

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE の新機能

胡 春平* 岡崎 一行*

New features of the first-principles calculation software Advance/PHASE

Chunping Hu* and Kazuyuki Okazaki-Maeda*

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE Ver. 4.3 に新たに導入したいいくつかの機能について紹介する。

Keywords: 第一原理計算、シミュレーション、メタ GGA、マテリアルズ・インフォマティクス

1. はじめに

密度汎関数理論(DFT)[1,2]に基づき物質の電子状態をシミュレーションする第一原理計算は材料の特性を電子・原子レベルから理解するために有効なツールの一つである。近年では材料の微細化により第一原理計算の有効性が増している。また新たな材料開発手法としてマテリアルズ・インフォマティクス(MI)が登場したことはシミュレーションを材料開発に活用する機運となり第一原理計算もその一つとして注目されている。DFT の詳細は本稿では省略するが興味のある方は参考文献[3]を参照いただきたい。

Advance/PHASE は第一原理計算ソフトウェアである。このソフトウェアには計算エンジンと入力ファイルの作成や計算結果の可視化をサポートする専用 GUI から構成されている。また計算結果を用いた解析をするために幾つかの外部プログラムと連携している。さらにオープンソースである pymatgen[4]や matminer[5]などとの連携することで MI 機能を実現している (図 1)。

本稿では Advance/PHASE Ver. 4.3 に追加された新機能のいくつかを紹介する。

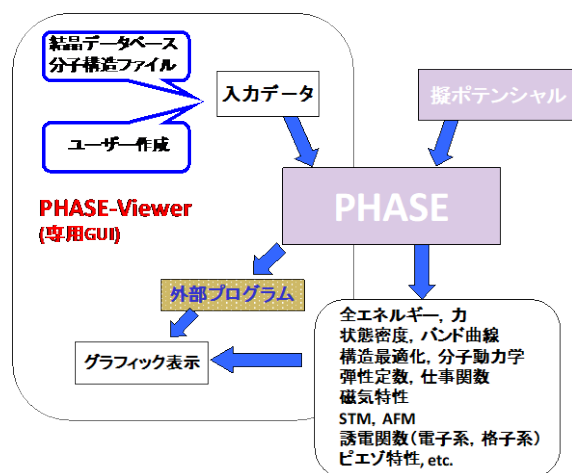


図 1 Advance/PHASE の構成

2. 追加した新機能

2.1. Meta-GGA

DFT では交換・相関エネルギーの正確な汎関数が知られていないため何らかの近似を用いる必要がある。最も単純な近似は局所密度近似(LDA)であり交換・相関エネルギー汎関数は空間の各点での密度にのみ依存する。電子密度の変化が緩やかな場合 LDA はかなり正確に物性値を再現できる。しかし LDA は交換エネルギーを過小評価し相関エネルギーを過大評価する傾向がある。これを補正するために電子密度の非一様性を取り入れる手段として密度の勾配まで考慮する近似がある。この近似ではある点から離れた密度の変化に関する補正が可能となり一般化勾配近似(GGA)と呼ばれる。

*アドバンスソフト株式会社 第1事業部

1st Computational Science and Engineering Group,
AdvanceSoft Corporation

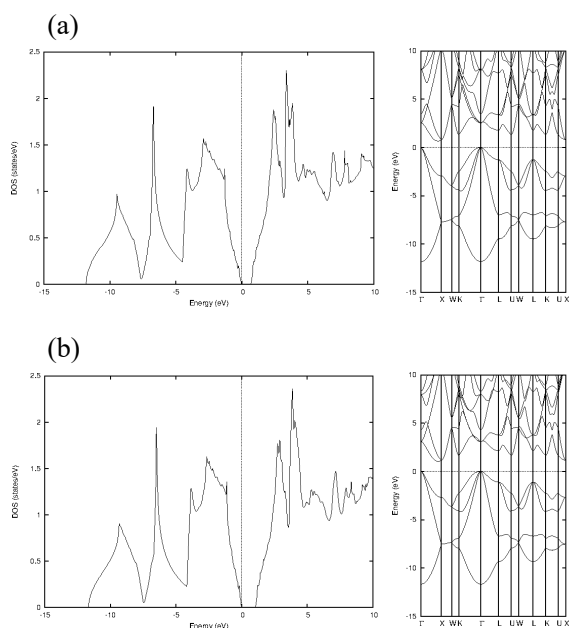


図2 シリコンの状態密度とバンド構造 (a) PBE ポテンシャル (b) TB-mBJ ポテンシャル

計算結果の精度において LDA と GGA には課題がある。その一つにバンドギャップの過小評価がある。これを回避する方法はいくつか提案されている。メタ GGA は局所電子密度、電子密度の勾配に続き電子密度のラプラシアンを考慮することでその近似を高める方法だ。実際には電子密度のラプラシアンではなく Kohn-Sham 軌道の運動エネルギー密度が電子密度のラプラシアンと同じ物理情報を含んでいるので運動エネルギー密度を考慮した交換・相関エネルギー汎関数を用いている。

