

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02675

研究課題名(和文)大規模分子集合系の複合励起状態を対象とする高精度電子相関理論の開発

研究課題名(英文)Development of an electron correlation theory for excited states of molecular aggregates

研究代表者

倉重 佑輝(Kurashige, Yuki)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：30510242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：分子集積系が有する優れた電子的機能を分子構造や分子配向等マイクロレベルの情報からボトムアップ的に予測・解析し、分子構造から集合システムのマクロな電子機能をつなぐ新たな分子電子論として、分子集合系の多様な分子間遷移過程をバランス良く精密に記述する高精度励起状態理論を開発した。具体的には、開発を進めてきた分子内の量子エンタングルメントを記述するための密度行列繰り込み群法から着想を得て、分子間の量子エンタングルメントを記述する新たな波動関数モデルを導入し、励起子移動や一重項分裂、電荷分離など、複数の分子が関わる複合励起状態の素過程に対して、定量的な議論を可能とする高精度理論を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機薄膜太陽電池や光合成アンテナ系に代表される、分子集積システムにおける高効率なエネルギー変換・輸送など優れた電子的機能の原理を分子構造レベルで理解・制御することは物質科学における次の重要なステップである。分子集積システムの中ではエネルギー・電荷の移動、電荷分離・再結合など多数の複合励起状態の素過程がフェムト秒からナノ秒のスケールで競争的に起きており、それらの競争・協奏の結果として機能発現の仕組みを理解する必要がある。本研究で開発した集合系特有の複合励起状態の精密な記述を可能にする信頼性の高い計算手法により電子状態計算に基づく分子集合システムの電子機能解析・設計への貢献が期待される。

研究成果の概要(英文)：To understand the underlying principle of the efficient electronic functions of molecularly assembled systems based on the micro-level information such as molecular structures and molecular orientations, molecular theories were developed. Specifically, an electronic-structure theory suited to the excited states of molecular aggregates describing inter-molecular quantum entanglement, inspired by the density matrix renormalization group method for describing intra-molecular quantum entanglement that we have been developing, was developed. The method enables quantitative theoretical analysis of elementary processes in complex excited states involving multiple molecules such as exciton transfer, singlet fission, and charge separation.

研究分野：理論化学

キーワード：電子状態理論 励起状態

## 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池や光合成アンテナ系に代表される、分子を構成単位とする集積システムにおける高効率なエネルギー変換・輸送など優れた電子的機能の原理を分子構造レベルで理解し、自在に制御することは物質科学における次の重要なステップと考えた。キャリア輸送など一つの機能に注目する従来のアプローチも主因子の洗い出しという点では重要であるが、実際の分子集積システムの中ではエネルギー・電荷の移動、電荷分離・再結合など多数の複合励起状態の素過程がフェムト～ナノ秒のスケールで競争的に起きており、それらの競争や協奏の帰結として機能発現の仕組みを理解することが重要になると考えた。実際、分子集合系の理論研究のなかでも、主に生体分子系において先進的な取り組みがみられていた。その背景として X 線結晶構造解析に加え超高速分光や非線形分光など凝縮系の電子レベルのダイナミクスを直接観測する分光測定技術が進歩したことにより、モデルのパラメータを実験値から構築できるようになったことが後押しとなったと考えられる。一方、人工系の場合は制御や設計に進むことが主眼となることから、自由な分子設計に基づいて電子状態計算から現象モデルを構築することが求められ、多くの研究グループが電子状態計算に基づく分子集合システムの電子機能解析を行うようになっていたが、基底状態に比べ遥かに複雑な電子構造を持つ励起状態の精密な記述と、それらの励起状態が分子間で量子的にエンタングルした集合系特有の複合励起状態の精密な記述という二つの非常に高いハードルを乗り越える必要があったため、信頼性の高い計算手法が確立されておらず実験結果の解釈に対する定性的な議論にとどまっていた。そのような背景から分子集合系に対する高精度理論の開発が期待されていた。

