

第35回CCSEワークショップ

# 機械学習分子動力学による 新機能材料展開への期待

The AGC logo is displayed in a white box on the right side of the slide. It consists of the letters 'AGC' in a bold, blue, sans-serif font, with a small red square positioned above the letter 'C'.

AGC Inc.

2024/2/2  
AGC株式会社 先端基盤研究所  
RX推進室 室長  
浦田 新吾

Your Dreams, Our Challenge

- 弊社の紹介
- 分子シミュレーションによるガラス材料設計の課題
- リチウムホウ珪酸ガラスのモデリングを例に
  - 古典分子動力学法の限界
  - 量子分子動力学法の課題
  - 機械学習ポテンシャルの精度検証
- まとめ
- 今後への期待

- 様々なガラス製品を提供
- クロールアルカリを出発点とする  
高機能フッ素化学品
- CDMOを中心とするバイオ事業

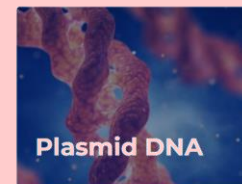
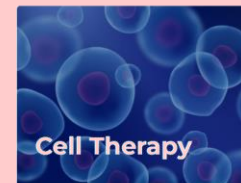
## Glass products



## Fluorine chemicals

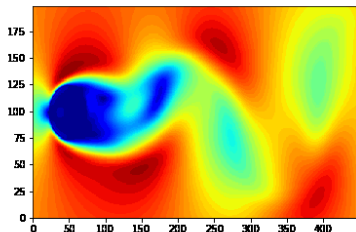


## CDMO biologics



## 先端基盤研究所：シミュレーション開発チーム

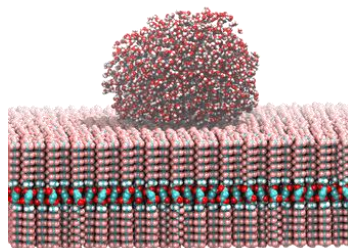
### Fluid Dynamics



### Solid Mechanics



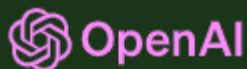
### Atomistic



### Quantum Computation



# 分子シミュレーションによる ガラスの材料設計



あなたはマテリアルサイエンスの専門家です。物理学の知識も豊富です。ガラスについて説明してください。

- ガラスは非晶質固体であり、主にシリカを主成分とします。
- 高温で溶融した酸化物を急冷することで作られます。そのため原子の配置が乱れ、結晶構造が形成されずに非晶質な状態となります。
- ガラスは固体でありながら結晶のような周期的な構造を持ちません。
- ガラスの特性はその組成によっても大きく異なります。特定の酸化物を添加することで、色や特殊な性質を与えることも可能です。

## 急冷することで作られます

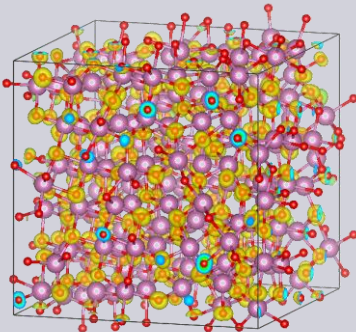
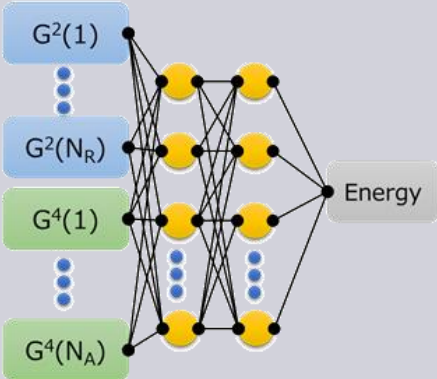
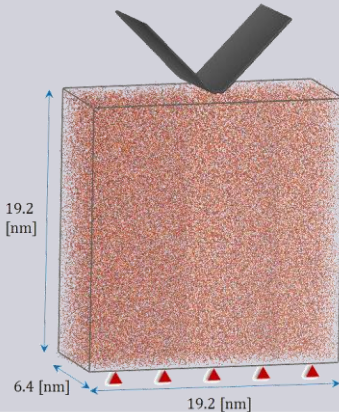
- 製造プロセスでは、半日程度をかけてゆっくりと冷却する
- 分子シミュレーションではナノ～マイクロ秒のオーダーしか到達できない
  - ➔ 計算速度が速く、より長時間計算できる技術が好ましい

## 周期的な構造を持ちません

- 短距離では特定の配位数を持つ
- 中距離構造も存在する
  - ➔ JAEA・小林先生：シリカのリング構造
  - ➔ ある程度大きなモデルを用いないと表現できない

## 色や特殊な性質を与えることも可能

- 多種多様な添加物が用いられる：窓ガラスでも10種類程度含まれている
  - ➔ 様々な元素を解析できる計算手法が必要

手法	量子計算	機械学習力場	古典分子動力学法
			
Pro	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 非経験的・正確</li> <li>● 電子状態</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 比較的正確</li> <li>● 比較的速い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 計算負荷小・速い</li> <li>● 大規模計算可能</li> </ul>
Con	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 計算負荷大</li> <li>● サイズ・計算時間に限界</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 多くの教師データが必要</li> <li>● 外挿領域不安定</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 経験的力場が必要</li> </ul>

