

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05255

研究課題名(和文) 第一原理計算による光励起物性予測と有機光電子材料への応用

研究課題名(英文) The development of ab initio method for applications to organic optoelectronic materials

研究代表者

藤田 貴敏 (Fujita, Takatoshi)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・量子生命科学研究所・主幹研究員

研究者番号：70767970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本申請では、フラグメント分子軌道(FMO)法の枠組みでW/Bethe-Salpeter equation (GW/BSE)法を実装することにより、有機半導体材料の電子励起状態計算に関する革新的手法を開発した。大規模系のGW/BSE法の実装のために、(1)分極関数のフラグメント分割近似、(2)環境有機分極効果に対するCOHSEX近似、(3)励起子モデルと組み合わせた励起状態計算法、を新たに提案した。本申請で整備したプログラムにより、数千原子を越える系のGW/BSE計算が可能となった。実在系である乱れた分子集合体の高精度計算が可能となったことから、有機半導体デバイスに応用できるようになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、数千原子以上の系に対するGW/BSE計算が可能となった。従来の実装のGW/BSE法では数百原子以上の系の計算は困難であったことを考えると、大きな進歩であるといえる。本手法は乱れた分子集合体の励起状態の高精度計算が可能であるため、有機半導体材料のエネルギー準位や光物性予測に非常に有用である。さらに、本手法では励起状態ハミルトニアンを透熱基底で計算しているため、電子励起状態のモデルハミルトニアンの系統的な導出も可能である。つまり、本手法をベースにした励起状態の実時間発展シミュレーションも将来的には実現できると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we have developed a novel method for the calculation of electronic excited states of organic semiconductor materials, by implementing the GW/Bethe-Salpeter equation (GW/BSE) method within the fragment molecular orbital (FMO) method. In order to implement the fragment-based GW/BSE method, we newly proposed (1) fragmentation approximation for the polarization function, (2) COHSEX approximation for environmental induced polarization effects, and (3) excited state with an exciton model. The program developed in this research project enables GW/BSE calculations for systems with more than several thousand atoms. Therefore, the present method allows for highly accurate excited-state calculations for realistic disordered molecular aggregates, including organic electronic devices.

研究分野：理論化学、物理化学、化学物理

キーワード：大規模励起状態計算 フラグメント分子軌道法 GW/Bethe-Salpeter 励起子

## 1. 研究開始当初の背景

近年、有機分子を用いた機能性材料の開発が進められている。代表的なものが有機半導体を用いたフレキシブルデバイスであり、電界効果トランジスタ、太陽電池、ディスプレイなど様々な有機デバイスの開発が行われている。トランジスタにおける電気伝導や、太陽電池における光電変換など、電子デバイスとしての機能を担うのが有機分子の中の電子である。しかし、有機材料の光励起物性に関する計算手法は確立されておらず、既存の手法では計算できる系のサイズや計算精度に問題がある。有機薄膜太陽電池に対する第一原理計算では、扱える分子数が数分子以下であり、有機/有機界面と呼ぶには程遠い系に対して計算が行われている。一方、経験的なモデルハミルトニアンを構築するアプローチでは数十分子以上の大規模系が扱えるものの、経験的なパラメータが必要であるため計算精度に問題がある。

申請者の藤田は大規模系に適した第一原理電子状態理論であるフラグメント分子軌道(FMO)法の理論・プログラム開発を行っており、有機半導体薄膜や有機薄膜太陽電池への応用計算を展開してきた。FMO法は有機分子集合体に適した電子状態理論であり、数十分子以上からなる大規模系の第一原理計算ができる。しかし、従来法であるFMO法とHartree-Fock(HF)やDensity Functional Theory(DFT)と組み合わせた実装では、(a)環境の誘起分極効果を考慮できない、(b)電子の非局在化効果を考慮できない、などの問題点があったためエネルギー準位や電子励起エネルギーの計算精度には改善の余地があった。

## 2. 研究の目的

本申請では、FMO法の枠組みでGW/Bethe-Salpeter equation(GW/BSE)法を実装することにより、大規模系の励起状態の高精度予測が可能な計算手法の開発を行う。

