

文部科学省次世代IT基盤構築のための研究開発  
「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」

CISS フリーソフトウェア

# ナノ・物質・材料・マルチスケール機能シ ミュレーション

UVSOR ver.3.41

## ユーザマニュアル

本ソフトウェアは文部科学省次世代IT基盤構築のための研究開発「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」プロジェクトによる成果物です。本ソフトウェアを無償でご使用になる場合「CISS フリーソフトウェア使用許諾条件」をご了承頂くことが前提となります。営利目的の場合には別途契約の締結が必要です。これらの契約で明示されていない事項に関して、或いは、これらの契約が存在しない状況においては、本ソフトウェアは著作権法など、関係法令により、保護されています。

お問い合わせ先

(公開/契約窓口)

(財) 生産技術研究奨励会

〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

(ソフトウェア管理元)

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

〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

FAX: 03-5452-6662

E-mail: software@ciss.iis.u-tokyo.ac.jp

---

### **COPYRIGHT of the program codes**

Copyright (C) 1993-2006 Hideki Katagiri, Koichi Kato, Tsuyoshi Miyazaki, Yoshitada Morikawa, Hideaki Sawada, Toshihiro Uchiyama, Tsuyoshi Uda, Takahiro Yamasaki, Noriaki Hamada, Akira Yanase, Takenori Yamamoto, Hideaki Tsukioka, Masakuni Okamoto, Hideo Mizouchi, Kiyoshi Betsuyaku and Kazuki Mae.

It is understood by the authors that the Institute of Industrial Science (IIS), the University of Tokyo, distributes this program as "CISS Free Software" with users' agreement with the terms and conditions written in the file, LICENSE.pdf or LICENSE\_J.pdf (in Japanese).

### **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, K. Kato, T. Miyazaki, Y. Morikawa, H. Sawada, T. Uchiyama, T. Uda and T. Yamasaki. 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, T. Yamamoto, H. Tsukioka, M. Okamoto, H. Mizouchi, K. Betsuyaku and K. Mae contributed to the improvement of the code. The tetrahedron interpolation codes developed by N. Hamada, A. 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. The activity of "Multiscale Simulation System for Function Analysis of Nanomaterials", CISS, is supervised by Takahisa Ohno.

### **CONTACT ADDRESS**

Center for Research on Innovative Simulation Software The Institute of Industrial Science (IIS), The University of Tokyo  
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan  
FAX +81-(0)3-5452-6662  
E-mail: software@ciss.iis.u-tokyo.ac.jp URL <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp>

\* When distributing CISS Software duplications, the user must attach the full text in this file.

---

License to Use CISS Free Software for noncommercial purposes  
Terms and Conditions of the CISS Free Software License

The Center for Research on Innovative Simulation Software (CISS) at the Institute of Industrial Science, the University of Tokyo gives explicit permission for anyone to use any or all of the free software that is maintained and made publicly available at the CISS site free of charge, subject to the terms and conditions detailed below.

1. Definition of CISS Free Software

CISS Free Software is any software explicitly marked " CISS Free Software " in CISS project source programs, object programs, specifications, design specifications, data, implementation results, and instruction manuals.

2. Extent of Free Use

Users may use CISS Free 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, and to redistribute the CISS Free Software.

3. Rules for Modification and Distribution

If the user creates a modified version of CISS Free Software by modifying the software itself, by incorporating it into other software, or any other means; then copies and/or distributes the software, the user must retain the words " CISS free software " in the name of the modified version (e.g., if the CISS free software is named ProteinDF, the new software is named \_\_\_\_\_/ProteinDF.); however, this shall not apply if the user concludes separately a contract for the purpose of profit-making business. And also the user displays a copyright notice in the modified version.

The " copyright notice " in the internal code of the CISS Free Software may not be altered for any reason, except to update or add to modification records such as altering the name of the modifier or the date of modification.

4. Copyright Notice

Users must prominently and conspicuously display the copyright notice in every CISS Free Software copy at or near the beginning of the credits along with the name of the software, the version, and the copyright holder. When distributing copies of CISS Free Software, the user must attach the full text of these Terms and Conditions without any changes.

5. User Obligations

To publicly acknowledge that results have been achieved using CISS Free Software, users are obligated to clearly display the name, version, and copyright holder, and acknowledge that "these results were achieved by using Innovative Simulation Software for an Industrial Science Project. "

If the user modifies the CISS Software and acknowledges that results were achieved using the software, the user must attach an explanation detailing how the software was modified.

We request that users report any bugs or problems they discover in using the CISS Software to the Center for Research on Innovative Simulation Software at the Institute of Industrial Science, the University of Tokyo. Users may not publicly announce or disclose bugs or problems they discover in CISS software without permission.

6. Commercial Use

If a user intends to use CISS Free Software for a commercial purpose such as described in examples (1)-(3) below, the user must enter into a separate commercial license agreement before using the CISS software.

(1) A user copies and distributes CISS Free Software, then demands compensation from the recipient for the software itself as a copyrighted product or for copying and distributing the software.

(2) A user (corporate or individual) uses CISS Free Software not for personal use but to provide services to other parties, regardless of whether the services are offered gratis or for a fee.

(3) A user seeks to assume a right of pledge, a security interest, or some other form of commercial interest in CISS Free Software, including portions of the software that were modified by the user.

However, if a public entity seeks to provide services using CISS software for the purpose disseminating the software, we require an exchange of memorandums between the CISS and the entity (in lieu a conventional for-profit license agreement) detailing the nature of the service, regardless of whether the proposed service is offered gratis or for a fee. The user acknowledges in advance that if he or she violates any of the provisions of this agreement, the copyright holder of any software shall prohibit the user from using the software. The user also acknowledges in advance that the copyright holder is entitled to be compensated by an amount equivalent to any profit gained by the user through the violation of the terms of this agreement.

7. No Warranty

The Institute of Industrial Science (IIS), the University of Tokyo, the Foundation for the Promotion of Industrial Science, and other concerned parties disclaim all warranties with respect to the quality, the performance, or the results of CISS Free Software, either express or implied. The user assumes sole responsibility for the use of CISS software including any damages or losses arising out of the use of the CISS software.

8. 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 the Institute of Industrial Science, the University of Tokyo to get back into compliance.

## CISS フリーソフトウェア使用許諾条件

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）は、次の条件や制限のもとで、革新センターで管理・公開するプロジェクト等による成果物の全てまたは一部を無償で使用することを許諾します。

1. CISS フリーソフトウェアの定義革新センター（CISS）で管理しているソースプログラム、オブジェクトプログラム、仕様書、設計書、データ、実行結果 および マニュアルなどの内、インターネット上に公開しているソフトウェアを CISS フリーソフトウェアと呼びます。

2. 無償使用の範囲利用者が CISS フリーソフトウェアを無償で使用できる行為には、自己のために CISS フリーソフトウェアを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する行為、CISS フリーソフトウェアを複製し頒布する行為、および、CISS フリーソフトウェアを改変しそれを実行する行為等を含みます。

3. 改変・頒布での遵守事項 CISS フリーソフトウェアを変更したり、他のソフトに組み込む等の行為により、改変した CISS フリーソフトウェアを複製・頒布する場合は、そのソフトウェア名には CISS フリーソフトウェアの名称を残して（例えば、CISS フリーソフトウェアの名称を ProteinDF とした場合、 / ProteinDF のようにネーミング）下さい。ただし、別途営利目的の場合における実施許諾契約を締結している場合はこの限りではありません。また、著作権表示を行うことを義務づけます。目的の如何を問わず、CISS フリー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、禁止されています。

4. 著作権の表示利用者は、各々の CISS フリーソフトウェアの複製物に、ソフトウェア名・バージョン・著作者氏名などの著作権表示を表示の先頭部等の箇所に適切かつ目立つように掲載するとともに、頒布する場合は、複製物に本許諾条件の全文をそのまま添付しなければなりません。

5. 利用者義務 CISS フリーソフトウェアを利用した結果を公表する場合には、関連プロジェクト等の成果を利用した（例：『革新的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を利用した』）旨を、使用した CISS ソフトウェアの名前、バージョン、著作者氏名などの記載とともに、明示して下さい。利用者が CISS ソフトウェアを改変し、その実行結果を公表する場合は、改変内容や改変履歴が特定できる説明を添付して公表しなければなりません。利用者が CISS ソフトウェアのバグや不具合を発見した場合、革新センターに報告して下さい。発見したバグや不具合を許可なく公表したり、第三者に知らせることを禁止します。

6. 営利目的に使用する場合利用者は、CISS フリーソフトウェアを下記(1)～(3)に例示するような営利目的に使用する場合には、事前に別途営利目的の場合における実施許諾契約を締結する必要があります。

(1) 利用者が CISS フリーソフトウェアを複製・頒布する場合、著作物としての対価のみならず、複製ないし頒布に必要な経費など経済的価値を、頒布を受ける者に対して提示ないし要求すること。(2) 法人を含み利用者は、自己の目的に限り CISS フリーソフトウェア実行が許諾されているものであり、有償無償を問わず第三者へのサービスのために CISS ソフトウェアを実行する行為をすること。(3) 利用者は、自己が改変した部分も含み、CISS フリーソフトウェアを質権や担保など、いかなる商取引の対象に加えること。

ただし、公的機関が当該ソフトウェアの普及促進を目的としてそれを利用したサービスを提供する場合は、そのサービスの有償無償を問わず、別途その内容に関して革新センターとの間で覚書等を交わすことをもって営利目的用実施許諾契約締結の代用とすることができるものとします。利用者が本項に反する行為を行った場合には、各ソフトウェア等の著作権者によりその利用を差し止められることを利用者は予め了解します。かつ、利用者は、それにより得た利益相当額の賠償をもとめられることも予め了解します。

7. 無保証 CISS フリーソフトウェアは、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されていません。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戻ることとします。

8. 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、革新センター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うものとします。

- 以上 -

## 目次

<b>1</b>	<b>はじめに</b>	<b>1</b>
1.1	UVSOR とは	1
1.2	UVSOR の特徴と機能	1
1.3	動作環境	2
1.4	更新履歴	2
<b>2</b>	<b>パッケージの構成とインストール</b>	<b>3</b>
2.1	パッケージの構成	3
2.2	インストール	3
<b>3</b>	<b>計算手法</b>	<b>4</b>
3.1	電子系	4
3.1.1	計算手法 [1]	4
3.1.2	遷移確率の計算	4
3.1.3	電子系誘電率の計算	5
3.1.4	光学スペクトルの計算法	6
3.1.5	第一原理法による計算法	6
3.1.6	Read and Needs 法	6
3.1.7	Kageshima and Siraishi 法	8
3.1.8	電子系誘電率	8
3.1.9	非線形光学感受率	9
3.1.10	有効質量	11
3.2	格子系	11
3.2.1	概要	11
3.2.2	格子誘電率	12
3.2.3	ベリー位相分極 [16, 17, 18]	13
3.2.4	ポルン有効電荷	14
3.2.5	格子振動解析	15
3.2.6	圧電応答	15
3.2.7	圧電応答のベリー位相理論 [22]	16
3.2.8	圧電定数の計算方法	17
3.3	TDDFT	17
3.3.1	はじめに	17
3.3.2	固体への適用	18
3.3.3	孤立系への適用	18
<b>4</b>	<b>UVSOR-Epsilon</b>	<b>19</b>
4.1	ファイルの設定	19
4.2	入力データの設定	19
4.2.1	control	20
4.2.2	accuracy	20
4.2.3	epsilon	20
4.2.4	sw_epsilon	21
4.2.5	crystal_type	22
4.2.6	fermi_energy	22
4.2.7	photon	22
4.2.8	transition_moment	23
4.2.9	mass	23
4.2.10	BZ_integration	24
4.2.11	band_gap_correction	24
4.2.12	drude_term	24
4.2.13	nonlinear_optics	25
4.2.14	ipriepsilon	25
4.3	計算の実行	25

