

第一原理電子状態計算の基礎と応用

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の基礎と応用に関して講義を行う。固体における物質の凝集機構と電子状態から議論を始め、現実物質の物理・化学的性質の包括的な理解の枠組みを与える密度汎関数理論と線形応答理論の基本概念及びその定式化を解説する。また、密度汎関数理論の応用として、構造の安定性、反応座標解析、磁気特性、光との相互作用、内殻励起現象等に関して応用事例と共に議論する。第一原理計算プログラムOpenMXのチュートリアルも実施する。

講義スケジュール:

2021年9月開講 8回×80分

9月 3日(金)	第1回	13:00-14:20,	第2回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月10日(金)	第3回	13:00-14:20,	第4回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月17日(金)	第5回	13:00-14:20,	第6回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月24日(金)	第7回	13:00-14:20,	第8回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:00

講義5

- Kohn-Sham方程式の数値解法
- OpenMXの実装
- LCPAO法
- 基底関数と全エネルギーの計算
- DFT計算の再現性に向けた試み
- 擬ポテンシャル法
- 付録：原子のDFT計算

講義5の目的

- Kohn-Sham方程式の数値解法手法としてどの様な手法があるのか、その特徴と併せて理解する。
- DFT-KS法の具体的な実装例としてOpenMXを取り上げる。基底関数の最適化法と全エネルギーの評価手法に関して実際の計算手法を理解する。
- さらに擬ポテンシャル法の分類を理解し、OpenMXで実際に使用されている高精度ノルム保存型擬ポテンシャル法(MBK法)を解説する。
- DFT計算の詳細を理解する近道は原子のDFT計算を実装することである。原子の計算の付録をつけた。

議論の流れ

KS方程式の数値
解法



内核電子や基底関数の
取り扱い



OpenMXの実装



LCPAO法、基底関数、全エ
ネルギー、デルタゲージ



擬ポテンシャル法



素朴なアイデア、ノル
ム保存擬ポテンシャル、
最適化の手順



付録：
原子のDFT計算

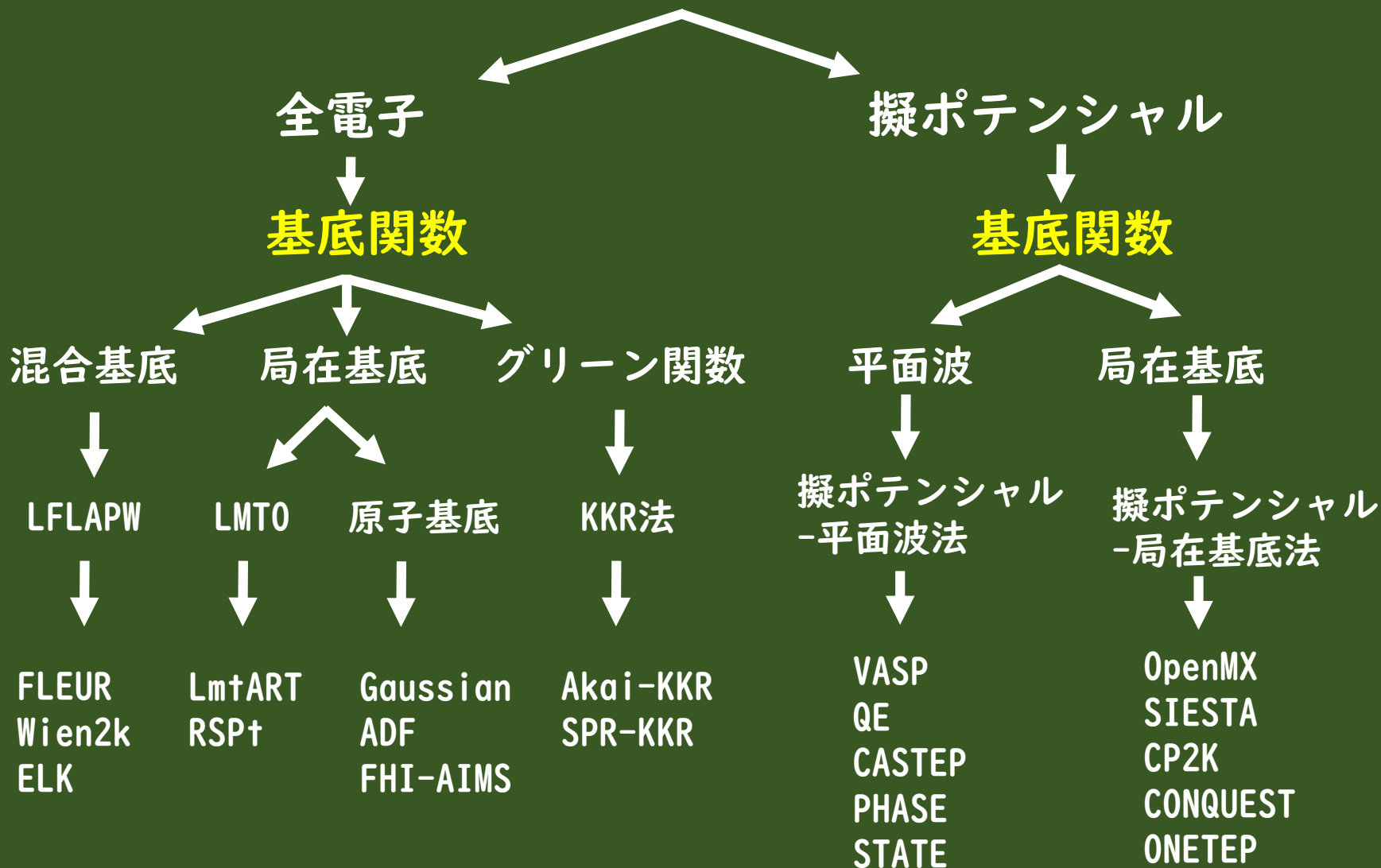


一次元微分方程式の解法、固
有値の探索、擬ポテンシャル
の様々な活用事例



Kohn-Sham方程式の数値解法

内殻電子の扱い



一般的特徴：KS方程式の数値解法

全電子法+混合基底：Wien2k, FLEURなど

内殻電子を含んでおり、計算精度が高い。基底関数は原子近傍の数値動径基底、局在基底と平面波の混合基底であり、電子状態に応じた記述ができる。他の計算の参照データとして利用される。内殻電子が関与する物理量(内殻励起スペクトル等)の計算で強みがある。

擬ポテンシャル-平面波法：VAPS, QEなど

価電子のみを取り扱うため、計算が軽い。平面波基底はカットオフエネルギーのみで精度と効率を制御できるため、扱いが容易。様々な物理量を計算できる精度と効率に優れた手法。

擬ポテンシャル-局在基底法：OpenMX, SIESTAなど

価電子のみを取り扱うため、計算が軽い。局在基底は分子系や疎な構造の扱いで特に高速。オーダーN法や非平衡グリーン関数法と整合性が良い。基底選択に経験が必要であり、初心者が戸惑いやすい。

OpenMXの実装

- LCPAO法
- 基底関数
- 全エネルギー
- Δ ゲージ
- 擬ポテンシャル

一電子KS軌道を擬原子軌道の線形結合で表現する方法

$$\psi_{\sigma\mu}^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}} \sum_{i\alpha} c_{\sigma\mu, i\alpha}^{(\mathbf{k})} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i - \mathbf{R}_n),$$

$$\phi(\mathbf{r}) = Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) R(r)$$

特徴:

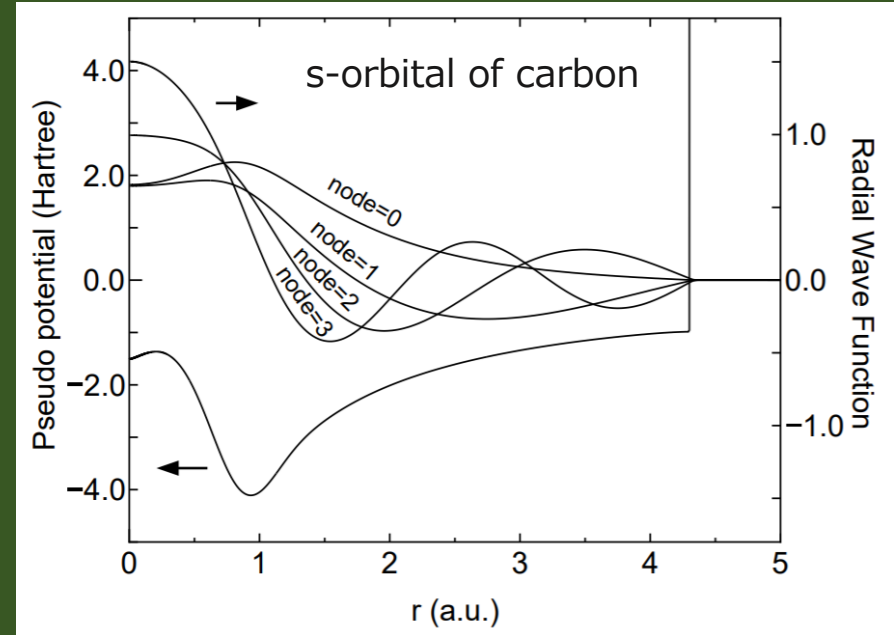
- 原子様基底を用いているため、計算結果の物理的・化学的解釈が容易。
- 基底関数系は厳密には完全系ではないため、完全な収束解を得ることは難しい。しかし物理的起源に基づく基底のため、注意深く構成された場合には比較的少ない基底関数で実質的に収束解を得ることが可能。
- 基底が局在しているため、硬い擬ポテンシャルを使用が可。高精度な擬ポテンシャルを作成することが可能。
- 基底の局在性のため、ハミルトニアン行列の計算量と保存メモリ量が $O(N)$ となる。
- 様々な $O(N)$ 法のアイデアと整合性が良い。

擬原子基底関数

1. 閉じ込めポテンシャルの下で原子のKS方程式を自己無撞着に解く。

$$V_{\text{core}}(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & \text{for } r \leq r_1 \\ \sum_{n=0}^3 b_n r^n & \text{for } r_1 < r \leq r_c \\ h & \text{for } r_c < r, \end{cases}$$

2. 次にこの閉じ込めポテンシャル下でノルム保存擬ポテンシャルを作成。
3. 各角運動量成分 l に対して基底状態と励起状態をstep2で得られた擬ポテンシャルに対して数値的に求める。



Ozaki, PRB 67, 155108 (2003).
Ozaki and Kino, PRB 69, 195113 (2004).

