

令和5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6年5月30日

国立研究開発法人理化学研究所

中嶋 隆人

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

体系的番号： JPMXP1020210317

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5年度（報告年度）の実施内容

2-1. 当該年度（令和5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) 「富岳」を利用した $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ と $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ の点面欠陥・ドーピングの第一原理計算と解析を継続し、あわせて表面計算を行うことでキャリアの面方位依存性を明らかにする。また、酸窒化物についてバンド端位置の計算から高効率な光触媒の探索を行う。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。

(A2) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ に対し(A1)で得られた酸素欠陥や硫黄欠陥など点欠陥や、層状構造にずれが生じた面欠陥のシミュレーションおよびプロセスシミュレーションの結果を実験結果とデータ同化し触媒活性を予測するAIを構築することで、光触媒活性を高めるプロセスを明らかにする。

(A3) 「富岳」を利用した光誘起キャリアの拡散定数の第一原理計算により新規材料設計された水分解光触媒のスクリーニングを実施する。

(A4) 可視光応答型光触媒用の材料に向けて、ドーピングやコドーピングを施したハイエントロピー材料における元素カクテル効果のシミュレーションをもとにバンドギャップなどの物性予測AIを構築し、バーチャルスクリーニングを行う。その結果をもとにサイバー・フィジカルループを用いて有望材料を探索する。

(2) サブテーマB：光触媒による感染症対策

(B1) 「富岳」を利用した酸化鉄ホスト半導体でのスズおよびチタンのドーパント拡散機構の解析を行うと共に、バナジン酸ビスマスと酸化スズ系の複合酸化物の表面計算により、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熱力学解析を行うことで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の設計を実施する。

(B2) 感染症ウィルスのエンベロップを構成する脂質、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について「富岳」とNTChemを用いた大規模量子化学計算による解析を令和4

年度から継続して実施する。

(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) 太陽電池データベース構築に向けて、ペロブスカイト太陽電池に対する100万種類の候補材料に対し、「富岳」によるハイスループットシミュレーションを実施し、そのデータベース化を継続する。太陽電池データベースを公開するためのWebインターフェイスを実装する。

(C2) 令和4年度に開発した機械学習プログラムとモデルに基づき、非鉛化ペロブスカイト太陽電池材料に適したAサイト分子の材料設計を実施する。既報の実験データを網羅的に収集し、収集した実験データと計算データからエネルギー変換効率予測モデルを構築し、最適なAサイト分子を選び出すベイズ最適化による逆設計を実施する。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を持ち高耐久性が期待されるペロブスカイト太陽電池を提案する。

(C3) 新規材料設計された非鉛ペロブスカイト太陽電池材料について、「富岳」を利用した第一原理計算による光誘起キャリアの拡散定数の予測とNTChemを用いた粒界構造の大規模量子化学計算を実施する。

(4) プロジェクトの総合的推進

- ・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実施する。
- ・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。
- ・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。
- ・今年度、「富岳」加速プログラム課題において材料系課題が採択された場合、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を実施することを検討する。また、情報交換を目的とした合同研究会の開催を計画する。

2-2. 実施内容（成果）

(1) 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、ペロブスカイト型光触媒 SrTiO_3 (STO) と層状ペロブスカイト光触媒 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (YTOS) の効果的なドーパントの探索を行った。

STO については、昨年度実施した Al ドーピング (STO:Al) の電子物性の数値解析から光触媒の電荷再結合による触媒活性の低下がアニオン欠陥による欠陥準位に対する p 型のドーピングにより避けられるという結果が得られたので、今年度はドーパントを 2 価と 3 価の Mg、Ni、Zn、B、Al、Ga、In、Tl、Sc のドーパントに広げ、 $3 \times 3 \times 4$ までのスーパーセルを用いて詳細な解析を行った。計算には「富岳」上で VASP を使用し、交換相関汎関数には PBE+U を使い、Ti の 3d 軌道の U は欠陥準位の相対位置をよく再現する 4.36eV とした。図 1 に示す PDOS から分かるように、酸素欠陥は伝導帯直下に欠陥準位を形成しエキシトンの失活を誘発するが、Mg をドーブすると欠陥準位が消失し励起状態が長く保持されると予測される。これを確認するために、Mg、Ni、Zn をドーピングした材料の吸収スペクトルを図 2 に示す。酸素欠陥がある場合 (V_O) は超波長領域に大きな光との相互作用が見られるが、Mg と Zn をドーブした場合はそのような低エネルギーの遷移が完全に抑制されていることが分かる。遷移金属である Ni をドーブした場合はそのような効果は見られない。このことから、Mg と Zn が STO の電荷再結合を抑制し量子収率を向上されるのに有望なドーパントであると予測された。上記の結果をもとに、奈良先端大グループで STO と 2 価のドーパントを含む触媒を合成し、実験的に触媒活性の向上が見られるか確認を行った結果を図 3 に示す。計算で予測された通り、Mg と Zn のドーピングにより量子収率が上昇するが、Ni では同様の効果は得られないという結果が得られた。また、Zn の場合は合成条件の改良により、さらに触媒活性が向上する可能性があり、計算と実験の双方の検証を継続して行う予定である。

可視光応答光触媒である YTOS についても同様の解析を行った。YTOS については、フラックス合成による材料に面欠陥が観測され、第一原理計算により S-Mg-S 層を含む面欠陥の構造決定を行い、いくつかの有望なドーピング条件が見出された。

