

機械学習原子間ポテンシャルを用いた多元素不規則系物質に対する格子熱伝導度計算

先端科学研究部 島村 孝平助教 下條 冬樹教授

ポイント

- ◆物質中における熱の伝わりやすさを表す基本的な物理量である格子熱伝導度を高精度に見積ることのできる計算手法を開発
- ◆構造不規則系や多元素系の格子熱伝導度を見積ることを可能にする手法である

概要説明

先端科学研究部の島村孝平助教と下條冬樹教授らの研究グループは、機械学習原子間ポテンシャル*1を用いて、高精度に格子熱伝導度*2を見積ることのできる計算手法を開発いたしました。本研究結果は、学術雑誌「Chemical Physics Letters」に出版されており、Editor's choice となっています。

背景

日々放出される大量の排熱をうまく利用することでエネルギー問題の解決に貢献できます。熱を電気に換える熱電材料*3はその中核を担い、活発な開発が行われています。重要なことはせっかく生成した電気を再び熱として逃がさないことです。このために出来る限り「低い熱伝導度」を持つ物質を見つけることが求められます。熱電材料は半導体で構成されているため、主として「原子の格子振動」が熱の伝導を媒介します。その伝わりやすさを表す格子熱伝導度の低さが一つの指標となります。

候補となる物質は多様です。考えられる元素の組み合わせは膨大ですから、その一つ一つを実験的に調査していくにはコストがかかり過ぎます。このようなとき計算機シミュレーションを使って理論的な推測ができれば時間短縮・コスト削減につながります。しかし、格子熱伝導度を見積ることは容易ではありません。物質は無数の原子から構成されており、それらの原子が生み出す格子振動の「運動パターン」をすべて考慮する必要があります。

原子間の相互作用は物質に依存して大変複雑になることがあり、単調な振動であれば考慮は易くなるものの、カオス的な動きや拡散運動を含む構造不規則な系だとパターン数が著しく増加し非常に厄介です。

このような状況下、我々は機械学習を用いて格子熱伝導度を見積るための汎用的な計算法を確立することを目指しました。

研究内容

注目したのは、Green-Kubo 法*4 という良く知られた格子熱伝導度計算手法です。計算機の中で多数の原子を動かすことで様々な運動パターンをサンプリングし、構造不規則系に対しても格子熱伝導度を計算できます。この方法に、機械学習原子間ポテンシャル (MLIP) を組み合わせています (図1)。MLIP は、第一原理計算*5 により得られた高精度な原子間相互作用を機械学習により模倣します。Green-Kubo 法は原子間相互作用の記述精度に問題を抱えていましたが、MLIP の導入により著しい改善が可能となります。非常に計算コストが大きい第一原理計算を Green-Kubo 法と併用することは難しいのですが、MLIP はコストが低いので格子熱伝導度の高精度計算を実現します。

実際は我々に先立つ研究は存在していましたが、誤りがありました。欠如していたのは MLIP の「多体性*6」の考慮です。Green-Kubo 法の枠組みにおいて、原子の動きが反映された「熱流束」と呼ばれる物理量の計算表式にその性質を考慮する必要があります。我々はその厳密な表式の導出に成功し、先行研究の誤った熱流束の表式 J_Q^{Rig} で得た格子熱伝導度との比較を行いました。ここでは格子熱伝導度の正解値を得るために、計算コストが小さくかつ精度の良い Ag_2Se の経験的原子間ポテンシャルが用いられました。このポテンシャルを模倣するように MLIP が構築されて3つの熱流束の表式 (J_Q^{Rig} , J_Q^{Wro1} , J_Q^{Wro2}) のそれぞれを使って計算された格子熱伝導度と正解値が比較されました (図2)。計算対象は超イオン伝導体である $\alpha-Ag_2Se$ であり、Se は結晶的ですが Ag は液体的に振る舞うことから不規則性が極めて強い物質です。多体性を考慮していない J_Q^{Wro1} , J_Q^{Wro2} では、明らかに正解値を過小評価した結果が得られることが分かっています。

また、導出した表式を調べることで MLIP の熱流束が圧力と密接に関わっていることが分かりました。現在の標準的な構築方法では MLIP に対し圧力の機械学習は行われていません。そこで圧力の学習の有無に依る格子熱伝導度の変化を調査すると、圧力の学習を行わない場合には MLIP の重みパラメータの初期値に依存して、時に格子熱伝導度に大きな誤差を生じさせることが分かりました (図3)。一方で、圧力の学習を行うと依存は見られず正確に見積ることができました。

以上のことから、圧力の機械学習を行った MLIP に対して厳密な熱流束を用いると正確に格子熱伝導度を見積ることが出来ると考えられます。実際に、第一原理計算の原子間相互作用を模倣させた $\alpha-Ag_2Se$ の MLIP を構築して得られた格子熱伝導度は、実験から予測された値と良く一致することを確認しました。

展開

本研究では、格子熱伝導度を見積るための汎用的な計算法の確立のため、Green-Kubo 法と MLIP の組み合わせによる計算法を改善しました。 $\alpha-Ag_2Se$ のような極めて不規則性が強い物質に対しても格子熱伝導度を精度良く求められる手法です。また、本研究で採用した MLIP は多元素で構成された物質に対する構築において、計算効率の面で優れた効果を発揮します。それゆえ本手法は、熱電変換材料に求められる低い格子熱伝導度を持つ多様な物質探索に役立てられると考えられます。

