

jh220037

## TOMBO によるネットワーク型エネルギー絶対値算定 マテリアルズ・インフォマティクス

川添良幸（東北大学）

### 概要

5年の歳月を掛けて蓄積してきた GaN 系に対する LDA と GW 計算結果がある程度の数に達したので機械学習を試みた。GW ギャップ値は、原子構造に依らず LDA ギャップ値に 0.38eV を加えることで表現できることがわかった。今期には TOMBO の時間依存 GW 計算を確立でき、メタン分子分解の初期過程を全く実験値を使わずに追跡することに成功した。

### 1. 共同研究に関する情報

(1) 共同利用・共同研究を実施している拠点名（該九州大学 情報基盤研究開発センター

(2) 課題分野（該当するものを残す）  
大規模計算科学課題分野

(3) 共同研究分野（HPCI 資源を利用している研究課題のみ、該当するものを残す）  
超大規模数値計算系応用分野  
超大容量ネットワーク技術分野

### (4) 参加研究者の役割分担

川添良幸 研究統括  
水関博志 MI に依る新規材料探索  
大野かおる TOMBO プログラム開発  
佐原亮二 TOMBO プログラム実行  
南里豪志 システム高度化チューニング  
本郷研太 MI プログラム作成・実行  
Aaditya Manjanath TOMBO プログラム実行  
Gueriba Jessiel Siaron TOMBO プログラム実行

新材料設計開発を効率化するという方法論には大きな問題がある。DFT は基底状態の理論であり、原理的に励起状態の準位エネルギーとは算定出来ないが、発光波長を算定しているのは、最低伝導帯（励起状態）と最高荷電子帯のエネルギー差であり、交換相関相互作用のパラメータ化によってその実験値を再現するという現象論に基づいている。多数のシミュレーション計算に基づいた MI 処理をしていることを理由にその正当性の議論をすることはできない。更に、他グループでは擬ポテンシャルを使うため、エネルギーの絶対値算定が出来ない。そのため、実験家に結晶成長条件を提示するために必要な電子親和力やイオン化ポテンシャルの絶対値算定が不可能である。本研究では、我々が独自開発している全電子混合基底第一原理計算法（TOMBO、TOhoku Mixed-Basis Orbitals Ab initio Simulation Package）の GW+BSE 近似計算（電子多体相関を取り込み低励起状態と発光強度算定が可能）と MI 技法を結合することによってこれらの問題を抜本的に解決し、信頼性ある MI 技法を確立することを目的とする。MI 計算は JAIST の計算機にデータ転送して実施する。また、副代表者所属の韓国科学技術研究院（Korea Institute of Science and Technology, KIST）

### 2. 研究の目的と意義

マテリアルズ・インフォマティクス（MI）において、密度汎関数理論（DFT）に基づく多数の数値計算を行い、発光特性を予測して

計算科学研究センターで開発中の材料シミュレーション・プラットフォーム (vfab.org) を活用し、本研究成果を世界的に公開することも目的とする。

### 3. 当拠点の公募型研究として実施した意義

本研究グループは、物性物理及び計算材料学の研究者の共同研究体制であり、独自の第一原理計算法の定式化や MI 技法の材料探索への適用を行ってはいるが、計算科学の専門家を必要としている。特に、TOMBO は平面波と原子軌道関数を含むオーバーコンプリートな基底系を採用しているため、スーパーコンピュータでの高効率稼働のためのチューニングに専門家の支援が必要である。TOMBO は従来 IBM/Power 系のシステム上でチューニングされており、広範な研究者の利用を促進するためには Intel 系マシンでのチューニングが必須である。平成 30 年度の JHPCN-Q プログラムとして、九州大学南里准教授の努力で、TOMBO の九州大学情報基盤センターの ITO スーパーコンピュータ・システムへの移植を完了し、36 並列および 144 並列での実行時間による実効並列化率を 99.8% (並列化効率 81.4%) まで向上させることが出来た。また、MI プログラムとの連携における高効率化技法や結果の可視化に関しても、ご支援をいただき、高度化・公開を試みる事が出来た。ネットワーク経由で、第一原理計算 (九大)、MI (北陸先端大)、公開プラットフォーム (KIST) を統合利用する計画の部分へのセンターのご支援もお願いした。

### 4. 前年度までに得られた研究成果の概要

全電子混合基底法第一原理シミュレーションプログラム TOMBO は、本研究グループが 30 年以上の歳月を掛け、定式化から独自開発している我が国では希有の独自定式化・開発の材料設計用ソフトウェアである。特に、通常の擬ポテンシャルを使う計算法とは異なり、

