

オーダーN法2

第8回

2016年
6月9日

- 低次スケールリング法の重要性
- 計算のオーダーとは？
- DFT計算におけるオーダーN法
- オーダーN Krylov部分空間法
- 第一原理計算への拡張

第9回

2016年
6月16日

- 局在基底法
- オーダーN法の超並列化の方法
- オーダーN法の応用
- 数値厳密な低次スケールリング法
- $O(N)$ 準厳密交換汎関数

尾崎 泰助

東京大学 物性研究所

様々な局在基底法

第8回の講義で議論した様に、オーダーN法は基底関数の局在性もしくはKohn-Shamハミルトニアン行列の疎性を前提に定式化されている。

局在性を持つ基底関数や離散化方法として、以下の方法が知られている。

- ガウス基底法
- 原子様数値基底法
- 有限要素法
- 有限差分法
- Wavelet法
- 特殊関数法(Sinc関数等)

本講義では原子様数値基底法を議論する。

原理的に完全系を張る系統的基底関数は有限要素法、有限差分法、Wavelet法、特殊関数法である。準局所近似では超並列計算を行うことで、大規模計算を実行可能であるが、非局所汎関数を用いた場合、行列の疎性が失われ、計算コストは大幅に増大する。一方、完全系ではないものの少数の最適化基底関数でほぼ収束解が得られる手法として、ガウス基底法、原子様数値基底法がある。目的に応じて計算手法の使い分けが必要であろう。

LCPAO法

(Linear-Combination of Pseudo Atomic Orbital Method)

一電子KS軌道を擬原子軌道の線形結合で表現する方法

$$\psi_{\sigma\mu}^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{R}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{k}} \sum_{i\alpha} c_{\sigma\mu, i\alpha}^{(\mathbf{k})} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i - \mathbf{R}_{\mathbf{n}}),$$

$$\phi(\mathbf{r}) = Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) R(r)$$

特徴:

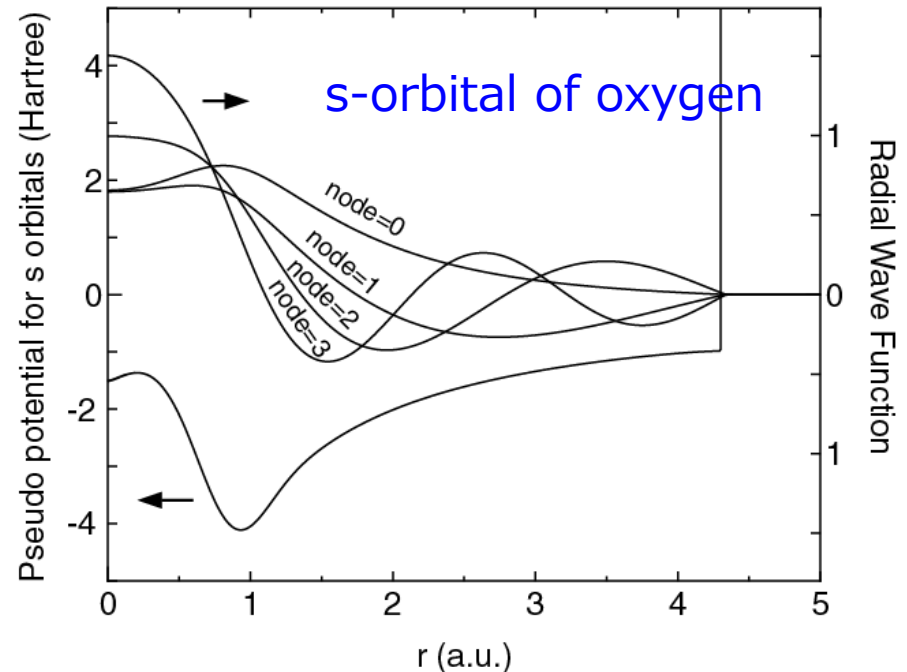
- 原子様基底を用いているため、計算結果の物理的・化学的解釈が容易。
- 基底関数系は厳密には完全系ではないため、完全な収束解を得ることは難しい。しかし物理的起源に基づく基底のため、注意深く構成された場合には比較的少ない基底関数で実質的に収束解を得ることが可能。
- 基底が局在しているため、硬い擬ポテンシャルの使用が可。高精度な擬ポテンシャルを作成することが可能。
- 基底の局在性のため、ハミルトニアン行列の計算量と保存メモリ量が $O(N)$ となる。
- 様々な $O(N)$ 法のアイデアと整合性が良い。

プリミティブ擬原子基底関数

1. 閉じ込めポテンシャルの下で原子のKS方程式を自己無撞着に解く。

$$V_{\text{core}}(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & \text{for } r \leq r_1 \\ \sum_{n=0}^3 b_n r^n & \text{for } r_1 < r \leq r_c \\ h & \text{for } r_c < r, \end{cases}$$

2. 次にこの閉じ込めポテンシャル下でノルム保存擬ポテンシャルを作成。
3. 各角運動量成分に対して基底状態と励起状態をstep2で得られた擬ポテンシャルに対して数値的に求める。



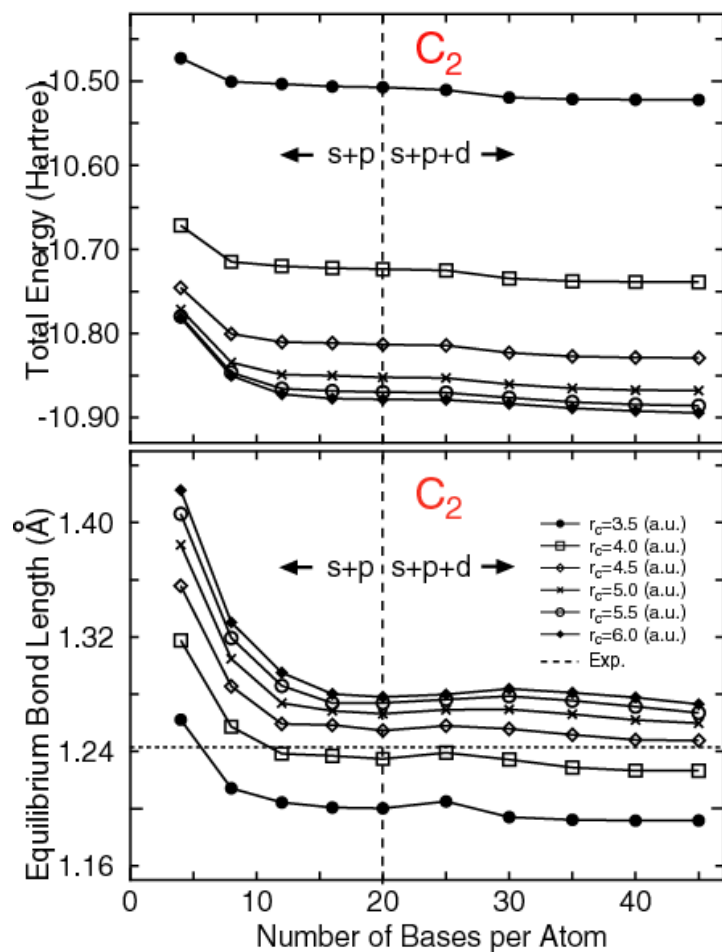
多くの系において、精度と計算効率は二つのパラメーターで制御される。

カットオフ半径
基底関数の数

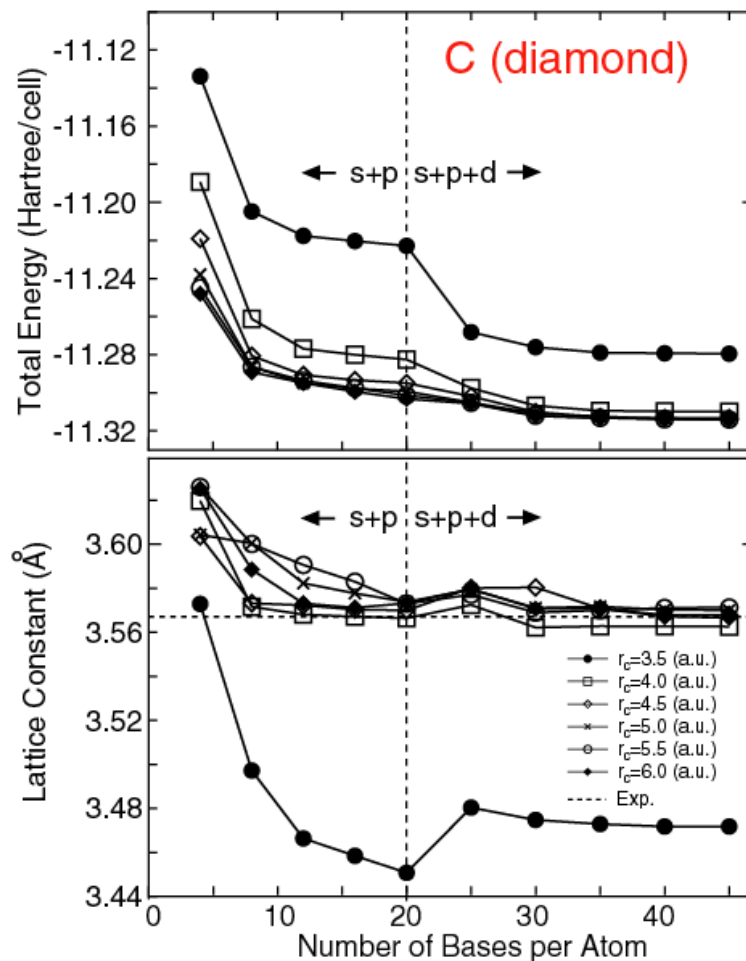
基底関数に対する収束性

基底のカットオフ半径と基底を増やすとエネルギーと構造パラメータは系統的に収束している。数学的には厳密ではないが、二つのパラメータは変分パラメータと見なし得る。

分子



固体



二原子分子の基底状態の計算

擬原子基底による二原子分子の基底状態計算結果

| Dimer | Expt. | Calc. | Dimer | Expt. | Calc. |
|---|-----------------|--|--|-----------------|--|
| H ₂ (H4.5- <i>s</i> 2) | $1\Sigma_g^+ a$ | $1\Sigma_g^+ (1s_g^2)$ | K ₂ (K10.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma_g^+ f$ | $1\Sigma_g^+ (3p_g^4 3p_u^2 4s_g^2)$ |
| He ₂ (He7.0- <i>s</i> 2) | $1\Sigma_g^+ b$ | $1\Sigma_g^+ (1s_g^2 1s_u^2)$ | CaO (Ca7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $1\Sigma^+ k$ | $1\Sigma^+ (s\sigma^2 s\sigma^2 p\pi^4)$ |
| Li ₂ (Li8.0- <i>s</i> 2) | $1\Sigma_g^+ c$ | $1\Sigma_g^+ (2s_g^2)$ | ScO (Sc7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $2\Sigma^+ l$ | $2\Sigma^+ (d\pi^4 s\sigma^2 s\sigma^1)$ |
| BeO (Be6.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma^+ d$ | $1\Sigma^+ (s\sigma^2 s\sigma^2 p\pi^4)$ | Ti ₂ (Ti7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $3\Delta_g m$ | $3\Delta_g (4s_g^2 3d\sigma_g^1 3d\pi_u^4 3d\delta_g^1)$ |
| B ₂ (B5.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $3\Sigma_g^- e$ | $3\Sigma_g^- (2s_g^2 2s_u^2 2\pi_u^2)$ | V ₂ (V7.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $3\Sigma_g^- n$ | $1\Sigma_g^+ (4s_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^2)$ |
| C ₂ (C5.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma_g^+ f$ | $1\Sigma_g^+ (2s_g^2 2s_u^2 2p\pi_u^4)$ | V ₂ (V7.5- <i>s</i> 4 <i>p</i> 4 <i>d</i> 4 <i>f</i> 2) | $3\Sigma_g^- n$ | $3\Sigma_g^- (4s_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^2)$ |
| N ₂ (N5.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma_g^+ f$ | $1\Sigma_g^+ (2s_g^2 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2)$ | Cr ₂ (Cr7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $1\Sigma_g^+ o$ | $1\Sigma_g^+ (4s_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^4)$ |
| O ₂ (O5.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $3\Sigma_g^- f$ | $3\Sigma_g^- (2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p\pi_g^2)$ | MnO (Mn7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $6\Sigma^+ p$ | $6\Sigma^+ (d\sigma^1 d\pi^4 d\delta^2 d\pi^{*2})$ |
| F ₂ (F5.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma_g^+ f$ | $1\Sigma_g^+ (2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p\pi_g^4)$ | Fe ₂ (Fe7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $7\Delta_u q$ | $7\Delta_u (4s_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^1 3d\pi_u^4 3d\pi_g^2 3d\delta_g^3 3d\delta_u^2)$ |
| Ne ₂ (Ne7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma_g^+ g$ | $1\Sigma_g^+ (2p\pi_u^4 2p\pi_g^4 2p\sigma_u^2)$ | Co ₂ (Co7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | | $5\Delta_g (4s_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^1 3d\pi_u^4 3d\pi_g^2 3d\delta_g^4 3d\delta_u^3)$ |
| Na ₂ (Na9.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma_g^+ f$ | $1\Sigma_g^+ (2p\pi_u^4 2p\sigma_u^2 3s_g^2)$ | Ni ₂ (Ni7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | Ωr | $3\Sigma_g^- (4s_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^2 3d\pi_u^4 3d\pi_g^2 3d\delta_g^4 3d\delta_u^4)$ |
| MgO (Mg7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma^+ h$ | $1\Sigma^+ (s\sigma^2 s\sigma^2 p\pi^4)$ | Cu ₂ (Cu7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $1\Sigma_g^+ s$ | $1\Sigma_g^+ (4s_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^2 3d\pi_u^4 3d\pi_g^4 3d\delta_g^4 3d\delta_u^4)$ |
| Al ₂ (Al6.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $3\Pi_u i$ | $3\Sigma_g^- (3s_g^2 3s_u^2 3p\pi_u^2)$ | ZnH (Zn7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $2\Sigma_g^+ t$ | $2\Sigma_g^+ (s\sigma^2 s\sigma^{*1} d\sigma^2 d\pi^4 d\delta^4)$ |
| Al ₂ (Al6.5- <i>s</i> 4 <i>p</i> 4 <i>d</i> 2) | $3\Pi_u i$ | $3\Sigma_g^- (3s_g^2 3s_u^2 3p\pi_u^2)$ | GaH (Ga7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma^+ u$ | $1\Sigma^+ (s\sigma^2 s\sigma^{*2})$ |
| Si ₂ (Si6.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $3\Sigma_g^- f$ | $3\Pi_u (3s_u^2 3s_g^1 3p\pi_u^3)$ | GeO (Ge7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma^+ f$ | $1\Sigma^+ (ss\sigma^2 sp\sigma^2 pp\pi^4 pp\sigma^2)$ |
| Si ₂ (Si6.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1) | $3\Sigma_g^- f$ | $3\Sigma_g^- (3s_u^2 3p\pi_u^2 3s_g^2)$ | As ₂ (As7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1) | $1\Sigma_g^+ f$ | $1\Sigma_g^+ (4s_g^2 4s_u^2 4p\sigma_g^2 4p\pi_u^4)$ |
| P ₂ (P6.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1) | $1\Sigma_g^+ f$ | $1\Sigma_g^+ (3s_u^2 3p\sigma_g^2 3p\pi_u^4)$ | Se ₂ (Se7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1) | $3\Sigma_g^- f$ | $3\Sigma_g^- (4s_g^2 4s_u^2 4p\sigma_g^2 4p\pi_u^4 4p\pi_g^2)$ |
| S ₂ (S6.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $3\Sigma_g^- f$ | $3\Sigma_g^- (3p\sigma_g^2 3p\pi_u^4 3p\pi_g^2)$ | Br ₂ (Br7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1) | $1\Sigma_g^+ f$ | $1\Sigma_g^+ (4s_g^2 4s_u^2 4p\sigma_g^2 4p\pi_u^4 4p\pi_g^4)$ |
| Cl ₂ (Cl6.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2) | $1\Sigma_g^+ f$ | $1\Sigma_g^+ (3p\sigma_g^2 3p\pi_u^4 3p\pi_g^4)$ | Kr ₂ (Kr7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma_g^+ v$ | $1\Sigma_g^+ (4s_g^2 4s_u^2 4p\sigma_g^2 4p\sigma_u^2 4p\pi_u^4 4p\pi_g^4)$ |
| Ar ₂ (Ar7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2) | $1\Sigma_g^+ j$ | $1\Sigma_g^+ (3p\pi_u^4 3p\pi_g^4 3p\sigma_u^2)$ | | | |

局所密度近似(LDA)における全ての“成功”と“失敗”がDNP程度の基底サイズで再現できる。DNP=二つの価電子基底+一つに分極関数基底

数値擬原子基底関数の変分最適化

LCPAO法の計算精度・計算速度は基本的に

基底のカットオフ半径

基底の数

で制御される。しかし基底関数の形自体を最適化出来るならば、計算量を増やすことなしに、計算精度を向上させることが出来る。

基底関数の変分最適化

1電子KS波動関数

$$\psi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} c_{\mu,i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

縮約軌道

$$\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_q a_{i\alpha q} \chi_{i\eta}(\mathbf{r})$$

a : 縮約係数

縮約係数 a を固定し、 c に関して変分をとれば

$$\partial E_{\text{tot}} / \partial c_{\mu,i\alpha} = 0 \quad \rightarrow \quad \sum_{j\beta} \langle \phi_{i\alpha} | \hat{H} | \phi_{j\beta} \rangle c_{\mu,j\beta} = \varepsilon_{\mu} \sum_{j\beta} \langle \phi_{i\alpha} | \phi_{j\beta} \rangle c_{\mu,j\beta}$$

変数 c が a に対する従属変数であると見なし、さらに変数 c の観点でKS方程式が自己無撞着に解けていると仮定すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial a_{i\alpha q}} &= \frac{\delta E_{\text{tot}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta a_{i\alpha q}} \\ &= 2 \sum_{j\beta} (\Theta_{i\alpha,j\beta} \langle \chi_{i\eta} | \hat{H} | \phi_{j\beta} \rangle - E_{i\alpha,j\beta} \langle \chi_{i\eta} | \phi_{j\beta} \rangle) \end{aligned}$$

基底関数の変分最適化の手続き

前ページの変分計算において、“変数 c が a に対する従属変数であると見なし”、という仮定が置かれていた。この数学的な構造は構造最適化の際の座標 R と変数 c の関係と同じものである。この場合には変数 c は座標 R の従属変数である。したがって、構造最適化と同じ手続きで縮約係数 a が最適化できる。

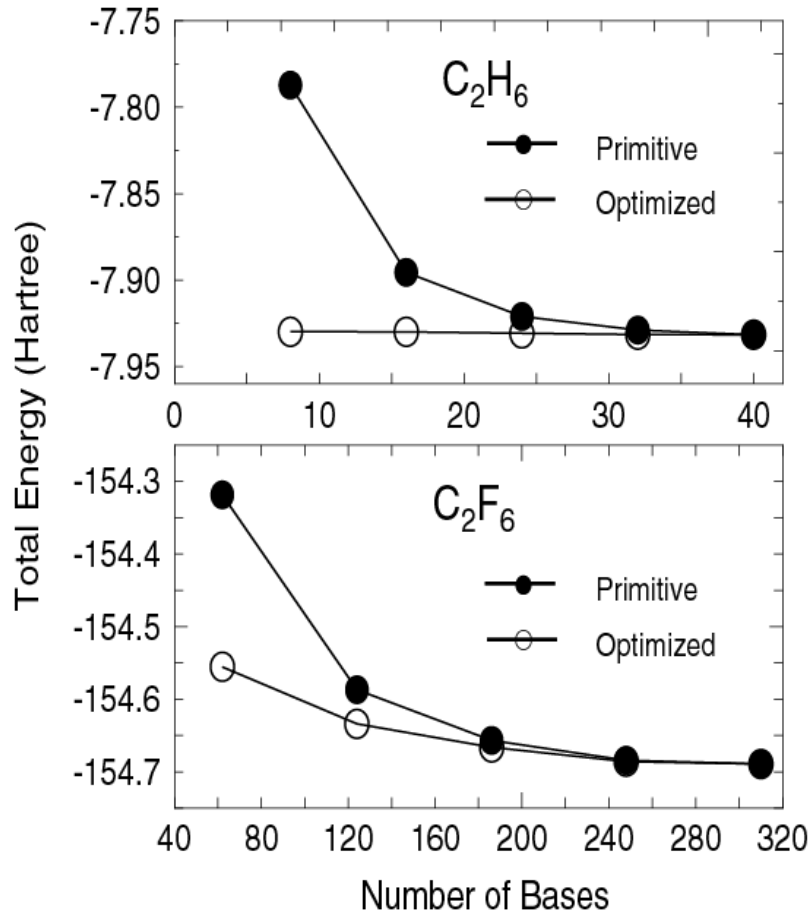
- ステップ 1 固定した a でKS方程式を自己無撞着に解く。
- ステップ 2 E の a に関する勾配を求め、エネルギーが低下する方向に a を更新する。

$$a_{i\alpha q}^{(n+1)} = a_{i\alpha q}^{(n)} - \lambda \left(\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial a_{i\alpha q}} \right)_{a^{(n)}},$$

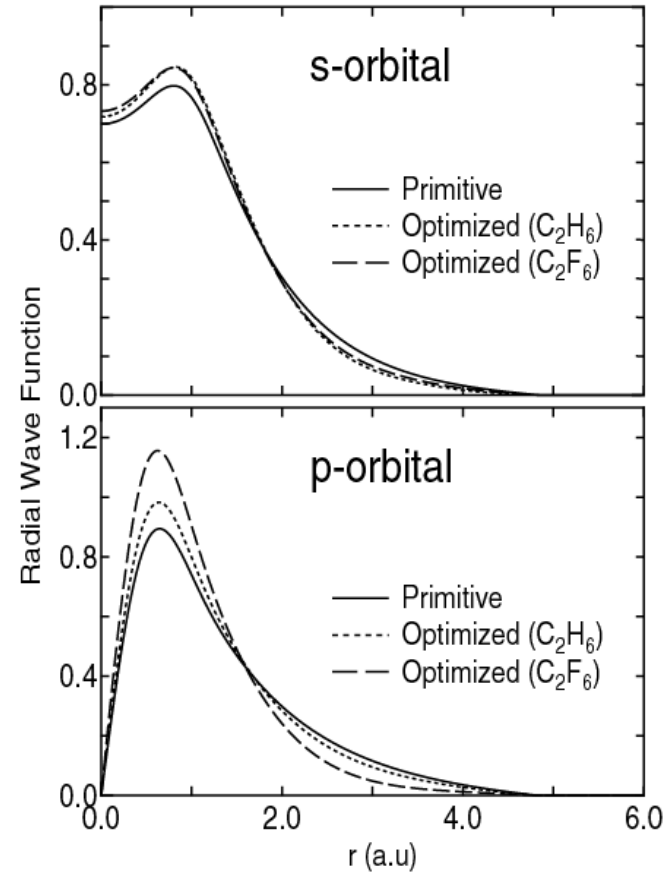
勾配が閾値に達するまで、ステップ1と2をGDIIS法を用いて反復する。

Primitive vs. Optimized

エネルギーの収束性



炭素原子の動径関数



フッ素原子は炭素原子のp軌道から電子を引き抜く。
そのため、炭素原子のp軌道が大きく局在化する。

擬ポテンシャル及び基底関数のデータベース

Database (2013) of optimized VPS and PAO

The database (2013) of fully relativistic pseudopotentials (VPS) and pseudo-atomic orbitals (PAO), generated by ADPACK, which could be an input data of program package, OpenMX. The data of elements with the underline are currently available. When you use these data, VPS and PAO, in the program package, OpenMX, then copy them to the directory, `openmx*/DFT_DATA13/VPS/` and `openmx*/DFT_DATA13/PAO/`, respectively. The delta factor of OpenMX with the database (2013) is found at [here](#).