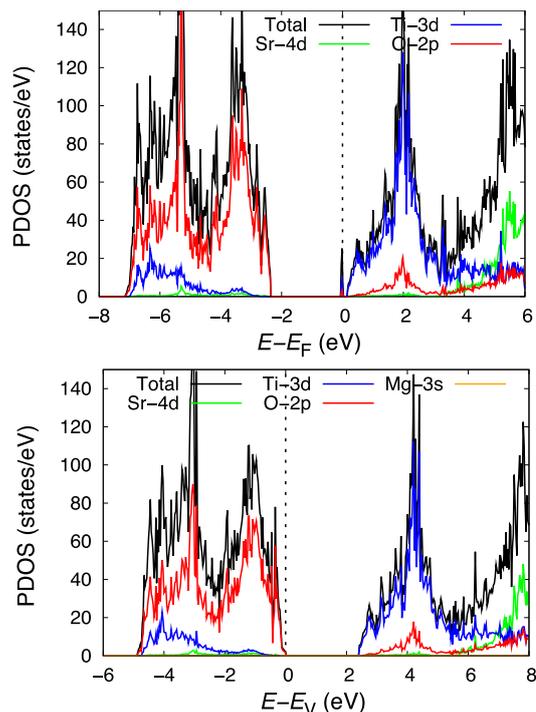


図 1. 酸素欠陥による欠陥準位(上)と Mg ドープによる欠陥準位の消失(下)。

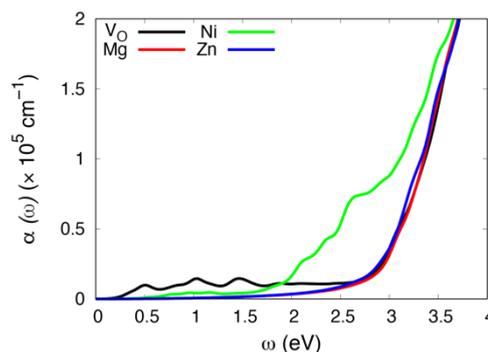


図 2. ドーピングの光吸収への影響。

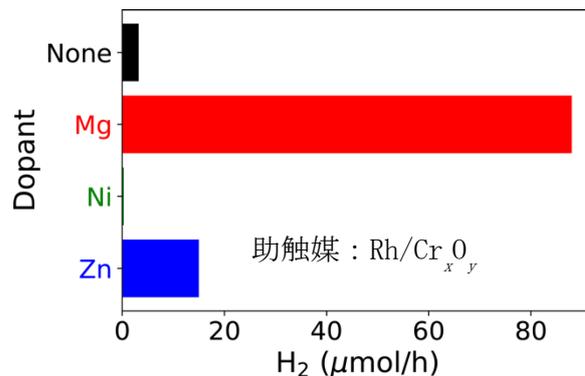


図 3. 水分解反応のドーパント性能評価。

(A2) 神戸大学グループの成果(「富岳」を用いた $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ に対する酸素欠陥や硫黄欠陥など点欠陥や層状構造にずれが生じた面欠陥の DFT 計算や SrTiO_3 に対する点欠陥の DFT 計算)をもとに焼成プロセスシミュレーションを実施した。この焼成プロセスシミュレーションにおいては、動的モンテカルロシミュレーションを活用し、生成される純粋な目的物質と欠陥を含む目的物質の特徴量化を行った。これらの特徴量から少数の実験データに対しても焼成プロセスの特徴を反映し、水素発生反応 (HER: Hydrogen Evolution Reaction) を予測するデータ同化 AI モデルの学習を行った。まず、焼成プロセス(焼結温度、焼成時間、昇温速度)を変化させた 6 実験を探索範囲で均一なサンプリングとなるような初期実験条件(温度プロファイル)とした。この初期実験条件に対して実験的に焼成を行なったサンプルについて HER の測定を行い、初期データセットを作成した。この初期データセットを用いてデータ同化 AI モデルの学習を行い、さらに HER を最大化する焼成プロセスを特定した。このデータ同化 AI によって HER を予測し、実測との検証を図 4 に記載した。図 4 において、青点が初期実験データ 6 実験に対する予測と実測を表しており、赤点はデータ同化 AI から予想された HER を最大化する最適なプロセス条件に対する予測と実測の結果である。最適なプロセス条件は焼成温度 1037 [°C]、焼成時間 513 [min]、昇温速度 9.96 [°C/min]であった。図 4 から本研究で構築した焼成プロセスシミュレーションとデータ同化 AI によって光触媒活性を向上させる焼成プロセスを発見できることが実証できた。

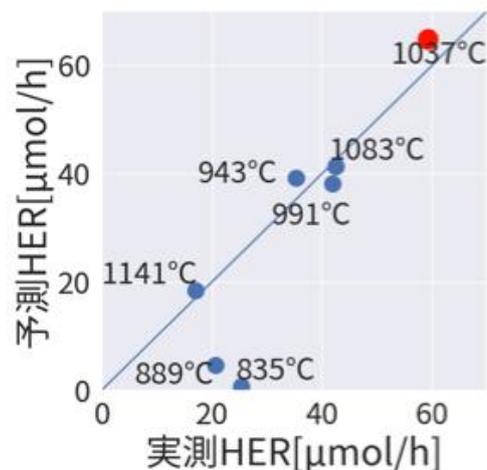


図4. データ同化AIによる予測HERと実測HERの比較。青点は初期プロセスデータ、赤点は最適焼成プロセスデータを表す。

(A3) 水分解光触媒材料として期待されている酸硫化物 $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) について第一原理計算により光学特性を解析した。特に 650nm 近傍に吸収端がある $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (図 5) は、メタノール水溶液から水素を 420nm で 30% という顕著な見かけの量子効率で発生させることが連携実験グループ (ArpChem 堂免) により報告されている。そこで $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ について、吸収端近傍の吸収係数 (図 6) を HSE06 レベルでの高精度計算により詳細に解析し、実用的な太陽熱水素製造に応用可能な高効率狭バンドギャップ酸硫化物光触媒のキャリアダイナミクスのメカニズムを明らかにした。連携実験グループ (ArpChem 堂免) へフィードバックし、共著論文を公表した。令和 6 年度には、「富岳」を用いた拡散定数の第一原理計算の観点から、令和 5 年度に引き続き、これら酸硫化物光触媒材料 $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ のスクリーニングを行う。

