

# 実空間密度汎関数法 (RSDFT) による大規模第一原理計算

筑波大学計算科学研究センター 岩田潤一

筑波大学 白石賢二、岡田晋  
東京大学 押山 淳、藤本義隆

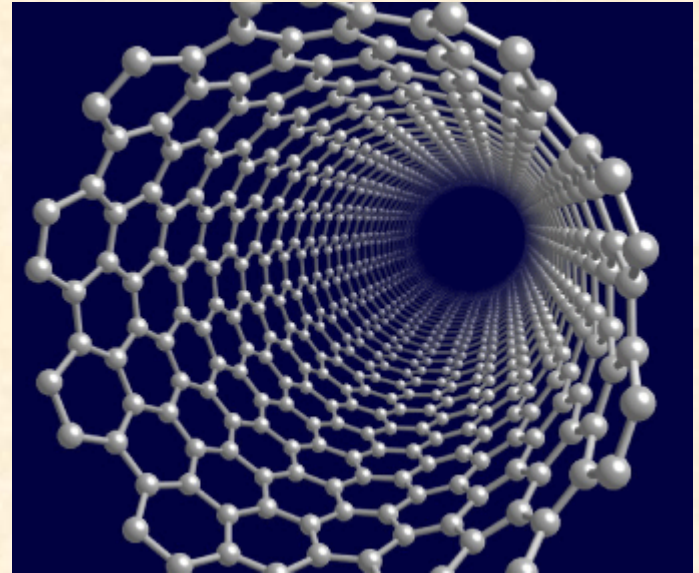
## Contents

- ・ 物性物理と密度汎関数法
- ・ 第一原理計算手法と計算の流れ
- ・ 実空間DFT(RSDFT)コード
- ・ 10000原子Siクラスター

# 物性物理と第一原理計算

物質 → 原子（電子と原子核）の集まり

電子の振る舞いを記述するには  
「量子力学」が必要



## 第一原理計算

→ 量子力学の基礎方程式を解けば全てのことが分かるはず・・・

密度汎関数理論  
(Density Functional Theory)

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

# 密度汎関数理論 - Density Functional Theory (DFT) -

シュレーディンガー方程式

$$[T + V_{ee} + V_{el}]\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

原理的にはこれを解けば全てわかるが、  
実際に解くのは不可能・・・

## Hohenberg-Kohnの定理とKohn-Sham理論

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

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

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{MB} |\psi_n(\mathbf{r})|^2$$

シュレーディンガー方程式を解いて得られる密度を  
“相互作用の無い仮想系”の密度として得ることができる。

$E[\rho]$   $\xrightarrow{\text{最小化}}$  基底状態の全エネルギー

密度演算子

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

# Kohn-Sham方程式

Eigenvalue problem

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{HXC}[\rho](\mathbf{r}) + \hat{V}_{ION} \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r})$$

Potential

$$v_{HXC}[\rho](\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{XC}[\rho](\mathbf{r})$$

Density

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{MB} |\psi_n(\mathbf{r})|^2$$

Solve self-consistently!

→ (非線形) 固有値問題の解を固有値の小さい方からMB個求める

→ システムサイズ (原子数) の3乗に比例する計算量

→ 単純な近似で高い定量性

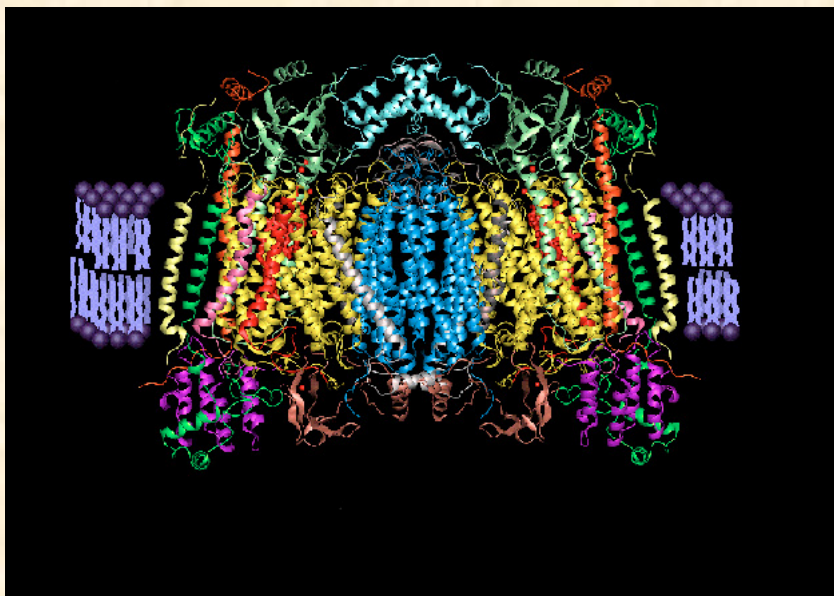
格子定数 ~1%  
体積弾性率 ~10%  
凝集エネルギー ~0.1eV  
etc.

局所密度近似 (LDA)

$$\text{eg.) } V_{XC}^{LDA}(\rho) = -\left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \rho^{1/3}$$

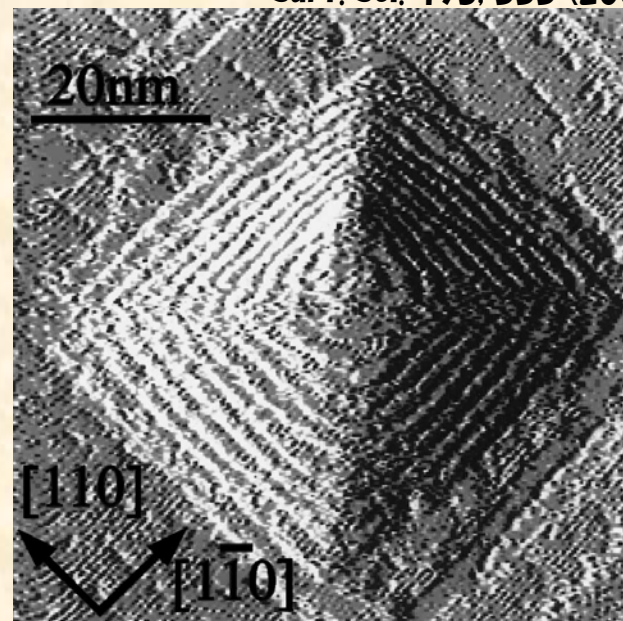


# 超大規模系



たんぱく質 (シトクロム酸化酵素)  
~3万原子

A. Ichimiya *et al.*  
*Surf. Sci.* 493, 555 (2001).



Siの新奇ナノ構造 (Siピラミッド)  
~10万原子

現状のシステムサイズ (<1000原子) をより速く計算するために、  
現状のシステムサイズよりもはるかに大規模な系を扱うために、  
超並列機向けの第一原理計算コードの開発が必須である。

**超大規模第一原理計算に向けて**

**～実空間DFTコード(RSDFT)～**

# Real-Space Finite-Difference Method and Parallel Computation

KS equation is solved as finite-difference equation.

