点の計算を行ったところ、(3)の交差点のエネルギーは、T1もしくは Tb^3 +の励起状態のエネルギーに非常に近いことが分かった。そのため、データベースには、消光の経路(6)に相当する以下の三種の構造(S0 と T1 の局所安定構造、及び、S0 と T1 の交差点)を収録することとした。

化合物データベース PubChem の中から有機配位子を持つ Eu³+錯体を取り出し、そのモデル分子 450 種について交差点の探索を行った。450 種の内、基本骨格となる 8 種の化合物については、反応経路自動探索(GRRM)を用いた交差点の網羅的探索も行った。得られたデータを元に、配位子の構造式から、最安定交差点のエネルギーを予測する包括的な回帰モデルは構築できなかったものの、共通の基本骨格を持つ化合物群の枠組みの中では、最安定交差点のエネルギーを予測する回帰モデルを構築することができた。(例えば 1,3-ジケトン骨格を持つ配位子の場合、最安定交差点のエネルギーは、ジケトン部分のスピン密度に依存す



る。)さらにデータの解析を続けたところ、(機械学習を使わずとも)次の特徴があることを見出した。(i)最安定交差点に至る振動モードは、配位子の一"部分"の局所的な変角振動である。(ii)安定な交差点に至りやすい"部分"には序列(ランキング)がある。[5] 配位子の中に部分A、B、C が含まれる場合、ランキング上位の部分の変角振動に起因する交差点ほど安定になる。この部分のランキングは、一HC=N-, -N=N-部分が最上位で、これに続く代表的なものを挙げると、共役系複素環、1,3-ジケトン(アニオン)、電子供与基を持つフェニル基、電子求引基を持つフェニル基、カルボン酸・エステル・アミド、ケトンの順に続く。(ii)のランキングを用いることで、実在系巨大化合物に対しても、最も安定な交差点構造に至る振動モードを簡便に知ることができるため、交差点の網羅的探索の必要がなくなった。言い換えると、発光強度が強いことを説明・予測するためには、安定な交差点が一つもないことを示さなければならないため、様々な交差点を網羅的に探さなければならないという難しさがあったが、最安定交差点のみを決め打ちで求めることが可能になり、大幅な計算コスト削減を達成した。

実際に、上記のランキングを実在系 Tb³+化合物に適用することで、複雑な化合物の最安定交差点の効率的探索「「つや、強発光体の設計」「こに成功した。例えば、発光強度の弱い Tb³+錯体 1(図2)には(ii)のランキング最上位である-HC=N-結合が含まれている。この発光強度を強めるためには、-HC=N-部分をランキング下位の単結合に置き換えると(錯体 2-3)、-HC=N-結合部分の面外変角振動に起因する交差点が存在しなくなるため、強い発光を示すことが理論的に予測できる。実際に錯体 2 や、誘導体 4 の発光強度(量子収率)の測定結果は、予測通り錯体 1 よりも大きく上昇しており、本分子設計指針の正当性を示していた。[2-3]

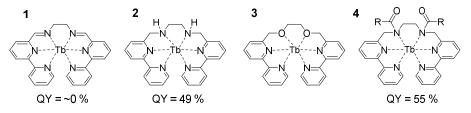


図 2 テルビウム錯体とその発光量子収率(QY)

