

# オーダーN法2

## 第8回

2018年  
6月7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

2018年  
6月14日

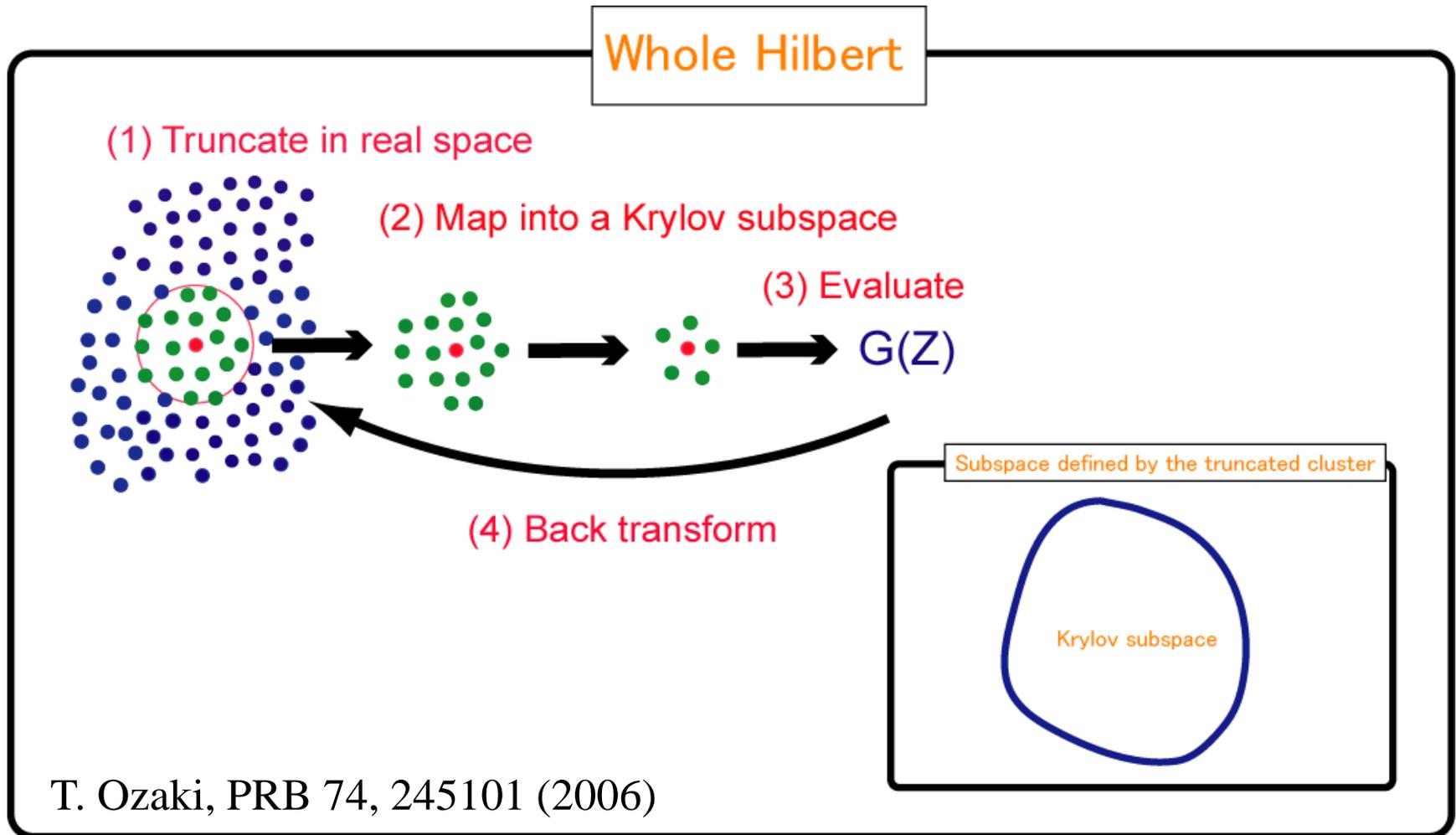
- 局在基底法
- オーダーN法の超並列化の方法
- オーダーN法の応用例
- 数値厳密な低次スケールリング法

尾崎 泰助

東京大学 物性研究所

# オーダー-N Krylov 部分空間法

全ヒルベルト空間を二段階で部分空間に射影する。



# クリロフ部分空間法の第一原理計算への拡張

一般の局在基底を用いてKS軌道を展開し、KS方程式を解く場合には次の一般化固有値問題に帰着する。強結合モデルと異なり、重なり積分を明示的に考慮する必要がある。

$$Hc_{\mu} = \varepsilon_{\mu} S c_{\mu}$$

本講義では二つの方法を紹介する。

- Two-sided block Lanczos変換に基づく方法

T. Ozaki and K. Terakura, Phys. Rev. B 64, 195126 (2001).

T. Ozaki, Phys. Rev. B 64, 195110 (2001).

- Arnoldi変換に基づく方法

T. Ozaki, Phys. Rev. B 74, 245101 (2006).

# Two-sided block Lanczos変換に基づく方法 #1

$$G(Z)(ZS - H) = I \quad \text{を次式の様に変形し、}$$

$$G(Z)S(ZI - S^{-1}H) = G^L(Z)(ZI - H') = I$$

非エルミート行列である $H'$ に対してblock化したtwo-sided Lanczos変換を行う。

$$|U_0\rangle = (|i1\rangle, |i2\rangle, \dots, |iM_i\rangle),$$

$$|\tilde{U}_0\rangle = (|\tilde{i}1\rangle, |\tilde{i}2\rangle, \dots, |\tilde{i}M_i\rangle).$$

$$\underline{A}_n = (\tilde{U}_n | \hat{H} | U_n),$$

$$|r_n\rangle = \hat{H}|U_n\rangle - |U_n\rangle\underline{A}_n - |U_{n-1}\rangle\underline{B}_n,$$

$$\langle\tilde{r}_n| = (\tilde{U}_n | \hat{H} - \underline{A}_n(\tilde{U}_n | - \underline{C}_n(\tilde{U}_{n-1} |,$$

$$\underline{B}_{n+1}\underline{C}_{n+1} = \langle\tilde{r}_n|r_n\rangle,$$

$$|U_{n+1}\rangle = |r_n\rangle(\underline{C}_{n+1})^{-1},$$

$$\langle\tilde{U}_{n+1}| = (\underline{B}_{n+1})^{-1}\langle\tilde{r}_n|,$$

ここで双対基底関数 $|\tilde{i}\alpha\rangle$ は次式で定義され、本来の基底と双直交性を満たす。

$$|\tilde{i}\alpha\rangle = \sum_{j\beta} S_{i\alpha, j\beta}^{-1} |j\beta\rangle,$$

$$\langle\tilde{i}\alpha|j\beta\rangle = \delta_{i\alpha, j\beta}.$$

$$\sum_{i\alpha} |\tilde{i}\alpha\rangle\langle i\alpha| = \sum_{i\alpha} |i\alpha\rangle\langle\tilde{i}\alpha| = 1.$$

# Two-sided block Lanczos変換に基づく方法 #2

Two-side block Lanczos変換により行列Hはブロック三重対角化され、グリーン関数のブロック対角要素とブロック非対角要素は次式で与えられる。

ブロック対角要素

$$\underline{G}_{\sigma,00}^L(Z) = [\underline{Z}\underline{I} - \underline{A}_{\sigma,0} - \underline{B}_{\sigma,1}[\underline{Z}\underline{I} - \underline{A}_{\sigma,1} - \underline{B}_{\sigma,2}[\cdots]]^{-1}\underline{C}_{\sigma,2}]^{-1}\underline{C}_{\sigma,1}]^{-1}$$

ブロック非対角要素

$$\underline{G}_{\sigma,0n}^L(Z) = \left( \underline{G}_{\sigma,0n-1}^L(Z)(\underline{Z}\underline{I} - \underline{A}_{n-1}) - \underline{G}_{\sigma,0n-2}^L(Z)\underline{B}_{\sigma,n-1} - \delta_{1n}\underline{I} \right) (\underline{C}_n)^{-1}$$

下線はブロック要素であることを、LはLanczos基底表示であることを示す。

密度行列は次式から計算される。

$$\underline{n}_{\sigma}^L = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int dE G_{\sigma}^L(E + i0^+) f(E)$$

本来の基底表示での密度行列nは逆変換から得られる。

$$\underline{n}_{ij,\sigma} = \sum_{n,k} \underline{n}_{0n,\sigma}^L \tilde{U}_{nk,\sigma} \underline{S}_{jk}^{-1}$$

# Arnoldi変換に基づく方法 #1

ハミルトニアンブロック三重対角性を保持するのではなく、クリロフ部分空間ベクトルのS-直交性を保持する。

Green関数のモーメント表示

$$\begin{aligned} G(Z) &= (ZS - H)^{-1} \\ &= \sum c(ZI - \varepsilon)^{-1} c^\dagger \\ &= \sum_{p=0}^{\mu} \frac{\mu^{(p)}}{Z^{p+1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu^{(p)} &= c \varepsilon^p c^\dagger \\ &= c c^\dagger H c c^\dagger H c \cdots c^\dagger H c c^\dagger \\ &= (S^{-1} H)^p S^{-1} \end{aligned}$$

したがって $S^{-1}H$ を掛け算することでクリロフ部分空間が生成される。

アルゴリズム

set  $|W_0\rangle$ ,

$$|R_{n+1}\rangle = QH|W_n\rangle, \quad Q = S^{-1}$$

$$|W'_{n+1}\rangle = |R_{n+1}\rangle - \sum_{m=0}^n |W_m\rangle (W_m | \hat{S} | R_{n+1}),$$

$$(\underline{B}_{n+1})^2 = (W'_{n+1} | \hat{S} | W'_{n+1}),$$

$$(\underline{\lambda}_{n+1})^2 = T_{n+1}^\dagger (\underline{B}_{n+1})^2 T_{n+1},$$

$$(\underline{B}_{n+1})^{-1} = T_{n+1} (\underline{\lambda}_{n+1})^{-1},$$

$$|W_{n+1}\rangle = |W'_{n+1}\rangle (\underline{B}_{n+1})^{-1},$$

## Arnoldi変換に基づく方法 #2

- 数値安定性を向上させるために、Arnoldi変換によるKrylov部分空間ベクトルの生成は第一SCFステップでのみ行う。
- 直交性を高精度で保持するために対角化による直交変換を行う。

$$\mathbf{U}_K = \mathbf{W}\mathbf{X}\lambda^{-1}$$
$$\lambda^2 = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{W}^\dagger \hat{S} \mathbf{W}\mathbf{X}$$

- 各原子毎にSとHの実空間領域での打ち切りを導入することで、計算オーダーは $O(N)$ となる。

# Arnoldi変換に基づく方法 #3

## 埋め込まれたクラスター問題

Krylov部分空間表示において、標準固有値問題となる。

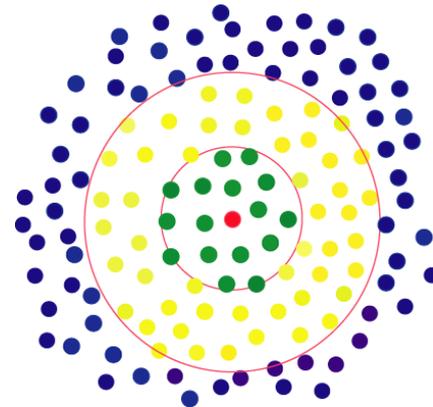
$$Hc_\mu = \varepsilon_\mu Sc_\mu \longrightarrow H^K b_\mu = \varepsilon b_\mu$$

ここで  $H^K$  は短距離と長距離の寄与からなる。

$$\begin{aligned} H^K &= U^\dagger H U \\ &= \underbrace{u_c^\dagger H_c u_c}_{H_s^K} + \underbrace{u_c^\dagger H_{cb}^\dagger u_b + u_b^\dagger H_{bc} u_c + u_b^\dagger H_b u_b}_{H_l^K} \end{aligned}$$