4.3.1	電荷密度の計算	25
4.3.2	誘電関数の計算	26
4.3.3	有効質量の計算	26
4.3.4	非線形光学感受率の計算	26
4.4	結果の解析	26
4.4.1	遷移モーメントの計算状況	26
4.4.2	電子状態	27
4.4.3	振動子強度の総和則 [20]	28
4.4.4	誘電関数の計算結果	28
4.4.5	有効質量の計算結果	29
4.4.6	SHG 非線形光学感受率の計算結果	30
4.4.7	THG 非線形光学感受率の計算結果	31
<b>5</b>	<b>UVSOR-Berry-Phonon</b>	<b>32</b>
5.1	入出力の説明	32
5.1.1	入力出力ファイル	32
5.1.2	入力ファイル" F_INP"	32
5.1.3	入力および出力ファイル" F_BERRY"	35
5.1.4	入力ファイル" F_EFFCHG"	35
5.1.5	入力および出力ファイル" F_FORCE"	35
5.1.6	出力ファイル" F_MODE"	36
5.1.7	出力ファイル" F_EPSILON"	37
5.1.8	ポルン有効電荷の出力	37
5.1.9	入力ファイル" F_STRFRC"	38
5.2	計算例 1:水晶 ( $\alpha$ -quartz) の格子誘電率計算	38
5.2.1	計算手順	38
5.2.2	ベリー位相計算	39
5.2.3	ベリー位相計算の出力	45
5.2.4	格子振動解析	45
5.2.5	ポルン有効電荷の出力	48
5.2.6	格子振動解析と誘電率の出力	50
5.3	計算例 2:AlN の圧電定数の計算	51
5.3.1	計算手順	51
5.3.2	ベリー位相計算	52
5.3.3	格子振動解析	52
5.3.4	圧電定数のイオン固定項の計算	53
5.3.5	圧電定数の内部ひずみ項の計算	55
<b>6</b>	<b>TDDFT</b>	<b>55</b>
6.1	利用方法	55
6.1.1	入力ファイルの記述	55
6.1.2	計算の実行方法	58
6.1.3	出力ファイル	58
6.2	例題	59
6.2.1	Si 結晶の誘電スペクトル	59
6.2.2	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> 分子の光吸収断面積	59
6.3	制限事項	61
<b>A</b>	<b>付録</b>	<b>61</b>
A.1	eps_file	61
A.2	nlo_file	61

## 表目次

1	ek_convergence 設定の推奨値	20
2	ファイルポインタの説明	32
3	BerryPhase 計算に関する変数の説明	33
4	原子を変位させる変数の説明。	33
5	分極に関する物理量計算に関する変数の説明。	34
6	振動解析に関する変数の説明。	34
7	振動解析に関する変数の説明。(続き)	35
8	exec_zeff.pl のオプション	45
9	AlN の圧電定数 ( $C/m^2$ )	56

## 図目次

1	SHG 過程における電子と正孔の仮想励起	9
2	Berry-Phonon 構成図	12
3	Berry 位相計算のフローチャート	44
4	Wurtzite 構造の AlN	53
5	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。	60
6	ALDA による $C_6H_6$ 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。	60

## 1 はじめに

### 1.1 UVSOR とは

UVSOR (Universal Virtual Spectroscope for Opto-electronics Research) は、第一原理擬ポテンシャル法に基づいて材料の誘電・電磁波物性を解析するプログラムである。固体材料の誘電・電磁波応答は、近似的に電子系の応答と格子系の応答に分割できる。電磁波の周波数が格子振動の周波数よりも低い場合には電子及び格子系の応答が観測され、電磁波の周波数が格子振動の周波数よりも高い場合には電子系の応答のみが観測される。UVSOR は電子系の応答を解析する UVSOR-Epsilon と、格子系の応答を解析する UVSOR-Berry-Phonon からなり、両者を併用することにより、静的～光学波長域での誘電関数を計算することができる。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る。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る。UVSOR のソースコードは、高速化・MPI 並列化されている。

### 1.2 UVSOR の特徴と機能

UVSOR-Epsilon は PHASE の計算結果に基づき、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有している

入力は、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。 [1]

##### 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 [2, 3, 4] 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 [3] あるいは Kageshima-Shiraishi(KS) 法 [4] 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 [5] 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  $k_p$  摂動法を用いている。

## 9. ユーティリティプログラム

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ィリティ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。

### 1.3 動作環境

本プログラムを動作させるためには、PHASE ver1001 のソースコード [6] 及びマニュアル [7] が必要である。PHASE のソースコード及びマニュアルは、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」のホームページ [8] よりダウンロードできる。

また、本プログラムにより誘電関数の計算を行うためには、CIAO により作成された擬ポテンシャルファイルが必要である。CIAO のソースコード [9] 及びマニュアル [10]、ならびに CIAO により作成された擬ポテンシャルファイルは、上記ホームページより入手できる。

### 1.4 更新履歴

2009 年 6 月以降の更新履歴は下記の通り。

- 2009/06 バージョン 3.20 公開。
  - PHASE ver 8.00 に対応。
- 2010/03 バージョン 3.21 公開。
  - PHASE ver 8.01 に対応。
- 2010/06 バージョン 3.30 公開。
  - PHASE ver 9.00 に対応。
  - DFT+U を利用した誘電関数計算に対応。
- 2011/06 バージョン 3.40 に対応。
  - PHASE ver 10.00 に対応。
- 2011/08 バージョン 3.41 公開。
  - PHASE ver 10.01 に対応。
  - TDDFT 計算機能の実装。

## 2 パッケージの構成とインストール

### 2.1 パッケージの構成

本プログラムのダウンロードファイルは、tar.gz 形式である。以下のコマンドを実行してファイルを解凍する。

```
gunzip uvsor_v341.tar.gz
tar xf uvsor_v341.tar
```

解凍により以下のディレクトリが得られる。

```
./uvsor_v341
```

このディレクトリの下位には、以下のディレクトリが存在する。

```
bin doc src samples util
```

本プログラムのソースコードは src に格納されている。samples は、本プログラムの入力例を格納するディレクトリであり、以下の下位ディレクトリを有する。

```
electron lattice lr-tddft
```

ディレクトリ electron には UVSOR-Epsilon の入力例が格納されており、ディレクトリ lattice には UVSOR-Berry-Phonon の入力例が格納されている。ディレクトリ lr-tddft には TDDFT の入力例が格納されている。ディレクトリ electron の下には以下のディレクトリがある。

```
Si Cu AlN NiO
```

Si は Si 結晶の入力例、Cu は銅の入力例、AlN は窒化アルミニウムの入力例である。NiO は、DFT+U 法を利用して誘電関数を計算する例である。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。

ディレクトリ lattice の下には以下のディレクトリがある。

```
GaAs AlN Quartz
```

GaAs は GaAs 結晶の入力例、AlN は窒化アルミニウムの入力例、Quartz は水晶の入力例である。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。

ディレクトリ lr-tddft の下には以下のディレクトリがある。

```
C6H6 SiBulk
```

C6H6 には C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 分子の計算例が、SiBulk には Si 結晶の計算例が格納されている。

### 2.2 インストール

UVSOR は PHASE のソースコードを利用するので、UVSOR をインストールする前に、PHASE をインストールしておく。PHASE が \$HOME/phase\_v1001 にインストールされていると UVSOR も簡単にインストールできる (別の場所に PHASE がインストールされている場合、その場所を途中入力するよう促される)。UVSOR のインストールは PHASE のインストールと同様にインストーラー install.sh を実行して行う。

```
% cd $HOME/uvsor_v341
% ./install.sh
```

以後、出力される指示に従いインストール作業を行えばよい。

### 3 計算手法

#### 3.1 電子系

##### 3.1.1 計算手法 [1]

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に起因する。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。

##### 3.1.2 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(1)式で与えられる。

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$m$  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(2)式となる。

$$H_{int} = (e/m)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2)$$

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。

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{u} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (3)$$

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。

$$w(\omega, t, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c) = \frac{e^2}{m^2 \hbar^2} \left| \int_0^t dt' \int_V d\mathbf{r} \Psi_v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}, t') \mathbf{A}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t') \cdot \mathbf{p} \Psi_c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}, t') \right|^2 \quad (4)$$

$\Psi_v$  は誘電体の価電子帯電子の軌道、 $\mathbf{k}_v$  は  $\Psi_c$  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。

$$\Psi_v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}, t') = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_v(\mathbf{k}_v t')\right] \exp(i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}) u_v(\mathbf{k}_v, r) \quad (5)$$

$$\Psi_c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}, t') = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_c(\mathbf{k}_c t')\right] \exp(i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}) u_c(\mathbf{k}_c, r) \quad (6)$$

(5) 及び (6) 式を (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。

$$w(\omega, t, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega_{cv}^2} \left| \int_0^t dt' \exp[i\hbar^{-1}(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega)t'] \mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} \right|^2 \quad (7)$$

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(8)及び(9)式で計算される量である。

$$\omega_{c,v} = \frac{1}{\hbar} (E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v)) \quad (8)$$

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} = \int_V d\mathbf{r} \exp[-(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] u_c^* \mathbf{u} \cdot \nabla \exp(i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}) u_v \quad (9)$$

$\nabla$  は(10)式で表される微分演算子である。

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (10)$$

$i, j, k$  はそれぞれ、 $x, y, z$  方向の単位ベクトルである。(7) 式を積分することにより次式を得る。

$$w(\omega, t, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega_{cv}^2} \left| \frac{\exp[i(E_c - E_v - \hbar\omega)t/\hbar] - 1}{i(E_c - E_v - \hbar\omega)t/\hbar} \mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} \right|^2 \quad (11)$$

(11) 式の両辺を  $t$  で微分することにより、次式を得る。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega_{cv}^2} |\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc}|^2 2\pi\hbar\delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (12)$$

(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。

$$W_{vc} = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}, c, v} \frac{|\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc}|^2}{\omega_{cv}^2} 2\pi\hbar\delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (13)$$

