

並列計算に向けた全電子第一原理 GW +Bethe-Salpeter プログラム開発

野口良史
(東京大学物性研究所)

概要

1, 第一原理 GW +Bethe-Salpeter法の紹介

- 励起スペクトルとグリーン関数法
- 全電子混合基底法プログラム
- 計算手法
- 並列化に向けた取り組み
- 最近の計算例(世界第2位の規模となる GW +Bethe-Salpeter計算)

2, さらなる大規模計算に向けての課題

- 様々なサイズの固有値問題
- FFT
- プロジェクション演算子の導入の可能性

3, まとめ

前半部分

第一原理 GW +Bethe-Salpeter法の紹介

- 励起スペクトルとグリーン関数法
- 全電子混合基底法プログラム
- 計算手法
- 並列化に向けた取り組み
- 最近の計算例
(世界第2位の規模となる GW +Bethe-Salpeter計算)

プログラム開発の方向性と方針

他のプログラムでは計算できない**高精度**第一原理計算がしたい

1, (さらなる)**高精度**第一原理計算手法の開発

- (Beyond) GWA
- GW+T行列法
- GW+Bethe-Salpeter法

2, **高精度**第一原理大規模計算

- プログラムの並列化・チューニング

3, **高精度**第一原理内殻電子励起計算

- X線吸収スペクトル(XAS)
- X線光電子分光(XPS)
- X線発光分光(XES)
- オージェスペクトル

計算の精度や信頼性を少しでも損なうおそれのあるアルゴリズムは絶対に採用しない。

励起状態に対する第一原理計算

密度汎関数理論(DFT)

DFTに基づいたLDAやGGAは非常に強力な第一原理計算手法であり、現在の第一原理計算のスタンダード。

変分原理に基づいている。



DFTは基本的には基底状態の理論。

DFTを励起状態計算へ応用する努力も数多くなされているものの。。。

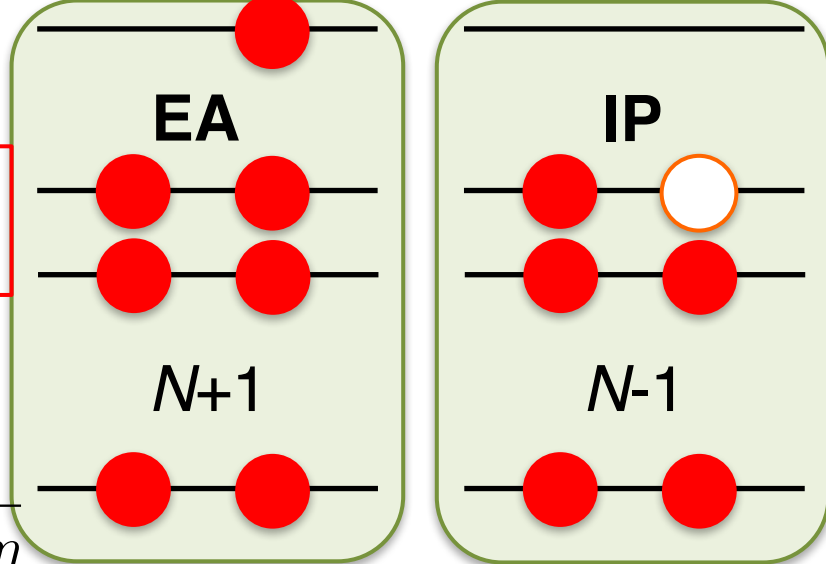
励起状態を(高精度で)計算するためにはDFTの枠組みを超えた新たな計算手法が必要。

励起エネルギースペクトルを計算するには

多体摂動論に基づいたグリーン関数法

1粒子励起過程

1粒子グリーン関数の極は1粒子励起エネルギースペクトルに対応する。



One-particle Green's function (G_1)

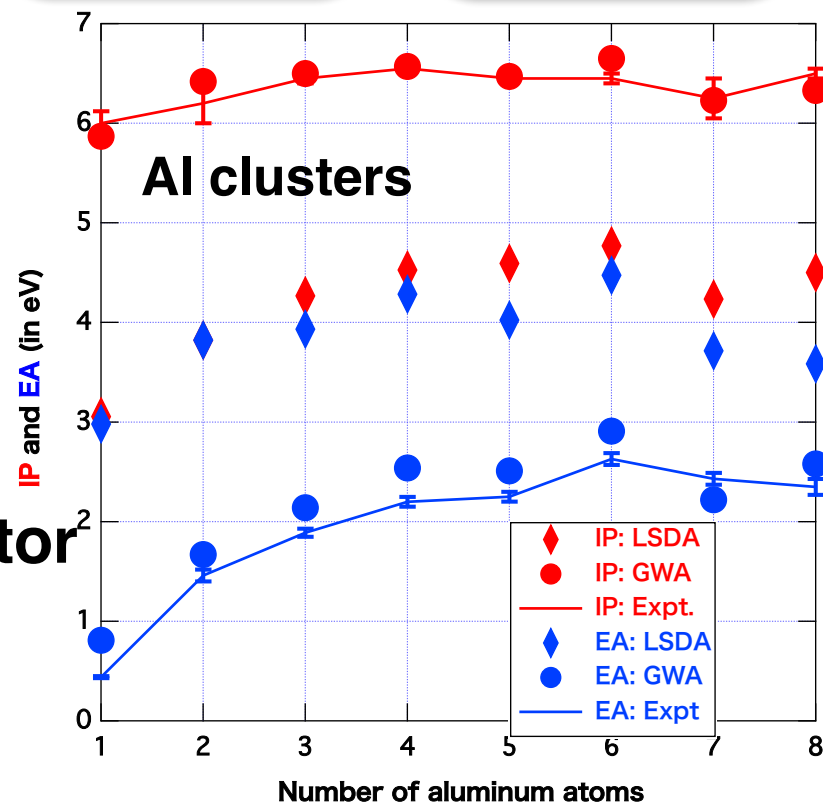
$$G_1(r_2, r_1; \omega) = \sum_{\nu} \frac{\psi_{\nu}^{\dagger}(r_1) \psi_{\nu}(r_2)}{\omega - (E_{\nu}^{N-1} - E_0^N) - i\eta} + \sum_{\nu} \frac{\psi_{\nu}(r_2) \psi_{\nu}^{\dagger}(r_1)}{\omega - (E_0^N - E_{\nu}^{N+1}) + i\eta}$$