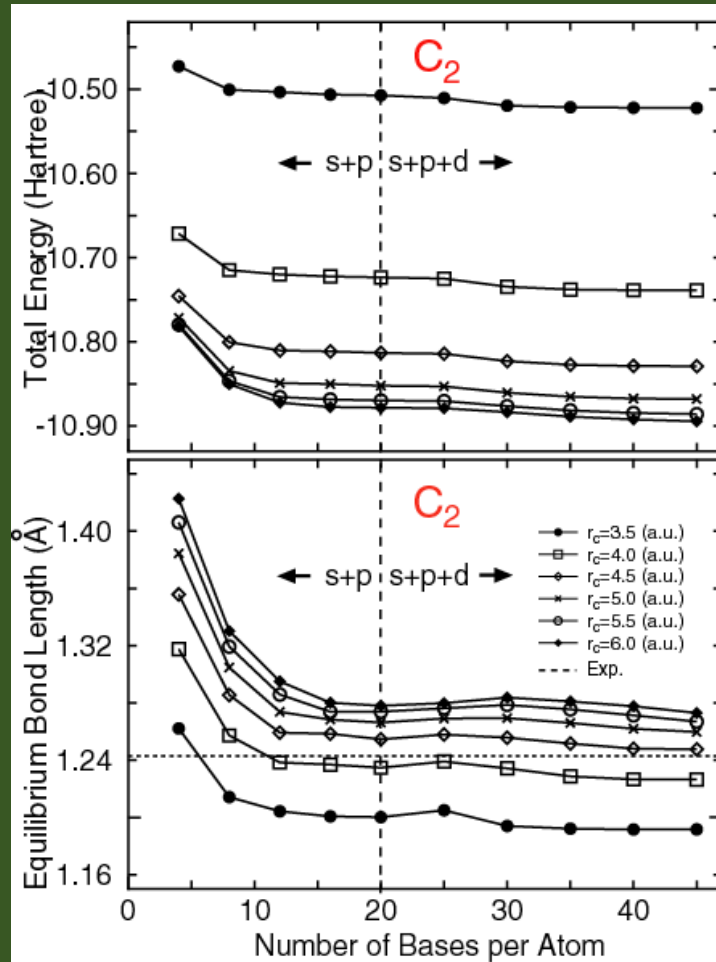
多くの系において、精度と計算効率は二つのパラメーターで制御される。

カットオフ半径
基底関数の数

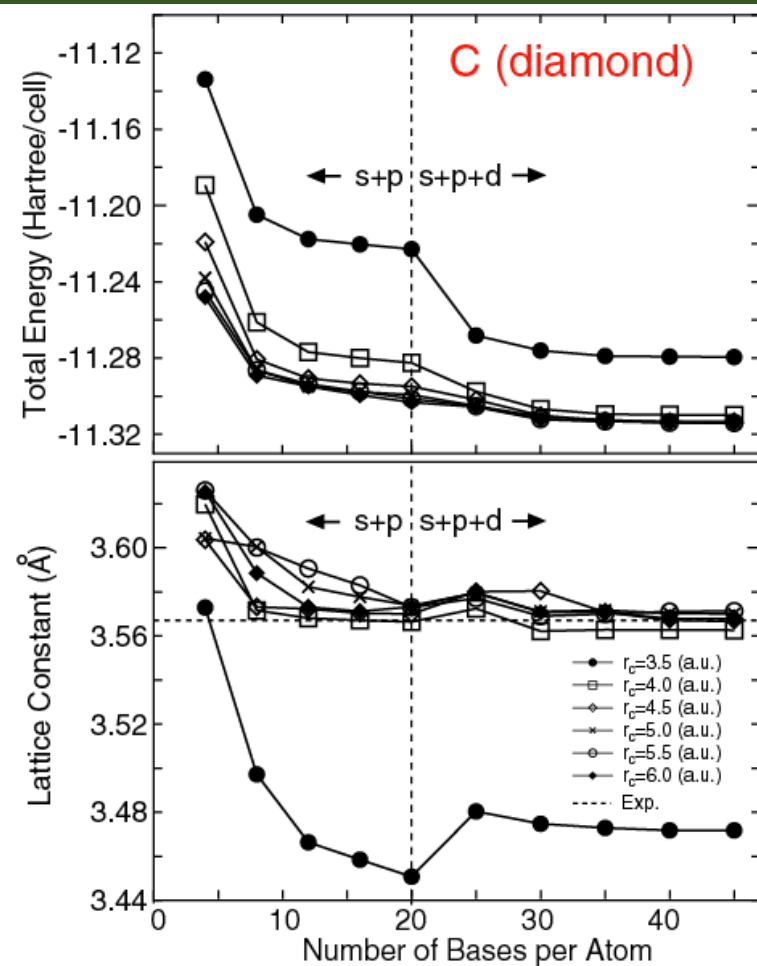
基底関数に対する収束性

基底のカットオフ半径と基底を増やすとエネルギーと構造パラメータは系統的に収束している。数学的には厳密ではないが、二つのパラメータは変分パラメータと見なし得る。

分子



固体



二原子分子の基底状態の計算

擬原子基底による二原子分子の基底状態計算結果

Dimer	Expt.	Calc.	Dimer	Expt.	Calc.
H ₂ (H4.5-s2)	$1\Sigma_g^+ a$	$1\Sigma_g^+ (1s\sigma_g^2)$	K ₂ (K10.0-s2p2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (3p\pi_g^4 3p\sigma_u^2 4s\sigma_g^2)$
He ₂ (He7.0-s2)	$1\Sigma_g^+ b$	$1\Sigma_g^+ (1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2)$	CaO (Ca7.0-s2p2d2)	$1\Sigma^+ k$	$1\Sigma^+ (s\sigma^2 s\sigma^2 p\pi^4)$
Li ₂ (Li8.0-s2)	$1\Sigma_g^+ c$	$1\Sigma_g^+ (2s\sigma_g^2)$	ScO (Sc7.0-s2p2d2)	$2\Sigma^+ l$	$2\Sigma^+ (d\pi^4 s\sigma^2 s\sigma^1)$
BeO (Be6.0-s2p2)	$1\Sigma^+ d$	$1\Sigma^+ (s\sigma^2 s\sigma^2 p\pi^4)$	Ti ₂ (Ti7.0-s2p2d2)	$3\Delta_g m$	$3\Delta_g (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^1)$
B ₂ (B5.5-s2p2)	$3\Sigma_g^- e$	$3\Sigma_g^- (2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2\pi_u^2)$	V ₂ (V7.5-s2p2d2)	$3\Sigma_g^- n$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^2)$
C ₂ (C5.0-s2p2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\pi_u^4)$	V ₂ (V7.5-s4p4d4f2)	$3\Sigma_g^- n$	$3\Sigma_g^- (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^2)$
N ₂ (N5.0-s2p2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (2s\sigma_u^2 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2)$	Cr ₂ (Cr7.0-s2p2d2)	$1\Sigma_g^+ o$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 3d\delta_g^4)$
O ₂ (O5.0-s2p2)	$3\Sigma_g^- f$	$3\Sigma_g^- (2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p\pi_g^2)$	MnO (Mn7.0-s2p2d2)	$6\Sigma^+ p$	$6\Sigma^+ (d\sigma^1 d\pi^4 d\delta^2 d\pi^*2)$
F ₂ (F5.0-s2p2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p\pi_g^4)$	Fe ₂ (Fe7.0-s2p2d2)	$7\Delta_u q$	$7\Delta_u (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^1 3d\pi_u^4 3d\pi_g^2 3d\delta_g^3 3d\delta_u^2)$
Ne ₂ (Ne7.0-s2p2)	$1\Sigma_g^+ g$	$1\Sigma_g^+ (2p\pi_u^4 2p\pi_g^4 2p\sigma_u^2)$	Co ₂ (Co7.0-s2p2d2)	$5\Delta_g$	$5\Delta_g (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^1 3d\pi_u^4 3d\pi_g^2 3d\delta_g^4 3d\delta_u^3)$
Na ₂ (Na9.0-s2p2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (2p\pi_g^4 2p\sigma_u^2 3s\sigma_g^2)$	Ni ₂ (Ni7.0-s2p2d2)	Ωr	$3\Sigma_g^- (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^2 3d\pi_u^4 3d\pi_g^2 3d\delta_g^4 3d\delta_u^4)$
MgO (Mg7.0-s2p2)	$1\Sigma^+ h$	$1\Sigma^+ (s\sigma^2 s\sigma^2 p\pi^4)$	Cu ₂ (Cu7.0-s2p2d2)	$1\Sigma_g^+ s$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 3d\sigma_g^2 3d\sigma_u^2 3d\pi_u^4 3d\pi_g^4 3d\delta_g^4 3d\delta_u^4)$
Al ₂ (Al6.5-s2p2)	$3\Pi_u i$	$3\Sigma_g^- (3s\sigma_g^2 3s\sigma_u^2 3p\pi_u^2)$	ZnH (Zn7.0-s2p2d2)	$2\Sigma_g^+ t$	$2\Sigma_g^+ (s\sigma^2 s\sigma^*1 d\sigma^2 d\pi^4 d\delta^4)$
Al ₂ (Al6.5-s4p4d2)	$3\Pi_u i$	$3\Sigma_g^- (3s\sigma_g^2 3s\sigma_u^2 3p\pi_u^2)$	GaH (Ga7.0-s2p2)	$1\Sigma^+ u$	$1\Sigma^+ (s\sigma^2 s\sigma^*2)$
Si ₂ (Si6.5-s2p2)	$3\Sigma_g^- f$	$3\Pi_u (3s\sigma_g^2 3s\sigma_u^2 3p\pi_u^3)$	GeO (Ge7.0-s2p2)	$1\Sigma^+ f$	$1\Sigma^+ (ss\sigma^2 sp\sigma^2 pp\pi^4 pp\sigma^2)$
Si ₂ (Si6.5-s2p2d1)	$3\Sigma_g^- f$	$3\Sigma_g^- (3s\sigma_u^2 3p\pi_u^2 3s\sigma_g^2)$	As ₂ (As7.0-s2p2d1)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 4p\sigma_g^2 4p\pi_u^4)$
P ₂ (P6.0-s2p2d1)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (3s\sigma_u^2 3p\sigma_g^2 3p\pi_u^4)$	Se ₂ (Se7.0-s2p2d1)	$3\Sigma_g^- f$	$3\Sigma_g^- (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 4p\sigma_g^2 4p\pi_u^4 4p\pi_g^2)$
S ₂ (S6.0-s2p2)	$3\Sigma_g^- f$	$3\Sigma_g^- (3p\sigma_g^2 3p\pi_u^4 3p\pi_g^2)$	Br ₂ (Br7.0-s2p2d1)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 4p\sigma_g^2 4p\pi_u^4 4p\pi_g^4)$
Cl ₂ (Cl6.0-s2p2d2)	$1\Sigma_g^+ f$	$1\Sigma_g^+ (3p\sigma_g^2 3p\pi_u^4 3p\pi_g^4)$	Kr ₂ (Kr7.0-s2p2)	$1\Sigma_g^+ v$	$1\Sigma_g^+ (4s\sigma_g^2 4s\sigma_u^2 4p\sigma_g^2 4p\sigma_u^2 4p\pi_u^4 4p\pi_g^4)$
Ar ₂ (Ar7.0-s2p2)	$1\Sigma_g^+ j$	$1\Sigma_g^+ (3p\pi_u^4 3p\pi_g^4 3p\sigma_u^2)$			

Ozaki and Kino, PRB 69, 195113 (2004).

局所密度近似(LDA)における全ての“成功”と“失敗”がDNP程度の基底サイズで再現できる。DNP=二つの価電子基底+一つに分極関数基底

基底関数の変分最適化

I 電子KS波動関数

$$\psi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} c_{\mu,i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

縮約軌道

$$\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_q a_{i\alpha q} \chi_{iq}(\mathbf{r})$$

縮約係数 a を固定し、 c に関して変分をとれば

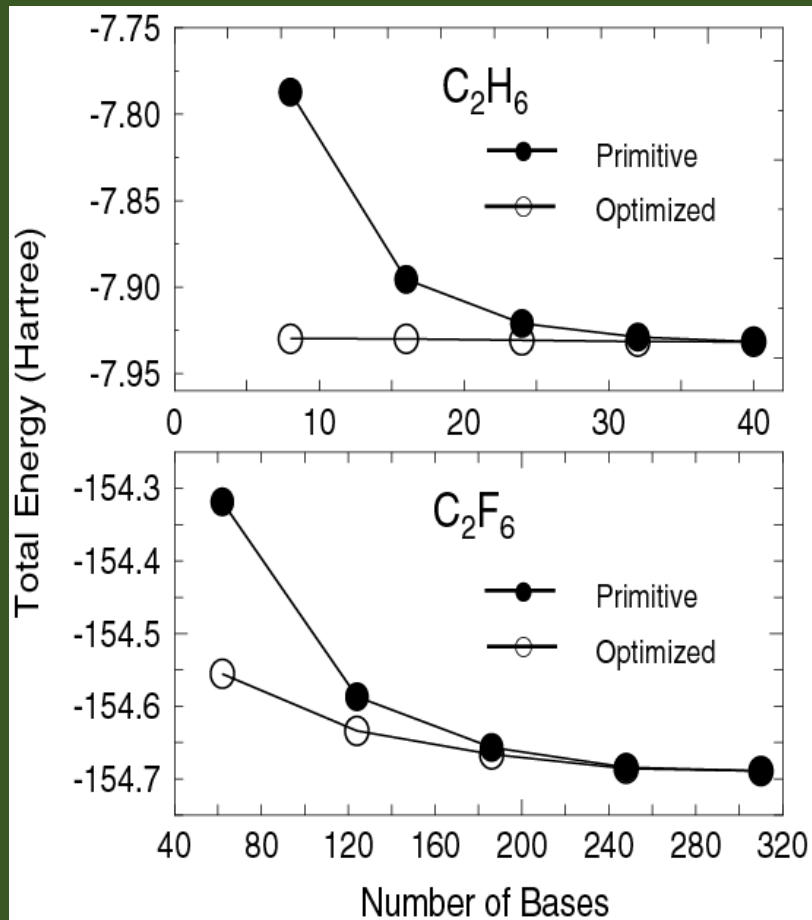
$$\partial E_{\text{tot}} / \partial c_{\mu,i\alpha} = 0 \quad \rightarrow \quad \sum_{j\beta} \langle \phi_{i\alpha} | \hat{H} | \phi_{j\beta} \rangle c_{\mu,j\beta} = \varepsilon_{\mu} \sum_{j\beta} \langle \phi_{i\alpha} | \phi_{j\beta} \rangle c_{\mu,j\beta}$$