ここまでの戦略で、種々の Tb³+錯体の発光強度の説明や理論的配位子設計には成功してきており、更に Tb³+錯体の分子結晶においても、最安定な交差点に至る振動モードは、孤立分子系の場合と変わらないことも明らかにした。[4] しかし、ここで新たな問題が生じた。Eu³+化合物の発光強度が、エネルギーシフト法で求めた交差点のエネルギーだけで説明できない事例が複数存在したのだ。Tb³+錯体に適用可能な方法が、なぜ Eu³+錯体には適用できないのだろうか?そこで、1995 年以降の論文から、アニオン配位子を一つ以上含み、室温条件下、溶液中で測定された Eu³+錯体の発光量子収率(実験値)のデータ480個を抽出し、この実験値を目的変数、配位子や溶媒の様々なパラメタを説明変数とする PLS 回帰を行った。その結果、光吸収を担う光アンテナ配位子の交差点のエネルギーの他にも、光アンテナ配位子の共有結合性パラメタや、補助配位子のかさ高さ、補助配位子の HOMO 準位等が発光量子収率に大きく寄与することが分かった。この結果から、交差点のエネルギー準位以外の因子の影響について、以下の三点のことが読み取れた。(i)補助配位子がかさ高い程、S0と T1の交差点に至る振動モードが抑制されるため、消光しにくくなる。(ii)光アンテナ配位子または補助配位子から Eu³+への電荷移動(LMCT)が起こりやすいほど、発光量子収率が低くなる傾向がある。



(iii)Tb³+錯体については発光強度を交差点のエネルギーから説明できたのに対し、Eu³+錯体についてはできない例があったのは、Eu が LMCT によって半閉殻 4f² なることから、上記(ii)の効果が顕著に表れやすいためである。(ii)(iii)の LMCT の効果は、本研究で用いた近似法(エネルギーシフト法)では考慮できない効果であったため、機械学習を用いた発光量子収率予測モデルを構築することで、初めて説明・予測が可能になったと言える。

以上のことから、Ln³⁺化合物に含まれる様々な配位子を持つモデル分子の交差点の情報をデータベース化することで、交差点の安定性を決める"部分"のランキングを見出しただけでなく、実験結果を目的変数とする学習モデルを構築することで、交差点の安定性以外にも、補助配位子のかさ高さや LMCT 等の因子が、発光強度(発光量子収率)に寄与していることを見出すことに成功した。これらのランキング・因子の情報は、効率的分子設計指針構築に大きく貢献するものである。

研究テーマ B「触媒反応の解析・設計における機械学習の効率的利用法の検討」

研究テーマ A では、消光の活性化障壁を決める PES の交差点に着目し、その網羅的探索のために、反応経路自動探索(GRRM)の一つである人工力誘起反応(AFIR)法を利用していた。化学反応においても同様に、反応の活性化障壁を決める遷移状態(TS)を AFIR 法によって網羅的に探索することができる。交差点のエネルギーは、局所的な構造変化によって決まるため、網羅的に探索してもその数は、数個~数十個程度しかなく、また、構造の分類も手動で簡単に行うことができた。しかし、TS の場合は、網羅的に探索することで数百個の構造が得られる場合があるだけでなく、その構造も複雑であるため、手動での分類が困難な場合が多い。そこで、テーマAの延長として、TSの網羅的探索や効率的解析に機械学習が利用できないか検討した。

一例として、不斉亜鉛錯体を触媒とするアルドール反応に着目し、AFIR 法を用いて生成物の立体選択性を決める C-C 結合生成段階における TS を探索した。得られた 480 個の TS を用いることで、生成物の立体選択比の実験結果を再現することはできたものの、TS の特徴を掴むことが困難であった。そこで、各 TS 構造をヘテロ原子間距離のベクトルによって表記し、教師なし学習(K-Means++法)を用いた構造の分類を行ったところ、反応物の接近方向毎に分類することができ、TS の特徴を容易につかめるようになった。

さらに、上記の検討で最も計算コストの高かった、TS の計算を回避し、触媒の構造の情報から、その触媒能(生成物の収率や選択性)を予測することができないか検討した。Scheme 1に示す反応物 5 から二種の生成物(6、7)を与える触媒反応に着目し、6 と 7 の収率の和と、6 と 7 の選択性過剰率を目的変数とする PLS 回帰を行った。 PLS 回帰において寄与の大きかった記述子に着目すると、化学的知見や量子化学計算による反応機構解析で重要度が高いと判明していた記述子だけでなく、予想外の記述子が重要なパラメタとして浮かび上がってきた。この PLS 回帰モデルを用いて未検討の 670 個の触媒を用いた際の収率及び選択性過剰率の予測を行ったところ、本反応に有用な触媒として新たに 27 種を発掘することができた。