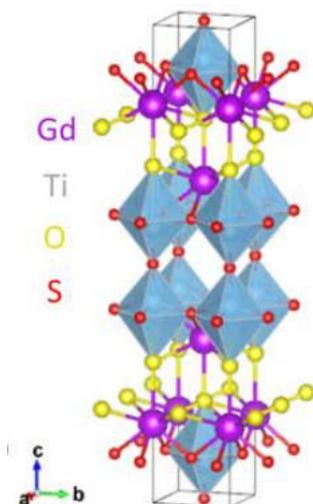


図 5. $Gd_2Ti_2O_5S_2$ の構造。

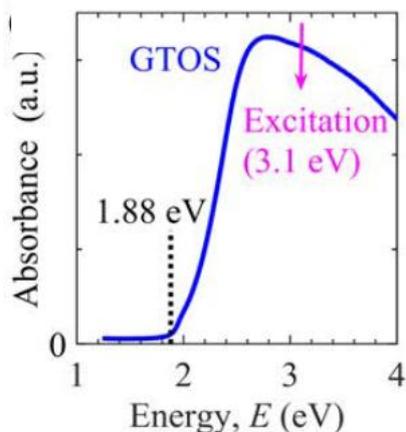


図 6. $Gd_2Ti_2O_5S_2$ の吸収スペクトル。

(A4) 光触媒材料に使われる大半の金属酸化物材料は可視光下で光触媒特性を示さない。これは価電子帯が酸素アニオンの $0-2p$ 軌道によって構成され、その上端が $+3$ V vs NHE 付近に位置することが原因である。この課題を解決するにあたり、 $SrTiO_3$ に $0-2p$ 軌道に関連しない複数の金属カチオン種をドーピングさせ、混成軌道の形成でバンドギャップの狭窄化を実証した。カチオン種の例として、 Ag^+ と Bi^{3+} を用いた。データセットは、ペロブスカイト構造を持つ金属酸化物のバンドギャップを採用した。計算値のバンドギャップは、既往文献で報告されたデータセットからバンドギャップが 0.5 eV 以上のデータに限定し、 1497 個のデータを収集した。実験バンドギャップは、複数の文献から 61 件のデータを収集した。特徴量化には、Xenonpy 記述子を用いた。機械学習モデルには、データ同化 AI モデル (Data Assimilation; DA)、部分最小二乗法回帰 (Partial Least Squares Regression; PLS)、ランダムフォレスト回帰 (Random Forest Regressor; RFR) を用いた。PLS、RFR の構築については実験値のみを用いた。DA の構築については理論計算値と実験値の両方を用いた。また、DA にはニューラルネットワークによって特徴表現学習で作成した記述子を使用した。

収集したデータに対して主成分分析 (principal component analysis; PCA) を用いて次元削減し、可視化した結果を図 7 に示す。本検証では、Sr を含む組成からなるデータをテストデータ、それ以外のデータを訓練データとした。実験データのみを使用する場合、テストデータ周辺に低い密度で訓練データが分布している。一方、理論計算データを用いることにより、テストデータ周辺に高い密度で訓練データが分布している。次に、この訓練データセットを用いて構築した DA、RFR、PLS の予測精度を表 1 に示す。RFR、PLS の予測精度から、線形回帰モデル、非線形モデルともに実験値のみでは高い精度で予測できないと考えられる。一方、DA は高い精度で予測可能であることが判明した。このことから、多量の理論計算データを使用することで予測精度の向上が可能であり、理論計算データと実験データを統合させることが有用であることが示された。最後に、DA を用いた $(\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x(\text{SrTiO}_3)_{(1-x)}$ の化学空間において探索した結果を図 8 に示す。ここで、 $x=0$ 以外のデータは学習データセットに存在しない。そして、DA で予測したバンドギャップ狭窄化の検証として Ag^+ 、 Bi^{3+} をドーピングさせた SrTiO_3 のバンドギャップを計測し図 8 に示した。図 8 の結果から、 SrTiO_3 に Ag^+ 、 Bi^{3+} を固溶させたことで $x < 0.5$ 程度の範囲でバンドギャップ値が小さくなるのが DA で予測されており、かつ、実験的にも実証されたことが確認できる。来年度以降は本 DA を用いて探索範囲を拡張して可視光応答型光触媒の探索を継続する。

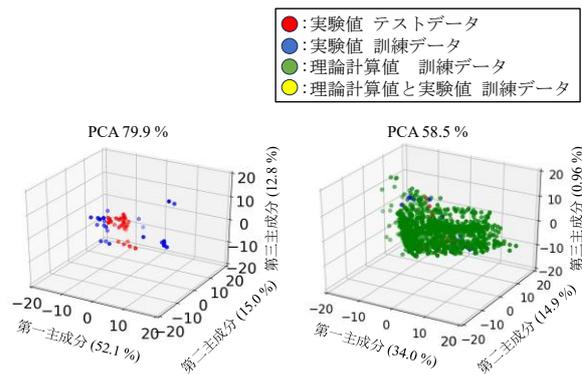


図 7. PCA を用いたデータの可視化。

表 1. 各機械学習モデルにおける予測精度

| 機械学習モデル | R ² | RMSE / eV | MAE / eV |
|---------|----------------|-----------|----------|
| DA | 0.69 | 0.40 | 0.34 |
| RFR | 0.21 | 0.65 | 0.51 |
| PLS | 0.12 | 0.68 | 0.61 |

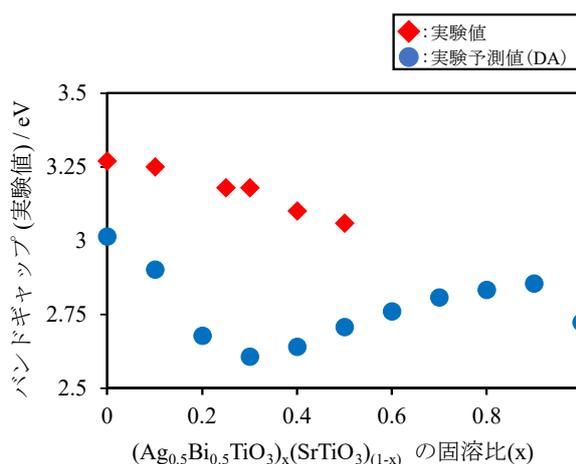


図 8. 探索範囲 $(\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x(\text{SrTiO}_3)_{(1-x)}$ に対するデータ同化 AI の予測値と実験値。Ag、Bi に効果によりバンドギャップが狭窄化されているのがわかる。

(2) サブテーマB：光触媒による感染症対策

(B1) 昨年度はバナジウム酸ビスマス (BiVO_4) の反応機構を解析したが、今年度は「富岳」を用いてヘマタイトとの複合酸化物の表面に偏析して過酸化水素発生の活性中心となっていると考えられている酸化スズの表面反応をスラブモデルを用いて以下の酸素発生反応と過酸化水素発生反応の素反応を解析した。

| | | | |
|----------|--|-------------|--|
| (酸素発生反応) | | (過酸化水素発生反応) | |
|----------|--|-------------|--|

| | | | |
|---|-----|---|------|
| $* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow * \text{OH} + \text{H}^+ + e^-$ | (1) | $* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow * \text{OH} + \text{H}^+ + e^-$ | (1') |
| $* \text{OH} \rightarrow * \text{O} + \text{H}^+ + e^-$ | (2) | $* \text{OH} \rightarrow * \text{HOOH} + \text{H}^+ + e^-$ | (2') |
| $* \text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow * \text{HOOH}$ | (3) | $* \text{HOOH} \rightarrow * + \text{H}_2\text{O}_2$ | (3') |
| $* \text{HOOH} \rightarrow * \text{OOH} + \text{H}^+ + e^-$ | (4) | | |
| $* \text{OOH} \rightarrow * \text{OO} + \text{H}^+ + e^-$ | (5) | | |
| $* \text{OO} \rightarrow * + \text{O}_2$ | (6) | | |