Dyson's equation

$$G_1 = G_1^0 + G_1^0 \Sigma G_1$$

GW one-electron self-energy operator

$$\Sigma^{GW} = iGW$$



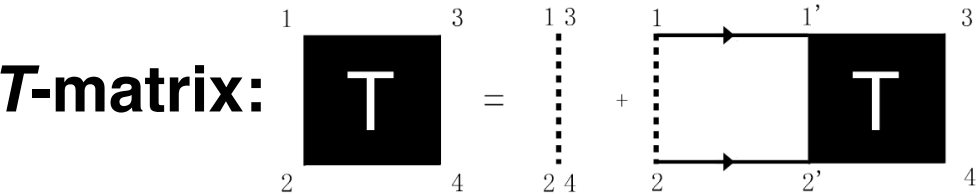
e-e (or h-h) 2粒子励起過程

2粒子グリーン関数の極は2粒子励起エネルギースペクトルに対応する。

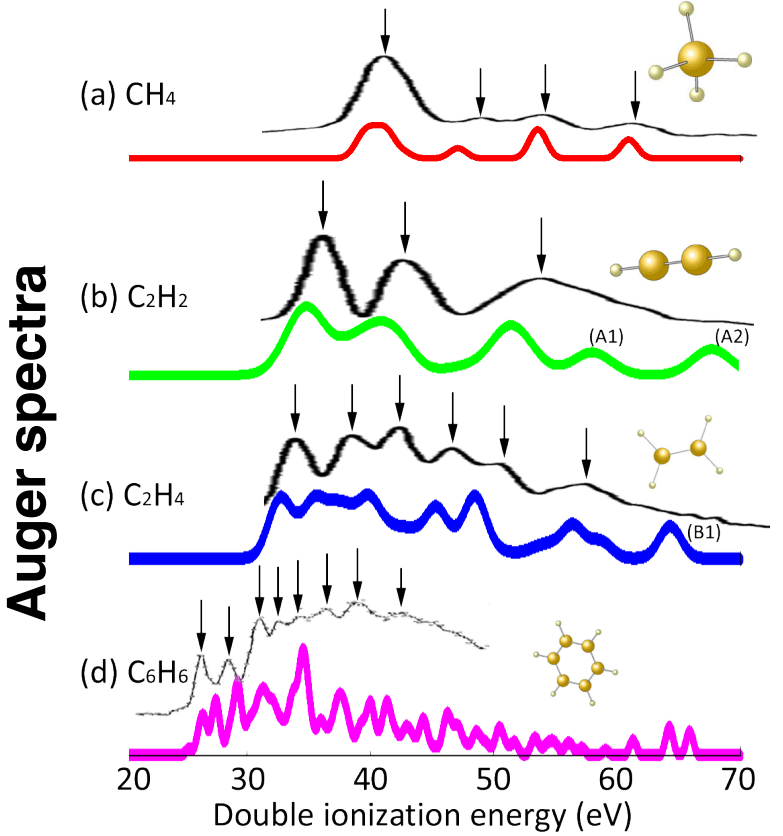
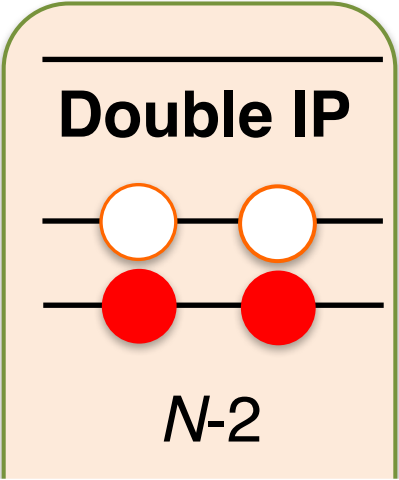
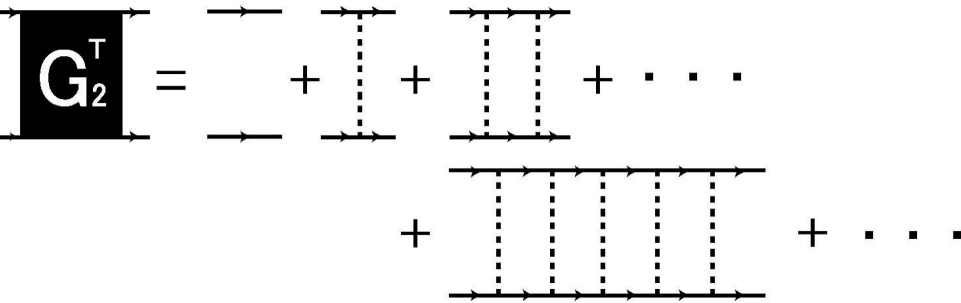
Two-particle Green's function (G_2)

$$G_2(r_4, r_3, r_2, r_1; \omega) = - \sum_{\nu} \frac{A_{\nu}^{\dagger}(r_4, r_2) A_{\nu}(r_3, r_1)}{\omega - (E_{\nu}^{N-2} - E^{N-1} - i0)} + \sum_{\nu} \frac{A_{\nu}(r_3, r_1)}{\omega - (E_0^N - E^{N-1} - i0)}$$

2 × IP ≠ Double IP



Ladder approximation



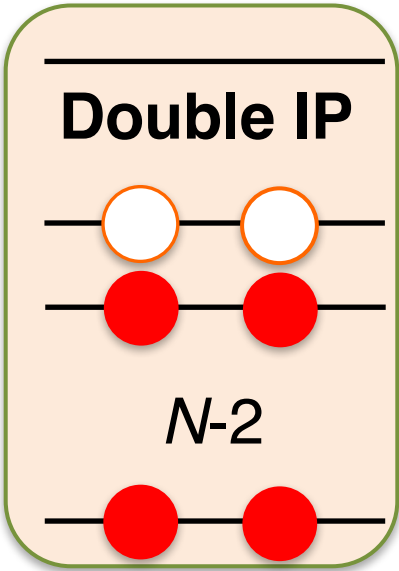
e-e (or h-h) 2粒子励起過程

2粒子グリーン関数の極は2粒子励起エネルギースペクトルに対応する。

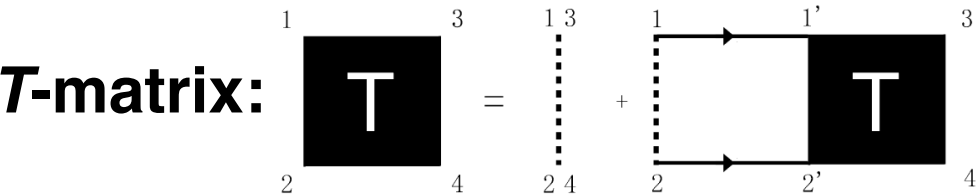
Two-particle Green's function (G_2)

$$G_2(r_4, r_3, r_2, r_1; \omega) = - \sum_{\nu} \frac{A_{\nu}^{\dagger}(r_4, r_2) A_{\nu}(r_3, r_1)}{\omega - (E_{\nu}^{N-2} - E_0^N) - i\eta} + \sum_{\nu} \frac{A_{\nu}(r_3, r_1) A_{\nu}^{\dagger}(r_4, r_2)}{\omega - (E_0^N - E_{\nu}^{N+2}) + i\eta}$$

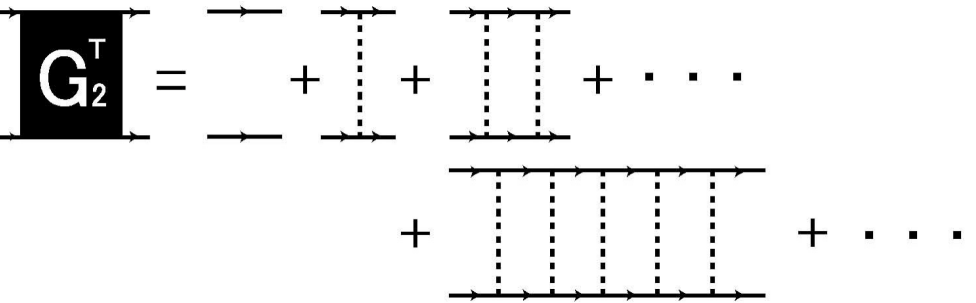
2 × IP ≠ Double IP



Double IP (eV)



Ladder approximation



	$G_{12}^{GW} \times 2$	G_2^T	Expt.
Be	18.39	27.79	27.53
Mg	15.24	22.97	22.67
Ca	11.84	17.82	17.98
CO	30.37	40.66	41.29

e-h2粒子励起過程

2粒子グリーン関数の極は2粒子励起エネルギースペクトルに対応する。

$$G_2^{e-h}(r_4, r_3, r_2, r_1; \omega) = - \sum_{\nu} \frac{A_{\nu}^{\dagger}(r_4, r_2) A_{\nu}(r_3, r_1)}{\omega - (E_{\nu}^{N*} - E_0^N) - i\eta} + \sum_{\nu} \frac{A_{\nu}(r_3, r_1) A_{\nu}^{\dagger}(r_4, r_2)}{\omega - (E_0^N - E_{\nu}^{N*}) + i\eta}$$