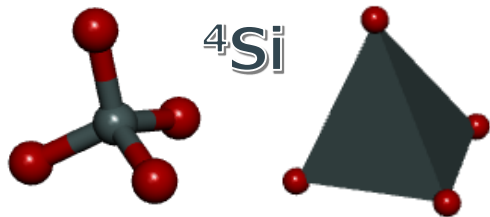


- 一般に、2体・3体の相互作用（力場）を解析的な関数で表現する

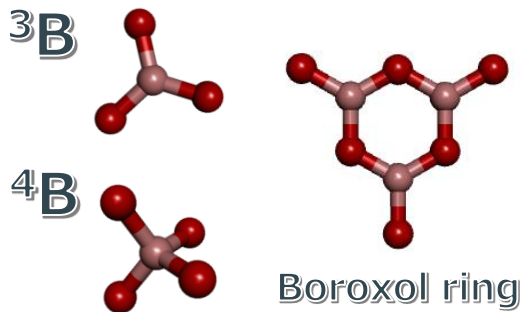
$$U_{ij}(r) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}},$$



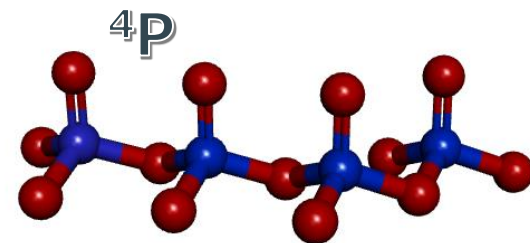
ガラス中の多様な構造を表現することができない



Si : 4 面体構造が常に安定



B : 3配位・4配位が共存  
3員環を形成



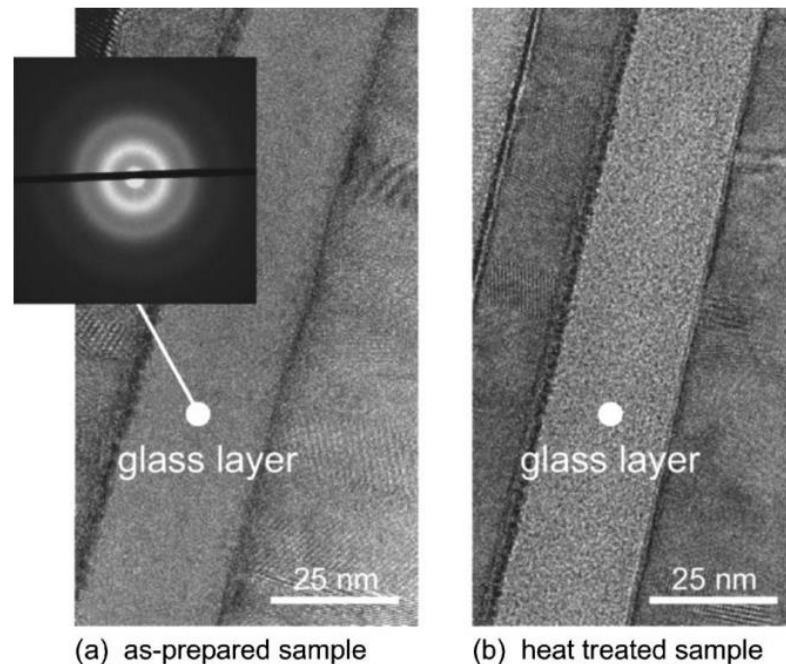
P : Q<sup>2</sup>の鎖構造を形成

# リチウムホウ珪酸ガラスを例に

$(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{B}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$  : LBSガラス

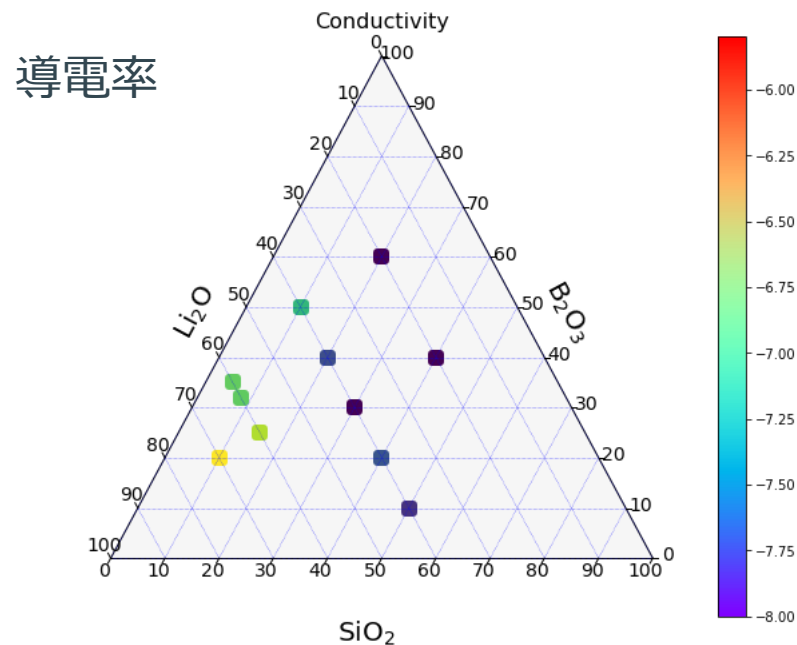
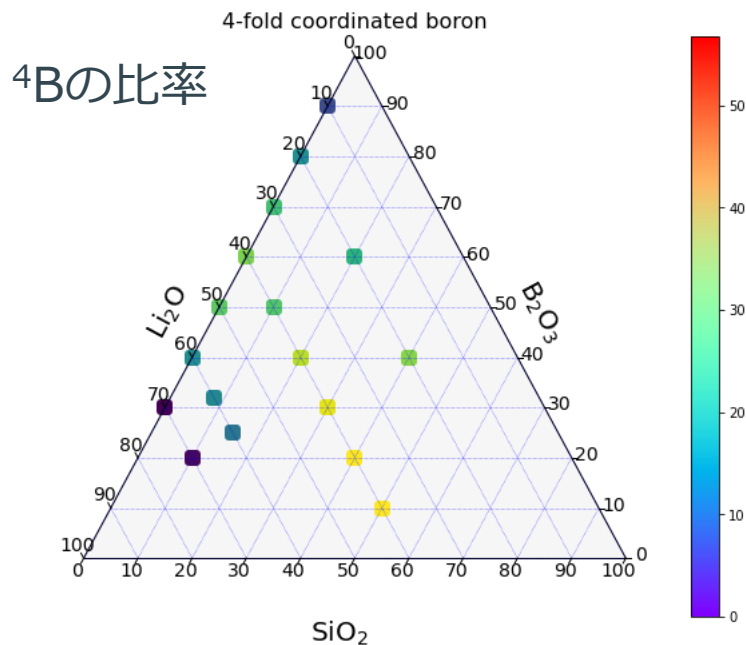
Urata et al. J. Phys. Chem. C, (2022)  
Urata et al. Phys. Rev. Mater. submitted

