

2016/11/29(火)  
計算物質科学における  
時空間アップスケーリングと数値手法

分割統治法に基づくオーダー $N$ 第一原理計算手法の開発  
とその応用

---

神戸大学システム情報学研究科  
計算科学専攻 島村 孝平

# 目次

①第一原理分子動力学法に基づく計算機シミュレーション  
密度汎関数理論(電子状態) + 分子動力学法(イオン)

②分割統治法に基づく密度汎関数理論(DC-DFT)  
概要、バッファサイズに関する課題等

③Lean DC-DFT(LDC-DFT)の開発  
・ドメインサイズ、バッファサイズの決定  
・適切な境界条件の設定

④LDC-DFTの応用例  
LiAl合金と水の固液界面における水素分子生成反応に関する研究

---

主たる開発:

熊本大  
南カリフォルニア大

下條先生  
中野先生

F. Shimojo, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **140**, 18A529, (2014).  
K. Nomura, *et al.*, *Proc. Supercomput. SC14*, 661 (2014).



①第一原理分子動力学法に基づく  
計算機シミュレーション

---

# 第一原理分子動力学法

時間  $t = 0$

原子に初期座標と初期速度を与える。  $\{\mathbf{r}_i(t)\} \{\mathbf{v}_i(t)\}$

ポテンシャルエネルギー  $V[\{\mathbf{r}_i(t)\}]$

密度汎関数理論

原子に働く力  $F_i(t) = -\frac{\partial V[\{\mathbf{r}_i(t)\}]}{\partial \mathbf{r}_i(t)}$

Hellmann-Feynman  
定理

$t + \Delta t$  後の座標と速度、

$\{\mathbf{r}_i(t + \Delta t)\} \{\mathbf{v}_i(t + \Delta t)\}$

をNewtonの運動方程式を差分化して解くことにより得る。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t)$$

シンプレクティック 差分法  
Verlet法、Nose法・・・

繰り返す

# 密度汎関数理論(DFT)

(Hohenberg-Kohn (1965) / Kohn, Nobel Chemistry Prize, '98)

外場  $V(r)$  における  $N$  電子系の全エネルギーは電子密度  $\rho(r)$  の汎関数として次のように書くことができる。

$$E = \int V(r) \rho(r) + F[\rho(r)] \quad \rho(r) : \text{電子密度}$$

- ・  $\rho(r)$  が基底状態の密度のとき  $E$  は最小で基底状態のエネルギーである。
- ・ 基底状態のエネルギーは多体波動関数ではなく電子密度から求めることができる。
- ・  $E$  に変分原理を適用するとKohn-Sham(KS)方程式が得られる。  
この方程式を解いて得られる密度が基底状態の電子密度である。

$$\rho(r) = \sum_n^N |\psi_n(\mathbf{r})|^2$$

$$\hat{H}\psi_n(\mathbf{r}) = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{\text{ion}} + V_{\text{H}} + \hat{V}_{\text{xc}} \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r})$$

KS波動関数

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{\text{el}})$$
$$\mathbf{O}(C^N)$$

指数関数的



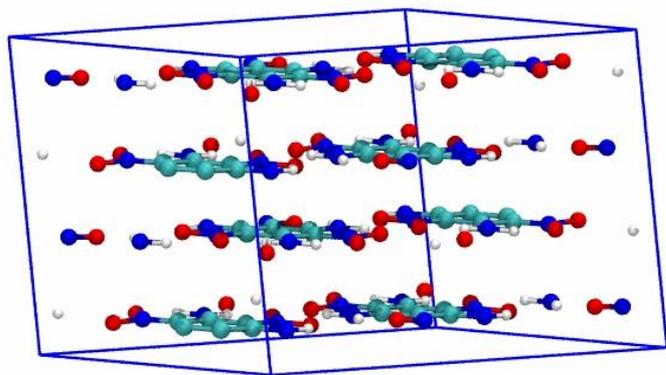
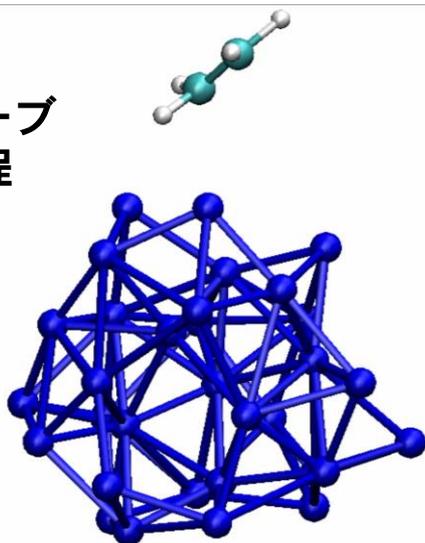
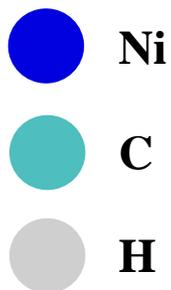
$$\{\psi_n(\mathbf{r}) \mid n = 1, \dots, N_{\text{el}}\}$$
$$\mathbf{O}(N^3)$$

