

電子状態計算に現れる Poisson 方程式の高速解法

三嶋 利彰* 杉原 正顯* 須田 礼仁* 松瀬 丈浩**

* 名古屋大学大学院工学研究科計算理工専攻

** 信州大学繊維学部精密素材工学科

非経験的に電子状態計算をする方法として Kohn-Sham 法がある。これは、基底状態の波動関数や他の諸特性は電子の密度により決定されるというもので、交換、相関効果を簡単に取り入れ計算することができる。この Kohn-Sham 法では方程式(いわゆる Kohn-Sham 方程式)を解く時に、そこに現れる Poisson 方程式を高精度かつ高速に解かなければならない。本発表では原点付近でメッシュを細かくとり原点から遠ざかるにしたがってメッシュを荒くするような座標変換を提案し、Poisson 方程式を精度よく解けることを実証したことを報告する。また、この座標変換した Poisson 方程式をそれぞれ MICCG 法、Bi-CGSTAB 法、SOR 法で解いて、MICCG 法が最も高速であることも示す。

Fast solver for Poisson's equation appearing in electronic-structure calculations

Toshiaki Mikamo* Masaaki Sugihara* Reiji Suda* Takehiro Matsuse**

*Department of Computational Science and Engineering,
Graduate School of Engineering, Nagoya University.

**Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University.

The Kohn-Sham method is well known as a promising one for *ab initio* electronic structure calculations. This method is based on the principle that the electron density entirely determines the ground state wave function and the electronic properties, and has a feature in that exchange-correlation effect can easily be taken in. In the Kohn-Sham method, Poisson's equation should be solved accurately and fast. In this note, we propose the finite-difference method combined with a coordinate transformation, which is designed to obtain a small grid spacing in the vicinity of the atom (the origin), and show that the proposed method works well for a simple test problem. We also compare the performance of several solvers (MICCG method, Bi-CGSTAB method, and SOR method) for coordinate transformed Poisson's equation and conclude that the MICCG method is the best one.

1 はじめに

70 年以上前に量子力学が定式化されて以来、分子軌道法は発展し続けており、特に、1960 年代後半から理論の整備が行われてきた。これによって、実験値によるパラメータを取り込まない非経験的分子軌道の計算が可能になってきた。分子サイズが $\sim 10^2$

個程度では、分子の諸特性(イオン化エネルギー、分子の安定構造、分子振動 etc)を非経験的分子軌道法で計算できる。計算方法としては、従来、Hartree-Fock 近似が主流であったが、最近では Kohn-Sham 法が用いられる。Kohn-Sham 法では、Kohn-Sham 方程式の解を平面波で展開して方程式を解く手法もあるが、ここでは、最近注目されている実空間で差分

近似して解くメッシュ法 [1] を適応した。

以下、まず Kohn-Sham 法を概説し、方程式を効率よく解くには Poisson 方程式を高精度かつ高速に解く必要があることを示す。次に、Poisson 方程式の離散化について述べる。そこでは、Poisson 方程式を高精度に解けるような座標変換を導入し、その座標変換を用いた Poisson 方程式に対する差分近似を与える。そして、今回用いた連立一次方程式の数値解法を概説し、最後に数値実験を通して Poisson 方程式を高精度、高速に解くことができるを確認する。

2 Kohn-Sham 法

Kohn-Sham 法 [4][5] は、密度汎関数理論に基づいている。ここで、密度汎関数理論は、Hohenberg と Kohn(1964) に始まり、電子の密度を変分関数とし、その系の基底状態の波動関数や他の電子的性質が求められるとする理論である (Kohn は 1998 年ノーベル化学賞を受賞)。Kohn-Sham 法は、仮想的な独立粒子系を導入することにより、多電子系の相互作用は有効ポテンシャル中の 1 体問題を解くことによりセルフコンシステントに定められるとするもので、その方程式は以下のように与えられる。

Kohn-Sham 方程式

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}\right)\psi_{\sigma i}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\sigma i}\psi_{\sigma i}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

但し、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma i} |\psi_{\sigma i}(\mathbf{r})|^2, \quad (2)$$

$$v_{\text{eff}} = V_{\text{ion}} + \varphi(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\rho). \quad (3)$$

式 (3) の右辺第 1 項は、擬ポテンシャルで BHS 型 [2]、TM 型 [3] 等がある。第 2 項は、Hartree ポテンシャル $\varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ で、次の Poisson 方程式を解くことにより得られる。