- ホウ珪酸ガラスは、硫化物と比較するとLi伝導度がかなり低い
- しかし、ガラスはフレキシブルに形状を変えられ、また、薄膜化もしやすいため、電解質と電極をつなぐ材料として用いられる
- さらに、添加物を加えると伝導率をあげることができると思われる



Berkemeier et al., Appl. Phys. Lett. (2007)

- ガラス化する範囲で4配位ホウ素の比率、伝導率は組成に対して非線形に変化する



Tsuda, et al., AGC Research Report (2018).

- 力場のパラメータに組成依存のパラメータを追加することで、非線形なホウ酸配位すの振る舞いを再現した

$$U(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} e^{-r/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r^6}$$

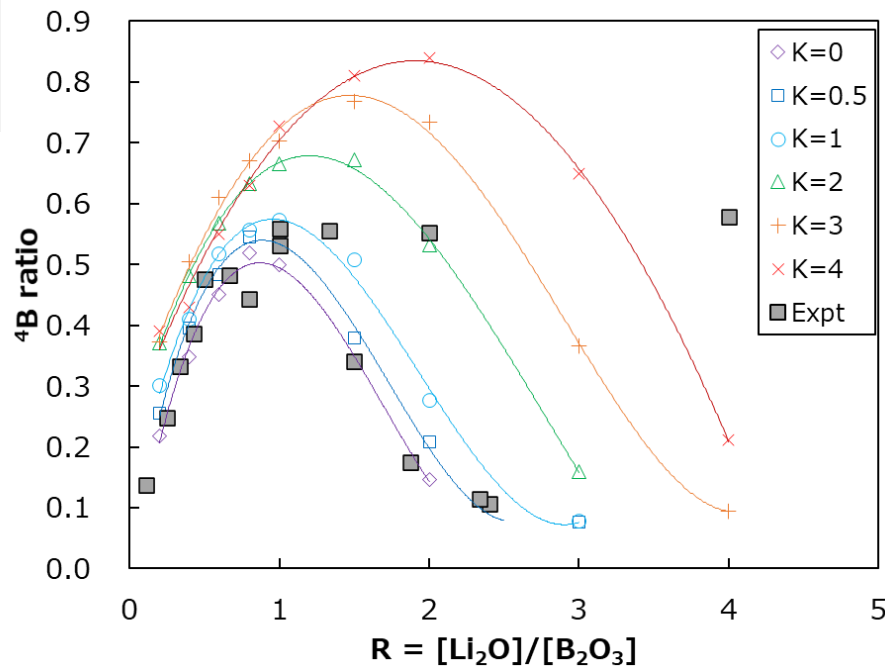
$$A_{ij}(B-O) = \begin{cases} 145.5P^2 - 7788P + 124200 & (P \geq 26.7629), \\ 19985.32 & (P < 26.7629). \end{cases}$$

$$P = K - 1.56R + 30.944,$$

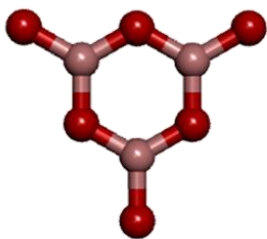


経験的で拡張性がない

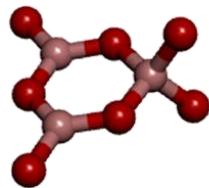
$K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  and  $R = [\text{Li}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$



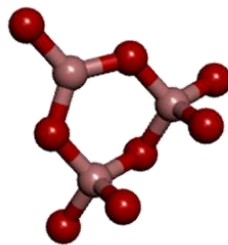
Urata et al., Int. J. Appl. Glass Sci. (2022).



