

令和4年度高性能汎用計算機高度利用事業

「富岳」成果創出加速プログラム

「富岳」を活用した革新的光エネルギー変換材料の実現」

成果報告書

令和5年5月30日

国立研究開発法人理化学研究所

中嶋 隆人

## 目次

1. 補助事業の目的.....	- 1 -
2. 令和4年度（報告年度）の実施内容 .....	- 1 -
2-1. 当該年度（令和4年度）の事業実施計画 .....	- 1 -
2-2. 実施内容（成果） .....	- 2 -
2-3. 活動（研究会の活動等） .....	- 12 -
2-4. 実施体制 .....	- 12 -

## 補助事業の名称

「富岳」成果創出加速プログラム

「富岳」を活用した革新的光エネルギー変換材料の実現

### 1. 補助事業の目的

「富岳」を活用したハイパフォーマンス材料シミュレーション・インフォマティクスを中核として、世界を牽引する実験グループ・企業組合と連携した革新的な光エネルギー変換材料の社会実装を行う。創出されるデータに基づき、光触媒による水素製造・ウィルス不活性化による感染症対策・高効率な太陽電池の産業レベルでの実現を目指す。

### 2. 令和4年度（報告年度）の実施内容

#### 2-1. 当該年度（令和4年度）の事業実施計画

##### (1) サブテーマA：革新的な水素製造光触媒の実現

(A1) SrTiO<sub>3</sub>:AlとY<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>の点面欠陥・ドーピングの第一原理計算と解析を本格的に実施し、高効率な光触媒活性の実現に必要な材料と合成条件を明らかにする。計算コストの高い欠陥シミュレーションを「富岳」を用いた高並列計算で実行する。

(A2) 光触媒材料の光誘起キャリアの拡散定数を、第一原理計算により得られるキャリア・フォノン相互作用と誘電関数を用いたフレリッヒモデルにより算出し、新規材料の評価を行う。キャリア・フォノン相互作用の計算には、大きなサイズのスーパーセルを使った多くの運動量に対するフォノン計算が必要であり、「富岳」の大容量の計算能力を用いて初めて可能となる。

(A3) A1項目で計算した点面欠陥・ドーピングの第一原理計算のデータをもとに、モンテカルロ法を用いた焼成プロセスのシミュレーションを行うことで、「富岳」で生成した計算データを実験データとのデータ同化が可能な物理量に変換し、機械学習モデルを構築する。

(A4) 「富岳」により生成したデータ・ベースをさらに拡張していくためには、サイバー・フィジカルループを構築し材料開発とデータ拡張を両立した戦略と実施体制が必要である。そのため、協力プロジェクトであるNEDO ARPCHEMと共同で実証が可能なフィジカル検証体制(実験)を当プロジェクト内にも構築し、サイバー・フィジカルループの高速化および多様化を実現する。

##### (2) サブテーマB：感染症対策に向けた光触媒開発

(B1) 光触媒に対する酸素発生、過酸化水素発生、OHラジカル発生の反応機構について「富岳」を高度利用することにより熱力学解析を行い、異なる主生成物に対する触媒条件を明らかにし、高付加価値の光触媒設計を目指す。

(B2) 酸化チタン光触媒によるウィルス破壊の効率を高めるには、触媒反応面の酸化力と、ウィルスの触媒表面への吸着性を高めることがカギとなる。そこで、酸化チタンの種々の相（ルチル、アナターゼ、ブルックカイト）と種々の表面方位について、第一原理計算によるバンド端の解析から最適な酸化面と還元面を予測する。また感染症ウィルスのエンベロープを構成する脂質、タンパク質、糖タンパク質と酸化チタン光触媒露出表面との相互作用を「富岳」の大容量を利用した大規模第一原理計算により解析し、ウィルス破壊効率の高い触媒表面相を予測する。

### (3) サブテーマC：高効率非鉛化ペロブスカイト太陽電池の新材料設計

(C1) 太陽電池DB構築に向け、200万種程度のペロブスカイト太陽電池の候補材料に対し「富岳」を利用したハイスループットスクリーニングを継続する。

(C2) 既知実験データを元にエネルギー変換効率予測モデルを構築し、逆設計で得られた候補に対する仮想実験を繰り返すことで予測モデルを改良し、改良された予測モデルから高いエネルギー変換効率が期待される非鉛化ペロブスカイト太陽電池を提案する技術を「富岳」の多CPU環境を有効に利用することで構築する。

### (4) プロジェクトの総合的推進

- ・2021年度から継続して、研究進捗確認、サブ課題内間の情報交換、「富岳」利用の情報交換などを行うために課題代表者・サブ課題代表者で定期ミーティングを月1回実施する。
- ・2021年度から継続して、サブ課題単位で連携機関の実験グループ・企業との連携・方針決定・情報交換のためのミーティングを適宜実施する。
- ・2021年度と同様に、実施機関・協力機関・連携機関で得られた成果報告を中心とした当課題の公開シンポジウムを年度末に開催する予定である。
- ・「富岳」加速プログラム材料系で連携することで、物質計算関連分野での人材育成、アプリ・データの普及、IT技術を活用した情報発信に関して実施する。また、2021年度と同様に情報交換を目的とした合同研究会を開催する予定である。

## 2-2. 実施内容（成果）

### サブテーマA：革新的な水素製造光触媒の実現

(A1) 今年度はまず、層状ペロブスカイト

半導体光触媒  $Y_2Ti_2O_5S_2$  (YTOS)

に生じる特徴的な面欠陥の数値解析を行なった。堂免（東大）・久富（信州大）グループがフラックス法によって合成したYTOSにはMgとSから構成される二次元的な欠陥の形成が透過電子顕微鏡と元素分析によって確認されており、第一原理計算を用いてこの面欠陥構造の同定と電子物性の解析、面欠陥の形成エネルギーの評価を行なった。数値シミュレーションにはThe Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)を使用し、交換相関汎関数にはPerdew-Burke-Ernzerhof (PBE)+ $U$ を用いた。

ここでHubbard  $U$  はバンドギャップの実験値（約1.95 eV）を再現するようにTi-3d軌道に付与した。 $MgS_2$ 面欠陥を含むスーパーセルモデルの構造最適化の結果、ミクロな面欠陥構造としてMgが $ab$ 正方形格子

