

ポスト「京」重点課題⑦ RSDFT

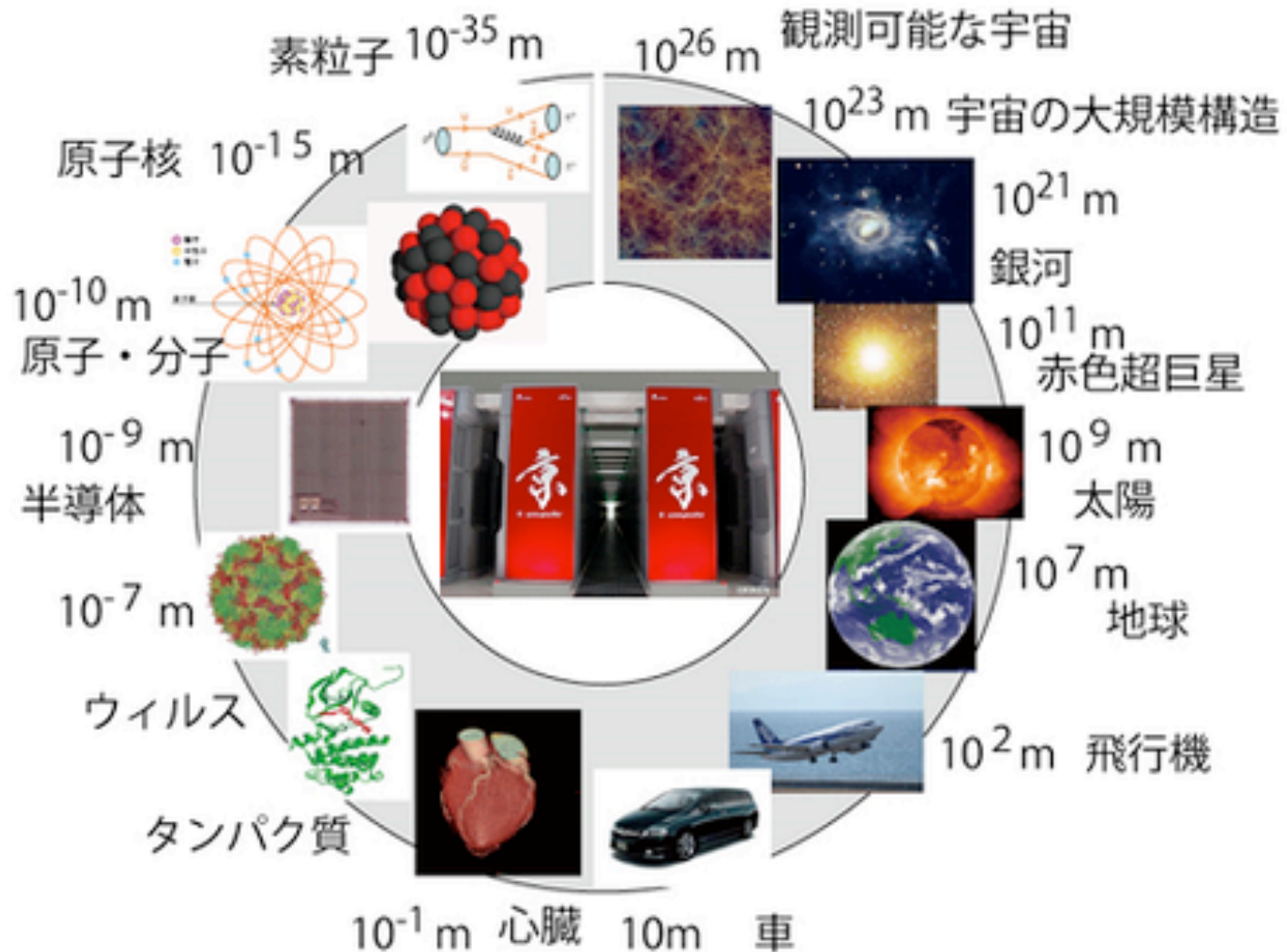
ナノスケールでの 量子力学的第一原理シミュレーション

東京大学大学院工学系研究科
岩田潤一

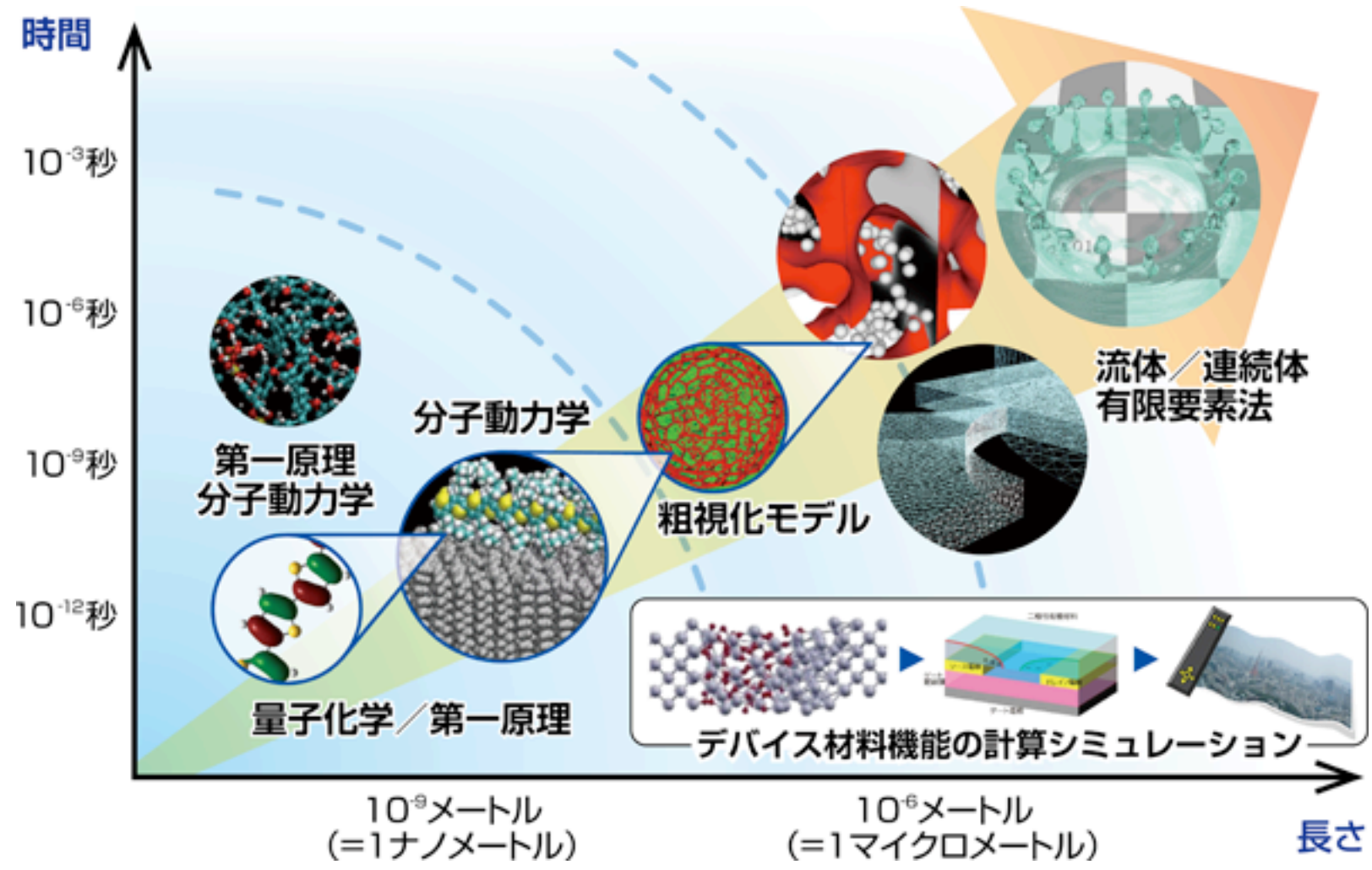
内容

- ナノ、原子、物質
- 量子力学と第一原理計算
- 密度汎関数理論(DFT)
- RSDFT、「京」、応用計算
- その他の話題(第一原理MD, 時間依存DFT)

自然の階層構造と京コンピュータ

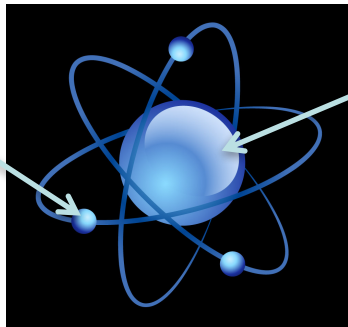


ナノおよび近隣スケールにおけるシミュレーション

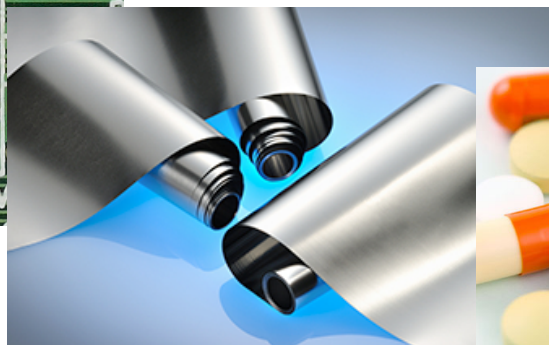
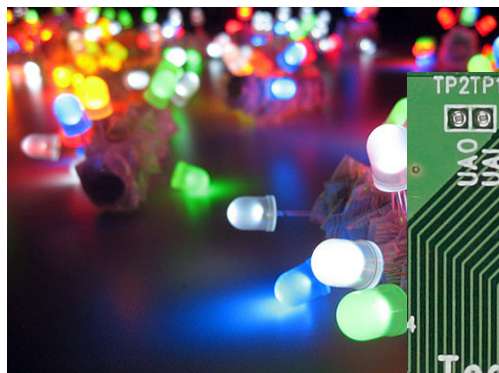
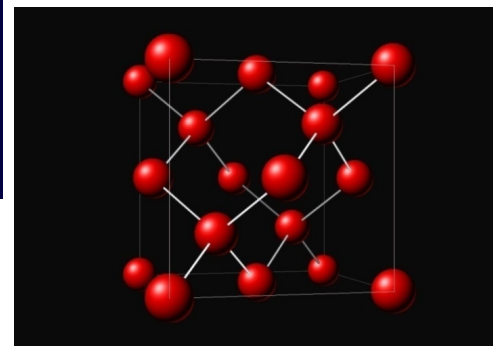
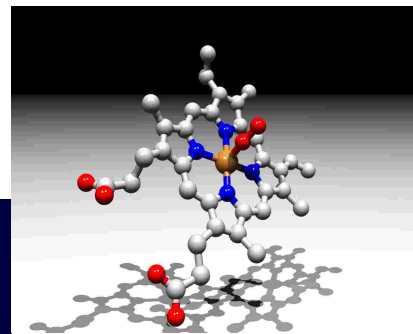
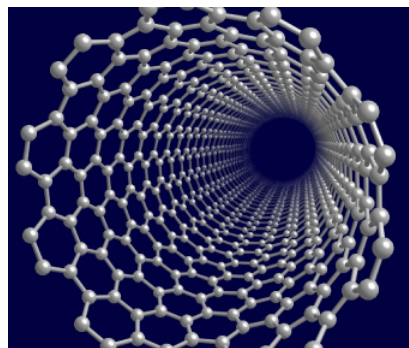