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <u>E</u> | 高精度かつ高効率計算を実現するために、データベースを構築し、一般公開。 | | | | | | | | | | | | | | | | <u>He</u> |
| <u>Li</u> | <u>Be</u> | | | | | | | | | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>N</u> | <u>O</u> | <u>F</u> | <u>Ne</u> | | |
| <u>Na</u> | <u>Mg</u> | | | | | | | | | <u>Al</u> | <u>Si</u> | <u>P</u> | <u>S</u> | <u>Cl</u> | <u>Ar</u> | | |
| <u>K</u> | <u>Ca</u> | <u>Sc</u> | <u>Ti</u> | <u>V</u> | <u>Cr</u> | <u>Mn</u> | <u>Fe</u> | <u>Co</u> | <u>Ni</u> | <u>Cu</u> | <u>Zn</u> | <u>Ga</u> | <u>Ge</u> | <u>As</u> | <u>Se</u> | <u>Br</u> | <u>Kr</u> |
| <u>Rb</u> | <u>Sr</u> | <u>Y</u> | <u>Zr</u> | <u>Nb</u> | <u>Mo</u> | <u>Tc</u> | <u>Ru</u> | <u>Rh</u> | <u>Pd</u> | <u>Ag</u> | <u>Cd</u> | <u>In</u> | <u>Sn</u> | <u>Sb</u> | <u>Te</u> | <u>I</u> | <u>Xe</u> |
| <u>Cs</u> | <u>Ba</u> | <u>L</u> | <u>Hf</u> | <u>Ta</u> | <u>W</u> | <u>Re</u> | <u>Os</u> | <u>Ir</u> | <u>Pt</u> | <u>Au</u> | <u>Hg</u> | <u>Tl</u> | <u>Pb</u> | <u>Bi</u> | <u>Po</u> | <u>At</u> | <u>Rn</u> |
| <u>Fr</u> | <u>Ra</u> | <u>A</u> | | | | | | | | | | | | | | | |
| | <u>L</u> | <u>La</u> | <u>Ce</u> | <u>Pr</u> | <u>Nd</u> | <u>Pm</u> | <u>Sm</u> | <u>Eu</u> | <u>Gd</u> | <u>Tb</u> | <u>Dy</u> | <u>Ho</u> | <u>Er</u> | <u>Tm</u> | <u>Yb</u> | <u>Lu</u> | |
| | <u>A</u> | <u>Ac</u> | <u>Th</u> | <u>Pa</u> | <u>U</u> | <u>Np</u> | <u>Pu</u> | <u>Am</u> | <u>Cm</u> | <u>Bk</u> | <u>Cf</u> | <u>Es</u> | <u>Fm</u> | <u>Md</u> | <u>No</u> | <u>Lr</u> | |

データベースを構築する上でのWishリスト

- 擬ポテンシャルと全電子計算の対数微分は目視の範囲で完全に一致する。
- 固体の平衡格子定数がWien2kと比較して、0.005 Å以下である。
- 固体の体積弾性率がWien2kと比較して、3GPa以下である。
- バンド構造がWien2kと比較し、ほぼ同等である。
- 分子の最適化構造がこれまでの報告例とほぼ同等である。
- 分子の原子化エネルギーがこれまでの報告例とほぼ同等である。
- 基底関数重なり誤差が0.5 kcal/mol以下である。

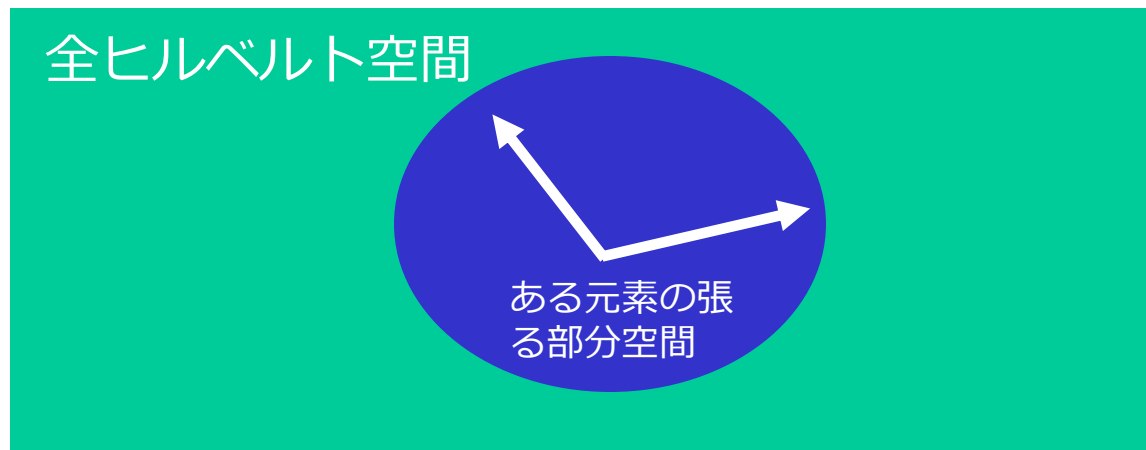
LCAO法における基底関数最適化の一般的考察 (1)

N_{LCAO} : LCAO法における基底関数の数
 N_{PW} : 平面波法における基底関数の数

$$N_{\text{LCAO}} \ll N_{\text{PW}}$$

- LCAO法の基底数はPW法のそれと比較して、著しく小さい。ゆえにPW基底の張る空間に比べて、LCAO基底の張る空間は小さい。したがって一般にはLCAO法はPW法より低精度であると考えられる。
- 一方で各元素は固体および分子中で、いくつかの類似した化学的環境に置かれている。したがって化学的環境のトレーニングセットを適切に選択の上、それぞれの環境に対して基底関数を予め最適化し、一つの基底関数セットに集約しておけば、非常に高精度なLCAO基底を作成できる可能性がある。
- 実際の応用計算ではトレーニングセットとは異なる化学的環境にあるが、近似的にはいくつかの選択した化学的環境の線形結合で表現可能であると考えられる。

LCAO法における基底関数最適化の一般的考察 (2)



各元素が張る空間は全ヒルベルト空間の部分空間である。この部分空間を張る最適な基底セットを見つけることが出来るならば、可搬性の高い高精度基底が作成できる可能性がある。そこで以下の手続きで基底関数の最適化を試みる。

1. 化学的環境のトレーニングセットの選択
2. 各環境に対する基底関数の変分最適化
3. 部分空間の回転による冗長成分の消去
4. 異なる最適化基底関数の一つの基底セットへの集約

LCAO基底の最適化：類似する試み

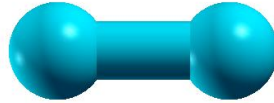
類似するアイデアでLCAO基底の最適化に関する試みが行われている。

- “Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases”, J. VandeVondele and J. Hutter, JCP 127, 114105 (2007). → [CP2K code](#)
- “Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals”, V. Blum et al., Comp. Phys. Comm. 180, 2175 (2009). → [FHI-AIMS code](#)

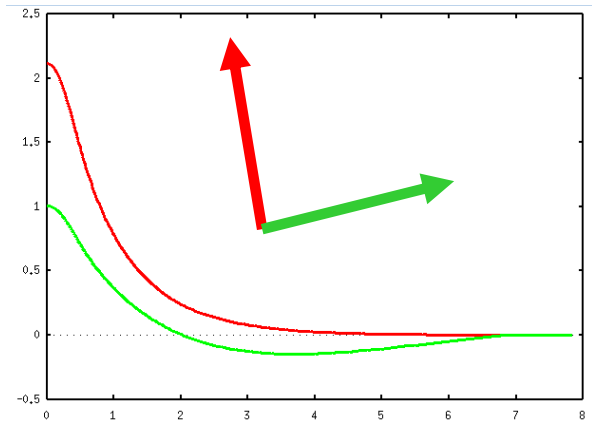
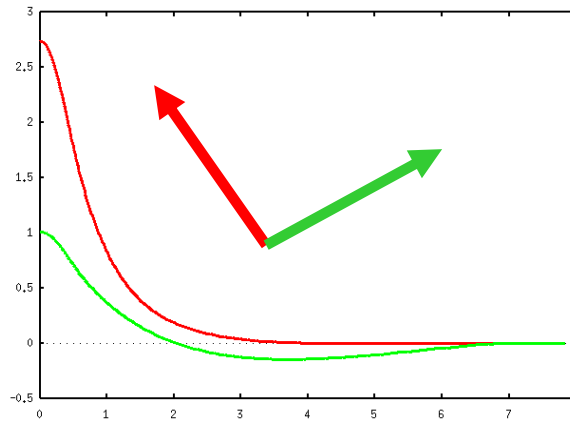
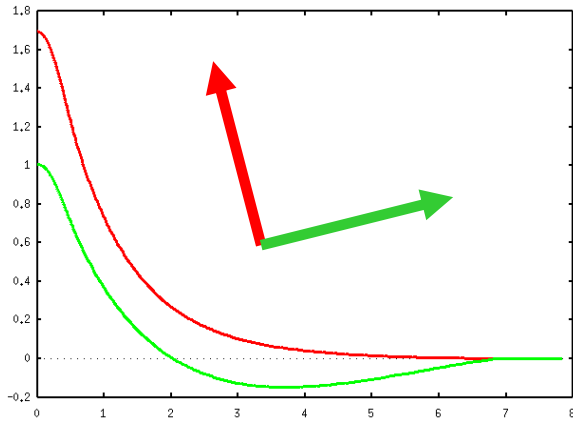
両グループは適切な化学的環境下で基底関数を最適化した場合、高精度なLCAO基底関数を構築できることを示した。

基底関数の最適化手順

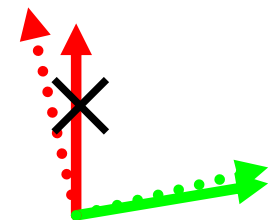
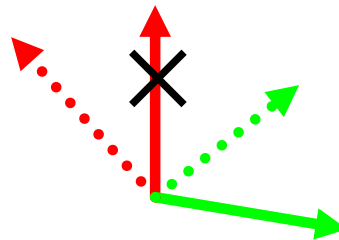
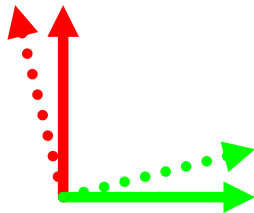
1. 典型的な化学的環境を選択



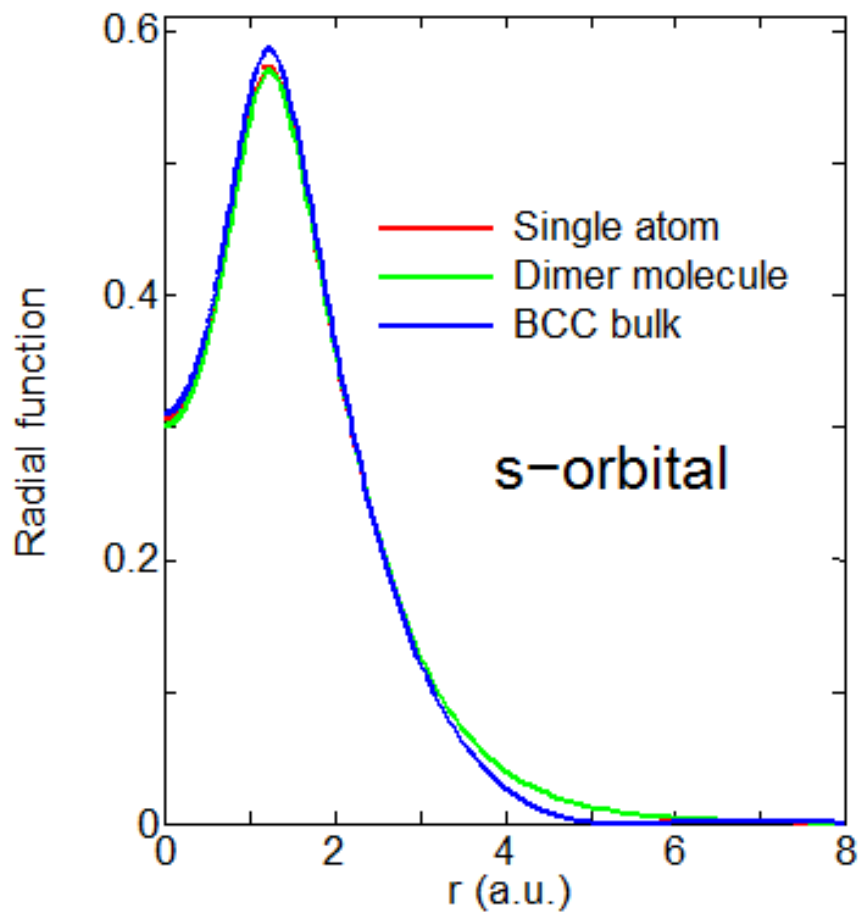
2. 動径波動関数を変分最適化



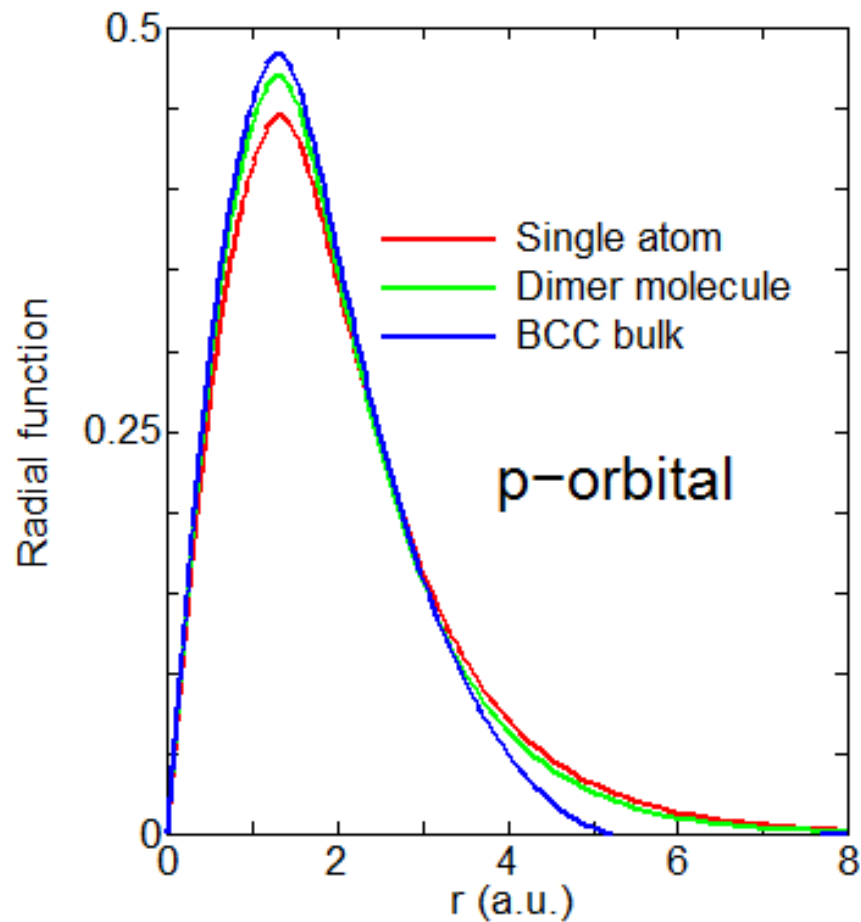
3. 部分空間内で回転し冗長成分を取り除いた後に統合



変分最適化基底：P原子の場合



孤立原子とダイマーの最適化基底はほぼ同一。BCCの最適化基底は局在化している。



配位数が増加するに伴い、最適化基底は局在化している。

最適化基底における冗長性

Mn原子の擬ポテンシャルには

3s, 3p, 3d, 4s 電子

が含まれている。

3s電子と3p電子は化学的環境依存性が小さいため、全ての最適化された3s基底と3p基底を含めると基底が冗長になる。

これらの最適化基底関数の冗長性は取り除かれるべきである。

しかし最適化の際に3s (3p)および4s(4p)軌道の混合が生じるため、冗長性を取り除くことが困難となる。

この冗長性は最適化基底セットを部分空間内で回転することで、取り除くことができる。

最適化基底の部分空間内での回転

(1) 例えば、 $s_5 > 3$ を考える。この記号は5つのプリミティブ基底から3つの最適化基底を作成することを意味する。最適化によって得られた縮約係数は右図の行列で与えられる。

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \end{pmatrix}$$

(2) 一般化ガウス消去法を適用することで、行列Aは行列Bに変形できる。

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & 0 & 0 & b_{14} & b_{15} \\ 0 & b_{22} & 0 & b_{24} & b_{25} \\ 0 & 0 & b_{33} & b_{34} & b_{35} \end{pmatrix}$$

(3) さらに行列Bに対してグラム-シュミット直交化を課すことで、行列Cが得られる。

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & 0 & 0 & c_{14} & c_{15} \\ c_{21} & c_{22} & 0 & c_{24} & c_{25} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} \end{pmatrix}$$

この変換により、最初の最適化基底は元のプリミティブ基底とほぼ同形となり、基底の冗長性を取り除くことが出来る。基底最適化の効果は二番目以降に押し込まれる。

DFT計算の再現性に向けた試み

RESEARCH ARTICLE

Science **351**, aad3000 (2016)