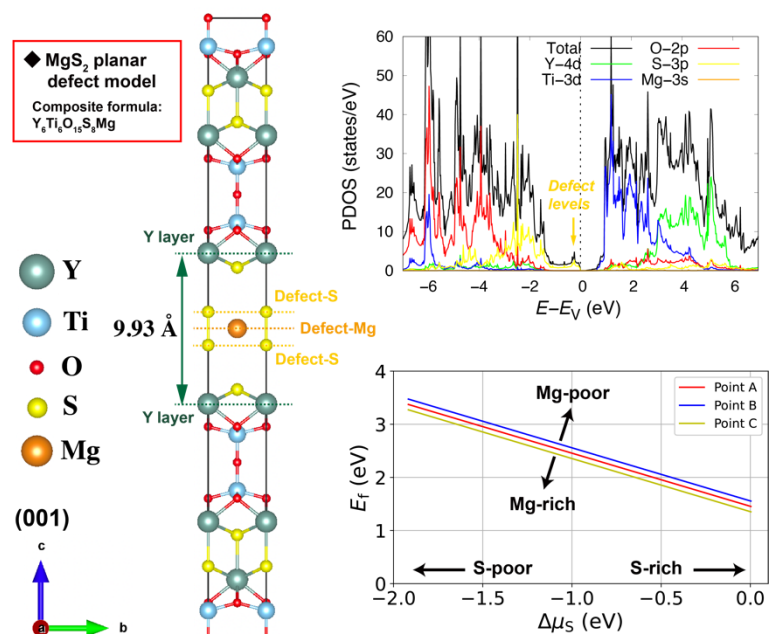


図1. (左) 欠陥構造. (右上) 射影状態密度. (右下) 形成エネルギー.

の中心に配置された Mg 中心構造が安定化されることを示した。これは実験で得られた面欠陥構造をよく再現する (図 1 左)。また、この構造における電子状態を解析した結果、バンドギャップの間に  $\text{MgS}_2$  面欠陥由来の欠陥準位が形成されることを示した (図 1 右上)。このような欠陥準位は光励起された電子・正孔キャリアの再結合中心として作用する可能性があるため、触媒活性を低下させる要因として抑制されるべきであると考えられる。更に、欠陥の形成エネルギーを評価することによって Mg-poor や S-poor の条件下で  $\text{MgS}_2$  面欠陥が抑制されることを示した (図 1 右下)。本研究は堂免 (東大)・久富 (信州大) グループとの共同研究として 2023 年 4 月 14 日付で The Journal of Physical Chemistry C 誌に掲載された。

次に、YTOS に生じる点欠陥とその電子物性への影響を調べた。第一原理解析では VASP を使用し交換相関汎関数には PBE+ $U$  を用いた。ここで Hubbard  $U$  の値は線形応答によって決定し Ti-3 $d$  と Y-4 $d$  軌道に付与した。また点欠陥を表現するためにスーパーセル模型を用い、異なるサイズのスーパーセル計算を行うことによって有限サイズ効果も考慮した。格子欠陥の形成エネルギーを評価した結果、電荷中性下においてはカチオン欠陥よりもアニオン欠陥が形成され

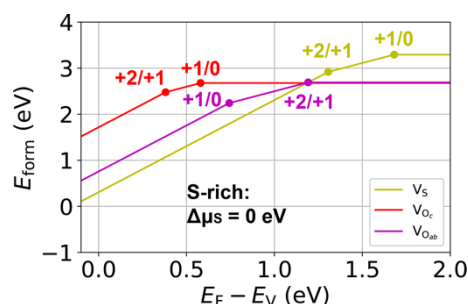


図 2. フェルミレベル vs 形成エネルギー。

やすく、S-rich の条件下ではアニオン欠陥が抑制されることが示された。また、荷電状態を考慮した数値計算によってフェルミレベルが価電子帯 (伝導帯) の付近にある場合に S (0) 欠陥が形成されやすいことが分かった (図 2)。更に、これらアニオン欠陥はバンドギャップの間に不純物準位を誘起することが示され、電子・正孔キャリアの再結合中心として作用する可能性が示唆された。以上の結果を踏まえて触媒性能向上のための効果的なドーパントの探索を引き続き進めている。

最後に、ペロブスカイト半導体光触媒  $\text{SrTiO}_3$  (STO) の Al ドーピング (STO:Al) の電子物性の数値解析を行うとともに、STO におけるより効果的なドーパントの探索を行なった。解析では VASP を使用した第一原理計算を行い、交換相関汎関数には PBE+ $U$  を用いた。また、点欠陥やドーピングを表現するためにスーパーセル模型を用いて有限サイズ効果も考慮した。Al ドーピングはイオン半径の観点から Ti サイトの置換と見なされ、STO 合成時に生じる内生的な 0 欠陥由来の不純物準位を打ち消す作用を持つ。このことは 0 欠陥周辺の 2 箇所の Ti を Al で置換したスーパーセル模型の計算でも確認された。そこで、同様の効果が期待できるドーパントとして B, Ga, In, Sc, Mg を考えた。これらドーパントは、形式電荷の価数が Ti のそれより小さく p 型ドーピングとして働くことが期待され、イオン半径が Ti のそれと近い元素である。電子状態の解析の結果、これらのドーパントは全て Al ドーピングと同様に 0 欠陥由来の不純物準位を打ち消す作用を持つことを示した。更に、ドーパントの形成エネルギーの評価から Ga, Sc, Mg はドーピングに関して Al より有利であることが示された (図 3)。以上の結果を踏まえて更に効果的なドーパントの探索を引き続き進めている。

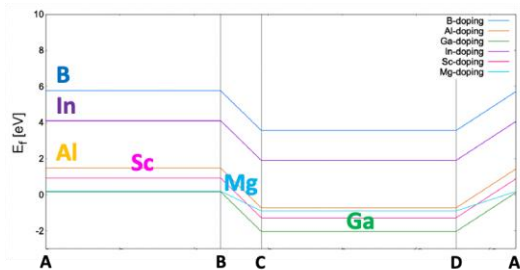


図 3. 化学ポテンシャル相図の領域 vs 形成エネルギー。

(A2) 光触媒材料の光誘起キャリアの拡散定数を、第一原理計算により得られるキャリア・フォノン相互作用と誘電関数を用いたフレリッヒモデルによる評価手法を開発し、実験的に移動度の報告されているペロブスカイト材料に適用した。強誘電性ペロブスカイト物質として CsPbI<sub>3</sub> と CsPbBr<sub>3</sub> を取り上げ、第一原理計算は、DFT/PBE-GGA レベルで Quantum Espresso を用いて行った。電子、正孔は縦型光学 (LO) フォノンとの相互作用により、フレリッヒ・ポーラロンを形成する。

フレリッヒ定数  $\alpha_F$  (右式) であらわされる。ここで  $\epsilon_\infty$  は光学誘電率、 $\epsilon_0$  は静電誘電率、 $m$  はバンド有効質量、 $\hbar\omega$  は LO フォノンの振動

$$\alpha_F = \frac{e^2}{\hbar} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \sqrt{\left( \frac{m}{2\hbar\omega} \right)}$$