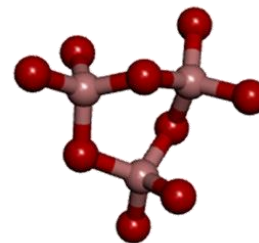
(a) Boroxol ring



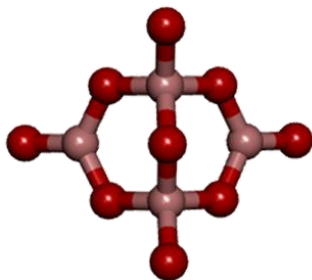
(b) Triborate ring



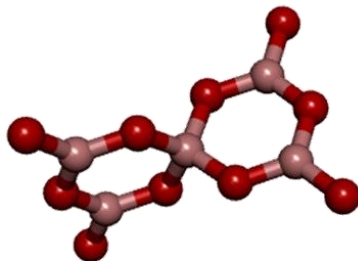
(c) Di-triborate ring



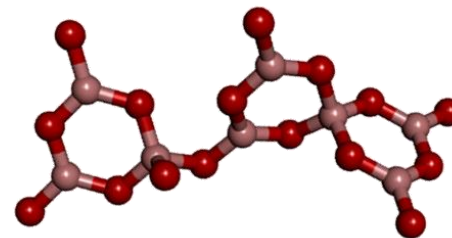
(d) Tri-triborate ring



(e) Diborate unit



(f) Pentaborate unit



(g) Tetraborate unit

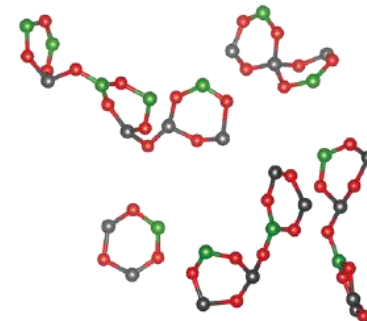
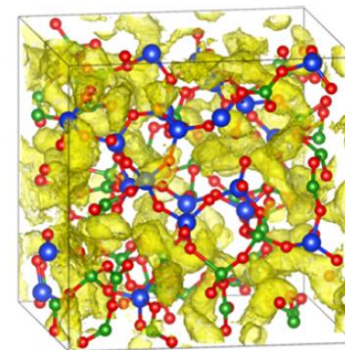


2体の古典力場では、3員環はほとんど形成されない

- 千葉大学・大窪准教授との共同研究
- 3種類のLBSガラスをモデリングし、Liイオン伝導パスを解析

- AIMDソフト：産総研・土田博士開発 FEMTECK
- 原子モデル：300 原子、冷却速度：8 K/ps

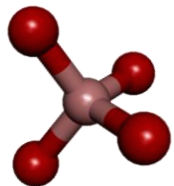
sample	Li <sub>2</sub> O (mol %)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	SiO <sub>2</sub> (mol %)	density (g/cm <sup>3</sup> )	conductivity (S/cm)
40L30B30S	40	30	30	2.31	<10 <sup>-9</sup>
40L50B10S	40	50	10	2.30	2.8 × 10 <sup>-7</sup>
60L25B15S	60	25	15	2.20	8.7 × 10 <sup>-7</sup>



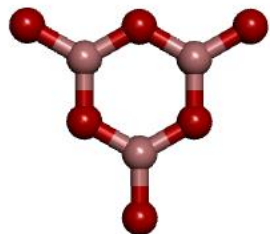
Ohkubo et al., J. Phys. Chem. C, (2021).

- 若干過小評価するものの、 ${}^3\text{B}$ ・ ${}^4\text{B}$ 比、及び3員環の比率を概ね再現できている
- されに冷却速度を下げれば精度が上がると期待される

${}^4\text{B}$



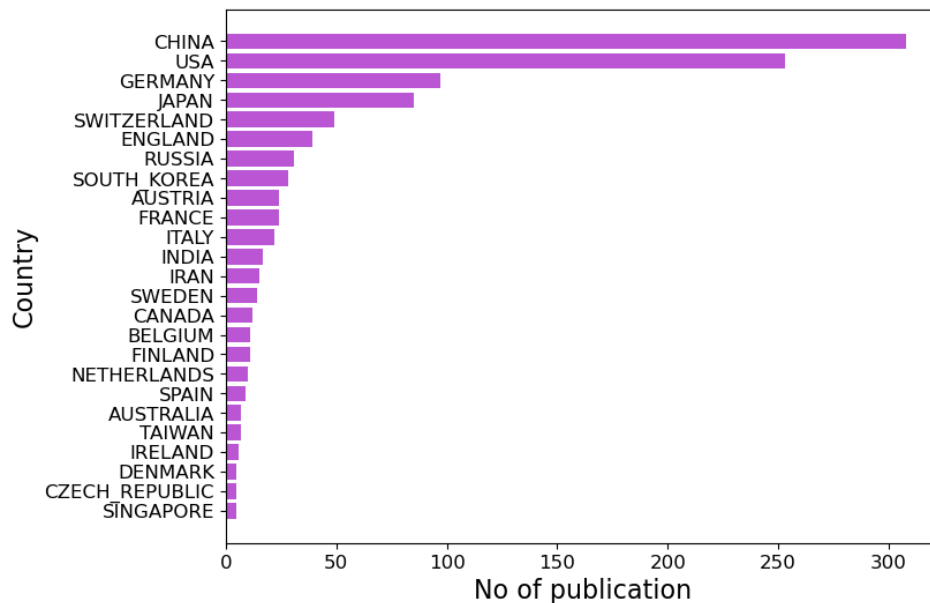
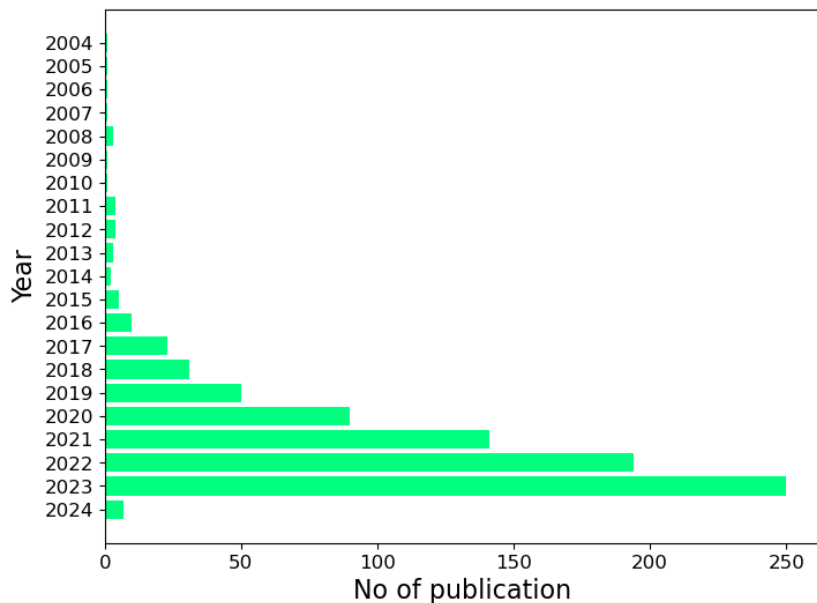
4 配位ホウ素	実験	量子MD	古典力場
40L30B30S	57.5	39.3	33.4
30L50B10S	52.2	40.0	45.6
60L25B15S	25.5	8.9	7.9