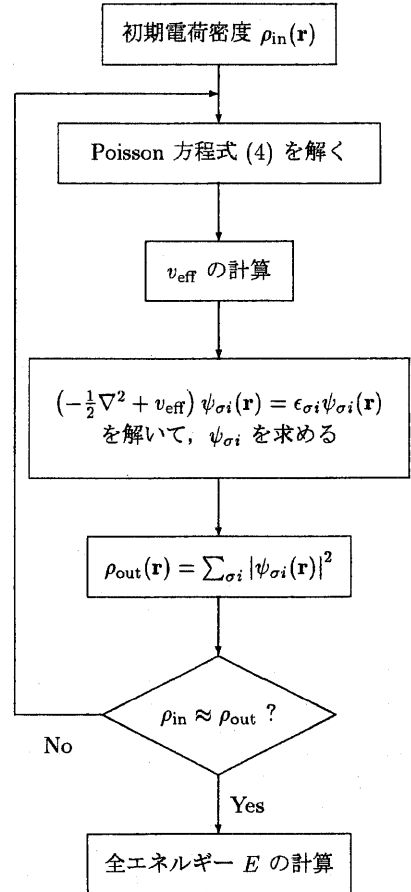
$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (4)$$

第 3 項は交換相関ポテンシャルで ρ の関数で表される。

この Kohn-Sham 方程式を解く手順を以下に示す。式 (3) で示した v_{eff} の計算で擬ポテンシャル V_{ion} 、交換相関ポテンシャル V_{xc} は容易に計算でき、計算の

ネックにならないが、Hartree ポテンシャル $\varphi(\mathbf{r})$ は、Poisson 方程式を高精度かつ高速に解くことが要求される。ここで、Poisson 方程式を解く領域は立方体であり、境界条件はある種の計算から求められる。

今までは Poisson 方程式をそのまま離散化して解いており、精度を得るのに多くのメッシュを切らなければならなかった。ここでは、Poisson 方程式のある座標変換をすることで高精度で解くことができることを示す。さらに Poisson 方程式の解法として共役勾配系の解法も試みる。



3 Poisson 方程式の離散化

3.1 座標変換

まず、Poisson 方程式 $\Delta\varphi = -4\pi\rho$ を座標変換し差分近似して解くのだが、精度よく計算するために、 φ の変化が激しいところでメッシュを細かくし変化

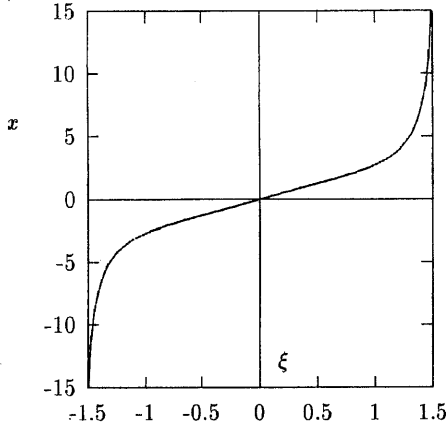


図 1: $x = (\tan(\xi) + \frac{4}{\pi} \tan^{-1}(\frac{4}{\pi}\xi))$

が緩やかなところはメッシュが荒くなるような座標変換をすればよいことは直感的に分かる。今、電子状態計算に現れる φ は原点付近で変化が激しいものであるため、原点付近にメッシュを集中させる座標変換が必要である。具体的には、次のように実空間の座標 x を ξ に座標変換した。

$$x = A \left(\tan(\xi) + \frac{4}{\pi} \tan^{-1}\left(\frac{4}{\pi}\xi\right) \right) \quad (5)$$

ここで、 ξ 空間で均等にメッシュを切る。 x と ξ の関係を図 1 に示した。これを見ると、原点付近で x と ξ は線形であるため原点付近では一定して細かくメッシュをとることができる。このため、Poisson 方程式の解がある程度歪んだ場合にも対応できると期待される。

3.2 座標変換した Poisson 方程式の差分スキーム

座標変換した Poisson 方程式 $\Delta\varphi = -4\pi\rho$ における 2 階微分を

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} &= \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right\}, \quad (6) \\ &= P(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} \left(P(\xi) \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right), \\ &\approx \frac{P_i}{\Delta \xi} (P_{i+1/2} \varphi_{i+1/2,j,k} - P_{i-1/2} \varphi_{i-1/2,j,k}), \\ &= \frac{P_i}{\Delta \xi^2} (P_{i-1/2} \varphi_{i-1,j,k} + P_{i+1/2} \varphi_{i+1,j,k} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &-(P_{i+1/2} + P_{i-1/2}) \varphi_{i,j,k}), \quad (7) \\ &\equiv a_i \varphi_{i-1,j,k} + b_i \varphi_{i,j,k} + c_i \varphi_{i+1,j,k}. \end{aligned}$$

