

Graduate School of Advanced Science and Engineering
Waseda University

博士論文概要

Doctoral Thesis Synopsis

論文題目
Thesis Theme

Quantum Chemical Approaches to
Nonadiabatic Dynamics in Complicated Systems:
Nonradiative Relaxation of Excited Molecules and
Carrier Behaviors in Halide Perovskites

複雑な系における非断熱動力学への
量子化学的アプローチ:
励起分子の無輻射緩和及び
ハライドペロブスカイト中のキャリア挙動

申請者
(Applicant Name)

Hiroki	URATANI
浦谷	浩輝

Department of Chemistry and Biochemistry
Research on Electronic State Theory

October, 2020

ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) は、Born–Oppenheimer (BO) 近似に立脚して原子座標と特定の断熱電子状態のポテンシャルエネルギーとの関係を表すものであり、化学現象の微視的理解の中核をなす概念である。BO 近似が有効な状況における系のダイナミクスは、PES 上における原子の運動として、すなわち断熱的描像で理解される。分子動力学 (MD) は、このような系の振舞いを研究するために広く用いられる計算化学的手段である。

一方で、単一の断熱状態 PES 上の運動とみなすことができない過程、すなわち非断熱ダイナミクスが重要となる場面も少なくない。これは光化学においてとりわけ顕著である。典型的に、光吸収等により励起状態に置かれた化学種は、PES の交差を通じてよりエネルギーの低い断熱状態へと逐次的に遷移し、最終的には最低励起状態ないし基底状態に至る。PES 交差近傍においては BO 近似が破綻し、系の電子状態は複数の断熱状態が混合したものとなる。

非断熱過程が決定的な役割を演ずる場面として、典型的かつ応用上重要な 2 例を挙げるができる。第一は、励起状態にある分子の無輻射緩和である。無輻射緩和は輻射の量子収率を低下させる要因であることから、特に発光機能を持つ分子の設計においては、当該過程を理解し制御することが緊要となる。ただし、無輻射緩和の具体的な機構については分子構造及び環境に大きく依存することから、幅広い系に適用可能かつ簡便な無輻射緩和機構の探索手法が求められる。第二は、太陽電池をはじめとする固体光電変換材料におけるキャリアダイナミクスである。本過程は一般に極めて多数の断熱状態が関与する複雑な様相を呈し、これを理解することは挑戦的であるが材料設計の観点から重要な課題である。特に、ペロブスカイト太陽電池 (PSC) を構成する材料として知られる鉛ハライドペロブスカイト (LHP) については、PSC の高い変換効率の起源の理解という動機からそのキャリアダイナミクスについて強い関心が持たれている。

非断熱ダイナミクスへの計算化学的アプローチとしては、MD と方法論の大枠を共有する非断熱 MD (NA-MD) が開発されており、標準的なシミュレーション手段としての地位を確立している。NA-MD は、時間依存 Schrödinger 方程式に基づく電子波動関数の顕な時間発展という形で断熱状態間の混合を取り入れつつ、核の運動は MD におけるそれと同様に古典的な軌跡として近似するという考え方に基づく。NA-MD に属する手法のうち、分子科学の領域で最も普及しているものは **surface hopping** であり、これは MD に対して PES 間の跳び移りすなわち非断熱遷移を直接導入したものと位置づけることができる。

しかし、NA-MD で扱われる対象は、MD におけるそれと比較して単純な系に限定されてきた。これは NA-MD の計算コストが概して高いためであり、その理由は 3 種類に大別できる。第 1 の理由は、多くの場合基底状態に対して実行される MD と異なり、NA-MD においては励起状態計算が必須となることである。第 2

の理由は、電子状態の時間発展を記述するにあたって、電子状態間の混合の程度を示す非断熱カップリング (NAC) の計算が必要であり、これにコストを要することである。第 3 の理由として、非断熱過程における核の振舞いは本来量子的なものであるところ、NA-MD はこれを古典的な核の軌跡のアンサンブルとして近似することから、多数の軌跡を計算しなければ意味のある結果を得られないという点が挙げられる。以上から、先に挙げたような複雑な系における非断熱ダイナミクスを計算化学的に取り扱うことは困難な課題であった。

