



第一原理計算の材料科学への応用II

2022/9/22 マテリアルズ・インフォマティクスの基礎と応用
オンライン

東北大学
金属材料研究所
熊谷 悠

目次

➤ 研究キャリアの紹介

➤ 研究発表

✓ 計算材料データベースの重要性

✓ 本研究の目的

✓ 酸素空孔の大規模計算とその解析

✓ VASPによる自動化の紹介

➤ 研究の展望

目的

機能性セラミック材料探索に有用な 新たな計算材料DBの開発

- 誘電定数
- 光吸収係数
- 高精度バンドギャップ

標準的DFTコードに実装

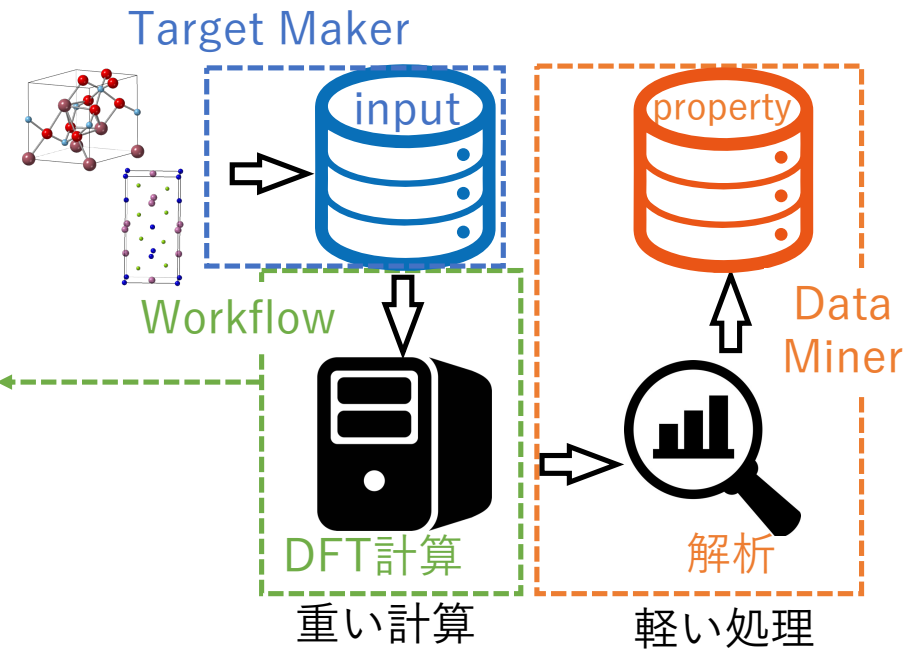
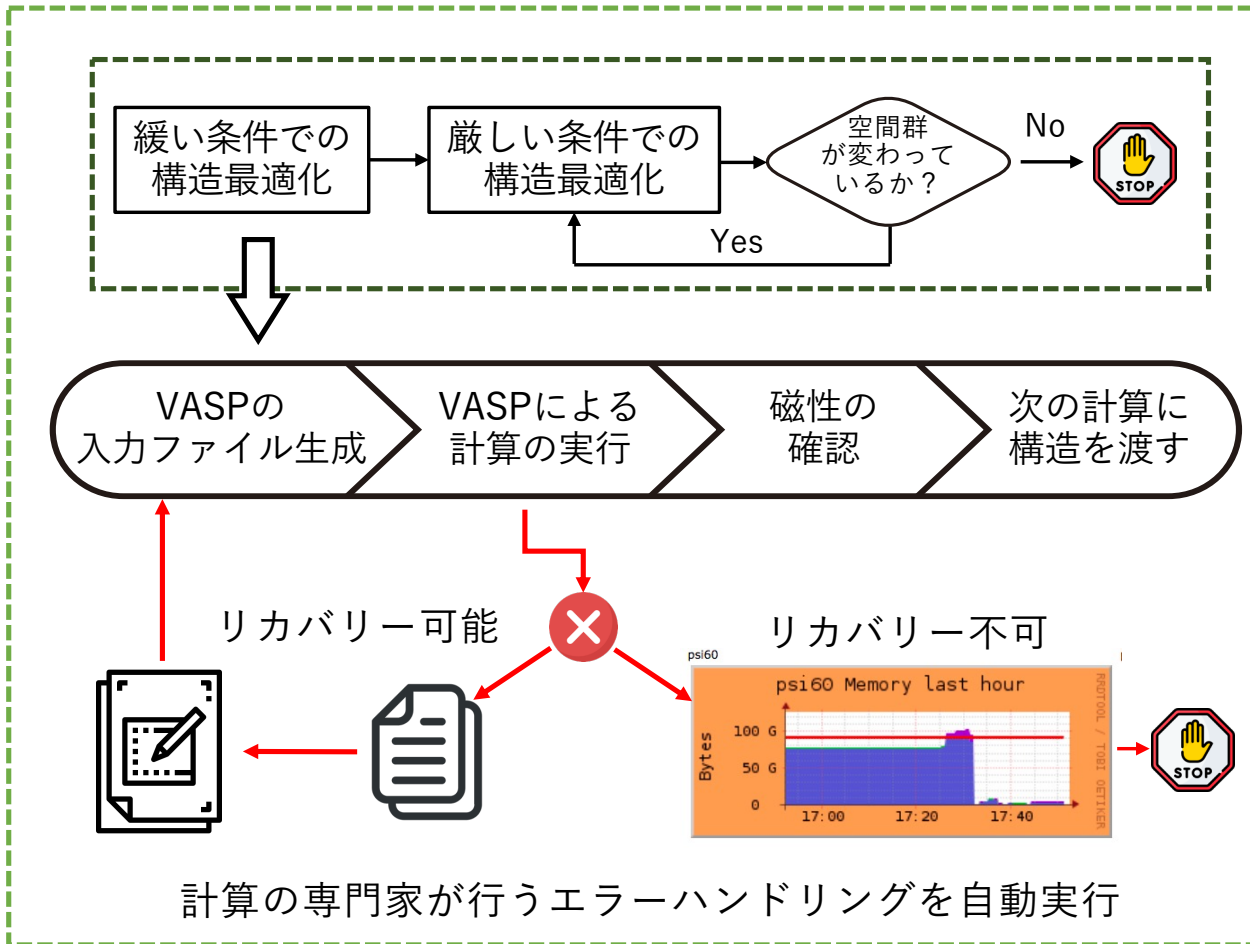
- 点欠陥

nsc-dd hybrid functional法
[Hinuma, Kumagai, *et al.*, PRB, 2017]

- 点欠陥形成エネルギーの高精度計算手法の開発
- 煩雑な計算プロセスの自動化プログラムの開発
- 種々のセラミックス材料中の点欠陥へと応用

数万回以上の第一原理計算
を全自動で行うプログラムの
開発

計算フローの自動化



これらの組み合わせにより、複雑な計算フローを構築が可能

目的

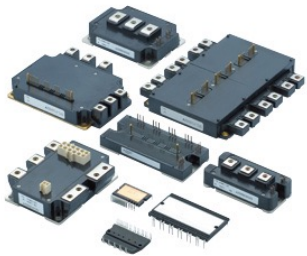
機能性セラミック材料探索に有用な 新たな計算材料DBの開発

- 誘電定数
 - 光吸収係数
 - 高精度バンドギャップ
 - 点欠陥
- 標準的DFTコードに実装
- nsc-dd hybrid functional法
[Hinuma, Kumagai, *et al.*, PRB, 2017]
- 点欠陥形成エネルギーの高精度計算手法の開発
 - 煩雑な計算プロセスの自動化プログラムの開発
 - 多様なセラミックス材料中の点欠陥へと応用

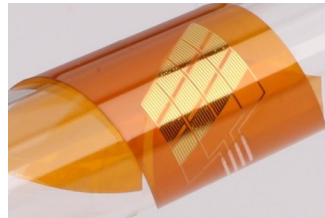
計算対象

➤ 安定な1000酸化物

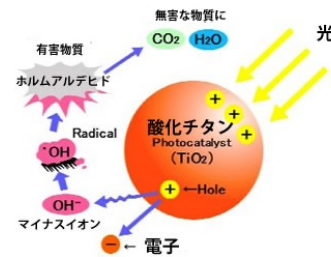
絶縁体(SiO₂)



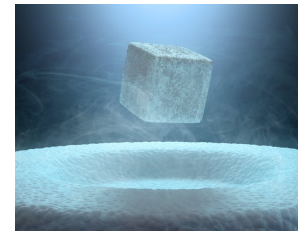
強誘電体(BaTiO₃)



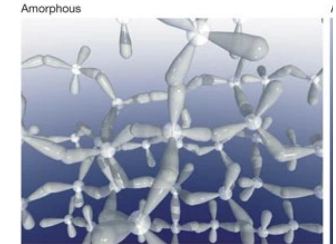
光触媒(TiO₂)



超伝導体(YBCO)



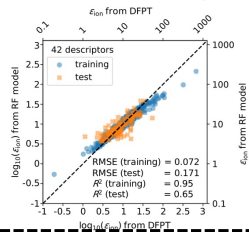
半導体(IGZO)



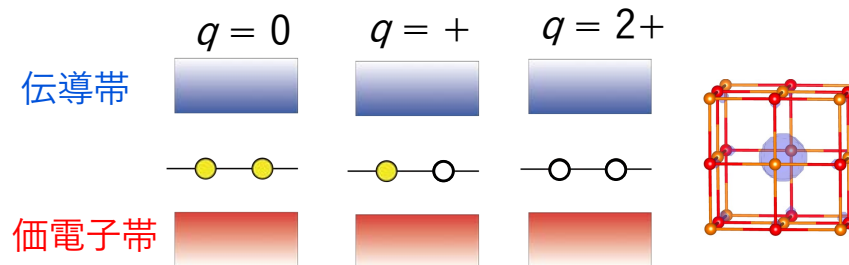
Nomura et al., Nature (2004).

世界で初の 大規模点欠陥計算

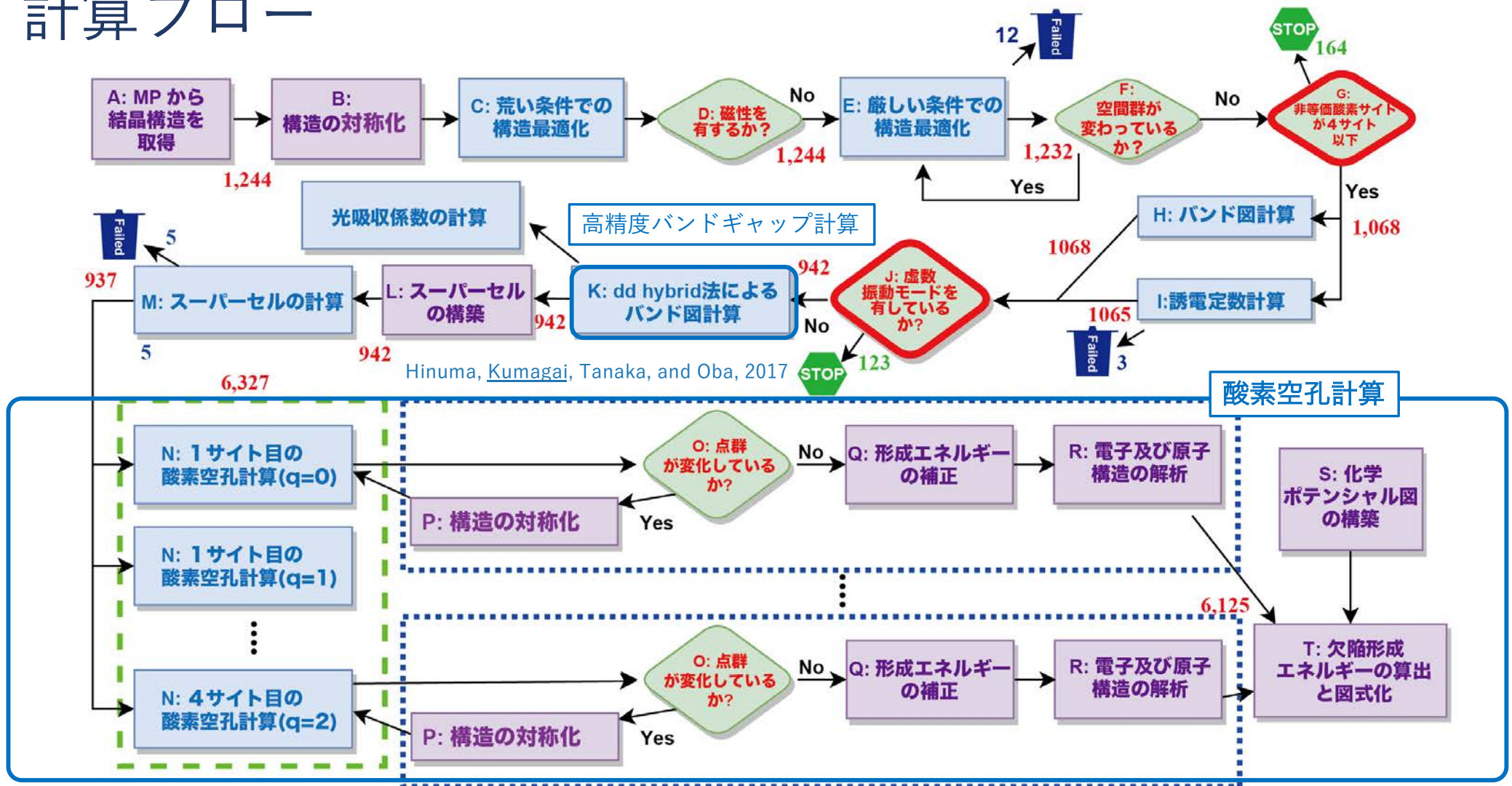
- 高精度バンド構造
- 状態密度
- 電子系・格子系誘電定数
- 光吸収係数
- 酸素空孔 (電荷、 $q=0, +, 2+$)



Takahashi, Kumagai, *et al.*,
Phys. Rev. B, 2020



計算フロー



Hinuma, Kumagai, Tanaka, and Oba, 2017

合計~100,000のDFT計算を実行

目次

➤ 研究キャリアの紹介

➤ 研究発表

✓ 計算材料データベースの重要性

✓ 本研究の目的

✓ 酸素空孔の大規模計算とその解析

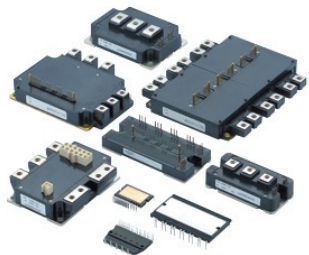
✓ VASPによる自動化の紹介

➤ 研究の展望

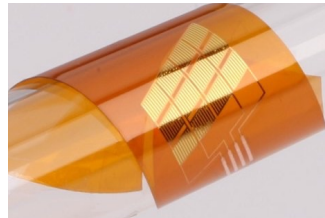
計算対象

➤ 安定な1000酸化物物

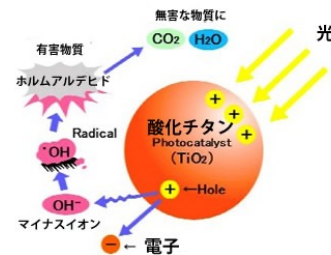
絶縁体(SiO_2)



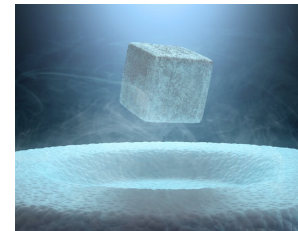
強誘電体(BaTiO_3)



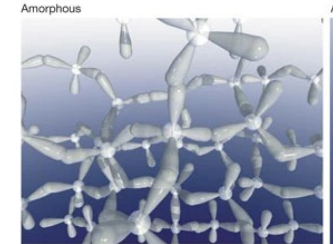
光触媒(TiO_2)



超伝導体(YBCO)



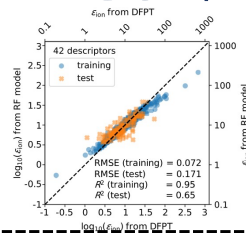
半導体(IGZO)



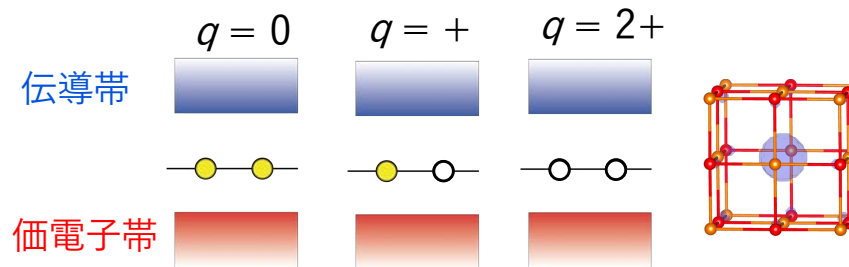
Nomura et al., Nature (2004).

