

研究報告書

「革新的分子励起状態理論を基盤とする有機材料高次機能の制御設計」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 倉重 佑輝

1. 研究のねらい

現在、機能デバイスの主役は固体デバイス(無機材料)であるが、高機能・低環境負荷の観点から分子デバイス(有機材料)による代替が期待される。無機材料はバンドギャップの制御を中心とした理論的解析と機能設計が上手く噛み合ったことが現在の隆盛に繋がったと言える。一方、有機材料の機能設計においても、バンドギャップやそれに相当するフロンティア軌道(HOMO,LUMO)に基づく解析が行われているが、デバイス性能との相関は乏しく理論的解析が機能設計と上手く噛み合っているとは言い難い状況にある。その理由について以下の二つの点があげられる。一つは、有機材料が機能発現の過程で構造緩和を伴うからである。これは無機材料ほど分子間の結びつきが強くない有機材料ではフォノンや励起子の拡散が遅く、励起が局所に長くとどまり構造緩和を引き起こすことに起因する。特に有機材料に用いる色素分子は電子励起により結合交替など構造が大きく変化するため、静的な分子特性と分子機能との相関は一層乏しくなる。もう一つの理由は、現象の局所性により多数の素過程が協奏的また競争的に起こることから、太陽電池の電荷分離・再結合のように目的の過程を促進しつつ阻害する過程を抑制するといった設計や、多重励起子生成やアップコンバージョンのように複数の励起状態を上手くカスケードすることで発現する高次機能の設計では、もはや静的なエネルギー論解析では対応できず、現象の“高次性”と“速度”を考慮した多状態間複雑過程の動的解析が必要になるからである。そこで有機材料の機能を、従来の単眼的なエネルギー論的解析ではなく、構造緩和と多数の励起状態のエネルギー変化を考慮した複眼的な動的な速度解析による理論解析を実行する。この理論解析を実現するには二つの課題がある。一つは、速度解析の土台となる多様な励起状態のポテンシャルエネルギー面を計算する技術であり、もう一つは得られたポテンシャルエネルギー面から速度や収率解析を行う技術である。両者とも現在の理論化学にとってチャレンジングな問題であるが、本研究では前者に対しては独自の先端的電子状態計算法を、後者に対しては現象論的モデル計算に基づく励起ダイナミクスの解析手法を用い、両者を連携させた融合的アプローチにより、分子構造と分子配向を入力としたリアリティな遷移過程の速度解析手法の確立を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では実際の有機電子材料の高次電子機能の解析・制御設計を大きな軸とし、それを支える分子技術の確立するため以下の項目の開発・実装を行なった。「幅広い励起状態のポテンシャル曲面の予測する計算技術の開発(研究テーマ1)」では有機材料の構成分子である π 共役分子系の様々な低励起状態に対して化学的精度($<0.1\text{eV}$)にてエネルギー準位の予

測を可能とする励起状態理論を完成させた。 π 共役分子系は様々な低励起状態を持ち各々が非常に複雑な電子構造を持つことで知られており、エネルギー準位の順序など定性的な予測すら困難であった状況が本開発により大きく前進した。「分子間の遷移確率を予測する励起状態間電子結合の計算技術の開発(研究テーマ2)」では、一重項・三重項励起子移動、電荷分離・再結合、電子移動など任意の遷移素過程においてその遷移速度を大きく左右する励起状態間電子結合の定量的な計算手法を完成させた。状態間電子結合は観測量ではないため実験との比較が難しく精度検証が遅れていたが、剛直なスペーサー分子を用いた精度の高い三重項移動の実験との比較を行い、遷移速度解析においても研究テーマ1の高精度なエネルギー曲面の予測と合わせて定量性を確立した。「複数の素過程の協奏性を取り扱うことができる励起状態の時間発展をシミュレートする計算技術の開発(研究テーマ3)」では、遷移素過程の遷移速度解析からボトムアップ的に分子集合系(有機電子材料)におけるエネルギー・電子の拡散や電荷分離・再結合、三重項-三重項分裂・融合など素過程の連鎖や競争によるマクロな物性評価のシミュレーション技術を開発し、また短時間(フェムト秒スケール)の電子コヒーレンスが関与する遷移素過程の解析も対象に含めるために量子リュービル方程式に基づく密度行列の時間発展手法の開発を行なった。