Advance/PHASE では複数あるメタ GGA 汎関数の中で Tran-Blaha Modified Becke-Johnson (TB-mBJ) ポテンシャル[6]が使えるようになった。

ここから GGA 汎関数の PBE ポテンシャルを用いた場合とメタ GGA 汎関数の TB-mBJ ポテンシャルを用いた場合の比較を行う。

まずは半導体材料の代表であるシリコンで比較する。図 2 に PBE ポテンシャルを用いた場合 (a)と TB-mBJ ポテンシャルを用いた場合(b)の状態密度とバンド構造を示す。状態密度やバンド構造の形状に大きな違いは見られないがバンドギャップに違いが見られる。具体的な数値は PBE ポテンシャルでは 0.66eV、TB-mBJ ポテンシャルでは 1.03eV と求まりより実験値(1.12eV)を再現でき

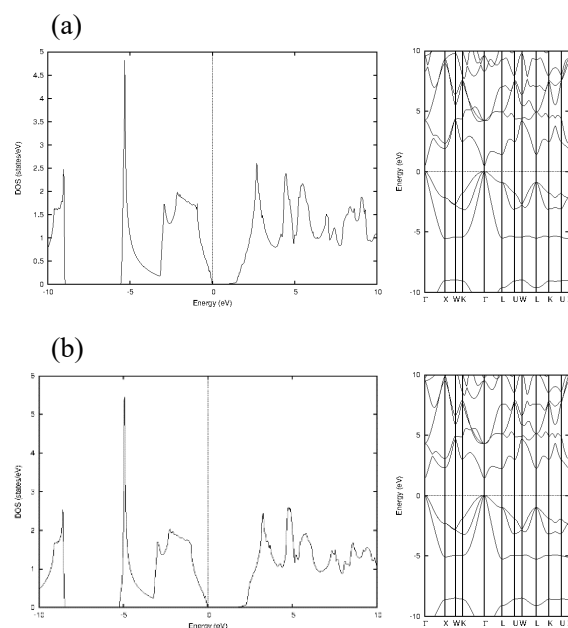


図3 インジウム・リンの状態密度とバンド構造 (a)PBE ポテンシャル (b)TB-mBJ ポテンシャル

るようになっている。

次に化合物半導体の幾つかを比較する。InP の結果を図 3 に示す。バンドギャップは PBE ポテンシ

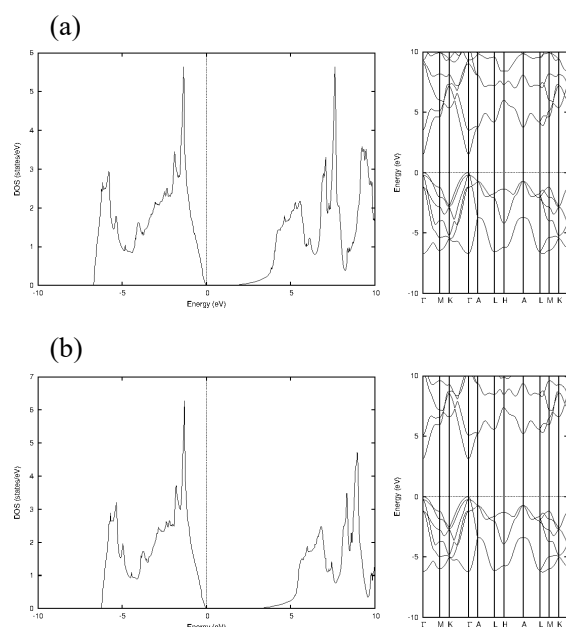


図4 窒化ガリウムの状態密度とバンド構造 (a) PBE ポテンシャル (b)TB-mBJ ポテンシャル

ルでは 0.44eV、TB-mBJ ポテンシャルでは 1.44eV と求まり、より実験値(1.42eV)を再現できる。GaN の結果を図 4 に示す。バンドギャップは PBE ポテンシャルでは 1.49eV、TB-mBJ ポテンシャルでは 3.12eV と求まりより実験値(約 3.39eV)を再現できるようになっている。