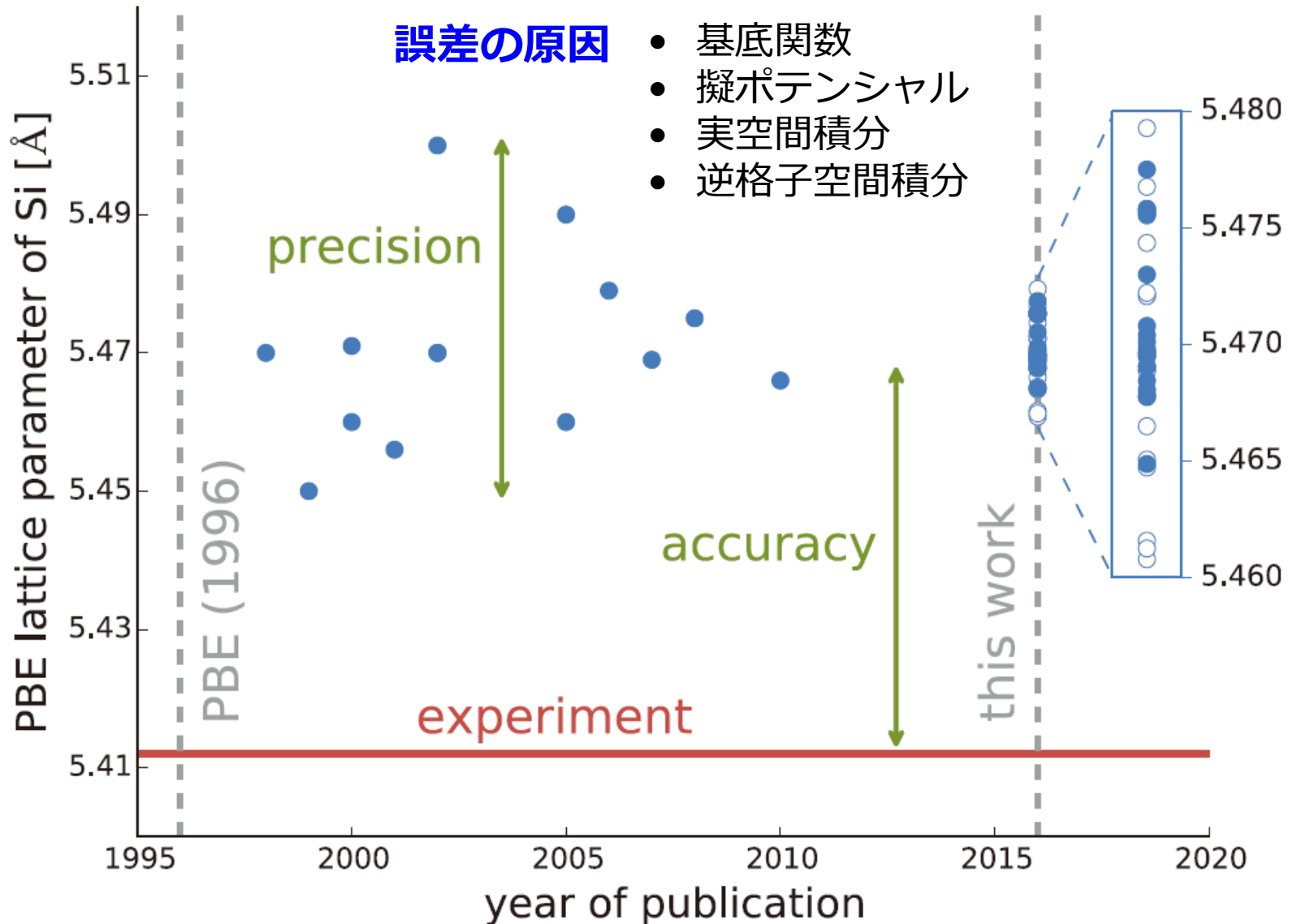
DFT METHODS

Reproducibility in density functional theory calculations of solids

Kurt Lejaeghere,^{1*} Gustav Bihlmayer,² Torbjörn Björkman,^{3,4} Peter Blaha,⁵ Stefan Blügel,² Volker Blum,⁶ Damien Caliste,^{7,8} Ivano E. Castelli,⁹ Stewart J. Clark,¹⁰ Andrea Dal Corso,¹¹ Stefano de Gironcoli,¹¹ Thierry Deutsch,^{7,8} John Kay Dewhurst,¹² Igor Di Marco,¹³ Claudia Draxl,^{14,15} Marcin Dułak,¹⁶ Olle Eriksson,¹³ José A. Flores-Livas,¹² Kevin F. Garrity,¹⁷ Luigi Genovese,^{7,8} Paolo Giannozzi,¹⁸ Matteo Giantomassi,¹⁹ Stefan Goedecker,²⁰ Xavier Gonze,¹⁹ Oscar Grånäs,^{13,21} E. K. U. Gross,¹² Andris Gulans,^{14,15} François Gygi,²² D. R. Hamann,^{23,24} Phil J. Hasnip,²⁵ N. A. W. Holzwarth,²⁶ Diana Iuşan,¹³ Dominik B. Jochym,²⁷ François Jollet,²⁸ Daniel Jones,²⁹ Georg Kresse,³⁰ Klaus Koepernik,^{31,32} Emine Küçükbenli,^{9,11} Yaroslav O. Kvashnin,¹³ Inka L. M. Locht,^{13,33} Sven Lubeck,¹⁴ Martijn Marsman,³⁰ Nicola Marzari,⁹ Ulrike Nitzsche,³¹ Lars Nordström,¹³ Taisuke Ozaki,³⁴ Lorenzo Paulatto,³⁵ Chris J. Pickard,³⁶ Ward Poelmans,^{1,37} Matt I. J. Probert,²⁵ Keith Refson,^{38,39} Manuel Richter,^{31,32} Gian-Marco Rignanese,¹⁹ Santanu Saha,²⁰ Matthias Scheffler,^{15,40} Martin Schlipf,²² Karlheinz Schwarz,⁵ Sangeeta Sharma,¹² Francesca Tavazza,¹⁷ Patrik Thunström,⁴¹ Alexandre Tkatchenko,^{15,42} Marc Torrent,²⁸ David Vanderbilt,²³ Michiel J. van Setten,¹⁹ Veronique Van Speybroeck,¹ John M. Wills,⁴³ Jonathan R. Yates,²⁹ Guo-Xu Zhang,⁴⁴ Stefaan Cottenier^{1,45*}

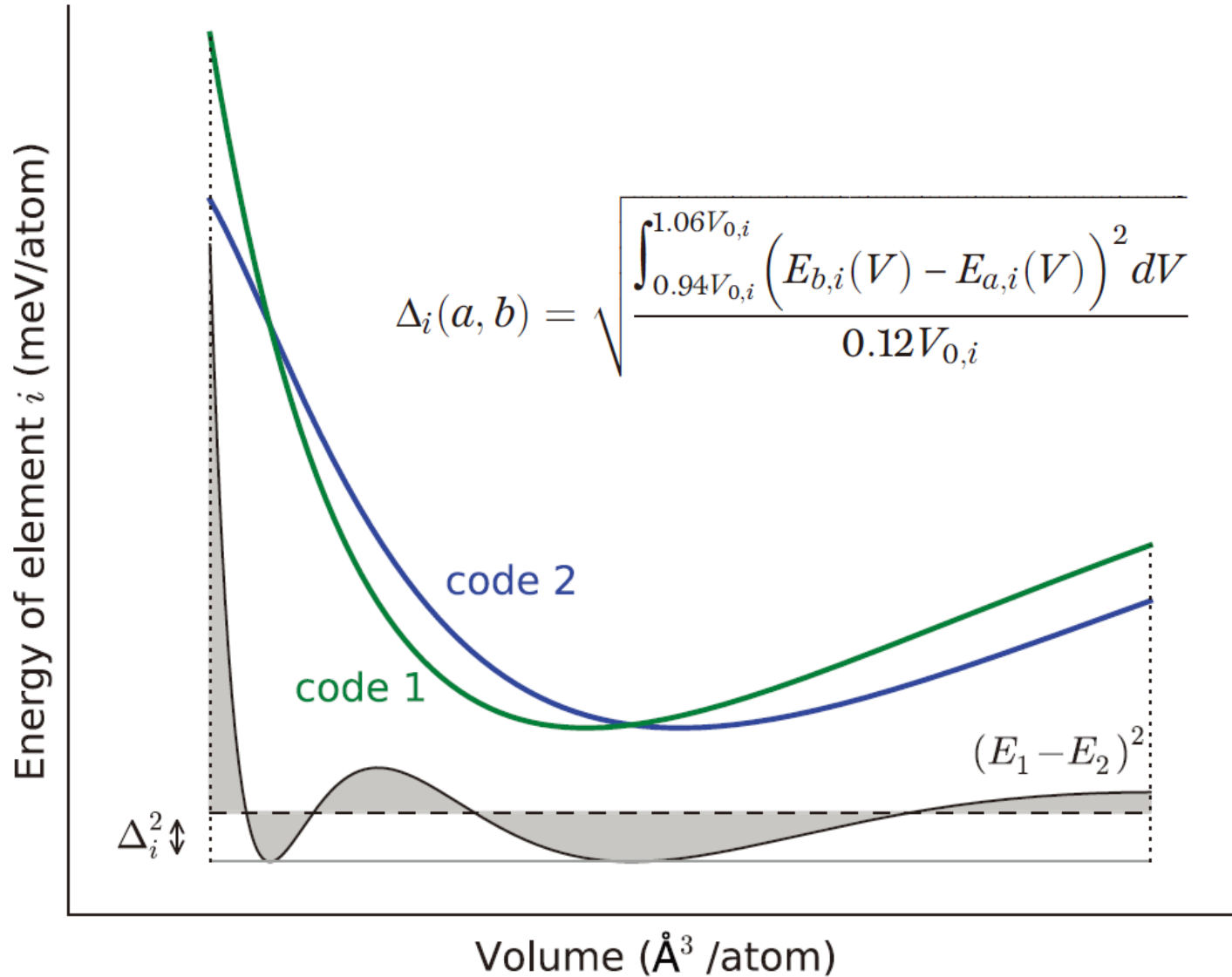
15コード
69名が参加
71 elemental bulks
GGA-PBE
スカラー相対論

Siの平衡格子定数 by PBEの推移



Δ -ゲージ

異なるコードの精度を比較する方法



GGA-PBEと実験の比較: Δ -factor

| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| | Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| | 0.4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 17.6 | | | | 17.1 |
| | Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| | 0.2 | 1.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | 3.9 | 13.7 | 19.0 | 44.0 | 46.1 | 38.6 |
| | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | |
| | 1.4 | 3.0 | 1.7 | 3.0 | 13.1 | 1.6 | 47.7 | 10.6 | 3.3 | 6.2 | 13.5 | 7.6 | | 28.2 | 17.1 | 11.1 | 22.3 | 54.6 | | | | | | |
| | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | |
| | 1.3 | 2.4 | 0.7 | 8.2 | 14.8 | 26.5 | | 30.4 | 44.6 | 49.1 | 39.3 | 34.0 | 23.6 | 40.7 | 25.1 | 9.9 | 68.1 | 59.8 | | | | | | |
| | Cs | Ba | Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | |
| | 4.0 | 2.5 | | 2.8 | 16.8 | 35.6 | 29.9 | 65.2 | 50.7 | 54.9 | 64.0 | | 42.4 | 32.9 | 32.0 | | | | | | | | | |

$\Delta(\text{exp}) = 23.5 \text{ meV/atom}$

GGA-PBEと実験との比較において、58元素の平均 Δ -factorは23.5meV/atomである。擬ポテンシャル、基底関数、数値積分から生じる誤差は1/10程度、2meV/atom程度であることが望ましい。

Δ-ゲージを用いた各コード間の比較

| | | AE | | | | | | | | | |
|------|--------------------------|-------------|------|----------|----------------|-------|------------|------|------------|-----|-----|
| | | average <Δ> | Elk | exciting | FHI-aims/tier2 | FLEUR | FPLO/T+F+s | RSpt | WIEN2k/acc | | |
| AE | exciting | 0.5 | 0.3 | | 0.1 | 0.5 | | | | 0.9 | 0.2 |
| | FHI-aims/tier2 | 0.5 | 0.3 | 0.1 | | 0.5 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.2 | 0.2 |
| | FLEUR | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | | | 0.8 | 0.6 | 0.6 | 0.4 |
| | FPLO/T+F+s | 0.9 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 0.8 | | | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| | RSpt | 0.8 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.6 | 0.9 | | 0.9 | | 0.8 |
| | WIEN2k/acc | 0.5 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.9 | 0.9 | 0.8 | | |
| | GBRV12/ABINIT | 0.9 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | 1.3 | 1.1 | 0.8 | | |
| | GPW09/ABINIT | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.7 | 1.5 | 1.3 | | |
| | GPW09/GPW | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.8 | 1.7 | 1.5 | | |
| | JTH02/ABINIT | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.9 | 0.7 | 0.5 | | |
| PAW | PS11b100/QE | 0.9 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 1.3 | 1.1 | 0.8 | | |
| | VASPGW2015/VASP | 0.6 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.6 | 1.0 | 0.8 | 0.3 | | |
| | GBRV14/CASTEP | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.4 | 1.3 | 1.0 | | |
| | GBRV14/QE | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 0.9 | 1.0 | 1.4 | 1.3 | 1.0 | | |
| | OTFG9/CASTEP | 0.7 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.7 | 1.0 | 1.0 | 0.5 | | |
| | SSSP/QE | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 0.9 | 0.8 | 0.3 | | |
| | Vdb2/DACAPO | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.4 | 6.5 | 6.2 | | |
| | FHI98pp/ABINIT | 13.3 | 13.5 | 13.4 | 13.4 | 13.2 | 13.0 | 13.2 | 13.4 | | |
| | HGH/ABINIT | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.0 | 2.3 | 2.2 | 2.1 | | |
| | HGH-NLCC/BigDFT | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.2 | 1.1 | 1.0 | | |
| NCPP | MBK2013/OpenMX | 2.0 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 2.0 | | |
| | ONCVSPSP (PD0.1)/ABINIT | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 1.0 | 0.8 | 0.6 | | |
| | ONCVSPSP (SG15) 1/QE | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.6 | 1.5 | 1.3 | | |
| | ONCVSPSP (SG15) 2/CASTEP | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 1.6 | 1.5 | 1.4 | | |
| | ONCVSPSP (SG15) 2/CASTEP | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 1.6 | 1.5 | 1.4 | | |

OpenMXの平均Δ-ゲージは2.0meV/atomである。

オーダーN法の超並列化手法

- 原子の3次元空間分割

修正再帰二分法, 慣性モーメントテンソル法

- グリッドの領域分割

4種のグリッド構造による空間分割

- 高次元FFTの並列化

References:

A three-dimensional domain decomposition method for large-scale DFT electronic structure calculations

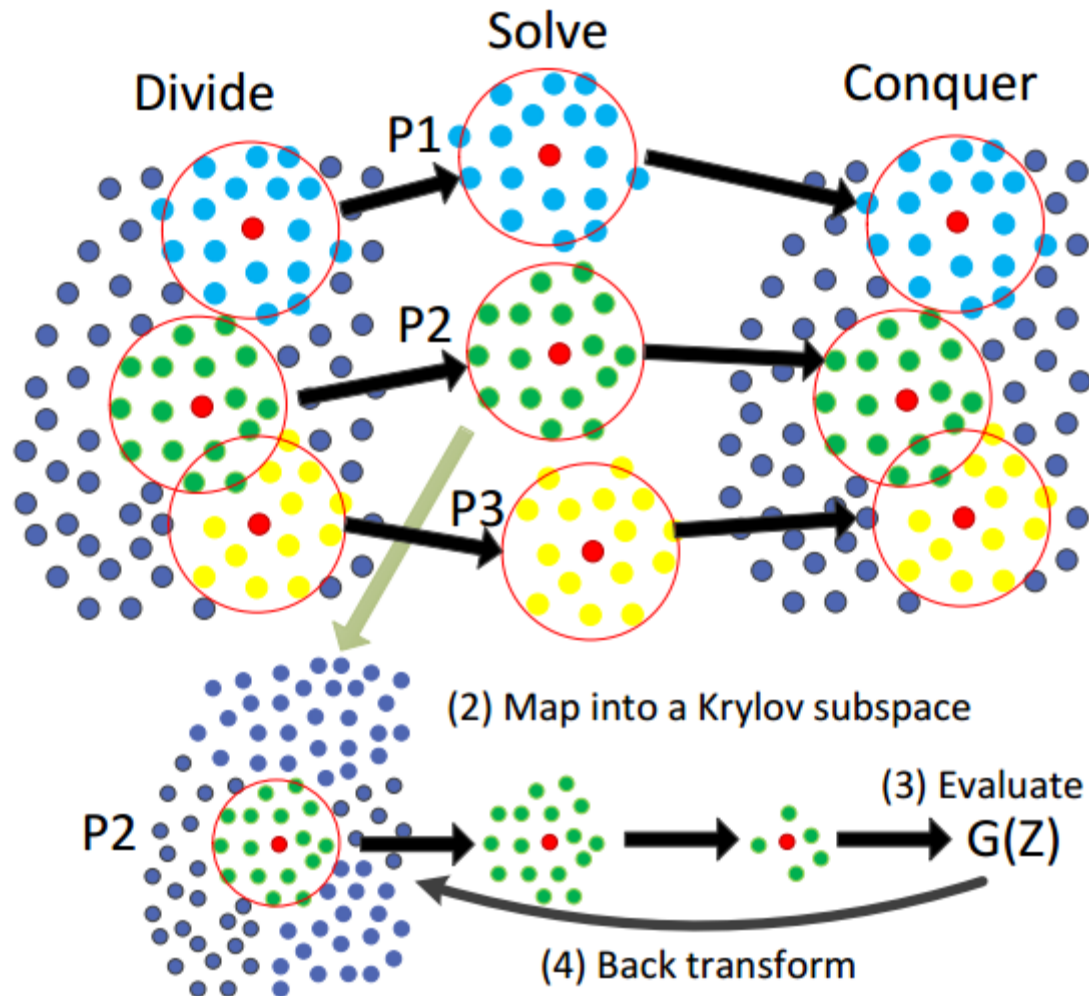
T.V.T. Duy and T. Ozaki, Comput. Phys. Commun. 185, 777-789 (2014).

A decomposition method with minimum communication amount for parallelization of multi-dimensional FFTs

T.V.T. Duy and T. Ozaki, Comput. Phys. Commun. 185, 153-164 (2014).

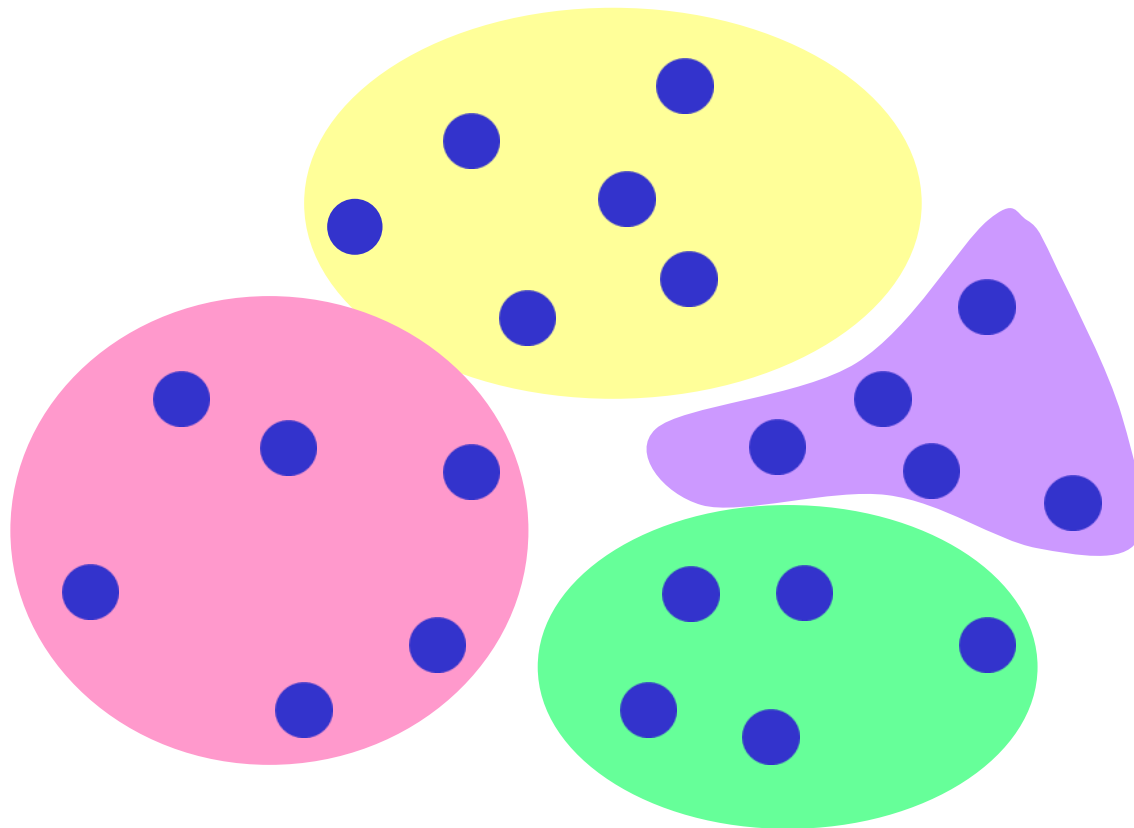
O(N)法の並列化

ほぼ独立に各原子の計算が実行可能。各MPIプロセスに原子を割り当て、計算する。



原子の3次元空間分割法

通信量・メモリ量を軽減させるため、原子集団を空間的に局所性を保ちつつ、分割する必要がある。

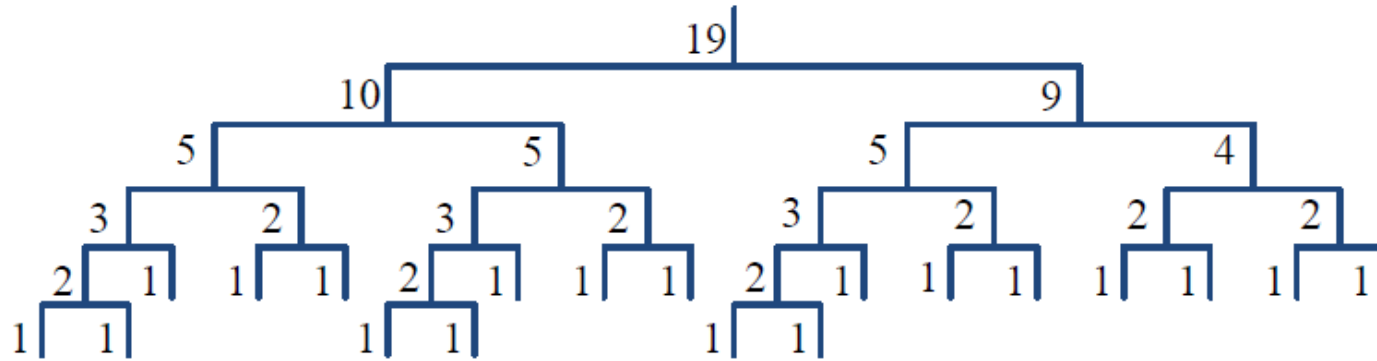


望ましい条件:

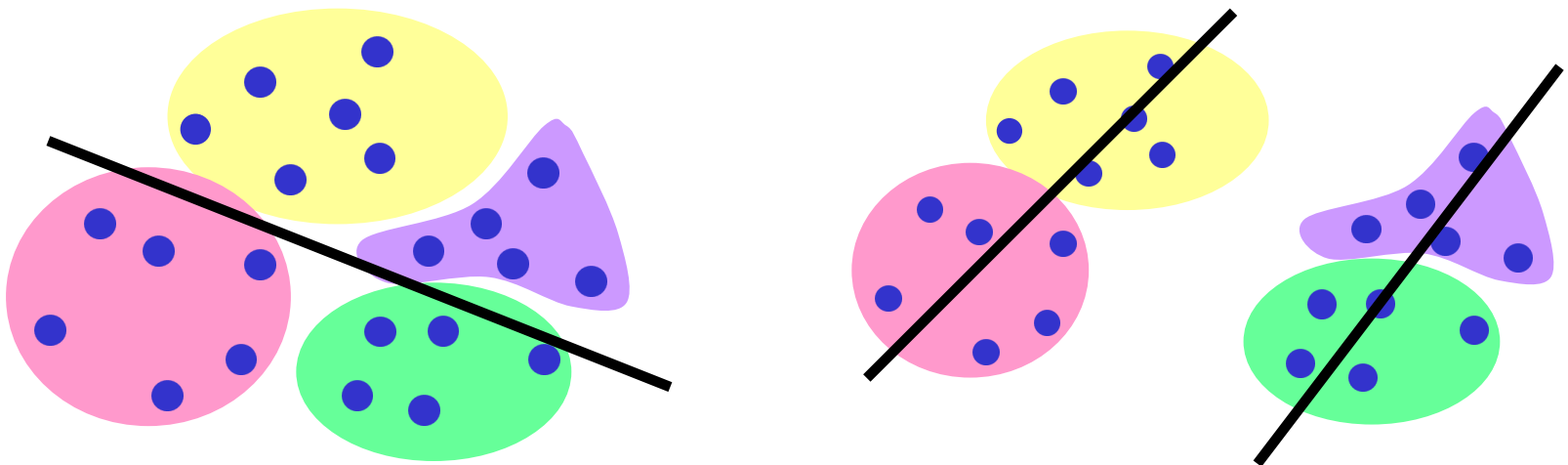
- 空間局所性
- ほぼ等価な計算量
- 任意の系に適用可能
- 単純で計算コストの小さなアルゴリズム

原子の空間分割

(1) 修正再帰二分法により、MPIプロセスを分割

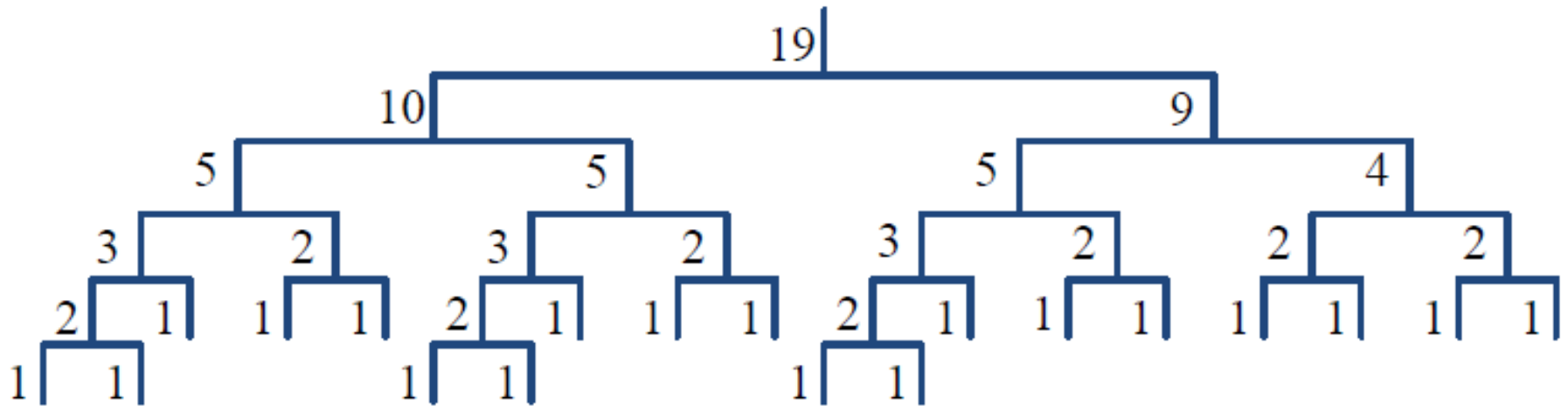


(2) 慣性テンソル行列から決定された主軸上で原子を分割する。



原子の空間分割

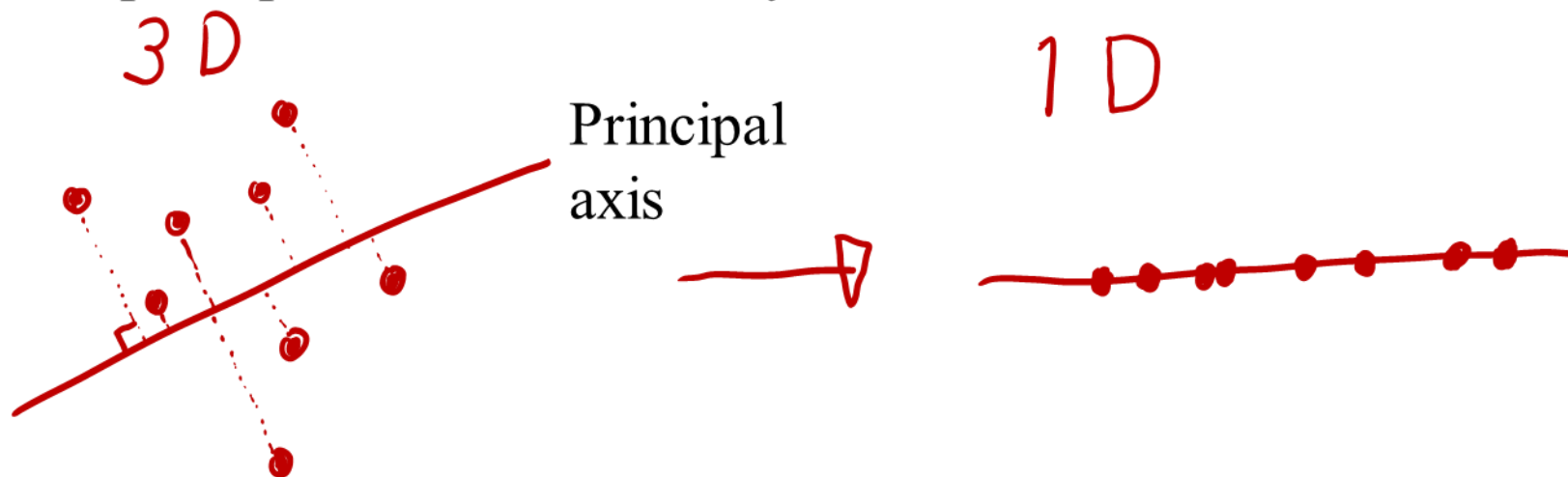
修正再帰二分法により、MPIプロセスを分割。例えば19プロセスの場合には以下の様に分割する。



2のべき乗以外の任意のプロセス数に適用可能。

慣性モーメントテンソルを用いた原子の並び替え

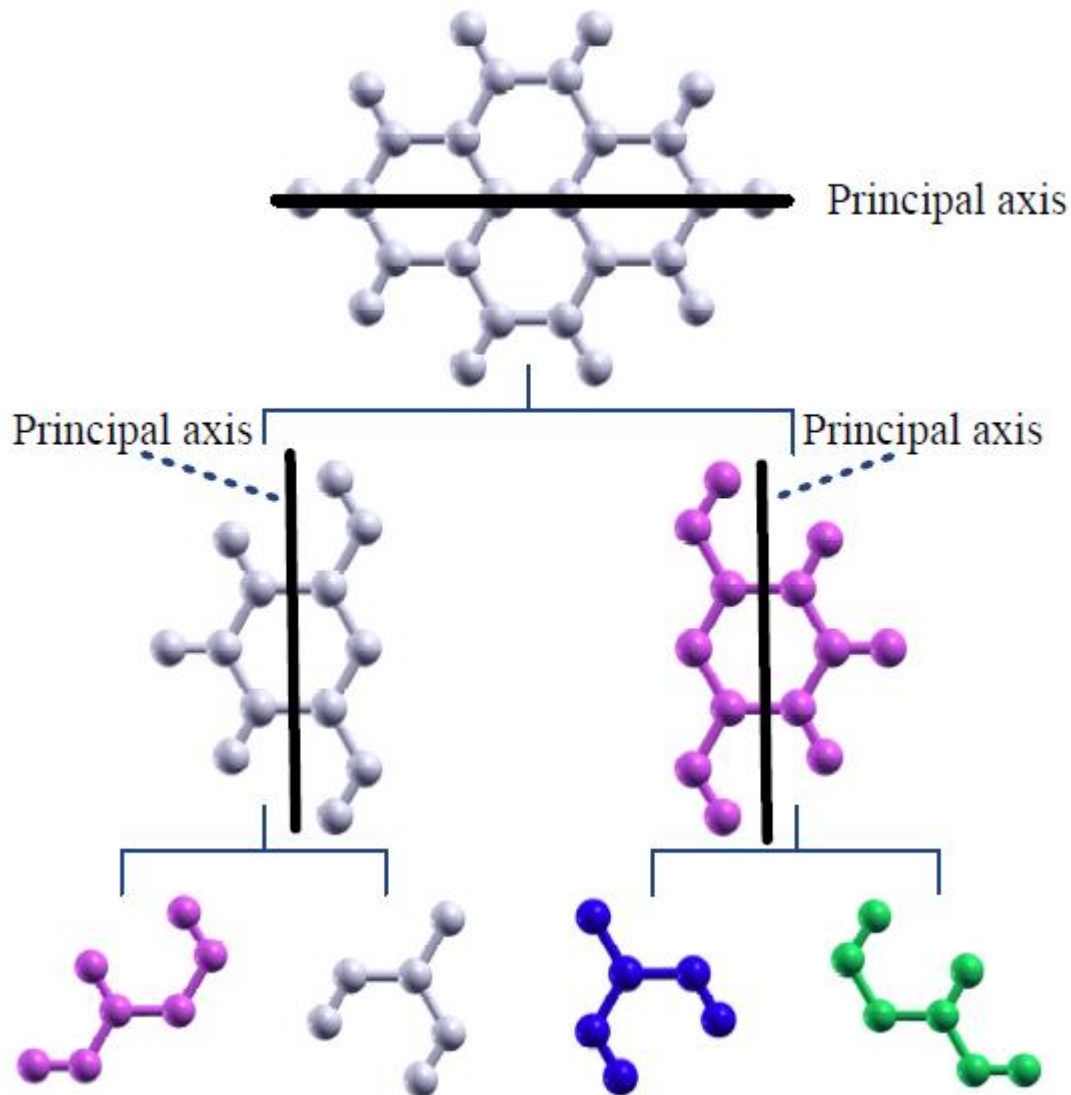
Atoms in an interested region are reordered by projecting them onto a principal axis calculated by an inertia tensor.



The principal axis is calculated by solving an eigenvalue problem with an inertia tensor:

$$\begin{pmatrix} \sum_i w_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i w_i x_i y_i & -\sum_i w_i x_i z_i \\ -\sum_i w_i y_i x_i & \sum_i w_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i w_i y_i z_i \\ -\sum_i w_i z_i x_i & -\sum_i w_i z_i y_i & -\sum_i w_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}$$

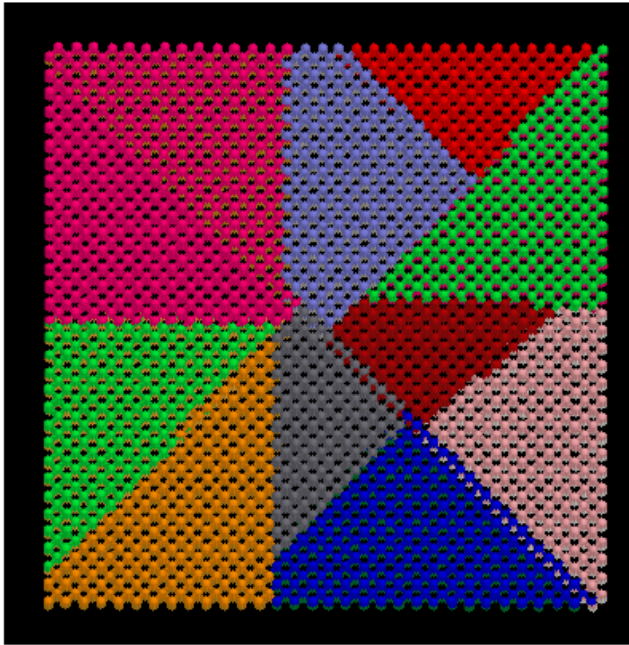
再帰的な原子の空間分割



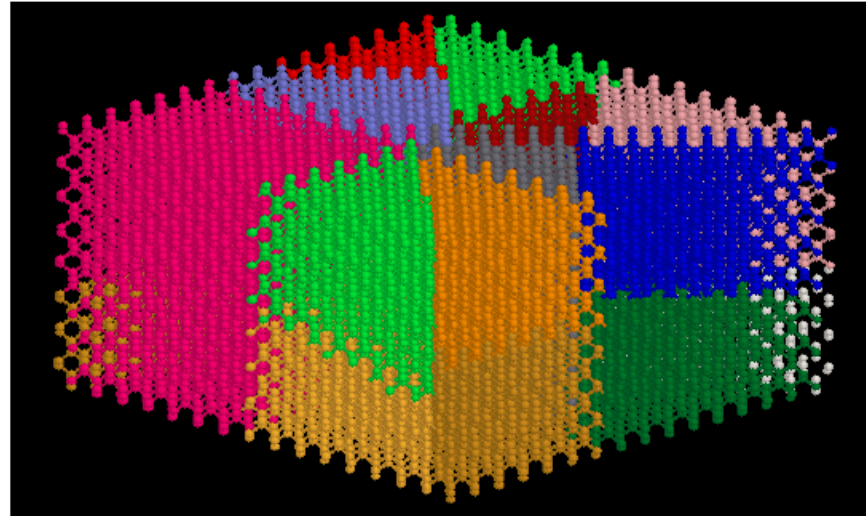
主軸への射影による空間分割を再帰的に行う。分割の比は予め作成してあるMPIプロセスのバイナリツリーの比で決まる。分割比の重みは各原子の1ステップ前の計算時間を用いる。

空間局所性とほぼ等価な計算量が実現できる。

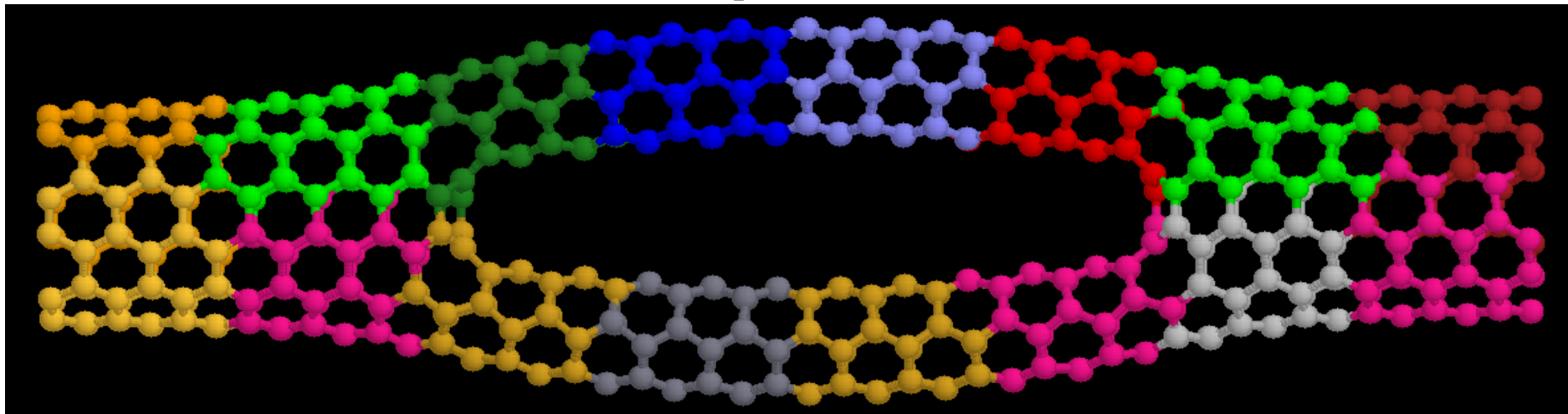
原子の空間分割: 実例



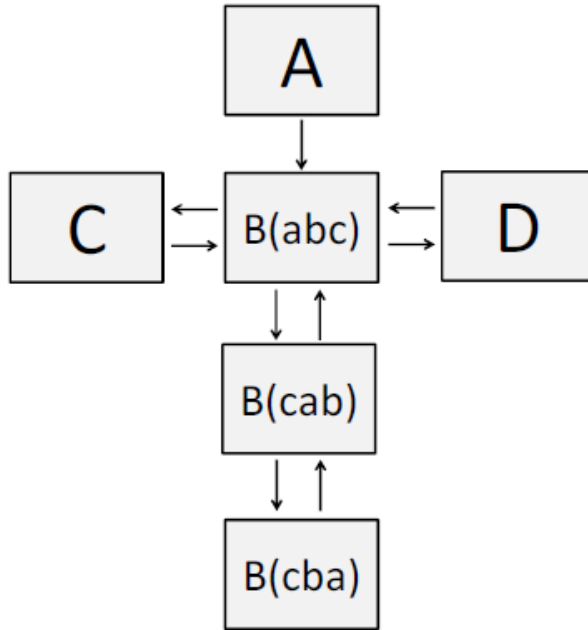
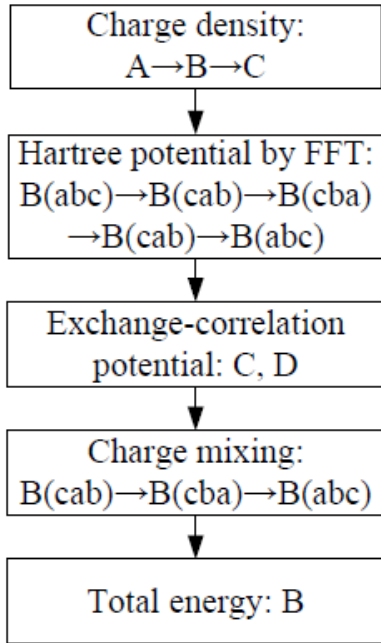
ダイヤモンド 16384 atoms, 19 processes



枝分かれCNT, 16 processes



グリッドデータの領域分割

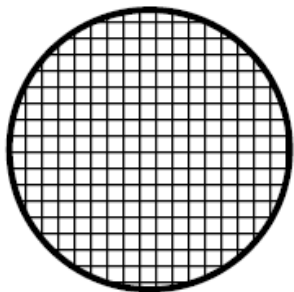


行列要素の計算、Poisson方程式の解法等で、ユニフォームメッシュが使用される。数万原子系ではその自由度は1億を超える。

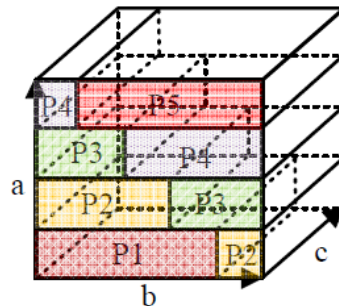
グリッド分割構造A,B,C,Dを構築し、それぞれの計算で最適な構造を選択。

分割構造間の通信が最小化される様に設計。

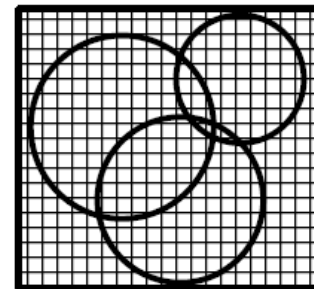
Structure A



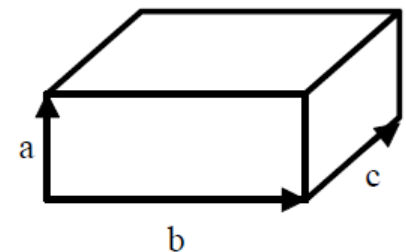
Structure B
(case of abc)



Structure C



Structure D

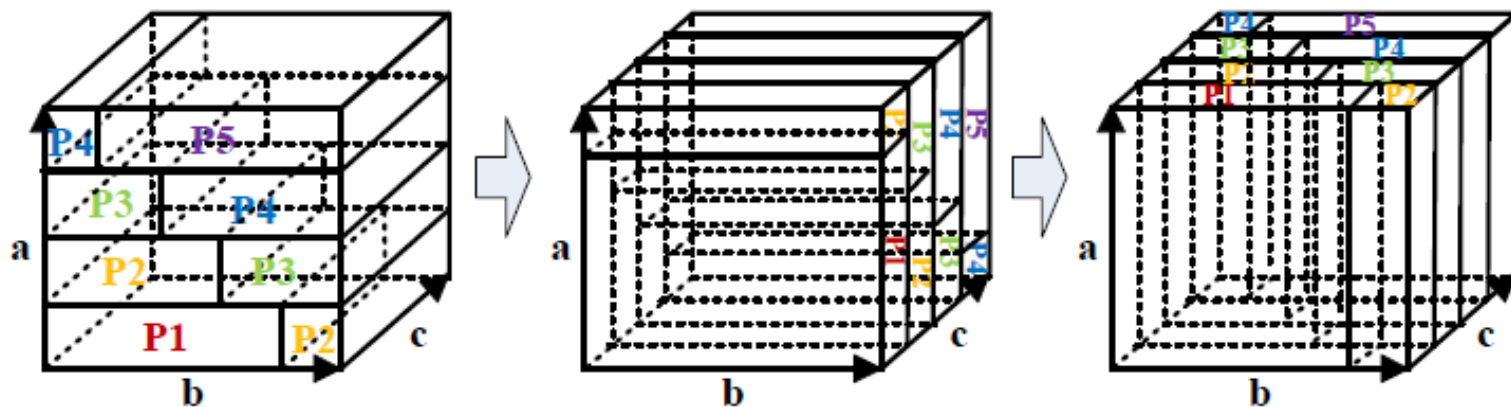


3D-FFTの2D並列化の分割方法

Row-wise型

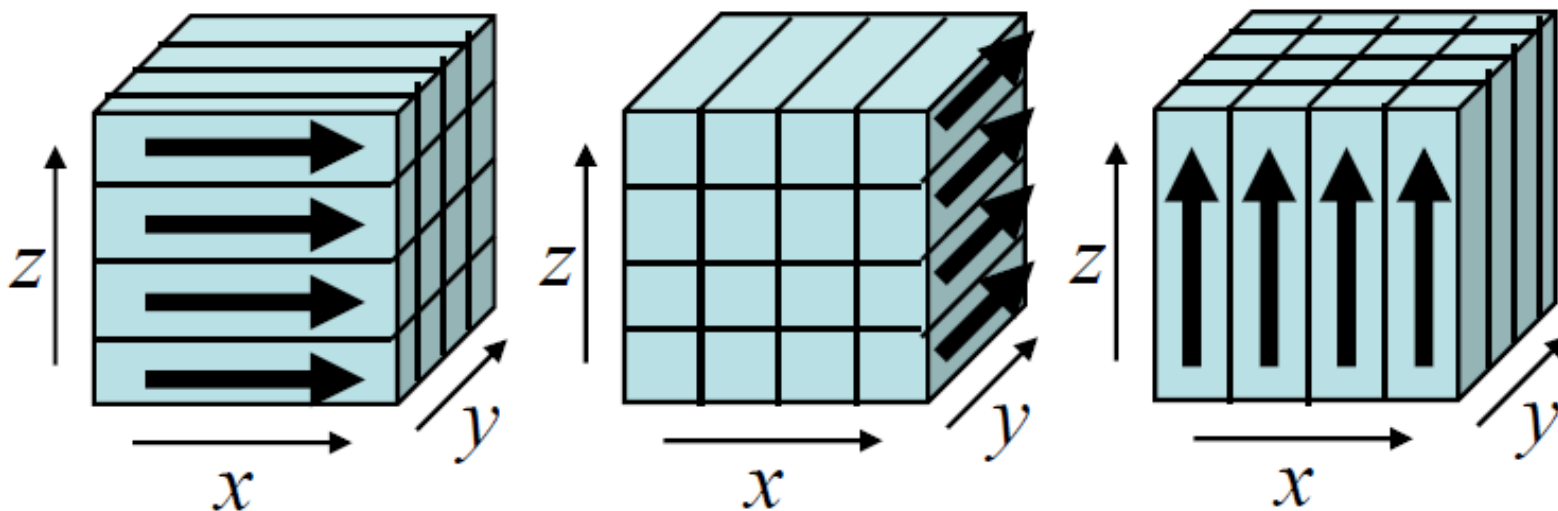
新しい領域分割法を提案

Duy and Ozaki, CPC 185, 153 (2014).