原子と物質

電子
(負電荷)



原子核
(正電荷)



量子力学の第一原理

多原子系のシュレーディンガー方程式

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^{N_{atom}} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_{atom}} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

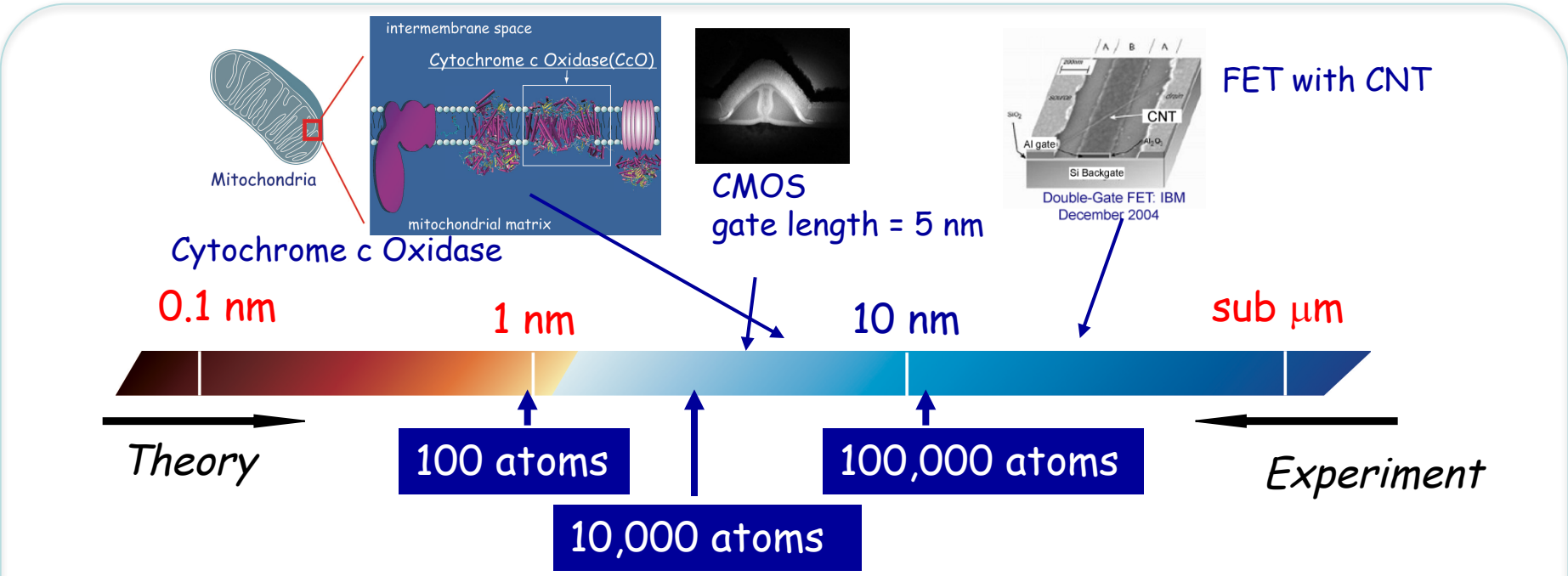
$$\hat{H}\Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_n \Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad 3N\text{次元の固有値問題}$$

- P. A. M. Dirac (1929)

「物理の大部分と化学の全体を数学的に取り扱うために必要な基本的法則は完全にわかっている。これらの法則を適用すると複雑すぎて解くことのできない方程式に行き着いてしまうことだけが困難なのである」

- まともに解けるのはO(10)電子くらい？

ナノサイエンスにおける大規模第一原理計算



Large-scale DFT calculations and experiments meet together in Nano World !

- Materials = Nuclei + Electrons (Quantum Objects)
- Density Functional Theory (DFT) = Efficient framework based on first-principles of quantum theory, but limited to $N = 100 \sim 1000$ atoms

Challenge: 10,000 ~ 100,000-atom calculations to reveal nano-scale world!

シリコンナノワイヤトランジスタ

Planar transistor



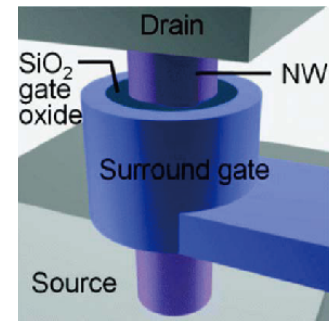
Number of atoms
in SiNW channels

10,000 - 100,000 atoms !

Power & current substantially increases as scaling down of planer FET



Surrounding-gate transistor



Silicon Nanowire is the most promising channel material for SGFET

Gate controllability

→ suppress leaks at off state

→ reduce power consumption

量子力学的シミュレーションの必要性

- 化学反応
- 電子そのものを利用するデバイス（電気・磁気・光）
 - 微細化に伴って、より顕著に量子効果が発現
- 原子レベルの構造・欠陥（材料特性への影響）

量子力学的第一原理シミュレーションの必要性

- 経験的パラメータが必要ない
 - 基礎物理定数および、原子数、元素数、電子数
 - 未知な物質、物性の予測
- 経験的パラメータの決定
- 多種多様な(周期律表の全ての)元素の組み合わせ
 - 産業的な研究開発

量子論的シミュレーションの方法

- モデルの導入
 - Hubbardモデル
- 経験的パラメータを導入する近似
 - 強束縛近似
 - 半古典論
- 第一原理
 - ab initio (シュレーディンガー方程式をなるべく精密に解く)
 - 密度汎関数法 (全く違う形の問題に変える)
 - $O(N)$ ab initio
 - $O(N)$ 密度汎関数法

密度汎関数理論

P. Hohenberg and W. Kohn (1964)

W. Kohn and L. J. Sham (1965)

Nobel Prize in Chemistry

(W. Kohn, 1998)

基底状態(最小固有値状態)のエネルギーと電子密度

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^{N_{atom}} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} = T + U + V_{ext}$$

$$H\Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_n \Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

基底状態 $H\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0 \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$

電子密度 $\rho_0(\mathbf{r}) \equiv N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\Phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$

外場 $v_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{I=1}^{N_{atom}} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \quad \left(V_{ext} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) \right)$

Hohenberg-Kohnの定理

P. Hohenberg and W. Kohn
Phys. Rev. 136 (1964) B864.

$$H = T + U + V_{ext}$$

$$H\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\rho_0(\mathbf{r}) \equiv N \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\Phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

$$H' = T + U + V'_{ext}$$

$$H'\Phi'_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E'_0\Phi'_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\rho'_0(\mathbf{r}) \equiv N \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\Phi'_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

v_{ext} が違えば ρ_0 も違い、 ρ_0 が違えば v_{ext} は違う



**外場と密度は
1対1に対応**

相互作用や外場の形については何も言ってないので、電子系以外の任意の量子力学系でも成立

Hohenberg-Kohnの定理2

P. Hohenberg and W. Kohn
Phys. Rev. 136 (1964) B864.

$E[\rho]$ という電子密度の汎関数を考える事ができて、

$$\xrightarrow{\text{最小化}} E[\rho_0] = E_0 \quad \begin{array}{l} \text{基底状態のエネルギー} \\ \text{(シュレーディンガー方程式の最小固有値)} \end{array}$$

のように、密度に関する最小化問題として、量子論的な第一原理計算が実現できる(ただし基底状態のみ)

Kohn-Sham法のアイデア

W. Kohn and L. J. Sham
Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

$$H = T + U + V_{ext} \longrightarrow \rho_0(\mathbf{r})$$

相互作用のない仮想的な系でも、外場を調節すれば、 ρ_0 を出す系を作れるのではないか？

$$H_{KS} = T + V_{ext}^{KS} \longrightarrow \rho_0(\mathbf{r}) \quad (\text{HK定理を相互作用のない系に適用})$$

相互作用のない系は計算がラク

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N h_{KS}(\mathbf{r}_i)$$

$$H_{KS} \Phi_0^{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0^{KS} \Phi_0^{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\Phi_0^{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_0(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_{N-1}(\mathbf{r}_N)$$

$$E_0^{KS} = \sum_{i=0}^{N-1} \varepsilon_i$$

$$h_{KS}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{3次元の関数})$$

密度汎関数理論の多分野での応用

- 原子核物理
 - 量子系(陽子 & 中性子)
- 古典統計力学
 - 自由エネルギーを粒子密度の汎関数として書く

解くべき問題が簡単になる代わりに、良い汎関数の準備が必要になる

Kohn-Sham理論と汎関数形

実際に計算するための理論

エネルギー汎関数の具体形

P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

(1998年 W. Kohn ノーベル化学賞)

系の全エネルギー(密度の汎関数)

$$E[\{\phi_i\}] = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \right) \quad \text{運動エネルギー}$$

$$+ \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{ion}(\mathbf{r}) \quad \text{電子-イオン(原子核)間相互作用}$$

$$+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad \text{電子間クーロン相互作用}$$

$$+ E_{XC}[\rho] \quad \text{交換-相関エネルギー (上記3項で記述できない効果を全て押し込んだもの)}$$

電子密度(N電子系)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

(この形で書ける密度に制限)

交換-相関エネルギー項に対する近似関数形

局所密度近似 (LDA) : J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B23 (1981) 5048.

