

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23740288

研究課題名(和文) グリーン関数法を用いた励起状態の高精度かつ大規模全電子第一原理計算手法の開発

研究課題名(英文) Development of all-electron first-principles Green's function program

研究代表者

野口 良史 (Noguchi, Yoshifumi)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：60450293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では現実の物質の励起状態を第一原理により正確に求めることの出来るグリーン関数法プログラムの開発を行った。本手法は膨大な計算時間を要するために、取り扱うことのできる系のサイズは少数原子系に限られてしまっていた。一方で、本手法は現在のスーパーコンピュータのトレンドでもある大規模並列計算に適した手法であるために、並列計算向けにプログラム開発を行うことでより大規模な系の取り扱いが可能になる。そこで本課題ではOpenMPとMPIを用いたハイブリッド型の並列計算向けにプログラム開発を行った。本課題最終年度には、110原子系にたいして高精度光吸収スペクトル計算にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have developed hybrid (OpenMP+MPI) parallel version of first-principles Green's function method based on the many-body perturbation theory beyond the framework of density functional theory. Now, our program employing an all-electron mixed basis approach and a GW+Bethe-Salpeter method can handle more than 1500 CPU cores. In the last year of this project, we succeeded in simulating UV-vis absorption spectra of grossly warped nanographene (C80H30) and the defective/defectless nanographene family and discussed the structural and optical properties in detail. And we also applied our program to the UV-vis absorption simulation of firefly luciferin anion and investigated the basis set dependence on Rydberg and resonance excitation.

研究分野：物性物理

キーワード：第一原理 グリーン関数法 密度汎関数理論

1. 研究開始当初の背景

密度汎関数理論 (DFT) に基づく局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) は現在もっともに使用されている非常に強力な第一原理計算手法であり、物質の基底状態を記述することに大きな成功を収めてきた。しかしこれらの手法は変分原理に基づいているために基本的には DFT は基底状態理論であり、物質の励起状態を記述するためには DFT の枠組みを超えた新たな第一原理計算手法が必要である。近年開発された多体摂動論に基づくグリーン関数法は各種励起スペクトルを高精度かつ効率的に求めることのできる新たな第一原理計算手法である。

グリーン関数法ではグリーン関数の極が励起エネルギーに対応するために、ダイソン方程式あるいは Bethe-Salpeter 方程式 (BSE) を解く必要があるが、これらの方程式には無限個の無限種類の項が含まれているために厳密に解くことは不可能である。80年代には、一電子自己エネルギー演算子 (Σ) を単純に一粒子グリーン関数 (G) と乱雑位相近似 (RPA) による動的遮蔽クーロン相互作用 (W) の積で近似する GW 近似 (GWA) を用いた第一原理計算が初めて Louie 教授らによって行われた [1]。これによりこれまで LDA (または GGA) では過小評価されていた結晶のバンドギャップや、分子やクラスタの第一イオン化ポテンシャルや電子親和力といった一電子励起エネルギーを精度良く求めることが可能になった。90年代後半には、GWA で求めた一電子励起状態の情報を元にして光吸収スペクトルなどの二粒子励起スペクトルを求める $GW+Bethe-Salpeter$ 法が開発された。GWA の電子-ホール相互作用核を通じて非局所化された動的な励起子効果が計算に取り入れることができるために、物質の光吸収スペクトルを高精度に第一原理により求めることが可能になった [2]。また $GW+Bethe-Salpeter$ 法と同様に、GWA から出発して電子-電子 (あるいはホール-ホール) 二粒子グリーン関数を構築することも可能である。申請者は二粒子グリーン関数を梯子近似 (T 行列) で展開する $GW+T$ 行列法を独自に開発し、ダブルイオン化ポテンシャルやオーグジュスペクトルの計算に成功した [3, 4]。

グリーン関数法が精度良く物質の励起エネルギーを求めることができる一方でこれらの手法は通常の DFT 計算に比べ数百倍程度の膨大な計算時間を要するために、その適応可能な物質のサイズはスーパーコンピュータを用いたとしても数十原子程度に限られてしまう (例として DFT の計算コストは $O(n^3)$ であるのに対して GWA は $O(n^4)$ そして BSE は $O(n^6)$ に比例する)。そのために大規模な物質にも適応可能なグリーン関数法の手法・プログラム開発は急務である。

2. 研究の目的

グリーン関数法は計算の特性上、大規模並列

計算に向けた手法であるために、その膨大な計算コストの問題はプログラムコードを並列化させることである程度解決することができる。

本研究課題ではこれまで申請者が独自に開発を続けてきた第一原理グリーン関数法プログラムを再設計し大規模並列向けに開発することを目的とする。また本研究で開発したプログラムを用いて 100 原子を超える規模の系に対して第一原理 $GW+Bethe-Salpeter$ 計算を行った。

