

DFT（密度汎関数理論）における 交換相関汎関数のニューラルモデル化

岡野原 大輔

前回は密度汎関数理論（Density Functional Theory = DFT）で求めたポテンシャルをニューラルネットワークで高速に推定するニューラルネットワークポテンシャル（NNP）について紹介した。今回はDFTとは何か、そして精度に課題があることを説明したあとにDFT自体の精度向上にニューラルネットワークを活用するアプローチについて述べる。

密度汎関数理論（DFT）

はじめに、DFTの基本概念と、今回のテーマである交換相関汎関数（Exchange-Correlation = XC 汎関数）との関連について解説する。なお、DFTやその周辺については優れた成書が多数あるので（たとえば文献1, 2）、詳しくはそれらを参考にしてほしい。

材料科学における主要な目標の一つは、化学や物理現象を理論的に正確に再現する一般的な方法を見つけることである。電子が関与する現象は、以下のシュレーディンガー方程式によって記述される

$$\hat{H} = \sum_n \left(-\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_{\text{ion}}(r_n) \right) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{1}{|r_m - r_n|}$$
$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots)$$

ここで r_n は n 番目の電子の座標を表し、 V_{ion} はイオンポテンシャル（各原子核がつくるクーロンポテンシャルの総和など）である。また、 $\hat{H}$ はハミルトニアン、 Ψ は波動関数、 E はエネルギーを示す。

しかし、この方程式は多体問題であり、厳密に解くことは非常に困難である。少数の粒子でも非常に複雑な相互作用が生じ、系のサイズを n とした場合、計算コストが $\exp(n)$ のオーダーで急増することが知られている。

DFTは、この多体問題をコーン-シャム（Kohn-Sham = KS）方程式に書き換え、自己無撞着（解くべき方程式

を決定するのにその解が必要）な1電子問題として反復的に解くことで、計算コストを $O(n^3)$ まで劇的に削減する（計算コストを入力サイズの3乗に比例するレベルまで劇的に削減する）。

DFTの核心は、基底状態において、電子密度がその系のあらゆる物理的性質を決定するという考え方にある。さらにホーエンベルク-コーンの定理によれば

- 1) シュレーディンガー方程式において、イオンポテンシャル分布 V_{ion} が与えられれば、波動関数と電子密度は一意に決定される。逆に、電子密度が与えられたとき、これを再現するイオンポテンシャル分布は定数項を除いて一意に定まる。
- 2) 基底状態エネルギーは電子密度を入力として、エネルギーを返す汎関数（関数を入力とするような関数）であり、真の基底状態密度において最小となる。

これにより、シュレーディンガー方程式を解く問題は、電子密度に関する変分問題（基底状態エネルギーを最小とするような電子密度を求める最適化問題）に変換できる。

このDFTを解くにあたってさらに、1965年にコーンとシャムは、もとの相互作用する多電子系と同じ基底状態密度を再現する、仮想的な相互作用しない電子系を導入した。この方程式において、各電子が感じる有効ポテンシャルは次の三つの項の和として表される（図1）。

- 1) イオンポテンシャル
- 2) 周囲の電子分布から生じる静電ポテンシャル（ハートリー項）
- 3) 交換相関ポテンシャル V_{xc}

1

イオンポテンシャル
(原子核由来のクーロン力)

2

ハートリー項
(電子間のクーロン反発力)

