

高精度非調和振動状態解析に向けたbackflow相関因子の開発

¹横浜市大生命ナノ, ²横浜市大DSセンター○石井桐子¹, 立川仁典^{1,2}, 北幸海¹**Development of backflow correlation factor
toward accurate anharmonic vibrational state analyses**○Kiriko Ishii¹, Masanori Tachikawa^{1,2}, Yukiomi Kita¹¹Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan²Data Science Center, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 Anharmonic vibrational state theory based on quantum Monte Carlo(QMC) method is one of the most accurate methods to solve a vibrational Schrödinger equation of molecular systems. In this method, an accurate trial wave function being able to describe molecular vibrations precisely is indispensable to obtain reliable theoretical predictions for vibrational frequency, molecular geometry, etc.

In this study, we developed *backflow* correlation factor [1], which is one of the theoretical approach to take a correlation effect in quantum many-body systems into account, in order to improve the vibrational trial wave function. The theoretical accuracy of backflow correlation factor in quantum vibrational problems has been tested for the vibrational ground state of H₂O molecule.

【序】 第一原理計算を用いた分子の振動解析は、赤外分光法等によって得られる振動スペクトルの帰属に必要な解析手法であり、分子構造の決定等において重要な役割を担っている。しかし、一般的に用いられる基準振動解析では、分子のポテンシャルエネルギー曲面に対して、非調和性や振動モード間の結合を無視するために、振動数を過大評価してしまうなど種々の問題があることが知られている。

このような背景の下、当研究室では最も高精度な第一原理法の一つである量子モンテカルロ法を用いた非調和振動状態理論(振動 QMC 法)を開発し、幾つかの小分子系に対して分光学的精度の振動状態解析を実現してきた。振動 QMC 法による高精度解析では、分子の振動状態を精度良く記述可能な試行波動関数の生成が最重要課題となる。そのために、従来は多配置理論(配置間相互作用(CI)法)に基づいて試行波動関数の高精度化を行ってきたが、大きな計算コストを要することから QMC 法への適用範囲は極小規模な分子系に留まっているのが現状である。

そこで本研究では、低コストかつ高精度な試行波動関数の生成に向け、backflow 相関因子の導入を検討した。Backflow 相関因子[1]とは、量子系の多体効果を取り込むことができる相関因子の一つである。この相関因子により、大きな計算コストを要する多配置化を伴わずに波動関数の高精度化が可能であり、実際、多電子系に対しては既にその有効性が実証されている[1]。本研究では、これまでに明らかにされていない

分子の振動状態解析に対する **backflow** 相関因子の有効性を検証することを目的に、振動 QMC 法に対する **backflow** 相関因子の開発及び実装を行った。

【方法 (実験・理論)】

一つの粒子座標のみに依存する波動関数(本研究では一つの振動モードに対応する modal 関数)に対して、以下の様な集団座標への変換を行うことを **backflow** 変換という：

$$Q_i \rightarrow \tilde{Q}_i \equiv Q_i + \zeta_n(Q_1, Q_2, \dots, Q_{N_v}), \quad \zeta_n = \sum_{m \neq n}^{N_v} \left(\sum_{\alpha=1}^{N_{\text{ex}}} \sum_{\beta=1}^{N_{\text{ex}}} c_{\alpha\beta}^{(mn)} Q_m^\alpha Q_n^\beta \right). \quad \dots (1)$$

ここで、集団座標への変換を与える多変数関数 ζ_n を **backflow** 相関因子といい、本研究では二体項の寄与を考慮した式(1)の関数系を仮定した。 N_v は振動モードの数、 N_{ex} は展開次数、 $\{Q_i\}$ は基準振動座標、 $c_{\alpha\beta}^{(mn)}$ は数値的に最適化される変分パラメータである。本研究では、調和近似に基づく試行波動関数(HA)、および平均場近似の下でポテンシャルの非調和性を考慮した単配置波動関数(VSCF)に **backflow** 変換($N_{\text{ex}} = 1$)を導入し、 H_2O 分子の振動基底状態を例にその有効性を検証した。また、QMC 法の一つである変分モンテカルロ(VMC)法[2]で非調和振動解析を行った。展開係数の最適化には最急降下法を、ポテンシャルエネルギーの計算には CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルの第一原理計算を用いた。

【結果・考察】

表 1 に本手法によって得られた H_2O 分子のゼロ点振動エネルギー(ZPE)の値を示す。比較として、**backflow** を導入していない(w/o BF)HA、VSCF 波動関数による結果、および従来の多配置型波動関数(VCI)による結果も示す。ZPE は変分エネルギーであるため、エネルギーが下がるほどより高精度な波動関数であると言える。

Table 1. The ZPE of H_2O with/without **backflow** transformation.

Wave function type	backflow	ZPE(cm^{-1})
HA	w/o BF	4764.6(9)
	w BF	4730.4(8)
VSCF	w/o BF	4668.1(7)
	w BF	4657.6(6)
VCI	w/o BF	4661.7(2)

表 1 より、VSCF に **backflow** 相関因子を導入することにより変分エネルギーが改善した。また同様に、HA でも **backflow** 相関因子を導入することにより変分エネルギーが改善する結果が得られた。このことより、**backflow** 相関因子の導入は振動の試行波動関数の改良に有効であることがわかった。さらに、**backflow** 相関因子を導入した VSCF は VCI の値よりも低くなっていることから、**backflow** 相関因子の導入により、VCI 波動関数よりも高精度な試行波動関数が得られることがわかった。

発表当日は、高次の **backflow** 相関因子の導入、および振動励起状態へ適用結果についても報告を行う予定である。

【参考文献】

- [1] P. Lopez Rios, A. Ma, N. D. Drummond, M. D. Towler, and R. J. Needs, *Phys. Rev. E*, **74**, 066701(2006).
 [2] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, and P. Lopez Rios, *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, 023201(2010).