

# マテリアルズ・インフォマティクスの基礎と応用

## 第一原理電子状態計算、磁性材料の探索

福島鉄也

東京大学物性研究所

計算物質科学高度人材育成・産学マッチングプログラム (MP-CoMS)

2022年9月9、16、22、30日

# マテリアルズ・インフォマティクスの基礎と応用

1 ▶ ブラックボックス最適化、シミュレーション技術と機械学習

9月9日、田村亮(NIMS)

2 ▶ 第一原理電子状態計算、磁性材料の探索

9月16日、福島鉄也(東大)

3 ▶ 第一原理計算の材料科学への応用 I, II

9月22日、熊谷悠(東北大)

4 ▶ 格子物性の第一原理計算、熱物性と第一原理計算

9月30日、南谷英美(分子研)

# 内容(第一原理電子状態計算、磁性材料の探索)

## シラバスから抜粋

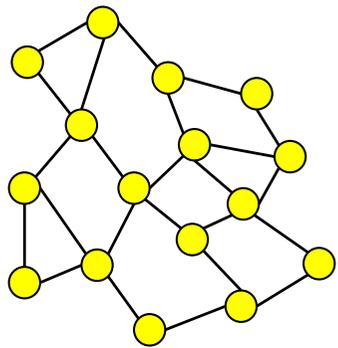
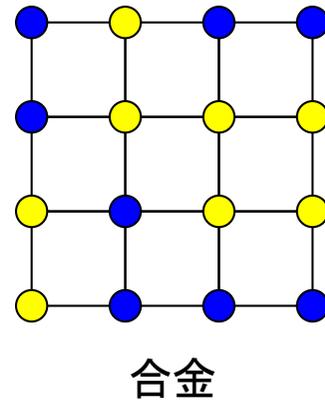
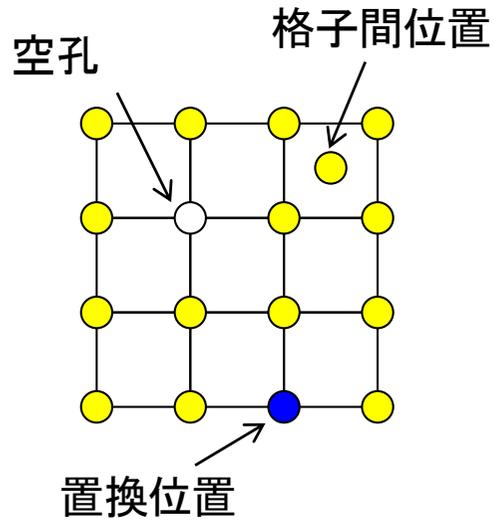
- 密度汎関数理論(計算物質科学、種々の電子状態計算手法)
- KKR グリーン関数法(多重散乱理論、長所・短所)
- 不規則系材料(不純物系、合金、local moment disorder)
- シングルサイト近似(色々な近似と、その限界)
- 磁性の基礎
- 電子状態と磁性(不規則系における磁性)
- 計算物性データベース(海外のデータリポジトリの紹介)
- スパコンを用いた物性データベースの構築(不規則系磁性合金への応用)

# 参考となる講義、チュートリアル、教科書

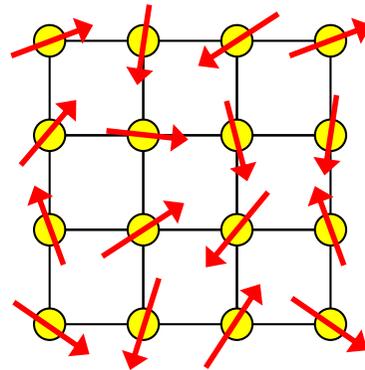
1. コンピューショナル・マテリアルズ・デザイン(CMD<sup>®</sup>)ワークショップ  
(大阪大学、<https://cmdworkshop.sakura.ne.jp>)
2. ナノ高度学祭教育研究プログラム(ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学)  
(大阪大学、[http://www.insd.osaka-u.ac.jp/nano/02\\_shakaijin/index.html](http://www.insd.osaka-u.ac.jp/nano/02_shakaijin/index.html))
3. 密度汎関数理論の発展～マテリアルデザインへの応用～  
(丸善出版、赤井久純/白井光雲編著)
4. スピントロニクスのための計算機ナノマテリアルデザイン  
(内田老鶴圃、吉田博編著)

本講義資料の一部は、1を基に作成されている。講義内容の詳細を知りたい場合は、2、3、4を勧める。

# 不規則系



アモルファス、液体



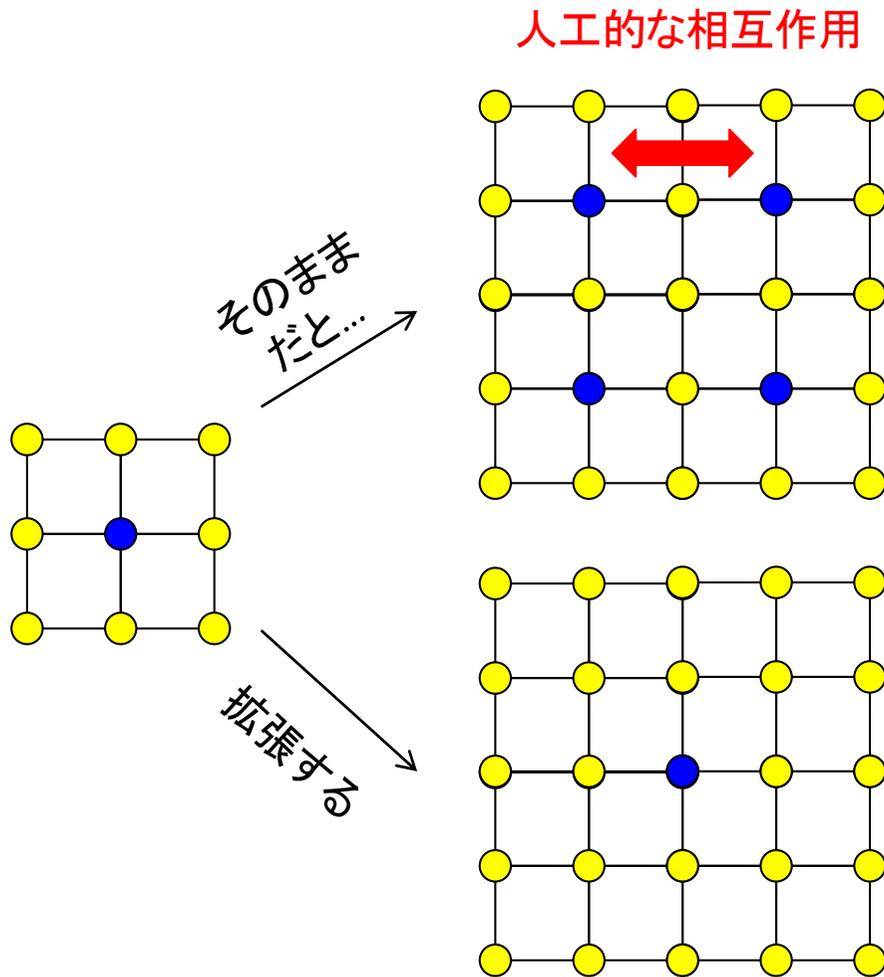
スピングラス

- 点欠陥
  - 空孔や不純物
- 置換不規則系
  - ランダムポテンシャル、合金
- 配置不規則系
  - アモルファス、液体
- 磁気不規則系
  - スピングラス、LMD

不規則系では周期性が壊れる

~~Blochの定理~~

# スーパーセル法



- 長所

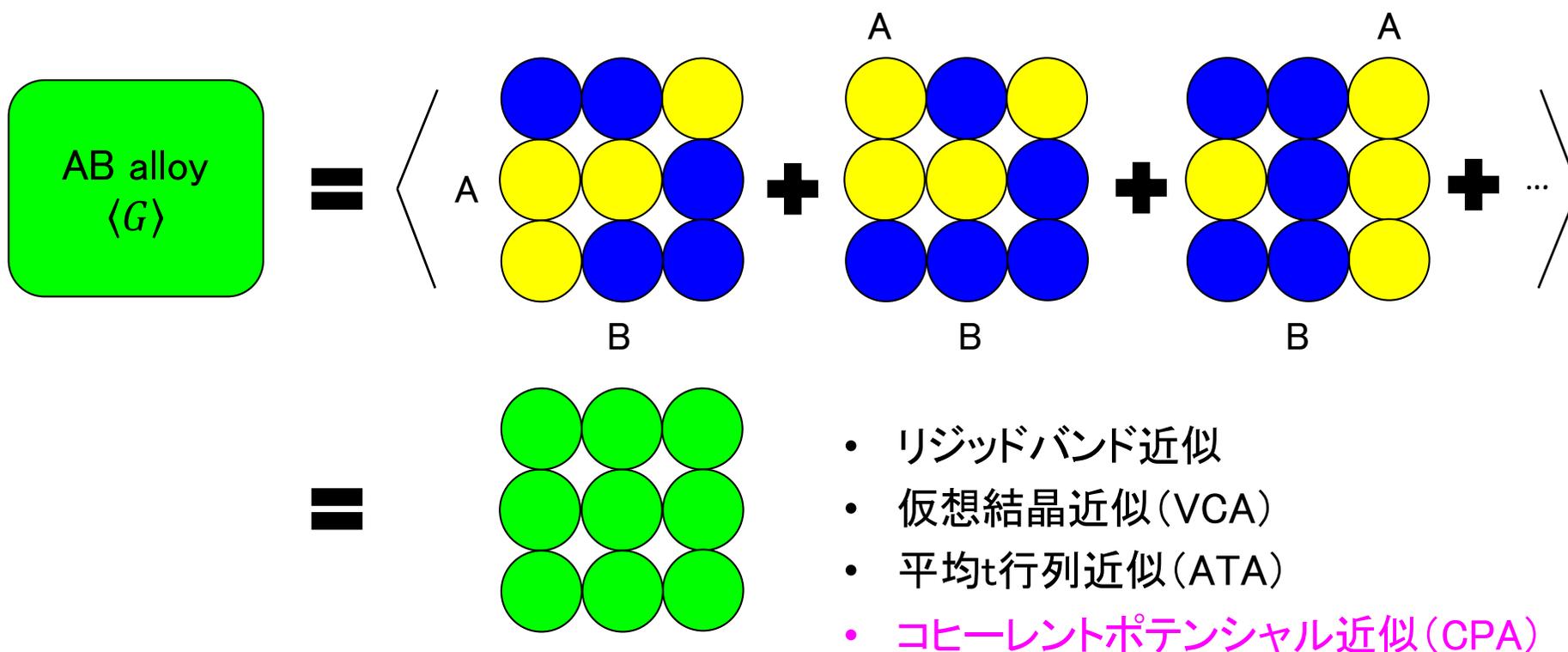
- 局所環境効果の考慮
- 力の計算、構造の最適化

- 短所

- 人工的な相互作用が入る
- 配置平均が難しい
- 低(高)濃度の再現が困難
- 計算コストが高い

# 平均場的取り扱い

不規則系の配置平均を平均場媒質で置き換える



$$G = G_0 + G_0 T G_0 = G_0 + G_0 V G$$

# 仮想結晶近似 (Virtual Crystal Approximation; VCA)

VCAでは配置平均をポテンシャルの平均で表す

$$\begin{aligned} G &= G_0 + G_0 V G \\ &= G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \end{aligned}$$



配置平均 + シングルサイト近似

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= G_0 + G_0 \langle V \rangle G_0 + G_0 \langle V G_0 V \rangle G_0 + \dots \\ &= G_0 + G_0 \langle V \rangle G_0 + G_0 \langle V \rangle G_0 \langle V \rangle G_0 + \dots \end{aligned}$$

2元合金 $A_{c_A} B_{c_B}$ の場合  $\langle V \rangle = c_A V_A + c_B V_B$

2つの原子のポテンシャルが、ほぼ同じとき許されると思われる

# 平均t行列近似 (Averaged t-matrix Approximation; ATA)

ATAでは配置平均をシングルサイトt行列の平均で表す

$$G = G_0 + G_0 T G_0 = G_0 + G_0 V G$$



配置平均 + シングルサイト近似

$$\langle G \rangle = G_0 + G_0 \langle T \rangle G_0$$

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \left\langle \sum_i t_i + t_i G_0 \sum_{k \neq i} \tau_k \right\rangle = \sum_i \langle t_i \rangle + \sum_i \left\langle t_i G_0 \sum_{k \neq i} t_k \right\rangle + \dots \\ &= \sum_i \langle t_i \rangle + \sum_i \langle t_i \rangle G_0 \sum_{k \neq i} \langle t_k \rangle + \dots \end{aligned}$$

2元合金 $A_{C_A} B_{C_B}$ の場合  $\langle t_i \rangle = c_A t_i^A + c_B t_i^B$

シングルサイトポテンシャルによる電子の散乱は考慮されている

# 不純物問題 (Single impurity)

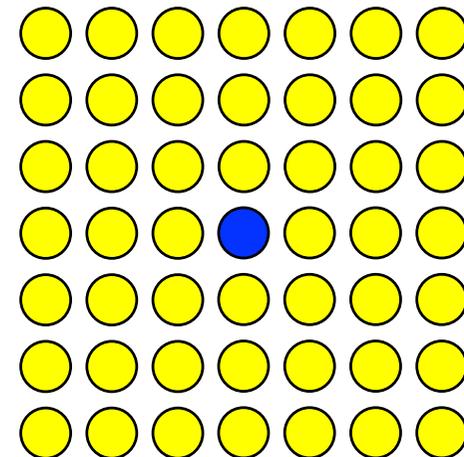
- 母体結晶のグリーン関数 ( $\hat{G}$ ) を下記で定義する

$$\hat{G} = G_0 [1 - G_0 t_{\text{host}}]^{-1} \quad \left\{ \begin{array}{l} G_0: \text{自由空間のグリーン関数} \\ t_{\text{host}}: \text{母体原子のt-matrix} \end{array} \right.$$

- 母体結晶が一個の不純物で置換された時の散乱を考える。  
その時のグリーン関数 ( $G$ ) は

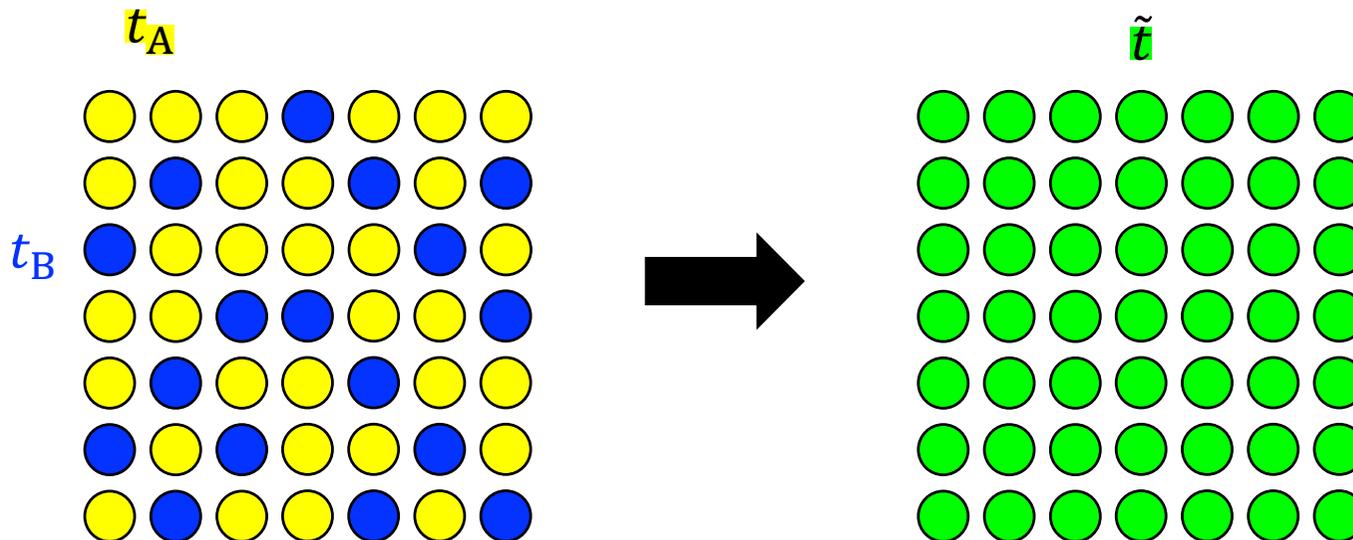
$$G = \hat{G} \left[ 1 - \hat{G} (t_{\text{impurity}} - t_{\text{host}}) \right]^{-1}$$

$t_{\text{impurity}}$ : 不純物のt-matrix



# コヒーレントポテンシャル近似1 (Coherent Potential Approximation: CPA)

置換型不規則合金の配置平均を記述するような、平均媒質のt行列  
(コヒーレントt行列 ( $\tilde{t}$ )、もしくはコヒーレントポテンシャル)を考える



- $\tilde{t}$ で表される系はランダムポテンシャルによる散乱は起こらない
- 多重散乱理論に基づいたKKR法は非常にCPAと整合性がよい(KKR-CPA法)

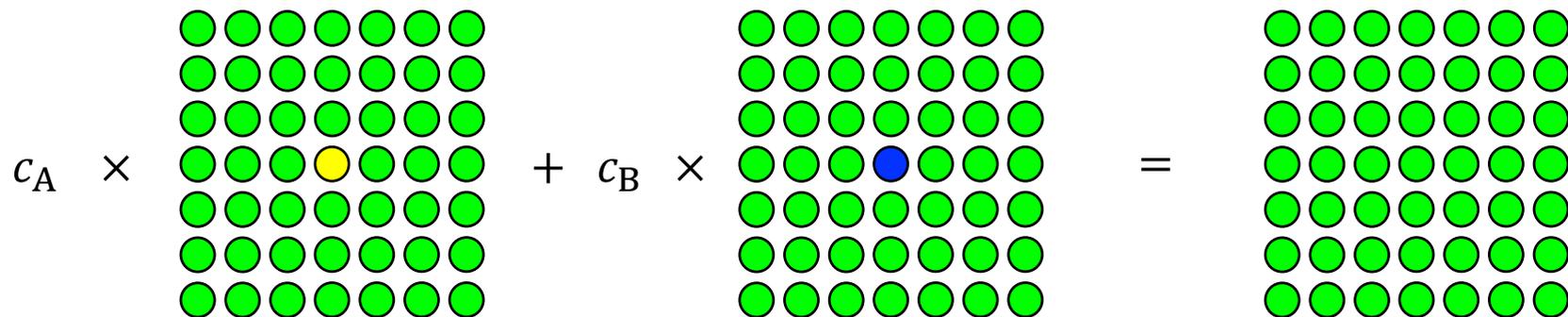
# コヒーレントポテンシャル近似2

## (Coherent Potential Approximation: CPA)

CPAの処方箋(2元合金 $A_{c_A}B_{c_B}$ の場合)

