

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K03784

研究課題名(和文)「厳密」な第一原理GW+Bethe-Salpeter法の開発

研究課題名(英文) Development of Exact First-Principles GW+Bethe-Salpeter Method

研究代表者

野口 良史 (Noguchi, Yoshifumi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：60450293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：完全なGW電子-ホール相互作用核を考慮した第一原理GW+Bethe-Salpeter法を開発し、我々が独自に開発をしている全電子混合基底法プログラムへ実装した。まず26個の典型的な有機分子へ適応し、完全なGW電子ホール相互作用核の寄与を調査した結果を、詳細な定式化とともにPhys. Rev. B, 106, 045113 (2022)に掲載し、国内外の学会で発表した。さらに本手法を分子間および分子内電荷移動型励起へ適応し、完全なGW電子-ホール相互作用核の寄与を詳細に調査した。この結果はJ. Chem. Phys., 159, 234105 (2023)に掲載し、国内外の複数の学会で発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1995年にOnidaらにより初めて第一原理GW+Bethe-Salpeter法が現実物質へ適応されて以来、今年でおよそ30年がたとうとしている。以来、実際の計算ではGW近似に加えてさらなる追加近似がGW電子-ホール相互作用核に対して陥られてきた。そのため、GW近似の範囲でも「厳密」に解放するには至っていないのが現状である。そこで本研究では追加近似を用いずに「完全な」GW電子-ホール相互作用核を計算することのできる新たな計算手法を開発し、いくつかの分子へ適応しその寄与の大きさを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Considering full GW electron-hole interaction kernel, we developed first-principles GW+Bethe-Salpeter method and implemented it in our original all-electron mixed basis program. We applied our method to 26 typical organic molecules and investigated the contribution of the full GW electron-hole interaction kernel. We found that our method has different contributions for different types of excitons. These results were published in Phys. Rev. B, 106, 045113 (2022).

In addition, we applied our method to some inter- and intra molecular charge transfer excitations as well and revealed that the contributions of the full GW electron-hole interaction kernel are negligible small for inter-molecular charge transfer excitations however significant for intra-molecular charge transfer excitations. These results were published in J. Chem. Phys., 159, 234105 (2023).

研究分野：物性理論

キーワード：第一原理 GW近似 Bethe-Salpeter方程式 励起子

### 1. 研究開始当初の背景

1995年に Onida らにより初めて第一原理 GW+Bethe-Salpeter 法が現実物質へ適応されて以来、今年でおよそ 30 年が経過しようとしている(Phys. Rev. Lett., **75**, 818 (1995))。以来、実際の計算では GW 近似に加えてさらなる追加近似が GW 電子-ホール相互作用核に対して用いられてきた。そのため、GW 近似の範囲でも「厳密」に解法するには至っていなかった。よって GW を超えるさらなる高精度計算手法の開発に着手するための準備も整っていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では追加近似を用いずに「完全な」GW 電子-ホール相互作用核を計算することのできる新たな計算手法を開発し、いくつかの分子へ適応しその寄与の大きさを明らかにすることを目的とした。具体的には図 1 に示すこれまで無視されてきた 2 次の交換項を定式化し、我々が独自に開発をしている全電子混合基底法プログラムへ実装した。本計算手法を 26 個の典型的な有機分子や分子間および分子内電荷移動型励起子へ適応し、2 次の交換項の寄与を励起子波動関数を用いた励起子解析により詳細に議論し、将来 GW 近似を超えるさらなる高精度計算手法の開発を行う際に必要な知見を得ることを目的とした。



### 3. 研究の方法

本手法を用いて、26 個の典型的な有機分子の S1 光学ギャップを計算し、従来の手法で計算をした S1 光学ギャップと比較を行った。さらに本手法を分子間電荷移動型励起が低エネルギー側で起こる 2 分子系や分子内電荷移動型励起が起こるように設計されている熱活性遅延蛍光 (TADF) 分子へ適応し、2 次の交換項の寄与を詳細に調査した。

### 4. 研究成果

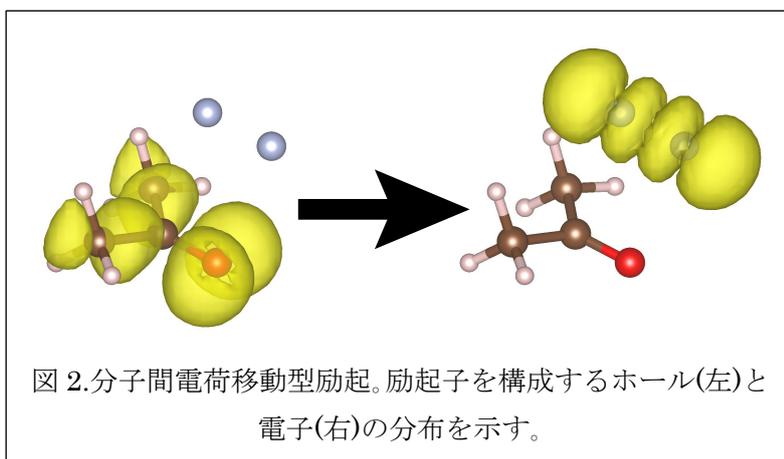
2 次の交換項を定式化し、以下に示す行列要素を持つことを明らかにした。

$$Ka_{e,o;e',o'}^{2nd-ex} = - \sum_{e_1,o_1} \left[ \frac{W_{e,e_1;e',o_1} W_{e_1,o;e_1,o'}}{\Omega_S + (E_o^{GW} - E_{e_1}^{GW}) + (E_{o_1}^{GW} - E_{e'}^{GW})} + \frac{W_{e,o_1;e',e_1} W_{o_1,o;e_1,o'}}{\Omega_S - (E_e^{GW} - E_{o_1}^{GW}) - (E_{e_1}^{GW} - E_{o'}^{GW})} \right]$$