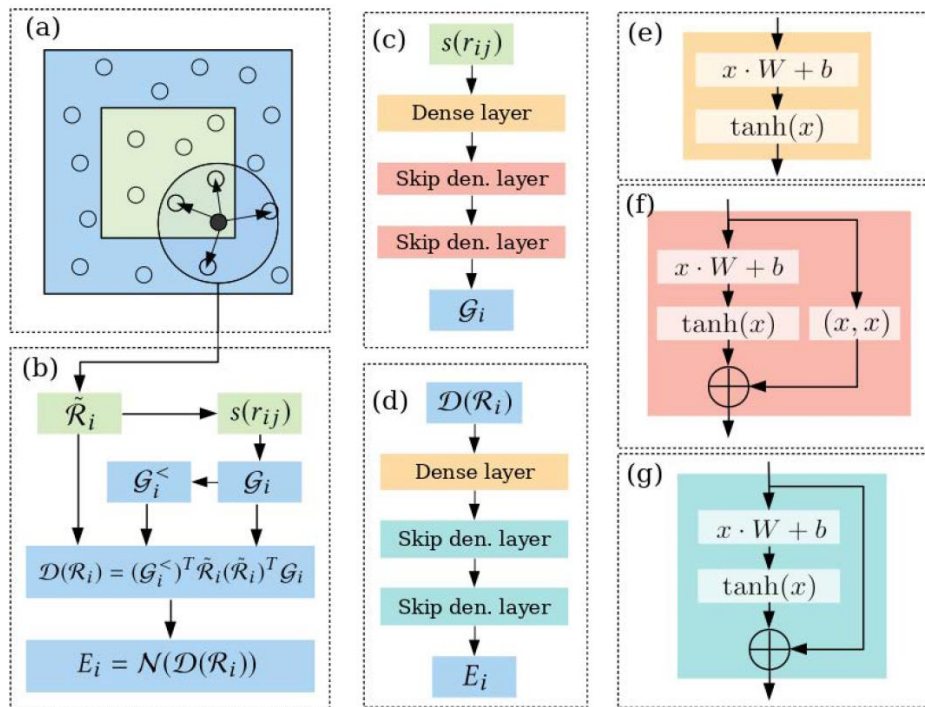
3員環中のB	実験	量子MD	古典力場
40L30B30S	32.7	10.4	< 0.1
30L50B10S	40.9	17.4	0.2
60L25B15S	41.8	8.3	< 0.1



- Web of Science™ 調べ
- 2015年頃から論文数が増え始め、近年急激に増加
- 日本での研究も活発であり、中国・アメリカ・ドイツに次いで論文数4位

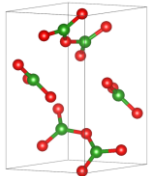


- 機械学習ポテンシャルには、2018年に Wang、Zhangらによって提案された DeePMDを利用
- 構造記述子  $D$  を embedding network を通して学習
- 多層のニューラルネットワークで エネルギーと力を算出する
- DeePMD-kit : ツールが充実

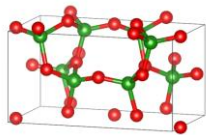


W. Jia, IEEE (2020)

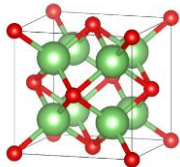
## 結晶構造



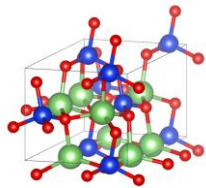
$B_2O_3$  ( $^3B$ )



$B_2O_3$  ( $^4B$ )