現バージョンの Advance/PHASE では B-mBJ ポテンシャルを用いるためには使用できる擬ポテンシャルはノルム保存型擬ポテンシャルに限定している。Advance/PHASE には付属の擬ポテンシャルがあるがノルム保存型擬ポテンシャルを用意していない原子がある。そのような原子を含む材料の計算を行うためには Advance/CIAO を用いてノルム保存型擬ポテンシャルを作成することが必要である。また TB-mBJ ポテンシャルを用いた時には構造最適化ができないので PBE ポテンシャルを用いた構造最適化の後で使用するようになる。

2.2. 剛体シミュレーション

分子性結晶は分子内の力が強く分子間の力は相対的に弱いという特徴がある。このような材料では結晶を取り扱うことが得意な計算ソフトウェアでの通常の計算手順では困難であることが知られている[8]。

Advance/PHASE には所定の方法で指定された原子の組を剛体とみなしそのトルクと重心に働く力を利用して緩和計算分子動力学シミュレーションを行う機能がある。この機能を活用することによって通常の緩和計算では時間のかかる分子性結晶の緩和や表面への分子の吸着計算などを高速に行うことが可能となる。最近の全固体電池の研究において固体電解質としてクラスター結晶のような材料が有望でありこの機能の活用が期待される。実際の計算では *igid body* の計算の後に *full relaxation* の計算を行う。

分子性結晶の構造最適化計算の例を示す。図 5 にペンタセン結晶の結果を示す。計算の開始から *full relaxation* で構造最適化を行うと 24 並列で計算しても収束する様子が見られなかった。しかしまずペンタセン分子を剛体として扱ったシミュ

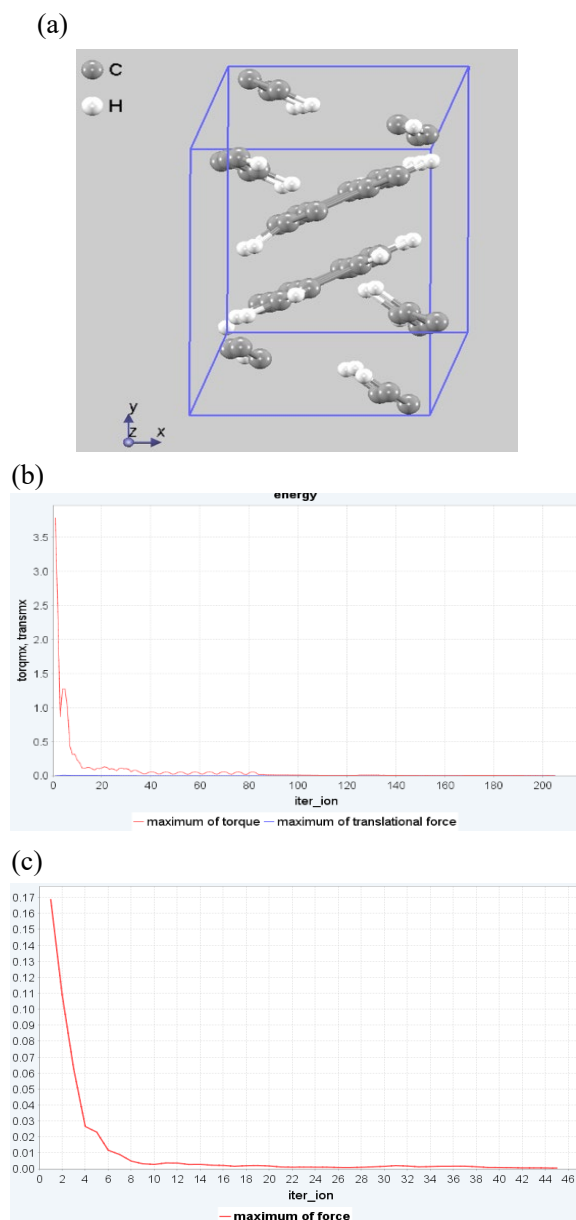


図 5 ペンタセン結晶の構造最適化 (a)モデル構造 (b)剛体シミュレーションの繰り返し計算での最大力の変化 (c)剛体から *full relaxation* に切り替えた後の繰り返し計算での最大力の変化

レーションを行うと 206 回の繰り返し計算で収束し、かかった時間は 24 並列で 1 時間弱だった。その後剛体シミュレーションから *full relaxation* に切り替えると 45 回の繰り返し計算で収束し、かかった時間は 24 並列で 20 分弱となった。結果として 2 時間以内に構造最適化できた。

