

Orbital-free 密度汎関数理論における 運動エネルギー汎関数の開発

(理化学研究所 計算科学研究機構) 今村 穰

Acknowledgement: 中井浩巳教授(早大)

Orbital-free 密度汎関数理論とは？

➤ Hohenberg-Kohn定理:

(P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864)

エネルギーが電子密度の汎関数で表現できることを保証
第一原理密度汎関数理論(DFT)への道が示された！

- Orbital-free (OF) DFT

密度のみで全エネルギーを表現

➤ 現在主流のDFT計算スキーム

- Kohn-Sham (KS) DFT

(W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133)

$$E_{\text{tot}} \sim -E_{\text{T}} \sim 1/2 E_{\text{V}}$$

運動エネルギーは相互作用しない軌道により表現

OF-DFTとKS-DFTの比較

➤ DFTエネルギー: $E = T_s + E_{\text{Ext}}[\rho] + E_{\text{CL}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + E_{\text{NN}}$

KS-DFT: $T_s[\{\phi[\rho]\}]$

OF-DFT: $T_s[\rho]$

KS-DFT
で改良

➤ OF-DFTとKS-DFTの比較

方法	KS-DFT	OF-DFT
構成要素	軌道・電子密度	電子密度
情報量	多い	少ない
計算コスト	△	○
計算精度: 局在系	○	×
非局在系	○	△ (○)

KS-DFTの困難: 計算コストの削減

OF-DFTの困難: 高精度な記述への改良

世界のOF-DFTの開発グループ

➤ 継続的にOF-DFTの研究を行っている主なグループ

- Carterグループ(アメリカ)

2000年ごろからOF-DFTの研究

固体計算用のPROFESSプログラムを開発

- Alvarellos/Chacónグループ(スペイン)