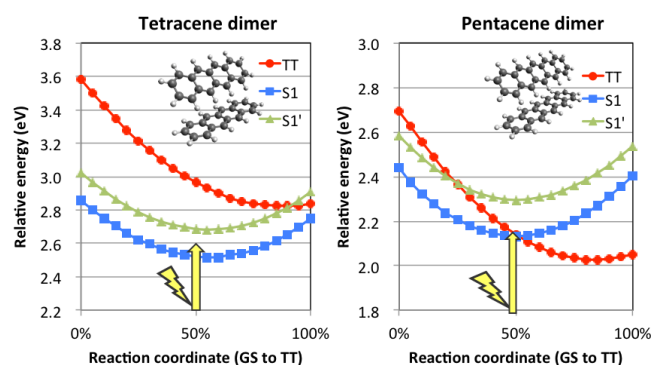
(2) 詳細

研究テーマ1「分子集合体の幅広い励起状態のポテンシャル曲面を予測する計算技術の開発」

時間非依存シュレディンガーをBO近似のもとで解く事により、任意の分子構造における固有値・固有関数すなわち基底状態と励起状態が与えられる。この静的なエネルギー準位の解析は各素過程の分子・電子機構解析を可能にする光反応を含む化学反応解析の基盤技術であり高精度化など改良を行った。後に励起状態間の時間発展の計算では本計算手法を用いた励起状態のポテンシャル曲面を用いるため、膨大な数の分子構造ごとの励起状態計算を行う必要があることから、近似法や並列実装による計算の高速化を行った。具体的には第1年次に密度行列繰込み群参照関数の回転不変性を満たす多参照摂動法を開発し、第2年次に大規模化に対処するため、近似法や並列実装により計算高速化を行なった。

本計算手法により分子間の任意の励起状態のポテンシャル曲面の計算が可能になったことで、励起一重項分裂現象の代表的な有機電子材料であるペンタセン、テトラセン、アントラセン分子結晶中の分子対に関して S_0 , S_1 , $^1(T_1T_1)$ 状態の安定中間構造を得ることに成功した。構造変化の解析からは分子内・分子間ともに変位は小さく、特に可能性が指摘される励起会合

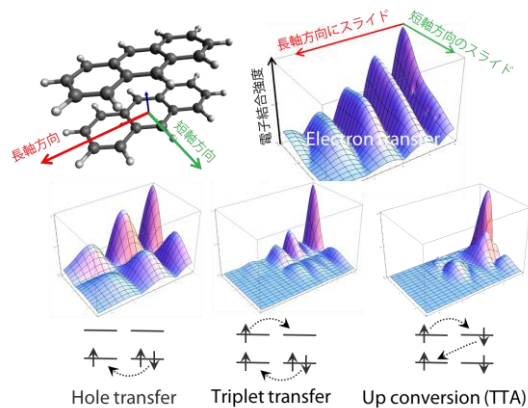
体の形成は確認されなかったため機構の候補から除外することが出来た。構造変位を分子振動への成分分解を行ったところ、いずれの分子系においても状態遷移点へはゼロ点振動による到達の可能性が明らかとなり、ペンタセンとテトラセン分子性結晶における最近の2電



子光電子分光実験で示唆される S_1 状態と $^1(T_1T_1)$ 状態のコヒーレント状態を経由する機構が有力であることを示す結果が得られた。また、 $S_1 \rightarrow ^1(T_1T_1)$ の遷移（励起一重項分裂現象）が、アントラセンで起こらず、テトラセンでは吸熱的に起こり、ペンタセンでは発熱的に起こることがエンタルピーの解析から明らかとなった。

研究テーマ2「分子間の遷移確率を予測する励起状態間電子結合の計算技術の開発」

励起状態間の遷移速度を決定する状態間電子カップリングの計算技術の開発を行った。本手法は電子・ホール移動に限らず一重項分裂・融合などあらゆるタイプの遷移を統一的かつ定量的に扱えるのが特色であり、これを用いて前半期に機構を明らかにしたオリゴアセン一重項分裂の状態間電子結合を計算し、側鎖の違いにより配向が大きく異なる種々のペンタセン誘導体において分裂速度における分子配向の影響を明らかにした。これにより例えばオリゴアセン二量体における種々のタイプの遷移現象と分子配向との解析し、例えば芳香環面を向かい合わせた鏡面对称の配置では一重項分裂が抑制され三重項移動は促進されるなど高次機能を発揮する上では両者の条件を満たす配向設計が必要であることを示唆する結果を得た。また三重項移動の詳細な速度定数が測定されているペンタセン誘導体系に対し、速度定数を本手法により計算したところ実験との良い相関が得られ提案した電子機構の裏付けを得た。