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。

### 3.1.3 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  $\sigma E_0^2$  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、

$$W_{vc}\hbar\omega = \sigma E_0^2/2 \quad (14)$$

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。

$$\epsilon_2 = 4\pi\sigma/\omega \quad (15)$$

(14) 及び (15) 式より  $\epsilon_2$  の計算式を得る。

$$\begin{aligned} \epsilon_2 &= \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}, c, v} \frac{|\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc}|^2}{\omega_{cv}^2} \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega) \\ &= \frac{8\pi e^2 \hbar^4}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}, c, v} \frac{|\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc}|^2}{(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v))^2} \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (16)$$

(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。

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} \cong \int_V d\mathbf{r} \exp(-\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}) u_c^* \mathbf{u} \cdot \nabla \exp(i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}) u_v \quad (17)$$

運動量演算子  $\mathbf{p}$  を使うと

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}_{vc} \cong \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \quad (18)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle \quad (19)$$

となる。 $\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v = \mathbf{k}_m$  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。(16) 式及び (19) 式より、 $\mathbf{p}$  表示の  $\epsilon_2$  計算式が得られる。

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}, m, c, v} \frac{|\langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle|^2}{(E_c(\mathbf{k}_m) - E_v(\mathbf{k}_m))^2} \delta(E_c(\mathbf{k}_m) - E_v(\mathbf{k}_m) - \hbar\omega) \quad (20)$$

速度演算子  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$  を用いると、 $\mathbf{v}$  表示の計算式 [11] が得られる。

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{V} \sum_{\mathbf{k}, m, c, v} \frac{|\langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle|^2}{(E_c(\mathbf{k}_m) - E_v(\mathbf{k}_m))^2} \delta(E_c(\mathbf{k}_m) - E_v(\mathbf{k}_m) - \hbar\omega) \quad (21)$$

遷移モーメントには、次の関係式が成り立つ。

$$\langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_c(\mathbf{k}_m) - E_v(\mathbf{k}_m)) \langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{r} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle \quad (22)$$

(20) 及び (22) 式より  $\mathbf{r}$  位置演算子  $\mathbf{r}$  表示の計算式を得る。

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}_m, c, v} |\langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_m) - E_v(\mathbf{k}_m) - \hbar\omega) \quad (23)$$

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 ( (24) 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。

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Omega \epsilon_2(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (24)$$

本プログラムは (23) 式により  $\epsilon_2$  を求め、(24) 式により  $\epsilon_1$  を計算する。

### 3.1.4 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  $R$ :  $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$

### 3.1.5 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。

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (25)$$

$V$  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。

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{p} + e\mathbf{A}) \quad (26)$$

摂動ハミルトニアン  $H_{int}$  は (27) 式である。

$$H_{int} = (e/m)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + ppc \quad (27)$$

(27) 式の右辺第1項は、(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) [3] と Kageshima and Shiraishi の方法 (KS 法) [4] 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。

### 3.1.6 Read and Needs 法

(a) 理論 [11, 2] 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、(26) 式の  $V(\mathbf{r}, \mathbf{p} + e\mathbf{A})$  を次のように展開する。

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{p} + e\mathbf{A}) = V(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}} e\mathbf{A} \quad (28)$$

$\frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}}$  を求めるため、 $V\phi$  を  $\mathbf{p}$  で微分する。 $\phi$  は任意の関数である。

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} V\phi = \frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}} \phi + V \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{p}} \quad (29)$$

ゆえに、

$$\frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} V + V \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (30)$$

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 (30) 式を書き直すと次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{p}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} V + V \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, V] = \frac{i}{\hbar} [V, \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (31)$$

(28) 及び (31) 式を用いて補正項を計算すると、以下の式を得る。

$$ppc = \frac{i}{\hbar} [V, \mathbf{r}] e\mathbf{A} \quad (32)$$

従って、摂動ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H_{int} &= (e/m)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{i}{\hbar} [V, \mathbf{r}] e\mathbf{A} \\ &= (e/m)\mathbf{A} \cdot (\mathbf{p} + \frac{im}{\hbar} [V, \mathbf{r}]) \end{aligned} \quad (33)$$

となる。対応する  $\epsilon_2$  の計算式は、(20) 式において  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \frac{im}{\hbar} [V, \mathbf{r}]$  と置き換えることにより得られる。

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}, m, c, v} \frac{|\langle \Psi(\mathbf{k}_m) | \mathbf{u} \cdot (\mathbf{p} + \frac{im}{\hbar} [V, \mathbf{r}]) | \Psi(\mathbf{k}_m) \rangle|^2}{E_c(\mathbf{k}_m) - E_v(\mathbf{k}_m)} \delta(E_c(\mathbf{k}_m) - E_v(\mathbf{k}_m) - \hbar\omega) \quad (34)$$

$\mathbf{r}$  表示の計算式は、(23) 式において、

$$\langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{r} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle = \frac{1}{i\omega_{cv} m} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle + \frac{1}{\hbar\omega_{cv}} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | [V, \mathbf{r}] | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle \quad (35)$$

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。

$$\omega_{cv} = \frac{1}{\hbar} (E_c(\mathbf{k}_m) - E_v(\mathbf{k}_m)) \quad (36)$$

本プログラムでは、(23) 及び (34) 式を用いて電子状態を計算する。(35) 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。

(b) 計算法 ローカル項は、 $\Psi_c$  及び  $\Psi_v$  より直接計算できる。

$$\frac{1}{i\omega_{cv} m} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle = \frac{1}{i\omega_{cv} m} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \frac{\hbar}{i} \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle \quad (37)$$

$$\Psi_c(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_u}} \sum_{\mathbf{G}} \phi_{c, \mathbf{k}_m + \mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k}_m + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (38)$$

$$\Psi_v(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_u}} \sum_{\mathbf{G}} \phi_{v, \mathbf{k}_m + \mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k}_m + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (39)$$

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。(37) 及び (38) 式を (36) 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 ((40) 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。

$$\frac{1}{i\omega_{cv} m} \langle \Psi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{p} | \Psi_v(\mathbf{k}_m) \rangle = \frac{\hbar}{i\omega_{cv} m} \sum_{\mathbf{G}} \phi_{c, \mathbf{k}_m + \mathbf{G}}^* \phi_{v, \mathbf{k}_m + \mathbf{G}} (\mathbf{k}_m + \mathbf{G}) \quad (40)$$

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 (40) 式のようにあらわすことができる。

$$V_{nl} = \sum_{nmI} |n, I\rangle D_{nm}^I \langle m, I| \quad (41)$$

$|n, I\rangle$  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  $\mathbf{k}_m$  は省略してある。

$$\frac{1}{\hbar\omega_{cv}} \langle \Psi_c | [V, \mathbf{r}] | \Psi_v \rangle = \frac{1}{\hbar\omega_{cv}} \sum_{nmI} \langle \Psi_c | n, I \rangle D_{nm}^I \langle m, I | \mathbf{r} | \Psi_v \rangle \quad (42)$$

$$- \frac{1}{\hbar\omega_{cv}} \sum_{nmI} \langle \Psi_c | \mathbf{r} | n, I \rangle D_{nm}^I \langle m, I | \Psi_v \rangle \quad (43)$$

本プログラムは、Pickard and Payne の方法 [12] ((44) 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。 $\omega_{cv}, \langle m, I | \Psi \rangle$  は電子バンド構造計算により得られる値を用いる。

$$\langle n, I | \mathbf{r}_\alpha | \Psi \rangle = \frac{1}{2i|\mathbf{q}|} [\langle n, I | e^{i\mathbf{q}_\alpha \cdot \mathbf{r}} | \Psi \rangle - \langle n, I | e^{-i\mathbf{q}_\alpha \cdot \mathbf{r}} | \Psi \rangle] \quad (44)$$

$\alpha$  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。

$$\mathbf{q}_x = (q, 0, 0); \mathbf{q}_y = (0, q, 0); \mathbf{q}_z = (0, 0, q) \quad (45)$$

$q$  はパラメータであり、微小な数である。

### 3.1.7 Kageshima and Siraishi 法

(a) 理論 [3] KS 法における遷移モーメントは (46) 式で与えられる。

$$\langle \varphi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{r} | \varphi_v(\mathbf{k}_m) \rangle = \frac{1}{i\omega_{cv}m} \langle \varphi_c(\mathbf{k}_m) | \mathbf{p} | \varphi_v(\mathbf{k}_m) \rangle + \frac{1}{i\hbar\omega_{cv}} \sum_{mnI} \langle \varphi_c | m, I \rangle \mathbf{p}_{mn}^I \langle n, I | \varphi_v \rangle \quad (46)$$

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。 $\mathbf{p}_{mn}^I$  は次式で定義される量である。

$$\mathbf{p}_{mn}^I = \langle \phi_m^I | \mathbf{p} | \phi_m^I \rangle - \langle \psi_m^I | \mathbf{p} | \psi_m^I \rangle \quad (47)$$

$\phi^I$  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、 $m$  は軌道インデックスである。

(b) 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  $\mathbf{p}_{mn}^I$  を読み込み (46) 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。

### 3.1.8 電子系誘電率

電子系誘電率の計算式 ((23) 式) は波数ベクトル  $\mathbf{k}_m$  に関する和を含む。本プログラムは  $\mathbf{k}_m$  に関する和を積分に置き換え、 $\epsilon_2$  を求める ((48) 式)。

$$\epsilon_2 = \frac{e^2}{\pi^2} \sum_{c,v} \int |\langle \Psi(\mathbf{k}) | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi(\mathbf{k}) \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) d\mathbf{k} \quad (48)$$

積分は、Linear Tetrahedron 法を用いて行う。Linear Tetrahedron の詳細については文献 [5] を参照されたい。 $\epsilon_2$  をクラマース・クロニツヒ変換 ((24) 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 (24) 式を台形公式を用いて数値積分することにより求める。

## 3.1.9 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 ((49) 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 [13]。

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} F_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} F_j F_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} F_j F_k F_l \quad (49)$$

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 ((50) 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。

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \chi^{(2)'}(-2\omega; \omega, \omega) + i\chi^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (50)$$

