

---

# PHASE/0



## PHASE/0 Manual

リリース 2024.01

PHASE システム研究会

2024 年 06 月 07 日



# Contents:

|              |   |            |
|--------------|---|------------|
| <b>第 1 章</b> | <b>はじめに</b>   | <b>1</b>   |
| 1.1          | PHASE システムの概要                                       | 1          |
| 1.2          | PHASE/0 とは？   | 2          |
| 1.3          | マニュアルの構成  | 7          |
| 1.4          | PHASE/0 の入手方法                                       | 7          |
| 1.5          | PHASE/0 のライセンス                                      | 8          |
| 1.6          | PHASE/0 の更新履歴                                       | 11         |
| 1.7          | PHASE/0 の引用   | 17         |
| 1.8          | HISTORY   | 17         |
| 1.9          | CONTACT ADDRESS                                     | 18         |
| <b>第 2 章</b> | <b>PHASE/0 のインストール</b>                              | <b>19</b>  |
| 2.1          | 動作環境  | 19         |
| 2.2          | 2 次元版および 3 次元版について                                  | 20         |
| 2.3          | インストール方法  | 20         |
| 2.4          | Distributed-memory FFTW とリンクする方法 (バージョン 2022.01 以降) | 23         |
| 2.5          | EigenExa とリンクする方法 (バージョン 2024.01 以降)                | 23         |
| <b>第 3 章</b> | <b>PHASE/0 の基本的な利用方法</b>                            | <b>25</b>  |
| 3.1          | PHASE/0 の計算手順の概要                                    | 25         |
| 3.2          | 入力データの準備  | 26         |
| 3.3          | 計算の実行   | 39         |
| 3.4          | 計算結果の確認   | 48         |
| 3.5          | 計算結果の解析、可視化   | 55         |
| <b>第 4 章</b> | <b>入力パラメータファイル：nfinp.data (詳細版)</b>                 | <b>61</b>  |
| 4.1          | 入力パラメータファイルの形式 (F_INP ファイル)                         | 61         |
| 4.2          | 入力パラメータファイル nfinp.data のタグ (キーワード) の一覧              | 65         |
| 4.3          | 全体的な計算条件設定 (Control)                                | 79         |
| 4.4          | 計算精度の指定 (Accuracy)                                  | 82         |
| 4.5          | 原子構造 (Structure)                                    | 92         |
| 4.6          | 波動関数ソルバー (Wavefunction_Solver)                      | 101        |
| 4.7          | 電荷密度混合法 (Charge_Mixing)                             | 105        |
| 4.8          | 波動関数ソルバーおよび電荷密度混合法の自動設定                             | 111        |
| 4.9          | 構造最適化 (Structure_evolution)                         | 112        |
| 4.10         | 後処理 (Postprocessing)                                | 119        |
| 4.11         | ログレベル (PrintLevel)                                  | 122        |
| <b>第 5 章</b> | <b>基本機能を利用した計算例</b>                                 | <b>123</b> |
| 5.1          | 全エネルギー計算  | 123        |
| 5.2          | 対称性を考慮した計算  | 127        |

|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| 5.3          | スピン分極を考慮した計算                               | 141        |
| 5.4          | 構造最適化                                      | 144        |
| 5.5          | 表面の計算                                      | 149        |
| 5.6          | 原子・分子の計算                                   | 159        |
| 5.7          | 電荷密度の出力                                    | 160        |
| 5.8          | 波動関数の出力                                    | 161        |
| 5.9          | 状態密度の計算                                    | 163        |
| 5.10         | バンド構造の計算                                   | 166        |
| 5.11         | 格子定数                                       | 172        |
| <b>第 6 章</b> | <b>電子状態解析：バンド構造と状態密度</b>                   | <b>175</b> |
| 6.1          | 全状態密度                                      | 175        |
| 6.2          | 局所状態密度                                     | 175        |
| 6.3          | 射影状態密度                                     | 183        |
| 6.4          | バンド構造                                      | 186        |
| 6.5          | 局所バンド構造（バージョン 2024.01 以降）                  | 186        |
| 6.6          | 射影バンド構造（バージョン 2020.01 以降）                  | 192        |
| 6.7          | band-unfolding 計算機能（2020.01 以降）            | 202        |
| 6.8          | 射影バンドアンフォールディング計算機能（2024.01 以降）            | 210        |
| 6.9          | バルクの電子バンドの表面ブリルアンゾーンへの射影（バージョン 2022.01 以降） | 216        |
| <b>第 7 章</b> | <b>高度な電子状態計算</b>                           | <b>229</b> |
| 7.1          | PAW 法による計算                                 | 229        |
| 7.2          | DFT+U 法                                    | 232        |
| 7.3          | ハイブリッド汎関数                                  | 239        |
| 7.4          | SC-DFT 法                                   | 247        |
| 7.5          | ファンデルワールス相互作用（非局所相関項）                      | 249        |
| 7.6          | ファンデルワールス相互作用補正機能                          | 257        |
| 7.7          | 有効遮蔽体法（ESM 法）                              | 262        |
| 7.8          | Dipole 補正                                  | 267        |
| 7.9          | PBEsol 汎関数（バージョン 2019.02 以降）               | 273        |
| 7.10         | meta-gga（バージョン 2019.02 以降）                 | 274        |
| 7.11         | Libxc ライブラリー（バージョン 2023.01 以降）             | 278        |
| 7.12         | Open core 法（バージョン 2020.01 以降）              | 282        |
| 7.13         | ノンコリニア系の計算、スピン軌道相互作用計算                     | 284        |
| 7.14         | 実時間処理型の時間依存密度汎関数理論（RTTDDFT）による光学スペクトル計算    | 289        |
| <b>第 8 章</b> | <b>解析機能</b>                                | <b>297</b> |
| 8.1          | 部分電荷密度                                     | 297        |
| 8.2          | STM 像                                      | 300        |
| 8.3          | ベータ 解析向け電荷密度ファイルの出力（バージョン 2019.02 以降）      | 308        |
| 8.4          | ストレストンソル                                   | 313        |
| 8.5          | 仕事関数                                       | 318        |
| 8.6          | 原子周囲局所ポテンシャル出力機能（2021.02 以降）               | 321        |
| 8.7          | 帯電欠損状態の評価（バージョン 2021.01 以降）                | 323        |
| 8.8          | XPS  | 337        |
| 8.9          | ELNES / XANES 解析機能                         | 356        |
| 8.10         | XES 解析機能（バージョン 2024.01 以降）                 | 367        |



|               |  |            |
|---------------|--|------------|
| 8.11          | ボルン有効電荷  | 373        |
| 8.12          | 有限電場計算機能 (バージョン 2019.02 以降)                      | 384        |
| 8.13          | 陽電子寿命解析  | 387        |
| 8.14          | ワニエ関数  | 392        |
| 8.15          | BoltzTraP を利用した解析 (バージョン 2019.01 以降)             | 400        |
| 8.16          | Energy Density Analysis(バージョン 2022.01 以降)        | 405        |
| <b>第 9 章</b>  | <b>原子ダイナミクス</b>                                  | <b>409</b> |
| 9.1           | 振動解析   | 409        |
| 9.2           | フォノンバンド計算  | 421        |
| 9.3           | ストレステンソルを利用したユニットセル最適化機能                         | 450        |
| 9.4           | 分子動力学法シミュレーション                                   | 458        |
| 9.5           | NEB 法  | 478        |
| 9.6           | Dimer 法  | 501        |
| 9.7           | 拘束条件付きダイナミクスと Blue Moon 法による自由エネルギー解析            | 506        |
| 9.8           | Meta-dynamics 法                                  | 522        |
| 9.9           | 化学ポテンシャル一定のシミュレーション                              | 539        |
| 9.10          | 剛体ダイナミクス (バージョン 2022.01 以降)                      | 544        |
| 9.11          | 機械学習によるニューラルネットワークポテンシャルの作成 (バージョン 2021.01 以降)   | 548        |
| 9.12          | PIMD コードを用いた経路積分分子動力学シミュレーション (バージョン 2022.01 以降) | 558        |
| <b>第 10 章</b> | <b>誘電応答解析機能 UVSOR</b>                            | <b>565</b> |
| 10.1          | はじめに   | 565        |
| 10.2          | 計算手法   | 569        |
| 10.3          | UVSOR-Epsilon                                    | 589        |
| 10.4          | UVSOR-Berry-Phonon                               | 609        |
| 10.5          | UVSOR-Berry-Phonon (改良版)                         | 639        |
| 10.6          | 線形応答時間依存密度汎関数法 (LR-TDDFT)                        | 653        |
| <b>第 11 章</b> | <b>補遺</b>  | <b>663</b> |
| 11.1          | 計算精度、収束性   | 663        |
| 11.2          | SCF 計算の高速化 (バージョン 2023.01 以降)                    | 665        |
| 11.3          | PHASE/0 の単位系                                     | 666        |
| 11.4          | PHASE/0 プログラム、ツールの実行方法                           | 666        |
| 11.5          | 入出力ファイル  | 697        |
|               | <b>関連図書</b>                                      | <b>711</b> |



# 第1章 はじめに

## 1.1 PHASE システムの概要

PHASE システムは、電子状態計算プログラム（第一原理分子動力学法計算プログラム）PHASE/0、量子伝導特性計算プログラム ASCOT、原子全電子計算・擬ポテンシャル作成プログラム CIAO などのナノシミュレーションのプログラム・パッケージ群から構成されるシステムです。

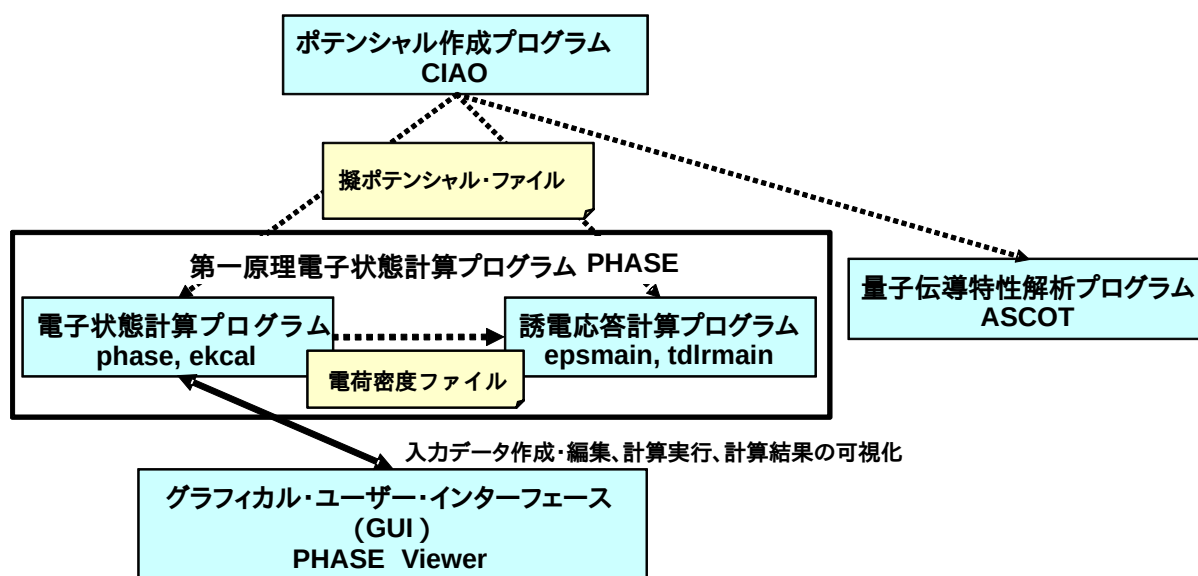


表 1.1: PHASE システムの主要なプログラム・パッケージ

| プログラム・パッケージ                  | プログラム                           | 概要   |
|------------------------------|---------------------------------|--|
| PHASE/0<br>(第一原理電子状態計算プログラム) | phase, ekcal<br>(旧 PHASE パッケージ) | 密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理電子状態計算プログラムです。これらを使って、全エネルギー、電荷密度分布、電子の状態密度、バンド構造、安定な原子構造などの計算ができます。 |

次のページに続く

表 1.1 – 前のページからの続き

| プログラム・パッケージ                      | プログラム                                | 概要   |
|----------------------------------|--------------------------------------|--|
|                                  | epsmain, tdlrmain<br>(旧 UVSOR パッケージ) | Phase の計算結果を用いて、固体誘電体の誘電率を計算するプログラムです。これらのプログラムは、材料の電子系及び格子系の誘電率を計算できます。ゲート絶縁膜材料の誘電率をほぼ定量的に計算することができます。格子誘電率が大きい high-k 材料誘電率の予測及び解析に有効です。 |
| CIAO<br>(原子全電子計算・擬ポテンシャル作成プログラム) | ciao                                 | CIAO は、密度汎関数理論に基づき、原子の全電子状態を第一原理計算し、得られた全電子ポテンシャルから擬ポテンシャルを計算するプログラムです。  |
| ASCOT<br>(量子伝導特性計算プログラム)         | ascot                                | ASCOT は、非平衡グリーン関数法を用いて、電子状態および量子伝導特性を計算するプログラムです。  |
| PHASE Viewer<br>(GUI)            | phase-viewer                         | PHASE の入力データ作成・編集、計算実行、計算結果の可視化を行うグラフィカル・ユーザー・インターフェース (GUI) です。   |

本マニュアルは、電子状態計算プログラム (第一原理分子動力学法計算プログラム) PHASE/0 と関連するツール群を対象としています。

## 1.2 PHASE/0 とは？

### 1.2.1 PHASE/0 の主な特徴、機能 (PHASE/0 で何が計算できるか？)

PHASE/0 は、密度汎関数法、第一原理擬ポテンシャル法に基づく電子状態計算プログラムです。実験結果にフィッティングするパラメーターがないため、未知の物質に対する物性予測を (近似の範囲内で) 精度良く計算することが出来ます。計算された電子状態 (波動関数) を用いて様々な物理量の解析が可能です。原子配置に関しては、構造最適化、分子動力学法計算、化学反応経路解析など様々な解析が可能です。PHASE/0 の主な機能を以下の表にまとめます。

| 主な機能      | 得られる物理量など（現象・挙動、物性など）             |
|-----------|-----------------------------------|
| 電子状態計算    | 状態密度分布（DOS）、バンド構造、電荷密度分布          |
| エネルギー、力計算 | エネルギー、原子に働く力、格子定数、弾性パラメーター、応力テンソル |
| 構造最適化（緩和） | 安定な原子配置                           |
| 分子動力学法計算  | 原子の運動                             |
| 振動解析      | 振動数・振動モード                         |
| 陽電子寿命解析   | 陽電子寿命                             |
| STM 像解析   | STM 像                             |
| 化学反応解析    | 化学反応経路、エネルギー障壁                    |

PHASE/0 の主な特徴を以下にまとめます。

| 計算手法      |         |  |
|-----------|---------|--|
|           | 第一原理計算  | 実験によるパラメータフィットがないため、未知の物質や実験の困難な系に対する物性予測が可能<br>ハイブリッド汎関数などの高精度な電子状態計算手法を利用することも可能 |
|           | 密度汎関数法  | 物性分野での解析に広く使用されている LDA 法や GGA 法などの密度汎関数法による信頼性の高い計算が可能                             |
|           | 擬ポテンシャル | イオンコアの影響を擬ポテンシャルによって取り扱うことにより、高精度な解析計算が可能  |
| 計算機能      |         |  |
|           | 物性解析機能  | 多様な物性解析機能を利用することにより、様々な実験との比較が可能   |
|           | 構造解析機能  | 構造最適化、分子動力学法による時間発展、反応経路解析などの原子配置に関する解析が可能   |
|           | 大規模計算   | MPI, OpenMP を利用した並列計算により、数十万コア以上の超大規模並列計算まで対応                                      |
| ユーザーフレンドリ |         |  |

次のページに続く

表 1.2 – 前のページからの続き

| 計算手法 |             |   |
|------|-------------|---|
|      | 入力データ       | 入力ファイルをタグ形式にして、初めて使用するユーザーでも、入力パラメータの物理的意味が理解し易いように構成。<br>様々な設定が可能であると同時に、ほとんどのパラメータに既定値が設定されているため、非常にシンプルな設定でも計算することが可能。 |
|      | ツール         | バンド構造, 状態密度, 電荷密度分布などの計算結果をグラフ化するツールなど、結果の解析に便利なツールが付属  |
|      | 動作環境        | 個人ユースのパソコン (WindowsPC) から最先端のスパコンまで   |
|      | ユーザインターフェース | GUI (PHASE-Viewer) による操作が可能   |

## 1.2.2 PHASE/0 のプログラム構成

プログラムパッケージ PHASE/0 には、以下のプログラム、ツールなどが含まれています。

| プログラムパッケージ PHASE/0 概要 |           |  |
|-----------------------|-----------|--|
| プログラム                 | phase     | SCF 計算、分子動力学法計算を行います。<br>また収束した電荷密度分布から状態密度やバンド分散を計算することができます。                                 |
|                       | ekcal     | 状態密度計算、バンド計算において k 点の個数が多い場合に使う補助プログラムとして ekcal があります。これらの処理を簡便に行うための補助スクリプトファイルがいくつか用意されています。 |
|                       | epsmain   | Phase の計算結果に基づき、電子系誘電関数を計算します。   |
|                       | tdlrmmain | Phase の計算結果に基づき、線形応答時間依存密度汎関数法 (LR-TDDFT) により誘電関数を計算します。                                       |

次のページに続く

表 1.3 – 前のページからの続き

| プログラムパッケージ PHASE/0 概要 |                |                                     |
|-----------------------|----------------|-------------------------------------|
| ツール                   | band_kpoint.pl | バンド計算用の k 点のリストを生成する Perl スクリプト     |
|                       | dos.pl         | 状態密度のグラフ (EPS 画像) を作成する Perl スクリプト  |
|                       | band.pl        | バンド構造のグラフ (EPS 画像) を作成する Perl スクリプト |

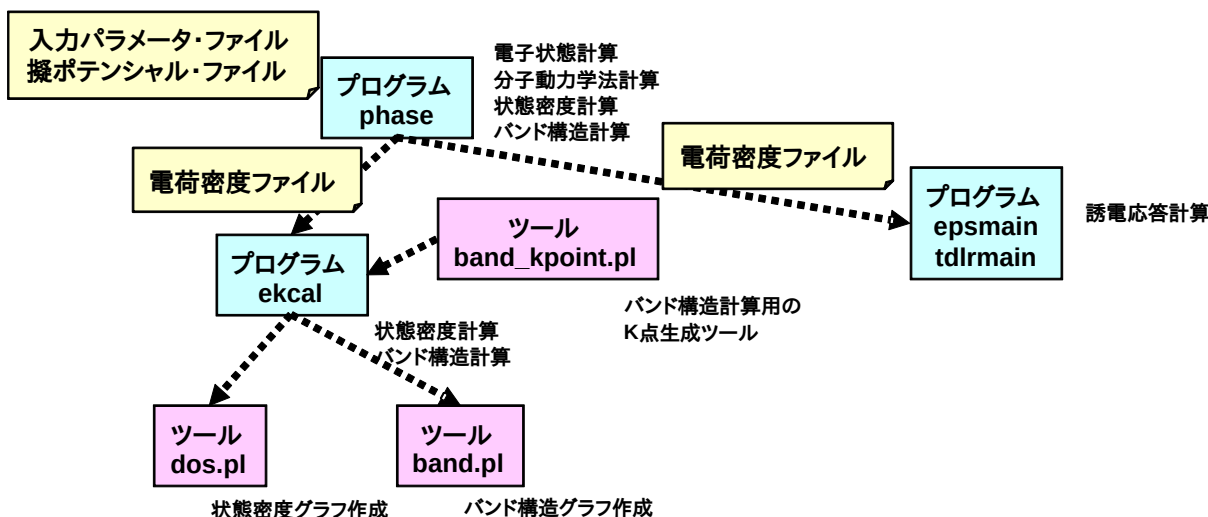


図 1.1: PHASE/0 のプログラム構成

### 1.2.3 利用可能な動作環境 ( 計算機環境要件 )

PHASE/0 プログラムは Fortran90 と C で記述されています。これらのコンパイラが使える計算機システムが必要です。大学の計算機センターなどの一般利用可能なシステムでは通常使用することが可能です。並列計算をする場合には MPI ライブラリがインストールされている必要があります。

必要 ( 利用可能 ) なソフトウェア、ライブラリ

- Fortran90 コンパイラ、C コンパイラ ( 必須 )
- MPI ライブラリ ( 並列計算に必須 )
- 行列演算ライブラリ LAPACK, BLAS ( オプション )
- FFT ライブラリ FFTW ( オプション )
- Perl ( オプション ) ・ ・ ・ PHASE ツールで必要
- Gnuplot ( オプション ) ・ ・ ・ PHASE ツールで必要

本マニュアルで記述する操作については Linux ( Unix ) を使用しているものとしています。お使いのシステムが異なる場合には、適宜読み替えてください。

## 1.2.4 PHASE/0 の機能（2D 並列版と 3D 並列版の比較）

PHASE/0 には、2D 並列版と 3D 並列版の 2 つの並列版プログラムがあります。

| 並列化手法  |                              | ソースプログラム     |
|--------|------------------------------|--------------|
| 2D 並列版 | k 点並列 + エネルギー（バンド）並列         | src_phase    |
| 3D 並列版 | k 点並列 + エネルギー（バンド）並列 + G 点並列 | src_phase_3d |

| 機能            | 2D 並列版 | 3D 並列版 |
|---------------|--------|--------|
| 構造最適化         | ✓      | ✓      |
| 単位胞最適化        | ✓      | ✓      |
| 状態密度          | ✓      | ✓      |
| 局所状態密度        | ✓      | ✓      |
| 射影状態密度        | ✓      | ✓      |
| 電荷密度出力        | ✓      | ✓      |
| 部分電荷密度出力      | ✓      | ✓      |
| 最大局在化ワニア関数    | ✓      |        |
| バンド構造         | ✓      | ✓      |
| 実空間法          | ✓      | ✓      |
| ストレステンソル      | ✓      | ✓      |
| 仕事関数          | ✓      | ✓      |
| XPS 解析        | ✓      | ✓      |
| 振動解析, フォノンバンド | ✓      | ✓      |
| 分子動力学         | ✓      | ✓      |
| DFT+U 法       | ✓      | ✓      |
| ハイブリッド汎関数法    | ✓      | ✓      |
| ESM 法         | ✓      | ✓      |
| DFT-D2 法      | ✓      | ✓      |
| vdW-DF 法      | ✓      | ✓      |
| 電荷密度予測        | ✓      | ✓      |
| 波動関数予測        | ✓      | ✓      |
| NEB 法         | ✓      | ✓      |
| blue moon 法   | ✓      | ✓      |
| メタダイナミクス法     | ✓      | ✓      |
| RTP-TDDFT     | ✓      | ✓      |
| LR-TDDFT      | ✓      |        |
| ノンコリニア磁性      | ✓      |        |
| スピン軌道相互作用     | ✓      |        |
| 陽電子寿命解析       | ✓      |        |
| PAW 法         | ✓      | ✓      |
| 電子系誘電関数       | ✓      | ✓      |
| ボルン有効電荷       | ✓      | ✓      |

次のページに続く



表 1.4 – 前のページからの続き

| 機能      | 2D 並列版 | 3D 並列版 |
|---------|--------|--------|
| 格子系誘電関数 | ✓      | ✓      |
| 圧電定数    | ✓      | ✓      |

## 1.3 マニュアルの構成

マニュアルは、以下のような章構成になっています。

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| はじめに                                 | PHASE システムプログラムパッケージ PHASE/0 の概要について説明しています。   |
| PHASE/0 のインストール                      | バイナリプログラムを作る（コンパイルする）方法を説明しています。   |
| PHASE/0 の基本的な利用方法                    | PHASE/0 の計算手順などの最も基本的な利用方法を説明しています。PHASE/0 の計算の流れが概観できます。  |
| 入力パラメータファイル: <i>nfinp.data</i> (詳細版) | 入力パラメータファイルのリファレンスマニュアルとして使用できます。多くのパラメータについては知らなくても PHASE/0 は利用可能です。高度な利用をする際などに参照すると良いと思われます。                        |
| 基本機能を利用した計算例                         | PHASE/0 の基本的な機能を利用した計算例を幾つか示しています。チュートリアルとして使用できます。ここを読みながら入力パラメータファイル: <i>nfinp.data</i> (詳細版) の必要な項目を参照すると良いかも知れません。 |
| 電子状態解析: バンド構造と状態密度                   | 状態密度計算やバンド構造計算機能を説明しています。  |
| 高度な電子状態計算                            | GGA/LDA を超える高度な電子状態計算について説明します。  |
| 解析機能                                 | 様々な解析機能について説明します。  |
| 原子ダイナミクス                             | 原子ダイナミクスに関する機能について説明します。   |
| 誘電応答解析機能 <i>UVSOR</i>                | 誘電応答解析を行う方法を説明します。   |

初めて本マニュアルを読む方は、[PHASE/0 の基本的な利用方法](#) に続けて [基本機能を利用した計算例](#) を読むことを推奨します。[基本機能を利用した計算例](#) を読む際に出てきた入力パラメータについては [入力パラメータファイル: \*nfinp.data\* \(詳細版\)](#) を参照してください。その後、[電子状態解析: バンド構造と状態密度](#) 以降については必要に応じて読むことを推奨します。

## 1.4 PHASE/0 の入手方法

PHASE/0 のソースコード、サンプル、マニュアルなどは [ダウンロードサイト](#) から無償でダウンロードすることができます。ダウンロードするにはユーザー登録が必要です。ダウンロード用のユーザー ID をお持ちでない場合は、[登録フォーム](#) に進んでください。

## 1.5 PHASE/0 のライセンス

### 1.5.1 PHASE システム・ソフトウェア使用許諾条件

PHASE システム研究会は、次の条件や制限のもとで、PHASE システム・ソフトウェアを無償で使用することを許諾する。なお、利用者が PHASE システム・ソフトウェアをダウンロードした時点で、利用者は本使用許諾条件の各条項に同意したものとみなす。

#### 1. PHASE システム・ソフトウェアの定義

PHASE システム・ソフトウェア（「PHASE システム プログラムパッケージ」と同義）とは、東京大学生産技術研究所 革新的シミュレーション研究センター（以下 革新センター）で管理・公開している平成 24 年度までの「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクト」の成果物を基に開発し、現在 PHASE システム研究会が管理しているソフトウェアである。PHASE システム・ソフトウェアは、ソースプログラム、オブジェクトプログラム、仕様書、設計書、データ、実行結果、マニュアルなど、原則として、PHASE システム研究会から公開するもの全てを含む。ただし、利用者の便宜のために配布プログラムパッケージに同包したサードパーティ製ソフトウェア BLAS、LAPACK、ScaLAPACK、EigenK、EigenExa、および EsmPack などは除く。

#### 2. 使用許諾の範囲

利用者が PHASE システム・ソフトウェアを無償で利用できる行為には、自己のために PHASE システム・ソフトウェアを、翻訳（コンパイル）することによりバイナリを作成する行為、任意のデータを用いて実行する行為、その結果を利用者の自己のために使用および公表する行為、および自己のために改変したソフトウェアを翻訳してこれを実行する行為が含まれる。ただし、自己のために当該ソフトウェアを改変しこれを実行し、その結果を公表する場合には、次項に従うこととする。これら以外の行為（複製・頒布など）は 7 項で示す場合を除き禁止する。利用者の便宜のために配布プログラムパッケージに同包したサードパーティ製ソフトウェア BLAS、LAPACK、ScaLAPACK、EigenK、EigenExa および EsmPack などを使用する場合は、それぞれのソフトウェアの使用許諾条件に従うこととする。これらサードパーティ製ソフトウェアの使用許諾条件は、対応するソフトウェアのサイト、BLAS、LAPACK、ScaLAPACK、libEigen、および EsmPack ディレクトリ内の license.txt、ソースファイル、あるいはマニュアルに記述されている。

#### 3. 改変における遵守事項

利用者が改変したソフトウェアを使用して得た結果を公表する場合には、改変内容を特定できる説明を添付して公表するとともに、PHASE システム研究会に改変部分を含むソースプログラムを提出する義務がある。提出されたソースプログラムは、PHASE システム・ソフトウェアとして PHASE システム研究会から公開される可能性がある。公開時期については、提出者と PHASE システム研究会の間で協議して決定する。公開の際には、本規約第 2 項に則り、他の利用者に使用を許諾しなければならない。改変した部分の著作権は改変者が保持することができる。目的の如何を問わず、PHASE システム・ソフトウェア内部コードの『著作権表示』記載部分を修正する行為は、改変者氏名や改変日時などの改変記録を追加する場合を除き、禁止する。

#### 4. 利用者義務

PHASE システム・ソフトウェアを利用した結果を公表する場合には、使用した PHASE システム・ソフトウェアの名前、バージョンを明示するとともに、適切な論文または URL を引用し

なければならぬ。利用者が PHASE システム・ソフトウェアのバグや不具合を発見した場合、PHASE システム研究会に報告すること。

#### 5. 無保証

PHASE システム・ソフトウェアは、その品質や性能あるいは実行結果について、利用者に対してはいかなる保証もしない。利用者は自己の責任において使用することに同意することとし、もし使用することにより損害が生じた場合には、第三者への損害や被害の修復も含みその結果責任は全て利用者に帰することとする。

#### 6. 利用者が本使用許諾条件に違反した場合

利用者が本使用許諾条件に違反した場合には、利用者は、PHASE システム研究会がその状態を是正するために必要と認めて行う措置に無条件に従わなくてはならない。

#### 7. 公的機関および事業者が普及促進のために使用する場

公的機関および事業者が PHASE システム・ソフトウェアの普及促進のために、第三者へのバイナリの頒布およびバイナリの使用を許諾する権利を得たい場合は、PHASE システム研究会に申請することとする。PHASE システム研究会はその頒布及び使用の可否を判断し、特定非営利活動法人物質材料科学ソフトウェア研究会へ答申する。特定非営利活動法人物質材料科学ソフトウェア研究会も可と判断し、契約が必要な場合、申請者は特定非営利活動法人物質材料科学ソフトウェア研究会との間で契約を締結する。PHASE システム研究会は、PHASE システム・ソフトウェアのバイナリを作成しこれを提供するか、あるいは申請者がバイナリを作成するのに必要なソフトウェアと情報の提供を行う。

- 以上 -

## 1.5.2 License to Use PHASE System Software Terms and Conditions of the PHASE System Software License

PHASE System consortium gives explicit permission for anyone to use any or all of the software contained in the PHASE System program package that is maintained and made publicly available at the Phase System consortium site free of charge, subject to the terms and conditions detailed below.

### 1. Definition of PHASE System Software

PHASE System Software, which is same with“ the PHASE system program packages ”, is any software maintained by PHASE System consortium and developed based on the software products which had been maintained by the Center for Research on Innovative Simulation Software (CISS) at the Institute of Industrial Science, the University of Tokyo and made publicly available at the CISS site until the end of 2012 fiscal year. The PHASE System Software contains all of source programs, object programs, specifications, design specifications, data, implementation results, and instruction manuals, except for third-party software contents contained in the PHASE distribute packages for user convenience, e.g., BLAS, LAPACK, ScaLAPACK, EigenK, EigenExa, and EsmPack, etc.

### 2. Extent of Free Use

Users may use PHASE System Software free of charge to run their own data, and use any results obtained for their own personal use. Users also have the rights to copy, to modify PHASE System Software, to compile and run the modified software, and to use and make public their obtained results.

However, users need to obey the described rule in the following item 3 of this document when to use and make public their results by using their modified PHASE System software. Other conducts, e. g., making a copy (copies) of the PHASE System Software and distributing it (them) to other users, etc., are not allowed except for the cases described in the item 7 of this document. For the other third-party software contents, e.g., BLAS, LAPACK, ScaLAPACK, EigenK, EigenExa and EsmPack, etc, which are contained in the PHASE distribute packages for user convenience, users must obey to the license descriptions in the corresponding software URL sites or manuals, “ license.txt ” s or the source files in directories of BLAS, LAPACK, ScaLAPACK, ligEigen, and EsmPack, or the instruction manuals of the PHASE System Software.

### 3. Rules for Modification

If the user creates a modified version of PHASE System Software by modifying the software itself, by incorporating it into other software, or any other means; then uses it and makes public his or her obtained results, the user is obligated to make public with an explanation detailing how the software was modified, and the user is obligated to transfer the software which contains the modified part(s) to PHASE System consortium. The transferred software may be disclosed by the PHASE System consortium as a part of the PHASE System Software. A date of disclosing the transferred software is decided through a consultation between the transferred user and the PHASE System consortium. When the transferred software is disclosed, the user who transferred the software gives the rights that are given to users of the PHASE System Software to any users according to the description written in the item 2 of this document. The user who transferred the software can hold a copyright of the modified part. Modification of the “ copyright notice ” of a source file contained in the PHASE System Software is prohibited in any reason except to update or add to modification records such as altering the name of the program modifier or the date of modification.

### 4. User Obligations

To publicly acknowledge that results have been achieved using PHASE System Software, users are obligated to clearly display the name, and version, show an appropriate reference or the download URL site. We request that users report any bugs or problems they discover in using the PHASE System Software to PHASE System consortium.

### 5. No Warranty

CISS, PHASE System consortium, and other concerned parties disclaim all warranties with respect to the quality, the performance, or the results of PHASE System Software, either expressed or implied. The user assumes sole responsibility for the use of the PHASE System Software including any damages or losses arising out of the use of the PHASE System software.

### 6. Violations of Terms and Conditions

If a user is found to be in violation of these Terms and Conditions, he or she agrees to immediately pursue any and all steps required by PHASE System consortium to get back into compliance.

### 7. Use for Promoting Popularization by Public Organizations and Companies

If a public organization or a company intends to have rights to distribute PHASE System Software and to give permissions to use the software to third users for promoting popularization of the PHASE System Software, the public organization or the company must file an application with PHASE System consortium before using the PHASE System software. The PHASE System consortium decides if the public organization or the company could have rights to distribute and to give permissions to use, then

submits a report of the decision to “ non-profit-organization of materials science software consortium (NPOMSSC) ” . If both the decisions by the PHASE System consortium and by NPOMSSC are positive, NPOMSSC concludes a contract of license agreement with the applied public organization or the applied company, if NPOMSSC decides to have the contract. The PHASE System consortium compiles and gives executable binary programs of the PHASE System software, or helps with giving information to make executable binary programs to the public organization or the company, after the positive decisions by the PHASE System consortium and NPOMSSC.

## 1.6 PHASE/0 の更新履歴

### PHASE/0 2024.01 2024/06 公開

- band\_symm プログラムを更新しました。詳しくは band\_symm のマニュアルを参照してください。
- ハイブリッド汎関数として Gau-PBE を利用できるようになりました (7.3.1 章)
- X-ray Emission Spectroscopy (XES) のスペクトルを計算できるようになりました (8.10 章)
- 局所バンド構造の計算ができるようになりました (6.5 章)
- 射影バンド機能とバンドアンフォールディング機能を組み合わせて利用できるようになりました (6.8 章)
- フォノンバンドの縦波・横波比率を抽出できるようになりました (9.2.4 章)
- フォノンバンドのアンフォールディングができるようになりました (9.2.6 章)
- deepmd 形式の教師データを出力できるようになりました (9.11 章)
- 高精度な STM 像を得ることができるようになりました (8.2 章)
- 分散並列行列対角化ライブラリー EigenExa とリンクできるようになりました (2.5 章)

### PHASE/0 2023.01 2023/06 公開

- 利用できる拘束条件を追加しました (9.7 章)
- SCF 計算を高速化しました (11.2 章, 4.3.2 章 4.6.2 章)
- 初期波動関数の作成方法を改良しました。一部の収束しづらい問題の収束性が改善します (4.4.6 章)
- 格子最適化の際格子と座標を同時に最適化できるようになりました。この方法を用いることによって、多くの問題で従来よりも少ない計算時間で収束解を得ることができます (9.3.5 章)
- Libxc ライブラリーとリンクできるようになりました (7.11 章)

### PHASE/0 2022.01 2022/12 公開

- バルクの電子バンドを表面ブリルアンゾーンに射影して描画できるようになりました (6.9 章)

- フォノンバンドを原子群に射影したり (9.2.4 章) バルクのフォノンバンドを表面ブリルアンゾーンに射影したり (9.2.5 章) することができるようになりました
- ブロッキングパラメーターを自動調整することができるようになりました (4.3.1 章)
- 剛体ダイナミクス機能を追加しました (9.10 章)
- Energy Density Analysis を行うことができるようになりました (8.16 章)
- コリニア計算のポスト処理としてスピン軌道相互作用を取り込むことができるようにしました (7.13.2 章)
- Distributed-memory FFTW とリンクすることができるようになりました (2.4 章)
- 分子動力学シミュレーションなどを行う際水素との結合を凍結することができるようになりました (9.4.7 章)
- ベーダー解析の補正が旧型式の擬ポテンシャルを用いても行えるようになりました (8.3 章)
- 圧力一定の分子動力学シミュレーションのオプションを追加しました (9.4.6 章)
- PIMD コードのエンジンとして用いることができるようになりました (9.12 章)

#### PHASE/0 2021.02 2022/02 公開

- 原子周囲の局所ポテンシャルの平均値を出力することができるようになりました (8.6 章)
- Dimer 法が使えるようになりました (9.6 章)
- ランジュバン熱浴が使えるようになりました (9.4.5 章)
- 計算中に一部計算条件を変更することができるようになりました (3.3.6 章)
- XANES 計算機能において  $k$  点並列が使えるようになりました (8.9 章)
- 富岳及び FX 系マシンに対応しました (Makefile を同梱しています)

#### PHASE/0 2021.01 2021/09 公開

- 帯電欠損状態評価機能を追加しました。 (8.7 章)
- Methfessel-Paxton スメアリングに対応しました。 (4.4.3 章)
- 高精度な局所状態密度計算機能を追加しました。 (6.2.5 章)
- 高精度 XPS 計算機能を追加しました。 (8.8 章)
- 新しい構造最適化手法を追加しました。 (4.9.1 章)
- 機械学習ポテンシャル作成支援機能を追加しました。 (9.11 章)

#### PHASE/0 2020.01 2020/12 公開

- バンドアンフォールディング計算機能を追加しました (6.7 章)
- 射影バンド構造計算機能を追加しました (6.4 章)
- NEB 法を改良しました (9.5 章)
- DFT+U 法を改良しました (7.2 章)



- 構造最適化手法として、FIRE 法を追加しました (5.4.1 章)
- 一部の原子のみを対象とする振動解析が行えるようになりました (9.1.4 章)
- 全体的なハンドリングの向上を図りました
- 推奨擬ポテンシャルを自動的に選定できるようになりました (3.2.3 章, 11.5.1 章)
- 並列パラメーターを自動的に選定できるようになりました (3.3.2 章)
- 入力パラメーターファイルにおいて、二項演算による数値指定が可能となりました (4.1.5 章)
- 必須設定項目を減らしました (元素指定 4.5.3 章, 電荷密度のカットオフエネルギー 4.4.1 章, k 点サンプリング 4.4.3 章 など)
- “密度” による k 点メッシュ指定対応しました (4.4.3 章)
- 異なるカットオフエネルギーで出力された波動関数・電荷密度データを読み込むことができるようになりました (4.4.7 章)
- ログファイルにエンドマークが出力されるようになりました (3.4.3 章)
- open core 法が使えるようになりました (7.12 章)
- 状態密度図作成用の新しいスクリプトを追加しました (11.4.6 章)
- 一部計算機能の高速化/省メモリ化を実施しました
  - 誘電関数計算
  - 固定電荷計算
  - ストレステンソル計算
  - 非局所ポテンシャル計算
- SX-Aurora TSUBASA 用の Makefile を追加しました (Makefile.Aurora; 2 次元版のみ)

#### PHASE/0 2019.02 2020/03 公開

- 座標データを別ファイルで指定できるようにしました (4.5.8 章)
- 有限電場機能を追加しました (8.12 章)
- PBESol 汎関数に対応しました (7.9 章)
- メタ GGA に対応しました (7.10 章)
- ハイブリッド汎関数法によるバンド構造計算に対応しました (7.3.4 章)
- チェックポイントファイルが出力できるようにしました (3.3.5 章)
- 四重極子計算機能に対応しました (8.9.8 章)
- Bader 解析に適した電荷密度を出力できるようになりました (8.3 章)
- 格子最適化の振る舞いを改善しました (9.3.4 章)
- 入力ファイル正誤チェックツールを追加しました (11.4.13 章)

#### PHASE/0 2019.01 2019/04 公開

- 分子動力学シミュレーション機能を改良しました。
  - Nose-Hoover chain 法が使えるようになりました (9.4.5 章)
  - "温度プロファイル"を設定することができるようになりました (9.4.5 章)
  - 原子群をある領域に閉じ込めることができるようになりました
- BoltzTraP に対応しました (8.15 章)
- DFT-D3 法に対応しました (7.6 章)
- ストレステンソル補正機能を改良しました。
- ASL の FFTW ラッパーが使えるようになりました。

#### PHASE/0 2018.01 2018/08 公開

- 以下の機能が三次元版で利用できるようになりました
  - ベリー位相計算機能
  - PDOS
  - 固定電荷計算
- 3D 版に、低並列で利用する場合の高速化のオプションを追加しました
- Atomic Simulation Environment (ASE) 用の Python スクリプトを追加しました。
- SC-DFT 法に対応しました (7.4 章)
- ハイブリッド汎関数法を高速化しました。
- PAW 法に非球面積分のオプションを追加しました (7.1.4 章)
- ESM 法を高速化しました。
- 不具合を修正しました。

#### PHASE/0 2017.01 2018/02 公開

- 圧力一定の分子動力学シミュレーション法を実装しました (9.4.6 章)
- 3 軸並列版にストレステンソル, vdW-DF 計算機能を加えました。
- ボルン有効電荷を簡単に計算できるようにしました (8.11 章)
- 双極子補正機能に対応しました (7.8 章)
- 対称化プログラム (band\_symm) を更新しました。
- 不具合を修正しました。

#### PHASE/0 2016.01 2017/05 公開

- 化学ポテンシャル一定のシミュレーション法を実装しました (9.9 章)
- ハイブリッド汎関数計算機能を高速化しました。(3 軸並列版)
- 不具合を修正しました。



**PHASE/0 2015.01 2015/10 公開**

- ELNES / XANES 解析機能を実装しました (8.9 章)
- 構造を群論に基づいて簡約化するプログラム band\_symm を追加しました。
- 計算事例を追加しました。(スピン軌道相互作用をとりいれたバンド構造計算および XANES 解析計算)
- PAW 法の不具合を修正しました。この修正によって、系によっては以前よりも収束性が向上しました (sw\_PAW=on で DFT+U あるいは GGA+U 法を使っている場合、以前の版ではこの版よりも全エネルギーが高くなる場合があります)。

**PHASE/0 2014.03 2014/12 公開**

- ハイブリッド汎関数計算機能を高速化・省メモリー化しました。(2 軸並列版)
- vdW-DF 計算機能を高速化しました。(2 軸並列版)
- 非局所ポテンシャルの実空間積分機能を 3 軸並列 (G 点並列) 版に実装しました。
- 波動関数予測機能を 3 軸並列 (G 点並列) 版に実装しました。

**PHASE/0 2014.02 2014/07 公開**

- ESM 法を 3 軸並列 (G 点並列) 版に実装しました。
- ハイブリッド汎関数の使用方法を改善しました。
- ハイブリッド汎関数の計算機能を改良しました。ハイブリッド汎関数の計算において、波動関数ソルバー pdavidson 法と pkosugi を使用可能にしました。
- 不具合を修正しました。
- マニュアルを改訂しました。

**PHASE/0 2014.01 2014/04 公開**

- 波動関数ソルバー、電荷密度混合法の自動設定機能を追加しました (4.8 章)
- 構造更新時の波動関数、電荷密度の予測機能を追加しました (4.9.3 章)
- 時間依存型密度汎関数法計算を追加しました (10.6 章)
- 有効遮蔽体 (ESM) 法等の計算機能のインターフェースを追加しました (7.7 章)
- 格子最適化機能等を追加しました (9.3 章)
- 仕事関数の計算機能を追加しました (8.5 章)
- 波動関数ソルバー (修正 Davidson 法等) を改良 (高速化) しました。
- 汎関数の計算機能を改良 (高速化) しました。
- 相互作用の計算機能を改良 (高速化) しました。
- 系の計算、スピン軌道相互作用計算機能を追加しました (7.13 章)
- 原子配置のチェック機能を追加しました。
- 構造最適化機能に CG 法の改良版を追加しました。

- 計算機能を改良しました。
- 非局所ポテンシャルや欠損電荷の演算を実空間で行うことができるようにしました (4.4.8 章)
- 誘電応答解析プログラム UVSOR を統合しました。
- 3 軸並列 (G 点並列) 版の機能を拡充しました。
- 不具合を修正しました。

#### バージョン 11.00 2012/06 公開

- 新しい波動関数ソルバーを導入しました。
- ハイブリッド汎関数の計算機能を改良しました (7.3 章) ウルトラソフト擬ポテンシャル対応、k 点を間引いた計算対応など
- 構造最適化機能の GDIIS、BFGS 法の継続計算に対応しました。
- ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた局所状態密度計算を高速化しました。
- 構造最適化、分子動力学法計算の計算中における状態密度、電荷密度の出力に対応しました。
- 多くの不具合を修正しました。
- 3 軸並列 (G 点並列) 版を公開しました。

#### バージョン 10.01 2011/08 公開

- スピンを考慮している系の収束性が向上しました。
- GGA に関する不具合を修正しました。この修正によって、従来のバージョンと全エネルギーの絶対値は一致しなくなります。

#### バージョン 10.00 2011/06 公開

- 電子状態計算の収束性が向上しました。
- PAW 法に対応しました (7.1 章)
- メタダイナミクスに対応しました (9.8 章)
- van der Waals 密度汎関数のセルフコンシステントな実装を行いました (7.5 章)
- 構造最適化に BFGS 法が利用できるようになりました。
- PHASE TOOLS に新たなスクリプトを加えました (11.4.12 章)
- 擬ポテンシャルの読み込みに関する不具合を修正しました。この修正によって、従来のバージョンと全エネルギーの絶対値は一致しなくなります。

#### バージョン 9.00 2010/06 公開

- キャッシュチューニング、BLAS 化をさらに進め、高速化を行いました。
- ファンデルワールス相互作用を考慮することができるようになりました (7.5 章)
- 自由エネルギー計算が行えるようになりました (9.7 章)
- DFT+U 法を利用して、バンド構造の計算ができるようになりました (7.2 章)

- ハイブリッド汎関数が利用できるようになりました (7.3 章)

バージョン 8.01 2010/03 公開

- BLAS を利用した高速化に対応しました。

バージョン 8.00 2009/06 公開

- 拘束条件付きの動力学を追跡する機能が追加されました (9.7 章)
- DFT+U 法による構造最適化/分子動力学シミュレーションに対応しました (7.2 章)

## 1.7 PHASE/0 の引用

PHASE/0 を利用して成果（論文発表など）をあげた場合には、コードを使用したことを記載すると共に、以下の文献の引用をお願いいたします。

- 共通に引用

<https://azuma.nims.go.jp/>

Takahiro Yamasaki, Akiyoshi Kuroda, Toshihiro Kato, Jun Nara, Junichiro Koga, Tsuyoshi Uda, Kazuo Minami, and Takahisa Ohno, "Multi-axis Decomposition of Density Functional Program for Strong Scaling up to 82,944 Nodes on the K Computer: Compactly Folded 3D-FFT Communicators in the 6D Torus Network" Computer Physics Communications 244, 264-276 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.04.008>

- 誘電関数計算機能（旧 UVSOR）を利用した場合

Tomoyuki Hamada and Takahisa Ohno, "First-Principles Broadband Dielectric Spectroscopy" Journal of the Australian Ceramic Society, vol. 47, pp.61-64 (2011)

## 1.8 HISTORY

The original version of this set of the computer programs "PHASE" was developed by the members of the Theory Group of Joint Research Center for Atom Technology (JRCAT), based in Tsukuba, in the period 1993-2001. The names of the contributors to the original version are Hideki Katagiri, Koichi Kato, Tsuyoshi Miyazaki, Yoshitada Morikawa, Hideaki Sawada, Toshihiro Uchiyama, Tsuyoshi Uda, and Takahiro Yamasaki.

These contributors has agreed with that the Institute of Industrial Science (IIS), the University of Tokyo, distributes this program as a free software.

Since 2002, this set has been tuned and new functions have been added to it as a part of the national project "Frontier Simulation Software for Industrial Science (FSIS)", which is supported by the IT program of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) of Japan. The program was developed further mainly by T. Yamasaki. T. Uda, Takenori Yamamoto, Hideaki Tsukioka, Masakuni Okamoto, Hideo Mizouchi, Kiyoshi Betsuyaku, and Kazuki Mae contributed to the improvement of the code. The tetrahedron interpolation codes developed by Noriaki Hamada, Akira Yanase, and Kiyoyuki Terakura was included. The symmetrization code developed by A. Yanase and N. Hamada was also included. The manual and tutorial were written by Makoto Itoh with the cooperation by Mineo Saito, H. Tsukioka, T. Yamamoto, and T. Yamasaki. The sample calculations were prepared by T. Yamamoto, H. Tsukioka, and Hiroyoshi Momida.

Since 2006, this program set has been developed as a part of the national project " Revolutionary Simulation Software (RSS21) ", which is supported by the next-generation IT program of MEXT of Japan. Since 2008, this program set has been developed as a part of the national project " Research and Development of Innovative Simulation Software ", which is supported by the next-generation IT program of MEXT of Japan.

Since 2013, this program set has been further developed centering on PHASE System Consortium.

The activity of development of this program set has been supervised by Takahisa Ohno.

## 1.9 CONTACT ADDRESS

PHASE System Consortium

E-mail: [phase\\_system@nims.go.jp](mailto:phase_system@nims.go.jp) URL <https://azuma.nims.go.jp>

## 第2章 PHASE/0 のインストール

PHASE/0 をインストールする方法を説明します。個別の環境についてのインストール方法について [この GitHub](#) のページにも情報があります。

### 2.1 動作環境

PHASE/0 は、PC から最先端のスーパーコンピュータの様々な計算機環境で動作します。

PHASE/0 プログラムは Fortran (Fortran90 および FORTRAN77) と C で記述されています。これらのコンパイラが使える計算機システムが必要です。並列計算をする場合には MPI ライブラリがインストールされている必要があります。

必要 (利用可能) なソフトウェア、ライブラリ

- Fortran90 コンパイラ、C コンパイラ (必須)
- MPI ライブラリ (並列計算に必須)
- 行列演算ライブラリ LAPACK, BLAS (オプション)
- FFT ライブラリ FFTW (オプション)
- Perl (オプション)・・・PHASE ツールで必要
- Gnuplot (オプション)・・・PHASE ツールで必要
- Python (オプション)・・・PHASE ツール, ASE で必要

PHASE の動作確認を行っている計算機環境を以下に示します。

PHASE/0 が動作する主な計算機環境

| 計算機環境                 | コンパイラー                      | 利用可能ライブラリ                           |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Linux                 | GNU Compiler Intel Compiler | LAPACK, BLAS, ScaLAPACK, MKL, FFTW3 |
| macOS (Apple Silicon) | GNU Compiler                | LAPACK, BLAS, ScaLAPACK, FFTW3      |
| NEC SX Series         | Fortran90/SX                | Mathkeisan(LAPACK) ASL(FFT)         |
| Fujitsu FX1000, FX700 | Fujitsu Compiler            |                                     |

- MPI ライブラリは、OpenMPI, IntelMPI, SGI MPT などに対応しています。
- MKL の FFTW3 ラッパーを介して MKL の FFT を利用することもできます。
- ASL の FFTW3 ラッパーを介して ASL の FFT を利用することもできます。

## 2.2 2次元版および3次元版について

PHASE/0 は、バンドおよび  $k$  点の 2 軸で並列化を施した 2 次元版と、バンド、 $k$  点に加え  $G$  点の並列軸を加えた 3 次元版があります。低並列時では 2 次元版の方が高速に動作することが多いですが、高並列時は 3 次元版に軍配があります。ただし、一部機能は 2 次元版でしか利用することはできません。

## 2.3 インストール方法

Linux 環境を例にしてインストール方法を説明します。ここでは、Linux 環境に Intel Fortran compiler がインストールされていることを想定します。別のコンパイラを利用する場合はコンパイラの選択のときに、そのコンパイラを選択してください。また、MPI ライブラリとして、OpenMPI を使用することを仮定しています。プログラムモデルの選択のときに「Serial」を選択すれば MPI ライブラリを使用しないでプログラムを作成することもできます。

まず、PHASE/0 パッケージ phase0\_2024.01.tar.gz を PHASE/0 をインストールするディレクトリに展開してください。

```
$ tar xzf phase0_2024.01.tar.gz
```

ディレクトリ phase0\_2024.01 に移り、インストーラーを実行してください (2 次元版は install.sh, 3 次元版は install\_3d.sh ; 以下は 2 次元版の例)

```
$ cd phase0_2024.01
```

```
$ ./install.sh
```

```
=== PHASE installer ===
```

```
Do you want to install PHASE? (yes/no) [yes]
```

インストールするかどうか聞いてきますので、何も入力せずに Enter キーを押してください。

```
Supported platforms
```

```
0) GNU Linux (IA32)
1) GNU Linux (EM64T/AMD64)
2) NEC SX Series
x) Exit
```

```
Enter number of your platform. [0]
```

対応する環境の一覧が表示されますので、「GNU Linux (EM64T/AMD64)」に対応する 1 を入力して、Enter キーを押してください。

```
Supported compilers
```

```
0) GNU compiler collection (gfortran)
1) Intel Fortran compiler
x) Exit
```

```
Enter number of a desired compiler. [0]
```

対応するコンパイラーの一覧が表示されますので、「Intel Fortran compiler」に対応する 1 を入力して、Enter キーを押してください。

```
Supported programming-models
0) Serial
1) MPI parallel
x) Exit
Enter number of a desired programming-model. [0]
```

対応するプログラムモデルの一覧が表示されますので、「MPI parallel」に対応する 1 を入力して、Enter キーを押してください。

```
Supported MPI libraries
0) Open MPI
1) SGI MPT
2) Intel(R) MPI
x) Exit
Enter number of a desired MPI library. [0]
```

対応する MPI ライブラリの一覧が表示されますので、「Open MPI」に対応する 0 を入力して、Enter キーを押してください。

```
Supported BLAS/LAPACK
0) Netlib BLAS/LAPACK
1) Intel Math Kernel Library (MKL)
x) Exit
Enter number of a desired library. [0]
```

対応する BLAS/LAPACK ライブラリの一覧が表示されますので、「Netlib BLAS/LAPACK」に対応する 0 を入力して、Enter キーを押してください。

```
Supported FFT libraries
0) Built-in FFT subroutines
1) FFTW3 library
x) Exit
Enter number of a desired library. [0]
```

対応する FFT ライブラリの一覧が表示されますので、「Built-in FFT subroutines」に対応する 0 を入力して、Enter キーを押してください。

```
Do you want to edit the makefile that has been generated? (yes/no/exit) [no]
```

作成された Makefile を編集するかどうか聞いてきます。Makefile の確認や編集を行う必要がなければ、何も入力せずに Enter キーを押してください。

```
Do you want to make PHASE now? (yes/no) [yes]
```

PHASE のコンパイルとインストールを開始するかどうか聞いてきます。何も入力せずに Enter キーを押して、PHASE のコンパイルとインストールを始めてください。

```
PHASE was successfully installed.
Do you want to check the installed programs? (yes/no) [no]
```

PHASE が正常にインストールされたことを告げるメッセージの後、プログラムのテスト計算を実行するかどうか聞いてくるので、必要があれば yes を入力し、Enter キーを押してください。テスト計算をしないならば、no を入力して Enter キーを押してください。テスト計算を実行して以下のような出力が得られれば問題ありません。

```
Do you want to check the installed programs? (yes/no) [no]
yes
Checking total-energy calculation.
Total energy : -7.897015156331 Hartree/cell
Reference    : -7.897015156332 Hartree/cell
Checking band-energy calculation.
Valence band maximum : 0.233846 Hartree
Reference            : 0.233846 Hartree
```

MPI プログラムの実行に用いる `mpirun` や `mpiexec` などのコマンドを用いて実行します。

`$HOME/phase0_2024.01/bin` を環境変数 `PATH` に追加しておく、PHASE/0 のプログラムのパスを指定せずに実行でき便利です。

Bourne shell(ボーンシェル) 系であれば、`$HOME/.bashrc` などに `PATH` を記述します。

```
export PATH=$HOME/phase0_2024.01/bin:$PATH
```

C shell(シーシェル) 系であれば、`$HOME/.cshrc` に `PATH` を記述します。

```
setenv PATH $HOME/phase0_2024.01/bin:$PATH
```

MPI ライブラリの `bin` ディレクトリにも必ずパスを通すようにしてください。

Bourne shell(ボーンシェル) 系であれば、`$HOME/.bashrc` などに `PATH` を記述します。

```
export PATH=$HOME/openmpi/bin:$PATH
```

C shell(シーシェル) 系であれば、`$HOME/.cshrc` に `PATH` を記述します。

```
setenv PATH $HOME/openmpi/bin:$PATH
```

以下のようにして、PHASE を実行します。

```
$ mpirun -np 2 phase ne=1 nk=2
```

### **gfortran** を用いる場合の注意点

Fortran コンパイラとしてバージョン 10 以上の `gfortran` を用いる場合、上述の `install.sh` スクリプトを用いた方法は失敗します。`src_phase/Makefile` を編集する必要があります。

```
F90 = mpif90 -m64
```

この行に `-fallow-argument-mismatch` という文字列を追加したのちに `make` コマンドを実行してください。



## 2.4 Distributed-memory FFTW とリンクする方法 (バージョン 2022.01 以降)

3次元版 PHASE/0 を [Distributed-memory FFTW ライブラリー](#) とリンクし、MPI 並列 FFT の処理をこのライブラリーに任せることができます。MPI 並列 FFT の処理は 3次元版の PHASE/0 に組み込まれており、3次元 FFT の 2軸を面とみなし分割する仕組みとなっています。これに対し Distributed-memory FFTW は 1軸を分割します。したがって PHASE/0 内蔵の並列 FFT の方がスケーラビリティが高いのですが、系の形状やカットオフエネルギー、G 点並列数によっては 1軸分割の方が通信が少なくなる場合があります。そのような場合に利用するとより高速な計算を実現することができます。

リンクする方法は環境などによって異なります。ここでは [Intel MKL に付属する distributed-memory FFTW](#) とリンクする方法を紹介します。

まずはラッパーをコンパイルします。ここではホームディレクトリーの下に `mk1` というディレクトリーにインストールする前提のコマンドを紹介します。

```
cp -r $MKLROOT/interfaces/fftw3x_cdft .
cd fftw3x_cdft
make libintel64 MKLROOT=$MKLROOT INSTALL_DIR=$HOME/mk1
```

Makefile を以下のように編集します。

- `CPPFLAGS = -D_USE_DATE_AND_TIME_ ...` に `-DMPI_FFTW` を追加
- `--start-group ... ${MKLHOME}/libmkl_sequential.a ...` に `${HOME}/mk1/libfftw3x_cdft_lp64.a ${MKLHOME}/libmkl_cdft_core.a` を追加

環境変数 `CPATH` に `fftw` のインクルードディレクトリーを追加します。

```
export CPATH=$MKLROOT/include/fftw:$CPATH
```

この状態で `make clean;make` とすると distributed-memory FFTW を利用することのできるバイナリーを得ることができます。

デフォルトの状態では内蔵の並列 FFT を用います。Distributed-memory FFTW を使う場合は以下のような設定を施します。

```
control{
    sw_mpi_fftw = on
}
```

## 2.5 EigenExa とリンクする方法 (バージョン 2024.01 以降)

3次元版 PHASE/0 を [EigenExa](#) とリンクし、分散並列による行列対角化をこのライブラリーに任せることができます。PHASE/0 の標準的な分散並列行列対角化ライブラリーは ScaLAPACK ですが、計算機アーキテクチャーや問題規模、並列数によっては EigenExa の方が高速に動作する場合があります。

リンクする方法は環境によって異なります。ここでは、MPI としてインテル MPI、コンパイラーとしてインテル Fortran コンパイラー・クラシックを用いた例を紹介します。

まずは EigenExa をコンパイルします。上記のサイトから最新版をダウンロードし、README.md ファイルの指示に従ってコンパイルします。

```
tar -zxvf EigeExa-2.12.tar.gz
cd EigenExa-2.12
./bootstrap
./configure
make install
```

インテル MPI の環境が設定されている場合、自動的にそれが選択されます。

Makefile に以下のような編集を施す必要があります。

- CPPFLAGS = -D\_USE\_DATE\_AND\_TIME\_ ... に -DUSE\_EIGENLIB -DEIGEN\_EXA\_2\_9 を追加します
- LIBS から始まる行に EigenExa のライブラリーを次のように指定します LIBS = -L\$(HOME)/EigenExa-2.12/lib -lEigenExa ...
- OpenMP を有効にするため、コンパイラーオプションに -qopenmp を加えます。F90 = mpiifort -qopenmp LINK = mpiifort -qopenmp
- ESM を有効にしている場合、libesm.a の次の行における -D\_\_MPI\_\_ という文字列を -D\_\_OPENMP に差し替えます

環境変数 CPATH に EigenExa のインクルードディレクトリーを追加します。

```
export CPATH=$(HOME)/EigenExa-2.12/include:$CPATH
```

この状態で make clean;make とすると EigenExa を利用することのできる実行可能ファイルを得ることができます。

デフォルトの状態では ScaLAPACK を用います。EigenExa を使う場合は以下のような設定を施します。

```
wavefunction_solver{
  submat{
    eigen_exa{
      sw_eigen_exa = on
    }
  }
}
```

また、実行する前に環境変数 LD\_LIBRARY\_PATH に EigenExa のライブラリーファイルが配置されているディレクトリーを指定する必要があります。

```
export LD_LIBRARY_PATH=$(HOME)/EigenExa-2.12/lib:$LD_LIBRARY_PATH
```

さらに、環境変数 OMP\_NUM\_THREADS によって MPI 並列数や利用可能なコア数を勘案しながら適切なスレッド並列数を指定します。

```
export OMP_NUM_THREADS=2
```

なお、EigenExa は Intel oneAPI 2024 年版以降に同梱されているインテル MPI とコンパイラーではコンパイルできなくなっているようです。2023 年版以下のバージョンを用いるようにしてください。また、EigenExa と k 点並列を同時に利用することはできません。

## 第3章 PHASE/0 の基本的な利用方法

ここでは、PHASE/0 の基本的な利用方法を説明します。計算の手順を優先的に説明するために、詳細な説明は省いています。詳細な説明が必要な部分については3章以降を参照してください。

この章以降については PHASE/0 をインストールしていることを前提とします。PHASE/0 のインストールについては2章を参考にしてください。

### 3.1 PHASE/0 の計算手順の概要

PHASE/0 に含まれるプログラム phase で計算を実行するための大まかな手順は以下のようになっています。

1. 入力データの準備
2. 計算の実行
3. 計算結果の確認
4. 計算結果の解析、可視化

プログラム ekcal による計算は、phase で SCF 計算を収束させ電荷密度分布ファイルを出力したのちに行います。

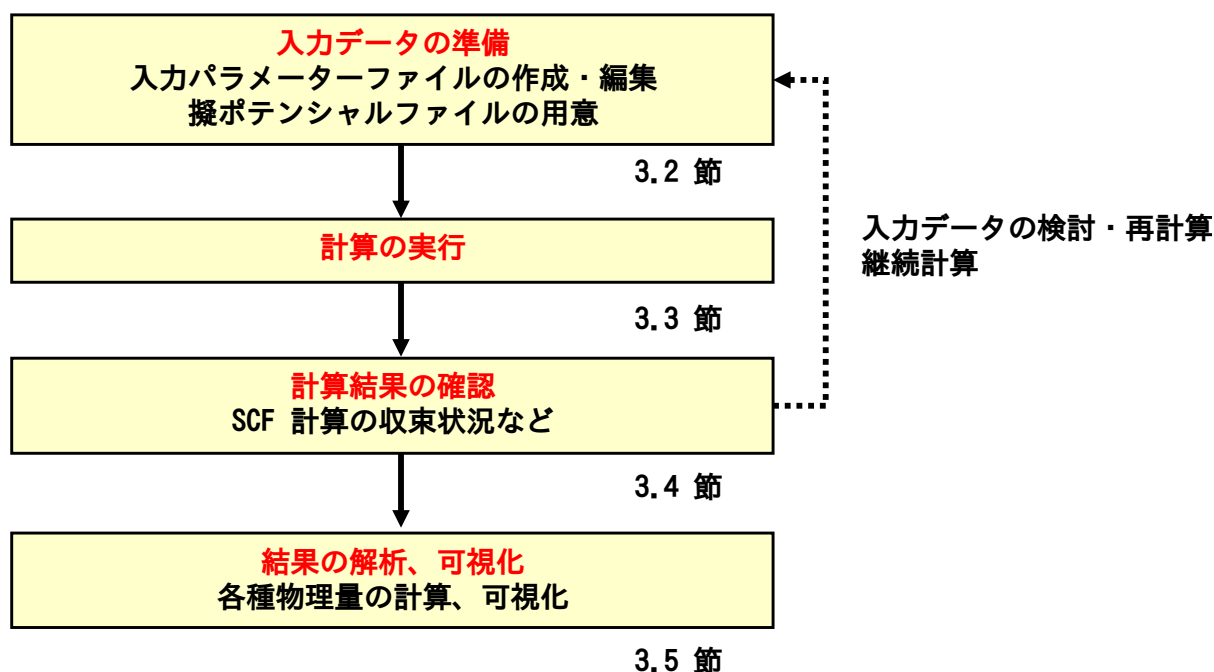


図 3.1: PHASE を用いた電子状態計算の手順の概要

## 3.2 入力データの準備

### 3.2.1 計算に最低限必要なファイル

PHASE 計算を実行するために最低限必要なファイルは、入力パラメータ・ファイルと擬ポテンシャル・ファイルの 2 つです。これらのファイルを用意して実行ディレクトリに置いてください。

ファイル名を変更したい場合やファイルを実行ディレクトリ以外に置きたい場合は、入出力ファイル設定ファイル `file_names.data` も用意してください。

入力データ

| ファイル        | 概要  |
|-------------|---|
| 入力パラメータファイル | <p>「どのようなモデル（原子配置など）に対して、どのような計算を行うか」を指定するファイルです。デフォルトのファイル名は <code>nfinp.data</code> です。</p> <p>既定値を多用したシンプルな入力については <a href="#">3.2.2 章</a> で解説します。高度な利用が可能となる詳細な解説については <a href="#">4 章</a> を参照してください。また、具体的な利用例については <a href="#">5 章</a>、そのほか具体的な機能の利用の仕方については <a href="#">6 章</a> <a href="#">7 章</a> <a href="#">8 章</a> <a href="#">9 章</a> <a href="#">10 章</a> を必要に応じて参照してください。</p>  |
| 擬ポテンシャルファイル | <p>各元素の擬ポテンシャルのファイルです。詳細については <a href="#">3.2.3 章</a> で解説します。</p> <p>利用する元素に応じてあらかじめ用意（ダウンロードまたは作成）しておく必要があります。デフォルトのファイル名は下記の通りです。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>バージョン 2019.02 以前： <code>pot.01</code>, <code>pot.02</code>, ...</li> <li>バージョン 2020.01 以降： <a href="#">3.2.3 章</a> の説明に従って決まるファイル名</li> </ul> <p>デフォルトファイル名を使用しない場合には <code>file_names.data</code> ファイルでファイル名を設定してください。</p> <p>最大で 16 種まで設定可能です。</p> |

入出力ファイル設定ファイル

|                              |  |
|------------------------------|--|
| <code>file_names.data</code> | <p>ファイル名の指定に利用するファイルです。無くても PHASE を使用することは可能です。その場合は全てのファイル名が既定値となります。このファイルを使用することにより、i) ファイル名、ii) ファイルの置き場所をユーザーが自由に設定することが可能となります。このファイルを使用する場合は、必ずこのファイル名で（変更不可）実行ディレクトリに置く必要があります。詳細については <a href="#">3.2.4 章</a> で解説します。</p> |
|------------------------------|--|

### 3.2.2 入力パラメータファイル : **nfinp.data** (簡略版)

入力パラメータファイル (nfinp.data) は、計算系 (原子構造) や計算手法・計算条件の計算パラメータの設定を行います。入力パラメータファイルの詳細については、4 章を参照ください。多くのパラメータにはデフォルト値が設定されていますので、それらを利用することによりユーザーが最低限指定しなけければいけない部分は非常に少なくできます。ここではほぼ最小限の入力パラメータファイルについて説明します。

#### 入力パラメータファイル例

入力パラメータファイルは、タグ (キーワード) と中括弧 { } で囲まれたブロックの階層構造となっています。計算パラメータについては、ブロック内でキーワードと値で指定します。

Si ダイヤモンド結晶 (2 原子) の電子状態計算を行う場合の基本的な計算条件を記述した入力ファイル例です。

```
control{
  condition = initial
  cpumax = 86400 sec
  max_iteration = 10000
}
accuracy{
  cutoff_wf = 25.0 rydberg
  cutoff_cd = 100.0 rydberg
  num_bands = 8
  ksampling{
    method = monk
    mesh{
      nx = 10
      ny = 10
      nz = 10
    }
  }
  initial_wavefunctions = atomic_orbitals
  initial_charge_density = atomic_charge_density
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1e-10
    succession = 3
  }
  force_convergence{
    max_force = 0.001 hartree/bohr
  }
}
structure{
  element_list{
    #tag element atomicnumber
    Si 14
  }
  unit_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 0 2.732299538 2.732299538
    b_vector = 2.732299538 0 2.732299538
    c_vector = 2.732299538 2.732299538 0
  }
  unit_cell_type = bravais
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz mobile

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

        Si 0.125 0.125 0.125 0
        Si -0.125 -0.125 -0.125 0
    }
    coordinate_system = internal
}
}
wavefunction_solver{
    solvers{
        #tag sol till_n prec cmix submat
        pdavidson 1 on 1 on
        rmm3 -1 on 1 on
    }
    rmm{
        edelta_change_to_rmm=5e-5
    }
}
charge_mixing{
    mixing_methods{
        #tag no method rmxs rmxe istr prec nbmix
        1 pulay 0.40 0.40 3 on 15
    }
}
}
Postprocessing{
    dos{
        sw_dos = ON
        deltaE = 1.e-4 hartree
    }
    charge{
        sw_charge_rspace = ON
        filetype = cube !{cube|density_only}
        title = "This is a title line for the bulk Si"
    }
}
}

```

最上位のブロックは、以下のものがあります。

|                          |                   |
|--------------------------|-------------------|
| control ブロック             | 全体的な計算条件の設定       |
| accuracy ブロック            | 計算精度の設定           |
| structure ブロック           | 原子構造の設定           |
| wavefunction_solver ブロック | 波動関数ソルバーの設定       |
| charge_mixing ブロック       | 電荷密度混合法の設定        |
| structure_evolution ブロック | 構造最適化、分子動力学法計算の設定 |
| postproccesing ブロック      | 後処理の設定            |
| printlevel ブロック          | ログ出力の設定           |

以下の節で、各ブロックの入力パラメータを簡単に説明します。

## Control ブロック

control ブロックでは、計算全体の制御に関するパラメータを指定します。

```
control{
  condition = initial
  cpumax = 86400 sec
  max_iteration = 10000
}
```

|               |   |
|---------------|---|
| condition     | 最初の計算、継続（リスタート）計算、電荷を固定した計算などの計算モードを指定します。initial は最初の計算、continuation は継続計算になります。 |
| cpumax        | 計算時間（計算を打ち切る時間）を指定します。  |
| max_iteration | SCF 計算を打ち切るイタレーション数を指定します。  |

## Accuracy ブロック

accuracy ブロックでは、計算精度に関するパラメータを指定します。

```
accuracy{
  cutoff_wf = 25.0 rydberg
  cutoff_cd = 100.0 rydberg
  num_bands = 8
  ksampling{
    method = monk
    mesh{
      nx = 10
      ny = 10
      nz = 10
    }
  }
  initial_wavefunctions = atomic_orbitals
  initial_charge_density = atomic_charge_density
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1e-10
    succession = 3
  }
  force_convergence{
    max_force = 0.001 hartree/bohr
  }
}
```

|                |                            |
|----------------|----------------------------|
| cutoff_wf      | 波動関数の<br>カットオフエネルギーを指定します。 |
| cutoff_cd      | 電荷密度のカットオフエネルギーを指定します。     |
| num_bands      | 計算するバンド数を指定します。            |
| ksampling ブロック | k 点サンプリングを指定します。           |

次のページに続く

表 3.1 – 前のページからの続き

|                        |   |
|------------------------|---|
| method                 | k 点サンプリングの方法を指定します。monk は Monkhorst-Pack 法 [Monkhorst76] によるサンプリングです。           |
| mesh                   | 逆空間の分割数を指定します。  |
| initial_wavefunctions  | 波動関数の初期値の計算方法を指定します。<br>atomic_charge_density は、擬ポテンシャルファイルの原子の電荷密度から初期値を計算します。 |
| scf_convergence ブロック   | エネルギーによる SCF 計算の収束判定条件を指定します。   |
| delta_total_energy     | エネルギーの変化量の閾値を指定します。エネルギーの変化量が、この閾値より小さい場合、SCF 計算は収束したと判定します。                    |
| force_convergence ブロック | 原子に働く力による SCF 計算の収束判定条件を指定します。  |
| max_force              | 原子に働く力の最大値の閾値を指定します。原子に働く力の最大値が、この閾値より小さい場合、SCF 計算は収束したと判定します。                  |

## Structure ブロック

入力パラメーターファイルにおいて原子配置を指定する方法

structure ブロックでは、原子構造を指定します。

```

structure{
  element_list{
    #tag element atomicnumber
    Si 14
  }
  unit_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 0 2.732299538 2.732299538
    b_vector = 2.732299538 0 2.732299538
    c_vector = 2.732299538 2.732299538 0
  }
  unit_cell_type = bravais
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz mobile
      Si 0.125 0.125 0.125 0
      Si -0.125 -0.125 -0.125 0
    }
    coordinate_system = internal
  }
}

```



|                   |  |
|-------------------|--|
| element_list ブロック | 計算する系の元素のリストを指定します。<br>この例では、元素は Si (シリコン)、その原子番号が 14 であることを意味しています。                                       |
| unit_cell ブロック    | ユニットセルのサイズ、形状を指定します。<br>#units angstrom は、単位がオングストロームを意味します。<br>a_vector、b_vector、c_vector は、格子ベクトルを指定します。 |
| atom_list ブロック    | 元素と座標を指定します。<br>この例では、Si 原子が 2 個あり、その内部座標が 0.125, 0.125, 0.125 としています。                                     |
| coordinate_system | 原子座標系を指定します。<br>internal は、ユニットセルを基準とした内部座標系であることを意味しています。   |

入力パラメーターファイルとは異なるファイルで原子配置を指定する方法 (バージョン 2019.02 以降)

PHASE/0 バージョン 2019.02 以降のバージョンにおいては、入力パラメーターファイルとは異なるファイルから原子配置を指定する方法が利用できます。詳しくは [4.5.8 章](#) を参照してください。

### Wavefunction\_solver ブロック

wavefunction\_solver ブロックでは、波動関数の更新方法に関するパラメータを指定します。

```
wavefunction_solver{
  solvers{
    #tag sol till_n prec cmix submat
    pdavidson 1 on 1 on
    rmm3 -1 on 1 on
  }
  rmm{
    edelta_change_to_rmm=5e-5
  }
}
```

|                      |   |
|----------------------|---|
| solvers ブロック         | 波動関数ソルバーを指定します。<br>この例では、最初の波動関数ソルバーは pdavidson 法、2 番目の波動関数ソルバーは RMM 法としています。 |
| rmm ブロック             |   |
| edelta_change_to_rmm | 波動関数ソルバーを RMM 法に変更する閾値を指定します。ここで指定する値よりもエネルギーの変化量が小さくなると RMM 法に移行します。         |

## Charge\_mixing ブロック

charge\_mixing ブロックでは、電荷密度の更新方法（混合方法）に関するパラメータを指定します。

```
charge_mixing{
  mixing_methods{
    #tag no method rmxs rmxe istr prec nbmix
    1 pulay 0.40 0.40 3 on 15
  }
}
```

### mixing\_methods ブロック

電荷密度の更新方法（混合方法）を指定します。  
この例では pulay 法 [Pulay80] を指定しています。  
この他に broyden2 法 [Broyden65] , simple mixing  
法を指定することができます。

## Postprocessing ブロック

Postprocessing ブロックでは、後処理に関するパラメータを指定します。

```
Postprocessing{
  dos{
    sw_dos = ON
    deltaE = 1.e-4 hartree
  }
  charge{
    sw_charge_rspace = ON
    filetype = cube
    title = "This is a title line for the bulk Si"
  }
}
```

### dos ブロック

状態密度の計算パラメータを指定します。

sw\_dos

ON で状態密度の計算を行います。

deltaE

状態密度のエネルギー間隔を指定します。

### charge ブロック

電荷密度分布の出力パラメータを指定します。

sw\_charge\_rspace

ON で出力用の電荷密度分布の計算を行います。

filetype

電荷密度分布のファイル形式を指定します。

cube は Gaussian CUBE 系形式を指定してします。

title

出力の Gaussian CUBE 系形式のファイルにおける  
タイトルを指定します。

## 入力パラメータファイルの最低限の設定項目

ここで紹介した例では設定項目がそれなりにありますが、大部分のパラメータは多くの計算で共通に使用できます。そのため、異なる系を計算する場合に、ユーザーがわざわざ変更する必要はありません。

ユーザーが必ず設定しなければならないのは、カットオフエネルギー、k 点、原子構造に関する設定です。入力パラメータファイルの Accuracy ブロックにあるカットオフエネルギーの指定 `cutoff_wf`, `cutoff_cd`, k 点の指定 `ksampling`, Structure ブロックにある元素の指定 `element_list`, ユニットセルの指定 `unit_cell`, 原子座標の指定 `atom_list` の部分です。

先程の入力パラメータファイルの例において、ユーザーの設定部分をハイライトで示します。ユーザが計算したい系にあわせて、この部分を変更することにより、様々な系の計算をすることができます。ただし、最適な計算条件については、個々のパラメータを適切に設定する必要があります。

```
control{
  condition = initial
  cpumax = 86400 sec
  max_iteration = 10000
}
accuracy{
  cutoff_wf = 25.0 rydberg
  cutoff_cd = 100.0 rydberg
  num_bands = 8
  ksampling{
    method = monk
    mesh{
      nx = 10
      ny = 10
      nz = 10
    }
  }
  initial_wavefunctions = atomic_orbitals
  initial_charge_density = atomic_charge_density
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1e-10
    succession = 3
  }
  force_convergence{
    max_force = 0.001 hartree/bohr
  }
}
structure{
  element_list{
    #tag element atomicnumber
    Si 14
  }
  unit_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 0 2.732299538 2.732299538
    b_vector = 2.732299538 0 2.732299538
    c_vector = 2.732299538 2.732299538 0
  }
  unit_cell_type = bravais
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz mobile
      Si 0.125 0.125 0.125 0
      Si -0.125 -0.125 -0.125 0
    }
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    coordinate_system = internal
  }
}
wavefunction_solver{
  solvers{
    #tag sol till_n prec cmix submat
    davidson 1 on 1 on
    rmm3 -1 on 1 on
  }
  rmm{
    edelta_change_to_rmm=5e-5
  }
}
charge_mixing{
  mixing_methods{
    #tag no method rmxs rmxe istr prec nbmix
    1 pulay 0.40 0.40 3 on 15
  }
}
Postprocessing{
  dos{
    sw_dos = ON
    deltaE = 1.e-4 hartree
  }
  charge{
    sw_charge_rspace = ON
    filetype = cube !{cube|density_only}
    title = "This is a title line for the bulk Si"
  }
}
}

```

ちなみに、上記の入力パラメータファイルに対し、最低限の設定項目のみを記述し、他の計算条件を省略（デフォルトを使用）した以下のような入力パラメータファイルでも、計算は可能です。上記の入力パラメータでは計算条件がデフォルトとは異なる部分があるため、上記と下記の入力パラメータファイルを用いた計算では、計算途中の状況が異なります。

```

accuracy{
  cutoff_wf = 25.0 rydberg
}
structure{
  unit_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 0 2.732299538 2.732299538
    b_vector = 2.732299538 0 2.732299538
    c_vector = 2.732299538 2.732299538 0
  }
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz mobile
      Si 0.125 0.125 0.125 0
      Si -0.125 -0.125 -0.125 0
    }
  }
}
}

```

### 3.2.3 擬ポテンシャルファイル

擬ポテンシャルファイルは、元素ごとに用意する必要があります。例えば、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の計算をする場合には、H 原子と O 原子の擬ポテンシャルファイルが必要になります。擬ポテンシャルファイルはポータルサイト (<https://azuma.nims.go.jp/>) からダウンロードできます。自分でポテンシャルを作成する場合には、PHASE の関連プログラム CIAO で作成できます。CIAO については CIAO のマニュアルを参照してください。

擬ポテンシャルの種類（内殻の取り扱い方法）：フローズンコア型と PAW 型

PHASE の擬ポテンシャルは大きく分けてフローズンコア型と PAW 型 [Blöchl94] の 2 種類があります。

|               |   |
|---------------|---|
| フローズンコア（凍結核）型 | 内殻電子と核をイオン芯として完全に凍結させた状態として扱い、価電子状態だけを取ります。これはさらにノルム保存擬ポテンシャル [Troullier91] とウルトラソフト擬ポテンシャル [Vanderbilt90] に分類できます。 |
| PAW 型         | PAW (Projector Augmented Wave) 型のポテンシャル [Blöchl94] [Kresse99] では、内殻の電子密度を考慮した計算をします。                                |

特別な事情がない限りは、PAW 型擬ポテンシャルの使用をお勧めします。PAW 型の擬ポテンシャルを使って、フローズンコア型（非 PAW 法）の計算実行が可能です。一方フローズンコア型の擬ポテンシャルでは、PAW 法の計算はできません。

#### 擬ポテンシャルファイルの入手方法

ポータルサイト (<https://azuma.nims.go.jp/>) から、周期表にある全ての元素の擬ポテンシャルファイルをダウンロードすることが可能です。

公開している擬ポテンシャルファイルは、以下の命名規則にしたがってファイル名が決められています。

元素名\_交換相関エネルギーの計算方法\_（PAW 型\_）擬ポテンシャル型\_識別用の数字.pp

例えば Si\_ggapbe\_paw\_nc\_01.pp という擬ポテンシャルファイルは、シリコンに対応する、一般化密度勾配近似 (GGA) 法 [Perdew96] によって交換相関エネルギーを計算する、PAW 型で、ノルム保存擬ポテンシャル [Troullier91]（nc は norm conserving（ノルム保存）の略）の、01 番（一般に作成された順番で番号が付けられます）ということを表します。交換相関エネルギーの計算方法には一般化密度勾配近似法のほかに局所密度近似 (LDA) 法があり、ggapbe の部分が ldapw91 [Perdew92] となります。擬ポテンシャル型がウルトラソフト型 [Vanderbilt90] の場合には nc の部分が us（ultrasoft の略）となります。

|                |   |
|----------------|---|
| 元素名：           | シリコン  |
| 交換相関エネルギーの計算方法 | ggapbe 法  |
| 擬ポテンシャル型：      | PAW 型でノルム保存擬ポテンシャル（nc は norm conserving（ノルム保存）の略） |
| 識別用の番号：        | データの通し番号  |

## 擬ポテンシャルの指定方法

デフォルトの擬ポテンシャルファイル名は、入力パラメータファイルのタグ `element_list` で設定した元素順に `pot.01`, `pot.02`, ... です。

`file_name.data` ファイルを用いた場合は、擬ポテンシャルのディレクトリ、ファイル名を指定できます。以下のように記述します。

```
&fnames
F_POT(1) = ' /home/user/phase_pp_paw_2014/Si_ggapbe_paw_nc_01.pp '
F_POT(2) = ' /home/user/phase_pp_paw_2014/O_ggapbe_paw_us_02m.pp '
...
/
```

`&fnames` セクションを作り、そこでファイルのパスを指定します。F\_POT(*N*) に *N* 番目の元素の擬ポテンシャルファイルのパスを指定します。パスは、シングルクォート ( ' ) もしくはダブルクォート ( " ) で囲みます。セクションの終わりはスラッシュ ( / ) です。

## 推奨擬ポテンシャルの自動指定 (バージョン 2020.01 以降)

バージョン 2020.01 以降より、擬ポテンシャルの指定がない場合は推奨擬ポテンシャルが元素名を縁に割り当てられるようになりました。この機能が動作するためには、擬ポテンシャルファイルセット `phase_pp_paw_2014` がどこかしのディレクトリー (たとえば `/home/user/phase_pp_paw_2014`) に存在し、環境変数 `PHASE_PP_PATH` がその位置を指すようになっている必要があります。環境変数は、下記の要領で設定することができます。

```
$ export PHASE_PP_PATH=/home/user/phase_pp_paw_2014 (sh, bash などの場合)
$ setenv PHASE_PP_PATH /home/user/phase_pp_paw_2014 (csh, tcsh などの場合)
```

また、元素名は `O`, `O1`, `O2` など元素名そのもの、もしくは元素名+数値という形式である必要があります。採用されるデフォルト擬ポテンシャルは、11.5.1 章に示しています。ソースディレクトリーの `defaultppfiles` にも記述されています。

### 3.2.4 入出力ファイル設定ファイル `file_names.data`

入出力ファイル設定ファイル `file_names.data` は入力パラメータファイルなどのファイル名を設定するために使用します。無くても PHASE を使用することは可能です。その場合は全てのファイルがデフォルトのファイル名になります。

このファイルを使用することにより、i) ファイル名、ii) ファイルの置き場所、をユーザーが自由に設定することが可能になります。「`file_names.data`」そのもののファイル名は、変更不可です。

このファイルを使用する場合は、必ずこのファイル名で実行ディレクトリに置く必要があります。

`file_names.data` のフォーマットは、以下のようになります。

```
&fnames
ファイル名キーワード = ' ファイル名 ( ファイルへのパス )
...
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
...
/
```

最後に、“/”が必要な点に注意してください。例えば、以下のように記述します。

```
&fnames
F_INP = ' ./nfinp.data
F_POT(1) = ' ./Si_ggapbe_nc_01.pp
F_POT(2) = ' ./O_ggapbe_us_02.pp
F_CHGT = ' ./nfchgt.data
F_CHR = ' ./nfchr.cube
/
```

ファイルへのパスは、実行ディレクトリからの相対パスでも、絶対パスでも使用できます。

F\_POT(n) は、入力パラメータファイルにおいて n 番目に指定された原子種に対する擬ポテンシャルファイルを指定します。この例では、1 番目に定義された元素 Si の擬ポテンシャルファイルが Si\_ggapbe\_nc\_01.pp、2 番目に定義された元素 O の擬ポテンシャルファイルが O\_ggapbe\_us\_02.pp というファイルになります。

主要なファイル名キーワードやデフォルトのファイル名を [表 3.6](#) に示します。

表 3.6: 入出力ファイル設定ファイル file\_names.data で設定可能な  
ファイル一覧 (主なもの)

| ファイル名<br>キーワード | 対応するプログラ<br>ム             | 入出力<br>区別 | デフォルトファイ<br>ル名            | 概要   |
|----------------|---------------------------|-----------|---------------------------|--|
| F_INP          | phase<br>ekcal<br>epsmain | 入力        | nfinp.data                | 入力パラメータ・<br>ファイル   |
| F_POT(n)       | phase<br>ekcal<br>epsmain | 入力        | pot.01,<br>pot.02,<br>... | 擬ポテンシャル・<br>ファイル。この配<br>列に与えられた名<br>前のファイルを読<br>みこみます。各元<br>素に 1 つのポテン<br>シャルファイルが<br>必要になります。 |
| F_STOP         | phase<br>ekcal<br>epsmain | 入力        | nfstop.data               | 繰り返し計算の途<br>中で、実行を中断<br>する繰り返し回数<br>を指定する。   |
| F_KPOINT       | phase<br>ekcal            | 入力        | kpoint.data               | サンプリング k 点<br>を設定する。<br>主にバンド構造図<br>計算時に利用。  |

次のページに続く

表 3.6 – 前のページからの続き

| ファイル名<br>キーワード | 対応するプログラ<br>ム             | 入出力<br>区別 | デフォルトファイ<br>ル名 | 概要   |
|----------------|---------------------------|-----------|----------------|--|
| F_ENF          | phase                     | 出力        | nfefn.data     | SCF 収束毎に全エ<br>ネルギーと力の最<br>大値が出力される。<br>格子緩和時には、ス<br>トレス値も出力。   |
| F_DYNM         | phase                     | 出力        | nfdynm.data    | SCF 収束毎に各原<br>子位置と作用する<br>力が出力される。<br>分子動力学計算で<br>は各原子の速度も<br>出力される。                                 |
| F_CHR          | phase                     | 出力        | nfchr.data     | 電荷密度分布の出<br>力ファイル。主に<br>可視化に用いる。   |
| F_DOS          | phase<br>ekcal            | 出力        | dos.data       | 状態密度の計算結<br>果  |
| F_ENERG        | phase<br>ekcal<br>epsmain | 出力        | nfenergy.data  | エネルギー固有値<br>の計算結果  |
| F_EPSOUT       | epsmain                   | 出力        | eps.data       | 誘電関数の計算結<br>果  |
| F_ZAJ          | phase<br>ekcal<br>epsmain | 入出力       | zaj.data       | 計算終了時に波動<br>関数の内部データ<br>を書き出す。継続<br>計算ではこれを読<br>み込む。バイナ<br>リーファイル。                                   |
| F_CHGT         | phase<br>ekcal<br>epsmain | 入出力       | nfchgt.data    | 計算終了時に電荷<br>密度の内部データ<br>を書き出す。継続<br>計算ではこれを読<br>み込む。固定電荷<br>計算では入力デー<br>タ(更新されない)。<br>バイナリーファイ<br>ル。 |

次のページに続く



表 3.6 – 前のページからの続き

| ファイル名<br>キーワード | 対応するプログラ<br>ム             | 入出力<br>区別 | デフォルトファイ<br>ル名             | 概要   |
|----------------|---------------------------|-----------|----------------------------|--|
| F_CNTN         | phase<br>ekcal<br>epsmain | 入出力       | continue.data              | 計算を中断する際に、継続する計算を再開するために必要な情報を書き出す。継続計算はこのファイルを入力として読み込む。  |
| F_CNTN_BIN     | phase                     | 入出力       | continue_bin.data          | 計算を中断する際に、継続する計算を再開するために必要な情報を書き出す。継続計算はこのファイルを入力として読み込む。バイナリーファイル。                                  |
| F_CNTN_BIN_PAW | phase<br>ekcal<br>epsmain | 入出力       | con-<br>tinue_bin_paw.data | PAW 法利用時限定。計算を中断する際に、継続する計算を再開するために必要な情報を書き出す。継続計算はこのファイルを入力として読み込む。固定電荷計算では入力データ(更新されない)。バイナリーファイル。 |
| F_STATUS       | phase<br>ekcal<br>epsmain | 出力        | jobstatus00x               | 計算状況の出力。繰り返し計算毎に更新される。   |

### 3.3 計算の実行

#### 3.3.1 プログラム phase の実行

入力パラメータファイル、擬ポテンシャルファイルを実行ディレクトリに置きます。file\_names.data を使用する場合には、それも同じディレクトリに置いてください。

1 プロセッサ ( 1 コア ) の逐次計算を行う場合には、次のようにプログラム phase を実行します。" ../../phase0\_2024.01/bin/ " は、PHASE のバイナリーが置かれているディレクトリです。

```
% ../../phase0_2024.01/bin/phase
```

ただし、お使いの環境によっては MPI ライブラリの実行コマンドを使用する必要があるかもしれません。

### 3.3.2 並列計算について

PHASE/0 は、MPI ライブラリにリンクしてコンパイルすることによって並列計算を行うことが可能です。PHASE/0 には「2 次元並列版」と「3 次元並列版」がありますが、前者はバンドと  $k$  点に対する並列実行が、後者はバンド、 $k$  点に加え波動関数の展開係数に対する並列実行が可能です。3 次元並列版には一部機能制限がありますが、多くの CPU コアが利用できる場合は非常に高速な計算を実行することが可能となっています。

並列計算を行う場合には、お使いの計算機の利用する MPI ライブラリの実行コマンドを使用します。詳細はお使いの計算機システムのマニュアルを参照ください。一般的なコマンドは `mpirun` です。

#### 基本的な並列計算

2 次元版の場合、典型的には以下のようなコマンドになります。

```
% mpirun -np NP PHASE_INSTALL_DIR/phase0_2024.01/bin/phase ne=NE nk=NK
```

ここで、NP は MPI プロセス数、NE はバンド並列数、NK は  $k$  点並列数です。また PHASE\_INSTALL\_DIR を PHASE/0 をインストールしたディレクトリとしました。NP=NE × NK という関係が満たされている必要があります。 $k$  点並列の方が効率は良い場合が多いので、 $k$  点並列は取れるだけ取ることが推奨されます。

3 次元版の場合、典型的には以下のようなコマンドとなります。

```
% mpirun -np NP PHASE_INSTALL_DIR/phase0_2024.01/bin/phase.3d ng=NG ne=NE nk=NK
```

ここで NG が波動関数の展開係数 ( $G$  ベクトル) の並列数です。NP=NG × NE × NK という関係が満たされている必要があります。多くの場合 NG を NE の 2 倍程度にすると良好なパフォーマンスが得られます。

#### ディレクトリ並列による計算

また、2 次元版、3 次元版共通で「ディレクトリ並列」機能を利用することも可能です。これは、事前に入力ファイルの置かれたディレクトリが複数ある場合にそのディレクトリごとに別個計算を行う機能です。この方法で計算を行うためには、まずは必要な入力ファイルの置かれた複数のディレクトリを作成します。つぎに、作成した計算ディレクトリの親ディレクトリに `dirlist` というファイル名のファイルを作成し、つぎのような内容を記述します。

```
ND
dir1
dir2
...
```

ここで ND がディレクトリ並列の並列数 (ディレクトリの数)、`dir1`, `dir2`, ... が入力ファイルの置かれたディレクトリの名前です。以上の準備を行った上で、通常通り PHASE を実行します。ただし、2 次元版の場合 NP=ND × NE × NK、3 次元版の場合は NP=ND × NG × NE × NK が満たされるように並列数を調整

する必要があります。ディレクトリ並列機能は主にベリ位相計算を行う Perl スクリプトが利用することを想定して実装された機能ですが、ベリ位相計算に限らずあらゆる計算機能で利用することが可能です。ただし、並列化効率自体は非常に高い並列化手法ですが、最も時間のかかるディレクトリが律速になる点にはご注意ください。

### レプリカ並列による計算

NEB 法および拘束条件付き構造最適化、メタダイナミクス法においては「レプリカ並列」を利用した計算を行うことが可能です。この機能を利用するには、以下のように PHASE/0 を起動します。

2 次元版の場合：

```
% mpirun -np NP PHASE_INSTALL_DIR/phase0_2024.01/bin/phase nr=NR ne=NE nk=NK
```

3 次元版の場合：

```
% mpirun -np NP PHASE_INSTALL_DIR/phase0_2024.01/bin/phase.3d nr=NR ng=NG ne=NE nk=NK
```

ここで NR はレプリカ並列数です。NP=NR × NG × NE × NK が満たされるように並列数を調整する必要があります。ディレクトリ並列の場合と同様並列化効率自体は非常に高い並列化手法ですが、「最も収束の遅いレプリカ」が律速になる点にご注意ください。

### k 点数の調べ方

利用可能、もしくは最適な k 点並列数は k 点の数に依存しますが、実際に利用される k 点の数は対称性によって減る場合があるので、事前には分かりません。これを調べるには、まず入力パラメータファイルの condition を preparation とします。

```
control{
  condition = preparation
}
```

このようにして PHASE/0 を実行すると、時間のあまりかからない前処理のみが行われ、計算が終了します。得られたログファイル (output000 ファイル) から k 点の数を調べるには、以下のようなコマンドを発行します。

```
% grep kv3 output000
!kp kv3 = 70 nspin = 2
```

kv3/nspin が利用可能な k 点並列数の上限となります。この例の場合 kv3 = 70, nspin = 2 と出力されていますので、k 点並列数の上限は 35 となります。また、この上限の数を割り切れる数を採用した方が並列化効率は向上します。なお、実計算を実行する前に condition パラメータを適切な値に編集し直すことを忘れないようにしてください。

## 並列パラメーターの自動選定 (バージョン 2020.01 以降)

バージョン 2020.01 以降、並列パラメーター (NE, NK, NG) の指定がない場合の振る舞いが変更されました。次のような指針によって決まるようになりました。

- 2次元版：対称性を考慮した上で得られる  $k$  点数と総並列数 NP が割り切れる最大の整数値が NK, NE は NP/NK.
- 3次元版：対称性を考慮した上で得られる  $k$  点数と総並列数 NP が割り切れる最大の整数値が NK, NG と NE は  $NE \cdot NG = NP / NK$  を満たし、かつ NE:NG が 1:2 に最も近くなる取り方

## 3.3.3 計算状況の確認

SCF 計算の途中経過は、ログファイル output000 において、全エネルギーの変遷を見ることによって確認することができます。

ログファイル output000 において、TOTAL ENERGY FOR で始まる部分に SCF イタレーションごとの全エネルギーが出力されます。

以下の grep コマンドを利用することにより、この部分のみを抽出することができます。

```
% grep TH output000
TOTAL ENERGY FOR 1 -TH ITER= -30.526550119110 EDEL = -0.305266D+02 : SOLVER =
->MATDIAGON : Charge-Mixing = BROYPD2
TOTAL ENERGY FOR 2 -TH ITER= -31.437912997629 EDEL = -0.911363D+00 : SOLVER = SUBMAT +
->PKOSUGI : Charge-Mixing = BROYPD2
TOTAL ENERGY FOR 3 -TH ITER= -31.451426343498 EDEL = -0.135133D-01 : SOLVER = SUBMAT +
->PKOSUGI : Charge-Mixing = BROYPD2
TOTAL ENERGY FOR 4 -TH ITER= -31.483230137370 EDEL = -0.318038D-01 : SOLVER = SUBMAT +
->PKOSUGI : Charge-Mixing = BROYPD2
TOTAL ENERGY FOR 5 -TH ITER= -31.494170407948 EDEL = -0.109403D-01 : SOLVER = SUBMAT +
->PKOSUGI : Charge-Mixing = BROYPD2
TOTAL ENERGY FOR 6 -TH ITER= -31.500019062197 EDEL = -0.584865D-02 : SOLVER = SUBMAT +
->PKOSUGI : Charge-Mixing = BROYPD2
TOTAL ENERGY FOR 7 -TH ITER= -31.501062835039 EDEL = -0.104377D-02 : SOLVER = SUBMAT +
->RMM3 : Charge-Mixing = BROYPD2
TOTAL ENERGY FOR 8 -TH ITER= -31.501146250660 EDEL = -0.834156D-04 : SOLVER = SUBMAT +
->RMM3 : Charge-Mixing = BROYPD2
TOTAL ENERGY FOR 9 -TH ITER= -31.501182271744 EDEL = -0.360211D-04 : SOLVER = SUBMAT +
->RMM3 : Charge-Mixing = BROYPD2
TOTAL ENERGY FOR 10 -TH ITER= -31.501186337668 EDEL = -0.406592D-05 : SOLVER = SUBMAT +
->RMM3 : Charge-Mixing = BROYPD2
.....
.....
```

TOTAL ENERGY FOR ### -TH ITER= の部分に### 回目の SCF イタレーションにおける全エネルギーがハートリー単位 (Ha) で出力されます (上記の例では、約-31Ha)。EDEL =のあとには、現在の SCF イタレーションと 1 回前のイタレーションのエネルギー差がハートリー単位で出力されます。この値を原子数で除した値が入力パラメータファイルで設定した閾値 (delta\_total\_energy) よりも小さくなると SCF 計算が収束したと見なされます。

SOLVER =のあとには利用したソルバーの情報が出力されます。上記の例では 1 回目が MATDIAGON, 2 回目と 3 回目は P-Davidson, 4 回目以降が部分空間対角化 (SUBMAT) を有効にした RMM3 ソルバーであることが理解できます。このように履歴を調べながら、SCF 計算が収束へ向かっているかどうかを確認することができます。

### 3.3.4 継続計算

継続して計算を実行することができます。継続計算を実行するには、入力パラメータファイルの control ブロックの condition を編集します。

```
control{
  condition = continuation
}
```

condition に continuation を指定すると継続計算を行います。automatic を指定すると、継続計算が可能な場合は継続計算、そうでない場合は最初からの計算を行います。condition のデフォルト値は automatic です。継続計算では直前の計算での出力ファイルの一部を入力ファイルとして使用します。同じ実行ディレクトリで計算を実行する場合には特に配慮することはなく、継続計算を実行することが可能です。

### 3.3.5 チェックポイントファイルについて（バージョン 2019.02 以降）

PHASE/0 バージョン 2019.02 より、計算中に「チェックポイントファイル」が出力されるようになりました。この機能によって、ユーザーの指定に応じて継続計算に必要なファイル一式が出力されます。出力するタイミングは、SCF 計算の回数、構造最適化の回数、計算時間、あるいはこれらの組み合わせから選ぶことができます。また、過去何回分のチェックポイントファイルを保存するか指定することもできます。何らかの要因で計算が異常終了してしまった場合も、チェックポイントファイルを活用することによって直前の状態から継続して計算を再開することができます。

#### チェックポイントファイル出力の設定

入力パラメーターファイルに以下のように control ブロックにおいて checkpoint\_file ブロックを挿入することによってチェックポイントファイルを出力させることができます。

```
control{
  checkpoint_file{
    iteration = 100
    iteration_ionic = 10
    cputime = 5 hour
    nhistory = 5
  }
}
```

iteration などの変数には、何回に 1 回チェックポイントファイルを出力させたいかを指定します。0 以下の値を指定した場合その条件ではチェックポイントファイルは出力されません。また nhistory に 2 以上の値を指定すると古い履歴がディレクトリーに保存されるようになります。保存ディレクトリーの既定値は chkpntxx です。xx には識別用の整数値が入ります。xx が若いほど古い履歴が保持されたディレクトリーとなります。

checkpoint\_file ブロックの下では以下の変数を利用することができます。

| 変数                 | 説明  |
|--------------------|---|
| iteration          | SCF 計算の回数でチェックポイントファイルを出力させる場合に設定する。<br>既定値は 0  |
| iteration_ionic    | 構造最適化や分子動力学シミュレーションの回数でチェックポイントファイルを出力させる場合に設定する。既定値は 10  |
| iteration_unitcell | 単位胞最適化の場合に、単位胞更新の回数でチェックポイントファイルを出力させる場合に設定する。<br>既定値は 0  |
| iteration_neb      | NEB 法の場合に、NEB 計算の更新回数でチェックポイントファイルを出力させる場合に設定する。既定値は 0  |
| iteration_reac     | 反応座標を変化させる計算の場合に、反応座標の更新回数でチェックポイントファイルを出力させる場合に設定する。既定値は 0   |
| cputime            | 総計算時間でチェックポイントファイルを出力させる場合に設定する。単位は実時間で、s, min, hour, day が利用できる。既定値は 0.  |
| nhistory           | チェックポイントファイルの履歴を保存したい場合に設定する。この値が 2 以上の場合にチェックポイントファイルの履歴が保存される。最新のチェックポイントファイルはカレントディレクトリーに保存され、古いチェックポイントファイルは chkpntxx ディレクトリーに保存される。xx は、若い方が古い履歴に対応する。 |

履歴を保存する場合 chkpntxx ディレクトリーに保存されますが、接頭文字列は file\_names.data の記述によって変更することもできます。ファイルポインター F\_CHKPNT を用います。たとえば、foobarxxx にしたい場合 file\_names.data を以下のように記述します。

```
&fnames
...
F_CHKPNT = ' foobar '
/
```

## 出力

継続計算に必要なファイル一式が出力として得られます。具体的には以下のファイル群です。

- continue.data, continue\_bin.data, zaj.data, nfchgt.data : 継続計算に必要な基本的なファイル
- continue\_bin\_paw.data : PAW 計算の場合に必要なファイル
- occmat.data : DFT+U 計算の場合に必要なファイル
- neb\_continue.data : NEB 計算の場合に必要なファイル

また、チェックポイントファイル出力時は以下のようにチェックポイントファイルが出力されたこととその理由が output000 ファイルに記録されます。

```
!** dumped checkpoint files because
!** iteration_ionic
!** met the criterion
```

### 3.3.6 計算中の制御 (2021.02 以降)

PHASE/0 は計算中に入力ファイルを編集し、計算条件を変更することができるようになっています。以下の計算条件を計算中に変更することができます。

- “可動” な原子の変更
- SCF 計算の収束判定条件の変更
- 原子間力の収束判定条件の変更
- 計算の最大繰り返し回数の変更
- ソルバー設定の変更
- ミキサー設定の変更
- カットオフエネルギーの変更

計算中の計算条件変更は、もとの入力パラメーターファイルとは異なるファイル名の、同じ形式のファイルを介して行います。そのファイルはファイルポインター F\_INP\_MOD を介して指定できます。デフォルトファイル名は nfinp\_mod.data です。このファイルが存在する場合に限り変更を検出し、変更があった場合に対応します。

なおカットオフエネルギーの変更は現在実行中の SCF 計算が終了し、原子配置を動かし、つぎの SCF 計算に移行するタイミングで行われます。これはカットオフエネルギーを変更すると様々な処理を行う必要があるためです。

### 3.3.7 固定電荷計算 (状態密度計算、バンド構造計算)

状態密度計算、バンド計算において、k 点の取り方を通常の SCF 計算と変更する場合があります。このような計算も、PHASE もしくは ekcal プログラムを利用して行うことができます。このような計算は、SCF 計算により収束させた電荷密度を入力として利用し、計算中固定するので、「固定電荷計算」と呼ばれます。構造緩和や有限温度計算を行っていて、(SCF 計算において) 原子座標が入力パラメータデータにあるものから変化している場合には、入力パラメータファイルの原子座標も修正しておく (nfdynm.data の最終構造を整形して atom\_list ブロック部に貼り付ける) か、nfdynm.data の最終構造を直接読み込むように設定する (4.5.8 章) か、いずれかの手続きが (以下に述べる手続きに加えて) 必要になります。



## 状態密度の計算

SCF 計算の計算結果の電荷密度ファイル `nfchgt.data` を実行ディレクトリにコピーします。または、入出力ファイル設定ファイル `file_names.data` の `F_CHGT` に SCF 計算の計算結果の電荷密度ファイル（のディレクトリ/ファイル名）を指定します。

SCF 計算結果の電荷密度を用いた計算を行うには、入力パラメータファイルの `control` ブロックの `condition` を `fixed_charge` とします。

```
control{
  condition = fixed_charge
}
```

また、Accuracy ブロック内に固有値に関する収束条件を指定します。

```
accuracy{
  ek_convergence{
    delta_eigenvalue = 1e-5
  }
}
```

次のようにプログラム `ekcal` を実行します。"phase0\_2024.01/bin/" は、PHASE がインストールされているディレクトリです。

```
% ../../phase0_2024.01/bin/ekcal
```

## バンド構造計算

SCF 計算の計算結果の電荷密度ファイル `nfchgt.data` を実行ディレクトリにコピーします。または、入出力ファイル設定ファイル `file_names.data` において、`F_CHGT` に SCF 計算の計算結果の電荷密度ファイル指定します。

サンプリング **k** 点の設定ファイル `kpoint.data` を用意します。**k** 点の設定ファイル `kpoint.data` は、ツール `band_kpoint.pl` を用いて作成します。以下のようなサンプリング **k** 点の対称点のファイル `bandkpt.in` を用意します。

```
0.04 # k 点の間隔
-0.8333333 0.8333333 0.8333333
0.8333333 -0.8333333 0.8333333 # 逆格子ベクトル
0.8333333 0.8333333 -0.8333333
3 2 1 4 # W # k 点の対称点 n1 n2 n3 nd # Symbol
1 1 1 2 # L
0 0 0 1 # {/Symbol G}
1 1 0 2 # X
3 2 1 4 # W
5 3 0 8 # K
```

各 **k** 点の対象点の指定において、`n1/nd`, `n2/nd`, `n3/nd` が各 **k** 点の対象点の逆格子空間の位置になります。例えば `3 2 1 4 # W` では、逆格子空間の  $3/4$ ,  $2/4$ ,  $1/4$  の位置に **W** 点を指定しています。

以下のようにツール `band_kpoint.pl` を実行すると、サンプリング **k** 点の設定ファイル `kpoint.data` が作成されます。

```
% ../../phase0_2024.01/tools/bin/band_kpoint.pl bandkpt.in
```



SCF 計算結果の電荷密度を用いた計算を行うには、入力パラメータファイルの control ブロックの condition を fixed\_charge とします。

```
control{
  condition = fixed_charge
}
```

Accuracy ブロック内に、k 点サンプリングと、固有値に関する収束条件を指定します。作成した k 点の設定ファイルを使用する場合には、ksampling の method をファイルに指定します。

```
accuracy{
  ksampling{
    method = file
  }
  ek_convergence{
    delta_eigenvalue = 1e-5
    num_extra_bands = 10
  }
}
```

上述の num\_extra\_bands パラメーターは所望のバンド数にさらに追加するバンドの数です。収束しづらい場合にこの値を増やすと劇的に収束性が向上する場合があります。

次のようにプログラム ekcal を実行します。"phase0\_2024.01/bin/" は、PHASE がインストールされているディレクトリです。

```
% ../../phase0_2024.01/bin/ekcal
```

### 継続計算について

固定電荷計算が途中で終了した場合、下記の要領で condition 変数に fixed\_charge\_continuation という値を与えれば継続計算を行うことができます。

```
control{
  condition = fixed_charge_continuation
}
```

継続計算は、SCF 計算の場合と同様正常終了した場合のみ可能です。

### 並列計算について

固定電荷計算は、基本的には通常の SCF 計算と同様バンド、k 点、3D 版の場合は G 点を分割した並列計算を行うことができます。ただし、ベリー位相計算は k 点並列に対応していないので、ベリー位相計算を行う場合は k 点並列を無効にするようにしてください。

## PHASE と ekcal の振る舞いの違いについて

固定電荷計算を PHASE で行うと、デフォルトの状態ではすべての **k** 点を一括で処理するモードで動作します。ekcal のように **k** 点を一点ずつ処理する場合、入力パラメーターファイルに以下のような記述を行います。

```
control{
  condition = fixed_charge
  fixed_charge_option{
    kparallel = one_by_one
  }
}
```

いずれのモードでもバンド、**k** 点、**G** 点並列を組み合わせて利用することができます。ただし、ベリー位相計算の場合は上述の **kparallel** を **one\_by\_one** とし、また **k** 点並列を使わないようにしてください。

なお、3D 版には ekcal プログラムは付属しません。固定電荷計算も PHASE プログラムで実行するようにしてください。

## 3.4 計算結果の確認

### 3.4.1 計算終了の状況・要因・対応

計算終了の状況・要因・対応を以下にまとめます。

| 計算状況                             | プログラム実行の終了の要因   | 対応              |
|----------------------------------|---|-----------------|
| 正常終了<br>SCF 計算が収束<br>(構造緩和計算が終了) | SCF 計算の収束判定条件を満たした場合<br>全エネルギー変化量が閾値より小さくなった場合  | 計算終了<br>解析計算を行う |
|                                  | 構造緩和計算の収束判定条件を満たした場合<br>原子に働く力の最大値が閾値より小さくなった場合   |                 |
| 正常終了<br>SCF 計算が未収束               | SCF 計算の最大イタレーション数に達した場合<br>SCF 計算のイタレーション数が、<br>control ブロックの <code>max_iteration</code> の値を超えた場合 | 継続計算を行う         |

次のページに続く

表 3.8 – 前のページからの続き

| 計算状況 | プログラム実行の終了の要因  | 対応            |
|------|--|---------------|
|      | ファイル nfstop.data で指定したイタレーション数を超えた場合<br>デフォルトの設定では、1 イタレーションおきに、nfstop. data ファイルを読み込みます。この方法を使うことにより、計算開始後でも、任意のタイミングで計算を終了させることができます。<br>計算時間の最大時間に達した場合<br>Control ブロックの cpumax を計算時間が超えた場合 |               |
| 異常終了 | 計算機トラブル<br>入力パラメータファイルの記述ミス<br>擬ポテンシャルファイルが存在しない<br>(プログラム内部の問題)   | 入力データを見直して再計算 |

### 3.4.2 計算終了（正常終了、異常終了）の確認（バージョン 2019.02 以前）

PHASE の実行が正常に終了すると、ログファイル（output000 ファイル）の最後に以下のような情報が出力されます。

```

.....
.....
<<Total elapsed CPU Time until now =      81.69520 (sec.)>>
closed filenumber =      31
closed filenumber =      52
closed filenumber =      53
closed filenumber =      55
closed filenumber =      42
closed filenumber =      43
closed filenumber =      44
closed filenumber =      75
closed filenumber =      65
closed filenumber =      66

```

Total elapsed CPU Time until now =のあとに計算時間が出力されます。ログファイルの最後がこのようになっていなければ PHASE は正常終了していません。なんらかの要因のため異常終了しています。その場合は、入力ファイルなどを変更して再計算してください。

### 3.4.3 計算終了（正常終了、異常終了）の確認（バージョン 2020.01 以降）

バージョン 2020.01 以降、計算終了時に output000 ファイルにエンドマーク（計算終了を表す文字列）が出力されるようになりました。エンドマークの例を以下に示します。

max\_iteration に到達した場合

```
M      M      A      X      X  III  TTTTTT  EEEEEEE  RRRRRR
MM     MM     A A     X  X  I      T      E      R      R
M M M M  A      A      X X  I      T      E      R      R
M  M  M  A      A      X      I      T      EEEEE  RRRRRR
M      M  AAAAAA  X X      I      T      E      R      R
M      M  A      A  X  X      I      T      E      R      R
M      M  A      A  X      X  III  T      EEEEEEE R      R
```

cpumax に到達した場合

```
CCCCC  PPPPPP  U      U  M      M      A      X      X
C      C  P      P  U      U  MM     MM     A A      X  X
C      P      P  U      U  M M M M  A      A      X X
C      PPPPPP  U      U  M  M  M  A      A      X
C      P      U      U  M      M  AAAAAA  X X
C      C  P      U      U  M      M  A      A  X  X
CCCCC  P      UUUUU  M      M  A      A  X      X
```

nfstop.data ファイルに現 SCF イテレーションよりも小さな数値が記録された場合

```
FFFFFFF      SSSSS  TTTTTT  0000000  PPPPPP
F      S      S      T      O      O  P      P
F      S      T      O      O  P      P
FFFFFFF      SSSSS  T      O      O  PPPPPP
F      S      T      O      O  P
F      S      S      T      O      O  P
F      _____ SSSSS  T      0000000  P
```

max\_mdstep に到達した場合

```
M      M      A      X      X  M      M  DDDDDD  SSSSS  TTTTTT  PPPPP
MM     MM     A A     X  X  MM     MM  D      D  S      S      T      P      P
M M M M  A      A      X X  M M M M  D      D  S      T      P      P
M  M  M  A      A      X      M  M  M  D      D  SSSSS  T      PPPPP
M      M  AAAAAA  X X      M      M  D      D      S      T      P
M      M  A      A  X  X      M      M  D      D  S      S      T      P
M      M  A      A  X      X  M      M  DDDDDD  SSSSS  T      P
```

力が収束した場合

```
FFFFFFF  0000000  RRRRRR  CCCCC  CCCCC  0000000  N      N  V      V
F      O      O  R      R  C      C  C      C  O      O  NN     N  V      V
F      O      O  R      R  C      C      C      O      O  N N     N  V      V
FFFFFFF  O      O  RRRRRR  C      C      C      O      O  N N     N  V      V
F      O      O  R      R  C      C      C      O      O  N      N  V      V
F      O      O  R      R  C      C  C      C  O      O  N      NN     V  V
F      0000000  R      R  CCCCC  CCCCC  0000000  N      N      V
```

格子最適化において、ストレステンソルが収束した場合

```

SSSSS  TTTTTT  RRRRRR  SSSSS  CCCCC  0000000  N    N  V    V
S      S      T      R      R  S      S  C      C  O      O  NN   N  V    V
S      T      R      R  S      C      O      O  N  N   N  V    V
SSSSS  T      RRRRRR  SSSSS  C      O      O  N  N   N  V    V
      S      T      R      R      S      C      O      O  N   N  N  V    V
S      S      T      R      R  S      S  C      C  O      O  N   NN   V  V
SSSSS  T      R      R  SSSSS  CCCCC  0000000  N      N    V

```

振動解析において力計算がすべて終了した場合

```

M      M      A      X      X  PPPPPP  H      H  SSSSS  TTTTTT  PPPPPP
MM     MM     A  A      X  X  P      P  H      H  S      S      T      P      P
M  M  M  M  A      A      X  X  P      P  H      H  S      T      P      P
M  M  M  A      A      X      PPPPPP  HHHHHHH  SSSSS  T      PPPPPP
M      M  AAAAAA      X  X  P      H      H      S      T      P
M      M  A      A      X  X  P      H      H  S      S      T      P
M      M  A      A      X      P      H      H  SSSSS  T      P

```

固定電荷計算が収束した場合

```

W      W  FFFFFFF  CCCCC  0000000  N      N  V      V
W  W  W  F      C      C  O      O  NN   N  V      V
W  W  W  F      C      O      O  N  N   N  V      V
W  W  W  FFFFF  C      O      O  N  N   N  V      V
W  W  W  F      C      O      O  N   N  N  V      V
W  W  W  F      C      C  O      O  N      NN   V  V
WW  WW  F      CCCCC  0000000  N      N    V

```

終了時一度も SCF が得られていない状態の場合に出力される警告

```

W      W      A      RRRRRR  N      N  III  N      N  GGGGG
W  W  W      A  A      R      R  NN   N  I  NN   N  G      G
W  W  W      A  A      R      R  N  N   N  I  N  N   N  G
W  W  W      A      A  RRRRRR  N  N   N  I  N  N   N  G  GGGG
W  W  W  AAAAAA  R      R  N      N  N  I  N      N  N  G      G
W  W  W      A      A  R      R  N      NN   I  N      NN  G      G
WW  WW  A      A  R      R  N      N  III  N      N  GGGGG
CCCCC  H      H      GGGGG  U      U  CCCCC  0000000  N      N  V      V
C      C  H      H  G      G  U      U  C      C  O      O  NN   N  V      V
C      H      H  G      U      U  C      O      O  N  N   N  V      V
C      HHHHHHH  G  GGGG  U      U  C      O      O  N  N   N  V      V
C      H      H  G      G  U      U  C      O      O  N   N  N  V      V
C      C  H      H  G      G  U      U  C      C  O      O  N      NN   V  V
CCCCC  H      H      GGGGG  UUUUU  CCCCC  0000000  N      N    V

```

### 3.4.4 SCF 計算、構造緩和計算の収束状況の確認

PHASE の計算が正常に終了した場合でも、ユーザーが必要とする計算が終了したことにはなりません。PHASE がどのような状況で終了したかは、計算終了後に出力される「continue.data」というファイルの最後から 8 行目（ハイライト部分）の「convergence」の下に出力されている数によって収束状態を知ることができます。2 の場合には、SCF 計算が無事収束した後、力の計算を行い、その力の大きさが入力パラメータファイルで指定した力の閾値（delta\_total\_energy）より小さくなっていることを意味します。つまり、構造緩和計算が終了したことを意味します。2 以外の場合には構造緩和計算が終了していないため、継続計算をしてください。

```

iteration, iteration_ionic, iteration_electronic
11 1 11
Ionic System
(natm)
2
(pos)
0.1250000000000000D+00 0.1250000000000000D+00 0.1250000000000000D+00
-0.1250000000000000D+00 -0.1250000000000000D+00 -0.1250000000000000D+00
(cps)
0.1290824363824501D+01 0.1290824363824501D+01 0.1290824363824501D+01
-0.1290824363824501D+01 -0.1290824363824501D+01 -0.1290824363824501D+01
(cpd)
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00
(cpo( 1))
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00
(cpo( 2))
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00
(cpo( 3))
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00
forcmx_constraint_quench
0.1000000000000000D+03
Total Energy
-0.7878566524513241D+01 -0.7878566524513241D+01
solver
5
convergence
2
edelta_ontheway
0.1000000000000000D-09
corecharge_cntnbin
0
neg
8

```

### 3.4.5 計算状況の確認 ( ログファイル output000 および jobstatus000 )

計算実行のログファイルは output000 というファイル名で出力されます。000 の部分は同じディレクトリにおいて計算を実施した回数に応じて 001, 002, ... と増えていきます。

このファイルには、様々な情報、物理量が出力されます。中でも参照することの多い情報について説明します。

## サンプリング k 点

k 点是对称性を考慮している場合は入力の設定から予想しづらい場合があります。そこで、最終的に利用する k 点の数を調べたい場合があります。これは、ログファイル中で kv3 という文字列を検索すると調べられます。

```
!kp kv3 =      8 nspin =      1
```

kv3 =のあとの 8 が k 点の数です。nspin =のあとの 1 は、スピン自由度を考慮していないことに相当します。スピン自由度を考慮している場合、この数値は 2 になります。

## 全エネルギー

全エネルギーは、ログファイルに以下のように出力されます。

```
TOTAL ENERGY FOR      3 -TH ITER=    -96.599326435116 EDEL =   -0.146892D+02 : SOLVER = SUBMAT +  
→PKOSUGI : Charge-Mixing = PULAY  
KI=      46.023403222593 HA=      606.151411038413 XC=      -34.069470797108 LO=    -1236.374498916071  
NL=      6.055068705209 EW=      515.614760311849 PC=      0.000000000000D+00 EN=      0.000000000000
```

TOTAL ENERGY FOR ... に全エネルギーが、edel =のあとに 1 回前のイタレーションとの差が出力されます。次の行とその次の行には全エネルギーを構成する各項のエネルギーの値が記録されます。KI は運動エネルギー、HA は Hartree エネルギー、XC は相関交換エネルギー、LO は局所エネルギー、NL は非局所エネルギー、EW は Ewald エネルギー、PC はコア補正エネルギー、EN はエントロピーを表します。これらの総和が全エネルギーになります。

PHYSICALLY CORRECT ENERGY のあとには、スミアリングを行っている場合に “0 K へ補外した全エネルギー” が記録されます。

## スピン状態

スピンを考慮した計算を実行している場合、下記のように各 SCF イタレーションにおける多数派スピン状態および少数派スピン状態の数が記録されます。

```
!OLD total charge (UP, DOWN, SUM) = 4.53623488 (+) 3.46376512 (=) 8.00000000  
!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) = 4.64907433 (+) 3.35092567 (=) 8.00000000
```

!OLD から始まる行には 1 回前のイタレーションにおける電荷の情報が、!NEW から始まる行には現在のイタレーションの電荷の情報が出力されます

## 固有値および占有数

各  $k$  点におけるフェルミエネルギー近傍の固有値は、計算終了直前に以下のように出力されます。

```
EFermi = 0.10922262

===== Energy Eigen Values in the vicinity of the Fermi energy level (Range= 1 : 12) =====

ik = 1 -0.198857 0.025583 0.025583 0.025583 0.073053 0.073053
      1.213861 1.213861 1.299925 1.299925 1.299925 1.636396
ik = 2 -0.196917 0.104776 0.104776 0.104776 0.174253 0.174253
      1.217079 1.217079 1.325796 1.325796 1.325796 1.689134
...
...
```

続けて、占有数が次のように出力されます。

```
===== Occupations in the vicinity of the Fermi energy level (Range= 1 : 12) =====

ik = 1 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
      0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
ik = 2 1.000000 0.884668 0.884668 0.884668 0.000000 0.000000
      0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
...
...
```

占有数は一般には 0~1 の間の値をとるので、例えば、スピンを考えない計算の場合、1.0 は電子 2 個に占有されることを表します。対称性により  $k$  点の縮約がある場合には、占有数は縮約に応じて変わりますので、その点にも注意する必要があります (バルクの計算のように小さい系で  $k$  点数を多数取る場合にこのようなことが起こります)。

## SCF 計算あたりの計算時間

計算時間は、printoutlevel の base が 1 以上の場合、SCF イタレーションごとに以下のように出力されます。

| no                                  | id | subroutine name                   | time(sec) | r(%)            |
|-------------------------------------|----|-----------------------------------|-----------|-----------------|
| 1                                   | 20 | evolve_WFs_in_subspace (davidson) | 115.74820 | 71.17           |
| 2                                   | 13 | m_ES_Vnonlocal_W                  | 10.78620  | 6.63            |
| 3                                   | 8  | betar_dot_WFs                     | 7.33490   | 4.51            |
| 4                                   | 16 | m_CD_softpart                     | 2.53880   | 1.56            |
| 5                                   | 7  | m_XC_cal_potential                | 0.97520   | 0.60            |
| 6                                   | 17 | m_CD_hardpart                     | 0.28100   | 0.17            |
| 7                                   | 10 | m_ES_Vlocal_in_Rspace             | 0.02990   | 0.02            |
| 8                                   | 19 | m_CD_mix_pulay                    | 0.00670   | 0.00            |
| 9                                   | 18 | m_CD_convergence_check            | 0.00230   | 0.00            |
| Total cputime of ( 2 )-th iteration |    |                                   | 162.64080 | /221.651 (sec.) |

上記のように、各ルーチンにおける計算時間が出力されます。この情報は、1 つ前のイタレーションとの時間の差が 5 % 以下の場合は出力されません。



## 計算の進捗状況 (jobstatus000)

jobstatus000 ファイルは、計算の進捗をまとめたファイルです。000 の部分は、output000 と同様に計算を繰り返し行くと 001, 002, ... となります。その内容は、以下のようになります。

```
status      =      FINISHED
iteration    =          674
iter_ionic  =           21
iter_elec   =           23
elapsed_time = 51648.7582
```

|              |  |
|--------------|--|
| status       | FINISHED (計算終了), ITERATIVE (繰り返し計算中), START (初期化中) |
| iteration    | 電子状態の繰り返し計算回数が表示されます。                              |
| iter_ionic   | 原子座標の更新回数が表示されます。                                  |
| iter_elec    | 現在の原子配置における電子状態の繰り返し計算回数が表示されます。                   |
| elapsed_time | 経過時間が秒単位で表示されます。                                   |

## 3.5 計算結果の解析、可視化

### 3.5.1 全エネルギー、原子に働く力の最大値 (エネルギー履歴ファイル nfefn.data)

ファイル nfefn.data (または file\_names.data ファイルにおいて F\_ENF によって指定されるファイル) には、系の全エネルギーや原子に働く力の最大値、さらに分子動力学シミュレーションを行った場合はイオンの運動エネルギーや保存量なども記述されます。

構造緩和を行った場合と分子動力学シミュレーションを行った場合とで出力内容が異なるので、それぞれについて説明します。

#### 構造緩和計算

典型的な構造緩和を行った後の nfefn.data の例を示します。

```
iter_ion, iter_total, etotal, forcmx
  1      24      -108.4397629733      0.0086160410
  2      40      -108.4401764388      0.0076051917
  3      56      -108.4405310817      0.0068758156
  4      73      -108.4410640011      0.0065717365
  5      94      -108.4414256084      0.0099533097
  6     113      -108.4414317178      0.0094159378
      .....
      .....
      .....
```

各列は各々次のような量に対応します。

iter\_ion

イオンの更新回数です。

[次のページに続く](#)

表 3.10 – 前のページからの続き

|            |   |
|------------|---|
| iter_total | SCF ループの更新回数です。<br>この数字は通算の値が記述されます。  |
| etotal     | 全エネルギーを, ハートリー単位で出力します。   |
| forcmx     | 原子に働く力の最大値を原子単位 (hartree/bohr) で記述します。この値が入力ファイルにて与えた構造緩和の収束判定を満たすまで計算は実行されません。 |

## 分子動力学法計算

分子動力学法計算の場合, 下記ようになります。

```
iter_ion, iter_total, etotal, ekina, econst, forcmx
1 18 -7.8953179624 0.0000000000 -7.8953179624 0.0186964345
2 30 -7.8953851218 0.0000665502 -7.8953185716 0.0183575425
3 43 -7.8955768901 0.0002565396 -7.8953203505 0.0173392067
      .....
      .....
      .....
```

構造緩和の場合とほぼ同様ですが, 新たな列が追加されます。

|        |  |
|--------|--|
| ekina  | 系の運動エネルギー,   |
| econst | 系の保存量,<br>すなわちエネルギー一定の分子動力学シミュレーションの場合系の全エネルギー, 温度一定の分子動力学シミュレーションの場合系の全エネルギーに熱浴のエネルギーを加えた量です。 |

## 格子最適化計算

格子の最適化を行った場合, 下記ようになります。

```
iter_unitcell, iter_ion, iter_total, etotal, forcmx, stressmx
1 1 47 -108.4707677506 0.0000000000 0.0001005608
2 1 63 -108.4709554009 0.0000000000 0.0002931296
3 1 79 -108.4710086729 0.0000000000 0.0002875926
4 1 95 -108.4712228279 0.0000000000 0.0002809388
5 1 110 -108.4746445482 0.0000000000 0.0000341462
...
...
```

通常の構造最適化のケースに加え、以下の列が加えられます。

|               |              |
|---------------|--------------|
| iter_unitcell | 格子の更新回数      |
| stressmx      | ストレステンソルの最大値 |

### 3.5.2 原子座標 (原子座標履歴ファイル nfdynm.data)

ファイル nfdynm.data (または file\_names.data ファイルにおいて F\_DYNM によって指定されるファイル) には、各原子の座標とそれに働く力が記述されます。構造緩和や分子動力学シミュレーションを行った場合はイオンの更新の回数分だけデータが書き込まれます。典型的な nfdynm.data の中身を以下に記述します。なお、このファイルにおいて利用される単位系はすべて原子単位系です。

```
#
# a_vector =      9.2863024980      0.0000000000      0.0000000000
# b_vector =     -4.6431512490      8.0421738710      0.0000000000 (a)
# c_vector =      0.0000000000      0.0000000000     10.2158587136
# ntyp =          2 natm =          9 (b)
# (natm->type)    1   1   1   1   1   2   2   2 (c)
# (speciesname)   1 :   0 (d)
# (speciesname)   2 :   Si
#
cps and forc at (iter_ion, iter_total =      1      24 ) (e)
  1   3.161057370   1.169332082   1.214972077   -0.004058   -0.005565   -0.004966 (f)
  2   6.693102525   2.152889944   4.620258315    0.006945   -0.001028   -0.004994
  3   4.075293851   4.719951845   8.025544553   -0.002872    0.006394   -0.004796
  4  -1.482093879   6.872841789   5.595600399   -0.004362    0.005502    0.004993
  5  -0.567857398   3.322222026   9.000886637   -0.002792   -0.006296    0.004965
  6   2.049951276   5.889283925   2.190314161    0.006974    0.000708    0.004795
  7   4.921740324   0.000000000    3.405282833    0.001436    0.000122    0.000068
  8  -2.460870162   4.262352150   6.810569070   -0.000612    0.001305   -0.000066
  9   2.182281087   3.779821719   10.215855308   -0.000660   -0.001143    0.000001
cps and forc at (iter_ion, iter_total =      2      40 )
  1   3.156999743   1.163767576   1.210005993   -0.002904   -0.005755   -0.003892
  2   6.700048015   2.151861938   4.615264365    0.006567    0.000186   -0.003832
  3   4.072421499   4.726345880   8.020748072   -0.003503    0.005487   -0.003829
  4  -1.486455954   6.878343743   5.600593135   -0.003122    0.005780    0.003831
  5  -0.570648922   3.315925959   9.005851266   -0.003532   -0.005392    0.003892
  6   2.056925355   5.889992076   2.195109289    0.006503   -0.000290    0.003828
  7   4.923176344   0.000121757   3.405351146    0.000397   -0.000013    0.000018
  8  -2.461482612   4.263656762   6.810503226   -0.000210    0.000337   -0.000017
  9   2.181621403   3.778679157   10.215856638   -0.000197   -0.000341    0.000000
      .....
      .....
      .....
      .....
      .....
```

|     |  |
|-----|--|
| (a) | セルベクトルが書かれています。a_vector, b_vector, c_vector にそれぞれ a 軸, b 軸, c 軸のベクトルが記述されています。   |
| (b) | ntyp = の後には使用されている原子種の数記述されています。この例では 2 です。また, natm = の後には原子数が書かれています。この例では 9 です。  |
| (c) | (natom->type) の後には, 原子と原子種のマッピングが書かれています。この例だと, 1 番目から 6 番目の原子の原子種は 1, 7 番目から 9 番目の原子種は 2 という元素に対応します。   |
| (d) | (speciesname) の後には, 原子種と ID のマッピングが書かれています。この例では, 1 という原子種は O(酸素), 2 という原子種は Si(珪素) に相当する, ということになります。   |
| (e) | 各ステップでの情報が記述されています。この例では, イオンの更新回数が 1 回, SCF の更新回数が 24 回となります。   |
| (f) | 実際の原子の場所とその原子に働いている力が記述されています。1 番目の列は原子の ID, 2 番目から 4 番目の列が原子の場所の x,y,z 座標, 5 番目から 7 番目の列が原子に働く力の x,y,z 座標となります。もし、入力ファイルにおいて printlevel ブロックの velocity 変数を 2 に設定していた場合、8 番目から 10 番目の列に速度が原子単位で出力されます。 |

### 3.5.3 電荷密度 (電荷密度ファイル nfchr.cube)

ファイル nfchr.cube (または file\_names.data ファイルにおいて F\_CHR によって指定されるファイル) には、Gaussian CUBE 形式の電荷密度分布が出力されます。

PHASE Viewer や、Gaussian CUBE 形式の可視化に対応している可視化ソフトウェアを利用して、原子構造、電荷密度を可視化してください。

### 3.5.4 状態密度 (状態密度ファイル dos.data)

ファイル dos.data (または file\_names.data ファイルにおいて F\_DOS によって指定されるファイル) には、状態密度が出力されます。

状態密度のグラフを作成するには、次のようにツール dos.pl を実行します。” phase0\_2024.01/bin/ ” は、PHASE がインストールされているディレクトリです。ツール dos.pl は、Perl スクリプトです。実行後、状態密度のグラフの EPS 形式の画像ファイル density\_of\_states.eps が作成されます。

```
% ../../phase0_2024.01/tools/bin/dos.pl dos.data -erange=-15,10 -with_fermi -color
```

|             |   |
|-------------|---|
| dos.data    | 状態密度の出力ファイル   |
| -erange     | 表示するエネルギーの範囲を指定します。<br>-15,10 は-15eV から 10eV の範囲を指定しています。 |
| -with_fermi | フェルミエネルギーを表示します。  |
| -color      | カラー出力を行います。   |

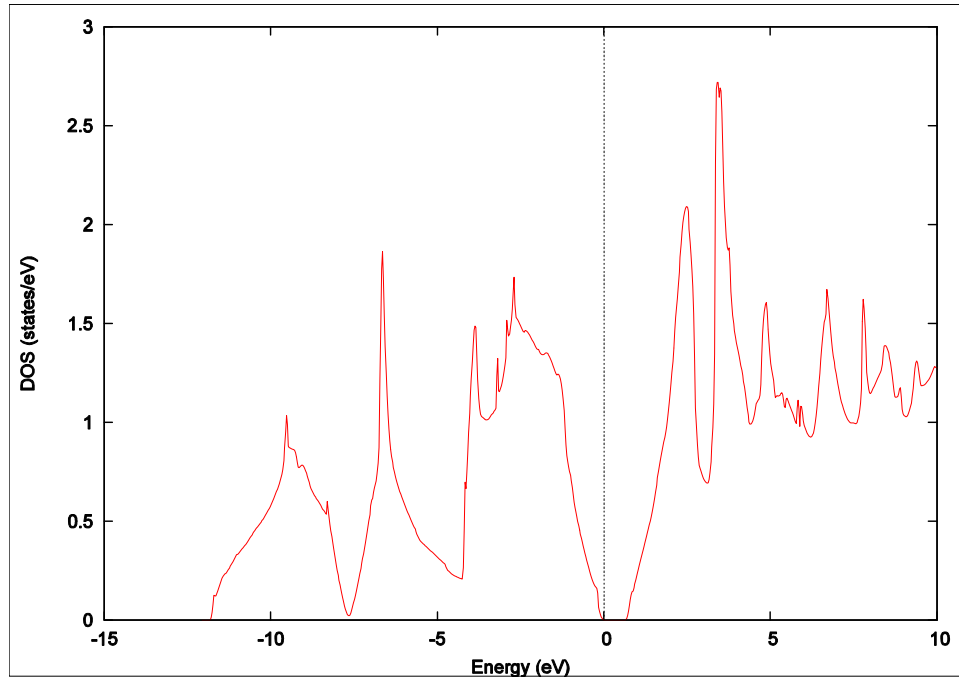


図 3.2: 状態密度 可視化例 (Si ダイヤモンド構造のバンド構造)

### 3.5.5 バンド構造 (固有値データファイル `nfenergy.data`)

ファイル `nfenergy.data` (または `file_names.data` ファイルにおいて `F_ENERG` によって指定されるファイル) には、サンプリング  $k$  点における固有値が出力されます。

バンド構造のグラフを作成するには、次のようにツール `band.pl` を実行します。"phase0\_2024.01/bin/" は、PHASE がインストールされているディレクトリです。ツール `dos.pl` は、Perl スクリプトです。実行後、状態密度のグラフの EPS 形式の画像ファイル `band_structure.eps` が作成されます。

```
% ../../phase0_2024.01/tools/bin/ band.pl nfenergy.data bandkpt.in -erange=-15,10
→-with_fermi -color
```

|               |   |
|---------------|---|
| nfenergy.data | サンプリング $k$ 点における固有値の出力ファイル                            |
| bandkpt.in    | サンプリング $k$ 点に関するファイル                                  |
| -erange       | 表示するエネルギーの範囲を指定します。-15,10 は-15eV から 10eV の範囲を指定しています。 |
| -with_fermi   | フェルミエネルギーを表示します。                                      |
| -color        | カラー出力を行います。   |

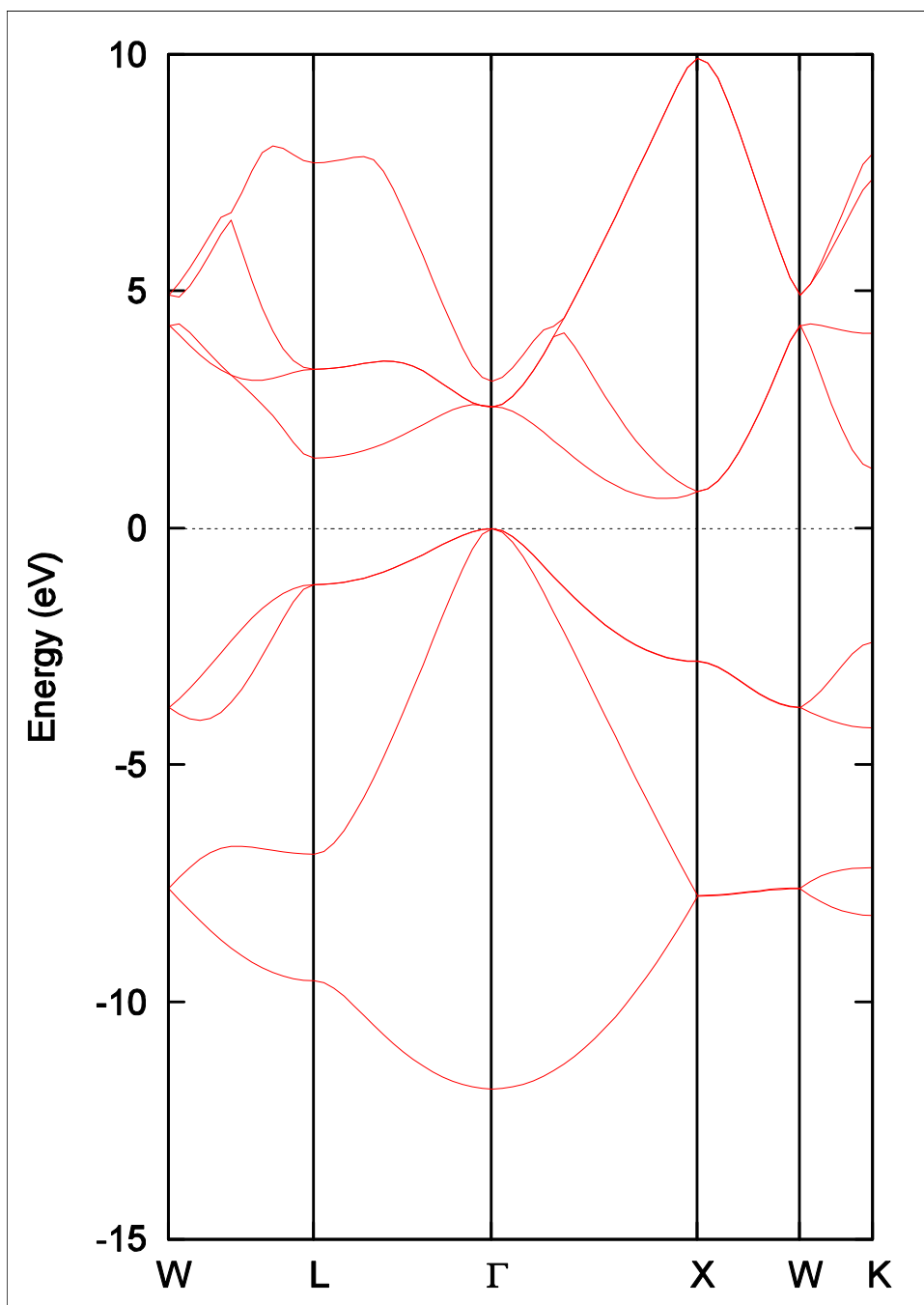


図 3.3: バンド構造 可視化例 (Si ダイヤモンド構造のバンド構造)

## 第4章 入力パラメータファイル：nfinp.data（詳細版）

### 4.1 入力パラメータファイルの形式 (F\_INP ファイル)

入力パラメータファイル nfinp.data は、どのようなモデル（原子配置など）に対し、どのような条件で計算するかという情報を記述するファイルです。

デフォルトのファイル名は nfinp.data ですが、file\_names.data において、F\_INP キーワードを使って自由に名前を指定できます。例えば、計算する系に関連した名前をつけることも可能です。

#### 4.1.1 パラメータ設定形式

このファイルは、タグ名と中括弧{}で囲まれたブロックの階層構造で記述します。計算パラメータの設定は、タグ形式になっており、各タグに、結晶構造、計算精度、計算の制御などの情報を記入します。以下に、入力パラメータファイルの記述方法を簡単に説明します。

関連のある入力データはまとめて一つの「ブロック」内に記述します。ブロックは、ブロック名{ ... } という形式で階層的に記述します。たとえば、以下ようになります。基本的に計算パラメータは、タグ=値の形で指定します。ただし、パラメータごとに指定形式が異なります。各計算パラメータの指定方法の説明を参照ください。

```
Upper_block{
  Lower_block{
    ...
    tag_keyword = value
  }
}
```

入力パラメータファイルの作成・編集において、以下の点に注意ください。

- 同じ階層に同じ名前のブロックを記述することはできません。
- ブロック名の大文字・小文字を区別することはありません。
- ブロック名が間違っている場合には、そのブロック全体が記述されていないものとみなされます（無視されます）。その場合は、デフォルト値が採用されます。エラーメッセージは表示されません。
- 変数は、改行で区切るほかカンマ(,)で区切ることもできます。
- 文字列型の変数に空白文字を含めたい場合、半角の2重引用符(")で囲みます。
- 全角文字は使用しないでください。

最上位のブロックは、以下のものがあります。

|                          |                   |
|--------------------------|-------------------|
| control ブロック             | 全体的な計算条件の設定       |
| accracy ブロック             | 計算精度の設定           |
| structure ブロック           | 原子構造の設定           |
| wavefunction_solver ブロック | 波動関数ソルバーの設定       |
| charge_mixing ブロック       | 電荷密度混合法の設定        |
| structure_evolution ブロック | 構造最適化、分子動力学法計算の設定 |
| postproccesing ブロック      | 後処理の設定            |
| printlevel ブロック          | ログ出力の設定           |

#### 4.1.2 単位の指定

PHASE の入力ファイルのデフォルトの単位は原子単位ですが、単位を明示的に指定することも可能です。表 4.1 の単位を利用することができます (デフォルトの単位は太字で表示されています)。

表 4.1: PHASE で利用可能な単位

|       |  |
|-------|--|
| 長さ    | <b>bohr</b> , angstrom, nm   |
| エネルギー | <b>hartree</b> , eV, rydberg   |
| 時間    | <b>au_time</b> , fs, ps, ns, s, sec, min, hour, day  |
| 速度    | <b>bohr/au_time</b> , bohr/fs, angstrom/fs, angstrom/au_time, nm/fs, nm/au_time  |
| 力     | <b>hartree/bohr</b> , hartree/angstrom, hartree/nm, eV/angstrom, eV/bohr, ev/nm, rydberg/bohr, rydberg/angstrom, rydberg/nm  |
| 圧力    | <b>hartree/bohr<sup>3</sup></b> , hartree/angstrom <sup>3</sup> , hartree/nm <sup>3</sup> , eV/angstrom <sup>3</sup> , eV/bohr <sup>3</sup> , eV/nm <sup>3</sup> , rydberg/angstrom <sup>3</sup> , rydberg/bohr <sup>3</sup> , rydberg/nm <sup>3</sup> |
| 質量    | <b>au_mass</b> , atomic_mass   |

単位は、実数型のデータに直接指定する方法だけでなく、ブロック単位のデフォルト値を指定することもできます。ブロック単位でデフォルトの単位を指定するには、次のように記述します。

```
block{
  #units angstrom
  ...
  ...
}
```

この例では、block の長さの単位のデフォルトが **単位** になります。複数指定する場合 (長さ、エネルギーなど)、空白で区切って指定してください。



### 4.1.3 表形式データを含むブロック

ブロックは「表形式データ」を持つ場合があります。このようなブロックは対応する表形式データのみ記述することができます。表形式データは2次元の行列形式でデータを指定することのできる形式であり、たとえば各原子の座標値のように複数の属性値をもつデータを任意の数定義する必要があるようなデータに対して採用されています。その内容は、たとえば以下のようになります。

```
tabular_data{
  #units angstrom
  #default column1=1, column2=off
  #tag column1 column2 column3
    data11 data12 data13
    data21 data22 data23
    ...
}
```

ブロック定義直下に units によってブロック共通の単位を設定することができるのは通常のブロックと同じです。通常のブロックと違い単位を指定する方法はこれしかありません。#default によって表形式データのデフォルト値を設定することができます。この例では column1 というカラムには 1 というデフォルト値が、column2 というカラムには off というデフォルト値が設定されます。値として \* を指定するとデフォルト値が採用されます。最後のカラムの場合、何も指定がないとやはりデフォルト値が採用されます。#tag によってカラムを定義します。スペース区切りで利用したいカラム名を指定します。#tag の次の行からが表形式データ本体となります。#tag 行で定義したカラム順に対応するデータを指定します。

### 4.1.4 コメント

!または//ではじまる行は、コメント扱いとなります。

```
block{
  ! comment
  ! tag_keyword = value1 コメント
  // tag_keyword = value2 コメント
  tag_keyword = value3
}
```

ただし、!#と、!のあとに#が続く場合はコメントとはみなされないので注意してください。

### 4.1.5 二項演算子を用いた実数指定 (バージョン 2020.01 以降)

バージョン 2020.01 以降、二項演算子を用いて実数を指定できるようになりました。この機能を活用することによって、たとえば 0.33333... を 1/3 と記述することなどができます。+, -, /, \* (もしくは x) のいずれかの文字列を含むような数値を検出した場合にそれぞれ足し算、引き算、除算、掛け算を行います。ただし、+, -には下記の制約があります。

- 先頭が+もしくは-の場合は使えない
- e, d を含む数値指定 (たとえば 1e-3, 1d+4) には利用できない

また、一つの実数指定に複数の二項演算子を適用することはできません。

### 4.1.6 入力パラメータファイル例

Si ダイヤモンド結晶（2 原子）の電子状態計算を行う場合の基本的な計算条件を記述した入力ファイル例です。

```
control{
  condition = initial
  cpumax = 86400 sec
  max_iteration = 10000
}
accuracy{
  cutoff_wf = 25.0 rydberg
  cutoff_cd = 100.0 rydberg
  num_bands = 8
  ksampling{
    method = monk
    mesh{
      nx = 10
      ny = 10
      nz = 10
    }
  }
  initial_wavefunctions = atomic_orbitals
  initial_charge_density = atomic_charge_density
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1e-10
    succession = 3
  }
  force_convergence{
    max_force = 0.001 hartree/bohr
  }
}
structure{
  element_list{
    #tag element atomicnumber
    Si 14
  }
  unit_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 0 2.732299538 2.732299538
    b_vector = 2.732299538 0 2.732299538
    c_vector = 2.732299538 2.732299538 0
  }
  unit_cell_type = bravais
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz mobile
      Si 0.125 0.125 0.125 0
      Si -0.125 -0.125 -0.125 0
    }
    coordinate_system = internal
  }
}
wavefunction_solver{
  solvers{
    #tag sol till_n prec cmix submat
    davidson 1 on 1 on
    rmm3 -1 on 1 on
  }
  rmm{
    edelta_change_to_rmm=5e-5
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
}
}
charge_mixing{
  mixing_methods{
    #tag no method rmxs rmxe istr prec nbmix
    1 pulay 0.40 0.40 3 on 15
  }
}
Postprocessing{
  dos{
    sw_dos = ON
    deltaE = 1.e-4 hartree
  }
  charge{
    sw_charge_rspace = ON
    filetype = cube !{cube|density_only}
    title = "This is a title line for the bulk Si"
  }
}
```

## 4.2 入力パラメータファイル **nfinp.data** のタグ (キーワード) の一覧

入力パラメータファイル **nfinp.data** のタグ (キーワード) の一覧を、表 4.2 に示します。

表 4.2: 入力パラメータファイル **nfinp.data** のタグ (キーワード) の一覧

| 最上位ブロック | 第 2, 3 ブロック | タグ (キーワード) | 説明             |
|---------|-------------|------------|----------------|
| control |             |            | 全体的な計算条件設定ブロック |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック | 第 2, 3 ブロック | タグ (キーワード)                               | 説明   |
|---------|-------------|--|--|
|         |             | condition                                | <p>preparation, -2 : 入力座標の表示, 対称操作の生成, k 点の生成までで終了します。</p> <p>automatic, -1 : 継続可能であれば計算継続になります。そうでなければ、計算開始になります。</p> <p>initial, 0 : 計算開始</p> <p>continuation, 1 : 計算継続</p> <p>(以下の 2 つは ekcal による計算で使用)</p> <p>fixed_charge, 2 : 電荷を固定して計算</p> <p>fixed_charge_continuation, 3 : 固定電荷+計算継続</p> <p>デフォルト値は automatic です。</p> |
|         |             | cpumax                                   | <p>CPU 時間の上限( デフォルト : 86400 sec )</p> <p>単位 : {sec, min, hour, day}</p>  |
|         |             | max_iteration<br>max_total_scf_iteration | <p>総 SCF 回数 ( イタレーション ) の制限値 ( デフォルト : 10000 )</p>   |
|         |             | max_mdstep                               | <p>総 MD 計算数の制限値 ( デフォルトは無制限 )</p>  |
|         |             | max_scf_iteration                        | <p>1MD ステップ内の SCF 回数の制限値 ( デフォルトは無制限 )</p>   |
|         |             | nfstopcheck                              | <p>ファイル nfstop.data に書かれた数値で、処理を停止すべき更新回数を決定 ( デフォルト : 1 )</p>   |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック  | 第 2, 3 ブロック | タグ (キーワード) | 説明   |
|----------|-------------|------------|--|
|          |             | sw_ekzaj   | phase で、ekcal の入力となる波動関数ファイル F_ZAJ への出力を行うとき ON にする。EK-CAL でそのファイルを読み込むときも ON にする。ただし、 $\Gamma$ 点の計算でしか使用できません。デフォルト値は OFF です。                           |
| accuracy |             |            | 計算精度の制御用ブロック識別子  |
|          |             | cutoff_wf  | 波動関数のカットオフエネルギー  |
|          |             | cutoff_cd  | 電荷密度のカットオフエネルギー  |
|          |             | num_bands  | バンド数   |
|          | ksampling   |            |  |
|          |             | method     | k 点のサンプリング法。<br>monk : Monkhorst-Pack 法。<br>mesh : メッシュを生成します。<br>file : ファイルから入力<br>direct_in : 直接記述<br>gamma : $\Gamma$ 点のみ<br>デフォルトは Monkhorst-Pack 法 |
|          | mesh        |            | メッシュの分割数   |
|          |             | nx, ny, nz | x,y,z 方向への分割数<br>デフォルト値=(4,4,4)、<br>上限値=(20,20,20)   |
|          | kshift      |            | Monkhorst-Pack 法でのみ有効なタグ   |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック | 第 2, 3 ブロック     | タグ (キーワード)            | 説明   |
|---------|-----------------|-----------------------|--|
|         |                 | k1, k2, k3            | メッシュのずれの指定<br>(入力値は [0.0,0.5] の範囲)<br>デフォルト値:<br>hexgonal の場合: k1 =<br>k2 = 0, k3 = 0.5<br>それ以外の場合: k1 = k2<br>= k3 = 0.5<br>ただし 0.5 はメッシュの<br>刻み幅の半分の値を指す   |
|         | kpoints         |                       | k 点の重みづけ   |
|         |                 | kx ky kz denom weight | k= (kx/denom,<br>ky/denom, kz/denom)<br>k 点の座標値と、その重<br>みづけ  |
|         | smearing        |                       | k 点サンプリングの<br>smearing   |
|         |                 | method                | parabolic : Parabolic 法<br>(デフォルト)<br>cold : Cold smearing 法<br>(金属系で有効)<br>tetrahedral : Tetrahe-<br>dral 法<br>improved_tetrahedral :<br>改良 tetrahedral 法<br>tetrahedral または im-<br>proved_tetrahedral とし<br>たときには k 点のサンプ<br>リングをメッシュ法にし<br>なければなりません。 |
|         |                 | width                 | smearing 幅(デフォルト<br>値: 0.001hartree)<br>method = parabolic と<br>cold の時に使用   |
|         | (タグなし)          |                       |  |
|         |                 | xctype                | 交換相関エネルギー<br>(LDA,GGA)<br>LDA : LDAPW91, PZ<br>GGA : GGAPBE,<br>REVPBE   |
|         | scf_convergence |                       | 自己無撞着場の収束判定  |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック | 第 2, 3 ブロック       | タグ (キーワード)         | 説明   |
|---------|-------------------|--------------------|--|
|         |                   | delta_total_energy | 原子あたりの全エネルギーの計算誤差の上限 $\Delta E$<br>(デフォルト値: $10^{-9}$ hartree)   |
|         |                   | succession         | ここで指定する succession 回数連続して誤差が $\Delta E$ 以内に収まったときに SCF 収束したと判断する。構造緩和している、あるいは有限温度計算している場合は原子位置の更新手続きに移る。<br>(デフォルト値: 2) |
|         | force_convergence |                    | 力の収束判定   |
|         |                   | max_force          | 全原子に働く力の最大値がこの値より小さくなれば計算を終了<br>(デフォルト値: 0.001 hartree/bohr)   |
|         | ek_convergence    |                    | 固有値の収束判定。ekcal による計算専用の識別子   |
|         |                   | num_extra_bands    | 収束を促進するために追加する追加バンド(これらのバンドの固有値は収束が保証されない)の数。基底関数が増え、収束を促進する効果がある。<br>(デフォルト値: 2)  |
|         |                   | num_max_iteration  | k 点一個あたりの最大の更新回数 (デフォルト値: 300)   |
|         |                   | sw_eval_eig_diff   | 固有値評価用スイッチ<br>{ 1, on, yes } : 評価あり<br>(デフォルト)<br>{ 0, off, no } : 評価なし  |
|         |                   | delta_eigenvalue   | 固有値の許容誤差<br>(デフォルト値: $10^{-5}$ hartree)  |
|         |                   | succession         | 計算の繰り返し回数 (デフォルト値: 2)  |
|         | (タグなし)            |                    |  |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック   | 第 2, 3 ブロック    | タグ (キーワード)             | 説明   |
|-----------|----------------|------------------------|--|
|           |                | initial_wavefunctions  | 波動関数の初期値<br>選 択 肢 : { random_numbers,<br>matrix_diagon,<br>atomic_orbitals, file<br>}<br>random_numbers: 乱数<br>で初期化<br>matrix_diagon: 小行列<br>対角化で初期化<br>atomic_orbitals: 原子軌<br>道で初期化<br>file: F_ZAJ で指定され<br>るファイルから読み込ん<br>だ波動関数で初期化 |
|           | matrix_diagon  |                        | 波動関数の初期値を小行<br>列対角化法で与える   |
|           |                | cutoff_wf              | 波動関数のカットオフエ<br>ネルギー  |
|           | (タグなし)         |                        |  |
|           |                | initial_charge_density | 電荷密度の初期分布<br>選 択 肢 : {Gauss,<br>atomic_charge_density,<br>file}<br>Gauss: ガウス分布関数<br>の重ね合わせで初期化<br>atomic_charge_density:<br>原子の電子密度の重ね<br>合わせで初期化<br>file: ファイル F_CHGT<br>から入力  |
|           | precalculation |                        |  |
|           |                | nel_Ylm                | 予め計算してメモリー上<br>に保持しておく球面調和<br>関数の最高次数 (デフォ<br>ルト値は 9)  |
| structure |                |                        | 構造設定用ブロック識別<br>子   |
|           | unit_cell_type |                        | 単位胞の型。選択肢 :<br>{primitive, Bravais }   |

次のページに続く



表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック | 第 2, 3 ブロック | タグ (キーワード)  | 説明  |
|---------|-------------|---|---|
|         | unit_cell   | a_vector<br>b_vector<br>c_vector<br>a, b, c<br>alpha,<br>beta,<br>gamma | unit cell 単位胞の指定。<br>以下のいずれかの方法で<br>与える<br>各格子ベクトルの<br>( $x, y, z$ ) 成分<br><br>デフォルトの単位は<br>Bohr<br>格子定数 a, b, c<br>b-c 軸、c-a 軸、a-b 軸の<br>なす角<br>(角度のデフォルト単位<br>は degree)                                 |
|         | symmetry    | method  | 選択肢:{manual, auto-<br>matic}<br>automatic を選択すると<br>自動的に対称性を決定し<br>ます。  |
|         |             | crystal_structure   | 選択肢：<br>{diamond,hexagonal,<br>fcc, bcc, simple cubic}  |
|         | tspace      |   | 柳瀬章「空間群のプログ<br>ラム TSPACE」(裳華房)<br>および、ABCAP のマニ<br>ュアルを参照   |
|         |             | lattice_system  | {rhombohedral,<br>trigonal,r,t,-1}<br>{hexagonal,h,0}、{prim-<br>itive ,simple,p,s,1}<br>{facecentered ,f,2}、{<br>bodycentered,b,3}<br>{bottomcentered ,base-<br>centered ,onefacecenter<br>ed,bot,ba,o,4} |
|         |             | num_generators  | 生成元の数 (1 ~ 3 の整<br>数値)  |
|         |             | generators  | 生成元   |
|         |             | af_generator  | 磁性空間群の生成元   |
|         | (第 3 タグなし)  |   |   |
|         |             | sw_inversion  | 反転対称性の有無  |
|         | (第 2 タグなし)  |   |   |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック | 第 2, 3 ブロック | タグ (キーワード)  | 説明   |
|---------|-------------|---|--|
|         |             | nspin<br>(2023.01 以降)                               | スピン自由度<br>入力値: {1,2,-2}から選択。2D 版では 4 も選択可能。4 は noncollinear 計算に対応。   |
|         |             | magnetic_state<br>上の nspin が設定されている場合はこの設定は読み飛ばされる。 | スピン自由度<br>入力値: {nonmagnetic,antiferro,magnetic}から選択。nonmagnetic は nonmag あるいは none と省略も可。antiferro は af と省略可。magnetic は mag と省略可。また、プログラム開発の歴史的経緯から、para、ferro の設定も可能。para は nonmagnetic と ferro は magnetic と同じである。nonmagnetic、nonmag、none あるいは para は nspin=1 に、mgnetic、mag あるいは ferro は nspin=2 に対応する。また、antiferro あるいは af は nspin=-2 に対応する。2D 版では noncollinear の設定も可能。noncollinear は nspin=4 に対応する。 |
|         |             | noncollinear については 7.13 章を参照。                       |  |
|         | atom_list   |   | 原子構成   |
|         |             | coordinate_system                                   | 選択肢: {cartesian, internal}   |
|         | atoms       |   |  |
|         |             | rx, ry, rz  | 座標   |
|         |             | element   | 元素名  |
|         |             | mobile  | 可動性<br>入力値は{1,0}、<br>{on,off}、{yes,no}<br>のどれでも可   |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック              | 第 2, 3 ブロック  | タグ (キーワード)    | 説明   |
|----------------------|--------------|---------------|--|
|                      |              | weight        | 重みづけ<br>weight = 2 は<br>sw_inversion = on<br>の時のみ有効<br>このとき、反転対称の位置にも原子を生成   |
|                      | element_list |               |  |
|                      |              | element       | 元素名 (atoms の element の入力値と一致させる)   |
|                      |              | atomic_number | 原子番号   |
|                      |              | mass          | 質量   |
|                      |              | zeta          | スピン分極 $s=(nup+ndown)/(nup+ndown)$  |
|                      |              | deviation     | 初期電荷をガウス関数の和で与えるときの各ガウス関数の偏差。<br>タグ名には dev や standard_deviation も使用可   |
| wavefunction_solvers | solver       |               | 波動関数ソルバー (詳しくは 4.6.2 章 と 4.8 章を参照)   |
|                      |              | sol           | ソルバーの種類<br>MatrixDiagon: 行列対角化法<br>lm+MSD: lm(一次元探索)+MSD(改良型最急降下法)<br>RMM2P, RMM3: RMM 法<br>MSD: 修正最速降下法<br>pdavidson: 分割 Davidson 法<br>pkosugi: 分割 Kosugi 法 |
|                      |              | till_n        | 何回の更新まで、sol で指定された波動関数の更新方法を適用するかを指定   |
|                      |              | dts           | 計算開始時の時間刻み幅  |
|                      |              | dte           | itr で指定された更新の回数における時間刻み幅。dts の値のみが入力された場合には dte にも同じ値を適用   |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック | 第 2, 3 ブロック       | タグ (キーワード)                             | 説明  |
|---------|-------------------|--|---|
|         |                   | itr                                    | 時間刻み幅を変化させる回数の指定  |
|         |                   | var                                    | 補間の形式。選択肢: {linear, tanh}。既定値は linear                                       |
|         |                   | prec                                   | 前処理の有無。選択肢: {on,off}  |
|         |                   | cmix                                   | 電荷混合法の指定用変数。charge_mixing タグの mixing_methods で指定されている、各方法に割り振られた番号を使って指定する。 |
|         |                   | submat                                 | on のとき subspace_rotation の指定に従って subspace rotation を行う。選択肢: {on,off}        |
|         | line_minimization |  | 一次元探索に関係した制御  |
|         |                   | dt_lower_critical<br>dt_upper_critical | 一次元探索をおこなう時の時間刻みの下限と上限 (デフォルト値はそれぞれ、0.005 と 2.0)                            |
|         |                   | delta_lmdenom                          |   |
|         | rmm               |  | 残差最小化法  |
|         |                   | imGSrmm                                | RMM 法で更新した波動関数に対して、Gram-Schmidt の直交化法を適用する頻度 (デフォルト値は、毎回実行の imGSrmm = 1)    |
|         |                   | rr_Critical_Value                      | バンド毎の収束判定条件。波動関数の残差のノルムがここで指定された値以下になれば、そのバンドはそれ以降更新されない                    |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック | 第 2, 3 ブロック       | タグ (キーワード)           | 説明  |
|---------|-------------------|----------------------|---|
|         |                   | edelta_change_to_rmm | 波動関数のソルバーを RMM 法に変えるときの、全エネルギー収束判定条件。ここで指定する値より全エネルギーの収束が悪いときは、その前のソルバーを続けて使う。デフォルト値は $1e-3/natmhartree$ ; ここで $natm$ は原子数  |
|         | subspace_rotation |                      | subspace 対角化に関する制御  |
|         |                   | subspace_matrix_size | デフォルトの入力値はバンドの数 ( $num\_bands$ )<br>$num\_bands$ よりも大きな値が入力された場合には、強制的に $num\_bands$ の値を入力値に設定  |
|         |                   | damping_factor       | 非対角要素のダンピング係数。[0.0,1.0] の範囲外の値が入力された場合には、入力値を強制的に 1.0 に設定   |
|         |                   | period               | solver タグの submat が ON になっている場合、period に 1 回 subspace_rotation を行います。<br>例えば period=3 のとき iteration(i) のうち、 $i=1,4,7,10, \dots$ が subspace rotation を行う対象になります。デフォルト値は 1。 |
|         |                   | critical_ratio       | 非対角項の要素の値 (1 要素あたり) と対角項の要素の値 (1 要素あたり) の比がいったん critical_ratio より小さくなった点に対しては、それ以後 subspace rotation を行いません。<br>デフォルト値は $10^{-15}$  |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック       | 第 2, 3 ブロック            | タグ (キーワード) | 説明   |
|---------------|------------------------|------------|--|
| charge_mixing |                        |            | 電荷混合法。(詳しくは <a href="#">4.7 章</a> と <a href="#">4.8 章</a> を参照)   |
|               | mixing_methods         |            | 電荷密度の混合法。  |
|               |                        | method     | 選択肢: { simple, broyden2, pulay }<br>デフォルトは pulay   |
|               |                        | rmxs       | 計算開始時の電荷密度を混ぜる割合<br>デフォルト値は 0.4  |
|               |                        | rmxe       | itr 回の更新の後に電荷密度を混ぜる割合。<br>デフォルト値は 0.4。<br>rmxs の値のみが入力された場合には、rmxe にも同じ値を適用。   |
|               |                        | itr        | 電荷密度の混合比 (rmx) を変化させる回数  |
|               |                        | var        | rmx を変化させる方法 (itr 回の SCF 回数の間に rmxs から rmxe まで)。<br>選択肢: { linear, tanh }  |
|               |                        | prec       | 前処理の有無。選択肢: { on, off }  |
|               |                        | istr       | method が simple 以外の場合に、istr 回の更新後に、指定した方法で電荷を混ぜる   |
|               |                        | nbmix      | 蓄えておくべき電荷密度データの回数を指定   |
|               |                        | update     | nbmix 回分用意されている電荷密度の配列を使い切った時の処理の選択法。<br>選択肢: { anew, renew }<br>anew はそれまでのデータを全て棄却して新規に開始。<br>renew は最も古いデータを最新のデータと入れ換える。 |
|               | charge_preconditioning |            |  |
|               |                        | amix       | 前処理変数 a  |
|               |                        | bmix       | 前処理変数 b  |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック             | 第 2, 3 ブロック | タグ (キーワード)     | 説明  |
|---------------------|-------------|----------------|---|
| structure_evolution |             |                | 構造緩和計算用ブロック<br>識別子  |
|                     |             | method         | 選択肢: {sd, quench, gdiis, bfgs, cg, cg2, fire, velocity_verlet, temperature_control}   |
|                     |             | dt             | 時間刻み幅   |
|                     | stress      |                | ストレス計算  |
|                     |             | sw_stress      | ストレス計算の有無。<br>選択肢: { on, off }  |
|                     | gdiis       |                | (GDIIS および BFGS を<br>選択する場合のタグ)   |
|                     |             | initial_method | GDIIS (BFGS) へ移行する<br>前に利用する最適化アル<br>ゴリズム。選択肢: {<br>quench, cg, sd } デフォ<br>ルト値は cg   |
|                     |             | gdiis_box_size | ここで指定するイオン座<br>標更新回数分のデータを<br>gdiis(bfgs) 用配列に蓄え<br>る                                 |
|                     |             | gdiis_hownew   | gdiis_box_size で指定し<br>た回数分のイオン座標の<br>データ配列を使い切った<br>時の処理法の選択<br>選択肢: { anew, renew } |
|                     |             | c_forc2gdiis   | GDIIS (BFGS) への切替<br>えの判定条件<br>デフォルト値は 0.05<br>(hartree/bohr)                         |
| postprocessing      |             |                |   |
|                     | dos         |                | 状態密度の出力   |
|                     |             | sw_dos         | 状態密度出力の有無。<br>選択肢: { on, off }  |
|                     |             | method         | 選択肢: { tetrahedral,<br>Gaussian }   |
|                     |             | deltaE_dos     | 状態密度出力のエネル<br>ギー精度  |
|                     |             | variance       | method が Gaussian の場<br>合のガウス関数の分散  |

次のページに続く

表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック       | 第 2, 3 ブロック | タグ (キーワード)           | 説明   |
|---------------|-------------|----------------------|--|
|               |             | nwd_dos_window_width | 出力時のエネルギー幅<br>$\Delta E$ を次式で指定: $\Delta E = \text{nwd\_window\_width} \times \text{deldos}$ |
|               | charge      |                      | 電荷の出力  |
|               |             | sw_charge_rspace     | 電荷出力の有無。選択肢: { on, off }   |
|               |             | filetype             | 電荷出力ファイルの形式<br>選択肢: { cube, density_only }   |
|               |             | title                | 電荷の出力ファイルの見出し<br>filetype = cube の時のみ有効  |
| printoutlevel |             |                      | 標準出力への出力レベルの制御<br>0: 出力なし<br>1: 情報を出力<br>2: デバッグ用の情報を出力                                      |
|               |             | base                 | 他の変数に入力値が指定されていない時は、この値がデフォルト  |
|               |             | pulay                | Pulay 電荷混合法  |
|               |             | timing               | 時間指定情報   |
|               |             | solver               | 電子状態解法   |
|               |             | evdff                | 固有エネルギー差   |
|               |             | rmm                  | 残差最小化法   |
|               |             | snl                  | 非局所ポテンシャル  |
|               |             | gdiis                | GDIIS 法  |
|               |             | eigenvalue           | 固有値  |
|               |             | spg                  | 空間群  |
|               |             | kp                   | k 点  |
|               |             | matdiagon            | 行列対角法  |
|               |             | vlhxcq               | ローカルポテンシャル   |
|               |             | totalcharge          | 電子密度   |
|               |             | submat               | 部分空間回転法  |
|               |             | strcfctr             | 構造因子   |
|               |             | parallel             | 並列化のための前処理の結果の出力制御   |
|               |             | input_file           | 入力ファイル F_INP の解析結果の出力  |

次のページに続く



表 4.2 – 前のページからの続き

| 最上位ブロック | 第 2, 3 ブロック      | タグ (キーワード)       | 説明  |
|---------|------------------|------------------|---|
|         |                  | parallel_debug   | 1 に設定するとゼロ番ノード以外のプロセスからも output00x_xxx というファイルに出力を行う。 |
|         |                  | jobstatus        | 計算の進行状況を jobstatus00x に出力                             |
|         | jobstatus_option |                  | 状況ファイルの出力制御   |
|         |                  | jobstatus_format | tag, tag_line, table が選択可能。既定値は tag。                  |
|         |                  | jobstatus_series | ON または OFF  |

### 4.3 全体的な計算条件設定 (Control)

計算をはじめから実行するのか継続計算を実施するのか、最大どれくらいの時間計算を継続するのか、など、計算全体に関わる条件の設定を control ブロックで行います。たとえば、以下のように記述します。

```
control{
  condition = initial
  cpumax = 1 day
  max_iteration = 1000000
}
```

control ブロックにおいては、次の変数を指定することができます。

|  |   |
|--|---|
| condition                                | 初期計算か継続計算かなどの指定です。"initial" とすると計算は始めから行われ、"continuation" とすると、波動関数、電荷密度分布などの計算結果を引き継いだ継続計算が行われます。また、"automatic" とすると継続計算に必要な複数のファイル（これらは、前のジョブが正常終了した場合には自動的に生成される）が存在する場合は"continuation"、存在しない場合は"initial" と設定したのと同じ動作をします。"preparation" を指定すると、前処理（使用配列の大きさの評価、k 点生成など）のみ行います。デフォルト値は"automatic" です。ほかに、（収束した）電荷密度分布を読み込んで、それを固定したまま波動関数のみを収束させる（バンド分散を計算する場合など）には、"fixed_charge", "fixed_charge_continuation", "fixed_charge_automatic"のいずれかを設定します。それぞれ、最初から計算するか、継続計算するか、自動判定するかの指定です。これらの"initial", "continuation", "automatic", "preparation", "fixed_charge", "fixed_charge_continuation", "fixed_charge_automatic"は、それぞれ、整数 0、1、-1、-2、2、3、-3 で代用することができます。 |
| cpumax                                   | PHASE 計算を実行する時間を、実数 + 単位、の組合せで指定します。ここで指定した時間を超えると、収束に達していなくても、継続計算用のファイルなどが出力され、計算が停止します。デフォルト値は 86400 s (1 日) です。単位は必須です。使える単位は、"sec"、"s"（これは"sec"と同じ）、"min"、"hour"、および"day"です。継続計算になる可能性がある場合には、ジョブの指定時間よりも小さな値に設定しておくのがよいでしょう（例えば、ジョブの制限値が 6 時間で、収束後の状態密度計算などの後処理がなければ、5.8hour 程度に設定する）。  |
| max_iteration<br>max_total_scf_iteration | SCF 計算の総イタレーション数の最大値を指定します。SCF 計算の総イタレーション数がここで指定した数に達すると継続計算用のファイルなどが出力され、計算が停止します。デフォルト値は 10000 です。   |

次のページに続く

表 4.3 – 前のページからの続き

|                   |  |
|-------------------|--|
| max_scf_iteration | 構造緩和計算や分子動力学計算における各 MD ステップ内での電子状態の更新回数 (SCF イタレーション数) の最大値を指定します。例えば、構造緩和計算の最初期に構造が不安定で、電子状態に対する収束判定条件を満たすまで数百回に及ぶような大きな回数の SCF イタレーションが必要になることがあります。その場合には、SCF 計算を途中で打ち切って、力を計算してより安定な原子構造に更新してから、次の SCF 計算をすすめた方が有利になります。しかし、あまり小さな値 (10 程度) に設定すると、計算される力の誤差が大きくなり、逆に収束を難しくすることがあるので注意が必要です。正確な力の計算が重要な場合には使用しないでください。 |
|-------------------|--|

### 4.3.1 ブロックサイズ

control ブロックにおいて演算に用いるブロックサイズを指定することができます。特に大規模な系の場合デフォルトのブロックサイズは適切でない可能性があるため、適切なパラメーターを探ることによって高速な計算が実現できます。設定可能な主なブロックサイズは下記の通り。

表 4.4: 主なブロックサイズとデフォルト値

|                          |                  |                |
|--------------------------|------------------|----------------|
| nblocksize_mgs           | 修正グラムシュミット       | 8              |
| nblocksize_betar_dot_wfs | 波動関数と射影演算子の積     | 32             |
| nblocksize_vnonlocal_w   | 波動関数と非局所ポテンシャルの積 | 1000           |
| nblocksize_submat        | 部分空間対角化          | 0 (ブロッキングをしない) |

以下の記述を行うとブロックサイズの探索を行ってくれます。(3次元並列版のみ)

```
control{
  sw_optimize_blocking_parameters = on
}
```

この設定を施すと、前処理の際各ルーチンをブロックサイズを変えながら小数回実施し、最もよかったブロックサイズを報告します。Printlevel ブロックにおいて ipribsize を 2 以上に設定している場合、ログファイルには以下のような情報が記録されます。

```
! ** MGS blocksize and elapsed time 525 10.0516
! ** MGS blocksize and elapsed time 262 5.3681
! ** MGS blocksize and elapsed time 131 3.2394
! ** MGS blocksize and elapsed time 65 2.7701
! ** MGS blocksize and elapsed time 32 3.5466
! ** MGS blocksize and elapsed time 16 3.7317
! ** MGS blocksize and elapsed time 8 5.3605
! ** MGS blocksize and elapsed time 4 10.3687
```

最終的に得られた最適なブロッキングパラメーターは以下のように出力されます。

```
nblocksize_mgs      =    65
nblocksize_betar_dot_wfs = 1024
nblocksize_vnonlocal_w = 4096
nblocksize_submat    =   700
```

決まったパラメーターは計算でそのまま活用されます。この文字列は入力パラメーターファイルの control ブロックの下にそのまま貼り付けて利用することができます。

なお、この機能は三次元版並列版においてのみ有効です。また、この機能と k 点並列と ScaLAPACK をすべて同時に利用することはできないのでご注意ください。

### 4.3.2 高速計算のオプション (2023.01 以降)

Control ブロックにおいて SCF 計算を高速にするための以下のようなオプションを利用することができます。

表 4.5: SCF 計算高速化オプション

| オプション            | 説明   |
|------------------|--|
| sw_keep_hloc_phi | on にすると「ローカルポテンシャルに波動関数を作用した配列」をメモリーに保存し再利用することによって高速化を実現します。デフォルト値は on です。off にすると使用メモリーを削減することができます。 |
| sw_precalculate_ | 波動関数と射影演算子の積の演算において位相をあらかじめ計算しておくかどうかを指定するスイッチ。有効にすると計算が高速化されるがメモリー消費が多くなります。デフォルト値は off.              |
| sw_precalculate_ | 波動関数と非局所ポテンシャルの積の演算において位相をあらかじめ計算しておくかどうかを指定するスイッチ。有効にすると計算が高速化されるがメモリー消費が多くなります。デフォルト値は off.          |
| sw_reduce_fft_fc | RMM3 ソルバー利用の際に高速フーリエ変換の回数を減らすオプション。有効にすると FFT の回数が減るが、収束性に若干の影響を及ぼす可能性がある。デフォルト値は off.                 |

sw\_keep\_hloc\_phi は特に効果が高いため、デフォルト値が on になっています。メモリーが枯渇してしまうような問題に対しては off に設定するようにしてください。

## 4.4 計算精度の指定 (Accuracy)

### 4.4.1 カットオフエネルギー

カットオフエネルギーは平面波基底を利用した計算においては計算の信頼性を決める重要なパラメーターです。

カットオフエネルギーは以下のように指定します。

```
accuracy{
  cutoff_wf = 25 Rydberg
  cutoff_cd = 225 Rydberg
}
```

|           |                                 |
|-----------|---------------------------------|
| cutoff_wf | 波動関数のカットオフエネルギーをエネルギーの単位で指定します。 |
| cutoff_cd | 電荷密度のカットオフエネルギーをエネルギーの単位で指定します。 |

カットオフエネルギーは十分な精度が得られる値を事前に勘案することが理想的ですが、以下のような指針も有用です。

- cutoff\_wf はおおよそ 25 rydberg
- cutoff\_cd は、ノルム保存型の擬ポテンシャルのみを利用している場合は cutoff\_wf の 4 倍、ウルトラソフト型擬ポテンシャルを利用している場合は 9 倍。バージョン 2020.01 以降はこのような値がデフォルト値になりました。

#### 4.4.2 バンド数

バンド数は、以下のように accuracy ブロックの下に num\_bands 変数によって指定します。

```
accuracy{
  num_bands = 12
}
```

|           |      |
|-----------|------|
| num_bands | バンド数 |
|-----------|------|

バンド数は、最低限価電子数の半分+1 は必要です。通常最低必要な数の 2 割程度多めの数を採用します。設定値が価電子数の半分以下の場合には、自動的に設定が増やされます。またこの値を設定していない場合には自動的にバンド数が設定されます。

#### 4.4.3 k 点サンプリングとスメアリング

##### 基本の設定

カットオフエネルギーと同様に、k 点サンプリングも計算の信頼性を決める重要なパラメーターです。k 点サンプリングは、accuracy ブロックの下に ksampling ブロックを作成し、ksampling ブロックの下で設定を行います。たとえば下記のようになります。

```
accuracy{
  ksampling{
    method = monk
    mesh{
      nx=4
      ny=4
    }
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

        nz=4
      }
    }
  }

```

ksampling ブロックでは、下記の変数/ブロックを定義することができます。

|        |  |
|--------|--|
| method | k 点サンプリングの方法を選びます。monk, mesh, file, gamma、directin のいずれかです。monk は Monkhorst-Pack 法によるサンプリングで、通常推奨される方法であり、デフォルト値です。mesh は単純なメッシュで逆空間を分割します。四面体法により電荷密度を構成する場合や状態密度の計算を行う場合にはこれを指定します。file はファイルから読み込みます。バンド分散をみるために対称線に沿って多くの k 点を入力する必要がある場合やフェルミ面の計算において大量の k 点を考慮する必要がある場合などに利用します。gamma を指定すると $\Gamma$ 点のみをサンプリングします。充分大きな単位胞を使っていて、 $\Gamma$ 点のみでも充分な精度が得られる場合には、これを指定します。directin は直接 k 点の組 (個数と座標) を指定します。いずれの方法でも、サンプリング k 点に $\Gamma$ 点が含まれていて、系に反転対称中心がなければ (設定されていないならば) $\Gamma$ 点の波動関数に関する計算は、この点の対称性を利用して他の k 点のものに比べて 3 倍程度高速に実行されます (後述のとおり、これを抑制する、つまり他の k 点と同じ演算法を適用する手段もあります)。 |
| mesh   | 逆空間の分割数を指定します。以下の変数が利用できます。<br>nx 1 番目の逆格子ベクトルの分割数を指定します。<br>ny 2 番目の逆格子ベクトルの分割数を指定します。<br>nz 3 番目の逆格子ベクトルの分割数を指定します。  |

スミアリングは、フェルミ準位付近の状態を “ぼやかす” 操作です。これによって、フェルミ準位付近で状態を持つ金属系においても少ない k 点数で高い精度で計算ができるようになります場合があります。スミアリングは、以下のように accuracy ブロックの下で smearing ブロックにおいて指定します。

```

accuracy{
  smearing{
    method = parabolic
    width = 0.001 hartree
  }
}

```

smearing ブロックでは以下の変数を利用することができます。

|        |   |
|--------|---|
| method | スメアリングの方法を指定します。parabolic、tetrahedral、cold、improved_tetrahedral、methfessel_paxton のいずれかを指定します。通常利用するのは parabolic で、2 次関数の組み合わせによってフェルミ準位付近をぼやかします（後述）。tetrahedral と improved_tetrahedral は四面体法で、主に四面体法による状態密度計算を行う場合に利用します。cold は Cold スメアリングで、金属において有効とされている方法です。  |
| width  | スメアリングの幅をエネルギーの単位で指定します。デフォルト値は 0.001 hartree です (method=parabolic の場合) もしくは 0.01 hartree (method=methfessel-paxton の場合)<br>この設定は method=parabolic もしくは methfessel_paxton の場合に有効です。気を付けなければならないのは、method=tetrahedral の場合、この width は別の意味を持つことです。この場合、width は"縮退していると見なされる準位間のエネルギー差の閾値" になります（指定がない場合の既定値は 1.e-5 hartree）。method=parabolic のときに設定した width を method=tetrahedral の場合にもそのまま残しておかないように注意しましょう。 |

Width で指定された値を  $w$  とします。method=parabolic の場合、各バンドの固有エネルギー を下の図で示す状態密度分布を持つものとして扱います。  $-w$  から  $+w$  までの間は上に凸な二次関数、  $-2w$  から  $-w$  までの間と  $+w$  から  $+2w$  までの間はそれぞれ、下に凸な二次関数で表され、それらが連続に接続しています。この状態は  $-2w$  から  $+2w$  まで積分して 1 になるように規格化されています。これにより各固有状態の占有割合が 0 から 1 の間の値を取るようになります。フェルミエネルギー  $\pm 2w$  の間にある状態がこのスメアリングの影響を受けます。フェルミエネルギー近傍に状態が複数あり、SCF 計算（および構造緩和計算）中に値の順序が入れ替わるような場合には、これらの固有エネルギーがフェルミエネルギー  $\pm 2w$  の範囲に入るように設定すると（基底状態の電荷密度分布の変化が抑制され）収束性が改善されることがあります。しかし、 $w$  が大きい程、DFT の基底電子状態からのずれも大きくなるので注意が必要です。

#### k 点サンプリングを“密度”で指定する方法（バージョン 2020.01 以降）

バージョン 2020.01 より、k 点サンプリングをメッシュ数ではなく“密度”で指定できるようになりました。以下のように設定します。

```
accuracy{
  ksampling{
    density = 4 bohr
  }
}
```

density は長さの単位で指定します。mesh ブロックにおけるメッシュの指定があればそちらが優先されます。デフォルト値は 4 bohr であり、これは Si 結晶の場合に  $4 \times 4 \times 4$  のメッシュを指定することに相当

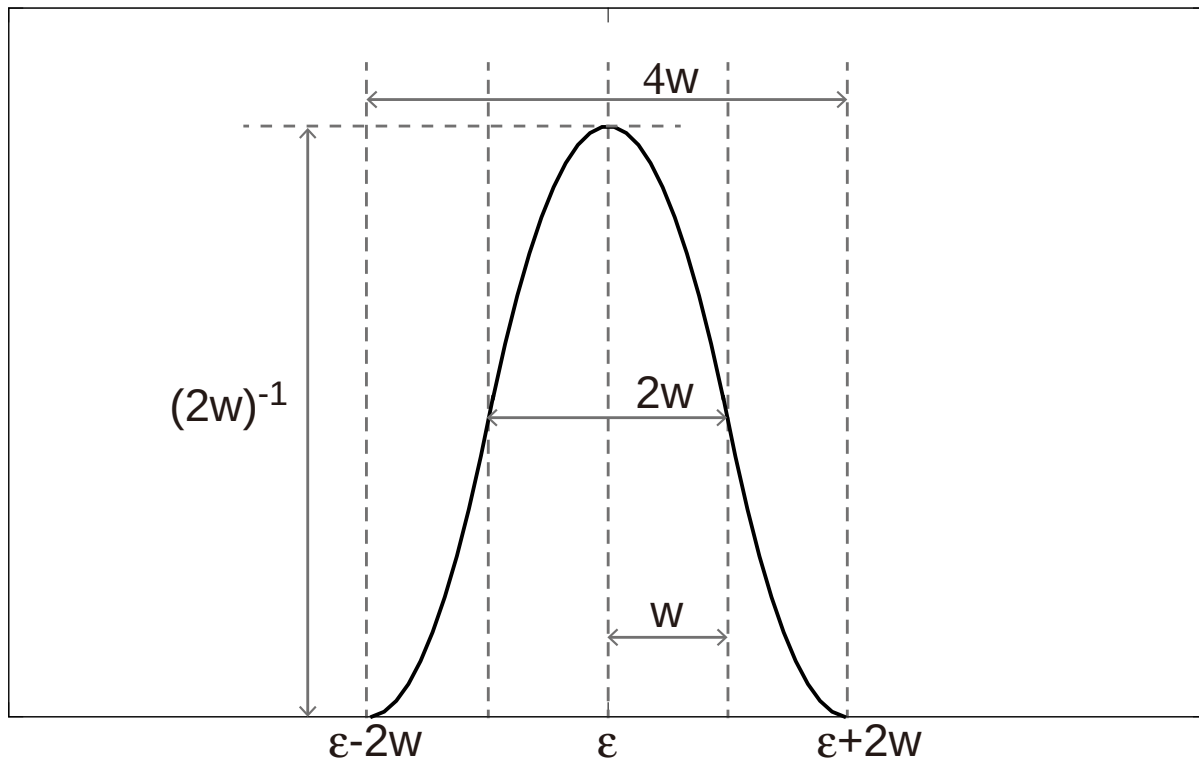


図 4.1: Smearing width と状態密度の関係。横軸はエネルギー、縦軸は状態密度。

します。このデフォルト値で問題ないのであれば、ksampling ブロックを丸ごと省くことも可能です。

#### k 点サンプリング指定のデフォルトの振る舞いの変更 (バージョン 2020.01 以降)

これまでは ksampling の method のデフォルト値は常に monk ですが、バージョン 2020.01 以降 smearing ブロックの method が tetrahedral の場合に限りデフォルト値が mesh となるように変更されました。これは、スメアリング手法として tetrahedral 法を利用する場合 k 点サンプリング手法が mesh であることが必要なためです。この仕様変更のため、「smearing の method が tetrahedral で ksampling の method として mesh を明示的に指定していない」場合以前のバージョンと等価な計算にならない点には留意が必要です。

#### Methfessel-Paxton 法によるスメアリング (バージョン 2021.01 以降)

##### 概要

PHASE/0 には parabolic 法、四面体法などのスメアリング手法が備わっています。バージョン 2021 以降、これに Methfessel-Paxton 法 [Methfessel89] が加わりました。Methfessel-Paxton 法は、負の占有数を許容するかわりに大きなスメアリング幅を利用しても全エネルギーなどの重要な計算結果がほとんど変化しない、という特徴を持ったスメアリング手法です。

##### Methfessel-Paxton 法について

##### 基本の理論



スメアリング手法とは、 $\delta$  関数および階段関数を数値的に安定でなめらかな関数で近似する手法ということです。Methfessel-Paxton 法においては、 $\delta$  関数および階段関数を以下のように近似します。

$$D(x) = \sum_{n=0}^N [A_n H_{2n} e^{-x^2}]$$

$$S(x) = \frac{1}{2} (1 - \operatorname{erf}(x)) \quad (4.1)$$

$A_n = \frac{(-1)^n}{n! 4^2 \sqrt{\pi}}$ ,  $H_n$  は次数  $n$  のエルミート多項式です。実際の計算においては、準位  $ik$  における固有値を  $\varepsilon_{ik}$  フェルミエネルギー  $\varepsilon_F$  スメアリング幅を  $\sigma$  とすると  $x$  は  $x_{ik} = \frac{(\varepsilon_{ik} - \varepsilon_F)}{\sigma}$  という形で用いられます。また、エントロピー項は以下のように評価することができます [Kresse96]

$$S_N = \sigma \sum_{ik} \frac{1}{2} A_N H_{2N}(x_{ik}) e^{-x_{ik}^2} \quad (4.2)$$

図 4.2 に、 $N=6$  までの  $D(x)$ ,  $S(x)$  を示します。

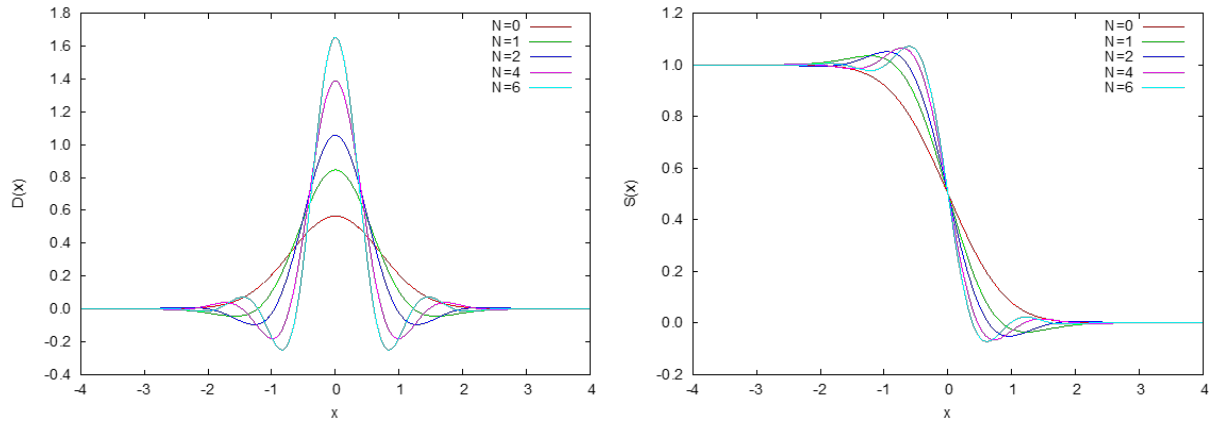


図 4.2:  $N=6$  までの  $D(x)$  および  $S(x)$

図 4.2 から明らかなように、Methfessel-Paxton 法の場合フェルミエネルギー付近 ( $x=0$  付近) の電子の占有数が負になる場合があります。これは明らかに物理的ではありませんが、最終的な全エネルギーの計算値などに影響を及ぼすことはありません。

#### フェルミエネルギーについて

通常フェルミエネルギーは電荷の数が合うように二分法によって求めますが、Methfessel-Paxton 法においては負の占有状態が発生するため通常の二分法ではフェルミエネルギーが一意に求まらない可能性があります。そこで、最低エネルギーから少しずつエネルギーを増やし、電子数を超えるエネルギーを見つけてから通常の二分法に移行する、という特殊な手続きでフェルミエネルギーを求めます。具体的な手続きは下記の通り。

1. スメアリングに利用するスメアリング幅と Methfessel-Paxton 法の次数からエネルギー幅  $\delta$  を設定します。 $\delta = a\sigma/N$ .  $a$  は入力パラメーターファイルで設定可能な調整値で、PHASE/0 のデフォルト値は 10 です。
2. 探索を開始する最低エネルギー値を設定します。求まっている固有値の最低値でもよいですが、保守的すぎるので  $e_{\min} + (e_{\max} - e_{\min})/2n$  という値を採用します。
3.  $\delta$  を最低エネルギーに加算していきフェルミエネルギーとし、結果得られる仮の電荷が本来の電荷を上回った段階でそのエネルギーを上限值とします。

4. 以上の処理によって下限と上限がエネルギー幅の範囲で決定するので、ここからは通常の二分法に移行し、フェルミエネルギーを求めます。

### 使い方

スミアリングの設定は、入力パラメータファイルの `accuracy` ブロックの下の `smearing` ブロックにおいて行います。Methfessel-Paxton 法の設定例を以下に記述します。

```
accuracy{
  smearing{
    method = methfessel_paxton
    width = 0.01 hartree
    methfessel_paxton{
      order = 2
    }
  }
}
```

`method` に `methfessel_paxton` を指定すると (`meth` でも可) スミアリング手法が Methfessel-Paxton 法になります。`width` においてメアリング幅をエネルギーの単位で指定します。Methfessel-Paxton 法の詳細設定は `methfessel_paxton` ブロック (もしくは `meth` ブロック) において行います。ここでは以下のような設定を施すことができます。

表 4.8: Methfessel-Paxton 法の詳細設定

| タグ名                | 説明   |
|--------------------|--|
| <code>order</code> | Methfessel-Paxton 法の次数を指定します。デフォルト値は 2 です。 |

### 例題

`samples/smearing` 以下に例題が配置されています。FCC-Al と BCC-Fe の例題が格納されています。それぞれの結晶について、`mp2 mp4 mp6 parabolic` の 4 つのディレクトリーがあり、それぞれ  $N = 2, 4$  および 6 の場合の Methfessel-Paxton 法を適用した入力例と従来の `parabolic` 法を適用した例題に対応します。さらにその下のサブディレクトリーには、`sigma0.0001` (スミアリング幅を 0.0001 hartree にした場合) と `sigma0.001` (スミアリング幅を 0.001 hartree にした場合) の例題が配置されています。これらの例題から得られる全エネルギーの計算結果を次の表にまとめます (表中のエネルギーはすべて hartree 単位)

表 4.9: Methfessel-Paxton 法および従来法によって得られる全エネルギー。

|               | $\sigma = 0.0001$ hartree | $\sigma = 0.001$ hartree |
|---------------|---------------------------|--------------------------|
| Al, mp2       | -0.2552794                | -0.2552805               |
| Al, mp4       | -0.2552794                | -0.2552801               |
| Al, mp6       | -0.2552794                | -0.2552801               |
| Al, parabolic | -0.2552797                | -0.2552832               |
| Fe, mp2       | -21.993246                | -21.993248               |
| Fe, mp4       | -21.993246                | -21.993248               |
| Fe, mp6       | -21.993246                | -21.993247               |
| Fe, parabolic | -21.993247                | -21.993259               |

表の数値から、Methfessel-Paxton 法は parabolic 法と比較して全エネルギーがスメアリング幅に依存しにくいことが分かります。

#### 4.4.4 交換関連エネルギー

交換関連エネルギーは、LDA と GGA の 2 種類があります。LDA は LDAPW91, PZ、GGA は GGAPBE, RPBE, REVPBE が利用できます。

```
accuracy{
  xctype = ggapbe
}
```

|        |                        |
|--------|------------------------|
| xctype | 交換関連エネルギー (LDA, GGA)   |
| LDA    | : LDAPW91, PZ          |
| GGA    | : GGAPBE, RPBE, REVPBE |

#### 4.4.5 収束判定

収束判定は、電子状態計算の収束判定と構造最適化の際の原子に働く力の収束判定の 2 種類があります。以下のように指定します。

```
accuracy{
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1.0E-8 Hartree
    succession = 3
  }
  force_convergence{
    max_force = 2.0E-4 Hartree/Bohr
  }
}
```

収束判定に関わるブロック/変数は以下の通りです。

|                    |   |
|--------------------|---|
| scf_convergence    | SCF 計算の収束判定を指定するブロックです。   |
| delta_total_energy | 全エネルギーの差の閾値をエネルギーの単位で指定します。<br>現在の全エネルギーと 1 ステップ前のエネルギーの差がここで指定した値よりも小さい場合収束判定を満たしたとみなされます。デフォルト値は 1e-9 です。 |
| succession         | delta_total_energy を何回連続でみたせば最終的に収束したと見なすかを指定します。ここで指定した値の回数連続で収束判定を満たせば収束が得られたと判定されます。デフォルト値は 2 です。        |

次のページに続く

表 4.10 – 前のページからの続き

|                   |   |
|-------------------|---|
| force_convergence | 原子に働く力の最大値に関する閾値を設定するブロックです。                |
| max_force         | 原子に働く力の最大値の閾値を力の単位で指定します。デフォルト値は $1e-3$ です。 |

#### 4.4.6 初期波動関数と初期電荷密度

初期波動関数と初期電荷密度の設定を適切に行うと、電子状態計算を少ない回数で収束させることができます。初期波動関数および初期電荷密度は、以下のように設定することができます。

```
accuracy{
  initial_wavefunctions = atomic_orbitals
  initial_charge_density = atomic_charge_density
  matrix_diagon{
    cutoff_wf = 5 rydberg
  }
}
```

初期波動関数および初期電荷密度の設定に関わるブロック/変数は下記の通りです。

|                        |   |
|------------------------|---|
| initial_wavefunctions  | <p>初期波動関数の設定方法を指定します。</p> <p>random_numbers, matrix_diagon, file, atomic_orbitals を選択することができます。random_numbers は乱数による初期化です。matrix_diagon は行列対角化によってもとめます。この際、初期波動関数作成時にのみ利用するカットオフエネルギーを採用することもできます。その指定方法は後述の matrix_diagon ブロックにおいて行います。file は、波動関数ファイルから読み込みます。すでにある程度収束した波動関数データファイルを持っている場合はこのオプションを指定し、読み込ませることができます。atomic_orbitals は、擬ポテンシャルファイルに記録された原子軌道データをもとに初期化を行います。デフォルト値は random_numbers です。</p> |
| initial_charge_density | <p>初期電荷密度の設定方法を指定します。Gauss, file, atomic_charge_density のいずれかを選択することができます。Gauss は原子を中心とした単純なガウス関数による初期化です。file はファイルから読み込みます。すでにある程度収束した電荷密度データファイルを持っている場合はこのオプションを選択し、読み込ませることができます。atomic_charge_density は擬ポテンシャルファイルに記録された原子の電荷密度をもとに初期化を行います。デフォルト値は Gauss です。</p>   |

次のページに続く

表 4.11 – 前のページからの続き

|               |  |
|---------------|--|
| matrix_diagon | initial_wavefunctions に matrix_diagon を指定している場合に、その振る舞いを制御するためのブロックです。 |
| cutoff_wf     | 初期波動関数作成時に利用するカットオフエネルギーの値を指定します。デフォルト値は、通常のカットオフエネルギーの半分です。           |

#### 4.4.7 カットオフ/格子定数の異なる計算から出力された波動関数/電荷密度を読み込む方法 (バージョン 2020.01 以降)

initial\_wavefunctions, initial\_charge\_density で file を指定するとファイルから波動関数や電荷密度を読み込むことができますが、2020.01 未満のバージョンではカットオフエネルギーおよび格子定数が等しい場合のみ読み込むことができました。バージョン 2020.01 以降は、カットオフが異なる/格子定数が異なる (すなわちメッシュが異なる) 場合は新しいメッシュ上に値を補間して読み込むことができるようになりました。カットオフエネルギーもしくは格子定数が異なる波動関数データ/電荷密度データを読み込む場合以下のような設定を施します。

```
accuracy{
  sw_read_pwbs_info = on
  initial_wavefunctions = file
  initial_charge_density = file
}
```

このようにすると、nfpwbs.data ファイル (file\_names.data において識別子 F\_PWBS を利用して変更可能) から必要な情報が読み込まれ、波動関数や電荷密度が補間をしながら読み込まれるように動作します。nfpwbs.data ファイルは計算終了時に自動的に書き出されますが、この動作を抑制したい場合は次の指定を行います。

```
accuracy{
  sw_write_pwbs_info = off
}
```

sw\_read\_pwbs\_info のデフォルト値は off, sw\_write\_pwbs\_info のデフォルト値は on です。

#### 4.4.8 実空間法

PHASE は、非局所ポテンシャルの演算を逆空間で実行しますが、これを実空間で行わせることも可能です。この機能を利用するためには、以下のように設定します。

```
accuracy{
  nonlocal_potential{
    sw_rspace = on
    r0_factor = 1.9
  }
}
```

実空間法は、[King-Smith91] および [Wang01] の方法で実現されています。逆空間法はその演算量が  $O(N^3)$  であるのに対し実空間法は  $O(N^2)$  なので、大きな系においては実空間法の方が有利となります。ただし、逆空間法では厳密解が得られるのに対し、実空間法は近似解しか得られない点には注意が必要です。nonlocal\_potential ブロックでは以下のような設定を施すことが可能です。

|                        |  |
|------------------------|--|
| sw_rspace              | 実空間法を利用するかどうかを指定します。<br>デフォルト値は off です。  |
| projector_optimization | 実空間法を適用するためにはプロジェクターの最適化を行う必要がありますが、その方法を指定します。このパラメーターに prefitting を指定すると [1] の方法で、mask_function を指定すると文献 [2] の方法でこの最適化が行われます。デフォルト値は mask_function です。 |
| r0_factor              | 「最適化されたプロジェクター」のおよぶ範囲を、もとのプロジェクターの何倍にするかを指定する実数。デフォルト値は 1.9。   |

## 4.5 原子構造 (Structure)

計算に利用するモデルの指定は、structure ブロックの下で行います。たとえば、以下のようになります。

```
structure{
  unit_cell_type = Bravais
  unit_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 4.914100000 0.000000000 0.000000000
    b_vector = -2.457050000 4.255735437 0.000000000
    c_vector = 0.000000000 0.000000000 5.406000000
  }
  atom_list{
    coordinate_system = Internal
    atoms{
      #units angstrom
      #tag element rx ry rz
      O 0.413100000054 0.1454000000108 0.1189300000000
      O 0.854599999943 0.267699999886 0.45226333333
      O 0.732300000003 0.586900000006 0.785596666667
      O 0.267699999946 0.854599999892 0.547736666667
      O 0.145399999997 0.413099999994 0.881070000000
      O 0.586899999939 0.732299999879 0.21440333333
      Si 0.530000000000 0.000000000000 0.333333000000
      Si -0.000000000072 0.529999999857 0.66666633333
      Si 0.469999999954 0.469999999908 0.999999666667
    }
  }
  element_list{
    #tag element atomicnumber mass zeta deviation
    O 8 29164.9435 * *
    Si 14 51196.4212 * *
  }
  symmetry{
    method = automatic
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    sw_inversion = off
  }
}

```

### 4.5.1 ユニットセル

unit\_cell\_type

単位胞の指定方法を設定しています。  
primitive か bravais を指定することができます。デフォルト値は bravais です。後述するように、単位胞を格子定数で指定する場合はこの変数を bravais とする必要があります。また、bravais を指定している場合、symmetry ブロックの下の tspace ブロックにおいて定義できる lattice\_system 変数によって格子を変換させることが可能です。lattice\_system 変数についてはあとの説明も参照してください。

unit\_cell

単位胞を指定するブロックです。セルベクトルを指定する方法と格子定数を指定する方法があります。格子定数によって指定する方法は、unit\_cell\_type が bravais の場合のみ有効です。

- セルベクトルを指定する方法

この方法を利用する場合、ベクトル型データを利用して以下のように記述します

```

unit_cell{
  #units angstrom
  a_vector = a1 a2 a3
  b_vector = b1 b2 b3
  c_vector = c1 c2 c3
}

```

a\_vector, b\_vector, c\_vector によってそれぞれ  $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸をベクトルで指定します。この指定方法の場合、長さの単位はブロック単位で指定する方法のみ利用できる点に注意してください。この例では、unit\_cell ブロックの先頭に #units angstrom とすることによって長さの単位を Å 単位に変更しています。

- 格子定数によって指定する方法

この方法を利用する場合、以下のように記述します。

```

unit_cell{
  a = a0
  b = b0
  c = c0
  alpha = alpha0
  beta = beta0
  gamma = gamma0
}

```

a, b, c, alpha, beta, gamma という変数を利用することによってそれぞれ格子定数  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  を指定しま

す。この方法で指定すると、セルベクトルは計算開始時に以下のような “ 下三角 ” 形式で定義されるようになります。

```
a_vector = a1 0.0 0.0
b_vector = b1 b2 0.0
c_vector = c1 c2 c3
```

- 簡易入力 (バージョン 2022.01 以降)

対称性によっては単位胞の記述を簡略化することができます。基本的なルールは

- 格子定数  $b, c$  のデフォルト値は  $a$  に指定した値
- 格子定数  $\alpha\beta\gamma$  のデフォルト値は 90 度。ただし `lattice_system` の値が `hexagonal` の場合は  $\gamma$  のデフォルト値は 120 度

というものです。いくつか具体例を挙げます。

例 1.

```
structure{
  unit_cell{
    #units angstrom
    a = 3.5
  }
}
```

立方晶のため格子定数  $a$  の値のみ指定しています。

例 2.

```
structure{
  symmetry{
    tspace{
      lattice_system = hexagonal
    }
  }
  unit_cell_scale = 3.5 angstrom
  unit_cell{
    a = 1
    c = 1.61
  }
}
```

`lattice_system = hexagonal` によって六方晶であることを指定しています。さらに `unit_cell_scale = 3.5 angstrom` によって単位胞のすべての要素を 3.5 倍することを指定しています。3.5Å が格子定数  $a$  と等しいとすると、 $a = 1$  となり、また  $c$  の値としては  $c/a$  比を指定すればよいことになります。

例 3.

```
structure{
  unit_cell_scale = 3.5 angstrom
  unit_cell{
    a_vector = 1 0 0
    b_vector = 0 1 0
    c_vector = 0 0 1
  }
}
```



`unit_cell_scale= 3.5 angstrom` として単位胞全体のスケールを指定しています。立方晶で格子定数と `unit_cell_scale` が等しいのであればセルベクトルを単位行列とすれば正しい指定となります。

#### 4.5.2 原子座標

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| <code>atom_list</code>         | 各原子の座標値の指定などを行うブロックです。<br>以下の変数/ブロックを定義することができます。  |
| <code>coordinate_system</code> | 原子座標を、カルテシアン座標によって定義するかフラクショナル座標によって定義するかを指定します。 <code>internal</code> とするとフラクショナル座標によって、 <code>cartesian</code> とするとカルテシアン座標によって指定します。デフォルト値は <code>internal</code> です。 |
| <code>atoms</code>             | 実際に各原子の座標値を指定する表形式データを記述します。代表的な属性値は以下の通りです。   |
| <code>element</code>           | 元素名を指定します。元素名は、後述の ' <code>element_list</code> ' において定義されている必要があります。   |
| <code>rx</code>                | $x$ 座標を指定します。  |
| <code>ry</code>                | $y$ 座標を指定します。  |
| <code>rz</code>                | $z$ 座標を指定します。  |
| <code>mobile</code>            | 構造最適化や分子動力学シミュレーションにおいてこの原子が"可動か否か"を指定する真偽値です。可動にしたい場合 <code>on</code> とします。デフォルト値は <code>off</code> です。   |
| <code>mobilex</code>           | 構造最適化や分子動力学シミュレーションにおいてこの原子の $x, y, z$ 座標を個別に"可動か否か"を指定する真偽値です。可動にしたい場合 <code>on</code> とします。デフォルト値は、 <code>mobile</code> に指定された値です。                                     |
| <code>mobiley</code>           |  |
| <code>mobilez</code>           |  |

次のページに続く

表 4.14 – 前のページからの続き

|        |   |
|--------|---|
| weight | "重み"を設定します。この属性値に 2 という値を与えた場合、原点を中心とした反転対称の位置にコピー原子を配置します。デフォルト値は 1 です。2 を与える場合、系に反転対称性があり、後述の <code>sw_inversion</code> パラメーターが on となっている必要があります。 |
|--------|---|

### 4.5.3 原子種の指定

|              |  |
|--------------|--|
| element_list | 元素情報を指定するための表形式データを記述するブロックです。代表的な属性値は以下の通り。 |
| element      | 元素名を指定します。指定は必須です。                           |
| atomicnumber | 原子番号を指定します。指定は必須です。                          |
| mass         | 質量を指定します。                                    |
| zeta         | スピンを考慮している場合、初期スピン分極の値を設定します。                |
| qex          | 電子を追加/削減する場合に指定します。                          |

擬ポテンシャルファイルは、`file_names.data` ファイルにおいて、ファイルポインター `F_POT(n)` によって指定します。ここで `n` は入力における元素指定の順序に対応する整数です。たとえば、以下の要領で O と Si の元素指定が入力ファイルにおいて成されていて、

```
structure{
  ...
  ...
  element_list{
    #tag element atomicnumber mass zeta deviation
    O 8 29164.9435 * *
    Si 14 51196.4212 * *
  }
}
```

対応する擬ポテンシャルファイルが O が `O_ggapbe_us_01.pp`, Si が `Si_ggapbe_nc_01.pp`, だった場合、`file_names.data` を以下のように記述します。

```
&fnames
F_INP = './nfinp.data'
F_POT(1)= './O_ggapbe_us_01.pp'
F_POT(2)= './Si_ggapbe_nc_01.pp'
/
```

擬ポテンシャルファイルの指定は、交換相関ポテンシャルの計算方法の指定にも対応しています。公開している擬ポテンシャルファイルの交換相関ポテンシャルの計算方法は `ggapbe` か `ldapw91` のいずれかですが、どちらなのかはファイル名から判定することができます。すなわち、`ggapbe` あるいは `ldapw91` という文字列が擬ポテンシャルファイルのファイル名に含まれています。なお、`ggapbe` と `ldapw91` を混在させた計算を行うことはできませんのでご注意ください。また、利用できる原子種は 16 種類までです。

電子を追加/削除したい場合の設定もここで行います。qex パラメータに追加したい/削除したい電子数を指定します。たとえば、以下のように指定します。

```
structure{
  ...
  ...
  element_list{
    #tag element atomicnumber mass zeta deviation qex
      0 8 29164.9435 * * +1
      Si 14 51196.4212 * * 0
  }
}
```

追加しているのは電子なので、1 つ追加すると電荷としては 1 減る点に注意が必要です。指定は原子種に対して行いますが、実際は系全体におよぶ設定です。SCF 計算がすすむに従って各原子に分配される余剰電荷は変化します。具体的には波動関数から電荷密度をつくるときに余剰電子 1 個分を含むようにフェルミレベルを調整します。また、Ewald エネルギーはこの余剰電荷を打ち消すように背景に一樣電荷分布をおいた状態にして計算します。

#### 4.5.4 原子種の指定 (バージョン 2020.01 以降)

バージョン 2020.01 以降、`structure` ブロックにおける `element_list` の指定は非必須となりました。原子配置指定における元素名が通常元素名もしくは元素名+数値という文字列の場合 (C, C1, O2 など)、`element_list` が存在しなくともデフォルトの設定が採用されます。qex や zeta などの指定が必要な場合は `element_list` を作成してください。

#### 4.5.5 系全体への電荷の付加

系に付加する電荷については、qex 以外にも、`additional_charge` による指定も可能です。`additional_charge` で指定する数字が、正の場合は正電荷、負の場合は負電荷 (電子) を付け加えます。なお、Ewald エネルギーはこの余剰電荷を打ち消すように背景に一樣電荷分布をおいた状態にして計算します。

下記の例では、系に -1.0 の電荷、すなわち 1 個の電子を付け加えます。

例: `additional_charge` の使用例

```
structure{
  charged_state{
    additional_charge = -1.0d0
  }
}
```

#### 4.5.6 磁気モーメントの初期値の指定

原子種の初期磁気モーメント (分極) については、4.5.3 章の zeta 以外にも、moment による指定も可能です。単位はボーア磁子 [ $\mu_B$ ] です。なお、moment による指定を行うと、プログラム内部で自動的に zeta 値に変換されます。

下記の例では、Cr1 及び Cr2 の初期磁気モーメントに、それぞれ  $3\mu_B$  および  $-3\mu_B$  が設定されます。

例：moment による初期磁気モーメントの指定

```
structure{
  element_list{
    #tag element atomicnumber moment
    Cr1 24 3.0
    Cr2 24 -3.0
    O 8
  }
}
```

#### 4.5.7 対称性の指定

|              |  |
|--------------|--|
| symmetry     | 系の対称性を指定するブロックです。対称性を利用することによって、計算量を大幅に減らすことができる場合があります。以下のブロック/変数を利用することができます。  |
| method       | 対称性指定の方法を指定します。manual と automatic を選ぶことができます。manual を選択すると、生成元を直接入力することによって対称性を指定することができます。automatic を選択すると、PHASE が指定のモデルから自動的に対称性を検知し、計算に反映させます。デフォルト値は manual です。    |
| sw_inversion | 系に反転対称性が存在する場合に、それを活用して計算量を減らすかどうかを指定する真偽値です。on の場合反転対称性を利用します。反転対称性の中心は原点 (0,0,0) です。このオプションは反転対称性のある系の計算を行う場合は有効にすることが推奨されますが、反転対称性のない系で有効にすると前処理で検知し、終了するのでご注意ください。 |
| tSPACE       | TSPACE を利用して生成元を直接指定するためのブロックです。以下の設定を行います。  |

次のページに続く

表 4.16 – 前のページからの続き

|                |   |
|----------------|---|
| lattice_system | unit_cell_type が bravais の場合に、"格子の型"を指定します。選択肢は facecentered, bodycentered, base-centered, rhombohedral です。この変数を指定すると、指定に応じて格子が変換されます。このそれぞれがどのように格子を変換するかについては表 5.2 を参照してください。この変数を利用することによって、入力ファイルでは指定のしやすいブラベー格子で単位胞を指定しつつ、実際の計算は負荷の少ない基本格子で実行することが可能となります。lattice_system 変数を利用して格子を変換させる場合、変換されるのは単位胞のみです。したがって、原子配置の定義などは基本格子の場合の定義の仕方を採用してください。たとえば、面心立方格子の計算を行う場合面心位置の原子は指定せず、原点の原子のみ指定するようにしてください。また、 $k$ 点サンプリングは変換後の格子に合わせて設定してください。 |
| generators     | 生成元を指定するテーブルです。生成元は、3 つまでしか定義できないという制約があります。このテーブルでどのように生成元を指定するかについては 5.2.1 章を参照してください。  |

#### 4.5.8 原子配置を別ファイルで指定する方法（バージョン 2019.02 以降）

原子配置を、F\_INP ファイルではなく別のファイルによって指定することもできるようになっています。

座標データファイルを別ファイルにするためには、structure ブロックおよび structure ブロックの下に定義する file ブロックにおいて関連する設定を施す必要があります。関連する変数/ブロックは下記の通りです。

| 変数名/ブロック名 | 変数名 | 説明  |
|-----------|-----|---|
| method    |     | 座標データファイルの指定の仕方を指定する文字列。directin とすると F_INP ファイルから、file とすると別ファイルから読み込む。デフォルト値は directin。 |
| file      |     | 外部ファイル読み込みの設定を行うブロック。   |

次のページに続く

表 4.17 – 前のページからの続き

| 変数名/ブロック名 | 変数名      | 説明   |
|-----------|----------|--|
|           | filetype | method の値が file だった場合に座標データを読み込むファイルの形式を選択する。以下が利用できる。<br>phase0_input : F_INP 形式<br>phase0_output : F_DYNM 形式<br>デフォルト値は phase0_output。 |
|           | frame    | F_DYNM 形式の場合のフレーム番号を選ぶ。0 以下の値の場合最後のフレームが採用される。デフォルト値は-1。   |

filetype が phase0\_output だった場合、外部ファイルから取得できる情報は原子座標（と場合によっては原子速度）のみです。その他の原子配置に与えられる属性値 (mobile など) は別途 F\_INP 形式のファイルから読み込む必要があります。これは、デフォルトの振る舞いでは F\_INP そのものになります。後述のように、ファイルポインター F\_COORD\_ATTR によって別の F\_INP 形式のファイルを指定することも可能です。

分子動力学シミュレーションの F\_DYNM ファイルには各原子の速度が記録されており、これを初期速度として採用することも可能です。この場合、以下のような設定を施すことによって初期速度をプログラムが割り当てることを抑制する必要があります。

```
structure_evolution{
  ...
  temperature_control{
    set_initial_velocity = off
  }
}
```

file\_names.data ファイルにおいて座標を読み込むファイルの指定を行います。関連するファイルポインターは下記の通りです。

| ファイルポインター    | 説明   |
|--------------|--|
| F_POS        | 原子座標データファイルを読み込むファイル。<br>デフォルト値は、filetype が phase0_input である場合 F_INP が指す値、phase0_output である場合 F_DYNM が指す値。 |
| F_COORD_ATTR | filetype が phase0_output である場合に原子の属性値を読み込むファイルの指定。デフォルト値は F_INP が指す値。                                      |

file{filetype=phase0\_output}としたとき、file\_names.data に F\_POS の設定がないと F\_DYNM が指すファイルから原子座標を読み込みますが、有限温度計算や構造緩和を行った場合、F\_DYNM データを上書きしてしまうので、注意が必要です。上書きを避けるためには、原子座標を読み込むファイルを F\_POS で (F\_DYNM とは別ファイル名を) 与える必要があります。

## 4.6 波動関数ソルバー (Wavefunction\_Solver)

### 4.6.1 PHASE における計算フロー

PHASE における計算フローを 図 4.3 に示します。

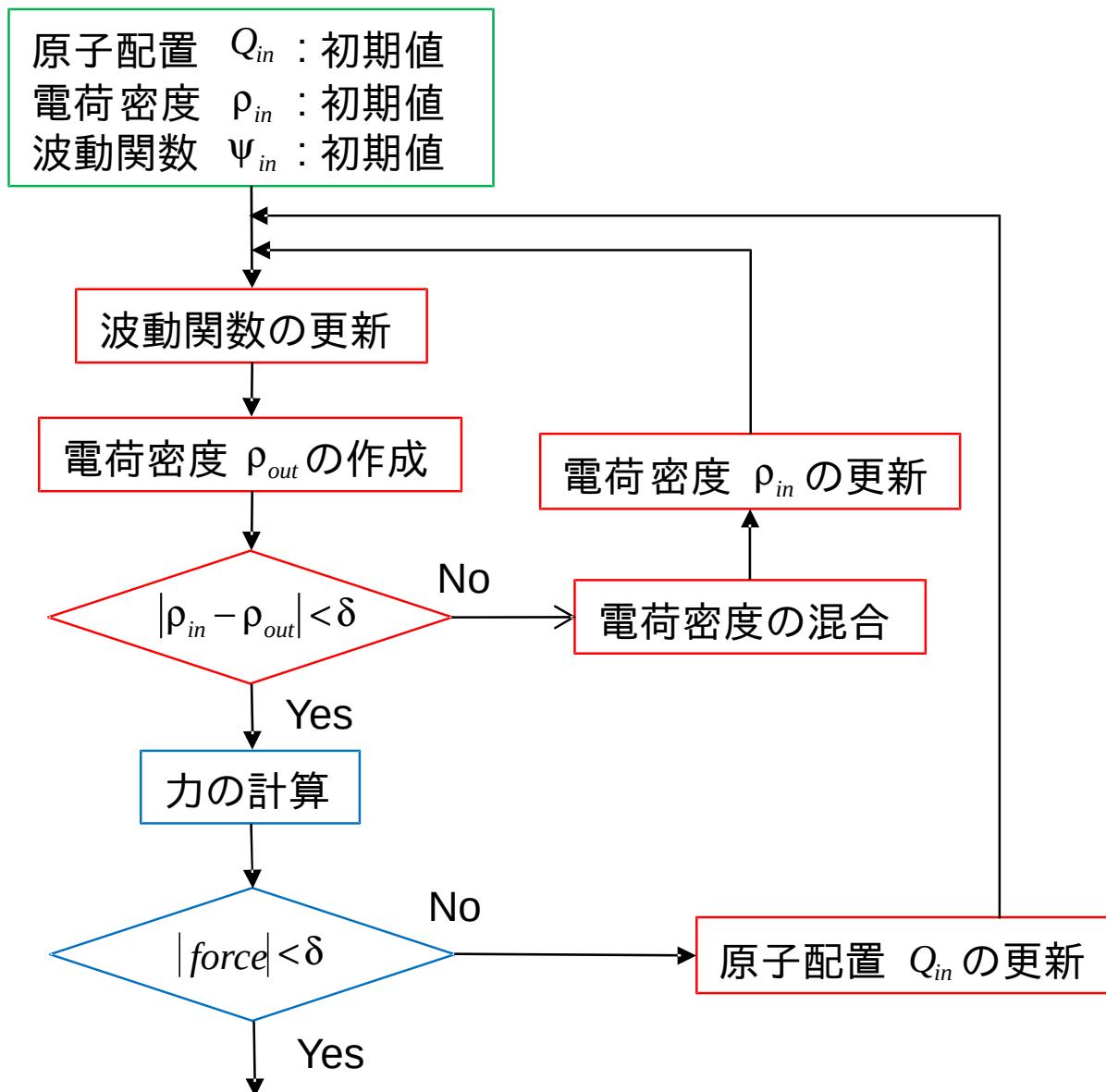


図 4.3: PHASE における計算フロー

波動関数の更新の過程で、Kohn-Sham 方程式

$$(H_{KS}(\rho_{inp}) - \epsilon_i)\psi_i = 0, \quad (4.3)$$

を解いています。

ある試行の波動関数が与えられ、

$$\Delta_i = (H_{KS}(\rho_{inp}) - \epsilon_i)\psi_i \quad (4.4)$$

の演算を繰り返し行うことにより、(4.3) の解が得られることになります。その際、 $\Delta_i$  はエネルギー  $\epsilon$  の波動関数  $\psi$  に対する勾配と解釈する事ができるので、この勾配が 0 に近づくように波動関数が更新されます。フローチャート 図 4.3 中の電荷密度の作成の過程では、更新した波動関数から、新しい電荷密度  $\rho$  が、以下の処方で与えられます。

$$\rho_{\text{out}} = 2 \sum_{\text{occ.}} |\psi_i|^2, \quad (4.5)$$

図中の内側のループでは、入力  $\rho_{\text{inp}}$  と新しい  $\rho_{\text{out}}$  が一致するまで計算が行われます。この作業は SCF(自己無動着場) 計算と呼ばれています。外側のループでは、与えられた原子配置に対して力の計算が行われ、この力が 0(閾値以下) になるような原子配置に到達するまで、計算が続行されます。

## 4.6.2 波動関数ソルバー

SCF 計算において、「波動関数ソルバー」によって波動関数の更新を繰り返し行います。

波動関数ソルバーは、`wavefunction_solver` ブロックで指定します。

```
wavefunction_solver{
  solvers{
    #tag sol      till_n prec cmix submat
    pdavidson 2    on 1    on
    rmm3       -1   on 1    on
  }
  rmm{
    edelta_change_to_rmm = 1e-3
  }
}
```

`wavefunction_solver` ブロックで利用できるブロック/変数は以下の通りです。

`solvers`

どの波動関数ソルバーを、どのタイミングで適用するかを設定する重要なテーブルです。以下の属性値を利用することができます。

次のページに続く



表 4.19 – 前のページからの続き

|        |  |
|--------|--|
| sol    | <p>利用するソルバーのアルゴリズムを指定します。msd, lm+msd, cg, pkosugi, pdavidson, rmm3 から選択します。msd は、修正再急降下法です。1SCF あたりの計算負荷は最も軽い手法ですが、この手法のみで収束を得るのは困難です。主に初期波動関数に対して利用します。lm+msd は msd 法に一次元探索を備えた手法です。1 回あたりの計算負荷は比較的軽い手法で、msd 法と比較して収束の速い手法です。cg 法は共役勾配法です。計算負荷は lm+msd よりも多いですが、収束性は良い場合が多いです。davidson 法は、1 回あたりの計算負荷は高いですが信頼性の高い手法です。pkosugi, pdavidson は davidson 法を並列化した手法であり、通常は davidson 法よりも推奨されます。rmm3 法は 1 回あたりの計算負荷は Davidson 法よりも軽く、信頼性も Davidson 法に劣らない場合の多い手法です。ただし、ランダムな波動関数に適用すると正しい解へ収束しない場合があるので、rmm3 法を利用する場合は他のソルバーである程度波動関数を収束させてから移行する設定にする必要があります。</p> |
| till_n | <p>SCF 計算の何ステップ目まで sol を適用するかを指定します。上の例では、till_n 値は、pdavidson は 2 なので 2 回目まで使用する設定となっています(ただし後述の edelta_change_to_rmm で指定する条件を満たさない限り 2 回目以降も pdavidson が利用され続けます)。負の数を指定すると収束するまでそのソルバーを使い続けます。したがって、rmm3 は最後まで利用される設定となっています。</p>  |

次のページに続く

表 4.19 – 前のページからの続き

|                      |   |
|----------------------|---|
| prec                 | 前処理の有無を真偽値で指定します。デフォルト値は on で、通常変更する必要はありません。   |
| cmix                 | 採用する電荷密度混合法を指定します。電荷密度混合法は <a href="#">電荷密度混合法</a> において解説します。   |
| submat               | 部分空間対角化を行うかどうかを真偽値で指定します。デフォルト値は on で、通常変更する必要はありません。   |
| davidson             | davidson 法の詳細な振る舞いを設定したい場合に利用するブロックです。以下の変数を利用することができます。  |
| max_subspace_size    | davidson 法で利用する部分空間の最大サイズを指定します。デフォルト値はバンド数の 4 倍です。   |
| ndavid               | davidson 法はすこしずつ部分空間を拡大しながら波動関数を更新しますが、その回数を指定する変数です。デフォルト値は 5 です。  |
| rmm                  | rmm 法の詳細な振る舞いを設定したい場合に利用するブロックです。   |
| edelta_change_to_rmm | rmm 法は、ある程度収束した波動関数に適用しないと正しく動作しない場合があります。そこで、ここで指定した値よりも全エネルギーがよくなった時点で rmm 法へ移行します。デフォルト値は、 $1e-3/\text{natm hartree}$ ; ここで natm は原子数。 |
| line_minimization    | lm+msd 法や cg 法は 1 次元探索を行い、最適なきざみ幅をもとめます。その 1 次元探索の詳細設定を行うブロックです。  |
| dt_lower_critical    | 1 次元探索の下限の刻み幅を指定します。デフォルト値は 0.1 です。   |
| dt_upper_critical    | 1 次元探索の上限の刻み幅を指定します。デフォルト値は 2.0 です。   |

## pkosugi, pdavidson ソルバーの高速化オプション (バージョン 2023.01 以降)

Pkosugi および pdavidson ソルバー利用の際、収束しているバンドは処理をスキップすることによって高速化を実現することができます。以下の要領でバンドが収束しているかどうかの判定の閾値を設定します。

```

wavefunction_solver{
  davidson{
    delta_eig_occup = 1e-8
    delta_eig_empty = 1e-4
  }
}

```

davidson ブロックの下の delta\_eig\_occup で占有準位に対する収束判定条件を、delta\_eig\_empty で非占有準位に対する収束判定条件を設定することができます。デフォルト値は両方とも 1e-8 hartree ですが、非占有準位は全エネルギーに直接貢献しないため、バンドギャップがある場合はその収束判定は甘くても問題ない場合が多いです。非占有準位の閾値を甘く設定することによって全体の収束性を高めることができるかもしれません。

## 4.7 電荷密度混合法 (Charge\_Mixing)

### 4.7.1 電荷密度混合法

SCF 計算において、前回の SCF ステップで得られた電荷密度を一定程度混合することによって計算を進行させます。ここでは、この “電荷密度の混合方法” について説明します。電荷密度混合法の設定は、例えば、下記のように charge mixing ブロックで指定します。

```

charge_mixing{
  mixing_methods{
    #tag method rmxs rmxe prec istr nbmix
    pulay 0.4 0.4 on 3 15
  }
  charge_preconditioning{
    amix = 0.9
    bmix = -1
  }
}

```

charge mixing ブロックにおいては、以下のブロック/変数が利用できます。

|                |        |   |
|----------------|--------|---|
| mixing_methods |        | <p>電荷密度混合法を指定するためのテーブルです。</p> <p>電荷密度混合法はいくつでも定義することができます。実際に利用する混合法は、前節の solvers テーブルの cmix 属性値によって指定します。cmix 属性値では、利用したい電荷密度混合法を 1 始まりの定義順で指定します。このテーブルは、以下の属性値をもちます。</p>   |
|                | no     | <p>正の整数。cmix と対応付けられる番号。この指定がない場合、methodなどを指定する行に 1 から順に no が付加されます。</p>  |
|                | method | <p>電荷密度混合のアルゴリズムを選びます。simple, broyden2, pulay, DFP のいずれかを選択することができます。simple は単純混合法です。broyden2 は Broyden の 2 番目の方法、pulay は Pulay による RMM-DIIS 法です。DFP は Davidson-Fletcher-Powell 法です。broyden2 法、pulay 法、DFP 法は、いずれも準ニュートン法的一种です。mixing_methods ブロックを定義していない場合には pulay が既定値になります。</p> |
|                | rmxs   | <p>混合比パラメータ rmx の初期値を 0 から 1 の間で指定します。既定値は 0.5 (mixing_methods を定義していない場合の既定値は 0.4)。</p>  |
|                | rmxe   | <p>混合比パラメータ rmx の最終値を 0 から 1 の間で指定します。指定がない場合、rmxs が使われます。</p>  |
|                | itr    | <p>時間刻み幅を変化させる SCF の回数。既定値は 100。</p>  |
|                | var    | <p>補間方法。選択肢: {linear, tanh}。既定値は linear。</p>  |
|                | prec   | <p>前処理の有無を真偽値で指定します。通常 on にします。また既定値も on です。</p>  |

次のページに続く

表 4.20 – 前のページからの続き

|                        |  |
|------------------------|--|
| istr                   | method=simple 以外のときに有効なパラメータです。0 以上の整数を指定します(既定値は3)。broyden2、pulay、あるいは DFP が採用されている場合でも、SCF 回数が istr+1 に達するまでは simple 法を使って電荷密度を混合します(少なくとも一回は simple 法の適用が必要)。 |
| nbmix                  | broyden2、pulay、あるいは DFP を選択している場合、過去の電荷密度の履歴を利用します。その履歴 SCF 回数を指定します(既定値は 15)。   |
| charge_preconditioning | 前処理の係数を設定します。amix、bmix というパラメータを同名の変数によってこのブロックの下で設定することができますが、通常設定しなくても問題ありません。複数の電荷密度混合法を使う場合でも共通した amix、bmix が使われます。  |
| amix                   | 0 と 1 の間の実数を指定。既定値は 1.0。   |
| bmix                   | 正の実数を指定。負の値を指定した場合、あるいは未設定の場合(-1 が既定値として採用される)後述の式の中の $G_0^2$ を 0.63 として処理。  |

prec=off とした場合( charge\_preconditioning が無効な場合) 単純混合法が働いている SCF 回( method=simple 以外の場合も、SCF 回数が istr+1 に達するまでは単純混合法が働きます) には次の式に従って電荷密度を混合します。

$$\rho_{\text{new}} \leftarrow (1 - \text{rmx}) \rho_{\text{old}} + \text{rmx} \times \rho_{\text{new}}$$