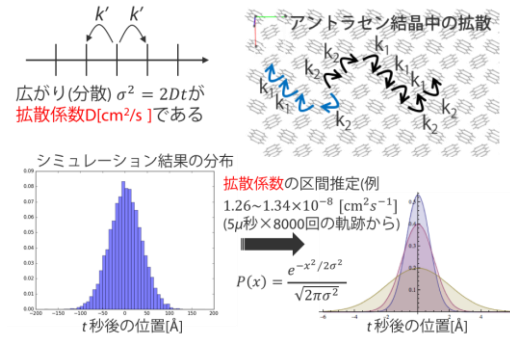
研究テーマ3「複数の素過程の競争性・協奏性を取り扱うことができる時間発展をシミュレートする計算技術の開発」

研究テーマ1, 2で開発した理論を統合し、分子集合体の電子機能のミクロレベル解析、すなわち基本単位である単分子ペア間素過程の遷移速度解析を実現した。対象とする遷移素過程は三重項移動、三重項-三重項消滅などを含んでおり、これらによりフォトンアップコンバージョン材料やマルチエキシトン生成を利用した有機薄膜太陽電池など幅広い現象に対応できる。具体的には研究テーマ1によって明らかにされた各素過程の反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲面のプロファイルを、研究テーマ2により開発された高効率な幅広い励起状態に対する電子構造解析法を用いて予測し、そこから各遷移素過程の解析に必要な「再配向エネルギー」と「駆動エネルギー」を算出した。本統合的な手法により剛直なステロイドをスペーサーとするドナー・アクセプター系における三重項移動の速度定数を種々のスペーサー部位に対して計算し精密な実験の定量的な再現に成功した。

さらに、分子ペア間の遷移素過程というミクロレベルの現象の解析と、それらの競争性・協奏性による分子集合体の電子機能、すなわちマクロレベルの現象につなぐためのシミュレーション手法を開発した。一つは、分子の三重項エネルギーを利用した機能モデリングでは素過程のタイムスケールが状態間コヒーレンスに比べて十分に遅いことから完全に逐次的なホッピングモデルとして現象を扱う分子集合体電子機能のシミュレーション手法を開発・実装し、

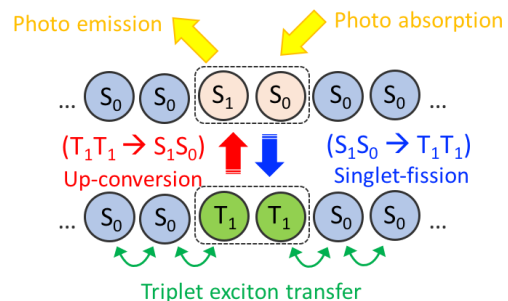
実際にシミュレーション計算を実行し、例えばオリゴアセン誘導体分子結晶における三重項拡散定数の予測に成功した。また液晶系など精密な周期性を課せない系を想定したデータレイアウトの設計、確率的イベントの選択において、より速度乗数の大きなイベントへの選択の集中による効率の低下を避ける為、数ステップの分岐を考慮したイベントごとの確率の均衡化、シミュレーション結果と拡散定数など実験的に測定される物性値をつなぐ手法を確立した。

～ PyKMC (python module for kinetic Monte Carlo simulation) の開発 ～



研究テーマ4「高次機能を利用した有機材料の制御設計」

研究テーマ1～3で確立した技術を基礎に、実際の有機材料(分子集合システム)における高次機能の理論解析を行なった。分子対の電子状態遷移の理論解析において、ナノ秒スケールの現象に加えてフェムト秒スケールの現象へと適用範囲を広げるための開発を行い、実際にルブレン結晶中の一重項分裂過程への応用を行なった。これはインコヒーレントなホッピング機構では記述することのできない短時間領域で量子干渉を伴うようなコヒーレント機構を記述するために量子リュービル方程式に基づき密度行列の時間発展を予測する量子ダイナミクスのプログラムを作成した。ルブレン単結晶中における低温(35K)超高速一重項分裂の理論計算による機構解明に成功した。ごく最近の実験により観測された低温における数十フェムト秒以内での一重項分裂現象の機構について、本研究で開発してきた高精度励起状態理論によるポテンシャルエネルギー曲面の予測と、それに基づく上記の量子ダイナミクスによるシミュレーションの結果から、フランク-コンドン点付近に励起状態の交差点が存在することにより数十フェムト秒という短時間での反応を可能としていることを理論的に明らかにした。更に同モデルでの量子ダイナミクスにより実験で観測されたコヒーレントフォノンを確認し、機構を裏付けた。