KS equation (finite-difference eq.)

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

Higher-order finite difference

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n(x, y, z) \approx \sum_{m=-6}^6 C_m \psi_n(x + m\Delta x, y, z)$$

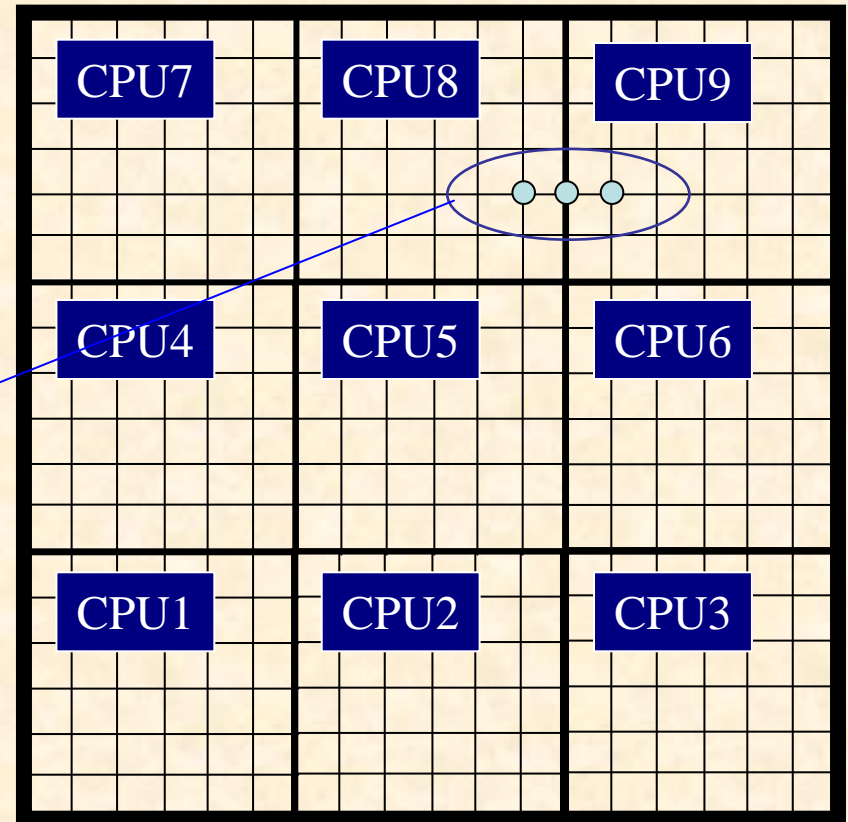
`MPI_ISEND, MPI_IRECV`

Integration

$$\int v(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \approx \sum_{i=1}^{Mesh} v(\mathbf{r}_i)\psi(\mathbf{r}_i)\Delta x\Delta y\Delta z$$

`MPI_ALLREDUCE`

3D grid is divided by some regions for parallel computation.



ML×ML対称行列の固有値・固有ベクトルを共役勾配法あるいは最小残差法により（固有値の小さい物から順に）MB本求める。

### Kohn-Sham方程式

$$H_{KS}[\rho]\psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\mathbf{r})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{MB} |\psi_n(\mathbf{r})|^2$$

規格直交性  $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$

自己無撞着性

$$\{\psi_n\} \leftrightarrow H_{KS}[\rho]$$

$$\frac{\langle \psi_n | H_{KS} | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} \rightarrow \text{minimize}$$

共役勾配法 (CG)

$$\|H_{KS}\psi_n - \varepsilon_n\psi_n\| \rightarrow \text{minimize}$$

最小残差法 (RMM)

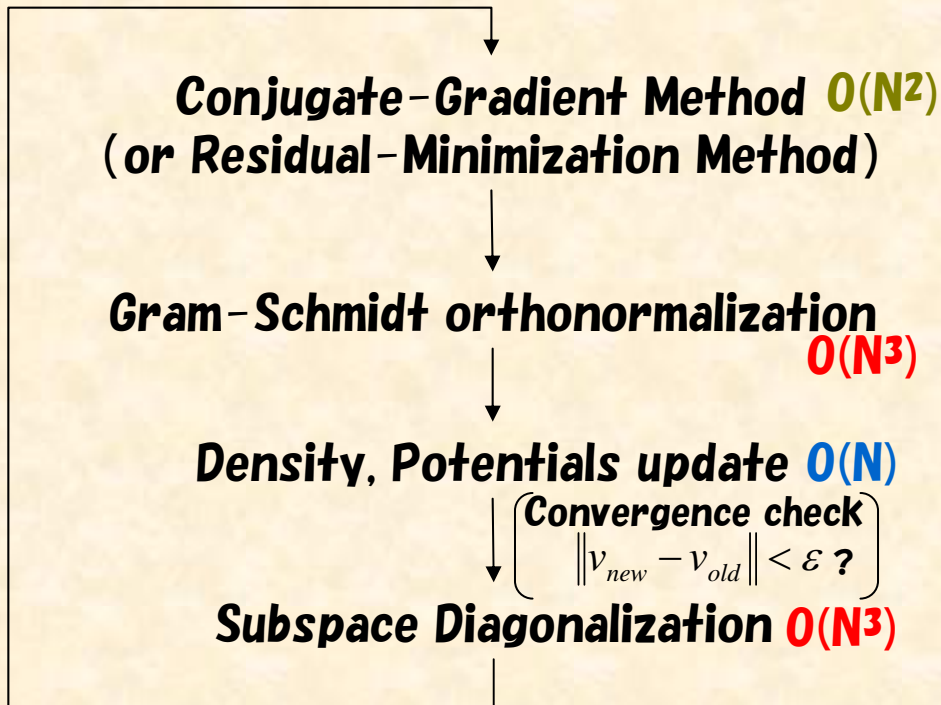
少しだけ最小化して、ハミルトニアンを作り直す・・・ Self-Consistent Field (SCF) 計算



# Flow chart

Number of atoms  $N$

Number of grid points  $ML$  ( $\propto N$ )



**Computational Cost**  
 $\sim O(N^3)$

## Conjugate-Gradient Method

$$\frac{\langle \psi_n | H_{KS} | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} \rightarrow \text{minimize}$$

## Residual-Minimization Method

$$\|H_{KS}\psi_n - \epsilon_n\psi_n\| \rightarrow \text{minimize}$$

## Gram-Schmidt orthogonalization

$$\psi'_n = \psi_n - \sum_{m=1}^{n-1} \psi_m \langle \psi_m | \psi_n \rangle \cdot \cdot O(ML \times MB^2)$$

## Subspace Diagonalization

$$H_{m,n} = \langle \psi_m | H_{KS} | \psi_n \rangle \quad O(ML \times MB^2)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{N \times N} \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{c}_n \\ \end{pmatrix} = \epsilon_n \begin{pmatrix} \vec{c}_n \\ \end{pmatrix} \quad O(MB^3)$$

$$\psi'_n(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^N c_{n,m} \psi_m(\mathbf{r}) \quad O(ML \times MB^2)$$

