

機械学習を用いた交換相関汎関数の開発

¹早大先進理工, ²早大理工総研, ³JSTさきがけ, ⁴京大ESICB

○櫛嶋拓朗¹, 五十幡康弘², 清野淳司^{2,3}, 影山椋¹, 藤波美起登¹, 中井浩巳^{1,2,4}

Development of Exchange-Correlation Functional Using Machine Learning

○Takuro Nudejima¹, Yasuhiro Ikabata², Junji Seino^{2,3},
Ryo Kageyama¹, Mikito Fujinami¹, 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】 Development of accurate exchange-correlation functionals in Kohn-Sham density functional theory is one of the important topics in electronic structure theories. The fundamental conditions that the exact functional should fulfill have been used to develop approximated functionals. Besides, the parameter fitting to various quantities mainly given as a difference of total energies has been performed. In this study, machine learning is used to construct the functional that reproduces Hartree-Fock (HF) exchange and post-HF correlation energy densities.

【序】 Kohn-Sham 密度汎関数理論における交換相関汎関数の開発は、電子状態理論における重要なテーマの1つである。これまで、電子密度、密度勾配、運動エネルギー密度にあらわに依存した近似汎関数が多数開発されてきた。近似汎関数の表式は、厳密な汎関数が満たすべき基礎物理条件に基づいて決定される。また、全エネルギー差として表される様々な物理量に対して汎関数内のパラメータが最適化される。

当研究室では、軌道非依存DFTにおける運動エネルギー密度汎関数について、電子密度やその空間座標に関する微分と、Kohn-Sham運動エネルギー密度の関係について機械学習 (ML) による回帰を行い、従来の運動エネルギー汎関数を上回る精度を有する汎関数を構築した^[1]。MLを用いることであらわな表式では表現が困難となる複雑な汎関数を構築できると期待される。

本研究では、MLを用いた交換相関汎関数の開発を行う。すなわち、電子密度などの情報と、Hartree-Fock (HF) 交換エネルギー密度やpost-HF法における電子相関エネルギー密度の関係を機械学習により結びつけることで、交換相関汎関数を構築する。

【方法】 本研究における汎関数開発の概要を Fig. 1 に示す。はじめにトレーニングセットについて量子化学計算を行い、入力情報と出力情報を収集したデータベースを作成する。入力情報には、電子密度 ρ 、密度勾配 $|\nabla\rho|$ 、運動エネルギー密度 τ 、最近接原子核からグリッド点 \mathbf{r}_g までの距離の逆数を用いた。出力情報は、HF 交換エネルギー密度、post-HF 相関エネルギー密度とした。HF 交換エネルギーおよび post-HF 相関エネルギーの密度は、閉殻系に対する空間軌道 ϕ を用いて

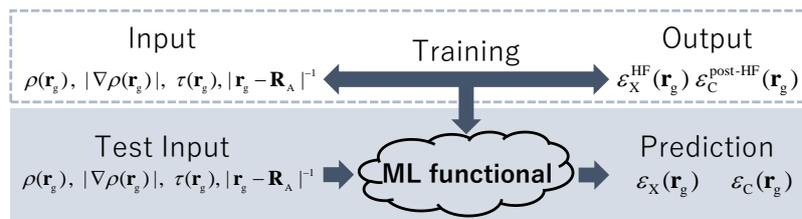


Fig. 1. Procedure of developing ML density functionals.

$$\varepsilon_X^{\text{HF}}(\mathbf{r}_g) = \sum_{ij} \left\{ \varphi_i^*(\mathbf{r}_g) \varphi_j(\mathbf{r}_g) \sum_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu i} A_{\mu\nu}(\mathbf{r}_g) \right\} \quad (1)$$

$$\varepsilon_C^{\text{post-HF}}(\mathbf{r}_g) = \sum_{ijab} \left\{ \varphi_i^*(\mathbf{r}_g) \varphi_a(\mathbf{r}_g) \sum_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu b} A_{\mu\nu}(\mathbf{r}_g) \tilde{t}_{ij,ab} \right\} \quad (2)$$

$$A_{\mu\nu}(\mathbf{r}_g) = \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) |\mathbf{r}_g - \mathbf{r}|^{-1} \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