Scheme 1



3. 今後の展開

本研究を通して、化学分野における機械学習の効果的活用法が見えてきた。従来の化学の勘や、量子化学計算による解析は、発光特性や触媒能といった性質に最も大きく寄与する因子を捉えることには成功していたが、それ以外の因子の効果については捉えることが出来ていなかった。本さきがけ研究を通して行った Eu³+発光材料と Pd 触媒の事例は、実験結果を目的変数とした学習モデルの構築、及び、そこからの重要因子の抽出によって、今まで捉えられなかった因子をも抽出できることを示唆している。現在、汎用的な化合物データベースの構築が行われているが、本研究のような実在系材料への応用を見据えて、材料として利用されている巨大分子の量子化学計算結果のデータベース構築が必要であると考えている。

また、Eu³⁺発光材料の事例は、量子化学計算によって直接的に計算できない量であっても、実験データと量子化学計算結果を組み合わせた学習モデルを構築すれば、その値の予測だけでなく、機構についても議論することが可能であることを示唆している。今回の研究では、比較的量子化学計算の適用しやすい系をターゲットとしていたが、今後、量子化学計算の適用が難しい化合物群・材料へ応用することで、データ駆動型の機構解析が可能になっていくことを期待している。

4. 自己評価

申請時に計画していた主テーマ「ランタノイド錯体の発光・消光経路のデータベースの作成と発光強度を決める因子の抽出」については、機械学習を行うためのデータベースを構築した結果、機械学習を用いなくとも最安定交差点における分子構造が予測可能であるという結論に至った。これによって、データ駆動で新たな化学的知見を得ることに成功し、交差点の効率的探索を可能にするという最終目標を達成することはできたが、機械学習を用いる機会がなかったため、従来の理論計算による研究の枠の中に収まってしまったという印象が拭えなかった。

そこで、化学分野における機械学習の効果的利用法を模索するため、研究ターゲットを Ln³+発 光材料から、化学反応全般に広げて検討を行うこととした。そのため、研究の進め方は申請時の計画とは大きく異なるものとなったが、この検討を通して、化学研究における様々な局面での機械学習の効果的適用法(例えば、多数の構造の自動分類法や、触媒能の回帰モデル構築による超高速触媒スクリーニングなど)を見出すことができた。特に触媒能の回帰モデル構築での知見から、目的変数に実験結果、説明変数に量子化学計算結果を用いるモデル構築の有用性を認識したことがきっかけで、Ln³+発光材料の二つ目のテーマである Eu³+化合物の発光量子収率の予測モデル構築の着想を得ることができた。

当初の研究計画では、実験データを集めることの難しさを理由に、目的変数として量子化学計算結果を想定していたが、この方法では、ある程度予見できる結果しか得られないのが現状であった。これに対し、目的変数に実験結果、説明変数に量子化学計算結果を用いる機械学習には、未知物質に対する高速スクリーニングを可能にするだけでなく、実験研究者・理論研究者のどちらも気付かなかった重要因子を抽出できる可能性があることを示すことができた。この方法は、発光材料・触媒反応の両方に対して有効であったことから、今後化学分野における機械学習の適用法のスタンダードになっていくことが期待できる。