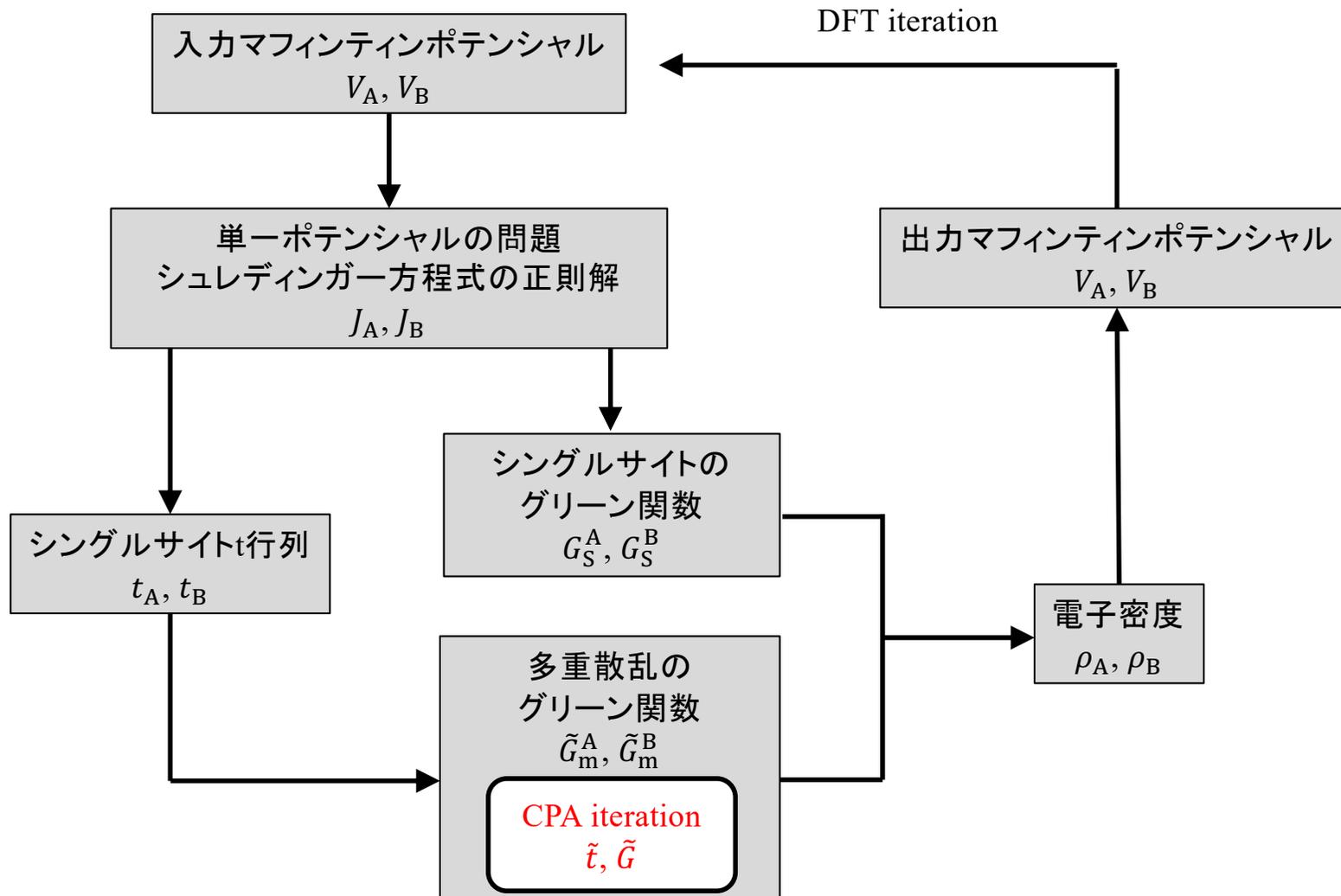
- $\tilde{t}$ で表される系において、原点がA(B)で置換された不純物系を考える
- それぞれの系の濃度平均をとったものが、 $\tilde{t}$ で表される系に等価であるとする

$$\begin{cases} \tilde{G} = G_0 [1 - G_0 \tilde{t}]^{-1} & G^{A(B)} = \tilde{G} [1 - \tilde{G} (t_{A(B)} - \tilde{t})]^{-1} \\ c_A G^A + c_B G^B = \tilde{G} & \leftarrow \text{セルフコンシステント計算が必要} \end{cases}$$

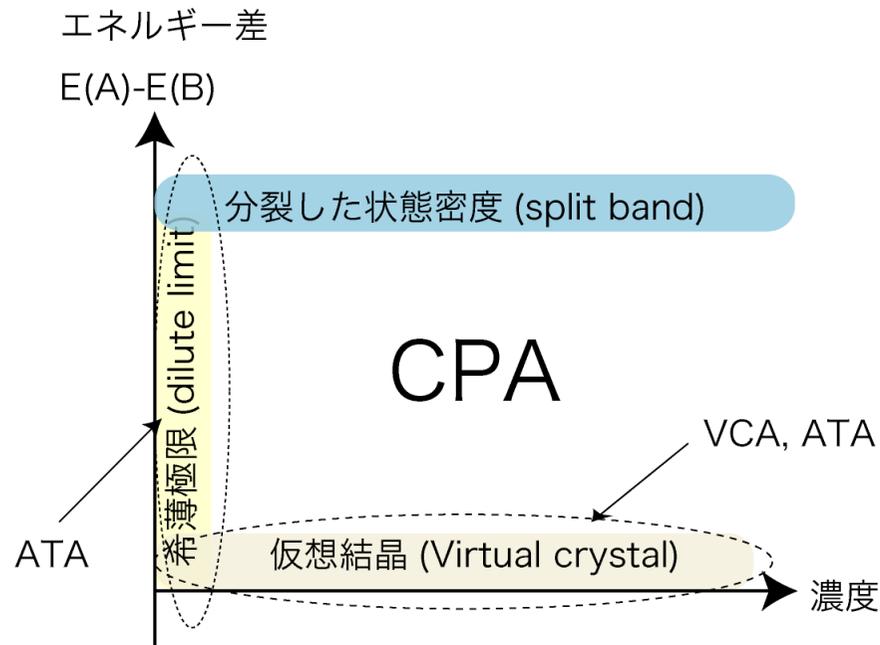


CPAは最も精度の高いシングルサイト近似

# KKR-CPA法のフローチャート: AB合金の場合



# 簡単なまとめ: VCA、ATA、CPAの適用範囲



- 仮想結晶
  - エネルギー準位が近接
  - よく似た原子の合金
- 希薄極限
  - 低濃度の極限
- Split band
  - エネルギー差が大きい
  - かけ離れた原子の合金

仮想結晶近似 (VCA): 仮想結晶領域でのみよい

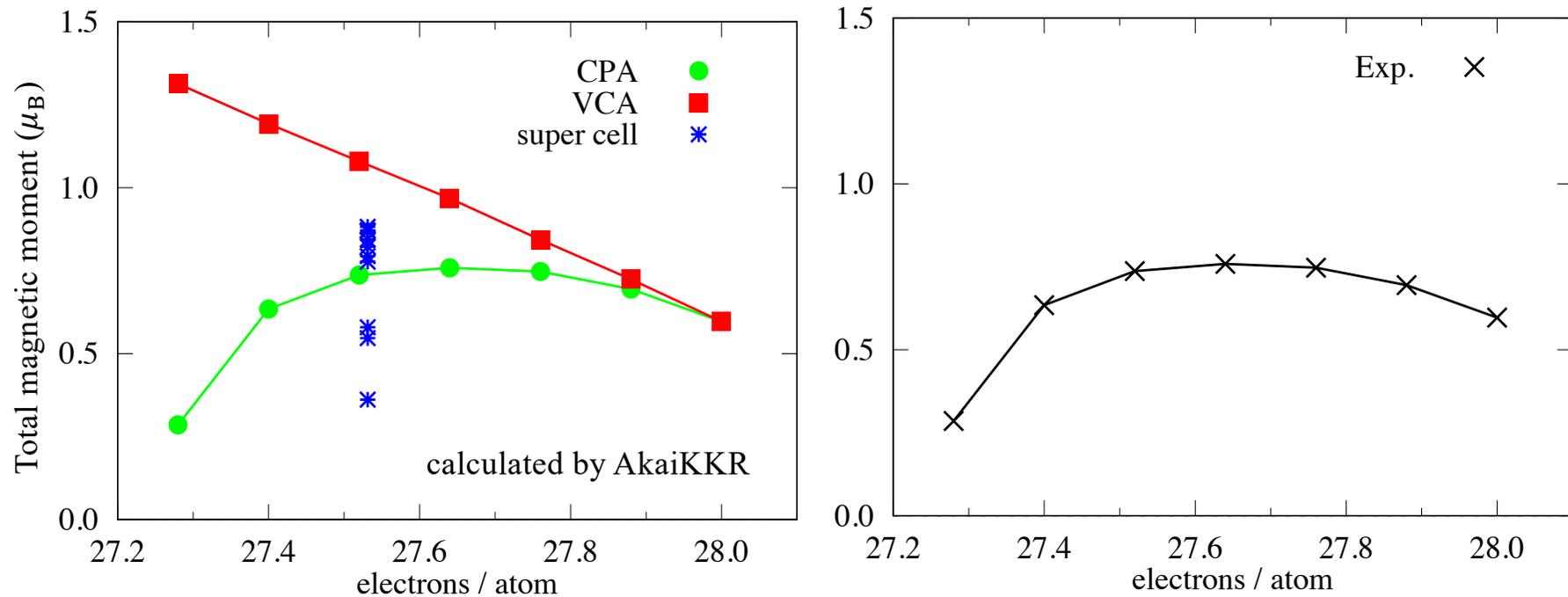
平均t行列近似 (ATA): 仮想結晶領域と低濃度領域でよい

コヒーレントポテンシャル近似 (CPA): あらゆる濃度とエネルギー差でよい

現実物質は複雑な電子状態を有しているので注意が必要

# CPA、VCA、スーパーセル法の比較

## FeMn合金の磁気モーメント



- CPAは実験傾向を非常によく再現する
- FeとMnは周期表の隣同士であるが、VCAの場合Mnが増加するとおかしくなる
- スーパーセル法は原子配置によって結果が異なる

# 大規模スーパーセル計算とCPAの比較

## KKRnano

(Forschungszentrum Jülich)

- 遮蔽KKRグリーン関数法
- 全電子・フルポテンシャル
- オーダー $N(N^2)$  モード
- 大規模の構造・配置・スピン不規則系
- スピン軌道相互作用・ノンコリニア磁性
- 磁氣的相互作用 ( $J_{ij}$ ,  $D_{ij}$ )
- MPI並列 (原子、エネルギー、スピン)
- OpenMP並列

[1] R. Zeller, J. Phys.: Condens. Matter 20 294215 (2008).

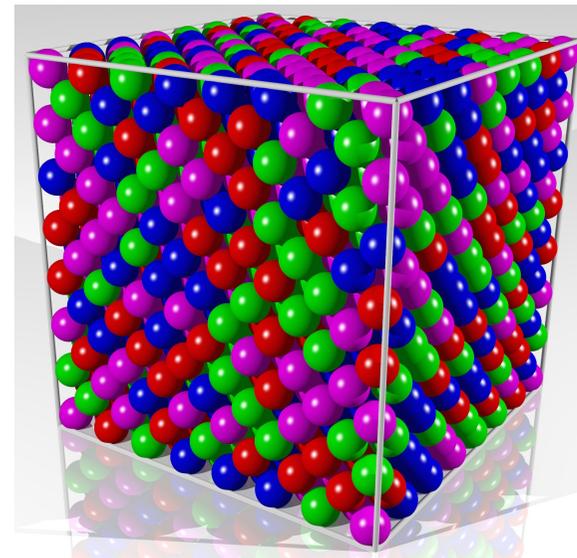
[2] A. Thiess et al., Phys. Rev. B 85 235103 (2012).

[3] T.F. et al., Phys. Rev B 90 144417 (2014).

[4] T.F. et al., J. Phys. Soc. Jan., 86 114704 (2017).

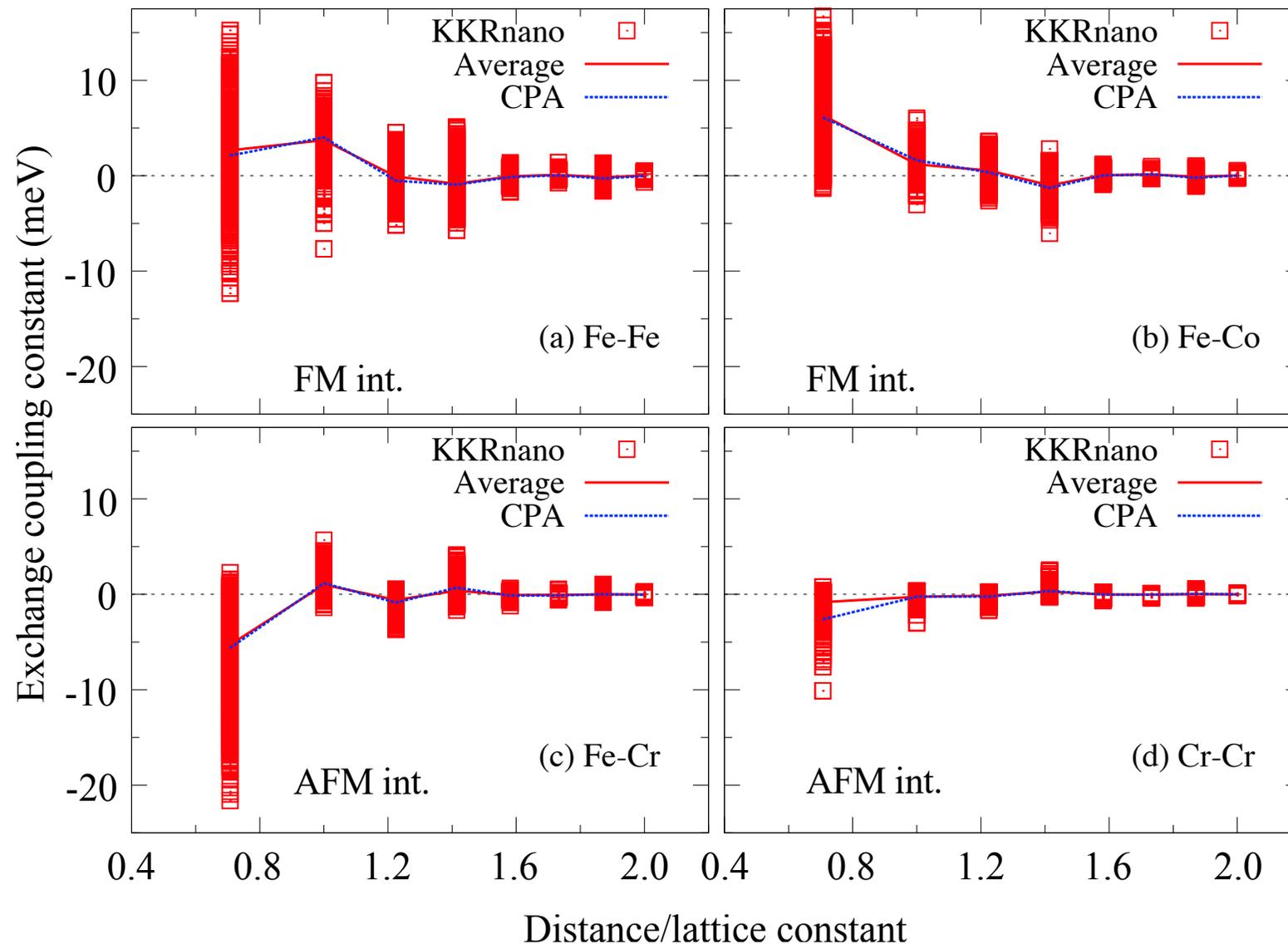
高エントロピー合金CrFeCoNi  
の構造モデル

Cr<sub>343</sub>Fe<sub>343</sub>Co<sub>343</sub>Ni<sub>343</sub>  
(totally 1,372 atoms)



# 高エントロピー合金CrFeCoNiの磁氣的相互作用 ( $J_{ij}$ )

CPAとKKRnanoの配置平均をとった値は一致する(Cr-Crだけ少しずれる)



# 3d遷移金属の磁性

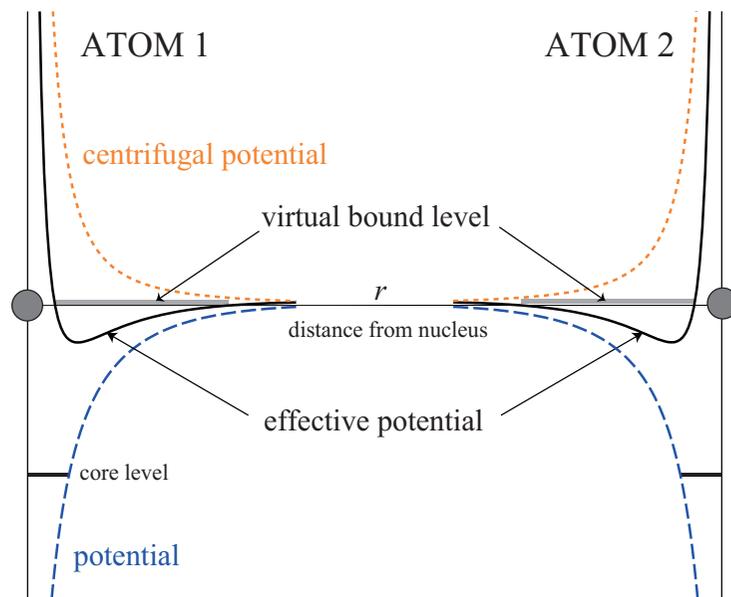
周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 水素 Hydrogen 1.00798	Wikipediaより抜粋																2 He ヘリウム Helium 4.0026
2	3 Li リチウム Lithium 6.968	4 Be ベリリウム Beryllium 9.01218											5 B 硼(ホウ)素 Boron 10.814	6 C 炭素 Carbon 12.0106	7 N 窒素 Nitrogen 14.0069	8 O 酸素 Oxygen 15.9994	9 F フ(フッ)素 Fluorine 18.9984	10 Ne ネオン Neon 20.1797
3	11 Na ナトリウム Sodium 22.9898	12 Mg マグネシウム Magnesium 24.306	遷移金属										13 Al アルミニウム Aluminum 26.9815	14 Si 珪(ケイ)素 Silicon 28.085	15 P 燐(リン) Phosphorus 30.9738	16 S 硫黄 Sulfur 32.068	17 Cl 塩素 Chlorine 35.452	18 Ar アルゴン Argon 39.948
4	19 K カリウム Potassium 39.0983	20 Ca カルシウム Calcium 40.078	21 Sc スカンジウム Scandium 44.9559	22 Ti チタン Titanium 47.867	23 V バナジウム Vanadium 50.9415	24 Cr クロム Chromium 51.9961	25 Mn マンガン Manganese 54.938	26 Fe 鉄 Iron 55.845	27 Co コバルト Cobalt 58.9332	28 Ni ニッケル Nickel 58.6934	29 Cu 銅 Copper 63.546	30 Zn 亜鉛 Zinc 65.38	31 Ga ガリウム Gallium 69.723	32 Ge ゲルマニウム Germanium 72.630	33 As 砒(ヒ)素 Arsenic 74.9216	34 Se セレン Selenium 78.971	35 Br 臭素 Bromine 79.904	36 Kr クリプトン Krypton 83.798
5	37 Rb ルビジウム Rubidium 85.4678	38 Sr ストロンチウム Strontium 87.62	39 Y イットリウム Yttrium 88.9058	40 Zr ジルコニウム Zirconium 91.224	41 Nb ニオブ Niobium 92.9064	42 Mo モリブデン Molybdenum 95.95	43 Tc テクネチウム Technetium [99]	44 Ru ルテニウム Ruthenium 101.07	45 Rh ロジウム Rhodium 102.906	46 Pd パラジウム Palladium 106.42	47 Ag 銀 Silver 107.868	48 Cd カドミウム Cadmium 112.414	49 In インジウム Indium 114.818	50 Sn 錫(スズ) Tin 118.710	51 Sb アンチモン Antimony 121.760	52 Te テルル Tellurium 127.60	53 I ヨ(ヨウ)素 Iodine 126.904	54 Xe キセノン Xenon 131.293
6	55 Cs セシウム Cesium 132.905	56 Ba バリウム Barium 137.327	※1	72 Hf ハフニウム Hafnium 178.49	73 Ta タンタル Tantalum 180.948	74 W タングステン Tungsten 183.84	75 Re レニウム Rhenium 186.207	76 Os オスマウム Osmium 190.23	77 Ir イリジウム Iridium 192.217	78 Pt 白金(プラチナ) Platinum 195.084	79 Au 金 Gold 196.967	80 Hg 水銀 Mercury 200.592	81 Tl タリウム Thallium 204.384	82 Pb 鉛 Lead 207.2	83 Bi ビスマス Bismuth 208.980	84 Po ポロニウム Polonium [210]	85 At アスタチン Astatine [210]	86 Rn ラドン Radon [222]
7	87 Fr フランシウム Francium [223]	88 Ra ラジウム Radium [226]	※2	104 Rf ラザホージウム Rutherfordium [267]	105 Db ドブニウム Dubnium [268]	106 Sg シーボーギウム Seaborgium [271]	107 Bh ボーリウム Bohrium [272]	108 Hs ハッシウム Hassium [277]	109 Mt マイトネリウム Meitnerium [276]	110 Ds ダムスタチウム Darmstadtium [281]	111 Rg レントゲニウム Roentgenium [280]	112 Cn コペルニシウム Copernicium [285]	113 Nh ニホニウム Nihonium [278]	114 Fl フレロビウム Flerovium [289]	115 Mc モスコビウム Moscovium [289]	116 Lv リバモリウム Livermorium [293]	117 Ts テネシン Tennessine [293]	118 Og オガネソン Oganesson [294]