この計算方法の問題点はどの原子をどの分子(剛体)として扱う設定を行うことだ。原子

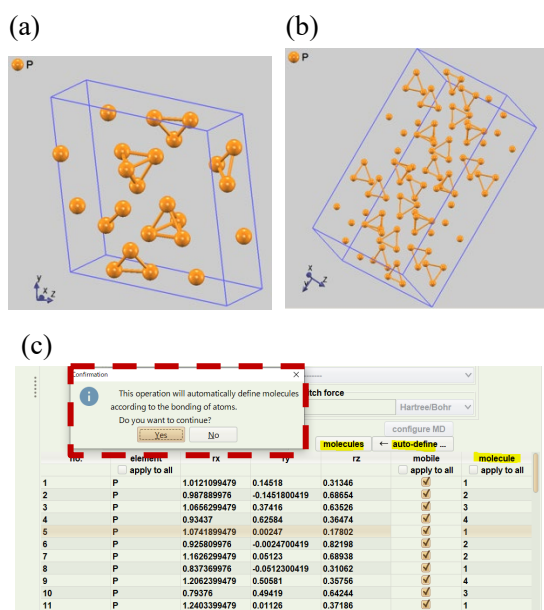


図6 剛体シミュレーションの分子属性を自動判別する機能 (a) 24 原子を 6 分子に自動判別 (b) 96 原子を 24 分子に自動判別

数が少ない場合は手で原子を 1 個ずつ分子に割り振る設定ができるが原子数が多くなる(図 6(a), (b))と設定の間違いが発生する可能性が上がる。Advance/PHASE では GUI で分子属性の自動判定を行う機能(図 6(c))がある。この機能を使用することで剛体シミュレーションの設定が容易になる。

2.3. 外部プログラムとの連携

Advance/PHASE ではフリープログラムである BoltzTraP[8]や Wannier90[9]との連携ができる。新たに Open catalyst project (OCP)[10]も使用できるようになった。OCP は Facebook AI Research とカーネギーメロン大学が主催しているプロジェクトだ。教師データのほとんどが金属(合金を含む)表面と吸着分子の DFT 計算結果である OC20 と教師データはまだ限定的ではあるが酸化物を対象にした OC22 がある。OCP は学習済みのモデルを公開している。特徴は吸着構造に対して energy と force を予測できることだ。

以下に Pd (1 1 1)表面に水分子が吸着する時の例(図 7)について示す。DFT 計算で初めから構造最適化をすると 220 回の繰り返し計算が必要になる。一方で OCP モデルで最適化した構造(図 7

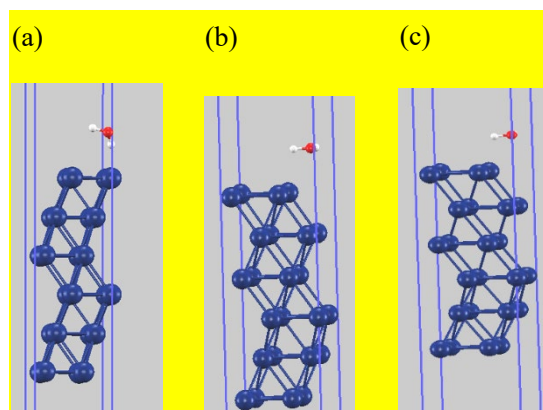


図7 Pd (1 1 1)表面への水分子の吸着構造計算の手順 (a)初期構造、(b)OCP モデルで最適化した構造 (c)DFT 計算で最適化した構造

(b))から DFT 計算による構造最適化(図 7(c))をすると 99 回の繰り返し計算で最適化でき計算時間が約 1/2 となった。ただし短縮できる計算時間は計算対象により異なり、DFT 計算による繰り返し回数が 230 回から 200 回に短縮できるような対象もある。

2.4. Advance/PHASE の MI 機能

MI とはデータマイニングや機械学習のような情報科学技術を材料開発に活用する技術のことを呼ぶ。従来は研究・開発者の経験などに基づいて行われていた材料研究・開発を開発期間の短縮や開発コストの削減、新しい知見の発見などを目指して MI の活用が試みられている。

機械学習は統計数理に基づいた技術で人工知能(AI)の中核をなすものである。AI はいつか人間の能力を凌駕し AI があればなんでも解決できると考えるかもしれないが研究・開発者が物理・化学・材料学などの専門知識を用いて目標やルールを設定し AI をサポートツールとして適切に用いて材料の研究・開発を行っていくことが MI の本質であるとする。