世界で初の 大規模点欠陥計算

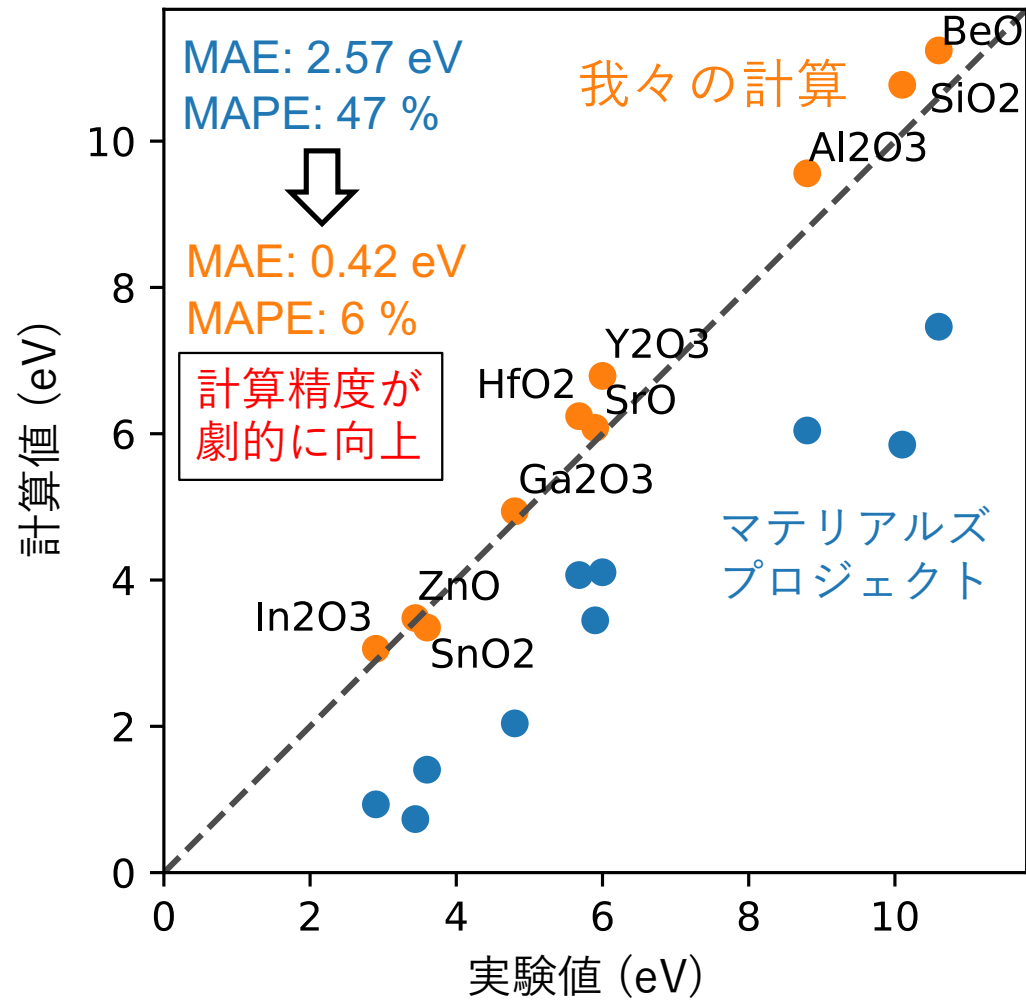
- 高精度バンド構造
- 状態密度
- 電子系・格子系誘電定数
- 光吸収係数
- 酸素空孔 (電荷、 $q=0, +, 2+$)



Takahashi, Kumagai, *et al.*,
Phys. Rev. B, 2020



バンドギャップの精度

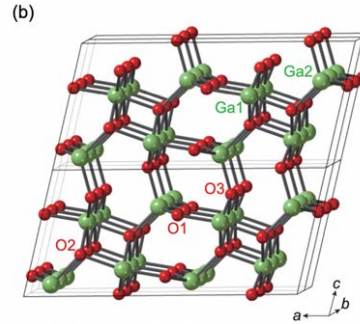


既存の計算結果との比較

nsc-dd-hybrid
によるバンド端

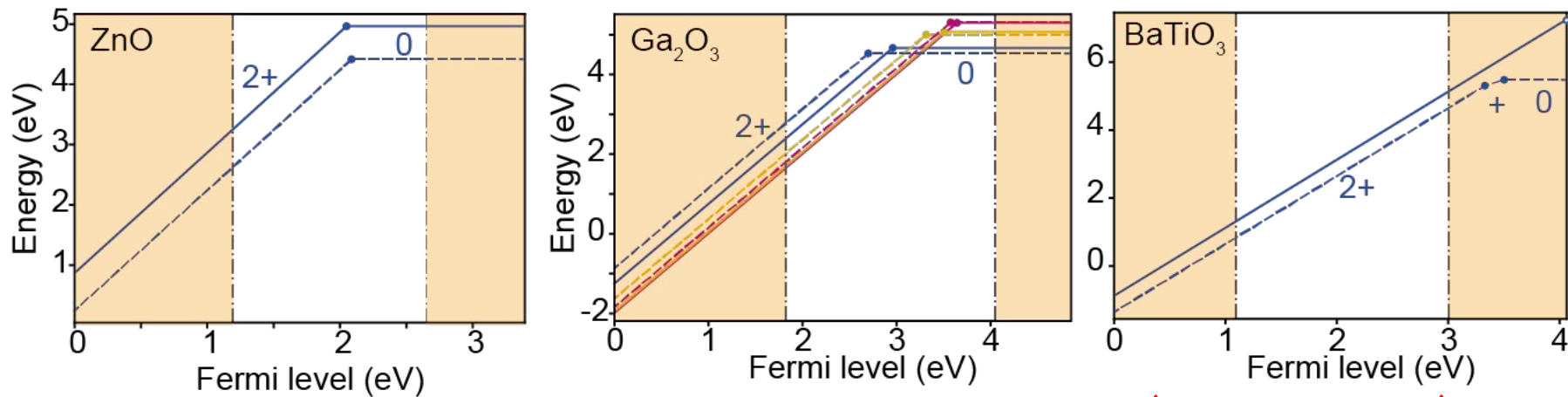
PBEsolを使った
スーパーセル
のバンド端

nsc-dd-hybrid
によるバンド端

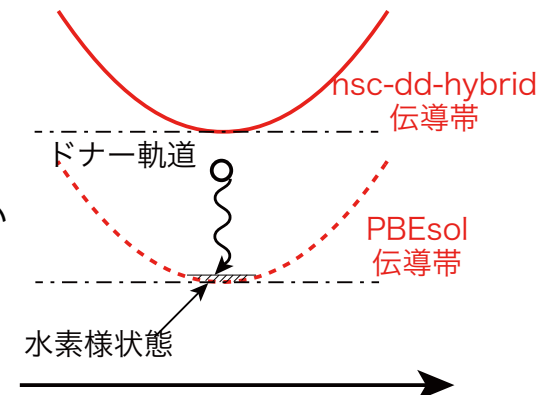


ハイブリッド汎関数による先行研究

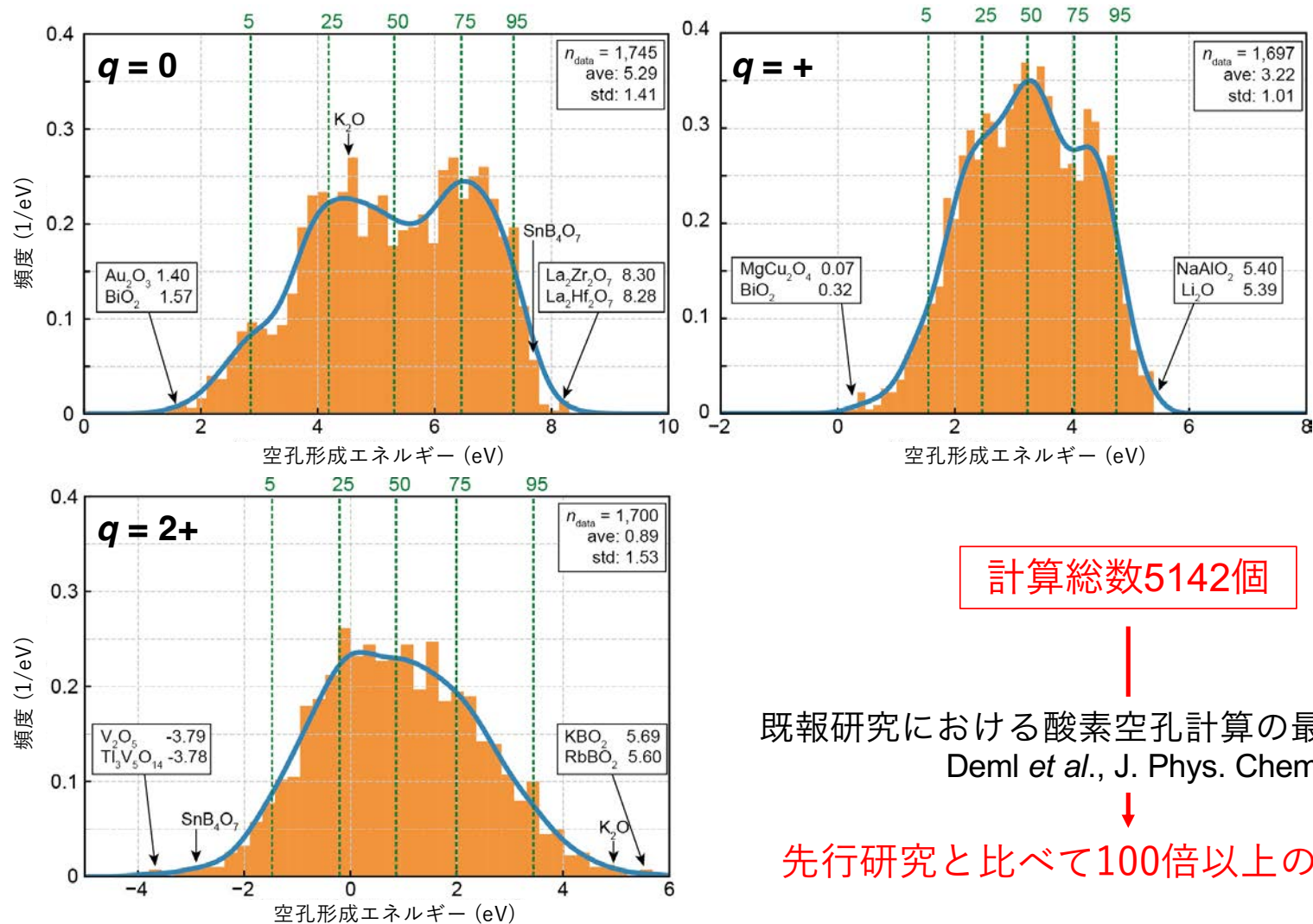
- ZnO : Frodason et al., PRB, 2017
- Ga₂O₃: Varley et al., APL, 2010
- BaTiO₃: Tsunoda et al., PRB, 2019



- 遷移準位はサイト間の差を含めて良い一致
- 遷移準位がPBEsolとnsc-dd-hybridの間に来ると正しく計算されない
- 欠陥形成エネルギーの絶対値はずれることがあり得る
(化学ポテンシャルの違い?)



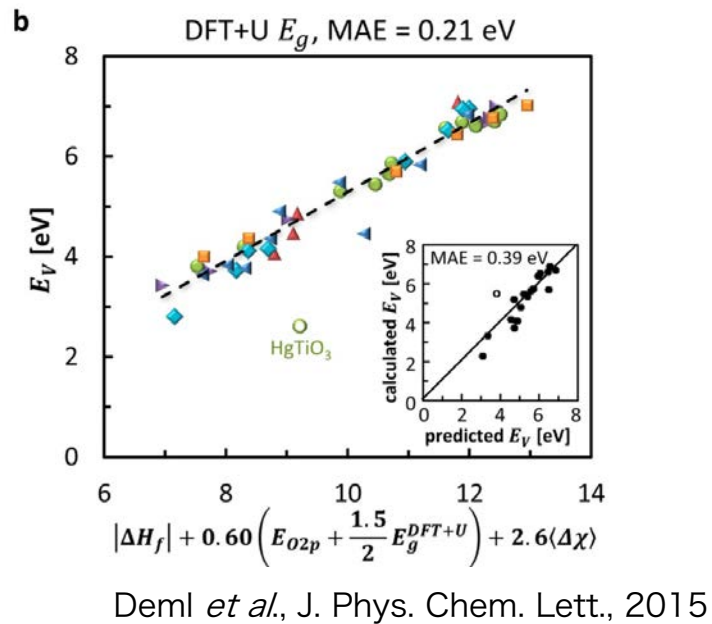
酸素空孔形成エネルギーの分布



酸素空孔形成エネルギーの回帰

先行研究

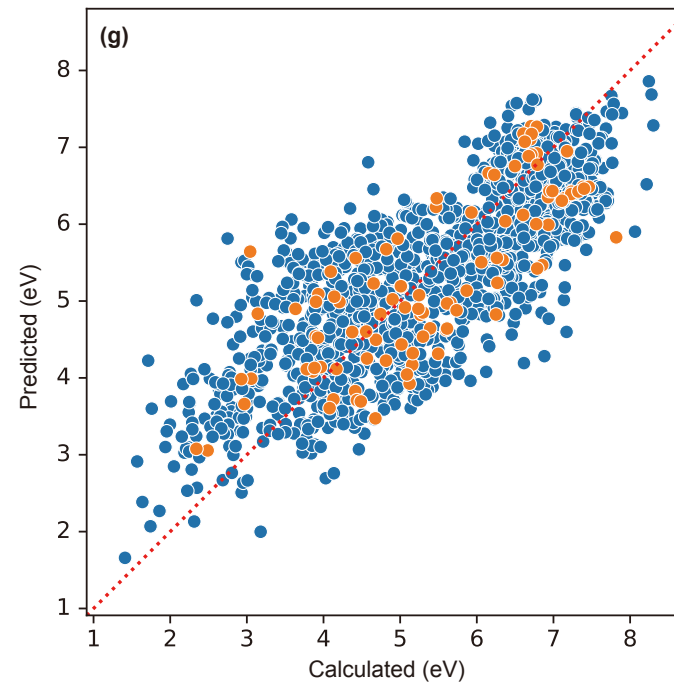
45個の計算結果を用いて
中性空孔形成エネルギーを回帰



単純な式で回帰できるとしているが…

本研究

1,745個の結果を用いて再現すると…



報告されている値より倍程度の誤差

酸素空孔形成エネルギーの機械学習に利用した記述子

• 酸化物に関する記述子

- バンドギャップ
- 電子系・格子系誘電定数
- 酸化物の生成エネルギー
- 価電子帯上端(VBM)と伝導帯下端(CBM)の構成軌道

酸素サイトに
依存しない

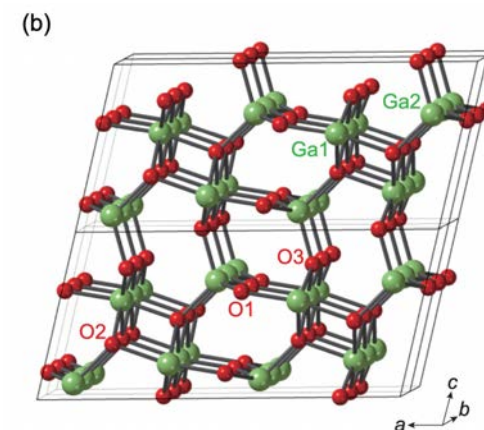
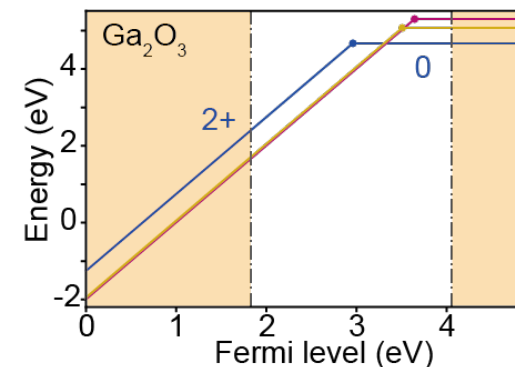
• 酸素空孔を導入するサイトに関する記述子

- Bader電荷と体積
- Born有効電荷
- O-2pのエネルギー中心とVBMの差

• 近接原子に関する記述子

- ボロノイ多面体の各元素の面積の割合
- Bader電荷の平均値、最大値、最小値
- Born有効電荷の平均値、最大値、最小値
- 電気陰性度の平均値、最大値、最小値