絶対値でエネルギー準位の算定が可能である。絶対値でエネルギー算定の可能な GW 近似プログラムは世界的に見ても TOMBO のみである。TOMBO は発光波長=バンドギャップ値の実験と一致させるために現象論的なパラメータを用いている他の方法とは一線を画し、パラメータを一切使わずに絶対値算定が可能であり、本研究の基盤として活用する。信頼性ある材料データベース構築と発信に関しては、研究代表者が非平衡系材料データベース構築に携わって 25 年以上になり、ドイツ国 Springer 社の Landolt-Boernstein (LB) シリーズとして出版を継続している。(昨年度までに 9 冊の刊行を済ませ、オンラインでのデータ提供は Springer 社から実施中である。) 我が国では LB シリーズを使う研究者は多いが、Chief-Editor は川添を含め極めて限られている。Springer 社の編集担当者との連携でデータの信頼性に関する多くの知見を得ており、その方策を本研究へ適用する。

我々は 20 年前に既に多数の原子の組合せに対する第一原理シミュレーション計算 (DFT) を実施し、その結果を踏まえて実験グループが新規有用材料を開発するという体制的研究を実施していた (その成果は既に実用化されている)。世界的に見ても、現在の MI 研究者は、この当時の第一原理計算レベル (密度汎関数理論、DFT) を基礎とした研究に MI 技法を適用するレベルに終始しており、本研究では、我々は独自に開発している信頼性の高い研究方策としての GW 近似を採用することにより、他研究グループとの抜本的な差別化・高度化が実現できる。しかし、如何にスーパーコンピュータが高速化したと言っても GW 計算には  $O(N^6)$  以上、(N=電子数) の計算量がかかるため、電子数が 100 程度の小規模系に限られる。この問題の抜本的改善のため、限られた数の GW 計算に多数実行する DFT 計算結果を機械学習を活用して統合する。

## 5. 今年度の研究成果の詳細

平成 30 年から 5 年間に掛けて蓄積して来た LDA 密度汎関数計算と GW 計算がある程度の数に到達したので、それに対する機械学習処理を試みた。第一計算のレベルとして通常の密度汎関数理論（交換相関相互作用に LDA）と電子相関効果を取り込んだ GW 近似の 2 種類を試みた。GW 近似は多大な計算時間を必要とするため機械学習に十分なデータ数を確保するのは難しい。また、本研究の対象物である GaN 系の原子構造にはウルツァイト鉱型 WZ と閃亜鉛鉱型 ZB の 2 種類が存在するので、その両方を対象とした。学習データとしては、LDA レベルで (WZ, ZB)=(180, 171)、GW レベルで (WZ, ZB)=(24, 24) である（訓練データとテストデータは 3:1 で分割）。機械学習モデルは、サポートベクトル回帰 (SVR) を採用し、記述子としては、各組成に対して当該組成式を重みとする XenonPy 記述子の線形和を採用した。得られた結果を図 1 に示す。

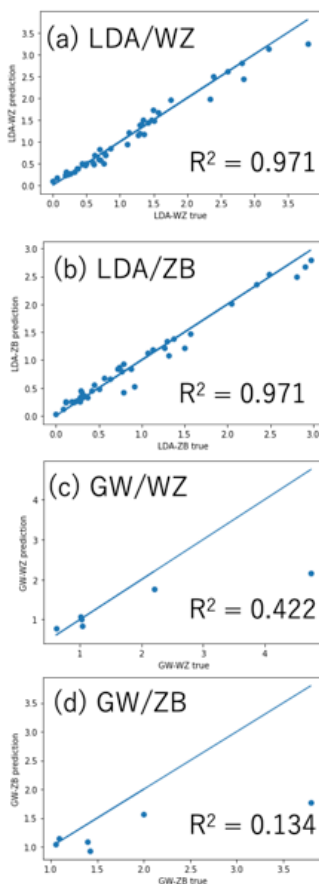


図 1. 機械学習の予測性能評価：(a)WZ の LDA ギャップ、(b)ZB の LDA ギャップ、(c)WZ の GW ギャップ、(d)ZB の GW ギャップ。