機械学習を活用している MI では材料の様々な物性値のデータが必要となる。そのようなデータは実験からも得られるが、計算機シミュレーションを用いてデータを作成することもできる。特に物理学の第一原理(古典力学、電磁気学、統計力学、量子力学)に基づき原子・電子レベルで材料

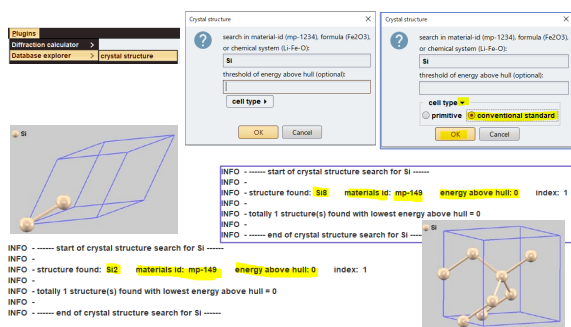


図8 結晶構造を取得する時のオプション

特性をシミュレーションする第一原理計算は有効なツールとなる。そこで Advance/PHASE では Ver.4.0 からオープンソースである pymatgen[4]や matminer[5]との連携することにより MI 機能を実現した。その紹介は過去のアドバンスシミュレーション[11]で行った。本稿では新たに追加した機能について紹介する。

(a) データベース検索

Advance/PHASE では検索できるデータベースとして Materials Project[12]を利用している。Materials Project は新しい Web サイトへ移行中だ。Advance/PHASE では移行された Web サイトを検索できるように改良した。

Materials Project から結晶構造を取得する際、単位胞にはプリミティブセル(primitive)と標準セル(conventional standard)が選択できるようオプションを追加した (図 8)。

(b) adsorption structure generator

表面に吸着した分子位置を推測する時計算セルの境界近くに吸着した分子が位置すると、その構造が見にくくなる。そこで分子をセルの中心に置くように生成したすべての吸着構造に対して同じ

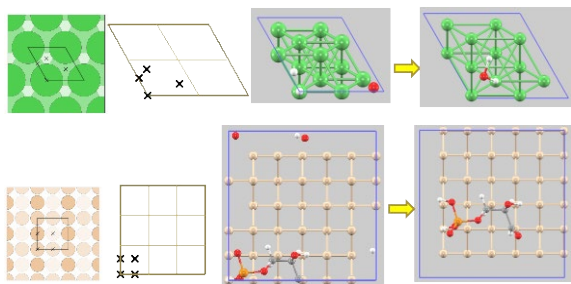


図10 吸着分子をセルの中心になるように操作する例

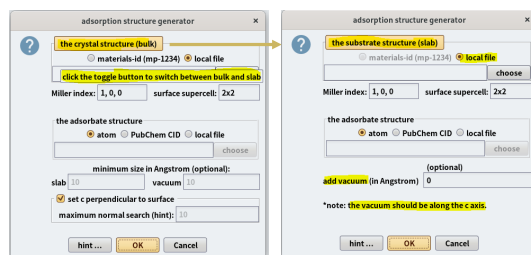


図11 吸着構造を作成する時のバルクとスラブの切り替え

periodic translation の操作を実行するように改良した (図 9)。

前バージョンの adsorption structure generator ではバルク結晶から表面を切り出して吸着構造を作成していた。しかし表面モデルであるスラブ構造の構造最適化を行ってから吸着構造を計算する場合がある。その場合、得られた結果を用いた吸着構造を作成する方が効率的である。そこであらかじめ用意したスラブ構造 (構造最適化されていなくても使える) から吸着構造を作成する機能を追加した (図 10)。

