

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15231

研究課題名(和文)有機分子集合体が織りなす励起子生成機構の解明に向けた新規な励起状態計算法の開発

研究課題名(英文) Developments of electronic structure theories for excited states toward the understanding of the excitonic mechanism in organic aggregates

研究代表者

土持 崇嗣 (Tsuchimochi, Takashi)

神戸大学・システム情報学研究科・准教授

研究者番号：40763933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子内で起こる励起状態は非常に多岐に渡るが、光化学ではこれらの一部が重要な役割を果たす。本研究では光化学プロセスに必要な状態のみを直接的に高精度計算することによって対象とする化学的描像をクリアにし、さらにこれらを基底として用いた有効ハミルトニアンを対角化することで、複雑な励起状態を断熱状態として記述する手法を開発した。特に、電子スピンを正確に取扱う理論を構築することによって、スピン混入した非物理的な状態を取り除き、実験との対応関係が明確になるように工夫した。本研究では、これらを発展させ、量子コンピュータを用いた励起状態計算アルゴリズムの開発も行い、量子計算機の光化学分野応用への基盤を整えた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子内で起こる電子の励起状態をシミュレーションによって正確に追跡することにより、太陽光発電や人工光合成、あるいは光による異性化反応などの機構を解明することができる。本研究で開発したアプローチは計算コストと計算精度の両立を目指したものであり、これらを駆使することで多様な光化学シミュレーションを実行可能にすると考えられる。

研究成果の概要(英文)：While in molecular systems, there are several possible excited states, only a handful of them play a significant role in photochemistry. In this research, we have proposed computational methods that selectively calculate the excited states that are potentially important for photochemical processes. This allows us to clarify the characteristics of the target chemical reaction.

Furthermore, the wave functions obtained through these methods are utilized to construct an effective Hamiltonian, enabling a more precise description of complex excited states. Specifically, these methods have been developed to accurately describe electron spins, with the aim of achieving better correspondence with experimental results by eliminating unphysical spin-contaminated states. Building upon these results, we have also developed excited state algorithms for quantum computers, establishing the groundwork for photochemical applications utilizing quantum devices.

研究分野：計算化学

キーワード：量子化学

1. 研究開始当初の背景

特定の有機分子結晶では、単一の分子内で光励起によって生成された一重項状態 S_1 の励起子が、隣接した分子間で互いに相関する三重項励起子ペアである一重項状態 ${}^1\text{TT}$ を経て、これがスピン相関しない (デコヒーレンスした) 一重項状態 ${}^1(\text{T}\cdots\text{T})$ となり、最終的に2つの励起子が空間的に離れる「一重項励起子分裂 (SF)」を引き起こす。このような性質を示す有機分子集合体は低コスト・高効率な次世代太陽電池として応用が期待されており、近年大きな注目を浴びている。有機太陽電池の実用化に向けた変換効率改善のためには SF の包括的な理解が鍵となるが、 S_1 状態から相関した ${}^1\text{TT}$ 状態への遷移、特にそこからさらにデコヒーレンス ${}^1(\text{T}\cdots\text{T})$ 状態へ解離する際の詳細なメカニズムとダイナミクス、また励起子移動の効率が分子の配向性にどのように依存するかなど、未だ解明すべき点が多い。このような光化学反応においては結晶内の電子状態の変化が密接に関わってくるため、量子化学計算が与える知見は非常に重要なものとなる。そこでこれらについて高精度な理論予測が可能になれば、より高い変換効率を持つ新規材料の発見・提案につながると期待される。

理論計算においては一般的に密度汎関数理論 (DFT) が量子化学的手法として用いられるが、上記のプロセスで現れる一重項二電子励起状態の記述には、単配置理論である DFT やハートリーフォック法 (HF) を超えた多配置波動関数理論が不可欠である。このため、活性空間内のすべての電子配置を取り込む完全活性空間自己無撞着法 (CASSCF) が通常用いられるが、その計算コストは活性空間の大きさに対して指数関数的に増加する問題がある。