5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. M. Hatanaka,* T. Wakabayashi, "Theoretical study of lanthanide-based in vivo luminescent probes for detecting hydrogen peroxide", *J. Comput. Chem.* **2018**, in press.
- 2. M. Hatanaka,* A. Osawa, T. Wakabayashi, K. Morokuma, M. Hasegawa, "Computational study on the luminescence quantum yields of terbium complexes with 2,2'-bipyridine derivative ligands", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20 3328–3333.
- 3. S. Ogata, N. Goto, S. Sakurai, A. Ishii, M. Hatanaka,* K. Yoshihara, R. Tanabe, K. Kayano, R. Magaribuchi, K. Goto, M. Hasegawa* "Alkyl chain elongation and acyl group effects in a series of Eu/Tb complexes with hexadentate p-electronic skeletons and their enhanced luminescence in solutions", *Dalton Trans.* 2018, 47, 7135-7143.
- 4. M. Hatanaka,* Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa,* K. Morokuma,* "Organic linkers control the thermosensitivity of the emission intensities from Tb(III) and Eu(III) in a chameleon polymer", *Chem. Sci.* **2017**, 8, 423–429.
- 5. M. Hatanaka,* Y. Tsuji, R. Ueshima, T. Wakabayashi, "The strategy to compute the most stable minimum seams of crossing between two potential energy surfaces", *Phys. Chem. Chem. Phys.* submitted

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等) 主な海外招待講演

- M. Hatanaka, "Computational study on the lanthanide luminescent materials", 43rd International Conference on Coordination Chemistry, Sendai, Japan, 2018/8/3.
- M. Hatanaka, "Application of Automated Reaction Path Search Method to a Systematic Search of Transition States: A Case Study on Asymmetric Catalytic Reaction", Computational Catalysis for Sustainable Chemistry, Tarragona, Spain, 2018/6/14.
- 3. M. Hatanaka, "Lanthanide Chemistry: Catalytic Reaction and Luminescence", The 21th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Kyoto, Japan, 2017/12/19.
- M. Hatanaka, "Computational study on the thermosensitivity of the emission intensities from lanthanide materials", 9th Asian Consortium on Computational Materials Science, Kuala Lumpur, Malaysia, 2017/8/9.
- M. Hatanaka, "Global Reaction Route Mapping Study on Asymmetric C-C Bond Formation", 4th Challenges in Computational Homogeneous Catalysis, Stockholm, Sweden, 2017/6/16.



受賞

1. 第 11 回 PCCP 賞

受賞題目: "Theoretical Study on the Lanthanide Chemistry: Structural Fluctuation, Catalytic Ability, and Luminescence".

著作物

- 1. 畑中美穂, "マテリアルズ・インフォマティクス ~データ科学と計算・実験の融合による材料開発~", pp 25-34, 情報機構(2018).
- 2. 畑中美穂, "データ数が少ない系におけるマテリアルズ・インフォマティクス技術の効率的活用を目指して", 日本化学会情報化学部会誌, 36, 2-4 (2018).



研究報告書

「強相関第一原理電子状態計算と分光学実験データの統合によるトポロジカル物質 の理論物質設計手法創出」

研究タイプ:通常型

研究期間: 27年12月~31年3月

研究者: 山地洋平

1. 研究のねらい

本研究課題では、多数の電子が強く相互作用することで発現する高温超伝導や強相関トポロジカル絶縁体といった特異な量子力学的な相を示す物質を設計するための指針を、理論科学、計算科学、及び実験科学を、データ科学的知見に基づいて統合し、導き出すことを目指しました。

固体中の1立法cmあたりアボガドロ数程度にも及ぶ多数の電子の振る舞いを理解することが、エレクトロニクスの礎です。単一金属元素からなる金属や合金、シリコン結晶などのバンド絶縁体の性質の多くが、自由フェルミ粒子系に基づいて有効的に記述できることが知られています。1920年代のゾンマーフェルトらの研究に始まり、ランダウら東西の偉大な物理学者によって精緻な理論が構築されてきました。その成果は、発見以来半世紀の間謎であった超伝導現象の、機構解明を導いたバーディーン-クーパー-シュリーファー(BCS)理論の基礎ともなりました。

その成功の一方、自由粒子に基づく描像では理解できない現象が 1980 年代から報告され始めました。磁場下の清浄な半導体界面で観測された分数量子ホール効果によって、電子間相互作用が、電子の電荷自由度が分割された奇妙な粒子、分数励起を生み出すことが明らかになりました。さらに、BCS 理論では理解できない高温超伝導が不良導体である銅酸化物で見つかり、電子間の相互作用が重要となる強相関電子系が一躍注目を集め始めました。