3. 研究の方法

$GW+Bethe-Salpeter$ を計算するプログラムは完成しており、すでに少数原子系の光吸収スペクトル計算に成功している [5]。本課題ではこのプログラムを Message Passing Interface (MPI) と OpenMP を用いたハイブリッド並列バージョンに向け開発を行い、数千 CPU コア程度を用いた並列計算を目指した。プログラムの並列化作業 (とくに MPI 並列化) に当たっては、プログラム構造が複雑化することが予想されるために、事前準備として十分にプログラムをスリム化・整理整頓を行う必要があった。その上で既存プログラムを並列計算向けに再設計し、プログラム作成に取り組むこととした。本課題の最終年度には並列化されたプログラムを用いて「研究成果」に示すいくつかの応用計算を行った。またその結果は雑誌に投稿し、国内外の学会で発表を行った。

4. 研究成果

(1) 図 1 に GW 計算の各項における並列効率 (strong scaling) を測定した結果を示す。Fujitsu FX10 の 96 ノード (=1536CPU コア) を使用し、Flat MPI で実行した際にも本プログラムは高い並列効率を示している。

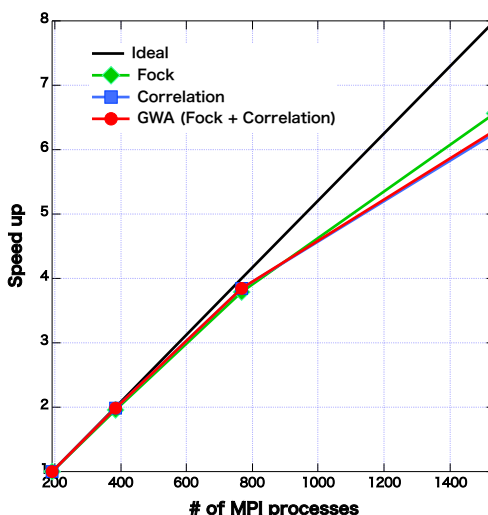


図 1. GW 計算の並列効率 (strong scaling)。

1536MPI 並列時に見られるわずかな並列化効率の低下は、使用した計算機資源に対して問題サイズがあまりにも小さくなるために、通信にかかる時間が演算時間で隠すことができなくなっていることが原因と考えられる。

実際の計算では、問題サイズに対してこのように過剰な計算機資源を使用するような状況はあまり現実的では無いために、この並列化効率の低下は問題にならないと考えている。図1に示すベンチマークテストの結果を持って本プログラムは日常的に使用することのできるスーパーコンピュータの計算機資源を十分に活用できると判断し、並列化作業は完了とした。

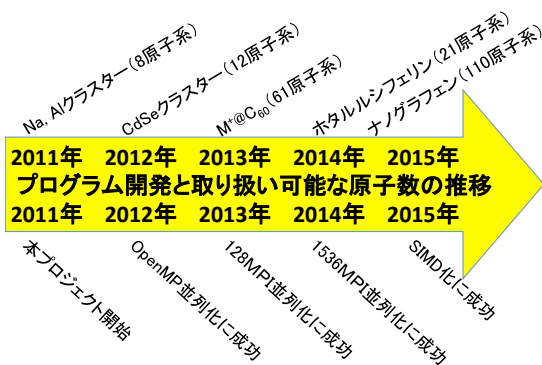


図 4. プログラムの開発と取り扱い可能な原子数の推移。

(2) 本課題で開発した並列化バージョンの第一原理 GW +Bethe-Salpeter プログラムを用いていくつかの応用計算を行った。プログラムの並列化作業が進むにつれて取り扱うことのできる系のサイズは順調に大きく向上した。実際に、本課題開始2年目となる2012年度には6量体のCdSeクラスター(12原子系)の光吸収スペクトル計算に成功したのを皮切りに、2013年度には有機太陽電池のアクセプター分子として有力視されているアルカリ金属イオン内包フラーレン(61原子系)の計算、2014年から2015年度にかけて欠陥を持ったうねったナノグラフェン(110原子系)の光吸収スペクトル計算に成功した。図2には本課題で行った主なプログラム開発とそれによって取り扱い可能となった原子数の推移を示す。これら大規模計算を達成するに当たっては、プログラムのチューニングと並列化のみで対応しており、計算の信頼性や精度を損なうようなアルゴリズムの採用や計算自体を省略するといったことは一切していない。Bethe-Salpeterの結果は上記の物質において実験のスペクトルを良く再現することができている事に加えて、これらの計算はすべて全国共同利用施設を通じて提供されるスーパーコンピュータを用いて行っている。以上のことから本プログラムは計算の信頼性と実用性を両立することができている。

<引用文献>

- [1] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B, **34**, 5390 (1986).
- [2] G. Onida, L. Reining, R. W. Godby, R. Del Sole, and W. Andreoni, Phys. Rev. Lett., **75**, 818 (1995).
- [3] Y. Noguchi, S. Ishii, K. Ohno, I.

Solovyev, and T. Sasaki, Phys. Rev. B, **77**, 035132 (2008).

[4] Y. Noguchi, K. Ohno, I. Solovyev, and T. Sasaki, Physical Review B, **81**, 165411 (2010).