一般化勾配近似 (GGA) : J. P. Perdew, K. Burk, and, Y. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

密度汎関数理論まとめ②

エネルギー最小化

$$\frac{\delta E[\phi]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = 0 \quad \left(\begin{array}{l} \text{constraint} \\ \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = 1 \end{array} \right)$$



系の最安定状態(基底状態)

変分方程式: **Kohn-Sham方程式**

W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

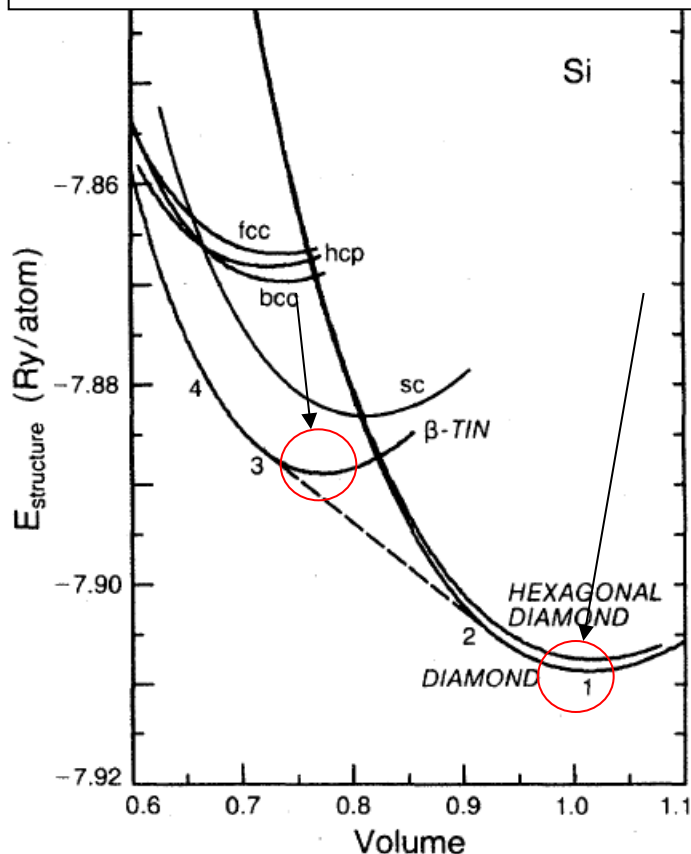
電子密度 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ \longrightarrow $v_{KS}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ion}(\mathbf{r})$ ポテンシャル

- 汎関数最小化 \Leftrightarrow Kohn-Sham方程式を解く(等価)
- 固有値の小さい方から N 個の固有対を求める
- 非線形固有値問題(行列が固有ベクトルに依存)
- 3N次元の問題(Schrödinger) \rightarrow 3次元の問題 \times N個(DFT)

密度汎関数法における近似の精度

Si結晶

- ダイヤモンド構造が最安定
- 体積を小さくする(圧縮する)と別の構造(β-スズ構造)の方が安定になる



M. T. Yin and M. L. Cohen
Phys. Rev. B26, 5668 (1982).

単純な近似で

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]$$

局所密度近似(LDA)による交換汎関数

$$E_X[\rho] = -C_X \int d\mathbf{r} \rho^{5/3}(\mathbf{r})$$

$$v_X[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_X[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -\frac{5}{3} C_X \rho^{1/3}(\mathbf{r})$$

高い定量性

Si (ダイヤモンド構造)

	DFT計算	実験値
格子定数(Å)	5.37	5.41
体積弾性率(Mb)	0.977	0.988

LDAで良く記述できない物性も多々ある

→新しい汎関数

→強相関電子系(計算物質科学の一大分野)

DFTまとめ

- 相互作用の無い仮想系を経由して、相互作用のある真の系の基底状態のエネルギーと電子密度を求める
- 厳密な交換-相関汎関数の形が分かれば、真の基底状態エネルギー、電子密度が得られる。
- 実際にはLDA,GGA等の近似を行うが、その単純さに比して非常に定量性がある。
- 最近は基底状態だけでなく、励起状態やダイナミクスもDFTの枠組みで扱える(時間依存DFT)

RSDFT

超並列計算機向け第一原理電子状態計算プログラム

Kohn-Sham 方程式の解き方 (平面波法)

Kohn-Sham equation

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ion} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r})$$

Self-consistent iteration

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2$$

Electron density

Plane waves - standard basis set -

$$\chi_n(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n) \cdot \mathbf{r}}$$

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \sum_n c_{jn} \chi_n(\mathbf{r})$$

→ 行列の固有値問題



高速フーリエ変換 (FFT) を頻繁に使用する!

有名な第一原理コードの多く (VASP, QUANTUM ESPRESSO, ABINIT等) はPW法

平面波基底関数展開 with FFT

Plane-wave expansion :

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

Kohn-Sham eq. :

$$\frac{1}{2} G^2 f(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} v(\mathbf{G} - \mathbf{G}') f(\mathbf{G}') = \epsilon f(\mathbf{G})$$

Matrix
representation \rightarrow

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{f} \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \vec{f} \end{pmatrix}$$

Fast Fourier Transform

$$\sum_{\mathbf{G}'} v(\mathbf{G} - \mathbf{G}') f(\mathbf{G}')$$

Reciprocal-space

FFT \rightarrow

$$v(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) \equiv a(\mathbf{r})$$

Real-space

FFT \rightarrow

$$a(\mathbf{G})$$

Reciprocal
space

$O(N \log N)$

\rightarrow ハミルトニアン演算毎にFFTが必要

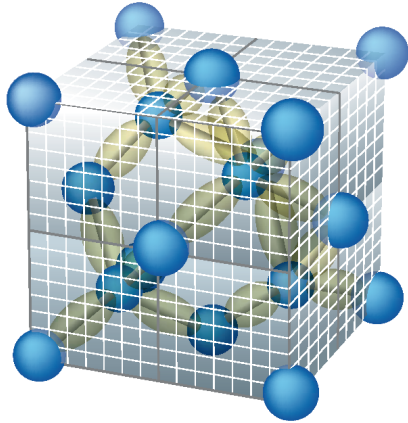
\rightarrow しかしFFTは並列化に不利 (全対全通信が発生)

超並列第一原理電子狀態計算



Total Compute Node (CPU)	: 88,128
Total CPU Core	: 705,024
Total Peak Performance	: 11.28 PFLOPS
Total Memory	: 1.34 PiB

Real-Space finite-difference pseudopotential method



$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ion} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r})$$

⇒ **Kohn-Sham equation is solved in discretized space**

J. R. Chelikowsky *et al.*, Phys. Rev. B50, 11355 (1994).

J.-I. Iwata *et al.*, J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).

➤ Derivatives → (higher-order) finite difference $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(\mathbf{r}) \approx \sum_{m=-6}^6 C_m \phi(x + m\Delta, y, z)$

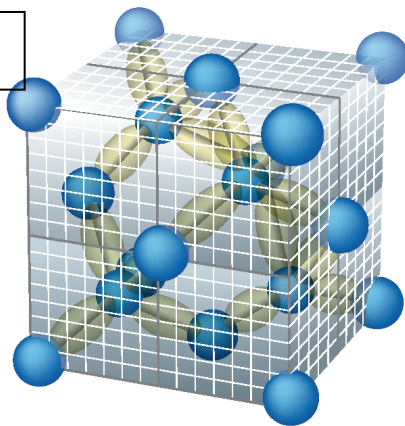
➤ Integrals → summation over grid points $\int \phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \sum_{i=1}^{N_{grid}} \phi_m^*(\mathbf{r}_i) \phi_n(\mathbf{r}_i) \Delta V$

➤ Ionic potentials → Pseudopotentials $-\frac{1}{r} \longrightarrow \hat{v}_{ion}$

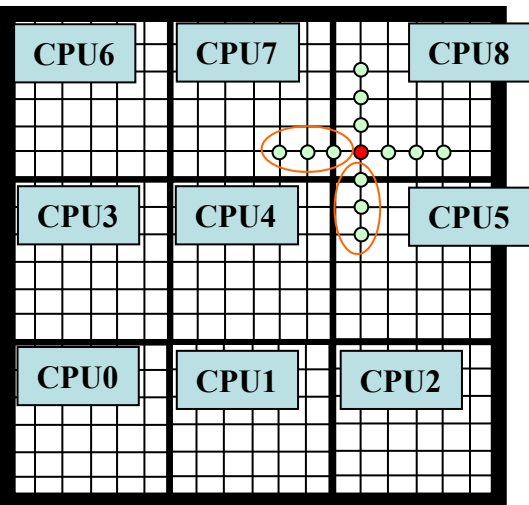
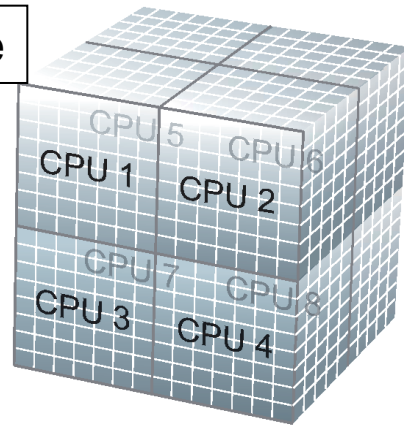
Real-Space Method

J. R. Chelikowsky *et al.*, Phys. Rev. B50, 11355 (1994)
J.-I. Iwata *et al.*, J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).

