

理論・計算分子科学研究部門

藤 田 貴 敏（特任准教授（若手独立フェロー））（2016 年 4 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：理論化学，計算物質科学

A-2) 研究課題：

- a) 大規模系のための励起状態計算手法の開発
- b) 有機／有機界面の電荷移動状態の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機フレキシブルデバイスの光電子物性予測を目的として，大規模分子集合体の励起状態計算手法の開発を行った。有機フレキシブルデバイスは，有機半導体分子からなる乱れた分子集合体である。分子間の軌道間相互作用・状態間相互作用により，電子励起状態が複数の分子に非局在化する場合があるため，一般的な非局所励起を計算できる手法が必要である。我々はフラグメント分子軌道（FMO）法に基づいて，非局所励起状態を計算できる励起状態法を開発した。手法の骨子は，励起状態や電荷がフラグメント毎に局在化した configuration state function（CSF）から全系の励起状態を近似することにある。励起状態ハミルトニアン of the 行列要素をフラグメント CSF で計算し対角化することにより，全系の励起状態の近似解が得られる。 π 共役分子の 2 量体や分子結晶でベンチマーク計算を行ったところ，フラグメント分割なしの通常の計算の結果を，数十 meV 以下の精度で再現できることがわかった。さらに，励起子モデルをシームレスに導出できることが特徴であるため，量子ダイナミクス法との接合が容易である。
- b) 有機太陽電池系のペンタセン／C₆₀ の有機／有機界面の電荷移動状態の解析を行った。有機／有機界面で形成される電荷移動状態は，電子アクセプター相の電子波動関数と電子ドナー相の正孔波動関数からなる状態である。電荷移動状態は電荷分離・電荷再結合の中間状態に関与することから，有機光デバイス系のエネルギー変換過程において重要な役割を担う。その重要性にも関わらず，実験で電荷移動状態のエネルギーを決める困難さから，電荷移動状態の本質は解明されていない。本研究では FMO 法と Quantum mechanics/molecular mechanics（QM/MM）法を組み合わせて，界面付近のおよそ 50 分子を量子的に扱い，周囲の分子は外部電荷として取り扱った電子状態系計算を行った。FMO 法に基づいた励起状態法を適用したところ，最低準位の電荷移動状態のエネルギーは実験値とよく一致していることが分かった。さらに電子－正孔距離，電子・正孔波動関数の inverse participation ratio，電子－正孔距離の分散，振動子強度といった物理量を導入することにより，電荷移動状態の解析を行った。ペンタセンの局所励起状態と電荷移動状態との混合が，電子－正孔距離の分散・振動子強度を増大させることがわかり，非局在化した電荷移動状態が光吸収により直接励起されることがわかった。

B-1) 学術論文

T. FUJITA, Y. HAKETA, H. MAEDA and T. YAMAMOTO, “Relating Stacking Structures and Charge Transport in Crystal Polymorphs of the Pyrrole-Based π -Conjugated Molecule,” *Org. Electron.* **49**, 53–63 (2017).

T. FUJITA and T. YAMAMOTO, “Assessing the Accuracy of Integral Equation Theories for Nano-Sized Hydrophobic Solutes in Water,” *J. Chem. Phys.* **147**, 014110 (12 pages) (2017).

S. MOSTAME, J. HUH, C. KREISBECK, A. J. KERMAN, T. FUJITA, A. EISFELD and A. ASPURU-GUZIK, “Analog Quantum Simulators May Outperform Classical Algorithms: Emulation of Complex Open Quantum Systems Using Superconducting Qubits,” *Quantum Inf. Process.* **16**, 44 (16 pages) (2017).

B-4) 招待講演

藤田貴敏,「有機分子集合体の光物性と励起ダイナミクス」, 第1回量子生命科学研究会, 東京大学, 東京(日本), 2017年4月.

藤田貴敏,「有機分子集合体の励起子ダイナミクス」, 神戸大学先端融合科学シンポジウム「非共有結合系の分子科学: 構造と機能」, 神戸大学, 神戸(日本), 2017年7月.

T. FUJITA, “Development of Fragment Molecular Orbital Method for Organic Optoelectronic Materials,” Workshop Development of next-generation quantum materials research platform, University of Tokyo, Tokyo (Japan), December 2017.

C) 研究活動の課題と展望

A-2)(b)の研究課題では, 電荷移動状態のエネルギーは再現できたものの, 電荷分離状態のエネルギーは上手く再現できなかった。実験値を再現できなかった原因は, 電荷分離に伴い周囲の有機分子に引き起こされる電子分極の効果が計算に考慮されていないからである。電子分極の効果を考慮するためには, 誘電関数を第一原理的に計算しつつ軌道エネルギーや電子-正孔クーロン力を算出できる手法が必要である。そこで今後はフラグメント分割法に基づいたGW/Bethe-Salpeter 方程式法の開発・実装を計画している。局所励起状態・電荷移動状態・電荷分離状態間のエネルギー差を正確に算出できる手法を確立して, 電荷分離や電荷再結合の量子ダイナミクスへと展開していきたい。