しかしながら、その後の急速な実験科学、理論科学、そして計算科学の進展を持ってしても、望む性質を示す強相関電子系を実現することは困難なままです。2次元系で実現した分数量子ホール効果を雛形として、一般の空間次元でも強相関トポロジカル絶縁体と呼ばれる分数励起を示す多体電子系が存在しうることが理論的に提案され、国際的な注目を集めています。しかし、現実の物質では未だその実現が確認されていません。銅酸化物における高温超伝導の発現機構についても、未だ議論が続いています。

本課題では、実験科学・理論科学・計算科学をデータ科学によって統合し、強相関トポロジカル絶縁体の母物質として期待されるイリジウム酸化物の理論物質設計を目指しました。この目的を達成するための方法論を確立すべく、これまで豊富な実験科学・理論科学・計算科学的成果が蓄積されてきた強相関電子系の典型である高温超伝導の超伝導発現機構の解明に挑みました。



2. 研究成果

(1)概要

強相関トポロジカル絶縁体の理論物質設計指針を目指し、実験科学・理論科学・計算科学をデータ科学によって統合した方法論を導くため、本課題では以下のように段階を踏みながら成果を上げてきました。本研究課題では、電子が他の電子や不純物、格子欠陥によって散乱される様子を記述する、自己エネルギーと呼ばれる物理量に着目しています。自己エネルギーを知ることで、計算科学による固体中の電子状態の記述法として標準的な密度汎関数理論の結果がどれほど現実の強相関電子系と異なるかを知ることができます。

現在の計算科学的手法による自己エネルギーの記述は日進月歩ですが、それでも強相関トポロジカル絶縁体の候補物質であるイリジウム酸化物や、銅酸化物高温超伝導体の、自己エネルギーの高精度な記述には至っていません。そこで、i)計算科学による『順解法』を用いた自己エネルギー計算手法の整備、ii)機械学習を用いた非線形逆問題解法による実験データからの自己エネルギー抽出、それらの成果を統合したiii)データ同化による自己エネルギーの高精度化を推進してきました。

i)においては、筆者らが開発を行ってきた汎用の量子格子模型の数値解法プログラムパッケージ[論文発表 1.]による強相関トポロジカル絶縁体相の研究[論文発表 3., 4., 5.]と自己エネルギー計算の推進[参考文献 1]、およびその入力情報となる電子状態を定義づけるハミルトニアンの導出のために、科研費プロジェクトとの連携による密度汎関数理論に基づくイリジウム酸化物及び銅酸化物高温超伝導体の第一原理有効ハミルトニアンの導出に取り組んできました[参考文献 2.]。

ii)においては、現状では実験データの蓄積で勝る銅酸化物高温超伝導体に着目し、実験科学者との連携の元、ボルツマン機械を用いた機械学習[論文発表 2.]による自己エネルギーの抽出法を構築し、超伝導状態における銅酸化物高温超伝導体の自己エネルギーを得ることに成功しました[参考文献 3.]。高温超伝導の起源に迫る隠された自己エネルギーのピーク構造を発見しています。

以上の成果を統合し、現在、i)計算科学による知見を事前知識として ii)で得られた機械学習 手法を高精度化し、iii)データ同化手法として展開を進めています。

(2)詳細

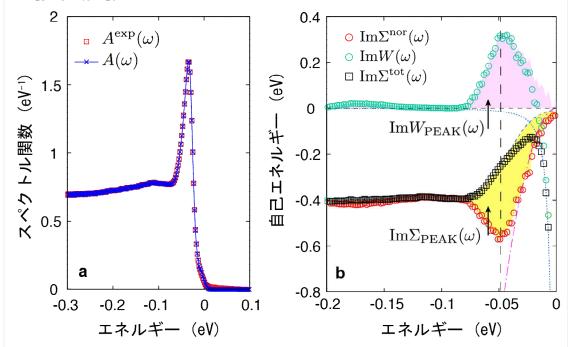
研究テーマ A「R2Ir2O7(R希土類元素)の自己エネルギー導出の順解法の整備」

