

# 密度汎関数法における低次スケーリング法の開発

## 1. 低次スケーリング数値**厳密**対角化法

T. Ozaki, PBR **75**, 035123 (2007).

T. Ozaki, PRB **82**, 075131 (2010).

## 2. **厳密**交換エネルギーの $O(N)$ 計算

M. Toyoda and T. Ozaki, PRA, *in press*.

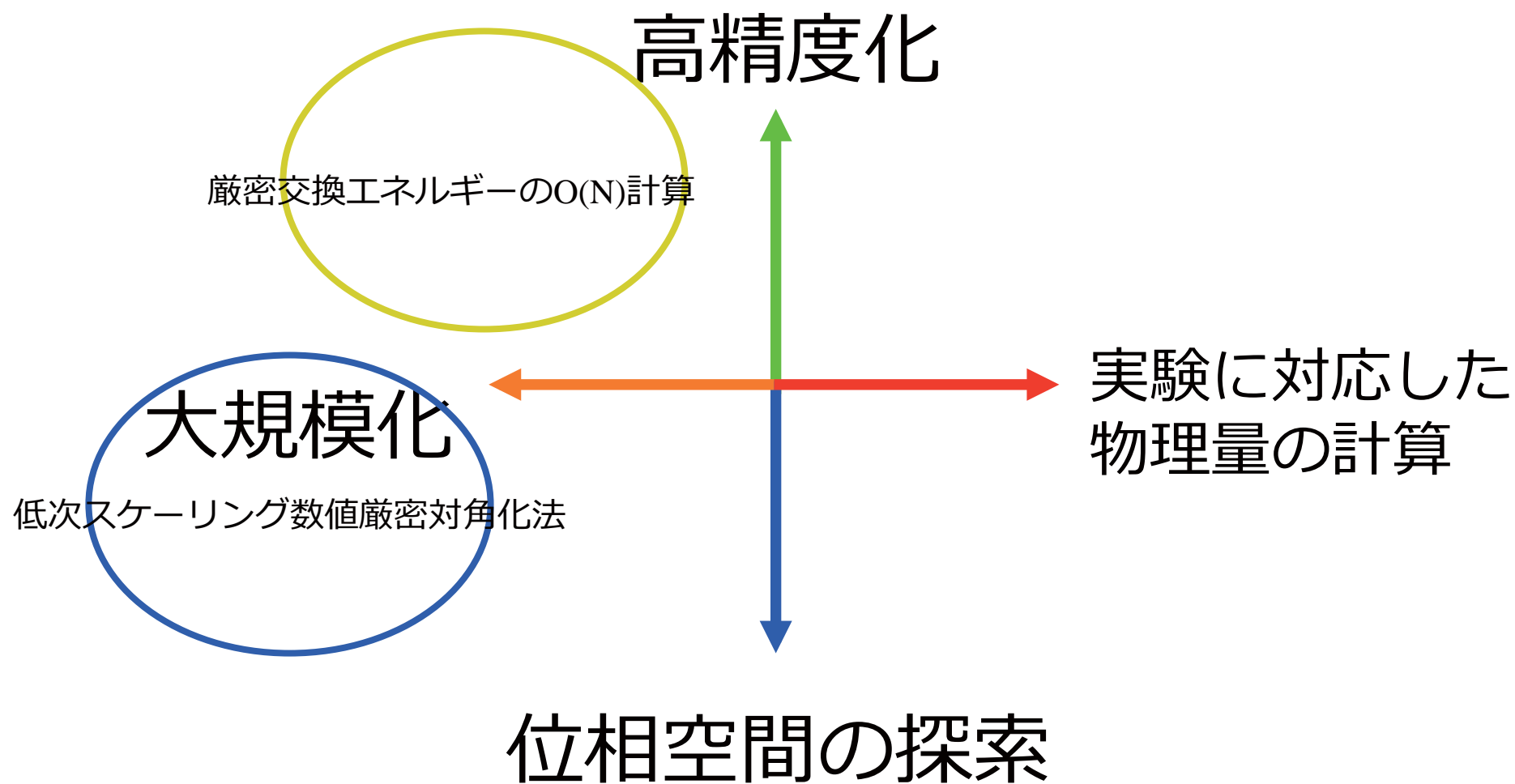
T. Ozaki and M. Toyoda, CPC, *in press*.

