

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	西尾 宗一郎
論文題目	Development of wavefunction theory for the excited states of $\pi$ -conjugated molecular aggregates and its application ( $\pi$ 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)		
(論文内容の要旨)			
<p>分子電子状態を対象とする波動関数理論では、与えられた基底関数のもとでの厳密解に向かって系統的に漸近していくように、波動関数を多数の電子配置の重ね合わせとして表す。よって十分な数の電子配置を用いることが出来れば、<math>\pi</math> 共役分子や遷移金属錯体、またその励起状態のような複雑な電子状態についても精密な記述が可能である。このような複雑な電子状態に対しては、すでに完全活性空間 (CAS: Complete Active Space) 波動関数モデルが精度と計算負荷のバランスに長けており実際にも広く用いられているが、CAS波動関数の次元は考慮する電子配置の数が系の規模に対し指数関数的に増大するため大規模系への適用は困難であった。このような波動関数理論の指数関数的な複雑さの増大に対しては、近年開発された密度行列繰り込み群 (DMRG: Density Matrix Renormalization Group) アルゴリズムを用いたDMRG-CASSCF法が有効であるが、分子集合体など三次元的な広がりを持つ大規模分子系に対しては依然として計算量が指数関数的に増大する問題が残っている。本論文では、<math>\pi</math> 共役分子集合体の低励起状態を高精度なCAS波動関数のレベルで記述することを目指し、指数関数的な次元の増大を抑えるために、低ランク近似方法を適用した波動関数モデルを提案した。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。本手法ではこの差異に着目し、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基底で効率的に展開する。本手法を実装し、集合体の励起準位に対するベンチマーク計算としてアントラセンやペンタセン等のオリゴアセン集合体に計算を行った。</p> <p>次に、上記のrank-one基底により表される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要素として計算することができる。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を計算した。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たが、本計算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。</p> <p>また、波動関数理論にあらわれる指数関数的な複雑さの問題に対し、量子計算機により解決する手法が有望視されている。そこで観測を繰り返し行いエネルギー期待値を推定する変分量子固有値解法の統計誤差について、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、縮約密度行列や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。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。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、 $\pi$ 共役分子集合体の励起状態やそれらの遷移過程を予測するための電子状態理論の基礎開発を行なった。 $\pi$ 共役分子系の高精度計算手法であるCASSCF法は、考慮する活性軌道の数の増加に対して指数関数的に増大するため、集合系のような大規模な分子系への適用は困難であった。申請者はこの問題に対して、分子内の強い電子相関の記述には従来のCAS波動関数を用いる一方で分子間の弱い電子相関の記述には各分子のCAS波動関数の直積からなるrank-one基底を用いることにより効率的に展開する新たな手法を開発した。rank-one基底において個々の分子はCAS波動関数により精密に記述しながら、rank-one基底間の期待値は各分子の縮約密度行列と遷移縮約密度行列の積和により全体の縮約密度を算出求められることから、分子数の増加に対する計算量の増加が多項式オーダーに抑えられることが利点である。申請者は、アントラセンやペンタセン等のオリゴアセンの分子集合体に対する数値計算により、本手法が分子集合体に対して高効率かつ高精度に励起エネルギーを予測可能であることを示した。また申請者は、分子集合体への光照射後に起こる、エネルギー移動や電荷移動、三重項エネルギー移動など様々な遷移過程の効率を予測するための手法として、rank-one基底が遷移の始状態・終状態に対応する透熱表現の良い近似となることを利用し、透熱カップリングをrank-one基底のHamiltonian行列要素として求める手法を開発した。特に電子交換を伴う遷移過程に対しては、rank-one基底にて考慮される活性空間内の静的電子相関だけでなく、仮想軌道空間への動的電子相関を考慮する必要があると考えられたため、rank-one基底の重ね合わせ状態として表されるvector product statesを参照関数とする二次の摂動法を開発した。その結果、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た透熱カップリングの算出を行い、それを用いた遷移速度の高精度な予測が可能であることを示した。また遷移に関わる分子同士が近接している場合には、電荷移動状態が媒介した機構が重要であることを確認するとともに、摂動補正により動的電子相関を考慮することにより、CAS波動関数を用いた透熱カップリングの過小評価の問題を解決できることを示した。

申請者は、波動関数理論にあらわれる指数関数的な複雑さの問題を量子計算機の利用により解決をはかるアプローチについて、観測を繰り返し行いエネルギー期待値を推定したときの統計誤差の解析を行なった。実際、量子回路シミュレータを用いて量子状態に対するサンプリングを行い、縮約密度行列や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。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のが、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 $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2\text{O}_2\}^{2+}$ の異性化に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を求め、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。

以上のように申請者は $\pi$ 共役分子集合体の低励起状態のもつ指数関数的な複雑さの問題に対して、多項式的な情報量へ次元圧縮する新たな手法を提案すると共に、開発した手法を実際の分子集合体の励起エネルギー準位の予測や、状態間遷移効率の予測に適用し、その有用性を実証した。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年9月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降