



電子状態計算における Jacobi-Davidson 法と修正方程式

澤村 明賢

The Jacobi-Davidson Method and Correction Equations in Electronic Structure Calculations — by Akitaka Sawamura — The Jacobi-Davidson method consists of two major parts: the Davidson part, where an eigenproblem is projected on a small subspace, and the correction equation part, where orthogonalization is operated. However, the orthogonalization can be a bottleneck when many eigensolutions are sought at once. In this study, electronic structure calculations are tested with the aim of reducing orthogonalization costs without sacrificing computational efficiency. As a result, the correction equation without the right orthogonalization operator appears to be promising. Two linear solvers, conjugate-gradient method and symmetric quasi-minimum residual method, are also examined.

Keywords: numerical linear algebra, eigenvalue problem, simultaneous linear equations, iterative method

1. 緒 言

電子状態計算とは量子力学に基づき、電子どうしの反発力や原子核からの引力などの微妙なバランスから、材料の多様な物性を予測する方法の総称である。現実の材料は夥しい数の原子から成り立っており、従って電子も多数含まれているため、多くの電子の運動を逐一追い、その反発力を正確に評価することは非常に困難である。そこで電子の存在確率の密度から予想される平均的な電場を、電子が個別に感ずる電場の近似として採用するのは良い発想である。このような考え方は量子力学の誕生と共に始まったが、1960年代には密度汎関数理論⁽¹⁾として定式化され、それ以降、電子状態計算による物性予測の研究が極めて活発に行われるようになった。

これを反映して密度汎関数理論の提唱者である Kohn 博士が1998年、ノーベル賞を受賞。学界のみならず産業界も電子状態計算の予測力には注目しており、2003年には日本経済団体連合会が「産業競争力の強化に向けたバイオ・ナノシミュレーション技術の活用について」⁽²⁾と称する意見書において、この分野の強化を訴えるに至っている。関西経済連合会が関西への立地を求め⁽³⁾、今神戸ポートアイランドで建設中の次世代スーパーコンピュータの開発計画においても、バイオ・ナノシミュレーションがグランドチャレンジアプリケーション⁽⁴⁾として掲げられている。当社も例外ではなく、例えばダイヤモンドの物性の解釈・予測に電子状態計算を活用している⁽⁵⁾。

さて電子状態計算の課題は膨大な計算機資源が必要になる点にある。そこで当社は活用と同時に負担軽減のため、電子状態計算の方法の改善も地道に続けてきた^{(6)~(11)}。数学的に混み入った話題にはなるが、本稿ではそうした動きの一端を紹介したい。

密度汎関数理論に基づき電子状態計算を行う場合の主たる作業は Kohn-Sham 方程式^{*1(13)}の求解、即ち低い側から複数個、具体的には電子数の半分より若干多い数だけのエネルギー準位と波動関数を計算する過程である。Kohn-Sham 方程式を実際に解くため離散化^{*2}すれば、

$$Ax = \epsilon x$$

のような行列の固有値問題が現れる。 A 及び ϵ と x は順に Hamiltonian に相当する行列、エネルギー準位に相当する固有値、波動関数に相当する固有ベクトルである。ここで離散化法として主流の三角関数に基づく方法⁽¹⁴⁾を用いるならば、行列 A の次元が非常に大きくなるため、固有解の求解方法として行列 A を直接操作しない反復法^{*3}の採用が必須になるが、扱う対象の原子数が増加すると直交化の手間が計算上のネックになる。後述のように原子数の3乗の計算の手間が生ずるからである。

固有値問題の反復法としては Lanczos 法⁽¹⁵⁾、最急勾配法⁽¹⁶⁾、Arnoldi 法⁽¹⁷⁾、共役勾配法⁽¹⁸⁾、Davidson 法⁽¹⁹⁾、Car-Parrinello 法⁽²⁰⁾等があるが、Jacobi-Davidson 法⁽²¹⁾は Davidson 法の改良版として、固有値問題を事実上、より簡単な修正方程式と称される線型方程式で置き換えた点で注目に値する。しかし修正方程式の中にも直交化を要する箇所は含まれている。本稿で取り上げるのは、この残った直交化の手間も含む計算の時間全体をどう削減可能か、またこの場合の適切な解法は何か、という課題である。