- 遷移金属は、基本的に常圧で常磁性体(Paramagnetism)である。
- その中で、3d遷移金属Cr、Mn、Fe、Co、Niは例外的に興味深い磁性を持つ。
- Crは反強磁性的(311K以下)であり、スピン密度波を誘起する。
- Mnは温度領域によって様々な複雑な構造をもち、反強磁性もしくは常磁性になる。
- Fe(1043K)、Co(1388K)、Ni(623K)は単体で強磁性(Ferromagnetism)を示す。

# 仮想束縛状態 (Virtual bound state)

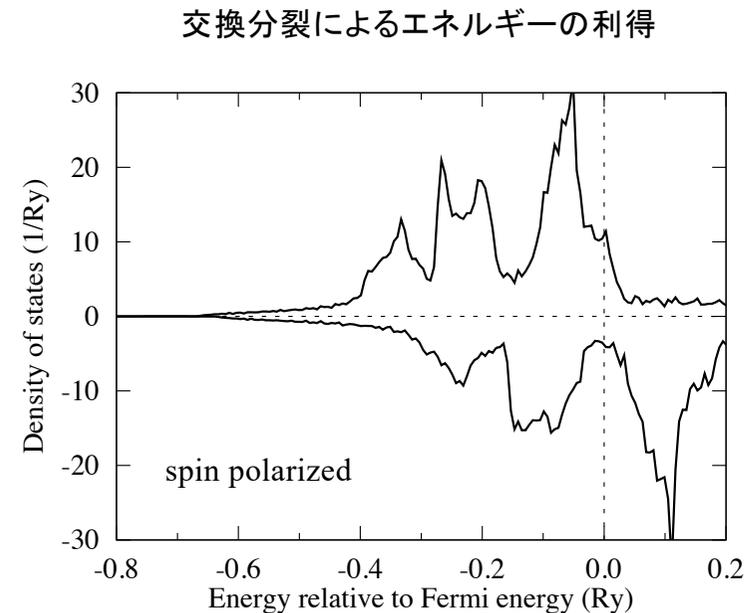
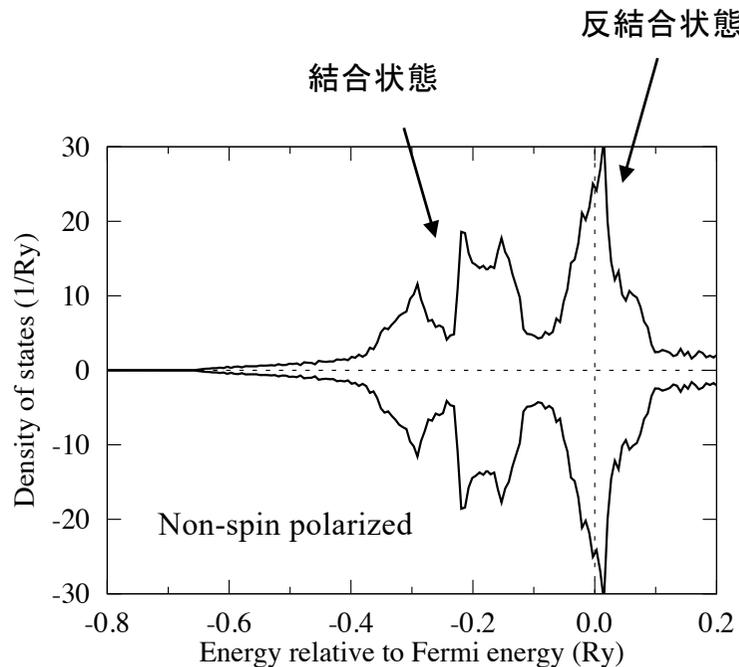
球対称ポテンシャルにおける、動径方向のシュレディンガー方程式

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_{nl} \right] R_{nl}(r) = 0$$



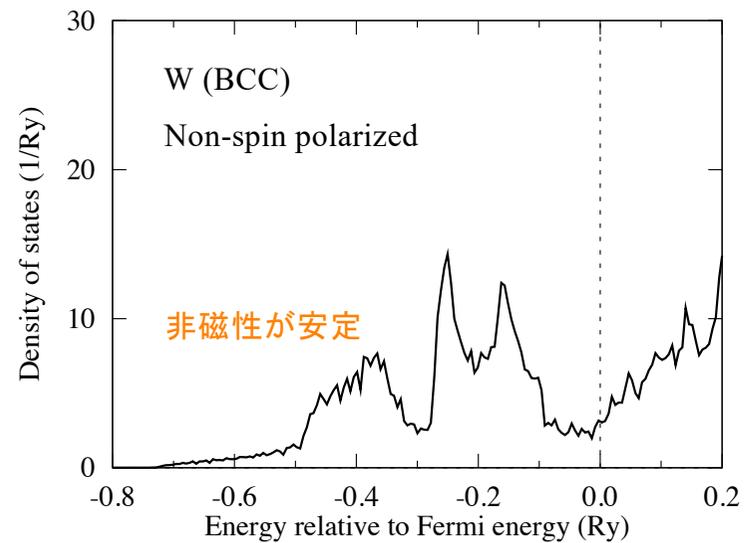
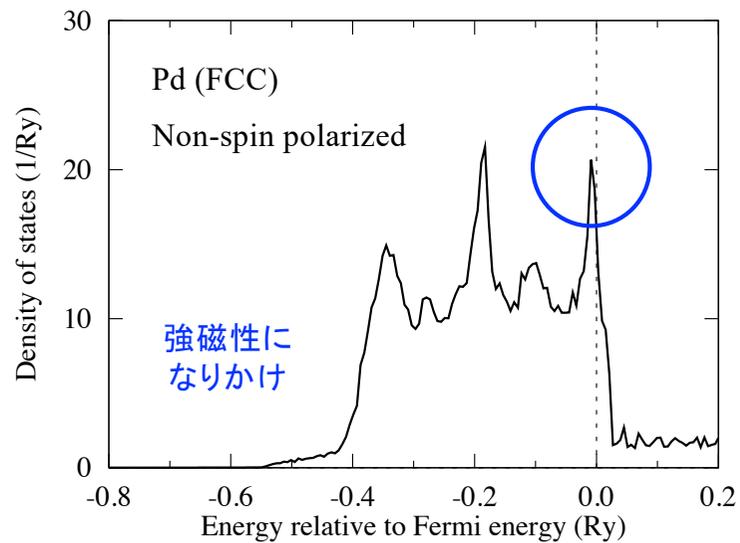
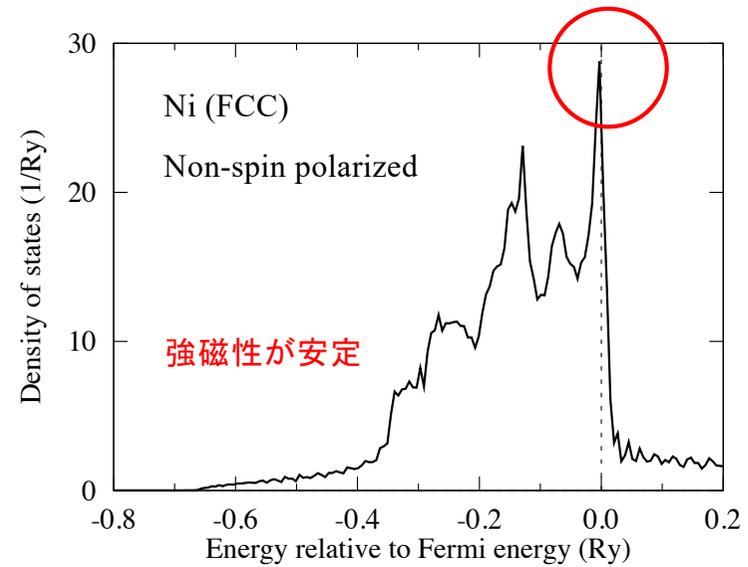
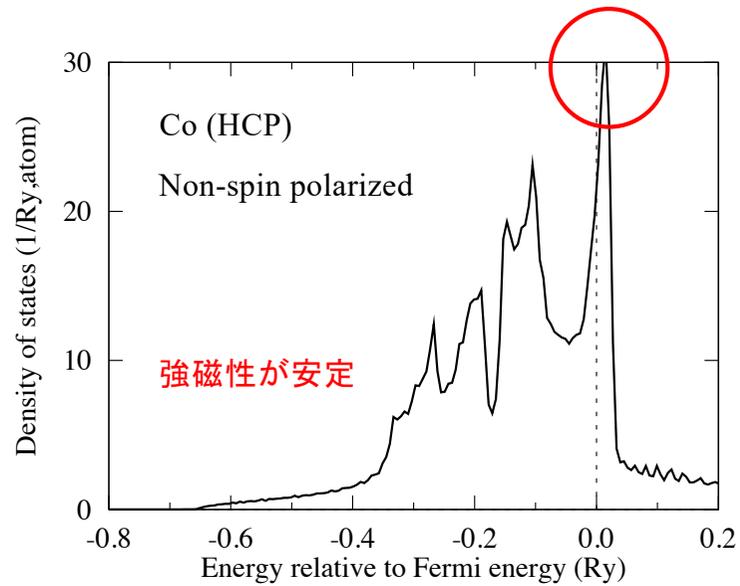
- 軌道量子数が大きくなると遠心力ポテンシャルのため、境界のポテンシャルが高くなる。
- 電子が隣の原子へ移って行くまでには、長時間もとの原子に留まっている (仮想束縛状態)。
- 3d遷移金属は仮想束縛状態にあると考えられる。
- 3d軌道は強い局在性を有しながらも結晶場や軌道混成等、周辺的环境から影響を受ける。

# BCC-Feの状態密度(DOS)と磁性



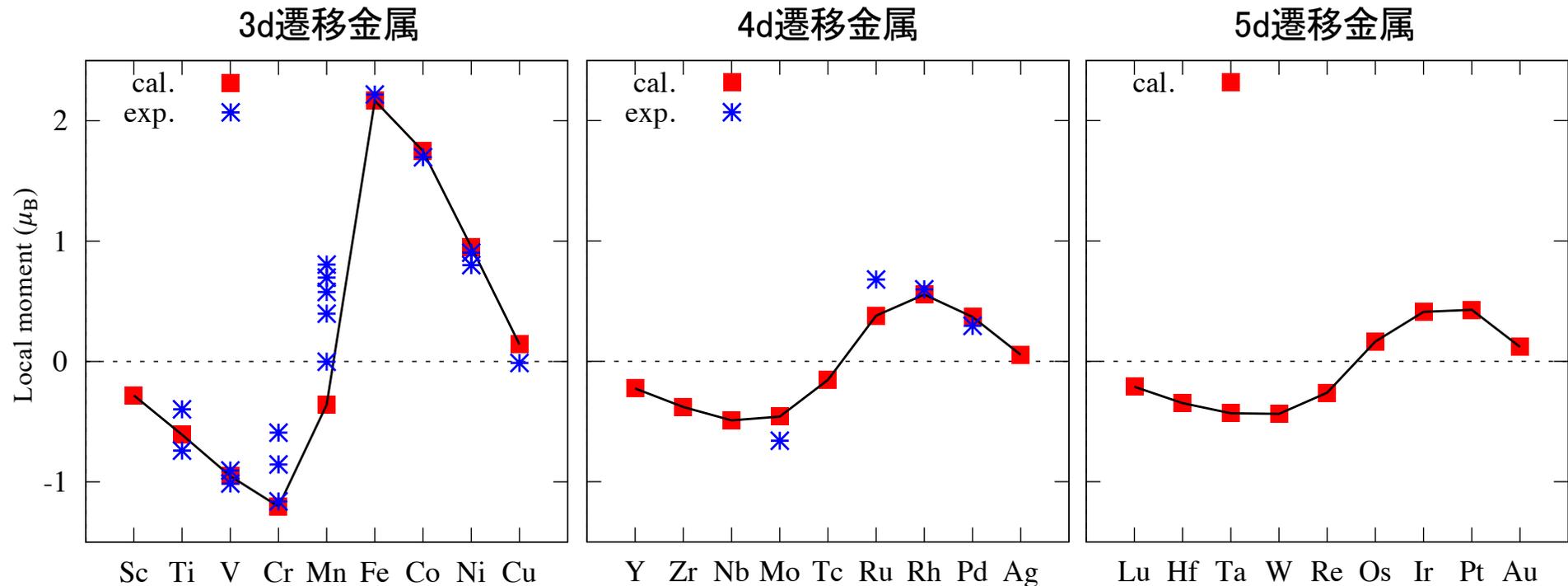
- DOSの低エネルギー側と高エネルギー側に、ピークが存在する。
- それぞれのピークは結合状態と反結合状態に対応し、擬ギャップが生じる。
- 非磁性状態では、フェルミ準位上で反結合状態が鋭いピークを持ち、エネルギー的に不安定になるため、交換分裂によってスピン分極を起こす。
- これは、ストナー条件 ( $ID_F \geq 1$ ) と呼ばれる。
- $I$  (ストナー交換定数) は波動関数の局在性に依存する。

# Co、Ni、Pd、Wの状態密度(非磁性状態)



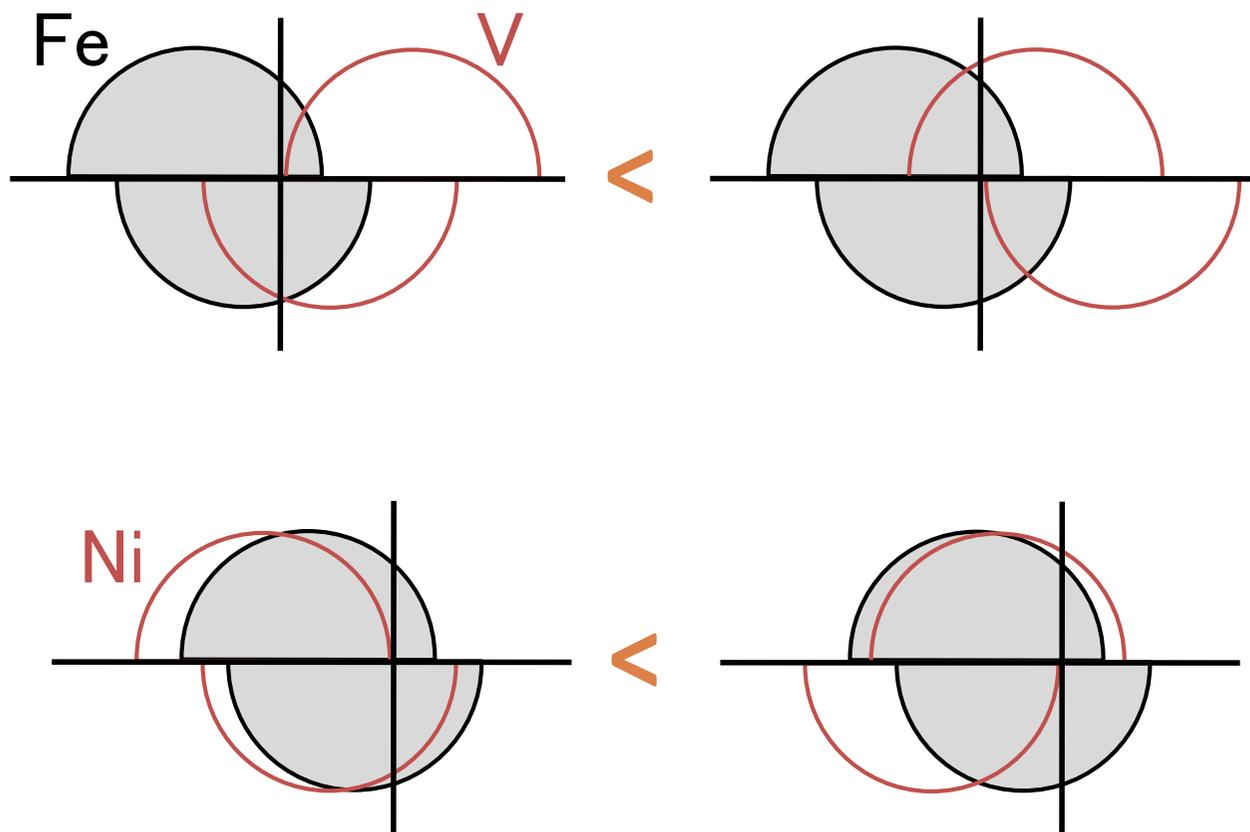
# 強磁性Fe中の3d、4d、5d遷移金属不純物の磁性

母体Feの磁気モーメントを正值と仮定した場合



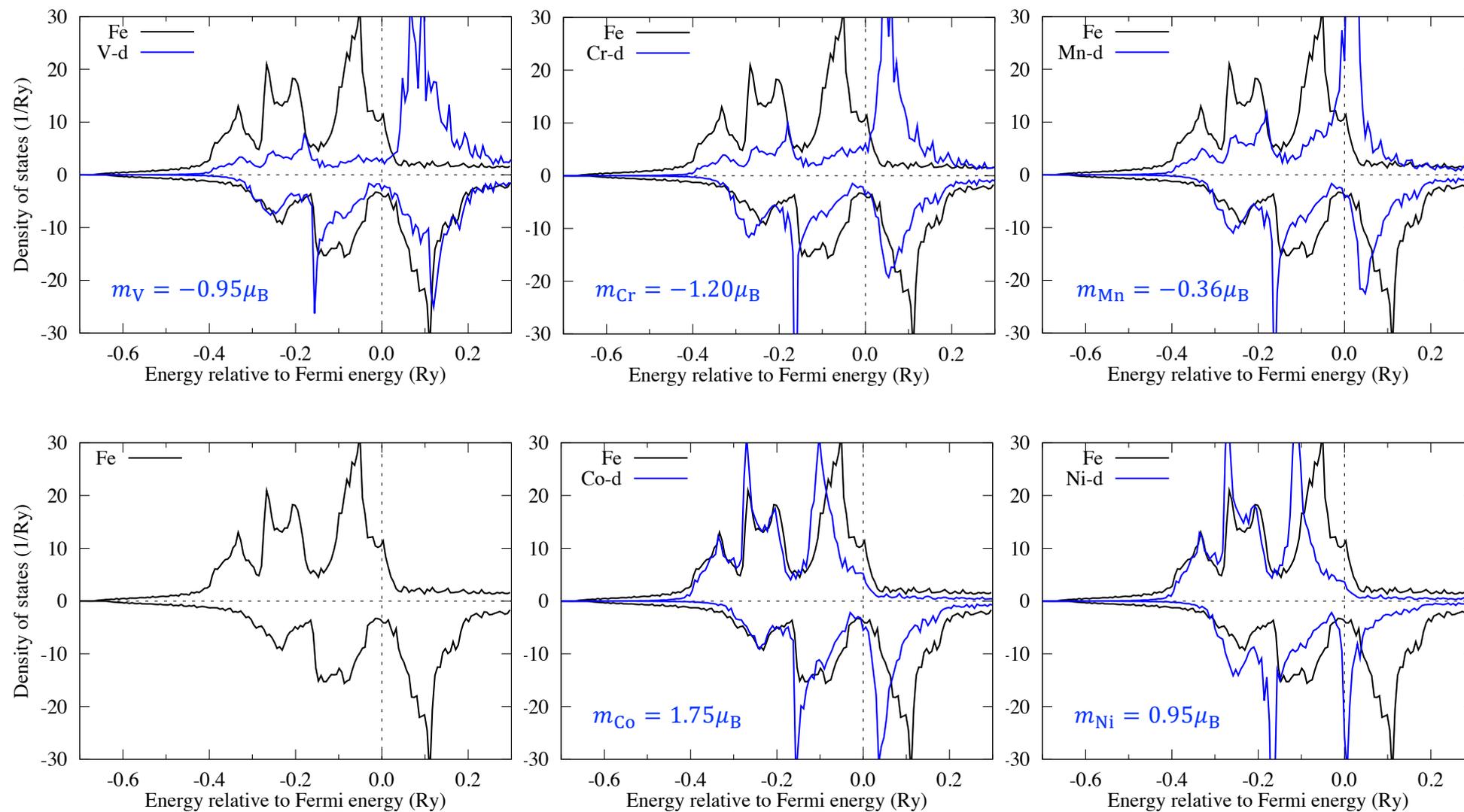
- Early transition metal (V、Cr等)は、Feの磁気モーメントと反平行(負値)にとり、Late transition metal (Co、Ni等)の場合は、平行(正值)になる。
- Mnは正值、負値の解がほぼ縮退しており、計算条件に敏感である。
- 4d、5d遷移金属でも同じ傾向が得られる。