補間方法の指定 var がいない場合(あるいは linear が指定されている場合)は、rmxs と rmxe の間を線形補間した値を混合比パラメータ rmx としますが、var に tanh が指定されている場合、SCF の回数 i (ここで i は原子座標や格子が変化したあとに 1 から数え直す数) における rmx は次の式に従って設定されます。

$$\text{rmx} = \text{rmxs} + \frac{1}{2} (\text{rmxe} - \text{rmxs}) \left( \tanh\left(10 \times \frac{i-1}{\text{itr}} - 5\right) + 1 \right)$$

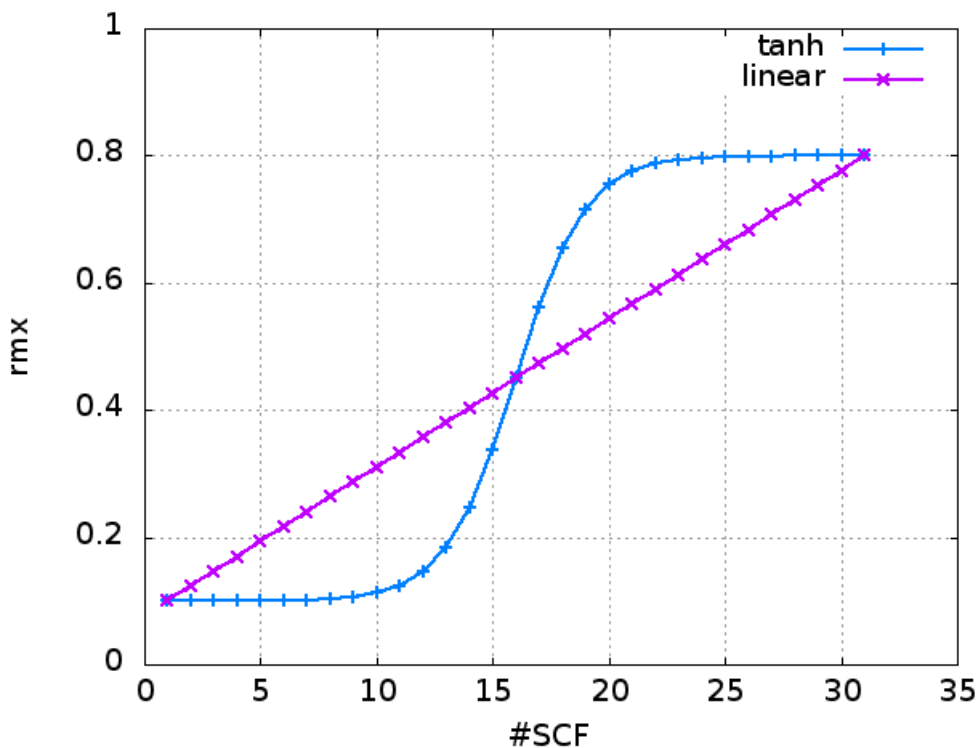


図 4.4: 電荷密度混合比  $rmx$  の推移。設定は  $itr=30$ 、 $rmxs=0.1$ 、 $rmxe=0.8$ 。

`charge_preconditioning` が有効の場合、以下の要領で  $G$  の成分ごとの混合比を変えます。

$$\rho_{\text{new}}(G) \leftarrow (1 - f(G)) \rho_{\text{old}}(G) + f(G) \rho_{\text{new}}(G),$$

$$f(G) = \frac{rmx \times amix}{1 + \left(\frac{G_0^2}{G^2}\right)},$$

$$G_0 = bmix \times G_{\min}$$

ここで、 $G_{\min}$  は原点以外の最小の逆格子ベクトルの長さです。

`charge mixing` ブロックは次のように表記することも可能です（複数の収束法を利用する場合）。“\*”は既定値を使うことを意味します。

```
charge_mixing{
  mixing_methods{
    #tag no method rmxs rmxe var itr istr prec nbmix
    1 simple 0.1 0.4 tanh 5 * on *
    2 pulay 0.4 * * * 0 on 10
  }
}
```

## 4.7.2 収束を加速させるテクニック

ここでは、SCF 計算がなかなか収束しない場合について試すことのできるテクニックを紹介します。

### 部分空間対角化

部分空間対角化の有効/無効の設定は、変数 `submat` によって制御することができます。

```
wavefunction_solver{
  solvers{
    #tag sol till_n dts dte itr var prec cmix submat
    lmMSD -1 0.2 1.0 40 linear on 1 on
  }
}
```

部分空間対角化の適用を、波動関数を更新する前に適用するか後に適用するかによって収束の振る舞いが変化します。これは、特に RMM 法を利用している場合に大きな影響を与えます。デフォルトの振る舞いでは波動関数更新前に部分空間対角化が適用されますが、波動関数更新後にする場合には以下のように変数 `before_renewal` を `off` とします（経験的には、`before_renewal=on` の方が収束性がよい場合が多いです）。

```
wavefunction_solver{
  solvers{
    #tag sol till_n dts dte itr var prec cmix submat
    lmMSD -1 0.2 1.0 40 linear on 1 on
  }
  submat{
    before_renewal=off
  }
}
```

また、部分空間対角化はバンド数が多い方がより有効に作用します。バンド数を増やせばそれだけ計算量も増えますが、この効果によって全体の計算時間は短くなる場合もあります。

### SCF 計算をある回数で打ち切る方法

初期の原子配置が安定な原子配置から遠い場合、SCF 計算を収束させるのに多くの繰り返し計算が必要となる場合があります。このような場合は、たとえ電子状態が十分に収束していなくとも構造最適化をすすめることによって結果的に正しい解へより少ない計算時間で到達することができる場合があります。そこで、入力の指定の収束条件を満たしていなくとも収束したとみなし、構造最適化を進める機能が PHASE には備わっています。この機能を利用するためには、`control` ブロックの下で `max_scf_iteration` 変数を設定します。

```
control{
  ...
  max_scf_iteration = 50
}
```

この例では、50 回の SCF 計算を行っても収束判定を満たせなかった場合、その時点で至っている電子状態を利用して原子間力を計算し、構造最適化を進行させます。

### 電荷密度の差の混合比を変更する方法

スピンを考慮している場合、電荷密度混合は全電荷とスピン電荷密度（アップスピンの電荷密度とダウンスピンの電荷密度の差）に分離して混合します。全電荷とスピン電荷の混合比をそれぞれ違う値に設定することが可能です。このような設定を行うには、下記の要領で `spin_density_mixfactor` 変数を定義します。

```
charge_mixing{
  spin_density_mixfactor = 4
  mixing_methods{
    #tag no method rmxs rmxe prec istr nbmix update
    1 broyden2 0.1 0.1 on 3 15 renew
  }
}
```

この例の場合、spin density mixfactor は 4 であり、電荷密度の差の混合比は  $0.1 \times 4 = 0.4$  という値が採用されます。全電荷とスピン電荷を混合するのではなくアップスピンの電荷密度とダウンスピンの電荷密度を直接混合する場合、以下の要領で sw recomposing 変数に off を設定します。

```
charge_mixing{
  sw_recomposing = off
  ...
}
```

### スピン電荷密度の混合に利用するアルゴリズムを変更する

スピン電荷密度に対して、強制的に単純混合法を採用することも可能です。このような設定は、以下のように spin\_density ブロックを作成し、sw\_force\_simple\_mixing 変数を定義しその値を on とします。

```
charge_mixing{
  sw_recomposing=on
  spin_density_mixfactor = 4
  mixing_methods{
    #tag no method rmxs rmxe prec istr nbmix update
    1 broyden2 0.1 0.1 on 3 15 renew
  }
  spin_density{
    sw_force_simple_mixing = on
  }
}
```

### スピンを固定する方法

一定の間スピンを固定して SCF 計算を行うと収束性が改善する場合があります。この設定は、下記の要領で structure ブロックの下に ferromagnetic\_state ブロックを作成し行います

```
structure{
  ...
  ferromagnetic_state{
    sw_fix_total_spin = on
    spin_fix_period = INITIALLY
    total_spin = 1.0
  }
  ...
}
```

ferromagnetic\_state ブロックでは以下の変数を利用することができます。

sw\_fix\_total\_spin

"on"とした場合、スピンを固定した計算を行います

[次のページに続く](#)



表 4.21 – 前のページからの続き

|                 |  |
|-----------------|--|
| spin_fix_period | スピン固定の方法を指定します。<br>"INITIALLY"を指定した場合、SCF 計算の初期は固定し、すこしずつ拘束を外していきます。"WHOLE"と指定した場合、計算終了までスピンを固定します。整数を指定した場合、その回数だけ固定しあとは通常の計算を行います。 |
| total_spin      | アップスピンとダウンスピンの差を指定します。単位胞全体の値を指定してください。  |

#### 欠損電荷を混合する方法

PAW 法を利用している場合、欠損電荷の混合が行われます。DFT+U 法を利用している場合、占有行列の混合が行われますが、これも実質上は欠損電荷の混合をおこなっていることと同等です。この混合に対して通常の電荷密度と同様のアルゴリズムで混合させるには、以下のように charge\_mixing ブロックに sw\_mix\_charge\_hardpart 変数を定義し、その値を on にします。

```
charge_density{
  ...
  sw_mix_charge_hardpart = on
  ...
}
```

このように設定することによって、PAW 法および DFT+U 法利用時の収束性が向上する場合があります。PAW 法と DFT+U 法を利用する場合は、このパラメータのデフォルト値は on です。

## 4.8 波動関数ソルバーおよび電荷密度混合法の自動設定

PHASE に搭載されている波動関数ソルバーには、MSD 法、Im+MSD 法、Davidson 法、CG 法、RMM 法、直接対角化法などの基本ソルバーと補助ソルバーとしての subspace rotation があります。さらに、電荷密度混合法として単純混合法、Pulay 法、Broyden による 2 番目の方法などを搭載しています。これらを、問題に応じて適切に組み合わせることによって高速な収束が期待できます。しかし、このように問題に応じて適切に組み合わせるのは非常に手間がかかる作業です。そこで、PHASE には、適切な波動関数ソルバーや電荷密度混合法をプログラムが自動的に選択する機能があります。この機能は、様々な系に対し収束させることができるようになっていますが、もしなかなか収束させられない場合は、手動で波動関数ソルバーや電荷密度ミキサーの設定を行ってください。

「ソルバーセット」は、利用したい計算機能や並列数、バンド数などに応じて自動的に適切なものが採用される仕組みになっているので、利用にあたって特に気にする必要はありません。この自動選択機能は、波動関数に関しては wavefunction\_solver ブロックの下の solvers ブロックが、電荷密度に関しては charge\_mixing ブロックの下の mixing\_methods ブロックが存在しない場合に有効となるので、本機能を利用したい場合は上述の設定を削除するかコメントアウトしてください。wavefunction\_solver ブロックは存在していても構わないので、ソルバーに関する詳細設定が必要な場合は対応するサブブロックにおいて行います。たとえば、本機能を利用しつつ rmm ソルバーは収束が  $10^{-6}$  hartree よりもよくなったタイミングで利用したい場合は、以下のような記述を行います。

```

wavefunction_solver{
  rmm{
    edelta_change_to_rmm = 1e-6 hartree
  }
}

```

また、本機能の関連機能として、利用したい電荷密度混合法が 1 種類の場合、以下の簡易表記が利用可能となっています。

```

charge_mixing{
  method = pulay
  rmx = 0.2
  istr = 4
  nbxmix = 10
}

```

各変数は、以下のような意味を持ちます。

|        |  |
|--------|--|
| method | 電荷密度混合の手法を選択します。simple, broyden2, pulay<br>のいずれかが有効。simple は単純混合法、broyden2 法は Broyden による 2 番目の方法、pulay 法は Pulay による DIIS 法です。デフォルト値は pulay. |
| rmx    | 混合比を指定します。デフォルト値は 0.4 (スピンを考慮していない場合), 0.1 (スピンを考慮している場合)  |
| istr   | broyden2 法ないし pulay 法を採用している場合に、はじめ何回を simple 法で混合するかを指定します。デフォルト値は 3 (スピンを考慮していない場合), 5 (スピンを考慮している場合)                                      |
| nbxmix | broyden2 法ないし pulay 法を採用している場合に、電荷密度の履歴を保持しておく回数を指定します。デフォルト値は 15 (スピンを考慮していない場合), 5 (スピンを考慮している場合).   |

## 4.9 構造最適化 (Structure\_evolution)

構造最適化、分子動力学法計算に関するパラメータは、structure\_evolution ブロックで指定します。

### 4.9.1 構造最適化

structure\_evolution ブロックに、構造最適化の設定をします。

```
...
structure_evolution{
  method = quench
  dt = 50
  ...
}
...
```

|        |   |
|--------|---|
| method | 構造緩和の方法を指定します。<br>構造緩和のオプションとして、quench (quenched MD 法)、cg (CG 法)、cg2 法 (改良 CG 法)、gdiis (GDIIS 法)、bfgs (BFGS 法)、fire (FIRE 法)、lbfgs (L-BFGS 法) のいずれかが選べます。デフォルト値は bfgs です。 |
| dt     | 構造緩和を行う際の時間刻みです。大きい方が早く収束へいたりしますが、大きすぎると計算を正しく進行させることができなくなる場合があります。quench および gdiis の場合に意味を持ちます。デフォルト値は原子単位で 100 です。構造最適化の場合は、このパラメータは数値解法の都合で導入しているものであり、物理的な意味はありません。  |

GDIIS 法、BFGS 法、L-BFGS 法は原子に働く力が大きい場合安定に計算できない場合があるので、力が大きい内は quenched MD 法か CG 法を利用し、ある程度力が小さくなってから GDIIS/BFGS/L-BFGS 法に切り替える、という動作をします。GDIIS/BFGS/L-BFGS 法に切り替える前の最適化手法と切り替えの判定条件は、それぞれ変数 initial\_method と c\_forc2gdiis を利用して次のように設定します。

```
structure_evolution{
  method = gdiis
  dt = 50
  gdiis{
    initial_method = cg
    c_forc2gdiis = 0.0025 hartree/bohr
  }
}
...
```

ブロック名は、GDIIS、BFGS、L-BFGS 共通で gdiis です。デフォルト値は initial\_method が cg、c\_forc2gdiis が 0.05 hartree/bohr です。

|       |                           |
|-------|---------------------------|
| gdiis | GDIIS および BFGS を選択する場合のタグ |
|-------|---------------------------|

[次のページに続く](#)

表 4.24 – 前のページからの続き

|                |  |
|----------------|--|
| initial_method | GDIIS (BFGS) へ移行する前に利用する最適化アルゴリズム。選択肢: { quench, cg, cg2, sd }, デフォルト値は cg2              |
| gdiis_box_size | ここで指定するイオン座標更新回数分のデータを gdiis(bfgs) 用配列に蓄える   |
| gdiis_hownew   | gdiis_box_size で指定した回数分のイオン座標のデータ配列を使い切った時の処理法の選択<br>選択肢: { anew, renew }, デフォルト値は renew |
| c_forc2gdiis   | GDIIS (BFGS) への切替えの判定条件<br>デフォルト値は 0.05 (hartree/bohr)                                   |

### limited-memory BFGS 法による構造最適化 (バージョン 2021.01 以降)

#### 概要

PHASE/0 には構造最適化手法として quench 法、CG 法、GDIIS 法、BFGS 法、FIRE 法などが搭載されています。バージョン 2021.01 以降、文献 [Hjorth17] の limited-memory BFGS 法 (l-BFGS 法) が選択肢に加わりました。通常の l-BFGS 法のほか、文献において提案されている前処理を施すこともできるようになっています。

#### l-BFGS 法について

limited-memory BFGS 法とは、BFGS 法を効率化した最適化手法です。ヘッセ行列をメモリーに明示的に持つのではなく、iteration ごとに構築していくことに特徴を持つ手法です。ヘッセ行列をあらわに持たないため、メモリー要求が小さいことが名称の limited memory の由来です。そのアルゴリズムの擬コードは、

以下のように記述することができます。

$$\begin{aligned}
 s_{k-1} &= x_k - x_{k-1} \\
 y_{k-1} &= g_k - g_{k-1} \\
 \rho_k &= \frac{1}{s_k y_k} \\
 q &= g_k \\
 \text{do } i &= k-1, k-2, \dots, k-m \\
 \alpha_i &= \rho_i s_i q \\
 q &= q - \alpha_i y_i \\
 \text{enddo} \\
 \gamma_k &= \frac{s_{k-1} y_{k-1}}{y_{k-1} y_{k-1}} \\
 H_k^0 &= \gamma_k I \\
 z &= q H_k^0 \\
 \text{do } i &= k-m, k-m+1, \dots, k-1 \\
 \beta_i &= \rho_i y_i z \\
 z &= z + s_i (\alpha_i - \beta_i) \\
 \text{enddo} \\
 x_{k+1} &= x_k - \alpha_k z
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

ここで  $x_k, g_k$  は: *math*: ‘ $k$  回目の iteration における座標データとエネルギーの座標微分、 $H_k^0$  は初期ヘッセ行列の推定値に相当する行列です。その行列要素は (4.6) のように  $H_k^0 = \gamma_k I$  と計算することが一般的ですが、これを以下のような前処理行列で置き換えることが文献では提案されています。

$$P_{ij} = -\mu \exp \left( -A \left( \frac{r_{ij}}{r_{nn}} - 1 \right) \right), r_{ij} < r_{\text{cut}}, \tag{4.7}$$

$$0, r_{ij} > r_{\text{cut}}$$

ここで  $A, \mu, r_{nn}, r_{\text{cut}}$  は任意に設定できるパラメーターです。文献によると  $A$  はあまり結果を左右しないようです。文献でも採用されている 3 という値をデフォルト値としています。  $r_{nn}$  は最近接間距離の最大値であり、原子配置から自動的に決まる値です。  $r_{\text{cut}}$  はカットオフ距離に相当します。典型的には  $r_{nn}$  の 2 倍という値にります。最も結果を左右するパラメーターが  $\mu$  です。このパラメーターは小さい方が速い収束が見込めますが、小さくし過ぎるとロバスト性が損なわれてしまいます。PHASE/0 のデフォルトの振る舞いとしては、前処理行列の行列要素の大きさが結果としておおむね通常の l-BFGS 法の  $\gamma_k$  と同程度の値になるような値が採用されます。

#### 使い方

構造最適化の設定は、入力パラメーターファイルの `structure_evolution` ブロックにおいて行います。l-BFGS 法を用いる場合、典型的には下記のような指定になります。

```

structure_evolution{
  method = lbfgs
  lbfgs{
    c_iteration2gdiis=3
    c_forc2gdiis = 0.05
    gdiis_box_size = 6
    initial_method = cg2
  }
}

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    maxstep = 0.1
  }
}

```

タグ `method` に `lbfgs` を指定すると l-BFGS 法を利用することができます。Limited-memory BFGS 法 (および通常の BFGS 法、GDIIS 法) の詳細設定は、`structure_evolution` ブロックの下の `lbfgs` ブロック (`bfgs`, `gdiis` も可) において行うことができます。lbfgs ブロック (もしくは `bfgs`, `gdiis` ブロック) において設定できる主なパラメーターは下記の通り。

表 4.25: l-BFGS 法の詳細設定

| タグ名                            | 説明  |
|--------------------------------|---|
| <code>c_iteration2gdiis</code> | lbfgs 法、bfgs 法、gdiis 法は計算の最初期から適用されるわけではなく、はじめは閾値を満たすまでは別の最適化手法が用いられます。閾値を満たしたあと、このタグの指定の回数経てから lbfgs 法 (もしくは bfgs 法、gdiis 法) に移行します。デフォルト値は 3。 |
| <code>c_forc2gdiis</code>      | lbfgs 法、bfgs 法、gdiis 法へ移行する際の閾値を力の単位で指定します。デフォルト値は 0.05 hartree/bohr  |
| <code>gdiis_box_size</code>    | lbfgs 法、bfgs 法、gdiis 法の履歴の大きさ。デフォルト値は 6。  |
| <code>initial_method</code>    | lbfgs 法、bfgs 法、gdiis 法へ移行する前の構造最適化手法を指定します。デフォルト値は <code>cg2</code> 。   |
| <code>maxstep</code>           | lbfgs 法において、最適化 1 回で原子が動ける距離の最大値を長さの単位で指定します。デフォルト値は 0.1 bohr。この設定値は lbfgs 法の場合のみ利用できます。  |

多くのタグ名が GDIIS 法にちなんだものとなっているのは、本機能が GDIIS 法の履歴活用手法を用いているためです。

Limited-memory BFGS 法は、上述の通り前処理行列を作用させることができます。その設定は、下記の要領で行います。

```

structure_evolution{
  method = lbfgs
  ...
  sw_prec = on
  prec{
    A = 3.0
    mu = -1
  }
}

```

`structure_evolution` ブロックにおいて `sw_prec = on` とすると前処理が有効になります。前処理の詳細設定は `prec` ブロックにおいて行います。設定できるパラメーターは下記の通り。

表 4.26: l-BFGS 法の詳細設定

| タグ名 | 説明  |
|-----|---|
| A   | (4.7) のパラメーター $A$ . デフォルト値は 3.  |
| mu  | (4.7) のパラメーター $\mu$ . 負の値を指定すると、履歴に応じた最適値が自動的に計算されます。正の値の場合はその値がそのまま利用されます。デフォルト値は-1. |

例題

PHASE/0 の構造最適化の例題は、 samples/structural\_evolution 以下に用意されています。すべての例題について quench, bfgs, cg2, gdiis の例題が用意されていますが、ここに lbfgs ディレクトリーを追加しました。PHASE/0 付属の例題を用いて、CG2, BFGS, l-BFGS 法が収束するまでに要した ionic iteration の回数を以下に報告します。

表 4.27: l-BFGS 法の詳細設定

| 系                   | CG2 | BFGS | l-BFGS |
|---------------------|-----|------|--------|
| Si(001) 面           | 84  | 102  | 63     |
| SiO <sub>2</sub> 結晶 | 15  | 15   | 11     |
| TiO <sub>2</sub> 結晶 | 21  | 31   | 17     |
| ジクロロシクロヘキサン         | 77  | 60   | 45     |

この表から、おおむね l-BFGS 法が高速であることが分かります。必ずよい結果が得られるとは限りませんが、多くの問題でここで見たような傾向が見られており、l-BFGS 法は有力なオプションであると言えます。

4.9.2 分子動力学法計算

分子動力学法計算に関するパラメータは、 structure\_evolution ブロックで指定します。

```
structure_evolution{
  method = velocity_verlet
  dt = 100
}
```

|            |   |
|------------|---|
| method     | 原子座標の更新方法を指定する。<br>分子動力学シミュレーションの場合、<br>velocity_verlet (エネルギー一定の分子動力学シミュレーション)<br>temperature_control (Nosé-Hoover 熱浴による温度一定の分子動力学シミュレーション)<br>velocity_scaling(速度スケーリングによる温度一定の分子動力学シミュレーション) のいずれか |
| dt         | 時間刻みを指定する。<br>デフォルト値は 100 au (約 2.4 fs)<br>分子動力学の場合、構造最適化の場合と異なり物理的な意味のある量である。  |
| thermostat | 熱浴を定義するブロック。  |
| temp       | 温度を指定する。  |
| qmass      | 熱浴の質量を指定する。   |
| tdamp      | 熱浴の"周期"を指定する。ここで指定された周期から逆算して熱浴の質量がもとまる。qmass と tdamp が混在する場合、qmass の指定が優先される。  |

4.9.3 構造更新時の電荷密度、波動関数の予測更新（収束性の向上）

PHASE には、構造最適化や分子動力学シミュレーションを行っている際に、波動関数や電荷密度を原子配置の変化に合わせて“補外”することによって収束性を向上させる機能が備わっています。補外は [Arias94] で紹介されている方法によって行っています。

この機能を利用するには、structure\_evolution ブロックに predictor ブロックを作成し、そこで本機能に関する設定を行います。

```
structure_evolution{
  predictor{
    sw_charge_predictor = on
    sw_extrapolate_charge = on
    sw_wf_predictor = on
  }
}
```

predictor ブロックで定義できる変数です。

|           |
|-----------|
| predictor |
|-----------|

次のページに続く



表 4.29 – 前のページからの続き

|                       |   |
|-----------------------|---|
| sw_charge_predictor   | 電荷の予測を行うかどうかを指定するスイッチ。<br>デフォルト値は on        |
| sw_extrapolate_charge | 予測の際に電荷密度の補外を行うかどうかを指定するスイッチ。<br>デフォルト値は on |
| sw_wf_predictor       | 波動関数の予測を行うかどうかを指定するスイッチ。デフォルト値は off         |

また、printoutlevel に変数 ipripredictor を定義し、その値を 2 以上にすると補外をする際に原子配置の予測の精度やなどの情報がログファイルに出力されます。

#### 4.9.4 ストレステンソル計算

ストレステンソル計算を行うには、structure\_evolution ブロックの stress ブロックで指定します。

```
structure_evolution{
  stress{
    sw_stress=1
  }
}
```

| stress    | ストレス計算                   |
|-----------|--------------------------|
| sw_stress | ストレス計算の有無。選択肢：{ on,off } |

## 4.10 後処理 (Postprocessing)

### 4.10.1 状態密度 (DOS)

SCF 計算が収束したのち、状態密度の計算を行うことができます。電荷密度の計算を行うには、postprocessing ブロックの下 dos ブロックで設定します。

```
postprocessing{
  dos{
    sw_dos = on
    method = gaussian
    deltaE_dos = 1e-4 hartree
  }
}
```

dos ブロックでは以下の設定を行うことができます。

|            |  |
|------------|--|
| sw_dos     | 状態密度計算を行うかどうかを指定する真偽値です。<br>状態密度の計算を行う場合 on とします。  |
| method     | 状態密度の計算方法を指定します。gaussian と tetrahedral のいずれかを選択することができます。gaussian を選択した場合、エネルギー準位をガウス関数によって幅を持たせた上で計算した状態密度が得られます。tetrahedral の場合四面体法による高精度な状態密度計算を行うことができます。ただし tetrahedral を利用する場合後述の四面体法が利用できる条件もご参照ください。 |
| deltaE_dos | 状態密度計算に利用されるエネルギーの幅をハートリー単位で指定します。デフォルト値は 1e-4 hartree です。   |

状態密度の計算方法として tetrahedral を利用する場合、以下の条件が満たされている必要があります。

- k 点サンプリング手法として mesh 法を採用している

```
accuracy{
  ksampling{
    method = mesh
  }
}
```

- smearing の方法として tetrahedral 法を採用している

```
accuracy{
  smearing{
    method = tetrahedral
  }
}
```

以上が満たされていないと gaussian 法による状態密度計算が行われてしまうのでご注意ください。

#### 4.10.2 電荷密度

SCF 計算中は逆空間で電荷密度を扱いますが、収束した電荷密度を実空間に逆フーリエ変換し、出力させることも可能です。こうすることによって PHASE-Viewer などを利用して電荷密度の可視化を行うことが可能です。電荷密度を実空間に出力させるためには、postprocessing の下の charge ブロックで設定を行います。

```
postprocessing{
  charge{
    sw_charge_rspace = on
    filetype = cube
  }
}
```

charge ブロックの下では以下の変数の設定を行います。

|                  |  |
|------------------|--|
| sw_charge_rspace | 電荷密度を実空間で出力するかどうかを指定する真偽値です。<br>on にすると実空間の電荷密度が出力されます。  |
| filetype         | 電荷密度データのデータフォーマットを指定します。density_only と cube が選べます。density_only の場合電荷密度のみが出力されます。デフォルト値は density_only です。cube の場合、Gaussian Cube 形式で電荷密度が出力されます。このパラメータは、cube に設定することを推奨します。 |
| title            | Gaussian Cube ファイルの"見出し"指定します。空白文字を含める場合、全体を半角の 2 重引用符で囲みます。   |

また、filetype として cube を選択した場合、file\_names.data ファイルにおいて電荷密度ファイルのファイル名を変更しておくことを推奨します。

```
&fnames
...
F_CHR = './nfchr.cube'
/
```

変更しない場合のデフォルト値は nfchr.data です。

スピン分極を考慮している場合は、file\_names.data で指定したファイル名が nfchr.cube であったとすると、nfchr.up.cube と nfchr.down.cube という 2 つのファイルにそれぞれスピナップ・ダウンに対応する電荷密度データが出力されます。

#### 4.10.3 構造最適化/分子動力学シミュレーションの最中に後処理を行う方法

ここで説明した後処理は、特に設定が施されていない場合力が収束した後に実行されます。構造最適化や分子動力学シミュレーションの最中に後処理を行いたい場合、以下のような記述を行います。

```
postprocessing{
...
frequency = 5
}
```

変数 frequency に正の値を指定した場合、指定した回数に 1 回の頻度で後処理が行われるようになります。結果は、状態密度の場合は dos\_iterxx.data ファイル、電荷密度は nfchr\_iterxx.data ファイルに記録されます (xx は原子配置の更新回数に相当する数値に読み替えてください)。なお、この機能によって出力できるのは、状態密度と電荷密度のみです。

## 4.11 ログレベル (PrintLevel)

PHASE は output000 というファイル (000 は計算を行うたびに 1 ずつ増えます) にログを記録します。そのログの詳細度の設定は printoutlevel ブロックで行います。

```
printoutlevel{
  base = 1
}
```

最上位に printoutlevel ブロックを作成し、その下にログレベルを制御する変数を定義します。ログレベルを制御するための変数は 0,1,2 のいずれかの値をとり、数字が大きいほどより詳細な出力が得られます。デフォルト値はすべて 1 です。ログレベルを制御する変数として主なものは以下の通りです。

|        |   |
|--------|---|
| base   | 計算全体のログレベルを指定します。特に指定のない項目はここでの指定に従います。 |
| timing | 計算時間に関わるログレベルを制御します。                    |
| input  | 入力に関わるログレベルを制御します。                      |
| solver | 波動関数ソルバーに関わるログレベルを制御します。                |
| spg    | 空間群に関わるログレベルを制御します。                     |

base=2 に設定すると膨大な量の出力が得られ、ログファイルが見つらなくなってしまいます。得られる情報のほとんどはデバッグ情報なので、特別な事情がない限り base=2 は指定しないことを推奨します。

## 第5章 基本機能を利用した計算例

### 5.1 全エネルギー計算

最も基本的な計算機能として、全エネルギーの計算があります。複数の格子定数で全エネルギーを計算し格子定数や体積弾性率を計算することや、絶対零度における結晶の安定性を評価することができます。

#### 5.1.1 入力パラメータ

シリコン結晶(ダイヤモンド構造)の全エネルギー計算を例とします。この例題の入力ファイルは samples/basic/Si8 以下にあります。シリコン原子 8 個の系 Si8 を対象とします。シリコン結晶(ダイヤモンド構造)の構造を [図 5.1](#) に示します。

計算に使う入力ファイルは、ファイル file\_names.data の中で指定します。

file\_names.data は以下のように記述します。

```
&fnames
F_INP      = './input_scf_Si8.data'
F_POT(1)   = '../..pp/Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp'
...
F_CHR      = './nfchr.cube'
/
```

PHASE を実行するためには、擬ポテンシャルデータ F\_POT(1) と、入力ファイル F\_INP が指定されている必要があります。Si\_ggapbe\_paw\_nc\_01m.pp はシリコンの擬ポテンシャル・データです。

入力パラメータファイル input\_scf\_Si8.data について説明します。

Control ブロックでは、全体的な計算条件を指定します。cpumax は計算時間の最大値を指定しています。

```
Control{
  condition = initial
  cpumax = 3600 sec      ! {sec|min|hour|day}
}
```

Accuracy ブロックでは、計算精度を指定します。

```
accuracy{
  cutoff_wf = 20.00 rydberg
  cutoff_cd = 80.00 rydberg
  num_bands = 20
  ksampling{
    method = mesh ! {mesh|file|directin|gamma}
    mesh{ nx = 4, ny = 4, nz = 4 }
  }
}
```

(次のページに続く)

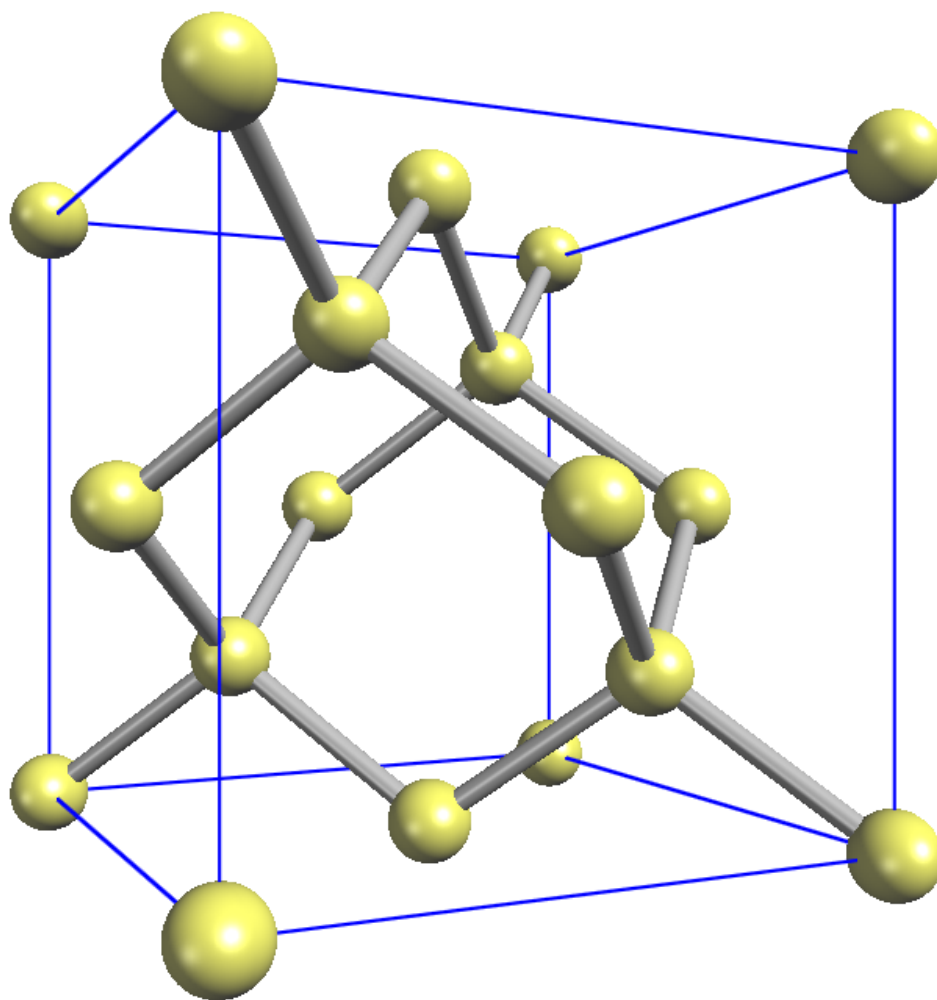


図 5.1: シリコン原子が構成するダイヤモンド構造

(前のページからの続き)

```

...
scf_convergence{
    delta_total_energy = 1.e-10 hartree
    succession = 2
}
...
}

```

cutoff\_wf と cutoff\_cd は、波動関数と電荷密度分布のカットオフ・エネルギーが、それぞれ 20.0 Ry と 80.0 Ry という値であることを表しています。

num\_bands はエネルギー準位数を表します。この計算では、Si 原子 8 個を扱いますが、各原子は 4 個の価電子をもつため、占有される準位数は、スピンの縮退度を考慮すると  $8 \times 4/2 = 16$  となります。このため num\_bands は、17 以上に設定しておく必要があります。また、ksampling というタグは、 $k$  点のサンプリングの方法を指定するのに使われます。この例では、 $4 \times 4 \times 4$  のメッシュ点が  $k$  点サンプリングとなります。

scf\_convergence では、計算の収束条件を指定します。この例の場合、全エネルギーの計算誤差が  $10^{-10}$  Hartree 未満に収まるという結果が連続して 2 回続いたら、計算を終了させるように指定されています。

Structure ブロックでは、結晶構造を指定します。単位はデフォルトが原子単位となっています（長さの単位は Bohr）。

```

structure{
    unit_cell_type = primitive
    unit_cell{
        a_vector = 10.26    0.00    0.00
        b_vector =  0.00   10.26    0.00
        c_vector =  0.00    0.00   10.26
    }
    atom_list{
        coordinate_system = internal ! {cartesian|internal}
        atoms{
            #default weight = 1, element = Si, mobile = 1
            #tag    rx      ry      rz
            0.125   0.125   0.125
            -0.125  -0.125  -0.125
            0.125   0.625   0.625
            -0.125  -0.625  -0.625
            0.625   0.125   0.625
            -0.625  -0.125  -0.625
            0.625   0.625   0.125
            -0.625  -0.625  -0.125
        }
    }
    element_list{ #tag element  atomicnumber
                  Si           14
    }
}

```

atom\_list では、原子種、単位胞内での内部座標位置、それぞれの原子の位置を固定するか否かを指定します。element\_list では、元素名とその原子番号を指定します。

Postprocessing ブロックでは、後処理のパラメータを指定します。

```

postprocessing{
    ...
    charge{

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

        sw_charge_rspace      = ON
        filetype              = cube  !{cube|density_only}
        title                 = "This is a title line for the bulk Si"
    }
}

```

charge ブロックでは、電荷密度の出力について指定します。電荷密度は、file\_names.data において F\_CHR で指定したファイルに出力されます。filetype = cube とする事により、Gaussian cube 形式で出力されます。このとき、F\_CHR で指定されるファイル名は、\*.cube の形式である必要があります。Gaussian cube ファイルは、PHASE Viewer などの可視化ソフトウェアを使って可視化表示することが可能です。

### 5.1.2 計算の実行

PHASE を以下のように実行します。

```
% mpirun -np NP ../../bin/phase ne=NE nk=NK
```

ここで、NP、NE、NK はそれぞれ、計算に使用するプロセッサの数、エネルギー準位の分割計算の数、および、 $k$  点の分割計算の数を指します。これらのパラメータの値の間には、 $NP = NE \times NK$  という関係が成り立っていなければなりません。

また、1 CPU の計算機を使う場合には、以下のように実行します。

```
% mpirun ../../bin/phase
```

計算の途中経過を確認するには、計算のログ出力ファイル output000 に出力されている全エネルギーの収束状況を調べます。以下のように実行すると、全エネルギーに関する部分を抽出できます。

```
% grep TH output000
```

Si8 のサンプルを使って得られた output000 では、次のような結果が表示されます。

```

TOTAL ENERGY FOR    1 -TH ITER=   -30.525762143533 EDEL =   -0.305258D+02 : SOLVER = ↳
↳MATDIAGON : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR    2 -TH ITER=   -31.439227176416 EDEL =   -0.913465D+00 : SOLVER = SUBMAT ↳
↳PKOSUGI : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR    3 -TH ITER=   -31.469956871528 EDEL =   -0.307297D-01 : SOLVER = SUBMAT ↳
↳PKOSUGI : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR    4 -TH ITER=   -31.487810280728 EDEL =   -0.178534D-01 : SOLVER = SUBMAT ↳
↳PKOSUGI : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR    5 -TH ITER=   -31.495578938717 EDEL =   -0.776866D-02 : SOLVER = SUBMAT ↳
↳PKOSUGI : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR    6 -TH ITER=   -31.500918535399 EDEL =   -0.533960D-02 : SOLVER = SUBMAT ↳
↳RMM3 : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR    7 -TH ITER=   -31.501113667547 EDEL =   -0.195132D-03 : SOLVER = SUBMAT ↳
↳RMM3 : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR    8 -TH ITER=   -31.501186121230 EDEL =   -0.724537D-04 : SOLVER = SUBMAT ↳
↳RMM3 : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR    9 -TH ITER=   -31.501187563396 EDEL =   -0.144217D-05 : SOLVER = SUBMAT ↳
↳RMM3 : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR   10 -TH ITER=   -31.501187881041 EDEL =   -0.317645D-06 : SOLVER = SUBMAT ↳
↳RMM3 : Charge-Mixing = BROYD2
TOTAL ENERGY FOR   11 -TH ITER=   -31.501187967072 EDEL =   -0.860305D-07 : SOLVER = SUBMAT ↳

```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

→RMM3 : Charge-Mixing = BROVD2
TOTAL ENERGY FOR   12 -TH ITER=   -31.501187974714 EDEL =   -0.764159D-08 : SOLVER = SUBMAT +_
→RMM3 : Charge-Mixing = BROVD2
TOTAL ENERGY FOR   13 -TH ITER=   -31.501187977198 EDEL =   -0.248405D-08 : SOLVER = SUBMAT +_
→RMM3 : Charge-Mixing = BROVD2
TOTAL ENERGY FOR   14 -TH ITER=   -31.501187977591 EDEL =   -0.393619D-09 : SOLVER = SUBMAT +_
→RMM3 : Charge-Mixing = BROVD2
TOTAL ENERGY FOR   15 -TH ITER=   -31.501187977742 EDEL =   -0.150855D-09 : SOLVER = SUBMAT +_
→RMM3 : Charge-Mixing = BROVD2

```

SCF 計算において、全エネルギーの値が収束してゆく様子が分かります。

### 5.1.3 計算結果の出力

計算された全エネルギーは、F\_ENF ファイルに出力されます。

Si8 の例題では、F\_ENF ファイル (ファイル名: nfefn.data) は以下のようになっています。

```

iter_ion, iter_total, etotal, forcmx
  1         15      -31.5087632805      0.0000104146

```

計算が終了すると、電荷密度ファイル nfchr.cube が作成されます。電荷密度分布を [図 5.2](#) に示します。原子数を増やすなど、cube file に修正を加えています。

## 5.2 対称性を考慮した計算

PHASE には、結晶の対称性を考慮することによって計算量を低減する機能があります。対称性は、自動的に判定させることも可能ですし、生成元を直接指定することによって明示的に指定することも可能です。原子配置を指定する方法には、基本格子を指定する方法とブラベー格子を指定する方法があります。具体的には、変数 unit\_cell\_type の入力値を primitive か Bravais のどちらかから選択することで指定できます。

### 5.2.1 入力パラメータ

#### 単位胞の指定

単位胞を基本格子で指定

```

unit_cell_type = primitive
unit_cell{
  #units bohr
  a_vector = 0.00000 5.13000 5.13000
  b_vector = 5.13000 0.00000 5.13000
  c_vector = 5.13000 5.13000 0.00000
}

```

この方法は、unit\_cell\_type が primitive でも Bravais でも使用できます。

単位胞を格子定数で指定

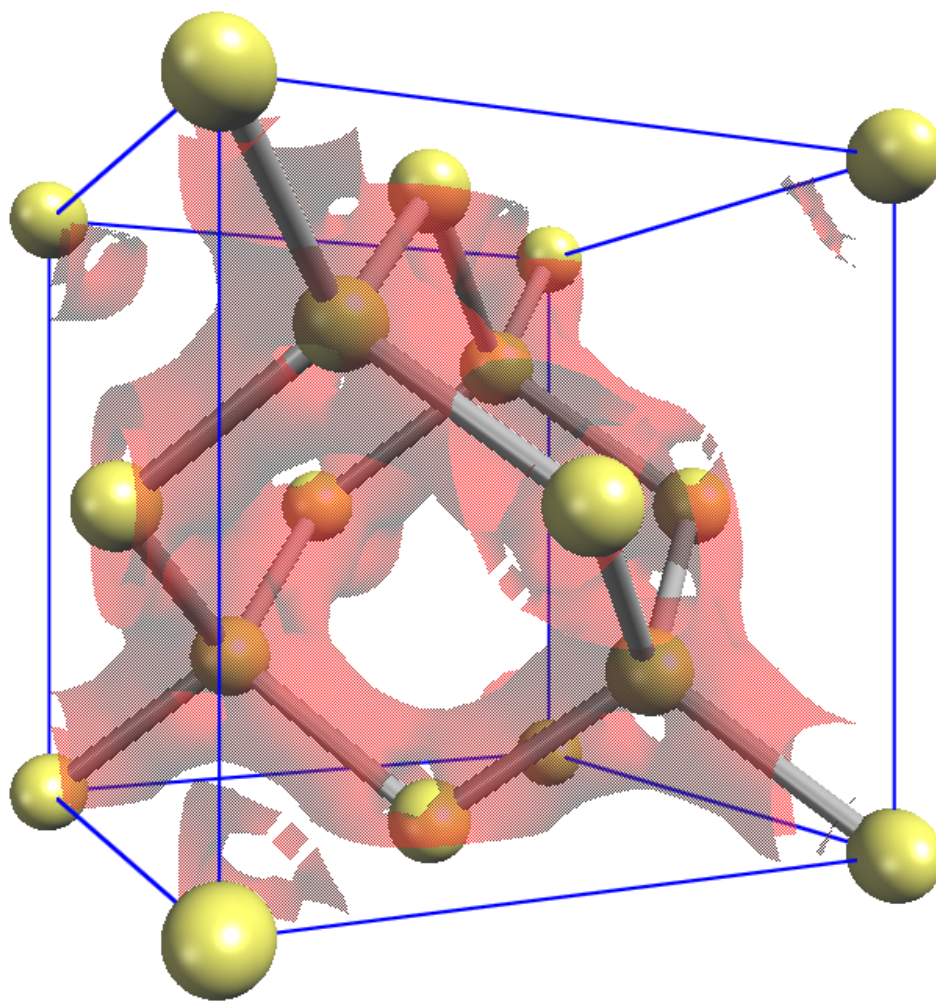


図 5.2: シリコン結晶の電荷密度分布

```
unit_cell_type = Bravais
unit_cell{
  #units bohr
  a = 10.26, b = 10.26, c = 10.26
  alpha = 90, beta = 90, gamma = 90
}
```

この方法は、unit\_cell\_type が Bravais の時のみ使用できます。ブラベー格子を指定して入力した場合、対称性の指定により、プログラム内で基本格子を決定します。計算は、プログラムが決定した基本格子を元に行われるので、原子座標の指定、k 点分割数や、バンド計算時の対称 k 点の指定などは、この基本格子を元に行う必要がある点に注意ください。

unit\_cell\_type として Bravais を利用する場合、副格子点に位置する原子は指定しないようにしてください。たとえば体心原子を含む結晶の場合、(0, 0, 0) の原子は指定し、(0.5, 0.5, 0.5) の原子は指定しないようにしてください。Bravais を利用する際に指定が必要な結晶の型は、tspace ブロックの下に lattice\_system という変数で指定します。具体的には以下のように指定します。

```
structure{
  unit_cell_type = Bravais
  tspace{
    lattice_system = facecentered
  }
}
```

lattice\_system において指定できるパラメーターについては表 5.1 を参照してください。

菱面体晶系 (rhombohedral) の場合には、対応する六方晶系 (hexagonal) の格子定数を入力します。六方晶系と菱面体晶系の基本並進ベクトルの関係を 図 5.3 に示します。

原子座標を内部座標で入力する場合は、等価原子を除いて、単位胞内のすべて原子の位置を結晶軸ベクトル (慣用単位胞の 3 辺を表すベクトル) に対する相対座標 (ワイコフ位置の原子座標) で入力します。デカルト座標で入力する場合は、表 5.2 に示されている基本並進ベクトルと整合するように入力してください。

表 5.1: ブラベー格子と晶系

| 晶系     | 格子定数      | unit_cell に記述する値   | 格子の種類  | lattice_system に指定する単語 |
|--------|-----------|--|--------|------------------------|
| 立方 (c) | $a$       | $a = a, b = a, c = a$<br>$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$  | 単純 (P) | primitive              |
|        |           |  | 面心 (F) | facecentered           |
|        |           |  | 体心 (I) | bodycentered           |
| 正方 (t) | $a, c$    | $a = a, b = a, c = c$<br>$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$  | 単純 (P) | primitive              |
|        |           |  | 体心 (I) | bodycentered           |
| 直方 (o) | $a, b, c$ | $a = a, b = b, c = c$<br>$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$  | 単純 (P) | primitive              |
|        |           |  | 底心 (C) | basecentered           |
|        |           |  | 面心 (F) | facecentered           |
|        |           |  | 体心 (I) | bodycentered           |
| 六方 (h) | $a, c$    | $a = a, b = a, c = c$<br>$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120$ | 単純 (P) | hexagonal              |

次のページに続く

表 5.1 – 前のページからの続き

| 晶系                  | 格子定数                                 | unit_cell に記述する値   | 格子の種類            | lattice_system に指定する単語    |
|---------------------|--------------------------------------|--|------------------|---------------------------|
| 三方 (h) 菱面体軸<br>六方晶軸 | $a, c$                               | $a = a, b = a, c = c$<br>$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120$           | 菱面 (R)<br>単純 (P) | rhombohedral<br>hexagonal |
| 単斜 (m)              | $a, b, c$<br>$\beta$                 | $a = a, b = b, c = c$<br>$\alpha = 90, \beta = \beta, \gamma = 90$         | 単純 (P)<br>底心 (C) | primitive<br>basecentered |
| 三斜 (a)              | $a, b, c$<br>$\alpha, \beta, \gamma$ | $a = a, b = b, c = c$<br>$\alpha = \alpha, \beta = \beta, \gamma = \gamma$ | 単純 (P)           | primitive                 |

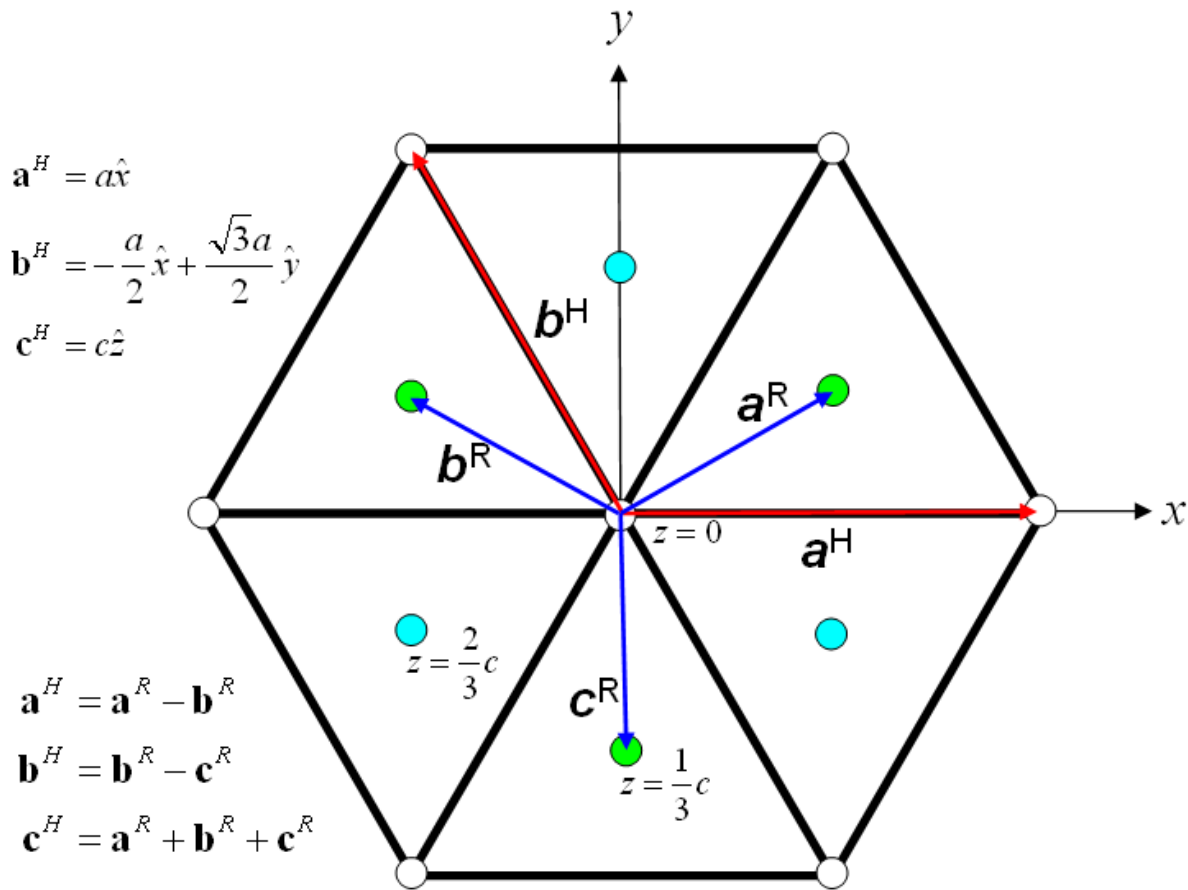


図 5.3: 六方晶系と菱面体晶系の関係. 六方軸の方から見た格子点と基本並進ベクトルが示されています.  $\mathbf{a}^H, \mathbf{b}^H, \mathbf{c}^H$  は六方晶系の基本並進ベクトルで,  $\mathbf{a}^R, \mathbf{b}^R, \mathbf{c}^R$  は菱面体晶系の基本並進ベクトルです.

表 5.2: ブラベー格子の基本並進ベクトル.

| ブラベー格子     | $\mathbf{a}$   | $\mathbf{b}$  | $\mathbf{c}$  |
|------------|--|---|---|
| 単純立方 (cP)  | $a\hat{\mathbf{x}}$  | $a\hat{\mathbf{y}}$   | $a\hat{\mathbf{z}}$   |
| 面心立方 (cF)  | $\frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$   | $\frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$  | $\frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$  |
| 体心立方 (cI)  | $\frac{a}{2}(-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$                             | $\frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$                               | $\frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}})$   |
| 単純正方 (tP)  | $a\hat{\mathbf{x}}$  | $a\hat{\mathbf{y}}$   | $c\hat{\mathbf{z}}$   |
| 体心正方 (tI)  | $\frac{1}{2}(-a\hat{\mathbf{x}} + a\hat{\mathbf{y}} + c\hat{\mathbf{z}})$                          | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} - b\hat{\mathbf{y}} + c\hat{\mathbf{z}})$                            | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} + a\hat{\mathbf{y}} - c\hat{\mathbf{z}})$  |
| 単純直方 (oP)  | $a\hat{\mathbf{x}}$  | $b\hat{\mathbf{y}}$   | $c\hat{\mathbf{z}}$   |
| 底心直方 (oC)  | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} - b\hat{\mathbf{y}})$   | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} + b\hat{\mathbf{y}})$  | $c\hat{\mathbf{z}}$   |
| 面心直方 (oF)  | $\frac{1}{2}(b\hat{\mathbf{y}} + c\hat{\mathbf{z}})$   | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} + c\hat{\mathbf{z}})$  | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} + c\hat{\mathbf{y}})$  |
| 体心直方 (oI)  | $\frac{1}{2}(-a\hat{\mathbf{x}} + b\hat{\mathbf{y}} + c\hat{\mathbf{z}})$                          | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} - b\hat{\mathbf{y}} + c\hat{\mathbf{z}})$                            | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} + b\hat{\mathbf{y}} - c\hat{\mathbf{z}})$  |
| 単純六方 (hP)  | $a\hat{\mathbf{x}}$  | $a(-\frac{1}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{y}})$                              | $c\hat{\mathbf{z}}$   |
| 単純菱面体 (hR) | $\frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{\mathbf{y}} + \frac{1}{3}c\hat{\mathbf{z}}$ | $-\frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{\mathbf{y}} + \frac{1}{3}c\hat{\mathbf{z}}$ | $-\frac{a}{\sqrt{3}}\hat{\mathbf{y}} + \frac{1}{3}c\hat{\mathbf{z}}$  |
| 単純単斜 (mP)  | $a\hat{\mathbf{x}}$  | $b\hat{\mathbf{y}}$   | $c(\cos\beta\hat{\mathbf{x}} + \sin\beta\hat{\mathbf{z}})$  |
| 底心単斜 (mC)  | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} - b\hat{\mathbf{y}})$   | $\frac{1}{2}(a\hat{\mathbf{x}} + b\hat{\mathbf{y}})$  | $c(\cos\beta\hat{\mathbf{x}} + \sin\beta\hat{\mathbf{z}})$  |
| 単純三斜 (aP)  | $a\hat{\mathbf{x}}$  | $b(\cos\gamma\hat{\mathbf{x}} + \sin\gamma\hat{\mathbf{y}})$  | $c\left(\cos\beta\hat{\mathbf{x}} + \frac{\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma}{\sin\gamma}\hat{\mathbf{y}} + \sqrt{1 - \frac{\cos^2\alpha + \cos^2\beta - 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}{\sin^2\gamma}}\hat{\mathbf{z}}\right)$ |

### 対称性の指定

対称性の指定のやり方には、結晶構造を入力する方法、対称操作を自動的に決定する方法、生成元を入力する方法があります。

#### 結晶構造を入力する方法

変数 `crystal_structure` に、結晶構造の型を入力します。この場合、選択肢には `diamond`, `hexagonal`, `fcc`, `bcc`, `simple_cubic` の 5 つがあります。Si 結晶の場合に指定する結晶構造は `diamond` です。

#### 対称操作を自動的に決定する方法

method 変数に `automatic` を指定することで、対称性は自動的に決定されます。tspace ブロックの `lattice_system` の指定は、`primitive` の場合以外は指定することが推奨されます。

```

symmetry{
  method = automatic
  tspace{
    lattice_system = facecentered !
    ↳{rhombohedral|hexagonal|primitive|facecentered|bodycentered|basecentered}
  }
}

```

### 生成元を入力する方法

生成元は、tspace ブロックで指定します。Si 結晶の場合、tspace の入力値は以下のようになります。

```

tspace{
  lattice_system = facecentered !
  ↳{rhombohedral|hexagonal|primitive|facecentered|bodycentered|basecentered}
  num_generators = 3
  generators{
    #tag rotation tx ty tz
    IE      0    0    0
    C31+    0    0    0
    C4X+    1/4  1/2  3/4
  }
}

```

予め、面心格子を使うことを `lattice_system = facecentered` で、また、生成元の数 `3` であることを `num_generators = 3` で宣言した後で、タグ `generators` の中で、`IE`, `C31+`, `C4X+` が、具体的に 3 種類の生成元を指定しています。

生成元の指定の方法を説明します。

生成元の回転操作は、以下のコードで指定します。各行は、それぞれ一つの回転操作に対応します。一列目の数字か二列目の記号を利用して `generators` テーブルの `rotation` 列に対称操作を指定します。三列目から五列目までが対応する回転操作を表します。なお、三方晶、六方晶の場合に現れている `W` は `X-Y` を表します。コードは、一列目の数字でも二列目の文字列でも指定することが可能です。

### 三方晶、六方晶の場合

|    |      |    |    |    |    |       |    |    |    |
|----|------|----|----|----|----|-------|----|----|----|
| 1  | E    | X  | Y  | Z  | 13 | IE    | -X | -Y | -Z |
| 2  | C6+  | W  | X  | Z  | 14 | IC6+  | -W | -X | -Z |
| 3  | C3+  | -Y | W  | Z  | 15 | IC3+  | Y  | -W | -Z |
| 4  | C2   | -X | -Y | Z  | 16 | IC2   | X  | Y  | -Z |
| 5  | C3-  | -W | -X | Z  | 17 | IC3-  | W  | X  | -Z |
| 6  | C6-  | Y  | -W | Z  | 18 | IC6-  | -Y | W  | -Z |
| 7  | C211 | -W | Y  | -Z | 19 | IC211 | W  | -Y | Z  |
| 8  | C221 | X  | W  | -Z | 20 | IC221 | -X | -W | Z  |
| 9  | C231 | -Y | -X | -Z | 21 | IC231 | Y  | X  | Z  |
| 10 | C212 | W  | -Y | -Z | 22 | IC212 | -W | Y  | Z  |
| 11 | C222 | -X | -W | -Z | 23 | IC222 | X  | W  | Z  |
| 12 | C232 | Y  | X  | -Z | 24 | IC232 | -Y | -X | Z  |

### 三方晶、六方晶以外の場合

|   |      |    |    |    |    |       |    |    |    |
|---|------|----|----|----|----|-------|----|----|----|
| 1 | E    | X  | Y  | Z  | 25 | IE    | -X | -Y | -Z |
| 2 | C2X  | X  | -Y | -Z | 26 | IC2X  | -X | Y  | Z  |
| 3 | C2Y  | -X | Y  | -Z | 27 | IC2Y  | X  | -Y | Z  |
| 4 | C2Z  | -X | -Y | Z  | 28 | IC2Z  | X  | Y  | -Z |
| 5 | C31+ | Z  | X  | Y  | 29 | IC31+ | -Z | -X | -Y |
| 6 | C32+ | -Z | X  | -Y | 30 | IC32+ | Z  | -X | Y  |

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

|    |      |    |    |    |    |       |    |    |    |
|----|------|----|----|----|----|-------|----|----|----|
| 7  | C33+ | -Z | -X | Y  | 31 | IC33+ | Z  | X  | -Y |
| 8  | C34+ | Z  | -X | -Y | 32 | IC34+ | -Z | X  | Y  |
| 9  | C31- | Y  | Z  | X  | 33 | IC31- | -Y | -Z | -X |
| 10 | C32- | Y  | -Z | -X | 34 | IC32- | -Y | Z  | X  |
| 11 | C33- | -Y | Z  | -X | 35 | IC33- | Y  | -Z | X  |
| 12 | C34- | -Y | -Z | X  | 36 | IC34- | Y  | Z  | -X |
| 13 | C2A  | Y  | X  | -Z | 37 | IC2A  | -Y | -X | Z  |
| 14 | C2B  | -Y | -X | -Z | 38 | IC2B  | Y  | X  | Z  |
| 15 | C2C  | Z  | -Y | X  | 39 | IC2C  | -Z | Y  | -X |
| 16 | C2D  | -X | Z  | Y  | 40 | IC2D  | X  | -Z | -Y |
| 17 | C2E  | -Z | -Y | -X | 41 | IC2E  | Z  | Y  | X  |
| 18 | C2F  | -X | -Z | -Y | 42 | IC2F  | X  | Z  | Y  |
| 19 | C4X+ | X  | -Z | Y  | 43 | IC4X+ | -X | Z  | -Y |
| 20 | C4Y+ | Z  | Y  | -X | 44 | IC4Y+ | -Z | -Y | X  |
| 21 | C4Z+ | -Y | X  | Z  | 45 | IC4Z+ | Y  | -X | -Z |
| 22 | C4X- | X  | Z  | -Y | 46 | IC4X- | -X | -Z | Y  |
| 23 | C4Y- | -Z | Y  | X  | 47 | IC4Y- | Z  | -Y | -X |
| 24 | C4Z- | Y  | -X | Z  | 48 | IC4Z- | -Y | X  | -Z |

他方、回転に伴う並進操作は generators テーブルの tx, ty, tz 列にそれぞれ指定します。格子ベクトルを基準に分数で入力してください。

### 反転対称性がある場合

反転対称がある場合、これを考慮する事により、計算量を減らすことができます。たとえば、以下の座標データは原点を中心として反転対称性があるので、それを考慮するように設定すると計算量を減らすことができます。

```
atom_list{
  coordinate_system = internal ! {cartesian|internal}
  atoms{
    #units !{angstrom(cartesian) bohr(cartesian)}
    #tag rx ry rz weight element mobile
    0.125 0.125 0.125 1 Si 1
    -0.125 -0.125 -0.125 1 Si 1
  }
}
```

反転対称性を考慮する設定は、symmetry ブロックの下で sw\_inversion = on とすることによって行います。

```
structure{
  ...
  symmetry{
    ...
    sw_inversion = on
  }
}
```

また、反転対称性を考慮する場合、原子配置の weight 属性値を利用することによって座標データ入力を省力化することも可能です。たとえば、以下の指定は sw\_inversion=on の場合上記の座標例と等価です。

```
atom_list{
  coordinate_system = internal ! {cartesian|internal}
  atoms{
    #units !{angstrom(cartesian) | bohr(cartesian)}

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

#tag rx      ry      rz      weight  element  mobile
    0.125    0.125    0.125      2       Si      1
}
symmetry{
  sw_inversion = on
}
}

```

weight 属性値が 2 の原子は、反転対称位置に自分自身のコピーが作成されます。

前節で指定した対称群に反転対称操作が含まれる場合、この option を指定することを推奨します。なお、原子座標を入力する場合反転対称操作の中心は原点であることにご注意ください。また、反転対称性のない系において sw\_inversion = on を指定するとエラーメッセージを出力して計算を終了します。

## 5.2.2 計算例：シリコン結晶 (Si2)

シリコン原子が構成するダイヤモンド構造の基本格子は原子 2 個を含みます。ここでは、シリコン原子 2 個からなる Si<sub>2</sub> という系を例とします。図 5.4 は Si<sub>2</sub> の原子構造です。

計算例題は、samples/basic/Si2 です。

SCF 計算

SCF 計算を行い、電荷密度を計算します。計算例題は samples/basic/Si2/scf です。

ファイル file\_names.data において、入力パラメータファイルと擬ポテンシャルを指定します。

```

F_POT(1) = '../pp/Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp'
F_CHGT   = '../scf/nfchgt.data'
...

```

入力パラメータファイルにおいて、crystal\_structure を diamond として、対称性を指定します。

```

accuracy{
  cutoff_wf = 20.00 rydberg
  cutoff_cd = 80.00 rydberg
  num_bands = 8
}
structure{
  unit_cell_type = Bravais
  unit_cell{
    a = 10.26, b = 10.26, c = 10.26
    alpha = 90, beta = 90, gamma = 90
  }
  symmetry{
    crystal_structure = diamond
  }
  atom_list{
    atoms{
      #tag rx      ry      rz      element
        0.125 0.125 0.125 Si
        -0.125 -0.125 -0.125 Si
    }
  }
}

```



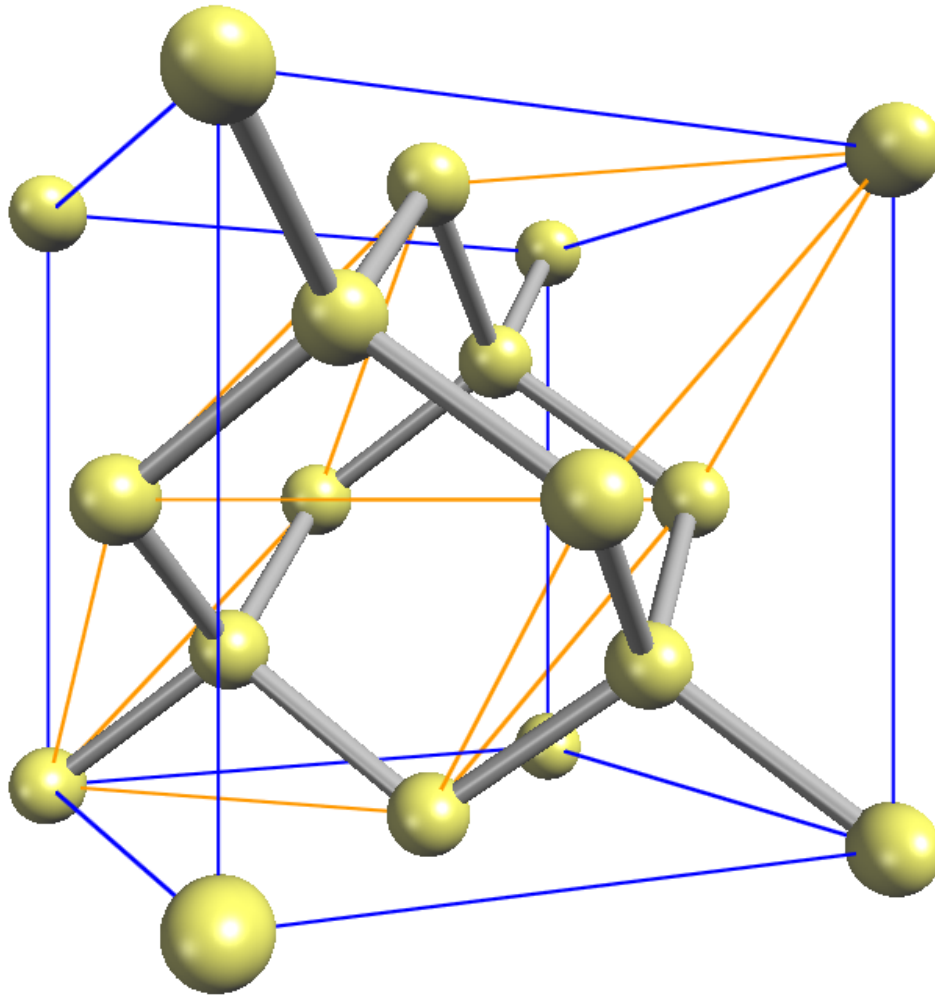


図 5.4: Si<sub>2</sub> の原子構造。黄線は原子 2 個を含む基本格子を表す

エネルギー準位数を表す num\_bands の値は、原子数が 2 個なので 8 としています。

PHASE を実行します。

```
% mpirun ../../../../bin/phase
```

計算が終了すると、file\_names.data というファイルの中で、変数 F\_CHGT で指定した出力ファイル nfchgt.data に、計算によって得られた電荷の情報が出力されます。

状態密度 (DOS) の計算

状態密度 (DOS) を計算します。計算例題は、samples/basic/Si2/dos です。計算結果の出力ファイルが上書きされるのを避けるため、SCF 計算を行ったディレクトリとは別のディレクトリで実行します。

SCF 計算結果の電荷密度ファイル nfchgt.data を使います。擬ポテンシャルは SCF 計算と同じものを使います。file\_names.data では、入出力ファイルを以下のように指定しています。

```
F_INP      = './input_dos_Si.data'
F_POT(1)   = '../..pp/Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp'
...
F_CHGT     = '../scf/nfchgt.data'
...
F_ENERG    = './nfenergy.data'
...
...
```

F\_CHGT で指定している電荷密度のデータは、SCF 計算で得られた出力ファイルです。入力ファイルは input\_dos\_Si.data と nfchgt.data の 2 つです。入力ファイル input\_dos\_Si.data について、SCF 計算の入力ファイル input\_scf\_Si.data と異なる部分を以下に示します。

```
Control{
    condition = fixed_charge
}
accuracy{
    cutoff_wf = 20.00 rydberg
    cutoff_cd = 80.00 rydberg
    num_bands = 8
    ksampling{
        method = mesh
        mesh{ nx = 4, ny = 4, nz = 4 }
    }
    smearing{
        method = tetrahedral
    }
    initial_wavefunctions = matrix_diagon
    matrix_diagon{
        cutoff_wf = 9.00 rydberg
    }
    ek_convergence{
        num_max_iteration = 200
        sw_eval_eig_diff = on
        delta_eigenvalue = 1.e-8 hartree
        succession = 2
    }
}
postprocessing{
    dos{
        sw_dos = ON
        method = tetrahedral  !{ tetrahedral | Gaussian }
        deltaE_dos = 1.e-3 eV
    }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
nwd_window_width = 10
}
}
```

Control ブロックの condition を fixed\_charge と設定することによって SCF 計算で得られた電荷の分布を固定して使用することを指定します。ksampling では  $k$  点サンプリングが  $4 \times 4 \times 4$  であることを指定しています。smearing では四面体法を用いることを指定しています。ek\_convergence ブロックでは固定電荷計算の収束条件を指定しています。Postprocessing ブロックでは、計算終了後の後処理として、四面体法による状態密度の計算のパラメータが指定されています。これらの入力ファイルを使って、プログラム ekcal を用いて、状態密度の計算を行います。

```
% mpirun ../../../../bin/ekcal
```

計算を実行すると、nfenenergy.data という出力ファイルが生成されます。これは、各  $k$  点ごとのエネルギー値を、エネルギーの低い方から順に 出力したもので、その最初の部分は以下のようになっています。

```
num_kpoints = 141
num_bands = 8
nspin = 1
Valence band max = 0.233846
=== energy_eigen_values ===
ik = 1 ( 0.000000 0.500000 0.500000 )
      -0.0484324491 -0.0484324491 0.1258095002 0.1258095002
      0.2619554320 0.2619554320 0.6015285289 0.6015285289
=== energy_eigen_values ===
ik = 2 ( 0.000000 0.490000 0.490000 )
      -0.0540717117 -0.0427149546 0.1258687813 0.1258687813
      0.2607026827 0.2633829946 0.6006244013 0.6006244013
=== energy_eigen_values ===
ik = 3 ( 0.000000 0.480000 0.480000 )
      -0.0596299923 -0.0369220783 0.1260465996 0.1260465996
      0.2596226501 0.2649874134 0.5980547648 0.5980547648
=== energy_eigen_values ===
ik = 4 ( 0.000000 0.470000 0.470000 )
      -0.0651046420 -0.0310567694 0.1263428799 0.1263428799
      0.2587131916 0.2667706685 0.5941566835 0.5941566835
=== energy_eigen_values ===
ik = 5 ( 0.000000 0.460000 0.460000 )
      -0.0704931128 -0.0251220735 0.1267574962 0.1267574962
      0.2579721226 0.2687346642 0.5892968047 0.5892968047
```

最初の 2 行は、それぞれ、 $k$  点とバンドの数を表します。3 行目は、この計算でスピン分極は考慮されていないことを、また、4 行目は価電子帯上端におけるエネルギーの値を指しています。

ツール dos.pl を使って、電子状態密度の図を作成します。描画するエネルギー範囲の最小値 E1 と最大値 E2 を決めて、

```
% dos.pl dos.data -erange=E1,E2 -color
```

とすると、Postscript 形式の状態密度図 density\_of\_states.eps が得られます。また、-with\_fermi というオプションをつけて、この処理を実行すると、生成される状態密度図にフェルミ・レベルが点線で描かれます。ただし、ギャップのある系では、価電子帯のエネルギー最大値のところに点線が引かれます。

この例題では、以下のように実行します。

```
% dos.pl dos.data -erange=-13,5 -with_fermi -color
```

Si<sub>2</sub> の状態密度を、[図 5.5](#) に示します。

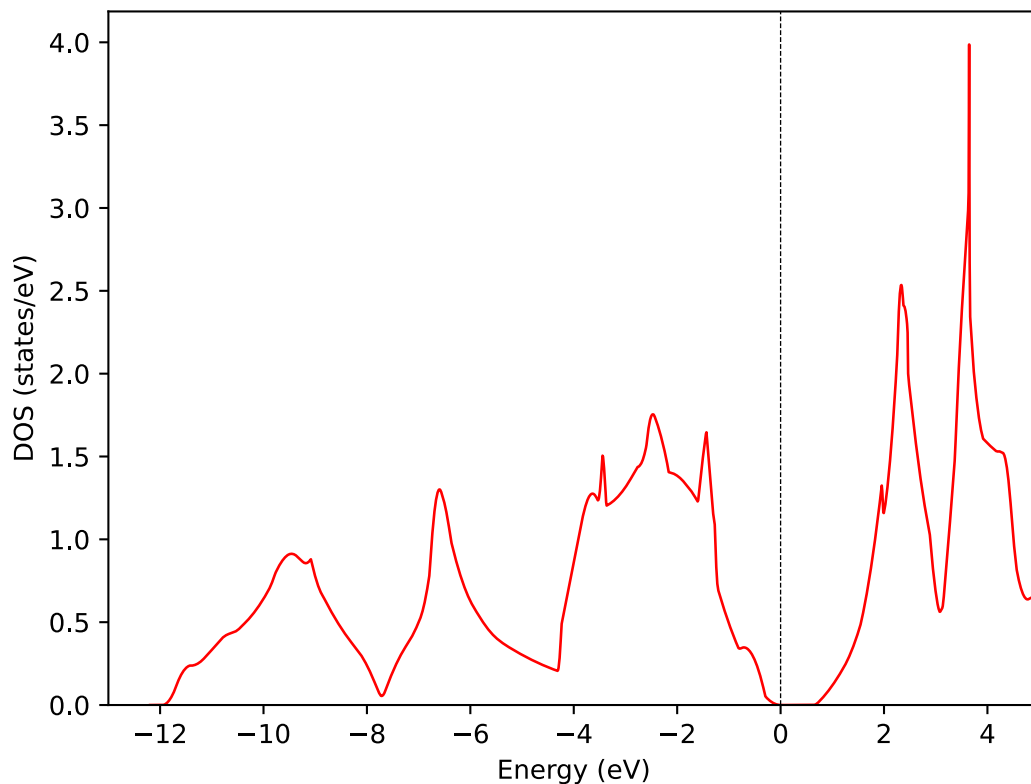


図 5.5: Si<sub>2</sub> の状態密度

### バンド構造図

バンド構造を計算します。計算例題は、samples/basic/Si2/band です。file\_names.data では、入出力ファイルを以下のように指定しています。

```
F_INP      = './input_band_Si.data'
F_POT(1)   = '../..pp/Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp'
F_KPOINT   = './kpoint.data'
F_CHGT     = '../scf/nfchgt.data'
...        ...
```

入力パラメーターファイルは F\_INP によって input\_band\_Si.data を、k 点のデータは F\_KPOINT によって kpoint.data であることを指定しています。

入力ファイル kpoint.data は、ツール band\_kpoint.pl を用いて生成します。band\_kpoint.pl の FCC 用の入力ファイルは samples/tools/bandkpt\_fcc\_xglux.in です。

```
% ../../../../bin/band_kpoint.pl ../../../../tools/bandkpt_fcc_xglux.in
```

これらの入力ファイルを使って、プログラム ekcal を実行します。

```
% mpirun ../../../../bin/ekcal
```

出力ファイル `nfenergy.data` から、ツール `band.pl` を用いて、バンド構造図を作成します。

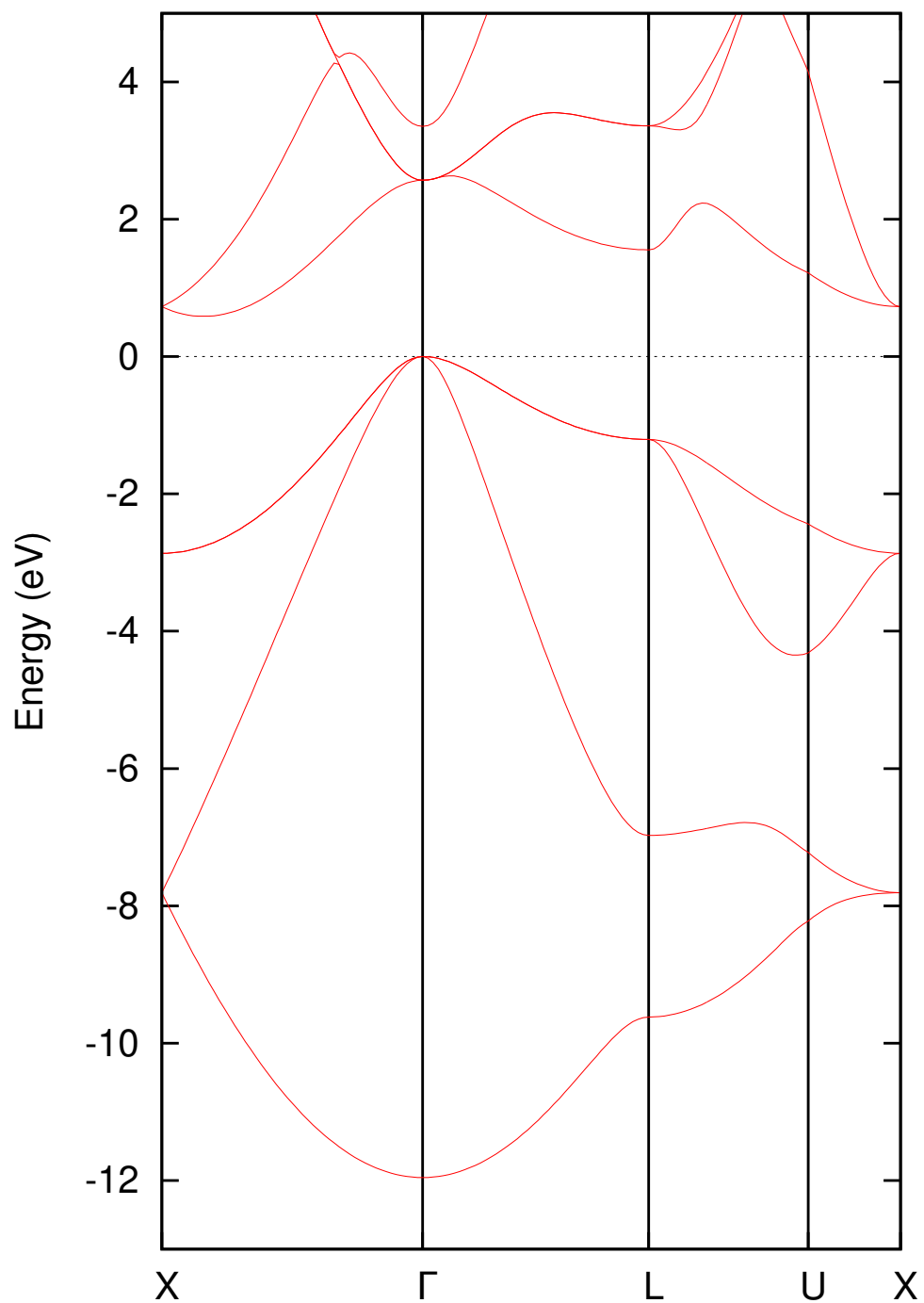
ツール `band.pl` を以下のように実行すると、Postscript 形式のファイル `band_structure.eps` が作成されます。

```
% ../../../../bin/band.pl nfenergy.data ../../../../tools/bandkpt_fcc_xglux.in -erange=E1,E2 -  
→with_fermi -color
```

この例題では、描画するエネルギー範囲の最小値  $E1$  と最大値  $E2$  を、以前同様  $E1 = -13$  と  $E2 = 5$  として、以下のように実行します。

```
% ../../../../bin/band.pl nfenergy.data ../../../../tools/bandkpt_fcc_xglux.in -erange=-13,5 -  
→with_fermi -color
```

Si2 のバンド構造を、[図 5.6](#) に示します。

図 5.6: Si<sub>2</sub> のバンド構造

## 5.3 スピン分極を考慮した計算

強磁性体や反強磁性体を扱う場合にはスピン分極を考慮する必要があります。スピン分極の考慮した計算について説明します。

ここでは、強磁性の例として体心立方鉄を、反強磁性の例として体心立方クロムを利用して説明を行います。

### 5.3.1 強磁性の計算

#### 入力パラメータ

強磁性の例として体心立方鉄を例に説明します。計算例題は、`samples/basic/bcc_Fe` です。

```
Control{
  condition = initial
  cpumax = 3 hour
  max_iteration = 250
}
accuracy{
  cutoff_wf = 25 rydberg
  cutoff_cd = 225.00 rydberg
  num_bands = 20
  ksampling{
    method = mesh
    mesh{ nx = 10, ny = 10, nz = 10 }
  }
  smearing{
    method = tetrahedral
  }
  xctype = ggapbe
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1.e-10 hartree
    succession = 3
  }
}
structure{
  unit_cell_type = Bravais
  unit_cell{
    #units angstrom
    a = 2.845, b = 2.845, c = 2.845
    alpha = 90, beta = 90, gamma = 90
  }
  symmetry{
    crystal_structure = bcc
  }
  magnetic_state = ferro
  atom_list{
    atoms{
      !#tag rx ry rz element
      0.000 0.000 0.000 Fe
    }
  }
  element_list{ !#tag element atomicnumber zeta dev
                Fe 26 0.275 1.5 }
}
Postprocessing{
  dos{
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    sw_dos = ON
    method = tetrahedral
    deltaE = 1.e-4 hartree
    nwd_dos_window_width = 10
  }
  charge{
    sw_charge_rspace = OFF
    filetype = cube
    title = "This is a title line for FM bcc Fe"
  }
}
printlevel{
  base = 1
}

```

### 結晶構造の指定

変数 `crystal_structure` で、体心立方構造の結晶 (bcc という値) であることを指定しています。よって、ユニットセルはブラベー格子によって指定しているので原子は 1 つのみ記述しています。体心位置にある原子は指定していない点にご注意ください。 `crystal_structure` に bcc という値を指定すると、プログラムが指定の格子を基本格子に変換するので体心位置の原子の指定は不要となります。

### スピン自由度の指定方法

強磁性体を扱う場合には、`magnetic_state` を `ferro` と指定します。

```

structure{
  magnetic_state = ferro  !{para|antiferro|ferro}
}

```

さらに各原子のスピン分極の初期値を指定する必要があります。入力ファイルにある

```

element_list{ #tag element  atomicnumber      zeta  dev
               Fe           26           0.275  1.5
}

```

の `zeta = 0.275` という変数の値が、アップ・スピンとダウン・スピンの密度の差を表す、スピン分極  $\zeta = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$  の初期値を示しています。

### 計算結果の出力

スピン分極の変化はログファイル `output000` に出力されます。以下のようにして確認することができます。

```

% grep charge output000 | grep NEW

!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) =      5.02955985 (+)      2.97044015 (=)      8.000000000
!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) =      5.03034164 (+)      2.96965836 (=)      8.000000000
!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) =      5.04318734 (+)      2.95681266 (=)      8.000000000
!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) =      5.05422913 (+)      2.94577087 (=)      8.000000000
!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) =      5.07574696 (+)      2.92425304 (=)      8.000000000
!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) =      5.10717707 (+)      2.89282293 (=)      8.000000000
!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) =      5.12471628 (+)      2.87528372 (=)      8.000000000
!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) =      5.12861238 (+)      2.87138762 (=)      8.000000000
!NEW total charge (UP, DOWN, SUM) =      5.12847549 (+)      2.87152451 (=)      8.000000000

```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

|                                     |                |                |            |
|-------------------------------------|----------------|----------------|------------|
| !NEW total charge (UP, DOWN, SUM) = | 5.12852226 (+) | 2.87147774 (=) | 8.00000000 |
| !NEW total charge (UP, DOWN, SUM) = | 5.12859310 (+) | 2.87140690 (=) | 8.00000000 |
| !NEW total charge (UP, DOWN, SUM) = | 5.12859664 (+) | 2.87140336 (=) | 8.00000000 |
| !NEW total charge (UP, DOWN, SUM) = | 5.12859623 (+) | 2.87140377 (=) | 8.00000000 |
| !NEW total charge (UP, DOWN, SUM) = | 5.12859688 (+) | 2.87140312 (=) | 8.00000000 |

ここで、スピン分極の定義  $\zeta = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$  を使うと、これが  $\zeta = 0.2821$  という値に収束していることが分かります。

### 5.3.2 反強磁性の計算

反強磁性体の場合も、強磁性の計算と基本的には同じです。ただし、反強磁性を実現するためには初期スピン配置を反強磁性的にする必要があります。そうしないと、高い確率で準安定状態である強磁性の解へ収束します。

強磁性の項においても説明したように、初期スピン分極は元素ごとにしか定義することができません。そこで、PHASE では同じ擬ポテンシャルを利用する元素を複数用意し、各々にスピン分極を設定することによって反強磁性的な初期スピン配置を指定することができます。

#### 入力パラメータ

反強磁性の例として体心立方クロムを例として説明します。

ここでは、反強磁性秩序をスピン分極が異なる原子を異なる原子種として扱う (磁気秩序 `magnetic_state` は `ferro` と指定する) 方法を紹介します。Cr の元素指定は、以下のように Cr1 と Cr2 として指定します。

```
element_list{
  #tag element  atomicnumber  zeta
      Cr1          24         0.3
      Cr2          24        -0.3
}
```

Cr1 と Cr2 という 2 種の元素を定義し、初期スピン分極としてそれぞれ 0.3, -0.3 という値を設定しています。原子座標は次のように設定します。これは初期値で、電子状態計算が進むに従いスピン分極の大きさはこの設定値から変化することに注意して下さい。

```
atom_list{
  atoms{
    #tag  rx      ry      rz      element
        0.000    0.000    0.000      Cr1
        0.500    0.500    0.500      Cr2
  }
}
```

原点位置の原子 Cr1 に、体心位置の原子を Cr2 にしています

スピン自由度の指定として、`magnetic_state` を `ferro` と指定します。

```
magnetic_state = ferro  !{para|ferro} |
```

file\_names.data ファイルでは、擬ポテンシャルを次のように指定します。

```
&fnames
  F_INP    = './nfinp.data'
  F_POT(1) = '../..../Cr_paw.pp'
  F_POT(2) = '../..../Cr_paw.pp'
/
```

Cr\_paw.pp は、内容としては Cr 元素の擬ポテンシャルファイルです。このような設定を施すことによって、Cr1, Cr2 は別元素とみなされながら擬ポテンシャルは同じものが使用されることになります。

この方法を利用することによって、より複雑な磁気構造を持つ系の計算を行うことも可能です。

## 5.4 構造最適化

原子に働く力を利用して、構造最適化を行うことができます。構造最適化機能の利用方法を説明します。

### 5.4.1 入力パラメータ

構造最適化を行うには、入力ファイルを次のように記述します。

accuracy ブロックにおいて原子に働く力の最大値の指定を以下のように行います。このパラメータが、構造最適化の収束判定となります。

```
accuracy{
  ...
  force_convergence{
    max_force = 1.0e-3 hartree/bohr
  }
  ...
}
```

max\_force のデフォルト値は、 $10^{-3}$  hartree/bohr です。

structure ブロックの原子の指定 atom\_list に mobile 属性を定義し、最適化の対象となる原子に 1 (もしくは yes ないし on) という値を指定します。最適化の対象としない原子は 0 あるいは\* (もしくは no ないし off) とします。

```
...
structure{
  ...
  atom_list{
    !#tag element  rx    ry    rz    mobile
      Ba      0.0000  0.5000  0.05    0
      O       0.5000  0.0000  0.05    1
      Ba      0.5000  0.0000  0.15    1
      O       0.0000  0.5000  0.15    1
      ...
  }
}
...
```

この例では、1 番目の Ba 原子は最適化の対象とせず、2 番目と 4 番目の O 原子と 3 番目の Ba 原子が最適化の対象としています。

$x, y, z$  座標を個別に最適化の対象とするかどうかを設定することも可能です。この設定は、mobilex, mobile, mobilez 属性値によって行います。mobilex, mobile, mobilez 属性値は、mobile 属性値と同じ値がデフォルト値です。

```
...
structure{
  ...
  atom_list{
    !#tag element rx ry rz mobile mobilex
    Ba 0.0000 0.5000 0.05 0 1
    O 0.5000 0.0000 0.05 1 0
    Ba 0.5000 0.0000 0.15 1 1
    O 0.0000 0.5000 0.15 1 0
    ...
  }
}
...
```

この例では、1 番目の Ba 原子は  $x$  座標のみが、2 番目および 4 番目の O 原子は  $y$  座標と  $z$  座標のみが、3 番目の Ba 原子は  $x, y, z$  座標が最適化の対象となります。

structure\_evolution ブロックに、構造最適化の設定をします。

```
...
structure_evolution{
  method = quench
  dt = 50
  ...
}
...
```

|        |  |
|--------|--|
| method | 構造緩和の方法を指定します。<br>構造緩和のオプションとして、quench (quenched MD 法)、cg (CG 法)、cg2 法(改良 CG 法)、gdiis (GDIIS 法)、bfgs (BFGS 法)、fire (FIRE 法; バージョン 2020.01 以降)、lbfgs (LBFGS 法; バージョン 2021.01 以降)のいずれかが選べます。デフォルト値は bfgs です。 |
| dt     | 構造緩和を行う際の時間刻みです。quench 法と fire 法で用いられます。大きい方が早く収束へいたりますが、大きすぎると計算を正しく進行させることができなくなる場合があります。デフォルト値は原子単位で 100 です。  |

## GDIIS, BFGS, LBFGS 法の詳細設定

GDIIS 法あるいは BFGS 法は原子に働く力が大きい場合安定に計算できない場合があるので、力が大きい内は quenched MD 法か CG 法を利用し、ある程度力が小さくなってから GDIIS(BFGS) 法に切り替える、という動作をします。GDIIS(BFGS) に切り替える前の最適化手法と切り替えの判定条件は、それぞれ変数 `initial_method` と `c_forc2gdiis` を利用して次のように設定します。

```
...
structure_evolution{
  method = gdiis
  dt = 50
  gdiis{
    initial_method = cg
    c_forc2gdiis = 0.0025 hartree/bohr
  }
}
...
```

ブロック名は、GDIIS, BFGS 共通で `gdiis` です。デフォルト値は `initial_method` が `cg2`, `c_forc2gdiis` が `0.05 hartree/bohr` です。

## FIRE 法の詳細設定 (バージョン 2020.01 以降)

`method` に `fire` を指定すると FIRE 法 (E. Bitzek F. Gähleret, M. Moseler, and P. Gumbsch, Physical Review Letters, **97** (2006) 170201) が使えます。FIRE 法は quench 法に似た手法ですが、時間刻みが可変となっている点に特徴があります。以下のように進行します。

1. 原子間力  $\mathbf{F}$  と速度  $\mathbf{v}$  との内積  $P$  を計算する。
2.  $\mathbf{v}$  を  $(1 - \alpha) \cdot \mathbf{v} + \alpha \cdot \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} |\mathbf{V}|$  とする。
3.  $P$  が 0 より大きく、かつ  $P$  が負であったステップから  $N_{\min}$  ステップ以上経過しているのであれば時間刻みを大きくする。  $\Delta t \cdot f_{\text{inc}}$  と  $\Delta t_{\text{max}}$  の内小さい方を採用する。  $\alpha$  はファクター  $f_{\text{dec}}$  をかけて小さくする。
4.  $P$  が 0 以下の場合、タイムステップをファクター  $f_{\text{dec}}$  をかけることによって小さくする。また、速度を 0 とし、 $\alpha$  を既定値  $\alpha_{\text{start}}$  に設定する。

定性的に説明すると、「正しい方向 ( $P > 0$ ) に進んでいる限り時間刻みを増やし、勾配よりも速度を優先する」アルゴリズムです。FIRE 法のパラメーターは、 $\alpha_{\text{start}}$ ,  $N_{\min}$ ,  $f_{\text{inc}}$ ,  $\Delta t_{\text{max}}$ ,  $f_{\alpha}$ ,  $f_{\text{dec}}$  です。入力パラメーターファイルにおいて、以下の要領で設定できます。

```
structure_evolution{
  fire{
    incre_factor = 1.2
    decre_factor = 1/1.2
    decre_factor_alpha = 1/1.2
    alpha_start = 1
    nmin = 3
    dtmax = 300
    initial_dt = 100
    invmass_factor = 2.e-5
  }
}
```

incre\_factor が  $f_{\text{inc}}$ , decre\_factor が  $f_{\text{dec}}$ , decre\_factor\_alpha が  $f_{\alpha}$ , nmin が  $N_{\text{min}}$ , dtmax が  $\Delta t_{\text{max}}$ , alpha\_start が  $\alpha_{\text{start}}$  に対応します。また、initial\_dt は初期の時間刻みです。invmass\_factor には質量の逆数に相当する数値を指定します。デフォルト値は、上述の例で指定している値です。

**mobile** 属性値を “ 特定の原子位置もしくは任意の位置からの距離以内 ” の原子という形式で指定する方法 (バージョン 2020.01 以降)

バージョン 2020.01 以降、“ ある位置からある距離以内の原子を mobile な原子とする ” 設定が可能となりました。このような指定方法は、たとえば欠陥から  $xx \text{ \AA}$  以内の原子を mobile にしたい、という場合に便利です。このスタイルの設定は、以下の要領で行います。

```
structure{
  sw_mobility_by_distance = on
  mobility_by_distance{
    target_atom = 66
    target_posx = 0.2
    target_posy = 0.2
    target_posz = 2
    distance = 5 angstrom
  }
}
```

structure ブロックの下に sw\_mobility\_by\_distance を on とするとこの設定方法が利用できます。この場合は atoms テーブルにおける指定は無効になる点には注意してください。この設定方法の詳細は mobility\_by\_distance ブロックにおいて設定します。target\_atom に中心にしたい原子の ID を指定します。この数値が設定されている場合原子位置が、されていない場合はユーザー指定の位置が中心となります。target\_posx, target\_posy, target\_posz によって原子中心でない場合の位置の  $x, y, z$  座標を指定します。デフォルト値はいずれも 0 です。distance で、中心からの距離を指定します。この例の場合中心から  $5 \text{ \AA}$  以内に存在する原子は mobile = on, その他の原子は mobile = off と設定されます。

#### mobile 属性値についての注意

mobile 属性は、その名称から原子座標を動かすか・動かさないかを指定するもののように思えますが、これは場合と考え方 (座標系) によります。たとえば、格子を含む最適化を行う場合、mobile = off の原子も格子の変形にあわせてカルテシアン座標は変化します。この場合不変となるのは相対座標です。

### 5.4.2 計算結果の出力

構造最適化を施すと、F\_ENF ファイル (既定のファイル名: nfefn.data) にエネルギーや原子に働く力の最大値の履歴が、F\_DYNAM ファイル (既定のファイル名: nfdynm.data) に原子配置の履歴が出力されます。

### 5.4.3 計算例：シリコン結晶の構造最適化

シリコン結晶の構造最適化の計算例です。安定な原子配置から原子位置をずらして、そこからの緩和過程を計算する例題です。計算例題は、samples/basic/Si2/relax です。

入力パラメーターファイル

ファイル file\_names.data の中では、入力パラメーターファイル input\_relax\_Si.data と、原子の位置座標と各原子に働く力の計算結果の出力ファイル nfdynm.data が指定されています。

```
F_INP    = './input_relax_Si.data'
...
F_DYNM   = './nfdynm.data'
...
```

入力パラメーターファイル input\_relax\_Si.data は、格子間隔を 0.125 ではなく 0.130 とし、安定な原子配置から原子位置をずらしています。また、mobile 変数の値を yes にして、原子位置を可変にしています。

```
structure{
  ...
  atom_list{
    atoms{
      #tag      rx      ry      rz      element mobile
              0.130    0.130    0.130    Si      yes
              -0.130   -0.130   -0.130    Si      yes
    }
  }
}
```

accuracy ブロックで原子に働く力の収束条件を指定します。

```
accuracy{
  force_convergence{
    max_force = 1.0e-3
  }
}
```

計算結果

計算結果の出力ファイル nfdynm.data は以下の通りです。

```
#
#  a_vector =      0.0000000000      5.1300000000      5.1300000000
#  b_vector =      5.1300000000      0.0000000000      5.1300000000
#  c_vector =      5.1300000000      5.1300000000      0.0000000000
#  ntyp =          1 natm =          2
# (natm->type)      1      1
# (speciesname)     1 :      Si
#
cps and forc at (iter_ion, iter_total =      1      14 )
  1  1.3338000000  1.3338000000  1.3338000000 -0.011489 -0.011489 -0.011489
  2 -1.3338000000 -1.3338000000 -1.3338000000  0.011489  0.011489  0.011489
cps and forc at (iter_ion, iter_total =      2      21 )
  1  1.322311395  1.322311395  1.322311395 -0.009145 -0.009145 -0.009145
  2 -1.322311395 -1.322311395 -1.322311395  0.009145  0.009145  0.009145
cps and forc at (iter_ion, iter_total =      3      30 )
  1  1.277473011  1.277473011  1.277473011  0.001802  0.001802  0.001802
  2 -1.277473011 -1.277473011 -1.277473011 -0.001802 -0.001802 -0.001802
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

cps and forc at (iter_ion, iter_total =    4    36 )
  1   1.279275408   1.279275408   1.279275408   0.001305   0.001305   0.001305
  2  -1.279275408  -1.279275408  -1.279275408  -0.001305  -0.001305  -0.001305
cps and forc at (iter_ion, iter_total =    5    43 )
  1   1.284010642   1.284010642   1.284010642   0.000017   0.000017   0.000017
  2  -1.284010642  -1.284010642  -1.284010642  -0.000017  -0.000017  -0.000017

```

このうち、# 記号で始まる部分は入力データの一部を表していますが、その次の行は、イオンすなわちコア原子の位置座標を一回更新する間に、全更新回数が 14 回であったこと、すなわち、この間に波動関数が 13 回更新されたことを示しています。波動関数の更新に対する収束条件は、これまでの例題と同様に、全エネルギーに対して課されています。

また、その次の 2 行は、原子の番号、原子位置 (x,y,z, bohr 単位)、および力の成分 (x,y,z, hartree/bohr 単位) の計算結果を表しています。これにより、結果を下まで辿ってゆくと、計算が進むにつれて、原子に働く力が急激に減少してゆくことが分かります。最後の更新で、力の各成分の計算結果が、最初に指定された収束条件以下になったために、緩和過程の計算が終了しています。

## 5.5 表面の計算

### 5.5.1 表面の計算を実行するには

PHASE は系に周期境界条件を課す必要があるのですが、厳密な意味では表面などの有限系を扱うことはできません。しかし、十分な“真空層”を設けることにより、事実上表面と変わらない系を扱うことは可能です。真空層は、底面と表面が相互作用しない程度の大きさを取ります。通常、10Å 以上の真空層を採用します。水素終端されたシリコン表面の計算を例とします。入力ファイルは samples/surface/H\_Si001\_p2x1 以下にあります。この構造の計算には、図 5.7 に示されるようなスラブ模型を使います。スラブの下側の Si 原子のボンドは、仮想的な水素原子で終端しています。

この例で使用する file names.data です。

```

&fnames
F_INP    = './input_SiH2x1.data'
F_POT(1) = '../..pp/Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp'
F_POT(2) = '../..pp/H_ggapbe_paw_nc_01m.pp'
.....
/

```

F\_POT(1) と F\_POT(2) に、Si 原子と H 原子の擬ポテンシャルを指定しています。

入力パラメータ例です。

以下はカットオフエネルギーや k 点サンプリングの指定です。

```

accuracy{
  cutoff_wf = 20.00 rydberg
  cutoff_cd = 80.00 rydberg
  num_bands = 28
  ksampling{
    method = monk ! {mesh|file|directin|gamma}
    mesh{ nx = 2, ny = 4, nz = 1 }
    kshift{ k1 = 0.5, k2 = 0.5, k3 = 0.0 }
  }
}

```

(次のページに続く)

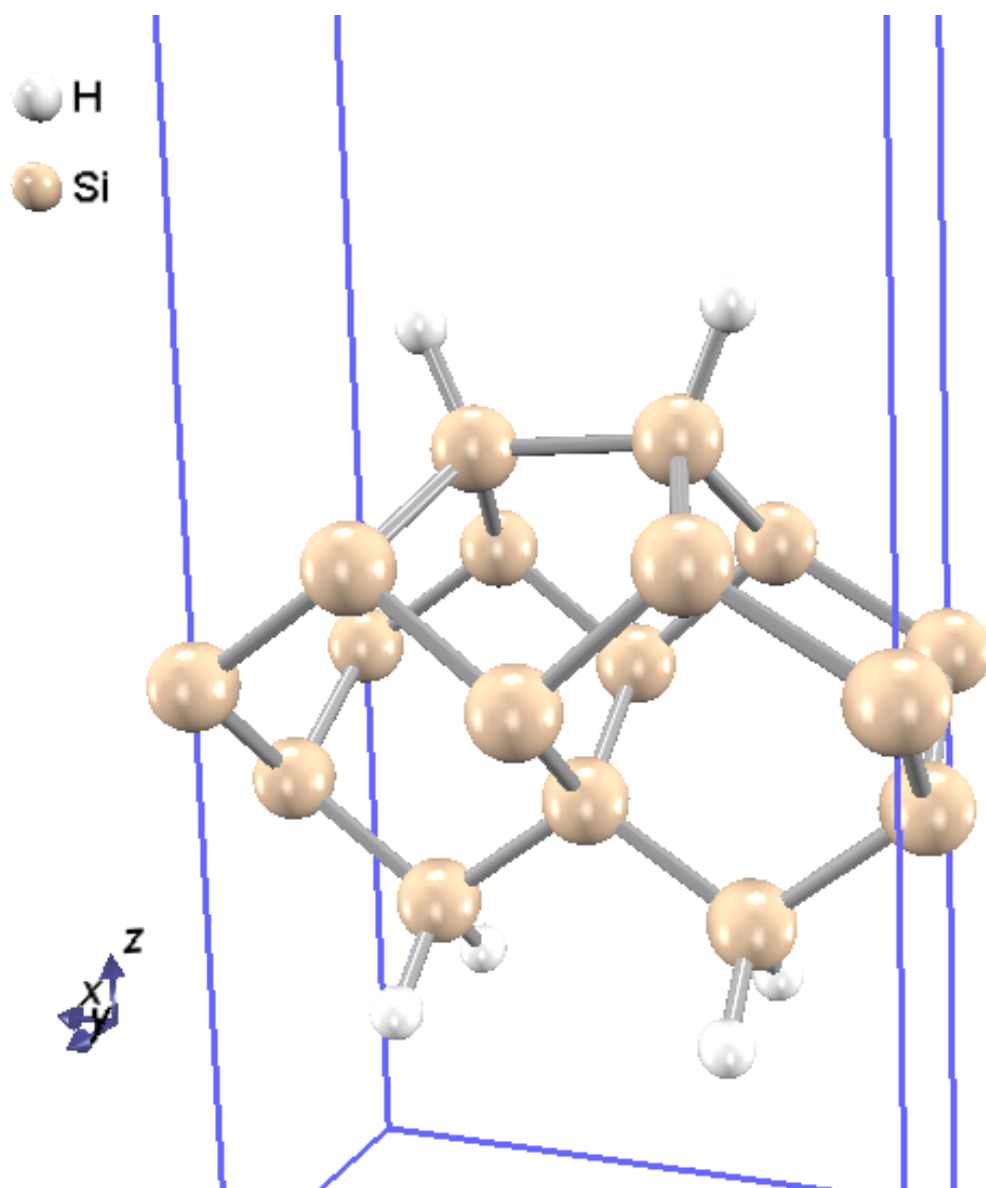


図 5.7: 水素終端した Si(001)-p(2 × 1) 表面の構造図



(前のページからの続き)

```

    }
    .....
}

```

この例では、スラブ模型を用いているため、k 点のサンプリングは  $k_z$  方向には 1 点だけを取っています。

以下は座標データの指定です。

```

structure{
  unit_cell_type = primitive
  unit_cell{
    a_vector = 14.512      0.000      0.000
    b_vector =  0.000      7.256      0.000
    c_vector =  0.000      0.000     30.784
  }
  symmetry{}
  magnetic_state = para    !{para|af|ferro}
  atom_list{
    coordinate_system = internal
    atoms{
      #default weight = 1, element = Si, mobile = 0
      #tag   rx      ry      rz      element
      0.26177 0.50000 0.65651      H
      0.73823 0.50000 0.65643      H
      0.34138 0.50000 0.56971
      0.65858 0.50000 0.56966
      0.26229 0.00000 0.49388
      0.73763 0.00000 0.49385
      0.00000 0.00000 0.41498
      0.50000 0.00000 0.40298
      0.00000 0.50000 0.32769
      0.50000 0.50000 0.32150
      0.25000 0.50000 0.24167
      0.75000 0.50000 0.24167
      0.25000 0.20000 0.18269      H
      0.25000 0.80000 0.18269      H
      0.75000 0.20000 0.18269      H
      0.75000 0.80000 0.18269      H
    }
  }
}
postprocessing{
  charge{
    sw_charge_rspace = ON
    filetype         = cube !{cube|density_only}
    title = "Si(001) p(2x1) surface terminated by H atoms"
  }
}

```

atoms の中で、デフォルト値として元素名を Si に設定しているのもので、変数 element に H と入力している以外の原子の元素名は Si になります。また、やはりデフォルト値として mobile = 0 としているのもので、全ての原子の座標位置は固定されています。

grep コマンドを用いて全エネルギーの収束状況を確認すると、以下のような結果が得られます。

```

% grep TH output000
TOTAL ENERGY FOR      1 -TH ITER=    -40.800374098495 EDEL =   -0.408004D+02 : SOLVER =  _
→MATDIAGON : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR      2 -TH ITER=    -42.619401425789 EDEL =   -0.181903D+01 : SOLVER = SUBMAT_

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

→+ PDAVIDSON : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR    3 -TH ITER=   -42.771292215127 EDEL =  -0.151891D+00 : SOLVER = SUBMAT
→+ PDAVIDSON : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR    4 -TH ITER=   -42.778649035692 EDEL =  -0.735682D-02 : SOLVER = SUBMAT
→+ PDAVIDSON : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR    5 -TH ITER=   -42.781674463294 EDEL =  -0.302543D-02 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR    6 -TH ITER=   -42.787305265390 EDEL =  -0.563080D-02 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR    7 -TH ITER=   -42.790915993227 EDEL =  -0.361073D-02 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR    8 -TH ITER=   -42.792248833909 EDEL =  -0.133284D-02 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR    9 -TH ITER=   -42.791249566593 EDEL =   0.999267D-03 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   10 -TH ITER=   -42.791828775520 EDEL =  -0.579209D-03 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   11 -TH ITER=   -42.792299736444 EDEL =  -0.470961D-03 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   12 -TH ITER=   -42.792825149910 EDEL =  -0.525413D-03 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   13 -TH ITER=   -42.792904492271 EDEL =  -0.793424D-04 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   14 -TH ITER=   -42.792903178943 EDEL =   0.131333D-05 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   15 -TH ITER=   -42.792904585521 EDEL =  -0.140658D-05 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   16 -TH ITER=   -42.792920290125 EDEL =  -0.157046D-04 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   17 -TH ITER=   -42.792926361303 EDEL =  -0.607118D-05 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   18 -TH ITER=   -42.792927175935 EDEL =  -0.814632D-06 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   19 -TH ITER=   -42.792927686841 EDEL =  -0.510906D-06 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   20 -TH ITER=   -42.792927748178 EDEL =  -0.613377D-07 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   21 -TH ITER=   -42.792928070956 EDEL =  -0.322778D-06 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   22 -TH ITER=   -42.792928324357 EDEL =  -0.253400D-06 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   23 -TH ITER=   -42.792928345097 EDEL =  -0.207401D-07 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY
TOTAL ENERGY FOR   24 -TH ITER=   -42.792928350400 EDEL =  -0.530343D-08 : SOLVER = SUBMAT
→+ RMM3 : Charge-Mixing = PULAY

```

この例題は、固体表面構造に対するエネルギー計算だけを目的にしていますが、もし原子位置の緩和過程の計算を行う場合は、以下のように、下端の仮想水素とそれらと結合した Si 原子を固定し、それら以外の原子を可動 (mobile = 1) に変えてやる必要があります。

```

atoms{
  #default weight = 1, element = Si, mobile = 1
  #tag   rx      ry      rz      element  mobile
    0.26177 0.50000 0.65651      H
    0.73823 0.50000 0.65643      H
    0.34138 0.50000 0.56971
    0.65858 0.50000 0.56966
    0.26229 0.00000 0.49388
    0.73763 0.00000 0.49385
    0.00000 0.00000 0.41498

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

0.50000 0.00000 0.40298
0.00000 0.50000 0.32769
0.50000 0.50000 0.32150
0.25000 0.50000 0.24167 * 0
0.75000 0.50000 0.24167 * 0
0.25000 0.20000 0.18269 H 0
0.25000 0.80000 0.18269 H 0
0.75000 0.20000 0.18269 H 0
0.75000 0.80000 0.18269 H 0
}

```

Si(001) 表面のバククルしたダイマーの安定構造は  $p(2 \times 1)$  ではなく  $c(4 \times 2)$  ですが、この構造を再現するには、Si ダイマーをもう一つ増やすなどして、最上層に位置する Si ダイマーの総数を偶数個にしなければなりません。

### 5.5.2 反転対称性を考慮した表面の計算

表面には、反転対称性がある場合があります。反転対称性を利用することによって、ほぼ同等の計算負荷で 2 倍の厚さの表面モデルを取り扱うことが可能です。Pt 表面の (111) 面を例とします。入力ファイルは samples/surface/Pt 以下のサブディレクトリーに配置されています。この例題の入力ファイルの structure ブロックは以下のようになっています。

```

structure{
  element_list{
    #tag element atomicnumber mass
    Pt 78 355606.909
  }
  atom_list{
    atoms{
      #units angstrom
      #tag element rx ry rz mobile weight
      Pt 0.0 0.0 0.0 * *
      Pt 0.0 0.5 0.0 * *
      Pt 0.5 0.0 0.0 * *
      Pt 0.5 0.5 0.0 * *
      Pt 0.666666666666667 0.666666666666666 0.05370700299352444 * 2
      Pt 0.666666666666667 0.166666666666667 0.05370700299352444 * 2
      Pt 0.166666666666667 0.666666666666666 0.05370700299352444 * 2
      Pt 0.166666666666667 0.166666666666667 0.05370700299352444 * 2
      Pt 0.333333333333333 0.333333333333333 0.10741400477864135 * 2
      Pt 0.333333333333333 0.833333333333334 0.10741400477864135 * 2
      Pt 0.833333333333333 0.333333333333333 0.10741400477864135 * 2
      Pt 0.833333333333333 0.833333333333334 0.10741400477864135 * 2
      Pt 0.0 0.0 0.16112100656375825 * 2
      Pt 0.0 0.50 0.16112100656375825 * 2
      Pt 0.50 0.0 0.16112100656375825 * 2
      Pt 0.50 0.50 0.16112100656375825 * 2
      Pt 0.666666666666667 0.666666666666667 0.21482800834887514 * 2
      Pt 0.666666666666667 0.166666666666667 0.21482800834887514 * 2
      Pt 0.166666666666667 0.666666666666667 0.21482800834887514 * 2
      Pt 0.166666666666667 0.166666666666667 0.21482800834887514 * 2
      Pt 0.333333333333336 0.333333333333335 0.26853501013399206 on 2
      Pt 0.333333333333335 0.833333333333335 0.26853501013399206 on 2
      Pt 0.833333333333335 0.333333333333335 0.26853501013399206 on 2
      Pt 0.833333333333333 0.833333333333335 0.26853501013399206 on 2
      Pt 0.0 0.0 0.3222420119191089 on 2
    }
  }
}

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

Pt 0.0          0.50          0.3222420119191089 on 2
Pt 0.50         0.0          0.3222420119191089 on 2
Pt 0.50         0.50         0.3222420119191089 on 2
Pt 0.666666666666667 0.666666666666667 0.37594901370422584 on 2
Pt 0.666666666666667 0.166666666666667 0.37594901370422584 on 2
Pt 0.166666666666667 0.666666666666667 0.37594901370422584 on 2
Pt 0.166666666666667 0.166666666666667 0.37594901370422584 on 2
    }
}
unit_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 5.6568542495 0.00 0.00
    b_vector = 2.8284271247 4.8989794856 0.00
    c_vector = 0.00 0.00 43.00
}
symmetry{
    tspace{
        lattice_system = primitive
    }
    method = automatic
    sw_inversion = on
}
unit_cell_type = bravais
}

```

weight 属性として 2 という値が振られた原子がありますが、これは原点を中心とした反転対称位置にも原子を配置するという指定に対応します。この例題では、原点を中心に反転対称性があるため、それを活用するために、symmetry ブロックの下の sw\_inversion 変数を on としています。この座標データを可視化すると、[図 5.8](#) となります。

この例のように、表面は厚さ方向の中央を原点とすることによって反転対称性があるようになる場合があります。このような場合は、sw\_inversion パラメータを on とすることによって計算量を削減することができます。表面にさらに分子や原子などを吸着させた計算を行う場合は、両側の反転対称位置に配置することによってやはり反転対称性を持たせることが可能です。

### 5.5.3 計算例：金属表面の生成エネルギー

0K における表面の生成エネルギーは、以下のように評価することが可能です。

$$\gamma = (E_s - E_b) / 2A$$

ここで  $\gamma$  が表面生成エネルギー、 $E_s$  が表面の全エネルギー、 $E_b$  が対応する結晶の全エネルギー、 $A$  が表面積です。2A で割っているのは、計算では表面が 2 つ現れるからです。また、 $E_b$  は表面モデルと原子数が合うようにスケールしたあとで差を評価します。

反転対称性を考慮した表面の計算例は、白金表面の生成エネルギーの計算です。

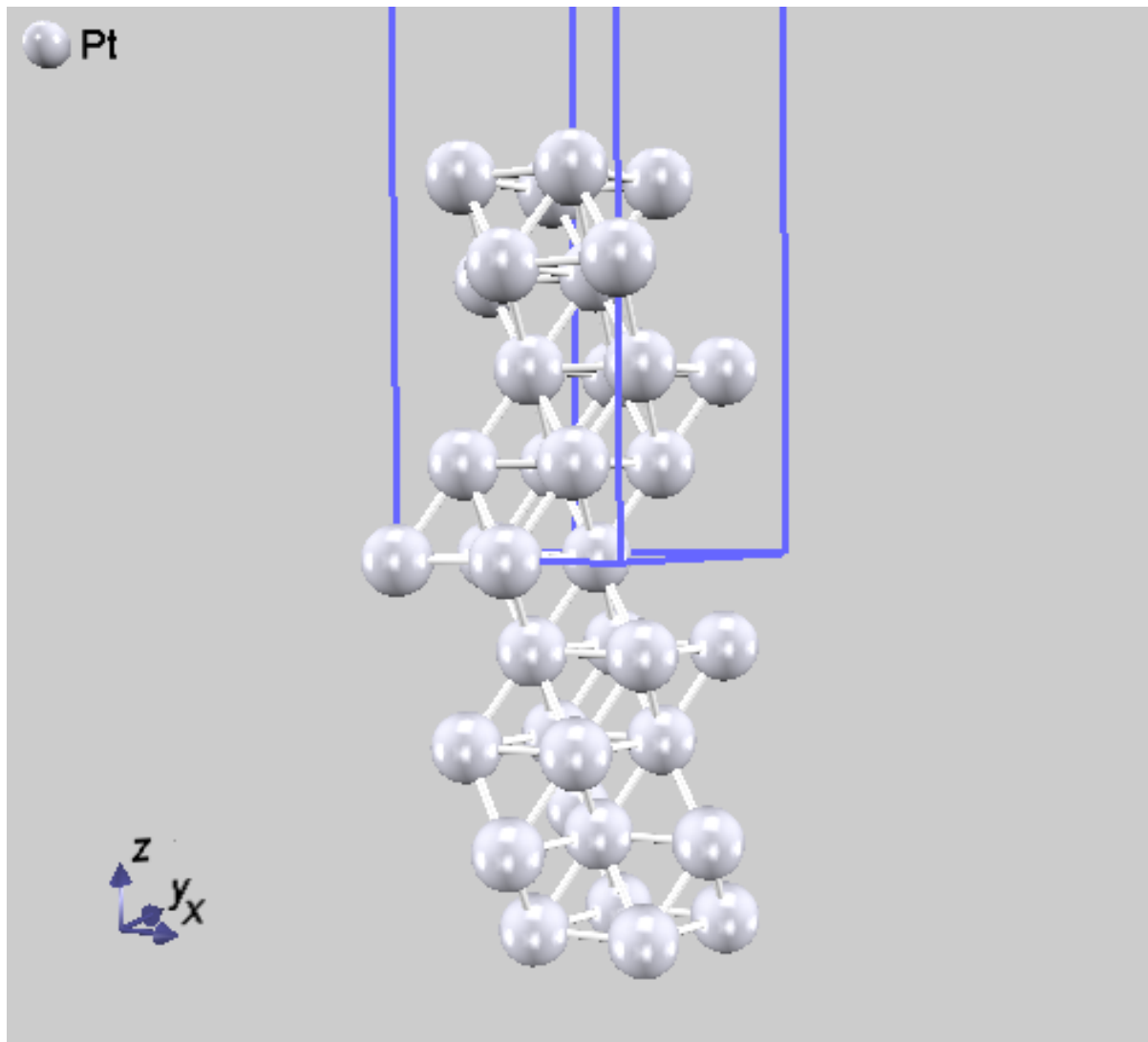


図 5.8: Pt(111) 面の原子配置。表面モデルの中央を原点にすることによって反転対称性がある。

|              |   |
|--------------|---|
| Pt(111) 面    | 9 層の (111) 面, 計 36 原子。<br>格子定数は、 $a = b = 5.657, c = 30, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$<br><a href="#">図 5.8 のモデル</a>   |
| Pt(110) 面 MR | 15 層の missing-row (MR) (110) 面, 計 28 原子<br>MR 面とは、表面の“列”をなしている原子が 1 列おきに欠けている表面のモデル。<br>格子定数は $a = 4, b = 2.828427125, c = 30, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br><a href="#">図 5.10 のモデル</a> (この図では、スーパーセルで表示している) |
| Pt(110) 面    | 15 層の (110) 面, 計 15 原子。<br>格子定数は $a = 8, b = 2.8284271248, c = 30, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br><a href="#">図 5.9 のモデル</a> (この図では、スーパーセルで表示している)  |

白金表面は、(111) 面が最も安定で、(110) 面については missing-row (MR) 再配列が成されるとされています。このようなことが、表面生成エネルギーの計算から再現できることを確認します。

主な計算条件です。

- いずれのモデルも反転対称性を考慮
- カットオフエネルギーは 25 Rydberg
- k 点サンプリングは、(111) に対しては 6x6x1, (110) に対しては 6x8x1, (110) MR に対しては 3x8x1
- 構造最適化は BFGS 法によって実施；力の収束判定は  $2 \times 10^{-4}$  hartree/bohr
- 構造最適化の対象となる原子は、最表面から 4 層ずつ

このようにして得られた表面生成エネルギーの計算結果を、[表 5.5](#) にまとめました。(111) 面の生成エネルギーが小さく、次に (110) MR, 最も生成エネルギーが大きいのが (110) 面という結果が得られました。

表 5.5: 白金表面の生成エネルギー。(111), (110)MR, (110) の順で生成エネルギーが小さい。

|                              | (111) | (110) MR | (110) |
|------------------------------|-------|----------|-------|
| 生成エネルギー (eV/Å <sup>2</sup> ) | 0.089 | 0.099    | 0.108 |

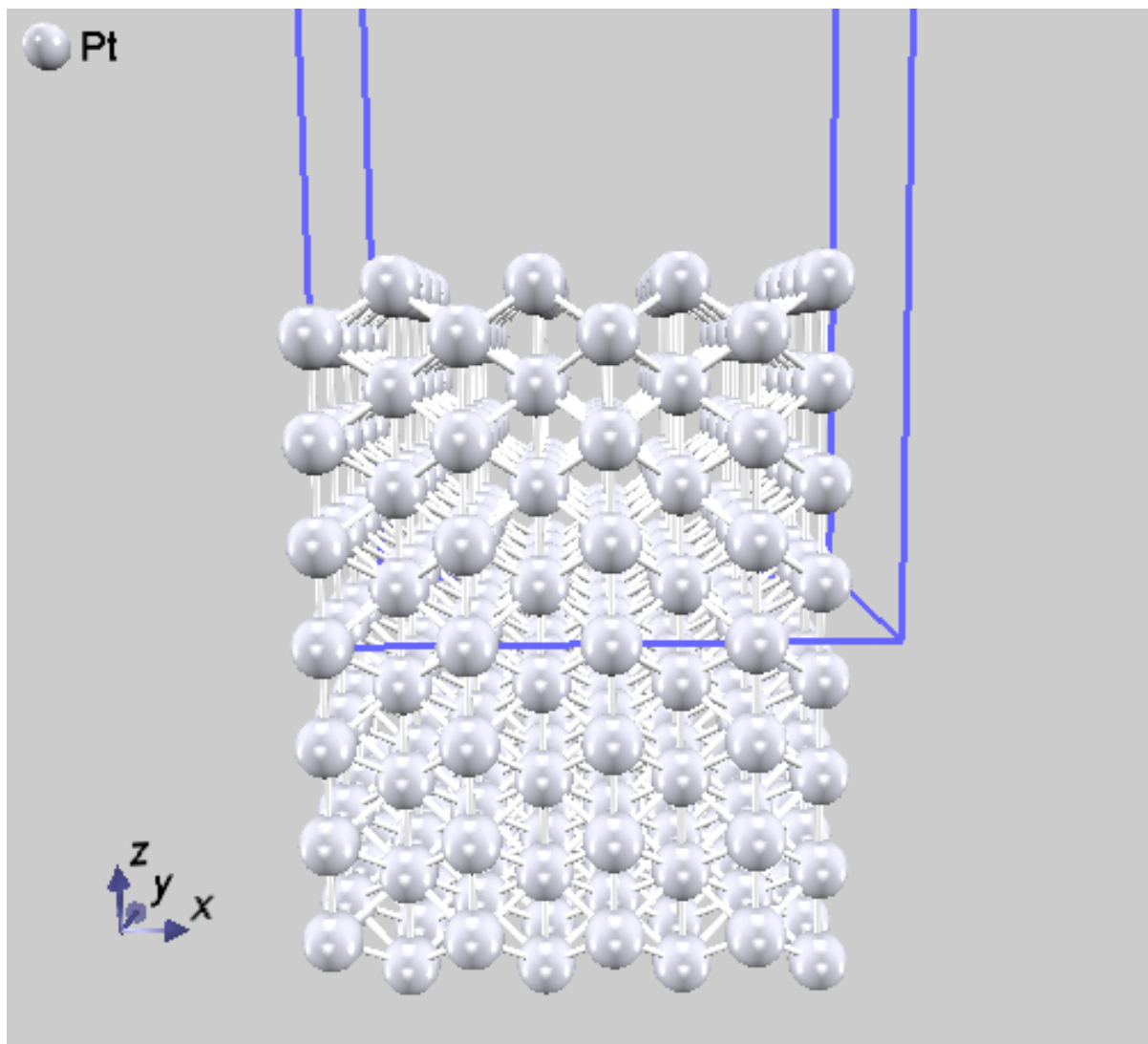


図 5.9: Pt(110) 理想表面 (スーパーセル表示)

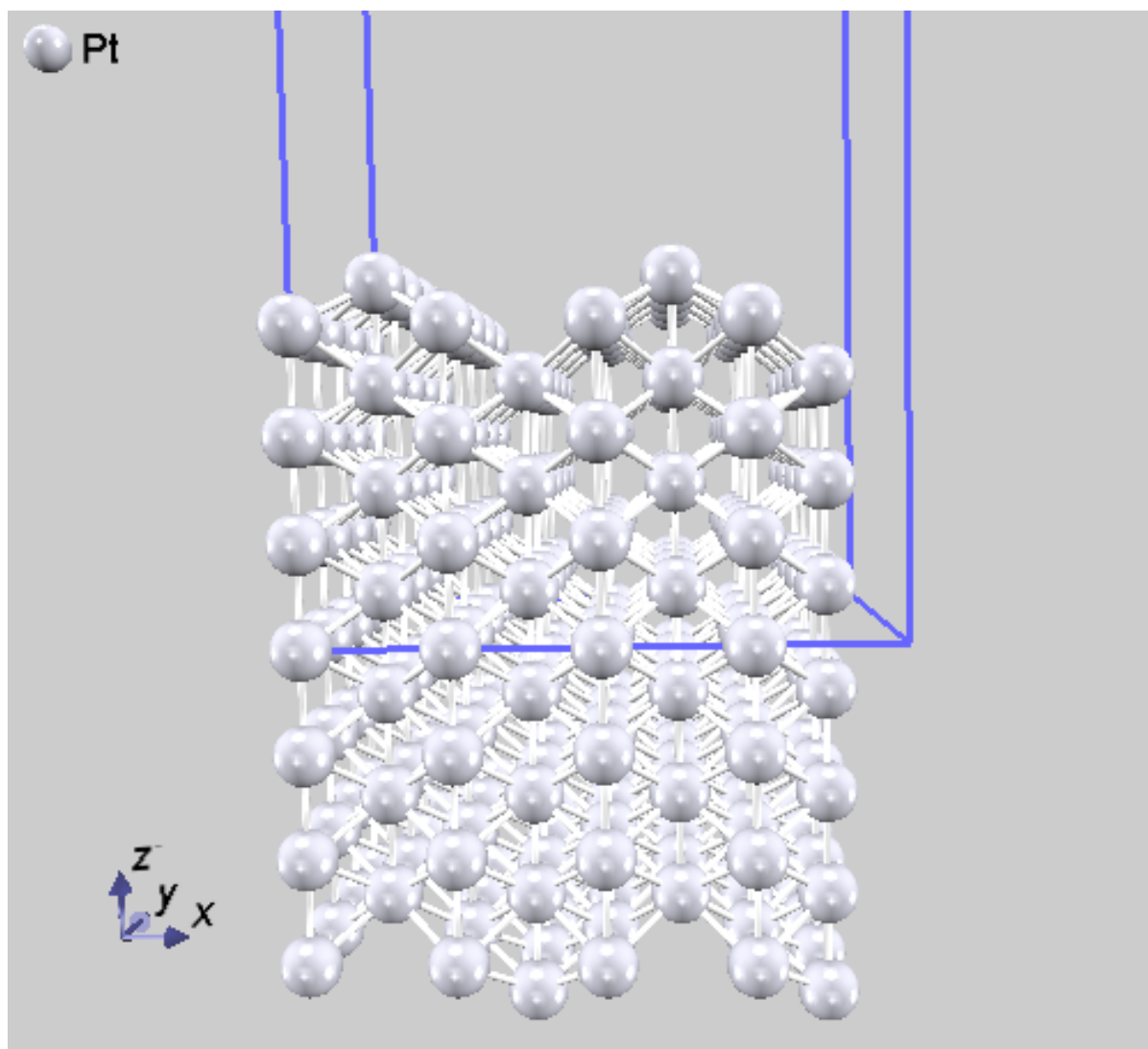


図 5.10: Pt(110) 面 missing-row 構造 (スーパーセル表示)



## 5.6 原子・分子の計算

原子・分子の計算は、真空層を設けることによって行います。原子や分子の場合は、周期的境界条件の影響がないように、すべてのセルベクトルの方向で真空層を設ける必要があります。通常、 $k$  サンプルリングは  $\Gamma$  点のみを利用します。

### 5.6.1 入力パラメータ

原子・分子の計算は、真空層を設けるように `unit_cell` を指定します。

```
unit_cell{
  a_vector = 15.0      0.0      0.0
  b_vector = 0.0      15.0      0.0
  c_vector = 0.0      0.0      15.0
}
```

水分子の計算の入力パラメータです。原子座標に対し、十分に大きなユニットセルとしています。

```
Control{
  condition = initial
  cpumax = 1 day ! maximum cpu time
  max_iteration = 6000
}
accuracy{
  cutoff_wf = 25.00 rydberg
  cutoff_cd = 225.00 rydberg
  num_bands = 8
  xctype = ggapbe
  initial_wavefunctions = matrix_diagon
  matrix_diagon {
    cutoff_wf = 5.0 rydberg
  }
  ksampling{
    method = gamma
  }
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1.e-10
    succession = 3
    num_max_iteration = 300
  }
  force_convergence{
    max_force = 1.e-4
  }
  initial_charge_density = Gauss
}
structure{
  unit_cell_type = primitive
  unit_cell{
    a_vector = 15.0      0.0      0.0
    b_vector = 0.0      15.0      0.0
    c_vector = 0.0      0.0      15.0
  }
  symmetry{
    tspace{
      lattice_system = primitive
      generators{
        #tag rotation tx ty tz

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

        C2z      0  0  0
        IC2x     0  0  0
    }
}
atom_list{
    coordinate_system = cartesian
    atoms{
        !#default mobile=on
        !#tag rx      ry      rz      element
            -1.45      0.000    1.123    H
              1.45      0.000    1.123    H
              0.0       0.0     0.0     O
    }
}
element_list{ #units atomic_mass
    #tag element  atomicnumber  zeta  dev
        H         1          1.00  0.5
        O         8          0.17  1.0  }
}
wavefunction_solver{
    solvers {
        !#tag sol      till_n  dts  dte  itr  var      prec  cmix  submat
            msd        5       0.1  0.1  1    tanh  on   1    on
            lm+msd     10       0.1  0.4  50    tanh  on   1    on
            rmm2p      -1       0.4  0.4  1     tanh  on   2    on
    }
    rmm {
        edelta_change_to_rmm = 1.d-6
    }
    lineminimization {
        dt_lower_critical = 0.1
        dt_upper_critical = 3.0
    }
}
charge_mixing{
    mixing_methods {
        !#tag id method  rmxs  rmxe  itr  var      prec  istr  nbxmix  update
            1  broyden2  0.3   0.3   1    linear  on   5     10     RENEW
            2  simple   0.2   0.5  100   linear  on   *     *     *
    }
}
}

```

## 5.7 電荷密度の出力

PHASE は SCF 計算中は逆空間で電荷密度を扱いますが、収束した電荷密度を実空間に逆フーリエ変換し、出力させることも可能です。こうすることによって PHASE-Viewer などを利用して電荷密度の可視化を行うことが可能です。電荷密度を実空間に出力させるためには、入力ファイルの最上位に postprocessing ブロックを作成し、さらにその下に charge ブロックを作成しその下で設定を行います。

```

postprocessing{
    charge{
        sw_charge_rspace = on
        filetype = cube
    }
}

```

charge ブロックの下では以下の変数の設定を行います。

|                  |   |
|------------------|---|
| sw_charge_rspace | 電荷密度を実空間で出力するかどうかを指定する真偽値です。<br>on にすると実空間の電荷密度が出力されます。   |
| filetype         | 電荷密度データのデータフォーマットを指定します。density_only と cube が選べます。density_only の場合電荷密度のみが出力されます。デフォルト値は density_only です。cube の場合、Gaussian Cube 形式で電荷密度が出力されます。このパラメーターは、cube に設定することを推奨します。 |
| title            | Gaussian Cube ファイルの“見出し”を指定します。空白文字を含める場合、全体を半角の 2 重引用符で囲みます。   |

また、filetype として cube を選択した場合、file\_names.data ファイルにおいて電荷密度ファイルのファイル名を変更しておくことを推奨します。

```
&fnames
...
F_CHR = './nfchr.cube'
/
```

変更しない場合のデフォルト値は nfchr.data です。

スピン分極を考慮している場合は、file\_names.data で指定したファイル名が nfchr.cube であったとすると、nfchr.up.cube と nfchr.down.cube という 2 つのファイルにそれぞれスピンアップ・ダウンに対応する電荷密度データが出力されます。参考のため、[図 5.11](#) に鉄の多数派スピンと少数派スピンの電荷密度を PHASE-Viewer で可視化した様子を示します。

さらに、特定のエネルギー範囲の電荷密度を抜き出して出力させる機能も PHASE には備わっています。この機能については、応用機能において解説します。

## 5.8 波動関数の出力

電荷密度と同じように波動関数を実空間にマップしたボリュームデータとして出力することができます。得られた結果は PHASE-Viewer などを利用して可視化することができます。波動関数を出力させるためには Postprocessing ブロックを作成し、さらにその下に wf ブロックを作成しその下で設定を行います。

```
postprocessing{
  wf{
    sw_wf_rspace = on
    filetype = cube
    eigmin = 0.13 hartree
    eigmax = 0.14 hartree
  }
}
```

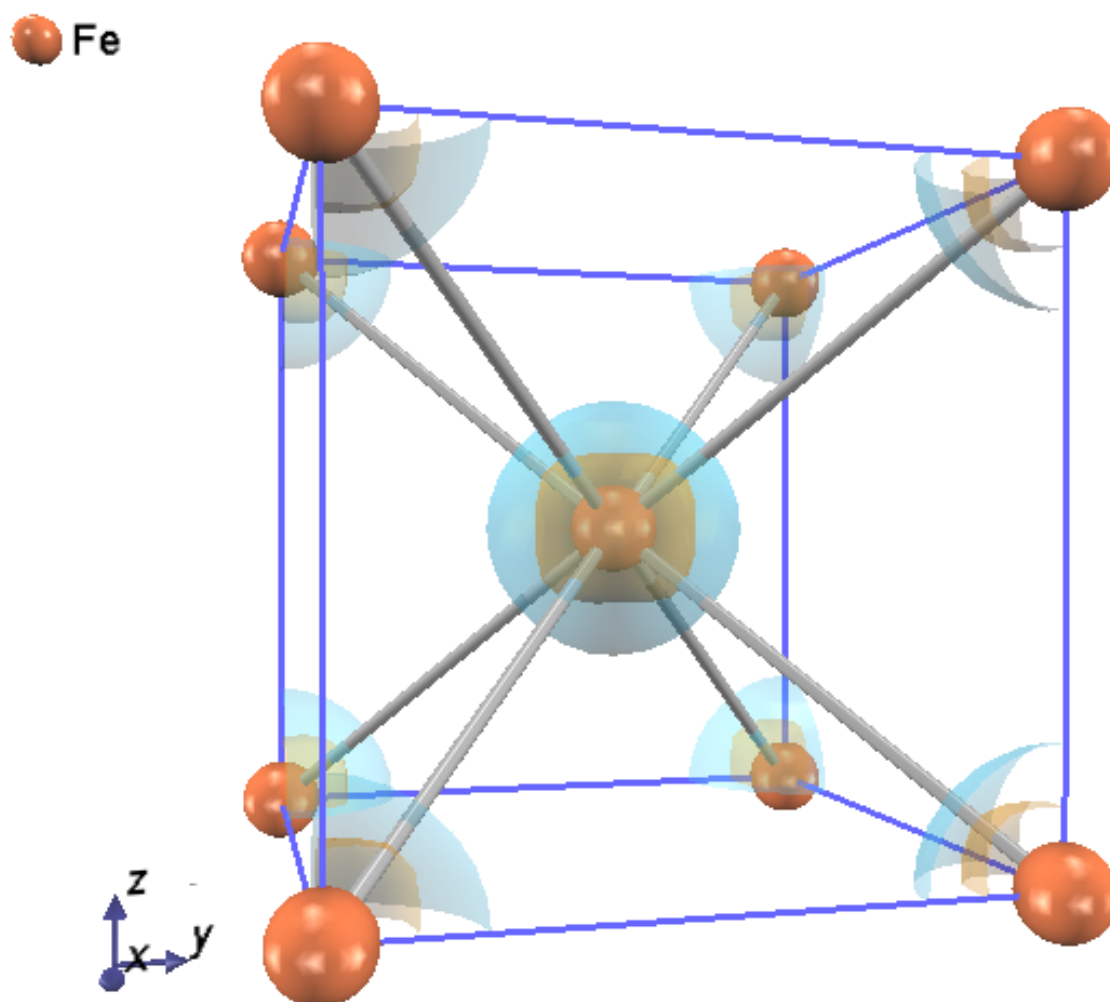


図 5.11: Fe の電荷密度分布図. 青色とオレンジ色の面は, 自発磁化により生じた, 多数派スピンと少数派スピンによる 電荷密度分布の等値面を表す.

sw\_wf\_rspace = on とすることによってこの機能が有効になります。filetype = cube とすると cube 形式でファイルが出力されます。eigmin, eigmax に出力する波動関数の固有値の範囲を指定します。これはフェルミエネルギーからみた相対値ではなく絶対値を用います。デフォルト値は eigmin = -100 Ha, eigmax = 100 Ha で、事実上すべての準位が対象となります。

file\_names.data ファイルには波動関数ファイルのファイル名を指定します。デフォルト値は nfwfk.data ですが、cube 形式で出力する場合拡張子を cube に変更することが推奨されます。以下のように記述します。

```
&fnames
F_WFk = 'nfwfk.cube'
/
```

実際に得られる cube ファイルは上述のファイル名の接頭部分に準位にちなんだ文字列が付与されたものです。具体的には、nfwfk.kxxxxnyyyyyy.cube というファイル名になります。xxxx が k 点の指標、yyyyyy がバンドの指標です。得られる cube ファイルは分子軌道形式の cube ファイルとなっており、1 つのファイルに波動関数の実部と虚部両方が記録されます。

Cube 形式で出力した場合 wfsq.py スクリプトを利用することによって波動関数の二乗を出力させることができます。以下のように利用することができます。

```
$ $HOME/phase0_2024.01/bin/wfsq.py --input="nfwfk*.cube" --output=nfwfsq
```

次のオプションを用いることができます。

|  |  |
|--|--|
| -i INPUT, --<br>input=INPUT                    | <p>入力 Cube ファイルを指定します。指定にはワイルドカードを使うことができます。ただし、*や?などの特殊な文字を用いる場合引用符または2重引用符で文字列を囲います。また、カンマ区切りによって複数の文字列を指定することもできます。デフォルト値は*.cube です</p> |
| -o PRE-<br>FIX, --<br>output_prefix<br>=PREFIX | <p>出力ファイルの接頭辞を指定します。デフォルト値は nfwfsq</p>   |
| -a, --append                                   | <p>結果を入力 cube ファイルに追記したい場合に指定するオプションです。この場合 PREFIX は意味を成しません</p>   |

## 5.9 状態密度の計算

SCF 計算が収束したのち、状態密度の計算を行わせることができます。電荷密度の計算を行うためには、入力ファイルの最上位に postprocessing ブロックを作成し、さらにその下に dos ブロックを作成しその下で設定を行います。

```
postprocessing{
  dos{
    sw_dos = on
    method = gaussian
    deltaE_dos = 1e-4 hartree
  }
}
```

dos ブロックでは以下の設定を行うことができます。

|            |  |
|------------|--|
| sw_dos     | 状態密度計算を行うかどうかを指定する真偽値です。<br>状態密度の計算を行う場合 on とします。  |
| method     | 状態密度の計算方法を指定します。gaussian と tetrahedral のいずれかを選択することができます。gaussian を選択した場合、エネルギー準位をガウス関数によって幅を持たせた上で計算した状態密度が得られます。tetrahedral の場合四面体法による高精度な状態密度計算を行うことができます。ただし tetrahedral を利用する場合後述の四面体法が利用できる条件もご参照ください。 |
| deltaE_dos | 状態密度計算に利用されるエネルギーの幅をハートリー単位で指定します。デフォルト値は 1e-4 hartree です。   |

状態密度の計算方法として tetrahedral を利用する場合、以下の条件が満たされている必要があります。

- k 点サンプリング手法として mesh 法を採用している

```
accuracy{
  ksampling{
    method = mesh
  }
}
```

- smearing の方法として tetrahedral 法を採用している

```
accuracy{
  smearing{
    method = tetrahedral
  }
}
```

以上が満たされていないと gaussian 法による状態密度計算が行われてしまうので、ご注意ください。

参考のため、gaussian 法と tetrahedral 法で計算した体心立方鉄の状態密度をそれぞれ [図 5.12](#) と [図 5.13](#) に示します。k 点メッシュはそれぞれ  $10 \times 10 \times 10$  を採用しました。Tetrahedral 法で計算状態密度の方がシャープで精度のよいものが得られていることが分かります。

PHASE には原子や層によって分割した“局所状態密度”を計算する機能も備わっています。この機能については [6 章](#) において説明します。

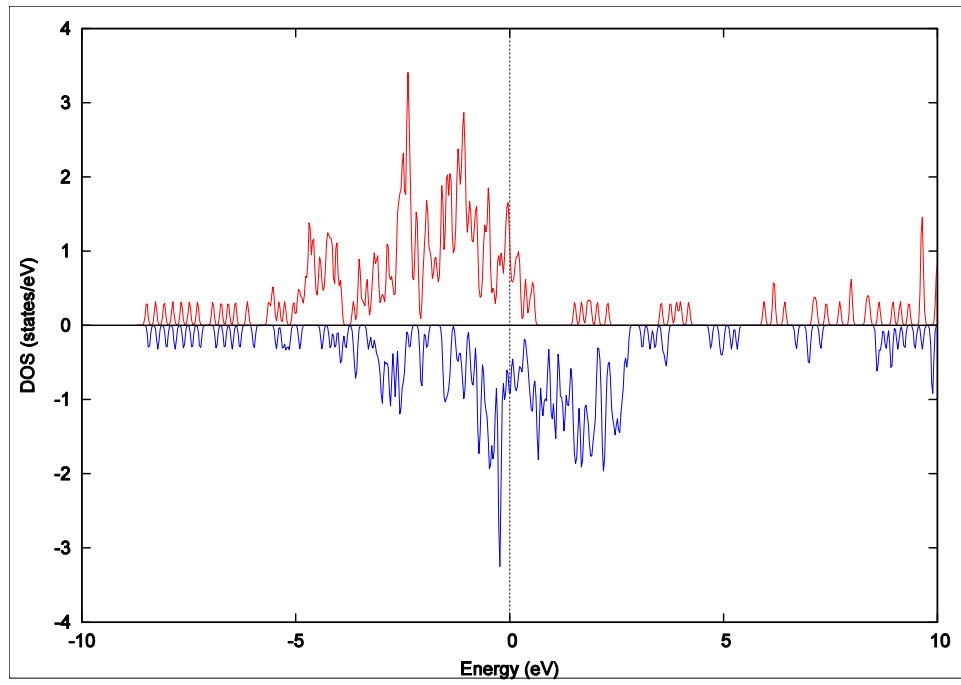


図 5.12: Gaussian 法で計算した体心立方鉄の状態密度

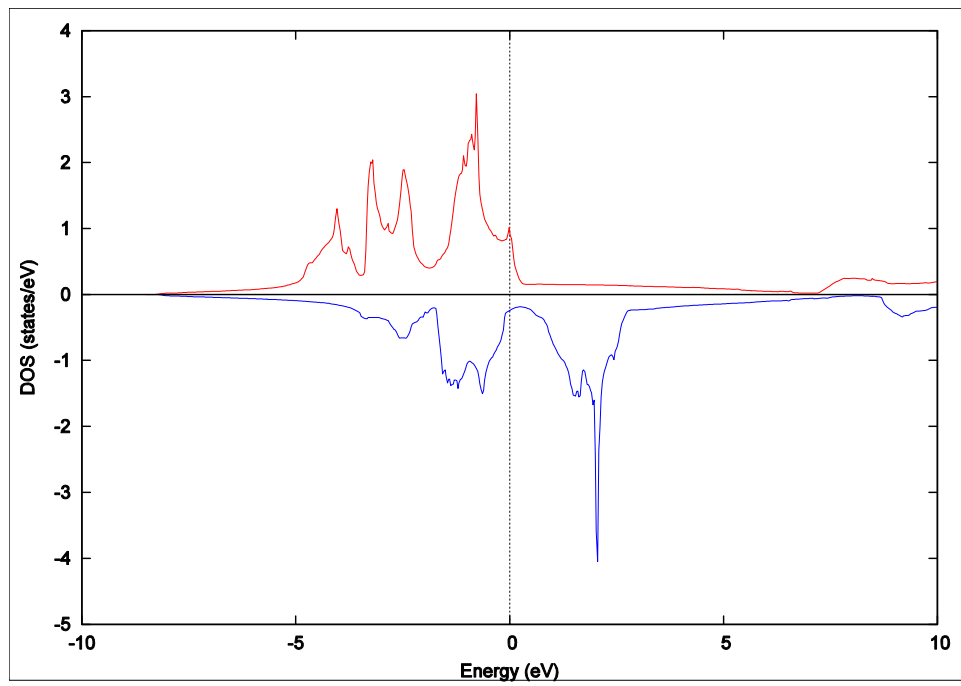


図 5.13: Tetrahedral 法で計算した体心立方鉄の状態密度

## 5.10 バンド構造の計算

### 5.10.1 k 点のデータの作成

バンド構造の計算には、バンド分散を計算する k 点のデータが必要です。

k 点のデータは、ツール band\_kpoint.pl を利用して作成します。まず band\_kpoint.pl 用の入力ファイルを作成します。その形式は、以下のようなものです。

```
dkv
b1x b2x b3x
b1y b2y b3y
b1z b2z b3z
n1 n2 n3 nd # Symbol
...
```

dkv が k 点の間隔, b1x,b1y,b1z は逆格子ベクトル  $b_1$  の x,y,z 成分です。逆格子ベクトル  $b_2, b_3$  についても同様です。五行目以降に特殊 k 点とそのシンボルの指定をします。シンボルの指定は必須ではありませんが、指定がある場合バンド構造図作成の際に利用されます。整数  $n_1, n_2, n_3, n_d$  を用いて k ベクトルを

$$k = \frac{n_1}{n_d} b_1 + \frac{n_2}{n_d} b_2 + \frac{n_3}{n_d} b_3$$

のように指定します。シンボルは#の後に書いてください。面心立方格子の場合の例を示します。

```
0.02          <---- k 点の間隔
-1.0  1.0  1.0
 1.0 -1.0  1.0
 1.0  1.0 -1.0
0 1 1 2 # X    <---- n1 n2 n3 nd # Symbol
0 0 0 1 # {/Symbol G}
1 1 1 2 # L
5 2 5 8 # U
1 0 1 2 # X
```

このファイルを作成したら、以下のように band\_kpoint.pl を実行すればファイル kpoint.data が作成されます。

```
% band_kpoint.pl bandkpt.in
```

kpoint.data は以下のような記述になっています。

```
141 141      a.
0 50 50 100 1  b.
0 49 49 100 1
0 48 48 100 1
0 47 47 100 1
0 46 46 100 1
0 45 45 100 1
0 44 44 100 1
0 43 43 100 1
.....
.....
.....
```

各項目は次のような意味です。



|     |  |
|-----|--|
| (a) | k 点の個数を指定します。この例では 141 個です   |
| (b) | 4 つの整数は、それぞれ $\vec{k}$ 点を次式のように定義した場合の $n_1, n_2, n_3, n_d, w$ になります (ここで $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ は逆格子ベクトルです)。 $\vec{k} = w \times \left( \frac{n_1}{n_d} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{n_d} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{n_d} \vec{b}_3 \right)$ |

### 5.10.2 固定電荷の計算を行う

バンド構造は、固定電荷計算によって計算できます。固定電荷計算とは、SCF 計算によって得られた電荷密度データは「正しい」ものとして固定し、新しいバンド、k 点セットで波動関数を解きなおす計算手法です。固定電荷計算については 3.3.7 章の説明も参照してください。固定電荷計算は、SCF の計算を行ったディレクトリで実行しても問題はありませんが、波動関数などのデータが上書きされないようにするため新たに固定電荷用の実行ディレクトリを作成することをお勧めします。

#### 入力パラメータ

file\_names.data

file\_names.data は基本的には SCF 計算の場合と同様ですが、F\_CHGT 識別子で SCF 計算によって得られた電荷密度ファイルを指す必要がある点が異なります。このファイルは SCF 計算で利用した file\_names.data 中の F\_CHGT 識別子で指定されるファイルであり、既定の名前は nfchgt.data です。たとえば、SCF 計算を行ったディレクトリーのすぐ下のディレクトリーにおいて固定電荷用の入力データを作成している場合、file\_names.data に以下を記述します。

```
&fnames
...
F_CHGT = '../nfchgt.data'
F_KPOINT = 'kpoint.data'
...
/
```

もし PAW 法による計算を行っているのならば、F\_CHGT のほかに F\_CNTN\_BIN\_PAW という識別子によって指定されるファイルも SCF 計算のファイルを指す必要があります。また、DFT+U 法による計算を行っている場合、占有行列ファイルを SCF 計算のファイルを F\_OCCMAT 識別子によって指定する必要があります。具体的には、以下のようになります。

```
&fnames
...
F_CHGT = '../nfchgt.data'
F_OCCMAT = '../occmat.data' <--- DFT+U の場合は必要
F_CNTN_BIN_PAW = '../continue_bin_paw.data' <--- PAW 法の場合は必要
...
/
```

#### 入力パラメータファイル

固定電荷計算用の入力ファイルを作成します。基本的には SCF 計算で利用した入力ファイルを元に作成するとよいでしょう。ただし次の点にご注意いただく必要があります

- 原子の座標の作成

構造緩和を行った場合固定電荷の入力ではその緩和された構造を利用する必要があります。従って、構造緩和を行った場合は F\_DYNAM ファイルに書かれている最後の構造を参考に原子の座標を設定してください。

- 計算条件の変更

固定電荷で計算する、という指定を下記の要領で行います。

```
Control{
  ...
  condition = fixed_charge
  ...
}
```

固定電荷の計算も継続計算に対応しています。継続計算を行う場合, condition を fixed\_charge\_continuation としてください。

- k 点サンプリングの設定

作成した kpoint.data を読み込むように、k 点サンプリング法を以下のように編集します。

```
accuracy{
  ...
  ksampling{
    method = file
  }
  ...
}
```

- ek\_convergence ブロックの設定

固有値計算の計算条件などを設定する, accuracy.ek\_convergence ブロックの設定を行う必要があります。以下, ek\_convergence ブロックの記述の例を示します。

```
accuracy{
  ek_convergence{
    num_max_iteration = 500
    delta_eigenvalue = 1.e-5
    succession = 2
    num_extra_bands = 10
  }
}
```

ek\_convergence ブロックの各変数の意味は下記の通りです

|                   |                 |
|-------------------|-----------------|
| num_max_iteration | 繰り返し計算の上限を指定します |
|-------------------|-----------------|

[次のページに続く](#)

表 5.8 – 前のページからの続き

|                  |   |
|------------------|---|
| delta_eigenvalue | 収束判定を設定します。<br>この値のデフォルト値は $1e-5$ です。多くの場合このデフォルト値で問題はないと思われますが、目安としては、絶縁体, 半導体の場合は $1.e-4$ rydberg 程度, 金属の場合は $1.e-6$ rydberg 程度がよいでしょう。 |
| succession       | 全エネルギーの前ステップとの差が delta_eigenvalue 以下 succession 回連続で収まった時点で収束したと見做します。  |
| num_extra_bands  | 追加するバンドの数です。この設定値のデフォルト値は 2 ですが、増やすことによって収束性が向上する場合があります。バンド数の一割程度が目安となります。   |

### 5.10.3 バンド構造図の作成

計算を実行した結果、全  $k$  点の各バンドの固有エネルギーがファイル `nfenergy.data` に出力されます。

```

num_kpoints = 117                                (a)
num_bands   =   8                                (b)
nspin       =   1                                (c)
Valence band max = 0.233846                        (d)
nk_converged = 117                                (e)
ik =   1 ( 0.5000000 0.5000000 0.0000000 )
ik =   2 ( 0.487805 0.487805 0.0000000 )
ik =   3 ( 0.475610 0.475610 0.0000000 )
ik =   4 ( 0.463415 0.463415 0.0000000 )
ik =   5 ( 0.451220 0.451220 0.0000000 )
ik =   6 ( 0.439024 0.439024 0.0000000 )
...
...
...
=== energy_eigen_values ===
ik =   1 ( 0.0000000 0.5000000 0.5000000 )          (f)
-0.0484324576    -0.0484324576    0.1258094928    0.1258094928    (g)
 0.2619554301     0.2619554301     0.6015285208    0.6015285208
=== energy_eigen_values ===
ik =   2 ( 0.0000000 0.4900000 0.4900000 )
-0.0540717201    -0.0427149632    0.1258687739    0.1258687739
 0.2607026807     0.2633829927     0.6006243932    0.6006243932
          .....
          .....
          .....

```

各項目を説明します。

(a)

$k$  点数。この例では 141 個です。

次のページに続く

表 5.9 – 前のページからの続き

|     |   |
|-----|---|
| (b) | バンド数。この例では 8 です。  |
| (c) | スピン自由度。1 か 2 の値をとります。この例では 1 であり、スピン分極を考慮しない計算に対応します。   |
| (d) | フェルミエネルギーの値。半導体/絶縁体の場合価電子帯の上端のエネルギーが記述されます。単位はハートリーです。  |
| (e) | 計算した k 点  |
| (f) | 固有値の情報が記述されます。まずこの行で、どの k 点に対応する固有値データかが分かります。この例では、1 番目の k で、その座標は逆格子ベクトルを基底として (0,0.5,0.5) となります。 |
| (g) | 固有値のデータがバンドの数だけ出力されます。単位はハートリーです。   |

スピンを考慮した計算の場合 (上記の (c) が 2 の場合) もほぼ同様のファイル形式ですが、上記の (e) の隣に “UP” か “DOWN” と記述される、という違いがあります。それぞれ多数派スピンと少数派スピンに対応する固有値が書き出されます。

```

.....
.....
.....
=== energy_eigen_values ===
ik =   1 (  0.000000  0.000000  0.000000)  UP
-0.1998699758  0.0267639589  0.0267639589  0.0267639589
 0.0725171077  0.0725171077  1.0289118953  1.0289118953
 1.0289118953  1.1650173104  1.1650173104  1.1650173104
 1.2129026022  1.2129026022  1.2994754011  1.2994754011
 1.2994754011  1.6365336765  2.2629596795  2.2629596795
=== energy_eigen_values ===
ik =   2 (  0.000000  0.000000  0.000000)  DOWN
-0.1960420390  0.1062941746  0.1062941746  0.1062941746
 0.1799862148  0.1799862148  1.0183970612  1.0183970612
 1.0183970612  1.2174266166  1.2174266166  1.2192701193
 1.2192701193  1.2192701193  1.3289165100  1.3289165100
 1.3289165100  1.6910264603  2.2876818717  2.2876818717
.....
.....
.....

```

このようなデータからバンド構造図を作成するのは手間がかかりますが、PHASE にはこの結果からバンド構造図を簡単に作成する “band.pl” という Perl スクリプトが付属しています。band.pl は、以下のように実行します。

```
% band.pl nfenergy.data bandkpt.in -erange=-10,10 -color -with_fermi
```

例として、体心立方鉄のバンド構造図を 図 5.14 に示します。

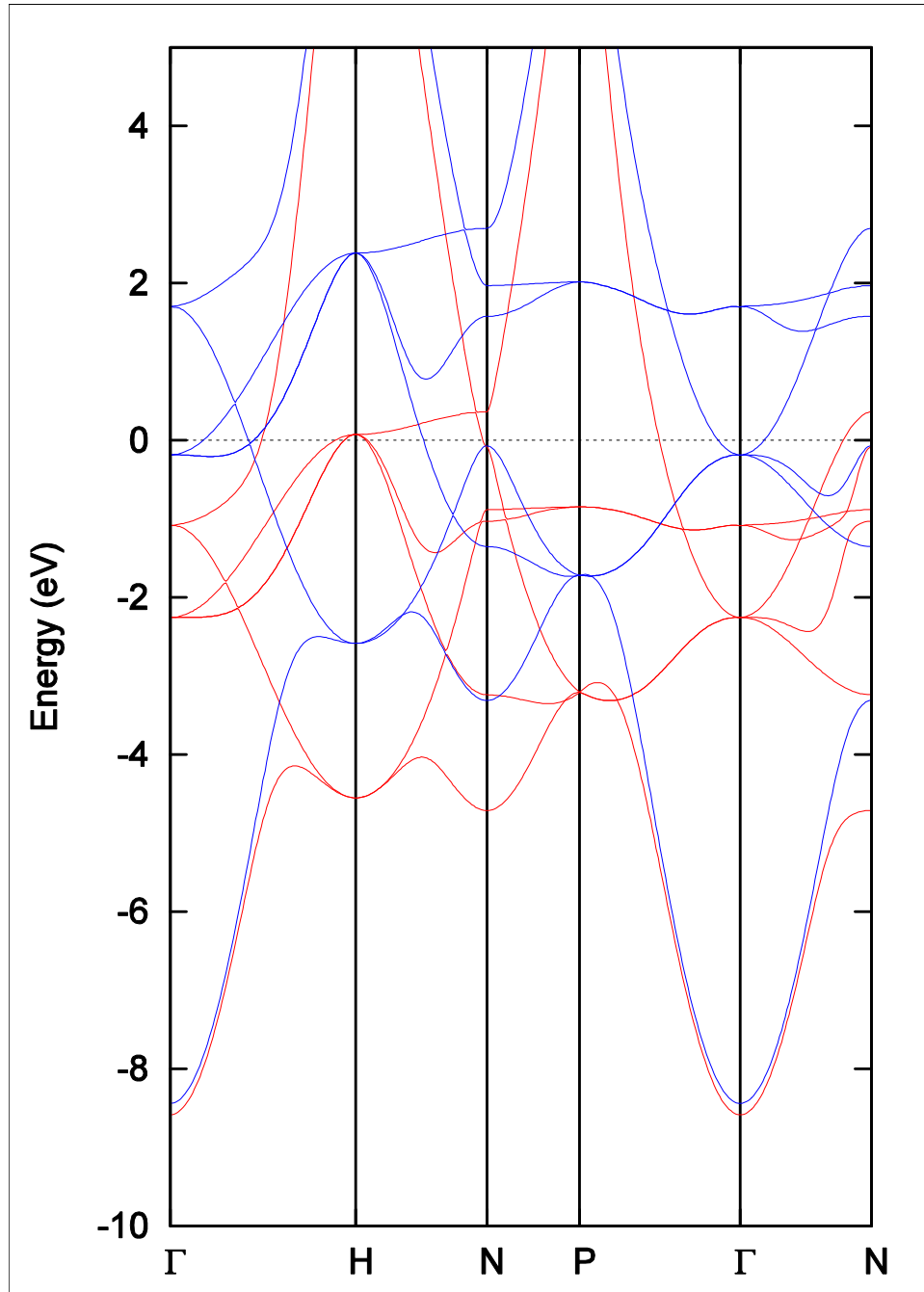


図 5.14: 体心立方鉄のバンド構造図。

## 5.11 格子定数

### 5.11.1 計算方法

格子定数は、複数の格子定数において全エネルギーを計算することによって計算することが可能です。特に、立方晶の場合は次のマーナハンの状態方程式にフィットすることによって格子定数だけではなく体積弾性率ももとめることが可能です。

$$E_{\text{tot}}(V) = \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] + E_{\text{tot}}(V_0)$$

ここで  $E_{\text{tot}}(V)$  は単位胞の体積  $V$  における全エネルギー、 $B$  は体積弾性率、 $B'$  は体積弾性率の体積微分、 $V_0$  は安定な格子定数における単位胞の体積です。 $B, B', V_0, E_{\text{tot}}(V_0)$  の4つがフィッティングパラメータです。

### 5.11.2 計算例：Si 結晶

Si 結晶の格子定数の計算例です。この例題は、`samples/unitcell_optimization/murnaghan_Si` です。このディレクトリの下には、さらに `volxxx` というサブディレクトリが存在します。各々のサブディレクトリは、`xxx` という単位胞の体積に対応した入力データが格納されています。たとえば、`vol1200` というディレクトリにおける計算モデルの指定は以下のようになっています。

```
structure{
  element_list{
    #tag    element    atomicnumber
          Si      14
  }
  atom_list{
    atoms{
      #units angstrom
      #tag    element    rx    ry    rz
          Si    0.125  0.125  0.125
          Si   -0.125 -0.125 -0.125
    }
    coordinate_system = internal
  }
  unit_cell{
    a_vector = 10.62658569182611066038 0 0
    b_vector = 0 10.62658569182611066038 0
    c_vector = 0 0 10.62658569182611066038
  }
  symmetry{
    method = automatic
    tspace{
      lattice_system = facecentered
    }
    sw_inversion = on
  }
  unit_cell_type = bravais
}
```

座標データは、フラクショナルな座標データで指定しています。カルテシアンでもよいのですが、格子定数を変えるたびに座標値も変えるのは手間がかかるので、格子定数の計算にはフラクショナル座標が適していると言えます。

unit\_cell\_type として bravais を採用し、さらに tspace の下の lattice\_system に facecentered を指定しています。このようにすることによって、格子定数の指定がしやすいブラベー格子によって入力格子を指定し、実際の計算はより負荷の少ない基本格子で行うことが可能となります。

実際の計算はブラベー格子ではなく基本格子で行われるので、体積としてブラベー格子の値を採用するのであれば必要に応じて結果を変換する必要があります。たとえば、この例の場合体積弾性率は得られる値の 4 倍にします（面心立方格子のブラベー格子の体積は基本格子の 4 倍のため）。

計算を行い、マーナハンの状態方程式にフィットした結果を図 5.15 および表 5.10 に示します。別途計算した原子の全エネルギーから、凝集エネルギーも示しています。原子あたりの凝集エネルギーは、原子の全エネルギーから最安定の格子定数における結晶の全エネルギーを原子数で割った値を引くことによって得ることができます。

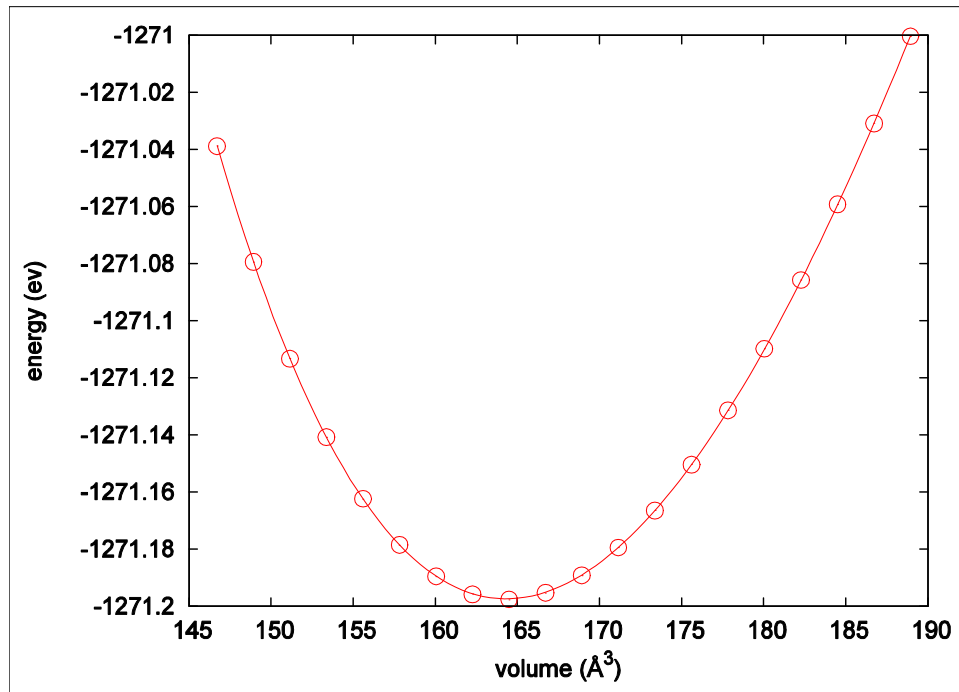


図 5.15: シリコンの Energy-Volume 曲線。白丸は計算値、実線はフィットした結果。

表 5.10: 得られた格子定数と体積弾性率

|                | PHASE | 実測データ |
|----------------|-------|-------|
| a ( )          | 5.48  | 5.43  |
| B (GPa)        | 87.5  | 98.8  |
| Ecoh (eV/atom) | 4.60  | 4.63  |





## 第6章 電子状態解析：バンド構造と状態密度

### 6.1 全状態密度

全状態密度の計算方法については 3.3.7 章, 5.2.2 章, 5.9 章などを参照してください。

### 6.2 局所状態密度

#### 6.2.1 機能の概要

計算した電子状態を解析するため状態密度や電子密度を描きますが、複雑な物質になると解析が困難になります。原子領域の状態密度を求めることにより、結合状態の解析が可能となります。積層構造や界面構造の場合に層毎の状態密度を計算すると、積層による電子状態の変化の解析や界面状態の同定ができます。原子分割と層分割の局所状態密度の計算の仕方を BaO/Si(001) 界面を例に説明します。

簡単のため、BaO の格子定数に Si と同じ格子定数 (5.43Å) を用います。そして、[図 6.1](#) に示すように、BaO/Si(001) 界面の原子構造は 5 層からなるシリコン層と 6 層からなる BaO 層を O で繋げた構造にします。この BaO/Si(001) 界面の計算例題は samples/dos\_band/BaO\_Si001 です。

入力パラメータの構造に関する部分は次のようになっています。

```
structure{
  unit_cell_type=bravais
  unit_cell{
    !! a_Si=5.43 A, c-axis=5*a_Si
    !! (c.f. a_BaO=5.52 A)
    #units angstrom degree
    a = 3.83958982184, b= 3.83958982184, c= 27.15
    alpha=90.0, beta=90.0, gamma=90.0
  }
  symmetry{
    tspace{
      system = primitive
      generators {
        #tag rotation tx ty tz
        E          0  0  0
        C2z        0  0  0
      }
    }
    sw_inversion = off
  }
  magnetic_state = para !{para|af|ferro}
  atom_list{
    coordinate_system = internal ! {cartesian|internal}
    atoms{
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

#default mobile=no
#tag element rx ry rz num_layer
Ba 0.0000 0.5000 0.05 1
O 0.5000 0.0000 0.05 1
Ba 0.5000 0.0000 0.15 2
O 0.0000 0.5000 0.15 2
Ba 0.0000 0.5000 0.25 3
O 0.5000 0.0000 0.25 3
O 0.0000 0.5000 0.35 4
Si 0.0000 0.0000 0.40 5
Si 0.5000 0.0000 0.45 6
Si 0.5000 0.5000 0.50 7
Si 0.0000 0.5000 0.55 8
Si 0.0000 0.0000 0.60 9
O 0.5000 0.0000 0.65 10
Ba 0.5000 0.0000 0.75 11
O 0.0000 0.5000 0.75 11
Ba 0.0000 0.5000 0.85 12
O 0.5000 0.0000 0.85 12
Ba 0.5000 0.0000 0.95 13
O 0.0000 0.5000 0.95 13
}
}
element_list{ !#tag element atomicnumber zeta dev
Si 14 0.00 1.5
Ba 56 0.00 1.5
O 8 0.00 1.5
}
}

```

原子構造の緩和には時間がかかるので、mobile を no に設定して構造緩和を行いません。

## 6.2.2 原子分割局所状態密度

原子分割の局所状態密度を計算するにはタグ Postprocessing の中にタグ dos とタグ ldos を書きます。そして、タグ dos の中の変数 sw\_dos を ON にし、タグ ldos の中の変数 sw\_aldos を ON にします ( phase/0 2015.01 以前のバージョンでは sw\_dos=OFF で sw\_aldos=ON に設定した場合、異常終了しますのでご注意ください )。

```

Postprocessing{
dos{
sw_dos = ON
method = g
}
ldos{
sw_aldos = ON
aldos{
crtddst = 6.0 bohr
naldos_from = 1
naldos_to = 19
}
}
}
}

```

タグ aldos の中の変数 crtddst は単位格子を原子ごとにポロノイ多面体分割するときの臨界距離です。どの原子からもこの臨界距離以上離れている領域は真空領域とみなされます。真空領域の状態密度は、( 原子の個

数+1) 番目の原子局所状態密度として表されます。naldos\_form と naldos\_to に原子分割局所状態密度を計算する最初の原子と最後の原子を指定します。これを指定しないと全原子について原子分割局所状態密度が計算されます。また、タグ atoms の中で変数 aldos を off にした原子の局所状態密度は計算されません。変数 aldos よりも naldos\_from と naldos\_to の方が優先されます。

計算結果は dos.data に出力されます。状態密度図を作成するには、付属の Perl スクリプト dos.pl を使います。以下のようにすれば、dos\_a001.eps,dos\_a002.eps,...,dos\_axxx.eps といったポストスクリプトファイルが作成されます。

```
% ../../tools/bin/dos.pl dos.data -erange=-30,5 -dosrange=0,12 -mode=atom
```

BaO/Si(001) 界面の原子分割局所状態密度を計算した結果を図 6.1 に示します。Si,Ba,O の原子分割局所状態密度にそれぞれの原子の特徴を見ることができます。

### 6.2.3 層分割局所状態密度

層分割の局所状態密度を計算するにはタグ Postprocessing の中にタグ dos とタグ ldos を書きます。そして、タグ dos の中で変数 sw\_dos を ON にし、タグ ldos の中で変数 sw\_layerdos を ON にします (原子分割局所状態密度の計算の場合と同様、phase/0 2015.01 以前のバージョンでは、sw\_dos=OFF で sw\_layer=ON に設定した場合、異常終了しますのでご注意ください)。

```
dos{
  sw_dos = ON
  method = g
}
ldos{
  sw_layerdos = ON
  layerdos{
    slicing_way = by_atomic_positions !{regular_intervals|by_atomic_positions}
    deltaz = 1.0 angstrom
    normal_axis = 3
    crtddst = 3.5 bohr
  }
}
```

タグ layerdos の中で変数 normal\_axis では層分割するときの層の法線方向を指定します。1 が a 軸で、2 が b 軸で、3 が c 軸を表します。変数 slicing\_way に by\_atomic\_positions を指定すると、原子位置によって局所状態密度を計算する層を定めることができます。この場合、atoms テーブルの num\_layer によって、原子が含まれる層の番号を指定します。先に示した、構造の入力部分では 13 個の層に各原子を割り当てています。変数 slicing\_way に regular\_intervals を指定すると、ある領域を等間隔に分割して作成した各層について局所状態密度を計算します。その間隔は変数 deltaz に入力します。変数 crtddst は層を作成する領域を決める臨界距離です。端の原子からこの臨界距離まで層を作成します。

層の範囲に関する下記のような記述が output000 に出力されます。

| !!ldos | no, | min,        | max         |
|--------|-----|-------------|-------------|
| !!ldos | 1   | 0.00000000  | 5.13060607  |
| !!ldos | 2   | 5.13060607  | 10.26121214 |
| !!ldos | 3   | 10.26121214 | 15.39181821 |
| !!ldos | 4   | 15.39181821 | 19.23977276 |
| !!ldos | 5   | 19.23977276 | 21.80507579 |
| !!ldos | 6   | 21.80507579 | 24.37037883 |

(次のページに続く)

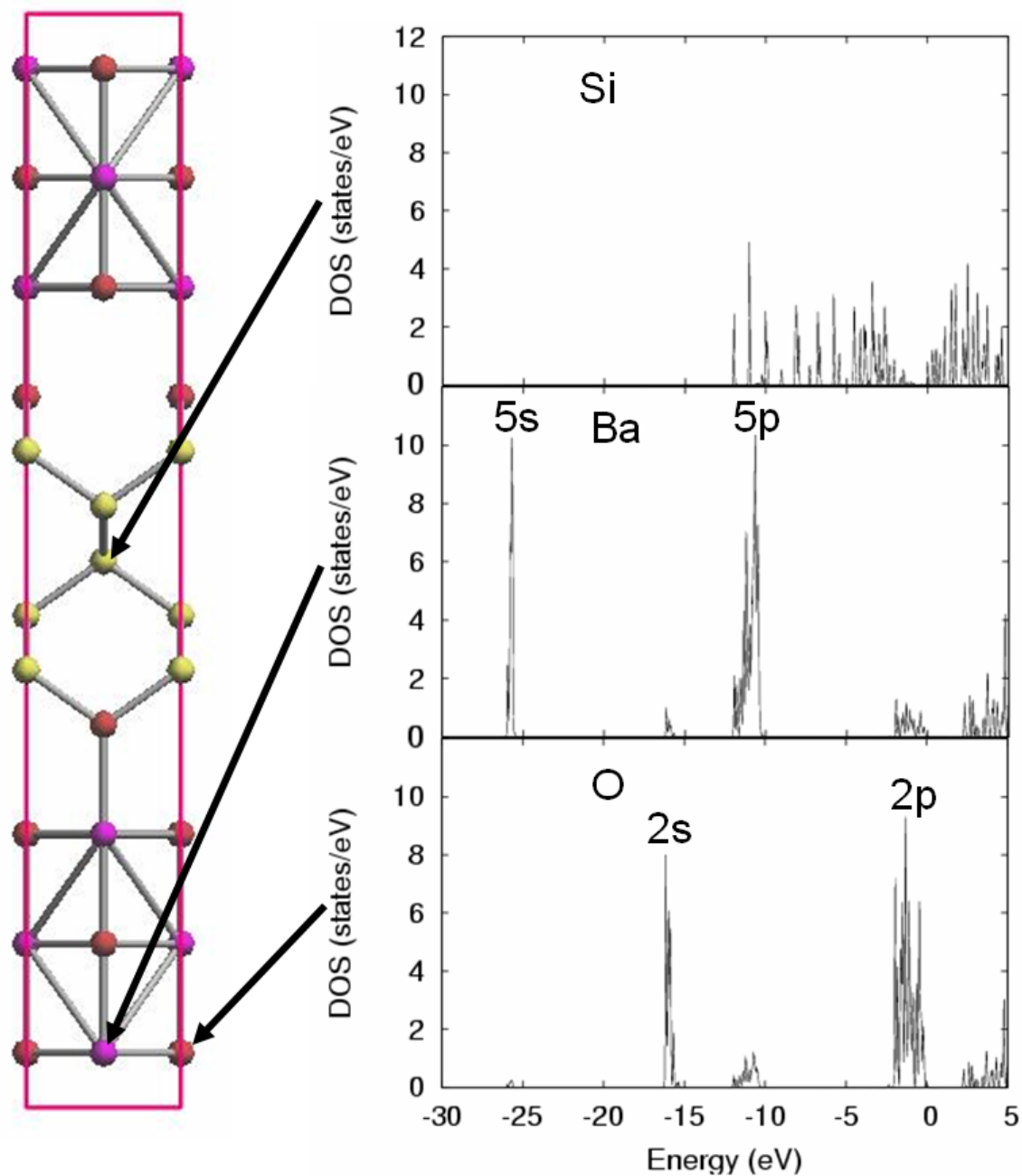


図 6.1: BaO/Si(001) 界面構造の原子分割の局所状態密度。上のパネル：Si 層中央の Si の局所状態密度。中央のパネル：BaO 層中央の Ba の局所状態密度。下のパネル：BaO 層中央の O の局所状態密度。

(前のページからの続き)

|        |    |             |             |
|--------|----|-------------|-------------|
| !!ldos | 7  | 24.37037883 | 26.93568186 |
| !!ldos | 8  | 26.93568186 | 29.50098489 |
| !!ldos | 9  | 29.50098489 | 32.06628793 |
| !!ldos | 10 | 32.06628793 | 35.91424248 |
| !!ldos | 11 | 35.91424248 | 41.04484855 |
| !!ldos | 12 | 41.04484855 | 46.17545462 |
| !!ldos | 13 | 46.17545462 | 51.30606069 |
| !!ldos | 14 | 0.00000000  | 0.00000000  |

no は層の番号です。min と max は層の下端の位置と上端の位置を示します。最後の層は指定した以外の領域です。

計算結果は dos.data に出力されます。状態密度図を作成するには、付属の Perl スクリプト dos.pl を使います。以下のように実行すると、ポストスクリプトファイル dos\_l001.eps, dos\_l002.eps, ..., dos\_lxxx.eps が作成されます。

```
% ../../tools/bin/dos.pl dos.data -erange=-20,5 -dosrange=0,20 -mode=layer
```

BaO/Si(001) 界面の層分割局所状態密度を計算した結果を [図 6.2](#) に示します。

#### 6.2.4 ウルトラソフト型擬ポテンシャルを利用している場合の高速化

ウルトラソフト擬ポテンシャルを利用して局所状態密度計算する場合、非常に多くの計算時間がかかってしまうことがあります。これは欠損電荷の計算に時間がかかってしまうからなのですが、この計算を実空間で行うことによって高速化を実現することができます。欠損電荷の計算を実空間で行うには、以下のような設定を行います。

```
Postprocessing{
  dos{
    sw_dos = on
  }
  ldos{
    sw_rspace = on
    sw_aldos = on
    sw_layerdos = on
    aldos{
      ...
    }
    layerdos{
      ...
    }
  }
}
```

ldos ブロックで変数 sw\_rspace を定義し、その値を on とすれば欠損電荷の計算を実空間で行わせることができます。

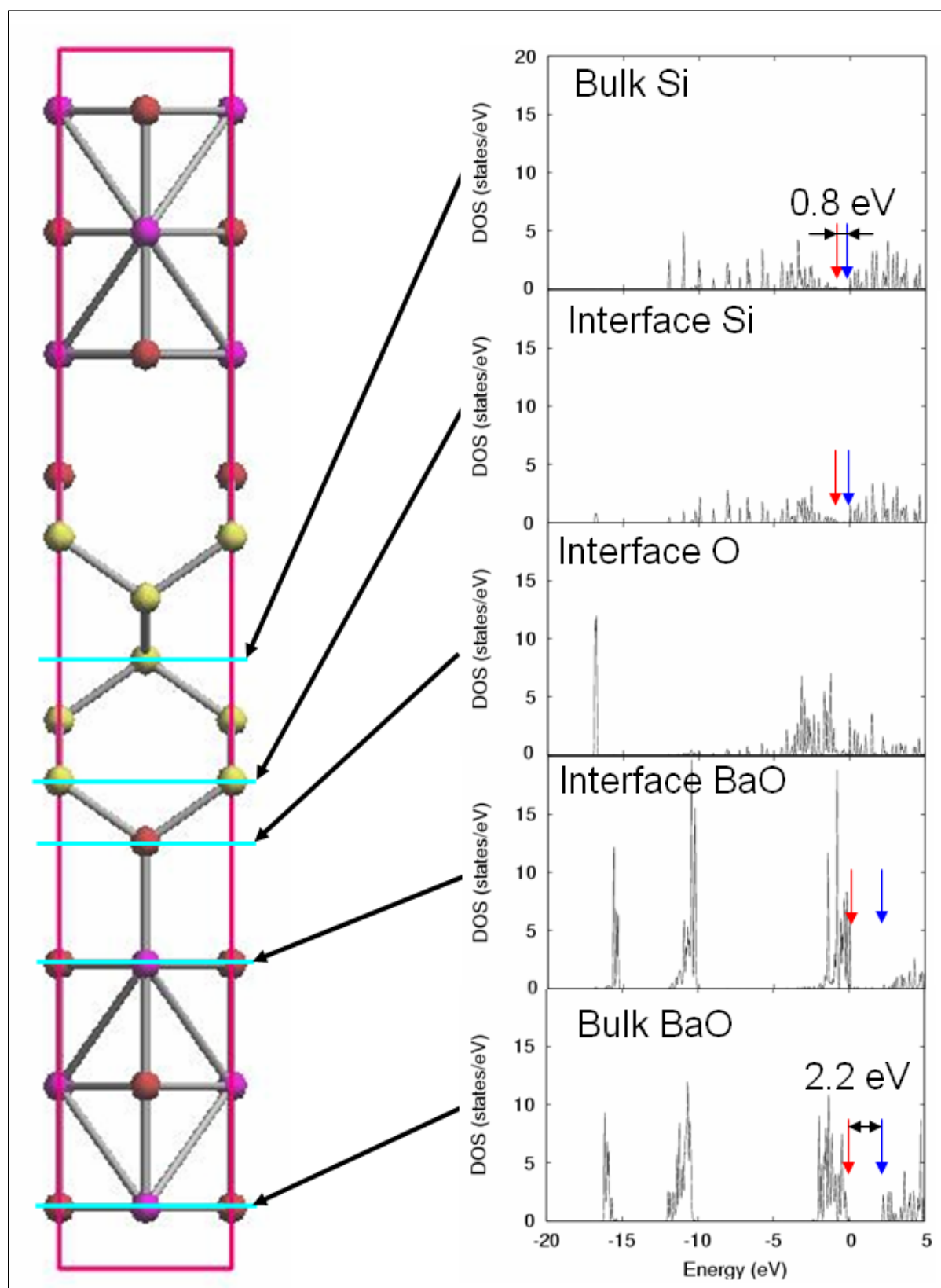


図 6.2: BaO/Si(001) 界面構造の層分割局所状態密度。一番上のパネル：Si 層の中央領域の局所状態密度。上から二番目のパネル：BaO/Si(001) 界面の Si 側の局所状態密度。中央のパネル：BaO/Si(001) 界面の酸素あたりの局所状態密度。下から二番目のパネル：BaO/Si(001) 界面の BaO 側の局所状態密度。一番下のパネル：BaO 層の中央領域の局所状態密度。

## 6.2.5 高精度な局所状態密度 (バージョン 2021.01 以降)

### 概要

原子分割局所状態密度とは、空間を原子ごとの領域に分割し、その領域における電子状態密度をもとめる計算機能です。積算状態密度のフェルミエネルギーにおける値を調べることによって、対象原子の電子数をもとめるという用途に用いることも可能です。

原子分割局所状態密度は、波動関数および電荷密度の実空間における FFT メッシュを空間上で最も近い原子に割り当て、その寄与分を加算することによって計算します。このような方法の場合、実空間の FFT メッシュと原子位置の関係によって対称性から等価な原子間でも割り当たるメッシュ数などが異なり、結果が微妙に異なる場合があります。言い換えると、原子配置を単位胞に対してどのように定義するかによって計算結果が変化します。たとえば、対称性から等価なはずの原子の電子数が互いに異なる値となってしまう場合があります。この振る舞いを改善するため、2021 年版以降電荷密度の割り当てを実空間 FFT メッシュではなく原子中心メッシュに切り替えて評価する方法を用いることができます。このようにするとメッシュは常に同じように各原子に割り当てられるため、原子配置を単位胞に対してどう定義するかによって結果が左右されにくくなります。原子中心メッシュは原子ごとに定義され、その値は実空間 FFT メッシュ上の値の三次元線形補間によって求められます。

### 使い方

原子中心メッシュによる局所状態密度計算の指定は、postprocessing ブロックにおける ldos ブロックにおいて行います。以下のような指定を行います。

```
postprocessing{
  dos{
    sw_dos = on
    method = t
  }
  ldos{
    sw_aldos = on
    aldos{
      sw_atom_centered_mesh = on
      atom_centered_mesh_factor = 1
    }
  }
}
```

postprocessing ブロックに dos ブロックを作ると、全状態密度の設定を行うことができます。局所状態密度の計算の基本設定は全状態にならう形式になっているので、ここでの設定は局所状態密度にもあてはまります。ldos ブロックにおいて局所状態密度計算の設定を、さらにその下の aldos ブロックにおいて原子分割局所状態密度計算の設定を行います。aldos ブロックにおいて新たに利用できるようになった設定項目は下記の通り。

- sw\_atom\_centered\_mesh もしくは sw\_ac\_mesh : on とすることによって、原子分割局所状態密度計算のメッシュが実空間 FFT メッシュから原子中心メッシュに切り替わります。デフォルト値は off.
- atom\_centered\_mesh\_factor もしくは ac\_mesh\_factor : 原子中心メッシュはデフォルトの振る舞いではその“濃さ”は実空間 FFT メッシュと同じですが、ここで指定する係数分増やすことも可能です。たとえば 2 とすると、3 方向のメッシュ数がそれぞれ 2 倍となります。その結果計算量は 8 倍となる点は注意が必要です。デフォルト値は 1.



## 例題

Si 結晶およびグラファイトの例題がサンプルディレクトリーの `samples/dos_band/aldos_by_acmesh` 以下にあります。Si 結晶の例題はディレクトリー `Si2` 以下、グラファイトの例題はディレクトリー `graphite` 以下に配置されており、それぞれ `acmesh` と `fftmesh` フォルダが存在し、前者が原子中心メッシュを用いた局所状態密度計算、後者が FFT メッシュを用いた局所状態密度計算の入力ファイルが格納されています。

いずれの結晶も、精度の高い結果が得られるよう比較的大きなカットオフエネルギー (80 Rydberg) を採用しています。また、精密な状態密度を得るため四面体法を用いる設定を施しています。すなわち、入力パラメーターファイルには以下のような設定が施されています。

```
accuracy{
  cutoff_wf = 80 rydberg
  ...
  ksampling{
    method = mesh
    ...
  }
  smearing{
    method = t
  }
}
```

それぞれの最下層のディレクトリーにおいて計算を実行すると、SCF 計算のあと状態密度の計算が行われ、結果が `dos.data` ファイルに記録されます。原子分割局所状態密度の計算結果は `ALDOS num_atom = aid` という文字列からはじまる行以降に記録されます。ここで `aid` は原子の ID で、各原子の入力ファイルにおける定義順に対応します。各原子の電子数はフェルミエネルギーにおける積算状態密度の値です。`dos.data` ファイルは (スピンを考慮していない場合) 4 カラム目のデータがフェルミエネルギーを原点としたエネルギー、6 カラム目が積算状態密度に対応するので、4 カラム目が 0 となる行の 6 カラム目の値がその原子の電子数に対応することになります。たとえば以下のようなデータが `dos.data` に記録されている場合、1 番目の原子の電子数はおおよそ 3.9803 となります。

```
...
...
ALDOS      num_atom =      1
No.   E(hr.)   dos(hr.)   E(eV)   dos(eV)   sum
  6   -0.33730  0.0000000000  -11.955933  0.0000000000  0.0000000000
 16   -0.33630  0.0000000000  -11.928722  0.0000000000  0.0000000000
...
...
4366   0.09870  0.6019928210  -0.091764  0.0221228201  3.9797782305
4376   0.09970  0.2103606325  -0.064553  0.0077306078  3.9801773503
4386   0.10070  0.0555466368  -0.037342  0.0020413005  3.9802911964
4396   0.10170  0.0056133904  -0.010130  0.0002062882  3.9803167566
4406   0.10270  0.0000000000   0.017081  0.0000000000  3.9803179066
4416   0.10370  0.0000000000   0.044293  0.0000000000  3.9803179066
...
...
```

以下、この例題によって得られる Si 結晶およびグラファイトのある原子の電子数を報告します。

表 6.1: 本例題によって得られる電子数

| Si, fftmesh | Si, acmesh | C, fftmesh | C, acmesh |
|-------------|------------|------------|-----------|
| 3.9803      | 4.0000     | 4.0537     | 3.9992    |



いずれの例題もすべての原子は対称性から等価なため、電子数としては4という値が得られるはずです。表の値から明らかなように、原子中心メッシュとともにFFTメッシュの結果よりも正しい解に近い結果が得られています。

## 6.3 射影状態密度

PHASE には、軌道ごとに射影した状態密度を計算する機能もあります。ここでは、射影状態密度を計算する方法を紹介します。

### 6.3.1 入力パラメータ

射影状態密度を計算するには、射影したい軌道の設定を以下のように指定します。

```
accuracy{
  ...
  projector_list{
    projectors{
      #tag no group radius l t
      1 1 1.0 0 1
      2 1 1.0 1 1
      3 2 1.5 0 2
      4 2 1.5 1 2
    }
  }
}
```

no に軌道の識別番号を指定します。省略可能です。group には、“軌道グループ”を指定します。ひとまとめに扱いたい軌道には同じ group 値を指定します。radius には軌道の半径をボア単位で指定します。原子間距離の半分程度よりも小さな値が目安となります。デフォルト値は 1 bohr です。l には、軌道角運動量を指定します。0 が s 軌道、1 が p 軌道、2 が d 軌道、3 が f 軌道に対応します。最後に、t に主量子数を指定します。ただし、この場合の主量子数とは擬ポテンシャルから見た場合の主量子数であり、ほとんどの場合 1 となります。擬ポテンシャルによっては角運動量が同じ軌道が 2 つ定義されている場合があります。2 つのうちエネルギーの高い方を指定したい場合に t の値を 2 としてください。

次に、定義した射影演算子を原子に割り当てます。これは、以下のように原子配置の定義において属性値 proj\_group を追加して指定します。

```
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz mobile proj_group
      Fe1 0.0 0.0 0.0 0.14783 on 1
      Fe2 0.0 0.0 0.0 0.35217 on 2
      Fe1 0.0 0.0 0.0 0.85217 on 1
      Fe2 0.0 0.0 0.0 0.64783 on 2
      ...
    }
  }
}
```

## 磁気量子数と軌道の性格の対応表

|              | $l = 0$ | $l = 1$ | $l = 2$      | $l = 3$          |
|--------------|---------|---------|--------------|------------------|
| 占有行<br>列の添え字 |         |         |              |                  |
| 1            | $s$     | $x$     | $3z^2 - r^2$ | $z(5z^2 - 3r^2)$ |
| 2            |         | $y$     | $x^2 - y^2$  | $x(5z^2 - r^2)$  |
| 3            |         | $z$     | $xy$         | $y(5z^2 - r^2)$  |
| 4            |         |         | $yz$         | $z(x^2 - y^2)$   |
| 5            |         |         | $zx$         | $xyz$            |
| 6            |         |         |              | $x(x^2 - 3y^2)$  |
| 7            |         |         |              | $y(3x^2 - y^2)$  |

この例では、Fe1 に group が 1 の軌道グループを、Fe2 に group が 2 の軌道グループを指定しています。異種元素間では異なる軌道グループを指定する必要があります。

postprocessing ブロックにおいて射影演算子を計算するためのスイッチを有効にします。

```
postprocessing{
  ...
  pdos{
    sw_pdos = on
  }
}
```

射影状態密度の計算方法は、postprocessing の dos ブロックにおける指定に従います。

### 6.3.2 計算結果の出力

```
PDOS: ia= 2 l= 1 m= 1 t= 1
No. E(hr.) dos(hr.) E(eV) dos(eV) sum
 6 -1.95781 0.0000000000 -56.762838 0.0000000000 0.0000000000
16 -1.95681 0.0000000000 -56.735626 0.0000000000 0.0000000000
26 -1.95581 0.0000000000 -56.708415 0.0000000000 0.0000000000
36 -1.95481 0.0000000000 -56.681204 0.0000000000 0.0000000000
46 -1.95381 0.0085366260 -56.653992 0.0003137151 0.0000002437
56 -1.95281 0.0176460501 -56.626781 0.0006484801 0.0000254127
```

PDOS: という文字列から始まる行が、射影状態密度データの始まりをあらわします。ia=の後に対応する原子の ID が、l=のあとに対応する軌道角運動量が、m=のあとに対応する磁気量子数が、t=のあとに対応する主量子数が出力されます。それ以降の行は、通常の状態密度データと同じです。磁気量子数と軌道の性格の対応は、表に示しています。

射影状態密度データを含んだ dos.data の処理には、dos.pl に-mode=projected オプションをつけて実行します。

```
% dos.pl dos.data -mode=projected -color -with_fermi
```

実行すると、EPS 形式のファイル dos\_aAAAILmMtT.eps が出力されます。AAA は原子の ID, L は軌道角運動量、M は磁気量子数、T は主量子数に対応した数字です。また、-data=yes オプションを利用すると、軌道ごとに分割された状態密度データファイルを得ることができます。そのファイル名は、EPS ファイルの拡張子を data に変更したものとなります。

### 6.3.3 計算例：BaTiO<sub>3</sub> 結晶の射影状態密度

BaTiO<sub>3</sub> 結晶の射影状態密度を計算した例です。この例題は samples/dos\_band/pdos/BaTiO3 以下にあります。

BaTiO<sub>3</sub> はペロブスカイト構造をとる結晶です。厳密には正方晶ですが、立方晶に非常に近い結晶構造です。この例では、結晶構造を以下のように指定し、立方晶として設定しています。

```
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #units angstrom
      #tag element rx ry rz proj_group
      Ba 0.00 0.00 0.00
      O 0.50 0.50 0.00 2
      O 0.50 0.00 0.50 2
      O 0.00 0.50 0.50 2
      Ti 0.50 0.50 0.50 1
    }
  }
  unit_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 4 0.00 0.00
    b_vector = 0.00 4 0.00
    c_vector = 0.00 0.00 4
  }
}
```

射影する軌道は、以下のように指定します。

```
accuracy{
  projector_list{
    projectors{
      #tag no group radius l
      1 1 1.0 2
      2 2 1.0 1
    }
  }
}
```

グループ 1 は 1 が 2(d 軌道)、グループ 2 は 1 が 1(p 軌道) であり、それぞれ Ti と O に割り当てています。最後に、postprocessing ブロックにおいて射影状態密度を計算する機能を有効にしています。

```
postprocessing{
  dos{
    sw_dos = on
    method = tetrahedral
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

}
pdos{
  sw_pdos = on
}
}

```

状態密度計算は tetrahedral 法を利用しています。したがって、k 点サンプリングは mesh 法、smearing は tetrahedral 法を指定しています。

BaTiO<sub>3</sub> 結晶の全状態密度を 図 6.3 に、Ti の d 軌道に射影した状態密度を 図 6.4 に示します。

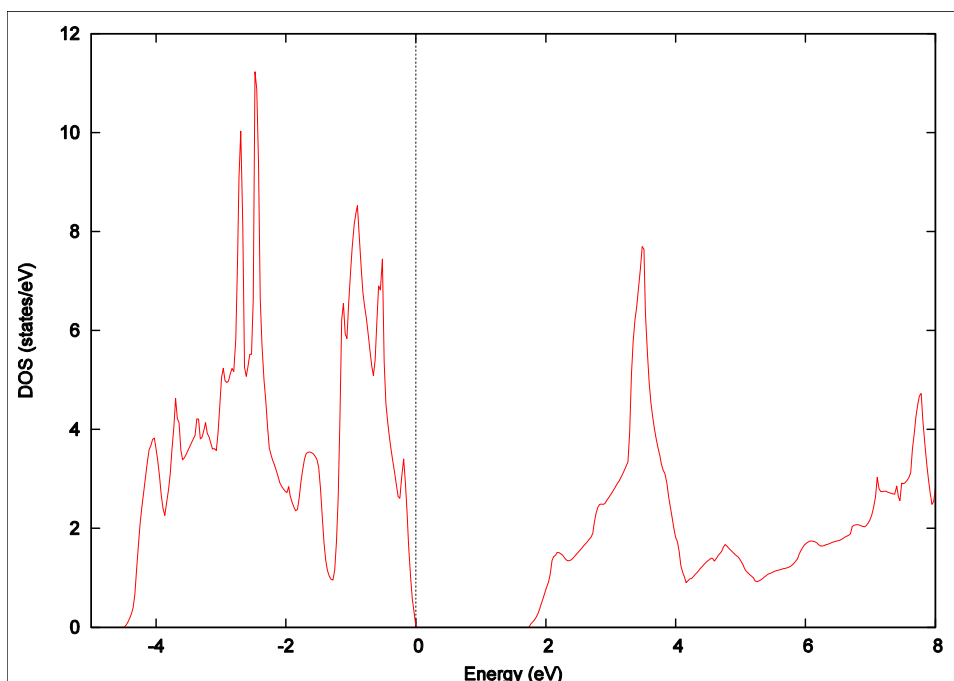


図 6.3: BaTiO<sub>3</sub> 結晶の全状態密度

## 6.4 バンド構造

通常のバンド構造の計算方法については 3.3.7 章 や 5.10 章 を参照してください。

## 6.5 局所バンド構造 (バージョン 2024.01 以降)

### 6.5.1 機能の概要

原子或いは層ごとに局所分割した状態密度 (LDOS) を求めるとき、各 k 点における波動関数の局所成分を計算しています。この仕組みを利用して、対称点に沿ったバンド計算で適用すると局所バンド構造 (LBAND) を得ることができます。

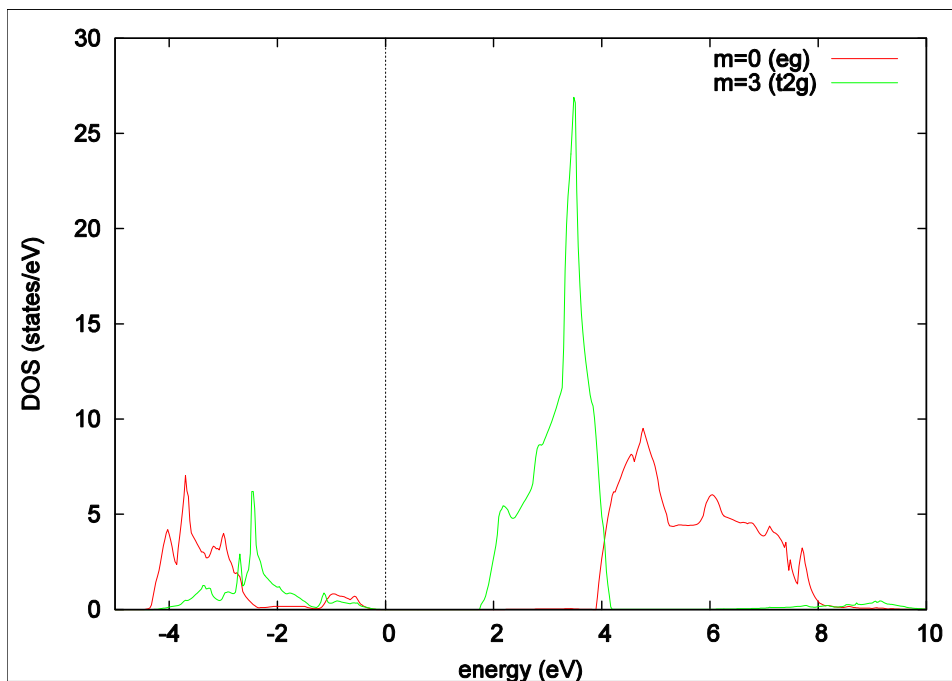


図 6.4: Ti の d 軌道の射影状態密度

## 6.5.2 使い方

### 入力パラメーター

LBAND 機能を用いるには、postprocessing ブロックの lband ブロック内で sw\_calc\_wf\_atom\_decomposition あるいは sw\_calc\_wf\_layer\_decomposition を ON にします。前者は原子分割、後者は層分割に対応します。両者を同時に使用することもできます。

原子分割 LBAND の場合の入力例は以下の通りです。

```
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz atom_decomp
S      0.666666666666666852  0.33333333333333370  0.1232444449411807913  0
Mo      0.33333333333333315  0.66666666666666741  0.250000000000000056
S      0.666666666666666852  0.33333333333333370  0.376755550588192156
    }
  }
}
postprocessing{
  lband{
    sw_calc_wf_atom_decomposition = on      ! 原子分割の場合
    atom_decomposition{
      sw_wd_only_specified_atoms = on      ! デフォルト: off
    }
  }
}
```

原子の一部を出力したい場合、sw\_wd\_only\_specified\_atoms = on にするとともに、出力しない原子に対して atom\_decomp タグを 0 に設定します。

層分割 LBAND の場合の入力例は以下の通りです。

```

structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz  num_layer
S      0.6666666666666666852  0.333333333333333370  0.376755550588192156  1
S      0.333333333333333315  0.6666666666666666741  0.623054822874977710  2
    }
  }
}
postprocessing{
  lband{
    sw_calc_wf_layer_decomposition = on      ! 層分割の場合
    layer_decomposition{
      slicing_way = by_atomic_positions ! regular_intervals or by_atomic_positions ( デフォルト値: regular_intervals )
      normal_axis = 3                  ! 層分割の法線方向 (1:x, 2:y, 3:z) デフォルト値:1
      deltaz = 1.0  angstrom          ! デフォルト値: 0.5 bohr
      crtdst = 3.5                    ! デフォルト値: 3.5 bohr
    }
  }
}

```

層分割の場合には、分割方向を層の法線方向 (normal\_axis) で指定します。slicing\_way、deltaz、crtdst の意味は、LDOS 機能と同じです。また、LDOS と同様、num\_layer タグを用いることによって層指定を行います。

## 出力

各バンドの局所分割成分は、F\_WFK\_LOCAL\_DECOMP で指定したファイル (デフォルト値: wfn\_local\_decomp.data) に出力されます。

原子分割の場合以下のような内容になります。

```

# Local Decomposition for bands

num_kpoints =      57
num_bands   =      60
nspin       =       1

# Decomposition Info.
num_atoms   =       7 ( last 1 corresponds to external region )

# Atom Info.
no.    target_atom  species
1       1           S
2       2           Mo
3       3           S
4       4           S
5       5           W
6       6           S
7

weight for each atomic cell  nk =      1      1 番目の k 点
1) 0.0000004203  0.0000000726  0.0000004669  0.0061235360  0.9877519372
   0.0061235670  0.0000000000      1 番目のバンド
                                   ( num_aoms 個の成分が出力される。最後の 1 個は空隙・真空層の成

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

分。)
2) 0.00000000451 -0.00000000145 0.00000000623 0.0027563085 0.9944983463
    0.0027452524 0.00000000000 2 番目のバンド
(後略)

```

層分割の場合以下のような内容になります。

```

# Local Decomposition for bands

num_kpoints =      57
num_bands   =      60
nspin       =       1

# Decomposition Info.
num_layers  =      48 ( last 1 corresponds to external region )

# Layer Info. (Angstrom)                層分割の情報
no.         min.         max. (Angstrom)
1           -0.3218      -0.0572
(中略)
47          11.8493      12.0955
48          12.0955      12.0955

weight for each layer      nk =          1          1 番目の k 点
1) 0.0000002919 0.0000000887 0.0000001319 0.0000001037 0.0000000172
(中略)
0.0161865026 0.0034412983 0.0007256887 0.0001641874 0.0000380678
0.00000078706 0.00000018031 0.00000000000
    1 番目のバンド ( num_layers 個の成分が出力される。最後の 1 個は空隙・真空層成分。)
2) -0.0000000516 0.0000000330 0.0000000889 0.0000000505 -0.0000000281
    2 番目のバンド
(後略)

```

## 可視化スクリプト

可視化には、band\_local\_decomp.py スクリプトを使用します。

```

usage: band_local_decomp.py [-h]
[--atom_id [ATOM_ID [ATOM_ID ...]]]
    [--layer_id [LAYER_ID [LAYER_ID ...]]]
    [--e_range E_RANGE E_RANGE] [--e_inc E_INC] [--unit UNIT]
    [--plot_style PLOT_STYLE] [--circle_scale CIRCLE_SCALE]
    [--cb_range CB_RANGE CB_RANGE] [--line_width LINE_WIDTH]
    [--window_scale WINDOW_SCALE WINDOW_SCALE] [--vertical]
    [--fig_format FIG_FORMAT] [--out_file OUT_FILE] [--with_fermi]
    [--threshold THRESHOLD]
    band_file kpt_file lband_weight_file

```

bulk\_band\_file、kpt\_file、及び weight\_file は、最低限実行に必要なファイルで、それぞれ nfeenergy.data、bandkpt.in、及び wfn\_local\_decomp.data に対応します。上記で括弧内は省略可能なオプションで、その意味は以下のとおりです。

表 6.2: band\_local\_decomp.py のオプション

| 引数             | 意味   | デフォルト値         |
|----------------|--|----------------|
| --atom_id      | 選択する原子の番号のリスト  | なし             |
| --layer_id     | 選択する層番号のリスト  | なし             |
| --e_range      | 表示するエネルギー領域の最小値、最大値                                      | なし             |
| --e_inc        | エネルギー領域のインクリメント  | なし             |
| --unit         | エネルギーの単位 (eV, Ry, Ha)                                    | eV             |
| --plot_style   | 局所分割成分の和の表示法 (1,2,3) 1: 半径で表示 2: カラースケール 3. 半径+カラースケール   | 1              |
| --circle_scale | 半径のスケール  | 1.0            |
| --cb_range     | plot_style = 2, 3 におけるカラーの範囲の最小値、最大値                     | なし             |
| --line_width   | 線の幅  | 1.0            |
| --window_scale | プロットする領域の幅、高さのスケール                                       | 1.0 1.0        |
| --vertical     | nspin=2 の場合、グラフを縦に並べる (引数は不要)                            | False (横に並べる)  |
| --fig_format   | 可視化画像の形式 (png/eps)                                       | eps            |
| --out_file     | (拡張子を除く) 出力ファイル名   | plot_lband     |
| --with_fermi   | E = 0.0 eV に線を引く (引数は不要)                                 | False (線を引かない) |
| --threshold    | plot_style=3 の場合に、バンドの局所分割成分の和が threshold を超えた場合にプロットする。 | 0.0            |

### 6.5.3 例題

MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 結晶を例に、LOBAND 計算例を紹介します。入力ファイルは samples/dos\_band/Lband/MoS<sub>2</sub>\_WS<sub>2</sub> 以下にあります。このディレクトリーの下で scf に SCF 計算の入力が、lband\_atom に原子分割 LBAND の入力が、lband\_layer に層分割 LBAND の入力がかかれています。主な計算条件は下記の通り。

表 6.3: Te-doped MoS<sub>2</sub> 結晶 (24 原子) の計算条件

|                    |  |
|--------------------|--|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 25   |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 225  |
| k 点サンプリング          | SCF: monk (6 × 6 × 1) バンド: 57 点  |
| バンド数               | SCF: 38 バンド: 60  |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE   |
| 擬ポテンシャル            | Mo_ggapbe_paw_us_02.pp, W_ggapbe_paw_us_01.pp,<br>S_ggapbe_paw_nc_01m.pp |
| 初期波動関数             | atomic_orbitals  |
| 初期電荷密度             | atomic_charge  |
| スミアリング [eV]        | 0.05 (parabolic)   |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8   |

バンド計算では、slicing\_way として by\_atomic\_positions を採用し、MoS<sub>2</sub> 及び WS<sub>2</sub> 層にそれぞれ num\_layer を 1 及び 2 に設定しました。



scf ディレクトリーにおいて SCF 計算を行い、lband\_atom, lband\_layer において固定電荷計算を行うと LBAND を得ることができます。コマンド例とその結果得られる LBAND 図を紹介します。

コマンド例

```
band_local_decomp.py nfenergy.data bandkpt.in wfn_local_decomp.data --layer_id 1 --e_range -5.5
→5 --e_inc 1.0 --fig_format png --plot_style 2 --line_width 2 --window_scale 0.8 1.0 --with_
→fermi --circle_scale 2.0
```

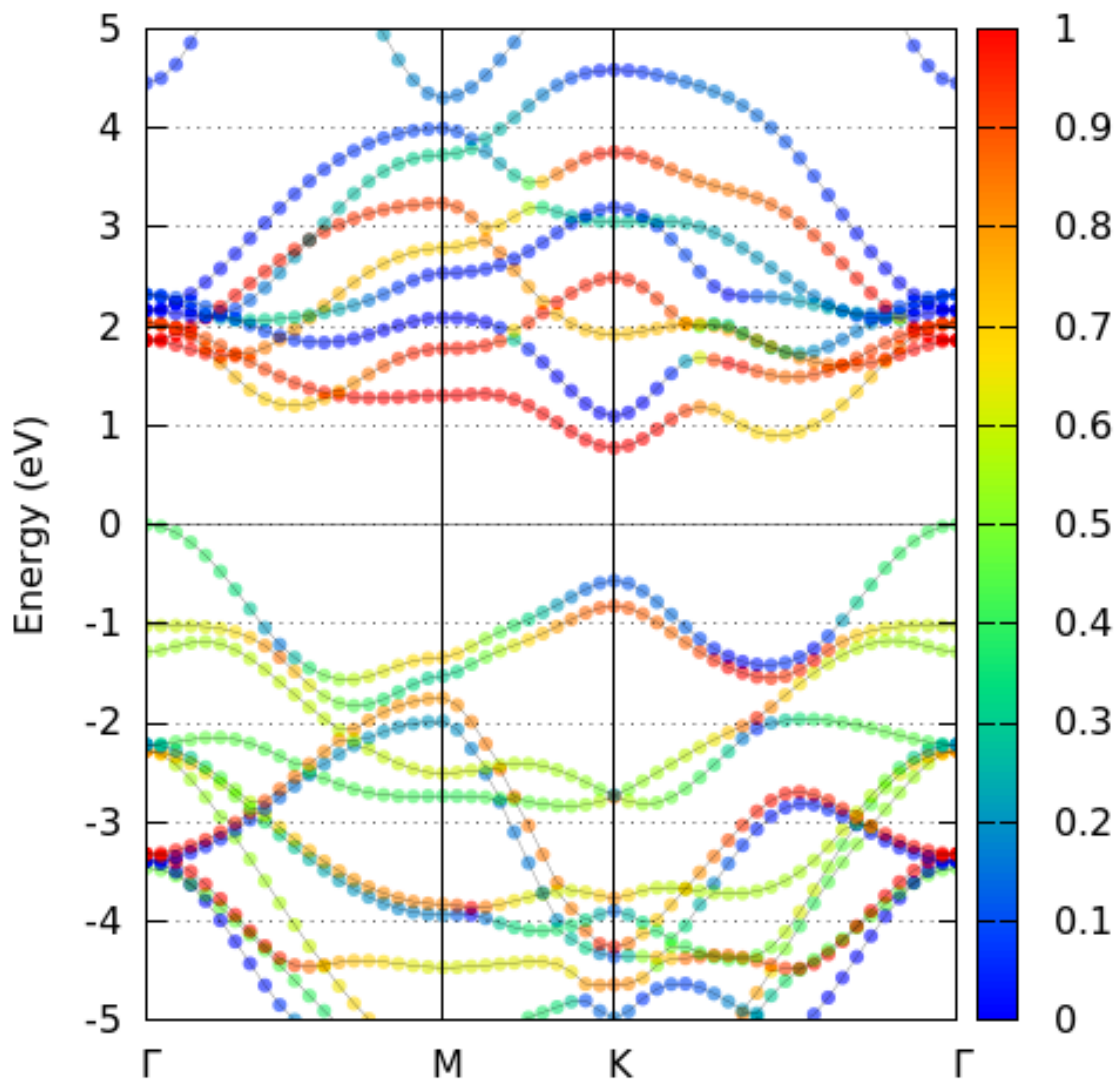


図 6.5: MoS2/WS2 結晶 (6 原子) の lband. plot\_type 2 で可視化した結果。

## 6.6 射影バンド構造 (バージョン 2020.01 以降)

### 6.6.1 機能の概要

射影状態密度 (PDOS) を求めるとき、SCF における各波動関数に対して projector で指定した原子軌道への射影を行います。同様の処理をバンド計算で得られた各波動関数に対して行うことにより、その射影成分を出力することができます。軌道射影バンド計算では、各波動関数に対して原子軌道への射影を行い、その (重み) 成分をファイルに出力します。このとき、原子軌道の球面調和関数部分は空間に固定されたもので、化学結合の方向には依りません。化学結合の方向を考慮するには、軌道占有行列を対角化し、その固有ベクトルを係数とした原子軌道の線形結合を用います。ただし、軌道占有行列はバンド計算では得られないため、事前に SCF 計算を行っておく必要があります。

対角化して得られた原子軌道を使用するか否かは、ユーザー指定のスイッチにより切り替えることができます。可視化については band.pl と同様に、gnuplot の描画機能を用いる perl スクリプトが付属します。このスクリプトを用いると、射影した軌道の成分を、明暗などによりバンド分散上にマップすることができます。

### 6.6.2 使い方

#### 入力パラメーター

##### 1) SCF 計算

占有行列を計算し、ファイルに出力するには、orbital\_population ブロック内で、sw\_write\_orb\_dens\_mat\_file = on とします。これ以外には、PDOS と同様に、射影する軌道の指定を行います。

占有行列をファイルに出力するための入力 (軌道射影バンドの前処理)

```
accuracy{
  projector_list{
    projectors{
      #tag group radius l
      1 2.5 2
    }
  }
}
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz proj_group
      Ni1 0.000 0.000 0.000 1
    }
  }
}
postprocessing{
  orbital_population{
    sw_write_orb_dens_mat_file = on
  }
}
```

##### 2) バンド計算

軌道射影バンドの計算は固定電荷モードで行います。各波動関数の軌道射影成分をファイルに出力するには、wf\_orb\_projection ブロック内で sw\_calc\_wf\_orb\_projection = on とします。この時、占有行列を対角化して得られた軌道を使用するには、さらに orbital\_population ブロック内で sw\_diagonalize\_population = on を指定します。sw\_diagonalize\_population = on とする場合、file\_names.data ファイルにおいて F\_PORB\_DENS\_MAT を用いて SCF 計算で得られた占有行列のファイル（デフォルト名 porb\_density\_matrix.data）を指すようにする必要があります。

軌道射影バンド計算の入力例：nfinp.data ファイル

```
accuracy{
  projector_list{
    projectors{
      #tag group radius l
      1 2.5 2
    }
  }
}
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz proj_group key
      Nil 0.000 0.000 0.000 1 1
    }
  }
}
postprocessing{
  orbital_population{
    sw_diagonalize_population = on
  }
  wf_orb_projection{
    sw_calc_wf_orb_projection = on
  }
}
```

軌道射影バンド計算の入力例：file\_names.data ファイル

```
&fnames
F_CHGT = '../scf/nfchgt.data'
F_PORB_DENS_MAT = '../scf/porb_density_matrix.data'
/
```

## 出力

### 1) SCF 計算

F\_PORB\_DENS\_MAT で指定したファイル（デフォルト名：porb\_density\_matrix.data）に、占有行列がバイナリ形式で出力されます。

### 2) バンド計算

F\_WFK\_ORB\_PROJ で指定したファイル（デフォルト名：wfn\_orb\_proj.data）に、各波動関数の軌道射影成分がテキスト形式で出力されます。また、score\_bond は、軌道が広がる方向に原子が存在するか否かを判定した値です。ここで、m 番目の軌道の score\_bond は、

$$\text{score\_bond}(m) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{2l+1} \sum_i^{\text{neighbor}} \left| \sum_{m=1}^{2l+1} c_{m'm}^l Y_{lm'}(\Theta_i, \phi_i) \right|^2$$

で定義します。例えば、8 面体サイトの中央原子の d 軌道では、score\_bond 値が 0 の軌道が t<sub>2g</sub> に対応します。

### PBAND 計算の出力例

```
# Orbital Projection for bands
num_kpoints = 88
num_bands = 40
nspin = 2
num of orbitals = 16
population_diag_mode = 1
# Orbital Info.
iorb ia l m' tau element key score_bond
1 1 2 1 1 Ni1 1 3.000000
2 1 2 2 1 Ni1 1 3.000000
(中略)
=====
ik = 1 ( -0.000000000 0.500000000 0.500000000 )
1 1 2 1 1 : iorb, ia, l, m', tau
0.0000000000 0.0291274666 0.00000000292 0.6901602135
(後略)
```

### スクリプトの利用による可視化

band\_orbital\_proj.pl を用いると、gnuplot を用いて可視化したファイルが生成されます。以下にその使用方法を示します。このスクリプトは、ユーザーが指定した条件を満たす軌道射影成分を合計して、ファイル plot\_band\_orbproj.dat に出力します。同時に生成される plot\_band\_orbproj.gnu は gnuplot 用のファイルです。

band\_orbital\_proj.pl の引数

```
band_orbital_proj.pl EnergyDataFile KpointFile OrbProjFile
-erange=Emin,Emax -einc=dE -with_fermi
-atom_range=amin,amax -il=L -im=M -tau=TAU
-element=X -key=I -score_range=scmin,scmax
-cbrange=Cbmin,Cbmax -circle_radius=SIZE -window_width=SIZE
-color -print_format={eps,png} -outfile=AAA
```

EnergyDataFile はバンド固有値ファイル、KpointFile は k 点を生成するために使用したファイル、OrbProjFile は上述の軌道射影成分を格納したファイルです。これらの 3 ファイルの指定は必須です。

表 6.4: band\_orbital\_proj.pl のオプション

| オプション             | 意味                           | デフォルト値 |
|-------------------|------------------------------|--------|
| -erange=Emin,Emax | プロットするエネルギー領域を指定する。          | なし     |
| -einc=dE          | 図の縦軸の increment を指定する。       | なし     |
| -with_fermi       | フェルミエネルギー (0.0 eV) の位置に線を引く。 | なし     |

次のページに続く

表 6.4 – 前のページからの続き

| オプション                    | 意味  | デフォルト値  |
|--------------------------|---|---|
| -atom_range=amin,amax    | 全軌道射影成分のうち、原子のインデックスが amin から amax までの成分を取り出す。      | 全原子   |
| -il=L                    | 全軌道射影成分のうち、軌道量子数が L の成分を取り出す。                       | 全軌道量子数  |
| -im=M                    | 全軌道射影成分のうち、磁気量子数が M の成分を取り出す。                       | 全磁気量指数  |
| -tau=TAU                 | 全軌道射影成分のうち、主量子数が TAU の成分を取り出す。                      | 全主量子数   |
| -element=X               | 全軌道射影成分のうち、原子タイプ名が X である成分を取り出す。                    | 全原子タイプ  |
| -key=I                   | 全軌道射影成分のうち、key 値が I の成分を取り出す。                       | 全 key   |
| -score_range=scmin,scmax | 全軌道射影成分のうち、score_bond 値が scmin から scmax までの成分を取り出す。 | 制限なし  |
| -cbrange=Cbmin,Cbmax     | プロットするカラーレンジを指定する。                                  | なし  |
| -circle_radius=SIZE      | プロットするデータの半径を指定する。                                  | 0.02  |
| -window_width=SIZE       | プロットする Window のサイズを指定する。                            | 0.50  |
| -color                   | カラー出力を行う。   | NO  |
| -print_format={eps,png}  | eps あるいは png 出力のいずれを行うか指定する。                        | eps   |
| -outfile=AAA             | 可視化したファイル名を AAA に指定する。                              | eps ファイルの時は<br>orbital_projected_band.eps,<br>png ファイルの時は<br>orbital_projected_band.png |

以下に、band\_orbital\_proj.pl の使用例を示します。この例では、key 値 1、il=2 (d 軌道)、score\_bond 値が 0 から 1 の軌道射影成分を合計し、plot\_band\_orbproj.dat に出力します。さらに、gnuplot を通して png ファイル orbital\_projected\_band.png を生成します。なお、nfenergy.data はバンド固有値ファイル、bandkpt.in は k 点を生成するために使用したファイル、wfn\_orb\_proj.data は軌道射影成分を出力したファイルです。

## band\_orbital\_proj.pl の使用例