2. 修正方程式とその解法

Jacobi-Davidson 法での修正方程式は一斉に複数個の固有解を求める場合、

$$\left(I - \sum_{1 \leq j \leq N_{\text{eig}}} \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^H \right) (A - \mu_i) \left(I - \sum_{1 \leq j \leq N_{\text{eig}}} \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^H \right) \mathbf{t}_i = \mathbf{r}_i \quad \dots\dots (1)$$

となる⁽²⁾。ここで \mathbf{x}_i は i 番目の固有ベクトルの今の近似値、 N_{eig} は求めたい固有解の数、 μ_i は i 番目の固有値の予想値、 \mathbf{t}_i は \mathbf{x}_i に対する修正量である。添え字 H は Hermit 共役を意味する記号である。ここから、大まかにいえば適切な係数 α と β を選ぶことにより

$$\mathbf{x}_{i+1} = \alpha \mathbf{x}_i + \beta \mathbf{t}_i$$

がより良い近似になることを期待する。実際には小規模な固有値問題を解くことで、この係数を決める。 \mathbf{r}_i は

$$\mathbf{r}_i = (A - \lambda_i) \mathbf{x}_i$$

で与えられる残差、 λ_i は Rayleigh 商即ち

$$\lambda_i = \mathbf{x}_i^H A \mathbf{x}_i$$

である。式(1)で重要な点は添字 i も 1 から N_{eig} までの範囲を動くことであり、その結果直交化を行う行列 $I - \sum \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^H$ を作用させる手間は N_{eig} ではなく N^2_{eig} に比例する。現実の電子状態計算では行列 A の次元も N_{eig} も原子数に比例するから、計算の手間は原子数の3乗に比例する。この点を多少なりとも軽減できないだろうか。

その1つのヒントが Zhou⁽³⁾ の簡略化である。Zhou によれば式(1)で重要なのは左側の直交化の行列であり、右側の直交化の行列を省いた

$$\left(I - \sum_{1 \leq j \leq N_{\text{eig}}} \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^H \right) (A - \mu_i) \mathbf{t}_i = \mathbf{r}_i \quad \dots\dots (2)$$

も修正方程式として遜色ない力を発揮する。修正方程式にまつわる直交化の手間は形式上、半分になる。

もう1つのヒントは Wu⁽⁴⁾ らのテスト計算である。Wu らは Newton 法の観点から幾つかの修正方程式を提案・比較しつつ、直交化を全く含まない修正方程式も場合によっては有効になるという結果を出している。とすれば一斉に複数個の固有解を求める場合、そこまで大胆ではないとしても、直交化を最小限に絞った形

$$(I - \mathbf{x}_i \mathbf{x}_i^H) (A - \mu_i) (I - \mathbf{x}_i \mathbf{x}_i^H) \mathbf{t}_i = \mathbf{r}_i \quad \dots\dots (3)$$

も使えるのではなかろうか。修正方程式にまつわる直交化の手間は形式上、原子数の2乗に軽減される。

最後にこの2つの考え方を合わせた

$$(I - \mathbf{x}_i \mathbf{x}_i^H) (A - \mu_i) \mathbf{t}_i = \mathbf{r}_i \quad \dots\dots (4)$$

も修正方程式の候補たり得る。式(1)・(2)のような直交化を完全直交化、式(3)・(4)のような直交化を部分直交化と称する。

そうすると次は解法の実選である。Jacobi-Davidson 法を用いる前提として A の次元が大きいことという理由があったから、修正方程式の解法として直接法ではなく反復法を採用することになる。式(1)左辺の係数行列は、もし μ_j と \mathbf{x}_j がそれぞれ正確な j 番目の固有値・固有ベクトルに一致していれば、半正定値^{(*)4}な行列である。これを示すため、 A をその正確な固有値・固有ベクトル、それぞれ $\lambda_j^{(*)}$ 及び $\mathbf{x}_j^{(*)}$ で、

$$A = \sum_{1 \leq j \leq N} \mathbf{x}_j^{(*)} \lambda_j^{(*)} \mathbf{x}_j^{(*)H} \quad \dots\dots (5)$$

