

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400383

研究課題名(和文) 第一原理GW+BS法を超えた高精度励起状態計算手法の確立を目指した予備的研究

研究課題名(英文) Accurate excited states simulations by using first-principles GW+BS method

研究代表者

野口 良史 (Noguchi, Yoshifumi)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：60450293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：研究計画書に従い、3カ年計画で高精度励起状態計算手法の開発を行ってきた。まずは既存の手法の問題点の洗い出しを行うために、大小様々な系の計算を行い実験のUV-vis吸収スペクトルと比較を行った。その結果、本手法は電子状態が広がった大規模系に対しては非常によく実験のスペクトルを再現することができることがわかった。一方、二原子系などの極めて小さな系に対しては実験の光学ギャップを過小評価することがわかった。いくつかの改善方法を試みたがいずれも目立った改善には至らなかった。これらの結果を踏まえて我々は極めて小さな系を取り扱うためにはより本質的な改善方法が必要であると結論づけた。

研究成果の概要(英文)：Based on research proposal, we have developed first-principles GW+Bethe-Salpeter method based on many-body perturbation theory beyond the framework of density functional theory (DFT) to simulate the optical properties. We applied the present method to various sized molecules and compared with the available experimental UV-vis absorption spectra and the optical gap. The present method is accurate for the large sized systems having delocalized electronic states and inaccurate for the quite small sized systems like diatomic molecules. Although we tried some possible improvements for small sized molecules, they did not work well. Therefore we concluded that more intrinsic development beyond the current framework is essential.

研究分野：計算物理

キーワード：第一原理 励起子

1. 研究開始当初の背景

多体の摂動論に基づいて Bethe-Salpeter 方程式 (BSE) を GW 近似 (GWA) の範囲で解くいわゆる GW+BSE 法は孤立系、周期系を問わず様々な現実物質の光学特性を高精度に求めることのできる第一原理計算手法である。しかし 1995 年 Onida らによって初めて第一原理 GW+BSE 計算が報告されて以来、この手法を超えるさらなる高精度計算手法の確立には至っていない。また未だに計算例が少ないこともあり、現在の枠組みでの適応限界なども議論されていないのが現状である。このような観点から、手法開発の面では停滞が続いていると考えている。

2. 研究の目的

「研究開始当初の背景」で述べた点を踏まえ、本研究課題ではさらなる高精度計算手法の開発を目指して、既存 GW+BSE 法の問題点の洗い出しを行うことにした。本研究を通じて適応限界を明確にすることにより、将来の手法開発に役立つ知見が得られるものと考えている。

3. 研究の方法

申請者はこれまで独自に第一原理 GW+BSE プログラムの開発を続けてきた。最近では大規模並列計算向けにプログラムを修正し、スーパーコンピュータを用いて 200 原子系程度の系までを扱うことが可能になってきた。このプログラムの特性を生かし、本課題では、次の 2 点 (1) 系サイズ依存性、(2) 励起子の特性、に注目をして計算精度の確認を行うこととした。(1) では 2 原子分子などの極めて小さな系から本プログラムが取り扱うことのできる最大の 200 原子系までの光学特性を計算し、実験などと比較を行った。(2) ではまず励起子の種類を分類できる手法が必要になる。そこで申請者は励起子の波動関数を用いた新たな励起子解析方法を開発することから始めた。この手法を用いることで励起子を局所型、Rydberg 型、電荷移動型に分類し、それぞれに対して計算の正当性を議論した。

4. 研究成果

(1) 分子サイズ依存性：申請者は CO や N₂ や H₂O 分子などの極めて小さなサイズの光学特性を GW+BSE 法を用いて計算を行い、実験の光学ギャップと比較を行った。その結果本手法は実験の光学ギャップを約 1eV 程度過小評価することがわかった。いくつか可能な改善方法を試みたがいずれも本質的な改善にはならなかった。以上のことから、このような極めて小さな分子に対してはより本質的な手法開発が必要であると結論づけた。この結果はすでに国内外の学会で発表をするとともに、Phys. Rev. B 誌へ掲載済みである。同様の計算を 30 原子から 200 原子からなる炭化水素化合物に対しても行い、計算結