3

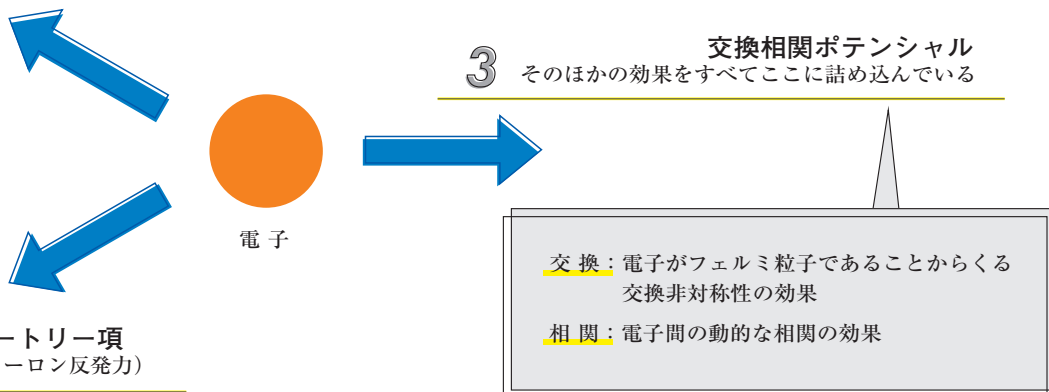
交換相関ポテンシャル
そのほかの効果をすべてここに詰め込んでいる

図1 交換相関ポテンシャル 電子が仮想的に感じる力を三つに分解する。

この③は電子密度の量子力学的な性質や相関効果を含む項であり、**交換相関ポテンシャル**とよばれる。簡単かつ正確に求まる部分以外をすべて押込んだ項といえる。

交換相関汎関数は、電子密度を入力として交換相関エネルギー E_{xc} を返す汎関数である。交換相関ポテンシャルは交換相関エネルギーの密度に対する勾配として得られる。交換という言葉は電子がフェルミ粒子であるために生じる効果について（パウリの排他原理による波動関数の対称性の影響）、相関は交換効果に含まれない電子間の静的および動的な相関を考慮していることからいえる。

交換相関汎関数のニューラルモデル化

交換相関汎関数の厳密な定義は存在するものの、直接計算するとシュレーディンガー方程式を解くのと同程度の計算量が必要となる。そのため、これまで**局所密度近似**（LDA：電荷密度が一様な系として近似）、**一般化勾配近似**（GGA：密度の勾配まで考慮）、**メタGGA**（密度の2

階微分や準粒子軌道情報を考慮）、**ハイブリッド汎関数**（一部の交換エネルギーをハートリー-フォック法で補正）が提案されてきた。

これまで一様電子気体や原子の非摂動極限など解析的にわかる状況をつなぎ合わせて経験的に汎関数を構築してきたが、体系的に近似を改良する方法論が存在しない。さらに常に精度と速度のトレードオフが存在する。

こうしたXC汎関数は「ヤコブの梯子」とよばれる階層で整理され、段階的に精度向上が測られている。しかし、化学反応エネルギースケール（約1 kcal mol⁻¹）の精度を目指すうえでは、現在では十分とはいえない。たとえばGGAでは系統的に結合エネルギーを過大評価、遷移状態を不正確に評価する傾向があり、ハイブリッド汎関数でも強相関系（結合が切れた状態や遷移金属錯体）で誤差が大きいという課題がある。

このようにXC汎関数の開発は精度・計算コスト・汎用性のバランスに常に悩まされるとともに体系的に発展させ

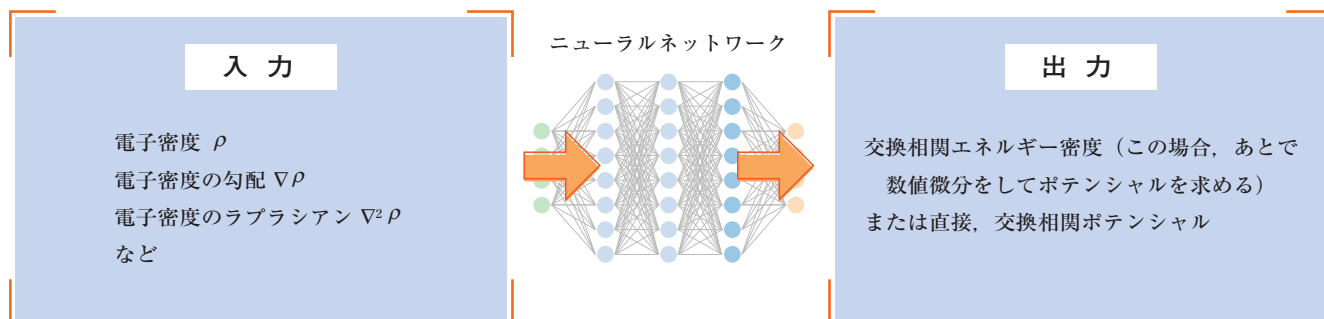


図2 交換相関汎関数のニューラルモデル化

る道筋がなく、経験的試行錯誤に頼る部分が大きかった。

こうした問題を解決する一つのアプローチとして、ニューラルネットワーク (NN) をXC汎関数の構築に活用するアプローチが注目されている。ニューラルネットワークは任意のスカラー、ベクトルなどを入力とし、スカラーやベクトルを出力とする任意の関数を表現でき、もし高精度な訓練データを十分に用意できれば、NNを使った真のXC汎関数を精密に模倣できる可能性がある。