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 1 に模式的に示す。

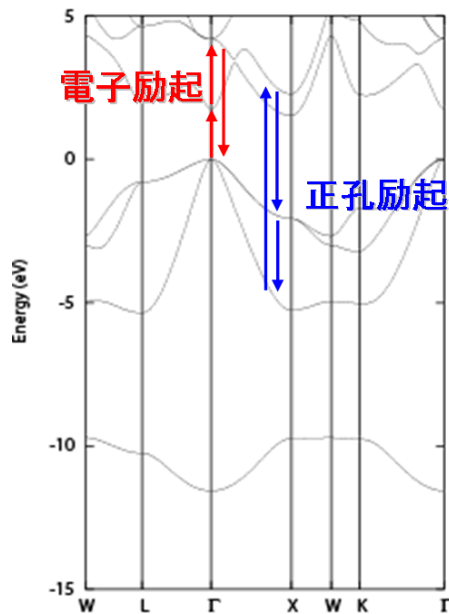


図 1: SHG 過程における電子と正孔の仮想励起

$\chi^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  は電子励起による  $\chi_{VE}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  と正孔励起による  $\chi_{VH}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  の和で与えられ ((51) 式)、 $\chi_{VE}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  と  $\chi_{VH}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega)$  はそれぞれ (52) 及び (53) 式により計算される [14]。

$$\begin{aligned} \chi^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) &= \chi_{VE}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) + \chi_{VH}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (51) \\ \chi_{VE}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) &= -\frac{\pi}{2} \left| \frac{e\hbar}{m} \right| \sum_{i,j,l} \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left( \frac{\Im[\mathbf{p}_{jl}^{cc} \{ \mathbf{p}_{ij}^{cv} \mathbf{p}_{ij}^{vc} \}]}{E_{li}^3 (E_{li} + E_{ji})} \right) \delta(E_{li} - \hbar\omega) \end{aligned}$$



$$\chi_{VH}^{(2)''}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{\pi}{2} \left| \frac{e\hbar}{m} \right| \sum_{i,j,l} \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left( \frac{\Im[\mathbf{p}_{li}^{vc} \{ \mathbf{p}_{jl}^{cc} \mathbf{p}_{li}^{cv} \}]}{E_{li}^3(2E_{li} - E_{ji})} \delta(E_{li} - \hbar\omega) + \frac{16\Im[\mathbf{p}_{ij}^{vc} \{ \mathbf{p}_{jl}^{cc} \mathbf{p}_{li}^{cv} \}]}{E_{ji}^3(2E_{li} - E_{ji})} \delta(E_{ji} - 2\hbar\omega) \right) \quad (52)$$

$$- \frac{\Im[\mathbf{p}_{li}^{vv} \{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} \mathbf{p}_{jl}^{cv} \}]}{E_{jl}^3(E_{jl} + E_{ji})} \delta(E_{jl} - \hbar\omega) - \frac{\Im[\mathbf{p}_{ij}^{vc} \{ \mathbf{p}_{jl}^{cv} \mathbf{p}_{li}^{vv} \}]}{E_{ji}^3(2E_{jl} - E_{ji})} \delta(E_{jl} - \hbar\omega) + \frac{16\Im[\mathbf{p}_{ij}^{vc} \{ \mathbf{p}_{jl}^{cv} \mathbf{p}_{li}^{vv} \}]}{E_{ji}^3(2E_{jl} - E_{ji})} \delta(E_{ji} - 2\hbar\omega) \quad (53)$$

$m$  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 ((54) 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。

$$\mathbf{p}_{ij} = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^i | \mathbf{p} | \Psi_{\mathbf{k}}^j \rangle = im(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v) \langle \Psi_{\mathbf{k}}^i | \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}}^j \rangle \quad (54)$$

$\{\mathbf{p}_{ab}\mathbf{p}_{bc}\}$  は (55) 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。

$$\{\mathbf{p}_{ab}\mathbf{p}_{bc}\}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\mathbf{p}_{ab,\alpha}\mathbf{p}_{bc,\beta} + \mathbf{p}_{ab,\beta}\mathbf{p}_{bc,\alpha}) \quad (55)$$

(51)-(53) 式により得られる  $\chi^{(2)''}$  をクラマース・クロニツヒ変換 ((56) 式) し、実部  $\chi^{(2)'}$  を求める。

$$\chi^{(2)'(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Omega \chi^{(2)}(-2\Omega; \Omega, \Omega)''}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (56)$$

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。(52) 及び (53) の積分は、Gaussian/parabolic smearing 法及び linear tetrahedron 法を用いて行う。Read and Needs 法 (3.1.6) あるいは Kageshima and Shiraishi 法 (3.1.7) 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。

(52) 及び (53) 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、(52) 及び (53) 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 (4.2.13)。

THG は、材料に入射されたフォトンが 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 [21]。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。

$$\text{Im} \left[ \chi_{ve}^{(3)}(\omega) \right]_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{\pi}{3} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^4 \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \Sigma_{i,j,k,l} \text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{jk}^{cc}, \mathbf{p}_{kl}^{cc}, \mathbf{p}_{li}^{cv})_{\beta\gamma\delta} \right\} f(E_{ji}, E_{ki}, E_{ji}, \hbar\omega) \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \text{Im} \left[ \chi_{vh}^{(3)}(\omega) \right]_{\alpha\beta\gamma\delta} = & -\frac{\pi}{3} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^4 \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \Sigma_{i,j,k,l} \left[ \text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{li}^{vv}, \mathbf{p}_{kl}^{vv}, \mathbf{p}_{jk}^{cv})_{\beta\gamma\delta} \right\} f(E_{ji}, E_{jl}, E_{jk}, \hbar\omega) \right. \\ & - \text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{jk}^{cc}, \mathbf{p}_{li}^{vv}, \mathbf{p}_{kl}^{cv})_{\beta\gamma\delta} \right\} f(E_{ji}, E_{ki}, E_{kl}, \hbar\omega) \\ & \left. - \text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{li}^{vv}, \mathbf{p}_{jk}^{cc}, \mathbf{p}_{kl}^{cv})_{\beta\gamma\delta} \right\} f(E_{ji}, E_{jl}, E_{kl}, \hbar\omega) \right] \quad (58) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Im} \left[ \chi_{ts}^{(3)}(\omega) \right]_{\alpha\beta\gamma\delta} = & -\frac{\pi}{3} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^4 \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \Sigma_{i,j,k,l} \text{Re} \left\{ \mathbf{p}_{ij}^{vc} (\mathbf{p}_{jk}^{cc}, \mathbf{p}_{kl}^{cc}, \mathbf{p}_{li}^{cv})_{\beta\gamma\delta} \right\} f(E_{ji}, E_{ki}, E_{ji}, \hbar\omega) \\ & \times \left[ \frac{3^6}{E_{ji}^4 (3kE_j - 2E_{ji}) (3E_{li} - E_{jl})} \delta(E_1 - 3\hbar\omega) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{E_{li}^4 (E_{jk} + 3E_{li})} \left\{ \frac{E_{lk} + E_{jk}}{(E_{lk} - 3E_{li})(E_{ji} + E_{li})} \right. \\
& \left. + \frac{E_{ji} + E_{jk}}{(E_{ji} - 3E_{li})(E_{lk} + E_{li})} \right\} \delta(E_{li} - \hbar\omega) \quad (59)
\end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
f(E_1, E_2, E_3, \hbar\omega) & = \frac{3^6}{E_1^4 (3E_2 - 2E_1) (3E_3 - E_1)} \delta(E_1 - 3\hbar\omega) \\
& + \frac{2^7 (2E_1 - E_2)}{E_2^4 (2E_3 - E_2) (2E_3 - 3E_2) (2E_1 + E_2)} \delta(E_2 - 2\hbar\omega) \\
& + \frac{1}{E_3^4 (E_2 - 2E_3)} \left( \frac{1}{E_1 - 3E_3} + \frac{2E_2}{(E_3 + E_1)(E_2 + 2E_3)} \right) \delta(E_3 - \hbar\omega) \quad (60)
\end{aligned}$$

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。 $(\dots)_{\beta\gamma\delta}$  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。(57), (58), (59) 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・クロニツヒ変換することにより  $\chi^{(3)}$  の実部を得る ((61 式))。

$$\text{Re}[\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)] = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega}{\omega'^2 - \omega^2} \text{Im}[\chi^{(3)}(-3\omega'; \omega', \omega', \omega')] d\omega' \quad (61)$$

(57)-(59) 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。

### 3.1.10 有効質量

電子及び正孔の有効質量は、 $k_p$  摂動法を用いて次式により計算される [15]。

$$\hbar^2 \left( \frac{1}{m^*} \right)_{\alpha, \beta} = \frac{\partial^2 E_{k\lambda}}{\partial \mathbf{k}_\alpha \partial \mathbf{k}_\beta} = \left[ \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m} \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{(\mathbf{p}_{\lambda\lambda'}^k)_\alpha (\mathbf{p}_{\lambda'\lambda}^k)_\beta + (\mathbf{p}_{\lambda\lambda'}^k)_\beta (\mathbf{p}_{\lambda'\lambda}^k)_\alpha}{E_{k\lambda} - E_{k\lambda'}} \right] \quad (62)$$

$k$  及び  $\lambda$  は有効質量計算を行う  $k$  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、 $\mathbf{p}_{\lambda\lambda'}^k$  はバンド  $\lambda\lambda'$  間の遷移モーメント、 $E_{k\lambda}$  は計算を行う  $k$  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 (4.2.9)。

## 3.2 格子系

### 3.2.1 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-ファ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。

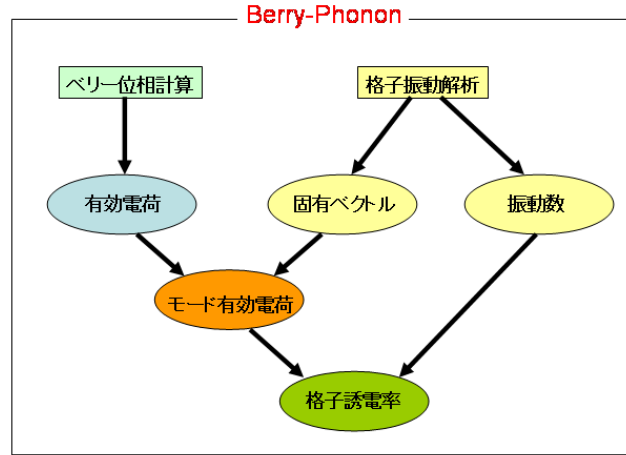


図 2: Berry-Phonon 構成図

### 3.2.2 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

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{e}{V} \sum_i \mathbf{Z}_i^* \mathbf{u}_i \quad (63)$$

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。

$$\sqrt{m_i} \mathbf{u}_{i\alpha} = \sum_{\lambda} \xi_{\lambda i\alpha} Q_{\lambda} \quad (64)$$

ここで、 $\xi_{\lambda i\alpha}$  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

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{e}{V} \sum_{\lambda} \tilde{\mathbf{Z}}_{\lambda} Q_{\lambda} \quad (65)$$

となる。ここで、振動モードの有効電荷を

$$\tilde{\mathbf{Z}}_{\lambda\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_{i\beta} \mathbf{Z}_{i\alpha\beta}^* \xi_{\lambda i\beta} \quad (66)$$

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。

$$Q_{\lambda} = \frac{e \tilde{\mathbf{Z}}_{\lambda} \cdot \mathbf{E}}{\omega_{\lambda}^2 - \omega^2} \quad (67)$$

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 (65) 式と (67) 式から格子誘電関数は

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{lat}}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\lambda} \frac{\tilde{\mathbf{Z}}_{\lambda\alpha} \tilde{\mathbf{Z}}_{\lambda\beta}}{\omega_{\lambda}^2 - \omega^2} \quad (68)$$

と表現できる。THz 領域の誘電関数  $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)$  は格子誘電関数  $\epsilon^{\text{lat}}(\omega)$  に電子誘電率  $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$  を加えたものである。