HOMO-LUMO gap ≠ Optical gap

Bethe-Salpeter equation (BSE)

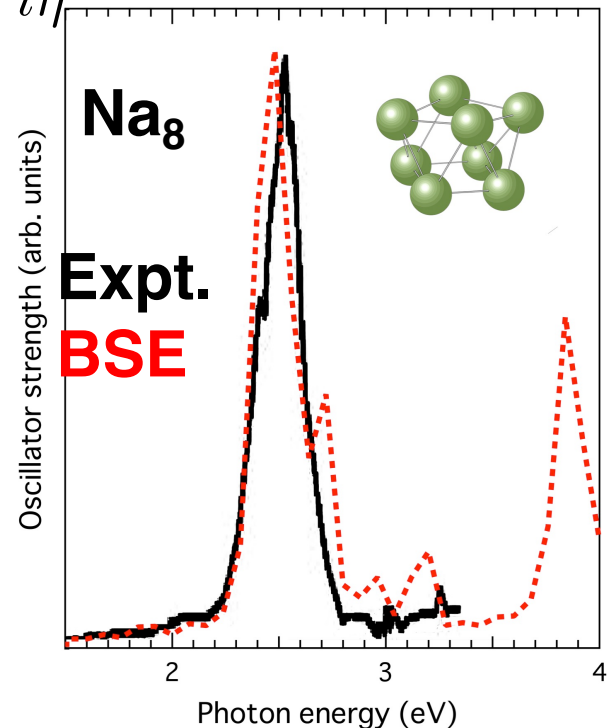
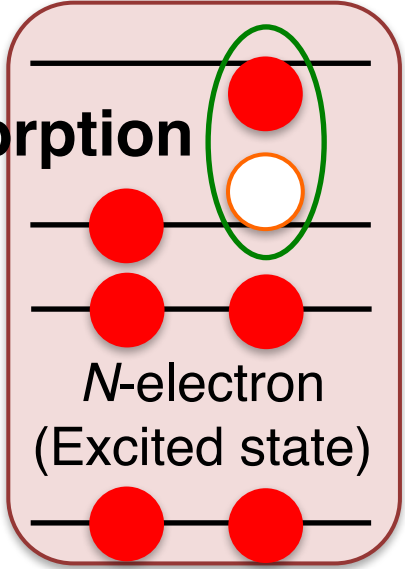
$$\overleftrightarrow{G}_2 = \overleftrightarrow{G}_2^0 + \overleftrightarrow{G}_2^0 \overleftrightarrow{\Xi} \overleftrightarrow{G}_2$$

e-h interaction kernel within GWA:

$$\overleftrightarrow{\Xi} \equiv \frac{\delta \Sigma}{\delta G_1}$$

GW+Bethe-Salpeter

Photo absorption



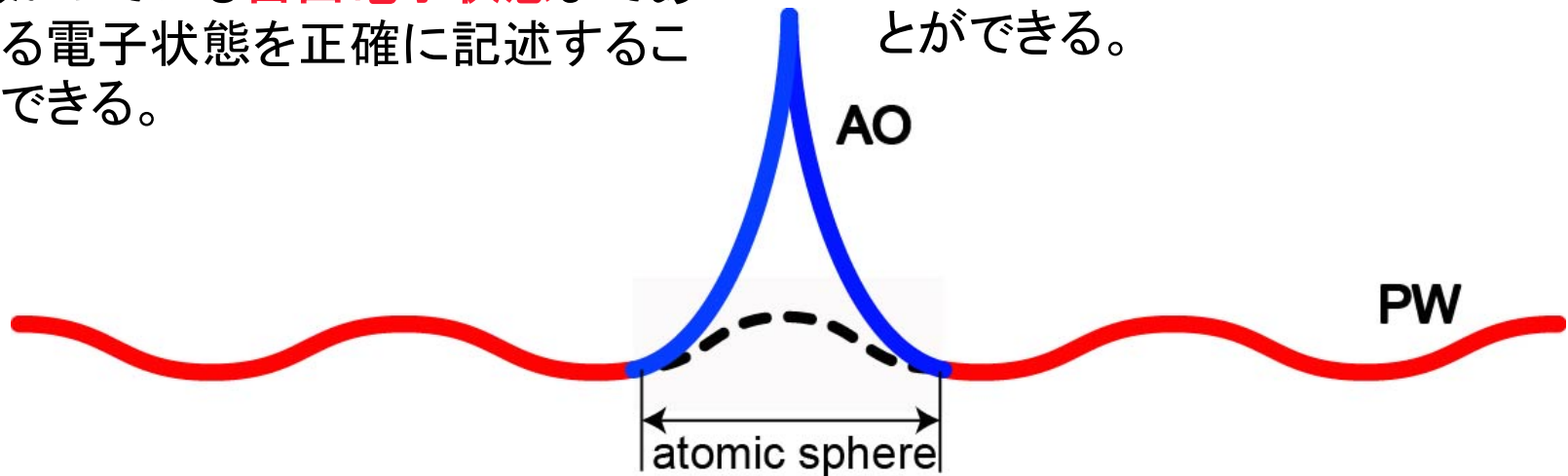
Expt.: C. R. Chris et al, J. Chem. Phys. **93**, 3787 (1990).
 BSE: Y. Noguchi and K. Ohno, Phys. Rev. A, **81**, 045201 (2010).

全電子混合基底法プログラム

1電子波動関数

内殻電子状態から真空順位よりも上に広がっている自由電子状態まであらゆる電子状態を正確に記述することができる。

孤立系から結晶系まで幅広い物質を少ない基底関数で効率よく取り扱うことができる。



- Original source code written in Fortran90
- All-electron mixed basis approach
- Green's function methods (*GW*, *T*-matrix, Bethe-Salpeter, MP2, etc)
- Simple user interface
- Hybrid parallel (OpenMP + MPI)
- Portability (FUJITSU, NEC, SGI, HITACHI, HP)

GW+Bethe-Salpeter法

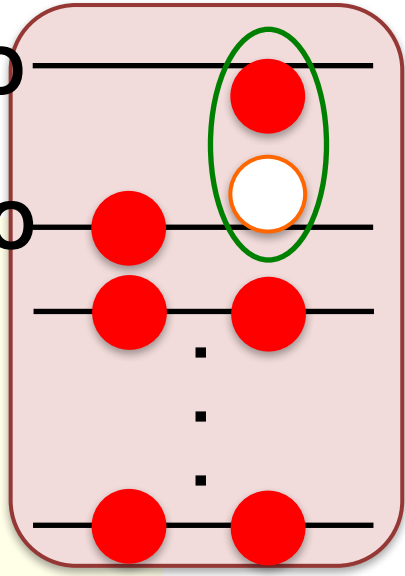
GW近似 ($O(n^4)$)

GW自己エネルギー演算子

$$\Sigma^{GW} = iGW = \underbrace{iGv}_{\text{Fock-exchange}} + \underbrace{iG(W - v)}_{\text{GW correlation}}$$

LUMO

HOMO



GW準粒子エネルギー

$$E_{\nu}^{GW} = E_{\nu}^{LDA} + Z_{\nu} < \nu | \Sigma^{GW} - \mu^{xc} | \nu >$$

Bethe-Salpeter 方程式 ($O(n^6)$)