$N$  多体電子問題ではなく、 $N$  個の1電子問題をセルフコン  
スタントに解く。

# これまでの研究(DFT)

K. Shimamura, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 145001 (2016).

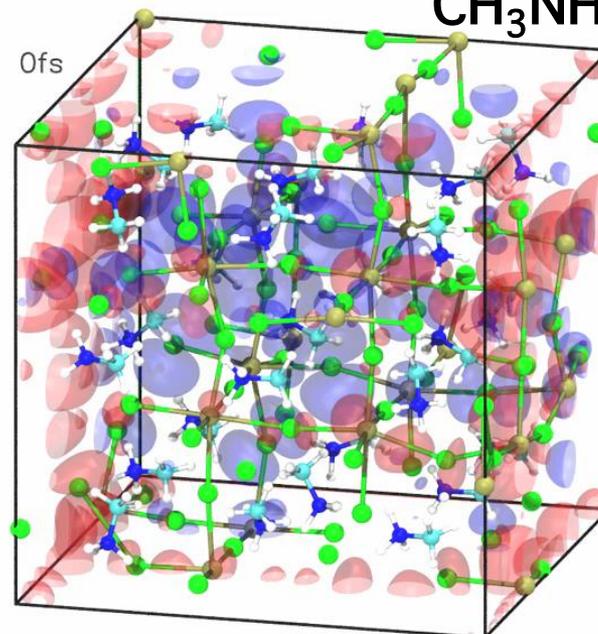
カーボンナノチューブ  
(初期) 生成過程



TATB分子  
衝撃波  
シミュレーション

K. Shimamura, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 071901 (2016).

ペロブスカイト太陽電池



T. Hakamata, K. Shimamura, *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 19599 (2016).

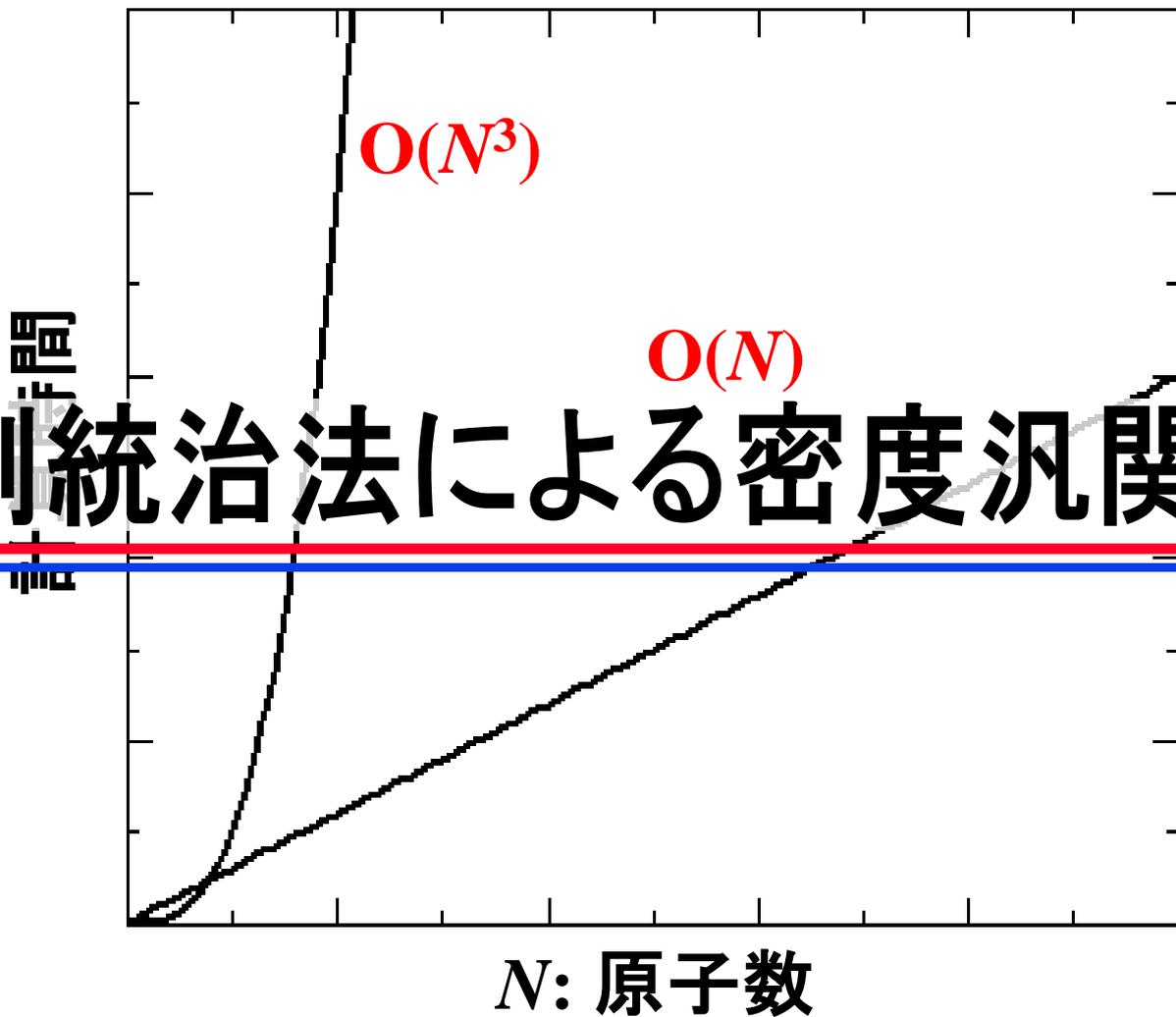
Plane wave based DFT-MD

$$O(N^3)$$

300 atoms 20 ps (96 cores) => 3 months

Size effect

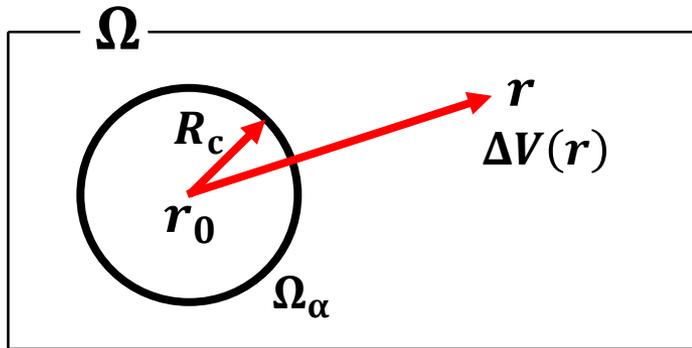
# ②分割統治法による密度汎関数理論



# Linear scaling $O(N)$ 法

## 【電子の”近視性”原理 (The principle of nearsightedness)】

W. Kohn ('95) W. Kohn, *Int. J. Quart. Chem.* **56**, 229 (1995).



化学ポテンシャル $\mu$ が一定

$$\rho(r_0, r) \approx \exp[-\lambda|r_0 - r|]$$

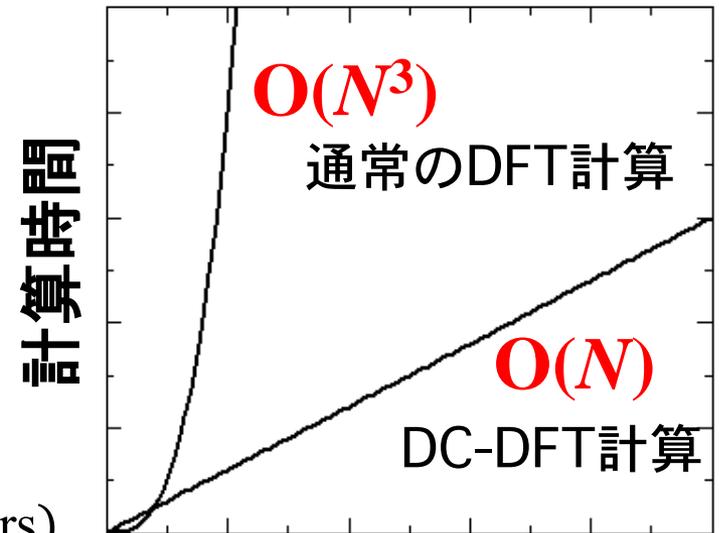
(Insulators and semiconductors)

( $\lambda$  is related to localized Wannier functions.)

$$\rho(r_0, r) \approx k_F \frac{\cos(k_F|r_0 - r|)}{|r_0 - r|^2} \exp\left[-c \frac{k_B T}{k_F} |r_0 - r|\right]$$

(Metal at Finite temperature)

$\rho(r_0, r) \approx 0$  for  $|r_0 - r| > R_c$   $\longrightarrow$   $\Delta V(r)$  has a small effect on  $\Omega_\alpha$



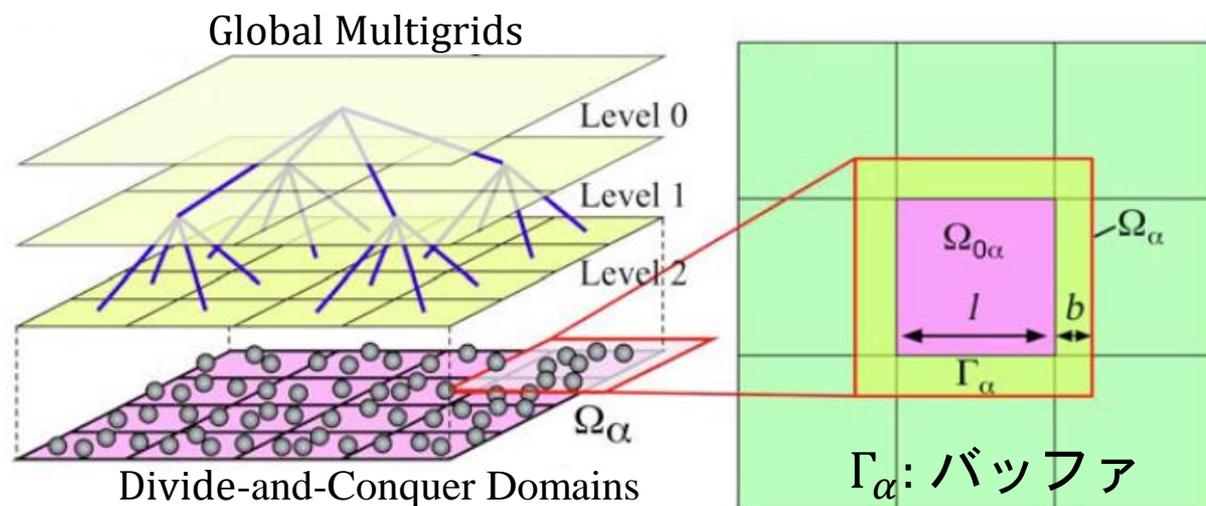
N: 原子数

# 分割統治法による密度汎関数理論 (DC-DFT)

W. Yang ('91). W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* 66, 1438 (1991).

- 物理系 $\Omega$ を空間ドメイン $\Omega_\alpha$ に分割する

$$\Omega = \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha} \quad \Omega_{\alpha}: \text{空間ドメイン}$$