尾崎泰助

北陸先端大 (JAIST)

研究協力: 豊田雅之 (JAIST)

# 第一原理計算手法の4つの課題



## 1. 低次スケーリング数値厳密対角化法

T. Ozaki, PBR **75**, 035123 (2007).

T. Ozaki, PRB **82**, 075131 (2010).

## 2. 厳密交換エネルギーの $O(N)$ 計算

M. Toyoda and T. Ozaki, PRA, *in press*.

T. Ozaki and M. Toyoda, CPC, *in press*.

# 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).

$$\frac{1}{1 + \exp(x)} = \frac{1}{2} - \frac{x}{4} \left( \frac{1}{\left(\frac{x}{2}\right)^2} \right. \\ \left. 1 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{\left(\frac{x}{2}\right)^2} \right. \\ \left. 3 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{\left(\frac{x}{2}\right)^2} \right. \\ \left. 5 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{\dots} \right. \\ \left. (2M - 1) + \dots \right)$$

Hu et al., JCP 133, 101106 (2010)

Karrasch et al., PRB 82, 125114 (2010).

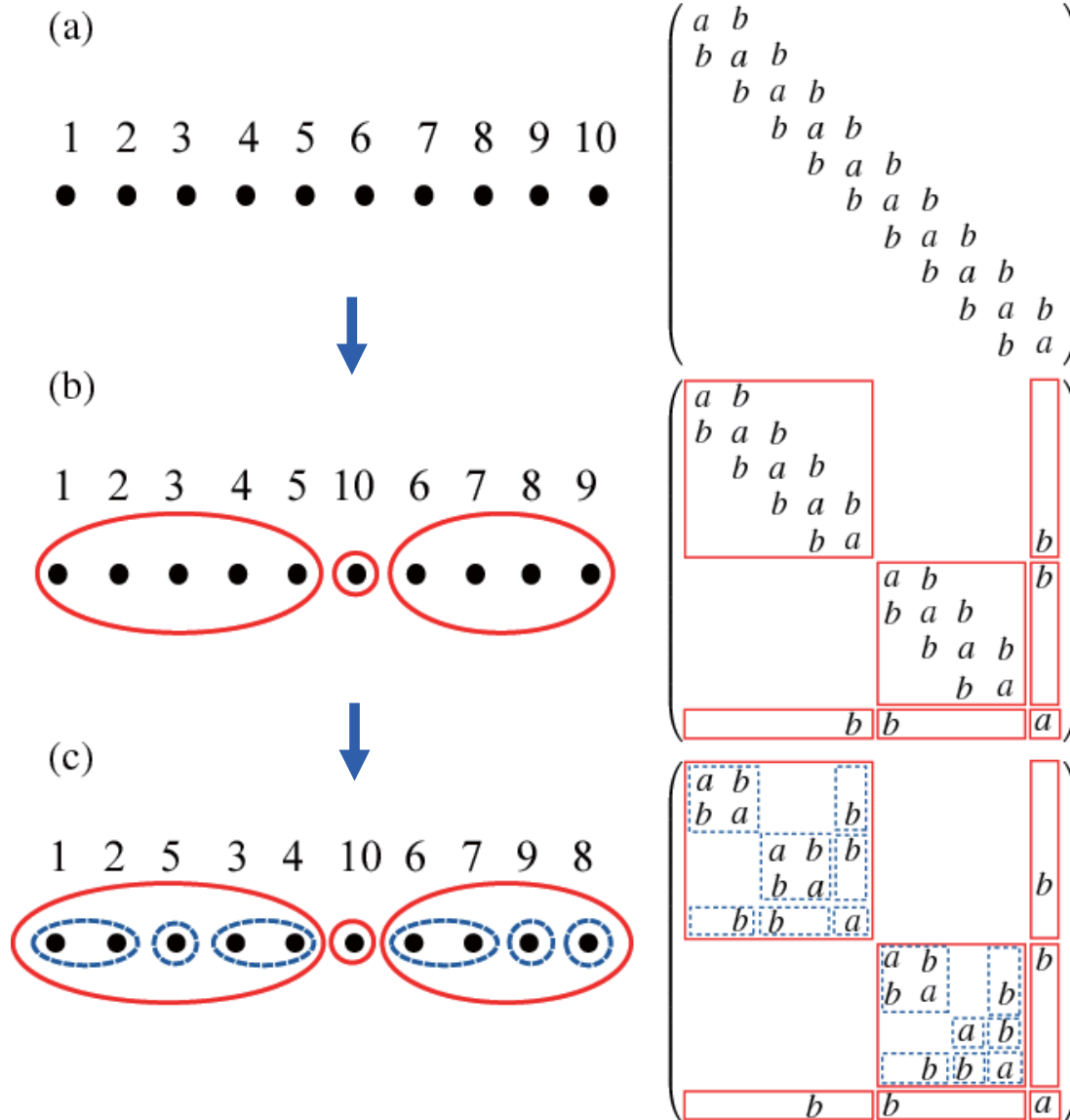
Lin Lin et al., Chinese Annals of

Mathematics (CAM), Ser. B.

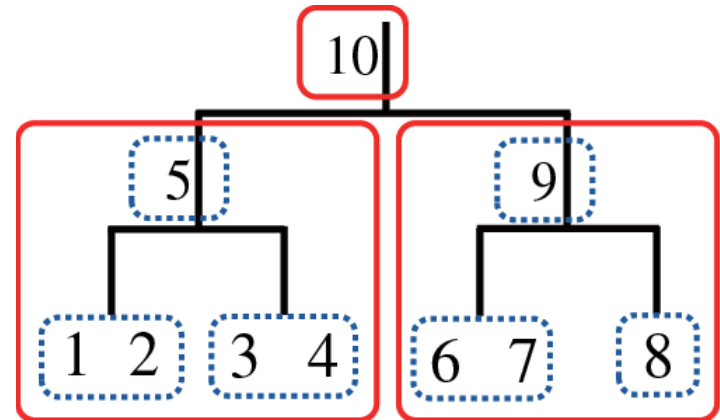
- $Q = O(\beta E_M)$ , Goedecker (1999)
- $Q = O((\beta E_M)^{1/2})$ , Head-Gordon et al. (2003)
- $Q = O((\beta E_M)^{1/3})$ , Ozaki (2007)