電子-ホール相互作用核: $\Xi^{GW} = \frac{\delta}{\delta G_1} (\Sigma^H + \Sigma^{GW})$

電子-ホール2粒子ハミルトニアンに対する固有値問題

$$(E_e^{GW} \delta_{e,e'} - E_h^{GW} \delta_{h,h'}) A_{e,h}^S + \sum_{e',h'} K_{e,h;e',h'}(\Omega_S) A_{e',h'}^S = \Omega_S A_{e,h}^S$$

$$K_{e,h;e',h'}(\Omega_S) = i \int d3d3'd4d4' \psi_e(r_3) \psi_h(r'_3) \Xi^{GW}(3, 3', 4, 4'; \Omega_S) \psi_{e'}(r_4) \psi_{h'}(r'_4)$$

v = # of levels you want
 i = # of occupied levels
 j = # of empty levels

GW 計算時におけるメモリ分散

$$\Sigma^{GW} = \Sigma^{ex} + \Sigma^c$$

アセトン分子の場合, $i = 17$, $j = 14400$, and $v = 18$ ($\leq$ LUMO).

$$\langle \nu | \Sigma^{ex} | \nu \rangle = \sum_i^{occ} \square_i : v \times i = 306$$

$$P^{RPA} = \sum_i^{occ} \sum_j^{emp} \bigcirc_{i,j} : i \times j = 244800$$

$$W = v\epsilon^{-1} = v(1 - vP^{RPA})^{-1}$$

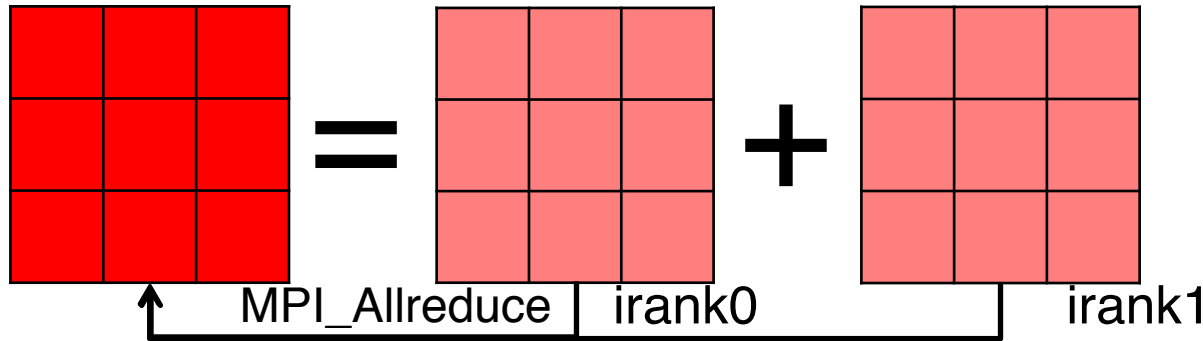
$$\langle \nu | \Sigma^c | \nu \rangle = \sum_i^{occ} \triangle_i + \sum_j^{emp} \nabla_j : v \times i + v \times j = 259506$$

もし $\gg$ MPIプロセス, 理想的な並列効率が期待できる。

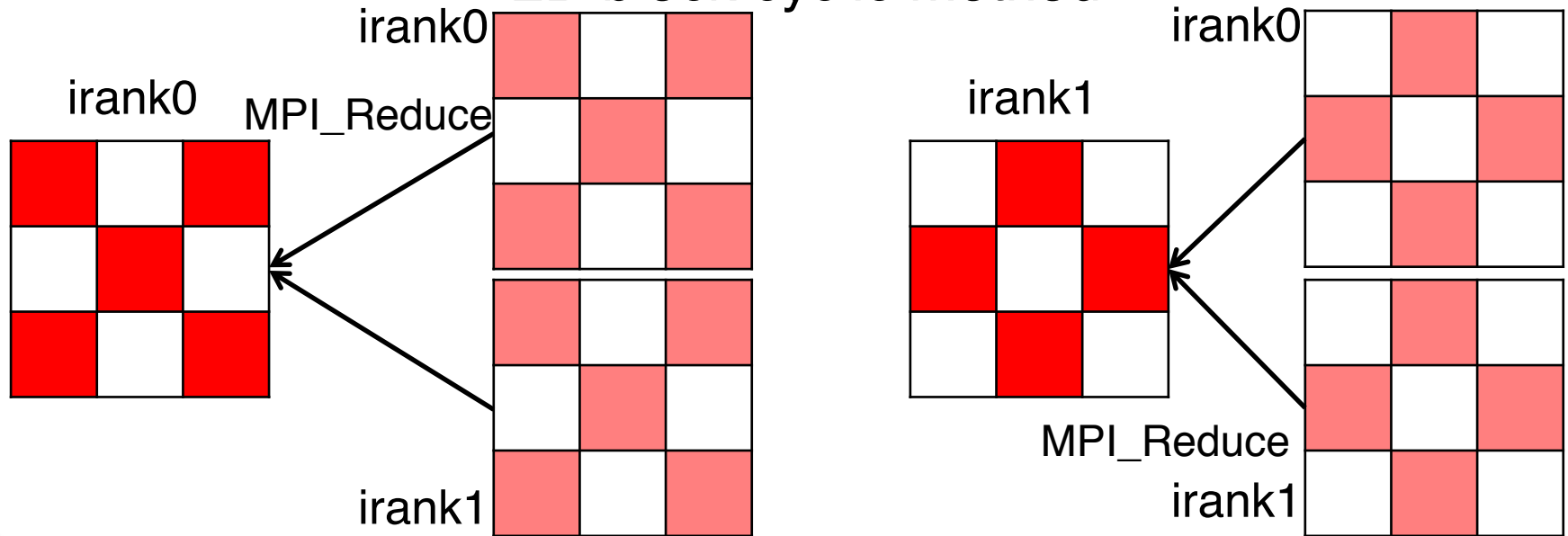
RPA分極関数計算時におけるメモリ分散

$$P_{G,G'}^{\text{RPA}}(\omega) = \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{emp}} \frac{\langle j | e^{-iG \cdot r} | i \rangle \langle i | e^{+iG' \cdot r'} | j \rangle}{\omega - E_j^{\text{LDA}} + E_i^{\text{LDA}} + i\eta} + c.c.$$

もしグローバル行列(G, G')が1MPIプロセスで定義できるのであれば



2D block cyclic method



GW+Bethe-Salpeter計算のパフォーマンス

AO

PW

All-electron mixed basis program

← GW計算の並列効率

Flat MPI

96 nodes (=1536 CPU cores)