2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究では、必要な励起状態を直接的に決定することにより非断熱状態として高精度計算し、これらを基底として用いて構築した有効ハミルトニアンを対角化することで、複雑な励起状態を断熱状態として記述する手法を開発することを目的とした。特に、スピン射影演算子を活用することで、一重項や多重項状態を正確に取扱い、また得られるゼロ次の波動関数を摂動展開することによって精度の向上を目指した。取り扱う状態数が指数関数的に増えてしまうトップダウン型の CASSCF とは対照的に、本手法は反応に関わってくる数個~数十個の非断熱状態のみを選択的に採用するボトムアップ型スキームであるため、大規模な分子集合体に対しても SF の化学的描像を捉えたコンパクトで本質的な有効ハミルトニアンを得ることができ、既存手法の適用限界を超えた計算が可能になると期待できる。

3. 研究の方法

スピン射影を施した HF である Spin-projected Unrestricted HF (SUHF) を摂動展開する手法である Second-order Spin-projected Unrestricted Perturbation Theory (SUPT2) の大規模並列処理による効率化を図った。また、軌道最適化などにおけるパラメータ空間に対して準安定状態である励起状態を直接決定するため、ヘシアンが正定値であることを必要としない準ニュートン法である Symmetric Rank 1 法 (SR1) を実装し、これをスピン射影演算子と組み合わせることで、変分パラメータ超曲面における鞍点である励起状態をスピン混入を防ぎつつ直接的に求めるアルゴリズムに対して開発を行った。また、同様の考えを基盤とし、量子コンピュータをうまく活用した励起状態計算手法についても研究を進めた。

4. 研究成果

最初に、摂動理論 SUPT2 の実用的な実行を可能にするため、理論の改良とアルゴリズムの高度化を行った。SUPT2 では活性空間を用いず、SUHF によって得られた多配置状態に対して一次に摂動補正された波動関数の決定を行うが、その線形方程式 $A\mathbf{t} + \mathbf{v} = \mathbf{0}$ に現れる係数行列 A は一般的にランク落ちしている。そのため、imaginary level shift ϵ を A の対角成分に加えることによる

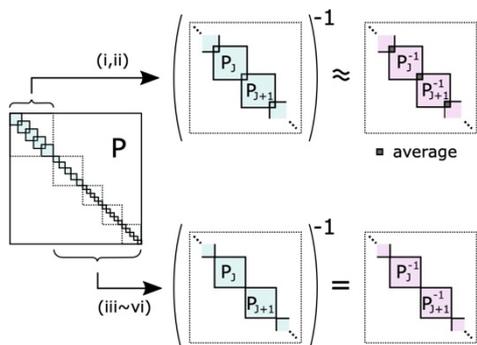


Fig. 1. 前処理のための A の近似逆行列.

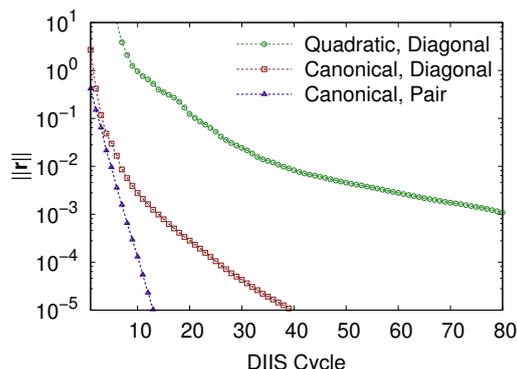


Fig. 2. SUPT2 計算における収束性の改善.