# Gram-Schmidt直交化

~Active use of Level 3 BLAS in  $O(N^3)$  computation~

$$\psi'_1 = \psi_1$$

$$\psi'_2 = \psi_2 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_2 \rangle$$

$$\psi'_3 = \psi_3 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_3 \rangle - \psi'_2 \langle \psi'_2 | \psi_3 \rangle$$

$$\psi'_4 = \psi_4 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_4 \rangle - \psi'_2 \langle \psi'_2 | \psi_4 \rangle - \psi'_3 \langle \psi'_3 | \psi_4 \rangle$$

$$\psi'_5 = \psi_5 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_5 \rangle - \psi'_2 \langle \psi'_2 | \psi_5 \rangle - \psi'_3 \langle \psi'_3 | \psi_5 \rangle - \psi'_4 \langle \psi'_4 | \psi_5 \rangle$$

$$\psi'_6 = \psi_6 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_6 \rangle - \psi'_2 \langle \psi'_2 | \psi_6 \rangle - \psi'_3 \langle \psi'_3 | \psi_6 \rangle - \psi'_4 \langle \psi'_4 | \psi_6 \rangle - \psi'_5 \langle \psi'_5 | \psi_6 \rangle$$

Part of the calculations can be performed as Matrix  $\times$  Matrix operation!

## Performance of Gram-Schmidt routine (PACS-CS)

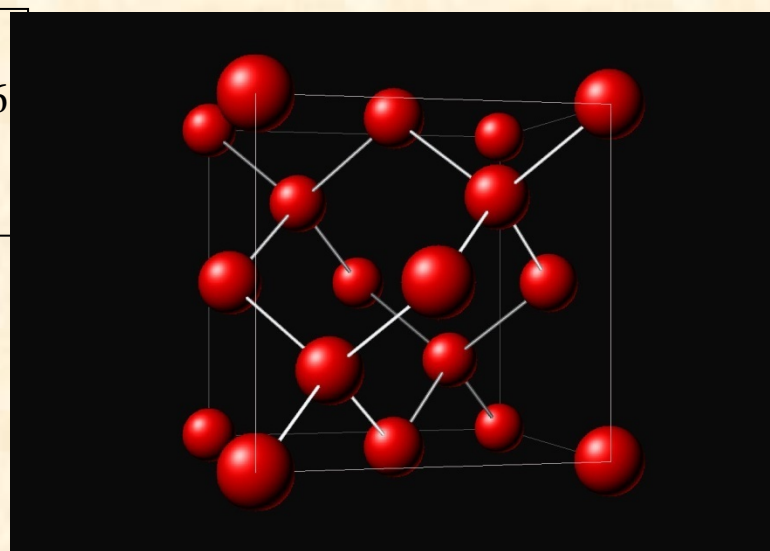
Theoretical Peak	Operation	Operation & Communication
5.6 GFLOPS/cpu	4.3 GFLOPS/cpu	3.5 GFLOPS/cpu

$O(N^3)$  part can be computed at 80% of the theoretical peak performance!

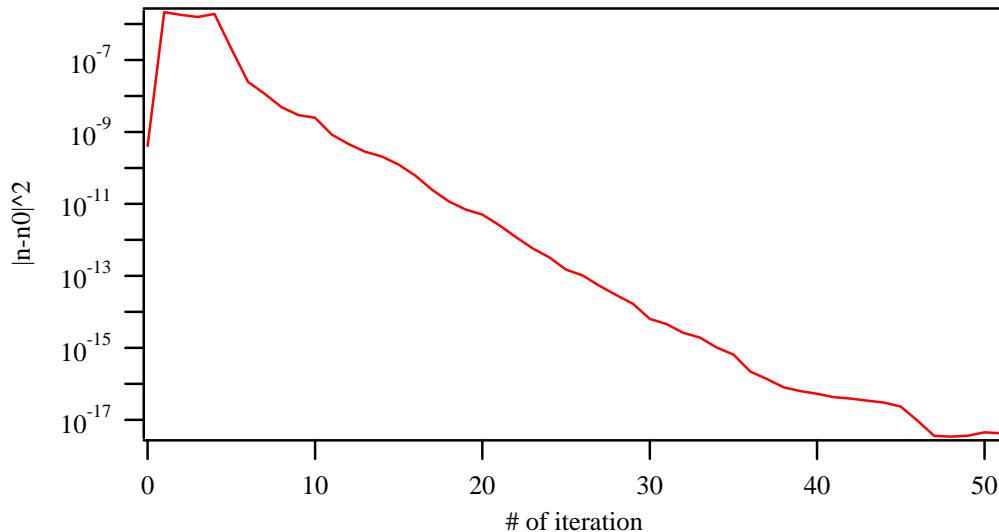
→ 計算科学&計算機科学の人々との共同研究によって  
パフォーマンスが劇的に改善した!

# Bulk Si (4096atoms)

# of atoms: 4096  
Grid points:  $96^3=884736$   
# of WF: 8196  
# of CPU: 256



## Convergence of Density



## Time and performance for 1 iteration

	Time (sec)	MFLOPS/node
Subspace diag $O(N^3)$	1046	$\sim 4000$
Gram-Schmidt直交化 $O(N^3)$	178.8	$\sim 2600$
Conjugate-Gradient $O(N^2)$	350	$\sim 70$
TOTAL	1661	900 $\sim$ 1700

# 1万原子計算 on PACS-CS

$\text{Si}_{10701}\text{H}_{1996}$

格子点数=3402059

固有ベクトル本数=22432

CPU=1024node

メモリ=1.4GB/node (最大)

計算時間

1SCF=6781秒

(内訳)