```
band_orbital_proj.pl nfenergy.data bandkpt.in wfn_orb_proj.data
-key=1 -il=2 -score_range=0,1 -color -print_format=png
```

## 6.6.3 例題

射影バンド構造の計算例を紹介します。入力（と出力の一部）は samples/dos\_band/PBAND 以下にあります。

MoS<sub>2</sub> / WS<sub>2</sub>

図 6.6 (左) に、MoS<sub>2</sub> / WS<sub>2</sub> の構造を示します。また、用いた計算条件を 表 6.5 に示します。格子定数は、事前に最適化して得られた値  $a = 3.232 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.417 \text{ \AA}$  を使用しました。

また、PBAND 計算のために、MoS<sub>2</sub> 及び WS<sub>2</sub> のユニットにそれぞれ key 値 1, 2 を与え、射影軌道を 表 6.6 のように指定しました。表 6.7 に、postprocessing ブロック内で使用したワードを示します。最後に、図 6.6 にブリルアンゾーン及び対称点を示します。

表 6.5: MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> PBAND の計算条件

|                |   |
|----------------|---|
| 波動関数カットオフ [Ry] | 25  |
| 電荷密度カットオフ [Ry] | 225   |
| k 点サンプリング      | SCF 計算 Monk ( $6 \times 6 \times 1$ )                       |
| 交換相関相互作用       | GGAPBE  |
| 擬ポテンシャル        | Mo_ggapbe_paw_02.pp, W_ggapbe_paw_01.pp, S_ggapbe_paw_03.pp |

表 6.6: MoS<sub>2</sub> / WS<sub>2</sub> PBAND 計算で使した射影軌道

| 原子タイプ | 射影した軌道 (プロジェクタのカットオフ)                            |
|-------|--|
| Mo    | s 軌道 (2.0 bohr), p 軌道 (2.0 bohr), d 軌道 (2.4bohr) |
| W     | s 軌道 (2.0 bohr), p 軌道 (2.0 bohr), d 軌道 (2.4bohr) |
| S     | s 軌道 (1.6 bohr), p 軌道 (1.8 bohr)                 |

表 6.7: MoS<sub>2</sub> / WS<sub>2</sub> PBAND 計算における postprocessing ブロックの指定

|   |
|---|
| SCF 計算  |
| なし  |
| バンド計算   |
| wf_orb_projection{ sw_calc_wf_orb_projection = on } |

図 6.7 図 6.8 に MoS<sub>2</sub> 及び WS<sub>2</sub> ユニットに対する PBAND を示します。ここでは、s, p, d 軌道全成分を合計して表示しています。表 6.8 に、図 6.7 に使用したコマンドを示します。

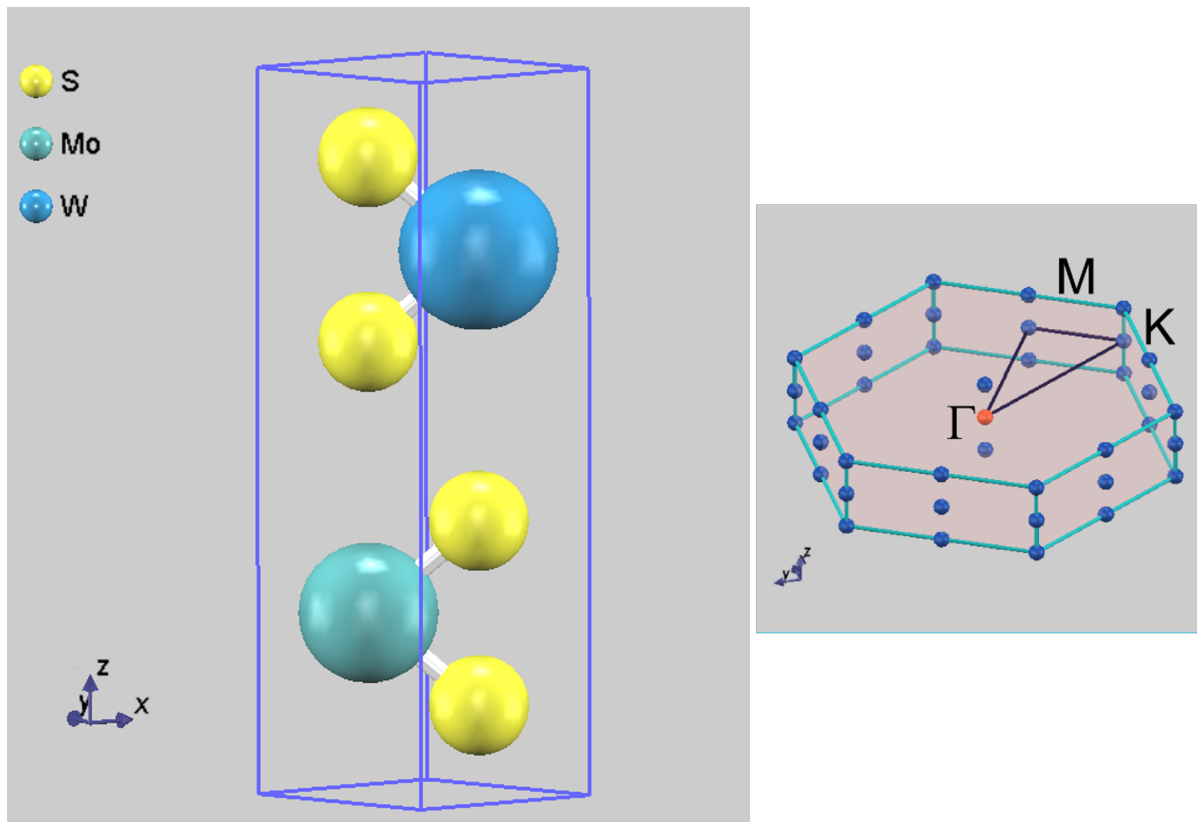
図 6.6: (左) MoS<sub>2</sub> / WS<sub>2</sub> 構造。(右) ブリルアンゾーン及び対称点。

表 6.8: 図 6.7 作成に使用したコマンド

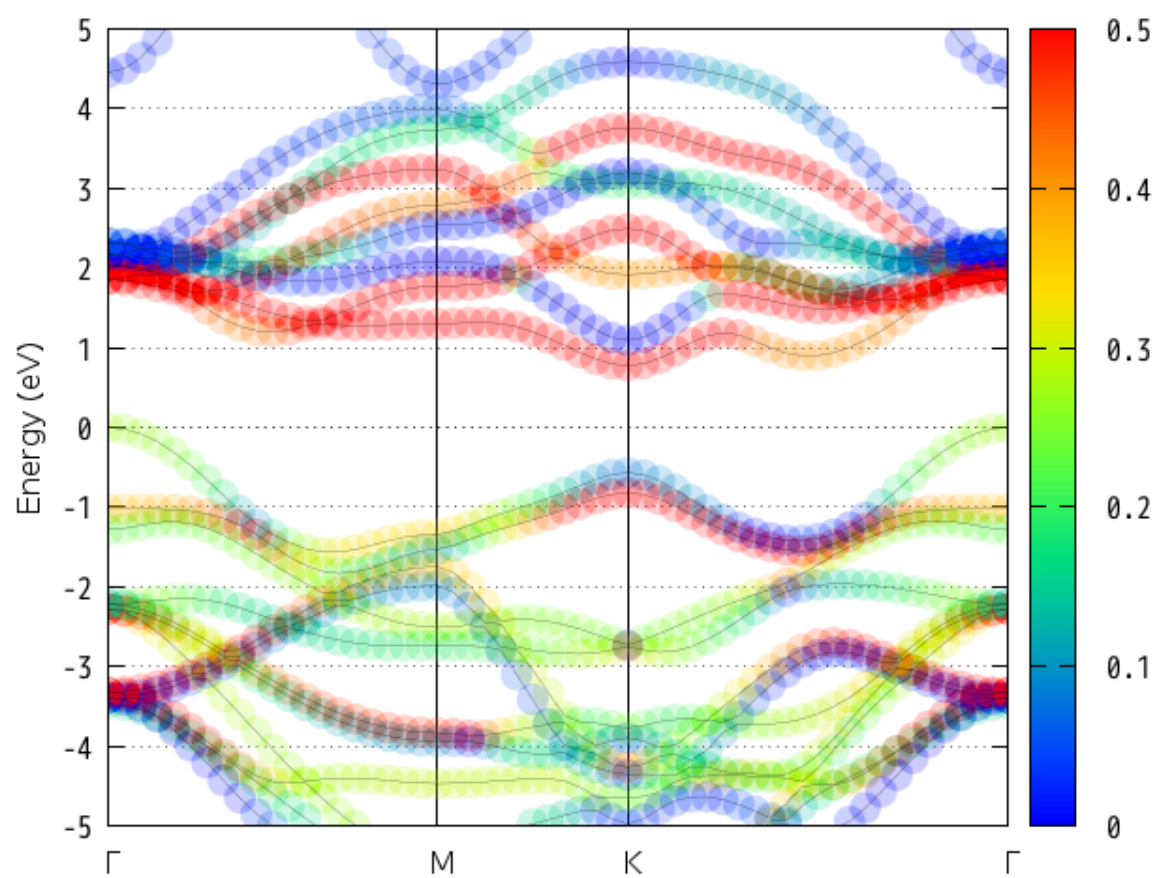
```
band_orbital_proj.pl nfergy.data bandkpt.in wfn_orb_proj.data
-key=1 -with_fermi -erange=-5,5 -einc=1
-cbrange=0.00,0.5 -color -print_format=png -outfile=Key1.png
```

## NiO

表 6.9 に用いた計算条件を示します。なお、原子配置や格子定数、k 点座標は既存のサンプルに記載の値を流用しました。表 6.10 に、postprocessing ブロック内で使用したワードを示します。図 6.9 図 6.10 に、Ni 3d 軌道の t<sub>2g</sub> 及び e<sub>g</sub> 成分のプロットを示します。

表 6.9: NiO PBAND の計算条件

|                |  |
|----------------|--|
| 波動関数カットオフ [Ry] | 25   |
| 電荷密度カットオフ [Ry] | 225  |
| k 点サンプリング      | SCF 計算 : Monk (4 × 4 × 4)  |
| 交換相関相互作用       | GGAPBE+U<br>( U <sub>eff</sub> = 5.0eV on Ni 3d,<br>プロジェクトカットオフ : 2.5 bohr ) |
| 擬ポテンシャル        | Ni_ggapbe_paw_01.pp,<br>O_ggapbe_paw_02.pp                                   |

図 6.7: MoS<sub>2</sub> 構造の PBAND



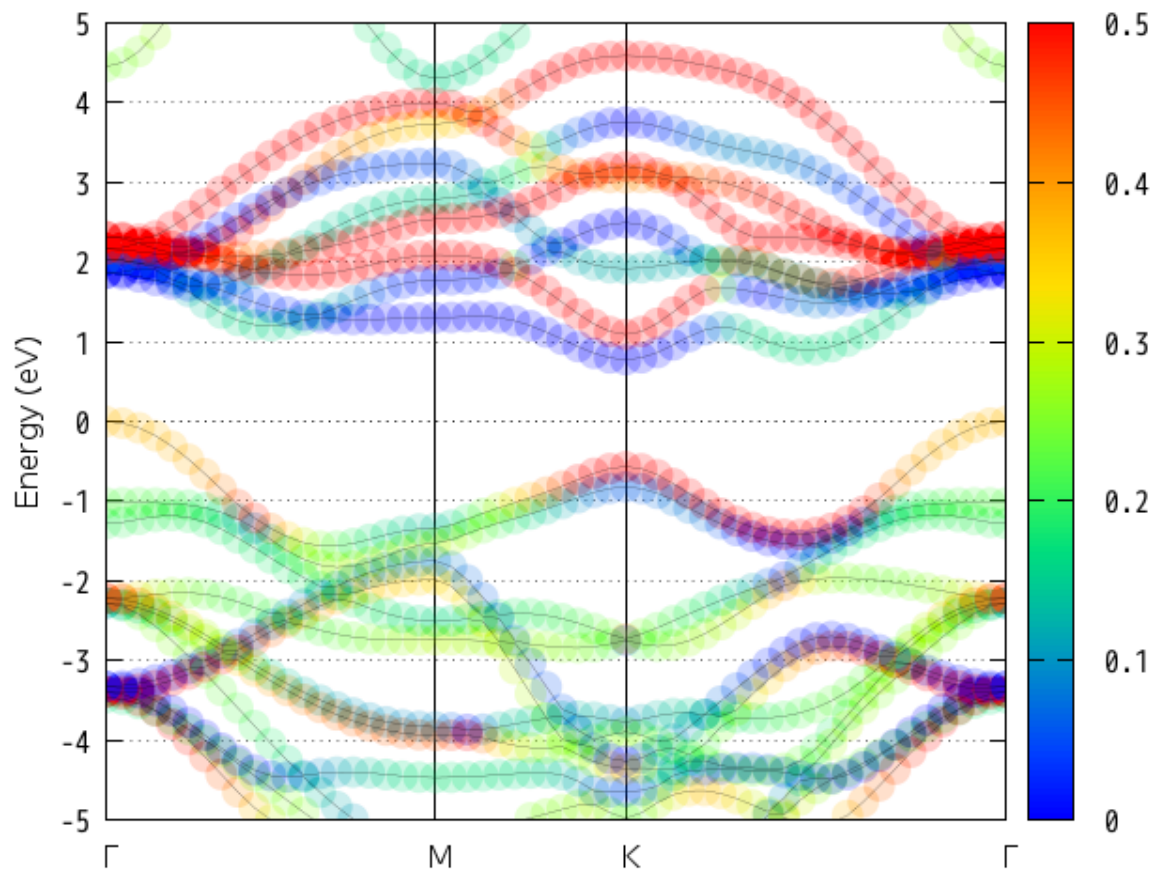
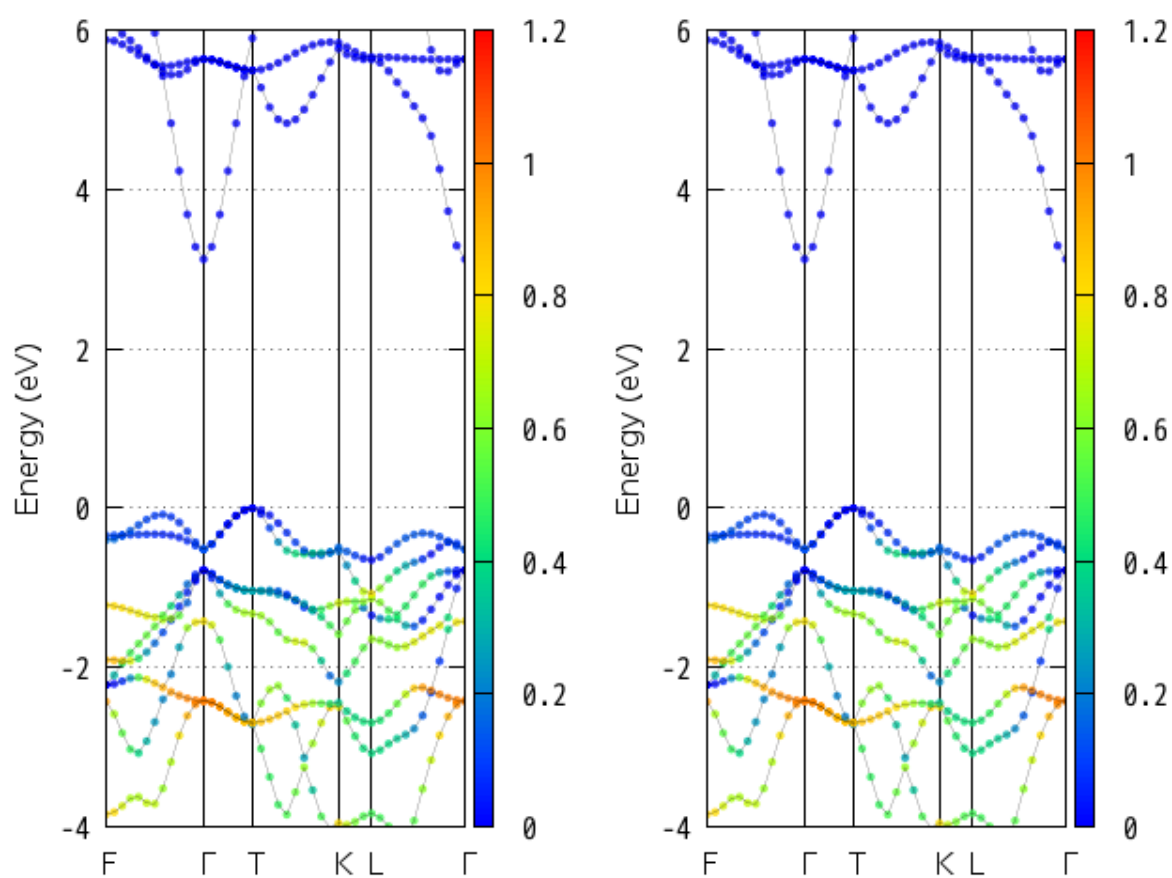


図 6.8: WS2 構造の PBAND

表 6.10: NiO PBAND 計算における postprocessing ブロックの指定

|   |
|---|
| SCF 計算  |
| orbital_population{<br>sw_write_orb_dens_mat_file = on<br>} |
| バンド計算   |
| orbital_population{<br>sw_diagonalize_population = on<br>}  |
| wf_orb_projection{<br>sw_calc_wf_orb_projection = on<br>}   |

図 6.9: NiO の PBAND。Ni d 軌道  $t_{2g}$ 。左右はそれぞれ、アップ及びダウンスピン成分に対応する。

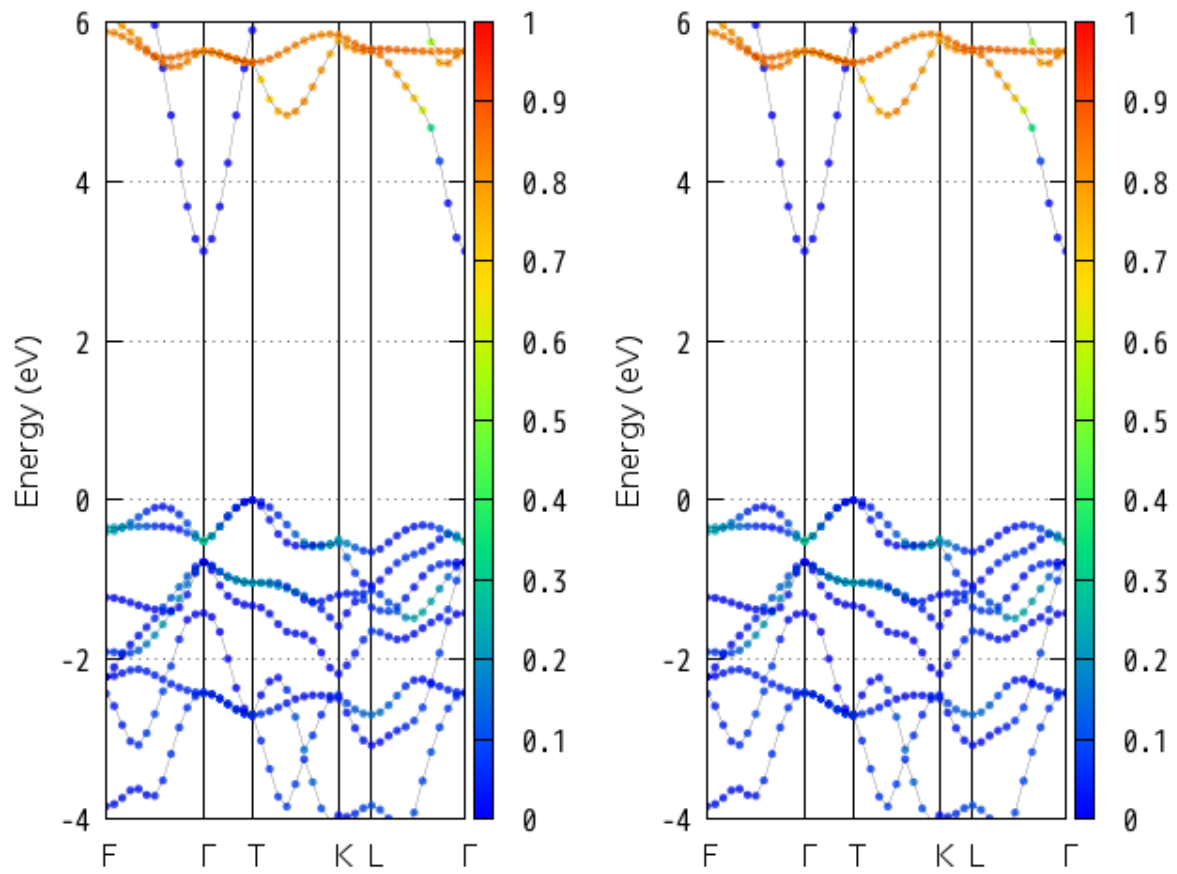


図 6.10: NiO のPBAND。Ni d 軌道 eg。左右はそれぞれ、アップ及びダウンスピン成分に対応する。

表 6.11: 図 6.7 作成に使用したコマンド 図 6.9 図 6.10 作成に使用したコマンド

|   |
|---|
| t2g   |
| band_orbital_proj.pl nfenergy.data bandkpt.in wfn_orb_proj.data |
| -atom_range=1,2 -il=2 -score_range=0,1                          |
| -erange=-4,6 -color -print_format=png -outfile=band_t2g.png     |
| eg  |
| band_orbital_proj.pl nfenergy.data bandkpt.in wfn_orb_proj.data |
| -atom_range=1,2 -il=2 -score_range=2,4                          |
| -erange=-4,6 -color -print_format=png -outfile=band_eg.png      |

## 6.7 band-unfolding 計算機能 (2020.01 以降)

### 6.7.1 概要

Band-unfolding 計算機能とは、「基本格子の逆格子ベクトルの BZ 内の対称点を結ぶ k 点で、スーパーセルのバンド計算を行い、バンド計算終了後、各波動関数の G ベクトル成分のうち、基本格子の逆格子ベクトルの周期をもつ成分を取り出すフィルターをかけ、その (重み) 成分をファイルに出力する」機能です。可視化については band.pl と同様に、gnuplot の描画機能を用いるような perl スクリプトが付属します。

各 k 点で波動関数  $\psi_{nk\sigma}$  (バンド n、スピン  $\sigma$ ) が得られた後、スペクトル強度

$$A_{nk\sigma} = \sum_{G \in G_{\text{pr}}} |\langle G | \psi_{nk\sigma} \rangle|^2 \quad (6.1)$$

を計算し、ファイルに出力します。ここで、 $G_{\text{pr}}$  は、基本格子の逆格子ベクトルが作る G ベクトルです。なお、非ノルム保存擬ポテンシャルの場合には、

$$A_{nk\sigma} = \sum_{G \in G_{\text{pr}}} \left| \langle G | \tilde{\psi}_{nk\sigma} \rangle \right|^2 + \sum_I \sum_{\tau lm} \sum_{\tau' l' m'} q_{\tau lm, \tau' l' m'}^I f_{\tau lm}^{I*} f_{\tau' l' m'}^I, \quad (6.2)$$

$$f_{\tau lm}^I = \sum_{G \in G_{\text{pr}}} \langle \beta_{\tau lm}^I | G \rangle \langle G | \tilde{\psi}_{nk\sigma} \rangle$$

となります。ここで、 $\beta_{\tau lm}^I$  は、原子 I、主量子数  $\tau$ 、方位量子数  $l$ 、磁気量子数  $m$  におけるプロジェクトです。また、 $q_{\tau lm, \tau' l' m'}^I$  は補償電荷です。

### 6.7.2 入力ファイル

band-unfolding 計算機能を利用するには、reference\_cell ブロックで、基本格子ベクトルを指定します。また、band\_unfolding ブロック内で sw\_band\_unfolding = on とします。なお、k 点座標は、スーパーセルではなく基本格子の BZ の対称点を結ぶ線上に生成しておく必要があります。

```
control{
  condition = fixed_charge
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

accuracy{
  ksampling{
    method = file
  }
}
structure{
  reference_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 0.0000 2.1798 2.1798
    b_vector = 2.1798 0.0000 2.1798
    c_vector = 2.1798 2.1798 0.0000
  }
}
postprocessing{
  band_unfolding{
    sw_band_unfolding = on
  }
}

```

### 6.7.3 出力ファイル

スペクトル強度が F\_BAND\_SPECTR\_WGHT で指定したファイル (デフォルト: nfband\_spectr\_wght.data) に出力される。の最小・最大値は 0 及び 1 である。

```

num_kpoints = 141
num_bands = 32
nspin = 1
ik = 1 ( 0.000000000 0.500000000 0.500000000 )
0.0000000000 0.3333333226 0.6331196968 0.0335469806
0.2340754547 0.3217382137 0.4441863316 0.1846990206
...
(後略)

```

### 6.7.4 band\_unfold.pl スクリプトの利用

band\_unfold.pl を用いると、gnuplot を用いて可視化するためのファイルが生成されます。以下にスクリプト使用法を示します。このスクリプトは、スペクトル強度 ( plot\_band\_energy.dat ) あるいはスペクトル関数 ( plot\_band\_energy.map ) を出力します。同時に生成される plot\_band\_unfolding.gnu は gnuplot 用のファイルです。ここで、スペクトル強度は、(6.1) 或いは (6.2) で定義されます。スペクトル関数は、

$$A_{k\sigma}(w) = \sum_n A_{nk\sigma} \delta(w - \varepsilon_{nk\sigma})$$

で得るものとします。

```

(スペクトル強度を plot する場合)
band_unfold.pl EnergyDataFile KpointFile SpectralWeightFile
-erange=Emin,Emax -einc=dE -window_width=SIZE
-with_dispersion -with_fermi -circle_radius=SIZE
-color -print_format={eps,png} -outfile=AAA

(スペクトル関数を plot する場合)

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
band_unfold.pl EnergyDataFile KpointFile SpectralWeightFile
-spectral_func
-erange=Emin,Emax -einc=dE -window_width=SIZE
-ndiv=VAL -sigma=VAL -line_width=VAL -cbrange=Cbmin,Cbmax
-color -print_format={eps,png} -outfile=AAA
```

EnergyDataFile はバンド固有値ファイル、KpointFile は k 点を生成するために使用したファイル、Spectral-WeightFile は上述のスペクトル強度を格納したファイルです。これらの 3 ファイルの指定は必須です。

表 6.12: band\_unfold.pl のオプション

| オプション                   | 意味   | デフォルト値  |
|-------------------------|--|---|
| -erange=Emin,Emax       | プロットするエネルギー領域を指定する。                        | なし  |
| -einc=dE -              | 図の縦軸の increment を指定する。                     | なし  |
| -window_width=SIZE      | プロットする Window のサイズを指定する。                   | 0.50  |
| -color                  | カラー出力を行う。                                  | NO  |
| -print_format={eps,png} | eps あるいは png 出力のいずれを行うか指定する。               | eps   |
| -outfile=AAA            | 可視化したファイル名を AAA に指定する。                     | eps ファイルの時は<br>unfolded_band.eps,<br>png ファイルの時は<br>unfolded_band.png |
| -with_fermi             | フェルミエネルギー (0.0 eV) の位置に線を引く。               | なし  |
| スペクトル強度のみ               |  |   |
| -with_dispersion        | スペクトル強度のみならず、計算したすべてのバンドをプロットする。           | なし  |
| -circle_radius=SIZE     | スペクトル強度 1.0 (最大値) に対応するデータ点 (円で表示) の半径     | 0.2   |
| -threshold=VAL          | 閾値以上の強度のみ描画する。                             | 0.0   |
| スペクトル関数のみ               |  |   |
| -spectral_func          | スペクトル関数を出力する。                              | なし  |
| -ndiv=VAL               | 表示するエネルギー範囲内で、スペクトル関数を計算するエネルギーの点数 (均等分割)。 | 400   |
| -sigma=VAL              | スペクトル関数を Gaussian で滑らかにする際の偏差              | 0.05  |
| -line_width=VAL         | スペクトル関数をプロットする際の線の太さ                       | 4   |

次のページに続く

表 6.12 – 前のページからの続き

| オプション                | 意味                 | デフォルト値 |
|----------------------|--------------------|--------|
| -cbrange=Cbmin,Cbmax | プロットするカラーレンジを指定する。 | なし     |

以下に、band\_unfold.pl の使用例を示します。この例では、スペクトル強度を出力し、gnuplot を通じて eps ファイル unfolded\_band.eps を生成します。なお、nfenergy.data はバンド固有値ファイル、bandkpt.in は k 点を生成するために使用したファイル、nfband\_spectr\_wght.data はスペクトル強度を出力したファイルです。

```
band_unfold.pl nfenergy.data bandkpt.in nfband_spectr_wght.data -with_fermi -color
```

### 6.7.5 例題

Band-unfolding 機能の利用例を紹介します。入力（と一部出力）は samples/dos\_band/Unfold 以下のサブディレクトリーにあります。

#### Te ドープ 2H-MoS<sub>2</sub>

図 6.11 (左上) に 2H-MoS<sub>2</sub> の基本格子を示します。この系を ab 面内に 2 倍した構造や、さらに 2 個の S 原子を Te 原子に置換した構造を考えます。用いた計算条件は以下のとおりです。

2H-MoS<sub>2</sub> の基本格子及びスーパーセルの計算における条件

|                |  |
|----------------|--|
| 波動関数カットオフ [Ry] | 25   |
| 電荷密度カットオフ [Ry] | 225  |
| k 点サンプリング      | SCF 計算 : Monk (4 × 4 × 1) あるいは (2 × 2 × 1)                         |
| 交換相関相互作用       | PBE+D2   |
| 擬ポテンシャル        | Mo_ggapbe_paw_02.pp,<br>S_ggapbe_paw_03.pp,<br>Te_ggapbe_paw_02.pp |

図 6.11 (左下) に 2H-MoS<sub>2</sub> 基本格子のブリルアンゾーン及び対称点、(右) にバンド分散を示します。図 6.12 に、単位胞を ab 面内方向にそれぞれ 2 倍したスーパーセルに対する、アンフォールドしたバンド分散を示します。灰色の細線は全バンドの分散に対応し、各赤丸の半径はスペクトル強度に対応します。図 6.13 に、2 個の S 原子を Te 原子に置換した構造に対する、アンフォールドしたバンド分散を示します。半径の異なる赤丸が多々見られるのは、Te の導入による周期の乱れを反映しています。

図 6.14 に、図 6.13 と同じ系に対するスペクトル関数を示します。なお、スペクトル関数は

$$A_{k\sigma}(w) = \sum_n A_{nk\sigma} \delta(w - \varepsilon_{nk\sigma})$$

で定義しています。

最後に、作図に使用したコマンドを示します。

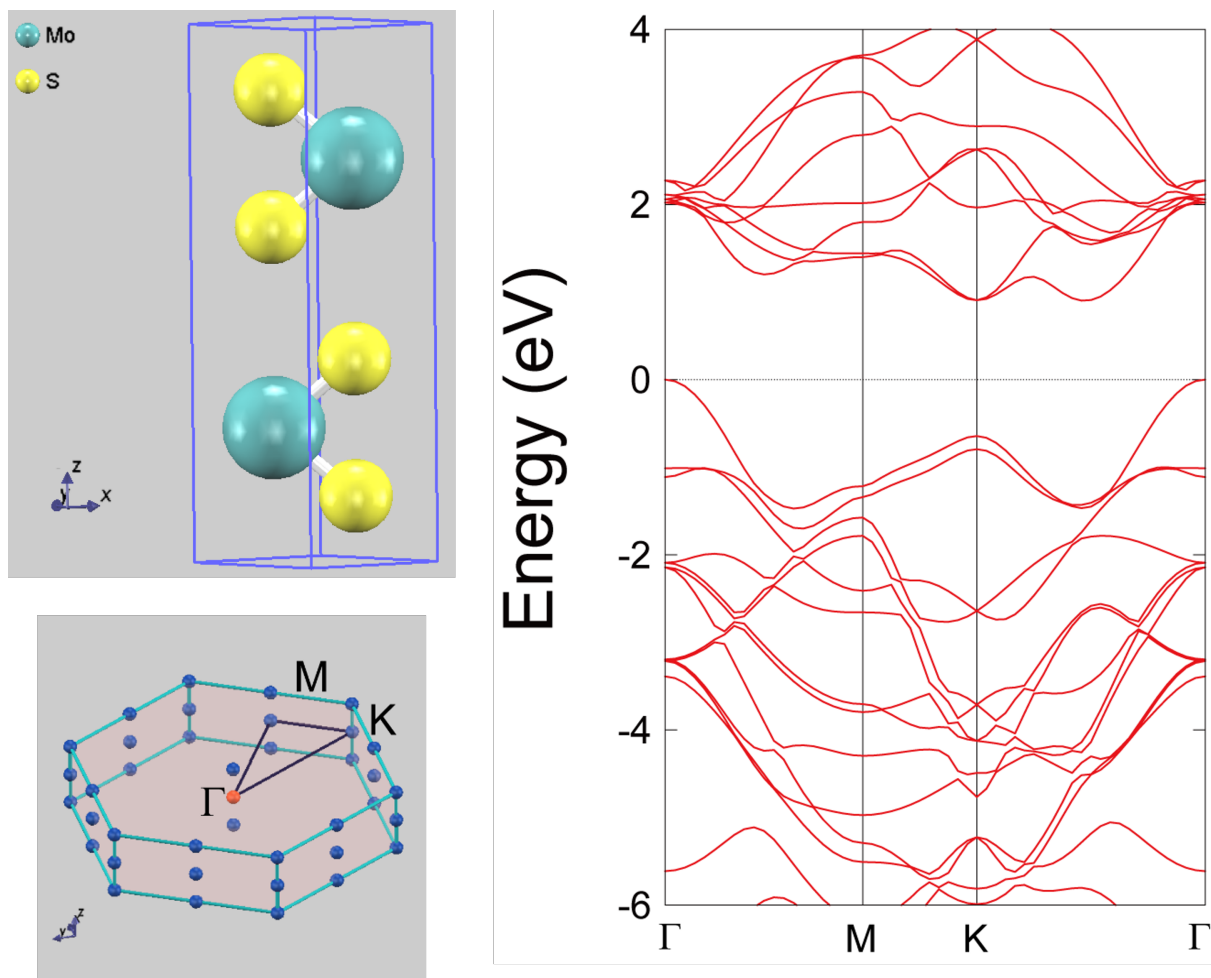


図 6.11: (左上) 2H-MoS<sub>2</sub> 基本格子の構造。(左下) ブリルアンゾーン及び対称点。(右) バンド分散。



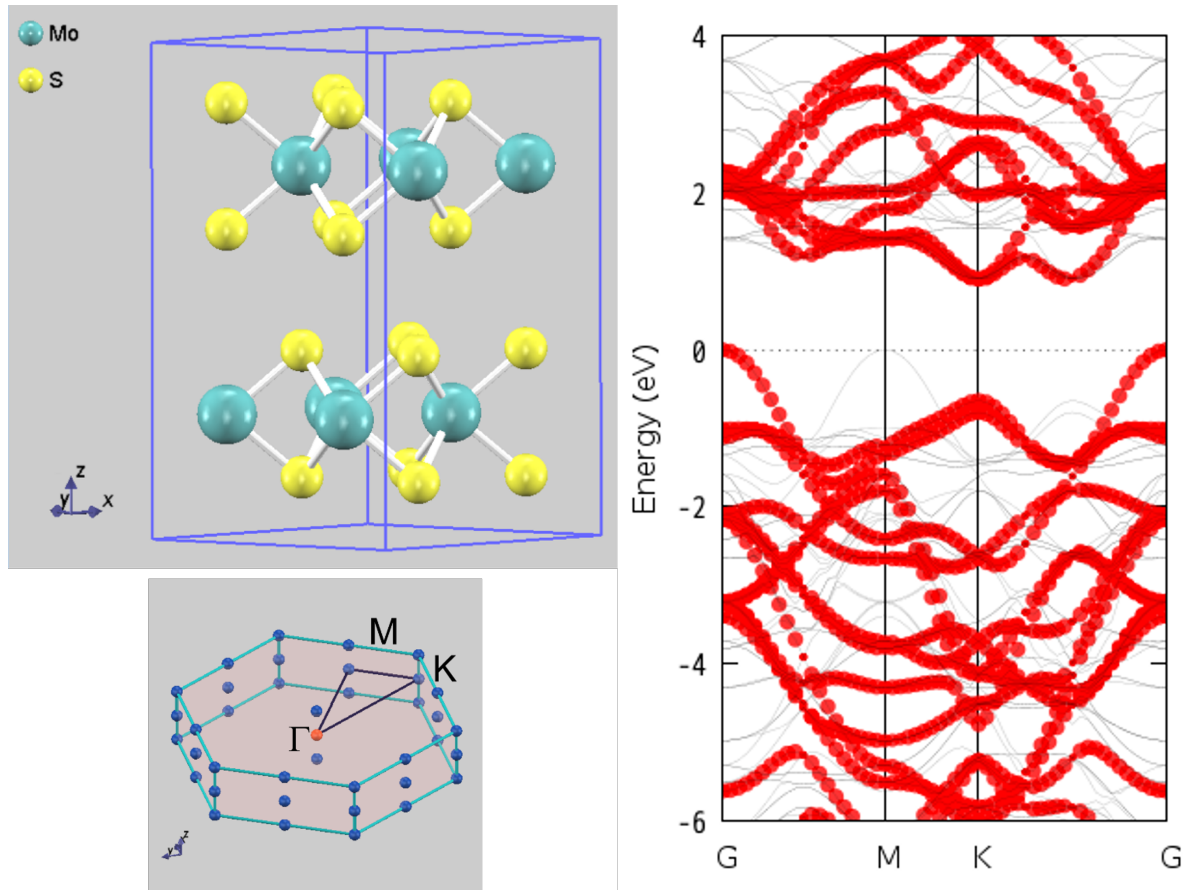


図 6.12: (左上) 図 6.11 を面内方向に 2 倍広げたスーパーセル。 (左下) 基本格子のブリルアンゾーン及び対称点。 (右) アンフォールドしたバンド分散。

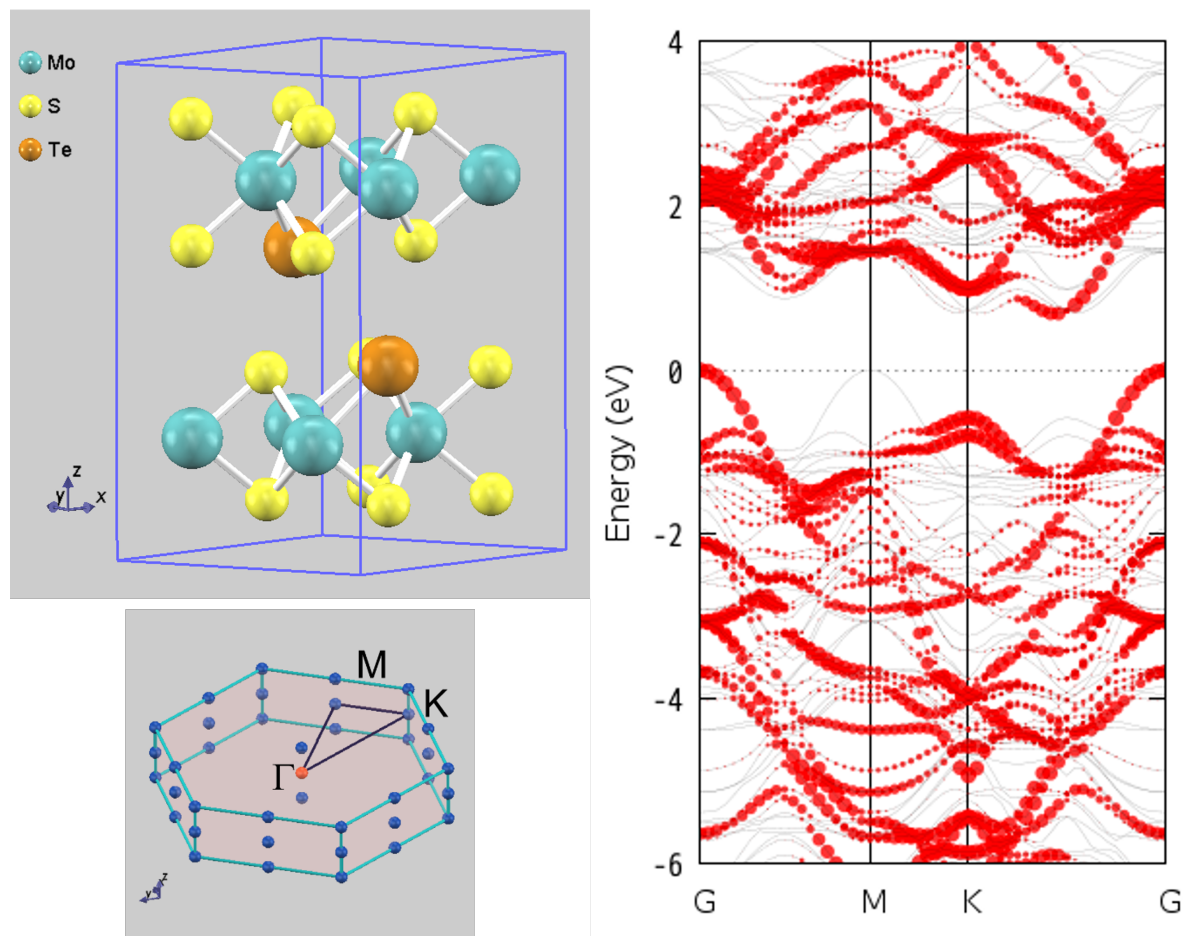


図 6.13: (左上) 図 5 - 26 の 2 個の S 原子を Te に置換したスーパーセル。(左下) 基本格子のブリルアンゾーン及び対称点。(右) アンフォールドしたバンド分散。

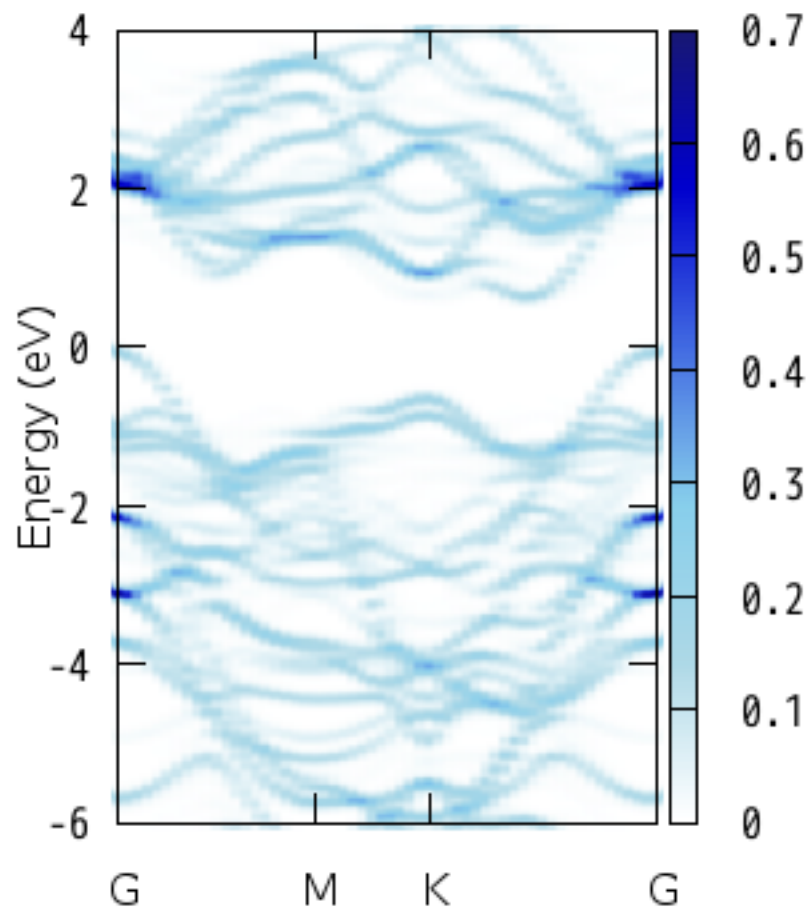


図 6.14: 図 6.13 と同じ系に対するスペクトル関数のプロット。

図 6.12 図 6.13 図 6.14 の生成に使用したコマンド

|   |
|---|
| スペクトル強度のプロット  |
| <code>band_unfold.pl nfenergy.data bandkpt.in nfband_spectr_wght.data<br/>-with_fermi -color -erange=-6,4 -print_format=png -with_dispersion</code> |
| スペクトル関数のプロット  |
| <code>band_unfold.pl -spectral_func nfenergy.data bandkpt.in nfband_spectr_wght.data<br/>-with_fermi -color -erange=-6,4 -print_format=png</code>   |

Ge ドープ Si

図 6.15 (左) に、Si ブラベー格子内の 8 原子のうち、2 原子を Ge 原子に置換した構造を示します。この構造に対して、Si 2 原子から成る基本格子のブリルアンゾーンを考え、対応するバンド分散を計算します。計算条件は以下のとおりです。なお、格子定数 ( $a = 5.543 \text{ \AA}$ ) 及び原子配置は、事前に最適化を行った値を使用しました。

Ge ドープ Si の計算における条件

|                |   |
|----------------|---|
| 波動関数カットオフ [Ry] | 25  |
| 電荷密度カットオフ [Ry] | 225   |
| k 点サンプリング      | SCF 計算 : Monk ( $4 \times 4 \times 4$ )     |
| 交換相関相互作用       | PAW-PBE                                     |
| 擬ポテンシャル        | Si_ggapbe_paw_02.pp,<br>Ge_ggapbe_paw_02.pp |

図 6.15 (右) に、アンフォールドしたバンド分散を示します。灰色の細線は全バンドの分散に対応し、各赤丸の半径はスペクトル強度に対応します。

図 6.15 作成に使用したコマンド

```
band_unfold.pl nfenergy.data bandkpt_fcc_xglux.in nfband_spectr_wght.data -with_fermi -print_  
→format=png -color -erange=-15,5 -with_dispersion
```

6.8 射影バンドアンフォールディング計算機能 (2024.01 以降)

6.8.1 概要

射影バンド機能では、各バンドにおける波動関数の、ユーザーが指定した原子軌道への射影成分を計算します。一方、バンドアンフォールディング機能では、スーパーセルで計算した波動関数の、基本格子の逆格子ベクトルの整数倍成分を抽出します。射影バンドアンフォールディング計算機能とは、両者を組み合わせて利用する計算機能です。射影バンドアンフォールディング機能では、バンドアンフォールディング機能と同様に、(スーパーセルの逆格子でなく) 基本格子に対応する逆格子ベクトルをもとに生成した k 点座標を用いてスペクトル強度が出力されます。そのため、バンドアンフォールディング機能と同じ band\_orbital\_proj.pl スクリプトによってスペクトル強度を描画することができます。

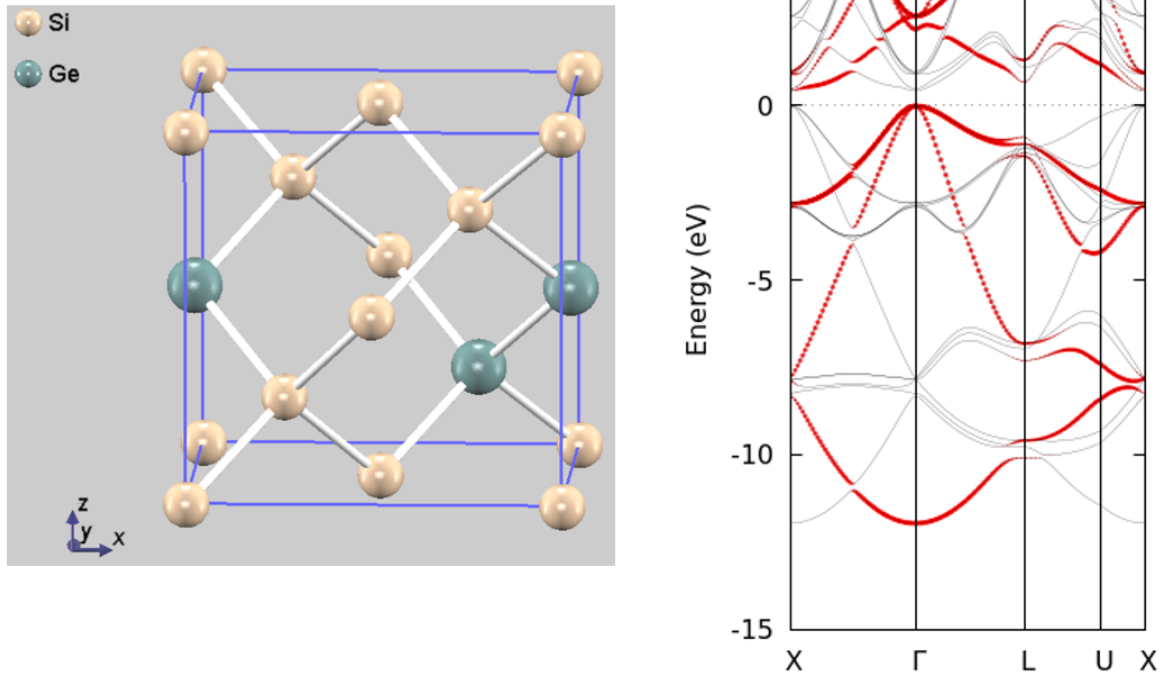


図 6.15: (左) Ge ドープ Si の構造。(右) アンフォールドしたバンド。

## 6.8.2 使い方

### 入力ファイル

射影バンドアンフォールディング計算機能を利用するためには、射影バンドの入力と、バンドアンフォールディングの入力 (以下の例でハイライトしている箇所) を列挙すればよいだけです。

```
accuracy{
  ksampling{
    method = file
  }
  projector_list{
    projectors{
      #tag  group radius l
      1      2.0    1
    }
  }
}
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag  element rx  ry  rz  proj_group
      Si   0.00  0.00  0.00
      Ge   0.25  0.25  0.25    1
    }
  }
  reference_cell{
    a_vector = 0.00  5.25  5.25
    b_vector = 5.25  0.00  5.25
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

        c_vector = 5.25 5.25 0.00
    }
}
postprocessing{
    band_unfolding{
        sw_band_unfolding = on
    }
    wf_orb_projection{
        sw_calc_wf_orb_projection = on
    }
}

```

なお、バンドアンフォールディング機能と同様、k 点座標は、reference\_cell の逆格子ベクトルのブリルアンゾーンの対称点に沿って生成しておいてください。

## 出力ファイル

filenames.data 内で F\_BAND\_SPECTR\_WGHT に割り当てたファイル (デフォルト: nfband\_spectr\_wght.data) にバンドアンフォールディングのスペクトル強度、F\_WFK\_ORB\_PROJ に割り当てたファイル (デフォルト: wfn\_orb\_proj.data) に、射影バンドアンフォールディングのスペクトル強度が出力されます。後者の出力形式は、射影バンド機能による出力と同じですが、k 点座標が reference\_cell に対応する逆格子ベクトルを単位とした値に変換されています。以下に、wfn\_orb\_proj.data の出力例を示します。

```

# Orbital Projection for bands

num_kpoints =      141
num_bands    =       40
nspin        =        1
num of orbitals =        6

population_diag_mode = 1

# Orbital Info.
  iorb  ia  l  m  tau  element  key
    1   4   1   1   1     Ge      0
(中略)
=====
ik =      1 (      0.000000000      0.500000000      0.500000000 )
    1   4   1   1   1 : iorb, ia, l, m, tau
      0.0000055229      0.0032036337      0.0033765015      0.0003999101
(後略)

```

## 6.8.3 例題

### Te ドープ 2H-MoS<sub>2</sub>

6.7.5 章において Te ドープ 2H-MoS<sub>2</sub> のバンドアンフォールディングの計算例がありますが、ここではさらに射影バンドを組み合わせた例を紹介します。入力ファイルは samples/dos\_band/PBAND\_Unfold/Te\_doped\_MoS2 以下にあります。scf ディレクトリーに SCF 計算用の入力データが、band に固定電荷計算用の入力データが格納されています。主な計算条件は下記の通り。

表 6.13: Te-doped MoS2 結晶 (24 原子) の計算条件

|                    | SCF 計算  | バンド計算  |
|--------------------|---|--|
| 平面波カット<br>オフ [Ry]  | 25  | 25   |
| 電荷密度カッ<br>トオフ [Ry] | 225   | 225  |
| k 点サンプリ<br>ング      | monk(2 × 2 × 1)   | 57 点   |
| バンド数               | 128   | 160  |
| 交換相関相互<br>作用       | GGAPBE PAW+D2   | GGAPBE PAW+D2  |
| 擬ポテンシャ<br>ル        | Mo_ggapbe_paw_us_02.pp,<br>S_ggapbe_paw_nc_01m.pp<br>Te_ggapbe_paw_us_02.pp | Mo_ggapbe_paw_us_02.pp<br>S_ggapbe_paw_nc_01m.pp<br>Te_ggapbe_paw_us_02.pp |
| プロジェクト             | --  | Te s p 軌道 (rcut=2.3 bohr)  |

scf ディレクトリーにおいて SCF 計算を行い、ついで band ディレクトリーにおいて固定電荷計算を実行すると結果を得ることができます。結果は、以下のようなコマンドによって可視化することができます。

コマンド (Te s 軌道)

```
band_orbital_proj.pl nfenergy.data bandkpt.in wfn_orb_proj.data -element=Te -il=0 -color -
→print_format=png -plot_style=2 -erange=-12,4 -circle_radius=0.7 -window_width=0.8 -
→outfile=contrib_Te_s.png
```

得られる png ファイル (Te s 軌道)

コマンド (Te p 軌道)

```
band_orbital_proj.pl nfenergy.data bandkpt.in wfn_orb_proj.data -element=Te -il=1 -color -
→print_format=png -plot_style=2 -erange=-12,4 -circle_radius=0.7 -window_width=0.8 -
→outfile=contrib_Te_p.png
```

得られる png ファイル (Te p 軌道)

## Ge ドープ Si

6.7.5 章において Ge ドープ Si 結晶のバンドアンフォールディングの計算例がありますが、ここではさらに射影バンドを組み合わせた例を紹介します。入力ファイルは samples/dos\_band/PBAND\_Unfold/Ge\_doped\_Si 以下にあります。scf ディレクトリーに SCF 計算用の入力データが、band に固定電荷計算用の入力データが格納されています。主な計算条件は下記の通り。

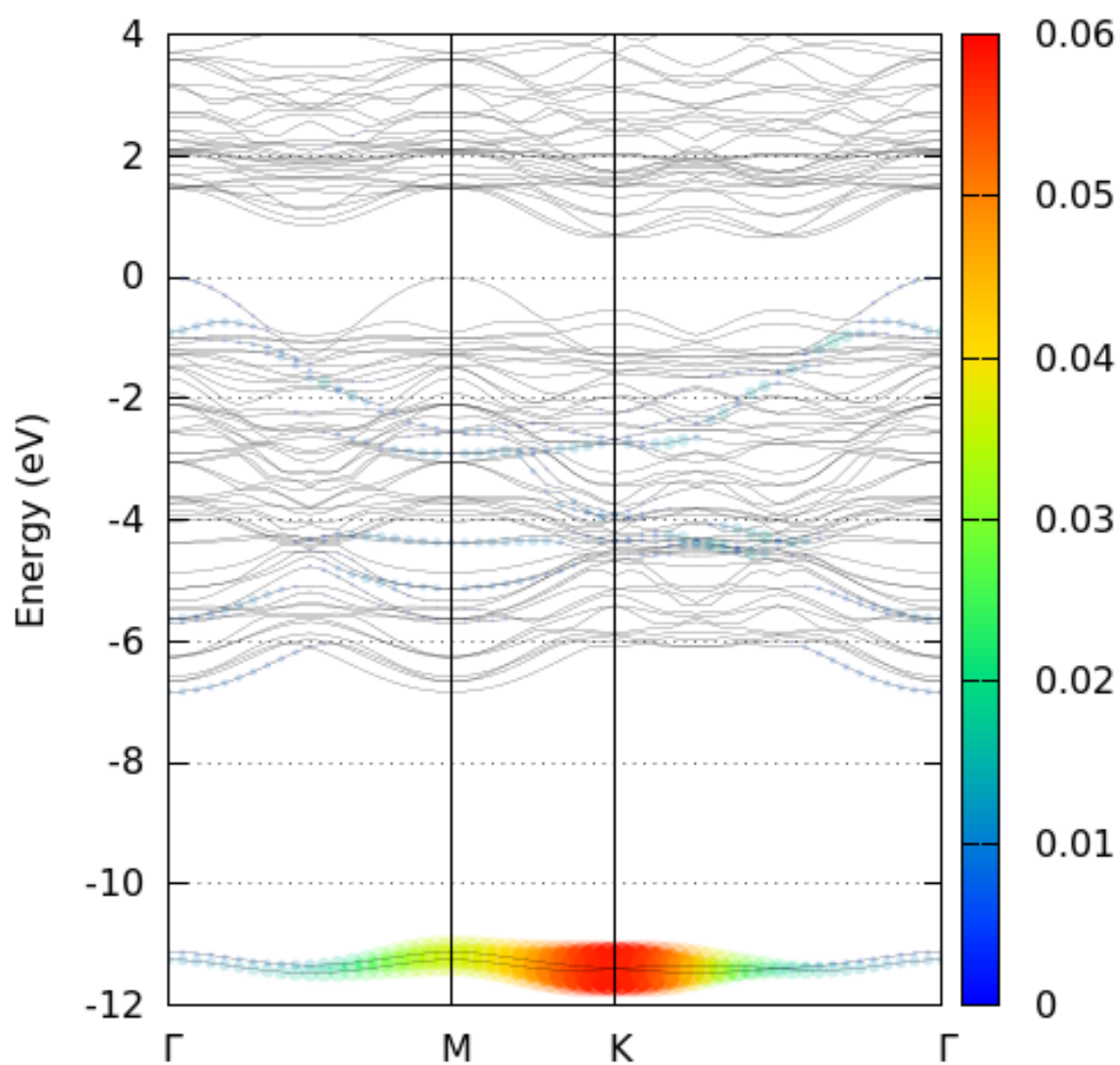


図 6.16: Te-doped MoS<sub>2</sub> 結晶の電子バンドにおける基本格子へのアンフォールディング。Te s 軌道成分を抽出。



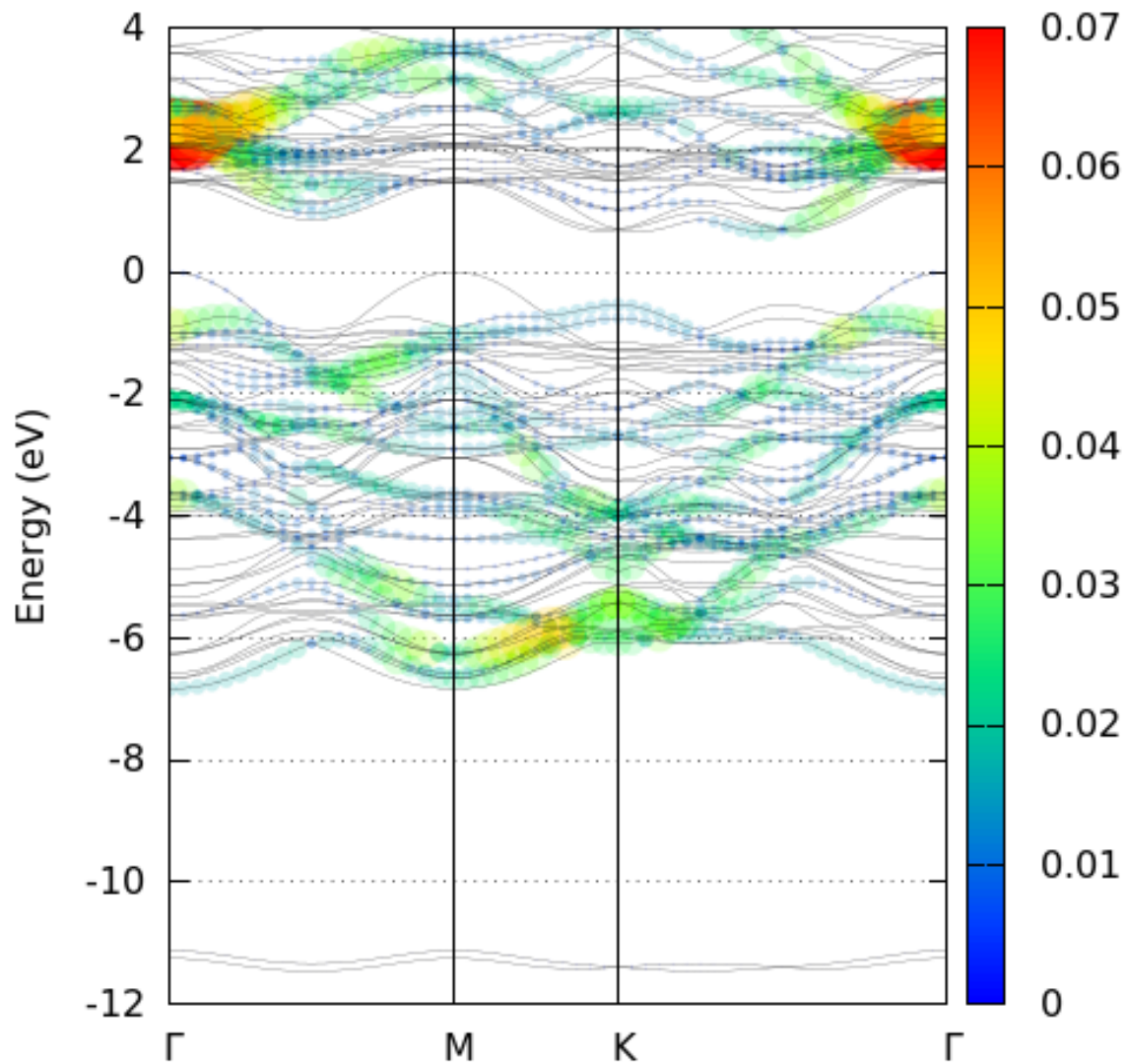


図 6.17: Te-doped MoS<sub>2</sub> 結晶の電子バンドにおける基本格子へのアンフォールディング。Te p 軌道成分を抽出。

表 6.14: Ge-doped Si 結晶 (8 原子) の計算条件

|                | SCF 計算  | バンド計算   |
|----------------|---|---|
| 平面波カットオフ [Ry]  | 25  | 25  |
| 電荷密度カットオフ [Ry] | 225   | 225   |
| k 点サンプリング      | monk(4 × 4 × 4)                                     | 141 点   |
| バンド数           | 24  | 40  |
| 交換相関相互作用       | GGAPBE PAW  | GGAPBE PAW  |
| 擬ポテンシャル        | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp,<br>Ge_ggapbe_paw_nc_01m.pp | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp,<br>Ge_ggapbe_paw_nc_01m.pp |
| プロジェクタ         | --  | Ge s p 軌道 (rcut=2.2 bohr)                           |

scf ディレクトリーにおいて SCF 計算を行い、ついで band ディレクトリーにおいて固定電荷計算を実行すると結果を得ることができます。結果は、以下のようなコマンドによって可視化することができます。

コマンド (Ge s 軌道)

```
band_orbital_proj.pl nfenergy.data bandkpt.in wfn_orb_proj.data -element=Ge -il=0 -color -
→print_format=png -plot_style=2 -erange=-15,5 -circle_radius=0.5 window_width=0.8 -
→outfile=contrib_Ge_s.png
```

得られる png ファイル (Ge s 軌道)

コマンド (Ge p 軌道)

```
band_orbital_proj.pl nfenergy.data bandkpt.in wfn_orb_proj.data -element=Ge -il=1 -color -
→print_format=png -plot_style=2 -erange=-15,5 -circle_radius=0.5 window_width=0.8 -
→outfile=contrib_Ge_p.png
```

得られる png ファイル (Ge p 軌道)

## 6.9 バルクの電子バンドの表面ブリルアンゾーンへの射影 (バージョン 2022.01 以降)

### 6.9.1 概要

通常、表面の電子バンドは、( $k_z=0$  を満たす) 対称点を結んだ k 点座標 ( $k_x, k_y$ ) に沿って計算を行います。バルクのバンドは、表面平行方向には上記と同じ ( $k_x, k_y$ )、垂直方向には  $[-0.5, 0.5]$  を幾つか ( $N_z$  個) に等分割した  $k_z$  で計算を行います。ただし、バルクモデルは、表面平行方向には表面モデルと同じ格子定数、また表面垂直方向に周期性をもった構造とします。

上記の要領で計算したバルクのバンドを表面ブリルアンゾーンに射影するには、各 ( $k_x, k_y$ ) におけるエネルギー準位がバンド数 ×  $N_z$  個あるものとして、nfenergy.data を加工するスクリプトを用います。また、表面のバンドの背景にバルクのバンドを描画するには、次のような操作を行います。すなわち、各 ( $k_x, k_y$ ) において、バルクのバンドエネルギー固有値  $n$  の  $-0.5 \leq k_z < 0.5$  における最小値  $e_{n,min}$  及び最大値  $e_{n,max}$  を算出し、 $e_{n,min}$  から  $e_{n,max}$  まで塗りつぶすように可視化します。なお、表面とバルクでは、エネルギー

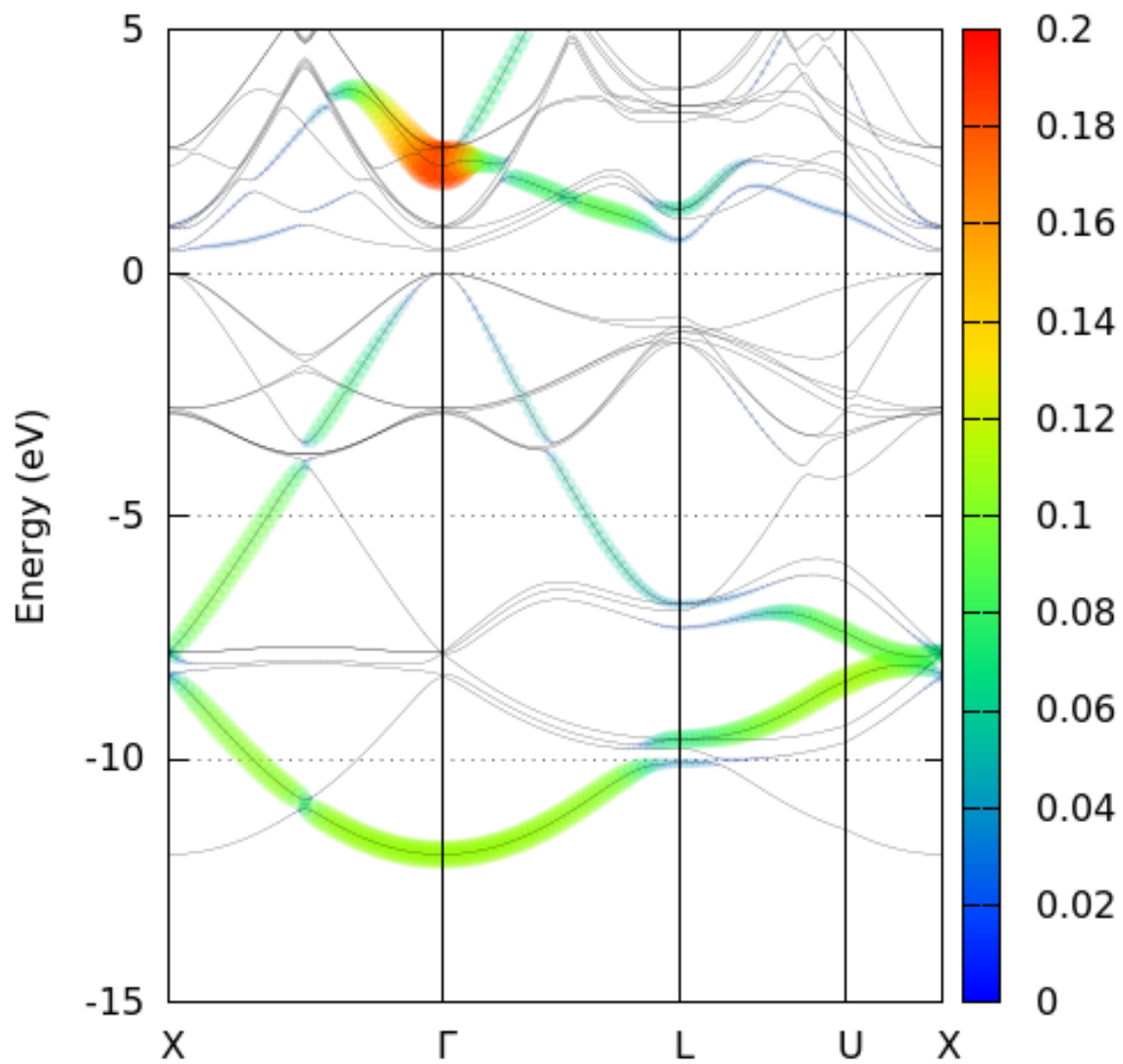


図 6.18: Ge-doped Si 結晶の電子バンドにおける基本格子へのアンフォールディング。Ge s 軌道成分を抽出。

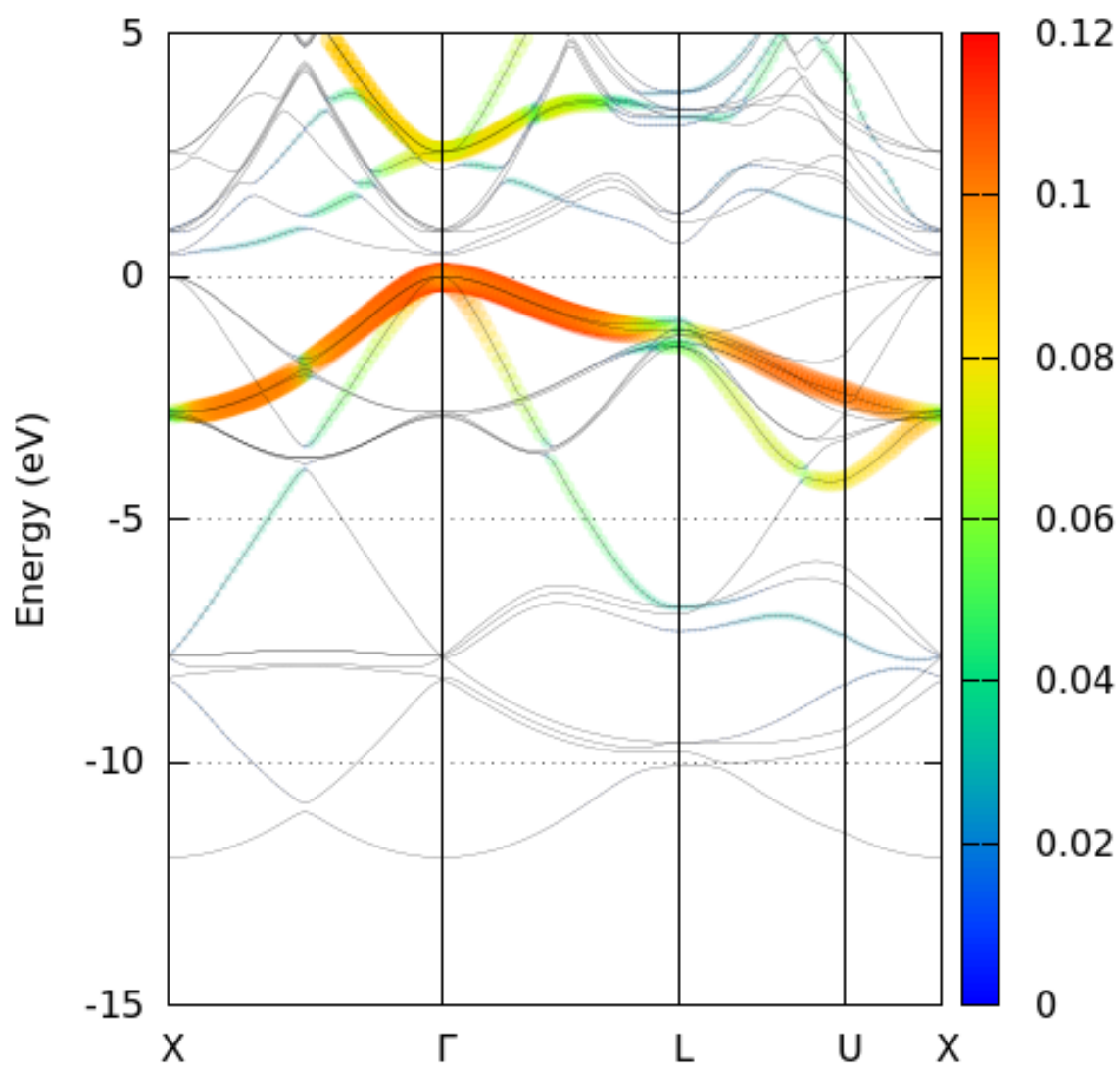


図 6.19: Ge-doped Si 結晶の電子バンドにおける基本格子へのアンフォールディング。Ge p 軌道成分を抽出。

の原点が異なる点に注意が必要です。この対策として、両者の SCF 計算の段階で、それぞれ原子平均ポテンシャルを算出しておきます。表面モデルの膜厚中心にある原子とバルクモデルの原子における平均ポテンシャルを比較し、両者の差をスクリプトの引数として与えます。

## 6.9.2 使い方

### k 点座標生成

k 点座標の生成方法を説明します。

表面ブリルアンゾーンに射影するバルクのバンド計算用 `bandkpt.in` はたとえば以下のように記述します。

```
0.01
0.6076 0.0000 0.0000
0.0000 0.8592 0.0000
0.0000 0.0000 0.8592
0 1 0 2 # X
0 0 0 1 # {/Symbol G}
1 0 0 2 # X'
```

この `bandkpt.in` ファイルに対して以下の要領で `band_kpoint.pl` を実行します。

```
band_kpoint.pl bandkpt.in -zdiv=N -zshift=0
```

このように実行すると各 (kx,ky) にて、[-0.5,0.5] の範囲で N 等分した kz 値を出力します。zshift > 0 の場合には、kz を 0.5/N だけシフトします。この操作によってたとえば以下のような内容の `kpoint.data` ファイルが得られます。

```
3650 3650
0.00000000000000000000 0.50000000000000000000 -0.50000000000000000000
0.00000000000000000000 0.50000000000000000000 -0.47999999999999998224
0.00000000000000000000 0.50000000000000000000 -0.46000000000000000000
(中略)
0.00000000000000000000 0.48809523809523808202 -0.50000000000000000000
0.00000000000000000000 0.48809523809523808202 -0.47999999999999998224
0.00000000000000000000 0.48809523809523808202 -0.46000000000000000000
(後略)
```

### 表面ブリルアンゾーンに射影したバルクのバンドの描画

バンド計算の結果を可視化するには `surface_projected_bulk_band.py` スクリプトを用います。以下のように利用することができます。

```
usage: surface_projected_bulk_band.py [-h]
[--e_range E_RANGE E_RANGE]
      [--e_inc E_INC] [--unit UNIT]
      [--plot_style PLOT_STYLE]
      [--cb_range CB_RANGE CB_RANGE]
      [--line_width LINE_WIDTH]
      [--window_scale WINDOW_SCALE WINDOW_SCALE]
      [--vertical] [--fig_format FIG_FORMAT]
      [--out_file OUT_FILE] [--force_normal]
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

[--with_fermi]
bulk_band_file kpt_file

```

bulk\_band\_file 及び kpt\_file は、最低限実行に必要なファイルで、それぞれバルクの `nfenergy.data` 及び `band-kpt.in` に対応します。上記で括弧内は省略可能なオプションで、その意味は以下のとおりです。

表 6.15: `surface_projected_bulk_band.py` のオプション: `name: surface_projected_band_table1`

| 引数                          | 意味  | デフォルト値          |
|-----------------------------|---|-----------------|
| <code>--e_range</code>      | 表示するエネルギー領域の最小値、最大値                             | なし              |
| <code>--e_inc</code>        | エネルギー領域のインクリメント                                 | なし              |
| <code>--unit</code>         | エネルギーの単位 (eV, Ry, Ha)                           | eV              |
| <code>--plot_style</code>   | バルクのバンドの描画法 (1,2) 1: 単色の線 2: カラーの線 (kz 値で色分け)   | 1               |
| <code>--cb_range</code>     | <code>plot_style = 2</code> における カラーの範囲の最小値、最大値 | なし              |
| <code>--line_width</code>   | 線の幅   | 1.0             |
| <code>--window_scale</code> | プロットする領域の幅、高さの スケール                             | 1.0 1.0         |
| <code>--vertical</code>     | <code>nspin=2</code> の場合、グラフを縦に並べる (引数は不要)      | False (横に並べる)   |
| <code>--fig_format</code>   | 可視化画像の形式 (png/eps)                              | eps             |
| <code>--out_file</code>     | (拡張子を除く) 出力ファイル名                                | energy_band     |
| <code>--force_normal</code> | 3 番目の逆格子ベクトルが表面に直行しない場合でも計算を進める (引数は不要)         | False (計算を停止する) |
| <code>--with_fermi</code>   | $E = 0.0$ eV に線を引く (引数は不要)                      | False (線を引かない)  |

バルクのバンド固有値は `--out_file` で指定したワードに、`_bulk.dat` を追加したファイルに出力されます。デフォルトのファイル名は、`energy_band_bulk.dat` です。なお、エネルギーの原点は、バルクのバンドの価電子帯上端です。以下に、バルクのバンドの `nspin=1` 及び `2` の場合の出力例を示します。

`nspin=1` の出力例

```

# dk[Bohr-1]      kz      energy[eV]
# 0.000000000    -0.500000000  -8.00986780
# 0.01022878    -0.500000000  -8.09960696
(中略)
# 0.000000000    -0.500000000  -8.00986374
# 0.01022878    -0.500000000  -8.09960676
(後略)

```

`nspin=2` の出力例

```

# dk[Bohr-1]      kz      energy[eV]
# up down
# 0.000000000    -0.500000000  -7.73061031  -7.73061031
# 0.01022878    -0.500000000  -7.82024116  -7.82024116
(中略)

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

0.00000000 -0.50000000 -7.73036492 -7.73036492
0.01022878 -0.50000000 -7.81770948 -7.81770948
(後略)

```

拡張子 `gnu` のファイルは `gnuplot` 用のファイルです。このファイルを `gnuplot` で `load` すると、`png` あるいは `eps` ファイルが生成されます。

## 表面バンドの背景へのバルクのバンドの描画

可視化には、`surface_projected_bulk_band.py` を使用します。

```

usage: surface_projected_bulk_band.py [-h]
[--e_range E_RANGE E_RANGE]
      [--e_inc E_INC] [--unit UNIT]
      [--plot_style PLOT_STYLE]
      [--cb_range CB_RANGE CB_RANGE]
      [--line_width LINE_WIDTH]
      [--window_scale WINDOW_SCALE WINDOW_SCALE]
      [--vertical] [--fig_format FIG_FORMAT]
      [--out_file OUT_FILE] [--force_normal]
      [--with_fermi]
      [--surf_band_file SURF_BAND_FILE]
      [--e_shift E_SHIFT]
      [--ndiv_erange_map NDIV_ERANGE_MAP]
      [--broadening_width_map BROADENING_WIDTH_MAP]
      [--spin_sum_map]
      bulk_band_file kpt_file

```

`--surf_band_file` から `spin_sum_map` は表面バンドの背景にバルクバンドを描画する場合に特有のオプションです。その意味は下記の通り。

表 6.16: `surface_projected_bulk_band.py` のオプション: name: `surface_projected_band_table2`

| 引数                              | 意味   | デフォルト値            |
|---------------------------------|--|-------------------|
| <code>--surf_band_file</code>   | 表面バンドのファイル名  | なし                |
| <code>--e_shift</code>          | 表面とバルクのエネルギー原点の差。単位は <code>--unit</code> と合わせる。                    | 0.0               |
| <code>--ndiv_erange_map</code>  | バルクのバンドを背景に示す際に スペクトルを計算するためのエネルギー軸の分割数                            | なし                |
| <code>--broadening_width</code> | バルクのバンドを背景に示す際に スペクトルをなまらせる幅 (エネルギー軸の分解能を単位とする)                    | 5                 |
| <code>--spin_sum_map</code>     | <code>nspin=2</code> で得られたバルクのバンドを背景に表示する際に 両スピンの寄与を合算して表示 (引数は不要) | False (合算せず個別に表示) |

たとえば以下のように実行します。

```

python3 surface_projected_bulk_band.py
nfenergy.data bandkpt.in --e_range -2 2 --e_inc 0.5 --unit eV
--fig_format png
--surf_band_file ../../surf/bands/nfenergy.data --e_shift -2.86 --with_fermi

```

なお、`--surf_band_file` を用いた場合には、`plot_style` の指定は無効になります。

バルクのバンド固有値は `--out_file` で指定したワードに、`_bulk.dat` を追加したファイルに出力されます。デフォルトのファイル名は、`energy_band_bulk.dat` です。ファイルの形式は、上述の場合と同様である。なお、エネルギーの原点は、前節と異なり、表面バンドの価電子帯上端である点に注意が必要です。

また、表面バンドの固有値は、“`--out_file` で指定したワードに、`_surf.dat` を追加したファイルに出力されます。デフォルトのファイル名は、`energy_band_surf.dat` です。エネルギーの原点は、表面バンドの価電子帯上端です。以下に、表面のバンドの `nspin=1` 及び `2` の場合の出力例を示します。

`nspin=1` の出力例

|      |            |             |
|------|------------|-------------|
| #    | dk[Bohr-1] | energy[eV]  |
|      | 0.00000000 | -9.74658845 |
|      | 0.01022878 | -9.83170582 |
| (中略) |            |             |
|      | 0.00000000 | -9.74658830 |
|      | 0.01022878 | -9.73615395 |
| (後略) |            |             |

`nspin=2` の出力例

| #    | dk[Bohr-1] | energy[eV]  |             |
|------|------------|-------------|-------------|
| #    |            | up          | down        |
|      | 0.00000000 | -9.74657752 | -9.74657731 |
|      | 0.01022878 | -9.83169359 | -9.83169340 |
| (中略) |            |             |             |
|      | 0.00000000 | -9.74657739 | -9.74657718 |
|      | 0.01022878 | -9.73649436 | -9.73649496 |
| (後略) |            |             |             |

拡張子 `gnu` のファイルは `gnuplot` 用のファイルです。このファイルを `gnuplot` で `load` すると、`png` あるいは `eps` ファイルが生成されます。

### 6.9.3 計算例

計算例を紹介します。入力ファイルは `samples/dos_band/Si110-H` 以下に配置されています。

#### 表面ブリルアンゾーンに射影したバルクのバンド

表面ブリルアンゾーンにバルクのバンドを射影する計算例を紹介します。用いた系は `Si` のバルクです。入力ファイルは `samples/dos_band/Si110-H/bulk` の `scf` および `band` 以下にあります。格子定数は事前に作成した `H` 終端 `Si(110)` 表面と同じ格子定数になるようにしました。ここでは、`(110)` 面に平行な表面ブリルアンゾーンをとり、これにバルクのバンドを射影した計算を行います。計算条件は次に示す通り。



表 6.17: Si バルクの計算条件

| name                               |   |
|------------------------------------|---|
| sur-                               |   |
| face_projected_band_example_table1 |   |
| 平面波カットオフ [Ry]                      | 25.0  |
| 電荷密度カットオフ [Ry]                     | 225.0   |
| k 点サンプリング                          | monk (4 × 4 × 6)  |
| 交換相関相互作用                           | GGAPBE, PAW   |
| SCF 収束条件 [Ha/atom]                 | 1.0E-8  |
| 擬ポテンシャル                            | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp   |
| 格子定数 [ ,deg.]                      | a = 5.4726, b = 3.8697, c = 3.8697, alpha = 90, beta = 90, gamma = 90 |

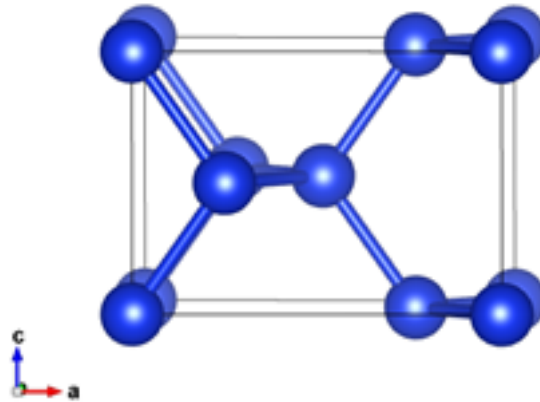


図 6.20: 用いたバルク Si 結晶

k 点生成に使用した bandkpt.in およびコマンドは下記の通り。

bandkpt.in ファイル

```
0.01
0.6076 0.0000 0.0000
0.0000 0.8592 0.0000
0.0000 0.0000 0.8592
0 1 0 2 # X
0 0 1 # {/Symbol G}
1 0 0 2 # X'
```

コマンド

```
band_kpoint.pl bandkpt.in -zdiv=50 -zshift=0
```

以下に、可視化コマンドと得られた図を示します。

可視化コマンド

```
python3 surface_projected_bulk_band.py nfenergy.data bandkpt.in
--e_range -2 2 --e_inc 0.5 --fig_format png --plot_style 1
```

得られるバンド図

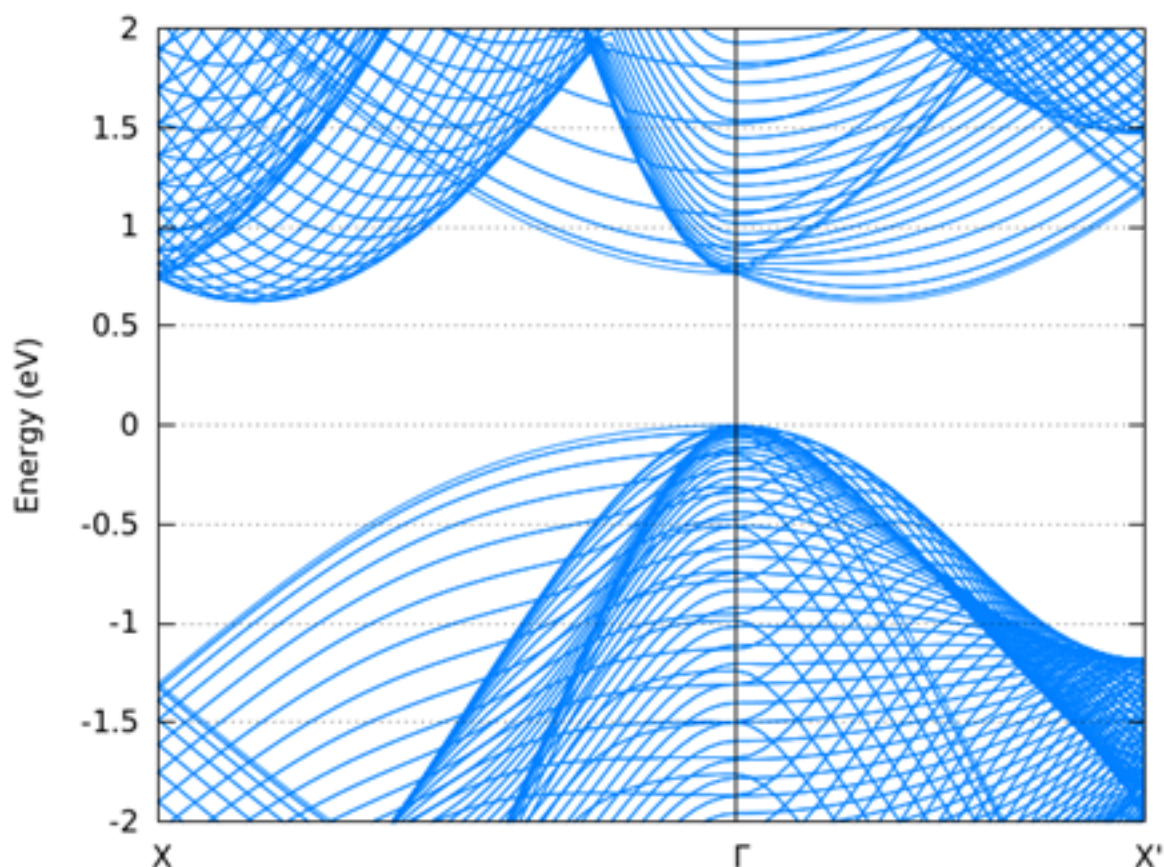


図 6.21: Si バルクのバンドの [110] 方向に垂直なブリルアンゾーンへの射影。その 1。

可視化コマンド

```
python3 surface_projected_bulk_band.py nfenergy.data bandkpt.in
--e_range -2 2 --e_inc 0.5 --fig_format png --plot_style 2
--window_scale 0.8 1.0 --line_width 2 --with_fermi
```

得られるバンド図

表面バンドの背景へのバルクのバンドの描画

ここでは、H 終端 Si(110) 表面のバンドを計算し、さらに背景に前節で紹介した Si バルクのバンドを描画します。入力ファイルは samples/dos\_band/Si110-H/surf 以下の scf および band 以下に配置されています。計算条件や原子配置は次に示す通り。

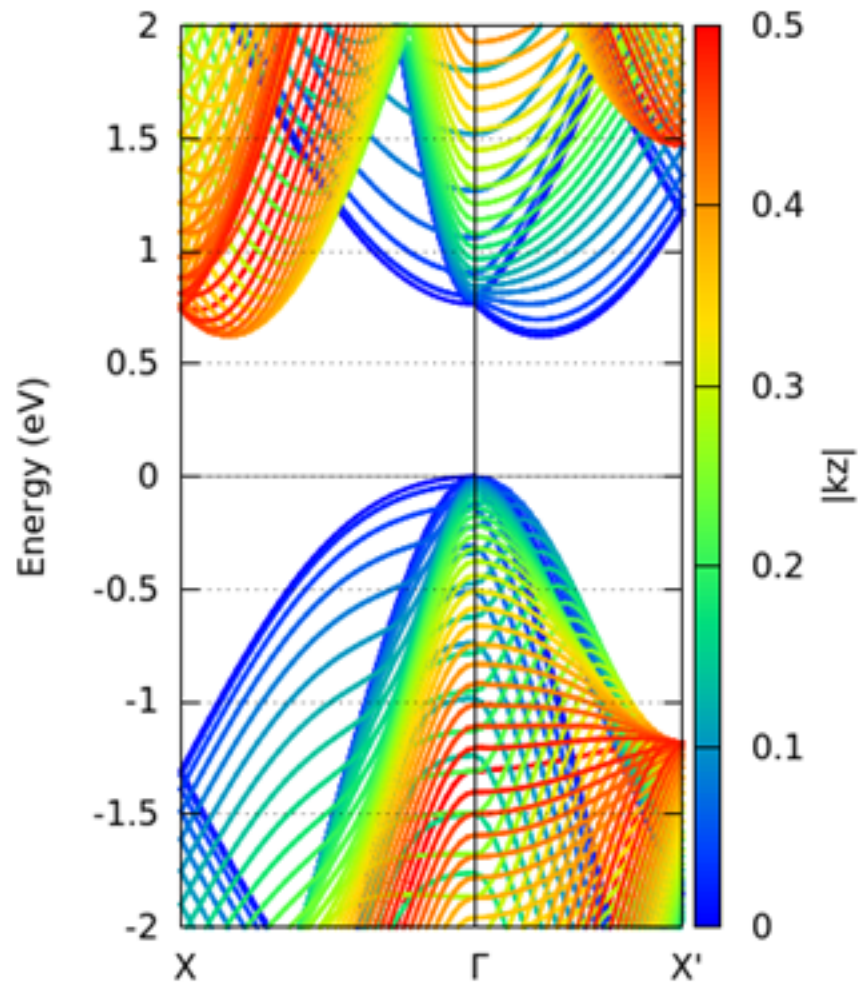


図 6.22: Si バルクのバンドの [110] 方向に垂直なブリルアンゾーンへの射影。その 2。

表 6.18: H 終端 Si(110) 表面のバンド計算条件

| name                                   |  |
|--|--|
| sur-face_projected_band_example_table2 |  |
| 平面波カットオフ [Ry]                          | 25.0   |
| 電荷密度カットオフ [Ry]                         | 225.0  |
| k 点サンプリング                              | monk (4 × 4 × 1)   |
| 交換相関相互作用                               | GGAPBE, PAW  |
| SCF 収束条件 [Ha/atom]                     | 1.0E-8   |
| 擬ポテンシャル                                | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp,<br>H_ggapbe_paw_nc_01m.pp                     |
| Si 原子層                                 | 15   |
| 格子定数 [ , deg.] (真空層含む)                 | a = 5.4726, b = 3.8697, c = 45.0000, alpha = 90, beta = 90, gamma = 90 |

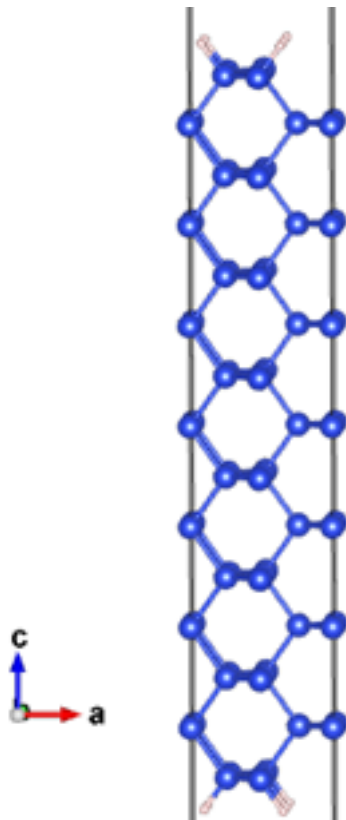


図 6.23: H 終端 Si(110) 表面の原子配置

k 点生成に使用した bandkpt.in およびコマンドは下記の通り。

bandkpt.in ファイル

```
0.01
0.6076 0.0000 0.0000
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

0.0000 0.8592 0.0000
0.0000 0.0000 0.0831
0 1 0 2 # X
0 0 0 1 # {/Symbol G}
1 0 0 2 # X'

```

## コマンド

```
band_kpoint.pl bandkpt.in
```

以下に、可視化コマンドと得られた図を示します。なお、`e_shift` 値は、SCF 計算における `potential_on_atoms.data` 記載の値から判断しました ( Si バルク: -5.866908 eV、H 終端 Si(110) 表面の膜厚中央の値: -8.435574 eV の差 )。

## 可視化コマンド

```

python3 surface_projected_bulk_band.py nfenergy.data.bulk bandkpt.in
--e_range -2 2 --e_inc 0.5 --fig_format png
--surf_band_file nfenergy.data --e_shift -2.56867
( 現在のフォルダは、表面のバンド計算を行ったフォルダとします。nfenergy.data.bulk は、別のフォルダにある bulk の nfenergy.data を指します。 )

```

## 得られるバンド図

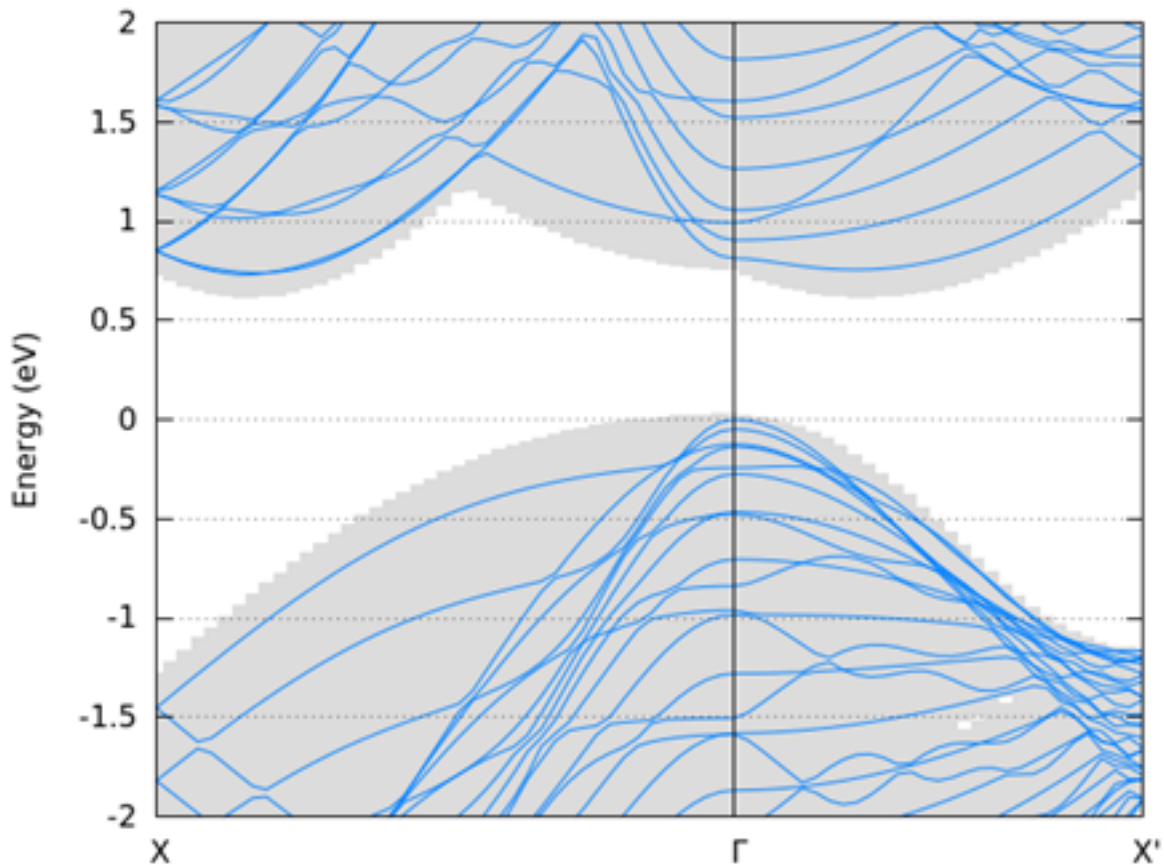


図 6.24: H 終端 Si(110) 表面のバンド (青線)。灰色の領域は、バルクのバンドを射影したものに对应する。



## 第7章 高度な電子状態計算

### 7.1 PAW 法による計算

#### 7.1.1 機能の概要

PAW 法 [Blochl94] [Kresse99] とは、projector-augmented wave 法の略称です。ウルトラソフト擬ポテンシャル法と深い関係のある計算手法ですが、ウルトラソフト擬ポテンシャル法と比較すると、特に磁性を考慮する場合や電荷移動の大きな系において高精度な計算が行えるとされている計算手法です。ここでは、PAW 法による計算を PHASE で実行する方法を説明します。

#### 7.1.2 入力パラメータ、計算の実行方法

PAW 法を利用するためには、PAW ポテンシャルを利用する必要があります。PAW ポテンシャルは、擬ポテンシャル格納ディレクトリーに

```
元素名_ggapbe_paw_us.pp
元素名_ggapbe_paw_nc.pp
```

というファイル名で存在します。通常のノルム保存およびウルトラソフトポテンシャルと同様、file\_names.data ファイルにおいて F\_POT 識別子で対応する元素名のファイルを指定します。さらに、以下のように paw を利用するような指定を入力ファイルに記述します。

PAW ポテンシャルを指定しても、デフォルトの状態では PAW の計算は行われません。PAW 法の計算を行うには、入力ファイルの accuracy ブロックで変数 paw を定義し、その値を on にする必要があります。

```
accuracy{
    paw = on
}
```

PAW 法の場合、欠損電荷の扱い方を変更することによって収束性を向上させることができる場合があります。以下の設定を 施すことにより、多くの場合収束が加速されます。

```
charge_mixing{
    ...
    sw_mix_charge_hardpart = on
}
```

固定電荷の計算を行う場合、さらに file\_names.data に F\_CNTN\_BIN\_PAW 識別子を利用して PAW 計算用のデータを指定し、読み込ませる必要があります。このファイルの既定のファイル名は continue\_bin\_paw.data です。たとえば SCF 計算を行ったディレクトリが 1 階層上のディレクトリだった場合、下記のような記述が必要です。

```
&fnames
...
...
F_CNTN_BIN_PAW='../continue_bin_paw.data'
/
```

### 7.1.3 計算例：体心立方構造クロム

PAW 法を利用した計算例として、体心立方構造クロムの格子定数の計算例を紹介します。クロムは、ウルトラソフト擬ポテンシャルで計算すると格子定数が過大評価され、また体積弾性率が過小評価されます。この点がどのように改善されるか確認します。

計算に利用したデータは、samples/paw\_Cr にあります。samples/paw\_Cr には、以下のファイルとディレクトリがあります。

```
paw/
us/
```

ディレクトリ paw に PAW 用の入力データが、us にウルトラソフト用の入力データが格納されています。さらに paw, us の各ディレクトリにも次のファイルとディレクトリがあります。

```
vol20/
vol21/
.....
```

vol20, vol21, ... はそれぞれ体積  $20\text{\AA}^3$ ,  $21\text{\AA}^3$ , ... の入力データに対応します。

paw, us ディレクトリー以下のサブディレクトリーの入力ファイルはほとんど違いはありませんが、以下のように accuracy ブロックにおける指定が異なります。

```
accuracy{
  paw = on (ディレクトリー paw の下のファイルの場合)
}
accuracy{
  paw = off (ディレクトリー us の下のファイルの場合)
}
```

計算の結果得られた EV 曲線を 図 7.1 に示します。一見して明らかなように、PAW 法と US 法とでは異なる EV 曲線が得られます。さらに、この EV 曲線をもとに格子定数、体積弾性率、凝集エネルギーをもとめた結果を実測値とともに 表 7.1 にまとめました。PAW 法は格子定数、体積弾性率が US 法よりも改善している（実験値との一致がよい）ことが分かります。

表 7.1: PAW 法および US 法によってもとめた格子定数、体積弾性率、凝集エネルギー

|                | US    | PAW   | 実測    |
|----------------|-------|-------|-------|
| a ( )          | 2.994 | 2.886 | 2.88  |
| B (GPa)        | 89.2  | 150.5 | 190.1 |
| Ecoh (eV/atom) | 4.01  | 3.065 | 4.10  |



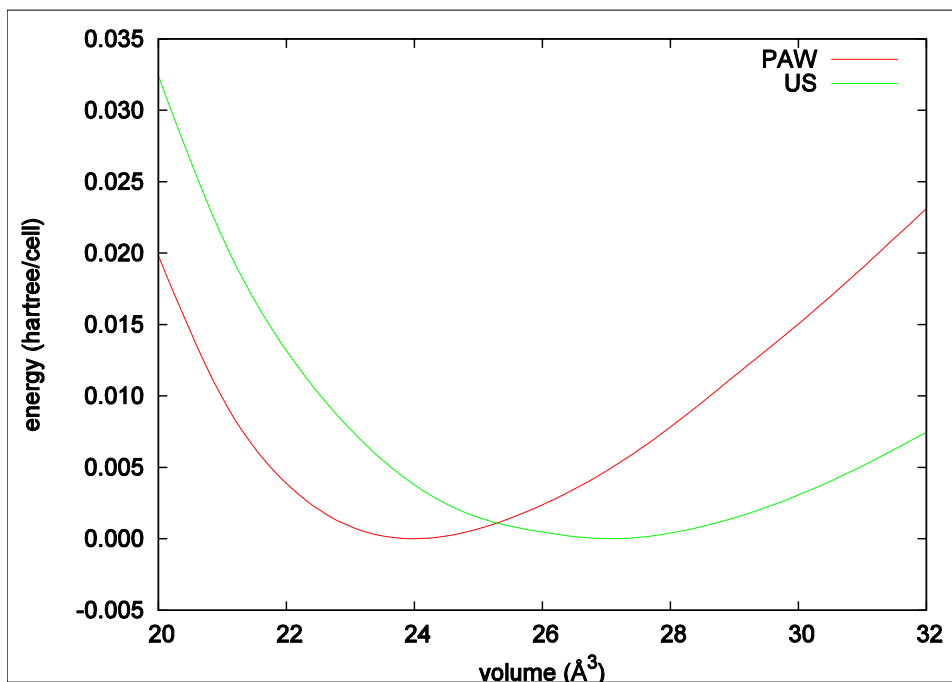


図 7.1: クロムの EV 曲線。赤線が PAW の結果、緑線が US の結果。各手法で得られた最も低いエネルギーをエネルギーの原点としている。

#### 7.1.4 PAW 法の精度を向上させる方法

PAW 法で実施される球面積分は、デフォルトでは球面調和関数を利用した近似による高速化がなされます。この積分を、近似をせずに計算するオプションも用意されています。入力パラメーターファイルに以下のような記述を加えるとこのオプションを利用することができます。

```
paw_one_center_integral{
  element_list{
    #tag element surface_integral_method
    Fe gl
    O gl
  }
}
```

この例では、Fe と O という二種類の元素が定義されていることを仮定しました。利用する場合元素数分定義する必要があります。

この方法を使うと交換相関相互作用の処理時間が長くなってしまいますが、精度が向上し（数値的により厳密に解けるようになり）、SCF 計算の収束性が向上する場合があります。

### 7.1.5 PAW 法で有効な計算機能一覧

PAW 法で利用可能な機能です。

- 全エネルギー
- 対称性
- スピン分極
- 構造最適化
- 全電荷密度・部分電荷密度の出力
- 各種状態密度の計算
- バンド構造
- ストレステンソルの計算
- 仕事関数
- 振動解析
- 分子動力学
- DFT+U
- ESM 法
- 拘束条件付きダイナミクス
- メタダイナミクス
- NEB
- 単位胞最適化
- ノンコリニア磁性
- スピン軌道相互作用
- UVSOR-Epsilon の各機能
- UVSOR-Berry-Phonon の各機能

## 7.2 DFT+U 法

### 7.2.1 機能の概要

PHASE は、密度汎関数理論に基づき、ほとんどの物質の電子状態を高精度に計算することができますが、強相関電子系に対しては不正確な電子状態を与えることがあります。この原因として、密度汎関数法を適用する際に導入した局所密度近似の限界が知られています。この欠点を補う手段として、PHASE は LDA+U 法または DFT+U 法を実装しています。これは、局在電子間の斥力相互作用をオンサイトクーロン相互作用として取り込む手法です。

DFT+U 法にはいくつかの方法がありますが、PHASE では単純化された回転不変モデルを採用しています [Liechtenstein95]。このモデルでは、DFT+U のエネルギー汎関数 ( $E_{\text{DFT}+U}$ ) は、局所密度近似のエネルギー汎関数 ( $E_{\text{DFT}}$ ) と " +U " による補正エネルギー項の和として表されます。(後者の補正項は、ハバード補正項とも呼ばれます。) また、ハバード補正項は、各サイトにて計算された占有行列  $\rho$  の関数です。

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{I,m,\sigma} \left\{ \rho_{m,m}^I - \sum_{m'} \rho_{m,m'}^I \rho_{m',m}^I \right\}$$

ここで、 $I$ 、 $m(m')$ 、及び  $\sigma$  は、原子サイト、磁気量子数、及びスピン指標に対応します。 $U_{\text{eff}}$  は、有効的クーロン相互作用の大きさです。

占有行列は、局在軌道（原子軌道）に電子波動関数を射影することにより計算します。

$$\rho_{m,m'}^I = \sum_{k,n} f_{kn}^{\sigma} \langle \Psi_{kn}^{\sigma} | \phi_m^I \rangle \langle \phi_{m'}^I | \Psi_{kn}^{\sigma} \rangle$$

ここで、 $k$  及び  $n$  は、それぞれ波数ベクトル及びバンド指標です。また、 $f_{kn}^{\sigma}$  は電子状態  $kn$  の占有数です。

ハバード補正は、局在した軌道の縮退したエネルギー準位の分裂をもたらします。特に、軌道が完全に占有（非占有）の場合、そのエネルギー準位は  $\frac{U_{\text{eff}}}{2}$  だけ低下（上昇）します。なお、 $U_{\text{eff}}$  の値は、実験に一致するように取るか、或いは文献値をもとに決めます。

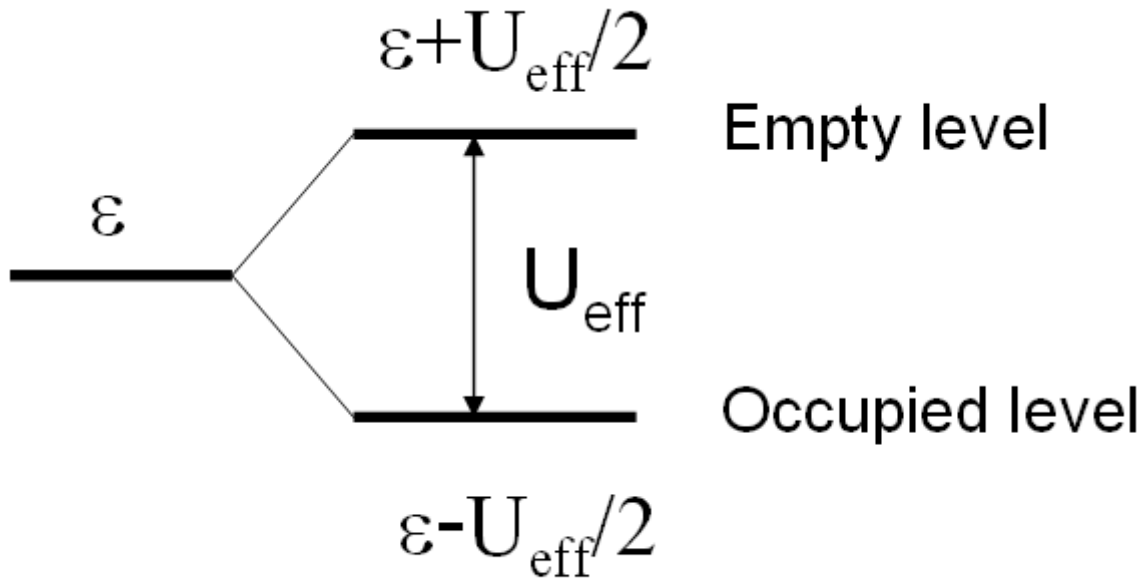


図 7.2: ハバード補正による軌道エネルギーの変化

バージョン 2020.01 以降：

Around Mean Field (AMF) として、文献 [Petukhov03] の手法が利用できます。この定式化では、軌道角運動量の軌道に DFT+U を適用する場合、ハバードエネルギーは

$$E_{\text{HUB}} = -\frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \text{Tr}(\Delta\rho^{\sigma} \cdot \Delta\rho^{\sigma}),$$

$$\Delta\rho_{m,m'}^{\sigma} = \rho_{m,m'}^{\sigma} - \frac{1}{2l+1} \text{Tr}(\rho^{\sigma}) \delta_{m,m'}$$

で表されます。ここで、 $\rho_{m,m'}^\sigma$  は DFT+U 法で評価する占有行列です。また、ハバードポテンシャルは、

$$V_{m,m'}^\sigma = -U_{\text{eff}} \Delta \rho_{m,m'}^\sigma$$

です。

## 7.2.2 入力パラメータ

DFT+U 法を使用するには、以下の手順が必要です。始めに、accuracy ブロック内に hubbard ブロックと projector\_list ブロックを書き加えます。前者では有効クーロン相互作用エネルギーの値 (ueff) を指定します。なお、sw\_hubbard=on は、ハバード補正を行うことを宣言するために記述します。後者では、占有行列の計算で使用する原子軌道の有効半径を指定します。no はプロジェクター番号、group はプロジェクターのグループ番号、radius は有効原子半径、l は方位量子数です。hubbard ブロックで指定したプロジェクター番号は、projector\_list ブロックで指定したプロジェクター番号に対応することにご留意ください。

```
accuracy{
  ...
  hubbard{
    sw_hubbard = on
    projectors{
      #units eV
      #tag no ueff
      1 10.0
    }
  }
  projector_list{
    projectors{
      #tag no group radius l
      1 1 2.75 2
    }
  }
  ...
}
```

次に、structure ブロックにて、ハバード補正を適用する原子を指定します。proj\_group で指定する番号は、accuracy ブロックで定義したプロジェクター番号に対応しています。ハバード補正を行わない原子には、proj\_group として 0 を割り当てます。なお、異種元素に対して、同一の proj\_group 値を割り当てることは出来ません。

```
structure{
  ...
  atom_list{
    coordinate_system = internal
    atoms{
      !#default mobile=no
      !#tag rx ry rz element proj_group
      0.0 0.0 0.0 Sr 0
      0.5 0.5 0.5 Ti 1
      0.0 0.5 0.5 O 0
      0.5 0.0 0.5 O 0
      0.5 0.5 0.0 O 0
    }
  }
  ...
}
```

DFT+U 法による計算は、しばしば局所極小へ電子状態が収束してしまいます。異なる波動関数ソルバーや電荷密度ミキサーによる計算を複数回行い、このような状況に陥っていないことを確認することを推奨します。

初期の占有行列の設定が不適切な場合、収束しづらかったり局所極小の電子状態へ至ってしまう場合があります。このようなことを避けるため、占有行列データファイル（後述の occmat.data ファイル）を介して初期占有行列を手動で指定することも可能です。occmat.data ファイルを用意し、入力パラメータファイルに以下のような記述を行います。

```
accuracy{
  ...
  hubbard{
    initial_occmat = file
  }
  ...
}
```

occmat.data ファイルの書き方については、次節で説明します。

バージョン 2020.01 以降：

DFT+U (AMF) 計算機能を利用するには、hubbard ブロックで、dftu\_type = AMF と指定します。

AMF による DFT+U 計算の入力例

```
accuracy{
  hubbard{
    sw_hubbard = on
    dftu_type = AMF
  }
}
```

### 7.2.3 計算結果の出力

phase を実行します。

全エネルギーの出力とその成分の出力のあとにハバードエネルギー (HE) とハバードポテンシャルエネルギー (HP) が追加で出力されます。

```
TOTAL ENERGY FOR      2 -TH ITER=   -79.756461901287   edel =    0.482992D+01
KI=    45.2522902 HA=    125.6089055 XC=    -43.2979227 LO=   -147.0597534
NL=    19.3280980 EW=   -92.0686823 PC=    12.2272681 EN=    0.0000000
HE=    0.2533348 HP=    0.6709743
```

また、ハバード補正を行った原子上の占有行列の各要素が出力されます。is はスピンの番号、ia は原子の番号、l は方位量子数を意味します。なお、占有行列の次元は  $(2l+1) \times (2l+1)$  です。この行列の  $(m, m')$  成分は、磁気量子数  $m$  及び  $m'$  ( $-l \leq m, m' \leq l$ ) の原子軌道間における占有行列の要素に対応します。なお、各軌道の性格は、表 5.1 に表記しています。Printout ブロックで iprihubbard を 2 以上に設定している場合、占有行列を対角化することにより得られる、各原子軌道の占有数が出力されます。占有数は ":" の左側に、対応する固有ベクトルは右側に表示されます。

```

Occupation Mattrix: is,ia,l=      1      2      2
 0.583  0.000  0.000  0.000  0.000
 0.000  0.583  0.000  0.000  0.000
 0.000  0.000  0.529  0.000  0.000
 0.000  0.000  0.000  0.529  0.000
 0.000  0.000  0.000  0.000  0.529
Diagonalizing Occupation Mattrix: is,ia,l=      1      2      2
0.529:  0.000  0.000  0.000 -1.000  0.000
0.529:  0.000  0.000  1.000  0.000  0.000
0.529:  0.000  0.000  0.000  0.000  1.000
0.583:  0.000  1.000  0.000  0.000  0.000
0.583: -1.000  0.000  0.000  0.000  0.000

```

Occmat.data というファイルには、計算が終了する直前の SCF iteration における占有行列の要素が出力されます。

```

16 : num_om
.....
1 3 1 3 1 : is, ia, iproj; it, l
0.17441054E+01 -0.20464246E-02 -0.99899010E-03
-0.20464246E-02 0.17539484E+01 -0.39442624E-02
-0.99899010E-03 -0.39442624E-02 0.17529809E+01
1 4 1 3 1 : is, ia, iproj; it, l
0.17365161E+01 -0.12145064E-01 -0.11970673E-01
-0.12145064E-01 0.17903944E+01 -0.85524320E-02
-0.11970673E-01 -0.85524320E-02 0.17856965E+01
.....

```

1 行目の num\_om は、生成された占有行列の数を意味します。2 行目以降は、ハバード補正を行った原子における占有行列の要素が出力されます。is はスピンの番号、ia は原子の番号、iproj はプロジェクター番号、it は原子種の番号、l は方位量子数を意味します。出力される占有行列の数は、num\_om に一致しています。

占有行列  $n^{\sigma,i,p}$  は  $2l + 1$  行  $2l + 1$  列の行列形式で記述します。

$$\begin{array}{cccc}
 n_{1,1}^{\sigma,i,p} & n_{1,2}^{\sigma,i,p} & \cdots & n_{1,2l+1}^{\sigma,i,p} \\
 n_{2,1}^{\sigma,i,p} & n_{2,2}^{\sigma,i,p} & \cdots & n_{2,2l+1}^{\sigma,i,p} \\
 \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 n_{2l+1,1}^{\sigma,i,p} & n_{2l+1,2}^{\sigma,i,p} & \cdots & n_{2l+1,2l+1}^{\sigma,i,p}
 \end{array}$$

行列の添え字は磁気量子数を表します。各方位量子数  $l$  での添え字と軌道の性格との対応を表 5 - 28 に示します。occmat.data は計算を継続する場合や、占有行列の初期値を与える場合必要となります

表 7.2: 占有行列の添え字と軌道の性格の対応表

| 占有行外の添え字 | $l = 0$ | $l = 1$ | $l = 2$      | $l = 3$          |
|----------|---------|---------|--------------|------------------|
| 1        | $s$     | $x$     | $3z^2 - r^2$ | $z(5z^2 - 3r^2)$ |
| 2        |         | $y$     | $x^2 - y^2$  | $x(5z^2 - 3r^2)$ |
| 3        |         | $z$     | $xy$         | $y(5z^2 - 3r^2)$ |
| 4        |         |         | $yz$         | $z(x^2 - y^2)$   |
| 5        |         |         | $zx$         | $xyz$            |
| 6        |         |         |              | $x(x^2 - 3y^2)$  |
| 6        |         |         |              | $y(3x^2 - y^2)$  |

## 7.2.4 計算例

立方晶 SrTiO<sub>3</sub>

立方晶 SrTiO<sub>3</sub> の計算例です。

- samples/DFT+U/SrTiO3/cubic+u ( $U_{\text{eff}}$  は、Ti 3d 軌道に対して 10 eV)
- samples/DFT+U/SrTiO3/cubic ( $U_{\text{eff}}$  は 0 eV)

これらの計算結果を図 7.3 に示します。

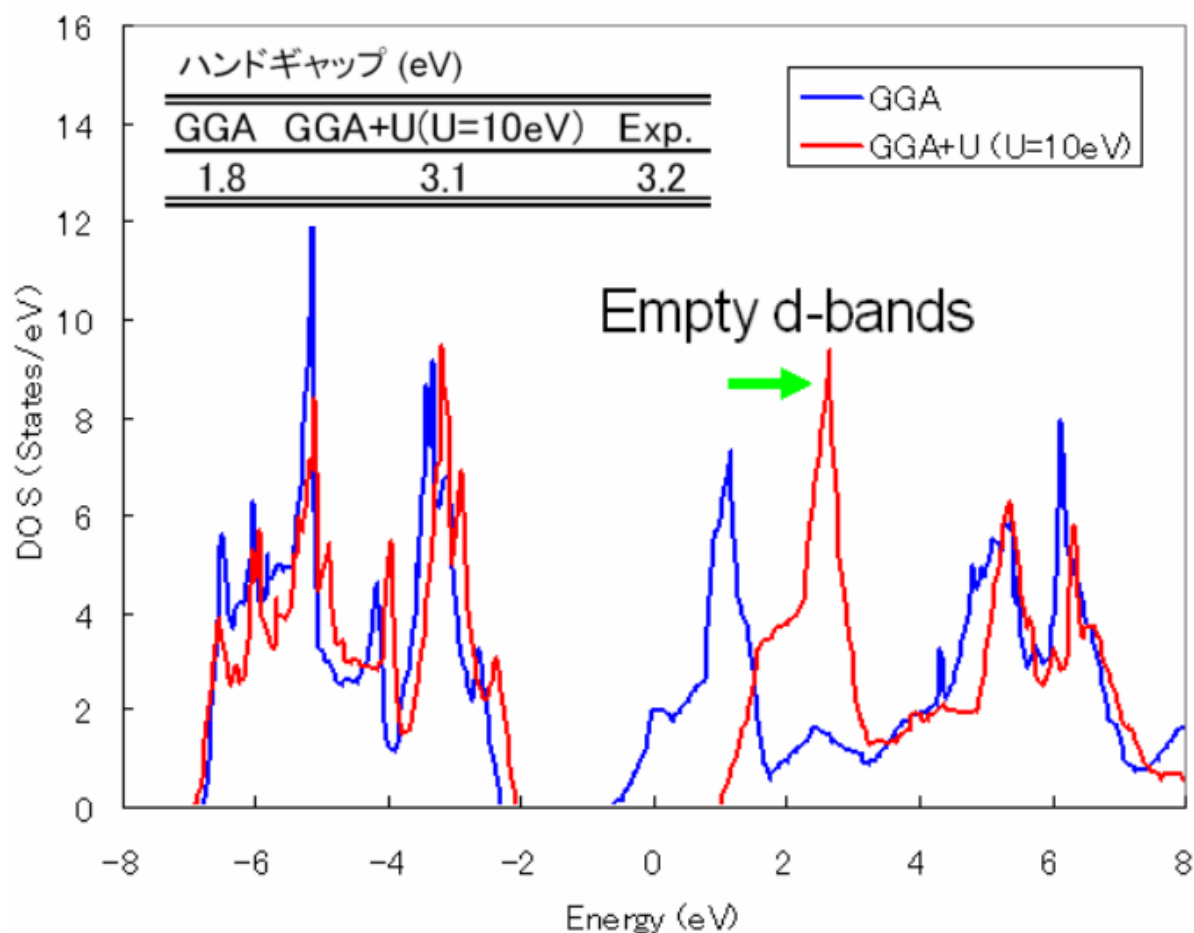


図 7.3: SrTiO<sub>3</sub> の状態密度

立方晶 LaVO<sub>3</sub>

立方晶 LaVO<sub>3</sub> の計算例です。

- samples/DFT+U/LaVO3/cubic+u ( $U_{\text{eff}}$  は La 4f 軌道に対して 20 eV)
- samples/DFT+U/LaVO3/cubic ( $U_{\text{eff}}$  は 0 eV)

$U_{\text{eff}}$  が 0 eV のときは、4f 軌道によるバンドはフェルミレベルの上 1.5eV 上に現れますが、 $U_{\text{eff}}$  を 20eV とすると 8eV 下に現れます。

立方晶 FeO

立方晶 FeO の計算例です。この計算例は、occmat.data ファイル内の数字を占有行列の初期値として利用するものです。

- code:samples/DFT+U/FeO/gga+u ( $U_{\text{eff}}$  は Fe 3d 軌道に対して 5 eV )
- code:samples/DFT+U/FeO/gga ( $U_{\text{eff}}$  は 0 eV )

アップスピンに対しては占有行列の対角要素が 1、ダウンスピンに対しては  $3z^2 - r^2$  軌道以外の対角要素が 0 に設定されています。 $U_{\text{eff}}$  が 0 eV では  $3z^2 - r^2$  軌道の性格を持つ d バンドがフェルミレベルより上に現れますが、ハバード補正では下に現れます。また、ハバード補正によりバンドギャップが開きます。

DFT+U(AMF) の計算例 (バージョン 2020.01 以降)

NiO

表 7.3 に用いた計算条件、表 7.4 にバンドギャップ及び Ni 原子の磁気モーメントの U 依存性を示します。格子定数及び原子位置は、既存のサンプルの値を使用しました。AMF は、full localized limit (FLL) の場合に比べて、バンドギャップ及び磁気モーメントの U 依存性が穏やかであることがわかります。

表 7.3: NiO (AMF) の計算条件

|                |  |
|----------------|--|
| 波動関数カットオフ [Ry] | 30   |
| 電荷密度カットオフ [Ry] | 270  |
| k 点サンプリング      | Monk ( $4 \times 4 \times 4$ )                             |
| 交換相関相互作用       | PAW-PBE+U<br>( DFT+U on Ni 3d,<br>プロジェクタカットオフ : 2.5 bohr ) |
| 擬ポテンシャル        | Ni_ggapbe_paw_01.pp,<br>O_ggapbe_paw_02.pp                 |

表 7.4: NiO のバンドギャップ及び Ni 原子の磁気モーメントの U 依存性

| Ueff [eV] | Gap [eV] |       | スピン磁気モーメント |       |
|-----------|----------|-------|------------|-------|
|           | FLL      | AMF   | FLL        | AMF   |
| 0.0       | 0.962    | 0.962 | 1.355      | 1.355 |
| 1.0       | 1.561    | 1.478 | 1.457      | 1.444 |
| 2.0       | 2.033    | 1.881 | 1.527      | 1.514 |
| 3.0       | 2.470    | 2.247 | 1.581      | 1.571 |
| 4.0       | 2.852    | 2.610 | 1.626      | 1.618 |
| 5.0       | 3.221    | 2.978 | 1.666      | 1.659 |
| 6.0       | 3.584    | 3.351 | 1.703      | 1.693 |

FeAl

FeAl は、格子定数  $a = 2.91 \text{ \AA}$  の cubic 結晶 (単位胞内に Fe 及び Al が 1 原子ずつ) です [Makhlouf94] 表 7.5 に用いた計算条件、表 7.6 にバンドギャップ及び Fe 原子の磁気モーメントの U 依存性を示します。FLL では磁気モーメントが単調に増加するが、AMF では  $U=5.0 \text{ eV}$  程度まで減少します。



表 7.5: FeAl の計算条件

|                |  |
|----------------|--|
| 波動関数カットオフ [Ry] | 25   |
| 電荷密度カットオフ [Ry] | 225  |
| k 点サンプリング      | Monk (8 × 8 × 8)   |
| 交換相関相互作用       | PAW-PBE+U<br>( DFT+U on Fe 3d,<br>プロジェクトカットオフ : 2.3 bohr ) |
| 擬ポテンシャル        | Fe_ggapbe_paw_02.pp,<br>Al_ggapbe_paw_01.pp                |

表 7.6: FeAl のバンドギャップ及び Fe 原子の磁気モーメントの U 依存性

| Gap [eV]    スピン磁気モーメント |     |     |       |       |
|------------------------|-----|-----|-------|-------|
| Ueff [eV]              | FLL | AMF | FLL   | AMF   |
| 0.0                    | 0.0 | 0.0 | 1.043 | 1.043 |
| 1.0                    | 0.0 | 0.0 | 1.092 | 1.034 |
| 2.0                    | 0.0 | 0.0 | 1.145 | 1.023 |
| 3.0                    | 0.0 | 0.0 | 1.206 | 1.008 |
| 4.0                    | 0.0 | 0.0 | 2.745 | 0.459 |
| 5.0                    | 0.0 | 0.0 | 2.817 | 0.456 |
| 6.0                    | 0.0 | 0.0 | 2.865 | 0.486 |

## 7.3 ハイブリッド汎関数

### 7.3.1 機能の概要

局所密度近似 ( local density approximation=LDA ) を改善する手法には一般勾配近似 ( generalized gradient approximation=GGA ) のほかに、Hartree-Fock 交換汎関数を一定量取り入れるハイブリッド汎関数法があります。PHASE/0 では、PBE0 [Perdew96] [Emzerhof97] [Emzerhof99] [Adamo99] と HSE06 [Heyd03] [Heyd04a] [Heyd04b] [Heyd06] の二種類の汎関数が使えます。

注釈: 2024.01 版以降、Gau-PBE [Song11] [Song13] も利用できるようになりました。

厳密交換エネルギー ( Hartree-Fock 交換エネルギー )  $E_x^{\text{exact}}$  は、 $\{k, \nu, \sigma\}$  で指定される {サンプリング k 点、バンド、スピン状態} の波動関数  $\psi_k$  (r) を用いて

$$E_x^{\text{exact}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{k\nu, k'\nu'}^{\text{occ}} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[ \frac{\psi_{k\nu\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{k'\nu'\sigma}(\mathbf{r}_1) \psi_{k'\nu'\sigma}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{k\nu\sigma}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{ij} \frac{Q_{ij}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \psi_{k\nu\sigma} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \psi_{k'\nu'\sigma} \rangle}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \quad (7.1)$$

で与えられます。ここで、 $\nu, \nu'$  に関する和は占有状態に限られます。また、2 行目の  $Q_{ij}$  を含む項は欠損電荷に由来し、ウルトラソフト擬ポテンシャル利用時に現れます。

PBE0 汎関数は  $\alpha$  をパラメータとして

$$E_{\text{xc}}^{\text{PBE0}} = \alpha E_x^{\text{exact}} + (1 - \alpha) E_x^{\text{PBE}} + E_c^{\text{PBE}} \quad (7.2)$$

と定義されます [Perdew96] [Emzerhof97] [Emzerhof99] [Adamo99]。ここで、 $E_x^{\text{PBE}}$  は PBE 交換汎関数で、 $E_c^{\text{PBE}}$  は PBE 相関汎関数です。 $\alpha = \frac{1}{4}$  がよく使われる値です。ハイブリッド汎関数には、このほかに交換汎関数  $E_x^{\text{exact}}$  をスクリーニングして加える HSE 汎関数  $E_{\text{xc}}^{\text{HSE}}$  があります。これは、

$$E_{\text{xc}}^{\text{HSE}} = \alpha E_x^{\text{exact}, SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{\text{PBE}, SR}(\omega) + E_x^{\text{PBE}, LR}(\omega) + E_c^{\text{PBE}} \quad (7.3)$$

の形式で表されます [Heyd03] [Heyd04a] [Heyd04b] [Heyd06]。 $\omega$  は短距離相互作用が働く範囲を制御する調整パラメータで、 $\omega = 0$  で  $E_{\text{xc}}^{\text{PBE0}}$  に等しく、 $\omega \rightarrow \infty$  で漸近的に  $E_{\text{xc}}^{\text{PBE}}$  に近づきます。HSE06 汎関数を利用すると、分子の場合はセルサイズ、結晶の場合は  $\mathbf{k}$  点分割数に対する収束性が、PBE0 汎関数を利用する場合に比較してよくなります。つまり同じ収束性を得るための計算負荷が相対的に小さくなります。計算精度を保ちながら計算負荷を節約できる値として、 $\omega$  には  $0.1(\text{Bohr}^{-1})$  程度の値がよく使われます。

### 7.3.2 入力パラメータ

#### 基本的な設定

Hybrid 汎関数で電子状態計算を行うには、以下のように指定します。

```
accuracy{
  ksampling{
    method = gamma
    base_reduction_for_GAMMA = OFF
    base_symmetrization_for_GAMMA = OFF
  }
  xctype = ggapbe
  hybrid_functional{
    sw_hybrid_functional = ON
    functional_type = HSE06
    alpha = 0.25
    omega = 0.106
  }
}
```

この例の場合は、HSE06 汎関数を指定したことになります。HSE06 のほか、gaupbe、PBE0、HF を指定することが可能です。例では、sampling k 点は 点 (method=gamma) を指定していますが、ほかに格子状 sampling (method=mesh) あるいは Monkhorst-Pack によるスペシャル k 点 sampling (method=monk) を指定することもできます。パラメータ alpha は (7.2)、(7.3) 式に現れる厳密交換相互作用の混合率  $\alpha$  で、デフォルトの値は 0.25 です。Omega は (7.3) 式に現れる遮蔽パラメータ  $\omega$  で、デフォルト値は 0.106 bohr<sup>-1</sup> です。

相関相互作用を取り除いて、Hartree-Fock 計算を行う場合は以下のように設定します。

```
accuracy{
  hybrid_functional{
    sw_hybrid_functional = ON
    functional_type = HF
  }
}
```

ただし、Hartree-Fock 計算の収束は PBE0 と比べても著しく遅くなります。

PBE 汎関数を使って収束させた波動関数と電荷密度がある場合、これを hybrid 汎関数計算の初期波動関数と初期電荷とすることができます。そのための入力例を次に示します。必須ではありませんが、ハイブリッド汎関数法は通常の GGA よりもはるかに多くの計算時間がかかるので、このように設定し少しでも収束回数を減らすことを推奨します。

```
accuracy{
  initial_wavefunctions = file
  initial_charge_density = file
}
```

このように計算を遂行する場合、計算に先だって PBE 汎関数計算の波動関数ファイル (zaj.data) と電荷密度ファイル (nfchgtd.data) を作業ディレクトリに必ずコピーします。

ハイブリッド汎関数法は、バンドおよび k 点の 2 重ループの処理があります。このうち、内側の k 点に関するループは計算精度にさほど影響がない場合があります。そこで、この内側の k 点ループを “間引く” ことによって計算量を減らす機能が PHASE には備わっています。この機能を利用するには、以下のように記述します。

```
accuracy{
  ksampling{
    method = mesh
    mesh{
      nx = 4
      ny = 4
      nz = 4
    }
  }
  hybrid_functional{
    reduction_factor{
      f1 = 2
      f2 = 2
      f3 = 2
    }
  }
}
```

変数 f1, f2, f3 によって nx, ny, nz をそれぞれ何分の一にするかを指定します。この例では、それぞれの方向の内側ループのメッシュ数が 1/2 になります。f1, f2, f3 として対応する nx, ny, nz よりも大きい値を指定

した場合正しく動作しないのでご注意ください。

### 3 軸並列版において並列化軸を入れ替える方法

3 軸並列版でハイブリッド汎関数法を利用する場合、通常の計算と異なる並列化軸を採用することによって大幅な高速化が達成できます。この機能を利用する場合、以下のように設定します。

```
accuracy{
  hybrid_functional{
    sw_change_axis = on
  }
}
```

この設定は、次に説明する高速化の設定を 3 軸並列版で利用する場合有効にする必要があります。

### メッシュ調整による高速化

以下の機能は 2 軸並列版と 3 軸並列版において `sw_change_axis = on` とした場合においてのみ利用可能です

ウルトラソフト擬ポテンシャルを利用する場合、ハイブリッド汎関数計算の演算時間のほとんどがウルトラソフト擬ポテンシャル特有の電荷密度構成（欠損電荷密度。(7.1) 式中の  $Q_{ij}$ ）に由来する処理に費やされます。ハイブリッド汎関数計算においては、欠損電荷の高周波数成分（ $G$  の大きい成分）を省くことによって、計算精度に大きな影響を及ぼさずに高速化することが可能です。PHASE/0 でこの機能を利用するには、変数 `charge_mesh` を利用します。

```
accuracy{
  hybrid_functional{
    charge_mesh = fine
  }
}
```

変数 `charge_mesh` には、`exact`, `fine`, `moderate`, `coarse` のいずれかを指定します。`exact` を指定すると欠損電荷のすべての波数成分を考慮します。`fine`, `moderate`, `coarse` の順に考慮する成分が少なくなります。`charge_mesh` のデフォルト値は `moderate` です。

以下の機能は 3 軸並列版において `sw_change_axis = on` とした場合においてのみ利用可能です

波動関数の FFT メッシュを削減することも可能です。程度にもよりますが、このメッシュもやはりある程度は削減しても計算精度に大きな影響を及ぼしません。この機能を利用するには、以下のような設定を施します。

```
accuracy{
  ...
  hybrid_functional{
    sw_change_axis = on
    cutoff_wf_for_exx = 9 rydberg
  }
}
```

`accuracy` ブロックの下に `hybrid_functional` ブロックに `cutoff_wf_for_exx` を定義し、そこに採用したいカットオフエネルギーを指定します。ここで指定できるのは通常のカットオフエネルギー以下の値であり、それを超える値を指定した場合通常のカットオフエネルギーで置き換わります。`cutoff_wf_for_exx` のデフォルト値は通常のカットオフエネルギーと同じ値です。波動関数の FFT は、特にノルム保存型の擬ポテンシャルを採用している場合は計算時間のかなりの割合を占めることになりますので、この設定によって演算量

を減らすことは有用です。参考のため、サンプルの Si 結晶の場合に `cutoff_wf_for_exx` を通常のカットオフエネルギーの半分の値にした場合の全エネルギーと計算時間を報告します（時間は、通常のカットオフエネルギーの場合を 1 としています）。

|             | <code>cutoff_wf_for_exx = cutoff_wf</code> | <code>cutoff_wf_for_exx = cutoff_wf/2</code> |
|-------------|--|--|
| 全エネルギー (ha) | -7.8457557283                              | -7.8457499896                                |
| 計算時間        | 1  | 0.34   |

### 実空間法による高速化

以下の機能は 2 軸並列版と 3 軸並列版において `sw_change_axis = on` とした場合においてのみ利用可能です。

ウルトラソフト擬ポテンシャルを利用している場合、欠損電荷に由来する処理を実空間で行うことによって高速化することも可能です。それには、次のように設定します。

```
accuracy{
  hybrid_functional{
    sw_rspace = on
  }
}
```

通常、ハイブリッド汎関数法における欠損電荷の処理は  $O(N^4)$  の時間がかかりますが、実空間法を利用することによってこの時間を  $O(N^3)$  にすることができるので、ある程度大きな系では必須の指定となります。上述の `charge_mesh` パラメータは、逆空間の場合と同じ様に利用することが可能です。

`sw_rspace = on` の場合に、処理を行列 - 行列積の形に変形し、Level3 BLAS によって処理させることができます。この機能は、以下の要領で利用します。

```
accuracy{
  hybrid_functional{
    sw_rspace = on
    sw_rspace_dgemm = on
  }
}
```

この設定によってさらなる高速化が実現できる場合があります。

## 7.3.3 計算例

### 水素分子

水素分子の PBE 計算、PBE0 計算、Hartree-Fock 計算の計算例題は、`samples/hybrid/H2` 以下のディレクトリ PBE、PBE0、HF です。`go_h2.sh` を実行すると、これらの計算を順番に実行します。これらの結果と Gaussian03 の結果との比較を [図 7.4](#) に示します。

### 水分子

水分子の PBE 計算、PBE0 計算例題は、`samples/hybrid/H2O` 以下のディレクトリの PBE、PBE0 です。`go_h2o.sh` を実行すると、これらの計算を順番に実行します。これらの結果と Gaussian03 の結果との比較を [図 7.5](#) に示します。

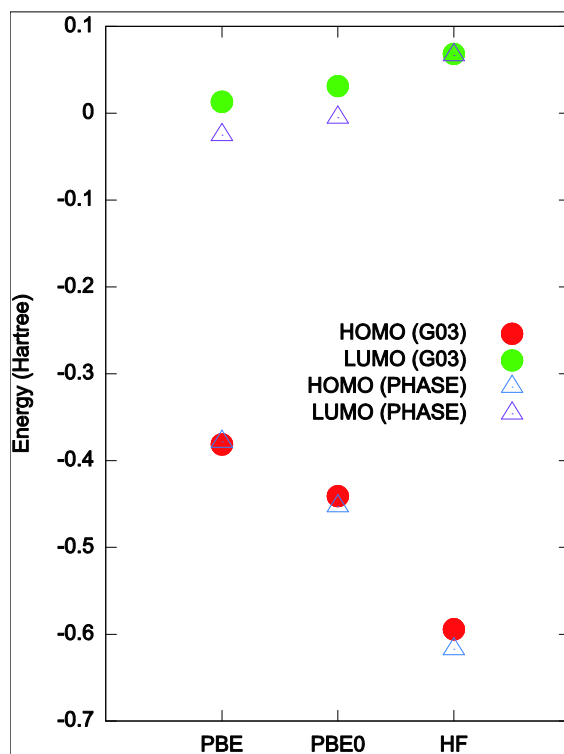


図 7.4: PBE 汎関数法,PBE0 汎関数法,Hartree-Fock 法による水素分子の HOMO 準位と LUMO 準位のエネルギーが Gaussian03 ( G03 ) の結果と比較して示されている。

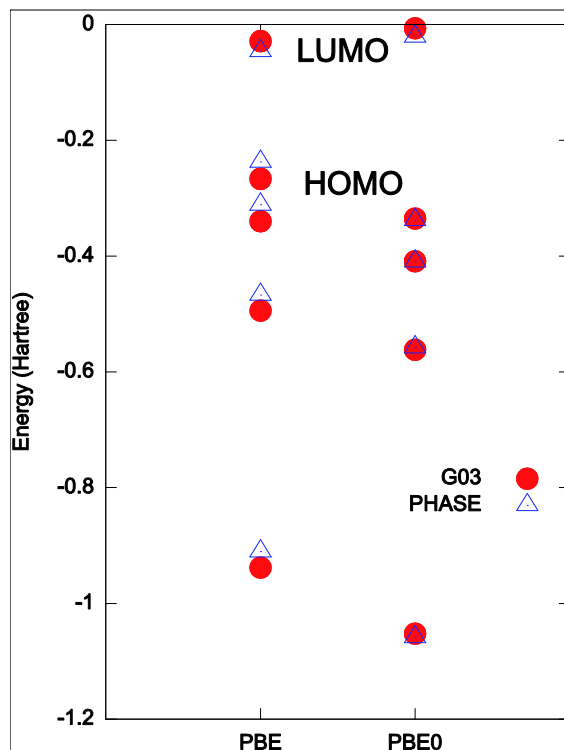


図 7.5: PBE 汎関数法,PBE0 汎関数法による水分子のエネルギー準位が Gaussian03 ( G03 ) の結果と比較して示されている。

## シリコン結晶

シリコン結晶の状態密度の計算を、PBE, PBE0, HSE06 で実行する例題が `samples/hybrid/Si` 以下にあります。計算を実行すると得られる状態密度図を 図 7.6 に、得られるバンドギャップを 表 7.7 に示します。

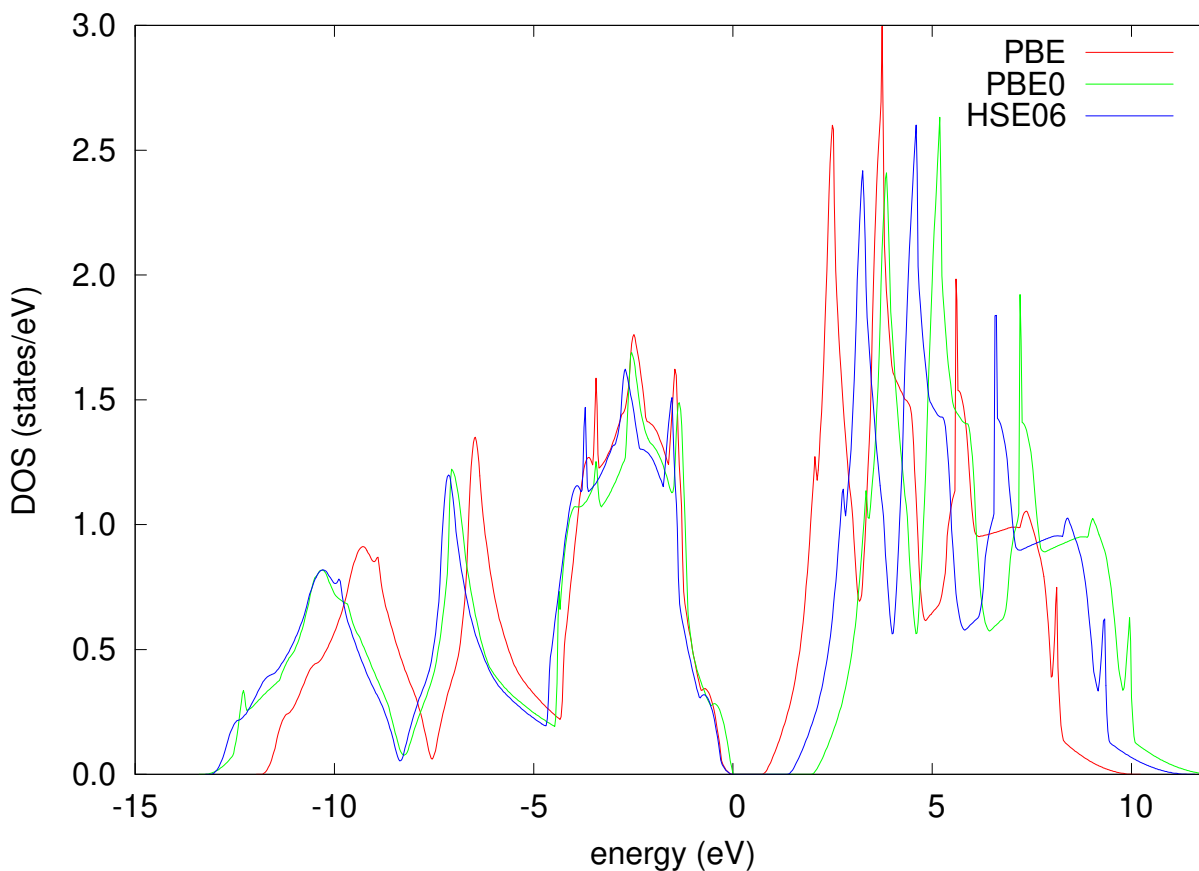


図 7.6: PBE, PBE0, HSE06 汎関数によって得られた Si 結晶の状態密度

表 7.7: 各汎関数によって得られるバンドギャップの比較

| 汎関数   | バンドギャップ (eV) |
|-------|--------------|
| PBE   | 0.7          |
| PBE0  | 1.9          |
| HSE06 | 1.3          |

`samples/hybrid/Si_k10` は、k 点メッシュを  $10 \times 10 \times 10$  とした例題です。非常に時間のかかる計算ですが、より精密な状態密度図が得られます。

### 7.3.4 ハイブリッド汎関数法によるバンド計算（バージョン 2019.02 以降）

バージョン 2019.02 より、ハイブリッド汎関数法を利用したバンド計算が行えるようになりました。バンド計算においては通常 SCF 計算によって得られた電荷密度データを固定電荷として変化させずに固有値計算を行います。ハイブリッド汎関数法の場合、固定電荷に加え“固定波動関数”のデータと“ハイブリッド汎関数法”のデータが必要です。前者は通常の SCF 計算によって得られる波動関数データです。後者は入力パラメーターファイルに以下の設定を施すことによって出力させることができます。

```
accuracy{
  hybrid_functional{
    ....
    ....
    sw_output_hybrid_info = on
  }
}
```

sw\_output\_hybrid\_info を on とすると必要な情報が F\_HYBRIDINFO ファイルに出力されます。sw\_output\_hybrid\_info のデフォルト値は hybrid\_functional ブロックが存在する場合は on, そうでない場合は off です。F\_HYBRIDINFO は file\_names.data ファイルのポインターであり、そのデフォルト値は ./nfhybridinfo.data です。

SCF 計算はハイブリッド計算でも通常の PBE 計算でもよいです。バンド計算を行うためには、通常のバンド計算の入力にハイブリッド汎関数計算の設定を施し、さらに file\_names.data ファイルを以下のように記述します (SCF 計算が行われたディレクトリーを 1 階層上の scf というディレクトリーだったとして)。

```
&fnames
F_CHGT = ' ../scf/nfchgt.data '
F_SCF_ZAJ = ' ../scf/zaj.data '
F_HYBRIDINFO = ' ../scf/nfhybridinfo.data '
/
```

ハイライトで示したエントリーが通常のバンド計算と異なる部分です。ファイルポインター F\_SCF\_ZAJ によって SCF 計算によって得られた波動関数ファイルのファイル名を指定しています。これは「固定波動関数」として使われるものです。F\_HYBRIDINFO にはハイブリッド汎関数法の様々な情報が記録されています。両方ともバンド計算中は純粋に入力として利用され、その内容がバンド計算の前後で変化することはありません。Si および C のハイブリッド汎関数法によるバンド構造計算の入力ファイルが samples/hybrid/Si/band\_hse06 および samples/hybrid/C/band\_hse06 にあります。

### 7.3.5 使用における注意点

- ハイブリッド汎関数法は反転対称性を利用する高速化機能が使えません。反転対称性を有する系であっても sw\_inversion パラメータを on とすると計算が破綻しますので、この設定はしないでください。



## 7.4 SC-DFT 法

### 7.4.1 機能の概要

ハイブリッド汎関数法とは密度汎関数理論の交換相関相互作用に厳密交換相互作用を混合する計算手法ですが、その混合の仕方については様々な方法が提案されています。最も素朴な手法は PBE0 と呼ばれる手法です。PBE0 法では、一定の値 で厳密交換相互作用を混合します。通常適用される の値は 0.25 ですが、これを系に応じた最適な割合を第一原理的に導く手法が SC-DFT 法 [Skone14] です。SC-DFT 法は、誘電率と混合比を結び付け、得られる誘電率と混合比が自己無撞着になるまで繰り返し計算を行うという計算手法になっています。

### 7.4.2 理論

ハイブリッド汎関数法においては、最も単純な PBE0 法の場合以下のように交換相互作用を計算します。

$$E_{\text{hybrid}}^x = (1 - \alpha) E_{\text{PBE}}^x + \alpha E_{\text{exact}}^x. \quad (7.4)$$

ここで  $E_{\text{PBE}}^x$  は GGA-PBE の交換相互作用、 $E_{\text{exact}}^x$  は厳密交換相互作用です。(7.4) のパラメーター  $\alpha$  の妥当な値は自明ではなく、また系によって異なると考えられます。このパラメーターを、以下のように近似するのが SC-DFT 法です。

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon} \quad (7.5)$$

$\varepsilon$  は誘電率です。SC-DFT 法では、自己無撞着な  $\alpha$  と  $\varepsilon$  をもとめるために繰り返し計算を行います。すなわち、初期  $\alpha$  を設定し、誘電率を計算します。得られた誘電率から (7.5) を利用して  $\varepsilon$  を求め、最初の  $\alpha$  と同じ結果ならば収束したとみなし得られた  $\alpha$  を最適なものとします。収束していない場合は得られた  $\alpha$  を使って誘電率計算を再実行します。このような手続きを、 $\alpha$  が収束するまで繰り返します。

### 7.4.3 使い方

SC-DFT 法を利用するためには、以下のように control ブロックにおいて変数 driver の値を sc\_dft とします。

```
control{
  driver = sc_dft
}
```

SC-DFT の収束判定条件は、以下のように設定します。

```
accuracy{
  sc_dft{
    delta_epsilon = 0.01
  }
}
```

delta\_epsilon のデフォルト値は 0.01 です。

SC-DFT 計算は誘電率計算を行います。デフォルトの設定で問題ないのであればそのための設定は必要ありません。デフォルトの設定を変更する場合は epsilon ブロックを挿入し、そこで設定を行います。ただ

し、SC-DFT 法の場合 photon ブロックにおいて polar, Poynting ベクトルの値はゼロにする必要があります。すなわち、以下のように設定する必要があります。

```
epsilon{
  ...
  photon{
    poynting{
      ux = 0.0, uy = 0.0, uz = 0.0
    }
    polar{
      px = 0.0, py = 0.0, pz = 0.0
    }
  }
}
```

誘電関数計算は、四面体法によって行われます。そのため、以下のように k 点サンプリングを四面体法が利用できるように設定する必要があります。

```
accuracy{
  ksampling{
    method = mesh
    ...
  }
  smearing{
    method = tetrahedral
  }
}
```

このように設定しないと不正な誘電率が得られてしまいます。また、ハイブリッド汎関数法による計算を行います。これは前節で説明したように設定してください。ただし、functional\_type には何も指定しないか、PBE0 を指定するようにしてください。計算の実行は、通常通り行います。通常の計算と違い収束する度に新しい計算が行われます。混合比はログファイルに記録されます。以下の要領でその値を調べることができます。

```
$ grep alpha_exx output000
!!** alpha_exx = 0.1425
!!** alpha_exx = 0.1208
!!** alpha_exx = 0.1113
!!** alpha_exx = 0.1081
!!** alpha_exx = 0.1080
```

また、nfeftn.data ファイルには以下のように各 SC-DFT ステップにおけるエネルギーの履歴が記録されます。

```
iter_scdft, iter_ion, iter_total, etotal, forcmx
1 1 9 -7.8461877466 0.0000000000
2 1 12 -7.8443931212 0.0000000000
3 1 15 -7.8437399027 0.0000000000
4 1 18 -7.8434571365 0.0000000000
5 1 21 -7.8433616238 0.0000000000
```

ハイブリッド汎関数法は計算時間が膨大になりえるので、継続計算をする必要がでてくる場合もあるでしょう。継続計算を行うにあたって、特別なことを考慮する必要はありません。通常通り control ブロックの condition を continuation もしくは automatic とした上で PHASE/0 を再実行してください。

### 7.4.4 計算例

Si 結晶に SC-DFT 法を適用した例を紹介します。入力データ `samples/hybrid/scdft/Si` 以下にあります。Si 結晶は、通常の PBE 計算の場合バンドギャップが 0.6 eV 程度と過小評価されることが知られています。また、PBE0 ( $\alpha = 0.25$ ) を用いると 1.94 eV 程度と過大評価されます。

まず、図 7.7 に混合比と誘電率の履歴を報告します。図から明らかなように、SC-DFT iteration 4 回目ではやくも収束しています。Si 結晶に限らず、SC-DFT 法の収束は速い場合が多いようです。得られた  $\alpha$  の値は 0.108, 対応する誘電率は 9.26 です。

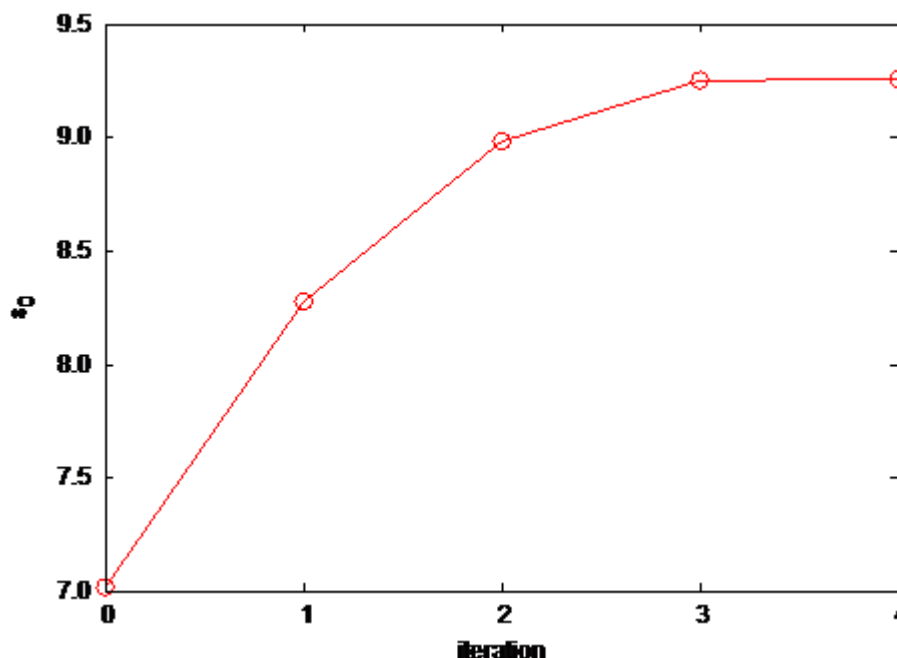


図 7.7: Si 結晶に対して SC-DFT 法を適用した例。左図:  $\alpha$  の値の履歴、右図: 誘電率の履歴。

つぎに、得られた  $\alpha$  を利用して、状態密度の計算を行ってみました。結果を図 7.8 に報告します。比較のため PBE で求めた場合とで求めた場合の結果も同時にプロットしました。

この状態密度より得られるバンドギャップは 1.23 eV です。これは、実測値の 1.17 eV に極めて近い値であるといえます。

## 7.5 ファンデルワールス相互作用（非局所相関項）

### 7.5.1 機能の概要

非局所相関項を第一原理的に計算する手法 (van der Waals density functional (vdW-DF)) を利用した計算機能について説明します。PHASE でも採用されている一般化された密度勾配近似: Generalized Gradient Approximation (GGA) では非局所相関項が考慮されていないために、例えば積層グラファイトの層間凝集エネルギーなどを正確に計算することができません。本節で取り上げる計算機能は GGA のこの欠点を補うために用意されたもので、これを用いることで van der Waals 相互作用が大きく寄与する系の全エネルギーや電子状態もより正確に計算できるようになります。また、この vdWDF は第一原理的な手法を利用して経験的なパラメータ等を用いていないので、任意の形状の系に対して簡単に適用することができます。

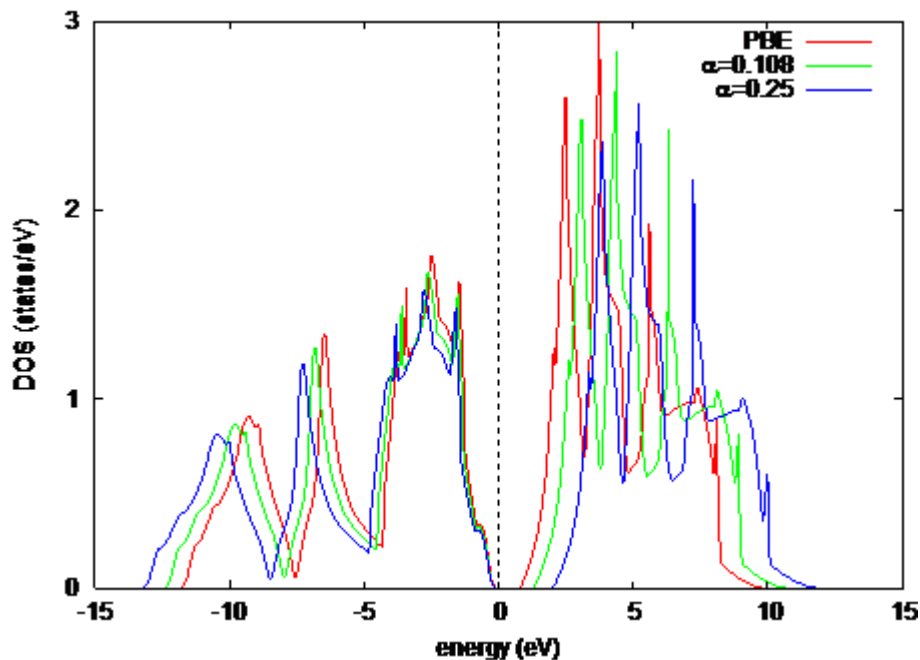


図 7.8: Si 結晶の状態密度

## 7.5.2 非局所相関項を含めた全エネルギー計算

### 理論概要

- 基本理論

プログラム vdW.F90 では非局所相関項  $E_c^{\text{nl}}$  を計算します．この  $E_c^{\text{nl}}$  に、GGA で得られる交換項  $E_x^{\text{GGA}}$  と LDA から得られる交換項  $E_c^{\text{LDA}}$  を足し合わせることで「非局所相関項も考慮した交換相関項」を導出します．すなわち、交換相関エネルギー  $E_{\text{xc}}$  は

$$E_{\text{xc}} = E_x^{\text{GGA}} + E_c^{\text{LDA}} + E_c^{\text{nl}} \quad (7.6)$$

となります．このうち右辺第3項の計算が最も困難で、vdW では Dion ら [Dion06] によって開発された理論手法に習って数値計算されます．この理論手法では非局所相関項を

$$E_c^{\text{nl}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_k \rho(\mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k) \rho(\mathbf{r}_k) \quad (7.7)$$

として計算します．被積分関数に位置変数が2つ ( $\mathbf{r}_i$  と  $\mathbf{r}_k$ ) あるこの式では、GGA や LDA と違って、離れた位置にある電荷密度同士 ( $\rho(\mathbf{r}_i)$  と  $\rho(\mathbf{r}_k)$ ) の相互作用も考慮しています．2変数関数  $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k)$  は

$$\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k) = \frac{2}{\pi^2} \int_0^\infty da db a^2 b^2 \text{WT} \quad (7.8)$$

のように書けます．ここで、

$$W(a, b) = \frac{2}{a^3 b^3} [(3 - a^2) b \cos b \sin a + (3 - b^3) a \cos a \sin b + (a^2 - b^2 - 3) \sin a \sin b - 3ab \cos a \cos b] \quad (7.9)$$

です．また、

$$\begin{aligned} T[x_i(a), x_i(b), x_k(a), x_k(b)] &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{x_i(a) + x_i(b)} + \frac{1}{x_k(a) + x_k(b)} \right] \\ &\times \left[ \frac{1}{(x_i(a) + x_k(a))(x_i(b) + x_k(b))} \right. \\ &\left. + \frac{1}{(x_i(a) + x_k(b))(x_i(b) + x_k(a))} \right] \end{aligned} \quad (7.10)$$

と定義されます．さらに各変数は

$$\begin{aligned} x_j(a) &= \frac{a^2}{2} \times \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{4\pi a^2}{9d_j^2}\right)}, \\ d_j &= |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k| q_0(\mathbf{r}_j), \\ q_0(\mathbf{r}_j) &= -\frac{4\pi}{3} \epsilon_{xc}^{LDA} \rho(\mathbf{r}_j) - \frac{Z_{ab}}{9} \left\{ \frac{\nabla \rho(\mathbf{r}_j)}{2k_F(\mathbf{r}_j) \rho(\mathbf{r}_j)} \right\}^2 k_F(\mathbf{r}_j), \\ k_F^3(\mathbf{r}_j) &= 3\pi^2 \rho(\mathbf{r}_j) \quad (j = i \text{ or } k) \end{aligned} \quad (7.11)$$

となっており、これからわかるように電荷密度分布を唯一の入力情報とした汎関数となるように設計されています．ここで (7.11) の定数  $Z_{ab} = -0.8491$  は第一原理的に決定された係数で、vdwdf version 1 で採用されています．vdwdf version 2 では、この値を 2.2 倍した値が用いられます．局所密度近似による交換相関エネルギー密度  $\epsilon_{xc}^{LDA}$  は O. Gunnarsson *et al* [Gunnarsson76] によるものを用いています．これら一連の式は plasmon-pole model をもとに設計されたものであり、そのため van der Waals 相互作用に代表される非局所相関項を含む全エネルギーが比較的 low 計算コストで非経験的に得られるようになっています．

さらに効率的に数値計算を行うために、(7.7) の 2 変数関数  $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k)$  を計算するアルゴリズムが変更されました．この 2 変数関数  $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k)$  は直接には  $di$  と  $dj$  にしか依存しないため、 $di=D(1+)$ 、 $dj=D(1-)$  と新たに定義された 2 変数  $D$ 、 $\delta$  を用いて  $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k)$  を  $\phi(D, \delta)$  として予め計算された数値セットを用意するようにしました．これによって用意したグリッド点数に応じて (7.8) の 2 重積分を逐一行う必要がなくなるため数値計算量が大幅に削減されています．

- 特異点周辺の数値積分

(7.11) で変数  $a = 0$  でかつ  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_k$  の場合は数値計算によって  $x_j(a)$  を決定するのは困難です．このため (7.7) の数値積分も特異点を含むことになるため、難しくなります．そこで  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k| \ll 1$  の領域では電荷密度を  $\rho(\mathbf{r}_i) = \rho(\mathbf{r}_k)$  と仮定して  $\mathbf{r}_k$  積分の外に出すことにします．これによって (7.7) のうち、 $\mathbf{r}_i$  を中心にした微小半径  $\eta_i$  の球内での  $\mathbf{r}_k$  積分を

$$\frac{1}{2} \int_{\eta_i} d\mathbf{r}_k \rho(\mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k) \rho(\mathbf{r}_k) \cong \frac{1}{2} \frac{4\pi\eta_i^3}{3} \rho^2(\mathbf{r}_i) \int_{\eta_i} d\mathbf{r}_k \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \frac{4\pi\eta_i^3}{3} \rho^2(\mathbf{r}_i) \times 4\pi \int_0^{\eta_i} dr_{ik} \phi(d_i, d_k) \\
&= \frac{1}{2} \frac{4\pi\eta_i^3}{3} \rho^2(\mathbf{r}_i) \times 4\pi \int_0^{\eta_i q_0} dD \quad (D) \frac{D^2}{q_0^3} \quad (7.12)
\end{aligned}$$

と単純にすることができます．ただし、 $r_{ik} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|$  としています．ここで 2 行目から 3 行目へは、 $D \equiv q_0 r_{ik} (= d_i = d_k)$  を定義して変数変換を用いています．3 行目の被積分関数は特異点を含まないため、これで数値積分を実行することができます．

- 無限周期系への拡張

本手法では電荷密度分布情報を実空間表記で入力し、そのまま計算を進めていくためにこのままでは有限サイズの計算対象に向けた手法となっています．逆に無限周期系を計算するには十分に  $\mathbf{r}_i$  と  $\mathbf{r}_k$  が離れた場合まで (7.7) の数値積分を行わなくてはならず、非常に計算効率が悪くなります．特に van der Waals 相互作用は遠距離においてもその寄与はなだらかにしか減衰しません．そこで漸近関数を用いることで、本手法をこの無限周期系にも対応できるようにしました．(7.7) の被積分関数にある 2 変数関数  $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k)$  は  $\mathbf{r}_i$  と  $\mathbf{r}_k$  が十分に離れた場合には

$$\begin{aligned}
\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k) &\rightarrow -\frac{12 \left(\frac{4\pi}{9}\right)^3}{d_i^2 d_k^2 (d_i^2 + d_k^2)} \\
&= -\frac{C}{r_{ik}^6} \times \frac{1}{q_0^2(r_i) q_0^2(r_k) (q_0^2(r_i) + q_0^2(r_k))} \\
&= -\frac{C}{r_{ik}^6} \times \psi[\rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_k)] \quad (7.13)
\end{aligned}$$

のような漸近関数に近似できることがその定義からわかります．ただし  $C = 12 (4\pi/9)^3$ ．この漸近関数には (7.8) のような積分演算が含まれていないため非常に簡単に数値計算が行えるという利点があります．この式の 3 行目のうち ‘ $\times$ ’ の前の分数は  $\mathbf{r}_k$  の増加に応じて単純に減衰していく漸近項で、これに対して ‘ $\times$ ’ の後ろの  $\psi[\rho(\mathbf{r}_i), \rho(\mathbf{r}_k)]$  は式 (8) からわかるように直接的には電荷密度しか変数を持たないため、周期系物質においては周期的な項となっています．このことを考慮すると、式 (2) のうち、 $\mathbf{r}_i$  と  $\mathbf{r}_k$  が十分に離れた場合 ( $r_{ik} > \eta$ ) には次のように積分を単純化できます．すなわち

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \int_{r_{ik} > \eta} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_k \rho(\mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k) \rho(\mathbf{r}_k) &\cong \frac{1}{2} dv^2 \sum_{\substack{\mathbf{r}_i \in \\ \text{unitcell}}} \sum_{\substack{\mathbf{r}_k \in \\ \text{unitcell} (r_{ik} > \eta)}} \rho(\mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k) \rho(\mathbf{r}_k) \\
&= \frac{1}{2} dv^2 \sum_{\substack{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k \in \\ \text{unitcell}}} \sum_{\substack{\mathbf{t}_{xyz} \in \\ (|\mathbf{r}_k + \mathbf{t}_{xyz} - \mathbf{r}_i| > \eta)}} \rho(\mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k + \mathbf{t}_{xyz}) \rho(\mathbf{r}_k + \mathbf{t}_{xyz}) \\
&= -\frac{C}{2} dv^2 \sum_{\substack{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k \in \\ \text{unitcell}}} \rho(\mathbf{r}_i) \psi[\rho(\mathbf{r}_i), \rho(\mathbf{r}_k)] \rho(\mathbf{r}_k) \sum_{\substack{\mathbf{t}_{xyz} \in \\ |\mathbf{r}_k + \mathbf{t}_{xyz} - \mathbf{r}_i| > \eta}} \frac{1}{r_{xyz}^6} \quad (7.14)
\end{aligned}$$

と関数を分けることができます．ここで  $dv$  は数値計算を行う際のグリッド点に囲まれる最小直方体体積で、 $\mathbf{t}_{xyz}$  は格子点同士を結ぶ結晶ベクトルです．この式 3 行目の総和のうち左側は  $\mathbf{r}_i$  と  $\mathbf{r}_k$  の範囲がユニットセル内に限定されているので、計算コストは限定的です．一方、右側は  $1/r_{xyz}^6$  が実質無視できるほど小さくなるまで広範囲に渡って総和することになります．しかし、そもそも関数型が非常に単純な上に、電荷密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  とは無関係で、グリッド点の空間配置のみによって決まる値なので予め求めておけばよいものです．

以上のように漸近関数を使ってさらに式 (12) のように積分順序を工夫することによって、実質無限遠の寄与まで効率よく考慮することができ、これによって本手法を無限周期系にも適用できるようにしています。

- 3 次スプライン補間と畳み込み積分を利用した高速化

Dion らによるもとの手法では、空間の 2 重積分を直接行うため膨大な演算量が必要とされます。そこで、Román-Pérez と Soler によって、スプライン補間と畳み込み積分を利用したより高速なアルゴリズムが開発されました [Roman09] PHASE/0 はこの方法によって実際の計算を行います。

この方法では、まずカーネル関数を 3 次のスプライン補間によって展開します。

$$\phi(d, d') = \phi(q|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, q'|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \sum_{\alpha\beta} (q_{\alpha}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, q_{\beta}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) p_{\alpha}(q) p_{\beta}(q'). \quad (7.15)$$

$\theta_{\alpha}(\mathbf{r}) \equiv p_{\alpha}(q)\rho(\mathbf{r})$  を導入すると、2 重積分は以下のように畳み込み積分に変形することができます。

$$\begin{aligned} E_c^{\text{nl}} &= \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \theta_{\alpha}(\mathbf{r}) \theta_{\beta}(\mathbf{r}') \phi_{\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ &= \frac{\Omega}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{G}} \theta_{\alpha}^{*}(\mathbf{G}) \theta_{\beta}(\mathbf{G}) \phi_{\alpha\beta}(|\mathbf{G}|), \\ \theta_{\alpha}(\mathbf{G}) &= \int d\mathbf{r} \theta_{\alpha}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \\ \phi_{\alpha\beta}(|\mathbf{G}|) &= \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|} \int r \phi_{\alpha\beta}(r) \sin[|\mathbf{G}|r] dr. \end{aligned} \quad (7.16)$$

このように変形すると、上式から分かるように高速フーリエ変換を利用して処理できるようになり、大幅な高速化が達成できます。

SCF 計算に組み込む場合、通常通りエネルギーを電子密度で汎関数微分します。

$$\begin{aligned} v_c^{\text{nl}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \left( u_{\alpha}(\mathbf{r}) \frac{\delta \theta_{\alpha}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \sum_{\mathbf{r}'} u_{\alpha}(\mathbf{r}') \frac{\delta \theta_{\alpha}(\mathbf{r}')}{\delta |\nabla \rho(\mathbf{r}')|} \frac{\delta |\rho(\mathbf{r}')|}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right), \\ u_{\alpha} &= \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{r}'} \theta_{\beta}^{*}(\mathbf{r}') \phi_{\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \end{aligned} \quad (7.17)$$

$u_{\alpha}(\mathbf{r})$  も畳み込み積分になっているので、逆空間で計算し、逆 FFT を行うことによって計算することが可能です。

- アルゴリズム

非局所相関項 (van der Waals 項) を含めた全エネルギー計算は、交換相互作用は GGA, 局所的な相関相互作用は LDA, そして非局所的な相関相互作用はここまで説明した vdWDF 理論を利用して行われます。計算方法としては、この計算をすべてセルフコンシステントに行う方法と、交換相互作用は GGA, 相関相互作用は LDA を採用した変則的な汎関数を利用して収束解を得たあとにポスト处理的に vdWDF 効果を取り込む、という方法があります。PHASE/0 では前者を“SCF 版”、後者を“ワンショット版”と呼んでいます。ワンショット版は最後に 1 度 vdW の処理を行うのみなので、SCF 版と比較すると高速です。エネルギーを求めることのみが目的の場合ワンショット版でも多くの場合十分な精度が得られます。ただし、vdW エネルギー由来の原子間力も計算したい場合は SCF 版を採用する必要があります。

なお、上記の交換相互作用として、いくつかの GGA 汎関数が考えられています。さらに、これと  $Z_{ab}$  の値 (vdwdf のバージョン) の組み合わせにより、複数の vdWDF 汎関数が提案されています。PHASE/0 で使用可能な vdWDF の一覧を以下に示します。

| 名称           | vdwdf のバージョン | 交換相互作用  |
|--------------|--------------|---------|
| vdwdf        | 1            | revpbe  |
| vdwdf2       | 2            | pw86r   |
| vdwdf-c09x   | 1            | c09x    |
| vdwdf2-c09x  | 2            | c09x    |
| vdwdf-optpbe | 1            | optpbe  |
| vdwdf2-b86r  | 2            | b86r    |
| vdwdf-cx     | 1            | lvpw86r |

### 使用方法

利用の前提として、GGAPBE 汎関数に対応した擬ポテンシャルファイルを用意する必要があります (公開擬ポテンシャルは、ほぼすべて GGAPBE に対応しています)。その上で、以下のような設定を行います。

```
accuracy{
  xctype = vdwdf ! vdwdf, vdwdf2, ... ,vdwdf-cx が選択可能。
  vdwdf{
    mode = scf
  }
}
```

accuracy ブロックの下に xctype 変数に、使用する vdWDF 汎関数名を指定します。さらに、vdwdf ブロックの下の変数 mode に SCF 版を利用する場合は scf を、ワンショット版を利用する場合は oneshot を指定します。変数 mode のデフォルト値は oneshot です。ただし、xctype = vdwdf 以外はワンショット計算には非対応です。

### 出力

結果は、通常の計算と変わりません。nfefn.data ファイルにはエネルギーの履歴が、nfdynm.data ファイルには原子座標の履歴が記録されます。ワンショット版を利用している場合は、output000 ファイルに記録される途中のエネルギーと nfefn.data ファイルで報告されるエネルギーが異なる点には注意が必要です。ワンショット版の場合、途中に記録されるエネルギーは交換相互作用に GGA, 相関相互作用に LDA を利用した変則的な汎関数による結果だからです。ワンショット版の場合、計算収束し、vdWDF の計算が終わったあと、以下のように結果が output000 ファイルに報告されます。

```
vdW energy : 0.0668443126 hartree
--> total energy : -22.8808219651 hartree
```

nfefn.data ファイルに記録されるエネルギー値は、vdWDF のエネルギーも含んだエネルギー値です。



### 7.5.3 計算例 1 : 積層グラファイトの全エネルギー計算

はじめに

ここでは実際に本ルーチン (vdW) を用いた vdW-DF 計算の例を挙げます。計算対象は GGA や LDA では正確に計算できない典型例である、積層グラファイト (A-B stacking) の全エネルギーの層間距離依存性とし、通常の GGA の範囲内でこの系の全エネルギー曲線を計算するとエネルギー的に安定な平衡点は現れず、結果的に各グラファイト層は互いに無限遠まで離散するという解釈になってしまいます。本来は適当な層間距離でエネルギー的に明確な安定点が存在するため、GGA によるこの解釈は定性的に間違っています。これは、非局所的な相互作用である van der Waals 相互作用を GGA が全く考慮できていないことに主な要因があり、本計算機能を利用することでこの間違いが修正されることを確認します。

計算条件

本計算では、実験値や他の理論計算の報告例が豊富にある A-B stacking 型の積層グラファイトを対象にしました。ユニットセル内に 8 個 (2 層分) の炭素原子を含みます。グラファイトの積層方向に  $z$  軸をとってセルサイズは  $4.3 \times 2.5 \times z (=x \times y \times z[\text{\AA}^3])$  とし、 $z$  を 5 から 12[Å] まで変化させながら各  $z$  値での全エネルギーを計算させました。この計算を通常の GGA と vdW-DF 計算 (xctype=vdwdf, mode=oneshot) の 2 通りで行い、それぞれから得られる全エネルギー曲線を比較します。vdW-DF 計算には入力情報として電荷密度分布  $\rho^{\text{GGAx}}(r)$  が必要になりますが、このグリッド密度は GGA 計算時に設定した cutoff 値に依存しており、ここでは  $32 \times 18 \times 40(\text{to } 96)$  個のグリッドを採用しています。なお、グリッド点数は整数であるため、 $z$  軸の変化に伴って不連続に変化することになります。つまり、結果のエネルギー曲線が不自然に変化する場合はこの不連続性が原因であるため、必要に応じて PHASE の inputfile の cutoff 値を上げることとでなめらかになります。また、vdW は非局所的な計算になるため GGA よりは大きな計算コストが必要となります。

計算結果

下図は上記条件で計算した積層グラファイト (A-B stacking) の全エネルギーの層間距離依存性を示したものです。赤線は通常の GGA による結果を、緑線は vdW による vdW-DF 計算の結果をそれぞれ示しています。また、青点は実験 [Benedict98] [Baskin55] による平衡点とそのときの凝集エネルギー (青線は誤差) を、同様に紫点は別の理論計算 [Rydberg03] によるものです。GGA 計算では全く平衡点が確認できないのに対して、vdW-DF 計算ではかなり実験値の近くで極小点を迎えているのが確認できます。

### 7.5.4 計算例 2 : 積層 2H-MoS<sub>2</sub> の全エネルギー計算

層状物質である 2H-MoS<sub>2</sub> (単位胞 6 原子) の全エネルギー計算を、 $c$  軸方向の格子長をパラメーターにして行います。 $a$ 、 $b$  軸の格子長は 3.1612 Å で固定します。また、mode=scf により SCF 計算を行い、構造最適化を行います。結果は、以下に示すように、xctype = vdwdf よりも vdwdf2-c09x の方が、実験の格子長 12.2985 Å に近い  $c$  軸長でエネルギーが最小となっています。

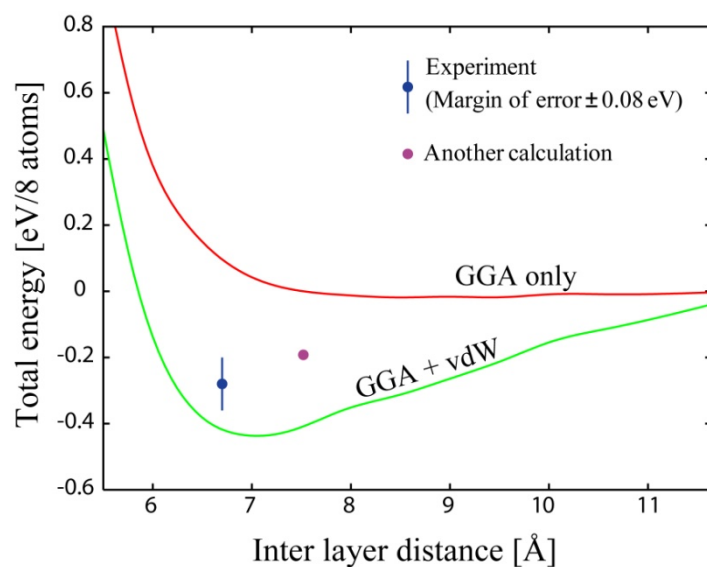


図 7.9: 積層グラファイトの全エネルギーの層間距離依存性. GGA (赤線) と GGA + vdW (緑線) による比較

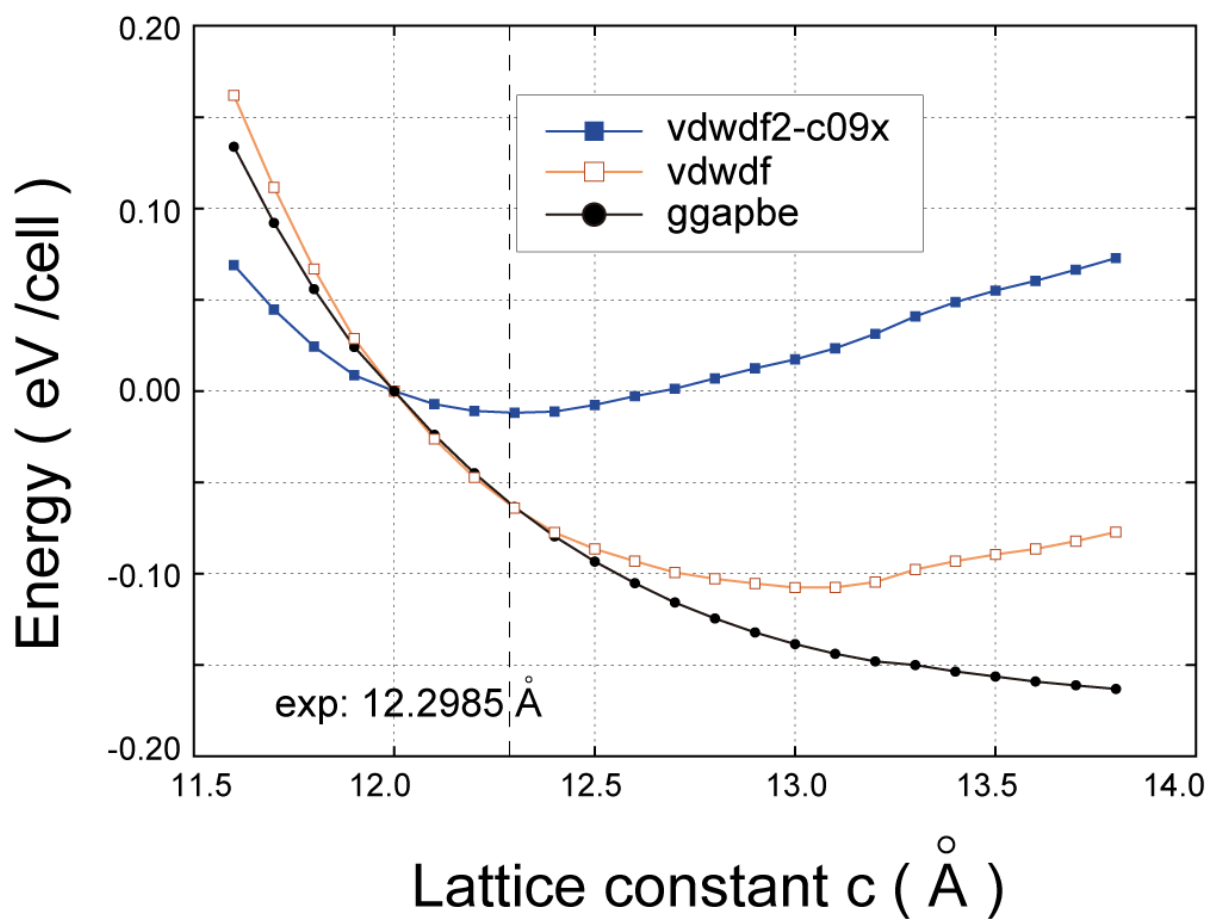


図 7.10: 積層 2H-MoS2 の全エネルギーの  $c$  軸長依存性

## 7.5.5 制限事項

部分電荷補正がある計算や、PAW の計算には注意してください。内殻電子による補正項が vdwDF に完全対応していないためです。ただし、定性的には大きな影響は与えません。

## 7.6 ファンデルワールス相互作用補正機能

### 7.6.1 機能の概要

- Williams の方法 [Williams06]

$$E_{\text{vdw}} = \sum_{ij} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f(R_{ij})$$

$$f(R) = \left( 1 - \exp \left[ -d \left( \frac{R_{ij}}{R_0^{ij}} \right)^7 \right] \right)^4$$

$$C_6^{ij} = -S_C \times \frac{2C_6^i C_6^j p_i p_j}{p_i^2 C_6^i + p_j^2 C_6^j}, R_0^{ij} = S_R \times \frac{(R_0^i)^3 + (R_0^j)^3}{(R_0^i)^2 + (R_0^j)^2}, R_0^{ii} = 2 \times R_0^i$$

#### パラメータ

vdw radius 20.0 bohr

scaling factor  $S_C$  0.8095 (PHASE),  $S_R$  0.80 文献 PBE  $S_C$  0.85  $S_R$  0.80

damping factor  $d$  3.0

|     | polariz-<br>abilities<br>3 | A | vde coef<br>Hartree*bohr <sup>6</sup> | C6 | vdw ra-<br>dius | polariz-<br>abilities<br>3 | A     | vde coef<br>Hartree*bohr <sup>6</sup> | C6 | vdw ra-<br>dius |
|-----|----------------------------|---|---------------------------------------|----|-----------------|----------------------------|-------|---------------------------------------|----|-----------------|
| H   | 0.38                       |   | 2.831179918                           |    | 1.17            | NTE                        | 0.964 | 20.89758657                           |    | 1.50            |
| F   | 0.296                      |   | 3.94987377                            |    |                 | NTR2                       | 1.030 | 23.080                                |    | 1.50            |
| Cl  | 2.315                      |   | 3.94987377                            |    |                 | NPI2                       | 1.090 | 25.125                                |    | 1.50            |
| Br  | 3.013                      |   | 128.2756865                           |    |                 | NDI                        | 0.956 | 20.63799109                           |    | 1.50            |
| I   | 5.415                      |   | 309.0603852                           |    |                 | OTE                        | 0.637 | 11.86370812                           |    | 1.40            |
| CTE | 1.061                      |   | 22.67403316                           |    | 1.70            | OTR4                       | 0.569 | 10.01566303                           |    | 1.40            |
| CTR | 1.352                      |   | 32.61525204                           |    | 1.70            | OPI2                       | 0.274 | 3.346856941                           |    | 1.40            |
| CAR | 1.352                      |   | 49.790/Sc                             |    | 1.70            | STE                        | 3.000 | 121.2531939                           |    | 1.80            |
| CBR | 1.896                      |   | 54.16430826                           |    | 1.70            | STR4                       | 3.729 | 168.0350502                           |    | 1.80            |
| CDI | 1.283                      |   | 30.15058105                           |    | 1.70            | SPI2                       | 2.700 | 103.5277919                           |    | 1.80            |
|     |                            |   |                                       |    |                 | PTE                        | 1.538 | 42.11289383                           |    | 1.80            |

- Grimme (DFT-D2) の方法 [Grimme06]

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{ij} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f(R_{ij})$$

$$f(R) = \frac{1}{1 + \exp \left[ -d \left( \frac{R_{ij}}{R_0^{ij}} - 1 \right) \right]}$$

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}, R_0^{ij} = R_0^i + R_0^j$$

## パラメータ

vdw radius 30.0A

scaling factor 0.75, damping factor 20.0

|    | C6                    | R0    |       | C6                    | R0    |
|----|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|
|    | Jnm <sup>6</sup> /mol | A     |       | Jnm <sup>6</sup> /mol | A     |
| H  | 0.14                  | 1.001 | K     | 10.80                 | 1.485 |
| He | 0.08                  | 1.012 | Ca    | 10.80                 | 1.474 |
| Li | 1.61                  | 0.825 | Sc-Zn | 10.80                 | 1.562 |
| Be | 1.61                  | 1.408 | Ga    | 16.99                 | 1.650 |
| B  | 3.13                  | 1.485 | Ge    | 17.10                 | 1.727 |
| C  | 1.75                  | 1.452 | As    | 16.37                 | 1.760 |
| N  | 1.23                  | 1.397 | Se    | 12.64                 | 1.771 |
| O  | 0.70                  | 1.342 | Br    | 12.47                 | 1.749 |
| F  | 0.75                  | 1.287 | Kr    | 12.01                 | 1.727 |
| Ne | 0.63                  | 1.243 | Rb    | 24.67                 | 1.628 |
| Na | 5.71                  | 1.144 | Sr    | 24.67                 | 1.606 |
| Mg | 5.71                  | 1.364 | Y-Cd  | 24.67                 | 1.639 |
| Al | 10.79                 | 1.716 | In    | 37.32                 | 1.672 |
| Si | 9.23                  | 1.716 | Sn    | 38.71                 | 1.804 |
| P  | 7.84                  | 1.705 | Sb    | 38.44                 | 1.881 |
| S  | 5.57                  | 1.683 | Te    | 31.74                 | 1.892 |
| Cl | 5.07                  | 1.639 | I     | 31.50                 | 1.892 |
| Ar | 4.61                  | 1.595 | Xe    | 29.99                 | 1.881 |

1 J/mol = 3.8088e-7 hartree, 1 bohr = 0.5291772480 A

- Grimme (DFT-D3) の方法 (バージョン 2019.01 以降)

DFT-D2 法のほか、DFT-D3 法 [Grimme10] も利用できます

DFT-D3 は、DFT-D2 の改良版です。  $\frac{1}{r^8}$  に比例する項があることやパラメーターが配位数に依存する点などが DFT-D2 と異なる点であり、特に後者の改良によって原子の局所構造の違いを相互作用に反映させることができるようになっていきます。

DFT-D3 法を利用するためには、DFT-D2 機能と同じようにまず control ブロックにおいて sw\_vdw\_correction の値を on にします。

```
Control{
  sw_vdw_correction = on
}
```

さらに、accuracy ブロックにおいて vdw\_method として dftd3 を指定すればよい。

```
accuracy{
  vdw_method = dftd3
}
```

DFT-D2 法や Williams の方法と違い、ファンデルワールス相互作用のために別途元素を定義する必要はありません。

また、パラメーターファイルが置いてある場所を file\_names.data の F\_DFTD3PAR で指定します。

```
&fnames
F_INP = './nfinp.data'
...
F_DFTD3PAR = './dftd3par.data'
/
```

F\_DFTD3PAR のデフォルト値は./dftd3par.data です。dftd3par.data ファイルは、PHASE/0 インストールディレクトリーの下の以下の場所にあります。

samples/vdw\_correction/dft-d3

## 7.6.2 入力パラメータ

表 7.8: vdW 補正機能関連のタグ一覧

| タグ        | 値                    |  | 備考                                       |
|-----------|----------------------|--|--|
| Control   | sw_vdw_correction    |  |  |
| Accuracy  | vdw_method           | williams<br>grimme or dft-d2               | デフォルト                                    |
|           | vdw_radius           |  | 20 bohr<br>30 A (Grimme DFT-D2)          |
|           | vdw_scaling_factor   |  | 0.805 (Williams)<br>0.75 (Grimme DFT-D2) |
|           | vdw_scaling_factor_r |  | 0.8 (Williams)                           |
|           | vdw_damping_factor   |  | 3.0 (Williams)<br>20.0 (Grimme DFT-D2)   |
|           |                      |  |  |
| Structure | atom_list            |  |  |
|           | atoms                | #tag vdw で vd w 補正に<br>おける元素の type を指<br>定 |  |

次のページに続く

表 7.8 – 前のページからの続き

| タグ       | 値                       | 備考   |
|----------|-------------------------|--|
| vdw_list | vdw 補正における各元素異に対するパラメータ | Williams<br>#tag type c6 r0 p<br>Grimme<br>#tag type c6 r0 |

赤字は、vdW 補正機能を用いる場合の必須の入力項目

vdW 補正の各元素のパラメータの指定

Williams 法、Grimme(DFT-D2) 法の各元素のパラメータをプログラム内で持ち、デフォルト値としている。

vdw\_list の type は、atom\_list で指定した vdw の type と対応している必要がある。

Williams 法

```
vdw_list{
  #tag type c6 r0 p
  H 2.831179918 1.17 0.387
  CTE 22.67403316 1.70 1.061
}
```

Grimme(DFT-D2) 法

```
vdw_list{
  #tag type c6 r0
  H 0.14 1.001
  C 1.75 1.452
}
```

入力パラメータ例

vdW 補正関連の入力データ例を以下に示す。

Methane Dimer Williams 法

```
Control{
  sw_vdw_correction = ON
}
accuracy{
  vdw_method = williams
  vdw_radius = 20.0
  vdw_scaling_factor = 0.8095
  vdw_scaling_factor_r = 0.8
  vdw_damping_factor = 3.0
}
structure{
  atom_list{
    coordinate_system = cartesian ! {cartesian
    atoms{
      #units angstrom
      #default mobile=on
      #tag element rx ry rz vdw
      C 0 0 0 CTE
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

      H 0 1.093 0 H
      H 1.030490282 -0.364333333 0 H
      H -0.515245141 -0.364333333 0.892430763 H
      H -0.515245141 -0.364333333 -0.892430763 H
      C 0 -3.7 0 CTE
      H 0 -4.793 0 H
      H -1.030490282 -3.335666667 0 H
      H 0.515245141 -3.335666667 -0.892430763 H
      H 0.515245141 -3.335666667 0.892430763 H
    }
  }
  vdwl_list{
    #tag type c6 r0 p
      H 2.831179918 1.17 0.387
      CTE 22.67403316 1.70 1.061
  }
}

```

## Methane Dimer Grimme(DFT-D2) 法

```

Control{
  sw_vdw_correction = ON
}
accuracy{
  vdw_method = grimme
  vdw_radius = 30.0
  vdw_scaling_factor = 0.75
  vdw_damping_factor = 20.0
}
structure{
  atom_list{
    coordinate_system = cartesian !
    atoms{
      #units angstrom
      #default mobile=on
      #tag element rx ry rz vdw
      C 0 0 0 C
      H 0 1.093 0 H
      H 1.030490282 -0.364333333 0 H
      H -0.515245141 -0.364333333 0.892430763 H
      H -0.515245141 -0.364333333 -0.892430763 H
      C 0 -3.7 0 C
      H 0 -4.793 0 H
      H -1.030490282 -3.335666667 0 H
      H 0.515245141 -3.335666667 -0.892430763 H
      H 0.515245141 -3.335666667 0.892430763 H
    }
  }
  vdwl_list{
    #tag type c6 r0
      H 0.14 1.001
      C 1.75 1.452
  }
}

```

### 7.6.3 計算例

- `samples/vdw_correction/Water_Dimer` (Williams, Grimme(DFT-D2))
- `samples/vdw_correction/Methane_Dimer` (Williams, Grimme(DFT-D2))
- `samples/vdw_correction/Ethane_Dimer` (Williams, Grimme(DFT-D2))
- `samples/vdw_correction/ATstack` (Williams)

## 7.7 有効遮蔽体法 (ESM 法)

### 7.7.1 機能の概要

ESM (Effective Screening Medium) 法 [Otani06] [Hamada09] とは、表面モデルを精度よく扱うための計算手法です。PHASE は基底関数として平面波を利用するプログラムなので、厳密には周期系のみ取り扱うことが可能です。表面モデルを扱う場合、表面に垂直な方向に“真空層”を設けることによって表面を模擬した系の計算を行います。このような方法の場合、たとえば分極した表面などは正しく扱えないので特殊な補正を施す必要があります。ESM 法は、実効的な遮蔽物 (effective screening medium) を真空領域に設定することによって半無限におよぶ表面領域を有限の真空領域で扱うことを可能とする方法です。ここでは、PHASE に組み込まれた ESM 法の利用方法を説明します。

### 7.7.2 入力パラメータ

まずは、通常の PHASE 計算と同様の入力パラメータファイルを準備します。この際、原子配置の定義の仕方に注意が必要です。ESM プログラムは、系が以下の図のように定義されていることを仮定しています。

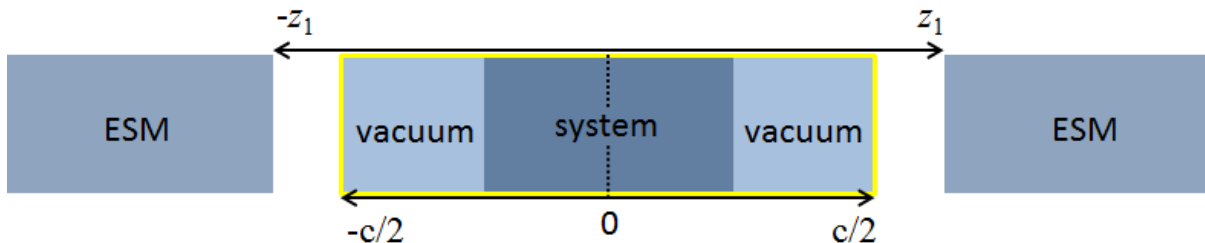


図 7.11: ESM 法において仮定している原子配置の定義方法の模式図

系は、2 方向 (a および b 軸方向) に周期的、1 方向 (c 軸方向) に非周期系であることを仮定しています。c 軸の値が 0 になる場所に系の中心が位置するように必要に応じて系をシフトし、プラスマイナス両側に真空層を設けます。さらに、系の中心から距離  $z_1$  (入力パラメータファイルによって指定する) 離れた場所に ESM が置かれます。

accuracy ブロックに esm ブロックを作成し、ESM 用の設定を施します。典型的には、以下のとおり。



```

...
...
accuracy{
  esm{
    sw_esm = on
    bc = pe1
    electric_field = 0.001
  }
  ...
  ...
}
...
...

```

esm ブロックの下では、以下の変数を定義することが可能です。

|                |   |
|----------------|---|
| sw_esm         | ESM 法を利用するかどうかを指定するスイッチ。<br>on を指定すると ESM 法を利用します。デフォルト値は off   |
| z1             | ESM の位置を指定します。指定がない場合、単位胞の境界に ESM が置かれます(すなわち、 $z1=c/2$ )   |
| bc             | 境界条件 (boundary condition) を指定します。<br>BARE, PE1, PE2 のいずれかを指定します。BARE は両側の ESM が真空 (誘電率 1) PE1 は両側の ESM が金属 (誘電率 $\infty$ ) PE2 は ESM の片側が真空、もう片側が金属という境界条件です。デフォルト値は BARE |
| electric_field | 有限電場を指定したい場合に、その量を原子単位で指定します。この指定は、bc が PE1 であった場合のみに意味をもちます。それ以外の場合、計算中参照されません。電場の単位は、hartree/bohr です (約 51.4 V/Å)。  |
| add_elec       | 電子を追加/削除したい場合に追加/削除したい電子数を実数で指定します。削除したい場合は負の数を指定します。   |
| z_wall         | 原子が真空層のある領域からはみでないように“壁”を設ける場合に、その“ある領域”の指定を実数で行います。このパラメータの指定があった場合にこの機能が有効となります。  |
| bar_width      | “壁”ポテンシャルを設ける場合に、その幅を長さの単位で指定します。   |
| bar_height     | “壁”ポテンシャルを設ける場合に、その高さをエネルギーの単位で指定します。   |

### 7.7.3 計算の実行

計算の実行は、通常の PHASE の計算通り行います。並列の方法や擬ポテンシャルの制限などは特にありません。利用できる計算機能にも特に制約はありません。

### 7.7.4 計算例

#### 水分子

ESM 法適用例として、単純な水分子の計算結果を紹介します。この例題の入力ファイルは、`samples/surface/esm/H2O` 以下にあります。水分子は、単体で双極子モーメントをもっているため、水分子は通常の周期系の計算の場合全エネルギーに有限の誤差が発生します。ESM 法は、1 つの方向については無限の計算を行うことになるので、正しい全エネルギーが得られると考えられます。

このようなことを確認するため、以下のような計算を実施します。

1. 水分子単体の、周期系における全エネルギー計算
2. 水分子単体の、ESM 法による全エネルギー計算
3. 水分子を互い違いに配置した系の、周期系における全エネルギー計算
3. のように水分子を互い違いに配置した系を用意することによって、双極子モーメントを打ち消すことが可能です。したがって、3. の計算によって得られた全エネルギーの半分の値は、2. の計算と結果が一致するはずです。ここでは、このような結果が得られるかどうかを確認します。

計算された全エネルギーの結果は、以下に示します。

|        | 全エネルギー (hartree/ H <sub>2</sub> O) | 参照値との差 (hartree/H <sub>2</sub> O) |
|--------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1. の計算 | -17.1855148193                     | - 1.8927504 × 10 <sup>-3</sup>    |
| 2. の計算 | -17.1836307637                     | 8.6948 × 10 <sup>-6</sup>         |
| 3. の計算 | -17.1836220689                     | 0                                 |

表から明らかなように、ESM 法による計算と 3. の計算の結果は非常に近く、“無限の系の計算” が ESM 法によって実現できていることがわかります。

#### 電場を印加した計算例

ESM 法を利用すると、*c* 軸方向に電場を印加した計算を実施することが可能です。ここでは、簡単な例によってその利用方法を説明します。この例題の入力ファイルは `samples/surface/esm/Al111` 以下にあります。

採用した系は、仕事関数の計算例でも利用した Al(111) の系です。以下のような設定によって ESM を利用します。

```
accuracy{
  esm{
    sw_esm = on
    bc = pe1
    electric_field = 0.001
```

(次のページに続く)

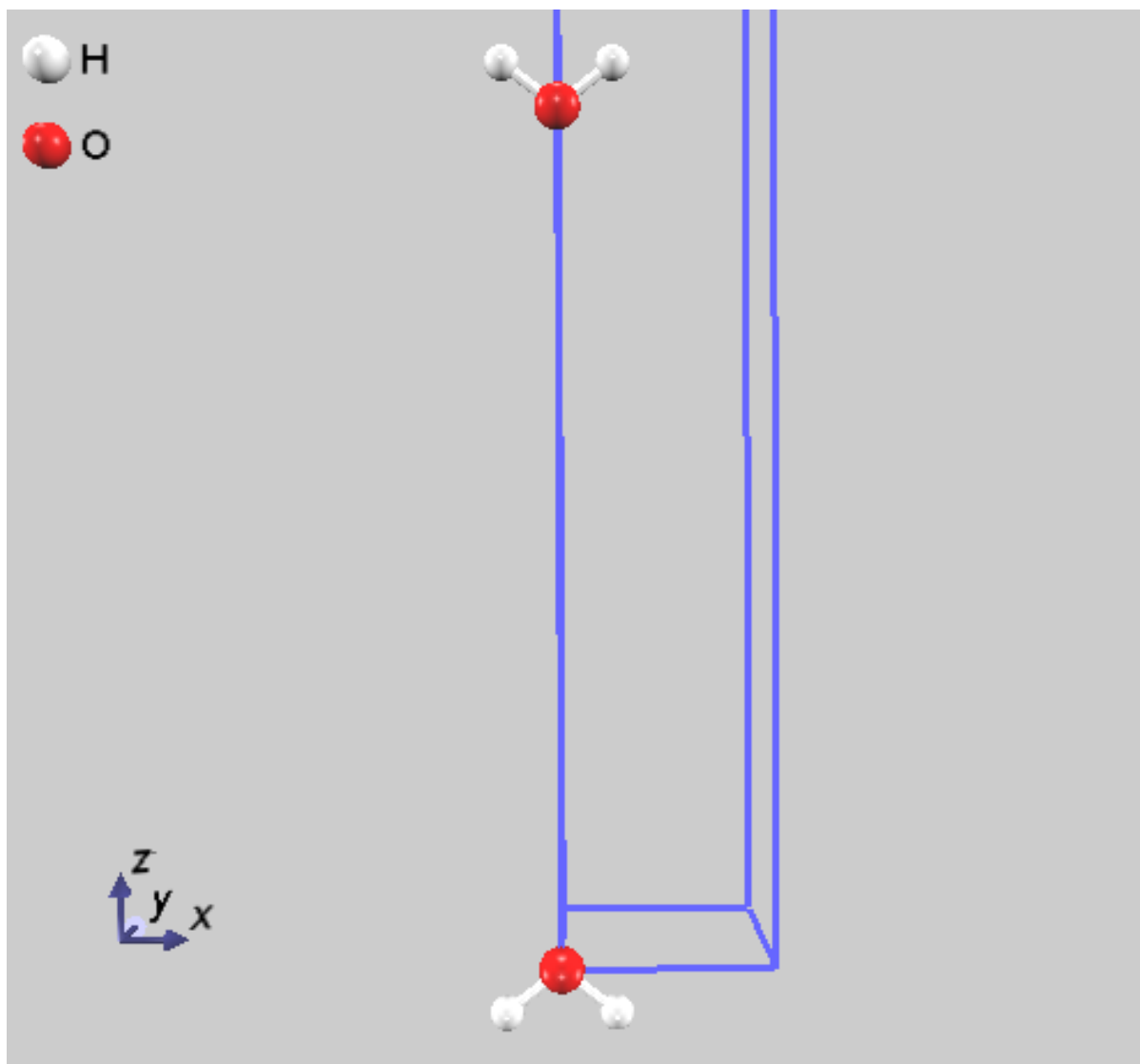


図 7.12:  $\text{H}_2\text{O}$  分子を互い違いに配置した系。

(前のページからの続き)

```
}
}
```

電場を印加するには、パラメータ `bc` として `pe1` を指定する必要がある点に注意してください。また、電場の影響をみるために局所ポテンシャルを出力するので、仕事関数に関する設定も有効にしています。

```
postprocessing{
  workfunc{
    sw_workfunc = on
  }
}
```

電場の大きさは、 $-0.001$ ,  $0$ ,  $+0.001$  (単位は原子単位) と変化させて計算を行いました ( $0$  のケースは通常の計算とほぼ同じです)。最後に、この系には反転対称性がありますが、電場を印加すると反転対称性は損なわれるので `sw_inversion` パラメータは指定していません。

以上の設定のもと、通常通り PHASE を実行します。各ケース計算が終了したら、`workfunc` プログラムを利用してポスト処理を実施します。この処理の結果得られる局所ポテンシャルの、電場を印加する場合としない場合の差と表面に垂直な軸方向の距離の関係を 図 7.13 に示します。この図においては、距離のちょうど半分の地点が系の境、すなわち 図 7.13 の  $\pm c/2$  の地点になっています。

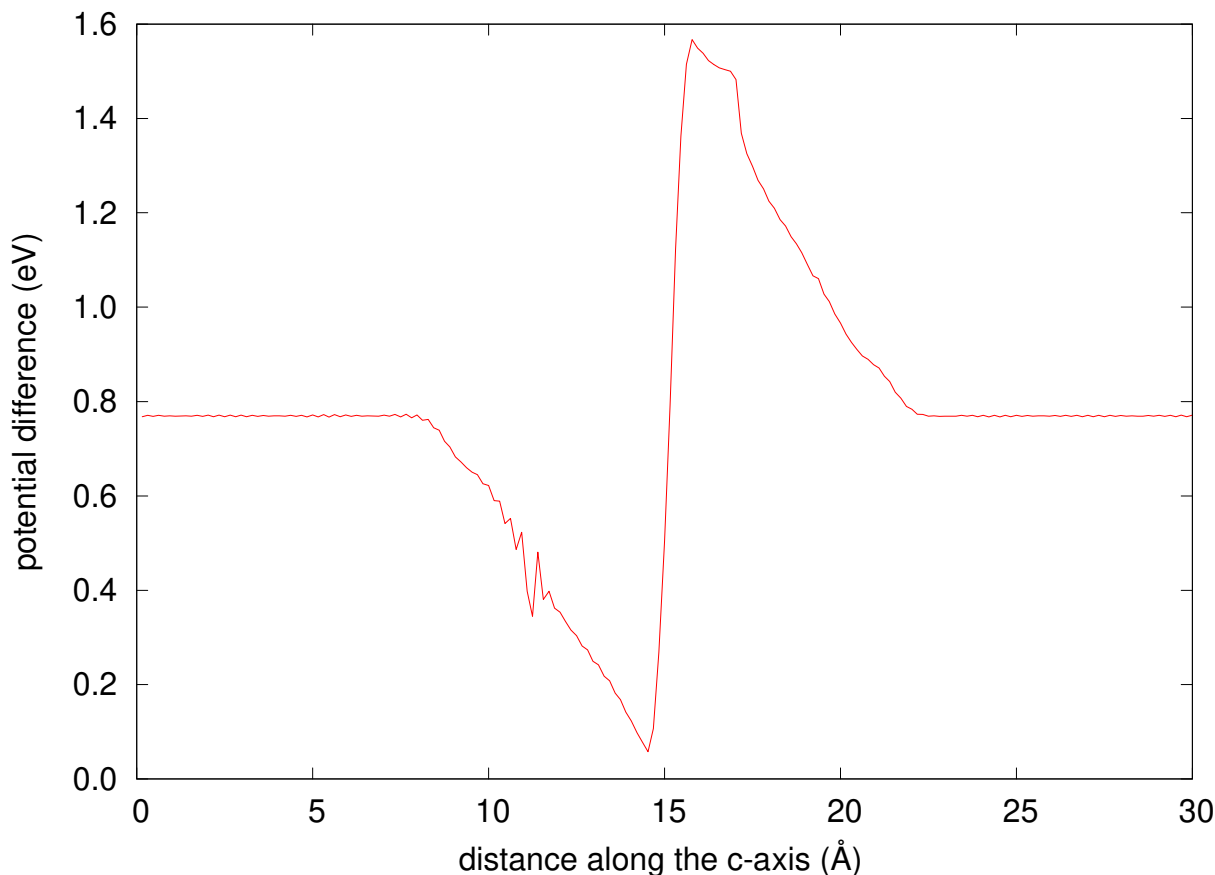


図 7.13: ローカルポテンシャルの差分と表面に垂直な距離との関係。

図から明らかなように、電場を印加することによって真空領域の局所ポテンシャルにかたむきが発生しています。また、金属域においてはフラットとなっています。これは、電場は真空域で発生し、金属中では発生していないことを表わしています。

### 7.7.5 使用における注意点

- ESM 法を利用する場合、コンパイルの際にフーリエ変換ライブラリーとして FFTW を利用する必要があります。
- 原子配置の指定においては、反転対称の位置の原子は直接指定するようにし、weight パラメータはつねに 1 としてください。
- 電場を印加する場合  $c$  軸方向の対称性はあったとしても損なわれるので、そのような対称性は無効にするようにしてください。また、sw\_inversion パラメータを on にはしないでください。

### 7.7.6 ライセンス

PHASE の ESM 機能は、EsmPack ライブラリーを通じて実現されています。EsmPack ライブラリーは、産業技術総合研究所から MIT ライセンスで公開されている、ESM 法を実現するための汎用のライブラリーです。以下のライセンス条項をご理解いただいた上でご利用ください。また、本機能を利用して論文発表などを行う場合、必ず文献 [Otani06] [Hamada09] を参考文献に含めてください。

```
Copyright (c) 2012, Minoru Otani <minoru.otani@aist.go.jp>
Permission is hereby granted, free of charge, to any person
obtaining a copy of this software and associated documentation
files (the "Software"), to deal in the Software without restriction,
including without limitation the rights to use, copy, modify, merge,
publish, distribute, sublicense, and/or sell copies of the Software,
and to permit persons to whom the Software is furnished to do so,
subject to the following
conditions:
The above copyright notice and this permission notice shall be
included in all copies or substantial portions of the Software.
THE SOFTWARE IS PROVIDED "AS IS", WITHOUT WARRANTY OF ANY KIND,
EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO THE WARRANTIES
OF MERCHANTABILITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AND
NONINFRINGEMENT. IN NO EVENT SHALL THE AUTHORS OR COPYRIGHT
HOLDERS BE LIABLE FOR ANY CLAIM, DAMAGES OR OTHER LIABILITY,
WHETHER IN AN ACTION OF CONTRACT, TORT OR OTHERWISE, ARISING FROM,
OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE SOFTWARE OR THE USE OR OTHER
DEALINGS IN THE SOFTWARE.
```

## 7.8 Dipole 補正

Dipole 補正機能とは、系が荷電状態の場合にその影響を打ち消す dipole を配置することによって補正し、正しい全エネルギーを求めたり、電場を印加した計算を行うことができる機能です。Dipole の大きさはセルフコンシステントに決まるので、ユーザーが適切な dipole の大きさを勘案する必要はありません。また、原子間力計算においても考慮されるので、構造最適化に利用することも可能となっています。

### 7.8.1 入力パラメーターファイルの書き方

Dipole 補正機能を有効にするには、入力パラメーターファイルの control ブロックにおいて以下のような記述を行います。

```
control{
    sw_dipole_correction = on
}
```

この指定によって、dipole 補正機能が有効になります。さらに、accuracy の dipole ブロックにおいて、dipole 補正機能の詳細設定を行います。

```
accuracy{
    ...
    ...
    dipole_correction{
        direction = 3
        amix = 1
        vacuum{
            rz = -0.5
        }
        elec_field{
            ez = 0.0
        }
    }
}
```

dipole\_correction の下の vacuum ブロックで dipole を配置する位置を、elec\_field ブロックで外部電場を設定することができます。dipole\_correction ブロックにおいて利用できるパラメーターは次の表に示す通りです。

| パラメーター名    | 説明   |
|------------|--|
| direction  | 双極子の向きを指定します。1 が $a$ 軸方向、2 が $b$ 軸方向、3 が $c$ 軸方向に対応します。    |
| amix       | 双極子のミクシングパラメーターです。0 よりも大きく、1 以下の値を指定します。デフォルト値は 1 です。      |
| vacuum     | 双極子位置を指定するブロックです。双極子の位置は、単位胞の長さを 1 とする単位で指定します。            |
| rx         | 双極子の、 $a$ 軸方向の位置です。direction = 1 の場合に設定します。双極子は、真空中に配置します。 |
| ry         | 双極子の、 $b$ 軸方向の位置です。direction = 2 の場合に設定します。双極子は、真空中に配置します。 |
| rz         | 双極子の、 $c$ 軸方向の位置です。direction = 3 の場合に設定します。双極子は、真空中に配置します。 |
| elec_field | 印加したい外部電場を指定するブロックです。                                      |
| ex         | 電場の、 $a$ 軸方向の値です。direction = 1 の場合に設定します。                  |
| ey         | 電場の、 $b$ 軸方向の値です。direction = 2 の場合に設定します。                  |
| ez         | 電場の、 $c$ 軸方向の値です。direction = 3 の場合に設定します。                  |

Dipole の位置の指定方法には制限があるので、注意して指定する必要があります。双極子の向きを  $z$  方向とすると、「rz+0.5 の位置に系の中心が位置するように」、そして「周期境界条件は考慮せずに」指定しま

す。たとえば、図 7.14 のように単位胞の中心に系を置く場合、 $rz = 0$  とします。周期境界条件下では  $rz = 1$  としてもよさそうですが、このような指定は不正となります。

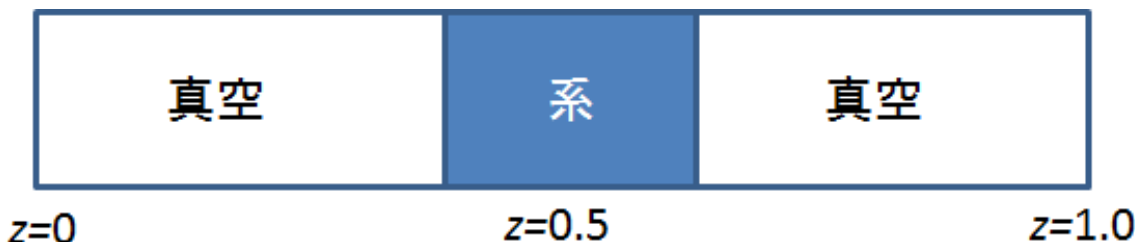


図 7.14: Dipole 補正を有効にする表面系の模式図

また、dipole 補正機能と直接は関係ありませんが、下記のような設定を行うことによって局所ポテンシャルを出力することができます。この設定を施した上で仕事関数を求める際の手続きを踏むことによって、真空層の方向と局所ポテンシャルの関係を解析することが可能です。

```
postprocessing{
  workfunc{
    sw_workfunc = on
  }
}
```

## 7.8.2 ログファイルの見方

Dipole 補正を有効にした状態で計算を実行すると、outputxxx ファイルに以下のように dipole の履歴が SCF ステップごとに出力されます。

```
Dipole: rmin,rmax,idir = -0.50000000 0.50000000 3
Dipole: Total = -0.22795296 = -0.5795 Debye = -1.9326x10^-30 Cm
Dipole: Ion = -38.10003241
Dipole: Elec = -37.87207945
Dipole: mix dipole and field with amix_dip= 1.00000000
Dipole: (NOW) dipole,field = -0.00776990 0.00000000
Dipole: (OLD) dipole,field = -0.00776992 0.00000000
Dipole: (NEW) dipole,field = -0.00776990 0.00000000
Dipole: Edip(ion),Eext(ion)= 0.01230 0.000000
Dipole: potential jump (dip and ext)= -0.09764 0.000000
```

Dipole: Total で報告されている値は dipole の大きさそのものです。Dipole: (NOW), Dipole (OLD), Dipole (NEW) で報告されている値はそれぞれ現ステップの dipole の値、1 ステップ前の dipole の値、ミクシングの結果得られた dipole 値に相当しますが、SCF に足しこめるポテンシャルになるよう体積などで規格化された量となっているため値の大きさは Dipole: Total のそれと異なります。

### 7.8.3 計算例

Dipole 補正を利用した計算例として、ESM と同様水分子の例と電場を印加した計算例を挙げます。

水分子

ESM 7.7 章 の例 と同じセッティングで、Dipole 補正を利用した全エネルギー計算を行ってみました。入力データは `samples/surface/dipole/H2O` 以下にあります。

この例において、Dipole は以下のように設定しています。

```
control{
  sw_dipole = on
}
accuracy{
  ...
  dipole_correction{
    amix = 1
    direction = 3
    vacuum{
      rz = -0.5
    }
  }
}
...
```

単位胞の一番下に水分子を配置しているので、vacuum ブロックの変数 `rz` の値は-0.5 となっています。

結果は次の表に示す通りです（水分子の配向を少し変えたので、ESM の例と全く同じではありません）。

表 5 - 34 水分子の結果の比較

|            | 補正なし       | 補正あり       | esm         | ref        |
|------------|------------|------------|-------------|------------|
| エネルギー (ha) | -17.201981 | -17.201719 | -17.2017015 | -17.201773 |
| 差 (ha)     | -0.000208  | 0.000054   | 0.000072    |            |

ESM の場合と同様、補正しない場合と比較してより参照値に近いエネルギーを得ることができました。

図 7.15 に、 $c$  軸方向と局所ポテンシャルの関係を補正なし、補正あり、ESM 法の場合についてプロットしました。この図においては、 $c$  軸が 0 および  $16\text{\AA}$  近辺の位置に水分子が配置されています。補正なしの場合、真空層においても局所ポテンシャルが傾きを持っています。これは、周期的に並んだ水分子がクーロン相互作用によって相互作用していることを意味しています。他方、Dipole 補正の場合と ESM 法の場合は真空のちょうど中心において局所ポテンシャルに飛びが現れています。両手法の場合水分子はお互いに相互作用を持たず、その影響を真空層の中心あたりで吸収していることを意味しています。

電場を印加した計算

やはり ESM 7.7 章 の例と同じセッティングで、Dipole 補正機能を利用して電場を印加した計算を行ってみました。入力データは `samples/surface/dipole/Al` 以下にあります。その設定は、以下のようになっています。



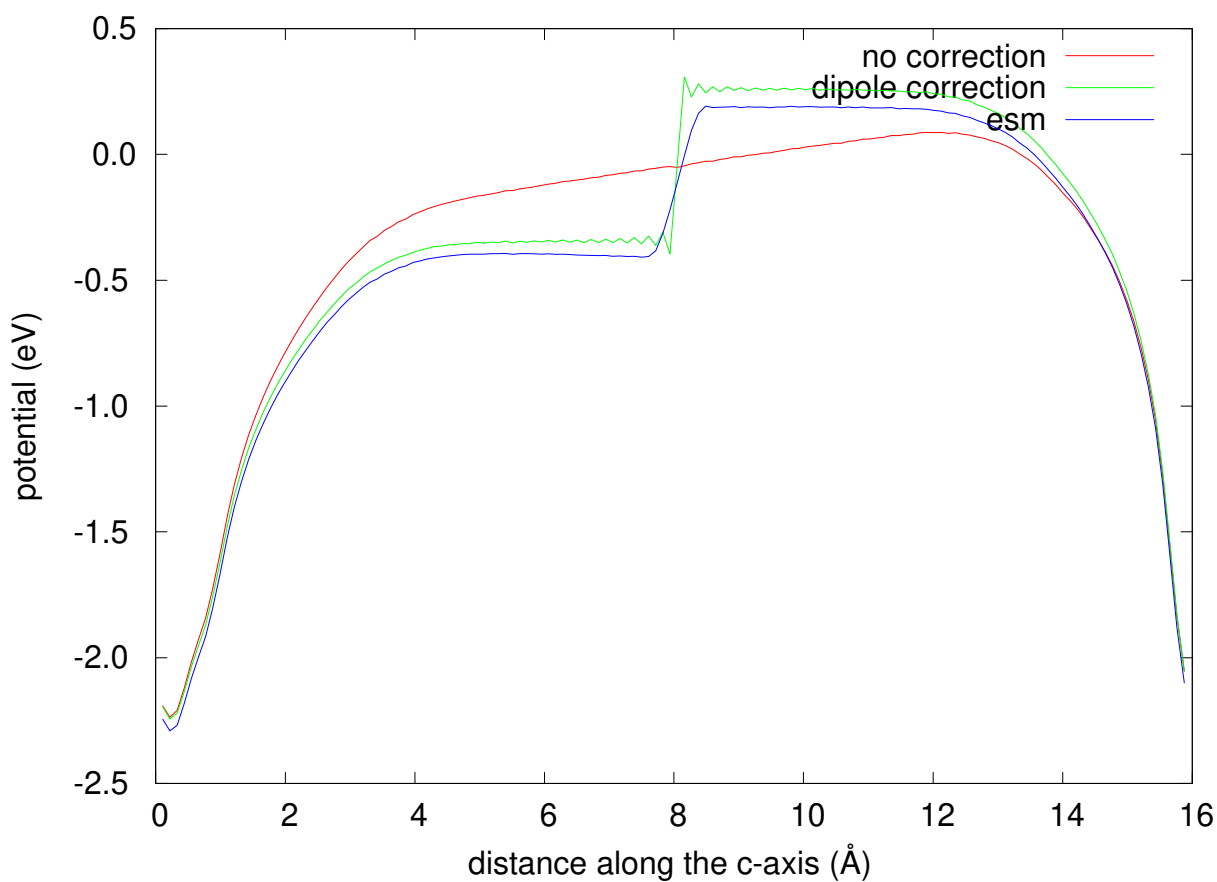


図 7.15: 真空層と局所ポテンシャルの関係

```

control{
  sw_dipole = on
}
accuracy{
  ...
  dipole_correction{
    amix = 1
    direction = 3
    vacuum{
      rz = -0.5
    }
    electric_field{
      ez = 0.001
    }
  }
}
...
postprocessing{
  workfunc{
    sw_workfunc = on
  }
}
}

```

以上の設定で、通常通り PHASE を実行し、終了後 workfunc プログラムを利用してポスト処理を実施します。この処理の結果得られる局所ポテンシャルの、電場を印加する場合としない場合の差と表面に垂直な軸方向の距離の関係を図 7.16 に示します。

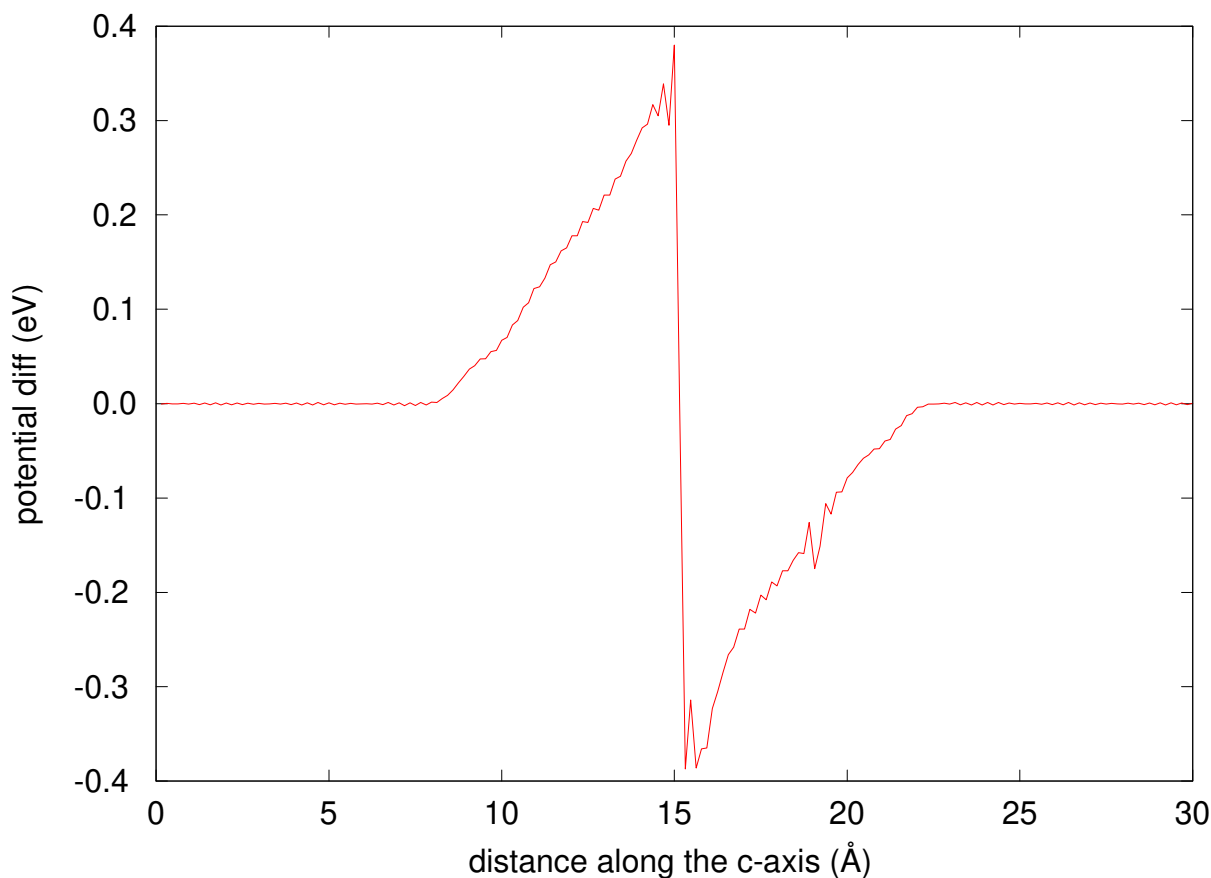


図 7.16: ローカルポテンシャルの差分と表面に垂直な距離との関係。

ESM の場合と同様、ポテンシャルの差分は、真空域においては傾きがあり、金属中においてはフラットに

なりました。これは金属中では電位差が発生していないことを表しており、基本的な電磁気学の知見と合う結果となっています。

## 7.9 PBEsol 汎関数 (バージョン 2019.02 以降)

### 7.9.1 概要

PBE 汎関数は格子定数を過大評価する傾向にあり、バンド構造やフォノン振動数の実験結果との乖離をまねく場合があります。PBEsol 汎関数 [Perdew08] は、PBE 汎関数を結晶向けに最適化した汎関数で、格子定数が実験値に近くなり、バンド構造が改善することが知られています。

PBEsol 汎関数では、交換エネルギー及び相関エネルギーは、それぞれ

$$E_x^{\text{PBEsol}}[n] = \int d\mathbf{r} e_x^{\text{unif}}(n(\mathbf{r})) F_x^{\text{PBEsol}}(s(\mathbf{r})),$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}, k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (7.18)$$

$$F_x^{\text{PBEsol}}(s) = 1 + \mu s^2$$

及び

$$E_c^{\text{PBEsol}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \{e_c^{\text{unif}}(n(\mathbf{r})) + \beta t^2\},$$

$$t = \frac{|\nabla|}{2k_{TF} n}, k_{TF} = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}} \quad (7.19)$$

で与えられます。ここで、 $\mu = 10/81$  及び  $\beta = 0.046$  です。

### 7.9.2 入力

xctype として pbesol を指定します。擬ポテンシャルは通常の PBE のものを使用することができます。

```
accuracy{
  xctype = pbesol
}
```

擬ポテンシャルは通常の PBE のものを利用してください。

### 7.9.3 出力

標準出力 (output000) に、以下のような表示がされます。

```
!PP xctype = pbesol ps_xctype0 = ggapbe
```

この例では、読み込んだ擬ポテンシャルは PBE であるが、計算は PBEsol で行うことを意味しています。これ以外に、PBEsol 特有の出力はありません。

### 7.9.4 計算例

samples/pbesol ディレクトリー以下のサブディレクトリーに、transition metal dichalcogenide (TMDC) の計算の入力ファイルが置かれています。この中には、PBE のほか PBEsol を使う例があります。例題で得られる格子定数を次の表に掲載します。単位は Å です。

Table 5 - 1 TMDC の格子定数。単位は Å.

|        | MoS <sub>2</sub> | MoSe <sub>2</sub> | WS <sub>2</sub> | WSe <sub>2</sub> |
|--------|------------------|-------------------|-----------------|------------------|
| PBE    | 3.196 (+0.035)   | 3.374 (+0.089)    | 3.189 (+0.036)  | 3.339 (+0.051)   |
| PBEsol | 3.149 (-0.012)   | 3.293 (+0.008)    | 3.146 (-0.007)  | 3.289 (+0.001)   |
| 実測値    | 3.161            | 3.285             | 3.153           | 3.288            |

おおむね PBEsol の方が実測値に近い結果が得られることが確認できました。

## 7.10 meta-gga (バージョン 2019.02 以降)

### 7.10.1 概要

modified Becke Johnson 交換ポテンシャルは、以下の式で与えられます [Tran09] [Koller12]

$$v_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}},$$

$$c = \alpha + \beta \sqrt{g}, \quad (7.20)$$

$$g = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \frac{1}{2} \int_{\text{cell}} d\mathbf{r}' \left( \frac{|\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}')|}{\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}')} + \frac{|\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}')|}{\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}')} \right)$$

ここで、 $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  及び  $t_{\sigma}(\mathbf{r})$  は、それぞれ座標における電子密度、及び運動エネルギー密度で、

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{nk}^{\text{occ}} |\psi_{nk\sigma}(\mathbf{r})|^2,$$

$$t_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{nk}^{\text{occ}} |\nabla \psi_{nk\sigma}|^2 \quad (7.21)$$

により定義されます。また、 $\alpha = -0.012$ ,  $\beta = 1.023$  は定数です。

なお、上記で登場したは、

$$v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left[ 1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right], \quad (7.22)$$

$$b_{\sigma} = \frac{x_{\sigma}(\mathbf{r})}{2\pi^{1/3}} \left( \frac{e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right)^{1/3}$$

で定義されます。ここで、 $x_{\sigma}$  は以下の非線形方程式の解です。

$$\frac{x_{\sigma} e^{-2x_{\sigma}/3}}{x_{\sigma} - 2} = \frac{2}{3} \pi^{2/3} \frac{\rho_{\sigma}^{5/3}}{Q_{\sigma}},$$

$$Q_{\sigma} = \frac{1}{6} (\Delta \rho_{\sigma} - 2D_{\sigma}), \quad (7.23)$$

$$D_{\sigma} = 2t_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|^2}{\rho_{\sigma}}$$

なお、(7.23) の解は数値的に解いても得られますが、計算速度の観点から Proynov ら [Proynov08] の近似解を使用します。

## 7.10.2 入力

### SCF 計算

modified Becke Johnson 交換ポテンシャルを利用するには、

```
accuracy{
  xctype = "tb09"
}
```

と記入します。(7.20) の  $c$  値は SCF 計算で決定しますが、ある値に固定したい場合には、以下のようにします。

```
accuracy{
  xctype = "tb09"
  metagga{
    val_c_tb09 = 1.20d0
  }
}
```

電荷密度と運動エネルギー密度を同時に混合するには、`sw_mix_charge_with_ekindens = on` とします。デフォルト値は off です。

```
Charge_mixing{
  sw_mix_charge_with_ekindens = on
  mixing_methods{
    !#tag no method rmxs rmxe itr var prec istr nbmix update
    1 pulay 0.40 0.40 40 * on 3 20 RENEW
  }
}
```

## バンド計算

通常の計算と同様に、`condition = fixed_charge` を指定します。

```
control{
  condition = fixed_charge
}
```

ここで、電荷密度及び運動エネルギー密度は、ファイルから読み込む必要があるので、両ファイル名を `file_names.data` に指定します。

```
&fnames
F_CHGT = '../scf/nfchgt.data'
F_EKINDENS = '../scf/ekindens_bin.data'
/
```

k 点、xctype、収束条件の指定は SCF 計算と同様です。

### 7.10.3 出力

バンド固有値は、通常の DFT 計算と同じく、`F_ENERG` (デフォルトファイル名: `nfenergy.data`) に出力されます。なお、運動エネルギー密度は、電荷密度 `F_CHGT` と同様に、バイナリ形式で `F_EKINDENS` (デフォルトファイル名: `ekindens_bin.data`) に出力されます。

### 7.10.4 計算例

Meta-gga を活用した計算例が `samples/meta_gga` 以下のサブディレクトリーに置かれています。ここでは、Si と Ge の計算例を紹介します。

Si の計算結果

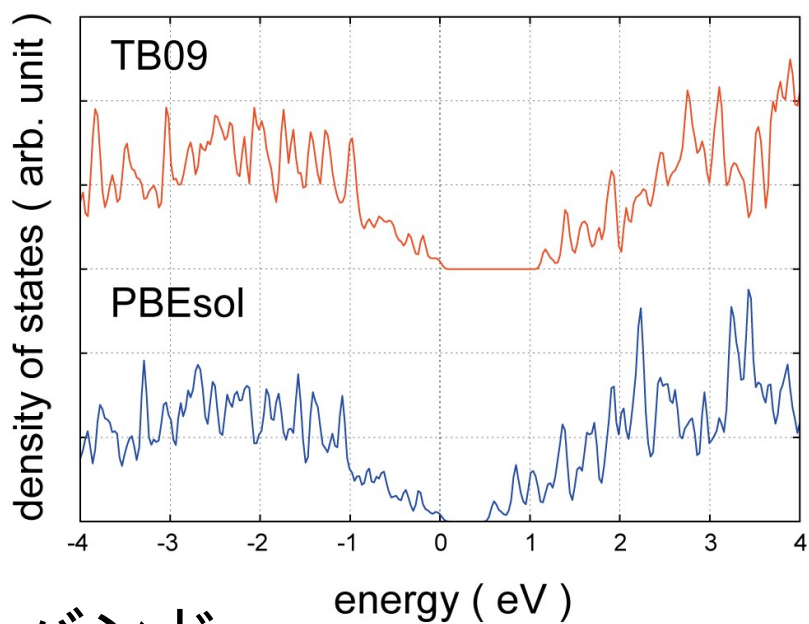
表 7.10: mBJ 交換相互作用の計算結果 (Si, diamond)

| xctype  | a [Å]              | gap [eV]          |
|---------|--------------------|-------------------|
| PBEsol  | 5.445              | 0.582             |
| TB09    | 同上                 | 1.149             |
| cf. 実験値 | 5.431 <sup>a</sup> | 1.17 <sup>b</sup> |

a) ref. [Atdaev87], b) ref. [Tran09]

Ge の計算結果

# 状態密度



# バンド

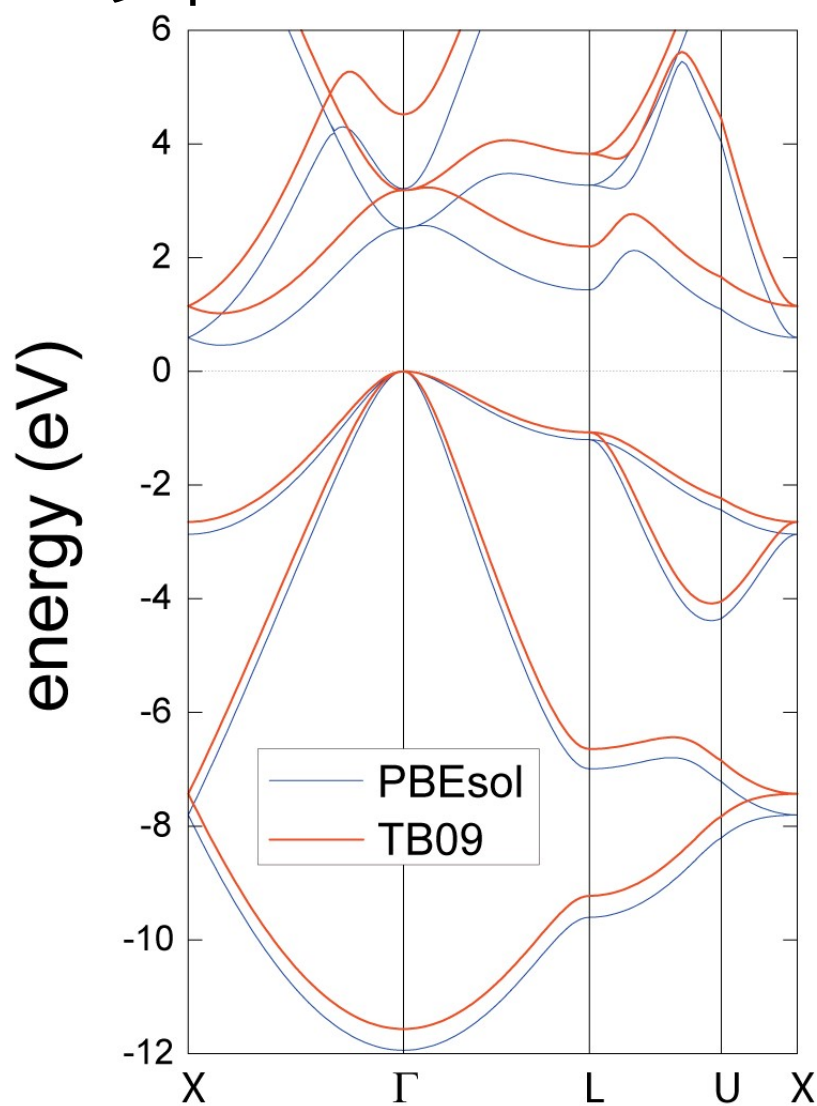


表 7.11: mBJ 交換相互作用の計算結果 ( Ge, diamond )

| xctype            | a [Å]               | gap [eV]          |
|-------------------|---------------------|-------------------|
| PBEsol            | 5.733               | 0.000             |
| TB09              | 同上                  | 0.496             |
| TB09 (格子定数 : 実験値) | 5.6512              | 0.638             |
| cf. 実験値           | 5.6512 <sup>a</sup> | 0.74 <sup>b</sup> |

a) ref. [Oadri83] , b) ref. [Tran09]

## 7.11 Libxc ライブラリー (バージョン 2023.01 以降)

### 7.11.1 概要

PHASE/0 は多くの汎関数に対応した交換相関項ライブラリーである Libxc ( [Lehtola18] , URL <https://www.tddft.org/programs/libxc/> ) に対応しています。PHASE/0 を Libxc にリンクし、実行する方法を説明します。

### 7.11.2 コンパイルする方法

まずは Libxc をビルドする必要があります。先にあげたウェブサイトからダウンロードすることができますが、環境によってはうまくダウンロードできないようです。その場合 GitHub のページ ( <https://github.com/ElectronicStructureLibrary/libxc> ) から取得することもできるよう。本計算機能は Libxc のバージョン 5.1.7 を用いて検証を行ったので、このバージョンを利用することが推奨されます。ダウンロードしたら以下の要領でコンパイル/インストールします。

```
tar -zxvf libxc-5.1.7.tar.gz
cd libxc-5.1.7
autoreconf -i
./configure --prefix=LIBXC FC=FORTRAN_COMPILER
make
make install
```

LIBXC は Libxc ライブラリーのインストールディレクトリーです。FORTRAN\_COMPILER にはお使いの Fortran コンパイラーを指定します。デフォルト値は gfortran なので、gfortran を用いる場合は指定する必要はありません。うまくいけば LIBXC の下に Libxc がインストールされます。

つぎに PHASE/0 の Makefile の以下の箇所に手を加えます。

```
LIBXC=
ifdef LIBXC
LIBXC_PATH=
LIBXC_INC=-I$(LIBXC_PATH)/include
LIBXC_LIB=-L$(LIBXC_PATH)/lib -lxcf03 -lxc
CPPFLAGS += -DLIBXC
F90FLAGS += $(LIBXC_INC)
```

(次のページに続く)



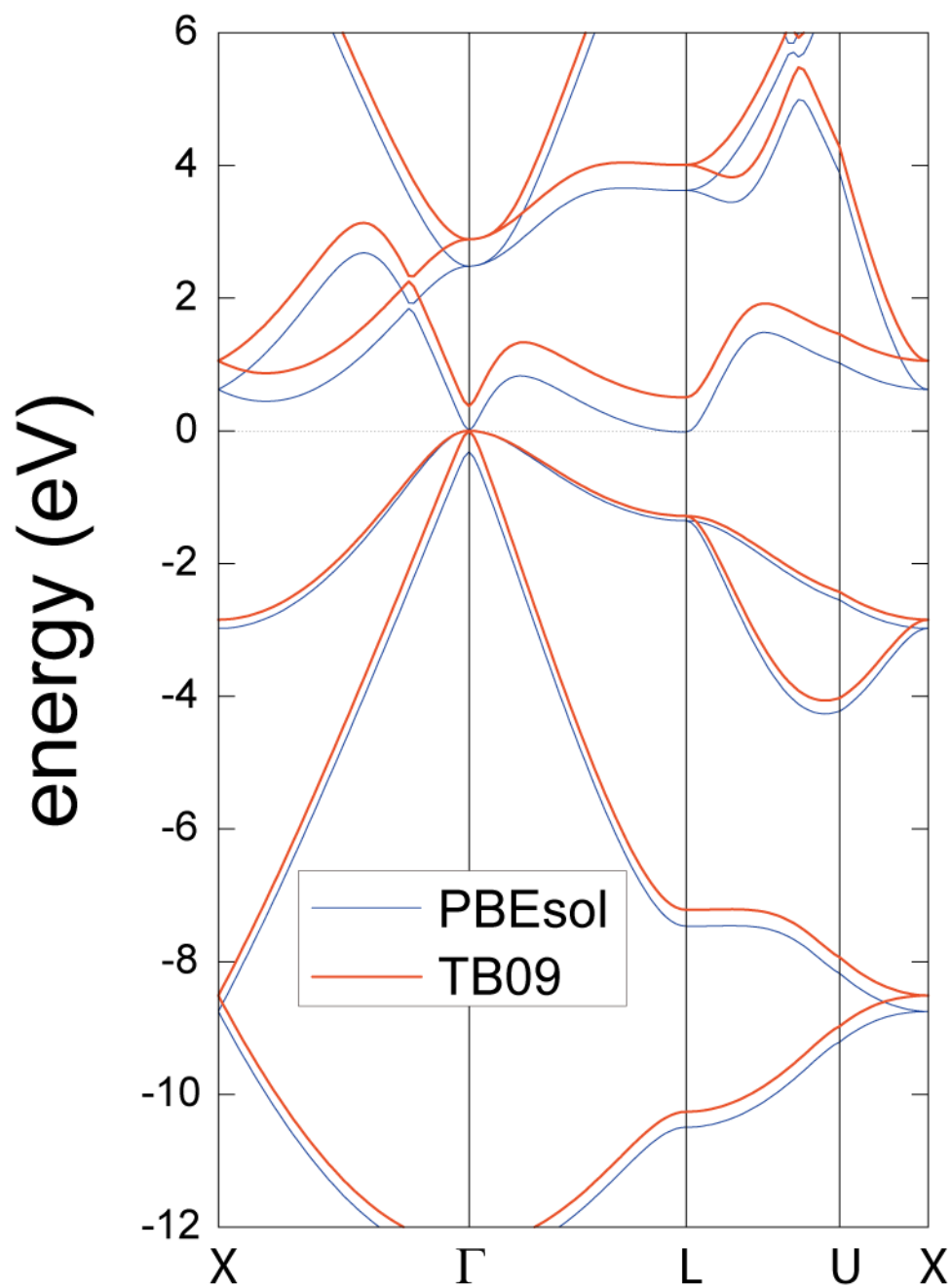


図 7.18: mBJ 交換相互作用によるバンド分散 (Ge, diamond)

(前のページからの続き)

```
F77FLAGS += $(LIBXC_INC)
LIBS += $(LIBXC_LIB)
endif
```

LIBXC= のあとに何らかの文字列 (たとえば yes) を入力し、さらに LIBXC\_PATH のあとに Libxc のインストールディレクトリを指定します。PHASE/0 がすでにコンパイルされた状態の場合以下の要領で関連するソースファイルのタイムスタンプを更新し、make します。

```
grep -l LIBXC *.F90|xargs touch
make
```

以上の手続きによって Libxc を組み込んだ状態の PHASE/0 のバイナリーを得ることができます。

### 7.11.3 入力パラメータ

Libxc で定義されている交換相関ポテンシャルを用いるには入力パラメーターファイルに以下のような記述を行います。