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} + \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\lambda} \frac{\tilde{\mathbf{Z}}_{\lambda\alpha} \tilde{\mathbf{Z}}_{\lambda\beta}}{\omega_{\lambda}^2 - \omega^2} \quad (69)$$

### 3.2.3 ベリー位相分極 [16, 17, 18]

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  $\mathbf{P}_{ion}$  と価電子からの寄与  $\mathbf{P}_{el}$  とからなる。

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{ion} + \mathbf{P}_{el} \quad (70)$$

イオンからの寄与は

$$\mathbf{P}_{ion} = \frac{e}{\Omega} \sum_l Z_l R_l \quad (71)$$

である。結晶の分極の変化は

$$\Delta \mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} - \mathbf{P}^{(0)} \quad (72)$$

$$P_\alpha^{(\lambda)} = \frac{ifq_e}{8\pi^3} \sum_{n=1}^M \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} | \partial / \partial k_\alpha | u_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} \rangle \quad (73)$$

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  $\phi_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}_\perp)$  を以下のように定義する。

$$\phi_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}_\perp) = \text{Im} \left\{ \ln \prod_{j=0}^{J-1} S^{(\lambda)}(\mathbf{k}_j, \mathbf{k}_{j+1}) \right\} \quad (74)$$

$$S^{(\lambda)}(\mathbf{k}_j, \mathbf{k}_{j+1}) = \det(\langle u_{\mathbf{k}_j m}^{(\lambda)} | u_{\mathbf{k}_{j+1} n}^{(\lambda)} \rangle) \quad (75)$$

ここで、 $u_{\mathbf{k}_j n} = e^{-i\mathbf{G}_\parallel \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}_{0n}}$  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。

$$\phi^{(\lambda)}(\mathbf{k}_\perp) = \lim_{J \rightarrow \infty} \phi_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}_\perp) \quad (76)$$

$$= -i \sum_{n=1}^M \int_0^{|\mathbf{G}_\parallel|} d\mathbf{k}_\parallel \langle u_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_\parallel} | u_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} \rangle \quad (77)$$

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。(77) 式ではなく (76) 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

$$P_\parallel^{(\lambda)} = -\frac{fq_e}{8\pi^3} \int_A d\mathbf{k}_\perp \phi^{(\lambda)}(\mathbf{k}_\perp) \quad (78)$$

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

$$\mathbf{P}^{(\lambda)} = -\frac{fq_e}{\Omega} \sum_i \frac{\mathbf{a}_i}{2\pi} \phi_i^{(\lambda)} \quad (79)$$

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。(75) 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、

$$M_{mn}(\mathbf{k}_j) = \langle \psi_{\mathbf{k}_j m}^{(\lambda)} | e^{-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \psi_{\mathbf{k}_j + \Delta \mathbf{k}, n}^{(\lambda)} \rangle \quad (80)$$

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 (80) 式の積の間に電荷密度演算子

$$K(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| + \sum_l \sum_{ij} Q_{ij}^l(\mathbf{r}) | \beta_i^l \rangle \langle \beta_j^l | \quad (81)$$

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。

$$M_{mn}(\mathbf{k}_j) = \int d^3r \langle \psi_{\mathbf{k}_j m}^{(\lambda)} | K(\mathbf{r}) e^{-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \psi_{\mathbf{k}_j + \Delta \mathbf{k}, n}^{(\lambda)} \rangle \quad (82)$$

(82) 式から求まる (80) 式に対する補正項を  $M_{mn}^{\text{US}}(\mathbf{k})$  とする。

$$M_{mn}^{\text{US}}(\mathbf{k}) = \sum_l \sum_{ij} \int d^3r Q_{ij}^l(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \psi_{\mathbf{k}m}^{(\lambda)} | \beta_i^l \rangle \langle \beta_j^l | \psi_{\mathbf{k}+\Delta\mathbf{k},n}^{(\lambda)} \rangle \quad (83)$$

$$= \sum_{\tau} \sum_{ij} \int d^3r q_{ij}^{\tau}(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} F_i^{\tau*}(m, \mathbf{k}) F_j^{\tau}(n, \mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}) \quad (84)$$

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、

$$Q_{ij}^l(\mathbf{r}) = q_{ij}^{\tau}(\mathbf{r} - \tau - R) \quad (85)$$

$$\beta_i^l(\mathbf{r}) = \beta_i^{\tau}(\mathbf{r} - \tau - R) \quad (86)$$

$$F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \int d^3r \beta_i^{\tau}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\tau} c_{\mathbf{k}n,\mathbf{G}}^{(\lambda)} \quad (87)$$

$$\langle \beta_i^l | \psi_{\mathbf{k}n}^{(\lambda)} \rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\tau)} F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}) \quad (88)$$

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。(88) 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。

$$F_i^{\tau}(n, \mathbf{k} + \mathbf{G}) = e^{-i\mathbf{G}\cdot\tau} F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}) \quad (89)$$

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  $e^{-i\mathbf{G}\cdot\tau}$  をかけたものに等しい。

$$F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}_J) = e^{-i\mathbf{G}\cdot\tau} F_i^{\tau}(n, \mathbf{k}_0) \quad (90)$$

### 3.2.4 ボルン有効電荷

結晶中のある原子のボルン有効電荷テンソル  $\mathbf{Z}^*$  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。

$$\Delta\mathbf{P} = -\frac{q_e}{\Omega} \mathbf{Z}^* \mathbf{u} \quad (91)$$

(70),(71),(79) を用いると、ボルン有効電荷は

$$Z_{\alpha\beta}^* = -\frac{\Omega}{q_e} \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial u_{\beta}} \quad (92)$$

$$= Z_{ion} \delta_{\alpha\beta} + \sum_i \frac{f}{2\pi} a_{i\alpha} \cdot \frac{\partial \phi_i(u_{\beta} \hat{\beta})}{\partial u_{\beta}} \quad (93)$$

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、

$$\frac{\partial \phi_i(u_{\beta} \hat{\beta})}{\partial u_{\beta}} = \frac{\Delta \phi_i}{\Delta u_{\beta}} \quad (94)$$

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たがって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

$$\mathbf{Z}^* = \frac{1}{N} \sum_s R_s \mathbf{Z}^* R_s^{-1} \quad (95)$$

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。

等価原子のポ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。

$$\mathbf{Z}_j^* = R\mathbf{Z}_i^*R^{-1} \quad (96)$$

$$\mathbf{r}_j = R\mathbf{r}_i + \mathbf{T} \quad (97)$$

ポルン有効電荷テンソルには零総和則があり、単位胞内の原子のポルン有効電荷  $\mathbf{Z}_i^*$  の和をとるとゼロにならなければならない。[19]

$$\sum_i \mathbf{Z}_i^* = 0 \quad (98)$$

$k$  点数や平面波数に関する収束が不十分であると、ポルン有効電荷の零総和則が満たされなくなる。ポルン有効電荷の平均値

$$\bar{\mathbf{Z}}^* = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} \mathbf{Z}_i^* \quad (99)$$

を求め、ポルン有効電荷  $\mathbf{Z}_i^*$  からポルン有効電荷の平均値  $\bar{\mathbf{Z}}^*$  を差し引くことで補正されたポルン有効電荷  $\mathbf{Z}_i^{*,new}$  を求めることができる。

$$\mathbf{Z}_i^{*,new} = \mathbf{Z}_i^* - \bar{\mathbf{Z}}^* \quad (100)$$

### 3.2.5 格子振動解析

格子振動解析の理論説明は PHASE のマニュアルの 9.2 節を参照されたい。

### 3.2.6 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。

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (101)$$

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。

$$P_i = \sum_j \frac{\epsilon_{ij} - \delta_{ij}}{4\pi} E_j \quad (102)$$

歪み  $\epsilon_{kl}$  と電場  $E_j$  が混在した場合は、式 (101) には電場による項が加わり、式 (102) 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。

$$e_{i,kl} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_{kl}} \right) \quad (103)$$

これより、(102) 式は次のように修正される。

$$P_i = \sum_{kl} e_{i,kl} \epsilon_{kl} + \sum_j \frac{\epsilon_{ij} - \delta_{ij}}{4\pi} E_j \quad (104)$$

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。

$$dF = \sum_i E_i dP_i + \sum_{kl} \sigma_{kl} d\epsilon_{kl} \quad (105)$$

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。

$$dF^* = dF + dW \quad (106)$$

$$= -\sum_i P_i dE_i + \sum_{kl} \sigma_{kl} d\epsilon_{kl} \quad (107)$$

これより、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial E_i}\right) = -P_i \quad (108)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \epsilon_{kl}}\right) = \sigma_{kl} \quad (109)$$

であるから、次の関係が導かれる。

$$\left(\frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial E_i}\right) = -\left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{kl}}\right) \quad (110)$$

$$= -e_{i,kl} \quad (111)$$

これより、(101) 式は次のように修正される。

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} \epsilon_{kl} - \sum_k e_{k,ij} E_k \quad (112)$$

(104) 式から電束密度は

$$D_i = 4\pi \sum_{kl} e_{i,kl} \epsilon_{kl} + \sum_j \epsilon_{ij} E_j \quad (113)$$

となる。この式と (112) 式をあわせて圧電基本式という。

### 3.2.7 圧電応答のベリー位相理論 [22]

(103) 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。

$$\tilde{e}_{i,kl} = \frac{\partial J_i}{\partial \dot{\epsilon}_{kl}} \quad (114)$$

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。

$$\tilde{e}_{i,kl} = e_{i,kl} + \delta_{kl} P_i - \delta_{ik} P_l \quad (115)$$

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。

$$\phi_\alpha^{el} = \frac{8\pi^3}{V} \sum_n \int_{BZ} d^3k \langle u_{n\mathbf{k}} | -i\mathbf{b}_\alpha \cdot \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (116)$$

$\alpha$  は逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_\alpha$  のインデックス 1,2,3 を表わす。 $u_{n\mathbf{k}}$  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  $\mathbf{P}_{el}$  は次式の様にあたえられる。

$$\mathbf{P}_{el} = -\frac{1}{2\pi} \frac{e}{V} \sum_\alpha \phi_\alpha^{el} \mathbf{a}_\alpha \quad (117)$$

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。

$$\mathbf{P}_{ion} = \frac{e}{V} \sum_l Z_l \mathbf{R}_l \quad (118)$$

$Z_l$  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  $\phi_\alpha^{ion} = -\sum_l b_\alpha \cdot R_l$  を定義する。これとベリー位相  $\phi_\alpha^{el}$  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。

$$\mathbf{P} = -\frac{1}{2\pi} \frac{e}{V} \sum_\alpha \phi_\alpha \mathbf{a}_\alpha \quad (119)$$

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 ((120) 式) は (119) 式を (115) 式に代入して求まる。

$$\tilde{\epsilon}_{i,kl} = -\frac{1}{2\pi} \frac{e}{V} \sum_\alpha \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial \epsilon_{kl}} a_{\alpha,i} \quad (120)$$

### 3.2.8 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 (120) 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ように表せる。

$$\tilde{\epsilon}_{i,kl}^{(0)} = \left. \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_{kl}} \right|_{u_j=u_j^{(0)}} \quad (121)$$