強相関電子系の高精度自己エネルギー導出法として、オープンソース・ソフトウェアパッケージ HΦのヴァージョン 2 に、物性研究所『ソフトウェア開発・高度化プロジェクト』との連携の元、動 的グリーン関数計算機能の実装を行い公開しました[参考文献 1]。また、科研費基盤研究(S) 『強相関物質設計と機能開拓-非平衡系・非周期系への挑戦-』との連携の元、密度汎関数理 論に基づく多体摂動論による有効ハミルトニアンおよび自己エネルギー導出法の適用を進め てきました。(概要 i)に対応。)



研究テーマ B「走査型トンネル分光法および角度分解光電子分光法の実験データからの自己 エネルギー推定」

分光学実験データから自己エネルギーを抽出する方法論を確立するために、未だ実験データが多くはない R_2 Ir $_2$ O $_7$ から、純良な試料および実験データが豊富な銅酸化物高温超伝導体へと対象を修正しました。ボルツマン機械を用いた機械学習によって、特定の運動量 k およびエネルギー ω における電子状態の密度を表すスペクトル関数から自己エネルギーを再構成する方法論を開発し、典型的な銅酸化物高温超伝導体 Bi_2 Sr $_2$ CaCu $_2$ O $_8+\delta$ の角度分解光電子分光方の実験データに適用した。**下図** a には、超伝導転移温度が 90K である Bi_2 Sr $_2$ CaCu $_2$ O $_8+\delta$ の T=11K における、もっとも超伝導ギャップが大きな運動量 k でのスペクトル関数を示している (□: 実験データ、 \times : 推定された自己エネルギーから得られたスペクトル関数)。このデータから再構成した自己エネルギー(下図 b)を解析すると、常電導成分(○: $Im \Sigma$ $Im \Sigma$ Im



研究テーマ C「A の成果をフィードバックした ReIr2O7の自己エネルギー推定」

順解法によって得られた電子状態(研究テーマAの成果)を事前知識として、研究テーマBで得られた分光学データから自己エネルギーを推定する機械学習に取り入れ、自己エネルギー推定を高精度化すべく、現在研究を進めています。(概要 iii)に対応。)

研究テーマ D「分光学データから得られた自己エネルギーの解析と物質設計」

上記、研究テーマ B ですでに述べたように、分光学データから機械学習によって推定された自己エネルギーの解析から高温超伝導の起源に迫る成果を得ました。今後、 R_2 Ir $_2$ O $_7$ への自己エネルギー推定の適用と物質設計へと研究を進めていきます。(概要 ii)に対応。)



研究テーマ E「順解法の改良」

前述の基盤研究(S)との連携のもと、研究テーマBで得られた銅酸化物の自己エネルギーと順解法の計算結果との比較およびそこからの順解法へのフィードバックを現在推進しています。

研究テーマ F「非周期系への拡張」

研究テーマAおよびBで得られた強相関電子系に対する方法論を、材料科学の方法論へと拡張すべく、格子欠陥や結晶粒界などの非周期環境での自己エネルギーに着目して、基盤研究(S)における磁石材料研究およびスピントロニクスの実験研究者との連携を現在推進しています。

[参考文献 1] http://issp-center-dev.github.io/HPhi/index.html

[参考文献 2] M. Hirayama, <u>Y. Yamaji</u>, T. Misawa, and M. Imada, Phys. Rev. B 98, 134501(1-19) (2018).

[参考文献 3] Y. Yamaji, T. Yoshida, A. Fujimori, and M. Imada, submitted.

[参考文献 4]T. Kondo, et al., Nature 457, 296-300 (2009).