と差分近似 [9] する。結果として、次のような連立一次方程式を得る。

$$\begin{aligned} &a_k \varphi_{i,j,k-1} + a_j \varphi_{i,j-1,k} + a_i \varphi_{i-1,j,k} \\ &+ c_i \varphi_{i+1,j,k} + c_j \varphi_{i,j+1,k} + c_k \varphi_{i,j,k+1} \\ &+ (b_i + b_j + b_k) \varphi_{i,j,k} = -4\pi \rho_{i,j,k} \quad (8) \\ &(i, j, k = 1, \dots, N). \end{aligned}$$

ここで、連立一次方程式の係数行列は非対称である。

4 連立一次方程式の数値解法

(8) で作られる連立一次方程式 ($Au = b$) を以下に示す方法で解いた。

4.1 修正不完全 LU 分解による前処理付き Bi-CGSTAB 法

今回、Bi-CGSTAB 法のプログラムは、[6] に添付してあるプログラムを使用した。このプログラムでは、加速パラメータを用いた修正不完全 LU 分解を用いている。

4.2 修正不完全コレスキー分解による前処理付き CG 法 (MICCG)

(8) における係数行列を対称化して MICCG 法で解く。

連立一次方程式 (8) は、次のようにテンソル積で表される。

$$[I \otimes I \otimes A_x + A_x \otimes I \otimes I + I \otimes A_y \otimes I] \varphi = -4\pi \rho. \quad (9)$$

A_x, A_y, A_z ($A_x = A_y = A_z$) は 1 次元方向の差分に関する係数行列で、その要素は式 (7) に表した a_i, b_i, c_i をもつ 3 重対角行列である。ここで、式 (7) に示した P_i を対角要素にもつ対角行列を D 、式 (7) より $a_i/P_i, b_i/P_i, c_i/P_i$ を要素にもつ対称行列を S とすると、 $A_x = DS$ と表されるので、方程式 (9) は次の対称な係数行列をもつ連立方程式に変換できる。

$$\begin{aligned} &[D^{-1} \otimes D^{-1} \otimes S + D^{-1} \otimes S \otimes D^{-1} + S \otimes D^{-1} \otimes D^{-1}] \\ &\quad \cdot \varphi = -4\pi D^{-1} \otimes D^{-1} \otimes D^{-1} \rho. \end{aligned}$$

この対称化された連立一次方程式を MICCG 法で解く。今回、MICCG 法のプログラムは、[7] に添付してあるものを用いた。このプログラムでは、加速パラメータを用いた修正不完全コレスキー分解を用いている。

5 数値実験

今回の数値実験では、DEC alpha(533MHz) を使用し、言語は C 言語を用いた。数値実験としては、(1)Poisson 方程式の厳密解が分かっている場合に等間隔メッシュと非等間隔メッシュの精度を比較し、(2)非等間隔メッシュで差分近似した Poisson 方程式に対して MICCG 法、Bi-CGSTAB 法、SOR 法の比較を行った。

5.1 等間隔メッシュ vs. 非等間隔メッシュ

(a) 原点に対して球対称解の場合

テストとして、次のような水素原子を想定した Poisson 方程式を考える。

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}), \quad x, y, z \in [-14, 14], \quad (10)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-2\alpha|\mathbf{r}|^2). \quad (11)$$

但し、 $r = |\mathbf{r}|$ であり、 $\alpha = 2^3/(9\pi)$ とした。この時の解析解は、

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{4\pi\alpha} \int_0^{|\mathbf{r}|} \exp(-2\alpha t^2) dt. \quad (12)$$

となり原点に対して球対称である。これを次の 2 つの方法で解き比較する。

- 等間隔にメッシュをとった Poisson 方程式を中心差分近似し、その連立一次方程式 ($\mathbf{A}\mathbf{u} = \mathbf{b}$) を MICCG 法で解く。
- 座標変換した Poisson 方程式を差分近似し 4.2 で示したように対称化して MICCG 法で解く。

格子数は、 $41^3, 61^3, 81^3$ とし、また式 (5) における A は、近似解と真値の誤差ノルム (最大ノルム) が小さくなるように選び、 $A = 1$ とした。初期値は $\varphi = 0$ とし、境界値は解析解を用いた。収束判定は、 $\varepsilon = 10^{-8}$ ($\|\mathbf{b} - \mathbf{A}\mathbf{u}\| = \|\mathbf{r}\| \leq \varepsilon \|\mathbf{b}\|$) とした。また、それぞれ MICCG 法での加速パラメータは最適にとり等間隔メッシュでは 1.010 とし、非等間隔メッシュでは 0.995 とした。それぞれ等間隔メッシュ、非等間隔メッシュの近似解の誤差ノルム (最大ノルム) を表 1 に示した。これから、非等間隔メッシュでは格子数が 41^3 のとき誤差ノルムのオーダーが 10^{-4} で