〈分割関数〉

$$p^{\alpha}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\mathbf{r} \notin \Omega_{\alpha})$$

$$\sum_{\alpha} p^{\alpha}(\mathbf{r}) = 1$$

〈局所電子密度〉

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = p^{\alpha}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$$

$l$ : ドメインの長さ     $b$ : バッファの長さ

- 物性 = ドメインの線形結合で物性を評価する

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} p^{\alpha}(\mathbf{r}) \sum_n f(\varepsilon_n^{\alpha}) |\psi_n^{\alpha}(\mathbf{r})|^2$$

実空間マルチグリッド法を用いてPoisson equation:  $\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$

# 空間ドメイン $\Omega_\alpha$ 内での計算

## 【ハミルトニアン of 局所近似】

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = p^\alpha \left\langle \mathbf{r} \left| \frac{2}{\exp\left[\frac{\hat{H} - \mu}{k_B T}\right] + 1} \right| \mathbf{r} \right\rangle$$

$$\cong p^\alpha \left\langle \mathbf{r} \left| \frac{2}{\exp\left[\frac{\hat{H}_\alpha - \mu}{k_B T}\right] + 1} \right| \mathbf{r} \right\rangle$$

$$\hat{H}_\alpha = \int_{\Omega_\alpha} d\mathbf{r} \int_{\Omega_\alpha} d\mathbf{r}' |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \hat{H} |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'|$$

## 【局所Kohn-Sham方程式】

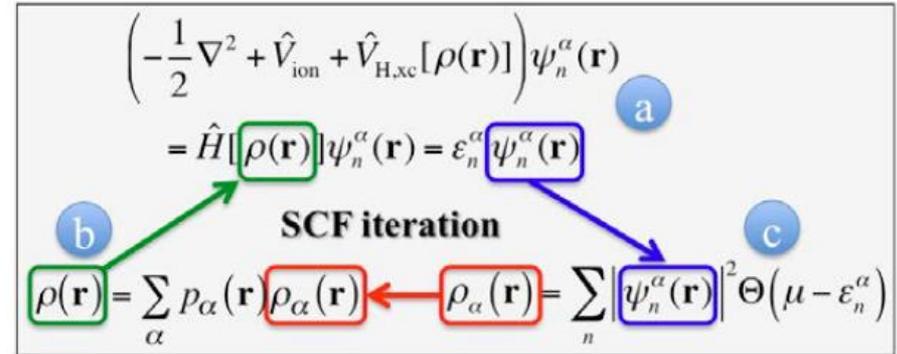
$$\hat{H}_\alpha \psi_n^\alpha(\mathbf{r}) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{ion}} + V_H + \hat{V}_{\text{xc}} \right) \psi_n^\alpha(\mathbf{r})$$

$$= \varepsilon_n^\alpha \psi_n^\alpha(\mathbf{r})$$

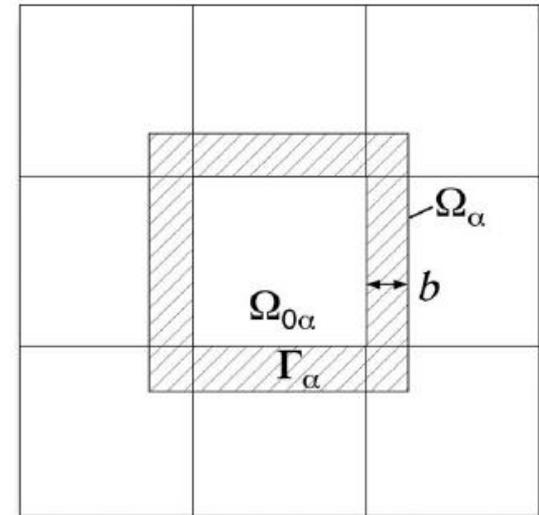
## 【化学ポテンシャル $\mu$ 】

全系の電子数  $N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$  が保存するように  $\mu$  を決定。

F. Shimojo, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 140, 18A529, (2014).



ステップ関数  $\Theta(x) = \begin{cases} 1 & (x \text{ is positive}) \\ 0 & (x \text{ is negative}) \end{cases}$



# DC-DFTの課題

## 【 $O(N)$ の前因子の最小化】

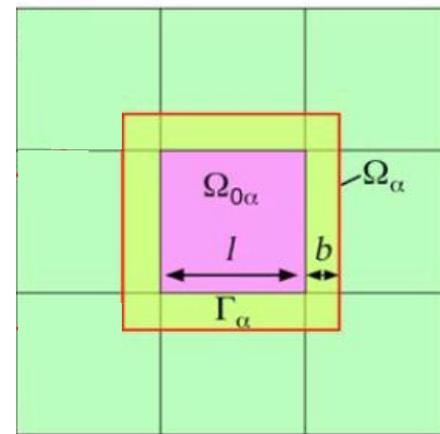
F. Shimojo, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **140**, 18A529, (2014).

空間ドメイン $\Omega_\alpha$ の大きさに起因した前因子が計算コストを増加させる。

E. Prodan and W. Kohn, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **102**, 11635 (2005).



$b$ を最小化 ( $l$ は $b$ から予測できる)



## 【ドメイン $\Omega_{0\alpha}$ の長さ $l$ の指標】

一辺が $L$ の立方体の系において、各空間ドメイン $\Omega_\alpha$ にかかる計算コスト $T_{\text{domain}}$ は、

$$T_{\text{domain}} = c(V_{\Omega_\alpha})^\nu = c(l + 2b)^{3\nu}$$

$c$ は前因子、 $\nu$ は各ドメインにおけるDFT計算に対する計算複雑度

全系における計算コスト $T_{\text{comp}}(l)$ は、

$$T_{\text{comp}}(l) = T_{\text{domain}} \times N_{\text{domain}} = c(l + 2b)^{3\nu} \times (L/l)^3$$

これを最小化すると、

$$l_* = \operatorname{argmin}[T_{\text{comp}}(l)] = 2b/(\nu - 1)$$

各ドメインの電子数 $n$ が100以下  $\rightarrow O(n^2)$  or  $\nu = 2 \rightarrow l_* = 2b$

$n > 100 \rightarrow O(n^3)$  or  $\nu = 3 \rightarrow l_* = b$

$$\approx b^{3\nu} = b^6 \sim b^9 \\ (\nu = 2 \sim 3)$$

F. Gygi, *et al.*, *Proceedings of Supercomputing*, SC05 (ACM/IEEE, 2005).

# DC-DFTの課題

F. Shimojo, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **140**, 18A529, (2014).

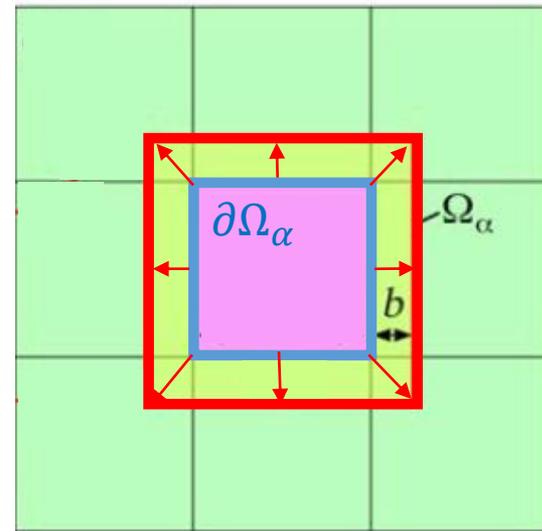
## 【バッファサイズ $b$ の最適化】

(人為的)境界  $\partial\Omega_\alpha$  によって、局所電子密度  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$  が全系の電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  から外れる。しかし、電子の“近視性”原理より、その誤差の影響も距離で指数関数的に減衰する。

$$b = \lambda \ln \frac{\max\{|\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r})| \mid \mathbf{r} \in \partial\Omega_\alpha\}}{\varepsilon\langle\rho_\alpha(\mathbf{r})\rangle} \text{ にとる必要がある。}$$