# 電子状態(状態密度)のポンチ絵



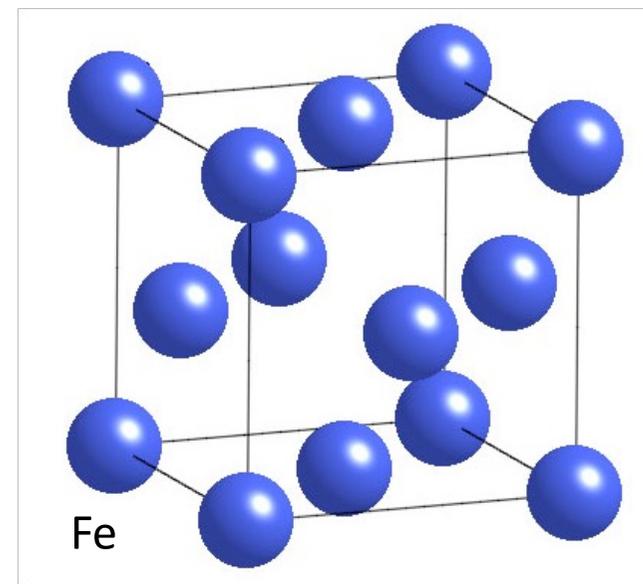
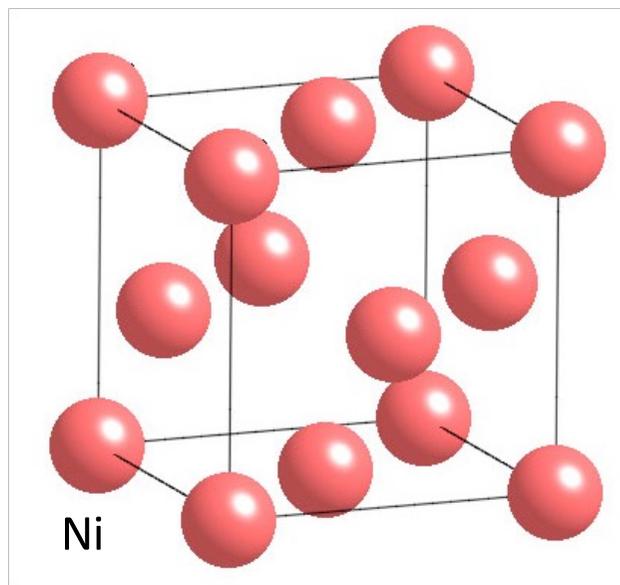
不純物の磁気モーメントの方向は、3d準位の相対位置と軌道混成により決まる

# BCC-Fe中における3d遷移金属不純物の電子状態

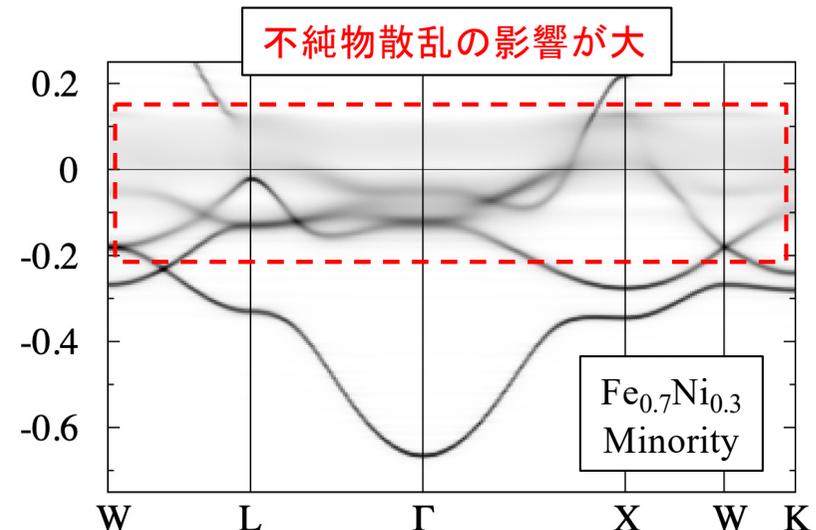
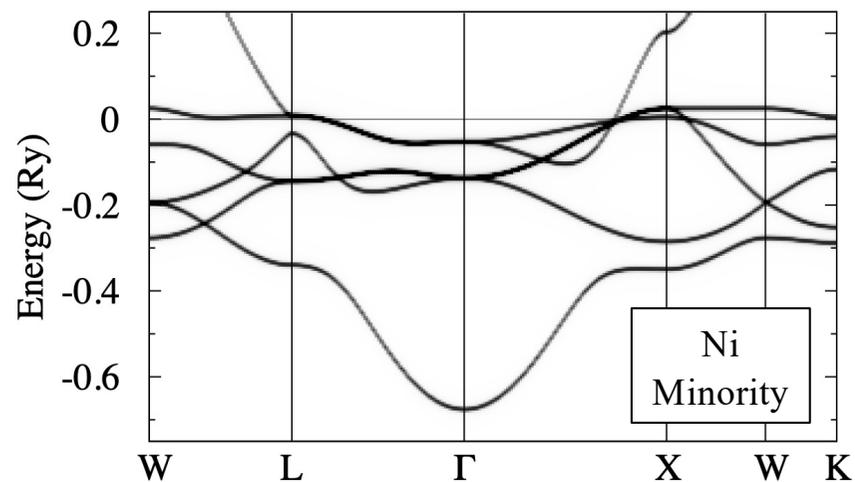
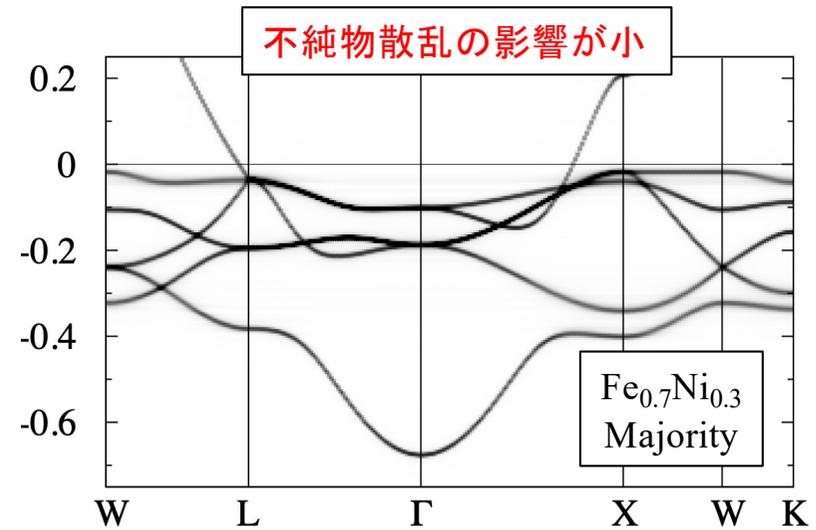
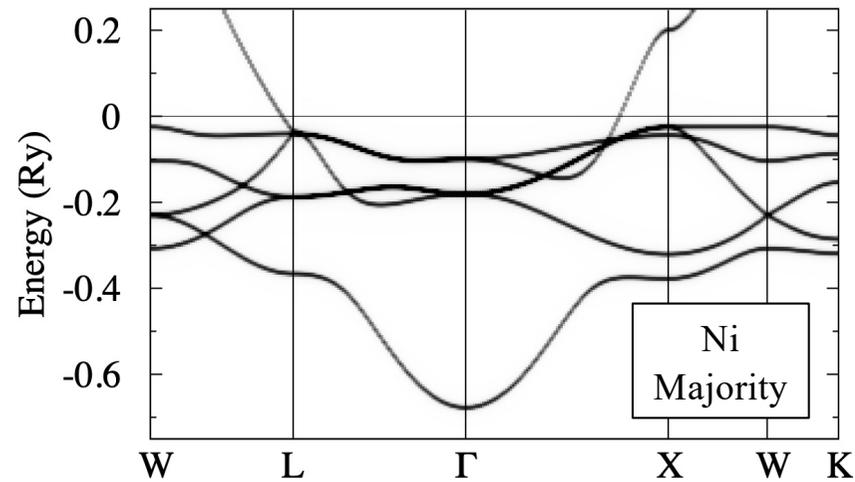


# 不規則系合金の電子状態と磁性

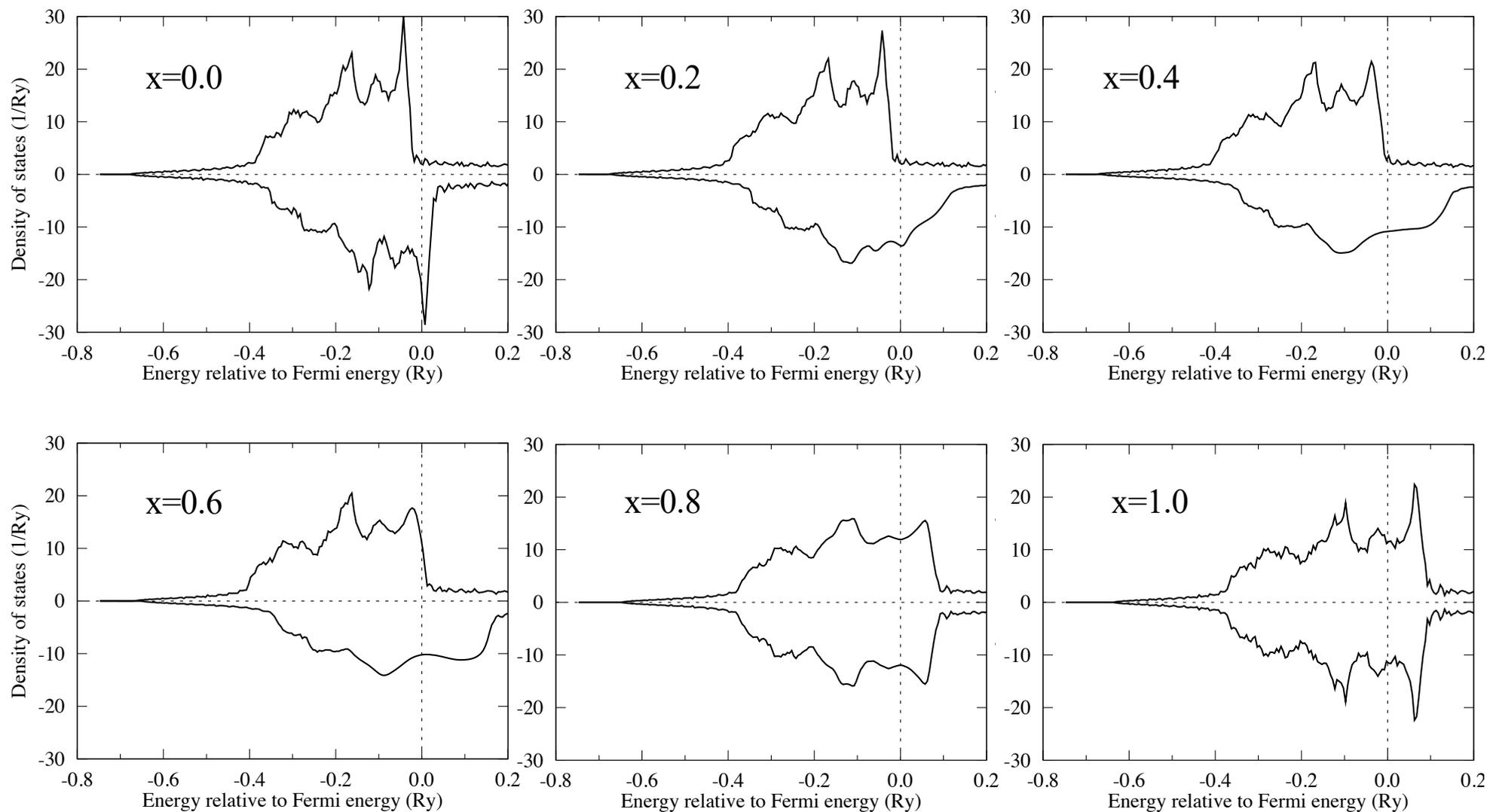
強磁性Ni(FCC構造)にFeをドーピングした時の電子状態と磁性を考える



# Blochスペクトラル関数(バンド構造)

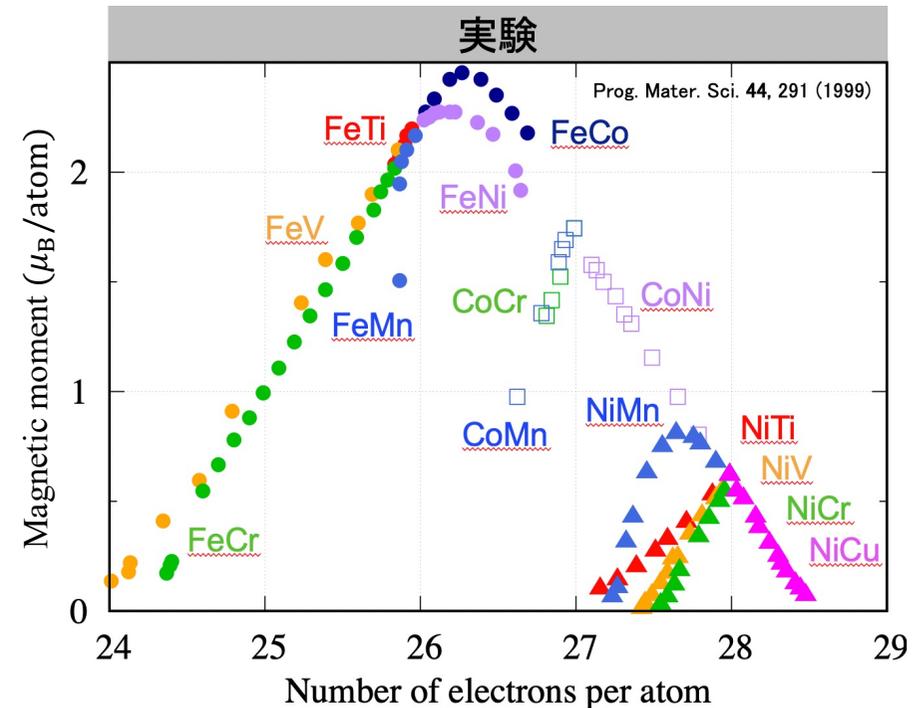
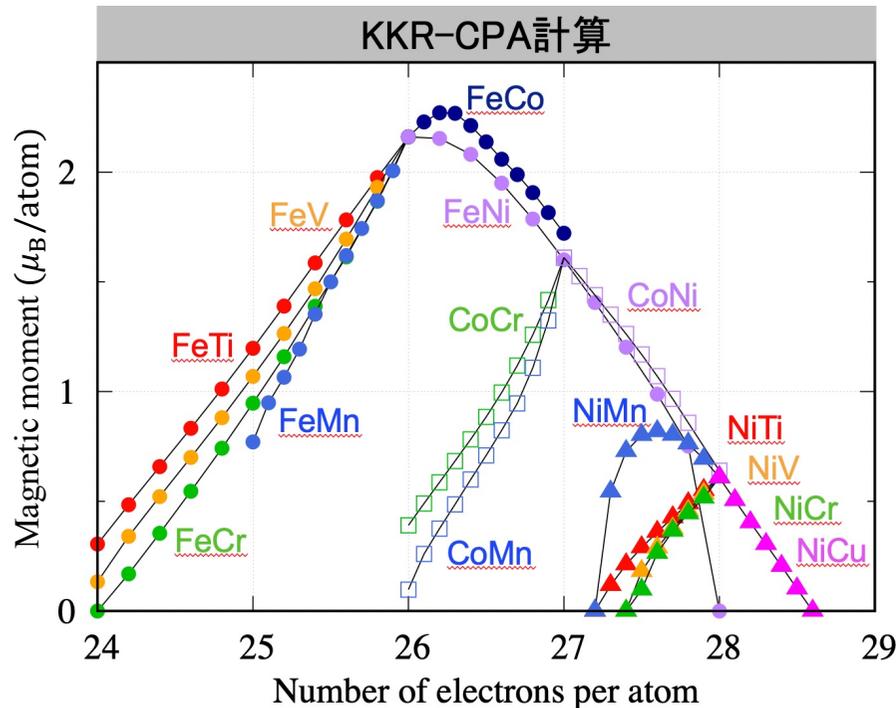


# FCC-Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>合金の電子状態：濃度x依存性



# スレーター・ポーリング曲線 (Slater-Pauling curve)

3d遷移金属合金における1原子当たりの磁気モーメントを、1原子当たりの平均電子数に対してプロットした曲線



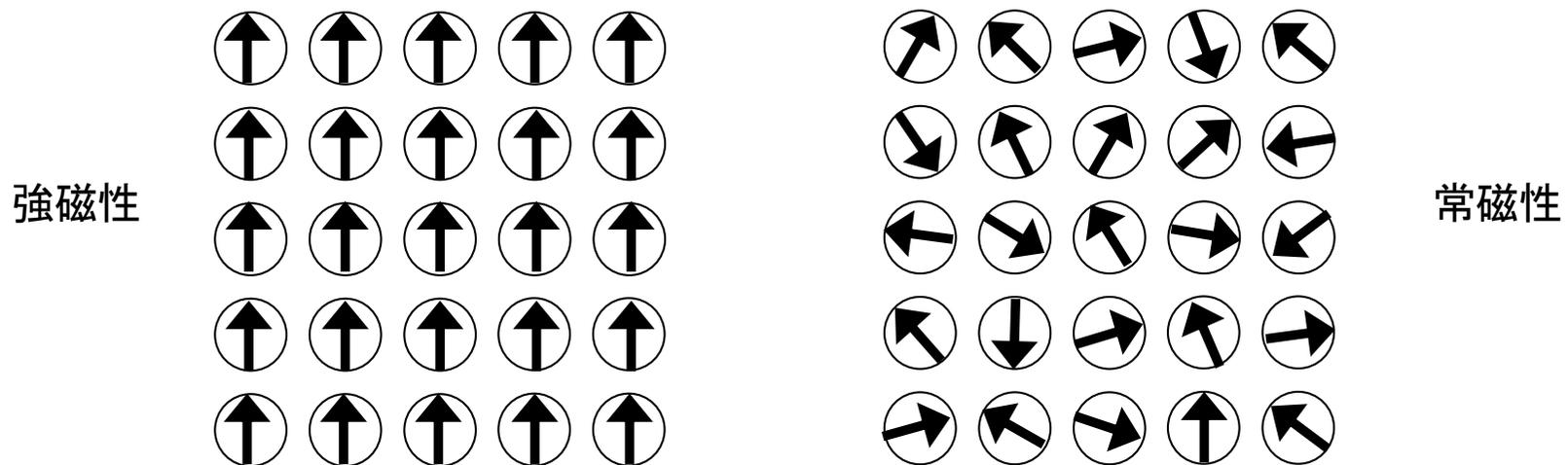
- FeCoやFeNiが大きな磁気モーメントを持つ。
- リジットバンド的にSP曲線を理解できる部分もあるが、複雑な分岐を有する。
- KKR-CPA法は実験結果を、非常に良く再現する。