表 1: 誤差ノルム & CPU TIME(sec), 括弧内は CPU TIME を表している

格子数	等間隔メッシュ	非等間隔メッシュ
41^3	2.48E-2 (4.7)	9.58E-4 (6.3)
61^3	1.06E-2 (20.6)	4.38E-4 (31.3)
81^3	5.95E-3 (61.9)	2.57E-4 (99.8)

ある。これに対して、等間隔メッシュでは格子数を 81^3 としても誤差ノルムのオーダーが 10^{-3} で、非等間隔メッシュは等間隔メッシュに比べ精度よく計算できていることが分かる。以上から、座標変換による非等間隔メッシュは、原点に対して球対称な解をもつ Poisson 方程式に有効である事が確認できた。

(b) 原点に対して非球対称解の場合

数値実験 5.1(a) により原点に対して球対称な解に関しては精度よく計算できることが分かったので次のような中心をずらした ρ に対して座標変換した Poisson 方程式を解いた。

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-2\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2), \quad (13)$$

$$(14)$$

但し、 $\mathbf{r}_0 = (r_0, 0, 0)$ 。

格子数は 41^3 とし他のパラメータは数値実験 5.1(a) と同じにして計算を実行した。 r_0 と誤差ノルム (最大ノルム) をプロットしたものを図 2 に示した。これから、 r_0 が約 1.4 までは $r_0 = 0$ の時と同じくらい精度よく計算されており、 r_0 が約 1.8 の場合でも精度は約 1.5 倍悪くなるくらいである。以上から、 ρ の中心が原点から少しシフトした場合に対しても今回の非等間隔メッシュは対応できることが分かる。

5.2 Bi-CGSTAB 法 vs. MICCG 法

数値実験 5.1 より、Poisson 方程式が座標変換した非等間隔メッシュで精度よく解けることが確認できた。次に、座標変換した Poisson 方程式を次の 3 つの方法で解く。

- 非対称行列である係数行列を Bi-CGSTAB 法で

error norm

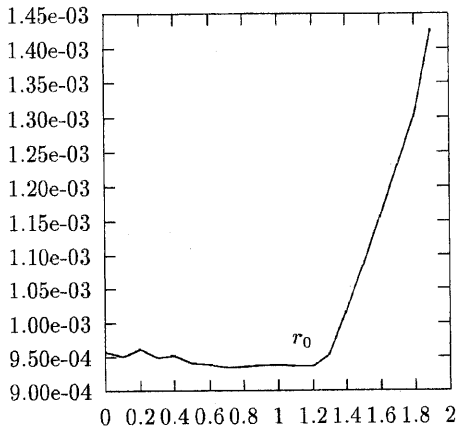


図 2: r_0 vs. 誤差ノルム

表 2: それぞれの手法による結果

	反復回数	CPU TIME(sec)	誤差ノルム
Bi-CGSTAB	28	8.9	9.58E-4
MICCG	41	6.3	9.58E-4
SOR	315	70.5	9.58E-4

計算 (4.1)。

- 非対称行列 A を対称行列にしたものを MICCG 法で計算 (4.2)。
- 比較のため SOR 法で計算。

ここで、テスト問題として、数値実験 5.1(a) でテストした Poisson 方程式を用いた。また、格子数は 41^3 として他のパラメータは、数値実験 5.1(a) でとったパラメータと同じにした。また、前処理における加速パラメータは収束が速くなるよう最適にとり Bi-CGSTAB 法の前処理における加速パラメータは 0.995、MICCG 法の加速パラメータは 0.995、そして SOR 法のパラメータ ω は 1.940、とした。また、収束判定は $\epsilon = 10^{-8} (|r| \leq \epsilon |b|)$ とした。それぞれ Bi-CGSTAB 法、MICCG 法、SOR 法での反復回数、CPU TIME、誤差ノルムを表 2 に示し、反復毎の残差ノルムの変化を図 3 に示した。また、Bi-CGSTAB 法と MICCG 法の場合については残差ノルムの計算時間の推移を図 4 に示した。これより、SOR 法は Bi-CGSTAB 法、MICCG 法に比べてかなり収束す