## 2. 研究の目的

本研究では分子集合系の多種多様な遷移過程をバランス良く精密に記述する分子集合系励起状態理論を開発することにより、分子集積系が有する優れた電子的機能を、分子構造や分子配向等ミクロレベルの情報からボトムアップ的に予測・解析し、ミクロな分子構造から集合システムのマクロな電子機能をつなぐ新たな分子電子論の展開を目的とする。特に、励起子移動や一重項分裂、電荷分離など、複数の分子が関わる複合励起状態の素過程に対して、完全に定量的な議論を可能とするため孤立分子系に対する高精度理論と同等の化学的精度を実現する。電子状態理論の学問的根幹は量子力学(シュレディンガー方程式)の解としての分子電子状態の定量的な予測にある。分子構造と物性の変化を正しく結びつけることは化学の理論として不可欠な要素であり、理論化学者は限られた計算能力の中でいかに化学的精度を保ちつつ適用範囲を広げること苦心してきた。特に 2000 年以降は密度汎関数法(DFT 法)と呼ばれる実験値を基にした経験的パラメータを用いる効率的な手法の発展により、扱える分子のサイズは数千原子系にまで飛躍的に広がっている。残された問題は励起状態や遷移金属錯体など、DFT 法では化学精度を担保することが難しい複雑電子系の問題である。本研究は電子状態理論の原点に立ち経験的パラメータを用いない *ab initio* 理論により、集合系の励起状態という複雑かつ大規模な系に対し化学的精度の実現を目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では、当グループが開発を進めてきた分子内の量子エンタングルメントを記述するための密度行列繰り込み群法から着想を得て、分子間の量子エンタングルメントを記述する新たな波動関数モデルを導入する。孤立分子に対しては多参照理論とよばれる高精度電子相関理論により化学的精度を満たす計算が可能となっており、気相中の小分子の光反応などにおいては理論計算による精緻なポテンシャルエネルギー曲面が機構解明の根拠となり得るまでの十分な信頼が得られている。さらに当グループで開発してきた密度行列くりこみ群に基づく多参照理論を用いれば、機能性分子のような比較的大きな分子でも高精度な計算が実現可能となっている。これと同レベルで分子集合系の複合励起状態(局所励起、電荷移動励起、電荷分離、etc)のエネルギー準位を決定する手法を開発する。まず、孤立系の高精度理論の計算コストは電子数  $N$  に対して少なくとも 4 乗～6 乗のオーダで増加するため、集合系への同理論の適用は困難である。よって、低ランク近似に基づく集合系の励起状態計算手法を開発・展開することにより目標を達成する。分子 A、B からなる集合系 AB の固有状態(波動関数)は一般に直積の形で表される。その展開係数の次元は A、B の直積空間の次元であり分子数に対し指数関数的に増大する。この問題に対し、既知の解(展開係数)に対する特異値分解(SVD)から得られるユニタリ変換に

より定義される低ランク基底を用いた波動関数の SVD 展開は最も収束の早い、効率的な展開が得られることが知られており、本手法でも少数の項で展開を打ち切る低ランク近似を用いる。特に低ランク近似は量子エンタングルメントが弱い系ほど圧縮率を高くされる。簡単なモデルを用いた準備結果から分子間のエンタングルメントは分子内のエンタングルメントに比べてもそれを上回る圧倒的に高効率な情報圧縮を得る。特異値分解を用いた低ランク近似には真の解が必要であるが、大次元の解自体は未知であるため、解を使わず圧縮された形の波動関数を計算する手法を開発する。具体的には、直積で表される新たな基底に部分系の固有状態を用いることで解を用いることなく収束の早い低ランク近似を得る。これは分子集合系の波動関数の記述には個々の分子の低エネルギー(固有)状態がより重要であるという化学的描像に基づくものであり、展開する基底をあらかじめ決めることで解を経ることなく近似解を得る手法を実装する。部分系である個々の分子の低エネルギー状態の計算には開発した密度行列くりこみ群法を用いたプログラム実装を用いることで効率的に検証する。開発した二分子系の実装を、大規模な集合系の実装へと拡張する。低ランク近似により展開基底の次元は計算可能なサイズに圧縮されているがハミルトニアン行列要素の計算は個々の分子の波動関数の次元と共に増加するため、共役分子のように複雑な電子構造を持つ分子の集合体に対しては計算のボトルネックとなる。この問題に対し、第二量子化のハミルトニアンを分子積分と生成消滅演算子の部分に分けることにより、分子積分と部分系の縮約密度行列の積により計算するアルゴリズムを実装し、集合系のサイズに依らない部分系の密度行列から高効率に有効ハミルトニアンを計算する手法を開発し実装する。以上の開発により得られるハミルトニアンの固有状態は定性的には正確十分な精度であるが、励起状態のエネルギー準位や安定構造の定量的な記述には不十分である。すなわち化学的精度での記述には孤立分子系の場合と同様に、内殻電子軌道や高準位仮想軌道が関わる(動的)電子相関を更に考慮する必要がある。よって開発した低ランク近似による集合系波動関数をゼロ次の出発点とする多体摂動論を開発し、高精度理論を完成させる。特に集合系の場合、参照とするゼロ次波動関数を構成する部分系の固有関数の内部次元が計算量の増加をもたらさないように、圧縮形式のまま計算するための工夫が必要である。そこで開発した、ハミルトニアン期待値を部分系の密度行列の積に分解する計算手法を、一般の演算子の期待値の計算に拡張する。さらに、集積システムの膨大な数の分子と、数十分子の複合励起状態との単純な相互作用(静電場など)を考慮するため、電子密度埋込み法など既存の近似法により、マルチスケールな波動関数の記述法を完成させる。