Pencil型

これまで用いられてきた領域分割法



通信量の比較：三つの並列化手法

Compared to 1D-parallelization, no increase of MPI communication up to N . Even at N^2 , just double communication.

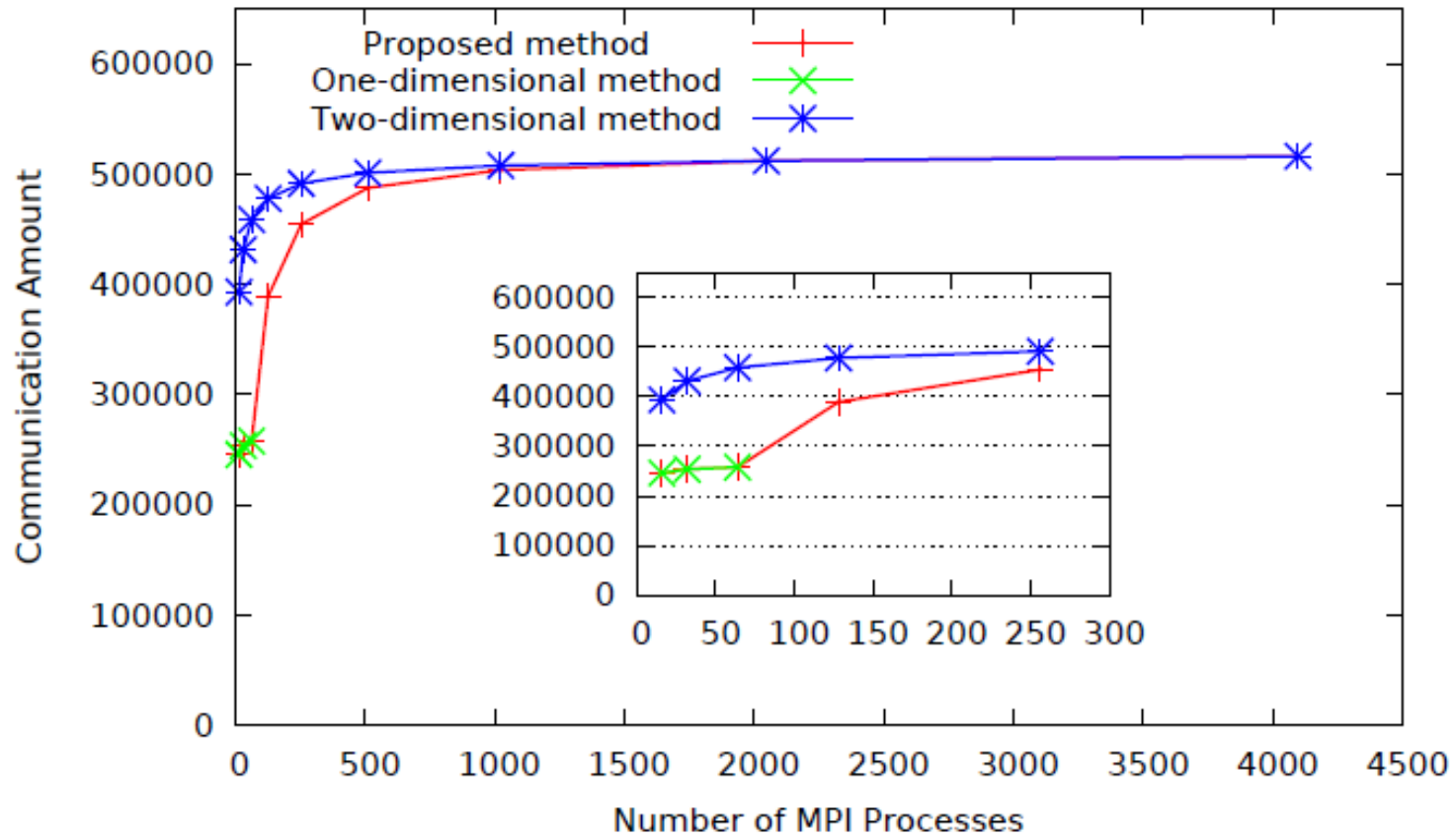
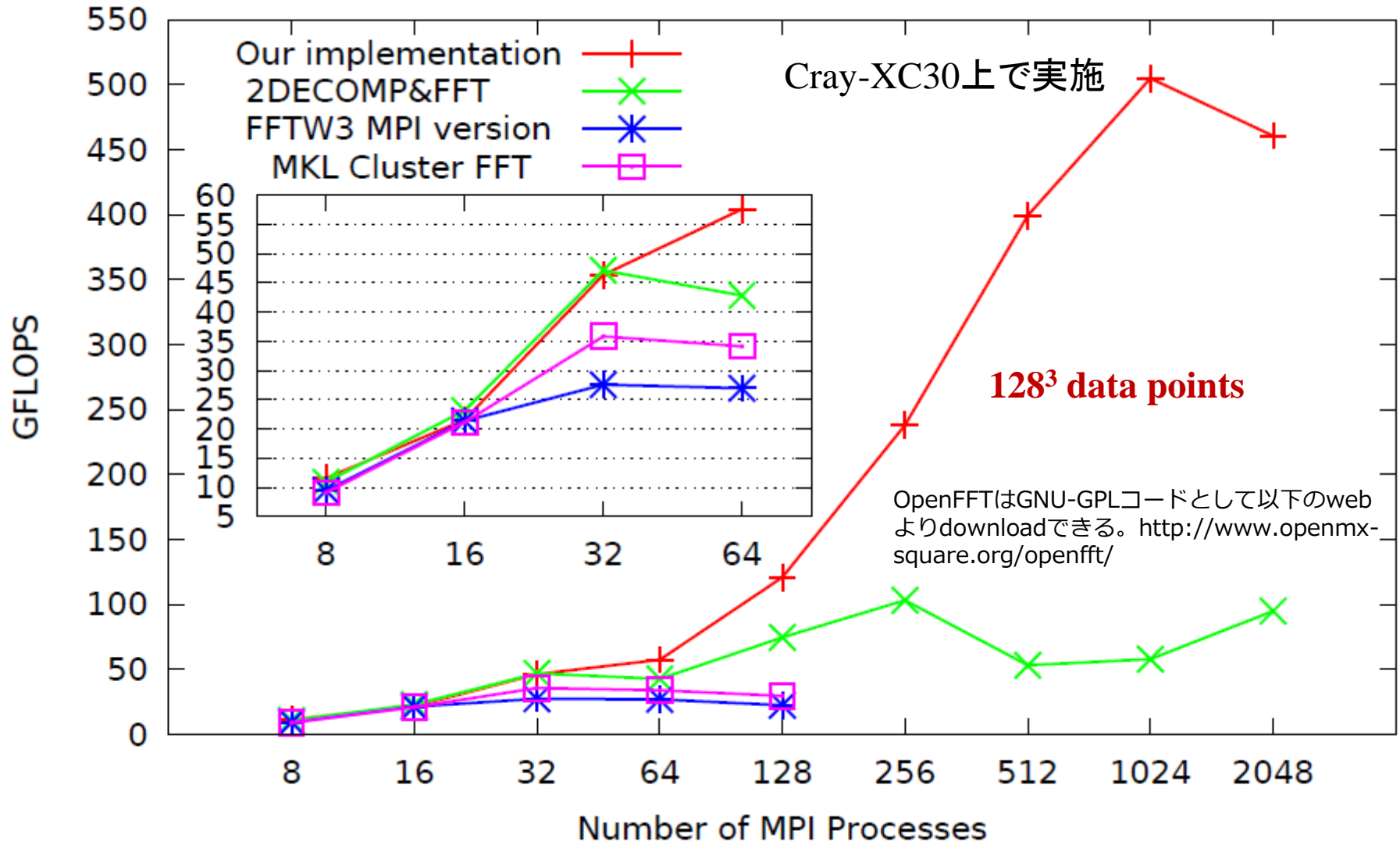


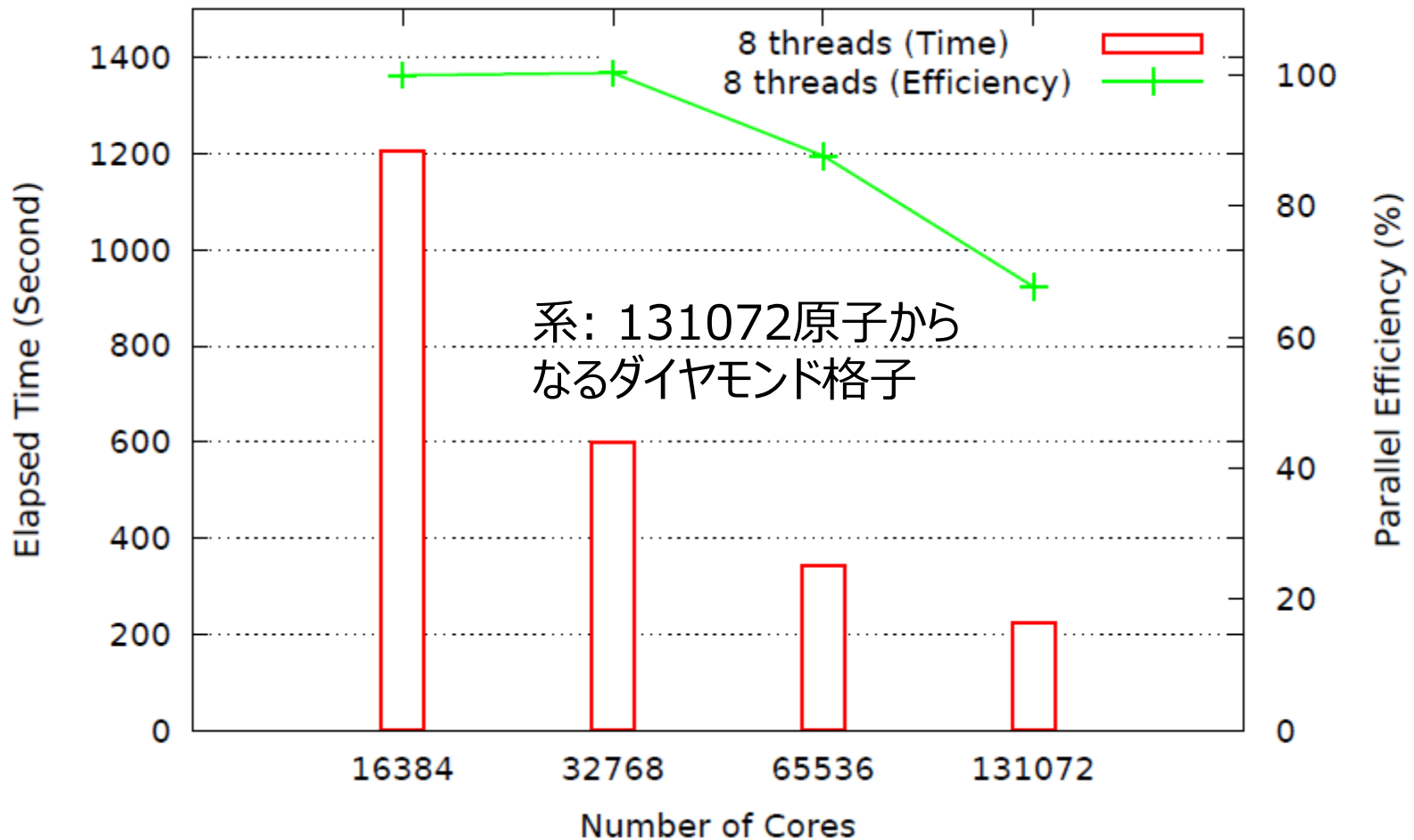
Figure 9: Comparison of communication amount in the parallelization of 3-D FFT in case of $64 \times 64 \times 64$ grid points ($N = 64$). The inset enlarges the left part of the main graph.

OpenFFTと他のライブラリとの比較

新しい並列化手法により高並列FFT計算が実現。



「京」上でのO(N)法の並列化効率



13万1072コアを使用しておよそ68%の並列化効率

オーダーN法の応用例

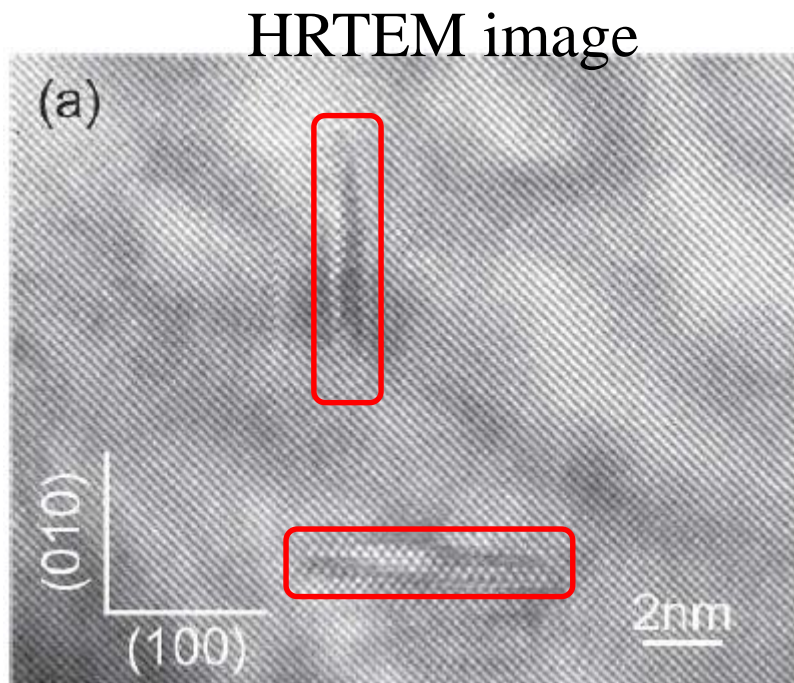
- bcc-鉄と炭化物の界面構造の計算

H. Sawada, S. Taniguchi, K. Kawakami, and T. Ozaki,
Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 21, 045012 (2013).

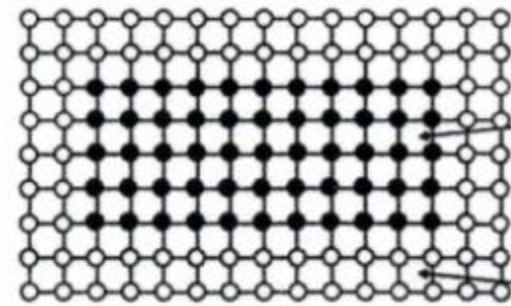
bcc-鉄中の炭化物の析出

By 新日鐵住金・澤田英明 氏

純鉄は構造材料としては強度が十分でない。炭化物の析出を利用し、強度・靱性の制御が行われる。

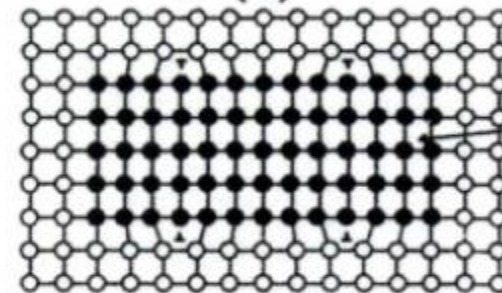


析出物: TiC, VC, NbC



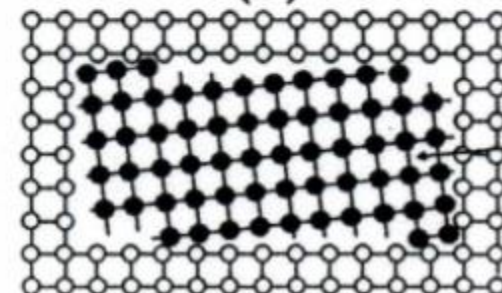
整合析出

(a)



準整合析出

(b)