Green: コア部分

Yellow: バッファー部分



- 埋め込まれたクラスターは他からのクーロン相互作用を受けている。
- 共通化学ポテンシャルを課すことで、電荷移動が許される。

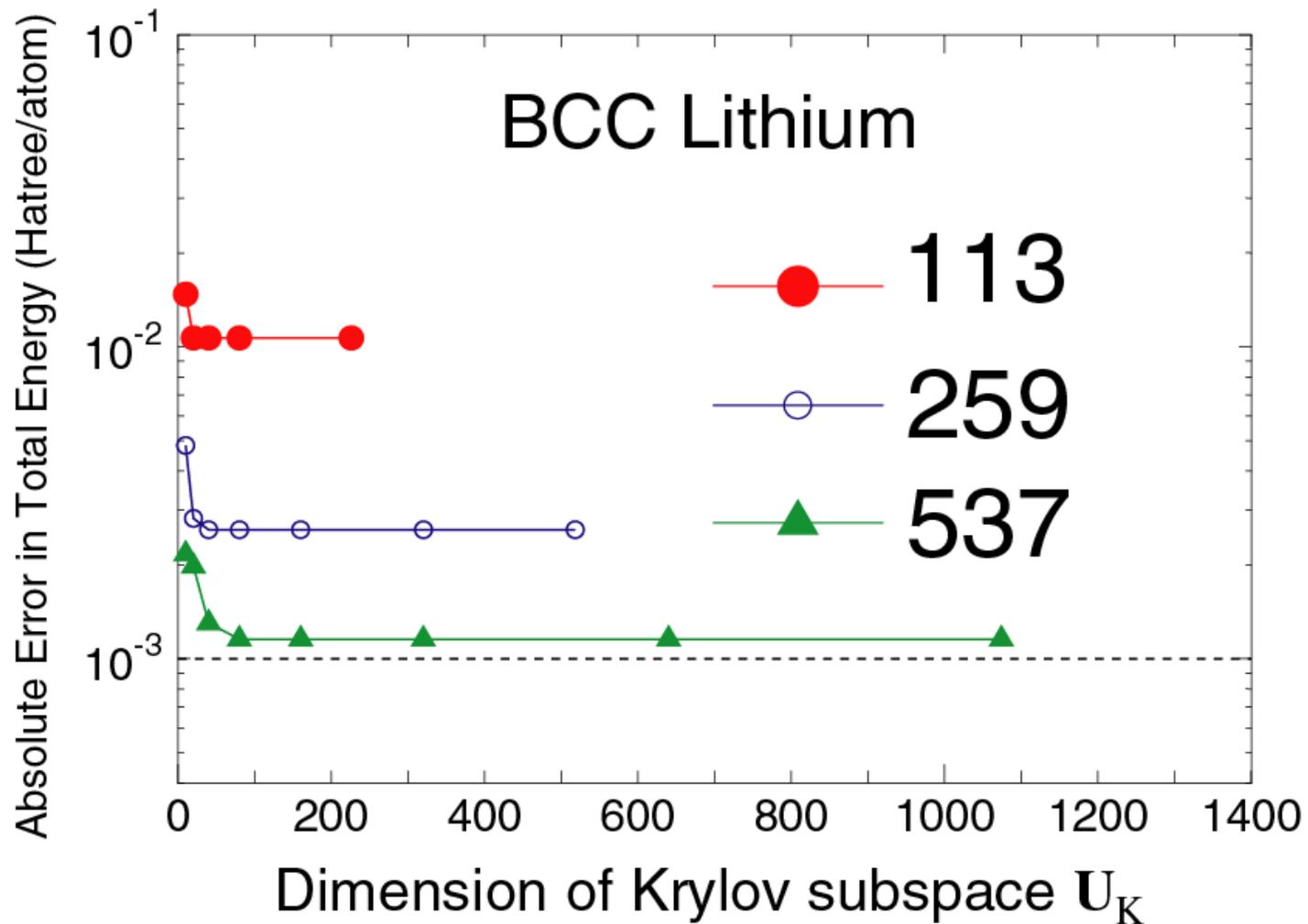
# Arnoldi変換に基づく方法 #4

## アルゴリズム

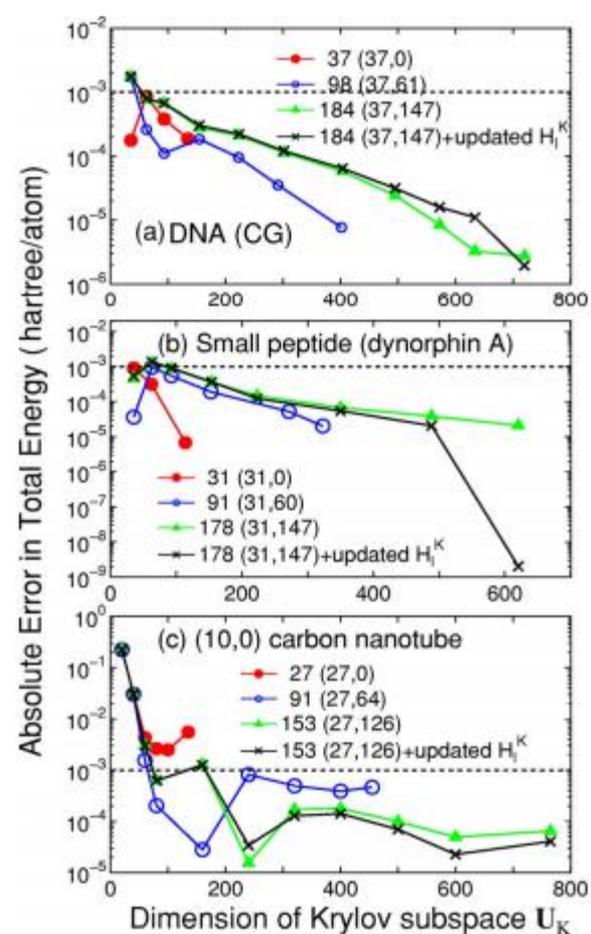
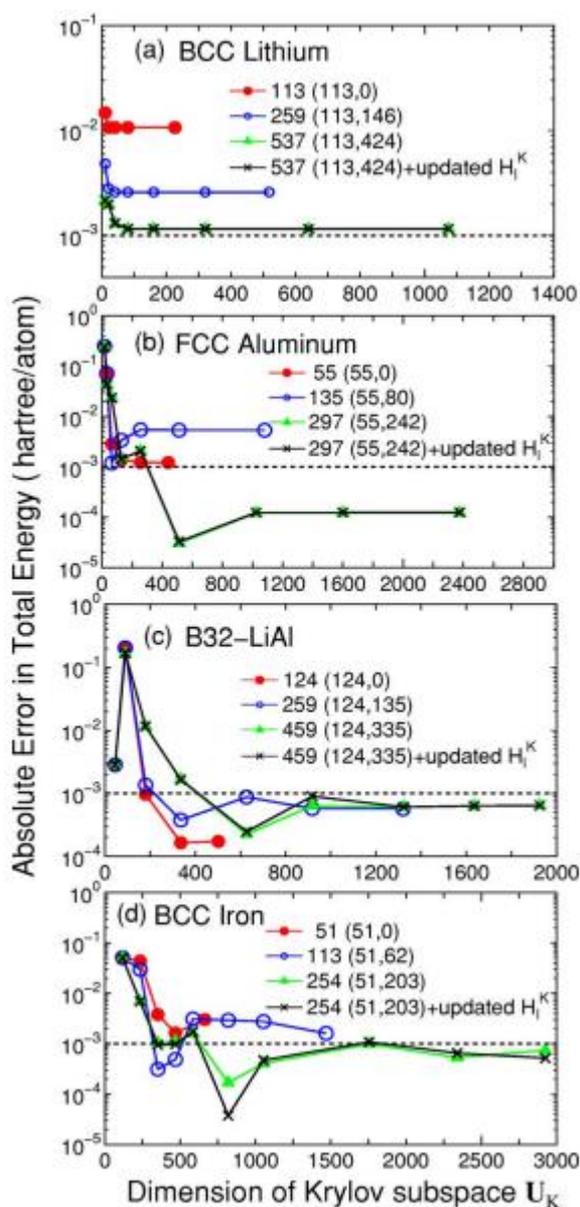
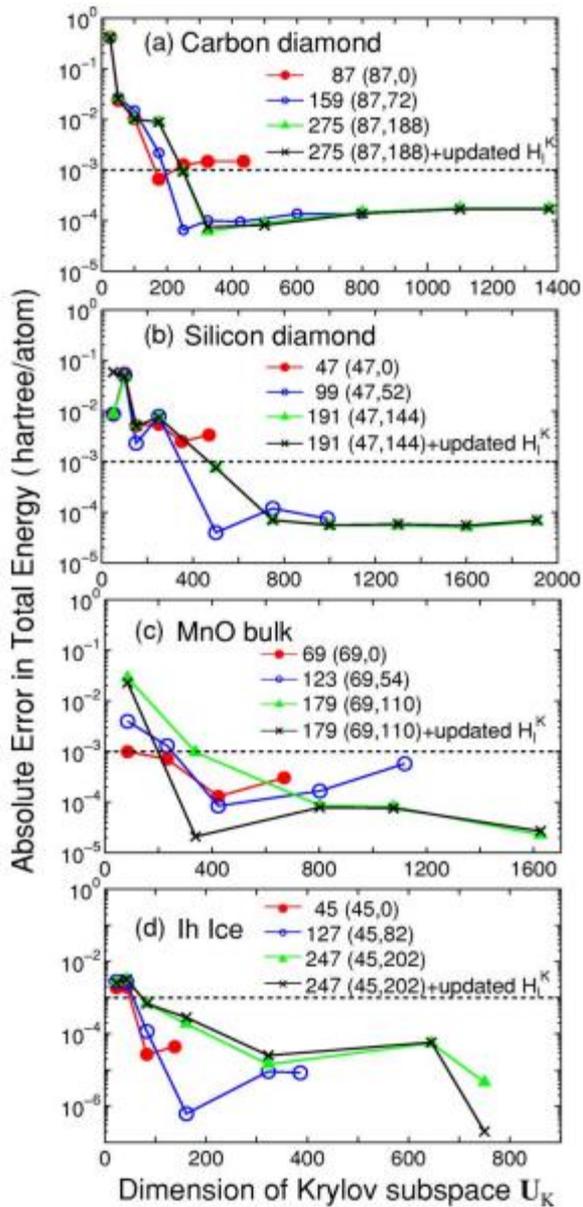
1. 有限クラスターを構築
2. クリロフ部分空間ベクトルを生成
3. 埋め込みクラスター問題を解く
4. 共通の化学ポテンシャルを決定
5. 全電荷密度を生成
6. 全系に対するポアソン方程式の解法
7. SCF収束までステップ3に戻る

# 全エネルギーの収束特性

精度と効率はクラスターサイズとKrylov部分空間の次元で制御。

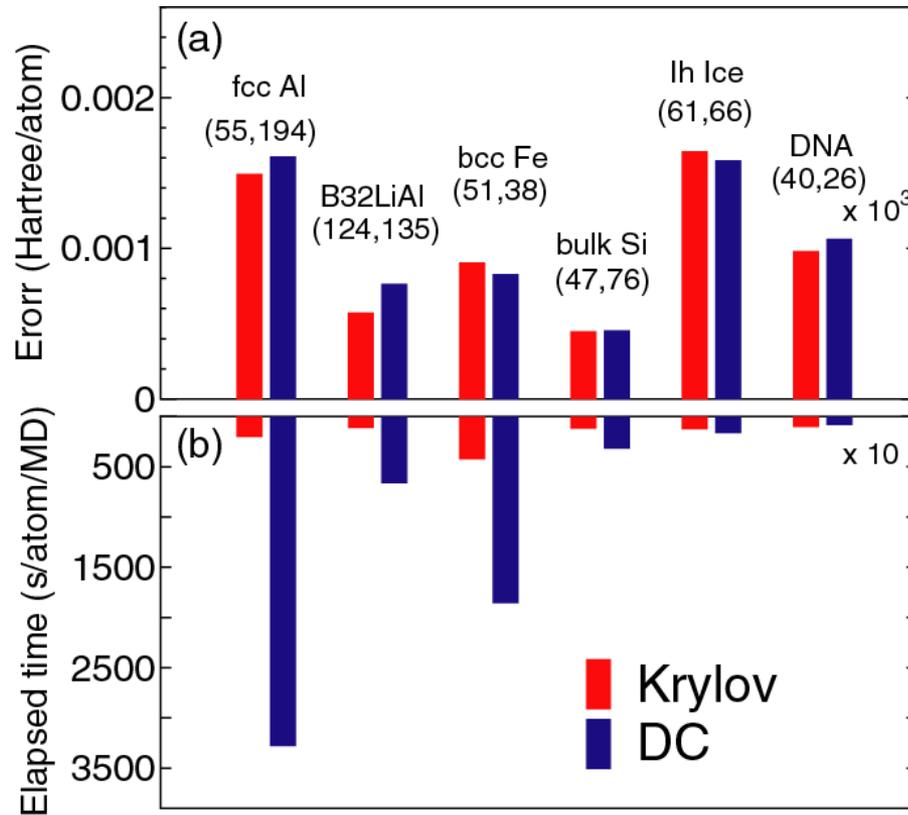


# 全エネルギーの収束性(半導体、絶縁体、金属、分子系)

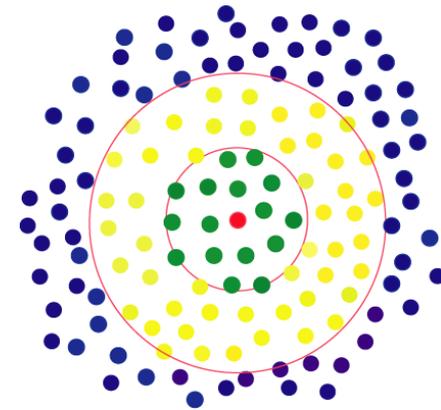


収束特性は単純ではないが、  
クラスターサイズで決まる  
次元の30%程度で収束。

# 分割統治法とKrylov部分空間法の比較



カッコ内の数字  
 1番目: 緑の部分内の原子数  
 2番目: 黄色の部分の原子数



- 金属に対してはKrylov部分空間法はDC法より高速である。
- 共有結合性の強い系では両者は同等である。

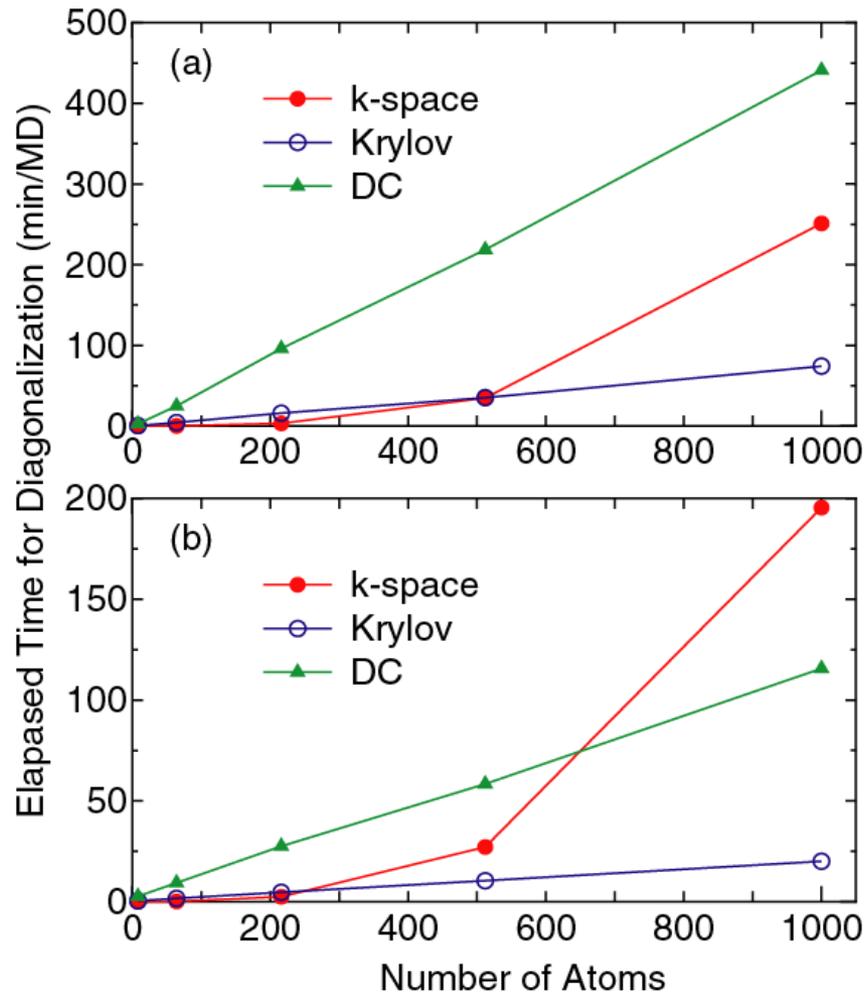
# 計算時間の比較

各原子に割り当てられたクラスターのサイズは系のサイズには依存しない。  
したがって計算オーダーは厳密に $O(N)$ となる。

Carbon diamond

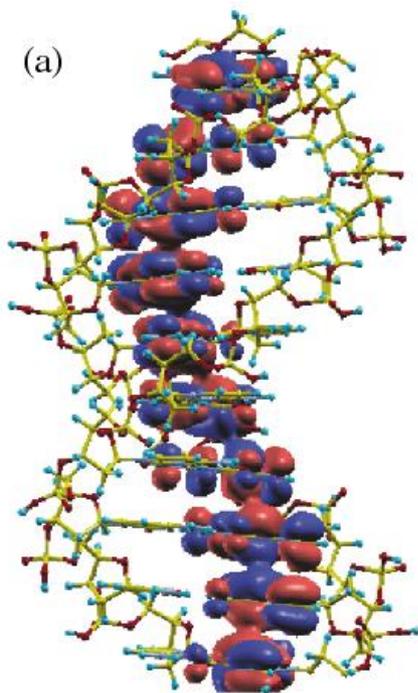
(a) 8 cpus

(b) 32 cpus

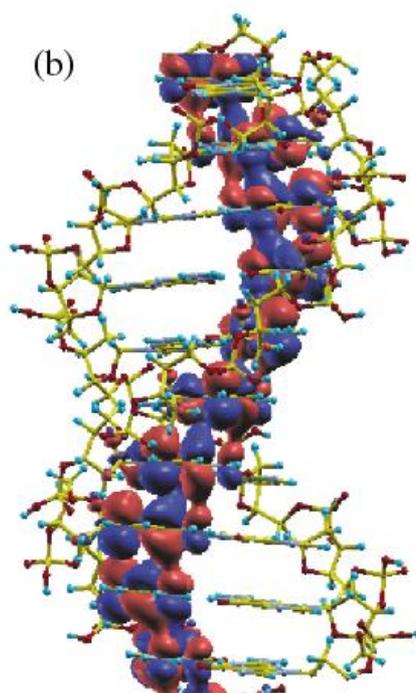


# 固有エネルギーと波動関数の計算

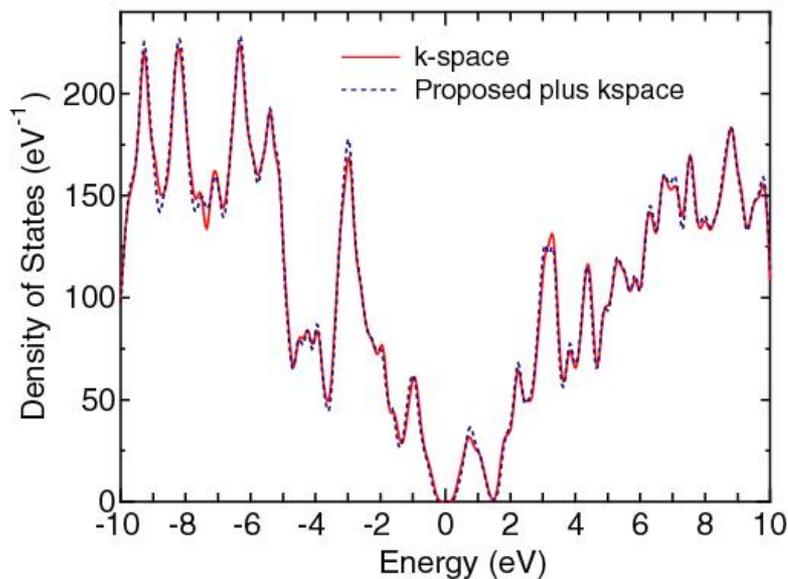
1.  $O(N)$ 法を用いてSCF計算を実施。
2.  $O(N)$ 法で得られた電荷密度を利用し、one-shotの対角化計算を行う。



HO (guanine)



LU (cytosine)



状態密度の比較から、実用上、本手法は十分な精度を持っていると判断される。

# 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

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

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

## 特徴:

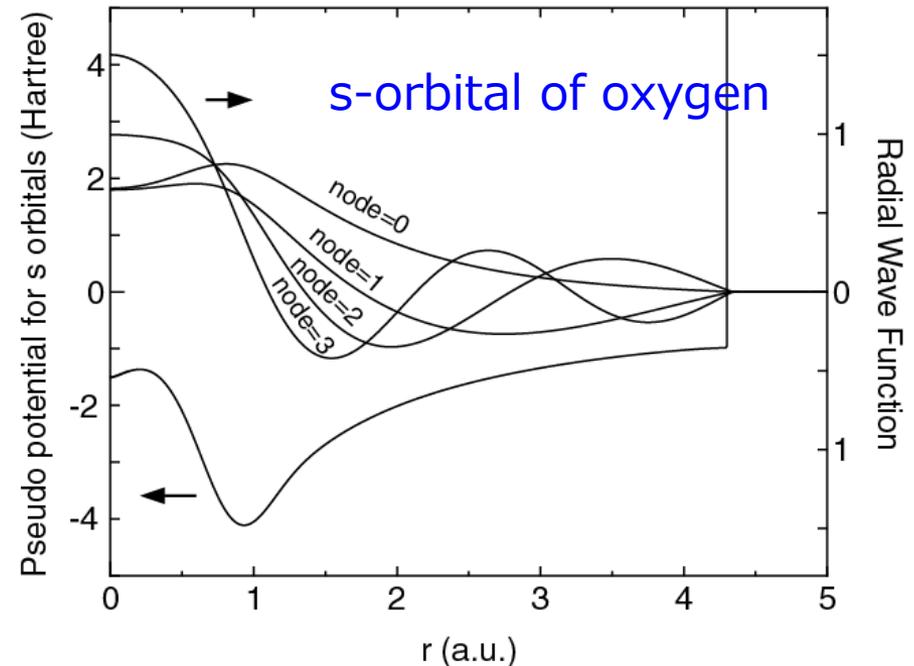
- 原子様基底を用いているため、計算結果の物理的・化学的解釈が容易。
- 基底関数系は厳密には完全系ではないため、完全な収束解を得ることは難しい。しかし物理的起源に基づく基底のため、注意深く構成された場合には比較的少ない基底関数で実質的に収束解を得ることが可能。
- 基底が局在しているため、硬い擬ポテンシャルの使用が可。高精度な擬ポテンシャルを作成することが可能。
- 基底の局在性のため、ハミルトニアン行列の計算量と保存メモリ量が $O(N)$ となる。
- 様々な $O(N)$ 法のアイデアと整合性が良い。

