

論文の内容の要旨

Development and application of the GW+Bethe-Salpeter method for the study of excitonic states in molecules (分子のエキシトン状態研究のための GW+Bethe-Salpeter 法の開発と応用)

氏名 弘瀬 大地

1. 概要

第一原理 GW+BSE (Bethe-Salpeter equation) 法は現実物質の光吸収スペクトルを高精度に計算できる強力な手法であり、太陽電池や光合成などへの応用計算が盛んになっている。しかしながら、密度汎関数理論 (DFT) と比較すると、GW+BSE 法の利用者あるいは研究者は圧倒的に少なく、その有用性が生かしきれていないのが現状である。これは単に GW+BSE 法は計算コストが高いだけでなく、計算結果の解析法が確立されていないこと、どの程度のサイズまで精度を損なわずに計算できるか認知されていないことなどが要因であると思われる。本研究では、(1) エキシトン解析法の構築、(2) 計算可能なサイズのデモンストレーション、(3) 更なる高精度計算に向けた開発に取り組み、GW+BSE 法の実用性及び信頼性の向上を目指した。

2. エキシトン解析法の構築

高効率な太陽電池を作成するためには広いエネルギー領域の光を吸収させることが重要である。物質が光を吸収すると電子と正孔がクーロン引力で束縛されたエキシトンが生成される。しかし、生成されたエキシトンの全てが光電流へ変換されるわけではなく、再結合により再び光へ戻るプロセスも存在する。すなわち高効率な太陽電池を作成するためには広範な光を吸収させるだけでなく、エキシトンを高効率で電子と正孔のフリーキャリアに分離させる必要がある。エキシトンは大きく分けて局在型、電子軌道が分子から大きく離れているリユードベリ型、電子と正孔が空間的に分離している電荷移動型(CT)に分類される。局在型エキシトンは電子と正孔の重なりが強いために再結合しやすいと考えられる。反対に、CT エキシトンは電子と正孔が分離しているために光電流へ変換しやすいと考えられる。

GW+BSE 法や時間依存密度汎関数法(TDDFT)は光吸収スペクトルを計算できる確立さ

れた第一原理計算手法であるが、エキシトンの分類は未だに支配的な遷移を可視化することによって判断されることがほとんどである。しかし、これでは主観的であるのみならず、そもそも支配的な遷移が存在するとも限らないそこで我々はエキシトン波動関数を用いた量子力学的な期待値に基づく定量的な分類法を構築した。論文では、空間的な重なり Λ の強さ Λ および電子と正孔の重心間距離 $d_{h\rightarrow e}$ を規格化したパラメータにより図1のように分類できることを示した。図1において $(CT+R)/2$ はCTとリュードベリ型エキシトンが平均化された状態である。

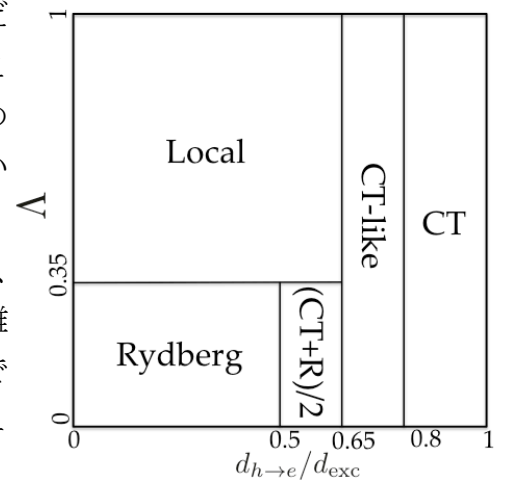


図 1 エキシトンの分類

波動関数および遷移の情報を蓄積していくことは現実的ではなく、できたとしても統計的な処理はできない。本研究により、データ駆動アプローチによる材料設計が可能になることが期待される。

3. カーボンナノケージを用いた大規模 GW+BSE 計算

近年、フラーレンやカーボンナノチューブなどの炭素系材料は独特な電子的、光学的特性を示すことで注目を浴びている。最近、新たな炭素系材料であるカーボンナノケージ(図2)が合成され、その独特な籠形状から電子的、光学的特性に加えてホスト-ゲストケミストリーの観点からも関心を集めている。[1] 図3に示すように、我々は198原子にも及ぶこの巨大分子にGW+BSE法を適用し、実験の光吸収スペクトルを十分に再現できることを示した。ピーク位置は計算値が3.87 eV、実験値が3.92 eVである。高エネルギー側(4.5 eV)で実験結果とのずれが生じているが、これは計算で用いた非占有軌道の数が不十分なためだと考えられる。