# 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。



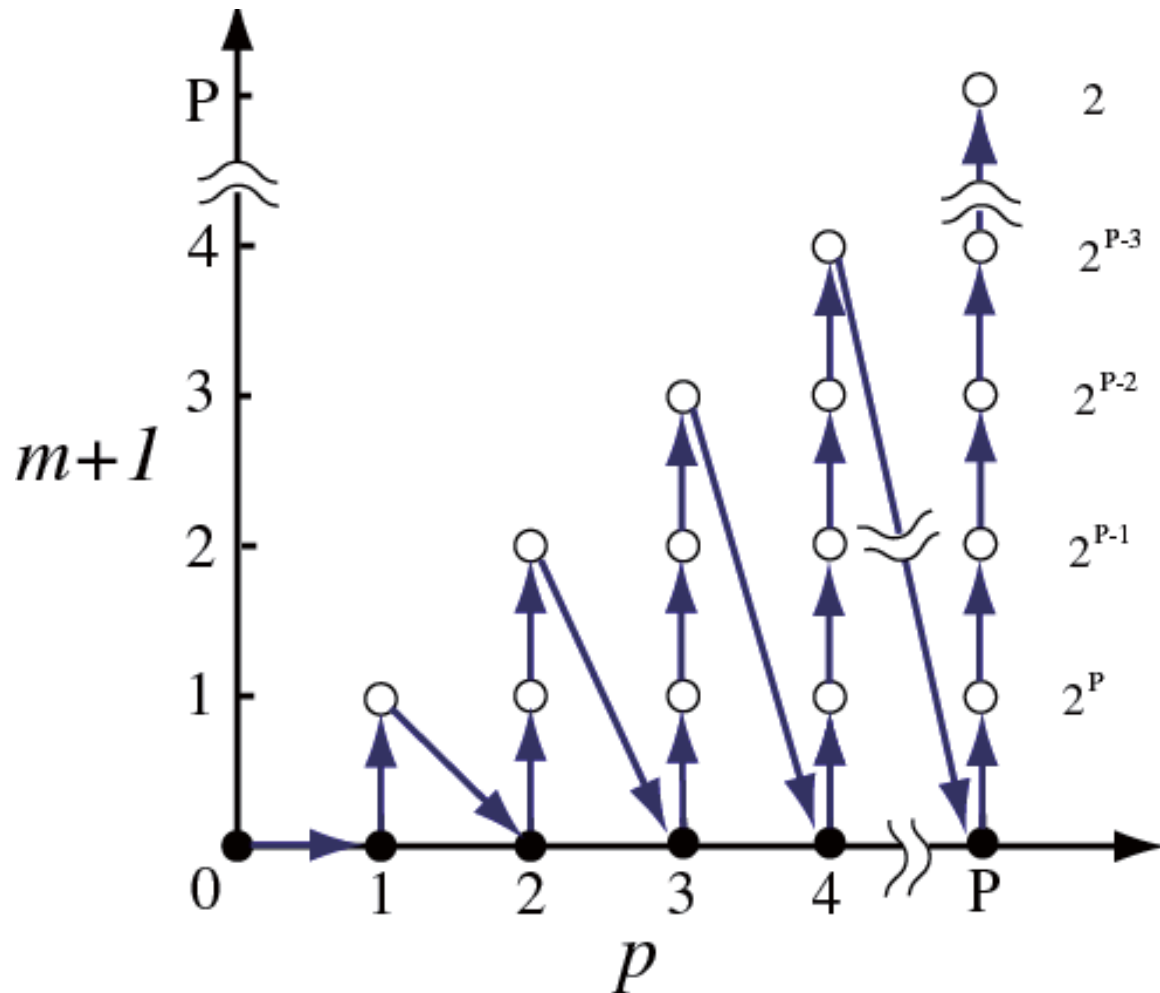
# LDL<sup>T</sup>分解から導出された漸化式

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>)