本博士論文では、分子の無輻射緩和過程の理解並びに LHP におけるキャリアダイナミクスの解明を念頭におき、複雑な系に適用可能な NA-MD 手法を開発するとともに、当該手法に基づいて上記の対象にアプローチする。

第 1 章は序論であり、本博士論文の背景及び概略を俯瞰する。

第 2 章では、本研究の基礎となる既存理論及び手法について整理する。具体的には、NA-MD の概論と具体的な方法論、半経験的パラメーターの導入により高速化された量子化学計算手法である密度汎関数強束縛 (DFTB) 法及びこれに立脚した基底・励起状態の取扱いについて述べる。

第 3 章では、DFTB 及びその各種拡張手法を基盤とした、大規模系を短時間で計算可能な NA-MD 手法の開発及びその数値検証について述べる。

3-1 節では、典型的な surface hopping アルゴリズムである fewest-switches 法 (FSSH) と、DFTB に基づく励起状態計算手法である TD-DFTB とを組み合わせた NA-MD 手法の実装について述べる。

3-2 節では、溶質-溶媒系をはじめとする巨大系への適用を視野に、系を小規模な部分系に分割することで大規模系を取扱う分割統治法 (DC) に基づく NA-MD 手法について述べる。本研究では、DC 型 TD-DFTB に対応した NAC 計算アルゴリズムを新規に開発することでこれを実現した。アセトニトリル溶液中におけるチミン分子の非断熱ダイナミクスを対象として数値検証を行ったところ、本手法は前節で述べた従来法すなわち TD-DFTB/FSSH と比較して計算時間が大幅に削減され、数百個の分子 (数千原子) を含む系に対しても問題なく適用が可能であることが示された。一方、NAC 計算値及び NA-MD の結果は従来法のそれらとよく一致したことから、精度は同等であることが明らかとなった。

他方、(DC-) TD-DFTB は励起状態-基底状態間の PES 交差を正しく記述することができないため、無輻射緩和過程等への適用には難があった。この点を改善した手法として、spin-flip (SF) 法に基づく TD-DFTB (SF-TD-DFTB) が報告されている。3-3 節では、これに基づく NA-MD 手法の開発について述べる。数値検証の結果、開発した手法 (SF-TD-DFTB/FSSH) は、より高精度だが長時間を要する量子化学計算手法と同等の精度でアゾベンゼンの光異性化量子収率と励起状態寿命を再現することが示された。

3-4 節では、前々節の大規模化アプローチ (DC-TD-DFTB/FSSH) と前節で述べた励起状態-基底状態間遷移への拡張 (SF-TD-DFTB/FSSH) との統合について述べる。当該手法により、凝縮系における無輻射緩和過程を NA-MD で取扱うことが可能であることを示す。

第 4 章及び第 5 章では、無輻射緩和過程の構造依存性及び環境依存性という観点から、気相中及び溶液中の分子の無輻射緩和過程をそれぞれ NA-MD 計算に基づき議論する。

第 4 章では、テトラフェニルエチレン (TPE) 及び内部自由度を部分的に固定した TPE 誘導体における無輻射緩和過程について述べる。本研究では、NA-MD (SF-TD-DFTB/FSSH) 計算結果の比較に基づき、内部自由度固定により励起状態寿命が延長されることを示した。さらに、無輻射緩和とその抑制の詳細な機構を明らかにした。

第 5 章では、DC 及び SF を統合した手法に基づき、溶液中における励起分子の無輻射緩和過程の NA-MD シミュレーションを行う。これに基づき、溶媒の存在により励起状態の寿命が変化することを示し、溶媒の粘性が分子の内部運動に与える影響という観点からこれを考察する。

第 6 章及び第 7 章では、NA-MD 計算と断熱的 MD 計算の両面から LHP の光励起状態ダイナミクスを議論する。

第 6 章では、NA-MD 計算に基づき LHP の光励起状態ダイナミクスの詳細を明らかにする。光励起直後の LHP においては、励起子が正負電荷キャリアに分離する電荷分離、これらが余剰のエネルギーを失うホットキャリア緩和、そして電荷の存在に呼応した構造変形を伴うポーラロン形成が進行する。本研究では、実装した TD-DFTB/FSSH 法により、電子と核のダイナミクスの相互作用を顕に考慮した NA-MD を実施した。これにより、上記 3 過程が相互に連動しつつ進行する描像を捉えた。