LDA では、WZ/ZB の何れにおいても、テストデータと機械学習予測値の相関係数が 0.971 と非常に高く、バンドギャップ値の定量評価に耐える機械学習モデルが構築できた。他方、GW では、データ数不足のため、LDA で採用した記述子を入力とする回帰からギャップ値を直接予測することは困難であることが分かった。そこで、LDA と GW の相関分析を行ったところ、WZ/ZB の何でも、相関係数が 0.9 以上と、非常に強い相関を持つため、LDA から GW への線形回帰により、GW ギャップを予測可能であると判断できる。WZ/ZB の各々に対して得られた線形回帰モデルを図 3 に示す。当該線形モデルにつき、WZ/ZB の傾きは共に 1.006 であり、切片は 0.37/0.39 (eV) となっており、これらの結果から、GW ギャップ値は、LDA ギャップ値に対して、ほぼ比例し、0.38eV 程度を加えることで表現できることがわかった。

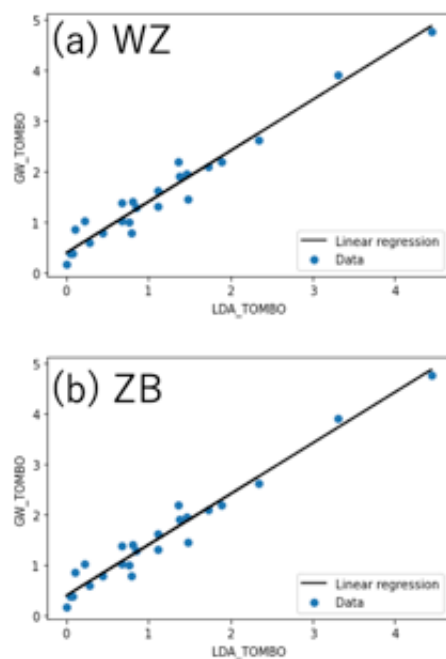


図 2. LDA ギャップ値から GW ギャップ値への線形回帰モデル。本研究のエネルギー領域では、GW 値は、(a)WZ、(b)ZB 共に、LDA 値に 0.38eV 程度を加算することで得られる。

本研究期間に TOMBO の開発において本質的な進展が達成できた。それは、時間依存 GW 理論計算法の確立である。現在の第一原理分子動力学法の標準である密度汎関数法、ないしは電子励起を維持する時間依存密度汎関数法は、電子の交換相関相互作用をパラメータ化している。我々は、系の静的なエネルギー算定に止まっていた多体電子相関を取り込んだ GW 計算を動的時間発展計算に適用した。特に TOMBO は全電子法であり、芯電子からエネルギーの絶対値算定が可能である。この新たな定式化は世界で初めてであり、触媒反応を含む原子組み替え化学反応、結晶表面や内部での原子・分子の振る舞いの時間発展を精密に追跡できる。適用例として、メタン分子の励起状態からの水素原子放出 ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}$ ) 過程の時間発展を追跡する。下図 3 に示す様に、HOMO の 1 電子を LUMO に上げた状態を初期状態とする。時間が経つに連れて新しい HOMO 準位は下がり始め、7fs 秒辺りで新しい LUMO 準位と入れ替わる。このタイミングが、メタン分子の分解と対応する。20fs 秒付近で新しい準位が安定するが、ここが水素原子が完全に放出された状態に対応している。水素の 1s 準位等の全てのエネルギーが絶対値で 0.2eV 程度に実験値を再現していることが分かる。今後は、酸素及び触媒を含めた計算を予定している。

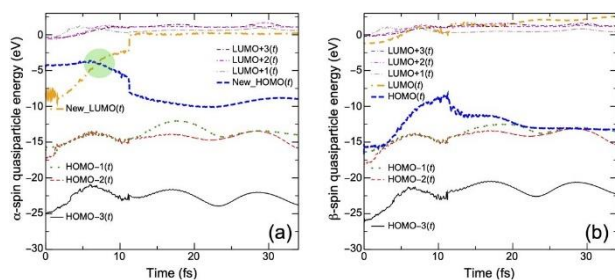


図 3. 左図がアップスピン状態、右図がダウンスピン状態のエネルギー準位。左の橙色破線が元々の HOMO。そこから青色破線の LUMO に 1

電子を移動して時間発展シミュレーションを実施した。左図薄緑色の丸の辺りで準位が入れ替わる。

この過程に於ける電子分布変化を図 4 に等電位面で示す。初期状態ではメタン分子が基底状態の正四面体構造をしている。それが徐々に分解し、最終的にはメチル・ラジカル (平面分子) と水素原子に分かれる。