1995年ごろから精力的にOF-DFTの研究

主に原子に対するOF-DFTの計算を遂行

- その他のグループ

Perdewグループ(アメリカ)、Wangグループ(カナダ)など

最近、我々のグループでも研究を開始

OF-DFTとKS-DFTの比較: 計算コスト

➤ 計算時間

Wall time (min.) of serial job
on Hexa Core Xeon/3.33MHz*2

# of Atoms	OFDFT	KSDFT
4	0.0	0.0
32	0.0	0.2
256	0.3	121.0
2048	4.1	-
4096	13.2	-
8192	47.3	-
16384	169.5	-

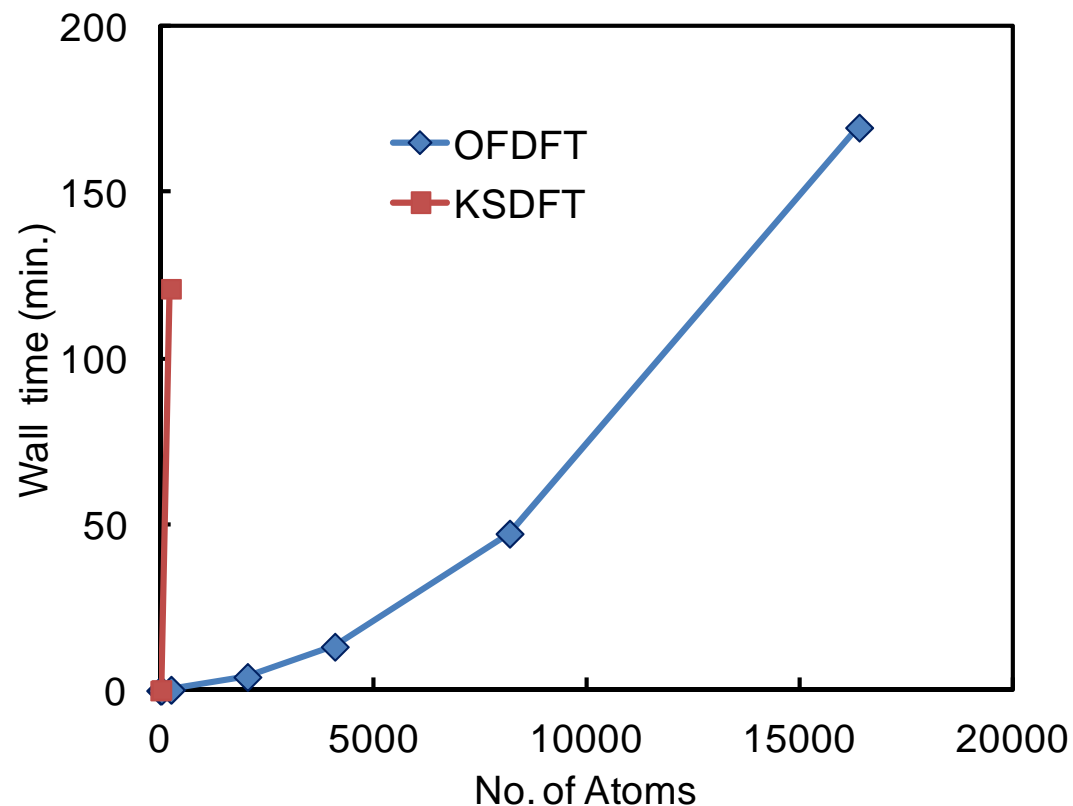
OF-DFT: PROFESS

KS-DFT: Quantum ESPRESSO

8千原子が50分程度！

KS-DFTに比べてOF-DFTは大幅に少ない計算時間！

PBC Model: fcc of Al crystal
PP使用、 E_{xc} : LDA E_T : WGC(OFDFT)



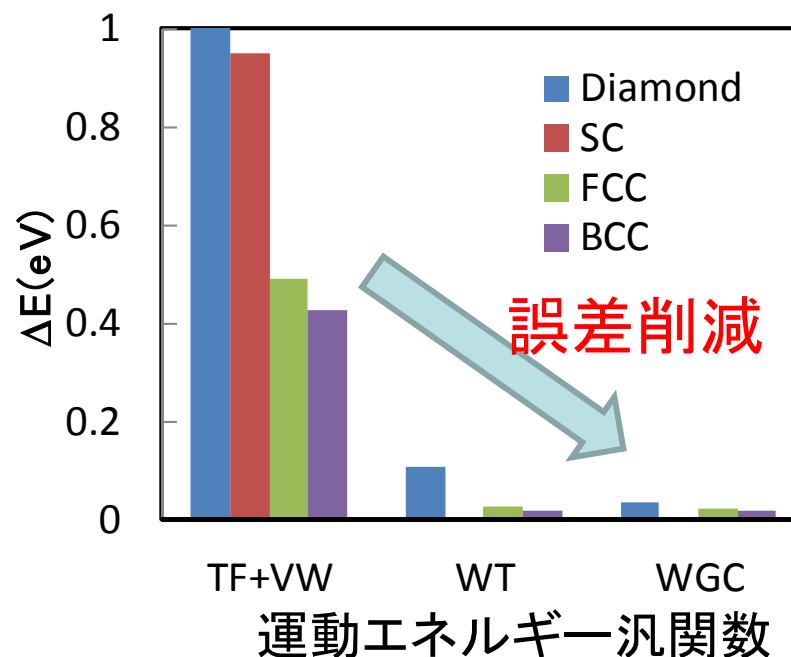
OFDFTのAl金属の計算時間

OF-DFTとKS-DFTの比較: 固体と原子の計算精度

➤ 計算精度

・固体への適用: Al金属の結晶構造

最近の運動エネルギーの改良により
KSとの誤差は、0.1 eV程度まで低下



・原子への適用: 閉殻原子系の計算

	TFD	TFD+(1/9)vW	TDF+(1/5)vW	DK	Local hybrid DK	HF
He	-2.94 (-0.08)	-2.67 (0.18)	-2.48 (0.37)	-2.69 (0.17)	-2.68 (0.18)	-2.86
Be	-15.88 (-1.32)	-14.57 (-0.01)	-13.65 (0.92)	-14.62 (-0.05)	-15.12 (-0.55)	-14.57
Ne	-139.22 (-10.74)	-129.99 (-1.51)	-123.43 (5.04)	-129.08 (-0.61)	-129.07 (-0.59)	-128.47
MAE	(4.05)	(0.57)	(2.11)	(0.28)	(0.44)	