```
accuracy{
  xctype = libxc
  libxc{
    exch_id = 116,      corr_id = 133
  }
  或いは
    exch_name = GGA_X_PBE_SOL,  corr_name = GGA_C_PBE_SOL
  }
}
```

まず、xctype として libxc を指定します。次に、libxc ブロックで、交換相互作用を exch\_id もしくは exch\_name で指定します。同様に、相関相互作用を corr\_id 或いは corr\_name で指定します。用いることのできる id あるいは name は、<https://tddft.org/programs/libxc/functionals/> を参照してください。上記の例では、交換・相関相互作用に PBEsol を指定しています。

### 7.11.4 出力

実行すると、output000 ファイルに Libxc のバージョンおよび交換相関相互作用の名称が出力されるので、意図したポテンシャルを用いているかどうか確認することができます。

```
!** Libxc version 5.1.7
exchange : gga_x_pbe_sol
correlation : gga_c_pbe_sol
```

### 7.11.5 例題

例題の入力ファイルは PHASE/0 のサンプルディレクトリーの下の libxc 以下にあります。samples/libxc/Si\_2atom には 2 原子からなる Si 結晶の例題が、samples/libxc/Si6AlP\_8atomSi6AlP\_8atom には 8 原子からなる Si 結晶の内 2 つの原子を Al および P に置換した例題が配置されています。後者の場合は構造最適化も行う設定が施されています。各々さらに汎関数ごとにディレクトリーが準備されています。得られる結果は次の表に報告する通り。

表 7.12: 2 原子からなる Si 結晶の計算結果

| 交換相関相互作用         | iter_total | エネルギー (Hartree) | バンドギャップ (eV) |
|------------------|------------|-----------------|--------------|
| LDAPW91 (LDA)    | 12         | -7.8646521308   | 0.667        |
| PBEsol (GGA)     | 12         | -7.8611951084   | 0.687        |
| M06-L (meta-GGA) | 55         | -7.8508524741   | 1.256        |
| TPSS (meta-GGA)  | 12         | -7.8667488111   | 0.975        |
| SCAN (meta-GGA)  | 13         | -7.8810471789   | 1.092        |

表 7.13: 8 原子からなる Si 結晶のうち 2 原子を Al, P で置換した系の計算結果

| 交換相関相互作用         | iter_total | エネルギー (Hartree) | バンドギャップ (eV) |
|------------------|------------|-----------------|--------------|
| PBEsol (GGA)     | 58         | -32.2319042482  | 0.402        |
| M06-L (meta-GGA) | 105        | -32.1962355376  | 0.930        |
| TPSS (meta-GGA)  | 61         | -32.2619120889  | 0.680        |
| SCAN (meta-GGA)  | 59         | -32.3154777459  | 0.747        |

### 7.11.6 制限事項

本計算機能に関する制限事項を次の表に示します。

表 7.14: Libxc に関する制限事項

| 汎関数の種類   | SCF 計算 | 内部座標最適化   | 格子最適化 | PAW | 擬ポテンシャル  |
|----------|--------|-----------|-------|-----|----------|
| LDA      | 対応     | 対応        | 対応    | 対応  | 制限なし     |
| GGA      | 対応     | 対応        | 対応    | 対応  | 制限なし     |
| meta-GGA | 対応     | 対応 (例外あり) | 非対応   | 非対応 | ノルム保存型のみ |

LDA, GGA に関しては特段の制限はありません。

meta-GGA は、ノルム保存型擬ポテンシャルのみに対応しており、ウルトラソフト型擬ポテンシャルは利用できません。また、ストレス計算に対応しておらず、格子の最適化が出来ません。さらに、一部の meta-GGA は力の計算に対応しておらず、その場合は内部座標最適化を実行できません (例: TB09)。詳細は Libxc のドキュメント、ならびに各汎関数の原著論文を参照してご確認ください。

参考文献

## 7.12 Open core 法 (バージョン 2020.01 以降)

### 7.12.1 概要

通常、擬ポテンシャル法では閉殻系である内殻電子のスピンの分極は考慮しません。Opencore 法 [Miyake14] では、内殻電子が閉殻系の場合にこのスピンの分極を取り入れた計算を行います。ただし、価電子ではないためその電荷密度やスピンの分極は固定します。この効果は、PCC がある場合の交換相互作用や、PAW の交換相互作用項を通じて取り入れられます。f 電子をもつ磁性材料の計算でしばしば用いられる手法です。

### 7.12.2 計算理論

通常、PCC が無い場合スピンの分極がある系の交換相関相互作用ポテンシャルは

$$V_{XC}(\rho_V^\uparrow \rho_V^\downarrow) \quad (7.24)$$

のように、アップ及びダウンスピンの価電子密度 (それぞれ  $\rho_V^\uparrow$  及び  $\rho_V^\downarrow$  の関数として扱われます。また、PCC がある場合には、

$$V_{XC}(\rho_V^\uparrow + \rho_{PC}, \rho_V^\downarrow + \rho_{PC}) \quad (7.25)$$

のように、(スピンによらない)Partial Core の密度  $\rho_{PC}$  を、価電子スピンの密度に加えて処理されています。これに対し、opencore 法は  $\rho_{PC}$  がスピンに依存しても良い方法ですが、スピン依存擬ポテンシャルを作る必要があります。その詳細については CIAO のマニュアルをご覧ください。

### 7.12.3 入力パラメーター

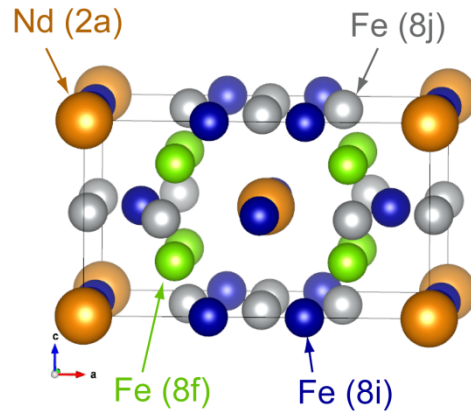
opencore 機能を使用するには、

```
accuracy{
  sw_opencore = on
}
```

と記入します。計算自体は通常の PHASE/0 の計算と同様に実行してください。

### 7.12.4 例題

立方晶 NdFe<sub>12</sub> を例に opencore の検証を行いました。格子定数及び内部座標は文献値を使用しました。計算条件は以下のとおりです。対応する入出力ファイルは samples/opencore 以下のサブディレクトリーにあります。

図 7.19: 立方晶  $\text{NdFe}_{12}$  の結晶構造表 7.15:  $\text{NdFe}_{12}$  の構造パラメータ (文献 [Fukazawa17])

| 格子定数 [ $\text{\AA}$ ] |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| a                     | 8.533                      |
| c                     | 4.681                      |
| 内部座標                  |                            |
| Nd (2a)               | ( 0.0000, 0.0000, 0.0000 ) |
| Fe (8f)               | ( 0.2500, 0.2500, 0.2500 ) |
| Fe (8i)               | ( 0.3594, 0.0000, 0.0000 ) |
| Fe (8j)               | ( 0.2676, 0.5000, 0.0000 ) |

表 7.16:  $\text{NdFe}_{12}$  の計算条件

|           |   |
|-----------|---|
| 波動関数カットオフ | 25  |
| [Ry]      |   |
| 電荷密度カットオフ | 225   |
| [Ry]      |   |
| k 点サンプリング | Monk (6 × 6 × 6)  |
| 交換相関相互作用  | paw = on  |
| 擬ポテンシャル   | (オリジナル)Nd_ggapbe_paw_01.pp, (新) Nd_ggapbe_paw_015_4f_core.gncpp2, Fe_ggapbe_paw_02.pp |

オリジナルの擬ポテンシャルは Nd4f 電子を価電子として含みます。同擬ポテンシャルを結晶に適用する場合、4f 電子間の強いクーロン斥力を考慮するために、DFT+U 法を用いることが多いです。ここでは、 $U_{\text{eff}}$  の値として 0 と 6 eV の 2 ケースについて SCF 計算を行いました。

一方、新しい擬ポテンシャルでは、4f 電子をコアとして扱っています。opencore あり・なしの 2 ケースについて SCF 計算を行いました。

表 7.17 に各サイトの磁気モーメントを示します。オリジナルの擬ポテンシャルで  $U_{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$  とした結果と、新しい擬ポテンシャルの計算結果が近いことが分かります。特に、opencore 法の場合には、 $U_{\text{eff}}=6 \text{ eV}$  と極めて近い結果が得られています。

表 7.18 に SCF までの iteration 数を示します。新しい擬ポテンシャルを用いた計算では、4f 電子を含まない分、早く収束することが分かります。

表 7.17: NdFe<sub>12</sub> の計算条件

| 擬ポテンシャル<br>及び備考 | オリジナル,<br>U <sub>eff</sub> = 0 eV | オリジナル,<br>U <sub>eff</sub> = 6 eV | 新,<br>opencore なし | 新,<br>opencore あり |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| Nd (2a)         | -0.243                            | -3.502                            | -3.391            | -3.499            |
| Fe (8f)         | 1.898                             | 1.905                             | 1.888             | 1.903             |
| Fe (8i)         | 2.603                             | 2.599                             | 2.595             | 2.602             |
| Fe (8j)         | 2.381                             | 2.405                             | 2.386             | 2.396             |

4f 電子のスピン -3 を加えた値

表 7.18: NdFe<sub>12</sub> の計算における SCF までに要する iteration 数

| 擬ポテンシャル<br>及び備考 | オリジナル,<br>U <sub>eff</sub> = 0 eV | オリジナル,<br>U <sub>eff</sub> = 6 eV | 新,<br>opencore なし | 新,<br>opencore あり |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| iteration 数     | 223                               | 69                                | 33                | 34                |

## 7.13 ノンコリニア系の計算、スピン軌道相互作用計算

### 7.13.1 ノンコリニア系の計算

#### 機能の概要

通常の計算では、局所的な磁気モーメントの大きさは、アップ・ダウンスピン電子密度の差で表現され、その向きについては規定されません。向きまで表現するためには、1 つの波動関数がアップ及びダウンスピン成分をもつようにする、すなわち 2 成分スピノールで表す必要があります。

$$\begin{pmatrix} \psi_{nk}^\uparrow \\ \psi_{nk}^\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{nk}^\uparrow (G=0) \\ \vdots \\ \psi_{nk}^\uparrow (G=G_{\max}) \\ \psi_{nk}^\downarrow (G=0) \\ \vdots \\ \psi_{nk}^\downarrow (G=G_{\max}) \end{pmatrix}$$

これに対応して電荷密度は

$$n^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{nk} f_{nk} \langle \psi_{nk}^\alpha | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_{nk}^\beta \rangle$$

のように、スピン指標に関して 2x2 行列となります。また、局所的な電荷密度及び磁気モーメントは、

$$\begin{aligned} n_{\text{tot}} &= \text{Tr}[n(\mathbf{r})] = n^{\alpha\alpha} + n^{\beta\beta} \\ m_x(\mathbf{r}) &= n^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + n^{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \\ m_y(\mathbf{r}) &= i[-n^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + n^{\beta\alpha}(\mathbf{r})] \\ m_z(\mathbf{r}) &= n^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - n^{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

となります。

## 入力パラメータ

ノンコリニア系の計算、すなわち 2 成分スピノールでの計算を行うには、structure ブロックに“ magnetic\_state = noncollinear ”と記します。また、各原子種の局所磁気モーメントの方向の初期値を、“mdx mdy mdz”に指定します。特に指定しない場合は、z 方向を向くと判断します。局所磁気モーメントの方向の初期値は、“theta phi”(単位: degree)でも指定可能です。

```
structure{
...
  magnetic_state = noncollinear
  element_list{
    #units atomic_mass
    #tag element atomicnumber zeta deviation mdx mdy mdz
      0    8 0.166666 1.5 0.0 0.0 1.0
  }
...
}
```

## 計算結果の出力

標準出力には、以下のような磁気モーメントに関する情報が出力されます。Tot, Mx, My, Mz は、それぞれ、局所的な電荷密度及び磁気モーメントを単位胞内で足し合わせた値です。これ以外は通常の計算による出力と共通です。

```
!OLD Chg ** Tot: 40.00000000 Mx: 0.00073742 My: 0.00000000 Mz: 16.17742289
!NEW Chg ** Tot: 40.00000000 Mx: 0.00075559 My: 0.00000000 Mz:
```

## 7.13.2 スピン軌道相互作用計算

### 機能の概要

2 成分スピノールが重要になるのは、スピン軌道相互作用を考慮する場合です。スピン軌道相互作用は、で表されます。ここで、は原子核周りの球対称なポテンシャルです。この Hamiltonian は、波動関数のアップ及びダウンスピン成分の間に相互作用を働かせるため、5.8.1 で説明した 2 成分スピノールが必要になります。

## 入力パラメータ

スピン軌道相互作用を利用するには、accuracy ブロック内の spin\_orbit ブロックに “ mode = pawpot ” と記します。これ以外は、ノンコリニア系の計算と同様です。

```
accuracy{
  ...
  spinorbit{
    mode = pawpot
  }
  ...
}
```

## 計算結果の出力

スピン軌道相互作用によるエネルギーは、標準出力に ESpinOrb\_old, new で表示されます。

なお、これらの値は、コンパイル時に CPPFLAG に -DUSE\_ESPINORB をつけた場合にのみ計算されます。

```
TOTAL ENERGY FOR 53 -TH ITER= -41.454944288742 edel = -0.170628D-08 : SOLVER = SUBMAT + RMM3
KI= 13.204535394898 HA= 32.283599969986 XC= -6.801519951682 LO=
NL= 7.597059454569 EW= 5.402894293900 PC= 0.000000000000 EN=
PHYSICALLY CORRECT ENERGY = -41.454944288742
EOHXC_PAW= -0.4786729 HA_PAW= 0.0218350
XC_PAW_AE= -15.6619733 XC_PAW_PS= -5.60000049
!XC_PAW_AE-XC_PAW_PS= -10.0619684
ESpinOrb_old= -0.0000308 ESpinOrb_now= -0.0000293
```

## スピン軌道相互作用の事後処理による取り込み（バージョン 2022.01 以降）

コリニア計算の事後処理としてスピン軌道相互作用を取り込むことができます。この処理はコリニア計算の入力ファイルにスピン軌道相互作用の設定を施すことによって実現することができます。また、入力パラメーターファイルに以下の設定を施すことによって事後処理的にスピン軌道相互作用を取り込んで得られた波動関数を出力させることができます。

```
control{
  sw_write_zaj_socsv = on
}
```

この指定によって zaj\_socsv.data ファイルが生成されます。ファイルの書式は、ノンコリニア計算時の zaj.data と共通なので、ノンコリニア計算で initial\_wavefunctions = file として読み込むことができます。このような使い方をすることによってノンコリニア計算の収束性が向上する場合があります。



計算例：O<sub>2</sub> 分子、Pt<sub>2</sub> 分子

計算例は、samples/spin\_orbit 以下のサブディレクトリーにあります。これらの例では、分子を x 軸方向に配置し、磁気モーメントの向き (theta) による全エネルギーの違いを計算します。

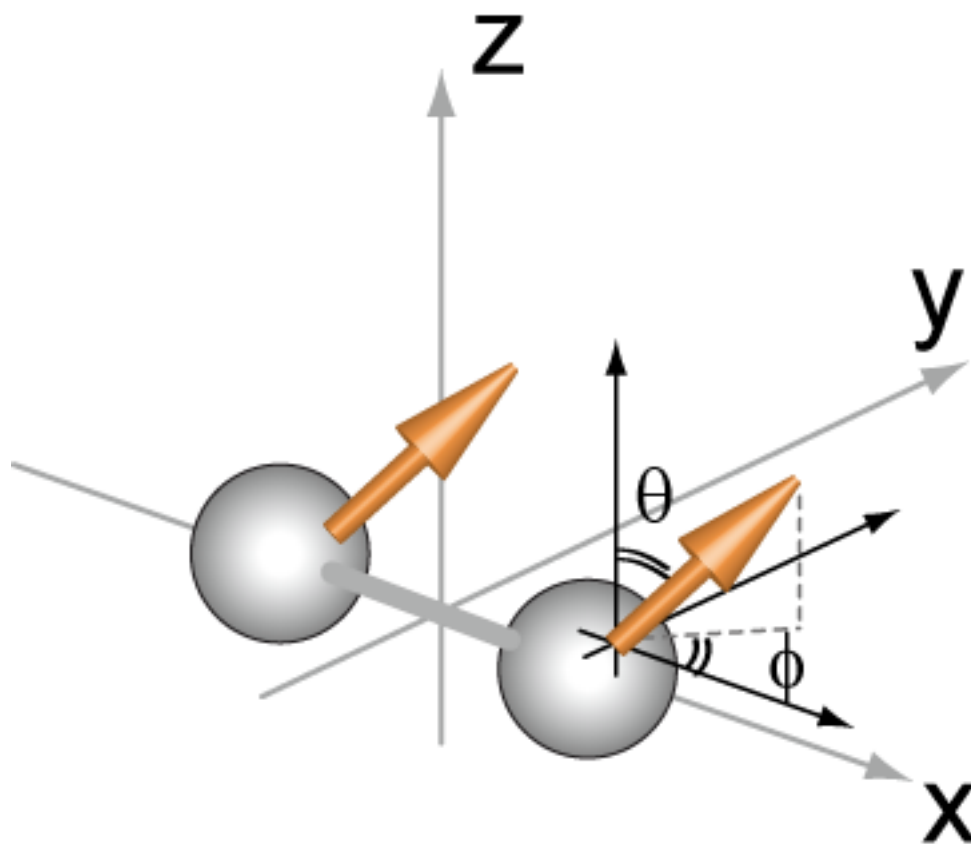


図 7.20: スピン軌道相互作用計算の計算例の分子配置

O<sub>2</sub> 分子

- samples/spin\_orbit/O2/Theta\_0
- samples/spin\_orbit/O2/Theta\_90

前者の方が、1 原子あたり 0.108 meV 安定です。

Pt<sub>2</sub> 分子

- samples/spin\_orbit/Pt2/Theta\_0
- samples/spin\_orbit/Pt2/Theta\_90

後者の方が、1 原子あたり 17.215 meV 安定です。

## Si 結晶のバンド

スピン軌道相互作用を考慮したバンド計算は、通常のコリニア計算と同じ手順で行います。まず、scf 計算を行い (phase)、得られた電荷密度のもとでバンド計算 (ekcal) を行います。

例として、Si diamond 結晶のバンド計算を示します。scf 及び band 計算ともに、以下のキーワードを用います (samples/spin\_orbit/Si\_band/soc\_on フォルダ参照)。

```
accuracy{
  paw = on
  spinorbit{
    mode = pawpot
  }
}
structure{
  magnetic_state = noncollinear
}
```

図 7.21 左図は上記入力により得られたバンド構造で、右図はスピン軌道相互作用を考慮しないバンド構造です。スピン軌道相互作用により gamma 点の縮退が解けていることが分かります。

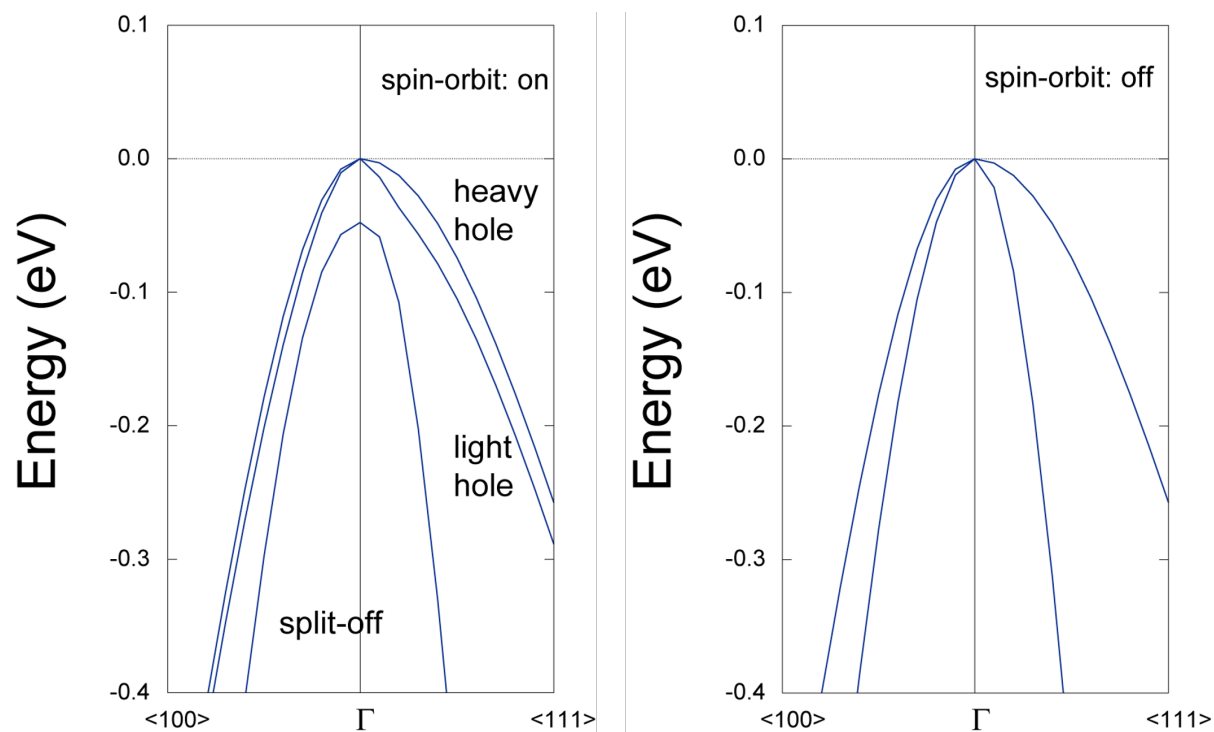


図 7.21: スピン軌道相互作用を考慮したバンド構造 (左) としないバンド構造 (右)

計算例：2H-MoS<sub>2</sub>

2H-MoS<sub>2</sub> のバンド計算をスピン軌道相互作用を考慮して行います。サンプルの入力ファイルは samples/spin\_orbit/MoS2 以下のサブディレクトリーに配置されています。その計算条件は下記の通り。

表 7.19: 2H-MoS2 の計算条件

|                       |  |
|-----------------------|--|
| 平面波カットオフ [Ry]         | 30   |
| 電荷密度カットオフ [Ry]        | 270  |
| k 点サンプリング             | 構造最適化, SCF 計算: monk (4 × 4 × 1) バンド計算: 55 点  |
| 交換相関相互作用              | PAW, PBEsol                                  |
| SCF 収束条件 [Ha/atom]    | 1.0E-8                                       |
| 力の収束条件 [Hartree/Bohr] | 2.0E-4                                       |
| 擬ポテンシャル               | Mo_ggapbe_paw_us_02.pp S_ggapbe_paw_us_01.pp |
| (自動最適化後の) 格子定数        | a = 3.173 、 c = 12.396                       |

スピン軌道相互作用はノンコリニア計算を行って取り入れる方法とコリニア計算の事後処理として取り入れる方法の二種類の方法によって考慮しました。

格子及び内部座標の最適化後、SCF 計算を行い、最後にバンド計算を行いました。スピン軌道相互作用をコリニア計算の事後処理で取り入れた場合の K 点における VBM 以下の 2 準位のエネルギー差は、スピン軌道相互作用を考慮したノンコリニア計算と同程度でした。

## 使用上の注意

- スピン軌道相互作用を用いてエネルギー比較を行う場合、対称操作を E のみにされることをお勧めします。
- smearing において method = parabolic のみで使用可能です。

## 7.14 実時間処理型の時間依存密度汎関数理論 (RTTDDFT) による光学スペクトル計算

### 7.14.1 機能の概要

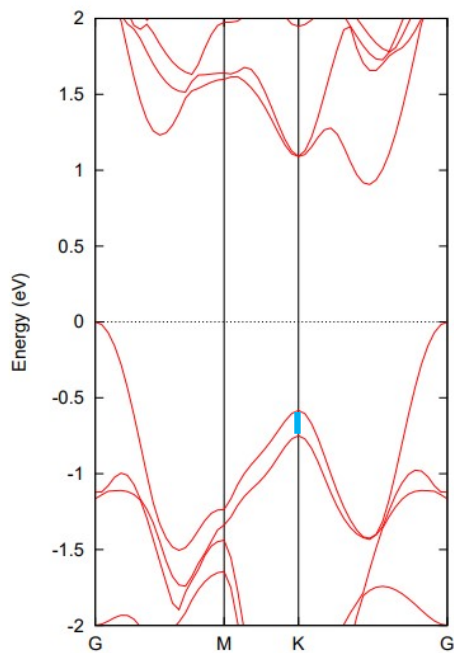
実時間 TDDFT 法に基づいて、次式の時間依存一電子方程式を解くことにより、与えられた初期一電子波動関数に対する電子ダイナミクス・シミュレーションを行う。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = H(t) \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$$

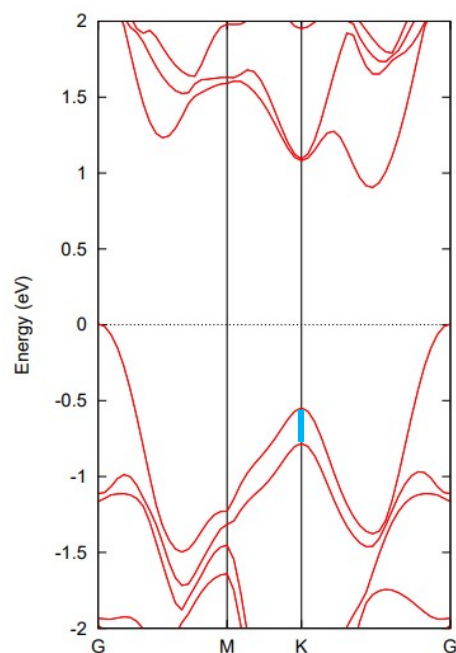
波数ベクトル  $\mathbf{k}$  とバンド番号  $n$  を指標とする一電子波動関数を  $\phi_n^{\mathbf{k}}$  で、 $\phi_n^{\mathbf{k}} \phi_n^{\mathbf{k}}$  有効ハミルトニアンを  $H$  で表す。時間依存一電子方程式の形式的解から、一電子波動関数の時間発展は以下のように表される。

$$\phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} dt' H(t') \right) \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$$

コリニア計算 (スピン相互作用なし)  
K点でのエネルギー差 : 0.17 eV



コリニア計算 (スピン相互作用事後処理)  
K点でのエネルギー差 : 0.23 eV



ノンコリニア計算 (スピン軌道あり)  
K点でのエネルギー差 : 0.22 eV

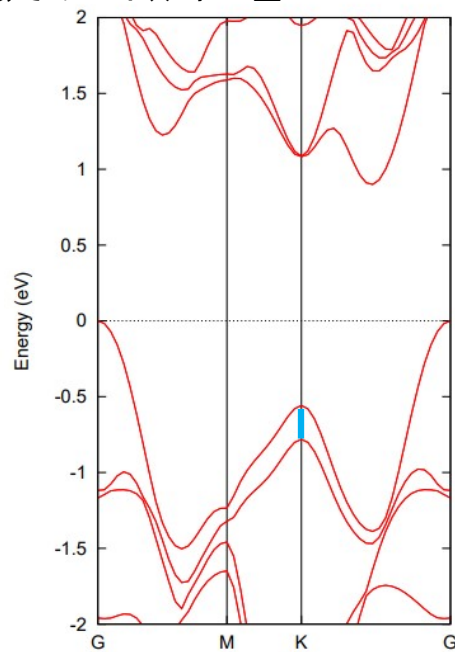


図 7.22: 2H-MoS2 のバンド構造

右辺の時間発展演算子は、時間積分部および指数関数部に対して近似を施して数値計算され、それぞれ様々な近似方法が提案されている。時間積分部は時間間隔  $t$  が十分に小さければ次式のように近似できる。

$$\phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) \cong \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \Delta t H(t)\right) \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$$

さらに、指数関数部に対する近似としてテイラー展開法が使用される。

$$\phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i}{\hbar} \delta t H(t)\right)^N$$

この近似法の場合、時間間隔  $t$  と展開最大次数  $N_{\max}$  が主要な入力パラメータであり、計算精度と実行時間の兼ね合いを考慮して最適値を設定する必要がある。

原理的には、各時間においてヘルマン・ファインマン力を計算し、その値に従って原子位置のダイナミクスを実行することも可能である。(ただし、本プログラムには実装されておらず、原子位置は固定した状態で電子ダイナミクス計算を行う。)

時間  $t=0^-$  の初期一電子波動関数は、プログラム PHASE によって求められる基底状態の一電子波動関数を用いて作成するため、本機能実行前に DFT 法による基底状態の計算を終えている必要がある。本プログラムでは、基底状態一電子波動関数  $\phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t=0^-)$  を以下のように位相シフトさせることができる。

$$\phi(\mathbf{r}, t=0^+) = e^{-i\varepsilon \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t=0^-)$$

これは時間  $t=0^+$  においてパルス電場を系に与えることに相当する。各時刻において双極子モーメント  $\mathbf{d}(t)$  または電流密度  $\mathbf{J}(t)$  を計算し、電子ダイナミクス・シミュレーション終了後に、これらの値を時間の関数から振動数へとフーリエ変換することによって、実験と直接比較可能な双極子強度・光吸収スペクトルなどの光学物性値が求められる。

### 7.14.2 入力パラメータ

以下の入力タグの例は、初期状態として「x 方向へ大きさ 0.01 原子単位のデルタ関数型パルス電場」を系に与え、「時間刻み 0.1 原子単位時間/時間ステップで 1,000 時間ステップ (全シミュレーション時間 100 原子単位時間)」の RT-TDDFT 計算を実行する場合です。ただし、DFT 法による基底状態の計算が収束している場合のみ RT-TDDFT 計算が実行されます。

```
postprocessing{
  rttddft{
    sw_rttddft = on
    time_step_delta = 0.1
    time_step_max = 1000
    ext_pulse_epsilon = 0.01
    ext_pulse_kx = 1.0
    ext_pulse_ky = 0.0
    ext_pulse_kz = 0.0
  }
}
```

| パラメータ           | デフォルト値       | 説明   |
|-----------------|--------------|--|
| sw_rtddft       | OFF          | ON : RTTDDFT 計算処理を実行する<br>OFF : RTTDDFT 計算処理を行わない  |
| time_step_delta | 0.1 (原子単位時間) | 時間更新刻み<br>全シミュレーション時間は、<br>time_step_delta × time_step_max<br>となる。<br>経験的には 0.05 ~ 0.1 原子単位時間<br>の値が推奨される<br>(1 原子単位時間はおよそ 0.024<br>fs)<br>大きな time_step_delta を設定し<br>た場合には異常値が出力される<br>ことがあり、その場合は値をより<br>小さく設定して再計算する必要<br>がある。 |
| time_step_max   | 100 (回)      | 計算処理を終了するまでの時間<br>更新回数<br>[ 計算途中にジョブを正常終了さ<br>せることはできない (nfstop 機能<br>は使用不可) ]   |

初期状態生成 [ デルタ関数型パルス電場  $E(t) = E_0 e \delta(t)$  ] に関するパラメータ

| パラメータ             | デフォルト値 | 説明           |
|-------------------|--------|--------------|
| ext_pulse_epsilon | 0.0d0  | 電場の大きさ $E_0$ |
| ext_pulse_kx      | 0.0d0  | 電場の向き e      |
| ext_pulse_ky      | 0.0d0  | 電場の向き e      |
| ext_pulse_kz      | 0.0d0  | 電場の向き e      |

### 7.14.3 計算の実行方法

まずは、通常の SCF 計算を行います。この際は、sw\_rtddft パラメータは off に設定しておきます。通常の SCF 計算が終了したら、sw\_rtddft パラメータを on とし、さらに必要に応じて rtddft ブロックの各種パラメータを編集し、control ブロックの下 condition パラメータを continuation に設定します。このような設定を施したら、通常通り PHASE の計算を実行すると TDDFT 計算が実行されます。途中で終了した RT-TDDFT 計算は、初期電場の設定 (ext\_pulse\_epsilon, ext\_pulse\_kx, ext\_pulse\_ky, ext\_pulse\_kz) をすべて 0 とし、condition=continuation としたままで PHASE を実行すれば行うことができます。

### 7.14.4 計算結果

計算結果は、ログファイルに記録されます。以下のように、双極子モーメントと電流密度が原子単位で記録されます。

```
# time_step= 991 time= 0.9910E+02 au = 0.2397E+01 fs
...
P= 0.0285381798 0.0002058360 0.0001702915
J= -0.0133497494 0.0000068680 -0.0000030064
```

P=のあとの3つの数値が双極子モーメントの x, y, z 成分、J=のあとの3つの数値が電流密度の x, y, z 成分です。

計算終了後、時間空間から周波数空間にフーリエ変換することによってスペクトルをエネルギーの関数として得ることが可能です。このフーリエ変換を実行するプログラムのソースコードが src\_spectrum の下にある spectrum.f90 です。このプログラム自体は、標準的な Fortran90 コンパイラによってコンパイルすることが可能です。その利用方法は、以下の通りです（作業ディレクトリーとして、ft というディレクトリーを作成して実行する例）。まず、以下のようにディレクトリー ft を作成し、そのディレクトリーの下に電流密度の履歴を抽出した j.data というファイルを作成します。

```
% mkdir ft
% cd ft
% grep "J=" ../output001 > j.data
```

j.data ファイルに、次のように1行目に time\_step\_delta と ext\_pulse\_epsilon を加え、さらに time\_step\_max の値を2行目に加えます。

```
0.1 0.01
1001
J= -0.2999128661 0.0000002015 -0.0000008972
J= -0.2970981909 -0.0000022160 -0.0000000155
...
...
```

このファイルを作成したら、spectrum.f90 をコンパイルしたバイナリー（たとえば a.out）を実行します。結果

としては、以下のファイルが得られます。

| 出力ファイル名 | 説明   |
|---------|--|
| j.out   | 電流密度と時間の関係、J <sub>x</sub> (t) J <sub>y</sub> (t) J <sub>z</sub> (t)          |
| p.out   | 誘起された双極子モーメントと時間の関係、P <sub>x</sub> (t) P <sub>y</sub> (t) P <sub>z</sub> (t) |
| pw.out  | フーリエ変換された双極子モーメント、Re[P <sub>x</sub> (w)] Im[P <sub>x</sub> (w)]              |
| abs.out | 双極子モーメント強度のスペクトル   |

### 7.14.5 例題

例として、ベンゼン分子( 図 7.23 )の RT-TDDFT 計算例を紹介します。この例題の入力ファイルは `samples/tddft/rt_benzene` 以下にあります。

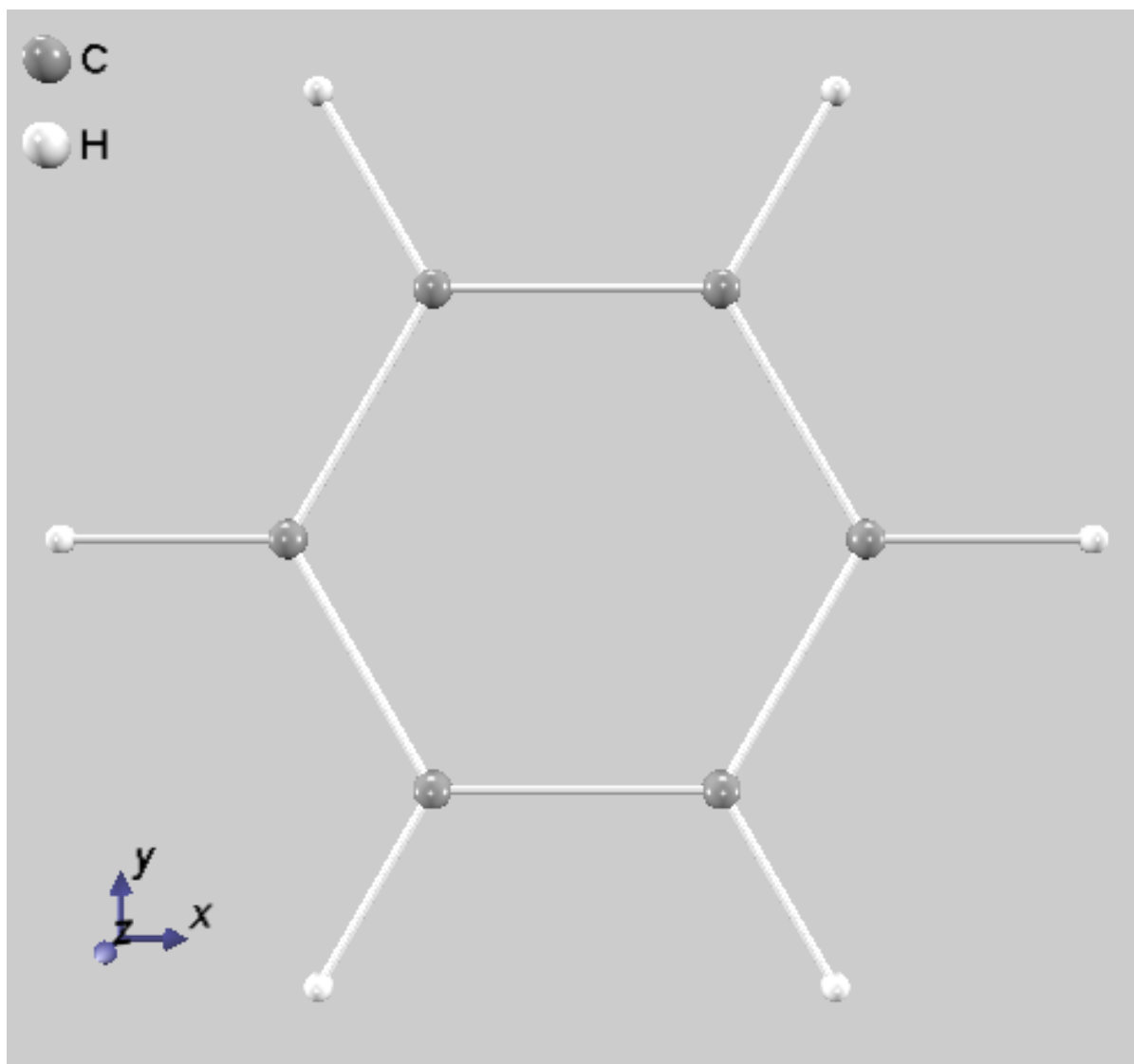


図 7.23: ベンゼン分子の原子配置

計算は、まずは SCF 計算を実行し、ついで RT-TDDFT を有効にした継続計算を実行しました。RT-TDDFT のステップ数は 11,000 とし、時間刻みは 0.1 au (約 0.0024 fs) としました。さらに、得られた結果を 5.5.1.4 で説明した手続きによってフーリエ変換しました。得られる吸収スペクトル (abs.out の結果) は 図 7.24 で示す通りです。

最初のピークが、約 6.8 eV に表れています。通常の SCF 計算によって得られる HOMO-LUMO ギャップは約 5.1 eV ですが、この値よりも大きな値が吸収端として得られており、もっともらしい結果と考えられます。



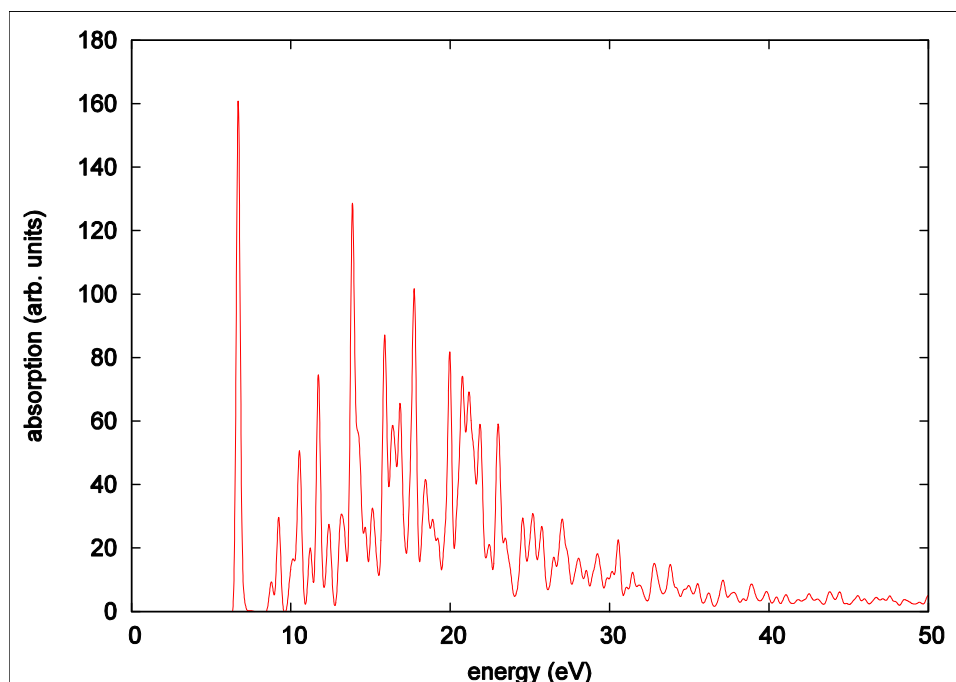


図 7.24: 本例題によって得られる吸収スペクトル

#### 7.14.6 使用上の注意

- ノルム保存型擬ポテンシャルを使用してください。ウルトラソフト型擬ポテンシャルには対応していません。
- 分子の重心がユニットセル中心に位置するように原子座標を設定し、分子が十分な真空領域に囲まれたユニットセルサイズを設定して下さい。(分子がセル境界をまたいで存在する場合には、双極子モーメントが正しく計算されません。)
- ksampling{ }タグ内で「base\_reduction\_for\_GAMMA = off」と「base\_symmetrization\_for\_GAMMA = off」を明示して下さい。
- symmetry{ }タグ内で「method = manual」と「sw\_inversion = off」を明示して下さい。
- バルク系の計算には対応していません。



## 第8章 解析機能

### 8.1 部分電荷密度

部分電荷密度を計算するにはタグ Postprocessing の中のタグ charge で指定します。タグ charge の中の変数 sw\_charge\_rspace とタグ partial\_charge の中の変数 sw\_partial\_charge を On にします。

```
Postprocessing{
  charge{
    sw_charge_rspace = on
    partial_charge {
      sw_partial_charge = on
      Erange_min = -0.45 eV
      Erange_max = 0.45 eV
      Erange_delta = 0.05 eV
      partial_charge_filetype=separate !{individual,separate | integrated}
    }
  }
}
```

変数 Erange\_min と Erange\_max にエネルギー領域の最大値と最小値を入力します。エネルギーは金属の場合フェルミレベルから測り、絶縁体の場合は価電子帯上端のエネルギーから測ります。変数 Erange\_delta に入力した値の間隔のエネルギー窓を先のエネルギー領域に作成します。

出力ファイル output000 には以下の様にエネルギー窓に関する出力があります（ " !pc " で始まる行 ）。

```
!pc nEwindows = 20, nvb_windows = 10, ncb_windows = 10 <<m_ESoc_set_nEwindows_pc>>
!pc iw if_elec_state erange(hartree) erange(eV)
!pc (asis) (shifted) (shifted)
!pc 1 1 ( 0.094537 0.096374 ) ( -0.018375 -0.016537 ) ( -0.500000 -0.450000 )
!pc 2 1 ( 0.096374 0.098211 ) ( -0.016537 -0.014700 ) ( -0.450000 -0.400000 )
!pc 3 1 ( 0.098211 0.100049 ) ( -0.014700 -0.012862 ) ( -0.400000 -0.350000 )
!pc 4 1 ( 0.100049 0.101886 ) ( -0.012862 -0.011025 ) ( -0.350000 -0.300000 )
!pc 5 0 ( 0.101886 0.103724 ) ( -0.011025 -0.009187 ) ( -0.300000 -0.250000 )
!pc 6 1 ( 0.103724 0.105561 ) ( -0.009187 -0.007350 ) ( -0.250000 -0.200000 )
!pc 7 1 ( 0.105561 0.107399 ) ( -0.007350 -0.005512 ) ( -0.200000 -0.150000 )
!pc 8 0 ( 0.107399 0.109236 ) ( -0.005512 -0.003675 ) ( -0.150000 -0.100000 )
!pc 9 0 ( 0.109236 0.111074 ) ( -0.003675 -0.001837 ) ( -0.100000 -0.050000 )
!pc 10 1 ( 0.111074 0.112911 ) ( -0.001837 0.000000 ) ( -0.050000 0.000000 )
!pc 11 1 ( 0.112911 0.114749 ) ( 0.000000 0.001837 ) ( 0.000000 0.050000 )
!pc 12 0 ( 0.114749 0.116586 ) ( 0.001837 0.003675 ) ( 0.050000 0.100000 )
!pc 13 0 ( 0.116586 0.118424 ) ( 0.003675 0.005512 ) ( 0.100000 0.150000 )
!pc 14 0 ( 0.118424 0.120261 ) ( 0.005512 0.007350 ) ( 0.150000 0.200000 )
!pc 15 0 ( 0.120261 0.122099 ) ( 0.007350 0.009187 ) ( 0.200000 0.250000 )
!pc 16 1 ( 0.122099 0.123936 ) ( 0.009187 0.011025 ) ( 0.250000 0.300000 )
!pc 17 1 ( 0.123936 0.125773 ) ( 0.011025 0.012862 ) ( 0.300000 0.350000 )
!pc 18 0 ( 0.125773 0.127611 ) ( 0.012862 0.014700 ) ( 0.350000 0.400000 )
!pc 19 0 ( 0.127611 0.129448 ) ( 0.014700 0.016537 ) ( 0.400000 0.450000 )
!pc 20 0 ( 0.129448 0.131286 ) ( 0.016537 0.018375 ) ( 0.450000 0.500000 )
```

nEwindows はエネルギー窓の総数です。nvb\_windows と ncb\_windows はそれぞれ価電子状態と伝導電子状態を含むエネルギー窓の数です。この設定例では、Erangle\_min = -0.45 eV、Erangle\_max = 0.45 eV、Erangle\_delta = 0.05 eV なので、エネルギー窓の数は 18 個になるはずですが、実際には低エネルギー側および高エネルギー側にそれぞれ Erangle\_delta 幅の袖領域を設けて出力するのでエネルギー窓の総数が 20 個になっていることに、ご注意下さい。iw はエネルギー窓の番号です。if\_elec\_state はそのエネルギー窓に電子状態があるかどうかを示しています。この値が 0 の時は電子状態がなく、1 の時には電子状態が存在します。列 asis には原子単位でエネルギー窓の範囲が示されています。二つの列 shifted にはエネルギーの基準から測ったときのエネルギー窓の範囲が原子単位と eV 単位で示されています。

変数 partial\_charge\_filetype に individual または separate を指定すると、各エネルギー窓ごとに計算された電荷密度が番号付けされたファイルに出力されます。その際の名前の付け方は、スピン分極がない場合であれば、F\_CHR = nfchr.cube に対して nfchr.00xx.cube (xx には上の表の iw の値が入る) というようになります。スピン分極がある場合には、F\_CHR = nfchr.cube に対して、nfchr.up.00xx.cube、nfchr.down.00xx.cube の二種類のファイルが生成されます。上の表で if\_elec\_state が 0 になっているのは、その範囲に固有値がある状態がないことを示しています。その場合、cube ファイルは生成されません。

integrated を選択すると各電荷密度がひとつのファイルに追記され、各電荷密度データの先頭には PARTIALCHARGE が記述され、終わりには END が記述されます。

BaO/Si(001) 界面の部分電荷密度を計算した結果を図 8.1 に示します。

- 応用例：STM 像の解析

部分電荷密度出力機能を利用すると、STM 像を模擬することが可能です。解析したいバイアスポテンシャルに対応したエネルギーウィンドウの部分電荷密度を、表面からある程度離れた平面に投影した像が計算上の STM 像です。以下、サンプルデータ (samples/stm\_by\_pcharge 以下) を利用して計算方法を具体的に説明します。

サンプルは、Si の (001) 面に相当するデータです。通常の PHASE 入力に、以下のように部分電荷密度出力の設定を加えています。

```
postprocessing{
  charge{
    sw_charge_rspace = on
    filetype = cube
    partial_charge{
      sw_partial_charge = on
      partial_charge_filetype = individual
      Erangle_min = 0 eV
      Erangle_max = 0 eV
      Erangle_delta = 1 eV
    }
  }
}
```

このように設定することによって、フェルミエネルギーからみて -1 eV から 0 eV までのデータと 0 eV から 1 eV のエネルギーウィンドウの部分電荷密度が出力されます。それぞれ、-1 V (占有状態) および 1 V (非占有状態) のバイアスポテンシャルに対応した STM 像が得られます。この入力データを利用して計算を実施すると、nfchr.0001.cube (-1 eV から 0 eV の電荷密度データファイル) と nfchr.0002.cube (0 eV から 1 eV の電荷密度データファイル) が作成されます。それぞれ、表面から 5 Å 程度離れた地点でのコンター図を占有状態について 図 8.2 (a) に、非占有状態について 図 8.2 (b) に示します。

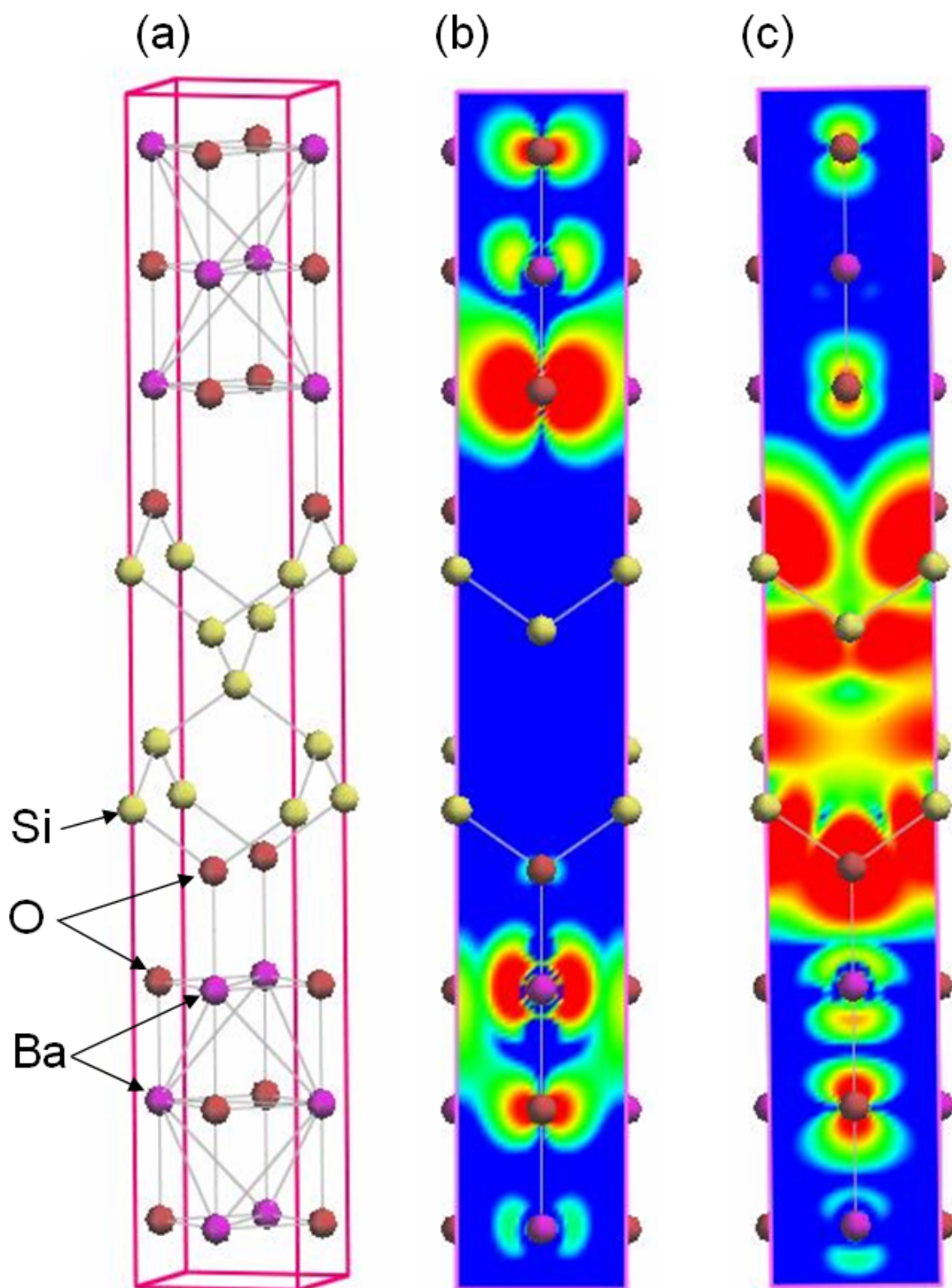


図 8.1: BaO/Si(001) 界面構造の部分電荷密度。(a)BaO/Si(001) 界面構造のモデル図。(b) フェルミレベル直下 (固有エネルギーが-0.05eV から 0.0eV まで) の電子状態の部分電荷密度。(c) フェルミレベル直上 (固有エネルギーが 0.0eV から 0.05eV まで) の電子状態の部分電荷密度。電子密度は  $1 \times 10^{-5}$  から  $1 \times 10^{-3}$  ままで示されています。青い部分には電子が少なく、赤い部分には電子が多くなっています。

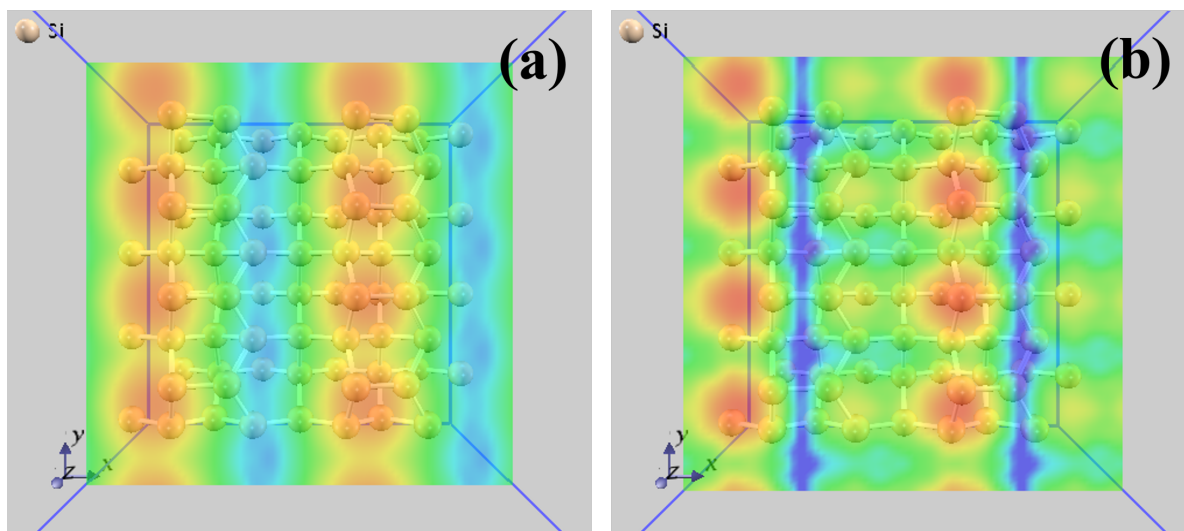


図 8.2: Si (100) 面の STM 像、(a) 占有状態の像、(b) 非占有状態の像。

## 8.2 STM 像

### 8.2.1 概要

前節において部分電荷密度出力機能を用いて STM 像を可視化する方法を説明しました。前節の方法は、表面からある程度離れた位置では波動関数の精度が足りず、きれいな像が得られない場合があります。この問題は"STM"という PHASE/0 とは異なるプログラムを用いることによって解決することができます。STM プログラムは、波動関数を PHASE/0 から得られるポテンシャルをもとに一次元の Schrödinger 方程式を用いて解きなおすことによって真空域でも精度の高い波動関数を得ることができるプログラムです。STM プログラムがもたらす波動関数によって得られる部分電荷密度から、表面から離れた地点においてもきれいな STM 像を得ることができるようになります。

### 8.2.2 計算理論

STM プログラムは、対象物の表面から少し離れた位置から真空層の中心までの領域で一次元の Schrödinger 方程式を解きます。具体的には以下のような方程式を解きます [Kageshima91], [Kageshima92]

$$E_{\mu k_{\parallel}} \Psi_{\mu k_{\parallel}}(G_{\parallel}, z) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\parallel} + G_{\parallel})^2 \Psi_{\mu k_{\parallel}}(G_{\parallel}, z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi_{\mu k_{\parallel}}(G_{\parallel}, z) + \sum_{G'_{\parallel}} V(G_{\parallel} - G'_{\parallel}, z) \Psi_{\mu k_{\parallel}}(G'_{\parallel}, z)$$

このとき表面から少し離れた位置において PHASE/0 で得た波動関数と一致するという境界条件と真空層の中心において波動関数が 0 になるという境界条件を課した上で解きます。有効ポテンシャル  $V(r)$  は PHASE/0 で得られた遮蔽ポテンシャルを用います。ただし、本来の遮蔽ポテンシャルではなく非局所項を取り去ったもの、すなわち局所ポテンシャルのみを使います。

### 8.2.3 コンパイル方法

STM プログラムは PHASE/0 とは別プログラムなので利用するたえにはコンパイルする必要があります。そのソースコードは `src_stm` 以下に配置されています。以下の要領でコンパイルしてください。

```
$ cd ~/phase0_2024.01/src_stm
$ make COMP=gnu install
```

COMP にコンパイラを指定します。gnu (GNU Fortran コンパイラ), ifort (classic Intel Fortran コンパイラ), ifx (Intel Fortran コンパイラ), AT (NEC nfort コンパイラ) fugaku (Fujitsu Fortran コンパイラ) を用いることができます。コンパイルに成功したら実行可能バイナリーファイル `stm` が作成されます。make の引数に `install` をつけている場合、このファイルは PHASE/0 インストールディレクトリーの下の `bin` ディレクトリーに移されます。

### 8.2.4 入力

#### PHASE/0 の入力

STM プログラムを用いるためには、STM プログラムが必要とする情報を PHASE/0 に出力させる必要があります。nfinp.data ファイルに以下のような記述を行います。

```
postprocessing{
  STM{
    sw_stm = ON
  }
}
```

この設定を施した状態で PHASE/0 を実行することにより STM プログラムが必要とするファイル群 (continue\_bin\_stm.data, nfvlc.data など) が生成されます。また、output000 ファイルに以下のような出力が得られます。

```
!!STM: template input
2 1
1 0.1082 0.3247 0.0000 0.2500 0.3750 0.0000 0.5000
2 0.1082 0.1082 0.0000 0.2500 0.1250 0.0000 0.5000
48 60.000000000000
-1.0 0.0
90
45 90
3
0.10 0.30 100
0.01
```

!!STM: template input 以降の行をコピーペーストすることによって STM プログラムのテンプレート入力ファイルとして用いることができます。このテンプレートファイルは、デフォルトの設定の場合表面に垂直な方向は  $c$  軸で、波動関数の接続位置は最表面の原子から 3 bohr 離れた地点になるような値が採用されます。このふるまいを変更するには、nfinp.data ファイルに次の記述を行います。

```
postprocessing{
  stm{
    sw_stm = on
    z_axis = 3
  }
}
```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

    connect_from = 3 bohr
  }
}

```

postprocessing ブロックの下、stm ブロックの下、z\_axis に表面に垂直な軸の数値を ( $a$  軸なら 1,  $b$  軸なら 2,  $c$  軸なら 3)、connect\_from に接続位置の最表面原子からの距離を指定します。z\_axis のデフォルト値は 3, connect\_from のデフォルト値は 3 bohr です。

## STM プログラムの入出力ファイル

STM プログラムの入出力ファイルには次の表に示す 9 つのものがあります。

| ファイル指示名         | 番号 | 既定ファイル名               | 入出力 | 内容                            |
|-----------------|----|-----------------------|-----|-------------------------------|
| F_INP           | 31 | nfstminput.data       | 入力  | STM 像のエネルギー範囲などの指示            |
| F_CNTN_BIN      | 55 | continue_bin_stm.data | 入力  | 固有値, 基底逆格子点の集合などのデータ          |
| F_ZAJ           | 44 | zaj.data              | 入力  | 波動関数の平面波展開係数                  |
| F_VLC           | 45 | nfvlc.data            | 入力  | ポテンシャルの局所成分                   |
| F_CHGU          | 60 | nfchgu.cube           | 出力  | Schrödinger 方程式を解いて得た電子状態密度   |
| F_CHGD          | 61 | nfchgd.cube           | 出力  | F_CHGU と同様。但し, down spin 状態   |
| F_CHGU_P        | 46 | nfchgu_asis.cube      | 出力  | 入力波動関数から得た電子状態密度              |
| F_CHGD_P        | 47 | nfchgd_asis.cube      | 出力  | F_CHGU_P と同様。但し, down spin 状態 |
| file_names.data | 5  | stm_file_names.data   | 入力  | 上の 8 つのファイルを指定するためのファイル       |

なお、電子状態密度は Gaussian cube 形式で出力されます。

### stm\_file\_names.data

ファイル名を指定するためのファイル。PHASE/0 における file\_names.data ファイルに相当するファイルです。このファイルが存在しない場合上述のデフォルトファイル名が採用されます。このファイルを利用する場合、以下のように記述します。

```

&fnames
F_INP = './nfstminput.data'
F_CNTN_BIN = './continue_bin_stm.data'
F_VLC = './nfvlc.data'
F_ZAJ = './zaj.data'
F_CHGU = './nfchgu_occ.cube'
F_CHGU_P = './nfchgu_p_occ.cube'
/

```

F\_CNTN\_BIN, F\_ZAJ, F\_VLC は PHASE/0 の出力データなので、PHASE/0 の指定に合わせる必要があります。デフォルト値は PHASE/0 と同じです。

### F\_INP (nfstminput.data)

このファイルは STM プログラムの入力ファイルです。典型的には以下のようなものになります。



```

4 1 : kv3, nspin
1 0.0000 -0.1624 -0.3247 0.0000 -0.3750 -0.3750 0.25
2 0.0000 -0.1624 -0.1082 0.0000 -0.3750 -0.1250 0.25
3 0.0000 -0.0541 -0.3247 0.0000 -0.1250 -0.3750 0.25
4 0.0000 -0.0541 -0.1082 0.0000 -0.1250 -0.1250 0.25
110 42.9043654360 ! neg, z1 (=lattice c)
-3.00 -2.000 ! e1, e2 : Efermi+e1 - Efermi+e2
90 ! nlpf
53 90 !izi, izf
1 ! column number of the z-component
0.10 0.15 100 ! rini, rfin, nfin
0.01 ! erlmt

```

1 行目の最初の数字は、k 点の個数です。あとの数字はスピンの違いを考慮するかしないかを示す数で、考慮しない場合が 1 する場合は 2 です。2 行目から 4 行目までは k 点の座標です。全部で  $4 \times 1 = 4$  組の座標があります。さらに最後のカラムに k 点座標の重みを指定します。ここではスピンの違いを考慮していないためこうなりましたが、スピンの違いがある場合の記すべき座標の組の個数は 1 行目に記した k 点の個数の倍に等しくなります。座標の番号・直交座標系での座標・基本逆格子ベクトル系での座標で一組の座標指定になります。

6 行目の 110 42.9043654360 ! neg, z1 (=lattice c) の最初の数字はエネルギーバンドの数、あとの数字は表面に垂直方向の結晶格子の長さです。長さはボーア単位です。7 行目の 2 つの数字はエネルギー範囲です。フェルミエネルギーレベルを基準にします。8 行目の数字は電荷密度 FFT における格子点の表面垂直方向の数に関係した数です。反転対称がない系では c 軸方向の電荷密度 FFT 格子点の数そのもの、反転対称がある系ではその半分の数を指定します。9 行目の 2 つの数字は真空領域の Schrödinger 方程式を解く範囲の指定です。電荷密度 FFT の格子点でその範囲を指定します。10 行目の数は表面垂直方向がどの成分に対応しているかを指示します。表面垂直軸が第 1 格子ベクトルの方向であれば 1、第 2 格子ベクトルの方向であれば 2、第 3 格子ベクトルの方向であれば 3 を指定します。11 行目、12 行目は Schrödinger 方程式を反復法で解くときに指定する必要がある数値で順に新しい解を混ぜる割合の初期値、最終値、反復回数、収束判定誤差値にそれぞれ対応します。

nfstminput.data ファイルは FFT のメッシュ点数など通常気にしなくてよい数値を指定する必要があり、その作成は煩雑で間違いやすいです。そのため、PHASE/0 が出力するテンプレートファイルを利用することが推奨されます。テンプレートファイルをもとに、対象としたいエネルギーレンジ (上の例の場合 7 行目) や、実行してみて収束しなかった場合に収束に関わるパラメーター (上の例の場合 11 行目と 12 行目) を編集します。

## 8.2.5 STM プログラムの実行

PHASE/0 を実行したディレクトリーにおいて nfstminput.data ファイルと (既定のファイル名を変更したい場合) stm\_file\_names.data ファイルを準備し、実行します。

```

$ ~/phase0_2024.01/bin/stm
STM program version 2024.01
@(#)system=linux
F_INP =
./nfstminput.data
...
...
0.13860790D-07 0.85993468D-07

```

```
( 2 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.3550D+02 ( 0.4077D+05)
( 3 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.1716D+02 ( 0.3773D+05)
( 4 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.1937D+03 ( 0.7686D+05)
( 5 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.1398D+02 ( 0.3682D+05)
( 6 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.1692D+02 ( 0.3691D+05)
( 7 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.4915D+02 ( 0.4018D+05)
( 8 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.8600D+02 ( 0.4573D+05)
( 9 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.2747D+02 ( 0.3736D+05)
(10 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.1368D+02 ( 0.3679D+05)
(11 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.2098D+02 ( 0.3660D+05)
(12 ) rmix = 0.10 ||d WF|| (errsum) = 0.1242D+02 ( 0.3609D+05)
...
...
<< cpu time statistics >>
1 2dFFT_fine 68.72040(sec.)
2 rd_WFs_doFFT_and_solve_eq_core 17.95710(sec.)
3 FFT_fine 0.49030(sec.)
4 m_pwBS_set_FFT_mapfunctions 0.00090(sec.)
5 m_pwBS_kinetic_energies 0.00010(sec.)

closed filenumber = 31
closed filenumber = 55
closed filenumber = 60
closed filenumber = 61
closed filenumber = 44
closed filenumber = 45
closed filenumber = 46
closed filenumber = 47
closed filenumber = 48
```

ログにはまずは前処理の結果などが報告されます。繰り返し計算の部分の (errsum)= に続く数値が収束判定に用いられる数値です。この数値が順調に減少していれば問題なく計算が進行していることになりますが、振動してしまったり、悪い場合は Infinity となってしまうたりしている場合はうまく進行していないので混合パラメーターなどを見直して再度計算を行います。最後に closed filenumber = から始まる行が続けば計算終了です。

## 8.2.6 計算結果

STM プログラムによって得られる主要な結果は nfchgu.cube と nfchgd.cube です。前者はアップスピン状態の電荷密度ファイル、後者はダウンスピン状態の電荷密度ファイルですが後者はスピンを考慮していない場合空ファイルとなります。このほか、PHASE/0 の結果から読み込んだ波動関数を何も加工せずに部分電荷密度を計算した結果が nfchgu\_asis.cube と nfchgd\_asis.cube に記録されます。

cube ファイルから指定の  $z$  の値における二次元的な電荷密度データを抽出しファイルに記録するスクリプトが extract\_slice.py です。このスクリプトは bin ディレクトリーの下にあります。オプション -h もしくは --help をつけて実行すると簡単なヘルプメッセージが得られます。

```
$ ~/phase0_2024.01/bin/extract_slice.py -h
```

```
Usage: extract_slice.py [options]
```

```
extract slice data from a cube file
```

```
Options:
```

```
-h, --help            show this help message and exit
-c CUBE, --cube=CUBE  the target cube file. defaults to nfchr.cube
-z ZVAL, --zval=ZVAL  the height from which the slice data shall be
                      extracted.
-a ZAXIS, --zaxis=ZAXIS
                      specify which direction is considered as the z-axis. 1
                      stands for the a-vector, 2
                      stands for the b-vector, and 3 stands for the
                      c-vector. defaults to 3
-i ZINDEX, --zindex=ZINDEX
                      shall be extracted.
-o OUTPUT, --output=OUTPUT
                      the file to which the extracted results are output
```

用いることができるオプションは次の表に記述する通りです。

表 8.1: extract\_slice.py スクリプトのオプション

|               |        |   |
|---------------|--------|---|
| -c            | CUBE,  | 対象の cube ファイル。デフォルト値は nfchr.cube.                       |
| --cube=CUBE   |        |   |
| -z            | ZVAL,  | 二次元的な電荷密度データを抽出したい $z$ の値。単位は Å. デフォルト値は None で         |
| --zval=ZVAL   |        | あり、指定がない場合は--zindex によって指定されるいインデックスが用いられる。             |
| -a            | ZAXIS, | 表面に垂直とみなす軸。1 の場合 $a$ 軸 2 の場合 $b$ 軸 3 の場合 $c$ 軸に対応する。デフォ |
| --zaxis=ZAXIS |        | ルト値は 3.   |
| -i ZINDEX, -- |        | 二次元的な電荷密度データを抽出したい $z$ の値を FFT ボックスのインデックスで指            |
| zindex=ZAXIS  |        | 定する。--zval による指定がある場合は無視される。デフォルト値は 0.                  |
| -o OUTPUT, -- |        | 出力先のファイル。デフォルト値は slice.dat                              |
| output=OUTPUT |        |   |

結果は以下のような形式で出力されます。

```
x_1 y_1 c_1_1
x_1 y_2 c_1_2
..
x_nx y_ny c_nx_ny
x_2 y_1 c_2_1
..
```

ここで  $x_i$  は  $i$  番目の  $x$  座標、 $y_j$  は  $j$  番目の  $y$  座標、 $c_{i,j}$  は対応する電荷密度の値です。長さの単位は Å です。

### 8.2.7 計算例

計算例として、前節でも用いた Si の 2x1 表面の STM 像の計算を行います。入力ファイルは stm/Si\_2x1 以下にあります。SCF 計算の入力が stm/Si\_2x1/scf 以下に、STM プログラムの入力が stm/Si\_2x1/occ と stm/Si\_2x1/uocc 以下にあります。前者には占有状態の入力ファイル、後者には非占有状態の入力ファイルが配置されています。

stm/Si\_2x1/scf には原点を中心とした反転対称性がある系の PHASE/0 の入力ファイルがおかれています。単位胞としては  $a$  軸が 14.512 Bohr,  $b$  軸が 7.256 Bohr,  $c$  軸が 60 Bohr です。60 Bohr のちょうど半分の 30 Bohr の位置が二面ある表面双方から最も遠い点に対応します。Postprocessing ブロックにおいて stm ブロックの下に sw\_stm = on を設定しているため STM プログラムを利用するために必要なファイルが出力される状態になっています。

stm/Si\_2x1/occ と stm/Si\_2x1/uocc に配置されている STM プログラムの入力は、いずれも PHASE/0 が出力したテンプレートから作成したものです。エネルギーレンジの部分のみ変更しており、前者はフェルミエネルギーからみて -1.0 eV から 0.0 eV, 後者はフェルミエネルギーからみて 0.0 eV から 1.0 eV の STM 像が得られる設定となっています。また、SCF 計算 0 の計算結果は一階層上の子の scf ディレクトリーに出力されることになるため、stm\_file\_names.data ファイルはそのことを考慮して以下のような内容になっています。

```
&fnames
F_CNTN_BIN = '../scf/continue_bin_stm.data'
F_ZAJ      = '../scf/zaj.data'
F_VLC      = '../scf/nfvlc.data'
/
```

stm/Si\_2x1/scf において PHASE/0 による SCF 計算を行い、さらに stm/Si\_2x1/occ, stm/Si\_2x1/uocc において STM プログラムを実行すると結果を得ることができます。nfchgu.cube が STM プログラムによって得られた部分電荷密度ファイル、nfchgu\_asis.cube が PHASE/0 から引き継いだ波動関数をそのまま用いて得られた部分電荷密度ファイルです。得られた cube ファイルを用いて表面から 5 Å および 10 Å の位置における STM 像を描画した結果が [図 8.3](#) および [図 8.4](#) です。前者が占有状態、後者が非占有状態の結果に対応します。

[図 8.3](#) より、最表面原子から 5 Å 離れた位置では PHASE/0 が出力した波動関数でもそれらしい像が得られますが、10 Å 離れた位置では PHASE/0 が出力した波動関数の像はノイズが大きく不明瞭なことが分かります。それに対し、STM プログラムが出力した像は 10 Å においてもなおもっともらしい像が得られ、また 5 Å の場合と比較してどのように変化したかを理解することができます。[図 8.4](#) より、非占有状態の場合 5 Å の段階ですでに PHASE/0 が出力した波動関数ももたらす像にはある程度の不明瞭さがあることが分かります。それに対し、STM プログラムがもたらす像は 5 Å, 10 Å いずれの距離においてもはっきりとしたきれいな像になっていることが分かります。

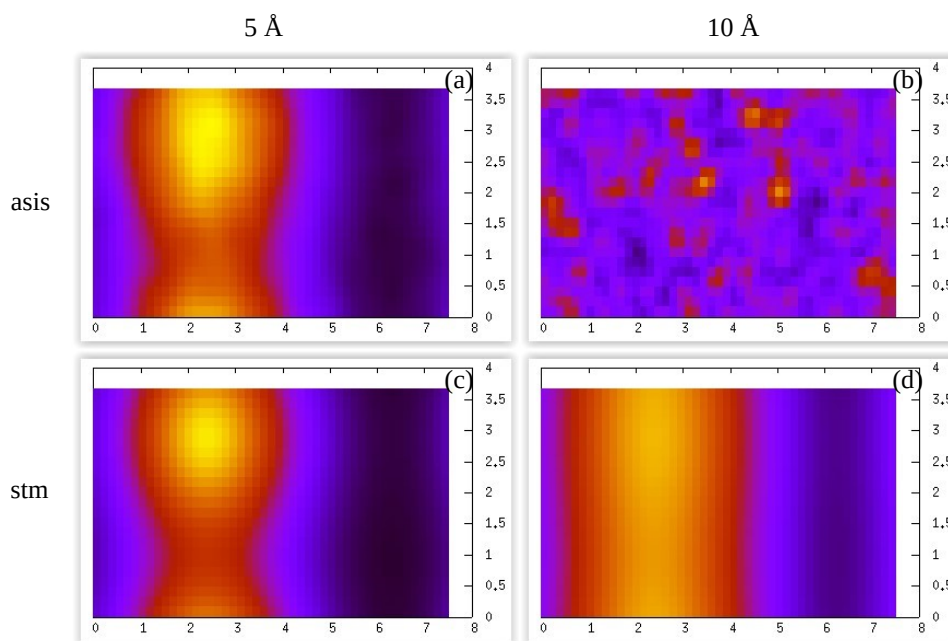


図 8.3: 占有状態の STM 像。(a) PHASE/0 の波動関数、最表面から 5 Å の位置の像 (b) PHASE/0 の波動関数、最表面から 10 Å の位置の像 (c) STM プログラムによって解きなおした波動関数、最表面から 5 Å の位置の像 (d) STM プログラムによって解きなおした波動関数、最表面から 10 Å の位置の像

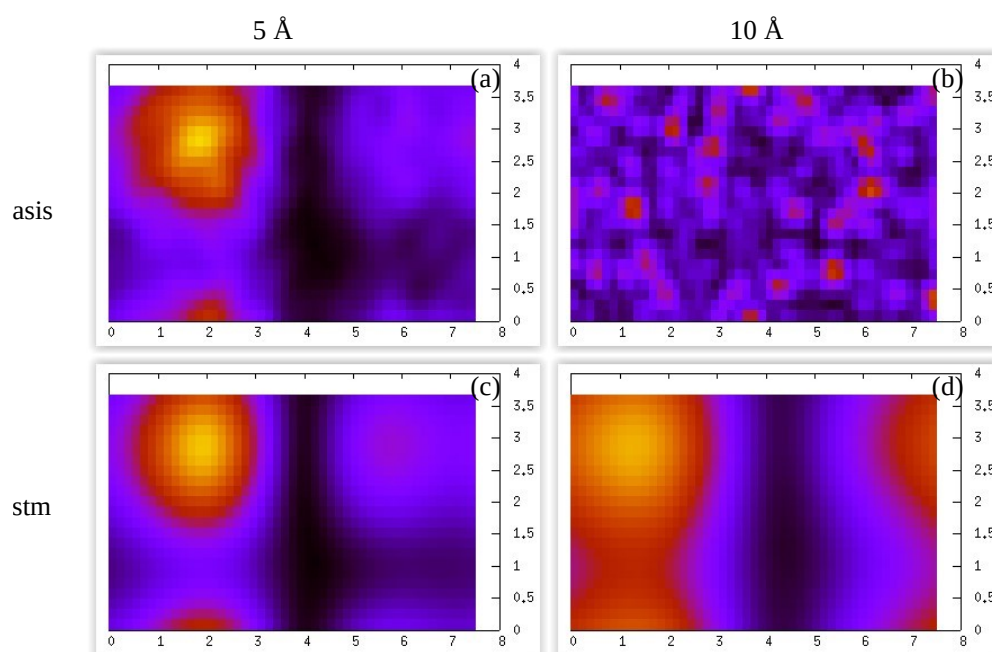


図 8.4: 非占有状態の STM 像。(a) PHASE/0 の波動関数、最表面から 5 Å の位置の像 (b) PHASE/0 の波動関数、最表面から 10 Å の位置の像 (c) STM プログラムによって解きなおした波動関数、最表面から 5 Å の位置の像 (d) STM プログラムによって解きなおした波動関数、最表面から 10 Å の位置の像

## 8.3 ベーダ 解析向け電荷密度ファイルの出力 (バージョン 2019.02 以降)

### 8.3.1 概要

PHASE/0 における実空間における電荷密度出力機能では、通常価電子部分のみが出力されますが、ベーダ 解析では、内殻電子の寄与も考慮することにより、解析精度を上げることが出来ます。そこで、CUBE 形式ファイルの出力の際に、内殻電子の寄与を加える機能が搭載されています。

### 8.3.2 ベーダ 解析について

ベーダ 解析とは、CUBE 形式のファイルから各原子に割り当てる電子数を求める解析手法です。PHASE/0 にベーダ 解析を行う機能そのものは備わっていませんが、ベーダ 解析は bader プログラム

<http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>

をダウンロードし、コンパイルすることによって簡単に行うことができます。詳しくは bader プログラムのドキュメントなどを参照してください。

### 8.3.3 処理内容

価電子密度及び内殻電子密度を、それぞれ  $\rho_v(\mathbf{r})$  及び  $\rho_c(\mathbf{r})$  とします。CUBE ファイルに出力する全電子密度は、両者の合計です。さて、 $\rho_c(\mathbf{r})$  は、サイト I にある原子種  $\alpha$  の内殻電子密度  $\rho_c^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$  を足し合わせたものである。

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_I \rho_c^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \quad (8.1)$$

ここで、は球対称であり、擬ポテンシャルファイル中に出力されています。これを読みこみ、以下の処理をします。

#### 1) 逆格子空間で処理する場合

$$\rho_c(\mathbf{G}) = \sum_I \rho_c^\alpha(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I) \quad (8.2)$$

を価電子密度  $\rho_v(\mathbf{G})$  に加えた  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{G})$  を計算し、フーリエ変換により  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  を求める。

#### 2) 実空間で処理する場合

まず、にフーリエ変換を施しを得る。次に、実空間のメッシュ点  $j$  で

$$\rho_c(\mathbf{r}_j) = \sum_I \rho_c^\alpha(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_I) \quad (8.3)$$

を計算し、 $\rho_v(\mathbf{r}_j)$  に加えて  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}_j)$  を得る。これを全てのメッシュ点に対して行えばよい。なお、内殻電子密度は原子核近傍に局在しているので、メッシュ点  $j$  は、原子位置  $\mathbf{R}_I$  から適当な距離  $rcut$  以内にあるものを選ぶ。

### 8.3.4 入力

filetype = cube 及び sw\_add\_corecharge\_rspace = on とすると、(擬ポテンシャルから読み込んだ) 内殻電子密度を加えた全電子密度分布が、CUBE ファイルとして出力されます。また、eval\_corecharge\_on\_Gspace = on (off) のとき、逆格子空間 (実空間) で内殻電子密度を価電子密度に加えます。

```
postprocessing{
  charge{
    sw_charge_rspace = on
    filetype = cube
    sw_add_corecharge_rspace = on ( デフォルト : off )
    eval_corecharge_on_Gspace = off ( デフォルト : off )
  }
}
```

上述の設定は PAW 対応擬ポテンシャルを利用する場合に利用できます。PAW 非対応の古い擬ポテンシャルを用いる場合、次のように設定します。

```
postprocessing{
  charge{
    sw_charge_rspace = on
    filetype = cube
    sw_add_corecharge_rspace = on
    sw_read_corecharge_extra_file = on
  }
}
```

すなわち、パラメーター sw\_read\_corecharge\_extra\_file を on にすることによって別の擬ポテンシャルから内殻の情報を読み込みます。読み込むファイル名は、file\_names.data 内で F\_CORE\_CHARGE(n) で指定します。

```
&fnames
...
F_CORE_CHARGE(1) = 'Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp'
...
/
```

なお、F\_POT(n) で指定した擬ポテンシャルファイルが内殻電子密度を含む場合には、F\_CORE\_CHARGE(n) で指定したファイルは無視されます。

### 8.3.5 出力

出力ファイル名は、価電子密度の CUBE ファイル名を元に “\_ae” を加えた名称です。例えば、価電子密度 CUBE ファイル名が “nfchr.data” の場合、全電子密度 CUBE ファイルは “nfchr\_ae.data” となります。



### 8.3.6 計算例

#### GaN の計算例

GaN の例を紹介します。入力ファイルは `samples/Bader/GaN` 以下にあります。

格子定数や原子位置はあらかじめ最適化したものを採用しました。

bader プログラムを用いる際、以下の評価法 1-3 を試しました。結果を表 8.2 に示す。

評価法 1: `bader nfchr.data` (価電子密度を利用、従来法)

評価法 2: `bader nfchr_ae.data` (全電荷密度を利用)

評価法 3: `bader nchr.data -ref nfchr_ae.data`

(切断する位置は全電荷密度で決定、積分は価電子密度を利用)

表 8.2: GaN のベーダ 電荷

|         | Ga   | N            | 評価 |
|---------|--|--------------|----|
| Elk     |  |              |    |
|         | plot3d のメッシュ : 160x160x250                     |              |    |
| *       | 1.34, 1.59                                     | -1.55        |    |
| PHASE/0 | eval_corecharge_on_Gspace = off                |              |    |
|         | cutoff_cd = 270Ry (CD_FFT メッシュ : 32x32x108)    |              |    |
| 評価法 1   | 1.51   | -1.51        | OK |
| *2      | 3.15   | -1.44        | NG |
| 3       | 1.47   | -1.47        | OK |
|         | cutoff_cd = 2700Ry (CD_FFT メッシュ : 108x108x80)  |              |    |
| 評価法 1   | 1.58   | -1.58        | OK |
| *2      | 0.78   | -1.51        | NG |
| 3       | 1.51   | -1.51        | OK |
|         | cutoff_cd = 6150Ry (CD_FFT メッシュ : 160x160x250) |              |    |
| 評価法 1   | 1.58   | -1.58        | OK |
| *2      | 1.58   | -1.52        | OK |
| 3       | 1.51   | -1.51        | OK |
| PHASE/0 | eval_corecharge_on_Gspace = on                 |              |    |
|         | cutoff_cd = 270Ry (CD_FFT メッシュ : 32x32x108)    |              |    |
| 評価法 1   | 1.51   | -1.51        | OK |
| 2       | 1.35, 1.36                                     | -1.36, -1.35 | NG |
| 3       | 1.28   | -1.28        | NG |
|         | cutoff_cd = 2700Ry (CD_FFT メッシュ : 108x108x80)  |              |    |
| 評価法 1   | 1.58   | -1.58        | OK |

次のページに続く



表 8.2 – 前のページからの続き

|  |      |       |    |
|--|------|-------|----|
| 2  | 1.22 | -1.22 | NG |
| 3  | 1.22 | -1.22 | NG |
| cutoff_cd = 6150Ry (CD_FFT メッシュ : 160x160x250) |      |       |    |
| 評価法 1  | 1.58 | -1.58 | OK |
| 2  | 1.21 | -1.21 | NG |
| 3  | 1.21 | -1.21 | NG |

\*電荷密度の積分値が全電荷と一致しない点に注意。

eval\_corecharge\_on\_Gspace = on の場合、全電子密度の積分値がメッシュサイズによらず整数値になるものの、原子近傍に微少な電荷 (ごみ) が現れてしまい、bader がこれを検知するため精度が悪いようです。

一方、eval\_corecharge\_on\_Gspace = off の場合、かなり cutoff\_cd を上げないと、全電子密度の積分値は、全電荷と一致しません。しかし、評価法 3 を用いることで、それなりの精度でベーダ 電荷が求められることがわかりました。

#### 4H-SiC の計算例

4H-SiC の例を紹介します。入力ファイルは samples/Bader/4H-SiC 以下にあります。

格子定数や原子位置はあらかじめ最適化したものを採用しました。

GaN の場合と同様、bader プログラムを用いる際、以下の評価法 1-3 を試しました。結果を 表 8.3 に示します。

評価法 1: bader nfchr.data ( 価電子密度を利用、従来法 )

評価法 2: bader nfchr\_ae.data ( 全電荷密度を利用 )

評価法 3: bader nchr.data -ref nfchr\_ae.data

(切断する位置は全電荷密度で決定、積分は価電子密度を利用)

表 8.3: 4H-SiC のベーダ 電荷

|         | Si  | C            | 評価 |
|---------|---|--------------|----|
| Elk     |   |              |    |
|         | plot3d のメッシュ : 150 × 150 × 480                  |              |    |
|         | 2.66  | -2.70, -2.69 |    |
| PHASE/0 | eval_corecharge_on_Gspace = off                 |              |    |
|         | cutoff_cd = 270Ry (CD_FFT メッシュ : 32 × 32 × 108) |              |    |
| 評価法 1   | 4.00  | -4.00        | ×  |
| 2       | -4.27, 2.88                                     | -2.66, -2.55 | ×  |
| 3       | 2.56, 2.58                                      | -2.58, -2.56 |    |

次のページに続く

表 8.3 – 前のページからの続き

|  | Si         | C            | 評価 |
|--|------------|--------------|----|
| cutoff_cd = 2700Ry (CD_FFT メッシュ : 100 × 100 × 320) |            |              |    |
| 評価法 1  | 4.00       | -4.00        | ×  |
| 2  | 2.59, 2.67 | -2.68, -2.67 |    |
| 3  | 2.65, 2.66 | -2.66, -2.65 |    |
| cutoff_cd = 6150Ry (CD_FFT メッシュ : 150 × 150 × 480) |            |              |    |
| 評価法 1  | 4.00       | -4.00        | ×  |
| 2  | 2.66, 2.68 | -2.69, -2.68 |    |
| 3  | 2.66, 2.67 | -2.67, -2.66 |    |
| PHASE/0 eval_corecharge_on_Gspace = on             |            |              |    |
| cutoff_cd = 270Ry (CD_FFT メッシュ : 32 × 32 × 108)    |            |              |    |
| 評価法 1  | 4.00       | -4.00        | ×  |
| 2  | 0.94, 1.03 | -0.92, -1.03 | ×  |
| 3  | 0.89, 1.06 | -0.94, -1.01 | ×  |
| cutoff_cd = 2700Ry (CD_FFT メッシュ : 100 × 100 × 320) |            |              |    |
| 評価法 1  | 4.00       | -4.00        | ×  |
| 2  | 1.18, 1.24 | -1.22, -1.19 | ×  |
| 3  | 1.18, 1.24 | -1.22, -1.19 | ×  |
| cutoff_cd = 6150Ry (CD_FFT メッシュ : 150 × 150 × 480) |            |              |    |
| 評価法 1  | 4.00       | -4.00        | ×  |
| 2  | 1.20, 1.24 | 1.21, 1.23   | ×  |
| 3  | 1.20, 1.24 | 1.21, 1.23   | ×  |

電荷密度の積分値が全電荷と一致しない点に注意。

GaN の場合と同様に、eval\_corecharge\_on\_Gspace = on の場合、全電子密度の積分値がメッシュサイズによらず整数値になるものの、原子近傍に微少な電荷 (ごみ) が現れてしまい、bader がこれを検知するため精度が悪いようです。

一方、eval\_corecharge\_on\_Gspace = off の場合、かなり cutoff\_cd を上げないと、全電子密度の積分値は、全電荷と一致しません。しかし、評価法 3 を用いることで、それなりの精度でベータ 電荷が求められています。また、GaN の場合と異なり、価電子密度のみを用いる評価法 1 は期待される結果を出力しておらず、注意が必要です。

## 8.4 ストレステンソル

### 8.4.1 機能の概要

PHASE には、ストレステンソルを計算する機能があります。ストレステンソルを計算することにより、安定な格子定数や弾性定数を計算することができます。

### 8.4.2 入力パラメータ

ストレステンソルを計算するには、入力パラメータファイル `nfinp.data` において、`structure_evolution` ブロックの下に `stress` ブロックで、ストレステンソル計算を有効にする指定をします。

Si (立方晶) の入力パラメータファイルの例を以下に示します。計算例題は、`samples/elastic/Si/s0` 以下にあります。

```
Control{
    condition = initial
}
accuracy{
    cutoff_wf = 20 rydberg
    cutoff_cd = 80 rydberg
    num_bands = 8
    ksampling{
        mesh{ nx = 10, ny = 10, nz = 10 }
    }
}
structure{
    unit_cell_type = primitive
    unit_cell{
        #units angstrom
        a_vector = 0.000000 2.723515 2.723515
        b_vector = 2.723515 0.000000 2.723515
        c_vector = 2.723515 2.723515 0.000000
    }
    symmetry{
        method = automatic
    }
    atom_list{
        coordinate_system = internal
        atoms{
            #tag    rx    ry    rz    element
            0.125  0.125  0.125      Si
            -0.125 -0.125 -0.125     Si
        }
    }
    element_list{
        #tag    element    atomicnumber
            Si            14
    }
}
structure_evolution{
    stress{
        sw_stress=on
    }
}
```

SCF 計算と同様に PHASE を実行します。

```
% mpirun ~/phase0_2024.01/bin/phase
```

計算が終了したら結果を確認します。

```
% grep -A3 'Total STRESS TENSOR' output000
```

```
STRESS TENSOR
0.0000004032 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 0.0000004032 0.0000000000
0.0000000000 0.0000000000 0.0000004032
```

ストレステンソルは

$$\begin{pmatrix} X_x & X_y & X_z \\ Y_x & Y_y & Y_z \\ Z_x & Z_y & Z_z \end{pmatrix}$$

の形式で出力されています。出力されている値の単位は [Hartree/Bohr<sup>3</sup>] です。上の結果では入力データとしてわずかに格子定数を小さく取ってあるため、正の  $X_x, Y_y, Z_z$  が出力されています。

また、釣り合いの位置からの格子変形 ( $\equiv e$ )、スティフネス定数 ( $\equiv c$ ) を用いると次のようなフックの法則が成り立ちます。

$$\left. \begin{aligned} X_x &= c_{11}e_{xx} + c_{12}e_{yy} + c_{12}e_{zz} \\ Y_y &= c_{12}e_{xx} + c_{11}e_{yy} + c_{12}e_{zz} \\ Z_z &= c_{12}e_{xx} + c_{12}e_{yy} + c_{11}e_{zz} \\ X_y (= Y_x) &= c_{44}e_{xy} \\ Y_z (= Z_y) &= c_{44}e_{yz} \\ Z_x (= X_z) &= c_{44}e_{zx} \end{aligned} \right\}$$

### 8.4.3 弾性定数

ストレステンソルの計算結果から、弾性定数の計算を行う例を紹介します。弾性定数は、歪みのない結晶と歪みのある結晶のストレステンソルを利用すると、上述のフックの法則より計算することができます。ここでは、Si (立方晶) を例に説明します。この例題の入力ファイルは、samples/elastic/Si の s0 および sxx の下にあります。s0 が歪みのない結晶の入力データ、sxx が xx 方向に歪みを与える場合の入力データです。

弾性定数を計算する場合、ストレステンソルの絶対値がなるべく小さくなる格子定数を利用することが望ましいです。この例題は、ストレステンソルの各成分の絶対値が小さくなる、以下のような格子定数を採用しています。

```
unit_cell{
  #units angstrom
  a_vector = 0.000000 2.731958 2.731958
  b_vector = 2.731958 0.000000 2.731958
  c_vector = 2.731958 2.731958 0.000000
}
```

ディレクトリー samples/elastic/Si/s0 においてストレステンソルを計算すると以下のような結果が出力されます。

```
% grep -A3 'Total STRESS TENSOR' output000
```

```
Total STRESS TENSOR
  0.00000000301      0.00000000000      0.00000000000
  0.00000000000      0.00000000301      0.00000000000
  0.00000000000      0.00000000000      0.00000000301
```

つぎに、ディレクトリ `sxx` へ移ります。

```
% cd ../sxx
```

このディレクトリーに置かれている入力ファイルは `s0` のものとほぼ同じですが、以下の設定によって 11 方向 (xx 方向) に 0.001 という格子歪みを与えた計算を行うことになります。

```
structure{
  ...
  ...
  strain{
    sw_strained_cell = on
    e11 = 0.001
  }
}
```

structure ブロックの下に strain ブロックを作成し、変数 `sw_strained_cell` を on とすると格子歪みを与えて計算を行うことができます。さらに変数 `e11`, `e12`, `e13`, `e22`, `e23`, `e33` で非ゼロとする歪み成分を指定します。このディレクトリで計算を行うと、以下のようなストレステンソルが得られます。

```
% grep -A3 'Total STRESS TENSOR' output000
```

```
Total STRESS TENSOR
-0.00000051660      0.00000000000      0.00000000000
  0.00000000000     -0.00000018789      0.00000000000
  0.00000000000      0.00000000000     -0.00000018789
```

この例題の弾性定数の計算には、ストレステンソルの対角成分を用います。この計算例題では、回転や剪断ひずみを与えていませんので、非対角項は 0 になっています。

得られたストレステンソルから、スティフネス定数  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  を次式から計算します。

$$\left. \begin{aligned} X_x &= c_{11}e_{xx} + c_{12}e_{yy} + c_{12}e_{zz} \\ Y_y &= c_{12}e_{xx} + c_{11}e_{yy} + c_{12}e_{zz} \\ Z_z &= c_{12}e_{xx} + c_{12}e_{yy} + c_{11}e_{zz} \\ X_y (= Y_x) &= c_{44}e_{xy} \\ Y_z (= Z_y) &= c_{44}e_{yz} \\ Z_x (= X_z) &= c_{44}e_{zx} \end{aligned} \right\}$$

今のケースでは  $e_{xx}$  以外は 0 なので、歪みのない系とある系の  $X_x$ ,  $Y_y$  の差を歪み量 (0.001) で除すれば  $c_{11}$  と  $c_{12}$  を計算することができます。結果は  $c_{11} = 5.196 \times 10^{-3} \text{ Hartree/Bohr}^3 = 153 \text{ GPa}$ ,  $c_{12} = 1.909 \times 10^{-3} \text{ Hartree/Bohr}^3 = 56.1 \text{ GPa}$  となります。

一方、弾性定数 (ヤング率 ( $\equiv Y$ )・ポアソン比 ( $\equiv P$ )・体積弾性率 ( $\equiv B$ )) はスティフネス定数を用いて次

のような式で書き表されます。剛性率は  $Y/(2 + 2P)$  と書けます。

$$\left. \begin{aligned} Y &= \frac{c_{11}^2 + c_{11}c_{12} - 2c_{12}^2}{c_{11} + c_{12}} \\ P &= \left| \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \right| \\ B &= \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \end{aligned} \right\}$$

これにスティフネス定数  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  を代入すれば Si の弾性定数は  $Y = 123$  GPa,  $P = 0.268$ ,  $B = 88.4$  GPa と求まります。

より精度の高い弾性定数の計算を行いたい場合、`cutoff_wf`, `cutoff_cd` を大きめにとり、電子状態を十分に収束させる必要があり、計算時間のかかる計算になります。

#### 8.4.4 ストレステンソルの補正

PHASE/0 によるストレステンソルの計算は、精度が低い場合があります。原因は、“格子がひずむことによる平面波数の変化の効果” がとりいれていないからです。この効果を取り入れることによって、ある程度補正を行うことが可能です。

- 方法 1 .

運動エネルギーの計算における G ベクトルの高周波成分をスミアすることによって、“平面波数一定” の状況を “カットオフエネルギー一定” の状況に近づけることができます。[Bernasconi95] では、運動エネルギーの高周波成分を以下のように置き換えることが提案されています。

$$G^2 \rightarrow G^2 + A \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\frac{1}{2}G^2 - E_0}{\sigma} \right) \right]$$

PHASE/0 では、上式を利用したストレステンソルの計算を行うことができます。以下のような設定を入力パラメーターファイルに記述します。

```
structure_evolution{
  lattice{ sw_optimize_lattice = on }
  stress{
    sw_smear_KE = on
    a = 15 rydberg
    sigma = 0.1 rydberg
    e0 = 35 rydberg
  }
}
```

`structure_evolution` の下に `stress` ブロックを作成し、設定を行います。`sw_smear_KE=on` とするとこの機能が有効になります。`a`, `sigma`, `e0` には対応するパラメーターを指定します。

デフォルト値は `a=0.375`, `ecut`, `sigma = 0.1 Rydberg`, `e0=ecut-1 Rydberg` です。

- 方法 2 . (バージョン 2019.01 以降)

複数のカットオフエネルギーによる計算から誤差を見積もることができます。ターゲットカットオフエネルギーを  $E_c$ 、変化量を  $\Delta E_c$ 、全エネルギーの変化量を  $\Delta E_t$  とすると、ストレスの誤差  $\sigma_e$  は以下のように見積もることができます。

$$\sigma_e = - \left( \frac{2E_c}{3V} \right) \times \left( \frac{\Delta E_t}{\Delta E_c} \right)$$

この補正を PHASE/0 に計算させるには、以下のように `stress` ブロックにおいて `sw_stress_correction` を on とします。

```

structure_evolution{
  stress{
    sw_stress = on
    sw_stress_correction = on
  }
}

```

ストレステンソルの補正は、カットオフエネルギーを変化させてストレステンソルを求めることによって計算します。どの程度カットオフエネルギーを変化させるかは `delta_ecut` によって指定します。カットオフエネルギーを `ecut-delta_ecut` としたケースと `ecut+delta_ecut` としたケースのストレステンソル計算が行われ、その後補正が計算されます。なお、補正の計算前に計算が終了した場合継続できないので注意が必要です。補正値は以下のように `output000` ファイルに記録されます。

```

!** Pulay stress : -0.000194696412156

```

補正が計算されたあと、入力パラメーターファイルに格子最適化の設定が行われている場合補正を組み込んだ状態で格子最適化計算が始まります。そうでない場合、以下の要領で補正の値を入力ファイルに書き込み、格子最適化などを行う設定にしたうえで再度計算を実行してください（補正が必要なのは対角要素のみ、また誤差が  $-0.0001\text{au}$  だったとして）。

```

structure_evolution{
  lattice{
    sw_optimize_lattice = on
    external_stress{
      s11 = -0.0001
      s22 = -0.0001
      s33 = -0.0001
    }
  }
}

```

バージョン 2019.01 未満の場合補正は手動で計算する必要があります

- 検証

これらの補正を利用し、 $\text{TiO}_2$  の格子定数を計算した結果を以下の表にまとめました。方法 1 . のパラメーターはデフォルト値、方法 2 . のは  $\pm 5$  Rydberg としました。

|                         | a (bohr) | c (bohr) |
|-------------------------|----------|----------|
| カットオフ 36 Rydberg, EV 曲線 | 8.8017   | 5.6355   |
| カットオフ 36 Rydberg, 補正なし  | 8.6825   | 5.5862   |
| カットオフ 36 Rydberg, 方法 1. | 8.7593   | 5.6072   |
| カットオフ 36 Rydberg, 方法 2. | 8.8052   | 5.6200   |
| カットオフ 80 Rydberg, 補正なし  | 8.7918   | 5.6158   |

方法 1 . 2 . とともに改善しています。特に、方法 2 . を使うと EV 曲線からもとめた格子定数とほぼ同じ格子定数が得られています。

## 8.5 仕事関数

### 8.5.1 機能の概要

PHASE を利用して、仕事関数を評価することが可能です。ここでは、仕事関数を計算する方法を説明します。

第一原理計算の枠組み内における仕事関数とは、真空準位とフェルミエネルギーとの差です。真空準位は、表面の SCF 計算を実施し、表面から十分に離れた箇所での局所ポテンシャルを利用して算出することができます。

### 8.5.2 入力パラメータ

仕事関数を計算するためには、表面のモデルを準備する必要があります。対象としたい系の、対象とした面

方位をもつ表面モデルを用意します。さらに、入力データの postprocessing ブロックに workfunc ブロックを作成し、設定を行います。

```
postprocessing{
  workfunc{
    sw_workfunc = on
    sw_add_xc_to_vloc = off
  }
}
```

各変数は以下の意味をもちます。

|                   |   |
|-------------------|---|
| sw_workfunc       | 仕事関数の計算に必要なデータを出力するためのスイッチです。<br>出力させたい場合に on とします。   |
| sw_add_xc_to_vloc | 局所ポテンシャルを出力する際に、交換相関相互作用を含めるかどうかを指定します。交換相関相互作用は表面から十分離れた場所において 0 になると考えられるので、局所ポテンシャルに含めなくても正しい仕事関数が得られることが期待できます。デフォルト値は on ですが、off にしておくことによってより少ない真空層で収束した仕事関数を得ることが可能です。 |

このような設定を行ったら、通常通り PHASE を実行します。計算が収束した後に、必要な局所ポテンシャルデータなどが出力されます。すでに収束した計算に対する継続計算として実行することも可能です。



### 8.5.3 計算の実行方法

計算が終了した段階では、局所ポテンシャルのデータが逆空間のデータとして保存されます。仕事関数を得るため

には、逆空間のデータを実空間へ逆フーリエ変換し、表面内で平均を計算しその結果を出力する必要があります。

す。このような処理を行うプログラムが `workfunc` です。このプログラムのソースコードは `src_workfunc` ディレクトリーにあります。コンパイルするためには、Fortran90 コンパイラが必要です。`workfunc` をコンパイルするには、たとえば以下のようなコマンドを実行します。

```
% cd src_workfunc
% export F90=ifort
% make
```

環境変数 `F90` に Fortran90 コンパイラを指定します。環境変数 `F90` のデフォルト値は `gfortran` です。

以下のように利用します。

```
% workfunc -z ZAXIS
```

`ZAXIS` に、表面に垂直とみなす軸"を指定します。 $a$  軸の場合 1,  $b$  軸の場合 2,  $c$  軸の場合は 3 を指定します。指定しない場合のデフォルト値は 3 です。

### 8.5.4 計算結果の出力

`workfunc` の処理が終了すると、`nfvlcr.cube` と `nfvlcr_av.data` の 2 種類のファイルが生成されます。`nfvlcr.cube` ファイルは、実空間の局所ポテンシャルデータを持つ Gaussian Cube 形式のデータファイルです。`nfvlcr_av.data` には表面に垂直な距離と面内で平均した局所ポテンシャルのデータが記録されています。以下のようなデータ形式となっています。

```
# Fermi energy (eV) -0.37838
# distance along the z-axis(Angstrom) averaged local potential (eV)
0.104167 -0.218799E+01
0.208333 -0.250195E+01
0.312500 -0.331223E+01
0.416667 -0.427665E+01
0.520833 -0.495695E+01
0.625000 -0.496651E+01
0.729167 -0.425552E+01
.....
.....
.....
```

ファイルの 1 行目にフェルミエネルギーが eV 単位で記録されています。3 行目以降が実際のデータです。1 列目に Å 単位で表面に垂直な距離が、2 列目に対応する局所ポテンシャルの面内平均 eV 単位で記録されます。局所ポテンシャルは、表面からある程度離れた地点においてはほぼ一定値となります。この時の値とフェルミエネルギーとの差が仕事関数に相当します。

`nfvlcr_av.data` ファイルから局所ポテンシャルがフラットになる領域を推定し、フェルミエネルギーとの差を計算することによって仕事関数をもとめる Perl スクリプトが `workfunc.pl` です。以下のように利用します。

```
% workfunc.pl nfv1cr_av.data OPTIONS
```

実行すると、計算された仕事関数の値が標準出力に出力されます。また、workfunc.eps という、局所ポテンシャルと表面に垂直な距離の関係をグラフ化した EPS ファイルも作成されます。

### 8.5.5 計算例：アルミニウムの仕事関数

アルミニウムの仕事関数の計算例を紹介します。サンプルデータは、samples/surface/workfunc/Al です。

利用する系は、Al (111) 7 層の表面モデルです。表面に垂直な軸は  $c$  軸とします。 $c$  軸の長さは、50 Å としました。アルミニウム (111) 面はほとんど再構成しないので、構造最適化は施しませんでした。原点を中心に、反転対称性が存在するようにモデルを作成しました。また、交換相関相互作用は局所ポテンシャルに含めない設定で計算を行いました。アルミニウムの表面モデルを 図 8.5 に示します。

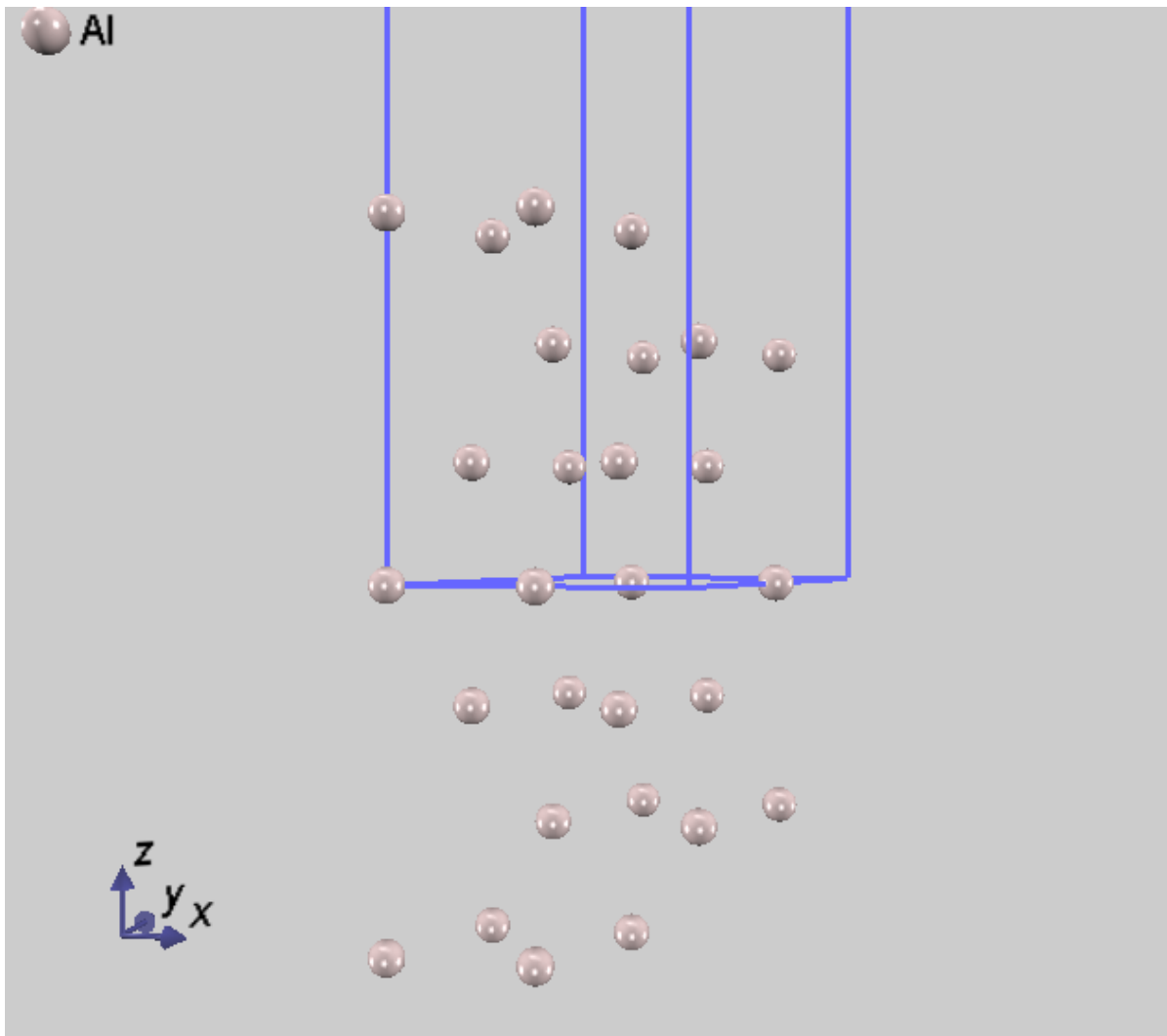


図 8.5: Al(111) 面 7 層モデル

PHASE による SCF 計算が終了したのちに workfunc プログラムによって nfv1cr\_av.data ファイルを作成し、さらに workfunc.pl スクリプトを利用して得られた局所ポテンシャルと表面に垂直な距離の関係を 図 8.6 に

示します。仕事関数は、4.05 eV と計算されました。この値は実測値である 4.08 eV と近い結果となっています。

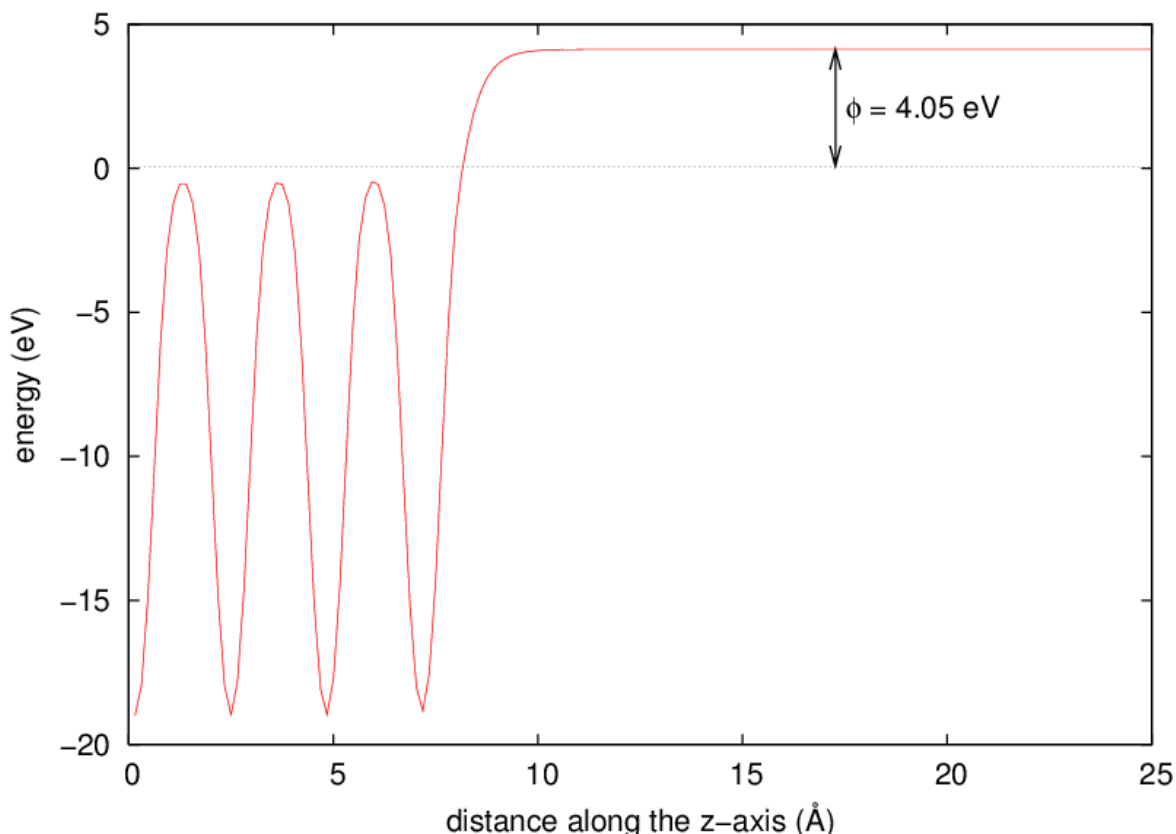


図 8.6: 表面に垂直な距離と局所ポテンシャルの関係

## 8.6 原子周囲局所ポテンシャル出力機能（2021.02 以降）

### 8.6.1 機能の概要

本機能を用いることによって原子周囲の局所ポテンシャルの平均値を評価することが可能です。

局所ポテンシャルを  $V(r)$ , 原子 A 中心の球対称な重み関数を  $f$  とすると、原子 A の周囲の局所ポテンシャル平均値は、

$$V_A = \int dr V(r) f(|r - R_A|) \quad (8.4)$$

であらわされます。関数  $f$  としては、積分半径  $r_c$  内でのみ有限の値を持つ関数

$$f(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (8.5)$$

が考えられます。ここで  $\Omega = \frac{4\pi r_c^3}{3}$  です。さて、PHASE/0 では、局所ポテンシャルは

$$V(r) = \sum_G e^{iG \cdot r} \quad (8.6)$$

のように表現されるので (8.5) (8.6) を (8.4) に代入するとつぎのような表式が得られます。

$$\begin{aligned} V_A &= \sum_G V(G) e^{iG \cdot r} w, \\ w &= \frac{4\pi}{G^3} \frac{1}{\Omega} (Gr_c)^3 j_1(Gr_c), \\ j_1(x) &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}. \end{aligned} \quad (8.7)$$

(8.7) 式を用いて原子周囲の局所ポテンシャルの平均値を求めることができます。

## 8.6.2 入力パラメーターファイル

局所ポテンシャル平均値を計算するには、以下のような入力を作成します。

```
postprocessing{
  potential_average{
    sw_calc_pot_avg = on           ! { on | off }, default : off
    sw_add_xc_pot   = on           ! { on | off }, default : off
    cutoff_radius   = 2.0 bohr     ! default : 2.0
  }
}
```

sw\_calc\_pot\_avg = on を指定すると、原子近傍の局所ポテンシャルの平均値を計算します。sw\_add\_xc\_pot = on の場合、局所ポテンシャルに交換・相関ポテンシャルを含めるようにします。原子を中心とした空間積分の積分半径は、cutoff\_radius で指定します。

## 8.6.3 出力ファイル

局所ポテンシャル平均値は、potential\_on\_atoms.data に出力されます。

```
# Potential on atoms
#   id   pot (eV)
#   1   -19.343121
#   2   -19.539243
(後略)
```

第 1 列及び第 2 列は、それぞれ原子のインデックス、局所ポテンシャルの平均値 (単位: eV) に対応します。

## 8.6.4 計算例: Al-Graphene-Al 系

Al-Graphene-Al 系を用いた計算例を紹介します。入力ファイルは samples/local\_pot\_av/Al-Graphene-Al 以下にあります。Al-Graphene-Al 系の原子配置は、[図 8.7](#) に示す通りです。

その他の計算条件は以下のとおりです。

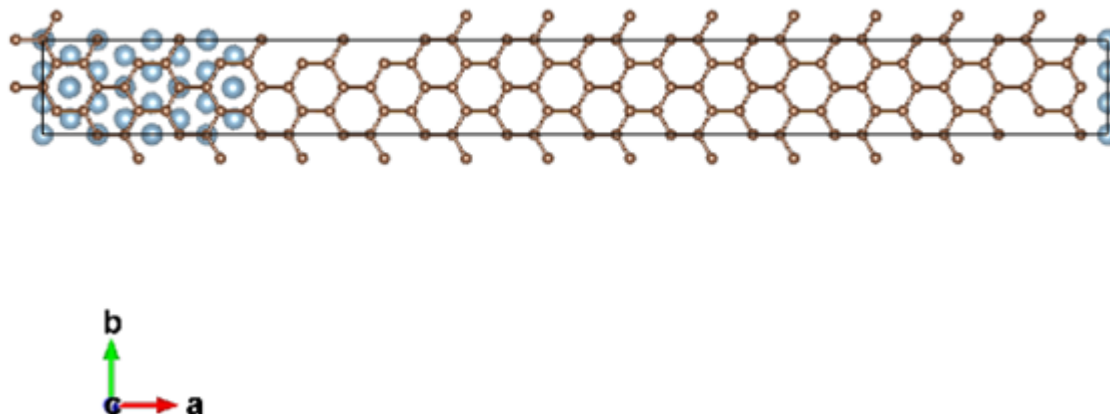


図 8.7: Al-Graphene-Al 系の原子配置。茶及び水色の球は、それぞれ C 及び Al 原子に対応する。C 原子のインデックスは、左端から順につけるものとする。

表 8.5: Al-Graphene-Al 系の計算に用いた条件

| 計算条件               | 値                                 |
|--------------------|-----------------------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 30.0                              |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 270.0                             |
| k 点サンプリング          | monk (1x36x1, $\Gamma$ -centered) |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE, PAW                       |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8                            |

計算結果を以下に示します。青線及び赤線は、それぞれ積分半径 1.0 及び 2.0 の結果に対応します。また、四角 (丸) は、交換相関ポテンシャルを含まない (含む) 計算に対応します。プロファイルは、積分半径や交換相関ポテンシャルの有無に、あまり依存しないことが分かります。

## 8.7 帯電欠損状態の評価 (バージョン 2021.01 以降)

### 8.7.1 概要

PHASE/0 では、電荷非中性状態を計算する際、周期的境界条件によるエネルギー発散を抑えるために一様な背景電荷を考慮して処理しています。この処理により、全エネルギーは周期的境界条件による背景電荷間の相互作用を含んだ値となります。このため、例えば、帯電した原子欠損などを含む半導体の生成エネルギーは、実際の値とは異なるものとなります。これを補正する手法として、近年、FNV 法 [Freysoldt09] が注目されており、対応するプログラム (`sxdefectalign`, `CoFFEE` など) がいくつか公開されています。PHASE/0 2021 年版以降、これらのプログラムに対するインターフェースが配備され、CUBE ファイル形式で出力することができるようになりました。また、これらのプログラムを利用せずに補正量を評価する仕組みも実装されています。さらに、異なる荷電状態間の生成エネルギーを比較した図を描画するための Python スクリプトが付属します。

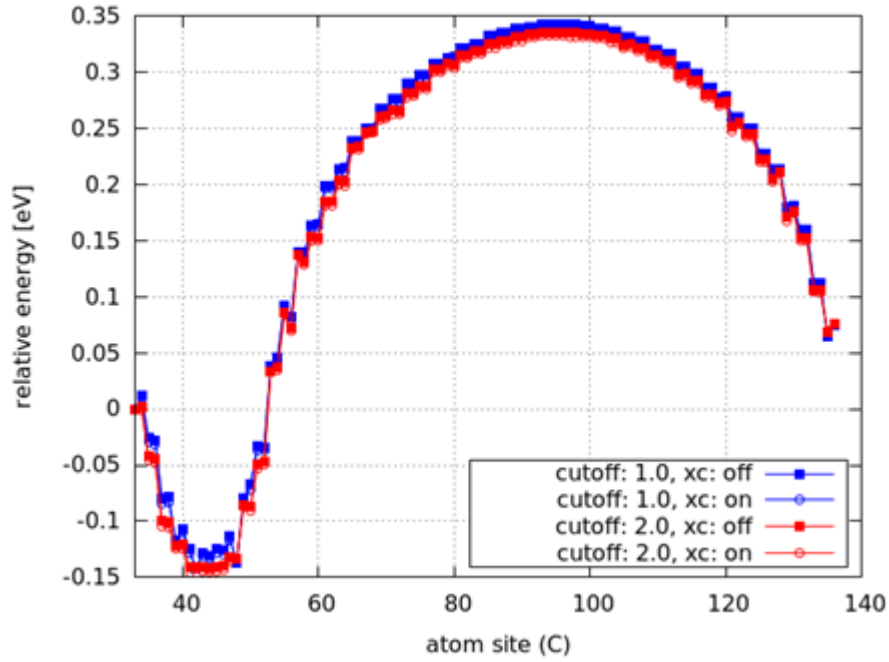


図 8.8: Al-Graphene-Al 系の局所ポテンシャル平均値のプロファイル。左端の C 原子のポテンシャルがエネルギーの原点です。

### 8.7.2 理論

電荷  $q$  をもつ欠陥 (D) の生成エネルギーは

$$E_{\text{form}}^{\text{D},q}(E_F) = E_{\text{DFT}}^{\text{D},q} - E_{\text{DFT}}^{\text{bulk}} - \sum_i n_i \mu_i + q(E_{\text{VBM}} + E_F) + E_{\text{corr}}^q \quad (8.8)$$

で書けます。  $E_{\text{DFT}}^{\text{D},q}$  および  $E_{\text{DFT}}^{\text{bulk}}$  は DFT 計算における全エネルギー値で、前者は帯電欠陥、後者は非帯電・無欠陥の完全結晶 (Pristine) に対応します。  $n_i$  は完全結晶からの元素  $i$  の原子数の増減、  $\mu_i$  はその化学ポテンシャルです。  $E_{\text{VBM}}$  は完全結晶の価電子帯上端のエネルギー、  $E_{\text{corr}}^q$  は帯電量に依存する補正項です。

#### FNV 法

FNV 法では、  $E_{\text{corr}}^q$  を 2 つの寄与に分けて考えます [Freysoldt09]。

$$E_{\text{corr}}^q = E_{\text{PC}}^q - q\Delta V_{\text{far}} \quad (8.9)$$

第 1 項は、孤立した点電荷  $q$  の静電エネルギーと、一様な背景電荷を加えて周期的境界条件を課した際の静電エネルギーの差です。

$$E_{\text{PC}}^q = E_{\text{isolated}}^q - E_{\text{periodic}} \quad (8.10)$$

この値は、スーパーセルのサイズ・誘電率から、DFT 計算とは無関係に決定されます。一方、第 2 項は、potential alignment 補正項で、静電ポテンシャルの差

$$\Delta V(\mathbf{r}) = V_{\text{DFT}}^{\text{D},q}(\mathbf{r}) - V_{\text{DFT}}^{\text{bulk}}(\mathbf{r}) - V_{\text{PC}}^q(\mathbf{r}) \quad (8.11)$$

を、欠陥から十分に離れた位置で評価した値です。ここで、  $V_{\text{PC}}^q$  は、静電エネルギーに対応する静電ポテンシャルです。

## 外部解析プログラム

sxdefectalign、CoFFEE などの解析プログラムは、以下の入力を要求します。

- 結果の位置情報
- 誘電率の値
- $V_{\text{DFT}}^{D,q}(\mathbf{r})$  や  $V_{\text{DFT}}^{\text{bulk}}$  の空間分布。たとえば CUBE 形式。

出力されるのは以下の情報です。

- $E_{\text{PC}}^q$  の値
- $\Delta V(\mathbf{r})$  の値。各格子ベクトル方向に対するプロット。他の格子ベクトル方向については面平均をする。欠陥からの距離に対して、原子位置近傍で平均した値を出力することもある。

既知の問題として、以下が挙げられます。

- sxdefectalign では、欠陥からの距離に対するプロットが正常に出力されないことがある。
- CoFFEE では、各格子ベクトル方向に対するプロットも、ユーザーが python スクリプトを、都度書く必要がある。また、欠陥からの距離に対するプロットは得られない。
- CoFFEE では、 $E_{\text{PC}}^q$  の値は、セルサイズを変えて複数計算し、fitting の結果として得る。このため、ユーザーの手間が多い。

## extended FNV 法

Kumagai ら [Kumagai14] の extended FNV 法では、 $E_{\text{PC}}^q$  は

$$E_{\text{PC}}^q = -\frac{q}{2} \left[ \sum_{\mathbf{R}_i \neq 0} \frac{q}{\sqrt{|\varepsilon|}} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\mathbf{R}_i \varepsilon^{-1} \mathbf{R}_i})}{\sqrt{\mathbf{R}_i \varepsilon^{-1} \mathbf{R}_i}} - \frac{\pi q}{\Omega \gamma^2} + \sum_{\mathbf{G}_i \neq 0} \frac{4\pi q}{\Omega} \frac{\exp(-\mathbf{G}_i \varepsilon \mathbf{G}_i / 4\gamma^2)}{\mathbf{G}_i \varepsilon \mathbf{G}_i} - \frac{2\gamma q}{\sqrt{\pi|\varepsilon|}} \right] \quad (8.12)$$

で表されます。ここで、 $\gamma$  は適当に選んだ収束パラメータです。また、 $\varepsilon$  は誘電率テンソル、 $\Omega$  は系の体積です。一方、ポテンシャル  $V_{\text{PC}}^q$  は、

$$V_{\text{PC}}^q = \sum_{\mathbf{R}_i \neq 0} \frac{q}{\sqrt{|\varepsilon|}} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\mathbf{R}_i \varepsilon^{-1} \mathbf{R}_i})}{\sqrt{\mathbf{R}_i \varepsilon^{-1} \mathbf{R}_i}} - \frac{\pi q}{\Omega \gamma^2} + \sum_{\mathbf{G}_i \neq 0} \frac{4\pi q}{\Omega} \frac{\exp(-\mathbf{G}_i \varepsilon \mathbf{G}_i / 4\gamma^2)}{\mathbf{G}_i \varepsilon \mathbf{G}_i} \exp[i\mathbf{G}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d)] \quad (8.13)$$

で表されます。ここで、 $\mathbf{R}_d$  は欠陥の位置です。

$V_{\text{far}}$  の評価に関しては、以下の手順をとります。まず、各原子サイトにおける  $\Delta V(\mathbf{r})$  を計算します。このうち、欠陥からの距離  $R_{WS}$  より遠方にあるデータを平均し、 $\Delta V_{\text{far}}$  とします。なお、 $R_{WS}$  は、欠陥間の最短距離の半分とします。(8.12), (8.13) による計算を用いることによって sxdefectalign, CoFFEE などを用いずとも (自動的に)  $E_{\text{corr}}^q$  の評価が可能です。

### 8.7.3 使い方

#### 外部解析プログラムの使用

sxdefectalign や CoFFEE に受け渡す静電ポテンシャルを CUBE 形式で出力するには、入力パラメーター ファイルを以下のように設定します。

```
postprocessing{
  electrostatic_potential{
    sw_write_electrostatic_pot = on
    unit = Rydberg                ! { Rydberg | Hartree | eV }
  }
}
```

単位系は unit で指定し、Rydberg、Hartree、eV の選択が可能です。default 値は eV です。

結果は electrostatic\_pot.cube ファイルに出力されます。ヘッダー部に単位系が表示され、以降、各軸方向の分割数、メッシュの刻み幅、各メッシュ点における値と続きます。

```
Calculated by phase
Local+Hartree potential in Rydberg
  215      0.00000      0.00000      0.00000
  180    0.180912    0.000000    0.000000
  180    0.000000    0.180912    0.000000
  180    0.000000    0.000000    0.180912
   33  33.000000    2.396007    2.396052    2.396080
(後略)
```

帯電欠陥、及び完全結晶の静電ポテンシャルを出力しておくようにします (sxdefectalign を利用する場合には、unit は Rydberg にしておく必要があります。)。以下に、これらの CUBE ファイルを用いた sxdefectalign の実行例を示します。

```
sxdefectalign --charge 3 --eps 12.88
--vdef ../electrostatic_pot.cube --vref ../bulk/electrostatic_pot.cube
--center 0.0,0.0,0.0 --relative
--ecut 270 --qe > Log
```

系の帯電量を  $q$  としたとき、charge には  $-q$  を渡します。eps には誘電率の値を指定します。vdef 及び vref には、帯電欠陥及びバルクにおける静電ポテンシャルファイルを、それぞれ指定します。center には欠陥位置の内部座標を与えます。ecut には nfnf.data で指定した cutoff\_cd を Ry 単位で渡します。

sxdefectalign の Log ファイルの末尾には、以下のような出力がされます。

```
Defect correction (eV): 0.828347 (incl. screening & alignment)
```

ここで表示されているのは、値 (式 (8.10) 参照) であり、potential alignment の寄与は含まれていません。Log ファイル以外には、vline-eV-an.dat (  $n=0, 1, 2$  ) 及び vAtoms.dat が出力されます。前者は、式 (8.11) の各結晶軸方向に対する、ポテンシャルの 1 次元プロファイルを出力したものです。一方、後者は、各原子の欠陥位置からの距離、及び原子上でのポテンシャルの値を出力したものです。ただし、vAtoms.dat は正常に出力されないことが多々あるようです。



## extended FNV 法

まず帯電なし・欠陥なしの bulk の計算を行います。入力パラメーターファイルは以下のように設定します。

```
postprocessing{
  electrostatic_potential{
    sw_write_electrostatic_pot = on
  }
}
```

結果は `elecspot_bin.data` ファイルが出力されます。静電ポテンシャルの G 空間での値をバイナリ形式で出力しているため、外部ソフトと連携することはできません。ファイル名は、`F_ELECPOT_BIN` により変更できます。

```
&fnames
F_ELECPOT_BIN = './elecspot_bin.data'
/
```

ついで帯電欠陥の計算を行います。入力パラメーターファイルは以下のように設定します。

```
postprocessing{
  electrostatic_potential{
    sw_write_electrostatic_pot = on
  }
  charged_defect{
    correction{
      sw_calc_extfnv_correction = on          ! default : off
      dielectric_constant{
        exx = 12.88
        eyy = 12.88
        ezz = 12.88
      }
      position{
        x = 0.0, y = 0.0, z = 0.0
      }
    }
  }
}
```

`charged_defect` ブロック内の `correction` ブロックで、`sw_calc_extfnv_correction = on` を設定します。また、`dielectric_constant` ブロック内で誘電率テンソルの値、`position` ブロック内で欠陥の内部座標を指定します。欠陥以外の場合には、内部座標ではなく、原子番号 (`atom_id`) による指定も可能です (例: `atom_id = 2`)。さらに、参照する bulk の静電ポテンシャルファイル名を `F_ELECPOT_BIN_REF` で指定します。

```
&fnames
F_ELECPOT_BIN_REF = './bulk/elecspot_bin.data'
F_ELECPOT_BIN = './elecspot_bin.data'
/
```

結果は `defect_pot_correction.direction_n` ( $n=1,2,3$ )、`defect_pot_correction.atoms` に出力されます。前者は、式 (8.11) の各結晶軸方向に対する、ポテンシャルの 1 次元プロファイルを出力したものです。一方、後者は、各原子の欠陥位置からの距離、及び原子上でのポテンシャルの値を出力したものです。

以下に、`defect_pot_correction.direction_1` の出力例を示します。

```
# dist. (Ang), pot_diff, Vpc, pot_diff -Vpc (eV)
0.00000 -0.13205 -0.03907 -0.09299
0.09573 -0.13743 -0.03902 -0.09841
(後略)
```

第 2 列及び第 3 列は、それぞれ式 (8.11) の  $V_{\text{DFT}}^{D,q}(\mathbf{r}) - V_{\text{DFT}}^{\text{bulk}}(\mathbf{r})$  及び  $V_{\text{PC}}^q(\mathbf{r})$  に対応します。第 4 列は  $\Delta V(\mathbf{r})$  に対応します。なお、符号については、電子の電荷が負であることを考慮しています。

以下に、defect\_pot\_correction.atoms の出力例を示します。

```
# no., dist. (Ang), pot_diff, Vpc, pot_diff -Vpc (eV)
1 2.1961 -0.0550653932 -0.2936706923 0.2386052991
2 3.9534 -0.1647261198 -0.1693351641 0.0046090443
(中略)
# Correction energy (eV): 0.7827480523
```

なお、最終行に表示されている “Correction energy” は、生成エネルギー図作成に必要な  $E_{\text{corr}}^q$  です。

### 生成エネルギー図の作成 1

欠陥ごとの生成エネルギー図の作成方法を説明します。生成エネルギー図作成には calc\_defect\_formation\_energy.py スクリプトを用います。

平衡状態のとき、化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{As}} &= \mu_{\text{GaAs}}^0, \\ \mu_{\text{Ga}} &\leq \mu_{\text{Ga}}^0, \\ \mu_{\text{As}} &\leq \mu_{\text{As}}^0\end{aligned}\tag{8.14}$$

を満たします。ここで、 $\mu_{\text{Ga}}^0$  及び  $\mu_{\text{As}}^0$  は、それぞれ Ga 及び As 単体の 1 原子あたりのエネルギーです。また、 $\mu_{\text{GaAs}}^0$  は、GaAs 結晶の 2 原子あたりのエネルギーです。特に、Ga-rich 極限の場合は、

$$\mu_{\text{Ga}} = \mu_{\text{Ga}}^0, \mu_{\text{As}} = \mu_{\text{GaAs}}^0 - \mu_{\text{Ga}}^0\tag{8.15}$$

となり、As-rich 極限では

$$\mu_{\text{Ga}} = \mu_{\text{GaAs}}^0 - \mu_{\text{As}}^0, \mu_{\text{As}} = \mu_{\text{As}}^0\tag{8.16}$$

となります。これら化学ポテンシャルの情報は、以下で説明する calc\_defect\_formation\_energy.py スクリプトの入力に記述する必要があるものです。

例えば、GaAs のスーパーセルの中に Ga 欠損を導入した計算を行い、帯電量  $q = -3, -2, -1, 0$  の計算結果が得られているとします。生成エネルギー図作成のために、以下のようなファイルを作成します。ファイル名に制限はありません。以下の例では tmp1.in とします。

```
&VBM # (eV)
6.00887

&band_gap # (eV)
1.424
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

&Chemical_potentials #(Ha)
Ga  -138.9838873703      # mu_GaAs_bulk -mu_As
As   -87.9848825305

&Defects          #elements, number ( negative==vacancy, positive==impurity )
Ga  -1

&Host_supercell_energy #(Ha)
-7263.0006368270

&Defective_supercell_energy # charge_state(q) and energy (Ha)
-3  -7123.2688494462
-2  -7123.4909799361
-1  -7123.7111092854
0   -7123.9292947570

&Correction energy # charge_state(q) and energy (eV)
-3  1.1593520601
-2  0.6178614391
-1  0.2315198082
0   0.0

```

以下、用語の説明をします。

表 8.6: キーワードの説明

| キーワード                       | 単位      | 意味   |
|-----------------------------|---------|--|
| &VBM                        | eV      | $E_{\text{VBM}}$                                     |
| &band_gap                   | eV      | バンドギャップ値   |
| &Chemical_potentials        | Hartree | 化学ポテンシャル $\mu_i$ 。系を構成する全元素について記述する。                 |
| &Defects                    |         | 導入した欠陥   |
| &Host_supercell_energy      | Hartree | $E_{\text{DFT}}^{\text{bulk}}$                       |
| &Defective_supercell_energy | Hartree | $E_{\text{DFT}}^{D,q}$ . 計算した全荷電状態について q が小さい順に記述する。 |
| &Correction                 | eV      | $E_{\text{corr}}^q$ . 計算した全荷電状態について q が小さい順に記述する。    |

以下の要領で calc\_defect\_formation\_energy.py スクリプトを実行します。

```

python3 calc_defect_formation_energy.py input
[-o OUTFILE]
[--emin EMIN] [--emax EMAX] [--de DE]
[--vmin VMIN] [--vmax VMAX]
[--image_format IMAGE_FORMAT]

```

括弧内は省略可能なオプションで、その意味は以下のとおりです。

表 8.7: キーワードの説明

| 引数             | 意味                 | デフォルト値 |
|----------------|--------------------|--------|
| -o             | 出力するファイルの名称        | result |
| --emin         | エネルギー EF の最小値      | -1.0   |
| --emax         | エネルギー EF の最大値      | 6.0    |
| --de           | エネルギー EF の刻み幅      | 0.01   |
| --vmin         | 生成エネルギーの表示範囲の最小値   | -5.0   |
| --ymax         | 生成エネルギーの表示範囲の最大値   | 5.0    |
| --image_format | 可視化画像の形式 (png/eps) | png    |

実行例を以下に示します。

```
python3 calc_defect_formation_energy.py tmp1.in -o result1
```

上述のコマンドを実行した結果、生成されるファイルは result1.qdep、result1.min、result1.gnu、result1.png です。以下に、result1.qdep 及び result1.min の一部を示します。前者には、各帯電状態における生成エネルギーの、フェルミエネルギー依存性が出力されています。後者は、各フェルミエネルギー値における最小の生成エネルギー値が出力され、ファイル末尾に Charge Transition Level が追記されています。

result1.qdep ファイルの内容

```
# Formation energy
# Ef (eV)    q=-3      q=-2      q=-1      q=0
-1.000000   6.48430   4.90715   3.53961   2.37978
(後略)
```

result1.min ファイルの内容

```
# Formation energy
# Ef (eV)    min
-1.000000   2.37978
(中略)
6.000000 -14.51570

# Charge   Transtion level [eV]
# -2/-3           0.57715
# -1/-2           0.36754
# 0/-1            0.15983
```

result1.gnu は可視化のための gnuplot 用ファイル、result1.png は gnuplot の出力です。

## 生成エネルギー図の作成 2

興味ある全ての欠陥構造について、[生成エネルギー図の作成 1](#) の作業が終了しているものとします。ここでは、これらをまとめた図の作成を行うため、以下のようなファイルを作成します。ファイル名に制限はありません。以下の例では gather1.in とします。

```
#
# title    filename ( excluding ".min" )
#
&List
Vac_Ga    Vacancy_Ga/result1
Vac_As    Vacancy_As/result1
Ga_As     Ga_for_As/resultaa
As_Ga     As_for_Ga/resultaa

&band_gap      #(eV)
1.424
```

以下、用語の説明をします。

表 8.8: キーワードの説明

| ワード       | 単位 | 意味  |
|-----------|----|---|
| &List     |    | 欠陥の名称、及び計算の出力 ( <a href="#">生成エネルギー図の作成 1</a> 指定した outfile 名) |
| &band_gap | eV | バンドギャップ値  |

以下の要領で plot\_multiple\_defect\_formation\_energy.py スクリプトを実行します。

```
python3 plot_multiple_defect_formation_energy.py input
[-o OUTFILE]
[--emin EMIN] [--emax EMAX]
[--vmin VMIN] [--vmax VMAX]
[--image_format IMAGE_FORMAT]
[--keypos_h KEYPOS_H] [--keypos_v KEYPOS_V]
```

括弧内は省略可能なオプションで、その意味は以下のとおりです。なお、EMIN、EMAX 値は、[生成エネルギー図の作成 1](#) の指定と揃えた方がよいです。

表 8.9: plot\_multiple\_defect\_formation\_energy.py で省略可能なオプション一覧

| 引数             | 意味                          | デフォルト値     |
|----------------|-----------------------------|------------|
| -o             | 出力するファイルの名称                 | result_all |
| --emin         | エネルギー EF の最小値               | なし         |
| --emax         | エネルギー EF の最大値               | なし         |
| --vmin         | 生成エネルギーの表示範囲の最小値            | なし         |
| --ymax         | 生成エネルギーの表示範囲の最大値            | なし         |
| --image_format | 可視化画像の形式 (png/eps)          | png        |
| --keypos_h     | 凡例の水平位置 (left/center/right) | right      |
| --keypos_v     | 凡例の垂直位置 (top/center/bottom) | top        |

以下に実行例を示します。

```
python3 plot_multiple_defect_formation_energy.py gather1.in
```

実行すると result\_all.gnu 及び result\_all.png が生成されます。前者は gnuplot 用ファイルで、後者はこれを可視化したものです。

## 8.7.4 例題

### 概要

GaAs 64 原子をホストとして、帯電欠陥の計算を行った例を紹介します。計算条件は以下の通りです。なお、GaAs の格子定数は、基本格子で最適化を行いました。補正エネルギーは、PHASE/0 に実装されている extended FNV 法により評価しました。

表 8.10: 帯電欠陥の評価で使用した計算条件

|                   |  |
|-------------------|--|
| 平面波カットオフ [Ry]     | 30.0                                     |
| 電荷密度カットオフ [Ry]    | 270.0                                    |
| k 点サンプリング         | Monkhorst-Pack (2 × 2 × 2)               |
| 交換相関相互作用          | GGAPBE, PAW                              |
| 単位胞の 1 辺 [Å]      | 11.48882                                 |
| SCF 収束条件          | [Ha/atom] 1.0E-8                         |
| 力の収束条件            | [Ha/bohr] 2.0E-4                         |
| 擬ポテンシャル           | Ga_ggapbe_paw_02.pp, As_ggapbe_paw_02.pp |
| (補正項の計算で使用する) 誘電率 | 12.88                                    |

<https://www.microwaves101.com/encyclopedias/gallium-arsenide>

### 例題のディレクトリー構成および計算のながれ

本例題は複数の計算を行い、その結果をとりまとめ、スクリプトで処理することによって結果が得られる仕組みになっています。ここではディレクトリーの構成と計算のながれについて説明します。

必要な入力ファイルはサンプルディレクトリーの下の samples/defectq 以下のサブディレクトリーに配置されています。以下のようなディレクトリー構成になっています。

defectq 以下には Preparation ディレクトリーと GaAs\_64\_lattice\_opt ディレクトリーが存在します。

#### Preparation ディレクトリー

単体の As, Ga, GaAs の格子最適化の入力ファイルが納められたディレクトリーです。bulk\_As, bulk\_Ga, bulk\_GaAs ディレクトリーがあり、格子最適化の入力ファイルが納められています。結果得られるエネルギーと (8.15) (8.16) から化学ポテンシャルをもとめ、スクリプト入力ファイルの &Chemical\_potentials に記述します。

#### GaAs\_64\_lattice\_opt ディレクトリー

各種生成エネルギー計算の入力ファイルが格納されています。ベースとなる結晶は格子最適化によってもとまった格子定数から作成した 64 原子系です。GaAs\_64\_lattice\_opt ディレクトリーは、さらに以下のようなサブディレクトリー群が存在します。

表 8.11: GaAs\_64\_lattice\_opt 以下のディレクトリー構成

| ディレクトリー名            | 説明   |
|---------------------|--|
| Pristine            | 欠損のない結晶の入力ファイルが納められたディレクトリー。                               |
| Ga_for_As           | As を Ga で置換した欠陥構造の入力ファイルが納められたディレクトリー。                     |
| As_for_Ga           | Ga を As で置換した欠陥構造の入力ファイルが納められたディレクトリー。                     |
| As_interstitial_As4 | As が最近接原子となる位置に入り込んだ As interstitial の入力ファイルが納められたディレクトリー。 |
| As_interstitial_Ga4 | Ga が最近接原子となる位置に入り込んだ As interstitial の入力ファイルが納められたディレクトリー。 |
| Ga_interstitial_As4 | As が最近接原子となる位置に入り込んだ Ga interstitial の入力ファイルが納められたディレクトリー。 |
| Ga_interstitial_Ga4 | Ga が最近接原子となる位置に入り込んだ Ga interstitial の入力ファイルが納められたディレクトリー。 |

それぞれのディレクトリーにはさらに  $q\_q$  ディレクトリーが存在します。ここで  $q$  は電荷をあらわす数値です。

- Pristine の場合は  $q\_0$  と  $q\_0.2$  ディレクトリーが存在します。  $E_{\text{VBM}} = \frac{E(N) - E(N - \Delta N)}{\Delta N}$  (今の場合  $\Delta N = 0.2$ ) という関係から  $E_{\text{VBM}}$  をもとめ、スクリプト入力の `&VBM` に記述します。また  $q\_0$  のエネルギーをスクリプト入力の `&Host_supercell_energy` に記述します。
- ほかの欠損に対応するディレクトリーでは、エネルギーの計算結果をスクリプト入力の `&Defective_supercell_energy` に記述します。また、 $q\_0$  以外の計算では extended FNV 法による補正エネルギー  $E_{\text{corr}}^q$  の計算がなされます。結果は `defect_pot_correction.atoms` ファイルの末尾に記録されるので、その計算値をスクリプト入力の `&Correction` に記述します ( $q=0$  の項には 0 を記述します)。

各欠損ディレクトリーにおいて `calc_defect_formation_energy.py` スクリプトの入力を作成し、実行することによって各欠損の生成エネルギー図を作成することができます。またすべての欠陥のデータを集約し [生成エネルギー図の作成 2](#) の手続きをふむことによってすべての欠陥の結果をまとめた生成エネルギー図を作成することができます。

## 補正エネルギー比較

以下に、Ga 欠損 ( $q=-3$ ) における補正エネルギーについて、sxdefectalign と PHASE/0 実装の extentend FNV 法による評価の比較を示します。両者がおおよそ一致していることが分かります。

表 8.12: Ga 欠損 ( $q=-3$ ) における補正エネルギーの内訳 (単位: eV)

|       | sxdefectalign | PHASE/0  |
|-------|---------------|----------|
| Epc   | 1.24251       | 1.24272  |
| dV    | -0.00731      | -0.02779 |
| Ecorr | 1.22058       | 1.15935  |

## 生成エネルギー図の作成 1.

以下では、Ga 欠損に対して、2 つの極限における入力を作成し可視化します。以降、Ga-rich 極限及び As-rich 極限の入力を示します。

calc\_defect\_formation\_energy.py 用の入力 ( Ga-rich 極限における Ga 欠損; samples/defectq/GaAs\_64\_lattice\_opt/Vacancy\_Ga/cond\_Ga\_rich.in )

```
&VBM          #(eV)
6.00887

&band_gap      #(eV)
1.424

&Chemical_potentials #(Ha)
Ga -138.9586691142      #mu_Ga
As -88.0101007866      #mu_GaAs -mu_Ga

&Defects        #elements, number ( negative==vacancy, positive==impurity )
Ga -1

&Host_supercell_energy #(Ha)
-7263.0006368270

&Defective_supercell_energy # charge_state(q) and energy (Ha)
-3 -7123.2688494462
-2 -7123.4909799361
-1 -7123.7111092854
0 -7123.9292947570

&Correction_energy # charge_state(q) and energy (eV)
-3 1.1593520601
-2 0.6178614391
-1 0.2315198082
0 0.0
```

calc\_defect\_formation\_energy.py 用の入力 ( As-rich 極限における Ga 欠損; samples/defectq/GaAs\_64\_lattice\_opt/Vacancy\_Ga/cond\_As\_rich.in )

```
&VBM          #(eV)
6.00887
```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

&band_gap          #(eV)
1.424

&Chemical_potentials #(Ha)
Ga -138.9838873703      # mu_GaAs_bulk -mu_As
As -87.9848825305      #mu_As

&Defects           #elements, number ( negative==vacancy, positive==impurity )
Ga -1

&Host_supercell_energy #(Ha)
-7263.0006368270

&Defective_supercell_energy # charge_state(q) and energy (Ha)
-3 -7123.2688494462
-2 -7123.4909799361
-1 -7123.7111092854
0 -7123.9292947570

&Correction energy # charge_state(q) and energy (eV)
-3 1.1593520601
-2 0.6178614391
-1 0.2315198082
0 0.0

```

つぎのコマンドを実行すると、生成エネルギーの図 (result-Ga-rich.png 及び result-As-rich.png ) が出来ます。結果を 図 8.9, 図 8.10 に示します。

calc\_defect\_formation\_energy.py の実行 (Ga 欠損)

```

python3 calc_defect_formation_energy.py
cond_Ga-rich.in -o result_Ga-rich --emin -0.5 --emax 2.0

python3 calc_defect_formation_energy.py
cond_As-rich.in -o result_As-rich --emin -0.5 --emax 2.0

```

## 生成エネルギー図の作成 2.

以下で、種々の欠陥構造に対する生成エネルギーをまとめた図を作成します。Ga-rich 及び As-rich 極限のファイルが、それぞれ、samples/defectq/GaAs\_64\_lattice\_opt の下の gather\_Ga-rich.in 及び gather\_As-rich.in にあります。後者は、つぎに紹介する入力の result-Ga-rich を result-As-rich に置換したものです。なお、欠陥の種類としては、文献 [Broberg18] 記載のものを選択しました。

gather\_Ga-rich.in の内容

```

#
# title    filename ( excluding ".min" )
#

&List
Vac_Ga    Vacancy_Ga/result-Ga-rich
Vac_As    Vacancy_As/result-Ga-rich
Ga_As     Ga_for_As/result-Ga-rich
As_Ga     As_for_Ga/result-Ga-rich
Ga_i_As4  Ga_interstitial_As4/result-Ga-rich

```

(次のページに続く)

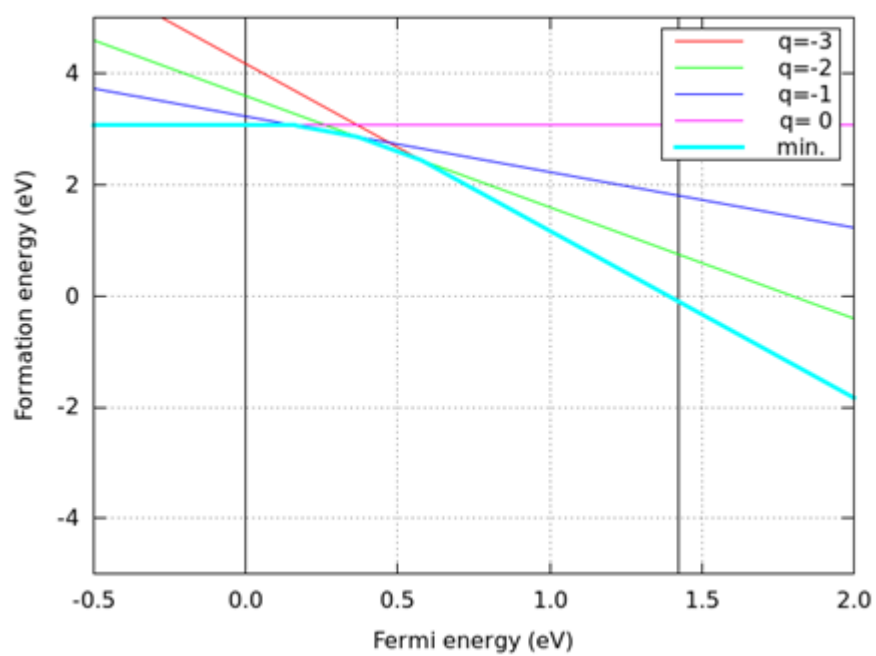


図 8.9: Ga-rich limit (ファイル名 : result-Ga-rich.png )

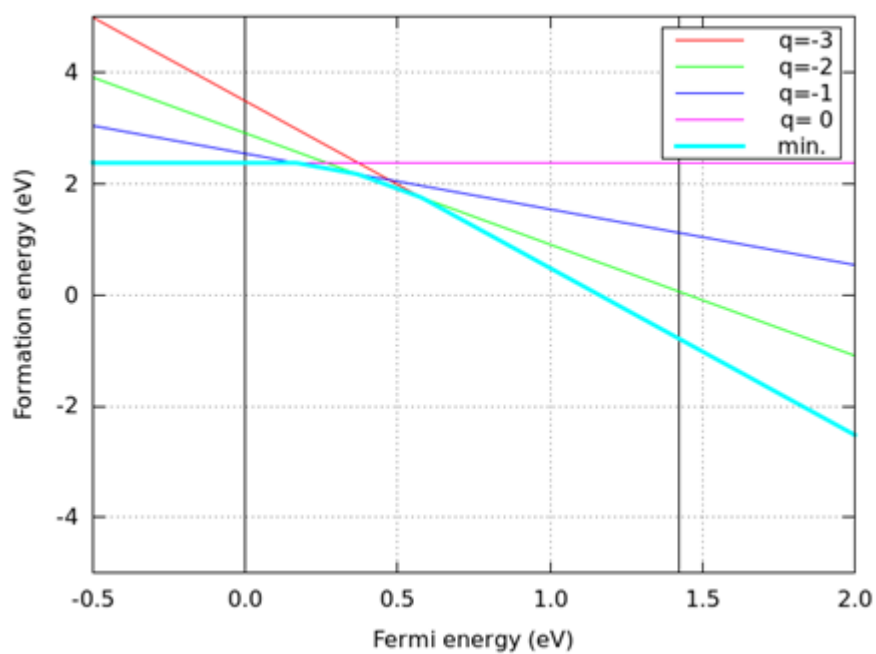


図 8.10: As-rich limit (ファイル名 : result-As-rich.png )

(前のページからの続き)

```
As_i_As4 As_interstitial_As4/result-Ga-rich
Ga_i_Ga4 Ga_interstitial_Ga4/result-Ga-rich
As_i_Ga4 As_interstitial_Ga4/result-Ga-rich
```

```
&band_gap      #(eV)
1.424
```

つぎのコマンドを実行すると、生成エネルギーの図 (results-Ga-rich.png 及び results-As-rich.png) が出来ます。結果を図 8.11 および 図 8.12 に示します。

```
python3 plot_multiple_defect_formation_energy.py
gather_Ga_rich.in -o results_Ga_rich --emin -0.2 --emax 2.0 --vmin -4.0 --vmax 5.0
--keypos_h left --keypos_v bottom
python3 plot_multiple_defect_formation_energy.py
gather_As_rich.in -o results_As_rich --emin -0.2 --emax 2.0 --vmin -4.0 --vmax 5.0
--keypos_h left --keypos_v bottom
```

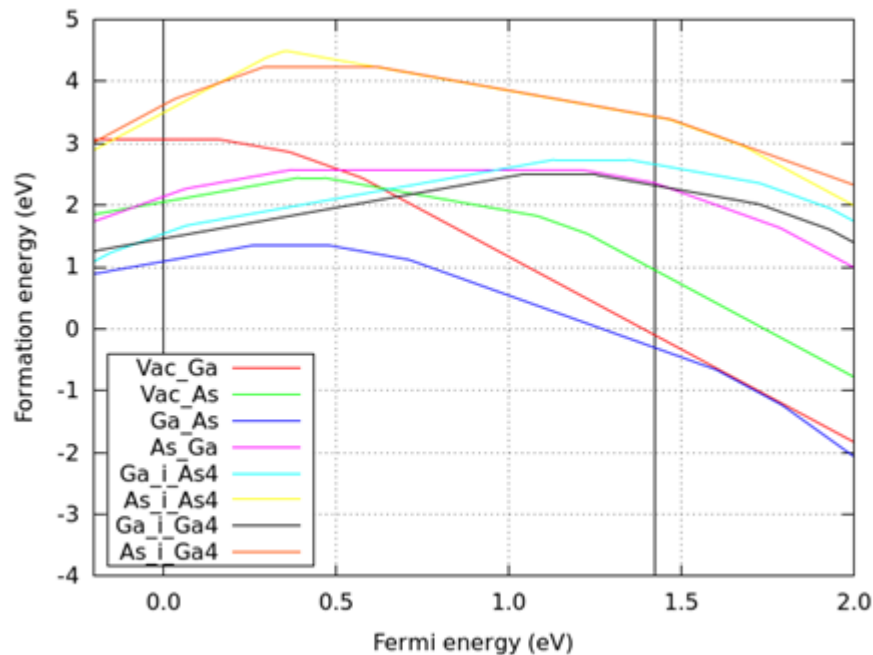


図 8.11: Ga-rich limit (ファイル名: results-Ga-rich.png)

文献 [Broberg18] と同様の生成エネルギー図が得られました (生成エネルギーの絶対値や Charge Transition Level は、完全には一致しません)。

## 8.8 XPS

### 8.8.1 概要

2020 年版までの PHASE/0 では、XPS・XANES のピーク位置が実験値と異なることがありました。原因として、内殻電子の相対論的效果、スピン分裂効果が考えられます。前者については、CIAO を改変し相対論的效果を含む (DIRAC 型の) 運動エネルギーを出力可能なようにしました。後者については、PHASE/0 の opencore 法を改変し、その効果を取り込めるようにしました。これによって、SiC、AlN、Li7Ti5O12 結

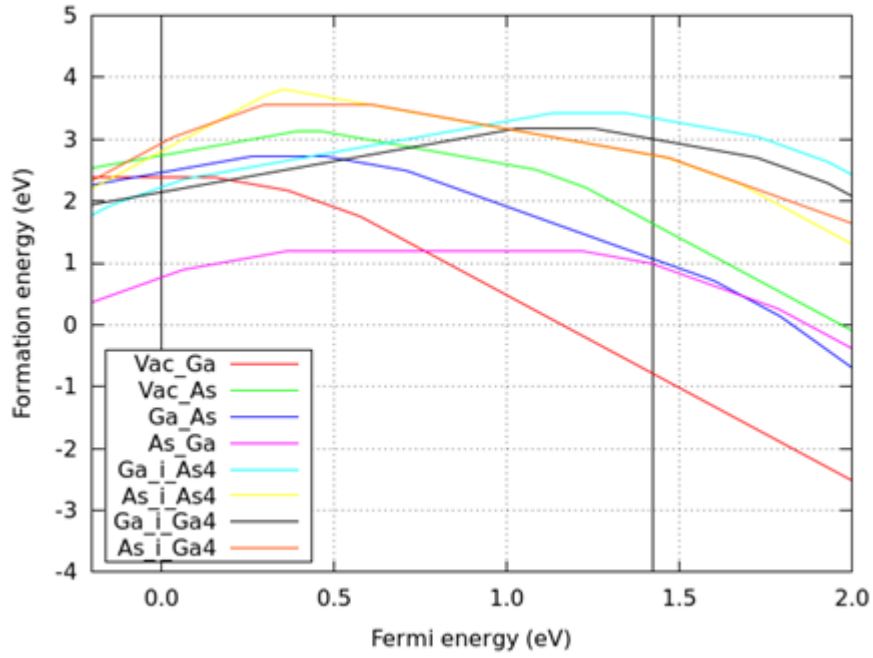


図 8.12: As-rich limit (ファイル名 : results-As-rich.png)

晶の内殻軌道の結合エネルギーについて、従来法に比べて実験値との差が小さくなることなどを確認しています。

### 8.8.2 理論

#### 相対論的運動エネルギー

Kohn-Sham 方程式は、

$$(T + V) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (8.17)$$

で表されます。  $T$  及び  $V$  はそれぞれ、運動エネルギー及びポテンシャル演算子、また  $\varepsilon_i$  及び  $\psi_i$  は固有値・固有波動関数です。ここで、運動エネルギー演算子は、相対論的效果の取り入れ方により、いくつかの形状が提案されています [Lenthe96]。

$$\begin{aligned} T^{\text{NR}} &= \frac{1}{2} \mathbf{p}^2, \\ T^{\text{ZORA}} &= \sigma \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \sigma \cdot \mathbf{p}, \\ T^{\text{DIRAC}} &= \sigma \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 + \varepsilon_i - V} \sigma \cdot \mathbf{p}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

$T^{\text{NR}}$  は非相対論、 $T^{\text{ZORA}}$  は ZORA (Zero Order Regular Approximation)、 $T^{\text{DIRAC}}$  は Dirac 相対論によるものです。ZORA の場合は、scalar relativistic 項とスピン軌道相互作用項に分解できます。

$$\begin{aligned} T^{\text{ZORA}} &= T_{\text{sc}}^{\text{ZORA}} + T_{\text{SOC}}^{\text{ZORA}}, \\ T_{\text{sc}}^{\text{ZORA}} &= \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \mathbf{p}, T_{\text{SOC}}^{\text{ZORA}} = \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \sigma \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (8.19)$$

Dirac の場合、上式にて  $V$  を  $V - \varepsilon_i$  と読み替えればよく、

$$T_{\text{sc}}^{\text{DIRAC}} = T_{\text{sc}}^{\text{DIRAC}} + T_{\text{SOC}}^{\text{DIRAC}}, \quad (8.20)$$

$$T_{\text{sc}}^{\text{DIRAC}} = \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V - \varepsilon_i} \mathbf{p}, T_{\text{SOC}}^{\text{DIRAC}} = \frac{c^2}{(2c^2 - V - \varepsilon_i)^2} \sigma \cdot (\nabla V \times \mathbf{p})$$

となります。ただし、擬ポテンシャル作成時は scalar-relativistic で解く必要があり、スピン軌道相互作用による効果は考慮されません。このため、CIAO が擬ポテンシャルファイルに出力する、内殻電子の運動エネルギーは scalar-relativistic 項のみで評価します。

さて、内殻電子の運動エネルギーは

$$E_{\text{kin}}^{\text{core}} = \sum_i^{\text{core}} \langle \psi_i | V_{\text{sc}}^{\text{DIRAC}} | \psi_i \rangle \quad (8.21)$$

で表されます。上記は DIRAC の場合ですが、ZORA の場合も同様です。最後に、CIAO ではポテンシャルは球対称として扱うので、波動関数は動径方向成分のみをもちます。このため、運動エネルギー演算子は以下のように展開できます。

$$T_{\text{sc}}^{\text{ZORA}} \psi_i(r) = -\frac{\partial V}{\partial r} \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \frac{\partial \psi_i}{\partial r} - \frac{c^2}{2c^2 - V} \Delta \psi_i, \quad (8.22)$$

$$T_{\text{sc}}^{\text{DIRAC}} \psi_i(r) = -\frac{\partial V}{\partial r} \frac{c^2}{(2c^2 + \varepsilon_i - V)^2} \frac{\partial \psi_i}{\partial r} - \frac{c^2}{2c^2 + \varepsilon_i - V} \Delta \psi_i,$$

$$\Delta \psi_i(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \psi_i) - \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_i$$

### 内殻電子のスピン

CIAO では、擬ポテンシャルはスピン中性で作成します。内殻電子についても同様であり、この時の内殻電子密度を  $\rho_{\text{core}}$  とします。ここで、ある軌道 (n,l) におけるスピン占有数  $f_{n,l}^{\uparrow}$  及び  $f_{n,l}^{\downarrow}$  が変わり、 $f_{n,l}^{\uparrow} \neq f_{n,l}^{\downarrow}$  になったとします。ただし、 $f_{n,l}^{\uparrow} + f_{n,l}^{\downarrow}$  は擬ポテンシャル作成時と同じであるとしします。このとき、各スピンの内殻電子密度は以下のように表されます。

$$\rho_{\text{core}}^{\uparrow}(r) = \rho_{\text{core}}(r) + \frac{1}{2} \Delta \rho(r) \quad (8.23)$$

$$\rho_{\text{core}}^{\downarrow}(r) = \rho_{\text{core}}(r) - \frac{1}{2} \Delta \rho(r)$$

ここで、

$$\Delta \rho(r) = \left( f_{n,l}^{\uparrow} - f_{n,l}^{\downarrow} \right) \left| \phi_{n,l}^{\text{AE}}(r) \right|^2 \quad (8.24)$$

はスピン密度の差で、波動関数  $\phi_{n,l}^{\text{AE}}$  はスピン状態により不変と仮定しています。このスピン密度変化により影響を受けるエネルギーは、交換相関相互作用 (XC) エネルギー

$$\tilde{E}_{\text{XC}}(\rho) - E_{\text{XC}}^{\text{PS}}(\rho) + E_{\text{XC}}^{\text{AE}}(\rho) \quad (8.25)$$

です。第 1 項は非 PAW 項、第 2、3 項は PAW 由来の項です。なお、スピン密度の和は不変であるので、Hartree ポテンシャルは変更を受けません。よって、XC ポテンシャルのみ  $\Delta \rho(r)$  を考慮します。

## XPS のピークエネルギーの計算方法

非金属の固体の XPS におけるピークエネルギーは、以下の結合エネルギー  $E_B$  に対応します [Ozaki17]。

$$E_B = E_{\text{final}}(N-1) - E_{\text{initial}}(N) + \mu_0 \quad (8.26)$$

ここで、 $N$  は系の電子数です。 $\mu_0$  は系の化学ポテンシャルで、gap のある系では、価電子帯上端 (VBM) から伝導体下端 (CBM) まで取りえます。特に、真性半導体では、バンドギャップを  $E_g$  として、

$$\mu_0 = E_{\text{VBM}} + \frac{1}{2}E_g \quad (8.27)$$

となります。なお、VBM のエネルギー  $E_{\text{VBM}}$  は

$$E_{\text{VBM}} = \frac{E_{\text{initial}}(N) - E_{\text{initial}}(N - \Delta N)}{\Delta N} \quad (8.28)$$

で計算できます。また、帯電状態を周期的境界条件で計算するので、その補正法の 1 つとして、式 (8.9) の ( $q=1$ ) を加えることもできます。

$$E_B = E_{\text{final}}(N-1) - E_{\text{initial}}(N) + \mu_0 + E_{\text{corr}}^1 \quad (8.29)$$

一方、系が金属の場合には、

$$E_B = E_{\text{final}}(N) - E_{\text{initial}}(N) \quad (8.30)$$

となります。

なお、固体ではなく分子の場合は、

$$E_B = E_{\text{final}}(N-1) - E_{\text{initial}}(N) + E_{\text{corr}}^1 \quad (8.31)$$

となります。

### 8.8.3 使い方

#### 相対論的運動エネルギー

相対論的運動エネルギーを出力するための CIAO の入力は下記の通り。

```
# PAW
sw_paw      1

# CORE ELECTRON INFO
sw_with_dipole_cor2val 1
method_ekin_core 1          ! default:0 (非相対論), 1:DIRAC, 2: ZORA
```

method\_ekin\_core 1 或いは 2 で、内殻電子の相対論的運動エネルギーを出力します。なお、“sw\_with\_dipole\_cor2val 1” は、これまでと同様、内殻電子の XPS・XANES 計算には必須です。

“method\_ekin\_core 1” の場合の 3 つのスイッチの設定は、以下の入力でも可能です。

```
sw_write_core_full 1
```

結果は gncpp2 ファイル (擬ポテンシャルファイル) に出力されます。

```
CORE ENERGY CONTRIB
 0.319190836204E+02    kin          ! 内殻電子の運動エネルギー
-0.677766126155E+02    ion
 0.697542582590E+01    hartr
```

### 内殻電子のスピン

ある原子の内殻電子が励起された状態を考える場合、該当する軌道に正孔を入れた擬ポテンシャルを使う必要があります。例えば、1s 軌道励起の場合は 1s 軌道に正孔、2p 軌道励起の場合は 2p 軌道に正孔を入れます。これらの原子は、内殻電子が開殻となるので、スピン自由度をもちます。内殻電子のスピンを扱うには、sw\_opencore = on とします。デフォルトでは、式 (8.25) の全項でスピンを考慮しますが、sw\_xc\_opencore\_ae\_only = on とすると、第 3 項 (AE 部分) のみ考慮します。価電子が磁気モーメントをもつ磁性材料では、spin\_orientation の指定により、内殻電子と (原子近傍の) 価電子の磁気モーメントの向きを、平行・反平行のいずれかに指定できます。ただし、SCF iteration で価電子の磁気モーメントが反転したりすると、内殻電子も追従するため、収束性が悪くなる場合があります。そこで、sw\_fix\_core\_spin\_pol = on とすると、初期磁気モーメントの向きに固定することが出来ます。

内殻電子のスピンを考慮するための入力例。

```
accuracy{
  paw = on
  core_electrons{
    sw_opencore = on          ! default :off
    sw_xc_opencore_ae_only = on ! default :off
    spin_orientation = anti_parallel ! anti_parallel or parallel (default)
    sw_fix_core_spin_pol = on   ! default: off
  }
}
postprocessing{
  corelevels{
    sw_calc_core_energy = on      ! XPS 計算に必要
  }
}
```

また、s 軌道以外から励起する場合には、内殻電子のスピン軌道相互作用により、XPS のピークが 2 つに分裂します。例えば、2p 軌道の場合には、2p<sub>1/2</sub> と 2p<sub>3/2</sub> に分裂します。この場合、以下のようにすると、両者の全エネルギー値を計算することが出来ます。

内殻電子準位のスピン軌道分裂を考慮するための入力例。

```
postprocessing{
  corelevels{
    sw_calc_core_energy = on
    corehole{
      atom_id = 1      ! 励起する原子
      orbital = 2p     ! 励起する軌道
    }
  }
}
```

(内殻電子のエネルギーを含む)系の全エネルギーは、core\_energy.data に出力されます。sw\_calc\_core\_energy = on とした場合には、core\_energy.data 末尾に、スピン軌道分裂したエネルギー値が追記されます。(8.26) (8.29) (8.31) などの結合エネルギーの計算における  $E_{\text{final}}$  や  $E_{\text{initial}}$  はここに記録された値を利用します。

core\_energy.data の出力例

```
# Etotal (Core+Valence)
-18558.3245482622

# Etotal (Core+Valence+Soc_corehole)
# J = 3/2: -18558.3331659845
# J = 1/2: -18558.3073128174
```

## 8.8.4 例題

例題の計算結果を紹介します。XPS の例題は samples/XPS ディレクトリーに配置されています。用いる擬ポテンシャルは **相対論的運動エネルギー** において説明した sw\_write\_core\_full の値を 1 として作成した擬ポテンシャルで、それぞれの例題の pseudo サブディレクトリーに配置されています。

### 4H-SiC 結晶 (C 1s)

4H-SiC 結晶の例は samples/XPS/4H-SiC 以下に配置されています。そのディレクトリー構成は下記の通りです。

表 8.13: 4H-SiC (C 1s) XPS 計算のディレクトリー構造

| 第一階層    | 第二階層              | 説明           |
|---------|-------------------|--------------|
| Final   |                   | 終状態の入力ファイル   |
|         | q_0_no_opencore   | 中性・内殻スピンなし   |
|         | q_0_with_opencore | 中性・内殻スピンあり   |
|         | q_1_no_opencore   | 電荷+1・内殻スピンなし |
|         | q_1_with_opencore | 電荷+1・内殻スピンあり |
| Initial |                   | 初期状態の入力ファイル  |
|         | q_0               | 中性           |
|         | q_0.2             | 電荷+0.2       |
|         | q_0.5             | 電荷+0.5       |
|         | q_1               | 電荷+1         |

計算条件は以下のとおりです。なお、スーパーセルの格子定数は、自動最適化により得られた値 ( $a = 3.108 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.170 \text{ \AA}$ ) を  $3 \times 3 \times 3$  倍しました。



表 8.14: 4H-SiC (C 1s) XPS 計算に用いた条件

|                    |                                      |
|--------------------|--------------------------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 30.0                                 |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 270.0                                |
| k 点サンプリング          | Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 2$ |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE, PAW                          |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8                               |
| 内殻電子のスピン           | sw_xc_opencore_ae_only = on          |
| CIAO の入力           | sw_write_core_full 1                 |
| (補正項計算で使用する) 誘電率   | 9.76 (ab 面内), 10.32 (c 軸)            |

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118313534.app3>

計算結果は以下の通りです。

表 8.15: 4H-SiC (C 1s) の XPS 計算結果 (単位: eV)。式 (8.29) により評価。

|   | 内殻電子のスピン考慮なし              | 内殻電子のスピン考慮あり |
|---|---------------------------|--------------|
| $E_{\text{final}}(N-1) - E_{\text{initial}}(N)$ | 279.258                   | 272.309      |
| $E_{\text{corr}}^1$                             | 0.237                     | 0.237        |
| $E_{\text{VBM}} (\Delta N = 0.2)$               | 9.307                     |              |
| $E_g$   | 2.435                     |              |
| $E_B$   | 289.975                   | 283.026      |
| 実験値   | 283 +/- 0.8 <sup>a)</sup> |              |

a) <http://www.xpsfitting.com/2012/01/silicon.html>

内殻電子のスピンを考慮することにより、実験値に近い結合エネルギーが得られています。なお、式 (8.30) を用いた場合、 $E_B$  は以下のようになりました。

表 8.16: 4H-SiC (C 1s) の XPS 計算結果 (単位: eV)。式 (8.30) により評価。

|       | 内殻電子のスピン考慮なし | 内殻電子のスピン考慮あり |
|-------|--------------|--------------|
| $E_B$ | 290.815      | 283.864      |

**w-AlN 結晶 (N 1s)**

w-AlN 結晶 (N 1s) の例は samples/XPS/w-AlN 以下に配置されています。そのディレクトリー構成は下記の通りです。

表 8.17: w-AlN 結晶 (N 1s) XPS 計算のディレクトリー構造

| 第一階層      | 第二階層              | 説明           |
|-----------|-------------------|--------------|
| Final_N1s |                   | 終状態の入力ファイル   |
|           | q_0_no_opencore   | 中性・内殻スピンなし   |
|           | q_0_with_opencore | 中性・内殻スピンあり   |
|           | q_1_no_opencore   | 電荷+1・内殻スピンなし |
|           | q_1_with_opencore | 電荷+1・内殻スピンあり |
| Initial   |                   | 初期状態の入力ファイル  |
|           | q_0               | 中性           |
|           | q_0.2             | 電荷+0.2       |
|           | q_0.5             | 電荷+0.5       |
|           | q_1               | 電荷+1         |

計算条件は以下のとおりです。なお、スーパーセルの格子定数は、自動最適化により得られた値 ( $a = 3.140$  Å、 $c = 5.040$  Å)  $3 \times 3 \times 2$  倍しました。

表 8.18: w-AlN 結晶 (N 1s)

|                    |                                      |
|--------------------|--------------------------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 30.0                                 |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 270.0                                |
| k 点サンプリング          | Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 2$ |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE, PAW                          |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8                               |
| 内殻電子のスピン           | sw_xc_opencore_ae_only = on          |
| CIAO の入力           | sw_write_core_full 1                 |
| (補正項計算で使用する) 誘電率   | 8.23 (ab 面内), 9.74 (c 軸)             |

<https://materialsproject.org/materials/mp-661/>

表 8.19: w-AlN (N 1s) の XPS 計算結果 (単位: eV)。式 (8.29) により評価。

|   | 内殻電子のスピン考慮なし        | 内殻電子のスピン考慮あり |
|---|---------------------|--------------|
| $E_{\text{final}}(N-1) - E_{\text{initial}}(N)$ | 395.772             | 387.703      |
| $E_{\text{corr}}^1$                             | 0.310               | 0.310        |
| $E_{\text{VBM}} (\Delta N = 0.2)$               | 6.735               |              |
| $E_g$   | 4.404               |              |
| $E_B$   | 405.019             | 396.550      |
| 実験値   | 397.4 <sup>a)</sup> |              |

a) [Mahmood03]

内殻電子のスピンを考慮することにより、実験値に近い結合エネルギーが得られています。なお、式 (8.30) を用いた場合、 $E_B$  は以下のようになりました。

表 8.20: AlN (N 1s) の XPS 計算結果 (単位: eV)。式 (8.30) により評価。

|       | 内殻電子のスピン考慮なし | 内殻電子のスピン考慮あり |
|-------|--------------|--------------|
| $E_B$ | 406.976      | 398.889      |

### w-AlN 結晶 (Al 2p3/2)

w-AlN 結晶 (Al 2p3/2) の例は samples/XPS/w-AlN 以下に配置されています。そのディレクトリー構成は下記の通りです。

表 8.21: w-AlN 結晶 (Al 2p3/2) XPS 計算のディレクトリー構造

| 第一階層       | 第二階層              | 説明           |
|------------|-------------------|--------------|
| Final_Al2p |                   | 終状態の入力ファイル   |
|            | q_0_no_opencore   | 中性・内殻スピンなし   |
|            | q_0_with_opencore | 中性・内殻スピンあり   |
|            | q_1_no_opencore   | 電荷+1・内殻スピンなし |
|            | q_1_with_opencore | 電荷+1・内殻スピンあり |
| Initial    |                   | 初期状態の入力ファイル  |
|            | q_0               | 中性           |
|            | q_0.2             | 電荷+0.2       |
|            | q_0.5             | 電荷+0.5       |
|            | q_1               | 電荷+1         |

計算条件は以下のとおりです。なお、スーパーセルの格子定数は、自動最適化により得られた値 ( $a = 3.140$  Å、 $c = 5.040$  Å)  $3 \times 3 \times 2$  倍しました。

表 8.22: w-AlN 結晶 (Al 2p3/2)

|                    |                                      |
|--------------------|--------------------------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 30.0                                 |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 270.0                                |
| k 点サンプリング          | Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 2$ |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE, PAW                          |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8                               |
| 内殻電子のスピン           | sw_xc_opencore_ae_only = on          |
| CIAO の入力           | sw_write_core_full 1                 |
| (補正項計算で使用する) 誘電率   | 8.23 (ab 面内), 9.74 (c 軸)             |

<https://materialsproject.org/materials/mp-661/>

表 8.23: w-AlN (Al 2p3/2) の XPS 計算結果 (単位 : eV)。式 (8.29) により評価。

|   | 内殻電子のスピン考慮なし       | 内殻電子のスピン考慮あり |
|---|--------------------|--------------|
| $E_{\text{final}}(N-1) - E_{\text{initial}}(N)$ | 64.980             | 64.212       |
| $E_{\text{corr}}^1$                             | 0.327              | 0.327        |
| $E_{\text{VBM}} (\Delta N = 0.2)$               | 6.735              |              |
| $E_g$   | 4.404              |              |
| $E_B$   | 74.244             | 73.476       |
| 実験値   | 73.3 <sup>a)</sup> |              |

a) [Mahmood03]

内殻電子のスピンを考慮することにより、実験値に近い結合エネルギーが得られています。なお、式 (8.30) を用いた場合、 $E_B$  は以下ようになりました。

表 8.24: w-AlN (Al 2p3/2) の XPS 計算結果 (単位 : eV)。式 (8.30) により評価。

|       | 内殻電子のスピン考慮なし | 内殻電子のスピン考慮あり |
|-------|--------------|--------------|
| $E_B$ | 76.221       | 75.446       |

### fcc Pt 結晶 (Pt 4f)

fcc PtN 結晶 (Pt 4f) の例は samples/XPS/Pt 以下に配置されています。そのディレクトリー構成は下記の通りです。

表 8.25: fcc Pt 結晶 (Pt 4f) XPS 計算のディレクトリー構造

| 第一階層    | 第二階層              | 説明          |
|---------|-------------------|-------------|
| Final   |                   | 終状態の入力ファイル  |
|         | q_0_no_opencore   | 中性・内殻スピンなし  |
|         | q_0_with_opencore | 中性・内殻スピンあり  |
| Initial |                   | 初期状態の入力ファイル |
|         | q_0               | 中性          |

計算条件は以下のとおりです。なお、スーパーセルの格子定数は、自動最適化により得られた値 ( $a = 3.963 \text{ \AA}$ ) を  $2 \times 2 \times 2$  倍しました。

表 8.26: fcc-Pt 結晶 (Pt 4f) XPS 計算に用いた条件

|                    |                                      |
|--------------------|--------------------------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 30.0                                 |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 270.0                                |
| k 点サンプリング          | Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 2$ |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE, PAW                          |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8                               |
| 内殻電子のスピン           | sw_xc_opencore_ae_only = on          |
| CIAO の入力           | sw_write_core_full 1                 |

表 8.27: fcc Pt (Pt 4f 7/2) の XPS 計算結果 (単位: eV)。式 (8.30) により評価。

|       | 内殻電子のスピン考慮なし     | 内殻電子のスピン考慮あり |
|-------|------------------|--------------|
| $E_B$ | 70.673           | 70.380       |
| 実験値   | 71 <sup>a)</sup> |              |

a) <http://techdb.podzone.net/xps/index.cgi?element=Pt>

表 8.28: fcc Pt (Pt 4f 5/2) の XPS 計算結果 (単位: eV)。式 (8.30) により評価。

|       | 内殻電子のスピン考慮なし     | 内殻電子のスピン考慮あり |
|-------|------------------|--------------|
| $E_B$ | 74.333           | 74.040       |
| 実験値   | 71 <sup>a)</sup> |              |

a) <http://techdb.podzone.net/xps/index.cgi?element=Pt>

なお、CIAO において内殻電子の運動エネルギーを非相対論で評価した擬ポテンシャルを用いた場合、4f 軌道の結合エネルギー (4f7/2 と 4f5/2 の重みつき平均) は 83.052 eV となり、実験値と離れてしまいます。

## O<sub>2</sub> 分子 (O 1s)

表 8.29: O<sub>2</sub> 分子 (O 1s XPS 計算のディレクトリー構造

| 第一階層                    | 説明         |
|-------------------------|------------|
| final_spin_antiparallel | 終状態・スピン反平行 |
| final_spin_parallel     | 終状態・スピン平行  |
| initial                 | 始状態        |

計算条件は以下のとおりです。

表 8.30: O<sub>2</sub> 分子 (O 1s) XPS 計算に用いた条件

|                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 30.0                        |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 270.0                       |
| k 点サンプリング          | Γ 点のみ                       |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE, PAW                 |
| 単位胞の 1 辺 [Å]       | 14.0                        |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8                      |
| 内殻電子のスピン           | sw_xc_opencore_ae_only = on |
| CIAO の入力           | sw_write_core_full 1        |
| (補正後計算で使用する) 誘電率   | 1.00                        |

真空中

表 8.31: O<sub>2</sub> 分子 (O 1s) XPS 計算結果 (単位: eV)。式 (8.31) により評価。

|  | S=1/2         | S=3/2    |
|--|---------------|----------|
| spin orientation の指定                                 | anti parallel | parallel |
| $E_{\text{final}}(N-1)$ —<br>$E_{\text{initial}}(N)$ | 542.000       | 541.297  |
| $E_{\text{corr}}^1$                                  | 1.436         | 1.439    |
| $E_{\text{B}}$                                       | 543.436       | 542.736  |
| 実験値 <sup>a)</sup>                                    | 544.2         | 543.1    |

a) [https://t-ozaki.issp.u-tokyo.ac.jp/vps\\_pao\\_core2019/O/index.html](https://t-ozaki.issp.u-tokyo.ac.jp/vps_pao_core2019/O/index.html) and references therein.

2 つのスピン状態とも、実験値に近い値が得られました。

### 8.8.5 Core Level Shift (CLS) の解析

内殻準位シフト (Core Level Shift, CLS) の計算はエネルギーの相対値が分かればよく、上で説明したような手続きは不要です。ここでは CLS を計算する方法について解説します。

## 内殻準位シフト

内殻準位とは原子の深い電子準位のことであり、化学結合には寄与しないくらい原子に強く局在したものです。例えばシリコン原子の場合、14 個の電子は  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$  のように 5 個の準位を占有しますが、この中で  $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$  が内殻準位です。相対論的なシリコン原子の電子準位を CIAO で GGA 計算すると

| Energy levels [All-electron] |     |                |                  |           |          |
|------------------------------|-----|----------------|------------------|-----------|----------|
| Element ---> Si              |     |                |                  |           |          |
| symm                         | j   | Energy (Ha)    | Energy (eV)      | nocc      | focc     |
| 1s                           | 1/2 | -65.6258330748 | -1785.7697073691 | 2         | 2.000000 |
| 2s                           | 1/2 | -5.1250077353  | -139.4585506190  | 2         | 2.000000 |
| 2p                           | 1/2 | -3.5260321902  | -95.9482139488   | 2         | 2.000000 |
| 2p                           | 3/2 | -3.5022484901  | -95.3010265676   | 4         | 4.000000 |
| 3s                           | 1/2 | -0.3967820153  | -10.7969875601   | 2         | 2.000000 |
| 3p                           | 1/2 | -0.1503011244  | -4.0899015276    | 2         | 2.000000 |
| 3p                           | 3/2 | -0.1491437813  | -4.0584086215    | 4         | 0.000000 |
| Total number of electrons    |     |                |                  | 14.000000 |          |

となり、内殻準位は化学結合の目安である数 eV より圧倒的に深いことがわかります。そのため内殻準位の波動関数は隣接した原子と重なりを持たず、エネルギー分散の無い離散準位を生じます。

シリコン原子の内殻準位を観測する手段として 100 ~ 130 eV の軟 X 線領域の単色光を照射し、放出される光電子の運動エネルギーを測定する実験方法があります [Landemark92]。ちなみに、エネルギー可変の単色光は加速器のアンジュレータから放射されたシンクロトロン放射光を用います。上記の Si 原子の電子準位を参考にすれば、この方法では  $2p$  準位から放出される光電子に着目していることがわかります。 $2p$  準位はスピン軌道相互作用のために  $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  に 0.64 eV 程度分裂します。

光電子放出の理論からよく知られているように、照射光のエネルギーを  $h\nu$  とすれば放出される光電子の運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$  は

$$E_{\text{kin}} = h\nu - W - (E_F - E_c) \quad (8.32)$$

となります。ここで、 $W$  は仕事関数、 $E_F$  は Fermi 準位、 $E_c$  は内殻準位です。一般に結晶表面では電子のしみ出しによる電気二重層が形成されるため、内殻電子の感じるポテンシャルは表面から外側になればなるほど浅くなります。そのため、内殻準位も表面では浅くなります。この関係を模式的に示したのが 図 8.13 です。その他、化学結合にともない原子のポテンシャルが上下するので、内殻準位はこれに連動した効果も受ける。この 2 つの効果のため内殻エネルギー準位  $E_c$  は原子により異なる値をとります。内殻準位シフトの実験では、表面から十分内部に入ったバルク位置の原子による内殻準位を基準にして表面付近の化学結合が異なる原子の内殻準位のエネルギーの差を測定することにより、表面付近の原子の化学結合状態や構造を推定します。

さて、内殻準位シフトを第一原理計算するためには、(8.32) によれば個々の原子の内殻準位  $E_c$  を計算します。このエネルギー値  $E_c$  は内殻電子も扱う全電子計算を行えば直ちに得られますが、価電子のみを扱う擬ポテンシャル法からは得られません。この理由から、擬ポテンシャル法では計算できないと思われますが、この問題を見事に解決したのが Scheffler のグループ [Pehlke93] です。Scheffler らは 図 8.14 に示したように、始状態 (initial state) と終状態 (final state) の違いに着目しています。

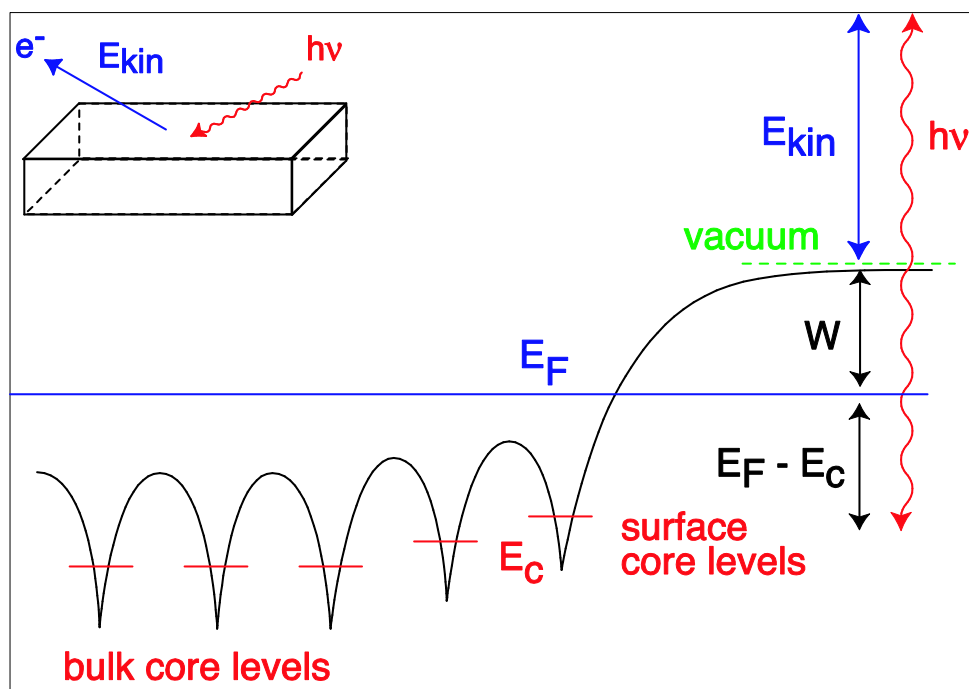


図 8.13: 光電子放出過程のエネルギープロファイル：図の右側が結晶表面、左側がバルクである。Fermi 準位  $E_F$  は一定であるのに対して、内殻準位  $E_c$  は原子により異なり、表面付近ではバルクにくらべて内殻準位が浅くなる。

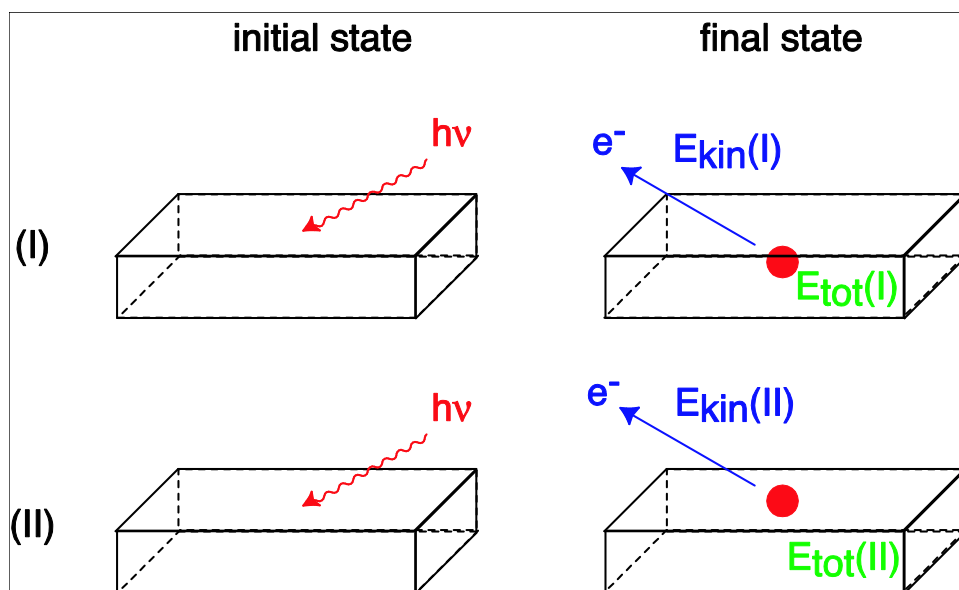


図 8.14: 光電子放出過程の始状態と終状態：(I) はバルク位置の原子による光電子放出、(II) は表面付近の原子による光電子放出を表している。始状態 (initial state) では、入射光 ( $h\nu$ ) と結晶が存在するのみなので (I) と (II) は同じ状態である。終状態 (final state) では、放出された光電子の運動エネルギー  $E_{kin}$  と内殻正孔 (赤丸) 1 個をもった結晶の全エネルギー  $E_{tot}$  は (I) と (II) で異なるが、和  $E_{kin} + E_{tot}$  は等しい。



図 8.14 では、光電子が放出される原子の位置が異なる 2 つの場合を示しています。(I) は原子がバルク位置にある場合、(II) は原子が表面付近にある場合です。始状態では、考えている系には入射光 ( $h\nu$ ) と結晶が存在するのみなので (I) と (II) は同じ状態です。一方、終状態では、系には放出された光電子 (運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$ ) と内殻正孔 (赤丸) が残された結晶 (全エネルギー  $E_{\text{tot}}$ ) が存在します。内殻正孔とは、光電子が放出される前に占有していた内殻準位に残された電子のぬけがらです。(I) と (II) では  $E_{\text{kin}}$  と  $E_{\text{tot}}$  はそれぞれ異なるが、始状態が同一ということから、終状態の系の全エネルギーも同じ値にならなければならないという次の重要な関係式が導かれます。

$$E_{\text{kin}}(\text{I}) + E_{\text{tot}}(\text{I}) = E_{\text{kin}}(\text{II}) + E_{\text{tot}}(\text{II}) \quad (8.33)$$

内殻準位シフト  $\Delta E_{\text{kin}}$  を次式で定義します。

$$\Delta E_{\text{kin}} \equiv E_{\text{kin}}(\text{II}) - E_{\text{kin}}(\text{I}) \quad (8.34)$$

ゆえに、(8.33) を用いれば

$$\Delta E_{\text{kin}} \equiv E_{\text{tot}}(\text{I}) - E_{\text{tot}}(\text{II}) = -\Delta E_{\text{tot}} \quad (8.35)$$

が得られます。(8.33) の右辺は擬ポテンシャル法でも計算することができます。Scheffler ら [Pehlke93] はこの考えに基づき Si(100) 表面の表面内殻準位シフトを擬ポテンシャル法で計算し、Landemark らの実験結果 [Landemark92] を理論的に説明しています。内殻準位  $E_c$  と結晶の全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  との関係は、(8.32) により

$$\Delta E_{\text{kin}} = \Delta E_c \quad (8.36)$$

が成り立つので、(8.35) と比較して

$$\Delta E_c = -\Delta E_{\text{tot}} \quad (8.37)$$

が導かれます。

### 内殻光電子放出のスペクトル

実験的に得られる情報を模式的に表すと 図 8.15 に示したようなスペクトルです。ここでは、電子間クーロン相互作用によるオーージェ過程は考えません。横軸は光電子の運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$ 、縦軸は光電子数 (強度) です。また、横軸は内殻準位の結合エネルギー  $E_{\text{bind}}$  とみることもできて、この場合は左側ほど結合が強くなっています。結晶バルクからの光電子スペクトルは赤色で示したように  $E_{\text{kin}}(\text{I})$  に唯一のピークをもちます。これに対して、結晶表面付近からの光電子スペクトルは青色で示したようにいくつかのピーク  $E_{\text{kin}}(\text{II})$  に分かれます。各ピークの強度はそのピークに関係した原子数の比から定まります。電気二重層の効果のためピーク位置は通常右側にずれます。光電子は結晶内部の非弾性散乱でエネルギーを失うので、バルクのピークは結晶表面からせいぜい数 nm 程度の深さの原子によるものであることを注意してください。計算できるものは、バルク位置からピーク位置のずれと各ピークの相対的な強度です。

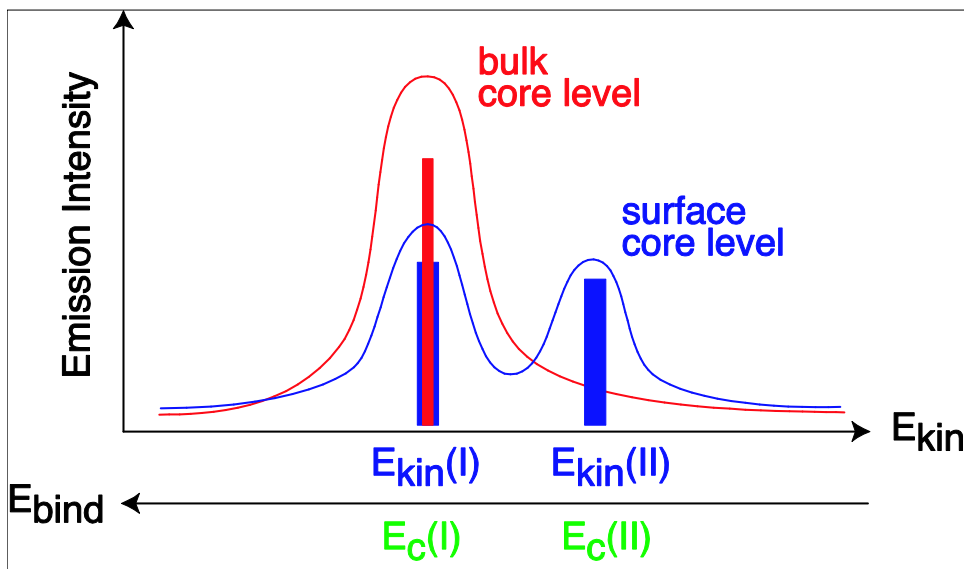


図 8.15: 実験的に得られる情報を模式的に表した図。

#### 内殻正孔を含む原子の擬ポテンシャル

第一原理擬ポテンシャルバンド計算法では、内殻電子状態を凍結させ、価電子状態を自己無撞着に計算します。そのためバンド計算の段階では内殻に正孔を生じさせることができません。そのかわり内殻正孔を含む擬ポテンシャルを作成することは可能です。Scheffler ら [Pehlke93] は、光電子放出時に生成された内殻正孔はまわりの電子によりすみやかに遮蔽 (screening) されるものと仮定しました。しかし、格子を変形させるだけの時間はないとしています。また、電子はドーピングされた不純物から無尽蔵に補給される、すなわち Fermi 面は不純物準位にピンニングされる、と考えて電気的に中性が保たれているものとしています。これらの仮定により計算されたスペクトルは実験結果とよく一致しています。

以上の考え方に従えば、内殻正孔を含む原子の擬ポテンシャルを次のように作成します。例えば  $2p$  準位に内殻正孔を含むシリコン原子の場合、

1. 14 個の電子からなる  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$  の電子配置の中性シリコン原子において、 $2p$  準位の電子 1 個を  $3p$  準位に移動して  $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3s)^2(3p)^3$  とした励起状態の中性シリコン原子を考える
2. その原子の全電子計算を自己無撞着におこなう
3. 価電子として  $(3s)^2(3p)^3$  の 5 個の電子をはがしてイオン化する
4. このようにして、内殻正孔を有し 5 価にイオン化したシリコン原子の擬ポテンシャルができる

とします。これは 図 8.16 の 2 つの終状態 (final state) のうち 右側の screened hole(遮蔽正孔) に対応します。

スカラー相対論での擬ポテンシャル計算では、内殻準位のスピン軌道分裂は考慮せず縮重度に対して重み平均をとったものを内殻準位とします。内殻準位のシフト量の計算では、この仮定により結果は変わりません。

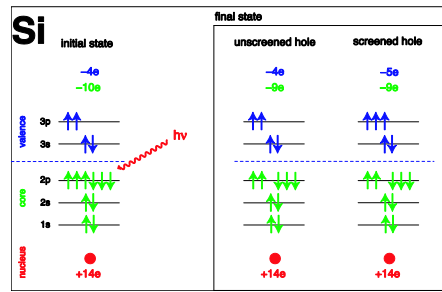


図 8.16: Si 原子の電子配置：左図は基底状態の電子配置、右図は内殻正孔が生じた場合の終状態の電子配置である。

### 計算の実行方法

内殻正孔を含む原子の擬ポテンシャルを用いて内殻準位シフトをバンド計算します。

バンド計算は次のように行います。

1. シリコン表面の座標を作成し、通常のシリコン擬ポテンシャルを用いて各原子に力が働かなくなるまで十分に格子緩和させる
2. その座標を用いて、原子 1 個を内殻正孔を含む擬ポテンシャルに置き換えて全エネルギーを計算する
3. すべての原子に対して順番に置き換えて全エネルギーを計算する
4. バルク位置の原子を決めて、これを基準にして他の配置の全エネルギーの差をとり、運動エネルギーのシフト量を計算する
5. 強度を含めたスペクトルとして表示する

### 計算例：Si(100) 表面

#### Si(100) 表面のモデル

まずはじめに、Si(100)  $p(2 \times 2)$  再構成表面のモデルを作成します。Si(100) 表面はダングリングボンド数を減らすためダイマー構造をとり、それらのダイマーは列方向に交互に傾くこと（バックリング）で安定化することが知られています。この時、バックリングに連動してダイマーの低い方から高い方に電子が移動します。実験的には Si(100)  $c(4 \times 2)$  構造が安定となるが、計算ではバックリングの性質が似通った  $p(2 \times 2)$  構造を扱います。この方が計算量を減らせるからです。この仮定は Scheffler ら [Pehlke93] と同様です。

出発点の表面モデルは安定構造となっていなければならない、十分に格子緩和します。原子に働く力の最大値を  $5 \times 10^{-4}$  程度以下に抑えるのに長時間を要しました。図 8.17 は格子緩和された後の安定構造を表示しています。計算条件は (原子単位)、擬ポテンシャル：Si\_ggapbe\_nc\_01.pp、交換相関ポテンシャル：GGA-PBE、カットオフエネルギー： $k_c(wf) = 3.5$ 、 $k_c(chg) = 7.0$ 、ユニットセル： $a_1 = 14.6816015290$ 、 $a_2 = 14.6816015290$ 、 $a_3 = 60.0000000000$ 、 $k$  点： $4 \times 4 \times 1$ 、です。その結果、緩和された座標と力は以下ようになります。

|   | x            | y           | z            | fx        | fy       | fz        |
|---|--------------|-------------|--------------|-----------|----------|-----------|
| 1 | 11.654665468 | 7.340800747 | 19.731672033 | -0.000108 | 0.000000 | 0.000136  |
| 2 | 10.943522273 | 0.000000002 | 18.308554343 | -0.000156 | 0.000000 | -0.000260 |
| 3 | 7.408260709  | 7.340800738 | 18.308043049 | 0.000156  | 0.000000 | -0.000288 |

(次のページに続く)

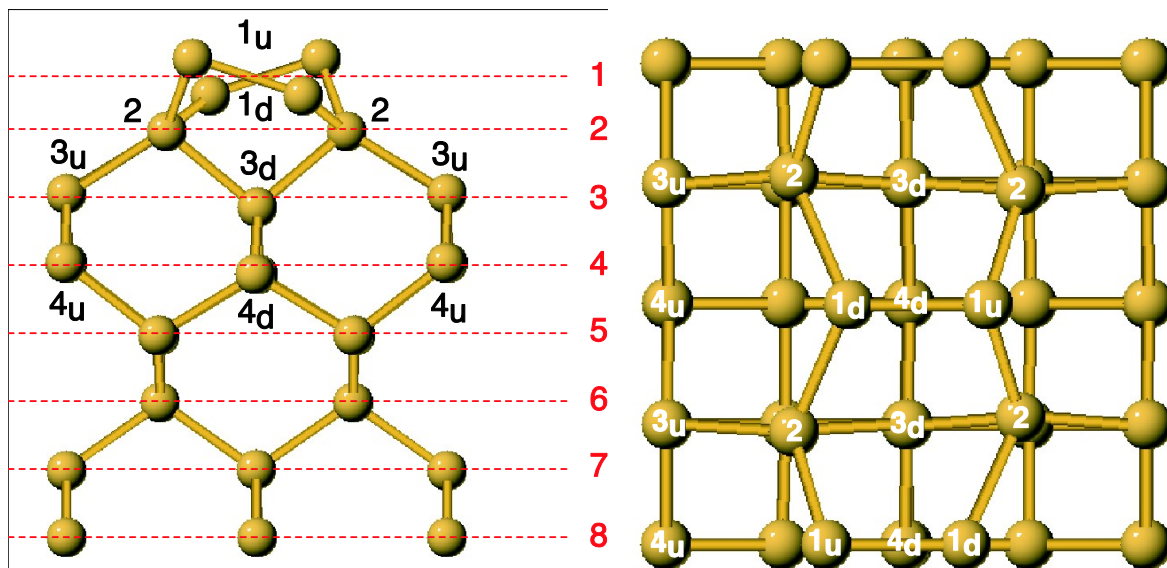


図 8.17: Si(100) 表面のモデル：表面平行方向の周期は  $2 \times 2$  (左図)、深さ方向は 8 層 (右図) のモデルを採用する。8 層めと 9 層目の中間に反転中心を考えているので、実際の計算では全部で 16 層 64 原子のスラブモデルとして扱う。単位胞の等価でない各原子に 1u、1d、2、3u、3d、などのラベルをつける。

(前のページからの続き)

|    |              |              |              |           |           |           |
|----|--------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| 4  | 6.696493833  | -0.000000008 | 19.730653256 | 0.000095  | 0.000000  | 0.000136  |
| 5  | 12.644826676 | 10.798805752 | 16.929970763 | -0.000186 | -0.000125 | -0.000051 |
| 6  | 12.644826664 | 3.882795799  | 16.929970692 | -0.000187 | 0.000125  | -0.000052 |
| 7  | 5.707073513  | 11.223532172 | 16.928492210 | 0.000184  | 0.000135  | -0.000066 |
| 8  | 5.707073576  | 3.458069376  | 16.928492250 | 0.000184  | -0.000135 | -0.000066 |
| 9  | 9.176755229  | 11.011875138 | 14.003484695 | 0.000002  | -0.000042 | -0.000291 |
| 10 | 9.176755074  | 3.669726457  | 14.003484706 | 0.000002  | 0.000042  | -0.000291 |
| 11 | 1.834472402  | 11.011012299 | 14.542706201 | -0.000005 | -0.000002 | 0.000195  |
| 12 | 1.834472400  | 3.670589245  | 14.542706195 | -0.000005 | 0.000002  | 0.000196  |
| 13 | 9.235196168  | 7.340800802  | 11.460786586 | 0.000018  | 0.000000  | -0.000178 |
| 14 | 9.118076207  | 0.000000001  | 11.459447663 | -0.000002 | 0.000000  | -0.000198 |
| 15 | 1.882358440  | 7.340800774  | 11.863174990 | 0.000085  | 0.000000  | 0.000607  |
| 16 | 1.785205792  | -0.000000009 | 11.863763387 | -0.000075 | 0.000000  | 0.000566  |
| 17 | 12.980433730 | 7.340800764  | 9.066215802  | 0.000364  | 0.000000  | -0.000060 |
| 18 | 12.895937822 | 0.000000005  | 9.076888750  | 0.000103  | 0.000000  | -0.000067 |
| 19 | 5.455961640  | 7.340800779  | 9.081857152  | -0.000145 | 0.000000  | -0.000096 |
| 20 | 5.370066620  | -0.000000012 | 9.069872950  | -0.000307 | 0.000000  | 0.000025  |
| 21 | 12.895952884 | 11.013570694 | 6.478028955  | 0.000077  | -0.000071 | 0.000099  |
| 22 | 12.895952919 | 3.668030852  | 6.478029019  | 0.000078  | 0.000071  | 0.000099  |
| 23 | 5.455699091  | 11.008682705 | 6.484530647  | -0.000072 | 0.000047  | 0.000112  |
| 24 | 5.455699061  | 3.672918843  | 6.484530696  | -0.000072 | -0.000047 | 0.000112  |
| 25 | 9.172291984  | 11.011379982 | 3.920759253  | -0.000013 | -0.000002 | 0.000122  |
| 26 | 9.172291976  | 3.670221565  | 3.920759374  | -0.000013 | 0.000002  | 0.000122  |
| 27 | 1.838705787  | 11.010982242 | 3.857185244  | 0.000014  | 0.000000  | -0.000054 |
| 28 | 1.838705789  | 3.670619311  | 3.857185195  | 0.000014  | 0.000000  | -0.000053 |
| 29 | 9.176000956  | 7.340800765  | 1.297682500  | -0.000017 | 0.000000  | 0.002104  |
| 30 | 9.176000956  | 0.0          | 1.297682500  | 0.000472  | 0.000000  | 0.002118  |
| 31 | 1.835200191  | 7.340800765  | 1.297682500  | -0.000774 | 0.000000  | -0.002772 |
| 32 | 1.835200191  | 0.0          | 1.297682500  | 0.000325  | 0.000000  | -0.002761 |

ここでは、反転対称を考えて半分の 32 原子の結果を示しています。第 8 層の 4 個の原子 (29 番 ~ 32 番) は結晶がつぶれないように固定したので力が発生しています。

表面内殻準位シフトの計算

次に、表面内殻準位シフト (Surface Core Level Shift, SCLS) の計算を行います。格子緩和された表面モデルの原子位置を固定したまま、シリコン原子を順に内殻正孔を含む擬ポテンシャルに置き換えて全エネルギーを計算します。

この結果を図 8.18 に示します。縦軸は光電子の運動エネルギー (単位は eV) のバルクからのずれです。この場合、バルクを  $3_u$  位置の原子にとっています。光電子は結晶内部で非弾性散乱されるので、あまり深い位置の原子からの光電子は実験的に観測されません。観測されるのは表面から数 nm といわれています。このため、バルクを  $3_u$  位置としたことは正当であると考えられます。その他、 $3_u$  と  $3_d$  の中間にとる方法も考えられるが、図 8.17 を参考にすれば  $3_u$  はダイマー列の外側、 $3_d$  はダイマー列の内側にあるので  $3_d$  からの放出強度は実験的には抑えられることが考えられるので、ここでは  $3_u$  をバルクとしました。

図 8.18 によれば screened と unscreened の決定的な違いは第 1 層めの down のピーク位置です。両者のちがいは電子数が unscreened の方が screened より少ないことです。そのため unscreened では down 位置のシリコン原子が電子により遮蔽されません。screened では遮蔽されるので、このちがいのために down のピーク位置が異なると考えられます。

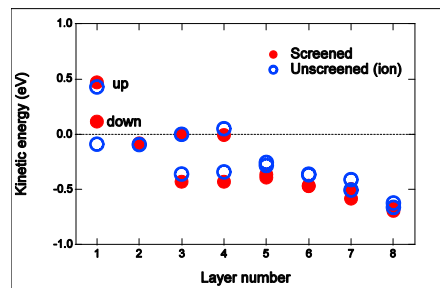


図 8.18: SCLS の運動エネルギー：それぞれ青丸は unscreened、赤丸は screened の内殻正孔擬ポテンシャルを用いた結果である。赤丸は Scheffler と同じ方法である。縦軸は光電子の運動エネルギー (単位は eV) のバルクからのずれである。この場合、バルクを  $3_u$  位置の原子にとっている。

Scheffler らの論文 [Pehlke93] にある結果と比較するために、図 8.19 に表面から 3 層までの原子による SCLS を表示します。縦軸は強度であり、各強度は原子数の比をとっています。上から順に、unscreened、screened の各計算値、実験値を示しています。実験値は Landemark ら [Landemark92] によるものです。

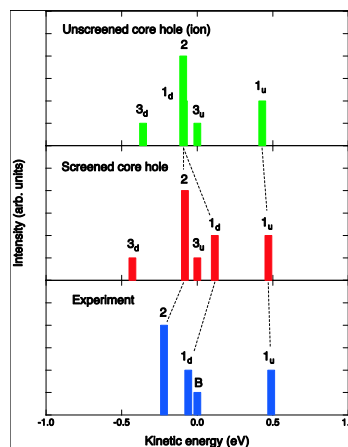


図 8.19: SCLS の強度：縦軸は SCLS の強度であり、各強度は原子数の比をとっている。上から順に、unscreened、screened の各計算値、実験値を表示した。実験値は Landemark ら [Landemark92] によるものである。実験に合うのは screened である。XPS 用の内殻正孔擬ポテンシャルは screened で作成しなければならない。

図 8.19 の計算結果は実験結果 [Landemark92] をよく再現し、また、Scheffler らの論文の結果 [Pehlke93] に一致しています。実験に合うのは screened であることがわかります。このため、XPS 用の内殻正孔擬ポテンシャルは screened で作成しなければなりません。

## 8.9 ELNES / XANES 解析機能

### 8.9.1 はじめに

EELS は電子が試料を透過する際のエネルギー損失を測定し、XAFS は試料に X 線を照射した際に現れるスペクトルを測定する実験手法です。ここでは、電子線あるいは X 線により、内殻電子が非占有状態に遷移する現象を対象とします。また、広範なエネルギー領域の中で、特に、吸収端付近のスペクトル構造を計算するものとします。この狭いエネルギー領域では、EELS は ELNES、XAFS は XANES と呼ばれています。

ELNES と XANES の二重微分散乱断面積は、双極子近似のもとで、以下のように表されます。

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} \propto \sum_{i,f} |\langle i | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | f \rangle|^2 \text{ (ELNES)},$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} \propto \sum_{i,f} |\langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{R} | f \rangle|^2 \text{ (XANES)}$$

ここで  $|i\rangle$ 、 $|f\rangle$  は始状態 (基底状態) と終状態 (ある原子の内殻電子が飛び出し、非占有状態に遷移した状態)、 $\mathbf{q}$  は非弾性散乱時における波数の変化、 $\mathbf{e}$  は入射 X 線の偏光ベクトルである。したがって、XANES の計算は、ELNES 計算にて  $\mathbf{q}$  を  $\mathbf{e}$  と読み替えます。内殻軌道から状態  $n, k$  で指定される伝導バンドへの遷移確率は、[Gao08] に従い、

$$\langle \phi_c | r_\alpha | \psi_{nk} \rangle = \langle \phi_c | r_\alpha | \tilde{\psi}_{nk} \rangle + \sum_i \left( \langle \phi_c | r_\alpha | \phi_i \rangle - \langle \phi_c | r_\alpha | \tilde{\phi}_i \rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{nk} \rangle$$

で与えられるものとします。ここで右辺第 1 項は、波動関数の soft part の寄与、第 2 項は擬ポテンシャルを用いたことによる補正項です。 $|\phi_i\rangle$  は原子軌道  $i$  の全電子波動関数、 $\tilde{\phi}_i$  は原子軌道  $i$  の擬波動関数である。

また、吸収端のエネルギーは、基底状態と内殻電子励起状態の全エネルギー差で与えられるものとします。

### 8.9.2 準備：擬ポテンシャル

公開されている擬ポテンシャルには、内殻軌道に関する情報が含まれていません。このため、ELNES・XANES の計算を行うためには、擬ポテンシャルをあらためて作成する必要があります。作成すべき擬ポテンシャルは、

- 基底状態の擬ポテンシャル
- 内殻に空孔を入れた状態の擬ポテンシャル

です。例えば、LiF 結晶の Li 原子の K 端のスペクトルを計算する場合には、

- Li 原子の基底状態の擬ポテンシャル
- Li 原子の 1s 軌道に空孔を入れた擬ポテンシャル



- F 原子の基底状態の擬ポテンシャル

を作成します。なお、いずれの擬ポテンシャル作成においても、CIAO の入力ファイルに、

```
sw_write_core_to_valence 1
```

を記入する必要があります。なお、上記は "sw\_with\_dipole\_cor2val 1" でも結構です。キーワードについては CIAO のマニュアルを参照してください。

### 8.9.3 計算の流れ

計算は以下の順で行います。

1. 基底状態 (A) の SCF 計算
2. 内殻電子励起状態 (B) の SCF 計算
3. 内殻電子励起状態 (B) のスペクトル計算

と で得られた (A) と (B) の全エネルギー差をスペクトルの吸収端エネルギーとし、 の計算に反映します。

なお、実行コマンドは、 及び の SCF 計算は phase、 のスペクトル計算は epsmain を使用します。

### 8.9.4 基底状態 (A) の SCF 計算

入力

吸収端のエネルギーを計算するために、入力パラメータに以下のキーワードを設定します。

```
accuracy{
  paw = on
}
Postprocessing{
  CoreLevels{
    sw_calc_core_energy = on
  }
}
```

なお、file\_names.data の F\_POT に、5.8.2 で作成した擬ポテンシャルファイル名を指定します。通常の、内殻軌道情報を含まない擬ポテンシャルを指定した場合には、該当原子の内殻電子の寄与を考慮せずにエネルギー計算が行われます。

```
&fname
F_INP = './nfinp1.data'
F_POT(1) = '../pp/Li_ggapbe_paw_02_no_corehole.pp'
F_POT(2) = '../pp/F_ggapbe_paw_02_no_corehole.pp'
/
```

## 出力

core\_energy.data の最終行に、内殻電子と価電子の寄与を合わせた全エネルギー値が出力されます。core\_energy.data 以外のファイルに出力したい場合には、file\_names.data で F\_CORE\_ENERGY\_OUT にファイル名を指定します。

```
# Etotal (Core+Valence)
-3437.92292869603
```

## 8.9.5 内殻電子励起状態 (B) の SCF 計算

## 入力

基底状態の計算と同じキーワードを用います。その他の注意事項として、内殻電子を励起する原子には、別の原子種を割り当てる必要があります。また、励起原子は単位胞に 1 原子のみとする。以下の例では、励起原子は Li2 です。

```
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz mobile
      Li2 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
      F1 0.2500000000 0.0000000000 0.0000000000
      ...
      (中略)
      ...
      Li1 0.7500000000 0.5000000000 0.7500000000
      F1 1.0000000000 0.5000000000 0.7500000000
    }
  }
  element_list{
    #units atomic_mass
    #tag element atomicnumber zeta deviation
    Li1 3 0.00 1.5
    Li2 3 0.00 1.5
    F1 9 0.00 1.5
  }
}
```

Li2 には、内殻電子を励起させて作成した擬ポテンシャルを割り当てる。内殻電子励起状態 (B) の SCF 計算の file\_names.data の記述例です。

```
&fnames
F_INP = './nfinp1.data'
F_POT(1) = '../pp/Li_ggapbe_paw_02_no_corehole.pp'
F_POT(2) = '../pp/Li_ggapbe_paw_02_1s_corehole.pp'
F_POT(3) = '../pp/F_ggapbe_paw_02_no_corehole.pp'
/
```



## 出力

基底状態の計算と同様に、core\_energy.data の最終行に、内殻電子と価電子の寄与を合わせた全エネルギー値が出力されます。

## 8.9.6 内殻電子励起状態 (B) のスペクトル計算

## 入力

スペクトル計算の入力では、control ブロックにて condition = fixed\_charge を指定します。

```
control{
  condition = fixed_charge
  use_additional_projector=on
}
```

また、structure ブロックは、基底状態の計算と同様に記述します。

epsilon ブロックでは、スペクトルに関するパラメータ指定を行う。sw\_corelevel\_spectrum は、内殻軌道からの励起スペクトル計算を行うためのスイッチで、on と指定します。probe ブロック内の atom\_id には、励起させる原子の番号を指定します。上記の Li2 は 1 番目の原子であるため、atom\_id = 1 としています。また、orbital には、擬ポテンシャル作成時に空孔を入れた軌道を指定します。この例では orbital に 1s を指定しており、Li K 端におけるスペクトルが計算されます。

fermi\_energy ブロックで read\_efermi = on とし、efermi には、内殻電子励起状態 (B) の SCF 計算の nfefermi.data 記載の値を指定します。

energy ブロックには、吸収端を基準にして観察したいエネルギー領域を指定する。low, high, step は、それぞれ、エネルギー領域の下端、上端、及び間隔に対応する。単位は hartree です。

XANES の計算の入力パラメータは、EELS の際は photon を eels と書き換えます。なお、内部の処理は共通であるため、どちらのキーワードを用いても結果は変わりません。

```
epsilon {
  sw_epsilon = on
  sw_corelevel_spectrum = on
  probe{
    atom_id = 1
    orbital = 1s
  }
  fermi_energy{
    read_efermi = on
    efermi = 0.21930399
  }
  photon{
    energy{
      low = -0.10, high = 2.0, step = 0.002
    }
  }
  transition_moment{
    type = ks ! {1
    symmetry =on
  }
  BZ_integration {
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

method = g !{parabolic(p)
width = 1.0 eV
}
}

```

最後に、file\_names.data では、基底状態 (A) 及び内殻電子励起状態 (B) の全エネルギー値出力ファイル名を、F\_CORE\_ENERGY\_INITIAL 及び F\_CORE\_ENERGY\_FINAL に指定します。また、F\_CHGT 及び F\_CNTN\_BIN\_PAW に、内殻電子励起状態 (B) の電荷密度ファイルを指定します。

```

&fname
F_INP = './nfinp1.data'
F_POT(1) = '../pp/Li_ggapbe_paw_02_no_corehole.pp'
F_POT(2) = '../pp/Li_ggapbe_paw_02_1s_corehole.pp'
F_POT(3) = '../pp/F_ggapbe_paw_02_no_corehole.pp'
F_CHGT = '../scf_excited/nfchgt.data'
F_CNTN_BIN_PAW = '../scf_excited/continue_bin_paw.data'
F_CORE_ENERGY_INITIAL = '../scf_ground/core_energy.data'
F_CORE_ENERGY_FINAL = '../scf_excited/core_energy.data'
/

```

## 出力

スペクトルの出力ファイル名は eps.data である。以下に出力例を示す。3 行目のエネルギー値は、吸収端エネルギーに e\_low を加えた値です。spectrum はスペクトル強度、すなわち誘電関数の虚部 に対応します。

```

# Spectrum data
# Energy[eV] Spectrum
0.6018296869E+02 0.7167942086E-06
0.6023739146E+02 0.1031555487E-05
0.6029181423E+02 0.1478755242E-05
...

```

## 8.9.7 計算事例

### LiF 結晶の Li 原子 K 端のスペクトル

例題として、LiF 結晶の Li 原子 K 端の XANES スペクトルを示します。計算事例は、samples/XANES/LiF です。計算は、

1. 基底状態 (A) の SCF 計算 (フォルダ名: scf\_ground)
2. 内殻電子励起状態 (B) の SCF 計算 (フォルダ名: scf\_excited)
3. 内殻電子励起状態 (B) のスペクトル計算 (フォルダ名: eps\_excited)

の順で行います。

スペクトル計算は k 点数を増やして行うことを推奨します。

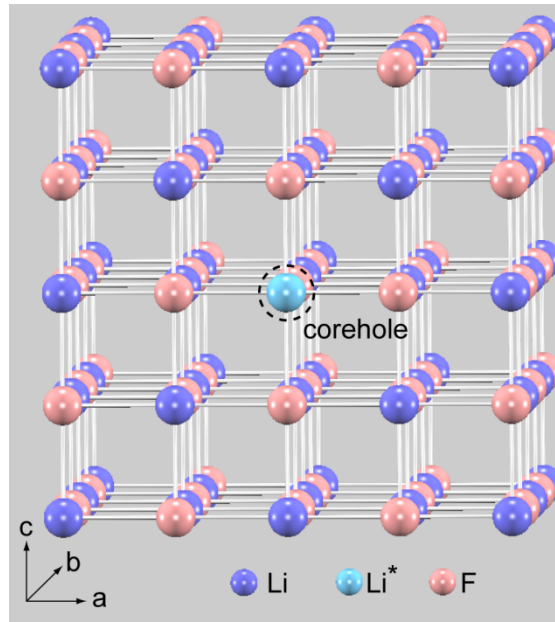


図 8.20: (左) LiF 結晶。(右) スペクトル

### 8.9.8 四重極子成分 (バージョン 2019.02 以降)

#### 概要

XANES のスペクトル計算では、始状態  $i$  と終状態  $f$  の間の遷移モーメントを計算します。一般に、四極子成分は弱いことが多いですが、双極子極子遷移が禁止されているエネルギー領域に明瞭なピークを生じることがあります。この四重極成分の計算を PHASE/0 で実行する方法を説明します。

#### 計算理論

##### 遷移モーメントの計算

四重極まで含めた、始状態  $i$  と終状態  $f$  の間の遷移モーメントは

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \psi_f | D | \psi_i \rangle, D = \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} + \frac{i}{2} (\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (8.38)$$

で表されます [Gougoussis09]。 $\psi_i$  及び  $\psi_f$  は、それぞれ始状態  $i$  及び終状態  $f$  の波動関数、 $\hat{\epsilon}$  及び  $k$  は入射光の偏光ベクトル及び波数ベクトルです。 $D$  の第 1 項が双極子、第 2 項が四重極子成分に対応します。

ただし、PAW 法では、波動関数が規格直交化されないため、は以下のように書き替えられます。

$$\begin{aligned} M_{i \rightarrow f} = & \langle \tilde{\psi}_f | D | \tilde{\psi}_i \rangle \\ & + \sum_{\mathbf{R}} \sum_{l'm'\tau'} \sum_{nlm} \langle \tilde{\psi}_f | \beta_{\mathbf{R},l'm'\tau'}^v \rangle \langle \phi_{\mathbf{R},l'm'\tau'}^v | D | \phi_{\mathbf{R},nlm}^c \rangle \langle \beta_{\mathbf{R},nlm}^c | \tilde{\psi}_i \rangle \\ & + \sum_{\mathbf{R}} \sum_{l'm'\tau'} \sum_{nlm} \langle \tilde{\psi}_f | \beta_{\mathbf{R},l'm'\tau'}^v \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R},l'm'\tau'}^v | D | \tilde{\phi}_{\mathbf{R},nlm}^c \rangle \langle \beta_{\mathbf{R},nlm}^c | \tilde{\psi}_i \rangle \end{aligned} \quad (8.39)$$

ここで、 $\beta_{\mathbf{R},l'm'\tau'}^v$  及び  $\beta_{\mathbf{R},nlm}^c$  は、それぞれ価電子及び内殻電子軌道へのプロジェクタです。また、 $\phi_{\mathbf{R},l'm'\tau'}^v$  及び  $\tilde{\phi}_{\mathbf{R},l'm'\tau'}^v$  は、それぞれ価電子軌道の全電子及び擬波動関数です。同様に、 $\phi_{\mathbf{R},nlm}^c$  及び  $\tilde{\phi}_{\mathbf{R},nlm}^c$  は、それぞれ内殻電子軌道の全電子及び擬波動関数です。

なお、XANES の計算は、始状態  $i$  として、原子位置 ( $\mathbf{R}_0$ ) 及び内殻電子軌道 ( $n, l$ ) を指定して行います。さらに、この軌道は原子近傍に局在していることを考えると、結局、

$$M_{i \rightarrow f} \simeq \sum_{i' m' \tau'} \sum_m \left\langle \tilde{\psi}_f \left| \beta_{\mathbf{R}_0, l' m' \tau'}^v \right\rangle \left\langle \phi_{\mathbf{R}_0, l' m' \tau'}^v \left| D \right| \phi_{\mathbf{R}_0, n l m}^c \right\rangle \left\langle \beta_{\mathbf{R}_0, n l m}^c \left| \tilde{\psi}_i \right\rangle \right. \quad (8.40)$$

を計算すればよいことがわかります [Gougoussis09]。

#### スペクトル強度の計算

スペクトル強度は、

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(\omega) &= 4\pi^2 \sum_f |M_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ &= 4\pi^2 \sum_f \left[ |\langle \phi_f | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \psi_f | (\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | \psi_i \rangle|^2 \right] \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (8.41)$$

で与られます [Cabaret10]。ここで、 $E_i$  及び  $E_f$  は、始状態及び終状態の全エネルギー、 $\hbar\omega$  は入射光のエネルギーです。(8.40) を用いれば、双極子及び四重極子成分は、それぞれ

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{\text{E1-E1}}(\omega) &= 4\pi^2 \sum_f \left| \sum_{l' m' \tau'} \sum_m \left\langle \tilde{\psi}_f \left| \beta_{\mathbf{R}_0, l' m' \tau'} \right\rangle \left\langle \phi_{\mathbf{R}_0, l' m' \tau'}^v \left| D^{(1)} \right| \phi_{\mathbf{R}_0, n l m}^c \right\rangle \left\langle \beta_{\mathbf{R}_0, n l m}^c \left| \tilde{\psi}_i \right\rangle \right|^2 \right. \\ &\quad \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \\ \varepsilon_2^{\text{E2-E2}}(\omega) &= 4\pi^2 \sum_f \left| \sum_{l' m' \tau'} \sum_m \left\langle \tilde{\psi}_f \left| \beta_{\mathbf{R}_0, l' m' \tau'} \right\rangle \left\langle \phi_{\mathbf{R}_0, l' m' \tau'}^v \left| D^{(2)} \right| \phi_{\mathbf{R}_0, n l m}^c \right\rangle \left\langle \beta_{\mathbf{R}_0, n l m}^c \left| \tilde{\psi}_i \right\rangle \right|^2 \right. \\ &\quad \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \\ D^{(1)} &= \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}, D^{(2)} = (\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (8.42)$$

となります。なお、E1 及び E2 は電気双極子、四重極子成分という意味です。

#### 入力

内殻電子励起前後の SCF 計算は済んでいるものとします。四重極子計算機能を利用するには、以下のような入力を作成します。影を付けた箇所が、本機能特有の項目です。sw\_local\_approx\_trans\_moment=on とすると、双極子成分に加えて四重極子成分を計算します。wave\_vector では、入射光の波数ベクトルの方向を指定します。

四重極子成分を計算するための入力例

```
epsilon{
  sw_epsilon = on
  sw_corelevel_spectrum = on
  sw_local_approx_trans_moment = on
  probe{
    atom_id = 2
    orbital = 1s
  }
  photon{
    polarization{
      ux = 1, uy = 0, uz = 0
    }
    wave_vector{
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    kx = 0, ky = 0, kz = 1
  }
  energy_range{
    e_low= -0.10, e_high=2.0, e_step=0.002
  }
}
BZ_integration {
  method = g !{parabolic(p)
  width = 0.2 eV
}
fermi_energy{
  read_efermi = on
  efermi = 0.17409189
}
}

```

なお、fermi\_energy ブロックは無くてもかまいませんが、このときは、必ず、内殻電子励起状態の SCF 計算時に生成されたフェルミ準位ファイル名を file\_names.data 内に明記する必要があります。

fermi\_energy ブロックを用いない場合の file\_names.data の例

```

&fname
(中略)
F_EFERMI = '../scf-final/nfefermi.data'
(中略)
/

```

## 出力

双極子及び四重極子成分のスペクトルは、それぞれ、eps\_E1\_E1.data 及び eps\_E2\_E2.data に出力されます。

eps\_E1\_E1.data の出力例

```

# Core level spectrum ( dipole-dipole )
# atom: 2, orbital: n = 1, l = 0
#
# Energy [eV] spectrum
#
(中略)
0.4968388438E+04 0.8211847200E-07
0.4968442860E+04 0.9903378493E-07
0.4968497283E+04 0.1147357290E-06
(後略)

```

eps\_E2\_E2.data の出力例

```

# Core level spectrum ( quadrupole-quadrupole )
# atom: 2, orbital: n = 1, l = 0
#
# Energy [eV] spectrum
#
(中略)
0.5008878978E+04 0.1286045986E-09
0.5008933400E+04 0.1328488558E-09

