

令和 6 年 4 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14591

研究課題名（和文）新規な計算化学手法に基づく半導体の非局所的励起状態ダイナミクスの探究

研究課題名（英文）Studies on nonlocal excited-state dynamics in semiconductors via novel computational-chemistry techniques

研究代表者

浦谷 浩輝 (Uratani, Hiroki)

京都大学・工学研究科・特定助教

研究者番号：50897296

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：分子や固体結晶などの光励起に伴うダイナミックな振舞いの詳細な理解は、基礎応用両面から重要なテーマである。量子化学に基づく計算機シミュレーションはこのための有力な手段であるが、計算に時間がかかることが課題であった。本研究では、電子ハミルトニアンが持つ局所性を利用することで計算を高速化するpatchwork approximationという近似手法を考案し、大規模な系の光励起状態ダイナミクスを現実的な計算時間で追跡するシミュレーション手法を開発した。また、これを応用することで、有機太陽電池において光励起状態からプラスとマイナスの電荷が生み出されるプロセス（電荷分離）を詳細に解析した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池や光触媒に代表される光エネルギー利用は人類にとって重要な課題であるものの、エネルギーの利用効率をはじめ、解決すべき課題は多い。これらの課題を解決するには、光照射下における物質の振舞いの詳細な観察と理解に基づく、合理的な物質設計が必要不可欠である。本研究により、実際の太陽電池や光触媒等に近いモデルを用いた計算機シミュレーションが現実的な時間で実行できるようになった。これを応用することで、光エネルギーを電力や化学エネルギーに変換する過程を、これまで以上にミクロな視点で理解することが可能となる。これにより、効率的な光エネルギー利用に向けた物質設計の指針を提供できるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：Detailed analyses of photoexcited-state dynamics of chemical species such as molecules and solids are important from both fundamental and practical points of view. Quantum-chemistry-based computer simulations are powerful tools, but their computational cost has limited their applicability. In this study, we propose a novel approach called patchwork approximation, which reduces the computational cost by using the spatial locality of electronic hamiltonian. The proposed approach enabled computer simulations of photoexcited-state dynamics of large systems within a reasonable computational cost. We applied the proposed approach to organic solar cells to analyze the detail of the charge separation process, which generates the plus and minus charges from the photoexcited state.

研究分野：理論化学

キーワード：励起状態 半導体 ダイナミクス 量子化学 計算化学

1. 研究開始当初の背景

非局所的励起状態とは、励起に伴う電子状態変化が広い空間的範囲 (1 ナノメートル程度以上) にわたる励起状態をいう。半導体 (及び、その微粒子である量子ドット) による光電変換の過程では、非局所的励起状態におけるダイナミクスが中心的な役割を担う。例えば、半導体光電変換デバイス的一种である太陽電池においては、励起子が正電荷キャリア (正孔) と負電荷キャリア (電子) に分離する励起子解離、これらが電子-格子相互作用により余剰のエネルギーを失うホットキャリア緩和、そしてキャリアが格子変形をまとうポーラロンの形成を経て、はじめて光が電荷キャリアの流れすなわち電流へと変換される (図 1)。一連の過程はナノスケールの空間的規模を持ち、かつ、電子状態と原子 (核) 両者のダイナミクスによってもたらされる現象である。

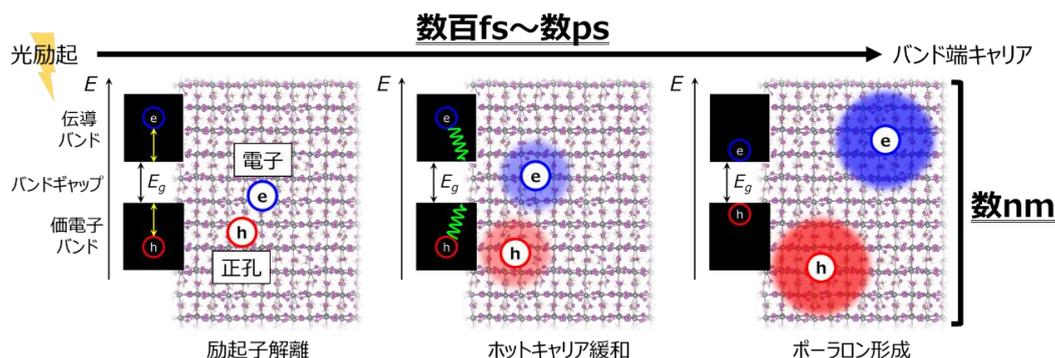


図 1. 半導体における非局所的励起状態ダイナミクス (模式図)

従来、非局所的励起状態ダイナミクスについては、断片的かつ粗い知見しか得られていなかった。これは、①ナノスケールの現象でありながら②原子レベルの解像度がなければ理解できず (例えば、欠陥等の存在が大きな影響を与えうる) かつ③フェムト秒レベルの超高速ダイナミクスであるため、要求①②③を同時に満足する観測手段が実現困難であることによる。