数をあらわす。右表に、縦型光学フォノン、LO1、LO2、との相互作用により生成する、電子ポーラロンと正孔ポーラロンのフレリッヒ定数、300K での寿命、移動度を示す。CsPbI<sub>3</sub> については、移動度 10~

1000cm<sup>2</sup>/Vs、CsPbBr<sub>3</sub> については正孔の移動度 11 cm<sup>2</sup>/Vs、電子の移動度 52cm<sup>2</sup>/Vs が実験的に報告されている。また CsPbBr<sub>3</sub> については光照射後 0.7ps にフレリッヒ・ポーラロンの観測が報告されている。移動度の計算結果は、測定値と比較して、系による違いをほぼ定量的に再現しており、計算手法の有用性が確認できた。

	CsPbI <sub>3</sub>				CsPbBr <sub>3</sub>	
	Hole		Electron		Hole	Electron
	LO1	LO2	LO1	LO2	LO2	
$\alpha_F$	2.59	1.50	2.40	1.38	2.49	2.57
lifetime (ps) (@300K)	0.18	0.15	0.20	0.17	0.08	0.07
Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs) (@300K)	197	168	259	220	60.2	51.2

(A3) A1 項目が富岳で計算を行った STO および YTOS の電子状態計算によるエネルギー値をもとに動的モンテカルロ法を用いた焼成プロセスシミュレーションの初期版として目的化合物の生成量の計算プログラムを開発した。まず、この焼成プロセスシミュレーションの必要性を確認するために、YTOS について実験から得られた 11 データに対して、モル比に従った原材料、過剰元素量、flux としてもちいられる化合物およびその量、プロセス変数(焼成温度、焼成時間)から水素生成効率 (Hydrogen Evolution Rate; HER) の予測モデルを PLS 法を用いて構築した。PLS において次元数は 2~8 次元を試し、次元数が 4 の時の結果を図 4 に示した。この図から十分な精度が得られていないことがわかる。本予測モデルにおいては、説明変数として実験の設計段階で入手可能な情報(化学組成および合成条件)を用いているが、データ数が少ないために設計情報のみでは十分な物性の情報を取り込めていないと

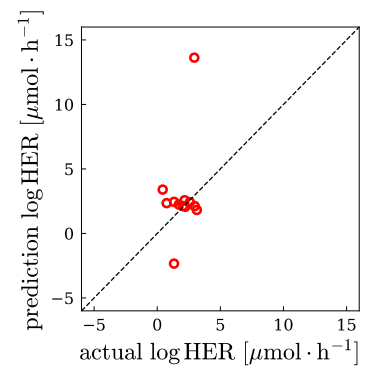


図 4. PLS 法による HER の予測

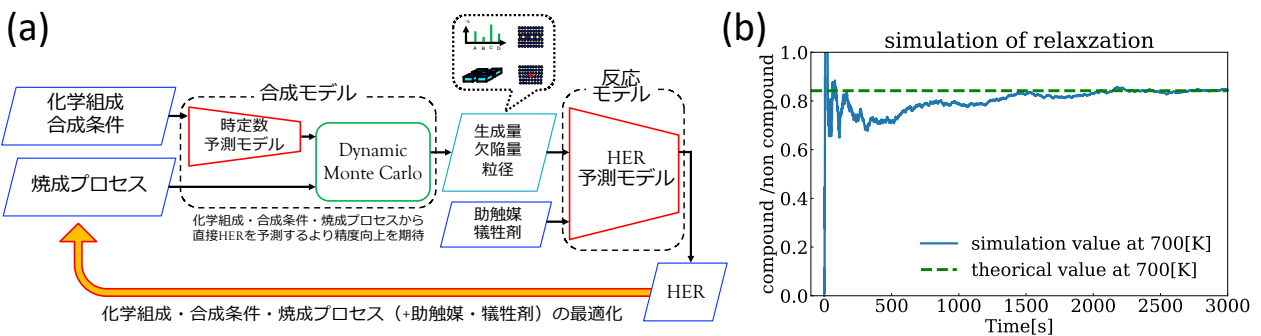


図 5. (a) 化学組成、合成条件、焼成プロセスから合成モデル構築、HRR 予測を行う概要図。(b) 触媒生成量のシミュレーション結果

考えられる。特に、光触媒においては、材料の合成過程（焼成プロセス）における欠陥が正孔と電子の再結合中心となり、活性を低下させると考えられている。そこで、当研究ではプロセス変数（焼成温度、焼成時間）から動的モンテカルロ法を用いて光触媒材料の生成量および粒径、そして材料中に含まれる欠陥生成量の推定を行うことで物性情報の拡充を行い、高精度化を可能にするモデルを構築した。この、焼成プロセスを HER 予測モデルに取り込むプロセスシミュレーションの概要を図 5(a)に示した。本モデルにおいて、触媒材料にたいする生成量シミュレーションの結果を図 5(b)に示しているが、本シミュレーション手法が十分に理論的な生成量を再現しているのがわかる。今後は、このプロセスシミュレーションデータと実験データを機械学習手法によりデータ同化することで HER の予測に発展させる。

(A4) サイバー・フィジカルループによる材料開発とデータ拡張を加速するには、実験と計算の密接な協力関係が不可欠である。そこで、当プロジェクトでは実験により光触媒活性を測定する実験グループを協力プロジェクトである ARPChem との連携しつつ実証が可能な体制および設備を構築した。現在、可視光応答性を有する光触媒を探索するために、ドーパントなど多種元素を含有することで生じる軌道混成効果によってバンドギャップの狭窄化を推進している。ここで、多種元素としては、 $\text{Cu}^+$  ( $3d^{10}$ )、 $\text{Ag}^+$  ( $4d^{10}$ )、 $\text{Sn}^{2+}$  ( $5s^2$ )、 $\text{Pb}^{2+}$  ( $6s^2$ )、 $\text{Bi}^{3+}$  ( $6s^2$ ) を候補に材料の結成構造としてはペロブスカイト型構造を中心に探索している。現在、機械学習ポテンシャルを用いた高速な最安定構造の探索を実施