GW法は多体グリーン関数法に基づいた理論であり、Dyson方程式の自己エネルギーをグリーン関数(G)と遮蔽クーロン力(W)の積で近似する手法である。イオン化ポテンシャルや電子親和力に直接対応した準粒子エネルギーを計算することができる。GW法は物性物理分野ではバンドギャップ計算のGolden Standardとみなされており、分子系に対しても有効であることが実証されている。また、BSEは2体のグリーン関数に対してのDyson方程式である。2体のグリーン関数は電子-正孔を同時に生成する過程を記述するので、電子励起エネルギーの計算ができる。GW法やGW/BSE法や有機半導体材料のエネルギー準位や励起エネルギーの計算にも有用であると期待できるが、従来の実装では数十原子から数百原子程度の系のサイズが限度であったために、乱れた分子集合体である有機半導体材料への適用は困難であった。そこで、本研究申請ではFMOで計算されるフラグメント分子軌道を使ったGW/BSE法の新しい実装手法を開発する。

## 3. 研究の方法

フラグメント分割型GW/BSE法の実装のために、(1)GW法の独自モジュールを開発、(2)分極関数のフラグメント分割近似法の提案、(3)環境分極効果に対してのCOHSEX近似の開発、(4)exciton modelと組み合わせた分子集合体の励起状態計算法の開発、を行った。

## 4. 研究成果

### (1) フラグメント分割型GW法の実装

GW法をFMO法の枠組みで実装するためにグリーン関数と分極関数のフラグメント分割近似の提案を行った。GW近似の基での自己エネルギーを計算するためにはグリーン関数と遮蔽クーロンポテンシャルをフラグメント分子軌道から近似する必要がある。グリーン関数についてはFMO-likeな多体展開を導入した。また、遮蔽クーロン力については全系の分極関数をフラグメント分子軌道から近似することにより計算する。これらの近似を用いることにより、FMO-LCMO法と等価な自己エネルギーについての多体展開を導出できる。本研究ではGW法の近似であるstatic Coulomb-hole plus screened exchange(COHSEX)法に基づいてFMO-GW法の実装を行った。応用計算としてペントセン薄膜についての計算を行ったところ、本手法が分子環境依存のHOMO-LUMO gap renormalizationを正しく記述できること、gap renormalizationが従来FMO-HF法やFMO-DFT法が記述できないことも確認できた。

### (2) 有機薄膜太陽電池のCT励起状態の高精度計算法の確立

有機太陽電池の電荷光生成過程を理解するためには、ドナー/アクセプター(D/A)界面における電荷移動(CT)励起状態を予測することが重要である。CT励起エネルギーの高精度計算のため、動的遮蔽を考慮したGW法の実装を行った。さらに、分子内の

動的相関を GW レベルで、フラグメント間の誘起分極効果を static COHSEX 法で記述する COHSEX 近似法を開発することにより、大規模系の GW 準粒子エネルギーの計算を可能とした。開発した FMO-GW 法を、2000 原子以上を含むペンタセン/C<sub>60</sub> 界面構造に適用した。CT 励起エネルギーは準粒子エネルギーと電子-正孔遮蔽クーロン力から計算することができ、算出した CT 励起エネルギーは外部量子効率測定から得られた実験値と妥当な一致を示した。さらに、本手法により記述できる環境の誘起分極効果が、電荷分離に伴うエネルギー変化（電子-正孔距離 vs 励起エネルギー）を記述するために必要不可欠なことが分かった。

### (3) フラグメント分割近似の高精度化と全系の励起状態計算法の開発

GW 近似の多体グリーン関数法と BSE に基づき、分子系の荷電および中性励起状態を計算するフラグメントベースの手法の開発を行った。これまでの分極関数のフラグメント分割近似では、全系の分極関数をフラグメントモノマーから計算していた。しかし、このアプローチでは荷電励起や電子励起に伴う分子間の電荷移動や軌道混成を記述できなかった。そこで本研究では分極関数のフラグメント分割近似に、フラグメントダイマーの軌道の効果を含めて、FMO-like な分極関数の近似法を提案した。開発した手法の精度を分子クラスターと分子結晶で評価した。その結果、二体補正項を含めることで全再現分極率の精度が系統的に向上し、フラグメントベースの計算では、対応するフラグメントなしの計算結果を 100 meV 以下の相対誤差で合理的に再現できることを見いだした。