$Li_2O$

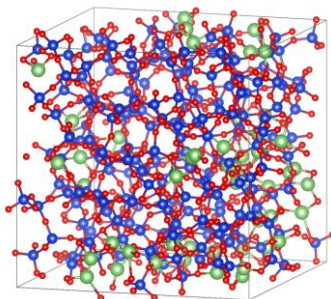


$Li_2SiO_3$

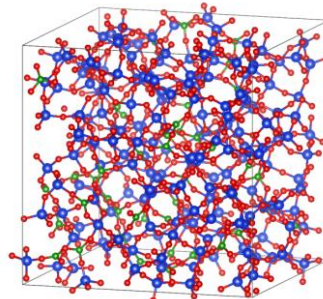
AIMD計算

673K, 10 ps

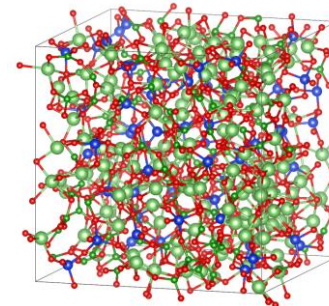
## ガラス構造



$SiO_2-Li_2O$  glasses



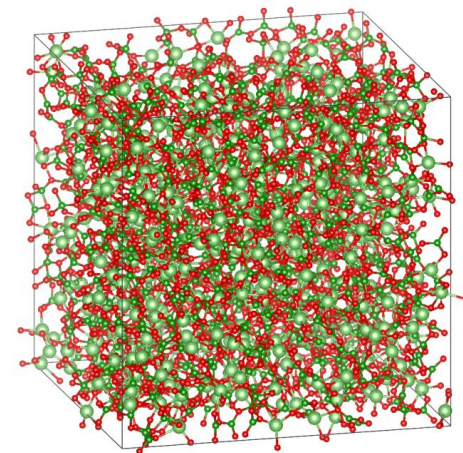
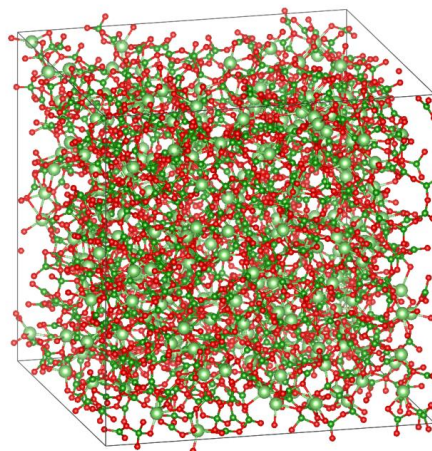
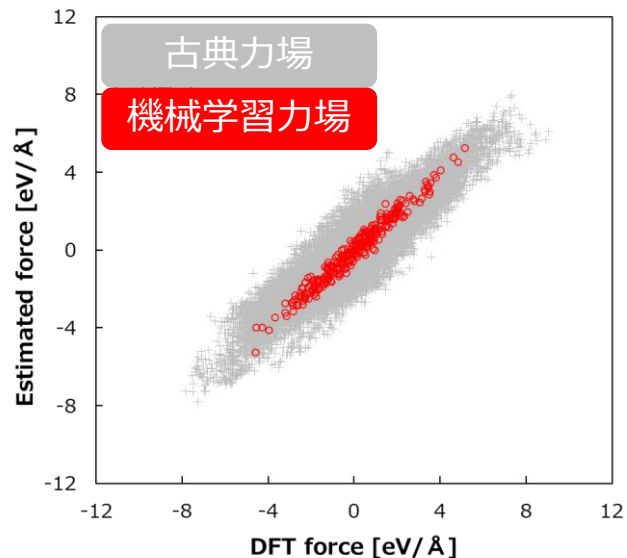
$B_2O_3-Li_2O$  glasses



$SiO_2-B_2O_3-Li_2O$  glasses

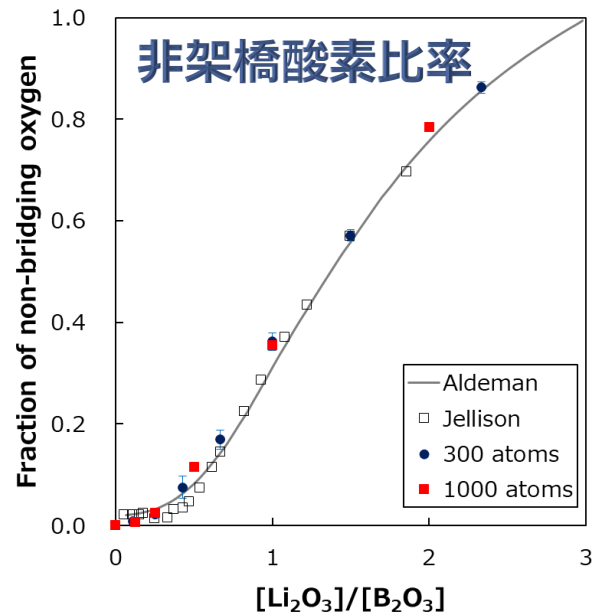
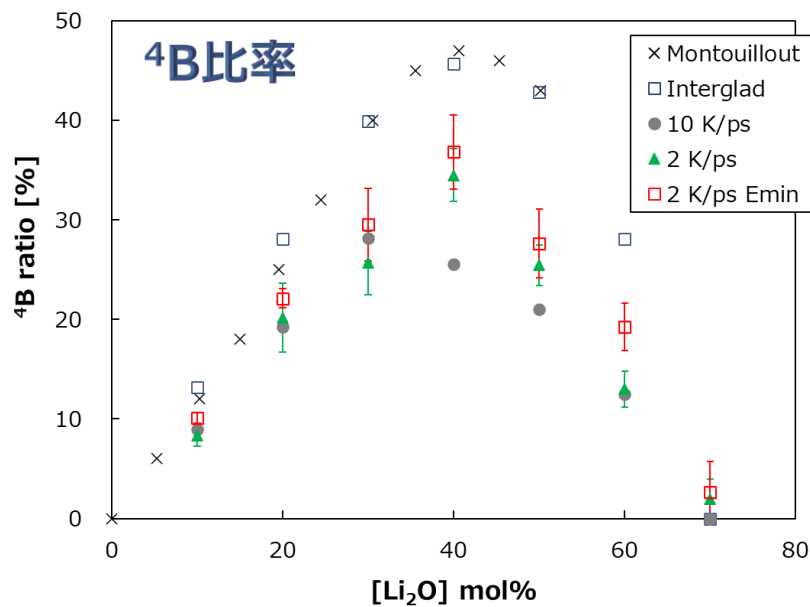
- 古典力場で比較的大きなモデルを計算(~700原子)
- 300 ~ 3000 Kの広い範囲で構造を抽出し、DFTでエネルギー・力を計算
- 圧縮・引っ張り変形も考慮
- 約10000データを準備

- モデルサイズ : 300 ~ 3000原子
- 冷却速度 : 2 ~ 10 K/ps
  - 構造 : ホウ酸配位数、非架橋酸素比率、中性子・X線構造解析
  - 物性 : ガラス転移温度、イオン伝導度、機械強度