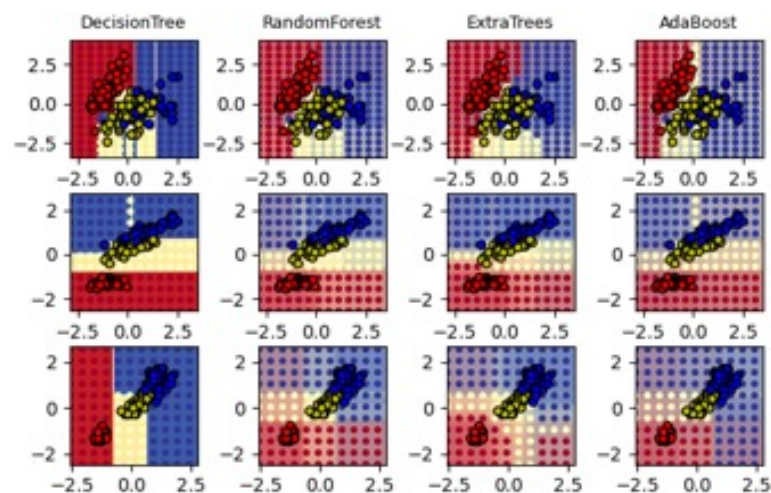
酸素サイトに
依存する



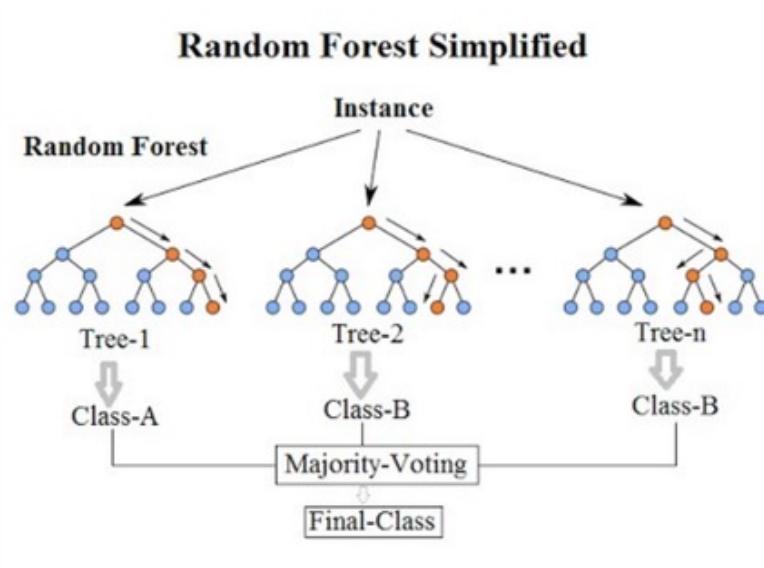
機械学習

- ランダムフォレスト

Breiman, 2001



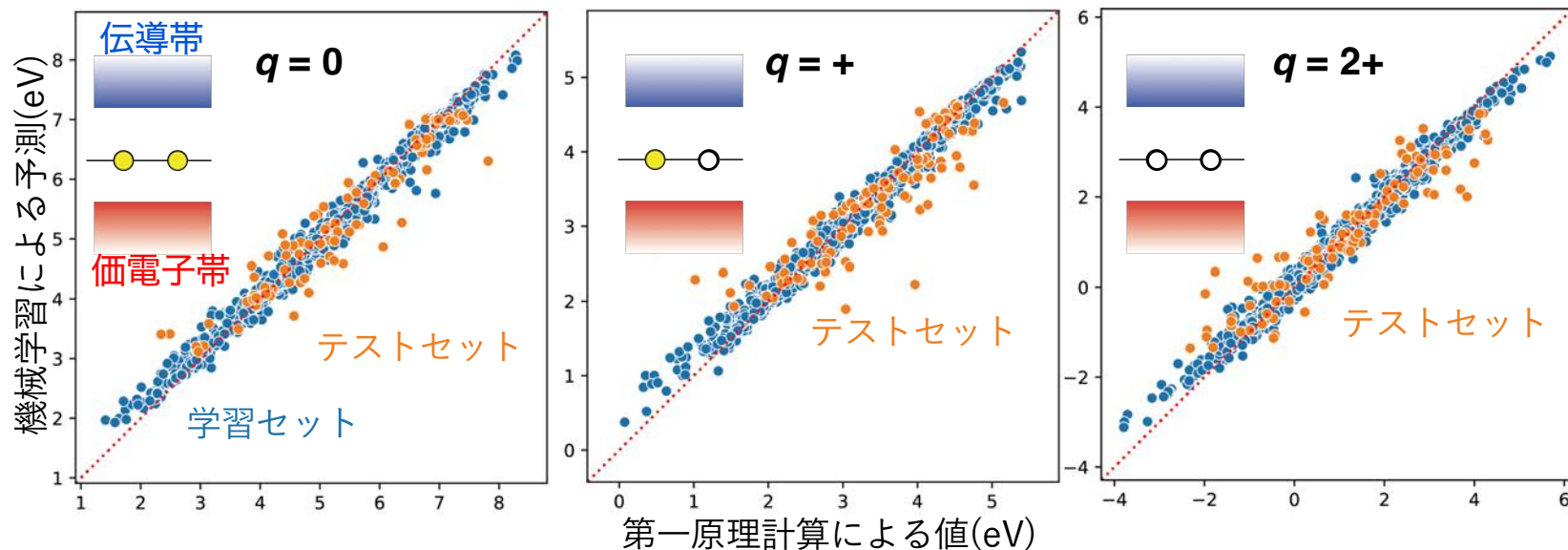
<https://scikit-learn.org>



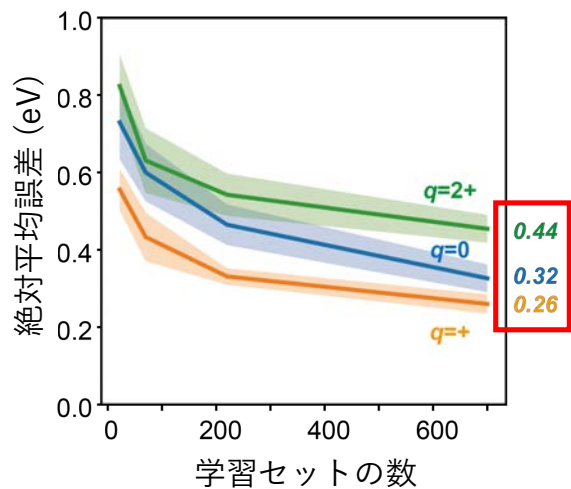
https://en.wikipedia.org/wiki/Random_forest

- 簡便につかえ、高い精度を示す傾向にある
- 重要度の解析により、重要な記述子の特徴が可能

酸素空孔形成エネルギーの機械学習

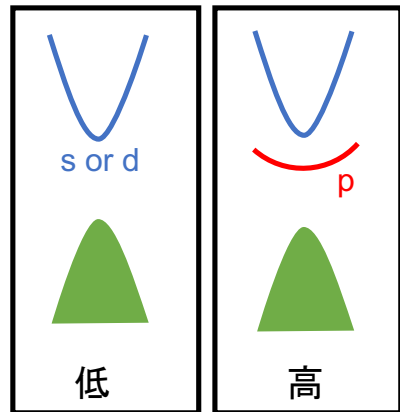
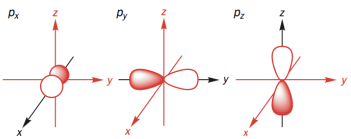
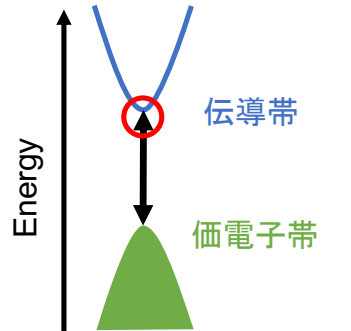


精度を評価するため
異なる学習セットで
100回機械学習を実行

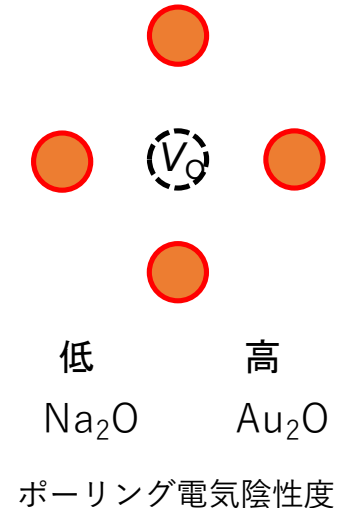
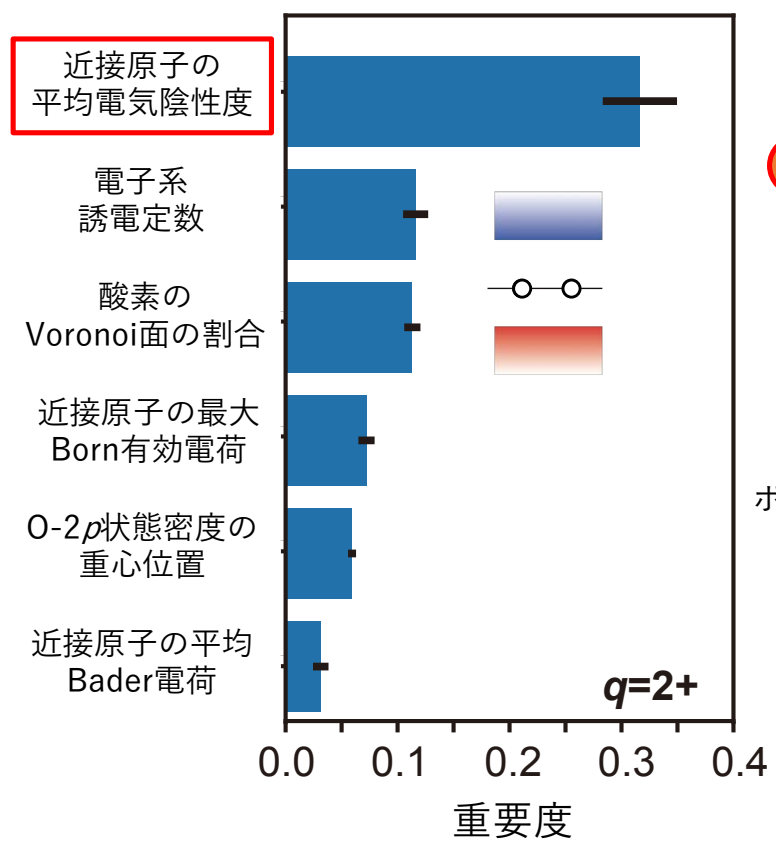
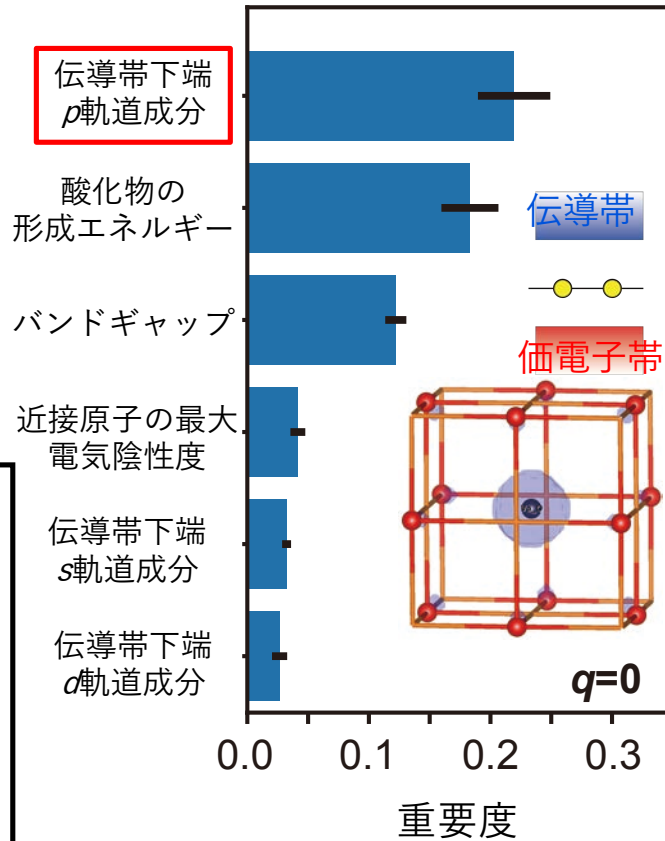