3. 今後の展開

本研究課題の成果として開発された分子技術は、有機電子材料のように分子が寄り集まって有益なエネルギー・電子機能を発揮する分子システムに新たな視点をもたらすものである。いままでは無機材料に対して有効だった理論により、それらの延長線上で理論解析されてきたものが新たな分子の個性、すなわち局所的な分子構造・配向に基づいて機能が理解できるようになった。今後は様々な現実の有機材料において理論的な解析を行い今までの定説を覆すような発見に取り組むとともに、本技術の定量的に予測する高い信頼性を柱に分子レベルで高効率・高機能性が期待できる構造をあらかじめ理論に予想し、今まで合成・作成されていない高性能な物質群の発見に取り組む。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

有機材料高次機能の制御設計に対する理論解析手法を確立という、基盤となる分子技術の確立という観点からは当初の計画に沿って目的を達成できた。確立した技術を使った応用研究では当初は分子結晶など一般によく知られた物質の理論解析を想定していたが、領域内の他の研究者との共同研究により液晶系など興味深い系の理論解析に挑戦して予想もしていなかった結果を得ることができた。個人研究として一人で研究を進めたが、さきがけの研究費により大規模な物理メモリを搭載した計算機システムを導入することで、先進的な計算を実行することができた。さきがけ研究で確立した本分子技術により、分子構造から定量的に有機材料の電子機能の効率を予測することが可能となり、今後は理論に基づく材料設計の提案が実現すると期待される。特に卓越した機能を持つ分子集合システムの構築はエネルギー問題を一気に解決する可能性を秘めており今後は期待される。また、本さきがけ研究の成果が広く認められ、研究者としての飛躍につながった。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

採択当初の年次計画に沿って着実に目的の分子技術である有機材料高次機能の制御設計に対する理論解析手法を確立し、それをを用いた応用研究においても領域内の実験系の研究者と上手く連携することにより、予想以上の成果を上げることが出来た。研究の進め方も理論系であることから個人で問題なく実施しており、研究費も量子系のシミュレーションを実行するために特徴ある計算機システムを導入することで、非常に有効に研究遂行に役立てられた。すでに行なった応用研究の成果から分かるように、分子構造から定量的に有機材料の電子機能の効率を予測する分子技術が確立されており、現実の物質に対する解析から既存の材料の性能を大幅に改善するような、具体的な分子設計を通して広くエネルギー・環境問題へ貢献することが今後期待できる。また、本さきがけ研究の成果が広く認められ、本分野のトップランナーの一人として注目されるようになり、研究者としての飛躍につながった。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Kurashige, J. Chalpský, T.N. Lan, and T. Yanai. Complete active space second-order perturbation theory with cumulant approximation for extended active-space wavefunction from density matrix renormalization group. *The Journal of Chemical Physics*. 2014, 141, 174111(1-13)
2. S. Kawata, Y.-J. Pu, A. Saito, Y. Kurashige, T. Beppu, H. Katagiri, M. Hada and J. Kido. Singlet Fission of Non-Polycyclic Aromatic Molecules in Organic Photovoltaics. *Advanced*

Materials. 2016, 28, 1585–1590
3. S. Shirai, Y. Kurashige, T. Yanai. Computational Evidence of Inversion of 1La and 1Lb-Derived Excited States in Naphthalene Excimer Formation from ab Initio Multireference Theory with Large Active Space: DMRG-CASPT2 Study. Journal of Chemical Theory and Computation. 2016, 12, 2366–2372
4. T. Yanai, Y. Kurashige, M. Saitow, J. Chalupský, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist. Influence of the choice of projection manifolds in the CASPT2 implementation. Molecular Physics. 2017, 115, 2077–2085
5. K. Miyata, Y. Kurashige, K. Watanabe, T. Sugimoto, S. Takahashi, S. Tanaka, J. Takeya, T. Yanai, Y. Matsumoto. Coherent singlet fission activated by symmetry breaking. Nature Chemistry. 2017, 9, 983–989

(2)特許出願

該当なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Y. Kurashige, “Ab initio modeling of inter-molecular electronic transition processes in molecular aggregates”, WATOC2017(11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists), Munich, Germany, August 31, 2017)
2. Y. Kurashige, “Strong-correlation in catalytic center of biological and artificial systems”, Japan-France-Spain Joint-Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto, October 26, 2016
3. Y. Kurashige, “Applications of DMRG-based multireference correlation theories”, 251st ACS National Meeting, San Diego, California, March 13, 2016
4. Y. Kurashige, “Applications of DMRG-based multireference correlation theories”, The 15th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) Satellite, Kobe, June 18, 2015
5. Y. Kurashige, “Quantum chemistry meets density matrix renormalization group (DMRG) theory: Theory and applications to π -conjugated systems”, MANA Seminar, NIMS Tsukuba, March 19, 2015