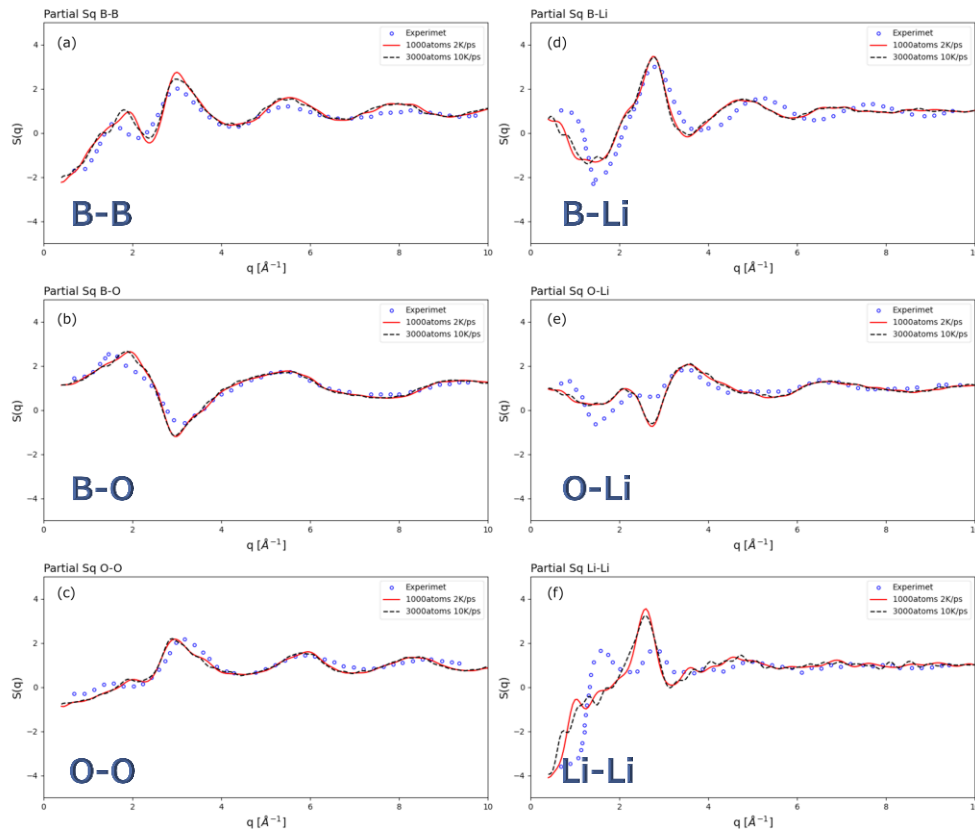
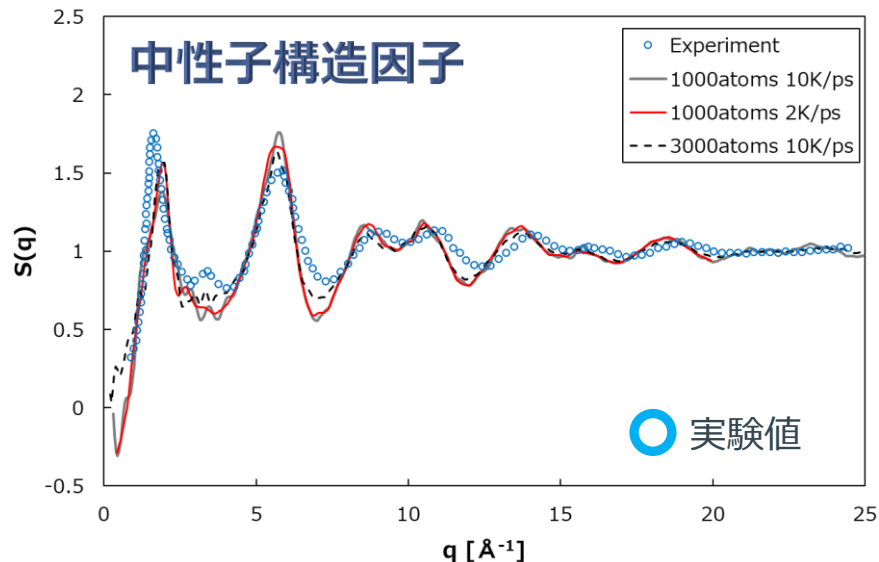
# $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{B}_2\text{O}_3)_y$ : LBガラス

- 非線形なホウ酸の配位数の変化を再現 : 冷却速度が遅いほど実験値に近づく
- 非架橋酸素の



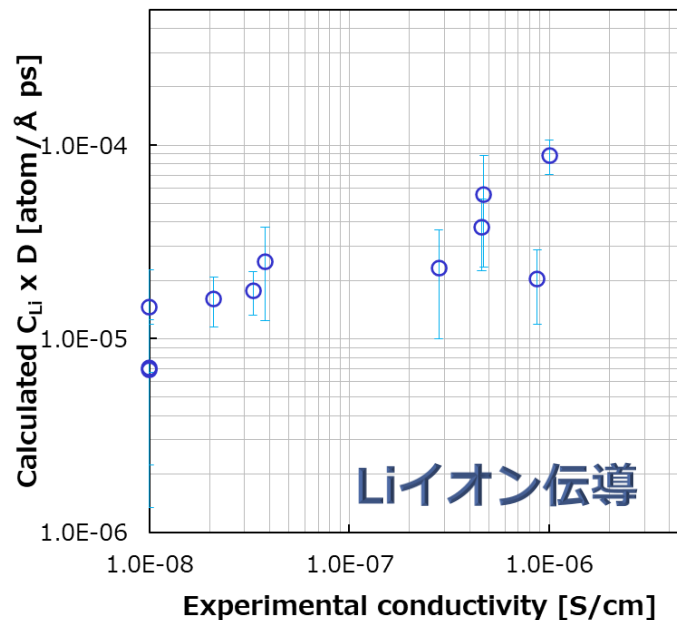
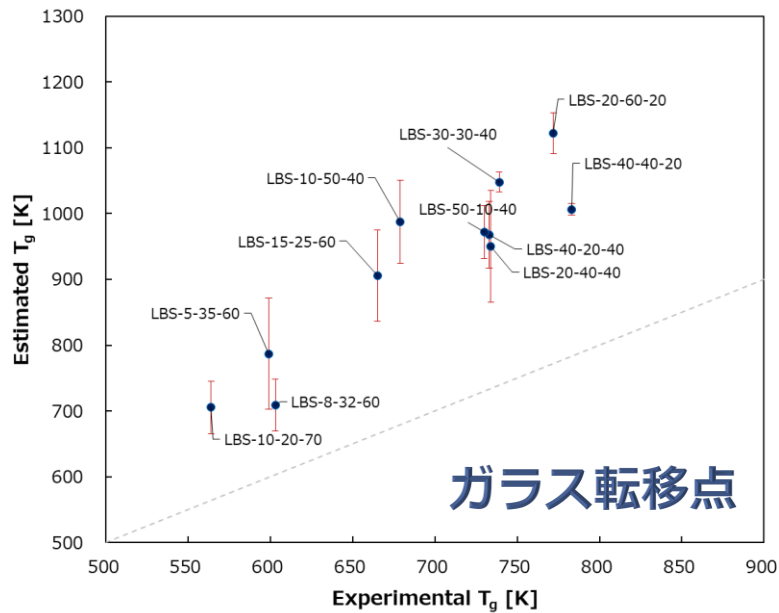
# $(\text{Li}_2\text{O})_{33}(\text{B}_2\text{O}_3)_{67}$ ガラス・構造因子