計算時間は1日から
0.001秒以下に短縮

酸素空孔形成エネルギーの支配因子



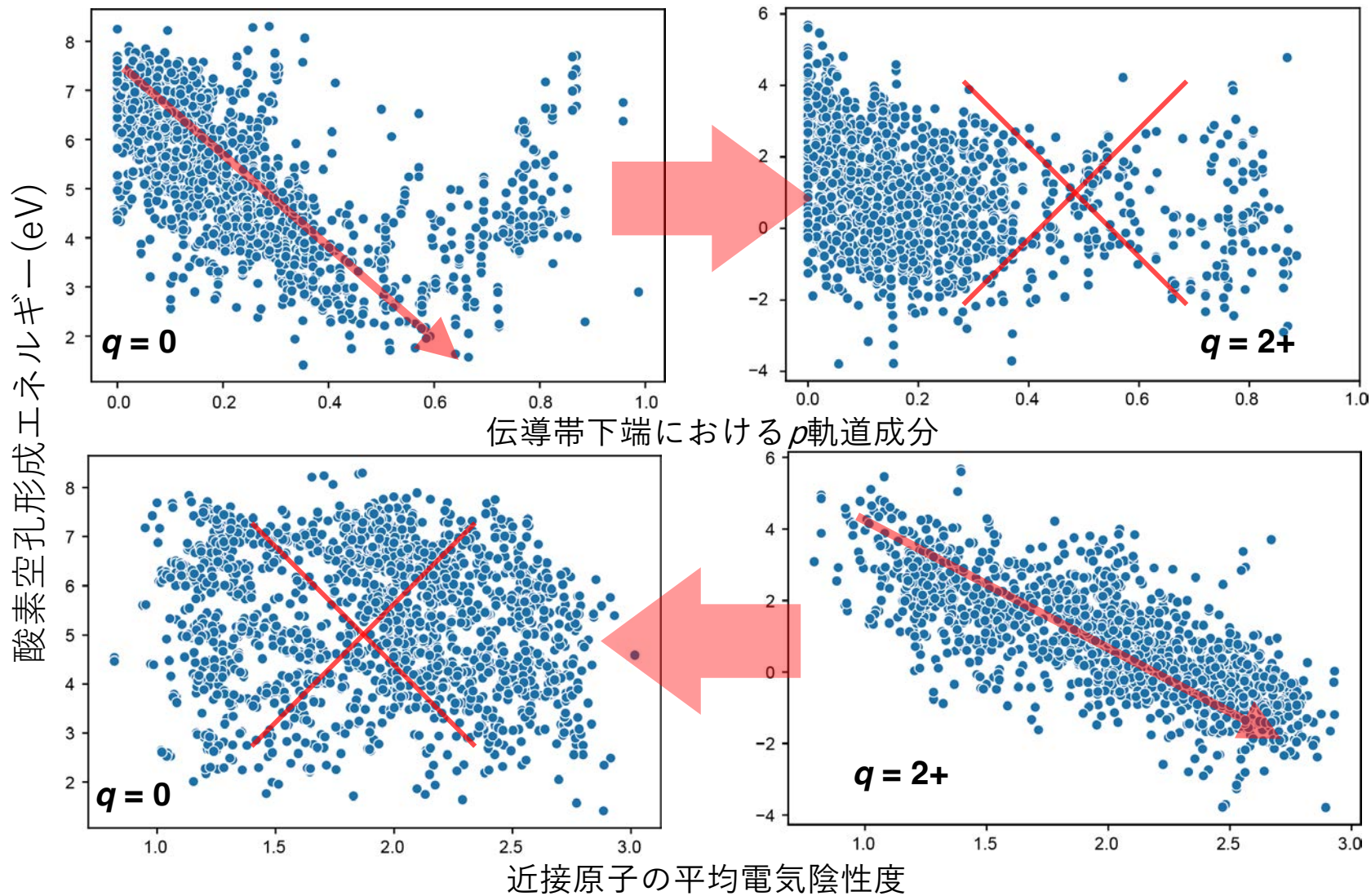
ZnO, CaO BiAsO₄



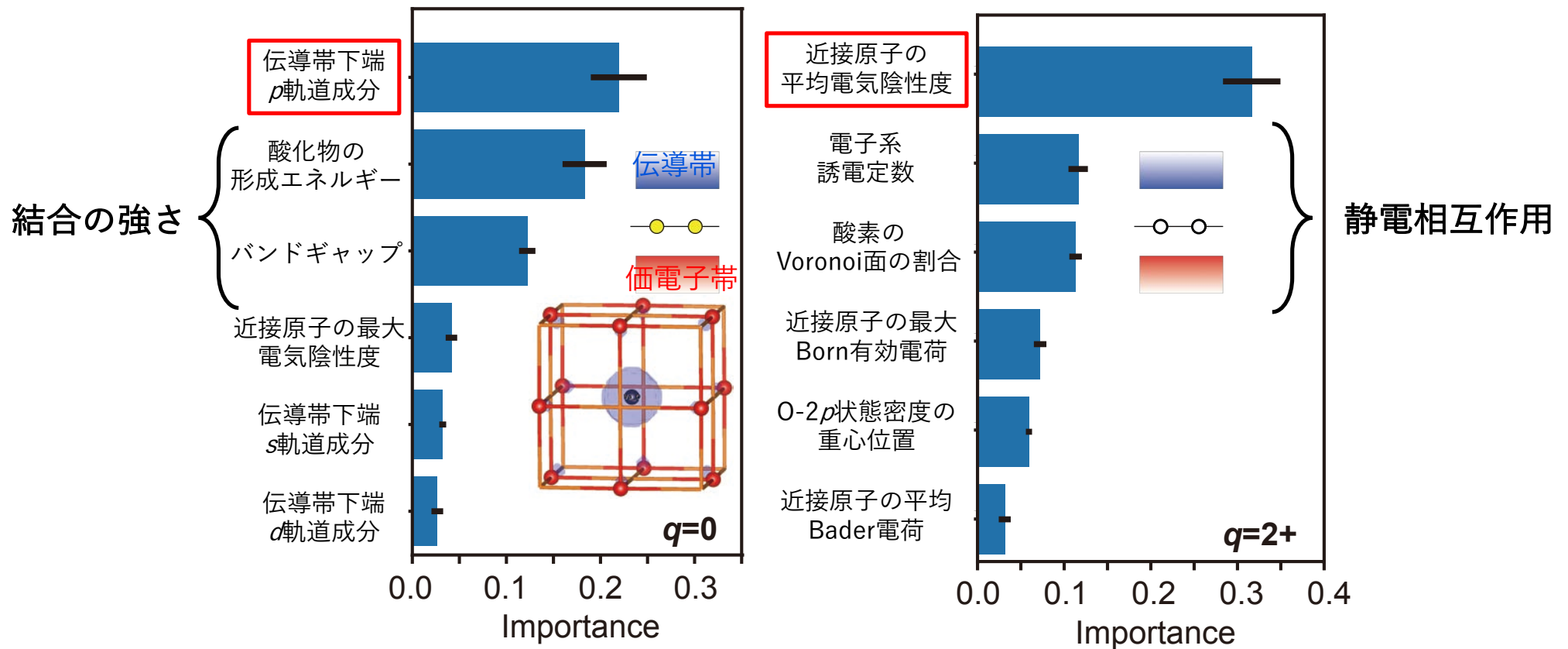
元素	ポアリング電気陰性度
O	3.44
Na	0.93
Au	2.54

酸化物のイオン性に関連

酸素空孔形成エネルギーの重要度

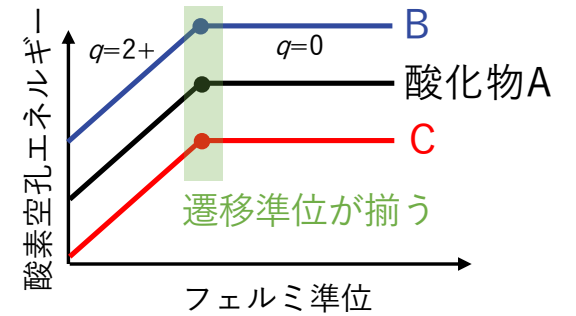
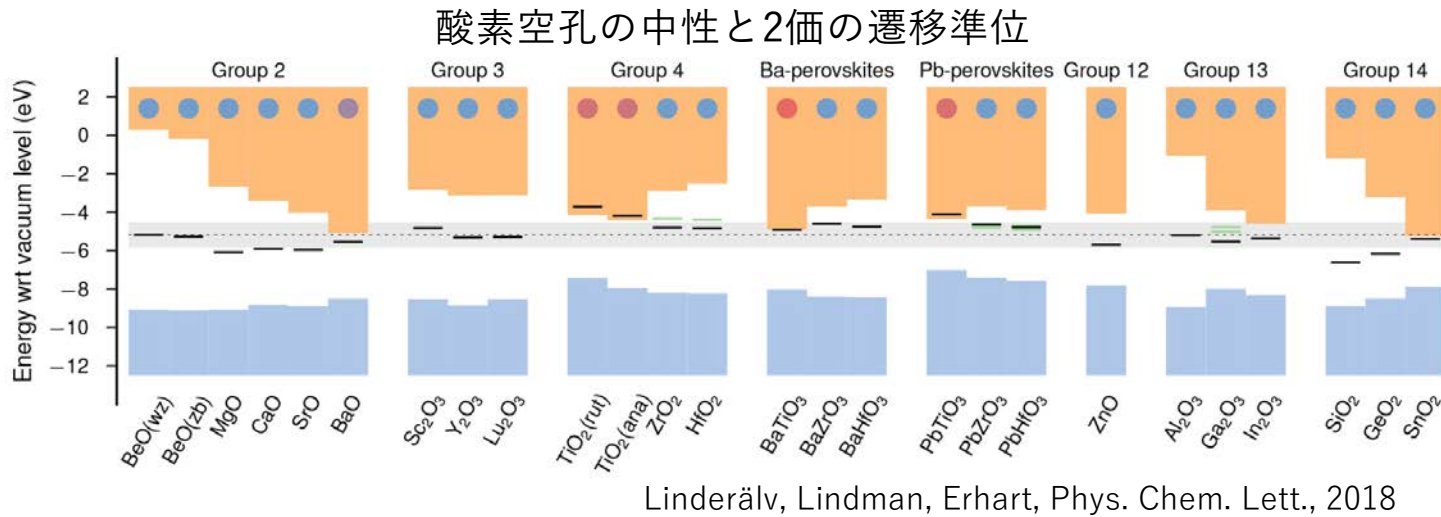


酸素空孔形成エネルギーの重要度



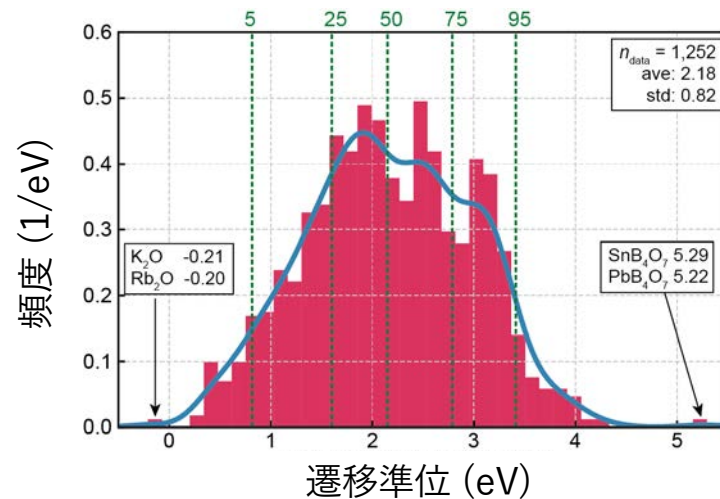
酸素空孔形成エネルギーの起源は、**電荷に強く依存**

酸素空孔形成エネルギーの重要度



遷移準位が比較的狭い範囲に存在する

中性と2価の酸素空孔形成エネルギーは、同じ傾向で変化することを意味



1000個以上のデータでは、遷移準位は広く分布する

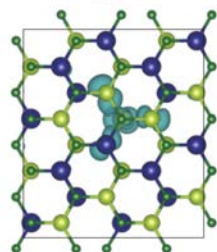
データ駆動の研究により従来と異なる結論を得る

欠陥構造

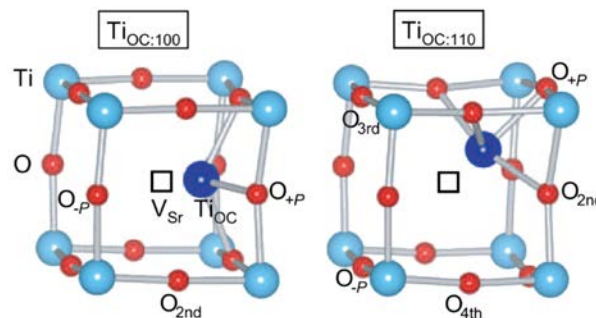
欠陥構造は、通常、小さな局所的な変位を示す

Tsunoda *et al.*,
PRApplied, 2018

(h) Zn_{Sn}^0



元のサイトと同じ
対称性

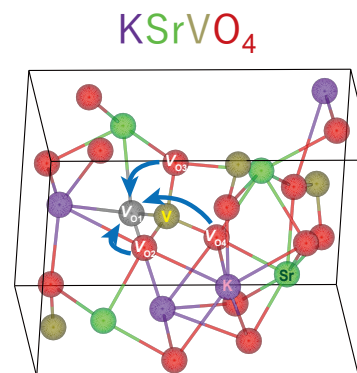
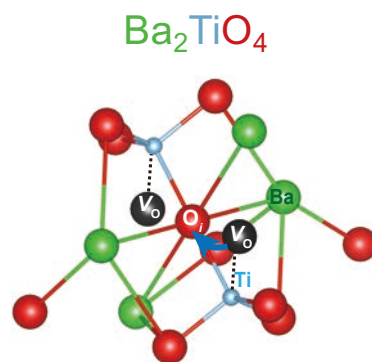


変位による対称性の低下

Choi *et al.*,
PRL, 2009

稀に非自明な特異構造が現れることがある

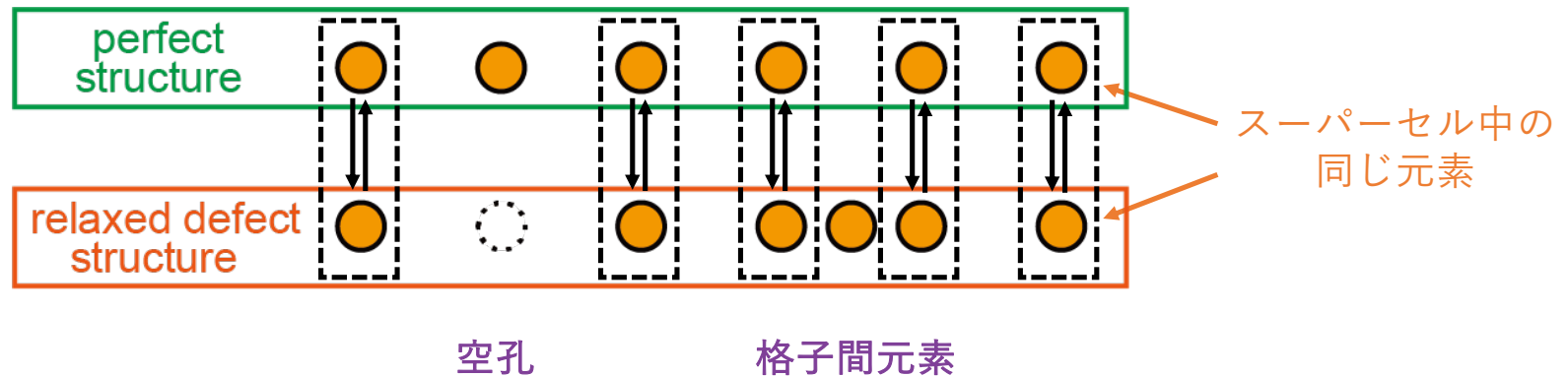
スプリット型
空孔



異なるサイトへの
自発的な移動

➤ 欠陥構造を解析するアルゴリズムが必要

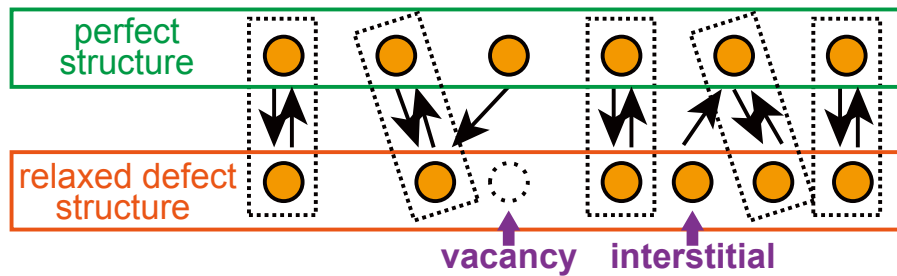
緩和前後構造における原子サイトマッピング



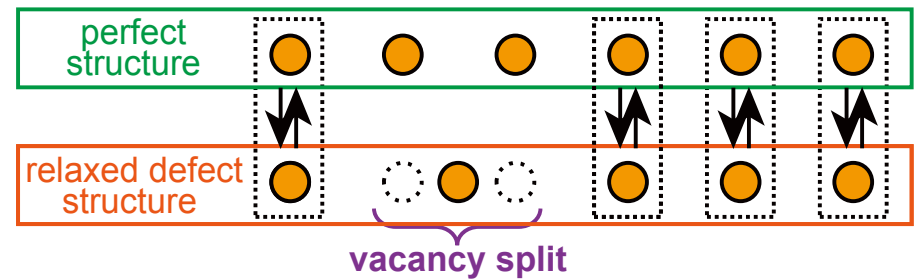
1. 完全構造中の原子から、緩和欠陥構造中の同じ元素までの距離を計算
2. カットオフ半径(デフォルト : 1.0 Å)で最短距離の原子に矢印を作成
3. 完全構造中の全ての原子について同じことをする。
4. 逆方向にも同じようにする(上向き矢印)。
5. 双方向の矢印を持つペアをホスト原子とする。

緩和前後構造における原子サイトマッピング

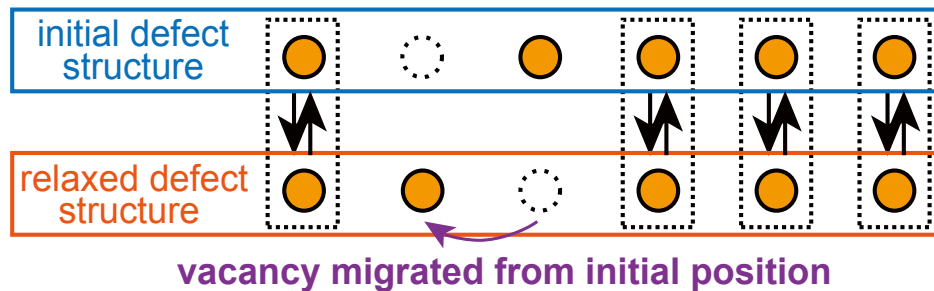
完全結晶 vs 構造緩和後



完全結晶 vs 構造緩和後



同じことを初期構造 vs 構造緩和後

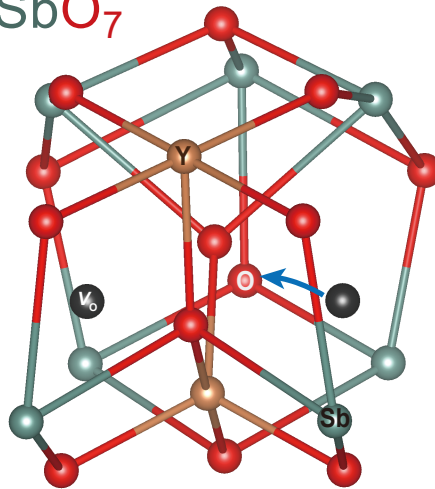
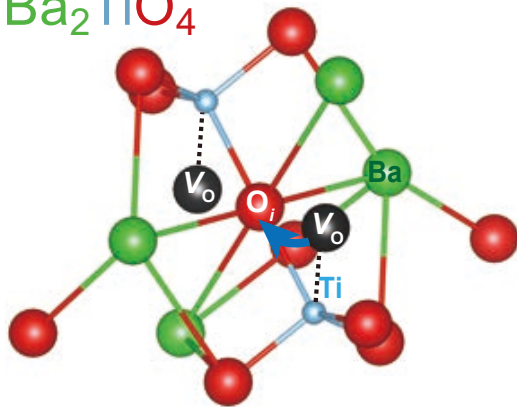