のように分解する。 N は A の次元である。冒頭で述べた、電子状態計算では小さい側からの固有解を求めるという事実に着目すると、式(1)左辺の係数行列は式(5)によって

$$\begin{aligned} & \left(I - \sum_{1 \leq j \leq N_{\text{eig}}} \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^H \right) (A - \mu_i) \left(I - \sum_{1 \leq j \leq N_{\text{eig}}} \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^H \right) \\ & = \sum_{1 \leq j \leq N_{\text{eig}}} \mathbf{x}_j^{(*)} (\lambda_j^{(*)} - \mu_i) \mathbf{x}_j^{(*)H} \end{aligned}$$

となり、 $i \leq N_{\text{eig}} < j$ であることを考慮すれば $\lambda_j^{(*)} - \mu_i \geq 0$ だから半正定値となる。従って共役勾配法⁽⁵⁾の使用が自然である。しかし式(3)は不定値^{(*)5}になり得る。そこで Stathopoulos⁽⁶⁾ は対称 QMR 法⁽⁷⁾の使用を提唱している。

以上をまとめると、修正方程式として式(1)・(2)・(3)・(4)の4通りがある。解法として共役勾配法・対称 QMR 法の2通りがある。そこでこれを組み合わせたテスト計算を行い、どのような計算量の増減が生ずるか確認する。

なお、式(2)・(4)は形式的には非 Hermit な線形方程式である。Zhou はこの点を意識して非 Hermit 行列向けの解法を採用している。しかし、式(2)・(4)も \mathbf{x}_j が充分、収束していれば Hermit な線形問題になるため、非 Hermit 問題向けの解法は検討しないこととした。

3. テスト計算とその結果

3-1 小規模計算 最初のテスト計算では、不純物原子をドーピングした半導体を対象とした。原子の総数は64個である。そして自己無撞着な電子間ポテンシャルを求めては原子を少しずつ動かすことでその位置の最適化を行い、最終的に状態密度を出すまでの一連の計算を行った。原子位置を最適化するまでの固有解の数は最低限必要な

128 (価電子のみ) に多少の余裕を見て144、状態密度の計算では256とした。これを小規模計算と呼ぶこととする。波動関数を展開する基底関数は冒頭で触れた通り平面波(三角関数)で、その離散化の細かさ・空間的解像度の指標であるカットオフエネルギー(量子力学的な運動エネルギーの上限)は340eVとした。この場合行列 A の次元は2万以上となる。修正方程式を解く際、収束の加速の常套手段である前処理行列として対角行列⁽⁶⁾が用いられる場合が多いが、ここではNeumann展開を用いた更に強力な方法⁽⁷⁾を採用した。ハードウェアはPentium IV 3.4GHzである。

ここで「自己無撞着な電子間ポテンシャル」という概念が登場した。Kohn-Sham方程式を解く際の入力データとして平均的な電子間の反発ポテンシャルが必要だが、これはKohn-Sham方程式を解いて得られた固有値・固有ベクトルを処理して得られる出力データでもある。そして自己無撞着とは入出力が一致することである。よってKohn-Sham方程式はポテンシャルに関する連立非線形方程式としての側面も有している。自己無撞着なポテンシャルの効率的な求解、それから原子位置の最適化に対しては、連立非線形方程式の代表的な反復解法であるBroyden法⁽⁸⁾を改良した方法⁽⁹⁾を用いた。

またJacobi-Davidson法では固有ベクトルの初期値が必須だが、ポテンシャルまたは原子位置に関する直前の反復での結果があれば初期値として採用する。これが入手できない初回や状態密度の計算では、量子化学分野で基底関数として用いられることの多いGauss関数から初期値を求める。