正則化により発散を回避する必要がある。従来の定式化では、 A が対角である基底を仮想的に求め、正則化を施したあと虚部を取り除き、元の基底に逆変換を施すことで得られる二次形式の Quadratic 方程式 $A^2t + Av + \epsilon^2t = 0$ を提案していた。しかしながら、 A^2 の条件数が大きくなり、さらに A が対角優勢でないことから数値的な収束性に大きな課題があった。本研究では、Canonical 方程式 $(A + i\epsilon S)t + v = 0$ をあらわに解くことでこの問題を解決した。さらに、本方程式を Direct Inversion in the Iterative Subspace (DIIS) を用いて

繰り返し解く上で、 A がもつ特徴的な Pair 構造を効果的に前処理に取り入れ

る (図1) ことで、最終的に得られるエネルギーの精度を保ったまま大幅な収束性の改善に成功した (図2)。

また、OpenMP-MPI のハイブリッド並列に対応したメモリ分散型超並列実装を行った (図3)。これによって、並列計算における実行性能が向上し

(表1)、大規模な分子に対して効率的な計算実行が可能になった。有機分子や遷移金属化合物に対して分子物性や励起エネルギーの計算を行い、有効性を示した。

また、本研究ではSR1法をスピン射影演算子と組み合わせた励起状態の直接決定法を開発した。一電子励起状態は $(|\Phi_i^a\rangle + |\Phi_i^{\bar{a}}\rangle)/\sqrt{2}$ が正しく一重項となる主要配置であり、 $(|\Phi_i^a\rangle - |\Phi_i^{\bar{a}}\rangle)/\sqrt{2}$ が正しく三重項となる主要配置であり、 $|\Phi_i^a\rangle$ もしくは $|\Phi_i^{\bar{a}}\rangle$ のどちらかのみしか考慮できないHFやDFTに対してSR1法を適用した場合、スピン対称性が崩れ、一重項と三重項の混合状態となることが知られている。一方でSUHFでは単配置である $|\Phi_i^a\rangle$ に対してスピン射影を行うことで正しいスピン状態を得ることが確認できた。単純な H_2O 分子の $2A_1$ 励起状態を例に、HFとSUHFにおける最適化の過程を図4に示す。HFはSUHFよりも厳密な一重項エネルギーに近いエネルギーに収束しているが、前者は大きくスピン対称性を破り一重項と三重項の非物理的な重ね合わせ状態である一方で、後者は正しい一重項描像を持つ。表2に示す通り、これらを零次の参照状態として、2次の摂動補正 (PT2) と線形ユニタリ結合クラスタ (LUCC) を行うと、HFを参照とした場合励起エネルギー ΔE を大きく過大評価する。その一方で、SUHFを参照とした補正は大きく改善されることがわかり、有用なアプローチであることが確認できた。また、図4において、スピン射影を施したユニタリ結合クラスタ (SU-UCCSD) をSR1法で最適化することで正確な励起状態を直接得ることも成功した。

本研究では副産物として、量子コンピュータを用いた励起状態の精密計算アルゴリズムも開発した。量子逆べき乗法 (QInverse) では線形方程式 $(\hat{H} - \omega)|\Phi^{(k+1)}\rangle = |\Phi^{(k)}\rangle$ を量子コンピュータ上で繰り返し解き、 ω だけシフトされたハミルトニアンの高次の逆べき乗状態を量子ビット上に生成する。これにより、 k が十分大きくなることで ω に最も近い固有状態に収束するように設計されている。本手法では量子回路は自動生成され、その精度は閾値パラメータ ϵ で制御できる。図5は N_2 分子の励起状態について、 ω を変更して得られたQInverseの励起状態エネルギーと厳密なものと比較した結果であるが、QInverseは ϵ を小さくすることで非常に高い正答率で目的の励起状態が得られることがわかった。QInverseに類似したアプローチとしてFolded-spectrum法 (FS) も開発を行ったが、こちらは局所解へ落ち込むことを防げないため、正答率が低いことが明らかになった。さらに、QInverseをベースとしてKrylov空間を構成することで収束性を大きく改善するQInverse Subspace Expansion (QISE) を開発した。QInverseにおい