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  $\frac{\partial u_j}{\partial \epsilon_{kl}}$  とポルン有効電荷  $Z_l^* = \frac{V}{e} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{R}_l}$  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。

$$\tilde{\epsilon}_{i,kl} = \tilde{\epsilon}_{i,kl}^{(0)} + \sum_j \frac{\partial P_i}{\partial u_j} \frac{\partial u_j}{\partial \epsilon_{kl}} \quad (122)$$

内部ひずみパラメータは力定数  $\Phi_{m\alpha,j} = \frac{\partial F_{m\alpha}}{\partial u_j}$  とひずみ-力結合定数  $C_{m\alpha,kl} = \frac{\partial F_{m\alpha}}{\partial \epsilon_{kl}}$  を用いて表せる。

$$\frac{\partial u_j}{\partial \epsilon_{kl}} = \sum_{m\alpha} \frac{\partial u_j}{\partial F_{m\alpha}} \frac{\partial F_{m\alpha}}{\partial \epsilon_{kl}} \quad (123)$$

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、(122) 式の右辺第二項は次のように表すことができる。

$$\frac{e}{V} \sum_\lambda \frac{\tilde{Z}_{\lambda i} \tilde{C}_{\lambda,kl}}{\omega_\lambda^2} \quad (124)$$

ここで、振動モードのひずみ-力結合定数を

$$\tilde{C}_{\lambda,kl} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_{i\beta} C_{i\beta,kl} \xi_{\lambda i\beta} \quad (125)$$

と定義した。

## 3.3 TDDFT

### 3.3.1 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。



### 3.3.2 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

$$\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(q, \omega) = 2 \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{n, n'} (f_{n\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f_{n'\mathbf{k}}) \frac{\rho_{n'n\mathbf{k}}^*(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \rho_{n'n\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{G}')}{\omega - (\varepsilon_{n'\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}-\mathbf{q}}) + i\eta} \quad (126)$$

で表されます。ここで、

$$\rho_{n'n\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{G}) = \langle n'\mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | n\mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \quad (127)$$

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

$$\chi = \chi^0 + \chi^0 (\nu + f_{xc}) \chi \quad (128)$$

の関係にあります。ここで、 $\nu$  はクーロンカーネルで、

$$\nu_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \quad (129)$$

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 )

$$f_{xc} = 0 \quad (130)$$

- LRC( Long range correction )

$$f_{xc} = -\frac{\alpha}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \quad (131)$$

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、

$$\varepsilon_M(\omega) = 1 - \nu_0 \bar{\chi}_{\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0}(\omega) \quad (132)$$

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。

$$\bar{\chi} = \chi_0 + \chi_0 (\bar{\nu} + f_{xc}) \bar{\chi} \quad (133)$$

$$\bar{\nu}(\mathbf{q}) = \begin{cases} \nu_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) & \mathbf{G} \neq 0 \\ 0 & \mathbf{G} = 0 \end{cases} \quad (134)$$

### 3.3.3 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 )

$$f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial \nu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho} \quad (135)$$

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 (133) 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、以下のよう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

$$\lim_{q \rightarrow 0} \chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(q, \omega) = -i \sum_{nn'} \sum_{\mathbf{k}} \lim_{q \rightarrow 0} [\rho_{n'n\mathbf{k}}^*(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \rho_{n'n\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{G}')] L_{nn'\mathbf{k}}^0(\omega) \quad (136)$$

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

$$\lim_{q \rightarrow 0} \bar{\chi}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(q, \omega) = -i \sum_{nn'} \sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \lim_{q \rightarrow 0} [\rho_{n'n\mathbf{k}}^*(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \rho_{m'm\mathbf{k}'}(\mathbf{q}, \mathbf{G}')] \bar{L}_{nn'\mathbf{k}, mm'\mathbf{k}'}(\omega) \quad (137)$$

で定義します。 $\bar{L}$  と  $L^0$  の関係は、Bethe-Salpeter 方程式

$$\bar{L}_{nn'k,mm'k'}(\omega) = L_{nn'k}^0(\omega) \left[ \delta_{nm}\delta_{n'm'}\delta_{kk'} + i \sum_{ss'} \sum_{\mathbf{k}_1} \Xi_{nn'kss'\mathbf{k}_1} \bar{L}_{ss'\mathbf{k}_1,mm'k'}(\omega) \right] \quad (138)$$

で表されます。ここで、

$$\Xi_{nn'kss'\mathbf{k}_1} = -V_{nn'kss'\mathbf{k}_1} - K_{nn'kss'\mathbf{k}_1} \quad (139)$$

$$V_{nn'kss'\mathbf{k}_1} = \frac{1}{\Omega N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho_{nn'k}(\mathbf{q} = 0, \mathbf{G}) \rho_{ss'\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{q} = 0, \mathbf{G}) \nu(\mathbf{G}) \quad (140)$$

$$K_{nn'kss'\mathbf{k}_1} = 2 \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{n'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{s'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \phi_{s\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \quad (141)$$

です。なお、 $\Omega$  は系の体積、 $N_{\mathbf{k}}$  は  $\mathbf{k}$  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 (141) 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、 $\mathbf{k}$  点として  $\Gamma$  点のみを使用することから、式 (136)-(138) の  $\mathbf{k}$  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、

$$\sigma(\omega) = \frac{\Omega}{c} \omega \text{Im}[\varepsilon_M(\omega)] \quad (142)$$

表されます。ここで、誘電関数  $\varepsilon_M$  は、式 (138) により得られた  $\bar{L}$  を式 (132) 及び (137) に代入することにより得ることが出来ます。

## 4 UVSOR-Epsilon

### 4.1 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'
&end
```

file\_names.data の設定法は PHASE/EKCAL の場合 [6] 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。epsilon タグの設定については 4.2.3 を参照。
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。

### 4.2 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 [6] 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。

### 4.2.1 control

control タグにおいて、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（詳細は、4.2.8 を参照）。Control タグ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。

### 4.2.2 accuracy

accuracy タグ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 PHASE のマニュアルに記載されている。

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 [7] 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、7.3 において説明する。

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 1: 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

### 4.2.3 epsilon

epsilon タグにおいて、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。     は必須の部分、     の部分はオプション使用時に必須となる部分、他の部分は省略可能な部分である。

```
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}
    pointing {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 ! {all|electron|hole|three_state}
  band = all ! {all|inter|intra}
  term = all ! {all|omega|2omega|3omega}
  double_resonance{
    method = damping ! {omit|damping}
    cut_off = 10.0d-3 hartree
  }
}

ipriepsilon=1
}

```

以下、各タグおよびパラメータの機能について説明する。

#### 4.2.4 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)。

#### 4.2.5 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。

#### 4.2.6 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。

#### 4.2.7 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。

pointing: 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. pointing {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。

## 4.2.8 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 [2,3]  
 (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 [4]  
 (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 [3]  
 (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 [10] 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 [12] 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。

## 4.2.9 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、shifit=/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。

#### 4.2.10 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 [5] 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 [7])  
 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。

#### 4.2.11 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

#### 4.2.12 drude\_term

機能：ドルーデ項計算のパラメータを指定する

パラメータ : drude : ドルーデ項計算方法の指定

オプション = on : ドルーデ項+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 : ドルーデ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 = : ドルーデ 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：金属のドルーデ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。

### 4.2.13 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 hatree

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

### 4.2.14 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。

## 4.3 計算の実行

### 4.3.1 電荷密度の計算

PHASEによる電子密度の計算を行う。電子密度ファイルは、PHASEを実行するディレクトリにある file\_names.data において、F\_CNGT で指定する。



### 4.3.2 誘電関数の計算

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\_CNVT に指定する。

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 $HOME/uvSOR_v341/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 $HOME/uvSOR_v341/bin/epsmain >& log &
```

### 4.3.3 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\_CNVT に指定する。入力ファイル ninput.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 $HOME/uvSOR_v341/bin/epsmain >& log &
```

### 4.3.4 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\_CNVT に指定する。入力ファイル ninput.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 $HOME/uvSOR_v341/bin/epsmain >& log &
```

## 4.4 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を確認する上で重要である。

### 4.4.1 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を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 -----
!* ----- 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 transition moment square of each k-point in irreducible Brillouin zone -----
integration of all possible band transitions (5)
!* tetrahedron 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

#### 4.4.2 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    1.00000
  1      2      filled    1.00000
  1      3      filled    1.00000
  1      4      filled    1.00000
  1      5      unfilled  0.00000
  1      6      unfilled  0.00000
  1      7      unfilled  0.00000
  1      8      unfilled  0.00000
  1      9      unfilled  0.00000      (7)
  1     10      unfilled  0.00000
  1     11      unfilled  0.00000
  1     12      unfilled  0.00000
  1     13      unfilled  0.00000
  1     14      unfilled  0.00000
  1     15      unfilled  0.00000
  1     16      unfilled  0.00000
  1     17      unfilled  0.00000
  1     18      unfilled  0.00000

----- list of band numbers for each spin -----
```

```

                filled    half-filled  unfilled  number of electrons
ispin = 1         4         0         14         4.00000 (8)

```

```
total number of electron in the system = 4.00000
```

```
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

#### 4.4.3 振動子強度の総和則 [20]

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ので、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。

#### 4.4.4 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。

(1)	Dielectric Function		(4)	Optical Properties		
	(2)	(3)		(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。

Photon Energy (eV)	Dielectric Tensor Component (Imaginary part is in parenthesis)					
	xx	yy	zz	xy	xz	yz
0.00000	13.90838	13.90838	13.90838	0.00000	0.00000	0.00000
0.05442	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)
0.10885	13.91084	13.91084	13.91084	0.00000	0.00000	0.00000
0.16327	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)
0.21769	13.91824	13.91824	13.91824	0.00000	0.00000	0.00000
0.27211	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)
0.33307	13.93058	13.93058	13.93058	0.00000	0.00000	0.00000
0.33310	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)
0.33320	13.94790	13.94790	13.94790	0.00000	0.00000	0.00000
0.33337	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)	( 0.00000)
0.33361	13.97900	13.97900	13.97900	0.00000	0.00000	0.00000
0.33392	( 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。

## 4.4.5 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
      a          b          c
      -0.55182    0.63785    0.53725
      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
      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

#### 4.4.6 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 pprocess = all type excitation (1)
SHG term = all terms (2)
xxx = 0.00000 xxy = 0.00000 xxz = -0.04514
yyy = 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

#### 4.4.7 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   xxxxy = 0.00000   xxxxz = 0.00000
xxyy = 24.15228   xxyz = 0.00000   xxzz = 24.15228
xyyy = 0.00000   xyyz = 0.00000   xyzz = 0.00000
zzzz = 0.00000   yxxx = 0.00000   yxxy = 24.15228
yxxz = 0.00000   yxyy = 0.00000   yxyz = 0.00000
yxzz = 0.00000   yyyy = 59.19956   yyyz = 0.00000
yyzz = 24.15228   yzzz = 0.00000   zxxx = 0.00000
zxyy = 0.00000   zxxx = 24.15228   zxyy = 0.00000
zxyz = 0.00000   zzzz = 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