結果を表1(a)に示す。各条件での原子位置などの違いは殆どなく、計算そのものは正常に終わった。

どの条件でも計算時間の総計は約50000~60000秒程度であるが、仔細に見るとZhouの簡略化の効果は現れている。即ち修正方程式として式(1)・(3)ではなく右側の直交化を

省いた式(2)・(4)を採用した場合、直交化に費やされた計算時間9000秒前後から6000秒前後へと減少している。

完全直交化と部分直交化の違い、即ち修正方程式が式(1)・(2)である場合と式(3)・(4)である場合の違いに着目すると、直交化に費やされた計算時間には大きな変化は生じなかった。計算時間の総計は増加したが、この傾向は対称QMR法では軽減されている。対称QMR法の不定値な係数行列に対する強さが現れている。

小規模計算では計算時間の総計に着目する限り、オーソドックスな完全直交化・Zhouの簡略化無・共役勾配法という組み合わせが最も有利であった。しかしその差は小さく、他の方法も実用に耐えるというのがここまでの結論になる。

3-2 大規模計算 小規模計算では大きな差は出なかったため、より大規模な対象を扱うテスト計算を行った。これを大規模計算と呼ぶこととする。大規模計算の対象は化合物半導体混晶で、原子数は216個である。自己無撞着なポテンシャルを求めつつ原子位置も最適化したが、状態密度の計算は行わなかった。固有解の数は最低限必要な432に多少の余裕を見て486とした。カットオフエネルギーは精度を落とし109eVとした。このため行列 A の次元はテスト計算1より小さくなったが、原子数を反映して求めるべき固有解が多い点から、このテスト計算は大規模な問題としての性格を備えている。ハードウェアはXeon 5140 2.33GHzである。

結果を表1(b)に示す。小規模計算とは異なり完全直交化と部分直交化で大差が出ており、前者が望ましいことが明確である。即ち修正方程式が部分直交化を行う式(3)・(4)、解法が共役勾配法である場合、計算時間の総計が60万秒、即ち完全直交化の場合の9倍以上となっている。この傾向は不定値な問題の解法として考案された対称QMR法では緩和されるが、それでも2.4倍に達しており、部分直交化の採用はその意図に反して著しく不利な結果を招くこととなった。これは、大規模問題では固有値の分布が密であり、部分直交化の場合 x_i に対する修正量 t_i が正確に求められていないためと推定される。

ここから完全直交化に限定するが、計算時間の総計において共役勾配法の採用は対称QMR法に比べ7%有利、式(1)に対して式(2)を用いるZhouの簡略化は5%有利であったに過ぎなかった。オーソドックスな選択とは共役勾配法を用い、Zhouの簡略化を行わない方法であったから、今回のテスト計算でこれを著しく越える良好な条件が見つかったとはいえない。

しかし小規模計算と大規模計算との対比からは、後者において多大な計算時間が直交化のために費やされている様子が分かる。Zhouの簡略化を行わない場合、小規模計算では直交化が計算時間総計の18%を占めていたのに対し、大規模計算では60%に達している。これがZhouの簡略化の導入により40%台にまで短縮されている。今回の大規

表1 (a) 小規模計算及び
(b) 大規模計算における修正方程式と解法、及び計算時間

(a) 小規模計算			(b) 大規模計算		
修正 方程式	計算時間 (×10 ³ s)		修正 方程式	計算時間 (×10 ³ s)	
	総計	直交化		総計	直交化
共役勾配法			共役勾配法		
(1)	47.59	8.49	(1)	63.86	42.94
(2)	51.17	5.91	(2)	60.15	25.63
(3)	62.75	9.05	(3)	565.25	13.47
(4)	63.39	5.54	(4)	587.76	12.80
対称QMR法			対称QMR法		
(1)	52.71	9.57	(1)	73.96	44.58
(2)	50.77	6.53	(2)	70.04	28.30
(3)	60.93	8.53	(3)	170.66	9.76
(4)	58.84	5.60	(4)	170.62	9.51