一方、第 7 章では、前章で述べた一連の非断熱過程が完了した後のバンド端キャリアの状態に注目する。このとき、キャリアは nm スケールの構造変形を伴うポーラロンとして存在することがこれまで示唆されてきた。さらに、典型的な LHP はメチルアンモニウムカチオン (MA^+) を格子中に含む特異な構造を持つことから、ポーラロン形成における MA^+ の運動の役割は長く議論の対象とされてきた。本研究では、DC 法を用いることにより、LHP におけるポーラロンに対する MD 計算を現実に近い空間的規模で実施した。計算結果に基づいて構造変形の特徴を明らかにし、エネルギー的寄与の観点から MA^+ の運動の影響を議論した。

第 8 章では総括及び今後の展望を述べ、本博士論文を結ぶ。

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

氏名 浦谷 浩輝 印

(2021年 2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	<p>○ “Trajectory Surface Hopping Approach to Condensed-Phase Nonradiative Relaxation Dynamics Using Divide-and-Conquer Spin-Flip Time-Dependent Density-Functional Tight Binding” <i>J. Chem. Theory Comput.</i> in press. <u>Hiroki Uratani</u>, Takeshi Yoshikawa, and Hiromi Nakai*</p> <p>○ “Fast Nonadiabatic Molecular Dynamics via Spin-Flip Time-Dependent Density-Functional Tight-Binding Approach: Application to Nonradiative Relaxation of Tetraphenylethylene with Locked Aromatic Rings” <i>J. Chem. Theory Comput.</i> 16, 7299 (2020). <u>Hiroki Uratani</u>, Toshiki Morioka, Takeshi Yoshikawa, and Hiromi Nakai*</p> <p>○ “Non-adiabatic molecular dynamics with divide-and-conquer type large-scale excited-state calculations” <i>J. Chem. Phys.</i> 152, 224109 (2020). <u>Hiroki Uratani</u> and Hiromi Nakai*</p> <p>○ “Simulating the Coupled Structural–Electronic Dynamics of Photoexcited Lead Iodide Perovskites” <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 11, 4448 (2020). <u>Hiroki Uratani</u> and Hiromi Nakai*</p> <p>○ “Quantum mechanical molecular dynamics simulations of polaron formation in methylammonium lead iodide perovskite” <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 22, 97 (2020). (2019 PCCP HOT Articles) <u>Hiroki Uratani</u>, Chien-Pin Chou, and Hiromi Nakai*</p> <p>“Inorganic Lattice Fluctuation Induces Charge Separation in Lead Iodide Perovskites: Theoretical Insights” <i>J. Phys. Chem. C</i> 121, 26648 (2017). <u>Hiroki Uratani</u>* and Koichi Yamashita*</p> <p>“Charge Carrier Trapping at Surface Defects of Perovskite Solar Cell Absorbers: A First-Principles Study” <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 8, 742 (2017). (ACS Editors’ Choice) <u>Hiroki Uratani</u>* and Koichi Yamashita*</p> <p>“Detailed analysis of charge transport in amorphous organic thin layer by multiscale simulation without any adjustable parameters” <i>Sci. Rep.</i> 6, 39128 (2016). <u>Hiroki Uratani</u>, Shosei Kubo, Katsuyuki Shizu, Furitsu Suzuki, Tatsuya Fukushima, and Hironori Kaji*</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
解説	<p>“ペロブスカイト太陽電池材料におけるポーロン形成の量子力学的分子動力学シミュレーション” <i>J. Comput. Chem. Jpn.</i> 18, 142 (2019). <u>浦谷 浩輝</u>, 周 建斌, 中井 浩巳</p>