一方、計算機シミュレーションは時空間分解能の制約を受けないため、上記の要求を満たす観察手段となる可能性を秘めている。計算化学において励起状態を扱う手法としては、時間依存 (TD) 密度汎関数理論 (DFT) が広く用いられる。これは Gaussian 等の汎用的な量子化学計算ソフトウェアの多くに実装されているため、手軽に使用できるツールとして普及している。しかし、TD-DFT を含む既存の計算手法のほとんどは局所的励起状態、すなわち励起状態の空間的広がりが概ね 1 分子程度に限られる場合を念頭においており、非局所的励起状態への適用には課題があった。これは、系を大きくすると計算に要する時間が急激に (概ね原子数の 3 乗以上に比例して) 増大することから、空間的に大きく広がった非局所的励起状態を扱うには計算時間がかかりすぎるためである。このため、ナノスケールの非局所的励起状態ダイナミクスは、従来のシミュレーション手法では取扱うことが事実上不可能であった。

2. 研究の目的

本研究は、非局所的励起状態ダイナミクスのシミュレーションを現実的な計算時間で実行できる手法 (PA-based Ehrenfest 法) を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

手法開発にあたって、近似的な量子化学計算手法である密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を基盤とした。本研究のアプローチの概念図を示す (図 2)。電子状態の時間変化は、Liouville-von Neumann

(LvN) 型の方程式により密度行列を実時間発展させることで求めた。一方、密度行列が決まれば核に働く力を計算することができるため、これに基づいて核の運動も同時に追跡した。計算量的なボトルネックとなるのは、LvN 型方程式を解く際に生じる、密度行列とハミルトニアンとの行列積計算である。本研究では、DFTB に用いられるハミルトニアンが空間的局所性を持つことに着目し、この性質を活用することで計算量を大幅に削減するアプローチ (patchwork approximation; PA) を開発した。

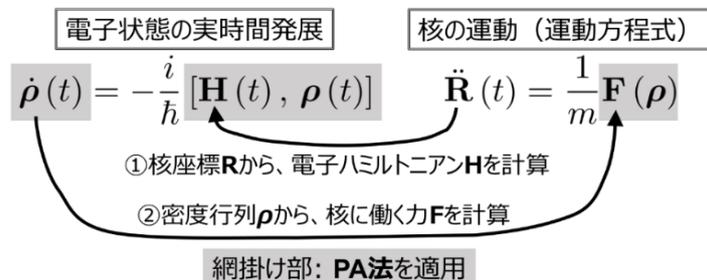
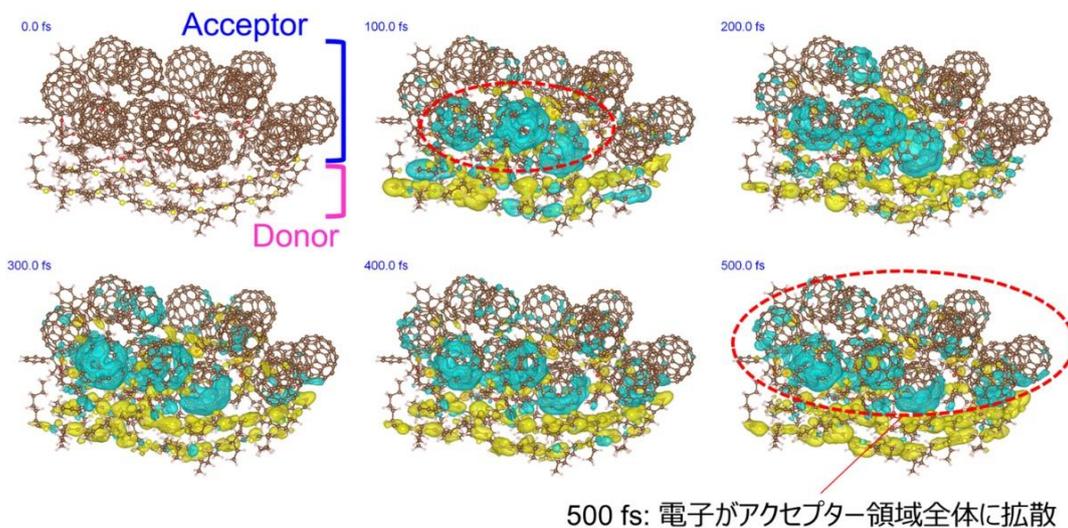


図 2. 開発手法 (PA-based Ehrenfest 法) の概念図

4. 研究成果

PA 法に基づき開発したシミュレーション手法 (PA-based Ehrenfest 法) を、早稲田大学にて開発された量子化学計算プログラムである DCDFTBMD に機能追加する形で実装し、テスト計算によりその性能を評価した。従来法 (PA 非適用) では、系に含まれる原子数 N に対し、おおよそ N^3 に比例して計算時間が増大した。一方、本手法 (PA 適用) では N^2 以下に抑えられ、例えば 3000 原子の系を扱う場合、従来法と比較して 1/5 から 1/10 程度の計算時間となることがわかった。また、PA 法適用による精度の低下は無視できるレベルであることも明らかとなった。