変数 c が a に対する従属変数であるとし、さらに変数 c の観点でKS方程式が自己無撞着に解けていると仮定すると、次式が得られる。

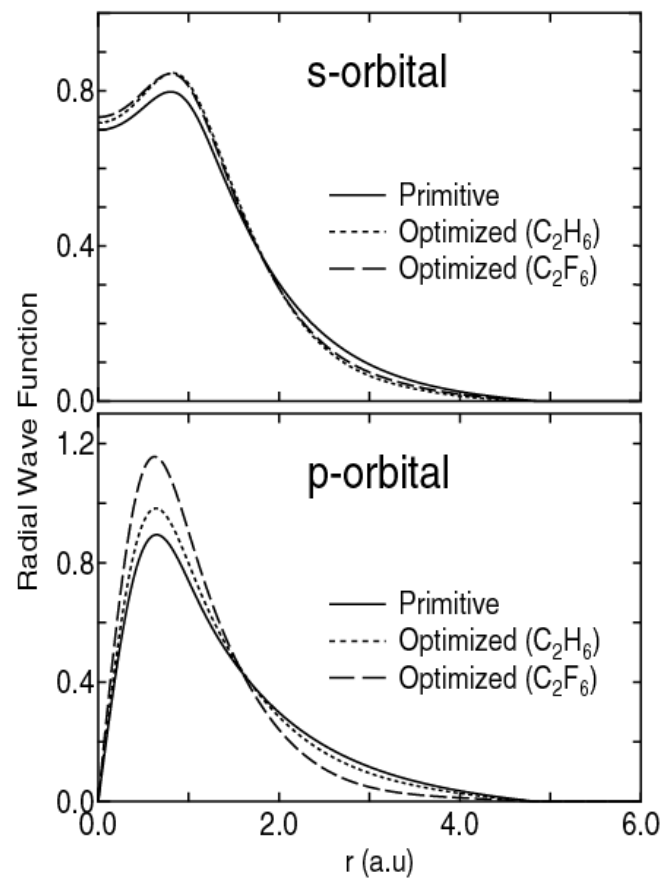
$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial a_{i\alpha q}} &= \int dr^3 \frac{\delta E_{\text{tot}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta a_{i\alpha q}} \\ &= 2 \left(\sum_{j\beta} \Theta_{i\alpha,j\beta} \langle \chi_{iq} | \hat{H} | \phi_{j\beta} \rangle - E_{i\alpha,j\beta} \langle \chi_{iq} | \phi_{j\beta} \rangle \right) \end{aligned}$$

Primitive vs. Optimized

エネルギーの収束性



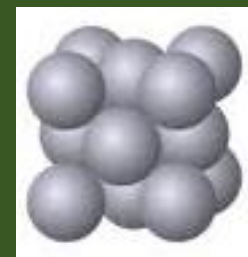
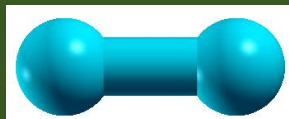
炭素原子の動径関数



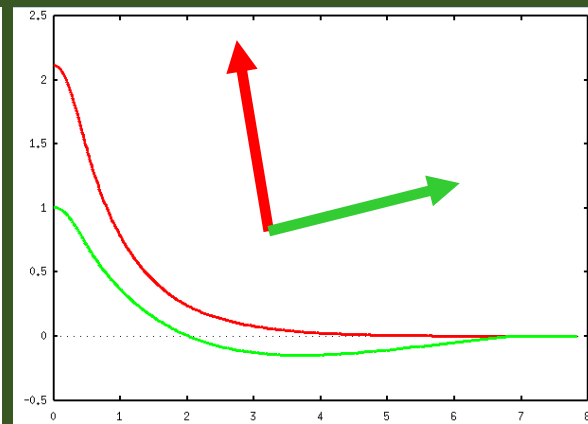
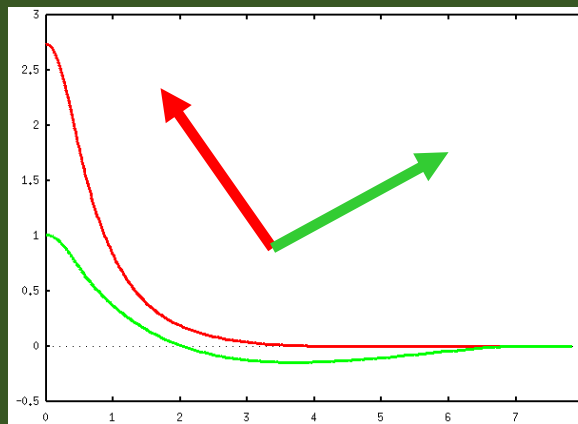
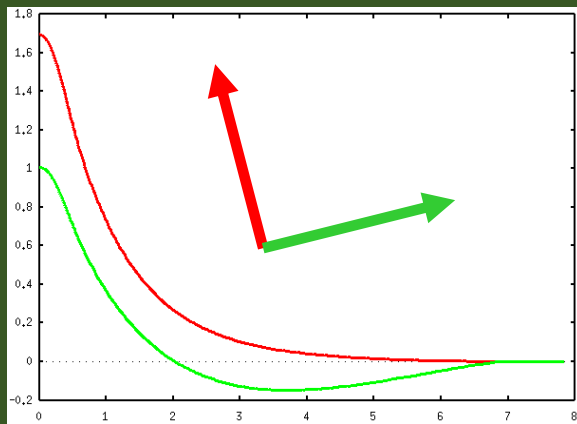
フッ素原子は炭素原子のp軌道から電子を引き抜く。
そのため、炭素原子のp軌道が大きく局在化する。

基底関数の最適化手順

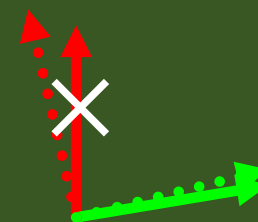
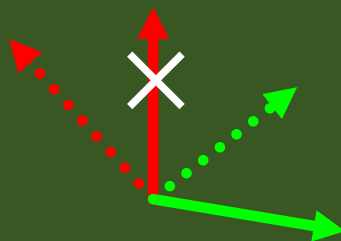
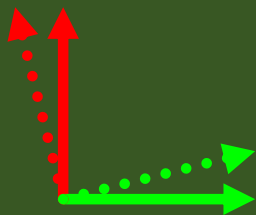
1. 典型的な化学的環境を選択



2. 動径波動関数を変分最適化



3. 部分空間内で回転し冗長成分を取り除いた後に統合



最適化基底関数+擬ポテンシャルのデータベース

Database (2019) of optimized VPS and PAO

The database (2019) of fully relativistic pseudopotentials (VPS) and pseudo-atomic orbitals (PAO), generated by ADPACK, which could be an input data of program package, OpenMX. The data of elements with the underline are currently available. When you use these data, VPS and PAO, in the program package, OpenMX, then copy them to the directory, `openmx*/DFT_DATA19/VPS/` and `openmx*/DFT_DATA19/PAO/`, respectively. The delta gauge of OpenMX with the database (2019) is found at [here](#).

<u>E</u> Guideline for choice of PAOs																	
<u>H</u>	See also the pages 51-60 in the tutorial material																<u>He</u>
<u>Li</u>	<u>Be</u>										<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>	
<u>Na</u>	<u>Mg</u>										<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>	
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	L	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	At	<u>Rn</u>
Fr	Ra	A															
	L	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	Eu	Gd	Tb	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	Er	Tm	Yb	<u>Lu</u>	
	A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

実装：全エネルギー #1

全エネルギーは5つの項の和で与えられる。数値的に高精度な実装を行うためにはクーロンエネルギーの再定式化が重要である。

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{ec}} + E_{\text{ee}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{cc}}.$$

$$E_{\text{kin}} = \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i\alpha, j\beta} \rho_{\sigma, i\alpha j\beta}^{(\mathbf{R}_{\mathbf{n}})} h_{i\alpha j\beta, \text{kin}}. \quad \text{運動エネルギー}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{ec}} &= E_{\text{ec}}^{(\text{L})} + E_{\text{ec}}^{(\text{NL})}, \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i\alpha, j\beta} \rho_{\sigma, i\alpha j\beta}^{(\mathbf{R}_{\mathbf{n}})} \langle \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i) | \sum_I V_{\text{core}, I}(\mathbf{r} - \tau_I) | \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \tau_j - \mathbf{R}_{\mathbf{n}}) \rangle \\ &\quad + \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i\alpha, j\beta} \rho_{\sigma, i\alpha j\beta}^{(\mathbf{R}_{\mathbf{n}})} \langle \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i) | \sum_I V_{\text{NL}, I}(\mathbf{r} - \tau_I) | \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \tau_j - \mathbf{R}_{\mathbf{n}}) \rangle, \end{aligned}$$

$$E_{\text{ee}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}^3 n(\mathbf{r}) V_{\text{H}}(\mathbf{r}), \quad \text{Hartreeエネルギー}$$

$$= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}^3 n(\mathbf{r}) \{ V_{\text{H}}^{(\text{a})}(\mathbf{r}) + \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}) \}, \quad \text{交換相関エネルギー}$$

$$E_{\text{xc}} = \int d\mathbf{r}^3 \{ n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) + n_{\text{pcc}}(\mathbf{r}) \} \epsilon_{\text{xc}}(n_{\uparrow} + \frac{1}{2}n_{\text{pcc}}, n_{\downarrow} + \frac{1}{2}n_{\text{pcc}}),$$

$$E_{\text{cc}} = \frac{1}{2} \sum_{I, J} \frac{Z_I Z_J}{|\tau_I - \tau_J|}. \quad \text{核間クーロンエネルギー}$$

実装：全エネルギー #2

三つのクーロンエネルギーの和を再配分することで、厳密に三つの新しい項を導入できる。

$$E_{ec}^{(L)} + E_{ee} + E_{cc} = E_{na} + E_{\delta ee} + E_{scc},$$

中性原子エネルギー

$$\begin{aligned} E_{na} &= \int dr^3 n(\mathbf{r}) \sum_I V_{na,I}(\mathbf{r} - \tau_I), && \text{短距離相互作用でかつ2中心積} \\ &= \sum_{\sigma} \sum_n \sum_{i\alpha, j\beta} \rho_{\sigma, i\alpha j\beta}^{(\mathbf{R}_n)} \sum_I \langle \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i) | V_{na,I}(\mathbf{r} - \tau_I) | \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \tau_j - \mathbf{R}_n) \rangle \\ &&& \text{分に分解できる。} \end{aligned}$$

差電子ハートリーエネルギー

$$E_{\delta ee} = \frac{1}{2} \int dr^3 \delta n(\mathbf{r}) \delta V_H(\mathbf{r}) \quad \text{長距離相互作用であるが、小さな寄与である。}$$

遮蔽核間反発エネルギー

$$E_{scc} = \frac{1}{2} \sum_{I,J} \left[\frac{Z_I Z_J}{|\tau_I - \tau_J|} - \int dr^3 n_I^{(a)}(\mathbf{r}) V_{H,J}^{(a)}(\mathbf{r}) \right] \quad \text{短距離相互作用でかつ2中心相互作用。}$$

差電子密度

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{r}) &= n(\mathbf{r}) - n^{(a)}(\mathbf{r}), \\ &= n(\mathbf{r}) - \sum_i n_i^{(a)}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

中性原子ポテンシャル

$$V_{na,I}(\mathbf{r} - \tau_I) = V_{core,I}(\mathbf{r} - \tau_I) + V_{H,I}^{(a)}(\mathbf{r} - \tau_I)$$

実装：全エネルギー #3

したがって、全エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{na}} + E_{\text{ec}}^{(\text{NL})} + E_{\delta\text{ee}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{scc}}$$