他サイトに移動する欠陥が把握可能

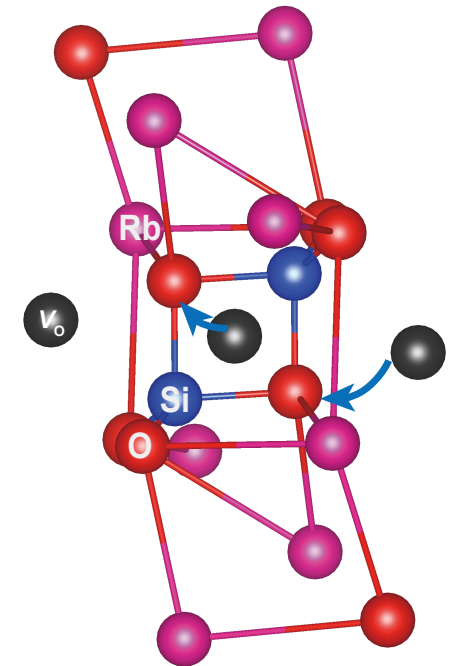
特異な酸素空孔：スプリット型酸素空孔

5000個の構造を解析した結果、
16個の空孔がスプリット型酸素空孔

典型的スプリット型

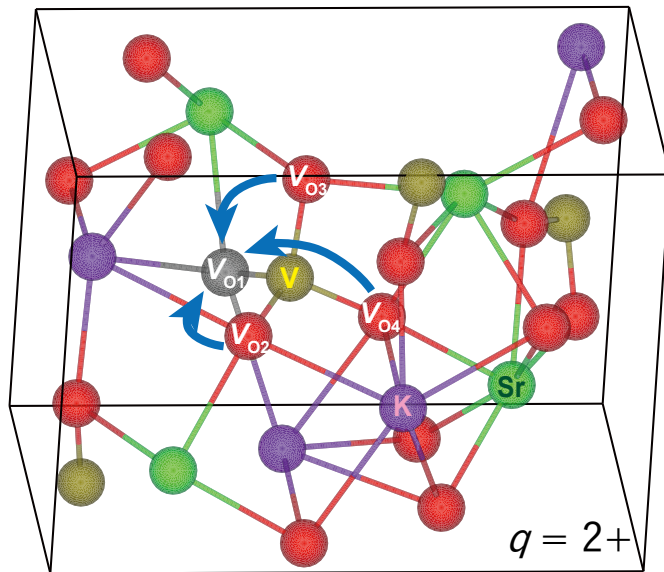


協調的スプリット型

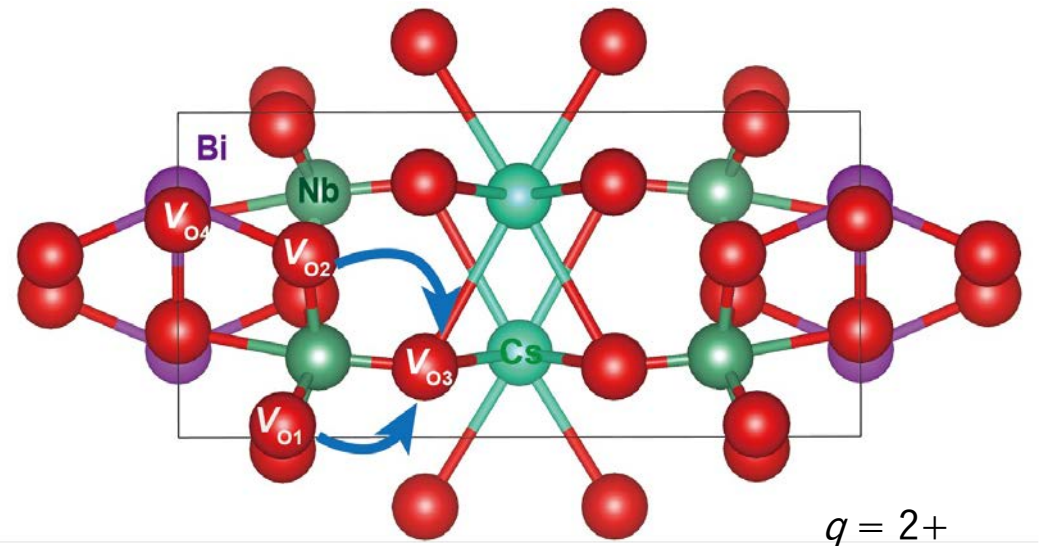


特異な酸素空孔：異なる酸素サイトに移動する空孔

5000個の構造を解析した結果、
58個の空孔が別の酸素サイトに移動

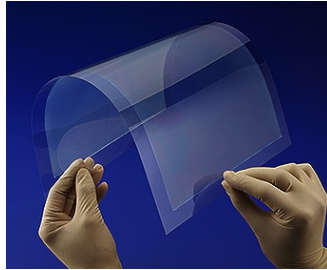


V-O間のみ強い結合



Nb-O間のみ強い結合

P型透明導電酸化物(TCO)の探索



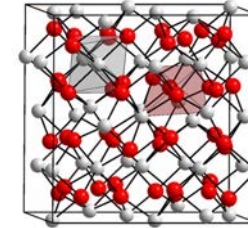
日本電気ガラス

透明導電体

- 伝導性
 - 透明性(高バンドギャップ)
- 相矛盾する性質が必要な材料

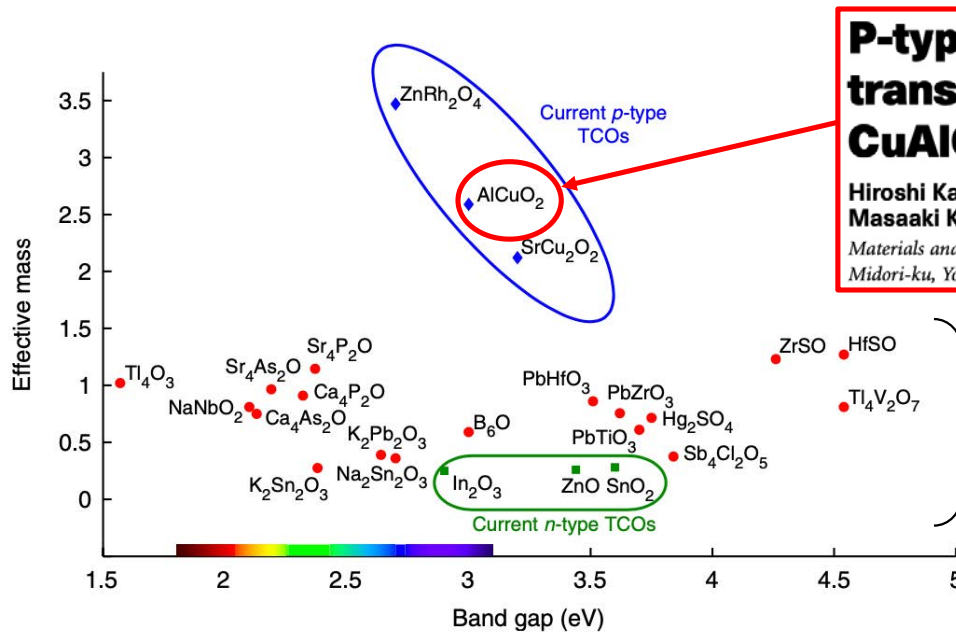


n型は既に実用化(ITO)



wikipedia

p型は依然有望な材料が存在しない



P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2

Hiroshi Kawazoe, Masahiro Yasukawa*, Hiroyuki Hyodo, Masaaki Kurita, Hiroshi Yanagi & Hideo Hosono
Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226, Japan

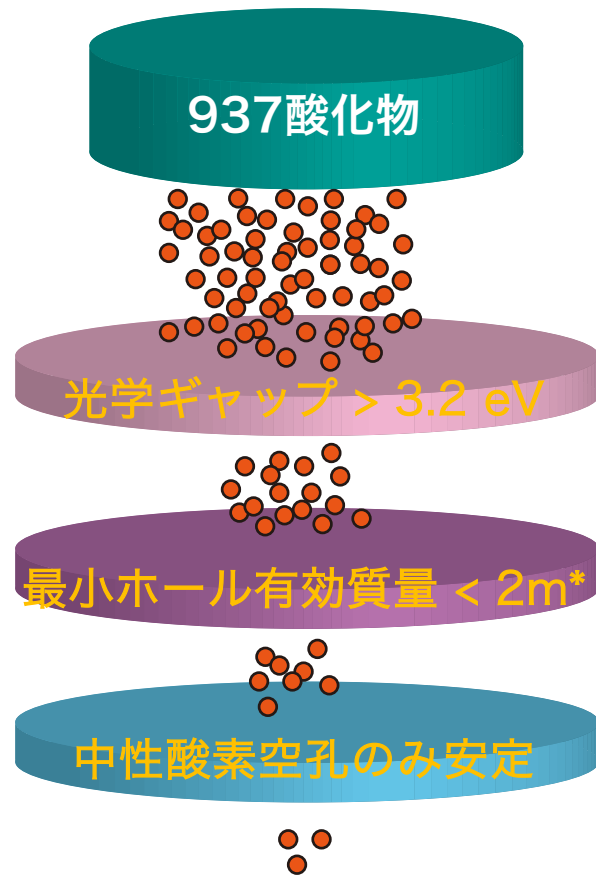
Nature, 1997

移動度が低い、ドーピングができない等の理由により、有望物質は未発見

Hautier, *et al.*, Nature Commun., 2013

P型透明導電酸化物(TCO)の探索

右の数字は平均ホール有効質量

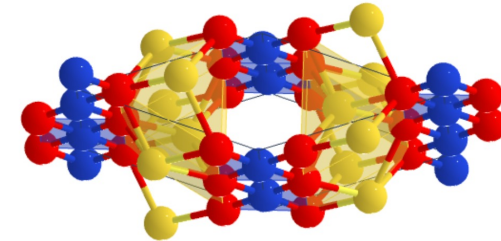


549 B6O (mp-1346) 0.606
909 Cs2HgO2 (mp-7232) 1.89
42 LiAgO (mp-772290) 2.06
132 Na2PtO3 (mp-560860) 2.4
1150 CsCuO (mp-541037) 3.35
809 CsAgO (mp-8666) 4.15
1600 AsAuO4 (mp-1095378) 4.21
1350 Na2PtO2 (mp-22313) 4.66
854 Li2PdO2 (mp-7608) 4.98
5 KAgO2 (mp-997088) 6.4
740 RbAgO2 (mp-997052) 6.67
748 CsAuO2 (mp-997024) 7.35
1267 KAgO (mp-3074) 7.75
729 NaAuO2 (mp-997089) 7.99
898 RbAuO2 (mp-7472) 9.18
730 KAuO2 (mp-997002) 12
283 KCuO2 (mp-3982) 15.8
1692 RbAuO (mp-10547) 19.8
1154 K2PdO2 (mp-540584) 53.5
732 CsAuO (mp-9986) 63.3
810 RbAgO (mp-8603) 198
73 RbCuO (mp-7470) 1.82e+03

既報p型TCO

有毒

希少元素(Ag, Au, Pt)



極めて安価な元素で構成

現在までの研究対象

- 電池材料
- 超伝導

半導体材料という全く異なる応用可能性

現在実験研究者と共同研究中

研究のまとめ

酸化物の計算材料データベース構築

- 結晶構造の最適化
- 高精度バンド構造
- 状態密度
- 電子系・格子系誘電定数
- 光吸収係数
- 酸素空孔 (電荷、 $q=0, +, 2+$)

- 酸素空孔形成エネルギーのMLモデル構築とその起源解明
- 大規模な計算から例外的な空孔構造を特定
- 優れたp型TCOのスクリーニング (準備中)

Insights into oxygen vacancies from high-throughput first-principles calculations

Yu Kumagai ^{1,2,3,*} Naoki Tsunoda,¹ Akira Takahashi ¹ and Fumiyasu Oba ^{1,2}

¹Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503, Japan

²Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503, Japan

³PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Tokyo 113-8656, Japan

Phys. Rev. Mater., 5, 123803 (2021).

計算データ公開サイト http://www.github.com/kumagai-group/oxygen_vacancies_db

目次

➤ 研究キャリアの紹介

➤ 研究発表

- ✓ 計算材料データベースの重要性
- ✓ 本研究の目的
- ✓ 酸素空孔の大規模計算とその解析
- ✓ VASPによる自動化の紹介

➤ 研究の展望

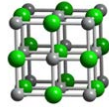
VASP



- 最新バージョンは6.3.2
- 第一原理計算パッケージ
- PAW法
- LDA、GGA、メタGGA、HF、hybridなど様々な汎関数
- スピン軌道相互作用
- 構造最適化、誘電特性、フォノンなどの物性計算
- 非常に多くのユーザー (Materials Projectなどでも採用されている)

VASPに必要な入力

POSCAR



```
Mg1 01
1.0
0.0000000000 2.1282420000 2.1282420000
2.1282420000 0.0000000000 2.1282420000
2.1282420000 2.1282420000 0.0000000000
Mg 0
1 1
direct
0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 Mg
0.5000000000 0.5000000000 0.5000000000 0
```

POTCAR

```
PAW_PBE Mg 13Apr2007
2.0000000000000000
```

⋮

```
PAW_PBE O 08Apr2002
6.0000000000000000
```

⋮

INCAR

```
ALGO = Normal
PREC = Normal
LREAL = False
EDIFF = 1e-07
ENCUT = 520.0
LASPH = True
NELM = 100
ISIF = 3
IBRION = 2
EDIFFG = -0.005
NSW = 50
ISMEAR = -5
SIGMA = 0.1
LWAVE = False
LCHARG = False
LORBIT = 10
PAR = 2
```

以前はなくても
走っていたが、
今はないとエ
ラーが出る

KPOINTS

```
Num irrep kpoints: 20
0
Gamma
7 7 7
```

```
k-path added by seekpath. Formula: MgO SG: 225
278
Reciprocal
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 1 None
0.14285714285714285 0.0000000000000000 0.0000000000000000 8 None
0.28571428571428570 0.0000000000000000 0.0000000000000000 8 None
0.42857142857142855 0.0000000000000000 0.0000000000000000 8 None
0.14285714285714285 0.14285714285714285 0.0000000000000000 6 None
0.28571428571428570 0.14285714285714285 0.0000000000000000 24 None
0.42857142857142855 0.14285714285714285 0.0000000000000000 24 None
-0.42857142857142855 0.14285714285714285 0.0000000000000000 24 None
-0.28571428571428570 0.14285714285714285 0.0000000000000000 24 None
-0.14285714285714285 0.14285714285714285 0.0000000000000000 12 None
0.28571428571428570 0.28571428571428570 0.0000000000000000 6 None
0.42857142857142855 0.28571428571428570 0.0000000000000000 24 None
-0.42857142857142855 0.28571428571428570 0.0000000000000000 24 None
-0.28571428571428570 0.28571428571428570 0.0000000000000000 12 None
0.42857142857142855 0.42857142857142855 0.0000000000000000 6 None
-0.42857142857142855 0.42857142857142855 0.0000000000000000 12 None
0.42857142857142855 0.28571428571428570 0.14285714285714285 24 None
-0.42857142857142855 0.28571428571428570 0.14285714285714285 48 None
-0.42857142857142855 0.42857142857142855 0.14285714285714285 24 None
-0.28571428571428570 0.42857142857142855 0.14285714285714285 24 None
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 0 GAMMA
0.00862068965517241 0.0000000000000000 0.00862068965517241 0
0.01724137931034483 0.0000000000000000 0.01724137931034483 0
0.02586206896551724 0.0000000000000000 0.02586206896551724 0
```

⋮

} バンドパスを
全て指定

VASPの出力ファイル

OUTCARを補完する
xml形式の出力結果

CHG	CONTCAR	EIGENVAL	INCAR	OSZICAR	PCDAT	POTCAR	REPORT	XDATCAR	vasprun.xml
CHGCAR	DOSCAR	IBZKPT	KPOINTS	OUTCAR	POSCAR	PROCAR	WAVECAR	vaspout.h5	

メイン出力ファイル

最近はHDF5フォーマットも対応

```
external pressure = 0.03 kB Pullay stress = 0.00 kB
```

ストレス

POSITION	TOTAL-FORCE (eV/Angst)				
-0.00000	0.00000	0.00000	-0.000000	0.000000	-0.000000
2.12343	2.12343	2.12343	0.000000	-0.000000	0.000000
total drift:			-0.000000	-0.000000	-0.000000

原子に働く力

```
E-fermi : 7.4943 XC(G=0): -10.9623 alpha+bet :-12.8398
```

```
Fermi energy: 7.4943186584
```

```
k-point 1 : 0.0000 0.0000 0.0000
band No. band energies occupation
1 -14.1345 2.00000
2 3.0042 2.00000
3 3.0042 2.00000
4 3.0042 2.00000
5 7.4941 0.00000
6 18.6638 0.00000
7 18.6638 0.00000
8 18.6638 0.00000
```

—電子エネルギー—

etc...

```
k-point 2 : 0.1429 0.0000 -0.0000
band No. band energies occupation
1 -13.9325 2.00000
```