- 中距離構造も概ね再現
- 特に、B-O-Bが形成する骨格構造は精度良く再現できている

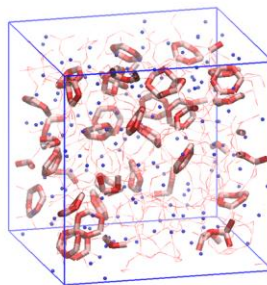
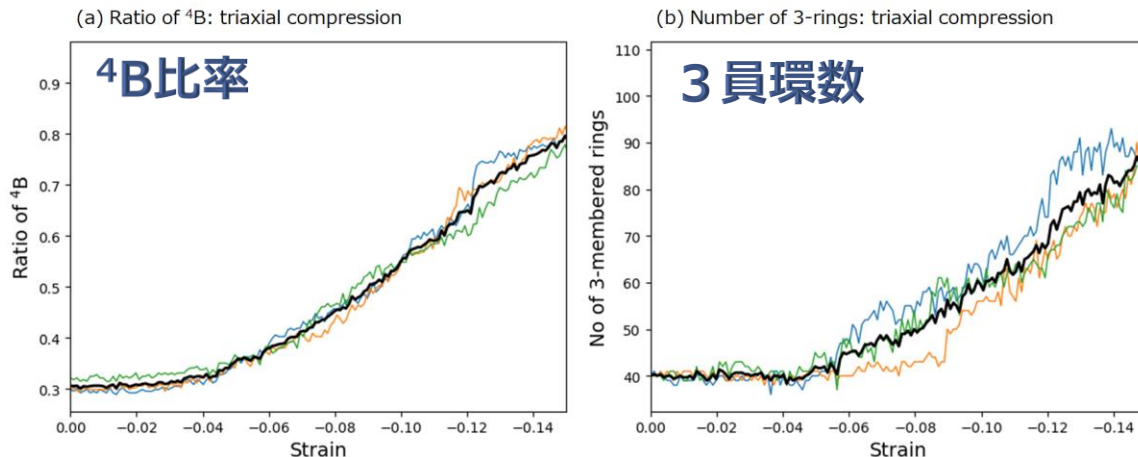


# $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{B}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ : LBSガラス

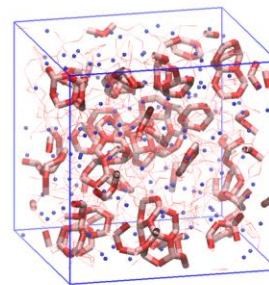
- モデルサイズ : 300 ~ 3000原子モデルを作成し評価
- 冷却速度 : 2 ~ 10 K/ps



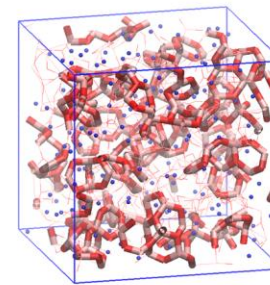
- 圧縮に対する耐久性は、いずれの用途でも重要
- 機械学習ポテンシャルでは、3員環を適切に表現できるため、圧縮場で生じるミクロ構造の変化を予測することができる



(c) Initial



(d) -0.10 strain



(e) -0.15 strain



## 機械学習ポテンシャルの利点

- 古典力場では表現しきれない多様な構造のエネルギー曲面を量子計算同等の精度で再現することができる
- 量子計算よりも高速なため、より大きなモデルリングが可能
- また、より長い計算（ゆっくりとした冷却）ができる



周期性がなく、構造・物性がプロセスに依存する非晶質材料のモデリングには大きな利点

課題：ハンドメイド（データの質と量に依存する）

## マテリアルズ・インフォマティクスは計算が先行する時代

### Scaling deep learning for materials discovery

[Amil Merchant](#) , [Simon Batzner](#), [Samuel S. Schoenholz](#), [Muratahan Aykol](#), [Gowoon Cheon](#) & [Ekin](#)

[Dogus Cubuk](#) 

1000万を超える量子計算データを用いて、220万個の新たな安定結晶を見出した

そのためには、

1. ユニバーサルな機械学習ポテンシャル  
Matlantis™ (PFCC Inc.)、MACE、etc.
2. 構築したモデル・利用したDFTデータが共有できるプラットフォーム