#### 4. 研究成果

まず分子集合系の励起状態を高効率に記述する手法として、低ランク近似に基づく波動関数理論を開発した。本来、分子集合系の励起状態は単分子の低励起状態を部分的な基底とする直積空間を用いて表現されるため、分子数に対して指数関数的に増大するところを、本手法ではテンソル積の低ランク近似による大幅な量子情報圧縮を実現した。これにより例えば、光合成光捕集アンテナ中のバクテリオクロロフィル分子ペアに対して本来は 52 電子を 50 軌道に配置する完全活性空間の計算になるのを、わずか 5 つの階数 1 の基底を用いた低ランク近似により単分子の Q バンドに由来する励起状態を化学的精度で再現することに成功した。また、本手法の利点である分子数に対するスケールビリティを生かして、分子有機半導体の代表的な分子群であるオリゴアセン分子集合体(十量体)の低励起状態の計算を 8 台の高性能計算機を並列に用いれば数時間で実行可能であることが確認できた。活性空間の効率的な対角化手法としての本手法の性質に加え、分子集合系の基底として用いられる階数 1 基底は局所励起の性質を持つため透熱表現の基底としても適当である。よって階数 1 基底による有効ハミルトニアンの行列要素は高精度な透熱結合を与えると考えられ、オリゴアセン分子の様々な複合励起状態間の透熱結合の分子配向や分子間距離依存性の定量を実現した。開発した活性空間モデルと呼ばれる電子配置の組み替えが頻繁におこる価電子空間での強い電子相関を対象とした低ランク近似に基づく集合系波動関数理論を拡張し、定性的にではなくさらに定量的な電子物性の記述を可能とする電子衝突など動的電子相関を考慮した手法の開発を行なった。具体的には低ランク近似による集合系波動関数を摂動展開のゼロ次出発点とする二次の多参照摂動法を開発した。この開発により、分子集合系におけるエネルギー移動や三重項移動、電子・ホール移動、電荷分離・再結合、一重項分裂や三重項対消滅など種々の集合系複合励起に対する励起エネルギー準位や安定構造の定量的な予測、そして透熱表現変換による状態間結合強度からの遷移確率の理論予測が可能となった。実用化を見据え、そのままの実装では低ランク近似に基づく集合系波動関数の高次縮約密度行列がその次元の高さから計算のボトルネックとなるため、本手法の適用可能な活性空間のサイズが限られる。開発した分子集合系における近接分子・準近接分子までを含めた数十分子系の高精度励起状態計算理論から得られる分子間の相互作用・励起素過程の情報から、無限周期系も含めたより大規模な集合系の物性計算を可能にするために、定量的な有効ハミルトニアンの計算