本研究により、大規模に並列化されたGW+BSE法は物性研究所共同利用スパコンを用いて200原子程度の系を高精度に計算することが可能であることが示された。

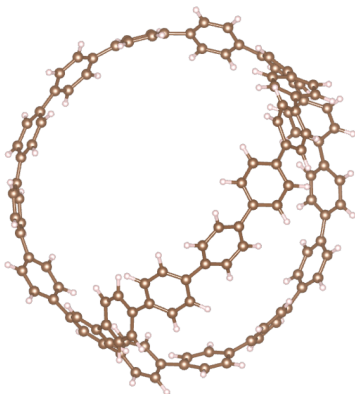


図 2 カーボンナノケージ($C_{120}H_{78}$)

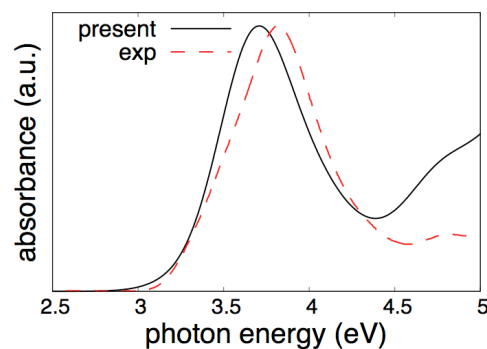


図 3 カーボンナノケージの光吸収スペクトル。
黒の実線が GW+BSE 法、赤の点線は実験である。

4. 更なる高精度計算に向けた開発

GW+BSE 法は高精度光吸収スペクトル計算が可能であるが、最近、小さな分子 N_2 、 CO 、 H_2O 、 C_2H_4 、 CH_2O に対しては光学ギャップを 1 eV 程度過小評価することが報告された.[2] すなわち、どのような系に対しても有効な手法ではないということが示された。GW+BSE 法は GW 近似の範囲で BSE 法を解く手法であるが、実際には BSE 計算において更なる近似が用いられている。電子-正孔相互作用核 K は自己エネルギー演算子 Σ を一粒子 Green 関数 G で汎関数微分することにより定義されている。すなわち $K := i\delta(\Sigma^H + \Sigma^{xc})/\delta G$ 、ここで Σ^H 、 Σ^{xc} はハートリー、交換相関項である。GW 近似では $\Sigma^{xc} = iGW(W$: 遮蔽クーロン相互作用)であるので、 $K = K^x - W - G\delta W/\delta G$ であり、第一項 K^x ($:=i\delta\Sigma^H/\delta G$) は裸のクーロン交換相互作用、第二項は遮蔽クーロン直接相互作用 $K^d := -W$ 、そして第三項 $G\delta W/\delta G$ は定式化の段階で無視されてきた。我々はこの近似が誤差の一因ではないかと考えた。相互作用核 K のファインマン図形を図 4 に示す。この第三項は図 4 の $K^{2a} + K^{2b}$ に対応しており、2 次の遮蔽クーロン相互作用 W を含むので、我々は second-order kernel と呼ぶ。本研究では、second-order kernel の定式化から初め、 N_2 、 CO 、 H_2O 、 C_2H_4 、 CH_2O に対してその影響を調べた。図 4 に計算された光吸収スペクトルの比較を示す。TDA(青)は通常の GW+BSE、TDA2(赤)は second-order kernel を取り入れた計算に対応する。図 4 より、second-order kernel は全体的に励起エネルギーを高くする傾向が見られ、実験値に近づくことがわかった。しかし、その影響は 0.2 eV 程度であり、1 eV 程度の誤差を補正するほどではないことがわかった。また、 N_2 および CO に対しては 0.5 eV 程度の大きな補正がみられるが、これは束縛エネルギーが大きいためと考えられる。振動子強度についても影響はあるものの、明確な傾向はつかめない。

$$\boxed{K} = \underbrace{\text{diagram 1}}_{K^d} + \underbrace{\text{diagram 2}}_{K^x} + \underbrace{\text{diagram 3}}_{K^{2a}} + \underbrace{\text{diagram 4}}_{K^{2b}}$$

図 4 電子-正孔相互作用核

まとめると、second-order kernel は励起エネルギーを 0.2 eV 程度高くすることがわかった。これは高精度計算においては無視できる影響ではない。また、実験値に近づくことがわかったが、1 eV 程度の誤差を補正できるほどではないことがわかった。小さな分子における誤差は主として DFT 計算における局所密度近似(LDA)に起因していると考えられている。これは starting point problem の一つであり、本質的な解決には GW 近似を self-consistent に解く必要があると考えられる。