Real Space Grids



CPU Space



- ◆ MPI (Message-Passing Interface) library
MPI_ISEND, MPI_IRECV → finite-difference calc.
MPI_ALLREDUCE → global summation
- ◆ OpenMP
Further grid parallelization (within each node)
is performed by multi-thread parallel

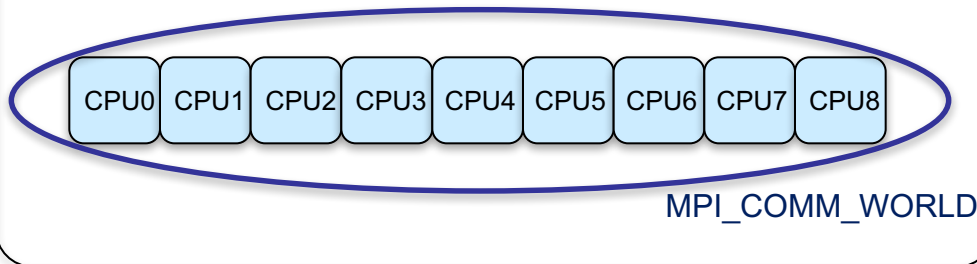
「京」= 1ノード1CPU(8コア)

Orbital parallel (band, k, spin parallel)

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r})\right)\phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\phi_n(\mathbf{r}) \left\{ \begin{array}{l} \{\phi_1(\mathbf{r}), \dots, \phi_{10}(\mathbf{r})\} \longrightarrow \text{orbital group 1} \\ \{\phi_{11}(\mathbf{r}), \dots, \phi_{20}(\mathbf{r})\} \longrightarrow \text{orbital group 2} \\ \vdots \longrightarrow \end{array} \right.$$

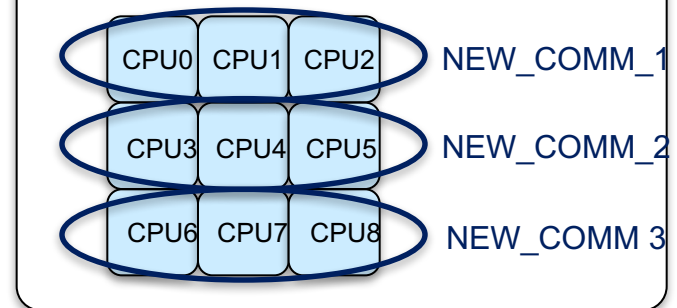
Grid parallel

- N_{grid} is divided by 9 CPUs
- Each CPU handles all orbitals



Grid & Orbital parallel

- N_{grid} is divided by 3 CPUs
- Each CPU handles 1/3 of orbitals



Flow chart of the self-consistent procedure

格子点数(10万~1000万点)の次元の行列の固有ベクトルを
下から電子数(1千~10万)本分求める

Subspace-iteration method for large-sparse eigenvalue problem)

1 (CG) Conjugate-Gradient method $\varepsilon_n = \frac{\langle \phi_n | h_{KS} | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle} \rightarrow \text{minimize}$ **$O(N^2)$**

2 (GS) Ortho-normalization by Gram-Schmidt method **$O(N^3)$**

3 Density and potential update **$O(N)$**

4 (SD) Subspace Diagonalization **$O(N^3)$**
Diagonalize h_{KS} within a small dimensional space
spanned by $\{\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots, \phi_{N_{orbital}}(\mathbf{r})\}$

N: 原子数

Almost all $O(N^3)$ computations can be performed with Level 3 BLAS

Si4096, computational time and performance (PACS-CS 256 CPUs)

	Time (sec.)	GFLOPS/node
Old algorithm	661	0.7
New algorithm	111	4.3

Theoretical peak : 5.6GFLOPS/node

$O(N^3)$ bottle necks of DFT calculations can be performed with **80~90%** of the theoretical peak performance !

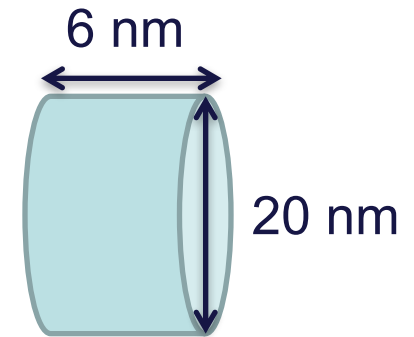
「京」でのベンチマークと応用例

100,000-atom test @「京」

- Si nanowire with **107,292 atoms**

$$\begin{aligned}\text{\# of Grid points} &: 576 \times 576 \times 192 \\ &= 63,700,992\end{aligned}$$

$$\text{\# of Orbitals} : 229,824$$



- Total number of parallel processes : **55,296**

$$18,432 \text{ (grid parallel) } \times 3 \text{ (orbital parallel) }$$

- Total peak performance : **7.07 PFLOPS**

$$55,296 \text{ nodes (442,368 cores) }$$

Performance of a step of iteration

- Time for a step of SCF iteration is **5500 sec.**
- Sustained performance is **3.08 PFLOPS** /SCF.
- **43.6 %** efficiency to the peak performance.
- Communication cost is 19.0% of all execution times.

	Execution time (sec.)	PFLOPS	Efficiency (%)
SCF (total)	5456	3.08	43.6
Conjugate-Gradient $O(N^2)$	209	0.05	0.74
Gram-Schmidt $O(N^3)$	1537	4.37	61.9
Subspace diagonalization $O(N^3)$	3710	2.72	38.5



ACM Gordon Bell Prize

Peak Performance

**Yukihiro Hasegawa, Junichi Iwata, Miwako Tsuji,
Daisuke Takahashi, Atsushi Oshiyama,
Kazuo Minami, Taisuke Boku, Fumiyoshi Shoji,
Atsuya Uno, Motoyoshi Kurokawa, Hikaru Inoue,
Ikuo Miyoshi, Mitsuo Yokokawa**

*First-Principles Calculation of Electronic States of a
Silicon Nanowire with 100,000 Atoms on the K Computer*



Scott Lathrop
Scott Lathrop
SC11 Conference Chair

Thom H. Dunning, Jr.
Thom H. Dunning, Jr.
Gordon Bell Chair

「京」+RSDFT
2011年度ゴードンベル賞最高性能賞



full-node test @K

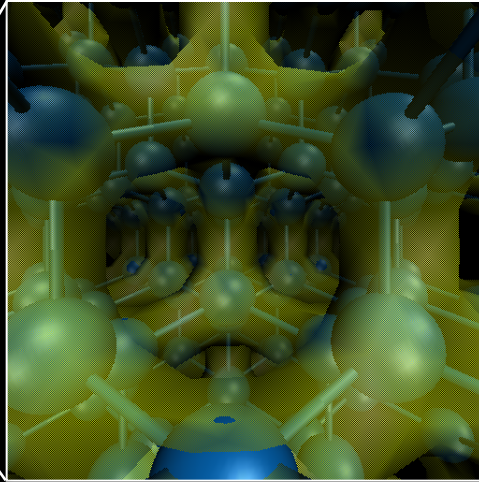
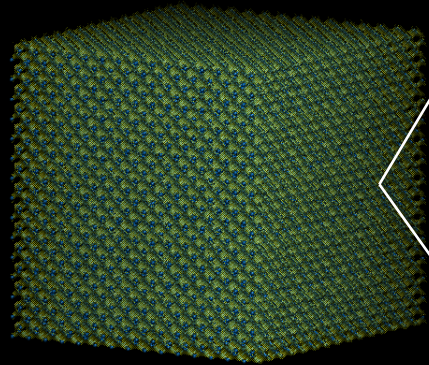
system : Si nanowire (107,292 atoms)
grid : 576 x 576 x 180 = 59,719,680
band : 230,400

nodes: 82,944 (10.6 PFLOPS peak)
cores : 663,552

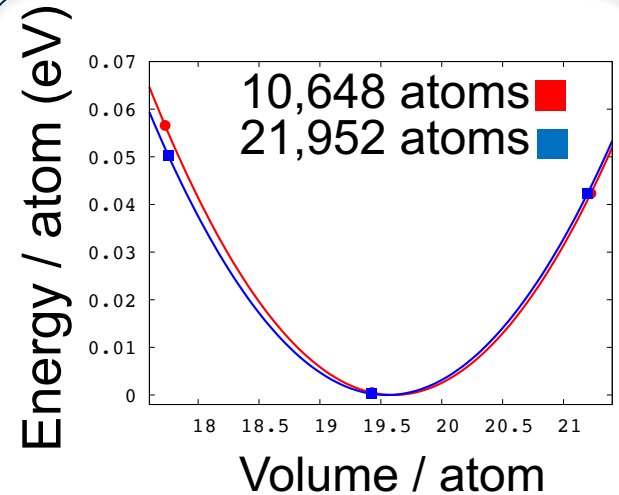
Elapsed time for 1 step of SCF iteration

	SCF	CG $O(N^2)$	GS $O(N^3)$	SD $O(N^3)$	SD (mate)	SD (Eigen)	SD (rotation)
time (s)	2931	160	946	1797	525	493	779
PFLOPS	5.48	0.06	6.70	5.32	6.15	0.01	8.14
peak%	51.67	0.60	63.10	50.17	57.93	1.03	76.70