# 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。



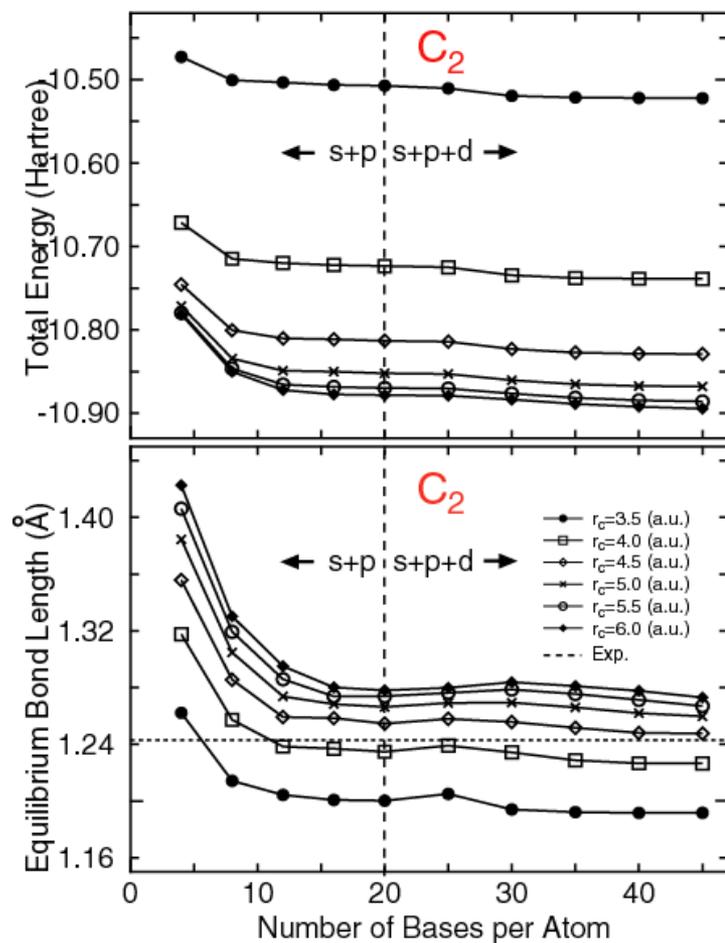
多くの系において、精度と計算効率は二つのパラメーターで制御される。

カットオフ半径  
基底関数の数

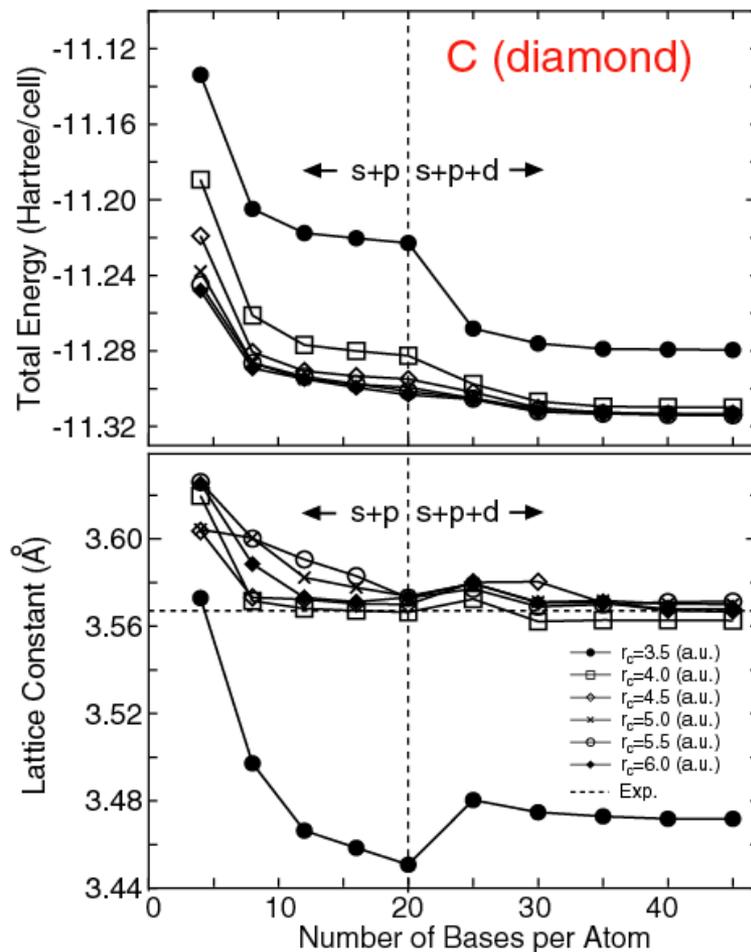
# 基底関数に対する収束性

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 <sub>2</sub> (H4.5- <i>s</i> 2)	$1\Sigma_g^+ a$	$1\Sigma_g^+ (1s_g^2)$	K <sub>2</sub> (K10.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (3p\pi_g^4 3p\sigma_u^2 4s\sigma_g^2)$
He <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (Ti7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2)	$3\Delta_g m$	$3\Delta_g (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^1 3d\pi_u^4 3d\delta_g^1)$
B <sub>2</sub> (B5.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2)	$3\Sigma_g^- e$	$3\Sigma_g^- (2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2\pi_u^2)$	V <sub>2</sub> (V7.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2)	$3\Sigma_g^- n$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^2)$
C <sub>2</sub> (C5.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\pi_u^4)$	V <sub>2</sub> (V7.5- <i>s</i> 4 <i>p</i> 4 <i>d</i> 4 <i>f</i> 2)	$3\Sigma_g^- n$	$3\Sigma_g^- (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^2)$
N <sub>2</sub> (N5.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (2s\sigma_u^2 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2)$	Cr <sub>2</sub> (Cr7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2)	$1\Sigma_g^+ o$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^4)$
O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (Fe7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2)	$7\Delta_u q$	$7\Delta_u (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^1 3d\pi_u^4 3d\pi_g^2 3d\delta_g^3 3d\delta_u^2)$
Ne <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (Co7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2)		$5\Delta_g (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^1 3d\pi_u^4 3d\pi_g^2 3d\delta_g^4 3d\delta_u^3)$
Na <sub>2</sub> (Na9.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (2p\pi_u^4 2p\sigma_u^2 3s\sigma_g^2)$	Ni <sub>2</sub> (Ni7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2)	$\Omega r$	$3\Sigma_g^- (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^2 3d\pi_u^4 3d\pi_g^2 3d\delta_g^4 3d\delta_u^4)$
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 <sub>2</sub> (Cu7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 2)	$1\Sigma_g^+ s$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^2 3d\pi_u^4 3d\pi_g^4 3d\delta_g^4 3d\delta_u^4)$
Al <sub>2</sub> (Al6.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2)	$3\Pi_u i$	$3\Sigma_g^- (3s\sigma_g^2 3s\sigma_u^2 3p\pi_u^2)$	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 <sub>2</sub> (Al6.5- <i>s</i> 4 <i>p</i> 4 <i>d</i> 2)	$3\Pi_u i$	$3\Sigma_g^- (3s\sigma_g^2 3s\sigma_u^2 3p\pi_u^2)$	GaH (Ga7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2)	$1\Sigma^+ u$	$1\Sigma^+ (s\sigma^2 s\sigma^{*2})$
Si <sub>2</sub> (Si6.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2)	$3\Sigma_g^- f$	$3\Pi_u (3s\sigma_u^2 3s\sigma_g^1 3p\pi_u^3)$	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 <sub>2</sub> (Si6.5- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1)	$3\Sigma_g^- f$	$3\Sigma_g^- (3s\sigma_u^2 3p\pi_u^2 3s\sigma_g^2)$	As <sub>2</sub> (As7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 4p\sigma_g^2 4p\pi_u^4)$
P <sub>2</sub> (P6.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (3s\sigma_u^2 3p\sigma_g^2 3p\pi_u^4)$	Se <sub>2</sub> (Se7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1)	$3\Sigma_g^- f$	$3\Sigma_g^- (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 4p\sigma_g^2 4p\pi_u^4 4p\pi_g^2)$
S <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (Br7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 4p\sigma_g^2 4p\pi_u^4 4p\pi_g^4)$
Cl <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (Kr7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2)	$1\Sigma_g^+ v$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 4p\sigma_g^2 4p\sigma_u^2 4p\pi_u^4 4p\pi_g^4)$
Ar <sub>2</sub> (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

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

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。

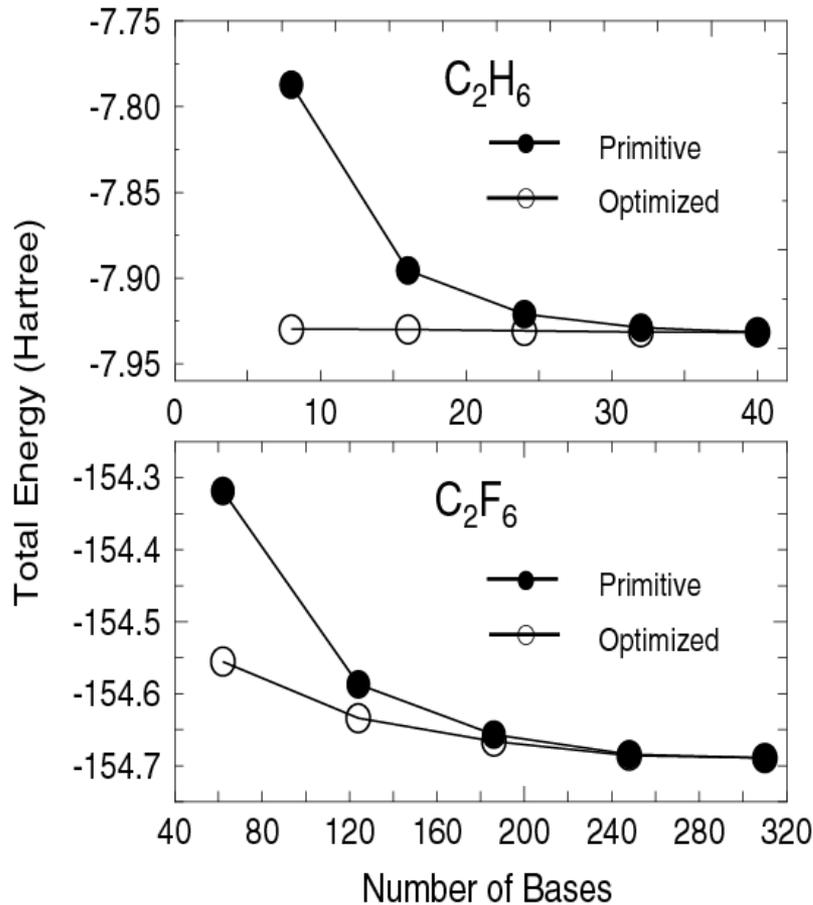
- ステップ 1      固定した $a$ でKS方程式を自己無撞着に解く。
- ステップ 2       $E$ の $a$ に関する勾配を求め、エネルギーが低下する方向に $a$ を更新する。

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

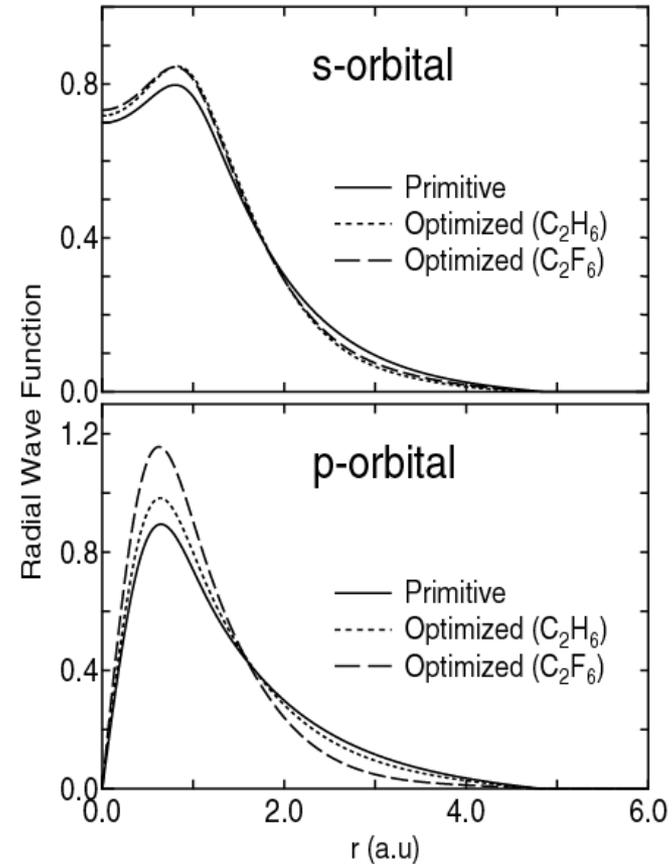
勾配が閾値に達するまで、ステップ1と2をGDIIS法を用いて反復する。

# Primitive vs. Optimized

## エネルギーの収束性

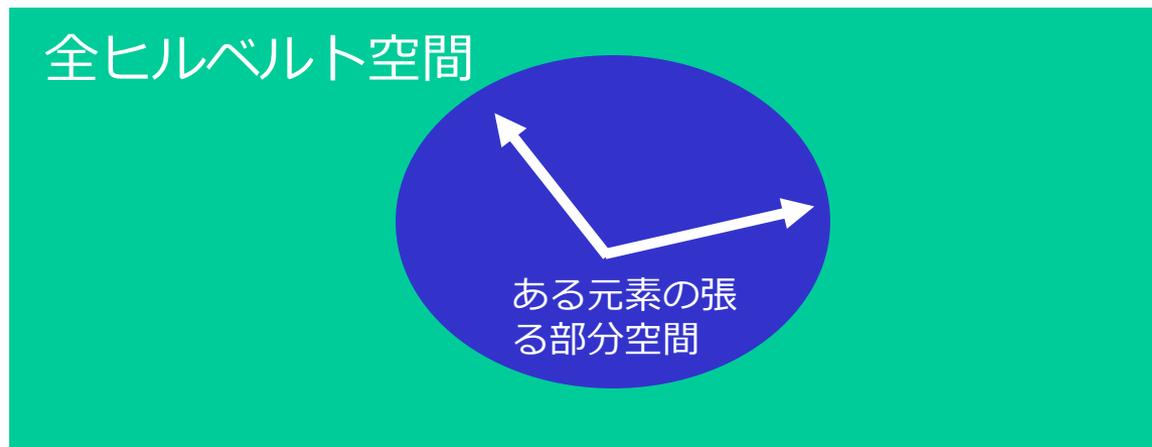


## 炭素原子の動径関数



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。

# LCAO法における基底関数最適化の一般的考察

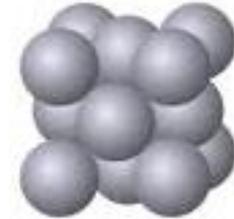
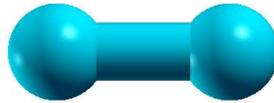


各元素が張る空間は全ヒルベルト空間の部分空間である。この部分空間を張る最適な基底セットを見つけることが出来るならば、可搬性の高い高精度基底が作成できる可能性がある。そこで以下の手続きで基底関数の最適化を試みる。

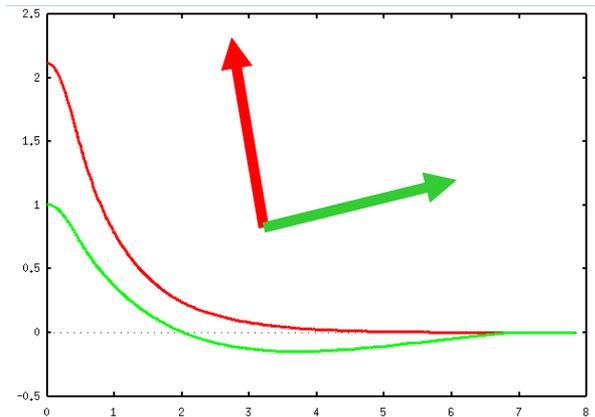
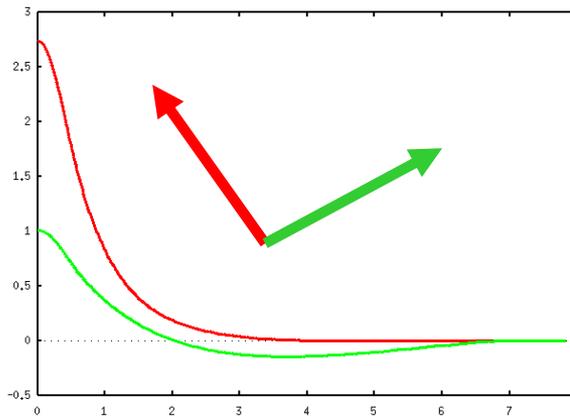
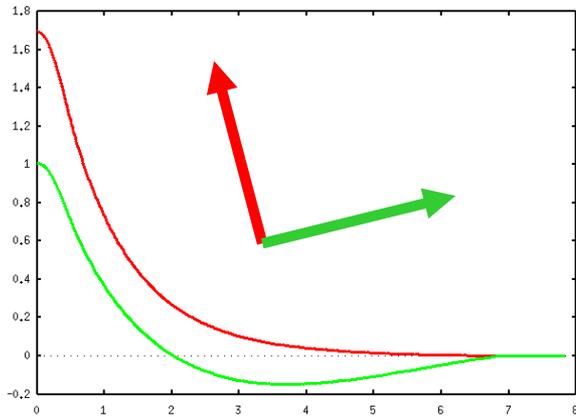
1. 化学的環境のトレーニングセットの選択
2. 各環境に対する基底関数の変分最適化
3. 部分空間の回転による冗長成分の消去
4. 異なる最適化基底関数の一つの基底セットへの集約

# 基底関数の最適化手順

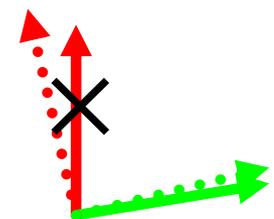
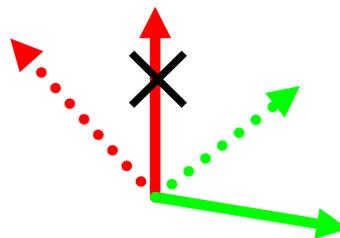
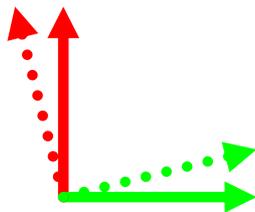
## 1. 典型的な化学的環境を選択



## 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



# 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。

# 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>	

# DFT計算の再現性に向けた試み

RESEARCH ARTICLE

Science **351**, aad3000 (2016)

