

大規模量子物質計算に現れる数値解析上の課題

井町宏人, 星健夫

鳥取大学, JST-CREST

Hiroto Imachi, Takeo Hoshi

Tottori University, JST-CREST

Email: D14T1001B@edu.tottori-u.ac.jp

概要

量子論的物質計算の一手法である波束ダイナミクス法を用いた電気伝導計算の数値解析的側面を考察する。エレクトロニクス材料の基本的性能値である移動度 (mobility) は、時間依存 Schrödinger 型方程式 $iS\partial_t\psi = H\psi$ の解 $\psi(t)$ から計算できる。現実の系は非理想構造であるため、100nm 規模の乱雑さを含む構造を扱う必要があり、大規模計算が必須となる。また、非理想大規模系の取りうる原子構造は (従って行列 H, S も) 極めて多様であり、それぞれについて時間発展シミュレーションを行うのは現実的ではない。本講演では H, S の一般化固有ベクトルから計算される Participation Ratio と呼ばれる量が移動度の予測に有効であることを示し、その高速な計算手法を数値解析上の新しい課題として提示する。

1 背景

スーパーコンピュータの発展に伴って、次世代の材料設計に資する大規模な量子論的物質計算が可能になってきている。著者らは超並列電子状態計算の理論構築とプログラムコード ELSESES¹ の開発・応用を行ってきた。特に京コンピュータ全体を使った 1 億原子系 (100nm スケール、世界最大) 計算が達成された [1]。現在、ELSESES の機能拡張として、量子電気伝導ソルバーを新たに開発中である。当面の目標として、豊富な応用例が期待される有機デバイス材料の電気伝導シミュレーションを置いている。

2 波束ダイナミクス法による電気伝導計算

電気伝導は電荷の拡散として理解できる。LCAO 法により離散化した電子波束 $\psi = (\psi_1, \dots, \psi_m)^T \in \mathbb{C}^m$ について、 i 番目の原子軌道上の電荷は波束 ψ_i の絶対値自乗で得られ、波束は次の (有限次元) 時間依存 Schrödinger 型方程式

$$iS(t)\frac{\partial\psi}{\partial t} = H(t)\psi(t) \quad (1)$$

に従う。ここで $H(t) \in \mathbb{C}^{m \times m}$ はハミルトニアン、 $S(t) \in \mathbb{C}^{m \times m}$ は重なり行列と呼ばれる。 H, S はエルミート行列であり、加えて S は正定値である。もし $H(t), S(t)$ が時間に依存しない ($H = H_0, S = S_0$) とすると、式 (1) の解は形式的に

$$\psi(t) = e^{-iS_0^{-1}H_0t}\psi(0) \quad (2)$$

と書いて、 H_0, S_0 の一般化固有値問題 $H_0v_i = \lambda_i S_0v_i$ の解からできる行列 $\Lambda \in \mathbb{R}^{m \times m}, V \in \mathbb{C}^{m \times m}$ を用いて

$$\psi(t) = Ve^{-i\Lambda t}V^\dagger S\psi(0) \quad (3)$$

¹ELSESES = Extra-Large-Scale Electronic Structure calculations; <http://www.elses.jp/>

となる。ここで Λ は固有値 λ_i を対角に並べた行列、 V は対応する順に固有ベクトル v_i を並べた行列である。簡単のために H のみが時間に (小さく) 依存する場合を考え、 $H(t) = H_0 + H_1(t)$ と表す。 H_0, S の一般化固有値問題 $H_0 v_i = \lambda_i S v_i$ の解を並べた行列 $\Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_m) \in \mathbb{R}^{m \times m}$, $V = (v_1 \dots v_m) \in \mathbb{C}^{m \times m}$ を定め、波束を固有ベクトルで $\psi(t) = V c(t)$ と展開すれば、式 (1) は

$$i \frac{\partial c}{\partial t} = (\Lambda + V^\dagger H_1(t) V) c(t) \quad (4)$$

と変形でき、解の時間発展は摂動項 $V^\dagger H_1(t) V$ による固有ベクトル間の重みの移動として表現できる。

移動度は電荷の拡散のしやすさの指標であり、エレクトロニクス材料の基本的性能値である。波束の時間発展が得られれば、移動度 μ は、まず各原子軌道の座標 r_i および十分波束が拡散した時刻 τ での電荷分布 $|\psi_i(\tau)|^2$ から拡散係数 D を

$$D = \frac{\sum_i r_i^2 |\psi_i(\tau)|^2 - (\sum_i r_i |\psi_i(\tau)|^2)^2}{2\tau} \quad (5)$$

とし、アインシュタインの関係式 $\mu = De/k_b T$ により定まる [2]。ここで e は素電荷、 k_b はボルツマン定数、 T は温度であり、波束は $\sum_i |\psi_i(\tau)|^2 = 1$ を満たすよう規格化されているものとする。このように、移動度は時間発展計算を行わなければ得ることができず、また初期値にも依存する。大規模な非理想構造を調べる際には膨大なパターン数の原子構造をテストしなければならず、全てについて時間発展計算を行うのは現実的ではない。そこで、実際には時間発展計算を行わずに高移動度を示しうる原子構造を探索する手段が要求される。