3. 今後の展開

銅酸化物高温超伝導体に止まらず鉄系超伝導体やBCS 超伝導体として知られている MgB_2 などの超伝導体にも本研究課題によって得られた自己エネルギー推定を適用し、高温超伝導の起源の普遍性と物質固有の性質を解明していくことが期待されます。また、 R_2 Ir $_2$ O $_7$ を始めとするトポロジカル物質の設計のみならず、遍歴磁性体や希土類磁石、およびそれらの粒界・界面における電子状態へと迫る手法へと展開し、スピントロニクス材料・磁石材料の磁気異方性などの応用上重要な性質と、電子間相互作用および局所的な原子環境との関係を明らかにし、材料特製の制御法の開拓へと展開することも期待されます。

4. 自己評価

本研究課題おける目標の達成は、後述のように重要な成果に到達したとはいえ、まだ道半ばと言わざるを得ません。銅酸化物高温超伝導体の自己エネルギーの高精度な推定によって、高温超伝導の起源に迫る成果を挙げたものの、当初の目的である物質設計、高温超伝導体であれば転移温度の制御、さらにいえば強相関トポロジカル物質への適用が途上であるためです。

研究実施体制については、人材確保の問題から、当初の計画よりも人的な支援が受けられませんでした。研究費の順調な執行状況により十分な計算機環境が整備できたことによって、銅酸化物高温超伝導体の自己エネルギー推定を実施することができました。

本研究課題で得られた機械学習手法は、これまで分光学実験法を一変させ、従来高精度な観測が現実的ではなかった非占有状態の運動量分解のスペクトル関数、引いては自己エネルギー観測を可能とするものです。従来の3つの科学と第4の科学、データ科学が融合した革新的な手法となる可能性があり、今後順調に研究が進展していけば、国外の後追いではない独創性の高い材料研究分野創出に貢献することが期待されます。また、当初の研究目的の通り、新たに得られた観測データから物性を制御するための鍵となる物質パラメータを抽出し、強相関物質の理論機能設計の可能性を拓くことが期待できます。欧米におけるマテリアルズインフォマティクス

が、強相関物質の取り扱いを不得手とする密度汎関数理論に基礎を置くものであることを鑑み ても、独自性が高い研究へと進展することが予想されます。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- 1. M. Kawamura, K. Yoshimi, T. Miasawa, <u>Y. Yamaji</u>, S. Todo, and N. Kawashima, Compt. Phys. Commun. 217, 180–192 (2017).
- 2. Y. Nomura, A. S. Darmawan, Y. Yamaji, and M. Imada, Phys. Rev. B 96, 205152(1-8) (2017).
- 3. A. Catuneanu, Y. Yamaji, G. Wachtel, Y. B. Kim, and H.-Y. Kee, npj Quantum Materials 3, 23(1-6) (2018).
- 4. M. Gohlke, G. Wachtel, <u>Y. Yamaji</u>, F. Pollmann, and Y. B. Kim, Phys. Rev. B 97, 075126(1-14) (2018).
- 5. A. M. Samarakoon, G. Wachtel, <u>Y. Yamaji</u>, D. A. Tennant, C. D. Batista, and Y. B. Kim, Phys. Rev. B 98, 045121(1–16) (2018).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

- (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)
- 1. (国際会議での招待講演)"Origin of high-temperature superconductivity as a non-linear inverse problem studied by machine learning"
 - Y. Yamaji, 3rd International Symposium on Research and Education of Computational Science, Koshiba Hall, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, September 21, 2018.
- 2. (国際会議での招待講演)"Spin and Thermal Excitations in Kitaev-type Frustrated Magnets"

 <u>Y. Yamaji</u>, KIAS-KAIST Workshop on Topology and Correlation,

 Korea Institute for Advanced Study, Seoul, Korea, June 8, 2018.
- 3. (国際会議での招待講演) "Metallicity and Topology in Iridate Domain Walls"
 - Y. Yamaji, APS March Meeting 2018,
 - Los Angeles Convention Center, Los Angeles, California, USA, March 8, 2018.
- 4. (国際会議での招待講演)"Topological Domain-Wall Metals in Pyrochlore Iridates"
 - Y. Yamaji, APS March Meeting 2016,
 - Baltimore Convention Center, Baltimore, Maryland, USA, March 15, 2016.
- 5. 第 11 回(2017 年)日本物理学会若手奨励賞



さきがけ「マテリアルズインフォ」研究領域 研究総括:常行 真司(東京大学 大学院理学系研究科・教授)

人工知能と実験の融合で太陽電池開発を高速化!