発表者らは、第15回理論化学討論会にて新しい運動エネルギーを提案

✓運動エネルギー汎関数によっては比較的高い精度で再現

OF-DFTの分子の計算精度

➤ OFDFTの分子への適用

・OFDFTの分子の数値検証

KS-DFT等の他の手法で得られた密度を利用

Perdewグループ

Scuseriaグループ らが行ってきた

・OF-DFTの枠内での局在基底を用いたSCF計算の数値検証がほとんど行われていない

Yoneiグループ

Chan/Handyグループ らが行ってきた

理由は、以下の取り組みが必要なためと考えられる。

• 電子密度の基底関数展開の検討

• 運動エネルギーの改良

本研究では、以上の問題を解決し分子系の高精度計算を目指す！

本研究の目的

- OF-DFTの運動エネルギー密度汎関数に関する検討
～分子系における数値検証
 - 電子密度の基底関数
 - KS-DFT vs OF-DFT
 - 原子軌道/密度の線形結合
 - 軌道密度の展開
 - 運動エネルギー汎関数の開発
 - 従来の運動エネルギー
 - 軌道密度展開に基づく運動エネルギー
 - 数値検証
 - 水素分子

本研究の目的

- OF-DFTの運動エネルギー密度汎関数に関する検討
～分子系における数値検証
 - 電子密度の基底関数
 - KS-DFT vs OF-DFT
 - 原子軌道/密度の線形結合
 - 軌道密度の展開
 - 運動エネルギー汎関数の開発
 - 従来の運動エネルギー
 - 軌道密度展開に基づく運動エネルギー
 - 数値検証
 - 水素分子

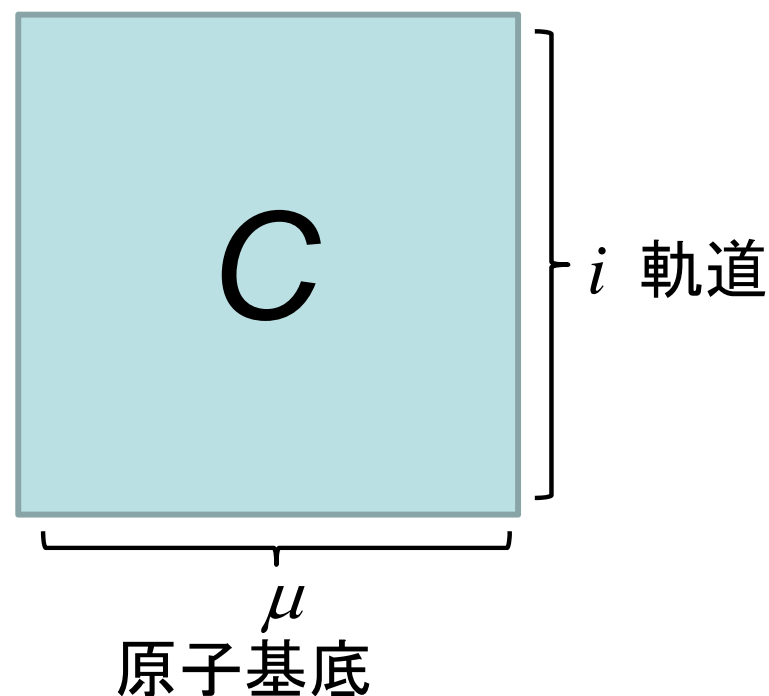
電子密度の原子基底による展開(LCAO):KS-DFT

➤ KS-DFTの原子基底展開

$$\rho[\{\phi\}] = \sum \phi_i^2$$

$$\phi_i = \sum_{\mu(A),A}^N C_{\mu i} \chi_{\mu}^A$$

基底関数の N^2 個の展開係数



水素分子 最小基底関数

$$\text{軌道: } \phi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_{1s}^{\text{H1}} + \chi_{1s}^{\text{H2}})$$