それぞれの項の計算は計算精度と効率を考慮し、適切な数値積分法が適用される。

$$E_{\text{kin}}$$

$$E_{\text{na}}$$

$$E_{\text{ec}}^{(\text{NL})}$$

$$E_{\delta\text{ee}}$$

$$E_{\text{xc}}$$

$$E_{\text{scc}}$$

}

フーリエ変換を用いて、q空間で積分

}

等間隔グリッド(FFTグリッド)を用いて実空間で積分

細グリッドを用いて実空間で積分

DFT計算の再現性に向けた試み

RESEARCH ARTICLE

DFT METHODS

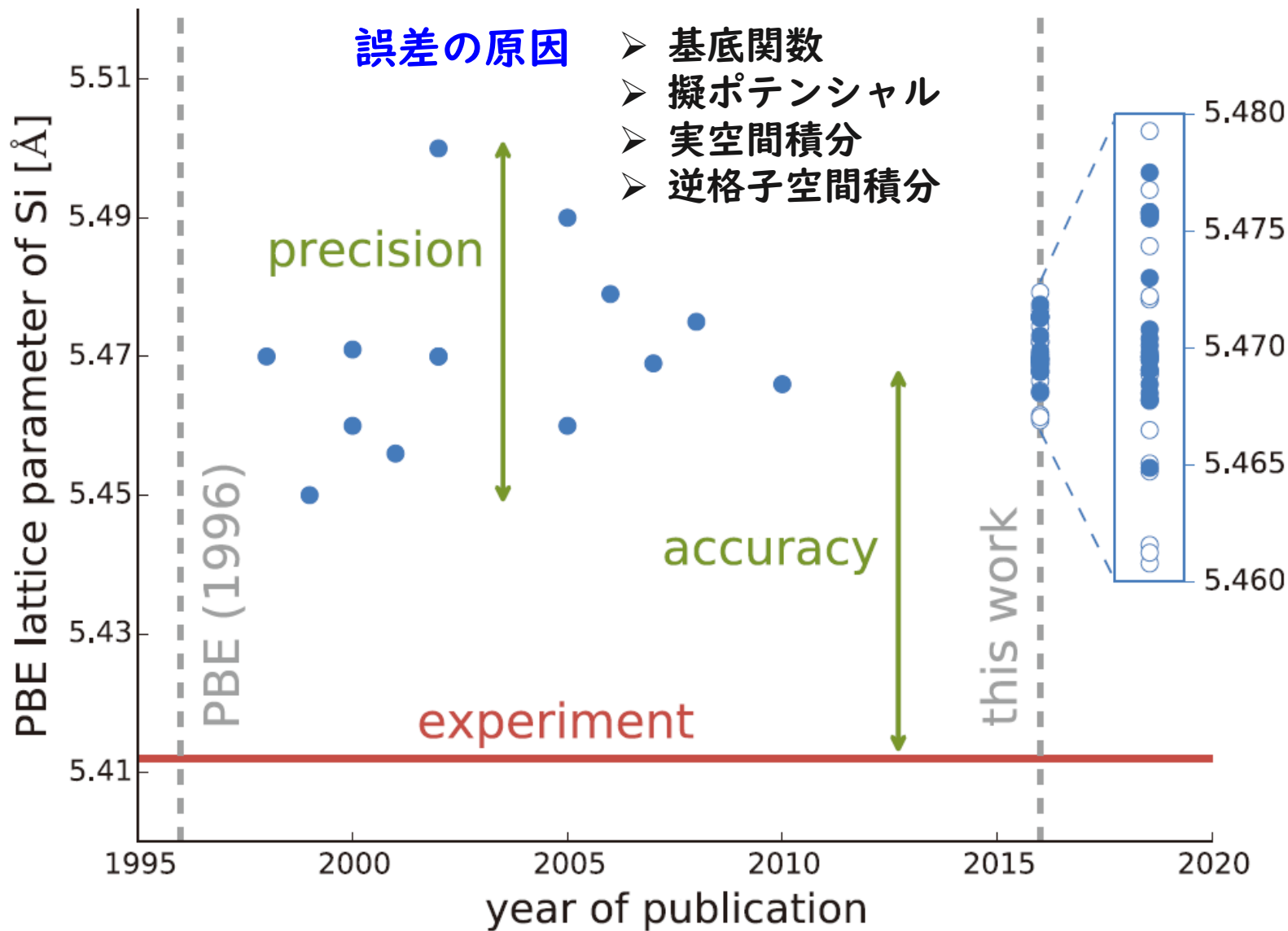
Science 351, aad3000 (2016)

Reproducibility in density functional theory calculations of solids

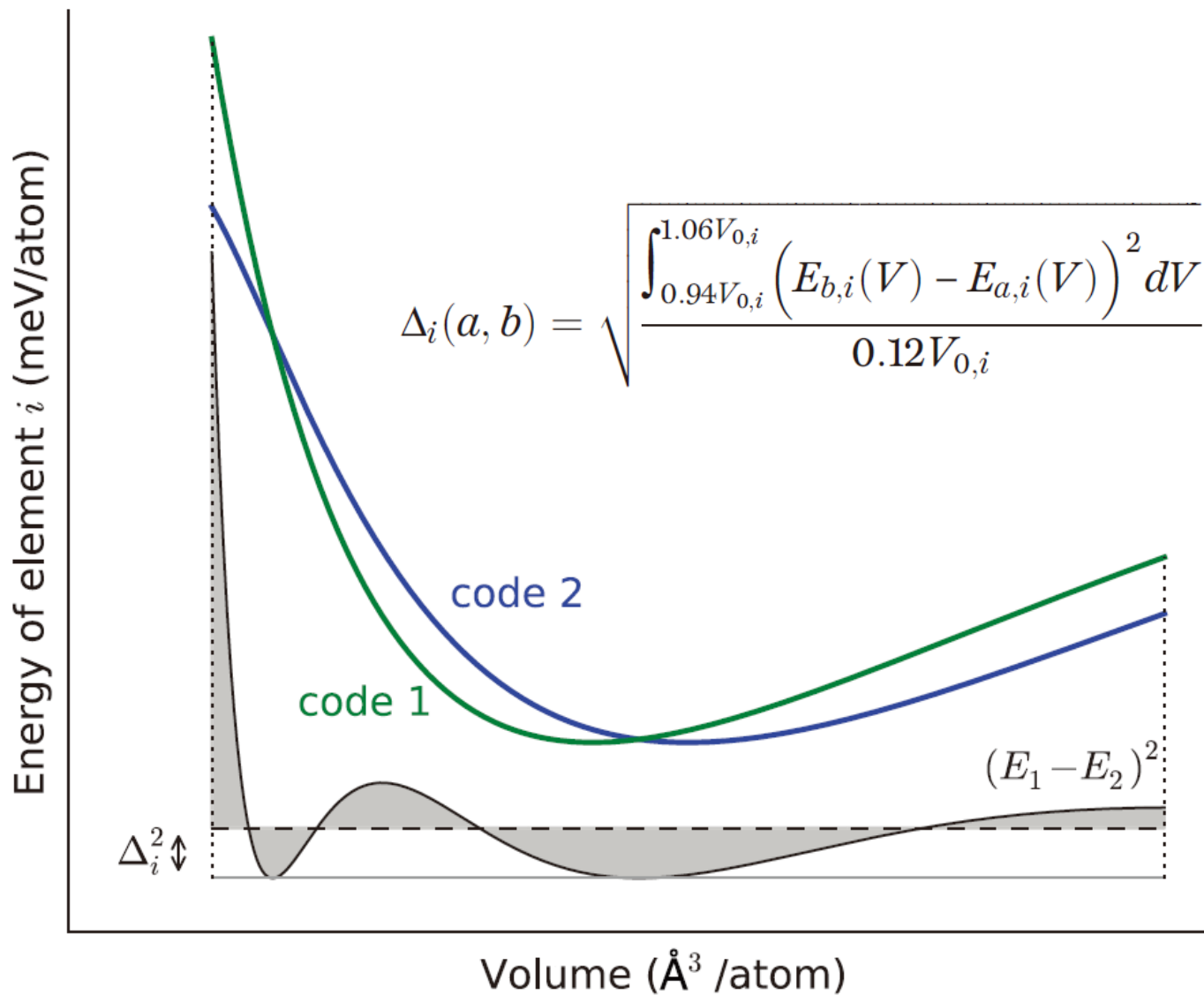
Kurt Lejaeghere,^{1*} Gustav Bihlmayer,² Torbjörn Björkman,^{3,4} Peter Blaha,⁵
Stefan Blügel,² Volker Blum,⁶ Damien Caliste,^{7,8} Ivano E. Castelli,⁹ Stewart J. Clark,¹⁰
Andrea Dal Corso,¹¹ Stefano de Gironcoli,¹¹ Thierry Deutsch,^{7,8} John Kay Dewhurst,¹²
Igor Di Marco,¹³ Claudia Draxl,^{14,15} Marcin Dułak,¹⁶ Olle Eriksson,¹³
José A. Flores-Livas,¹² Kevin F. Garrity,¹⁷ Luigi Genovese,^{7,8} Paolo Giannozzi,¹⁸
Matteo Giantomassi,¹⁹ Stefan Goedecker,²⁰ Xavier Gonze,¹⁹ Oscar Grånäs,^{13,21}
E. K. U. Gross,¹² Andris Gulans,^{14,15} François Gygi,²² D. R. Hamann,^{23,24}
Phil J. Hasnip,²⁵ N. A. W. Holzwarth,²⁶ Diana Iuşan,¹³ Dominik B. Jochym,²⁷
François Jollet,²⁸ Daniel Jones,²⁹ Georg Kresse,³⁰ Klaus Koepernik,^{31,32}
Emine Küçükbenli,^{9,11} Yaroslav O. Kvashnin,¹³ Inka L. M. Locht,^{13,33} Sven Lubeck,¹⁴
Martijn Marsman,³⁰ Nicola Marzari,⁹ Ulrike Nitzsche,³¹ Lars Nordström,¹³
Taisuke Ozaki,³⁴ Lorenzo Paulatto,³⁵ Chris J. Pickard,³⁶ Ward Poelmans,^{1,37}
Matt I. J. Probert,²⁵ Keith Refson,^{38,39} Manuel Richter,^{31,32} Gian-Marco Rignanese,¹⁹
Santanu Saha,²⁰ Matthias Scheffler,^{15,40} Martin Schlipf,²² Karlheinz Schwarz,⁵
Sangeeta Sharma,¹² Francesca Tavazza,¹⁷ Patrik Thunström,⁴¹ Alexandre Tkatchenko,^{15,42}
Marc Torrent,²⁸ David Vanderbilt,²³ Michiel J. van Setten,¹⁹
Veronique Van Speybroeck,¹ John M. Wills,⁴³ Jonathan R. Yates,²⁹
Guo-Xu Zhang,⁴⁴ Stefaan Cottenier^{1,45*}

15コード
69名が参加
71 elemental bulks
GGA-PBE
スカラー相対論

Siの平衡格子定数 by PBEの推移



Δ-ゲージ：異なるコードの精度を比較する方法



Δ-ゲージを用いたGGA-PBEの精度評価

GGA-PBEと実験との比較において、58元素の平均Δ-gaugeは23.5meV/atomである

H																	He	
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.4														17.6				17.1
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.2	1.5											3.9	13.7	19.0	44.0	46.1	38.6	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1.4	3.0	1.7	3.0	13.1	1.6	47.7	10.6	3.3	6.2	13.5	7.6		28.2	17.1	11.1	22.3	54.6	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
1.3	2.4	0.7	8.2	14.8	26.5		30.4	44.6	49.1	39.3	34.0	23.6	40.7	25.1	9.9	68.1	59.8	
	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
4.0	2.5		2.8	16.8	35.6	29.9	65.2	50.7	54.9	64.0			42.4	32.9	32.0			

△-ゲージを用いたGGA-PBEの精度評価

		AE							
		average <△>	Elk	exciting	FHI-aims/tier2	FLEUR	FPLO/T+F+s	RSpt	WIEN2k/acc
AE	Elk	0.6							
	exciting	0.5	0.3						
	FHI-aims/tier2	0.5	0.3	0.1					
	FLEUR	0.6	0.6	0.5	0.5				
	FPLO/T+F+s	0.9	1.0	0.9	0.9	0.8			
	RSpt	0.8	0.9	0.8	0.8	0.6	0.9		
	WIEN2k/acc	0.5	0.3	0.2	0.2	0.4	0.9	0.8	
	GBRV12/ABINIT	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	1.3	1.1	0.8
	GPAW09/ABINIT	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.7	1.5	1.3
	GPAW09/GPAW	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.8	1.7	1.5
PAW	JTH02/ABINIT	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.7	0.5
	PS11b100/QE	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	1.3	1.1	0.8
	VASPGW2015/VASP	0.6	0.4	0.4	0.4	0.6	1.0	0.8	0.3
	GBRV14/CASTEP	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.4	1.3	1.0
	GBRV14/QE	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0	1.4	1.3	1.0
USPP	OTFG9/CASTEP	0.7	0.4	0.5	0.5	0.7	1.0	1.0	0.5
	SSSP/QE	0.5	0.4	0.3	0.3	0.5	0.9	0.8	0.3
	Vdb2/DACAP0	6.3	6.3	6.3	6.3	6.4	6.5	6.2	
	FHI98pp/ABINIT	13.3	13.5	13.4	13.4	13.2	13.0	13.2	13.4
	HGH/ABINIT	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	2.3	2.2	2.1
NCP	HGH-NLCC/BigDFT	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.2	1.1	1.0
	MBK2013/OpenMX	2.0	2.1	2.1	2.1	1.9	1.8	1.8	2.0
	ONCVPSP (PD0.1)/ABINIT	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	1.0	0.8	0.6
	ONCVPSP (SG15) 1/QE	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3	1.6	1.5	1.3
	ONCVPSP (SG15) 2/CASTEP	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.6	1.5	1.4