佐伯 昭紀 (大阪大学 大学院工学研究科·准教授)

研究課題名:「超高速スクリーニング法を駆使したエネルギー変換材料の探索」 研究期間: 2015. 11~2019. 03

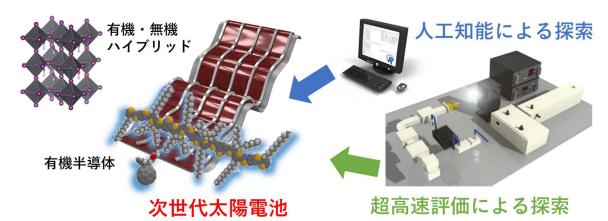


図 人工知能と超高速評価を組み合わせ、次世代太陽電池材料を探索

人工知能(機械学習)によるバーチャル材料スクリーニングと、実材料の光電変換機能を超高速に評価できる実験的スクリーニングを組み合わせ、有機薄膜太陽電池やペロブスカイト太陽電池といった次世代太陽電池の材料を探索します。

太陽電池は持続可能なエネルギー源として最も期 待を集めており、すでにシリコンや無機化合物半導体 からなる太陽電池が実用化されています。しかし、こ れらは価格・重量に課題があるため、次世代太陽電 池の開発が進められています。電気を流すプラスチッ ク(有機半導体)などで作られる有機太陽電池や、ペ ロブスカイト構造を有する有機無機ハイブリッド太陽 電池は、その候補として注目されています。しかし、こ の有機半導体やハイブリッド材料には、ほぼ無限の分 子構造や結晶構造が考えられ、通常の合成と評価で は開発速度に限界がありました。そこで、実験データ を基にした人工知能(機械学習)を開発し、有機太陽 電池に適用可能な高分子構造のバーチャルスクリー ニングを行いました。また、実際の材料を太陽電池素 子にするには、薄膜化技術や素子構造の最適化など、 多くの実験的な検証が必要であり、時間と労力を必要 とします。そこで、太陽電池性能を簡便かつ迅速に予 測できる独自の実験的スクリーニング法を用い、数百 種類もの材料の中から高性能材料の探索と高品質成 膜技術を開発しました。

>>参考情報

▶ 論文

1. Nishikubo, R., Saeki, A. et al., Adv. Mater.

2017, 29, 1700047.

- 2. Nagasawa, S., Saeki, A., et al., J. Phys. Ch em. Lett. 2018, 9, 2639.
- 3. Yamada, K., Saeki, A. et al., **ACS Photonic** s 2018, 5, 3189

プレスリリース

1. 「次世代太陽電池の材料探索時間を10分の1以下に短縮!~データ科学と高速評価法を使って、 次世代太陽電池の実用化を加速~」(2016年8月)

https://www.eng.osaka-u.ac.jp/ja/dat/news/147 1835386_1.pdf

- 2. 「オーロラのようなゆらめきをする温度応答溶液を 実現―イオンと分子が高温で析出する新たな特 異現象を発見―」(2017 年 4 月)
 - https://www.eng.osaka-u.ac.jp/ja/dat/news/149 2644180 1.pdf
- 3. 「高分子太陽電池、人工知能で性能予測~1,2 00個の実験データから有効性を実証~」(2018 年5月)
 - $\frac{\text{https://www.eng.osaka-u.ac.jp/ja/dat/news/152}}{5757072_1.pdf}$
- 4. 「2段階の熱処理で高品質のビスマス系薄膜〜光 応答性能を向上、次世代太陽電池開発に期待〜」 (2018 年 9 月)

https://www.eng.osaka-u.ac.jp/ja/dat/news/1536212173_1.pdf