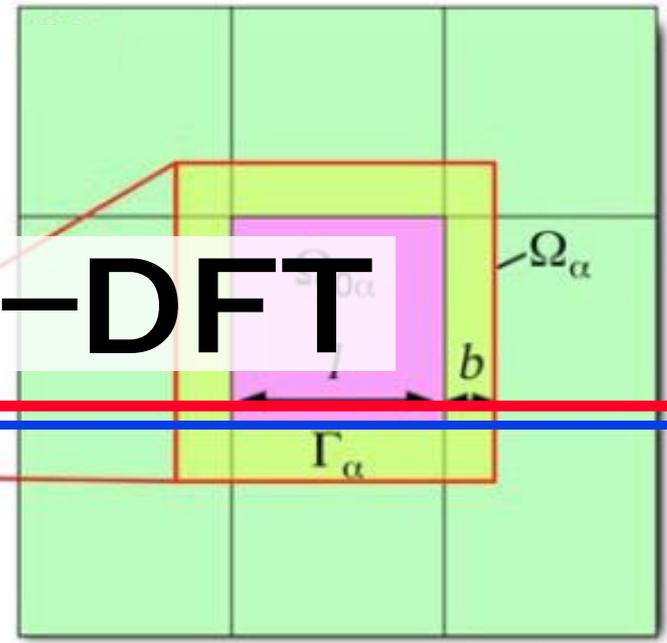
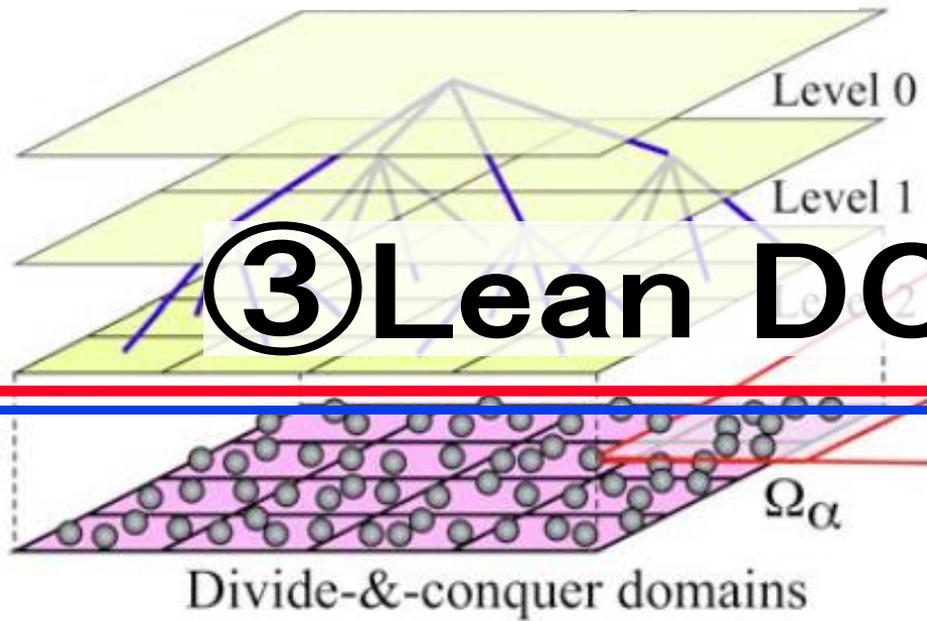
$\lambda$ : 電子密度の差異  $\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})$  の減衰定数

E. Prodan and W. Kohn, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **102**, 11635 (2005).



$\partial\Omega_\alpha$  における  $\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r})$  を最小化する

# ③ Lean DC-DFT



# LDC-DFT

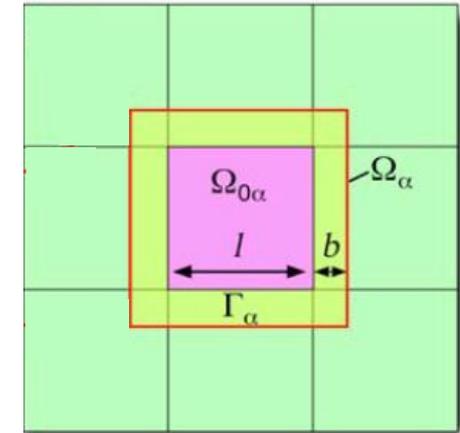
## 【境界ポテンシャル $V_\alpha^{\text{bc}}(\mathbf{r})$ の改良】

F. Shimojo, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **140**, 18A529, (2014).

Original DC-DFT	Hard Wall potential	$V_\alpha^{\text{bc}}(\mathbf{r})$	$\begin{cases} 0 & (\mathbf{r} \in \Omega_\alpha) \\ \infty & (\mathbf{r} \notin \Omega_\alpha) \end{cases}$
--------------------	---------------------	------------------------------------	--

$\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r})$ を小さくする境界ポテンシャル $V_\alpha^{\text{bc}}(\mathbf{r})$ を導入する。

Hohenberg – Kohnの定理から、「 $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ 」に対応する一意の外場ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が存在することが示せる。



線形応答理論より、

$$V_\alpha^{\text{bc}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \rho(\mathbf{r}')} \Delta\rho_\alpha(\mathbf{r}')$$

線形応答カーネル $\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \rho(\mathbf{r}'')}$ は電子の”近視性”原理を踏まえると、 $\mathbf{r} \approx \mathbf{r}'$ でのみ値を持つ。

Local approximation:  $\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \rho(\mathbf{r}'')} \approx \frac{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')}{\xi} \quad (\xi > 0)$

A. Nakano and S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **39**, 4930 (1989).

$$V_\alpha^{\text{bc}}(\mathbf{r}) \approx \frac{\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r})}{\xi} = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})}{\xi}$$

$\rho_\alpha(\mathbf{r}) > \rho(\mathbf{r})$ であればポテンシャル位を上げて、 $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ を小さくするように作用する。

# LDC-DFT

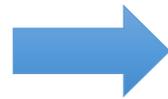
## 【局所ハミルトニアン $\hat{H}_\alpha$ の再定義】

F. Shimojo, et al., *J. Chem. Phys.*, **140**, 18A529, (2014).

$$\hat{H}_\alpha = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{ion}} + V_{\text{H}} + \hat{V}_{\text{xc}} + V_\alpha^{\text{bc}}(\mathbf{r}) \right) \quad V_\alpha^{\text{bc}}(\mathbf{r}) \approx \frac{\Delta \rho_\alpha(\mathbf{r})}{\xi} = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})}{\xi}$$

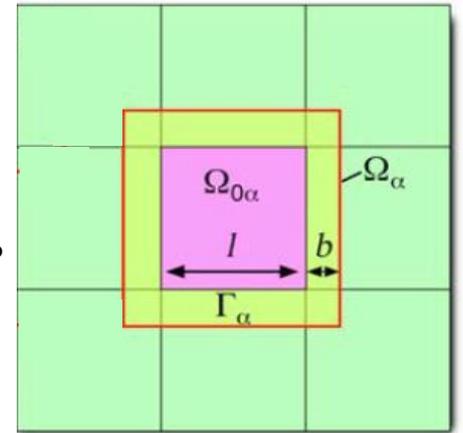
SiC, CdSe: 半導体

LiAl: 金属



$\xi = 0.033$  (a.u.)