Structural property of bulk Si crystal



10648-atom cell of Si crystal and its electron density



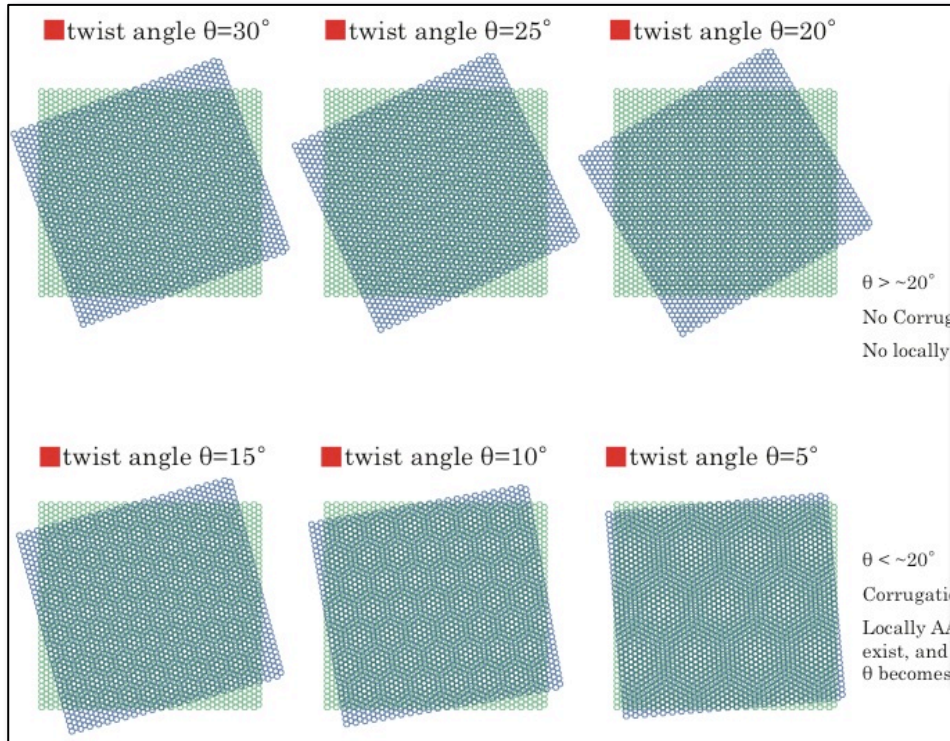
Volume of Si crystal
vs. Total Energy

LDA = Local Density Approximation (exchange-correlation functional)

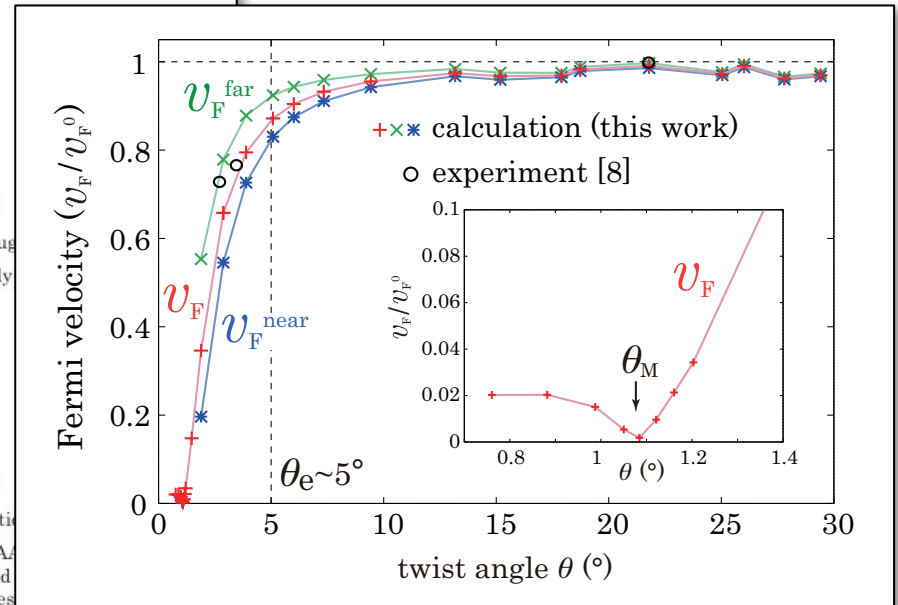
	LDA (21,952 atoms)	LDA (10,648 atoms)	LDA (2 atoms)	Expt.
Lattice constant	5.39Å	5.39Å	5.39Å	5.43Å

twisted bilayer graphene

内田和之(京都産業大学)



K. Uchida et al., Phys. Rev. B (2014)



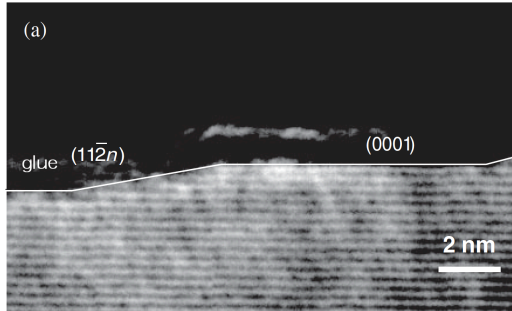
Elapsed time for 1 step of SCF loop at K computer (841 nodes)

atoms	SCF	CG	GS	SD
22,708	2980	446	710	1452

single k point
real*8

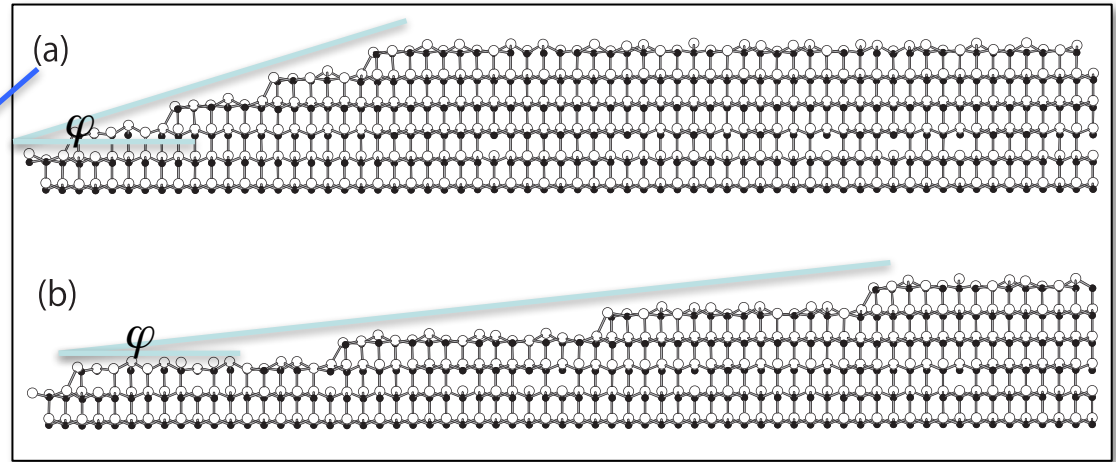
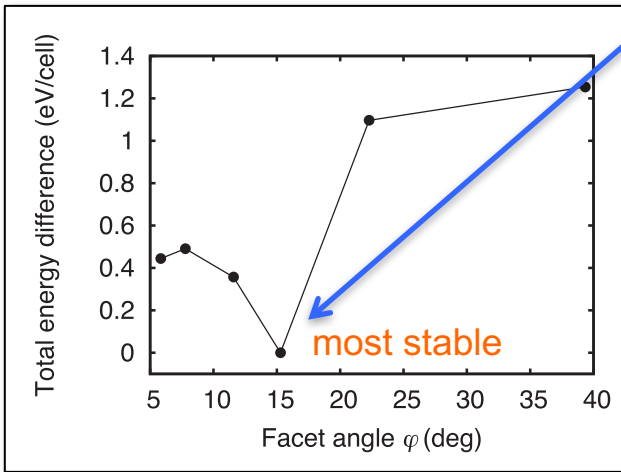
magic angle in nanofacets on sic(0001) vicinal surface

澤田啓介 (AICS)



TEM image
M. Fujii and . Tanaka
Phys. Rev. Lett. 99, 06102 (2007)

K. Sawada, J.I, A. Oshiyama
Appl. Phys. Lett. 104, 051605 (2014).



Elapsed time for 1 step of SCF loop at K computer (960 nodes)

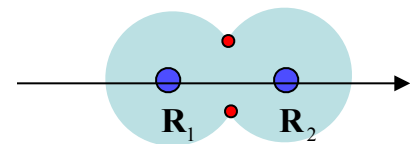
atoms	SCF	CG	GS	SD
968	29.55	6.38	4.08	6.41

4 k points
complex*16

（複素数になると計算量は
実数のときの4倍になる）

原子に働く力の計算
原子構造最適化
第一原理分子動力学

イオン座標に関する微分



$$\frac{\partial E[\{\phi_n\}, \{\mathbf{R}_I\}]}{\partial R} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial v_{loc}^{PP}(\mathbf{r})}{\partial R} \rho(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \hat{v}_{nloc}^{PP}}{\partial R} \phi_n(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^N \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial R} \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v + \hat{v}_{nloc}^{PP} \right) \right| \phi_n \right\rangle + c.c.$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v[\rho](\mathbf{r}) + \hat{v}_{nloc}^{PP}(\mathbf{r}) \right) \phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \phi_n(\mathbf{r})$$

Kohn-Sham方程式が解けているとして
そのときの波動関数で上の式を計算すると

$$\frac{\partial E[\{\phi_n\}, \{\mathbf{R}_I\}]}{\partial R} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial v_{loc}^{PP}(\mathbf{r})}{\partial R} \rho(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \hat{v}_{nloc}^{PP}}{\partial R} \phi_n(\mathbf{r})$$

擬ポテンシャルの微分は本計算に入る前に簡単に用意できるため、
DFT+擬ポテンシャル法は力の計算が非常に簡単に実行できる

$$-\frac{\partial E[\{\phi_n\}, \{\mathbf{R}_I\}]}{\partial \mathbf{R}_I} \equiv \mathbf{F}_I \quad \longrightarrow \quad \text{電子系が } I \text{ 番目のイオンに及ぼす力 (Hellman-Feynman力)}$$

原子構造最適化①

DFTの計算→エネルギー最小化問題

$$E[\rho] \xrightarrow{\text{最小化}} E_0 = E[\rho_0]$$

正確には「ある与えられた原子配置」でのエネルギー最小化をやっていることになる

$$E[\rho, \mathbf{R}_1^{ini}, \mathbf{R}_2^{ini}, \dots, \mathbf{R}_{N_{atom}}^{ini}] \xrightarrow{\text{最小化}} E_0(\mathbf{R}_1^{ini}, \mathbf{R}_2^{ini}, \dots, \mathbf{R}_{N_{atom}}^{ini}) = E[\rho_0, \mathbf{R}_1^{ini}, \mathbf{R}_2^{ini}, \dots, \mathbf{R}_{N_{atom}}^{ini}]$$