模計算の結果だけではZhouの簡略化を奨める理由としては不十分だったが、更に大規模な対象を扱うならば直交化の計算時間が最大のネックとして浮上する。その時に改めてZhouの簡略化の効果が顕れる可能性が高い。

4. 結 言

電子状態計算の時間短縮を目指し、Jacobi-Davidson法で現れる修正方程式に関し、直交化の負担を軽減する観点からテスト計算を行った。具体的には完全な直交化を行う演算子を2箇所に含む本来の修正方程式に対し、左辺右側の直交化を省略するZhouの簡略化、直交化演算子に含まれるベクトルを最小限に限る部分直交化、及びその両方の簡略化を行い、また解法として共役勾配法と対称QMR法を採用し、テスト計算を行った。主たる結論は以下のようにまとめられよう。

- ①簡略化が計算量にどう影響するかは、問題の規模により異なる。
- ②小規模問題（64原子）ではオーソドックスな方法が有利だったが、大差ではなかった。
- ③大規模問題（216原子）では部分直交化は好ましくないという結果が得られた。
- ④共役勾配法と対称QMR法の差は完全直交化の場合小さかった。
- ⑤Zhouの簡略化は今回扱ったよりも大規模な問題では有利になる可能性が出てきた。

計算時間の短縮という観点からは、今回の研究はその糸口を掴んだに過ぎない。だが冒頭でも触れたように、電子状態計算は大きな期待を集めている分野である。よって今後とも、方法の改善には地道に取り組むこととしたい。