VASP計算の入力の難しさ

- POTCAR**
- どのPOTCARを使えばいいか初心者は分からない。
 - 統一したPOTCARを使わないと共通データとして利用できない。

HのPOTCARの例

POTCAR.H.5.gz*	POTCAR.H.66.gz*	POTCAR.H1.33.gz*	POTCAR.H_h.gz*
POTCAR.H.25.gz*	POTCAR.H.75.gz*	POTCAR.H1.66.gz*	POTCAR.H_h_GW.gz*
POTCAR.H.33.gz*	POTCAR.H.gz*	POTCAR.H1.75.gz*	POTCAR.H_s.gz*
POTCAR.H.42.gz*	POTCAR.H1.5.gz*	POTCAR.H_AE.gz*	
POTCAR.H.58.gz*	POTCAR.H1.25.gz*	POTCAR.H_GW.gz*	



- POSCAR**
- 基本プリミティブセルの計算で良いが、バンド図の計算ではそれに必要な構造を用いる必要がある。
(例：seekpath, Hinuma *et al.*,)
- KPOINTS**
- 構造が決まって初めて逆格子が決まる
 - 求められるk点密度は金属か絶縁体かで異なる
 - さらに計算すべき物性によっても異なる
(DOSや光吸収係数の計算では、より多くのk点が必要)
 - 結晶構造によって、 Γ 点中心にするかMonkhorst-Packにするかが異なる
 - バンド図の計算では、サンプルするk点のパスの情報を書く必要がある

VASP計算の入力の難しさ

INCAR • 無数の条件分岐がある

例1：NBANDS(バンド数)

POTCAR (価電子の数)とPOSCAR(原子数)が決まらないと決定できない。

例2：ISMEAR(スペクトル関数のスメアリング方法)

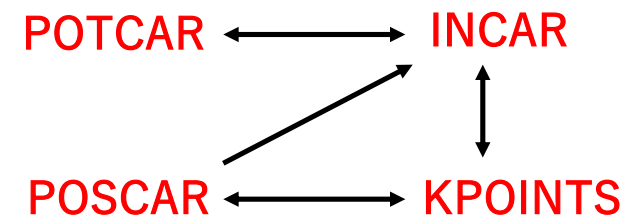
0: Gaussian smearing、-4, -5: Tetrahedron method (with Blöchl corrections)

バンドギャップが開く物質では常に使うことが望ましい。

条件：

- 1.バンドギャップが開いている
- 2.既約なk点が4点以上必要
- 3.Γ 中心である必要がある

何を計算するか？ ⇨



WISEの例

```
kuma@ato % vise gp -m mp-1265
```

Material ProjectからPOSCARを生成し、
計算に役立つ情報を取得

prior_info.json

```
band_gap: 4.638
data_source: mp-1265
icsd_ids:
- 52026
- 64928
- 77821
...
total_magnetization: 0.0020927
```

非磁性でバンドギャップ
があることがわかる

```
kuma@ato % vise vasp_set デフォルト構造最適化
```

```
vise vasp_set -t dos -d ../
```

```
vise vasp_set -t band -d ../
```

構造最適化

```
Num irrep kpoints: 20
0
Gamma
7 7 7
```

DOS

```
Num irrep kpoints: 104
0
Gamma
14 14 14
```

```
-path added by seekpath. Formula: MgO SG: 225
278
Reciprocal
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 1 None
0.14285714285714285 0.0000000000000000 0.0000000000000000 8 None
0.2857142857142857 0.0000000000000000 0.0000000000000000 8 None
0.4285714285714285 0.0000000000000000 0.0000000000000000 8 None
0.14285714285714285 0.14285714285714285 0.0000000000000000 6 None
0.2857142857142857 0.14285714285714285 0.0000000000000000 24 None
0.4285714285714285 0.14285714285714285 0.0000000000000000 24 None
0.4285714285714285 0.14285714285714285 0.0000000000000000 24 None
0.14285714285714285 0.14285714285714285 0.0000000000000000 12 None
0.2857142857142857 0.14285714285714285 0.0000000000000000 6 None
0.4285714285714285 0.2857142857142857 0.0000000000000000 24 None
0.4285714285714285 0.2857142857142857 0.0000000000000000 24 None
0.2857142857142857 0.2857142857142857 0.0000000000000000 12 None
0.4285714285714285 0.2857142857142857 0.0000000000000000 6 None
0.4285714285714285 0.4285714285714285 0.0000000000000000 6 None
0.4285714285714285 0.4285714285714285 0.0000000000000000 12 None
0.285714285714285 0.2857142857142857 0.14285714285714285 24 None
0.4285714285714285 0.2857142857142857 0.14285714285714285 48 None
0.4285714285714285 0.4285714285714285 0.14285714285714285 24 None
0.2857142857142857 0.4285714285714285 0.14285714285714285 24 None
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 0 GAMMA
0.00862068965517241 0.0000000000000000 0.00862068965517241 0
```

バンド図

構造最適化

```
# algorithm
ALGO = Normal

# accuracy
PREC = Normal
LREAL = False
EDIFF = 1e-07
ENCUT = 520.0
LASPH = True
NELM = 100

# ionic relaxation
ISIF = 3
IBRION = 2
EDIFFG = -0.005
NSW = 50

# occupation
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.1

# IO control
LWAVE = False
LCHARG = False

# analyzer
LORBIT = 10

# parallel
KPAR = 4
```

DOS

```
# algorithm
ALGO = Normal

# accuracy
PREC = Normal
LREAL = False
EDIFF = 1e-05
ENCUT = 400.0
LASPH = True
NELM = 100

# ionic relaxation
ISIF = 0
IBRION = 2
NSW = 1

# occupation
ISMEAR = -4
SIGMA = 0.1

# IO control
LWAVE = False
LCHARG = False

# analyzer
NBANDS = 12
NEDOS = 3402
EMAX = 23
EMIN = -11.01
LORBIT = 11

# parallel
KPAR = 4
```

バンド図

```
# algorithm
ALGO = Normal

# accuracy
PREC = Normal
LREAL = False
EDIFF = 1e-05
ENCUT = 400.0
LASPH = True
NELM = 100

# ionic relaxation
ISIF = 0
IBRION = 2
NSW = 1

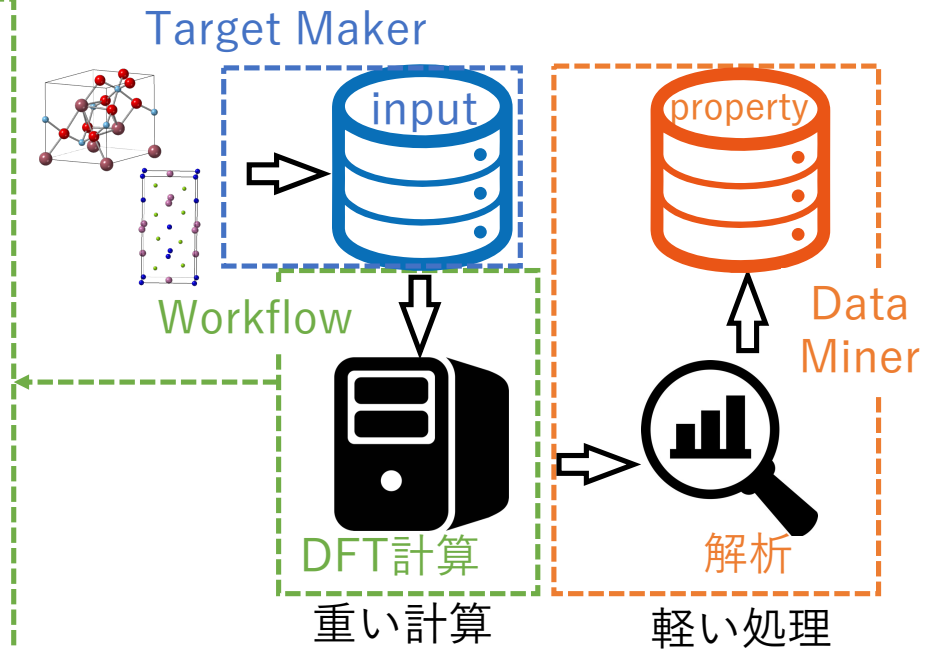
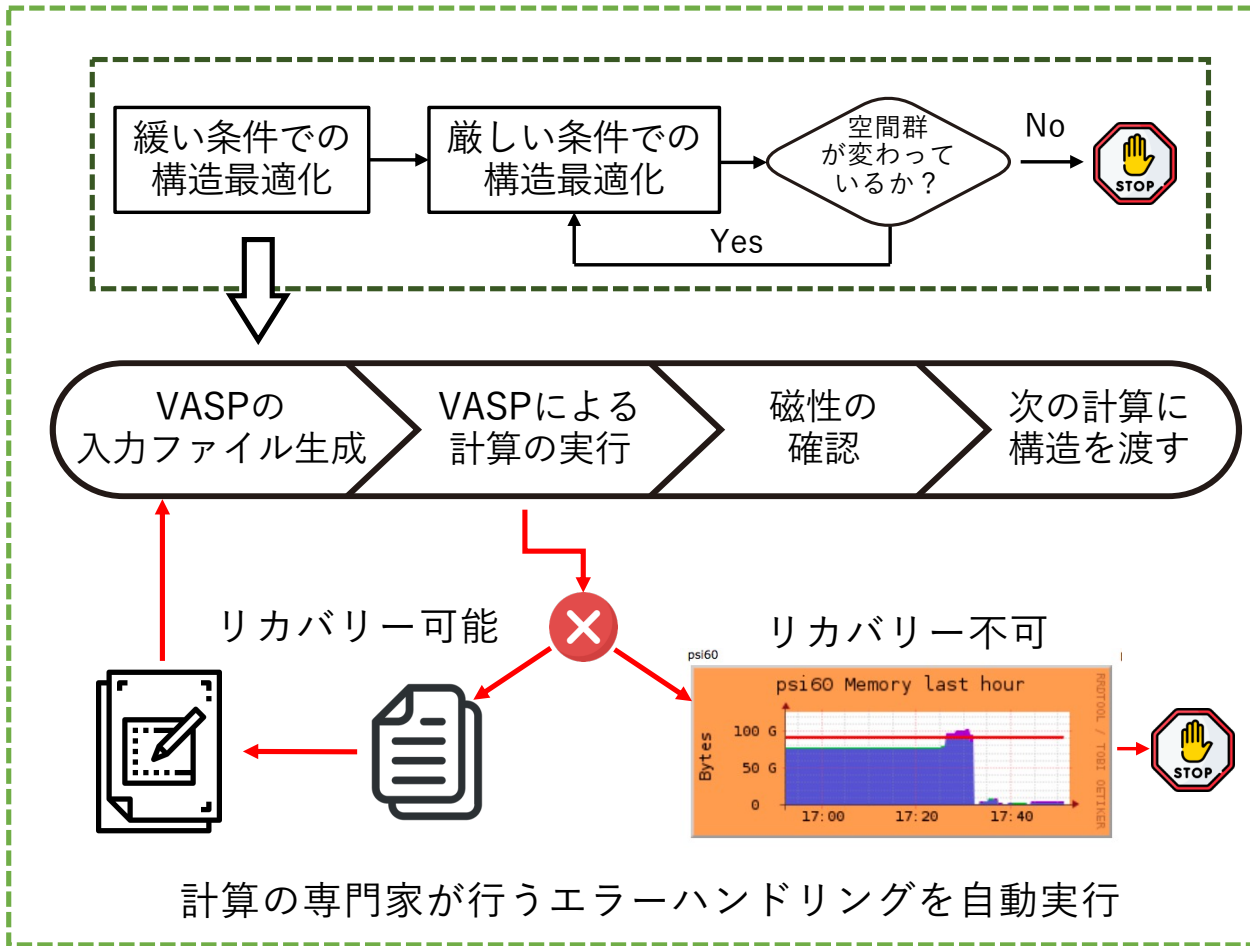
# occupation
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.1

# IO control
LWAVE = False
LCHARG = False

# analyzer
NBANDS = 12
LORBIT = 10

# parallel
KPAR = 4
```

計算フローの自動化



これらの組み合わせにより、複雑な計算フローを構築が可能

Custodianを用いたエラーハンドリングの例

```
class Custodian:
    """
    The Custodian class is the manager for a list of jobs given a list of
    error handlers. The way it works is as follows:

    1. Let's say you have defined a list of jobs as [job1, job2, job3, ...] and
       you have defined a list of possible error handlers as [err1, err2, ...]
    2. Custodian will run the jobs in the order of job1, job2, ... During each
       job, custodian will monitor for errors using the handlers that have
       is_monitor == True. If an error is detected, corrective measures are
       taken and the particular job is rerun.
    3. At the end of each individual job, Custodian will run through the list
       error handlers that have is_monitor == False. If an error is detected,
       corrective measures are taken and the particular job is rerun.
```

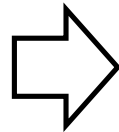
コマンドを走らせながら、
監視するためのプログラム

```
handlers = [ScfUnconvergedErrorHandler(),
            # This must be omitted as an error is raised by StructureOptVaspJobs
            # when the structure is not converged.
            # ForceUnconvergedErrorHandler(),
            MemoryOverflowHandler(),
            # TooLongTimeCalcErrorHandler(),
            DielectricScfNotConvergedErrorHandler(),
            DivergingEnergyErrorHandler(),
            ZbrentErrorHandler(),
            PricelErrorHandler(),
            InvgrpErrorHandler(),
            RhosygErrorHandler(),
            SubroutineRhosygErrorHandler(),
            PosmapErrorHandler(),
            InconsistentBravaisLatticeErrorHandler(),
            ProcessKilledErrorHandler()]

vasp_std_cmd = "mpirun -np 36 /storage/common_new/src/vasp.6.2.1+openmpi-4.0.2+wavederf_buid_at_ato02/bin/vasp_std".split()
str_opt_vasp_jobs = StructureOptVaspJobs(vasp_std_cmd=vasp_std_cmd)
handlers.pop()
c = Custodian(handlers=handlers, jobs=str_opt_vasp_jobs.generate_job(), max_errors=3)
c.run()
```

Custodianを用いたエラーハンドリングの例

```
def test_dielectric_tetrahedron_error(tmpdir):
    tmpdir.chdir()
    tmpdir.join("vasp.out").write(f"""
-----
      W  W  AA  BBBB  N  N  II  N  N  GGGG  !!!
      W  W  A  A  R  R  NN  N  II  NN  N  G  G  !!!
      W  W  A  A  R  R  NN  N  II  NN  N  G  !!!
      W  WW  W  AAAAA  BBBB  N  NN  II  N  NN  G  GGG  !
      WW  WW  A  A  R  R  N  NN  II  N  NN  G  G
      W  W  A  A  R  R  N  N  II  N  N  GGGG  !!!
-----
Integration of the imaginary part of the dielectric function by
means of the tetrahedron method is not supported for metallic
systems. VASP will skip the calculation of the optical properties.
Please rerun with ISMEAR > -4.
-----
""")
    handler = DielectricTetrahedronErrorHandler()
    assert handler.check() is True
```



```
class DielectricTetrahedronErrorHandler(RecoverableVaspOutErrorHandler):
    hook_message = "Please rerun with ISMEAR > -4."

    @property
    def to_dir(self):
        return Path(f"failed_dielectric_tetrahedron_{self.error_count}")

    @property
    def name(self):
        return "DielectricTetrahedron"

    def correct(self):
        result = super().correct()
        IncarModder().apply_actions({"_set": {"ISMEAR": 0}})
        return result
```

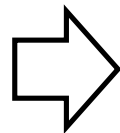
エラーを正しくキャッチして修正するようにプログラムを書く

```
# 604800 = 60 * 60 * 24 * 7
@pytest.mark.parametrize("times, expected",
                          [[b'604801\n', False], [b'604802\n', True]])
def test_too_long_time_calc_error_handler(times, expected, mocker):
    handler = TooLongTimeCalcErrorHandler()

    # 60 * 60 * 24 * 7
    def get_time(cmd_list):
        if cmd_list == ['date', '+%s', '-r', 'INCAR']:
            return b'1\n'
        elif cmd_list == ['date', '+%s']:
            return times
        else:
            raise KeyError

    mocker.patch(
        "kumaai.in_house.custodian.check_during_calc_handlers.subprocess.check_output",
        side_effect=get_time)

    assert handler.check() is expected
```



```
class TooLongTimeCalcErrorHandler(ErrorHandler):

    is_monitor = True

    def __init__(self):
        pass

    def check(self):
        now_time = subprocess.check_output(['date', '+%s'])
        incar_time = subprocess.check_output(['date', '+%s', '-r', 'INCAR'])
        return int(now_time) - int(incar_time) > defaults.timeout

    def correct(self):
        return {"errors": ["Too_long_calc"], "actions": None}
```