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
0.5008987823E+04 0.1279594782E-09
(後略)
```

計算例

SrTiO<sub>3</sub> 結晶の計算例を紹介します。入力ファイルは samples/XANES/SrTiO3 にあります。

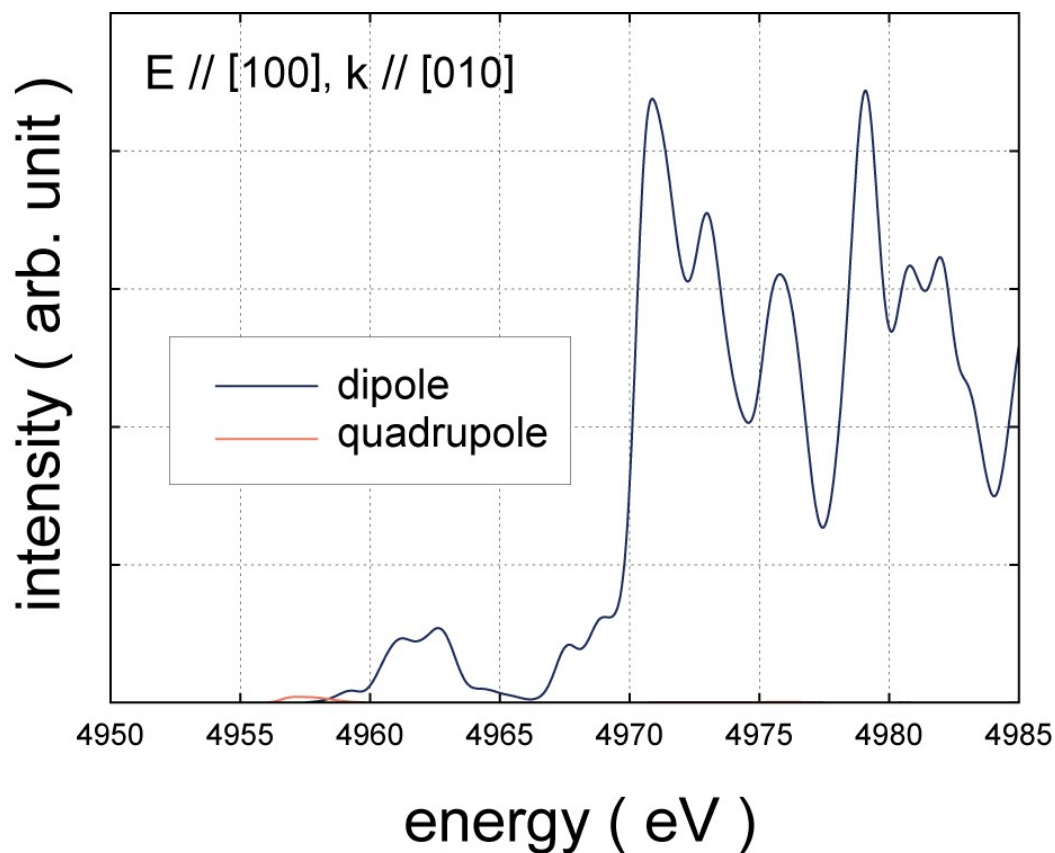
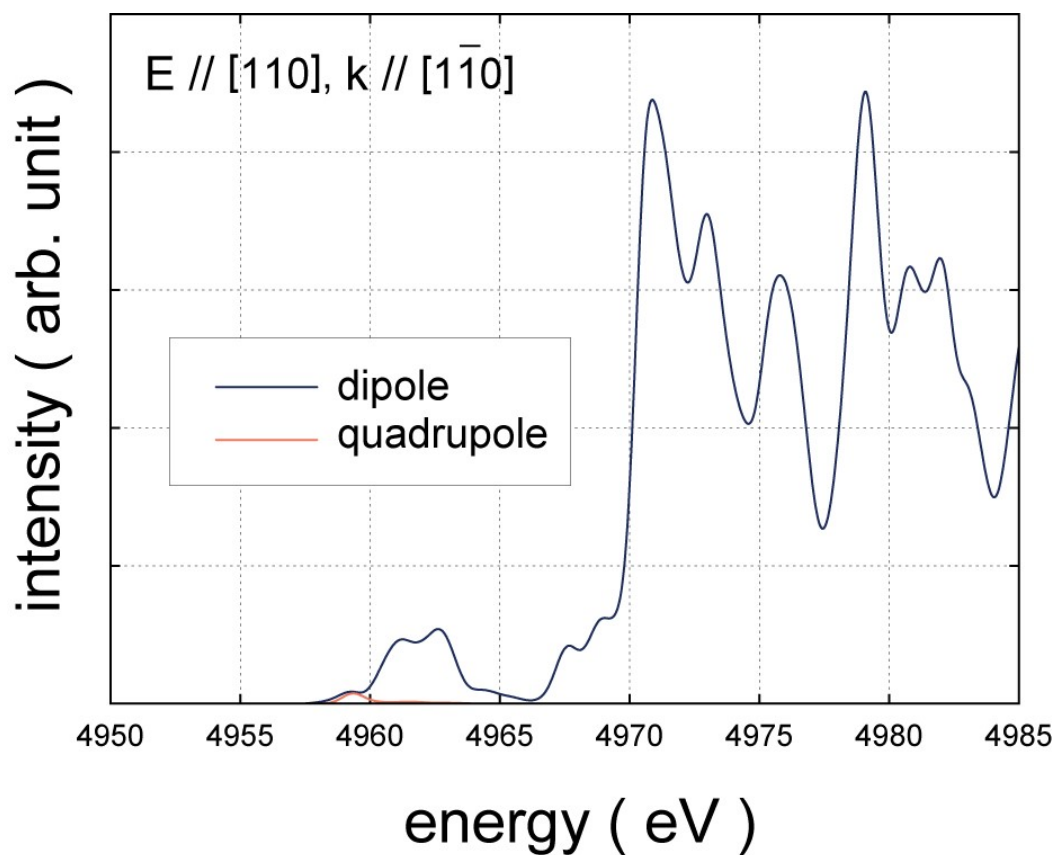
まず、単位胞 (5 原子) の格子定数を、k 点: Monk(8 × 8 × 8) で最適化し a=3.923Å を得ました。これを各結晶軸方向に 3 倍したスーパーセル (135 原子、a=11.769Å) を作成し、1 つの Ti 原子の擬ポテンシャルを 1s に内殻正孔を持つものに置き換えました。計算条件は以下の通。

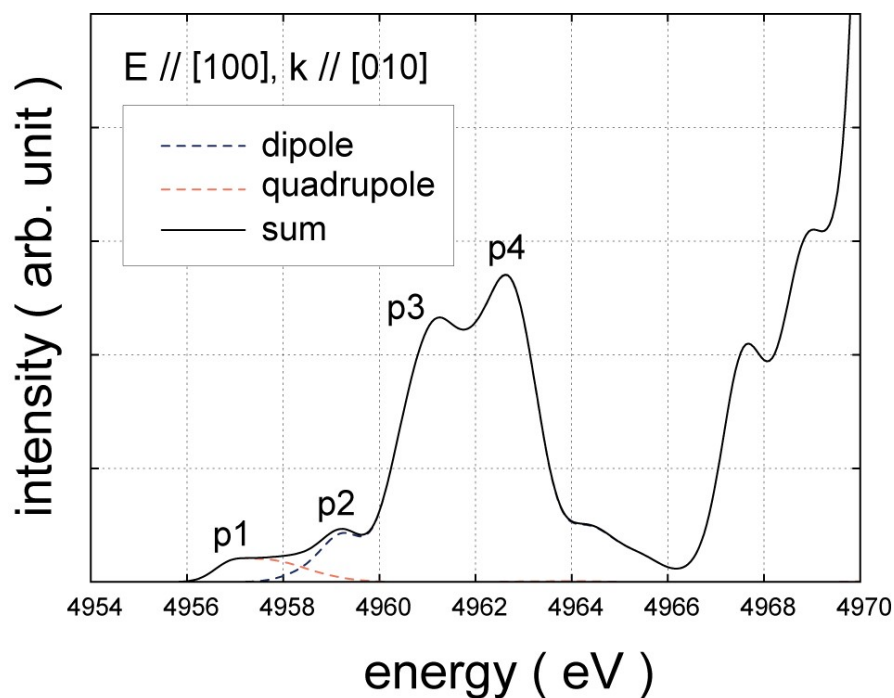
|               |  |
|---------------|--|
| cutoff_wf     | 25 Ry  |
| cutoff_cd     | 225 Ry   |
| k 点サンプリング     | SCF: Monk (2 × 2 × 2)<br>XANES: Monk (4 × 4 × 4)   |
| 汎関数           | PAW, GGAPBE  |
| 擬ポテンシャル       | Sr_ggapbe_paw_02.pp<br>Ti_ggapbe_paw_002_nocorehole.gncpp2<br>Ti_ggapbe_paw_005_1s_corehole.gncpp2<br>O_ggapbe_paw_02.pp |
| スペクトルのプロードニング | Gaussian, width = 0.5 eV   |

また、偏光ベクトル、波数ベクトルの組み合わせとして、以下の 2 つを試しました。四重極子遷移において、a は t<sub>2g</sub>, b は e<sub>g</sub> 軌道成分をプローブします。

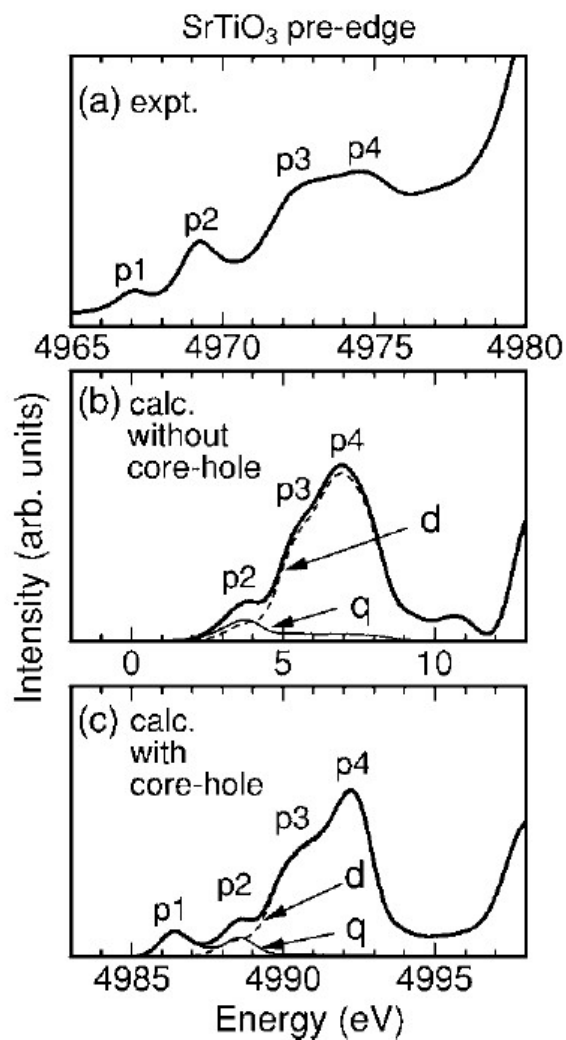
|              | a     | b      |
|--------------|-------|--------|
| 偏光ベクトル E の方向 | [100] | [110]  |
| 波数ベクトル k の方向 | [010] | [1-10] |

結果を以下に示します。SrTiO<sub>3</sub> の d 軌道は、t<sub>2g</sub> の方が e<sub>g</sub> 軌道よりもエネルギーが低いため、四重極子遷移で最初にピークが現れるのは t<sub>2g</sub> 軌道をプローブする a の場合です (図 8.21 参照)。図 8.22 は、吸収端近傍の拡大図です。

a)  $E//[100]$ ,  $k//[010]$  の場合b)  $E//[110]$ ,  $k//[1\bar{1}0]$  の場合

a)  $E // [100]$ ,  $k // [010]$  の場合 (拡大図)

実験結果





## 8.9.9 文献

## 8.10 XES 解析機能 (バージョン 2024.01 以降)

### 8.10.1 はじめに

X-ray Emission Spectroscopy (XES, X 線発光分光) では、X 線照射により内殻電子が真空中に飛び出した後 (XPS と同等)、外殻電子が内殻正孔と再結合する過程で、発光する現象を観測します。特に、外殻電子が価電子帯にある場合の XES を、Valence-to-Core (V2C)-XES と呼びます。PHASE/0 では、内殻電子が飛び出した状態を始状態として、V2C-XES におけるスペクトルを計算することができます。以下、断りのない限り、単純に XES と呼ぶことにします。PHASE/0 には、XANES の計算機能も実装されています。XES との電子配置の違いは以下のとおりです。なお、Nc, Nv は内殻及び価電子数を意味します。

表 8.32: XANES と XES における電子配置

|     | XANES         | V2C-XES     |
|-----|---------------|-------------|
| 始状態 | Nc, Nv        | Nc-1, Nv    |
| 終状態 | Nc-1, Nv+1 a. | Nc, Nv-1 b. |

- a. 励起された内殻電子は伝導帯に占有されます。
- b. 価電子帯の電子が内殻に落ち込みます。

XES の遷移強度は、双極子或いは四重極子近似で計算を行います。このような計算は XANES 計算と同じように実行されます。

### 8.10.2 準備：擬ポテンシャル

XANES の場合と同様、内殻に正孔を有する擬ポテンシャルを作成する必要があります。この点については 8.9.2 章 を参照してください。

### 8.10.3 始状態 SCF 計算

以下に、始状態 SCF 計算の入力例を示します。

```
accuracy{
  paw = on
}
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz
      Six  0.00000  0.00000  0.00000      内殻正孔を持つ原子
      Si   0.12500  0.12500  0.12500
      Si   0.25000  0.25000  0.00000
      Si   0.37500  0.37500  0.12500
      (中略)
    }
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

}
charged_state{
  additional_charge = 1.0          内殻電子が真空中に飛び出し系が正に帯電
}
element_list{
  #tag element atomicnumber
      Si      14
      Six     14          内殻正孔を持つ原子
}
}
postprocessing{
  corelevels{
    sw_calc_core_energy = on
  }
}
}

```

XANES などの場合と似ていますが、内殻電子が真空中に飛び出し、系が正に帯電することを模擬するために structure ブロックの下の charged\_state ブロックの additional\_charge によって電荷を追加している点が特徴的です。

#### 8.10.4 終状態 SCF 計算

以下に、終状態 SCF 計算の入力例を示します。

```

accuracy{
  paw = on
}
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz
      Si  0.00000  0.00000  0.00000
      Si  0.12500  0.12500  0.12500
      Si  0.25000  0.25000  0.00000
      Si  0.37500  0.37500  0.12500
      (中略)
    }
  }
  charged_state{
    additional_charge = 1.0          内殻正孔は消滅するが価電子帯に正孔ができる。系が正に帯電したまま。
  }
  element_list{
    #tag element atomicnumber
      Si      14
  }
}
postprocessing{
  corelevels{
    sw_calc_core_energy = on
  }
}
}

```

終状態においては内殻は消滅するのですが、価電子帯に正孔ができると考えるため、系は正に帯電する設定が施されています。

### 8.10.5 スペクトル計算

終状態の SCF 計算で得られた電荷密度を読み込み、固定電荷モードでスペクトル計算を行います。epsilon ブロックの設定は、sw\_v2c\_xes = on を記述する以外、XANES 計算と共通です。以下は入力例です。

```
control{
  condition = fixed_charge
  use_additional_projector = on
}
accuracy{
  paw = on
}
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz
      Si 0.00000 0.00000 0.00000
      Si 0.12500 0.12500 0.12500
      Si 0.25000 0.25000 0.00000
      Si 0.37500 0.37500 0.12500
      (中略)
    }
  }
}
epsilon{
  sw_epsilon = on
  sw_corelevel_spectrum = on
  sw_v2c_xes = on                                XES 計算特有の宣言

  probe{
    atom_id = 1
    orbital = 2p
  }
  photon{
    energy{
      low = -1.5, high = 0.2, step = 0.002
    }
  }
  BZ_integration {
    method = g      !{parabolic(p)|gaussian(g)}
    width = 0.8 eV
  }
  fermi_energy{
    read_efermi = on
  }
}
```

また、file\_names.data 内で、始状態及び終状態の core\_energy.data ファイルを、それぞれ F\_CORE\_ENERGY\_INITIAL 及び F\_CORE\_ENERGY\_FINAL に指定します。加えて、終状態のフェルミ準位が書かれたファイルを F\_EFERMI に指定します。これらの指定も、XANES 計算と同様です。典型的には以下のような内容になります。

```
&fnames
F_EFERMI = '../scf_final/nfefermi.data'
F_CHGT   = '../scf_final/nfchgt.data'
F_CNTN_BIN_PAW = '../scf_final/continue_bin_paw.data'

F_CORE_ENERGY_INITIAL = '../scf_initial/core_energy.data'
F_CORE_ENERGY_FINAL   = '../scf_final/core_energy.data'
/
```

スペクトル計算の計算結果は eps.data ファイルに以下の要領で記録されます。

```
#          Spectrum data
#      Energy[eV]      Spectrum
 0.7176531082E+02  0.0000000000E+00
(中略)
 0.8814656534E+02  0.1416217026E-03
 0.8820098811E+02  0.1532007066E-03
(後略)
```

### 8.10.6 計算例

計算例として、Si 結晶 (8 原子) と MgO 結晶 (8 原子) の例を紹介します。入力ファイルはそれぞれ samples/XES/Si, samples/XES/MgO 以下にあります。各例題ディレクトリーはさらに以下のサブディレクトリーから構成されています。

|             |   |
|-------------|---|
| scf_initial | 始状態に対応する SCF 計算の入力が格納されているディレクトリー       |
| scf_final   | 終状態に対応する SCF 計算の入力が格納されているディレクトリー       |
| eps         | スペクトル計算の入力が格納されているディレクトリー               |
| pp          | 内殻正孔を有する元素の擬ポテンシャルファイルなどが格納されているディレクトリー |

scf\_initial および scf\_final において phase による SCF 計算を行い、eps において epsmain によるスペクトル計算を行うことによって結果を得ることができるようになっています。

#### Si 結晶 (8 原子)

以下に、Si 結晶 (8 原子) の XES スペクトル計算の条件を示します。なお、格子定数は、事前に最適化した値 (5.4726 ) を用いました。また、内殻正孔の入る軌道として Si 2p を選択しました。

表 8.33: Si 結晶 (8 原子) の SCF・スペクトル計算の計算条件

|                    |  |
|--------------------|--|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 25   |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 225  |
| k 点サンプリング          | monk(4 × 4 × 4)  |
| バンド数               | 24   |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE PAW   |
| 磁性の考慮              | ferro  |
| 系の荷電状態             | additional_charge = 1.0  |
| 擬ポテンシャル            | Si_ggapbe_paw_002_nocorehole.gncpp2 Si_ggapbe_paw_005_corehole_2p.gncpp2 |
| 初期波動関数             | atomic_orbitals  |
| 初期電荷密度             | atomic_charge  |
| スミアリング [eV]        | 0.05 (parabolic)   |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8   |

得られる結果を次の図に示します。2 個のピークと 1 個のショルダーが見られますが、先行研究 [Lyalin19] でも同様の結果が示されています。

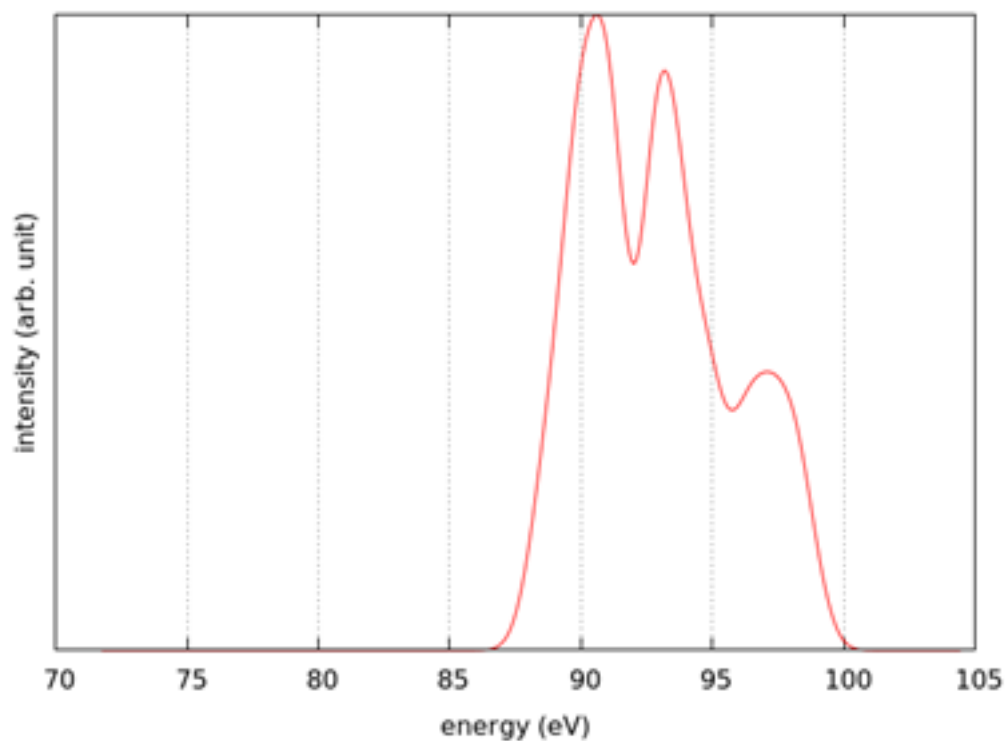


図 8.23: Si 結晶 (8 原子) の  $L_{2,3}$  XES スペクトル。

#### MgO 結晶 (8 原子)

以下に、MgO 結晶 (8 原子) の XES スペクトル計算の条件を示します。なお、格子定数は、事前に最適化した値 (4.2752 ) を用いました。また、内殻正孔の入る軌道として O 1s を選択しました。

表 8.34: MgO 結晶 (8 原子) の SCF・スペクトル計算の条件

|                       |  |
|-----------------------|--|
| 平面波カット<br>オフ [Ry]     | 25   |
| 電荷密度カット<br>オフ [Ry]    | 225  |
| k 点サンプリ<br>ング         | monk(4 × 4 × 4)  |
| バンド数                  | 20   |
| 交換相関相互<br>作用          | GGAPBE PAW   |
| 磁性の考慮                 | Ferro"   |
| 系の荷電状態                | additional_charge = 1.0"   |
| 擬ポテンシャ<br>ル           | Mg_ggapbe_paw_002_nocorehole.gncpp2 O_ggapbe_paw_002_nocorehole.gncpp2<br>O_ggapbe_paw_005_corehole_1s.gncpp2 Si_ggapbe_paw_005_corehole_2p.gncpp2 |
| 初期波動関数                | 無指定  |
| 初期電荷密度                | 無指定  |
| スミアリング<br>[eV]        | 0.05 (parabolic)   |
| SCF 収束条件<br>[Ha/atom] | 1.0E-8   |

得られる結果を次の図に示します。1 個のピークと 1 個のショルダーが見られますが、実験 [Galakhov20] でも同様の結果が示されています。

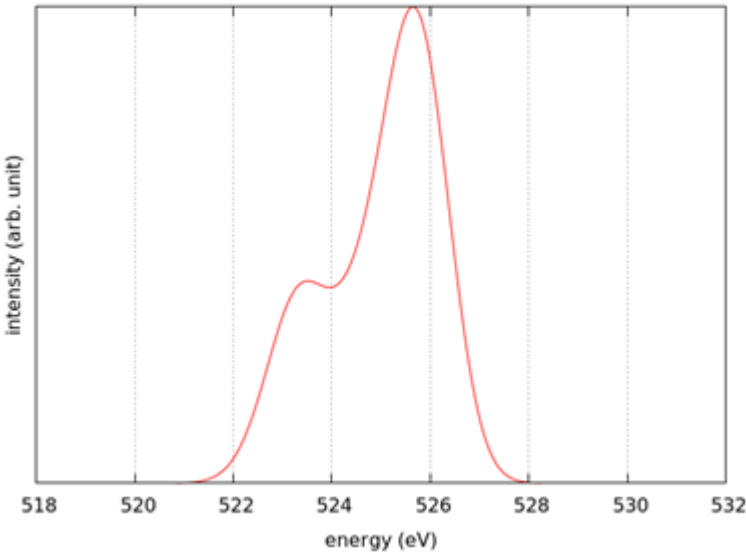


図 8.24: MgO 結晶 (8 原子) の  $K_{\alpha}$  XES スペクトル。

## 8.11 ボルン有効電荷

### 8.11.1 概要

平面波基底を採用する第一原理計算において、原子の電荷を一意に求めることは簡単なことではありません。ボルン有効電荷はペリー位相理論に基づいて計算されるものであり、電荷を決めるための最良の方法と考えられます。その基本的な考え方は、“原子が微小に変位した場合に発生する分極”を変位量で割ることによって電荷を求めることができる、というものです。分極も変位も3方向あり得るので、ボルン有効電荷は2階のテンソルとなります。なお、ボルン有効電荷の計算はギャップのある系でのみ計算することが可能な点にご注意ください。

### 8.11.2 ボルン有効電荷の計算の流れ

ボルン有効電荷は、次のような表式によって計算します。

$$Z_{\alpha\beta}^* = -\frac{\Omega}{q_e} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_\beta} = Z_{\text{ion}} \delta_{\alpha\beta} + \sum_i \frac{f}{2\pi} a_{i\alpha} \cdot \frac{\partial \phi_i(u_\beta)}{\partial u_\beta}. \quad (8.43)$$

ここでは  $Z_{\text{ion}}$  イオンの電荷、は  $i$  番目の格子ベクトルの成分、は  $i$  番目の逆格子ベクトルに沿ったペリー位相、は変位の成分です。ペリー位相の原子変位に対する微分は、差分近似から計算します。このことから、3通りの変位に対して3つの逆格子ベクトルのペリー位相を計算する必要があり、ボルン電荷を計算するためには考慮する原子数の9倍のペリー位相計算が必要になることが分かります（実際には変位しないケースも必要なので、必要なペリー位相計算は原子数  $\times 9 + 3$  です）。また、ペリー位相の計算は ekcal の固定電荷計算によって行うので、さらに固定電荷計算用の電荷を作成する SCF 計算をペリー位相計算に先立って行う必要があります。この一連の計算を行うために、PHASE/0 に付属する berry.pl という Perl スクリプトを利用します。

計算は、PHASE/0 に付属する berry.pl という Perl スクリプトを利用して行います。berry.pl は、bin ディレクトリの下にあります。ボルン有効電荷の場合、berry.pl は以下のような流れで計算を行います。

1. 対象とする原子すべての SCF 計算を行う。
2. 対象とする原子すべてを3方向変位させた計算を行う。
3. 1., 2. で得られた電荷密度を入力とした固定電荷計算によって、ペリー位相計算を3つの逆格子ベクトルに対して行う。
4. 3. で得られたペリー位相データを結合し、(8.43) を利用してボルン有効電荷を計算する。

入力として必要なのは、SCF 計算およびペリー位相計算の入力の元となるテンプレート入力ファイルと、berry.pl の動作を制御するコントロールファイルです。

### 8.11.3 入力データ

#### 概要

ボルン有効電荷の計算は、複数回の PHASE による SCF 計算と、ekcal によるベリー位相計算が必要となります。PHASE/0 には、これらの計算を正しい手順で実行する berry.pl という Perl スクリプトが付属しています。berry.pl を実行するためには、SCF 計算およびベリー位相計算用のテンプレートとなる入力ファイルと、berry.pl の振る舞いを制御するコントロールファイルを作成する必要があります。

#### SCF 計算およびベリー位相計算用テンプレート入力データの作成

ボルン有効電荷の計算を行うため、“テンプレート入力データ”を作成します。作成するテンプレート入力は、SCF 計算用とベリー位相計算用のテンプレート入力です。それぞれについて berry.pl を実行するディレクトリーの下にディレクトリーを作成し、その下に SCF 計算用の入力データと固定電荷計算用の入力データを作成します。SCF 計算は PHASE, 固定電荷計算は 2 次元版の場合は PHASE もしくは ekcal, 3 次元版の場合は PHASE プログラムを利用します。作成する入力データは通常の計算と同じですが、以下の点に留意して入力を作成してください。

- 座標データは、構造最適化や格子最適化がなされたものを採用してください。
- 構造最適化などが行われない設定にしてください。
- 計算は、実行ディレクトリーの一階層下において行われます。すなわち、テンプレート入力が置かれるディレクトリーと同じ階層で行われます。この点に留意して file\_names.data における擬ポテンシャルの指定を行ってください。
- 通常、固定電荷計算用の入力の file\_names.data ファイルにおいてはファイルポインター F\_CHGT を利用して SCF 計算によって得られた F\_CHGT ファイル（電荷密度ファイル）を指定します。ボルン有効電荷計算においては実際に参照する SCF 計算は berry.pl が動的に決めるので、この部分を正しく指定する必要はありません（指定があっても、berry.pl によって書き換えられてしまいます）。
- 固定電荷計算で PHASE を利用する場合以下のような設定をしてください。この設定を施すことによって、固定電荷計算は“k 点を一点ずつ処理する”モードで動作します。ベリー位相計算はこのモードでないと正しく計算できません。

```
control{
  condition = fixed_charge
  fixed_charge_option{
    kparallel = one_by_one
  }
}
```

- ベリー位相計算の k 点サンプリングは、berry.pl のコントロールファイルにおける mesh1, mesh2, mesh3 パラメーターによって決まるので、ekcal の入力パラメーターファイルにおける ksampling ブロックの設定は無視されます。



## berry.pl 用のコントロールファイルの作成

berry.pl の振る舞いは、コントロールファイルを介して指定します。ボルン有効電荷計算の場合、典型的には以下のような内容になります（#で始まる文はコメント文）。コントロールファイルのファイル名は berry.pl 実行時に指定する仕様となっているので、任意のものを採用してください。

```
#overall control
property = zeff
cpumax = 1000

#directories under which the template files reside
template_scf = scf
template_berry = berry

#parameters for the berry-phase calculation
atom_list = 1 3
displacement = 0.1
mesh1 = 6 6 15
mesh2 = 6 6 15
mesh3 = 6 6 15

#execution control
np = 4
ndir = 2
ne = 1
nk = 2
ne_b = 2
scf_command = mpiexec -np NP phase ne=NE nk=NK
berry_command = mpiexec -np NP ekcal ne=NE_B

#unit cell info, optional
a_vector = 5.01 0.0 0.0
b_vector = 0.0 5.01 0.0
c_vector = 0.0 0.0 5.01
```

この例からわかるように、パラメータ 1 つにつき 1 行を利用し、“キーワード=値”という形式でパラメータを指定します。ボルン有効電荷計算の場合に考慮する必要のあるキーワードとその説明を以下に記します。

| キーワード     | 説明   |
|-----------|--|
| property  | どのような計算を行うかを指定します。zeff, piezo, strfrc のいずれかです。zeff を指定するとボルン有効電荷用のベリー位相計算が行われます。デフォルト値は zeff なので、ボルン電荷計算の場合未指定でも構いません。 |
| cpumax    | 計算の最大時間を秒の単位で指定します。ここで指定した時間よりも経過時間が長い場合、計算はすみやかに終了します。0 以下の値を指定すると、この条件では計算は終了しません。デフォルト値は-1。                         |
| stopcheck | 計算停止条件を満たしているかどうかをチェックする間隔を秒の単位で指定します。デフォルト値は 10。  |

次のページに続く

表 8.35 – 前のページからの続き

| キーワード          | 説明  |
|----------------|---|
| length_unit    | コントロールファイル中に利用される長さの単位を指定します。bohr, angstrom, nm のいずれかを指定します。デフォルト値は bohr。                         |
| template_scf   | SCF 計算用のテンプレートディレクトリーのディレクトリ名を指定します。デフォルト値は template_scf。   |
| template_berry | ベリー位相計算用のテンプレートディレクトリーのディレクトリ名を指定します。デフォルト値は template_berry。                                      |
| atom_list      | 変位させる原子の ID を、空白区切りで指定します。  |
| displacement   | 原子の変位量を指定します。property = zeff の場合に指定します。デフォルト値は 0.1 bohr。  |
| mesh1          | 1 番目の逆格子ベクトルに沿ったベリー位相計算のメッシュパラメーターを空白区切りで n1 n2 J のように指定します。property = zeff および piezo の場合必須の指定です。 |
| mesh2          | 2 番目の逆格子ベクトルに沿ったベリー位相計算のメッシュパラメーターを空白区切りで n1 n2 J のように指定します。property = zeff および piezo の場合必須の指定です。 |
| mesh3          | 3 番目の逆格子ベクトルに沿ったベリー位相計算のメッシュパラメーターを空白区切りで n1 n2 J のように指定します。property = zeff および piezo の場合必須の指定です。 |
| np             | MPI プロセス数を指定します。デフォルト値は 1。  |
| ndir           | ディレクトリー並列数を指定します。デフォルト値は 1。   |
| ne             | バンド並列数を指定します。デフォルト値は 1。   |
| nk             | k 点並列数を指定します。デフォルト値は 1。   |
| ng             | (三次元版のみ)G 点並列数を指定します。デフォルト値は 1。   |
| ne_b           | ベリー位相計算時におけるバンド並列数を指定します。デフォルト値は 1。   |
| ng_b           | (三次元版のみ)ベリー位相計算時における G 並列数を指定します。デフォルト値は 1。   |

次のページに続く

表 8.35 – 前のページからの続き

| キーワード         | 説明  |
|---------------|---|
| scf_command   | SCF 計算の実行方法を指定します。たとえば、<br><code>scf_command = mpirun -np NP phase ne=NE nk=NK</code><br>(2D 版)<br><code>scf_command = mpirun -np NP phase ne=NE nk=NK<br/> ng=NG</code> (3D 版)<br>などと指定します。NP, NE, NK, NG は、計算実行時に上述の np, ne, nk, ng に置き換わります。ただし、ディレクトリ並列の数によっては“あまり”が発生することがあり、その場合は <code>ne=NE nk=NKng=NG</code> は省略されて計算が投入されます。デフォルト値は <code>mpirun phase</code> ですが、利用している環境に合わせて適切な指定をする必要があります。 |
| berry_command | ベリー位相計算の実行方法を指定します。たとえば、<br><code>berry_command = mpirun -np NP ekcal ne=NE_B</code><br>(2D 版)<br><code>berry_command = mpirun -np NP phase ne=NE_B<br/> ng=NG_B</code> (3D 版)<br>などと指定します。NE_B は上述の ne_b に、NG_B は ng_b に置き換わります。デフォルト値は <code>mpirun ekcal</code> です、利用している環境に合わせて適切な指定をする必要があります。   |
| a_vector      | <i>a</i> 軸の三成分を空白区切りで指定します。必須ではありませんが、指定しておくともベリー位相計算のメッシュパラメーターの参照値を算出します。   |
| b_vector      | <i>b</i> 軸の三成分を空白区切りで指定します。必須ではありませんが、指定しておくともベリー位相計算のメッシュパラメーターの参照値を算出します。   |
| c_vector      | <i>c</i> 軸の三成分を空白区切りで指定します。必須ではありませんが、指定しておくともベリー位相計算のメッシュパラメーターの参照値を算出します。   |

## 注意点

mesh1, mesh2, mesh3 パラメーターについて

ベリー位相の計算においては、対象としたい逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_i$  に垂直な面の面積分と、 $\mathbf{b}_i$  に沿った線積分が実行されます。この積分のメッシュは、コントロールファイルの mesh1, mesh2, mesh3 パラメーターを利用して行います。*i* 番目の逆格子ベクトルに対し、`meshi = n1 n2 J` と空白区切りでメッシュを指定します。ここで面積分のメッシュが n1 n2、線積分のメッシュが J です。

$\mathbf{b}_i$  以外の 2 つの逆格子ベクトルを  $\mathbf{b}_j$  とすると  $\mathbf{b}_j$  を  $\mathbf{b}_i$  に垂直な面に射影したベクトル、 $|\mathbf{b}_j| \cos \theta_{ji} \frac{\mathbf{b}_i}{|\mathbf{b}_i|}$ 、が面積分のメッシュの見積もりの基準となるので、その長さから決めます。線積分のパラメータは、 $\mathbf{b}_i$  の長さをもとに決定します。コントロールファイルに a\_vector, b\_vector, c\_vector の指定を行っておくと、

この長さの計算 ( $\text{bohr}^{-1}$  単位) とそこから見積もられる参考のメッシュパラメーターが以下のように標準出力に出力されます (あくまで参照値であり、得られる結果の妥当性を保証するものではありません)。

```
|b_para1|, |b_para2| and |b_perp| (in bohr-1 units)
for reciprocal vector no. 1 : 0.172224346323159, 0.107572987734313, 0.198867545420854
for reciprocal vector no. 2 : 0.172224346322494, 0.107572987734313, 0.198867545421622
for reciprocal vector no. 3 : 0.198867545420854, 0.198867545421622, 0.107572987734313

reference value for mesh parameters n1, n2 and J
for reciprocal vector no. 1 : 8, 5, 19
for reciprocal vector no. 2 : 8, 5, 19
for reciprocal vector no. 3 : 9, 9, 10
```

### 並列計算について

並列計算の設定について注意すべき点を挙げます。berry.pl による計算は、通常のパンド、**k** 点による並列 (3D 版の場合さらに **G** 点並列) に加え、複数のディレクトリにまたがって並列計算を行う “ディレクトリ並列” によって行われます。したがって、ディレクトリ並列数 (パラメーター `ndir`) を 2 以上にする場合、SCF 計算の場合は `np=ne × nk` ではなく `np=ndir × ne × nk` (3D 版の場合 `np=ne × nk × ng` ではなく `np=ndir × ne × nk × ng`) となるように、ペリー位相計算の場合は `np=ne_b` ではなく `np=ne_b × ndir` (3D 版の場合 `np=ne_b × ng_b` ではなく `np=ne_b × ng_b × ndir`) となるように並列数を調整してください。SCF 計算とペリー位相計算とでパンド並列数が異なるのは、ペリー位相計算は **k** 点並列に未対応のためです。また、ディレクトリ並列数を 2 以上にする場合、以下の要領で ScaLAPACK を無効にしてください。

```
wavefunction_solver{
  submat{
    scalapack{
      sw_scalapack = off
    }
  }
}
```

### 3D 版について

バージョン 2019.02 から、3D 版でもペリー位相計算が実行できるようになりました。3D 版でペリー位相計算を行うには、固定電荷計算に `ekcal` ではなく `phase` を使います。また、以下のような設定を施すようにしてください。

```
control{
  fixed_charge_option{
    kparallel = one_by_one
  }
}
```

## 8.11.4 berry.pl の実行

berry.pl を引数なしで実行すると、以下のようなメッセージが得られます。

```
% berry.pl
Usage : berry.pl control [OPTIONS]
```

第一引数にコントロールファイルのファイル名を指定し、さらに必要に応じてオプションを指定して制御する仕組みになっています。

以下のようなコマンドを実行すると、コントロールファイルの解釈と解析のみ行います。

```
% berry.pl control --mode=analyze
```

以下のようなコマンドを実行すると、コントロールファイルの解釈と解析のあと、計算用のディレクトリを作成します。

```
% berry.pl control --mode=gendir
```

以下のようなコマンドを実行すると、コントロールファイルの解釈と解析のあと、計算用のディレクトリを作成し、さらに計算を実行します。

```
% berry.pl control --mode=exec
```

--mode オプションのデフォルト値は gendir です。また、

```
% berry.pl --clean
```

とすると、berry.pl が作成したディレクトリーなどを一括削除することができます。

実行すると、以下のようなログを出力しながら PHASE もしくは ekcal による計算が進行します。

```
berry.pl : script to calculate the berry phase for the PHASE System
Copyright (c) 2012-2013, IIS, The University of Tokyo
script start time : Tue Mar 21 18:12:13 2017
-- parsing the control file -
...
...
-- generating directories --
number of SCF directories : 7
number of berry directories : 21
-- doing SCF calculations --
running [mpirun -n 4 $HOME/phase0/binN/phase ne=2 nk=2] under the
following directories
scf_a0
time spent in this calculation : 9 (s), total time : 9 (s)
...
...
```

まずコントロールファイルの中身が読み込まれ、その内容が出力されます。ついで、計算に必要なディレクトリーが作成されます。その後 SCF 計算が必要な回数だけ行われ、さらにベリー位相計算が必要な回数だけ行われます。実行中のコマンドと計算中のディレクトリーは、以下のような形式で出力されます。

```
running [mpirun -n 4 $HOME/phase0/bin/phase ne=2 nk=2] under the following directories
scf_a0
```

作成される計算用ディレクトリーは、以下のようなものです。

| ディレクトリー名 | 説明                                   |
|----------|--------------------------------------|
| scf_a0   | 参照用の、原子を変位させない系の SCF 計算が行われるディレクトリー。 |

次のページに続く

表 8.36 – 前のページからの続き

| ディレクトリー名                  | 説明  |
|---------------------------|---|
| <i>scf_aaid_uid</i>       | <i>aaid</i> 番目の原子を、 <i>uid</i> の方向に変位させた系の SCF 計算が行われるディレクトリー。 <i>aaid</i> は 1 始まりであり、テンプレート入力データに記述した原子配置の順序に対応する。 <i>uid</i> は 1, 2, 3 のいずれかの値をとり、それぞれ <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> 方向に相当する。  |
| <i>berry_a0_gid</i>       | 参照用の、原子を変位させない系における、 <i>gid</i> 方向の逆格子ベクトルのベリー位相計算が行われるディレクトリー。 <i>gid</i> は 1, 2, 3 のいずれかの値をとり、それぞれ 1 番目, 2 番目, 3 番目の逆格子ベクトルに相当する。   |
| <i>berry_aaid_uid_gid</i> | <i>aaid</i> 番目の原子を、 <i>uid</i> の方向に変位させた系における、 <i>gid</i> 方向の逆格子ベクトルのベリー位相計算が行われるディレクトリー。 <i>aaid</i> は 1 始まりであり、テンプレート入力データに記述した原子配置の順序に対応する。 <i>uid</i> は 1, 2, 3 のいずれかの値をとり、それぞれ <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> 方向に相当する。 <i>gid</i> は 1, 2, 3 のいずれかの値をとり、それぞれ 1 番目, 2 番目, 3 番目の逆格子ベクトルに相当する。 |

ボルン有効電荷計算の場合、ベリー位相計算のあとにボルン有効電荷計算用の PHASE 計算が行われます。この計算は、*zeff* ディレクトリーにおいて行われます。この計算は非並列で行われ、通常数秒から数十秒程度で終了します。

### 8.11.5 計算結果

計算が最後まで実行されると、以下のようなログが得られます。

```

--- Calculated effective charges ---
      [ 2.98266 0.00512 -0.00454 ]
Zeff( 2) = [ 0.00001 3.62664 -0.32666 ]
      [ -0.00010 0.27925 3.42264 ]
...
...
--- Symmetrized effective charges ---
      [ 2.98266 0.00000 -0.00000 ]
Zsym( 2) = [ 0.00000 3.62664 -0.32666 ]
      [ 0.00000 0.27925 3.42264 ]
...
...
--- Effective charges of all atoms ---
      [ 3.46565 -0.27885 -0.28289 ]
Zeff( 1) = [ -0.27885 3.14366 0.16333 ]
      [ 0.24184 -0.13963 3.42264 ]
...
...
--- Averaged effective charges ---
      [ 0.00151 -0.00000 0.00000 ]
Zave = [ 0.00000 0.00151 -0.00000 ]

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

[ 0.00000 0.00000 -0.00587 ]
...
...
--- Corrected effective charges ---
      [ 3.46414 -0.27885 -0.28289 ]
Zeff( 1) = [ -0.27885 3.14215  0.16333 ]
      [ 0.24184 -0.13963  3.42850 ]
...
...

```

--- Calculated effective charges --- 以下に、計算された生のボルン電荷テンソルが、計算対象となった原子数分出力されます。次に、--- Symmetrized effective charges --- 以下に対称化を施したボルン有効電荷テンソルが出力されます。その次に、--- Effective charges of all atoms --- 以下に、あらわに計算しなかった原子のボルン有効電荷も含めた結果が出力されます。あらわに計算しなかった原子のボルン有効電荷テンソルは、対称性を利用して計算されます。--- Averaged effective charges --- には全原子で平均したボルン有効電荷テンソルが出力されます。全原子で平均したボルン有効電荷はすべての要素がゼロになるはずなので、この総和則を満たすように補正したボルン有効電荷テンソルが--- Corrected effective charges --- 以下に出力されます。

基本的には、--- Corrected effective charges --- 以下の結果が最もよい結果となります。ただし、対称性の与え方が適切でない場合、またはあらわに計算した原子の数が中途半端な場合に「あらわに計算しなかった原子のボルン有効電荷を、対称性を利用して計算する」ことができなくなってしまうことがあります。このような場合は、--- Calculated effective charges --- 以下の結果を利用するようにしてください。

### 8.11.6 例題

AlN のボルン有効電荷を計算する例を紹介します。

#### 入力データ

入力データは、PHASE による SCF 計算用のテンプレート入力、ekcal によるベリー位相計算によるテンプレート入力、そして berry.pl 用のコントロールファイルから成ります。

PHASE による SCF 計算用のテンプレート入力は、samples/dielectric/lattice/born\_revised/AlN/born/template\_scf の下にあります。この入力に特殊な設定はありませんが、構造最適化がなされないよう原子の mobile 属性値はすべて off と設定されています。また、対称性を自動的に処理する機能を有効にしています。

ekcal によるベリー位相計算のテンプレート入力は、samples/dielectric/lattice/born\_revised/AlN/born/template\_berry の下にあります。この入力も、通常の固定電荷計算の入力と全く同じです。

berry.pl のコントロールファイルは、samples/dielectric/lattice/born\_revised/AlN/born/control です。その内容は以下の通り。

```

property=zeff
atom_list = 1 3
mesh1 = 6 6 15
mesh2 = 6 6 15
mesh3 = 6 6 15
scf_command = mpiexec -n NP $HOME/phase0/bin/phase ne=NE nk=NK
berry_command = mpiexec -n NP $HOME/phase0/bin/ekcal ne=NE_B

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
np = 1
ndir = 1
ne = 1
nk = 1
ne_b = 1
```

property = zeff とすることによって、ボルン有効電荷を計算することを指定しています。atom\_list に 13 とすることによって対象とする原子を指定しています。1 番目の原子は Al, 3 番目の原子は N です。AlN は計 4 つの原子から成る結晶ですが、2 番目と 4 番目の原子のボルン有効電荷は対称性から求まるので計算の対象にはしていません。mesh1 mesh2, mesh3 によって逆格子ベクトルのメッシュを指定しています。この例では、すべての逆格子ベクトルに対して  $n_1 = n_2 = 6$ ,  $J = 15$  としています。scf\_command, berry\_command によって PHASE および ekcal の実行方法を指定しています。ここは、計算に利用する環境に合わせて適宜修正する必要があります。np, ndir, ne, nk, ne\_b によって並列のさせ方を指定することができます。この例では、すべて 1, すなわち非並列で計算を行う指定となっています。

#### 計算の実行

以下の要領で、berry.pl を実行することができます。

```
% berry.pl control --mode=exec
```

計算時間は利用する CPU やコンパイラなどに大きく依存します。Intel Core i7-2600@3.40 GHz の CPU を搭載したマシンで実行したところ、ボルン有効電荷が得られるまで 1,760 秒かかりました。

#### 計算結果

この計算によって得られた各原子のボルン有効電荷テンソルは、下記の通りです。

```
Zeff( 1) = [ 2.50916 0.00000 -0.00000 ]
            [ 0.00000 2.50916 0.00000 ]
            [ 0.00000 0.00000 2.64124 ]
Zeff( 2) = [ 2.50916 0.00000 -0.00000 ]
            [ 0.00000 2.50916 -0.00000 ]
            [ 0.00000 0.00000 2.64124 ]
Zeff( 3) = [ -2.50916 -0.00000 0.00000 ]
            [-0.00000 -2.50916 -0.00000 ]
            [ 0.00000 -0.00000 -2.64124 ]
Zeff( 4) = [ -2.50916 -0.00000 0.00000 ]
            [-0.00000 -2.50916 -0.00000 ]
            [ 0.00000 -0.00000 -2.64124 ]
```

1 番目と 2 番目の原子が Al, 3 番目と 4 番目の原子が N です。

### 8.11.7 berry.pl を使わずにボルン有効電荷を計算する方法

ボルン有効電荷の計算は、berry.pl を利用せずとも行うことはできます。その手続きを説明します。



## SCF 計算

ポルン有効電荷を計算するためには、対象としたい原子を変位させた SCF 計算を実行する必要があります。また、原子を変位させていない SCF 計算も実行しておく必要があります。まずは変位させない SCF 計算を通常通りに行います。ついで、対象とする原子ごとにその位置を  $x, y, z$  方向に微小量（たとえば 0.1 bohr）変位させた計算を行います。変位させる計算を行うためには、入力パラメーターファイルの `atom_list` ブロック以下に定義できる `displacement` ブロックを利用すると便利です。

```
structure{
  ...
  ...
  atom_list{
    ...
    ...
    displacement{
      sw_displace_atom = on
      displaced_atom = 1
      ux = 0.1
      uy = 0
      uz = 0
    }
  }
}
```

`sw_displace_atom = on` とすると原子を変位させます。`displaced_atom` によって変位させる原子を指定します。`ux, uy, uz` によって変位の  $x, y, z$  の値を長さの指定します。

以上の入力を作成できたら、通常通り PHASE を必要な回数実行します。

## ベリー位相計算

SCF 計算のあとに、ベリー位相計算を行います。前節で行ったすべての SCF 計算をもとに、固定電荷計算の入力を作成します。各々の SCF 計算について、3 方向の逆格子ベクトルのベリー位相計算用入力を作成します。ベリー位相計算を実行するには、入力パラメーターファイルに以下のように最上位に `berry_phase` ブロックを作成し、設定を行います。

```
berry_phase{
  sw_berry_phase = on
  g_index = 1
  mesh{ n1 = 3, n2 = 3, J = 5 }
}
```

`sw_berry_phase = on` とするとベリー位相計算が有効になります。`g_index` によって対象とする逆格子ベクトルを指定します。`mesh` ブロックを作成し、`n1, n2, J` によってメッシュパラメーターを指定します。このほか、SCF 計算に対応する `displacement` ブロックを作成しておくことと、`file_names.data` において対応する SCF 計算のディレクトリーの下の電荷密度データを指すようにすることなどを忘れないようにしてください。

以上の入力を作成できたら、通常通り `ekcal` を必要な回数実行します。

## ボルン有効電荷の計算

最後にボルン有効電荷を計算します。以下の手続きを踏みます。

1. ボルン有効電荷計算用のディレクトリーを作成します（たとえば、zeff）。
2. ベリー位相データファイル berry.data をすべて連結し、ファイルの先頭にその数を指定します。たとえば、21 のベリー位相計算を行ったならばファイルの先頭に 21 と記述します。
3. ボルン有効電荷計算用のディレクトリーに、SCF 計算用の入力ファイルと 2. で得た berry.data ファイルをコピーします。
4. コピーした入力ファイルから displacement ブロックを削除し、以下を挿入します。ボルン有効電荷の計算において SCF 計算を行う必要はないので、control ブロックにおいて max\_iteration = 0 とします。postprocessing 以下の設定が、ボルン有効電荷を計算するための指示です。

```
control{
  condition = initial
  max_iteration = 0
}
postprocessing{
  polarization{
    sw_bp_property = on
    property = effective_charge
  }
}
```

5. PHASE を非並列で実行します。結果は、outputxxx ファイルに、8.11.5 章 節で説明する形式で出力されます。

## 8.12 有限電場計算機能 (バージョン 2019.02 以降)

### 8.12.1 概要

有限電場計算機能とは、一様有限電場下において分極と電場のエネルギーを通常のエネルギーに加えた“エンタルピー”を極小化する計算機能です。この計算機能によって、印加した電場に対する応答としての巨視的な分極を求めることができます。得られた分極から誘電率を計算することや、有限電場下での原子に働く力よりボルン有効電荷を得ることも可能となっています。

### 8.12.2 計算理論

一様有限電場下の計算は、[Souza02] において提案されている処方箋に従って行われます。一様電場下におけるエンタルピーを、以下のように定義します。

$$F = E_{KS} - \Omega \mathbf{P}_{\text{mac}} \cdot \mathbf{E} \quad (8.44)$$

$E_{KS}$  が通常のコーン・シャムハミルトニアンから得られる全エネルギー、 $\Omega$  が単位胞の体積、 $\mathbf{P}_{\text{mac}}$  が巨視的な電気分極、 $\mathbf{E}$  が一様有限電場です。 $\mathbf{P}_{\text{mac}}$  はベリー位相分極理論から計算することができます。 $\mathbf{E}$  は

入力パラメーターです。このエンタルピーを極小化するために必要な微分は下記のように計算できます。

$$|g_{n\mathbf{k}}\rangle = \frac{f}{N_{\mathbf{k}}} \hat{H}_{\text{KS}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle + \frac{ife}{4\pi} \sum_{i=1}^3 \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{a}_i}{N_{\perp}^{(i)}} \sum_{m=1}^M \left[ |u_{m\mathbf{k}_+^{(i)}}\rangle S_{mn}^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_+^{(i)}) - |u_{m\mathbf{k}_-^{(i)}}\rangle S_{mn}^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_-^{(i)}) \right] \quad (8.45)$$

$|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  が周期的な波動関数です。 $\mathbf{k}_+, \mathbf{k}_-$  は、逆格子ベクトルを  $\mathbf{b}_i$  とするとそれぞれ  $\mathbf{k} + \mathbf{b}_i/N_i, \mathbf{k} - \mathbf{b}_i/N_i$  です。 $S_{mn}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  は波動関数の重なりであり、 $\langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}'} \rangle$  と表すことができます。

このようにして計算された勾配を利用してエンタルピーを最適化すると、一様電場下での巨視的な分極  $\mathbf{P}_{\text{mac}}$  を計算することができます。この量から、さらに様々な誘電応答解析を実施することも可能です。たとえば、電場を印加した状態の分極から差分によって誘電率を得ることが可能です（微弱な電場  $\delta E$  を与えた際に発生する分極  $\delta P$  から、誘電率は  $\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{\delta P}{\delta E}$  と計算することができる）。あるいは、有限電場下での原子に働く力から  $eZ = \frac{\delta F}{\delta E}$  という関係を用いてボルン電荷を得ることも可能です。

### 8.12.3 入力

一様有限電場下の計算を PHASE/0 で実行するには、control ブロックの下で sw\_fef = on とすることによって一様有限電場機能を利用することを指定し、さらに accuracy ブロックの下で fef ブロックの下で electric\_field ブロックにおいて電場を入力します。具体的には以下のように指定します。

```
control{
  sw_fef = on
}
...
accuracy{
  fef{
    electric_field{
      ex = 1e-5
      ey = 1e-5
      ez = 1e-5
    }
  }
}
...
...
```

変数 ex, ey, ez によって電場の  $x, y, z$  成分を指定します。また、有限電場法を利用する場合は  $k$  点サンプリング手法に制限があります。以下のように kshift パラメーターをすべて 0 と設定してください（method は無指定もしくは monk とする）

```
ksampling{
  kshift{ k1=0, k2=0, k3=0 }
}
```

### 8.12.4 計算ソルバーについて

有限電場法においては利用可能な計算ソルバーに本質的な制限があります。これは、有限電場法は非周期的な項 ( $\mathbf{P}_{\text{mac}} \cdot \mathbf{E}$ ) を追加するため、波動関数がハミルトニアン固有状態ではなくなってしまうことに起因します。自由にユニタリ変換することができないため、たとえば部分空間対角化は利用できません（したがって部分空間対角化が必須である Davidson 系ソルバーはすべて利用不可です）。検証の結果「部分空間対角化を伴わない CG 法」が最も収束の速い手法であることが分かったので、有限電場計算機能利用時はこのソルバーがデフォルトになります。

### 8.12.5 出力

PHASE を実行すると、ログファイル (output000 ファイル) には以下の要領で各 SCF イテレーションにおける電気分極の情報が出力されます。

```
BP   = 0.006502276 0.006502276 0.006502276
Pe1  = 0.000078647 0.000078647 0.000078647
Pion = 0.000000000 0.000000000 0.000000000
Pmac = 0.000078647 0.000078647 0.000078647
```

BP = の後にベリー位相が、Pe1 の後に分極の電子からの寄与が、Pion のあとに分極のイオンからの寄与が、Pmac に電子とイオンの分極の合計が出力されます。単位はすべて原子単位です。得られた分極から、誘電率やボルン電荷を以下の要領で計算することができます。

$$\text{誘電率 } \epsilon = 1 + 4\pi \frac{\delta P}{\delta E}$$

$$\text{ボルン電荷 } eZ = \frac{\delta F}{\delta E}$$

電場が 0 なら分極も 0、もしくは原子間力も 0 というケースでは一点の計算で上述の量を計算することができますが、そうでない場合は 2 点以上の計算の結果から  $\frac{\delta P}{\delta E}$  や  $\frac{\delta F}{\delta E}$  の値を計算するようにしてください。

### 8.12.6 計算例

AIP 結晶の計算を有限電場法および従来法で行いました。その入力ファイルは samples/FEF/AIP にあります。8 原子の系を採用しました。計算結果を以下にまとめます。

計算結果

| 物性値          | 計算結果                   |
|--------------|------------------------|
| 電子分極         | 0.000050916            |
| 誘電率（有限電場法）   | 7.40                   |
| 誘電率（従来法）     | 7.40                   |
| ボルン電荷（有限電場法） | Al : 2.25, P : -2.27   |
| ボルン電荷（従来法）   | Al : 2.227, P : -2.227 |

従来法とよく一致する結果が得られました。ボルン電荷の方も従来法とよく一致しています。有限電場法のボルン電荷の和がゼロになっていないのは、数値誤差によるものと考えられます。

### 8.12.7 注意点

- 有限電場機能を利用する場合、まずは通常の SCF 計算を実施し、収束した波動関数と電荷密度を得ておくことが推奨されます。したがって、計算の手続きは以下のようになります。
  - 対象としたい系の SCF 計算を行う。
  - 有限電場計算用のディレクトリーを作成し、そこに 1. で利用した入力ファイルと得られた波動関数データと電荷密度データをコピーする（ファイル名はそれぞれ `zaj.data` と `nfchgt.data`）
  - 入力パラメーターファイルに有限電場計算用の入力の設定をほどこし、さらに初期波動関数・初期電荷密度はファイルから読み込むように設定する。具体的には下記のような記述を行う。
- 分極を収束させるためには SCF 計算の収束判定として通常よりも厳しいものを採用する必要があることが多いです。Pel の収束具合を確かめながら必要な収束判定条件を決めていくことが推奨されます。上述のように `initial_wavefunctions` と `initial_charge_density` を `file` に設定しておけばそれまでの計算の結果を読み込んで動作するので、それまで行った計算は無駄にはなりません。
- 原子間力の計算結果からボルン電荷を得ることができますが、この機能はノルム保存擬ポテンシャルのみ対応しています。ウルトラソフト擬ポテンシャルの場合に得られる原子間力は不正確なので利用しないでください。

## 8.13 陽電子寿命解析

### 8.13.1 機能の概要

電子の反粒子である陽電子は、電子と同じ質量を持ち、正の電荷を持ちます。陽電子は電子と対消滅し、 $\gamma$  線を放出します。この陽電子消滅の現象を利用して、結晶の品質や、欠陥の研究が可能です。ここで、陽電子消滅実験から有用な情報を引き出すのに、第一原理計算に基づいて陽電子寿命を予測し、実験結果と比較することが重要です。PHASE には、完全結晶における陽電子寿命を予測する機能があります。

陽電子寿命解析、以下の手順で計算を行います。

- (A) はじめに通常の電子状態計算（バンド計算）を実行します。PHASE には、擬ポテンシャル・平面波法が実装されているので、この手法に基づいて計算を行います。バンド計算により、価電子の電荷密度  $\rho_v$  が得られます。全電子の電荷密度は次式で与えられます。

$$\rho_e = \rho_v + \rho_c \quad (8.46)$$

ここで、 $\rho_c$  は、コア電子の電荷密度です。CIAO で作成し公開されている擬ポテンシャルのデータファイルには、自由な原子におけるコア電子の電荷密度の情報が含まれています。このデータを読み込み (8.46) を評価します。

(B) 陽電子波動関数  $\psi_+$  は次式で与えられます (原子単位)。

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta - \int d\vec{r} \frac{\rho_e(\vec{r}) - \rho_n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_c(\rho(\vec{r}')) \right] \psi_+(\vec{r}) = \varepsilon \psi_+(\vec{r}) \quad (8.47)$$

ここで、 $\mu_c$  は、電子・陽電子相関に由来するポテンシャルエネルギーであり、 $\rho_n$  は、原子核の点電荷を表します。いま、陽電子は固体中に 1 個しかないと仮定するので、最も安定な固有状態のみを求めればよいことになります。したがって、陽電子の固有状態はブリルアンゾーン中の  $\Gamma$  点に属します。この波動関数を平面波によって展開します。

$$\psi_+ = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (8.48)$$

ここで、逆格子周期ベクトル  $\vec{G}$  の和を有限に抑えるため、平面波の運動エネルギーの上限を設定します。

(C) 陽電子密度を求めます。

$$\rho_p(\vec{r}) = |\psi_+|^2 \quad (8.49)$$

(D) 電子及び陽電子の電荷密度を用いて、下記の式を評価し、陽電子寿命を計算します。

$$\frac{1}{\tau} = \pi r_e^2 c \int dr \rho_e(r) \rho_p(r) \Gamma(\rho_e) \quad (8.50)$$

ここで、 $r_e$  は、電子の古典半径、 $c$  は光速を表します。 $\Gamma$  は、増大因子であり、電子・陽電子間の相関に由来するものです。PHASE では、上式の評価において、下記の近似を用いています。

$$\rho_e \Gamma(\rho_e) \cong \rho_v \Gamma(\rho_v) + \rho_c \Gamma(\rho_c) \quad (8.51)$$

この近似が成り立つためには、価電子とコア電子の分布の重なりが小さいことが条件となります。

本計算では、電子・陽電子間の相関に対して、局所密度近似を用いています。すなわち、相関ポテンシャルと増大因子は、均一な電子ガス中に陽電子が 1 個ある場合に計算された結果をもとに、電子密度の関数として与えられます。増大因子に関しては、次式が提案されています [Puska95]。

$$\Gamma = 1 + 1.23r_s + 0.9889r_s^{3/2} - 1.482r_s^2 + 0.3956r_s^{5/2} + r_s^3/6 \quad (8.52)$$

ここで、 $\frac{4\pi}{3}r_s^3 = 1/\rho_e$  です。また、ギャップのある系、すなわち誘電体においては、金属よりも電子のスクリーニング効果が小さいため、次の補正を行う事を推奨します [Puska91], [Nakamoto08]。

$$\Gamma = 1 + 1.23r_s + 0.9889r_s^{3/2} - 1.482r_s^2 + 0.3956r_s^{5/2} + (1 - 1/\varepsilon_{\text{ele}}) r_s^3/6 \quad (8.53)$$

ここで、 $\varepsilon_{\text{ele}}$  は電子系誘電率です。その値が実験により測定されていない場合には、UVSOR により、密度汎関数理論に基づいて評価することができます。計算手法の詳細については、[Nakamoto08] を参照ください。

### 8.13.2 入力パラメータ

Si 結晶中における陽電子寿命の計算を例とします。計算例題は、 samples/positron/Si です。

Si 結晶中における陽電寿命計算の入力パラメータファイルにおいて、陽電子計算に関する部分のみを説明します。

Control タグで陽電子寿命計算を有効に設定

```
Control{
  positron = BULK
}
```

Control タグ中に positron=BULK と宣言すると、通常の電子状態計算 (バンド計算) を行った後に、陽電子寿命計算を行います。

accuracy タグで陽電子寿命計算のオプションを指定

```
accuracy{
  cutoff_pwf = 50.00 rydberg
  positron_convergence{
    num_extra_bands = 8
    delta_eigenvalue = 1.d-8 rydberg
    succession = 6
    num_max_iteration = 32000
    dtim = 0.01
    epsilon_ele = 12
  }
}
```

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| cutoff_pwf = 50.00 rydberg       | これは、陽電子の波動関数を展開する際の [ (8.48) 参照] カットオフエネルギーです。  |
| positron_convergence { }         | このタグの中で、陽電子波動関数を反復計算によって求める、すなわち (8.47) を解く、際に、どのように収束解を得ようとするのか、その指定を行います。   |
| num_extra_bands = 8              | 陽電子の固有状態は、基底状態 1 個のみを計算すれば充分です。しかし、反復計算で収束解を得るには、それ以外に、基底状態よりもエネルギーの高い状態の波動関数も計算する必要があり、その個数を指定します。なお、求める波動関数は全てブリルアンゾーン中の $\Gamma$ 点に属します。 |
| delta_eigenvalue = 1.d-8 rydberg | 5. の説明参照  |
| succession = 6                   | 反復計算において、前回と今回の物理量 (7. 参照) が 4. で与えられた範囲内で一致し、5. で指定された回数だけ連続して、この条件を満たせば、計算は収束したとみなします。  |
| num_max_iteration = 32000        | 計算は、この数繰り返すと、収束していなくても終了します。  |

次のページに続く



表 8.37 – 前のページからの続き

|                  |   |
|------------------|---|
| dtim = 0.01      | 繰り返し計算において、次の波動関数をどれだけ大きく変化させるかの尺度であり、dtim が大きいほど収束が早くなります。しかし、あまり大きいと収束解が得られなくなり、この値が小さいほど、安定に収束解が得られますが、小さくするほど収束が遅くなります。したがって、この値は計算する系により、ユーザーが最適な値を探すことを推奨します。 |
| epsilon_ele = 12 | epsilon_ele は、ギャップのある系に対して、LDA の電子系誘電率補正を行う際に用いる tag です。= の後には、誘電率 (Si の場合 12) を用います。もし、誘電率の補正を行わないのであれば (たとえば、金属の計算を行う場合) 8. の行は削除します。                             |

### 8.13.3 計算結果の出力

陽電子寿命予測計算を行うと、output000 ファイルと 3 個の cube file が出力されます。

ログ出力ファイル output000

このファイルの最初の部分は、Si の電子バンドの計算に関するものです。電子のバンド計算が終わり、電子の電荷密度が得られた後、陽電子の計算が行われます。

出力における “--- initial positron energy eigen values ---” からが陽電子計算に関するものです。繰り返し計算により、陽電子の波動関数が決定されます。下記の出力は、繰り返し計算のはじめにおいて、固有値が、14.6379(eV)であることを示しています。extra bands はそれよりもエネルギーの高い固有値 (14.9628460558-15.0292289699) を表します。繰り返し計算の 2 回目では、固有値が、0.0021898139(eV) となっています。

```
--- initial positron energy eigen values ---
=== positron eigen values ===
  14.6378982055
-- extra_bands --
  14.9628460558    14.6842242625    14.9879179620    15.2755174303
  14.8070539395    14.6061318397    14.8086346971    15.0292289699
=== positron eigen values ===
  0.0021898139
-- extra_bands --
  0.0892687578    0.1056325893    0.2037689630    0.2140559068
  0.3115605599    0.3359746459    0.3540270556    0.4738130045
```

ファイルの下の方には、次のような出力があります。

```
*****
positron lifetime(ps)  220.184723312044
core rate   3.79328791767622    %
```

これは、陽電子の固有値を求める計算が収束し、陽電子の寿命が 220ps と計算されたことを示しています。core rate は、全消滅速度に対するコア電子の消滅速度の割合を示します。

Cube ファイル



計算が終了すると、電子の電荷分布、陽電子の電荷分布、電子・陽電子ペアの分布が、ファイル electron.cube、positron.cube、ep\_pair.cube に出力されます。これらのファイルは Gaussian cube 形式であり、可視化できます。図 5 - 22 に Si 結晶における計算結果を示します。価電子は主として、結合領域に存在し、陽電子は、隙間領域に存在することが分かります。陽電子の波動関数が広がり運動エネルギーが低下した方がエネルギー的に有利であることから、一般に陽電子は隙間領域に存在する傾向があります。電子・陽電子対分布を 図 8.25 (c) に示します。この分布が高いところで、陽電子が大きな確率で消滅することになります。

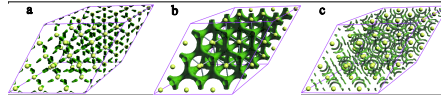


図 8.25: Si 結晶中の価電子分布 (a)、陽電子分布 (b)、電子・陽電子対分布 (c)

### 8.13.4 使用上の注意

陽電子寿命の計算における注意点です。

- 擬ポテンシャルの選択

元素によっては、セミアコ状態を持つものがあります。ここで、セミアコ状態とは、コア電子の内、軌道が空間的に広がり、コア電子の分布と価電子の分布との重なりが無視できない場合のことです。この場合、セミアコ電子を価電子として取り扱い、擬ポテンシャルを作成することが望まれます。公開されている擬ポテンシャルには、元素によっては、このようにして作成されたものがあり、その際はこれを利用することを推奨します。もし、そのような擬ポテンシャルが作成されていなければ、CIAO を用いて作成することもできます。

- カットオフエネルギーの選択

Si 結晶のバンド計算において、電子波動関数、電荷密度、陽電子波動関数に対するカットオフエネルギーを以下のように指定します。

```
accuracy{
  cutoff_wf = 50.00 rydberg ! cke_wf
  cutoff_cd = 200.00 rydberg ! cke_cd
  cutoff_pwf = 50.00 rydberg
}
```

これらの値を変化させて、計算された寿命が十分収束していることを確かめる必要があります。

- 出力

陽電子の波動関数は、電子の波動関数と同様、繰り返し計算によって求められます。各繰り返しにおいて output000 ファイルには、次のような出力があります（ここでは、繰り返しの最後における出力を表示しています）。

```
=== positron eigen values ===
-0.5674635596
-- extra_bands --
-0.0490686179    -0.0460091253    -0.0446118499    -0.0275856742
-0.0102856694    0.0069403602     0.0274419414     0.2284487012
lifetime:      220.180365487100    220.179503204077
```

ここで、計算終了近くで、陽電子の固有値 (positron eigen value) が十分収束していることを確かめます。サンプルでの出力 (output000) では、

```
-0.5674635596
-0.5674635638
```

などとなっており、十分収束していることが分かります。また、上記の出力で 220.180365487100, 220.179503204077 といった数値がありますが、これは、繰り返し計算において、前回計算された、寿命と今回計算された寿命を示しており、繰り返し計算により、寿命の値が収束に近づいている事を示唆しています。

通常の電子のバンド計算が十分収束しており、かつ使用上の注意の事項を確認できれば、計算は十分考慮されたものであると考えてよいでしょう。

## 8.14 ワニエ関数

### 8.14.1 機能の概要

電子状態は結晶全体に広がったブロッホ波と呼ばれる波として表されます。ブロッホ波を  $k$  空間に関してフーリエ変換することにより得られる局在した関数をワニエ関数と呼びます。ワニエ関数の中心位置は電子分布の平均位置を表すため、その和から結晶の分極を容易に知ることができます。また、ワニエ関数の 2 乗は電子の分布を表すため、化学結合に関する知見が得られます。一般にワニエ関数は一意に定まりません。ワニエ関数の広がり最小になるように変換することにより得られる、一意に定まる関数を最大局在ワニエ関数といいます。

最大局在ワニエ関数はワニエ関数の広がりを表す汎関数 (広がり汎関数) を最小にするようにブロッホ波をユニタリー変換して求めます。広がり汎関数はユニタリー変換行列の関数で、広がり汎関数をユニタリー変換行列に関して微分して得られる行列はワニエ関数の広がりを狭めるユニタリー変換の方向になっています。この方向にわずかにユニタリー変換していくことで、ワニエ関数の広がりを最小にすることができます。

### 8.14.2 計算例 : Si の最大局在ワニエ関数

最大局在ワニエ関数を計算するには、Postprocessing で Wannier 関数を計算することを指定します。

```
Postprocessing{
  wannier{
    sw_wannier = ON
    eps_grad = 1.d-3
    dt = 1.d-4
    max_iteration = 1000
    filetype = cube
  }
}
```

汎関数の勾配の大きさが `eps_grad` 以下になったら計算は終了します。dt は最急降下法の仮想的な時間刻みです。繰り返しが `max_iteration` を超えたら計算は停止します。ワニエ関数の出力ファイルは Gaussian cube 形式に指定します。ワニエ関数のファイルの拡張子が cube になるように、以下のように `file_names.data` にファイルポインタ `F_WANNIER` を記述します。

```
&fnames
F_INP = './nfinput.data'
F_POT(1) = './Si_ldapw91_nc_01.pp'
F_WANNIER = './nfwannier.cube'
/
```

この機能は  $\Gamma$  点のみの計算でしか使用できません。

```
ksampling{
  method = gamma
}
```

また、並列計算には対応していません。並列計算で収束した結果を得ている場合は、非並列の継続処理としてワニエ関数の計算をしてください。

Si のワニエ関数の計算例題は、samples/wannier/Si8 です。計算を実行すると、ワニエ関数の出力として、nfwannier.00001.cube といったファイルが 16 個出力されます。それらの一つを可視化した結果を図 8.26 に示します。最大ワニエ関数は Si-Si 結合間に局在していることがわかります。これは、Si 結晶の結合が共有結合であることを示しています。

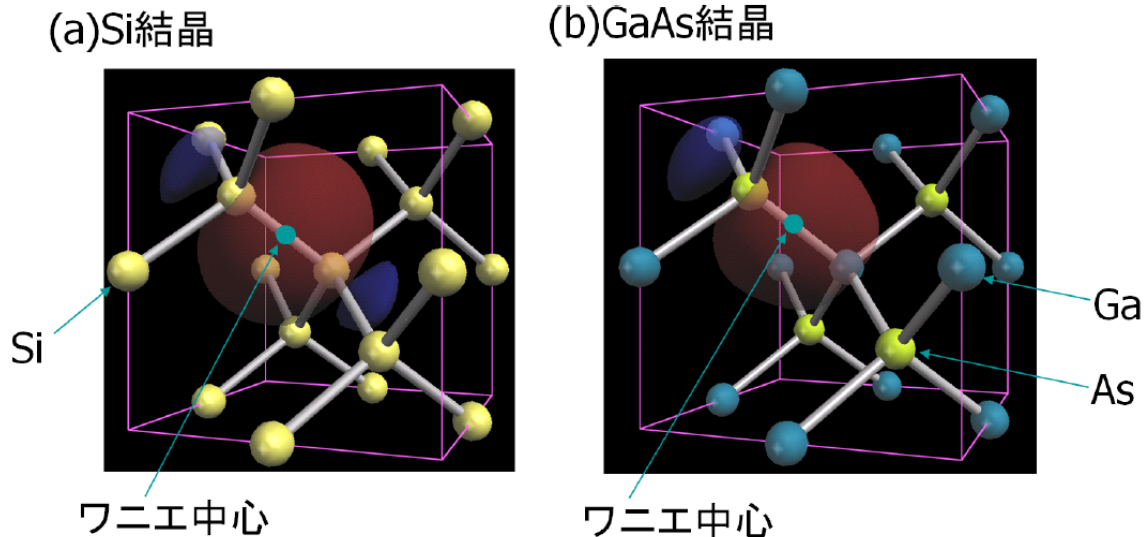


図 8.26: Si 結晶 (a) と GaAs 結晶 (b) の最大局在ワニエ関数

期待しない局所極小に収束してしまうことがありますが、sw\_random\_wannier を ON にしてランダムな状態から計算を始めることでこの問題が解決できることがあります。

```
Postprocessing{
  wannier{
    ...
    sw_randomize = ON
    ...
  }
}
```

また、収束が不十分な状態で計算が終了しているようでしたら、sw\_continue を ON にして計算を継続してください。

```
Postprocessing{
  wannier{
    ...
    sw_continue = ON
    ...
  }
}
```

### 8.14.3 Wannier90 を用いたワニエ関数解析

#### 機能の概要

Wannier90 プログラム (<http://www.wannier.org/>) と連携することによってワニエ関数を出力することも可能です。Wannier90 プログラムと連携することによって、PHASE に組み込まれたワニエ関数解析機能では実施することのできない、以下の計算を行うことが可能です。

- 点だけでなく、一般の  $k$  点サンプリングでワニエ関数を出力することが可能
- ワニエ補間により、バンド構造を得ることが可能
- ワニエ補間により、フェルミ面や逆空間における等エネルギー面の描画が可能

ここでは、PHASE を Wannier90 と連携させて上記のような計算を行う方法を説明します。本機能を利用する場合は、上述のウェブサイトから Wannier90 プログラムを入手し、コンパイル作業を行っておいてください。

#### 計算方法

Wannier90 と連携して解析を行うには、以下のような処理を行います。Wannier90 の入力ファイル作成方法は、Wannier90 のユーザーマニュアルを参照してください。

1. Wannier90 の入力データを作成します。ファイル名は *seedname.win* とします。*seedname* は任意の文字列で、系の名前などを指定します。
2. Wannier90 を、以下のように “プリプロセスモード” で実行します。

```
% wannier90.x -pp seedname
```

この作業によって、Wannier90 が必要とするデータの情報を記録したファイルが作成されます。このファイルの情報をもとに PHASE の入力ファイルを作成します。

3. PHASE の入力パラメータファイルを作成します。格子定数や  $k$  点サンプリングを Wannier90 の入力に合わせて編集します。その具体例は例題において紹介します。さらに、**postprocessing** ブロックに以下を追記します。

```
postprocessing{
  wannier{
    seedname = "seedname"
    sw_wannier90 = on
    nb_wan90 = wannier90 で利用するバンド数
  }
}
```

変数 `seedname` に上述の `seedname` を二重引用符で指定します。`sw_wannier90` を `on` とすることによって Wannier90 が必要とするファイルを出力することができます。`nb_wan90` には、Wannier90 で利用するバンド数を指定します。PHASE のバンド数以下の数値にする必要があります。

4. PHASE を通常通り実行します。その結果、Wannier90 が必要とする行列要素データや固有値データの記録されたファイルが得られます。ただし、Wannier90 が利用するデータの出力は非並列計算で行う必要があるため、並列計算をしたい場合はひとまず `sw_wannier90` を `off` として計算を収束させたあとに `sw_wannier90` を `on` とし、非並列の継続計算で Wannier90 用の出力を行います。
5. Wannier90 を実行します。

```
% wannier90.x seedname
```

その結果、Wannier90 のログ出力やワニエ関数データのほか、Wannier 基底のタイトバインディングハミルトニアンデータなどが得られます。`seedname.win` の設定によっては、そのほかバンド構造やフェルミ面を構築するために必要なデータ、1 次元伝導解析の結果なども得られます。

## ワニエ補間

`wan_interp` プログラムは、ワニエ補間を行ってバンド構造やフェルミ面の計算を行うプログラムです。そのソースコードは、`src_wan_interp` 以下にあります。コンパイルするにはこのディレクトリーへ移り、コンパイル用のシェルスクリプト、`make.sh` 中の Fortran90 コンパイラーと LAPACK ライブラリーの設定を行ったあと `make.sh` を実行してください。なお、ワニエ補間によるバンド構造やフェルミ面の計算は、Wannier90 本体によって実施することも可能です。その方法は、Wannier90 のユーザーマニュアルを参照してください。Wannier90 によって行う場合は、`band.pl` によるバンド構造図の作成や PHASE-Viewer によるフェルミ面の描画などは行えません。

`wan_interp` プログラムは、以下のファイルが必要とします。

- `seedname_hr.dat` ファイル：Wannier90 プログラムによって出力される、ワニエ基底のタイトバインディングハミルトニアンデータです。
- `seedname.nnkp` ファイル：Wannier90 が必要とするデータを作成するために必要な情報が記録されたファイルです。Wannier90 を “プリプロセスモード” で実行すると得られるファイルです。
- `kpoint.data` ファイル：計算したい  $k$  点の情報が記録されたファイル。データフォーマットは、PHASE の標準の `kpoint.data` ファイルのフォーマットです。その作成方法は、バンド構造図の場合はバンド計算の項を、フェルミ面の場合は PHASE-Viewer ユーザーマニュアルの逆空間ビューアーの項を参照してください。
- `nfefermi.data` ファイル：フェルミエネルギーの値が記録されたファイルです。PHASE から出力されますので、`wan_interp` プログラムを実行するディレクトリーにコピーしておいてください。
- `fs.data` ファイル (フェルミ面の場合)：PHASE-Viewer がフェルミ面を描画する際に利用する補助データが記録されたファイルです。PHASE-Viewer の手続きによってフェルミ面用の  $k$  点データファイルを作成した場合自動的に作成されます。

以上のファイルを揃えたら、つぎの要領で実行します。

```
% wan_interp seedname
```

## 計算例題

具体例として、GaAs 結晶のケースを説明します。この例題の入力ファイルは、samples/wan90/GaAs 以下にあります。

- ワニエ関数の出力

まず、Wannier90 を以下のように実行します。

```
% wannier90.x -pp gaa
```

この操作によって、必要な情報が gaas.nnkp というファイルに出力されます。このファイルの記述をもとに PHASE の入力ファイルを作成します。

まず、gaas.nnkp ファイルには次のような書式で単位胞の情報が Å 単位で記述されます。

```
begin real_lattice
0.0000000 2.8265001 2.8265001
2.8265001 0.0000000 2.8265001
2.8265001 2.8265001 0.0000000
end real_lattice
```

この指定に従い、PHASE の入力パラメーターファイルの単位胞の指定は以下のようになっています。

```
structure{
  unit_cell{
    #units angstrom
    a=5.653, b=5.653, c=5.653
    alpha=90, beta=90, gamma=90
  }
  symmetry{
    tspace{
      lattice_system = facecentered
    }
  }
}
```

この例では、ブラベー格子を利用して単位胞の指定を行っています。GaAs は面心立方格子なので、**lattice\_system** パラメーターに **facecentered** が指定されています。

また、gaas.nnkp においては **k** 点サンプリングの方法が次のように指定されています。

```
begin kpoints
64
0.00000000 0.00000000 0.00000000
0.00000000 0.00000000 0.25000000
0.00000000 0.00000000 0.50000000
0.00000000 0.00000000 0.75000000
0.00000000 0.25000000 0.00000000
0.00000000 0.25000000 0.25000000
0.00000000 0.25000000 0.50000000
...
...
end kpoints
```

この通りに指定するため、PHASE の入力ファイルにおいては以下のように **k** 点サンプリングを“直接指定モード”を利用して指定しています。

```

accuracy{
  ksampling{
    method = directin
    kpoints{
      #tag kx ky kz denom weight
      0 0 0 4 1
      0 0 1 4 1
      0 0 2 4 1
      0 0 3 4 1
      0 1 0 4 1
      0 1 1 4 1
      0 1 2 4 1
      ...
      ...
    }
  }
}

```

“ method=directin ”によってサンプルする  $k$  点を直接指定することが可能です。kpoints テーブルにおいて、**kx, ky, kz, denom, weight** によって  $k$  点を指定します。 $k$  点の座標は  $(kx/denom, ky/denom, kz/denom)$ 、その重みが weight です。

Postprocessing ブロックでは、Wannier90 用の出力を行う設定が施されています。

```

postprocessing{
  wannier{
    seedname = "gaas"
    sw_wannier90 = ON
    nb_wan90 = 8
  }
}

```

Wannier90 用の出力は非並列計算で行う必要があるため、並列計算をしたい場合はひとまず sw\_wannier90 を off とし計算を収束させたあとに sw\_wannier90 を on とし、継続計算で非並列の計算を行い、Wannier90 用の出力を行います。

PHASE を実行し、Wannier90 用のデータが得られたら、Wannier90 を -pp をつけずに行います。

```
% wannier90.x gaas
```

Wannier90 による計算が終了すると、gaas\_00001.xsf, gaas\_00002.xsf,...などのファイルが作成されますが、これは XCrysDen プログラム (<http://www.xcrysden.org/>) を利用して可視化することのできるワニエ関数データです。XCrysDen プログラムを利用すればワニエ関数を可視化することができますが、PHASE-Viewer によって可視化を行う場合は Gaussian cube 形式に変換する必要があります。この作業は、PHASE パッケージに含まれる conv.py という Python スクリプトを利用することによって実現することができます。図 8.27 に、本例題によって得られるワニエ関数を XCrysDen で可視化した図を示します。

- ワニエ補間

Wannier90 には、計算したワニエ関数を基底にタイトバインディングハミルトニアンを構築する機能が備わっており、この機能を利用することによって通常の方法よりも少ない計算量でバンド構造やフェルミ面、等エネルギー面などの描画などを行うことが可能です。この作業は、wan\_interp プログラムを利用していきます。この例では、GaAs の伝導体下端付近の等エネルギー面を描画する方法を紹介します。

等エネルギー面の描画に必要なデータを計算するためには、PHASE-Viewer の“ 逆空間ビューアー ”を利用します。その方法は PHASE-Viewer ユーザーマニュアルを参照してください。“ 逆空間ビューアー ”によ



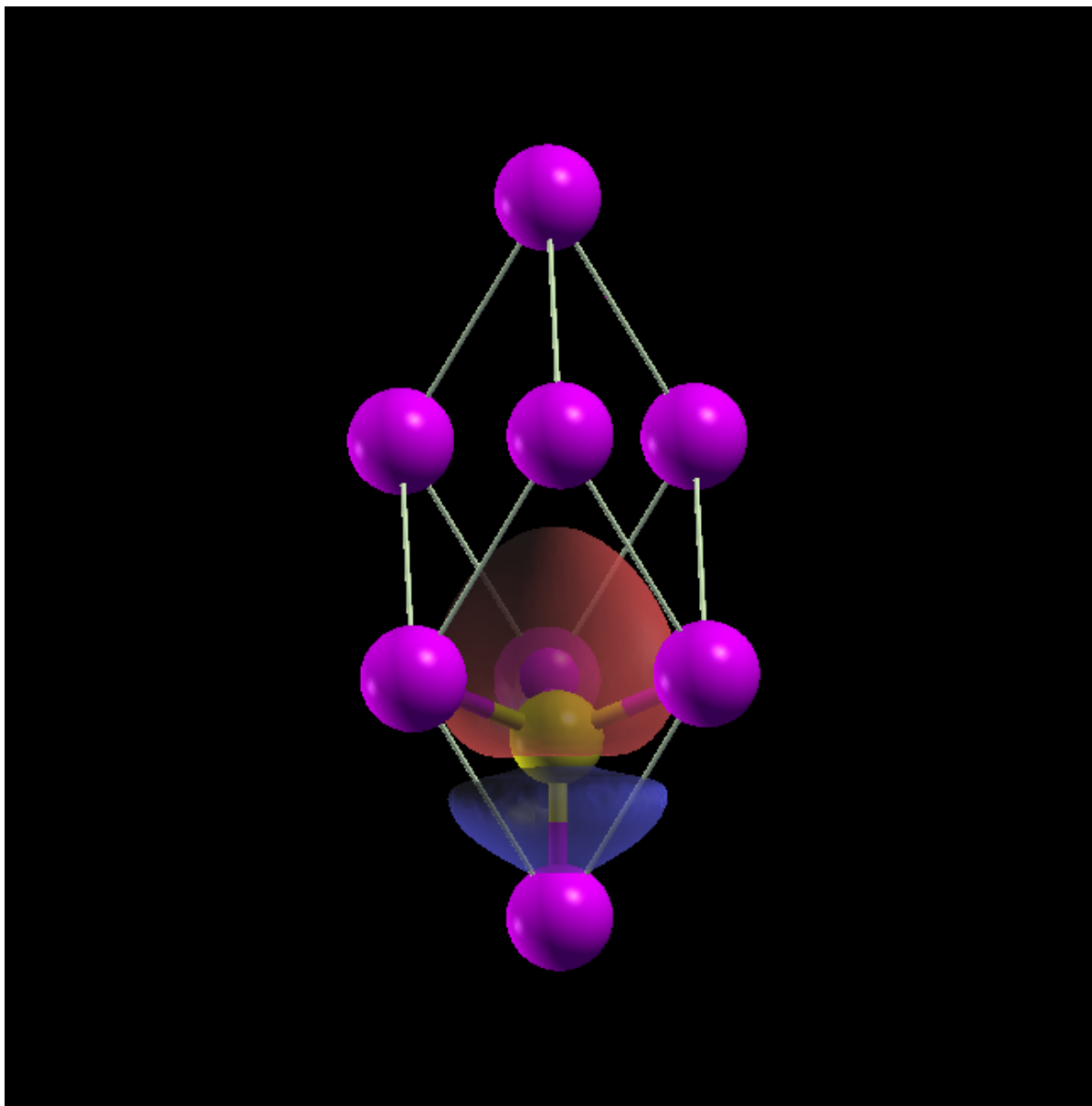


図 8.27: GaAs のワニエ関数



て kpoint.data ファイルが作成されるので、このファイルと、ワニエ関数計算によって得られた gaas.nnkp ファイル、gaas\_hr.dat ファイルのほか、PHASE によって得られた nfefermi.data ファイルを一つのディレクトリーにまとめ、そのディレクトリーにおいて wan\_interp プログラムを実行します。

```
% wan_interp gaas
```

すると、ワニエ補間によって kpoint.data ファイルに記録された  $k$  点の固有値データが計算され、nfeenergy.data というファイルに記録されます。得られたファイルを、“逆空間ビューアー”によって kpoint.data ファイルを作成したディレクトリーにコピーします。以上の作業で等エネルギー面を描画するための準備は完了です。得られた伝導体下端付近の等エネルギー面を PHASE-Viewer で可視化した図 図 8.28 に示します。

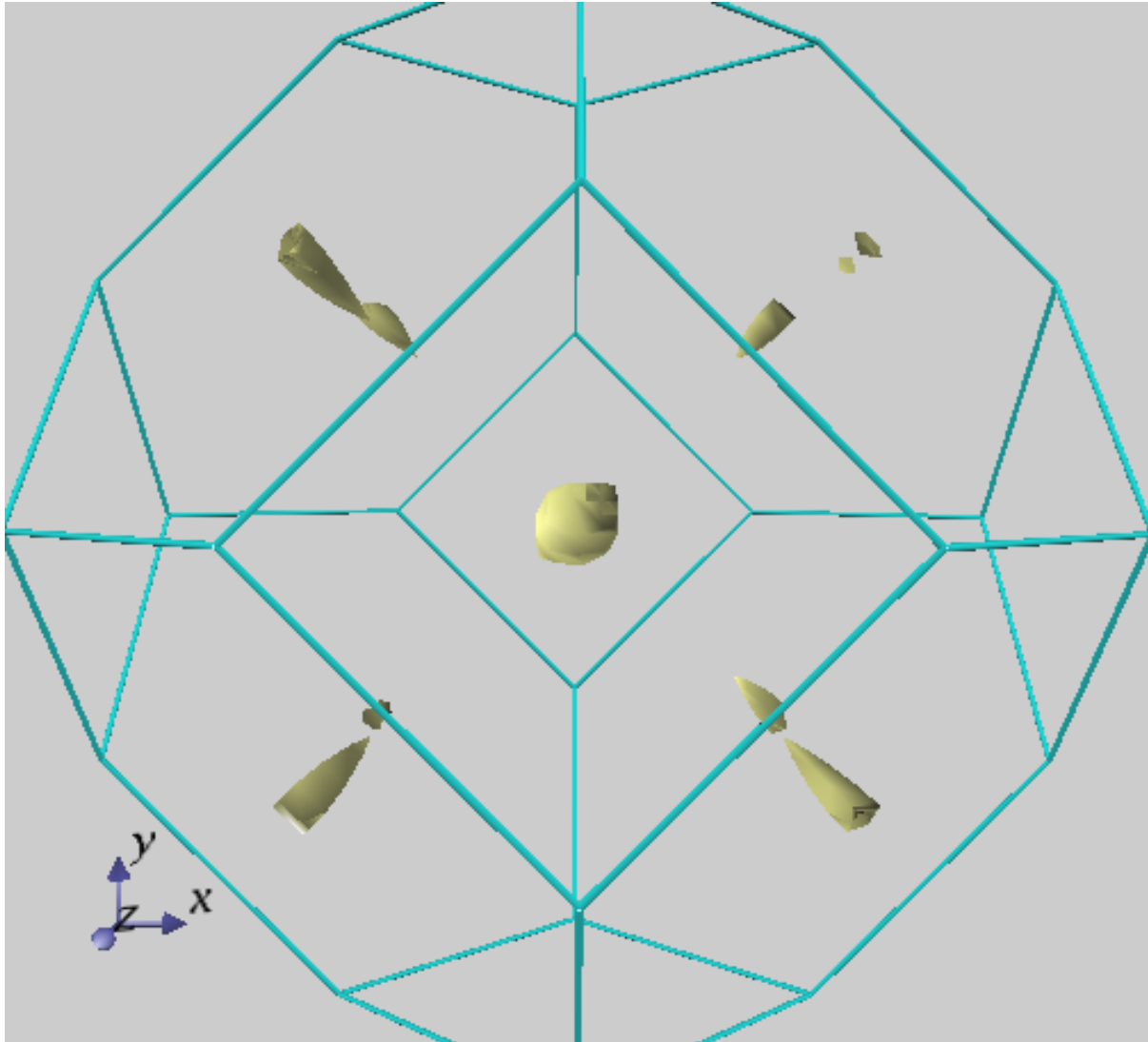


図 8.28: GaAs 結晶の伝導体下端の等エネルギー面

#### 8.14.4 使用上の注意

- ワニエ関数出力は、非並列計算で行う必要があります。並列計算を行う場合はひとまず `sw_wannier90` を `off` として計算を収束させたあとに `sw_wannier90` を `on` とし、非並列の継続計算で Wannier90 用の出力を行ってください。
- 本機能で利用できる擬ポテンシャルは、ノルム保存型のみです。

### 8.15 BoltzTraP を利用した解析 (バージョン 2019.01 以降)

BoltzTraP [Madsen06], [Madsen18] とは、Boltzman 理論を利用し、バンド構造から輸送係数などを計算するプログラムです。必要な情報は結晶の対称性とバンドエネルギーです。BoltzTraP を利用すると、温度および化学ポテンシャルの関数として以下のような量を求めることができます。

- ゼーベック係数
- 伝導度 (緩和時間で割った値が出力される)
- ホール係数
- 熱伝導率 (電子からの寄与分のみ; 緩和時間で割った値が出力される)
- 電子比熱
- 磁化率

ここでは、PHASE/0 が計算するバンド構造から BoltzTraP を利用する方法を説明します。BoltzTraP にはその使い方が大きく異なるバージョン 1. とバージョン 2. がありますが、PHASE/0 はどちらのバージョンにも対応しています。

#### 8.15.1 入力ファイル

BoltzTraP が必要とするファイルを出力するには、入力パラメーターファイルの Postprocessing ブロックにおいて `boltztrap` ブロックを作成し、設定を施します。

```
Postprocessing{
  boltztrap{
    sw_boltztrap = on
    version = 2
    prefix = CoSb3
    header = "CoSb3 calculated by PHASE/0"
  }
}
```

`boltztrap` で定義できるタグは下記の通り。

| タグ名          | 説明  |
|--------------|---|
| sw_boltztrap | Boltz TraP で利用できるデータファイルを出力するかどうかを指定するスイッチ。<br>on とするとデータファイルを出力する。 |
| version      | BoltzTraP のバージョンを指定する整数。1 もしくは 2 を指定する。デフォルト値は 1.                   |
| prefix       | BoltzTraP 用データファイルの接頭辞を指定する文字列。デフォルト値は実行ディレクトリー名。                   |
| header       | BoltzTraP 用データファイルのヘッダーを指定する文字列。デフォルト値は prefix と同じ値。                |

### 8.15.2 PHASE/0 の実行

PHASE/0 の実行は通常通り行います。計算機能の制限などは特にありません。構造最適化、格子最適化が収束すると BoltzTraP で必要なデータファイルが出力されます。SCF 計算でも固定電荷計算でも BoltzTraP による計算は可能ですが、BoltzTraP の解析は  $k$  点数に対する収束性が悪い場合があり、 $k$  点数を変えながら収束を確かめる、という手続きを踏む必要があります。そのため、固定電荷計算を活用することを推奨します。

### 8.15.3 BoltzTraP の実行

ここでは、BoltzTraP による解析を実施する方法を簡単に説明します。詳細は BoltzTraP のマニュアル、チュートリアルをご覧ください。なお、ここでの説明は BoltzTraP のインストールは終了していることを前提としています。

#### バージョン 1.

バージョン 1. を実行するために必要なファイルは *prefix.intrans*, *prefix.struct*, *prefix.energy* の 3 つです。この 3 つのファイルはいずれも PHASE/0 から出力されますが、*prefix.intrans* ファイルは BoltzTraP の動作を制御する“入力ファイル”なので実行したい解析に応じてユーザーが編集する必要があります。*prefix.intrans* の内容は、典型的には下記のようになっています。なお、行頭の数値は説明用なので、実際には記述しないでください。

```

1: GENE # Format of DOS
2: 0 0 0 0.0 # iskip idebug setgap shiftgap
3: 0.17267 0.0005 0.4 58 # Fermilevel (Ry), energygrid, ...
4: CALC # CALC (calculate expansion coeff), NOCALC
5: 5 # lpfac, number of latt-points per k-point
6: BOLTZ # run mode (only BOLTZ is supported)
7: .15 # (efcut) energy range of chemical potential
8: 800. 50. # Tmax, temperature grid
9: -1. # energyrange of bands
10: TETRA
11: 0 0 0 0 0 # For scattering model undocumented
12: 2 # number of
13: 1E20 -1E20 # fixed doping levels in cm-3

```

この入力の#以降はコメントとなっています。また、ファイルは固定形式なので、記述された数値や文字列を削除してしまうとエラーになります。

重要と思われる（変更する機会が比較的多い）設定値について説明します。2 行目後半 2 つの数値は、バンドギャップのシフトを行うかどうかを指定します。3 つめの数値に 1 を指定するとバンドギャップの補正が行われます。4 つめの数値にシフト量を Rydberg 単位で指定します。7 行目は、考慮する化学ポテンシャルの幅を Rydberg 単位で指定します。8 行目は、考慮する温度を指定します。まず最高温度を指定し、次いで温度の刻み幅を指定します。0K から最高温度まで、温度の刻み幅で分割した温度について計算がなされます。12 行目、13 行目では考慮するドーピングレベルを指定します。まず 12 行目でドーピングレベルの数を指定し、さらに 13 行目でドーピング濃度を  $\text{cm}^{-3}$  単位でドーピングレベル数分指定します。なお、ドーピングを考慮するといっても特別な計算が別途行われるわけではありません。ドーピングレベルに応じた化学ポテンシャルによってデータを並べ替え、結果を出力してくれるという計算機能です。

`prefix.intrans` ファイルを望みのものに変更したら、以下の要領で BoltzTraP を実行します。`PATH_TO_BOLTZTRAP` は BoltzTraP をインストールしたディレクトリーに読み替えてください。

```
%PATH_TO_BOLTZTRAP/src/x_trans BoltzTraP
(スピン軌道を考慮していない場合)
%PATH_TO_BOLTZTRAP/src/x_trans BoltzTraP -so
(スピン軌道を考慮している場合)
```

なお、BoltzTraP の計算結果は  $k$  点数をある程度多くしないと収束しません。結果が収束しているかどうか、 $k$  点数を変えた計算を行い確認することが推奨されます。BoltzTraP のマニュアルによると、目安として  $\frac{16 \times 10^6}{V}$  ( $V$  は単位胞の体積) 程度の  $k$  点を取ることが推奨されています。

BoltzTraP による計算が終了すると、下記のようないろいろなファイルが結果として出力されます。

| ファイル名   | 説明   |
|---|--|
| <code>prefix.outtrace</code>  | ログファイル   |
| <code>prefix.trace</code>   | 各種テンソルの <code>trace</code> が出力される                                |
| <code>prefix.condtens</code>  | 伝導テンソルの全要素が出力される   |
| <code>prefix.halltens</code>  | ホール係数テンソルの全要素が出力される  |
| <code>prefix.trace_fixdoping,</code><br><code>prefix.condtens_fixdoping,</code><br><code>prefix.halltens_fixdoping</code> | ドーピングを考慮している場合に、 <code>prefix.xx</code> の内容を濃度に合わせて加工したデータが出力される |

これらのファイルの形式については、BoltzTraP のマニュアルを参照してください。

## バージョン 2.

BoltzTraP バージョン 2 は Python のモジュール群であり、Python スクリプトの中で利用できるように設計されていますが、`btp2` というフロントエンドとなるコマンドも用意されています。`btp2` コマンドに様々な副コマンドやオプションを渡すことによって BoltzTraP バージョン 2. による計算を行うことができます。ここでは、このコマンドの使い方について説明します。

`btp2` を実行するために必要なファイルは `prefix.energy` と `prefix.structure` ファイルです。これらのファイルが置かれたディレクトリーを `prefix` とすると、`prefix` の親ディレクトリーにおいて以下の要領で“フーリエ補間”を行います。

```
% btp2 interpolate -m 5 prefix
```

interpolate は “ フーリエ補間を行う ” ことを btp2 に伝える副コマンド、-m 5 は k 点 1 点あたり 5 点の補間を行う、というオプションです。これによって interpolation.bt2 というファイルが作成されます。この補間の結果が記録されたファイルを入力として様々な解析が行えるようになっています。たとえば、ある温度範囲で輸送係数の計算を行いたい場合以下のようなコマンドを利用します。

```
% btp2 integrate interpolation.bt2 300:500:1
```

integrate は “ 輸送係数の計算を行う ” ことを btp2 に伝える副コマンドです。そのあとに作成した補間の結果ファイル interpolation.bt2 を渡し、さらに温度範囲を最低温度:最高温度:温度の刻み幅という形式指定しています。得られるファイルなどについては、BoltzTraP のバージョン 1. と違いはありません。

#### 8.15.4 計算例

体心立方 CoSb<sub>3</sub> 結晶のゼーベック係数の計算例を紹介します。CoSb<sub>3</sub> の原子配置は [図 8.29](#) に示すとおり。

なお、この例題の入力ファイルは samples/BoltzTraP/CoSb3 以下に置かれています。

まず SCF ディレクトリーにある入力ファイルを用いて通常の SCF 計算を行います。この SCF 計算においては k 点サンプリングは  $4 \times 4 \times 4$  の Monkhorst-Pack メッシュを採用しています。つづいて、fc\_5x5x5, fc\_10x10x10, fc\_20x20x20, fc\_30x30x30 ディレクトリーにおいて k 点メッシュを変更した固定電荷の計算を行います。固定電荷計算の入力ファイルには、以下のように BoltTraP が読み込める形式の固有値データなどが出力されるような設定が施されています。

```
postprocessing{
  boltztrap{
    sw_boltztrap = on
    version = 1
    header = "CoSb3 ksamp 10x10x10 bands 96"
  }
}
```

ekcal もしくは phase による固定電荷計算を行うと、以下の 3 つのファイルが得られるはずです ( fc\_5x5x5 ディレクトリーの場合 )

```
fc_5x5x5.energy fc_5x5x5.struct, fc_5x5x5.intrans
```

\*.energy, \*.struct ファイルは固有エネルギーと座標データが記録されているファイルですが、通常編集する必要はありません。\*.intrans は BoltTraP の入力ファイルなので目的によっては編集する必要があるかもしれませんが、編集せずとも BoltzTraP による基本的な計算は行うことができます。

BoltzTraP は以下の要領で実行できます (BoltzTraP の実行ファイルである x\_trans にパスが通っていると仮定)。

```
$ x_trans BoltzTraP
```

これによって、ディレクトリー名を接頭辞としてもつ多くのファイルが出力されます。ゼーベック係数などの輸送係数の計算結果が出力されるのが \*.trace ファイルです。たとえば、fc\_5x5x5 の場合その内容は下記のようになります。

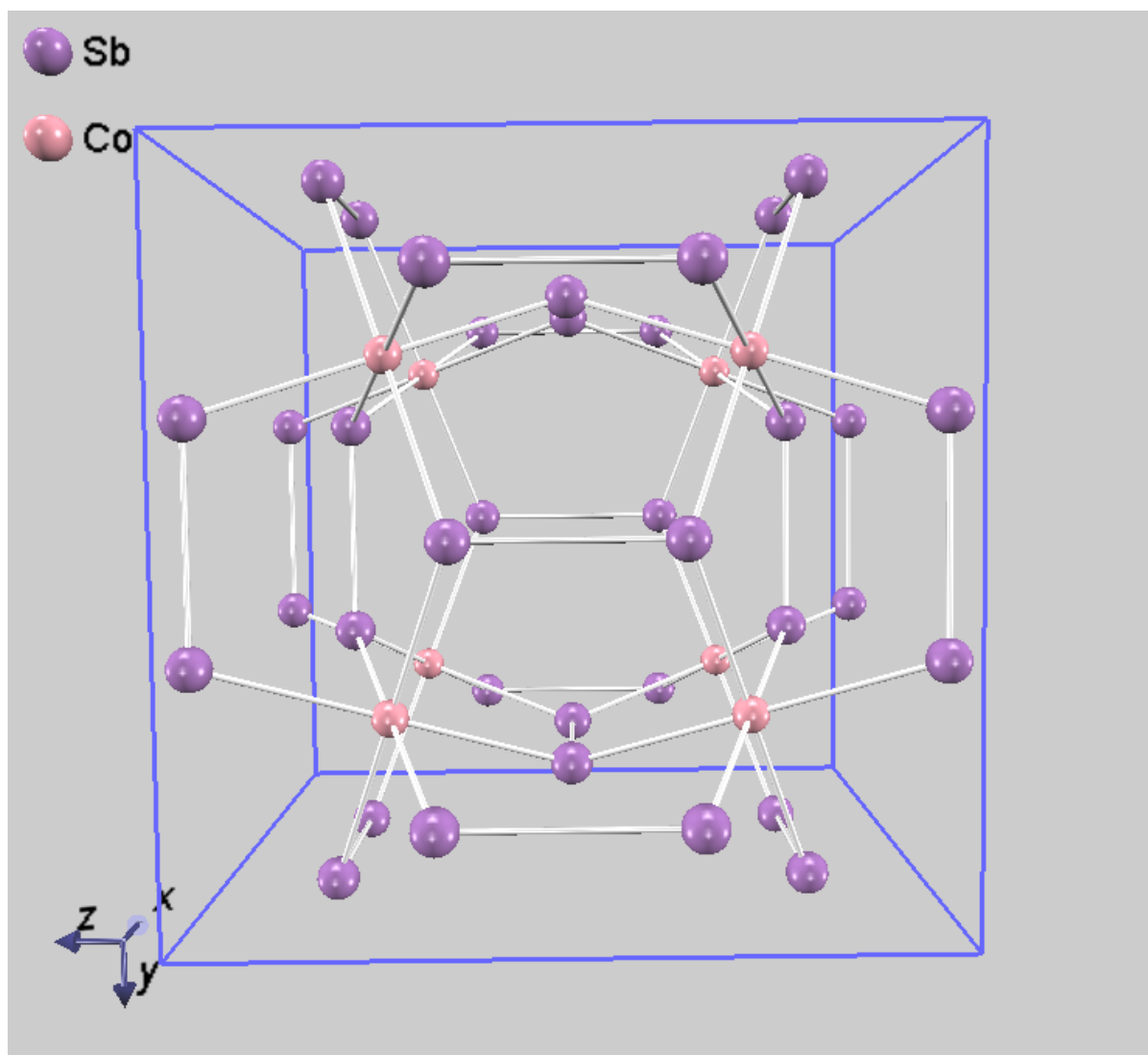


図 8.29: CoSb<sub>3</sub> の結晶構造 (体心立方構造)

```
# Ef[Ry] T [K] N DOS(Ef) S s/t R_H kappa0 ...
0.02274 50.0000 34.92246648 0.45246722E+03 -0.16967269E-04 0.94428193E+20 0.15114046E-08 ...
0.02274 100.0000 34.89576852 0.46772674E+03 -0.82371993E-05 0.95266319E+20 0.11470114E-08 ...
0.02274 150.0000 34.86708620 0.47412414E+03 -0.53033332E-05 0.94512268E+20 0.10363499E-08 ...
0.02274 200.0000 34.83810551 0.47509694E+03 -0.38465950E-05 0.94664477E+20 0.93685045E-09 ...
0.02274 250.0000 34.80983692 0.47363201E+03 -0.18452224E-05 0.95321416E+20 0.85951902E-09 ...
...
...
```

結果は、同じ化学ポテンシャルのデータがセットで出力されます。ゼーベック係数は5カラム目のデータです。300Kにおけるゼーベック係数を、k点サンプリングを変化させながら計算した結果を図8.30に図示します。この結果から、 $5 \times 5 \times 5$ のケースはそのほかの場合と比較し明らかに異なる傾向を示しているため、不十分なk点サンプリングであるといえます。 $10 \times 10 \times 10$ ,  $20 \times 20 \times 20$ ,  $30 \times 30 \times 30$ はおおよそ一致していますが、 $10 \times 10 \times 10$ のケースではたとえば化学ポテンシャルが0.25から0.3 Rydbergの領域で異なっているように見えます。 $20 \times 20 \times 20$ ,  $30 \times 30 \times 30$ はほぼ見分けが付きません。したがって、この例では $20 \times 20 \times 20$ のサンプリングでほぼ収束した結果が得られていると考えられます。

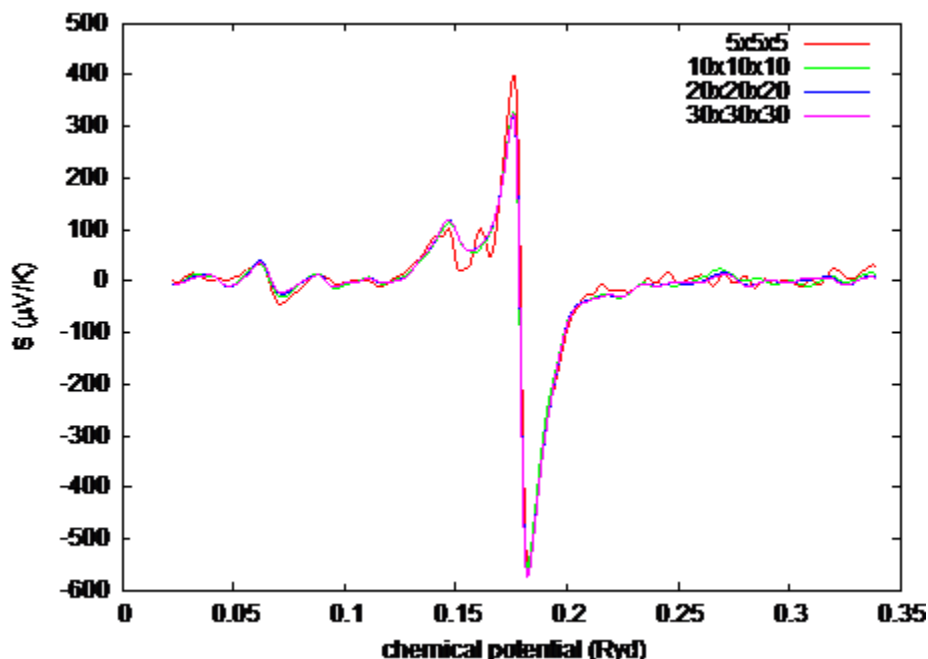


図 8.30: CoSb<sub>3</sub> の 300K におけるゼーベック係数

## 8.16 Energy Density Analysis(バージョン 2022.01 以降)

### 8.16.1 概要

Energy Density Analysis 法 (以降 EDA 法) とは、平面波基底に基づく第一原理擬ポテンシャル法によって得られるエネルギーを原子ごとに分割する計算手法です [Imamura10]。

## 8.16.2 使い方

## 入力

Energy Density Analysis 法を用いる場合、入力パラメーターファイルに以下のような記述を施します。

```
postprocessing{
  eda{
    sw_eda = on
  }
}
```

この設定によって SCF 計算が収束したあと EDA によるエネルギー分割が行われます。

## 出力

EDA の結果は、以下のような形式でログファイル (output000 ファイル) に記録されます。

| atom     |  | density     | kinetic    | hartree      | exc         | local        | nonlocal |
|----------|--|-------------|------------|--------------|-------------|--------------|----------|
|          |  | ewald       | epc        | total        |             |              |          |
| 1 Si     |  | 5.1757754   | 2.3466162  | 1.7801385    | -1.9146166  | -2.9861858   | 0.       |
| →1762697 |  | -3.5142150  | 0.0000000  | -4.1119930   |             |              |          |
| 2 Si     |  | 6.4835609   | 4.5278124  | 3.6036561    | -2.8902079  | -6.0099149   | 0.       |
| →1762698 |  | -3.5142143  | 0.0000000  | -4.1065988   |             |              |          |
| 3 Si     |  | 5.0811369   | 2.2787530  | 1.7134662    | -1.8694366  | -2.9032419   | 0.       |
| →1785505 |  | -3.5142143  | 0.0000000  | -4.1161231   |             |              |          |
| 4 O      |  | 5.3960516   | 6.5742616  | 5.4242108    | -3.2629480  | -17.7140909  | 3.       |
| →1079633 |  | -10.1029037 | 0.0000000  | -15.9735069  |             |              |          |
| 5 O      |  | 5.3919542   | 6.5371767  | 5.4250548    | -3.2620495  | -17.7156335  | 3.       |
| →0784449 |  | -10.1029039 | 0.0000000  | -16.0399105  |             |              |          |
| 6 O      |  | 4.8630732   | 5.5310349  | 4.5725356    | -2.8276341  | -16.2893323  | 3.       |
| →0828468 |  | -10.1029028 | 0.0000000  | -16.0334519  |             |              |          |
| 7 O      |  | 4.8607947   | 5.8746188  | 4.8724768    | -2.9345568  | -16.8295440  | 3.       |
| →0784455 |  | -10.1029028 | 0.0000000  | -16.0414625  |             |              |          |
| 8 O      |  | 5.4033197   | 6.5416558  | 5.4209469    | -3.2641048  | -17.7094035  | 3.       |
| →0828468 |  | -10.1029037 | 0.0000000  | -16.0309626  |             |              |          |
| 9 O      |  | 5.3443334   | 6.1435650  | 5.0619129    | -3.1196637  | -17.0611132  | 3.       |
| →1079635 |  | -10.1029039 | 0.0000000  | -15.9702393  |             |              |          |
| total    |  | 48.0000000  | 46.3554944 | 37.8743987   | -25.3452180 | -115.2184601 | 19.      |
| →0696009 |  | -71.1600644 | 0.0000000  | -108.4242486 |             |              |          |

エネルギー種別ごとに結果が記録されます。一行が 1 つの原子の結果に対応します。1 カラム目が原子の ID, 2 カラム目が元素名, 3 カラム目が電子密度, 4 カラム目が電子の運動エネルギー, 5 カラム目がハートリーエネルギー, 6 カラム目が交換相関エネルギー, 7 カラム目が局所エネルギー, 8 カラム目が非局所エネルギー, 9 カラム目が原子核間のエネルギー, 10 カラム目が partial core correction エネルギー, 11 カラム目がすべての貢献分の和に対応します。



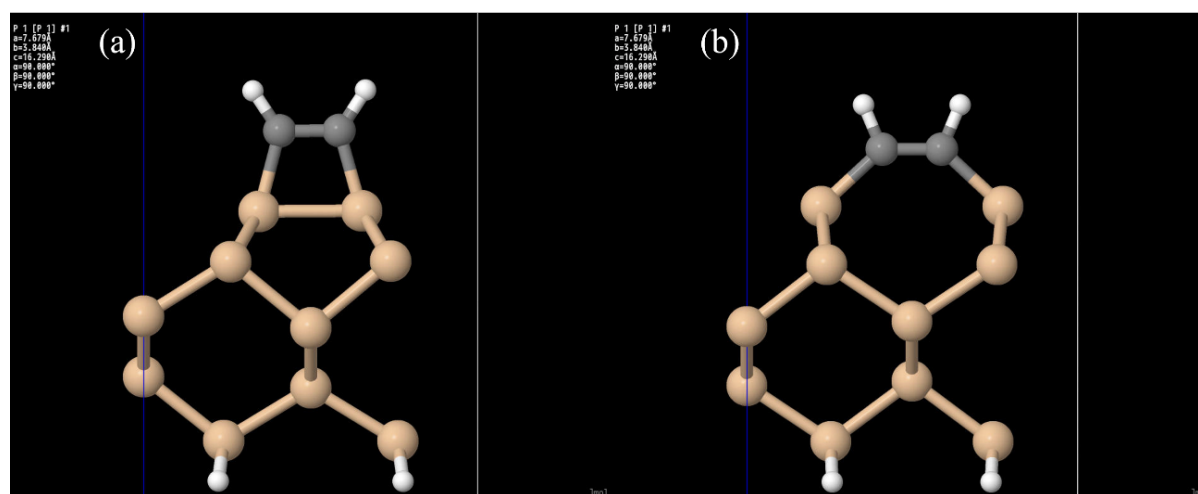
## 計算例

EDA を用いた計算例として、Si(001) 面に C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子が吸着した系の最適化計算例を紹介します。吸着様式としては dimerized model (DM, 図 8.31 (a)) および dimer-cleaved model (DCM, 図 8.31 (b)) を採用しました。サンプルの入力ファイルは samples/EDA/Si001\_C2H2 の DCM および DM 以下に配置されています。

採用した計算条件は下記の通り。

表 8.39: 計算条件

|                |   |                       |
|----------------|---|-----------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]  | 30  |                       |
| 電荷密度カットオフ [Ry] | 300   |                       |
| k 点サンプリング      | monk (2 × 2 × 2)                                  |                       |
| 交換相関相互作用       | GGAPBE  |                       |
| SCF 計算収束判定条件   | 1e-10 hartree                                     |                       |
| 構造最適化収束判定条件    | 2e-4 hartree/bohr                                 |                       |
| 擬ポテンシャル        | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp<br>H_ggapbe_paw_nc_01m.pp | C_ggapbe_paw_us_01.pp |

図 8.31: Si(001) 面に C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子が吸着した系。(a) dimerized model, (b) dimer-cleaved model

構造最適化の結果 DM のエネルギーが DCM と比較して 1.03 eV ほど低いという結果になりました。これは文献値 [Imamura10] の 1.04 eV と近い結果です。

EDA 法を適用した結果得られた各原子のエネルギーは次表に報告する通り。この結果から、最表面の Si 原子の違いが二つの構造のエネルギー差に最も寄与しているなどの情報を読み取ることができます。

表 8.40: DM および CDM の原子ごとのエネルギー。原子の並びは z 座標の降順。

| 原子   | DM (Hartree) | DCM (Hartree) | DM と DCM の差 (Hartree) |
|------|--------------|---------------|-----------------------|
| H1   | -0.5685776   | -0.5637801    | -0.0047975            |
| H2   | -0.5685893   | -0.5637711    | -0.0048182            |
| C1   | -5.6106157   | -5.6098881    | -0.0007276            |
| C2   | -5.6106366   | -5.6099246    | -0.000712             |
| Si1  | -3.9844977   | -3.9695297    | -0.014968             |
| Si2  | -3.9844253   | -3.9695649    | -0.0148604            |
| Si3  | -3.9372327   | -3.9407006    | 0.0034679             |
| Si4  | -3.9371766   | -3.9407006    | 0.003524              |
| Si5  | -3.9401731   | -3.9412468    | 0.0010737             |
| Si6  | -3.9411641   | -3.9368933    | -0.0042708            |
| Si7  | -3.9425975   | -3.9430295    | 0.000432              |
| Si8  | -3.9427341   | -3.9419992    | -0.0007349            |
| Si9  | -4.0002908   | -4.0002038    | -0.0000870            |
| Si10 | -4.0002711   | -4.0002176    | -0.0000535            |
| H1   | -0.5335011   | -0.5334118    | -0.0000893            |
| H2   | -0.5334932   | -0.5333809    | -0.0001123            |
| H3   | -0.5335100   | -0.5334081    | -0.0001019            |
| H4   | -0.5335023   | -0.5333772    | -0.0001251            |

## 第9章 原子ダイナミクス

### 9.1 振動解析

#### 9.1.1 機能の概要

PHASE には格子振動の基準モードを計算する振動解析機能があります。まず、原子を平衡位置からわずかに変位させて力計算を行います。その力から力定数行列を計算し、それから動力学行列を計算します。動力学行列の固有値問題を解くことにより、基準振動の振動数と固有ベクトルを計算します。

$i$  番目の原子の安定位置から変位を  $\mathbf{u}_i$  とします。変位が微小で二次以上の項が無視できるとき、格子系の運動方程式は

$$m_i \ddot{\mathbf{u}}_i = - \sum_j \Phi_{i\alpha,j\beta} \mathbf{u}_j \quad (9.1)$$

と書けます。 $\Phi_{i\alpha,j\beta}$  は力の定数で、原子変位に関する系のエネルギー  $E(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots)$  の二階微分として定義されています。

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \quad (9.2)$$

力の定数はヘルマン-ファインマン力を原子変位で微分することにより、求めることができます。

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = - \frac{\partial F_i}{\partial u_{j\beta}} \quad (9.3)$$

本プログラムでは、この微分は中央差分近似で行われます。変位パラメータを  $a$  とすると

$$\frac{\partial F_i}{\partial u_{j\beta}} = \frac{F_i|_{u_{j\beta}=a} - F_i|_{u_{j\beta}=-a}}{2a} \quad (9.4)$$

と書けます。力の定数には結晶の対称性による制約があり、これを満たすように力の定数を補正する必要があります。第一に、 $i, j$  原子が空間群の対称操作  $\{R|\mathbf{T}\}$  で  $i', j'$  原子に移るとき、力定数テンソル  $\Phi_{i,j}$  は力定数テンソル  $\Phi_{i',j'}$  を回転行列  $R$  で回転させたものに等しいです。つまり、

$$\begin{aligned} R\mathbf{r}_i + \mathbf{T} &= \mathbf{r}_{i'} \\ R\mathbf{r}_j + \mathbf{T} &= \mathbf{r}_{j'} \end{aligned} \quad (9.5)$$

ならば、

$$\Phi_{i,j} = R^T \Phi_{i',j'} R \quad (9.6)$$

でなければなりません。第二に、力定数テンソル  $\Phi_{i,j}$  の成分を原子の番号  $j$  すべてにわたり足し合わせると、ゼロになります。つまり、

$$\sum_j \Phi_{i\alpha,j\beta} = 0 \quad (9.7)$$

です。第三に、力定数行列は対称でなければなりません。つまり、

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = \Phi_{j\beta,i\alpha} \quad (9.8)$$

です。換算変位  $w_i = u_i / \sqrt{m_i}$  と動力学行列  $D_{i\alpha,j\beta} = \Phi_{i\alpha,j\beta} / \sqrt{m_i m_j}$  を用いて、格子系の運動方程式 (9.1) を

$$\ddot{w}_i = - \sum_j D_{i\alpha,j\beta} w_j \quad (9.9)$$

と書き換えます。この方程式を解くために、 $w_i = Q \xi_i e^{i\omega t + \delta}$  という解を仮定します。

$$\omega^2 \xi_i = \sum_j D_{i\alpha,j\beta} \xi_j \quad (9.10)$$

これは固有値が  $\omega^2$  で、固有ベクトルが  $\xi_i$  となる、行列  $D_{i\alpha,j\beta}$  の固有値問題です。振動解析機能ではこの固有値問題を解き、格子振動の基準モードを求めます。

### 9.1.2 入力パラメータ

振動解析を行うには、まず原子が平衡位置にある必要があります。平衡状態にないと動力学行列の固有値が負になり、振動数が純虚数のソフトモードが現れます。平衡位置の原子座標は、構造最適化機能を用いて計算します。構造最適化計算が終了したら、nfdynm.data の最後に記述されている最適構造での入力パラメータファイルを作成します。

振動解析の設定は、Phonon ブロックで指定します。

```
Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_calc_force = on
  sw_vibrational_modes = on
  displacement = 0.05
}
```

振動解析の入力変数を以下に示します。

振動解析に関する変数の説明

| 変数名またはタグ名     | デフォルト値 | 説明   |
|---------------|--------|--|
| sw_phonon     | OFF    | 格子振動解析を有効にするかどうかのスイッチです。   |
| sw_calc_force | OFF    | 振動解析のための力計算を行うかどうかのスイッチです。<br>ON: 格子振動解析のための力計算を行います。(計算した力は force.data に出力されます。)<br>OFF: sw_vibrational_modes = ON ならファイル "F_FORCE" から力のデータを読み込みます。 |

次のページに続く

表 9.1 – 前のページからの続き

| 変数名またはタグ名            | デフォルト値 | 説明   |
|----------------------|--------|--|
| displacement         | 0.1    | 原子変位パラメーター。  |
| sw_vibrational_modes | OFF    | 格子振動解析を行うかどうかのスイッチです。<br>ON: 格子振動解析が行われ、mode.data ファイルに結果が出力されます。<br>OFF: 格子振動解析は行われません。 |
| norder               | 1      | 差分次数を変更するパラメーターです。   |
| sw_polynomial_fit    | OFF    | ON: 多項式フィットで力の微分を求めます。<br>OFF: 差分で力の微分を求めます。   |

- 原子座標と対称性の入力

原子座標は反転対称があってもすべて入力する必要があります。すなわち、原子座標の weight 属性値による省略は利用できません。また、sw\_inversion は OFF とする必要があります。振動モードの分類と入力座標の対称性チェックに系の空間群を使用するので、結晶構造またはその空間群を symmetry ブロックで正しく指定します。ただし、対称性自動判定機能を利用することも可能です。

- 元素の質量の指定

元素の質量は element\_list ブロックの変数 mass で指定する。原子単位 (a.u.) ではなく、原子質量単位 (amu) で入力するには、#units atomic\_mass を #tag 行の上に挿入する。

- 原子変位の選択

原子変位は Phonon ブロックの displacement で設定します。通常、原子変位は 0.1 a.u. 以下にとると良いです。振動数の原子変位依存性を調べて、希望する振動数の収束が得られる原子変位に設定します。norder を 2 に設定することで、差分の次数を 3 から 5 に換えることができます。displacement で設定した値を  $u$  とすれば、原子変位は  $-u, -u/2, u/2, u$  になります。sw\_polynomial\_fit を ON にして多項式フィットにすれば、norder を 2 より大きく設定できます。そのときの原子変位は  $-u/norder, -u/(norder-1), \dots, u/(norder-1), u/norder$  です。norder を大きくすると微分精度はよくなりますが、力計算の回数が増えるので、計算時間は norder が 1 の場合の  $2 \times norder$  倍になるので注意してください。

### 9.1.3 計算結果の出力

振動解析結果は、振動解析結果ファイル mode.data、力のデータ force.data に出力されます。

mode.data には振動解析の結果が記述されます。まず最初に基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_i = (a_{ix}, a_{iy}, a_{iz})$  が次の形式で記述されます。

```
--- primitive lattice vectors ---
a_1x a_1y a_1z
a_2x a_2y a_2z
a_3x a_3y a_3z
```

次に原子の数  $\text{natm}$  と各原子の座標  $(x_i, y_i, z_i)$  と質量  $m_i$  とラベル  $\text{name}(i)$  が次の形式記述されます。

```
--- Equilibrium position and mass of each atom---
Natom = natm
do i=1,natm
  i  x(i)  y(i)  z(i)  m(i)  name(i)
end do
```

次に振動解析の結果が次の形式で記述されます。

```
--- Vibrational modes ---
Nmode= nmode; Natom= natm
do m = 1,nmode
  n= m representation(m) acvtive(m)
  hbarW= omega_ha(m) ; om = omega_ev(m) ; nu= omega_nu(m)
  do i=1,natm
    i  vec(m,i,1)  vec(m,i,2)  vec(m,i,3)
  end do
end do
```

`representation` は既約表現の配列です。 `active(m)` はラマン活性なモードであれば R になり、赤外活性なモードであれば IR となります。両活性であれば、IR&R となります。サイレントモードの場合には何も表示されません。 `vec` は固有ベクトルの配列で、 `omega_ha` は Hartree 単位での振動数で、 `omega_ev` は電子ボルト単位での振動数で、 `omega_nu` は波数です。

力データファイル `force.data` には力の定数を計算するための力のデータが記述されます。その力データは次の形式で出力されます。

```
num_force_data, norder, sw_ploynomial_fit
do i = 1, num_force_data
  displaced_atom, displacement(1:3)
  do ia = 1, natm
    i, force_data(ia,1:3,i)
  end do
end do
```

`num_force_data` は力を計算する原子配置の数で、 `displaced_atom` は変位した原子の番号で、配列 `displacement` が原子の変位ベクトル  $(u_x, u_y, u_z)$  です。 `norder` は入力で指定した `norder` の値が記述されます。 `sw_ploynomial_fit` は入力の `sw_ploynomial_fit` が ON のときに、ON を表す 1 が記述されます。OFF の場合には、0 が記述されます。

`sw_calc_force` を OFF に設定することで、出力された力を読み込み、振動解析をやり直すことができます。元素の質量を変更することは問題ありませんが、力計算に関連する変数は変更してはなりません。

#### 9.1.4 一部の原子のみ振動解析の対象とする方法（バージョン 2020.01 以降）

バージョン 2020.01 以降より、一部の原子のみを振動解析の対象とすることができるようになりました。本計算機能を用いると、たとえば表面に吸着した分子の振動解析を行う際分子と表面数層のみを考慮することによって必要な原子間力計算回数を減らすことが可能になります。

基本的には通常の振動解析と同様の設定を施せばこの計算機能を用いることができます。各原子の `mobile` 属性値を、変位の対象にしたい場合 `on` に、したくない場合 `off` に設定します。

```

structure{
  atom_list{
    atoms{
      #default mobile = on
      #tag element rx ry rz weight mobile
      Cu 0 0 0 1 off
      Cu 0 0.2500000000015 0.0903750000005 1 off
      Cu 0.2500000000015 0 0.0903750000005 1 off
      Cu 0.2500000000015 0.2500000000015 0 1 off
      Cu -0.00133991609598 -6.13618712873e-06 0.183172868018 on
      Cu 0.00243063003687 0.247502210432 0.274544823036 on
      Cu 0.248598303756 0.999991722423 0.274874965184 on
      Cu 0.249918873555 0.250806431959 0.18373526966 on
      Cu 0 0.5000000000029 0 1 off
      ...
      ...
    }
  }
}

```

通常 mobile 属性値のデフォルト値は off ですが、振動解析の場合は on がデフォルト値となります。なお、mobile 属性が off の原子が存在する振動解析の場合は対称性を考慮しないようにしてください。

### 9.1.5 原子間力をファイルから読み込む方法（バージョン 2020.01 以降）

原子間力が計算済みの場合 (force.data ファイルが存在し、原子間力データが記録されている場合)、計算開始前にファイルから読み込み、その原子間力の計算をスキップさせることが可能となりました（2020.01 以降この動作が規定の振る舞い）あえて原子間力を新たに計算し直したい場合は、以下の設定を施します。

```

phonon{
  sw_read_force_pre = off
}

```

phonon ブロックの下 sw\_read\_force\_pre によって可能な場合はファイルから原子間力を読み込むかどうかを設定します。このパラメーターのデフォルト値は on なので、off とすることによってこの振る舞いを抑制し、原子間力を計算し直すことができます。

### 9.1.6 計算例：水分子の振動解析

水分子の振動解析例を紹介します。入力データは samples/phonon/H2O 以下にあります。

#### 構造最適化

振動解析を行うには原子が平衡状態になければなりませんので、振動解析を行うときと同じ条件で構造最適化を行います。平衡状態にないと動力学行列の固有値が負になり、振動数が純虚数のソフトモードが現れます。水分子の構造最適化の入力例を以下に示します。

```

Control {
  condition = initial
  cpumax = 1 day ! maximum cpu time
  max_iteration = 6000
}

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

accuracy {
  cutoff_wf = 25.00 rydberg
  cutoff_cd = 225.00 rydberg
  num_bands = 8
  initial_wavefunctions = atomic_orbitals
  initial_charge_density = atomic_charge_density
  ksampling {
    method = gamma
  }
  scf_convergence {
    delta_total_energy = 1.e-10
    succession = 3
  }
  force_convergence {
    max_force = 1.e-4
  }
}

structure {
  unit_cell_type = primitive
  unit_cell {
    a_vector = 15.0 0.0 0.0
    b_vector = 0.0 15.0 0.0
    c_vector = 0.0 0.0 15.0
  }
  symmetry {
    tspace {
      lattice_system = primitive
      generators {
        #tag rotation tx ty tz
        C2z    0    0    0
        IC2x   0    0    0
      }
    }
    sw_inversion = off
  }

  magnetic_state = para

  atom_list {
    coordinate_system = cartesian
    atoms {
      #tag rx ry rz element
      -1.442399231 0.000000000 1.126191510 H
      1.442399231 0.000000000 1.126191510 H
      0.000000000 0.000000000 -0.005814677 O
    }
  }
  element_list {
    #units atomic_mass
    #tag element atomicnumber zeta dev mass
    H 1 1.00 0.5 1.00794
    O 8 0.17 1.0 15.9994 }
}

wavefunction_solver {
  solvers {
    #tag sol till_n
    mddavidson 1
    rmm3 -1
  }
}

```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

    }
    rmm {
        edelta_change_to_rmm = 1.d-3
    }
}

charge_mixing {
    mixing_methods {
        #tag id method    rmxs
            1 pulay    0.4
    }
}

printoutlevel {
    base = 1
}

```

file\_names.data には element\_list と同じ順番でポテンシャルファイル H\_ggapbe\_paw\_nc\_01m.pp と O\_ggapbe\_paw\_us\_02m.pp を指定します。この入力を使用して得た水分子の構造を 図 9.1 に示します。

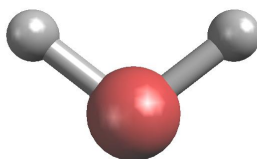


図 9.1: 水分子の構造

### 振動解析

構造最適化後に振動解析を行うには、入力の原子座標を最適化した座標に換えて、Phonon ブロックを加え、振動解析の設定をします。最適化原子座標は構造最適化計算の出力ファイル nfdynm.data に記述されている最後のステップの原子座標です。

```

atom_list{
    coordinate_system = cartesian
    atoms{
        !#tag  rx          ry          rz          element
            -1.446816228    0.000    1.123327795 H
              1.446816228    0.000    1.123327795 H
                0.0         0.0         0.0         O
    }
}

```

振動解析の設定はたとえば以下のようにします。原子変位は 0.05 とします。

```

Phonon{
    sw_phonon = on
    sw_calc_force = on
    sw_vibrational_modes = on
    displacement = 0.05
}

```

PHASE を実行します。

```
% mpirun ../../bin/phase
```

PHASE を実行すると、振動解析結果のファイル mode.data が出力されます。

振動数レベル図はツール freq.pl を使用して作成します。分子の場合には以下のように -mol というオプションを付けて freq.pl を実行します。

```
% freq.pl -mol mode.data
```

この例題の水分子の基準モードの振動数を 図 9.2 に示します。

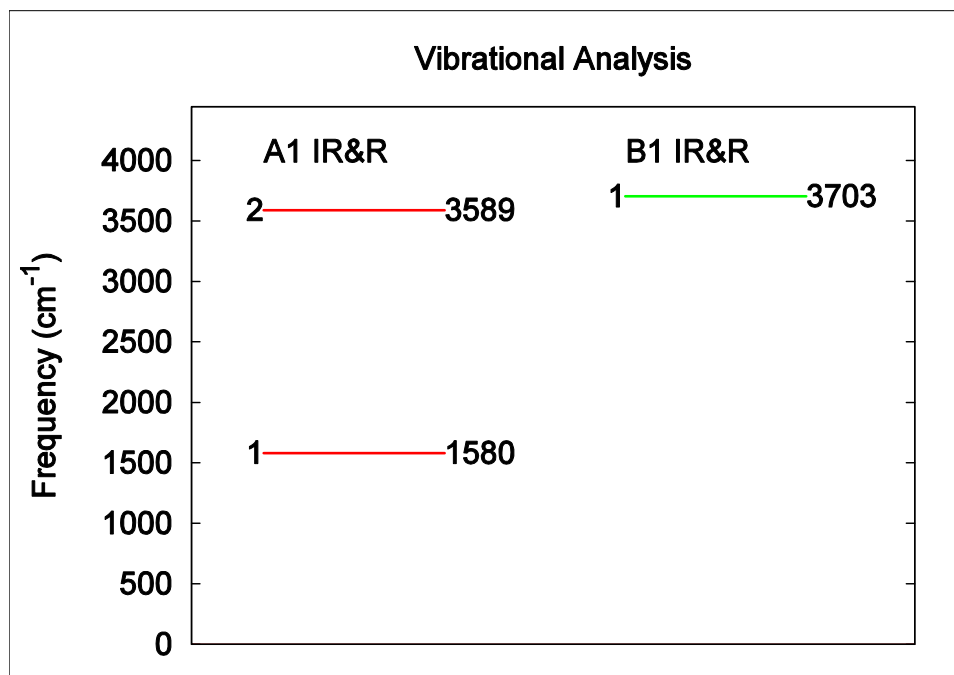


図 9.2: 水分子の振動モードの振動数

基準振動の固有ベクトルの図を作成するための拡張 trajectory 形式のファイルは、ツール animate.pl で作成します。原点の移動を指定したファイル control.inp を用意します。control.inp は以下のように記述します。

```
origin 7.5 7.5 7.5
```

ツール animate.pl を以下のように実行します。

```
% animate.pl mode.data control.inp
```

基準振動の固有ベクトルの拡張 trajectory 形式のファイル mode\_\*.tr2 が生成されます。

この例題の水分子の基準モードの固有ベクトルを 図 9.3 に示します。生成された振動モードの拡張 trajectory 形式のファイル mode\_7.tr2, mode\_8.tr2, mode\_9.tr2 を可視化したものです。

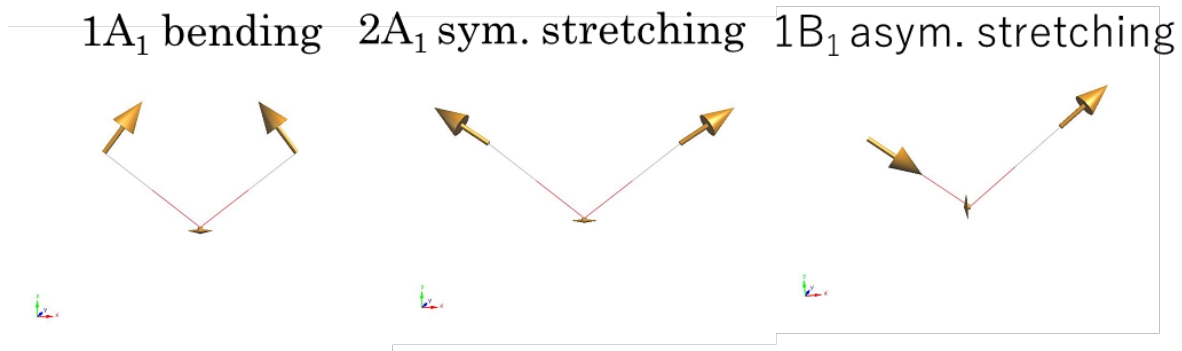


図 9.3: 水分子の振動モードの固有ベクトル

### 9.1.7 計算例：シリコン結晶 (Si2)

#### 入力パラメータ

シリコン結晶の振動解析の例題です。計算例題は、samples/phonon/Si2 です。

入力パラメータファイル nfinput.data では、element\_list にシリコン原子の質量 28.0855 amu が指定されています。質量の単位を原子質量単位とするため、#units の後に atomic\_mass を指定しています

```
element_list{      #units atomic_mass
                  #tag element  atomicnumber mass
                  Si          14      28.0855
}
```

振動解析のパラメータを Phonon ブロックで指定します。

```
Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_calc_force = on
  displacement = 0.1
  sw_vibrational_modes = on
}
```

sw\_calc\_force と sw\_vibrational\_modes がともに ON なので、振動解析のための力計算を行い、振動解析が行われます。

PHASE を実行します。

```
% mpirun ../../bin/phase
```

計算が終了すると、出力ファイル mode.data に振動解析の結果が出力されます。mode.data の最初の部分は以下のようにになっています。

```
--- primitive lattice vectors ---
0.0000000000  5.0875600000  5.0875600000
5.0875600000  0.0000000000  5.0875600000
5.0875600000  5.0875600000  0.0000000000
--- Equilibrium position and mass of each atom---
Natom=      2
  1  1.2718900000  1.2718900000  1.2718900000  51196.42133 Si
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

  2 -1.2718900000 -1.2718900000 -1.2718900000 51196.42133 Si
--- Vibrational modes ---
Nmode= 6 Natom= 2
n= 1 T1u hbarW = 0.00000000E+00 Ha = 0.00000000E+00 eV; nu= 0.00000000E+00 cm^-1
  1 0.0000000000 0.0000000000 0.7071067812
  2 0.0000000000 0.0000000000 0.7071067812

```

最初の二行目から三行目は基本並進ベクトルをあらわしています。六行目は原子数を表しています。その次の行からは、原子の番号、デカルト座標、質量、ラベルが一行にあらわされています。Vibrational modes というタイトル行の次の行にはモード数と原子数があらわされています。これ以降には各振動モードの既約表現を先頭行として、次行に振動数があらわされ、その次の行から固有ベクトルがあらわされています。固有ベクトルは原子の番号の後にその原子に帰属するベクトルの3成分があらわされています。

### 振動数レベル図

振動解析の出力ファイル mode.data の振動数のデータから振動数レベル図を作成します。以下のように、ツール freq.pl を実行すると、Postscript 形式の振動数レベル図 freq.eps が出力されます。

```
% freq.pl mode.data
```

シリコン結晶の振動解析の振動レベル図を図 9.4 に示します。この図から振動数が  $517\text{ cm}^{-1}$  であるモードがあることが分かります。このモードの既約表現は  $T_{2g}$  であるので、同じ振動数のモードが三重に縮重しています。 $T_{2g}$  モードがラマン活性である場合、図中の規約表現の右側に R が表示されます。赤外活性である場合には IR と表示されます。

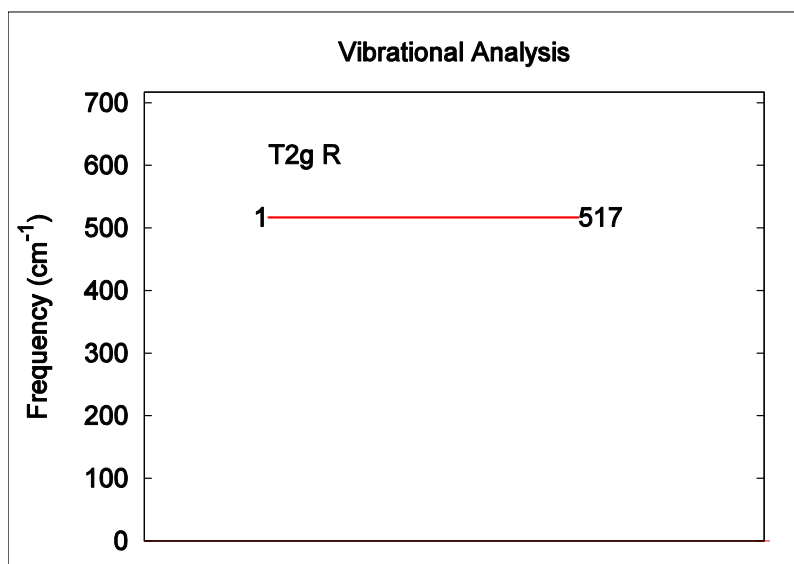


図 9.4: バルク Si の領域中心フォノンモードの振動数

## 振動モードの可視化

振動解析の出力ファイル mode.data から拡張 Trajectory 形式のファイルを作成することにより、固有ベクトルを矢印表示したり、原子が振動するアニメーションとして振動モードを可視化したりできます。ツール animate.pl を使用して、振動解析の出力ファイル mode.data から振動数の情報を取り出し、拡張 Trajectory 形式のファイル (拡張子:tr2) を作成します。

原点の移動とセルベクトルの変更を指定したファイル control.inp を用意します。control.inp は以下のよう  
に記述します。

```
origin 1.27189 1.27189 1.27189
vector1 10.17512 0 0
vector2 0 10.17512 0
vector3 0 0 10.17512
```

ツール animate.pl を以下のように実行すると、拡張 Trajectory 形式のファイルがモードの数だけ出力されます。

```
% animate.pl mode.data control.inp
```

この例題では切り出すセルをブラベー格子の単位胞にとり、セルの原点にシリコン原子がくるように設定しています。たとえば、出力された拡張 Trajectory 形式のファイル mode\_6.tr2 を可視化すると、[図 9.5](#) のように固有ベクトルが矢印で示されます。[図 9.5](#) に示されているセルは、出力された grid.mol2 ファイルを読み込むことで表示できます。また、出力された拡張 Trajectory 形式から、原子の振動を可視化することができます。

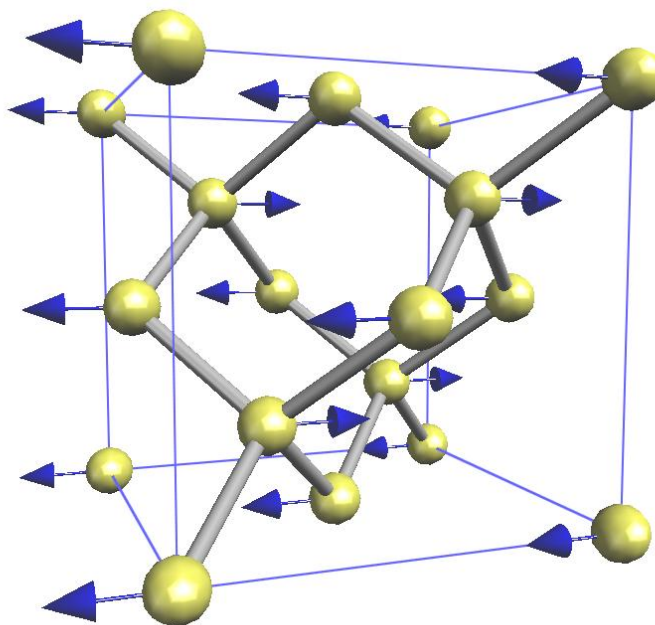


図 9.5: バルク Si の領域中心フォノンモードの固有ベクトル

### 9.1.8 計算例：銅 (100) 面に吸着したエチレン分子の振動解析

Cu(100) 面にエチレン分子を配置した系の振動解析を実施しました。サンプルデータは samples/phonon/Cu100\_C2H4 の下にあります。まずは Cu(100) 面にエチレン分子を吸着させ、通常の構造最適化を実施しました。結果得られた原子配置は 図 9.6 に示す通り。

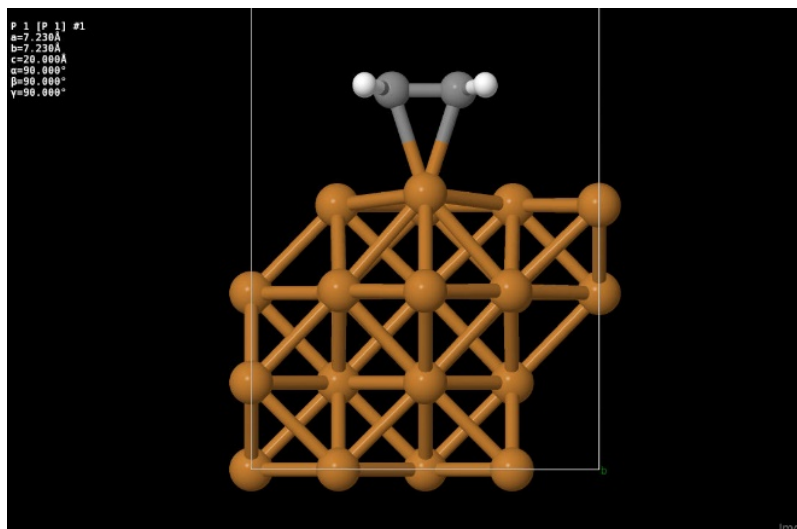


図 9.6: Cu (100) 面に  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子を吸着させた系。

分子のみを考慮するケース (サンプルデータが置かれたディレクトリーは molonly)、分子と表面第一層まで考慮するケース (サンプルデータが置かれたディレクトリーは ph1)、分子と表面第二層まで考慮するケース (サンプルデータが置かれたディレクトリーは ph2)、そしてすべての原子を考慮する (サンプルデータが置かれたディレクトリーは phall) 振動解析を実施しました。比較のため、孤立分子の振動解析も行いました。得られた振動数の上位 5 つを表 9.2 に報告します。

表 9.2: 振動数 top 5 (単位:  $\text{cm}^{-1}$ )

| 分子のみ   | 分子+1 層 | 分子+2 層 | 全原子    | 孤立分子   |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 3041.4 | 3039.7 | 3039.4 | 3039.4 | 3057.8 |
| 3014.0 | 3012.2 | 3012.0 | 3012.0 | 3028.5 |
| 2946.3 | 2944.3 | 2944.1 | 2944.1 | 2973.7 |
| 2942.2 | 2940.1 | 2939.8 | 2939.8 | 2957.6 |
| 1475.9 | 1478.4 | 1478.7 | 1478.9 | 1618.1 |

分子のみ考慮する場合ではやくも  $3 \text{ cm}^{-1}$  以下の精度で振動数が計算できていることが分かります。1 層取り込むとこれが  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  以下となり、ほぼ収束していると考えてよいでしょう。2 層取り込んだ結果は最大でも  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  の誤差となっており、これは同じ結果が得られているといってもよい精度です。

## 9.2 フォノンバンド計算

### 9.2.1 機能の概要

PHASE には、 $\Gamma$  点だけでなく一般の  $k$  点における格子振動解析を行い、フォノンの状態密度やバンド構造を計算する機能があります。文献 [Parlinski97] のアルゴリズムに従って計算します。

### 9.2.2 利用方法

#### 基本的な入力パラメータ

この機能を利用するためには、 $\Gamma$  点の場合と同様 phonon ブロックを作成し、設定を行います。典型的には、以下ようになります。

```
phonon{
  sw_phonon = on
  sw_vibrational_modes = on
  sw_calc_force = on
  displacement = 0.1
  method = dos
  lattice{
    l1 = 2
    l2 = 2
    l3 = 2
  }
  dos{
    mesh{
      nx = 10
      ny = 10
      nz = 10
    }
  }
}
```

基本的な入力パラメーターを以下に示します。

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子 | タグ識別子                | 説明  |
|-------------|-----------------|----------------------|---|
| phonon      |                 |                      | フォノン計算の設定を行うためのブロック                       |
|             |                 | sw_phonon            | PHASE の振動解析機能を利用するかどうかを指定します。点のみの場合と同様です。 |
|             |                 | sw_vibrational_modes | 振動解析を行うかどうかを指定します。点のみの場合と同様です。            |

次のページに続く

表 9.3 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子 | タグ識別子         | 説明   |
|-------------|-----------------|---------------|--|
|             |                 | sw_calc_force | 力定数の計算を行うかどうかを指定します。<br>点のみの場合と同様です。                                 |
|             |                 | displacement  | 力定数の計算を行う際に、原子をどの程度移動させるかを指定します。<br>点のみの場合と同様です。デフォルト値は 0.1 bohr です。 |
|             |                 | method        | “手法”を指定します。<br>状態密度計算の場合は dos, バンド構造計算の場合は band を指定します。              |
|             | lattice         |               | 一般 $k$ 点の振動解析は、スーパーセルの力定数を必要とします。そのスーパーセルの大きさを指定するブロックです。            |
|             |                 | nx            | $a$ 軸を何倍するかを指定します。   |
|             |                 | ny            | $b$ 軸を何倍するかを指定します。   |
|             |                 | nz            | $c$ 軸を何倍するかを指定します。   |
|             | dos             |               | 状態密度の計算方法を指定するブロックです。  |
|             | mesh            |               | 状態密度計算に利用する $k$ 点のメッシュを指定するブロックです。                                   |
|             |                 | nx            | 1 つめの逆格子ベクトルの分割数を指定します。  |
|             |                 | ny            | 2 つめの逆格子ベクトルの分割数を指定します。  |
|             |                 | nz            | 3 つめの逆格子ベクトルの分割数を指定します。  |

method を band と設定すると、フォノンバンドの計算になります。バンド構造の計算は、電子バンド構造と同様 band\_kpoint.pl を利用して計算する  $k$  点の情報が記録された kpoint.data ファイルを作成したあとに実行します。

#### バンド数および $k$ 点分割数

フォノンバンド計算を行う場合、スーパーセルの作成が行われます。バンド数や  $k$  点分割数は、生成され



たスーパーセルに合わせて PHASE が自動的に変更します。以下の注意が必要です。

- スーパーセルは、ブラベー格子に対して作成されます。通常の PHASE による計算の場合 unit cell type が Bravais の場合は基本格子に対して  $k$  点を定義しますが、フォノンバンドの場合はブラベー格子に対して行うようにしてください。
- バンド数は、定義した原子にしたがって通常の計算と同じように決定してください。

#### イオン性結晶の場合の設定方法

イオン性結晶の場合、点においてオプティカルモードの縦波と横波が異なった振動数を持ちます。この現象は、LO-TO 分裂と呼ばれます。この効果を取り入れる場合、入力ファイルにおいてさらに以下の指定を行う必要があります。

```
phonon{
  sw_lo_to_splitting = on
  electronic_dielectric_constant{
    exx = 2.6
    eyy = 2.6
    ezz = 2.6
    exy = 0.0
    exz = 0.0
    eyz = 0.0
  }
}
```

変数 `sw_lo_to_splitting` を `on` とすることによって LO-TO 分裂を考慮した計算を行うことができます。electronic\_dielectric\_constant ブロックには、電子系の誘電テンソルを指定します。electronic\_dielectric\_constant ブロックの下に `exx`, `eyy`, `ezz`, `exy`, `exz`, `eyz` に対応する誘電テンソルの成分を指定します。誘電テンソルは、実測値もしくは UVSOR-Epsilon による計算値をご利用ください。原子の有効電荷も指定する必要があります。これは、作業ディレクトリーに `effchg.data` ファイルを作成し、以下のように指定します。

```
2
1
1.12 0.0 0.0
0.0 1.12 0.0
0.0 0.0 1.12
2
-1.12 0.0 0.0
0.0 -1.12 0.0
0.0 0.0 -1.12
```

ファイルの 1 行目に原子数を記述します。2 行目以降に有効電荷の値を指定します。まず指定対象の原子の ID を指定し、さらに有効電荷テンソルを指定します。有効電荷テンソルは、形式電荷を利用することもできますが、

UVSOR-Berry によって得られたボルン有効電荷を利用することが望ましいです。

## 計算の実行

入力データが準備できたら、通常通り PHASE を実行します。まずは、PHASE は入力の指定にしたがってスーパーセルを作成します。ログファイルには以下のように報告されます。

```
natm_super,natm2_super= 64 64
ia,cps(3),pos(3),ityp
1 1.27189 1.27189 1.27189 0.06250 0.06250 0.06250 1
2 8.90323 8.90323 8.90323 0.43750 0.43750 0.43750 1
3 1.27189 6.35945 6.35945 0.06250 0.31250 0.31250 1
4 8.90323 13.99079 13.99079 0.43750 0.68750 0.68750 1
5 6.35945 1.27189 6.35945 0.31250 0.06250 0.31250 1
6 13.99079 8.90323 13.99079 0.68750 0.43750 0.68750 1
7 6.35945 6.35945 1.27189 0.31250 0.31250 0.06250 1
8 13.99079 13.99079 8.90323 0.68750 0.68750 0.43750 1
9 11.44701 1.27189 1.27189 0.56250 0.06250 0.06250 1
10 19.07835 8.90323 8.90323 0.93750 0.43750 0.43750 1
11 11.44701 6.35945 6.35945 0.56250 0.31250 0.31250 1
12 19.07835 13.99079 13.99079 0.93750 0.68750 0.68750 1
13 16.53457 1.27189 6.35945 0.81250 0.06250 0.31250 1
...
...
```

natm\_super がスーパーセルの原子数です。cps は原子のカルテシアン座標、pos はフラクショナル座標です。ityp は原子の種類を識別する番号です。また、スーパーセルに合わせて変化したバンド数と k 点のメッシュが次のように報告されます。

```
num_bands will be changed.
neg,meg= 192 192
k-point mesh will be changed.
mesh= 1 1 1
```

neg が新しいバンド数, mesh が新しい k 点メッシュです。

## 出力ファイル

## mode.data ファイル

振動解析の結果は mode.data ファイルに記録されます。フォノンバンドの場合の mode.data ファイルは、たとえば以下ようになります。点の場合と比較して、振動モードの記述の仕方が異なります。

```
--- Vibrational modes ---
Nmode= 6 Natom= 2 Nqvec 120
iq= 1 q=( 0.00000, 0.00000, 0.00000) ( 0.00000, 0.00000, 0.00000)
n= 1 T1u IR
hbarW= 0.00000000E+00 Ha = 0.00000000E+00 eV; nu= 0.00000000E+00 cm^-1
1 0.0000000000 0.7071067812 0.0000000000
2 0.0000000000 0.7071067812 0.0000000000
1 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
2 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
n= 2 T1u IR
...
iq= 2 q=( 0.01875, 0.01875, 0.03750) ( 0.02316, 0.02316, 0.00000)
n= 1 B2 IR&R
hbarW= 0.63506708E-04 Ha = 0.17281054E-02 eV; nu= 0.13938112E+02 cm^-1
1 0.4999599615 -0.4999599615 0.0000000000
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

2 0.4999599615 -0.4999599615 0.0000000000
1 0.0063274755 -0.0063274755 0.0000000000
2 0.0063274755 -0.0063274755 0.0000000000
n= 2 B1 IR&R
...
```

モードの数と原子数の後に、**k** 点の数が示されます。各 **k** 点の振動数モードの記述の前に、**k** 点の座標が部分座標とカルテシアン座標で示されます。振動モードの固有ベクトルは一般には複素数となるので、固有ベクトルの実部の後に、虚部が記述されます。なお、点の場合と同様に振動の対称性および赤外ラマンの活性/不活性の判定が出力されますが、この情報は点以外では意味がない点にご注意ください。

phdos.data ファイル

フォノンの状態密度は phdos.data ファイルに出力されます。その内容は、典型的には下記のようなものです。

```

# Index Omega(mHa) Omega(eV) Omega(cm-1) DOS(States/Ha) DOS(States/eV) DOS(States/cm-1)
→IntDOS(States)
0 -0.00050000 -0.00001361 -0.10973732 0.00000000 0.00000000 0.00000000 0.00000000
1 0.00950000 0.00025851 2.08500903 0.00473815 0.17412390 0.00002159 0.00001500
2 0.01950000 0.00053062 4.27975539 0.01996324 0.73363561 0.00009096 0.00012976
3 0.02950000 0.00080274 6.47450174 0.04568839 1.67901746 0.00020817 0.00044927
4 0.03950000 0.00107485 8.66924810 0.08191360 3.01026946 0.00037323 0.00107853
5 0.04950000 0.00134696 10.86399446 0.24722290 9.08527497 0.00112643 0.00286860
6 0.05950000 0.00161908 13.05874081 0.37130693 13.64527929 0.00169180 0.00591423
7 0.06950000 0.00189119 15.25348717 0.49343689 18.13347292 0.00224826 0.01020273
8 0.07950000 0.00216331 17.44823352 0.67844022 24.93222060 0.00309120 0.01602478
.....
.....
```

1 列目は状態密度のインデックス、2, 3, 4 列目がそれぞれ mHa, eV, cm-1 単位のエネルギー、5, 6, 7 列目がそれぞれ states/Ha, states/eV, states/cm-1 単位での状態密度、8 列目が積算状態密度です。積算状態密度は、最も高エネルギーの状態においては原子数 × 3 になります。

解析用 Perl スクリプト

フォノンバンド計算の結果解析用の Perl スクリプトが PHASE には備わっています。以下の 3 種類の Perl スクリプトを利用して結果の解析を行うことができます。

phonon\_dos.pl

フォノンの状態密度データから、「フォノン状態密度図」を作成する Perl スクリプトです。以下のように使します。

```
% phonon_dos.pl phdos.data OPTIONS
```

phdos.data が、PHASE が出力するフォノン状態密度データです。実行すると、phonon\_dos.eps という EPS 形式の画像ファイルが作成されます。下記のオプションを利用することができます。

|  |   |
|--|---|
| --units=UNITS or -u UNITS              | エネルギーの単位を指定します。mHa, meV, THz, cm-1 のいずれかです。デフォルト値は cm-1 です。 |
| --width=WIDTH or -w WIDTH              | 作成される図の幅を指定します。デフォルト値は 1 です。                                |
| --erange=[emin:emax] or -e [emin:emax] | エネルギーの範囲を指定します。   |
| --drange=DRANGE or -d DRANGE           | 状態密度の範囲を指定します。  |
| --title=TITLE or -t TITLE              | 図のタイトルを指定します。   |
| --font=FONT or -f FONT                 | グラフに利用するフォントサイズを指定します。デフォルト値は 18 です。                        |
| --keep or -k                           | 中間のデータファイルを保持する場合、このオプションを有効にします。                           |
| --mono or -m                           | モノクログラフを描画したい場合にこのオプションを指定します。                              |
| --dinc=DINC                            | 状態密度の目盛を指定します。  |
| --einc=EINC                            | エネルギーの目盛を指定します。   |

#### phonon\_band.pl

フォノンバンドのデータから「フォノンバンド図」を作成する Perl スクリプトです。以下のように使用します。

```
% phonon_band.pl mode.data OPTIONS
```

mode.data が、振動解析の結果が記録されたファイルです。実行すると、phonon\_band.eps という EPS 形式の画像ファイルが作成されます。オプションには、下記のようなものがあります。

|  |   |
|--|---|
| --control=CONTROL or -c CONTROL        | band_kpoint.pl ファイルの入力ファイルを指定します。デフォルト値は bandkpt.in です。                           |
| --ptype=PTYPE or -p PTYPE              | グラフ描画に利用するプロット種を指定します。line を指定すると実線、circle を指定すると丸でフォノンバンドを描画します。デフォルト値は line です。 |
| --units=UNITS or -u UNITS              | エネルギーの単位を指定します。mHa, meV, THz, cm-1 のいずれかです。デフォルト値は cm-1 です。                       |
| --width=WIDTH or -w WIDTH              | 作成される図の幅を指定します。デフォルト値は 1 です。  |
| --erange=[emin:emax] or -e [emin:emax] | エネルギーの範囲を指定します。   |
| --title=TITLE or -t TITLE              | 図のタイトルを指定します。   |
| --font=FONT or -f FONT                 | グラフに利用するフォントサイズを指定します。デフォルト値は 18 です。  |
| --mono or -m                           | モノクログラフを描画したい場合にこのオプションを指定します。  |
| --keep or -k                           | 中間のデータファイルを保持する場合、このオプションを有効にします。   |
| --einc=EINC                            | エネルギーの目盛を指定します。   |

#### phonon\_energy.pl

フォノンの状態密度から、振動に由来する内部エネルギーとヘルムホルツの自由エネルギーや比熱を計算するスクリプトです。振動に由来するヘルムホルツの自由エネルギーに通常の DFT 計算で得られる全エネルギーを加えれば、有限温度における固体の自由エネルギーを計算することができ、温度誘起の相転移を解析することなども可能です。

波数  $\mathbf{k}$  のフォノンのエネルギーは、その振動数  $\omega_{\mathbf{k}}$  を利用して  $(\frac{1}{2} + n) \hbar \omega_{\mathbf{k}}$  と記述することができます。分配関数は  $Q_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{\frac{-U_{\mathbf{k}n}}{k_B T}}$  と記述されるので、フォノンのエネルギーを代入し整理すると以下の結果が得られます。

$$Q_{\mathbf{k}} = \frac{\exp\left[-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2k_B T}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right]}.$$

ヘルムホルツの自由エネルギーは  $F_{\text{vib}} = \sum_{\mathbf{k}} -k_B T \log Q_{\mathbf{k}}$  と記述できるので、以下のように記述されます。

$$F_{\text{vib}} = \sum_{\mathbf{k}} \left[ \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} + k_B T \log \left( 1 - \exp \left[ -\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{k_B T} \right] \right) \right].$$

振動による平均の内部エネルギーは  $U_{\text{vib}} = \frac{1}{Q_{\mathbf{k}}} \sum_n U_{\mathbf{k}n} \exp\left(-\frac{U_{\mathbf{k}n}}{k_B T}\right)$  と記述できるので、以下のように記述することができます。

$$U_{\text{vib}} = \sum_{\mathbf{k}} \left[ \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} + \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{\exp\left[\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right] - 1} \right].$$

エントロピーは、 $F_{\text{vib}}$  および  $U_{\text{vib}}$  から  $(U_{\text{vib}} - F_{\text{vib}})/T$  と計算することができます。定積比熱は内部エネルギーの温度に関する偏微分で与えられるので、以下のように計算することができます。

$$C_v = \frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} = k_B \left[ \frac{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{k_B T} \exp\left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right) - 1} \right]^2.$$

phonon\_energy.pl を利用すると、以上のような計算を実行することが可能です。以下のように利用します。

```
% phonon_energy.pl mode.data
```

この操作によって、以下の 3 つのファイルが作成されます。

**phonon\_energy.data** ファイル内部エネルギー、ヘルムホルツ自由エネルギー、エントロピー、比熱の計算結果が以下の形式で記録されているファイルです。

```
# T (K) Internal Energy (eV) Free energy (eV) Entropy (eV/K) Cv (kB/atom)
0 0.125434126153072 0.125434126153072 0 30 0.12552700746085 0.125409486111375 3.
→91737831580881e-06
0.0820122071540538 60 0.126828216477476 0.124936822438767 3.15232339784872e-05
0.435633166874193 90 0.130001095247047 0.123379006005857 7.35787693465625e-05
0.787404251770626 120 0.134948880737123 0.120473935403623 0.000120624544445835 1.12444793146534
.....
.....
.....
```

1 列目に温度が、2 列目以降からは内部エネルギーとヘルムホルツ自由エネルギーが eV 単位で、エントロピーが eV/K 単位で、原子あたりの比熱が  $k_B$  単位で記述されます。

**phonon\_energy.eps** ファイル内部エネルギー、ヘルムホルツ自由エネルギー、エントロピーを温度の関数としてプロットした EPS ファイルです。

phonon\_Cv.eps ファイル比熱と温度の関係をプロットした EPS ファイルです。

Si 結晶の場合に得られる phonon\_energy.eps および phonon\_Cv.eps の例を示します。phonon\_energy.pl スクリプトは、フォノン状態密度計算を実行した際に得られる mode.data ファイルを利用する必要がある点にご注意ください。フォノンバンド計算を実行した際に得られる mode.data ファイルを利用すると、以下のようなエラーが発生し途中で終了してしまいます。なお、得られるエネルギーは、入力で指定した原子数分となります。

```
% phonon_energy.pl mode.data
weight undefined for q-point no. 1 at /home/user/phase/bin/phonon_energy.pl line 131, <MD>
→line 4450.
```

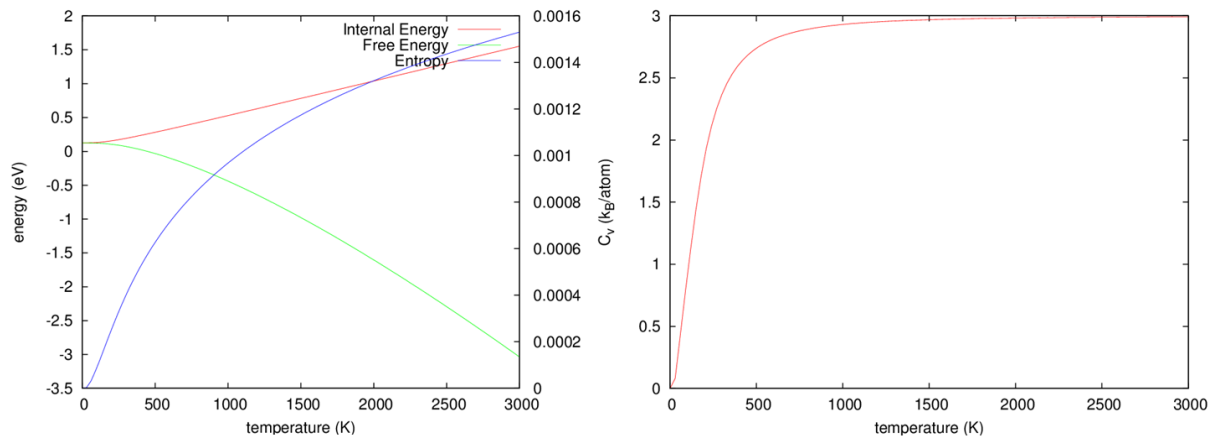


図 9.7: phonon\_energy.eps (左図) と phonon\_Cv.eps (右図) の例

phonon\_energy.pl スクリプトのオプションは、下記の通りです。

|   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| <b>--width=WIDTH or -w WIDTH</b>              | 作成される図の幅を指定します。デフォルト値は 1 です。          |
| <b>--trange=[tmin:tmax] or -t [tmin:tmax]</b> | 温度の範囲を指定します。デフォルト値は 0 K から 3000 K です。 |
| <b>--nT=NT or -n NT</b>                       | 温度の点の数を指定します。デフォルト値は 100 です。          |
| <b>--font=FONT or -f FONT</b>                 | グラフに利用するフォントサイズを指定します。デフォルト値は 18 です。  |
| <b>--mono or -m</b>                           | モノクログラフを描画したい場合にこのオプションを指定します。        |
| <b>--tinc=TINC</b>                            | 温度の目盛を指定します。                          |
| <b>--einc=EINC</b>                            | エネルギーの目盛を指定します。                       |
| <b>--cinc=EINC</b>                            | 比熱の目盛を指定します。                          |

### 9.2.3 例題

#### シリコン結晶

最も簡単な例の 1 つとして、シリコン結晶のフォノンバンドとフォノン状態密度の計算を実行した例を紹介します。この例題の入力ファイルは、samples/phono\_band/Si 以下にあります。

まずはバンド計算を行います。samples/phonon\_band/Si/band 以下の入力ファイルを利用します。

band\_kpoint.pl 用の入力ファイル、bandkpt.in の内容は、以下のようになっています。

```
0.02
-0.8333333 0.8333333 0.8333333
0.8333333 -0.8333333 0.8333333
0.8333333 0.8333333 -0.8333333
0 0 0 1 # {/Symbol G}
1 1 0 2 # X
5 3 0 8 # U
0 0 0 1 # {/Symbol G}
1 0 0 2 # L
```

この bandkpt.in ファイルを利用して、以下のように kpoint.data ファイルを作成します。

```
% band_kpoint.pl bandkpt.in
```

入力の、原子配置の指定は以下のようになっています。

```
structure{
  unit_cell_type = bravis
  unit_cell{
    a = 10.17512
    b = 10.17512
    c = 10.17512
    alpha = 90.0
    beta = 90.0
    gamma = 90.0
  }
  symmetry{
    tspace{
      lattice_system = facecentered
    }
    method = automatic
  }
  atom_list{
    coordinate_system = internal
    atoms{
      #tag element rx ry rz mobile
      Si 0.125 0.125 0.125 0
      Si 0.875 0.875 0.875 0
    }
  }
  element_list{
    #units atomic_mass
    #tag element atomicnumber mass
    Si 14 28.0855
  }
}
```

unit\_cell\_type を bravais とし、lattice\_system パラメータによってこの系が facecentered, すなわち面心であることを指定しています。上述したように、通常の PHASE の計算ではこのような指定がなされている場合単位胞を基本格子に変換しますが、フォノンバンド計算ではそのようなことは行われません。次に、phonon ブロックを次のように記述しています。

```
Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_calc_force = on
  sw_vibrational_modes = on
  lattice{
    l1 = 2
    l2 = 2
    l3 = 2
  }
  method = band
}
```

スーパーセルは、 $a, b, c$  軸それぞれを 2 倍とする設定を採用しています。以上の設定のもと PHASE を通常通り実行します。計算が終了すると、その結果が mode.data に記録されます。mode.data ファイルからフォノンバンド図を得るためには、以下の操作を行います。

```
% phonon_band.pl mode.data --control=bandkpt.in
```

--control オプションで band kpoint.pl 用の入力ファイルを指定していますが、この指定がない場合はバンド図に特殊点を表す縦線などは描画されなくなります。結果は次に示す図のようになります。

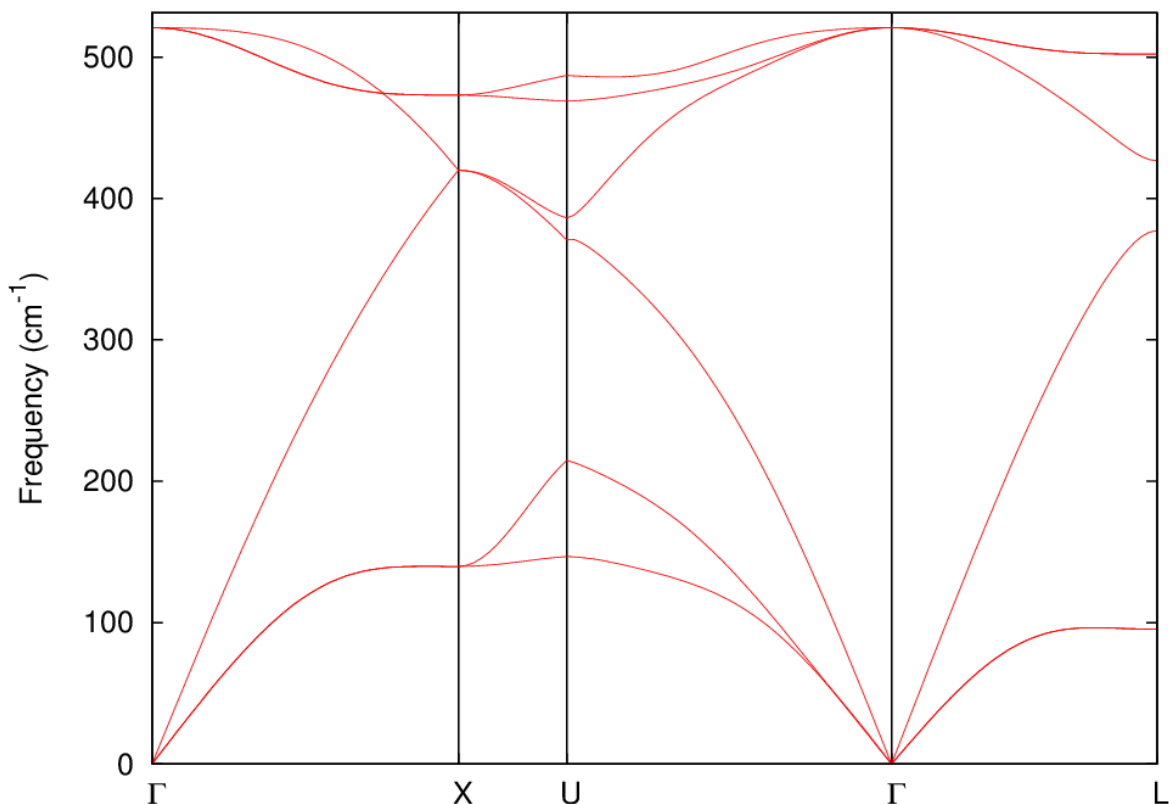


図 9.8: シリコン結晶のフォノンバンド

フォノンの状態密度の計算に必要な入力データは、samples/phonon\_band/Si/dos 以下にあります（カ



定数は計算済みなので、band ディレクトリーの下にある force.data ファイルをコピーして利用すると力定数計算をスキップすることも可能ですが、この場合は sw\_calc\_force パラメータを off に設定してください。このサンプルの入力パラメータファイルには、以下のような記述がなされています。

```
Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_vibrational_modes = on
  lattice{
    l1 = 2
    l2 = 2
    l3 = 2
  }
  dos{
    mesh{
      nx = 10
      ny = 10
      nz = 10
    }
  }
  method = dos
}
```

method=dos と指定することによって状態密度計算を行うことを指定しています。dos ブロックの下 mesh ブロックにおいて、状態密度計算で利用するメッシュを  $10 \times 10 \times 10$  としています。入力をこのように編集し終えたら PHASE を実行します。フォノン状態密度の計算結果は phdos.data ファイルに記録されます。このデータをもとに phonon dos.pl スクリプトを利用してフォノン状態密度図を作成します。

```
% phonon_dos.pl phdos.data
```

この結果得られるフォノン状態密度図は次に示す通りです。

## ヨウ化カリウム

ヨウ化カリウムは NaCl 型の結晶構造をもつ、イオン性の結晶です。図 9.10 にその結晶構造を示します。ここでは、この結晶を例に LO-TO 分裂を考慮したフォノンバンド計算を紹介します。この例題の入力ファイルは、samples/phonon\_band/KI 以下にあります。

LO-TO 分裂を考慮した計算を行うためには、電子系の誘電テンソルと有効電荷が必要です。これらは以下のようにして得ました。

- 誘電テンソル：UVSOR-Epsilon を利用して計算しました。この際、2.2 eV のギャップ補正を施しました。結果は、xx, yy, zz 方向がそれぞれ 2.6 となりました。
- 有効電荷：UVSOR-Berry を利用して、ボルン有効電荷テンソルの計算を行いました。結果は、カリウムの有効電荷が 1.1262, ヨウ素の有効電荷が - 1.1262 となりました。

これらを設定し、sw\_lo\_to\_splitting を on とする以外はシリコン結晶の場合と同じです。に、得られたフォノンバンドを示します。比較のため、LO-TO 分裂を考慮せずに計算した結果も合わせて表示しています。赤線が LO-TO 分裂を考慮せずに計算した結果、青線が考慮して計算した結果に対応します。この図から明らかなように、点付近では LO-TO 分裂によって考慮しない場合は縮退している状態が分裂しています。

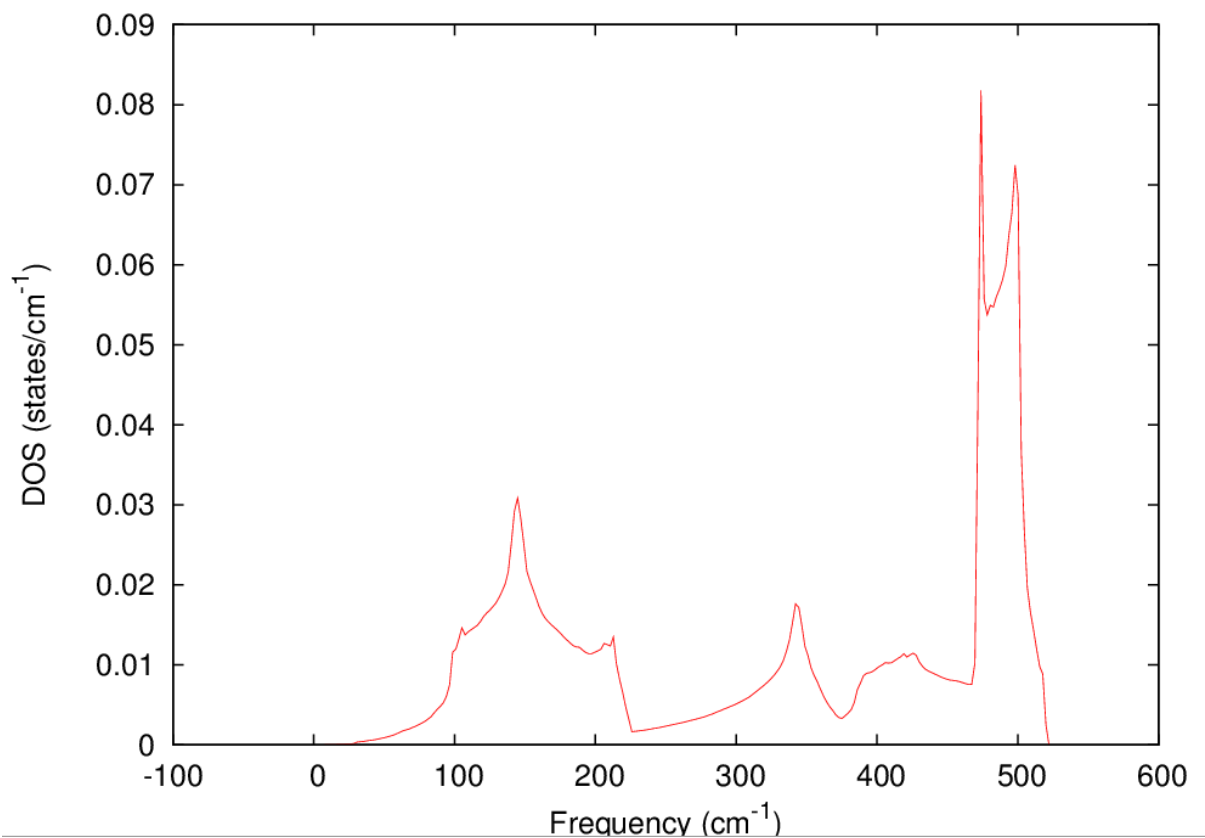


図 9.9: シリコン結晶のフォノン状態密度。

スズの温度誘起相転移

最後に、フォノン自由エネルギー解析の簡単な適用例としてスズの温度誘起相転移の例を紹介します。この例題の入力ファイルは、`samples/phonon_band/Sn/a-Sn`（スズ）および `samples/phband/Sn/b-Sn`（スズ）にあります。

スズには、スズとスズと呼ばれる同素体があります。スズはダイヤモンド構造、スズはその名の通りスズ構造をとります。その結晶構造を、[図 9.12](#) に示します。

スズ構造はダイヤモンド構造を  $c$  軸方向から押しつぶしたような結晶構造であり、体心正方晶を取ります。常温ではスズが安定ですが、低温下ではスズが安定になります。これは、結晶そのものの全エネルギーはスズの方が低いですが、温度上昇に伴うフォノンの自由エネルギーの低下はスズの方が大きいいためある温度で自由エネルギーはスズの方が低くなり、相転移するからであると考えられます。このような現象を、フォノンの自由エネルギー計算と結晶の全エネルギー計算を組み合わせ確認していきます。

まずは、格子定数の最適化を行いました。ただし、スズ構造の  $c/a$  比は 0.54614 と固定して最適化しました。結果は、次の表に示す通りです。

|    | 格子定数 $a$ (Å) | 格子定数 $c$ (Å) | 全エネルギー (ha./cell) |
|----|--------------|--------------|-------------------|
| スズ | 6.6555       | 6.6555       | -136.147884       |
| スズ | 5.9184       | 3.2323       | -136.144694       |

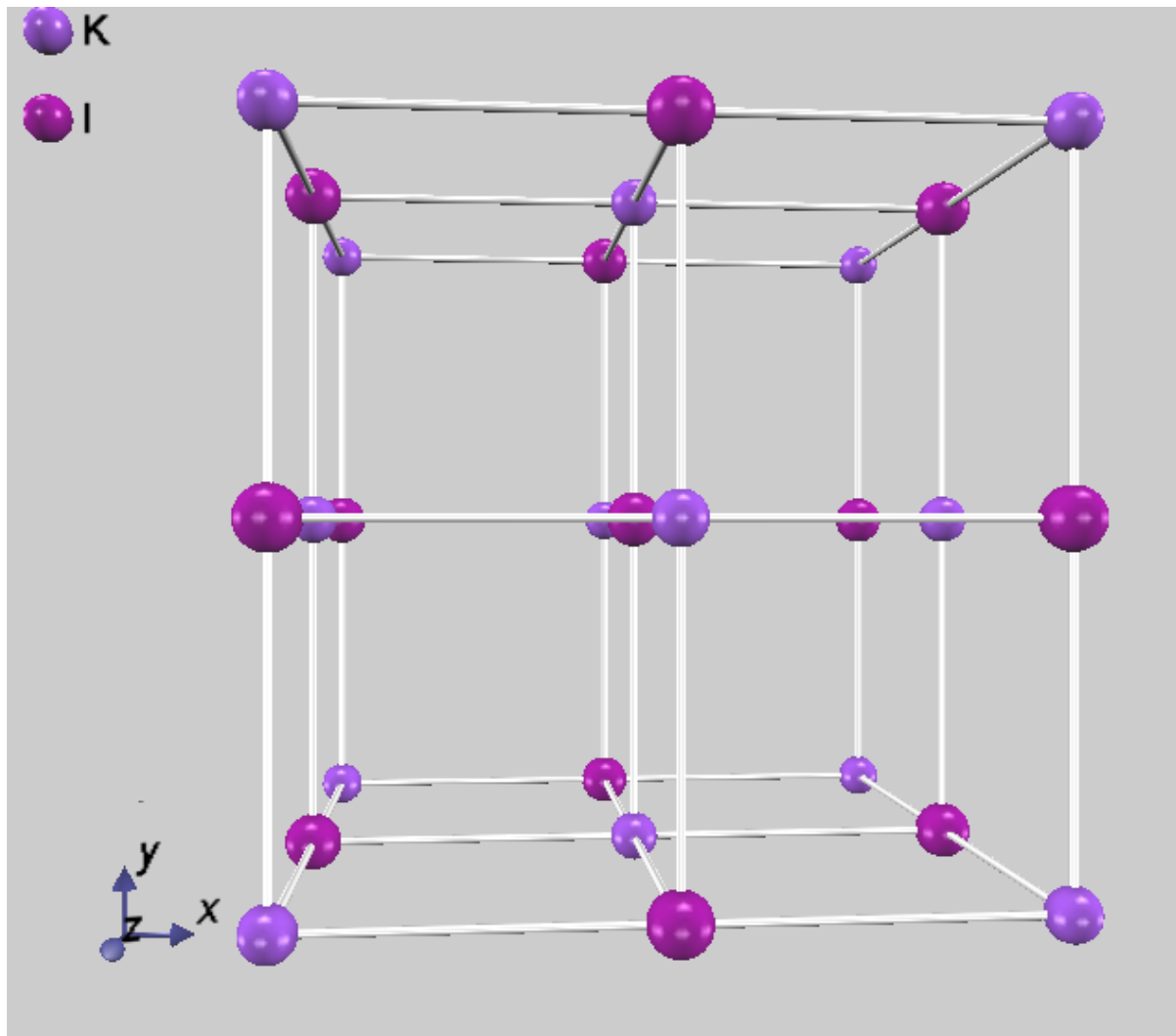


図 9.10: ヨウ化カリウムの結晶構造

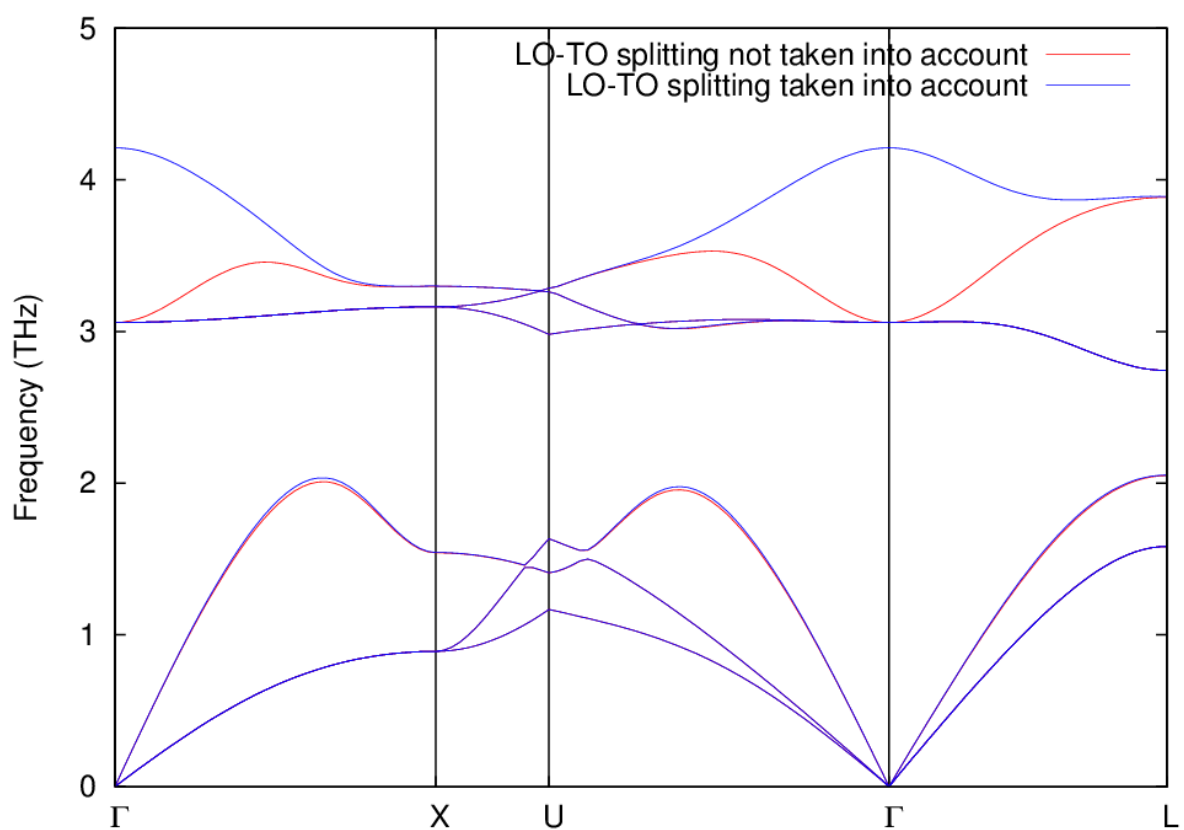


図 9.11: KI 結晶のフォノンバンド。赤線が LO-TO 分裂を考慮せずに計算した結果、青線が LO-TO 分裂を考慮して計算した結果。

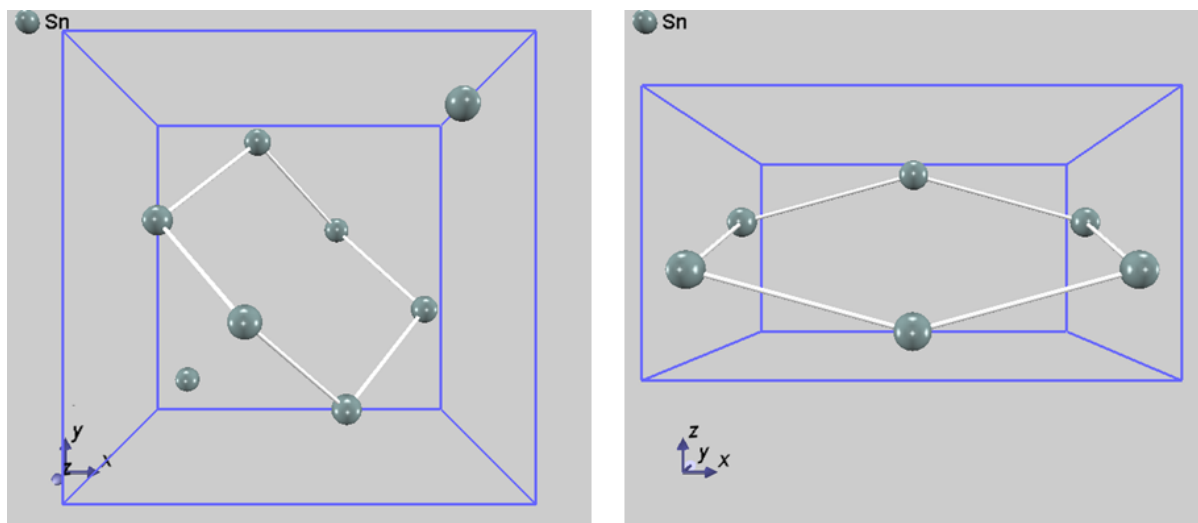


図 9.12: スズ（左図）と スズ（右図）の結晶構造

この結果から明らかなように、全エネルギーは  $\alpha$ -Snの方が低いので、絶対零度では  $\alpha$ -Snが安定であると考えられます。

続いて、得られた安定な格子定数のもとで振動解析を行いました。自由エネルギーを評価する場合に必要な計算は、状態密度のみです。  $\alpha$ -Sn、  $\beta$ -Snに対してシリコンの場合と同様の設定を Phonon ブロックで行い、振動解析を実施しました。計算終了後に得られた mode.data ファイルを、phonon\_energy.pl スクリプトで処理します。

```
% phonon_energy.pl mode.data
```

結果得られる phonon\_energy.data ファイルの 3 列目にフォノンの自由エネルギーが記録されます。これは単位胞あたりの値なので、上述の全エネルギーの単位胞あたりのエネルギーを加え、温度の関数としてプロットすると図 9.13 のような結果が得られます。

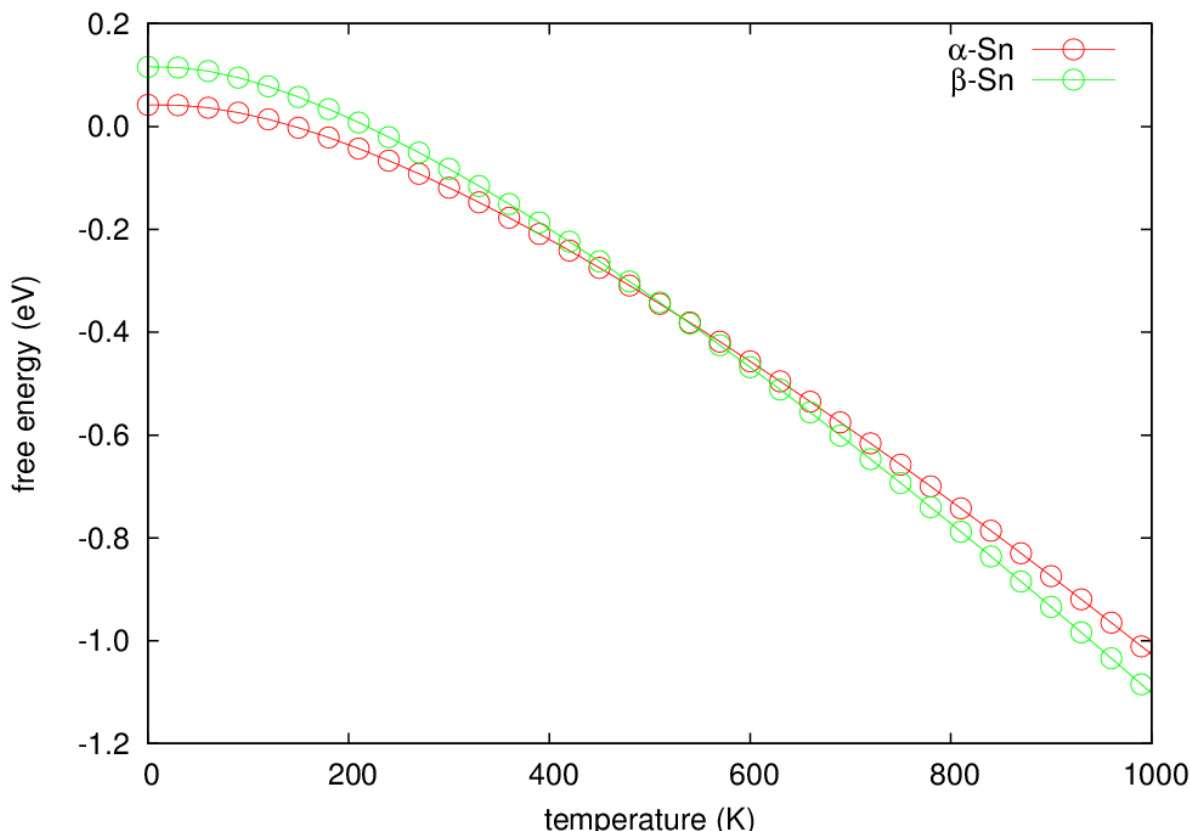


図 9.13:  $\alpha$ -Snと  $\beta$ -Snの自由エネルギーと温度の関係。赤線が  $\alpha$ -Sn、緑線が  $\beta$ -Snに対応する。

図 9.3 において  $\alpha$ -Snの曲線 (赤線) と  $\beta$ -Snの曲線 (緑線) が交差する温度が転位温度と考えられます。この計算ではおおよそ 510 K となりました。実際には 290 K なので相転移温度が高く評価されてしまいましたが、このような計算によって温度誘起の構造相転移を説明できることはお分かりいただけたと思います。

### 9.2.4 フォノンバンドの原子群への射影（バージョン 2022.01 以降）

フォノンバンドを計算する際、特定の原子あるいは原子群の成分を抽出し可視化することができます。

#### 入力ファイル

まず、入力パラメーターファイルに対象の原子群を検出するための縁となる key の値を原子に設定します。たとえば以下のように設定します。

```
structure{
  atom_list{
    atoms{
      #default mobile=yes
      #tag element rx ry rz key
      Si 0.00 0.00 0.00 1
      Si 0.25 0.25 0.25 2
    }
  }
}
```

ついで、phonon ブロックにおいて次の設定を施します。

```
phonon{
  ..
  use_qpoint_data_file = yes
}
```

さらに、file\_names.data ファイルにおいてファイルポインター F\_QPOINT によって k 点座標が記録されたファイルを指定します。

```
&fnames
F_QPOINT = './kpoint.data'
/
```

この状態で通常通りフォノンバンドの計算を実行します。

#### 可視化スクリプト

可視化には phonon\_band\_atom\_proj.py を用います。

```
usage: phonon_band_atom_proj.py [-h]
  [--atom_id [ATOM_ID [ATOM_ID ...]]]
  [--element [ELEMENT [ELEMENT ...]]] [--key [KEY [KEY ...]]]
  [--z_range Z_RANGE Z_RANGE]
  [--mode_sym [MODE_SYM [MODE_SYM ...]]] [--neglect_mass]
  [--disp_squared] [--e_range E_RANGE E_RANGE] [--e_inc E_INC]
  [--unit UNIT] [--plot_style PLOT_STYLE]
  [--circle_scale CIRCLE_SCALE] [--cb_range CB_RANGE CB_RANGE]
  [--fig_format FIG_FORMAT] [--out_file OUT_FILE]
  [--ref_file REF_FILE] [--ndiv_erange_map NDIV_ERANGE_MAP]
  [--broadening_width_map BROADENING_WIDTH_MAP]
  [--threshold THRESHOLD]
  phonon_file qpt_file
```

phonon\_file 及び qpt\_file は、最低限実行に必要なファイルで、それぞれ mode.data 及び bandqpt.in に対応します。上記で括弧内は省略可能なオプションで、その意味は以下のとおりです。

| 引数             | 意味   | デフォルト値                     |
|----------------|--|----------------------------|
| --atom_id      | 原子インデックスのリスト (任意の個数)                         | なし                         |
| --element      | 元素のリスト (任意の個数)                               | なし                         |
| --key          | key 値のリスト (任意の個数)                            | なし                         |
| --z_range      | 原子座標の z 成分の最小値、最大値 (単位: bohr)                | なし                         |
| --proj_qdir    | 縦波成分の比率を抽出する (バージョン 2024.01 以降)              |                            |
| --e_range      | 表示するエネルギー領域の 最小値、最大値                         | なし                         |
| --e_inc        | エネルギー領域のインクリメント                              | なし                         |
| --unit         | エネルギーの単位 (meV, THz, cm-1)                    | cm-1                       |
| --plot_style   | 重みを表現する手法の指定 (1,2,3) 1: 円の半径、2: 色、3: 色及び円の半径 | 1                          |
| --circle_scale | 円の半径のスケール                                    | 1.0                        |
| --cb_range     | 重みの範囲の最小値、最大値                                | なし                         |
| --fig_format   | 可視化画像の形式 (png/eps)                           | eps                        |
| --out_file     | (拡張子を除く) 出力ファイル名                             | atom_projected_phonon_band |

以下に実行例を示します。key 及び atom\_id 値は、連番の場合、“-” でつなげることができます。例えば、“1-3” は “1 2 3” と同義です。

```
python3 phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in
--key 1-3 6 --element Si 0 --atom_id 11-13 17 20 21 --z_range 10.5 18.0
--unit THz --e_range 0 1000
--plot_style 3 --circle_scale 0.8 --cb_range 0.0 0.4 --out_file weight_phband
```

上記コマンドを実行すると、次に示すような形式で weight\_phband.dat に各基準振動での重みの値が出力されます。out\_file 無指定の場合には、出力ファイル名は atom\_projected\_phonon\_band.dat です。

| # | dq          | freq[meV]   | weight     |
|---|-------------|-------------|------------|
|   | 0.000000000 | 15.56924599 | 0.53087651 |
|   | 0.01022875  | 15.50472679 | 0.49987256 |

拡張子 gnu のファイルは gnuplot 用のファイルです。このファイルを gnuplot で load すると、png あるいは eps ファイルが生成されます。

## 例題

## SiO2 (alpha quartz)

SiO2 に適用した例を紹介します。入力ファイルは samples/phonon\_band/projected\_pband/SiO2-bulk/phonon 以下に配置されています。計算条件は次に示す通り。

|                    |  |
|--------------------|--|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 25.0   |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 225.0  |
| k 点サンプリング          | monk (4 × 4 × 4)   |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE, PAW  |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8   |
| displacement       | 0.05   |
| lattice の指定        | l1=2, l2=2, l3=2   |
| 擬ポテンシャル            | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp O_ggapbe_paw_us_02.pp                          |
| 格子定数 [ , deg.]     | a = 5.1059, b = 5.1059, c = 5.5842, alpha = 90, beta = 90, gamma = 120 |

用いた bandqpt.in ファイルの内容は下記の通り。

```
0.02
0.6512 0.0000 0.0000
0.3760 0.7519 0.0000
0.0000 0.0000 0.5954
0 0 1 2 # A
0 0 0 1 # {/Symbol G}
-1 -1 0 3 # K
0 -1 0 2 # M
0 0 0 1 # {/Symbol G}
```

可視化コマンドと得られる結果は下記の通り。

```
python3 phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in
--element Si --fig_format png --unit meV --e_range 0 160
--plot_style 2 --circle_scale 2
```

```
python3 phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in
--element O --fig_format png --unit meV --e_range 0 160
--plot_style 2 --circle_scale 2
```

次に、SiO2 (0001) 表面に適用した例を紹介します。入力ファイルは samples/phonon\_band/projected\_pband/SiO2-surf/phonon\_surf 以下に配置されています。表面の O および裏面の Si 原子は H 原子で終端しました。計算条件は以下の通り。



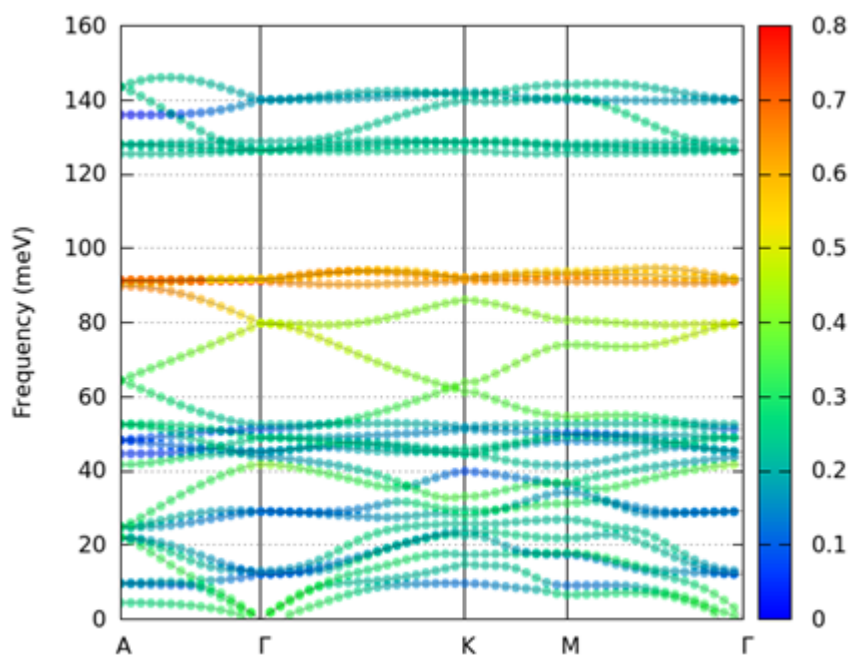


図 9.14: alpha quartz (ブラベー格子) の重み付きフォノンバンド。Si 原子の寄与。

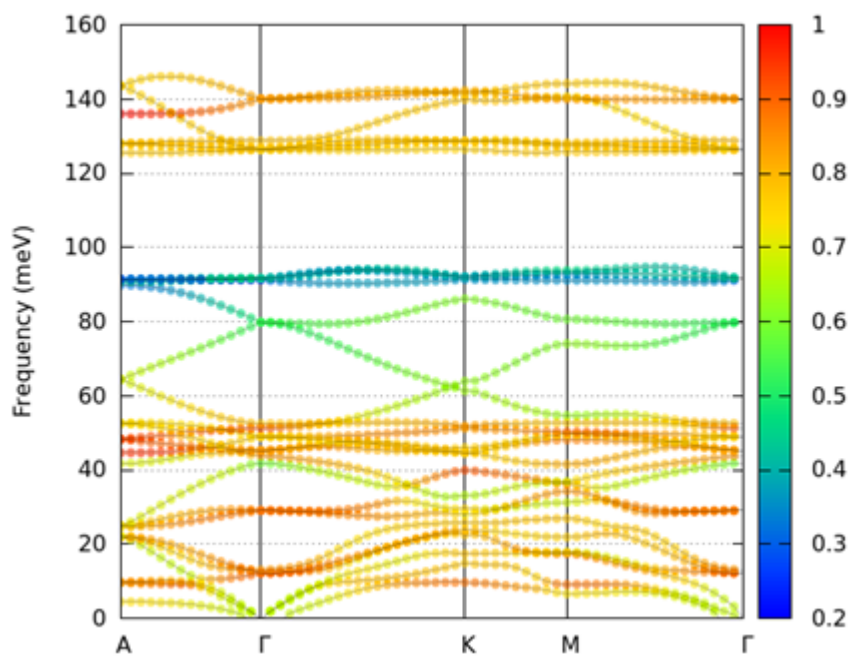


図 9.15: alpha quartz (ブラベー格子) の重み付きフォノンバンド。O 原子の寄与。

|                         |   |                       |
|-------------------------|---|-----------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]           | 25.0  |                       |
| 電荷密度カットオフ [Ry]          | 225.0   |                       |
| k 点サンプリング               | monk (4 × 4 × 1)  |                       |
| 交換相関相互作用                | GGAPBE, PAW   |                       |
| SCF 収束条件 [Ha/atom]      | 1.0E-8  |                       |
| displacement            | 0.05  |                       |
| lattice の指定             | l1=2, l2=2, l3=1  |                       |
| 擬ポテンシャル                 | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp   | O_ggapbe_paw_us_02.pp |
|                         | H_ggapbe_paw_nc_01m.pp  |                       |
| Si 原子層                  | 10 (表面の O 原子及び裏面の Si 原子を H 原子で終端)                                       |                       |
| 格子定数 [ , deg.] (真空層を含む) | a = 5.1059, b = 5.1059, c = 35.0000, alpha = 90, beta = 90, gamma = 120 |                       |

用いた bandqpt.in ファイルの内容は下記の通り。

```
0.01
  0.6512  0.0000  0.0000
  0.3760  0.7519  0.0000
  0.0000  0.0000  0.0739
0 0 0 1 # {/Symbol G}
-1 -1 0 3 # K
0 -1 0 2 # M
0 0 0 1 # {/Symbol G}
```

以下に、可視化コマンドと得られた図を示します。指定した z\_range 値は、表面あるいは裏面から 3 Si 原子層までにある全ての原子に対応します。

```
python3 phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in
--z_range 26.0 36.0 --fig_format png --unit meV --e_range 0 160
--plot_style 3 --circle_scale 0.8
```

```
python3 phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in
--z_range 0.0 10.0 --fig_format png --unit meV --e_range 0 160
--plot_style 3 --circle_scale 0.8
```

```
python3 phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in
--atom_id 31-34 --fig_format png --unit meV --e_range 0 160
--plot_style 3 --circle_scale 0.8
```

```
python3 phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in
--atom_id 1 2 --fig_format png --unit meV --e_range 0 160
--plot_style 3 --circle_scale 0.8
```

Si 結晶における縦波比率の可視化 (バージョン 2024.01 以降)

Si 結晶の縦波成分の比率を可視化する例を紹介します。入力ファイルは samples/phonon\_band/projected\_pband/Si2 以下に配置されています。PHASE/0 による計算を実行し、以下の要領で可視化スクリプトを実行します。

```
phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in --proj_qdir --plot_style 3 --fig_format png
```

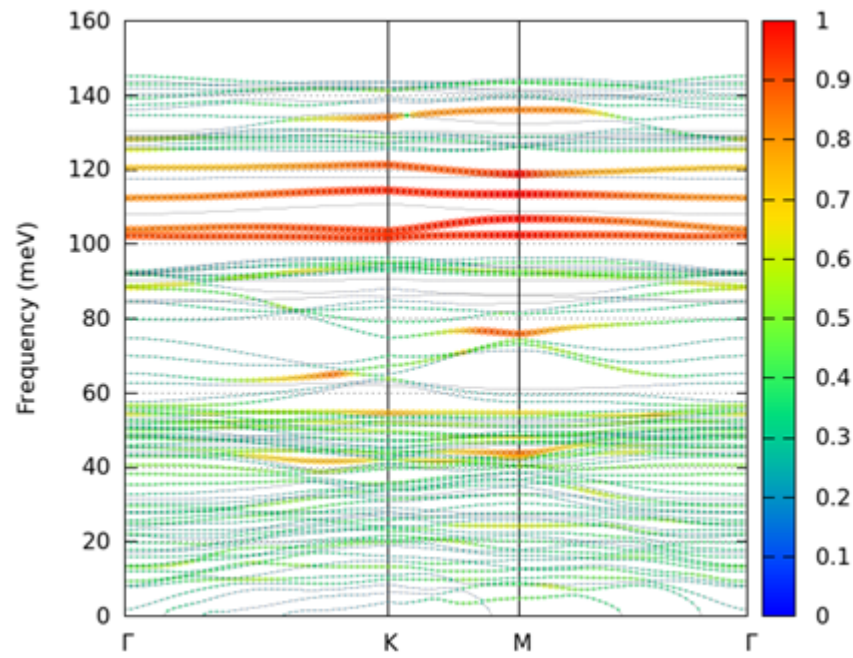


図 9.16: alpha quartz (0001) 表面の重み付きフォノンバンド。表面側成分。

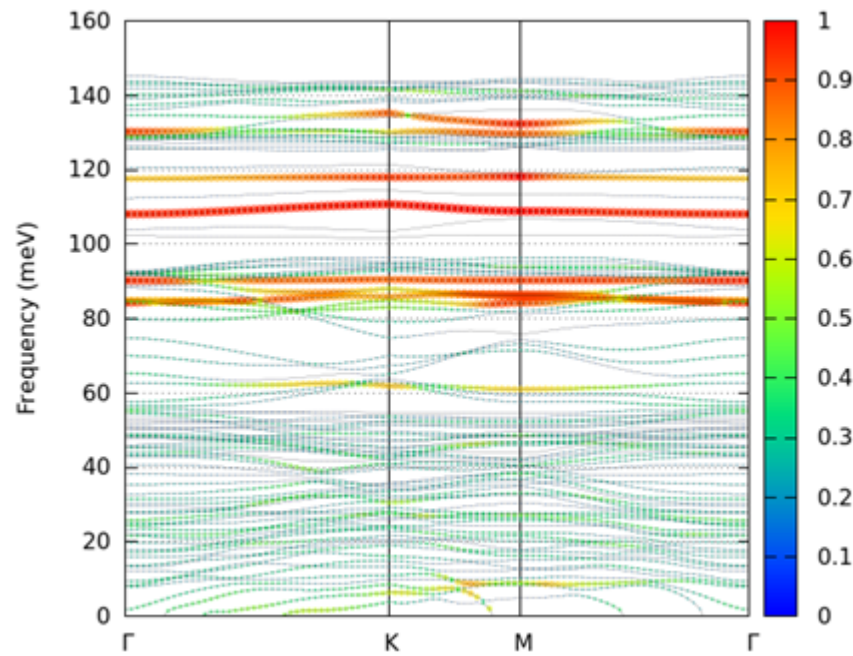


図 9.17: alpha quartz (0001) 表面の重み付きフォノンバンド。裏面側成分。

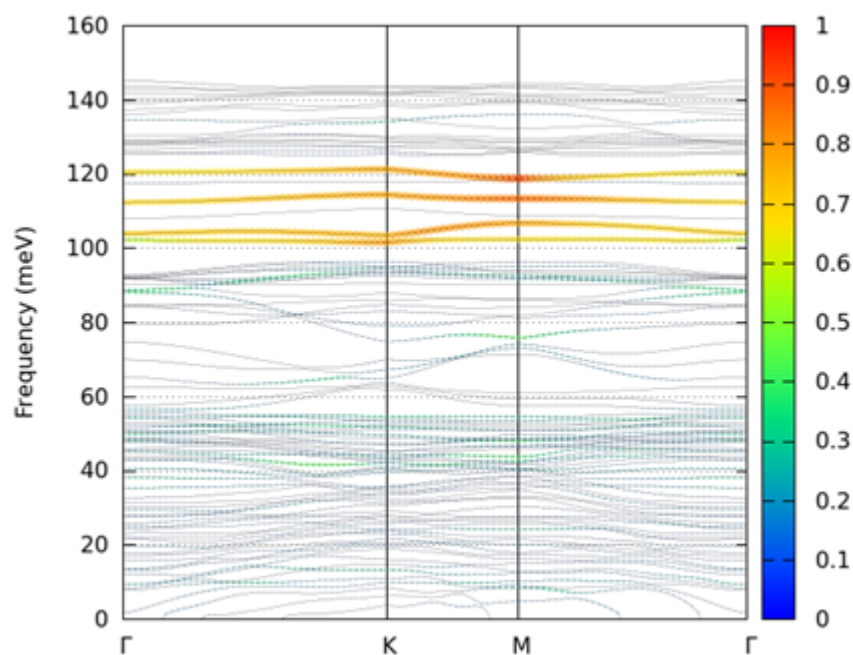


図 9.18: alpha quartz (0001) 表面の重み付きフォノンバンド。表面側 H 原子、およびそれに結合している O 原子の成分。

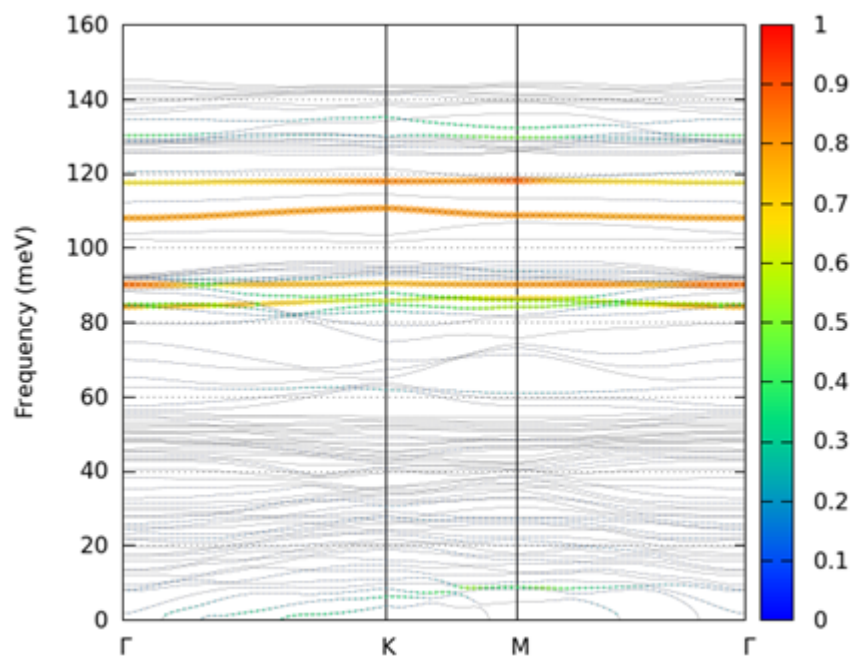


図 9.19: alpha quartz (0001) 表面の重み付きフォノンバンド。裏面側 H 原子の成分。

その結果、次に示す図のように縦波の比率を色と円の半径で表したプロットを得ることができます。赤く半径が大きい点ほど、縦波成分が多いことを意味します。

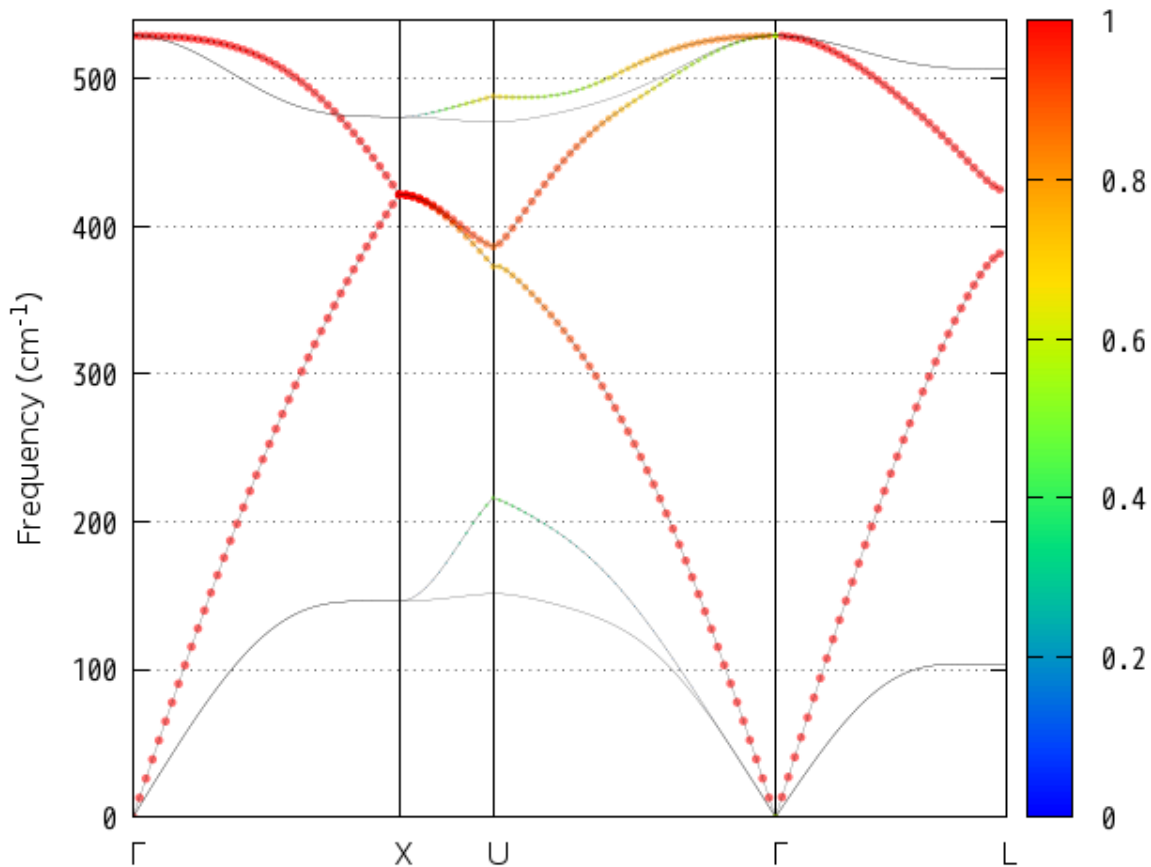


図 9.20: Si 結晶 (2 原子) のフォノンバンドにおける縦波成分の可視化

### 9.2.5 バルクのフォノンバンドの表面ブリルアンゾーンへの射影 (バージョン 2022.01 以降)

バルクのフォノンバンドを表面ブリルアンゾーンに射影する方法を説明します。

#### 入力

band\_kpoint.pl を用いて k 点座標データファイルを作成します。表面フォノンバンド用の bandqpt.in ファイルはたとえば以下のような内容になります。(表面平行方向を、表面モデルと同じ形状に設定した) バルクのフォノンバンド計算でも、同じ入力ファイルを使います。

```
0.02
0.6076 0.0000 0.0000
0.0000 0.8592 0.0000
0.0000 0.0000 0.0831
0 1 0 2 # Y
0 0 1 # {/Symbol G}
1 0 0 2 # X
```

band\_kpoint.pl を以下の要領で実行します

表面の場合

```
band_kpoint.pl bandqpt.in -outfile=qpoint.data
```

バルクの場合

```
band_kpoint.pl bandqpt.in -outfile=qpoint.data -zdiv=N -zshift=1
```

表面の場合との違いは、各 (qx,qy) にて、[0,1] の範囲で N 等分した qz 値を出力する点です。zshift > 0 の場合には、qz を 0.5/N だけシフトします。

この状態で通常通りフォノンバンドの計算を実行します。

### 可視化スクリプト

可視化には前節同様 phonon\_band\_atom\_proj.py を用います。ここではバルクのフォノンバンドの表面ブリルアンゾーンへ射影に特有のオプションを説明します。

| 引数                     | 意味                                      | デフォルト値 |
|------------------------|---|--------|
| --ref_file             | バルクの mode.data                          | なし     |
| --ndiv_erange_map      | バルクのフォノンのスペクトルを計算するためのエネルギー軸の分割数        | なし     |
| --broadening_width_map | バルクのフォノンのスペクトルをなませる幅 (エネルギー軸の分解能を単位とする) | 5      |
| --threshold            | プロットする表面フォノンバンドの重みのしきい値                 | 0.01   |

以下に実行例を示します。

```
python3 phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in
--key 1 2 3 --fig_format png
--unit meV --e_range 0 200
--ref_file mode.data.bulk --threshold 0.85
```

--ref\_file を用いた場合には、plot\_style の指定は無効になります。

### 例題

H 終端 Si(110) 表面に適用した例を紹介します。バルクの入力ファイルは samples/phonon\_band/projected\_pband/Si-bulk/phonon に、表面の入力ファイルは samples/phonon\_band/projected\_pband/Si-surf/phonon\_surf 以下に配置されています。

計算条件は下記の通り。

バルク



|                    |   |
|--------------------|---|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 25.0  |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 225.0   |
| k 点サンプリング          | monk (4 × 4 × 6)  |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE, PAW   |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 1.0E-8  |
| displacement       | 0.05  |
| lattice の指定        | l1=2, l2=2, l3=2  |
| 擬ポテンシャル            | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp   |
| 格子定数 [ ,deg.]      | a = 5.4726, b = 3.8697, c = 3.8697, alpha = 90, beta = 90, gamma = 90 |

表面

|                       |  |
|-----------------------|--|
| 平面波カットオフ [Ry]         | 25.0   |
| 電荷密度カットオフ [Ry]        | 225.0  |
| k 点サンプリング             | monk (4 × 4 × 1)   |
| 交換相関相互作用              | GGAPBE, PAW  |
| SCF 収束条件 [Ha/atom]    | 1.0E-8   |
| displacement          | 0.05   |
| lattice の指定           | l1=2, l2=2, l3=1   |
| 擬ポテンシャル               | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp H_ggapbe_paw_nc_01m.pp                         |
| Si 原子層                | 15   |
| 格子定数 [ ,deg.] (真空層含む) | a = 5.4726, b = 3.8697, c = 45.0000, alpha = 90, beta = 90, gamma = 90 |

用いた bandqpt.in ファイルは以下の通り。

```
0.01
0.6076 0.0000 0.0000
0.0000 0.8592 0.0000
0.0000 0.0000 0.0831
0 1 0 2 # X
0 0 0 1 # {/Symbol G}
1 0 0 2 # X'
```

表面については通常通り band\_kpoint.pl を実行しました。バルクに関しては以下のコマンドを用いました。

```
band_kpoint.pl bandqpt.in --outfile=qpoint.data --zdiv=50 --zshift=1X
```

以下に、可視化コマンドと得られた図を示します。指定した key 値は、表面及び裏面の 5 原子層の Si、および吸着 H 原子に対応します。

```
python3 phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in
--key 1-6 12-17 --fig_format png --unit meV
--e_range 0 90 --ref_file mode.data.bulk --threshold 0.85
--out_file atom_projected_phonon_band_with_ref_bulk
( 現在のフォルダは、表面のフォノン計算を行ったフォルダとする。mode.data.bulk は、別のフォルダにある。
→bulk の mode.data を指す。)
```

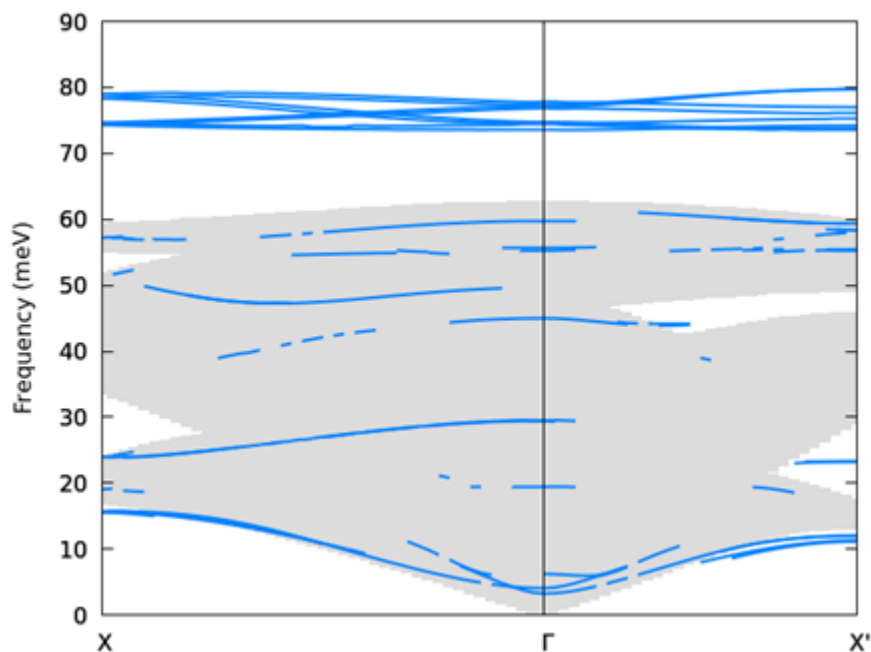


図 9.21: H 終端 Si(110) 表面のフォノンバンド (青線)。表面あるいは裏面から 5 Si 原子層までの成分をプロット。灰色の領域は、バルクのフォノンバンドを射影したものに对应する。

### 9.2.6 フォノンバンドアンフォールディング (バージョン 2024.01 以降)

フォノンバンドも、電子バンドと同じようにアンフォールド (6.7 章 参照) することができます。フォノンバンドのアンフォールディングは、[Zheng17] の方法を用いて行います。

#### 入力ファイル

フォノンバンドアンフォールディングの機能を利用するには、phonon\_band\_unfolding ブロックで、sw\_phonon\_band\_unfolding = on を指定します。また、電子バンドアンフォールディングと同じく、reference\_cell ブロック内に、(基本格子等の) 射影したいセルの格子ベクトルを記入します。以下に入力例を示します。ハイライトしている部分が関係ある設定項目です。

```

structure{
  unit_cell_type = bravais
  unit_cell{
    a = 10.17512,  b = 10.17512,  c = 10.17512
    alpha = 90.0,  beta = 90.0,  gamma = 90.0
  }
  reference_cell{
    a_vector = 0.00000    5.08756    5.08756
    b_vector = 5.08756    0.00000    5.08756
    c_vector = 5.08756    5.08756    0.00000
  }
}
Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_vibrational_modes = on
  sw_calc_force = on

```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

displacement = 0.1

method = band
use_qpoint_data_file = yes

phonon_band_unfolding{
  sw_phonon_band_unfolding = on
  ngx = 4,   ngy = 4,   ngz = 4           ! default 値は 4
}
}

```

ngx, ngy, ngz は、スーパーセルの逆格子ベクトルを単位としたときの、和をとる G ベクトルの各方向の最大値です。qpoint.data は、reference\_cell に対応する bandqpt.in を用いて生成します。この仕様は、電子バンドアンフォールディングの場合と同じです。

## 出力ファイル

結果は mode.data ファイルに記録されます。フォノンバンドアンフォールディングの重みは、mode.data 内に “ weight= ” として出力されます。

```

--- supercell lattice vectors ---
10.1751200000   0.0000000000   0.0000000000
 0.0000000000  10.1751200000   0.0000000000
 0.0000000000   0.0000000000  10.1751200000
--- reference cell lattice vectors ---
 0.0000000000   5.0875600000   5.0875600000
 5.0875600000   0.0000000000   5.0875600000
 5.0875600000   5.0875600000   0.0000000000
--- Equilibrium position and mass of each atom---
Natom=      8
(中略)
--- Vibrational modes ---
Nmode=    24  Natom=      8  Nqvec   136
iq=      1  q=(   0.0000000000,   0.0000000000,   0.0000000000) (   0.0000000000,   0.0000000000,
 0.0000000000)
n=        1  Tlu  IR      weight= 0.99999995E+00
hbarW= -0.14788702E-06  Ha = -0.40242108E-05 eV; nu= -0.32457453E-01 cm^-1
 1  -0.2040582657 -0.2040582615 -0.2040582515
 2  -0.2040582657 -0.2040582615 -0.2040582515

```

## 可視化スクリプト

可視化には phonon\_band\_atom\_proj.py を利用します。バンドアンフォールディングの重みを抽出するには --unfolding オプションをつけて実行します。その他描画オプションなどについては 9.2.4 章 を参照してください。

## 例題

## Si 結晶 (8 原子)

8 原子からなる Si 結晶のフォノンバンドを 2 原子のプリミティブセルにアンフォールドする例を紹介します。入力ファイルは samples/phonon\_band/PhononBandUnfolding/Si8 以下にあります。主な計算条件は下記の通り。

表 9.4: Si 結晶 (8 原子) のフォノンバンド計算条件

|                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]      | 20                      |
| 電荷密度カットオフ [Ry]     | 80                      |
| k 点サンプリング          | monk (2 × 2 × 2)        |
| バンド数               | 64                      |
| 交換相関相互作用           | GGAPBE                  |
| 擬ポテンシャル            | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp |
| 初期波動関数             | 無指定                     |
| 初期電荷密度             | 無指定                     |
| スミアリング [eV]        | 無指定                     |
| SCF 収束条件 [Ha/atom] | 無指定                     |

基本格子 (2 原子) セルにアンフォールディングした重みを可視化するために用いたコマンド及び可視化結果を示します。この図においては、水色の半径が大きい点ほど、アンフォールディングの重みが大きいことを意味します。

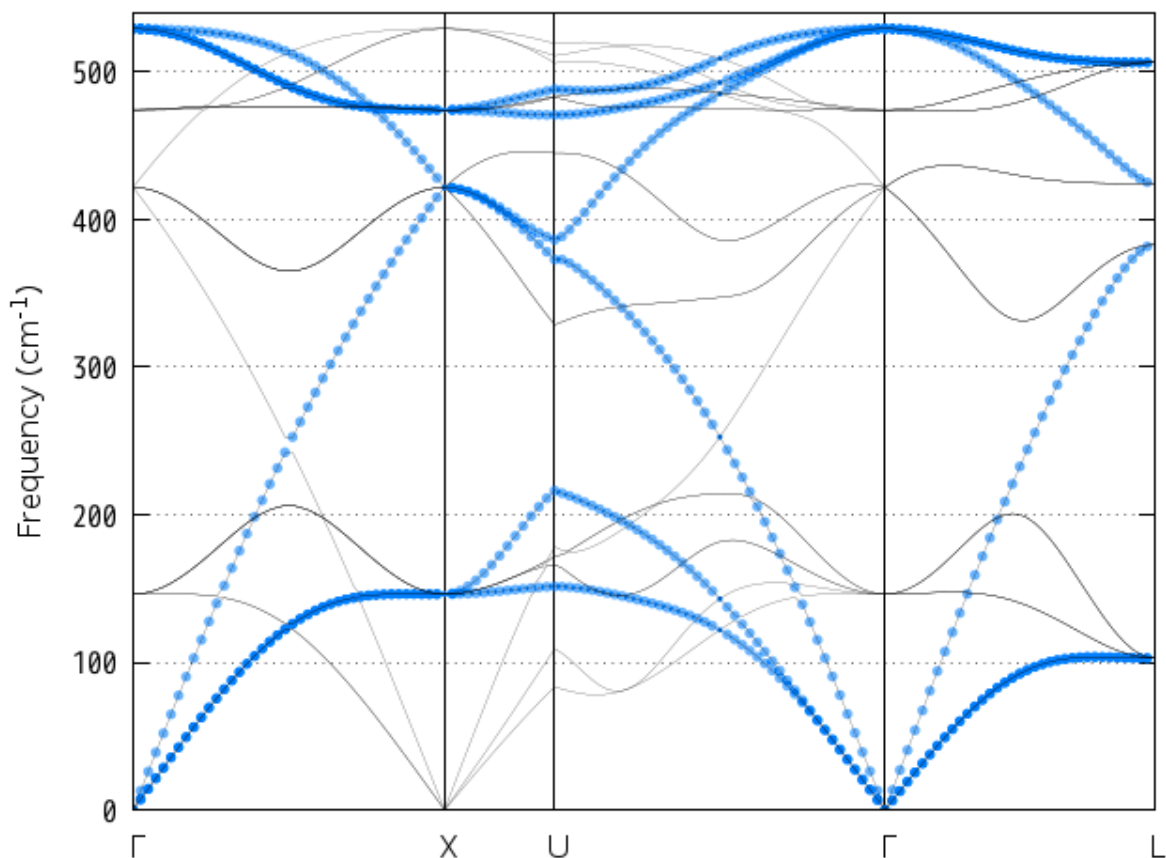
```
phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in --unfolding --plot_style 1 --fig_format png
```

## Si6AlP 結晶 (8 原子)

Si6AlP 結晶 (Si8 原子中、2 原子を Al 及び P 原子に置換) のフォノンバンドを 2 原子のプリミティブセルにアンフォールドする例を紹介します。入力ファイルは samples/phonon\_band/PhononBandUnfolding/Si6AlP 以下にあります。なお、格子定数は Si 8 原子の場合と同じとし、また原子座標はあらかじめ最適化したものを採用しました。その他主要な計算条件は下記の通り。

表 9.5: Si6AlP 結晶 (8 原子) のフォノンバンド計算条件

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| 平面波カットオフ [Ry]               | 20   |
| 電 荷 密 度 カ ャ ッ ト オ フ<br>[Ry] | 80   |
| k 点サンプリング                   | monk (2 × 2 × 2)   |
| バンド数                        | 64   |
| 交換相関相互作用                    | GGAPBE   |
| 擬ポテンシャル                     | Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp,Al_ggapbe_paw_nc_01m.pp,P_ggapbe_paw_nc_01m.pp |
| 初期波動関数                      | 無指定  |
| 初期電荷密度                      | 無指定  |
| スミアリング [eV]                 | 無指定  |
| SCF 収束条件 [Ha/atom]          | 無指定  |



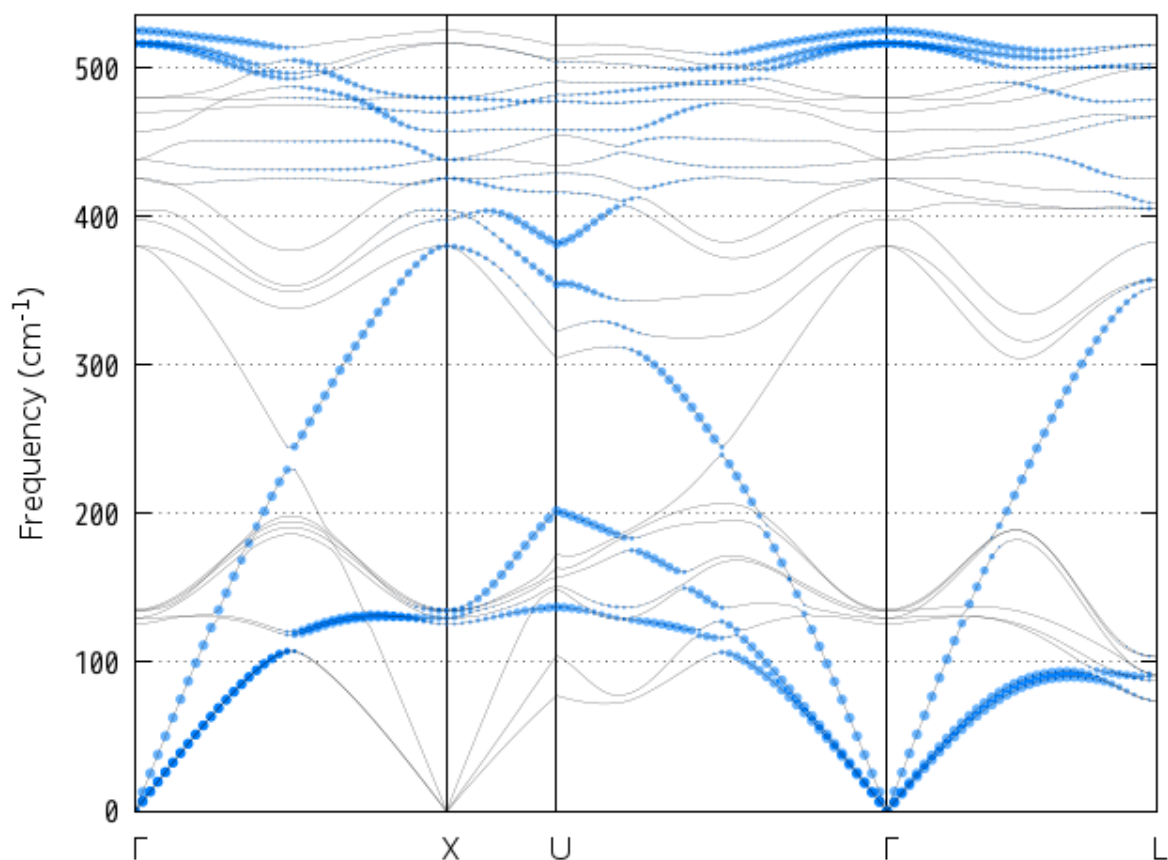
bandqpt.in ファイルは Si 8 原子の場合と同じものを用いました。以下に、基本格子 (2 原子) セルにアンフォールディングした重みを可視化するために用いたコマンド及び可視化結果を示します。