物性研のシステムBの最大ジョブクラス(288 MPI × 12 OpenMP)を使い切ることができる。

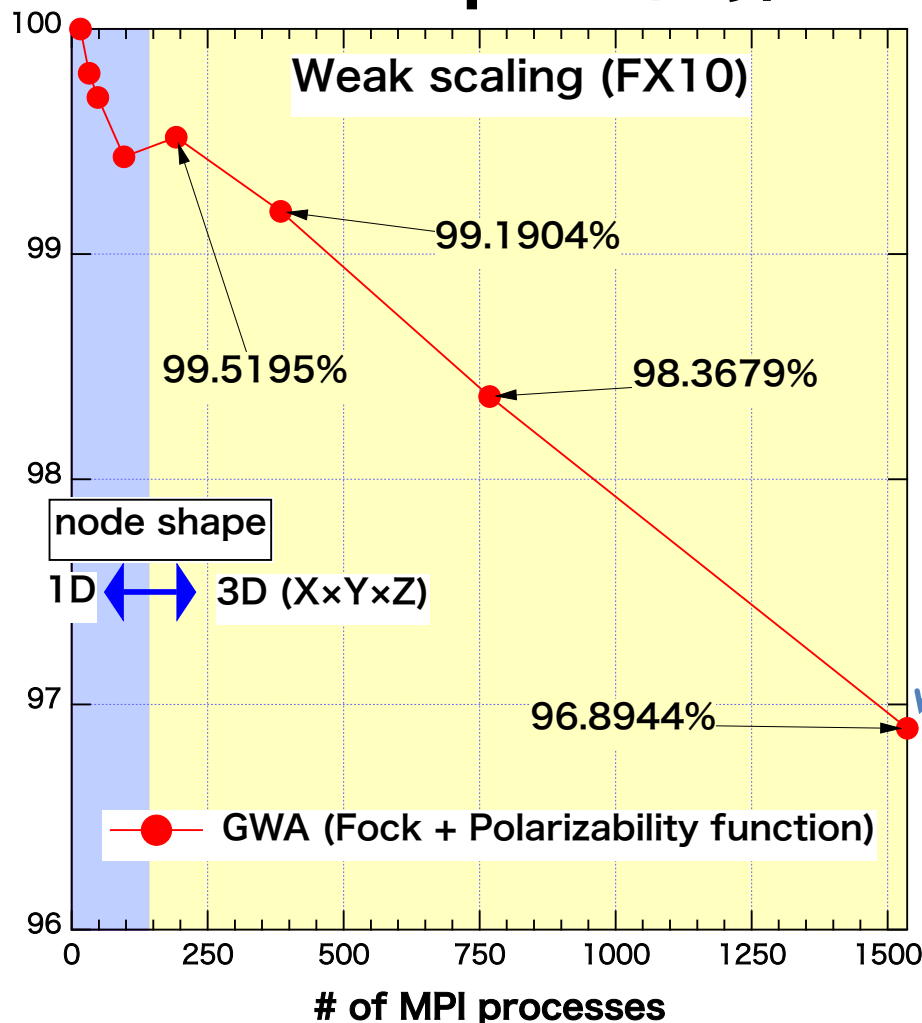
Hybrid parallel

6 nodes (6 MPI × 16 OpenMP)



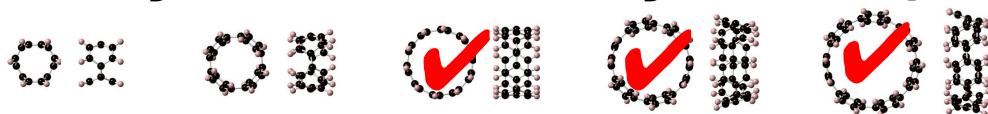
実行効率 →

	LDA	GWA	BSE
Efficiency (%)	9.60	21.82	17.46
SIMD (%)	57.84	52.37	50.56



IntelコンパイラでもOpenMP4.0の機能でSIMD化。

n-CycloParaPhenylenes (*n*-CPP)分子



3-CPP
(C₁₈H₁₂)

4-CPP
(C₂₄H₁₆)

5-CPP
(C₃₀H₂₀)

6-CPP
(C₃₆H₂₄)

7-CPP
(C₄₂H₂₈)

最も短いアームチェアカーボン
ナノチューブ



8-CPP
(C₄₈H₃₂)

9-CPP
(C₅₄H₃₆)

10-CPP
(C₆₀H₄₀)

11-CPP
(C₆₆H₄₄)

1世紀近くにわたって有機化学の
分野でCPP分子の合成の挑戦が
続いていた。



12-CPP
(C₇₂H₄₈)

13-CPP
(C₇₈H₅₂)

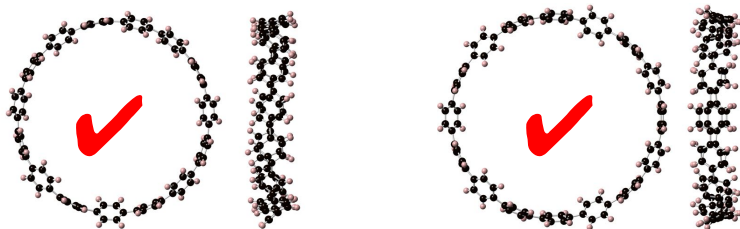
14-CPP
(C₈₄H₅₆)

2008年に初めて合成に成功
(9-, 12-, 18-CPP)。

R. Jasti, et. al., JACS., 130, 17646 (2008).

5-CPP ~ 16-CPPと18-CPPは実験的に
合成されている。

7-CPP ~ 16-CPPはサイズ選択的に
合成可能。



15-CPP
(C₉₀H₆₀)

16-CPP
(C₉₆H₆₄)