ファイルポインタ名	既定値	説明
F_INP	nfinp.data	入力ファイル。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。
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。

表 2: ファイルポインタの説明

## 5 UVSOR-Berry-Phonon

### 5.1 入出力の説明

#### 5.1.1 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。

```
&fname
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'
F_MODE     = './mode.data'
F_EPSILON  = './epsilon.data'
&end
```

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 2 にまとめた。

#### 5.1.2 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> }
}
```

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		$k$ 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 $J$ 。

表 3: 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_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。

表 4: 原子を変位させる変数の説明。

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>
    displaced_atom = <ATOM_ID>
    ux = <Ux>
    uy = <Uy>
    uz = <Uz>
  }
}
```

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
  }
}
```

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>
```



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。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。

表 5: 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
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。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 force.data に出力される。) OFF のときには、sw_vibrational_modes=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、modes.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。
eyz	0.0	電子誘電率の $yz$ 成分。
ezx	0.0	電子誘電率の $zx$ 成分。

表 6: 振動解析に関する変数の説明。

```

sw_vibrational_modes = <ON_OFF>
point_group = <Point_Group>
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。

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。

変数名またはタグ名	既定値	説明
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		誘電関数のエネエ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。

表 7: 振動解析に関する変数の説明。(続き)

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

### 5.1.3 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。

### 5.1.4 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 i=1,num_zeff
  ia
  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。

### 5.1.5 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。

### 5.1.6 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) が次の形式で記述される。

```

--- 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) Ha = omega_ev(m) eV; nu= omega_nu(m) cm^-1
  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) Ha = omega_ev(m) eV; nu= omega_nu(m) cm^-1
  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。

### 5.1.7 出力ファイル”F\_EPSILON”

”F\_EPSILON”には誘電関数の値が下記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) e1xx(i) e1yy(i) e1zz(i) e1yz(i) e1zx(i) e1xy(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。e1xx,e1yy,e1zz,e1yz,e1zx,e1xy 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。

### 5.1.8 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。

### 5.1.9 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

```

## 5.2 計算例 1:水晶 ( $\alpha$ -quartz) の格子誘電率計算

### 5.2.1 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 \$HOME/uvSOR.v341/bin 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。
1. の構造最適化の仕方については、PHASE のマニュアルを見よ。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。

### 5.2.2 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'
&end
```

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。

```
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{
    delta_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  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  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'
&end

```

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。

ベリー位相計算の入力”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|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 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”F\_INP”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、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 n1,n2,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。

```
$ $HOME/uvSOR_v341/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 3 のようになる。

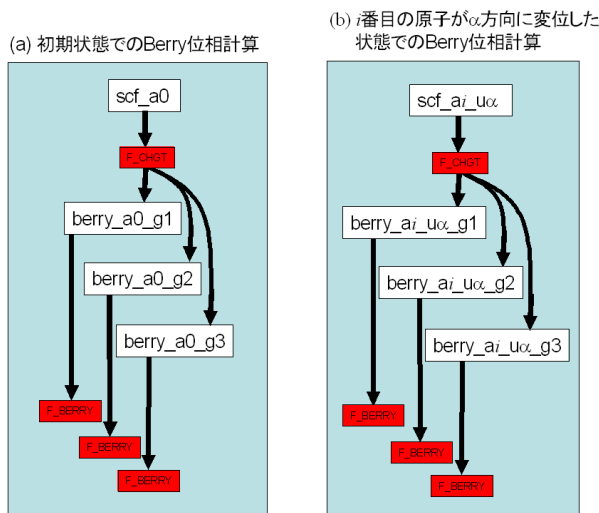


図 3: Berry 位相計算のフローチャート

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 `$HOME/uvSOR_v341/bin/phase` を指定し、'EKCAL' に EKCAL のバイナリ `$HOME/uvSOR_v341/bin/ekcal` を指定する。berry ディレクトリの下でのディレクトリで `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 $HOME/uvSOR_v341/bin/phase \
  $HOME/uvSOR_v341/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 といった大型計算機では 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 $HOME/uvSOR_v341/bin/phase $HOME/uvSOR_v341/bin/ekcal 1 -arch=primepower
```

のように最後に付加して用いる。

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。`exec_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 $HOME/uvSOR_v341/bin/phase $HOME/uvSOR_v341/bin/ekcal 4 -arch=sr -loadleveler
```

表 8: exec\_zeff.pl のオプション

計算機	arch の値
VPP5000	vpp
PRIMEPOWER HPC500	primepower
SR11000	sr

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。

### 5.2.3 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      0.500000000000000D-01
 1      0.63456226917922D+00  -0.20888574273791D-02  -0.32917965405901D-02  0.250000000000000D+00
 2      0.63432394408679D+00  -0.20934910658866D-02  -0.33003380756268D-02  0.250000000000000D+00
 3      0.63289711025371D+00  -0.19971191896918D-02  -0.31555090531068D-02  0.250000000000000D+00
 4      0.63151794421351D+00  -0.20390845515460D-02  -0.32288511895501D-02  0.250000000000000D+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。

### 5.2.4 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'
&end

```

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  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 = off
    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
      0       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
    property = effective_charge
  }
}
}

```

displacement ブロックがあるときは、sw\_displace\_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、PHASE のマニュアルに書かれている。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  $D_3$  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。

### 5.2.5 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  $3 \times 3$  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、イオンの電荷のを加え、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 ]

```

```
Zsym( 4) = [ -1.31546  0.50495  0.31818 ]
           [  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 ]

Zeff( 2) = [  2.99842  0.00000  0.00000 ]
           [  0.00000  3.64536 -0.32379 ]
           [  0.00000  0.28121  3.43971 ]

Zeff( 3) = [  3.48362  0.28013  0.28041 ]
           [  0.28013  3.16016  0.16190 ]
           [ -0.24354 -0.14061  3.43971 ]

Zeff( 4) = [ -1.31546  0.50495  0.31818 ]
           [  0.45145 -2.00477 -0.70090 ]
           [  0.25220 -0.73456 -1.72450 ]

Zeff( 5) = [ -2.24657  0.08613 -0.76609 ]
           [  0.03263 -1.07365  0.07490 ]
           [ -0.76225  0.14887 -1.72450 ]

Zeff( 6) = [ -1.41830 -0.51083  0.44791 ]
           [ -0.56433 -1.90192  0.62600 ]
           [  0.51005  0.58569 -1.72450 ]

Zeff( 7) = [ -1.31546 -0.50495 -0.31818 ]
           [ -0.45145 -2.00477 -0.70090 ]
           [ -0.25220 -0.73456 -1.72450 ]

Zeff( 8) = [ -2.24657 -0.08613  0.76609 ]
           [ -0.03263 -1.07365  0.07490 ]
           [  0.76225  0.14887 -1.72450 ]

Zeff( 9) = [ -1.41830  0.51083 -0.44791 ]
           [  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 ]

Zeff( 2) = [ 2.99787 0.00000 0.00000 ]
            [ 0.00000 3.64480 -0.32379 ]
            [ 0.00000 0.28121 3.44281 ]

Zeff( 3) = [ 3.48307 0.28013 0.28041 ]
            [ 0.28013 3.15960 0.16190 ]
            [ -0.24354 -0.14061 3.44281 ]

Zeff( 4) = [ -1.31602 0.50495 0.31818 ]
            [ 0.45145 -2.00532 -0.70090 ]
            [ 0.25220 -0.73456 -1.72141 ]

Zeff( 5) = [ -2.24713 0.08613 -0.76609 ]
            [ 0.03263 -1.07421 0.07490 ]
            [ -0.76225 0.14887 -1.72141 ]

Zeff( 6) = [ -1.41886 -0.51083 0.44791 ]
            [ -0.56433 -1.90248 0.62600 ]
            [ 0.51005 0.58569 -1.72141 ]

Zeff( 7) = [ -1.31602 -0.50495 -0.31818 ]
            [ -0.45145 -2.00532 -0.70090 ]
            [ -0.25220 -0.73456 -1.72141 ]

Zeff( 8) = [ -2.24713 -0.08613 0.76609 ]
            [ -0.03263 -1.07421 0.07490 ]
            [ 0.76225 0.14887 -1.72141 ]

Zeff( 9) = [ -1.41886 0.51083 -0.44791 ]
            [ 0.56433 -1.90248 0.62600 ]
            [ -0.51005 0.58569 -1.72141 ]

```

### 5.2.6 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
...
n= 4 E IR&R
  hbarW= 0.58285132E-03 Ha = 0.15860191E-01 eV; nu= 0.12792108E+03 cm^-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 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
  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、電子誘電率は $\epsilon_{xx}^{lat} = \epsilon_{yy}^{lat} = 2.2$ ,  $\epsilon_{zz}^{lat} = 2.4$ 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。

## 5.3 計算例 2: AIN の圧電定数の計算

### 5.3.1 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 \$HOME/uvSOR.v341/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 \$HOME/uvSOR.v341/bin にある。
14. ディレクトリ piezo/internal で、prep\_strfrc.pl を実行して、自動実行のための Perl スクリプト exec\_strfrc.pl と実際に使用する入力を作成し、exec\_strfrc.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\_strfrc.pl は \$HOME/uvSOR.v341/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、PHASE のマニュアルを見よ。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。

### 5.3.2 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/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。

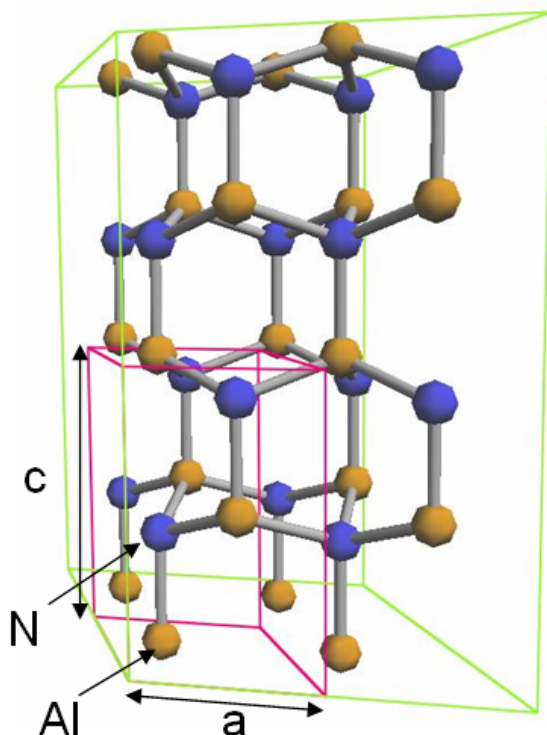
```
exec_zeff.pl phase ekcal 1
```

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。

### 5.3.3 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/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。

## Wurtzite structure



Wyckoff positions:  
 Al (2b):  $(1/3, 2/3, 0)$   
 N (2b):  $(1/3, 2/3, u)$

図 4: Wurtzite 構造の AlN

## 5.3.4 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 4 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
    0.3333333333 0.6666666666 0.0000000000 Al        off
    0.6666666666 0.3333333333 0.5000000000 Al        off
    0.3333333333 0.6666666666 0.3820000000 N         on
    0.6666666666 0.3333333333 0.8820000000 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。

```
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。ベリー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。AlN 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。

### 5.3.5 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、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。

## 6 TDDFT

### 6.1 利用方法

#### 6.1.1 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。

表 9: AlN 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

**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。

例：