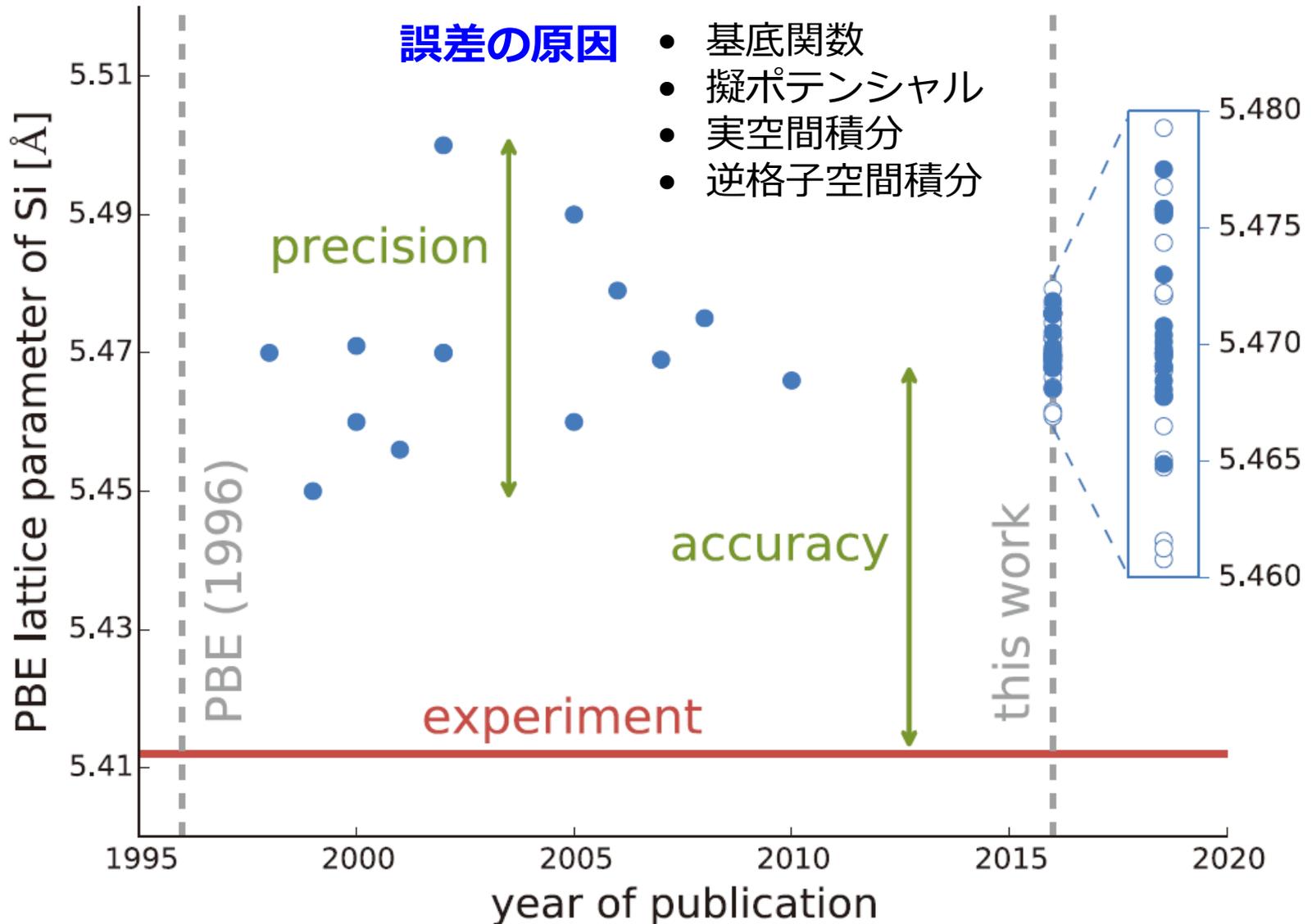
DFT METHODS

## Reproducibility in density functional theory calculations of solids

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

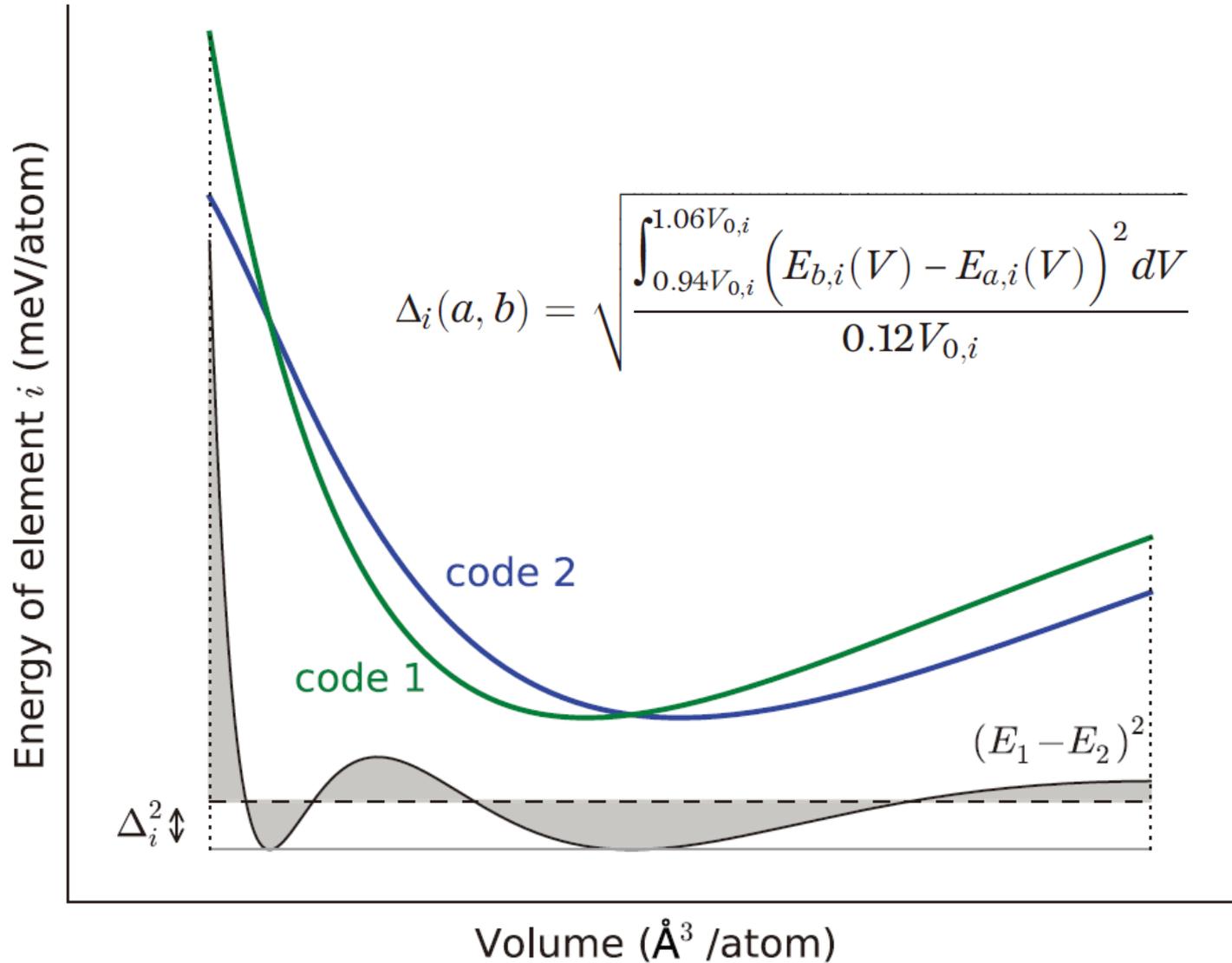
15コード  
69名が参加  
71 elemental bulks  
GGA-PBE  
スカラー相対論

# Siの平衡格子定数 by PBEの推移



# $\Delta$ -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: $\Delta$ -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 $\Delta$ -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	
	FLEUR	0.6	0.6	0.5	0.5			0.8	0.6	0.4	
	FPLO/T+F+s	0.9	1.0	0.9	0.9	0.8			0.9	0.9	
	RSpt	0.8	0.9	0.8	0.8	0.6	0.9			0.8	
	WIEN2k/acc	0.5	0.3	0.2	0.2	0.4	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		
USPP	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		
NCP	MBK2013/OpenMX	2.0	2.1	2.1	2.1	1.9	1.8	1.8	2.0		
	ONCVSP (PD0.1)/ABINIT	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	1.0	0.8	0.6		
	ONCVSP (SG15) 1/QE	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3	1.6	1.5	1.3		
	ONCVSP (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-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

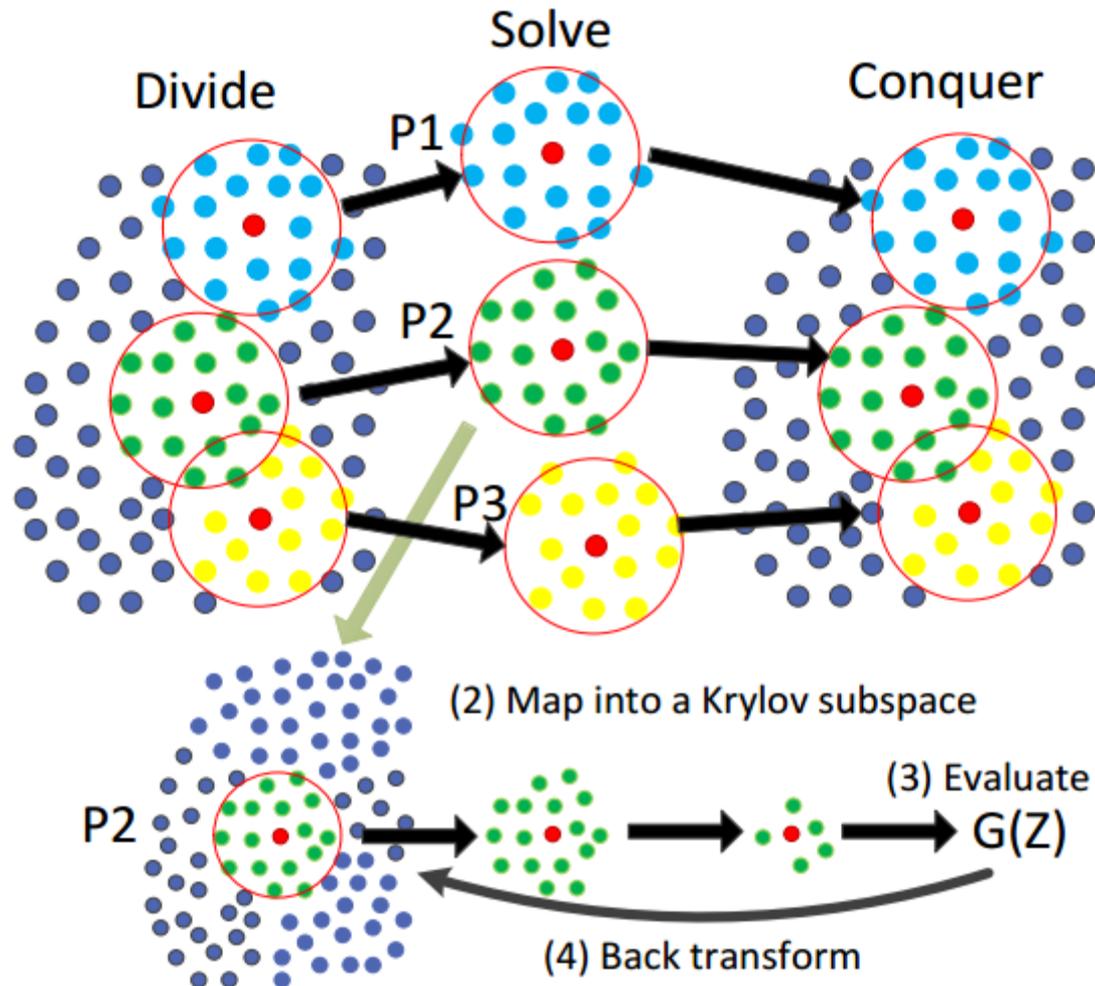
T.V.T. Duy and T. Ozaki, *Comput. Phys. Commun.* 185, 777-789 (2014).

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).

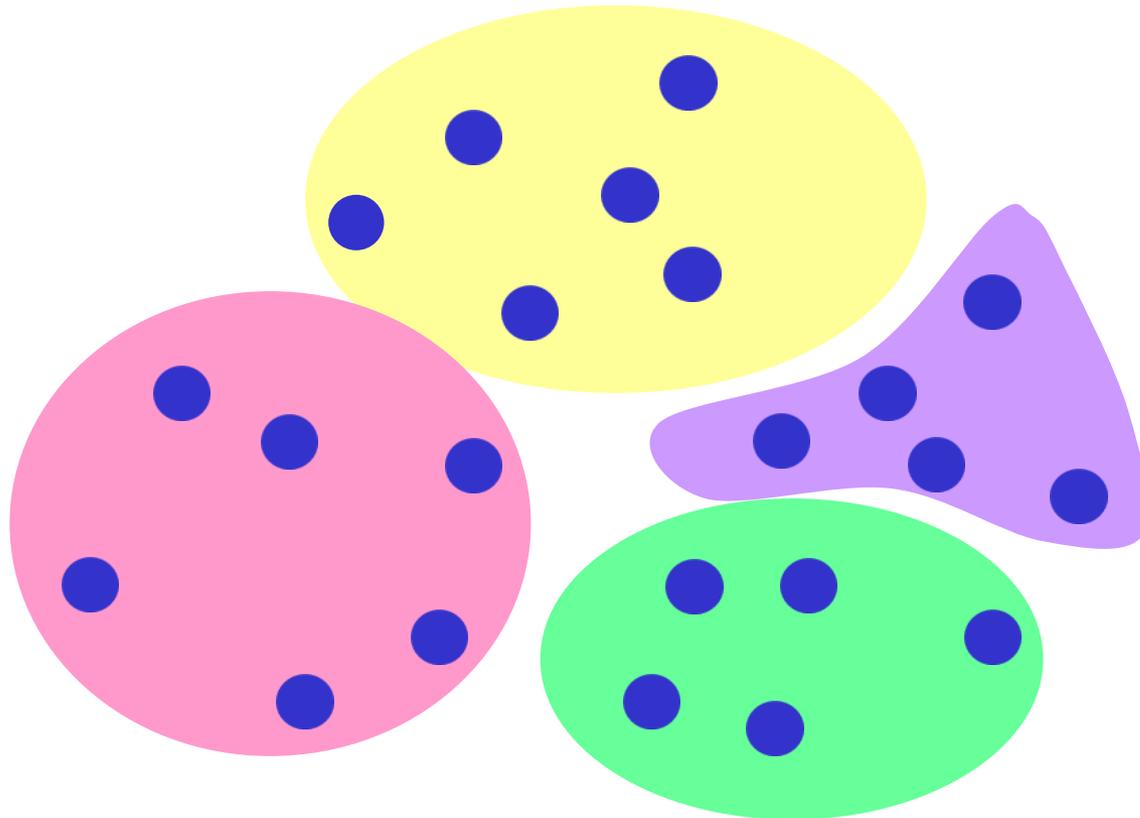
# $O(N)$ 法の並列化

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。



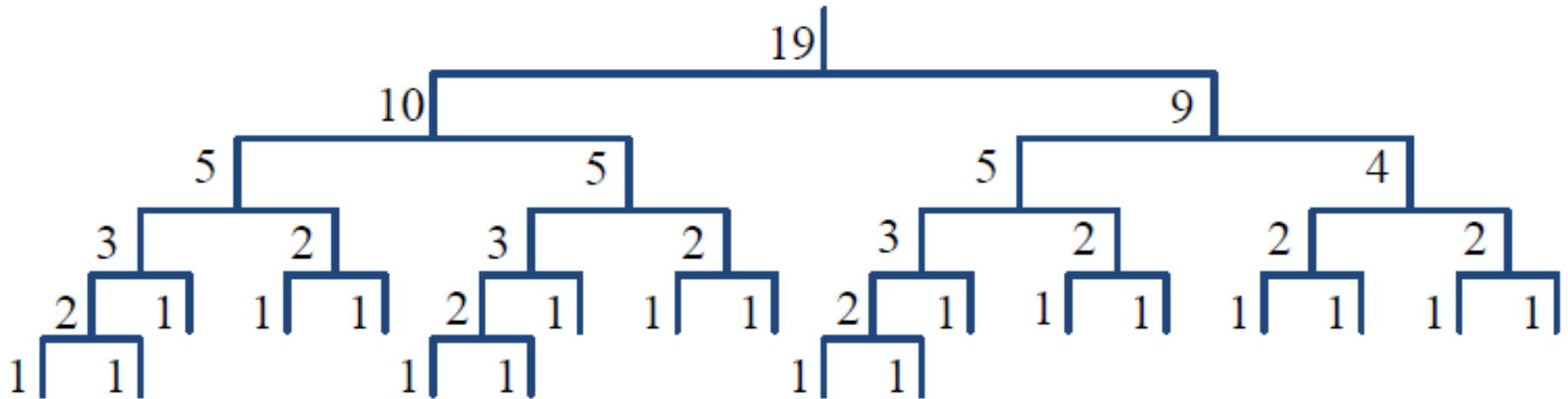
望ましい条件:

- 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

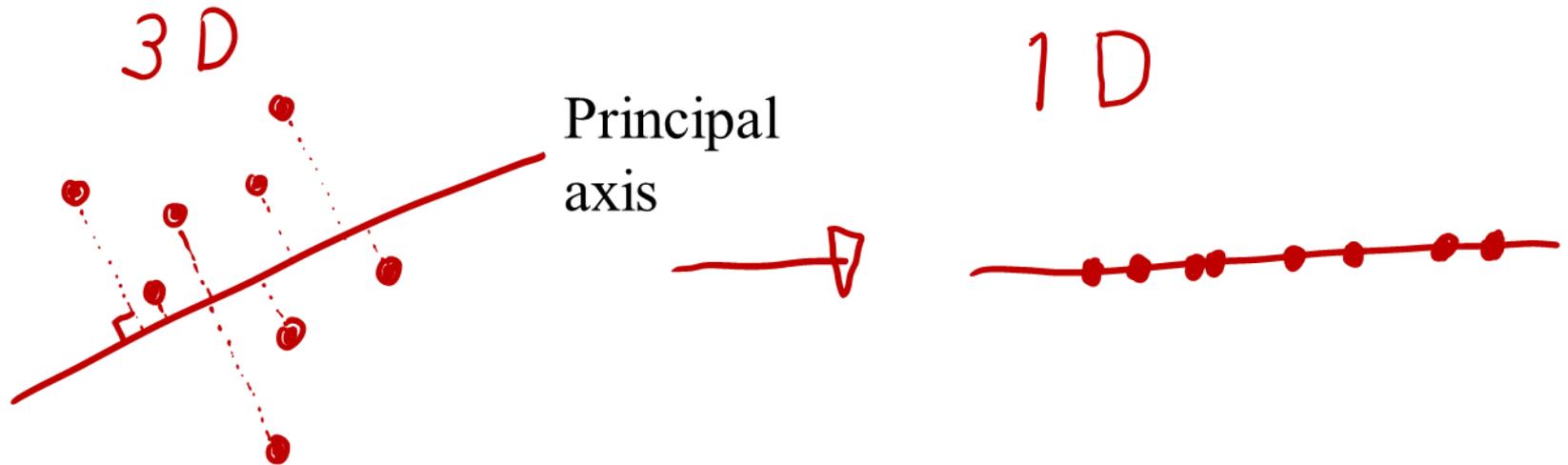
修正再帰二分法により、MPIプロセスを分割。例えば19プロセスの場合には以下の様に分割する。