【用語説明】

*1: 機械学習原子間ポテンシャル (Machine-Learning Interatomic Potential, MLIP)
原子間の相互作用を機械学習により獲得したポテンシャルです。教師となるデータは高精度な第一原理計算により生成されます。第一原理計算は計算面のコストが極めて大きいため、その精度を模倣しつつ計算コストの低い MLIP が代用されることが多くなっています。様々な機械学習器が用いられており、本研究ではニューラルネットワークから構成される MLIP である ANN potential が採用されています。

*2: 格子熱伝導度
熱伝導は「電子」と、原子の格子振動 (フォノン) によって媒介されます。前者に対応する熱伝導度を電子熱伝導度、後者を格子熱伝導度と言います。半導体では自由に動ける電子が金属に比べて少ないために電子熱伝導度が小さく、格子熱伝導度が支配的です。格子振動は集団的な原子運動に起因して生じ、多くの原子が関与するほど遠方まで熱を運ぶことができます。一方で原子構造に不規則性が入ると格子振動の調和が乱れ、格子熱伝導度が低下します。

*3: 熱電材料
主としてゼーベック効果により温度勾配を電気に変換する材料であり、その性能は無次元性能指数 zT の高さにより評価されます。 zT は格子熱伝導度に反比例するため、出来る限り小さい値を持つ物質が望まれます。

*4: Green-Kubo 法
線形応答理論の Green-Kubo 公式を用いた、広く使われている格子熱伝導度計算法です。最近では図1のように MLIP が併用されるようになってきています。

*5: 第一原理計算
量子力学に基づく非経験的な電子状態計算を指します。非常に高精度に原子間の相互作用を記述できる一方で、シュレーディンガー方程式等により電子の波の性質を考慮しなければならないことから計算コストが非常に大きいです。本研究では密度汎関数理論に基づく電子状態計算を用いて MLIP を機械学習するための教師データが生成されました。

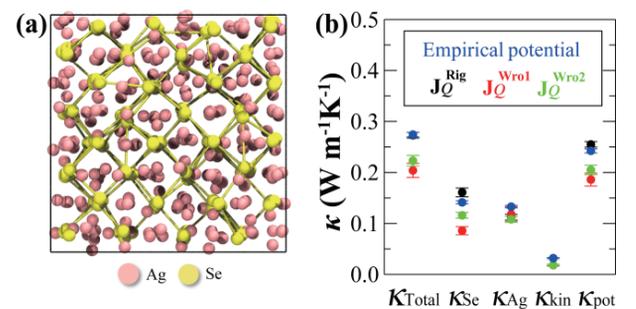
*6: 多体性
一つの原子が周囲の原子から影響を受けるとき、その原子間相互作用が静電相互作用のように二原子間の相互作用の和で記述出来ない場合に多体性を持つと言えます。例えば電荷分極による原子間相互作用は多体性を有します。一般的に物質の原子間相互作用は多体性を有するために、MLIP には二原子間だけでなく三原子間の相互作用やそれ以上の高次の相互作用が考慮されます。

【図1】



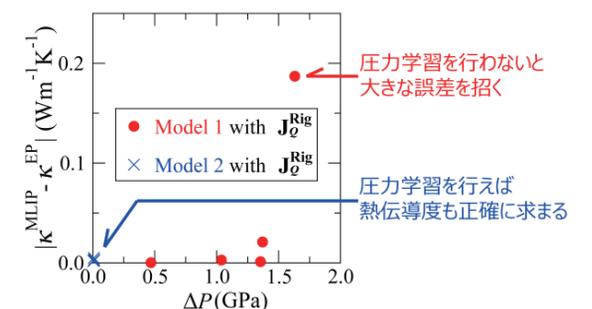
機械学習原子間ポテンシャル (MLIP) を用いた Green-Kubo 法。原子の運動パターンは分子動力学法に基づくシミュレーションにより、計算機の中で原子を運動させることで得られる。運動方程式を解く際に MLIP から得た原子に働く力が使われる。運動パターンが反映された熱流束から、Green-Kubo 公式を通して格子熱伝導度が計算される。

【図2】



(a) $\alpha-Ag_2Se$ の原子構造。(b) $\alpha-Ag_2Se$ に対する Green-Kubo 法による熱伝導度計算結果。正解値 (Empirical Potential) と、3つの異なる熱流束の表式 (J_Q^{Rig} , J_Q^{Wro1} , J_Q^{Wro2}) を用いて計算された MLIP による κ が示されている。また、 K_{Se} と K_{Ag} は熱伝導度の元素寄与であり、 $K_{Total} = K_{Se} + K_{Ag}$ である。一方、 K_{kin} と K_{pot} は熱伝導度のそれぞれ対流及び伝導成分であり、 $K_{Total} = K_{kin} + K_{pot}$ である。

【図3】



正解値 κ^{EP} (図2(b)における Empirical Potential の K_{Total} に対応する) からの異なる初期重みパラメータを用いて機械学習された5つの MLIP による熱伝導度 κ^{MLIP} の差と圧力の学習誤差 ΔP の相関。Model1 は圧力の機械学習が行われていない MLIP であり、一方の Model2 では行われている。