OpenMXの平均△-ゲージは2.0meV/atomである。

質問時間

議論の流れ

KS方程式の数値
解法



内核電子や基底関数の
取り扱い



OpenMXの実装



LCPAO法、基底関数、全エ
ネルギー、デルタゲージ



擬ポテンシャル法



素朴なアイデア、ノル
ム保存擬ポテンシャル、
最適化の手順



付録：
原子のDFT計算



一次元微分方程式の解法、固
有値の探索、擬ポテンシャル
の様々な活用事例



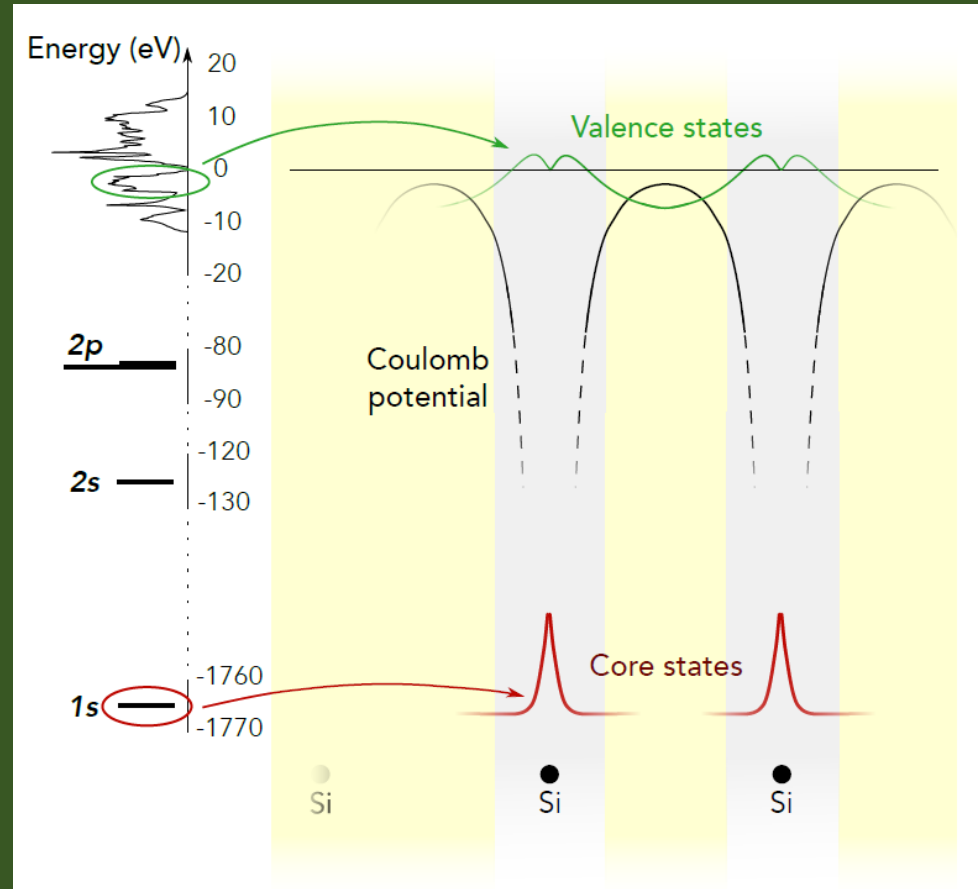
擬ポテンシャルの素朴なアイデア

内殻電子はエネルギー的にとっても深い位置にあるので、化学的に不活性であろう。分子や固体において内殻電子の状態は大きく変化しないに違いない。

核ポテンシャルと内殻電子のクーロンポテンシャルで構成された有効ポテンシャルを事前に計算しておくことはできないか？

もしその様な有効ポテンシャルが真の核ポテンシャルよりも十分に浅いのならば、価電子の計算はもっと簡単になるだろう。

Si結晶の電子構造



Science 351, aad3000 (2016).

擬ポテンシャル法の分類

信頼度

経験的

- × Animalu-Heine 1965
- × Ashcroft 1966
- × Schneider and Stoll 1966

バンド構造が実験と整合するようにパラメーターを調整

非経験的

- △ Bachelet, Hamann, and Schluter (BHS) 1982

カットオフ半径内のノルム保存条件を課すことで、選んだエネルギー近傍の散乱特性を再現

- △ Troullier and Martins (TM) 1991

複数のエネルギー参照により、広いエネルギー領域での散乱特性を再現。また一般化固有値問題を導入し、ノルム保存条件を外す。

- Vanderbilt 1990

Vanderbilt法のノルム保存版

- Morrion, Bylander, and Kleinman (MBK) 1993

- ◎ PAW 1994



OPW法 1940

Phillips-Kleinman (PK) 法 1959

価電子の波動関数のノード構造が全電子波動関数に一致するようにプロジェクターで補強する。複数のエネルギー参照により、広いエネルギー領域での散乱特性を再現。

直交化平面波法: OPW(Orthogonalized Plane Wave)法

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad \begin{array}{l} i = C, V \\ c: \text{内殻電子} \\ v: \text{価電子} \end{array}$$

$|\psi_c\rangle$ は事前に知っているとする。

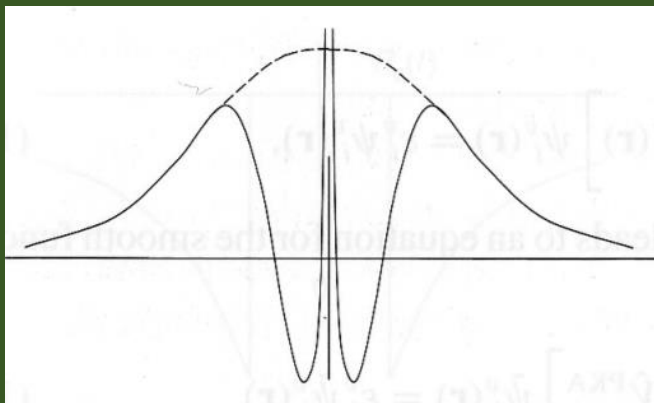
$|PW, \mathbf{k}\rangle = c \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を $|\psi_c\rangle$ に直交化する。

$$|OPW, \mathbf{k}\rangle = |PW, \mathbf{k}\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle$$

確かに $|OPW\rangle$ は内殻軌道に直交化している。

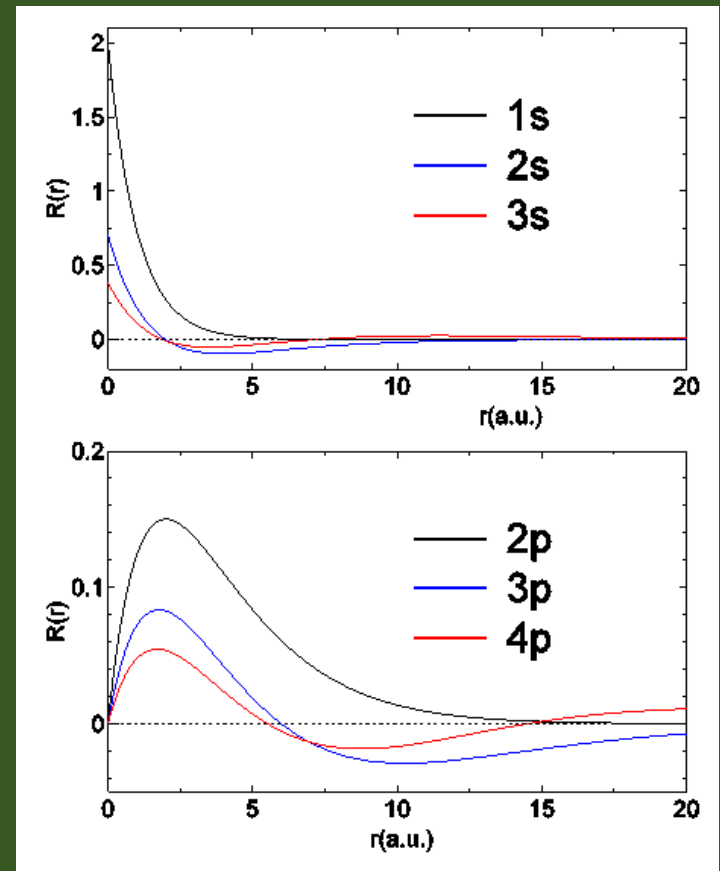
$$\begin{aligned} \langle \psi_c | OPW, \mathbf{k}\rangle &= \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle - \sum_c \langle \psi_c | \psi_c\rangle \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle \\ &= \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle - \langle \psi_c | PW, \mathbf{k}\rangle = 0 \end{aligned}$$

このOPWを基底関数として用いることで基底関数の数を低減できる。



C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

価電子軌道は内殻軌道との直交性のため、核近傍で節を持つ。



Phillips-Kleinman (PK) 法

Phys. Rev. 116, 287 (1959).

波動関数の滑らかな成分

$$|\phi\rangle = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} |PW, \mathbf{G}\rangle$$

内殻軌道に直交化

$$|\Psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi\rangle$$

シュレディンガー方程式に $|\Psi\rangle$ を代入 $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

$$\begin{aligned} \text{左辺} \quad \hat{H}|\Psi\rangle &= \hat{H}|\phi\rangle - \sum_c \hat{H}|\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi\rangle & \text{右辺} \quad E|\Psi\rangle &= E|\phi\rangle - \sum_c E|\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi\rangle \\ &\simeq \hat{H}|\phi\rangle - \sum_c E_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi\rangle \end{aligned}$$

左辺と右辺を等号で結ぶことで、 $\left(\hat{H} + \sum_c (E - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \right) |\phi\rangle = E|\phi\rangle$

上式は新しい見方を提供する。 $|\phi\rangle$ は下記の有効ポテンシャルを感じている。

$$\hat{v}_{\text{eff}} = \hat{v}_{\text{ext}} + \sum_c \underline{(E - E_c)} |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$$

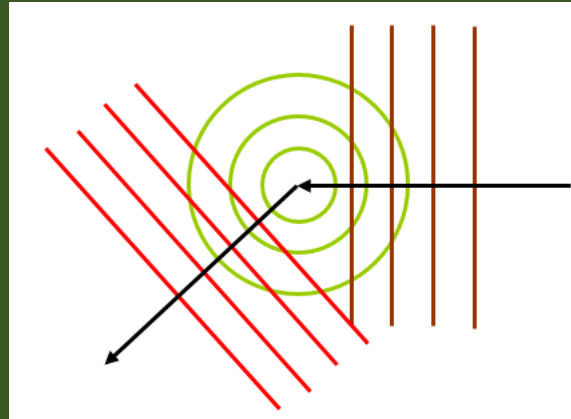
価電子に対して正

V_{eff} は v_{ext} より浅い。

V_{eff} の特徴

1. 非局所ポテンシャル
2. エネルギー依存

球対称ポテンシャルによる散乱



入射波

$$e^{iq \cdot r}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} q^2$$

散乱波

$$\psi_{\text{sca}}(\varepsilon, r) = e^{iq \cdot r} + \frac{e^{iqr}}{qr} \sum_l (2l+1) e^{i\eta_l} \sin \eta_l P_l(\cos \theta)$$

位相シフト η_l

$$\tan \eta_l(\varepsilon, r_0) = \frac{r_0 \frac{d}{dr} j_l(kr) |_{r_0} - D_l(\varepsilon) j_l(kr_0)}{r_0 \frac{d}{dr} n_l(kr) |_{r_0} - D_l(\varepsilon) n_l(kr_0)}$$

Ψ の無次元対数微分

$$D_l(\varepsilon, r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(r)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} D_l(\varepsilon, r) |_{r_0} = - \frac{2}{r_0 \psi_l^2(r_0)} \int_0^{r_0} dr r^2 |\psi_l(r)|^2$$

もし擬波動関数のノルムが r_0 内で保存しており、かつ対数微分 D が一致していれば、選択したエネルギー ε の近傍において一次のオーダーで位相シフトは一致する。

ノルム保存擬ポテンシャル by Troullier and Martins

N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] u_l(r) = \varepsilon_l u_l(r) \quad R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r}$$

擬波動関数 $u_l(r)$ に対して、次の表式を導入する。

$$u_l(r) = \begin{cases} u_l^{(\text{AE})}(r) & r \geq r_{\text{cl}} \\ r^{l+1} \exp[p(r)] & r \leq r_{\text{cl}} \end{cases} \quad p(r) = \sum_{i=0}^6 c_{2i} r^{2i}$$

u_l をシュレディンガー方程式を代入し、 V に対して解きなおすと

$$\begin{aligned} V^{(\text{scr})}(r) &= \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{u_l''(r)}{u_l(r)} \\ &= \varepsilon_l + \frac{l(l+1)p'(r)}{r} + \frac{1}{2} \left[p''(r) + [p'(r)]^2 \right] \end{aligned}$$