装飾型CPPやCPPを使ったスーパーアトム
も合成されている。

光吸収スペクトル

7-CPP ~ 16-CPPに対しては光吸収
や発光スペクトルが測定されている。

3.6-3.7 eV付近に幅の広いピークを示
す。

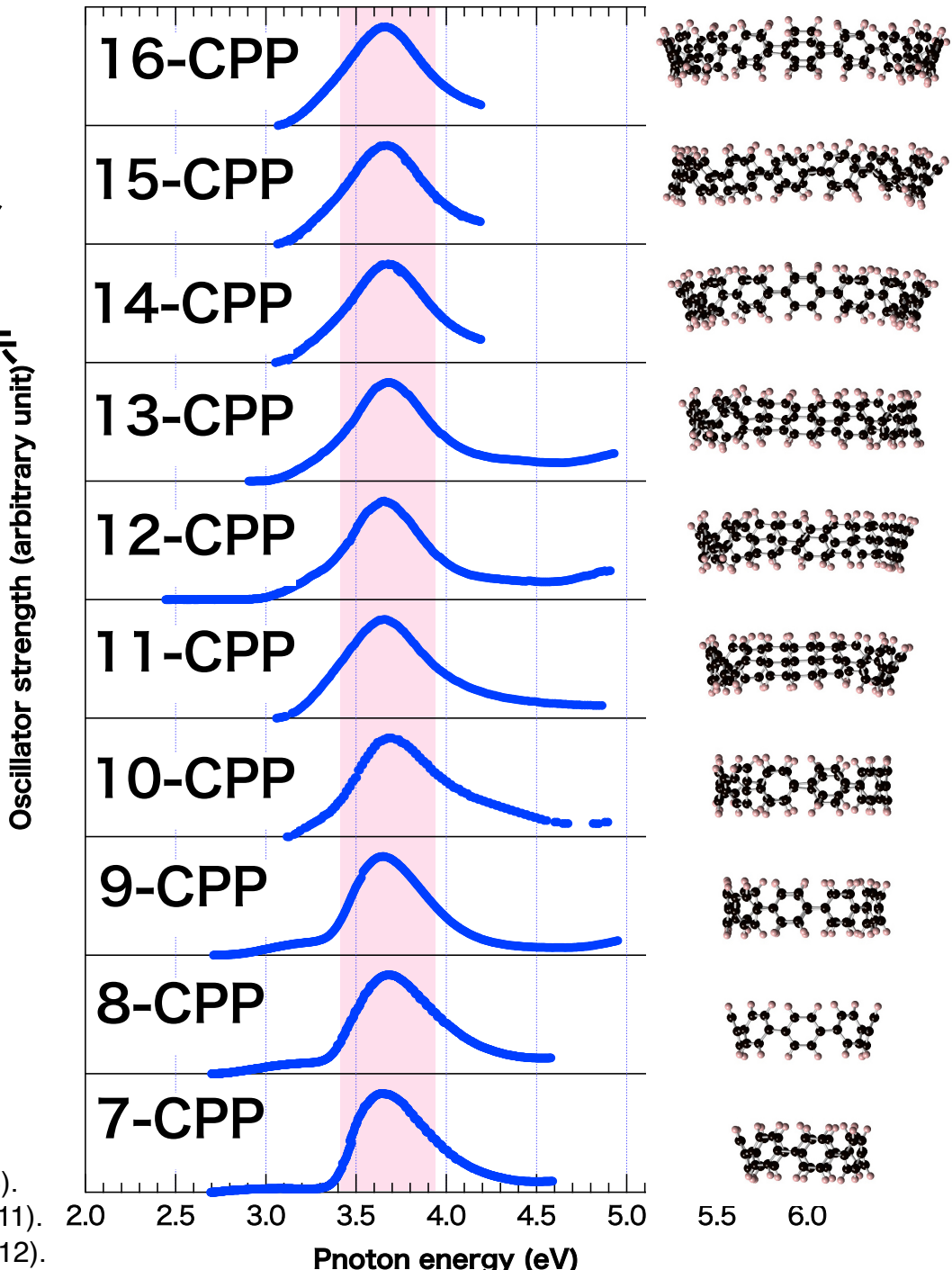
ピーク的位置や形状には分子
サイズ依存性が見られない。

理論計算が無いために詳細な励起子
解析がなされていない。

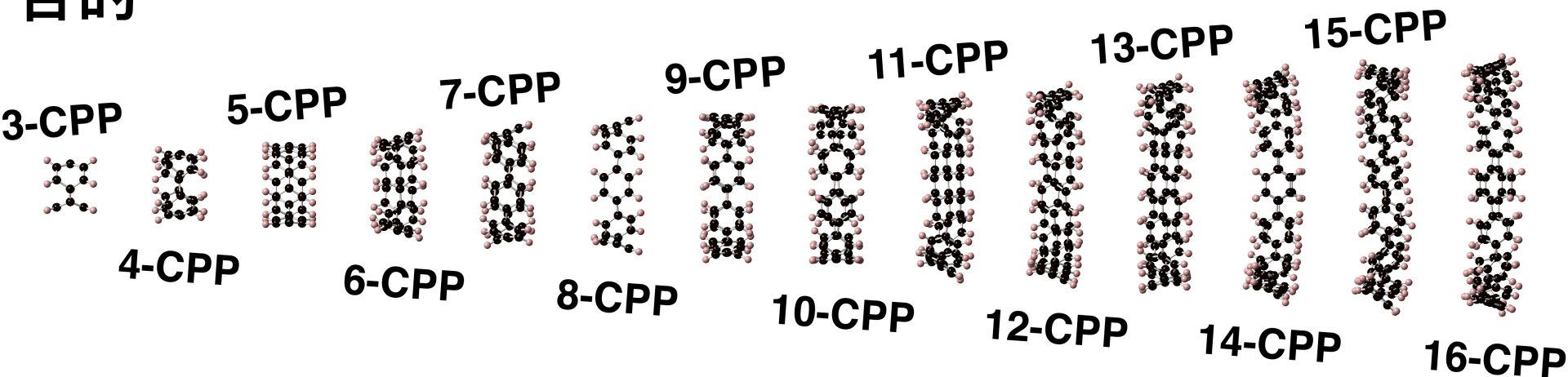


第一原理 *GW*+Bethe-Salpeter法を用
いて計算及び解析を行う。

Expt.: F. Sibbel, et al., Chem. Comm., **50**, 954 (2014).
R. Jasti, et al., J. Am. Chem. Soc., **130**, 17646 (2008).
T. Iwamoto, et al., J. Am. Chem. Soc., **133**, 8354 (2011).
T. Nishihara, et al., J. Phys. Chem. Lett., **3**, 3125 (2012).



目的



(目的1) 全国共同利用スーパーコンピュータを用いて100 ~ 200原子系程度を取り扱うことのできる第一原理 GW +Bethe-Salpeterプログラムを開発する。

(目的2) 3-CPP(30原子系) ~ 16-CPP(160原子系)に GW +Bethe-Salpeter法を適応し、光吸収スペクトルを計算する。

~~(目的3) 励起子の解析には2粒子の描像に基づいた手法を導入し、 $S_1 \sim S_5$ を解析する。~~

光吸収スペクトル

Expt.
BSE

(1) **BSE**は**実験**のスペクトルとをほぼ完璧に再現することができる。

(2) 本プログラムは計算精度や信頼性を損なうことなく**160原子系**(=16-CPP)を計算することができる(物性研スパコン使用時)。

世界第2位の規模のGW+Bethe-Salpeter計算

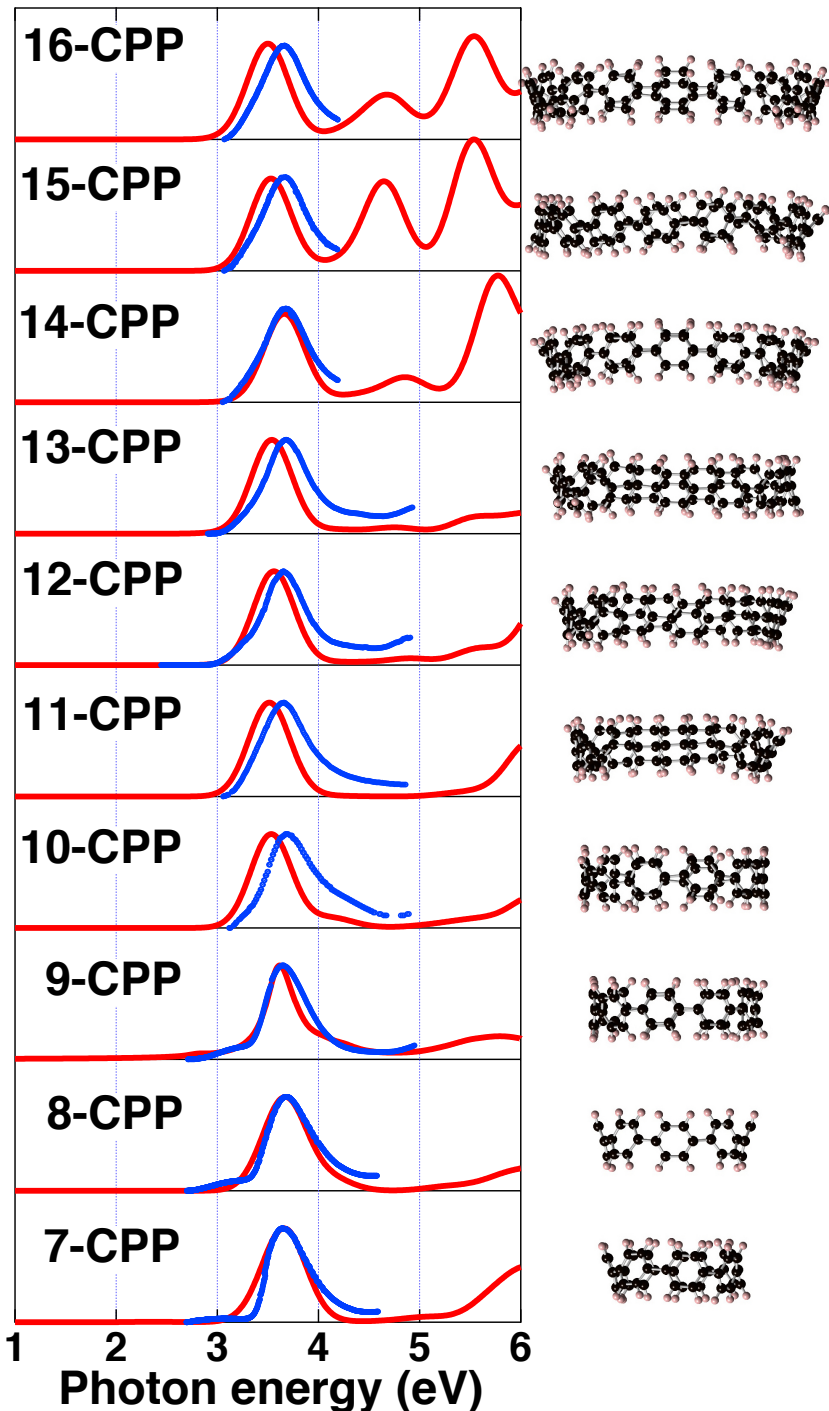
100-200原子系が全国共同利用スパコンで計算できるようになった。

実用性の面で大きな進歩

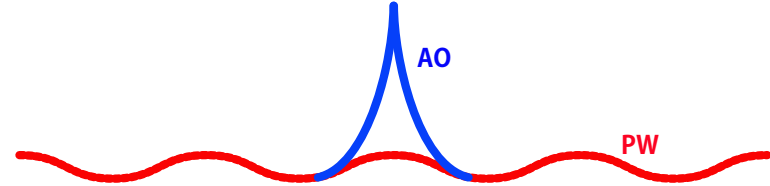
実験家との共同研究などが可能になりつつある。

Expt.: F. Sibbel, et al., Chem. Comm., **50**, 954 (2014).
R. Jasti, et al., J. Am. Chem. Soc., **130**, 17646 (2008).
T. Iwamoto, et al., J. Am. Chem. Soc., **133**, 8354 (2011).
T. Nishihara, et al., J. Phys. Chem. Lett., **3**, 3125 (2012).