また、開発した PA-based Ehrenfest 法を応用し、有機薄膜太陽電池のドナー・アクセプター界面における電荷分離過程の微視的追跡に成功した。有機薄膜太陽電池として典型的な系である P3HT/PCBM を対象に、古典分子動力学計算により実際の界面構造を模したモデルを作成し、当該系における光励起状態ダイナミクスを PA-based Ehrenfest 法によりシミュレートした。これにより、励起子が正孔と電子に解離する様子をリアルタイムかつ原子解像度で再現し、その様子を動画に収めるとともに、電子の移動経路や、励起子解離の促進因子を明らかにした (図 3)。



500 fs: 電子がアクセプター領域全体に拡散

図 3. ドナー・アクセプター界面における電荷分離過程の再現 (黄は正孔密度、青は電子密度を表す)

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 0件）

| | |
|---|----------------------|
| 1. 著者名 Hiromi Nakai, Hiroki Uratani, Toshiki Morioka, and Junichi Ono | 4. 巻 830 |
| 2. 論文標題 Born-Oppenheimer molecular dynamics study on collective protein dynamics invoked by ultrafast photoisomerization of retinal chromophore in bacteriorhodopsin | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 140818 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2023.140818 | 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 Tatsuki Hanada, Hiroki Uratani, and Hiromi Nakai | 4. 巻 159 |
| 2. 論文標題 Neutral-to-ionic photoinduced phase transition of tetrathiafulvalene-p-chloranil by electronic and vibrational excitation: A real-time nuclear-electronic dynamics simulation study | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 54101 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0159424 | 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 Hiroki Uratani and Hiromi Nakai | 4. 巻 14 |
| 2. 論文標題 Nanoscale and Real-Time Nuclear-Electronic Dynamics Simulation Study of Charge Transfer at the Donor-Acceptor Interface in Organic Photovoltaics | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 2292-2300 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.2c03808 | 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 Hiroki Uratani and Hiromi Nakai | 4. 巻 17 |
| 2. 論文標題 Scalable Ehrenfest Molecular Dynamics Exploiting the Locality of Density-Functional Tight-Binding Hamiltonian | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Theory and Computation | 6. 最初と最後の頁 7384-7396 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jctc.1c00950 | 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11件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 浦谷 浩輝 |
| 2. 発表標題 有機薄膜太陽電池におけるエキシトン解離過程の実時間シミュレーションと可視化 |
| 3. 学会等名 ISSPワークショップ「デバイス活用で臨む有機伝導体の未来」（招待講演） |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 浦谷 浩輝 |
| 2. 発表標題 動的エキシトン観察手段としての実時間シミュレーション：有機太陽電池における電荷分離過程を例に |
| 3. 学会等名 日本化学会春季年会（招待講演） |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 浦谷 浩輝 |
| 2. 発表標題 有機薄膜太陽電池におけるエキシトン解離過程の非断熱量子分子動力学シミュレーション |
| 3. 学会等名 光化学討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroki Uratani, Katsuyuki Shizu, and Hironori Kaji |
| 2. 発表標題 Kinetics of thermally activated delayed fluorescence in amorphous aggregates: effects of structural disorder |
| 3. 学会等名 TACC2023（国際学会） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroki Uratani |
| 2. 発表標題 Simulating Dynamic Excitons Via Quantum Molecular Dynamics: A Case Study in Lead Halide Perovskites |
| 3. 学会等名 241st Electrochemical Society (ECS) Meeting (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroki Uratani and Hiromi Nakai |
| 2. 発表標題 Reduced-scaling nonadiabatic molecular dynamics techniques in the framework of density-functional tight binding |
| 3. 学会等名 World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2020 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroki Uratani and Hiromi Nakai |
| 2. 発表標題 Development of a nanoscale excited-state nuclear-electronic dynamics simulation method and application to charge transfer in organic solar cells |
| 3. 学会等名 The Asia Pacific Association of Theoretical and Computational Chemistry (APATCC-10) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroki Uratani |
| 2. 発表標題 Toward excited-state molecular dynamics analyses of metal oxide photocatalysts: computational method developments and applications |
| 3. 学会等名 分子科学研究所研究会「金属酸化物：表面と薄膜の構造化学」(招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 浦谷 浩輝、中井 浩巳 |
| 2. 発表標題 非局在化した励起状態を扱えるスケーラブルなEhrenfest動力学手法の開発 |
| 3. 学会等名 第24回理論化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 浦谷 浩輝, 森岡 俊貴, 吉川 武司, 中井 浩巳 |
| 2. 発表標題 分割統治型励起状態計算に基づく非断熱分子動力学法：凝縮系における無輻射失活過程への展開 |
| 3. 学会等名 第23回理論化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroyuki Uratani, Toshiki Morioka, Takeshi Yoshikawa, and Hiromi Nakai |
| 2. 発表標題 Large-scale excited-state nonadiabatic molecular dynamics simulations with divide-and-conquer approach |
| 3. 学会等名 第36回化学反応討論会 |
| 4. 発表年 2021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 |
|---------|---------|
|---------|---------|