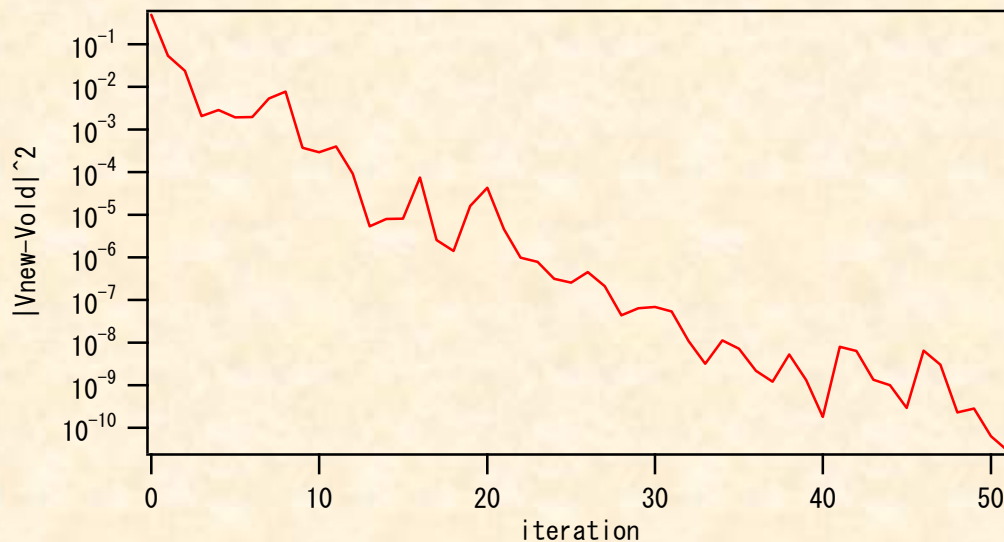
DTCG=2680秒

Gram-Schmidt=1184秒

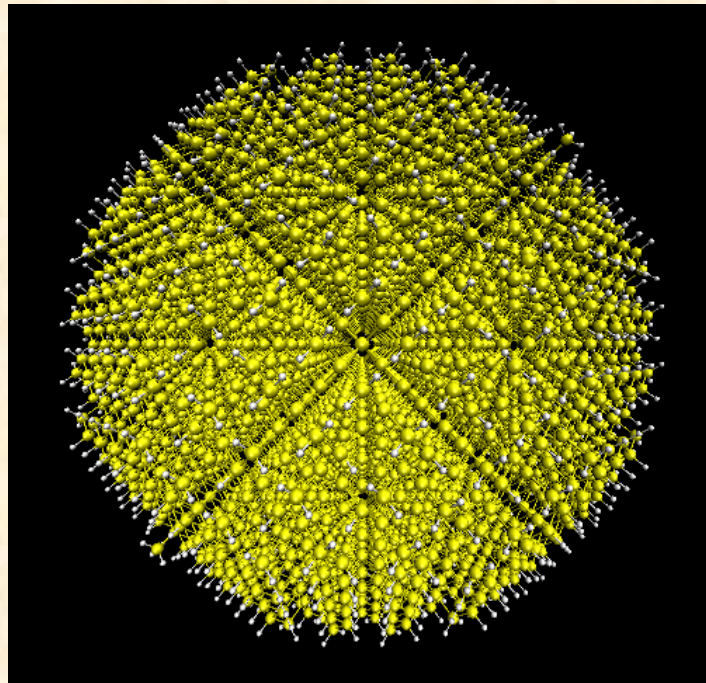
DIAG=2350秒

全エネルギー計算=562秒

Si10701H1996系収束性



# 1万原子のSiクラスターの計算



Si<sub>7055</sub>H<sub>1596</sub> クラスタ



# LDAにおけるバンドギャップ過小評価の問題

格子定数  $\sim 1\%$   
体積弾性率  $\sim 10\%$   
凝集エネルギー  $\sim 0.1\text{eV}$

という高い定量性があるが・・・

種々の物質のバンドギャップの計算値と実験値

	LDA (eV)	Expt. (eV)
C	3.90	5.48
Si	0.54	1.17
GaAs	0.37	1.52

・バンドギャップの定義

$I(N)$   $\rightarrow$  イオン化ポテンシャル  
 $A(N)$   $\rightarrow$  電子親和力

$$E_g = I(N) - A(N) = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N) \quad \left[ N \rightarrow \infty \right]$$

・LDA計算でバンドギャップと呼んでいるもの  $\rightarrow$  HOMO-LUMOのKS固有値の差

$$\varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)$$

## $\Delta$ SCF計算によるSiバンドの評価

**N(電子数)の違う系の全エネルギー計算をまじめにやって、  
バンドギャップの正しい定義に従って  $E_g$  を評価してやるとどうなるか？**

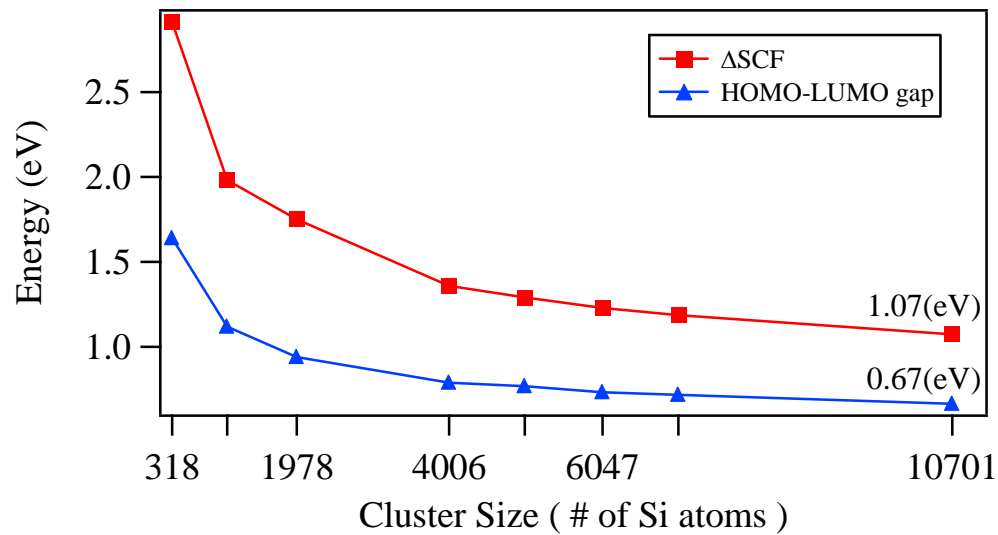
**イオン化ポテンシャル**      $-I(N) = E(N) - E(N-1)$