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

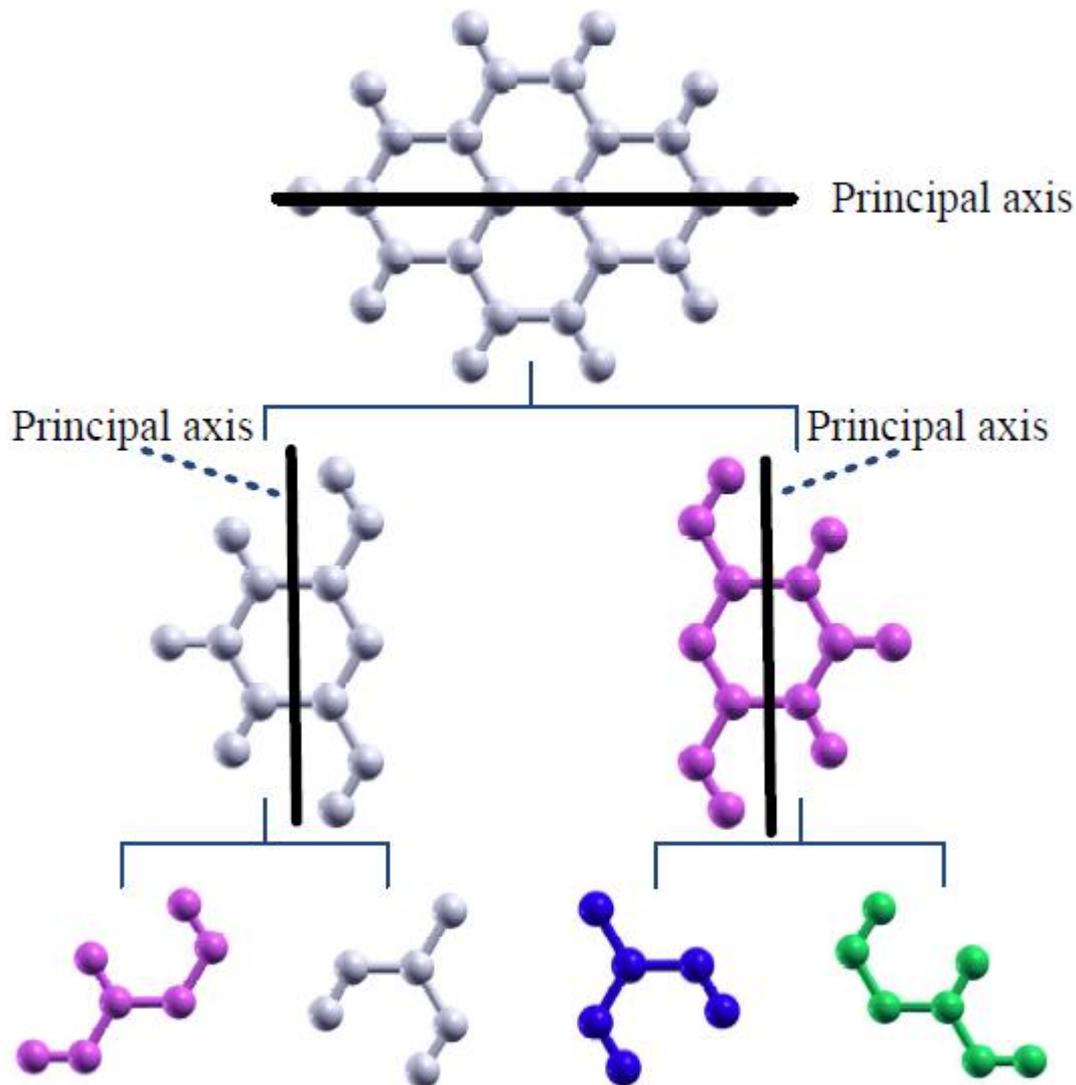
Atoms in an interested region are reordered by projecting them onto a principal axis calculated by an inertia tensor.



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

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

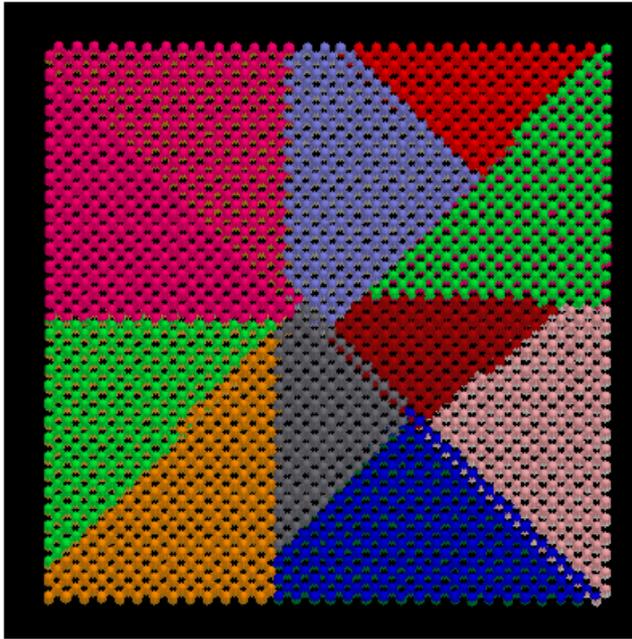
# 再帰的な原子の空間分割



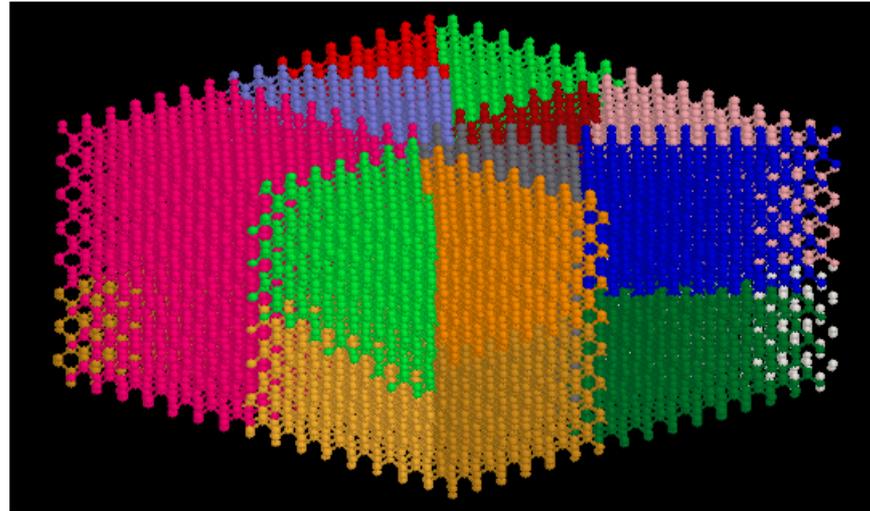
主軸への射影による空間分割を再帰的に行う。分割の比は予め作成してあるMPIプロセスのバイナリツリーの比で決まる。分割比の重みは各原子の1ステップ前の計算時間を用いる。

空間局所性とほぼ等価な計算量が実現できる。

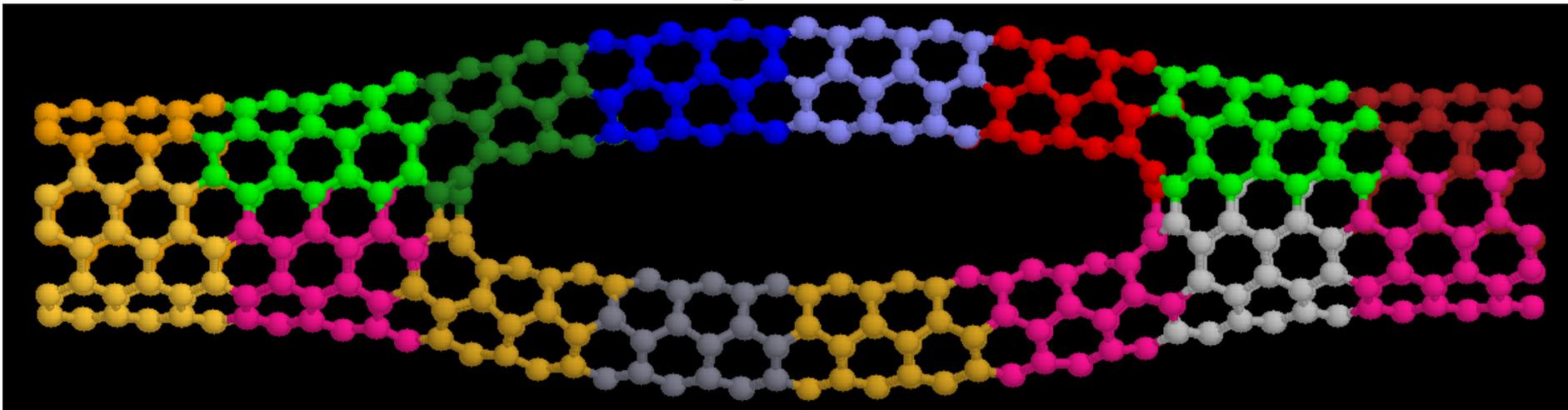
# 原子の空間分割: 実例



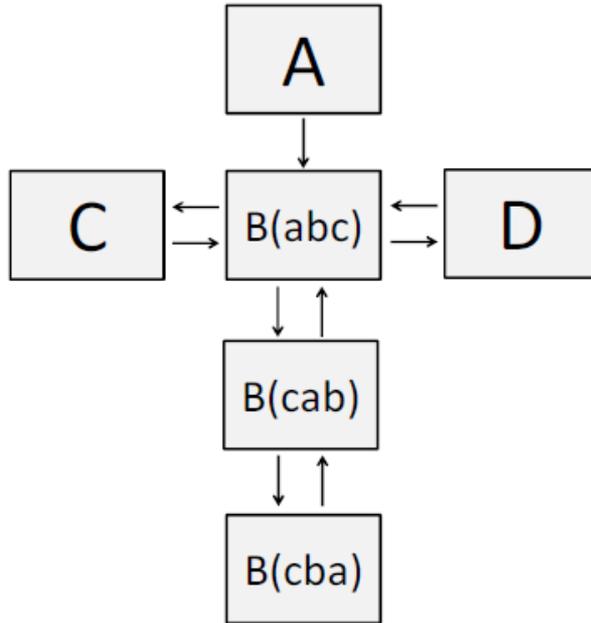
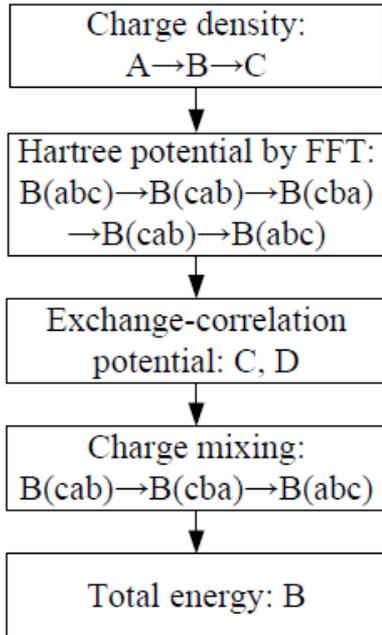
ダイヤモンド 16384 atoms, 19 processes



枝分かれCNT, 16 processes



# グリッドデータの領域分割

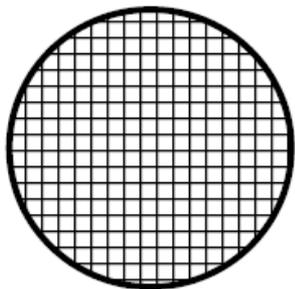


行列要素の計算、Poisson方程式の解法等で、ユニフォームメッシュが使用される。数万原子系ではその自由度は1億を超える。

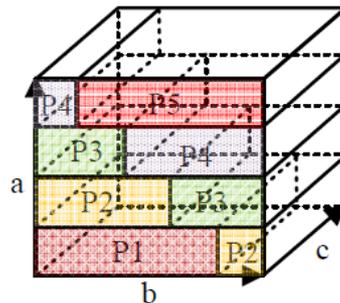
グリッド分割構造A,B,C,Dを構築し、それぞれの計算で最適な構造を選択。

分割構造間の通信が最小化される様に設計。

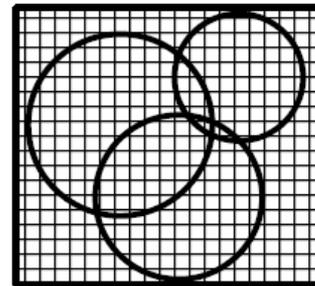
Structure A



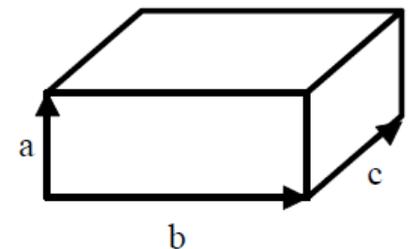
Structure B  
(case of abc)



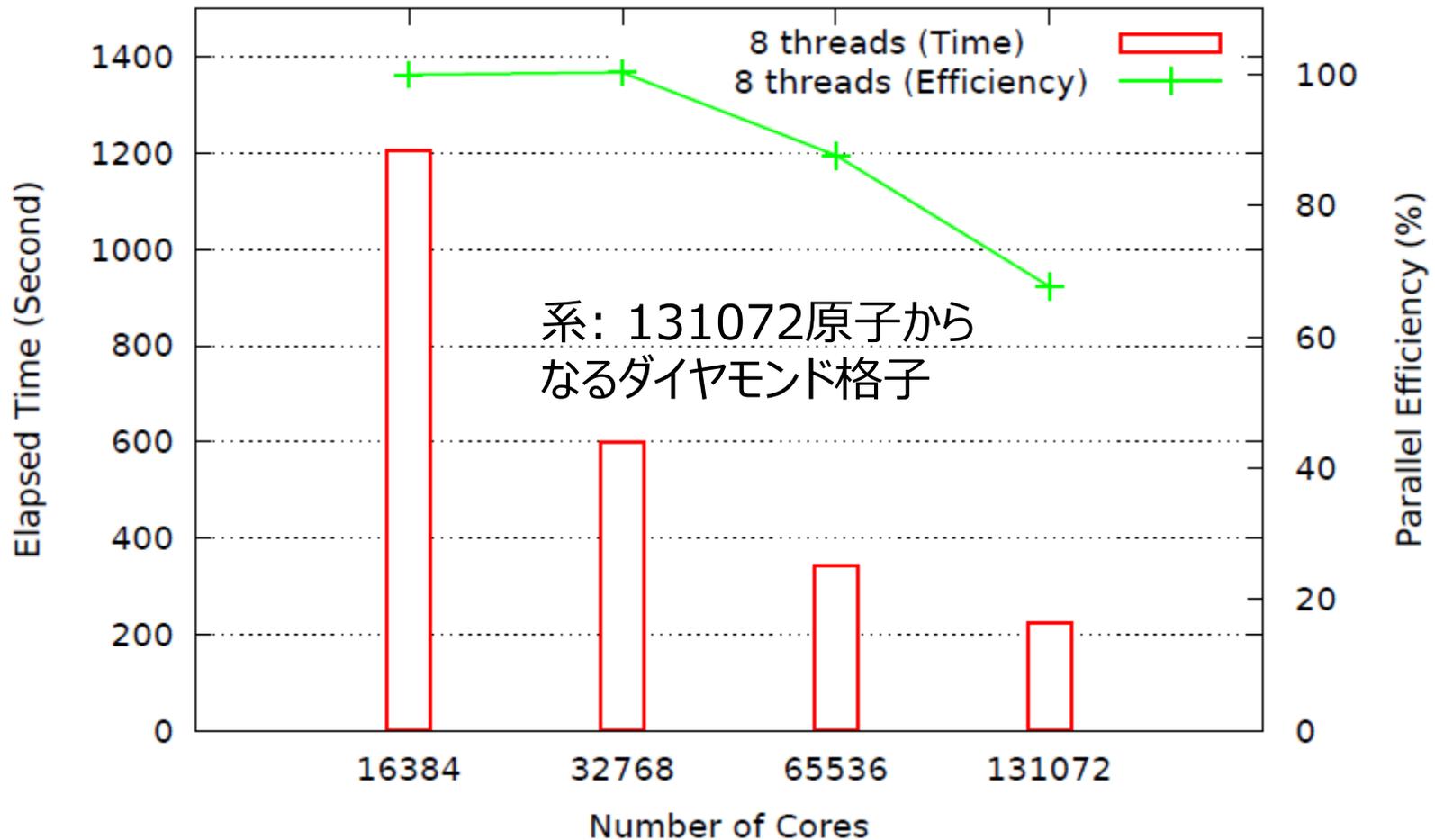
Structure C



Structure D



# 「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

# 大規模電子状態計算の応用

## ➤ bcc-鉄と炭化物の界面構造の計算

H. Sawada et al., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 21, 045012 (2013);  
H. Sawada et al., Metals 7, 277 (2017).

## ➤ シリセンのドメイン構造の計算

C.-C. Lee et al., PRB 90, 241402.

## ➤ 電解質中のLiイオンの第一原理分子動力学シミュレーション

T. Ohwaki et al., J. Chem. Phys. 136, 134101 (2012).  
T. Ohwaki et al., J. Chem. Phys. 140, 244105 (2014).  
T. Ohwaki et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 11586 (2018).