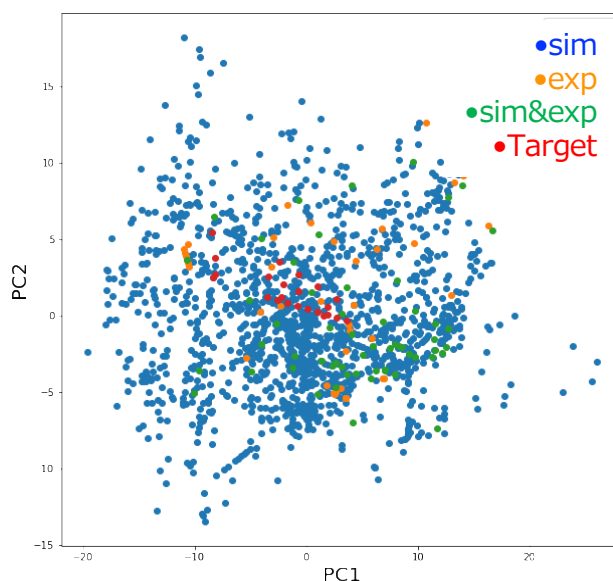


図 6: ペロブスカイト型構造の光触媒材料の俯瞰図

するとともに、対象とする材料系の理論値および実験値をデータベースおよび論文誌からそれぞれ、1515 件、107 件収集し、データ同化モデルの構築を進めている。図 6 にはその収集したデータの俯瞰図を示している。この図から探索ターゲットとした材料系に対して実験データは十分に包含していないが、計算データは十分に包含していることが確認でき、データ同化モデルの有効性が期待できる。そこで、探索ターゲットのうち複数の材料系にたいして DFT 計算を実施し、バンドギャップの狭窄化が理論的に確認できたものについて、当プロジェクト内に構築した実験体制において実験的実証を進めている。

#### サブテーマ B: 光触媒による感染症対策

(B1) バナジン酸ビスマス ( $\text{BiVO}_4$ ) は可視光応答性を持ち、酸素発生反応を引き起こす光触媒として知られてきたが、近年競合する過酸化水素発生反応が優位に起こることが指摘されている。しかしながら、こうした議論は、Nørskov らによって提案された特定の吸着状態のエネルギーのみを用いた非常に簡素化されたモデルで行われているため、本来複雑な水酸化反応に現れる様々な反応進行経路の可能性を排除してしまっており、異なる主生成物に対する触媒条件を明らかにするためにはより踏み込んだ反応メカニズム解析が必要であった。本研究では実際の反応メカニズムを詳細に追うことを目的とし、富岳と研究

室所有の計算機を併用した第一原理計算における最安定表面構造の決定とそれを用いた水分解反応の熱力学な立場から検討を行った。

表面構造の安定性を議論するために、(110)方向に様々に切り出した BiVO<sub>4</sub> 表面をモデル化した厚さ 15 オングストローム程度、2x1 スーパーセルのスラブモデルを作成し、これらについて密度汎関数による構造最適化およびエネルギーの見積もりを行い、熱力学的凸包による解析を行った。凸包を作る BiO<sub>2</sub>、Bi<sub>4</sub>O、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>3</sub>(Bi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、VO<sub>2</sub>、V<sub>3</sub>O、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が析出せず BiVO<sub>4</sub> が形成される化学ポテンシャル領域において、0 の化学ポテンシャルを変数に取り表面エネルギーを比較することによって、化学量論比を正しく満たし VO<sub>4</sub> の構造を保つような Bi 露出型構造が、0 の化学ポテンシャルの値 (0-rich か 0-poor か) によらず最も安定であることを定量的に明らかにした。

こうして得られた構造を用いて、表面で起こる反応を追跡した。具体的には以下のような素反応過程について酸素発生反応と過酸化水素発生反応を検討した。

(酸素発生反応)		(過酸化水素発生反応)	
* +H <sub>2</sub> O → * OH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	(1)	* +H <sub>2</sub> O → * OH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	(1' )
* OH → * O + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	(2)	* OH → * HOOH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	(2' )
* O + H <sub>2</sub> O → * HOOH	(3)	* HOOH → * +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(3' )
* HOOH → * OOH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	(4)		
* OOH → * OO + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	(5)		
* OO → * +O <sub>2</sub>	(6)		

ただし e<sup>-</sup> のエネルギーを計算するのは困難であるため、プロトンと電子が同時に離脱する Proton Coupled Electron Transfer を仮定し、計算標準水素電極を用いて  $\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}^-$  の電極電位をゼロと定義することによって  $\frac{1}{2}\text{H}_2$  の自由エネルギーを代替して用いた。酸素発生反応については図 7 に示すとおり、全体のリミティングステップは反応 (2) であるように見える。しかしながら、反応 (3) において得られる \*HOOH 構造は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が表面吸着している構造であり、高エネルギーな \*O を介さずに過酸化水素反応のように \*OH から直接反応 (2' ) が起こることが考えられる。この場合、過酸化水素が自然と発生することが

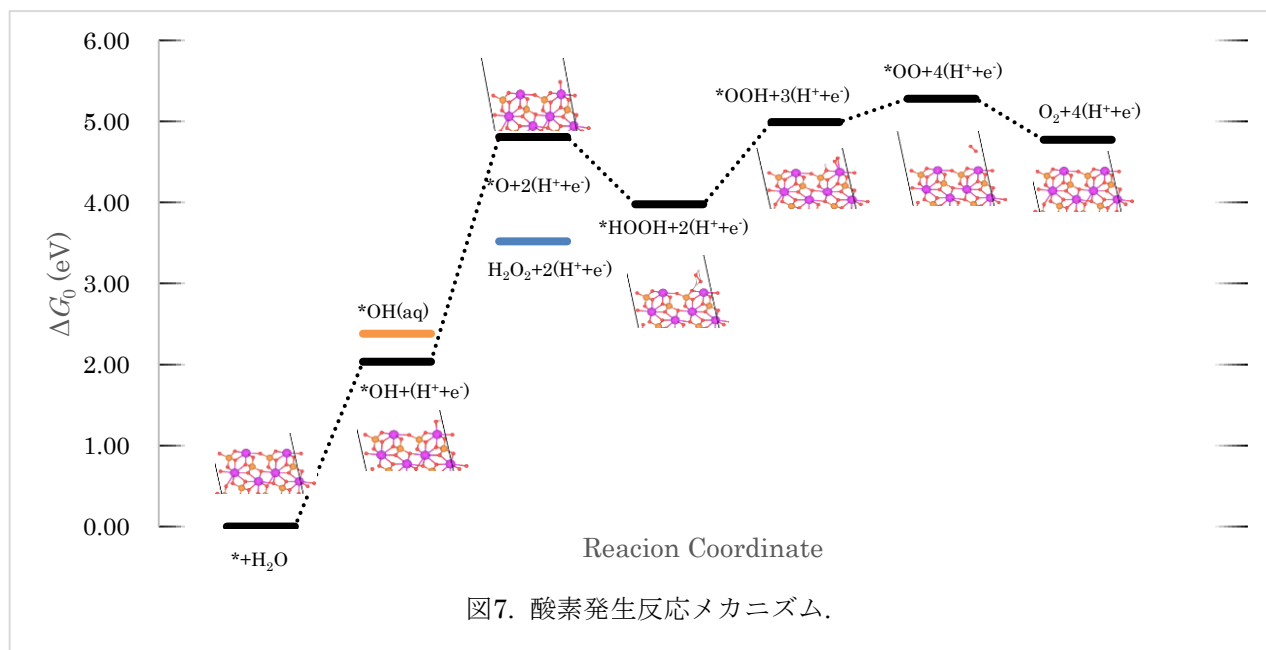


図7. 酸素発生反応メカニズム.