過電圧を 2.0 eV とした時の表面反応の自由エネルギーダイアグラムを図 9 に示す。Norskov らは、過酸化水素発生と酸素発生との優位性は酸素が表面に吸着した中間体(*O)と OH ラジカルが吸着した中間体(*OH)の安定性の違いによって決まるというモデルを提案し広く受け入れられている。今回の酸化スズの計算結果では、過電圧の下で過酸化水素が吸着した状態が酸素吸着状態よりも安定な中間体であり、Norskov らのモデルが過酸化水素発生への予測に不十分である可能性が示唆された。これらを考慮した予測モデルを構築し過酸化水素発生が有意な材料設計の指針にする方針である。

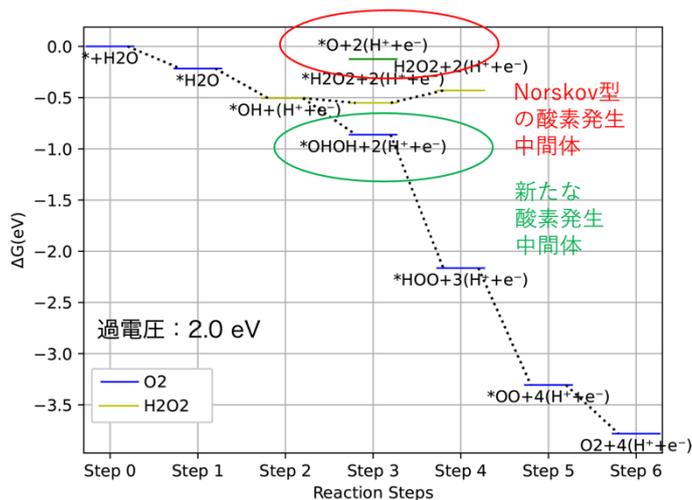


図 9. 酸化スズでの水酸化素反応の自由エネルギーダイアグラム。

(B2) 酸化チタン光触媒によるウィルス不活性化の効率化に向けて、1) ウィルス吸着特性の向上、2) 正孔を有効に生成するための電荷分離効率の向上、の観点から、最適光触媒露出面の探索を目的とし、令和 4 年度には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、バンド端およびタンパク質(Glycine)と酸化チタン光触媒露出面との相互作用を「富岳」で QUANTUM ESPRESSO を使った第一原理計算により解析した。吸着エネルギー分布からはブルックカイト型の吸着性が最も大きく得られたが、ブルックカ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、令和 5 年度は、表面サイズを大きくし、また汎関数に弱い相互作用を補正する D3 分散力補正を加えて再計算した。局所状態密度(図 10)からルチル(100)面が最も酸化力の強い面、アナターゼ(100)面が最も還元力の強い面であるという令和 4 年度と同様の結果が得られたが、吸着エネルギー(各面について 60 構造をサンプル)の分布(図 11)からブルックカイト(210)面ではなくルチル(100)面が最も吸着力の強い面であることが分かった。そこで、ウィ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ィルスのエンベロップを構成するタンパク質について、特にルチル(100)面での吸着過程について NTCHEM を用いた大規模量子化学計算を実施した。まずルチル(100)面のクラスターモデルの構築を行った。密度汎関数計算は B3LYP+D3/6-31G*レベルとした。(100)単位面を 5x5 とした層を 5 層のスーパーセルを 700 原子のクラスターでモデル化し、クラスター端を水素終端した。

現状、SCF 計算の収束性が悪く、有意な計算結果は得られていない。令和 6 年度は SCF 計算の改善法の検討を含め、本クラスターモデルの計算を継続する。

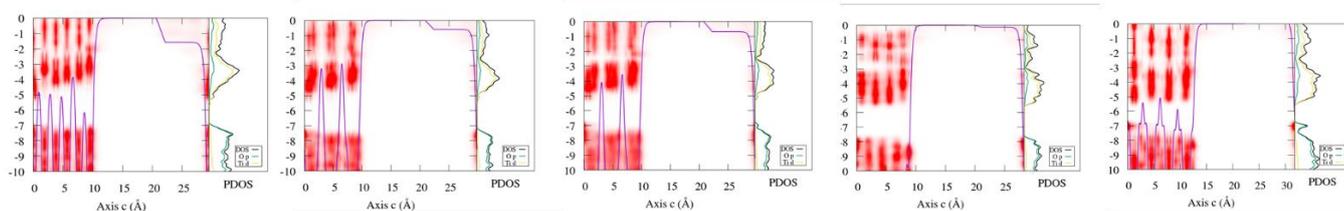


図 10. 局所状態密度 (LDOS、DFT/PBESOL)：(1)アナターゼ(100)、(2)アナターゼ(101)、(3)ブルックカイト(210)、(4)ルチル(100)、(5)ルチル(110)。