$\xi$ によって 電子密度や原子に働く力が大きく変化することはない。



## 【平面波基底による局所KS波動関数の計算】

$\Omega_\alpha$ に周期境界条件を設定し、平面波基底を用いて局所Kohn-Sham方程式を解く  
(従来法では局在基底)

$$\hat{H}_\alpha \psi_n^\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_n^\alpha \psi_n^\alpha(\mathbf{r})$$

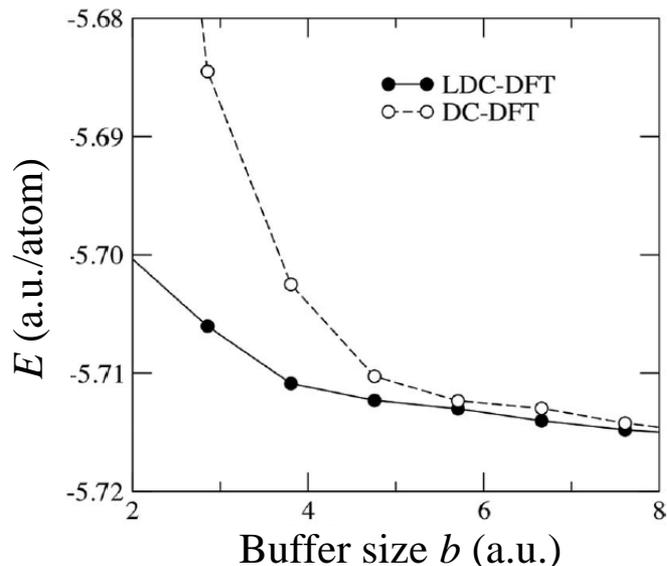


- ・高速フーリエ変換( $n^2 \Rightarrow n \log n$ )による計算速度の向上
- ・原子に働く力の精度向上

# Accelerating Time-to-Solution

## 【バッファサイズ $b$ の短縮による計算加速化】

K. Nomura, *et al.*, *Proc. Supercomput. SC14*, 661 (2014).



- 一辺  $L = 45.664$  a.u. の立方体
- アモルファス CdSe 512 原子
- ドメインサイズ  $l = 11.416$  a.u. ( $L/l = 4$ )

DC-DFT: Hard Wall potential  $V_{\alpha}^{bc}(\mathbf{r}) \begin{cases} \mathbf{0} & (\mathbf{r} \in \Omega_{\alpha}) \\ \infty & (\mathbf{r} \notin \Omega_{\alpha}) \end{cases}$   
 ( $\Omega_{\alpha}$  内の計算  $\rightarrow$  実空間有限差分法 (6-th order))

Error Tolerance for  $E$ :  $10^{-3}$  a.u.

DC-DFT:  $b_0 = 4.73$  a.u.

LDC-DFT:  $b_L = 3.57$  a.u.

$$\begin{aligned} \frac{T_{\text{comp}}^{\text{DC-DFT}}}{T_{\text{comp}}^{\text{LDC-DFT}}} &= \left[ \frac{l + 2b_0}{l + 2b_L} \right]^{3\nu} \\ &= \left[ \frac{11.416 + 2 \times 4.72}{11.416 + 2 \times 3.57} \right]^{3\nu} \\ &= 2.03 \text{ (for } \nu=2 \text{)} \\ &= 2.89 \text{ (for } \nu=3 \text{)} \end{aligned}$$

2倍以上の加速化が可能

# Parallel Efficiency (Weak-Scaling)

## 【LDC-DFTの並列化効率(weak-scaling)】

K. Nomura, *et al.*, *Proc. Supercomput. SC14*, 661 (2014).

Mira: IBM Blue Gene/Q computer at the Argonne National Laboratory.

Fortran 90

Flat MPI

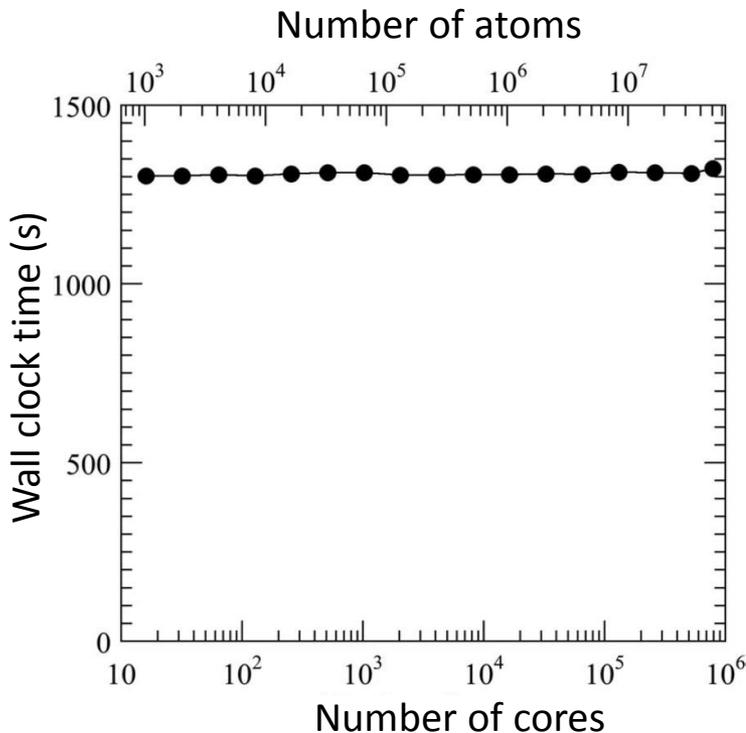
FFTW

• SiC結晶  $64P$  原子 ( $P = 16, \dots, 786432$  cores)

〈計算内容〉

• 3回のSCF計算を行い、全系の電子密度 $\rho$ を決定

• 各々のSCFにおいて、各ドメイン $\Omega_\alpha$ は3回共役勾配法による局所KS方程式の反復計算を行い局所KS波動関数 $\{\psi_n^\alpha\}$ と固有値 $\{\varepsilon_n^\alpha\}$ を得る



Weak-scaling:  $P = 786,432$  for a 50,331,648-atom (or 201,326,592-electron) SiC system.



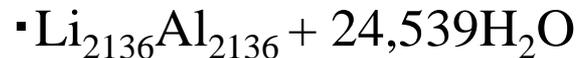
Parallel efficiency is **0.984** !

# Parallel Efficiency (Strong-Scaling)

## 【LDC-DFTの並列化効率(strong-scaling)】

K. Nomura, *et al.*, *Proc. Supercomput. SC14*, 661 (2014).

Mira: IBM Blue Gene/Q computer at the Argonne National Laboratory.