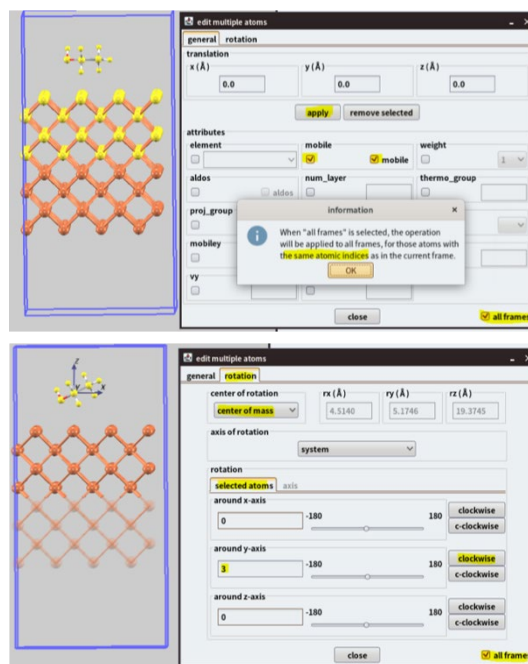


図9 all framesのチェックボックスを追加した「edit multiple atoms」パネル

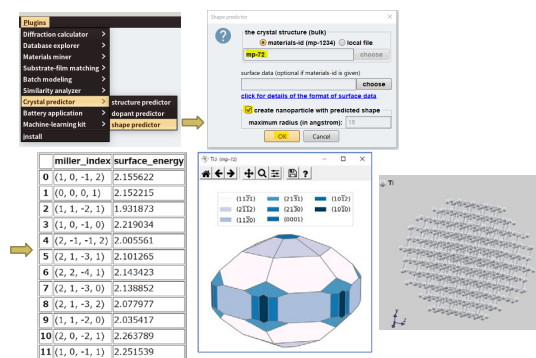


図 12 六方晶のミラー指数に対応した Shape predictor

また adsorption structure generator では一度に複数の構造モデルが作成されそのすべてに同じ変更・修正が必要な時がある。そこで“all frames”スイッチを設定パネルに追加し全フレームを一括で変換できるように改良した (図 11)。

(c) Shape predictor

Shape predictor は表面エネルギーのデータから微粒子の形状を予測する機能だが、全バージョンでは4つの数字で表す六方晶のミラー指数には対応していなかった。そこで六方晶のミラー指数に対応できるように改良した (図 12)。

(d) General interface builder

界面作成のツールはコヒーレントな界面を作成する coherent interface builder とコヒーレントではない任意の界面を作成する general interface builder の2つがある。その中で general interface builder により細かい設定ができるように改良した (図 13)。また general interface builder にあったいくつかの不具合を解消した。

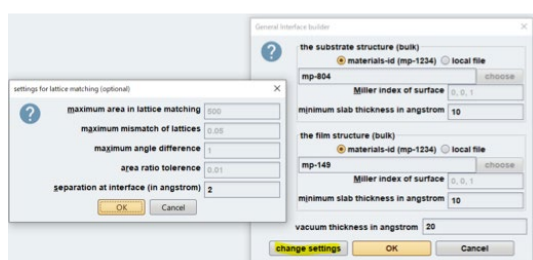


図 14 General interface builder の細かい設定ができるように改良したパネル

(e) Point defect generator

Point defect generator は欠陥生成をするツールであるが、以下の改良を行った。

1. antisite は all elements に対して一括的に生成する。指定は不要。(保存時に選択保存できる。)
2. 欠陥の生成特に interstitial defects の生成速度が速くなった。前バージョンではスーパーセルを生成し、そのスーパーセルを対象にして対称性を解析してから欠陥を生成したが、新バージョンは単位胞に欠陥を生成してからスーパーセルを生成する。
3. 置換型欠陥の指定方式は対象原子: ドーパントのような指定方法 (複数指定可) に変更。