**電子親和力**              $-A(N) = E(N+1) - E(N)$

**バンドギャップ**      $E_{gap} = I(N) - A(N)$   
 $= E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)$

↓ ↓ ↓  
**1つのSiクラスターに対して、  
荷電状態の異なる場合を3パターン  
計算しなくてはならない**

# $\Delta SCF$ によるバンドギャップ



$$E_{\Delta SCF} = E(N+1) + E(N) - 2E(N)$$

$$E_{HOMO-LUMOgap} = \varepsilon_{LUMO}(N) - \varepsilon_{HOMO}(N)$$

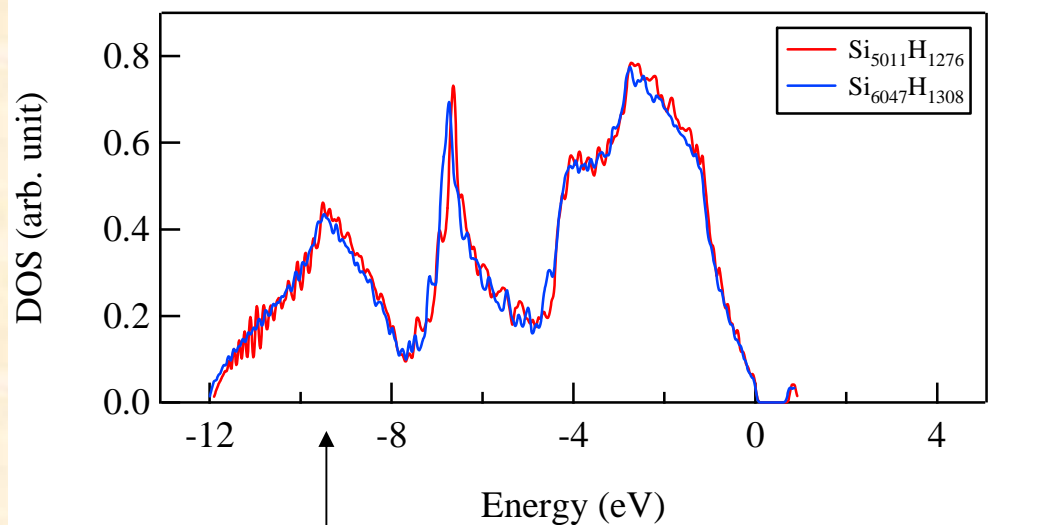
**Experimental Band Gap 1.17 (eV)**

**LDA bulk band gap 0.55 (eV)**

# 状態密度

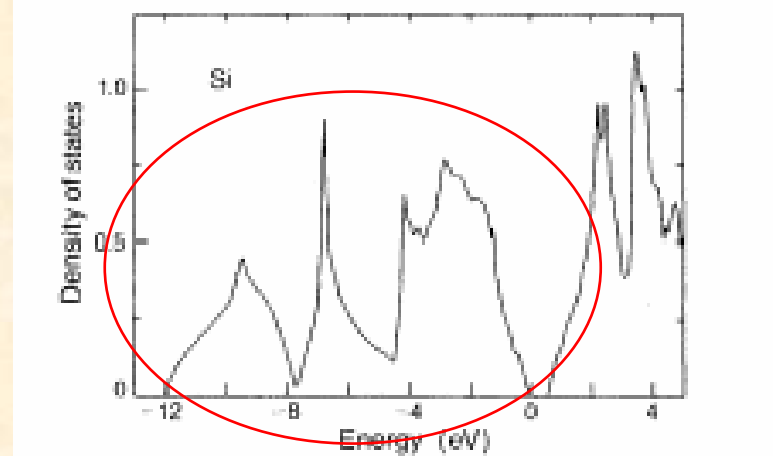
(あるエネルギーの範囲に固有状態が何個あるか)

Density of states of Si cluster



約10000~13000個の固有状態が分布している

Density of states of bulk Si



M. T. Yin, M. L. Cohen  
Phys. Rev. B 26, 5668 (1982).

# Slater遷移状態近似

## 近似的にIPあるいはEAを評価する方法

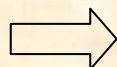
$$-I(N) = E(N) - E(N-1) \approx \varepsilon_N(N-0.5)$$

$$-A(N) = E(N+1) - E(N) \approx \varepsilon_{N+1}(N+0.5)$$

→固有値だけからIP,EA  
が得られる

### Slaterの遷移状態理論と $\Delta$ SCFの比較 Si4006H1038

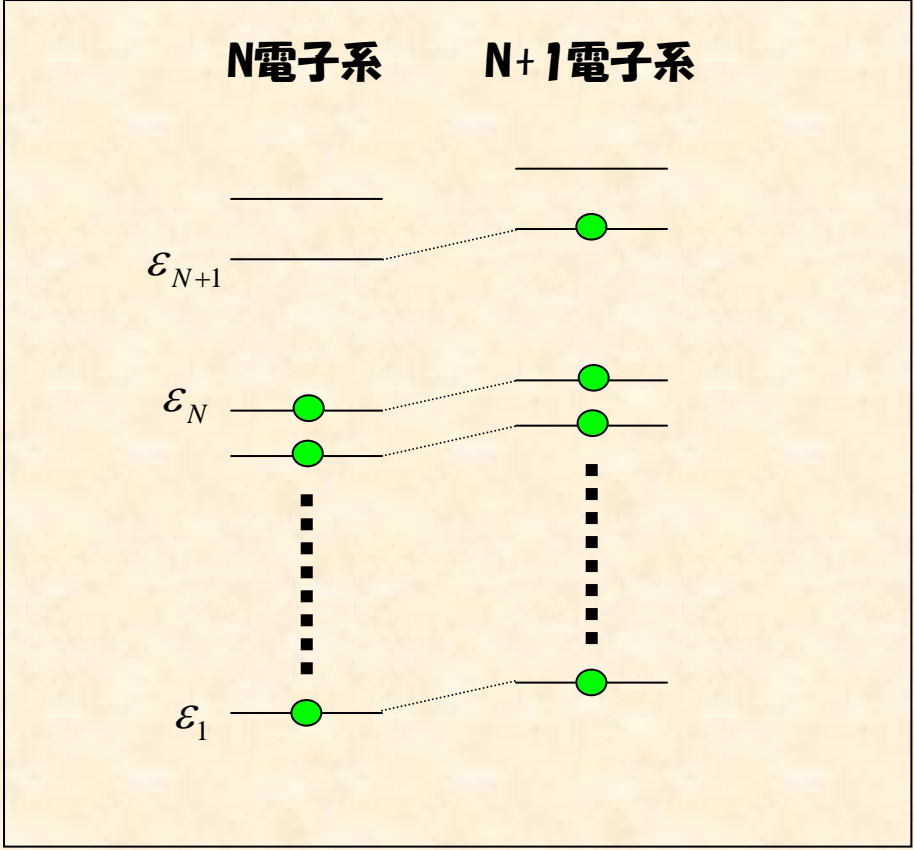
	IP (eV)	EA (eV)	Gap (eV)
$\Delta$ SCF	5.106	3.747	1.359
$\varepsilon_{\text{HOMO}}(N-0.5)$	5.106	—	1.356
$\varepsilon_{\text{LUMO}}(N+0.5)$	—	3.750	1.356



Slater遷移状態近似はほぼ完全に $\Delta$ SCFと一致する



# 電子を付け加えたときのエネルギー固有値の動き



# $\Delta SCF$ とKSギャップ、KSレベルシフトの関係

(in eV)

	Si4006H1038	Si5011H1276	Si7055H1596	Si10701H1966
レベルシフト	0.564	0.525	0.471	0.410

(in eV)

	Si4006H1038	Si5011H1276	Si7055H1596	Si10701H1966
$E_g^{\Delta SCF}$	1.359	1.294	1.188	1.074
$E_g^{HOMO-LUMO}$	0.791	0.769	0.717	0.665
$E_g^{\Delta SCF} - E_g^{HOMO-LUMO}$	0.568	0.525	0.471	0.409