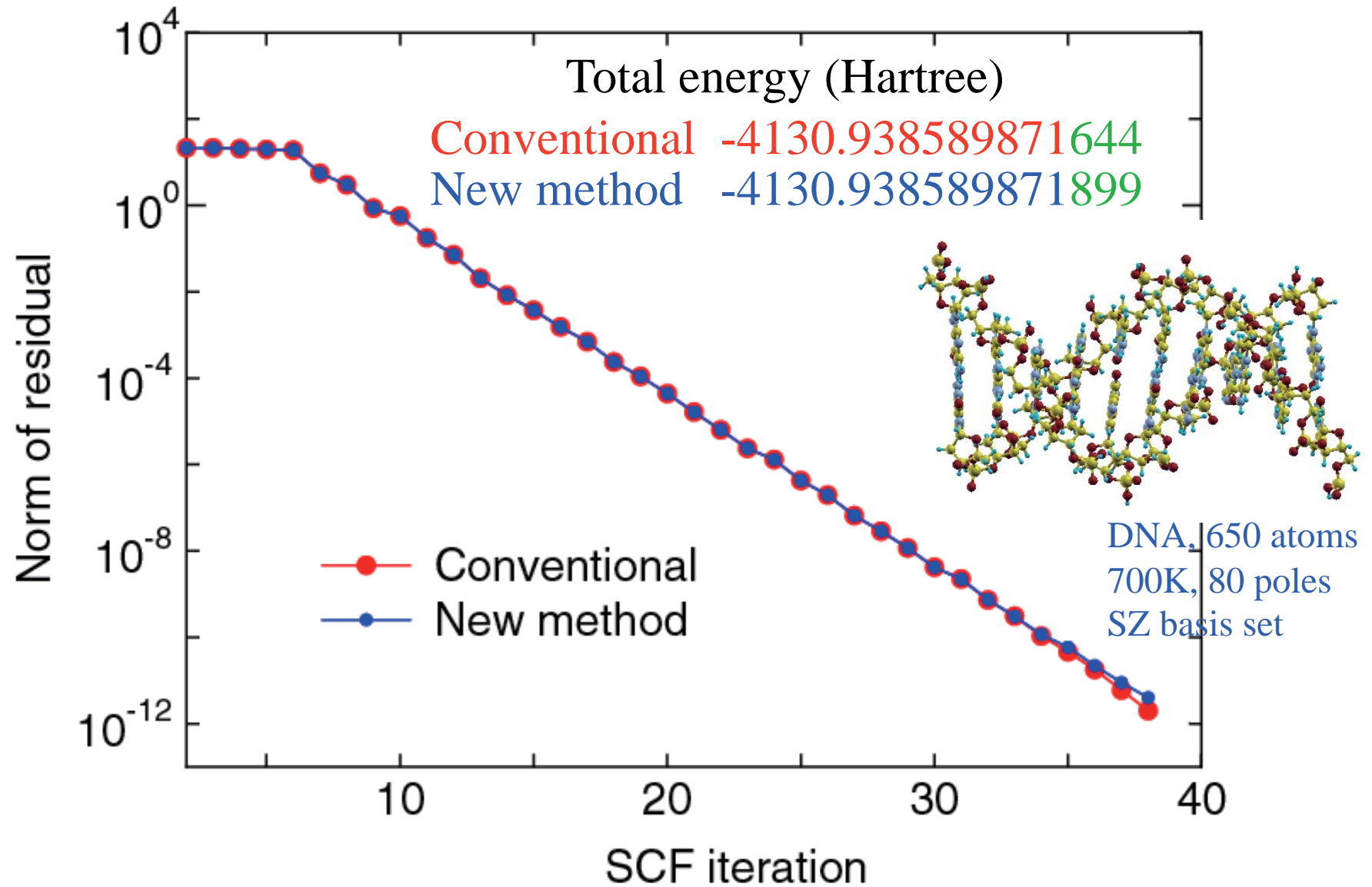


次元性により計算オーダーが変わる。

- 1D O(N(log<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>)
- 2D O(N<sup>2</sup>)
- 3D O(N<sup>7/3</sup>)



# 従来法との比較



# サマースクール in 上海

2011年6月5日-26日, 上海交通大学

## Invited Participants:

- Eric Cances, *Ecole des Ponts ParisTech, France*
- Jingrun Chen, *University of California at Santa Barbara, USA*
- Weinan E, *Princeton University, USA*
- Weiguo Gao, *Fudan University, China*
- Carlos Garcia-Cervera, *University of California at Santa Barbara, USA*
- Lin Lin, *Princeton University, USA*
- Gang Lu, *California State University Northridge, USA*
- Jianfeng Lu, *New York University, USA*
- Taisuke Ozaki, *Japan Advanced Institute of Science and Technology, Japan*
- Emil Prodan, *Yeshiva University, USA*
- Reinhold Schneider, *Technische Universitaet Berlin, Germany*
- Gabriel Stoltz, *Ecole des Ponts ParisTech, France*
- Chao Yang, *Lawrence Berkeley National Laboratory, USA*
- Xu Yang, *New York University, USA*
- Lexing Ying, *University of Texas at Austin, USA*
- Aihui Zhou, *Chinese Academy of Science, China*
- Yunkai Zhou, *Southern Methodist University, USA*

