

分子集合体波動関数に対する低ランク近似と 励起状態ダイナミクスの解析

京大院理, PRESTO

○倉重佑輝

Low-rank approximation for excited states of molecular aggregates: energetics and dynamics of intermolecular processes

○Yuki Kurashige

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

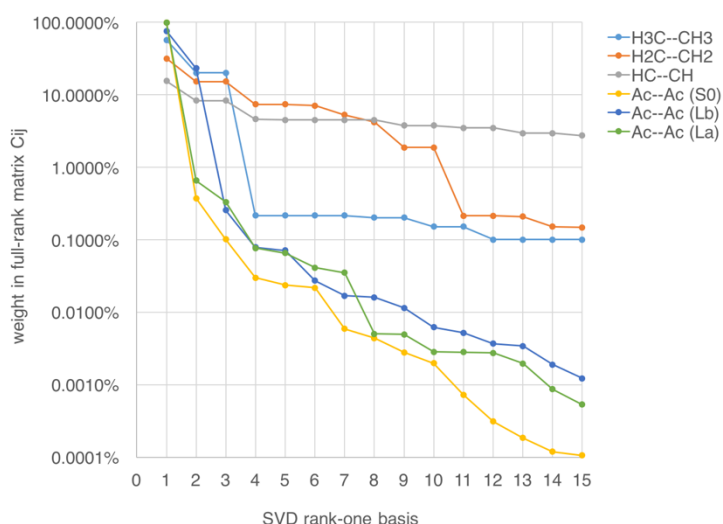
Japan Science and Technology Agency, PRESTO, Japan

【Abstract】 An efficient low-rank approximation to the complete active space wavefunctions for molecular aggregates is presented. Molecular aggregates involve two different characteristic entanglement structures; strong intra-molecular entanglement and weak inter-molecular entanglement. In the method, low-lying states of molecular aggregates are efficiently expanded by a small number of rank-one n -particle basis states that are direct products of mono-molecular wavefunctions, each of which is written as a highly-entangled state such as the matrix product state. Because the rank-one basis states naturally have diabatic character and the low-lying spectrum of the CAS space are well reproduced by the diagonalization, non-diagonal elements of the Hamiltonian are expected to give accurate diabatic couplings. It is demonstrated that the excitation energies of low-lying excited states of a pair of bacteriochlorophyll units with the CAS(52e,50o) are accurately reproduced by only five rank-one basis states, and the descriptions of wavefunctions are improved by augmenting with additional rank-one states in the complement space even when the rank-one basis states are not adequate.

【序】 π 共役分子は集合化することにより有機薄膜太陽電池や光捕集アンテナに代表されるような分子 デバイスとして優れた電子機能を発現する。これら分子集合体の電子・エネルギー機能を理解するため、励起子移動・電荷分離・再結合など現象の素過程に対し波動関数に基づいた解析を行いたい。分子集合体は、共役 π 電子に起因する分子内の強いエンタングルメントと分子間の弱い量子エンタングルメントという全く異なる電子構造を同時に内包するため精密な記述にはそれぞれに対し適切な取り扱いが必要と考えられる。前者に対しては *ab initio* 密度行列繰り込み群により高効率な記述が可能となった¹⁻³。本講演では後者に対して低ランク近似を導入することで、少数の(多電子)基底で精密な有効ハミルトニアンを構築する手法を紹介する。

【内容】 部分Lと部分Rからなる複合系の電子波動関数 Ψ^{LR} が直積空間 $\{\psi_L^i\} \otimes \{\psi_R^j\}$ において $|\Psi^{LR}\rangle = C_{ij}|\psi_L^i\rangle|\psi_R^j\rangle$ と与えられる場合、 C_{ij} に対する特異値分解(SVD)を用いて $|\Psi^{LR}\rangle = w_k|\tilde{\psi}_L^k\rangle|\tilde{\psi}_R^k\rangle$ のように $C_{ij} \rightarrow w_k$ の大幅な情報圧縮が可能である(但し $|\tilde{\psi}_L^k\rangle, |\tilde{\psi}_R^k\rangle$ はそれぞれ $|\psi_L^i\rangle, |\psi_R^j\rangle$ からのユニタリ変換で得られる)。このとき部分Lと部分Rの量子エンタングルメントの強さは重み w_k の分布の広がりにより定義される。量子エンタングルメントが弱い場合、すなわち w_k の分布が少数の基底 $|\tilde{\psi}_L^k\rangle|\tilde{\psi}_R^k\rangle$ に局

在する場合、 $|\Psi^{\text{LR}}\rangle$ はこれらの基底で効率よく近似できることを意味する。このように積の形 $|\tilde{\psi}_L^k\rangle|\tilde{\psi}_R^k\rangle$ で表される基底をランク-1 基底と呼び、ランク-1 基底展開の打ち切りによる近似を低ランク近似と呼ぶ。下図はエタン分子、エチレン分子、アセチレン分子の炭素間共有結合で分割した場合とアントラセン分子二量体を単量体に分割した場合の full-(π)-valence CAS-CI 波動関数を SVD ランク-1 基底で展開したときの重みの収束の様子を表したものである。図から多重結合を介した量子エンタングルメントは強く、その記述には DMRG 法など強相関系に適した手法が必要なことが分かる。一方、分子間の量子エンタングルメントは小さく、一つの SVD 基底が 99%以上の重みを占めランク-1 基底による記述が非常に効率的であることが分かる。しかし、より大きな CAS 空間に対しては解 C_{ij} を求めること自体が困難であるため SVD 基底を用いた展開を実行することができない。そこで SVD 基底の代替として変分法による最適化を行い、少数のランク-1 基底を用いて $|\Psi^{\text{LR}}\rangle$ を記述する低ランク近似手法を開発した。本手法による各ランク-1 基底は分割された部分 L と部分 R それぞれにおいて電子数、スピン多重度、根の番号が定められていることから複合系の透熱表現に対する近似的な表現になっており、ハミルトニアン非対角要素から透熱カップリングの評価も可能である。本近似手法の精度を検討するために、光捕集アンテナ(LH2)中の BChl 分子対に対して各 BChl 分子の Q_x , Q_y 励起状態から生成される 4 つの励起状態の計算を行った。BChl 分子対の波動関数は 2 つの BChl 分子の計 50 個の π 軌道 からの CAS(52e in 50o)の空間で表わされ、参照値は同空間における DMRG-CASSCF 計算により求めた。その結果、基底状態も含め必要な最小数である 5 個のランク-1 基底により参照値再現することができた。定量的な計算に必要な CASPT2 法など動的電子相関理論への拡張についても議論する予定である。



【参考文献】

- [1] Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **130** (2009) 234114.
- [2] Y. Kurashige, J. Chalpský, T.N. Lan, and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **141** (2014) 174111.
- [3] Y. Kurashige, T. Yanai, *Bull. Chem. Soc. J.*, **87** (2014) 1071–1073