

機械学習による電子密度最適化のための 運動ポテンシャル汎関数の開発

¹早大先進理工, ²早大理工総研, ³JSTさきがけ, ⁴京大ESICB
○影山 椋¹, 清野 淳司^{2,3}, 藤波 美起登¹, 五十幡 康弘², 中井 浩巳^{1,2,4}

Development of machine-learned kinetic potential functional for density optimization

○Ryo Kageyama¹, Junji Seino^{2,3}, Mikito Fujinami¹, Yasuhiro Ikabata², Hiromi Nakai^{1,2,4}
¹ School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan
² Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan
³ PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Japan
⁴ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】

In the orbital-free density functional theory (OF-DFT), total energies of atoms and molecules are expressed as a functional of information related to the electron density. Recently, we have developed the semi-local machine-learned kinetic energy density functional (KEDF), which is constructed to reproduce the Kohn-Sham (KS) kinetic energy using the machine learning. The deviations from the KS kinetic energies in atoms and molecules are less than those of the conventional KEDF. In addition, we have showed that the functional can adequately represent the chemical bonding. In this presentation, we develop the kinetic potential (KP), which is a derivative of kinetic energy in terms of electron density, for self-consistent field calculations to obtain atomic and molecular electron densities. The accuracies in KP as well as the total energies with the converged densities will be discussed.

【序】

Orbital-free 密度汎関数理論 (OF-DFT) では、軌道を用いずに系の全エネルギーを電子密度に関する汎関数で表す。我々はこれまで運動エネルギー項に着目し、Kohn-Sham (KS-) DFT 計算で得た電子密度の情報と運動エネルギー密度の関係を機械学習 (ML) により結びつけることで、運動エネルギー密度汎関数 (KEDF) を構築する手法を開発した[1]。この手法は既存のすべての汎関数よりも小さな誤差で KS-DFT の運動エネルギーを再現し、化学結合も表現できることを示した[2]。これまでは KS-DFT 計算により与えられた電子密度の情報を用いてきたが、本研究では基底状態の電子密度を運動ポテンシャル (KP) を用いて自動的に決定する手法を開発した。

【OF-DFT における電子密度最適化】

OF-DFT では次の Euler-Lagrange 方程式に基づく非線形方程式を自己無撞着場 (SCF) 計算で解き、電子数一定の拘束条件の下で基底状態の電子密度を最適化する。

$$\left[\frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi = \mu \varphi \quad (1)$$

ここで T は運動エネルギー、 ρ は電子密度であり、 $\delta T[\rho]/\delta \rho$ は KP を示す。 v_{eff} は有効ポテンシャル、 μ は化学ポテンシャルである。また φ は電子密度の平方根 $\sqrt{\rho}$ であり、次のように Gauss 基底関数 χ で展開した。

$$\varphi = \sqrt{\rho} = \sqrt{N_{\text{ele}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{basis}}} C_i \chi_i \quad (2)$$

N_{ele} は電子数、 N_{basis} は基底関数の数である。この計算アルゴリズムは KS-DFT と類似しているため、GAMESS の KS-DFT における SCF アルゴリズムを拡張し実装した。

【ML-KP の構築】

式 (1) を解くためには ML により得られた運動エネルギーに対応する KP を用いる必要がある。本研究では運動エネルギー汎関数と同様に、次の KS 運動エネルギーに対する KP を参照値として、ML により KP を構築した[3]。

$$\frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho} \approx \sum_{i=1}^{N_{\text{orb}}} \left(-\frac{1}{2} \varphi_i \Delta \varphi_i - \varepsilon_i \varphi_i^2 \right) / \rho + \varepsilon_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

ε_i 、 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ はそれぞれ i 番目の占有軌道および HOMO の軌道エネルギーを表す。また N_{orb} は占有軌道の数である。ML における記述子として、実空間を区切る微小体積 (グリッド点) 毎に、電子密度に対する 3 次までの勾配と近接核電荷からの Coulomb ポテンシャルを用い、目的変数である (3) との間の回帰を行った。KS-DFT の計算条件には SVWN/STO-2G を用いた。ML には隠れ層 2 層のニューラルネットワークを用いた。

【結果】

Be 原子における ML で構築した KP を Figure 1 に示す。ここで SCF 収束過程の様々な電子密度での運動エネルギーおよび KP を表現するため、基底関数の係数を様々に変化させて学習データを作成した。データ数は 66,273 である。比較として参照となる KS-DFT、従来の汎関数である Thomas-Fermi (TF)、von Weizsäcker (vW)、およびその混合である TF+1/5vW (TF5vW)、TF+1/9vW (TF9vW) の結果も示す。この結果、従来の汎関数による KP が KS と異なる挙動を示す一方で、ML は KS を再現することが確認された。He、Be に対して、これらの KP を用いた SCF 収束後における全エネルギーの、KS に対する誤差を Table 1 に示す。この結果、He で vW と KS の誤差が 0 となった。このことは単一軌道系で vW と KS が厳密に等価となる事実と矛盾せず、実装された最適化手法の妥当性を示唆している。また、ML は、Be で従来の汎関数よりも誤差が小さい結果を与えることが確認された。

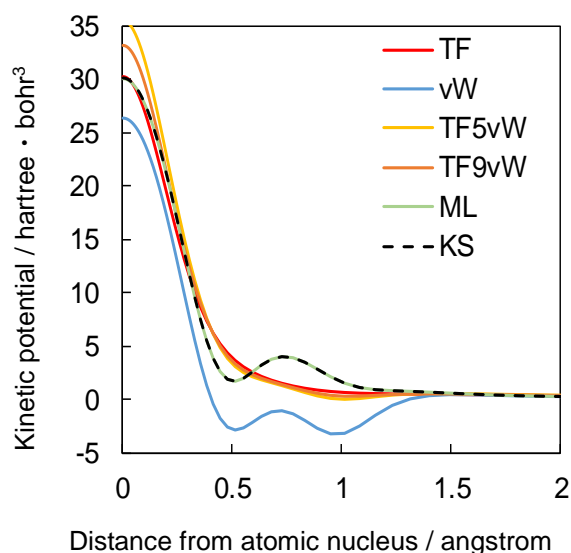


Fig. 1. The kinetic potential in Be atom.

Table 1. The deviations of OF-DFT from KS-DFT in total energy (in hartree) of He and Be atoms.

	TF	vW	TF5vW	TF9vW	ML	KS
He	-0.162381	0.000000	0.308574	0.111698	0.000651	(-2.676575)
Be	-1.170030	-1.510434	0.972643	0.086762	-0.014457	(-13.761901)

【参考文献】

- [1] J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Ikabata, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **148**, 241705 (2018).
- [2] 清野淳司, 影山暲, 藤波美起登, 五十幡康弘, 中井浩巳, 第21回理論化学討論会(岡崎), P28 (2018).
- [3] R. A. King and N. C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5049 (1964).