## 1. 低次スケーリング数値厳密対角化法

T. Ozaki, PBR **75**, 035123 (2007).

T. Ozaki, PRB **82**, 075131 (2010).

## 2. 厳密交換エネルギーの $O(N)$ 計算

M. Toyoda and T. Ozaki, PRA, *in press*.

T. Ozaki and M. Toyoda, CPC, *in press*.

## *beyond* GGAへの取り組み

*beyond* GGA法として様々な計算手法を予備調査中。「**厳密交換法+厳密交換に整合する相関法**」に着目。

厳密交換法 +

- ✓ 密度行列汎関数法
- ✓ 共鳴HF法
- ✓ 遮蔽交換法
- ✓ vdW汎関数法
- ✓ RPA

一方で厳密交換の計算は従来のGGAに比較し、非常に計算コストが大きい。そこで**厳密交換**の高速計算に取り組んだ。

M. Toyoda and T. Ozaki, PRA, *in press*.

T. Ozaki and M. Toyoda, CPC, *in press*.

# 厳密交換エネルギーのO(N)計算

交換エネルギーは電子と交換ホール  
のクーロン相互作用である。

交換ホールは一次の密度行列(1-  
RDM)の関数であり、1-RDMは実空  
間で指数関数減衰することが分かっ  
ている。

したがって、交換ホールの総和則とその漸近形から長距離での交換ホールの  
振る舞いを予測できるはずである。→ 長距離ホールをモデルで置き換える。

$$E_x = \frac{1}{2} \int \int_{\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2} \frac{n(\mathbf{r}_1) \rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$$\rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{|\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{n(\mathbf{r}_1)}$$

$$\tilde{\rho}_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = D(s) \rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + (1 - D(s)) f(\{\alpha(\mathbf{r})\}; s)$$