$c_0 \sim c_{12}$ の次の条件によって決定される。

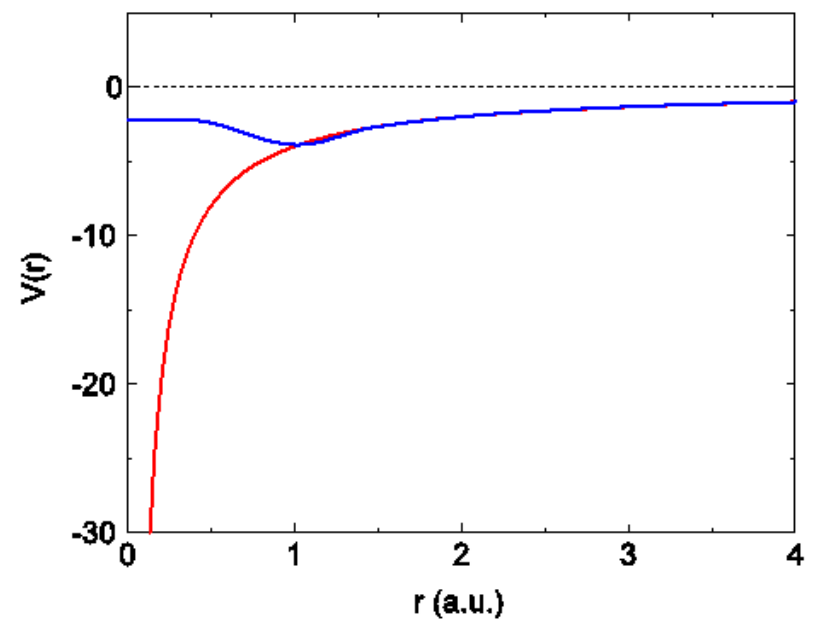
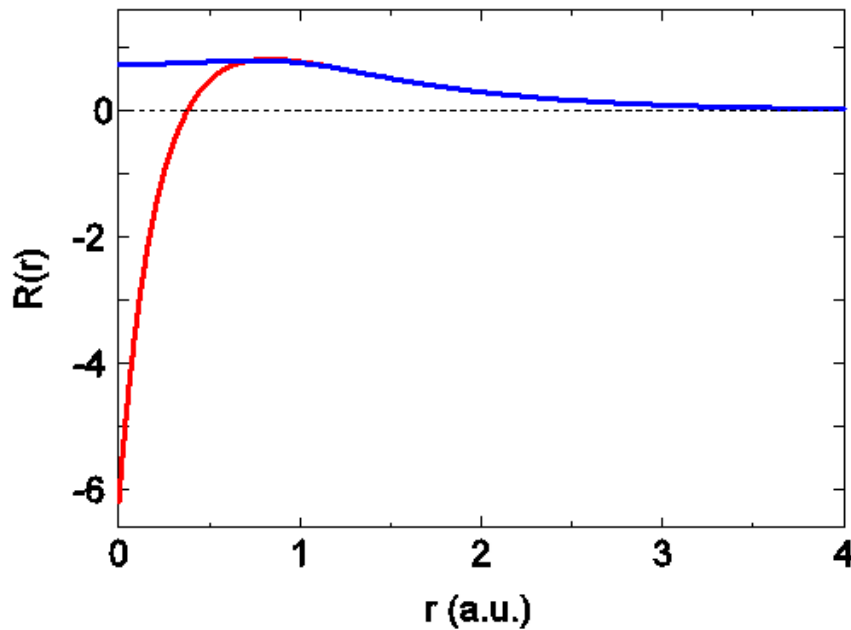
- カットオフ半径内でのノルム保存条件
- $r=0$ で $V^{(\text{scr})}$ の二階微分がゼロ
- カットオフ半径で u_l の4階微分まで全電子のそれと一致

TM法による擬波動関数と擬ポテンシャル

赤： 全電子計算
青： 擬ポテンシャル計算

Radial wave function of C 2s

Pseudopotential for C 2s and $-4/r$



Vanderbiltの”超ソフト”擬ポテンシャル

D. Vanderbilt, PRB 41, 7892 (1990).

Vanderbiltによって導入された以下の非局所演算子は選択された参照エネルギー点の周辺で、電子の散乱特性を再現する。

$$\hat{V}_{\text{NL}} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|$$

$$|\chi_i\rangle = \hat{V}_{\text{NL}}^{(i)} |\phi_i\rangle = (\varepsilon_i - \hat{T} - V_{\text{loc}}) |\phi_i\rangle$$

$$B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_i \rangle$$

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle$$

もし以下の一般化ノルム保存条件が満たされたならば、行列Bはエルミートである。故にその場合には V_{NL} もまたエルミートである。

$$Q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_R - \langle \phi_i | \phi_j \rangle_R$$

If $Q=0$, then $B-B^\dagger=0$

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\varepsilon_i - \varepsilon_j) Q_{ij}$$

Vanderbiltの非局所ポテンシャルの性質

非局所ポテンシャルを擬波動関数に作用させる。

$$\begin{aligned}\hat{V}_{\text{NL}}|\phi_k^{(\text{PS})}\rangle &= \sum_{ij}|\beta_i\rangle B_{ij}\langle\beta_j|\phi_k^{(\text{PS})}\rangle \\ &= \sum_{ij}|\beta_i\rangle B_{ij}\sum_{k'}(B^{-1})_{k'j}\langle\chi_{k'}|\phi_k^{(\text{PS})}\rangle \\ &= \sum_{ij}|\beta_i\rangle B_{ij}\sum_{k'}(B^{-1})_{k'j}B_{kk'} \\ &= \sum_{ij}|\beta_i\rangle B_{ij}\delta_{kj} \\ &= \sum_i\left(\sum_j(B^{-1})_{ji}|\chi_j\rangle\right)B_{ik} \\ &=|\chi_k\rangle\end{aligned}$$

ここで次式に注意する。

$$\begin{aligned}V^{(\text{SL})}(r) &= V_{\text{L}}(r) + V_{\text{H}}^{(\text{v})}(r) + V_{\text{xc}}^{(\text{v+pcc})}(r) \\ |\chi_i\rangle &= \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2}\Delta^2 - V^{(\text{SL})}(r)\right)|\phi_i^{(\text{PS})}\rangle \\ B_{ij} &= \langle\phi_i^{(\text{PS})}|\chi_j\rangle \\ |\beta_i\rangle &= \sum_j(B^{-1})_{ji}|\chi_j\rangle\end{aligned}$$

これより以下のシュレディンガー方程式が成り立っていることが分かる。

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 + V^{(\text{SL})}(r) + \hat{V}_{\text{NL}}\right)|\phi_i^{(\text{PS})}\rangle = \varepsilon_i|\phi_i^{(\text{PS})}\rangle$$

行列Bと一般化ノルム保存条件

Vanderbilt擬ポテンシャルにおいてBは次式で与えられる。

$$B_{ij} = \int_0^{r_c} dr P_i^{(PS)}(r) \left(\varepsilon_j + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V^{(SL)}(r) \right) P_j^{(PS)}(r)$$

$$B_{ji}^* = \int_0^{r_c} dr P_i^{(PS)}(r) \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V^{(SL)}(r) \right) P_j^{(PS)}(r)$$

これより、次式が得られる。

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \int_0^{r_c} dr P_i^{(PS)}(r) P_j^{(PS)}(r) + \frac{1}{2} \int_0^{r_c} dr P_i^{(PS)}(r) P_j''^{(PS)}(r) - \frac{1}{2} \int_0^{r_c} dr P_i''^{(PS)}(r) P_j^{(PS)}(r)$$

部分積分を行い、変形する。

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \langle \phi_i^{(PS)} | \phi_j^{(PS)} \rangle_{r_c} + \frac{1}{2} [P_i^{(PS)}(r) P_j'^{(PS)}(r)]_0^{r_c} - \frac{1}{2} [P_i'^{(PS)}(r) P_j^{(PS)}(r)]_0^{r_c}$$

$$= (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \langle \phi_i^{(PS)} | \phi_j^{(PS)} \rangle_{r_c} + \frac{1}{2} P_i^{(PS)}(r_c) P_j'^{(PS)}(r_c) - \frac{1}{2} P_i'^{(PS)}(r_c) P_j^{(PS)}(r_c) \quad \dots (1)$$

同様の計算を全電子波動関数に対して行い、次式を得る。

$$0 = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \langle \phi_i^{(AE)} | \phi_j^{(AE)} \rangle_{r_c} + \frac{1}{2} P_i^{(AE)}(r_c) P_j'^{(AE)}(r_c) - \frac{1}{2} P_i'^{(AE)}(r_c) P_j^{(AE)}(r_c) \quad \dots (2)$$

(1)-(2)より行列Bと一般化ノルム保存条件 Q_{ij} の関係が得られる。

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \left(\langle \phi_i^{(AE)} | \phi_j^{(AE)} \rangle_{r_c} - \langle \phi_i^{(PS)} | \phi_j^{(PS)} \rangle_{r_c} \right) = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) Q_{ij}$$

ノルム保存型Vanderbilt擬ポテンシャル

I. Morrion, D.M. Bylander, and L. Kleinman, PRB 47, 6728 (1993).

もし $Q_{ij} = 0$ であれば、非局所項は対角成分だけの形式に変換できる。

$$\begin{aligned}\hat{V}_{\text{NL}} &= \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \\ &= \sum_i \lambda_i |\beta_i\rangle \langle \beta_i|\end{aligned}$$

この形式はノルム保存型擬ポテンシャルをBloch展開したものと同等である。高精度でありながら、実装が容易であるという大きな利点がある。

$Q_{ij}=0$ を満たすために、擬波動関数を以下の形式で書く。

$$\phi_i = \phi_{\text{TM},i} + f_i \quad f_i = \sum_{l=0} c_l \left[r j_l \left(\frac{r}{r_c} u_{li} \right) \right]$$

その係数は r_c での三次微分までの一致(全電子波動関数に対する)と $Q_{ij}=0$ から決定できる。一旦、 c 's が決まると、 χ は次式で与えられる。

$$\chi_i = V_{\text{TM}}^{(i)} \phi_{\text{TM},i} + \varepsilon_i f_i - V_{\text{loc}} \phi_i - \frac{1}{2} \sum_{l=0} c_l \left(\frac{u_{li}}{r_c} \right)^2 \left[r j_l \left(\frac{r}{r_c} u_{li} \right) \right]$$

相対論的擬ポテンシャル

相対論的擬ポテンシャルは原子のDirac方程式を解くことで構成される。球対称ポテンシャルの球面方向の解析解を用いて次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\hat{V}_{\text{ps}} &= \hat{V}_{\text{loc}} + \sum_{lm} \left[\left| \Phi_J^M \right\rangle v_{l+1/2}^{(\text{NL})} \left\langle \Phi_J^M \right| + \left| \Phi_{J'}^{M'} \right\rangle v_{l-1/2}^{(\text{NL})} \left\langle \Phi_{J'}^{M'} \right| \right] \\ &= \hat{V}_{\text{loc}} + \hat{V}_{l+1/2}^{(\text{NL})} + \hat{V}_{l-1/2}^{(\text{NL})}\end{aligned}$$

for $J = l + \frac{1}{2}$ and $M = m + \frac{1}{2}$

$$\left| \Phi_J^M \right\rangle = \left(\frac{l+m+1}{2l+1} \right)^{1/2} \left| Y_l^m \right\rangle \left| \alpha \right\rangle + \left(\frac{l-m}{2l+1} \right)^{1/2} \left| Y_l^{m+1} \right\rangle \left| \beta \right\rangle$$

for $J' = l - \frac{1}{2}$ and $M' = m - \frac{1}{2}$

$$\left| \Phi_{J'}^{M'} \right\rangle = \left(\frac{l-m+1}{2l+1} \right)^{1/2} \left| Y_l^{m-1} \right\rangle \left| \alpha \right\rangle - \left(\frac{l+m}{2l+1} \right)^{1/2} \left| Y_l^m \right\rangle \left| \beta \right\rangle$$

(アン)スクリーニングと部分内殻補正(PCC)

TM法ではアンスクリーニングによって擬ポテンシャルを作成する。

$$v_{\text{loc}}(r) = v^{(\text{SL})}(r) - v_{\text{H}}^{(v)}(r) - v_{\text{xc}}[\rho_v + \rho_{\text{pcc}}](r)$$

MBK法ではスクリーニングによってスクリーニングされた局所ポテンシャルを作成する。

$$v^{(\text{SL})}(r) = v_{\text{loc}}(r) + v_{\text{H}}^{(v)}(r) + v_{\text{xc}}[\rho_v + \rho_{\text{pcc}}](r)$$