講演	<p>“分割統治型励起状態計算に基づく大規模非断熱分子動力学手法の開発” 分子科学会オンライン討論会, オンライン開催（2020年9月） <u>浦谷 浩輝</u>, 中井 浩巳</p> <p>“Large-Scale Quantum Mechanical Molecular Dynamics Simulations of Polaron Formation Process in a Lead Halide Perovskite Material Using Divide-and-Conquer Type Density-Functional Tight-Binding Method” The Ninth Conference of the Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APCTCC-9), Sydney, Australia (Oct 2019) <u>Hiroki Uratani</u>, Chien-Pin Chou, and Hiromi Nakai</p> <p>“鉛ハライドペロブスカイト材料におけるポーロン形成過程の量子分子動力学シミュレーション” 第13回分子科学討論会, 名古屋（2019年9月） <u>浦谷 浩輝</u>, 周 建斌, 中井 浩巳</p> <p>“Divide-and-conquer DFTB-MD simulations of polaron formation process in a lead halide perovskite material” 10th Triennial Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-X), Tromsø, Norway (Jul 2019) <u>Hiroki Uratani</u>, Chien-Pin Chou, and Hiromi Nakai</p> <p>“ペロブスカイト太陽電池材料におけるポーロン形成の量子的分子動力学シミュレーション” 日本コンピュータ化学会春季年会 2019, 東京（2019年6月） <u>浦谷 浩輝</u>, 周 建斌, 中井 浩巳</p> <p>“分割統治型密度汎関数強束縛法によるペロブスカイト太陽電池材料におけるポーロン形成動力学シミュレーション” 第22回理論化学討論会, 北海道（2019年5月） <u>浦谷 浩輝</u>, 周 建斌, 中井 浩巳</p> <p>“密度汎関数強束縛法に基づくペロブスカイト太陽電池におけるキャリア特性の研究” 第12回分子科学討論会, 福岡（2018年9月） <u>浦谷 浩輝</u>, 周 建斌, 中井 浩巳</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>“Inorganic Lattice Fluctuation Induces Charge Separation in Lead Iodide Perovskites: Theoretical Insights” APS March Meeting 2018, Los Angeles, USA (Mar 2018) <u>Hiroki Uratani</u> and Koichi Yamashita</p> <p>“Inorganic Lattice Fluctuation Induces Charge Separation in Lead Iodide Perovskites: Theoretical Insights” International Conference Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics Conference (AP-HOPV18), Yokohama, Japan (Jan 2018) <u>Hiroki Uratani</u> and Koichi Yamashita</p> <p>“Inorganic Lattice Fluctuation Induces Charge Separation in Lead Iodide Perovskites: Theoretical Insights” CPMD2017 Workshop, Tsukuba, Japan (Oct 2017) <u>Hiroki Uratani</u> and Koichi Yamashita</p> <p>“ペロブスカイト太陽電池における構造揺らぎと電荷分離の関係：第一原理シミュレーションと理論解析” 第 11 回分子科学討論会, 仙台 (2017 年 9 月) <u>浦谷 浩輝</u>, 山下 晃一</p> <p>“Design Principles for Perovskite Solar Cells: Insights from Density Functional Theory Calculations” Interdisciplinary Symposium for Up-and-coming Materials Scientists 2017 (ISUMS 2017), Osaka, Japan (Jun 2017) <u>Hiroki Uratani</u> and Koichi Yamashita</p> <p>“第一原理計算に基づくペロブスカイト型太陽電池の動作機構および性能向上指針に関する研究” 第 20 回理論化学討論会, 京都 (2017 年 5 月) <u>浦谷 浩輝</u>, 山下 晃一</p> <p>“First-principles investigation of charge carrier trapping at surface defects of organic-inorganic hybrid perovskites as photovoltaic materials” APS March Meeting 2017, New Orleans, USA (Mar 2017) <u>Hiroki Uratani</u> and Koichi Yamashita</p> <p>“Charge Carrier Trapping at Surface Defects of Perovskite Solar Cell Absorbers: A First-Principles Study” International Conference Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics Conference (AP-HOPV17), Yokohama, Japan (Feb 2017) <u>Hiroki Uratani</u> and Koichi Yamashita</p> <p>“Monte Carlo シミュレーションによる非晶質有機膜内の電荷輸送解析” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京 (2016 年 3 月) <u>浦谷 浩輝</u>, 志津 功將, 鈴木 不律, 福島 達也, 梶 弘典</p>