

第一原理計算と機械学習の融合：ML-NEBによる反応経路探索の高速化と高精度解析

胡 春平* 岡崎 一行*

Integration of First-principles Calculation and Machine Learning: Accelerating Reaction Pathway Search and High-Precision Analysis using ML-NEB

Chunping Hu* and Kazuyuki Okazaki*

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE と機械学習 NEB (ML-NEB) を連携させた解析事例を 2 件紹介する。グラフェン単層膜の水素透過および Ru(0001) 表面の窒素解離反応において、精度を維持したまま計算コストの大幅な削減に成功した。ML-NEB で探索された遷移状態（鞍点）は最終的に第一原理計算で収束判定を行うため、原理的に高精度な解析が保証される。

<https://doi.org/10.69290/j.001225-vol33>

Key word: 第一原理計算、機械学習 NEB、遷移状態探索、グラフェン、水素透過、Ru、窒素固定

1. はじめに

化学反応や物質移動などの素過程を解析する際、反応の前後（始状態と終状態）だけでなく、その途中で最もエネルギーが高くなる「遷移状態（鞍点）」を正確に特定することが不可欠である。この遷移状態の相対エネルギーが、反応の起こりやすさを決める活性化エネルギー障壁となる。

この遷移状態を探索する代表的な手法として Nudged Elastic Band (NEB) 法が広く用いられてきたが、反応経路上の多数のイメージ（構造）に対して繰り返し第一原理計算によるエネルギーと力の評価を行う必要があり、計算コストが非常に高いという課題があった。

そこで、第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE では、この課題を解決する手法として機械学習 NEB (ML-NEB) 機能を導入した。ML-NEB 法 [1] は、ガウス過程回帰 (GPR) などの機械学習モデルを用いてポテンシャルエネルギー

曲面 (PES) の代理（サロゲート）モデルを構築する。第一原理計算の実行回数を最小限に抑えつつ空間全体を学習するため、「不確かさが最大」となるイメージを優先的に計算してモデルを更新する「探索フェーズ」を持つ。その後、最もエネルギーが高いイメージを真の鞍点に収束させる「活用フェーズ (CI-NEB)」へ移行する。最終的な遷移状態の候補については第一原理計算で直接原子に働く力の収束判定を行うため、計算コストを劇的に削減しながらも第一原理計算と同等の高精度な解析が保証される。本稿では、本機能を用いた 2 件の解析事例を紹介する。

2. 解析事例 I : グラフェン単層膜の水素原子透過性

2.1. 背景と課題

グラフェンは、炭素原子が蜂の巣状に結合したシート状物質であり、多くの気体分子に対して完全な不透過性を示す「究極の膜」としてガスバリア材料や防食コーティングへの応用が期待されている [2]。しかし、最も小さく軽い原子である水素については、第一原理計算に基づく透過エネルギー障壁の報告値が 2.4eV から 15eV までと大き

*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

なばらつきがあった[3]。このばらつきは、反応経路の探索手法や精度の違いに起因すると考えられている。

2.2. 計算モデルと条件

Advance/PHASE を用い、グラフェン（4x4x1 スーパーセル）単層膜に対する水素原子の透過経路を解析した。事前に安定性を評価した結果、水素原子は炭素原子の真上（top サイト）に最も安定して吸着し、結合した炭素原子が平面からわずかに突き出ることが分かった（図 1）。

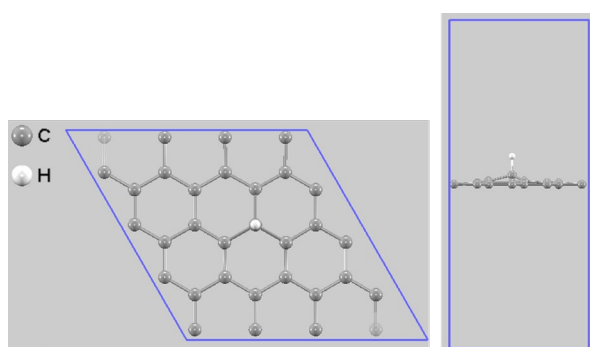


図 1 水素原子の最安定吸着位置（上面図および側面図）。透明な原子（左上と右下の C 原子、2 個）は固定されている

この top サイトに吸着した状態を始状態、グラフェンを透過して反対側の top サイトへ移動した状態を終状態とし、ML-NEB 法により中間イメージ数を 17 個として詳細なエネルギー曲面の探索を行った。交換相関汎関数には GGA(PBE)を用い、スピン分極を考慮した。

2.3. 計算結果と考察

ML-NEB 法の収束過程を観察すると、初期段階（探索フェーズ）では評価される構造のエネルギーや最大力が大きく変動し、機械学習モデルが未知の領域を積極的に探索している様子が確認された（図 2）。計算が進むにつれ変動は小さくなり、最終的に原子に働く力の最大値が収束閾値（0.05 eV/Å）を下回った。