そこで、高精度な量子化学計算によって、電子密度やポテンシャルの教師データを作成し、それらを用いてニューラルネットワークに学習させて E_{XC} や V_{XC} を予測する手法が提案されている。

ニューラルネットワークの入力としては電子密度や、その勾配、運動エネルギー密度が与えられ、交換相関エネルギー密度や、その微分であるポテンシャルを予測するように学習する (図2)。

教師データは、DFTよりも計算量がかかるものの、なるべくシュレーディンガー方程式をそのまま解く波動関数法、特にcoupled cluster法などを用いて生成される。

こうした手法はニューラルネットワークポテンシャルと同様に一定時間で計算することができ、学習データが十分興味のある範囲の入力をカバーできていれば、それを参照して広範囲の交換相関汎関数をカバーできるといえる。

XC汎関数のニューラルモデル化の メリットと課題

XC汎関数は従来法を上回る高精度を達成し始めている。たとえば永井 瞭らの研究では (文献3)、メタGGA型のニューラルネット汎関数をわずか3分子からなるデータセット (147分子のエネルギーと密度) で訓練し、エネルギーに対する平均絶対誤差を $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ まで低減した。さらに物理的制約を組込んだ改良版では $3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ まで改善している。従来の汎関数法では複雑な技巧と、経験的な試行作誤が必要だったが、彼らの手法は教師データの用意と学習という系統的なフローで汎関数の構築に成功している。

また、S. Dickらの研究でも数十のエネルギー・密度データを用いて学習し、エネルギーに対する平均絶対誤差 $5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ 程度で、従来型の汎関数のなかで最も有名なSCAN ($6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) を超える性能を達成している。

J. KirkpatrickらのDM21汎関数は (文献5)、DFTの長年の課題だった分数電子・分数スピン系での誤差を解決し、従来DFTが苦手とするような水素鎖や電荷を帯びた

DNA塩基対、二重ラジカル遷移状態などでも十分な性能を達成した。たとえば、小規模有機分子の物性データセットであるQM9に対するDM21のエネルギー誤差は $1.66 \text{ kcal mol}^{-1}$ で従来の高精度ハイブリッド汎関数であるB97Xの $2.14 \text{ kcal mol}^{-1}$ を上回っている。

一方、汎用性、転移性能は常に問題となる。学習時に見えていないような系への一般化がどの程度できるかが問題となる。

たとえばDM21汎関数はおもに軽元素で訓練されているため、遷移金属へ適用すると収束が困難になる事例が報告されていたり (文献6)、NNモデル化由来の振動の問題によって構造最適化問題に適用すると従来の汎関数と性能がそれほど変わらないといった課題があることが報告されている (文献7)。

こうした問題に対し、物理的な漸近挙動の制約をNN構造に組込むようにすることで訓練データに含まれないような金属や半導体など多様な物質に対しても既存汎関数を超える性能を達成できることを報告している。

今後はさらなる学習データの多様化や、物理知識をアーキテクチャや学習、推論に組み合わせること、さらにその場で追加学習する手法などが必要になると考えられる。

参考文献

1. 柏木 浩 監修, 『タンパク質密度汎関数法』, 森北出版 (2008)。
2. R. M. Martin 著, 『Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods』, Cambridge University Press (2008)。
3. R. Nagai, R. Akashi 著, 『Machine Learning in Molecular Sciences』, “Development of exchange–correlation functionals assisted by machine learning”, p.91–112, Springer (2023)。
4. R. Nagai ほか, *Phys. Rev. Research*, **4**, 013106 (2022)。
5. J. Kirkpatrick ほか, *Science*, **374**, 1385 (2021)。
6. H. Zhao ほか, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**, 12289 (2024)。
7. K. Kulaev ほか, “On the practical applicability of modern DFT functionals for chemical computations. Case study of DM21 applicability for geometry optimization”, arXiv: 2501.12149

現代化学 2025 年 4 月号
Back Number

電子版も小社 HP から
ご購入いただけます

特集 進展するAI, 加速する科学



AIの進歩により、科学の方法が変わりつつある。各分野におけるその最新状況を紹介。

執筆者 新井宗仁／小林直也／長田裕也／
溝口照康・柴田基洋／藤波美起登

インタビュー Demis Hassabis博士