```
phonon_band_atom_proj.py mode.data bandqpt.in --unfolding --plot_style 1 --fig_format png
```

### 9.2.7 使用上の注意

- 一般の  $k$  点における振動解析を実行するためには、スーパーセルに対する振動解析を行う必要があります。したがって、点のみの場合と比較すると非常に多くの計算時間が必要です。
- フォノンバンド計算において最も計算量が多いのがスーパーセルに対する力の計算です。このデータは、1 度得られたら再利用することができます。たとえばフォノンの状態密度を計算したあとにフォノンバンドを計算する場合、または異なる対称線にそったフォノンバンドを計算する場合などは、以下のように `sw_calc_force` パラメータを `off` とすることによって力計算をやり直すことをさけることができます。なお、力計算の結果が保存されているファイルは `force.data` というファイルです。バンド計算と状態密度計算を異なるディレクトリで行う場合に `sw_calc_force = off` とする場合はこのファイルを当該ディレクトリにコピーして利用してください。

```
phonon{
  sw_phonon = on
  sw_calc_force = off
}
```



- 通常の計算の場合、入力で指定された Bravais 格子は Primitive 格子に変換されて計算が行われます。ところが、フォノンバンド計算の場合はこの変換は実施されず、Bravais 格子のままスーパーセルが作成され、計算が行われます。k 点サンプリングメッシュを検討する際に注意が必要です。
- スーパーセル構築のパラメータ、11, 12, 13 はもとの対称性を保つような指定の仕方をしてください。異なる対称性の場合、意味のある計算は行われません。

## 9.3 ストレステンソルを利用したユニットセル最適化機能

PHASE/0 には、ストレステンソルを利用して単位胞を最適化する機能が備わっています。ここでは、この機能の使い方の説明を行います。

### 9.3.1 入力パラメータ

まずは、通常通り入力パラメータファイルを記述します。セルを変形させたあとに座標の緩和を行いたい場合は通常通り原子座標最適化用のパラメータを設定すればセルの変形 → 力が収束していない場合は原子座標の最適化、という動作をするようになります。さらに、単位胞最適化用の、以下のような設定を加えます。

```

structure_evolution{
  lattice{
    sw_optimize_lattice = on
  }
}

```

変数 `sw_optimize_lattice` を `on` とすると本機能を利用することができます。lattice ブロックには、以下の変数を定義することが可能です。

|   |  |
|---|--|
| <code>sw_optimize_lattice</code>          | 単位胞最適化機能を有効にする場合 <code>on</code> とします。デフォルト値は <code>off</code> です。なお、このスイッチが <code>on</code> の場合は <code>sw_stress</code> は自動的に <code>on</code> になります。  |
| <code>sw_uniform</code>                   | 単位胞を一様に変化させたい場合に <code>on</code> とします。デフォルト値は <code>off</code> です。このパラメータが <code>on</code> の場合、ストレステンソルの対角要素の平均値によって体積を変化させるように動作します。  |
| <code>sw_rebuild_pws</code>               | 単位胞を変形させた後に平面波基底を作り直すかどうかを指定します。デフォルト値は <code>on</code> 、つまり格子が変形する度に平面波を作り直します。Off とすることによって電子状態計算の収束性を向上させることができますが、格子が変形しても同じ平面波セットを利用している、ということは厳密にはカットオフエネルギーが微妙に変化している、ということに相当する点に注意が必要です。また、このパラメータを <code>off</code> とすると継続計算ができなくなってしまいます。 |
| <code>method</code>                       | 最適化の手法を選択します。bfgs, quench, steepest_descent のいずれかを指定します。デフォルト値は bfgs です。   |
| <code>delta_stress</code>                 | method が quench か steepest_descent の場合の更新の刻み幅を指定します。デフォルト値は 1 です。  |
| <code>max_stress</code>                   | 収束判定に利用する、ストレステンソルの最大値を圧力の単位で指定します。デフォルト値は $1.e-6$ hartree/bohr <sup>3</sup> です。sw_uniform が <code>on</code> の場合はストレステンソルの対角要素の平均が収束判定に採用されます。   |
| <code>sw_optimize_coordinates_once</code> | 原子配置の最適化は 1 回目の格子の更新時のみ行いたい場合に <code>on</code> とします。   |
| <code>fix_length_a</code>                 | <code>on</code> とすると $a$ 軸の長さを固定して格子を最適化します。   |
| <code>fix_length_b</code>                 | <code>on</code> とすると $b$ 軸の長さを固定して格子を最適化します。   |
| <code>fix_length_c</code>                 | <code>on</code> とすると $c$ 軸の長さを固定して格子を最適化します。   |
| <code>fix_angle_alpha</code>              | <code>on</code> とすると格子定数 を固定して格子を最適化します。   |

次のページに続く

表 9.6 – 前のページからの続き

|                 |                             |
|-----------------|-----------------------------|
| fix_angle_beta  | on とすると格子定数 を固定して格子を最適化します。 |
| fix_angle_gamma | on とすると格子定数 を固定して格子を最適化します。 |

### 9.3.2 バージョン 2019.01 未満の場合の注意点

ストレステンソルのカットオフエネルギーに対する収束性はかなり悪い場合があります。ストレスミニマムと全エネルギーのミニマムが一致しない場合、おそらくカットオフが不十分であることが要因と思われます。このようなケースに遭遇したら、ストレステンソルとカットオフエネルギーの関係をしらべていただくことを推奨します。

### 9.3.3 ストレステンソル補正 (バージョン 2019.01 以降)

ストレステンソルの計算精度は低い場合が多いので、補正する設定を施すことが推奨されます。

```
structure_evolution{
  stress{
    sw_stress_correction = on
  }
}
```

### 9.3.4 電荷密度および波動関数の再利用 (バージョン 2019.02 以降)

格子最適化を行う場合、格子が変形するたびに電荷密度や波動関数のメッシュは変化します。そのため、2019.01 以前のバージョンにおいては波動関数や電荷密度は格子が変形するたびに作り直す振る舞いがデフォルトの振る舞いでしたが、バージョン 2019.02 以降より新しいメッシュに補間して古い電荷密度および波動関数データを割り当てる動作がデフォルトの振る舞いとなりました。この変更により、SCF 計算の収束に要する回数を大幅に減らすことができるようになりました。この動作を抑制したい場合は以下のような設定を行います。

```
structure_evolution {
  lattice {
    sw_optimize_lattice = on
    sw_interpolate_charge = off
    sw_interpolate_wfs = off
  }
}
```

### 9.3.5 格子と原子座標を同時に最適化する方法（バージョン 2023.01 以降）

ストレステンソルを用いた格子の最適化においては、まずは原子座標の最適化が行われ、収束後格子の最適化が行われます。この二種類の最適化を同時に進行させることができます。この機能を利用するためには、入力パラメーターファイルに以下の記述を行います。

```
structure_evolution {
  lattice{
    sw_optimize_coords_sametime = on
  }
}
```

多くの場合このオプションを使うと少ないステップ数で最終的な収束を得ることができます。

本機能を利用する場合は、格子緩和手法は BFGS (既定値) のみ使用できます。また、sw\_uniform=OFF (既定値) でご利用ください。

### 9.3.6 計算結果の出力

結果は output000 ファイル、nfefn.data ファイル、nfdynm.data ファイルに記録されます。

output000 ファイルには、ストレステンソルが記録されます。以下のコマンドによってその情報を抽出することができます。

```
% grep -A3 'Total STRESS' output000
Total STRESS TENSOR
  0.0002320404      0.0000000000      0.0000000000
  0.0000000000      0.0002320404     -0.0000000000
  0.0000000000     -0.0000000000      0.0002117384
--
Total STRESS TENSOR
  0.0002266097     -0.0000000000     -0.0000000000
 -0.0000000000      0.0002266097      0.0000000000
 -0.0000000000      0.0000000000      0.0002051476
--
...
...
```

通常の計算の場合ストレステンソルが 1 組出力されるのみですが、本機能を利用している場合はストレステンソルの履歴が出力されます。

nfefn.data ファイルには、通常通り全エネルギーや原子に働く力の最大値のほか、ストレステンソルの最大値 (sw\_uniform が on の場合は対角要素の平均値) が記録されます。たとえば、以下のような出力が得られます。

```
iter_unitcell, iter_ion, iter_total, etotal, forcmx, stressmx
1 1 18 -181.4043211413 0.0020128619
1 2 27 -181.4043355689 0.0015666906
1 3 36 -181.4043464493 0.0011267018
1 4 44 -181.4043509953 0.0008837770
1 5 53 -181.4043582176 0.0000137026 0.0002326236
2 1 73 -181.4044226903 0.0000645338 0.0002272841
```

nfdynm.data ファイルも通常のものとほぼ同じですが、通常の計算の場合は一度しか出力されないヘッダーが、セルベクトルが変形される度に出力されます。

```
#
# a_vector = 8.6795114819 0.0000000000 0.0000000000
# b_vector = 0.0000000000 8.6795114819 0.0000000000
# c_vector = 0.0000000000 0.0000000000 5.5916992108
# ntyp = 2 natm = 6
# (natm->type) 2 2 1 1 1 1
# (speciesname) 1 : O
# (speciesname) 2 : Ti
#
cps and forc at (iter_ion, iter_total = 1 18 )
1 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 0.000000 0.000000 0.000000
2 4.339755741 4.339755741 2.795849605 0.000000 0.000000 0.000000
3 2.643779197 2.643779197 0.0000000000 -0.001423 -0.001423 0.000000
4 6.983534938 1.695976544 2.795849605 -0.001423 0.001423 0.000000
.....
.....
#
# a_vector = 8.7672856463 0.0000000000 0.0000000000
# b_vector = 0.0000000000 8.7672856463 0.0000000000
# c_vector = 0.0000000000 0.0000000000 5.6429940606
# ntyp = 2 natm = 6
# (natm->type) 2 2 1 1 1 1
# (speciesname) 1 : O
# (speciesname) 2 : T
#
cps and forc at (iter_ion, iter_total = 1 111 )
1 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 0.000000 0.000000 0.000000
2 4.383642823 4.383642823 2.821497030 0.000000 0.000000 0.000000
3 2.663907294 2.663907294 0.0000000000 0.001773 0.001773 0.000000
4 7.047550117 1.719735530 2.821497030 0.001773 -0.001773 0.000000
5 1.719735530 7.047550117 2.821497030 -0.001773 0.001773 0.000000
6 -2.663907294 -2.663907294 0.0000000000 -0.001773 -0.001773 0.000000
.....
.....
```

### 9.3.7 計算例：ルチル型 $\text{TiO}_2$ (ストレス補正なし)

ルチル型  $\text{TiO}_2$  の格子最適化を行った例を紹介します。入力データは samples/unitcell\_optimization/TiO2 以下にあります。

入力パラメータファイルには、以下のような設定を施しました。

- カットオフエネルギーは 80 Rydberg
- 擬ポテンシャルはポータルサイトにおいて公開されている Ti\_ggapbe\_paw\_us\_02.pp と O\_ggapbe\_paw\_us\_02m.pp
- 原子座標の最適化を施す設定；手法は BFGS 法、収束判定となる力の最大値は  $2e-4$
- 初期原子配置および格子定数は、無機材料データベース AtomWork (<http://crystdb.nims.go.jp/>) に登録されていたルチル型  $\text{TiO}_2$  のデータを採用
- 波動関数ソルバー、電荷密度ミキサーは指定せず、デフォルト設定を採用。

採用したカットオフエネルギーは 80 Rydberg と比較的大きなものですが、後述のように  $\text{TiO}_2$  の場合はこれくらい必要であると考えられます。

nfefn.data ファイルの内容は、以下のようになりました。



```

iter_unitcell, iter_ion, iter_total, etotal, forcemx, stressmx
1 1 18 -181.4043211413 0.0020128619
1 2 27 -181.4043355689 0.0015666906
1 3 36 -181.4043464493 0.0011267018
1 4 44 -181.4043509953 0.0008837770
1 5 53 -181.4043582176 0.0000137026 0.0002326236
2 1 73 -181.4044226903 0.0000645338 0.0002272841
3 1 92 -181.4044839579 0.0001241955 0.000222588
4 1 111 -181.4056948858 0.0025074070 0.000222588
4 2 120 -181.4057176163 0.0020195652 0.000222588
4 3 130 -181.4057600852 0.0000156213 0.0000444895
.....
.....
9 1 248 -181.4058191217 0.0001647915 0.0000332105
10 1 268 -181.4058328662 0.0000709369 0.0000119789
11 1 287 -181.4058349707 0.0000268520 0.0000015502
12 1 306 -181.4058351835 0.0000244918 0.0000006790

```

まずは、原子座標の最適化が5回実施されています。その間ストレステンソルは未計算なので、6列目は空欄になっています。5回目で原子に働く力の最大値が閾値より小さくなったので、セルを変形させたのちに計算が進行しています。この際に、単位胞最適化の更新回数を表す1列目の数値が2になっていることがわかります。また、6列目にストレステンソルの最大値が記録されています。2回目と3回目の更新時はセルを変形させても原子に働く力の最大値は閾値以下だったので原子座標の最適化は実施されませんが、4回目セルベクトル更新時にはそうではなかったので原子座標の最適化が行われています。このようにセルの最適化と必要に応じた原子座標の最適化が行われつつ計算が進行し、セルの更新回数が12回となったところでストレステンソルの最大値が閾値以下となったので計算は収束したとみなされ終了しています。単位胞最適化収束の履歴を、図にまとめました。

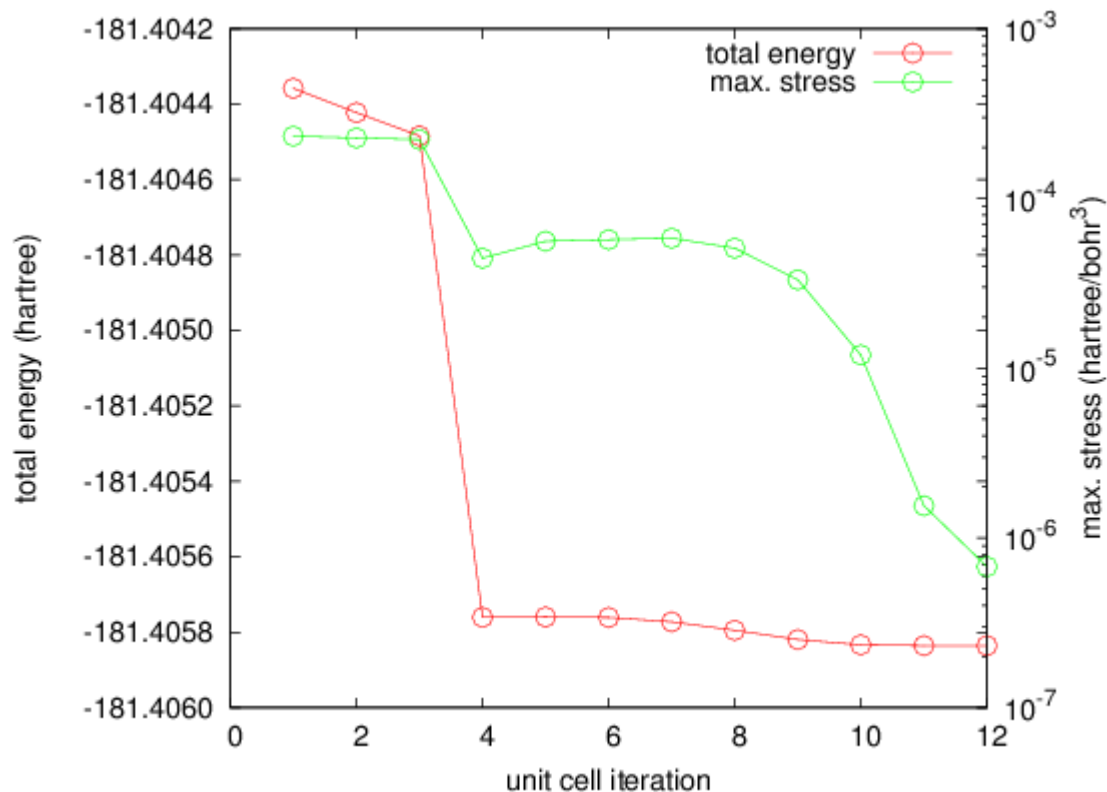


図 9.22: 単位胞最適化の履歴。赤線：全エネルギー、緑線：ストレステンソルの最大成分。

安定な格子定数は、nfdynm.data ファイルに記録された最後のセルベクトル更新の情報からもとめることができます。この例の場合、 $a=8.7934$  bohr,  $c=5.6164$  bohr と得られました。

- ストレステンソルとカットオフエネルギー

ストレステンソルは、全エネルギーや原子間力と比較してカットオフエネルギーに対して収束しづらい傾向があります。例として、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の、実測値の格子定数で計算したストレステンソルとカットオフエネルギーの関係を図にプロットしました。

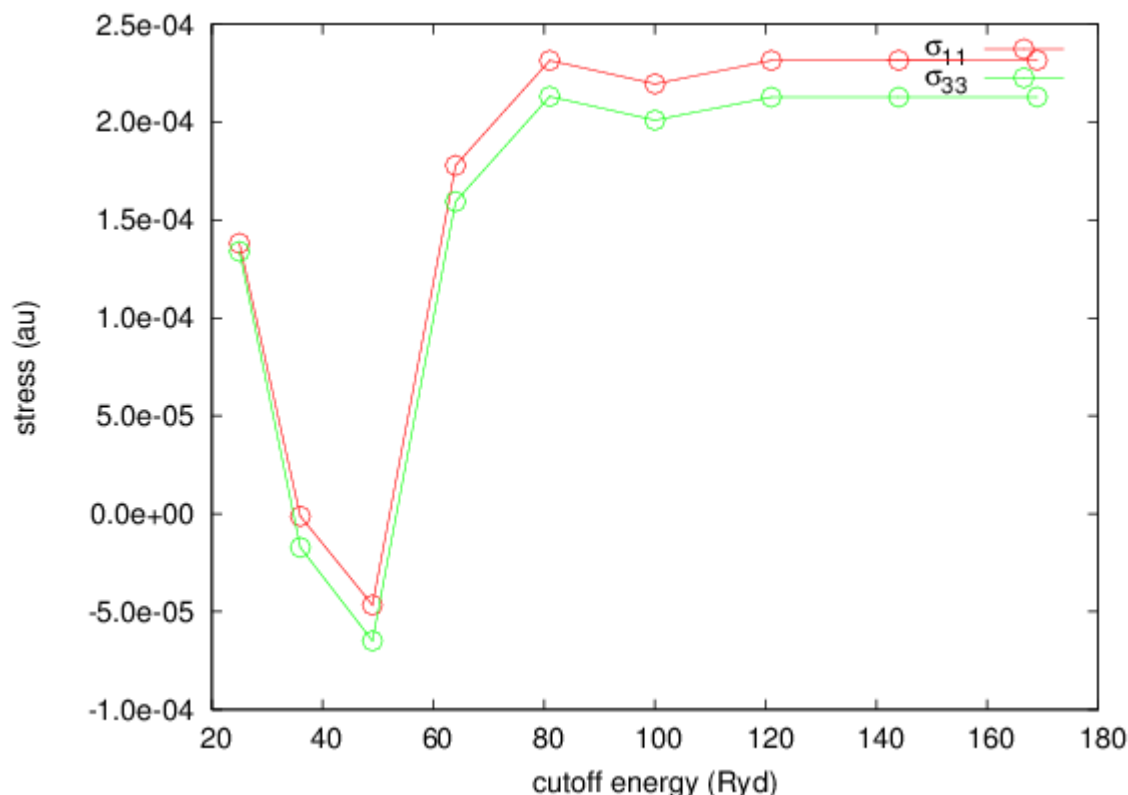


図 9.23: ルチル型  $\text{TiO}_2$  の場合の、ストレステンソルとカットオフエネルギーの関係

図からわかるように、カットオフ 50 Rydberg 程度の場合ストレステンソルの符号が間違っています。このケースでは、ある程度収束したストレステンソルを得るためには、最低でも 80 Rydberg 程度以上のカットオフエネルギーが必要であることが示唆されます。

### 9.3.8 計算例：ルチル型 $\text{TiO}_2$ (ストレス補正あり、バージョン 2019.01 以降)

9.3.7 章で行った最適化を、ストレス補正を有効にして実行してみます。入力データは samples/unitcell\_optimization/TiO2\_with\_correction にあります。

入力パラメータファイルには、以下のような設定を施しました。計算条件は下記の通り。

- カットオフエネルギーは 36 Rydberg
- ストレス補正は有効 (structure\_evolution ブロックの下 stress ブロックにおいて sw\_stress\_correction = on と設定)

- 擬ポテンシャルはポータルサイトにおいて公開されている `Ti_ggapbe_paw_us_02.pp` と `O_ggapbe_paw_us_02m.pp`
- 原子座標の最適化を施す設定；手法は BFGS 法、収束判定となる力の最大値は  $2e-4$
- 初期原子配置および格子定数は、無機材料データベース AtomWork ( <http://crystdb.nims.go.jp/> ) に登録されていたルチル型  $\text{TiO}_2$  のデータを採用
- 波動関数ソルバー、電荷密度ミキサーは指定せず、デフォルト設定を採用。

結果得られる単位胞最適化収束の履歴を次の図に示します。比較的低いカットオフ (36 Rydberg) を採用しているにも関わらずスムーズな最適化が行えました。結果得られる格子定数は、 $a = 8.806$  bohr,  $c = 5.619$  bohr となりました。

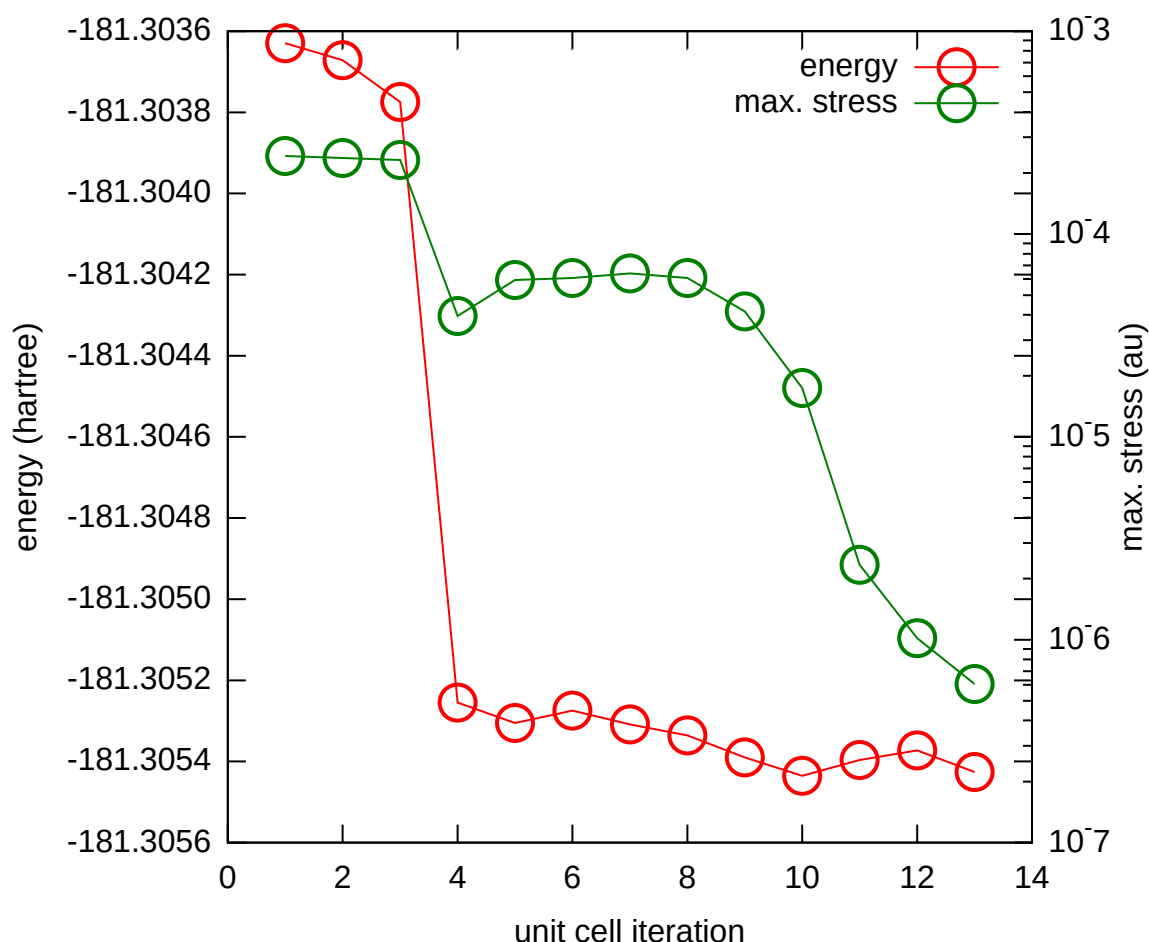


図 9.24: 単位胞最適化の履歴。赤線：全エネルギー、緑線：ストレステンソルの最大成分。

9.3.9 計算例：ルチル型  $\text{TiO}_2$  (ストレス補正あり、原子座標と格子同時最適化、バージョン 2023.01 以降)

9.3.7 章で行った最適化を、ストレス補正を有効にし、さらに原子座標と格子を同時に最適化することによって行います。入力データは `samples/unitcell_optimization/TiO2_with_correction_sametime` にあります。入力設定は `sw_optimize_coords_sametime=on` とした以外は 9.3.8 章の場合と同一です。

| 手法  | 総 SCF 計算回数 | 格子定数 $a$<br>(Bohr) | 格子定数 $c$<br>(Bohr) | 全エネルギー<br>(Hartree) |
|---|------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| <code>sw_optimize_coords_sametime:</code> | 208        | 8.806              | 5.619              | -181.3054220253     |
| <code>sw_optimize_coords_sametime:</code> | 125        | 8.806              | 5.620              | -181.3054294087     |

両手法でほぼ同じ結果を得ることができましたが、`sw_optimize_coords_sametime=on` とすると SCF の回数を 4 割程度削減することができました。この問題に限らず、多くの問題で計算時間の短縮が見込める手法です。

9.4 分子動力学法シミュレーション

9.4.1 機能の概要

PHASE は、原子に働く力を利用して分子動力学法シミュレーションを行うことが可能です。エネルギー一定、温度一定、圧力一定の分子動力学シミュレーションなどが実行できます。

9.4.2 入力パラメータ

分子動力学法シミュレーション機能と関連あるタグの一覧を表に示します。

分子動力学法シミュレーション機能に関連のあるタグの一覧

| 第 1 ブロック識別子                      | 第 2、第 3 ブロック識別子 | タグ識別子 | 説明                    |
|----------------------------------|-----------------|-------|-----------------------|
| <code>structure_evolution</code> |                 |       | 原子座標データの更新方法を指定するブロック |

次のページに続く

表 9.7 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子     | タグ識別子  | 説明   |
|-------------|---------------------|--------|--|
|             |                     | method | 原子座標の更新方法を指定する。分子動力学シミュレーションの場合、velocity_verlet (エネルギー一定の分子動力学シミュレーション)<br>temperature_control (温度一定の分子動力学シミュレーション)<br>pressure_control (エネルギー・圧力一定の分子動力学シミュレーション)<br>temperature_pressure_control (温度・圧力一定の分子動力学シミュレーション) |
|             |                     | dt     | 時間刻みを指定する。デフォルト値は 100 au (約 2.4 fs)  |
|             | temperature_control |        | 温度制御の設定を行うブロック。  |
|             | method              |        | 温度制御の方法を指定する。nose_hoover が velocity_scaling のいずれか。nose_hoover の場合は Nose-Hoover 熱浴による温度制御が、velocity_scaling の場合は温度スケーリングによる温度制御が行われる。デフォルト値は nose_hoover.   |
|             | sw_read_velocities  |        | 原子の初期速度を、PHASE/0 に自動生成させるのではなく手動で入力する場合にこのパラメータを on とします。デフォルト値は off です。   |

次のページに続く

表 9.7 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子                           | タグ識別子  | 説明   |
|-------------|---|--------|--|
|             | set_initial_velocity                      |        | 原子の初期速度をプログラムが自動的に設定するかどうかを指定するスイッチ。デフォルト値は on   |
|             | sw_shift_velocities                       |        | 全運動量がゼロになるよう、MD ステップごとに速度をシフトするかどうかを指定するスイッチです。デフォルト値は off です。   |
|             | thermostat                                |        | 熱浴の設定を行うブロック。表形式データ。   |
|             |   | temp   | 温度を指定する。   |
|             |   | qmass  | 熱浴の質量を指定する。  |
|             |   | tdamp  | 熱浴の質量を直接指定するのではなく、その周期を時間の単位で指定する。qmass による指定の方が優先される。なお、qmass も tdamp も指定がない場合、 $tdamp=50 \times dt$ に相当する周期の質量がデフォルト値として採用される。 |
|             | pressure_control                          |        | 圧力制御の設定を行うブロック。  |
|             | pressure                                  |        | 目的の圧力を指定する。  |
|             | mass_baro                                 |        | バーロスタットの質量を指定する。   |
|             | m11,m12,m13<br>m21,m22,m23<br>m31,m32,m33 |        | 格子の制御に拘束条件を加える。たとえば、m11 = off とすると 11 成分 ( $a$ 軸・ $a$ 軸) が変化しなくなる。   |
| structure   | atom_list                                 |        |  |
|             | atoms                                     |        | 原子配置を指定するブロック。表形式データ。  |
|             |   | mobile | 原子が“可動”かどうかを指定する。可動にする場合 on を指定する。   |

次のページに続く

表 9.7 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子 | タグ識別子        | 説明   |
|-------------|-----------------|--------------|--|
|             |                 | thermo group | 原子に熱浴を割り当てる。定義した順に、整数値で指定する。<br>デフォルト値は 0(熱浴に割り当てられていない状態)                                   |
|             |                 | vx,vy,vz     | 原子の初期速度を手動入力する場合 (sw_read_velocities=on の場合) に各原子の速度の x,y,z 値を原子単位で入力する。入力が省略される場合、0 とみなされる。 |
|             | element_list    |              | 元素情報を指定する。表形式データ。  |
|             |                 | mass         | 対応する元素の質量を指定する。デフォルト値は原子単位であることに注意。  |

### 9.4.3 計算結果の出力

座標データは file\_names.data ファイルの F\_DYNM によって指定されるファイルに各ステップでの座標値が出力されます。その形式は、構造最適化の場合と同様です。

- 原子座標

原子座標は、構造緩和を行った場合と同様、file\_names.data 中の F\_DYNM 識別子によって指定されるファイル (既定のファイル名は nfdynm.data) に記述されます。入力において printoutlevel ブロックの下で iprivelocity 変数の値を 2 以上にしていた場合 (分子動力学シミュレーションの場合はデフォルト値)、各原子の速度のデータも出力されます。速度のデータは、力のデータのあとに原子単位で出力されます。

- 各ステップでのエネルギー

各ステップでのエネルギーは、file\_names.data 中の F\_ENF 識別子によって指定されるファイル (既定のファイル名は nfefn.data) に出力されます。サンプルによって得られる結果を以下に記します。

| iter_ion | iter_total | etotal        | ekina        | econst        | forcmx       |
|----------|------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| 1        | 18         | -7.8953179624 | 0.0000042358 | -7.8953179624 | 0.0186964345 |
| 2        | 30         | -7.8953851218 | 0.0000665502 | -7.8953185716 | 0.0183575424 |
| 3        | 43         | -7.8955768901 | 0.0002565396 | -7.8953203505 | 0.0173392067 |
| 4        | 56         | -7.8958649874 | 0.0005418445 | -7.8953231430 | 0.0156398790 |
| 5        | 69         | -7.8962052587 | 0.0008785990 | -7.8953266596 | 0.0132645441 |
| 6        | 83         | -7.8965425397 | 0.0012120826 | -7.8953304571 | 0.0102355854 |

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

|       |     |               |              |               |              |
|-------|-----|---------------|--------------|---------------|--------------|
| 7     | 97  | -7.8968179539 | 0.0014840140 | -7.8953339398 | 0.0066063151 |
| 8     | 111 | -7.8969784478 | 0.0016420281 | -7.8953364197 | 0.0024736141 |
| 9     | 125 | -7.8969875377 | 0.0016502900 | -7.8953372478 | 0.0020111576 |
| 10    | 139 | -7.8968352058 | 0.0014992046 | -7.8953360011 | 0.0066379641 |
| 11    | 153 | -7.8965440599 | 0.0012113794 | -7.8953326806 | 0.0111430822 |
| ..... |     |               |              |               |              |
| ..... |     |               |              |               |              |
| ..... |     |               |              |               |              |

一列目は原子座標の更新回数、二列目は電子の SCF 計算の回数です。三列目は、系の内部エネルギー、四列目は系の運動エネルギーです。五列目は系の内部エネルギーと運動エネルギーを足した値であり、エネルギー一定の分子動力学シミュレーションにおける保存量です。

#### 9.4.4 使用方法：エネルギー一定の分子動力学シミュレーション

エネルギー一定の分子動力学シミュレーションの入力パラメータ例です。

計算例題は、samples/dynamics/molecular\_dynamics/NVE です。

```
accuracy{
  cutoff_wf = 9.00 rydberg
  cutoff_cd = 36.00 rydberg
  num_bands = 8
  xctype = ldapw91
  force_convergence{
    max_force = 1.0e-8 Hartree/Bohr
  }
  initial_wavefunctions = matrix_diagon
  ksampling{
    mesh{
      nx = 4
      ny = 4
      nz = 4
    }
  }
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1e-12 Hartree
    succession = 3
  }
}
...
...
structure{
  unit_cell_type = primitive
  unit_cell{
    a_vector = 0.0000000000    5.1300000000    5.1300000000
    b_vector = 5.1300000000    0.0000000000    5.1300000000
    c_vector = 5.1300000000    5.1300000000    0.0000000000
  }
  atom_list{
    atoms{
      #tag element rx ry rz mobile
      Si 0.130 0.130 0.130 yes
      Si -0.130 -0.130 -0.130 yes
    }
  }
  element_list{
```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

        #tag element atomicnumber
        Si 14
    }
}
...
...
structure_evolution{
    method = velocity_verlet
    dt = 100
}
...
...

```

この入力、シリコン結晶の入力を少し変更したものとなっています。atoms では、各原子の “mobile” 変数を “yes” と設定しています。ここを “no” あるいは “0” と設定すると、その原子は分子動力学シミュレーションを行っても動くことはありません。さらに座標値をあえて安定でない値にしています。具体的には、Si 結晶の二つの原子を (111) 方向にお互いから離れるように少しだけずらしています。

### 手法の選択

structure\_evolution ブロックでは、“method” 変数を “velocity\_verlet” としています。この選択によって小正準集合の分子動力学シミュレーションを行うことができます。また、各ステップでの更新量 (変数 dt) を、原子単位で “100” としてい上で述べたようにこの値は  $2.418 \times 10^{-15}$  s に相当します。

### 初期速度の与え方

ここまで説明したサンプルの入力を利用すると、原子の初期速度は全て 0 と設定されます。原子に初期速度を与える場合、下記のような入力を準備してください。

```

structure_evolution{
    method = velocity_verlet
    dt = 100
    temperature_control{
        thermostat{
            #tag temp
            300
        }
    }
}

```

ここで、“temp” 変数で初期の温度をケルビン単位で設定します。原子の初期速度は、この温度になるように、かつ正規乱数に従って、全運動量が 0 になるように設定されます。

原子ごとに異なる初期温度を設定することも可能です。この場合、まず下記のような入力を作成します。

```

structure_evolution{
    method = velocity_verlet
    dt = 100
    temperature_control{
        thermostat{!#tag temp
            300
            500
            700
        }
    }
}

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    }
}

```

次に atoms の各原子に、“thermo\_group” という変数を設定します。

```

structure{
  ...
  atom_list{
    atoms{
      !#tag rx ry rz element mobile weight thermo_group
      0.1159672611 0.1235205209 0.1215156388 Si 1 1 1
      -0.1329067626 -0.1264216714 -0.1225370484 Si 1 1 2
      0.1273740089 0.6305999369 0.6247606249 Si 1 1 3
      ...
    }
  }
  ...
}

```

この例では一番目の原子が 300K に、二番目の原子が 500K に、三番目の原子が 700K になるよう初期速度が設定されます。

#### 計算結果の例

この計算例の計算結果の内部エネルギー、運動エネルギー、全エネルギーを 図 9.25 に示します。

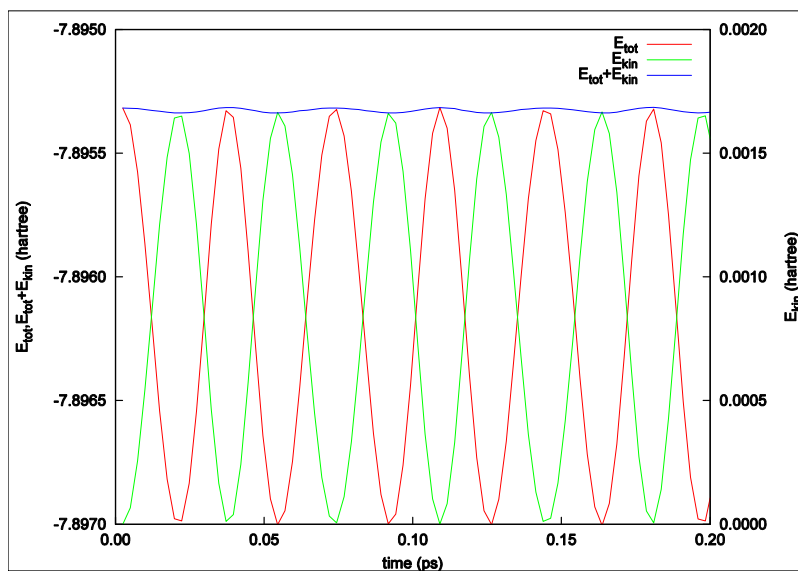


図 9.25: 内部エネルギー、運動エネルギー、全エネルギーと時間の関係。

### 9.4.5 使用方法：温度一定の分子動力学シミュレーション

温度一定の分子動力学シミュレーションの入力パラメータ例です。

計算例題は、samples/dynamics/molecular\_dynamics/NVT です。

#### 熱浴の設定

structure\_evolution ブロックに temperature\_control ブロックを指定します。

```
structure_evolution{
  method = temperature_control
  dt = 50.0
  temperature_control{
    thermostat{
      #tag temp qmass tdamp
      300 5000 10000
    }
  }
}
```

上記の入力例では、まず “method” 変数を temperature\_control としています。この変数によって温度制御を行うように指定します。ついで、“dt” 変数を設定しています。これは、時間刻みの指定です。原子単位で入力します。例で示されている 50.0 という値は、約 1.2fs に相当します。

さらに、temperature\_control ブロックで熱浴の設定を行っています。“thermostat” ブロックで各熱浴のパラメータを設定します。“temp” パラメータによってその熱浴の目的とする温度 (ケルビン単位)、“qmass” パラメータによって熱浴の質量 (原子単位) を設定します。“qmass” パラメータによって質量を直接指定するのではなく、“tdamp” パラメータ (時間の単位) によって熱浴の周期を指定し間接的に熱浴の質量を設定することも可能です。“qmass” と “tdamp” が両方設定されている場合、“qmass” が優先されます。また、いずれの指定もない場合  $50 \times dt$  の周期が実現するように熱浴の質量が設定されます。

#### 熱浴の割り当て

structure ブロックの、atoms ブロックを設定する必要があります。設定例を以下に記します。

```
structure{
  ...
  atom_list{
    num_atoms = 8
    coordinate_system = internal
    atoms{
      !#tag rx ry rz element mobile weight thermo_group
      0.1159672611 0.1235205209 0.1215156388 Si 1 1 1
      -0.1329067626 -0.1264216714 -0.1225370484 Si 1 1 1
      0.1273740089 0.6305999369 0.6247606249 Si 1 1 1
      -0.1152089939 -0.6164829779 -0.6221565128 Si 1 1 1
      0.6299472943 0.1341313888 0.6253193197 Si 1 1 1
      -0.6305720382 -0.1290073650 -0.6187967685 Si 1 1 1
      0.6151271805 0.6206113965 0.1333834419 Si 1 1 1
      -0.6276524003 -0.6268549639 -0.1175099372 Si 1 1 1
    }
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    }
    ...
}

```

各原子に “ thermo\_group ” パラメータを割り振っています。このパラメータに熱浴の識別番号を設定します。なお、熱浴の識別番号は熱浴の定義順に割り振られます。また、他の属性値と同様、“ #default ” タグを利用することによってデフォルト値を設定することも可能です。この例では全ての原子に同じ thermo\_group を設定していますが、各原子が異なる熱浴に関連付けられていても問題ありません。

### 熱浴の “ 段数 ” の設定 (バージョン 2019.01 以降)

通常の熱浴をさらに熱浴で制御する、という計算手法が Nosé-Hoover chain 法です [Glenn92] 何段にもわたって再帰的に適用することも可能となっています。Nosé-Hoover chain 法を用いることによって、より少ないステップ数で熱浴が平衡状態に至ることなどが期待できます。利用するためには、以下のように temperature\_control ブロックにおいて num\_chain 変数を使います。

```

structure_evolution{
  method = temperature_control
  dt = 50.0
  temperature_control{
    num_chain = 5
    thermostat{
      #tag temp qmass tdamp
      300 5000 10000
    }
  }
}

```

理論的には各段数における熱浴の質量を別途設定することも可能ですが、最初の熱浴の質量以外結果にほとんど影響を与えないため、のこりの熱浴の質量としては PHASE/0 が最初の熱浴の質量から自動的に算出した値が採用されるようになっています。

num\_chain のデフォルト値は 1, すなわち通常の Nosé-Hoover 法です。

### “ 温度プロファイル ” の設定 (バージョン 2019.01 以降)

シミュレーションの進行とともに入力パラメーターファイルの指定に応じてターゲット温度を変化させる分子動力学シミュレーションを行うことができます。変化のさせ方を “ 温度プロファイル ” と呼びます。温度プロファイル機能を利用するためには、まず temperature\_control ブロックにおいて sw\_temperature\_profile = on とします。さらに、thermostat ブロックにおいて温度プロファイルの設定を行います。温度プロファイル機能を利用していない場合 thermostat ブロックにおいて定義するテーブルの行は一つの熱浴を表しますが、利用している場合はテーブルの行は一つのプロファイルを表すことに注意が必要です。温度プロファイル機能を利用している場合にさらに複数の熱浴を定義するためには、属性値 no (id, thermo\_group も可) によって切り分けます。具体的には、たとえば下記に示すようになります。

```

structure_evolution{
  ...
  ...

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

temperature_control{
  sw_temperature_profile = on
  thermostat{
    #tag no tempi tempf till_n tdamp
    1 8000 8000 3000 5000
    1 8000 300 7000 5000
    2 400 500 1000 5000
  }
}
}

```

上述のように属性値 no によって熱浴を指定します。tempi, tempf はそれぞれ初期温度および終温度に対応する属性値です。till\_n は、この温度プロファイルが適用されるステップ数です。属性値 tdamp によって熱浴の緩和時間を指定します。tdamp のかわりに属性値 qmass を使って熱浴の質量を直接指定することも可能です。以上より、この例では thermostat テーブルの各行は次のように解釈されます。

- 1 行目：1 つ目の熱浴の温度を 8000K で 3000 ステップ適用する。
- 2 行目：1 つ目の熱浴の温度を 8000K から 300K まで 7000 ステップかけて降温する (プロファイル終了時点で総 MD ステップ数 10000)。以降は 300K のまま進行する。
- 3 行目：2 つ目の熱浴の温度を 400K から 500K まで 1000 ステップかけて昇温する。以降は 500K のまま進行する。

なお、最後のプロファイルの till\_n 以降は、そのプロファイルの tempf の温度が使い続けられる仕様になっています。

#### ランジュバン熱浴の設定 (バージョン 2021.02 以降)

ランジュバン熱浴の運動方程式は次の様に定義することができます。

$$\begin{aligned}
 \dot{r}_i &= p_i / m_i \\
 \dot{p}_i &= F_i - \gamma_i p_i + \sqrt{\frac{2m_i \gamma_i k_B T}{\Delta t}} R(t) \\
 \langle R(t) \rangle &= 0, \langle R(t) R(t') \rangle = \delta(t - t')
 \end{aligned} \tag{9.11}$$

$\gamma_i$  は時間の逆数の単位を持つ量で、摩擦係数のような役割を果たします。これは、能勢フーバー熱浴の緩和時間 (もしくは質量) に対応するものであり、デフォルト値が設定されていますが入力パラメーターファイルを通じて指定することもできます。 $R(t)$  はランダム力であり、原子に加えることによって最終的には所定の温度へ至るように動作します。 $\langle R(r) \rangle$  は分散 1, 中心 0 の正規乱数によって評価します。

ランジュバン熱浴を利用するには、たとえば以下のように設定します。

```

structure_evolution{
  method = velocity_verlet
  temperature_control{
    method = langevin
    thermostat{
      #tag temp tdamp
      300 5000
    }
  }
}
}

```

structure\_evolution において method を velocity\_verlet とし、temperature\_control ブロックの method を langevin に設定するとランジュバン熱浴を利用することができます。ランジュバン熱浴の摩擦係数  $\gamma_i$  はこれまでの熱浴の緩和時間指定と同じ方法で行います。すなわち、緩和時間を直接もしくは熱浴の質量を通じて間接的に指定します。熱浴に属する原子の指定方法などはこれまでの方法と同様です。

ランジュバン熱浴は統計力学を直接適用するような熱浴であり、能勢フーバー法と比較して統計力学的により尤もらしい集団の計算が実現できる場合があります。例として、ダイヤモンドの結晶を用いてランジュバン熱浴と能勢フーバー熱浴双方で計算を行い、結果を比較してみました。

用いた系はダイヤモンド 64 原子の系です。カットオフエネルギーは 25 Rydberg, k 点サンプリングは  $\Gamma$  点のみとしました。時間刻みは 1 fs とし、緩和時間としてはデフォルト値 (時間刻みの 50 倍) を採用しました。合計 1 万ステップの分子動力学シミュレーションを実施しました。

図 9.26 にシミュレーションの結果得られた運動エネルギーの履歴を示しました。この図から明らかなように、ランジュバン熱浴によるシミュレーションではターゲット温度に相当する運動エネルギー (図中の黒い水平線) にはやい段階で達しています。また、能勢フーバー熱浴の結果と比較すると運動エネルギーの振幅も小さい傾向です。結晶の計算の場合ランダムな作用による減衰が少ないため決定論的な能勢フーバー熱浴を用いると人工的な振動が減衰しにくい傾向がありますが、ランジュバン熱浴の場合はそもそもランダム力を付与しているため、「ランダムな作用による減衰」が発生しやすい影響が現れた結果と考えられます。

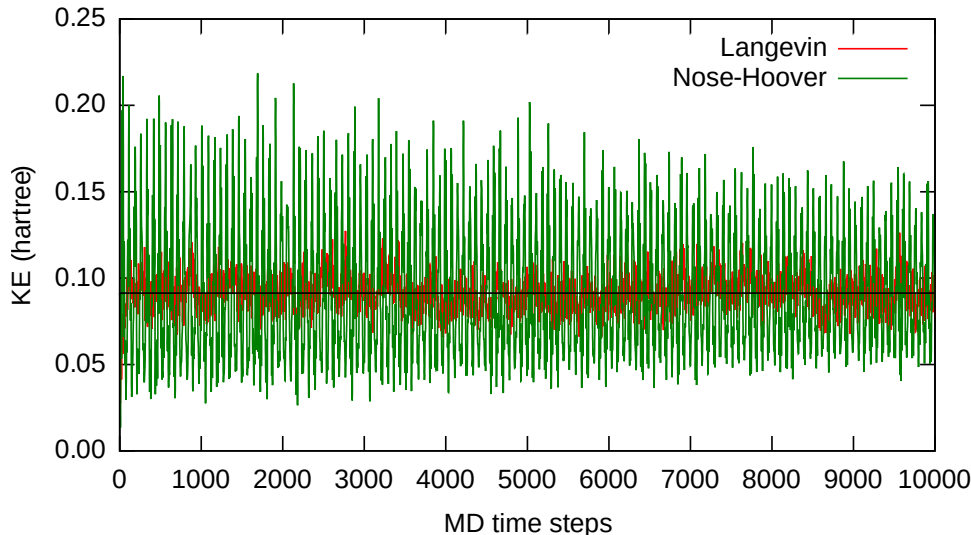


図 9.26: 運動エネルギーの履歴。赤：ランジュバン熱浴、緑：能勢フーバー熱浴。

図 9.27 には運動エネルギーの分布を示します。カノニカルアンサンブルの場合、運動エネルギーはマクスウェルボルツマン分布に従うはずですが、運動エネルギーのマクスウェルボルツマン分布は以下のように記述することができます。

$$f(K) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{(k_B T)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{K} \exp\left(-\frac{K}{k_B T}\right) \quad (9.12)$$

比較のため、(9.12) 式の分布も図 9.27 にプロットしました。一見して明らかなように、ランジュバン熱浴の方がマクスウェルボルツマン分布によく従う分布となっています。これもやはりランダム力を取り入れているがゆえのモードの減衰が要因と考えられます。

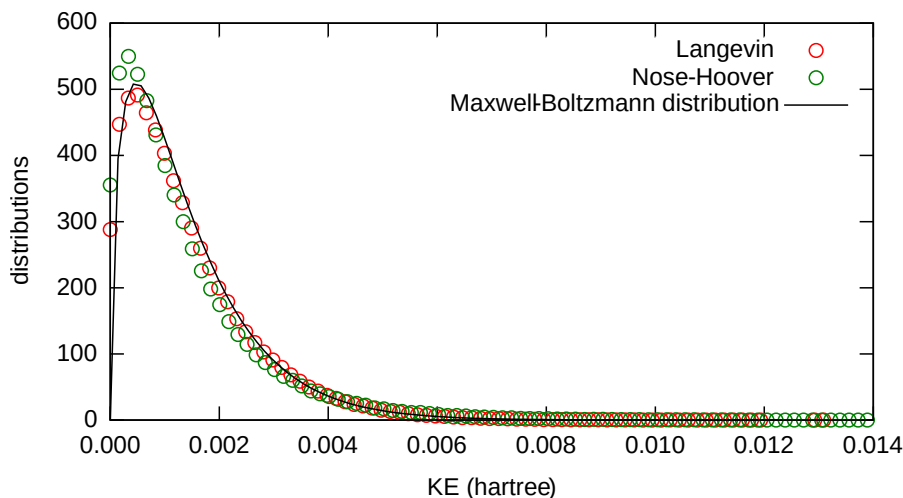


図 9.27: 運動エネルギー分布。赤丸：ランジュバン熱浴、緑丸：能勢フーバー熱浴、黒線：マクスウェルボルツマン分布

#### 9.4.6 使用方法：温度・圧力一定の分子動力学シミュレーション

PHASE/0 は、[Souza97], [Hernandez01] などの文献において解説されている手法によって圧力一定の分子動力学シミュレーションを行うことができます。

##### 入力パラメーターファイルの書き方

まず、温度一定の分子動力学シミュレーションと同様の手続きで入力パラメーターファイルを作成します。通常の温度一定の場合との違いは、圧力も一定であること、また圧力浴の設定が必要なことの 2 点です。以下に例を示します。

```
structure_evolution{
  method = temperature_pressure_control
  dt = 50.0
  temperature_control{
    num_thermostat = 1
    set_initial_velocity = on
    !!method = velocity_scaling
    thermostat{
      #tag temp qmass
      300 4000
    }
  }
  pressure_control{
    pressure = 0.0
    mass_baro = 1
    m11 = on
    m22 = on
    m33 = on
    m12 = on
    m13 = on
    m23 = on
    barostat{
      #units gpa
      #tag till_n pressi pressf
    }
  }
}
```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

10000 0 2
}
}
}

```

設定方法の詳細は、下記の通り。

- MD 手法の選び方: method に temperature\_pressure\_control もしくは pressure\_temperature\_control を指定すると温度 - 圧力一定の分子動力学シミュレーション、すなわち NPT 分子動力学シミュレーションを実行することができます。pressure\_control とすると圧力一定の分子動力学シミュレーション、すなわち NPH 分子動力学シミュレーションを実行することができます。
- 温度制御の設定: 温度制御は、NVT の場合と同様 temperature\_control ブロックにおいて行います。ただし、NVT シミュレーションでは複数の熱浴を定義することが可能であるのに対し、NPT シミュレーションの場合に定義できる熱浴は一つのみである点に注意してください。また、method = velocity\_scaling と指定することによって速度スケールリングによる温度制御を、method = langevin と指定することによってランジュバン熱浴を利用することもできます。指定がなければ Nosé-Poincaré 熱浴が採用されます。
- 圧力制御の設定: 圧力制御は、pressure\_control ブロックを作成し、その下で設定します。pressure に目的の圧力を指定します。圧力の単位のデフォルト値は原子単位ですが、GPa などを利用することもできます。mass\_baro には熱浴の質量を指定します。デフォルト値は 1 であり、単位の指定はできません。目安としては、熱浴の周期 (単位胞の体積変化の周期) が 100 MD ステップ相当程度の時間になるように決めるとよいでしょう。
- pressure\_control ブロックの下で method によって圧力制御の方法を選択することができます。method = volume とすると単位胞の体積のみが変化し、セルベクトル間の角度は不変になります。method = lattice\_vector とするとセルベクトルを直接制御するようになります。method = metric\_tensor とすると「計量テンソル」を介して単位胞を制御します。デフォルト値は metric\_tensor です。
- pressure\_control ブロックの下に barostat ブロックを作成し、「圧力プロファイル」の設定を行うことができます。上述の例では 10000 ステップかけてターゲット圧力が 0 GPa から 2 GPa に変化します。このブロックがない場合「圧力プロファイル」は有効になりません。
- 計量テンソルに対する拘束条件の設定: mxy パラメーターによって、計量テンソルの変化に対して拘束条件を課すことができます。たとえば m11 = off とすると 11 成分 ( $a$  軸・ $a$  軸) が変化しなくなり、m12 = on ならば 12 成分 ( $a$  軸・ $b$  軸) および 21 成分 ( $b$  軸・ $a$  軸) が変化しなくなります。このパラメーターのデフォルト値はすべて on なので、特に指定がなければ計量テンソルのすべての成分が変化します。

## 計算結果

NPT シミュレーション結果で得られる主な出力ファイルは、エネルギーなどの履歴を記録した nfefn.data ファイル、座標データの履歴を記録した nfdynm.data ファイル、計量テンソルの履歴を記録した nfmetric.data ファイル、そして格子定数の履歴を記録した nflatconst.data ファイルである。それぞれについて説明する。

### nfefn.data ファイル

エネルギーなどの履歴を記録したファイルであり、構造最適化や NVT の MD シミュレーションの場合も得られます。NPT シミュレーションの場合、以下のような出力が得られます。



```

iter_ion, iter_total, etotal, ekina, econst, pressure
1 13 -31.8045273788 300.0000000000 0.0000000000 0.0209863336 -0.0000504658
2 25 -31.8045248143 301.4440100456 0.0000586853 0.0211839341 -0.0000573770
3 37 -31.8043935680 299.1271868912 0.0001085792 0.0214781523 -0.0000574428
4 49 -31.8041402859 293.2700519011 0.0001476826 0.0218951630 -0.0000570036
5 61 -31.8037768714 284.3267516440 0.0001733906 0.0224437768 -0.0000560637
6 73 -31.8033194235 272.9264725662 0.0001832795 0.0231125156 -0.0000546420
7 85 -31.8027870051 259.8057152864 0.0001752150 0.0238698884 -0.0000527691
8 97 -31.8022003504 245.7426304561 0.0001475268 0.0246685850 -0.0000504870
9 109 -31.8015806171 231.5028071591 0.0000992076 0.0270606007 -0.0000478460
10 121 -31.8008921515 217.8018629938 0.0000862100 0.0294678421 -0.0000449028
11 133 -31.8002640917 205.3149756742 0.0000004873 0.0315593847 -0.0000420615
...

```

一行が 1 タイムステップのデータに相当します。1 列目が原子 ( 単位胞 ) の更新回数、2 列目が SCF 計算の総更新回数、3 列目が系のエネルギー ( 原子単位 )、4 列目が瞬間的な温度 ( ケルビン単位 )、5 列目がハミルトニアン ( 原子単位 )、6 列目が原子に働く力の最大値 ( 原子単位 )、7 列目が瞬間的な圧力です ( すべて原子単位 )。ハミルトニアンは理想的には保存するはずですが、第一原理計算においてエネルギーに対する歪みテンソルの厳密な微分を求めることは困難なため、保存がよくない傾向にある点に注意してください。

#### nfdynm.data ファイル

基本的なファイルフォーマットは、通常の nfdynm.data ファイルと同じです。ただし、NPT シミュレーションの場合毎ステップ格子定数が変わるので、格子定数などが記述されるヘッダー部が毎ステップ書き込まれる点に違いがあります。

#### nfmetric.data ファイル

各ステップにおける計量テンソルが記録されるファイルです。典型的な内容は下記の通り。

```

2
105.8775163849 0.0064685429 -0.0017420207
0.0064685429 105.8774556260 0.0027757249
-0.0017420207 0.0027757249 105.8776712432
3
105.8648537936 0.0196786348 -0.0055233812
0.0196786348 105.8644796107 0.0091955626
-0.0055233812 0.0091955626 105.8652454083
4
105.8462013539 0.0389223098 -0.0123434716
0.0389223098 105.8452005929 0.0190717120
-0.0123434716 0.0190717120 105.8468474757

```

まずステップ数を表わす整数値が記録され、ついで  $3 \times 3$  のテンソルが記録されます。なお、半ステップずれた数値解法を採用しているため、記録は 2 ステップ目からとなります。

#### nflatconst.data ファイル

各ステップにおける格子定数が記録されるファイルです。典型的な内容は下記の通り。なお、紙幅の都合で 1 行を改行して表示している

```

2 10.2896800915 10.2896771391 10.2896876164 89.9984979129 90.0009426965 89.9964995371 1089.
  ↳4462540511
3 10.2890647677 10.2890465841 10.2890837983 89.9950232125 90.0029893382 89.9893495841 1089.
  ↳2504025643
4 10.2881583072 10.2881096705 10.2881897084 89.9896762432 90.0066816443 89.9789308011 1088.

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

→9605527024
5 10.2869678503 10.2868710406 10.2870094050 89.9825817981 90.0125180935 89.9656805224 1088.
→5783846407
6 10.2855038285 10.2853392827 10.2855504459 89.9738915620 90.0209385359 89.9500901373 1088.
→1067192172
7 10.2837804786 10.2835276570 10.2838245727 89.9637869404 90.0323061920 89.9327006608 1087.
→5497224800
8 10.2818163114 10.2814547573 10.2818483397 89.9524812878 90.0468878988 89.9140944258 1086.
→9130916478
9 10.2796344063 10.2791449593 10.2796435437 89.9402204612 90.0648344761 89.8948814720 1086.
→2041781879

```

一行が 1 タイムステップのデータに相当します。1 列目は単位胞の更新回数、2 列目から 7 列目がそれぞれ格子定数、最後の 8 列目が単位胞の体積です。長さの単位は Bohr 単位、角度の単位は度、体積の単位は Bohr<sup>3</sup> です。

### 9.4.7 分子動力学シミュレーションにまつわるその他の設定

#### 速度スケーリングによる温度制御の分子動力学シミュレーション

Nosé-Hoover の熱浴ではなく、原子の速度を温度が合うようにスケールし直すことによって温度を制御することも可能です。このような計算は、temperature\_control ブロックの下で method 変数を velocity\_scaling とすることによって実現することができます。

```

structure_evolution{
  ...
  temperature_control{
    method = velocity_scaling
    ...
  }
}

```

速度は、目的の温度に合うよう毎 MD ステップスケールされます。

#### 全運動量がゼロになるよう速度をシフトする方法

分子動力学シミュレーションにおいて理論上全運動量は保存します（ゼロになる）が、実際は数値誤差によりゼロとはならず、系全体が並進してしまう場合があります。これを防ぐには、以下のように変数 sw\_shift\_velocities の値を on とし、MD 計算中全運動量がゼロとなるようにします。

```

structure_evolution{
  ...
  temperature_control{
    ...
    sw_shift_velocities = on
  }
}

```

### 原子の初期速度を手動で指定する方法

原子の初期速度は通常ランダムな正規分布が得られ、対応する温度が設定した温度で、全運動量が0になるように自動的に決定されますが、手動で各原子に割り振ることも可能です。このような指定は、原子配置の vx, vy, vz 属性値によって行います。また、設定した速度を上書きしてしまわないよう temperature\_control ブロックの下において sw\_read\_velocities = on を設定する必要があります。たとえば、以下のように設定します。

```
structure{
  ...
  atom_list{
    atoms{
      !#tag rx ry rz element mobile thermo_group vx vy vz
      0.11 0.12 0.11 Si 1 1 0.001 0.0014 0.0008
      -0.13 -0.13 -0.14 Si 1 1 -0.001 -0.002 0.0001
      0.12 0.63 0.62 Si 1 1 0.0003 -0.0005 -0.00028
      ...
    }
  }
  ...
}
...
structure_evolution{
  ...
  temperature_control{
    sw_read_velocities = on
  }
}
```

なお、速度の単位のデフォルト値は原子単位です。

また、この方法で初期速度を指定した場合でも、デフォルトの設定では温度に合うよう、また全運動量が0になるよう速度はシフト・スケールされます。この動作を抑制したい場合、以下の要領で変数 set\_initial\_velocity の値を off とします。

```
structure_evolution{
  ...
  temperature_control{
    sw_read_velocities = on
    set_initial_velocity = off
  }
}
```

### 原子を領域に閉じ込める方法 (バージョン 2019.01 以降)

矩形領域および円筒領域に閉じ込めることができます。このような計算機能は、狭い領域に閉じ込められた系の振る舞いを調べたり、ESM 法や dipole 補正法などアルゴリズムの都合上真空層が必須である機能において真空層に原子が入ってこられなくする目的で利用することができます。

#### 入力の記述

領域は、structure ブロックの regionx ブロックにおいて定義することができます。ここで  $x$  は領域の識別番号です。

```

structure
  region1{
    region_group = 1
    type = cylinder
    radius = 3.5 angstrom !半径
    cylx = 5 angstrom
    cyly = 5 angstrom ! 円筒の中心位置
    orientation = 3 ! 円筒の向き
    cylzmin = -1000 ! 円筒の下端
    cylzmax = 1000 ! 円筒の上端
    sw_tally = on ! エネルギーを加える
    eps = 0.001 !ポテンシャルの深さ
    sigma = 1.5 !距離のスケール
  }
}

```

$x$  は 1 から始まります。 $x$  を 2, 3, ... とすることによって任意の数の領域を定義することができます。region $x$  ブロックにおいて以下の変数を設定することによって領域を定義します。

| 変数名          | 説明  |
|--------------|---|
| region_group | “領域のグループ”を整数で指定します。この値が同じ領域はひとかたまりの“グループ”として扱われます。後述の原子配置テーブルの属性値 region_group にこの数値を指定することによって領域グループと原子を紐づけます。デフォルト値は region $x$ ブロックの $x$ の値です。 |
| type         | 領域の種類を指定します。<br>cylinder (円筒型) もしくは box (直方体型) とします。デフォルト値は box です。   |
| radius       | 円筒の半径を指定します。デフォルト値は 6.5bohr です。type=cylinder の場合のみ意味のある設定です。  |
| cylx         | 円筒の中心位置の $x$ 座標を指定します。デフォルト値はセルの境界です。type=cylinder の場合のみ意味のある設定です。  |
| cyly         | 円筒の中心位置の $y$ 座標を指定します。デフォルト値はセルの境界です。type=cylinder の場合のみ意味のある設定です。  |
| orientation  | 円筒の向きを指定します。1 の場合 $x$ 方向、2 の場合 $y$ 方向、3 の場合 $z$ 方向に向きます。デフォルト値は 3 です。type=cylinder の場合のみ意味のある設定です。  |
| cylzmin      | 円筒の長さ方向の下限を指定します。デフォルト値は $-10^{10}$ です。type=cylinder の場合のみ意味のある設定です。  |
| cylzmax      | 円筒の長さ方向の上限を指定します。デフォルト値は $10^{10}$ です。type=cylinder の場合のみ意味のある設定です。   |

次のページに続く

表 9.8 – 前のページからの続き

| 変数名      | 説明   |
|----------|--|
| xmin     | 直方体の $x$ 方向の下限値を指定します。デフォルト値は $-10^{10}$ です。type=box の場合のみ意味のある設定です。   |
| xmax     | 直方体の $x$ 方向の上限値を指定します。デフォルト値は $10^{10}$ です。type=box の場合のみ意味のある設定です。  |
| ymin     | 直方体の $y$ 方向の下限値を指定します。デフォルト値は $-10^{10}$ です。type=box の場合のみ意味のある設定です。   |
| ymax     | 直方体の $y$ 方向の上限値を指定します。デフォルト値は $10^{10}$ です。type=box の場合のみ意味のある設定です。  |
| zmin     | 直方体の $z$ 方向の下限値を指定します。デフォルト値は $-10^{10}$ です。type=box の場合のみ意味のある設定です。   |
| zmax     | 直方体の $z$ 方向の上限値を指定します。デフォルト値は $10^{10}$ です。type=box の場合のみ意味のある設定です。  |
| sw_tally | 領域に起因するエネルギーを全エネルギーに加える場合この値を on に設定します。   |
| eps      | ポテンシャル $\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$ の $\varepsilon$ の値をエネルギーの単位で指定します。デフォルト値は 1e-3 hartree です。 |
| sigma    | ポテンシャル $\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$ の $\sigma$ の値を長さの単位で指定します。デフォルト値は 1 bohr です。               |

定義した領域は、その region\_id を紐づけたい原子の region\_id に指定することによって割り当てることができます。たとえば、以下のように設定します。

```
structure{
  ...
  atom_list{
    coordinate_system = cartesian
    atoms{
      #default mobile=on,thermo_group=1
      #units angstrom
      #tag element rx ry rz region_group
      H 4.231707 4.904619 6.374683 1
      H 5.716594 4.994127 6.011627 1
      O 5.118193 4.883964 6.766158 1
      H 4.167342 5.876768 8.210465 2
      H 5.481543 5.259672 8.697061 2
      O 4.627457 5.590603 9.014168 2
      ...
    }
  }
}
```

この例では、1 番目、2 番目、3 番目の原子は region\_group=1 のすべての領域に紐づけられ、4 番目、5 番

目、6番目の原子は region\_group=2 のすべての領域に紐づけられます。

#### 計算の実行

計算は、通常の分子動力学シミュレーションと同じように実行することができます。入力パラメーターファイルが読み込まれると以下のように読み込んだ領域の情報が報告されます。

```

!** region statistics
!** num_regions = 1
!** status for region no 1
!** region type : CYLINDER
!** orientation : 3 (1->x, 2->y, 3->z)
!** radius : 6.6140409725
!** cylx,cyly : 9.4486299607 9.4486299607
!** cylzmin,cylzmax: -1.797693134862316E+308 1.797693134862316E+308
!** sigma, epsilon : 1.00000000000 0.00100000000
!** tally : F
!** n target atoms : 36
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 37 38 39

```

特に、n target atoms 以降領域に割り当てられている原子のリストが出力されるので、想定通り領域が設定できているかどうかを確認することができます。

#### 水素との結合を凍結する方法 (バージョン 2022.01 以降)

水素 (H) 原子は非常に軽量なため、MD 計算を実行する際に大きく動いて計算が破綻してしまうことがあります。H 原子そのものが結合を切断・再結合するような反応でない限りは、H 原子と結合している原子との距離を固定しても問題ないケースは多いと考えられます。そこで、H 原子と他の原子 (X) との距離 H-X を固定して計算することができるようになっています。

結合固定機能を利用するためには、structure ブロックの下に fix\_bond ブロックを作成し、設定を施します。

```

structure{
  fix_bond{
    sw_fix_bond = on
  }
}

```

fix\_bond ブロックにおいては以下のような設定を施すことができます。

| 変数名               | 説明  |
|-------------------|---|
| target_element    | 結合とみなす対象の元素名を指定します。デフォルト値は H  |
| target_elementn   | 結合とみなす対象の n 番目の元素名を指定します。デフォルト値はなく、この指定がない場合は target_element で指定した元素が用いられます。  |
| bond_factor       | 2 原子が結合しているかどうかを判定するためのファクターです。2 つの原子が (原子 1 の共有結合半径+原子 2 の共有結合半径)*bond_factor 以内の距離にある場合結合しているとみなされます。デフォルト値は 1.2. |
| max_iter_fix_bond | SHAKE 法、RATTLE 法の繰り返し計算回数の上限值です。デフォルト値は 1000.   |
| thres_fix_bond    | SHAKE 法、RATTLE 法の収束判定条件。デフォルト値は 1.e-10.   |

計算を実行すると、検出した結合が以下の要領でログファイルに出力されます。意図した通りの結合が見つまっているかどうか確認することが推奨されます。

```

!** number of bonds to be fixed during MD      48
!** bond no      1 assc. atoms      2      1 bond length      2.05521
!** bond no      2 assc. atoms      4      3 bond length      2.05523
!** bond no      3 assc. atoms      6      5 bond length      2.05522
!** bond no      4 assc. atoms      8      7 bond length      2.05521
...
...

```

#### 9.4.8 使用における注意点

- 分子動力学シミュレーション機能に特別な制約はありません。ウルトラソフトおよび PAW 擬ポテンシャル、並列計算、継続計算に対応しています。ただし、分子動力学シミュレーションにおいては原子の位置は熱揺らぎによって激しく振動するので、系が厳密な意味での対称性を持つことはありません。したがって、対称性関連の設定は施さないでください。
- 原子の質量は、通常の構造最適化においては直接系の性質を左右するものではありませんが、分子動力学シミュレーションの場合は意味のある量です。したがって、本機能を利用する場合は元素の正しい質量を指定する必要があります。PHASE における標準の質量の単位は、原子単位です。たとえば、陽子の質量は原子単位で 1822.877333 です。
- 運動エネルギーはハートリー単位で記述されますが、運動エネルギーと温度との間には  $E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} \times N_{\text{atom}} \times k_B T$  という関係があります。ここで運動エネルギーを  $E_{\text{kin}}$ 、原子数を  $N_{\text{atom}}$ 、ボルツマン定数を  $k_B$ 、瞬間的な温度を  $T$  と記述しました。従って運動エネルギーから系の温度を知りたい場合、まず運動エネルギーを原子数で割り、 $3.1578 \times 10^5$  という値を掛けて (ハートリー単位から  $k_B T$  単位への変換)、さらに  $\frac{2}{3}$  で割って下さい。
- 原子座標の更新回数は入力で指定した時間刻みの値 (structure\_evolution ブロック内の dt という変数で指定) を掛けることによって実時間での経過が分かります。時間の単位は入力で指定することが可能ですが、原子単位系を利用した場合 (デフォルト)  $2.41888 \times 10^{-17}$  という値を掛ければ「秒」に変換することが可能です。たとえば 100 a.u. という時間は 2.41888 fs に相当します。

- 温度一定の分子動力学シミュレーションにおける、熱浴の質量  $Q$  の値について注意点を挙げます。小さすぎる  $Q$  を採用すると、系のダイナミックスに熱浴に起因する人為的なモードが生じてしまい、また場合によっては計算が破綻してしまいます。他方大きすぎる  $Q$  を採用すると、系が熱平衡に達するのに多くのステップ数を必要とするようになってしまいます。

$Q$  の値は、系の特徴的な振動の周期と熱浴の振動の周期がおおよそ同等か、熱浴の方が長くなるように選ぶとよいとされています。熱浴の振動の周期と系の振動の周期の関係は、大雑把には次の式で評価できます [Nose91]

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \left( \frac{Q}{2gk_B T} \right)^{1/2}$$

ここで  $\tau, \omega$  はそれぞれ系の周期と周波数、 $g$  は系の自由度 ( $3 \times$  その熱浴に関連付けられている原子の数)、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  がその熱浴の温度です。例えば、 $\tau$  を 0.05 ps、原子の数を 8、温度を 300 K として上式で  $Q$  の値を見積もると、原子単位でおおよそ 4600 程度となります。PHASE/0 では、 $Q$  の値を直接指定することも、周期を介して間接的に指定することも可能となっています。質量の指定も周期の指定もない場合、周期が時間きざみ  $dt$  のおおよそ 50 倍となる  $Q$  の値が採用されます。

## 9.5 NEB 法

### 9.5.1 機能の概要

Nudged Elastic Band (NEB) 法 [Mills94] および Climbing Image (CI) NEB 法 [Henkelman00] は、反応経路における始状態と終状態の間の最小エネルギー経路と鞍点を求める方法です。

NEB 法および CI-NEB 法を用いた反応経路計算においては、始状態の原子配置 ( $\vec{R}_0$ ) および終状態の原子配置 ( $\vec{R}_N$ ) が既知であるとして、始状態と終状態の間の中間状態 ( $\vec{R}_i, i = 2 \sim N-1$ ) の原子配置やエネルギーなどを、隣接する状態 (イメージ) 間がばねによって結ばれているという拘束条件の下で構造最適化計算を行います。ここで  $\vec{R}_i$  は、各イメージにおける  $3M$  次元 ( $M$  は原子数) の座標です。NEB 法および CI-NEB 法の中間状態における初期原子配置は始状態と終状態から任意に決定することが可能ですが、始状態と終状態をイメージで等分割し決める方法が多くの場合採用されます。

- NEB 法

通常の NEB 法においては、各イメージの作用力は次のように与えられます。

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^s|_{\parallel} - \nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp}. \quad (9.13)$$

ここで、 $\vec{F}_i^s|_{\parallel}$  は隣接するイメージ間のバネによる作用力の接線方向の成分であり、以下のように求められます。

$$\vec{F}_i^s|_{\parallel} = k \left( \left| \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i \right| - \left| \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1} \right| \right) \cdot \hat{\tau} \hat{\tau}. \quad (9.14)$$

ここで  $k$  はバネ定数です。 $\hat{\tau}$  は接線方向の単位ベクトルであり、次のように計算します。

$$\hat{\tau} = \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1} \right|} + \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i}{\left| \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i \right|}. \quad (9.15)$$



(9.13) 式の  $\nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp}$  は、第一原理計算などによって得られる、原子に働く力の接線に垂直な成分であり、以下のように求められます。

$$\nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\vec{R}_i) - \nabla E(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau} \hat{\tau}. \quad (9.16)$$

- Climbing-image (CI) NEB 法

Climbing-image NEB (CI-NEB) 法は、通常の NEB 法に対して最もエネルギーの高いイメージにおける作用力の計算方法を改良した方法です。CI-NEB 法計算では、通常の NEB 法を用いて反応経路計算をある程度進めた後に最も高いエネルギーのイメージ ( $\vec{R}_{i,\max}$ ) を決定し、 $\vec{R}_{i,\max}$  に働く作用力を次のように計算します。

$$\begin{aligned} \vec{F}_{i,\max} &= -\nabla E(\vec{R}_{i,\max}) + 2\nabla E(\vec{R}_{i,\max}) \\ &= \vec{F}_{i,\max}|_{\perp} - \vec{F}_{i,\max}|_{\parallel} \end{aligned} \quad (9.17)$$

通常の NEB 法では遷移状態を正確に見つけることができないのに対し、CI-NEB 法は最もエネルギーの高いイメージが収束判定の範囲内で遷移状態にあることに特長があります。

- バネ定数の計算方法

最少遷移エネルギーを求める反応経路計算においては、鞍点付近の計算精度を高くすることが好ましいと考えられます。このことから、鞍点付近でイメージの密度を高くし、接線の傾きを高い精度で求める必要があります。特に、反応経路全体と比較してポテンシャル障壁の領域が極めて狭い場合には、ポテンシャル障壁近傍のイメージ密度を高くすることにより高精度の計算を効率よく行うことが可能となります。最少エネルギー経路において鞍点付近にイメージを密に分布させる方法として、鞍点付近のバネ定数  $k$  を大きくする方法が考えられています。NEB 法および CI-NEB 法における作用力は、バネによる作用力とエネルギー計算によって得られた作用力の線形結合で表わさせれるので、イメージ間のバネ定数は異なる値を選択することが可能です。バネ定数の設定方法としては、以下のエネルギーの線形関数が提唱されています。

$$\begin{aligned} k &= k_{\max} - \Delta \left( \frac{E_{\max} - E_i}{E_{\max} - E_{\text{ref}}} \right) \quad (E_i \geq E_{\text{ref}} \text{ の場合}), \\ k &= k_{\max} - \Delta k \quad (E_i < E_{\text{ref}} \text{ の場合}). \end{aligned} \quad (9.18)$$

ここで、 $k_{\max}$  はバネ定数の最大値、 $\Delta k$  はバネ定数の最大値と最小値の差です。 $E_i$  は  $i$  番目のバネで結ばれた 2 つのイメージのうち高いエネルギーのイメージのエネルギー、 $E_{\max}$  は全イメージ中最も高いエネルギー、 $E_{\text{ref}}$  は始状態と終状態のうち、高い方のエネルギーです。この  $E_{\text{ref}}$  の値の設定によって、反応経路における始状態付近と終状態付近のイメージ密度が等しくなります。

- バネの垂直成分

連続するレプリカがなす角度が大きいと計算が安定しない場合があります。このような場合にバネによる作用力の垂直成分を少し加えることによって安定した計算が行えるようになります。この場合、以下の要領で 3 つのレプリカが成す角度によるペナルティ関数によって垂直成分を加えます。

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^0 + f(\phi) \left( \vec{F}_i^s - \vec{F}_i^s \cdot \hat{\tau} \hat{\tau} \right) \quad (9.19)$$

$$f(\phi) = \frac{1}{2} (1 + \cos(\pi(\cos \phi))) \quad (9.20)$$

ここで  $\vec{F}_i^0$  がもとの NEB 力、 $\phi$  が 3 つのレプリカが成す角度です。ペナルティ関数は角度が  $90^\circ$  の場合に 1、 $0^\circ$  の場合は 0 になります。

## 9.5.2 入力パラメータ

### 概要

NEB 法に関連する、入力データのタグおよびその説明を以下に示します。

表 9.9: NEB に関連する入力データ

| 第 1 ブロック         | 第 2 第 3 ブロック | タグ識別子                          | 説明  |
|------------------|--------------|--------------------------------|---|
| Control          |              |                                |   |
|                  |              | condition                      | 新規計算か継続計算かを指定 initial (新規計算) もしくは continuation (継続計算)<br>通常の計算と違い、automatic は利用不可   |
|                  |              | multiple_replica_mode          | NEB 計算の実行 ON,OFF  |
|                  |              | multiple_replica_max_iteration | NEB iteration 数   |
| multiple_replica |              |                                |   |
|                  |              | method                         | 反応経路計算手法 nudged_elastic_band_method   |
|                  | accuracy     |                                |   |
|                  |              | dt                             | NEB 計算における原子座標更新の $\Delta t$  |
|                  |              | neb_time_integral              | 時間積分法<br>quench, steepest_descent, cg, fire から選択できる (cg, fire はバージョン 2020.01 以降)<br>デフォルト値は、2019.02 以前は steepest_descent, 2020.01 以降は fire. |
|                  |              | penalty_function               | ペナルティ関数 (9.20) ON,OFF   |
|                  |              | neb_convergence_condition      | NEB 収束判定法 (後述)  |
|                  |              | neb_convergence_threshold      | NEB 収束判定値   |
| constraint       |              |                                |   |
|                  |              | ci_neb                         | CI-NEB ON, OFF  |
|                  |              | sp_k_init                      | バネ定数 (初期値)  |
|                  |              | sp_k_min                       | バネ定数 (最小値)  |
|                  |              | sp_k_max                       | バネ定数 (最大値)  |

次のページに続く

表 9.9 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック  | 第 2 第 3 ブロック   | タグ識別子              | 説明                             |
|-----------|----------------|--------------------|--------------------------------|
|           |                | sp_k_variable      | バネ定数の固定、変動<br>OFF 固定、ON 変動     |
|           | structure      |                    |                                |
|           |                | number_of_replicas | レプリカ数                          |
|           | replica        |                    | レプリカ情報                         |
|           |                | endpoint_images    | 両端のイメージの指定方法<br>directin, file |
|           | atom_list_end0 |                    | 両端のイメージの原子リスト                  |
|           | atom_list_end1 |                    | 両端のイメージの原子リスト                  |
| structure |                |                    |                                |
|           | symmetry       |                    |                                |
|           |                | method             | 対称性の与え方                        |

NEB 法の計算は、以下の指定を行います。

- NEB 法の機能を有効にする
- NEB 用の収束判定の設定を行う
- レプリカ列両端のレプリカの座標データを設定する
- レプリカの間レプリカの座標データを設定する

各々について、以下に説明をします。

#### NEB 機能を有効にする

PHASE に NEB 法による計算を実行することを伝えるため、以下のように control ブロックの下で multiple\_replica\_mode 変数を on とします。

```
control{
  multiple_replica_mode = on
}
```

## 収束判定

収束判定条件は、multiple\_replica ブロックの下 accuracy ブロックの変数 neb\_convergence\_condition で設定します。

```
multiple_replica{
  accuracy{
    neb_convergence_condition = delta_e
  }
}
```

neb\_convergence\_condition には、数値または文字列を指定することができます。次の表に、設定できる条件を示します。

収束判定条件設定のパラメータ

| 数値 | 文字列                       | 説明                                    |
|----|---------------------------|---------------------------------------|
| 1  | delta_e                   | dE < threshold                        |
| 2  | phase_force               | PHASE の力の最大値 < threshold              |
| 3  | neb_force                 | NEB 計算で補正した力の最大値 < threshold          |
| 4  | force_at_transition_state | 最大エネルギーイメージの PHASE の力の最大値 < threshold |
| 5  | phase_force_normal        | PHASE の、経路に垂直な成分の力の最大値 < threshold    |

## 結晶の対称性指定について

バージョン 2019.02 以前：対称性に自動探索 ( structure{symmetry{method = automatic}} ) を設定すると、両端のレプリカのいずれかあるいは両方に、中間のレプリカよりも高い対称性が見つかった場合に、正常に計算が進まなくなります。マニュアル設定にして、必要ならば生成元を与えることによって、全レプリカの対称性を揃えて下さい。

バージョン 2020.01 以降：対称性に自動探索 ( structure{symmetry{method = automatic}} ) を設定すると、始状態、終状態を含むすべてのレプリカに共通する対称性のみが適用されるように動作します。

## 両端のレプリカの指定：入力で直接指定する方法

両端のレプリカの原子座標を入力において直接指定するには、以下のような記述を行います。

```
multiple_replica{
  ....
  ....
  structure{
    ....
    ....
    endpoint_images = directin
    atom_list_end0{
      coordinate_system = cartesian ! {internal
      atoms{
        #units angstrom
        #tag element rx ry rz
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

Si    0.000000000000    0.000000000000    0.000000000000
Si    2.751721694800    2.751721694800    0.000000000000
....
....
}
}
atom_list_end1{
  coordinate_system = cartesian ! {internal
  atoms{
    #units angstrom
    #tag element rx ry rz
    Si    0.000000000000    0.000000000000    0.000000000000
    Si    2.751721694800    2.751721694800    0.000000000000
    ....
    ....
  }
}
....
....
}
....
....

```

変数 `endpoint_images` に `directin` という文字列を指定し、さらに `atom_list_end0` ブロックに始状態の、`atom_list_end1` に終状態のレプリカの座標値を通常の PHASE の `atom_list` ブロックにおける指定と同じように指定します。

両端のレプリカの指定：両端のレプリカの原子座標をファイルから指定する方法 (バージョン 2020.01 以降)

まず、`multiple_replica` ブロックの `structure` ブロックにおいて以下のような設定を施します。

```

multiple_replica{
  structure{
    number_of_replicas = 6
    endpoint_images = file
    frame_end0 = 0
    frame_end1 = 1
  }
}

```

`number_of_replicas` によって中間レプリカの数指定します。始状態と終状態は、`endpoint_images = file` とすると `nfdynm.data` ファイルから読み込むことができます。`frame_end0`, `frame_end1` で `nfdynm.data` 中のフレーム番号を指定します。フレーム番号は 1 始まりであり、0 以下の数値を指定すると最後のフレームを採用するようになります。`frame_end0`, `frame_end1` のデフォルト値は -1 です。

つぎに、`file_names.data` ファイルにおいて以下のように目的の `nfdynm.data` ファイルを指定します。

```

&fnames
...

/
&nebfiles
F_IMAGE(0) = 'end0/nfdynm.data'

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
F_IMAGE(-1) = 'end1/nfdynm.data'
/
```

nebfiles セクションにおいてファイル名を指定します。識別子 F\_IMAGE(0) によって始状態の、F\_IMAGE(-1) によって終状態の nfdynm.data ファイルを指定します。この例では end0 ディレクトリーの下の nfdynm.data ファイルが始状態、end1 ディレクトリーの下の nfdynm.data ファイルが終状態に対応します。

#### 両端のレプリカの指定：両端のレプリカの原子座標をファイルから指定する方法 (2019.02 以前)

両端のイメージの原子座標をファイルで指定する場合は、入力データの endpoint\_images の値を file とし、file\_names.data にイメージのファイル名を設定します。その際、file\_names.data ファイル中では F\_IMAGE(-1) および F\_IMAGE(0) というファイルポインターを利用します。以下は、入力データと file\_names.data の記述例です。

##### 入力データの記述例

```
multiple_replica{
  ...
  ...
  structure{
    endpoint_images = file
  }
  ...
  ...
}
```

##### file\_names.data ファイルの記述例

```
&fnames
...
...
/
&nebfiles
F_IMAGE(0) = './endpoint0.data'
F_IMAGE(-1) = './endpoint1.data'
...
...
/
```

また、原子座標データファイル(上記の例では endpoint0.data や endpoint1.data というファイル名)は、次のような形式で記述します。

```
coordinate_system=cartesian
#units angstrom
Si      0.000000000000      0.000000000000      0.000000000000
Si      2.751721694800      2.751721694800      0.000000000000
Si      1.375860847400      1.375860847400      1.375860847400
Si      4.127582542200      4.127582542200      1.375860847400
Si      0.000000000000      2.751721694800      2.751721694800
Si      2.751721694800      0.000000000000      2.751721694800
Si      1.375860847400      4.127582542200      4.127582542200
Si      4.127582542200      1.375860847400      4.127582542200
Si      0.000000000000      0.000000000000      5.503443389600
Si      2.751721694800      2.751721694800      5.503443389600
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

|    |                |                |                 |
|----|----------------|----------------|-----------------|
| Si | 1.375860847400 | 1.375860847400 | 6.879304237000  |
| H  | 1.644706293661 | 1.095414892118 | 11.000000000000 |
| H  | 1.095414929519 | 1.644706317263 | 11.000000000000 |

中間レプリカの指定：中間レプリカの原子座標を両端の原子座標の線形補間で指定する方法 (**proportional**)

中間レプリカの原子座標を両端の原子座標の線形補間で指定する場合は、replica タグ内の howtogive\_coordinates を proportional とします。入力データの記述例を以下に示します。

```
multiple_replica{
  structure{
    number_of_replicas = 6
    replicas{
      #tag replica_number howtogive_coordinates end0 end1
      1 proportional 0 -1 ! 0: end0, -1:end1
      2 proportional 0 -1
      3 proportional 0 -1
      4 proportional 0 -1
      5 proportional 0 -1
      6 proportional 0 -1
    }
  }
}
```

これがデフォルトの振る舞いなので、すべての中間レプリカを線形補間で作成する場合 replicas ブロックは不要です。

中間レプリカの指定：中間レプリカの原子座標をファイルから指定する方法 (**file**)

中間イメージをファイルで指定する場合は、replica タグ内の howtogive\_coordinates を file とし、対応する原子座標ファイルは file\_names.data ファイルで指定します。入力データと file\_names.data ファイルの記述例を以下に示します。

入力データの記述例

```
multiple_replica{
  ...
  ...
  structure{
    number_of_replicas = 3
    replicas{
      #tag replica_number howtogive_coordinates end0 end1
      1 file 0 -1 ! 0: end0, -1:end1
      2 file 0 -1
      3 file 0 -1
    }
  }
}
```

file\_names.data の記述例

```
&fnames
...
...
/
&nebfiles
F_IMAGE(0) = '../end0/nfdynm.data'
F_IMAGE(-1) = '../end1/nfdynm.data'
F_IMAGE(1) = './image1.data'
F_IMAGE(2) = './image2.data'
F_IMAGE(3) = './image3.data'
/
```

原子座標データを指定するファイルの書式は [両端のレプリカの指定](#) : 両端のレプリカの原子座標をファイルから指定する方法 (2019.02 以前) の形式と同じです。

### NEB 関連ファイルの指定

NEB 関連のファイルは、file\_names.data で設定します。次のように記述します。

```
&fnames
F_INP='./nfinp.data'
F_POT(1)='./Si_ggapbe_nc_01.pp'
...
...
/
&nebfiles
F_IMAGE(0) = '../end0/nfdynm.data'
F_IMAGE(-1) = '../end1/nfdynm.data'
F_NEB_OUT = './output_neb'
F_NEB_ENF = './nfnebenf.data'
F_NEB_DYNM = './nfnebdynm.data'
/
```

ファイル読み込みの namelist として、&nebfiles を利用している点にご注意ください。

&nebfiles で利用できるファイルポインターを、次の表に示します。

表 9.10: NEB で利用できるファイルポインター

| ファイル名変数        | Unit 番号 | デフォルト値   | 備考              |
|----------------|---------|--|-----------------|
| F_IMAGE(-1:99) | 201     | ./endpoint0.data<br>(F_IMAGE(0))<br>./endpoint1.data<br>(F_IMAGE(1)) | イメージの原子座標       |
| F_NEB_STOP     | 202     | ./nfnebstop.data   | NEB ステップ終了用ファイル |
| F_NEB_OUT      | 203     | ./output_neb   | NEB 計算 ログ出力     |
| F_NEB_CNTN     | 204     | ./neb_continue.data  | NEB 継続計算用ファイル   |
| F_NEB_ENF      | 205     | ./nfnebenf.data  | エネルギー、力出力ファイル   |

次のページに続く



表 9.10 – 前のページからの続き

| ファイル名変数    | Unit 番号 | デフォルト値           | 備考         |
|------------|---------|------------------|------------|
| F_NEB_DYNM | 206     | ./nfnebdynm.data | 原子座標出力ファイル |

### 9.5.3 入力パラメーター指定 (バージョン 2020.01 以降)

NEB 法は、2020.01 以降のバージョンにおいて入力形式の簡略化と機能拡張がほどこされています (バージョン 2019.02 以前の指定方法も一部をのぞき利用できます)。具体的には以下の通り。

- 最適化手法の拡充：従来から利用できた最急降下法と quench 法に加え、fire 法と cg 法が使えるようになりました。新しいデフォルトの最適化手法は fire 法です。
- CI-NEB 切り替え：CI-NEB 法は NEB 法の初期の段階で適用すると破綻してしまう場合があるので、通常の NEB 法をしばらく実施してから CI-NEB に遷移する、という使い方が一般的です。このような使い方は、これまではいったん計算を終了し、継続計算のタイミングで行うというやり方でしか実現できませんでした。バージョン 2020.01 以降、ある閾値を満たした場合に遷移するという方法も利用できるようになりました。NEB 法ではエネルギーや NEB 力など複数の収束判定条件を利用できるようになっていますが、CI-NEB の切り替えの判定条件は NEB 自体の判定条件と同じです。閾値はユーザーが指定することができますが、デフォルト値は通常の NEB の収束判定条件から動的に決まります。
- 対称性：始状態、終状態には存在しても中間レプリカには存在しない対称性がある場合があり、2019.02 以前のバージョンでは中間レプリカが対称性チェックを満たせず、異常終了してしまいます。そこで、2020.01 以降は始状態・終状態ふくめすべてのレプリカに共通する対称性のみ考慮するという動作に改良されました。中間レプリカが対称性を持つことはあまりないですが、表面モデルにおける反転対称性などは持つ場合があります。
- nfdynm.data ファイルからの座標値の読み込み：始状態・終状態を nfdynm.data ファイルから読み込めるようになりました (これに伴い、旧型式の座標データは廃止されました) ただしこの方法を用いる場合始状態・終状態両方とも適用されます。いずれかのみを選択的に従来の方法で指定することはできません。また nfdynm.data ファイルの座標履歴を反応座標に見立てて読み込むこともできるようになっています。
- 必須設定の削減：2019.02 以前のバージョンにおいては、原子配置を三力所で定義する必要がありました。2020.01 以降のバージョンにおいては、始状態・終状態の原子座標のデフォルト値を通常の座標指定のそれになっています。そのため、通常の原子配置指定は始状態があらわに指定されているならば終状態に、終状態があらわに指定されているならば始状態に対応するようになっていきます (ただし nfdynm.data ファイルから読み込む場合は始状態・終状態いずれも nfdynm.data ファイルから読み込まれるため、その限りではありません) また、以前のバージョンでは初期中間レプリカの作成方法の指定は必須設定でしたが、2020.01 以降は“始状態と終状態の間の線形補間”によって中間レプリカを作成する場合をデフォルト値とし、この場合の指定は非必須となりました。

## NEB 法の精度などの設定

NEB の精度などの設定を `multiple_replica` ブロックの `accuracy` ブロックにおいて行うことができます。

```
multiple_replica{
  accuracy{
    neb_time_integral = fire
    neb_convergence_condition = 3
    neb_convergence_threshold = 1.0e-3
    dt = 100 au_time
  }
}
```

`neb_time_integral` によって NEB 法が利用する最適化手法を選択します。steepest\_descent, quench, cg, fire から選択できます。デフォルト値は fire です。fire がうまく行かない場合、cg や quench 法が推奨されます。`neb_convergence_condition` で NEB の収束判定条件を設定します。1 がエネルギー差、2 が系の原子間力、3 が NEB 力、4 が遷移状態の原子間力、5 が系の経路に垂直な原子間力です。デフォルト値は 1 です。dt によって時間刻みを設定します。この設定は `neb_time_integral` が steepest\_descent, quench, fire の場合に意味を持ちます。

`neb_convergence_threshold` で閾値を設定します。これは単位を指定することはできないので、原子単位で指定します。そのデフォルト値は `neb_convergence_condition` が 1 の場合は  $10^{-6}$  hartree, それ以外の場合は  $10^{-3}$  hartree/bohr です。

FIRE 法を利用する場合、パラメーターの詳細を設定することも可能となっています。その設定は、`multiple_replica` ブロックではなく `structure_evolution` ブロックの下に `fire` ブロックにおいて行います。その詳細は [FIRE 法の詳細設定 \(バージョン 2020.01 以降\)](#) を参照してください。

## 始状態・終状態として `nfdynm.data` ファイルを利用する方法

始状態・終状態の指定に `nfdynm.data` ファイルを利用する方法は、[両端のレプリカの指定：両端のレプリカの原子座標をファイルから指定する方法 \(バージョン 2020.01 以降\)](#) において説明した通りです。

## CI-NEB の切り替え

CI-NEB 法は以下の要領で設定します。

```
multiple_replica{
  constraint{
    ci_neb = on
    ci_thres = 1e-2
    ci_index = 0
  }
}
```

`multiple_replica` ブロックの下に `constraint` ブロックにおいて CI-NEB の設定を行います。`ci_neb=on` とすると CI-NEB が有効になります。`ci_thres` で指定した値よりも収束判定条件として採用している量が小さい場合に通常の NEB から CI-NEB に切り替わります。この値のデフォルト値は、通常の収束判定条件の 2 倍です。CI-NEB に切り替わっていない場合通常の収束判定は無視されるので、CI-NEB に切り替わる前に誤って収束したとみなされることはありません。`ci_index` に 2 から中間レプリカ数までの値を指定すると、エネルギーが最も高いレプリカではなく `ci_index` に対応するレプリカが CI-NEB のターゲットとなります。

## nfdynm.data ファイルを反応経路に見立てて初期レプリカ列にする方法

nfdynm.data ファイルを反応経路に見立てて初期レプリカ列として採用することができます。この機能には、nfnebdynm.data というファイルに NEB 計算中の nfdynm.data ファイルの履歴が記録されるので、任意の反応経路を抽出し、NEB の初期経路にする、といった使い方が考えられます。途中から破綻してしまった計算をうまく行っていた段階まで戻って最初から計算したい場合や、何らかの事情でリスタート計算に必要なデータが出力されなかった場合に最後の反応経路を初期レプリカ列に採用したい場合などに利用できます。

この機能を利用するためには、まずは以下の設定を入力パラメーターファイルで行います。

```
multiple_replica{
  structure{
    sw_path_from_dynm = on
  }
}
```

さらに、file\_names.data において以下の指定を行います。

```
&fnames
...
/
&nebfiles
F_PATH = 'foo/nfdynm.data'
/
```

nebfiles セクションの F\_PATH 識別子で対象の nfdynm.data ファイルを指定します。なお、number\_of\_replicas+2 (+2 は始状態・終状態の分) と nfdynm.data ファイルのフレーム数が一致している必要がある点には注意が必要です。

## 始状態と終状態のエネルギーを指定する方法

始状態と終状態のエネルギー計算は、デフォルトの振る舞いとしては NEB ステップ 1 回目に関り実行されます。しかし多くの場合このエネルギーは既知のため不要です。そこで、入力において指定することによってこのエネルギー計算を回避することができるようになっています。以下のように記述します。

```
multiple_replica{
  structure{
    end0_energy = -120.1 hartree
    end1_energy = -120.3 hartree
  }
}
```

end0\_energy に始状態の、end1\_energy に終状態のエネルギーを指定します。

## 9.5.4 計算の実行方法

NEB は「レプリカ並列」に対応しています。以下のように起動します。

```
% mpirun -n NP phase ne=NE nk=NK nr=NR
```

ここで、NP は MPI プロセスの数、NR は並列で計算するレプリカの数、NE, NK は PHASE と同様バンドおよび k 点並列の数です。ただし、 $NP = NR \times NE \times NK$  (三次元版の場合さらに  $\times NG$ ) という関係が成立している必要があります。

## 9.5.5 計算結果の出力

NEB シミュレーションを実行すると、通常の PHASE の計算と比較して多くのファイルが得られます。まず、ログファイル (output000) や継続計算に利用されるファイル (continue.data ファイルなど) はすべてレプリカ毎に出力されます。識別のため、それぞれのファイルの末尾に “\_rxxx” という文字列がたされます。さらに NEB 固有の以下のファイルが得られます。

- output\_neb\_pxxx

NEB 計算のログファイルです。xxx には MPI プロセスの番号が割り振られます。NEB 計算に関するログが出力されます。

- nfnebenf.data

NEB 計算のエネルギーや NEB 力などが記録されたファイルです。以下のような形式で出力されます。

| #step | image          | image_distance   | energy            | force_org        | force_neb        | force_normal |  |
|-------|----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------|--|
| 1     | 1              | 0.0000000000E+00 | -0.4399458479E+02 | 0.1112676571E-01 | 0.1112676571E-01 | 0.           |  |
| →     | 0000000000E+00 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 1     | 2              | 0.1323772380E+01 | -0.4397221867E+02 | 0.5212041989E-01 | 0.4899393390E-01 | 0.           |  |
| →     | 4899393390E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 1     | 3              | 0.2640972887E+01 | -0.4393533860E+02 | 0.5368141337E-01 | 0.5023308254E-01 | 0.           |  |
| →     | 5023308254E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 1     | 4              | 0.3958252743E+01 | -0.4389613534E+02 | 0.4830449879E-01 | 0.4474348402E-01 | 0.           |  |
| →     | 4474348402E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 1     | 5              | 0.5277489255E+01 | -0.4389237657E+02 | 0.4486782793E-01 | 0.4486782793E-01 | 0.           |  |
| →     | 4486782793E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 1     | 6              | 0.6594794555E+01 | -0.4396965451E+02 | 0.8881334200E-01 | 0.8881334200E-01 | 0.           |  |
| →     | 8881334200E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 1     | 7              | 0.7911999993E+01 | -0.4404244254E+02 | 0.5849229655E-01 | 0.5849229655E-01 | 0.           |  |
| →     | 5849229655E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 1     | 8              | 0.9229437211E+01 | -0.4405831588E+02 | 0.2414216682E-01 | 0.2414216682E-01 | 0.           |  |
| →     | 0000000000E+00 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 2     | 1              | 0.0000000000E+00 | -0.4399458479E+02 | 0.1112676571E-01 | 0.1112676571E-01 | 0.           |  |
| →     | 0000000000E+00 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 2     | 2              | 0.1356841287E+01 | -0.4398451885E+02 | 0.4270600251E-01 | 0.4018848625E-01 | 0.           |  |
| →     | 4018734489E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 2     | 3              | 0.2677587331E+01 | -0.4394948430E+02 | 0.5479419750E-01 | 0.5096369018E-01 | 0.           |  |
| →     | 5096445426E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 2     | 4              | 0.4004269114E+01 | -0.4390739111E+02 | 0.5004508819E-01 | 0.4463448973E-01 | 0.           |  |
| →     | 4464878761E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 2     | 5              | 0.5328036512E+01 | -0.4389409127E+02 | 0.4291037894E-01 | 0.4291037894E-01 | 0.           |  |
| →     | 4291037894E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |
| 2     | 6              | 0.6642907129E+01 | -0.4397034020E+02 | 0.8879366098E-01 | 0.8879366098E-01 | 0.           |  |
| →     | 8879366098E-01 |                  |                   |                  |                  |              |  |

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

|       |   |                  |                   |                  |                  |    |
|-------|---|------------------|-------------------|------------------|------------------|----|
| 2     | 7 | 0.7959713712E+01 | -0.4404290631E+02 | 0.5713917408E-01 | 0.5713917408E-01 | 0. |
| →     |   | 5713917408E-01   |                   |                  |                  |    |
| 2     | 8 | 0.9278358213E+01 | -0.4405831588E+02 | 0.2414216682E-01 | 0.2414216682E-01 | 0. |
| →     |   | 0000000000E+00   |                   |                  |                  |    |
| 3     | 1 | 0.0000000000E+00 | -0.4399458479E+02 | 0.1112676571E-01 | 0.1112676571E-01 | 0. |
| →     |   | 0000000000E+00   |                   |                  |                  |    |
| 3     | 2 | 0.1356624500E+01 | -0.4399408010E+02 | 0.1114085905E-01 | 0.1114085905E-01 | 0. |
| →     |   | 1114085905E-01   |                   |                  |                  |    |
| 3     | 3 | 0.2730952540E+01 | -0.4397302719E+02 | 0.5096325231E-01 | 0.4680553493E-01 | 0. |
| →     |   | 4683808222E-01   |                   |                  |                  |    |
| 3     | 4 | 0.4090362450E+01 | -0.4392669466E+02 | 0.5272530274E-01 | 0.4351975945E-01 | 0. |
| →     |   | 4355359239E-01   |                   |                  |                  |    |
| 3     | 5 | 0.5418808773E+01 | -0.4389735067E+02 | 0.3886543373E-01 | 0.3886543373E-01 | 0. |
| →     |   | 3886543373E-01   |                   |                  |                  |    |
| 3     | 6 | 0.6726370673E+01 | -0.4397144829E+02 | 0.8809362538E-01 | 0.8809362538E-01 | 0. |
| →     |   | 8809362538E-01   |                   |                  |                  |    |
| 3     | 7 | 0.8041492838E+01 | -0.4404354368E+02 | 0.5543086596E-01 | 0.5543086596E-01 | 0. |
| →     |   | 5543086596E-01   |                   |                  |                  |    |
| ..... |   |                  |                   |                  |                  |    |

各行に1つのレプリカに関するエネルギーや力の情報が出力されます。1列目がNEBステップ数、2列目がレプリカのID、3列目が0番目のレプリカからの“距離”、4列目がレプリカのエネルギー、5列目がレプリカに働く力の最大値、6列目がNEB力の最大値、7列目がレプリカに働く力の最大値を経路に射影した力（NEB力の計算に利用される力）の最大値に対応します。

- nfnebdynm.data

座標データの履歴が記録されます。通常のPHASEの計算で得られるnfdynm.dataファイルと比較すると簡略化された形式で出力されます。具体的には以下のような形式で出力されます。

| #step | image | atom | cps          |              |               |  |
|-------|-------|------|--------------|--------------|---------------|--|
| 0     | 1     | 1    | 0.0000000000 | 0.0000000000 | 0.0000000000  |  |
| 0     | 1     | 2    | 5.2000000098 | 5.2000000098 | 0.0000000000  |  |
| 0     | 1     | 3    | 2.6000000049 | 2.6000000049 | 2.6000000049  |  |
| 0     | 1     | 4    | 7.8000000147 | 7.8000000147 | 2.6000000049  |  |
| 0     | 1     | 5    | 0.0000000000 | 5.2000000098 | 5.2000000098  |  |
| 0     | 1     | 6    | 5.2000000098 | 0.0000000000 | 5.2000000098  |  |
| 0     | 1     | 7    | 2.6000000049 | 7.8000000147 | 7.8000000147  |  |
| 0     | 1     | 8    | 7.8000000147 | 2.6000000049 | 7.8000000147  |  |
| 0     | 1     | 9    | 0.0000000000 | 0.0000000000 | 10.4000000197 |  |
| 0     | 1     | 10   | 5.2000000098 | 5.2000000098 | 10.4000000197 |  |
| 0     | 1     | 11   | 2.6000000049 | 2.6000000049 | 13.0000000246 |  |
| 0     | 1     | 12   | 3.1080442326 | 2.0700339938 | 20.7869859136 |  |
| 0     | 1     | 13   | 2.0700340645 | 3.1080442772 | 20.7869859136 |  |
| 0     | 2     | 1    | 0.0000000000 | 0.0000000000 | 0.0000000000  |  |
| 0     | 2     | 2    | 5.2000000098 | 5.2000000098 | 0.0000000000  |  |
| 0     | 2     | 3    | 2.6000000049 | 2.6000000049 | 2.6000000049  |  |
| 0     | 2     | 4    | 7.8000000147 | 7.8000000147 | 2.6000000049  |  |
| 0     | 2     | 5    | 0.0000000000 | 5.2000000098 | 5.2000000098  |  |
| 0     | 2     | 6    | 5.2000000098 | 0.0000000000 | 5.2000000098  |  |
| 0     | 2     | 7    | 2.6000000049 | 7.8000000147 | 7.8000000147  |  |
| 0     | 2     | 8    | 7.8000000147 | 2.6000000049 | 7.8000000147  |  |
| 0     | 2     | 9    | 0.0000000000 | 0.0000000000 | 10.4000000197 |  |
| 0     | 2     | 10   | 5.2000000098 | 5.2000000098 | 10.4000000197 |  |
| 0     | 2     | 11   | 2.6000000049 | 2.6000000049 | 13.0000000246 |  |
| 0     | 2     | 12   | 3.2652054480 | 1.9060914168 | 19.8836995566 |  |
| 0     | 2     | 13   | 1.9060915098 | 3.2652055024 | 19.8836994729 |  |

各行が、あるNEBステップ・あるレプリカ・ある原子の座標データに対応します。1列目がNEBステッ

ブ、2 列目がレプリカの ID, 3 列目がレプリカ内における原子の ID, 4, 5, 6 列目が原子座標です。座標は、ボア単位、カルテシアン座標で出力されます。

nfebn.data ファイルと nfdynm.data ファイルは通常の PHASE の計算においてはそれぞれエネルギーおよび座標値の履歴が記録されるファイルですが、NEB 計算の場合は最新のレプリカ列のエネルギーおよび座標データが記録されたファイルです。nfebn.data ファイルには nfnebnf に記録されたデータの最後の NEB ステップのデータが記録されます。nfdynm.data ファイルは、PHASE の通常の形式で記録されますが、通常の計算では構造最適化や分子動力学シミュレーションの履歴となるところがレプリカ列になります。

### 9.5.6 計算例：シリコン表面に水素分子が解離吸着する反応

シリコン表面に水素分子が解離吸着する反応の例題の入力ファイルは、samples/dynamics/neb/Si\_H2 以下にあります。

ここで紹介する例題は、シリコン表面に水素分子が解離吸着する反応をシミュレートします。始状態は表面と表面から十分離れた場所にある水素分子から成る系、始状態は表面のシリコン原子に水素分子が解離し、吸着した系です。始状態と終状態の構造をそれぞれ [図 9.28](#) と [図 9.29](#) に示します。

ただし、計算機能を説明する例題として、以下の点を簡略化しています。

- 対称性が高い経路を通ると仮定して、対称性を利用しています。( [結晶の対称性指定について](#) 参照 )
- 全ての基板原子は、バルク位置に固定されています。

#### 入力ファイル

control ブロックにおいて、全体的な計算条件の指定を行います。

```
Control{
  condition = initial    ! {initial|continuation|automatic}
  cpumax = 1 day ! {sec|min|hour|day}
  max_iteration = 10000000
  multiple_replica_mode = ON
  multiple_replica_max_iteration = 2000
}
```

multiple\_replica\_mode に ON を指定することにより、NEB の計算が実行されます。また、NEB の繰り返し計算の上限回数を multiple\_replica\_max\_iteration 変数によって 2000 としています。

multiple\_replica ブロックの下 structure ブロックにおいてレプリカの指定を実行しています。以下のようになります。

```
multiple_replica{
  ....
  structure{
    number_of_replicas = 6
    replicas{
      #tag replica_number howtogive_coordinates end0 end1
      1          proportional          0      -1 ! 0: end0, -1:end1
      2          proportional          0      -1
      3          proportional          0      -1
      4          proportional          0      -1
    }
  }
}
```

(次のページに続く)

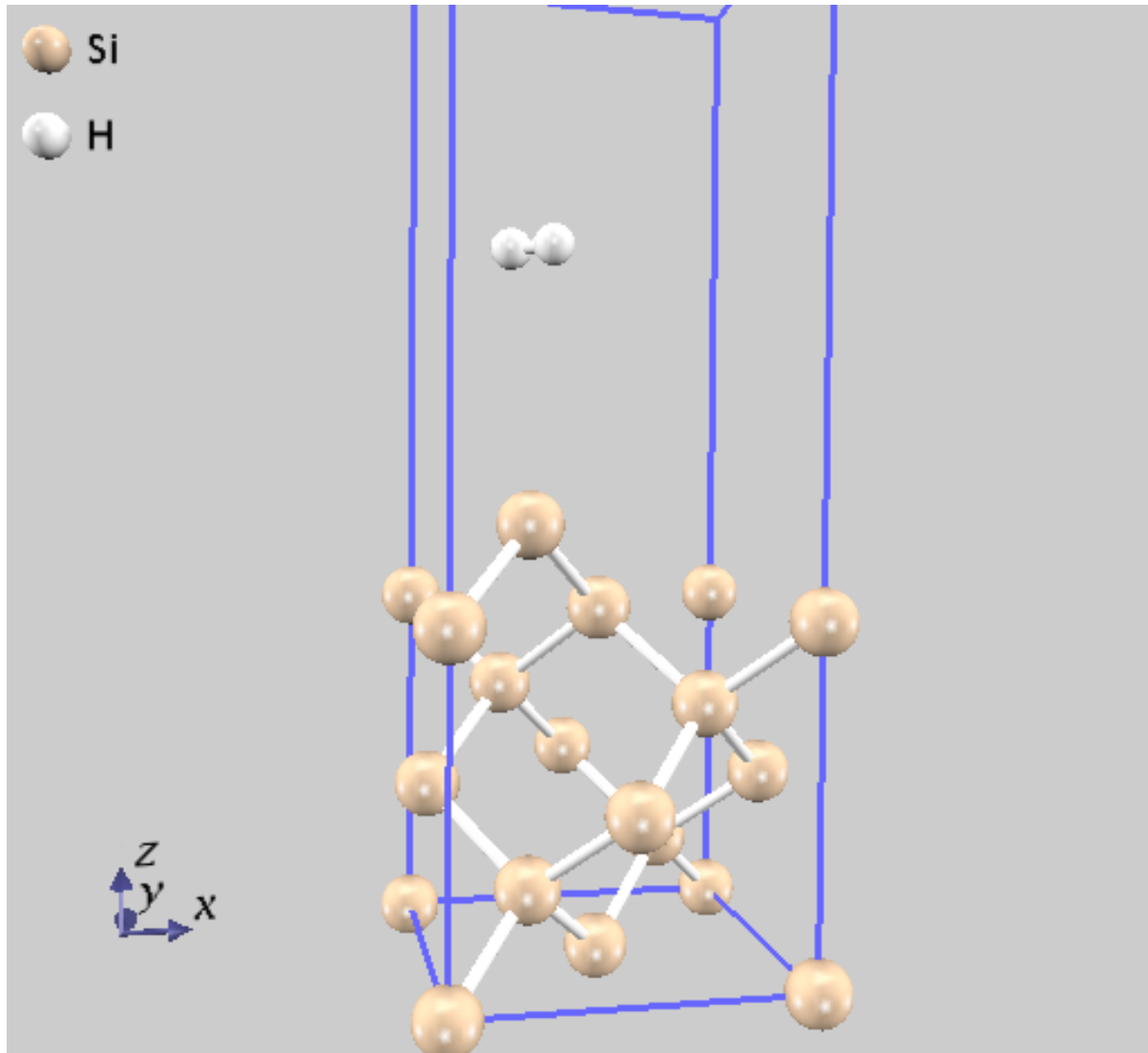


図 9.28: 本例題の始状態

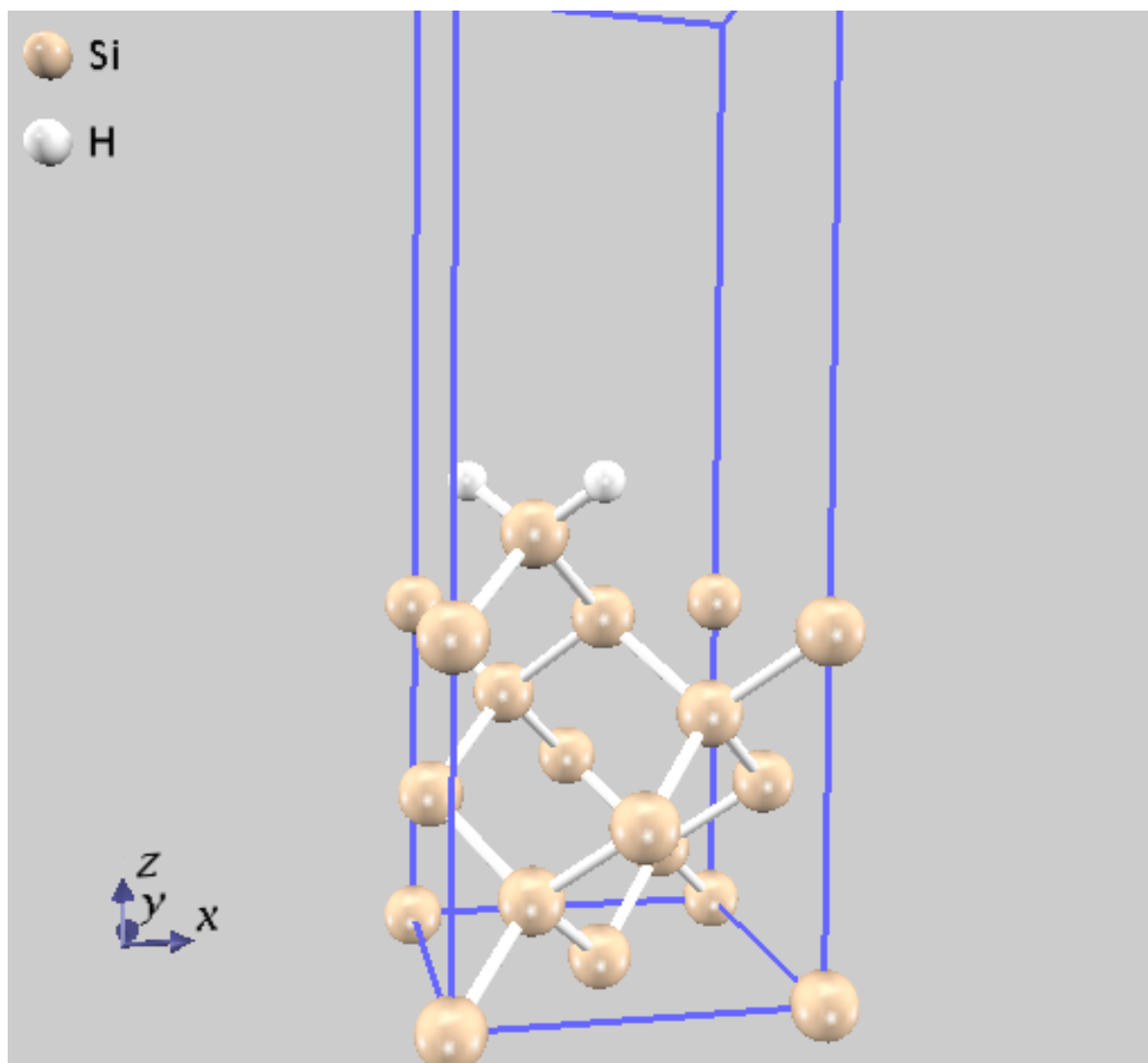


図 9.29: 本例題の終状態



(前のページからの続き)

```

5          proportional          0      -1
6          proportional          0      -1
}
endpoint_images = directin ! {no or nothing | file | directin}
howtogive_coordinates = from_endpoint_images
atom_list_end0{
  coordinate_system = cartesian ! {internal|cartesian}
  atoms{
    #units angstrom
    #tag element rx ry rz
    Si      0.0000000000000000      0.0000000000000000      0.0000000000000000
    ...
    ...
  }
}
atom_list_end1{
  coordinate_system = cartesian ! {internal|cartesian}
  atoms{
    #units angstrom
    #tag element rx ry rz
    Si      0.0000000000000000      0.0000000000000000      0.0000000000000000
    ...
    ...
  }
}
}
....
}

```

number\_of\_replicas に 6 と指定していますが、この指定によってレプリカ数を合計 6 としています。replicas ブロックにおいて実際にどのようにレプリカの座標を作るかを指定しています。この例では、すべて始状態・終状態の線形補完によって作る、という設定になります。atom\_list\_end0 および atom\_list\_end1 ブロックには始状態・終状態の座標値を指定しています。この指定は、前記の通り通常の PHASE の座標指定と変わるところはありません。

multiple\_replica ブロックの下の accuracy ブロックにおいて収束判定条件などの設定を行っています。

```

multiple_replica{
  ...
  accuracy{
    dt = 40 au_time
    neb_time_integral = quench
    neb_convergence_condition = 3
    neb_convergence_threshold = 5.0e-04
  }
}

```

dt によって時間刻みを 40 au\_time に設定しています。neb\_time\_integral によって最適化手法として quench 法を採用しています。neb\_convergence\_condition で収束判定の方法を指定しています。3 は NEB 力の最大値によって収束判定を行うことを意味します。neb\_convergence\_threshold で収束判定の閾値を 5e-04 としています。この値の単位は neb\_convergence\_condition の設定によって変わることには注意が必要です。今の場合は力なので hartree/bohr 単位です。

## 計算結果

本例題を実行すると得られる結果を紹介します。

図 9.30 に、本例題を実行すると得られる、NEB の繰り返し計算と NEB 力の最大値の関係を示します。はじめのうちは大きな力が働いていますが、計算が進行するにつれて小さくなっていき、41 回の繰り返し計算の後収束判定を満たして計算が終了しています。

図 9.31 に、本例題を実行すると得られる各イメージとエネルギーの関係を示します。この図より、遷移状態は 4 番目のレプリカであり、始状態から見ると障壁エネルギーが約 1.08 eV であることが分かります。

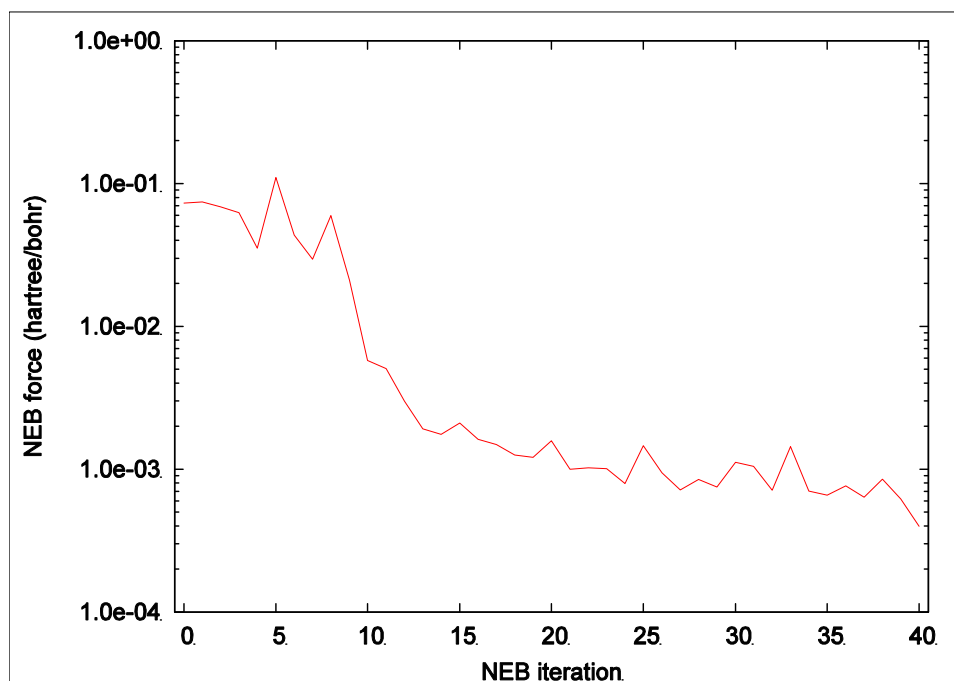


図 9.30: NEB 力の履歴

図 9.32 に、遷移状態における原子配置を示します。この図から明らかなように、本例題では「水素分子が解離、そして吸着する」直前の構造が遷移状態です。

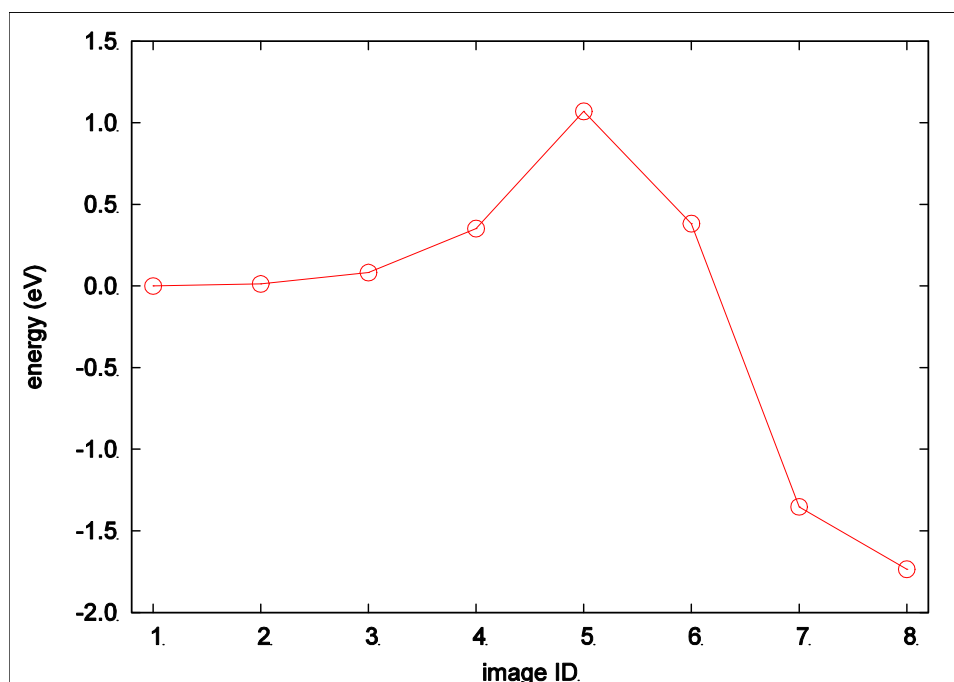


図 9.31: 最終的に得られる反応経路と各レプリカのエネルギーの関係

### 9.5.7 バージョン 2020.01 以降の機能を活用した計算例

バージョン 2020.01 以降新たに機能が加わっています。本節では白金 (111) 面における酸素原子の拡散を例に、これらの機能を活用して作成した入力と計算例を紹介します。

#### 問題

Pt(111) 面の fcc hollow サイトから hcp hollow サイトへ拡散する過程を NEB 法で解析します。サンプルデータは `samples/dynamics/neb/Pt111` 以下のサブディレクトリーにあります。面心立方格子の (111) 面の hollow サイトには、二層下に原子が存在するサイト (通称 fcc サイト) と存在しないサイト (通称 hcp サイト) が存在し、いずれも安定に原子が吸着できるサイトです。本例題では、酸素原子が Pt(111) 面の fcc hollow サイトから hcp hollow サイトへ拡散する過程を NEB 法で解析します。fcc が始状態 (fcc サイトに酸素原子が吸着した状態) の最適化計算を行ったディレクトリー、hcp が終状態 (hcp サイトに酸素原子が吸着した状態) の最適化計算を行ったディレクトリー、fcc\_hcp が fcc サイトから hcp サイトへ酸素原子が拡散する NEB 計算の入力ファイルが置かれたディレクトリーです。

始状態および終状態は 図 9.33 に示す通りです。NEB 最適化手法は、比較のため FIRE 法、CG 法、quench 法を採用しました。いずれの方法を使っても結果はほぼ同じものが得られることは確認できています。収束判定条件は、最大 NEB 力  $1 \times 10^{-3}$  hartree/bohr としました。また、CI-NEB 法を有効にし、切り替えの閾値はデフォルト値を採用しました。

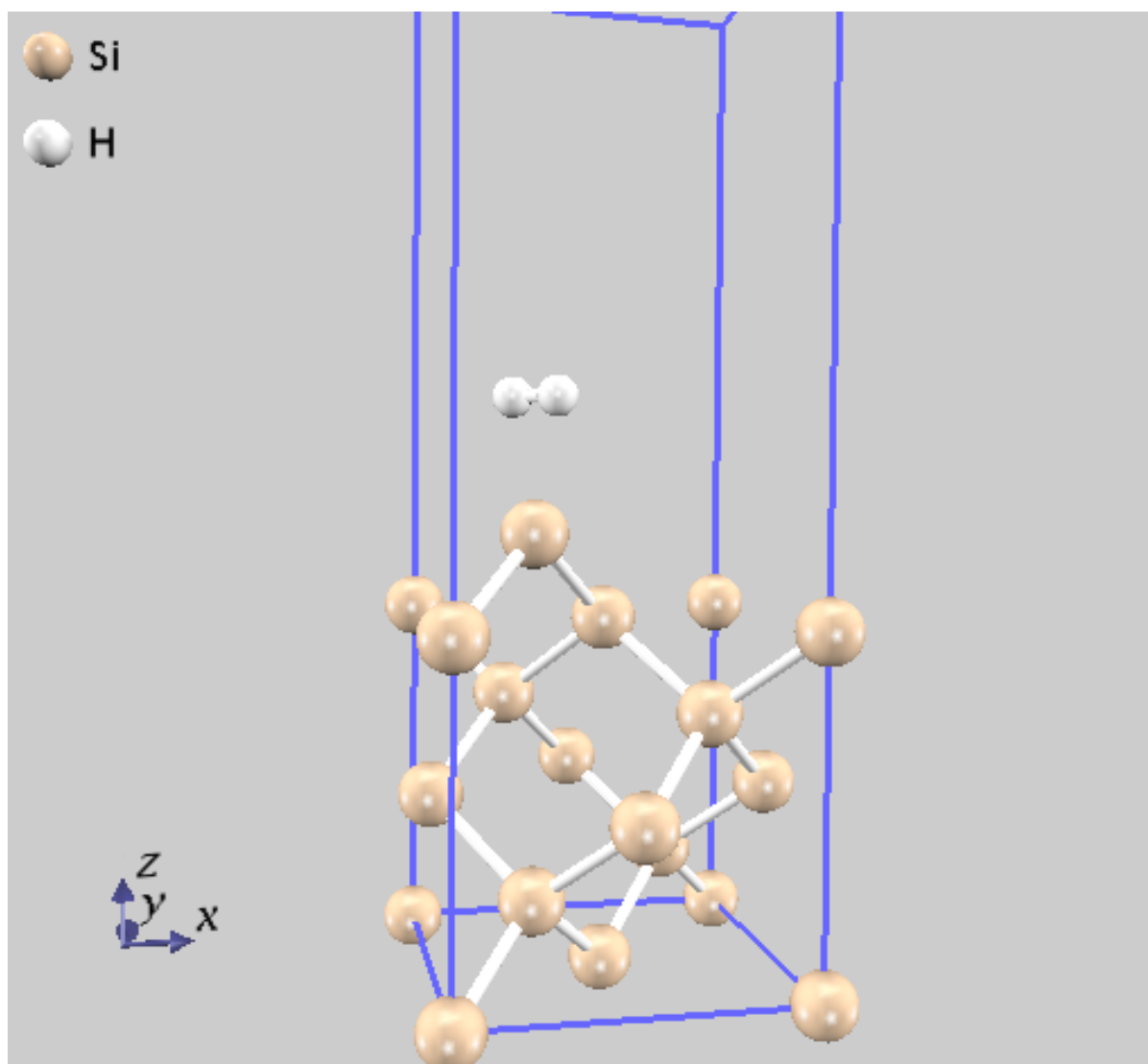


図 9.32: 遷移状態における原子配置

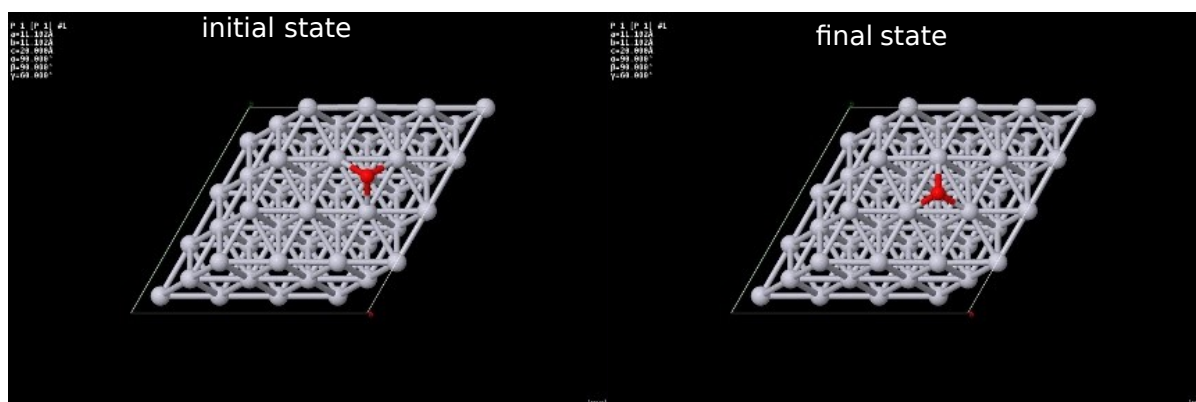


図 9.33: 本例題の始状態（左図）と終状態（右）

## 入力ファイル

control ブロックにおいて、全体的な計算条件の指定を行います。

```
Control{
  condition = initial    ! {initial|continuation|automatic}
  cpumax = 1 day ! {sec|min|hour|day}
  max_iteration = 10000000
  multiple_replica_mode = ON
}
```

multiple\_replica\_mode に ON を指定することにより、NEB の計算が実行されます。また、NEB の繰り返し計算の上限回数を multiple\_replica\_max\_iteration 変数によって 2000 としています。

multiple\_replica ブロックの下 accuracy ブロックにおいて NEB の最適化の方法や収束判定条件を指定します。

```
multiple_replica{
  ...
  accuracy{
    neb_time_integral = fire
    neb_convergence_condition = 3
    neb_convergence_threshold = 1.0e-03
  }
}
```

multiple\_replica ブロックの下 structure ブロックにおいてレプリカの指定を実行しています。以下のようになります。

```
multiple_replica{
  ....
  structure{
    number_of_replicas = 5
    endpoint_images = file
    end0_energy = -1308.2190366480
    end1_energy = -1308.2355763153
  }
}
```

number\_of\_replicas に 5 と指定していますが、この指定によって中間レプリカ数を合計 5 としています。endpoint\_images = file とし、nfdynm.data ファイルから始状態と終状態を読み込むことを指定しています。frame に関する情報は設定していないため、デフォルトの振る舞い（最後のフレーム）が採用されます。end0\_energy と end1\_energy にそれぞれ始状態と終状態のエネルギーが指定されています。この指定により、NEB iteration の 1 回目に限り実施される始状態と終状態のエネルギー計算を省略することができます。

multiple\_replica ブロックの下 constraint ブロックにおいて、CI-NEB を有効にすることができます。

```
multiple_replica{
  constraint{
    ci_neb = on
  }
}
```

ci\_neb が on と設定されていても、まずは通常の NEB が実行されます。収束判定条件が閾値以下になったあかつきに CI-NEB が有効になります。閾値のデフォルト値は、収束判定条件の値の 2 倍です。

最後に、file\_names.data ファイルにおいて始状態と終状態の nfdynm.data ファイルの位置を指定します。

```
...
&nebfiles
F_IMAGE(0) = '../fcc/nfdynm.data'
F_IMAGE(-1) = '../hcp/nfdynm.data'
/
```

&nebfiles セクションにおいて NEB 法で利用する始状態と終状態の読み込み先の nfdynm.data ファイルを指定します。ファイルポインター F\_IMAGE(0) で始状態の、F\_IMAGE(-1) で終状態の座標データファイルを指定します。この例では、1 階層上の fcc というディレクトリーの下での nfdynm.data ファイルを始状態、1 階層上の hcp というディレクトリーの下での nfdynm.data ファイルを終状態として利用することになります。

## 計算結果

NEB 力の履歴および得られた反応経路のエネルギー - を 図 9.34 に示しました。CG 法、FIRE 法はそれぞれ 20 回および 32 回の NEB ステップで収束解を得ることができましたが、quench 法は 100 回以上 NEB を行っても収束判定条件を満たすことはできませんでした。

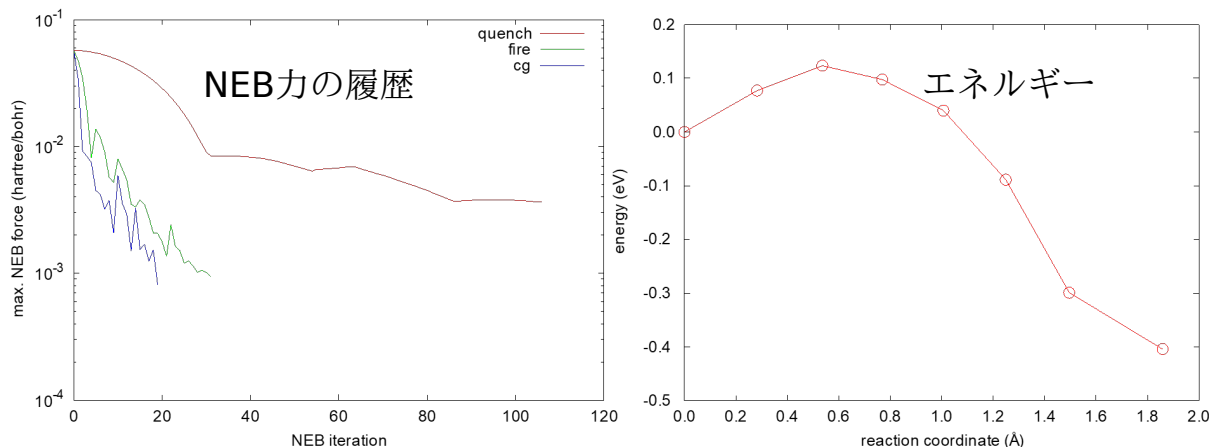


図 9.34: NEB 力の履歴 (左) と反応座標とエネルギーの関係 (右)

## 9.5.8 使用における注意点

### • レプリカ並列

NEB 法は「レプリカ並列」に対応しています。レプリカ並列機能を使用するためには、引数に通常の ne=NE nk=NK に加え、並列したいレプリカ数を NR とすると nr=NR を加えます。MPI プロセス数は NE x NK x NR と等しい必要があります。たとえば、以下のようなコマンドになります。

```
% mpirun -n N phase ne=NE nk=NK nr=NR
```

### • 計算の停止と継続計算

NEB 法は計算の停止と継続計算に対応していますが、通常の計算とは異なる手続きが必要です。

### • 計算のストップ

入力データの `multi_replica_max_iteration`、または `nfnebstop.data` に記述された NEB の iteration 数で NEB 計算は終了します。また、各イメージの電子状態計算において、入力データの `max_iteration`, `cpumax`, `nfstop.data` ファイルの設定によっても計算は終了します。いずれの場合でも、停止した箇所からリスタートすることが可能です。

計算ストップ時における通常の PHASE との相違点を挙げます。PHASE では、`nfstop.data` ファイルによって終了した場合、`nfstop.data` ファイルは空ファイルとなります。他方 NEB 計算では、あるイメージを `nfstop.data` によって終了した場合、`nfstop.data` はただちには空ファイルとはならず、ほかのイメージの計算を行います。NEB 計算終了処理においてはじめて `nfstop.data` ファイルを空ファイルとします。

- 計算のリスタート

PHASE と同様、入力データにおいて、`condition` の値を `continuation` とすることによってリスタート計算を行います。NEB 法利用時は、`automatic` としても継続計算になりません。

```
Control{
  condition = continuation
  ...
  ...
}
```

リスタート時に利用するファイルは下記のファイルです。

- NEB 計算: `neb_continue.data`
- 電子状態計算: 各レプリカの PHASE 用リスタートファイル;

`neb_continue.data`, `continue.data_r*`, `continue_bin.data_r*`, `zaj.data_r*`, `nfchgt.data_r*`

## 9.6 Dimer 法

### 9.6.1 機能の概要

Dimer 法 [Henkelman99] とは、2 つのレプリカが作る dimer を回転・並進させながらポテンシャルエネルギー表面の鞍点を探索する計算手法です。

Dimer 法では、ある中心の座標  $R$  から距離  $\Delta R$  はなれた二つのレプリカの座標で dimer を構成します。Dimer の方向の単位ベクトルを  $N$  とすると、二つのレプリカの座標  $R_1, R_2$  は以下のように記述することができます。

$$\begin{aligned} R_1 &= R + \Delta R N \\ R_2 &= R - \Delta R N \end{aligned} \quad (9.21)$$

レプリカ 1, 2 のエネルギーと原子間力をそれぞれ  $E_1, F_1, E_2, F_2$  と記述し、さらに dimer の中心のエネルギーと原子間力をそれぞれ  $E_0, F_R$  dimer そのもののエネルギーは  $E = E_1 + E_2$ ,  $F_R$  は単純に  $\frac{1}{2}(F_1 + F_2)$  とします。Dimer の向きの曲率は次のように近似することができます。

$$C = \frac{(F_1 - F_2) \cdot N}{2\Delta R} = \frac{E - 2E_0}{\Delta R^2} \quad (9.22)$$

(9.22) 式より  $E_0$  は次のように計算することができます。

$$E_0 = \frac{E}{2} + \frac{\Delta R}{4} (F_1 - F_2) \cdot N \quad (9.23)$$

Dimer の回転は、「回転力」 $F^\perp = F_1^\perp - F_2^\perp$  にそって行われます。 $F^\perp$  に水平な単位ベクトルを  $\Theta$  とすると、レプリカ 1, 2 に対する回転操作は次のように記述することができます。

$$R_{1/2}^* = R \pm (N \cos \theta + \Theta \sin \theta) \Delta R \quad (9.24)$$

最適な回転角  $\theta$  はまず微小な角度  $d\theta$  によるトライアル回転によって得られた原子間力から決めます。 $d\theta$  回転した結果得られたレプリカ 1, 2 の原子間力  $F_1^*, F_2^*$  また  $F^* = F_1^* - F_2^*$  を定義し、さらに  $F = F^\perp \cdot \Theta$  と  $F$  の数値微分  $F' \neq \frac{F^* \cdot \Theta^* - F \cdot \Theta}{d\theta}$  を用いると最適な回転角  $\Delta\theta$  は以下のように求められます。

$$\Delta\theta = -\frac{1}{2} \arctan \frac{2F}{F'} \quad (9.25)$$

このように決まった  $\Delta\theta$  と (9.24) 式を用いて dimer に回転を施します。

Dimer を回転したあと鞍点に向かって dimer を並進します。並進は、以下のような原子間力を用いて行います。

$$F^\perp = \begin{cases} -F^\parallel & C > 0 \\ F - 2F^\parallel & C < 0 \end{cases} \quad (9.26)$$

並進は quenched MD によって行います。トライアル回転後と (9.24), (9.25) による回転後にレプリカのエネルギー、原子間力の計算を行うので、1 回の dimer iteration につき 4 回の SCF 計算を実施します。

### 9.6.2 入力パラメータ

Dimer 法を有効にするためには、以下のような設定を施します。

```
Control{
  condition = initial ! {initial|continuation|automatic}
  cpumax = 1 day ! {sec|min|hour|day}
  max_iteration = 10000000
  multiple_replica_mode = ON
  multiple_replica_method = dimer
  multiple_replica_max_iteration = 2000
}
```

NEB と同じように、control ブロックにおいて multiple\_replica\_mode = on とします。さらに、multiple\_replica\_method = dimer を指定すると dimer 法が用いられるようになります。multiple\_replica\_max\_iteration の意味は NEB の場合と同様です。

Dimer 法の詳細設定も NEB と同じように multiple\_replica ブロックにおいて行います。以下のような設定を施すことができます。

```
multiple_replica{
  accuracy{
    dt = 20 au_time
    dimer_convergence_threshold = 5.0e-04
  }
  dimer{
    delta_r = 0.01 angstrom
    delta_theta = 0.001
  }
  structure{
    endpoint_images = directin ! {no or nothing | file | directin}
  }
}
```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

howtogive_coordinates = from_endpoint_images
atom_list_end0{
  coordinate_system = cartesian ! {internal|cartesian}
  atoms{
    #tag element rx ry rz
Si    0.000000000 0.000000000 0.000000000
Si    5.200000010 5.200000010 0.000000000
...
  }
}
atom_list_end1{
  coordinate_system = cartesian ! {internal|cartesian}
  atoms{
    #tag element rx ry rz
Si    0.000000000 0.000000000 0.000000000
Si    5.200000010 5.200000010 0.000000000
...
  }
}
}

```

multiple\_replica の accuracy ブロックにおいて dimer 法の精度に関わる設定を行うことができます。dt で quench 法の時間刻みを指定することができます。dimer\_convergence\_threshold によって収束判定条件を設定することができます。dimer ブロックの delta\_r, delta\_theta によってそれぞれ  $\Delta R$ ,  $d\theta$  の値を設定することができます。 $\Delta R$  のデフォルト値は  $0.01 \text{ \AA}$   $d\theta$  のデフォルト値は  $0.001 \text{ radian}$  です。初期 dimer は NEB の始点・終点と同じ方法で指定した 2 つのレプリカをもとに作成されます。すなわち、NEB の始点に相当する座標を  $R_1$  終点に相当する座標を  $R_2$  とすると、 $\frac{(R_1+R_2)}{2}$  がダイマー中心、 $\frac{(R_1-R_2)}{|R_1-R_2|}$  がベクトル  $N$  に相当します。

### 9.6.3 計算の実行方法

NEB 法と同様 dimer 法は「レプリカ並列」に対応しています。

```
% mpirun -n NP phase ne=NE nk=NK nr=2
```

ただし NEB 法と違いレプリカ数は常に 2 なので、レプリカ並列の最大並列数は 2 です。

### 9.6.4 出力ファイル

結果は nfefn.data および nfdynm.data ファイルに記録されます。nfefn.data ファイルの内容は、典型的には下記ようになります。

```

1      -43.925344990434660      0.0353683091
2      -43.926190890438960      0.0336994667
3      -43.927411726085005      0.0330083334
...
...

```

1 カラム目が dimer iteration の回数、2 カラム目がダイマー中心のエネルギー、3 カラム目が並進力です。nfdynm.data ファイルには、通常の nfdynm.data ファイルと同じ形式でダイマー中心の座標データが dimer iteration ごとに出力されます。

### 9.6.5 計算例 1: Si 上の水素分子解離

NEB 法の例題にも付属する Si 上での水素分子解離の過程を dimer 法によって解析します。入力データは samples/dynamics/dimer/h-Si 以下にあります。用いた初期ダイマーは NEB で得られたレプリカ列のうち遷移状態の前後 2 つのレプリカを抽出して作成しました。その他 Dimer 法に関わる計算条件は以下の通り。

| 設定値        | 値            |
|------------|--------------|
| $\Delta R$ | 0.01         |
| $d\theta$  | 0.001 radian |
| 収束判定条件     | 5e-4         |

Dimer 法のエネルギーおよび最大並進力を 図 9.35 に示します。もともと遷移状態に近いところから計算を始めているため、比較的スムーズな収束が得られています。

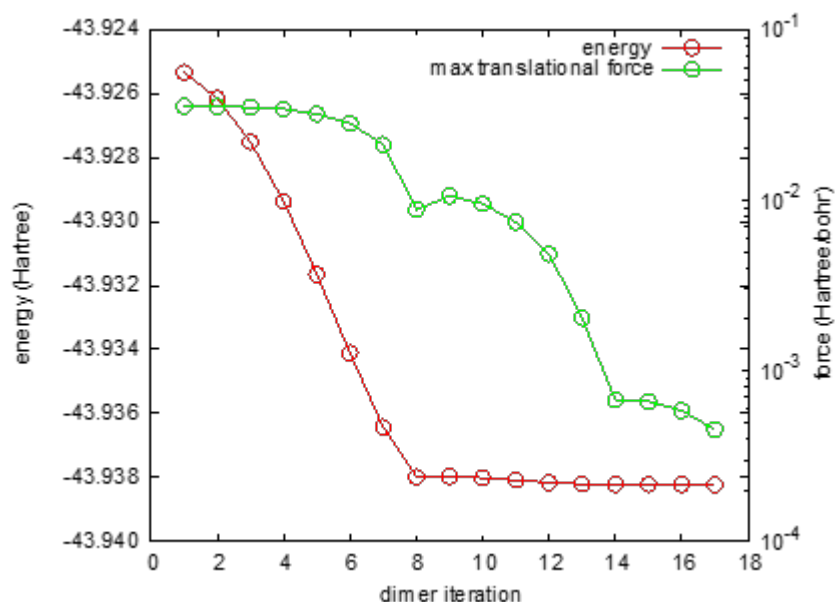


図 9.35: Dimer 法の履歴

表 9.11 に得られた遷移状態を CI-NEB 法の結果と比較しました。表中の  $z$  とは水素分子の  $z$  座標のことです。Dimer 法と CI-NEB 法の結果はほぼ一致しました。 $z$  の値が異なりますが、これはこの問題が  $z$  に対して鈍感であるからと考えられます。

表 9.11: CI-NEB 法との比較

|             | CI-NEB   | dimer    |
|-------------|----------|----------|
| energy (Ha) | -43.9380 | -43.9381 |
| $z$ (Bohr)  | 16.711   | 16.748   |

### 9.6.6 計算例 2: Pt における酸素原子の拡散

NEB 法の例題にも付属する Pt(111) 面における酸素原子拡散の問題を dimer 法で計算してみます。入力データは `samples/dynamics/dymer/Pt111` 以下にあります。初期ダイマーは NEB の始状態・終状態をもとに作成しました。その他の dimer 法の条件は Si 上の水素分子の場合と全く同様です。

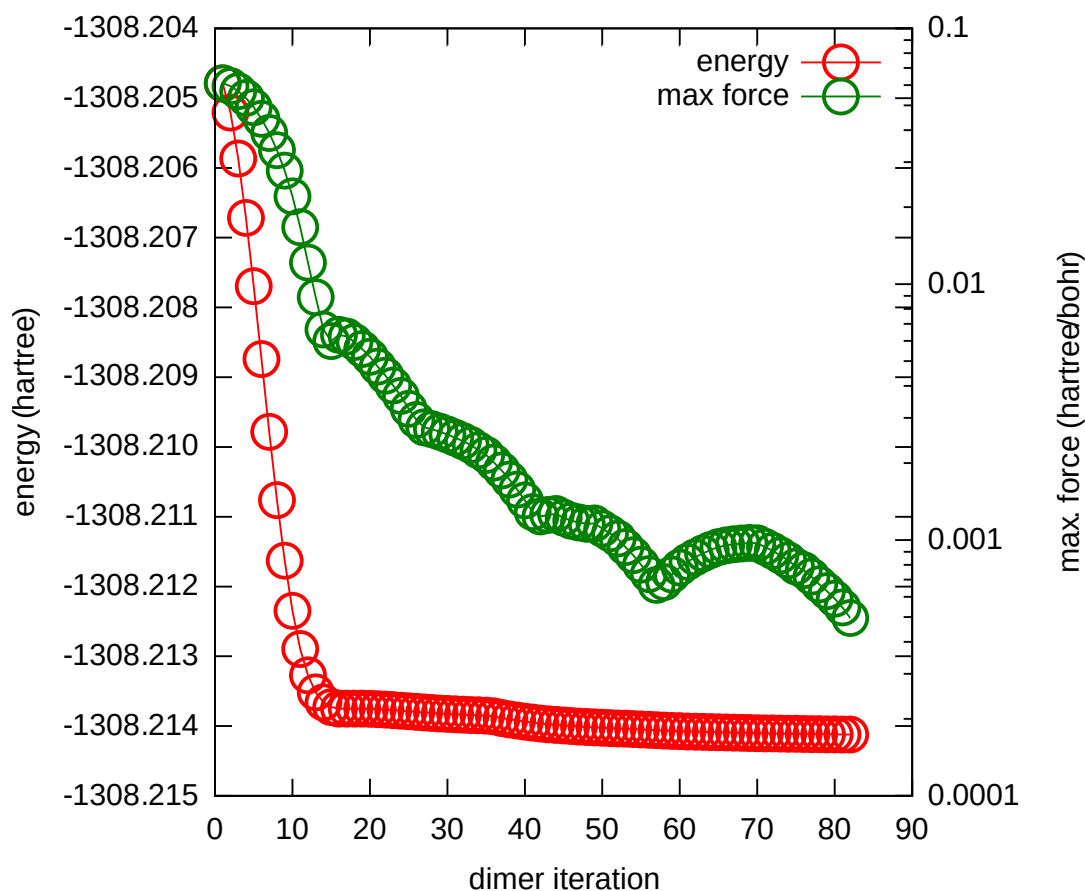


図 9.36: Dimer 法の履歴

表 9.12 に得られた遷移状態を CI-NEB 法の結果と比較しました。表中の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  は酸素原子の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  座標です。完全に一致するわけではありませんが、CI-NEB 法との差は 0.01 bohr 程度で両者はよく一致しています。

表 9.12: CI-NEB 法との比較

|             | CI-NEB       | dimer        |
|-------------|--------------|--------------|
| energy (Ha) | -1308.214122 | -1308.214122 |
| x (Bohr)    | 20.19726     | 20.21692     |
| y (Bohr)    | 11.66089     | 11.67224     |
| z (Bohr)    | 12.64020     | 12.63675     |

### 9.6.7 制限事項

Dimer 法は継続計算に対応していません。また、途中で打ち切られることも想定していないため、計算時間の上限に達したりするなど打ち切りの条件を満たした際の動作は不定です。

参考文献

## 9.7 拘束条件付きダイナミクスと Blue Moon 法による自由エネルギー解析

### 9.7.1 機能の概要

化学反応経路を探索する手法として、ボンド長やボンド角などの化学反応を特徴づける「反応座標」を導入し、想定した反応経路上でその値を逐次変化させながら反応座標を拘束した構造最適化や分子動力学シミュレーションを実施する、という手法があります。単純な構造最適化の場合絶対零度における反応経路が得られ、有限温度の分子動力学シミュレーションを実施すると自由エネルギー差が得られます。ここでは、PHASE を利用して拘束条件付きダイナミクスを追跡する方法を説明します。

### 9.7.2 入力パラメータ

#### タグ一覧

本機能と関連あるタグの一覧を表に示します。

表 9.13: 拘束条件付きダイナミクスに関連のあるタグの一覧

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子 | タグ識別子  | 説明  |
|-------------|-----------------|--------|---|
| control     |                 | driver | ダイナミクスの種類を選択する変数。<br>拘束条件付きダイナミクスの場合 constraints を指定する。 |
| structure   |                 |        | 原子座標データの指定を行うブロック                                       |
|             | constrainablexx |        | 拘束条件を定義するブロック。<br>xx には拘束条件を識別するための整数を 1 はじまりで指定        |

次のページに続く

表 9.13 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子     | タグ識別子                  | 説明   |
|-------------|---------------------|------------------------|--|
|             |                     | type                   | 拘束条件の“種類”の指定。<br>bond_length,<br>bond_angle, di-hedral_angle<br>bond_length_diff,<br>bond_angle_diff, distance_from_pos, plane,<br>center_of_mass, coordination_number,<br>distance_from_ref |
|             |                     | atomx                  | 拘束条件が関わる原子を指定する。x は整数で、たとえば type = bond_length の場合 2 原子が拘束に関わるので atom1 と atom2 で指定する。  |
|             |                     | mobile                 | 拘束条件が“可動か否か”を指定する。on とすると可動、off とすると不動。デフォルト値は off   |
|             |                     | monitor                | 指定の拘束条件を“監視”するかどうかを指定する真偽値。<br>デフォルト値は off   |
|             | reaction_coordinate |                        | 指定の拘束条件が“反応座標”としたい場合に作成するブロック。   |
|             |                     | sw_reaction_coordinate | on の場合反応座標とみなされる。  |
|             |                     | init_value             | 反応経路の初期値を対応する単位で指定。  |
|             |                     | final_value            | 反応経路の最終値を対応する単位で指定。  |
|             |                     | increment              | final_value, init_value の刻み幅を指定。   |
|             | plane               |                        | 面内拘束における面の法線ベクトルを指定するブロック  |

次のページに続く

表 9.13 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック識別子         | 第 2、第 3 ブロック識別子     | タグ識別子             | 説明   |
|---------------------|---------------------|-------------------|--|
|                     |                     | normx,normy,normz | 法線ベクトルの x,y,z 成分   |
|                     | distance_from_pos   |                   | 場所の指定を行うブロック   |
|                     |                     | posx,posy,posz    | 指定したい場所の x,y,z 成分  |
|                     | coordination_number |                   | 配位数指定を行うブロック   |
|                     |                     | kappa_inv         | 配位数定義式の $\kappa$ の逆数を長さの単位で指定  |
|                     |                     | kappa             | 配位数定義式の $\kappa$ 1/bohr 単位で指定  |
|                     |                     | rcut              | 配位数定義式の $r_c$ の値を長さの単位で指定  |
|                     | center_of_mass      |                   | 重心を変化させる方向を指定するブロック  |
|                     |                     | directionx        | 指定したい方向の x 成分  |
|                     |                     | directiony        | 指定したい方向の y 成分  |
|                     |                     | directionz        | 指定したい方向の z 成分  |
| structure_evolution |                     |                   | 原子ダイナミクスの設定を行うブロック   |
|                     |                     | method            | 原子ダイナミクスの方法を指定する。<br>拘束条件付きダイナミクスの場合<br>quench,damp, velocity_verlet, temperature_control<br>のみ利用可能。 |

**driver** 変数の設定

拘束条件付きダイナミクスを実行するには、まず以下の要領で condition ブロックの下で driver 変数を指定します。

```
condition{
  ...
  driver=constraints
  ...
}
```

## 拘束条件の設定

拘束条件を設定するには以下のように structure ブロックの下に constrainablexx ブロックを作成します。ここで xx は整数です。

```
structure{
  ...
  ...
  constrainable1{
    type=bond_length
    atom1=1
    atom2=2
    mobile = off
    monitor = off
    reaction_coordinate{
      sw_reaction_coordinate=on
      init_value = 2.4 angstrom
      increment = 0.1 angstrom
      final_value = 8.0 angstrom
    }
    plane{
      normx=1
      normy=0
      normz=0
    }
    coordination_number{
      kappa = 5.0
      rc = 2.0 angstrom
    }
  }
  ...
  ...
}
```

拘束条件はいくつでも指定可能ですが、たとえば constrainable1, constrainable2, constrainable4 という 3 つの constrainablexx ブロックが存在する場合、constrainable4 ブロックは入力解釈の対象にはなりません。また、互いに相いれない拘束条件を定義してしまうと、拘束条件を課すための収束計算が破たんしてしまう場合がありますので注意が必要です。constrainablexx ブロックの下では、以下の変数/ブロックを指定することができます。

| type 変数           | 拘束条件の“種類”を指定します。<br>以下のいずれかの値をとります。 |
|-------------------|-------------------------------------|
| bond_length       | 2 原子間の距離を拘束します。                     |
| bond_angle        | 3 原子の成す角度を拘束します。                    |
| dihedral_angle    | 4 原子の 2 面角を拘束します。                   |
| bond_length_diff  | 2 原子間の距離の差を拘束します。                   |
| bond_angle_diff   | 3 原子が成す角度の差を拘束します。                  |
| distance_from_pos | 指定の場所からの距離を拘束します。                   |
| plane             | 面内に指定の原子を拘束します。                     |

次のページに続く

表 9.14 – 前のページからの続き

|                          |                        |  |
|--------------------------|------------------------|--|
|                          | center_of_mass         | 指定の原子群の重心を拘束します。   |
|                          | coordination_number    | 配位数を拘束します。配位数の決め方は後述します。   |
|                          | distance_from_ref      | 参照構造から距離を拘束します。  |
| atomx 変数                 |                        | 指定の拘束条件が関わる原子を指定します。x は数字であり、たとえば 2 原子間の距離の場合は 2 つの原子が拘束に関わるので、atom1 と atom2 に対応する原子の番号を指定します。type が coordination_number の場合、配位数を計算する中心の原子の番号を指定します。                         |
| mobile 変数                |                        | 指定の拘束条件が “ 可動か否か ” を指定するためのスイッチです。off とすると拘束され、on とすると拘束はされません。デフォルト値は off です。   |
| monitor 変数               |                        | 指定の拘束条件を “ 監視 ” ( 値を算出し、ログファイルに出力 ) するか否かを指定するスイッチです。デフォルト値は off です。   |
| reaction_coordinate ブロック |                        | 指定の拘束条件が “ 反応座標 ( 逐次値を変化させられる ) ” である場合に作成するブロックです。以下の変数を指定することができます。  |
|                          | sw_reaction_coordinate | on の際、反応座標とみなされます。   |
|                          | init_value             | 反応経路の初期値を、対応する単位で指定します。指定がない場合、入力原子配置から求められる値が採用されます。この値と、入力原子配置から求められる値が異なる場合、入力原子配置が修正されたのちに計算が実行されます。このため、一回目の ( 拘束力も含む ) 原子に働く力の最大値が見掛け上非常に大きな値となることがありますが、これは正常な振る舞いです。 |
|                          | final_value            | 反応経路の最終値を対応する単位で指定します。   |

次のページに続く



表 9.14 – 前のページからの続き

|                           |   |
|---------------------------|---|
| increment                 | final_value と init_value の間の刻み幅を指定します。  |
|                           | 反応座標を逐次変化させる場合、以下のケースは特殊であるので注意が必要です。   |
| type が plane の場合          | この場合、変化するのは面の原点です。原点の座標値は、指定の法線ベクトルと原子の座標値からプログラムが自動的に決めますが、反応座標の変化としては、法線ベクトルの方向に原点が変化する、という振る舞いになります。init_value, final_value, increment は、この原点の移動量を指定してください。なお、この場合の init_value のデフォルト値は 0 ですが、通常明示的に指定する必要はないはずです。 |
| type が center_of_mass の場合 | この場合、重心を、指定の方向に移動させます。init_value, final_value, increment は、この移動量を指定してください。なお、この場合の init_value のデフォルト値は 0 ですが、通常明示的に指定する必要はないはずです。   |
| plane ブロック                |   |
| normx                     | 法線ベクトルの $x$ 座標。   |
| normy                     | 法線ベクトルの $y$ 座標。   |
| normz                     | 法線ベクトルの $z$ 座標。   |
| distance_from_pos ブロック    |   |
|                           | type として distance_from_pos を採用する場合の、場所の指定を行うブロックです。次の変数を指定することができます。  |
| posx                      | 指定したい場所の、 $x$ 座標を長さの単位で指定します。   |
| posy                      | 指定したい場所の、 $y$ 座標を長さの単位で指定します。   |
| posz                      | 指定したい場所の、 $z$ 座標を長さの単位で指定します。   |
| coordination_number ブロック  |   |
|                           | 配位数拘束の定義式における $\kappa, r_c$ の値の設定を行うブロックです。次の変数を指定することができます。  |

次のページに続く

表 9.14 – 前のページからの続き

|                     |   |
|---------------------|---|
| kappa_inv           | $\kappa$ の値を、長さの単位で指定します。                                       |
| kappa               | $\kappa$ の値を、1/bohr 単位で指定します。kappa_inv よりも優先されます。               |
| rcut                | $r_c$ の値を、長さの単位で指定します。  |
| center_of_mass ブロック | type として center_of_mass を採用し、かつ反応座標を変化させる場合、「変化させる方向」をここで指定します。 |
| directionx          | 変化させる方向の $x$ 座標を指定します。  |
| directiony          | 変化させる方向の $y$ 座標を指定します。  |
| directionz          | 変化させる方向の $z$ 座標を指定します。  |
| reference_structure | 参照構造を指定するブロック   |

#### 配位数の決め方

type = coordination\_number の場合、配位数を拘束します。ここで  $j$  番目の原子の配位数は以下の式によって評価します。

$$\sigma = \sum_{i \neq j} S(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

$$S(r) = \frac{1}{\exp[\kappa(r - r_c)]}.$$

$\kappa, r_c$  はパラメーターであり、first coordination shell でほどよく 0 に近づくように決定します。

#### 参照構造からの距離を拘束する方法 (バージョン 2023.01 以降)

参照構造からの距離を拘束することができます。この拘束条件を用いることによって、たとえば始状態を入力に指定し、終状態を参照構造とし、少しずつ近づけていくというシミュレーションを実行することができます。この機能を用いるには type 変数に distance\_from\_ref を指定し、さらに reference\_structure ブロックに参照構造を指定します。

```
structure{
  constrainable1{
    type = distance_from_ref
    reaction_coordinate{
      sw_reaction_coordinate = on
      final_value = 0.1 bohr
      increment = -0.2 bohr
    }
    reference_structure{
      coordinate_system = internal
      atoms{
        #tag    no rx    ry    rz
        1 0.2943425771929825 0.4469155567738791 0.4539110432261209
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    9 0.45301117987329437 0.44621817768031197 0.2955079284113061
  }
}
}
}

```

reference\_structure の下の coordinate\_system によって座標をデカルト座標で記述するか (cartesian) フラクショナル座標で記述するか (internal) を指定します。coordinate\_system のデフォルト値は internal です。atoms ブロックにおいて参照構造の座標を記述します。通常の座標の記述と違い、元素の指定は不要です (あっても無視されます)。no というカラムを設けると一部の原子のみ対象とすることができます。上述の例では no が 1 および 9 で、これは 1 番目の原子と 9 番目の原子のみ指定を行っていることになります。このように設定すると 1 番目と 9 番目の原子以外は等価な構造であるとみなされます。no カラムが存在しない場合はすべての原子をもとの座標データと同じ順序で記述する必要があります。

重心間の距離・角度・二面角を拘束する方法 (バージョン 2023.01 以降)

重心間の距離/角度/二面角を拘束することができます。この拘束条件を用いる場合 type 変数には通常通り bond\_length, bond\_angle, dihedral\_angle を設定します。さらに atom1, atom2 などの変数をブロックに変更し、対象となる原子群を設定します。たとえば以下のように設定します。

```

constrainable1{
  type = bond_length
  atom1{
    #tag no
    1,2,4,5,13,34
  }
  atom2{
    #tag no
    7,8,9,10,12,36
  }
}
}

```

通常の原子間の距離/角度/二面角の場合 atom1 = 1 atom2 = 2 ... という具合に原子の番号を直接指定しますが、原子群を指定する場合は atom1, atom2, ... をブロックとし、表形式データを作成します。表形式データは no という属性値一つだけを持ち、原子群を構成する原子の番号を指定します。原子群の場合は atom\_group1, atom\_group2, ... などと指定することもできますが二つのスタイルを混在させる場合末尾の数値はユニークである必要があります。すなわち、atom1, atom\_group2, ... などと指定します。上述の例で示しているように、一行に一原子を指定するスタイルだけでなくカンマで区切るスタイルも利用することができます。通常通り 1 行に 1 つの番号を指定することもできます。

### ダイナミクスของアルゴリズムの指定

拘束条件の指定の次は、採用するダイナミクスของアルゴリズムを指定します。通常の PHASE の入力と同様、structure\_evolution ブロックの下で行います。

```

structure_evolution{
  method=quench
  dt=40
  ...
}

```

ここで、method としては quench, damp, velocity\_verlet, temperature\_control を利用することができます。拘束条件を課している場合、gdiis, cg などには現バージョンでは未対応なのでご注意ください。また、damp は damped molecular dynamics 法による構造最適化を実施する場合に指定します。この手法は、多くの場合単純な quenched MD よりは大きな時間刻み (dt) を採用することができ、速く収束させることのできる手法です。

### 反応座標を変化させる指定

次に、反応座標の変化の指定方法について説明します。

- 反応座標を逐次変化させる方法

反応座標を逐次変化させる場合、constrainablex ブロックの下に reaction\_coordinate ブロックを作成し、設定を行います。たとえば以下のように設定します。

```
structure{
  ....
  ....
  constrainable1{
    type = bond_length
    atom1 = 1
    atom2 = 2
    reaction_coordinate{
      sw_reaction_coordinate = on
      init_value = 2.5 bohr
      final_value = 3.5 bohr
      increment = 0.1 bohr
    }
  }
}
```

sw\_reaction\_coordinate = on と設定すると反応座標を変化させます。変化のタイミングは、拘束条件付き最適化の場合処理中の拘束条件において収束が達成できたあと、拘束条件付き分子動力学シミュレーションの場合指定のステップ数を経たあとになります。init\_value は拘束条件の初期値です。指定がない場合入力座標から計算される値がそのまま採用されます。final\_value には最終的に到達する値を指定します。increment には init\_value と final\_value の間の刻み幅を指定します。

- 複数の反応座標を逐次変化させる方法

複数の反応座標を逐次変化させる場合のプログラムの振る舞いを説明します。たとえば以下のように入力指定した場合について説明します。

```
structure{
  ....
  ....
  constrainable1{
    mobile = off
    monitor = on
    type = dihedral_angle
    atom1 = 2
    atom2 = 4
    atom3 = 3
    atom4 = 1
    reaction_coordinate{
      sw_reaction_coordinate = on
      init_value = -179 degree
    }
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

        final_value = -1 degree
        increment = 5 degree
    }
}
constrainable2{
    type=bond_length
    monitor=on
    atom1=3
    atom2=4
    reaction_coordinate{
        sw_reaction_coordinate=on
        init_value = 1.2 angstrom
        final_value = 1.6 angstrom
        increment = 0.05 angstrom
    }
}
....
....
}

```

まず、constrainable1 ブロックにおいて 2 面角を  $-179^\circ$  から  $-1^\circ$  まで  $5^\circ$  刻みで変化させるように指定しています。さらに、constrainable2 ブロックにおいてはボンド長を  $1.2 \text{ \AA}$  から  $1.6 \text{ \AA}$  まで  $0.05 \text{ \AA}$  刻みで変化させるように指定をしています。このような入力を記述した場合、まずボンド長を  $1.2 \text{ \AA}$  に固定した状態で 2 面角を  $-179^\circ$  から  $-1^\circ$  まで変化させて計算が実行されます。 $-1^\circ$  の計算が終了したら、次はボンド長を  $1.25 \text{ \AA}$  に変化させ、今度は  $-1^\circ$  から  $-179^\circ$  まで 2 面角を変化させる計算を実行します。このような変化のさせ方を採用することによって、隣り合う反応座標の組の間で原子配置が極端に変化することを防いでいます。

以上のような方針で検討する反応座標が決まりますので、合計すると検討する反応座標の数は反応座標  $\alpha$  において検討する反応座標の数を  $n_\alpha$  とすると  $\prod_\alpha n_\alpha$  となります。これよりもきめ細やかに反応座標の組を指定するには、次に説明する「反応座標の変化の仕方をファイルを通じて指定する」機能を利用します。

#### • ファイルから反応座標の変化の仕方を指定する方法

拘束条件の変化のさせ方は上述の reaction\_coordinate ブロックにおいて指定しますが、この方法の場合は等間隔の指定です。特に前述の、複数の反応座標を変化させる計算においては、反応座標  $\alpha$  において検討する反応座標の数を  $n_\alpha$  とすると  $\prod_\alpha n_\alpha$  個の反応座標を検討することになり、計算時間が膨大になることがあります。このような制限が問題となる場合に、「反応座標 (の組)」をファイルから指定することが可能となっています。

まず、検討したい拘束条件を constrainablexx ブロックにおいて通常通り指定します。次に、structure ブロックの下に以下の変数を定義します。

```

structure{
    ....
    reac_coord_generation = via_file
    ....
}

```

最後に、作業ディレクトリーに reac\_coords.data というファイル名のファイルを作成し、次のような内容を記述します。

|   |               |              |
|---|---------------|--------------|
| 1 | -1.9373154697 | 2.2676711906 |
| 2 | -1.7627825445 | 2.2676711906 |
| 3 | -1.5882496193 | 2.2676711906 |
| 4 | -1.4137166941 | 2.2676711906 |

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

|    |               |              |
|----|---------------|--------------|
| 5  | -1.2391837689 | 2.2676711906 |
| 6  | -1.0646508437 | 2.2676711906 |
| 7  | -0.8901179185 | 2.2676711906 |
| 8  | -0.7155849933 | 2.2676711906 |
| 9  | -0.7155849933 | 2.3621574902 |
| 10 | -0.8901179185 | 2.3621574902 |
| 11 | -1.0646508437 | 2.3621574902 |
| 12 | -1.2391837689 | 2.3621574902 |
| 13 | -1.4137166941 | 2.3621574902 |
| 14 | -1.5882496193 | 2.3621574902 |
| 15 | -1.7627825445 | 2.3621574902 |
| 16 | -1.9373154697 | 2.3621574902 |
| 17 | -1.9373154697 | 2.4566437898 |
| 18 | -1.7627825445 | 2.4566437898 |
| 19 | -1.5882496193 | 2.4566437898 |
| 20 | -1.4137166941 | 2.4566437898 |
| 21 | -1.2391837689 | 2.4566437898 |
| 22 | -1.0646508437 | 2.4566437898 |
| 23 | -0.8901179185 | 2.4566437898 |
| 24 | -0.7155849933 | 2.4566437898 |
|    | .....         |              |
|    | .....         |              |
|    | .....         |              |

各行が1つの反応座標の組に相当します。行の1列目にはその反応座標の組を識別するための番号を整数で入力します。2列目以降は、定義した拘束条件の順番で反応座標の値を入力します。この例では2種類の反応座標を検討していることになります。1つ目の反応座標の組では1番目の拘束条件として“-1.9373154697”という値、2番目の拘束条件として“2.26711906”という値を指定することになります。単位は、PHASEのデフォルトの単位を利用して指定するようにしてください。長さならば bohr 単位、角度なら radian 単位です。

### 9.7.3 計算の実行方法

拘束条件付きダイナミクスは、「反応座標を逐次変化させて計算する」ケースにおいては原子配置に対する並列計算に対応しています。PHASE を以下のように起動してください。

```
% mpirun -np NP phase ne=NE nk=NK nr=NR
```

ここで、NP が MPI プロセス数、NE がバンド並列数、NK が k 点並列数、NR が原子配置並列数であり、 $NP = NE \times NK \times NR$  という関係が成立している必要があります。この機能を利用する場合、継続計算の処理がプログラム内で若干変化するので、継続計算間で nr を指定したりしなかったりするとエラーとなる点にご注意ください。nr は 1 でも構わないので、原子配置並列を継続計算のあるタイミングで無効にする場合、NR を 1 とすれば目的の動作を達成することができます。

### 9.7.4 計算結果の出力

出力ファイルは、「反応座標を逐次変化させる」機能を利用していない場合は通常の PHASE の出力と同様です。すなわち、file\_names.data ファイルにおいて F\_ENF 識別子によって指定されるファイルに各ステップにおけるエネルギーや原子に働く力の最大値が、F\_DYNM 識別子によって指定されるファイルに各ステップにおける原子配置や各原子に働く力が出力されます。ただし、「原子に働く力の最大値」は、拘束条件を課すために必要な「拘束力」も含む点に注意が必要です。

他方、「反応座標を逐次変化させる」計算を実行している場合、次のようなファイル群が出力されます(ここで、F\_ENF 識別子によって指定されるファイルのファイル名を nfefn.data, F\_DYNM 識別子によって指定されるファイルのファイル名を nfdynm.data とします)。

| ファイル名   | 説明  |
|---|---|
| nfefn.data.reacxx                               | xx 番目の反応座標の、各ステップにおけるエネルギーおよび原子に働く力の最大値のデータが出力されます。   |
| nfefn.data.converged<br>(構造最適化の場合のみ)            | 各反応座標において、反応座標の値そのものと、収束したエネルギーおよび原子に働く力の最大値が出力されます。反応座標とエネルギーの関係をプロットすることによって、「反応経路」と「エネルギー」の関係を解析することができます。 |
| nfdynm.data.reacxx                              | xx 番目の反応座標の、各ステップにおける原子配置や原子に働く力が出力されます。  |
| nf-dynm.data.converged<br>(構造最適化の場合のみ)          | 各反応座標において、構造最適化が収束した後の原子配置が出力されます。  |
| nfblue-moon.data.reacxx<br>(分子動力学シミュレーションの場合のみ) | xx 番目の反応座標の、自由エネルギー差を算出するために必要なラグランジュの未定乗数の値が記録されます。  |

さらに、継続計算ファイルや波動関数・電荷密度ファイルなどは反応座標ごとに出力されます。

### 9.7.5 Blue Moon 法による自由エネルギーの計算

#### 機能の概要

拘束条件付きの分子動力学シミュレーションが発生する統計集合 (blue moon ensemble) のデータを利用すると、検討した反応座標の経路上における自由エネルギーの変化を算出することができます [Sprik98]。

反応座標が  $\xi_1$  から  $\xi_2$  へ変化する場合の自由エネルギー差は、次のように計算することが可能です。

$$W(\xi_1) - W(\xi_2) = \int_{\xi_2}^{\xi_1} d\xi \frac{\partial W}{\partial \xi}. \quad (9.27)$$

ここで自由エネルギーの反応座標微分、 $\left\langle \frac{\partial W}{\partial \xi} \right\rangle_{\xi}$  は mean force と呼ばれる物理量であり、ハミルトニアンの反応座標微分と次のような関係があります。

$$\frac{\partial W}{\partial \xi} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \xi} \right\rangle_{\xi}^{\text{cond}}. \quad (9.28)$$

ここで  $\langle \dots \rangle^{\text{cond}}$  とは「条件付き統計平均」です。拘束条件付き分子動力学シミュレーションの統計平均と条件付き統計平均は単純には結びつきませんが、拘束条件付き分子動力学を遂行する際に計算するラグランジュの未定乗数  $\lambda$  を利用して以下のように計算することができます。

$$\frac{\partial W}{\partial \xi} = - \frac{\left\langle |\Xi|^{-1/2} \lambda \right\rangle}{\left\langle |\Xi|^{-1/2} \right\rangle} \quad (9.29)$$

$$\Xi = \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial \xi}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial \xi}{\partial \vec{r}_i}$$

上式には、厳密にはより複雑な補正項が付きませんが、実用上は問題ないとされています。

PHASE による拘束条件付き分子動力学シミュレーションの結果から自由エネルギー差を計算するには、PHASE パッケージに付属している bluemoon プログラムを利用します。

現バージョンでは、bluemoon プログラムは反応座標が 1 つの場合のみに対応しています。

### bluemoon プログラムのコンパイル

bluemoon プログラムのソースコードは、PHASE インストールディレクトリーの src\_bm ディレクトリーに納められています。bluemoon プログラムは Fortran90 コンパイラーと C コンパイラーを必要とします。Fortran90 コンパイラーを環境変数 F90 に、C コンパイラーを環境変数 CC に設定し、make コマンドを発行すればコンパイルすることができます。以下はお使いのシステムが bash で、Fortran コンパイラーのコマンドが f90、C コンパイラーのコマンドが cc の場合の例です。

```
% cd phase0_2024.01
% cd src_bm
% export F90=f90
% export CC=cc
% make
% make install
```

環境変数 F90 と CC の指定がない場合、gfortran と gcc がデフォルト値として利用されます。コンパイルが終了すると、bluemoon という名前の小さなプログラムが作成されます。% make install とすると "phase0\_2024.01/bin" ディレクトリーの下に bluemoon を移すことができます。



## bluemoon プログラムの入力パラメータ

bluemoon プログラムの入力ファイルは、PHASE のそれと同等です。nfnp.data ファイルに thermodynamic\_integration ブロックを作成し、計算条件を入力します。たとえば以下ようになります。

```
thermodynamic_integration{
  nsteps=2000
  nequib=1000
  istart_reac_coords=1
  nreac_coords=14
  nsample=10
  smooth=off
  basedir=.
}
```

thermodynamic\_integration ブロックでは以下の指定を行うことができます。

表 9.15: 拘束条件付きダイナミクスに関連のあるタグの一覧

|                    |   |
|--------------------|---|
| nsteps             | 各反応座標における分子動力学シミュレーションの総ステップ数を指定します。デフォルト値は 2000 ですが、実施した計算に合わせて変更してください。 |
| nequib             | nsteps の内、平衡化のため捨てるステップ数を指定します。nsteps よりも小さく、熱平衡に至ったと考えられる値を指定してください。     |
| istart_reac_coords | 最初に検討する反応座標の ID を入力します。デフォルト値は 1 です。                                      |
| nreac_coords       | 最後に検討する反応座標の数を指定します。  |
| nsample            | 統計誤差を見積もる場合にシミュレーションを何分割するかを指定します。  |
| smooth             | on とすると、三次のスプライン関数によって計算結果を滑らかにします。                                       |
| basedir            | 結果を出力するディレクトリーを指定します。デフォルト値はカレントディレクトリーです。                                |

## bluemoon プログラムの実行方法

以上のような入力を作成したら、次のように bluemoon を走らせます。

```
% bluemoon inputfile
```

引数で指定する inputfile は入力ファイルのファイル名です。指定がない場合、nfnp.data という文字列が採用されます。

## 計算結果の出力

計算が終了すると、次のファイルが作成されます。

- potential\_of\_mean\_force.data

自由エネルギーの計算結果が出力されます。以下のような形式で出力されます。

```
#value, potetial of mean force in Hartree, eV, kcal/mol, kJ/mol
2.4566437898 -0.0215821952 0.0003443042 -0.5872816633 0.0093689992 -13.5430301648 0.2160541460
↪-56.6640534911 0.9039707906
2.2676711910 -0.0224669448 0.0003796767 -0.6113569350 0.0103315334 -14.0982188431 0.2382507016
↪-58.9869635475 0.9968412043
2.0786985910 -0.0226882285 0.0004435350 -0.6173783747 0.0120692073 -14.2370764737 0.2783223931
↪-59.5679440305 1.1645012069
.....
.....
.....
```

各行が 1 つの反応座標のデータに相当します。1 列目が反応座標の値、2 列目、3 列目がハートリー単位、4 列目、5 列目が電子ボルト単位、6 行目と 7 行目が kcal/mol 単位、8 行目と 9 行目が kJ/mol 単位での自由エネルギーとその統計誤差の結果に対応します。

- mean\_force\_raw.data

検討した反応座標から得られる mean force の計算結果が出力されます。次のような形式で出力されます。

```
2.4566437898      0.0066082098      0.0188118786
2.2676711910      0.0034758686      0.0099291734
2.0786985910     -0.0009537509      0.0028573953
1.8897259920     -0.0074922663      0.0213420952
1.7007533930     -0.0098143395      0.0279585555
1.5117807940     -0.0157974842      0.0449758051
1.3228081950     -0.0161451965      0.0459534340
.....
.....
.....
```

potential\_of\_mean\_force.data ファイルと同様に、各行が 1 つの反応座標のデータに相当します。1 列目が反応座標の値、2 列目が mean force の値 (単位 : hartree/対応する反応座標の単位)、3 列目が統計誤差に相当します。

- mean\_force\_smoothed.data

三次のスプライン関数によって自由エネルギー計算を滑らかにする場合 mean force を滑らかにしたあとに (9.27) 式の積分を実施しますが、その滑らかにした mean force の計算結果が出力されます。そのデータ形式は、mean\_force\_raw.data ファイルから統計誤差の列を除いたものになります。

### 9.7.6 計算例：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 分子の回転障壁の解析

拘束条件付き構造最適化計算の例として、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 分子の回転障壁の解析例を紹介します。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> は 図 9.37 で示す分子構造を有する単純な分子です。HOOH (HSSH) が成す 2 面角の回転ポテンシャルは、H 原子同士の相互作用と H 原子と O(S) 原子の孤立原子対との相互作用が競合し、W 型ポテンシャルになることが知られています。2 面角を拘束した構造最適化を複数の 2 面角において実施することにより、このような振る舞いが得られるかどうかを確認します。

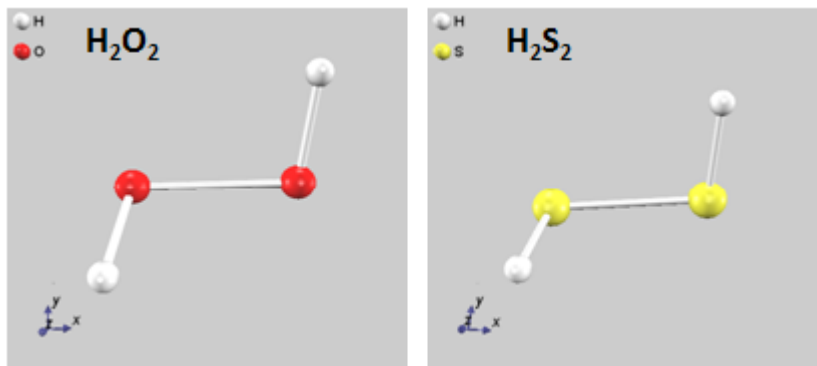


図 9.37: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 分子の分子構造

この例題の入力ファイルは、samples/dynamics/constraints ディレクトリー以下、H2O2 および H2S2 ディレクトリーにあります。まず、structure ブロックの下には以下の記述があります。

```
structure{
  constrainable1{
    type = dihedral_angle
    atom1 = 2
    atom2 = 4
    atom3 = 3
    atom4 = 1
    reaction_coordinate{
      sw_reaction_coordinate = on
      init_value = 9 degree
      final_value = 179 degree
      increment = 10 degree
    }
  }
  ...
  ...
}
```

constrainable1 ブロックを作成し、その下で拘束条件の指定を行っています。この例題では拘束条件は一つのみ課しますが、互いに相いれる拘束条件であるならばいくつでも定義することが可能です。今は 2 面角の拘束を実施するので、type 変数としては dihedral\_angle を指定しています。また、2 面角を定義するために必要な 4 つの原子の番号を atom1 から atom4 変数によって指定しています。さらに、reaction\_coordinate ブロックを作成し、この拘束条件を逐次変化させる指定を行います。sw\_reaction\_coordinate を on, init\_value と final\_value をそれぞれ 9 degree と 179 degree, increment を 10 degree としていますが、このような指定によって、9° から 179° まで、10° 刻みで 2 面角を変化させて構造最適化を行います。

図 9.38 に、2 面角と最適化の結果得られたエネルギーの関係を示します。図 9.38 には、実験結果 [Pelz93] も併せて実線で表示しています。一見して明らかなように、計算結果と実験結果はよい一致が得られています（おおよそ 1 kcal/mol 程度の違い）。

$\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}_2$  の大きな違いは 2 点あります。1 点目は、安定な 2 面角の値です。 $\text{H}_2\text{O}_2$  は 4 面体の角度である  $109.5^\circ$  に近い値が安定であるのに対し、 $\text{H}_2\text{S}_2$  は  $90^\circ$  付近が安定な 2 面角です。2 点目は trans 障壁エネルギー (図 9.38 では  $180^\circ$  付近の障壁エネルギー) の高さです。 $\text{H}_2\text{O}_2$  と比較すると、 $\text{H}_2\text{S}_2$  の trans 障壁ははるかに大きく、実験的には約 6 倍の値が得られています。いずれの点も本計算によって再現されており、妥当な結果が得られているものと考えられます。

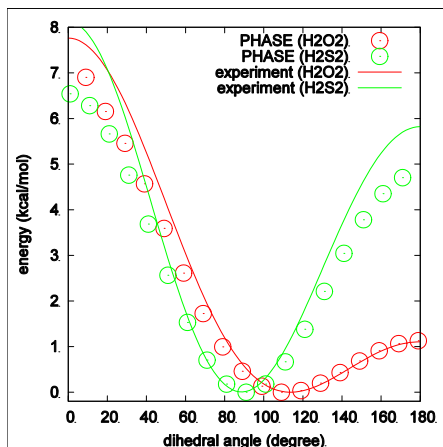


図 9.38:  $\text{H}_2\text{O}_2$  および  $\text{H}_2\text{S}_2$  分子の 2 面角とエネルギーの関係

### 9.7.7 使用における注意点

拘束条件付きダイナミクスは、全ての擬ポテンシャルと組み合わせて利用することができます。継続計算にも対応しています。また、反応座標に対する並列を実行することができます。反応座標に対して並列計算を行う場合、NEB 法の場合と同様以下のようなコマンドを利用します。

```
% mpirun -n NP phase ne=NE nk=NK nr=NR
```

## 9.8 Meta-dynamics 法

### 9.8.1 機能の概要

Meta-dynamics 法 [Laio02], [Iannuzzi03] は、化学反応などの障壁エネルギーの存在する過程を効率よく解析するための手法です。Meta-dynamics 法においては、 $S_\alpha(r)$  という“集団変数”を導入します。ここでいう集団変数とは、具体的には対象とする系の原子座標から定義可能な反応座標 (ボンド長やボンド角などの内部座標や配位数など) を複数集めたものです。各集団変数には、仮想的な“粒子”が割り当てられます。この、“仮想的な粒子の運動”のことを Meta-dynamics とよびます。Meta-dynamics のアルゴリズムをうまく設計することによって、効率よく (検討している集団変数が作る) 自由エネルギー表面を探索することができると考えられます。ここでは、PHASE に実装された Meta-dynamics 法の利用方法を説明します。

Meta-dynamics 法では、計算の履歴に依存するバイアスポテンシャル  $V(t, s)$  をある間隔 (通常数十から数百 MD ステップ) で足しこんでいきます。このような方針を採用することによって、自由エネルギー空間において一度訪れた点に訪れづらくする効果が発揮されます。十分長い時間シミュレーションを行うと  $V(t, s)$  が自由エネルギー空間を埋め尽くしてしまい、反応は自由に起こることができるようになります。この状態に至る  $V(t, s)$  (に -1 を掛けた量) がすなわち自由エネルギーであるとみなすことができます。

Meta-dynamics 法によるシミュレーションの模式的な様子を 図 9.39 に示します。この図では、まずシミュレーションは 1 の数字が割り当てられた谷から始まります。2 のバイアスを足し、さらに 3 のバイアスを足すと新しい局所極小（図中で最も左側の谷）に至ります。さらに 4, 5, 6 とバイアスポテンシャルを足すともっともエネルギーの低い谷（図中で最も右側の谷）へ至ることができます。最後に 7 のバイアスを足し、さらに 8 のバイアスポテンシャルまで足すと、系は集団変数の空間を自由に行き来できるようになります。この時点でのバイアスポテンシャルに -1 を掛けると、それは自由エネルギーと見做すことができます。

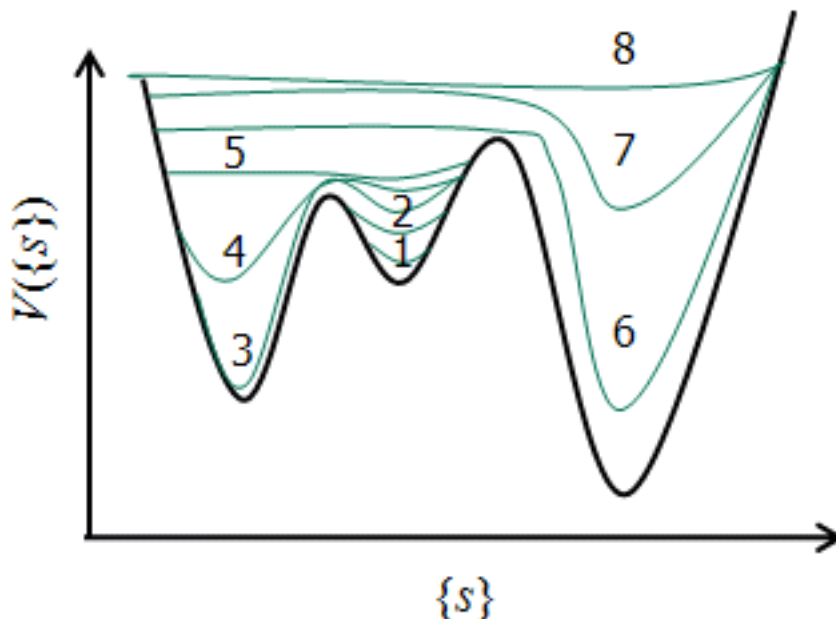


図 9.39: Meta-dynamics シミュレーションの模式図

Meta-dynamics 法の特徴として、反応座標と関連付けられた複数の動力学変数の動力学を追跡する点が挙げられます。この考え方を導入することによって、複数の反応座標を検討することが容易となり、また動力学変数自身が“もっともらしい”反応経路を探索してくれる効果が期待できます。また、blue moon 法の場合複数の反応座標を取り扱うことは（原理上は可能ではありますが）難しいのに対し、meta dynamics 法においては比較的容易です。したがって、反応座標が複数ある場合や、反応経路が自明でない場合などにおいて有効な方法であると考えられます。バイアスポテンシャル導入の方針の違いにより、自由エネルギー表面を粗く、すばやく探索することも、きめ細かく、精度よく探索することも可能です。Meta-dynamics 法シミュレーションは、あらかじめ決められた間隔でバイアスポテンシャルを足しながら進行していきます。この際にバイアスポテンシャルを構築するには、時刻 0 から現在までのデータをすべて利用して和を取る必要があるため、Meta-dynamics 法は  $O(t^2)$  の計算手法となります（ただし、第一原理計算で利用するかぎりこの点が制約になることはないでしょう）。

Meta-dynamics 法のハミルトニアンは、具体的には、次のように記述されます。

$$H_{\text{meta}} = H_{\text{MD}} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \mu_{\alpha} \dot{s}_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} k_{\alpha} (S_{\alpha}(\mathbf{r}) - s_{\alpha})^2 + V(t, s),$$

$$V(t, s) = \sum_{t_i < t} w \exp \left[ - \sum_{\alpha} \frac{(s_{\alpha}(t) - s_{\alpha}(t_i))^2}{2 \Delta s_{\alpha}^2} \right]$$

ここで、 $\alpha$  は集団変数に含まれる各変数を識別する変数、 $\mu_{\alpha}$  と  $s_{\alpha}$  はそれぞれ仮想的な粒子の質量と座標、 $S_{\alpha}(\mathbf{r})$  は対象としているシステムから定義される「集団変数」、 $k_{\alpha}$  は仮想的な粒子の座標と集団変数を結びつける「ばね定数」、 $V(t, s)$  がバイアスポテンシャルです。足しこんでいったバイアスポテンシャルを

記録しておく、そこから自由エネルギーを見積もることも可能です。このようなハミルトニアンから得られる動力学は、次のようにまとめることができます。

- 系は、集団変数を通して仮想的な粒子の座標値に緩く拘束される。
- 仮想的な粒子の座標は、バイアスポテンシャルの効果によって、すでに訪れた点には再訪づらい。

仮想的な粒子の座標の運動と系の運動の特徴的なタイムスケールが異なれば（仮想的な粒子の方が長いタイムスケールであれば）、系の運動は仮想的な粒子の運動の影響をそれほど受けないので局所的には正しく系の運動を追跡し、かつゆるやかに集団変数の張る空間を探索することが可能となります。仮想的な粒子の質量は、上記の原理より集団変数の固有振動モードが系よりも遅くなるように設定します。

Meta-dynamics 法は、仮想粒子の動力学を追跡するのではなく、系に直接バイアスポテンシャルを足しこんでいくことによって実現する手法もあります [Laio05]。このような方針を採用すると、仮想的な粒子の質量やそれと集団変数を結びつけるばね定数の定義が不要となり、よりシンプルに実行することが可能となります。

## 9.8.2 入力パラメータ

本機能と関連あるタグの一覧を次の表に示します。

メタダイナミクスに関連のあるタグの一覧

表 9.16: 拘束条件付きダイナミクスに関連のあるタグの一覧

| 第 1 ブロック識別子   | 第 2、第 3 ブロック識別子 | タグ識別子              | 説明  |
|---------------|-----------------|--------------------|---|
| control       |                 | driver             | ダイナミクスの種類を選択する変数。<br>拘束条件付きダイナミクスの場合 meta_dynamics を指定する。   |
| meta_dynamics |                 | meta_dynamics_type | メタダイナミクスの設定を行うブロック<br>メタダイナミクスの“種類”の指定<br>bias_and_fictitious, bias_only, bias_generation のいずれか<br>デフォルト値は bias_only. |

次のページに続く

表 9.16 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子     | タグ識別子            | 説明  |
|-------------|---------------------|------------------|---|
|             |                     | max_bias_update  | 最大バイアス更新回数を指定する。<br>デフォルト値は-1(負の数値の場合、この条件では停止しないことを意味する)。  |
|             |                     | extensive_output | on とすると通常は不要な出力も得られる  |
|             |                     | output_per_rank  | on とするとレプリカ並列時に各ランクごとに出力が得られる   |
|             | collective_variable |                  | 集団変数の指定を行うブロック。   |
|             |                     | type             | 集団変数の“種類”の指定。拘束条件付きダイナミクスと同じ。<br>bond_length,<br>bond_angle, dihe-<br>dral_angle<br>bond_length_diff,<br>bond_angle_diff, dis-<br>tance_from_pos,<br>plane, center_of_mass,<br>coordination_numbe |
|             |                     | atomx            | 拘束条件が関わる原子を指定する。x は整数で、たとえば type = bond_length の場合 2 原子が拘束に関わるので atom1 と atom2 で指定する。   |
|             |                     | k                | 仮想粒子のバネ定数を指定する  |
|             |                     | delta_s          | バイアスポテンシャルの幅、 $\Delta s$ を指定する  |
|             |                     | smin             | バイアスポテンシャル出力の最小値を指定   |
|             |                     | smax             | バイアスポテンシャル出力の最大値を指定   |
|             |                     | ds               | バイアスポテンシャル出力の刻み幅を指定   |

次のページに続く

表 9.16 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子     | タグ識別子             | 説明   |
|-------------|---------------------|-------------------|--|
|             |                     | control_velocity  | on にした場合、仮想粒子の速度を制御する  |
|             |                     | mass_thermo       | 仮想粒子の速度を制御する場合の熱浴の質量   |
|             |                     | target_KE         | 仮想粒子の速度を制御する場合のターゲット運動エネルギー  |
|             | plane               |                   | 面内拘束における面の法線ベクトルを指定するブロック  |
|             |                     | normx,normy,normz | 法線ベクトルの x,y,z 成分   |
|             | distance_from_pos   |                   | 場所の指定を行うブロック   |
|             |                     | posx,posy,posz    | 指定したい場所の x,y,z 成分  |
|             | coordination_number |                   | 配位数指定を行うブロック   |
|             |                     | kappa_inv         | 配位数定義式の逆数を長さの単位で指定   |
|             |                     | kappa             | 配位数定義式の $\kappa$ を 1/bohr 単位で指定  |
|             |                     | rcut              | 配位数定義式の $r_c$ の値を長さの単位で指定  |
|             | center_of_mass      |                   | 重心を変化させる方向を指定するブロック  |
|             |                     | directionx        | 指定したい方向の x 成分  |
|             |                     | directiony        | 指定したい方向の y 成分  |
|             |                     | directionz        | 指定したい方向の z 成分  |
|             | bias_potential      |                   | バイアスポテンシャルの設定を行うブロック   |
|             |                     | height            | 一度に足すバイアスポテンシャルの高さを  |
|             |                     | update_frequency  | エネルギーの単位で指定<br>バイアスポテンシャルを足す頻度を指定<br>たとえば 10 とすると、10MD ステップに 1 回バイアスポテンシャルが更新される。<br>デフォルト値は 20。 |

次のページに続く



表 9.16 – 前のページからの続き

| 第 1 ブロック識別子 | 第 2、第 3 ブロック識別子       | タグ識別子                    | 説明  |
|-------------|-----------------------|--------------------------|---|
|             |                       | output_frequency         | meta_dynamics_type が bias_generation の場合に、バイアスポテンシャル構築を何回に 1 回行うかを指定する。<br>デフォルト値は 10 |
|             | continuation_strategy |                          | レプリカ並列計算時における継続計算の方針を設定する。  |
|             |                       | randomize_velocity       | on とすると速度は継続せず乱数で決まるようになる   |
|             |                       | scale_velocity           | on とすると継続時下記の velocity_scaling_factor に応じて速度がスケールされる。                                 |
|             |                       | velocity_scaling_factor  | 読み込んだ速度をスケールする値。デフォルト値は 1   |
|             |                       | configuration_from_input | on とすると、継続計算ファイルではなく入力ファイルから座標データを読み込む。デフォルト値は off                                    |

Meta-dynamics 法の入力パラメータの指定について説明します。

Meta-dynamics 法の計算は、以下の指定を行います。

- Meta-dynamics 法を有効に指定する
- Meta-dynamics の振る舞いを指定する（ダイナミクス追跡モード、バイアスポテンシャル更新回数、出力形式など）
- 温度一定の MD シミュレーションの設定を行う
- 集団変数の定義を行う（集団変数に含める反応座標の情報を集団変数の数だけ定義）
- バイアスポテンシャルの設定を行う（バイアスポテンシャルの高さ、幅、更新頻度など）
- レプリカ並列計算を実行する場合、その設定。
- Meta-dynamics 法を有効に指定する

Meta-dynamics 法の機能を有効にするには、control ブロックにおいて以下の指定を行います

```
control{
  driver = meta_dynamics
}
```

この指定により、PHASE の通常の原子ダイナミクスコードではなく、Meta-dynamics 計算用のメイン・プログラムが呼ばれます。

- Meta-dynamics の振る舞いの設定

Meta-dynamics の全体的な振る舞いの設定方法を説明します。この設定は、入力ファイルの最上位に meta\_dynamics ブロックを作成し、さらに以下のような変数・ブロックを定義することによって行います。

```
meta_dynamics{
  meta_dynamics_type = bias_only
  max_bias_update = -1
  extensive_output=on
  output_per_rank=on
  output_cvar_every_step=off
  continuation_strategy{
    randomize_velocity=on
    scale_velocity=off
    velocity_scaling_factor=0.7
    configuration_from_input=off
    ...
  }
}
```

meta\_dynamics ブロックでは、以下の変数/ブロックの設定を行うことができます。

表 9.17: 拘束条件付きダイナミクスに関連のあるタグの一覧

|                       |  |
|-----------------------|--|
| meta_dynamics_type 変数 | bias_and_fictitious, bias_only, bias_generation のいずれかを指定します。<br>bias_and_fictitious とすると仮想粒子の動力学を考慮したメタダイナミクスを、bias_only とするとバイアスポテンシャルのみを有効にしたメタダイナミクスを実行することができます。bias_generation とした場合 Metadynamics は実行されず、作業ディレクトリーに存在するファイルからバイアスポテンシャルの構築および出力のみが実行されます。 |
| max_bias_update 変数    | 最大何回バイアスポテンシャルを更新するかを指定します。負の値を指定すると、バイアスポテンシャルの更新回数では計算は停止しません。これがデフォルトの振る舞いです。   |

次のページに続く

表 9.17 – 前のページからの続き

|                            |  |
|----------------------------|--|
| output_per_rank 変数         | on とすると、レプリカ並列計算実行時に出力が各ランクごとに得られます。   |
| extensive_output 変数        | on とすると、仮想粒子の速度や仮想粒子に働く力など、通常は不要な出力も得られます  |
| continuation_strategy ブロック | レプリカ並列計算実行時における継続計算の方針の設定を行います。レプリカ並列計算時には、並列数を変化させた場合に以前の計算を厳密に再現することはできないので、ここでどのような方針で継続するのか決定する必要があります。このブロックでは、以下の設定を行うことができます。 |
| randomize_velocity         | on とすると、継続計算実行時に速度を継続せず、乱数で割り振ります。デフォルト値は off。   |
| scale_velocity             | on とすると、読みこんだ速度をつぎに説明する velocity_scaling_factor の値に応じてスケールします。デフォルト値は off。   |
| velocity_scaling_factor    | 読み込んだ速度にここで指定した値をかけます。デフォルト値は 1。   |
| configuration_from_input   | on とすると、継続計算ファイルではなく入力ファイルから座標データを読み込む。デフォルト値は off。  |

- 集団変数の定義

集団変数とは、“反応座標”を複数まとめたものです。この指定は、meta\_dynamics ブロック以下において行います。典型的な例は下記の通りです。

```
meta_dynamics{
  ....
  ....
  collective_variable{
    mass=1000
    k=100
    delta_s = 0.08
    control_velocity=on
    mass_thermo = 50
    target_KE = 0.1
  }
  collective_variable1{
    type=bond_length
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
atom1=5
atom2=4
delta_s=0.05 angstrom
smin=1 angstrom
smax=5 angstrom
ds = 0.1 angstrom
}
....
....
}
```

まず、meta\_dynamics ブロックの下に collective\_variable ブロックを作成します。collective\_variable ブロックには全集団変数に共通の設定を行います。後に説明する集団変数個別の設定に記述がない項目のみここでの設定が反映されます。

次に、集団変数を定義したい数だけ collective\_variable $_{xx}$  ブロックにおいて定義します。ここで  $xx$  は集団変数の ID です。任意の数の集団変数を定義することが可能ですが、1 から連続的に変化する整数を指定する必要があります。たとえば、collective\_variable1, collective\_variable2, collective\_variable4 の 3 つの collective\_variable $_{xx}$  ブロックがあった場合、collective\_variable1 と collective\_variable2 のみ解釈されます。

collective\_variable および collective\_variable $_{xx}$  ブロックは、拘束条件付きダイナミクスの設定の際に設定する拘束条件と同様の変数を定義することが可能となっています。具体的には、以下の変数を定義することが可能です。

表 9.18: 拘束条件付きダイナミクスに関連のあるタグの一覧

| type 変数             | 集団変数の“種類”を指定します。<br>以下のいずれかの値をとります。 |
|---------------------|-------------------------------------|
| bond_length         | 2 原子間の距離を集団変数とします。                  |
| bond_angle          | 3 原子の成すボンド角を集団変数とします。               |
| dihedral_angle      | 4 原子の 2 面角を集団変数とします。                |
| bond_length_diff    | 2 原子間の距離の差を集団変数とします。                |
| plane               | ある原子の指定の面内での位置<br>集団変数とします。         |
| center_of_mass      | 指定の原子群の重心を位置集団<br>変数とします。           |
| coordination_number | 配位数を位置集団変数とします。                     |
| distance_from_pos   | ある場所からの距離を集団変数<br>とします。             |

次のページに続く

表 9.18 – 前のページからの続き

|                          |           |  |
|--------------------------|-----------|--|
| atomx 変数                 |           | 指定の集団変数が関わる原子を指定します。x は数字であり、たとえば 2 原子間の距離の場合は 2 つの原子が拘束に関わるので、atom1 と atom2 に対応する原子の番号を指定します。type が coordination_number の場合、配位数を計算する中心の原子の番号を指定します。 |
| plane ブロック               |           | 面内拘束の場合の、拘束したい面の法線ベクトルを指定するためのブロックです。次の変数を指定することができます。   |
|                          | normx     | 法線ベクトルの x 座標。  |
|                          | normy     | 法線ベクトルの y 座標。  |
|                          | normz     | 法線ベクトルの z 座標。  |
| coordination_number ブロック |           | 配位数の設定   |
|                          | kappa_inv | $1/\kappa$ の値を、長さの単位で指定します。  |
|                          | kappa     | $\kappa$ の値を、1/bohr 単位で指定します。kappa_inv よりも優先されます。  |
|                          | rcut      | $r_c$ の値を長さの単位で指定します。  |
| mass 変数                  |           | 仮想粒子の質量を指定します。meta_dynamics_type が bias_and_fictitious の場合のみ意味のある指定です。   |
| k 変数                     |           | 仮想粒子と集団変数の結びつきを決める、バネ定数を指定します。meta_dynamics_type が bias_and_fictitious の場合のみ意味のある指定です。   |
| delta_s 変数               |           | $\delta s_\alpha$ の値を指定します。  |
| smin 変数                  |           | バイアスポテンシャル出力の際の最小値を指定します。  |
| smax 変数                  |           | バイアスポテンシャル出力の際の最大値を指定します。  |
| ds 変数                    |           | バイアスポテンシャル出力の際の刻み幅を指定します。  |

次のページに続く

表 9.18 – 前のページからの続き

|                     |   |
|---------------------|---|
| control_velocity 変数 | on にした場合、仮想粒子のダイナミクスを追跡する際に熱浴を付与することによってその速度を制御します。meta_dynamics_type が bias_and_fictitious の場合のみ意味のある指定です。 |
| mass_thermo 変数      | control_velocity が on の場合の、熱浴の質量を指定します。   |
| target_KE 変数        | control_velocity が on の場合の、目的とする仮想粒子の温度を指定する。   |

• バイアスポテンシャルの設定

バイアスポテンシャルの設定は、meta\_dynamics ブロックの下に bias\_potential ブロックを作成して行います。以下に典型的な例を示します。

```
bias_potential{
  height = 0.02 eV
  update_frequency=20
  output_frequency=100
}
```

bias\_potential ブロックにおいて定義可能な変数は下記の通りです。

表 9.19: 拘束条件付きダイナミクスに関連のあるタグの一覧

|                     |  |
|---------------------|--|
| height 変数           | 一度に足すバイアスポテンシャルの高さをエネルギーの単位で指定します。<br>一度に足すバイアスポテンシャルの幅は、各集団変数固有の量であるので bias_potential ブロックではなく集団変数固有の設定を行う collective_variablexx ブロック以下で行います。 |
| output_frequency 変数 | meta_dynamics_type が bias_generation の場合のみ意味のある指定です。何回に 1 回バイアスポテンシャルを出力するかを指定します。   |
| update_frequency    | バイアスポテンシャルの更新頻度を指定します。デフォルト値は 20 です。   |

• レプリカ並列計算の設定

初期速度を変化させる

特に指定がない場合、初期座標はすべてのレプリカで共通で、初期速度の乱数のみ異なる、という条件で計算がなされます。位相空間上異なる点から始めるので、座標が同じでも各レプリカはいずれ異なる軌跡をとるようになります。ただし、当然のことながら最初のうちは（座標値は）ほぼ同じ軌跡となります。

初期の座標値をランクごとに明示的に指定する

入力ファイルにおいて、レプリカごとに異なる座標データを指定することも可能です。この設定は、atomsxx

ブロック (ここで xx は MPI ランクの数字) を作成し、そこで座標値を設定することによって行います。たとえば、ランク 0 が担当するレプリカとランク 1 が担当するレプリカにそれぞれ異なる座標値を与えるには、次のような記述を行います。

```

structure{
  atom_list{
    ....
    atoms0{
      #units angstrom
      #default weight = 1, element = Si, mobile = 1
      #tag element rx ry rz mobile weight
      C 5.0157363043      5.6563796505      5.8043454319 1 1
      C 4.7499007526      4.2727134018      5.7364572058 1 1
      ...
      ...
    }
    atoms1{
      #units angstrom
      #default weight = 1, element = Si, mobile = 1
      #tag element rx ry rz mobile weight
      C      4.5897384578      5.5998560107      5.7723226564 1 1
      C      5.1658344359      4.3217914066      5.6857269157 1 1
      ...
      ...
    }
  }
}

```

### 9.8.3 計算の実行方法

Meta-dynamics 法を実行するには、通常の PHASE による計算と同様に以下のコマンドを発行します。

```
mpirun -n NP phase ne=NE nk=NK nr=NR
```

ここで NP は MPI プロセス数、NE はバンド並列数、NK は k 点並列数、NR はレプリカ並列数です。NP=NE × NK × NR という関係が成立している必要があります。ne, nk, nr はいずれも省略可能 (デフォルト値は 1 すべて無指定の場合 NE=NP) です。

通常 Meta dynamics 実行時に得られるバイアスポテンシャルの出力は「直近に得られたバイアスポテンシャル」のみですが、バイアスポテンシャルをポスト处理的に計算し、それを出力させることもできます。この機能を利用するには、入力ファイルの meta\_dynamics ブロックの meta\_dynamics\_type 変数に bias\_generation という文字列を指定します。この時、meta\_dynamics ブロックの下に bias\_potential ブロックにおいて定義される、bias\_output\_frequency 変数に指定された回数に 1 回出力を行います。たとえば、bias\_output\_frequency が 10、バイアスの総更新回数が 100 だった場合、10 回目、20 回目、30 回目、... 100 回目の更新時のバイアスポテンシャルがそれぞれ独立したファイルに出力されます。そのファイル名は、“bias\_potential.dataxx” となります。ここで xx が対応する更新回数です。この設定を行ったあと、Meta-dynamics 解析を行ったディレクトリーにおいて PHASE を実行します。ファイルを読み込みバイアスポテンシャルを構築するのみのため、通常並列で実行する必要はありません。

### 9.8.4 計算結果の出力

Meta dynamics シミュレーションを行う場合、標準よりも多くのファイルが出力されます。以下に、各々について簡単に説明します。

- curr\_bias\_potential.data ファイル

“現在の” バイアスポテンシャルが記録されたファイルです。次のような形式で出力されます。

```
1.2000000000    -3.1400000000    0.0000000000
1.3000000000    -3.1400000000    0.0000000000
1.4000000000    -3.1400000000    0.0000000000
1.5000000000    -3.1400000000    0.0000000000
1.6000000000    -3.1400000000    0.0000000000
1.7000000000    -3.1400000000    0.0000000000
....
....