$\chi_{1s}^{\text{H1}}, \chi_{1s}^{\text{H2}}$: 水素原子の基底

S : $\chi_{1s}^{\text{H1}}, \chi_{1s}^{\text{H2}}$ の重なり積分

$$\text{密度: } \rho = \frac{1}{(1+S)} \left[(\chi_{1s}^{\text{H1}})^2 + (\chi_{1s}^{\text{H2}})^2 + 2\chi_{1s}^{\text{H1}} \chi_{1s}^{\text{H2}} \right]$$

LCAOの場合でも
AOの積の関数

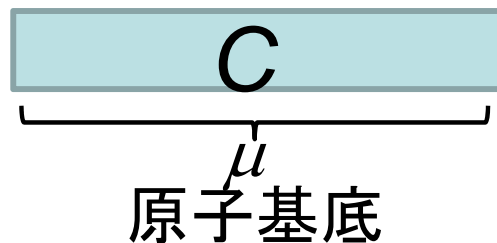
電子密度の基底関数展開: OF-DFT

➤ OF-DFTの原子密度展開

$$\rho = \sum_{\mu(A), A}^N C_{\mu} \eta_{\mu}^A$$

基底関数のN個の展開係数

しかし、結合形成により生じる
電子密度変化の記述が困難



Ex. KS-DFTの水素分子の密度

$$\rho = \frac{1}{(1+S)} \left[(\chi_{1s}^{H1})^2 + (\chi_{1s}^{H2})^2 + 2\chi_{1s}^{H1} \chi_{1s}^{H2} \right]$$

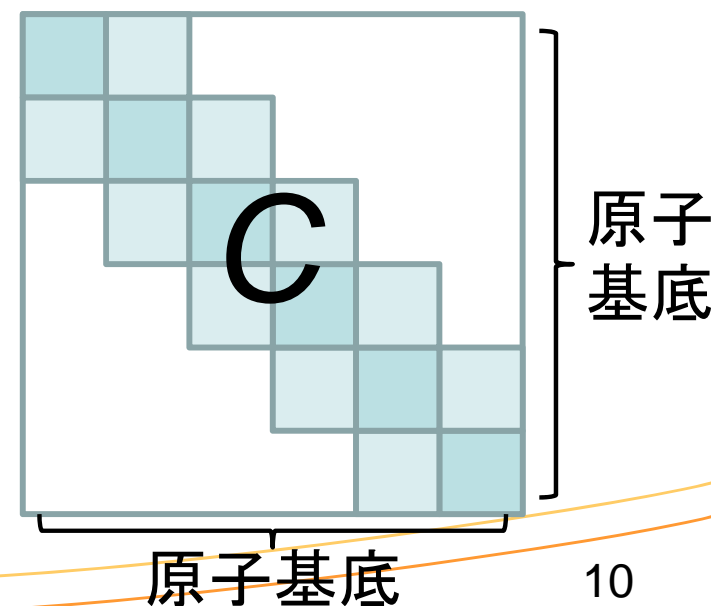
欠如

➤ 本研究のアプローチ: ガウス基底を用いた軌道密度 η による展開

$$\rho = \sum_{\mu(A), A}^N C_{\mu} \eta_{\mu}^A(\mathbf{r}) + \sum_{\mu'(AB), AB}^N C_{\mu'} \eta_{\mu'}^{AB}(\mathbf{r})$$

ガウス基底中心は、原子および近接原子の合成関数の中心

1つのGauss関数の場合、容易に χ_{μ}^P 作成可



本研究の目的

- OF-DFTの運動エネルギー密度汎関数に関する検討
～分子系における数値検証
 - 電子密度の基底関数
 - KS-DFT vs OF-DFT
 - 原子軌道/密度の線形結合
 - 軌道密度の展開
 - 運動エネルギー汎関数の開発
 - 従来の運動エネルギー
 - 軌道密度展開に基づく運動エネルギー
 - 数値検証
 - 水素分子