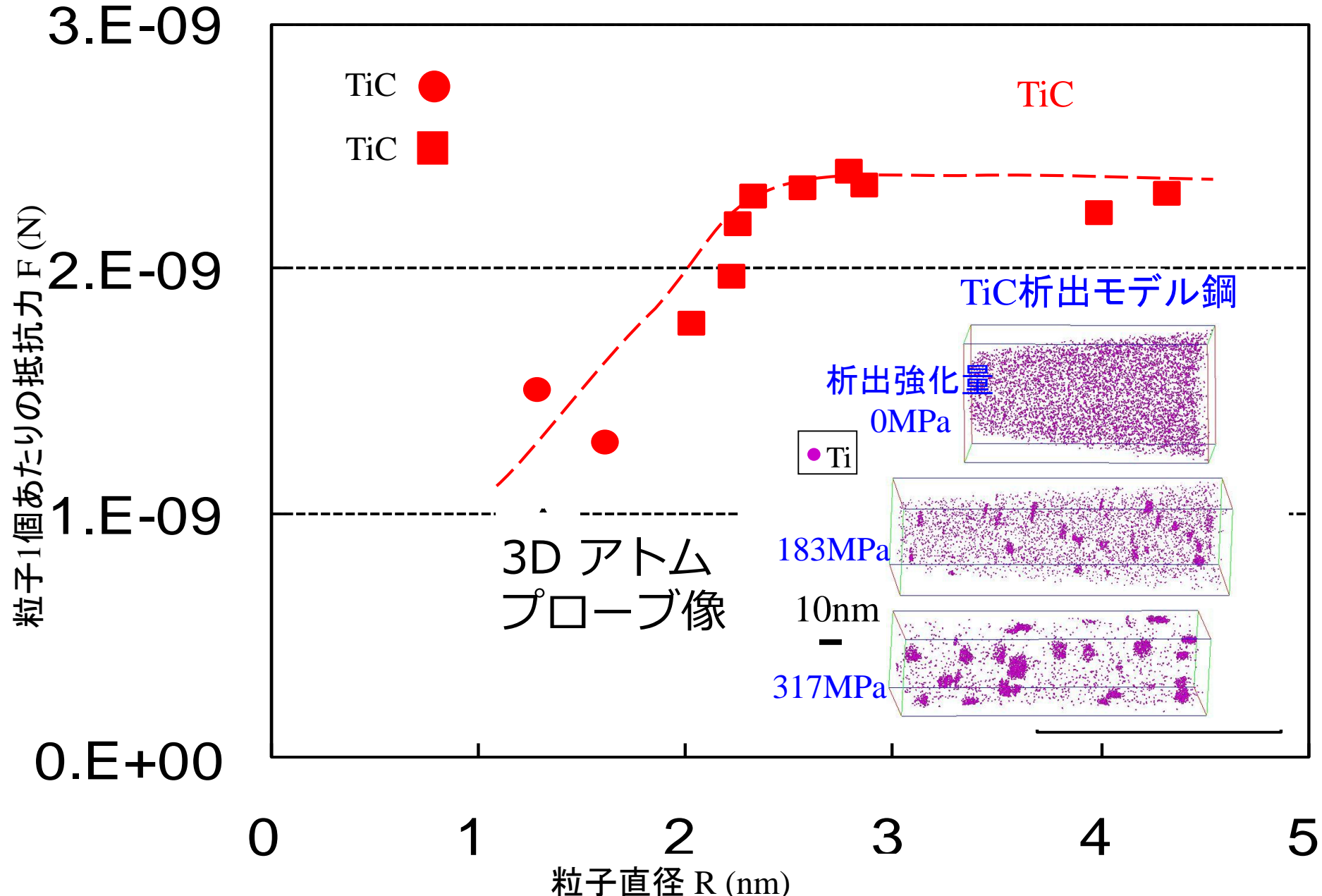


不整合析出

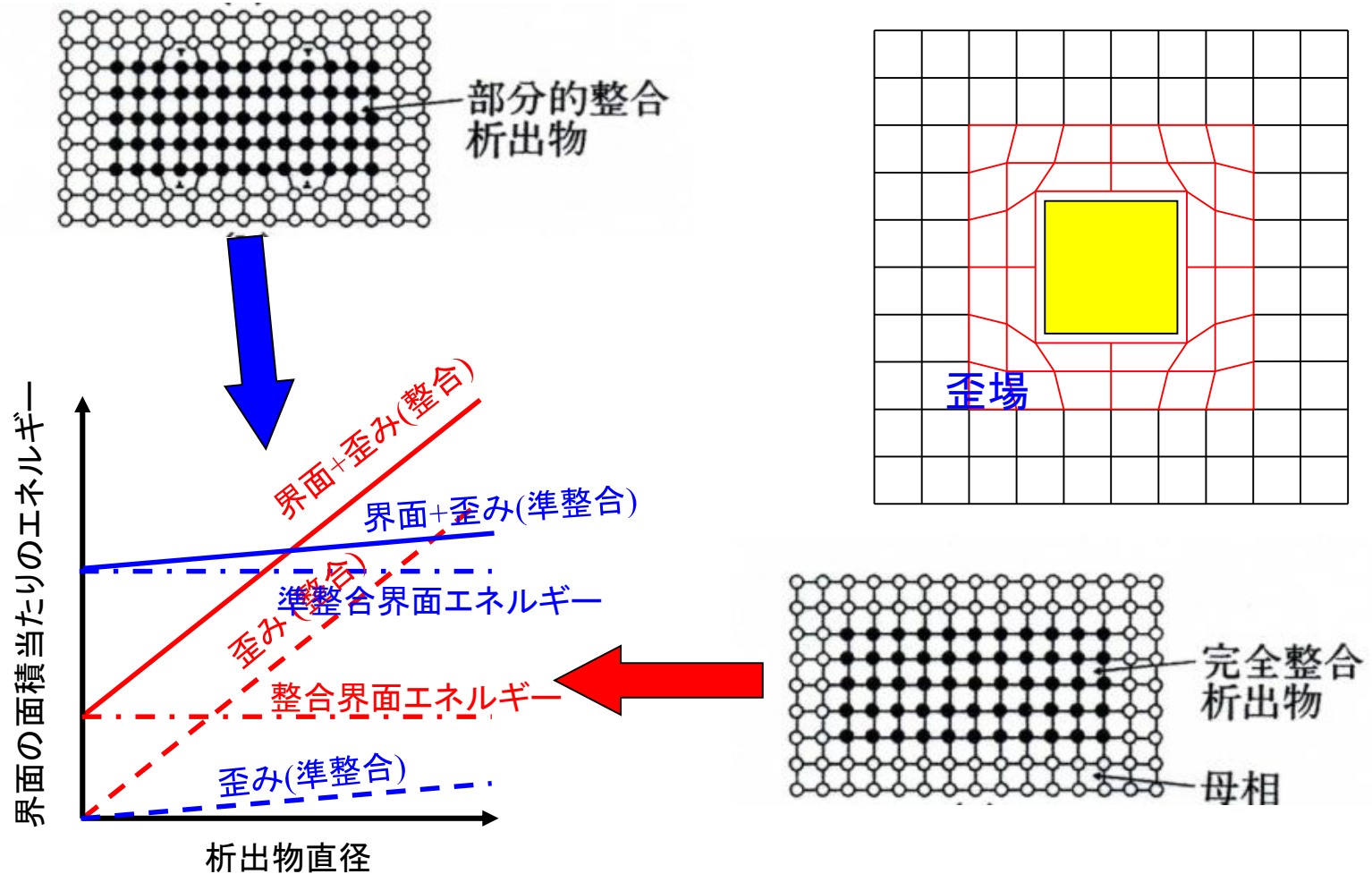
(c)

析出物直径と抵抗力

Y. Kobayashi, J. Takahashi and K. Kawakami, Scripta Mater. 67 (2012) 854

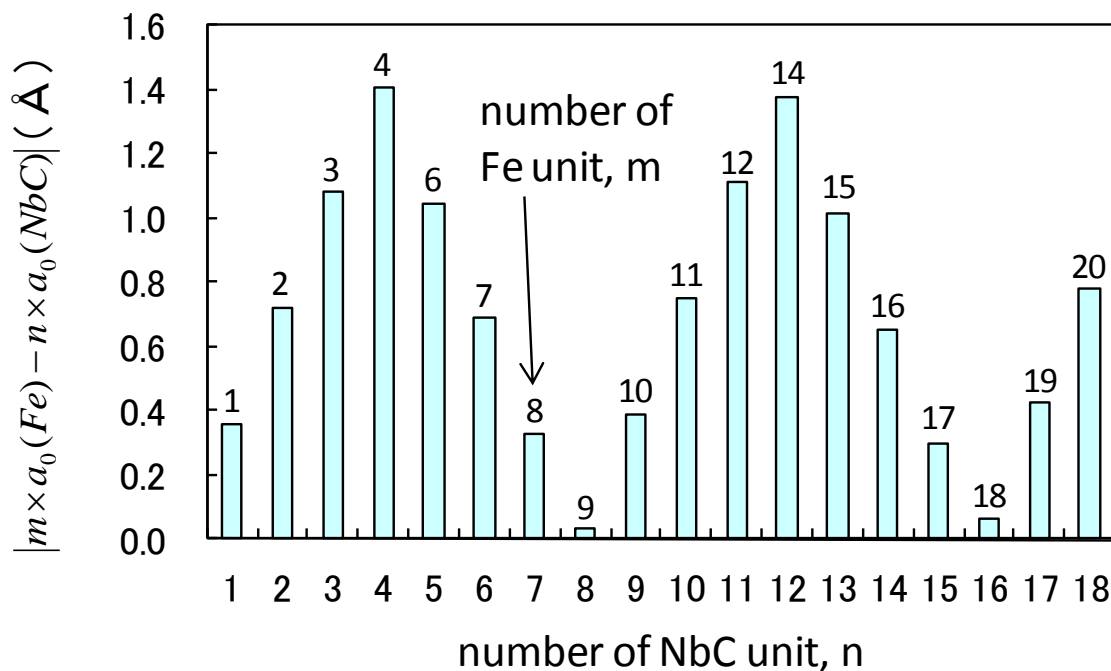


整合・準整合析出物の関係



部分整合格子の単位胞

部分整合格子の格子不整合の大きさ
Fe/NbCの場合



計算に必要な原子数

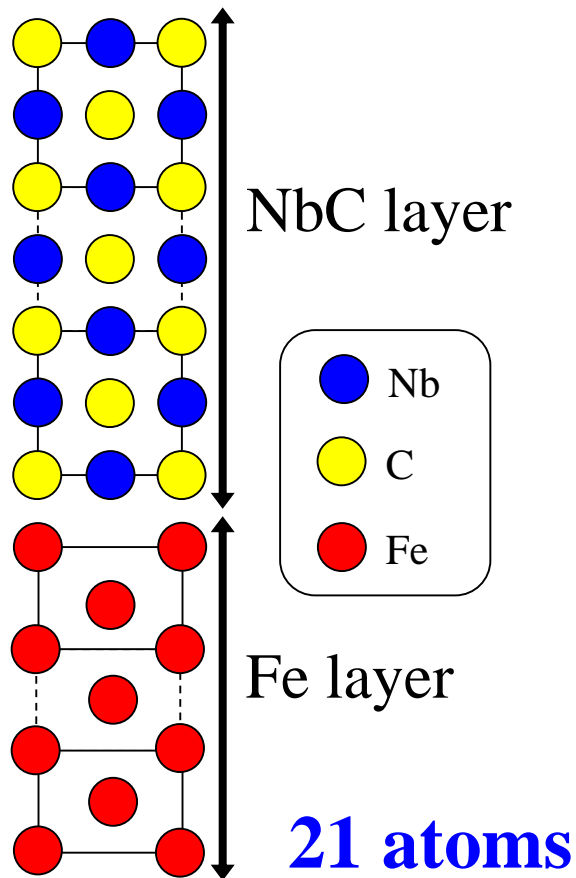
| # of layer | TiC Fe: 16 TiC: 15 | VC Fe: 36 VC: 35 | NbC Fe: 9 NbC: 8 |
|------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| 3 | 2118 | 11238 | 627 |
| 5 | 3530 | 18730 | 1045 |
| 7 | 4942 | 26222 | 1463 |

Structures of coherent and semi-coherent precipitates

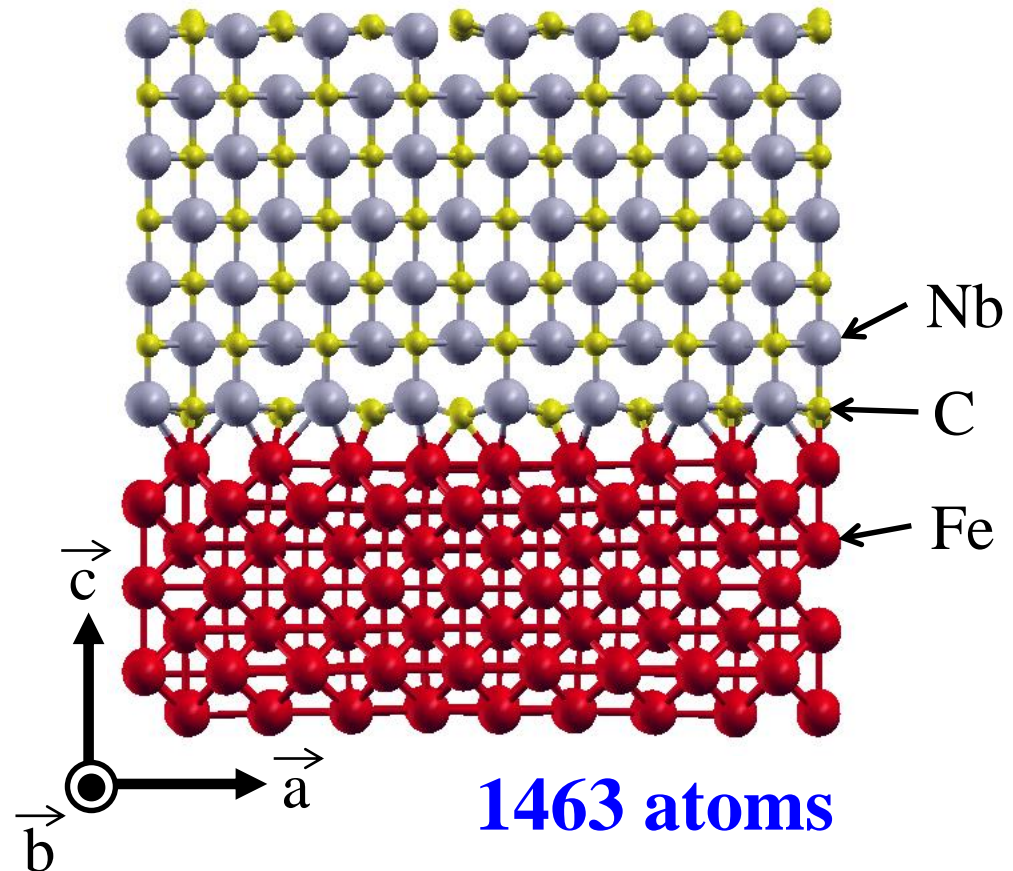
Baker-Nutting orientation:

(001) precipitate// (001) iron and $[100]$ precipitate//[110]iron

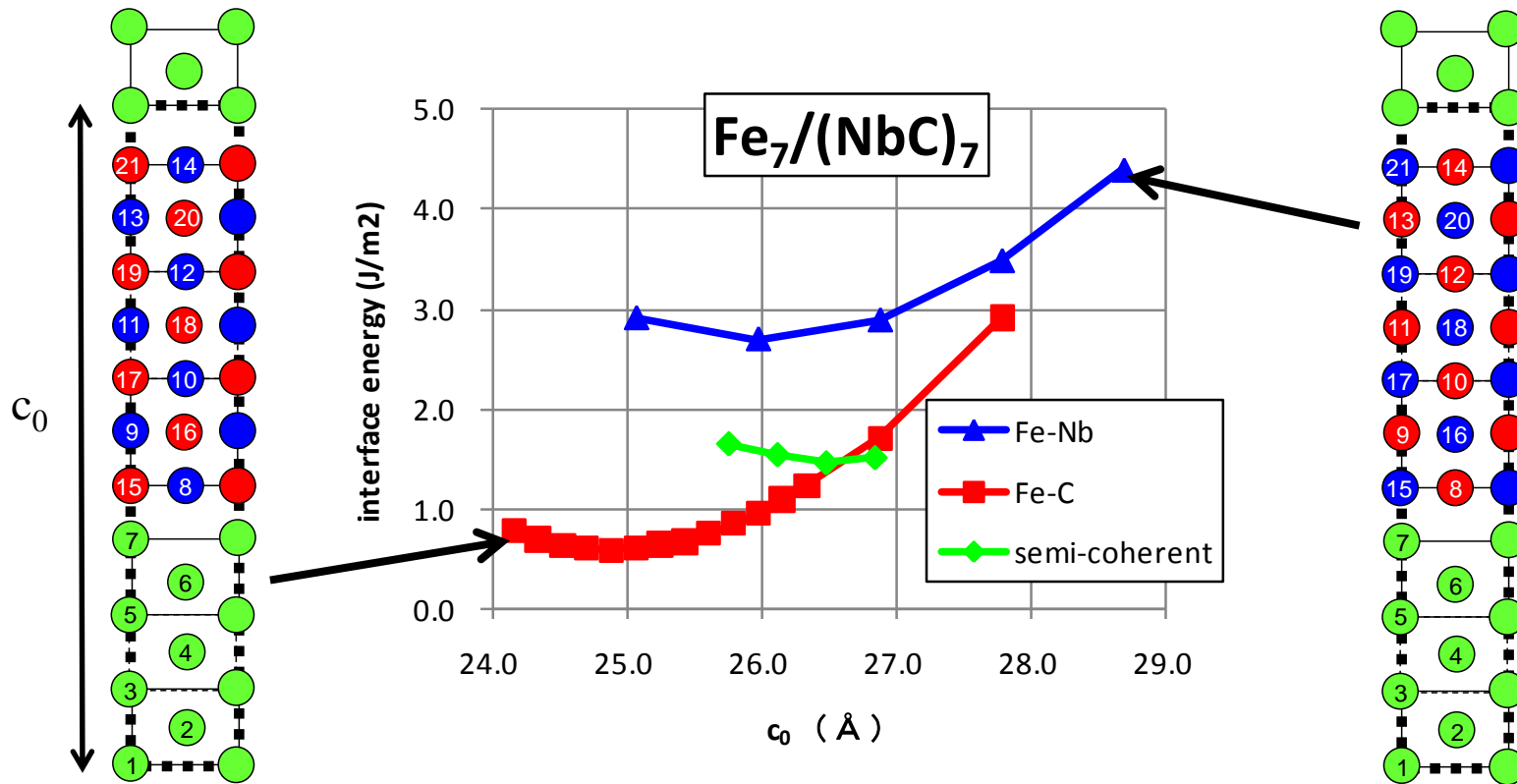
Coherent case



Semi-coherent case

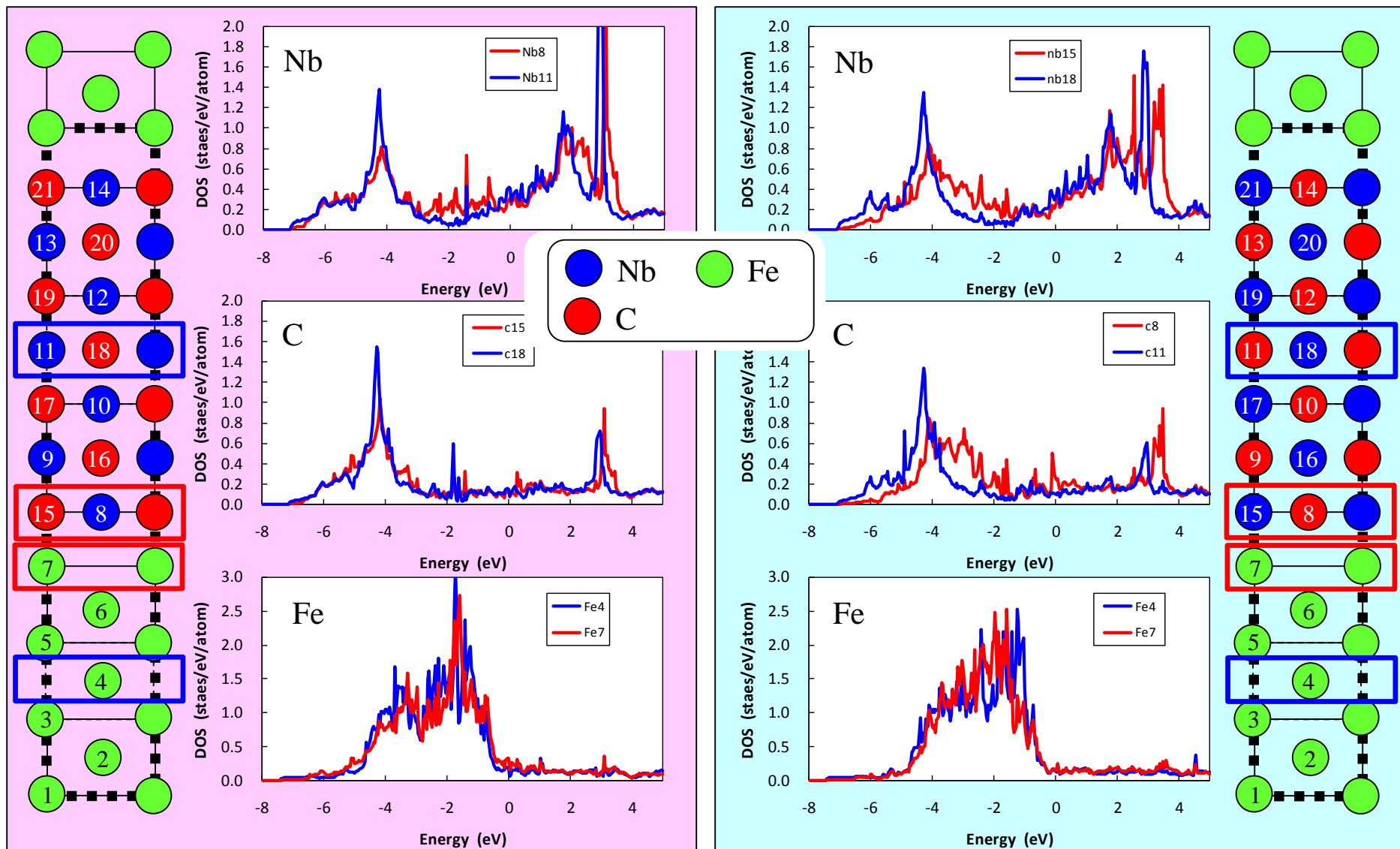


整合・部分整合析出の最適化計算

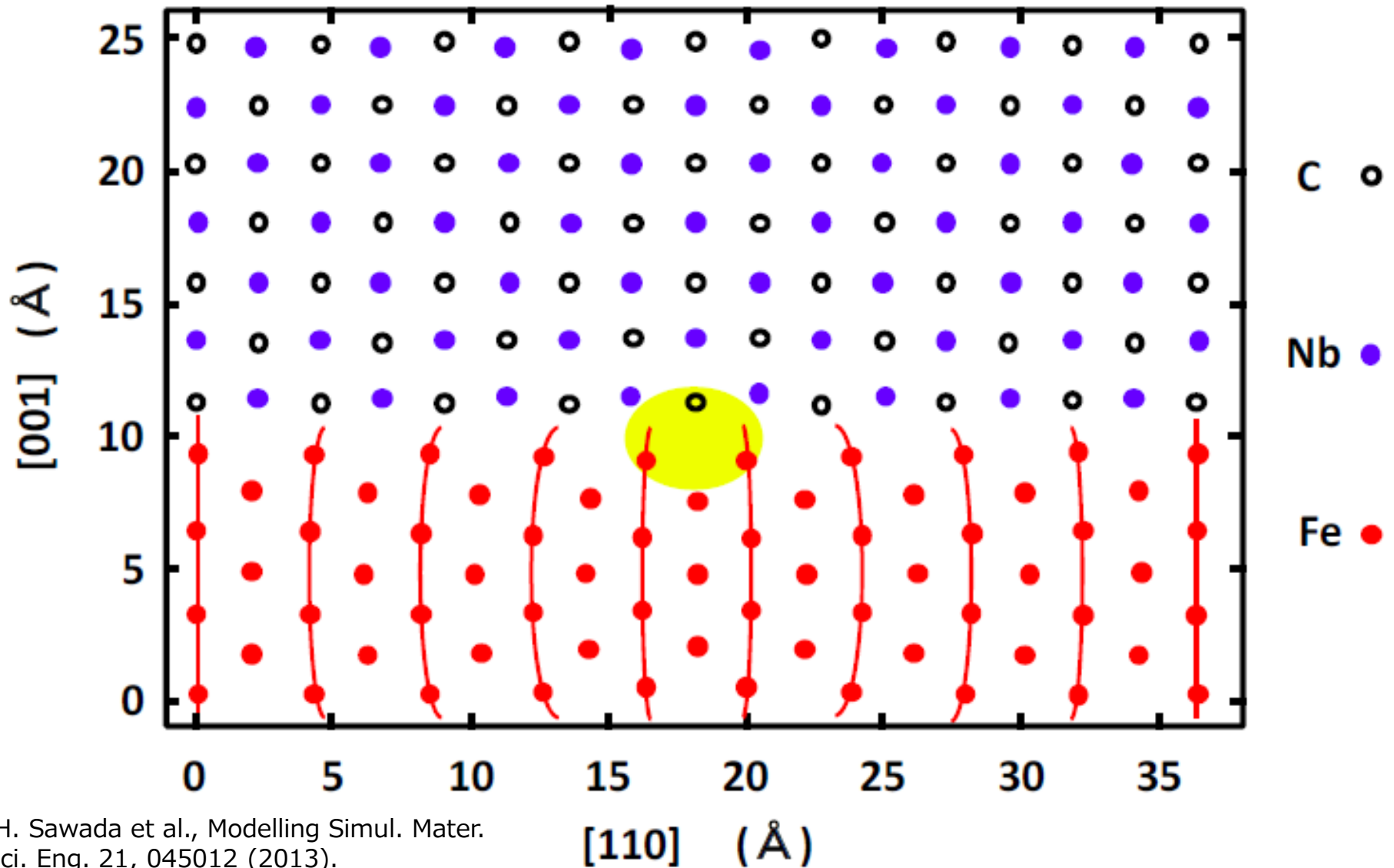


- 界面エネルギー： 整合 (Fe-C) < 部分整合 < 整合 (Fe-Nb)
- 部分整合でのFe相とNbC相の層間距離はFeとNbが近接する整合界面に近い

界面における局所状態密度

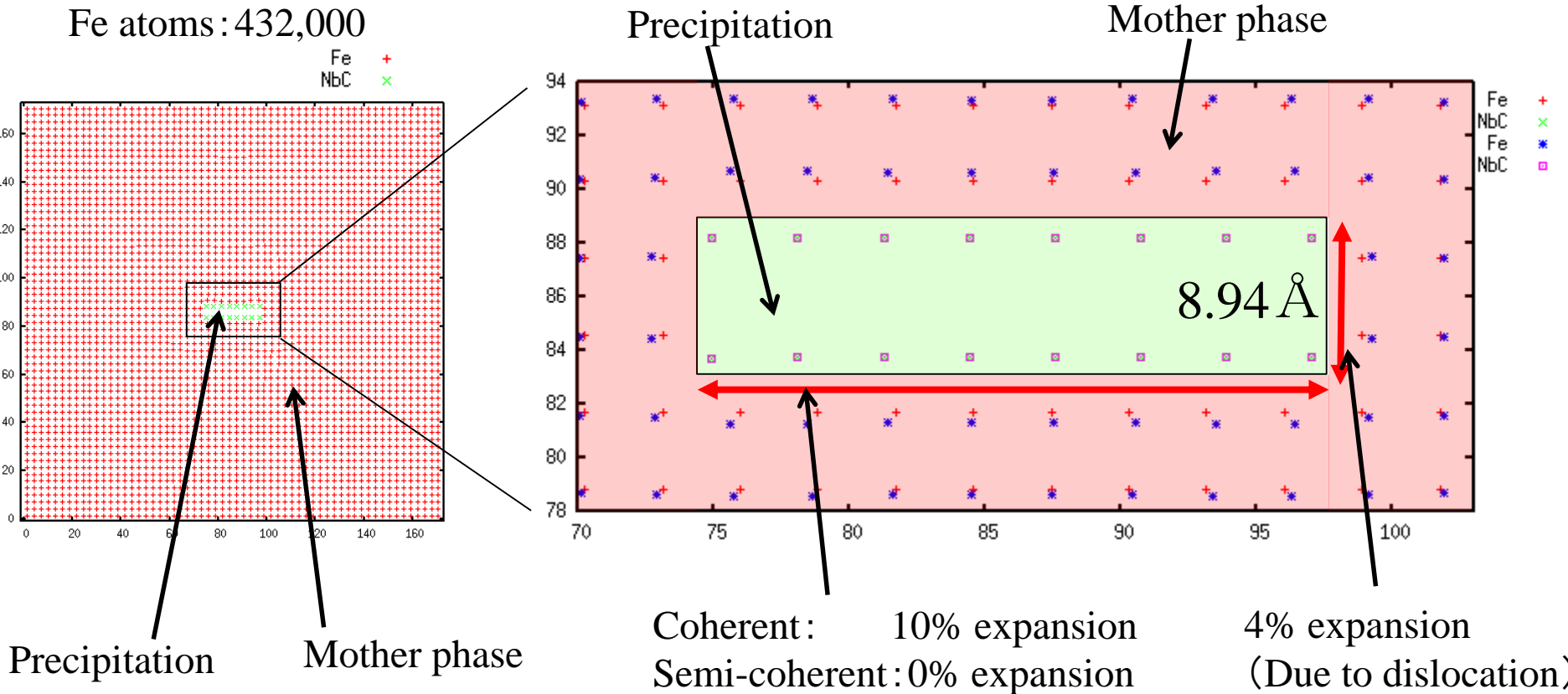


部分整合析出における界面構造

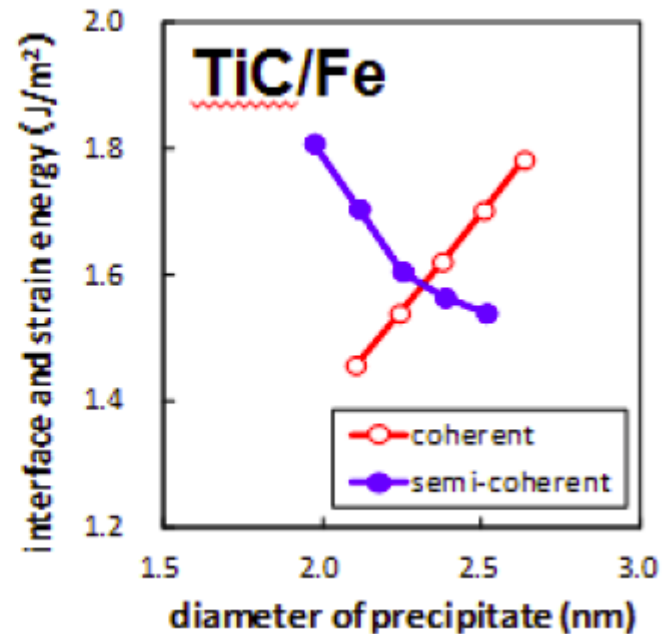
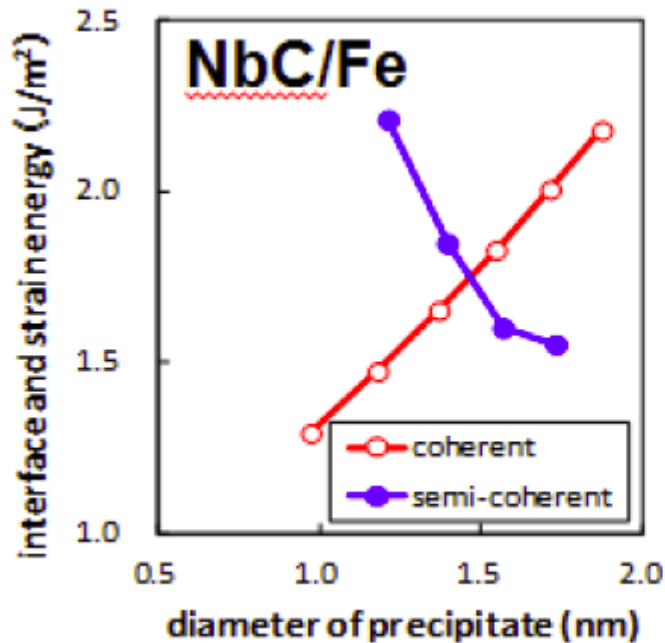


歪みエネルギーの推定

Model potential method: Finnis-Sinclair



整合/部分整合構造の遷移



計算値

2.3 nm

実験

2~3 nm

TEM像と硬さ試験より見積もられた値

Kobayashi et al., Scripta Materialia 67, 854 (2012).

低次スケーリング数値厳密対角化法

T. Ozaki, PRB **75**, 035123 (2007).

T. Ozaki, PRB **82**, 075131 (2010).

Density functionals as a functional of ρ

Density functionals can be rewritten by the first order reduced density matrix: ρ

$$E_{\text{tot}}[n, \rho] = \text{Tr}(\rho H_{\text{kin}}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \\ + \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n]$$

where the electron density is given by ρ

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} \rho_{ij} \chi_j(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r})$$

All we need to calculate

1. Non-zero matrix elements of H and S
2. Density matrix corresponding to the non-zero matrix elements

Main difficulty: ‘diagonalization’

$O(N^3)$ method - Numerically exact diagonalization

Householder+QR method

Conjugate gradient (CG) method

Davidson method

Even if basis functions are localized in real space, Gram-Schmidt (GS) type method is needed to satisfy orthonormality among eigenstates, which results in $O(N^3)$ for the computational time.

$O(N)$ method - can be achieved in exchange for accuracy.

$O(N)$ Krylov subspace method,

DC, DM, OM methods, etc..

$O(N^{2\sim})$ method

Is it possible to develop $O(N^{2\sim})$ methods without introducing approximations? → **No more GS process.**

対角化: 直交化を避けることは可能か?

1. Green関数法

$$\rho = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dE G(E + i0^+) f\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right)$$

2. 密度行列法

LNV, PRB 47, 10891 (1993)

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \rho} = 0 \quad \Omega = \text{Tr} \left[(3\rho^2 - 2\rho^3)(H - \mu I) \right]$$

H, S

ρ

3. 反復法

$$|d_{n+1}\rangle = (H - \varepsilon_n S)^{-1} S |c_n\rangle$$

低次スケーリング数値厳密対角化法

1. 必要な密度行列要素のみを留数定理で計算

$$\rho = M^{(0)} + \text{Im} \left(-\frac{4i}{\beta} \sum_{p=1}^{\infty} G(\alpha_p) R_p \right)$$

2. 必要なGreen関数成分のみを“入れ子分解”法とLDL^T分解から導出した漸化式で計算

特徴

| | |
|--------|---------------------|
| 計算コスト: | 3乗以下 |
| 計算精度: | 数値厳密 |
| 適用性: | 絶縁体&金属を区別しない |
| 次元性: | 1D, 2D, 3D全てに適用可能 |
| 並列性: | 高い並列性を有している |
| 基底関数: | 局在基底(PAO, FEM, FD等) |

Fermi関数の連分数表示

PBR 75, 035123 (2007).

$$\frac{1}{1 + \exp(x)} = \frac{1}{2} - \frac{x}{4} \left(\frac{1}{\left(\frac{x}{2}\right)^2} + 1 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{3 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{5 + \frac{\dots}{(2M-1)+ \dots}} \right)$$

Hu et al., JCP 133, 101106 (2010)

Karrasch et al., PRB 82, 125114 (2010).

Lin Lin et al., Chinese Annals of
Mathematics (CAM), Ser. B.

- $Q = O(\beta E_M)$, Goedecker (1999)
- $Q = O((\beta E_M)^{1/2})$, Head-Gordon et al. (2003)
- $Q = O((\beta E_M)^{1/3})$, Ozaki (2007)

連分数展開と一般化固有値問題

連分数展開は一般化固有値問題に変換できる。→ 極の計算は固有値問題に

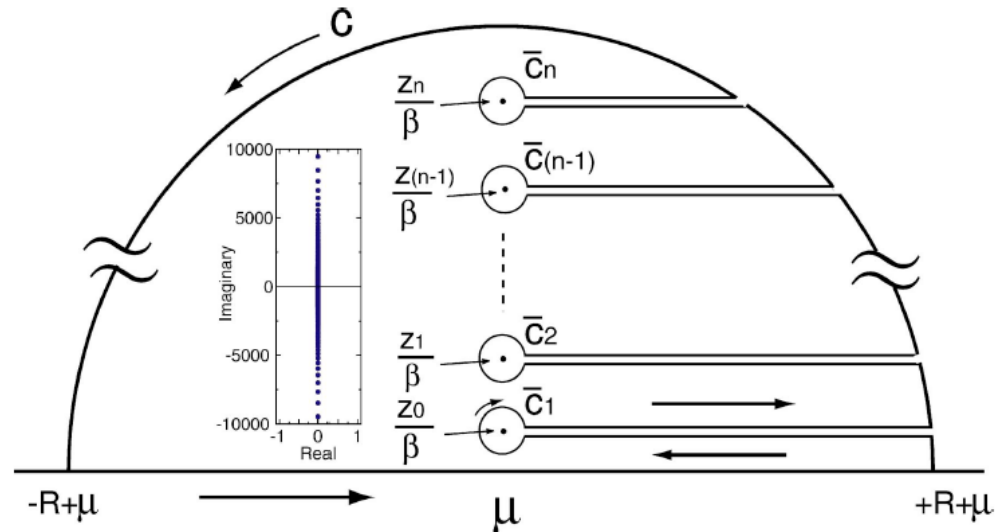
$$\frac{1}{1 + \exp(x)} \simeq \frac{1}{2} - \frac{x}{4} \{(ixB - A)^{-1}\}_{11}$$

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & & 0 \\ 0 & -3 & 0 & \\ & 0 & -5 & 0 \\ & & \dots & \dots \\ 0 & & & -(2M-1) \end{pmatrix}$$

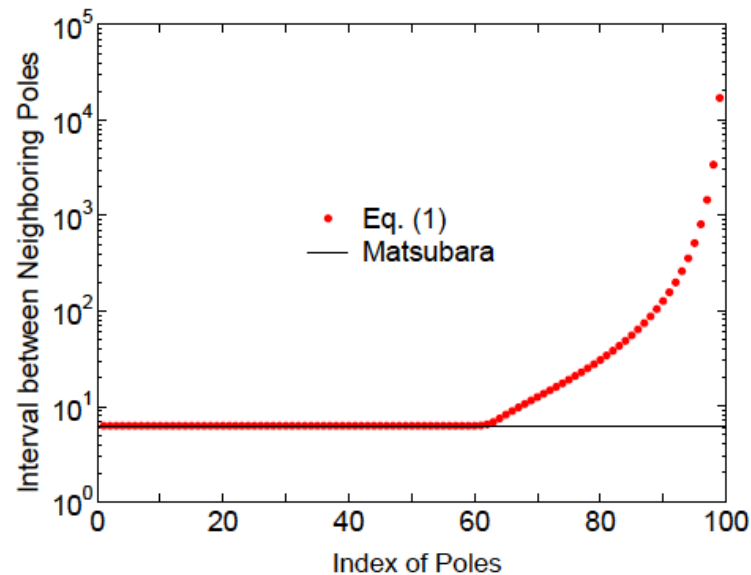
$$B = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & & & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & & \\ & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & \\ & & \dots & \dots & \dots \\ 0 & & & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

極の分布と留数積分

連分数展開の極は虚数軸にある。



極の分布は非常に特徴的。最初は $2n$ の間隔(松原極と同じ)。実軸から離れるに従い、急激に間隔が大きくなる。→ グリーン関数の構造と一致し、収束が高速化されることが期待される。



Convergence of ρ w.r.t. poles

The calculation of ρ can be expressed by a contour integration:

$$\begin{aligned}
 \rho_{ij} &= \sum_k f\left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right) \langle \chi_i | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \chi_j \rangle, \\
 &= -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dE f\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) G_{ij}(E + i0^+), \\
 &= M_{ij}^{(0)} + \text{Im} \left[-\frac{4i}{\beta} \sum_{p=1}^{\infty} G_{ij}(\alpha_p) R_p \right], \quad \begin{array}{l} M_{ij}^{(0)} = \text{Im} \left[-\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE G_{ij}(E + i0^+) \right] \simeq iR G(iR) \\ \alpha_p = \mu_0 + i\frac{z_p}{\beta} \end{array} \\
 &= M_{ij}^{(0)} + \text{Im} \left[-\frac{4i}{\beta} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_k \frac{\langle \chi_i | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \chi_j \rangle}{\alpha_p - \varepsilon_k} R_p \right], \quad \text{Lehmann rep.} \\
 &= M_{ij}^{(0)} + \sum_k \text{Im} \left[-\frac{4i}{\beta} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\langle \chi_i | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \chi_j \rangle}{\alpha_p - \varepsilon_k} R_p \right],
 \end{aligned}$$

The analysis shows that the number of poles for each eigenstate for a sufficient convergence does not depend on the size of system if the spectrum radius does not change. \rightarrow The scaling property is governed by the calculation of G .

Convergence property of the contour integration

Total energy of aluminum as a function of the number of poles by a recursion method at 600 K.

Nicholson et al., PRB
50, 14686 1994

| Poles | Proposed | $\frac{1}{1+(1+\frac{x}{n})^n}$ | Matsubara |
|-------|------------------|---------------------------------|------------------|
| 10 | -42.933903047211 | -33.734015919550 | -39.612354360046 |
| 20 | -47.224346653790 | -33.623477214678 | -39.849746603905 |
| 40 | -48.323790725570 | -33.346245616679 | -40.216055898502 |
| 60 | -48.324441992259 | -33.143128624551 | -39.676965494522 |
| 80 | -48.324441994952 | -32.870752577236 | -43.523770052176 |
| 150 | -48.324441994952 | -33.837428496424 | -41.836938942518 |
| 200 | | -33.418012271726 | -42.543354202255 |
| 250 | | -34.003411636691 | -43.024756221080 |
| 300 | | -34.003236479262 | -43.466729654170 |
| 350 | | -48.324440028792 | -43.834528739677 |
| 400 | | -48.324440274509 | -44.185100655185 |
| 600 | | -48.324440847749 | -45.233651519749 |
| 1000 | | -48.324441306517 | -46.331692884149 |
| 2000 | | -48.324441650693 | -47.202779497545 |
| 5000 | | -48.324441857239 | -47.921384128418 |
| 10000 | | -48.324441926094 | -48.122496320516 |

The energy completely converges using only 80 poles within double precision.

How can Green's function be evaluated ?

- The Green's function is the inverse of a sparse matrix $(ZS-H)$.

$$G(Z) = (ZS - H)^{-1}$$

- Selected elements of $G(Z)$, which correspond to non-zero elements of the overlap matrix S , are needed to calculate physical properties.

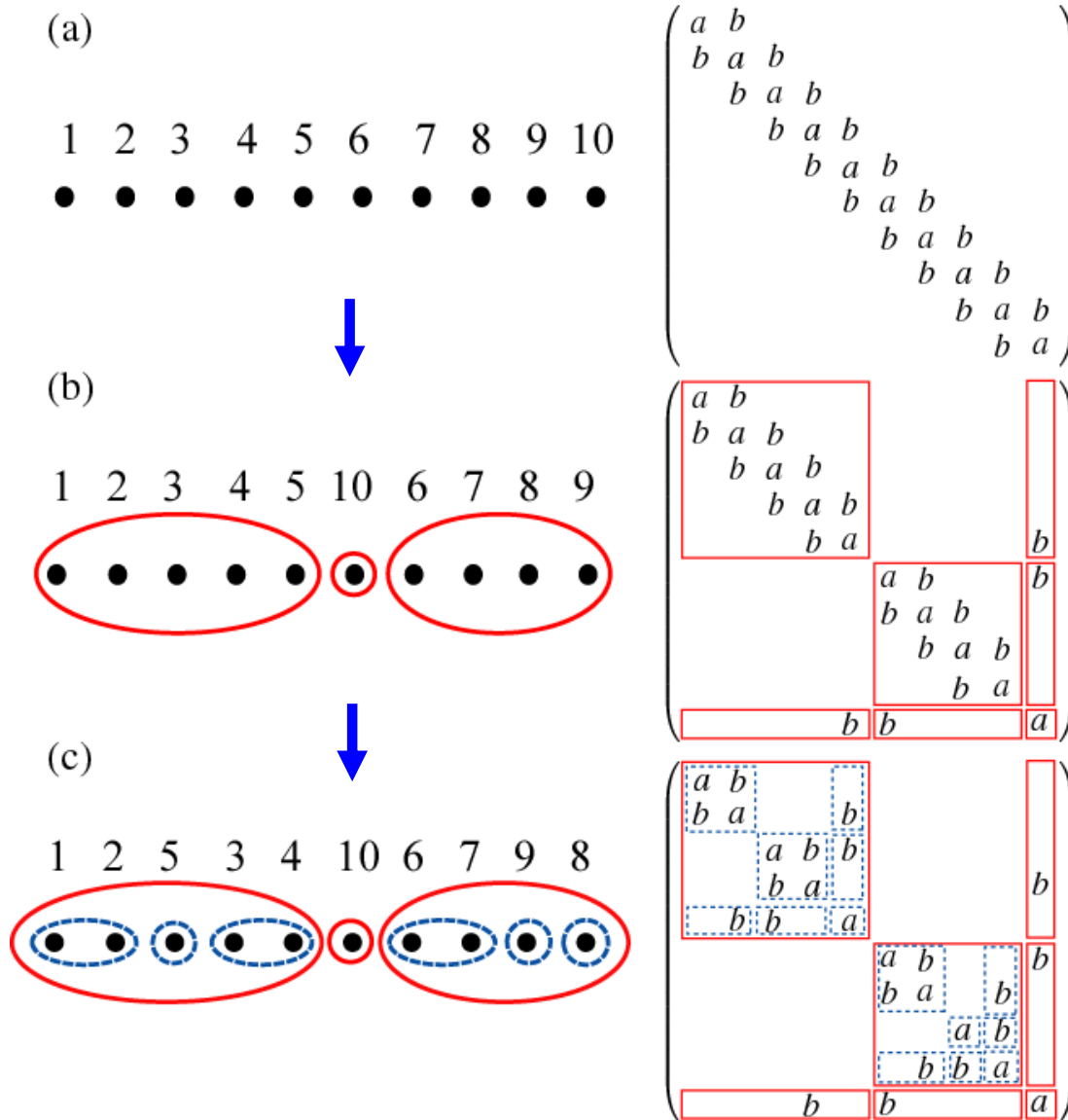
Our idea

1. Nested dissection of $(ZS-H)$
2. LDL^T decomposition for the structured matrix

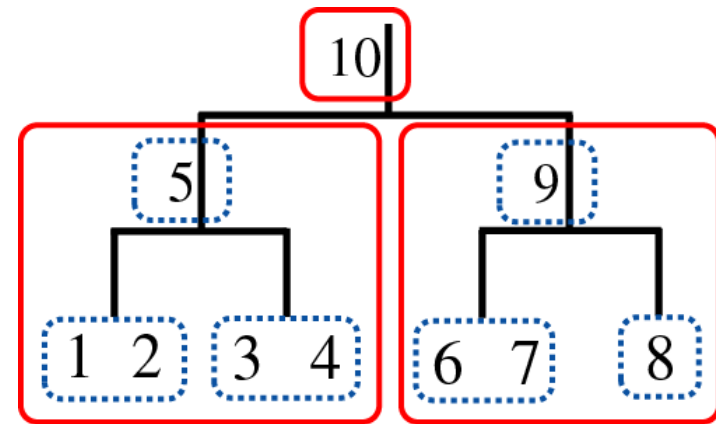
→ a set of recurrence relations

入れ子分解(nested dissection)法

George, SIAM J. Numer. Anal. 10, 345 (1973).