$$Kb_{e,o;e',o'}^{2nd-ex} = \sum_{e_1,e_2} \frac{W_{e,e_1;e_2,o'} W_{e_1,o;e',e_2}}{\Omega_S + (E_o^{GW} - E_{e_1}^{GW}) - (E_{e_2}^{GW} - E_{o'}^{GW})} + \sum_{o_1,o_2} \frac{W_{e,o_1;o_2,o'} W_{o_1,o;e',o_2}}{\Omega_S - (E_e^{GW} - E_{o_1}^{GW}) + (E_{o_2}^{GW} - E_{e'}^{GW})}$$

ここで分母の E は GW 準粒子エネルギー、分子の W は乱雑位相近似による動的遮蔽クーロン相互作用である。ただし本研究では、W に対して静的近似を用いた。

これらの 2 つの 2 次の交換項を含んだ完全な GW 電子ホール相互作用核を 26 個の典型的な有機分子に対する局所型励起子へ適応した結果、2 次の交換項は励起子のタイプにより寄与が異なることが明らかになった。特に、酸素の非共有電子対 (n(O)) 軌道から  $\pi^*$  軌道 (LUMO) への励起で 2 次の交換項は最大で 0.2 eV と大きな寄与を持つ一方で、 $\pi$  (HOMO) から分子の周りに広がった Rydberg 軌道への励起ではほぼゼロの寄与を持つことがわかった。これらの結果は、2 次の交換項の



詳細な定式化とともに Phys. Rev. B, **106**, 045113 (2022)に掲載済みである。また国内外の学会で発表済みである。

また本手法を分子間および分子内電荷移動型励起へ適応し同様の励起子解析を行った。図 2 に示すような分子間電荷移動型励起では 2 次の交換項はほぼゼロになることが明らかになった。一方、分子内電荷移動型励起では、最大で 0.8 eV と非常に大きな寄与を持つことが明らかになった。これらの結果によりこれまで 2 次の交換項を無視して行われてきた分子内電荷移動型励起の計算は 2 次の交換項を考慮して再度計算をし直す必要があることがわかった。これらの結果は、J. Chem. Phys., **159**, 234105 (2023)に掲載済みである。また国内外の複数の学会で発表済みである。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Yamada, Y. Noguchi, K. Ishii, D. Hirose, O. Sugino, and K. Ohno	4. 巻 106
2. 論文標題 Development of the Bethe-Salpeter method considering second-order corrections for a GW electron-hole interaction kernel	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 045113/1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.045113	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 R. Ono, K. Osawa, Y. Takahashi, Y. Noguchi, N. Kitadad, R. Saito-Moriya, T. Hirano, S. A. Makid, K. Shibata, H. Akiyama, K. Kanno, H. Itabashi, and M. Hiyama	4. 巻 434
2. 論文標題 Quantum yield of near-infrared bioluminescence with firefly luciferin analog: AkaLumine	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 114270/1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochem.2022.114270	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 Haruhisa Ogawa, Ryohei Ono, Yoshifumi Noguchi, Nobuo Kitada, Ryohei Saito-Moriya, Shojiro A. Maki, Hidefumi Akiyama, Hideyuki Itabashi, and Miyabi Hiyama	4. 巻 97
2. 論文標題 Absorption Spectra for Firefly Bioluminescence Substrate Analog:TokeOni in Various pH Solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Photochemistry and Photobiology	6. 最初と最後の頁 1016-1022
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/php.13458	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 Yoshifumi Noguchi	4. 巻 155
2. 論文標題 Exciton maps for thermally activated delayed fluorescence active/inactive carbazole benzonitrile derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 204302/1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0068402	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 and 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 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, and 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 2020年
3. 雑誌名 materials	6. 最初と最後の頁 2728/1-15
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 Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Motoyuki Shiga, Hidefumi Akiyama, and Osamu Sugino	4. 巻 153
2. 論文標題 Quantum-mechanical hydration plays critical role in the stability of firefly oxyluciferin isomers: State-of-the-art calculations of the excited states	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 201103/1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0031356	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 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山田里花, 石井浩平, 弘瀬大地, 杉野修, 大野かおる, 野口良史
2. 発表標題 GW+Bethe-Salpeter法の電子-ホール相互作用核に対する 2次の補正項の系統的な調査
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田里花,石井浩平,弘瀬大地,杉野修,大野かおる,野口良史
2. 発表標題 GW+Bethe-Salpeter 法における二次の交換項の開発
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野口良史
2. 発表標題 励起子マップを用いたTADF分子の光学特性調査
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野口良史
2. 発表標題 第一原理計算による熱活性遅延蛍光分子の光学特性調査
3. 学会等名 物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野口良史
2. 発表標題 熱活性遅延蛍光機構分子を分類するための励起子マップの開発
3. 学会等名 物理学会2022年春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野口良史、樋山みやび、志賀基之、秋山英文、杉野修
2. 発表標題 第一原理MD計算による水溶液中のオキシルシフェリン異性体の安定性機構の解明
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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