1.2000000000    -3.0400000000    0.0000000000
1.3000000000    -3.0400000000    0.0000000000
1.4000000000    -3.0400000000    0.0000000000
1.5000000000    -3.0400000000    0.0000000000
1.6000000000    -3.0400000000    0.0000000000
1.7000000000    -3.0400000000    0.0000000000
....
....
```

各行が“集団変数の組”に相当します。定義している数だけ集団変数が記録されたあと、その“集団変数の組”におけるバイアスポテンシャルの値が出力されます。

- bias\_potential.dataxx ファイル

バイアスポテンシャルを作成するのみのモードを利用した場合に得られる、更新回数に応じたバイアスポテンシャルのデータが出力されるファイルです。ファイル名の xx がバイアスポテンシャル更新回数に相当します。そのファイル形式は、curr\_bias\_potential.data と同様です。

- nfdynm.data\_at\_bias ファイル

バイアスポテンシャル更新時における座標データが出力されるファイルです。PHASE の標準座標データ出力形式である、F\_DYNM 形式で出力されます。

- nfefn.data\_at\_bias ファイル

バイアスポテンシャル更新時におけるエネルギーの値が出力されるファイルです。PHASE の標準的なエネルギーデータ出力形式である、F\_ENF 形式で出力されます。

- collective\_variables.data ファイル

バイアスポテンシャル更新時における集団変数の値が出力されるファイルです。次のような形式で出力されます。

```
2      1.6399047278      0.0906233310
3      1.6933783940      0.2327954221
4      1.6487636847      0.0655806009
5      1.7510381463     -0.1403803460
6      1.7880912692     -0.2122517967
7      1.7558411086     -0.2557274737
8      1.7939362867     -0.0296094373
```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

|    |              |               |
|----|--------------|---------------|
| 9  | 1.7595919709 | 0.1959354384  |
| 10 | 1.7773637731 | 0.3761827029  |
| 11 | 1.7657919080 | 0.3998392061  |
| 12 | 1.7604309483 | -0.0107912799 |
| 13 | 1.6218441177 | -0.3366407543 |
|    | ....         |               |
|    | ....         |               |

各行がバイアスポテンシャル更新のタイミングに対応します。一列目がバイアスポテンシャルの更新回数であり、二列目以降定義順に対応する集団変数の値が出力されます。

- bias\_potential\_parameters.data ファイル

バイアスポテンシャルのパラメーターが出力されるファイルです。継続計算のタイミングでこのパラメーターを変化させた場合、それ以前のパラメーターの値が分からないとバイアスポテンシャルの構築ができないことから必要なファイルです。次のような形式で出力されます。

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 2 | 0.0200000000 | 0.1000000000 | 0.1000000000 |
| 3 | 0.0200000000 | 0.1000000000 | 0.1000000000 |
| 4 | 0.0200000000 | 0.1000000000 | 0.1000000000 |
| 5 | 0.0200000000 | 0.1000000000 | 0.1000000000 |
|   | ....         |              |              |
|   | ....         |              |              |

各行がバイアスポテンシャル更新のタイミングに対応します。一列目がバイアスポテンシャル更新回数であり、二列目が (23) 式における  $w$  の値、3 列以降が各集団変数の (23) 式における  $\delta s_\alpha$  の値です。

### 9.8.5 計算例：炭化水素のエネルギー表面

#### 概要

Meta dynamics 法を利用した例として、炭化水素のエネルギー表面を調べた例を紹介します。具体的には、 $C_4H_6$  分子の電子環状反応を取り上げます。入力データは samples/dynamics/meta\_dynamics/C4H6 にあります。 $C_4H_6$  分子は、trans 1-3 ブタジエン、cis 1-3 ブタジエン、シクロブテンの 3 種類の安定構造が知られています。シクロブテンは環状分子、trans 1-3 ブタジエンは平面状の分子ですが、cis 1-3 ブタジエンは平面状にはならず、2 面角を  $30^\circ$  ほどひねった構造が安定な構造です (gauche 配座)。その分子構造を [図 9.40](#) に示します。エネルギーは、高い順にシクロブテン、cis 1-3 ブタジエン、trans 1-3 ブタジエンであり、分子の反応としては、1-3 ブタジエンが閉環して環状化合物であるシクロブテンを生成する、あるいは逆にシクロブテンが開環し 1-3 ブタジエンが生成される反応 (電子環状反応) また、2 種類の 1-3 ブタジエンの間の cis-trans 反応が考えられます。閉環・開環反応は化学結合の切断を要することから大きな障壁エネルギーがあり、1 eV 程度のオーダーであると考えられます。他方、cis から trans への変化はそこまでの障壁はなく、100 meV 程度のオーダーであると考えられます。特に、環状反応においては、1-3 ブタジエンとシクロブテンとは 2 重結合の数が異なり、電子状態としては全く異なるものであるため、古典的なポテンシャルで取り扱うのは一般に難しいと言えます。この点を PHASE で正しく扱えるかどうかを確認します。

初期の原子配置は、[図 9.41](#) で示すシクロブテンを採用します。この初期構造は、PHASE によって最適化したものです。

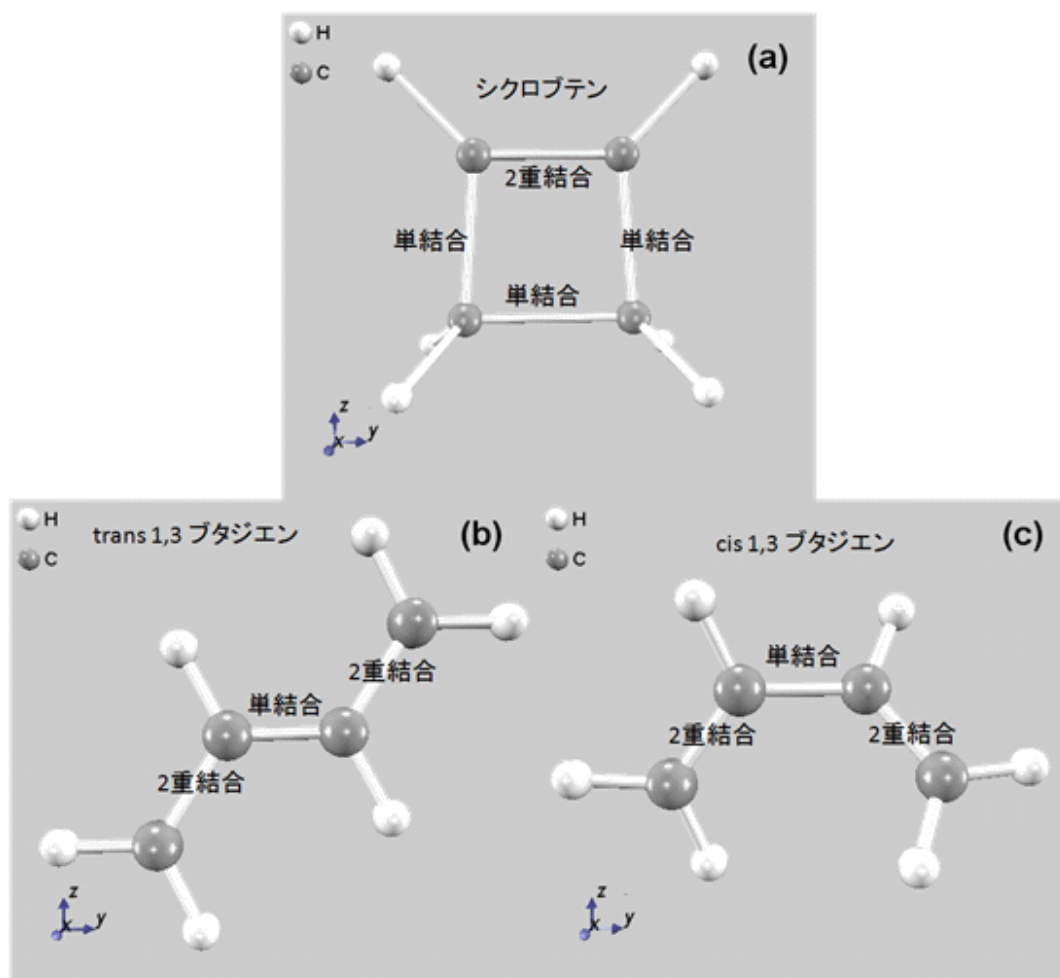


図 9.40:  $C_4H_6$  分子の分子構造

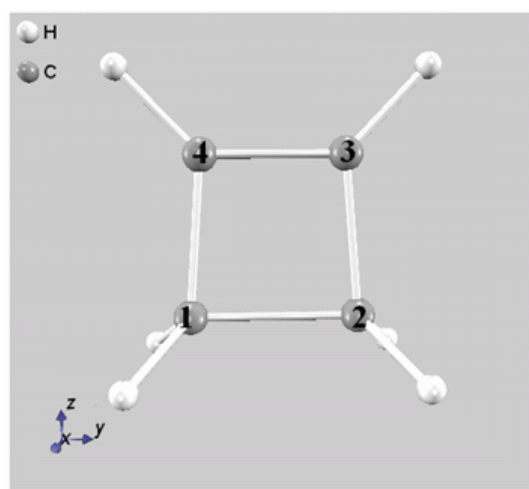


図 9.41:  $C_4H_6$  分子の分子構造

## 入力パラメータ

Meta dynamics 法を有効に指定します。これは、control ブロックの下での driver 変数に meta\_dynamics を指定することによって行います。

```
condition{
  driver = meta_dynamics
  ....
}
```

次に集団変数を定義します。その方針は様々ですが、ここでは以下を採用します。

1. 図 9.41 の原子 1 と原子 2 の距離。パラメーター ds, delta\_s はそれぞれ 0.1 Å と 0.05 Å
2. 図 9.41 の、原子 1-4-3-2 の作る二面角。パラメーター ds, delta\_s はそれぞれ 10° と 5°

この設定は、meta\_dynamics ブロックの下で以下のように実現します。

```
meta_dynamics{
  ....
  ....
  collective_variable1{
    type=bond_length
    atom1=5
    atom2=4
    delta_s=0.05 angstrom
  !for bpot output
    smin=1 angstrom
    smax=5 angstrom
    ds = 0.1 angstrom
  }
  collective_variable2{
    type=dihedral_angle
    atom1=5
    atom2=3
    atom3=2
    atom4=4
    delta_s = 5 degree
  !for bpot output
    smin = -180 degree
    smax = +180 degree
    ds = 10 degree
  }
}
```

バイアスポテンシャルの高さは 0.02 eV(0.46 kcal/mol) とします。バイアスポテンシャルの更新頻度は、20 MD ステップに一度とします。この設定は、meta\_dynamics ブロックの下に bias\_potential ブロックを作成し、height パラメーターで指定することによって行います。

```
meta_dynamics{
  ....
  ....
  bias_potential{
    update_frequency = 20
    height=0.02 eV
  }
}
```

バイアスポテンシャルを更新する回数は任意ですが、信頼できる自由エネルギー表面を得るためには相当数の更新回数が必要です。

## 計算結果

本シミュレーションによって得られる計算結果を解説します。まず、図 9.42 にバイアスポテンシャルを 18,140 回程度更新した結果得られたエネルギー表面の等高線図を示します。

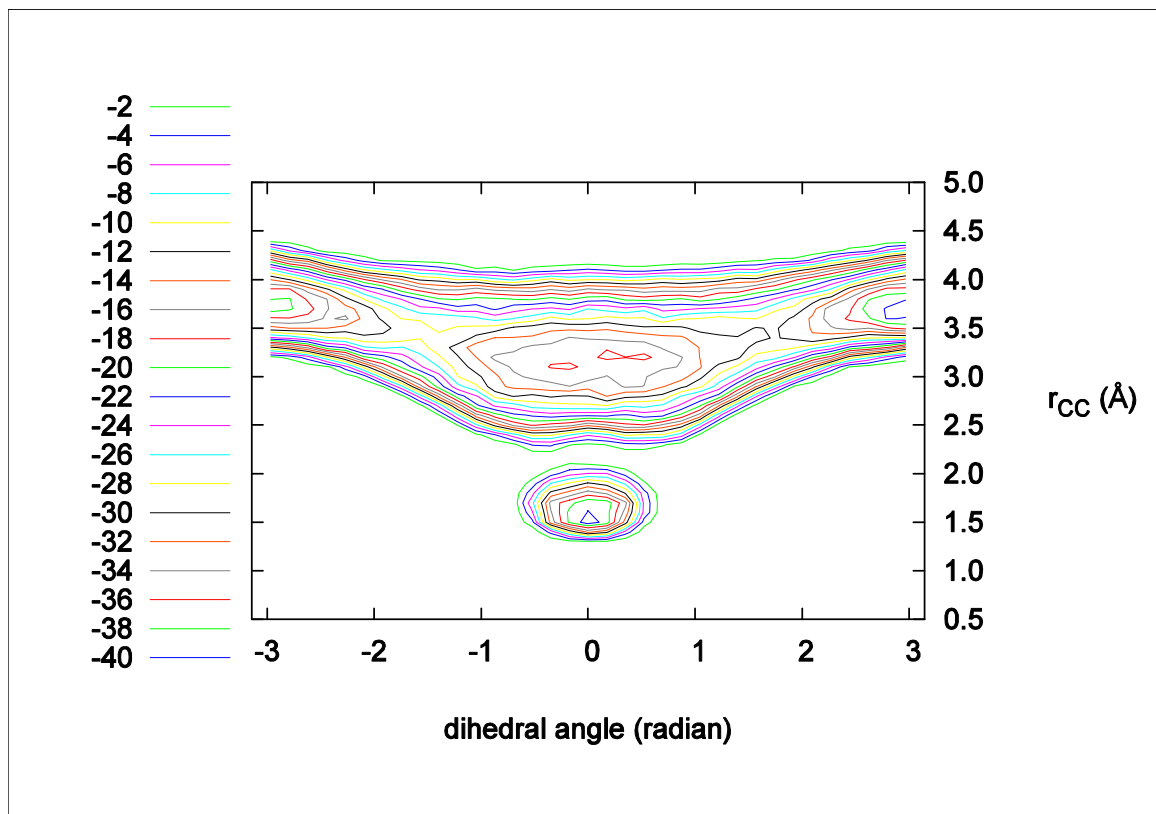


図 9.42: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 分子の自由エネルギー表面

図 9.42 より、ここで得られたエネルギーの等高線図には 4 つの安定点があることが理解できます。すなわち、原子間距離が約 1.5 Å 程度で角度がほぼ 0 radian の点、原子間距離が 3.3 Å 程度で角度が 0 radian、原子間距離が 3.7 Å 程度で角度が ±3 radian 程度の 2 つの点です。これらは、それぞれシクロブテン、cis 1-3 ブタジエン、trans 1-3 ブタジエンに相当します。絶対零度の計算の場合、cis ではなく gauche 配座となりますが、300K の Meta dynamics シミュレーションでは cis と gauche の明確な区別がつけられる結果は得られませんでした。得られたシクロブテンと trans 1-3 ブタジエンのエネルギー差は、16 kcal/mol 程度、シクロブテンと cis ブタジエンのエネルギー差は 12 kcal/mol 程度となりました。いずれも、絶対零度の計算と比較するとより大きなエネルギー差です。

図 9.43 および図 9.44 には、集団変数がバイアスポテンシャルの更新と共にどのように変化していったかを示しています。二面角が図 9.43、炭素原子間距離が図 9.44 の振る舞いです。図 9.43 および図 9.44 より、バイアスポテンシャルを約 700 回更新した時点で鞍点を越えてブタジエンに至っていることが理解できます。そこから 18,000 回程度の更新までは幅広くエネルギー表面を探索しています。図 9.40 からも分かるように、ここで考えている系はシクロブタンを除くと二面角に対して幅広い範囲の構造を取り得ます。そのため、この谷を埋め尽くすのに多くのバイアスポテンシャルの更新が必要となっています。18,000 回

程度のバイアスポテンシャル更新の結果、再びシクロブタンへ戻ったことが確認できた時点 (図 9.40) で計算を終了させました。

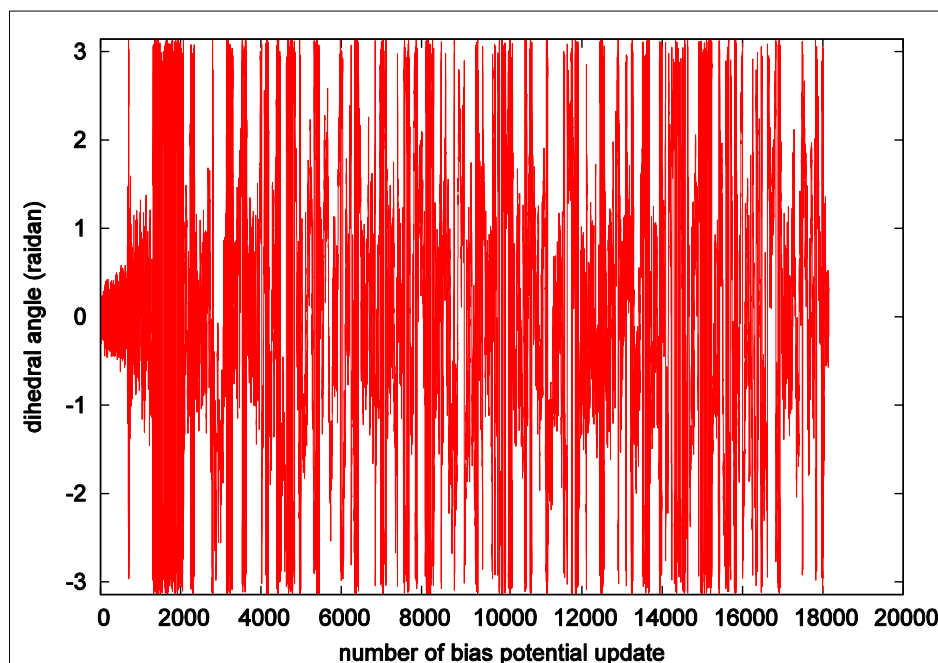


図 9.43: 2 面角とバイアスポテンシャル更新回数の関係

図 9.45 (a) から (d) までに、Meta dynamics シミュレーション中に実際に得られた原子配置のスナップショットを示しました。ここで示しているように、バイアスポテンシャルの効果によって様々な分子構造が実現していることが分かります。

### 9.8.6 使用における注意点

Meta dynamics 法は、すべての擬ポテンシャルと組み合わせて利用することができます。レプリカ並列を含めた並列計算も行うことができます。ただし、意味のある結果を得るためには膨大な計算量を費やす必要があります。レプリカ並列を行う場合、継続計算のタイミングでレプリカ並列数を変化させる場合、対応するレプリカの継続計算ファイルが存在しない場合があります。この場合は近くのランクの継続計算データを読み込み、さらに `continuation_strategy` で設定した指針に従って初期レプリカを作成します。

## 9.9 化学ポテンシャル一定のシミュレーション

### 9.9.1 概要

PHASE/0 による通常のシミュレーションでは、電子数一定の計算を行います。これに対し、化学ポテンシャル (フェルミエネルギー) を一定とし、構造最適化や分子動力学シミュレーション、NEB 計算などを行う [Bonnet12] ことができる機能 (constant-mu 法) も PHASE/0 には備わっています。この場合、電子数はシミュレーション中変化します。

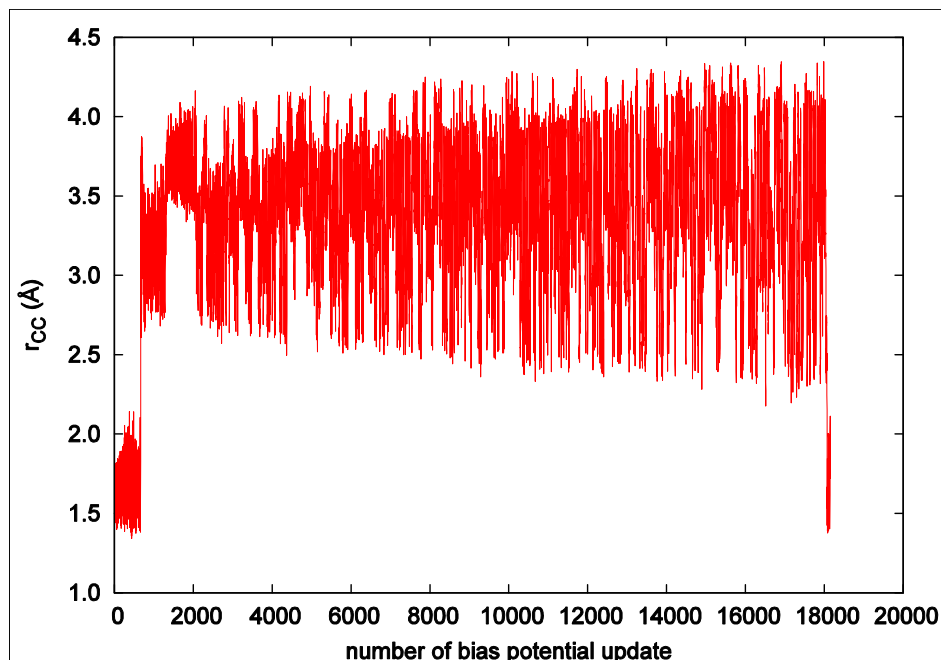


図 9.44: 炭素原子間距離とバイアスポテンシャル更新回数の関係

### 9.9.2 入力パラメーター

化学ポテンシャル一定のシミュレーションを行うには、accuracy ブロックの下に fcp ブロックを作成し、次の例のように設定を行います。

```
accuracy{
  ...
  fcp{
    sw_fcp = ON
    mu = -0.1
    relax_crit = 1.0d-5
  }
  ...
}
```

fcp ブロックにおいて定義可能なパラメータは下記の通りです。

|             |   |
|-------------|---|
| sw_fcp      | 化学ポテンシャル一定の計算を行うかどうかを指定するスイッチです。<br>行う場合に on とします。  |
| mu          | ターゲットとなる化学ポテンシャルの値をエネルギーの単位で指定します。事前に通常の計算で状態密度を計算しておき、フェルミエネルギー近辺のエネルギー固有値の分布や電子数などを調べておく設定しやすいでしょう。 |
| temperature | 化学ポテンシャルを制御するための"粒子浴"の温度を指定します。分子動力学シミュレーションの場合に意味のある設定です。  |

次のページに続く

表 9.20 – 前のページからの続き

|                  |  |
|------------------|--|
| sw_fcp           | 化学ポテンシャル一定の計算を行うかどうかを指定するスイッチです。<br>行う場合に on とします。   |
| qmass            | 化学ポテンシャルを制御するための"粒子浴"の質量を指定します。分子動力学シミュレーションの場合に意味のある設定です。   |
| mass             | 化学ポテンシャルを制御するための"電子の質量"を指定します。分子動力学シミュレーションの場合に意味のある設定です。  |
| relax_crit       | 構造最適化の際の収束判定条件を指定します。得られる化学ポテンシャルの値とターゲットの値の差の絶対値がここで指定する値よりも小さくなった場合に収束したと見なされます(これ以外に、通常の原子間力に関する収束判定条件も考慮されます)。 |
| tot_charge_first | NEB 計算の際に、始点のレプリカに与える電荷を指定します。   |
| tot_charge_last  | NEB 計算の際に、終点のレプリカに与える電荷を指定します。   |

なお、本計算機能を使って(ジョブ1とする)得られた(中性でない)電荷を外部電荷としてあたえて通常の計算を行う(ジョブ2とする)場合、(ジョブ1において)与えた  $\mu$  の値とは異なるフェルミエネルギーが(ジョブ2において)得られます。逆に、外部電荷を与えて通常の計算を行って(ジョブ3とする)得られたフェルミエネルギーを  $\mu$  に指定して(ジョブ4によって)最適化を行うと、得られる電荷はもとの(ジョブ3における)外部電荷とは異なる電荷となります。このようにつじつまの合わない結果が得られるのは、中性でない電荷を与える場合は初期電荷の与え方が中性の場合と異なるので、エネルギーの原点が変化するためです。つじつまの合った結果を得るためには、外部電荷を与えた計算について以下のような設定を加え、初期電荷の計算方法を合わせるようにしてください。

```
accuracy{
  ...
  sw_add_qex_to_initial_charge = off
  ...
}
```

### 9.9.3 計算の実行

通常の構造最適化もしくは分子動力学シミュレーションの設定に加え、化学ポテンシャル一定のシミュレーションの設定を施したら、通常通り PHASE/0 を実行すれば計算を行うことができます。

計算中に電荷がどのように変化したかは、以下の要領で調べることができます。

```
% grep 'Total Charge' output000
FCP : Total Charge = 31.98942095
FCP : Total Charge = 31.99795170
FCP : Total Charge = 32.01254363
```

(次のページに続く)

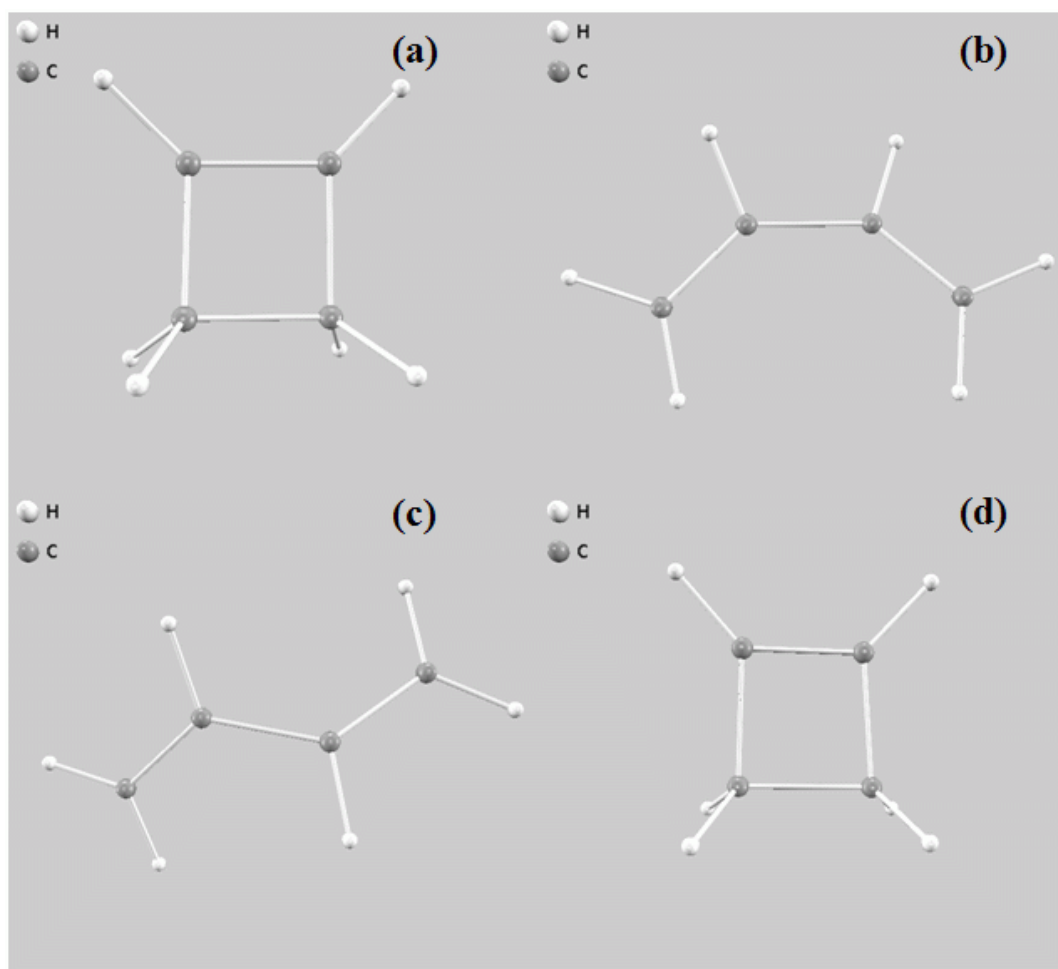


図 9.45: Meta dynamics シミュレーションによって得られた分子構造のスナップショット。(a): バイアスポテンシャル 2 回更新 (b) バイアスポテンシャル 690 回更新 (c) バイアスポテンシャル 1,500 回更新 (d) バイアスポテンシャル 18,070 回更新



(前のページからの続き)

```
FCP : Total Charge = 32.02605805
FCP : Total Charge = 32.03237025
FCP : Total Charge = 32.02886985
FCP : Total Charge = 32.01742419
FCP : Total Charge = 32.00372842
FCP : Total Charge = 31.99503316
...
...
```

また、化学ポテンシャル（フェルミエネルギー）がどのように変化したかは、以下の要領で調べることができます。

```
% grep 'Fermi Energy' output002
FCP : Fermi Energy = 0.24621583
FCP : Fermi Energy = 0.24679898
FCP : Fermi Energy = 0.24700415
FCP : Fermi Energy = 0.24674191
FCP : Fermi Energy = 0.24618985
...
...
```

### 9.9.4 例題

非常に単純な例題として、シリコン 8 原子の系の分子動力学シミュレーションを取り上げます。この例題の入力ファイルは、samples/dynamics/FCP/NVT\_nose\_hoover にあります。

この例題の入力ファイルは、基本的には samples/dynamics/molecular\_dynamics/NVT 以下にあるものと同等ですが、以下のように“化学ポテンシャル一定の分子動力学シミュレーション”を行うための設定が施されています。

```
accuracy{
...
  fcp{
    sw_fcptopt = ON
    mu = 9.0e-3
    mass = 1000.0d0
    qmass = 4000
  }
...
}
```

この入力ファイルを利用して、通常通り PHASE/0 を実行すれば化学ポテンシャル一定の第一原理分子動力学シミュレーションを行うことが可能です。その結果、たとえば [図 9.46](#) に示すように電荷がシミュレーション中時々刻々と変化します。

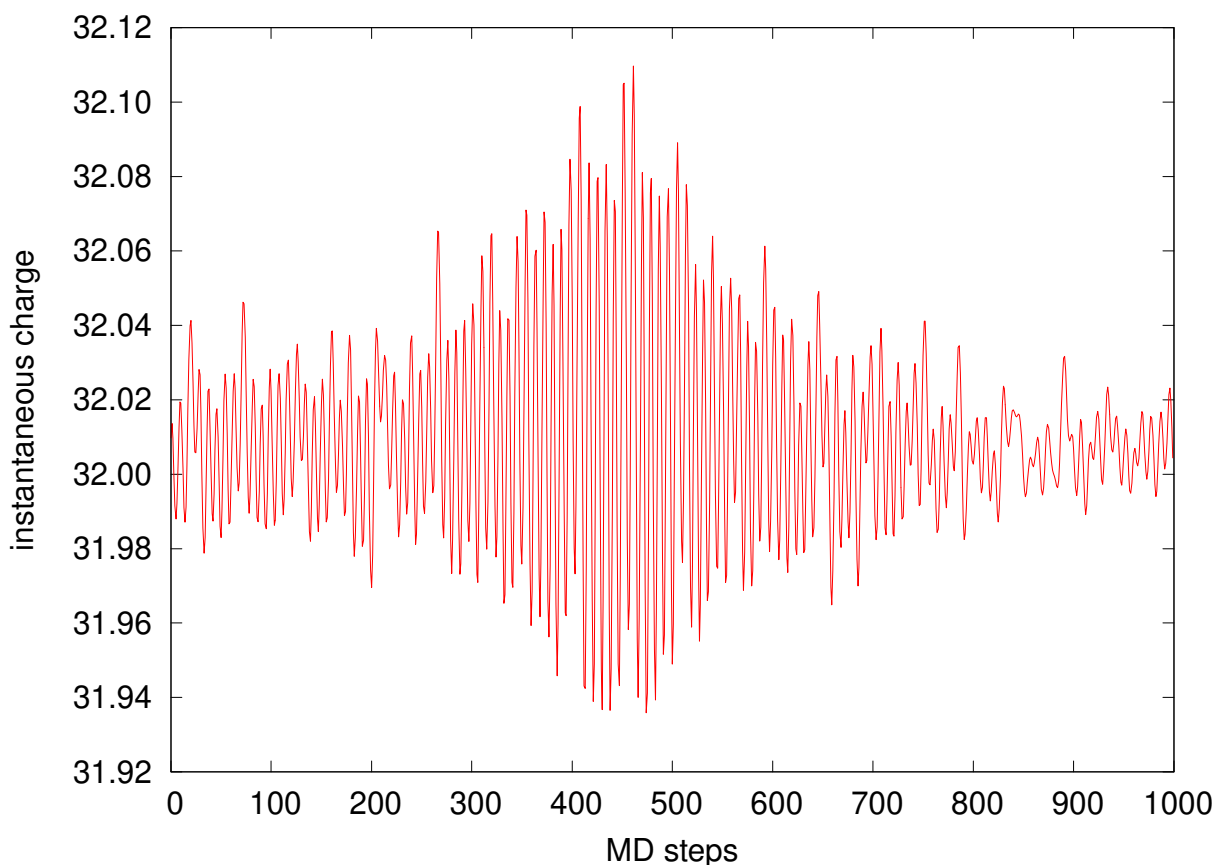


図 9.46: 分子動力学シミュレーション中の電荷の変化。

### 9.9.5 使用上の注意

本計算機能は、すべての機能と組み合わせて利用することが可能ですが、本計算機能を利用すると電荷中性ではない計算を行うことになる点には注意が必要です。有効遮蔽体法（ESM 法。[7.7 章 参照](#)）で境界条件を `pel`（両側の ESM が金属）とすると、隣り合う単位胞の相互作用の影響を取り除くこともできます。

## 9.10 剛体ダイナミクス (バージョン 2022.01 以降)

### 9.10.1 概要

指定の原子群を「剛体」とみなし、構造緩和、MD などを行う際剛体内部について内部の緩和は行わず、外部からの力に応じて原子団全体で応答するようにすることができます。

## 9.10.2 使い方

### 入力

剛体計算機能を利用するためには、まずは atoms テーブルにおいて属性値 rigid\_body を用いて原子を剛体に割り当てます。

```
atom_list{
  atoms{
    #tag      element  rx      ry      rz      mobile rigid_body
    C  0.000681250  0.502399973  0.33460425  on 1
    C  0.504018645  0.000282432 -0.31959746  on 2
    O  0.000846341  0.502991932  0.60238033  on 1
    O  0.506466274  0.004949716 -0.59285598  on 2
    ...
  }
}
```

rigid\_body のデフォルト値は 0 であり、この場合その原子はどの剛体にも属さず通常通りの扱いとなります。1 以上の値を指定すると剛体に属するようになります。数値自体は任意に割り当てることが可能です。同じ数値が指定された原子が共通の剛体に属することになります。

剛体ごとの振る舞いを設定するためには rigid\_body ブロックおよび rigid\_bodyx ブロックを用います。

```
rigid_body{
  mobile=on
  dt_translation = 100
  dt_rotation    = 200
}
rigid_body1{
  mobilex      = off
  mobilerot    = off
  thermo_group = 2
}
```

ここで x は剛体の ID であり、atoms テーブルの属性値 rigid\_body に指定する値です。rigid\_body ブロックで剛体全体に通用する設定を、rigid\_bodyx で剛体 x に適用したい設定を施します。rigid\_body, rigid\_bodyx で利用できる変数は下記の通り。

| 変数名 説明                     |   |
|----------------------------|---|
| dt_rotation                | 重心回りの回転の時間発展に用いる刻み幅。デフォルト値は通常の時間刻みと同じ値。                         |
| dt_translation             | 重心の並進の時間発展に用いる刻み幅。デフォルト値は通常の時間刻みと同じ値。                           |
| mobile                     | 重心の並進の可動性を on/off で設定します。デフォルト値は on.                            |
| mobilex, mobility, mobilez | 重心の並進の x, y, z 方向の可動性を on/off で設定します。デフォルト値は on.                |
| mobilerot                  | 重心回りの可動性を on/off で設定します。デフォルト値は on.                             |
| thermo_group               | 重心に割り当てる熱浴を設定します。剛体は、速度スケーリングによって割り当てられた熱浴の温度にいたりします。デフォルト値は 1. |

最適化計算の際、剛体の並進力と重心回りのトルクがともに閾値以下になった段階で収束したとみなされます。これらの閾値は以下のように設定します。

```
accuracy{
  force_convergence{
    max_translational_force = 1e-3 hartree/bohr
  }
  torque_convergence{
    max_torque = 1e-3 hartree
  }
}
```

accuracy ブロックの force\_convergence ブロックにおいて変数 max\_translational\_force を用いて最大の並進力を指定します。単位は hartree/bohr, デフォルト値は 1e-3 です。accuracy ブロックの torque\_convergence ブロックにおいて変数 max\_torque を用いて最大のトルクを指定します。単位は hartree, デフォルト値は 1e-3 です。利用できる最適化手法は Quenched MD 法のみです。

分子動力学シミュレーションは通常通り設定すれば実行することができます。

なお、最適化の場合も分子動力学シミュレーションの場合も、時間きざみは剛体全体の質量を考慮してきめるようにしてください。

## 出力

通常の計算と同様、座標データの履歴は F\_DYMN ファイルに記録されます。F\_ENF ファイルには通常出力されるエネルギーや原子間力最大値のほか、重心の並進力の最大値、トルクの最大値が記録されます。ログファイルには以下の要領で読み込んだ剛体に関する情報が記録されるので、想定通りの剛体指定ができているかどうか確認することが推奨されます。

```
!** rigid body no.      2 ID      2
!** number of atoms defined in this rigid body      8
      2      4      6      7      10      11      14      15
!** mass      109473.91903
!** COM      5.44118      0.05616      -2.77364
!** inertia      298097.06023      313978.40985      611375.59512
!** quaternion      0.25970      0.65157      -0.28261
!** initial rotation matrix
      0.70537 -0.70827 -0.02842
      0.03142 -0.00882  0.99947
      -0.70814 -0.70589  0.01603
...

```

### 9.10.3 計算例

簡単な計算例として、尿素結晶による構造最適化や分子動力学シミュレーションを実施した例を紹介します。例題の入力ファイルは samples/dynamics/rigid\_body/urear 以下にあります (MD の適用例は samples/dynamics/rigid\_body/urea 以下にあります) 尿素結晶とは次に示すような結晶構造を持つ分子性結晶です。

基本的な計算条件は下記の通り。

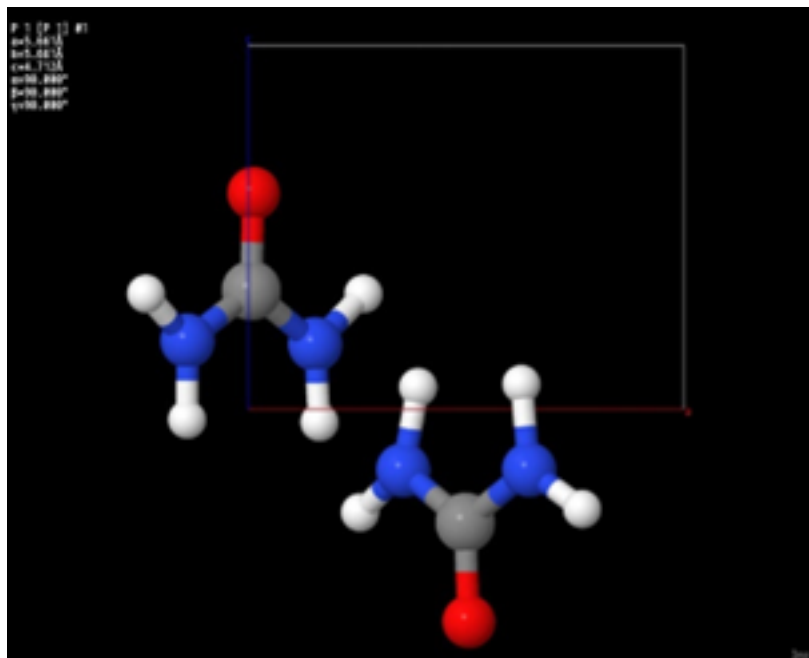


図 9.47: 分子性結晶尿素の構造。

|                |                                      |
|----------------|--------------------------------------|
| 平面波カットオフ [Ry]  | 30                                   |
| 電荷密度カットオフ [Ry] | 300                                  |
| k 点サンプリング      | Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 2$ |

剛体の最適化手法は quenched MD のみを利用することができます。構造最適化の履歴を 図 9.48 に示します。iteration 進行とともに順調にエネルギーが下がり、最大トルクおよび最大並進力も時折上昇しながらもトレンドとしては iteration\_ionic とともに下降しており、想定通り最適化を行うことができます。

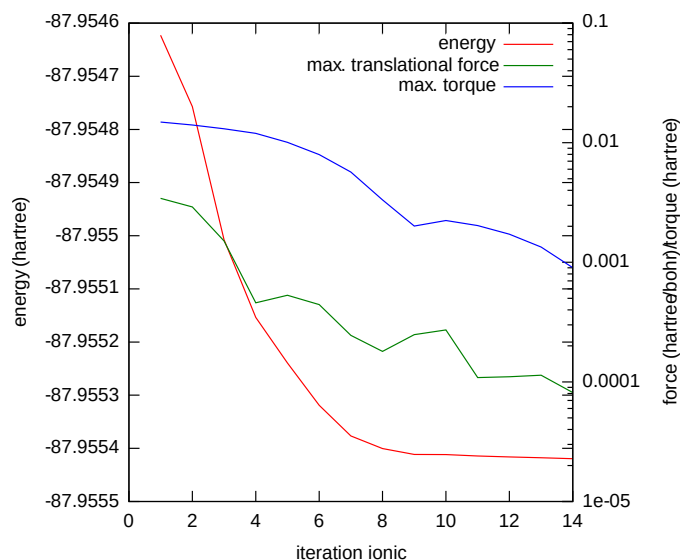


図 9.48: 剛体ダイナミクスによる構造最適化の履歴。

## 9.11 機械学習によるニューラルネットワークポテンシャルの作成 (バージョン 2021.01 以降)

### 9.11.1 概要

ニューラルネットワークポテンシャルとは、凝縮系のポテンシャルエネルギー表面を近似することのできる学習モデルです [Behler07]。その学習は、PHASE/0 などの第一原理計算の結果を教師データとして行われます。PHASE/0 には、`ænet` [Artrith16] や `n2p2` [Singraber19] などのソフトウェアと連携し、ニューラルネットワークポテンシャルを作成することができる機能が備わっています。

---

注釈: 2024.01 版以降 `deepmd` [Wang18] の教師データも出力することができるようになりました。

---

### 9.11.2 使い方

#### 教師データの作成

以下に説明するような手続きによって、`n2p2`、`ænet` および `deepmd` の教師データとして用いることのできるデータを出力することができます。

入力パラメーターファイルに以下のような設定を施します。

```
structure_evolution{
  ...
  ...
  nnp_output{
    sw_nnp_output = on
    filetype = all
    frequency = 100
  }
}
```

Structure\_evolution ブロックにおいて `nnp_output` ブロックを作成し、機械学習ポテンシャル用出力の設定を行います。sw\_nnp\_output = on とすると機械学習ポテンシャル用出力が行われます。filetype で出力するファイルの種類を指定することができます。XSF を指定すると `ænet` で利用できる XSF 形式、`n2p2` を指定すると `n2p2` で利用できる形式、`deepmd` を指定すると `deepmd` で利用できる形式、`all` を指定すると対応しているすべての形式の教師データが出力されます。frequency によってサンプリングの頻度を指定します。このパラメーターのデフォルト値は 100 です。ファイル名のデフォルト値は、`n2p2` が `input.data`、XSF が `nfdynm.xxxxx.xsf` です。ここで `xxxxx` は MD ステップ数です。`n2p2` は学習データが一つのファイルに記録されるのに対し、`ænet` はスナップショット 1 つにつき 1 つの XSF が必要です。`deepmd` の場合、`type.raw` `type_map.raw` というファイルに元素情報が出力され、さらに `set.000` というディレクトリの下に教師データファイルが固定ファイル名で出力されます。

`file_names.data` ファイルにおいては、`n2p2` および XSF 形式のファイルのファイル名を指定することができます。デフォルト値はそれぞれ `input.data` および `nfdynm.xxxxx.xsf` です。`deepmd` の場合ファイル名は固定で変更することはできません。

| ファイル   | 説明   |
|--------|--|
| ポインター  |  |
| F_N2P2 | n2p2 の教師データの出力先。デフォルト値は nfdynm.n2p2  |
| F_XSF  | ænet の教師データの出力先。ここで指定した文字列の拡張子に相当する部分の直前に MD のイテレーション数が付加されたファイル名が採用される。デフォルト値は nfdynm.xsf |

### サンプル時の収束判定条件の切り替え

教師データをサンプルする際、相関が強くなりすぎないようにある程度間隔をあけて行うことが一般的ですが、サンプルするステップ以外のステップの重要性は低いと考えられます。そこで、サンプルするステップ以外は甘い収束判定で計算を行うことによって計算時間の短縮をはかることができます。このような処理を実現するには、以下のような設定を入力パラメーターファイルに施します。

```
accuracy{
  ...
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1e-4 Hartree
    delta_total_energy_sampling = 1.e-9
    succession = 1
  }
}
```

accuracy ブロックの scf\_convergence ブロックにおいて SCF 計算の収束判定条件の設定は行われるが、ここで delta\_total\_energy\_sampling キーワードを使ってサンプリングの時のみに用いる収束判定条件を指定することができます。この例では、通常の SCF 計算では 1e-4 hartree という収束判定条件が採用されますが、サンプリングステップの場合 1e-9 という収束判定条件が採用されます。

### 教師データの形式

教師データのファイル形式について説明します。

#### input.n2p2 ファイル

input.n2p2 ファイルは n2p2 プログラムで利用できる教師データ形式です。以下の形式で原子配置と対応するエネルギーが記録されます。

```
begin
comment iteration      100
lattice      5.602299655      0.0000000000      0.0000000000
lattice      0.0000000000      9.7034676599      0.0000000000
lattice      0.0000000000      0.0000000000      14.7489157721
atom 5.054 4.636 1.407 Li 0.00 0.00 -0.141 -0.0743 0.1568
...
energy -25706.79549229032
charge 0.0
end
begin
...
end
```

begin と end の間に 1 つのデータが記録されます。comment から始まる行でコメントを記述できます。lattice から始まる行で格子ベクトルの指定を行います。atom から始まる行で原子の情報を記述します。2 カラム目から 4 カラム目に原子の xyz 座標を指定し、5 カラム目に元素名を指定します。6, 7 カラム目は未使用領域ですが、適当な数値を記述する必要があります。8 カラム目から 10 カラム目で原子間力を指定します。原子間力は学習に直接利用されるわけではありませんが、結果得られる機械学習ポテンシャルから得られる原子間力との差を評価し、誤差を推測する、という使われ方がなされる場合があります。energy から始まる行でエネルギーを指定します。charge から始まる行で系の総電荷を指定します。ただし charge 指定による情報は現バージョンの n2p2 では利用されないようです。利用される単位は単位はエネルギーが eV, 距離が Å, 原子間力が eV/Å です。

n2p2 の入力として利用するには、データは input.data というファイルに記録されている必要があります。複数のディレクトリーにまたがって行った計算の結果を活用したい場合、これらを cat コマンドとリダイレクトなどを利用して一つのファイルにまとめる必要があります。

```
$ cat A/input.data > input.data
$ cat B/input.data >> input.data
$ cat C/input.data >> input.data
...
```

xsf

xsf は XCrysDen などにおいて標準的に用いられる座標データ形式です。ænet はこの形式を教師データ形式として採用しています。XSF においては、以下の形式で原子配置と対応するエネルギーが記録されます。

```
# total energy = -25711.2660427032 eV
CRYSTAL
PRIMVEC
      5.6022996655      0.0000000000      0.0000000000
      0.0000000000      9.7034676599      0.0000000000
      0.0000000000      0.0000000000      14.7489157721
PRIMCOORD
      84      1
Li 5.0229472700 5.0300845743 1.8014586046 -0.1368952902 -0.0902290564 -0.4716359333
...
```

#から始まる行は XSF 形式ではコメント行とみなされますが、ænet は # total energy という文字列がある場合はエネルギーが指定される行とみなし、= の後の数値をエネルギー値として採用します。CRYSTAL 行を記述することによってこのあと結晶のデータが記録されていることを指定します。PRIMVEC 行を記述することによってこのあとの 3 行が *a* 軸、*b* 軸、*c* 軸の格子ベクトルの指定であることを指定します。PRIMCOORD を記述することによって続く行が原子座標や原子間力の指定に利用されることを指定します。まずは原子数が指定されます。この例では 84 1 となっており、84 原子系であることが指定されています。その次の 1 という数値は ænet では利用しない情報ですが XSF 形式の様式を満たすために必要です。その次の行以降が原子の情報です。1 カラム目が元素名、2 カラム目から 4 カラム目が原子位置、5 カラム目から 7 カラム目が原子間力です。単位は n2p2 の場合と同様エネルギーが eV, 距離が Å, 原子間力が eV/Å です。

deepmd の教師データファイル

deepmd の教師データファイルはいくつかのファイルからなります。



- `type.raw`: 各原子の原子種が記録されます。
- `type_map.raw`: `type.raw` においては 0 から始まる整数値で原子種を指定します。この数値と元素名のマッピングを定義するのがこのファイルです。
- `set.000/energy.raw`: エネルギーの履歴が eV 単位で記録されるファイルです。
- `set.000/box.raw`: セルベクトルの履歴が Å 単位で記録されるファイルです。
- `set.000/coord.raw`: 原子座標の履歴が Å 単位で記録されるファイルです。
- `set.000/force.raw`: 原子間力の履歴が eV/Å 単位で記録されるファイルです。

### 9.11.3 ニューラルネットワークポテンシャル作成例

ここでは、 $\alpha$  Quartz 結晶を例に、ニューラルネットワークポテンシャルの作成方法について説明します。

#### 用いた結晶

六方晶の  $\alpha$  Quartz 結晶を直方晶に取り直し、さらに  $a$  軸と  $c$  軸をそれぞれ 2 倍とするスーパーセルを作成しました。合計 72 原子の系です。その初期配置は [図 9.49](#) に示す通り。

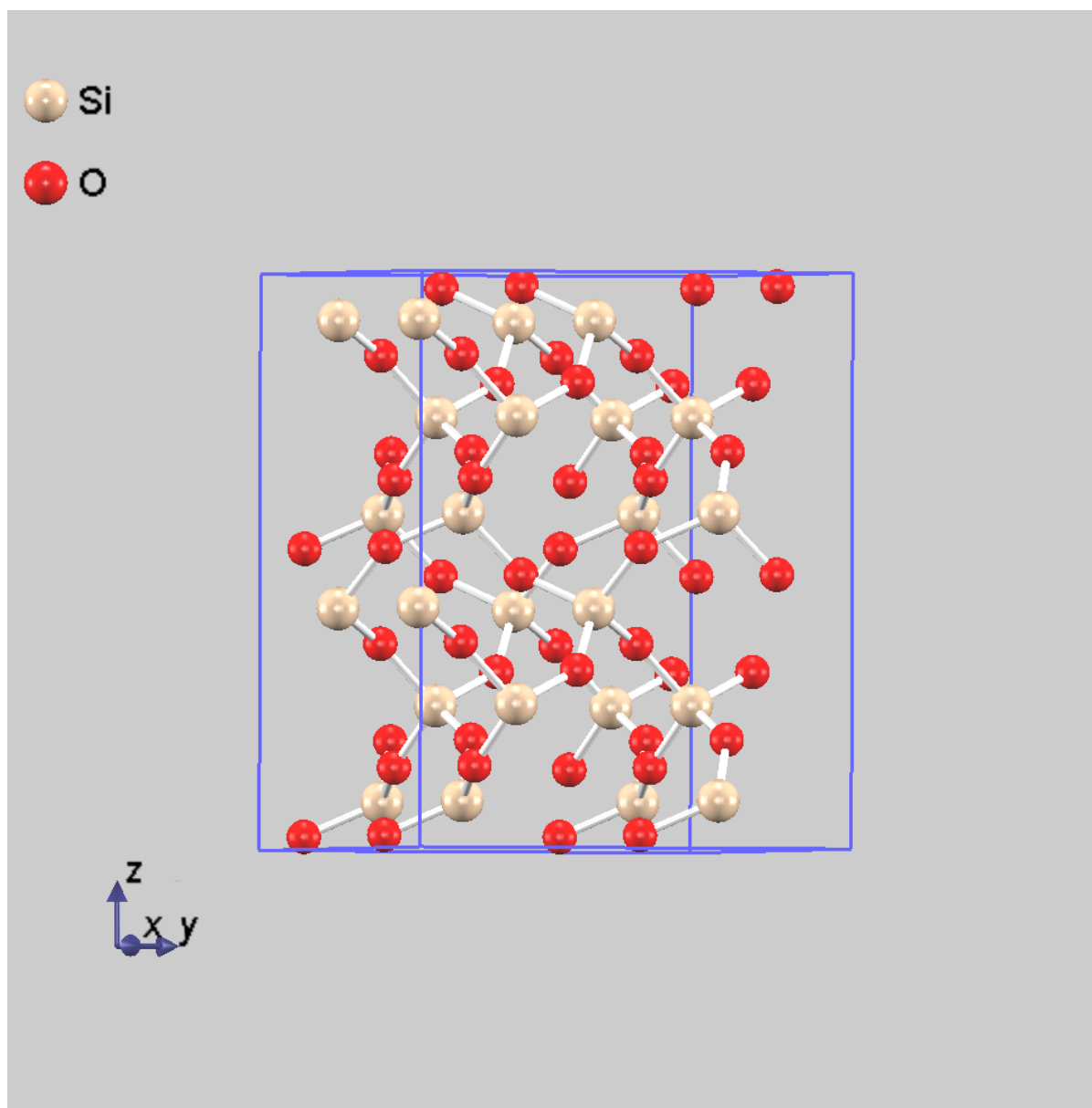
#### 第一原理計算

[図 9.49](#) の結晶を初期構造として、温度 500K, 800K, 1200K で定温の第一原理計算分子動力学シミュレーションを実施しました。入力ファイルと教師データのアーカイブはサンプルディレクトリーの下の `nnp/SiO2/fpmd` 以下のサブディレクトリーにあります。温度以外の主要な計算条件は下記の通り。

表 9.21: 第一原理分子動力学の主要な計算条件

| 計算条件       | 値             |
|------------|---------------|
| カットオフエネルギー | 25 Rydberg    |
| k 点サンプリング  | $\Gamma$ 点のみ  |
| 収束判定条件     | 1e-9 hartree  |
| サンプリング頻度   | 10 MD ステップに一度 |
| 総 MD ステップ数 | 10000         |
| 教師データ出力    | XSF 形式        |

このシミュレーションにおいてはサンプリング頻度が 10 MD ステップに一度と比較的高いため、収束判定条件を切り替える機能は用いていません。

図 9.49: 72 原子  $\alpha$  Quartz 結晶

## ニューラルネットワークポテンシャルの作成の準備

得られた教師データを用いてニューラルネットワークポテンシャルを作成する方法を説明します。用いるアプリケーションは `ænet` です。`ænet` の詳細については [ウェブサイトの情報](#) を参照してください

まずは、サンプルディレクトリーの下に教師データのアーカイブ (ファイル名 `xsf.tar.bz2`) が配置されているので、それを解凍します。

```
$ cd samples/nnp/SiO2/fpmd/500K
$ tar -jxvf xsf.tar.bz2
$ ...
$ cd ../800K
$ ...
```

成功すると、各ディレクトリーにファイル名が `nfdynmxxxxx.xsf` の 1000 個の `xsf` が作成されるはずです。

また、`ænet` のウェブサイトから最新版のアーカイブをダウンロードし、コンパイルしてください。成功すれば、`ænet` のインストールディレクトリーの下に `bin` ディレクトリーに `generate.x-*`, `train.x-*`, `predict.x-*` の 3 つのバイナリーが作成されるはずです (ここで `*` は `ænet` のバージョンやコンパイル環境を識別する文字列; 以降 `*` は省略)

最後に、古典分子動力学シミュレーター LAMMPS [Plimpton95] から `ænet` で作れるニューラルネットワークポテンシャルを用いる場合、LAMMPS の `ænet` インターフェース [Mori20] を [作者のウェブサイト](#) からダウンロードし、指示に従って LAMMPS に組み込んでください。

## 教師データの変換

教師データとしての原子配置は、必ずしも機械学習に適したものではないので、それを機械学習に適した形式 (記述子) に変換する必要があります。このような変換を行うプログラムが `generate.x` です。`generate.x` を実行するために必要な入力 `generate.x` の全体の振る舞いを制御するコントロールファイル (`generate.in`) と元素ごとの記述子の構築の仕方を指定するセットアップファイルです。サンプルデータは `samples/nnp/SiO2/aenet/generate` の下にあります。

`generate.in` ファイルの内容は、典型的には下記のようになります。

```
OUTPUT SiO.train

TYPES
2
Si -107.171 | eV
O -434.109 | eV

SETUPS
Si Si.fingerprint.stp
O O.fingerprint.stp

FILES
3000
.../fpmd/800K/nfdynm000772.xsf
.../fpmd/800K/nfdynm000038.xsf
...
...
```

- OUTPUT に `generate.x` の結果を出力するファイルを指定します。この例では `SiO.train` です。

- TYPES において原子種の指定を行います。まず利用する元素数を指定し（この例では2）、一行に1元素ずつ元素名と原子の参照エネルギーを指定します。この例では、シリコン結晶と酸素分子の1原子あたりのエネルギーを採用しました。
- SETUPS に元素ごとのセットアップファイルを 元素名 セットアップファイル という形式で指定します。
- FILES において教師データを指定します。まず教師データの数指定し、1行に1ファイル教師データが記録されたファイルのパスを指定します。

セットアップファイルの内容は、典型的には下記のようになります。

```
ATOM Si

ENV 2
Si
0

RMIN 0.85d0

BASIS type=Chebyshev
radial_Rc = 6.0 radial_N = 16 angular_Rc = 6.0 angular_N = 8
```

- ATOM 元素名とし、対象元素を指定します。
- ENV N とし、その元素と相互作用し得る元素の数を指定します。さらに、具体的にどの元素が相互作用し得るかを1行につき1元素名という形式で指定します。
- RMIN によって最小距離を指定します。
- BASIS において記述子の種類を指定します。type=Chebyshev とすると Chebyshev 展開を用いて記述子を構築します [Artrith17] この場合、後段の radial\_Rc と radial\_N によって動径方向のカットオフ距離と分割数、angular\_Rc と angular\_N によって角度方向のカットオフ距離と分割数を指定します。

generate.in ファイルとセットアップファイルが準備できたら、generate.x を実行します。

```
$ generate.x generate.in > generate.log
```

この処理の結果、generate.in において OUTPUT キーワードで指定したファイルに結果が記録されます。このファイルを学習用のディレクトリー（今の例の場合 samples/nnp/SiO2/aenet/train ）にコピーします。

## ニューラルネットワークポテンシャルの学習

generate.x によって変換した座標データとエネルギーのセットを用いて train.x による学習を行うことができます。そのコントロールファイル (train.in) は、典型的には以下のように記述します。

```
TRAININGSET SiO.train
TESTPERCENT 10
ITERATIONS 5000

MAXENERGY 1.0

METHOD
bfgs
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

NETWORKS
! atom  network      hidden
! types file-name    layers  nodes:activation
Si     Si.10t-10t.nn  2      10:tanh 10:tanh
O      O.10t-10t.nn  2      10:tanh 10:tanh

```

- TRAININGSET で generate.x によって作成されたファイルを指定します。
- TESTPERCENT で教師データの内学習ではなくテストに利用するパーセンテージを指定します。
- ITERATIONS 学習は iterative に行われますが、その iteration の最大回数を指定します。
- METHOD: 学習の手法を指定します。bfgs のほか、Levenberg-Marquardt 法などを利用することができます。bfgs 法は設定が必要なパラメーターが少なく、ロバストな最適化が可能なため推奨の方法です。
- NETWORKS においてベースとなるニューラルネットワークを指定します。1 行につき 1 元素の指定を行います。まず元素名を記述し、つぎにニューラルネットワークの重みを記録するファイルを指定します。さらに隠れ層の数を指定し、最後に隠れ層の数分ノード数と activation function (階段関数の近似) の形式を指定します。

train.x を以下の要領で実行します。

```
$ mpiexec -n 8 train.x train.in > train.log
```

このコマンドは MPI を介して 8 並列で実行する例です。具体的なコマンドはシステムによって異なる可能性があります。

ログは標準出力に出力されるので、この例ではリダイレクトされ train.log というファイルに出力されます。train.log には様々な情報が記録されます。学習がうまくいっているかどうかの確認は以下のように Training process 以降のデータを参照するようにしてください。

```

-----
                        Training process
-----

Weight optimization for 5000 epochs using the Limited Memory BFGS method.

Sampling type           : sequential

epoch | -----TRAIN----- | | -----TEST----- |
      | MAE      <RMSE>      | | MAE      <RMSE>      |
0      | 2.055153E-01  2.392261E-01 | | 2.059784E-01  2.414336E-01 <
1      | 2.055153E-01  2.392261E-01 | | 2.059784E-01  2.414336E-01 <
2      | 1.338985E-01  1.499288E-01 | | 1.358931E-01  1.509523E-01 <
3      | 4.876623E-02  7.448498E-02 | | 4.891127E-02  7.381589E-02 <
4      | 3.806436E-02  5.418523E-02 | | 3.679157E-02  5.251901E-02 <
...
...

```

特に TEST の MAE (mean absolute error), RMSE (root mean square error) の値に注目し、これが初期値に比べ小さくなっている epoch を採用するようにしてください。

ネットワークの重みづけファイル(分子動力学シミュレーションなどにおいて利用するファイル)は train.in において指定した文字列に、学習の iteration 回数が付与されたファイル名(たとえば Si.10t-10t.nn-00100 な

ど) のファイルに出力されます。

## ニューラルネットワークポテンシャルの検証

aenet 付属のプログラム predict.x を用いることによって、作成したニューラルネットワークポテンシャルの検証を行うことができます。predict.x は xsf とニューラルネットワークポテンシャルの重みファイルを入力とし、エネルギーや原子間力の計算と構造最適化を行うことができます (predict.x でできることはこれだけなので、本格的な活用のためには LAMMPS インターフェースなどを利用することが推奨されます)

predict.x のコントロールファイル (predict.in) は典型的には以下ようになります (このサンプル入力は samples/nnp/SiO2/aenet/predict 以下にあります)

```

TYPES
2
Si
O

NETWORKS
Si Si.10t-10t.nn
O O.10t-10t.nn

FORCES

FILES
3000
.../fpm/800K/nfdynm000772.xsf
.../fpm/800K/nfdynm000038.xsf
...

```

- TYPES の次の行で原子種の数指定します。それに続く行で元素名を記述します。
- NETWORKS に続く行で、元素名 ニューラルネットワークポテンシャルの重みファイル名 という形式でニューラルネットワークポテンシャルの重みファイルを指定します。
- 原子間力を計算する場合、FORCES というキーワードを記述します。
- FILES キーワードとそれに続く行において、generate.in と同じ形式で対象の原子配置を記述した XSF を指定することができます。この部分がない場合、対象の原子配置ファイルは predict.x 実行時に引数指定する。

predict.x は generate.x, train.x と同じように実行することができます。

```
$ predict.x predict.in > predict.log
```

結果は標準出力に出力されるので、上述のコマンド例の場合 predict.log ファイルに記録されます。たとえば以下のような内容になります。

```

-----
Parallel run
-----

Number of processes : 1
...

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

...
Cartesian atomic coordinates (input) and corresponding atomic forces:

```

|                           | x<br>(Ang) | y<br>(Ang) | z<br>(Ang)         | Fx<br>(eV/Ang) | Fy<br>(eV/Ang) | Fz<br>(eV/Ang) |
|---------------------------|------------|------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| Si                        | 9.649365   | 8.409237   | 9.994378           | 0.235924       | 0.525635       | -1.368195      |
| Si                        | 1.351787   | 1.864069   | 0.963064           | 2.655693       | 2.032425       | -0.024373      |
| Si                        | 1.296394   | 6.654412   | 2.411131           | 1.116420       | 0.752235       | 1.365680       |
| O                         | 8.774874   | 1.120195   | 9.374453           | -0.116155      | 1.088577       | -0.440955      |
| ...                       |            |            |                    |                |                |                |
| ...                       |            |            |                    |                |                |                |
| Cohesive energy           | :          |            | -184.66378181 eV   |                |                |                |
| Total energy              | :          |            | -23593.99978181 eV |                |                |                |
| Mean force (must be zero) | :          | -0.000000  | 0.000000           | 0.000000       |                |                |
| ...                       |            |            |                    |                |                |                |
| ...                       |            |            |                    |                |                |                |

図 9.50 に predict.x で計算したエネルギーと第一原理計算によって得られたエネルギーをプロットした図を示します。この図では、完全な学習ができていた場合はすべての点が斜め 45 度の直線にのります。学習が完璧であることではないので直線からのバラつきはあるものの、直線からの乖離は原子あたりおおむね 1 meV 以下であり、よく学習できていることが分かります。

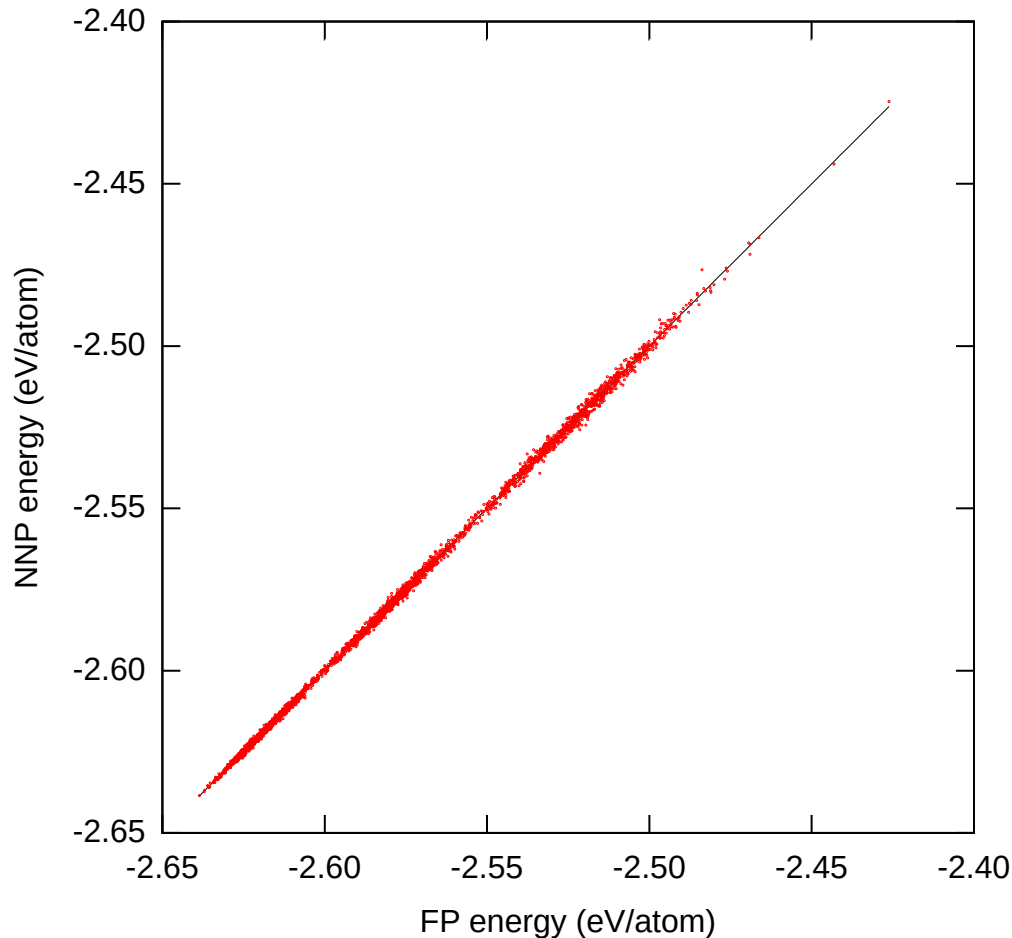


図 9.50: 第一原理計算とニューラルネットワークポテンシャルによって得られるエネルギーの比較

## ænet インターフェースを組み込んだ LAMMPS の使い方

ニューラルネットワークポテンシャルを用いて LAMMPS による計算を行うには、まず重みファイル (Si.10t-10t.nn-xxxxx など) のファイルを実行ディレクトリーにコピーします。その際、ファイル名末尾の “-xxxxx” の部分は取り除いたファイル名にします。

LAMMPS の入力スクリプトは通常通り用意します。単位は metal, atom\_style は atomic を用います。すなわち、以下のような指定は必須です。

```
units metal
atom_style atomic
```

ポテンシャル指定部分には以下のような文字列を指定します。

```
pair_style      ænet
pair_coeff      * * v00 Si O 10t-10t.nn Si O
```

- pair\_style ænet によって ænet のニューラルネットワークポテンシャルを利用することを指定します。
- pair\_coeff によってニューラルネットワークの重みファイルと元素のマッピングを行います。
  - \*\* という文字列によってすべての元素間が対象であることを指定します。
  - v00 によって ænet プログラムが出力するファイルを利用することを指定します。
  - つづく Si O 10t-10t.nn は Si.10t-10t.nn, O.10t-10t.nn の 2 つのファイル指定の短縮形です。
  - 最後の Si O は元素へのマッピングで、1 つ目のファイルは Si, 2 つ目のファイルは O に対応する重みファイルであることを意味します。
- 初期座標データファイルは、LAMMPS の atom\_style atomic で用いられる形式で準備します。

図 9.51 に、ニューラルネットワークポテンシャルと PHASE/0 による 500K および 800K における  $\alpha$  Quartz の分子動力学シミュレーションのトラジェクトリーから得られた二体分布関数および結合角分布関数を比較した結果を示します。図 9.51 より、得られたニューラルネットワークポテンシャルは第一原理計算の結果をよく再現するものであることが分かります。

## 9.12 PIMD コードを用いた経路積分分子動力学シミュレーション (バージョン 2022.01 以降)

### 9.12.1 概要

PIMD コード [Shiga22] [Shiga01] [Shiga00] はその名の通り PIMD (経路積分分子動力学) をはじめとした様々なシミュレーションを行うことができる分子動力学シミュレーターです。その特徴の一つに様々な第一原理シミュレーションソフトウェアなどを原子間力やエネルギーを計算するエンジンとして利用できることにありますが、PHASE/0 もこのエンジンとして用いることができるようになっています。すなわち、「ライブラリー版」の PHASE/0 をビルドし、PIMD のライブラリーディレクトリーに配置した上で PIMD をビルドすることによって PHASE/0 を PIMD のエネルギー/原子間力エンジンとして用いることができるようになります。対応する PIMD のバージョンは 2.6.0 以降です。



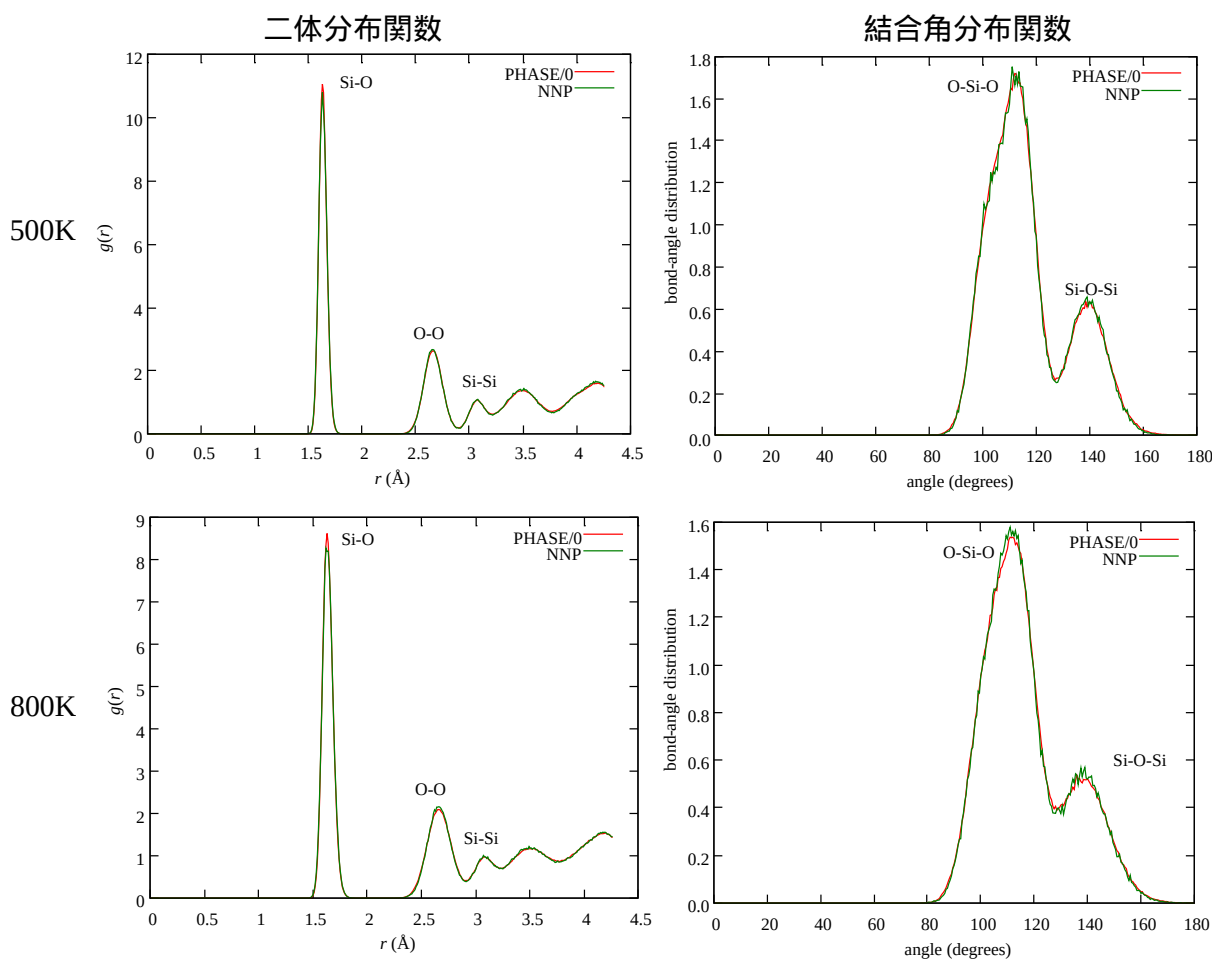


図 9.51: 500K および 800K における二体分布関数と結合角分布関数の比較。赤線：PHASE/0 による第一原理分子動力学シミュレーション、緑線：ニューラルネットワークポテンシャルによる古典分子動力学シミュレーション。

### 9.12.2 ビルド方法

まず PHASE/0 のライブラリー版を作成します。src\_phase もしくは src\_phase\_3d ディレクトリーにおいて以下のコマンドを実行します。

```
make libphase.a libesm.a
```

バージョン 2.6.0 以降の PIMD をダウンロードし、任意のディレクトリー（たとえば pimd）に展開します。pimd/lib に phase0 というディレクトリーを作成し、そこに libphase.a libesm.a をコピーします。

```
cd pimd/lib
mkdir phase0
cp $HOME/phase0_2024.01/src_phase_3d/libphase.a phase0/
cp $HOME/phase0_2024.01/src_phase_3d/libesm.a phase0/
```

つぎに、PIMD の makefile を編集します。makefile は PIMD インストールディレクトリーの下での source ディレクトリーにあります。

```
#    compile PIMD with PHASE/0
# PHASE0 = -Dphase0
PHASE0 =
```

この箇所を

```
#    compile PIMD with PHASE/0
PHASE0 = -Dphase0
#PHASE0 =
```

のように編集し、make コマンドを実行すれば PIMD をビルドすることができます。

うまくいけばバイナリーファイル pimd.mpi.x が作成されます。なお、シリアル実行版のバイナリーファイル pimd.x も作成されますが、これは PHASE/0 をエンジンとして用いることはできません。

### 9.12.3 使い方

PHASE/0 の入力ファイルは通常通り用意します。原子配置については PHASE/0 が配列などを確保する目的で必要ですが、実際の座標値は PIMD から渡されます。したがって原子のならびや原子種はあっている必要がありますが、座標値や属性値はどのようなものでも問題ありません。

PIMD の入力ファイル（ファイル名 input.dat）には以下のような設定を施します。

```
<ipotential>
PHASE0

<phase0_proc>
ne nk ng
```

ne nk ng にはそれぞれバンド並列数/k 点並列数/G 点並列数に相当する数値を入力してください。2 次元版を用いる場合 ng に相当する数値としては 1 を指定するようにしてください。なお、各数値は PIMD によって各レプリカに割り当てられる MPI 並列数が ne nk ng の積に等しくなるように決める必要があります。

### 9.12.4 計算例

PIMD を用いて六方晶氷の経路積分分子動力学シミュレーションを実行してみました。PIMD のポテンシャルとしては PHASE/0 を用いました。サンプルの入力データは `samples/dynamics/PIMD/ice` 以下の `pbe` および `pbe_classical` 以下に配置されています。前者に PIMD の入力、後者に古典 MD の入力配置されています。

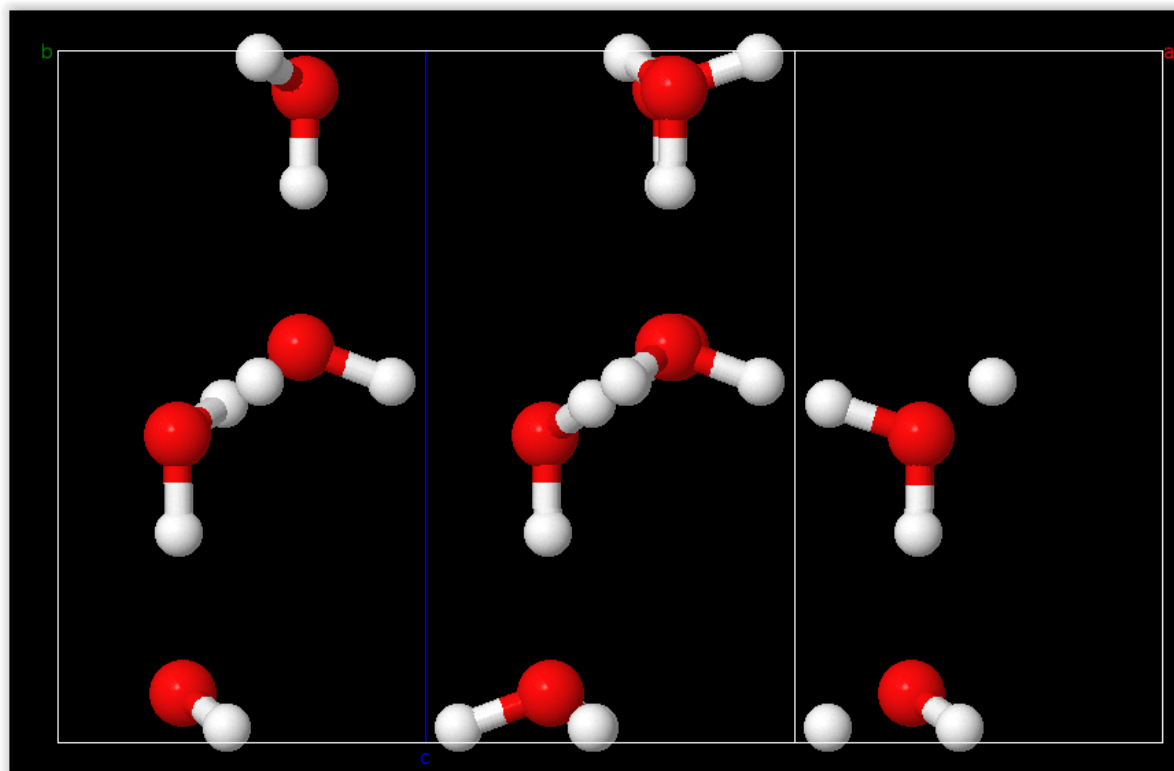


図 9.52: 六方晶氷結晶の原子配置

計算条件は次に示す通りです。

|            |                                |
|------------|--------------------------------|
| カットオフエネルギー | 25 Rydberg                     |
| k 点サンプリング  | 2x2x2 Monkhorst-Pack メッシュ      |
| 格子定数       | $a=7.60357$ , $c=7.142962$     |
| 時間刻み       | 0.25 fs                        |
| アンサンブル     | NVT アンサンブル                     |
| 温度         | 300K                           |
| ビーズ数       | 1 (通常の分子動力学シミュレーション) 16 (PIMD) |

1000 ステップほど MD/PIMD を実行した結果得られた二体分布関数を 図 9.53 に示します。PIMD によるトラジェクトリーは通常の分子動力学シミュレーションによって得られるそれと大きく異なることがわかります。特に第一ピーク（水分子内の酸素原子と水素原子の結合）の振る舞いが大きく異なり、PIMD の場合はよりブロードなピークとなっています。これは水素の量子効果が効いているためと考えられます。

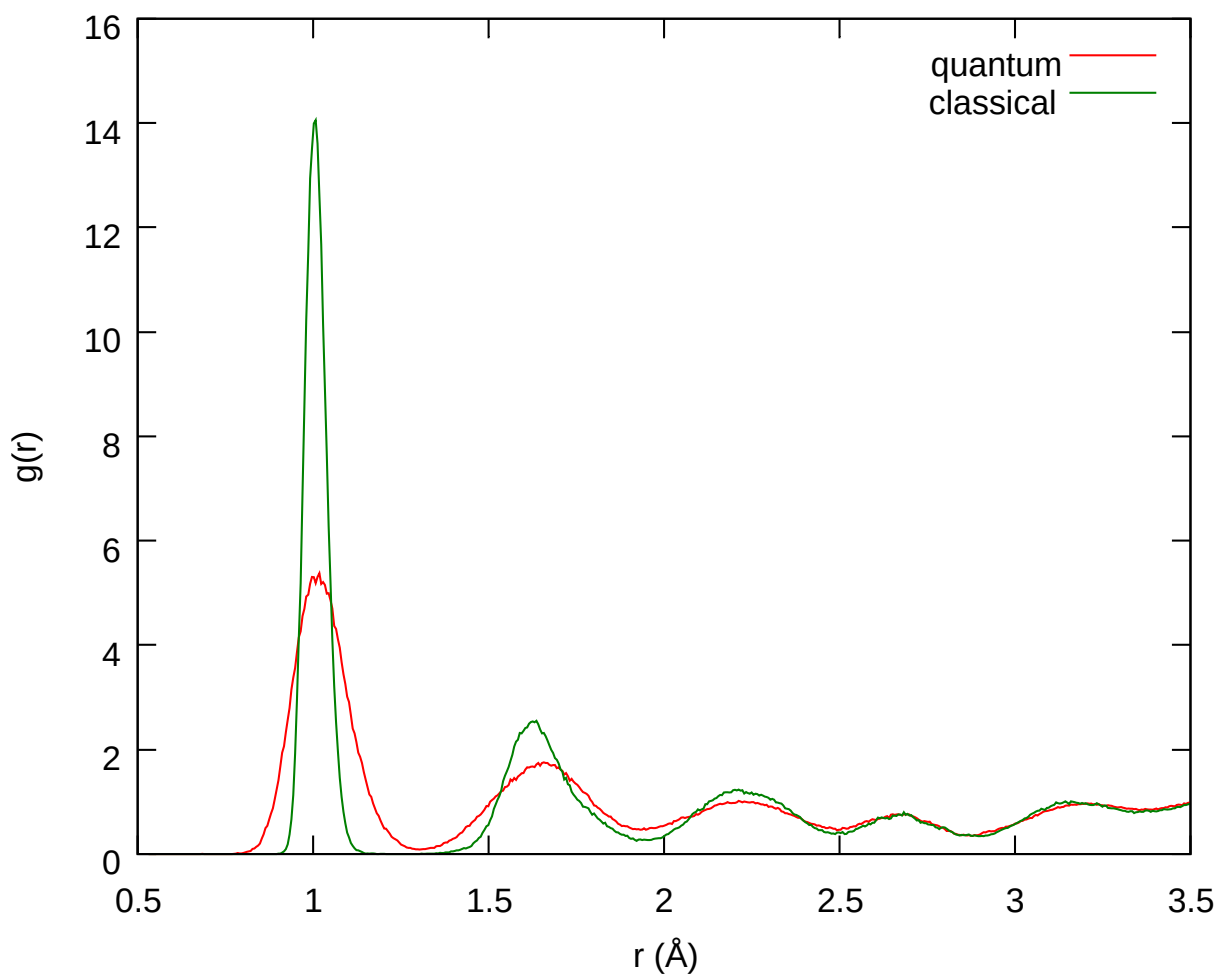


図 9.53: 六方晶氷結晶の二体分布関数。赤線：PIMD, 緑線：古典 MD

### 9.12.5 注意事項

ライブラリー版 PHASE/0 はストレステンソル計算には対応していません。したがって、PIMD の NPT 計算などに用いることはできません。



## 第10章 誘電応答解析機能 UVSOR

### 10.1 はじめに

#### 10.1.1 UVSOR とは

UVSOR(Universal Virtual Spectroscope for Optoelectronics Research) は第一原理擬ポテンシャル法に基づいて、物質の誘電・光学応答を原子レベルで計算する機能の総称です。2つのプログラム `epsmain` と `tdlrmmain` が含まれます。またプログラム `phase` および `ekcal` にも誘電応答解析機能 UVSOR が含まれています。UVSOR は、プログラム `phase` での SCF 計算結果をもとに、物質の誘電関数を 0Hz ~ 紫外波長域の周波数で計算することができます。誘電関数は、物質の電氣的・光学的性質を決定する重要な物理量で、その測定はエレクトロニクス及び光学における主要な課題です。誘電関数は分光器を用いて測定することができますが、現実の分光器は測定周波数域が限られているので、実験的に誘電関数を決定するには、いろいろな種類の分光器を使い分けます。たとえば、エレクトロニクス分野で興味がある  $10^6$  (Mega)  $10^9$  (Giga)Hz 域での誘電関数を測定するには、その周波数域の電磁波を発生させる RF(Radio Frequency) 発振器を使用します。また、光学において興味がある赤外、可視、紫外波長域における誘電関数を測定するには、それぞれの波長域専用の分光器を使用します。しかし、発振器および分光器の調整はかならずしも容易ではなく、このことが誘電関数の測定を困難にしています。

UVSOR はこのような問題を解決する材料シミュレーション・ソフトウェアです。解析可能な波長域が、0Hz ~ 紫外波長域の周波数と極めて広く、エレクトロニクス・光学の分野において興味あるほとんど全ての波長域における誘電関数を第一原理法に基づいて計算することができます。UVSOR は、その名が示すように、一種の"万能仮想分光器"として作用し、電子・光学材料の開発に用いることができます。

図 10.1 は、物質の誘電関数（実部）の周波数依存性を模式的に示しています。

物質の誘電率は、近似的に、物質の電子状態に起因する電子誘電率と、格子振動状態に起因する格子系誘電率の和で与えられ、電磁波の周波数が格子振動の周波数よりも低い場合の 10T(Tera)Hz 以下の RF 領域では、全誘電率は電子系及び格子系誘電率の和で与えられます。一方、電磁波の周波数が格子振動の周波数よりも高い場合の 10THz 以上の光学域では、電子系誘電率のみが全誘電率に寄与します。

誘電率計算には、電子系の応答を解析する UVSOR-Epsilon の計算体系と、格子系の応答を解析する UVSOR-Berry-Phonon の計算体系があり、これらの計算体系に従えば、はそれぞれ電子系及び格子系誘電関数を計算することができます。これにより、静的～光学波長域（0Hz ~ 紫外域）に及ぶ極めて広い周波数帯域での誘電関数を得ることができます。UVSOR は、誘電関数、非線形光学感受率（2次及び3次）ならびに電子・正孔の有効質量を計算することができます。UVSOR は一種の仮想分光器として作用し、誘電体材料ならびに光学・レーザ材料の設計に用いることができます。誘電応答解析機能 UVSOR は、高速化・MPI 並列化されています。

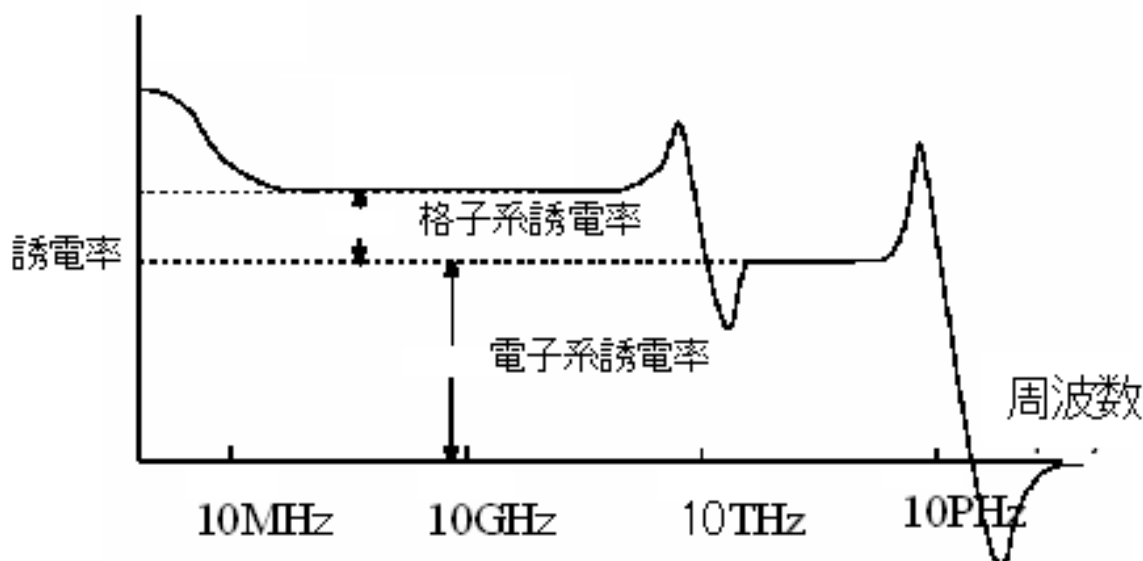


図 10.1: 誘電率の誘電分散

### 10.1.2 UVSOR の特徴と機能

UVSOR-Epsilon はプログラム PHASE の SCF 計算結果に基づき、電子バンド構造を計算し、電子系誘電関数の計算を行うプログラムである。その特徴は以下の通りである。

\*\* UVSOR-Epsilon の特徴と機能 \*\*

1. PHASE/EKCAL と入力ファイルを共用している

入力、PHASE/EKCAL の入力ファイルに誘電関数計算用の入力タグを追加した形式となっており、容易に計算を行うことができる。

2. PHASE の計算結果を利用して誘電関数を計算する

PHASE 計算により得られる電子密度より電子バンド構造を求め、電子系誘電関数を計算する。電子バンド構造は、バンド数及び k 点数を任意に変えて誘電関数を計算でき、精度の高い誘電関数計算を行うことができる。

3. 複素誘電関数の計算

乱雑位相近似 (Random Phase Approximation) に基づき誘電関数の虚部を求め、虚部をクラマース・クロニツヒ変換することにより誘電関数の実部を計算している [Gunther72]。

4. 全電子計算と同じ結果を得ることができる

擬ポテンシャルが遷移モーメントに及ぼす効果 [Starace72], [Read91], [Kageshima97] を補正することにより、全電子計算と同じ誘電関数を得ることができる。擬ポテンシャルは、CIAO を用いて作成したノルム保存 Troullier-Martin(TM) 型ポテンシャル、及びノルム非保存ウルトラソフト型ポテンシャルを用いることができる。局所ポテンシャルは、TM 型で計算された軌道ポテンシャル、BHS、多項式ポテンシャルを扱うことができる。

遷移モーメント補正法は、Read and Needs(RN) 法 [Read91] あるいは Kageshima-Shiraishi(KS) 法 [Kageshima97] のいずれかを選択できる。ノルム保存型擬ポテンシャルの場合は RN 法あるいは KS



法を、ウルトラソフト型擬ポテンシャルの場合は KS 法を用いて補正を行う。

#### 5. 半導体・絶縁体のほか、金属、磁性材料の取り扱いができる

半導体・絶縁体のほか、金属、磁性材料に対応したリニアテトラヘドロン法 [Lehmann72] 及び gaussian/parabolic smearing 法を実装している。磁性材料の場合、各スピン状態の誘電関数への寄与を解析できる。金属の場合、ドルーデ項を考慮した計算を行うことが可能である。リニアテトラヘドロン計算は、UVSOR 1.00 の場合よりも約 2 倍高速化されている。

#### 6. 光学スペクトルの計算

誘電関数より光学スペクトル（屈折率、吸収係数、反射スペクトル）を計算できる。偏光は直線偏光及び非偏光を取り扱うことができる。

#### 7. 2 次非線形光学感受率の計算

第 2 高調波発生 (Second Harmonic Generation(SHG)) 過程の 2 次非線形光学感受率 -  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  及び第 3 高調波発生 (Third Harmonic Generation(THG)) の 3 次非線形光学感受率  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  - の実部及び虚数を波長依存性を考慮して、全電子計算と同じ精度で計算できる。

#### 8. 有効質量の計算

電子及び正孔の有効質量を計算できる。計算には kp 摂動法を用いている。

#### 9. ユーテリティブプログラム

誘電関数、非線形光学感受率計算結果を取り扱うためのユーテリティブプログラムを備えている。

#### 10. 並列計算

ソースコードは MPI 並列化されている。

### UVSOR-Berry-Phonon の特徴と機能

#### 1. PHASE/EKCAL に組み込まれている。

入力は、PHASE/EKCAL の入力ファイルに Berry 位相計算用および格子誘電率計算用の入力タグを追加した形式となっており、容易に計算を行うことができる。

#### 2. ボルン有効電荷の計算

ベリー位相分極理論に基づき結晶の分極の変化を計算して、ボルン有効電荷を計算することができる。

#### 3. 格子誘電率の計算

振動解析の結果とボルン有効電荷から格子誘電率を自動的に計算できる。

#### 4. 圧電定数の計算

ベリー位相分極理論に基づき結晶の分極の変化を計算して、圧電定数のイオン固定項を計算することができる。振動解析の結果とボルン有効電荷とひずみ-力結合定数から圧電定数の内部ひずみ項を自動的に計算できる。

10.1.3 更新履歴

2009 年 6 月以降の更新履歴は下記の通り。

|            |                      |
|------------|----------------------|
| バージョン 3.20 | PHASE ver 8.00 に対応   |
| 2009/06 公開 |                      |
| バージョン 3.21 | PHASE ver 8.01 に対応   |
| 2010/03 公開 |                      |
| バージョン 3.30 | PHASE ver 9.00 に対応   |
| 2010/06 公開 | DFT+U を利用した誘電関数計算に対応 |
| バージョン 3.40 | PHASE ver 10.00 に対応  |
| 2011/06 公開 |                      |
| バージョン 3.41 | PHASE ver 10.01 に対応  |
| 2011/08 公開 | TDDFT 計算機能の実装        |
| バージョン 3.42 | PHASE ver 11.00 に対応  |
| 2012/06 公開 | 不具合の修正               |
| 2014/04 公開 | PHASE /0 に統合         |

10.1.4 パッケージの構成

本プログラムは、プログラムパッケージ PHASE/0 に統合されています。

| ディレクトリ         |                    |                   |                         |            |
|----------------|--------------------|-------------------|-------------------------|------------|
| phase0_2023.01 | bin                | epsmain, tdlrmain |                         |            |
|                | samples/dielectric |                   |                         | 本プログラムの入力例 |
|                | electron           | Si                | UVSOR-Epsilon の入力例      |            |
|                |                    | Cu                | Si 結晶の入力例               |            |
|                |                    | AlN               | 銅の入力例                   |            |
|                |                    | NiO               | 窒化アルミニウムの入力例            |            |
|                |                    |                   | DFT+U 法を利用して誘電関数を計算する例  |            |
|                | lattice            | GaAs              | UVSOR-Berry-Phonon の入力例 |            |
|                |                    | AlN               | GaAs 結晶の入力例             |            |
|                |                    | Quartz            | 窒化アルミニウムの入力例            |            |
|                |                    |                   | 水晶の入力例                  |            |

次のページに続く

表 10.1 – 前のページからの続き

| ディレクトリ |                               |                |   |
|--------|-------------------------------|----------------|---|
|        | lr-tddft                      | C6H6<br>SiBulk | TDDFT の入力例<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 分子の計算<br>例<br>Si 結晶の計算例 |
| util   | eps_file.f90,<br>nlo_file.f90 |                |   |

計算例題は、samples/dielectric 以下にあります。

samples/dielectric/electron には UVSOR-Epsilon の入力例、samples/uvSOR/lattice には UVSOR-Berry-Phonon の入力例があります。TDDFT の入力例は samples/tddft にあります。

samples/dielectric/electron には、Si 結晶の入力例、銅 Cu の入力例、窒化アルミニウム AlN の入力例があります。NiO は、DFT+U 法を利用して誘電関数を計算する例です。

各入力例ディレクトリ下位には、UVSOR-Epsilon の実行に必要な電子密度を phase により計算するためのディレクトリ scf、および UVSOR-Epsilon により誘電関数計算を行うためのディレクトリ eps、および擬ポテンシャルファイルを格納するディレクトリ PP が存在する。Si 入力例ディレクトリ下位には、有効質量計算を行うためのディレクトリ mass 及び 3 次非線形光学感受率の計算を行うためのディレクトリ chi3 が存在する。AlN 入力例ディレクトリ下位には、2 次非線形光学感受率計算を行うためのディレクトリ chi2\_p 及び chi2\_t が存在する。chi2\_p は parabolic smearing 計算用、chi2\_t は、リニアテトラヘドロン計算用である。

samples/dielectric/lattice には、GaAs 結晶の入力例、窒化アルミニウム AlN の入力例、水晶 Quartz の入力例がある。各入力例ディレクトリ下位には、ベリー位相を計算するためのディレクトリ berry、および振動解析および格子誘電率計算を行うためのディレクトリ phonon、および擬ポテンシャルファイルを格納するディレクトリ PP が存在する。

samples/tddft/lr\_C6H6 には、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 分子の計算例、samples/tddft/lr\_bulkSi には Si 結晶の計算例がある。

## 10.2 計算手法

### 10.2.1 電子系

計算手法 [Gunther72]

電子系誘電率は、誘電体の電子が入射電磁波の電磁場と相互作用し、価電子帯から伝導帯に遷移すること起因する。電子系誘電率は、電磁波が引き起こす電子の遷移確率より求めることができる。本節では、以下電子の遷移確率を求め、電子系誘電率を計算する方法を説明する。

遷移確率の計算

電磁波と相互作用している誘電体結晶の 1 電子ハミルトニアンは (10.1) 式で与えられる。

$$H = \frac{1}{2me} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}) \quad (10.1)$$

$m$  は電子の質量、 $e$  は電荷素量、 $\mathbf{p}$  は運動量演算子、 $\mathbf{A}$  は電磁波のベクトルポテンシャル、 $V(\mathbf{r})$  は結晶のポテンシャルである。誘電体と電磁波の相互作用を表す 1 次の摂動ハミルトニアンは (10.2) 式となる。

$$H_{\text{int}} = (e/m)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (10.2)$$

電磁波が平面波である場合、ベクトルポテンシャルは次式で与えられる。

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{u} \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (10.3)$$

ここで、 $\mathbf{u}$  は電磁波の偏光ベクトル、 $\mathbf{k}$  は波数ベクトル、 $\mathbf{r}$  は位置ベクトル、 $\omega$  は振動数、 $t$  は時間である。電磁波との相互作用により価電子帯の電子が時間  $t$  の後に伝導帯の軌道に遷移する確率  $w$  は、次式で与えられる。

$$w(\omega, t, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c) = \frac{e^2}{m^2 \hbar^2} \left| \int_0^t dt' \int_V d\mathbf{r} \Psi_v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}, t') \mathbf{A}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t') \cdot \mathbf{p} \Psi_c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}, t') \right|^2 \quad (10.4)$$

$\Psi_v$  は誘電体の価電子帯電子の軌道、 $\mathbf{k}_v$  は  $\Psi_v$  の波数ベクトル、 $\Psi_c$  は伝導帯の軌道、 $\mathbf{k}_c$  は  $\Psi_c$  の波数ベクトルである。インデックス  $c$  及び  $v$  はスピンインデックスを含む。 $\Psi_v$  及び  $\Psi_c$  は同じスピンを有する軌道である。 $\Psi_v$  及び  $\Psi_c$  は以下のように書き表すことができる。

$$\Psi_v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}, t') = \exp \left[ \frac{i}{\hbar} E_v(\mathbf{k}_v t') \right] \exp (i \mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}) u_v(\mathbf{k}_v, r) \quad (10.5)$$

$$\Psi_c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}, t') = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} E_c(\mathbf{k}_c t') \right] \exp (i \mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}) u_c(\mathbf{k}_c, r) \quad (10.6)$$

(10.5) 及び (10.6) 式を (10.4) 式に代入し、 $t'$  に関して部分積分を行うことにより、次式を得る。

$$w(\omega, t, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega_{cv}^2} \left| \int_0^t dt' \exp \left[ i \hbar^{-1} (E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar \omega) t' \right] \mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} \right|^2 \quad (10.7)$$

ここで、 $\mathbf{E} = -\partial \mathbf{A} / \partial t = E_0 \mathbf{u} \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$  及び  $\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$  の関係式を用いた。 $\omega_{c,v}$  及び  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc}$  は、それぞれ (10.8) 及び (10.9) 式で計算される量である。

$$\omega_{c,v} = \frac{1}{\hbar} (E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v)) \quad (10.8)$$

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} = \int_V d\mathbf{r} \exp [-(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{r}] u_c^* \mathbf{u} \cdot \nabla \exp (i \mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}) u_v \quad (10.9)$$

$\nabla$  は (10.10) 式で表される微分演算子である。

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (10.10)$$

$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  はそれぞれ、 $x, y, z$  方向の単位ベクトルである。(10.7) 式を積分することにより次式を得る。

$$w(\omega, t, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega_{cv}^2} \left| \frac{\exp \left[ \frac{i(E_c - E_v - \hbar\omega)t}{\hbar} \right] - 1}{\frac{i(E_c - E_v - \hbar\omega)t}{\hbar}} \mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} \right|^2 \quad (10.11)$$

(10.11) 式の両辺を  $t$  で微分することにより、次式を得る。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega_{cv}^2} |\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc}|^2 2\pi \hbar \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (10.12)$$

(10.12) 式は、単位時間あたりに電子が  $\Psi_v$  から  $\Psi_c$  へ遷移する確率を与える。単位体積あたりの全電子遷移確率  $W_{vc}$  は、次式により得られる。

$$W_{vc} = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}, c, v} \frac{|\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc}|^2}{\omega_{cv}^2} 2\pi \hbar \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (10.13)$$

ここで  $V$  は誘電体の体積であり、 $\Sigma$  は全ての  $\mathbf{k}$ , 価電子・伝導帯軌道の組み合わせについて和をとることを意味する。

#### 電子系誘電率の計算

誘電体に入射された電磁波は、誘電体の電子遷移を引き起こし、エネルギーを失う。そのエネルギー損失量は  $W_{vc} \hbar\omega$  である。一方、マックスウェルの理論では、その損失量は  $\sigma \mathbf{E}_0^2$  となる。 $\sigma$  は誘電体のオプティカルコンダクティビティである。従って、

$$W_{vc} \hbar\omega = \sigma \mathbf{E}_0^2 / 2 \quad (10.14)$$

一方、 $\sigma$  と電子系誘電率の虚部  $\epsilon_2$  の間には次の関係式がある。

$$\epsilon_2 = 4\pi\sigma / \omega \quad (10.15)$$

(10.14) 及び (10.15) 式より  $\epsilon_2$  の計算式を得る。

$$\begin{aligned} \epsilon_2 &= \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}, c, v} \frac{|\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc}|^2}{\omega_{cv}^2} \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega) \\ &= \frac{8\pi e^2 \hbar^4}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}, c, v} \frac{|\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc}|^2}{(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v))^2} \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (10.16)$$

(10.16) 式の計算を導入するために近似を導入する。電磁波の波長は、誘電体結晶のユニットセルの大きさよりもはるかに長い。従って、 $\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v \gg \mathbf{k}$  であるので、以下のように近似できる。

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} \cong \int_V d\mathbf{r} \exp(-\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}) u_c^* \mathbf{u} \cdot \nabla \exp(i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}) u_v \quad (10.17)$$

運動量演算子  $\mathbf{p}$  を使うと

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} &\cong \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle \end{aligned} \quad (10.18)$$

となる。 $\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v = \mathbf{k}_a$  である。 $\langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle$  の値は、 $\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v$  の場合のみ零でない。(10.16) 式及び (10.18) 式より、 $\mathbf{p}$  表示の  $\epsilon_2$  計算式が得られる。

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{me^2 V} \sum_{\mathbf{k}_a, c, v} \frac{|\langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle|^2}{(E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a))} \delta(E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a) - \hbar\omega) \quad (10.19)$$

速度演算子  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$  を用いると、 $\mathbf{v}$  表示の計算式 [Adolf97] が得られる。

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{V} \sum_{\mathbf{k}_a, c, v} \frac{|\langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle|^2}{(E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a))} \delta(E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a) - \hbar\omega) \quad (10.20)$$

遷移モーメントには、次の関係式が成り立つ。

$$\langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle = \frac{i\hbar}{\hbar} (E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a)) \langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{r} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle \quad (10.21)$$

(10.19) 及び (10.21) 式より  $\mathbf{r}$  位置演算子  $\mathbf{r}$  表示の計算式を得る。

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}_a, c, v} |\langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a) - \hbar\omega) \quad (10.22)$$

比誘電率は、得られた  $\epsilon_2$  を真空の誘電率  $\epsilon_0$  で割ることにより得られる。電子系誘電率の実部  $\epsilon_1$  は  $\epsilon_2$  のクラマース・クロニツヒ変換 ( (10.23) 式 ) により計算される。 $P$  はコーシーの主値を取ることを意味する

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Omega \epsilon_2(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (10.23)$$

本プログラムは (10.22) 式により  $\epsilon_2$  を求め、(10.23) 式により  $\epsilon_1$  を計算する。

光学スペクトルの計算法

電子系誘電率  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  より、以下の光学スペクトルを計算することができる。

- 複素屈折率  $N = n + ik$ :  $N = \epsilon^{1/2}$
- 吸収係数  $\eta$ :  $\eta = \frac{2k\omega}{c}$
- 反射スペクトル  $R$ :  $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$

#### 第一原理法による計算法

電子系誘電率には、遷移モーメント  $\langle \Psi_c | \mathbf{r} | \Psi_v \rangle$  を計算することが必要である。本節では第一原理擬ポテンシャル法による遷移モーメントの計算法について説明する。第1原理擬ポテンシャル法では、内殻電子が価電子に及ぼす効果を擬ポテンシャルに置き換え、価電子のみを扱うことにより電子状態を計算する。擬ポテンシャル法での誘電体の1電子ハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (10.24)$$

$V$  は結晶のポテンシャルである。擬ポテンシャル法では、電子の運動量  $\mathbf{p}$  に依存するノンローカルポテンシャルを用いる。電磁波と相互作用する誘電体の1電子ハミルトニアンは、次式で与えられる。

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{p} + e\mathbf{A}) \quad (10.25)$$

摂動ハミルトニアン  $H_{\text{int}}$  は (10.26) 式である。

$$H_{\text{int}} = (e/m)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + ppc \quad (10.26)$$

(10.26) 式の右辺第1項は、(10.2) 式の摂動ハミルトニアンである。第2項 (ppc 項) は  $V$  に由来する摂動ハミルトニアンである。第一原理法で遷移モーメントを計算する場合、ppc 項を考慮して計算を行う必要がある。第1項に起因する遷移モーメント成分をローカル項、ppc 項に起因する成分をノンローカル項あるいは ppc 項と呼ぶことにする。ppc 項を計算する方法としては、Read and Need の方法 (RN 法) [Read91] と Kageshima and Shiraishi の方法 (KS 法) [Kageshima97] がある。本プログラムはこれらの方法を用いて ppc 項を計算できるようになっている。

#### Read and Needs 法

**\*\* 理論 \*\*** [Starace72] [Adolf97]

RN 法はノルム保存型擬ポテンシャルに対する補正項を計算する方法である。電磁場が  $\mathbf{p}$  に及ぼす影響が小さいと仮定して、(10.25) 式の  $V(\mathbf{r}, \mathbf{p} + e\mathbf{A})$  を次のように展開する。

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{p} + e\mathbf{A}) = V(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}} e\mathbf{A} \quad (10.27)$$

$\frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}}$  を求めるため、 $V$  を  $\mathbf{p}$  で微分する。 $\phi$  は任意の関数である。

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} V\phi = \frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}} \phi + V \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{p}} \quad (10.28)$$

ゆえに、

$$\frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} V + V \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (10.29)$$

ここで、 $i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{r}$  と定義する。定義された  $\mathbf{r}$  は交換関係  $[\mathbf{p}_\alpha, \mathbf{r}_\beta] = -i\hbar \delta_{\alpha\beta}$  を満たす。 $\alpha, \beta$  は座標インデックス  $(x, y, z)$  である。この定義を用いて (10.29) 式を書き直すと次式を得る。

$$\frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} V + V \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, V] = \frac{i}{\hbar} [V, \mathbf{r}] \quad (10.30)$$

(10.27) 及び (10.30) 式を用いて補正項を計算すると、以下の式を得る。

$$ppc = \frac{i}{\hbar} [V, \mathbf{r}] e \mathbf{A} \quad (10.31)$$

従って、摂動ハミルトニアンは、

$$H_{\text{int}} = (e/m) \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{i}{\hbar} [V, \mathbf{r}] e \mathbf{A} = (e/m) \mathbf{A} \cdot \left( \mathbf{p} + \frac{i\mathbf{m}}{\hbar} [V, \mathbf{r}] \right) \quad (10.32)$$

となる。対応する  $\epsilon_2$  の計算式は、(10.19) 式において  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \frac{i\mathbf{m}}{\hbar} [V, \mathbf{r}]$  と置き換えることにより得られる。

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}_a, c, v} \frac{|\langle \Psi(\mathbf{k}_a) | \mathbf{u} \cdot \left( \mathbf{p} + \frac{i\mathbf{m}}{\hbar} [\mathbf{r}] \right) | \Psi(\mathbf{k}_a) \rangle|^2}{E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a)} \delta(E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a) - \hbar\omega) \quad (10.33)$$

$\mathbf{r}$  表示の計算式は、(10.22) 式において、

$$\langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{r} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle = \frac{1}{i\omega_{cv} m} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle + \frac{1}{\hbar\omega_{cv}} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | [V, \mathbf{r}] | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle \quad (10.34)$$

とすることにより得られる。 $\omega_{cv}$  は次式で定義される量である。

$$\omega_{cv} = \frac{1}{\hbar} (E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a)) \quad (10.35)$$

本プログラムでは、(10.22) 及び (10.33) 式を用いて電子状態を計算する。(10.34) 式の右辺第 1 項をローカル項、第 2 項をノンローカル項あるいは ppc 項と呼ぶ。

計算法

ローカル項は、 $\Psi_c$  及び  $\Psi_v$  より直接計算できる。



$$\frac{1}{i\omega_{cv}m} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle = \frac{1}{i\omega_{cv}m} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \frac{\hbar}{i} \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle \quad (10.36)$$

$$\Psi_c(\mathbf{k}_a, r) = \frac{1}{\sqrt{V_u}} \sum_{\mathbf{G}} \phi_{c, \mathbf{k}_a + \mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k}_a + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (10.37)$$

$$\Psi_v(\mathbf{k}_a, r) = \frac{1}{\sqrt{V_u}} \sum_{\mathbf{G}} \phi_{v, \mathbf{k}_a + \mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k}_a + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (10.38)$$

ここで、 $V_u$  は結晶ユニットセルの体積、 $\mathbf{G}$  は平面波基底の  $\mathbf{G}$  ベクトル、 $\phi$  は展開係数である。(10.37) 及び (10.38) 式を (10.34) に代入し、平面波の直交条件を用いるとローカル項の計算式を得る ( (10.39) 式 )。本プログラムは誘電体の電子バンド構造計算の結果得られる  $\Psi_c$  及び  $\Psi_v$  よりローカル項を計算する。

$$\frac{1}{i\omega_{cv}m} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_a) | \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_a) \rangle = \frac{\hbar}{i\omega_{cv}m} \sum_{n, l} \phi_{c, \mathbf{k}_a + \mathbf{G}}^* \phi_{v, \mathbf{k}_a + \mathbf{G}} \langle \mathbf{k}_a + \mathbf{G} | \quad (10.39)$$

ノンローカル項の計算は、交換関係  $[V_{nl}, \mathbf{r}]$  を評価することにより行う。擬ポテンシャルのノンローカル部分は (10.40) 式のようにあらわすことができる。

$$V_{nl} = \sum_{n, m, l} |n, I\rangle D_{nm}^I \langle m, I| \quad (10.40)$$

$|n, I\rangle$  及び  $\langle m, I|$  は擬ポテンシャルのノンローカルプロジェクター、 $D$  は係数、 $I$  は原子のインデックスである。ノンローカル項は次式によりあらわされる。 $\Psi_c$  及び  $\Psi_v$  の波数ベクトル  $\mathbf{k}_a$  は省略してある。

$$\frac{1}{\hbar\omega_{cv}} \langle \Psi_c | [V, \mathbf{r}] | \Psi_v \rangle = \frac{1}{\hbar\omega_{cv}} \sum_{n, l, I} \langle \Psi_c | n, I \rangle D_{nm}^I \langle l, I | \mathbf{r} | \Psi_v \rangle \quad (10.41)$$

$$- \frac{1}{\hbar\omega_{cv}} \sum_{n, m, l} \langle \Psi_c | \mathbf{r} | n, I \rangle D_{nl}^I \langle l, I | \Psi_v \rangle \quad (10.42)$$

本プログラムは、Pickard and Payne の方法 [Pickard00] ( (10.43) 式 ) により  $\langle n, I | \mathbf{r} | \Psi \rangle$  を計算し、ノンローカル項を計算する。 $\omega_{cv}, \langle l, I | \Psi \rangle$  は電子バンド構造計算により得られる値を用いる。

$$\langle n, I | \mathbf{r}_\alpha | \Psi \rangle \geq \frac{1}{2i|\mathbf{q}|} [\langle n, I | e^{i\mathbf{q}_\alpha \cdot \mathbf{r}} | \Psi \rangle - \langle n, I | e^{-i\mathbf{q}_\alpha \cdot \mathbf{r}} | \Psi \rangle] \quad (10.43)$$

$\alpha$  はカーテシアンインデックス ( $= x, y, z$ ) であり、 $\mathbf{q}_\alpha$  は次式で定義されるベクトルである。

$$\mathbf{q}_x = (q, 0, 0); \mathbf{q}_y = (0, q, 0); \mathbf{q}_z = (0, 0, q) \quad (10.44)$$

$q$  はパラメータであり、微小な数である。

\*\* Kageshima and Siraishi 法 \*\*

\*\* 理論 \*\* [Read91]

KS 法における遷移モーメントは (10.45) 式で与えられる。

$$\langle \varphi_c(\mathbf{k}_\alpha) | \mathbf{r} | \varphi_v(\mathbf{k}_\alpha) \rangle = \frac{1}{i\omega_{cv}m} \langle \varphi_c(\mathbf{k}_\alpha) | \mathbf{p} | \varphi_v(\mathbf{k}_\alpha) \rangle + \frac{1}{i\hbar\omega_{cv}} \sum_{n, l, I} \langle \varphi_c | n, I \rangle \mathbf{p}_{nl}^I \langle l, I | \varphi_v \rangle \quad (10.45)$$

右辺の第一項はローカル項である。右辺の第二項が ppc 項である。 $p_{nl}^I$  は次式で定義される量である。

$$p_{nl}^I = \langle \phi_n^I | \mathbf{p} | \phi_n^I \rangle - \langle \psi_l^I | \mathbf{p} | \psi_l^I \rangle \quad (10.46)$$

$\phi^I$  は全電子計算により得られる原子  $I$  の軌道、 $\psi^I$  は擬原子  $I$  の軌道、nl は軌道インデックスである。

#### 計算法

本プログラムは、擬ポテンシャル計算プログラム CIAO の出力する  $p_{nl}^I$  を読み込み (10.45) 式の ppc 項を計算する。 $\omega_{cv}, \langle n, I | \varphi \rangle$  は電子バンド計算により得られた値を用いる。

#### 電子系誘電率

電子系誘電率の計算式 (10.22) 式) は波数ベクトル  $\mathbf{k}_a$  に関する和を含む。本プログラムは  $\mathbf{k}_a$  に関する和を積分に置き換え、 $\epsilon_2$  を求める (10.47) 式)。

$$\epsilon_2 = \frac{e^2}{\pi^2} \sum_{c,v} \int |\langle \Psi(\mathbf{k}_a) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi(\mathbf{k}_a) \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_a) - E_v(\mathbf{k}_a) - \hbar\omega) d\mathbf{k}_a \quad (10.47)$$

積分は、Linear Tetrahedron 法を用いて行う。Linear Tetrahedron の詳細については [Lehmann72] を参照されたい。 $\epsilon_2$  をクラマース・クロニツヒ変換 (10.23) 式) することにより  $\epsilon_1$  を得る。クラマース・クロニツヒ変換は (10.23) 式を台形公式を用いて数値積分することにより求める。

#### 非線形光学感受率

材料の分極を  $P$ 、外部電場を  $F$  とした場合、一般に  $P$  は  $F$  の多項式であらわすことができる (10.48) 式)。通常の誘電応答は、 $F$  に関する 2 次以上の高次項を無視し、 $P$  は  $F$  の 1 次関数であると近似して記述できる。しかし、レーザ光のように電場強度が強い電磁波を材料に照射した場合、高次項の  $P$  に関する寄与が無視できなくなり、高次項に起因する誘電・光学現象を顕著となる。高次項に起因する誘電・光学現象が非線形光学効果 (nonlinear optical effect) である [Shen03]。

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} F_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} F_j F_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} F_j F_k F_l \quad (10.48)$$

ここで、 $i, j, k, l$  は XYZ 座標のインデックス、 $\chi^{(1)}$  は線形感受率テンソル、 $\chi^{(2)}$  及び  $\chi^{(3)}$  は、それぞれ 3 階及び 4 階の非線形光学テンソルである。 $\chi^{(2)}$  に起因する現象を 2 次非線形光学効果、 $\chi^{(3)}$  に起因する現象を 3 次非線形光学効果と呼ぶ。材料の  $\chi^{(2)}$  及び  $\chi^{(3)}$  は、誘電率同様、電子系及び格子系からの成分からなり、入射光の振動数が材料の格子振動数よりも低い場合には電子系と格子系が、光振動数が格子振動数よりも高い場合には電子系のみが実測値に寄与する。レーザ光の振動数は、格子振動数よりも高いため、非線形光学では電子系の  $\chi^{(2)}$  及び  $\chi^{(3)}$  が興味の対象である。

UVSOR は、第 2 高調波発生 (Second Harmonic Generation (SHG)) 及び第 3 高周波発生 (Third Harmonic Generation (THG)) の感受率を計算する。SHG は、材料に入射された光子が 2 個結合し、周波数が倍の光が発生する 2 次非線形光学効果である。その感受率  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  は複素数であり (10.49) 式)、電場を摂動ハミルトニアンとする 3 次の時間依存摂動法を用いて、固体の電子バンド構造より計算できる。

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \chi^{(2)'}(-2\omega; \omega, \omega) + i\chi^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (10.49)$$

摂動計算では、価電子の伝導バンドへの仮想励起と伝導帯ホールと価電子バンドへの仮想励起を考える。電子及び正孔の仮想励起を図 10.2 に模式的に示す。

$\chi^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  は電子励起による  $\chi_{\text{VE}}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  と正孔励起による  $\chi_{\text{VH}}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  の和で与えられ ( (10.50) 式)、 $\chi_{\text{VE}}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  と  $\chi_{\text{VH}}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  はそれぞれ (10.51) 及び (10.52) 式により計算される [Ghahmani91]。

$$\chi^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) = \chi_{\text{VE}}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) + \chi_{\text{VH}}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (10.50)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{VE}}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) = & -\frac{\pi}{2} \left| \frac{e\hbar}{m} \right| \sum_{i,j,l} \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left( \frac{\Im [\mathbf{p}_{jl}^{\text{cc}} \{ \mathbf{p}_{ij}^{\text{cv}} \mathbf{p}_{ij}^{\text{vc}} \}]}{E_{li}^3 (E_{li} + E_{ji})} \delta(E_{li} - \hbar\omega) \right. \\ & \left. - \frac{\Im [\mathbf{p}_{ij}^{\text{vc}} \{ \mathbf{p}_{jl}^{\text{cc}} \mathbf{p}_{li}^{\text{cv}} \}]}{E_{li}^3 (2E_{li} - E_{ji})} \delta(E_{li} - \hbar\omega) + \frac{16\Im [\mathbf{p}_{ij}^{\text{vc}} \{ \mathbf{p}_{jl}^{\text{cc}} \mathbf{p}_{li}^{\text{cv}} \}]}{E_{ji}^3 (2E_{li} - E_{ji})} \delta(E_{ji} - 2\hbar\omega) \right) \end{aligned} \quad (10.51)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{VH}}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) = & \frac{\pi}{2} \left| \frac{e\hbar}{m} \right| \sum_{i,j,l} \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left( \frac{\Im [\mathbf{p}_{li}^{\text{vv}} \{ \mathbf{p}_{ij}^{\text{vc}} \mathbf{p}_{jl}^{\text{cv}} \}]}{E_{jl}^3 (E_{jl} + E_{ji})} \delta(E_{jl} - \hbar\omega) \right. \\ & \left. - \frac{\Im [\mathbf{p}_{ij}^{\text{vc}} \{ \mathbf{p}_{jl}^{\text{cv}} \mathbf{p}_{li}^{\text{vv}} \}]}{E_{jl}^3 (2E_{jl} - E_{ji})} \delta(E_{jl} - \hbar\omega) + \frac{16\Im [\mathbf{p}_{ij}^{\text{vc}} \{ \mathbf{p}_{jl}^{\text{cv}} \mathbf{p}_{li}^{\text{vv}} \}]}{E_{ji}^3 (2E_{jl} - E_{ji})} \delta(E_{ji} - 2\hbar\omega) \right) \end{aligned} \quad (10.52)$$

$m$  は電子質量、 $e$  は素電価、 $c, v$  はそれぞれ伝導及び価電子バンドのインデックス、 $\mathbf{p}_{ij}$  は座標表示の遷移モーメントより計算される運動量表示遷移モーメントの行列成分 ( (10.53) ) 式、 $E_{ab}$  はバンド間遷移エネルギー  $E_{\mathbf{k}}^a - E_{\mathbf{k}}^b$  である。 $\Im$  は虚部をとることを意味する。積分は、すべての  $\mathbf{k}$  点について被積分関数の和をとることを意味する。誘電関数計算の場合と異なり、伝導バンド間および価電子バンド間の遷移が関与することに注意。

$$\mathbf{p}_{ij} = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^i | \mathbf{p} | \Psi_{\mathbf{k}}^j \rangle = \text{Im}(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v) \langle \Psi_{\mathbf{k}}^i | \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}}^j \rangle \quad (10.53)$$

$\{\mathbf{p}_{ab}\mathbf{p}_{bc}\}$  は (10.54) 式により計算されるテンソルである。 $\alpha$  及び  $\beta$  はカーテシアン座標  $(x, y, z)$  のインデックスである。

$$\{\mathbf{p}_{ab}\mathbf{p}_{bc}\} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_{ab,\alpha}\mathbf{p}_{bc,\beta} + \mathbf{p}_{ab,\beta}\mathbf{p}_{bc,\alpha}) \quad (10.54)$$

(10.50) - (10.52) 式により得られる  $\chi^{(2)''}$  をクラマース・クロニツヒ変換 ( (10.55) 式) し、実部  $\chi^{(2)'}$  を求める。

$$\chi^{(2)'}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Omega \chi^{(2)''}(-2\Omega; \Omega, \Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (10.55)$$

本プログラムでは、各  $\mathbf{k}$  点におけるバンド間の遷移モーメントを (54) 式により求め、上記の計算法で感受率  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  を求める。(10.51) 及び (10.52) の積分は、Gaussian/parabolic smearing 法及び linear

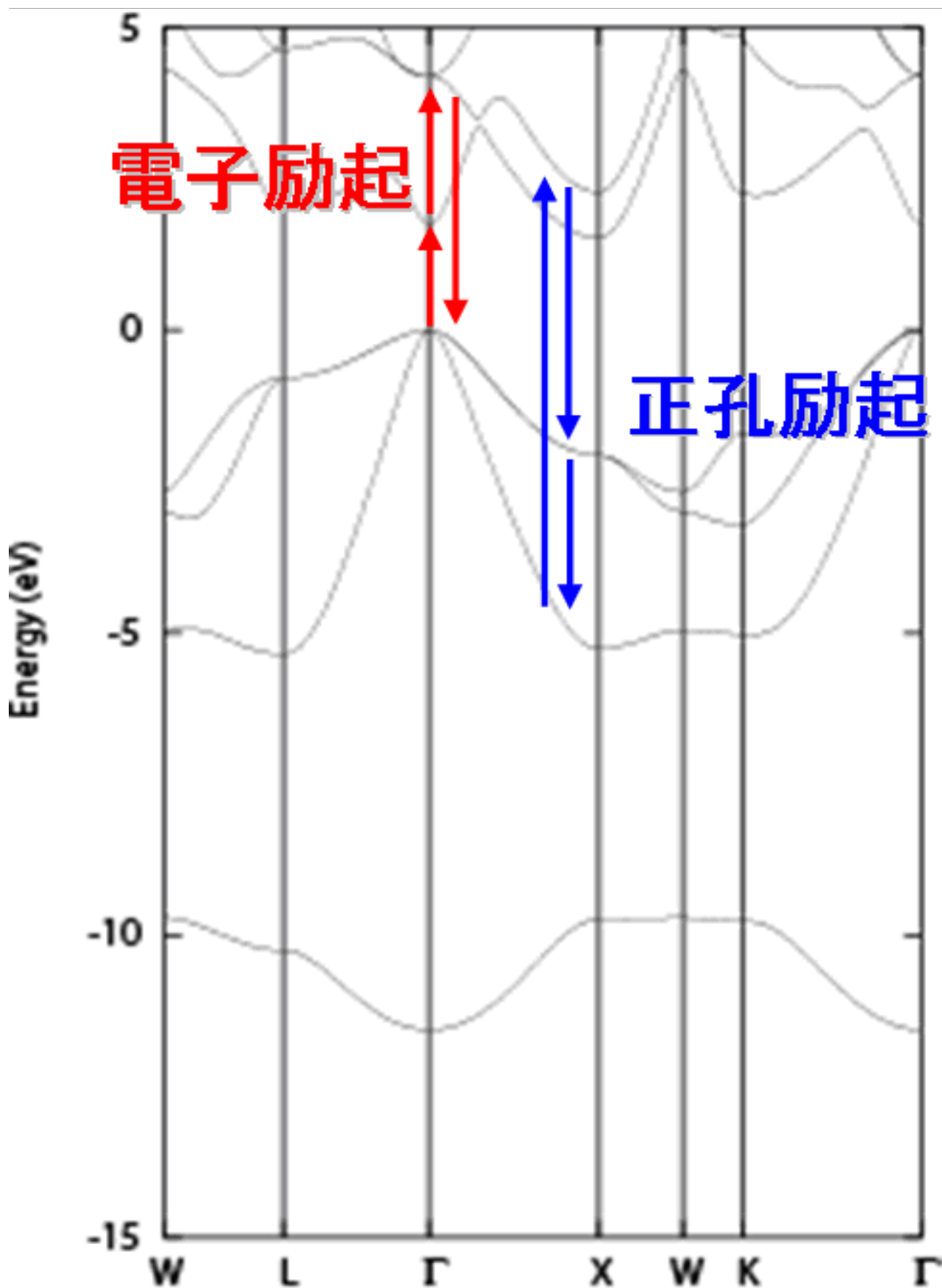


図 10.2: SHG 過程における電子と正孔の仮想励起

tetrahedron 法を用いて行う。Read and Needs 法あるいは Kageshima and Shiraishi 法を用いて遷移モーメントの補正を行った場合には、全電子計算と同じ結果が得られる。

(10.51) 及び (10.52) 式のデルタ関数の係数は分数であり、分母は 0 となりうる。デルタ関数の共鳴条件が成立し係数の分母が 0 となる場合、(10.51) 及び (10.52) 式の右辺は発散する。この発散は、2 重共鳴 (double resonance) として知られる。2 重共鳴は、励起状態のダンピングファクターが 0 であると近似したために起きる現象である。本プログラムでは、係数の分母が一定の値 (カットオフ値) よりも小さくなった場合、その項  $\chi^{(2)}$  のへの寄与を無視あるいはダンピングすることにより、2 重共鳴の問題を回避している。カットオフ値は、入力で与えるようになっている。

THG は、材料に入射された光子が 2 個結合し、周波数が 3 倍の光が発生する 3 次非線形光学効果である。THG 過程は、価電子帯の電子が伝導帯に散乱される過程 (電子過程)、伝導帯の正孔が価電子帯に散乱される過程 (正孔過程)、及び電子と正孔がそれぞれ同時に伝導帯及び価電子帯に散乱される過程 (3 順位過程) からなる [Moss90]。本プログラムは、光電場を摂動ハミルトニアンとする 4 次の時間依存摂動により感受率  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  を計算する。

$$\text{Im} [\chi_{ve}^{(3)}(\omega)] = -\frac{\pi}{3} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^4 \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \sum_{i,j,k,l} \text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{jk}^{cc}, \mathbf{p}_{kl}^{cc}, \mathbf{p}_{li}^{cv}) \right\} f(E_{ji}, E_{ki}, E_{ji}, \hbar\omega) \quad (10.56)$$

$$\begin{aligned} \text{Im} [\chi_{vh}^{(3)}(\omega)]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= -\frac{\pi}{3} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^4 \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \sum_{i,j,k,l} [\text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{li}^{vv}, \mathbf{p}_{kl}^{vv}, \mathbf{p}_{jk}^{cv}) \right\}_{\beta\gamma\delta} f(E_{ji}, E_{jl}, E_{jk}, \hbar\omega) \\ &\quad - \text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{jk}^{vv}, \mathbf{p}_{li}^{cc}, \mathbf{p}_{kl}^{cv}) \right\}_{\beta\gamma\delta} f(E_{ji}, E_{ki}, E_{kl}, \hbar\omega) \\ &\quad - \text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{li}^{vv}, \mathbf{p}_{jk}^{cc}, \mathbf{p}_{kl}^{cv}) \right\}_{\beta\gamma\delta} f(E_{ji}, E_{jl}, E_{kl}, \hbar\omega)] \end{aligned} \quad (10.57)$$

$$\begin{aligned} \text{Im} [\chi_{ts}^{(3)}(\omega)]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= -\frac{\pi}{3} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^4 \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \sum_{i,j,k,l} \text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{li}^{vv}, \mathbf{p}_{kl}^{vv}, \mathbf{p}_{jk}^{cv}) \right\}_{\beta\gamma\delta} f(E_{ji}, E_{jl}, E_{jk}, \hbar\omega) \\ &\quad \times \left[ \frac{3^6}{E_{ji}^4 (3kE_j - 2E_{ji}) (3E_{li} - E_{jl})} \delta(E_1 - 3\hbar\omega) + \frac{1}{E_{li}^4 (E_{jk} + 3E_{li})} + \frac{E_{ji} + E_{jk}}{(E_{ji} - 3E_{li}) (E_{lk} + E_{li})} \right] \\ &\quad \times \delta(E_{li} - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (10.58)$$

ここで、

$$\begin{aligned} f(E_1, E_2, E_3, \hbar\omega) &= \frac{3^6}{E_1^4 (3E_2 - 2E_1) (3E_3 - E_1)} \delta(E_1 - 3\hbar\omega) \\ &\quad + \frac{2^7 (2E_1 - E_2)}{E_2^4 (2E_3 - E_2) (2E_3 - 3E_2) (2E_1 + E_2)} \\ &\quad + \frac{1}{E_3^4 (E_2 - 2E_3)} \left( \frac{1}{E_1 - 3E_3} + \frac{2E_2}{(E_3 + E_1) (E_2 + 2E_3)} \right) \delta(E_3 - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (10.59)$$

である。 $\alpha, \beta, \gamma$ , 及び  $\delta$  は、カーテシアン座標  $(x, y, z)$  のインデックスを意味する。(...) は、遷移モーメント積のインデックス  $\beta, \gamma$ , 及び  $\delta$  を対称化することを意味する。(10.56), (10.57), (10.58) 式はそれぞれ、電子過程、正孔過程、及び 3 順位過程による  $\chi^{(3)}$  の虚部を与える。 $\chi^{(3)}$  の虚部は、 $\text{Im} [\chi_{ve}^{(3)}]$ ,  $\text{Im} [\chi_{vh}^{(3)}]$ , 及び  $\text{Im} [\chi_{ts}^{(3)}]$  の和で与えられる。 $\chi^{(3)}$  の虚部をクラマース・クロニッヒ変換することにより  $\chi^{(3)}$  の実部を得る ((10.60))

$$\operatorname{Re} \left[ \xi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \right] = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega}{\omega'^2 - \omega^2} \operatorname{Im} \left[ \xi^{(3)}(-3\omega'; \omega', \omega', \omega') \right] d\omega' \quad (10.60)$$

(10.56) - (10.58) 式のブリルアン・ゾーン積分は Gaussian/parabolic smearing 法により計算する。2 重共鳴条件の処理は、SHG 計算の場合同様、共鳴項を無視あるいはダンピングして行う。

有効質量

電子及び正孔の有効質量は、kp 摂動法を用いて次式により計算される [Rashkeev98]。

$$\hbar^2 \left( \frac{1}{m^*} \right)_{\alpha, \beta} = \frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}\lambda}}{\partial \mathbf{k}_\alpha \partial \mathbf{k}_\beta} = \left[ \delta + \frac{1}{m} \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{(\mathbf{p}_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}})_\alpha (\mathbf{p}_{\lambda'\lambda}^{\mathbf{k}})_\beta + (\mathbf{p}_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}})_\beta (\mathbf{p}_{\lambda'\lambda}^{\mathbf{k}})_\alpha}{E_{\mathbf{k}\lambda} - E_{\mathbf{k}\lambda'}} \right] \quad (10.61)$$

$\mathbf{k}$  及び  $\lambda$  は有効質量計算を行う  $\mathbf{k}$  点及びバンドのインデックス、 $\lambda'$  は他のバンドのインデックス、 $\alpha$  及び  $\beta$  は座標インデックス、 $\mathbf{p}_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}}$  はバンド  $\lambda\lambda'$  間の遷移モーメント、 $E_{\mathbf{k}\lambda}$  は計算を行う  $\mathbf{k}$  点でのバンド  $\lambda$  のエネルギーである。

バンドがエネルギー的に縮退している場合、波動関数がバンド間で混ざり合うため、(62) 式により縮退しているバンドの有効質量を計算すると、正しい値が得られない問題がある。この問題は、特に  $\Gamma$  点での正孔の有効質量を計算する場合に顕著となる。本プログラムでは  $\Gamma$  点での有効質量を、縮退が解けている  $\Gamma$  点より僅かシフトした点で計算するようにして、この問題を回避している。シフト量の程度は入力データで指定する。

## 10.2.2 格子系

概要

格子系誘電率計算プログラム Berry-Phonon は第一原理計算プログラム PHASE の拡張機能として実装されている。結晶の格子誘電率の計算には有効電荷と結晶の基準振動の振動数が必要である。Berry-Phonon では結晶の分極をベリー位相分極理論に基づき計算し、各原子のボルン有効電荷を求める。また、PHASE で計算されるヘルマン-フラインマン力を数値微分することにより力定数を計算し、これから動力学行列を構築して、その行列の固有値問題を解き、基準振動の振動数と固有ベクトルを求める。ボルン有効電荷と振動モードの固有ベクトルからモード有効電荷が求まる。基準振動の振動数とモード有効電荷から格子誘電率が計算される。この計算方法の詳細を以降の節で解説する。

格子誘電率

結晶の  $i$  番目の原子の変位ベクトルを  $\mathbf{u}_i$  とすれば、原子が平衡位置からずれた際に発生する分極の変化は

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{e}{V} \sum_i \mathbf{Z}_i^* \mathbf{u}_i \quad (10.62)$$

とあらわされる。ここで、 $e$  は電気素量であり、 $V$  は結晶の単位胞の体積である。 $\mathbf{Z}_i^*$  はボルン有効電荷テンソルとよばれ、結晶単位胞中の各原子に固有の物理量である。原子の変位  $\mathbf{u}_i$  を結晶の振動モードで分解することができる。

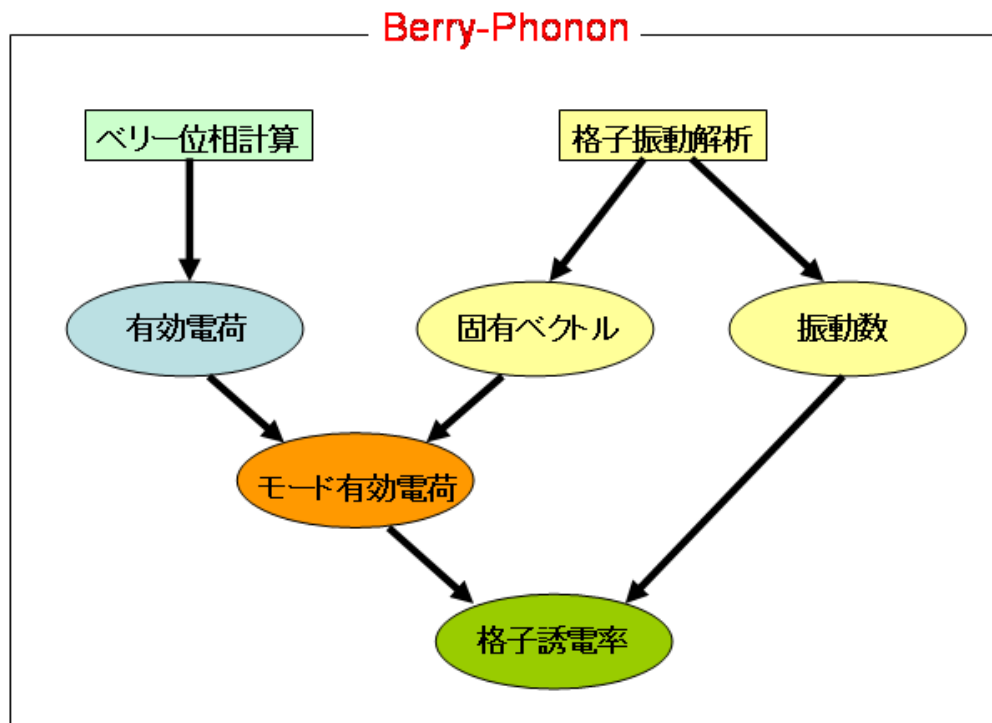


図 10.3: Berry-Phonon 構成図

$$\sqrt{m_i} \mathbf{u}_{i\alpha} = \sum_{\lambda} Q_{\lambda} \xi_{\lambda i \alpha} \quad (10.63)$$

ここで、 $\xi_{i\alpha}$  は基準振動の固有ベクトルであり、 $Q_{\lambda}$  は基準座標である。 $m_i$  は  $i$  番目の原子の質量である。分極の変化を基準座標で表現すれば

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{e}{V} \sum_{\lambda} \tilde{\mathbf{Z}}_{\lambda} Q_{\lambda} \quad (10.64)$$

となる。ここで、振動モードの有効電荷を

$$\tilde{Z}_{\lambda\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_{i\beta} Z_{i\alpha\beta}^* \xi_{\lambda i \beta} \quad (10.65)$$

と定義した。

振動数  $\omega$  の巨視的な電場を  $\mathbf{E}$  とすれば、モード有効電荷がゼロでない基準振動の基準座標  $Q_{\lambda}$  は電場に比例して振動する。

$$Q_{\lambda} = \frac{e \tilde{\mathbf{Z}}_{\lambda} \cdot \mathbf{E}}{\omega_{\lambda}^2 - \omega^2} \quad (10.66)$$

格子誘電関数  $\epsilon^{\text{lat}}(\omega)$  は  $4\pi \Delta \mathbf{P} = \epsilon^{\text{lat}}(\omega) \mathbf{E}$  で定義される。この定義と (10.64) 式と (10.66) 式から格子誘電関数は

$$\epsilon_{\alpha}^{\text{lat}}(\omega) = \frac{4\pi^2}{V} \sum_{\lambda} \frac{\tilde{Z}_{\lambda\alpha} \tilde{Z}_{\lambda\beta}}{\omega_{\lambda}^2 - \omega^2} \quad (10.67)$$

と表現できる。THz 領域の誘電関数  $\epsilon(\omega)$  は格子誘電関数  $\epsilon^{\text{lat}}(\omega)$  に電子誘電率  $\epsilon^{\infty}$  を加えたものである。

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} + \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\lambda} \frac{\tilde{Z}_{\lambda\alpha} \tilde{Z}_{\lambda\beta}}{\omega_{\lambda}^2 - \omega^2} \quad (10.68)$$

ベリー位相分極 [King-Smith93] [Resta94] [Resta92]

ポルン有効電荷を得るにはまず、結晶の分極を求める必要がある。結晶の分極はイオンからの寄与  $\mathbf{P}_{\text{ion}}$  と価電子からの寄与  $\mathbf{P}_{\text{el}}$  とからなる。

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{ion}} + \mathbf{P}_{\text{el}} \quad (10.69)$$

イオンからの寄与は

$$\mathbf{P}_{\text{ion}} = \frac{e}{\Omega} \sum_l Z_l \mathbf{R}_l \quad (10.70)$$



である。結晶の分極の変化は

$$\Delta \mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} - \mathbf{P}^{(0)} \quad (10.71)$$

$$P_{\alpha}^{(\lambda)} = \frac{ifq_e}{8\pi^3} \sum_{n=1}^M \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \langle u_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} | \partial / \partial k_{\alpha} | u_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} \rangle \quad (10.72)$$

とあらわせる。ここで、 $\mathbf{k}_{\perp}$  は  $\mathbf{G}_{\parallel}$  に垂直な面上のベクトルである。 $\mathbf{k}_{\perp}$  を通り、 $\mathbf{G}_{\parallel}$  に平行な長さ  $|\mathbf{G}_{\parallel}|$  線分を  $J$  分割する点列  $\mathbf{k}_j = \mathbf{k}_{\perp} + j\mathbf{G}_{\parallel}/J$  ( $j = 0, \dots, J-1$ ) を考える。このとき、変数  $\phi_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp})$  を以下のよう

$$\phi_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}) = \text{Im} \left\{ \ln \Pi_{j=0}^{J-1} S^{(\lambda)}(\mathbf{k}_j, \mathbf{k}_{j+1}) \right\} \quad (10.73)$$

$$S^{(\lambda)}(\mathbf{k}_j, \mathbf{k}_{j+1}) = \det \left( \langle u_{\mathbf{k}_j m}^{(\lambda)} | u_{\mathbf{k}_{j+1} n}^{(\lambda)} \rangle \right) \quad (10.74)$$

ここで、 $u_{\mathbf{k}_j n} = e^{-i\mathbf{G}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}_0 n}$  である。これは  $J \rightarrow \infty$  のとき  $\mathbf{k}_{\perp}$  を通る線分のベリー位相となる。

$$\phi^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}) = \lim_{J \rightarrow \infty} \phi_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}) = -i \sum_{n=1}^M \int_0^{|\mathbf{G}_{\parallel}|} d\mathbf{k}_{\parallel} \langle u_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_{\parallel}} | u_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} \rangle \quad (10.75)$$

各  $\mathbf{k}$  点で独立に波動関数を計算したときにはベリー位相以外の任意の位相ずれが許される。(10.75) 式ではなく (10.73) 式をもちいることにより、その位相ずれを打ち消すことができる。これより、分極の成分  $P_{\parallel}^{(\lambda)}$  は

$$P_{\parallel}^{(\lambda)} = -\frac{f q_e}{8\pi^3} \int_A d\mathbf{k}_{\perp} \phi^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}) \quad (10.76)$$

とあらわせる。 $\mathbf{b}_i$  方向に沿って求められたベリー位相を  $\phi_i^{(\lambda)}$  とすれば分極は

$$\mathbf{P}^{(\lambda)} = -\frac{f q_e}{\Omega} \sum_i \frac{a_i}{2\pi} \phi_i^{(\lambda)} \quad (10.77)$$

とあらわせる。

ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた場合は電荷欠損補正を行う必要がある。(10.74) 式に現れる積  $\langle u_{\mathbf{k}_j m}^{(\lambda)} | u_{\mathbf{k}_{j+1} n}^{(\lambda)} \rangle$  は  $\psi_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)}(\mathbf{r})$  を用いて、

$$M_{mn}(\mathbf{k}_j) = \langle \psi_{\mathbf{k}_j m}^{(\lambda)} | e^{-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \psi_{\mathbf{k}_j + \Delta \mathbf{k}, n}^{(\lambda)} \rangle \quad (10.78)$$

と表せる。ここで、 $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}_{\parallel}/J$  である。ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた場合には電荷欠損を補うために (10.78) 式の積の間に電荷密度演算子

$$K(\mathbf{r}) = |\mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r}| + \sum_l \sum_{ij} Q_{ij}^l(\mathbf{r}) |\beta_i^l \rangle \langle \beta_j^l| \quad (10.79)$$

を挿入しなければならない。ここで、 $l = \{R, \tau\}$  は原子位置を表すラベルである。

$$M_{mn}(\mathbf{k}_j) = \int d^3r \langle \psi_{\mathbf{k}_j m}^{(\lambda)} | K(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \psi_{\mathbf{k}_j + \Delta\mathbf{k}, n}^{(\lambda)} \rangle \quad (10.80)$$

(10.80) 式から求まる (10.79) 式に対する補正項を  $M_{mn}^{\text{US}}(\mathbf{k})$  とする。

$$\begin{aligned} M_{mn}^{\text{US}}(\mathbf{k}) &= \sum_l \sum_{ij} \int d^3r Q_{ij}^l(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \langle \psi_{\mathbf{k}m}^{(\lambda)} | \beta_i^l \rangle \langle \beta_j^l | \psi_{\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}, n}^{(\lambda)} \rangle \\ &= \sum_{\tau} \sum_{ij} \int d^3r q_{ij}^{\tau}(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} F_i^{\tau*}(m, \mathbf{k}) F_j^{\tau}(n, \mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (10.81)$$

最後の式は波動関数を平面波展開した場合 ( $\psi_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}n, \mathbf{G}}^{(\lambda)} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$ ) の表現であり、

$$Q_{ij}^l(\mathbf{r}) = q_{ij}^{\tau}(\mathbf{r} - \tau - R) \quad (10.82)$$

$$\beta_i^l(\mathbf{r}) = \beta_i^{\tau}(\mathbf{r} - \tau - R) \quad (10.83)$$

$$F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \int d^3r \beta_i^{\tau}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{G} \cdot \tau} c_{\mathbf{k}n, \mathbf{G}}^{(\lambda)} \quad (10.84)$$

$$\langle \beta_i^l | \psi_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} \rangle = e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \tau)} F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}) \quad (10.85)$$

といった関係式を用いて格子和が取り除かれている。 $\psi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}, n}^{(\lambda)} = \psi_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)}$  なので、 $\langle \beta_i^l | \psi_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} \rangle = \langle \beta_i^l | \psi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}, n}^{(\lambda)} \rangle$  が成り立つ。(10.85) 式を適用すれば、 $F_i^{\tau}(n, \mathbf{k} + \mathbf{G})$  と  $F_i^{\tau}(n, \mathbf{k})$  の間の関係が導ける。

$$F_i^{\tau}(n, \mathbf{k} + \mathbf{G}) = e^{-i\mathbf{G} \cdot \tau} F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}) \quad (10.86)$$

したがって、 $F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}_J)$  は  $F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}_0)$  に位相因子  $e^{-i\mathbf{G}_{\parallel} \cdot \tau}$  をかけたものに等しい。

$$F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}_J) = e^{-i\mathbf{G}_{\parallel} \cdot \tau} F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}_0) \quad (10.87)$$

#### ポルン有効電荷

結晶中のある原子のポルン有効電荷テンソル  $Z^*$  はその原子の変位  $\mathbf{u}$  によって生じた分極の変化  $\Delta\mathbf{P}$  とその変位との比例係数として定義される。

$$\Delta\mathbf{P} = -\frac{q_e}{\Omega} Z^* \mathbf{u} \quad (10.88)$$

(10.69), (10.70), (10.77) を用いると、ボルン有効電荷は

$$\begin{aligned} Z_{\alpha\beta}^* &= -\frac{\Omega}{q_e} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_\beta} \\ &= Z_{\text{ion}} \delta_{\alpha\beta} + \sum_i \frac{f}{2\pi} a_{i\alpha} \cdot \frac{\partial \phi_i(u_\beta \hat{\beta})}{\partial u_\beta} \end{aligned} \quad (10.89)$$

と表現できる。ここで、 $\mathbf{a}_i$  は基本並進ベクトルであり、 $\phi_i(\mathbf{u})$  は逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_i$  の方向に線積分を行った場合の原子変位  $\mathbf{u}$  によるベリー位相である。ベリー位相の原子変位による微分は  $\frac{\partial \phi_i(u_\beta \hat{\beta})}{\partial u_\beta}$  は差分近似で求める。原子変位  $\Delta u_\beta$  によるベリー位相の変化を  $\Delta \phi_i$  とするとき、

$$\frac{\partial \phi_i(u_\beta \hat{\beta})}{\partial u_\beta} = \frac{\Delta \phi_i}{\Delta u_\beta} \quad (10.90)$$

のように求める。

結晶中の原子は空間群の対称操作を行なうと等価な位置に移る。原子を動かさない対称操作の組から生成される点群がその原子の位置対称性をあらわす。有効電荷テンソルは位置対称性にしがいがゼロでない成分が決まる。位置対称性の対称操作を  $R_s$  とすれば、ボルン有効電荷  $\mathbf{Z}^*$  は

$$\mathbf{Z}^* = \frac{1}{N} \sum_s R_s \mathbf{Z}^* R_s^{-1} \quad (10.91)$$

を満たさなければならない。ここで、 $N$  は対称操作の数である。

等価原子のボルン有効電荷テンソルは等価原子に移す対称操作  $\{R|\mathbf{T}\}$  を作用させて求めることができる。

$$\mathbf{Z}_j^* = R \mathbf{Z}_i^* R^{-1} \quad (10.92)$$

$$\mathbf{r}_j = R \mathbf{r}_i + \mathbf{T} \quad (10.93)$$

ボルン有効電荷テンソルには零総和則があり、単位胞内の原子のボルン有効電荷  $\mathbf{Z}_i^*$  の和をとるとゼロにならなければならない。[Pick70]

$$\sum_i \mathbf{Z}_i^* = 0 \quad (10.94)$$

$\mathbf{k}$  点数や平面波数に関する収束が不十分であると、ボルン有効電荷の零総和則が満たされなくなる。ボルン有効電荷の平均値

$$\bar{\mathbf{Z}}^* = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} \mathbf{Z}_i^* \quad (10.95)$$

を求め、ポルン有効電荷  $Z_i^*$  からポルン有効電荷の平均値  $\bar{Z}^*$  を差し引くことで補正されたポルン有効電荷  $Z_i^{*,new}$  を求めることができる。

$$Z_i^{*,new} = Z_i^* - \bar{Z}^* \quad (10.96)$$

### 格子振動解析

格子振動解析の理論説明は 9.1 章 の振動解析の説明を参照されたい。

### 圧電応答

物質が歪むことにより、応力が発生する。歪みがわずかであれば、フックの法則が成り立ち、次式のように弾性定数  $c_{ijkl}$  を用いて応力  $\sigma_{ij}$  と歪み  $\epsilon_{kl}$  が結びつけられる。

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (10.97)$$

ここで、 $i, j, k, l$  はデカルト座標のインデックス  $x, y, z$  または  $1, 2, 3$  である。誘電率が  $\epsilon_{ij}$  の物質では電場  $E_j$  と分極  $P_i$  の間に次の関係が成り立つ。

$$P_i = \sum_j \frac{\epsilon_{ij} - \delta_{ij}}{4\pi} E_j \quad (10.98)$$

歪み  $\epsilon_{kl}$  と電場  $E_j$  が混在した場合は、式 (10.97) には電場による項が加わり、式 (10.98) には歪みによる項が加わる。圧電定数  $e_{i,kl}$  はひずみによる分極の変化率として定義される。

$$e_{i,kl} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_{kl}} \right) \quad (10.99)$$

これより、(10.98) 式は次のように修正される。

$$P_i = \sum_{kl} e_{i,kl} \epsilon_{kl} + \sum_j \frac{\epsilon_{ij} - \delta_{ij}}{4\pi} E_j \quad (10.100)$$

歪み  $\epsilon_{kl}$  と応力  $\sigma_{kl}$  のインデックス  $kl$  は短縮した表現 1,2,3,4,5,6 で記述されることがある。その対応を下記に示す。

|      |    |    |    |    |    |    |
|------|----|----|----|----|----|----|
| kl   | 11 | 22 | 33 | 23 | 31 | 12 |
| 短縮表現 | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  |

以降の説明でも、適宜この表現を用いる。

次に電場による応力変化の表式を熱力学的考察により導く。分極の微小変化  $dP_i$  によるエネルギー変化は  $\sum_i E_i dP_i$  である。歪みの微小変化  $d\epsilon_{kl}$  によるエネルギー変化は  $\sum_{kl} \sigma_{kl} d\epsilon_{kl}$  である。これらの和が自由エネルギー  $F(T, \epsilon, P)$  の変化である。

$$dF = \sum_i E_i dP_i + \sum_{kl} \sigma_{kl} d\epsilon_{kl} \quad (10.101)$$

これに分極と電場との相互作用エネルギー  $W = -\sum_i P_i E_i$  の変化  $dW$  を加えてルジャンドル変換を行い、外場を含む自由エネルギー  $F^*(T, \epsilon, E)$  の変化が求まる。

$$dF^* = dF + dW \quad (10.102)$$

$$= -\sum_i P_i dE_i + \sum_{kl} \sigma_{kl} d\epsilon_{kl} \quad (10.103)$$

これより、

$$\left( \frac{\partial F}{\partial E_i} \right) = -P_i \quad (10.104)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \epsilon_{kl}} \right) = \sigma_{kl} \quad (10.105)$$

であるから、次の関係が導かれる。

$$\left( \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial E_i} \right) = -\left( \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_{kl}} \right) = -e_{i,kl} \quad (10.106)$$

これより、(10.97) 式は次のように修正される。

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} \epsilon_{kl} - \sum_k e_{k,ij} E_k \quad (10.107)$$

(10.100) 式から電束密度は

$$D_i = 4\pi \sum_{kl} e_{i,kl} \epsilon_{kl} + \sum_j \epsilon_{ij} E_j \quad (10.108)$$

となる。この式と (10.107) 式をあわせて圧電基本式という。

圧電応答のベリー位相理論 [Vanderbilt00]

(10.100) 式によって定義される圧電定数はインプロパー圧電定数  $e_{i,kl}$  と呼ばれる。これとは違いプロパー圧電定数  $\tilde{e}_{i,kl}$  は、歪み速度  $\dot{\epsilon}_{kl} = \frac{d\epsilon_{kl}}{dt}$  による電流密度  $J_i$  の変化率として与えられる。

$$\tilde{e}_{i,kl} = \frac{\partial J_i}{\partial \dot{\epsilon}_{kl}} \quad (10.109)$$

インプロパー圧電定数  $e_{i,kl}$  とプロパー圧電定数  $\tilde{e}_{i,kl}$  の間には次の関係が成り立つ。

$$\tilde{e}_{i,kl} = e_{i,kl} + \delta_{kl}P_i - \delta_{ik}P_l \quad (10.110)$$

ベリー位相分極理論によれば、電子からの結晶分極への寄与を波動関数をもとに計算することが可能である。ここでは、次式で与えられるように、ベリー位相を定義する。

$$\phi_\alpha^{\text{el}} = \frac{8\pi^3}{V} \sum_n \int_{\text{BZ}} d^3k \langle u_{n\mathbf{k}} | -i\mathbf{b}_\alpha \cdot \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (10.111)$$

$\alpha$  は逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_\alpha$  のインデックス 1,2,3 を表す。 $u_{n\mathbf{k}}$  は波動関数の周期的部分であり、 $n$  はバンドインデックスであり、 $\mathbf{k}$  は波数ベクトルである。 $V$  は結晶の体積であり、積分記号の添え字 BZ はブリュアンゾーン内で積分することを表す。このとき、ベリー位相分極  $\mathbf{P}_{\text{el}}$  は次式の様にあたえられる。

$$\mathbf{P}_{\text{el}} = -\frac{1}{2\pi} \frac{e}{V} \sum_\alpha \phi_\alpha^{\text{el}} \mathbf{a}_\alpha \quad (10.112)$$

ここで、 $\mathbf{a}_\alpha$  は基本並進ベクトルである。結晶分極のイオンからの寄与は次式のように与えられる。

$$\mathbf{P}_{\text{ion}} = -\frac{e}{V} \sum_\alpha Z_l R_l \quad (10.113)$$

$Z_l$  はイオンの電荷であり、 $R_l$  はイオンの位置ベクトルである。ここで、位相  $\phi_\alpha^{\text{ion}} = -\sum_l \mathbf{b}_\alpha \cdot \mathbf{R}_l$  を定義する。これとベリー位相  $\phi_\alpha^{\text{el}}$  を加え合わせた位相を  $\phi_\alpha$  とする。これを用いて、結晶分極  $\mathbf{P}$  は次のように書き表せる。

$$\mathbf{P} = -\frac{1}{2\pi} \frac{e}{V} \sum_\alpha \phi_\alpha \mathbf{a}_\alpha \quad (10.114)$$

この結晶分極  $\mathbf{P}$  を歪みで微分したものはインプロパー圧電定数を与えることを示せる。ベリー位相分極は  $\frac{e}{V} \mathbf{a}_\alpha$  の整数倍の不定性を持ち、そのためインプロパー圧電定数は一意に定まらない。しかし、プロパー圧電定数は一意に定まることが示せる。プロパー圧電定数の表式 ((10.115) 式) は (10.114) 式を (10.110) 式に代入して求める。

$$\tilde{e}_{i,kl} = -\frac{1}{2\pi} \frac{e}{V} \sum_\alpha \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial \epsilon_{kl}} a_{\alpha,i} \quad (10.115)$$

#### 圧電定数の計算方法

結晶の内部座標  $u_j$  を固定して圧電定数を (10.115) 式に従い計算したとき、その圧電定数をクランプドイオン近似プロパー圧電定数と呼ぶ。このとき位相  $\phi_\alpha$  はベリー位相としてよい。クランプドイオン近似プロパー圧電定数は次式の様に表せる。

$$\tilde{e}_{i,kl}^{(0)} = \left. \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_{kl}} \right|_{u_j=u_j^{(0)}} \quad (10.116)$$

ここで、 $u_j^{(0)}$  は歪みの無いとき内部座標を表す。結晶が歪んだときに内部座標が変化する効果を取り込むには、内部歪みパラメータ  $\frac{\partial u_j}{\partial \epsilon_{kl}}$  とボルン有効電荷  $Z_l^* = \frac{V}{e} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{R}_l}$  に比例する量  $\frac{\partial P_i}{\partial u_j}$  を計算し、その積をクランプドイオン近似プロパー圧電定数に加えればよい。

$$\tilde{e}_{i,kl} = \tilde{e}_{i,kl}^{(0)} + \sum_j \frac{\partial P_i}{\partial u_j} \frac{\partial u_j}{\partial \epsilon_{kl}} \quad (10.117)$$

内部ひずみパラメータは力定数  $\Phi_{m\alpha,j} = \frac{\partial F_m}{\partial u_j}$  とひずみ-力結合定数  $C_{m\alpha,kl} = \frac{\partial F_m}{\partial \epsilon_{kl}}$  を用いて表せる。

$$\frac{\partial u_j}{\partial \epsilon_{kl}} = \sum_{m\alpha} \frac{\partial u_j}{\partial F_{m\alpha}} \frac{\partial F_{m\alpha}}{\partial \epsilon_{kl}} \quad (10.118)$$

力定数は振動数と固有ベクトルを用いて表現できるので、(10.117) 式の右辺第二項は次のように表すことができる。

$$\frac{e}{V} \sum_{\lambda} \frac{\tilde{Z}_i \tilde{C}_{\lambda,kl}}{\omega_{\lambda}^2} \quad (10.119)$$

ここで、振動モードのひずみ-力結合定数を

$$\tilde{C}_{\lambda,kl} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_{i\beta} C_{i\beta,kl} \xi_{i\beta} \quad (10.120)$$

と定義した。

## 10.3 UVSOR-Epsilon

### 10.3.1 ファイルの設定

Epsilon は、PHASE/EKCAL と同様に、ファイル設定を file\_names.data で行う。以下に Epsilon の file\_names.data の例を示す。

```
&fnames
F_INP      = './nfinput.data'
F_POT(1)   = '../PP/atom_14_Si_lda_nc_bhs.gncpp2'
F_ENERG    = './nfenerg.data'
F_ZAJ      = './zaj.data'
F_CHGT     = '../scf/nfchgt.data'
F_CNTN     = './continue.data'
F_EPSOUT   = './eps.data1'
/
```

file\_names.data の設定法は PHASE/EKCAL の場合と同じであるが、以下の点に注意する。

1. 入力ファイルを F\_INP に指定する。Epsilon の入力ファイルは EKCAL の入力ファイルに誘電率計算用の epsilon タグを追加したものである。
2. PHASE 計算により得られた電子密度ファイルを F\_CHGT に指定する。
3. 誘電関数の計算結果を出力するファイルを F\_EPSOUT に指定する。

10.3.2 入力データの設定

入力ファイル(F\_INP)ファイルの設定は、EKCAL の入力設定に Epsilon 用の設定を追加して行う。Epsilon の入力設定項目について説明する。

Control ブロック

control ブロックにおいて、condition = 2 あるいは condition=fixed\_charge とする。局所ポテンシャルが軌道ポテンシャルである TM 型擬ポテンシャルを用いる場合、use\_additional\_projector = on とする必要がある。Control ブロックの設定例を以下に示す。

```
Control{
  condition=fixed_charge
  cpumax = 1 day           ! {sec|min|hour|day}
  max_iteration = 60000
  use_additional_projector=on ! {on|off}
}
```

この例では use\_additional\_projector=on としている。ポテンシャルの種類が不明なときには use\_additional\_projector を on にする。

accuracy ブロック

accuracy ブロックで設定が必要な項目は、num\_bands (バンド数)、ksampling (k 点セットの指定) 及び ek\_convergence (バンド計算の収束条件) である。これらの項目の詳細は 2 章などに記述がある。

一般論としては、バンド数をできるだけ多く、k 点数をできるだけ多くすることが望ましいが、現実的には、1 電子あたりの振動子強度の総和が 0.7 を越えるように、バンド数及び k 点セットを設定すればよい。振動子強度の総和については、後述する。

ek\_convergence では、delta\_eigenvalue 及び succession の設定を行う。delta\_eigenvalue 及び succession の推奨値は以下の通り。

表 10.2: ek\_convergence 設定の推奨値

| 材料系    | delta_eigenvalue(Rydberg) | succession |
|--------|---------------------------|------------|
| 絶縁体    | 1.e-4                     | 3          |
| 半導体・金属 | 1.e-6                     | 3          |

epsilon ブロック

epsilon ブロックにおいて、誘電関数の計算方法を指定する。以下に epsilon タグの例及びその設定方法を示す。



```

epsilon {
  sw_epsilon = on ! {on|off}
  crystal_type = single ! {single|poly}
  fermi_energy{
    read_efermi = off ! {on|off}
    efermi = 0.000
  }
  photon{
    polar {ux=1.00, uy=0.00, uz=0.00}
    Poynting {px=0.00, py=0.00, pz=0.00}
    energy {low=0.000, high=2.000, step=0.002}
  }
  transition_moment{
    type = ks ! {l|rn|ks|mks}
    delq = 0.001
    symmetry = on ! {on|off}
    band_i=1
    band_f=5
  }
  mass {
    sw_mass = on ! {on|off}
    direction{nx = 0.0, ny = 0.0, nz = 0.0}
    point = band_edge ! {band_edge|input}
    shift = 1.0d-4
    ik = 1
    ib = 5
  }
  BZ_integration {
    method = t ! {parabolic(p)|gaussian(g)|tetrahedron(t)}
    spin = both ! {both|major|minor}
  }
  band_gap_correction{
    scissor_operator=0.00d0
  }
  drude_term{
    drude= off ! {on|off|drude_only}
    effective_mass = 1.0d0
    damping_factor =
    conductivity =
    plasma_frequency =
  }
  nonlinear_optics {
    process = off ! {off|shg|thg}
    excitation = all
    band = all
    term = all
    double_resonance{
      method = damping
      cut_off = 10.0d-3 hartree
    }
  }
  ipriepsilon=1
}

```

### sw\_epsilon

機能：誘電関数の計算スイッチである。

オプション = on : 計算を行う

= off : 計算を行わない

効果 off とした場合、EKCAL として機能する（バンド構造の計算のみ行う）。

### crystal\_type

機能：結晶タイプの指定

オプション = single : 単結晶  
= poly : 多結晶

poly を指定した場合、誘電率の異方性は平均化されているとみなし、単結晶の平均誘電率  $\epsilon = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})/3$  を計算する。

### fermi\_energy

機能：フェルミレベルを指定する

パラメータ read\_fermi  
オプション = on : フェルミレベルを指定する  
= off : フェルミレベルを指定しない（計算する）  
efermi = : フェルミレベルの値を指定する（read\_fermi = on 時）  
（Hartree 単位で指定）

e.g. efermi = 0.124 （0.124 Hartree）

効果：read\_fermi = on とすることにより、計算時間を短縮できる

注意：半導体および絶縁体の場合にのみ有効。

### photon

機能：電磁波状態（偏光状態およびエネルギーレンジ）の指定

polar : 直線偏光の分極ベクトルを指定する。

パラメータ ux = : 偏光ベクトルの x 成分（任意単位）  
uy = : 偏光ベクトルの y 成分（任意単位）  
uz = : 偏光ベクトルの z 成分（任意単位）

e.g. polar{ux = 1.0, uy = 0.0, uz = 0.0} は、x 軸方向に直線偏光した電磁波を指定する。

Poynting: 非偏光のポインティングベクトルを指定する。

パラメータ px = : ポインティングベクトルの x 成分（任意単位）  
py = : ポインティングベクトルの y 成分（任意単位）  
pz = : ポインティングベクトルの z 成分（任意単位）

e.g. Poynting {px = 1.0, py = 0.0, pz = 0.0} は、x 軸方向に進行する非偏光電磁波を指定する。

energy: 電磁波のエネルギーを指定する。

パラメータ high : エネルギー上限値 (Hartree 単位、デフォルト値 2.0)

step : エネルギーステップ (Hartree 単位、デフォルト値 0.002)

効果: 指定された電磁波に対する誘電関数および光学スペクトル (屈折率、吸収係数、反射率) が計算される。

注意: i) 分極ベクトルのいずれかの成分が零でない場合、直線偏光が指定される。

ii) ポインティングベクトルのいずれかの成分が零でない場合、非偏光が指定される

iii) 分極ベクトルとポインティングベクトルを同時に指定することはできない。

iv) 分極ベクトルおよびポインティングベクトルの全ての成分が零である場合、誘電テンソル成分 (xx, yy, zz, xy, xz, yz) が出力される。光学スペクトルは出力されない。

## transition\_moment

機能: 遷移モーメント計算オプションの指定

パラメータ type: 遷移モーメント補正方法の指定

オプション=1: local 型遷移モーメント (補正なし) (デフォルト)

= rn : Read and Needs 型遷移モーメント補正 [Starace72], [Read91]

(ノルム保存型擬ポテンシャル対応)

= ks : Kageshima-Shiraishi(KS) 型遷移モーメント補正 [Kageshima97]

(ノルム保存及びウルトラソフト擬ポテンシャル対応)

delq = : Read and Needs(RN) 型遷移モーメント補正のパラメータ [Read91]

(デフォルト値 0.001)

symmetry : 遷移モーメントの対称化オプションの指定

オプション = on : 対称化を行う

= off : 対称化を行わない

band\_i = : 価電子バンドの指定

band\_f = : 伝導バンドの指定

効果: a) 遷移モーメントの補正方法を適切に指定することにより、全電子計算と同じ誘電関数を得ることができる。

b) band\_i = a 及び band\_f = b とした場合、a → b のバンド遷移に起因する誘電

関数が計算され、誘電関数のバンド分割を行うことができる。

注意 i) KS 型遷移モーメント補正を行う場合、KS 補正因子を含む擬ポテンシャルファイル (gncpp2 形式) を用いる必要がある。補正因子を含むファイルは、CIAO のダイポールオプション (sw\_with\_dipole) を用いて作成できる。詳細は、CIAO のマニュアル参照のこと。

ii) 局所ポテンシャルが軌道ポテンシャルである TM 型擬ポテンシャルを用いて KS 型遷移モーメント補正を行う場合、additional\_projector を使用する必要がある。

- iii) RN 型補正は、ノルム保存型擬ポテンシャルに対してのみ有効である。補正項は Pickard and Payne の方法 [Pickard00] により計算している。delq 値は補正項計算に必要な差分パラメータである。
- iv) 結晶対称性を考慮した計算では、symmetry=on とすることがのぞましい。
- v) 誘電関数のバンド分割を行わない場合、band\_i 及び band\_f は省略する。

## mass

機能：電子あるいは正孔有効質量の計算

パラメータ sw\_mass：計算スイッチ

オプション = on：計算を行う

= off：計算を行わない

direction：有効質量の方位を指定する

パラメータ nx、ny、nz：方位（デフォルト値 0.0）

point：有効質量を計算するバンド、k 点の指定

オプション = band\_edge：価電子及び伝導電子端で計算を行う

= input：直接指定する

shift：正孔質量計算時の点シフト量（デフォルト値 0.0）

ik：k 点インデックス（direction=input 指定時）

ib：バンドインデックス（direction=input 指定時）

効果：電子あるいは正孔の有効質量が計算される。

注意：i) 電子と正孔は別々のジョブで計算する。

ii) 電子質量計算時には、direction{nx=0.0, ny=0.0, nz=0.0}とする。

iii) 正孔質量計算時には、direction で方位を指定する。

例) (100) 方向の正孔質量を計算する場合、direction{nx=1.0, ny=0.0, nz=0.0}とする。

iv) 正孔質量計算時には、shift=/0.0d0 とする。推奨値は 10.0d-3 ~ 10.0d-4。

v) point=input 指定時には、ik 及び ib の指定が必要。

vi) read\_fermi=off が自動設定される (4.2.6 参照)。

vii) shift /= 0.0d0 とした場合、誘電関数および非線形光学感受率に計算誤差が生じる。

## BZ\_integration

機能：遷移モーメント積をブリルアンゾーン内部で積分する方法を指定する。

パラメータ method：積分方法の指定

オプション = tetrahedron (省略形 t)：リニアテトラヘドロン法 [Lehmann72] を用いる

= parabolic (省略形 p)：parabolic smearing 法を用いる

(デフォルト)

= gaussian (省略形 g)：gaussian smearing 法を用いる。

width : gaussian/parabolic smearing 法における smearing 幅の指定  
( Hartree 単位 ; デフォルト値 = 0.01837451 Hartree (=0.50 eV) )

spin : 電子スピンの指定 ( magnetic\_state=ferro/af の場合のみ有効

オプション = both : major 及び minor スピン状態の電子遷移について

積分する ( デフォルト )

= major : major スピン状態の電子遷移について積分する

= minor : minor スピン状態の電子遷移について積分する

効果 : 積分方法を指定して誘電関数を計算できる。spin オプションを指定した場合、  
誘電関数のスピン分割が可能。

注意 : i) リニアテトラヘドロン法は k 点がメッシュ法により指定された場合にのみ有効。

ii) 金属の計算を行う場合、リニアテトラヘドロン法の使用が望ましい。

iii) width パラメータを指定しない場合、デフォルト値 (0.01837451Hartree) が適用  
される。

### band\_gap\_correction

機能 : scissors operator 法によりバンドギャップの補正を行う

パラメータ : scissors\_operator = : scissors operator の値を指定する ( Hartree 単位 )  
( デフォルト値 = 0.0 Hartree )

作用 : DFT 法の欠点であるバンドギャップの過小評価を補正できる。

注意 : 半導体あるいは絶縁体の場合にのみ有効

### drude\_term

機能 : ドルード項計算のパラメータを指定する

パラメータ : drude : ドルード項計算方法の指定

オプション = on : ドルード項+バンド間遷移に起因する誘電関数を計算する。

= off : バンド間遷移にのみ起因する誘電関数を計算する。  
( デフォルト )

= drude\_only : ドルード項にのみ起因する誘電関数を計算する。

effective \_\_ mass = : 有効質量の指定 ( 電子質量単位 )

damping\_factor = : ドルード damping factor の指定 ( Hartree 単位 )  
( デフォルト値 = 0.0036749 Hartree (=0.1eV) )

conductivity = : 電気伝導度の指定 ( m/ )

plasma\_frequency = : プラズマ振動数の指定 ( Hartree 単位 )

効果 : 金属のドルード項を考慮した誘電関数計算を行う

注意：i) 金属の場合にのみ有効である

ii) damping\_factor、conductivity、及び plasma\_frequency はいずれかひとつを指定できる。

iii) damping\_factor パラメータを指定しない場合、デフォルト値 (0.0036749 Hartree) が適用される。

## nonlinear\_optics

機能：非線形光学感受率の計算

パラメータ process：非線形光学過程の指定

オプション = off：感受率の計算を行わない (デフォルト)

= shg：第 2 高調波発生の感受率計算を行う

= thg：第 3 高調波発生の感受率計算を行う

excitation：仮想励起プロセスの指定

オプション = all：全ての励起プロセスの感受率を計算する (デフォルト)

= electron：電子励起プロセスの感受率を計算する

= hole：正孔励起プロセスの感受率を計算する

=three\_state：3 順位励起プロセスの感受率を計算する

band：バンド遷移の指定

オプション = all：全バンド遷移の感受率を計算する (デフォルト)

= inter：バンド間遷移の感受率を計算する

= intra：バンド内遷移の感受率を計算する

term：共鳴項の指定

オプション = all：全共鳴項を考慮 (デフォルト)

= omega：基本波に対する共鳴項を考慮する

= 2omega：第 2 高調波に対する共鳴項を考慮する

= 3omega：第 3 高調波に対する共鳴項を考慮する

double\_resonance：2 重共鳴の扱いに関する指定

パラメータ method：2 重共鳴項の取り扱い方法を指定する

オプション = omit：共鳴項を無視する (デフォルト)

= damping：共鳴項をダンピングする

cut\_off：2 重共鳴判定カットオフ (method = omit 指定時)

ダンピングファクター (method = damping 指定時)

デフォルト値：10.0d-3 hartree

効果：非線形光学感受率が計算される。

注意：i) ブリルアン・ゾーン積分法は、Bz\_integration (2.10 参照) で指定する。THG

計算では、linear tetrahedron 法は使用できない。

ii) read\_efermi = off が自動設定される (4.2.6 参照)

iii) 感受率の定量的な計算には、scissors operator の指定 (7.2.11) が必要

iv) 仮想励起及びバンド内遷移の意味は、文献 21 を参照

## ipriepsilon

機能：プリントオプションの指定

オプション = 0：簡略レベル  
 = 1：標準レベル（デフォルト）  
 = 2：詳細レベル  
 = 3：デバックレベル

効果：出力レベルを制御する。

注意：デバックレベルは出力データ量が非常に大きくなるので注意。

### 10.3.3 計算の実行

#### 電荷密度の計算

Epsilon 計算はEKCALと同様固定電荷の計算を行うので、電子密度ファイルが必要である。電子密度ファイルは、PHASEによる電子密度の計算を行うと出力されるので、まずはPHASEによる通常の計算を実行する。

Epsilon 計算を行うためには、電子密度ファイルを指定する必要がある。この指定は、file\_names.dataにおいてF\_CHGT識別子を利用して行う。たとえば、電子密度ファイルが一階層上のディレクトリーにおいて行われていた場合file\_names.dataは次のように記述すればよい。

```
&fnames
F_POT(1) = ...
F_CHGT = ' ../nfchgt.data '
/
```

#### 誘電関数の計算

以下のコマンドを実行することにより、Epsilon が実行される。

```
% mpirun -np 1 PATH_TO_PHASE0/bin/epsmain >& log &
```

並列計算を行う場合には、以下のコマンドを実行する。プロセッサの数をnprocで指定する。並列計算を行うにはあらかじめMPIをインストールしておく必要がある。

```
% mpirun -np nproc PATH_TO_PHASE0/bin/epsmain >& log &
```

#### 有効質量の計算

Epsilon 計算を行うディレクトリに電子密度ファイルをコピーし、同ディレクトリ中にあるfile\_names.dataにおいてF\_CNGTに指定する。入力ファイルnfinput.dataにおけるepsilonタグにおいて、有効質量計算に必要な入力を行う。

入力例 1：価電子帯端での電子有効質量テンソルの計算

```
mass{
  sw_mass = on      ! {on|off}
  direction {nx = 0.0, ny = 0.0, nz = 0.0}
  point = band_edge ! {band_edge|input}
  shift = 1.0d-4
}
```

入力例 2：伝導帯端での正孔有効質量 ([100] 方向) の計算

```
mass{
  sw_mass = on      ! {on|off}
  direction {nx = 1.0, ny = 0.0, nz = 0.0}
  point = band_edge ! {band_edge|input}
  shift = 1.0d-4
}
```

以下のコマンドを実行することにより、Epsilon が実行される。

```
% mpirun -np 1 PATH_TO_PHASE0/bin/epsmain >& log &
```

非線形光学感受率の計算

Epsilon 計算を行うディレクトリに電子密度ファイルをコピーし、同ディレクトリ中にある file\_names.data において F\_CNGT に指定する。入力ファイル nfinput.data における nonlinear\_optics において、必要な入力を行う。

以下のコマンドを実行することにより、Epsilon が実行される。

```
% mpirun -np 1 PATH_TO_PHASE0/bin/epsmain >& log &
```

### 10.3.4 計算結果の解析

計算結果の解析は、(1) 遷移モーメントの計算状況、(2) 電子状態、(3) 振動子強度の総和則を確認して行う。これらの項目の確認は、誘電関数の計算結果が妥当であるかどうか確認する上で重要である。

遷移モーメントの計算状況

標準出力が output000 である場合、以下のコマンドを実行することにより、遷移モーメントの計算状況を確認できる。全ての k 点において遷移モーメントが計算されているかどうか確認することが必要である。

```
% grep transition output000

!* transition moment correction = Kageshima and Shiraishi method (1)
!* transition moment square matrix is symmetrized (2)
! PP transition moment correction data : it = 1 number of data read from PP file = 18
!* ----- transition moment of 1 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 2 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 3 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 4 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 5 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 6 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 7 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 8 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 9 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

!* ----- transition moment of 10 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon ----- (3)
!* ----- transition moment of 11 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 12 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 13 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 14 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 15 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 16 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 17 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 18 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* ----- transition moment of 19 -th k-point is calculated by UVSOR-Epsilon -----
!* transition moment of all k-points is calculated (4)
!* ----- weighted transiti
on moment square of each k-point in irreducible Brillouin zone -----
integration of all possible band transitions (5)
!* tetrahe
dron integration of transition moment square over Brillouin zone (6)

```

各項目の意味は以下の通りである。

- (1) Kageshima-Shiraishi(KS) 型遷移モーメント補正を用いている
- (2) 遷移モーメントは結晶の対称性を反映している ( transition\_moment/symmetry = on である )
- (3) 各 k 点での電子遷移モーメント計算状況
- (4) 全ての k 点が収束している
- (5) 可能なすべての電子遷移を積分して誘電関数を計算する
- (6) 積分はリニアテトラヘドロン法を用いている

## 電子状態

各 k 点での遷移モーメントが計算された後、電子状態に関する状況が出力される

```

----- list of band type and occupation -----
ispin  band      type      occupation
  1      1        filled    1.000000
  1      2        filled    1.000000
  1      3        filled    1.000000
  1      4        filled    1.000000
  1      5        unfilled   0.000000
  1      6        unfilled   0.000000
  1      7        unfilled   0.000000
  1      8        unfilled   0.000000
  1      9        unfilled   0.000000
  1     10        unfilled   0.000000
  1     11        unfilled   0.000000
  1     12        unfilled   0.000000
  1     13        unfilled   0.000000
  1     14        unfilled   0.000000
  1     15        unfilled   0.000000
  1     16        unfilled   0.000000
  1     17        unfilled   0.000000
  1     18        unfilled   0.000000
----- list of band numbers for each spin -----
ispin = 1      filled    half-filled  unfilled  number of electrons
              4          0          14        4.000000 (7)

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
total number of electron in the system = 4.000000
The system is insulating or semiconducting (9)
```

(7) 各バンドのタイプ (filled : 被占バンド ; half-filled : 金属バンド ; unfilled : 空バンド) 及び電子占有数

(8) 各タイプのバンド数及び全電子数

(9) 対象系は、絶縁体あるいは半導体

### \*\* 振動子強度の総和則 \*\* [物理学辞典]

Thomas-Reiche-Kuhn 's sum rule は、任意の体系において、全ての可能な励起に付随する振動子強度を足し合わせると、その値は1電子あたり1となることを主張する。実際のバンド計算では、有限のバンド数を用いて計算を行っているため、この sum rule が厳密に満たされることはない。しかし、sum rule は計算がどの程度現実の状況を反映しているかを表す指標となる。Epsilon は振動子強度の総和を計算する機能を有し、その値を出力する。

標準出力ファイルが output000 である場合、以下のコマンドを実行すると、振動子強度の総和値が画面に出力される。

```
% grep oscillator output000

!* sum of weighted oscillator strength of k-points in irreducible Brillouin zone = 0.91165
!* oscillator strength per electron = 0.91165
```

これは Si ( num\_bands=18; k 点セット = メッシュ法 ( 4x4x4 ) ) の場合の計算値である。振動子強度の総和の値は約 0.9 であり、sum-rule が比較的良く満たされていることがわかる。num-bands の値を増やすことにより振動子強度の総和は 1 に近づくが、経験的には、総和が 0.7 を越えていれば誘電関数は、ほぼ収束している場合が多い。

### 誘電関数の計算結果

計算により得られた計算結果は、file\_names.data において EPS\_OUTPUT に指定したファイルに出力される。以下の結果は、バルク Si 誘電関数の計算例である。

| Dielectric Function |           |                |         | Optical Properties |                   |
|---------------------|-----------|----------------|---------|--------------------|-------------------|
| (1)                 | (2)       | (3)            | (4)     | (5)                | (6)               |
| (7)                 |           |                |         |                    |                   |
| Photon Energy(eV)   | Real Part | Imaginary Part | n       | k                  | abs(in 10**8 m-1) |
| R                   |           |                |         |                    |                   |
| 0.00000             | 13.90891  | 0.00000        | 3.72946 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33307             |           |                |         |                    |                   |
| 0.05442             | 13.91137  | 0.00000        | 3.72979 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33310             |           |                |         |                    |                   |
| 0.10885             | 13.91876  | 0.00000        | 3.73079 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33320             |           |                |         |                    |                   |
| 0.16327             | 13.93110  | 0.00000        | 3.73244 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33337             |           |                |         |                    |                   |
| 0.21769             | 13.94843  | 0.00000        | 3.73476 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33361             |           |                |         |                    |                   |
| 0.27211             | 13.97078  | 0.00000        | 3.73775 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33392             |           |                |         |                    |                   |
| (以下略)               |           |                |         |                    |                   |

各カラムの意味は以下の通り。

- (1) 電磁波のエネルギー (2) 誘電関数 (実部) (3) 誘電関数 (虚部)  
 (4) 屈折率 (実部) (5) 屈折率 (虚部) (6) 吸収係数 (7) 反射スペクトル

電磁波の分極ベクトル及びポインティングベクトルの成分を全て0として、誘電テンソルを出力した場合には、以下の出力が得られる。

| Dielectric Tensor Component (Imaginary part is in parenthesis) |            |            |            |            |            |         |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|---------|
| Photon Energy (eV)   | xx         | yy         | zz         | xy         | xz         | yz      |
| 0.00000  | 13.90838   | 13.90838   | 13.90838   | 0.00000    | 0.00000    | 0.00000 |
| → ( 0.00000)   | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | └       |
| 0.05442  | 13.91084   | 13.91084   | 13.91084   | 0.00000    | 0.00000    | 0.00000 |
| → ( 0.00000)   | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | └       |
| 0.10885  | 13.91824   | 13.91824   | 13.91824   | 0.00000    | 0.00000    | 0.00000 |
| → ( 0.00000)   | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | └       |
| 0.16327  | 13.93058   | 13.93058   | 13.93058   | 0.00000    | 0.00000    | 0.00000 |
| → ( 0.00000)   | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | └       |
| 0.21769  | 13.94790   | 13.94790   | 13.94790   | 0.00000    | 0.00000    | 0.00000 |
| → ( 0.00000)   | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | ( 0.00000) | └       |

それぞれのカラムは、テンソル成分の誘電関数の実部及び虚部をあらわす。虚部は括弧内に示されている。

有効質量の計算結果

有効質量の計算結果は、標準出力ファイルに出力される。電子と正孔の有効質量は別々に計算することに注意する。

以下は、バルク Si の伝導帯端での電子有効質量テンソルを計算した例の出力である。

```

----- effective mass calculation -----
!* effective mass at valence band top: ik =    1
!* degeneracy =    3
!* warning : effective mass should be wrong because of the degeneracy.
!* set direction indices and k-point shift parameter in tag_mass.
!* ib =    2
!* ispin =    1
aa =  -0.10765    bb =  -0.36038    cc =  -0.88554
      a          b          c
      0.70986    -0.07279    0.70057
      0.53349    -0.59385    -0.60227
      -0.45987    -0.80128    0.38272
!* ib =    3
!* ispin =    1
aa =  -0.09841    bb =  -0.47571    cc =  -1.07597      (1)
      a          b          c
      -0.55182    0.63785    0.53725

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

      0.52096      0.76670      -0.37519
     -0.65123      0.07285     -0.75538
!* ib =      4
!* ispin =    1
aa = -0.10696    bb = -0.29293    cc = -2.32353
      a          b          c
      0.23175      0.97159     -0.04797
     -0.71433      0.13650     -0.68637
     -0.66032      0.19333      0.72567
!* effective mass at conduction band bottom: ik =    4
!* degeneracy =    1
!* ib =      5
!* ispin =    1
aa =  0.93658    bb =  0.18362    cc =  0.18362
      a          b          c
      1.00000      0.00000      0.00000      (2)
      0.00000      1.00000     -0.00235
      0.00000      0.00235      1.00000

```

(1) 価電子帯端 ( $\Gamma$  点) での正孔有効質量テンソル。 $\Gamma$  点ではバンドが縮退しているため、計算値には問題がある ( の警告参照)

(2) 電子の有効質量テンソルの主値 (aa, bb, cc) とそれらの主軸 (a, b, c) の方位。主軸方位は xyz 座標表示

以下は、正孔有効質量 ((100) 方向) 計算を行った例の出力である。

```

----- effective mass calculation -----
!* effective mass at valence band top: ik =    1
!* degeneracy =    3
!* ib =      2
!* ispin =    1
mass along ( 1.00000  0.00000  0.00000) direction = -0.17130
!* ib =      3
!* ispin =    1
mass along ( 1.00000  0.00000  0.00000) direction = -0.27190      (3)
!* ib =      4
!* ispin =    1
mass along ( 1.00000  0.00000  0.00000) direction = -0.27190
!* effective mass at conduction band bottom: ik =    4
!* degeneracy =    1
!* ib =      5
!* ispin =    1
mass along ( 1.00000  0.00000  0.00000) direction =  0.93658      (4)

```

(3) (100) 方向の正孔有効質量

(4) (100) 方向の電子有効質量

### SHG 非線形光学感受率の計算結果

計算結果は、標準出力ファイル及び file\_names.data において、F\_NLO に指定したファイルに出力される。標準出力には、静的な非線形感受率テンソル  $\chi^{(2)}(0)$  が出力される。出力形式は以下の通り。以下は、Wurzite 型 AlN の計算結果例である。この例では、scissors operator を使用してバンドギャップが実測と同じになるように、ギャップを補正している。また、ブリルアンゾーン積分に parabolic smearing 法を用いている。このため、誘電関数の結果は、バンドギャップを補正しなかった場合あるいはブリルアンゾーン積分に linear tetrahedron 法を用いた場合の結果と異なる。

```

Static SHG Susceptibility Tensor (10-8 esu)
SHG prprocess = all type excitation (1)
SHG term = all terms (2)
xxx = 0.00000 xxy = 0.00000 xxz = -0.04514
xyy = 0.00000 xyz = 0.00000 xzz = 0.00000
yxx = 0.00000 yxy = 0.00000 yxz = 0.00000 (3)
yyy = 0.00000 yyz = -0.04514 yzz = 0.00000
zxx = 0.08732 zxy = 0.00000 zxz = 0.00000
zyy = 0.08732 zyz = 0.00000 zzz = -0.92412

```

- (1) 全ての SHG 過程（電子及び正孔励起）を考慮
- (2) 全ての共鳴条件（基本波及び倍波に対する共鳴）を考慮
- (3)  $\chi^{(2)}(0)$  テンソル（xxx 等は  $\chi_{xxx}^{(2)}$  を意味する）

F\_NLO に指定したファイルには、波長依存の  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  テンソル各成分の実部、虚部及び絶対値がカラム状に出力される。以下は以下は、Wurzite 型 AlN の計算結果例である。

```

SHG susceptibility Tensor (10d-8 esu)
xxx(1) (2) (3) (4) (5)
Photon Energy(eV) real part imaginary part abs
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.05442 0.00000 0.00000 0.00000
0.10885 0.00000 0.00000 0.00000
(中略)
zzz
Photon Energy(eV) real part imaginary part abs
0.00000 -0.92412 0.00000 0.92412
0.05442 -0.92432 0.00000 0.92432
0.10885 -0.92494 0.00000 0.92494
0.16327 -0.92597 0.00000 0.92597
0.21769 -0.92741 0.00000 0.92741
0.27211 -0.92926 0.00000 0.92926

```

- (1) テンソルのインデックス
- (2) 基本波のエネルギー
- (3)  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  の実部
- (4)  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  の虚部
- (5)  $\chi^{(2)}$  の絶対値

#### THG 非線形光学感受率の計算結果

計算結果は、SHG 計算の場合同様、file\_names.data において F\_NLO に指定したファイルに出力される。出力形式は以下の通り。以下は、バルク Si の THG 感受率を計算結果例である。scissor operator を用いてバンドギャップの補正を行い、ブリルアン・ゾーン積分に parabolic smearing 法を用いている

```

Static THG Susceptibility Tensor (10-12 esu)
THG prprocess = all type excitation (1)
excitation = inter + intraband (2)
THG term = all terms (3)
xxxx = 59.19956 xxxy = 0.00000 xxxz = 0.00000
xxyy = 24.15228 xxyz = 0.00000 xxzz = 24.15228
xyyy = 0.00000 xyxz = 0.00000 xyzz = 0.00000
xzzz = 0.00000 yxxx = 0.00000 yxxy = 24.15228

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

|                 |                 |                 |     |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----|
| yxxz = 0.00000  | yxyy = 0.00000  | yxyz = 0.00000  | (4) |
| yxzz = 0.00000  | yyyy = 59.19956 | yyyz = 0.00000  |     |
| yyzz = 24.15228 | yzzz = 0.00000  | zxxx = 0.00000  |     |
| zxxxy = 0.00000 | zxxz = 24.15228 | zxyy = 0.00000  |     |
| zxyz = 0.00000  | zxxx = 0.00000  | zyyy = 0.00000  |     |
| zyyz = 24.15228 | zyzz = 0.00000  | zzzz = 59.19956 |     |

- (1) すべての仮想励起過程（電子、正孔、3 順位）を考慮
- (2) すべてのバンド遷移（バンド間 + バンド内遷移）を考慮
- (3) すべての共鳴条件（基本波及び倍波に対する共鳴）を考慮
- (4)  $\chi^{(3)}(0)$  のテンソル（xxxx などは  $\chi_{xxxx}^{(3)}$  を意味する）

F\_NLO に指定したファイルには、波長依存の  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  テンソル各成分の実部、虚部及び絶対値がカラム状に出力される。以下は、Si の  $\chi^{(3)}$  計算結果である。

| THG susceptibility Tensor (10d-12 esu) |           |                |          |     |
|--|-----------|----------------|----------|-----|
| Xxxx(1)                                | (2)       | (3)            | (4)      | (5) |
| Photon Energy(eV)                      | real part | imaginary part | abs      |     |
| 0.00000                                | 59.19956  | 0.00000        | 59.19956 |     |
| 0.05442                                | 59.33822  | 0.00000        | 59.33822 |     |
| 0.10885                                | 59.75834  | 0.00000        | 59.75834 |     |
| 0.16327                                | 60.47272  | 0.00000        | 60.47272 |     |
| 0.21769                                | 61.50384  | 0.00000        | 61.50384 |     |

- (1) テンソルのインデックス (2) 基本波のエネルギー (3)  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  実部 (4)  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  虚部 (5)  $\chi^{(3)}$  の絶対値

### 10.3.5 計算例：Si2-電子誘電関数計算

#### 電子密度の計算

インストールが完了したら、テスト計算を兼ねて、シリコン結晶の誘電関数及び光学スペクトルを計算してみましょう。入力は samples/dielectric/electron/Si にあります。samples/dielectric/electron/Si の下位には、scf、eps 及び PP という名称のディレクトリがあります。scf は phase による電荷密度計算用のディレクトリ、eps は UVSOR-Epsilon による誘電率計算用のディレクトリ、PP は Si 原子の擬ポテンシャルファイルを格納するディレクトリです。

最初に、Si 結晶の電子密度を PHASE で計算します。scf に移動してください。scf には以下のファイルが含まれています。

file\_names.data

nfinput.data

file\_names.data は PHASE の入出力ファイルを指定するファイルです。この入力例では、電荷密度を ./nfchgt.data に出力する設定になっています。

```
&fnames
F_INP      = './nfinput.data'
F_POT(1)   = '../PP/atom_14_Si_lda_nc_bhs.gncpp2'
F_CHGT     = './nfchgt.data'      電荷密度ファイルの設定
/
```

nfinput.data は PHASE により Si 結晶の電荷密度を計算するためのファイルです。計算条件は以下のように設定されています。

交換相関ポテンシャル：LDAPW91

バンド数：8

k 点セット：メッシュ法 (4x4x4)

SCF 収束条件：scf\_convergence =  $10^{-12}$  Hartree; succession = 3

使用する擬ポテンシャルは、PP に格納されている atom\_14\_Si\_lda\_nc\_bhs.gncpp2 です。擬ポテンシャルの形式は以下の通りです。

交換相関ポテンシャル：LDAPW91

局所ポテンシャル：BHS 形式

以下のコマンドを入力して PHASE の計算を行います。

```
% mpirun -np 1 PATH_TO_PHASE0/bin/phase >& log
```

誘電関数の計算

電子密度の計算が終了したら、誘電関数の計算を行います。eps ディレクトリに移動してください。このディレクトリには以下のファイルが格納されています。

file\_names.data

nfinput.data

file\_names.data は UVSOR の入出力ファイル設定を行うファイル、nfinput.data は UVSOR の入力ファイルです。file\_names.data は以下のように設定されています。

```
&fnames
F_INP      = './nfinput.data'      (1) 入力データファイルの設定
F_POT(1)   = '../PP/atom_14_Si_lda_nc_bhs.gncpp2' (2) 擬ポテンシャルファイルの設定
F_CHGT     = './scf/nfchgt.data'   (3) 電子密度ファイルの設定
F_EPSOUT   = './eps.data'          (4) 誘電関数出力ファイルの設定
/
```

(1) 入力ファイルは PHASE/EKCAL と同じ形式です。入力ファイル例は次節で説明します。

(2) 擬ポテンシャルファイルは、電子密度計算の用いたものと同じです。

(3) scf ディレクトリで PHASE を実行して得られた電子密度ファイルを指定します。

(4) 誘電関数用の出力ファイルです。名称は任意です。

## 入力ファイルの設定

nfinput.data は、以下内容となっています。

```
Control{
  condition = 2 (1) !      {0|1|2|3}|{initial|continuation|fixed_charge|fixed_charge_
  continuation}
  cpumax = 1 day ! {sec|min|hour|day}
  max_iteration = 6000
  use_additional_projector = off
  nfstopcheck = 1
}
accuracy{
  cke_wavefunctions = 25.0      rydberg ! cke_wf
  cke_chargedensity = 100.0     rydberg ! cke_cd
  num_bands = 18 (2)
  ksampling{
    method = mesh ! {mesh|file|directin|gamma|monk}
    mesh{ nx= 4, ny = 4, nz = 4 }
  }
  smearing{
    method = tetrahedral ! {parabolic|tetrahedral}
    width = 0.001 hartree
  }
  xctype = ldapw91 ! ldapw91
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1.e-12 hartree
    succession = 3 !default value = 3
  }
  force_convergence{
    max_force = 0.1e-3
  }
  ek_convergence{
    num_extra_bands = 0
    num_max_iteration = 300
    sw_eval_eig_diff = on (3)
    delta_eigenvalue = 1.e-6 rydberg (4)
    succession = 3 (5)
  }
  initial_wavefunctions = matrix_diagon !{random_numbers|matrix_diagon}
  matrix_diagon{
    cke_wf = 20.00 rydberg ! cke_wf
  }
  initial_charge_density = file !{Gauss|Very_broad|pseudopotentialfile}
}
( 中略 )
epsilon {
  sw_epsilon = on a
  crystal_type = single ! {single|poly} b
  fermi_energy{
    read_efermi = off c
    efermi = 0.0000
  }
  photon{
    polar {ux=1.00, uy=0.00, uz=0.00} d
    Poynting {px=0.00, py=0.00, pz=0.00}
    energy {low=0.000, high=2.000, step=0.002} e
  }
  transition_moment{
    type = ks ! {l|rn|ks} f
    delq = 0.001
    symmetry = on g
  }
}
```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

    }
    BZ_integration {
        method = t !{parabolic(p)|gaussian(g)|tetrahedron(t)} h
    }
    band_gap_correction{
        scissor_operator=0.0d0 i
    }
    drude_term {
        drude = off j
    }
    ipriepsilon = 1 k
}
(以下略)

```

(1) control タグにおいて condition=2 とします。

(2) num\_bands を設定します。num\_bands は通常の SCF 計算の場合よりも大きな値として、1 電子あたりの振動子強度が 0.7 以上になるようにします。詳細は次節で説明します。

(3) sw\_eval\_eig\_diff=on とします。

(4) delta\_eigenvalue 値を設定します。delta\_eigenvalue の推奨値は、半導体・金属の場合は  $10^{-6}$  Rydberg 程度、絶縁体の場合  $10^{-4}$  Rydberg 程度です。

(5) succession=3 とします。

(6) epsilon タグを設定。epsilon タグで誘電関数の計算方法を指定します。この入力例における epsilon タグの a, b, c, d, e, f, g, h, i, k の意味は以下の通りです。

a 誘電関数の計算を行う

sw\_epsilon=off とすると誘電関数の計算を行わないので注意してください。

b 単結晶として計算する

c フェルミレベルを計算する。

d 入射電磁波は直線偏光しており、偏光ベクトルは (1.0, 0.0, 0.0)(x 軸) の方向を向いている。

e 入射電磁波のエネルギーレンジは 0 ~ 2.0 Hartree であり、エネルギーステップは 0.002 Hartree である。

f 遷移モーメント補正を行い、全電子計算と同じ結果が得られようにする。補正法は Kageshima-Shiraishi(KS) 法を用いる。

g リニアテトラヘドロン法を用いて誘電率の虚部を求める

h scissors operator 値を 0 とする (バンドギャップの補正を行わない)。

i 標準出力とする。

(注意)Read and Needs(RN) 法は、ノルム保存型擬ポテンシャルの場合にのみ有効です。KS 法はノルム保存及びウルトラソフト擬ポテンシャルに有効ですが、CIAO により作成された KS 補正因子 (Dipole 補正因子) を含む擬ポテンシャルファイルを使用することが必要です。詳細は、UVSOR-Epsilon 及び CIAO のマニュアルを参照ください。なお、この計算に用いる擬ポテンシャルは補正因子を含んでいます。

#### 誘電関数の計算 1

eps ディレクトリで以下のコマンドを実行してみてください。UVSOR-Epsilon が実行されます。

```
% mpirun -np 1 PATH_TO_PHASE0/bin/epsmain >& log &
```

計算が終わったら、電子状態の収束を確認します。収束の確認は、以下のコマンドで行うことができます。

```
% grep converged output000
```

このコマンドを実行して、!\* all k-points are converged と画面に表示されれば、電子状態は収束しています。eps.data を見てみましょう。以下のような出力が得られているはずです。

| Dielectric Function |           |                |         | Optical Properties |                   |
|---------------------|-----------|----------------|---------|--------------------|-------------------|
| (1)                 | (2)       | (3)            | (4)     | (5)                | (6)               |
| (7)                 |           |                |         |                    |                   |
| Photon Energy(eV)   | Real Part | Imaginary Part | n       | k                  | abs(in 10**8 m-1) |
| R                   |           |                |         |                    |                   |
| 0.00000             | 13.90891  | 0.00000        | 3.72946 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33307             |           |                |         |                    |                   |
| 0.05442             | 13.91137  | 0.00000        | 3.72979 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33310             |           |                |         |                    |                   |
| 0.10885             | 13.91876  | 0.00000        | 3.73079 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33320             |           |                |         |                    |                   |
| 0.16327             | 13.93110  | 0.00000        | 3.73244 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33337             |           |                |         |                    |                   |
| 0.21769             | 13.94843  | 0.00000        | 3.73476 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33361             |           |                |         |                    |                   |
| 0.27211             | 13.97078  | 0.00000        | 3.73775 | 0.00000            | 0.00000           |
| 0.33392             |           |                |         |                    |                   |
| (以下略)               |           |                |         |                    |                   |

各カラムの意味は以下の通りです。

- (1) 電磁波のエネルギー (2) 誘電関数 (実部) (3) 誘電関数 (虚部)  
 (4) 屈折率 (実部) (5) 屈折率 (虚部) (6) 吸収係数 (7) 反射率

電磁波のエネルギー = 0 における誘電率が静的誘電率です。計算により得られた静的誘電率は 13.90 で、実測 (11.7) よりも大きな値となります。これは、LDA 法が Si のバンドギャップを過少評価すること起因しています。

#### バンド数の設定法

計算の信頼性は、計算に用いるバンド数に大きく依存します。信頼性を確認するには、1 電子あたりの振動子強度の総和をしらべます。振動子強度の総和は、以下のコマンドを使用します。

```
% grep oscillator output000
```

このコマンドを実行すると

```
!* oscillator strength per electron = 0.91165
```

という表示が画面に現われます。

この表示は、この計算における 1 電子あたりの振動子強度の総和が約 0.91 であることを示しています。振動子強度の総和則 (トーマス・ライヒ・クーンの総和則) は、1 電子あたりの振動子強度の総和が 1 になる

ことを主張します。バンド数 (num\_bands パラメータ) を増やすにつれ、oscillator strength per electron の値は 1 に近づいていきますが、実際の計算では、この値が 0.7 を越えるように num\_bands を設定すれば、誘電関数はほぼ収束していることが経験的にわかっています。この例では、1 電子あたりの振動子強度の総和が 0.7 以上となっており、バンド数は十分であることがわかります。

## 誘電関数の計算 2

次に、Read and Needs(RN) 方式で、遷移モーメント補正を行い、Si の誘電率を計算してみましょう。epsilon タグの f の部分を type = rn として、同様に計算を行ってみます。計算を行うと eps.data が書き込まれるので、コピーをとっておきます。

```
% cp eps.data eps.data-ks
```

同様に計算を行うと、以下のような結果が eps.data に出力されます。

| Dielectric Function |           |                |         | Optical Properties |                 |  |
|---------------------|-----------|----------------|---------|--------------------|-----------------|--|
| Photon Energy(eV)   | Real Part | Imaginary Part | n       | k                  | abs(in 10**8 m- |  |
| →1) R               |           |                |         |                    |                 |  |
| 0.000000            | 13.97263  | 0.000000       | 3.73800 | 0.000000           | 0.000000        |  |
| 0.33395             |           |                |         |                    |                 |  |
| 0.05442             | 13.97510  | 0.000000       | 3.73833 | 0.000000           | 0.000000        |  |
| 0.33398             |           |                |         |                    |                 |  |
| 0.10885             | 13.98253  | 0.000000       | 3.73932 | 0.000000           | 0.000000        |  |
| 0.33408             |           |                |         |                    |                 |  |
| 0.16327             | 13.99492  | 0.000000       | 3.74098 | 0.000000           | 0.000000        |  |
| 0.33425             |           |                |         |                    |                 |  |
| 0.21769             | 14.01231  | 0.000000       | 3.74330 | 0.000000           | 0.000000        |  |
| 0.33449             |           |                |         |                    |                 |  |
| 0.27211             | 14.03476  | 0.000000       | 3.74630 | 0.000000           | 0.000000        |  |
| 0.33480             |           |                |         |                    |                 |  |
| (以下略)               |           |                |         |                    |                 |  |

静的誘電率は 13.97 で、KS 法による計算値に極めて近い値となっています。先に得られた KS 補正による誘電関数と、ここで得られた誘電関数を比較してプロットすると、以下のようになります。なお [図 10.4](#) は、比較のため、光学測定により実測された誘電関数も示してあります。

## 10.4 UVSOR-Berry-Phonon

### 10.4.1 入出力の説明

#### 入力出力ファイル

PHASE と同様に入力および出力ファイルは file\_names.data に記述して指定する。たとえば、以下のように記述する。

```
&fnames
F_INP      = './nfinput.data'
F_POT(1)   = './potential.1'
F_POT(2)   = './potential.2'
F_CHGT     = './nfchgt.data'
F_BERRY    = './berry.data'
F_EFFCHG   = './effchg.data'
F_FORCE    = './force.data'
```

(次のページに続く)

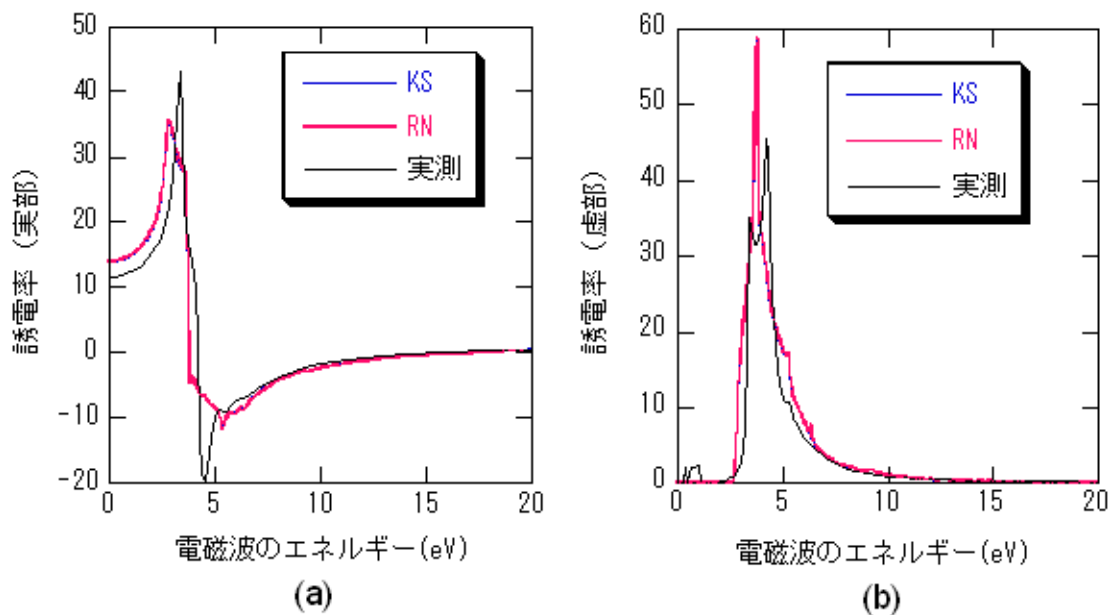


図 10.4: Si 結晶の誘電関数：(a) 実部; (b) 虚部。KS 補正及び RN 補正をして計算した誘電関数を示す。実測の誘電関数 (CRC Handbook of Chemistry 79-th Ed,CRC Press, New York 1998) を比較のため示す。

(前のページからの続き)

```
F_MODE    = './mode.data'
F_EPSILON= './epsilon.data'
/
```

F\_INP は PHASE の入力ファイルであり、ベリー位相計算や振動解析計算の入力もこのファイルに記述する。標準の PHASE には無いファイルについてのみ説明をする。F\_BERRY はベリー位相計算の出力である。F\_EFFCHG は通常は使用されないが、有効電荷を入力するファイルである。F\_FORCE は振動解析に必要とされるファイルが出力されるファイルである。F\_MODE は振動解析の結果およびモード有効電荷と誘電率が出力されるファイルである。F\_EPSILON は誘電関数が出力されるファイルである。

各入力および出力ファイルの説明を 表 10.3 にまとめた。

表 10.3: ファイルポインタの説明

| ファイルポインタ名 | 既定値         | 説明                                       |
|-----------|-------------|--|
| F_INP     | nfinp.data  | 入力ファイル。<br>結晶構造、計算精度、計算の制御などの情報が記述されている。 |
| F_BERRY   | berry.data  | ベリー位相の計算値が出力されるファイル。                     |
| F_EFFCHG  | effchg.data | 有効電荷を記述するファイル。                           |
| F_FORCE   | force.data  | 振動解析に必要とされる力のデータが記述されるファイル。              |

次のページに続く

表 10.3 – 前のページからの続き

| ファイルポインタ名 | 既定値          | 説明  |
|-----------|--------------|---|
| F_MODE    | mode.data    | 振動解析の結果およびモード有効電荷と誘電率が出力されるファイル。            |
| F_EPSILON | epsilon.data | 誘電関数が出力されるファイル。                             |
| F_STRFRC  | strfrc.data  | 入力ファイル。内部座標を固定して結晶を歪ませた時に原子に作用する力を記述するファイル。 |

### 入力ファイル"F\_INP"

"F\_INP"で指定されるファイルには、結晶構造、計算精度、計算の制御などを記述する。格子誘電率計算は、Berry\_phase ブロックと Phonon ブロックで主に制御される。Berry\_phase ブロックは固有状態を計算するプログラム EKCAL でのみ有効で、ベリー位相計算の制御を行う。Phonon ブロックは PHASE でのみ有効で、格子振動解析の制御を行う。

Berry\_phase ブロックの形式は次のようになっている。

```
Berry_phase{
  sw_berry_phase = <ON_OFF>
  g_index = <G_INDEX>
  mesh{ n1 = <MESH_N1>, n2 = <MESH_N2>, J = <MESH_J> }
}
```

### BerryPhase 計算に関する変数の説明

| 変数名またはタグ名      | 既定値 | 説明  |
|----------------|-----|---|
| sw_berry_phase | OFF | ベリー位相計算を行うかどうかのスイッチ。  |
| g_index        | 1   | 逆格子ベクトル $g_i$ ( $i = 1, 2, 3$ ) の指数 $i$ 。                       |
| mesh           |     | $\mathbf{k}$ 空間のメッシュを指定するブロックタグ。                                |
| n1,n2          | 4   | 選択した逆格子ベクトル $g_i$ に垂直な面内の Monkhorst-Pack メッシュの指数 $n1 \times n2$ |
| J              | 20  | 選択した逆格子ベクトル $g_i$ の分割数 $J$ 。                                    |

ベリー位相計算を行うために原子を変位させる必要があり、そのための機能が Berry-Phonon には備わっている。それは、次のように displacement ブロックを原子座標を指定する atom\_list 内に記述することでできる。

```
atom_list{
  coordinate_system = cartesian
  atoms{
    #tag   rx           ry           rz           element
           0.000        0.000        0.000         Al
           2.6561175    2.6561175    2.6561175    As
  }
  displacement{
    sw_displace_atom = <ON_OFF>
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
displaced_atom = <ATOM_ID>
ux = <Ux>
uy = <Uy>
uz = <Uz>
}
}
```

原子を変位させる変数の説明

| 変数名またはタグ名        | 既定値 | 説明                                   |
|------------------|-----|--------------------------------------|
| sw_displace_atom | OFF | 原子を変位されるかどうかのスイッチ。                   |
| displaced_atom   | 0   | 変位させる原子の番号。                          |
| ux               | 0.0 | x 方向の原子変位量または、格子ベクトル a に沿った内部座標の変化量。 |
| uy               | 0.0 | y 方向の原子変位量または、格子ベクトル b に沿った内部座標の変化量。 |
| uz               | 0.0 | z 方向の原子変位量または、格子ベクトル c に沿った内部座標の変化量。 |

本プログラムには有効電荷を計算するための機能が備わっている。それを行うには Postprocessing ブロック内に Polarization ブロックを加えて制御する。入力形式は次のようになっている。

```
Postprocessing{
  Polarization{
    sw_bp_property = <ON_OFF>
    property = effective_charge
  }
}
```

分極に関する物理量計算に関する変数の説明

| 変数名またはタグ名      | 既定値 | 説明   |
|----------------|-----|--|
| Polarization   |     | 結晶の分極に関する物性値の計算を制御するブロック。  |
| sw_bp_property | OFF | Berry 位相分極に関係した物性値を計算するためのスイッチ   |
| property       | 0   | polarization を指定すると berry.data を読み込み Berry 位相分極を計算する。<br>effective_charge を指定すると berry.data を読み込みボルン有効電荷を計算する。 |

Phonon ブロックの形式は次のようになっている。

```
Phonon{
  sw_phonon = <ON_OFF>
  sw_calc_force = <ON_OFF>
  displacement = <U>
  sw_vibrational_modes = <ON_OFF>
  point_group = <Point_Group>
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

sw_lo_to_splitting = <ON_OFF>
electronic_dielectric_constant{
  exx = 0.0, eyy = 0.0, ezz = 0.0,
  exy = 0.0, eyz = 0.0, ezx = 0.0
}
k_vector{ kx = 0.0, ky = 0.0, kz = 0.0 }
sw_lattice_dielectric_tensor = <ON_OFF>
sw_dielectric_function = <ON_OFF>
energy_range{
  min_energy = 0.0
  max_energy = 0.01
  division_number = 100
}
}

```

各変数またはタグの説明を表 6 と 7 にあげる。

#### 振動解析に関する変数の説明

| 変数名またはタグ名                      | 既定値 | 説明  |
|--------------------------------|-----|---|
| sw_phonon                      | OFF | 格子振動解析設定ブロックを有効にするかどうかのスイッチ。  |
| sw_calc_force                  | OFF | 振動解析のための力計算を行うかどうかのスイッチ。<br>ON のときには、格子振動解析のための力計算を行う。(計算した力は forc e.data に出力される。) OFF のときには、sw_vibrational_m odes=ON ならファイル"F_FORCE "から力のデータを読み込む。 |
| displacement                   | 0.1 | 原子変位パラメーター。   |
| sw_vibrational_modes           | OFF | 格子振動解析を行うかどうかのスイッチ。ON のときには、格子振動解析が行われ、mod es.data に結果が出力される。OFF のときには、格子振動解析は行われない。  |
| point_group                    | C1  | シェンフリース記号での点群の名称。   |
| sw_lo_to_splitting             | OFF | LO-TO 分裂を考慮するかどうかのスイッチ。   |
| electronic_dielectric_constant |     | 電子誘電率を指定するブロックのタグ名。   |
| exx                            | 0.0 | 電子誘電率の xx 成分。   |
| eyy                            | 0.0 | 電子誘電率の yy 成分。   |
| ezz                            | 0.0 | 電子誘電率の zz 成分。   |
| exy                            | 0.0 | 電子誘電率の xy 成分。   |

次のページに続く

表 10.5 – 前のページからの続き

| 変数名またはタグ名                    | 既定値  | 説明                                  |
|------------------------------|------|-------------------------------------|
| eyz                          | 0.0  | 電子誘電率の yz 成分。                       |
| ezx                          | 0.0  | 電子誘電率の zx 成分。                       |
| k_vector                     |      | 格子振動の波数ベクトルの方向を指定するブロックのタグ。         |
| kx                           | 0.0  | 格子振動の波数ベクトルの x 成分。                  |
| ky                           | 0.0  | 格子振動の波数ベクトルの y 成分。                  |
| kz                           | 1.0  | 格子振動の波数ベクトルの z 成分。                  |
| sw_lattice_dielectric_tensor | OFF  | 格子誘電率を計算するかどうかのスイッチ。                |
| sw_dielectric_function       | OFF  | 誘電関数をファイル"F_EPSILON"に出力するかどうかのスイッチ。 |
| energy_range                 |      | 誘電関数のエネルギー範囲を指定するブロックのタグ。           |
| min_energy                   | 0.0  | エネルギー範囲の最小値。                        |
| max_energy                   | 0.01 | エネルギー範囲の最大値。                        |
| division_number              | 100  | エネルギー範囲の分割数。                        |

変数 point\_group で指定可能なシェンフリース記号を以下にあげる。

Oh, O, Td, Th, T, D4h, D4, D2d, C4v, C4h, S4, C4, D2h, D2, C2v, D6h, D6, D3h, C6v, C6h, C3h, C6, D3d, D3, C3v, S6, C3, C2h, Cs, C2, Ci, C1

### 入力および出力ファイル"F\_BERRY"

原子 displaced\_atom を  $(u_x, u_y, u_z)$  変位させて計算した場合に、ベリー位相データが次の形式で出力される。

```
nkprep, ig, displaced_atom, displacement(1:3)
do i=1,nkprep
  i, cphi(i), phi(i), wgh(i)
end do
```

配列 displacement の 1,2,3 番目の要素が  $u_x, u_y, u_z$  に対応する。phi は逆格子ベクトル  $g_i$  に平行な線に沿ったベリー位相の配列であり、cphi はその phi の元となる行列式の積の値の配列である。nkprep は線積分の刻み J であり、ig は逆格子ベクトル  $g_i$  の指数であり、wgh は k 点の重みである。

ベリー位相の入力形式は出力ファイルを結合したものであるが、ファイルの先頭にはそのベリー位相データの数を記述しなければならない。ただし、出力ファイルを結合する順序は問わない。

### 入力ファイル"F\_EFFCHG"

ボルン有効電荷をベリー位相から計算せずに読み込むことができる。対称性から要求されるサイトのボルン有効電荷のみを記述すればよい。次の形式で入力される。



```
num_zeff
do ia=1,num_zeff
  zeff(1,1:3,ia)
  zeff(2,1:3,ia)
  zeff(3,1:3,ia)
end do
```

num\_zeff はボルン有効電荷の数であり、ia が原子の番号であり、zeff がボルン有効電荷の配列である。

入力および出力ファイル"F\_FORCE"

"F\_FORCE"には力の定数を計算するための力のデータが記述される。その力データは次の形式で出力される。

```
num_force_data
do i = 1, num_force_data
  displaced_atom, displacement(1:3)
  do ia = 1, natm
    i, force_data(ia,1:3,i)
  end do
end do
```

num\_force\_data は力を計算する配置の数であり、displaced\_atom は変位した原子の番号であり、配列 displacement が原子の変位ベクトル  $(u_x, u_y, u_z)$  である。

出力ファイル"F\_MODE"

"F\_MODE"には振動解析の結果が記述される。まず最初に基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_i = (a_{ix}, a_{iy}, a_{iz})$  が次の形式で記述される。

```
--- primitive lattice vectors ---
a_1x a_1y a_1z
a_2x a_2y a_2z
a_3x a_3y a_3z
```

次に原子の数 natm と各原子の座標  $(x_i, y_i, z_i)$  と質量  $m_i$  とラベル name(i) が次の形式記述される。

```
--- Equilibrium position and mass of each atom---
Natom = natm
do i=1,natm
  i x(i) y(i) z(i) m(i) name(i)
end do
```

次に振動解析の結果が次の形式で記述される。

```
--- Vibrational modes ---
Nmode= nmode  Natom= natm
do m = 1,nmode
  n= m representation(m) active(m)
  hbarW= omega_ha(m) ; om = omega_ev(m) ; nu= omega_nu(m)
  do i=1,natm
    i vec(m,i,1) vec(m,i,2) vec(m,i,3)
  end do
end do
```

representation は既約表現の配列である。active(m) はラマン活性なモードあれば R になり、赤外活性なモードであれば IR となる。両活性であれば、IR&R となる。サイレントモードの場合には何も表示されない。

vec は固有ベクトルの配列で、omega\_ha は Hartree 単位での振動数であり、omega\_ev は電子ボルト単位での振動数であり、omega\_nu は波数である。

格子誘電率を計算した場合には、モード有効電荷が付加されて、次の形式で出力される。

```
--- Vibrational modes ---
Nmode= nmode   Natom= natm
do m = 1,nmode
  n=   m  character(m) active(m)
  hbarW= omega_ha(m) ; om = omega_ev(m) ; nu= omega_nu(m)
  do i=1,natm
    i  vec(m,i,1) vec(m,i,2) vec(m,i,3)
  end do
  Mode effective charge and its average:
  Z=   z(m,1)   z(m,2)   z(m,3)   Ave.=   zave
end do
```

そして、最後に誘電率が次の形式で出力される。

```
--- Lattice and static dielectric tensors ---
[  elat_xx  elat_xy  elat_xz ] [  e0_xx  e0_xy  e0_xz ]
[  elat_yx  elat_yy  elat_yz ] [  e0_yx  e0_yy  e0_yz ]
[  elat_zx  elat_zy  elat_zz ] [  e0_zx  e0_zy  e0_zz ]
```

elat が格子誘電率であり、e0 が静的誘電率である。

出力ファイル"F\_EPSILON"

"F\_EPSILON"には誘電関数の値がつぎの形式で出力される。

```
Energy(eV) E1xx E1yy E1zz E1yz E1zx E1xy E2xx E2yy E2zz E2yz E2zx E2xy
do i=0,division_number
  energy(i) elxx(i) elyy(i) elzz(i) elyz(i) elzx(i) elxy(i) e2xx(i) e2yy(i) e2zz(i) e2yz(i)
  →e2zx(i) e2xy(i)
end do
```

energy は eV 単位のエネルギーの値である。elxx,elyy,elzz,elyz,elzx,elxy はそれぞれ誘電関数の実部の xx,yy,zz,yz,zx,xy 成分である。e2xx,e2yy,e2zz,e2yz,e2zx,e2xy はそれぞれ誘電関数の虚部の xx,yy,zz,yz,zx,xy 成分である。

ボルン有効電荷の出力

ボルン有効電荷は output000 に出力される。まず最初に、"F\_BERRY"から読み込んだベリー位相から計算したボルン有効電荷が次の形式で出力される。

```
--- Calculated electronic effective charges ---
do i=1,num_atom_inputed
  [   zel_xx(i)   zel_xy(i)   zel_xz(i) ]
Zel ( i) = [   zel_yx(i)   zel_yy(i)   zel_yz(i) ]
             [   zel_zx(i)   zel_zy(i)   zel_zz(i) ]
end do
```

num\_atom\_inputed は有効電荷が計算された原子の数である。zel\_xx(i),zel\_xy(i) などは原子 i のボルン有効電荷の電子からの寄与の xx,xy,... 成分である。

電子からの寄与にイオンの価数を加えた結果が次の形式で出力される。

```

--- Calculated effective charges ---
do i=1,num_atom_inputed
    [ zeff_xx(i) zeff_xy(i) zeff_xz(i) ]
Zeff( i) = [ zeff_yx(i) zeff_yy(i) zeff_yz(i) ]
            [ zeff_zx(i) zeff_zy(i) zeff_zz(i) ]
end do

```

zeff\_xx(i),zeff\_xy(i) などは原子 i のボルン有効電荷の xx,xy,... 成分である。

サイトの対称性を考慮して、対称化されたボルン有効電荷が次の形式で出力される。

```

--- Symmetrized effective charges ---
do i=1,num_atom_inputed
    [ zsym_xx(i) zsym_xy(i) zsym_xz(i) ]
Zsym( i) = [ zsym_yx(i) zsym_yy(i) zsym_yz(i) ]
            [ zsym_zx(i) zsym_zy(i) zsym_zz(i) ]
end do

```

zsym\_xx(i),zsym\_xy(i) などは原子 i の対称化されたボルン有効電荷の xx,xy,... 成分である。

先の対称化されたボルン有効電荷から等価原子のボルン有効電荷を計算した結果が次の形式で出力される。

```

--- Effective charges of all atoms ---
do i=1,natm
    [ zeff_xx(i) zeff_xy(i) zeff_xz(i) ]
Zeff( i) = [ zeff_yx(i) zeff_yy(i) zeff_yz(i) ]
            [ zeff_zx(i) zeff_zy(i) zeff_zz(i) ]
end do

```

zeff\_xx(i),zeff\_xy(i) などは原子 i のボルン対称化された有効電荷の xx,xy,... 成分である。

ボルン有効電荷の成分の平均値が次の形式で出力される。

```

--- Averaged effective charges ---
[ zave_xx zave_xy zave_xz ]
Zave = [ zave_yx zave_yy zave_yz ]
        [ zave_zx zave_zy zave_zz ]

```

zave\_xx,zave\_xy,... などはボルン有効電荷の xx,xy,... 成分の平均値である。

最後に、補正されたボルン有効電荷が次の形式で出力される。

```

--- Corrected effective charges ---
do i=1,natm
    [ zeff_xx(i) zeff_xy(i) zeff_xz(i) ]
Zeff( i) = [ zeff_yx(i) zeff_yy(i) zeff_yz(i) ]
            [ zeff_zx(i) zeff_zy(i) zeff_zz(i) ]
end do

```

zeff\_xx(i),zeff\_xy(i) などは原子 i の補正されたボルン有効電荷の xx,xy,... 成分である。

入力ファイル"F\_STRFRC"

入力ファイル"F\_STRFRC"には次の形式で内部座標を固定して結晶を歪ませた時に原子に作用する力を記述する。

```

num_force_data
do i = 1, num_force_data
  index(i) strain(i)
  do ia = 1, natm
    i, force_data(ia,1:3,i)
  end do
end do

```

### 10.4.2 計算例：水晶 ( -quartz) の格子誘電率計算

#### 計算手順

水晶の格子誘電率の計算を例として、格子誘電率の計算の仕方を説明する。まず、格子誘電率計算の準備の手順を示す。

1. 計算したい格子定数において、構造最適化を行う。
2. nfdynm.data の最後に書かれている最適構造での PHASE の入力を作成する。
3. ベリー位相計算を行うディレクトリ berry と振動解析を行うディレクトリ phonon を作成する。
4. ディレクトリ berry には、Perl スクリプト prep\_zeff.pl が参照する、入力のテンプレートをディレクトリ template\_berry と template\_scf に置く。入力テンプレートは 2. で作成した入力を編集して作成する。
5. 2. で作成した入力を編集して、振動解析、有効電荷計算と格子誘電率計算に必要な記述がある入力を作成し、ディレクトリ phonon に置く。
6. ディレクトリ berry で、prep\_zeff.pl を実行して、自動実行のための Perl スクリプト exec\_zeff.pl と実際に使用する入力を作成し、exec\_zeff.pl を実行して有効電荷計算に必要なベリー位相を計算する。なお、prep\_zeff.pl は bin ディレクトリーにある。
7. ディレクトリ phonon で振動解析を行い、最後にベリー位相を読み込んで格子誘電率を計算する。
8. 1. の構造最適化の仕方については、本マニュアル 2 章や 3 章などを見よ。2. では原子の座標をデカルト座標で入力するので、coordinate\_system を cartesian に設定する。以降の節で、3 から 7 について、順に説明する。

#### ベリー位相計算

ベリー位相の計算は ekcal を用いて行うので、ekcal に入力する自己無頓着な電子密度が必要であるので、その計算の入力テンプレートを示す。水晶はシリコン原子と酸素原子からなるので、自己無頓着場計算の file\_names.data には、シリコンのポテンシャル potential.Si と酸素のポテンシャル potential.O の指定がある。これらのポテンシャルは二階層上に置かれていなければならない。

```

&fnames
F_INP      = './nfinput.data'
F_POT(1)   = '../..../potential.Si'
F_POT(2)   = '../..../potential.O'
F_CHGT     = './nfchgt.data'
/

```

ベリー位相の計算では、各原子を平衡位置から X,Y,Z 方向にわずかに変位させたときの電子密度が必要である。その入力"F\_INP"のテンプレートを以下に示す。Accuracy{{ブロック中の force\_convergence{{ブロッ

クに含まれる  $\text{max\_force}=0.1\text{e}+3$  は、原子を平衡位置から微小量ずらしたときに発生する力がある程度大きくてもそのまま原子を止めておくための予防的な設定である。

```
Control{
  condition = 0 ! {0|1|2|3}|{initial|continuation|fixed_charge|fixed_charge_continuation}
  cpumax = 24 hour ! {sec|min|hour|day}
  max_iteration = 60000
}
accuracy{
  cke_wavefunctions = 36.00 rydberg ! cke_wf
  cke_chargedensity = 300.00 rydberg ! cke_cd
  num_bands = 32
  ksampling{
    method = monk ! {monk|mesh|file|directin|gamma}
    mesh{ nx=2, ny=2, nz=2}
  }
  smearing{
    method = parabolic ! {parabolic|tetrahedral}
    width = 0.002 hartree
  }
  xctype = ldapw91
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1.e-10 hartree
    succession = 3 !default value = 3
  }
  force_convergence{
    max_force = 0.1e+3
  }
  initial_wavefunctions = matrix_diagon !{random_numbers|matrix_diagon}
  matrix_diagon{
    cutoff_wf = 10.0 rydberg ! cke_wf
  }
}
structure{
  unit_cell_type=Bravais
  unit_cell{
    !#units bohr degree
    a = 9.2, b= 9.2, c= 10.12, alpha=90.0, beta=90.0, gamma=120.0
  }
  symmetry{
    tspace{
      system = h
      generators {
        !#tag rotation tx ty tz
        E 0 0 0
      }
    }
    sw_inversion = 0
  }
  magnetic_state = para !{para|af|ferro}
  atom_list{
    coordinate_system = cartesian ! {cartesian|internal}
    atoms{
      !#default mobile=no
      !#tag rx ry rz element
      -2.136349214 -3.700265381 3.373333567 Si
      4.272698428 0.000000000 0.000000000 Si
      -2.136349214 3.700265381 6.746667135 Si
      2.511045782 2.203258231 1.129569348 O
      0.652554710 -3.276258553 4.502902914 O
      -3.163600490 1.073000321 7.876236482 O
      2.511045781 -2.203258231 -1.129569348 O
    }
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    0.652554708    3.276258553    5.617097788    0
    -3.163600489   -1.073000321    2.243764219    0
  }
  displacement{
    sw_displace_atom = on
    displaced_atom = <ATOM_ID>
    ux = <Ux>
    uy = <Uy>
    uz = <Uz>
  }
}
element_list{ #units atomic_mass
  !#tag element atomicnumber zeta dev mass
    Si      14              0.00 3.5 28.0855
    O       8               0.00 2.0 15.9994
}
}
wavefunction_solver{
  solvers{
    !#tag sol till_n dts dte itr var prec cmix submat
      MSD    5    0.2 0.2  1 *   on  2   off
      lm+MSD 20    0.2 1.0 100 tanh on  2   on
      rmm2p  -1    1.0 1.0  *   *   on  1   on
  }
  line_minimization{
    dt_lower_critical = 0.1
    dt_upper_critical = 3.0
  }
  rmm{
    imGSrmm = 1
    rr_Critical_Value = 1.e-15
    edelta_change_to_rmm = 1.0e-6 hartree
  }
}
}
charge_mixing{
  mixing_methods{
    !# tag no method rmxs rmxe itr var prec istr nbmix update
      1 simple 0.50 0.90 400 tanh on
      2 broyden2 0.30 0.30 100 * on 3 5 RENEW
  }
}
}

```

Berry 位相計算のときには、generators には単位元のみを指定する。atoms ブロックの後にある displacement ブロックで原子変位の指定をする。

```

displacement{
  sw_displace_atom = on
  displaced_atom = <ATOM_ID>
  ux = <Ux>
  uy = <Uy>
  uz = <Uz>
}

```

sw\_displace\_atom が ON に設定されていると、displaced\_atom で指定した原子が (ux,uy,uz) 方向に変位する。これらの変数には <ATOM\_ID>,<Ux>,<Uy>,<Uz> を指定しておく。これらは、prep\_zeff.pl によって置き換えられ、実際に使用する入力を作成される。以上で示した file\_names.data と "F\_INP" をディレクトリ template\_scf に置く。

ベリー位相計算の file\_names.data のテンプレートを以下に示す。

```
&fname
F_INP    = './nfinput.data'
F_POT(1) = '../..../potential.Si'
F_POT(2) = '../..../pontetail.0'
F_CHGT   = '../<SCF_DIR>/nfchgt.data'
/
```

自己無頓着場計算の file\_names.data との違いは、'F\_CHGT' の指定です。同じ原子配置の自己無頓着場計算のディレクトリから電子密度を読み込むようにする。prep\_zeff.pl が <SCF\_DIR> を適切なディレクトリ名に置き換え、実際に使用する file\_names.data を作成する。

ベリ一位相計算の入力"F\_INP"の例を以下に示す。

```
Control{
  condition = 2 ! {0|1|2|3}|{initial|continuation|fixed_charge|fixed_charge_continuation}
  cpumax = 24 hour ! {sec|min|hour|day}
  max_iteration = 400001
}
accuracy{
  cke_wavefunctions = 36.00 rydberg ! cke_wf
  cke_chargedensity = 300.00 rydberg ! cke_cd
  num_bands = 24
  ksampling{
  }
  smearing{
    method = parabolic ! {parabolic|tetrahedral}
    width = 0.002 hartree
  }
  xctype = ldapw91
  ek_convergence{
    sw_eval_eig_diff = on
    succession = 3
    num_max_iteration = 200
    delta_eigenvalue = 1.0e-8
    num_extra_bands = 0
  }
  initial_wavefunctions = matrix_diagon !{random_numbers|matrix_diagon}
  matrix_diagon{
    cutoff_wf = 10.0 rydberg ! cke_wf
  }
}
structure{
  unit_cell_type=Bravais
  unit_cell{
    !#units bohr degree
    a = 9.2, b= 9.2, c= 10.12, alpha=90.0, beta=90.0, gamma=120.0
  }
  symmetry{
    tspace{
      system = h
      generators {
        !#tag rotation tx ty tz
        C3+ 0 0 2/3
        C212 0 0 0/1
      }
    }
    sw_inversion = 0
  }
  magnetic_state = para !{para
  atom_list{
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

coordinate_system = cartesian
atoms{
  !#default mobile=no
!#tag   rx           ry           rz           element
      -2.136349214   -3.700265381   3.373333567   Si
          4.272698428   0.000000000   0.000000000   Si
      -2.136349214   3.700265381   6.746667135   Si
          2.511045782   2.203258231   1.129569348   0
          0.652554710   -3.276258553   4.502902914   0
      -3.163600490   1.073000321   7.876236482   0
          2.511045781   -2.203258231   -1.129569348   0
          0.652554708   3.276258553   5.617097788   0
      -3.163600489   -1.073000321   2.243764219   0
}
displacement{
  sw_displace_atom = on
  displaced_atom = <ATOM_ID>
  ux = <Ux>
  uy = <Uy>
  uz = <Uz>
}
}
element_list{ #units atomic_mass
!#tag element atomicnumber zeta dev mass
      Si      14           0.00  3.5  28.0855
        0       8           0.00  2.0  15.9994
}
}
wavefunction_solver{
  solvers {
!#tag   sol till_n dts dte itr prec submat
      MSD      10  1.0  1.0 1  on  on
      lm+MSD    20  1.0  1.0 1  on  on
      rmm2p     -1  1.0  1.0 1  on  on
  }
  line_minimization{
    dt_lower_critical = 0.1
    dt_upper_critical = 3.0
  }
  rmm{
    imGSrmm = 1
    rr_Critical_Value = 1.e-15
    edelta_change_to_rmm = 1.0e-4 hartree
  }
}
}
Berry_phase{
  sw_berry_phase = on
  g_index = <G_INDEX>
  mesh{ n1 = <MESH_N1>, n2 = <MESH_N2>, J = <MESH_J> }
}
}

```

Berry 位相計算のときには、generators には単位元のみを指定する。displacement ブロックは自己無頓着場計算の入力テンプレートと同じように記述する。Berry 位相計算を行うには、Berry\_phase ブロックで、sw\_berry\_phase を ON に設定して、g\_index と mesh ブロックの n1,n2,J を設定する。g\_index,n1,n2,J には、<G\_INDEX>、<MESH\_N1>、<MESH\_N2>、<MESH\_J> を指定しておきます。prep\_zeff.pl がこれらを適切な値に置き換え、実際に使用する入力を作成される。以上で作成した、file\_names.data と"FINP"をディレクトリ template\_berry におく。

有効電荷を求めるためのベリー位相を計算する入力は、計算入力自動生成 Perl スクリプト prep\_zeff.pl に



よって生成される。prep\_zeff.pl を引数を付けずに実行すると、以下のように、実行するときに付加する引数のリストが表示される。

```
prep_zeff.pl DISPLACEMENT ATOM_LIST MESH1 MESH2 MESH3
```

DISPLACEMENT には原子変位量を Bohr 単位で指定する。ここでは、0.05 とする。ATOM\_LIST にはダブルクォーテーションで、有効電荷を計算したい原子の番号のリストを指定する。等価な原子の有効電荷は対称性で結び付けられるので、二番目のシリコン原子と 4 番目の酸素原子の有効電荷を計算すればいい。この場合は、ATOM\_LIST を "2 4" とする。MESH1,MESH2,MESH3 には、k 空間メッシュのパラメーター  $n_1, n_2, J$  を 'n1 n2 J' の並びで入力する。ここでは、"2 2 10" とする。ここで説明した引数の値で、prep\_zeff.pl を実行する。

```
$ $PATH_TO_PHASE0/bin/prep_zeff.pl "0.05" "2 4" "2 2 10" "2 2 10" "2 2 10"
```

ベリー位相計算を逐次あるいは並列に実行する Perl スクリプト exec\_zeff.pl とベリー位相計算に必要な入力ファイルが生成される。その入力ファイルはディレクトリ berry\_ai\_uα\_gβ (berry\_a0\_gβ) や scf\_ai\_uα (scf\_a0) に作成される。ただし、 $\alpha, \beta = 1, 2, 3$  である。 $i$  は原子の番号を表し、 $\alpha$  は原子変位の方向を表し ( $1 \rightarrow x, 2 \rightarrow y, 3 \rightarrow z$ )、 $\beta$  は逆格子ベクトルのインデックスを表す。ベリー位相計算はディレクトリ berry\_ai\_uα\_gβ (berry\_a0\_gβ) で ekcal を実行することで行われる。この ekcal の実行に必要な電子密度はディレクトリ scf\_ai\_uα (scf\_a0) で phase を実行することで得られる。ベリー位相計算の手続きをフローチャートにすると、[図 10.5](#) のようになる。

Perl スクリプト exec\_zeff.pl はこの手続きを自動で行ってくれる。exec\_zeff.pl を引数を付けずに実行すると、以下のように実行するときに付加する引数のリストが表示される。

```
$ ./exec_zeff.pl PHASE EKCAL PARALLEL {-vpp|-primepower|-sr} |
```

'PHASE' に PHASE のバイナリ PATH\_TO\_PHASE0/bin/phase を指定し、'EKCAL' に EKCAL のバイナリ PATH\_TO\_PHASE0/bin/ekcal を指定する。berry ディレクトリの下のディレクトリで phase と ekcal が実行されることを考慮して、実行環境に合うように設定する。'PARALLEL' には同時実行するプログラム (PHASE または EKCAL) の数を指定する。exec\_zeff.pl を以下のように実行し、ベリー位相計算がすべて終了すると berry ディレクトリに berry.data が生成される。

```
$ ./exec_zeff.pl PATH_TO_PHASE0/bin/phase PATH_TO_PHASE0/bin/ekcal 1
```

MPI プログラム実行時にオプション-machinefile で利用可能なホストをを指定する場合には、machinefile を作成し、作業ディレクトリに置く。

VPP,PRIMEPOWER,SR8000,SR11000 といた大型計算機では MPI プログラムの実行方法が特殊であるので、MPI プログラムの実行方法を変更するオプション-arch がある。計算機と-arch オプションの値の対応を表 8 に示す。このオプションは

```
./exec_zeff.pl  
PATH_TO_PHASE0/bin/phase PATH_TO_PHASE0/bin/ekcal 1 -arch=primpower
```

のように最後に付加して用いる。

exec\_zeff.pl のオプション

(a) 初期状態でのBerry位相計算

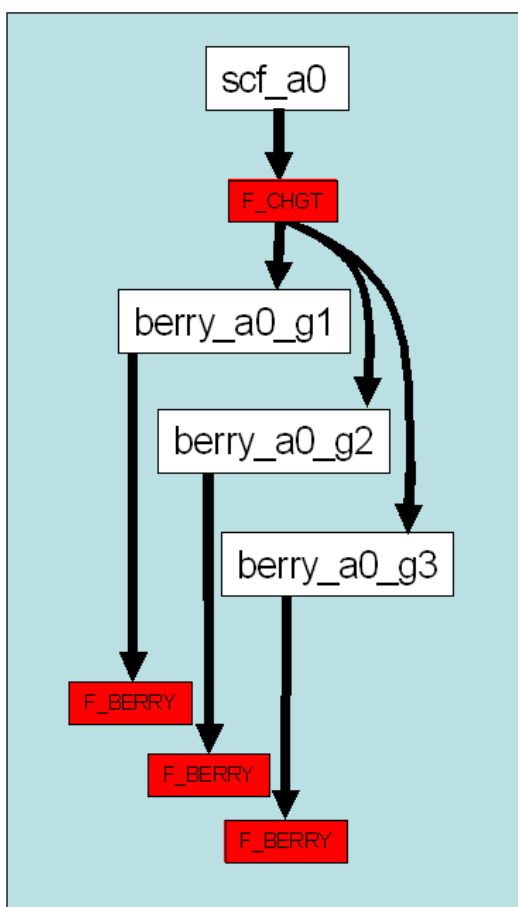
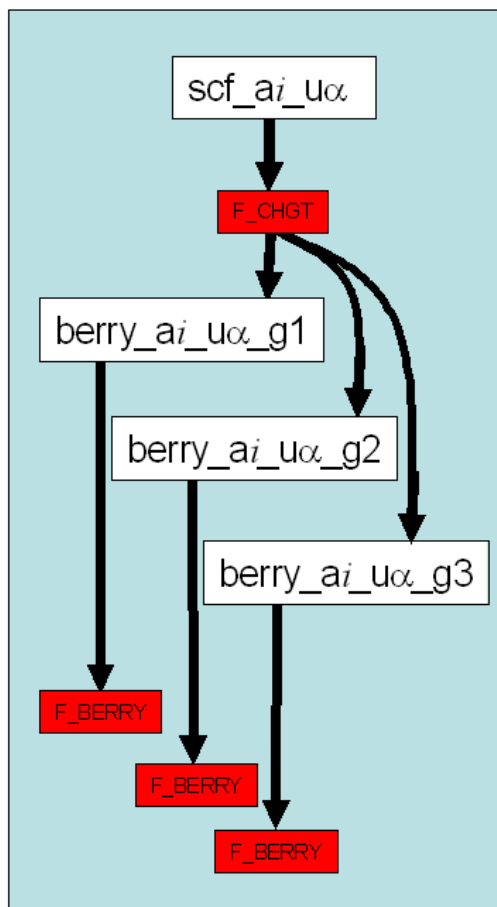
(b)  $i$ 番目の原子が $\alpha$ 方向に変位した状態でのBerry位相計算

図 10.5: Berry 位相計算のフローチャート

| 計算機               | arch の値    |
|-------------------|------------|
| VPP5000           | vpp        |
| PRIMEPOWER HPC500 | primepower |
| SR11000           | sr         |

バッチ処理システムによっては、使用する CPU リソースを制御することがある。exe\_zeff.pl は最初とは異なる並列度で mpirun を実行することがある。このときに CPU リソースを制御されると正常に計算できない。このような場合に対応するために、-loadleveler というオプションがある。たとえば、SR11000 で 4 並列で実行するならば、以下のようにする。

```
./exec_zeff.pl PATH_TO_PHASE0/bin/phase PATH_TO_PHASE0/bin/ekcal 4 -arch=sr -loadleveler
```

使用する CPU リソースが変更になった時点で exec\_zeff.pl は終了する。exec\_zeff.pl のコメントに従い、使用する CPU リソースを減らして、-loadleveler オプションを外し、ジョブを投入する。

計算が途中で終了したときには、再度 exec\_zeff.pl を実行することにより、継続計算ができる。

Perl が使えない環境では、図 3 に図示した順序で計算を実行する。その後、各 berry ディレクトリの berry.data を結合したファイルを作成する。このファイルの先頭行に結合したファイルの個数を書き、berry.data という名前で保存する。

ベリー位相計算の出力

ベリー位相計算の出力"F\_BERRY"はたとえば以下ようになる。

```
4      1      2      0.0      0.0      0.5000000000000000D-01
1      0.63456226917922D+00  -0.20888574273791D-02  -0.32917965405901D-02  0.
→2500000000000000D+00
2      0.63432394408679D+00  -0.20934910658866D-02  -0.33003380756268D-02  0.
→2500000000000000D+00
3      0.63289711025371D+00  -0.19971191896918D-02  -0.31555090531068D-02  0.
→2500000000000000D+00
4      0.63151794421351D+00  -0.20390845515460D-02  -0.32288511895501D-02  0.
→2500000000000000D+00
```

これは二番目の Si が平衡位置から  $x$  方向に 0.05 a.u. 変位した時のベリー位相のデータである。berry.data は出力された"F\_BERRY"を結合したファイルで、ファイルの先頭には結合したファイルの数である 21 が記述されている。

格子振動解析

phonon ディレクトリの上にシリコン原子のポテンシャル potential.Si と酸素原子のポテンシャル potential.O があるので、格子振動解析を行う時の file\_names.data は以下ようになる。

```
&fnames
F_INP      = './nfinput.data'
F_POT(1)   = '../potential.Si'
F_POT(2)   = '../potential.O'
/
```

格子振動解析を行う時の入力"F\_INP"をつぎに示す。

```

Control{
  condition = 0 ! {0|1|2|3}|{initial|continuation|fixed_charge|fixed_charge_continuation}
  cpumax = 24 hour ! {sec|min|hour|day}
  max_iteration = 60000
}
accuracy{
  cke_wavefunctions = 36.00 rydberg ! cke_wf
  cke_chargedensity = 300.00 rydberg ! cke_cd
  num_bands = 32
  ksampling{
    method = monk ! {monk|mesh|file|directin|gamma}
    mesh{ nx=2, ny=2, nz=2}
  }
  smearing{
    method = parabolic ! {parabolic|tetrahedral}
    width = 0.002 hartree
  }
  xctype = ldapw91
  scf_convergence{
    delta_total_energy = 1.e-10 hartree
    succession = 3 !default value = 3
  }
  initial_wavefunctions = matrix_diagon !{random_numbers|matrix_diagon}
  matrix_diagon{
    cutoff_wf = 10.0 rydberg ! cke_wf
  }
}
structure{
  unit_cell_type=Bravais
  unit_cell{
    !#units bohr degree
    a = 9.2, b= 9.2, c= 10.12, alpha=90.0, beta=90.0, gamma=120.0
  }
  symmetry{
    tspace{
      system = h
      generators {
        !#tag rotation tx ty tz
        C3+      0  0  2/3
        C212     0  0  0/1
      }
    }
    sw_inversion = 0
  }
  magnetic_state = para !{para|af|ferro}
  atom_list{
    coordinate_system = cartesian ! {cartesian|internal}
    atoms{
      !#default mobile=no
      !#tag rx ry rz element
      -2.136349214 -3.700265381 3.373333567 Si
      4.272698428 0.000000000 0.000000000 Si
      -2.136349214 3.700265381 6.746667135 Si
      2.511045782 2.203258231 1.129569348 O
      0.652554710 -3.276258553 4.502902914 O
      -3.163600490 1.073000321 7.876236482 O
      2.511045781 -2.203258231 -1.129569348 O
      0.652554708 3.276258553 5.617097788 O
      -3.163600489 -1.073000321 2.243764219 O
    }
    displacement{
      sw_displace_atom = off
    }
  }
}

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    displaced_atom = 0
    ux = 0
    uy = 0
    uz = 0
  }
}
element_list{ #units atomic_mass
  #tag element  atomicnumber  zeta  dev  mass
    Si      14          0.00  3.5  28.0855
    O       8           0.00  2.0  15.9994
}
}
wavefunction_solver{
  solvers{
    !#tag  sol      till_n  dts  dte  itr  var  prec  cmix  submat
    MSD      5      0.2  0.2   1   *    on   2    off
    lm+MSD   20     0.2  1.0  100  tanh on   2    on
    rmm2p    -1     1.0  1.0   *    *   on   1    on
  }
  line_minimization{
    dt_lower_critical = 0.1
    dt_upper_critical = 3.0
  }
}
rmm{
  imGSrmm = 1
  rr_Critical_Value = 1.e-15
  edelta_change_to_rmm = 1.0e-6 hartree
}
}
charge_mixing{
  mixing_methods
  !#tag no  method  rmxs  rmxe  itr  var  prec  istr  nbmix  update
    1  simple  0.50  0.90  400  tanh  on
    2  broyden2 0.30  0.30  100  *    on   3    5    RENEW
}
charge_preconditioning{
  amix = 0.90
  bmix = -1.00
}
}
Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_calc_force = on
  force_calc{
    start = 1, end = 0
  }
  displacement = 0.05
  norder = 1
  sw_polynomial_fit = on
  sw_vibrational_modes = on
  point_group = D3
  electronic_dielectric_constant{
    exx = 2.56011,  eyy = 2.56011,  ezz = 2.57411
    exy = 0.0,      eyz = 0.0,      ezx = 0.0
  }
  k_vector{ kx = 0.0, ky = 0.0, kz = 0.0 }
  sw_lattice_dielectric_tensor = off
}
}
Postprocessing{
  Polarization{
    sw_bp_property = off
  }
}

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    property = effective_charge
  }
}

```

displacement ブロックがあるときは、sw\_diplace\_atom が off になっていることを確認する。振動解析を行うので、element リストに質量 (mass) 指定が正しく行われていることを確認する。ここで、示した入力では、「#units atomic\_mass」を element\_list の先頭に記述し、原子質量単位で質量を入力している。Phonon ブロックに記述される振動解析に関わる入力の詳細は、5.2.1 に記載されている。sw\_phonon と sw\_calc\_force を ON に指定し、原子変位 (displacement) を 0.05 に指定する。水晶の結晶点群は  $D_3$  なので、point\_group に D3 を設定する。静的誘電率は格子誘電率と電子誘電率の和なので、electronic\_dielectric\_constant ブロックで、水晶の電子誘電率の計算値  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 2.56011$ ,  $\epsilon_{zz} = 2.57411$  を指定している。まず、振動解析のみを行うので、sw\_lattice\_dielectric\_tensor を off に設定する。この入力で振動解析を行った後に、sw\_calc\_force を off に、sw\_lattice\_dielectric\_tensor と sw\_bp\_property を on に設定する。振動解析を行ったディレクトリでもう一度 PHASE を実行して、格子誘電率を計算する。こうして得られた PHASE の出力の見方を次節で説明する。

#### ボルン有効電荷の出力

output001 に出力される有効電荷計算の結果を以下に示す。

```

--- Calculated electronic effective charges ---
      [ -1.00158  0.00284 -0.00266 ]
Zel ( 2) = [ -0.00001 -0.35464 -0.32379 ]
      [  0.00000  0.28121 -0.56029 ]
      [ -7.31546  0.50495  0.31818 ]
Zel ( 4) = [  0.45145 -8.00477 -0.70090 ]
      [  0.25220 -0.73456 -7.72450 ]

```

タイトル "Calculated electronic effective charges" の後には、ベリー位相から計算した電子からの有効電荷への寄与が 3x3 の行列として出力されている。'Zel' の後の括弧の中の数字は、原子の番号である。ボルン有効電荷を計算する原子を 2 番目と 4 番目の原子に指定した通りになっている。

```

--- Calculated effective charges ---
      [  2.99842  0.00284 -0.00266 ]
Zeff( 2) = [ -0.00001  3.64536 -0.32379 ]
      [  0.00000  0.28121  3.43971 ]
      [ -1.31546  0.50495  0.31818 ]
Zeff( 4) = [  0.45145 -2.00477 -0.70090 ]
      [  0.25220 -0.73456 -1.72450 ]

```

タイトル "Calculated effective charges" の後には、イオンの電荷を加え、ボルン有効電荷が出力されている。Zeff の後の括弧の中の数字は Zel と同じ意味である。

```

--- Symmetrized effective charges ---
      [  2.99842  0.00000  0.00000 ]
Zsym( 2) = [  0.00000  3.64536 -0.32379 ]
      [  0.00000  0.28121  3.43971 ]
      [ -1.31546  0.50495  0.31818 ]
Zsym( 4) = [  0.45145 -2.00477 -0.70090 ]
      [  0.25220 -0.73456 -1.72450 ]

```

タイトル "Symmetrized effective charges" の後には、原子サイトの対称性を満たすようにしたボルン有効電荷が出力されている。

```

--- Effective charges of all atoms ---
Zeff( 1) = [ 3.48362 -0.28013 -0.28041 ]
           [ -0.28013 3.16016 0.16190 ]
           [ 0.24354 -0.14061 3.43971 ]
           [ 2.99842 0.00000 0.00000 ]
Zeff( 2) = [ 0.00000 3.64536 -0.32379 ]
           [ 0.00000 0.28121 3.43971 ]
           [ 3.48362 0.28013 0.28041 ]
Zeff( 3) = [ 0.28013 3.16016 0.16190 ]
           [ -0.24354 -0.14061 3.43971 ]
           [ -1.31546 0.50495 0.31818 ]
Zeff( 4) = [ 0.45145 -2.00477 -0.70090 ]
           [ 0.25220 -0.73456 -1.72450 ]
           [ -2.24657 0.08613 -0.76609 ]
Zeff( 5) = [ 0.03263 -1.07365 0.07490 ]
           [ -0.76225 0.14887 -1.72450 ]
           [ -1.41830 -0.51083 0.44791 ]
Zeff( 6) = [ -0.56433 -1.90192 0.62600 ]
           [ 0.51005 0.58569 -1.72450 ]
           [ -1.31546 -0.50495 -0.31818 ]
Zeff( 7) = [ -0.45145 -2.00477 -0.70090 ]
           [ -0.25220 -0.73456 -1.72450 ]
           [ -2.24657 -0.08613 0.76609 ]
Zeff( 8) = [ -0.03263 -1.07365 0.07490 ]
           [ 0.76225 0.14887 -1.72450 ]
           [ -1.41830 0.51083 -0.44791 ]
Zeff( 9) = [ 0.56433 -1.90192 0.62600 ]
           [ -0.51005 0.58569 -1.72450 ]

```

タイトル "Effective charges of all atoms" の後には、計算しなかった等価原子のボルン有効電荷が結晶の対称性を用いて構成され、すべての原子のボルン有効電荷が出力されている。

```

--- Averaged effective charges ---
Zave = [ 0.00055 0.00000 0.00000 ]
        [ 0.00000 0.00055 0.00000 ]
        [ 0.00000 0.00000 -0.00310 ]

```

タイトル "Averaged effective charges" の後には、ボルン有効電荷の平均値が出力されている。結晶を構成する原子のボルン有効電荷を足し合わせると、ゼロにならなければならない。ボルン有効電荷の平均値を各原子のボルン有効電荷から引くことによりその性質を満たすように修正することができる。修正されたボルン有効電荷はタイトル "Corrected effective charges" 以下に出力されている。

```

--- Corrected effective charges ---
Zeff( 1) = [ 3.48307 -0.28013 -0.28041 ]
           [ -0.28013 3.15960 0.16190 ]
           [ 0.24354 -0.14061 3.44281 ]
           [ 2.99787 0.00000 0.00000 ]
Zeff( 2) = [ 0.00000 3.64480 -0.32379 ]
           [ 0.00000 0.28121 3.44281 ]
           [ 3.48307 0.28013 0.28041 ]
Zeff( 3) = [ 0.28013 3.15960 0.16190 ]
           [ -0.24354 -0.14061 3.44281 ]
           [ -1.31602 0.50495 0.31818 ]
Zeff( 4) = [ 0.45145 -2.00532 -0.70090 ]
           [ 0.25220 -0.73456 -1.72141 ]
           [ -2.24713 0.08613 -0.76609 ]
Zeff( 5) = [ 0.03263 -1.07421 0.07490 ]
           [ -0.76225 0.14887 -1.72141 ]
           [ -1.41886 -0.51083 0.44791 ]

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

Zeff( 6) = [ -0.56433 -1.90248 0.62600 ]
            [ 0.51005 0.58569 -1.72141 ]
            [ -1.31602 -0.50495 -0.31818 ]
Zeff( 7) = [ -0.45145 -2.00532 -0.70090 ]
            [ -0.25220 -0.73456 -1.72141 ]
            [ -2.24713 -0.08613 0.76609 ]
Zeff( 8) = [ -0.03263 -1.07421 0.07490 ]
            [ 0.76225 0.14887 -1.72141 ]
            [ -1.41886 0.51083 -0.44791 ]
Zeff( 9) = [ 0.56433 -1.90248 0.62600 ]
            [ -0.51005 0.58569 -1.72141 ]

```

## 格子振動解析と誘電率の出力

出力ファイル"F\_MODE"を次に示す。

```

--- primitive lattice vectors ---
 9.2000000000 0.0000000000 0.0000000000
-4.6000000000 7.9674337148 0.0000000000
 0.0000000000 0.0000000000 10.1200000000
--- Equilibrium position and mass of each atom---
Natom= 9
 1 -2.1363492140 -3.7002653810 3.3733335670 51196.42133 Si
 2 4.2726984280 0.0000000000 0.0000000000 51196.42133 Si
 3 -2.1363492140 3.7002653810 6.7466671350 51196.42133 Si
 4 2.5110457820 2.2032582310 1.1295693480 29164.94360 O
 5 0.6525547100 -3.2762585530 4.5029029140 29164.94360 O
 6 -3.1636004900 1.0730003210 7.8762364820 29164.94360 O
 7 2.5110457810 -2.2032582310 -1.1295693480 29164.94360 O
 8 0.6525547080 3.2762585530 5.6170977880 29164.94360 O
 9 -3.1636004890 -1.0730003210 2.2437642190 29164.94360 O
--- Vibrational modes ---
Nmode= 27 Natom= 9
n= 1 E IR&R hbarW = 0.00000000E+00 Ha = 0.00000000E+00 eV; nu= 0.00000000E+00 cm^-1
→1
...
n= 4 E IR&R hbarW = 0.58285132E-03 Ha = 0.15860191E-01 eV; nu= 0.12792108E+03 cm^-1
→1
 1 -0.1076861591 -0.0492955392 -0.0289969411
 2 -0.0000000001 0.1372246738 0.0579965405
 3 0.1076861592 -0.0492955391 -0.0289969411
 4 -0.0710674524 0.2294802586 -0.2767253313
 5 -0.0266667306 -0.2719065772 -0.0591536507
 6 0.3853480075 0.0172331774 0.3358772210
 7 0.0710674522 0.2294802589 -0.2767253316
 8 0.0266667309 -0.2719065770 -0.0591536503
 9 -0.3853480076 0.0172331772 0.3358772209
Mode effective charge and its norm:

Z= 0.0000000000 0.0159080661 0.0000020096 Norm= 0.0159080663
n= 5 E IR&R hbarW = 0.58285208E-03 Ha = 0.15860211E-01 eV; nu= 0.12792125E+03 cm^-1
→1
 1 0.0750340743 -0.1076820548 0.0502260531
 2 -0.1114922066 -0.0000000001 0.0000000000
 3 0.0750340742 0.1076820548 -0.0502260531
 4 -0.2462863619 -0.2627994415 0.2280661351
 5 0.2551052896 -0.2184164183 -0.3536922309
 6 -0.0340512209 0.1936020463 0.1256104976
 7 -0.2462863620 0.2627994412 -0.2280661348
 8 0.2551052896 0.2184164186 0.3536922309

```

(次のページに続く)



(前のページからの続き)

```

  9  -0.0340512205 -0.1936020463 -0.1256104979
Mode effective charge and its norm:

Z=  0.0159051835   0.0000000000   0.0000000000 Norm=  0.0159051835
...
--- Lattice and static dielectric tensors ---
[  2.1944   0.0000   0.0000 ] [  4.7545   0.0000   0.0000 ]
[  0.0000   2.1944   0.0000 ] [  0.0000   4.7545   0.0000 ]
[  0.0000   0.0000   2.3874 ] [  0.0000   0.0000   4.9616 ]

```

各モードの振動数と固有ベクトルの次にモード有効電荷が出力されている。' Z= ' の次に並んでいる三つの値がモード有効電荷のデカルト座標での三成分である。' Norm= ' の次の値はこのベクトルの大きさである。最後の三行に格子誘電率が出力されている。右側の 3x3 の行列が格子誘電率である。左側にはその格子誘電率に電子誘電率を加えた行列が出力されている。これから、格子誘電率は  $\epsilon_{xx}^{\text{lat}} = \epsilon_{yy}^{\text{lat}} = 2.2$ ,  $\epsilon_{zz}^{\text{lat}} = 2.4$  と計算されたことが分かる。そして、静的誘電率が  $\epsilon_{xx}^0 = \epsilon_{yy}^0 = 4.8$ ,  $\epsilon_{zz}^0 = 5.0$  となることが分かる。

### 10.4.3 計算例：AIN の圧電定数の計算

#### 計算手順

AIN の圧電定数の計算を例として、圧電定数の計算の仕方を説明する。まず、圧電定数計算の準備の手順を示す。

1. 理論的な平衡格子定数を決定する。
2. 平衡格子定数において、構造最適化を行う。
3. nfdynm.data の最後に書かれている最適構造での PHASE の入力を作成する。
4. ベリー位相計算を行うディレクトリ berry を作成する。
5. ディレクトリ berry には、Perl スクリプト prep\_zeff.pl が参照する、入力のテンプレートをディレクトリ template\_berry と template\_scf に置く。入力テンプレートは 3. で作成した入力を編集して作成する。
6. 振動解析を行うディレクトリ phonon を作成する。
7. 3. で作成した入力を編集して、振動解析、有効電荷計算と圧電応答解析に必要な記述がある入力を作成し、ディレクトリ phonon に置く。
8. 圧電応答解析を行うディレクトリ piezo を作成し、その下にディレクトリ clamped と internal を作成する。
9. ディレクトリ clamped には、Perl スクリプト prep\_piezo.pl が参照する、入力のテンプレートをディレクトリ template\_berry と template\_scf に置く。入力テンプレートは 3. で作成した入力を編集して作成する。
10. ディレクトリ internal には、Perl スクリプト prep\_strfrc.pl が参照する、入力のテンプレートを template\_scf に置く。入力テンプレートは 3. で作成した入力を編集して作成する。
11. ディレクトリ berry で、prep\_zeff.pl を実行して、自動実行のための Perl スクリプト exec\_zeff.pl と実際に使用する入力を作成し、exec\_zeff.pl を実行して有効電荷計算に必要なベリー位相を計算する。なお、prep\_zeff.pl は PATH\_TO\_PHASE0/bin にある。

12. ディレクトリ phonon で振動解析のための力計算を行う。
  13. ディレクトリ piezo/clamped で、prep\_piezo.pl を実行して、自動実行のための Perl スクリプト exec\_piezo.pl と実際に使用する入力を作成し、exec\_piezo.pl を実行してイオン固定圧電定数の計算に必要なベリー位相を計算する。なお、prep\_piezo.pl は PATH\_TO\_PHASE0/bin にある。
  14. ディレクトリ piezo/internal で、prep\_strfc.pl を実行して、自動実行のための Perl スクリプト exec\_strfc.pl と実際に使用する入力を作成し、exec\_strfc.pl を実行してひずみ-力結合定数の計算に必要な原子に作用する力を計算する。なお、prep\_strfc.pl は PATH\_TO\_PHASE0/bin にある。
  15. ディレクトリ phonon で振動解析を行い、最後にベリー位相とひずみ-力結合定数を読み込んで圧電定数を計算する。
1. 格子定数決定と 2. 構造最適化の仕方については、2 章や 3 章を見よ。3. では原子の座標をデカルト座標で入力するので、coordinate\_system を cartesian に設定する。以降の節で、4 から 15 について、順に説明する。

#### ベリー位相計算

入力の作り方と計算方法は格子誘電率計算の場合と同一です。入力例がディレクトリ samples/dielectric/lattice/AlN/berry にあります。AlN の場合、prep\_zeff.pl は次のように実行すれば、正しい結果が得られる入力を作成できます。

```
prep_zeff.pl 0.1 '1 3' '6 6 15' '6 6 15' '6 6 15'
```

原子変位を 0.1 a.u. とし、1 番目と 3 番目の原子のボルン有効電荷を実際に計算するように指定しています。n1xn2xJ はすべての方向で 6x6x15 としています。あとは、作成された exec\_zeff.pl を次のように実行してください。

```
exec_zeff.pl phase ekcal 1
```

最後の 1 は 1 MPI 並列で計算することを指定しています。この入力では最大 7MPI 並列まで指定できます。

#### 格子振動解析

入力の作り方と計算方法は格子誘電率計算の場合と同一です。入力例がディレクトリ samples/dielectric/lattice/AlN/phonon にあります。この計算が完了した段階で格子誘電率を計算することができます。

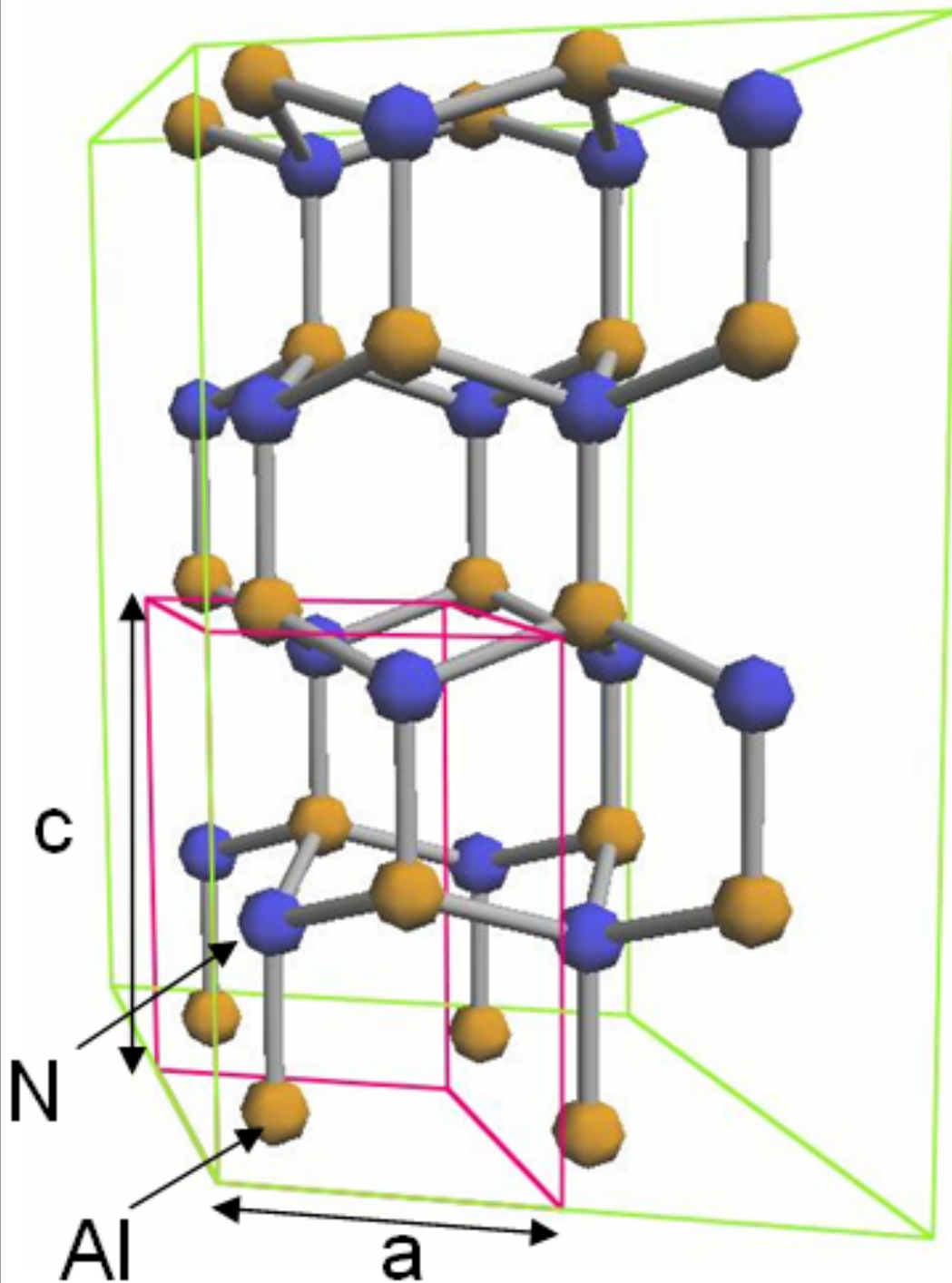
#### 圧電定数のイオン固定項の計算

ディレクトリ berry に作成した入力テンプレートに類似したものをディレクトリ piezo/clamped に作成します。原子の座標は内部座標で入力します。図 10.6 に示す構造の AlN の場合、次のようになります。

```
atom_list{
  coordinate_system = internal ! {cartesian|internal}
  atoms{
    !#tag    rx          ry          rz          element mobile
    0.333333333 0.666666666 0.000000000 Al    off
    0.666666666 0.333333333 0.500000000 Al    off
    0.333333333 0.666666666 0.382000000 N     on
    0.666666666 0.333333333 0.882000000 N     on
  }
}
```

ボルン有効電荷の計算ではないので、原子を変位させる入力はありません。圧電定数を計算する場合は、結晶を歪ませるための以下に示す入力が必要になります。

# Wurtzite structure



Wyckoff positions:  
Al (2b):  $(1/3, 2/3, 0)$   
N (2b):  $(1/3, 2/3, u)$

```
strain{
  sw_strained_cell = ON
  e11 = <E11>, e22 = <E22>, e33 = <E33>
  e23 = <E23>, e32 = <E32>
  e31 = <E31>, e13 = <E13>
  e12 = <E12>, e21 = <E21>
}
```

<E11> などは prep\_piezo.pl によって置き換えられて、実際に使用される入力を作成されます。ベリ一位相計算の入力はボルン有効電荷の計算の場合と同じです。

```
Berry_phase{
  sw_berry_phase = on
  g_index = <G_INDEX>
  mesh{ n1 = <MESH_N1>, n2 = <MESH_N2>, J = <MESH_J> }
}
```

prep\_piezo.pl が読み込む入力テンプレートが作成したら、prep\_piezo.pl を実行します。引数を付けずに prep\_piezo.pl を実行すると、引数の情報が得られます。

```
% prep_piezo.pl STRAIN INDEX_LIST MESH1 MESH2 MESH3
```

STRAIN はひずみの大きさで、INDEX\_LIST は零でないひずみ成分の縮約表示の指数のリストです。MESH1 などは prep\_zeff.pl と同じです。AIN の場合、次のようにすれば圧電定数の零でないすべての成分  $e_{31}, e_{33}, e_{15}$  を計算できます。

```
% prep_piezo.pl 0.01 '1 3 5' '6 6 15' '6 6 15' '6 6 15'
```

ひずみの大きさを 0.01 として、零でないひずみ成分を  $\epsilon_1, \epsilon_3, \epsilon_5$  としています。生成された exec\_piezo.pl を次のように実行します。

```
% exec_piezo.pl phase ekcal 1
```

最後の 1 は 1 MPI 並列で計算することを指定しています。この入力では最大 4MPI 並列まで指定できます。

計算が完了すると berry.data が piezo/clamped ディレクトリに作成されます。それを scf\_e0 ディレクトリにコピーして、入力 nfinput.data に

```
Postprocessing{
  polarization{
    sw_bp_property = ON
    property = piezoelectric_const
  }
}
```

を書き加えます。condition を以下のように書き変えて、継続計算を行います。

```
Control{
  condition = continuation
}
```

出力 output001 に次のような圧電定数のイオン固定項の値が出力されます。

```

=== Piezoelectric constant (C/m^2) ===
1      -0.0000488692      0.0000008508      0.2508631403
2      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000
3      0.0000015381      0.0000020659      -0.3977128777
4      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000
5      0.3321219558      0.0000004282      0.0030073377
6      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000

```

列は左から x,y,z 方向に対応しています。この結果は圧電定数のイオン固定項の値が  $e_{31}^{(0)} = 0.251C/m^2$ ,  $e_{33}^{(0)} = -0.398C/m^2$ ,  $e_{15}^{(0)} = 0.332C/m^2$  であることを示しています。零であるべきところが零になっていませんが、それは数値計算誤差によるものです。

圧電定数の内部ひずみ項の計算

prep\_strfrc.pl が読み込む入力テンプレート template\_scf はディレクトリ clamped に作成したものをコピーして作成してください。

```

% cd piezo/internal
% cp -R ../clamped/template_scf .

```

prep\_strfrc.pl を引数を付けずに実行すると、引数の情報が得られます。

```
% prep_strfrc.pl STRAIN INDEX_LIST
```

引数の意味は prep\_piezo.pl の引数と同じです。AIN の場合、次のように実行します。

```
% prep_strfrc.pl 0.02 '1 3 5'
```

ひずみ-力結合定数を差分で計算するときに、大きさの同じ正と負のひずみで、結晶を変形させます。そのひずみの大きさを 0.02 にしています。生成された exec\_strfrc.pl を次のように実行します。

```
exec_strfrc.pl phase 1
```

最後の 1 は 1 MPI 並列で計算することを指定しています。この入力では最大 6MPI 並列まで指定できます。

計算が完了すると、ディレクトリ piezo/internal に strfrc.data が作成されます。これをディレクトリ phonon にコピーします。ディレクトリ phonon に移り、入力 nfinput.data を次のように書き換えます。

```

Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_calc_force = off
  displacement = 0.05
  sw_vibrational_modes = on
  sw_internal_strain_piezoelectric_tensor = on
}
Postprocessing{
  Polarization{
    sw_bp_property = on
    property = effective_charge
  }
}

```

sw\_calc\_force を off とし、sw\_internal\_strain\_piezoelectric\_tensor を on とし、sw\_bp\_property を on とします。phase を実行して得られる出力 output001 に次のような圧電定数の内部ひずみ項の値が出力されます。

```

=== Internal-strain piezoelectric tensor (C/m^2) ===
 1      0.0000000000      -0.0001106316      -0.9017585866
 2      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000
 3      0.0000000000      0.0000000000      2.0047352963
 4      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000
 5     -0.6775051139      0.0000000000      0.0000006994
 6      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000

```

列は左から x,y,z 方向に対応しています。この結果は圧電定数の内部ひずみ項の値  $e_{ij}^{(1)}$  が  $e_{31}^{(1)} = -0.902C/m^2$ ,  $e_{33}^{(1)} = 2.005C/m^2$ ,  $e_{15}^{(1)} = -0.678C/m^2$  であることを示しています。零であるべきところが零になっていませんが、それは数値計算誤差によるものです。

AIN の圧電定数の計算結果を表 9 にまとめて示します。計算結果は実験と一致しています。

AIN の圧電定数 ( $C/m^2$ )

| 成分       | イオン固定項 | 内部ひずみ項 | 合計     | 実験値   |
|----------|--------|--------|--------|-------|
| $e_{31}$ | 0.251  | -0.902 | -0.651 | -0.58 |
| $e_{33}$ | -0.398 | 2.005  | 1.607  | 1.55  |
| $e_{15}$ | 0.332  | -0.678 | -0.345 | -0.48 |

#### 10.4.4 計算例：GaAs-格子誘電率計算

ベリー位相計算

ベリー位相計算は ekcal を用いて行います。

まず、GaAs 結晶のボルン有効電荷計算を求めるのに必要とされるベリー位相の計算を行うために、samples/dielectric/lattice/GaAs/berry というディレクトリに移ります。

```
cd PATH_TO_PHASE0/samples/dielectric/lattice/GaAs/berry
```

ここには、ベリー位相計算の入力テンプレートが収められている template\_berry とベリー位相計算の入力として与える電子密度を計算する SCF 計算の入力テンプレートが template\_scf に収められています。これらのファイルは実際に使用する入力を作成する Perl スクリプト prep\_zeff.pl が参照します。まず、template\_scf にある nfinput.data には通常の SCF 計算の入力と違い、原子を X,Y,Z 方向に変位させるための、記述があります。それは、atoms ブロックの次に書かれています。

```

displacement{
  sw_displace_atom = on
  displaced_atom = <ATOM_ID>
  ux = <Ux>
  uy = <Uy>
  uz = <Uz>
}

```

displaced\_atom には変位させる原子を指定し、原子の変位ベクトルがデカルト座標のベクトル (ux,uy,uz) と表すものとして、ux,uy,uz に入力します。(ただし、coordinate\_system は cartesian になっているものとします。) displaced\_atom,ux,uy,uz には <ATOM\_ID>,<Ux>,<Uy>,<Uz> が指定されていますが、これらは calc\_zeff.sh が実際に使用する入力を作るときに置き換えますので、必ずこのように入力してください。

template\_berry に収められている nfinput.data を見ると、ベリー位相計算を行うときに必要となるタグが見つかります。

```
Berry_phase{
  sw_berry_phase = on
  g_index = <G_INDEX>
  mesh{ n1 = <MESH_N1>, n2 = <MESH_N2>, J = <MESH_J> }
}
```

g\_index には逆格子ベクトルのインデックス (1、2、または 3) を指定します。ブロック mesh では、k 空間のメッシュを n1,n2,J で指定します。n1,n2 は scf 計算の時と同程度にします。J はそれよりも 3 倍から 5 倍大きくとります。g\_index,n1,n2,J には <G\_INDEX>,<MESH\_N1>,<MESH\_N2>,<MESH\_J> が指定されていますが、これらは prep\_zeff.pl が実際に使用する入力を作るときに置き換えますので、必ずこのように入力してください。

ディレクトリに PATH\_TO\_PHASE0/bin ある prep\_zeff.pl を以下のように実行します。

```
$ PATH_TO_PHASE0/bin/prep_zeff.pl 0.05 '1 2' '4 4 20' '4 4 20' '4 4 20'
```

一番目の引数が原子変位置であり、二番目の引数がボルン有効電荷を計算する原子の番号のリストです。最後の三つの引数では、' n1 n2 J ' の様にメッシュパラメータ (n1,n2,J) を指定します。最初のメッシュパラメータは一番目の逆格子ベクトルに対して適用されます。つぎは二番目、その次は三番目というように対応付けられています。上記の様に実行すると、原子変位置は 0.05 bohr になり、1 番目の原子 (Ga) と 2 番目の原子 (As) のボルン有効電荷を計算します。どの逆格子ベクトルに対しても (4,4,20) メッシュパラメータが適用されます。この Perl スクリプトは template\_scf と template\_berry を参照して、実際に使用する入力を生成します。実際に使用する入力は scf\_a0,...,berry\_a0\_g1,... といったディレクトリに置かれます。これらのディレクトリで phase または ekcal を実行しなければなりませんが、それを行う Perl スクリプト exec\_zeff.pl が生成されていますので、それを以下のようにして実行します。

```
$ ./exec_zeff.pl " PATH_TO_PHASE0/bin/phase" " PATH_TO_PHASE0/bin/ekcal" "1"
```

このスクリプトの実行が終了すると、berry.data というファイルが生成されます。これには、ボルン有効電荷を計算するためのベリー位相のデータが収められています。これを phonon ディレクトリにコピーします。

```
$ cp berry.data ../phonon
```

#### 振動解析および格子誘電率計算

次に、振動解析を行うディレクトリ phonon に移ります。

```
$ cd ../phonon
```

このディレクトリの PHASE の入力 nfinput.data には振動解析を制御する Phonon ブロックがあります。

```
Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_calc_force = on
  displacement = 0.1
  sw_vibrational_modes = on
  point_group = Td
  sw_lattice_dielectric_tensor = off
}
```



GaAs の構造の点群は  $T_d$  であるので、point\_group にそれを指定しています。sw\_calc\_force と sw\_vibrational\_modes がともに ON になっているので、振動解析のための力計算を行い、それがすべて完了したあとに、振動解析が行われます。

SCF 計算行ったときと同じ様にして、PHASE を実行してください。

```
% mpirun -np 1 PATH_TO_PHASE0/bin/phase
```

この計算が終わると force.data が出力されます。

先の入力で sw\_calc\_force を OFF にし、sw\_lattice\_dielectric\_tensor を ON にして、格子誘電率を計算します。berry.data を読み込み有効電荷を計算するために、下記の様に sw\_effective\_charge を ON にしなければいけません。

```
Postprocessing{
  Polarization{
    sw_bp_property = on
    property = effective_charge
  }
}
```

先ほどと同様に PHASE を実行します。

```
% mpirun -np 1 PATH_TO_PHASE0/bin/phase
```

この計算が終わると、出力ファイル mode.data に振動解析の結果、モード有効電荷、格子誘電率が出力されます。

```
n=      6 T2  IR&R
hbarW =  0.12314123E-02 Ha =  0.33508432E-01 eV; nu=  0.27026376E+03 cm^-1
 1   0.7197015024  0.0000000000  0.0000000000
 2  -0.6942836217  0.0000000000  0.0000000000
Mode effective charge and its norm:
Z=  0.3438767680  0.0000000000  0.0000000000 Norm=  0.3438767680
--- Lattice and static dielectric tensors ---
[  1.8176  0.0000  0.0000 ] [  1.8176  0.0000  0.0000 ]
[  0.0000  1.8176  0.0000 ] [  0.0000  1.8176  0.0000 ]
[  0.0000  0.0000  1.8176 ] [  0.0000  0.0000  1.8176 ]
```

振動解析だけを行ったときとは違い、各モードの振動数と固有ベクトルの次にモード有効電荷が出力されています。'Z=' の次に並んでいる三つの値がモード有効電荷のデカルト座標での三成分です。'Norm=' の次の値はこのベクトルの大きさです。最後の三行に格子誘電率が出力されています。左側の 3x3 の行列が格子誘電率です。右側にはその格子誘電率に電子誘電率を加えた行列が出力されます。この計算では、電子誘電率を入力しなかったため、電子誘電率の値はゼロになっています。格子誘電率は 1.8 と計算されています。

ボルン有効電荷は output001 に出力されています。

```
--- Corrected effective charges ---
      [  2.06653  0.00000  0.00000 ]
Zeff( 1) = [  0.00000  2.06653  0.00000 ]
      [  0.00000  0.00000  2.06653 ]
      [ -2.06653  0.00000  0.00000 ]
Zeff( 2) = [  0.00000 -2.06653  0.00000 ]
      [  0.00000  0.00000 -2.06653 ]
```



' Corrected effective charges ' というタイトル以下に書かれている 3x3 の行列がボルン有効電荷テンソルです。' Zeff ' の後の括弧の中の番号は原子の番号です。Ga 原子のボルン有効電荷は 2.07 と計算され、As のボルン有効電荷は-2.07 と計算されています。

## 10.5 UVSOR-Berry-Phonon (改良版)

### 10.5.1 概要

prep\_zeff.pl, prep\_piezo.pl などの Perl スクリプトを利用して、格子誘電率や圧電定数の計算を行う方法を説明しました。PHASE/0 には、これらの Perl スクリプトを統合し、さらに機能を充実させた新しいスクリプト、berry.pl が付属しています。ここでは、この berry.pl スクリプトの利用方法を説明します。なお、以前のバージョンからあった prep\_zeff.pl, prep\_piezo.pl などの Perl スクリプトも変わらず利用することも可能です。

### 10.5.2 使用方法

berry.pl スクリプトの利用方法を説明します。基本的な使い方（テンプレート入力データの準備の仕方など）は以前のスクリプトと同様ですが、より柔軟な制御が可能となっています。

#### 準備

berry.pl による計算を行う前に、「テンプレート入力ファイル」を格納したディレクトリを、実行したい計算に

応じて作成する必要があります。以下、ケースごとにテンプレート入力ファイルの作成方法を説明します。

ボルン有効電荷に必要なベリー位相の計算を行う場合

ボルン有効電荷を計算するために必要なベリー位相は、格子誘電率および圧電定数の内部ひずみ項の計算に必要です。対称性から等価でないすべての原子を  $x, y, z$  の 3 方向に変位させ、さらに各々のケースで 3 つの逆格子ベクトルに対応するベリー位相を計算する必要があります。変位をさせないケースも必要なので、原子数  $\times 3 \times 3 + 3$  種類のベリー位相を評価する計算を行います。

- SCF 計算のテンプレートディレクトリ

まず、通常の PHASE の SCF 計算用の入力データを用意します。原子座標は、構造最適化が施されているものを指定します。また、上述のように原子を変位させるので、対称性の指定は行わないようにします。この入力データを、任意のディレクトリ（たとえば template\_scf）に置きます。file\_names.data ファイルも通常通り置きます。この入力パラメーターファイルに、以下を加えます。

```
structure{
  atom_list{
    sw_displace_atom = on
    displaced_atom = <ATOM_ID>
    ux = <Ux>
    uy = <Uy>
    uz = <Uz>
  }
}
```

<ATOM\_ID>, <Ux>, <Uy>, <Uz>は berry.pl によって実際に利用する値に置き換えられるプレースホルダーです。大文字、小文字の違いも含め、この通りに記述する必要があります。

- ベリー位相計算のテンプレートディレクトリ

つぎに、ベリー位相計算用のテンプレートディレクトリ（たとえば template\_berry）を、SCF テンプレートディレクトリーと同じ階層に作成します。このテンプレートディレクトリの下に、ekcal 用の入力データを作成します。通常の ekcal 入力に、以下を加えます。

```
structure{
  atom_list{
    sw_displace_atom = on
    displaced_atom = <ATOM_ID>
    ux = <Ux>
    uy = <Uy>
    uz = <Uz>
  }
}

...