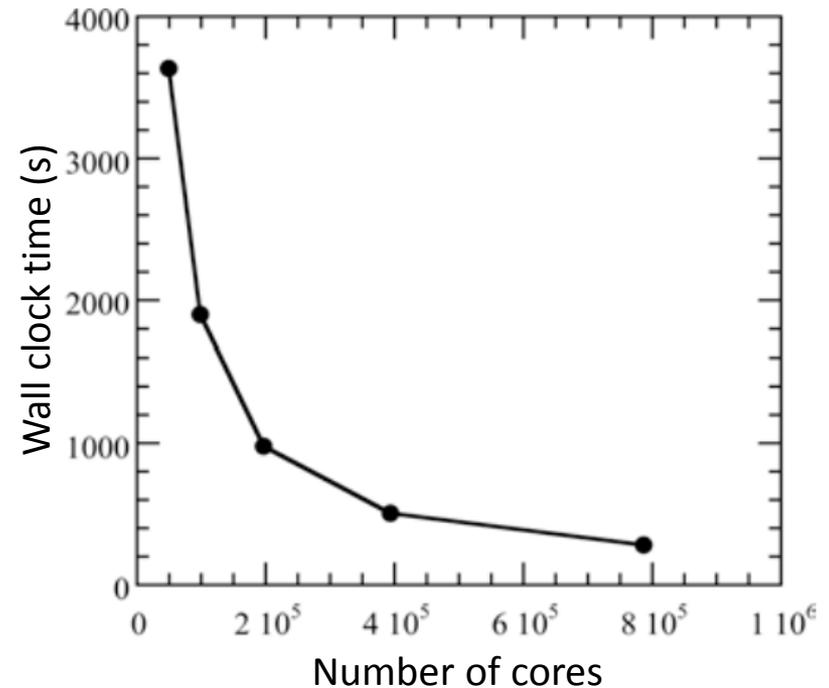
(Total: 77,889 atoms)

▪  $P = 49,152$  to  $786,432$  cores

Strong-scaling:  $P = 786,432$  cores

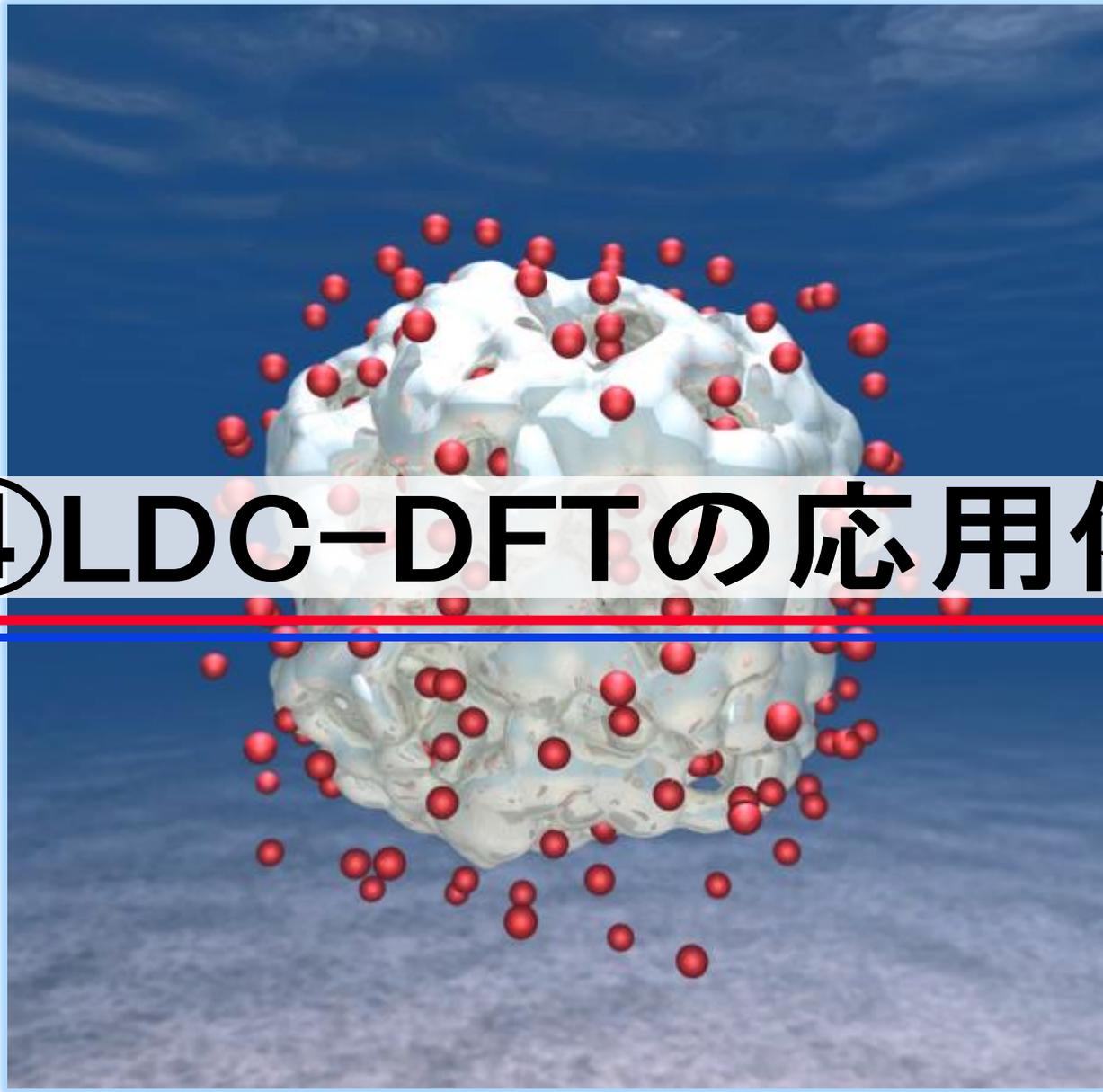
for LiAl alloy +  $\text{H}_2\text{O}$  system.

➡ Parallel efficiency is **0.803**



F. Shimojo, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **140**, 18A529, (2014).

# ④ LDC-DFTの応用例

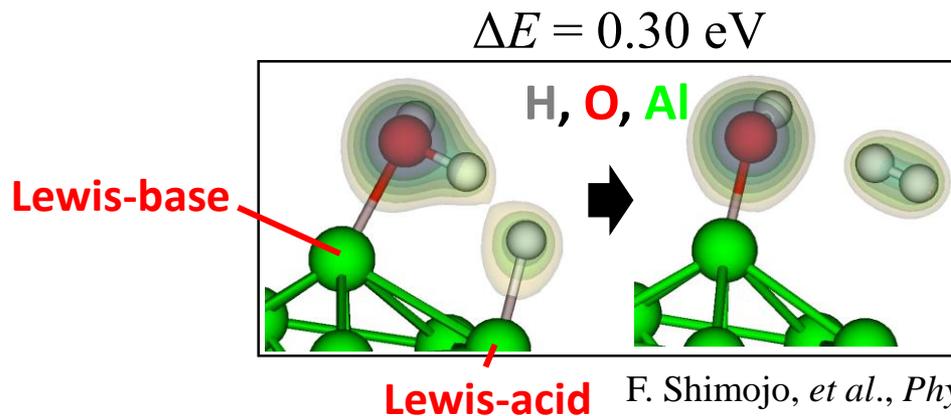


# ナノLiAl合金と水の固液界面における 水素分子生成反応に関する研究

## 【研究背景】

Al<sub>n</sub>クラスタは水と反応し、水素分子を発生させる → Al<sub>12</sub>及びAl<sub>17</sub>が反応性が高い

P. J. Roach *et al.*, *Science* **323**, 492 (2009)



ナノAl金属単体の場合ではサイズを大きくすると(ex. Al<sub>50</sub>)水素分子が発生しなくなる

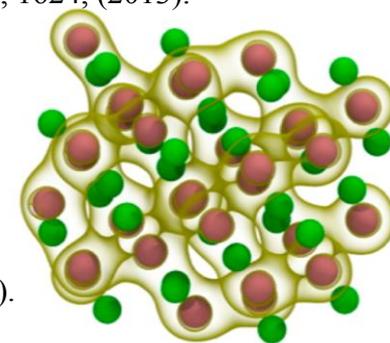
## 【研究目的】

Liとの合金は高い水素分子生成率を示す可能性。X. Chen, *et al.*, *Int'l J Energy Res*, **37**, 1624, (2013).