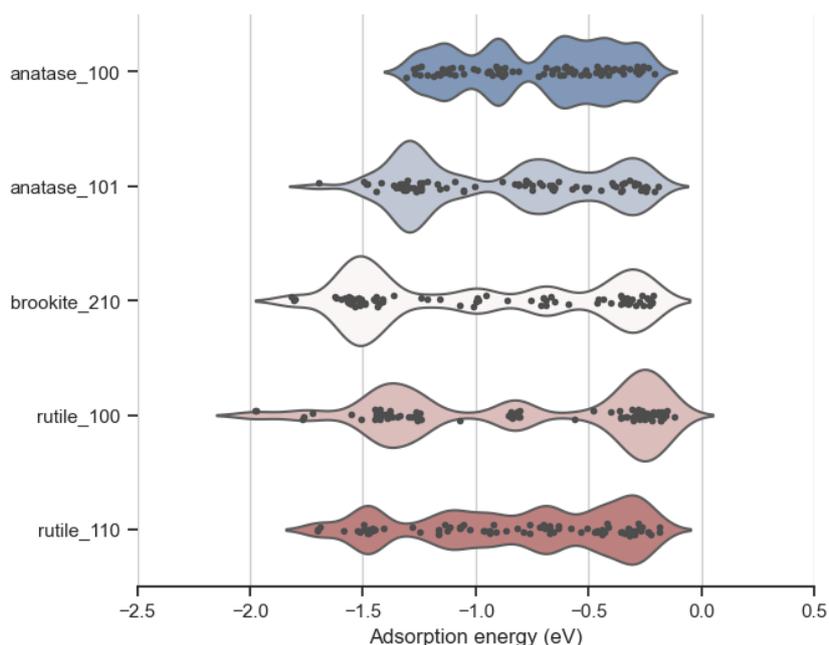


図 11. Glycine 分子の酸化チタン面への吸着エネルギー分布 (DFT/PBE+D3)。

(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) 太陽電池データベース構築に向け、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た。対象とするペロブスカイトの組成式は $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y X_{1-z}X'_z$ (A サイトカチオン: Na, K, Rb, Cs, メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ホルムアミジニウム、グアニジニウム、B サイトカチオン: Be-Bi の 45 元素、X サイトアニオン: Cl, Br, I) とした。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、 $x = 0, 1/4, 1/2$; $y = 0, 1/4, 1/2$; $z = 0, 1/12, \dots, 1/2$ とした。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ため、典型的な酸化数によって電荷中性を対象に計算を行った。今年度はアルカリ金属を A サイトカチオンに採用した化合物を中心に 100 万構造の最適化を行った。得られた大量のデータのうち典型的な系である $MA_4Ge_{4-y}Sn_yBr_{12-z}I_z$ のバンドギャップの傾向を図 12 に示す。B サイトカチオンや X サイトアニオンについて、軽

元素の割合を増やすことでバンドギャップが拡大することがわかった。これは実験の傾向とよく一致しており、構築しているデータベースの精度が高いものであることが理解できる。

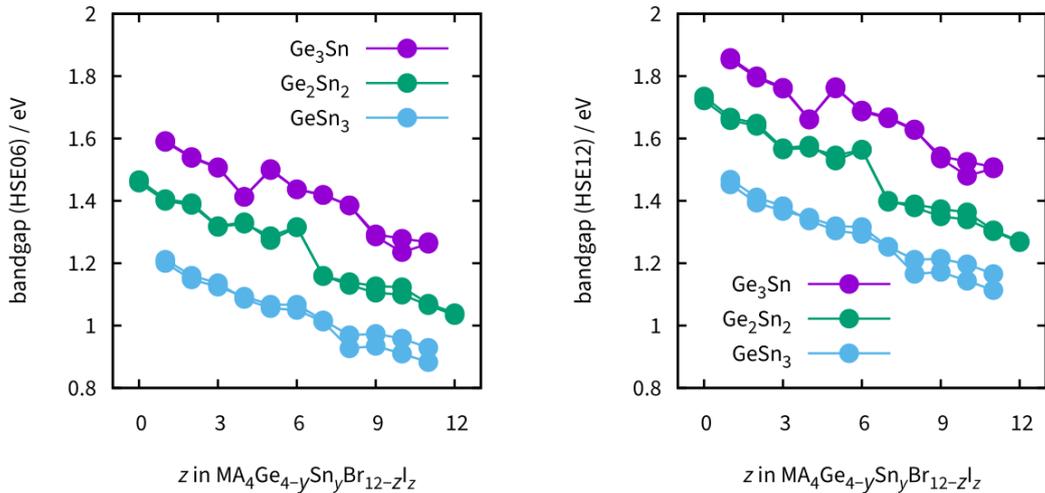


図 12. $MA_4Ge_{4-y}Sn_yBr_{12-z}I_z$ のバンドギャップ (左: HSE06、右: HSE12)。

また、「富岳」におけるハイスループット計算の結果を公開し太陽電池の社会実装の実現のために、産学各機関の研究者がデータベースに容易にアクセスできる必要がある。そこで、WEB インターフェイスの第 1 版を構築した (図 13、図 14)。データベースの実体を理化学研究所 Hokusai SailingShip でホスティングし、WEB ページを通じて各候補材料のデータを可視化することができる。データベースの構造は使い勝手や将来的な連携などを視野に入れ Materials Project に準拠した。本データベースでは第 1 版では下記のクエリを発行することが可能である。

- 組成: 含まれる元素、ワイルドカードで任意の元素を含む系を指定できる。
 - 物性: バンドギャップなどについて、指定した値の範囲に含まれるものみに絞り込むことができる。
 - 構造: 各材料についてはビューワーで詳細を表示できる。構造をインタラクティブに表示でき、また座標ファイルのダウンロードが可能である。
- 令和 6 年度も継続して取り扱える機能を拡充し、より使いやすいインターフェイスを構築する。