## ➤ グラフェンナノリボン/表面酸化Si基板上の電気伝導計算

H. Jippo et al., Appl. Phys. Express 7, 025101 (2014).

## ➤ 磁石材料の界面構造の計算

合田義弘 (東工大)

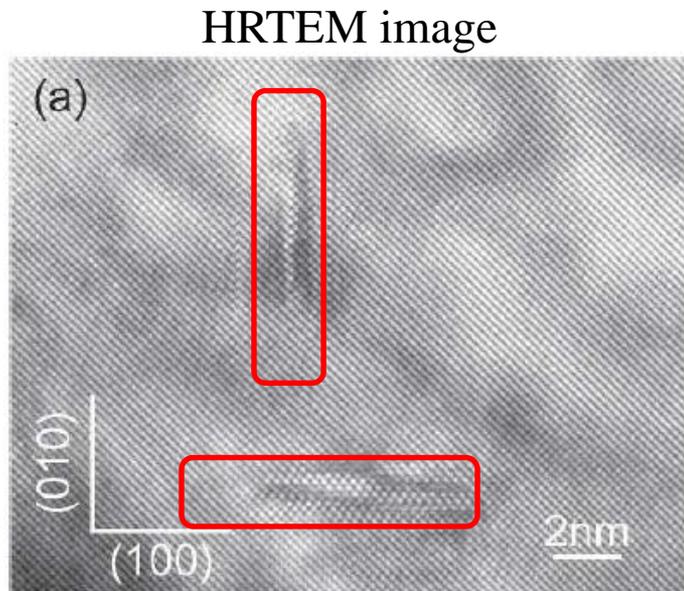
## ➤ 鉄中の固溶元素間相互作用の計算

M. Wakeda, T. Tsuru, M. Kohyama, T. Ozaki, H. Sawada, M. Itakura, S. Ogata,  
Acta Materialia 131, 445-456 (2017).

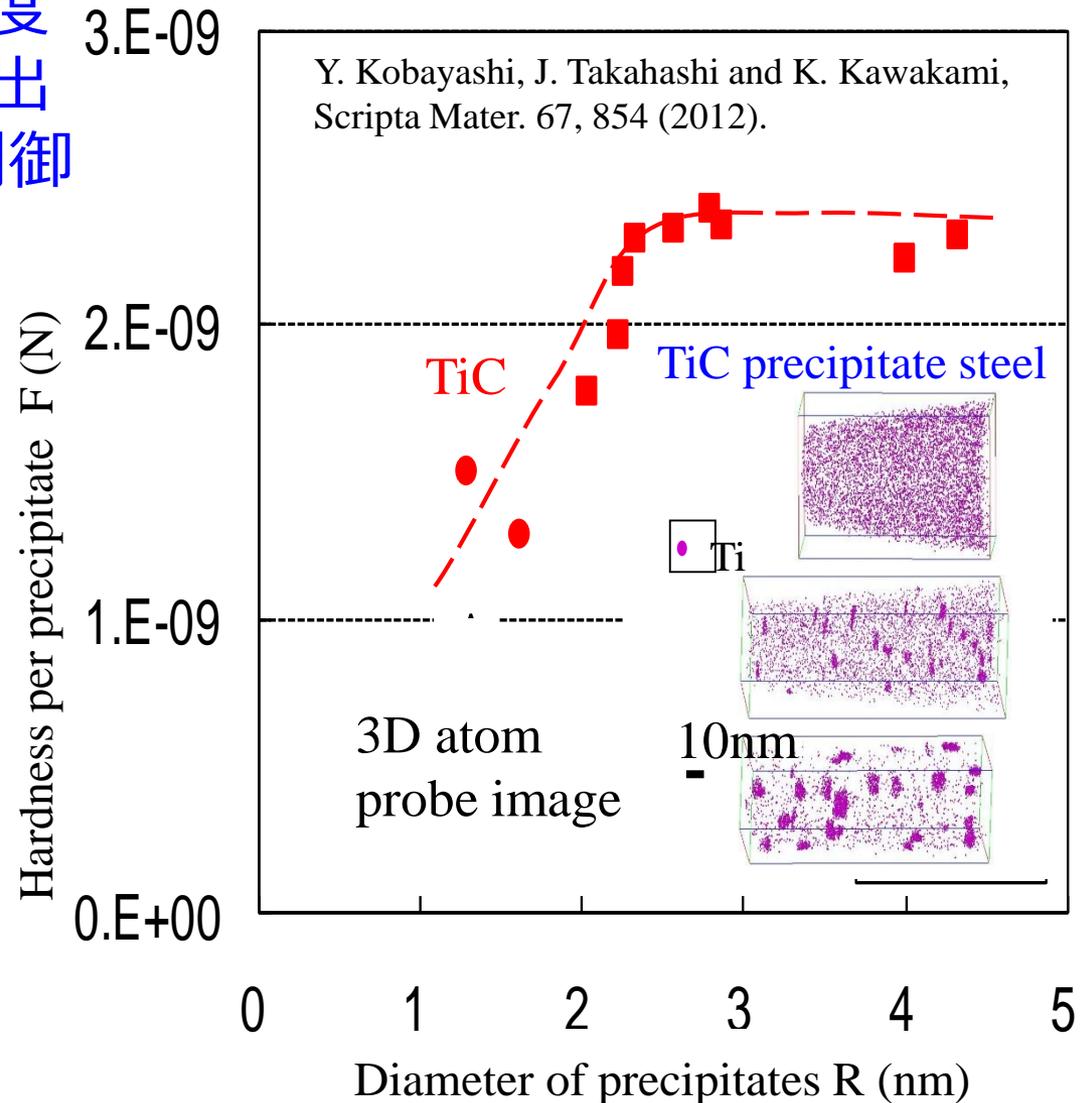
# bcc-鉄中の炭化物の析出

協同研究: 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

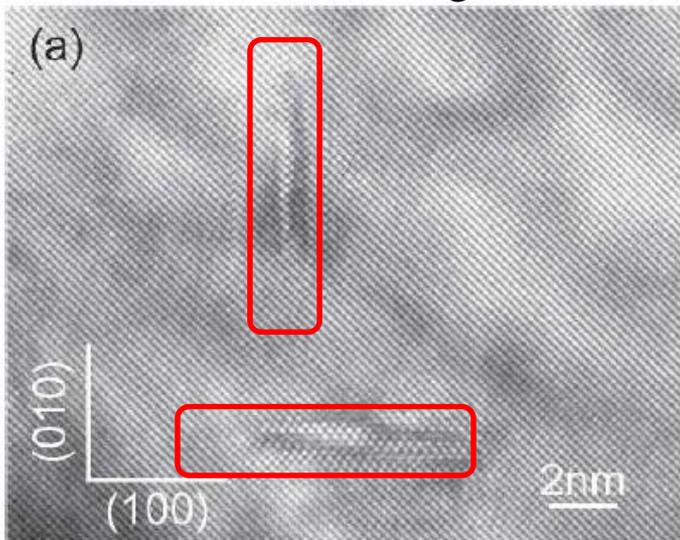


# bcc-鉄中の炭化物の析出

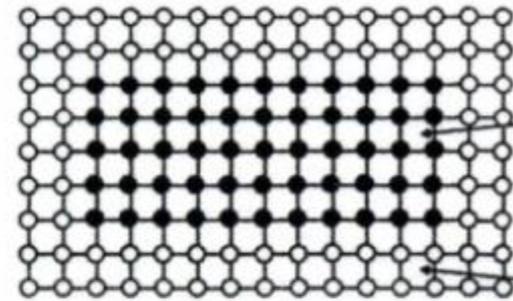
協同研究: 新日鐵住金・澤田英明 氏

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。

HRTEM image

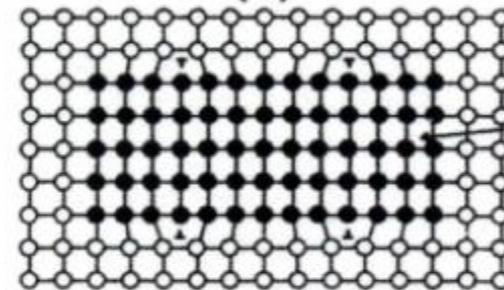


析出物: TiC, VC, NbC



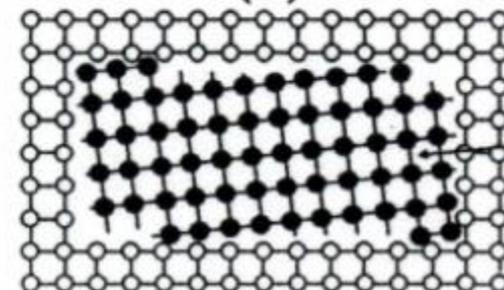
整合析出

(a)



部分整合析出

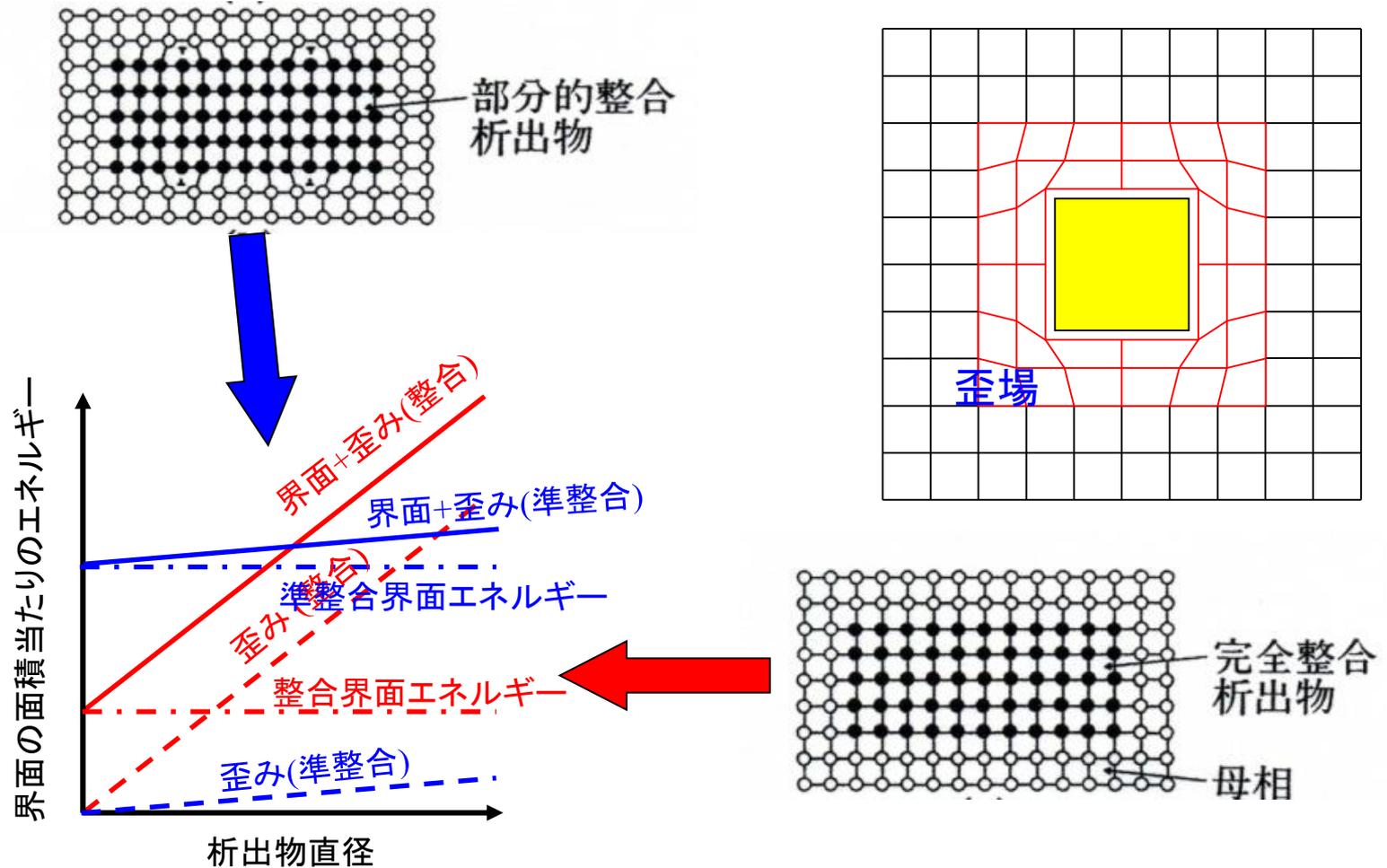
(b)



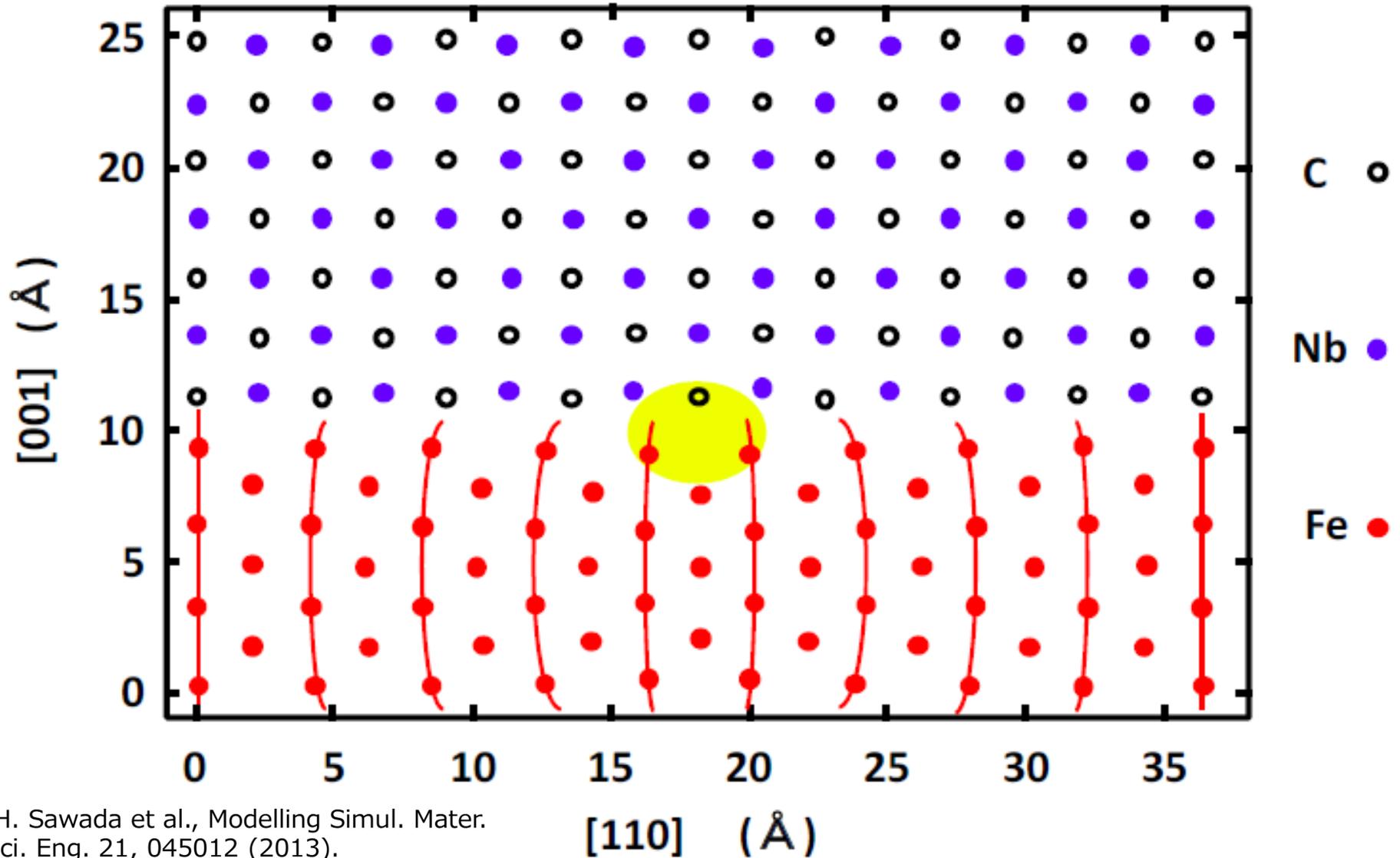
不整合析出

(c)