未知のエラーが出るたびに同様に追加して、エラーに名前を与えていく

Custodianを用いたエラーハンドリングの例

```
class VaspErrorHandler(ErrorHandler):
    """
    Master VaspErrorHandler class that handles a number of common errors
    that occur during VASP runs.
    """

    is_monitor = True

    error_msgs = {
        "tet": [
            "Tetrahedron method fails",
            "Fatal error detecting k-mesh",
            "Fatal error: unable to match k-point",
            "Routine TETIRR needs special values",
            "Tetrahedron method fails (number of k-points < 4)",
            "BZINTS",
        ],
        "inv_rot_mat": ["rotation matrix was not found (increase " "SYMPREC)"],
        "brmix": ["BRMIX: very serious problems"],
        "subspacematrix": ["WARNING: Sub-Space-Matrix is not hermitian in " "DAV"],
        "tetirr": ["Routine TETIRR needs special values"],
        "incorrect_shift": ["Could not get correct shifts"],
        "real_optlay": ["REAL_OPTLAY: internal error", "REAL_OPT: internal ERROR"],
        "rspher": ["ERROR RSPHER"],
        "dentet": ["DENTET"],
        "too_few_bands": ["TOO FEW BANDS"],
```

custodianにVASPのエラーハンドラーがあるが、複雑で理解しづらい

計算フローの自動化

透明性

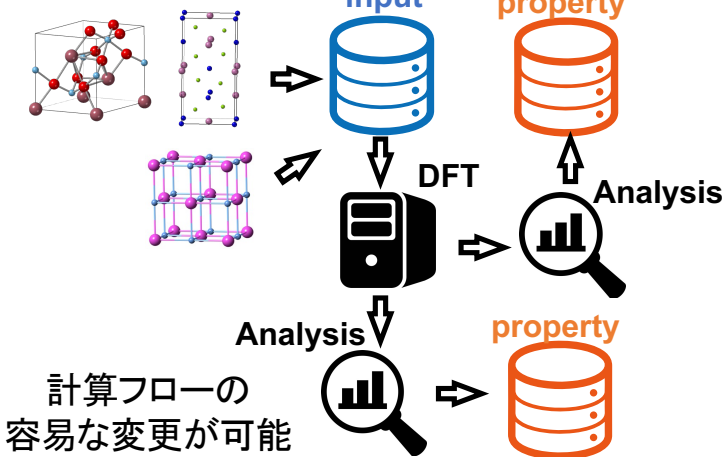
```

_id: ObjectId("611de6fb497d1d96ca61cb5b")
formula: "Li5ReO6"
AbsorptionFW: Object
  fw_id: 19523
  fw_state: "fizzled"
  machine_type: "ato_cl"
  dirpath: "/storage/pacman/block_2021-05-24-20-29-24-726"
  stack_trace: "Traceback (most recent call last):
    File "/home/pacman/venv/lib/pytho..."
  fw_error_type: "energy_divergence"
BandDdHybridNscFW: Object
  fw_id: 14577
  fw_state: "completed"
  machine_type: "psi_sl"
  dirpath: "/storage/pacman/block_2021-05-24-20-29-24-726"
> BandPbesolFW: Object
> DielectricFW: Object
    
```

失敗

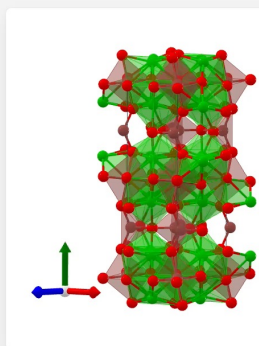
成功

柔軟性



解析性

Ba₂Tl₂O₅



Ba Tl O mp-18327
POSCAR
cif

Bonds
 Unit cell
 Polyhedra

Unit cell

Lattice System	orthorhombic		
Space Group	Pnma (62)		
Point Group	mmm		
a, b, c	6.067	17.115	6.322
α, β, γ	90	90	90

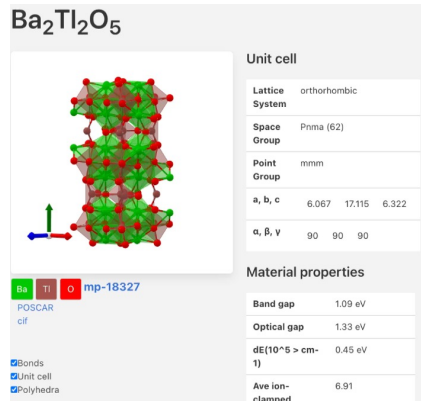
Tensor properties

Ion-clamped dielectrics	6.86	0	0
	0	7.12	0
	0	0	6.74
Ionic dielectrics	16.13	0	0
	0	11.81	0
	0	0	11.68
Hole effective mass	0.61	0	0
	0	0.59	0
	0	0	0.66
Electron effective mass	0.91	0	0
	0	0.78	0
	0	0	1.07

Material properties

Band gap	1.09 eV	
Optical gap	1.33 eV	
dE(10 ⁵ > cm ⁻¹)	0.45 eV	
Ave ion-clamped dielectrics	6.91	
Ave ionic dielectrics	13.21	
Has imaginary mode	False	
Lower phonon frequencies (THz)	-0.06	-0.05
	-0.04	1.02
Ave & min hole effective mass	0.62	0.59
Ave & min electron effective mass	0.92	0.78

計算材料DB構築で重要な膨大なノウハウ蓄積



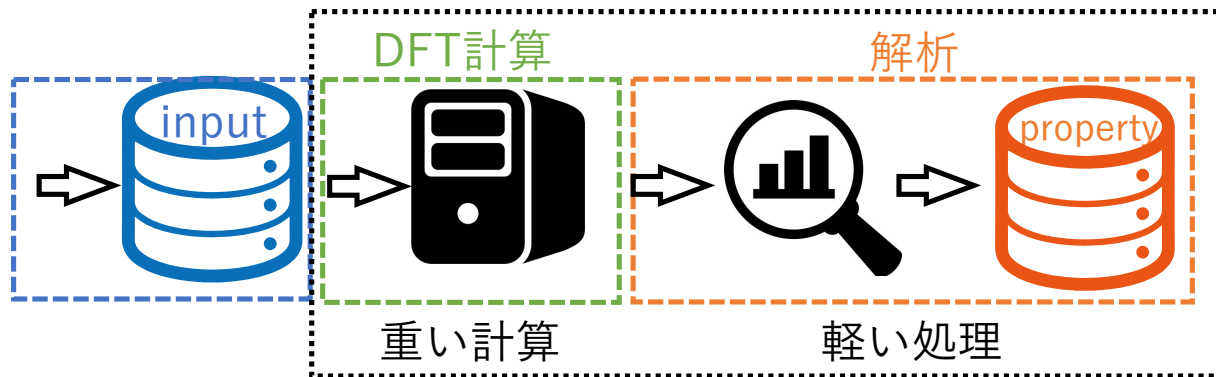
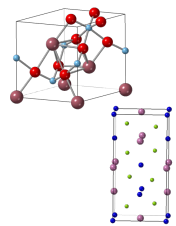
酸化物の計算材料DB構築に関して

8年の歳月をかけ、7回DBの再構築を行い、プログラムも4回大幅に書き直している

なぜか？

毎回、全く想定していなかった新たな問題が発生した

例：



既存の自動計算プログラムを使うと、これら2つがセットになって実行



パラメータを少し修正して、再度解析だけをやり直すことができない

得た教訓：

想定できない問題は必ず発生するという前提でいる。

- プログラムの柔軟性の確保
- 最初から多くの計算を行わない

目次

➤ 研究キャリアの紹介

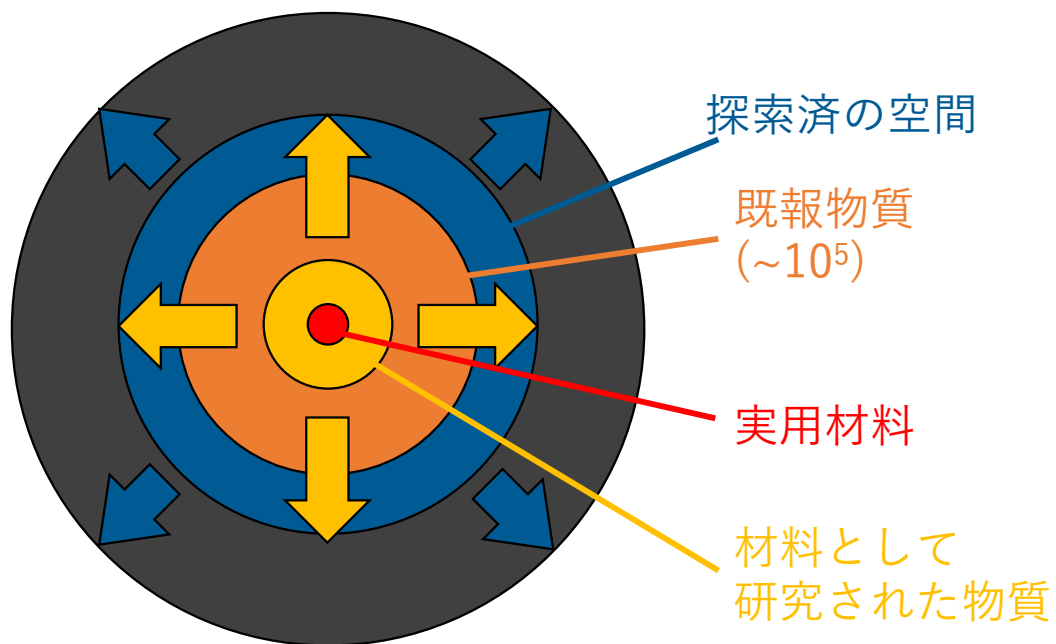
➤ 研究発表

- ✓ 計算材料データベースの重要性
- ✓ 本研究の目的
- ✓ 酸素空孔の大規模計算とその解析
- ✓ VASPによる自動化の紹介

➤ 研究の展望

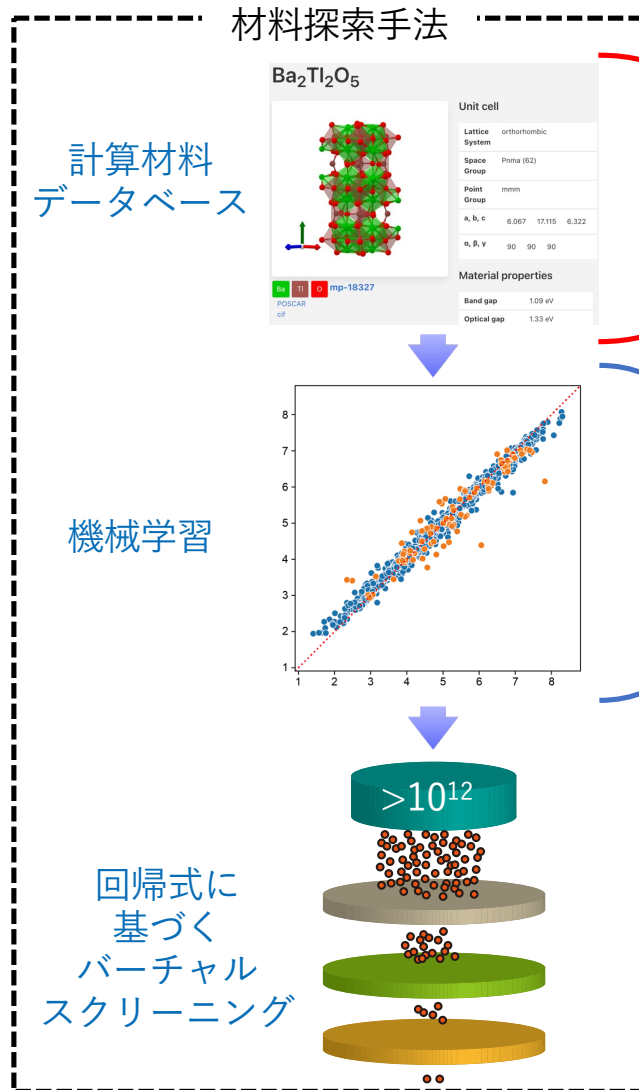
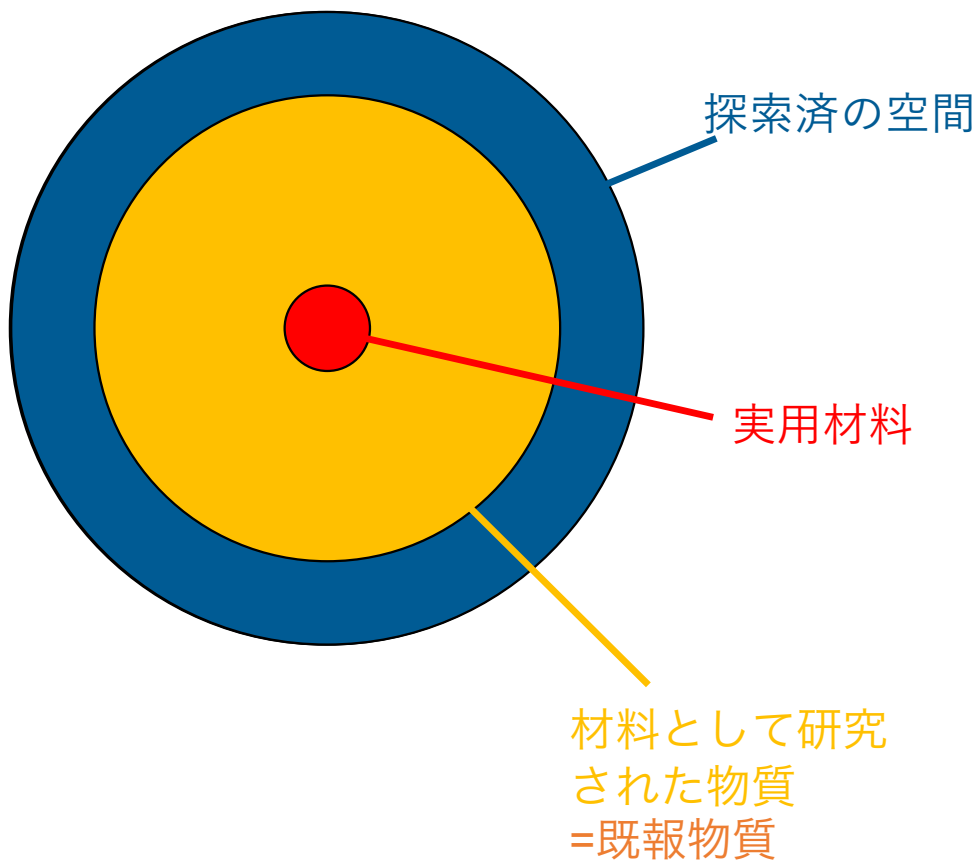
広大な材料探索空間から社会実装される無機材料の発見を目指して

材料空間の組み合わせ数 $> 10^{12}$



広大な材料探索空間から社会実装される無機材料の発見を目指して

材料空間の組み合わせ数 $> 10^{12}$



継続的改善
(MI/MDXの根幹
を支えるのは
データの質と量)