そこでさらに

$$E_0(\mathbf{R}_1^{ini}, \mathbf{R}_2^{ini}, \dots, \mathbf{R}_{N_{atom}}^{ini}) \geq E_0(\mathbf{R}_1^{2nd}, \mathbf{R}_2^{2nd}, \dots, \mathbf{R}_{N_{atom}}^{2nd}) \quad \text{となるように原子配置を更新}$$

DFT計算 → 原子配置更新 → DFT計算 → ⋯(エネルギー最小まで繰り返す)

➡ 原子構造最適化

原子構造最適化②

$E_0(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_{atom}})$ の最小化には共役勾配法(CG法)を用いる

CG反復の各ステップで、電子系のエネルギー最小化(Kohn-Sham方程式を解く)を実行する必要がある(DFT計算)



このタイプの計算が、第一原理DFTの最も重要な応用

DFT計算 を何度も何度も(CG反復の回数だけ)繰り返す必要がある
(DFT部分の計算のスピードが重視される)

第一原理分子動力学法

$$\mathbf{F}_{eI} = -\frac{\partial E_0(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_{atom}})}{\partial \mathbf{R}_I}$$

電子系が I 番目の原子核に及ぼす力

Newtonの運動方程式(古典力学)

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I(t)}{dt^2} = -\frac{\partial E_0(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_{atom}})}{\partial \mathbf{R}_I} - \sum_{J \neq I} Z_I Z_J \frac{\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3}$$

MDを1ステップ進める(原子核の位置を動かす)ごとにRSDFT計算を実行
(RSDFT部分がボトルネックになるのでスピード重視タイプの計算)

代表的な第一原理MD法

- ボルン-オッペンハイマー MD
 - 原子が動く度にDFT計算をやり直す(電子系の基底状態をきっちり計算する)
 - 1MDステップのコスト高
 - しかし時間幅を大きく取れる
- Car-Parrinello MD
 - 原子とKohn-Shamの波動関数を同時に動かす
 - 1MDステップのコスト低
 - 波動関数の時間発展が小さい時間幅を要求

Car-Parrinelloのラグランジアン

$$L = \mu \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} |\dot{\phi}_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_{atom}} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{DFT}[\phi_i, \mathbf{R}_I] + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} \left(\int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right)$$

運動方程式

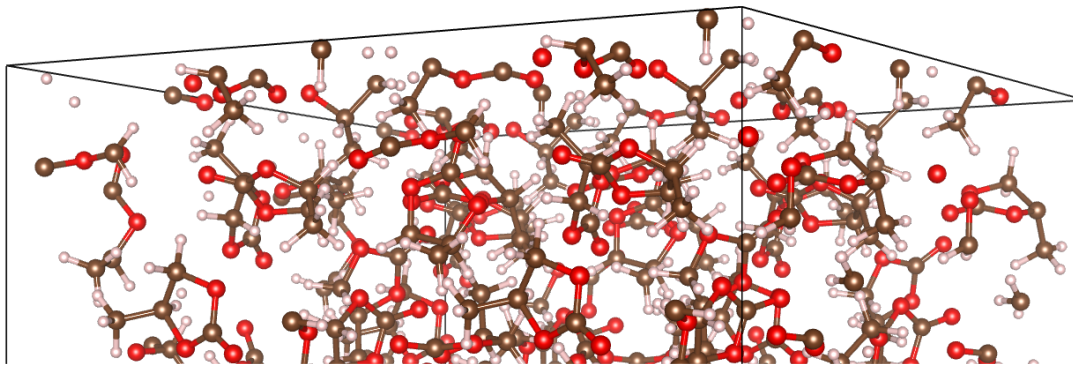
$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I(t)}{dt^2} = - \frac{\partial E_0(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_{atom}})}{\partial \mathbf{R}_I} - \sum_{J \neq I} Z_I Z_J \frac{\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3}$$

$$\mu \frac{d^2 \phi_i(t)}{dt^2} = - \frac{\delta E_{DFT}}{\delta \phi_i^*(t)} + \sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} \phi_j(t) = - \hat{H}_{KS} \phi_i(t) + \sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} \phi_j(t)$$

(電子系の波動関数も古典力学と同じ形の方程式で時間発展)
→(セルフコンシステントにDFTを解き直す必要がない)

RS-CPMD

炭酸プロピレン128分子(1644原子)



	1 MD step	rotorb	Potential & Force construction	Hamiltonian operation	rotorb2
64 MPI × 8 OMP (512 cores)	38.98 (54.3 %)	20.46 (61.4 %)	2.28 (8.79 %)	2.23 (2.43 %)	14.03 (68.5 %)
512 MPI × 8 OMP (4096 cores)	5.54 (37.5 %)	2.69	0.52	0.44	1.83
1024 MPI × 8 OMP (8192 cores)	3.23	1.50	0.42	0.28	0.99
2048 MPI × 8 OMP (16,384 cores)	2.18	0.93	0.43	0.20	0.59

時間依存密度汎関数理論

時間依存Schrödinger方程式

$$\hat{H}(t) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i, t)$$

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = \sum_{I=1}^{N_{atom}} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)$$

双極子近似 $\left(\begin{array}{l} \text{系のサイズに比べて波長が長い} \\ \rightarrow \text{一定電場と見なせる} \end{array} \right)$

$$\hat{H}(t)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

時間依存密度汎関数理論

$$\hat{H}(t) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i, t)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle$$

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

$\rho(\mathbf{r}, t)$ と $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ が1対1に対応

Runge-Grossの定理

E. Runge and E.K.U.Gross,
Phys Rev. Lett. 52, 997 (1984).

時間依存Kohn-Sham方程式①

$$A = \int_{t_1}^{t_2} dt \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle$$

$$A_{KS} = \int_{t_1}^{t_2} dt \langle \Psi_{KS}(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_{KS}(t) | \Psi_{KS}(t) \rangle$$

$$\begin{aligned} A &= \int_{t_1}^{t_2} dt \langle \Psi_{KS}(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} | \Psi_{KS}(t) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} dt \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &+ \int_{t_1}^{t_2} dt \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, t) \\ &+ A_{XC} \end{aligned}$$



変分

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}, t) \right) \phi_n(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_n(\mathbf{r}, t)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2$$

時間依存Kohn-Sham方程式②

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r},t)\right)\phi_n(\mathbf{r},t) = i\frac{\partial}{\partial t}\phi_n(\mathbf{r},t)$$

$$\rho(\mathbf{r},t) = \sum_{n=1}^N |\phi_n(\mathbf{r},t)|^2$$

$$v(\mathbf{r},t) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}',t)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r},t)} + v_{ext}(\mathbf{r},t)$$



基底状態DFTの汎関数をそのまま持つてくる
「Adiabatic近似」がよく使われる。

e.g.) ALDA (= Adiabatic LDA)

時間依存Kohn-Sham方程式③

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}, t)\right)\phi_n(\mathbf{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\phi_n(\mathbf{r}, t)$$

$$v(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} + v_{ext}(\mathbf{r}, t)$$

もし近似(ALDA等)なしに計算できたなら、密度に加えてカレントも真の系と同じ物になる

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^N |\phi_n(\mathbf{r}, t)|^2$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2i} \sum_{n=1}^{occ.} f_n \left(\phi_n^*(\mathbf{r}, t) \nabla \phi_n(\mathbf{r}, t) - \phi_n(\mathbf{r}, t) \nabla \phi_n^*(\mathbf{r}, t) \right)$$

実時間TDDFT

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}, t) \right) \psi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

$$\begin{aligned} \psi_i(t + \Delta t) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} h_{KS}[\rho](t) \Delta t \right) \psi_i(t) \\ &\approx \sum_{n=0}^4 \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} h_{KS}[\rho](t) \Delta t \right)^n \end{aligned}$$

← 時間発展後も直交性は自動的に(近似的に)保たれる

「ハミルトニアンを作用させる」という事が主要な演算になる

- 時間発展をそのまま追う

- 計算法はいろいろある

- テイラー展開法はだいぶ荒っぽいけど結構使える

- (数万ステップくらいなら精度を保つ)

- 直交性を正確に保つ方法もある(クランク-ニコルソン, 鈴木-トロッターなど)

Time-dependent local-density approximation in real time

K. Yabana and G. F. Bertsch
Phys. Rev. **B54**, 4484 (1996).

原子核物理の分野で先駆的な研究があった

**Three-dimensional time-dependent Hartree-Fock calculation :
Application to $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ collisions**

H. Flocard, S. E. Koonin and M. S. Weiss
Phys. Rev. **C17**, 1682 (1978).

・3次元メッシュ！
・実時間発展！

J. R. Chelikowskyの実空間法(1994年)

Linear response calculation in real-time

1. Apply impulsive external field

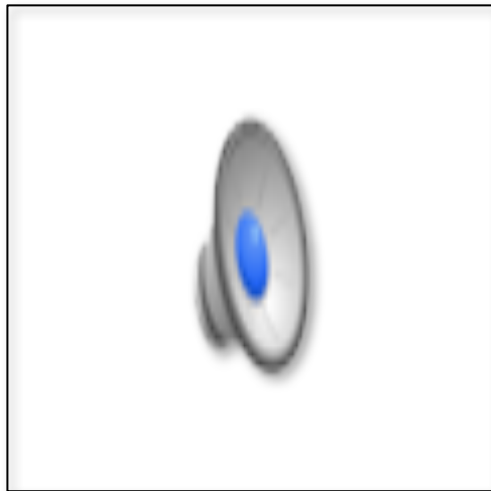
$$V_{ext}(\vec{r}, t) = -k\delta(t)z$$

$$\psi_i(\vec{r}, t = 0) = \exp[ikz]\phi_i(\vec{r})$$

2. Calculate dipole moment in time $p(t)$

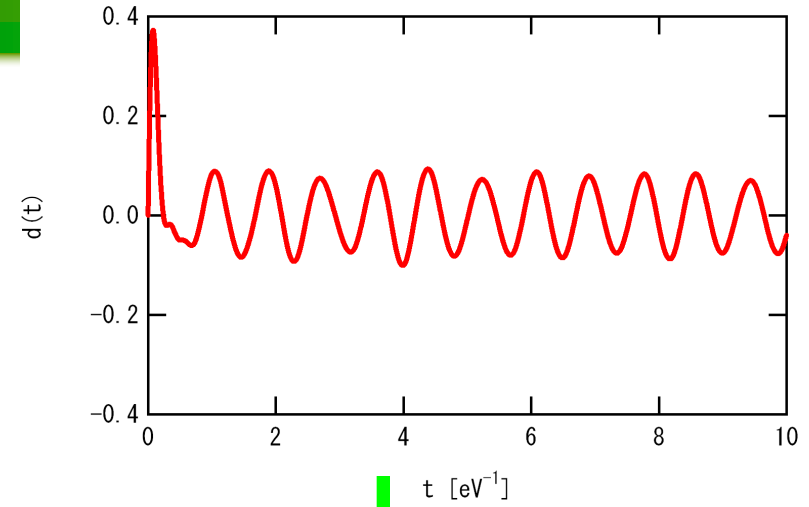
3. Time-frequency Fourier transformation