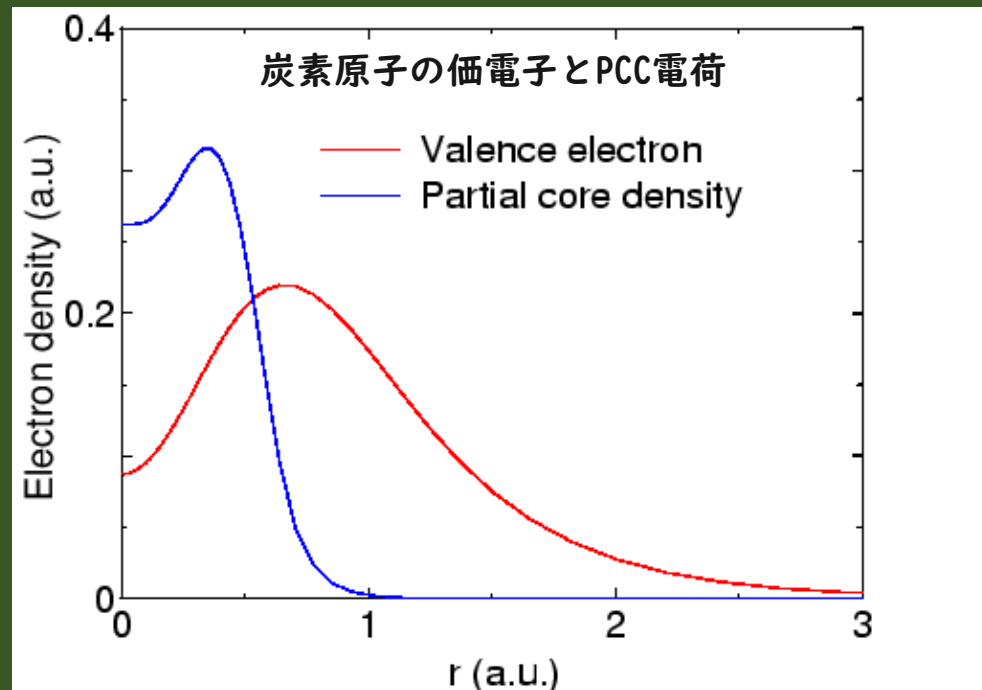
部分内殻補正

Partial Core Correction (PCC)とは？

交換相関汎関数は密度に対して線形でない。

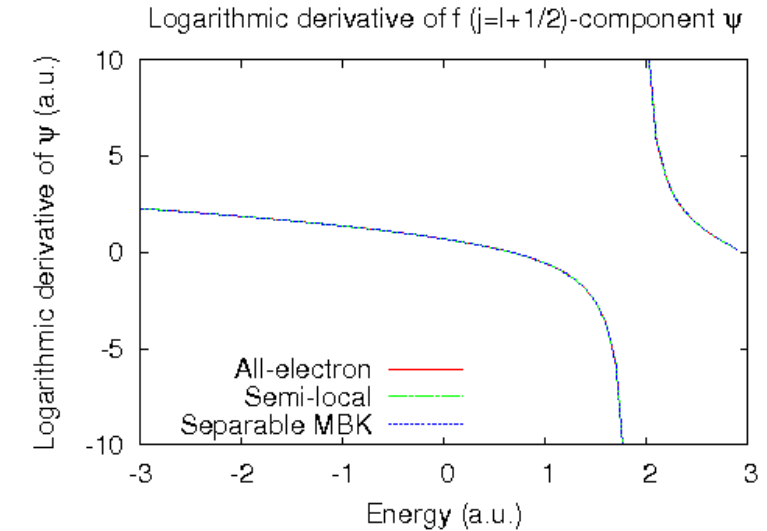
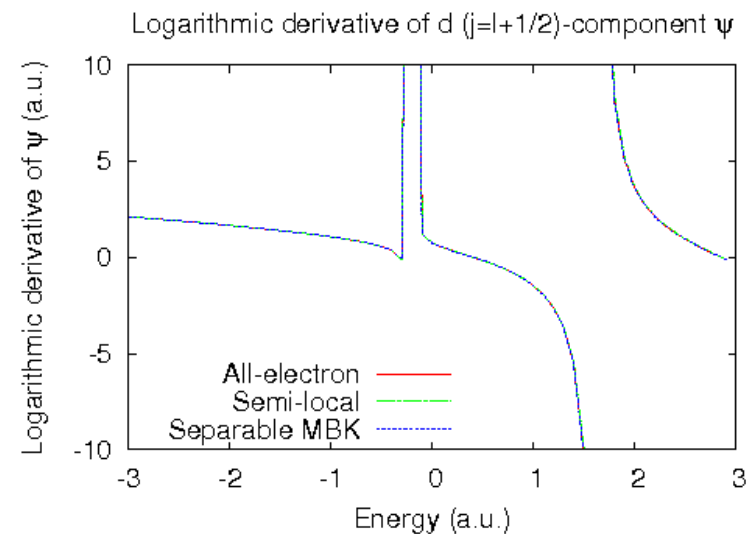
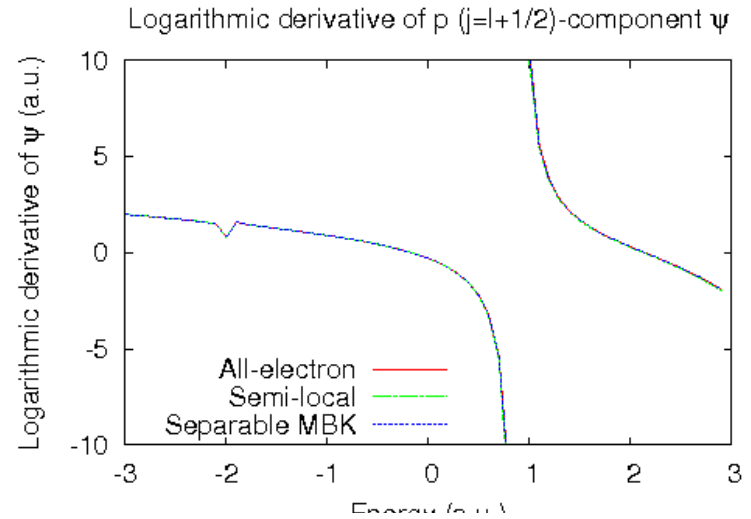
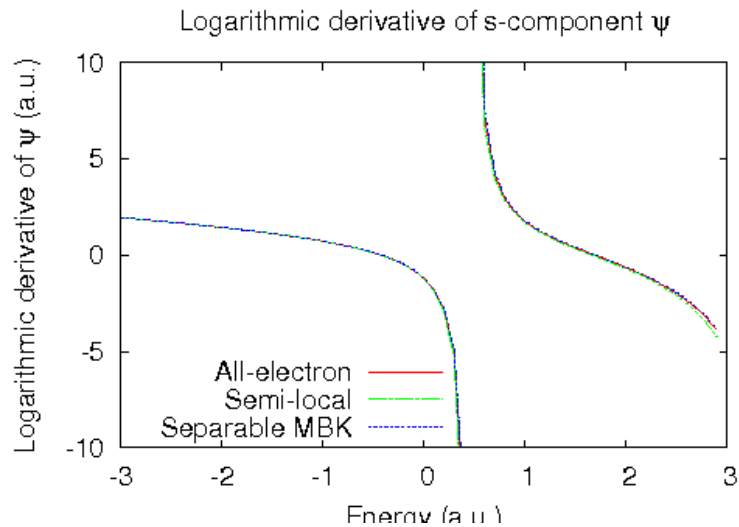
$$E_{\text{xc}}[\rho_v + \rho_{\text{core}}] \neq E_{\text{xc}}[\rho_v] + E_{\text{xc}}[\rho_{\text{core}}]$$

非線形性を考慮するために、(アン)スクリーニングの際に、部分的な内殻電子の寄与を考慮する。非線形性が効くのは $\rho_v \cong \rho_{\text{core}}$ の領域であり、核近傍は ρ_{core} が極端に大きくなり、重要でない。この補正は分子・固体の計算にも考慮する必要がある。つまり E_{xc} を評価する際には ρ_{pcc} を電子密度 ρ に加える。

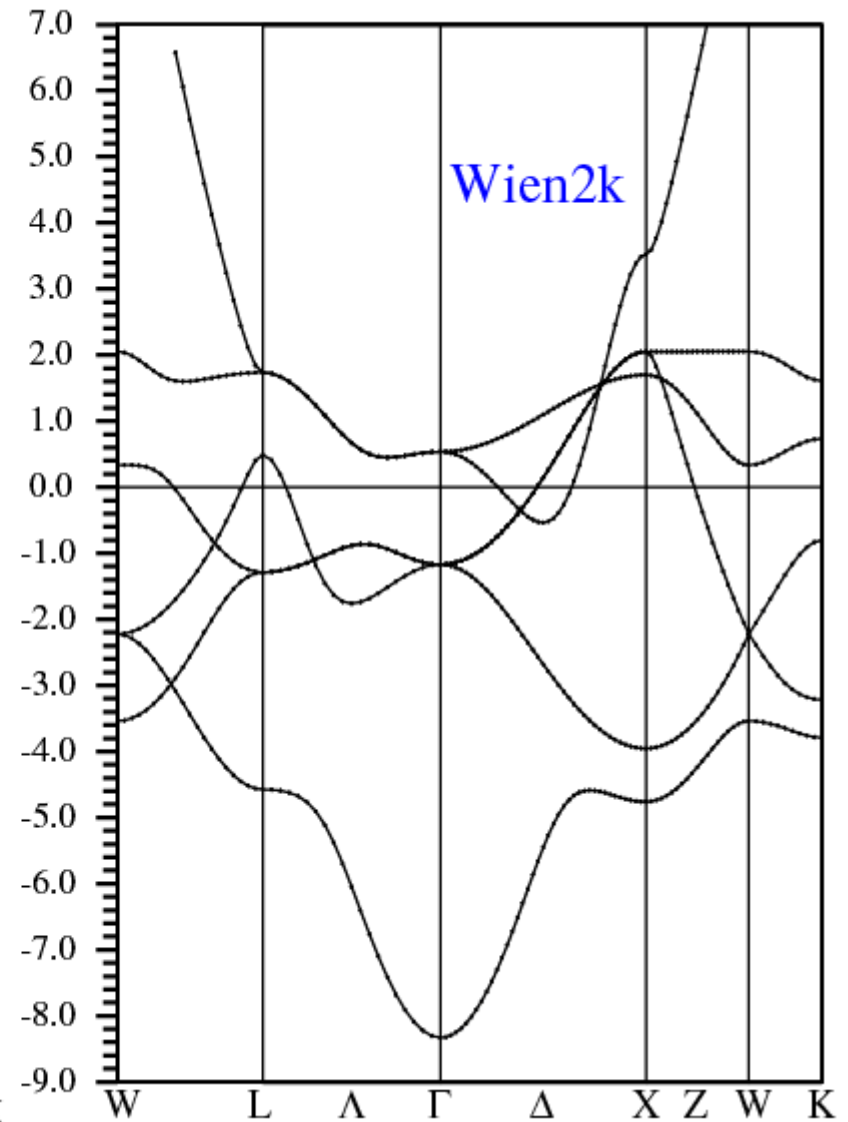
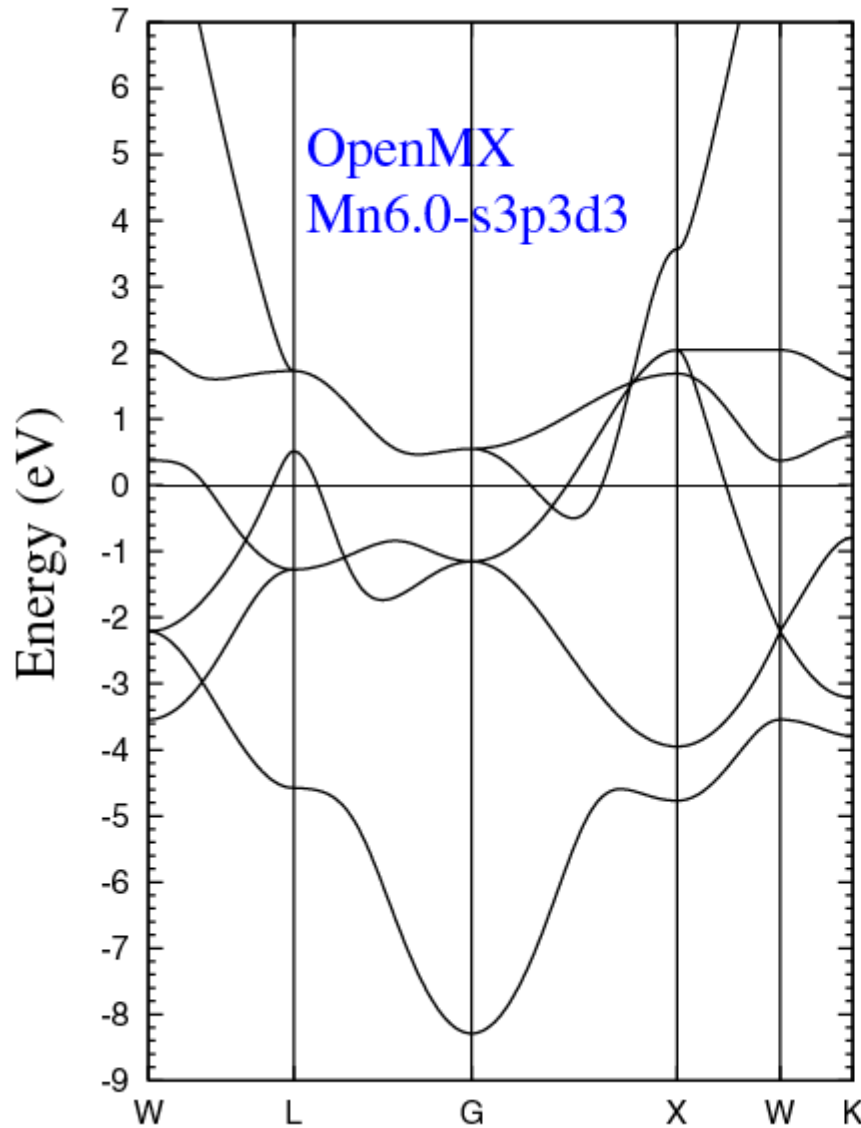