2.5. GUI (phase-viewer)の改良

Advance/PHASE には専用のユーザーインターフェイス (phase-viewer)がある。より使いやすくするためにいくつかの改良をした。

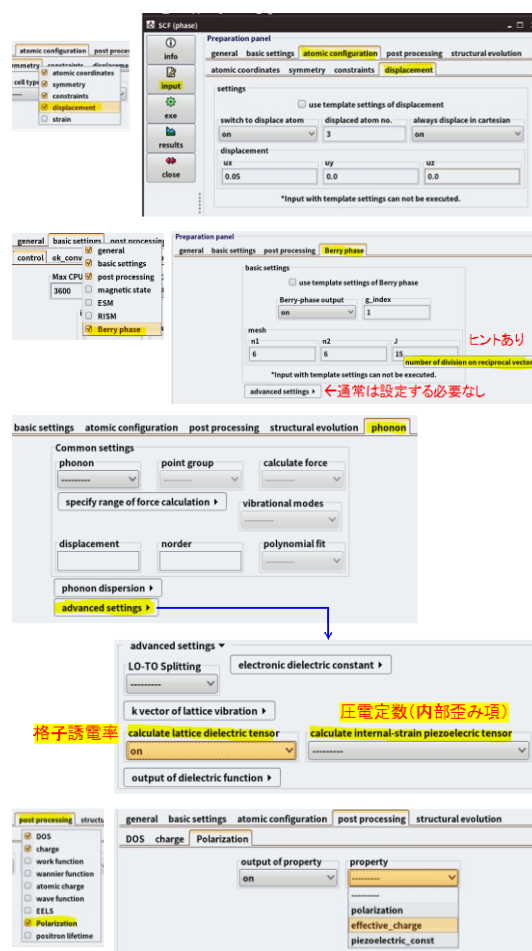


図 13 Berry phase 計算の設定用パネル

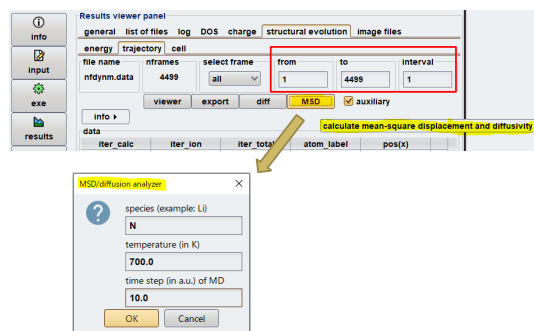


図 15 第一原理分子動力学シミュレーションの結果から MSD と拡散係数を求めるための設定パネル

(a) Berry phase 計算用 GUI の実装

- Berry phase 計算に必要な設定は以下の通りで図 14 のような設定パネルで入力できる。
- displacement 入力設定
- Berry phase 計算パラメータ設定
- Phonon 計算関連の入力設定
- 後処理における polarization 出力の設定

(b) ワークフロー計算機能の導入

Berry phase の計算結果を用いた以下の計算には一つの物性値を得るために多数の SCF 計算と non-SCF 計算が必要となる。

- ボルン有効電荷
- 格子誘電率
- 圧電定数

これらの計算はスクリプトを用いて一連の計算を実行することも可能だがインプットファイルの作成自体も難易度が高い計算となっている。

そこでワークフロー機能を導入し自動で連続計算を実行し、上記の物性値を求める仕組みを作成した。ワークフローの処理としては terminal を用いてスクリプトを実行するか、GUI の execute workflow で実行することになる。計算用のディレ

クトリは phase-viewer-projects の管理から除外する。これは変位させる原子が多くなるとディレクトリの数が多くなり phase-viewer-projects が見えづらくなることを避けるためである。表 1 に AIN の圧電定数の計算結果を示す。

(c) 第一原理分子動力学シミュレーション結果から MSD と拡散係数の計算

第一原理分子動力学シミュレーションの結果から平均二乗変位 (MSD) と拡散係数を求めるための設定パネル (図 15) を追加した。MSD ボタンは MD 計算の場合のみ有効、trajectory の間引きは from, to, interval で設定可能である。必要な手動入力は拡散の原子種のみで温度と MD 計算の時間ステップはインプットから読み取る。

結果として得られる MSD のグラフと拡散係数の出力結果を図 16 に示す。

(d) NEB 計算途中でのイメージ編集機能

NEB 計算が収束しない場合途中の反応パスをインポートし一部のイメージを編集することで収束性を大幅に向上することが可能である。また任意のイメージの間に中間イメージの追加・再生成あるいは削除が可能となる。

(e) 原子編集機能に順番の編集機能を追加

単独の DFT 計算には原子の順番を意識しなくても問題ない。しかし始状態・終状態のような複数の計算から結果を求める場合、原子の順番をそろえる必要がある場合がある。そこで選択した原子の順番を変更する操作パネルを追加した。

表 1 AIN の圧電定数 (単位 : C/m²)

成分	イオン固定項	内部ひずみ項	合計	実験値
e ₃₁	0.251	-0.906	-0.655	-0.58
e ₃₃	-0.398	2.004	1.606	1.55
e ₁₅	0.332	-0.675	-0.343	-0.48