- ・LiAl合金と水との反応過程を調べ、水素分子生成機構を明らかにする
- ・LiAl合金の大きさに対する水素分子生成率の依存性を明らかにする

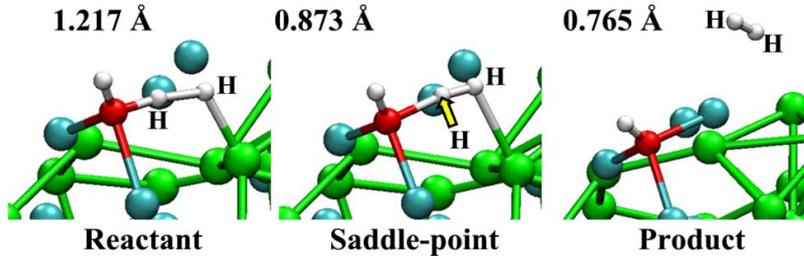
➡ DFT及びLDC-DFTを用いた第一原理分子動力学シミュレーション

K. Shimamura, *et al.*, *Nano Lett*, **14**, 4090 (2014).



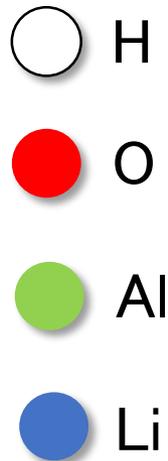
# Verification of LDC-DFT

K. Shimamura, *et al.*, *Nano Lett.*, **14**, 4090 (2014).

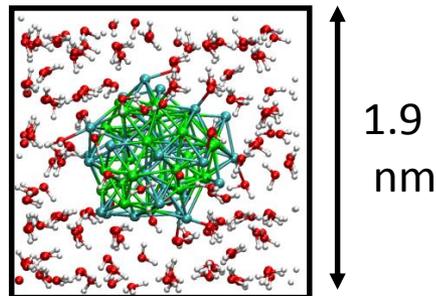


Lewis-base: Al atoms  
Lewis-acid: Li atoms

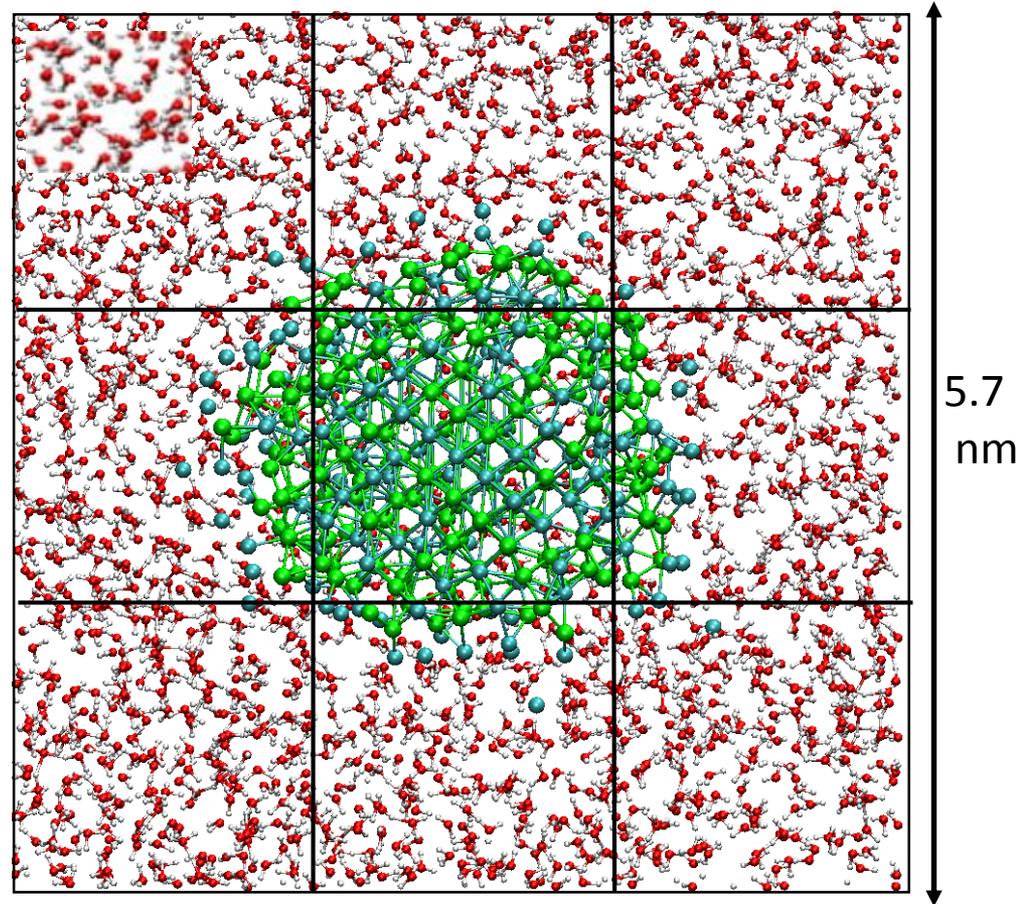
$$\Delta E = 0.11 \text{ eV}$$



H<sub>2</sub>生成量が一致



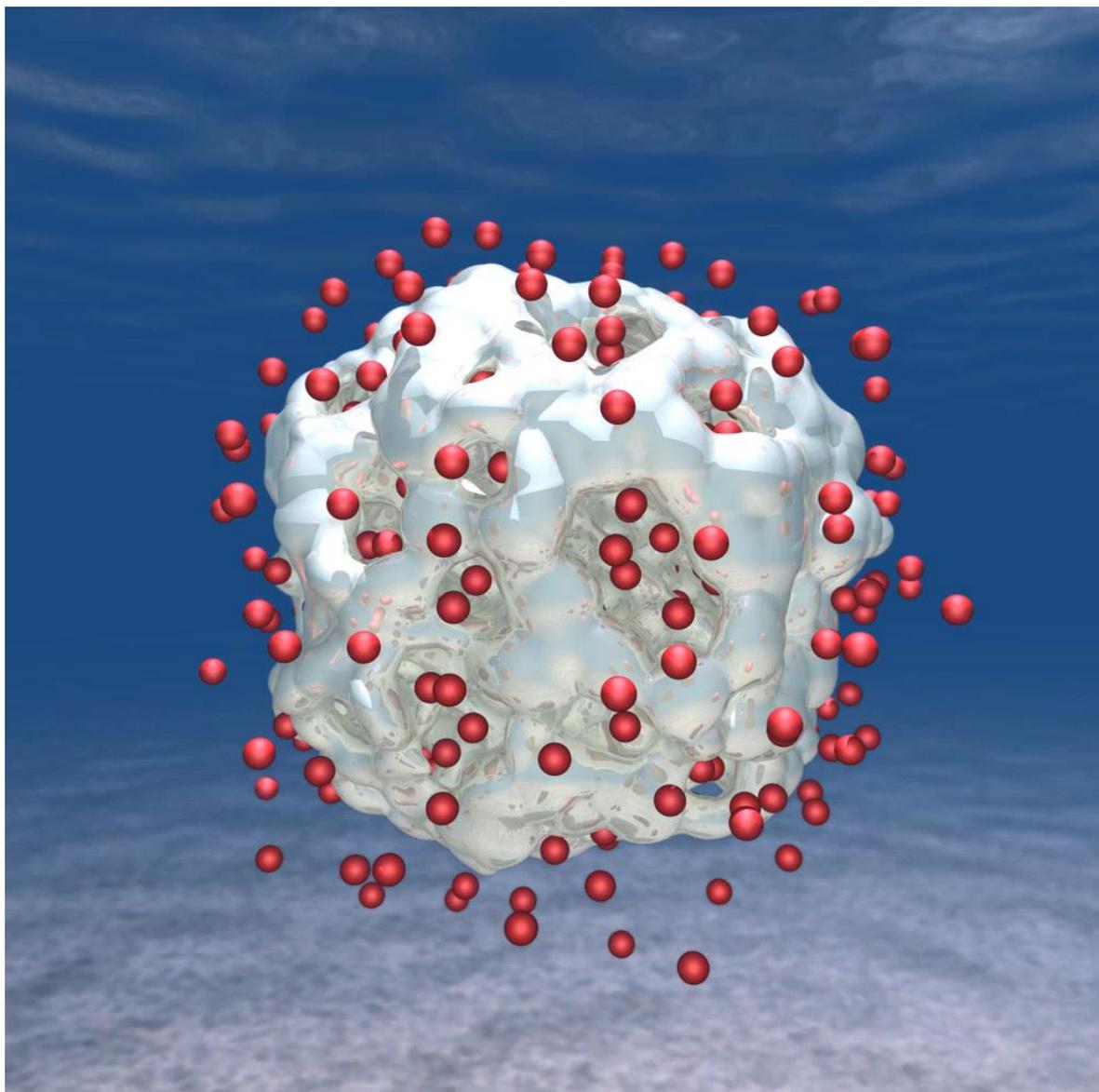
初期原子配置  
Li<sub>30</sub>Al<sub>30</sub>合金  
全原子数: 606個