# 第一原理計算からキュリー温度を見積もる

原理的には、強磁性状態 (Ferro) と常磁性状態 (Para) の全エネルギーを比較すればよさそう

$$\Delta E = E_{\text{Para}} - E_{\text{Ferro}}$$

- 非磁性状態を参照系として使う人が多いが、それは正しくない
- 常磁性状態は局在モーメントを保ちつつ動的に揺らいでいる状態であり、第一原理的に計算するのは困難

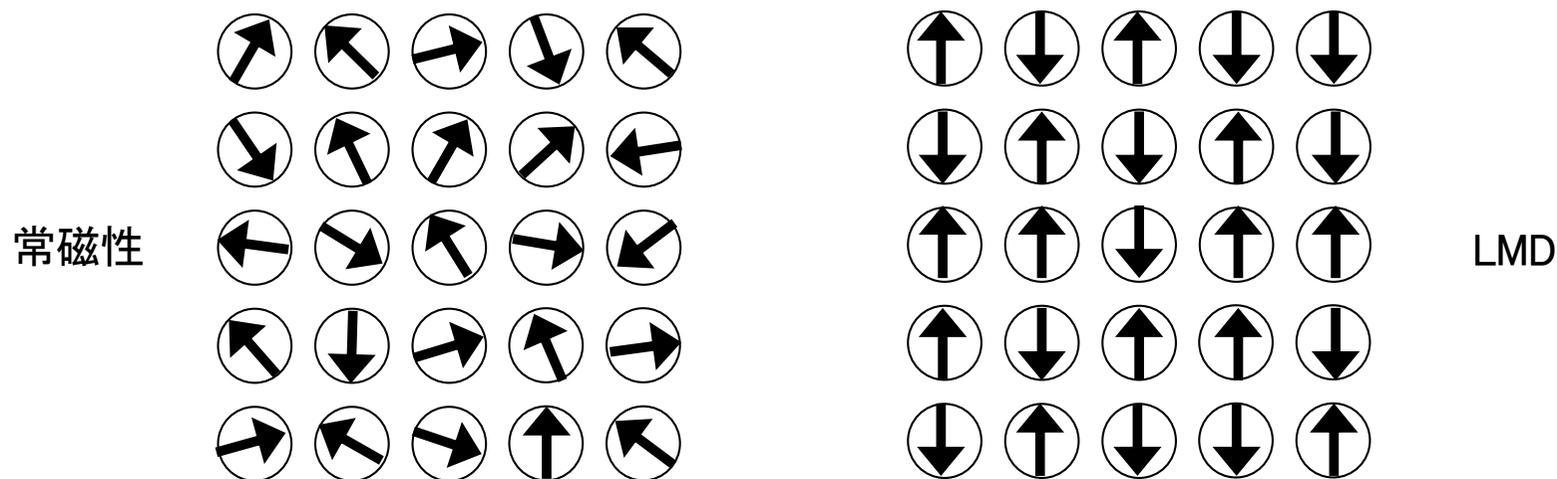


# Local moment disorder (LMD)

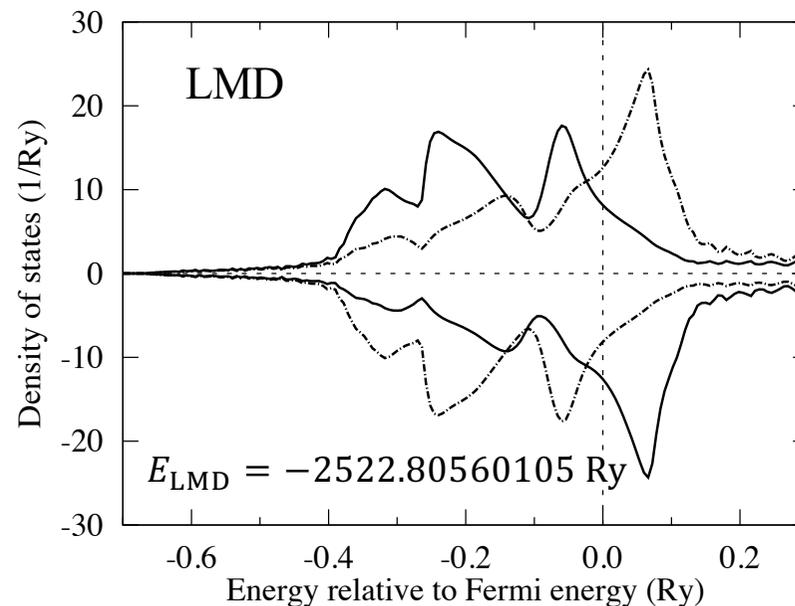
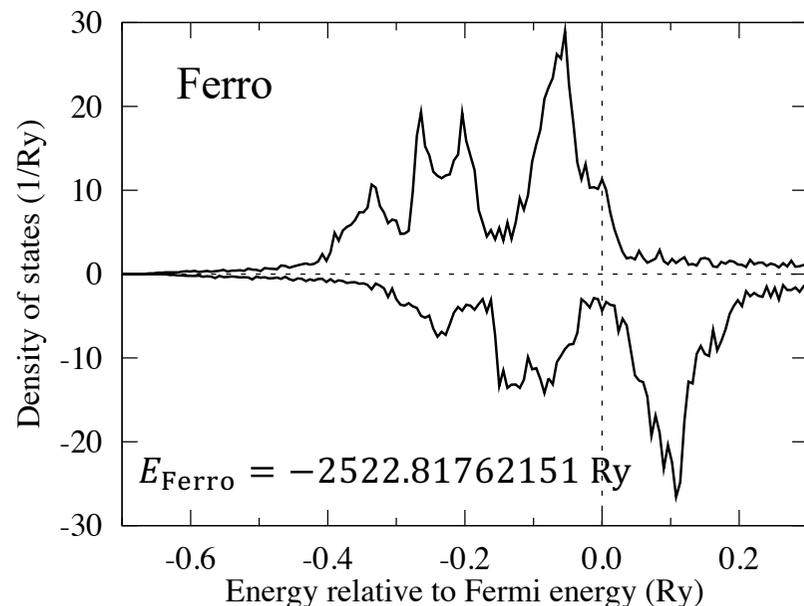
シングルサイト近似と静的近似を適用することで、常磁性状態を正負の磁気モーメントを持つ原子がランダムに分布している系に置き換える(LMD)

$$\Delta E = E_{\text{LMD}} - E_{\text{Ferro}}$$

- LMD状態では、スピンによる散乱の効果が取り入れられている
- LMD状態はCPAを用いることにより記述が可能



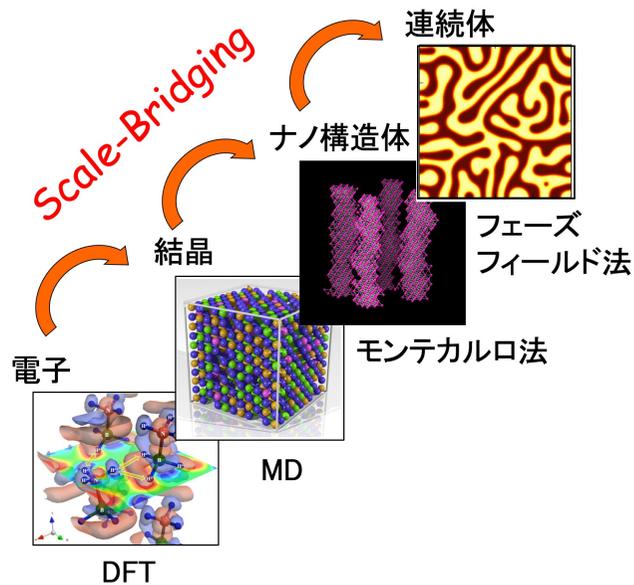
# 平均場近似によるFeのキュリー温度( $T_C$ )の見積もり



平均場近似  $\longrightarrow$   $T_C = \frac{2}{3k_B} (E_{\text{LMD}} - E_{\text{Ferro}}) \simeq 1265 \text{ K}$

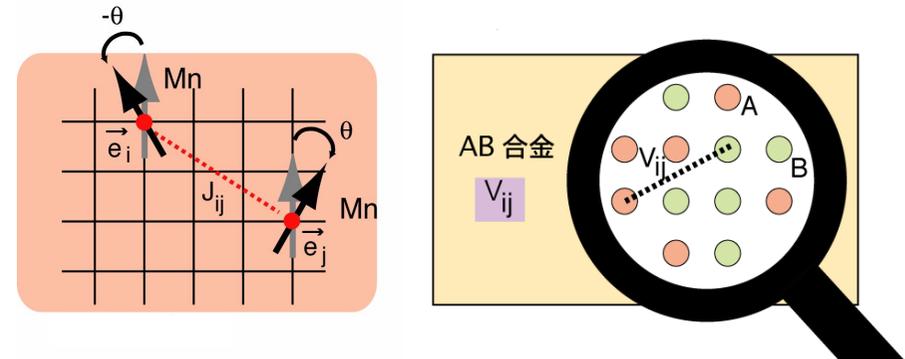
実験値  $\longrightarrow$   $T_C = 1043 \text{ K}$

# 多階層連結シミュレーション (Scale-bridging method)

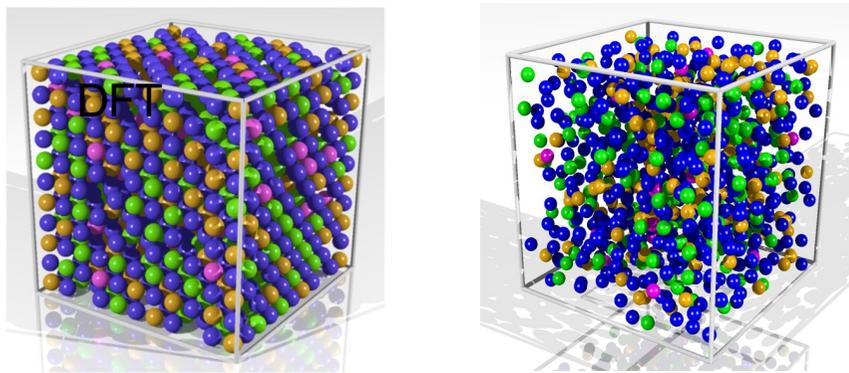


## 2. 相互作用パラメータの算出

- 磁氣的相互作用,  $J_{ij}$ ,  $D_{ij}$
- 原子対相互作用,  $V_{ij}$



## 1. 第一原理計算による電子状態の解明 (by KKR-CPA法)



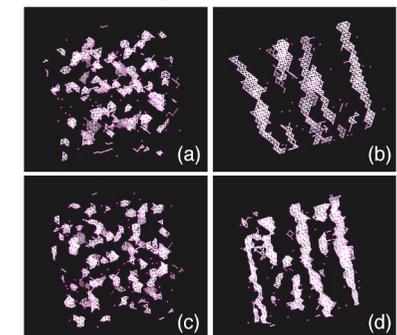
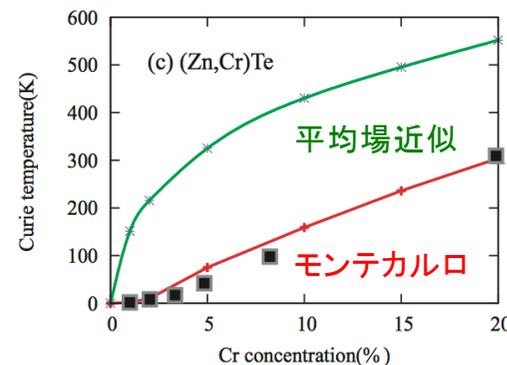
K. Sato et al., Rev. Mod. Phys., **82** 1633, (2010)

T. Dietl et al., Rev. Mod. Phys., **87** 1311, (2015)

## 3. 統計力学的方法に有限温度物性の定量的評価

- キュリー温度、磁気エントロピー、保磁力
- 結晶成長シミュレーション

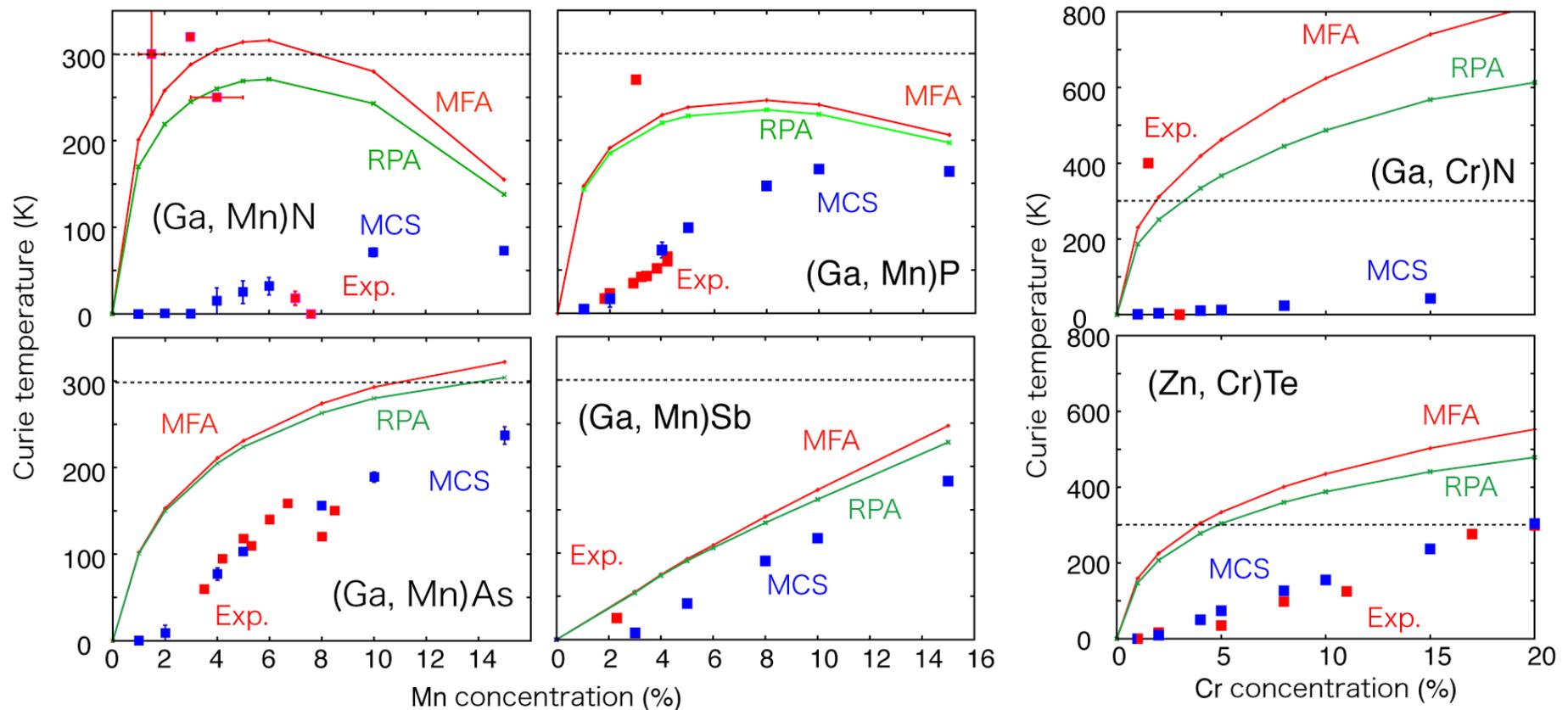
$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad H = - \sum_{i,j} V_{ij} \sigma_i \cdot \sigma_j$$



# 希薄強磁性半導体における強磁性転移温度の見積もり

希薄強磁性半導体: 半導体中に磁性不純物を添加した物質

Exp: 実験値、MCS: 理論値



Experimental values:

1. Reed et al. APL 79 (2001) 3473. 2. Thaler et al. APL 80 (2002) 3964. 3. Theodoropoulou et al. APL (2001) 3475. 4. Overberg et al. APL 79 (2001) 1312.
5. Ploog et al. J. Vac. Sci. Technol. B21 (2003) 1756. 6. Scarpulla et al. Physica B340 (2003) 908. SSC 140 (2006) 443 7. Theodoropoulou et al. PRL 89 (2002) 107203.
8. Matsukura et al. PRB 57 (1998) R2037. 9. Edmonds et al. APL 81 (2002) 4991. 10. Ku et al. APL 82 (2993) 2302. 11. Edmonds et al. PRL 92 (2004) 37201.
12. Abe et al. Physica E7 (2000) 981. 13. Hashimoto et al. J. Cryst. Growth 251 (2003) 327. 14. Yamaguchi et al. JJAP 43 (2004) L1312.
15. Saito et al. PRL 90 (2003) 207202. 16. Ozaki et al. Phys. Stat. Sol. 1 (2004) 957.



# コンピュータショナル・マテリアルズ・デザイン (Computational Materials Design: CMD®) ワークショップ

大阪大学の研究者とその連携者で作成・運営されている最先端の科学計算プログラムに関する講義と実習に加え、理論・実験の最先端研究の講義を5日間の合宿形式で受講

## 第一原理計算コース

- ◇ AkaiKKR (東大・赤井)
- ◇ STATE-Senri (阪大・森川)
- ◇ ABCAP (東京理科大・浜田)
- ◇ HiLAPW (阪大・小口)
- ◇ NANIWA-Series (阪大・笠井)
- ◇ ES-OPT (兵庫県立大・草部)
- ◇ RSPACE (神戸大・小野)
- ◇ ecalj (鳥取大・小谷)
- ◇ Salmon (筑波大・矢花)

## マテリアルズ・インフォマティクスコース

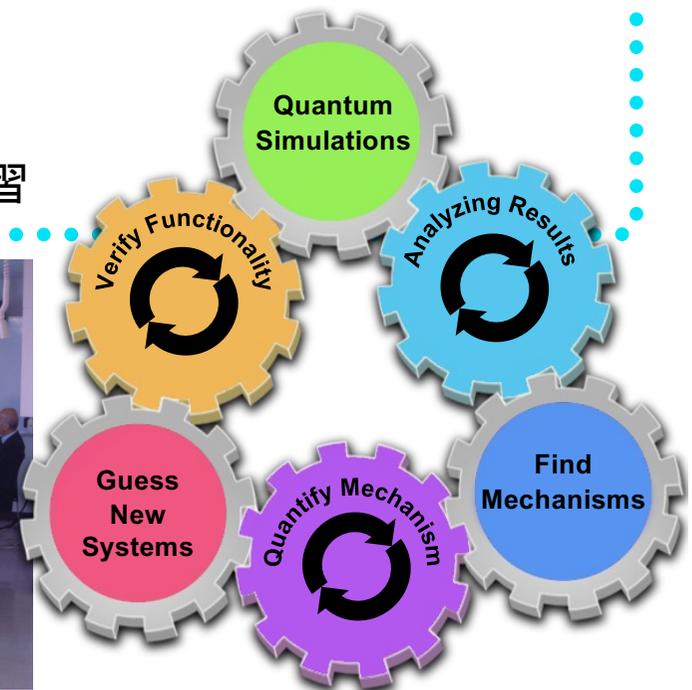
- ◇ CrySPY (長岡技科大・山下)
- ◇ LIDG (兵庫県立大・藤井)

## スーパーコンピュータコース

スパコンを用いた第一原理計算コードの実習

## スピントロニクスコース

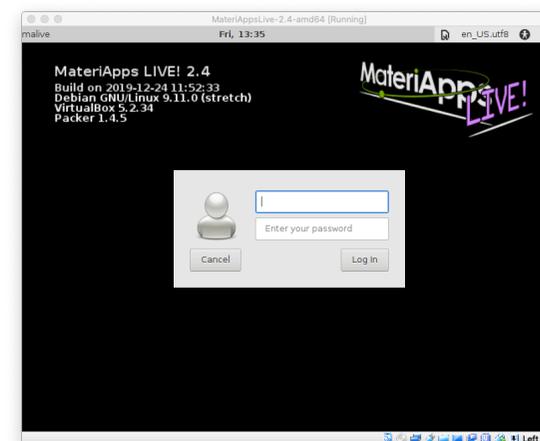
磁性の基礎とその応用分野の講義 + 第一原理計算コードの実習



# MateriApps LIVE! とは？

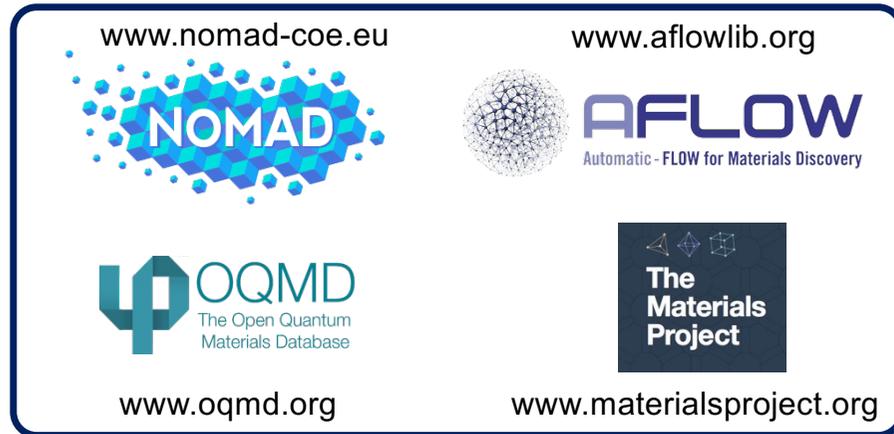


- 仮想マシン上で直接ブートできる Live Linux
  - Windows、Mac などで利用可
  - インストール作業なしで物質科学アプリを実行できる
- バージョン3.2公開 (2020年10月)
- MateriAppsで紹介している公開アプリ・ツールを収録
  - abinit, AkaiKKR, ALAMODE, ALPS, CONQUEST, Feram, DCore, DSQSS, HΦ, LAMMPS, mVMC, OCTA, OpenMX, Quantum ESPRESSO, SMASH, TeNeS, xTAPP 等
  - OVITO, ParaView, Tapioca, VESTA, VMD, XCrysDen...
  - CASINO, GAMESS, VMDは自動インストーラーあり
- MateriApps LIVE! サイトからダウンロード可能
  - 2013年7月以来、約9500コピーを配布