$$\alpha(\omega) \propto \int_0^T dt e^{i\omega t} p(t)$$

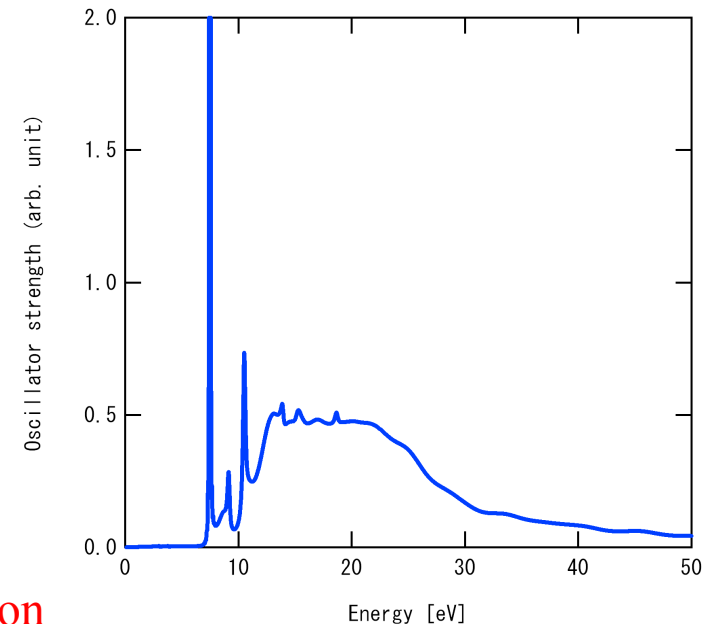


Whole spectrum from single real-time calculation

Dipole moment



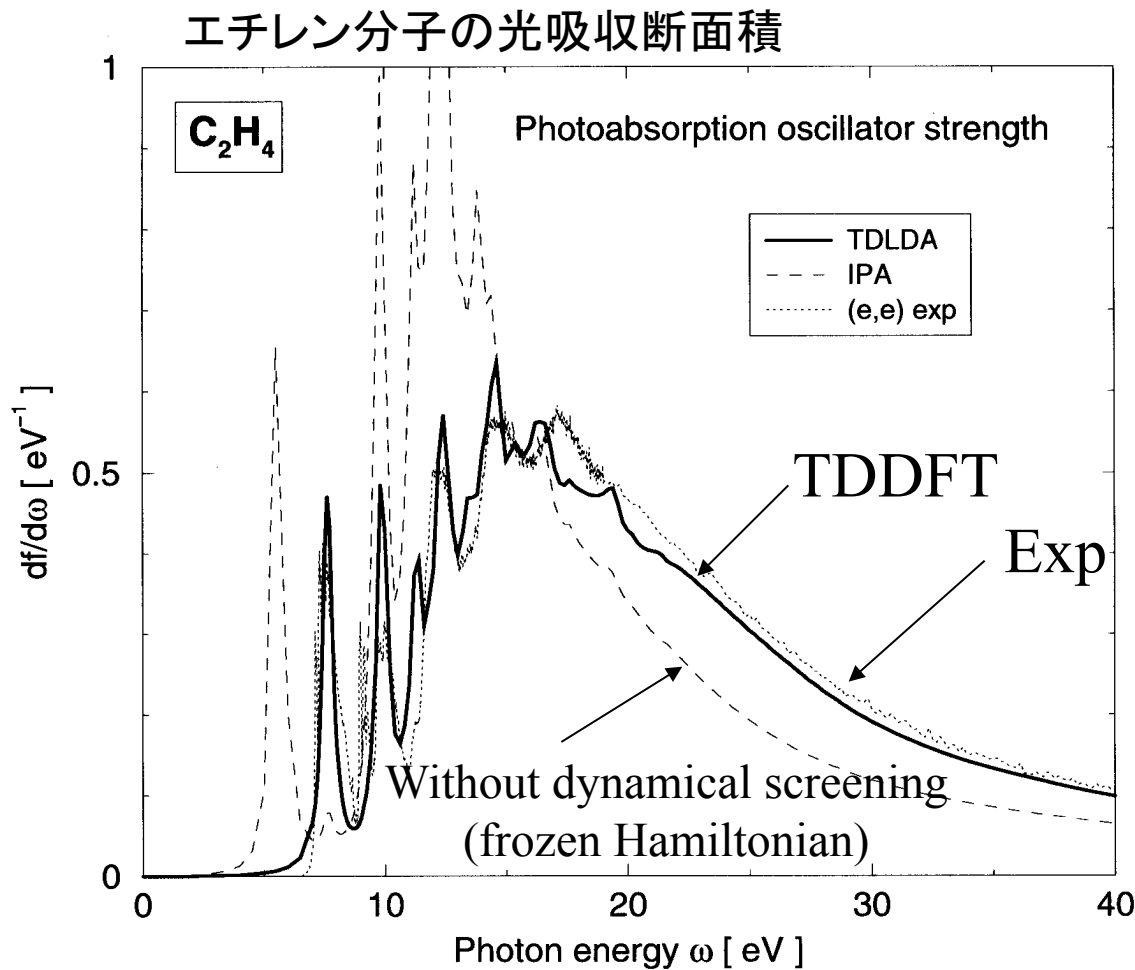
Oscillator strength



Comparison with measurement (linear optical absorption)

TDDFT accurately describe optical absorption

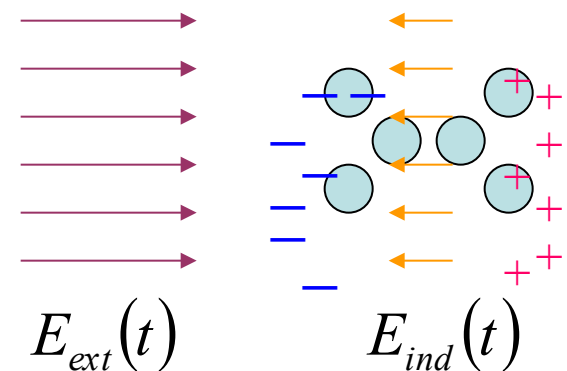
Dynamical screening effect is significant



$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) = h[n(\vec{r}, t)]\psi_i(\vec{r}, t)$$

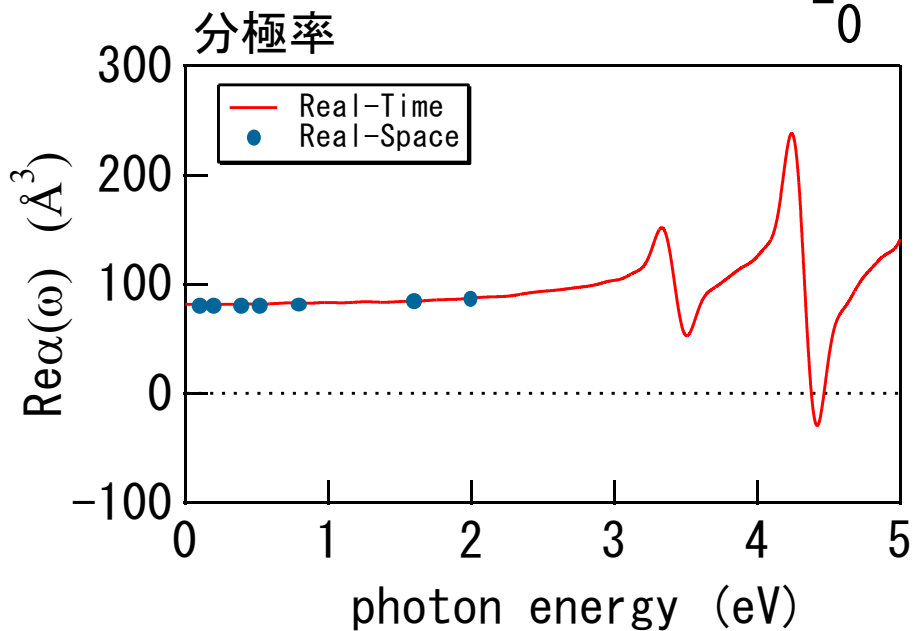
with
without Dynamical screening

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) = h[n_0(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}, t)$$