わかった。一方で、反応 (4) 及び (5) が起こるためにホールが持つべき必要な自由エネルギーは、反応 (1)



の\*OH 生成エネルギーよりも小さいため、酸素発生も同時に起こることが示唆される (図 8)。BiVO<sub>4</sub> の (110) 面においては両反応が競合して起こっているものの、全体としては過酸化水素発生反応の方が有利である事が示された。このように、過酸化水素発生のみが起こると予測される Nørskov らのモデルを超えた結論を導き出すことに成功した。

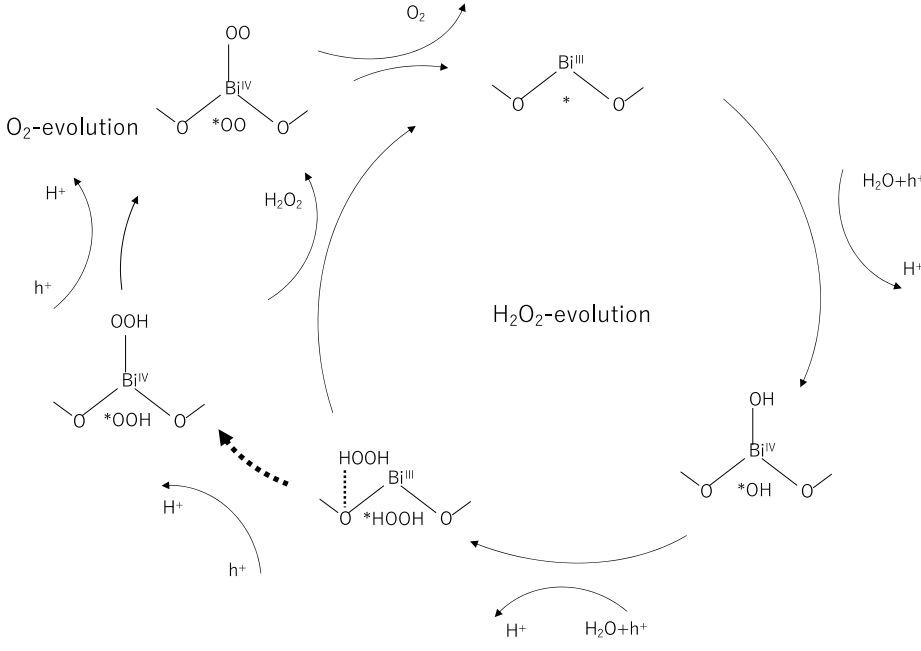


図 8. 水の酸化反応メカニズム.

(B2) 酸化チタン光触媒によるウイルス破壊の効率を高めるには、触媒反応面の酸化力と、ウイルスの触媒表面への吸着性を高めることがカギとなる。そこで、酸化チタンの種々の相 (ルチル、アナターゼ、ブルックライト) と種々の表面方位について、「富岳」で Quantum Espresso を使った第一原理計算によるバンド端の解析から最適な還元面を予測した。また、タンパク質 (Glycine) と酸化チタン光触媒露出表面との相互作用を「富岳」の Quantum Espresso を使った第一原理計算により解析し、ウイルス破壊効率の高い触媒表面相を考察した。

図 9 に局所密度解析の結果を示す。酸化チタン表面での価電子帯上端は、それぞれルチル型 (001) : 1.7eV、(100) : 1.5eV、(101) : 1.5eV、(110) : 1.5eV、アナターゼ型 (100) : 0.8eV、(101) : 1.1eV、ブルックライト型 (210) : 1.1eV と計算され、ルチル型 (001) 面の酸化力が最も高いと予測される。図 10 に比較的安定と考えられる 5 つの面に対して、それぞれ 6 つの分子配向で Glycine 分子を吸着させ、構造最適化により得られた吸着エネルギーの分布を示す。箱ひげ図の上ひげはデータの 25% 分布、真ん中は 50% 分布、下ひげは 25% 分布を示す。吸着エネルギー分布からはブルックライト型の吸着性が最も大きくなっているが、ブルックライト面は吸着面が狭いため、グリシン分子間の相互作用が影響しているのではないかと考えられ、現在、表面サイズを大きくした計算を検討している。アナターゼ型、ルチル型についての、最も安定な吸着構造を図 11 に示す。活性が高いことで知られるアナターゼ型がルチル型よりも吸着エネルギーが大きいという結果が得られた。アナターゼ型の場合、Ti 原子が表面に特に露出し、Ti-N 間の相互作用が吸着

に寄与していると考えられる。これまでの計算結果からは、還元力が強く、吸着力が大きいという両要素を兼ね備えた表面は結論できないが、還元力の観点からはルチル型が秀でていて、アナターゼ型、ブルッカイト型の表面では還元力が不十分ではないかと考えられる。今後、ウイルス破壊のための還元力の下限を検討し、また、より現実的な感染症ウイルスのエンベロップを構成するタンパク質モデルについて、特にルチル相での各表面方位での吸着エネルギーの大規模量子化学計算を行い、最適光触媒露出面を提案する。