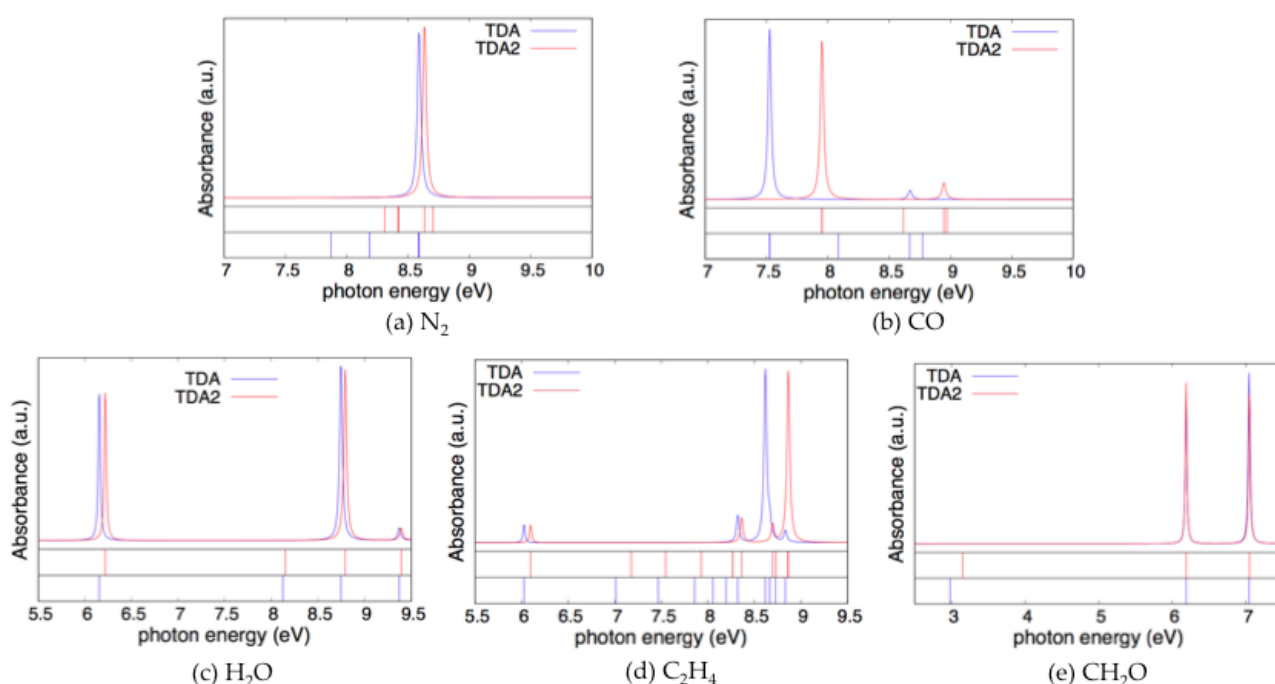


図 5 光吸収スペクトル. TDA (青)は通常の GW+BSE、TDA2 (赤)は second-order kernel を取り入れた計算である。

5. 結論

本論文では、材料科学のさらなる発展を目指すために、GW+BSE 法の開発および応用を行った。従来の第一原理計算は物性の原子論的解明に重点をおかれていたが、近年はデータ駆動科学によるアプローチが盛んになっている。本研究で構築したエキシトンの定量的解析法は光物性科学をデータ駆動科学の枠組みで取り扱うために必須となると期待される。また、198 原子にも及ぶカーボンナノケージの第一原理光吸収計算は、GW+BSE 法の強力さを示し、今後の応用計算の一つの指針となるはずである。最初の第一原理 GW+BSE 計算は 1995 年に報告され、20 年以上経過していることにも関わらず本質的な進展がなかった.[3] 本研究の Second-order kernel の計算は新たな進展を示すとともに、必ずしも無視できるほど小さくないことがわかった。今後の更なる高精度計算に向けた良い指針になることが期待される。

参考文献

- [1] K. Matsui, Y. Segawa, and K. Itami, J. Am. Chem. Soc. **136**, 16452 (2014).
- [2] D. Hirose, Y. Noguchi, and O. Sugino, Phys. Rev. B **91**, 205111 (2015).
- [3] G. Onida et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 818 (1995).