計算の結果、水素原子がグラフェン単層膜を透過する際の活性化エネルギー障壁は 4.151 eV と算出された（図 3）。この値は高精度な先行研究の

報告値（4.2 eV）[3]と非常によく一致している。遷移状態における構造では、水素原子がグラフェンを構成する六員環の中心付近に位置し、全ての原子がほぼ同じ平面に並ぶことが確認された。こ

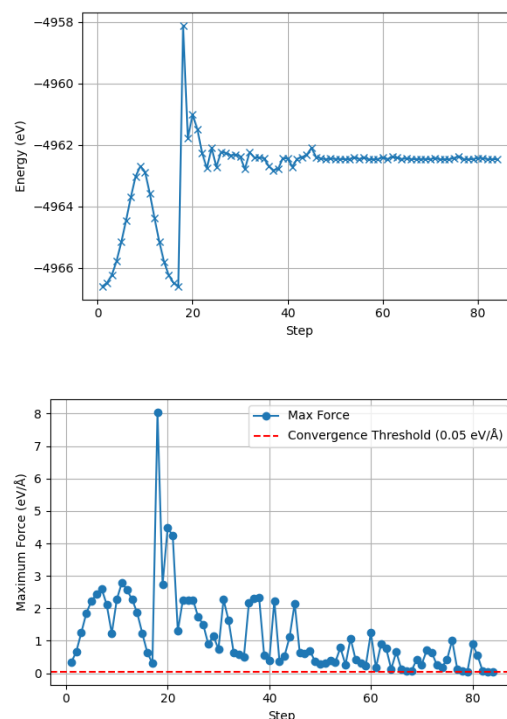


図 2 計算ステップごとのエネルギー変化・原子に働く力の最大値の推移

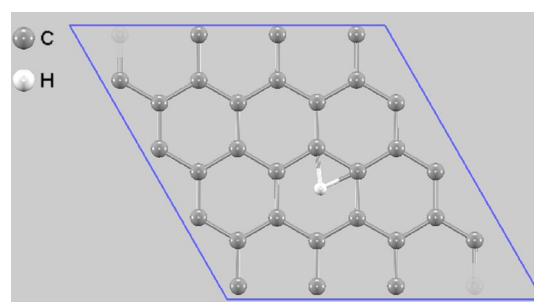
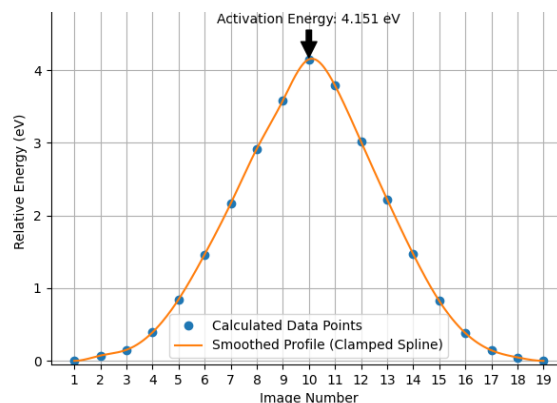


図 3 水素原子がグラフェンを透過する際の最小エネルギー経路、および遷移状態の構造

の 4.151 eV という非常に高い障壁により、室温等の通常の条件では、欠陥のないグラフェンを水素原子が透過することは事実上不可能であることが理論的に裏付けられた。

3. 解析事例Ⅱ：Ru(0001)表面での窒素固定シミュレーション

3.1. 背景と課題

アンモニア合成（ハーバー・ボッシュ法）において、ルテニウム(Ru)は非常に優れた触媒活性を示す。この反応全体の律速段階は、強固な三重結合を持つ窒素分子 (N_2) が金属表面上で解離し、窒素原子 (N) になる過程である[4-6]。実際の触媒における反応機構を理解するためには、Ru の主要な露出面である Ru(0001)テラス面における反応障壁を正確に見積もり、その表面の不活性・活性を理論的に評価することが重要である。

3.2. 計算モデルと条件

金属表面上の吸着エネルギー評価において過大評価を防ぐ実績のある RPBE 汎関数を用い、Ru(0001)テラス面を $p(2 \times 4)$ の 4 層スラブモデル（下部 2 層は固定）で構築した。図 4 で示す窒素分子が Ru の top サイトに垂直吸着した「始状態」から、解離して 2 つの N 原子が hcp hollow サイトに吸着する「終状態」までの反応経路を ML-NEB 法で探索した。

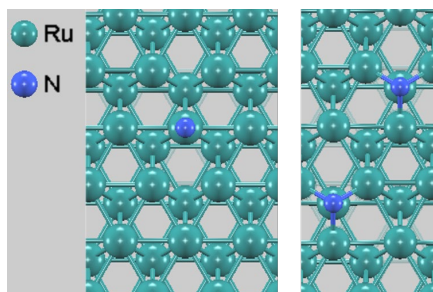


図 4 Ru(0001)テラス面上での N_2 解離反応モデル（左）始状態、（右）終状態

3.3. 計算結果と考察

計算の結果、Ru(0001)面上での窒素解離における活性化エネルギー障壁は 1.59 eV と算出され

た（図 5）。この値は、Mortensen ら [4] の計算（1.36～1.48 eV）や BEP 則に基づく Logadottir ら[5]の解析（約 1.8 eV）といった過去の文献値と整合している。