3 固有ベクトルの Participation Ratio による移動度の予測

Participation Ratio はベクトル $x (\neq 0) \in \mathbb{C}^m$ に対して

$$\text{PR}(x) = \frac{(\sum_{i=1}^m |x_i|^2)^2}{\sum_{i=1}^m |x_i|^4} \quad (6)$$

と定義されるスカラー量であり、下限 1 および上限 m が存在する。この量は概ねいくつかの要素に値がまたがって存在しているかを示していることができ、LCAO 近似によって得られた波束 ψ に適用した場合は波束が空間的にどれほど広がっているかの指標となる [3]。系のハミルトニアン及び重なり行列が与えられた時、各固有ベクトルの Participation Ratio $\text{PR}(v_1), \dots, \text{PR}(v_m)$ が得られれば、移動度の予測に有用と考えられる。

これらの量を定義通りに計算した場合、計算量は行列次元 m に対して $\mathcal{O}(m^3)$ となり、現在の LCAO 法を用いるモデルでは行列次元は概ね原子数に比例するため、大規模な原子構造から現れる大行列に対しては現実的ではない。行列 H, S が疎であること、原子構造のスクリーニングのためのものなので近似値で構わないことなどを利用して、固有ベクトルを陽に厳密に計算することなく、高速に Participation Ratio を求める手法が存在すれば有益である。この問題設定は数値線形計算の観点からも新奇である。

物理 (応用) 研究と数理 (アルゴリズム) 研究の協働ために、実応用に現れる行列のデータベースである ELSSES Matrix Library² を整備中であり、各行列の固有ベクトルの Participation Ratio も記録する予定である。

以下では固有ベクトルの Participation Ratio の計算例を見る。寺尾らは、豊富な応用例が期待される有機デバイス材料の候補である π 共役ポリマーの移動度を向上させる新たな設計原理を提案した [4]。ここでは、主鎖骨格の接合を直線 (para) 型からジグザグ (meta) 型に変更することで移動度の向上を実現している。図 1 に、para 型と meta 型それぞれの構造について、 H, S から計算された固有値 λ_i 対 Participation Ratio

²<http://www.elses.jp/matrix/>

$PR(v_i)$ の片対数プロットを示す。右側の meta 型がより高い値を示し、寺尾らの結果と整合していることが分かる。

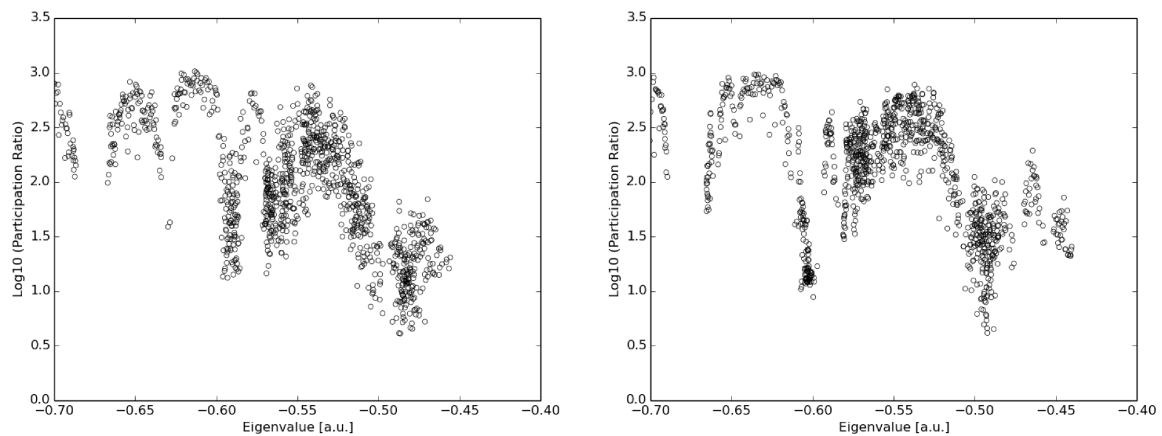


図 1: 横軸を固有値, 縦軸を対応する固有ベクトルの Participation Ratio とした片対数プロット。原子構造は, それぞれ (左)para 型と (右)meta 型の 1200 原子 π 共役ポリマー poly-(phenylene-ethynylene)[4] に対し 300K 有限温度計算を行ったものである。原子構造からの行列 H, S の生成は ELSESES による。

参考文献

- [1] T. Hoshi, et al.: Novel linear algebraic theory and one-hundred-million-atom quantum material simulations on the K computer, PoS 202, 065, 13.pp (2014).
- [2] A. Troisi and G. Orlandi: Charge-transport regime of crystalline organic semiconductors: diffusion limited by thermal off-diagonal electronic disorder, Phys. Rev. Lett. 96, 086601 (2006).
- [3] D. J. Thouless: Electrons in disordered systems and the theory of localization, Phys. Rep. 13, 93 (1974).
- [4] J. Terao, et al.: Design principle for increasing charge mobility of p-conjugated polymers using regularly localized molecular orbitals, Nature Comm. 4, 1691 (2003).