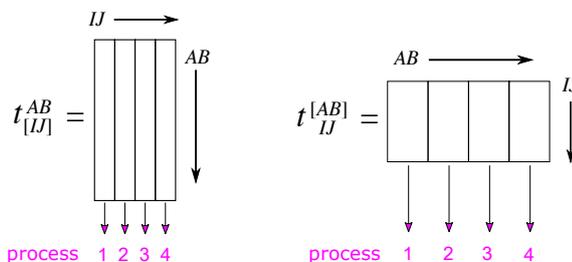


Fig. 3. SUPT2におけるt係数メモリ分散処理の例。

Table 1. SUPT2におけるハイブリッド並列実行速度の1スレッド1プロセスを基準にした際のスピードアップ。

No. of threads	No. of processes					
	1	2	4	8	16	32
1	1.00	1.86	3.57	6.58	11.40	16.15
2	1.85	3.28	5.89	10.68	16.23	
4	3.22	4.84	8.54	13.04		
8	5.09	7.09	9.80			
16	7.58	8.71				
32	8.86					

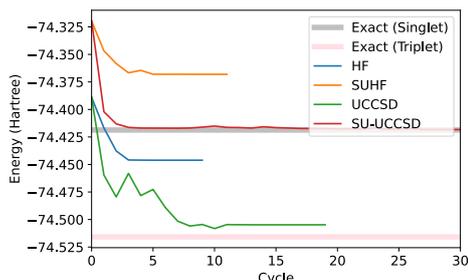


Fig. 4. スピン対称性を破ったHFとSUHFを用いてSR1法で最適化した場合のエネルギー収束プロファイル。

Table 2. スピン対称性を破ったHFとSUHFをそれぞれ参照状態として用いたときの摂動論及びLUCC近似における励起状態と計算結果。

手法	X_{A_1} (Hartree)	$2A_2$ (Hartree)	ΔE (kcal/mol)
PT2 (HF)	-74.9992	-74.4442	348.3
PT2 (SUHF)	-74.9992	-74.4027	374.3
LUCC (HF)	-75.0135	-74.4618	346.2
LUCC (SUHF)	-75.0135	-74.4164	374.7
Exact	-75.0134	-74.4187	373.2

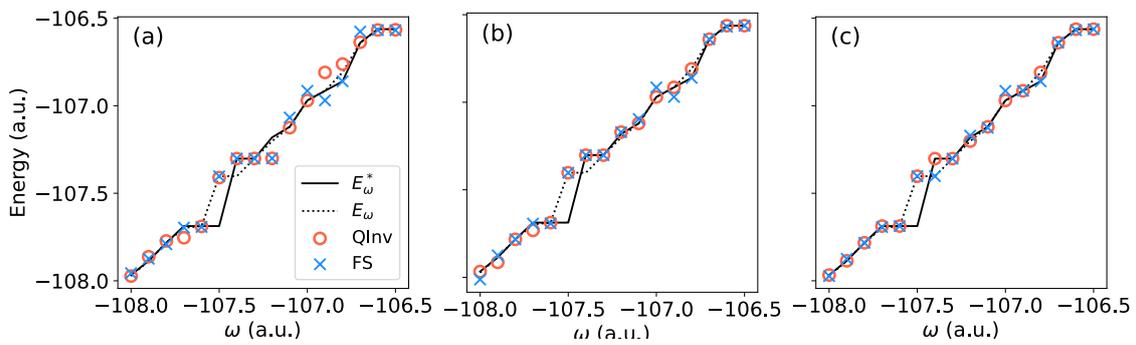


Fig. 5. ω の値の変化による QInverse と FS の収束エネルギー. (a) $\epsilon = 10^{-2}$ (b) $\epsilon = 10^{-3}$, (c) $\epsilon = 10^{-4}$.