記述子と機械学習
手法の開発と改善

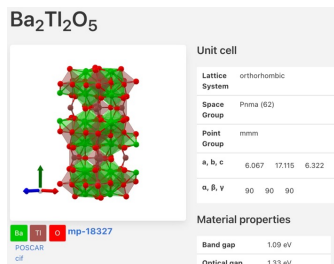
酸化物研究はこの目標に向けた
1つのデモンストレーション

最終目標の達成には、
多くのハードルを乗り越
える必要がある。

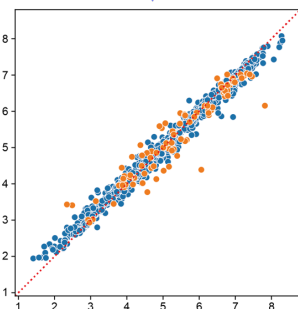
計算材料データベースの改善

材料探索手法

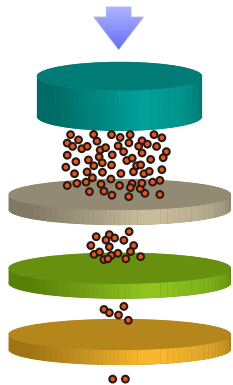
計算材料
データベース



機械学習



回帰式に
基づく
バーチャル
スクリーニング



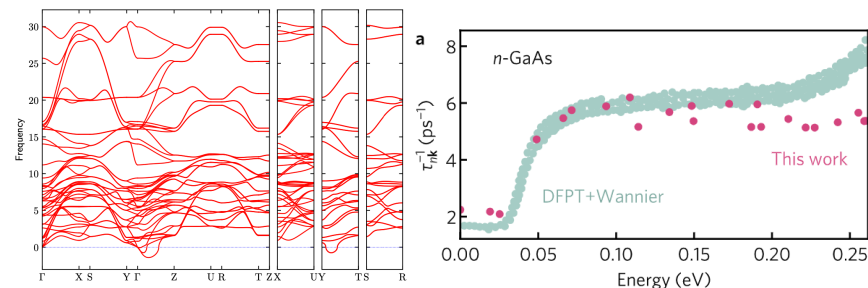
継続的改善

- ✓ 表面物性
- ✓ フォノン物性
- ✓ キャリア移動度

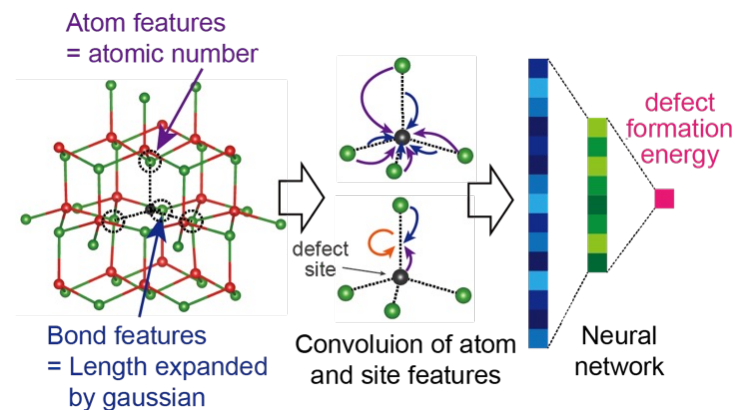
- ✓ 酸化物以外
- ✓ 仮想物質

記述子と機械学習
手法の開発と改善

- ✓ 転移学習
- ✓ グラフコンボリューション
ニューラルネットワーク
(点欠陥)
- ✓ テンソル物性の機械学習



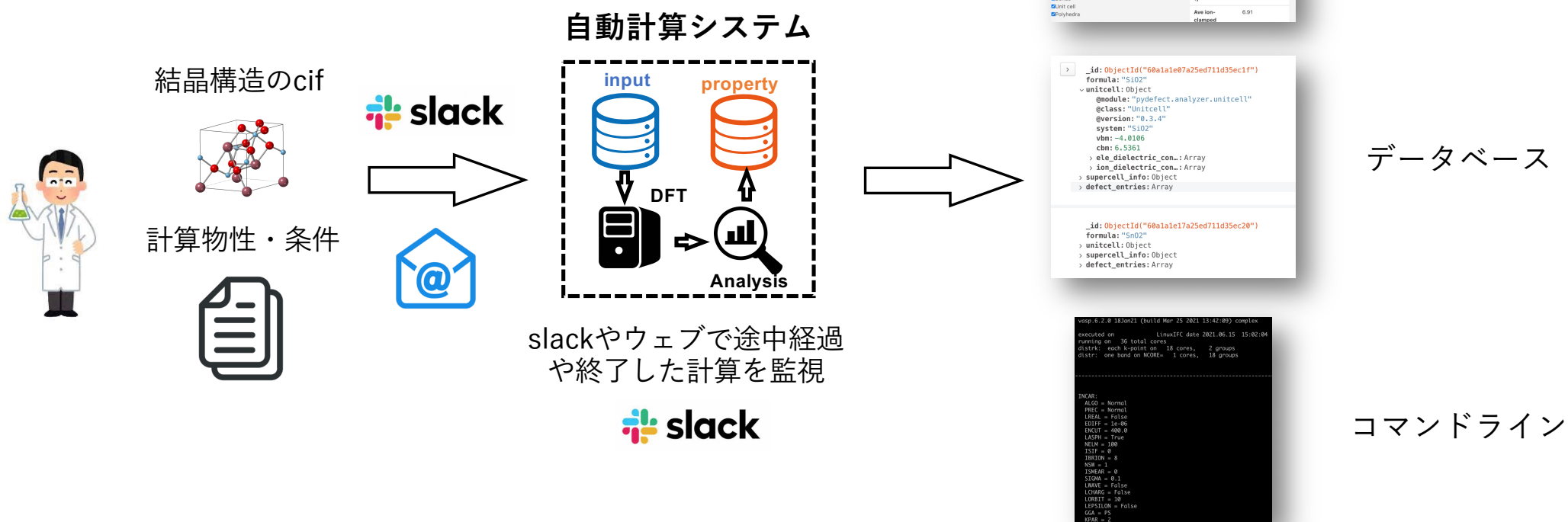
Ganose et al., 2021



計算材料DBの継続的開発と機械学習手法の開拓を進める

材料データベース発展の方向性

➤ 非専門家向けの自動計算システムの構築

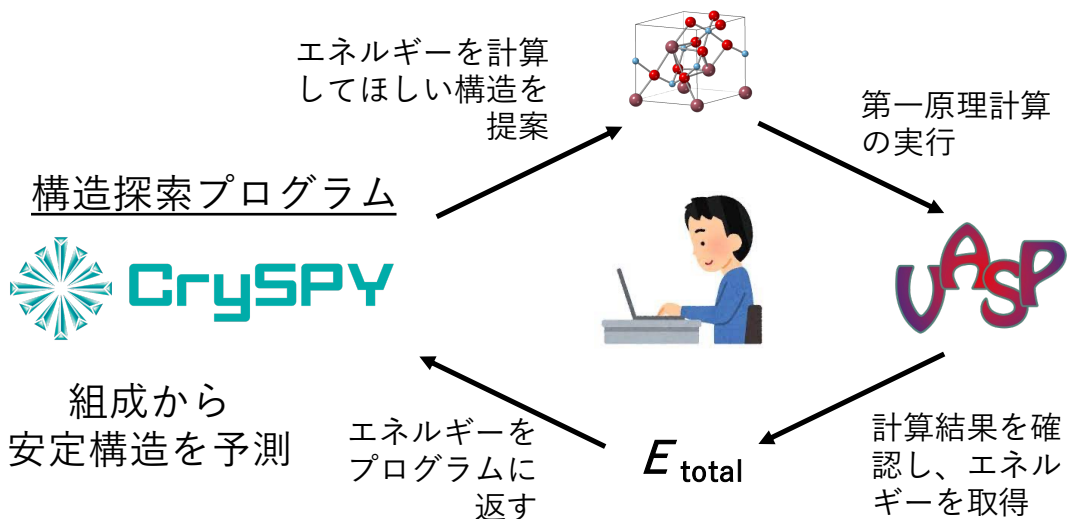


従来、1つの研究が終わると
計算結果を再利用することは殆ど無い

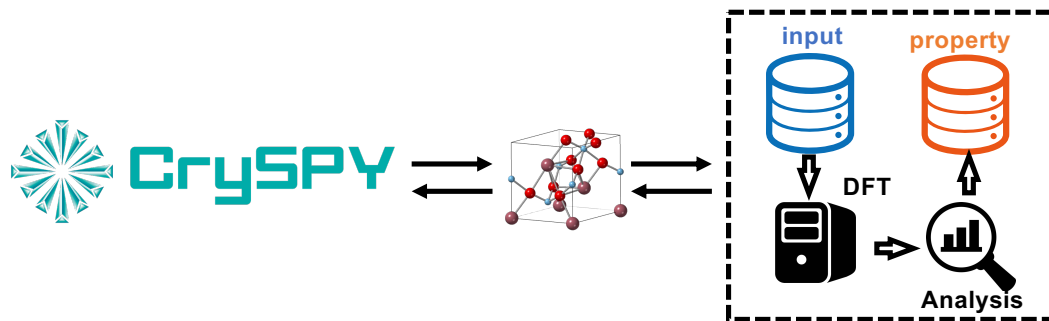
均一の計算条件で
次々とデータを蓄積可能!

材料データベース発展の方向性

外部プログラムとの融合

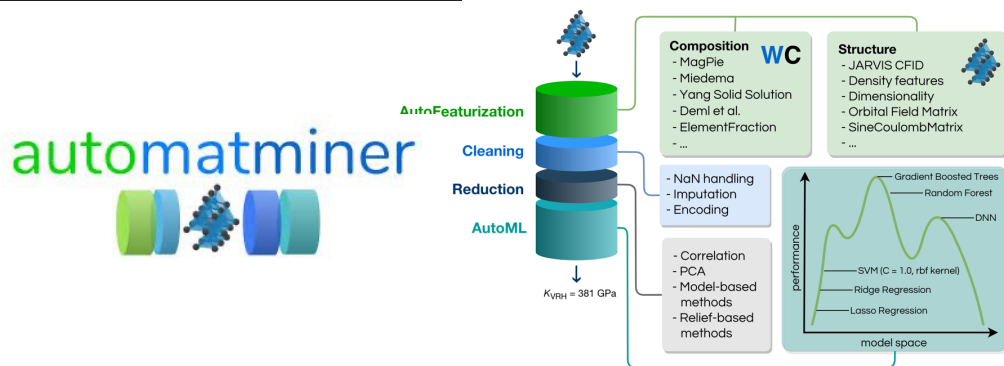


全自動で安定構造を予測可能

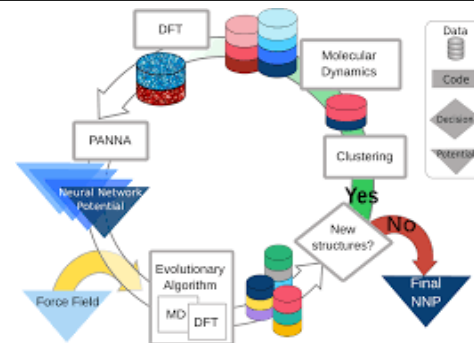


計算機が空いている間、新物質を探し続ける
(仮想通貨のマイニングのようなイメージ)

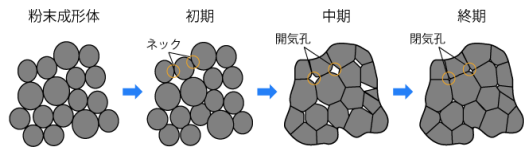
所望の物性のベイズ最適化



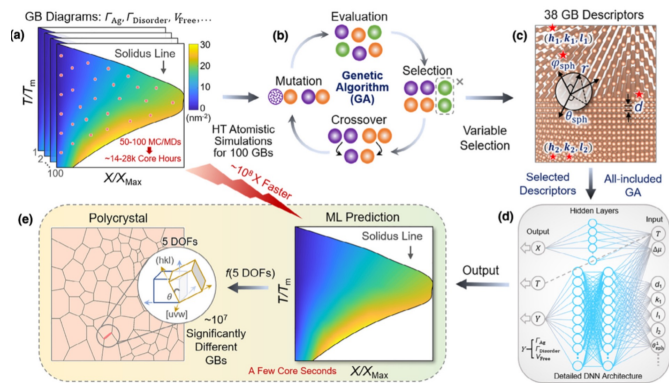
ニューラルネットワークポテンシャル生成



現実に近いモデルシミュレーション

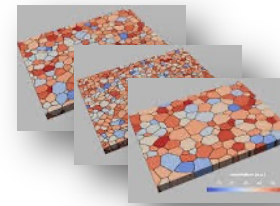


ニューラルネットワークポテンシャル(NNP)を利用



Hu *et al.*, 2020

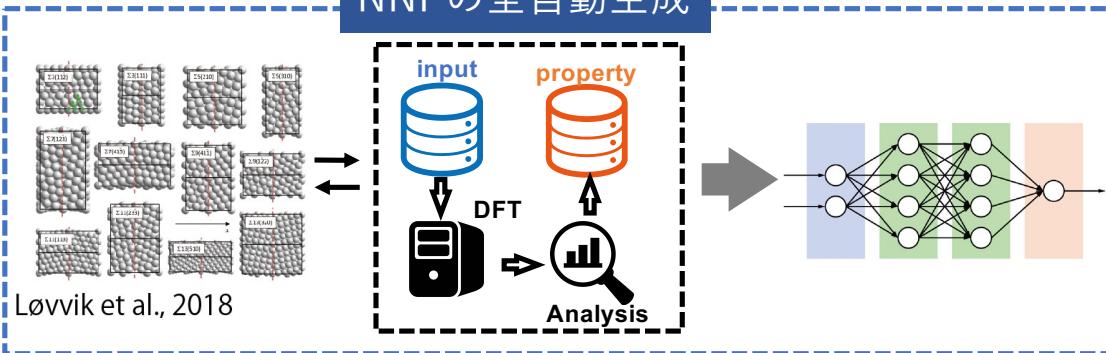
現実に近い粒界や偏析を有するモデルの
硬さや粘性をシミュレーション



+ 少数の実験データ
によるデータ同化

無数のシミュレーションデータを
を対象に機械学習を用いて解析

NNPの全自動生成



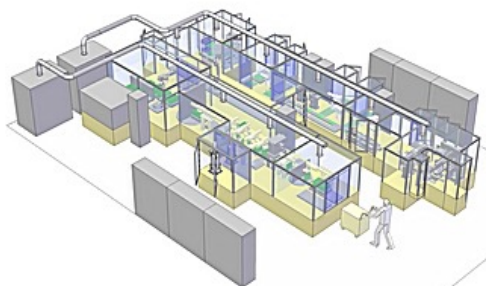
Løvnik *et al.*, 2018

材料の特性を支配する
重要因子を解明する

逆問題解析による最適な
ミクロ組織の提案

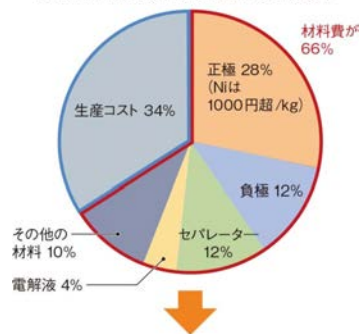
実験家や企業との共同研究の重要性

セル組立設備



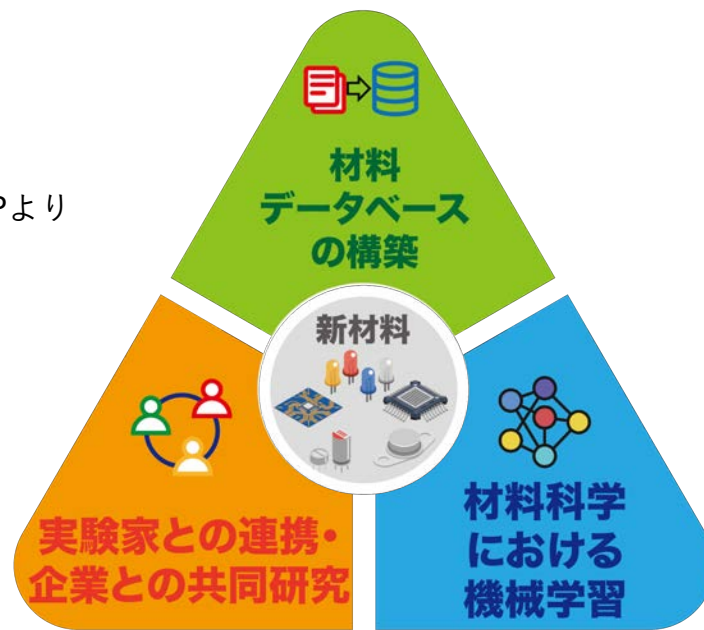
東レエンジニアリングHPより

LIB (正極: NMC811) の全製造コストの内訳



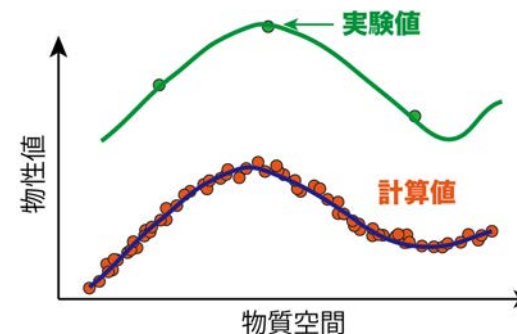
正極活物質材料に安価な硫黄(10円/kg以下)を使ったLi-S2次電池は、大幅なコスト削減が見込める

社会実装には技術的・コスト的問題
に対する適切な理解が必要



社会実装される無機材料の発見
3つの柱の連携が重要

高精度に計算できない物質
や特性は数多く存在



如何に実験データと融合するか？

実験家や企業との共同研究を行うことが重要

謝辞

以下の方々に、心より感謝申し上げます。

- 大場 史康 教授 (東京工業大学)
- 日沼 洋陽 博士 (AIST)
- 我毛君、角田君(東京工業大学)
- 高橋 亮 助教 (東京工業大学)

他の多くの共同研究者の皆様!!

今回の発表研究は、以下の研究助成を受けています。

- 科研費 若手A (No. 15H05541)
- 科研費 基盤B (No. 19H02416)
- 科研費 基盤B (No. 22H01755)
- 科研費 萌芽(挑戦) (No. 20K21076)
- JST さきがけ (No. JPMJPR16N4)
- 東京工業大学 研究の種発掘
- 東京工業大学 挑戦的研究賞 末松賞
- 東京工業大学 STAR
- 村田学術振興財団
- 日本板硝子材料工学助成会



ご静聴ありがとうございました!