るのが遅いことが分かる。Bi-CGSTAB 法は反復回数では、MICCG 法よりも少なくなっているが 1 ステップにかかる CPU TIME が MICCG 法よりもかかるために、結局 MICCG 法より収束するのが遅い。以上から、係数行列を対称化して計算した MICCG 法が最も速く収束することが分かった。

結局、高精度で近似解を得る座標変換した Poisson 方程式を高速に解く方法として、係数行列を対称化して MICCG 法を用いるのがよいということが分かる。

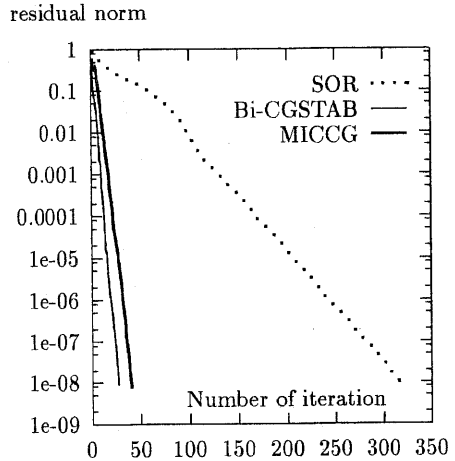


図 3: 反復回数 vs. 残差ノルム

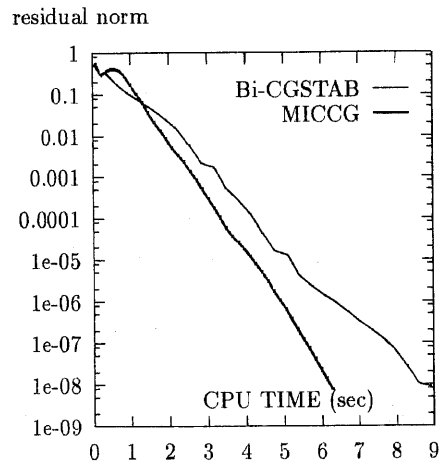


図 4: CPU TIME(sec) vs. 残差ノルム

6 まとめ

Poisson 方程式を高精度かつ高速に解くために、座標変換して非等間隔メッシュを取り入れることを提案した。そして、今回の数値実験で次のことが確認できた。

- 座標変換して非等間隔に差分近似した Poisson 方程式は、等間隔にメッシュをとって差分近似した Poisson 方程式より約 2 桁精度よく計算することができ、高精度に計算するのに有用である。
- 今回提案した座標変換は、原点を中心に球対称であるような Poisson 方程式だけでなく、原点から中心がシフトした場合でも、十分対応できる。
- ただ単に、座標変換した Poisson 方程式を差分近似して非対称係数行列 A の連立一次方程式を Bi-CGSTAB で計算するより、1 ステップの計算量が少ない MICCG で計算するために非対称係数行列 A を対称化した方が計算が速い。

7 今後の課題

今回は、座標変換することにより Poisson 方程式を等間隔メッシュより精度よく解くことができること確認した。但し、誤差ノルムは 10^{-4} のオーダーにとどまった。今後は多点差分近似を用いて精度を上げることを検討したい。また、連立一次方程式の解法としては、Multigrid 法の適応も試みたいと思っている。

参考文献

- [1] J.R.Cheliowsky, N.Troullier, K.Wu and Y.Saad: Higher-order finite-difference pseudopotential method: An application to diatomic molecules , Phys. Rev. **B 50**,11355-346(1994).
- [2] G.B.Bachelet,D.R.Hamann,and M.Schlüter : Pseudopotentials that work: From H to Pu, Phys.Rev. **B 26**,4199-4228(1982).
- [3] N.Troullier,and J.L.Martins: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations , Phys.

Rev. **B 43**,1993-2006(1990).

- [4] 菅野 暁監修、里子 允敏、大西 楷平著：“密度汎関数法とその応用 (分子・クラスターの電子状態)”，講談社，1994.
- [5] R.G. パール、W. ヤング (狩野 覚、関 元、吉田 元二監訳):”原子・分子の密度汎関数法”，シュプリンガー・フェアラーク東京，1996.
- [6] 藤野 清次、張 紹良：“反復法の数理”，朝倉書店，1996.
- [7] 渡部 力、名取 亮、小国 力：“Fortran77 による数値計算ソフトウェア”，丸善，1991.
- [8] 村田 健朗、名取 亮、唐沢 幸比古：“大型数値シミュレーション”，岩波書店，1990.
- [9] R.S. バーガ (渋谷 政昭訳): ”計算機による大型行列の反復解法”，サイエンス社，1972.