# 整合・準整合析出物の関係

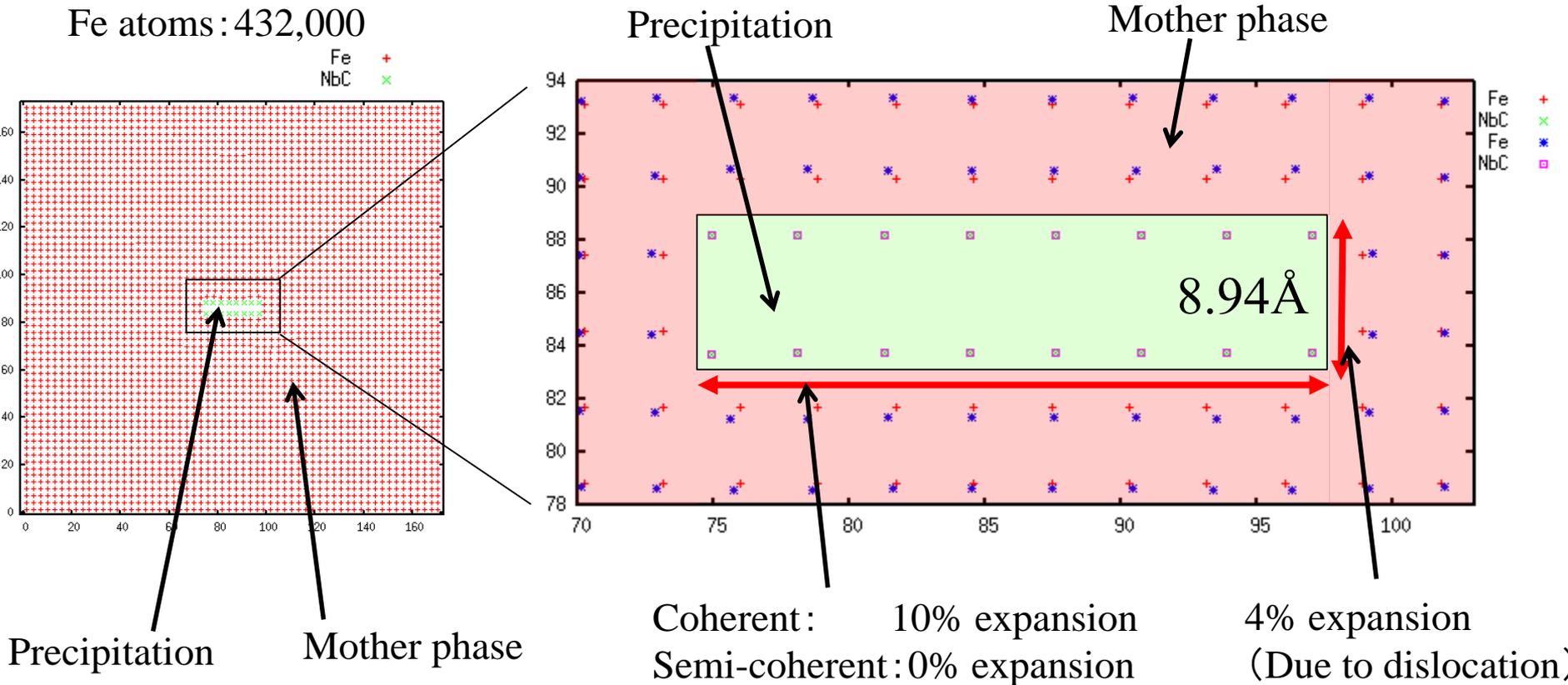


# 部分整合析出における界面構造

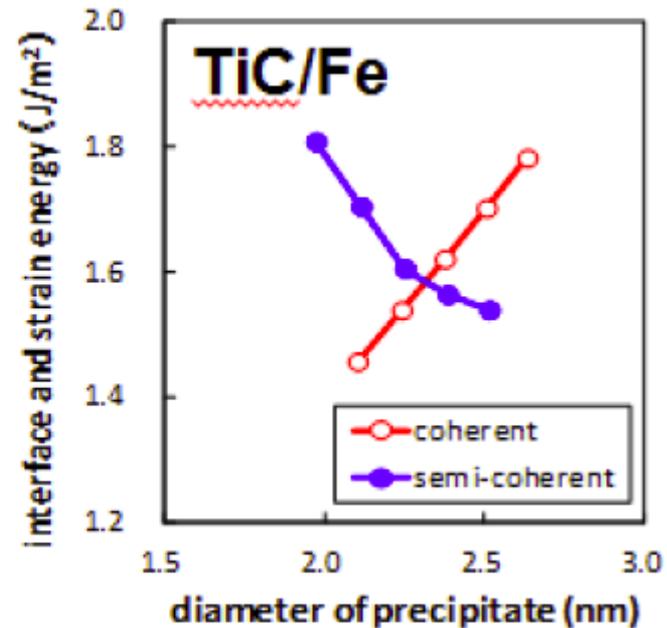
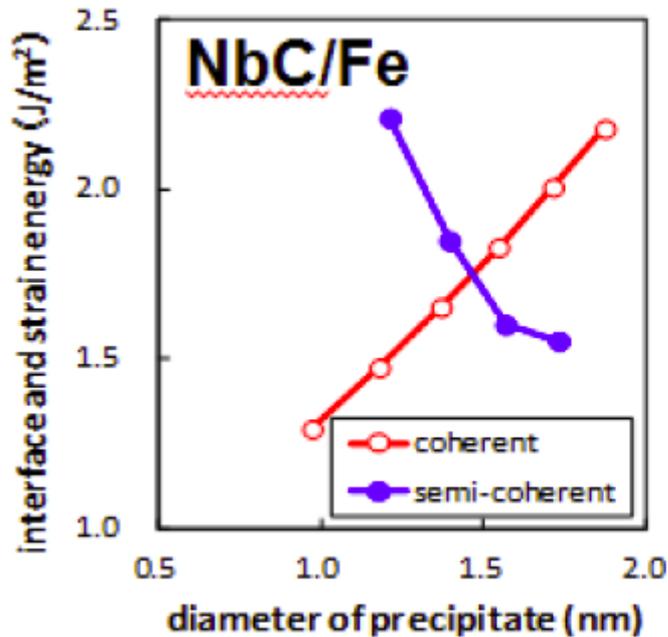


# 歪みエネルギーの推定

Model potential method: Finnis-Sinclair



# 整合/部分整合構造の遷移



計算値

2.3 nm

実験

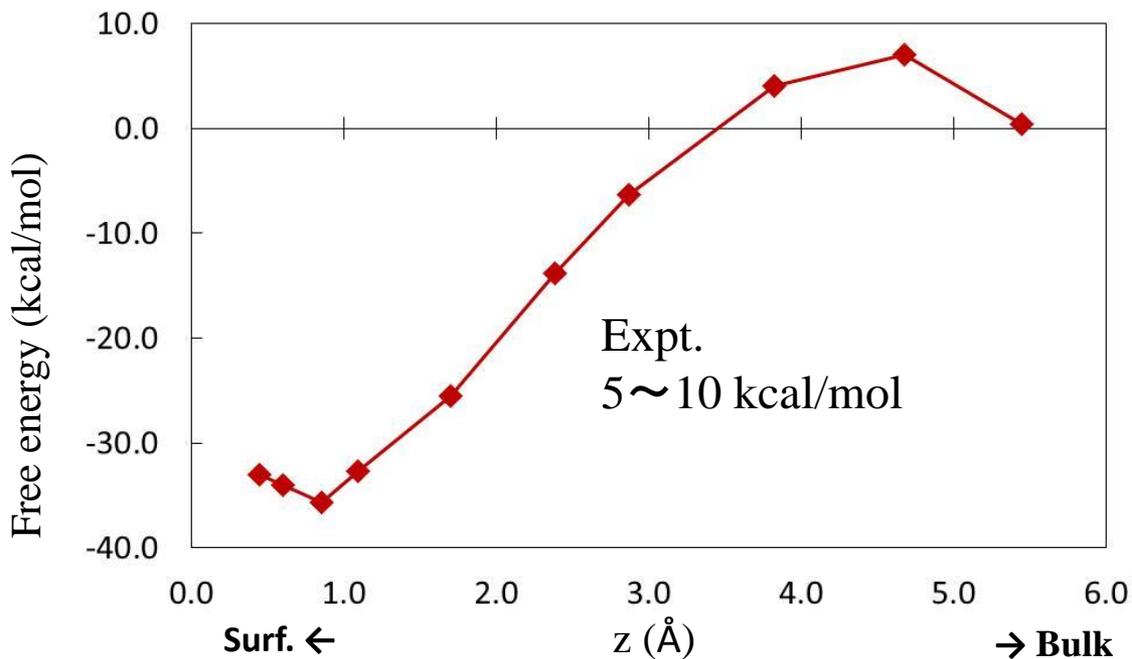
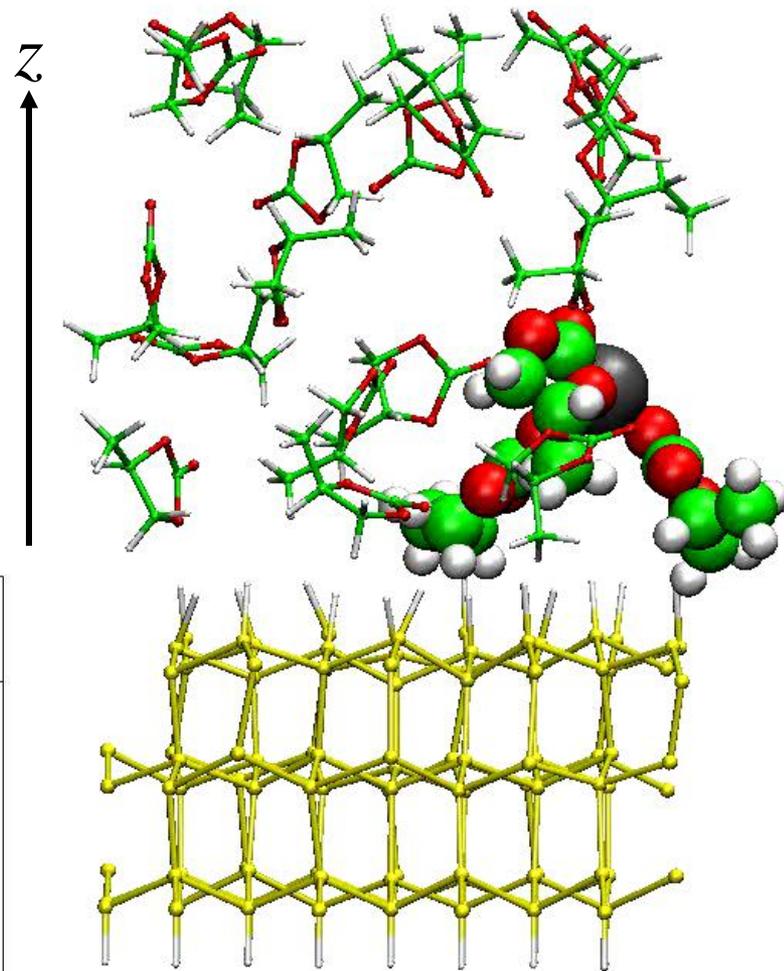
2~3 nm

TEM像と硬さ試験より見積もられた値

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

# Liイオンの脱溶媒和過程における自由エネルギー解析

日産アーク&産総研との共同研究



Calculation model of H-Si(111) anode-PC solvent with Li<sup>+</sup> interface (389 atoms).

T. Ohwaki et al., J. Chem. Phys. 136, 134101 (2012).

T. Ohwaki et al., J. Chem. Phys. 140, 244105 (2014).

T. Ohwaki et al., Phys. Chem. Chem. Phys., in press.

# 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 $\rho$

Density functionals can be rewritten by the first order reduced density matrix:  $\rho$

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

where the electron density is given by  $\rho$

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

**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

$\rho$

## 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<sup>T</sup>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

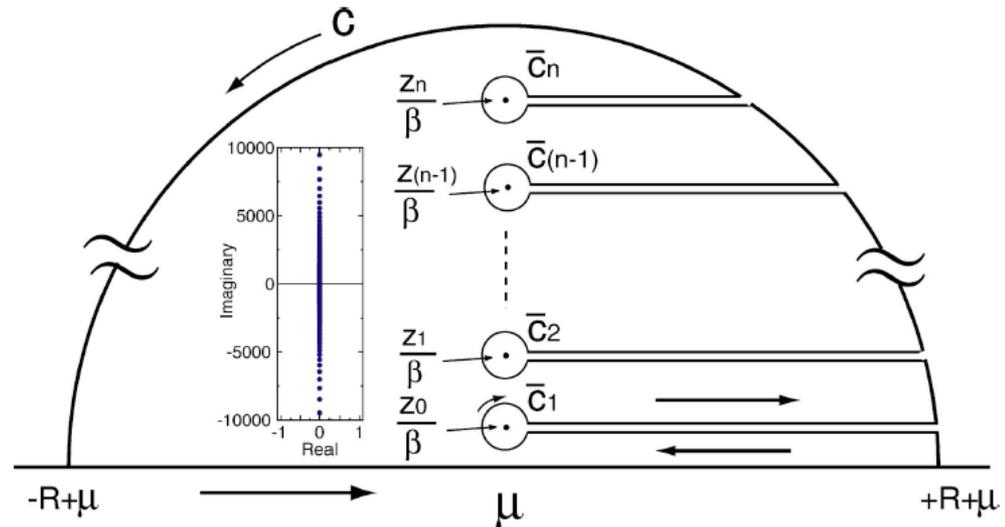
$$\frac{1}{1 + \exp(x)} \simeq \frac{1}{2} - \frac{x}{4} \{(ixB - A)^{-1}\}_{11}$$

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

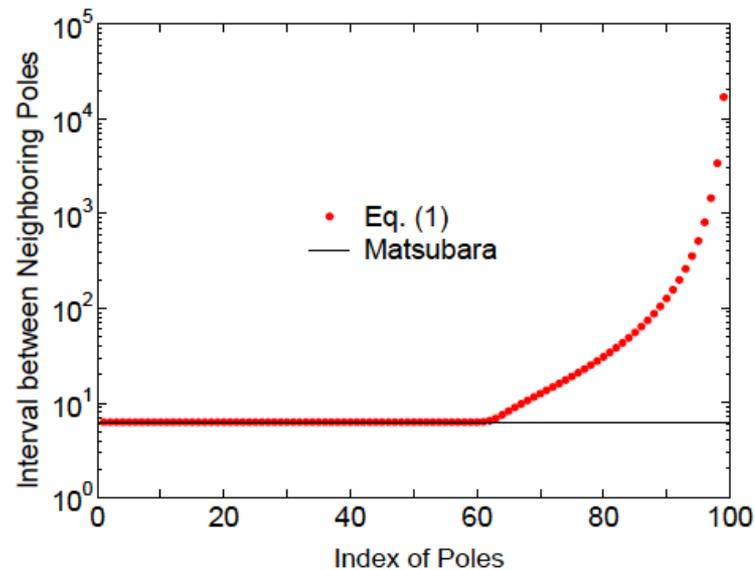
$$B = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & & & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & & \\ & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & \\ & & \dots & \dots & \dots \\ 0 & & & & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

# 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 $\rho$ w.r.t. poles

The calculation of  $\rho$  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.

