

実時間・実空間法による固体ダイナミクスの第一原理シミュレーション

篠原康¹、矢花一浩^{1,2}、川下洋輔¹、岩田潤一²、乙部智仁³

筑波大 数理物質科学研究科¹、筑波大 計算科学センター²、JAEA³

shinohara@nucl.ph.tsukuba.ac.jp

概要: 光を用いて物質を「操る」為には電子の励起状態の理解が不可欠である。我々は電子の励起状態を記述する上で強力な時間依存密度汎関数理論を実時間法、実空間法と呼ばれる大規模並列計算に適した手法で解くことによりシミュレーションを行っている。本ポスターでは絶縁体におけるコヒーレントフォノン生成のシミュレーションを例として紹介し、第一原理シミュレーションが拓く、光による物質コントロールについて議論する。

1 はじめに

電磁波の一種である光は科学の中でいつも重要な役割を果たしてきた。しかし、二十年程前まで光の利用法は対象に反射された光、対象が放射する光をただ「観る」という受動的なものでしかなかった。これに対し、昨今の急激なレーザー発振技術の発展及び種々の物質の探索により、光で物質を「操る」事が可能になりつつある。物質の性質を「操る」事は電子の状態を「操る」事を意味する。電子状態を光により「操る」技術は生物が長い年月をかけて培ってきた技術であり、意のままに電子状態を「操る」事は光科学における究極の目標の一つである。

通常、物質の性質の大部分を担っているのは電子である。物質の電子状態は古典的な記述では不十分で量子論的な記述が不可欠である。量子的な電子の自由度が本質的な系を記述する第一原理的な理論として密度汎関数理論(DFT)がある。DFTは物質科学において多大な成功を収め、最も標準的な手法の一つとなっている。DFTは計算精度が高いにも拘らず計算コストが小さい。次世代スーパーコンピュータープロジェクトのターゲットアプリケーションである RSDFT では数千~数万電子系の量子論的な記述が可能である。

DFT は物質の性質を記述する理論として大きな成功を収めており、更なる応用が期待されている。しかし、その記述は基底状態に限られる。物質を光で「操る」、固体の光誘起構造相転移や光誘起電流、分子結晶のフォトクロミズムという現象において、いずれも電子の励起状態が本質的である。これらの現象を理解する為には電子の励起状態を理解することが必要である。この様な電子の励起状態を記述可能な第一原理的な理論として時

間依存密度汎関数理論(TDDFT)^[1]が大きな成果を上げている。

我々は、実時間法(RT)を用いて TDDFT を解く枠組み RT-TDDFT^[2]の開発を周期系^{[3],[4]}及び孤立系^[5]に対して行ってきた。実時間法は線形から非線形の現象を連続的に記述できる手法である。現在は電子ダイナミクスの記述に加え、イオンダイナミクスを古典的に取り入れ、物質の光応答の機構を解明するべく研究を行っている。シミュレーションに用いるソースコードは MPI により並列化を行っており大規模並列計算において効率の高い計算を行えるような開発を行っている。

2 実空間法による RT-TDDFT の計算効率

我々は TDDFT を取り扱う際に時間依存 Kohn-Sham 方程式^[1]と呼ばれる空間の連続関数に対する連立偏微分方程式を扱う。我々は連続関数を空間の離散点で評価する実空間法という手法でこの方程式を取り扱っている。系に周期がある場合、この方程式は以下の様になる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + V \right] \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

\mathbf{k} 点の数である $N_{\mathbf{k}}$ は計算の精度を決定する要であり、計算結果は常に $N_{\mathbf{k}}$ に関する収束性の確認を必要とする。テスト計算では、電子系の実励起が起こる過程において計算の収束を見るためには $N_{\mathbf{k}}$ が数万点程度必要である事を示唆しており、大規模並列計算が必要不可欠である。

先の方程式群は異なる \mathbf{k} に対して殆ど独立である為、 \mathbf{k} に関する並列化を行うことで効率の良い並列化が実現できる。これに対し DFT を解く際によく用いられる関数を平面波展開で記述する手法では、先の方程式とは異なり、異なる \mathbf{k} 同士が互いに結合した方程式群を解く必要があり、加えて FFT

を要するため、大きな通信・計算コストが発生する。通信・計算コストは表 1 のようになり、大規模並列を行う際には実空間法が優れていることが分かる。テスト計算においては総計算時間に占める通信時間の割合は 2.44%程度であり、大規模並列計算向きの手法であると言える。