果を実験の UV-vis 吸収スペクトルと比較を行った。BSE スペクトルは実験のスペクトルをほぼ完璧に再現することができていることを確認した。本手法はこのサイズの系に対しては極めて高精度な手法である。この課題で行った (特に 200 原子系の) GW+BSE 計算は世界第 2 位の規模となる大規模計算である。本プログラムは計算精度と大規模計算を両立することのできる優れたプログラムであることを示すことができた。本結果はすでに国内外の学会で発表を行った。また一部の結果はすでに J. Chem. Phys. 誌などへ掲載済みであるが、残りの結果は現在論文を執筆中である。

(2) 励起子の種類依存性：励起子の種類を議論するにはその種類を分類することのできる手法が必要である。そこで申請者は励起子の波動関数を用いた新たな解析方法を開発した。従来は一電子波動関数などを表示するなどして目で見て判断するしかなかったものの、本解析方法を用いることにより数値により判断することができるようになった。本手法により励起子を局在型、Rydberg 型、電荷移動型に分類し、それぞれに対して GW+BSE 法の精度の確認を行った。GW+BSE 法はいずれの励起子も精度よく記述することができることを確認した。本結果はすでに J. Chem. Phys. 誌へ掲載済みである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Miyabi Hiyama, Motoyuki Shiga, Nobuaki Koga, Osamu Sugino, Hidefumi Akiyama, and Yoshifumi Noguchi, "Effect of dynamical fluctuation of hydration structures on absorption spectra of oxylucifein in aqueous solutions", *PhysChemChemPhys*, **19**, 10028-10035 (2017). DOI: 10.1039/C7CP01067B
- ② Yoshifumi Noguchi and Osamu Sugino, "Molecular Size Insensitivity of Optical Gap of [n]Cycloparaphenylenes (n = 3-16)", *The Journal of Chemical Physics*, **146**, 144304/1-7 (2017). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4979911>
- ③ Daichi Hirose, Yoshifumi Noguchi, and Osamu Sugino, "Quantitative characterization of exciton from GW+Bethe-Salpeter calculation", *The Journal of Chemical Physics*, **146**, 044303/1-10 (2017). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4974320>
- ④ Riichi Kuwahara, Yoshifumi Noguchi, and Kaoru Ohno, "GW+Bethe-Salpeter equation approach for photoabsorption spectra: Importance of self-consistent GWG calculations in