従来の運動エネルギー—密度汎関数

- TF運動エネルギー(LDA): 一様電子ガスで厳密

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{TF}} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} = \int t_{\text{TF}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad C_{\text{TF}} = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}$$

- vW運動エネルギー(GEA): 単一軌道の場合厳密

$$T_{\text{vW}}[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \int \tau_{\text{vW}} d\mathbf{r}$$

- ✓ TFとvW運動エネルギーの組み合わせ

$$T_s[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + \lambda T_{\text{vW}}[\rho] \quad \begin{array}{ll} \lambda = 1/9 & \text{勾配展開} \\ \lambda = 1/5 & \text{フィットパラメータ} \end{array}$$

- DK運動エネルギー(GGA): 密度勾配の大/小の極限を再現


$$T_{\text{DK}}[\rho] = \int t_{\text{TF}}(\mathbf{r}) F_{\text{enh}}(s(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad \chi = \frac{(s(\mathbf{r}))^2}{72C_{\text{TF}}}$$

$$F_{\text{DK}}[s(\mathbf{r})] = \frac{9b_3x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x^1 + 1}{b_3x^3 + b_2x^2 + b_1x^1 + 1} \quad s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}$$

軌道密度に基づく運動エネルギー

➤ 新しい運動エネルギー(軌道密度の運動エネルギー)

$$\rho = \sum_{\mu, M}^N C_{\mu} \eta_{\mu}^M(\mathbf{r}) \quad \eta_{\mu}^M(\mathbf{r}) = (\chi_{\mu}^M)^2$$

 運動エネルギーへ展開

軌道密度(OD)運動エネルギー

$\chi_{\mu}^A(\mathbf{r})$ が自然軌道や完全な局在軌道場合(ほぼ)厳密
本研究では結合軌道密度の場合軌道の重なり補正: $S_{AB} T_{AB}$

- ・従来の運動エネルギーと補完の関係も考えられ以下の運動エネルギーの表現(Hybrid)も考慮

$$T_{T_{\text{conv}}+\text{OD}} = aT_{\text{Conv}} + (1-a)T_{\text{OD}} \quad a: \text{パラメータ}$$

本研究の目的

- OF-DFTの運動エネルギー密度汎関数に関する検討
～分子系における数値検証
 - 電子密度の基底関数
 - KS-DFT vs OF-DFT
 - 原子軌道/密度の線形結合
 - 軌道密度の展開
 - 運動エネルギー汎関数の開発
 - 従来の運動エネルギー
 - 軌道密度展開に基づく運動エネルギー
 - 数値検証
 - 水素分子

OFDFTプログラム

➤ Gauss基底を用いたOF-DFTプログラム:

解析積分: Bull.Chem. Soc. Jpn. 21 (1966) 2313

- ・電子間反発積分

数値積分: Euler-Maclaurin/Gauss-Legendreの求積法

- ・交換項のDirac-Slater項
- ・運動エネルギー項である、TF項等

Mathematicaの数値積分

- ・核-電子間引力積分
- ・軌道密度に基づく運動エネルギー項

電子密度は、電子保存を拘束条件付きエネルギーの最適化問題として、Gauss基底の係数(>0)を変化させて求めた。

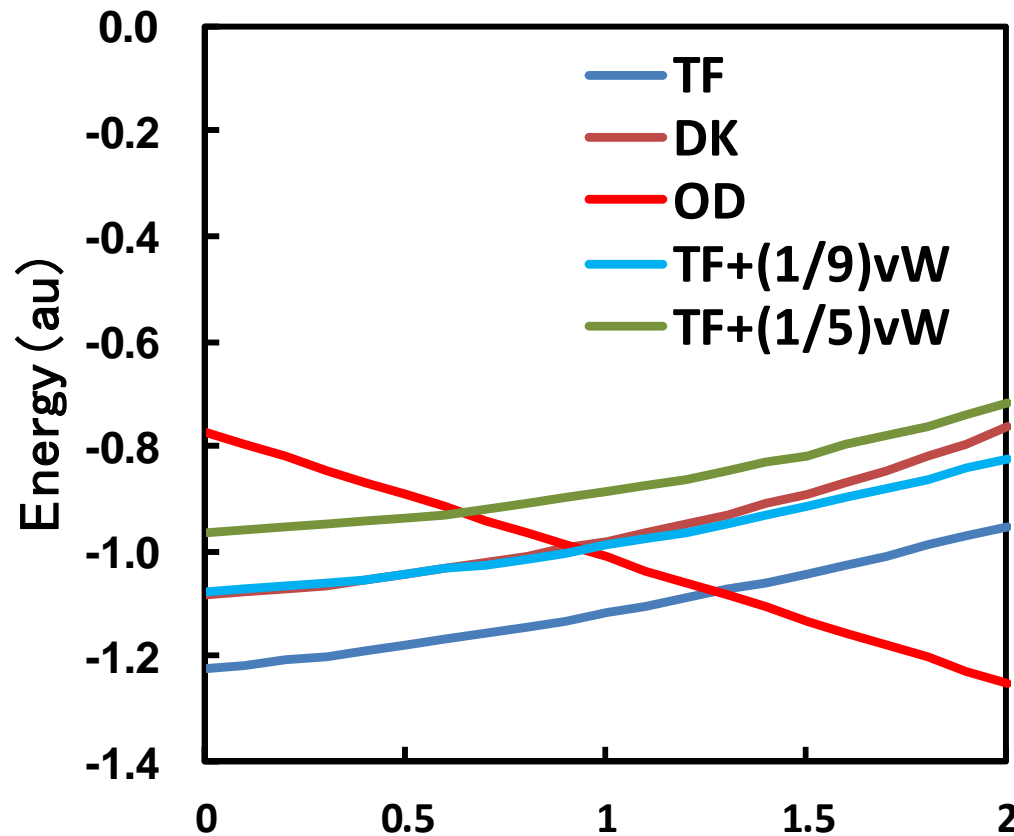
➤ 水素分子の計算条件

水素分子の結合距離: 1.4 au

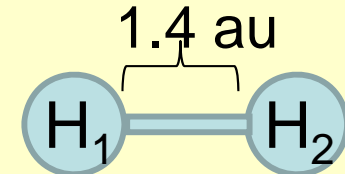
水素分子の基底関数: 水素のSTO-3Gを原子中心に、結合中心に指数0.4の1s GTOを採用

数値検証：水素分子のエネルギーの振る舞い

➤ 水素分子の全エネルギーの振る舞い



水素分子



$$\rho = \frac{(2-c_1)}{2} \rho^{H1} + \frac{(2-c_1)}{2} \rho^{H2} + c_1 \rho^{H1H2}$$