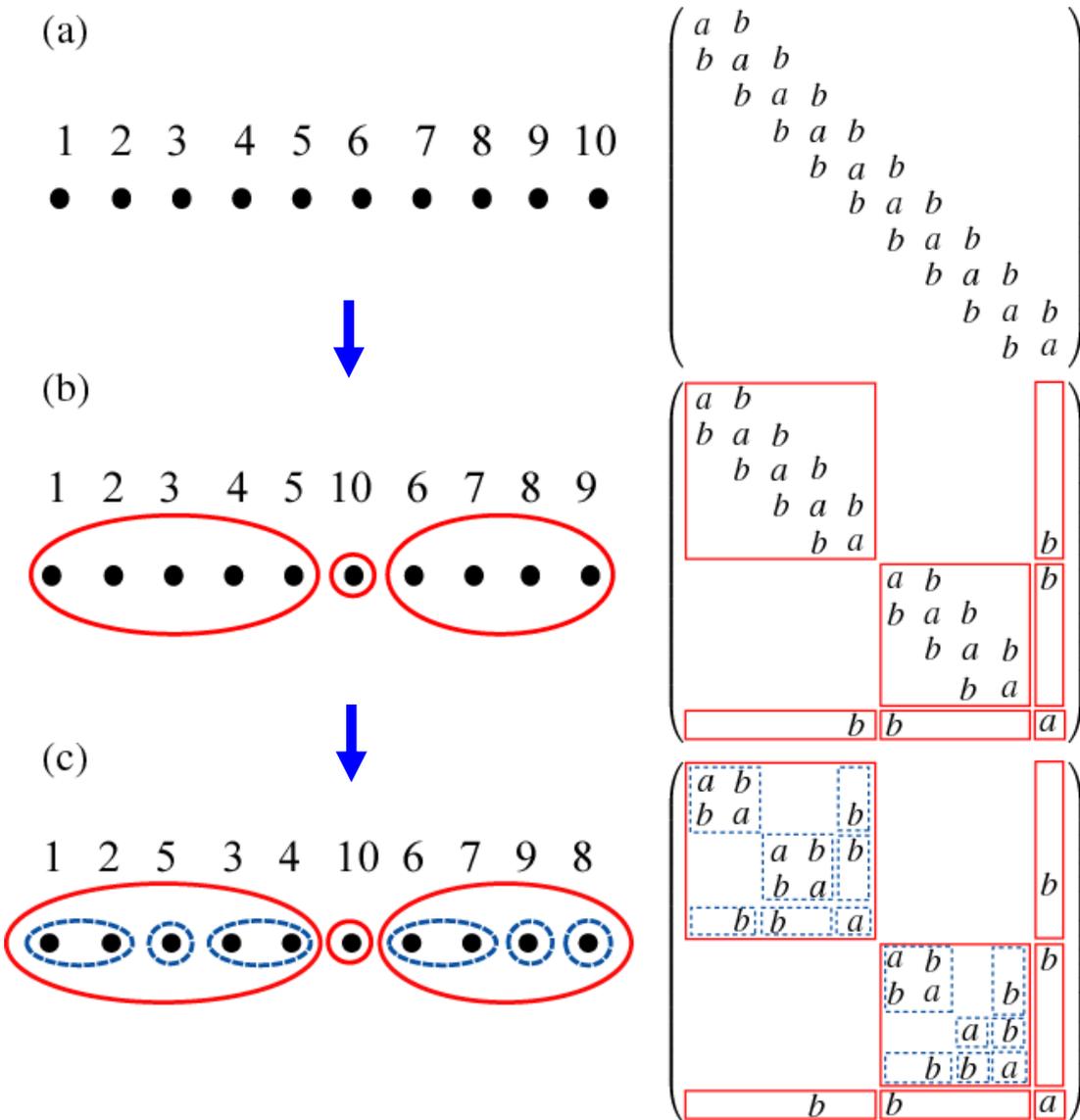
## **Our idea**

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

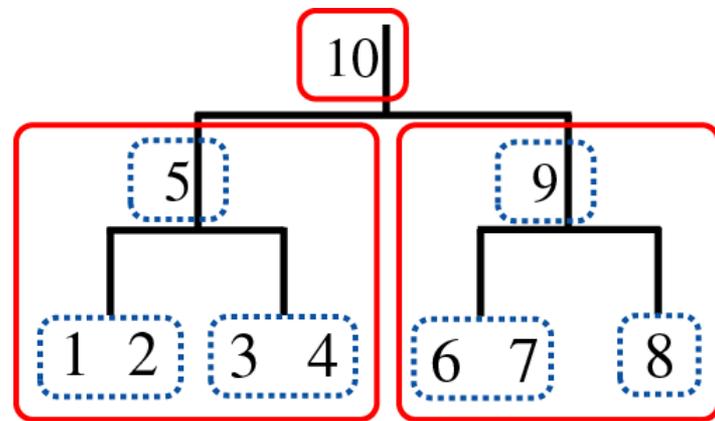
→ a set of recurrence relations

# 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。



# 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

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

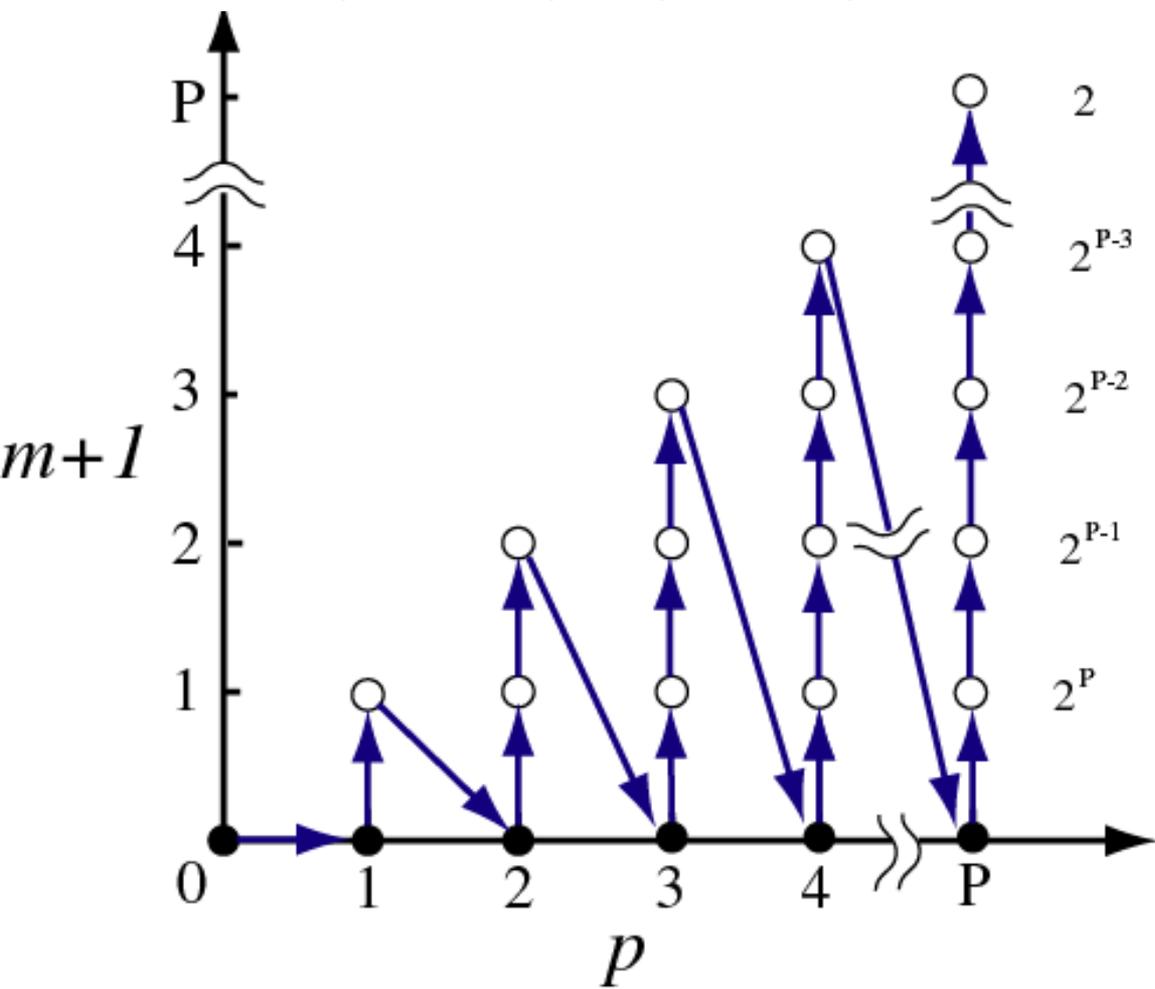
# LDL<sup>T</sup>分解から導出された漸化式

PRB 82, 075131 (2010)

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

$$\begin{aligned} t_{3D} &\propto \sum_{p=1}^P \sum_{m=0}^{p-1} \sum_{n=0}^{2^{P-m}-1} \frac{N}{2^{P-m}} N_{p,m,n}^{(2)} N_{p,m,n}^{(3)} \\ &< \sum_{p=1}^P \sum_{m=0}^{p-1} \sum_{n=0}^{2^{P-m}-1} \frac{N}{2^{P-m}} \frac{N^{2/3}}{2^{\frac{2}{3}(P-m-1)}} \frac{N^{2/3}}{2^{\frac{2}{3}(P-p)}} \\ &= \frac{4N^{7/3}}{2^{2/3}6 - 9} \left( -1 + 2^{2/3} - \frac{1}{2^{2/3}2^{4P/3}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2^{2/3}2^{2P/3}} - \frac{2^{2/3}}{2^{2P/3}} + \frac{1}{2^{4P/3}} \right). \end{aligned}$$

→ O(N<sup>7/3</sup>)



次元性により計算オーダーが変わる。

1D O(N(log<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>)

2D O(N<sup>2</sup>)

3D O(N<sup>7/3</sup>)

# 計算アルゴリズム

loop for finding  $\mu$  {

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

(2) Inverse calculation by the recurrence  
relations.

$\rightarrow$  OpenMP parallelization

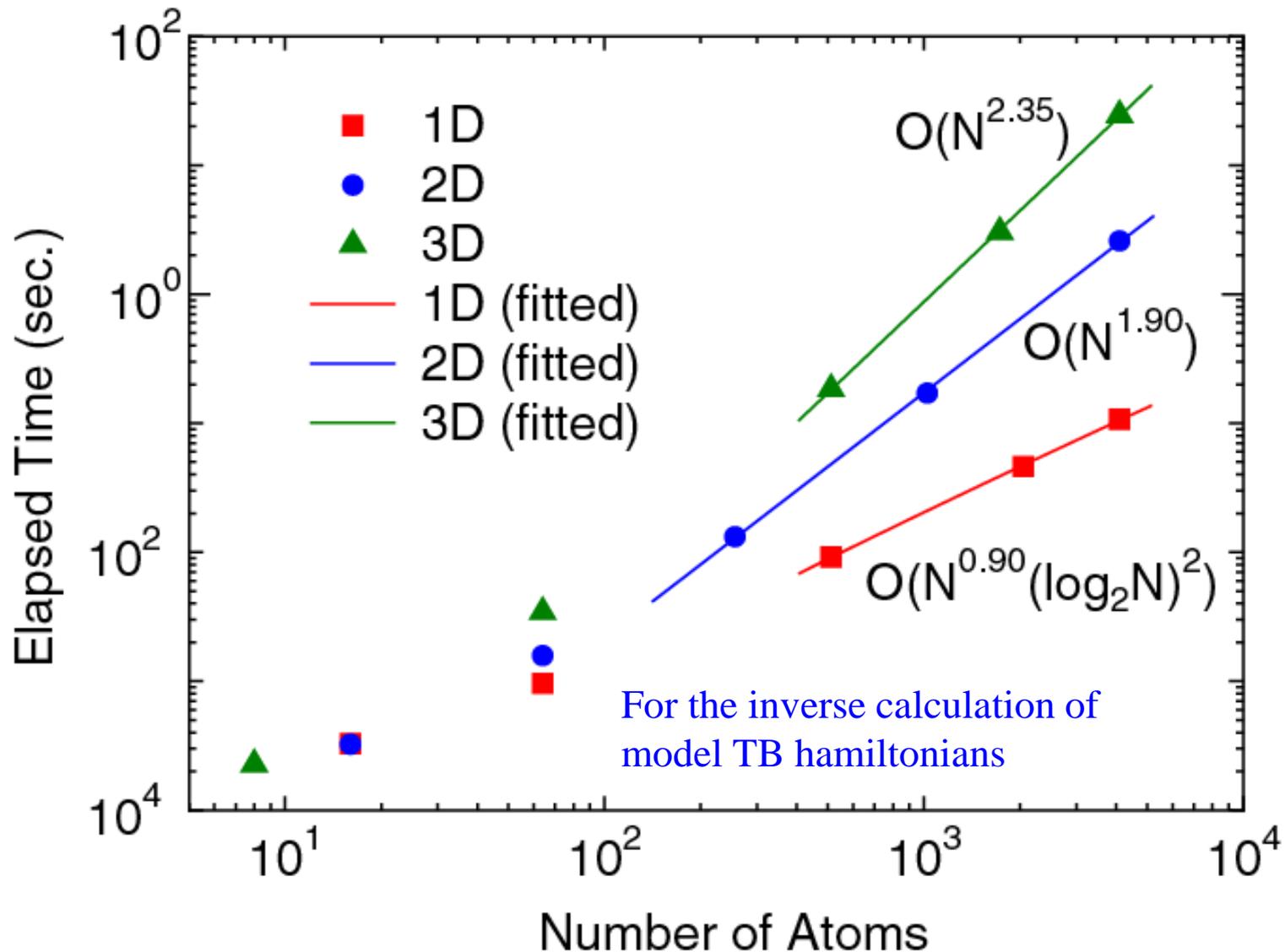
}

(3) Calculate the total number of electrons

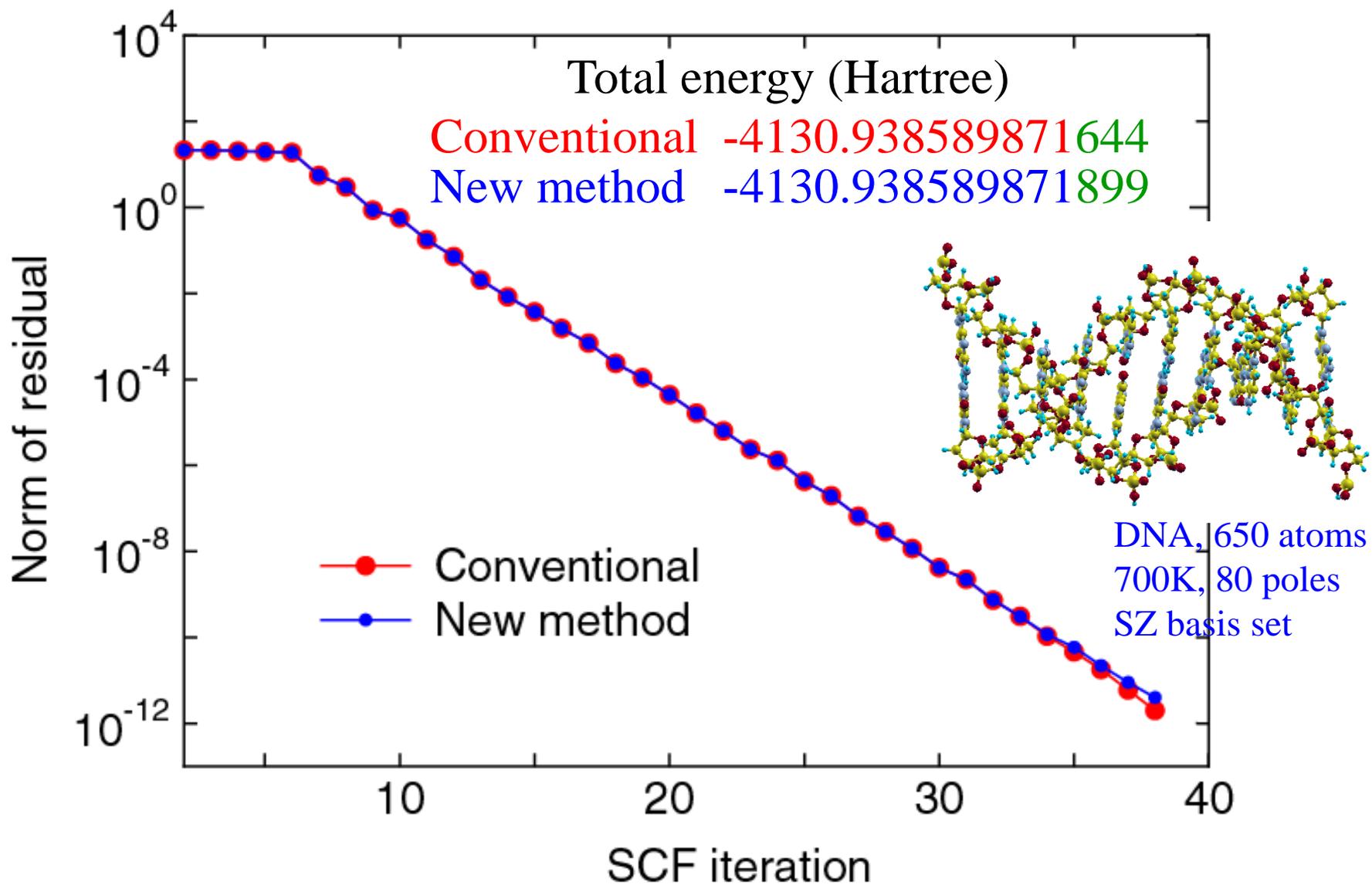
(4) Correct  $\mu$  by the Muller method (準ニュートン法)

}

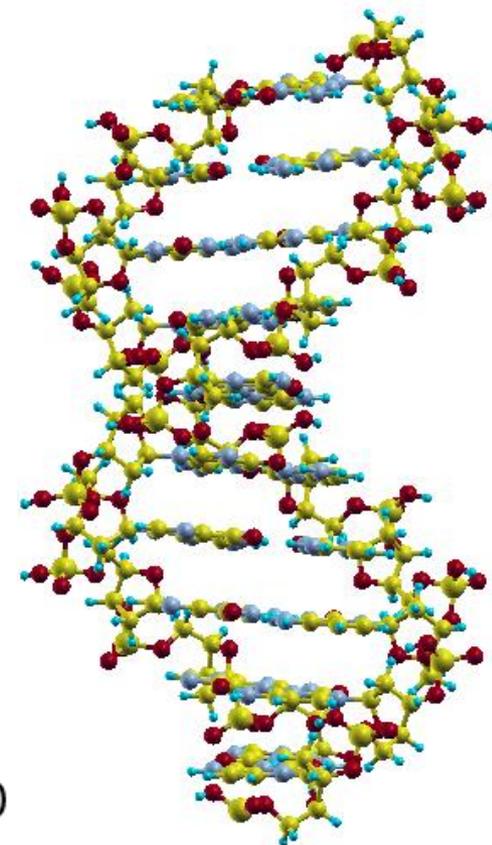
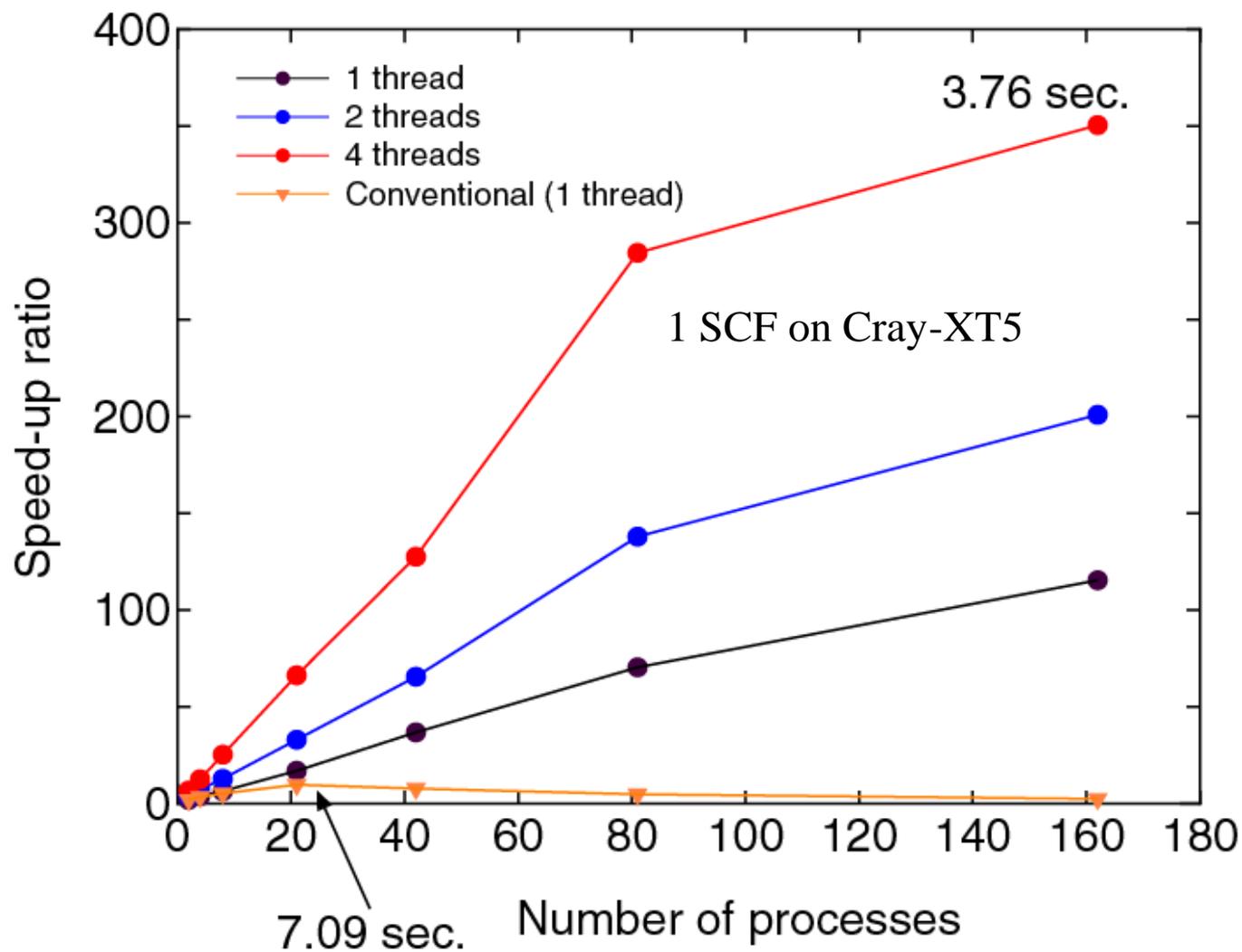
# 計算時間の実測



# 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。