## 特徴

交換エネルギーの精度: OEP法と同等

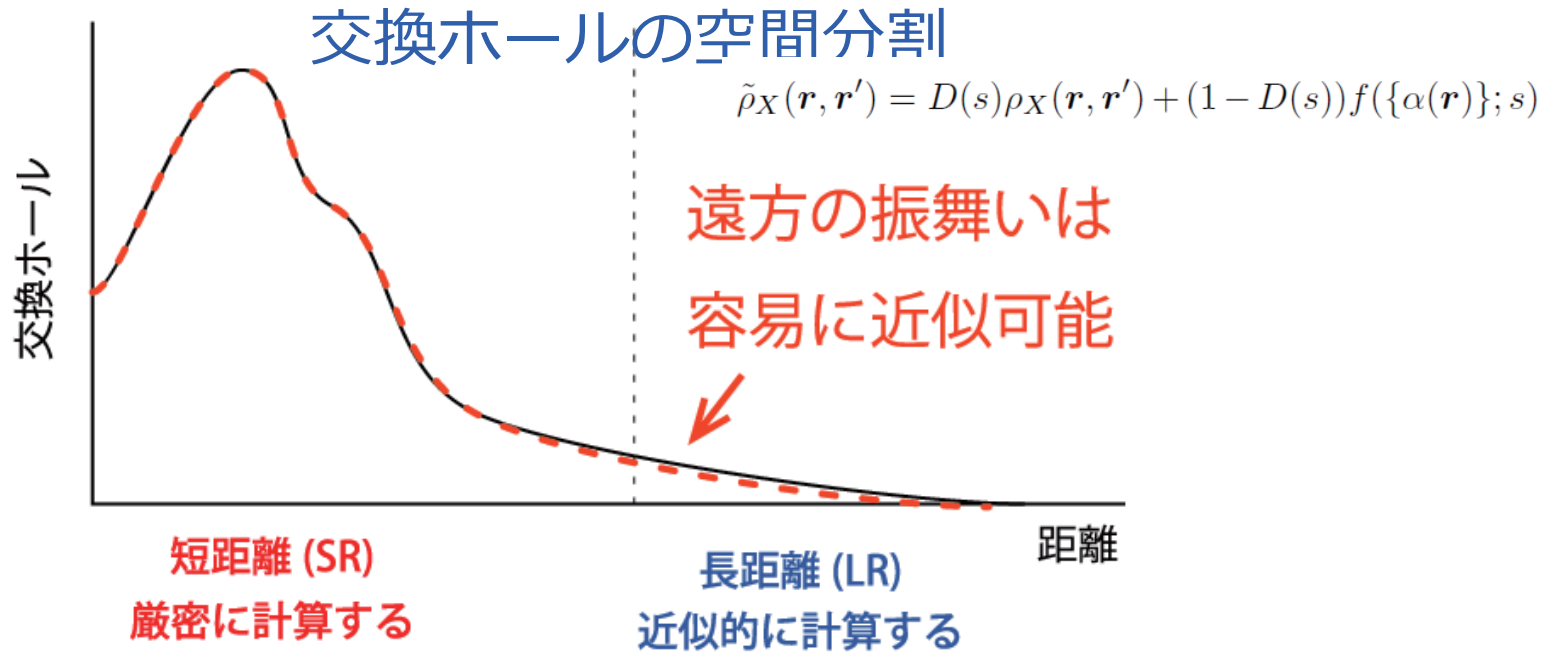
自己相互作用: ほとんどゼロ

□

交換ポテンシャルの漸近形:  $-1/r$

計算コスト(局在基底の場合):  $O(N)$

# 交換ホールルの空間分割



近似長距離交換ホールルとして、水素原子の交換ホールルを使用。

$$f_H(a, b, s) = \frac{a}{16\pi bs} [(a |b - s| + 1) \exp(-a |b - s|) - (a |b + s| + 1) \exp(-a |b + s|)]$$

$a, b$  は交換ホールルのモーメントの一致の条件から決まる。

0次のモーメント: 短距離部分の総和則

1次のモーメント: 短距離部分の交換ポテンシャル

# SCF方程式

解析的に交換エネルギーの変分計算が可能。

→ SCF計算、原子に働く力の計算が可能

$$\frac{\delta \tilde{E}_X}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = - \sum_j^{occ.} \psi_j(\mathbf{r}) \int^{s < s_{max}} \tilde{v}(\mathbf{r}, s) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') d^3 r'$$

$$- \frac{1}{2} \psi_i(\mathbf{r}) (\tilde{\epsilon}_X^{LR}(\mathbf{r}) - \alpha M_0(\mathbf{r}) - \beta M_1(\mathbf{r}))$$