```
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。

例：

```
accuracy{
...
  ek_convergence{
    num_extra_bands = 0
    num_max_iteration = 2000
    sw_eval_eig_diff = on
    delta_eigenvalue = 1.e-6 rydberg
    succession = 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。

例：

```
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。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います。

  - 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  $\text{\AA}^{-1}$  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]
 

長波長近似 ( $q \rightarrow 0$ ) を使用しない場合には、OFF を指定します。
- tddft ブロック
  - sw\_tddft 変数 [OFF]
 

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します。

    - \* equation 変数 [DYSON]
 

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]
 

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  $G$  ベクトルに関して設定を行います。

  - NumGVec 変数 [100]
 

などを記述する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します。詳細は UVSOR に準じます。

  - 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います。

  - 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。

例：

```
spectrum{
  type = optics
  momentum_transfer{
    deltaq = 1.0E-3
    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
  }
}
```

### 6.1.2 計算の実行方法

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。

### 6.1.3 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
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。

## 6.2 例題

### 6.2.1 Si 結晶の誘電スペクトル

ファイルは、sample/lr-tddft/SiBulk 以下にあります。まず、scf ディレクトリに移り、Si diamond 結晶の scf 計算を行います。BINDIR を phase の実行形式があるディレクトリとすると、コマンド

```
$BINDIR/phase
```

により SCF 解が得られます。次に、LRC ディレクトリに移り、

```
$BINDIR/tdlrmain
```

とすることにより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5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。

### 6.2.2 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 分子の光吸収断面積

ファイルは、sample/lr-tddft/C6H6 以下にあります。まず、scf ディレクトリに移り、C6H6 分子の scf 計算を行います。BINDIR を phase の実行形式があるディレクトリとすると、コマンド

```
$BINDIR/phase
```

により SCF 解が得られます。次に、ALDA ディレクトリに移り、

```
$BINDIR/tdlrmain
```

とすることによりスペクトル計算を行います

図6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。

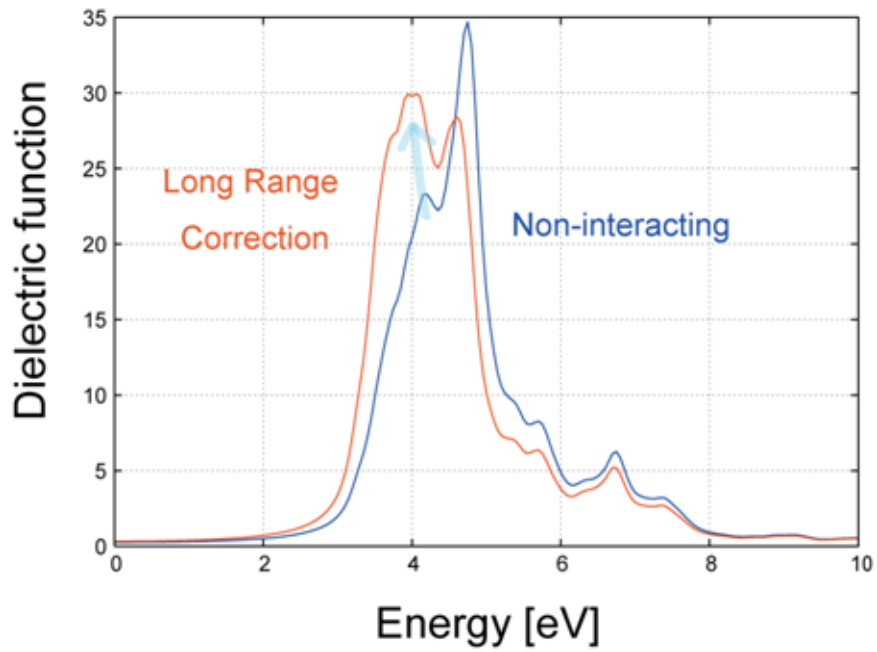


図 5: LRC による Si 結晶誘電スペクトルの変化。青線は独立粒子近似による結果。

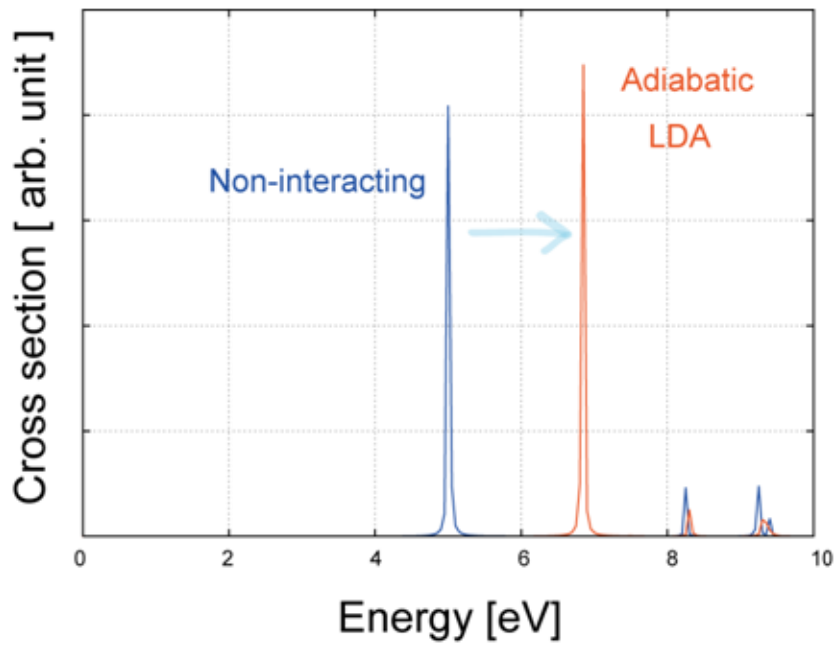


図 6: ALDA による  $C_6H_6$  分子の光吸収断面積スペクトルの変化。青線は独立粒子近似による結果。

### 6.3 制限事項

- 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、paramagnetic な系のみを取り扱うことができます。

## A 付録

UVSOR 3.20 には、Epsilon 計算用のユーティリティプログラム eps.file 及び nlo.file が付属している。付属プログラムのソースコード eps\_file.f90 と nlo\_file.f90 は、./uvsor\_v341/util に格納されている。

### A.1 eps\_file

機能：file\_names.data の F\_EPSOUT で指定されるファイルに出力される誘電関数計算結果（テンソル形式 $\chi$ ）を読み込み、実部と虚部に分離してそれぞれ別のファイルに書き出す。

入力：誘電関数結果ファイル；名称は eps.data

出力：誘電関数実部ファイル；r\_eps.data  
" 虚部ファイル；i\_eps.data

使用法：ソースコード eps\_file.f90 を適当な Fortran コンパイラでコンパイルし、eps.data を含むディレクトリで実行する。

### A.2 nlo\_file

機能：file\_names.data の F\_NLO で指定されるファイルに出力される非線形光学感受率計算結果を読み込み、必要なテンソル成分の結果を別のファイルに書き出す。

入力：感受率計算結果ファイル（名称は nlo.data）  
テンソル成分

出力：入力で指定された成分の感受率計算結果ファイル；名称は nlo\_abc.data。  
(abc) は入力で指定されるテンソル成分。

使用法：ソースコード nlo\_file.f90 を適当な Fortran コンパイラでコンパイルし、nlo.data を含むディレクトリで実行する。実行時に、成分をキーボード入力する。

使用例 1：実行体の名称が nlofile であり、zzz 成分の計算結果を別のファイルに書き出す場合。

```
% nlofile (1)
zzz (2)
line number of nlo_zzz.data = 1000 (3)
```

(1) プログラムの実行

(2) キーボード入力待ちとなるので、テンソル成分を小文字で入力する

(3) nlo\_zzz.data に 1000 行のデータが出力された（メッセージ）

使用例 2：実行体の名称が nlofile であり、xxyy 成分の計算結果を別のファイルに書き出す場合。

```
% nlofile (1)
xxyy (2)
line number of nlo_xxyy.data = 1000 (3)
```

(1) プログラムの実行

(2) キーボード入力待ちとなるので、テンソル成分を小文字で入力する

(3) nlo\_xxyy.data に 1000 行のデータが出力された（メッセージ）

## 参考文献

- [1] Gunther Harbeke, "Optical Properties of Semiconductors" in Optical Properties of Solids; F. Abeles(Ed.), North-Holland, Amsterdam (1972):Chapter 2.

- [2] A. F. Starace, "Length and Velocity Formulas in Approximate Oscillator-Strength Calculations", *Phys. Rev. A* **3**, pp. 1242-1245 (1972).
- [3] A. J. Read and Needs, "Calculation of Optical Matrix Elements with Nonlocal Pseudopotentials", *Phys. Rev. B* **44**, pp13071-13073 (1991).
- [4] H. Kageshima and K. Shiraishi, "Momentum-matrix-element Calculation using Pseudopotentials", *Phys. Rev. B* **56**, pp14985-14992 (1997).
- [5] G. Lehmann and M. Taut, "On the Numerical Calculation of the Density of States and Related Properties", *phys. stat. sol. (b)* **54**, pp469-477 (1972).
- [6] PHASE version 8.00(東京大学生産技術研究所 2009).
- [7] PHASE version 8.00 User's Manual(東京大学生産技術研究所 2009).
- [8] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/>
- [9] CIAO version 2.12 (東京大学生産技術研究所 2004).
- [10] CIAO version 2.12 User's manual(東京大学生産技術研究所 2004).
- [11] 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* **55**, pp1422-1429 (1997).
- [12] C. J. Pickard and M. C. Payne, "Second-order  $k \cdot p$  Perturbation Theory with Vanderbilt Pseudopotentials and Plane Waves", *Phys. Rev. B* **62**, pp4383-4388 (2000).
- [13] Y. R. Shen, "Principles of Nonlinear Optics (Wiley Classics Library)", John Wiley and Sons, Inc.Hoboken, NJ, USA(2003).
- [14] 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* **43**, pp8990-9002 (1991).
- [15] 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* **57**, pp3905-3919 (1998).
- [16] R.D. King-Smith and David Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 1651 (1993).
- [17] R. Resta, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 899 (1994).
- [18] R. Resta, *Ferroelectrics* **136**, 51 (1992).
- [19] R. M. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **1**, 910 (1970).
- [20] 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.
- [21] 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*, **41**, pp1542-1560 (1990).
- [22] D. Vanderbilt, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 147-151.
- [23] F. Bernardini et al., *Phys. Rev. B* **56** (1997) R10024.