### (4) ペンタセン/C<sub>60</sub> 電子状態の界面配向依存性

分子配向や界面形態は、ドナー/アクセプター界面の電子状態、ひいては有機光電変換デバイスの効率を決める。本研究では、開発してきた FMO-GW/BSE 法に基づいて、有機ドナー/アクセプター界面のエネルギー準位と電荷移動励起状態の界面配向依存性を解析する。モデル系として、ペンタセン/C<sub>60</sub> 二層ヘテロジャンクションの face-on および edge-on 配向を採用した。約 2000 個の原子を含む face-on オンおよびエッジオン二層ヘテロジャンクションの局所界面構造に対して FMO-GW/BSE による計算を行った。計算されたエネルギー準位と電荷移動状態の吸収スペクトルは実験結果とよく一致した。その結果、エネルギー準位の界面配向依存性は、分極エネルギーの静電的寄与によって主に決定され、edge-on 界面における誘起分極の効果は face-on と同様であることがわかった。さらに、edge-on 界面では非局在化した電荷移動状態が吸収ピークに寄与しているが、face-on 界面では局在化した電荷移動状態が吸収ピークに寄与していることが特徴であることもわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takatoshi Fujita, Yoshifumi Noguchi	4. 巻 125
2. 論文標題 Fragment-Based Excited-State Calculations Using the GW Approximation and the Bethe-Salpeter Equation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 10580-10592
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.1c07337	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takatoshi Fujita, Yoshifumi Noguchi, Takeo Hoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Revisiting the Charge-Transfer States at Pentacene/C60 Interfaces with the GW/Bethe-Salpeter Equation Approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2728
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma13122728	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takatoshi Fujita, Yoshifumi Noguchi, Takeo Hoshi	4. 巻 115
2. 論文標題 Charge-transfer excited states in the donor/acceptor interface from large-scale GW calculations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of chemical physics	6. 最初と最後の頁 114109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5113944	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takeo Hoshi, Hiroto Imachi, Akiyoshi Kuwata, Kohsuke Kakuda, Takatoshi Fujita, Hiroyuki Matsui	4. 巻 366
2. 論文標題 Numerical aspect of large-scale electronic state calculation for flexible device material	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japan Journal of Industrial and Applied Mathematics	6. 最初と最後の頁 685-698
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s13160-019-00358-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 藤田貴敏
2. 発表標題 材料系・バイオ系の励起子ダイナミクスの理解と制御に向けて
3. 学会等名 計算物質科学人材育成コンソーシアム (PCoMS) シンポジウム & 計算物質科学スーパーコンピュータ共用事業報告会 2021 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田貴敏
2. 発表標題 大規模励起状態計算による有機半導体材料の電子物性予測
3. 学会等名 M&BE分科会 6月研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田貴敏
2. 発表標題 フラグメント分子軌道法の開発と有機半導体材料への応用
3. 学会等名 物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takatoshi Fujita
2. 発表標題 Theoretical Investigation on Effects of Polarization and Delocalization on Excited States in Organic Semiconductors
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting on Organic Photoelectrons: Theory, Materials, Interfaces, and Spectroscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takatoshi Fujita
2. 発表標題 Charge Transfer States at the Organic Donor-Acceptor Interface from the Many-Body Green Function Method
3. 学会等名 IMS-IAMS Joint Discussion (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takatoshi Fujita
2. 発表標題 Development of the Large-Scale GW+Bethe-Salpeter Equation Method Based on Fragment Molecular Orbital Method for Applications to Organic Materials
3. 学会等名 APATCC 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田貴敏
2. 発表標題 FMO法に基づいたGW+BSE法の開発と有機材料への応用
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田貴敏
2. 発表標題 フラグメント分子軌道法に基づいたGW法の開発と有機材料への応用
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takatoshi Fujita
2. 発表標題 First-Principles Investigation of Interfacial Charge-Transfer States at the Pentacene/C60 Heterojunctions
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics & BioElectronics
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takatoshi Fujita
2. 発表標題 Development of the Fragment-Based GW+Bethe-Salpeter Equation Method for Applications to Organic Materials
3. 学会等名 ISTCP 2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Takatoshi Fujita	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer, Singapore	5. 総ページ数 267
3. 書名 "First-Principles Investigations of Electronically Excited States in Organic Semiconductors", In: Organic Solar Cells (S. Hiramoto, S. Izawa Eds.)	

1. 著者名 Takatoshi Fujita, Takeo Hoshi	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer, Singapore	5. 総ページ数 616
3. 書名 "FMO-Based Investigations of Excited-State Dynamics in Molecular Aggregates" In: Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method (Y. Mochizuki, S. Tanaka, K. Fukuzawa, Eds.)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------