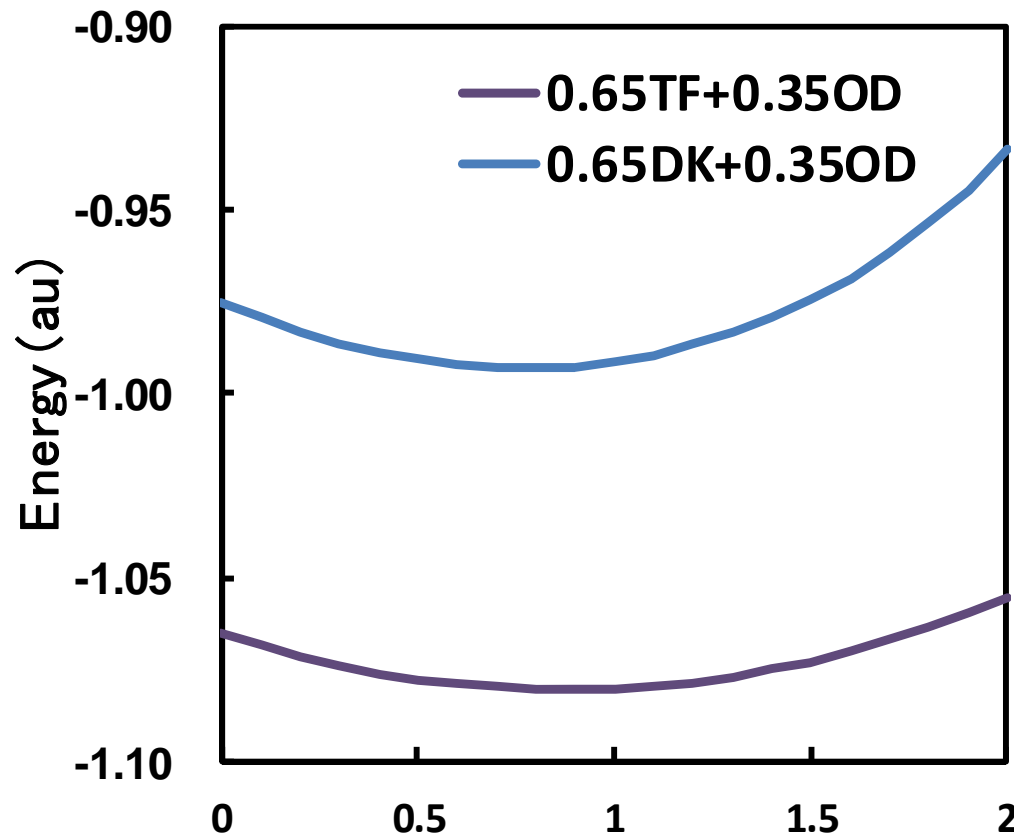
✓従来の運動エネルギー項では原子基底に局在

✓軌道密度(OD)の基づく運動エネルギーでは結合領域に局在

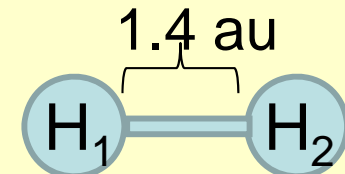
原子に局在 \longleftrightarrow c_1 結合領域に局在

数値検証: 水素分子のエネルギーの振る舞い

➤ 水素分子の全エネルギーの振る舞い



水素分子



$$\rho = \frac{(2-c_1)}{2} \rho^{\text{H1}} + \frac{(2-c_1)}{2} \rho^{\text{H2}} + c_1 \rho^{\text{H1H2}}$$