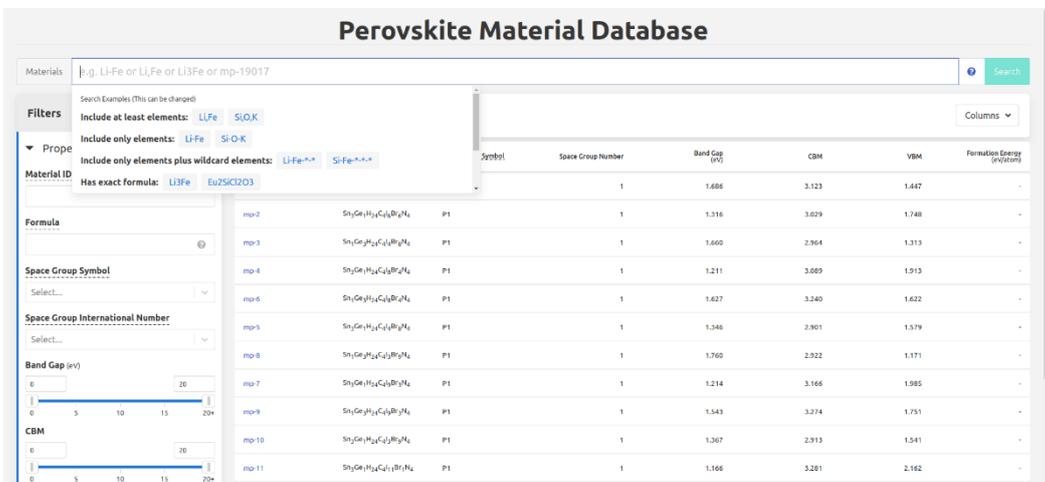


図 13. ペロブスカイト太陽電池データベースの WEB インターフェイス。検索画面で構成元素や物性値の絞り込みが可能。

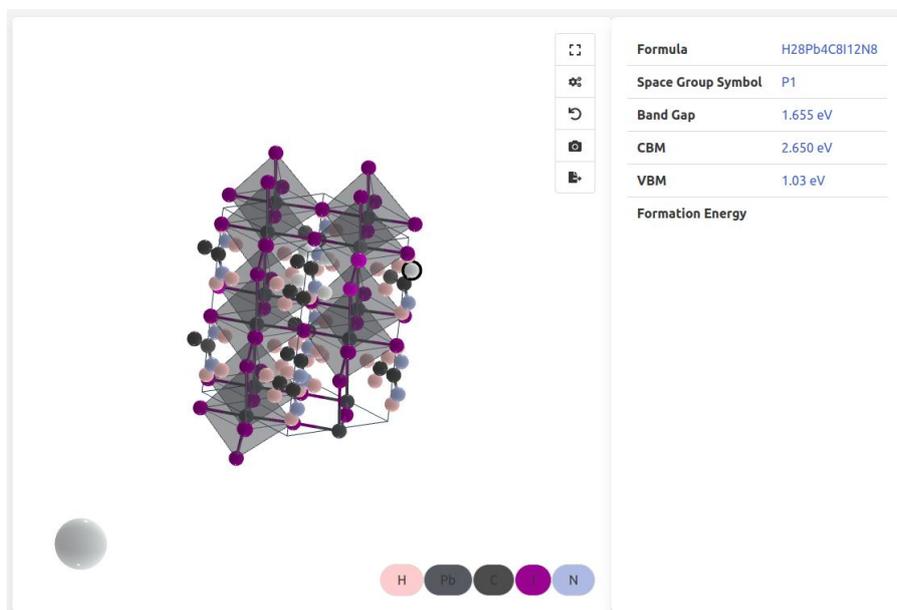


図 14. ペロブスカイト太陽電池データベースの WEB インターフェイス。各構造の可視化(回転やズームをインタラクティブに行うことができる)。座標ファイルのダウンロードすることが可能。

(C2) ペロブスカイト太陽電池のバンドギャップの予測を行うために、MEGNet(MatErials Graph Network)を用いて深層学習モデルを構築した。特に、推論時にもドロップアウトを行い、アンサンブルをとり標準偏差を計算することで予測の不確実性を評価できるようにした。入力データには DFT で構造最適化された構造を使用し、目的変数は DFT(HSE12)で計算されたバンドギャップを用いた。データセットとしては、 ABX_3 および $A_2BB'X_6$ に関するハイスループットスクリーニングデータセット[T. Nakajima, K. Sawada, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b02203]を使用した。このモデルを用いて、(C1)において「富岳」で DFT 計算を行って得られたデータセットに対して予測を行い性能の評価した(図 15)。このデータセットは、B サイト、X サイト混合割合が未学習のものを多く含んでいる。予測できる傾向が確認でき、この手法が有効であることがわかった。さらに、この深層学習モデルの出力と組成情報のみを用いて Ridge 回帰モデルを構築した(図 16)。情報のリークをできるだけ抑制するため、A サイトカチオン組成と B サイトカチオン組成が同一のデータをグループ化してグループワイズクロスバリデーションで分けられた検証用データに対しての評価を行ったところ、 $R^2=0.90$ 、 $MAE=0.05$ eV と高い予測性能を示した。今後は、A サイト、B サイト、X サイトの組成の異なる構造を含む混合系 DFT データをさらに収集し、モデルの学習に使用する。また、実験で得られる変換効率を深層学習・機械学習モデルの目的変数とする。これにより、より広範な材料組成に対する予測精度の向上と実用的な材料開発への応用が期待される。

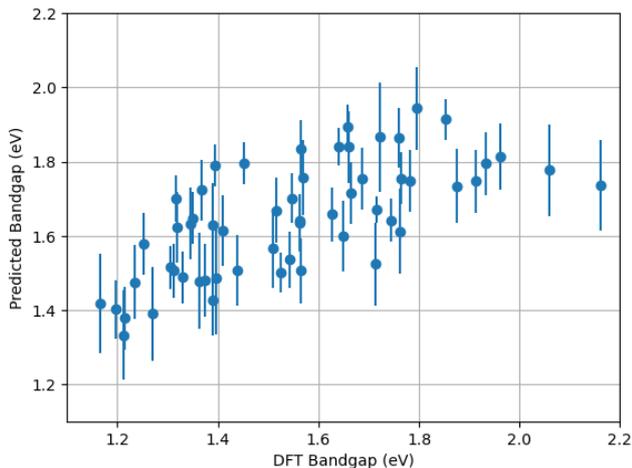


図 15. 未学習の B サイト、X サイト混合データに対する深層学習モデルの予測結果。

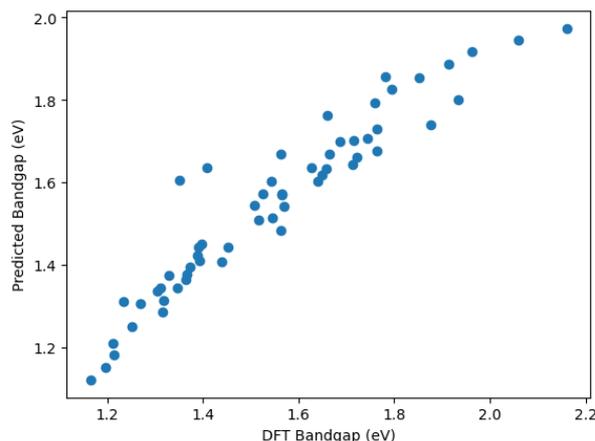


図 16. Ridge 回帰モデルの評価結果。

(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 Ge ドープかした Sn ペロブスカイトへ適用した。密度汎関数理論に基づく第一原理計算は QUANTUM ESPRESSO を用い、GGA/PBE レベルで行った。電子、正孔は縦型光学(L0)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 a_F は表 2 中の式であらわされる。ここで e_∞ は光学誘電率、 e_0 は静電誘電率、 m はバンド有効質量、 hw は L0 フォノンの振動数をあらわす。表 2 に、縦型光学フォノン、L01、L02、L03 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。CsSnI₃ ペロブスカイトについて、500~700 cm²/Vs の移動度が予測されたが、正孔の拡散定数が電子のそれよりかなり大きくアンバランスである。Ge アロイ化による Cs₂SnGeI₆ の電子と正孔の有効質量がほぼ等しくなり、電子、正孔ともに 290~440 cm²/Vs のバランスのとれた高移動度となり、変換効率向上が期待される。本材料を連携実験グループ(電通大早瀬)に有望な非鉛ペロブスカイトとして提案した。またペロブスカイト材料の粒界での欠陥構造がデバイスの変換効率に大きく影響する。そこで Sn ペロブスカイトの粒界構造の欠陥構造の電子構造解析に向けて、分子動力学計算を行った。図 17 に分子動力学法による(011)面間粒界の構造を示す。令和 6 年度には分子動力学計算により得られる欠陥構造について NTCHEM を用いた大規模量子化学計算を実施する。