# 計算物質科学界におけるデータリポジトリ

## 世界的なスタンダード



API機能により、ユーザーは容易に材料データをリポジトリからダウンロードでき、機械学習やスクリーニングを実施可能

一般的な情報科学の国際会議においてもこれらのデータリポジトリは標準的に利活用  
→ データ科学者が物質科学に参入しやすい

日本には上記のようなリポジトリが存在しない、どのように進めるべきか？

- 海外と差別化を図り、材料開発にとって**利用価値が高いリポジトリ**を構築
- 「富岳」等の大型計算機による、**高品質なマテリアルデータ**の創出

# 現状の計算物性データベースの特徴

現在、第一原理計算によって構成された物性データベースは多数存在するが、電子状態や安定性に関するデータのみが焦点が当てられている

[www.nomad-coe.eu](http://www.nomad-coe.eu)



[www.aflowlib.org](http://www.aflowlib.org)



**AFLOW**  
Automatic - FLOW for Materials Discovery

[www.oqmd.org](http://www.oqmd.org)



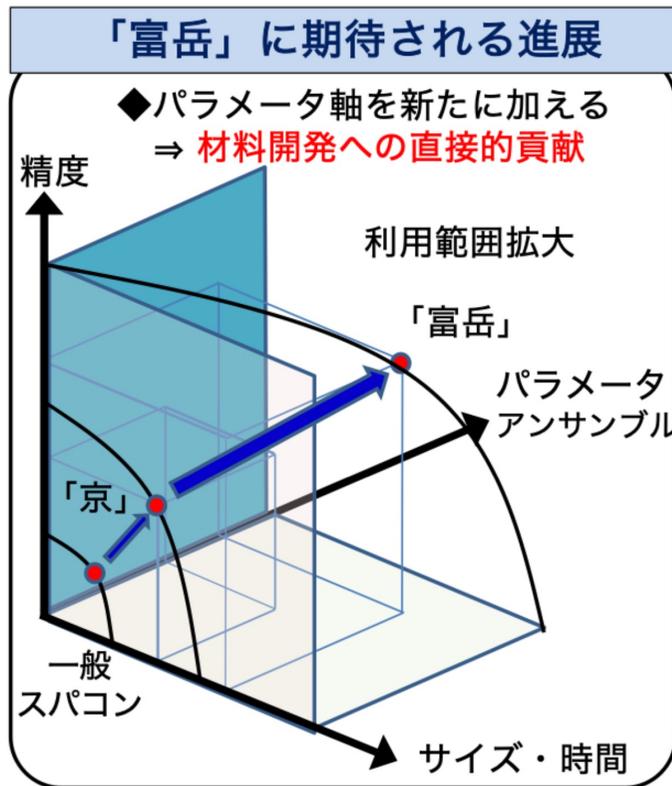
[www.materialsproject.org](http://www.materialsproject.org)



- 
- 非化学量論組成を有する物質群(不規則系)の磁気特性や伝導特性を対象とした、大規模物性データベースは世界に存在しない

# 磁性材料データベース構築のための基盤的シミュレーションコード: AkaiKKR

- 大規模計算機を用いた高速、高精度の計算による広範囲の材料空間の探索
- 利用価値が高くユニークな材料物性データベースの構築

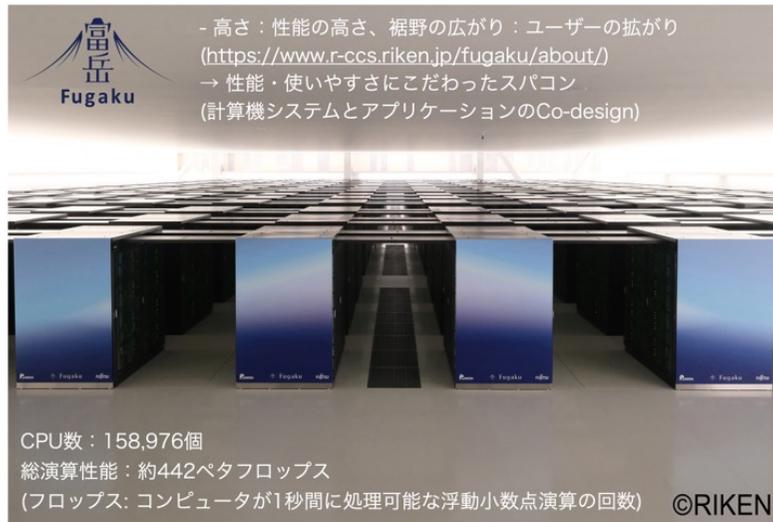


## AkaiKKRの特徴と計算可能な物理量

- 材料パラメータ並列
- 全電子計算(擬ポテンシャルなし)
- CPAによる不規則性の取り扱い
- 磁化、キュリー温度、磁気異方性
- 電気抵抗率、ゼーベック係数
- 有限温度の磁性・伝導特性
- 磁気エントロピー
- 安定な自動網羅計算
- ...

# スーパーコンピュータ「富岳」

## 4期連続4冠

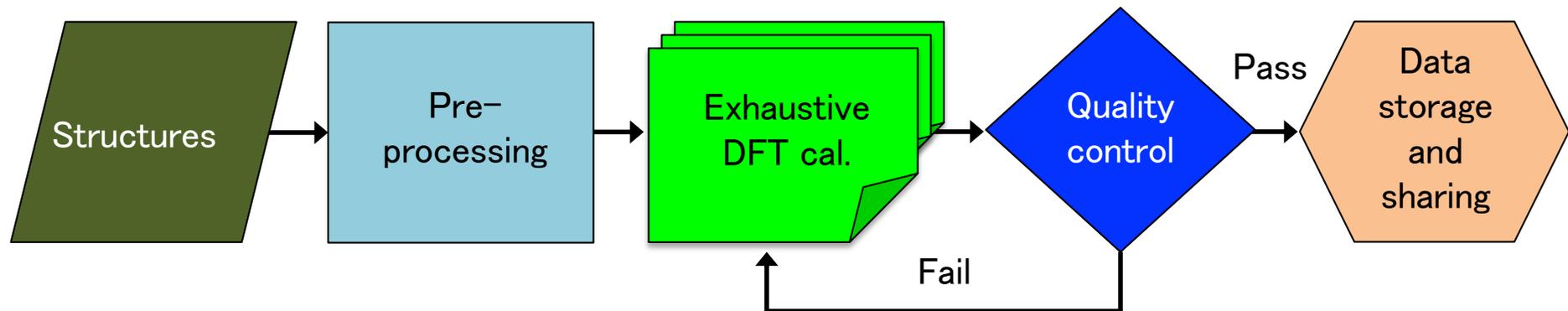


## 成果創出加速プログラム(物質・材料系)

1. 量子物質の創発と機能のための基礎科学 —「富岳」と最先端実験の密連携による革新的強相関電子科学
2. 次世代二次電池・燃料電池開発によるET革命に向けた計算・データ材料科学研究
3. 省エネルギー次世代半導体デバイス開発のための量子論マルチシミュレーション
4. **大規模計算とデータ駆動手法による高性能永久磁石の開発**
5. 環境適合型機能性化学品
6. データ駆動型高分子材料研究を変革するデータ基盤創出
7. 「富岳」を活用した革新的光エネルギー変換材料の実現

- 「富岳」は、2021年11月に4部門で4期連続の世界1位を獲得
- 基礎科学、気象、防災、医療等の幅広い分野で用いられているが、産業分野においても画期的な成果を期待されている(成果創出加速プログラム(物質・材料系))
- 「大規模計算とデータ駆動手法による高性能永久磁石の開発」では、基盤的シミュレーション手法の開発、そして不規則系磁性材料を対象とした大規模物性データベースの構築を通じ、高性能磁性材料の開発を目指している

# 自動ハイスループット材料計算のワークフロー



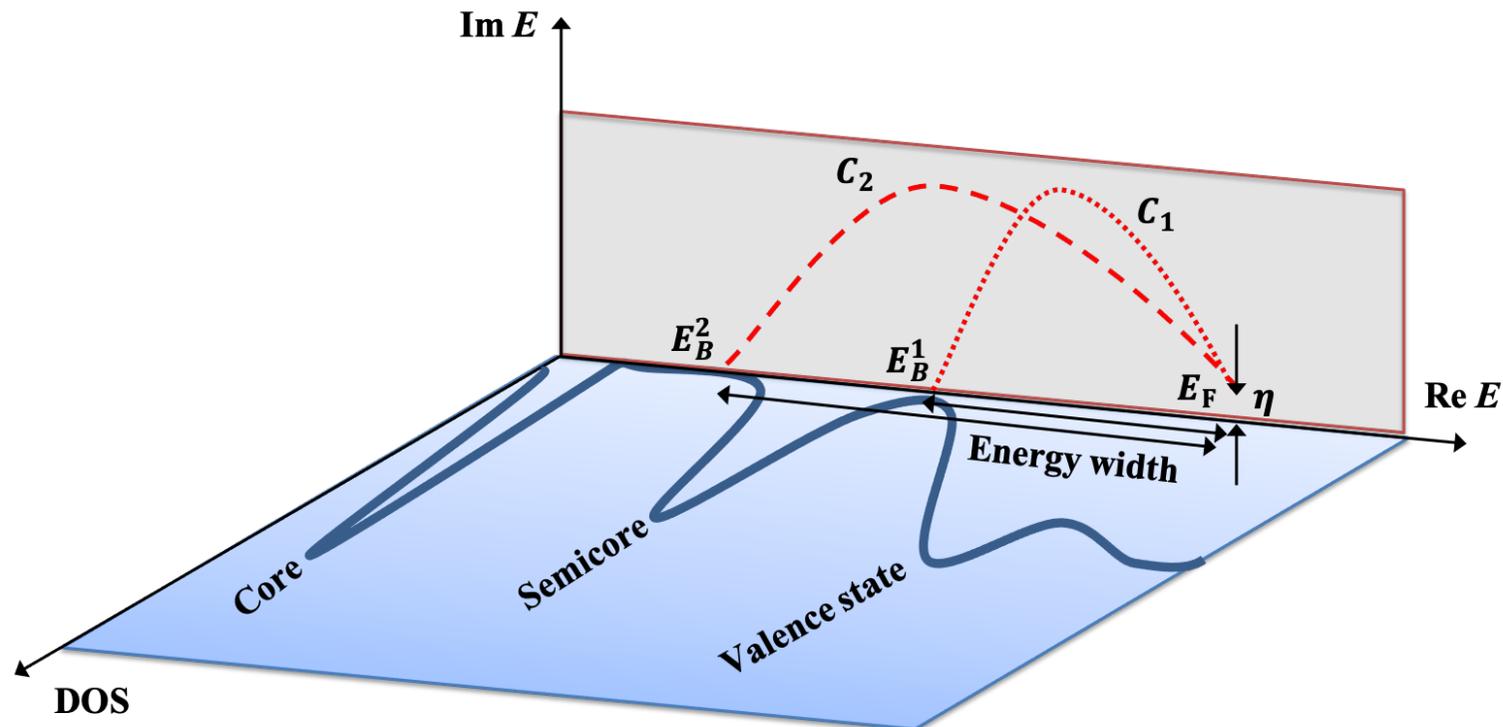
## 自動ハイスループット計算の基準・要請

- ✓ 対象物質群に対する物理的・化学的特性、また電子状態の知見
- ✓ 使用している電子状態計算手法・プログラムパッケージに対する知見  
(適切な数値パラメーターの選択、収束計算の制御)

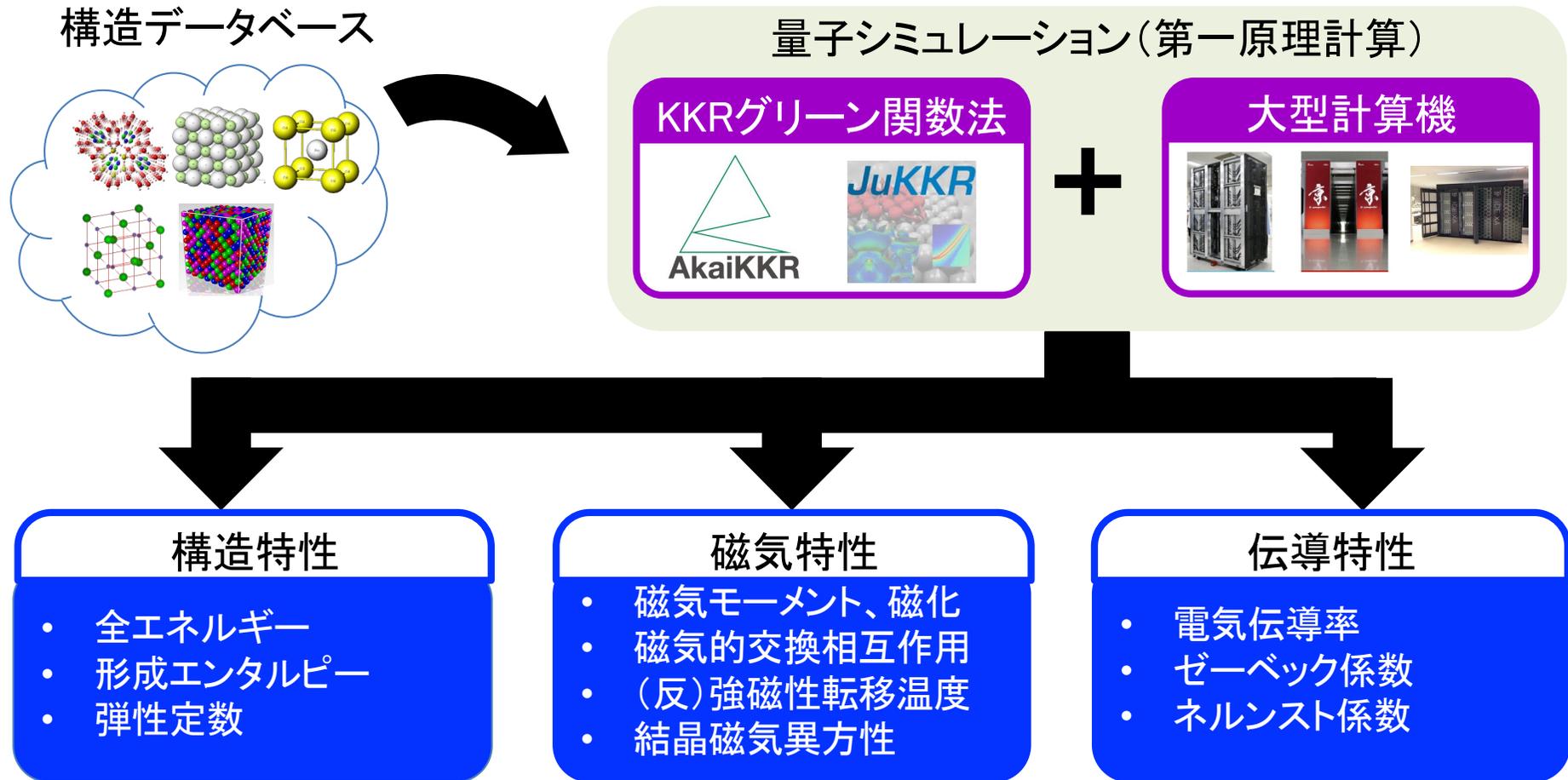
上記を満たさないハイスループット計算は意味のないデータベースを構築する

# 例) KKRグリーン関数法でのエネルギー積分路の決定

- KKR法では複素平面に解析接続して、グリーン関数のエネルギー積分を行う
- 積分範囲は自分で決める必要がある
- 浅いcore状態はvalenceとして計算しないと、正しい電子状態、磁性、伝導特性を得ることはできない(経験がいる)。



# AkaiKKRを用いた自動ハイスループット材料計算ツール



- 全電子KKRグリーン関数法に基づいた高速・高精度の自動計算 (AkaiKKR)
- 構造・配置・スピン不規則系に対して適用可能 (汎用の計算手法では困難)
- 転移温度や伝導率を高速で計算可能 (汎用の計算手法では困難)



# 高エントロピー合金

- 従来の合金

➤ 2元合金 ( $A_xB_y$ ):  $x > 50\%$  and  $y < 10\%$

例) 鋼 ( $Fe_xC_y$ ):  $x > 90\%$  and  $y < 2.5\%$

- 高エントロピー合金 (HEA)

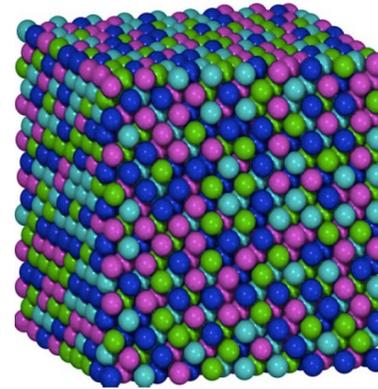
➤ 等元素料を含む4元以上の合金

$A_\alpha B_\beta C_\gamma D_\delta \dots E_\varepsilon$ :  $\alpha = \beta = \gamma = \delta = \dots = \varepsilon$