- small atomic systems", *Physical Review B*, **94**, 121116-1/5(R) (2016). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.121116>
- ⑤ Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Motoyuki Shiga, Osamu Sugino, and Hidefumi Akiyama, "Reverse Stability of Oxyluciferin Isomers in Aqueous Solutions", *Journal of Physical Chemistry B*, **120**, 8776-8783 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04963
 - ⑥ Miyabi Hiyama, Yoshifumi Noguchi, Hidefumi Akiyama, and Kenta Yamada, "Vibronic Structure in Absorption and Fluorescence Spectra of Firefly Oxyluciferin in Aqueous Solutions", *Photochem. Photobiol.*, **91**, 819-827 (2015). DOI: 10.1111/php.12463
 - ⑦ Daichi Hirose, Yoshifumi Noguchi, and Osamu Sugino, "All-electron GW+Bethe-Salpeter calculations for small molecules", *Physical Review B*, **91**, 205111/1-8 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.205111>
 - ⑧ Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Hidefumi Akiyama, Yoshihisa Harada, and Nobuaki Koga, "First-Principles Investigation of Strong Excitonic Effects in Oxygen 1s X-Ray Absorption Spectra", *Journal of Chemical Theory and Computation*, **11**, 1668-1673 (2015). DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00082
 - ⑨ Yoshifumi Noguchi and Osamu Sugino, "Symmetry breaking and excitonic effects on optical properties of defective nanographenes", *The Journal of Chemical Physics*, **142**, 064313/1-7 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4907751>
 - ⑩ Shota Ono, Yoshifumi Noguchi, Ryoji Sahara, Yoshiyuki Kawazoe, and Kaoru Ohno, "TOMBO: all-electron mixed basis approach to condensed matter physics", *Computational Physics Communications*, **189**, 20-30 (2015). DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.11.012>
 - ⑪ Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Hidefumi Akiyama, and Nobuaki Koga, "First-Principles Investigation on Optical Properties of Firefly Luciferin Anion", *LUMINESCENCE*, **29**, 86-87 (2014). DOI: 10.1002/bio.2699_3
 - ⑫ Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Hidefumi Akiyama, and Nobuaki Koga, "First-Principles Investigation on Rydberg and Resonance Excitations: A Case Study of the Firefly Luciferin Anion", *The Journal of Chemical Physics*, **141**, 044309/1-6 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4890730>
- [学会発表] (計 16 件)
- ① 野口良史、杉野修、「GW+Bethe-Salpeter法を用いた Singlet-Triplet splitting の評価」、日本物理学会、2017年3月18日、大阪大学(大阪府・豊中市)。
 - ② Yoshifumi Noguchi, "Optical and Structural Properties of Endohedral Fullerene-Encapsulated Ion", The 11th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization, 2016年12月20日、東北大学(宮城県・仙台市)。
 - ③ 野口良史、「水溶液中のオキシルシフェリン異性体の安定性」、分子シミュレーション討論会、2016年10月30日、大阪大学(大阪府・豊中市)。
 - ④ 野口良史、「第一原理 GW+Bethe-Salpeter 法による孤立分子の XAS 計算」、第 19 回 XAFS 討論会、2016年9月4日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)。
 - ⑤ 野口良史、杉野修、「[n]CPP 分子(n = 3-16)の光学特性」、ナノ学会、2016年6月14日、北九州国際会議場(福岡県・北九州市)。
 - ⑥ Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Motoyuki Shiga, Osamu Sugino, and Hidefumi Akiyama, "Stability of keto-, enol-, enolate-type oxyluciferin anions in aqueous solutions", 19th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence 2016, 2016年5月30日、つくば国際会議場(茨城県・つくば市)。
 - ⑦ 野口良史、杉野修、「第一原理 GW+Bethe-Salpeter 法による CPP 分子の励起子解析」、日本物理学会、2016年3月22日、東北学院大学(宮城県・仙台市)。
 - ⑧ Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Hidefumi Akiyama, Yoshihisa Harada, and Nobuaki Koga, "All-electron first-principles X-ray adsorption spectra calculations for acetone and acetic acid", *Pacificchem2015*, 2015年12月17日, Honolulu (USA).
 - ⑨ Yoshifumi Noguchi, "All-electron first-principles GW+Bethe-Salpeter Method", The 18th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2015年11月9日, 東京大学(千葉県・柏市)。
 - ⑩ Yoshifumi Noguchi, and Osamu Sugino, "GW+Bethe-Salpeter calculations of optical properties of defective nanographenes", *Psi-K2015*, 2015年9月7日, San Sebastian (Spain).

- ⑪ 野口良史、杉野修、「第一原理計算による欠陥を持ったナノグラフェンの光学特性の調査」、ナノ学会、2015年5月11日、東北大学(宮城県・仙台市).
- ⑫ 野口良史、杉野修、「第一原理GW+Bethe-Salpeter法によるうねったナノグラフェンの光学特性」、日本物理学会、2015年3月24日早稲田大学(東京都・新宿区).
- ⑬ Yoshifumi Noguchi, "All-electron First-principles GW+Bethe-Salpeter Calculations of X-ray Absorption Spectra", International Workshop on Multiscale Computational Materials Science Institute for Materials Research, 2014年11月11日, 東北大学(宮城県・仙台市).
- ⑭ 野口良史、樋山みやび、秋山英文、原田慈久、古賀伸明、「第一原理GW+Bethe-Salpeter法によるアセトンと酢酸分子のX線吸スペクトル計算」、日本物理学会、2014年9月10日、中部大学(愛知県・春日井市).
- ⑮ Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Hidefumi Akiyama, Yoshihisa Harada, and Nobuaki Koga, "All-electron first-principles calculations for XAS of acetone and acetic acid", 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2014年6月29日, イーグレひめじ(兵庫県・姫路市).
- ⑯ Yoshifumi Noguchi, "First-Principles Investigation on Optical Properties of Firefly Luciferin Anion", 18th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence 2014, 2014年6月27日, Uppsala (Sweden).

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：

取得年月日：
 国内外の別：

[その他]
 ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野口 良史 (NOGUCHI, Yoshifumi)
 東京大学・物性研究所・助教
 研究者番号：60450293

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()