表 2. Cs₂SnGeI₆ のポーラロンのフリーリッヒ結合、寿命と移動度

| Cs ₂ SnGeI ₆ :Fröhlich coupling | | | | | | | |
|---|------------------------------------|-----------------------|---------|---------|---|-------|-------|
| Materials | ϵ_∞ (optical) | ϵ_0 (static) | m_e^* | m_h^* | DFT/PBE | | |
| CsSnI ₃ | 4.86 | 48.2 | 0.209 | 0.069 | $\alpha_F = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \sqrt{\left(\frac{m}{2\hbar\omega} \right)}$ | | |
| Cs ₂ SnGeI ₆ | 6.38 | 30.0 | 0.131 | 0.127 | | | |
| | | hole-polaron | | | electron-polaron | | |
| | | LO1 | LO2 | LO3 | LO1 | LO2 | LO3 |
| α_F | CsSnI ₃ | 3.79 | 2.03 | 1.31 | 6.60 | 3.53 | 2.27 |
| | Cs ₂ SnGeI ₆ | 3.17 | 1.73 | 1.26 | 3.22 | 1.75 | 1.28 |
| lifetime (ps) (@300K) | CsSnI ₃ | 0.236 | 0.158 | 0.159 | 0.123 | 0.083 | 0.085 |
| | Cs ₂ SnGeI ₆ | 0.248 | 0.173 | 0.173 | 0.244 | 0.170 | 0.170 |
| Mobility (cm ² /Vs) (@300K) | CsSnI ₃ | 752.4 | 504.3 | 510.1 | 106.3 | 71.9 | 74.3 |
| | Cs ₂ SnGeI ₆ | 439.4 | 307.3 | 307.8 | 417.2 | 291.8 | 292.4 |

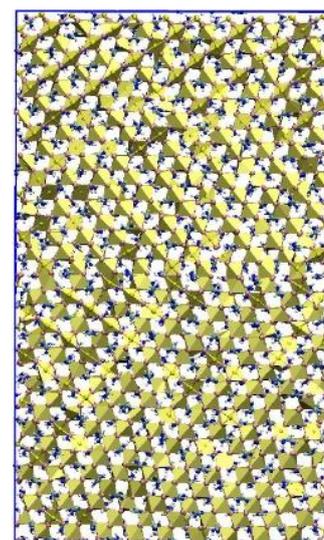


図 17. 分子動力学法による FASnI₃(011) 面間粒界の構造。

(4) プロジェクトの総合的推進

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適宜実施した。また、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適宜実施した。

2-3. 活動（研究会の活動等）

スーパーコンピューティング、数値計算方法、ソフトウェア開発、人工知能、量子コンピューティングに関する開発者相互の協力関係の構築、専門知識や経験の共有によるソフトウェア開発や数値計算方法の研究を促進するため、本課題および他加速課題からの講演者・実施者を含む MPQCP2024 国際ワークショップを 2024 年 1 月 9-10 日に開催。

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 2024 年 3 月 27 日に理化学研究所計算科学研究センターで開催。

2-4. 実施体制

| 実施項目 | 実施場所 | 担当責任者 |
|------|------|-------|
| | | |

| | | |
|----------------------|---|----------------------|
| (1) サブテーマA | | |
| サブテーマ(A1) | 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1 国立大学法人神戸大学 | 天能精一郎 |
| サブテーマ(A2) | 奈良県生駒市高山町 8916-5 国立大学法人奈良先端科学技 術大学院大学 | 藤井幹也 |
| サブテーマ(A3) | 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2 公立大学法人横浜市立 大学 | 山下晃一 |
| サブテーマ(A4) | 奈良県生駒市高山町 8916-5 国立大学法人奈良先端科学技 術大学院大学 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 ENEOS 株式会社 奈良県生駒市高山町 8916-5 国立大学法人奈良先端科学技 術大学院大学 | 藤井幹也 小鷹浩毅 藤井幹也 |
| (2) サブテーマB | | |
| サブテーマ(B1) | 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1 国立大学法人神戸大学 | 天能精一郎 |
| サブテーマ(B2) | 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2 公立大学法人横浜市立 大学 | 山下晃一 |
| (3) サブテーマC | | |
| サブテーマ(C1) | 兵庫県神戸市中央区港島南町 7-1-26 理化学研究所 | 中嶋隆人 |
| サブテーマ(C2) | 兵庫県神戸市中央区港島南町 7-1-26 理化学研究所 | 中嶋隆人 |
| サブテーマ(C3) | 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2 公立大学法人横浜市立 大学 兵庫県神戸市中央区港島南町 7-1-26 理化学研究所 | 山下晃一 中嶋隆人 |
| (4) プロジェクトの総合的推 進 | | |