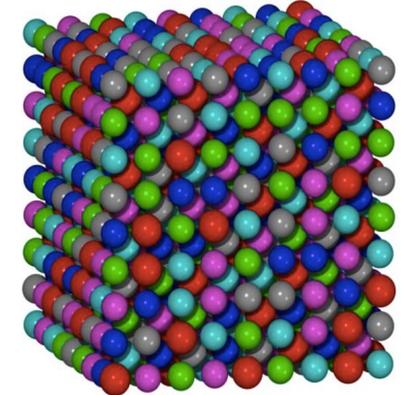
例) CrFeCoNi, CrFeMnCoNi, CrFeCoNiPd

高硬度、耐摩耗性、耐酸化性、耐腐食性等の優れた機械的性質に加え磁性材料としても興味深い性質を有する

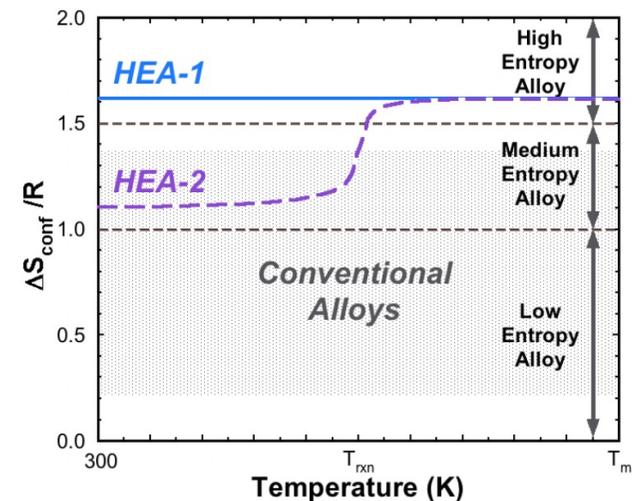
FCC固溶体  
CrFeCoNi



BCC固溶体  
AlCrFeCoNiCu



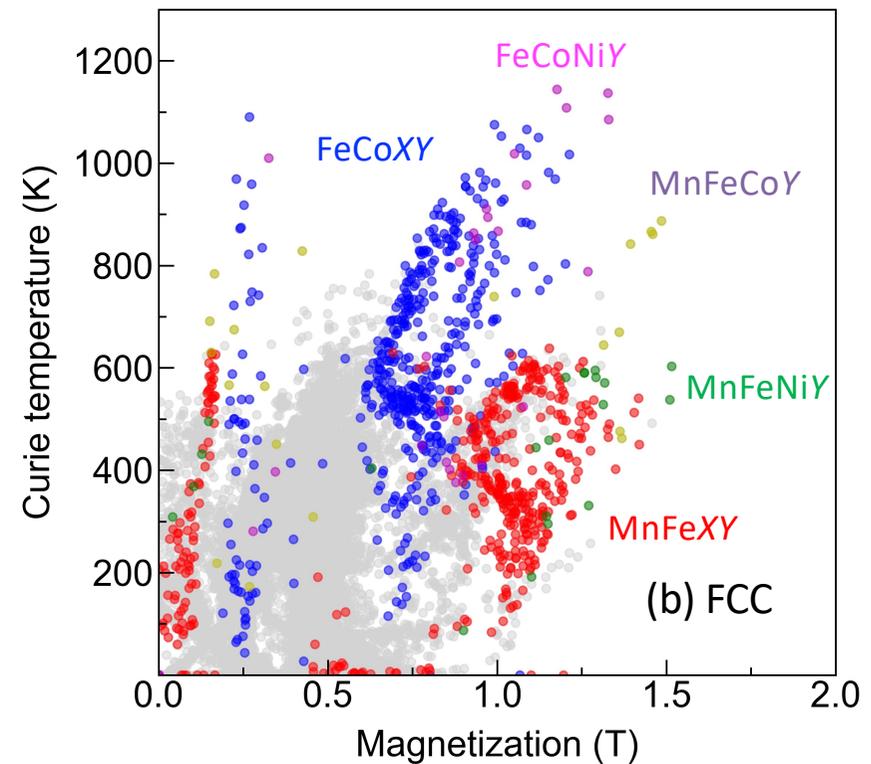
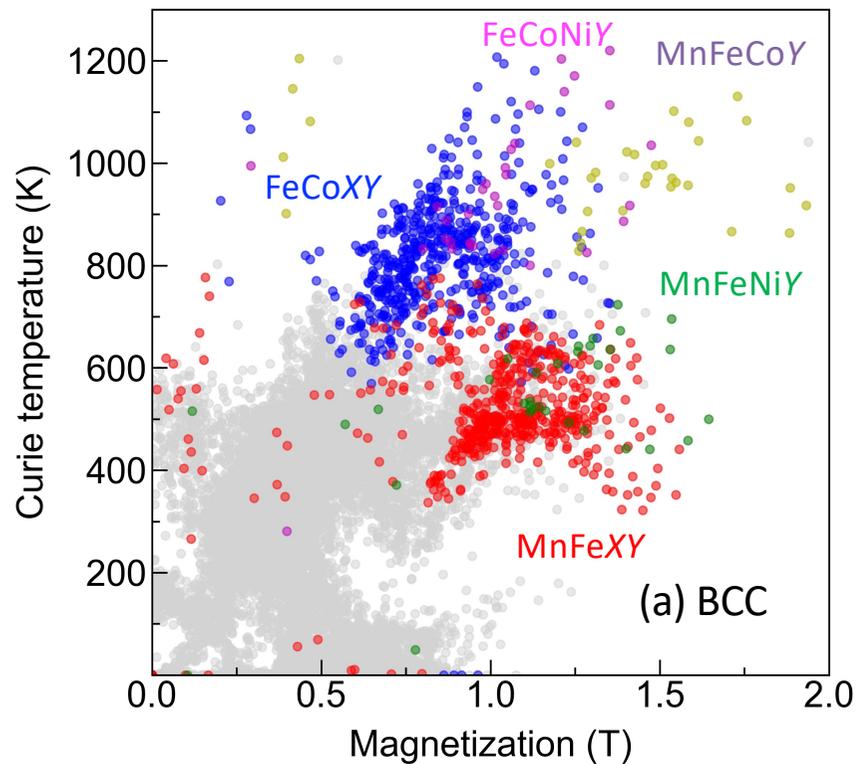
$$G = H - TS_{\text{conf}}$$





# 磁化とキュリー温度に関するスクリーニング

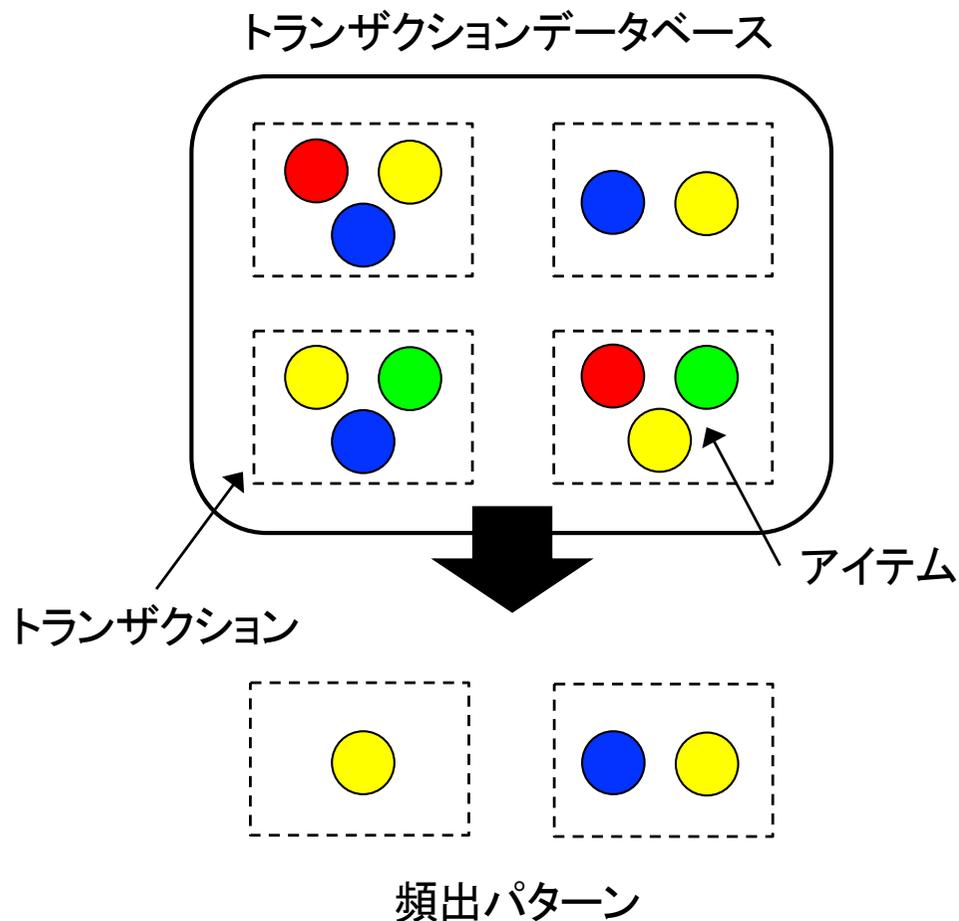
高磁化と高キュリー温度を目指す場合は、FeCoXY系、FeCoNiY系、MnFeCoY系が候補として残る



# 頻出パターンマイニング

データベース中に高頻度に現れる  
パターンを全てを見つける問題

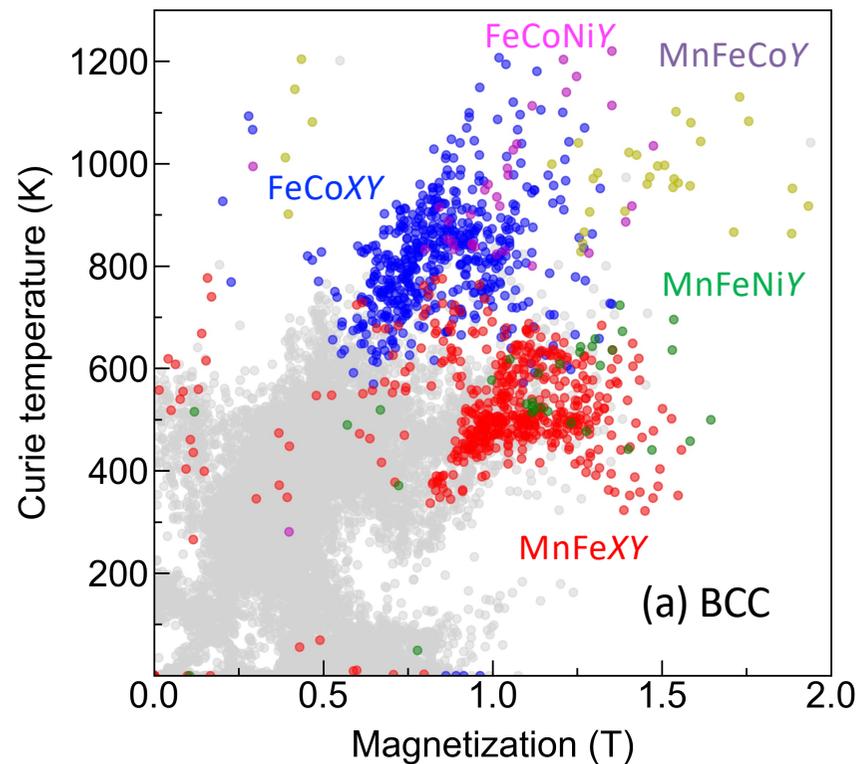
応用例



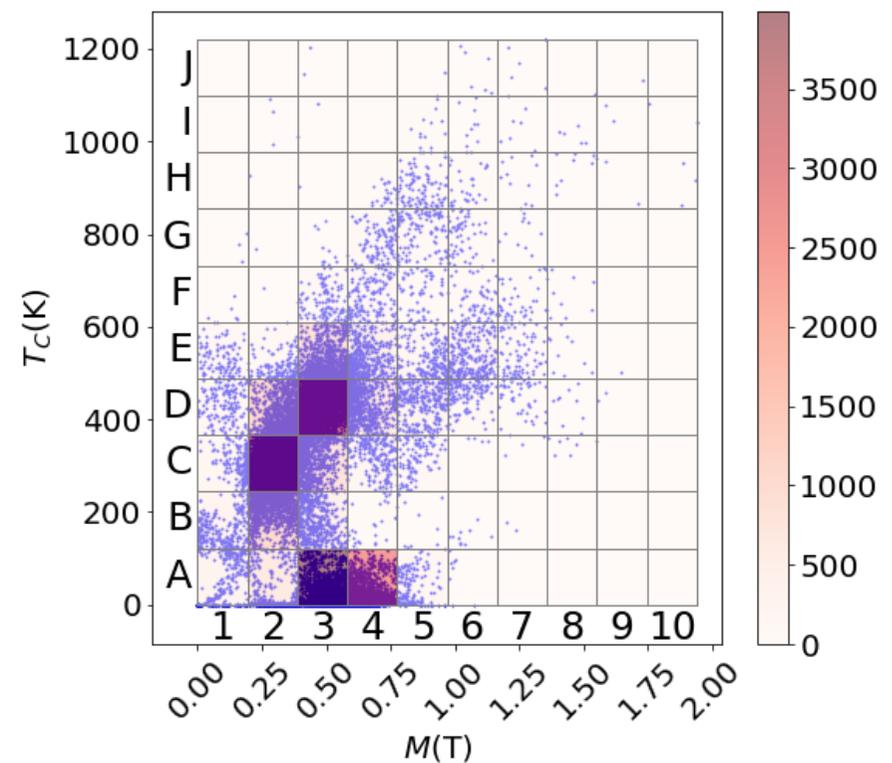
- 売り上げデータの分析  
(おむつとビールは近くに並べる)
- 項目の自動分類  
(実験結果や遺伝子情報解析)
- 画像認識  
(ネコとネコでない画像を分ける特徴)
- Webページのトピック分類  
(リンクやキーワードでトピック分類)

# 頻出パターンマイニングによる区画特徴特定 (1)

4元高エントロピー合金(BCC)の  
2次元マップ( $M$  vs.  $T_C$ )



10\*10のセルに区切ってデジタイズする  
(磁性体のみ)



A3、A4、C2、D3はアイテム数が多い

# 頻出パターンマイニングによる区画特徴特定 (2)

トランザクションデータベースを作成

各トランザクションのアイテム

## A. 物質構成元素

- element (elm) 1, elm2, elm3, elm4

## B. セルのID

- A2, B4, C10等

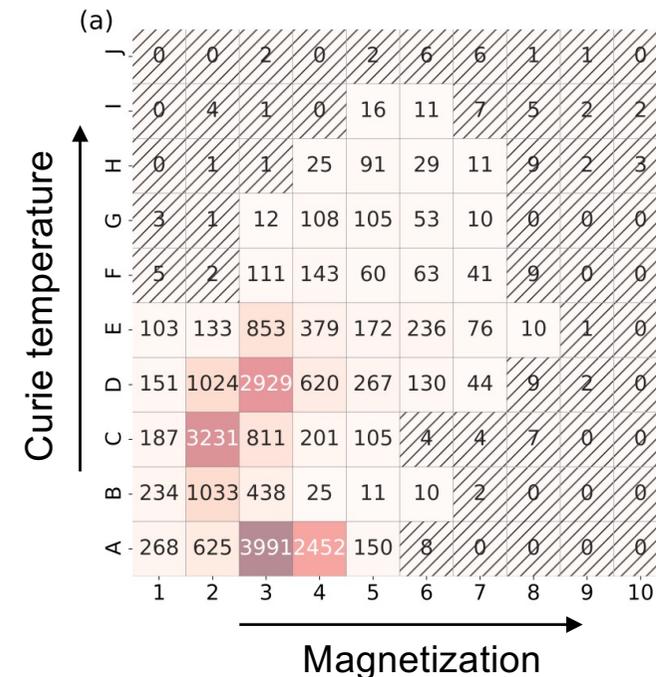
## C. 各構成元素の局所磁化の向き

- $|m_1| > |m_2| > |m_3| > |m_4|$  に並び替え
- 閾値  $m_{th}$  を定義し  $|m_1|$  からの相対磁化で強磁性・反強磁性を階層的に定義する

例1)  $|m_1| > |m_2| > |m_3| > m_{th} > |m_4|$  で、  
 $m_2 < 0$ 、 $m_3 > 0$  の場合  
FA, FAF, FAFN

例2)  $|m_1| > |m_2| > m_{th} > |m_3| > |m_4|$  で、  
 $m_2 < 0$  の場合  
FA, FAN

10\*10のセルに区切ってデジタイズする

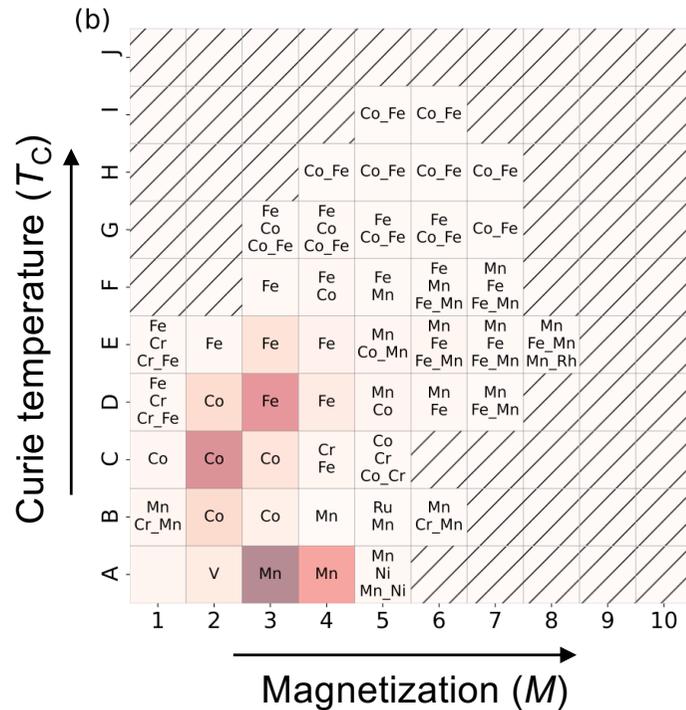


例) トランザクションCrRuHgBiのアイテム  
Cr, Ru, Hg, Bi, D4, FA, FAN

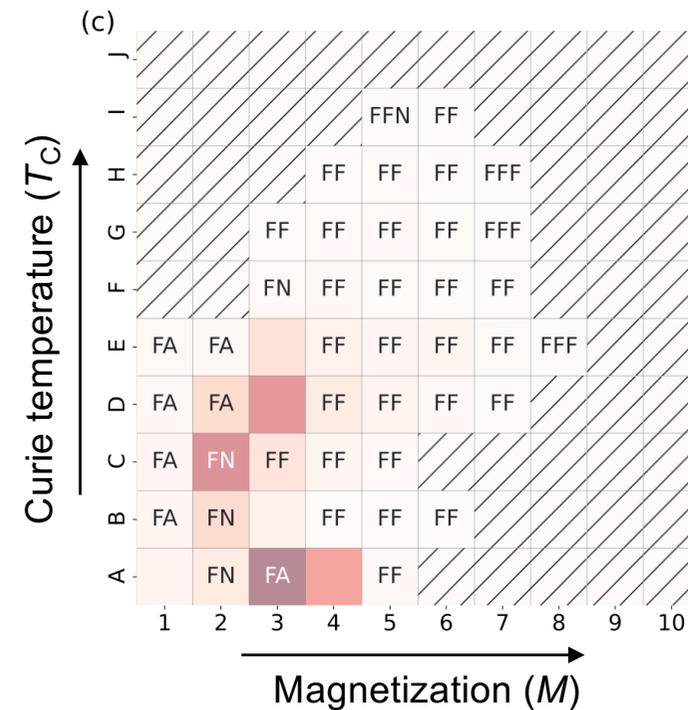
構築されトランザクションデータベースから  
頻出パターンマイニング(飽和集合)を行う

# 頻出パターンマイニングによる区画特徴特定 (3)

元素特徴量



スピン配列特徴量

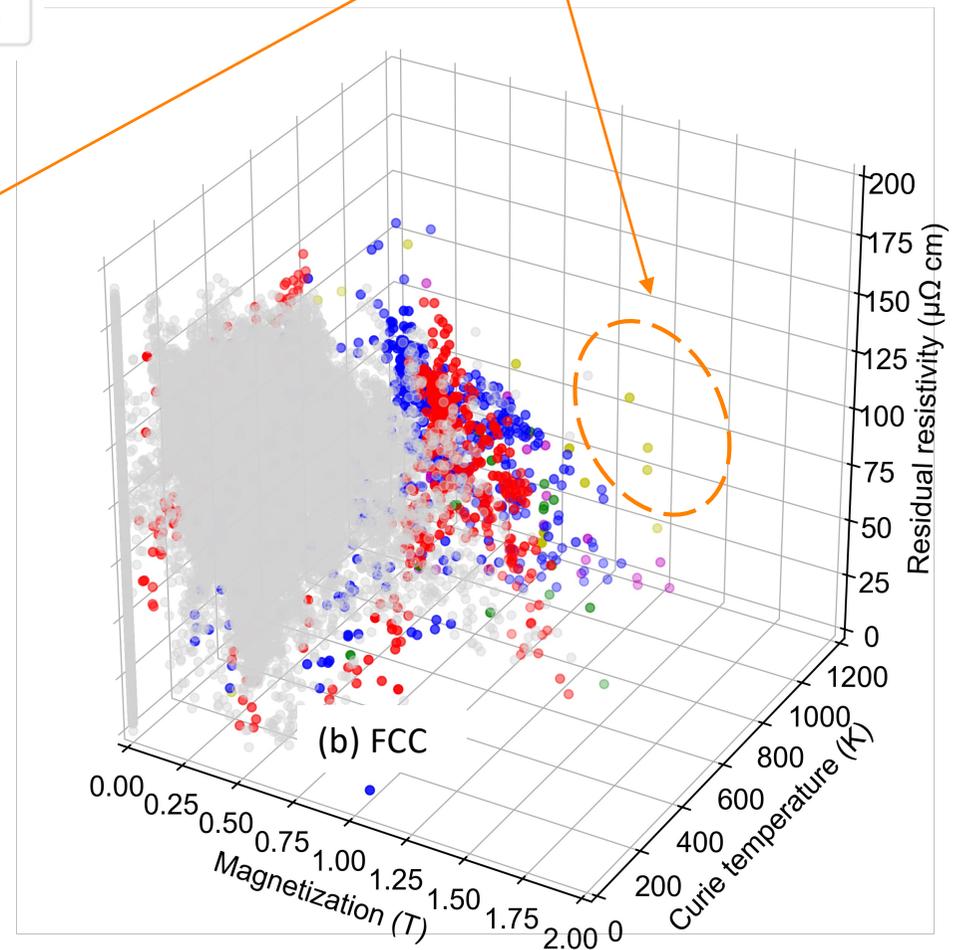
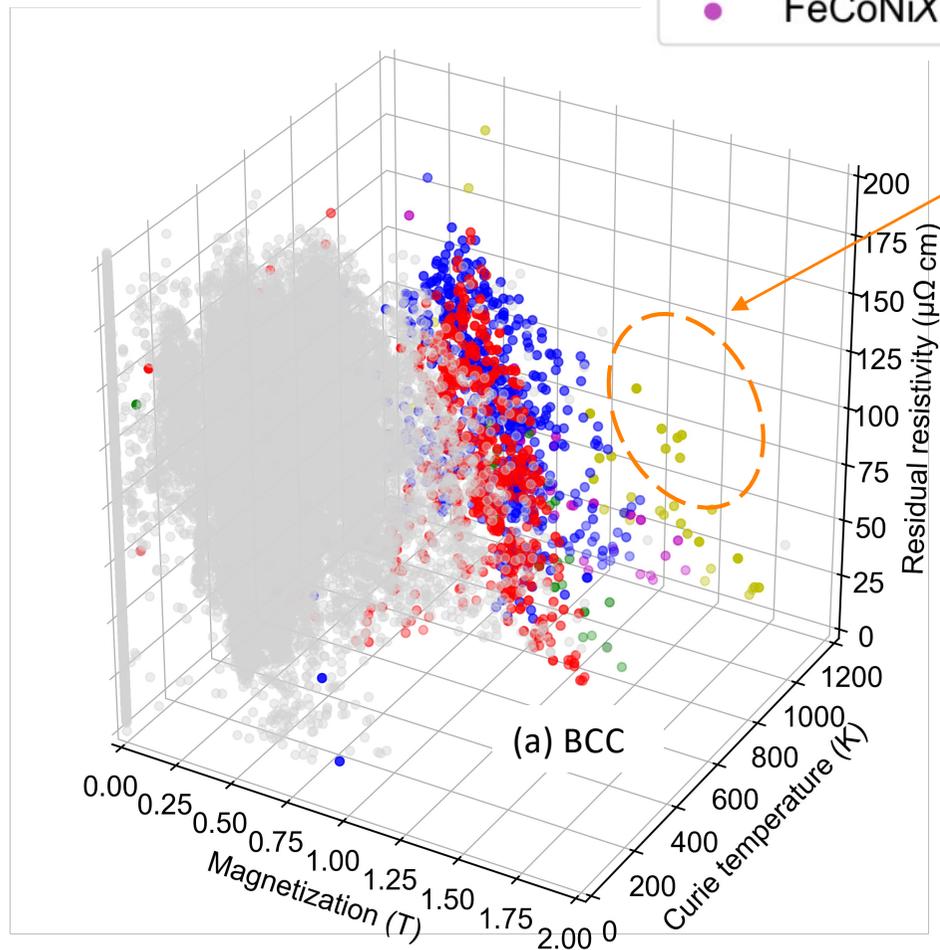


