

フラグメント分子軌道法に基づくGW法の開発

分子研
○藤田貴敏

Development of Fragment Molecular Orbital-Based GW Method

○Takatoshi Fujita
Institute for Molecular Science, Japan

【Abstract】 Predicting energy difference among the Frenkel exciton state, charge-transfer states, and charge-separated states is essential for understanding charge separation and recombination processes in organic optoelectronic materials. The GW many-body Green's function approach has been established as an accurate and efficient method to predict the electronic levels. In this study, we develop the fragment-based GW method suitable to treat large molecular systems, on the basis of the fragment molecular orbital (FMO) method. We rely on the Coulomb hole plus screened exchange (COHSEX) approximation of the GW method. We carried out benchmark calculations to evaluate the accuracy of the fragmentation in the self-energy matrix, confirming that the FMO-COHSEX reproduce the conventional results with reasonable accuracy. In addition, although the COHSEX overestimates fundamental gaps, it can reasonably describe solid-state effects on electronic structures, such as induced polarization and dispersion. Illustrative applications for the pentacene thin film and organic/organic interface will also be presented.

【序】 有機光デバイス系の電荷分離・再結合過程を理解するためには、電子-正孔間の引力である励起子束縛エネルギーを決めることが必要不可欠である。しかし、これまでの研究では粗っぽい見積もりしか行われておらず、推定されている値に大きなばらつきがあるのが現状であった。励起子束縛エネルギーを決める要因として、電子-正孔のクーロン力、電荷の非局在化効果、環境の誘起分極効果などがある。本研究ではGW/Bethe-Salpeter equation(BSE)法に着目する。GW/BSE法では誘電関数を考慮しつつ軌道エネルギーや励起エネルギーを計算する手法であり、電荷分離に伴う環境の分極効果を記述することができるため、励起子束縛エネルギーの評価に有用であると期待できる。本研究ではGW/BSE法で大規模分子系を扱うことを目指して、フラグメント分子軌道法(FMO)に基づいたGW法の開発を行う[1]。

【方法】

GW法は自己エネルギーをグリーン関数と遮蔽クーロン力の積で近似する手法である。本研究では、FMO-LCMO法[2]と同様に、多体展開として全系の自己エネルギー行列を計算する。

$$\Sigma = \sum_I \Sigma^I + \sum_{I>J} (\Sigma^{IJ} - \Sigma^I - \Sigma^J)$$

ここで Σ^X はフラグメントモノマー($X=I$)やダイマー($X=IJ$)の自己エネルギーであり、 $\Sigma^X = G^X W$ として計算する。ここで G^X はフラグメントのグリーン関数であり、 W は全系の遮蔽クーロンである。

本研究ではGW法の近似であるCoulomb hole plus screened exchange (COHSEX)近似

を用いる。COHSEX 近似の基では自己エネルギー演算子を次のように分解できる。

$$\Sigma_{COHSEX}^X = V_{HFX}^X + \Sigma_{cSEX}^X + \Sigma_{COH}^X$$

ここで V_{HFX} は HF 交換項、 Σ_{cSEX} は screened exchange の相関部分、 Σ_{COH} は Coulomb hole 項である。

GW 法のモジュールは実空間補助基底を使った実装を行い[3]、プログラムは ABINIT-MP[4]を基に開発を行った。

【結果】

FMO-COHSEX 法のベンチマークとして、(1)遮蔽クーロンの精度検証、(2)全系の自己エネルギーの精度検証、(3)動的遮蔽の影響の解析、を行った。フラグメント分割した FMO-COHSEX が全系の COHSEX の準粒子エネルギーを数十 meV 以下の精度で再現できることがわかった。また、COHSEX はギャップを過大評価するものの、分子集積に伴う電子状態変化(誘起分極・バンド分散)は精度良く再現できることがわかった。

手法のデモンストレーションとして、ペンタセン薄膜に適用した例を示す。Fig.1(a)の構造に対して B3LYP/6-31G*を参照とした FMO-COHSEX 計算を行った。薄膜中の各ペンタセン分子の HOMO-LUMO ギャップを Fig1(b)に示す。孤立ペンタセンのギャップは、B3LYP で 2.190 eV、COHSEX で 5.676eV であった。ペンタセン薄膜中のギャップを解析したところ、B3LYP では、(i)薄膜中のギャップは孤立ペンタセンのものからあまり変化せず、(ii)ギャップがペンタセンの置かれた環境に依存しない。一方、COHSEX では、(i)薄膜中のギャップは孤立ペンタセンと比べて減少する傾向にあり、(ii)個々の分子の環境によりギャップが大きく変化していることがわかった。

発表では FMO-COHSEX のベンチマークの詳細や、ペンタセン薄膜への適用例、有機/有機界面への適用例についても報告する。

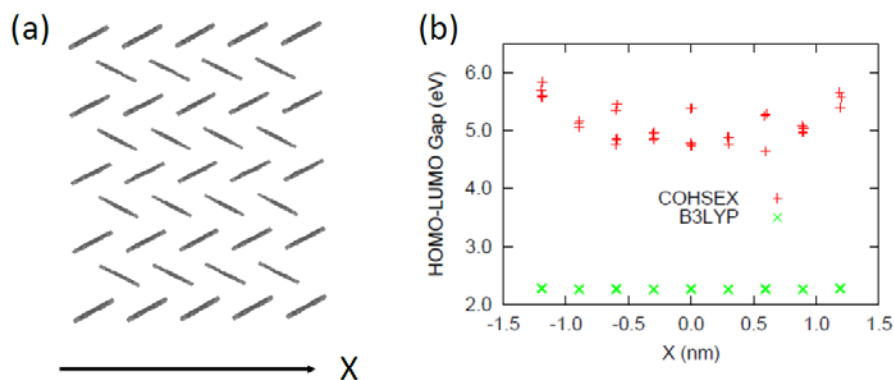


Fig.1 (a) The structure of pentacene thin film [5] and (b) HOMO-LUMO gap (eV) of each molecule in the thin-film structure.

【参考文献】

- [1] T.F. and Y. Noguchi, in preparation. [2] S. Tsuneyuki et al., Chem. Phys. Lett. **476**, 104 (2009). [3] X. Ren et al., New. J. Phys. **14**, 053020 (2012). [4] S. Tanaka et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 10310 (2014). [5] S. Schifer et al., J. Am. Chem. Soc. **34**, 10316 (2007).