Berry_phase{
  sw_berry_phase = on
  g_index = <G_INDEX>
  mesh{
    n1 = <MESH_N1>
    n2 = <MESH_N2>
    J = <MESH_J>
  }
}
```

<ATOM\_ID>, <Ux>, <Uy>, <Uz>は SCF 計算の場合と同様です。<G\_INDEX>, <MESH\_N1>, <MESH\_N2>, <MESH\_J>は計算実行時にベリー位相計算に必要なメッシュパラメーターに置き換わるプレースホルダーです。

大文字、小文字の違いも含め、この通りに記述する必要があります。

また、file\_names.data は以下のように記述する必要があります。

```
&fnames
F_INP = ' ./nfinp.data '
....
F_CHGT = ' ../<SCF_DIR>/nfchgt.data '
/
```

<SCF\_DIR>は、計算実行時に対応する SCF 計算ディレクトリ名に置き換わるプレースホルダーです。大文字、小文字の違いも含め、この通りに記述する必要があります。

#### 3D 版の場合の注意点

ベリー位相計算は、ekcal ではなく phase を用いて行ってください。この際、以下の要領で “k 点を一点ずつ処理する” モードにしてください。

```
control{
  fixed_charge_option{
    kparallel = one_by_one
  }
}
```

圧電定数のイオン固定項の計算に必要なベリー位相を計算する場合

圧電定数のイオン固定項を計算する場合、ひずみ下でのベリー位相が必要となります。対称性から 0 にならないひずみ成分を指定し、各ひずみ成分に対して 3 つの逆格子ベクトルにそったベリー位相を計算します。必要なベリー位相の数は、参照データとしてひずんでいない系のベリー位相も計算するので、“0 にならない成分の数  $\times 3+3$ ” です。この計算の場合も、ボルン電荷の場合と同様に SCF 計算用およびベリー位相計算用のテンプレートディレクトリを作成します。

- SCF 計算用のテンプレートディレクトリ

ボルン電荷の場合は原子を変位させた計算を行います。圧電定数のイオン固定項の場合は単位胞をひずませた計算を行います。ボルン有効電荷の場合と同じように、SCF 計算用の入力パラメーターファイルをテンプレートディレクトリの下に置き、以下のような設定を施します。

```
structure{
  strain{
    sw_strained_cell = on
    e11 = <E11>
    e22 = <E22>
    e33 = <E33>
    e23 = <E23>
    e32 = <E32>
    e31 = <E31>
    e13 = <E13>
    e12 = <E12>
    e21 = <E21>
  }
}
```

<E11>, ... は計算実行時に設定したひずみに置き換わるプレースホルダーです。大文字、小文字の違いも含め、この通りに記述する必要があります。

- ベリー位相計算のテンプレートディレクトリ

ボルン有効電荷の場合と同じように、ekcal 用の入力パラメーターファイルをベリー位相計算用に作成したテンプレートディレクトリの下に置き、以下のように編集します。

```
structure{
  strain{
    sw_strained_cell = on
    e11 = <E11>
    e22 = <E22>
    e33 = <E33>
    e23 = <E23>
    e32 = <E32>
    e31 = <E31>
    e13 = <E13>
    e12 = <E12>
    e21 = <E21>
  }
}
..
Berry_phase{
  sw_berry_phase = on
  g_index = <G_INDEX>
  mesh{
    n1 = <MESH_N1>
    n2 = <MESH_N2>
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    J = <MESH_J>
  }
}

```

<E11>, ... は SCF 計算の場合と同様です。また、<MESH\_N1>, <MESH\_N2>, <MESH\_J> はボルン電荷の場合と同様、計算実行時にベリ位相計算のメッシュパラメーターに置き換わります。また、ボルン電荷計算の場合と同様 file\_names.data は以下のように作成する必要があります。

```

&fnames
F_INP = ' ./nfinp.data '
....
F_CHGT = ' ../<SCF_DIR>/nfchgt.data '
/

```

圧電定数の内部ひずみ項を計算するために必要な、ひずみ下での原子間力を計算する場合

この場合、作成する必要があるのは SCF 計算用のテンプレートディレクトリのみです。テンプレートディレクトリを作成し、その下に通常の SCF 計算用の入力パラメーターファイルと file\_names.data ファイルを置きます。SCF 計算用の入力パラメータファイルには以下の内容を追加します。

```

structure{
  strain{
    sw_strained_cell = on
    e11 = <E11>
    e22 = <E22>
    e33 = <E33>
    e23 = <E23>
    e32 = <E32>
    e31 = <E31>
    e13 = <E13>
    e12 = <E12>
    e21 = <E21>
  }
}

```

### コントロールファイルの記述

berry.pl の振る舞いは、コントロールファイルを介して指定します。たとえば、以下のような内容になります（#で始まる文はコメント文）。

```

#overall control
property = zeff
cpumax = 1000
#directories under which the template files reside
template_scf = scf
template_berry = berry
#parameters for the berry-phase calculation
atom_list = 1 3
strain_list = 1 3 5
displacement = 0.1
strain = 0.01
mesh1 = 6 6 15
mesh2 = 6 6 15
mesh3 = 6 6 15

#execution control
np = 4

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

ndir = 2
ne = 1
nk = 2
ne_b = 2

scf_command = mpiexec -np NP phase ne=NE nk=NK
berry_command = mpiexec -np NP ekcal ne=NE_B

#unit cell info, optional
a_vector = 5.01 0.0 0.0
b_vector = 0.0 5.01 0.0
c_vector = 0.0 0.0 5.01

```

この例からわかるように、パラメータ 1 つにつき 1 行を利用し、“キーワード=値” という形式でパラメータを指定します。利用できるキーワードとそのデフォルト値は下記の通り。

| キーワード          | 説明  |
|----------------|---|
| property       | どのような計算を行うかを指定します。zeff, piezo, strfrc のいずれかです。zeff を指定するとボルン有効電荷用のベリー位相計算、piezo を選ぶと圧電定数のイオン固定項の計算に必要なひずみ下でのベリー位相計算、strfrc を選ぶと圧電定数の内部ひずみ項の計算に必要なひずみ下での原子間力の計算を行うことを指定することになります。デフォルト値は zeff。 |
| cpumax         | 計算の最大時間を秒の単位で指定します。ここで指定した時間よりも経過時間が長い場合、計算はすみやかに終了します。0 以下の値を指定すると、この条件では計算は終了しません。デフォルト値は-1。  |
| stopcheck      | 計算停止条件を満たしているかどうかをチェックする間隔を秒の単位で指定します。デフォルト値は 10。   |
| length_unit    | コントロールファイル中に利用される長さの単位を指定します。bohr, angstrom, nm のいずれかを指定します。デフォルト値は bohr。   |
| template_scf   | SCF 計算用のテンプレートディレクトリーのディレクトリ名を指定します。デフォルト値は template_scf。   |
| template_berry | ベリー位相計算用のテンプレートディレクトリーのディレクトリ名を指定します。デフォルト値は template_berry。  |
| atom_list      | 変位させる原子の ID を、空白区切りで指定します。property=zeff の場合必須の指定です。   |

次のページに続く

表 10.6 – 前のページからの続き

| キーワード        | 説明   |
|--------------|--|
| strain_list  | ひずみ成分を空白区切りで指定します。対応は、次の通りです。<br>1 → 11 成分<br>2 → 22 成分<br>3 → 33 成分<br>4 → 23 成分<br>5 → 13 成分<br>6 → 12 成分<br>property=piezo および strfrc の場合必須の指定です。 |
| displacement | 原子の変位量を指定します。property = zeff の場合に指定する必要があります。デフォルト値は 0.1 bohr。   |
| strain       | ひずみの量を指定します。property = piezo および strfrc の場合に指定する必要があります。デフォルト値は 0.01。  |
| mesh1        | 1 番目の逆格子ベクトルに沿ったベリー位相計算のメッシュパラメーターを空白区切りで n1 n2 J のように指定します。property = zeff および piezo の場合必須の指定です。  |
| mesh2        | 2 番目の逆格子ベクトルに沿ったベリー位相計算のメッシュパラメーターを空白区切りで n1 n2 J のように指定します。property = zeff および piezo の場合必須の指定です。  |
| mesh3        | 3 番目の逆格子ベクトルに沿ったベリー位相計算のメッシュパラメーターを空白区切りで n1 n2 J のように指定します。property = zeff および piezo の場合必須の指定です。  |
| np           | MPI プロセス数を指定します。デフォルト値は 1。   |
| ndir         | ディレクトリー並列数を指定します。デフォルト値は 1。  |
| ne           | バンド並列数を指定します。デフォルト値は 1。  |
| nk           | k 点並列数を指定します。デフォルト値は 1。  |
| ng           | (三次元版のみ)G 点並列数を指定します。デフォルト値は 1。  |
| ne_b         | ベリー位相計算時におけるバンド並列数を指定します。デフォルト値は 1。  |
| ng_b         | (三次元版のみ)ベリー位相計算時における G 並列数を指定します。デフォルト値は 1。  |

次のページに続く

表 10.6 – 前のページからの続き

| キーワード         | 説明   |
|---------------|--|
| scf_command   | SCF 計算の実行方法を指定します。たとえば、<br><code>scf_command = mpirun -np NP phase ne=NE nk=NK</code><br>(2D 版)<br><code>scf_command = mpirun -np NP phase ne=NE nk=NK ng=NG</code><br>(3D 版)<br>などと指定します。NP, NE, NK, NG は、計算実行時に上述の np, ne, nk, ng に置き換わります。ただし、ディレクトリ並列の数によっては"あまり"が発生することがあり、その場合は <code>ne=NE nk=NK ng=NG</code> は省略されて計算が投入されます。デフォルト値は <code>mpirun phase</code> ですが、利用している環境に合わせて適切な指定をする必要があります。 |
| berry_command | ベリー位相計算の実行方法を指定します。たとえば、<br><code>berry_command = mpirun -np NP ekcal ne=NE_B</code><br>(2D 版)<br><code>berry_command=mpirun -np NP phase ne=NE_B ng=NG_B</code><br>(3D 版)<br>などと指定します。NE_B は上述の ne_b に、NG_B は ng_b に置き換わります。デフォルト値は <code>mpirun ekcal</code> です、利用している環境に合わせて適切な指定をする必要があります。  |
| a_vector      | <i>a</i> 軸の三成分を空白区切りで指定します。必須ではありませんが、指定しておくともベリー位相計算のメッシュパラメーターの参照値を算出します。  |
| b_vector      | <i>b</i> 軸の三成分を空白区切りで指定します。必須ではありませんが、指定しておくともベリー位相計算のメッシュパラメーターの参照値を算出します。  |
| c_vector      | <i>c</i> 軸の三成分を空白区切りで指定します。必須ではありませんが、指定しておくともベリー位相計算のメッシュパラメーターの参照値を算出します。  |

3D 版の場合、ベリー位相計算には `phase` を使うようにしてください。

#### 並列計算について

並列計算の設定について注意すべき点を挙げます。berry.pl による計算は、通常のパンド、*k* 点による並列に加え、複数のディレクトリにまたがって並列計算を行う“ディレクトリ並列”によって行われます。したがって、ディレクトリ並列数（パラメーター `ndir`）を 2 以上にする場合、SCF 計算の場合は `np=ne × nk` ではなく `np=ndir × ne × nk` となるように、ベリー位相計算の場合は `np=ne_b` ではなく `np=ne_b × ndir` となるように並列数を調整してください。また、SCF 計算とベリー位相計算とでパンド並列数が異なるのは、ベリー位相計算は *k* 点並列に未対応のためです。

#### スクリプトの実行

berry.pl を引数なしで実行すると、以下のようなメッセージが得られます。

```
% berry.pl
Usage : berry.pl control [OPTIONS]
```

第一引数にコントロールファイルのファイル名を指定し、さらに必要に応じてオプションを指定して制御する仕組みになっています。

以下のようなコマンドを実行すると、コントロールファイルの解釈と解析のみ行います。

```
% berry.pl control --mode=analyze
```

以下のようなコマンドを実行すると、コントロールファイルの解釈と解析のあと、計算用のディレクトリを作成します。

```
% berry.pl control --mode=gendir
```

以下のようなコマンドを実行すると、コントロールファイルの解釈と解析のあと、計算用のディレクトリを作成し、さらに計算を実行します。

```
% berry.pl control --mode=exec
```

--mode オプションのデフォルト値は gendir です。

計算のストップ/リスタート

計算は、以下の条件のいずれかが満たされれば終了します。

- すべての計算が終了した。
- コントロールファイルの cpumax で指定した時間を経過時間が超えた。
- 作業ディレクトリに stop という名前のファイルが作成された。

一方、リスタートは特に設定を行わずとも実行されます。計算を最初からやり直したい場合は、まず以下のコマンドによって計算用ディレクトリを削除します。

```
% berry.pl --clean
```

リスタートは、通常の状態の場合はディレクトリ単位でのリスタートとなります。すなわち、あるディレクトリにおいて途中で停止された計算は、そのディレクトリにおいて最初から行われます。各ディレクトリにおける計算をも継続して行う場合は、テンプレート入力の入力パラメータファイルに以下の設定を記述する必要があります。

SCF 計算の場合：

```
control{
  condition = automatic
}
```

ベリー位相計算の場合：

```
control{
  condition = fixed_charge_automatic
}
```



このような設定を施しておくことによって、計算が継続可能かどうかを PHASE が判断し、可能な場合は継続計算を実行するようになります。

#### 注意点

##### ベリー位相計算用のメッシュ

ベリー位相の計算においては、対象としたい逆格子ベクトルに垂直な面の面積分とに沿った線積分が実行されます。面積分のメッシュを  $n1$   $n2$  で、線積分のメッシュを  $J$  で指定します。以外の 2 つの逆格子ベクトルをとすると面に垂直な面に射影したベクトル、が面積分のメッシュの見積りりの基準となるのでその長さから決めます。線積分のパラメータは、の長さをもとに決定します。コントロールファイルに `a_vector`, `b_vector`, `c_vector` の指定を行っておくと、この長さの計算 ( $\text{bohr}^{-1}$  単位) とそこから見積もられる参考のメッシュパラメーターが以下のように標準出力に出力されます (あくまで参照値であり、得られる結果の妥当性を保証するものではありません)。

```
|b_para1|, |b_para2| and |b_perp| (in bohr-1 units)
for reciprocal vector no. 1 : 0.172224346323159, 0.107572987734313, 0.198867545420854
for reciprocal vector no. 2 : 0.172224346322494, 0.107572987734313, 0.198867545421622
for reciprocal vector no. 3 : 0.198867545420854, 0.198867545421622, 0.107572987734313
reference value for mesh parameters n1, n2 and J
for reciprocal vector no. 1 : 8, 5, 19
for reciprocal vector no. 2 : 8, 5, 19
for reciprocal vector no. 3 : 9, 9, 10
```

##### ボルン電荷を計算するときに指定する原子

ボルン電荷の計算を行う際に指定する原子は、対称性から等価でない原子のみを指定します (等価な原子を指定しても結果は正しくですが、不要な計算を実行することになります)。たとえば、 $\text{SiO}_2$  の場合 Si と O をどれか 1 つずつ選びます。

##### 並列数の指定

並列の指定は、以下が満たされるように行ってください。

SCF 計算の場合 :  $np = n_{\text{dir}} \times n_e \times n_k$

ベリー位相計算の場合 :  $np = n_{\text{dir}} \times n_{e\_b}$

ここで  $n_{\text{dir}}$  は並列に扱いたいディレクトリの数、 $n_e$ ,  $n_k$  はそれぞれ SCF 計算のバンド並列および  $k$  点並列数、 $n_{e\_b}$  はベリー位相計算時のバンド並列数です。SCF 計算とベリー位相計算でバンド並列数が異なるのは、ベリー位相計算は  $k$  点並列に未対応のためです。この関係が成立しない場合、`berry.pl` はその旨を出力し終了します。

### 10.5.3 計算例題 : AIN の格子誘電率、圧電定数

例題として、AIN を取り上げます。格子誘電率、圧電定数のイオン固定項、圧電定数の内部ひずみ項の計算例を紹介します。各計算は、成すべき手続きが多いので、1 ステップずつ解説していきます。なお、ここで利用するサンプルデータは `samples/dielectric/lattice/AIN` 以下にあります。以降の説明は、このディレクトリにいるものとして行います。

#### AIN の格子誘電率

##### 格子振動解析

まずは、格子振動解析を行います。phonon の下に格子振動解析を行うための入力データがおかれています。この計算は、通常の PHASE の計算と同じように実行します。

### ベリー位相の計算

ついで、ベリー位相の計算を行います。利用する入力テンプレートディレクトリは、berry 以下にあります。

```
% cd berry
% ls
control template_berry template_scf
```

control が berry.pl のコントロールファイルです。template\_berry, template\_scf はそれぞれベリー位相および SCF 計算用の入力テンプレートディレクトリです。その内容を見ると、入力パラメータファイルには <ATOM\_ID>, <Ux> など、通常の PHASE の計算では利用しない文字列が確認できます。これらの文字列は、berry.pl 実行時に適切な値に置き換わる仕組みになっています。

control ファイルは、以下のような内容です。

```
property=zeff
cpumax=10000
template_scf = template_scf
template_berry = template_berry
atom_list = 1 3
displacement = 0.1
mesh1 = 6 6 15
mesh2 = 6 6 15
mesh3 = 6 6 15
np = 8
ndir = 2
ne = 2
nk = 2
ne_b = 4
scf_command = mpiexec -n NP $HOME|PHASE020XX.YY|/bin/phase ne=NE nk=NK
berry_command = mpiexec -n NP $HOME|PHASE020XX.YY|/bin/ekcal ne=NE_B
```

このうち、変更する必要があるのは実行制御部分です。np, ndir, ne, nk, ne\_b を利用したい MPI プロセス数に合わせて編集します。また、scf\_command に PHASE の実行方法を、berry\_command に ekcal の実行方法を指定します。コントロールファイルの実行制御部分を適切に編集したら、以下の要領で berry.pl を実行します。

```
% berry.pl control --mode=exec
```

この例では、1 番目と 3 番目の原子 (Al と N) を変位させてベリー位相の計算を行うので、合計で 7 の SCF 計算と 21 のベリー位相の計算が行われます。

計算がすべて終了すると、作業ディレクトリに berry.data というファイルが作成されますが、これを格子振動解析を行ったディレクトリ (この例では phonon) にコピーします。

```
% cp berry.data ../phonon
```

### 格子誘電率の計算

格子振動解析とベリー位相の計算が終了すれば、格子誘電率を計算するための準備はできています。まず、格子振動解析のディレクトリへ移ります。

```
% cd ../phonon
```

格子振動解析の入力パラメーターファイルに、以下の変更を施します。

- phonon ブロックの sw\_calc\_force を off とする。
- sw\_lattice\_dielectric\_tensor を on とする。
- postprocessing ブロックの下で polarization ブロックの下で、sw\_bp\_property を on とし、property を effective\_charge とする。

以下に、具体的な変更箇所を示しました。

```
Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_vibrational_modes = on
  sw_calc_force = off
  sw_lattice_dielectric_tensor = on
}
postprocessing{
  polarization{
    sw_bp_property = on
    property = effective_charge
  }
}
```

この状態で PHASE を実行します。この計算の負荷は非常に軽いので、通常並列で実行する必要はありません。

計算結果は、outputxxx ファイルと mode.data ファイルに記録されます。outputxxx ファイルには、ボルン有効電荷の計算結果が記録されます。最終結果は、--- Corrected effective charges ---のあとに記録されます。今の例の場合、以下のようにすれば計算されたボルン有効電荷を抽出することができます（格子誘電率計算のログファイルを output001 とします）。

```
% grep -A16 'Corrected effective' output001
--- Corrected effective charges ---
      [ 2.50954 0.00000 0.00000 ]
Zeff( 1) = [ 0.00000 2.50954 0.00000 ]
      [ 0.00000 0.00000 2.64146 ]
      [ 2.50954 0.00000 0.00000 ]
Zeff( 2) = [ 0.00000 2.50954 0.00000 ]
      [ 0.00000 0.00000 2.64146 ]
      [ -2.50954 0.00000 0.00000 ]
Zeff( 3) = [ 0.00000 -2.50954 0.00000 ]
      [ 0.00000 0.00000 -2.64146 ]
      [ -2.50954 0.00000 0.00000 ]
Zeff( 4) = [ 0.00000 -2.50954 0.00000 ]
      [ 0.00000 0.00000 -2.64146 ]
```

格子誘電率は、mode.data ファイルの最後に、以下のような形式で記録されます。

```
--- Lattice and static dielectric tensors ---
[ 3.7058 0.0000 0.0000 ] [ 3.7058 0.0000 0.0000 ]
[ 0.0000 3.7058 0.0000 ] [ 0.0000 3.7058 0.0000 ]
[ 0.0000 0.0000 4.9314 ] [ 0.0000 0.0000 4.9314 ]
```

結果が2組記録されます。1つめが格子誘電率の計算結果ですが、2つめは電子系誘電率の記述が入力パラメーターファイルにあった場合それを加えた結果が出力されます。記述がない場合、1つめと同じ結果が

出力されます。

#### AIN の圧電定数のイオン固定項

##### ベリー位相の計算

圧電定数のイオン固定項を計算するためには、ひずみ下でのベリー位相が必要です。そのような計算を行うための入力テンプレートディレクトリが `piezo/clamped` 以下にあります。

```
% cd piezo/clamped
% ls
control template_berry template_scf
```

`control` が `berry.pl` 用のコントロールファイル、`template_berry` と `template_scf` がそれぞれベリー位相計算および SCF 計算用の入力テンプレートディレクトリです。その内容を見ると、入力パラメータファイルには `<E11>`, `<E22>` など、通常の PHASE の計算では利用しない文字列が確認できます。これらの文字列は、`berry.pl` 実行時に適切な値に置き換わる仕組みになっています。

`control` ファイルの内容は格子誘電率の場合とほぼ同じですが、以下に示すように `strain_list` と `strain` の設定がなされている点が異なります。また、`atom_list` と `displacement` は不要なので消してあります（指定があっても問題はありせん）。

```
property=zeff
cpumax=10000
...
...
strain_list = 1 3 5
strain = 0.01
mesh1 = 6 6 15
mesh2 = 6 6 15
mesh3 = 6 6 15
...
...
```

実行制御部分の変更は、格子誘電率の場合と同じように行います。

コントロールファイルの実行制御部分を適切に編集したら、以下の要領で `berry.pl` を実行します。

```
% berry.pl control --mode=exec
```

この例では、1, 3, 5 成分のひずみを与えてベリー位相の計算を行うので、ひずみのない場合もいれて合計で 4 の SCF 計算と 12 のベリー位相の計算が行われます。

計算がすべて終了すると、作業ディレクトリに `berry.data` というファイルが作成されますが、これを `scf_e0` ディレクトリ（`berry.pl` によって作成されたディレクトリの 1 つ）にコピーします。

```
% cp berry.data scf_e0/
```

##### 圧電定数のイオン固定項の計算

圧電定数のイオン固定項は、`scf_e0` ディレクトリにおいて行います。

```
% cd scf_e0
```

このディレクトリにある入力パラメータファイルに、以下の変更を施します。

- condition を continuation とする。
- postprocessing ブロックの下に polarization ブロックにおいて、変数 sw\_bp\_property を on とし、property に piezoelectric\_const を指定する。

以下に、具体的な変更箇所を示します。赤字で示した部分が変更を要する部分です。

```
Control{
  condition = continuation
}
...
...
postprocessing{
  polarization{
    sw_bp_property = on
    property = piezoelectric_const
  }
}
```

この状態で PHASE を実行します。この計算の負荷は非常に軽いので、通常並列で実行する必要はありません。

結果は、outputxxx ファイルに、Piezoelectric constant のあとに原子単位および C/m<sup>2</sup> 単位で記録されます。以下の要領でこの情報を抽出することができます。

```
% grep -A6 'Piezoelectric' output001
=== Piezoelectric constant (a.u.) ===
1 -0.00000008823 0.00000000060 0.0043842675
2 0.00000000000 0.00000000000 0.00000000000
3 -0.00000000034 0.00000000049 -0.0069512745
4 0.00000000000 0.00000000000 0.00000000000
5 0.0058046970 -0.00000000097 0.0000525809
6 0.00000000000 0.00000000000 0.00000000000
=== Piezoelectric constant (C/m^2) ===
1 -0.0000504820 0.0000003433 0.2508448251
2 0.00000000000 0.00000000000 0.00000000000
3 -0.0000001971 0.0000002824 -0.3977155187
4 0.00000000000 0.00000000000 0.00000000000
5 0.3321143610 -0.0000005530 0.0030084060
6 0.00000000000 0.00000000000 0.00000000000
```

0 になるべき項が 0 になっていないのは、数値誤差によるものです。

#### AIN の圧電定数の内部ひずみ項

##### ひずみ下における原子間力の計算

圧電定数の内部ひずみ項を計算するためには、ひずみ下における原子間力が必要です。この計算を行うための例題が piezo/internal 以下にあります。

```
% cd piezo/internal
% ls
control template_scf
```

このケースではベリー位相の計算は不要なので、テンプレート入力ディレクトリは SCF 計算用のもののみとなっています。

template\_scf の内容は、イオン固定項の同名のディレクトリと全く同じ内容です。ひずみを与える計算を行うため、入力パラメータファイルにプレースホルダーが記述されています。control ファイルの内容もほぼ

同じですが、property 変数には strfrc が指定されています。また、実行制御部分を環境に合わせて書き換える必要がある点もこれまでと同様です。

実行制御部分を書き換えたら、berry.pl を実行します。

```
% berry.pl control --mode=exec
```

3つのひずみ成分に対して、正と負のひずみを与えた計算を実行するので、計6つのSCF計算を実行することになります。

計算が終了したら、strfrc.data というファイルが作成されます。このデータと格子振動解析の結果を利用して内部ひずみ項を計算します。格子振動解析は、講師誘電率計算の際に実行した結果を再度利用するので、この格子振動解析を行ったディレクトリに strfrc.data ファイルをコピーします。

```
% cp strfrc.data ../../phonon
```

圧電定数の内部ひずみ項の計算

圧電定数の内部ひずみ項は、上述の phonon ディレクトリにおいて行います。

```
% cd ../../phonon
```

内部ひずみ項の計算にはここで計算した strfrc.data のほかに原子を変位させたときのベリー位相も必要であるが、ベリー位相の計算は格子誘電率計算において実行済みなのでこれを再利用します。

phonon ディレクトリの入力パラメータファイルに、以下の変更を施します（大体の変更は、格子誘電率計算において施したものの）。

- phonon ブロックの sw\_calc\_force を off とする。
- sw\_internal\_strain\_piezoelectric\_tensor を on とする。
- sw\_lattice\_dielectric\_tensor を off とする。
- postprocessing ブロックの下で polarization ブロックの下で、sw\_bp\_property を on とし、property を effective\_charge とする。

以下に、具体的な変更箇所を示します。赤字で示した部分が変更を要する部分です。

```
Phonon{
  sw_phonon = on
  sw_vibrational_modes = on
  sw_calc_force = off
  sw_internal_strain_piezoelectric_tensor = on
  sw_lattice_dielectric_tensor = off
}
postprocessing{
  polarization{
    sw_bp_property = on
    property = effective_charge
  }
}
```

この状態で PHASE を実行します。この計算の負荷は非常に軽いので、通常並列で実行する必要はありません。

結果は、outputxxx ファイルに、Internal-strain piezoelectric tensor のあとに原子単位および C/m<sup>2</sup> 単位で記録されます。以下の要領でこの情報を抽出することができます。

```
% grep -A6 'Internal-strain' outputxxx
=== Internal-strain piezoelectric tensor (a.u.) ===
1 0.0000000000 0.0000000000 -0.0157392802
2 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
3 0.0000000000 0.0000000000 0.0348231759
4 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
5 -0.0118073889 0.0000000000 0.0000000000
6 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
=== Internal-strain piezoelectric tensor (C/m^2) ===
1 0.0000000000 0.0000000000 -0.9005191764
2 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
3 0.0000000000 0.0000000000 1.9923997401
4 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
5 -0.6755569503 0.0000000000 0.0000000000
6 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
```

最後に、表 10.7 に圧電定数の計算結果をまとめます。

表 10.7: AlN の圧電定数；単位は C/m<sup>2</sup>

| 成分              | イオン固定項  | 内部ひずみ項  | 合計      | 実験値    |
|-----------------|---------|---------|---------|--------|
| e <sub>31</sub> | 0.251   | - 0.901 | - 0.650 | - 0.58 |
| e <sub>33</sub> | - 0.398 | 1.992   | 1.594   | 1.55   |
| e <sub>15</sub> | 0.332   | - 0.676 | - 0.344 | -0.48  |

#### 使用上の注意点

ベリ一位相計算は **k** 点並列には対応していません。したがって、control ファイルの ne\_b(三次元版の場合 ne\_b × ne\_g) の値は np と等しくなるように設定してください。

## 10.6 線形応答時間依存密度汎関数法 (LR-TDDFT)

### 10.6.1 機能の概要

#### はじめに

独立粒子近似における励起スペクトル計算では、Kohn-Sham 方程式の解として得られた固有エネルギー準位間の遷移の計算を行います。実際に観測される励起スペクトルは、粒子間の相互作用が働くために、遷移エネルギーやピーク強度が、独立粒子近似における予測とは異なる場合があります。ここでは、その相互作用を線形応答の範囲で取り入れた Linear-response Time-dependent density functional theory (LR-TDDFT) について説明します。

#### 固体への適用

独立粒子近似における、外場の変化に対する系の応答関数  $\chi^0$  は

$$\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(q, \omega) = 2 \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{n,n'} (f_{n\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f_{n'\mathbf{k}}) \frac{\rho_{n'\mathbf{k}}^*(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \rho_{n\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{G}')}{\omega - (\varepsilon_{n'\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}-\mathbf{q}}) + i\eta} \quad (10.121)$$

で表されます。ここで、

$$\rho_{n' n \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{G}) = \left\langle n' \mathbf{k} \left| e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \right| n \mathbf{k} - \mathbf{q} \right\rangle \quad (10.122)$$

です。一方、粒子間のクーロン及び交換相互作用を取り入れた場合の応答関数  $\chi$  は、 $\chi^0$  と Dyson 方程式

$$\chi = \chi^0 + \chi^0 (\nu + f_{xc}) \chi \quad (10.123)$$

の関係にあります。ここで、 $\nu$  はクーロンカーネルで、

$$\nu_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \quad (10.124)$$

で表されます。一方、 $f_{xc}$  は交換相関カーネルですが、具体的な表式は定まっておらずいくつかのモデルが提案されています。以下に採用したモデルを記します。

- RPA ( Random Phase Approximation )

$$f_{xc} = 0 \quad (10.125)$$

- LRC( Long range correction )

$$f_{xc} = -\frac{\alpha}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \quad (10.126)$$

さて、実験と比較可能な量としては巨視的な誘電関数  $\varepsilon_M$  があります。これは、

$$\varepsilon_M(\omega) = 1 - \nu_0 \bar{\chi}_{\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0}(\omega) \quad (10.127)$$

を用いて算出します。なお、 $\bar{\chi}$  は  $\chi$  に似た応答関数で、以下のようにクーロンカーネルの  $\mathbf{G} = 0$  成分を除去した関数です。

$$\bar{\chi} = \chi_0 + \chi_0 (\bar{\nu} + f_{xc}) \bar{\chi} \quad (10.128)$$

$$\bar{\nu}(\mathbf{q}) = \begin{cases} \nu_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) & \mathbf{G} \neq 0 \\ 0 & \mathbf{G} = 0 \end{cases} \quad (10.129)$$

孤立系への適用

分子など孤立系では、 $f_{xc}$  として以下のようなモデルを採用しました。

- ALDA ( Adiabatic Local Density Approximation )

$$f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial \nu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho} \quad (10.130)$$

この  $f_{xc}$  を実空間メッシュ上で評価し、フーリエ変換して得られた  $f_{xc}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  を式 (10.128) に代入すれば、誘電関数等のスペクトルが計算できます。しかし、このフーリエ変換の際に、電荷密度が小さい領域で精度が悪くなることが知られています。そこで、本プログラムでは、以下の様な手法を用いています。

まず、相互作用のない電子空孔グリーン関数  $L^0$  を

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(q, \omega) = -i \sum_{nn'} \sum_{\mathbf{k}} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \left[ \rho_{n' n \mathbf{k}}^*(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \rho_{n' n \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{G}') \right] L_{nn' \mathbf{k}}^0(\omega) \quad (10.131)$$

により定義します。同様に、相互作用を含んだ電子空孔グリーン関数  $\bar{L}$  を

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \bar{\chi}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(q, \omega) = -i \sum_{nn'} \sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \left[ \rho_{n' n \mathbf{k}}^*(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \rho_{m' m \mathbf{k}'}(\mathbf{q}, \mathbf{G}') \right] \bar{L}_{nn' \mathbf{k}, mm' \mathbf{k}'}(\omega) \quad (10.132)$$



で定義します。 $\bar{L}$  と  $L^0$  の関係は、Bethe-Salpeter 方程式

$$\bar{L}_{nn'k,mm'k'}(\omega) = L_{nn'k}^0(\omega) \left[ \delta_{nm}\delta_{n'm'}\delta_{kk'} + i \sum_{ss'} \sum_{k_1} \Xi_{nn'kss'k_1} \bar{L}_{ss'k_1,mm'k'}(\omega) \right] \quad (10.133)$$

で表されます。ここで、

$$\Xi_{nn'kss'k_1} = -V_{nn'kss'k_1} - K_{nn'kss'k_1} \quad (10.134)$$

$$V_{nn'kss'k_1} = \frac{1}{\Omega N_k} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho_{nn'k}(\mathbf{q}=0, \mathbf{G}) \rho_{ss'k_1}^*(\mathbf{q}=0, \mathbf{G}) \nu(\mathbf{G}) \quad (10.135)$$

$$K_{nn'kss'k_1} = 2 \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{nk}^*(\mathbf{r}) \phi_{n'k}(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{s'k'}(\mathbf{r}') \phi_{sk'}^*(\mathbf{r}') \quad (10.136)$$

です。なお、 $\Omega$  は系の体積、 $N_k$  は  $k$  点サンプリングの数です。

さて、 $f_{xc}$  として ALDA を用いることから、実際の計算では式 (10.136) の積分は実空間メッシュ上での 1 重積分になります。また、 $k$  点として  $\Gamma$  点のみを使用することから、式 (10.131) - (10.133) の  $k$  点に関する和は不要となります。

さて、孤立系でしばしば計測される光吸収断面積 (Photo Adsorption Cross Section, PACS) は、

$$\sigma(\omega) = \frac{\Omega}{c} \omega \text{Im}[\varepsilon_M(\omega)] \quad (10.137)$$

表されます。ここで、誘電関数  $\varepsilon_M$  は、式 (10.133) により得られた  $\bar{L}$  を式 (10.127) 及び (10.132) に代入することにより得ることが出来ます。

## 10.6.2 入力ファイルの記述

LR-TDDFT 法解析プログラムを利用するためには、次の設定が必要です。

### control ブロック

まず、phase を用いて事前に SCF 計算を行い、系の電荷密度を求めておきます。LR-TDDFT はその電荷密度をもとに計算を行います。このため、control ブロック内で condition = fixed\_charge として下さい。また、UVSOR と同様に、局所ポテンシャルが軌道ポテンシャルである TM 型擬ポテンシャルを用いる場合、use\_additional\_projector = on として下さい。

```
control{
  condition = fixed_charge
  cpumax = 1 day
  max_iteration = 600
  use_additional_projector=on
}
```

### accuracy ブロック

accuracy ブロック内では、UVSOR と同様に、固有値計算のためのパラメータ設定を行います。

```
accuracy{
  ...
  ek_convergence{
    num_extra_bands = 0
  }
}
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```
num_max_iteration = 2000
sw_eval_eig_diff = on
delta_eigenvalue = 1.e-6 rydberg
sucession    = 3
}
...
}
```

structure ブロック

k 点に関する和を、ブリルアンゾーン内の、既約化されていない全ての k 点を用いて行うため、E 以外の対称性をオフにします。

```
structure{
  symmetry{
    method = manual
    tspace{
      lattice_system = primitive
      generators{
        !#tag rotation tx  ty  tz
                E    0   0   0
      }
    }
  }
}
```

spectrum ブロック

LR-TDDFT によるスペクトル計算に関するパラメータ設定を行います。以下、ブロック内で使用可能な変数について説明します。[ ] 内の値はデフォルト値で、無指定の場合に使用されます。

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| type 変数 [OPTICS]              | OPTICS、PACS が使用可能です。<br>OPTICS は誘電関数計算を行い、主として固体に使用します。PACS は光吸収断面積で、分子など孤立系に使用します。 |
| momentum_transfer ブロック        | momentum transfer ベクトルに関する記述を行うブロック   |
| deltaq 変数 [1.0E-3]            | momentum transfer ベクトル q の大きさを指定します。単位は Å <sup>-1</sup> です。                         |
| nx, ny, nz 変数 [0.0, 0.0, 1.0] | momentum transfer ベクトル q の方向を指定します。   |
| LongWaveApprox 変数 [ON]        | ON、OFF が使用可能。長波長近似 (q→0) を使用する場合には、ON を指定します。                                       |
| tddft ブロック                    | tddft に関するパラメータを設定するブロック  |
| sw_tddft 変数 [OFF]             | ON、OFF が使用可能。LR-TDDFT 機能を使用する場合には ON を指定します。  |
| solver ブロック                   | 使用するソルバーを設定するブロック   |

次のページに続く

表 10.8 – 前のページからの続き

|                           |   |
|---------------------------|---|
| type 変数 [OPTICS]          | OPTICS、PACS が使用可能です。<br>OPTICS は誘電関数計算を行い、主として固体に使用します。PACS は光吸収断面積で、分子など孤立系に使用します。   |
| equation 変数 [DYSON]       | DYSON、BS が使用可能。DYSON 様方程式を使用する場合には DYSON を、Bethe-Salpeter 様方程式を使用する場合には BS を指定します。後者は、分子など孤立系の場合に使用します。                                   |
| XC_Kernel ブロック            | exchange-correlation kernel のタイプ及び関連変数を設定します。   |
| kernel_type 変数 [RPA]      | RPA、LRC、ALDA-R が指定可能です。RPA は、exchange-correlation kernel を考慮しないモデルです。LRC は、固体などの周期系で、長距離相互作用の補正を取り入れたい場合に使用します。ALDA-R は、分子など孤立系の場合に使用します。 |
| LRC_alpha 変数 [1.0]        | kernel 変数に LRC を使用した場合に設定します。   |
| Coulomb_Kernel ブロック       | coulomb kernel に関する変数を設定します。  |
| sw_NLF 変数 [OFF]           | ON、OFF が使用可能。Local field ( $ \mathbf{G}  > 0$ ) を無視する近似を行う場合には、ON を指定します。   |
| Expansion ブロック            | 展開に使用する G ベクトルに関する設定を行うブロック   |
| NumGVec 変数 [100]          | 波数ベクトルの数を設定します。   |
| energy ブロック               | スペクトルを計算するエネルギー範囲を指定するブロック  |
| low, high, step 変数        | low、high にはエネルギーの最小及び最大値、step にはエネルギーの間隔を入力します。   |
| BZ_Integration ブロック       | ブリルアンゾーン内の積分に関する設定を行うブロック   |
| width 変数 [1.0E-4 hartree] | Lorentzian の幅を指定します。  |
| band_gap_correction ブロック  | バンドギャップ補正を顕わに指定する場合に設定します。詳細は UVSOR に準じます。  |
| scissor_operator 変数 [0.0] | ギャップの増分値を指定します。   |

以下は記入例です。

```
spectrum{
  type = optics
  momentum_transfer{
    deltaq = 1.0E-3
```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

    nx = 1.1, ny = 1.2, nz = 0.9
    LongWaveApprox = ON
}
tddft{
  sw_tddft = ON
  solver{
    equation = DYSON
  }
  XC_Kernel{
    kernel_type = LRC
    LRC_alpha = 0.2
  }
  Coulomb_Kernel{
    sw_NLF = OFF
  }
  Expansion
    NumGVec = 80
  }
}
energy{
  low = 0.0 eV
  high = 10.0 eV
  step = 0.05 eV
}
BZ_integration{
  width = 0.15 eV
}
band_gap_correction{
  scissor_operator = 0.6d0 eV
}
}

```

### 10.6.3 計算の実行方法

phase を用いて事前に SCF 計算を行い、系の電荷密度を計算します。

```
mpirun -np NP phase
```

LR-TDDFT の計算を行うには、以下のコマンドを使用します。

```
mpirun -np NP tdlrmain
```

ここで、NP は MPI プロセス数です。

### 10.6.4 出力ファイル

スペクトルデータは、spectrum.data に出力されます。以下のような書式をとります。

A. type 変数で OPTICS を指定した場合

```

#           Optical spectrum
#           NonInteracting      Interacting
#           Energy[eV]      Real      Imaginary      Real      Imaginary

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

|          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.000000 | 8.626260 | 0.252860 | 9.678273 | 0.327540 |
| 0.050000 | 8.627214 | 0.252961 | 9.679507 | 0.327682 |
| .....    |          |          |          |          |

第 1 カラムはエネルギー値です。第 2、3 カラムは独立粒子近似における誘電関数を出力しています。なお、Real 及び Imaginary はそれぞれ、実部および虚部に対応します。また、第 4、5 カラムは Coulomb 及び exchange-correlation kernel を取り入れた誘電関数です。

B. type 変数で OPTICS を指定した場合

| # | Photo Absorption Cross Section |                |             |
|---|--------------------------------|----------------|-------------|
| # | Energy[eV]                     | NonInteracting | Interacting |
|   | 0.000000                       | 0.000000       | 0.000000    |
|   | 0.050000                       | 0.000034       | 0.000012    |
|   | ...                            |                |             |

第 1 カラムはエネルギー値です。第 2、3 カラムは、それぞれ独立粒子近似及び相互作用を取り入れた光吸収断面積です。

### 10.6.5 例題

#### Si 結晶の誘電スペクトル

Si 結晶の誘電スペクトルの計算例題です。計算例題は、samples/tddft/lr\_bulkSi です。まず、scf ディレクトリにて電荷密度の計算を行い、次に LRC ディレクトリにてスペクトル計算を行います。ここでは、exchange-correlation kernel として LRC を採用しています。

図 10.7 の青線および赤線は、spectrum.data の虚部を表示したもので、それぞれ独立粒子近似および LRC を用いた場合の誘電スペクトルです。長距離相互作用の補正を行うことにより、第 1 ピークの強度が強くなる様子が分かります。なお、本系では、TDDFT によってもギャップ値の改善は見られません。これは、結晶のように波動関数が広がっている場合には、その間のクーロン相互作用が弱いからです。

#### C:<sub>6</sub>H:<sub>6</sub> 分子の光吸収断面積

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 分子の光吸収断面積計算の計算例題です。計算例題は、samples/tddft/lr\_C6H6 です。まず、scf ディレクトリにて電荷密度の計算を行い、次に、ALDA ディレクトリにて移動してスペクトル計算を行います。exchange-correlation kernel として ALDA を採用しています。

図 10.8 の青線および赤線は、spectrum.data を表示したもので、それぞれ独立粒子近似および ALDA を用いた場合の誘電スペクトルです。第 1 ピークのエネルギー位置が高エネルギー側にシフト、すなわちギャップ値が拡大している様子が分かります。

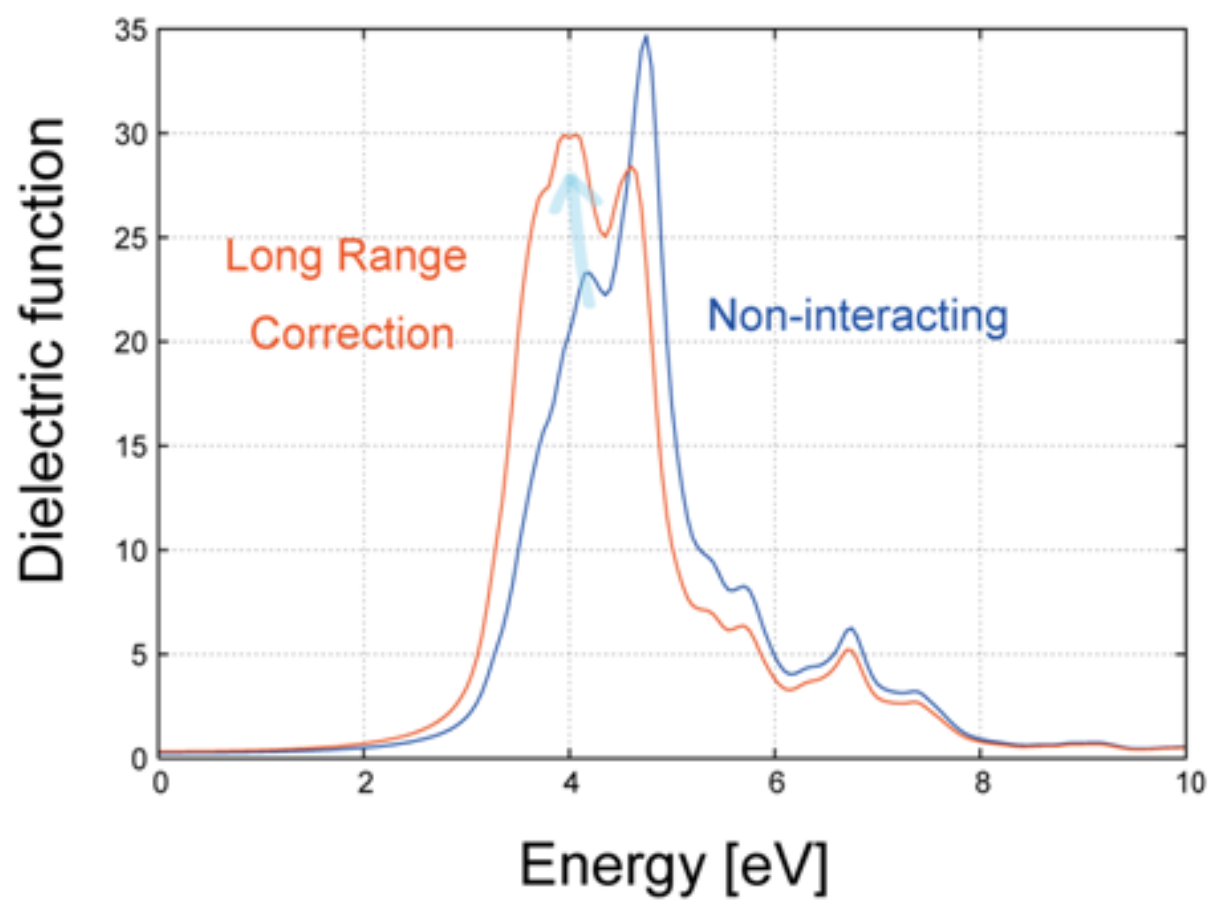


図 10.7: LRC による Si 結晶誘電スペクトルの変化。青線は独立粒子近似による結果。

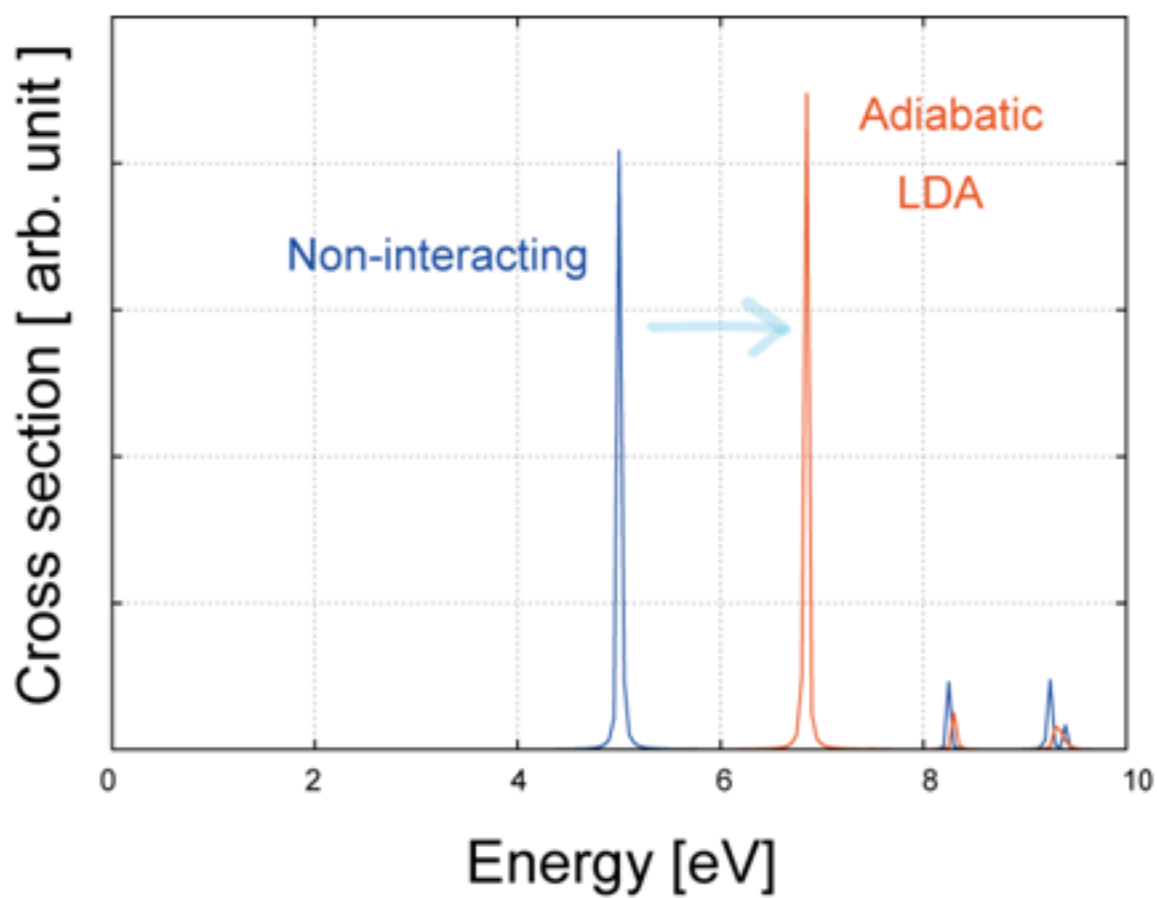


図 10.8: ALDA による  $\text{C}_6\text{H}_6$  分子の光吸収断面積スペクトルの変化。青線は独立粒子近似による結果。

### 10.6.6 使用上の注意点

- 対称性を用いた k 点の縮約に対応していません。このため、symmetry ブロック中に "E" のみの対称性を指定してください。
- solver で equation =BS を指定した場合には、非磁性 (paramagnetic) な系のみを取り扱うことができます。



## 第11章 補遺

### 11.1 計算精度、収束性

#### 11.1.1 カットオフエネルギーと計算精度

平面波基底を採用している利点の1つとして、カットオフエネルギーは大きくすればするほど必ず全エネルギーは小さくなり、密度汎関数理論の厳密解に近づく、という点が挙げられます。具体例として、面心立方格子のアルミニウム結晶を利用したテスト例を紹介します。図 11.1 にカットオフエネルギーと全エネルギーの関係を示します。

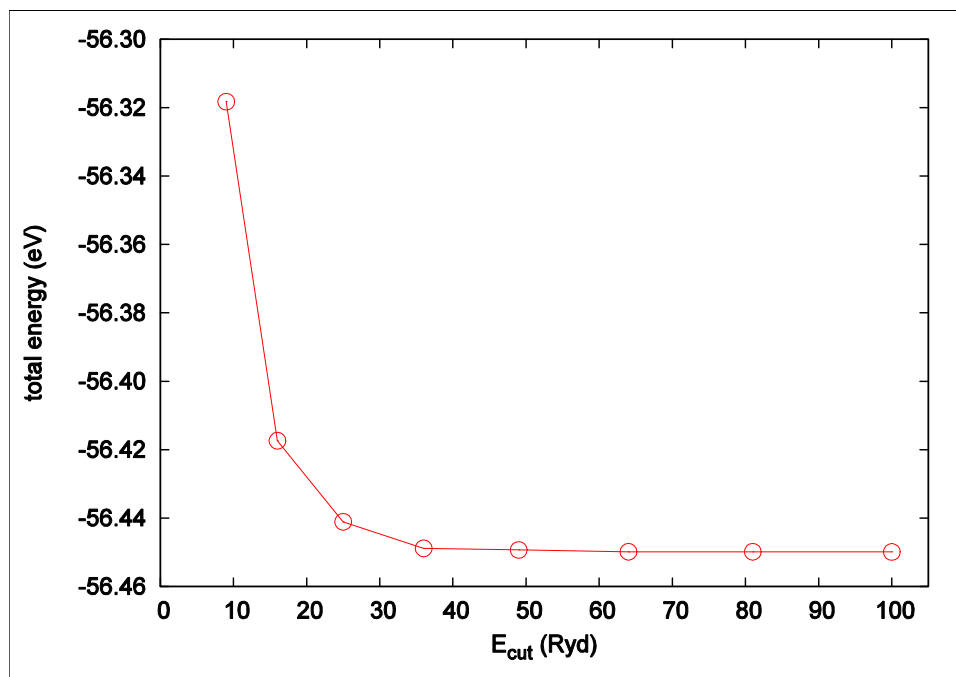


図 11.1: アルミニウム結晶の場合の、カットオフエネルギーと全エネルギーの関係

図から明らかなように、カットオフエネルギーを大きくすると全エネルギーが小さくなり、一定の値に収束しています。この振る舞いは利用している擬ポテンシャルに依存します。この例では、36 Rydberg ほどで原子あたり 1 meV 程度まで収束しています。どの程度の収束を目指すべきかは対象とする問題によって異なってきますが、通常 10 meV 程度の収束が得られていれば十分であると考えられます。また、全エネルギーを絶対エネルギーで評価するのではなく、(ふたつの構造の全エネルギーの差など) 相対エネルギーで評価する場合はより小さなカットオフエネルギーで収束することが期待できます。

### 11.1.2 $k$ 点サンプリングと計算精度

PHASE は平面波基底を採用しているので、扱える問題は周期系に限られます。したがって、すべての物理量は最終的には第一ブリュアンゾーン内で積分する必要があります。この第一ブリュアンゾーン内の積分の細かさを指定するのが  $k$  点サンプリングです。 $k$  点サンプリング数と全エネルギーの関係を、[図 11.2](#) に示します。

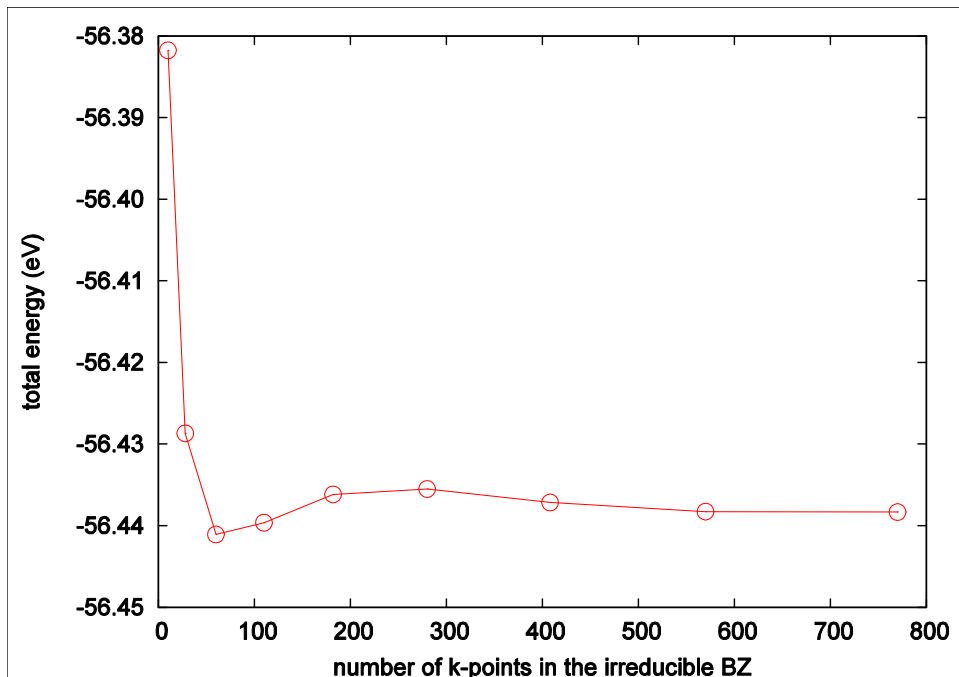


図 11.2: アルミニウム結晶の場合の、 $k$  点数と全エネルギーの関係

$k$  点数に関しては変分原理が成立するわけではないので、 $k$  点数に応じて全エネルギーが単純減少するわけではない点には注意が必要です。[図 11.2](#) の例でも、途中全エネルギーが大きくなってから収束へ至っていることが分かります。

なお、カットオフエネルギーの場合と同様ここでみた全エネルギーの絶対エネルギーではなく相対エネルギーの場合はより少ない  $k$  点サンプリング数で収束することが期待できます。

### 11.1.3 収束判定と計算精度

SCF 計算の収束判定を厳しくすると、原子に働く力をより精度よく計算することが可能となります。通常の構造最適化の場合  $10^{-8}$  hartree 程度の収束判定を採用すれば多くの場合問題なく収束します。他方、分子動力学シミュレーションにおいて保存量を保存させるには、さらに厳しい収束判定を採用する必要があります。

[図 11.3](#) に、 $\text{SiO}_2$  に対して収束判定を変化させながら力の計算を行った結果を例としてしめします。この図から、力を収束させるためには  $10^{-10}$  hartree 以上の、比較的厳しい収束判定が要求されることが分かります。

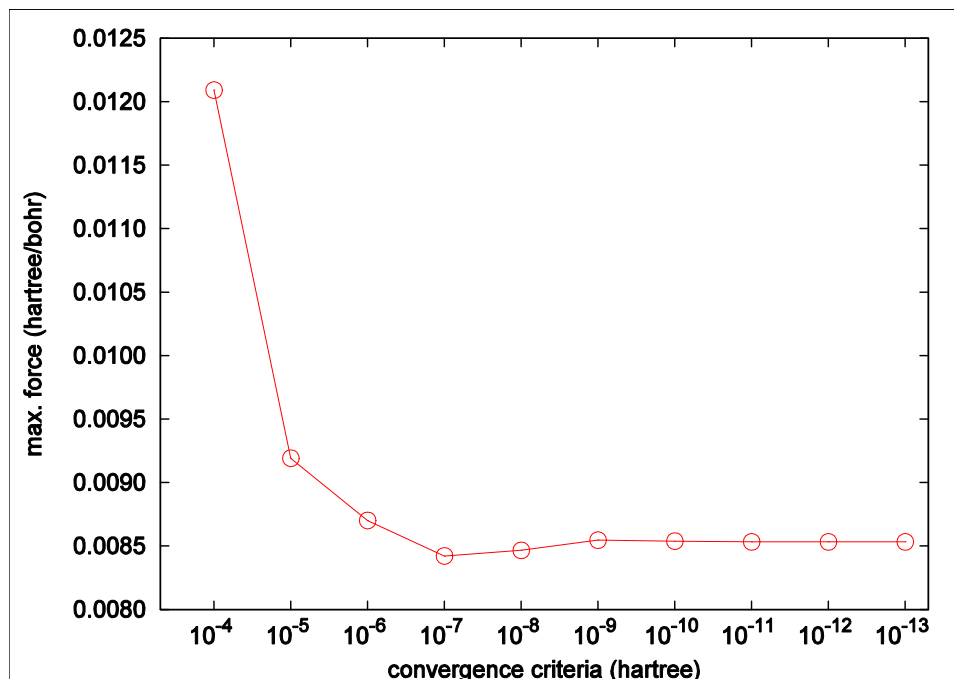


図 11.3: SiO2 の、収束判定と力の最大値の関係

## 11.2 SCF 計算の高速化 (バージョン 2023.01 以降)

バージョン 2023.01 以降のバージョンにおいてはそれまでのバージョンと比較して FFT 回数の削減などによる SCF 計算の高速化がほどこされました。どの程度高速になったか、以下のテスト例題によって検証してみました。

- 4H-SiC 結晶の  $4 \times 5 \times 2$  スーパーセル
- 波動関数カットオフエネルギー 25 Rydberg
- $k$  点サンプリング一般  $k$  点一点
- バンド数 768

収束判定条件や波動関数ソルバー、電荷密度ミキサーなどの設定はすべてデフォルトのものを採用しました。いずれのケースも SCF 計算 16 回で収束しました。用いた CPU は Intel(R) Xeon(R) Platinum 8268, コードは PHASE/0 の三次元並列版です。並列数を 24 (ne=2, ng=12), 48 (ne=2, ng=24), 96 (ne=2, ng=48), 192 (ne=4, ng=48) と変化させて計算を行いました。各ソルバーの 1 回あたりのおおよその計算と総計算時間は次に報告する通り。

表 11.1: phase/0 2022.01 版を用いた場合の計算時間。単位は秒。

| 並列設定       | pkosugi | RMM3 | SCF 計算全体 |
|------------|---------|------|----------|
| ne=2 ng=12 | 30.6    | 20.3 | 420      |
| ne=2 ng=24 | 18.5    | 12.4 | 260      |
| ne=2 ng=48 | 14.9    | 10.0 | 205      |
| ne=4 ng=48 | 9.0     | 5.9  | 124      |

表 11.2: phase/0 2023.01 版を用いた場合の計算時間。単位は秒。

| 並列設定       | pkosugi | RMM3 | SCF 計算全体 |
|------------|---------|------|----------|
| ne=2 ng=12 | 20.3    | 16.4 | 304      |
| ne=2 ng=24 | 12.0    | 9.6  | 178      |
| ne=2 ng=48 | 9.0     | 7.5  | 140      |
| ne=4 ng=48 | 5.8     | 4.8  | 89       |

2022.01 版と比較すると、2023.01 版は pkosugi ソルバーの場合は 5 割程度、RMM3 ソルバーの場合は 2 割程度高速に動作するようになりました。今回はデフォルトの設定を採用しました。 [Distributed-memory FFTW](#) を用いたり、[高速計算のオプション \(2023.01 以降\)](#) を用いたりすることによってさらに高速に動作させることもできるかもしれません。

## 11.3 PHASE/0 の単位系

PHASE/0 において利用される単位は、原則としてハートリー原子単位系です。ここでは、ハートリー原子単位系からそのほかの単位に変換する際の変換係数を記述します。結果の解析の際にご活用ください。

|       |   |
|-------|---|
| エネルギー | 1 hartree = 2 rydberg = 27.211386245988 eV = $4.3597447222071 \times 10^{-18}$ J                    |
| 長さ    | 1 bohr = 0.529177210903 Å = $0.529177210903 \times 10^{-10}$ m                                      |
| 質量    | 1 au mass = 電子の質量 = $9.1093837015 \times 10^{-31}$ kg   |
| 体積    | 1 au volume = $0.148184711472 \text{ Å}^3 = 1.48184711472 \times 10^{-29} \text{ m}^3$              |
| 速度    | 1 au velocity = $21.8769126364 \text{ Å/fs} = 2.18769126364 \times 10^6 \text{ m/s}$                |
| 力     | 1 hartree/bohr = $51.422067476 \text{ eV/Å} = 8.2387234983 \times 10^{-8} \text{ N}$                |
| 時間    | 1 au time = $2.4188843265857 \times 10^{-2} \text{ fs} = 2.4188843265857 \times 10^{-17} \text{ s}$ |
| 圧力    | 1 au stress = $29.42101570 \times 10^{13} \text{ Pa} = 2.90363 \times 10^9 \text{ atm}$             |
| 密度    | 1 au density = $6.1473168257 \text{ kg/m}^3 = 6.1473168257 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$           |

## 11.4 PHASE/0 プログラム、ツールの実行方法

### 11.4.1 プログラム phase

- プログラム phase の実行

PHASE は SCF 計算、分子動力学法計算を行います。また収束した電荷密度分布から状態密度やバンド分散を計算することができます。入力パラメータファイル、擬ポテンシャルファイルを実行ディレクトリに置きます。file\_names.data を使用する場合には、それと同じディレクトリに置いてください。

1 プロセッサ (1 コア) の逐次計算を行う場合には、次のようにプログラム phase を実行します。ホームディレクトリー \$HOME に PHASE がインストールされていると仮定しています。

```
% $HOME/phase0_2024.01/bin/phase
```

並列計算を行う場合には、お使いの計算機の利用する MPI ライブラリの実行コマンドを使用します。詳細はお使いの計算機システムのマニュアルを参照ください。一般的なコマンドは mpirun です。

```
% mpirun -np NP $HOME/phase0_2024.01/bin/phase ne=NE nk=NK (2次元版)
```

```
% mpirun -np NP $HOME/phase0_2024.01/bin/phase.3d ne=NE nk=NK ng=NG (3次元版)
```

ここで、NP は MPI プロセス数、NE はバンド並列数、NK は k 点並列数です。3次元版の場合の NG は G 点並列数です。

### プログラム phase2 次元版の並列計算オプション

- バンド並列、k 点並列

並列計算 (バンド並列、k 点並列) では、バンド並列数 NE、k 点並列数 NK を指定します。NP = NE × NK という関係が成立している必要があります。

```
% mpirun -np NP $HOME/phase0_2024.01/bin/phase ne=NE nk=NK
```

通常、バンド並列よりも k 点並列の方が効率が良いです。したがって、可能な場合は k 点並列数を大きくすると良いと考えられます。ただし、Brillouin 領域内にサンプルする k 点数は系が大きくなるほど少なくとも充分になり、その k 点数が必ずしも利用できるプロセス数で割り切れるわけではない (MPI プロセス数がサンプリング k 点よりも大きくなる) という点に注意が必要です。k 点数よりも NK の値が大きいとエラーになります。また、k 点数が NK で割り切れない場合は理想的な並列効率が得られません。そこで、必要に応じてバンド並列も組み合わせて計算を実行してください。

ne, nk という引数は省略することも可能です。その場合のデフォルト値は下記の通り。

- バージョン 2019.02 以前 : NE = NP, NK = 1
- バージョン 2020.01 以降 : 対称性を考慮した上で得られる k 点数と総並列数 NP が割り切れる最大の整数値が NK, NE は NP/NK.
- レプリカ並列

NEB 法、拘束条件付きダイナミクス、メタダイナミクスなどの機能によっては “レプリカ並列” が利用できる場合があります。レプリカ並列を実行するには以下のコマンドを利用します。

```
% mpirun -np NP $HOME/phase0_2024.01/bin/phase nr=NR ne=NE nk=NK
```

NR はレプリカ並列数です。NP = NR × NE × NK という関係が成立している必要があります。レプリカ並列の効率は k 点並列よりも更に良いですが、k 点並列と同じ注意が必要です。また、“もっとも収束の遅いレプリカ” が律速となるので、実効的には必ずしも効率的とは限りません。

## プログラム phase 3 次元並列 (G 点並列) 版

PHASE/0 はバンドと k 点の 2 軸並列に対応していますが、平面波の G 成分の並列化にも対応しています。3 軸並列版も、2 軸並列版と同様インストーラーによってコンパイルすることができます。

```
% ./install_3d.sh
```

実行は、次の例のように行います。

```
% mpirun -np NP $HOME/phase0_2024.01/bin/phase.3d ng=NG ne=NE nk=NK
```

ここで、NP は総 MPI プロセス数、NG は G 点並列数、NE はバンド並列数、NK は k 点並列数を意味します。NG と NE と NK の積は、総 MPI プロセスの数に等しい必要があります。2 次元版の場合と同様、NEB 法、拘束条件付きダイナミクス、メタダイナミクスなどの機能を利用する場合は nr=NR によってレプリカ並列をすることも可能です。

ne, nk, ng が省略された場合のデフォルト値は下記の通り。

- バージョン 2019.02 以前 :  $NE = NP, NK = 1, NG = 1$
- バージョン 2020.01 以降 : 対称性を考慮した上で得られる k 点数と総並列数 NP が割り切れる最大の整数値が NK, NG と NE は  $NE \cdot NG = NP / NK$  を満たし、かつ NE:NG が 1:2 に最も近くなる取り方

### 3 次元版のオプションについて

3 次元版は、以下のような設定を施すことによって、おもに低並列時に高速になる場合があります。

#### FFT を非並列で処理する

3 次元版は FFT を並列で処理します。これをあえて非並列で処理することによって、G 点並列数が少ない場合に高速になる場合があります。このオプションは以下の要領で有効にすることができます。

```
control{
  sw_serial_fft = on
}
```

特に ng=1 とする場合は高速化が期待できるオプションです。

#### 電荷密度の処理用にコミュニケーターを追加する

3 次元版は、電荷密度を波動関数と同じコミュニケーターで扱います。以下の設定を施すことによって電荷密度に専用のコミュニケーターを割り当てることができます。

```
control{
  sw_communicator_for_chg = on
}
```

G 並列数が少ない場合に、おもに交換相関相互作用の処理が高速化されます。

### 11.4.2 プログラム ekcal

状態密度計算、バンド計算において、 $k$  点の個数が多い場合に使うプログラムとして ekcal があります。SCF 計算の計算結果の電荷密度を入力として計算できます。SCF 計算の計算結果の電荷密度ファイル nfchgt.data を実行ディレクトリにコピーします。または、入出力ファイル設定ファイル file\_names.data において、F\_CHGT に SCF 計算で得られた電荷密度ファイル指定します。バンド構造計算においては、サンプリング  $k$  点の設定ファイル kpoint.data を用意します。

次のようにプログラム ekcal を実行します。ホームディレクトリー \$HOME に PHASE がインストールされていると仮定します。

```
% $HOME/phase0_2024.01/bin/ekcal
```

ekcal プログラムは 2 次元版にしか用意されていませんが、入力パラメーターファイルに以下のような設定を加えることによって phase を ekcal と同じように動作させることができます。

```
control{
  fixed_charge_option{
    kparallel = one_by_one
  }
}
```

ONE\_BY\_ONE モードで動作する場合、ある  $k$  点 iteration における初期波動関数は 1 つ前の  $k$  点 iteration の波動関数が採用されます。この際、以下のように変数 sw\_modified\_kpoint\_increment の値を on とすることによって  $k$  点の更新方法が変更され、 $k$  点並列時により近い  $k$  点の波動関数が初期波動関数として採用されるようになります。

```
control{
  fixed_charge_option{
    kparallel = one_by_one
    sw_modified_kpoint_increment = on
  }
}
```

### 11.4.3 プログラム epsmain

電子系の誘電関数の計算に利用するプログラムが epsmain です。その動作は ekcal とほぼ同じですが、入力パラメーターの設定に応じて誘電関数計算用の処理が行われる点が異なります。3 次元版のバイナリー名は epsmain.3d です。

### 11.4.4 プログラム tdlrmain

線形応答時間依存密度汎関数法による励起スペクトル計算に利用するプログラムが tdlrmain です。3 次元版は用意されていません。

### 11.4.5 状態密度図作成ツール dos.pl

#### 状態密度図の作成

PHASE あるいは EKCAL によって状態密度データを出力させることが出来ます。それについては、たとえば 5.2.2 章をご覧ください。その状態密度データ dos.data を可視化するプログラムが dos.pl です。以下のように実行します。

```
$ dos.pl dos.data -erange=-13,5 -color -with_fermi
```

こうすると、EPS ファイル density\_of\_states.eps が生成されます。UNIX 環境で、これを見るには evince や gv などを必要とします。

```
$ evince density_of_states.eps  
または  
$ gv density_of_states.eps
```

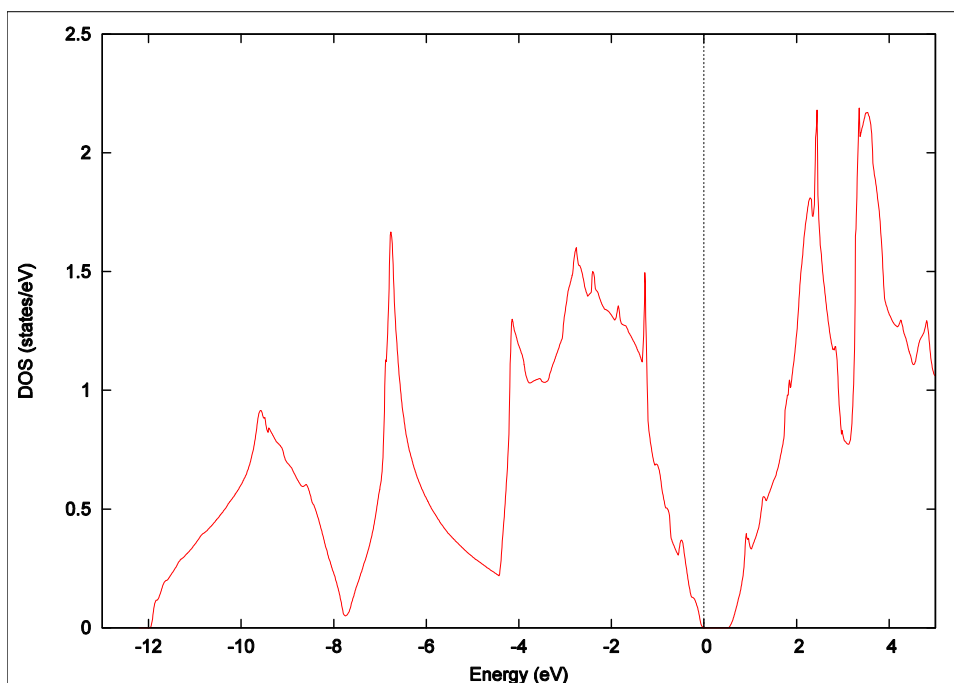


図 11.4: バルク Si の状態密度図

dos.pl を実行するときに状態密度データ dos.data の後に付加した -erange は表示するエネルギーの範囲を制御するオプション、-color はカラー出力を行うためのオプション、-with\_fermi はフェルミエネルギーの位置をあらわす縦線を引くオプションです。



## dos.pl のオプション

なにも付加せずに dos.pl を実行すると利用方法が表示されます。

```
$ dos.pl

Version: 3.00
Usage: dos.pl DosD
ata -erange=Emin,Emax -einc=dE -dosrange=DOSmin,DOSmax -dosinc=dDOS
-title=STRING -with_fer
mi -width=SIZE -font=SIZE -color -mode={total|layer|atom|projected}
-epsf={yes|no} -data={yes|no}
```

DosData に状態密度データが記録されたファイル (通常 dos.data) を指定します。その後に作図を制御するオプションを指定します。

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| -erange=Emin,Emax                  | 表示するエネルギーの範囲を eV 単位で指定する。たとえば、-10 eV から 5 eV まで表示したい場合は、-erange=-10,5 とします。指定をしないと、データの最小値・最大値から自動的に決定されます。   |
| -einc=dE                           | 目盛りの間隔を指定する。たとえば、2eV 間隔に目盛りをふりたいなら、-einc=2 とします。  |
| -dosrange=DOSmin,DOSmax            | 表示する状態密度の範囲を変える。たとえば、0 states/eV から 12 states/eV まで表示したい場合は、-dosrange=0,12 とします。  |
| -dosinc=dDOS                       | 縦軸 (状態密度) の目盛りの間隔を指定する。たとえば、2 states/eV 間隔に目盛りをふりたいなら、-dosinc=2 とします。   |
| -title=STRING                      | グラフにタイトルを付けたいときに設定する。たとえば、タイトルを「Total DOS」とするなら、-title="Total DOS" とします。  |
| -with_fermi                        | デフォルトでは描かないフェルミレベルまたは価電子帯上端のエネルギーレベルを描く。金属ではフェルミレベルを表示し、絶縁体・半導体であれば価電子帯上端のエネルギーレベルを表示します。   |
| -width=SIZE                        | 図の幅のデフォルト値は 1 であるが、その値を変更したい場合はこのオプションを使う。たとえば、0.8 に変更したい場合は -width=0.8 とします。   |
| -font=SIZE                         | フォントのサイズを変更したいときには、これを設定する。既定値は 14 です。たとえば、フォントサイズを 28 にしたいならば、-font=28 とします。   |
| -color                             | グラフをカラー表示します。   |
| -mode={total layer atom projected} | total を指定すると、全状態密度図が作成されます。layer を指定すると、層分割の局所状態密度の図が作成されます。atom を指定すると、原子分割の局所状態密度の図が作成されます。projected を指定すると、原子軌道分割の局所状態密度の図が作成されます。既定値は total です。 |

次のページに続く

表 11.3 – 前のページからの続き

|                |   |
|----------------|---|
| -epsf={yes no} | ポストスクリプトファイルを作成しないときには、no を指定します。既定値は yes で指定がなければ、ポストスクリプトファイルが作成されます。 |
| -data={yes no} | 層分割や原子分割の状態密度データから eps ファイルを作成するのではなく個別のファイルに出力するときには yes を指定します。       |

#### 11.4.6 改良版状態密度図作成ツール dos.py (バージョン 2020.01 以降)

##### 概要

PHASE/0 には状態密度可視化スクリプト dos.pl が付属します。このスクリプトを用いると、全状態密度・原子分割局所状態密度・層分割局所状態密度・射影状態密度の状態密度図を EPS 形式で得ることができます。dos.py スクリプトはその改良版です。スクリプト名の拡張子から示唆されるように、Python スクリプトです。下記のような機能が搭載されています。

- dos.pl が持っている全機能
- EPS 以外の画像ファイルの対応
- 状態密度を加算する機能；たとえば、原子分割局所状態密度において指定の原子群の状態密度を足し上げて状態密度図を作成したりデータファイルを出力したりすることができる機能
- 層分割局所状態密度のヒートマップ作成機能
- 動作モードの追加：dos.pl が提供するバッチモードのほか、対話モードと GUI モード

層分割状態密度のヒートマップは、 $x$  座標が層の座標、 $y$  座標がエネルギー、 $z$  座標が状態密度という三次元データをヒートマッププロットすることによって得られます。このような可視化を行うことによって、層ごとに状態密度がどのように変化するかを視覚的に明らかにすることができるようになります。

状態密度を加算する機能などを利用する場合、すべてのオプションを引数で渡すのは煩雑な場合があります。そこで、dos.py は対話的にも利用できるようになっています。たとえば加算機能を利用する場合、加算対象となりえる状態密度データがリストアップされるので、所望の状態密度データをそこから選択します。

dos.py は簡易的な GUI も提供します。利用する GUI のフレームワークは tkinter (<https://docs.python.org/ja/3/library/tkinter.html>) です。tkinter は通常 Python に標準的に備わっているため、利用の際特別な準備は必要ありません。

状態密度プロットの際、dos.pl は gnuplot を用います。これに対し、dos.py は matplotlib (<https://matplotlib.org/>) をプロットの際に用いる仕様となっているため、動作には Python のほか matplotlib が必要となります。また、numpy も必要です。Matplotlib や numpy は pip(<https://www.python.jp/install/windows/pip.html>) などの仕組みを用いてインストールすることが可能です。また、両方とも Anaconda (<https://www.anaconda.com/>) のような Python distribution にはプリインストールされています。なお、Python3 以降が必須であり、Python2 系列では動作しません。

## 使い方

### 起動の仕方

以下の要領で起動することができます。

```
$ dos.py [OPTIONS]
```

### バッチモード

バッチモードにおいては、`-f` もしくは `--file` オプションによって状態密度データファイルを指定し、さらに様々なオプションを指定します。利用可能なオプションは下記の通り。なお、オプションは原則としてハイフン (-) が一つの場合は空白の後に、ハイフンが二つ続く場合 (--) は=の後に値を指定します。たとえば `-m total`, `--mode=total` など。また、真偽値を指定するタイプのオプションの場合そのオプションがあるかどうかで真偽が判定されるため、値は指定しません。オプションは 1. スクリプト全般の振る舞いを制御するオプション、2. 状態密度を加算する場合に加算対象を選択するオプション、3. 描画に関するオプションの三種類があります。

#### スクリプト全般の振る舞いを制御するオプション

スクリプトの全体的な振る舞いを以下のオプションによって制御することができます。

| オプション                                  | 説明   |
|--|--|
| <code>--version</code>                 | バージョンを表示する。  |
| <code>-h, --help</code>                | ヘルプを表示する。  |
| <code>-i, --interactive</code>         | 対話モードで実行する場合に指定するオプション。  |
| <code>-g, --gui</code>                 | 簡易 GUI モードで実行する場合に指定するオプション。   |
| <code>-f FILE --file=FILE</code>       | 状態密度データファイルを指定する。デフォルト値は <code>dos.data</code> 。   |
| <code>--output000=OUTPUT000</code>     | <code>output000</code> ファイルを指定する。無指定の場合、作業ディレクトリーにおいてタイムスタンプが最も若い <code>output000</code> ファイルが採用される。   |
| <code>-m MODE --mode=MODE</code>       | 状態密度データの種類を指定する。 <code>total</code> , <code>atom</code> , <code>layer</code> , <code>projected</code> のいずれか。   |
| <code>-a ACTION --action=ACTION</code> | スクリプトの振る舞いを指定する。 <code>analyze</code> , <code>split</code> , <code>sum</code> のいずれか。<br><code>analyze</code> の場合は状態密度データを解析し、結果を出力する。 <code>split</code> の場合は局所状態密度などを分割し、画像ファイルなどを作成する。 <code>sum</code> の場合フィルターオプションの指定に応じて状態密度を加算して画像ファイルなどを作成する。カンマ区切りで複数指定してもよい。 |
| <code>--heatmap</code>                 | 層分割局所状態密度の場合に、ヒートマップを作成したい場合このオプションを指定する。  |

次のページに続く

表 11.4 – 前のページからの続き

| オプション                                       | 説明   |
|---|--|
| -o OUTPUT,<br>--output_action=OUTPUT_ACTION | 出力の振る舞いを指定する。genfig, storedata, both のいずれか。genfig の場合画像ファイルが出力される。storedata の場合テキストファイルに加工した状態密度データが出力される。both の場合両方行われる。デフォルト値は both. |

#### 加算対象の状態密度データを選択するためのオプション

状態密度を足し上げてその結果を画像ファイルに出力したりテキストファイルに出力したりすることができます。この時に加算対象とする状態密度データをオプションによって選択します。カンマ (,) とハイフン (-) を用いて複数の整数値を選択することができます。カンマ区切りで値を一つずつ、ハイフン区切りで連続する値を選択することができます。たとえば 1,3,4,8-11 などとすると 1,3,4,8,9,10,11 と展開されます。ただし--elemid は文字列の指定なので、カンマ区切りのみ利用可能です。

| オプション             | 説明   |
|-------------------|--|
| --dosid=DOSID     | dosid によって加算対象の状態密度を選択する。dosid は、特に射影状態密度の場合は分かりづらいので後述の atomid, lid, mid, tid を利用してもよい。 |
| --atomid=ATOMID   | 加算対象とする原子の ID を指定する。原子分割局所状態密度および射影状態密度の場合のみ意味をもつ。                                       |
| --layerid=LAYERID | 加算対象とする層の ID を指定する。層分割局所状態密度の場合のみ意味を持つ。  |
| --elemid=ELEMID   | 加算対象とする元素を指定する。  |
| --lid=LAYERID     | 加算対象とする方位量子数を指定する。射影状態密度の場合のみ意味を持つ。  |
| --mid=MID         | 加算対象とする磁気量子数を指定する。射影状態密度の場合のみ意味を持つ。  |
| --tid=TID         | 加算対象とする主量子数を指定する。射影状態密度の場合のみ意味を持つ。   |

#### 描画オプション

状態密度図を作成する際にどのように描画するかをオプションによって制御することができます。

| オプション                         | 説明   |
|-------------------------------|--|
| -e ERANGE, --erange=ERANGE    | 状態密度図描画の際のエネルギーの範囲を指定する。emin,emax という形式で指定する。emin が下限値、emax が上限値。emin, emax は片方のみ指定することもできる。すなわち emin, もしくは,emax. この場合指定されなかった方の値は matplotlib のデフォルト値が割り当てられる。 |
| --einc=EINC                   | エネルギーの軸の目盛り値を指定する。   |
| -d DRANGE,<br>--drange=DRANGE | 状態密度描画の際の状態密度の範囲を指定する。指定の形式はエネルギーと同じ。  |
| --dinc=DINC                   | 状態密度の軸の目盛り値を指定する。  |
| --lrange=LRANGE               | 層分割局所状態密度のヒートマップ作成の場合に、層の範囲を指定する。指定の形式はエネルギーと同じ。   |
| --linc=LINC                   | 層分割局所状態密度のヒートマップ作成の場合に、層の軸の目盛り値を指定する。  |
| --with_fermi                  | フェルミエネルギーを表す点線を描画したい場合にこのオプションを有効にする。  |
| --title                       | 状態密度図にタイトルを表示したい場合このオプションを有効にする。   |
| --cmap=CMAP                   | 層分割局所状態密度のヒートマップ作成の場合に、カラーマップの種類を指定する。可能な選択肢がのウェブサイトに掲載されている。デフォルト値は viridis   |
| --imgtype=IMGTYPE             | 画像ファイルの種類を指定する。以下のいずれか。<br>eps, ps, png, jpg, pdf, svg   |

[https://matplotlib.org/3.1.1/gallery/color/colormap\\_reference.html](https://matplotlib.org/3.1.1/gallery/color/colormap_reference.html)

## 対話モード

dos.py を -i もしくは --interactive をつけて実行すると対話モードで利用することができます。対話モードでは選択肢がいろいろと提示されるので、所望の振る舞いに応じて選択します。対話モードでは、おおよそ以下のように動作します。

- 状態密度の種類を選ぶ。状態密度の種類とは、total, atom, layer, projected のいずれか。
- atom, layer, projected の場合何を実行するかを選ぶ。atom, projected の場合 split もしくは sum, layer の場合はこれに heatmap が加わる。
- sum の場合、加算対象の ID を選ぶ。
- 描画オプションの選択：erange, drange, with\_fermi を入力する。
- 画像ファイルの種類：eps, ps, png, jpg, pdf, svg のいずれかを選ぶ

## GUI モード

dos.py に -g もしくは --gui オプションをつけて実行すると 図 11.5 で示すような GUI が得られます。

図のアルファベットを用いてこの GUI について説明します。

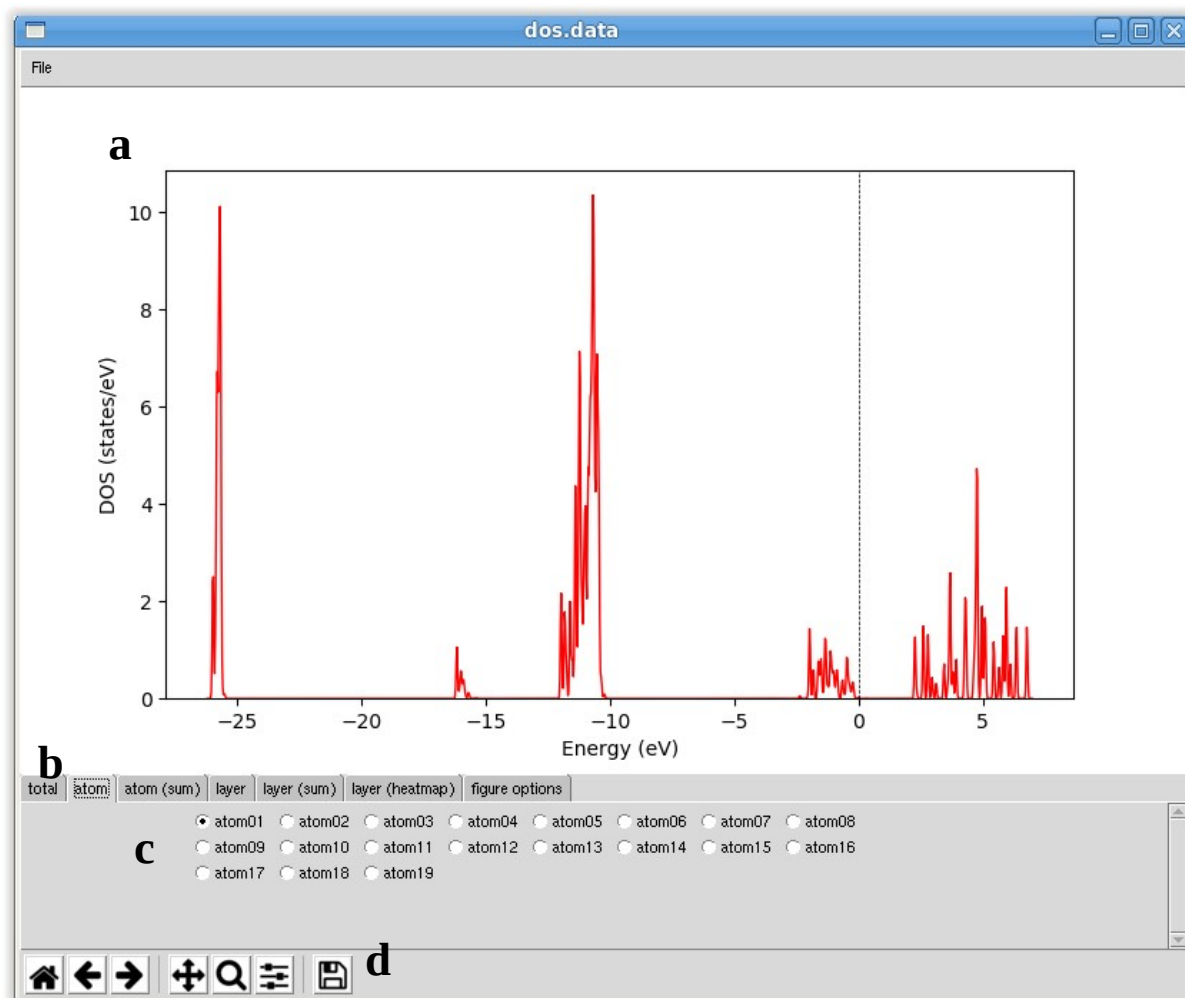


図 11.5: dos.py が提供する GUI.

- a. プロット表示域。
- b. 状態密度の種類などを選択するタブ域。total は全状態密度、atom は原子分割局所状態密度、atom (sum) は原子分割局所状態密度加算、layer は層分割局所状態密度、layer (sum) は層分割局所状態密度加算、layer (heatmap) は層分割局所状態密度のヒートマップ、projected は射影状態密度、projected (sum) は射影状態密度加算、figure options は描画オプション設定域。
- c. 状態密度選択域。atom ID, layer ID, pdos ID などのチェックボックスを選択するとそれに応じて描画が更新される。加算モードの場合複数選択することが可能で、選択状態のすべての状態密度が加算され描画される。
- d. プロット操作域。プロットの描画のされ方などを変えることができる。フロッピーディスクのアイコンをクリックするとファイル選択ダイアログが得られ、画像ファイルにエクスポートすることができる。

## 出力

出力としては、分割もしくは加工した状態密度データが記録されたテキストファイルと状態密度図のデータが得られます。二つのファイルのファイル名は拡張子以外共通であり、拡張子は前者が data, 後者は--imgtype の指定に応じたそれになります。拡張子を除いた分は以下に示すように場合によって異なります。

- --action=sum でなく、--heatmap もつけていない場合
- 全状態密度 : dos\_total
- 局所状態密度 : dos\_atomatomid
- 層分割局所状態密度 : dos\_layerlayerid
- 射影状態密度 : dos\_atomatomid\_lid\_mmidd\_ttid
- --heatmap を付けている場合
- 層分割局所状態密度 : layer\_dos\_heatmap
- --action=sum の場合
- 局所状態密度 : dos\_summed\_atom
- 層分割局所状態密度 : dos\_summed\_layer
- 射影状態密度 : dos\_summed\_projected

## 利用例

使用例と結果得られる状態密度図を紹介します。利用する状態密度データは PHASE/0 のサンプルにある BaO-Si 界面と BaTiO の状態密度データです。

### BaO-Si 界面

```
dos.py -f dos.data --imgtype=svg
```

全状態密度の状態密度図が得られる。画像ファイルは svg 形式。

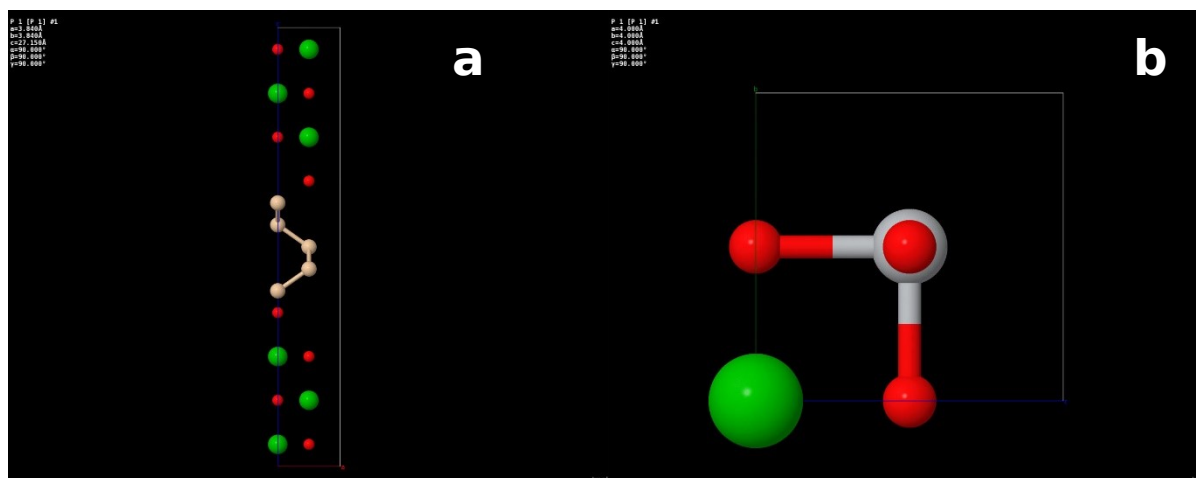


図 11.6: (a) BaO-Si 界面と (b) BaTiO<sub>3</sub> の原子配置。

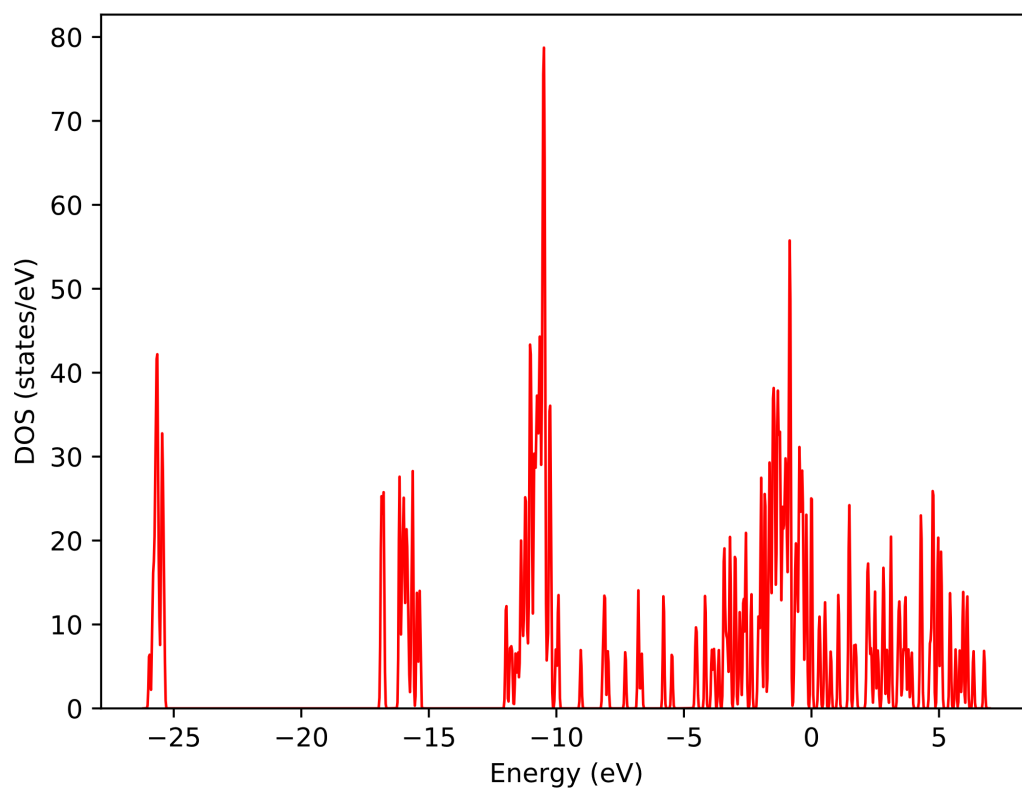


図 11.7: 全状態密度。



```
dos.py -f dos.data -m atom --imgtype=svg
```

原子に分割した状態密度図が得られる。原子数分の画像ファイルが得られる。一番目の原子（最下層の Ba）と二番目の原子（最下層の O）の状態密度を図示する。

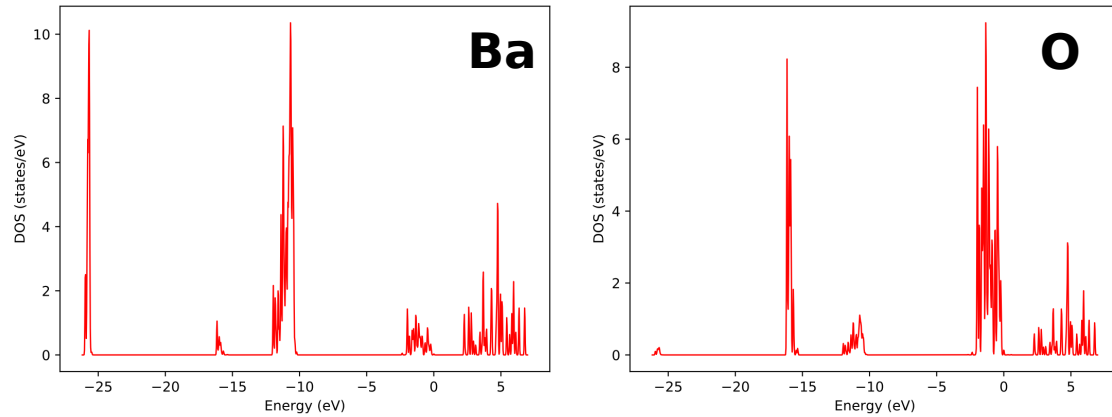


図 11.8: 1 番目の原子と 2 番目の原子の局所状態密度。いずれも 図 11.6 (a) の最下層の原子で、元素は 1 番目が Ba, 2 番目が O である。

```
dos.py -f dos.data -m layer --imgtype=svg
```

層に分割した状態密度図が得られる。層の数分の画像ファイルが得られる。最下層と中央付近の層の状態密度を図示する。

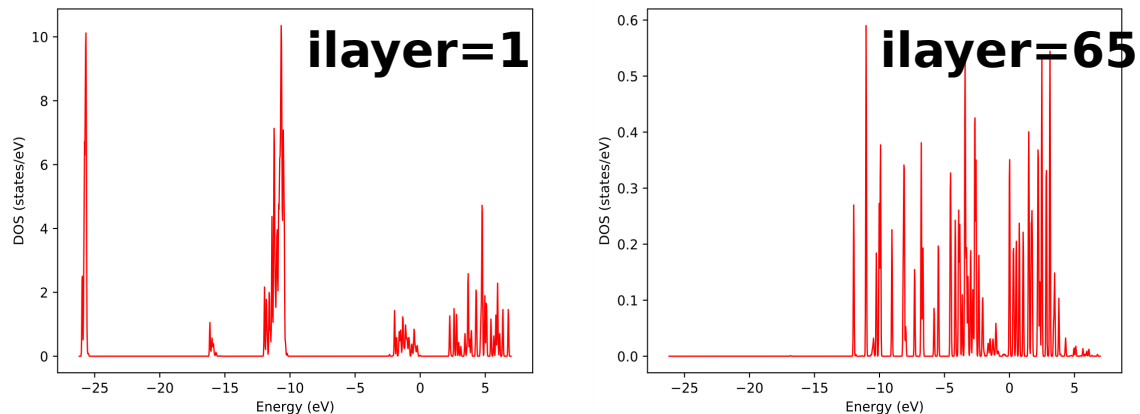


図 11.9: 1 層目（ 図 11.6 の最下層）と 65 層目（ 図 11.6 (a) の中央付近）の状態密度

```
dos.py -f dos.data -m atom -a sum --elemid=Si --imgtype=svg
```

Si 原子の状態密度をすべて足しこんだ状態密度図が得られる。

```
dos.py -f dos.data -m layer --heatmap --imgtype=png --drange=,2
```

層分割状態密度のヒートマップが得られる。色の違いを際立たせるため、状態密度の上限を 2 としている。

**BaTiO 結晶**

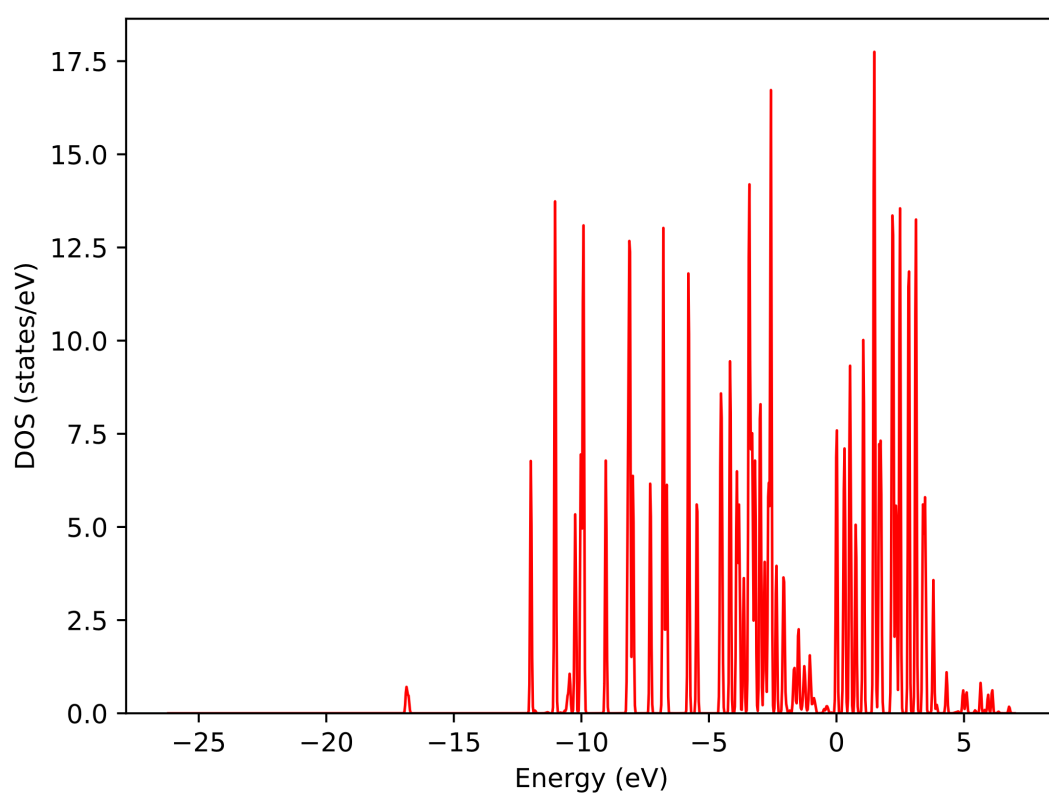


図 11.10: Si 原子の状態密度をすべて足しこんだ状態密度。

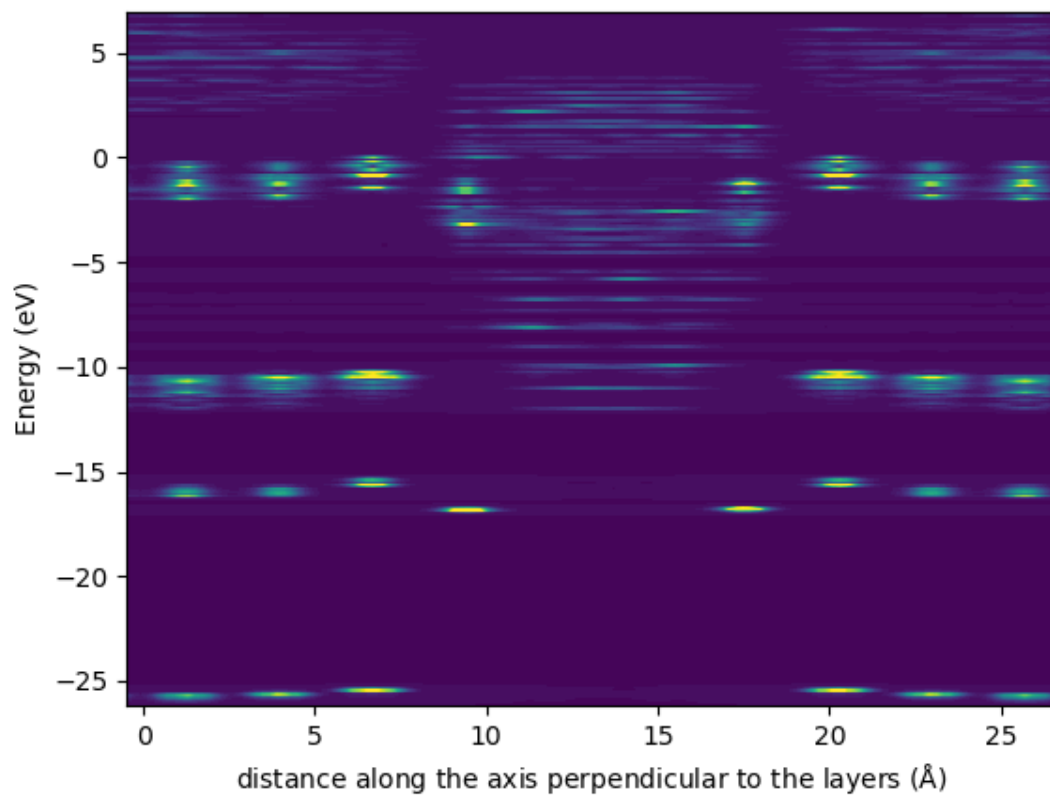


図 11.11: 層分割状態密度のヒートマップ。横軸が最低面を原点とした場合の層の原点からの距離、縦軸がエネルギーであり、状態密度の値の違いは描画色の違いによって表されている。

```
dos.py -f dos.data -m projected --imgtype=svg
```

射影状態密度の図が軌道ごとに出力される。Ti の  $d$  軌道の状態密度を図示する。

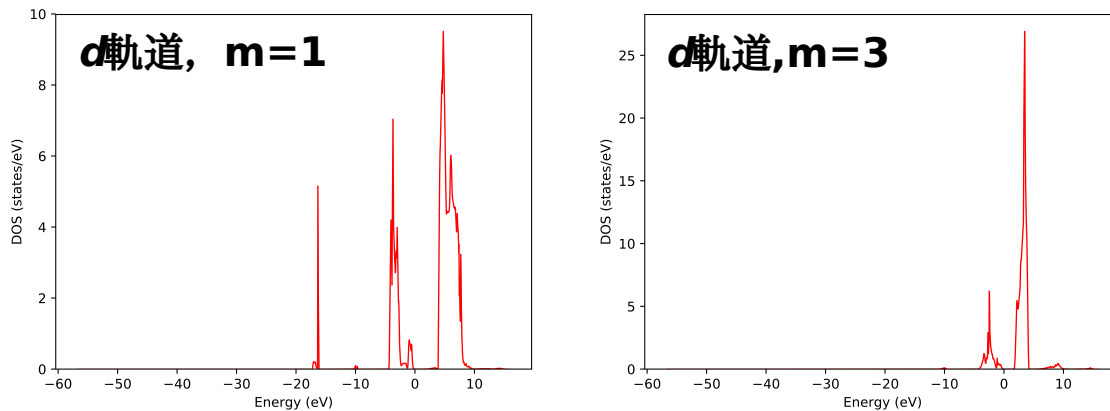


図 11.12: Ti  $d$  軌道の射影状態密度。

```
dos.py -f dos.data -a sum --lid=2 -m projected --imgtype=svg
```

Ti の  $d$  軌道の状態密度をすべて足し上げた状態密度図が得られる。

#### 11.4.7 $k$ 点ファイル生成ツール `band_kpoint.pl`

バンド構造図を描くには、対称線に沿った  $k$  点の列を生成し、その各  $k$  点での固有エネルギーを `ekcal` で計算します。`ekcal` は  $k$  点のデータが書き込まれたファイル `kpoint.data` を読み込み各  $k$  点での固有エネルギーを計算します。その  $k$  点のファイルの生成を支援するプログラムが `band_kpoint.pl` です。`band_kpoint.pl` の入力ファイルの記述形式は以下の様になっています。

```
dkv
b1x b2x b3x
b1y b2y b3y
b1z b2z b3z
n1 n2 n3 nd # Symbol
...
```

`dkv` が  $k$  点の間隔、`b1x`, `b1y`, `b1z` は逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_1$  の  $x, y, z$  成分。逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  についても同様です。五行目以降に特殊  $k$  点とそのシンボルの指定をします。シンボルの指定は必須ではありませんが、指定がある場合、バンド構造図作成の際に利用されます。整数  $n_1, n_2, n_3, n_d$  を用いて  $\mathbf{k}$  ベクトルを

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{n_d} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{n_d} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{n_d} \mathbf{b}_3$$

のように指定します。シンボルは#の後に書いてください。面心立方格子の場合の例を示します。

```
0.02          <---- k 点の間隔
-1.0  1.0  1.0
1.0 -1.0  1.0  <---- 逆格子ベクトル
1.0  1.0 -1.0
0 1 1 2 # X    <---- n1 n2 n3 nd # Symbol
```

(次のページに続く)

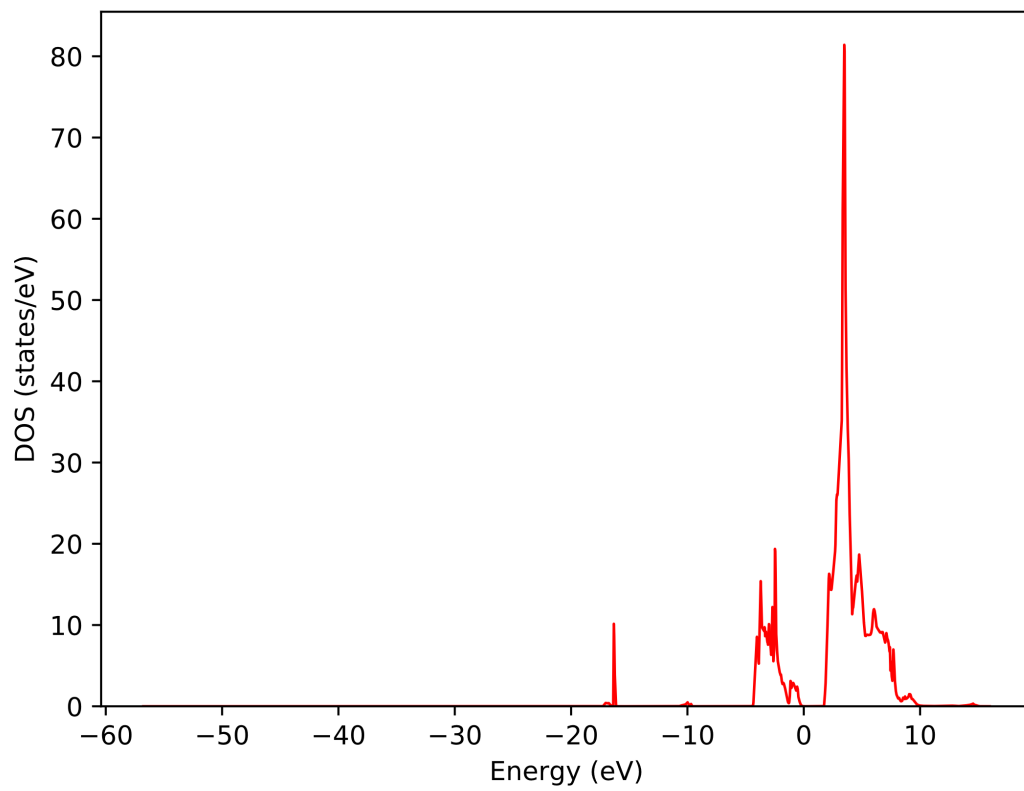


図 11.13: Ti d 軌道の射影状態密度。

(前のページからの続き)

```
0 0 0 1 # {/Symbol G}
1 1 1 2 # L
5 2 5 8 # U
1 0 1 2 # X
```

これと同じものがディレクトリ `example` にあるので、それをコピーして `band_kpoint.pl` を実行してみましょう。

```
$ cd PHASE_INST_DIR/samples/tools/work
$ cp ../example/bandkpt_fcc_xglux.in .
$ band_kpoint.pl bandkpt_fcc_xglux.in > output
```

こうすると `kpoint.data` が生成されます。これがバンド構造計算用の `k` 点のファイルです。この `k` 点のファイルを入力に加えて、`ekcal` で `k` 点での固有エネルギーを計算してください。

## 11.4.8 バンド構造図作成ツール `band.pl`

### `band.pl` の実行

`band.pl` PHASE/0 の `ekcal` の出力 `nfenergy.data` と `band_kpoint.pl` の入力ファイルが `band.pl` の入力になります。前節の入力例で生成した `kpoint.data` を入力とし、`ekcal` で固有エネルギー計算を行い、結果得られた固有エネルギーファイル `nfenergy.data` がディレクトリ `example` にあります。このファイルを使ってバンド構造図を描いてみましょう。`example` にある `nfenergy.data` と `bandkpt_fcc_xglux.in` を `work` にコピーし、それらを入力として `band.pl` を実行します。

```
$ cp ../example/nfenergy.data
$ cp
$ band.pl nfenergy.data bandkpt_fcc_xglux.in
```

こうすると、EPS ファイル `band_structure.eps` が生成されます。このファイルをご覧になるには、`ghostview` や `gv` などのソフトウェアが必要です。

```
$ ghostview
または $ gv
$ gv band_structure.eps
```

`band.pl` を実行するときにいくつかのオプションを付加することができます（次節）。

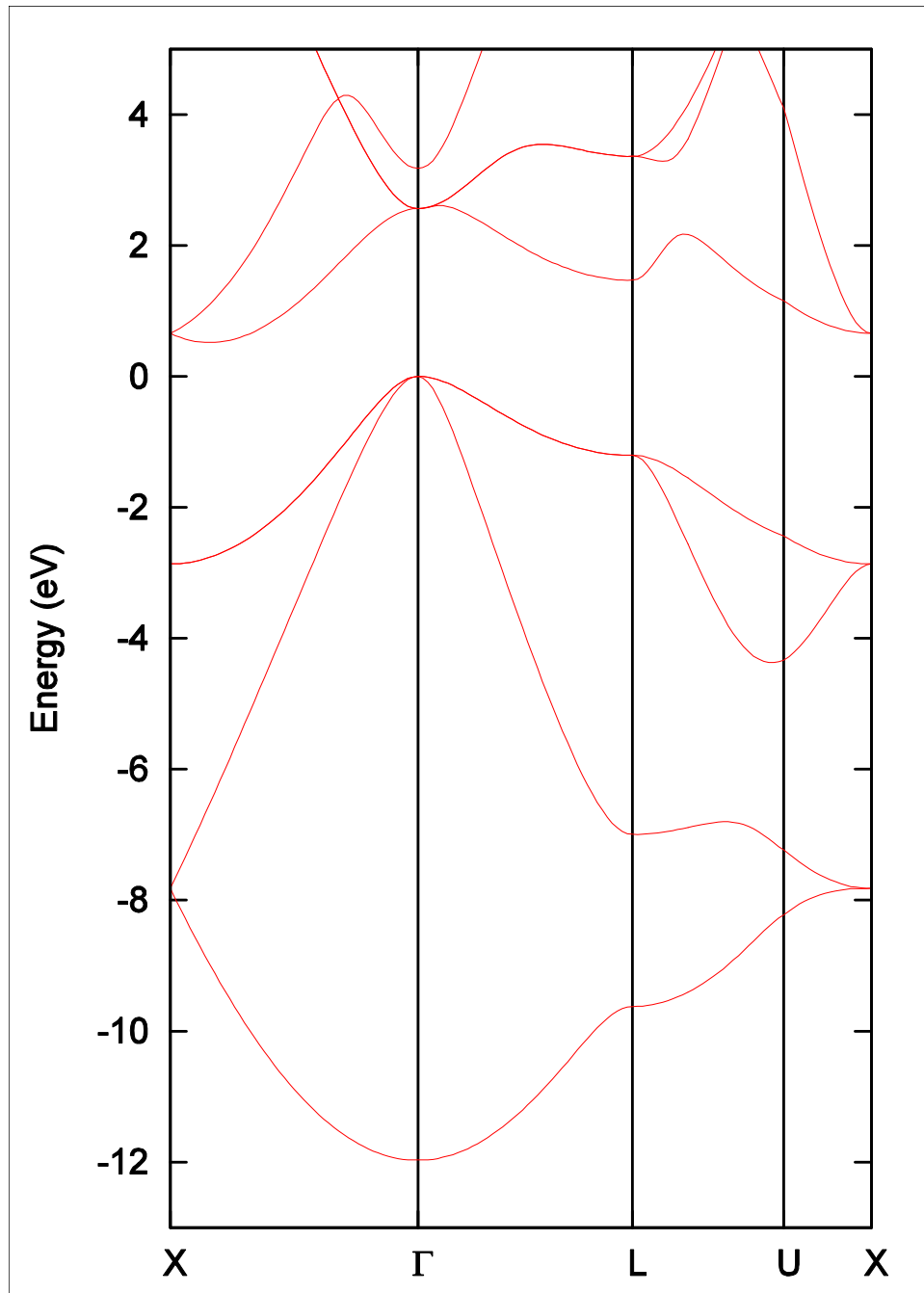


図 11.14: バルク Si のバンド構造図

## band.pl のオプション

なにも付加せずに band.pl を実行すると利用方法が表示されます。

```
$ band.pl

Usage: band.pl EnergyDataFile KpointFile -erange=Emin,Emax
-einc=dE -ptype={solid_circles|lines} -with_fermi
-width=SIZE -color
```

KpointFile の後が作図を制御するオプションです。

|                   |   |
|-------------------|---|
| -erange=Emin,Emax | 表示するエネルギーの範囲を eV 単位で指定する。たとえば、-10 eV から 5 eV まで表示したい場合は、-erange=-10,5 とします。               |
| -einc=dE          | 目盛りの間隔を指定する。たとえば 2eV 間隔に目盛りをふりたいなら、-einc=2 とします。  |
| -ptype=TYPE       | 描画種を選択する。-ptype=solid_circles: 黒く塗りつぶされた円で表示する。-ptype=lines: 直線でつなぐ (デフォルト)。              |
| -with_fermi       | デフォルトでは描かないフェルミレベルまたは価電子帯上端のエネルギーレベルを描く。金属ではフェルミレベルを表示し、絶縁体・半導体であれば価電子帯上端のエネルギーレベルを表示します。 |
| -width=SIZE       | 図の幅のデフォルト値は 0.5 であるが、その値を変更したい場合はこのオプションを使う。たとえば、0.3 に変更したい場合は -width=0.3 とします。           |
| -color            | グラフをカラー表示する。  |

### 11.4.9 原子構造の拡張 trajectory 形式への変換ツール dynm2tr2.pl

Perl スクリプト dynm2tr2.pl は、構造最適化、分子動力学法計算のデータ (nfdym.data) を拡張 trajectory 形式に変換します。

ツール dynm2tr2.pl を以下のように実行します。

```
$ dynm2tr2.pl nfdym.data
```

このようにすると、dynm.tr2 というファイルと grid.mol2 というファイルが生成されます。前者は原子の座標などが記述されたファイルであり、後者は対応するセルの情報などが記述されたファイルです。

FCC のブリミティブセルに Si が二原子入った非平衡状態を初期構造とし、構造最適化した結果を拡張 trajectory 形式に変化し、可視化した例です。

図 11.15 の矢印は原子に作用する力を表しています。力が極大になったあとは、原子座標の更新が進む毎に原子に作用する力が小さくなり、原子構造が最適化されていく様子が分かります。図 11.15 ではブリミティブセルで表示されますが、以下のような control.inp というファイルを作成すれば、原点の移動やセルの変更ができます。



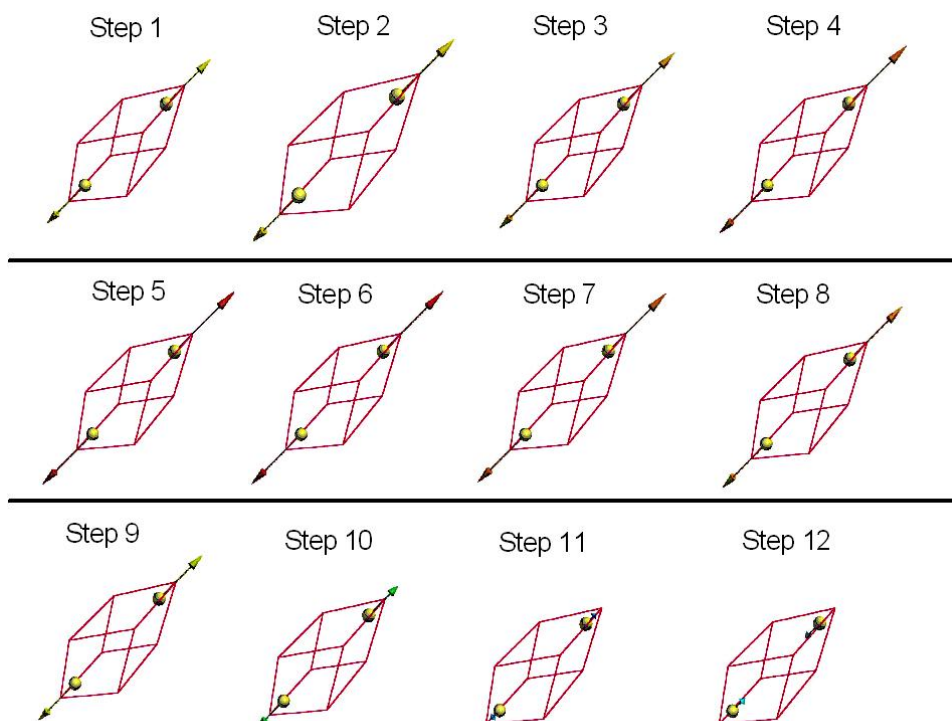


図 11.15: バルク Si の構造最適化過程の可視化例

```
origin 1.2825 1.2825 1.2825
vector1 10.26 0 0
vector2 0 10.26 0
vector3 0 0 10.26
```

この control.inp を使用して dym2tr2.pl で dym.tr2 を作成すると原点が (1.2825,1.2825,1.2825) bohr に移り、セルのベクトルが (10.26,0,0)、(0,10.26,0)、(0,0,10.26) bohr になります。以下のようにして、dym.tr2 を作成します。

```
$ dym2tr2.pl nfdym.data control.inp
```

ブラウザセルで構造最適化過程の step 10 を図示したのが、図 11.16 です。

#### 11.4.10 振動数レベル図作成ツール freq.pl

PHASE の振動解析機能を使用すると、結晶の基準振動モードの振動数と固有ベクトルが得られます。振動解析の結果は、ファイル mode.data に出力されます。Perl スクリプト freq.plmode.data から振動数のデータを取り出し振動数レベル図を作成します。freq.pl 実行すると、EPS 形式の画像ファイル freq.eps が出力されます。

```
$ freq.pl [options] mode.data
```

バルク Si の振動数解析結果の振動数のレベル図を図 11.17 に示します。

振動数レベルを表す横棒は既約表現ごとに列にまとめて分類され、その各列の上には既約表現の名称と活性を表す記号 (IR,R,IR&R,NON) が表示されます。IR は赤外活性を表し、R はラマン活性を表します。IR&R

## Step 10

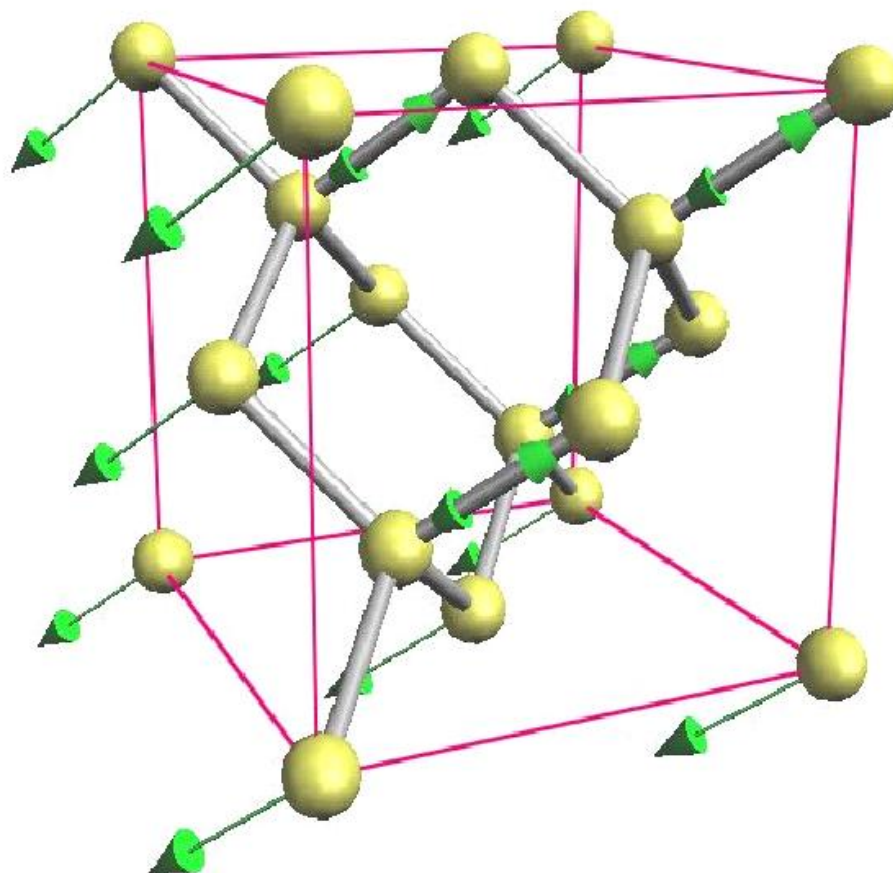


図 11.16: ブラベーセルで表したバルク Si の構造最適化過程 (step 10)

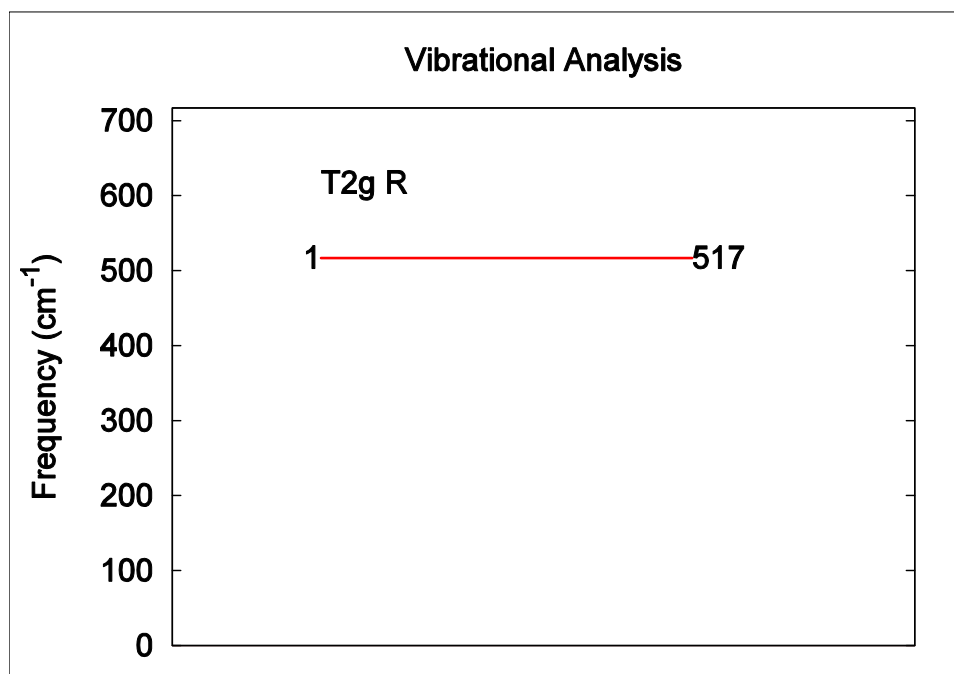


図 11.17: バルク Si の振動数レベル図

は赤外活性とラマン活性があることを示します。NON はサイレントモードであることを示しています。作成された振動数レベル図では、横線の右側には振動数が  $\text{cm}^{-1}$  単位で表示されます。既約表現ごとに振動数の低い順に番号付けされ、横線の左側に表示されます。

## freq.pl のオプション

なにも付加せずに freq.pl を実行すると利用方法が表示されます。

```
$ freq.pl

*** A visualization program for vibrational frequencies ***
Usage: freq.pl [-width=W] [-height=H] [-nrep=N] {-solid|-mol|-ignored_modes=LIST} mode.data
```

freq.pl のオプションです。

|                     |   |
|---------------------|---|
| -width=W            | 図の幅のデフォルト値は 1 であるが、その値を変更したい場合はこのオプションを使う。たとえば、0.3 に変更したい場合は -width=0.3 とします。                 |
| -height=H           | 図の幅のデフォルト値は 1 であるが、その値を変更したい場合はこのオプションを使う。たとえば、2.5 に変更したい場合は -height=2.5 とします。                |
| -nrep=N             | 一つの図に表示する既約表現の数。振動モードの既約表現がこの数よりも多いときには、複数の EPS ファイルが作成されます。                                  |
| -solid              | 固体の場合に並進を非表示にするオプション。これはデフォルトで設定されています。   |
| -mol                | 分子の場合に回転と並進を非表示にするオプション。  |
| -ignored_modes=LIST | LIST のところにコンマで区切って並べた番号のモードは表示されなくなります。たとえば -ignored_modes=1,2,3 とすると 1,2,3 番のモードは表示されなくなります。 |

### 11.4.11 基準振動の軌跡の拡張 trajectory 形式ファイル変換ツール animate.pl

Perl スクリプト animate.plmode.data に出力されている振動モードの固有ベクトルのデータを読み込み、基準振動の軌跡を拡張 trajectory 形式ファイルに変換します。

control.inp というファイルを用意すると、原点の移動とセルベクトルの変更ができます。

control.inp の例です。

```
origin 1.27189 1.27189 1.27189
vector1 10.17512 0 0
vector2 0 10.17512 0
vector3 0 0 10.17512
```

この例では、ブラベーセルで表示するために、原点を (1.27189, 1.27189, 1.27189) bohr に移し、セルベクトルを (10.17512, 0, 0)、(0, 10.17512, 0)、(0, 0, 10.17512) bohr に変更します。

animate.pl を以下のように実行します。

```
$ animate.pl mode.data control.inp
```

各振動モードごとの拡張 trajectory 形式ファイル mode\_1.tr2、mode\_2.tr2、...、mode\_6.tr2 というファイルと grid.mol2 というファイルが作成されます。拡張 trajectory 形式のファイルは振動モードの数だけ出力されます。

バルク Si の振動解析の 6 番目の基準振動の固有ベクトル mode\_6.tr2 を可視化した図を 図 11.18 に示します。

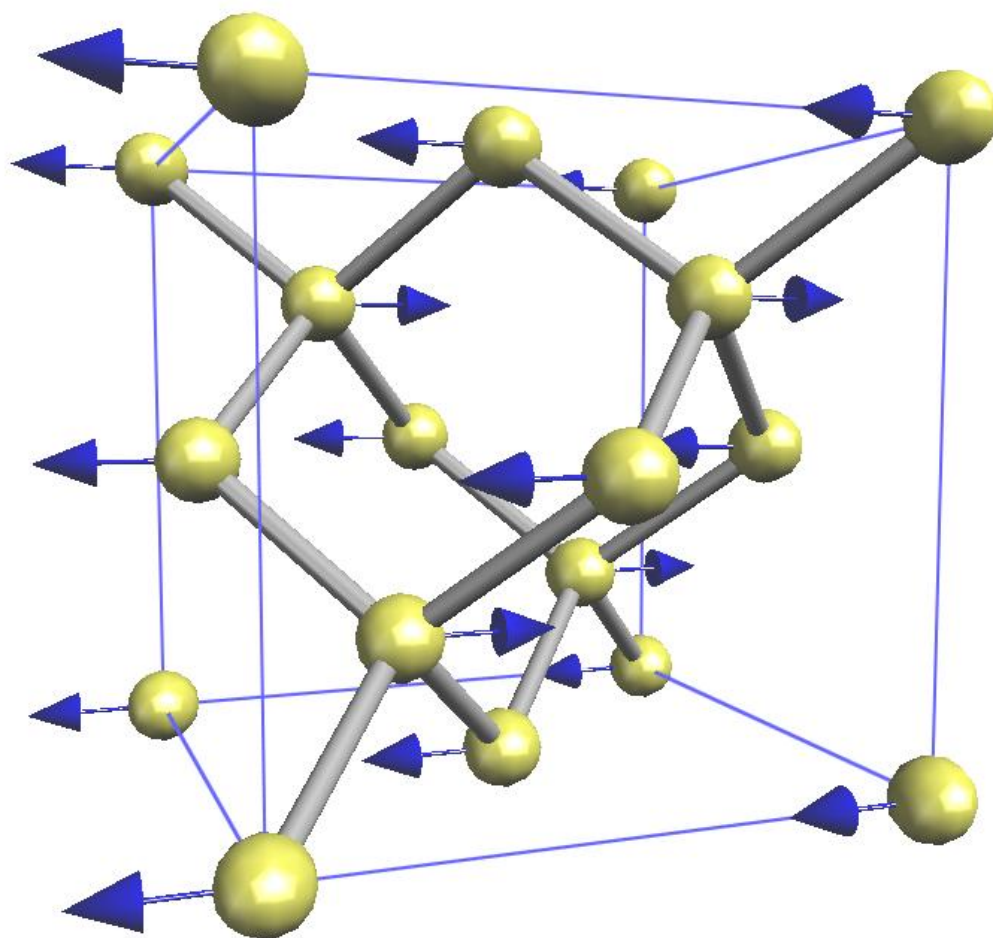


図 11.18: バルク Si の基準振動の固有ベクトル

#### 11.4.12 座標データ変換ツール `conv.py`

`conv.py` という Python スクリプトを使って、座標データを変換することができます。bin ディレクトリーの下にあります。`conv.py` コマンドを実行すれば起動することができます。`conv.py` は対話的に利用します。たとえば、`nfdynm.data` ファイルを CIF に変換する手続きは下記の通りです。

| 画面に現れる文字列  | 説明   |
|--|--|
| \$ conv.py   |  |
| atomic configuration converter utility.<br>Copyright (C) PHASE System Consortium<br>select the type of the input atomic coordinate file  | 変換元のファイル形式を指定する。nfdynm.data の場合 phase_output なので 1 を指定し、Enter  |
| 0. phase_input<br>1. phase_output<br>2. VASP_input<br>3. VASP_output<br>4. OpenMX_input<br>5. OpenMX_output<br>6. XSF<br>7. xyz<br>8. cube<br>9. cif<br>10. dmol<br>11. LAMMPS_output<br>x. Exit |  |
| Please enter a selection (0/1/2/3/4/5/6/7/8/9/10/11/x)   |  |
| [0]:   |  |
| Please enter the name of the input atomic coordinate file, or type x to exit. [nfdynm.data]:   | nfdynm.data ファイルのファイル名を指定。nfdynm.data でよいならそのまま Enter  |
| Please enter the frame no. (enter a negative value in order to output all frames when possible), or type x to exit. [-1]:  | フレームを選択する。負の値の場合「全フレーム」を選択することに相当する。カンマ区切りで三つの整数を指定することによって、始フレーム、終フレーム、間隔を指定することができる。フレームの数値は 0 始まり |
| select the type of the output atomic coordinate file   | 変換先の形式を指定する。CIF の場合 7 と入力し Enter   |
| 0. phase_input<br>1. phase_output<br>2. VASP_input<br>3. OpenMX_input<br>4. XSF<br>5. xyz<br>6. cube<br>7. cif<br>8. dmol<br>9. LAMMPS_input<br>x. Exit  |  |
| Please enter a selection (0/1/2/3/4/5/6/7/8/9/x) [1]:  |  |
| Please enter the name the output atomic coordinate file, or type x to exit. [coord.cif]:   | 出力ファイル名を指定する。CIF の場合、デフォルト値は coord.cif   |

以上の操作によって、nfdynm.data ファイルから CIF を得ることができます。そのほかのファイル形式についても同様に変換することができます。

conv.py 起動時に、以下のオプションを指定することができます。

| オプション   | 説明                                  |
|---------|-------------------------------------|
| --pack  | 単位胞の中に原子を押し込めます                     |
| --na=NA | <i>a</i> 軸を NA 倍にしたスーパーセルを作成し、変換します |
| --nb=NB | <i>b</i> 軸を NB 倍にしたスーパーセルを作成し、変換します |
| --nc=NC | <i>c</i> 軸を NC 倍にしたスーパーセルを作成し、変換します |

PHASE/0 の入力を変換する場合、ホームディレクトリーに.piou というファイルが存在し、その中身が下記のようにになっている必要があります。

```
pp.default_pp_dir=PATH_TO_PPDIR
```

ここで PATH\_TO\_PPDIR は擬ポテンシャルファイルが納められたディレクトリーです。

### 11.4.13 入力ファイル正誤チェックツール inpcheck.py

inpcheck.py とは、PHASE/0 の入力の正誤チェックを行うツールです。bin ディレクトリーの下にあります。

このスクリプトを利用するには、まずホームディレクトリーに.piou というファイルを作成し、その中身を以下のようにする必要があります。

```
pp.default_pp_dir=PATH_TO_PPDIR
```

ここで PATH\_TO\_PPDIR は擬ポテンシャルファイルが納められたディレクトリーです。

以下のように計算の実行ディレクトリーにおいて実行すると診断をはじめ、結果が標準エラー出力に出力されます。たとえば、以下のような出力が得られます。

```
$ inpcheck.py
```

```
input data validator utility for PHASE
Copyright (C) the RISS project, The University of Tokyo
INFO: -- running the input validator --
INFO: specfile : phase.spec
INFO: checking directory : /home/jkoga/phase0_2024.01/samples/Si8
INFO: validating input...
INFO:
INFO: checking if required/recommended entries exist...
INFO:
INFO: found [accuracy.matrix_diagon.cutoff_wf] at line 31, a recommended
entry when [accuracy.initial_wavefunctions] is 'matrix_diagon
...
...
INFO: checking whether each entires are valid...
INFO:
INFO: line 2: entry [control.cpumax] matches the specification.
```

```
INFO: line 3: entry [control.condition] matches the
...
...
WARNING:
WARNING: line 95: could not find [postprocessing.dos.nwd_window_width] in
→specification.
WARNING: candidate entry: [postprocessing.dos.nwd_dos_window_width]
WARNING:
INFO: line 98: entry [postprocessing.charge.sw_charge_rspace] matches the
→specification.
INFO: line 99: entry [postprocessing.charge.filetype] matches the specification.
INFO: line 100: entry [postprocessing.charge.title] matches the specification.
INFO:
INFO: input validation done.
INFO:
WARNING: found 2 warnings in /home/jkoga/phase0_2024.01/samples/Si8
WARNING: check the log for details.
```

inpcheck.py に渡せるオプションは下記の通り。

| オプション                            | 説明  |
|----------------------------------|---|
| -l LOGLEVEL, --loglevel=LOGLEVEL | ログレベルを指定する。<br>0: 最小出力 1: デフォルト出力 2: デバッグ出力                                       |
| --prop=PROPFIL                   | プロパティ ファイルをユーザー指定のものにする。<br>(デフォルト値は piou/data/props.properties)                  |
| --ppdir=PPDIR                    | 擬ポテンシャル格納ディレクトリーをデフォルト以外のものにする<br>(デフォルト値は\$HOME/.piou ファイルに記述されている)              |
| -s SPECFILE, --specfile=SPECFILE | 入力仕様定義ファイルをユーザー指定のものにする<br>(デフォルト値は piou/config/phase.spec)                       |
| -r, --recursive                  | 起動したディレクトリーの下すべてのサブディレクトリー<br>を再帰的にたどり、PHASE/計算フォルダーと判定された場合に<br>入力ファイル正誤チェックを行う。 |

11.4.14 入力ファイル生成ツール **geninp.py**

座標データを入力とし、ユーザー指定の方針に従い PHASE/0 でそのまま実行できる入力ファイルを生成するスクリプトが `geninp.py` です。対話的にもバッチ処理的にも利用することができます。ここでは、対話的に利用する方法を説明します。

まず、以下のコマンドを実行します。

```
% geninp.py
```

すると、以下のように原子配置の種類を指定する指示が表示されます。



```

select the type of the atomic coordinate file
0. phase_input
1. phase_output
2. VASP_input
3. VASP_output
4. OpenMX_input
5. OpenMX_output
6. XSF
7. xyz
8. cube
9. cif
10. dmol
11. OpenBabel_interface
x. Exit
Please enter a selection (0/1/2/3/4/5/6/7/8/9/10/11/x) [0]:

```

対応する座標データ形式は、以下の通りです。

- PHASE/0 入力
- PHASE/0 出力
- VASP 入力
- VASP 出力
- OpenMX 入力
- OpenMX 出力
- XSF 形式
- xyz 形式
- cube 形式
- cif 形式 (ただし対称性は考慮しません)
- dmol 形式

さらに、OpenBabel([http://openbabel.org/wiki/Main\\_Page](http://openbabel.org/wiki/Main_Page)) のインターフェースを備えています。OpenBabel がインストールされており、パスが適切に設定されていれば利用することができます。OpenBabel インターフェースによって、OpenBabel が理解することのできる 100 以上の座標データフォーマットを扱うことが可能となっています。ただし伝統的に化学の分野で利用されているものなので、ほとんどのフォーマットは単位胞という概念を持たず、PHASE/0 の入力のもとにするには不十分な場合も多い点にご留意ください。

ここで座標データ形式を選択すると、次が表示されます。

```
Please enter the name the atomic coordinate file, or type x to exit.[...]
```

(... の部分には、種類に応じたデフォルトの座標データファイル名が出力されます)

ここでは、座標データファイルのファイル名を指定します。環境によってはタブ補間が利用できます。

適切なファイル名を入力すると、次が得られます。

```
Please enter the frame no. (the last frame will be adopted if a negative value is specified),
→ or type x to exit.
```

ここでは、複数の原子配置データを保持する座標データファイル出会った場合にどの座標データを使用するかを指定します。0 始まりの整数で利用したい原子配置の数値を指定します。あるいは、負の値を指定します。負の値を指定すると、一番最後に定義された原子配置データが採用されます。構造最適化を実施したあとの座標データを利用したい場合などには、負の値を指定するとよいでしょう。

利用する原子配置を指定すると、次が得られます。

```
0. static
1. stropt
2. phonon
3. dos
4. md_nvt
5. md_nve
6. neb
a. apply the default settings here after
x. Exit
Please enter a selection (0/1/2/3/4/5/6/a/x) [1]:
```

ここでは、どのような計算を実行するかを指定します。なお、この項目以降 "a" を指定すると以後デフォルト値が採用され、そのまま入力データ作成フェーズへ移行します。また、いつでも "x" を入力することによってこのプログラムを終了させることもできます。

ここでは、以下を選択することができます。

- 0. static 1 点の SCF 計算を実行します。
- 1. stropt 構造最適化を実行します。
- 2. phonon 点での振動解析を実行します。
- 3. dos 状態密度計算に適した入力を作成してくれます。
- 4. md\_nvt 温度一定の分子動力学シミュレーションを実行します。時間刻みや質量、熱浴パラメーターなどはプログラムによって自動的に解決されます。
- 5. md\_nve エネルギー一定の分子動力学シミュレーションを実行します。時間刻みや質量などはプログラムによって自動的に解決されます。
- 6. neb Nudged elastic band 法による計算を行います。この項目を選択した場合、さらに始状態と終状態の原子配置も同じように聞かれます。

実行する計算のタイプを選んだあとは、出力ディレクトリーを指定します。

```
Please enter the name of the output directory, or type x to exit. [stropt]:
```

デフォルト値は、計算の種類によって変わります。

次に対称性を考慮するかどうかを選びます。

```
take symmetry into account?
0. yes
1. no
a. apply the default settings here after
x. Exit
Please enter a selection (0/1/a/x) [0]:
```

0 を選ぶと対称性は考慮され、1 を選ぶと考慮されません。

次にスピンを考慮するかどうかを選択します。

```
take spin into account?
0. yes
1. no
a. apply the default settings here after
x. Exit
Please enter a selection (0/1/2/a/x) [1]:
```

0 を入力した場合スピンは考慮され、1 を選んだ場合考慮されません。

次に計算精度を選択します。

```
select the accuracy of the calculation.
0. low
1. normal
2. high
a. apply the default settings here after
x. Exit
Please enter a selection (0/1/a/x) [1]:
```

0 を選ぶと低精度、1 を選ぶと通常の精度、2 を選ぶと高精度の計算を実行する入力ファイルが得られます。

次に波動関数ソルバーおよび電荷密度混合法の設定方針を選びます。

```
select how aggressive the solvers and charge-mixing should be configured.
0. very_conservative
1. conservative
2. normal
3. aggressive
4. very_aggressive
x. Exit
Please enter a selection (0/1/2/3/4/x) [3]:
```

0 から 4 まで選択可能で、数値が大きいほどよりアグレッシブな設定となります。通常、3 程度が推奨されます。

ここまで入力すると、原子配置データを読み込み、指定のディレクトリーへ PHASE/0 の入力データが出力されます。そのディレクトリーへ移行し、

```
% mpirun -n N ~/phase0_2024.01/bin/phase &
```

などとすれば PHASE/0 による計算を簡単に実行することが可能です。

## 11.5 入出力ファイル

ここではいくつかの主要な入出力ファイルについて説明します。入力パラメータファイル (F\_INP(=nfinp.data)) と入出力ファイル設定ファイル (file\_names.data 3.2.4 章) については他の章において詳しく説明しているので省きます。

## 11.5.1 擬ポテンシャルファイル F\_POT (入力)

### フォーマット

擬ポテンシャルファイルのフォーマットについて説明します。

例として、Si 原子の擬ポテンシャルの最初の部分を以下に示します。

```

14 4 3 0 2 : zatom, ival, iloc, itpcc
ldapw91 : name
2.160000 0.860000 1.605400 -0.605400 : alp, cc
1501 96.000000 60.000000 : nmesh, xh, rmax
VALL
-0.14250064037552332E+07 -0.14102392478975291E+07 -0.13956251181755565E+07
-0.13811624288404209E+07 -0.13668496105922471E+07 -0.13526851103651347E+07
-0.13386673911985729E+07 -0.13247949320589846E+07 -0.13110662276746516E+07
-0.12974797883723934E+07 -0.12840341399159116E+07 -0.12707278233458301E+07
-0.12575593948213934E+07 -0.12445274254637859E+07 -0.12316305012010917E+07
-0.12188672226148657E+07 -0.12062362047882713E+07 -0.11937360771558125E+07
-0.11813654833546225E+07 -0.11691230810772763E+07 -0.11570075419261454E+07
-0.11450175512692606E+07 -0.11331518080976552E+07 -0.11214090248841981E+07
-0.11097879274438950E+07 -0.10982872547956155E+07 -0.10869057590252746E+07
-0.10756422051504281E+07 -0.10644953709862572E+07 -0.10534640470129563E+07
-0.10425470362444966E+07 -0.10317431540987322E+07 -0.10210512282688706E+07
-0.10104700985962711E+07 -0.99999861694454885E+06 -0.98963564707499891E+06
...

```

擬ポテンシャルを格納したファイルの最初の複数の連続した行には、# で始まるコメント文を記入することができます。もしコメント文を書き入れると、PHASE を走らせたときに、標準出力 (output000) に、そのコメント文が出力されます。

プログラム PHASE に擬ポテンシャルデータを読み込ませるには、その最初の 4 行 (コメント文がある場合には、コメント文以降の 4 行目まで) に、以下のパラメーターの値が指定されている必要があります。

1 行目 natomn, ival, iloc, itpcc, igncpp

これらの変数は、それぞれ、原子番号  $Z$ 、価電子の数  $Z_v$ 、局在軌道の方位量子数  $l_{\text{loc}}$  に 1 を加えた値、コアチャージ補正の有 (=1) 無 (=0)、擬ポテンシャルデータの形式 GNCPP1 (=1)、GNCPP2 (=2) の指定に使われます。

2 行目 xctype

交換相関相互エネルギーの型を指定します。選択できるのは、LDAPW91、GGAPBE の何れかです。

3 行目 alp1, alp2, cc1, cc2

これらのパラメーターを  $\alpha_1, \alpha_2, c_1, c_2$  と書くと、PHASE の中では、コア部分の擬ポテンシャルを

$$V_{\text{core}} = -\frac{Z_v}{r} \{c_1 \text{erf}(\sqrt{\alpha_1} r) + c_2 \text{erf}(\sqrt{\alpha_2} r)\}$$

という式で近似して計算します。ただし、 $\text{erf}(\cdot)$  はガウスの誤差関数です。また、2 つの係数  $c_1$  と  $c_2$  の間には  $c_1 + c_2 = 1$  の関係があります。

4 行目 nmesh, xh, rmax

動径方向のメッシュを

$$r_i = r_{\max} \exp((i - N_{\text{mesh}})/x_h) \quad (i = 1, \dots, N_{\text{mesh}})$$

の式にしたがって生成します。ただし、 $N_{\text{mesh}}$  は動径方向のメッシュの数を表します。

価電子 4 個を持つ原子番号 14 の Si 原子の、LDAPW91 法による擬ポテンシャルであることが、これらの行から分かります。

5 行目 (コメント文がある場合には 6 行目) に書かれている VALL というのは、PHASE のプログラム内で擬ポテンシャルのチェック用に使われる記号です。

その次の行からが擬ポテンシャルの実際のデータです。このデータの最初のブロックは、遮蔽された全電子ポテンシャル (screened All Electron potential、 $V_{\text{scr}}^{\text{AE}}(r)$ ) に関するもので、そのデータ形式は、

```
do ir = 1, nmesh
```

$$V_{\text{scr}}^{\text{AE}}(ir)$$

```
end do
```

という形になっています。

第 2 のブロックは、遮蔽された局所ポテンシャル (screened local potential、 $V_{\text{scr}, l_{\text{loc}}}^{\text{PP}}(r, l)$ ) に関するものです。 $V_{\text{scr}}^{\text{AE}}(r)$  同様、そのデータ形式は、

```
do ir = 1, nmesh
```

$$V_{\text{scr}, l_{\text{loc}}}^{\text{PP}}(ir, iloc)$$

```
end do
```

となります。

第 3 のブロックは、価電子の電荷密度 (valence charge density、 $n_v(r)$ ) に、球面の面積  $4\pi r^2$  をかけたものです。これを  $\rho_v(r)$  とすると ( $\rho_v(r) = 4\pi r^2 n_v(r)$ )、そのデータは、

```
do ir = 1, nmesh
```

$$\rho_v(r)$$

```
end do
```

と書かれています。

これらの 3 ブロックの記述が終った後に、軌道別に擬波動関数と擬ポテンシャルのデータが出力されます。その形式は、ノルム保存の場合とウルトラソフトの場合で全く異なります。

詳しくは、CIAO のユーザーマニュアルをご参照ください。

## 推奨擬ポテンシャルファイル

現バージョンの擬ポテンシャルファイルセットは phase\_pp\_2014 です。元素によっては複数の擬ポテンシャルファイルが存在しますが、推奨擬ポテンシャルファイルは下記の通りです。バージョン 2020.01 以降、擬ポテンシャルファイルの指定がない場合はこの推奨擬ポテンシャルファイルが採用されます。

## GGA-PBE

```
H_ggapbe_paw_nc_01m.pp, He_ggapbe_paw_us_01.pp, Li_ggapbe_paw_nc_01m.pp,
Be_ggapbe_paw_nc_01m.pp, B_ggapbe_paw_us_01m.pp, C_ggapbe_paw_us_01.pp,
N_ggapbe_paw_us_01m.pp, O_ggapbe_paw_us_02m.pp, F_ggapbe_paw_us_01m.pp,
Ne_ggapbe_paw_us_01.pp, Na_ggapbe_paw_nc_01m.pp, Mg_ggapbe_paw_nc_01m.pp,
Al_ggapbe_paw_nc_01.pp, Si_ggapbe_paw_nc_01m.pp, P_ggapbe_paw_nc_01m.pp,
S_ggapbe_paw_nc_01m.pp, Cl_ggapbe_paw_nc_01m.pp, Ar_ggapbe_paw_us_02.pp,
K_ggapbe_paw_us_01m.pp, Ca_ggapbe_paw_us_01m.pp, Sc_ggapbe_paw_us_01.pp,
Ti_ggapbe_paw_us_02.pp, V_ggapbe_paw_us_02.pp, Cr_ggapbe_paw_us_02.pp,
Mn_ggapbe_paw_us_02.pp, Fe_ggapbe_paw_us_02.pp, Co_ggapbe_paw_us_01.pp,
Ni_ggapbe_paw_us_01.pp, Cu_ggapbe_paw_us_02m.pp, Zn_ggapbe_paw_us_01m.pp,
Ga_ggapbe_paw_us_01m.pp, Ge_ggapbe_paw_nc_01m.pp, As_ggapbe_paw_nc_01m.pp,
Se_ggapbe_paw_nc_01m.pp, Br_ggapbe_paw_nc_01.pp, Kr_ggapbe_paw_nc_01.pp,
Rb_ggapbe_paw_us_01.pp, Sr_ggapbe_paw_us_01m.pp, Y_ggapbe_paw_us_02.pp,
Zr_ggapbe_paw_us_02.pp, Nb_ggapbe_paw_us_02.pp, Mo_ggapbe_paw_us_02.pp,
Tc_ggapbe_paw_us_02.pp, Ru_ggapbe_paw_us_01.pp, Rh_ggapbe_paw_us_01.pp,
Pd_ggapbe_paw_us_01.pp, Ag_ggapbe_paw_us_01.pp, Cd_ggapbe_paw_us_01.pp,
In_ggapbe_paw_us_01.pp, Sn_ggapbe_paw_us_01m.pp, Sb_ggapbe_paw_us_01.pp,
Te_ggapbe_paw_us_02.pp, I_ggapbe_paw_us_02.pp, Xe_ggapbe_paw_us_01.pp,
Cs_ggapbe_paw_us_01m.pp, Ba_ggapbe_paw_us_01m.pp, La_ggapbe_paw_us_02.pp,
Ce_ggapbe_paw_us_02.pp, Pr_ggapbe_paw_us_01.pp, Nd_ggapbe_paw_us_01.pp,
Pm_ggapbe_paw_us_01.pp, Sm_ggapbe_paw_us_01.pp, Eu_ggapbe_paw_us_01.pp,
Gd_ggapbe_paw_us_01.pp, Tb_ggapbe_paw_us_01.pp, Dy_ggapbe_paw_us_01.pp,
Ho_ggapbe_paw_us_01.pp, Er_ggapbe_paw_us_01.pp, Tm_ggapbe_paw_us_01.pp,
Yb_ggapbe_paw_us_01.pp, Lu_ggapbe_paw_us_01.pp, Hf_ggapbe_paw_us_03.pp,
Ta_ggapbe_paw_us_03.pp, W_ggapbe_paw_us_01.pp, Re_ggapbe_paw_us_01.pp,
Os_ggapbe_paw_us_01.pp, Ir_ggapbe_paw_us_01m.pp, Pt_ggapbe_paw_us_01m.pp,
Au_ggapbe_paw_us_01m.pp, Hg_ggapbe_paw_us_01.pp, Tl_ggapbe_paw_us_01.pp,
Pb_ggapbe_paw_us_01.pp, Bi_ggapbe_paw_us_02.pp, Po_ggapbe_paw_us_02.pp,
At_ggapbe_paw_us_02.pp, Rn_ggapbe_paw_us_02.pp, Fr_ggapbe_paw_us_01.pp,
Ra_ggapbe_paw_us_01.pp, Ac_ggapbe_paw_us_01.pp, Th_ggapbe_paw_us_01.pp,
Pa_ggapbe_paw_us_01.pp, U_ggapbe_paw_us_01.pp, Np_ggapbe_paw_us_01.pp,
Pu_ggapbe_paw_us_01.pp, Am_ggapbe_paw_us_01.pp, Cm_ggapbe_paw_us_01.pp,
Bk_ggapbe_paw_us_01.pp, Cf_ggapbe_paw_us_01.pp, Es_ggapbe_paw_us_01.pp,
Fm_ggapbe_paw_us_01.pp, Md_ggapbe_paw_us_01.pp, No_ggapbe_paw_us_01.pp,
Lr_ggapbe_paw_us_01.pp, Rf_ggapbe_paw_us_01.pp, Db_ggapbe_paw_us_01.pp,
Sg_ggapbe_paw_us_01.pp, Bh_ggapbe_paw_us_01.pp, Hs_ggapbe_paw_us_01.pp,
Mt_ggapbe_paw_us_01.pp, Ds_ggapbe_paw_us_01.pp, Rg_ggapbe_paw_us_01.pp
```

## LDA-PW91

```
Ge_ldapw91_paw_nc_01.pp
```

### 11.5.2 サンプリング $k$ 点ファイル F\_KPOINT (=kpoint.data) (入力)

主として, ekcal や phase による (電荷密度分布 (F\_CHGT) を固定した) バンド構造計算を行う際に利用するファイルで (通常の SCF 計算にも使えます) 計算すべき  $k$  点の情報が記述してあります。入力パラメータファイルにおいて、 $k$  点サンプリングの方法として “file” を指定した場合、必須のファイルとなります。このファイルはバンド計算のためには通常、band\_kpoint.pl スクリプト (11.4.7 章) を使って作成します。直接エディターなどで作成する機会は多くないと思われますが、以下参考のため記述します。

F\_KPOINT ファイルは、典型的には次のようになります。

```
141 141      (a)
0 50 50 100 1 (b)
0 49 49 100 1
0 48 48 100 1
0 47 47 100 1
0 46 46 100 1
0 45 45 100 1
0 44 44 100 1
0 43 43 100 1
.....
.....
.....
```

- (a) 始めの数は  $k$  点の個数で、2 番目の数は状態密度を求めるときの  $k$  点ごとの重み ( $w_k$ ) の総和  $W$  です。この例の場合、 $k$  点の個数 141 個で、重みの総和  $W$  も 141 となります。
- (b) 5 つの整数が並んでいますが、最初の 4 つは、それぞれ  $k$  点を次式のように定義した場合の  $n_1, n_2, n_3, n_d$  になります (ここで  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  は逆格子ベクトルです)。5 番目の数は、状態密度を求めるときの  $k$  点ごとの重み ( $w_k$ ) になります。この  $w_k$  の総和が (a) の  $W$  と一致するようにする必要があります。ekcal や phase による固定電荷計算によりバンド構造を計算する場合には全て 1 を割り当てます。

$$\vec{k} = \frac{n_1}{n_d} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{n_d} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{n_d} \vec{b}_3$$

(b) の型の行が 141 個連続します。

F\_KPOINT (=kpoint.data) を使って状態密度を計算する際には (また通常の SCF 計算でも) 各  $k$  点における固有状態の寄与が ( $w_k/W$ ) で与えられます。

### 11.5.3 状態密度ファイル F\_DOS (=dos.data) (出力)

F\_DOS 識別子によって指定されるファイルには、状態密度の計算結果が記入されます。既定のファイル名は dos.data です。

## 全状態密度

ファイルフォーマットとしては、まず、スピンを考慮していない計算では全状態密度のデータが次のように記述されます。

| No. | E(hr.)   | dos(hr.)     | E(eV)      | dos(eV)      | sum          |
|-----|----------|--------------|------------|--------------|--------------|
| 6   | -0.20528 | 0.0000000000 | -11.949000 | 0.0000000000 | 0.0000000000 |
| 16  | -0.20491 | 0.0000000000 | -11.939000 | 0.0000000000 | 0.0000000000 |
| 26  | -0.20455 | 0.0000000000 | -11.929000 | 0.0000000000 | 0.0000000000 |
| ... |          |              |            |              |              |
| ... |          |              |            |              |              |
| ... |          |              |            |              |              |
| END |          |              |            |              |              |

ここで No. の列は状態に割り振られた番号、E(hr.) はハートリー単位のエネルギー、dos(hr.) はハートリー単位でエネルギーを表した場合の状態密度、E(eV) は電子ボルト単位でのエネルギー、dos(eV) は電子ボルト単位でエネルギーを表した場合の状態密度、sum は積算状態密度にそれぞれ対応します。他方、スピンを考慮した計算の場合以下ようになります。

| No.         | E(hr.)  | dos_up(hr.)  | dos_down(hr.) | E(eV)     | dos_up(eV)   | dos_ |
|-------------|---------|--------------|---------------|-----------|--------------|------|
| →down(eV)   |         | sum_up       | sum_down      | sum_total |              |      |
| 1           | -1.5451 | 0.0000000000 | 0.0000000000  | -45.4403  | 0.0000000000 | 0.   |
| →0000000000 |         | 0.0000       | 0.0000        | 0.0000    |              |      |
| 11          | -1.5441 | 0.0000000000 | 0.0000000000  | -45.4131  | 0.0000000000 | 0.   |
| →0000000000 |         | 0.0000       | 0.0000        | 0.0000    |              |      |
| 21          | -1.5431 | 0.0000000000 | 0.0000000000  | -45.3859  | 0.0000000000 | 0.   |
| →0000000000 |         | 0.0000       | 0.0000        | 0.0000    |              |      |
| 31          | -1.5421 | 0.0000000000 | 0.0000000000  | -45.3587  | 0.0000000000 | 0.   |
| →0000000000 |         | 0.0000       | 0.0000        | 0.0000    |              |      |
| 41          | -1.5411 | 0.0000000000 | 0.0000000000  | -45.3315  | 0.0000000000 | 0.   |
| →0000000000 |         | 0.0000       | 0.0000        | 0.0000    |              |      |
| 51          | -1.5401 | 0.0000000000 | 0.0000000000  | -45.3043  | 0.0000000000 | 0.   |
| →0000000000 |         | 0.0000       | 0.0000        | 0.0000    |              |      |

dos\_up, dos\_down はそれぞれアップスピンとダウンスピンの状態密度、sum\_up と sum\_down はそれぞれアップスピンとダウンスピンの積算状態密度に相当します。sum\_total は sum\_up と sum\_down の和です。

原子分割局所状態密度、層分割局所状態密度を計算した場合、さらにこの後にどのような状態密度かを表す識別用の行の後に対応するデータが記述されます。なお、スピンを考慮した計算としない計算の違いは全状態密度の場合と同様なので以後省略します。

## 原子分割状態密度

原子分割状態密度の場合、次のような記述が得られます。

| ALDOS | num_atom = | 1            |            |              |              |
|-------|------------|--------------|------------|--------------|--------------|
| No.   | E(hr.)     | dos(hr.)     | E(eV)      | dos(eV)      | sum          |
| 6     | -0.84950   | 0.0000000000 | -26.189850 | 0.0000000000 | 0.0000000000 |
| 16    | -0.84850   | 0.0000000002 | -26.162639 | 0.0000000000 | 0.0000000000 |
| ...   |            |              |            |              |              |
| ...   |            |              |            |              |              |
| END   |            |              |            |              |              |
| ALDOS | num_atom = | 2            |            |              |              |
| ...   |            |              |            |              |              |
| ...   |            |              |            |              |              |



原子分割状態密度は ALDOS という文字列から始まる行以降から END 行まで記述されます。ALDOS の次に記述されている、num\_atoms = 1 などの情報は、対応する原子のインデックスです。このインデックスは入力ファイルにて指定した原子の順番と同じとなります。

### 層分割局所状態密度

層分割局所状態密度の場合次のような記述が得られます。

```
LAYERDOS  num_layer =      1
  No.    E(hr.)      dos(hr.)      E(eV)      dos(eV)      sum
    6   -0.84950    0.00000000000    -26.189850    0.00000000000    0.00000000000
   16   -0.84850    0.00000000002    -26.162639    0.00000000000    0.00000000000
                                     ...
                                     ...
END
LAYERDOS  num_layer =      2
                                     ...
                                     ...
```

基本的には原子分割局所状態密度と同等ですが、識別子名が LAYERDOS となっていること、num\_layer で入力ファイルにて指定した層番号が記述されること、などの違いがあります。

### 11.5.4 エネルギー履歴ファイル F\_ENF (=nfeffn.data )(出力)

F\_ENF 識別子によって指定されるファイルには、系の全エネルギーや原子に働く力の最大値、さらに分子動力学シミュレーションを行った場合はイオンの運動エネルギーや保存量なども記述されます。構造緩和を行った場合と分子動力学シミュレーションを行った場合とで出力内容が異なるので、それぞれについて説明します。

#### 構造緩和計算

典型的な構造緩和を行った後の F\_ENF ファイルの例を示します。

```
iter_ion, iter_total, etotal, forcmx
  1      24      -108.4397629733      0.0086160410
  2      40      -108.4401764388      0.0076051917
  3      56      -108.4405310817      0.0068758156
  4      73      -108.4410640011      0.0065717365
  5      94      -108.4414256084      0.0099533097
  6     113      -108.4414317178      0.0094159378
      .....
      .....
      .....
```

各列は各々次のような量に対応します。

iter\_ion

イオンの更新回数です。

[次のページに続く](#)

表 11.10 – 前のページからの続き

|            |   |
|------------|---|
| iter_total | SCF ループの更新回数です。<br>この数字は通算の値が記述されます。  |
| etotal     | 全エネルギーを、ハートリー単位で出力します。  |
| forcmx     | 原子に働く力の最大値を原子単位 (hartree/bohr) で記述します。この値が入力ファイルにて与えた構造緩和の収束判定を満たすまで計算は実行されません。 |

## 分子動力学法計算

分子動力学法計算の場合、下記のようになります。

```

iter_ion, iter_total, etotal, ekina, econst, forcmx
1      18      -7.8953179624      0.0000000000      -7.8953179624      0.0186964345
2      30      -7.8953851218      0.0000665502      -7.8953185716      0.0183575425
3      43      -7.8955768901      0.0002565396      -7.8953203505      0.0173392067
      .....
      .....
      .....

```

構造緩和の場合とほぼ同様ですが、新たな列が追加されます。

|            |   |
|------------|---|
| ek-<br>ina | 系の運動エネルギー   |
| econ:      | 系の保存量、すなわちエネルギー一定の分子動力学シミュレーションの場合系の全エネルギー、温度一定の分子動力学シミュレーションの場合系の全エネルギーに熱浴のエネルギーを加えた量です。 |

## 格子最適化計算

格子の最適化を行った場合、下記のようになります。

```

iter_unitcell, iter_ion, iter_total, etotal, forcmx, stressmx
1 1 25 -181.4043211381 0.0019960638
1 2 33 -181.4043560304 0.0004826299
1 3 40 -181.4043582176 0.0000016495 0.0002327496
2 1 49 -181.4044223602 0.0000572790 0.0002273231
3 1 58 -181.4044833189 0.0001158383 0.0002220365
      .....
      .....
      .....

```

通常の構造最適化のケースに加え、以下の列が加えられます。

|               |              |
|---------------|--------------|
| iter_unitcell | 格子の更新回数      |
| stressmx      | ストレステンソルの最大値 |

### 11.5.5 原子座標履歴ファイル F\_DYNM (=nfdynm.data)(出力)

F\_DYNM 識別子によって指定されるファイルには、各原子の座標とそれに働く力が記述されます。構造緩和や分子動力学シミュレーションを行った場合はイオンの更新の回数分だけデータが書き込まれます。典型的な F\_DYNM ファイルの中身を以下に記述します。なお、このファイルにおいて利用される単位系はすべて原子単位系です。

```
#
# a_vector =          9.2863024980          0.0000000000          0.0000000000
# b_vector =         -4.6431512490          8.0421738710          0.0000000000      (a)
# c_vector =          0.0000000000          0.0000000000         10.2158587136
# ntyp =          2 natm =          9      (b)
# (natm->type)      1      1      1      1      1      1      2      2      2      (c)
# (speciesname)     1 :      0      (d)
# (speciesname)     2 :     Si
#
cps and forc at (iter_ion, iter_total =      1      24 )      (e)
  1      3.161057370      1.169332082      1.214972077      -0.004058      -0.005565      -0.004966      (f)
  2      6.693102525      2.152889944      4.620258315          0.006945      -0.001028      -0.004994
  3      4.075293851      4.719951845      8.025544553      -0.002872          0.006394      -0.004796
  4      -1.482093879      6.872841789      5.595600399      -0.004362          0.005502          0.004993
  5      -0.567857398      3.322222026      9.000886637      -0.002792      -0.006296          0.004965
  6      2.049951276      5.889283925      2.190314161          0.006974          0.000708          0.004795
  7      4.921740324          0.000000000          3.405282833          0.001436          0.000122          0.000068
  8      -2.460870162      4.262352150      6.810569070      -0.000612          0.001305      -0.000066
  9      2.182281087      3.779821719      10.215855308      -0.000660      -0.001143          0.000001
cps and forc at (iter_ion, iter_total =      2      40 )
  1      3.156999743      1.163767576      1.210005993      -0.002904      -0.005755      -0.003892
  2      6.700048015      2.151861938      4.615264365          0.006567          0.000186      -0.003832
  3      4.072421499      4.726345880      8.020748072      -0.003503          0.005487      -0.003829
  4      -1.486455954      6.878343743      5.600593135      -0.003122          0.005780          0.003831
  5      -0.570648922      3.315925959      9.005851266      -0.003532      -0.005392          0.003892
  6      2.056925355      5.88992076      2.195109289          0.006503      -0.000290          0.003828
  7      4.923176344          0.000121757      3.405351146          0.000397      -0.000013          0.000018
  8      -2.461482612      4.263656762      6.810503226      -0.000210          0.000337      -0.000017
  9      2.181621403      3.778679157      10.215856638      -0.000197      -0.000341          0.000000
      .....
      .....
      .....
      .....
      .....
```

|     |   |
|-----|---|
| (a) | セルベクトルが書かれています。a_vector、b_vector、c_vector にそれぞれ a 軸、b 軸、c 軸のベクトルが記述されています。  |
| (b) | ntyp = の後には使用されている原子種の数記述されています。この例では 2 です。また、natm = の後には原子数が書かれています。この例では 9 です。  |
| (c) | (natm->type) の後には、各原子に対する原子種指定番号が書かれています。この例だと、1 番目から 6 番目の原子には 1 の原子種指定番号が、7 番目から 9 番目の原子には 2 の原子種指定番号が割り当てられます。   |
| (d) | (speciesname) の後には、原子種指定番号と原子種の対応関係が書かれています。この例では、原子種指定番号 1 の原子種は O(酸素)、原子種指定番号 2 の原子種は Si(珪素) ということになります。  |
| (e) | 各ステップでの情報が記述されています。この例ではイオンの更新回数が 1 回、SCF の更新回数が 24 回となります。   |
| (f) | 実際の原子の場所とその原子に働いている力が記述されています。1 番目の列は原子の ID、2 番目から 4 番目の列が原子の場所の x,y,z 座標、5 番目から 6 番目の列が原子に働く力の x,y,z 座標となります。もし、入力ファイルにおいて printlevel ブロックの velocity 変数を 2 に設定していた場合、7 番目から 9 番目の列に速度が原子単位で出力されます。 |

11.5.6 電荷密度ファイル F\_CHR (=nfchr.cube)(出力)

F\_CHR ファイルには実空間における電荷密度のデータが記述されます。ただし、ここでは PHASE のデフォルトの出力ではなく、file\_type として cube を指定した場合に得られる Gaussian Cube 形式のファイルについて説明します。PHASE デフォルトの出力を可視化することはできません。なるべく Gaussian Cube 形式のファイルをご利用いただくことをお勧めします。

|  |     |
|--|-----|
| This is a title line for the bulk Si   | (a) |
| SCF Total Density                      |     |
| 8 0.0000 0.0000 0.0000                 | (b) |
| 20 0.513000 0.000000 0.000000          | (c) |
| 20 0.000000 0.513000 0.000000          |     |
| 20 0.000000 0.000000 0.513000          |     |
| 14 4.000000 1.282500 1.282500 1.282500 | (d) |
| 14 4.000000 8.977500 8.977500 8.977500 |     |
| 14 4.000000 1.282500 6.412500 6.412500 |     |
| 14 4.000000 8.977500 3.847500 3.847500 |     |
| 14 4.000000 6.412500 1.282500 6.412500 |     |
| 14 4.000000 3.847500 8.977500 3.847500 |     |
| 14 4.000000 6.412500 6.412500 1.282500 |     |

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

```

14 4.000000 3.847500 3.847500 8.977500
0.87897E-01 0.80457E-01 0.63811E-01 0.47743E-01 0.35993E-01 0.26628E-01 (e)
0.18342E-01 0.12084E-01 0.83725E-02 0.65941E-02 0.60774E-02 0.65941E-02
0.83725E-02 0.12084E-01 0.18342E-01 0.26628E-01 0.35993E-01 0.47743E-01
0.63811E-01 0.80457E-01 0.80457E-01 0.76575E-01 0.63379E-01 0.51118E-01
0.43367E-01 0.35993E-01 0.26413E-01 0.17302E-01 0.11265E-01 0.80672E-02
0.65941E-02 0.62411E-02 0.68963E-02 0.88010E-02 0.12493E-01 0.18342E-01
0.26413E-01 0.37600E-01 0.53180E-01 0.70418E-01 0.63811E-01 0.63379E-01
.....
.....
.....
.....
.....

```

|     |   |
|-----|---|
| (a) | 1 行目はタイトルやコメント領域です。この内容は入力パラメータファイル (F_INP) から指定することもできます。  |
| (b) | 8 は原子の個数、"0.0000 0.0000 0.0000" は原点です。原点は PHASE では常に (0,0,0) です。  |
| (c) | セルの情報が与えられています。たとえば、" 20 0.513000 0.000000 0.000000 " とある場合、一つ目の軸 (ベクトル) を 20 分割したベクトルを直交座標系で表すと (0.513,0.00,0.00) であることを意味します。単位は Bohr です。   |
| (d) | 一つ目の数字は原子番号です。今の例では 14 なので、シリコンであることが分かります。次の 4.00000 という数字は、価電子数です。その隣の三つの数字は対応する原子の x,y,z 座標です。単位は Bohr です。   |
| (e) | <p>実際の電荷密度の情報が書き出されています。まず z 座標、次に y 座標、最後に x 座標が変化するような順で出力されます。</p> <p>(1,1,1) (1,1,2) ..... (1,1,20) (1,2,1) (1,2,2)<br/> ..... (1,20,20) (2,1,1) .....<br/> (20,20,19) (20,20,20)</p> |

11.5.7 継続計算用ファイル F\_CNTN (=continue.data)(入出力)

このファイルには、変更する可能性のある継続計算用のデータが記述されています。たとえば、継続計算を行う際に電子状態の収束判定を変更したい場合や、すでに収束した計算を再度継続して計算したい場合などはこのファイルを編集する必要があります。その内容は、たとえば以下ようになります。

|  |  |  |     |
|--|--|--|-----|
| iteration, iteration_ionic, iteration_electronic                     |  |  |     |
| 19 1 19  |  |  | (a) |
| Ionic System (natm) 2  |  |  | (b) |
| (pos)  |  |  |     |
| 0.1249999999999999D+00 0.1250000000000001D+00 0.1250000000000001D+00 |  |  | (c) |
| 0.8749999999999994D+00 0.8749999999999994D+00 0.8749999999999994D+00 |  |  |     |
| (cps)  |  |  |     |
| 0.1282864712563094D+01 0.1282864712563093D+01 0.1282864712563093D+01 |  |  | (d) |
| 0.8980052987941646D+01 0.8980052987941646D+01 0.8980052987941646D+01 |  |  |     |
| (cpd)  |  |  |     |
| 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 |  |  |     |
| 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 |  |  |     |
| (cpo( 1))  |  |  |     |
| 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 |  |  |     |
| 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 |  |  |     |
| (cpo( 2))  |  |  |     |
| 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 |  |  |     |
| 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 |  |  |     |
| (cpo( 3))  |  |  |     |
| 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 |  |  |     |
| 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 |  |  |     |
| Total Energy   |  |  |     |
| -0.7851066208137508D+01 -0.7851066208137508D+01                      |  |  | (e) |
| isolver  |  |  |     |
| 17   |  |  |     |
| convergence  |  |  |     |
| 2  |  |  | (f) |
| edelta_ontheway  |  |  |     |
| 0.1000000000000000D-07   |  |  | (g) |

代表的な項目について説明します。

|     |   |
|-----|---|
| (a) | 積算した更新回数、イオンの更新回数、SCF 計算の更新回数が出力されます。   |
| (b) | 原子の数が出力されます。  |
| (c) | 原子の座標が、セルベクトルに対する値で出力されます。  |
| (d) | 原子の座標が、直交座標系で、Bohr 単位で出力されます。   |
| (e) | 一つ前のステップと現在のステップの全エネルギーが出力されます。   |
| (f) | 収束状況が出力されます。<br>0: 未収束、1: SCF は収束しているがイオンの更新は未収束、2: 収束済み<br>を意味します。特に 2 の場合で継続計算を行うと、計算開始と同時にポスト処理に入ります。「一旦は収束したもの、の条件を変更した後に継続計算を行いたい」などの状況においては、この値を 0 としてください。 |
| (g) | SCF の収束判定の値が出力されます。計算途中にて SCF 計算の収束判定を変更する場合、入力ファイルだけではなくこちらでも変更してください。   |

### 11.5.8 固有値データファイル F\_ENERG (=nfenergy.data) (出力ファイル)

ekcal による固有値計算の結果が書き込まれるファイルです。典型的な例を以下に記します。

```

num_kpoints =    117                                (a)
num_bands   =     8                                (b)
nspin       =     1                                (c)
Valence band max = 0.233846                        (d)
nk_converged =    117                                (e)
ik = 1 ( 0.500000 0.500000 0.000000 )
ik = 2 ( 0.487805 0.487805 0.000000 )
ik = 3 ( 0.475610 0.475610 0.000000 )
ik = 4 ( 0.463415 0.463415 0.000000 )
ik = 5 ( 0.451220 0.451220 0.000000 )
ik = 6 ( 0.439024 0.439024 0.000000 )
...
...
...
=== energy_eigen_values ===
ik = 1 ( 0.000000 0.500000 0.500000 )                (f)
      -0.0484324576 -0.0484324576 0.1258094928 0.1258094928 (g)
      0.2619554301 0.2619554301 0.6015285208 0.6015285208
=== energy_eigen_values ===
ik = 2 ( 0.000000 0.490000 0.490000 )
      -0.0540717201 -0.0427149632 0.1258687739 0.1258687739

```

(次のページに続く)

(前のページからの続き)

|              |              |              |              |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0.2607026807 | 0.2633829927 | 0.6006243932 | 0.6006243932 |
|              | .....        |              |              |
|              | .....        |              |              |
|              | .....        |              |              |

|     |  |
|-----|--|
| (a) | $k$ 点の数が書いてあります。この例では 117 個です。   |
| (b) | バンドの数が記述してあります。この例では 8 です。   |
| (c) | スピン自由度が記述してあります。1 か 2 の値をとります。この例では 1 であり、スピン分極を考慮しない計算に対応します。   |
| (d) | フェルミエネルギーの値が書いてあります。半導体/絶縁体の場合価電子帯の上端のエネルギーが記述されます。単位はハートリーです。   |
| (e) | 計算した $k$ 点が記述されます。   |
| (f) | 以下、固有値の情報が記述されます。まずこの行で、どの $k$ 点に対応する固有値データかが分かります。この例では、1 番目の $k$ で、その座標は逆格子ベクトルを基底として (0,0.5,0.5) となります。 |
| (g) | 固有値のデータが、バンドの数だけ出力されます。単位はハートリーです。   |

スピンを考慮した計算の場合 (上記の (c) が 2 の場合) もほぼ同様のファイル形式ですが、上記の (e) の隣に “UP” か “DOWN” と記述される、という違いがあります。それぞれ多数派スピンと少数派スピンに対応する固有値が書き出されます。

|                             |                                 |              |              |
|-----------------------------|---------------------------------|--------------|--------------|
|                             | .....                           |              |              |
|                             | .....                           |              |              |
|                             | .....                           |              |              |
| === energy_eigen_values === |                                 |              |              |
| ik =                        | 1 ( 0.000000 0.000000 0.000000) | UP           |              |
| -0.1998699758               | 0.0267639589                    | 0.0267639589 | 0.0267639589 |
| 0.0725171077                | 0.0725171077                    | 1.0289118953 | 1.0289118953 |
| 1.0289118953                | 1.1650173104                    | 1.1650173104 | 1.1650173104 |
| 1.2129026022                | 1.2129026022                    | 1.2994754011 | 1.2994754011 |
| 1.2994754011                | 1.6365336765                    | 2.2629596795 | 2.2629596795 |
| === energy_eigen_values === |                                 |              |              |
| ik =                        | 2 ( 0.000000 0.000000 0.000000) | DOWN         |              |
| -0.1960420390               | 0.1062941746                    | 0.1062941746 | 0.1062941746 |
| 0.1799862148                | 0.1799862148                    | 1.0183970612 | 1.0183970612 |
| 1.0183970612                | 1.2174266166                    | 1.2174266166 | 1.2192701193 |
| 1.2192701193                | 1.2192701193                    | 1.3289165100 | 1.3289165100 |
| 1.3289165100                | 1.6910264603                    | 2.2876818717 | 2.2876818717 |
|                             | .....                           |              |              |
|                             | .....                           |              |              |
|                             | .....                           |              |              |



## 関連図書

- [Monkhorst76] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [Pulay80] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. 73, 393 (1980).
- [Broyden65] C.G. Broyden, Math. Comput. 19, 577, (1965).
- [Blöchl94] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
- [Troullier91] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [Vanderbilt90] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** 7892 (1990).
- [Kresse99] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758, (1999).
- [Perdew96] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [Perdew92] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [Methfessel89] Methfessel and A. T. Paxton, Phys. Rev. B 40 (1989) 3616.
- [Kresse96] G. Kresse and J. Furthmüller, Computational Materials Science 6 (1996) 15.
- [King-Smith91] R. D. King-Smith, M. C. Payne, and J. S. Lin, “ Real-space implementation of nonlocal pseudopotentials for first-principles total-energy calculations ” , Physical Review B **44** 13063 (1991).
- [Wang01] Lin-Wang Wang, “ Mask-function real-space implementations of nonlocal pseudopotentials ” , Physical Review B **64** 201107 (2001).
- [Hjorth17] Ask Hjorth Larsen et al. J. Phys.: Condens. Matter 29 (2017) 273002.
- [Arias94] T. Arias, M. C. Payne and J. D. Joannopoulos, “ *Ab initio* molecular-dynamics techniques extended to large-length-scale systems ” , Physical Review B **45**, 1538 (1992).
- [Blochl94] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 vol. 24 17953–17978 (1994).
- [Liechtenstein95] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen Phys. Rev. B 52 R5467 (1995).
- [Petukhov03] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Liechtenstein, Phys. Rev. B **65**, 153106 (2003).
- [Makhlouf94] S. A. Makhlouf, T. Nakamura, and M. Shiga, J. Magn. Magn. Mater. **135**, 257 (1994).
- [Emzerhof97] M. Emzerhof, J. P. Perdew, and K. Burke, Int J. Quantum Chem. **64** (1997) 285.
- [Emzerhof99] M. Emzerhof and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **110** (1999) 5029.
- [Song11] J. Song, K. Yamashita, and K. Hirao, J. Chem. Phys. 135, 071103 (2011).
- [Song13] J. Song, G. Giorgi, K. Yamashita, and K. Hirao, J. Chem. Phys. 138, 241101 (2013).
- [Adamo99] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. **110** (1999) 6158.

- [Heyd03] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118** (2003) 8207.
- [Heyd04a] J. Heyd and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **120** (2004) 7274.
- [Heyd04b] J. Heyd and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **121** (2004) 1187.
- [Heyd06] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **124** (2006) 219906.
- [Skone14] Jonathan H. Skone, I Marco Govoni, and Giulia Galli, “ Self-consistent hybrid functional for condensed systems ”, Phys. Rev. B **89** (2014) 195112.
- [Dion06] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 246401: Erratum, *ibid*, **95** (2005) 109902.
- [Gunnarsson76] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist: Phys. Rev. B **13** (1976) 4274.
- [Roman09] Guillermo Román-Pérez and José M. Soler, Phys. Rev. Lett. **103** 0 (2009).
- [Benedict98] L. X. Benedict, N. G. Chopra, M. L. Cohen, A. Zettl, S. G. Louie, and V. H. Crespi: Chem. Phys. Lett. **286** (1998) 490.
- [Baskin55] Y. Baskin and L. Mayer: Phys. Rev. **100**, (1955) 544.
- [Rydberg03] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 126402.
- [Thonhauser07] T. Thonhauser, Valentino R. Cooper, Shen Li, Aaron Puzder, Per Hyldgaard, and David C. Langreth: Phys. Rev. B **76**, 125112 (2007).
- [Williams06] R.W. Williams, et al.: Chemical Physics **327** (2006) 54-62
- [Grimme06] S. Grimme, J. Comp. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [Grimme10] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg, “ A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu ” The Journal of Chemical Physics, **132**, 154104 (2010).
- [Otani06] M. Otani and O. Sugino, “ First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach ”, Physical Review B **73**, 115407 (2006).
- [Hamada09] I. Hamada, M. Otani, O. Sugino and Y. Morikawa, “ Green ’ s function method for elimination of the spurious multipole interaction in the surface/interface slab model ”, Physical Review B **80**, 165411 (2009).
- [Perdew08] J.P. Perdew et al, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 136406.
- [Tran09] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 226401, and references therein.
- [Koller12] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B **85** (2012) 155109, and references therein.
- [Proynov08] E. Proynov, Z. Gan, and J. Kong, Chem. Phys. Lett. **455** (2008) 103.
- [Atdaev87] B. S. Atdaev, V. F. Grin, E. A. Salkov, and V. G. Chalaya, Inorg. Mater. **23** (1987) 1835.
- [Oadri83] S. B. Oadri, E. F. Skelton, A. W. Webb, J. Appl. Phys. **64** (1983) 3609.
- [Lehtola18] Susi Lehtola, Conrad Steigemann, Micael J.T. Oliveira, and Miguel A.L. Marques, SoftwareX, **7** (2018) 1-5.

- [Miyake14] T. Miyake, K. Terakura, Y. Harashima, H. Kino, and S. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 043702.
- [Fukazawa17] T. Fukazawa, H. Akai, Y. Harashima, and T. Miyake, J. Appl. Phys. **12** (2017) 053901.
- [Kageshima91] 影島博之博士論文(1991年東京大学).
- [Kageshima92] H. Kageshima and M. Tsukada, "Theory of scanning tunneling microscopy and spectroscopy on Si(100) reconstructed surfaces" PHYSICAL REVIEW B **46** 6928 (1992).
- [Bernasconi95] M. Bernasconi, G.L. Chiarotti, P. Focher, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Parrinello Journal of Physics and Chemistry of Solids, **56** 501-505 (1995).
- [Freysoldt09] C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 016402.
- [Kumagai14] Y. Kumagai and F. Oba, Phys. Rev. B **89** (2014) 195205.
- [Broberg18] D. Broberg, B. Medasani, N. Zimmermann, A. Canning, M. Haranczyk, M. Asta, and G. Hautier, Comput. Phys. Commun. **226** (2018) 165.
- [Lenthe96] <https://www.scm.com/wp-content/uploads/vlenthe.pdf>
- [Ozaki17] T. Ozaki and C. Lee, Phys. Rev. B **118** (2017) 026401.
- [Mahmood03] A. Mahmood, R. Machorro, S. Muhl, J. Heiras, F. F. Castillon, M. H. Farias, and E. Andrade, DIAM RELAT MATER **12** (2003) 1315.
- [Landemark92] "Core-level spectroscopy of the clean Si(001) surface: Charge transfer within asymmetric dimers of the  $2\times 1$  and  $c(4\times 2)$  reconstructions", E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.-C. Chao, and R.I.G. Uhrberg, Phys. Rev. Lett. **69**, 1588 (1992).
- [Pehlke93] "Evidence for site-sensitive screening of core holes at the Si and Ge (001) surface", E. Pehlke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **71**, 2338 (1993).
- [Gao08] S. -P. Gao, C. J. Pickard, M. C. Payne, J. Zhu, and J. Yuan, Phys. Rev. B **77** (2008) 115122.
- [Gougoussis09] C. Gougoussis, M. Calandra, A. P. Seitsonen, and F. Mauri, Phys. Rev. B **80** (2009) 075102.
- [Cabaret10] D. Cabaret, A. Bordage, A. Juhin, M. Arfaoui, and E. Gaudry, Phys. Chem. Chem. Phys. **12** (2010) 5619.
- [Lyalin19] A. Lyalin et al, J. Electrochem. Soc. **166**, A5362 (2019).
- [Galakhov20] V. R. Galakhov et al, Phys. Rev. B **62**, 4922 (2000).
- [Souza02] I. Souza, J. Íñiguez and D. Vanderbilt, "First-Principles Approach to Insulators in Finite Electric Fields" Physical Review Letters vol. **89** (2002) pp. 117602 1-4.
- [Puska95] M. J. Puska, A. P. Seitsonen, and R. M. Nieminen, "Electron-positron Car-Parrinello Methods: Self-consistent Treatment of Charge Densities and Ionic Relaxations", Phys. Rev. B **52** (1995) p. 10947.
- [Puska91] M. J. Puska, "Ab-initio Calculations of Positron Annihilation Rates in Solids", J. Phys. Condens. Matter **3** (1991) p. 3455.
- [Nakamoto08] A. Nakamoto, M. Saito, T. Yamasaki, M. Okamoto, T. Hamada, and T. Ohno, "Two-Component Density Functional Calculations on Positron Lifetimes for Band-Gap Crystals", Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) p. 2213.

- [Madsen06] Georg K.H.Madsen and David J.Singh, " BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities ", Computer Physics Communications **175**, 67, (2006)URL: [https://www.imc.tuwien.ac.at/forschungsbereich\\_theoretische\\_chemie/forschungsgruppen/prof\\_dr\\_gkh\\_madsen\\_theoretical\\_materials\\_chemistry/boltztrap/](https://www.imc.tuwien.ac.at/forschungsbereich_theoretische_chemie/forschungsgruppen/prof_dr_gkh_madsen_theoretical_materials_chemistry/boltztrap/)
- [Madsen18] Georg K.H.Madsen, JesúsCarrete, and Matthieu J.Verstraete, " BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients ", Computer Physics Communications **231**, 140, (2018) URL: <https://www.imc.tuwien.ac.at/index.php?id=21094>
- [Imamura10] Yutaka Imamura, Asuka Takahashi, Takeshi Okada, Takahisa Ohno, and Hiromi Nakai "Extension of energy density analysis to periodic-boundary-condition calculations with plane-wave basis functions" Physical Review Letters vol. 89 (2002) pp. 117602 1-4.
- [Parlinski97] K. Parlinski, Z. Q. Li and Y. Kawazoe, Physical Review Letters vol. 78 pp. 4063 (1997).
- [Zheng17] F. Zheng and P. Zhang, Comput. Phys. Comm. 210, 139 (2017).
- [Glenn92] Glenn J. Martyna and Michael L. Klein, and Mark Tuckerman, " Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics ", Journal of Chemical Physics **97** 15 (1992).
- [Souza97] Ivo Souza and JoséLuís Martins, Phys. Rev. B 55 (1997) pp 8733-8742.
- [Hernandez01] E. Hernández, Journal of Chemical Physics, 115 (2001) pp. 10282-10290.
- [Nose91] S. Nosé, Progress of Theoretical Physics Supplement No 103, 1991, pp.1-46.
- [Mills94] G. Mills and H. Jónsson, "Quantum and Thermal Effects in H<sub>2</sub> Dissociative Adsorption: Evaluation of Free Energy Barriers in Multidimensional Quantum Systems" Phys. Rev. Lett. **72** (1994) p. 1124.
- [Henkelman00] G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jónsson, "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths" J. Chem. Phys. **113** (2000) p. 9901.
- [Henkelman99] Graeme Henkelman and Hannes Jónsson " A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives ", JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 111 7010-7022 (1999).
- [Sprik98] Michiel Sprik and Giovanni Ciccotti, Journal of Chemical Physics **109** (1998) p. 7737.
- [Pelz93] G. Pelz, K. Yamada, and G. Winnewisser, Journal of Molecular Spectroscopy **159**, (1993) p. 507.
- [Laio02] A. Laio and M. Parrinello, Proceedings of the National Academy of Sciences **99**, (2002) p. 12562.
- [Iannuzzi03] M. Iannuzzi, A. Laio and M. Parrinello, Physical Review Letters **90**, (2003) p. 238302.
- [Laio05] A. Laio, A. Rodriguez-Forte, F. L. Gervasio, Ceccarelli and M. Parrinello, J. Phys. Chem. B **109**, (2005) p. 6714.
- [Bonnet12] N. Bonnet, T. Morishita, O. Sugino, and M. Otani, " First-Principles Molecular Dynamics at a Constant Electrode Potential ", Physical Review Letters **109** 266101 (2012).
- [Behler07] J. Behler and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 98, 146401 (2007)
- [Artrith16] N. Artrith and A. Urban, Comput. Mater. Sci. 114 (2016) 135-150.
- [Singraber19] Singraber, A.; Behler, J.; Dellago, C. J. Chem. Theory Comput. 15 (2019) 1827–1840.
- [Plimpton95] S. Plimpton, J. Comp. Phys. 117 (1995) 1-19.

- [Mori20] H. Mori and T. Ozaki, *Physical Review Materials* 4 (2020) 040601.
- [Artrith17] N. Artrith, A. Urban, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* 96 (2017) 014112.
- [Wang18] Han Wang, Linfeng Zhang, Jiequn Han, and Weinan E. *Computer Physics Communications* 228 (2018): 178-184.
- [Shiga22] M. Shiga, PIMD version 2.6.0 (2023).
- [Shiga01] M. Shiga, M. Tachikawa, S. Miura, *J. Chem. Phys.* 115, 9149-9159 (2001). "A unified scheme for ab initio molecular orbital theory and path integral molecular dynamics"
- [Shiga00] M. Shiga, M. Tachikawa, S. Miura, *Chem. Phys. Lett.* 332, 396-402 (2000). "Ab initio molecular orbital calculation considering the quantum mechanical effect of nuclei by path integral molecular dynamics"
- [Gunther72] Gunther Harbeke, "Optical Properties of Semiconductors" in *Optical Properties of Solids*; F. Abeles(Ed.), North-Holland, Amsterdam (1972):Chapter 2.
- [Starace72] A. F. Starace, "Length and Velocity Formulas in Approximate Oscillator-Strength Calculations", *Phys. Rev. A*, pp. 1242-1245 (1972).
- [Read91] A. J. Read and Needs, "Calculation of Optical Matrix Elements with Nonlocal Pseudopotentials", *Phys. Rev. B*, pp13071-13073 (1991).
- [Kageshima97] H. Kageshima and K. Shiraishi, "Momentum-matrix-element Calculation using Pseudopotentials", *Phys. Rev. B*, pp14985-14992 (1997).
- [Lehmann72] G. Lehmann and M. Taut, "On the Numerical Calculation of the Density of States and Related Properties", *phys. stat. sol. (b)*, pp469-477 (1972).
- [Adolf97] B. Adolf, K. Tenelsen, V. I. Gavrilenko, and F. Bechstedt, "Optical Properties and Loss Spectra of SiC polytypes from Ab Initio Calculation", *Phys. Rev. B*, pp1422-1429 (1997).
- [Pickard00] C. J. Pickard and M. C. Payne, "Second-order  $k \cdot p$  Perturbation Theory with Vanderbilt Pseudopotentials and Plane Waves", *Phys. Rev. B*, pp4383-4388 (2000).
- [Shen03] Y. R. Shen, "Principles of Nonlinear Optics (Wiley Classics Library)", John Wiley and Sons, Inc.Hoboken, NJ, USA(2003).
- [Ghahmani91] E. Ghahramani, D. J. Moss, and J. E. Sipe, " Full-band-structure Calculation of Second-harmonic Generation in Odd-period Strained (Si) $_n$ /(Ge) $_n$  Superlattices", *Phys. Rev. B*, pp8990-9002 (1991).
- [Rashkeev98] S. N. Rashkeev, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall "Efficient Ab initio Method for the Calculation of Frequency-dependent Second-order Optical Response in Semiconductors", *Phys. Rev. B*, pp3905-3919 (1998).
- [King-Smith93] R. D. King-Smith and David Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 1651 (1993).
- [Resta94] R. Resta, *Rev. Mod. Phys.*, 899 (1994).
- [Resta92] R. Resta, *Ferroelectrics*, 51 (1992).
- [Pick70] R. M. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B*, 910 (1970).
- [物理学辞典] 物理学辞典 (縮刷版) 物理学辞典編集委員会 (培風館、東京 1992), p.988.

[Moss90] D. J. Moss, E. Ghahramani, J. E. Sipe, and H. M. van Driel, “ Band-structure Calculation of dispersion and anisotropy in  $\chi^{(3)}$  for third-harmonic generation in Si, Ge, and GaAs ”, Phys. Rev. B, , pp1542-1560 (1990).

[Vanderbilt00] D. Vanderbilt, J. Phys. Chem. Solids (2000) 147-151.

[Bernardini97] F. Bernardini et al., Phys. Rev. B 56 (1997) R10024.