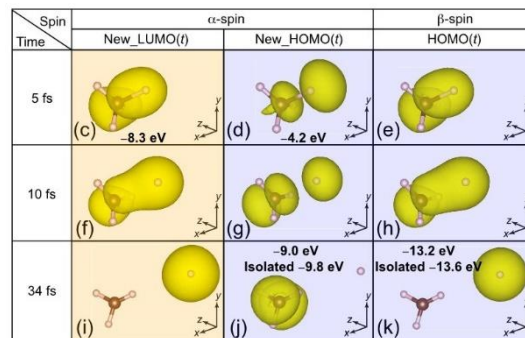


図 2. 各準位の等密度面を示す。初期状態では正四面体構造のメタン分子に対応する電荷分布が分かる。それが徐々にメチルラジカルと水素原子に分解していく過程が読み取れる。

## 6. 進捗状況の自己評価と今後の展望

本研究を開始した当時の計画では KIST-NoMAD (<http://nomad.kist.re.kr/nomad/>) への登録を予定していたが、昨今のデータベースの保安強化により閉鎖される見通しであるため、代替案として、物質・材料研究機構にて運営が開始されたデータリポジトリ (Materials Data Repository) での公開を検討している。Data in Brief, Scientific Data 等の投稿予定雑誌の copyright 関係の懸案もあり、公開する範囲などの詳細については現在、検討中である。以下に、ホームページを示す。

物質・材料研究機構データリポジトリのホームページ

<https://dice.nims.go.jp/services/MDR/>

## 7. 研究業績

### (1) 学術論文 (査読あり)

1. Extended quasiparticle approach to non-

- resonant and resonant X-ray emission spectroscopy, Kaoru Ohno and Tsubasa Aoki, Phys. Chem. Chem. Phys. 24, 16586 (2022) DOI: 10.1039/d2cp00988ahem.
2. Electronic structure analysis of light-element-doped anatase TiO<sub>2</sub> using all-electron GW approach, Takashi Ishikawa, Ryoji Sahara, Kaoru Ohno, Kyosuke Ueda, and Takayuki Narushima, Comp. Mat. Sci., **220** (2023) art.112059.
  3. Structural ordering in wurtzite Al<sub>0.33</sub>Ga<sub>0.67</sub>N: the role of order-induced volume variations and N-coordination in the stability of ternary semiconductor alloys, Jessiel Siaron Gueriba, Hiroshi Mizuseki(+), Melvin John F. Empizo, Nobuhiko Sarukura, Yoshiyuki Kawazoe, Yosuke Nagasawa, Akira Hirano, 投稿中.
  4. Structural ordering of wurtzite Al<sub>1/2</sub>Ga<sub>1/2</sub>N steered by pairwise atomic interactions: a first principles-based alloy modelling scheme, Jessiel Siaron Gueriba, Hiroshi Mizuseki(+), Melvin John F. Empizo, Nobuhiko Sarukura, Yoshiyuki Kawazoe, Yosuke Nagasawa, Akira Hirano, 投稿中.
  5. Formation energy crossings in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quasibinary system: ordered structures and phase transitions in (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, J. Gueriba, H. Mizuseki(+), M. J. Empizo, K. Yamanoi, N. Sarukura, E. Tamiya, Y. Kawazoe, K. Akaiwa, I. Takahashi, A. Yoshikawa, JJAP, Accepted for publication, 2023 May.
- (2) 国際会議プロシーディングス (査読あり)  
なし
- (3) 国際会議発表 (査読なし)  
なし
- (4) 国内会議発表 (査読なし)
1. First-principles insight on the atomic arrangement of wurtzite (B, Al, In)<sub>0.125</sub>Ga<sub>0.875</sub>N and its implications to crystal stability, Hiroshi Mizuseki(+), Jessiel Siaron Gueriba, Melvin John Fernandez Empizo, Nobuhiko Sarukura, Yoshiyuki Kawazoe, Kazuhiro Ohkawa, 応用物理学会秋季講演会 (東北大学、仙台) 2022 年 9 月.
  2.  $\beta$ ,  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substitutional doping: preferential configurations revisited via first-principles energy calculations, Jessiel Gueriba, 水関博志(+), Melvin John F. Empizo, 山ノ井 航平, 猿倉信彦, 川添良幸, 赤岩和明, 高橋勲, 吉川彰, ナノ学会 (online) 2022 年 5 月.
  3. Probing chemical reaction dynamics through excited-state time-dependent GW simulations, Aaditya Manjanath, Ryoji Sahara, Kaoru Ohno, Yoshiyuki Kawazoe, ナノ学会 (函館)、2023 年 5 月.
  4. 量子系の時間発展をパラメータなしで追える TDGW 計算法の開発と適用, Manjanath Aaditya, 佐原亮二, 大野かおる, 川添良幸, ナノ学会 (函館)、2023 年 5 月.
- (5) 公開したライブラリなど  
なし
- (6) その他 (特許, プレスリリース, 著書等)  
なし