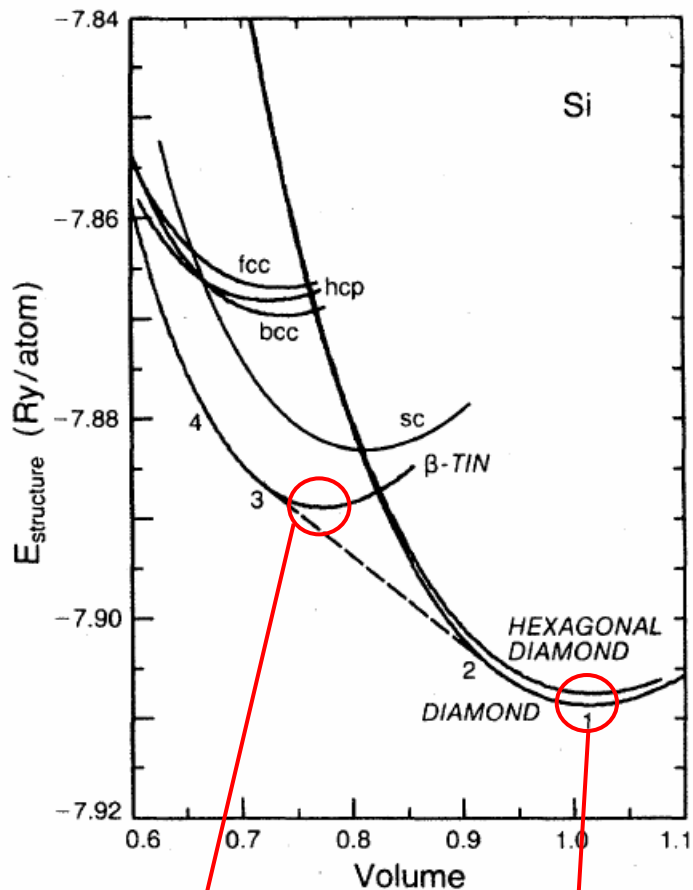


$\Delta SCF$ とKS固有値のHOMO-LUMOギャップとの差は  
ほぼ完全に1電子加えたときのレベルシフト量に等しい

# Summary

- **超並列機向け第一原理計算コード RSDFTの開発を行い、PACS-CS上で10000原子を越える系の計算を実現できた。**
- **計算科学、計算機科学の研究者との共同研究がRSDFTのパフォーマンスの著しい向上に繋がった**
- **ナノサイエンスとして興味のある、数nmサイズのSi量子ドットの研究が第一原理的に行えるようになった**
- **有限サイズクラスターからバルク物性のある程度外挿できる領域までの計算可能になり、バルクバンドギャップ、 $\Delta$ SCFとHOMO-LUMOギャップの関係など、当初予想していなかった発見があった。**
- **収束性の問題**
  - **系のサイズが多くなるとセルフコンシステントな解に素直には到達しなくなる。より早く、より安定な収束が望まれる**

# DFTの威力



体積を縮めると別の構造  
( $\beta$ スズ構造)が安定となる。

最安定!  
(ダイヤモンド構造)

## 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

→ 高い定量性

格子定数  $\sim 1\%$   
体積弾性率  $\sim 10\%$   
凝集エネルギー  $\sim 0.1\text{eV}$

→ 単純な理論(近似)で高い定量性

→ 原子数  $N$  の3乗に比例する  
比較的軽い計算量 ( $\sim 100$ 原子)

# 大規模系の第一原理計算

- ・ 現在、日常的に扱われているシステムサイズ

数10～100原子系 → ピーク性能8 GFLOPS程度のベクトル型  
スパコン1ノードで数10～数100時間

- ・ 十ノ構造、たんぱく質といった大規模系を扱う場合・・・

現在は、現象の本質を捉えていると思われる「小さなモデル」を切り出して、そこから得られた結果に物理的考察を加えて、実際に起こっているであろうことを予測している。

- ・ 大きい系が扱える（10000原子～）
- ・ 中規模系（～1000原子）がいくつも調べられる



# TFLOPS → PFLOPS

## PACS-CSでの計算例

$\text{Si}_{8009}\text{H}_{1644}$  (TOTAL 9653原子)

$N=9653$

$ML=2575935$

$MB=16848$

ノード数 512 (2.8TFLOPS)

格子点数/ノード 5670

メモリ/ノード 1.4GB

1反復あたり 4500 sec

(典型的に100回程度の反復が必要)

(計算時間  $\sim O(ML \times MB^2) \sim O(N^3)$   
としてPACS-CSの結果から外挿)

## 次世代機での計算例1 (20nm<sup>3</sup>Si+/構造)

$\text{Si}_{97336}$  (TOTAL 97336原子)

$N=97336$

$ML=21024576$

$MB=194672$

全メモリ=66(TB)

PACS-CS512ノードの1000倍として

1反復あたり 4600 sec

## 次世代機での計算例2 (たんぱく質分子)

シトクロム酸化酵素 (約30000原子)

$N \sim 30000$

$ML \sim 74040000$

$MB \sim 60000$

全メモリ=71(TB)

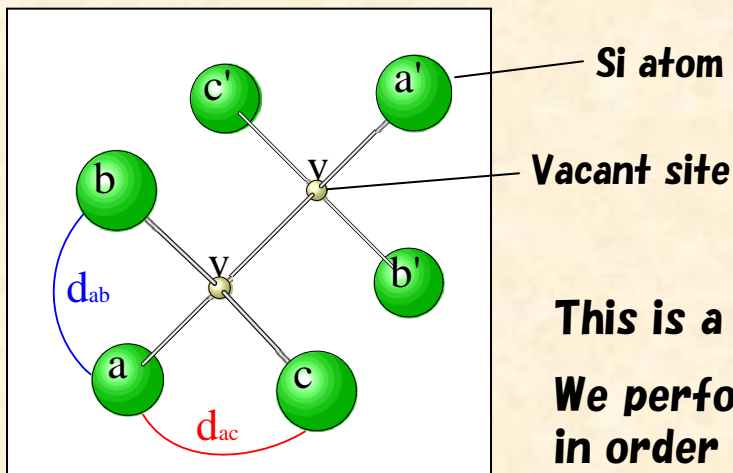
PACS-CS512ノードの1000倍として

1反復あたり 1543 sec

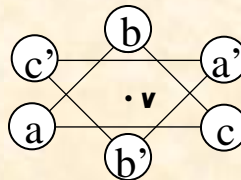
# Application 1

## ~ Si divacancy ~

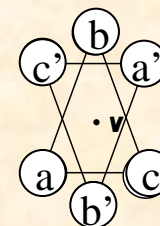
Which type of relaxation takes place in the ground state?



Resonant Bond type



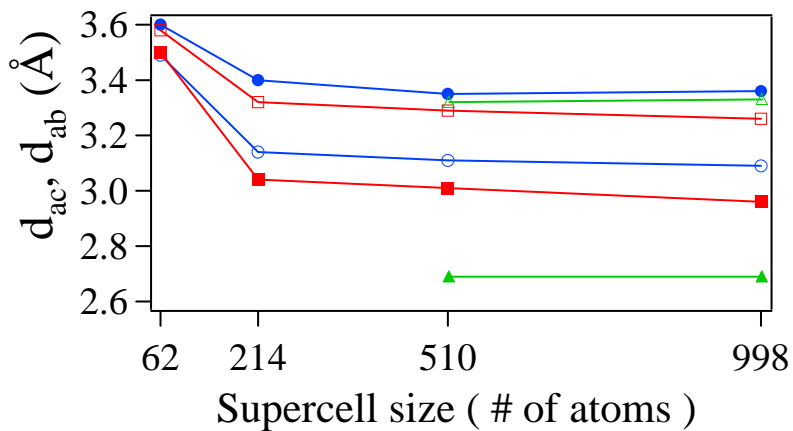
Large-Paring type



This is a long standing problem in semiconductor physics.