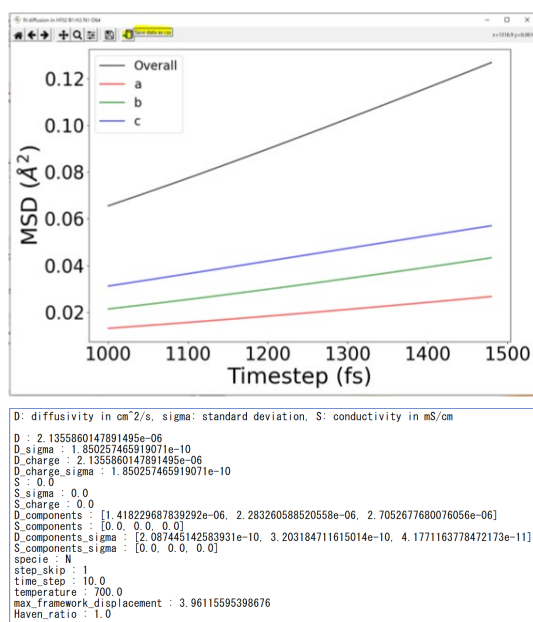


図 16 MSD の結果を表すグラフと拡散係数の出力結果

(f) Phonon 計算プロジェクトの生成 wizard

Phonon 計算は既存の構造最適化計算 (NEB 計算を含む) に基づいているので既存の計算と同じ計算条件で実行する必要がある。そこで擬ポテンシャルファイルを含むすべての計算条件を既存の計算プロジェクトから読み込むように変更した。

3. Quick plot の spline 描画機能の追加

結果をグラフ化する時各点の間は直線で結ぶ仕様となっていたが直線だけでなく spline 関数を用いてスムーズな曲線を描ける機能を追加した (図 17)。

この他にも GUI には多くの機能を追加しより使いやすくなることを目指している。

4. まとめ

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE Ver.4.3 の新機能について紹介した。ソルバーと GUI に多くの変更をした。また MI 機能についても改良・追加をした。材料の研究・開発において計算機シミュレーションはなくてはならない強力なツールである。また材料の研究・開発での MI の活用はこれからも発展していく分野であると考えられる。MI については様々な教科書[13-16]が

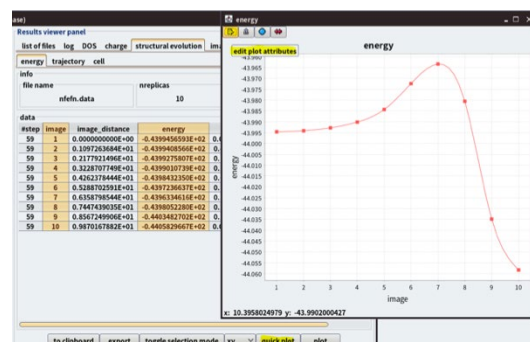


図 17 quick plot への spline 曲線を描く機能の追加

出版されているので詳細はそちらを参照いただきたい。

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE はこれからも公開されている MI ライブラリの利用や独自で MI 機能の開発を進めてより使いやすいツールにすることを計画している。また MI 機能だけでなく計算精度や速度に関する改良、新機能の追加についてもより材料の研究・開発に利用できるように開発を進めている。

参考文献

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [3] R. M. Martin, "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press (2008). [訳 : 寺倉清之、寺倉郁子、善甫康成、「物質の電子状態」丸善出版 (2012)]
- [4] <https://pymatgen.org>
- [5] <https://hackingmaterials.lbl.gov/matminer/>
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [7] https://shareok.org/bitstream/handle/11244/317124/oksd_desilva_HT_2018.pdf
- [8] G. K. H. Madsen, D. J. Shingh, Compu. Phys. Commun. 175 (2006) 67.
- [9] <http://www.wannier.org>
- [10] <https://github.com/Open-Catalyst-Project/ocp>
- [11] 胡 春平、岡崎 一行, アドバンスシミュ

レーション 28 (2020) 53.

[12] <https://next-gen.materialsproject.org/>

[13] 岩崎悠真、「マテリアルズ・インフォマティクス 材料開発のための機械学習超入門」日刊工業出版社 (2019).

[14] 岩崎悠真、「マテリアルズ・インフォマティクス II 機械学習を活用したマテリアル DX 超入門」日刊工業出版社 (2022).

[15] O. Isayev, A. Tropsha, S. Curtarolo, “Materials Informatics: Method, Tools, and Applications”, Wiley-VCH (2019).

[16] 船津公人、柴山翔二郎、「実践マテリアルズ・インフォマティクス Python による材料設計のための機械学習」近代科学社 (2020).

※ 技術情報誌アドバンスシミュレーションは、アドバンスソフト株式会社 ホームページのシミュレーション図書館から、PDF ファイル (カラー版) がダウンロードできます。(ダウンロードしていただくには、アドバンス/シミュレーションフォーラム会員登録が必要です。)

Advance/PHASE は、文部科学省のプロジェクト「戦略的基盤ソフトウェアの開発」([http : //www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/fsis/](http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/fsis/))とそれに続く「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」([http : //www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html](http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html))によって開発された第一原理計算ソフトウェアを、アドバンスソフト株式会社で独自に開発を進めてきた計算ソフトウェアである。