別添 1 学会等発表実績

1. 学会誌・雑誌等における論文掲載

| No. | 掲載した論文（発表題目） | 発表者氏名 | 発表した場所（学会誌・雑誌名等） | 発表した時期 |
|-----|--|---|--|-----------------|
| 1 | REAlgo: Rapid and Efficient Algorithm for estimating MP2/CCSD energy gradients for large molecular clusters | S. S. Khire, T. Nakajima, S. R. Gadre | J. Chem. Phys. 159, 184109 (2023). | 2023年 11月24日 |
| 2 | Complexity reduction in density functional theory: Locality in space and energy | W. Dawson, E. Kawashima, L. E. Ratcliff, M. Kamiya, L. Genovese, T. Nakajima | J. Chem. Phys. 158, 164114 (2023). | 2023年6 月7日 |
| 3 | スーパーコンピュータによる量子化学の最先端 | 中嶋隆人 | 化学と教育, 71 巻 5 号, 204 (2023). | 2023年5 月20日 |
| 4 | Characterization of planar defect in layered perovskite photocatalyst $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ by electron microscopy and first-principles calculations | M. Nakabayashi, K. Nishiguchi, X. Liang, T. Hisatomi, T. Takata, T. Tsuchimochi, N. Shibata, K. Domen, and S. L. Tenno | J. Phys. Chem. C, 127, 7887-7893 (2023). | 2023年4 月 |
| 5 | Theoretical Study of the Molecular Passivation Effect of Lewis Base/Acid on Lead-Free Tin Perovskite Surface Defects | T. Naito, M. Takagi, M. Tachikawa, K. Yamashita, T. Shimazaki | J. Phys. Chem. Lett. 14, 6695-6701 (2023). | 2023年7 月 |
| 6 | Fullerenes, Carbon Nanotubes and Graphene as Tetrel Bond Donors and Acceptors | P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita | CrystEngComm, 25, 3417-3438 (2023) | 2023年5 月 |
| 7 | An oxysulfide photocatalyst evolving hydrogen with an apparent quantum efficiency of 30% under visible light | H. Yoshida, Z. Pan, R. Shoji, V. Nandal, H. Matsuzaki, K. Seki, L. Lin, M. Kaneko, K. Yamashita, T. Takata, T. Hisatomi, and K. Domen | Angew. Chem. Int. Ed. 62, e202312938 (2023). | 2023年 10月 |
| 8 | Neural network to predict ^{23}Na NMR spectra of Na_n clusters | Masanori Kaneko, Ayane Suzaki, Azusa Muraoka, Kazuma Gotoh, Koichi Yamashita | J. Materials Informatics, 3:8 (2023). | 2023年4 月 |
| 9 | The Tetrel Bond and Tetrel Halide Perovskite Semiconductors | P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita | Int. J. Mol. Sci. 24, 6659 (2023) | 2023年4 月 |

2. 国際会議・シンポジウムにおける口頭・ポスター発表

| No. | 発表した成果（発表題目、口頭・ポスター発表の別） | 発表者氏名（所属機関） | 発表した場所（学会名等） | 発表した時期 |
|-----|--|--|---|---------------|
| 1 | 量子化学シミュレーションと材料インフォマティクスを活用した材料設計・探索（口頭） | 中嶋隆人 | 2023年度光材料・応用技術研究会第4回 | 2024年3月15日 |
| 2 | 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・探索（口頭） | 中嶋隆人 | 理研-ダイキン工業 第2回協創フォーラムへ向けたプレフォーラム | 2023年12月7日 |
| 3 | 量子化学ソフトウェア NTChem を利用した材料設計（口頭） | 中嶋隆人 | 理研と未来を創る会第29回講演会 | 2023年9月22日 |
| 4 | Molecular Simulations and Informatics on Fugaku（口頭） | 中嶋隆人 | TACC2023 | 2023年9月9日 |
| 5 | 量子化学と材料インフォマティクスを活用した新材料設計・探索（口頭） | 中嶋隆人 | 第27回高分子計算機科学研究会講座 | 2023年7月27日 |
| 6 | ドーピングされたペロブスカイト半導体光触媒の第一原理解析：光触媒性能向上を目指して（口頭） | ○西口 和孝, 尼岸 倫長, 天能 精一郎 | 第17回分子科学討論会 | 2023年9月12-15日 |
| 7 | ドーピングされた層状ペロブスカイト半導体触媒 Y ₂ Ti ₂ O ₅ S ₂ の第一原理解析（ポスター） | ○尼岸 倫長, 西口 和孝, 天能 精一郎 | 第17回分子科学討論会 | 2023年9月12-15日 |
| 8 | Data assimilation of perovskite-type metal oxides' band gaps obtained by first-principles calculations and experiments（ポスター） | ○T. Naka, T. Takayama, Y. Harashima, S. Takasuka, M. Fujii | 8th Autumn School of Chemoinformatics in Nara | 2023年11月19日 |
| 9 | Construction of cyber physical loop including dynamic Monte Carlo simulation and Application to SrTiO ₃ photocatalyst performance（ポスター） | ○K. Tanie, Y. Harashima, S. Takasuka, T. Takayama, M. Fujii | 8th Autumn School of Chemoinformatics in Nara | 2023年11月19日 |
| 10 | Data assimilation method for materials exploration based on Bayesian optimization（口頭） | ○Y. Harashima, T. Miyake, Y. Shigeta, S. Takasuka, T. Takayama, and M. Fujii | 8th Autumn School of Chemoinformatics in Nara | 2023年11月19日 |
| 11 | デジタル技術によるクローズドループを用いた材料設計とプロセス開発（口頭） | 藤井幹也 | 日本物理学会 2024年 春季大会 | 2024年3月18日 |
| 12 | First-Principles Calculations on Optical Properties and Defect | Koichi Yamashita | WORLD CHEMISTRY | 2024年2月 |

| | | | | |
|----|---|---|--------------------------------------|----------|
| | Structures of Ge-Doped Sn Perovskites (口頭) | | FORUM (WCF & CGEC – 2024) | |
| 13 | Optical Properties and Defect Structures of Double Perovskite Cs ₂ SnGeI ₆ (口頭) | Koichi Yamashita | IPEROP24 | 2024年1月 |
| 14 | 第一原理計算による材料設計の基礎と応用 (口頭) | 山下晃一 | J-OCTA 特別セミナー・第一原理計算を用いた材料設計の基本と最新動向 | 2023年10月 |
| 15 | First-Principles Calculations of Optical Properties and Defect Structures of Ge-Alloyed Sn Perovskites (ポスター) | Koichi Yamashita | APS March Meeting | 2024年3月 |
| 16 | Geアロイ化Snペロブスカイトの光学物性と欠陥構造の第一原理計算 (ポスター) | 金子正徳、小暮紗奈、大森鈴音、村岡梓、山下晃一 | 分子科学討論会 | 2023年9月 |
| 17 | Optical Properties and Defect Structures of Double Perovskite Cs ₂ SnGeI ₆ (ポスター) | Masanori Kaneko, Sana Kogure, Suzune Omori, Azusa Muraoka, Koichi Yamashita | TACC2023 | 2023年9月 |
| 18 | 二重ペロブスカイト CsSn _{0.5} Ge _{0.5} I ₃ の光学物性と欠陥構造 (ポスター) | 金子正徳、小暮紗奈、大森鈴音、村岡梓、山下晃一 | 理論化学討論会 | 2023年5月 |