We perform structure optimization of systems of 1000 atoms in order to get converged (model size independent) results.

Convergence of bond distances



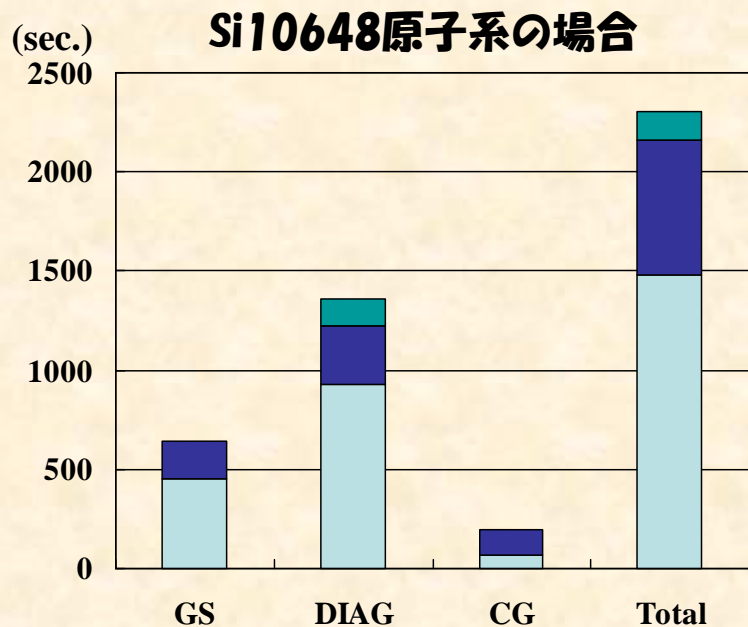
Converged (Model Size Independent) results are obtained !

Large-paring structure is appeared in large size supercell.

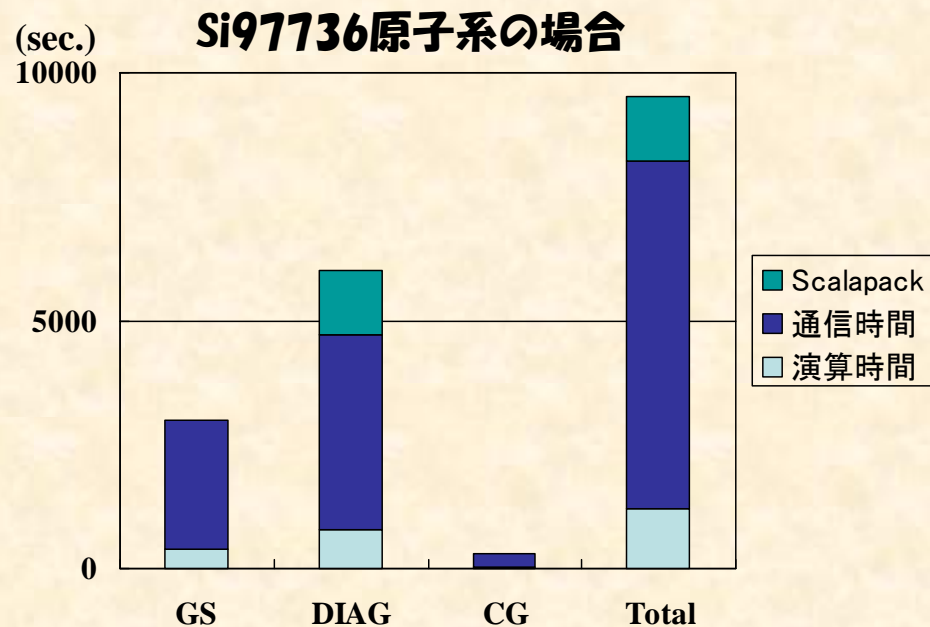
We conclude Resonant-Bond type is the most stable structure.

— Large-paring  
— Resonant-Bond

# 反復1回当たりの演算&通信時間見積り



想定演算性能：1024ノード (5.6TFLOPS)  
想定通信性能：200MB/sec

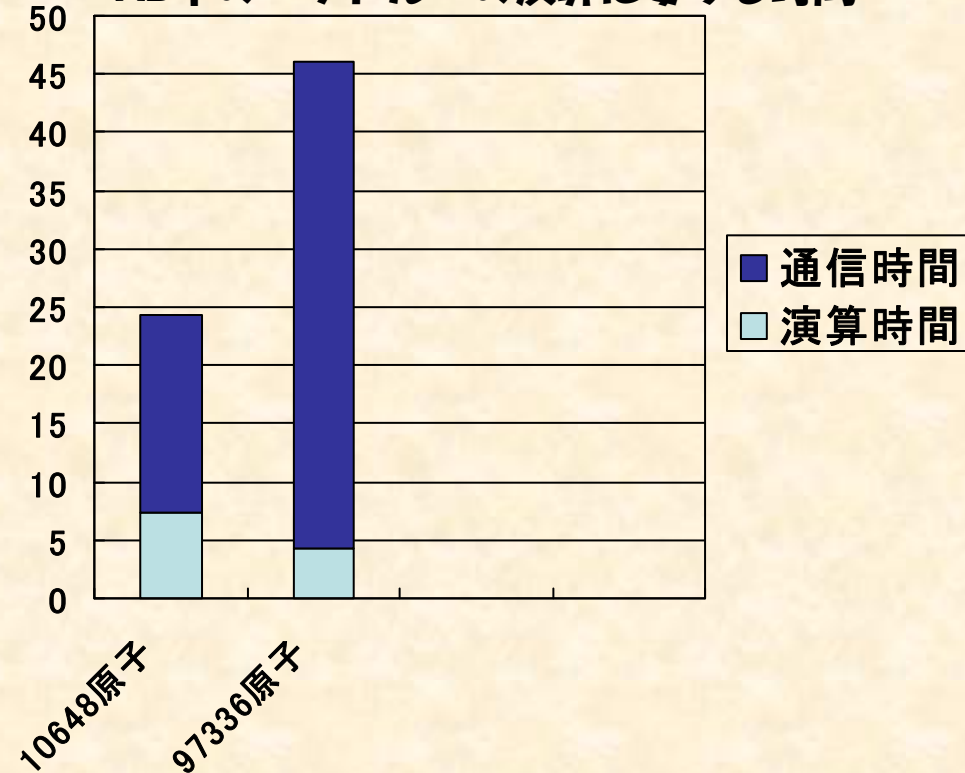


想定演算性能：102400ノード (5.6PFLOPS)  
想定通信性能：2GB/sec

→ 今後は空間並列とバンド並列  
(固有ベクトル並列)も考慮  
しなければならない?