運動エネルギーの混成関数

結合領域に電子が分布するように係数を決定

$$T_{\text{TFvW}} = 0.65T_{\text{TF}} + 0.35T_{\text{OD}}$$

$$T_{\text{DKvW}} = 0.65T_{\text{DK}} + 0.35T_{\text{OD}}$$

原子に局在 \longleftrightarrow c_1 結合領域に局在

エネルギーが妥当

数値検証: 水素分子のエネルギー & 電子分布

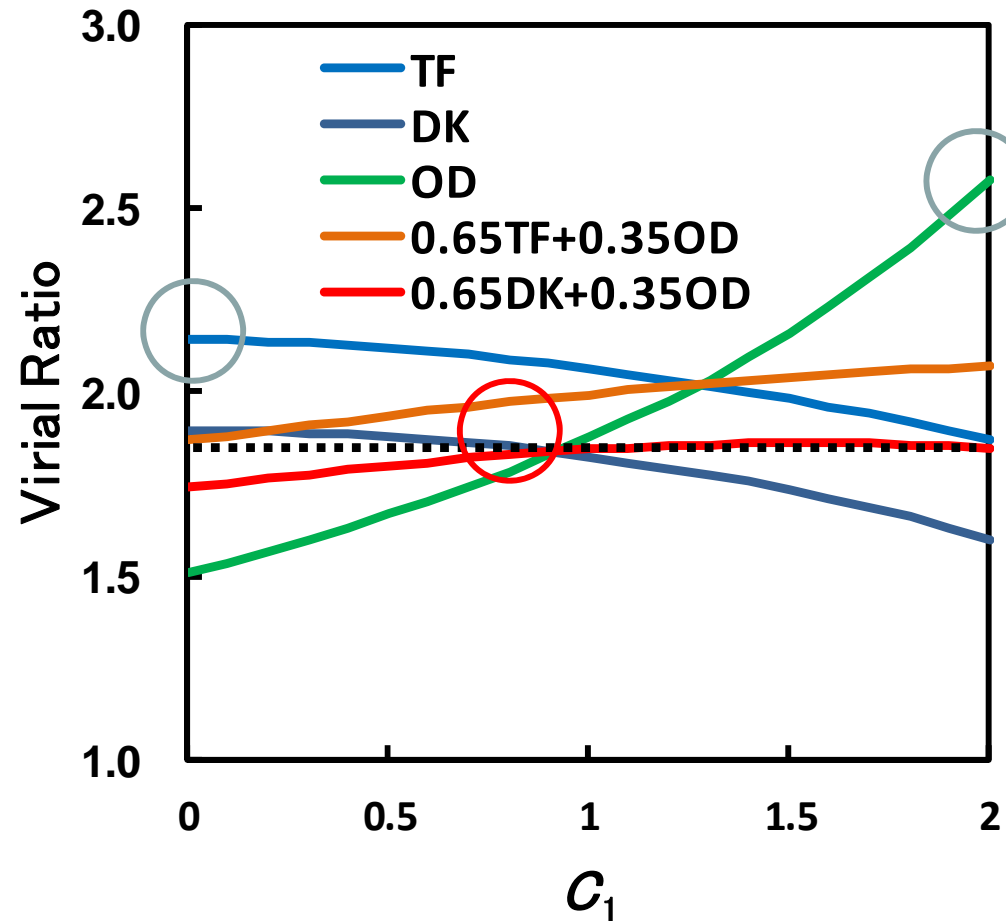
➤ 水素分子の全エネルギー 電子数は基底関数の情報から見積もる

Kinetic Energy	Energy (au)	Difference (au)	# of Electrons	
			Atom	Bond
TF	-1.223	(-0.198)	2.00	0.00
TF+(1/9)vW	-1.078	(-0.053)	2.00	0.00
TF+(1/5)vW	-0.962	(0.063)	2.00	0.00
DK	-1.084	(-0.059)	2.00	0.00
OD	-1.249	(-0.224)	0.00	2.00
0.65TF+0.35OD	-1.080	(-0.055)	1.13	0.87
0.65DK+0.35OD	-0.993	(0.032)	1.23	0.77
KS-DFT	-1.025	(-)	1.21	0.79

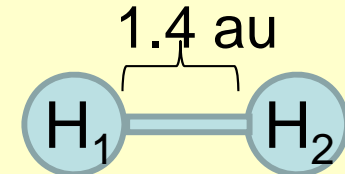
0.65TF/DK+0.35ODのエネルギーが妥当な振る舞い

数値検証: エネルギーのビリアル比の検討

➤ ビリアル比の状態依存性



水素分子



$$\rho = \frac{(2-c_1)}{2} \rho^{H1} + \frac{(2-c_1)}{2} \rho^{H2} + c_1 \rho^{H1H2}$$

KS-DFT
1.85

✓TF、ODの場合、ビリアル比が大きくずれる

✓TF/DK+ODの係数は適切なビリアル比を再現

原子に局在



結合領域に局在

結論 & 今後の展望

- 分子系の記述を目指したOF-DFTの確立
 - 電子密度の基底関数
 - 軌道密度による展開
原子中心、結合中心に展開
 - 運動エネルギー汎関数の開発
 - 軌道密度を利用した解析的表現
による運動エネルギー汎関数
 - 水素分子における振る舞いを確認
- 今後の展望
 - 運動エネルギー補正項の考慮
 - 軌道密度の準備の仕方