と表される。ここで、 i, j は占有軌道、 a, b は仮想軌道、 μ, ν は基底関数のindexである。 C は分子軌道係数、 χ は原子軌道を表す。MP2相関エネルギーの場合

$$\tilde{t}_{ij,ab} = \frac{2\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_j \varphi_i \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (4)$$

となる。 ε は軌道エネルギーである。構築したデータベースに基づきMLの手法の一つであるニューラルネットワークにより入力情報から出力情報を回帰し、テストセットに対して精度を検証した。

【結果・考察】はじめに、He, Li⁺, Be²⁺, B³⁺, C⁴⁺, N⁵⁺, O⁶⁺, F⁷⁺, Ne⁸⁺, Be, B⁺, C²⁺, N³⁺, O⁴⁺, F⁵⁺, Ne⁶⁺, Ne の 17 種の閉殻原子について MP2/6-311++G(3df,3p)の計算レベルで得られたエネルギー密度を学習した。学習には、全体の80%のグリッド点を用いた。Fig. 2, 3にNe原子の交換エネルギー密度と相関エネルギー密度を原子核からの距離に対してプロットした図を示す。MLにより構築した汎関数は、交換相関エネルギー密度の原子核からの距離に対する振る舞いをよく再現した。

続いて Table 1 に示すトレーニング分子のうち0.4%のグリッド点を学習データとして汎関数を構築した。計算レベルは原子の場合と同様の条件とした。Table 2 にMLにより構築した汎関数の交換エネルギーと相関エネルギーの平均誤差 (ME), 平均絶対誤差 (MAE), 最大絶対誤差 (MaxAE), 平均絶対パーセント誤差 (MAPE) を示す。これらの結果から、MLによって構築した汎関数は分子に対して交換・相関エネルギーを 10⁻² hartree のオーダーで計算できることが確認された。

Table 1. Molecules of the training and test sets.

Set	Molecules					
	For exchange			For correlation		
Training	H ₂	CH ₃ CHO	CH ₂ CCH ₂	H ₂	C ₂ H ₄ O	C ₃ H ₆
	H ₂ O	C ₂ H ₄ O	CHCCH ₃	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	H ₂ CO
	CO ₂	CH ₃ CH ₂ OH	C ₃ H ₆	CO ₂	CH ₂ CCH ₂	C ₂ H ₄
	HCOOH	CH ₃ OCH ₃	CH ₂ CHCH ₃	HCOOH	CHCCH ₃	
	C ₂ H ₆					
Test	CH ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₂
	H ₂ CO	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	

【参考文献】

[1] J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Ikabata, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **148**, 241705 (2018).

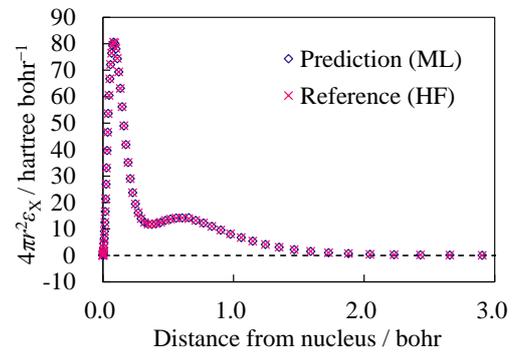


Fig. 2. Radial distribution of the exchange energy density of the Ne atom.

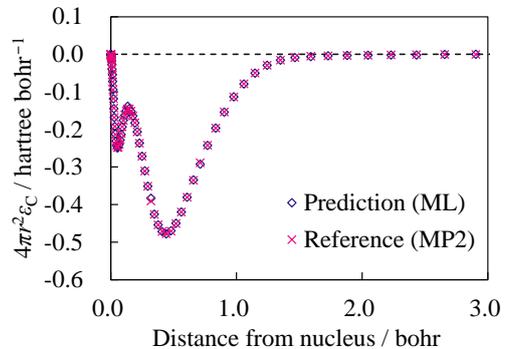


Fig. 3. Radial distribution of the correlation energy density of the Ne atom.

Table 2. The ME, MAE, MaxAE (hartree), and MAPE (%) of the ML functional.

	ME	MAE	MaxAE	MAPE
Exchange				
Training	-0.0002	0.0101	0.0374	0.059
Test	-0.0007	0.0111	0.0290	0.077
Correlation				
Training	-0.0042	0.0057	0.0133	1.369
Test	-0.0067	0.0084	0.0146	2.106