Oscillator strength (arbitrary unit)

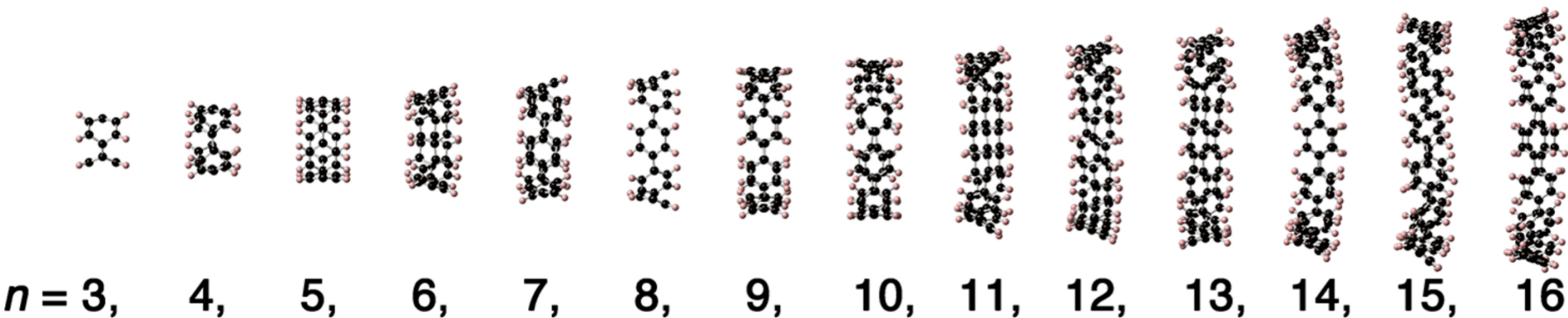


前半部分のまとめ



- (1) MPI+OpenMPハイブリッド並列版第一原理GW+Bethe-Salpeterプログラムを開発した。
Y. Noguchi and O. Sugino, J. Chem. Phys., **142**, 064313 (2015).
- (2) 本プログラムを n -CPP ($n = 3-16$)へ適応し、物性研のスパコンを使用して世界第2位の規模となる大規模計算を行った。
- (3) 実験の光吸収スペクトルを第一原理計算からほぼ完璧に再現することができた。
- ~~(4) 2粒子の描像に基づいた解析方法を導入した。~~
- ~~(5) S_{4-5} の励起子は電子-正孔波動関数の重なり(Λ)が大きな局所型励起子(ただしサイズの小さなCPPではRydbergも見られる)。~~

Y. Noguchi and O. Sugino, in preparation.



後半部分

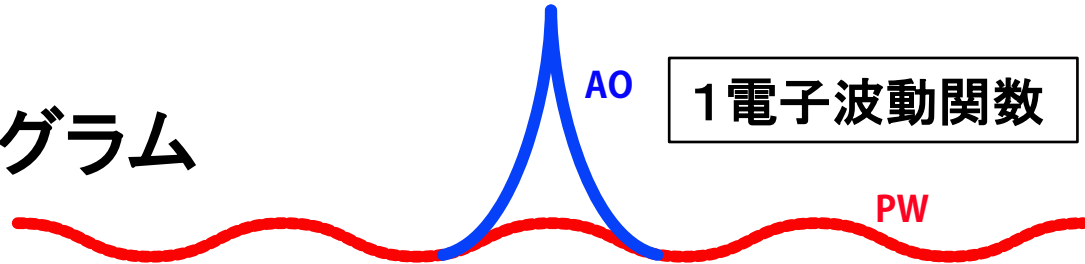
さらなる大規模計算に向けての課題

- 様々なサイズの固有値問題
- FFT
- プロジェクション演算子の導入の可能性

取り扱い可能な系のサイズとプログラム開発



全電子混合基底法プログラム



[LDA]

固有値問題の解法

	安定性	収束性	Subspace対角化	Gram-Schmidt直交化
直接対角化	◎	---	不要	ライブラリ内で必要
Conjugate Gradient	◎	○	必要	必要
Block Davidson	○	◎	必要	必要
RMM-DIIS	△	○	不要	不要

直接対角化法は計算時間やメモリの問題から使用できない。

その代わりに繰り返し法 (CG, Davidson, RMM-DIISなど) が一般的。

Block Davidson + RMM-DIIS(Pulay)電荷密度混合法 が最速の組み合わせ。
ただより大規模系ではRMM-DIIS+RMM-DIIS(Pulay)が有効かもしれない。

[GW+Bethe-Salpeter]

計算機ごとに最適なFFTライブラリを選択

(FFTW, FFTE, Intel FFT, NEC FFT, SSL, Hitachi MPPなど)

並列化とSIMD化

計算を分割する仕組み

DFT-LDA(～数十MPI並列実行)

$$H^{\text{LDA}}\psi_\nu = E_\nu\psi_\nu \quad \text{電子密度} \quad \rho(r) = \sum_\nu^{\text{occ}} |\psi_\nu(r)|^2$$

LDAハミルトニアン(H^{LDA})は数十万～200万次元のエルミート行列

繰り返しの方法(SD, CG, block Davidson, RMM-DIISなど)を用いて
占有軌道数(～1000)の固有値・固有ベクトルを求める。

繰り返しの方法(block Davidson)

1, 残差ベクトルの評価

2, subspace対角化 $\langle i | H^{\text{LDA}} | j \rangle \phi_\alpha = \epsilon_\alpha \phi_\alpha$

3, Gram-Schmidtの直交化手続き

→ Recursive blocking Gram-Schmidt

Block Davidsonを使用した場合、～3000次元のエルミート行列($\langle i | H^{\text{LDA}} | j \rangle$)
に対して直接対角化(MRRR)法を用いて全固有値・固有ベクトルを求める。



(sca)LAPACKに実装されている。

DFT-LDAの計算量はGWAやBethe-Salpeterの計算量に比べると無視できる。

GW+BSE(～288MPI並列実行)

$$H^{\text{LDA}}\psi_\nu = E_\nu\psi_\nu \quad P_{G,G'}(\omega) = \sum_\nu^{\text{occ}} \sum_\mu^{\text{emp}} \frac{\text{分極関数}}{\omega - E_\nu + E_\mu \pm i\eta} <\nu|e^{+iG\cdot r}|\mu> <\mu|e^{-iG'\cdot r}|\nu>$$

LDAハミルトニアン(H^{LDA})は数十万～200万次元のエルミート行列

繰り返しの方法(SD, CG, block Davidson, RMM-DIISなど)を用いて
非占有軌道数(～ **30000**)の固有値・固有ベクトルを求める。

繰り返しの方法(block Davidson)

1, 残差ベクトルの評価

2, subspace対角化 $<i|H^{\text{LDA}}|j> \phi_\alpha = \epsilon_\alpha \phi_\alpha$

3, Gram-Schmidtの直交化手続き

→ Recursive blocking Gram-Schmidt

Block Davidsonを使用した場合、～90000次元のエルミート行列($<i|H^{\text{LDA}}|j>$)に
対して直接対角化(MRRR)法を用いて全固有値・固有ベクトルを求める。