- 高磁化にはMnが必要、FeとCoは高キュリー温度に貢献する
- V、CrはMn、Fe、Coと反強磁性的にカップリングし高磁化は望めない

# 磁化、強磁性転移温度、残留抵抗に関するスクリーニング

- others
- FeCoXY
- MnFeXY
- MnFeCoX
- MnFeNiX
- FeCoNiX

MnFeCoX系が高性能軟磁性材料の候補物質として抽出

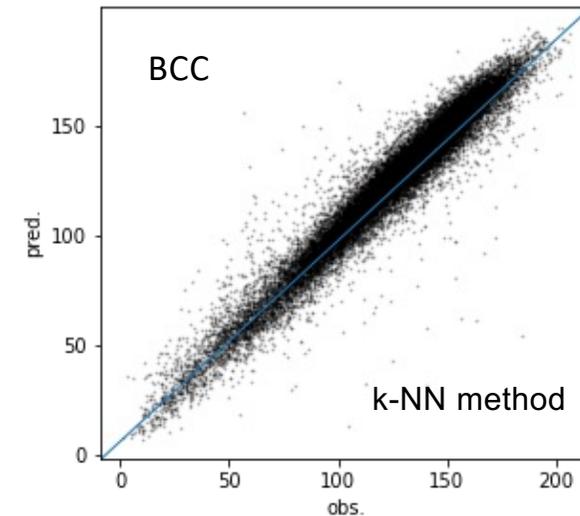


# 4元HEAにおける電気抵抗率の回帰

説明変数  $X$  として、各原子における周期表の特徴量と基礎物理量を用いる  
(これらの最小値、最大値、平均、標準偏差(合計40個)を利用)

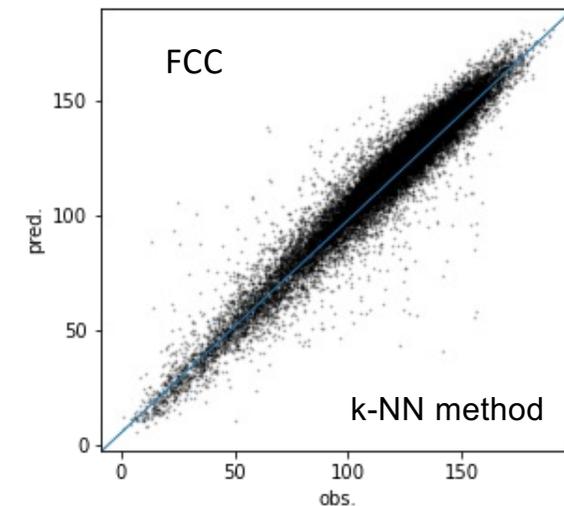
## BCC phase

Regression method	Features	$R^2_{\text{test}}$
Linear regression + CV	X	0.754
Linear regression + CV	X, $X^2$	0.815
Linear regression + CV	X, $X^2$ , $X^3$	0.840
Random forest + CV	X	0.964
k-nearest neighbor method + CV	X	0.941



## FCC phase

Regression method	Features	$R^2_{\text{test}}$
Linear regression + CV	X	0.766
Linear regression + CV	X, $X^2$	0.843
Linear regression + CV	X, $X^2$ , $X^3$	0.868
Random forest + CV	X	0.959
k-nearest neighbor method + CV	X	0.939

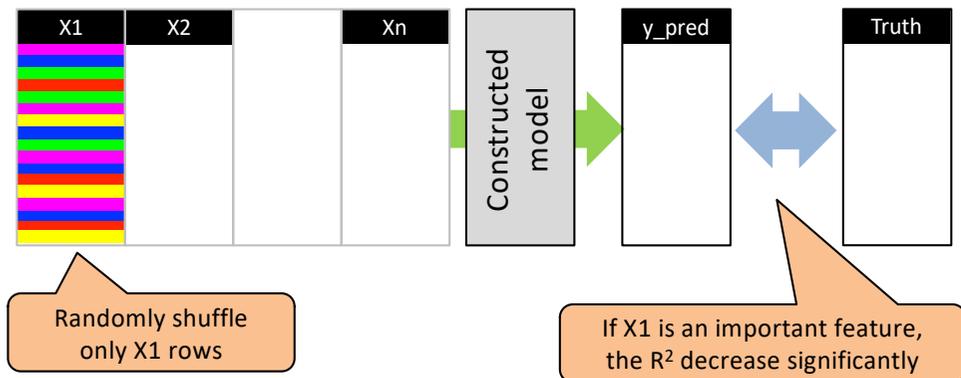


# 重要な説明変数の評価

ホワイトボックス化する

Permutation importance  
(説明変数のランダム化)

$R^2$ の減少から説明変数の重要性を評価する



group説明変数が重要そうである

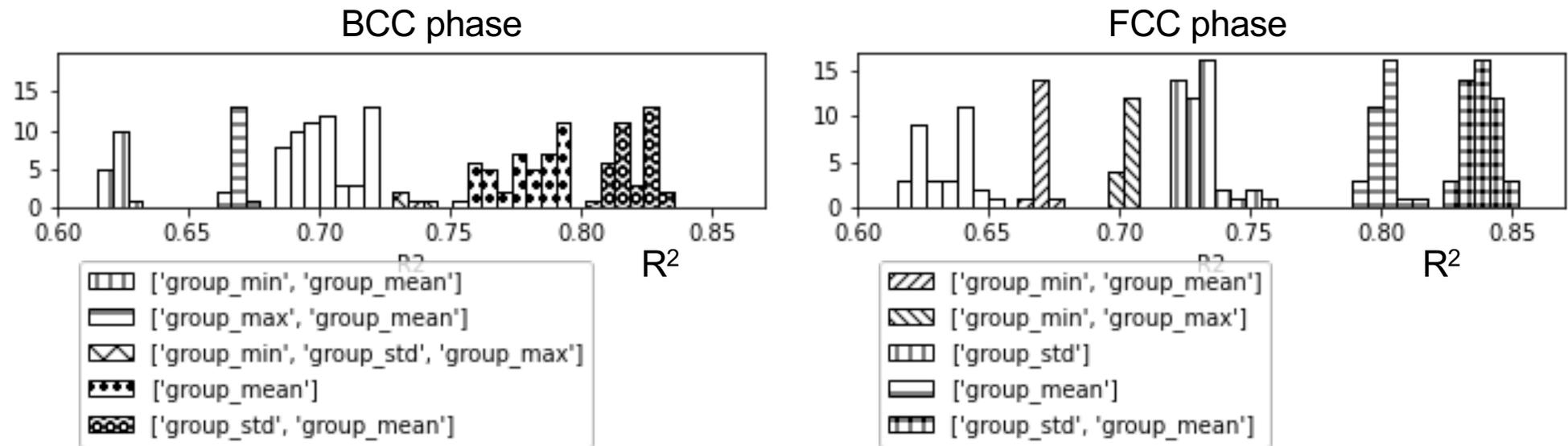
BCC phase、k-NN method

$R^2_{\text{test}}$	n	Explanatory variables
0.5845	1	['group_std']
0.773	2	['group_std', 'group_mean']
0.826	3	['group_std', 'group_mean', 'melting_point_mean']
0.898	4	['group_std', 'group_mean', 'melting_point_mean', 'melting_point_max']
0.914	5	['group_std', 'group_mean', 'group_max', 'melting_point_mean', 'melting_point_max']
0.918	6	['group_std', 'group_mean', 'group_min', 'melting_point_mean', 'group_max', 'melting_point_max']
0.927	7	['group_mean', 'group_std', 'melting_point_mean', 'group_min', 'group_max', 'melting_point_max', 'melting_point_std']
0.928	8	['group_mean', 'group_std', 'melting_point_mean', 'group_min', 'group_max', 'melting_point_max', 'melting_point_std', 'molar_volume_mean']
0.931	9	['group_mean', 'group_std', 'melting_point_mean', 'group_min', 'group_max', 'melting_point_max', 'melting_point_std', 'molar_volume_mean', 'molar_volume_std']
0.937	10	['group_mean', 'melting_point_mean', 'group_std', 'group_min', 'group_max', 'molar_volume_mean', 'melting_point_std', 'atomic_radius_calculated_std', 'melting_point_max', 'molar_volume_std']

# R<sup>2</sup>の頻出パターンマイニング

説明変数として“group”と“period”のみを用いて全探索を行い、  
トランザクションを作る [R<sup>2</sup>, features]

1. R<sup>2</sup>をデジタイズして「R<sup>2</sup>, 説明変数」のトランザクションデータベースを構築する
2. R<sup>2</sup>の連続した非零領域毎に頻出パターンマイニングを適用する



R<sup>2</sup> > 0.80の領域は、常に説明変数'group\_mean'、'group\_std'を含む

今回構築された有効モデルは5元、6元合金に対しても適用可能

# もっと効率よくターゲット材料を探索できないだろうか？

全データを持っているので多目的ベイズ最適化のシミュレーションが可能

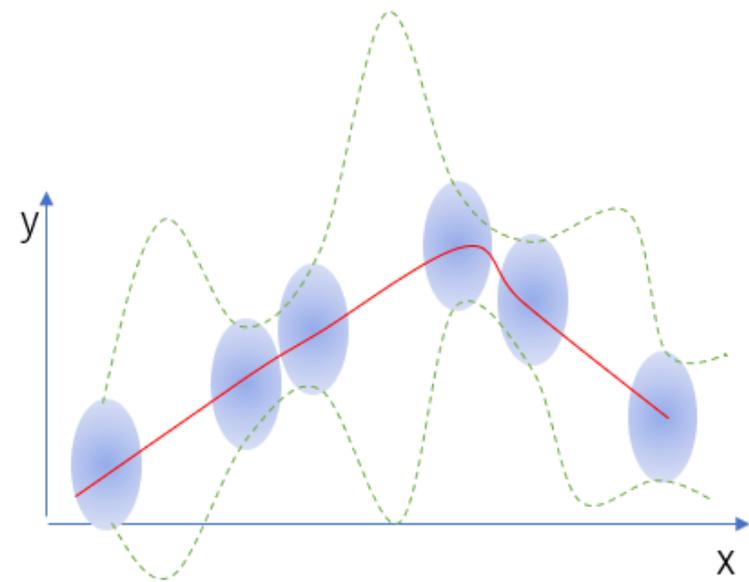
**ガウス過程**は訓練データ点に確率分布を置いていくという考え方で、訓練データ点では誤差を小さく、訓練データが無い点では誤差を大きくする予測ができる  
(平均値 + 標準偏差を予測可能)

予測モデル

$$f(x) = \sum_p c_p K(x, x_p)$$

カーネル関数

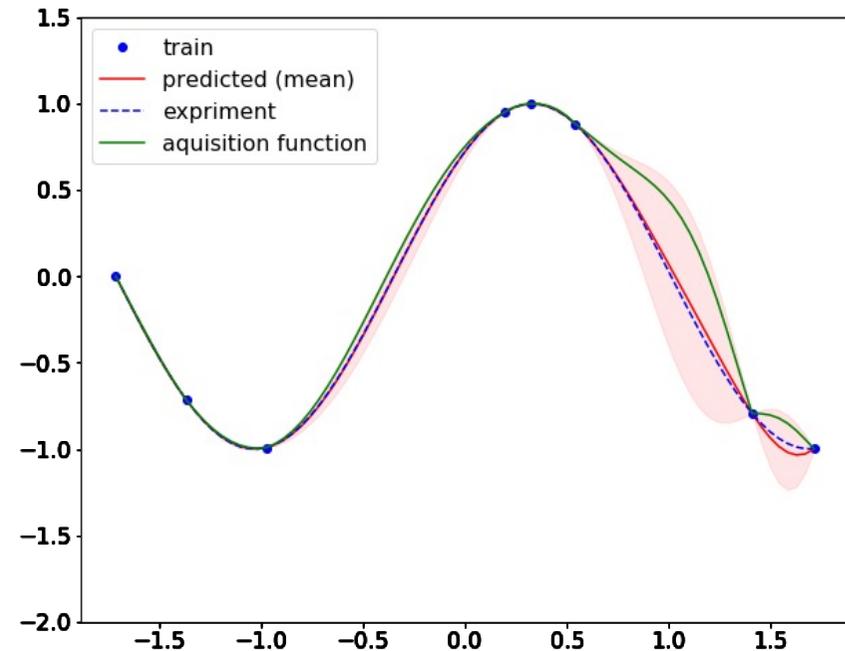
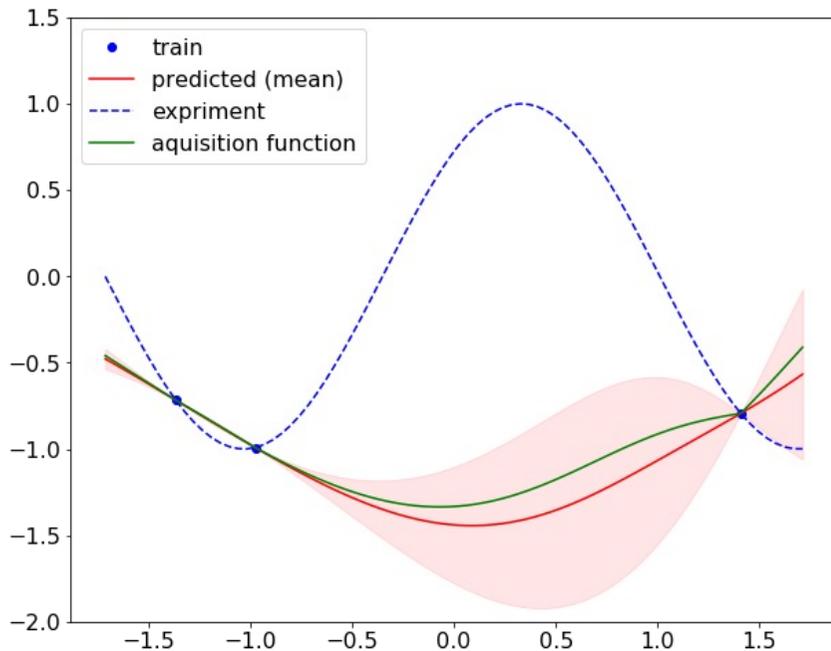
$$K(x, x') = \exp(-\gamma \|x - x'\|^2)$$



# ベイズ最適化による探索加速

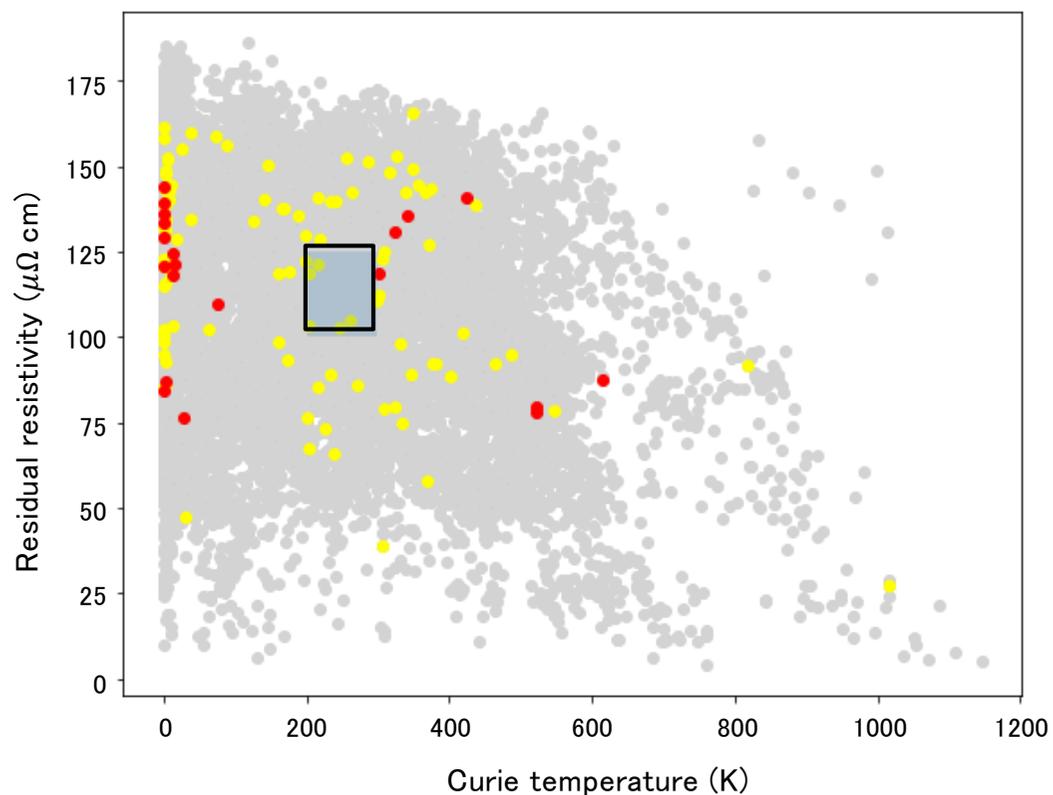
**ベイズ最適化**はガウス過程が予測標準偏差が求まることを用いて獲得関数を通して最適な記述子、ブラックボックス関数の最大(小)値を探索する手法

1. 既知の候補点 $(x_i, y_{\text{expr},i})$ が存在する。 $(i=1, \dots, n)$
2. ガウス過程により未探索点 $j$ の $y_{\text{mean},j}$ とその標準偏差 $\sigma_j$ を予測する
3. 最も高い獲得関数スコアの点を評価し $y_{\text{expr},k}$ を得て、既知の候補点セットに入れる。



# 多目的ベイズ最適化のシミュレーション

多目的ベイズ最適化により、ターゲット領域  
(キュリー温度、残留抵抗)の探索を加速



Gray: 全データ    黄色: 既に選ばれたデータ

赤: 次に選ばれるデータ