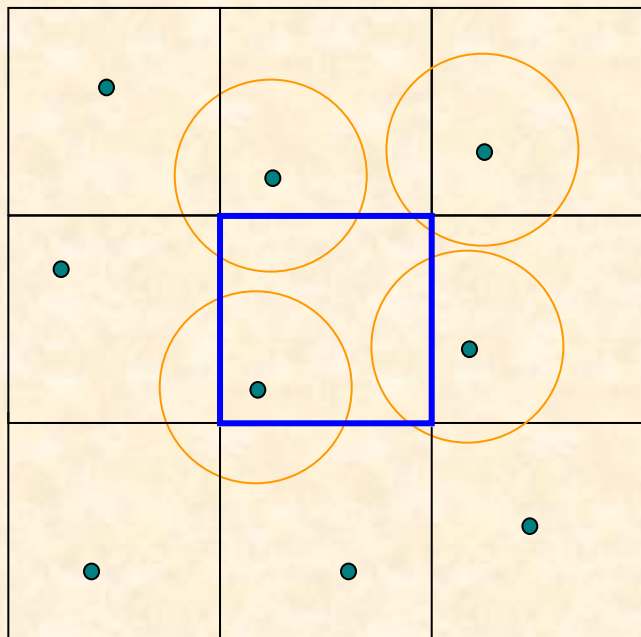
# ハミルトニアン演算ルーチン HPSI

(sec.) MB本のベクトルへの演算に要する時間

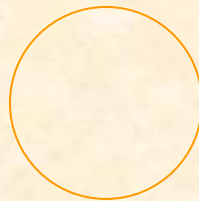


- ・ 差分計算のためのデータ通信量(ベクトル1本当たり)  
8KB/方向 (10648原子、1024ノード)  
1.7KB/方向 (97736原子、10240ノード)

# 擬ポテンシャルの非局所演算項



● …… 原子



…… 擬ポテンシャルの作用が及ぶ範囲

→ 通信は近接ノードだけで閉じる

$$\int_{\Omega_a} V_a(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_{i \in \Omega_a}^{M_a} V_a(i)\psi_n(i)\Delta V$$



# 第一原理計算の流れ

- 与えられた原子構造に対して電子状態計算のみを行う場合

原子座標の入力

原子(イオン)の擬ポテンシャルを用意する

Kohn-Sham方程式を解く

- $ML \times ML$ 次元の非線形固有値問題の解を固有値の小さいものから順に $MB$ 個求める。
- 反復法(CG法)、自己無撞着解

$ML \dots$  格子点数  
 $MB \dots$  バンド本数

全エネルギーの計算

計算時間  $\approx$  「Kohn-Sham方程式を解く時間」

## ・原子構造の最適化も行う場合

原子座標の入力

原子(イオン)の擬ポテンシャルを用意する

Kohn-Sham方程式を解く

全エネルギーと原子間に働く“力”を計算

計算した“力”に従ってより全エネルギーが下がるように原子座標を動かす。

計算時間  $\approx$

「Kohn-Sham方程式を解く時間」  
 $\times$   
「構造最適化のステップ数」

# 平面波基底関数（従来の方法）

平面波展開： $\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

Kohn-Sham方程式：

$$\frac{1}{2}G^2 c_{\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} c_{\mathbf{G}'} = \varepsilon c_{\mathbf{G}}$$

行列表示

$$\left( \mathbf{H}_{\vec{G}\vec{G}'} \right) \begin{pmatrix} \vec{c} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \vec{c} \end{pmatrix}$$

## Fast Fourier Transform

$$\sum_{\mathbf{G}'} v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} c_{\mathbf{G}'}$$

波数空間

FFT

$$v(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \equiv f(\mathbf{r})$$

実空間

FFT

$$f_{\mathbf{G}}$$

波数空間

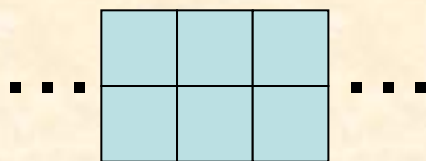
→ 行列の演算に毎回FFTを行う必要がある

# 実空間法の利点

- ・ 格子点について並列化が容易  
(FFTが必要ないため容易に実現できる)

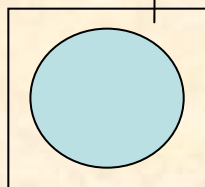
## ・境界条件を柔軟に設定できる

$$\Psi(r+R) = \Psi(r)$$



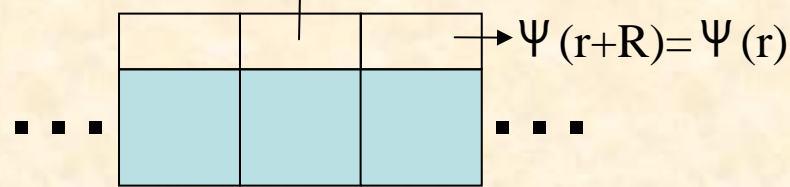
周期境界条件  
(固体)

$$\Psi = 0$$



減衰境界条件  
(分子、クラスター)

$$\Psi = 0$$



減衰+周期境界条件  
(表面など)

- ・ 平面波基底計算で培ったノウハウが通用する  
(カットオフエネルギー  $\leftrightarrow$  メッシュサイズ)

# 計算パラメータ

- ・原子数  $N$  → PACS-CS 数千~1万  
次世代機 数万~10万
- ・格子点数  $ML$  →  $N \times 216$ 程度 (シリコン系の場合) → 扱う原子の種類でメッシュサイズがほぼ決まる。  
→  $N \times 2468$ 程度 (たんぱく質系)
- ・固有ベクトルの本数  $MB$  →  $N \times 2$ 程度
- ・必要なメモリ ~  $(ML \times MB \times 2) \times 8$  バイト

メモリ	~	$O(ML \times MB)$	~	$O(N^2)$
演算量	~	$O(ML \times MB^2)$	~	$O(N^3)$
通信量	~	$O(MB^2)$	~	$O(N^2)$

## Si原子系の計算パラメータ

原子数 $N$	格子点数 $ML$	バンド本数 $MB$	全メモリ
1000	216000	2000	6.4 (GB)
10648	2299968	21296	730 (GB)
97336	21024576	194672	60 (TB)

システムサイズ10倍で・・・

- メモリ100倍
- 計算時間1000倍

# Subspace diagonalization

## 1. Matrix elements

**BLAS3**

$$\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{MB}\}$$

$$H_{m,n} = \langle \psi_m | H_{KS} | \psi_n \rangle$$

## 2. MB × MB Matrix Diagonalization

$$\begin{pmatrix} H_{1,1} & \cdots & H_{1,MB} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{MB,1} & \cdots & H_{MB,MB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{c}_n \end{pmatrix} = \varepsilon_n \begin{pmatrix} \vec{c}_n \end{pmatrix}$$

## 3. Rotation

**BLAS3**

$$\psi'_n = c_n^1 \psi_1 + c_n^2 \psi_2 + \dots + c_n^{MB} \psi_{MB}$$

Divide and conquer法

SCALAPACK固有値問題Solver (PDSYEVD) の計算時間