軽視できない計算コスト

(近い将来にはメモリの問題により計算できなくなる恐れ)

Block Davidsonに変わる手法の模索

GW+BSE(～288MPI並列実行)

$$H^{\text{BSE}} A_i = \Omega_i A_i$$

BSEハミルトニアン(H^{BSE})は～1万次元のエルミート行列

直接対角化法(MRRR)を用いて全固有値・固有ベクトルを求める。



Macroscopic dielectric function ($\epsilon_M(\omega)$)

将来プログラムを結晶化バージョンに拡張(k点を導入)した際には H^{BSE} は数百万次元になる。

Lanczos法

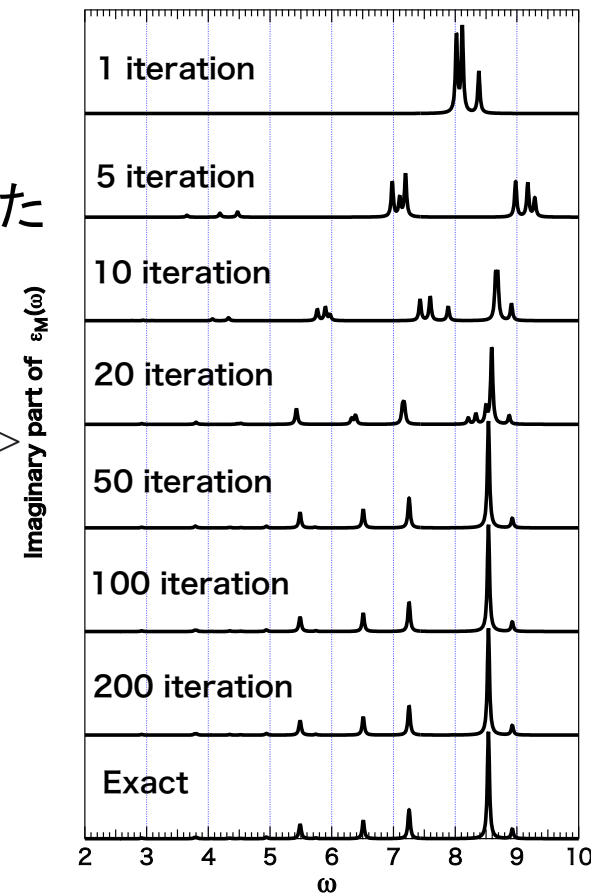
何回繰り返せば良いかわからない。

$$\epsilon_M(\omega) = 1 - \lim_{q \rightarrow 0} v(q) \langle P(q) | ((\omega + i\eta) - H^{\text{BSE}})^{-1} | P(q) \rangle$$

$$= 1 - \lim_{q \rightarrow 0} v(q) \frac{\|P(q)\|^2}{(\omega + i\eta) - a_1 - \frac{b_2^2}{(\omega + i\eta) - a_2 - \frac{b_3^2}{\ddots}}}$$

or

H^{BSE} の次元を減らす努力。



GW+BSE計算時に行うFFT

$$P_{G,G'}(\omega) = \sum_{\nu}^{\text{occ}} \sum_{\mu}^{\text{emp}} \frac{\langle \nu | e^{+iG \cdot r} | \mu \rangle \langle \mu | e^{-iG' \cdot r} | \nu \rangle}{\omega - E_{\nu} + E_{\mu} \pm i\eta}$$

$\langle \nu | e^{+iG \cdot r} | \mu \rangle$ の評価

- (1) $\varphi_{\nu}(G)$ と $\varphi_{\mu}(G)$ をそれぞれフーリエ変換(2回)で実空間へ
- (2) $\varphi_{\nu}(r) \times \varphi_{\mu}(r)$ を計算
- (3) $\varphi_{\nu}(r) \times \varphi_{\mu}(r)$ をフーリエ変換(1回)でG空間へ

1つの(ν 、 μ)ペアに対して合計5回の3次元複素数FFTが必要。

(参考)[16]CPPの場合($\nu = 320$ 、 $\mu = 24000$)、合計38,400,000回の
($135 \times 135 \times 135$ メッシュ)FFTを行う必要がある。

スパコンごとに最適なFFTライブラリの選択

- ・FUJITSU FXとHITACHI SRを使う場合は**FFTE**
- ・NEC SXを使う場合は**NEC FFT**
- ・SGI ICEを使う場合は**FFTW**

さらなる高速化のためには GPGPU or Intel Xeon Phi ?

Projection演算子の導入の可能性

$$\text{分極関数 } P_{G,G'}(\omega) = \sum_{\nu}^{\text{occ}} \sum_{\mu}^{\text{emp}} \frac{\langle \nu | e^{+iG \cdot r} | \mu \rangle \langle \mu | e^{-iG' \cdot r} | \nu \rangle}{\omega - E_{\nu} + E_{\mu} \pm i\eta}$$

$$\text{Projection演算子 } \sum_{\mu}^{\text{emp}} |\mu\rangle \langle \mu| = 1 - P_{\text{occ}} \qquad \sum_{\mu}^{\text{all}} |\mu\rangle \langle \mu| = 1$$

解き方その1: 自己無撞着ステンハイマー方程式

F. Giustino, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. B, **81**, 115105 (2010).

$$(\omega - E_{\nu} + H \pm i\eta) \Delta \Psi_{\nu[r,\omega]} = -(1 - P_{\text{occ}}) W_{[r,\omega]}(r') \psi_{\nu}(r')$$

$$Ax = b$$

$$\Delta n_{[r,\omega]} = 2 \sum_{\nu}^{\text{occ}} \psi_{\nu}^*(r) \Delta \Psi_{\nu[r,\omega]}$$

$$W_{[r,\omega]}(r') = v_{[r]}(r') + \int dr'' \Delta n_{[r,\omega]}(r'') v_{[r'']} (r')$$

解き方その2: 逆行列

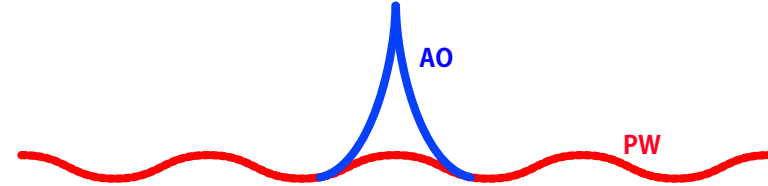
$$P_{G,G'}(\omega) = \sum_{\nu}^{\text{occ}} \langle \nu | e^{iG \cdot r} \frac{1}{\omega - E_{\nu} + H \pm i\eta} e^{-iG' \cdot r} | \nu \rangle$$

$$A_{i,j}^{-1} = (\omega - E_{\nu} + H_{i,j})^{-1}$$

$$\sum_{i,j} |i\rangle S_{i,j}^{-1} \langle j| = 1$$

数十万～200万次元の逆行列を占有軌道数(～1000)回解く。

後半部分のまとめ



- (1) 長年にわたって第一原理GW+Bethe-Salpeterプログラムを開発してきた。
- (2) 全国共同利用スパコンで世界最大規模のGW+Bethe-Salpeter計算が可能になった。

さらなる大規模計算を実現するための課題

- (1) 数十万～200万次元のエルミート行列に対して占有軌道数(～1000)の固有値固有ベクトルの求解。
- (2) 数十万～200万次元のエルミート行列に対して非占有軌道数(～30000)の固有値固有ベクトルの求解。
- (3) ～1万次元のエルミート行列に対して全固有値固有ベクトルの求解。
- (4) 100-200メッシュの3次元複素数FFTを高速に実行することのできるライブラリ。
- (5) Projection演算子の導入の可能性。