

フラグメント分子軌道法を基盤とする励起子ダイナミクス計算

鳥取大¹ 分子研² 立教大³ 東大生産研⁴

星健夫¹、井町宏人¹、藤田貴敏²、川田修太郎³、望月祐志^{3,4}

次世代有機光電子デバイスの「まるごとシミュレーション」を目的として、励起子ダイナミクス計算の理論構築とプログラム開発を行っている。予備的成果を報告する。数理的には電子・正孔からなる励起子(2体)波束関数 $\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ に対する、時間依存シュレーディンガー型有効微分方程式($\partial_t \psi = -i \hat{H} \psi$)に帰着される。原子(有限温度)運動効果を導入することで \hat{H} は時間に陽に依存し、励起子ダイナミクスが駆動される。本研究では、フラグメント分子軌道(FMO)を理論基盤としている。各フラグメントにおける分子軌道を1体基底関数(以下「サイト」)として、有効モデルハミルトニアンを構築した[1]。励起子波束は電子・正孔波束の直積空間で表現され、計算系(離散系)での基底は、電子が p 番目のサイトにいて正孔が q 番目のサイトにいる場合に $|e_p h_q\rangle$ と書ける。計算系でのハミルトニアン行列 H の次元 M は、サイト数 n の2乗になる($M = n^2$)。そのため、一般には大行列計算になり、HPC的取り扱いが必要になる。

最初の例として、機能デザイン可能なバイオミメティック(生体模倣)新材料であるペプトイド系[2,3]を対象にし、1次元サイトモデル系(π - π スタック系)を構築した。本研究では、励起子の拡散に着目し、電子・正孔は同サイト(例: $|e_p h_p\rangle$)か隣接サイトのみに存在する(例: $|e_p h_{p\pm 1}\rangle$)、という拘束条件を課した。この結果行列次元が $M \approx 3n$ に激減する。ハミルトニアン行列に含まれる遷移過程としては、hole transfer (例: $|e_p h_q\rangle \rightarrow |e_p h_{q+1}\rangle$)、electron transfer (例: $|e_p h_q\rangle \rightarrow |e_{p+1} h_q\rangle$)、exciton energy transfer (例: $|e_p h_q\rangle \rightarrow |e_{p+1} h_{q+1}\rangle$)を取り込んだ[1]。ただし、exciton energy transfer 項は非常に小さいエネルギー値になった。図1に予備的結果をしめす。

本研究ではFMO法を基盤としているが、プログラム自体は汎用な「計算エンジン」(大行列数値ソルバー)として開発しており、様々な電子状態計算ソフトウェアと接続できる。展望としては、励起子が正孔と電子に分裂するプロセスなどを追加し、デバイス「まるごとシミュレーション」につなげたい。

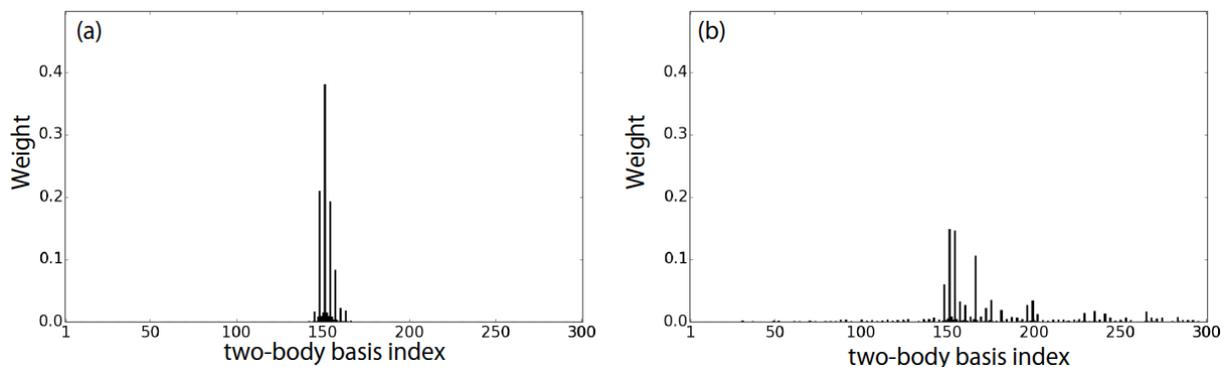


図: $n=100$ サイト系での励起子ダイナミクス;(a) $t=0$ ps, (b) $t=10$ ps. 2体基底($|e_p h_q\rangle$)に通し番号をつけ、各成分の重みを表示した。並び順は、 $(p, q) := (1,1), (1,2), (2,1), (2,2), (2,3), (3,2), (3,3), \dots$

[1] T. Fujita *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 7, 1374 (2016). [2] R.V. Mannige *et al.*, Nature 526, 415 (2015). [3] 川田, 望月, 袴田, 藤田, 星, 応用物理学会, 14p-P18-9, 2016年9月.