## 希ガス原子の全エネルギーの比較

遮蔽長

5.3Å

2.6Å

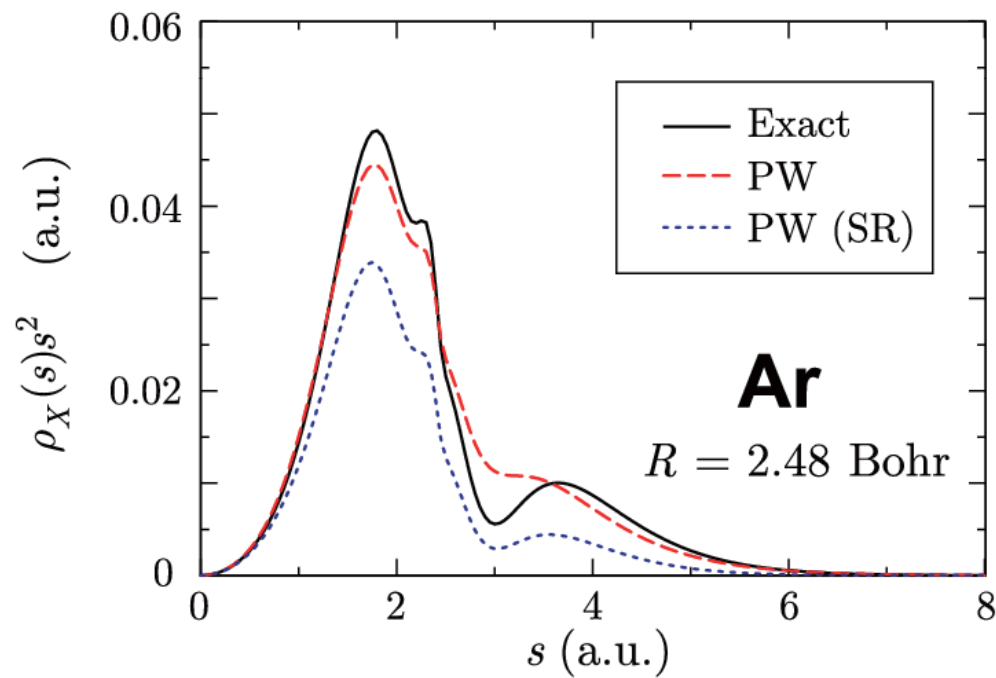
1.8Å

|                       | Exact       | OEP [28]   | KLI-OEP [29] | 我々の結果       |             |             |
|-----------------------|-------------|------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
|                       |             |            |              | $\mu = 0.1$ | $\mu = 0.2$ | $\mu = 0.3$ |
| He                    | -2.8617     | -2.8617    |              | -2.8616     | -2.8616     | -2.8617     |
| Ne                    | -128.5471   | -128.5454  | -128.5449    | -128.5471   | -128.5480   | -128.5498   |
| Ar                    | -526.8175   | -526.8122  | -526.8105    | -526.8177   | -526.8193   | -526.8236   |
| Kr                    | -2752.0549  | -2752.0430 | -2752.0398   | -2752.0552  | -2752.0584  | -2752.0663  |
| Xe                    | -7232.1384  | -7232.1211 | -7232.1149   | -7232.1388  | -7232.1437  | -7232.1558  |
| Rn                    | -21866.7722 |            |              | -21866.7729 | -21866.7797 | -21866.7964 |
| AARE <sup>b</sup> (%) |             | 0.0006     | 0.0009       | 0.0006      | 0.0008      | 0.0007      |

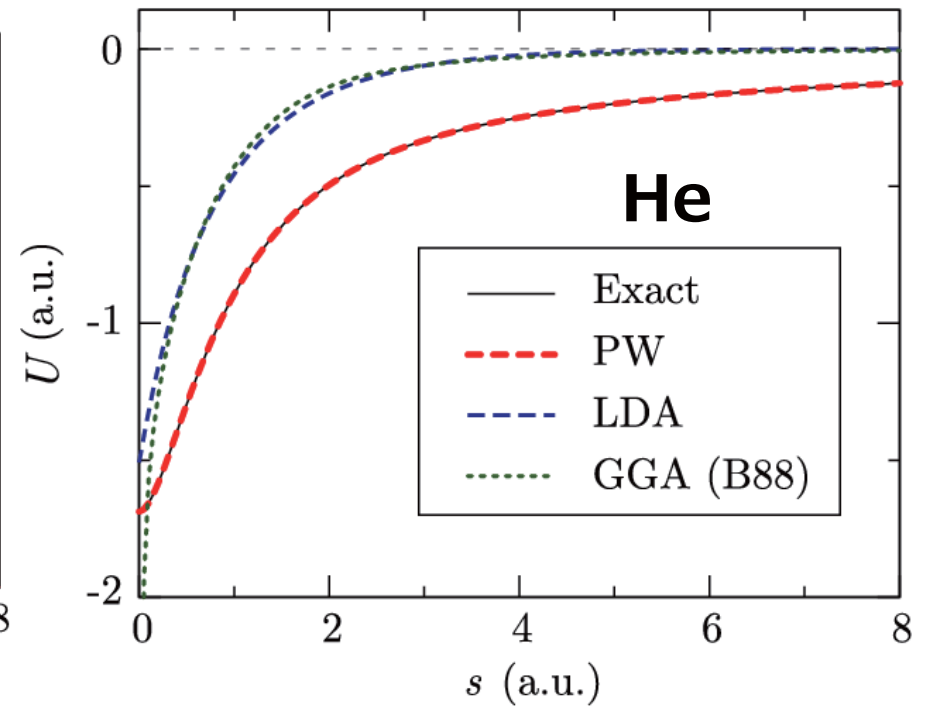
精度はOEP法と同等。

# 交換ホールと交換ポテンシャル

交換ホール



交換ポテンシャル



交換ホール及び、交換ポテンシャル共に漸近形が非常に良く再現されている。