

学位論文の要約

題目 Development of wavefunction theory for the excited states of π -conjugated molecular aggregates and its application

(π 共役分子集合体の励起状態に対する波動関数理論の開発と応用)

氏名 西尾 宗一郎

第 1 章 概論

Schrödinger 方程式が発表されてからおよそ 100 年が経ち、分子の電子状態理論と計算機が共に飛躍的な発展を遂げた今日では、化学の多様な問題を量子化学計算により解決することが可能となっている。波動関数理論に基づく計算手法群では、与えられた基底関数系のもとでの厳密解に系統的に漸近していくような近似によって電子相関を効率的に考慮し、 π 共役分子や遷移金属錯体、またその励起状態における複雑な電子相関を精密に記述できる。特に、完全活性空間(Complete Active Space, CAS)波動関数は精度と効率のバランスに長け、広く用いられている。しかし波動関数を定義する Hilbert 空間の次元が系の規模に対し指数関数的に増大するため、大規模系を CAS 波動関数で記述することは困難である。密度行列繰り込み群法(Density Matrix Renormalization Group, DMRG)の応用により大きな CAS 空間を対角化可能になったが、分子集合体など 3 次元的な広がりを持つ大規模系に対しては依然として計算量が指数関数的に増大してしまう。本研究では、 π 共役分子集合体の低励起状態を CAS 波動関数で記述することを目指し、集合体の電子相関の特徴に着目した数理的工夫を取り入れた波動関数モデルを提案した。また、この波動関数モデルによる計算手法を実装してアントラセンやペンタセン等の集合体に対するベンチマーク計算を行い、集合体の励起準位や電子状態間の透熱カップリングを精密に計算できることを示した。

第 2 章 行列積状態で構成した Rank-one 基底による分子集合体の Low-rank 近似

本章では、分子集合体の CAS 波動関数に効率的な低ランク近似方法を適用した波動関数モデルを提案する。分子集合体には、分子内の強い電子相関と、分子間の弱い電子相関という特徴の異なる電子相関が含まれる。この差異に着目し、本手法では、集合体における低準位の電子状態を各分子の CAS 波動関数の直積からなる少数の Rank-one 基底状態で効率的に展開する。分子内の強い電子相関は各 Rank-one 基底によって内包され、分子間の弱い電子相関は Rank-one 基底に対して定義される有効 Hamiltonian の対角化によって簡便に記述

される。アントラセン集合体などのベンチマーク計算により、本手法が精度と計算効率に優れた近似手法であることを示した。

第3章 電子交換過程の透熱カップリングにおける動的電子相関の重要性

本章では、前章の波動関数モデルを参照とする多参照二次摂動法を実装し、静的・動的電子相関の両方を効率よく考慮した高精度計算を試みる。また本手法では、Rank-one 基底を透熱表現基底とみなせることから、注目する電子状態遷移に関する透熱カップリングを Rank-one 基底間の Hamiltonian 要素として計算できる。応用計算として集合体における電子交換過程、ここではアントラセン二量体の三重項励起子移動、およびペンタセン二量体の一重項分裂現象を対象とし、励起準位だけでなく透熱カップリングも精密に計算した。

上記の電子交換過程の遷移速度は、透熱カップリングの直接項だけでは十分に説明されないこと、また遷移に関与する 2 分子が近接している場合には、低準位の電荷移動状態によって効率的に媒介されることがこれまでに知られている。しかし、本章の研究により、摂動波動関数によって動的電子相関を考慮しない場合では、透熱カップリングの直接項が分子間距離によらず最大で 3 桁程度にわたり過小評価されることが明らかになった。

第4章 量子回路シミュレーションによる縮約密度行列のサンプリングにおける統計誤差と多参照摂動理論に対する影響

本章は、量子計算機シミュレータによる量子化学計算に関する参考論文の内容をもとに構成される。波動関数理論による量子化学計算は量子計算の有望な応用として期待されているが、計算過程で量子回路の実行と観測を繰り返し行って解を推定するため結果に統計誤差が生じる。本研究では、CAS 波動関数のエネルギー計算に必要な縮約密度行列を量子回路シミュレータによってサンプリングし、縮約密度行列それ自体や結果として得られるエネルギーにどのような統計誤差が生じ得るかを調査した。また、真の解とサンプリングして得られる値の間の二乗和誤差の期待値を、多項分布モデルを用いて解析的に評価した。その結果、CAS 波動関数の multi-reference 性が大きい場合、またより高次の縮約密度行列をサンプリングする場合の統計誤差が大きくなることが、数値実験と誤差期待値の両面から明らかとなった。また、遷移金属錯体 $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2\text{O}_2\}^{2+}$ の異性化に対するエネルギー曲線をサンプリングによって求め、古典計算の結果の再現に必要な観測数やサンプル数を評価することにより、同様の手法を現実的な化学の問題に応用する上で重要な知見を提示した。

第5章 総括

各章の内容を上記のように総括した。