て ω が 2 つの隣接する励起状態エネルギーの中間に位置するとき、逆べき乗法の性質上その収束性は非常に劣悪だが、QISE を行うことでこうした問題を非常に有効に取り除くことに成功した。また、部分空間を対角化することによって、縮退した励起状態や基底状態を同時に求めることに対しても有効であることがわかった。

今後の展望として、こうした開発した手法をさらに拡張し、モデルハミルトニアンや実在系への大規模な適用を行うことを予定している。

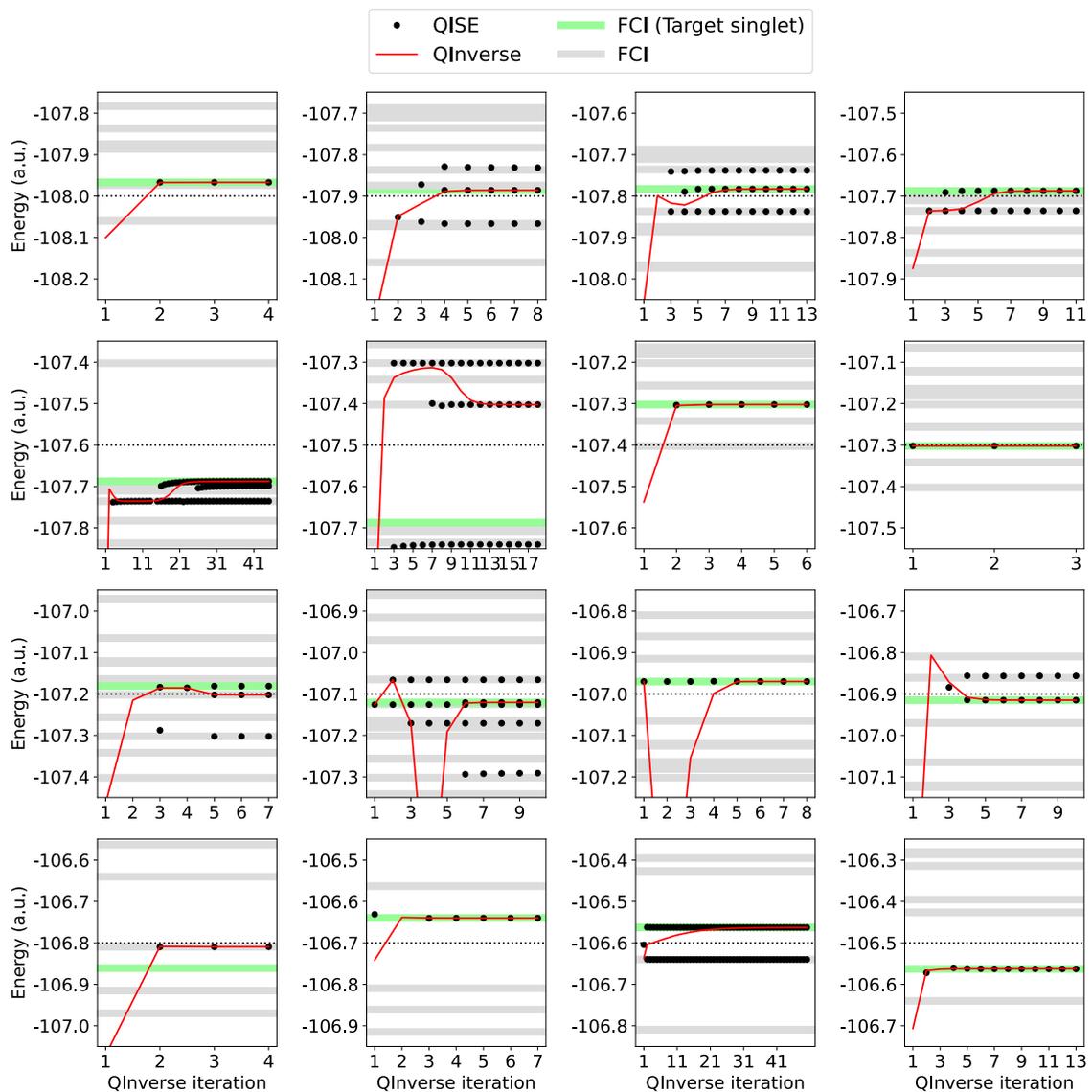


Fig. 6. 各 ω (点線) ごとの N_2 分子の QISE 励起状態計算結果.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tsuchimochi Takashi, Takaaki Kaname, Nishiguchi Kazutaka, Ten-no Seiichiro L.	4. 巻 125
2. 論文標題 First-Principles Investigation on the Heterostructure Photocatalyst Comprising BiV ₄ and Few-Layer Black Phosphorus	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21840 ~ 21850
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c06247	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsuchimochi Takashi, Yoshimura Kosuke, Shimomoto Yuma, Ten-no Seiichiro L.	4. 巻 17
2. 論文標題 Improved Description and Efficient Implementation of Spin-Projected Perturbation Theory for Practical Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 3471 ~ 3482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.1c00324	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsuchimochi Takashi, Yoshimura Kosuke, Shimomoto Yuma, Ten-no Seiichiro L.	4. 巻 17
2. 論文標題 Improved Description and Efficient Implementation of Spin-Projected Perturbation Theory for Practical Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 3471 ~ 3482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.1c00324	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsuchimochi Takashi, Mori Yuto, Ten-no Seiichiro L.	4. 巻 2
2. 論文標題 Spin-projection for quantum computation: A low-depth approach to strong correlation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 43142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.043142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tsuchimochi Takashi、Taii Masaki、Nishimaki Taisei、Ten-no Seiichiro L.	4. 巻 4
2. 論文標題 Adaptive construction of shallower quantum circuits with quantum spin projection for fermionic systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 33100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.4.033100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsuchimochi Takashi、Ryo Yoohee、Ten-no Seiichiro L.、Sasasako Kazuki	4. 巻 19