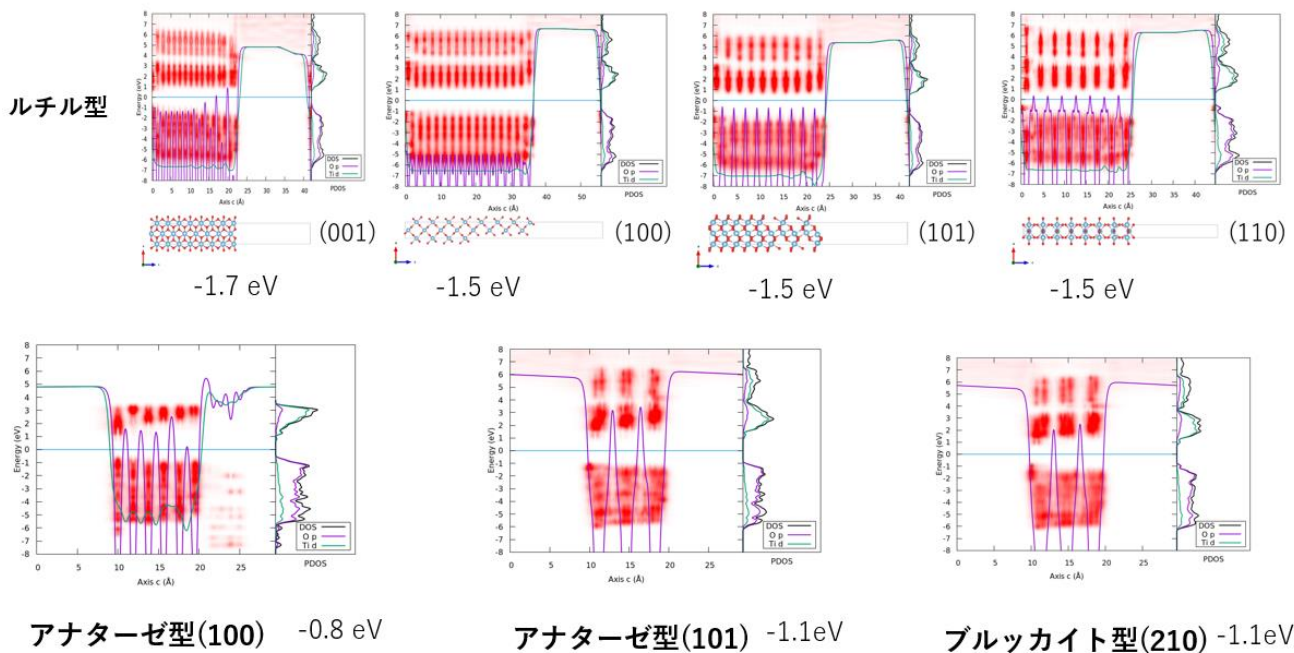


図9 ルチル相(001)、(100)、(101)、(110)面の局所状態密度 (DFT/PBESOL)

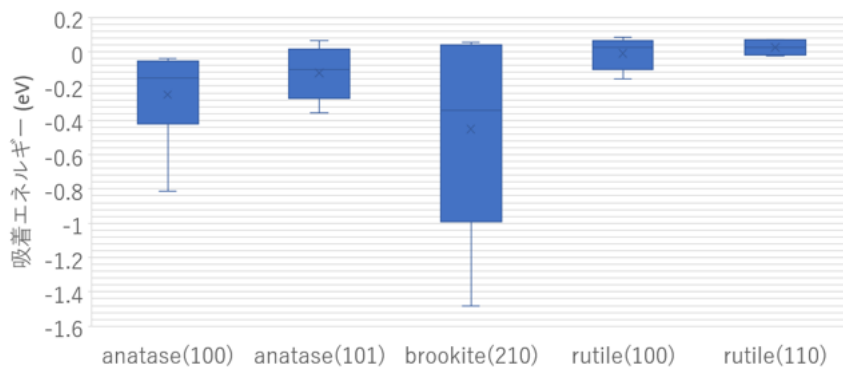


図10 酸化チタン表面への Glycine 吸着エネルギーの分布 (DFT/PBESol)

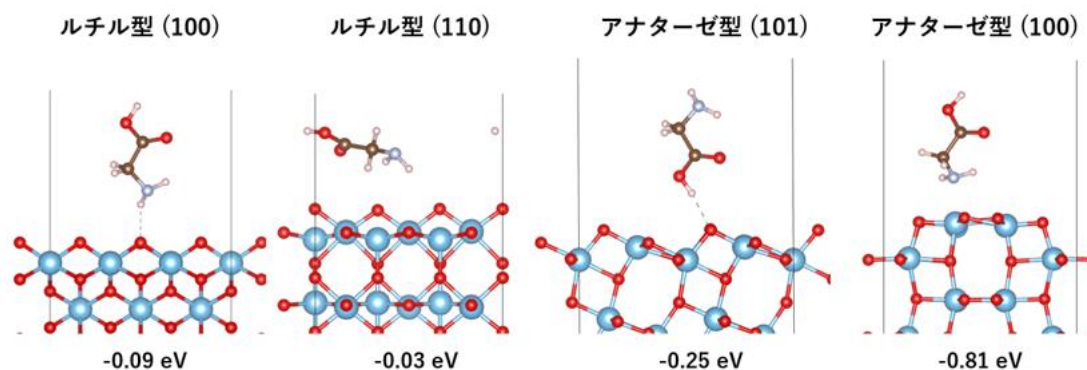


図 11 Glycine の酸化チタン表面への最適吸着構造と吸着エネルギー (DFT/PBESol)

### サブテーマ C : 高効率非鉛化ペロブスカイト太陽電池の新材料設計

(C1) 太陽電池 DB 構築に向け、40 万種のペロブスカイト太陽電池の候補材料に対し「富岳」を利用したハイスループットシミュレーションを継続して実施した。対象とするペロブスカイトの組成式は  $A1-xA'yB1-yB'zX1-zX'z$  (A サイトカチオン: Na, K, Rb, Cs, メチルアンモニウムなどの有機小分子; B サイトカチオン: Be-Bi の 49 元素; X サイトアニオン: Cl, Br, I) とした。今年度は、A サイトカチオンとしてアルカリ金属を中心にデータベースを構築した。第一原理計算ではスーパーセル (4 formula unit) の構造について計算を行い、 $x = 0, 1/4, 1/2$ ;  $y = 0, 1/4, 1/2$ ;  $z = x+2y$  とした。しかしながら、B サイトカチオンの組み合わせによっては電子が余剰であったり不足したりして系が不安定になり、欠陥生成などにつながると考えられる。そのため、典型的な酸化数によって電荷中性となるようにスクリーニングを行った。

第一原理計算に使用しているソフトウェア VASP は、平面波の計算に高速フーリエ変換 (FFT) のライブラリーである FFTW を利用している。昨年度のプロファイリングの結果、富岳における VASP (富士通コンパイラ、FTW) は Intel CPU (Intel コンパイラ、Intel Math Kernel Library、MKL) に比べて 2 倍程度遅く、そのボトルネックが FFT だと判明したため、運用技術部門に高速化を依頼した。FTW は GNU コンパイラでビルドしたものが提供されており、それを利用したが、富岳では最適化されていない虞があった。それに対し富士通 SSL II ライブラリーは富士通コンパイラでビルドされており、富岳の性能を最大限発揮できると考えられた。しかしながら、富士通 SSL II ライブラリーは FFT のサブルーチンを提供しているものの、FTW 互換のインターフェイスになっていないため、そのままでは VASP で利用することができない。そこで、互換性のあるインターフェイスを実装して、3 次元空間における x 軸に沿った複素数の FFT をモデルとして (実際の VASP の呼び出しでは、FTW のサイズはプロセスあたり  $n_x = 42, n_y = 64, n_z = 42$ ) ベンチマークを行った。セットアップと 1 回のラウンドトリップ (順方向と逆方向のプランニングならびに変換) の実行時間ならびに単位時間あたりの浮動小数点演算数を図 12、13 に示す。このように、富士通 SSL II による顕著な高速化は確認されなかった。