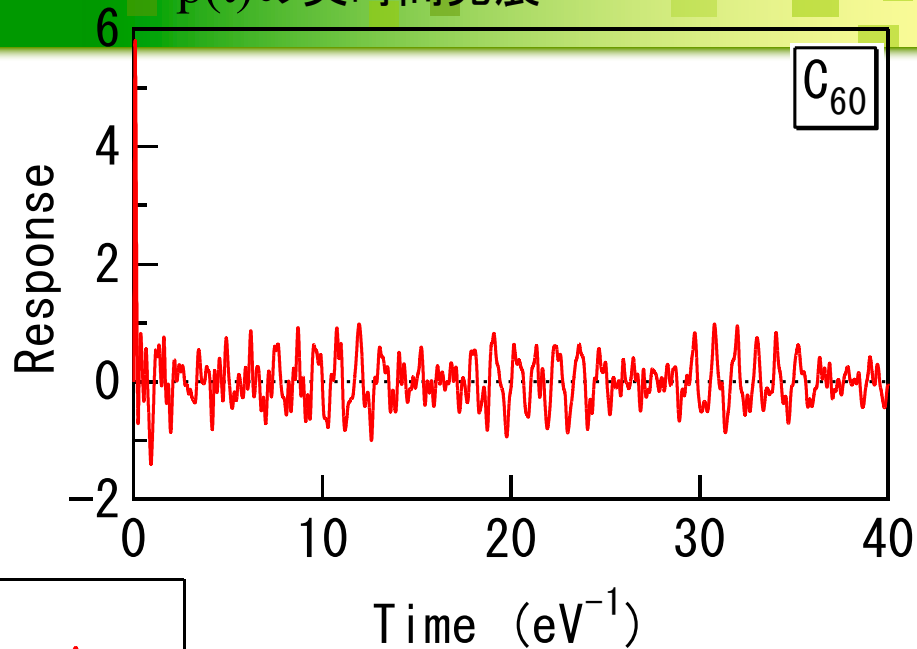


実時間法と周波数法の比較

C₆₀分子の動的分極率



p(t)の実時間発展



(a.u.)	TDLDA	Expt.
α	541	508

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 62, NUMBER 12

15 SEPTEMBER 2000-II

Real-space, real-time method for the dielectric function

G. F. Bertsch,^{1,*} J.-I. Iwata,² Angel Rubio,^{3,†} and K. Yabana^{2,‡}

¹*Department of Physics and National Institute for Nuclear Theory, University of Washington, Seattle, Washington 98195*

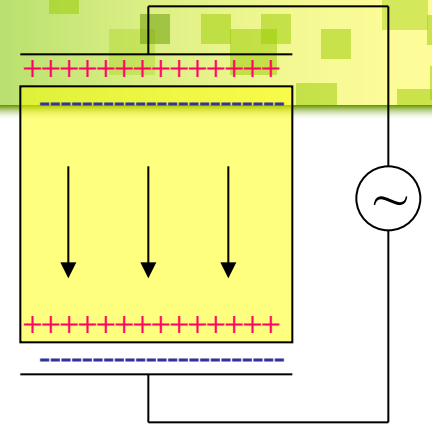
²*Institute of Physics, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8571, Japan*

³*Departamento de Física Teórica, Universidad de Valladolid, Valladolid and Donostia International Physics Center,
San Sebastian, Spain*

(Received 8 June 2000)

固体中電子の光応答の記述

分極(表面電荷)
を考慮に入れな
ければならない



TDKS方程式により、Bloch関数の時間発展を記述する

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_{n\mathbf{k}}(t) = \left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A}(t) \right)^2 + V_{H,XC,I}[\rho](t) \right] \phi_{n\mathbf{k}}(t)$$

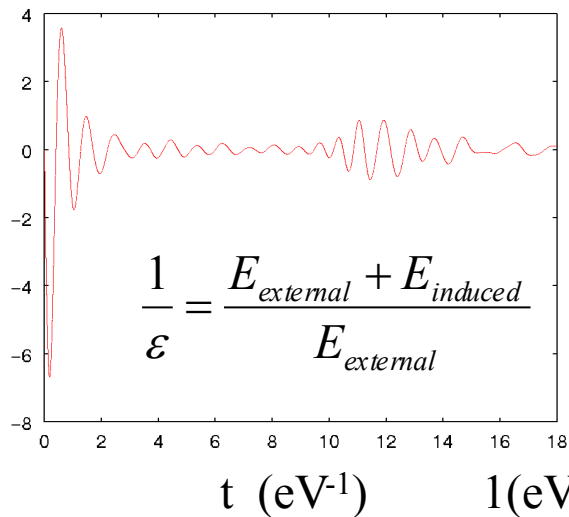
$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_{\text{EXTERNAL}}(t) + \mathbf{A}_{\text{INDUCED}}(t)$$

$$\mathbf{E}(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(t)}{\partial t}$$

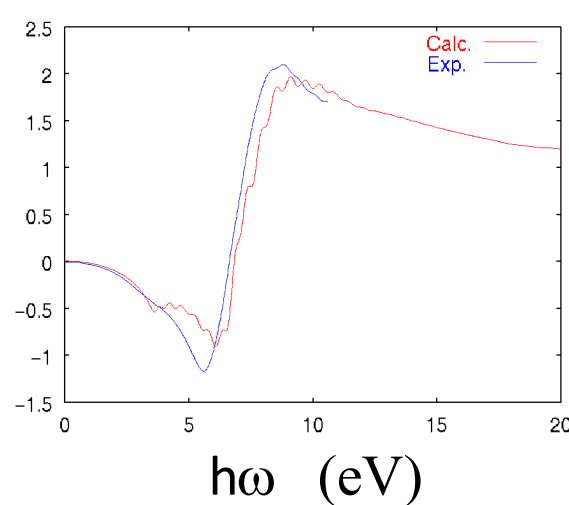
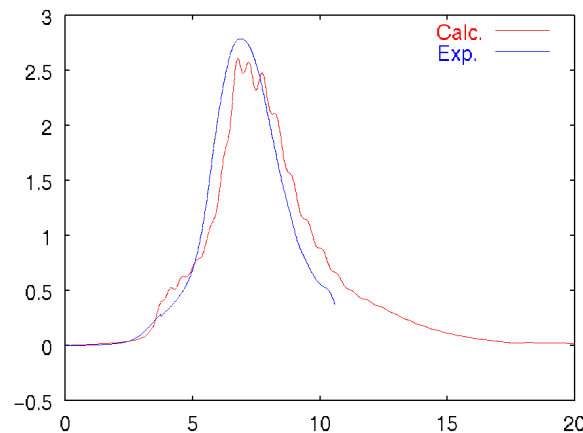
$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{j}(t) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{\hbar}{2mi} \left(\phi_{n\mathbf{k}}^*(t) \nabla \phi_{n\mathbf{k}}(t) - \phi_{n\mathbf{k}}(t) \nabla \phi_{n\mathbf{k}}^*(t) \right) + \frac{eN}{mc} \mathbf{A}(t) \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\frac{e}{c} \mathbf{A}(t) \right) = -4\pi e \mathbf{j}(t) \end{array} \right.$$

カレントだけ(induced field不要)
でも計算可能?

金属 Li の逆誘電関数



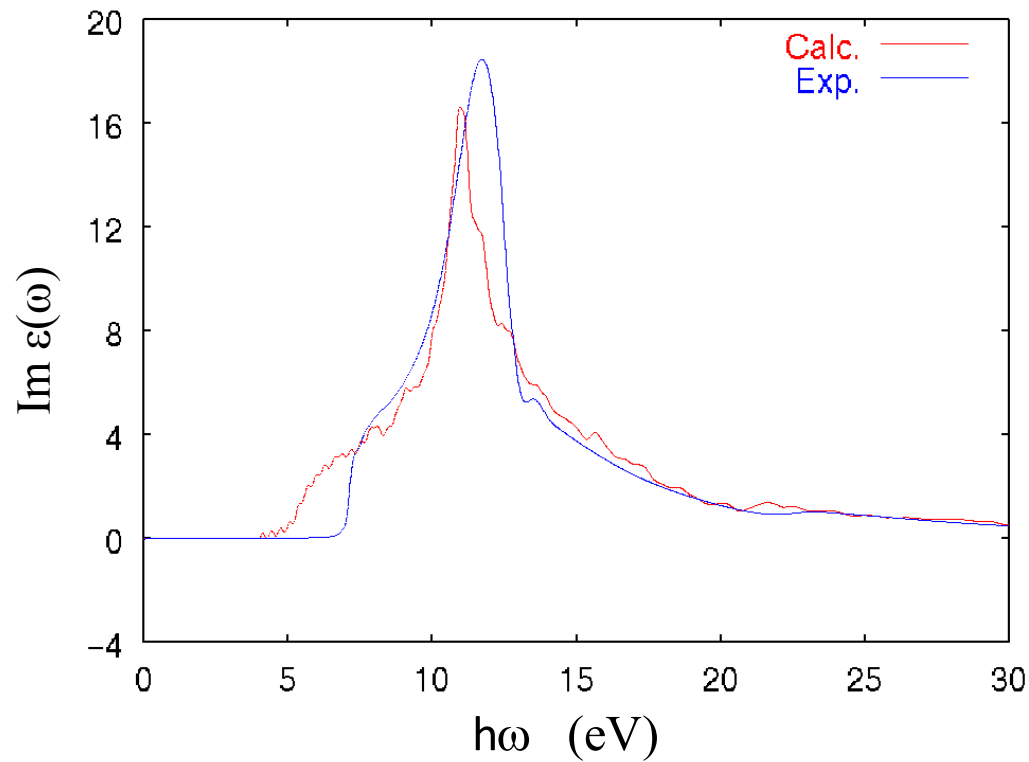
Fourier transform



印加する外場

$$A_{external} = -ck\theta(t) \longleftrightarrow E_{external} = k\delta(t)$$

Diamond の誘電関数



ダイヤモンドバンドギャップ

(直接) (間接)

Expt. 7eV 5.9eV

LDA 5eV 3.9eV

第一原理計算のターゲット

元素周期表

The periodic table of the elements

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	LA	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	AC	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
			LA	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			AC	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

凡例
 典型金属元素 (Metallic) 遷移金属元素 (Trans. metallic)
 半金属元素 (Metalloid) 希ガス (Rare gas)
 非金属元素 (Non metallic)

任意の元素数と原子数の系
 →小規模系から大規模系まで

基底状態、電子励起状態
 ダイナミクス(電子, 原子)
 →計算手法が全く違う

まとめ

- ナノスケールでの量子力学的第一原理シミュレーション
 - 10,000 ~ 100,000原子
 - これを実際には複数ケース実行しなければならない
- 「京」全ノード級のジョブがポスト「京」では日常的なジョブに
 - 「京」全ノード級 = 数万 ~ 10万原子系
- ポスト「京」ができたとしても、小さな系の計算も続く
 - 大規模系から小規模系まで、ターゲットは無限にある