初期原子配置  
Li<sub>441</sub>Al<sub>441</sub>合金  
全原子数: 16,611個

# Movie for 16611-atom AIMD simulation

K. Shimamura, *et al.*, *Nano Lett*, **14**, 4090 (2014).



**$\text{Li}_{441}\text{Al}_{441} + 5243 \text{H}_2\text{O}$**   
**(Total 16,611 atoms)**

**AIMD simulation**

**$T = 1,500 \text{ K}$**

**$\Delta t = 0.25 \text{ fs}$**

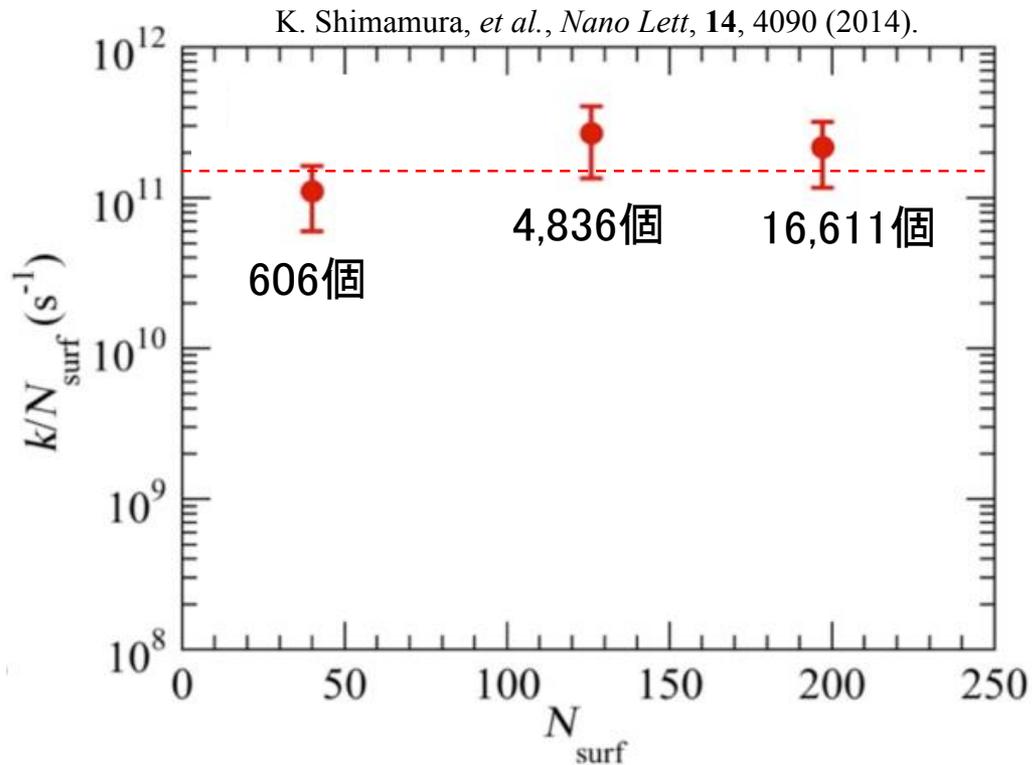
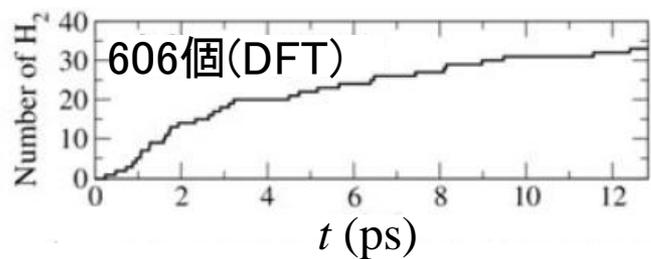
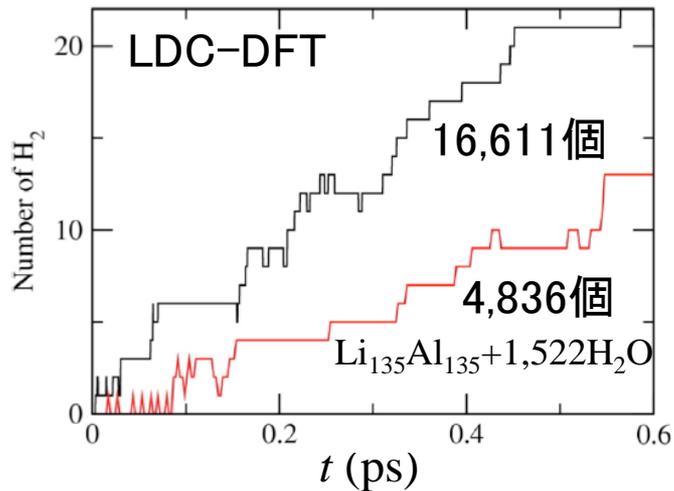
**21,140 steps (5.3 ps)**



 Isosurface of  
Valance electron density  
around Al atoms



# 水素分子生成率のLiAl合金のサイズ依存性



$k$ : 水素分子生成率(s<sup>-1</sup>)     $N_{\text{surf}}$ : LiAl合金表面に存在する原子の数  
 $p(t) = k \exp(-kt)$

LiAl合金の表面積に比例して水素分子の生成が見込める。

# まとめ

$O(N)$ 手法であるDC-DFTのバッファサイズ $b$ に起因した前因子を減じることで、更なる計算の加速化を図ることを目的にLDC-DFTを開発した

## 〈LDC-DFTの開発〉

・電子密度の差異  $\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r})/p^\alpha(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})$ を小さくする、境界ポテンシャルを局所ハミルトニアン $\hat{H}_\alpha$ に導入

$$V_\alpha^{\text{bc}}(\mathbf{r}) \approx \frac{\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r})}{\xi}$$

・ドメイン $\Omega_\alpha$ には周期境界条件を課して高速フーリエ変換に基づく高効率な数値計算の実行

→ 従来のDC-DFTに比べて2倍以上の加速化が可能  
並列化効率: Weak-scaling: 0.984, Strong-scaling: 0.803 (Mira: ~786,432 cores)

## 〈応用例〉

LDC-DFTに基づく第一原理分子シミュレーションによって、水素分子の生成率はL i A l合金の表面積に比例して増加することを明らかにした