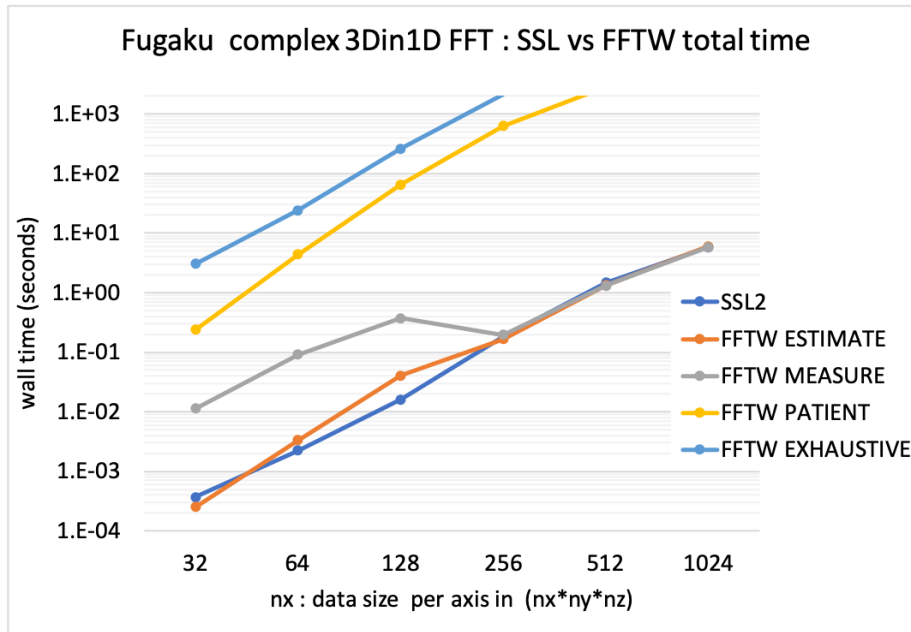


図 12. 3次元空間における x 軸に沿った複素数 FFT のスケーリング。横軸は軸あたりのサイズ、縦軸は実行時間。

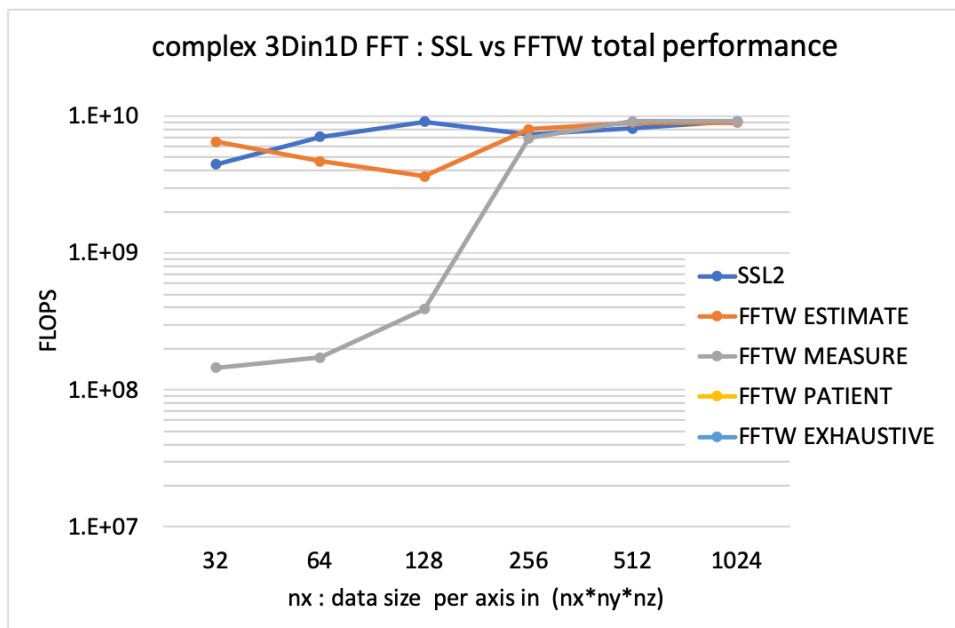


図 13. 3次元空間における x 軸に沿った複素数 FFT のスケーリング。横軸は軸あたりのサイズ、縦軸は単位時間当たりの浮動小数点演算数。

(C2) 既知データを元にエネルギー変換効率予測モデルを構築し、逆設計で得られた候補に対する仮想実験を繰り返すことで予測モデルを改良し、改良された予測モデルから高いエネルギー変換効率が期待されるペロブスカイト太陽電池を提案する機械学習プログラムを富岳で実施すべく調査・高度化した。富岳における TensorFlow は 2021 年 5 月に提供された 2.2.0 が最新（同時期の最新版は 2.5.0）で、また富士

通コンパイラのバグにより TensorFlow を OpenMP 並列で実行できなかった。さらに、これまで当チームで開発してきた技術は TensorFlow の GPU 版を用いて高速化を図っていた。このため、新バージョンを富岳では実行できず、tensorflow のかわりに pyTorch の使用を検討し、pyTorch を使った高度化を実施することを決定した。