表 1: 実空間法と平面波展開を用いた計算法との通信・計算コスト

| 手法 | 通信回数 | 通信量 | 通信コスト | 計算コスト |
|------|--------------------|------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 実空間法 | Const. | $N_{\mathbf{k}}$ | $N_{\mathbf{k}}$ | $N_{\mathbf{k}}$ |
| 平面波 | $N_{\mathbf{k}}^2$ | Const. | $N_{\mathbf{k}}^2$ | $N_{\mathbf{k}} \ln N_{\mathbf{k}}$ |

先の方程式の時間依存性を扱う際、軌道関数の変化を線形な範囲に限定して対角化する手法がよく採られる。この手法を用いると、軌道関数群の直交化が必要であり、(電子数)³に比例した計算コストが生じる。我々が系の時間発展に用いている実時間法は軌道関数群の直交化を必要としない為、計算コストは(電子数)²に比例した量に抑えられる。したがって大規模な系を扱うほど実時間法における計算コストが相対的に減少する。

実空間法は次世代スーパーコンピュータプロジェクトのターゲットアプリケーションである RSDFT と共通のプラットフォームであり、我々の開発したソースコードは RSDFT と非常に親和性が高い。例えば RSDFT により求められた基底状態の情報をインプットに実時間法を用いて励起状態の記述を行う事が可能である。

3 コヒーレントフォノン生成過程の第一原理シミュレーション

昨今のレーザー発振技術の急速な進展により、短パルスレーザー発振が実現し、物質内のイオンダイナミクスの実時間測定が実現した。短パルスレーザーを固体に照射するとコヒーレントなフォノンが生成されることが 20 年程前に確認され、電子状態とイオンダイナミクスの相互作用を解明するべく、精力的な実験が行われている。

この実験技術の発展に比して理論的な記述は現象論的なもの、DFT で求めた基底状態に摂動論を適用したものしかない。従ってコヒーレントフォノン生成過程を第一原理計算でシミュレートする事は基礎科学的に、また工学的な応用の面からも重要である。図 1 に RT-TDDFT による電子状態の記述に加えてイオンダイナミクスを古典的に取り入れたコヒーレントフォノン生成のシミュレーションの結果を示した。

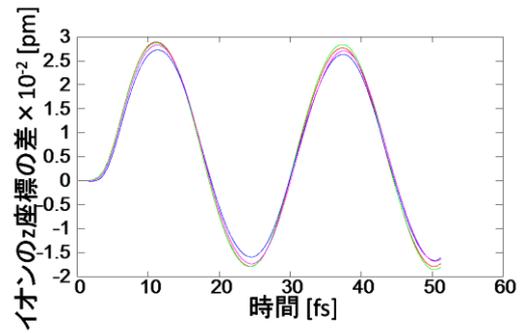


図 1: ダイヤモンドに偏光面[110]のレーザーを照射した際のフォノンの振動の計算結果

このシミュレーションでは電子状態とイオン、電磁場のダイナミクスを互いに結合させながら時間発展させる事により、電子の励起状態における非断熱イオンダイナミクスを扱うことができる。この手法を用いることで、イオンのダイナミクスを取り入れた電子の励起状態に対して微視的な理解を得ることができる。また、電子の励起過程に対し $N_{\mathbf{k}}$ に対する収束を見るには、電子励起が起らないケースに比べ桁はずれの $N_{\mathbf{k}}$ が必要となり、大規模並列計算の威力が発揮される。

4 まとめ

光で電子を「操る」ためには電子の励起状態の理解が不可欠である。電子の励起状態を第一原理的に記述する現実的な手法として RT-TDDFT は非常に強力である。TDDFT を実時間・実空間法を用いて解く手法は大規模並列計算において高い並列化効率を得ることができる。今回はダイヤモンドを例として取り上げたが、ペタフロップス級の大規模並列計算を行うことで、分子結晶における電子励起とそれに伴うイオン配置の構造変化を精緻に記述する事が可能になるだろう。

参考文献

- [1] E. Runge, E. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, Phys. Rev. Lett. **52**, 997, 1984
- [2] K. Yabana, G.F. Bertsch, Time-dependent local-density approximation in real time, Phys. Rev. B **54**, 4484, 1996
- [3] G.F. Bertsch et al., Real-space, real-time method for the dielectric function, Phys. Rev. B **62**, 7998, 2000
- [4] T. Otobe et al., First-principles electron dynamics simulation of optical breakdown of dielectrics under an intense laser field, Phys. Rev. B **77**, 165104, 2008