2. 論文標題 Improved Algorithms of Quantum Imaginary Time Evolution for Ground and Excited States of Molecular Systems	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 503 ~ 513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.2c00906	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 土持崇嗣
2. 発表標題 対称性の破れと復元による新規な波動関数理論の系統的開発
3. 学会等名 第23回理論化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土持崇嗣
2. 発表標題 スピン射影演算子を用いた縮退系のための電子状態理論の開発
3. 学会等名 第15回分子科学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Tsuchimochi
2. 発表標題 Understanding the photocatalytic mechanism in the Z-scheme of BiVO ₄ and few-layer black phosphorus
3. 学会等名 EU-Japan workshop on HPC-based material sciences (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Tsuchimochi
2. 発表標題 Quantum spin-projection in variational quantum computing
3. 学会等名 Pacifichem 2020 (Symposium: Quantum Monte Carlo and Quantum Information) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Tsuchimochi
2. 発表標題 Hybrid Classical-Quantum Algorithms for Quantum Chemistry
3. 学会等名 5th China-Japan-Korea tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土持崇嗣
2. 発表標題 光化学反応の理解を目指した計算化学的アプローチ
3. 学会等名 神戸大学先端融合研究環 開拓プロジェクト 「階層縦断的アプローチによる革新的光エネルギー変換系の開拓」最終シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 泰井 雅貴, 西巻 大成, 天能精一郎, 土持崇嗣
2. 発表標題 スピン射影演算子を導入したアダプティブな変分量子回路のフェルミ粒子系への適用
3. 学会等名 第24回理論化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土持崇嗣
2. 発表標題 Quket : 量子化学のための高速な量子計算エミュレータ
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土持崇嗣
2. 発表標題 物質科学のための次世代量子化学計算
3. 学会等名 第2回光散乱透視学セミナー, 神戸大学次世代光散乱イメージング科学研究センター (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土持崇嗣
2. 発表標題 人工光合成触媒の理解を目指した半導体表面計算
3. 学会等名 スーパーコンピュータワークショップ2022「複雑電子系の理論・計算科学」, 分子科学研究所 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takashi Tsuchimochi
2. 発表標題 Quantum Imaginary Time Evolution for Ground and Excited States
3. 学会等名 The 10th conference of the Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関