方法の開発を行った。具体的には、昨年度までに開発を行ってきた低ランク近似に基づく集合系波動関数理論と、それを摂動展開のゼロ次出発点とし、定量的な電子物性の記述を可能とするため電子衝突など動的電子相関を考慮した二次の多参照摂動法を用いて、透熱表現のエネルギー準位と透熱結合の定量的な算出を実行した。その成果として、開発した有効ハミルトニアン の計算手法を用いて種々の励起素過程の速度論的解析を行い、その中でも三重項-三重項消滅や三重項励起エネルギー移動について無摂動波動関数を用いた記述では透熱結合が著しく過小評価されていることを見つけた。その過小評価の原因としてこれら電子交換を伴う励起素過程の記述に必要な電子移動状態の効果が無摂動波動関数では正確に含めることが困難であることから、励起素過程の記述が十分に出来て無いことにあることを突き止めた。さらに、これらの励起素過程に対して、動的電子相関を考慮した二次の摂動波動関数を用いた計算ではエネルギー準位のみならず非常に小さな値の透熱結合についても大幅に改善されることを確認し、定量的な分子集合有効ハミルトニアン の構築を達成した。開発した定量的な計算方法を用いて、有機半導体中の光電変換現象における一重項分裂やそれを中継する電子移動励起状態や三重項二量体状態の解析を行った。これらの状態は光との相互作用が弱い ため直接観測することが困難な複合励起状態であり、高精度量子化学計算による精密な解析が重要であり、まず検証のために実験的にも構造を規定することが容易なスパーサー分子を介して共有結合で結ばれた連結オリゴアセン分子に対して本手法を適用して一重項分裂の遷移速度の見積もりを行なった。その結果、実験から予測される遷移速度と予測結果の良好な一致を確認できた。また本計算のようにスパーサー分子に 共役部位が含まれる場合は、スパーサー分子の 軌道も活性軌道として取り扱う必要があるため従来の多配置理論で取り扱うことは困難であるが、本理論ではスパーサー分子を新たな局在活性空間として取り扱いその基底状態との直積状態のみを有効ハミルトニアン の基底に加えることにより圧倒的な効率化を実現できた。またこれらの連結オリゴアセン分子では分子性結晶中では効果的であった電子移動励起状態の効果や HOMO、 LUMO 軌道の位相の効果はほとんどないことが確認できた。構築した有効ハミルトニアン をもとに核波束の時間発展を計算するために調和近似のもと各状態のポテンシャルエネルギー曲面を算出して線形振電相互作用モデルを構築した。核波束の次元は原子の自由度に対して指数関数的に増大していくため適用は少数原子系に限られていたが核の波動関数を低ランクな行列積状態で表現する新たな波束伝播法により、連結オリゴアセン系のような応用に重要な分子系への適用を可能にした。これにより本研究の分子集合系の励起状態を分子レベルで定量的に解析する手法を構築することができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishio Soichiro, Kurashige Yuki	4. 巻 156
2. 論文標題 Importance of dynamical electron correlation in diabatic couplings of electron-exchange processes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114107 ~ 114107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0075978	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 Kitamura Naoki, Kurashige Yuki	4. 巻 787
2. 論文標題 Required nearest-neighbor Coulomb interactions for a charge-ordered phase transition in (TMTTF) <sub>2</sub> MF <sub>6</sub> with inversion symmetry breaking in crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139254 ~ 139254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2021.139254	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 Nishio Soichiro, Kurashige Yuki	4. 巻 151
2. 論文標題 Rank-one basis made from matrix-product states for a low-rank approximation of molecular aggregates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 084110 ~ 084110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5093346	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 Matsuzawa Yuta, Kurashige Yuki	4. 巻 16
2. 論文標題 Jastrow-type Decomposition in Quantum Chemistry for Low-Depth Quantum Circuits	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 944 ~ 952
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.9b00963	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6件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Yuki Kurashige
2. 発表標題 Time-dependent matrix-product states for quantum dynamics in many degrees of freedom
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Kurashige
2. 発表標題 Ab initio modeling of electronic transition processes in molecular aggregates
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Kurashige
2. 発表標題 Quantum chemistry meets quantum computer
3. 学会等名 Quantum Computational Materials Science Roundtable (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuki Kurashige
2. 発表標題 Excited-State Quantum Dynamics with Tim-Dependent Matrix-Product States
3. 学会等名 Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Kurashige
2. 発表標題 Theoretical investigation of spin conversion processes in molecular systems
3. 学会等名 (XVth Quantum Reactive Scattering Workshop (招待講演) (国際学会))
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 倉重佑輝
2. 発表標題 多自由度系の多状態核波束ダイナミクス: 時間依存MPS-MCTDH法の開発
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2019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