アレニウス式に基づき、この高い障壁 (1.59 eV) から室温付近の反応確率を見積もると 10^{-12} 以下となる。これは、「Ru(0001)平坦面での N_2 付着確率は極めて低い」という Mortensen らが指摘する実験事実と一致する。すなわち、本計算結果は Ru のテラス面が N_2 解離反応に対して実質的

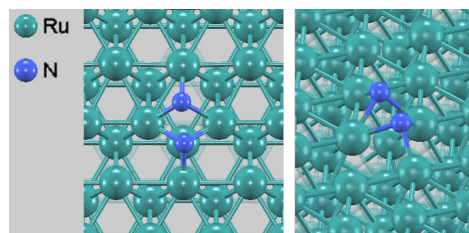
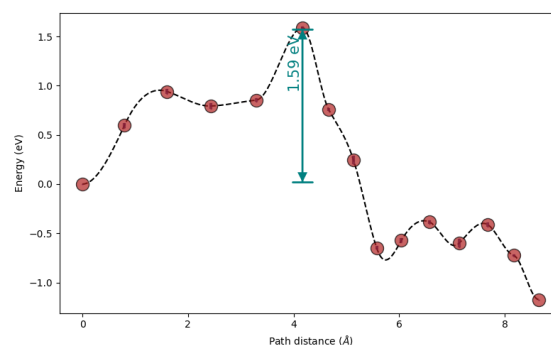


図 5 （上）Ru(0001)上における窒素解離反応のエネルギープロファイル（下）、Ru(0001)上における窒素解離反応の遷移状態（上面図・斜視図）

に「不活性」であることを正しく再現している。

テラス面が不活性であるにもかかわらず実際の Ru 触媒が高活性を示す理由は、この反応が表面の局所構造に強く依存する「構造敏感反応」であるためである。先行研究 [6]によれば、ステップ（段差）サイトでは障壁が 0.4～0.8 eV 程度まで大幅に低下することが示されている。本解析により、「テラス面は不活性であり、実際の反応はステップや欠陥サイト等の活性中心で進行する」という触媒設計上の重要な指針が、第一原理シミュレーションによって理論的に裏付けられた。

4. まとめ

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE に導入された ML-NEB 機能を適用し、グラフェンの水素透過および Ru(0001)表面での窒素解離という 2 つの重要な表面・界面反応の遷移状態探索を実施した。機械学習を用いてポテンシャルエネルギー曲面を予測・学習させることで、膨大な計算コストを大幅に削減しつつ、実験事実や先行研究と良く一致する高精度な解析結果を得ることができた。本機能は、新しいフィルター材料やバリア膜、高活性な触媒の設計において、原子レベルの知見に基づいた信頼性の高い指針を提供する強力なツールとなる。

参考文献

- [1] J. A. Garrido Torres, P. C. Jennings, M. H. Hansen, J. R. Boes, and T. Bligaard, "Low-scaling algorithm for nudged elastic band calculations using a surrogate machine learning model", *Phys. Rev. Lett.* 122, 156001 (2019).
- [2] V. Berry, "Impermeability of graphene and its applications", *Carbon* 62, 1 (2013).
- [3] L. Tsetseris and S. T. Pantelides, "Graphene: An impermeable or selectively permeable membrane for atomic species?", *Carbon* 67, 58 (2014).
- [4] J. J. Mortensen, Y. Morikawa, B. Hammer, and J. K. Nørskov, "Density Functional Calculations of N₂ Adsorption and Dissociation on a Ru(0001) Surface", *J. Catal.* 169, 85 (1997).
- [5] A. Logadottir, T. H. Rod, J. K. Nørskov, B. Hammer, S. Dahl, and C. J. H. Jacobsen, "The Brønsted-Evans-Polanyi Relation and the Volcano Plot for Ammonia Synthesis over Transition Metal Catalysts", *J. Catal.* 197, 229 (2001).
- [6] A. J. Medford, J. Wellendorff, A. Vojvodic, F. Studt, F. Abild-Pedersen, K. W. Jacobsen, T. Bligaard, and J. K. Nørskov, "Assessing the

reliability of calculated catalytic ammonia synthesis rates", *Science* 345, 197 (2014).

Advance/PHASE は、文部科学省の国家プロジェクト「戦略的基盤ソフトウェアの開発」(<http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/fsis/index.html>)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>)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で独自に開発を進めてきた計算ソフトウェアです。

※ 技術情報誌アドバンスシミュレーションは、それぞれの文献タイトルの下に記載した DOI から、PDF ファイル（カラー版）がダウンロードできます。また、本雑誌に記載された文献は、発行後に、JDREAMIII（日本最大級の科学技術文献情報データベース）に登録されます。