用語集

※1 Kohn-Sham 方程式

密度汎関数理論の中核をなす方程式。Schrödinger 方程式と同じ形になる。

※2 離散化

方程式を解く際、答や中間変数を既知の関数の組み合わせや空間上のメッシュ点で表現し、コンピュータで扱える形式に変換する操作。

※3 反復法

線形問題、固有値問題などを解く際、係数行列そのものを直接操作せず、係数行列と適当なベクトルとの積から答を求める方法の総称。大規模問題では有利になる。

※4 半正定値

行列は多数の数値から成り立っているが、通常の数値と同

様、その正・負を考えることができる場合もある。半正定値とは「ゼロ以上」を示す。

※5 不定値

行列においてその正負が定まらないという性質。

・Pentium 及び Xeon は米国及びその他の国における Intel Corporation の商標です。

参 考 文 献

- (1) P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. 136, B859-863 (1964)
- (2) <http://www.keidanren.or.jp/japanese/policy/2003/011.html>
- (3) <http://www.kankeiren.or.jp/material/pdf/2006/i061127.pdf>
- (4) <http://www.nsc.riken.jp/project/2010p4.html>
- (5) 澤村明賢、飯原順次、村松康司、武部敏彦、難波暁彦、今井貴浩、「電子状態計算によるダイヤモンドの実験結果解析と新しいドーピング方法の提案」、SEIテクニカルレビュー 第169号、42-46 (2006) A. Sawamura, J. Iihara, Y. Muramatsu, T. Takebe, A. Namba, T. Imai, J. D. Denlinger and R. C. C. Perera, "Interpretation of X-ray spectra of boron-doped semiconducting and metallic diamonds using first-principles electronic structure calculations", SEI Tech. Rev. 63, 9-13 (2006)
- (6) A. Sawamura, M. Kohyama and Y. Shimizu, "Separable pseudopotentials through double-exponential integration", Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 20, 883-886 (1996)
- (7) A. Sawamura, M. Kohyama and T. Keishi, "An efficient preconditioning scheme for plane-wave-based electronic structure calculations", Comput. Mater. Sci., 14, 4-7 (1999)
- (8) A. Sawamura, M. Kohyama, T. Keishi and M. Kaji, "Acceleration of self-consistent electronic-structure calculations "storage-saving and multiple-secant implementation of the Broyden method", Mater. Trans., JIM, 40, 1186-1192 (1999)
- (9) A. Sawamura, T. Keishi and M. Kaji, "Iteratively generated pseudopotentials in electronic structure calculations", Japan J. Indst. Appl. Math., 17, 265-274 (2000)
- (10) A. Sawamura and M. Kohyama, "A second-variational prediction operator for fast convergence in self-consistent electronic-structure calculations", Mater. Trans., JIM, 45, 1422-1428 (2004)
- (11) 澤村明賢、「第一原理電子状態計算に於ける適応的前処理」、日本応用数理学界論文誌、18, 579-589 (2008)
- (12) A. Sawamura, "Reformulation of the Anderson method using singular value decomposition for stable convergence in self-consistent calculations", JSIAM Lett., 1, 32-35 (2009)
- (13) W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. 140, A1133-1138 (1965)
- (14) J. Ihm, A. Zunger and M. L. Cohen, "Momentum-space formalism for the total energy of solids", J. Phys. C, 12, 4409-4422 (1979)
- (15) C. Lanczos, "An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators", J. Res. Nat. Bur. Standards, 45, 255-282 (1950)
- (16) M. R. Hestenes and W. Karush, "A method of gradients for the calculation of the characteristic roots and vectors of a real symmetric matrix", J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 45-61 (1951)
- (17) W. E. Arnoldi, "The principle of minimized iterations in the solution of the matrix eigenvalue problem", Quart. Appl. Math., 9, 17-29 (1951)
- (18) W. W. Bradbury and R. Fletcher, "New iterative methods for solution of the eigenproblem", Numer. Math., 9, 259-267 (1966)

- (19) E. R. Davidson, "The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real symmetric matrices", *J. Comput. Phys.*, 17, 87-94 (1975)
- (20) R. Car and M. Parrinello, "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory", *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2471-2474 (1985)
- (21) G. L. G. Sleijpen and H. A. van der Vorst, "A Jacobi-Davidson iteration method for linear eigenvalue problems", *SIAM J. Matrix Anal. Appl.*, 17, 401-425 (1996)
- (22) P. Arbenz, U. L. Hetmaniuk, R. B. Lehoucq and R. S. Tuminaro, "A comparison of eigensolvers for large-scale 3D modal analysis using AMG-preconditioned iterative methods", *Int. J. Numer. Meth. Eng.* 64, 204-236 (2005)
- (23) Y. Zhou, "Studies on Jacobi-Davidson, Rayleigh quotient iteration, inverse iteration generalized Davidson and Newton updates", *Numer. Lin. Alg. Appl.*, 13, 621-642 (2006)
- (24) K. Wu, Y. Saad and A. Stathopoulos, "Inexact Newton preconditioning techniques for eigenvalue problems", *Elec. Trans. Numer. Anal.*, 7, 202-214 (1998)
- (25) M. R. Hestenes and E. Stiefel, "Methods of conjugate gradients for solving linear systems", *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 49, 409-436 (1952)
- (26) A. Stathopoulos, "Nearly optimal preconditioned methods for Hermitian eigenproblems under limited memory. Part I Seeking one eigenvalue", *Tech. Report WM-CS-2005-03* (July, 2005)
- (27) R. W. Freund and N. M. Nachtigal, "A new Krylov-subspace method for symmetric indefinite linear systems", *Proceedings of the 14th IMACS World Congress on Computational and Applied Mathematics*, ed. by Ames W. F., IMACS, 1994, 1253-1256; R. W. Freund and N. M. Nachtigal, *Software for simplified Lanczos and QMR algorithms*, *Appl. Numer. Math.*, 19, 319-341 (1995)
- (28) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045-1097 (1992)
- (29) C. G. Broyden, "A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations", *Math. Comput.*, 19, 577-593 (1965)
-

執筆者

澤村 明賢 : 解析技術研究センター
主席 博士 (工学)
電子状態計算をはじめとする CAE 業務に
従事