相互作用は二元ツリー構造にマップされる。



Nested dissection of a sparse matrix

(i)-(v)のプロセスをドメイン毎に再帰的に行い、系のnested dissectionを行う。

(i) オーダリング:

各軸方向で基底座標に基づき基底関数を整列。

(ii) スクリーニング:

長いテールを持った基底関数をセパレーターに押し込む。

(iii) 出発核:

最も重なり数が少ない基底関数を出発核とする。

(iv) 核成長:

出発核から徐々に核を成長させ、 $|N_0 - N_1| + N_s$ を最小化する核の成長段階を探す。

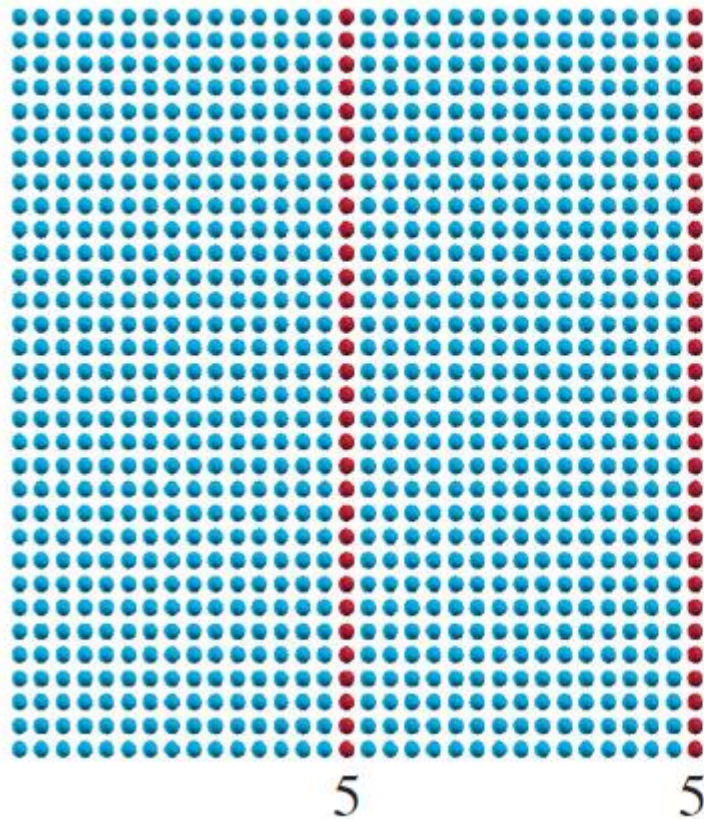
N_0 : ドメイン0内の基底数
 N_1 : ドメイン1内の基底数
 N_s : セパレーター内の基底数

(v) Dissection:

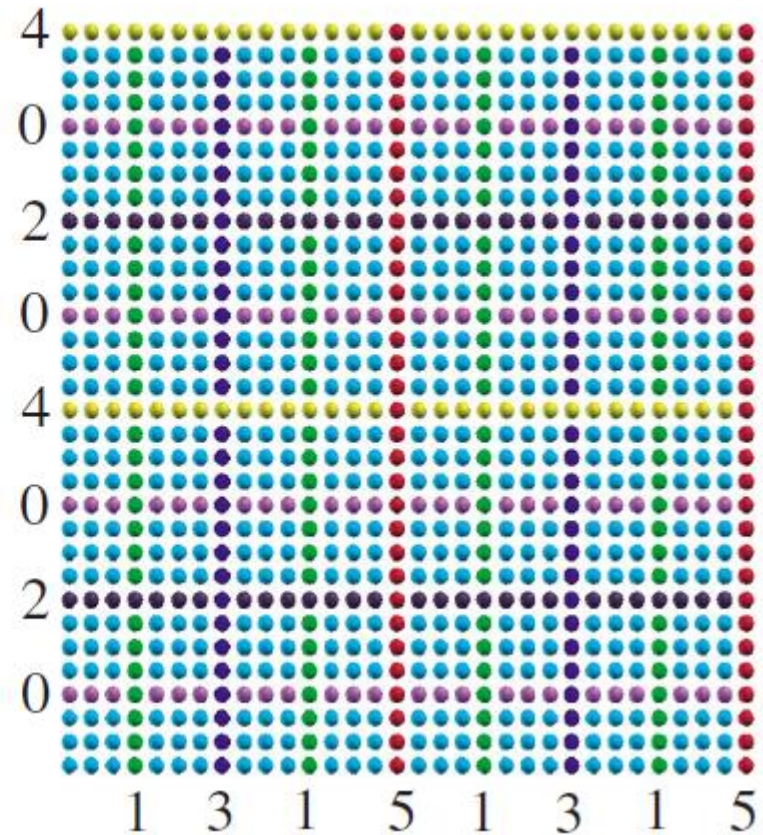
(i)-(iv)の過程を全ての軸方向に行い、 $|N_0 - N_1| + N_s$ を最初化する軸方向でdissectionを実施。

Square lattice for the nested dissection

(a)



(b)



Schur補元による逆行列計算 #1

A matrix X can be factorized using a Schur complement into a LDL^T form.

$$X = \begin{pmatrix} A & B^T \\ B & C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & \\ L & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & \\ & S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & L^T \\ & I \end{pmatrix}$$

$$L = BA^{-1}$$

$$S = C - BA^{-1}B^T$$

Then, the inverse of X is given by

$$X^{-1} = \begin{pmatrix} A^{-1} + L^T S^{-1} L & -L^T S^{-1} \\ -S^{-1} L & S^{-1} \end{pmatrix}$$

Schur補元による逆行列計算 #3

Lを漸化式により計算

$$V_{p,m+1,n}^T = \begin{pmatrix} V_{p,m,2n}^T \\ V_{p,m,2n+1}^T \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} L_{m,2n}^T \\ L_{m,2n+1}^T \\ -I \end{pmatrix} Q_{p,m+1,n}^T$$

$$L_{p,n} = V_{p,p,n}$$

Lを利用してさらに漸化式により逆行列を計算

$$X_{p+1,n}^{-1} = \begin{pmatrix} X_{p,2n}^{-1} & & \\ & X_{p,2n+1}^{-1} & \\ & & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} Y_{p,2n}^T L_{p,2n} & & -Y_{p,2n}^T \\ & Y_{p,2n+1}^T L_{p,2n+1} & -Y_{p,2n+1}^T \\ -Y_{p,2n} & -Y_{p,2n+1} & S_{p,n}^{-1} \end{pmatrix}$$

計算アルゴリズム

loop for finding μ {

loop of poles for (1) contour int. { \rightarrow MPI
parallelization

(2) Inverse calculation by the recurrence
relations.

\rightarrow OpenMP parallelization

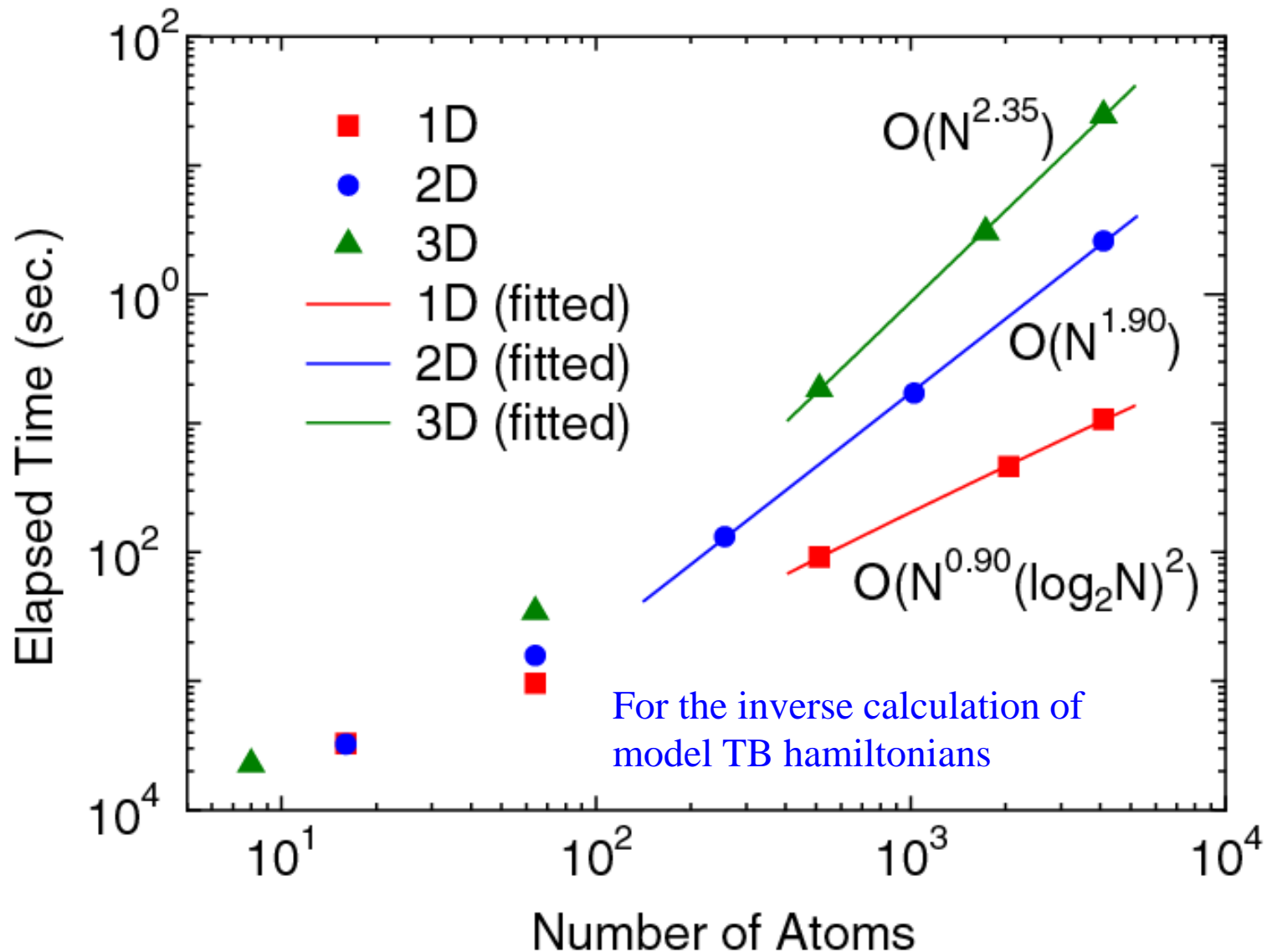
}

(3) Calculate the total number of electrons

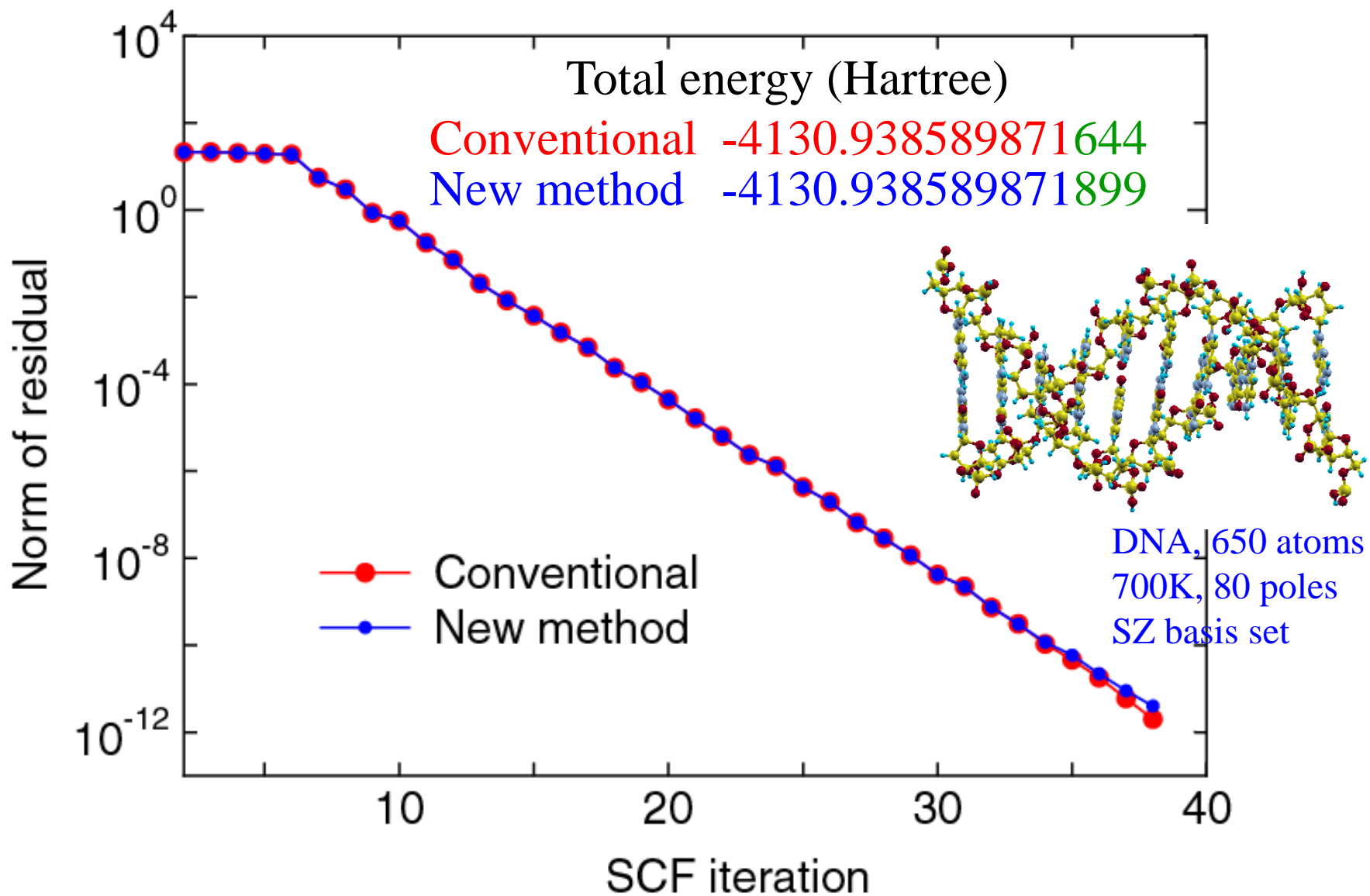
(4) Correct μ by the Muller method (準ニュートン法)

}

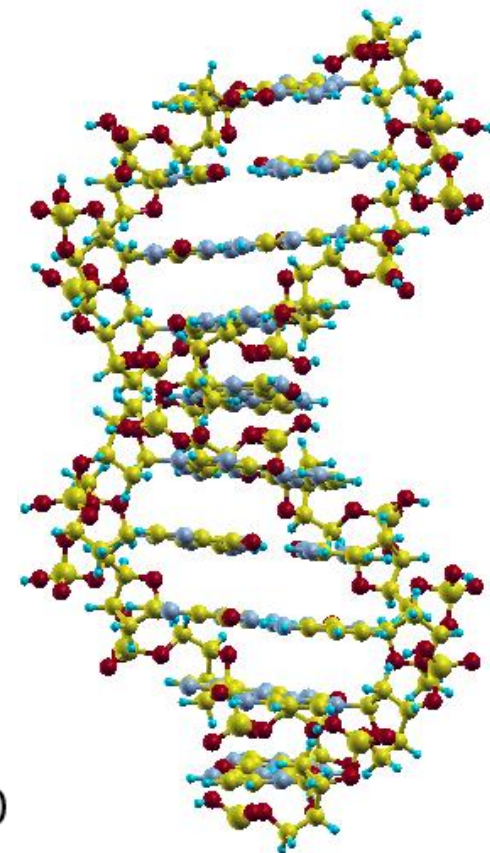
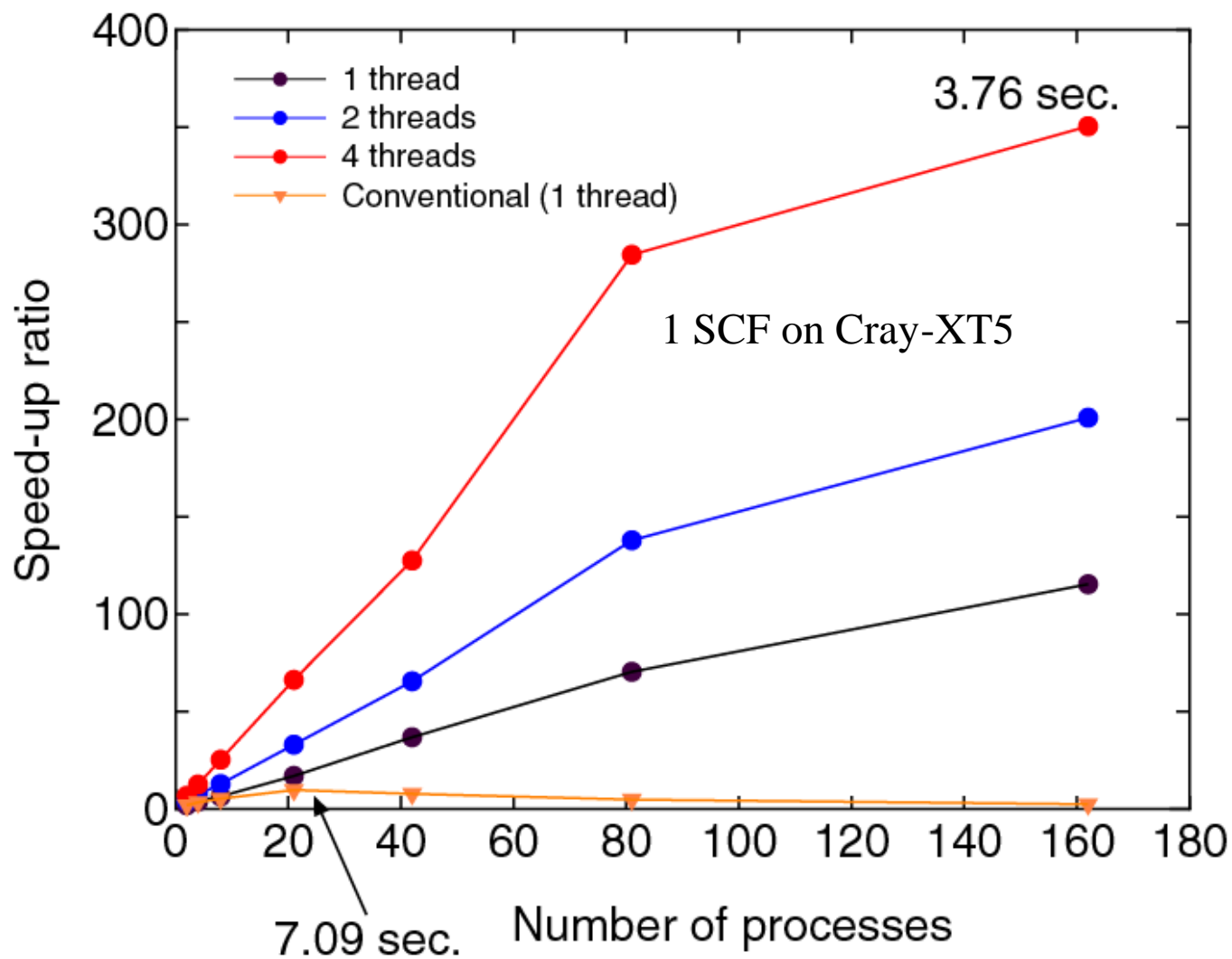
計算時間の実測



従来法との計算精度の比較



並列効率



まとめ

- オーダーN法の定式化は通常、KSハミルトニアン of 疎行列性に基づいている。疎行列構造を与える様々な方法が知られているが、本講義では原子様数値基底法を紹介した。
- オーダーN法の超並列化を実現する手法として、修正再帰二分法と慣性モーメントテンソル法に基づく領域分割法を議論した。
- オーダーN法は近似計算であるため、応用計算の際に精度に対する十分な検証が必要である。検証方法をユーザー間で共有していくことで、今後、応用計算が進展していくであろう。