(C3) 非鉛化ペロブスカイト材料の探索に向けて、光誘起キャリアの拡散定数算出法を Sn ペロブスカイトへ適用した。電子状態計算、フォノン分散、電子-フォノン結合の計算には立方晶 (5 原子系) の構造を用いた。ブリルアンゾーンの積分は、構造最適化、フォノン計算には  $8 \times 8 \times 8$ 、PDOS、バンド構造には  $16 \times 16 \times 16$  k-point grid 上で行った。密度汎関数理論に基づく第一原理計算のために QUANTUM ESPRESSO を用いた。交換相関エネルギーは一般化勾配近似 (GGA) で、Perdew、Burke、Ernzerhof によって定義された汎関数 PBE を用いた。右表に、CsSnI<sub>3</sub>、CsSnBr<sub>3</sub> について、縦型光学フォノン、LO1、LO2、LO3 との相互作用により生成する、正孔ポーラロンと電子ポーラロンのフレリッヒ定数、300K での寿命、移動度の計算結果を示す。CsSnI<sub>3</sub> について  $500 \sim 700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度が予測され、CsSnBr<sub>3</sub> では  $130 \sim 170 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、移動度の観点からはヨウ素化が適していると考えられる。

		hole-polaron			electron-polaron		
		LO1	LO2	LO3	LO1	LO2	LO3
$\alpha_F$	CsSnI <sub>3</sub>	3.79	2.03	1.31	6.60	3.53	2.27
	CsSnBr <sub>3</sub>	4.03	2.98	1.83	7.25	4.45	2.73
lifetime (ps) (@300K)	CsSnI <sub>3</sub>	0.236	0.158	0.159	0.123	0.083	0.085
	CsSnBr <sub>3</sub>	0.124	0.095	0.105	0.075	0.058	0.065
Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs) (@300K)	CsSnI <sub>3</sub>	752.4	504.3	510.1	106.3	71.9	74.3
	CsSnBr <sub>3</sub>	169.1	130.0	145.5	36.66	28.58	33.05

## 2-3. 活動（研究会の活動等）

課題全体

研究進捗確認、サブ課題内間の情報交換、「富岳」利用の情報交換などを行うために課題代表者・サブ課題代表者でミーティングを不定期に実施した。

サブ課題単位で連携機関の実験グループ・企業との連携・方針決定・情報交換のためのミーティングを実施した。

実施機関・協力機関・連携機関で得られた成果報告を中心とした当課題の内部報告会を令和5年3月16日に開催した。

## 2-4. 実施体制

業務項目	担当機関	担当責任者
(1) 1) サブテーマ A サブテーマ A1 サブテーマ A2 サブテーマ A3 <b>サブテーマ A4</b>	神戸大学 横浜市立大学 奈良先端科学技術大学院大学 奈良先端科学技術大学院大学 ENEOS	天能精一郎 山下晃一 藤井幹也 藤井幹也 小鷹浩毅
(2) サブテーマ B サブテーマ B1 サブテーマ B2	神戸大学 横浜市立大学	天能精一郎 山下晃一
(3) サブテーマ C サブテーマ C1 サブテーマ C2 サブテーマ C3	理化学研究所 理化学研究所 横浜市立大学	中嶋隆人 中嶋隆人 山下晃一
(4) プロジェクトの総合的 推進	理化学研究所	中嶋隆人

## 別添1 学会等発表実績

### 論文発表

1. Masanori Kaneko, Shunsuke Nozawa, Koichi Yamashita, “Electron-phonon interaction and structural changes in the electronically excited state of WO<sub>3</sub> photocatalyst”, *Frontiers in Energy Research*, section Solar Energy, 10:933044 (2022).
2. Narumi Fujiwara, Koichi Yamashita, Azusa Muraoka, “Theoretical Study on the Reaction Mechanism of the Water-Splitting Process on Cobalt Oxide Catalysts”, *JCCJ*, 21(2), 45-47 (2022).
3. Maurizia Palumbo, Michele Re Fiorentin, Koichi Yamashita, Ivano Castelli, Giacomo Giorgi, “Study of Optoelectronic Features in Polar and Non-Polar Polymorphs of the Oxynitride Tin-Based Semiconductor InSnO<sub>2</sub>N”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 14, 1548-1555 (2023).

### 学会等発表

1. 中嶋隆人, “量子化学シミュレーションと材料インフォマティクス”, 奈良先端科学技術大学院大学データサイエンス特別講義, オンライン, 2023年1月30日.
2. T. Nakajima, “Materials design with materials informatics and simulation”, EU-Japan virtual Workshop on High Performance Computing, online, 25 Jan. 2023.
3. 中嶋隆人, “シミュレーションとインフォマティクスによる新材料設計・探索”, 「富岳」EXPANDS ～可能性を拡張する～, 東京, 2023年1月24日.
4. 中嶋隆人, “量子化学シミュレーションと材料インフォマティクス”, 新領域開拓課題研究会, 神戸, 2022年10月15日.
5. 中嶋隆人, “シミュレーションとインフォマティクスの融合活用による新材料設計”, スーパーコンピューティング技術産業応用協議会 第51回産応協セミナー, オンライン, 2022年8月29日.
6. 中嶋隆人, “シミュレーションとインフォマティクスによる材料設計”, 兵庫県マテリアルズ・インフォマティクス講演会 (第8回), 2022年8月19日.
7. 中嶋隆人, “マテリアルズ・インフォマティクスによるペロブスカイト太陽電池の正孔輸送材料設計”, 応用物理学会インフォマティクス応用研究会 第5回研究会「太陽光発電インフォマティクス」, オンライン, 2022年6月15日.
8. 中嶋隆人, “スパコン「富岳」による新材料設計・探索”, 第10回 理研イノベーションセミナー, オンライン, 2022年4月13日.
9. 山下晃一, 金子正徳, ペロブスカイト太陽電池の非鉛化に向けて: シフト電流の第一原理計算の観点から, 理論化学討論会, 金沢, 2022年5月19日.
10. 山下晃一, 金子正徳, ペロブスカイト太陽電池材料の第一原理計算によるシフト電流の評価, 分子科学討論会, 慶応大学, 2022年9月21日. 藤井幹也, 材料開発における機械学習・深層学習, 情報論

的学習理論と機械学習研究会 (IBISML48), 京都大学, 2022 年 12 月 22 日.

11. 藤井幹也, マテリアルズ・インフォマティクスから プロセス・インフォマティクスへ, 日本化学会第 103 春季年会, 東京理科大, 2023 年 3 月 23 日.
12. 加納 吏宮, 原嶋 庸介, 吉野 隼矢, 山口 友一, 工藤 昭彦, 藤井 幹也, 機械学習による水分解光触媒の水素発生量及び酸素発生量の予測, 第 24 回理論化学討論会, 金沢, 2022 年 5 月 20 日.
13. 西口和孝, 中林麻美子, 梁希壯, 久富隆史, 土持崇嗣, 柴田直哉, 堂免一成, 天能精一郎, 層状ペロブスカイト光触媒  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$  における面欠陥の理論的研究, 分子科学討論会, 2022 年 9 月 21 日.
14. 張 主軍, 土持 崇嗣, 伊奈 稔哲, 隈部 佳孝, 武藤 俊介, 尾原 幸治, 山田 大貴, 天能 精一郎, 立川 貴士, ヘマタイトメソ結晶光電極を用いた高効率・高選択的過酸化水素生成, 2022 年光化学討論会, 2022 年 9 月 15 日.