[5] Y. Noguchi and K. Ohno, Phys. Rev. A, **81**, 045201 (2010).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6件)

① Daichi Hirose, Yoshifumi Noguchi, and Osamu Sugino, "All-electron GW +Bethe-Salpeter calculations for small molecules", Physical Review B, 査読あり、Vol. 91, pp. 205111/1-8 (2015).

DOI:10.1103/PhysRevB.91.205111

② Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Hidefumi Akiyama, Yoshihisa Harada, and Nobuaki Koga, "First-Principles Investigation of Strong Excitonic Effects in Oxygen 1s X-Ray Absorption Spectra", Journal of Chemical Theory and Computation, 査読あり、Vol. 11, pp. 1668-1673 (2015).

DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00082

③ Yoshifumi Noguchi and Osamu Sugino, "Symmetry breaking and excitonic effects on optical properties of defective nanographenes", The Journal of Chemical Physics, 査読あり、Vol. 142, pp. 064313/1-7 (2015).

DOI: 10.1063/1.4907751

④ Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Hidefumi Akiyama, and Nobuaki Koga, "First-Principles Investigation on Rydberg and Resonance Excitations: A Case Study of the Firefly Luciferin Anion", The Journal of Chemical Physics, 査読あり、Vol. 141, pp. 044309/1-6 (2014).

DOI: 10.1063/1.4890730

⑤ Yoshifumi Noguchi, Osamu Sugino, Hiroshi Okada, and Yutaka Matsuo, "First-Principles Investigation on Structural and Optical Properties of $M^+@C_{60}$ (Where $M = H, Li, Na, \text{ and } K$)", The Journal of Physical Chemistry C, 査読あり、Vol. 117, pp. 15362-15368 (2013).

DOI:10.1021/jp4041259

⑥ Yoshifumi Noguchi, Osamu Sugino, Momoko Nagaoka, Soh Ishii, and Kaoru Ohno, "A GW +Bethe-Salpeter calculation on photoabsorption spectra of $(CdSe)_3$ and $(CdSe)_6$ clusters", The Journal of Chemical Physics, 査読あり、Vol. 137, pp. 024306/1-5 (2012).

DOI: 10.1063/1.4732123

[学会発表] (計 11件)

①野口良史、杉野修、"第一原理計算による欠陥を持ったナノグラフェンの光学特性の

調査”、ナノ学会、2015年5月11日、東北大学、宮城県・仙台市。

② 野口良史、杉野修、“第一原理 $GW+Bethe-Salpeter$ 法によるうねったナノグラフェンの光学特性”、日本物理学会、2015年3月24日、早稲田大学、東京都・新宿区。

③ Yoshifumi Noguchi, “All-electron First-principles $GW+Bethe-Salpeter$ Calculations of X-ray Absorption Spectra”, International Workshop on Multiscale Computational Materials Science, 2014年11月11日、東北大学、宮城県・仙台市。

④ 野口良史、樋山みやび、秋山英文、原田慈久、古賀伸明、“第一原理 $GW+Bethe-Salpeter$ 法によるアセトンと酢酸分子のX線吸収スペクトル計算”、日本物理学会、2014年9月10日、中部大学、愛知県・春日井市。

⑤ Yoshifumi Noguchi, “First-Principles Investigation on Optical Properties of Firefly Luciferin Anion”, 18th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence 2014, June 27, 2014, Uppsala, Sweden, .

⑥ Yoshifumi Noguchi, Miyabi Hiyama, Hidefumi Akiyama, Yoshihisa Harada, and Nobuaki Koga, “All-electron first-principles calculations for XAS of acetone and acetic acid”, 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics Egret Himeji, 2014年5月29日、イーグレ姫路、兵庫県・姫路市。

⑦ 野口良史、杉野修、岡田洋史、松尾豊、“ $M^@C_{60}$ ($M = H, Li, Na, K$)の安定性と光学特性に関する第一原理計算”、日本物理学会、2013年9月25日、徳島大学、徳島県・徳島市。

⑧ Yoshifumi Noguchi, “Optical properties of $M^@C_{60}$ ($M=H, Li, Na, and K$): All-electron $GW+Bethe-Salpeter$ method”, The 20th Anniversary of TOMBO and Russian Megagrant Opening International Conference - With the Cerebration of Chongqing University Honorary Professorship Given to Prof. Kawazoe -, 2013年8月21日、東北大学、宮城県・仙台市。

⑨ Yoshifumi Noguchi, “Development of all-electron first-principles $GW+Bethe-Salpeter$ program”, Green’s function methods: the next generation, June 4, 2013, Toulouse, France.

⑩ Yoshifumi Noguchi, “Massively parallel all-electron $GW+Bethe-Salpeter$ calculations: development and application”, Material Simulation in Petaflops era (MASP2012), 2012年7月2日、東京大学物性研究所、千葉県・柏市。

⑪ Yoshifumi Noguchi, Osamu Sugino, Momoko Nagaoka, Soh Ishii, and Kaoru Ohno, “Optical absorption spectra of CdSe clusters by all-electron first-principles $GW+Bethe-Salpeter$ method”, The 6th

Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization, 2012年2月10日、東北大学、宮城県・仙台市。

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野口 良史 (NOGUCHI, Yoshifumi)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：60450293