対数微分の比較

Mn原子のs, p, d, fチャンネルの対数微分。All-electronとSeparable MBKは良く一致している。対数微分がずれると通常、バンド構造が一致しなくなる。



fcc Mnのバンド構造の比較



まとめ

Kohn-Sham方程式の数値解法としてどのような手法があるのか、その特徴と併せて議論した。KS法の具体的な実装例としてOpenMXを取り上げ、基底関数の最適化法と全エネルギー計算の実際を見た。また擬ポテンシャル法の具体的な構成法を議論した。

- Kohn-Sham方程式の数値解法
- OpenMXの実装
- LCPAO法
- 基底関数と全エネルギーの計算
- DFT計算の再現性に向けた試み
- 擬ポテンシャル法
- 付録：原子のDFT計算

質問時間

原子のDFT計算

- DFT-KS法を理解する一つの方法は原子のDFT計算を自分で実装してみることである。
- 動径方向の微分方程式を積分することで、シュレディンガー方程式を数値的に解くことができる。
- クーロンポテンシャル、交換相関項の扱いやSCF計算の仕組みが理解できる。
- 原子のDFT計算は擬ポテンシャル法の出発点ともなる。

DFT計算の詳細を理解したい学生の皆さんにはぜひチャレンジして頂きたい。

1次元のシュレディンガー方程式

1次元のシュレディンガー方程式

$$H\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nlm}\phi_{nlm}(\mathbf{r}) \quad H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \quad \text{ただし、} V(r) \text{ は球対称であると仮定}$$

球座標系におけるラプラシアン

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}$$

波動関数を次式で書くと、

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = r^l L_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$

次の微分方程式が得られる。

$$\frac{\partial^2 L_{nl}}{\partial r^2} + \frac{2(l+1)}{r}\frac{\partial L_{nl}}{\partial r} = 2(V(r) - \varepsilon_{nl})L_{nl}$$

$$\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Lの満たすべき条件

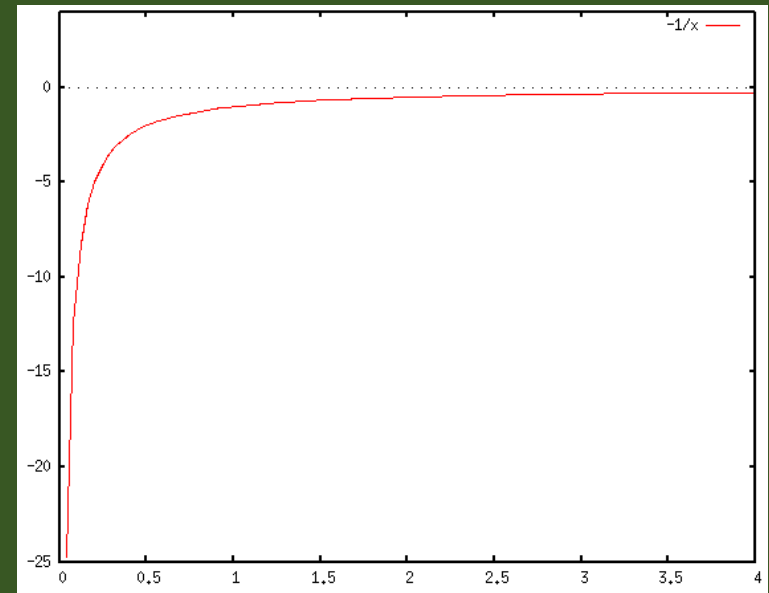
- (1) $r=0$ でLは有限
- (2) $r\rightarrow\infty$ で $L\rightarrow 0$
- (3) ノード数 $n-l-1$

第二式の解は球面調和関数として解析的に得られる。

1次元のシュレディンガー方程式

$V(r)$ に含まれている原子核の作るポテンシャルは原点付近で大きく変化する。このような空間の異方性を考慮するために対数メッシュを導入する。

$$r = e^x$$



x上で等間隔



r上で不等間隔



x座標での微分方程式

$$r = e^x \rightarrow \frac{dx}{dr} = \frac{1}{r}$$

$$\frac{d^2L}{dr^2} = \frac{dL}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{dL}{dx} \right)$$

x座標におけるLの微分

$$\frac{dL}{dr} = \frac{dL}{dx} \frac{dx}{dr} = \frac{1}{r} \frac{dL}{dx}$$

$$= -\frac{1}{r^2} \frac{dL}{dx} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{dL}{dx} \right)$$

$$= -\frac{1}{r^2} \frac{dL}{dx} + \frac{1}{r^2} \frac{d^2L}{dx^2}$$

このLの微分をx微分に変換すると次式が得られる。

$$\frac{d^2L_{nl}(x)}{dx^2} = -(2l+1) \frac{dL_{nl}(x)}{dx} + 2e^{2x} (V(x) - \varepsilon_{nl}) L_{nl}(x)$$

2階微分方程式を連立1階微分方程式に直して

$$\frac{dL}{dx} = M$$

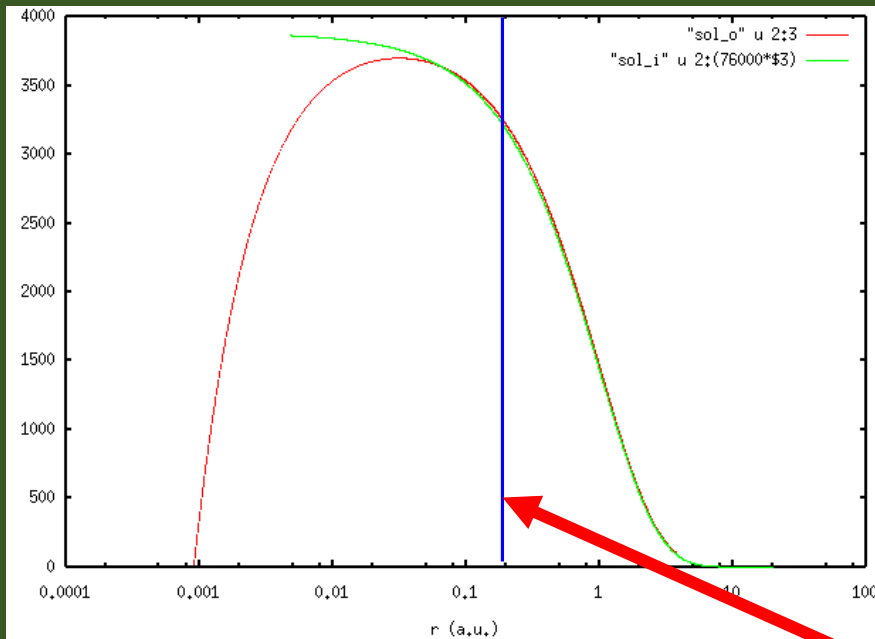
$$\frac{dM}{dx} = -(2l+1)M + 2r^2 (V - \varepsilon_{nl})L$$

単位系は原子単位
であることに注意

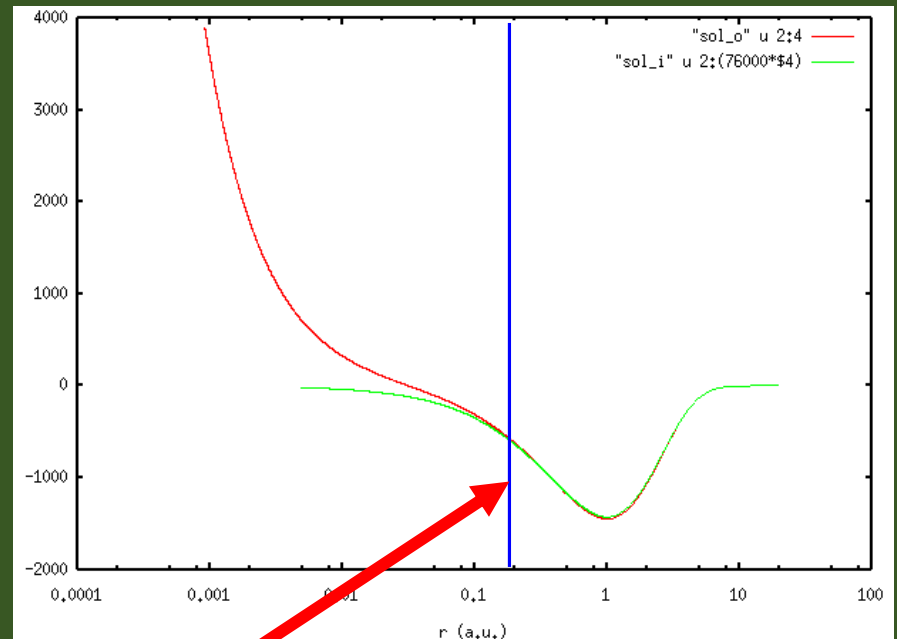
LとMの振舞い

$V(r) = -1/r$, $l=0$, $E=-0.5$ (Hartree) に対して $x=-7$ (赤線) 及び $x=3$ (緑線) から予測子-修正子法を用いて数値的に解くと、次の様になる。

L



M



二つのLもしくはMを比較する点をマッチングポイントと呼ぶ。通常はLの一番外側のピークのやや外側に選ぶ。

ΔD の振舞い #1

もし選んだEが固有値であるならば次式が成り立つ。

$$\frac{L_O(r_{\text{MP}})}{L_I(r_{\text{MP}})} = \frac{M_O(r_{\text{MP}})}{M_I(r_{\text{MP}})}$$

r_{MP} はマッチングポイントに対応する半径

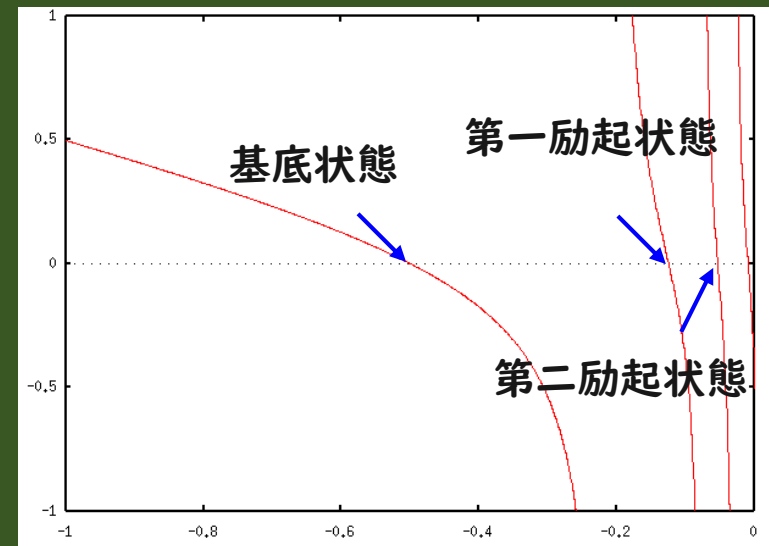
したがって、 ΔD がゼロであるならば、Eは固有値であることになる。

$$\Delta D = M_O(r_{\text{MP}}) - \alpha M_I(r_{\text{MP}}) \quad \alpha = \frac{L_O(r_{\text{MP}})}{L_I(r_{\text{MP}})}$$

水素原子($l=0$)の場合に ΔD をエネルギーに対してプロットすると右図となる。

水素様原子の場合に固有値は解析的に知られている。

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}$$



確かに ΔD のゼロは固有値に対応している。

ΔD の振舞い #2

ΔD は固有値の前後で符号を変化させる。



固有値Eを探索するためのアルゴリズム。

- (1) Eをスキャンし、 ΔD の符号が変化する領域を探す。
- (2) 符号が変化する領域を二分法で狭めていく。
- (3) 収束条件を満たしたら固有値が一つ見つかる。

擬ポテンシャル作成の勧め

高精度擬ポテンシャルの作成には長年の経験が必要であることは事実である。計算の第一歩においては良く整備されたデータベースを用いることが得策である。しかし自分自身で擬ポテンシャルを作成できると、第一原理計算の枠組みで、モデル理論のように様々なパラメーターが調整できて、化学・物理を俯瞰できる。例えば、以下の事例が挙げられる。

1. 内殻電子の化学シフトの計算

内殻電子の関与する光電子スペクトルを説明するためには、化学シフトを計算しなければならない。内殻電子を含んだ擬ポテンシャルが必要である。

2. 仮想原子による不純物問題の取り扱い

整数でない価電子を持った擬ポテンシャルを作成することで、不純物の効果が計算できる。

3. 任意の二種の擬ポテンシャルを混合する

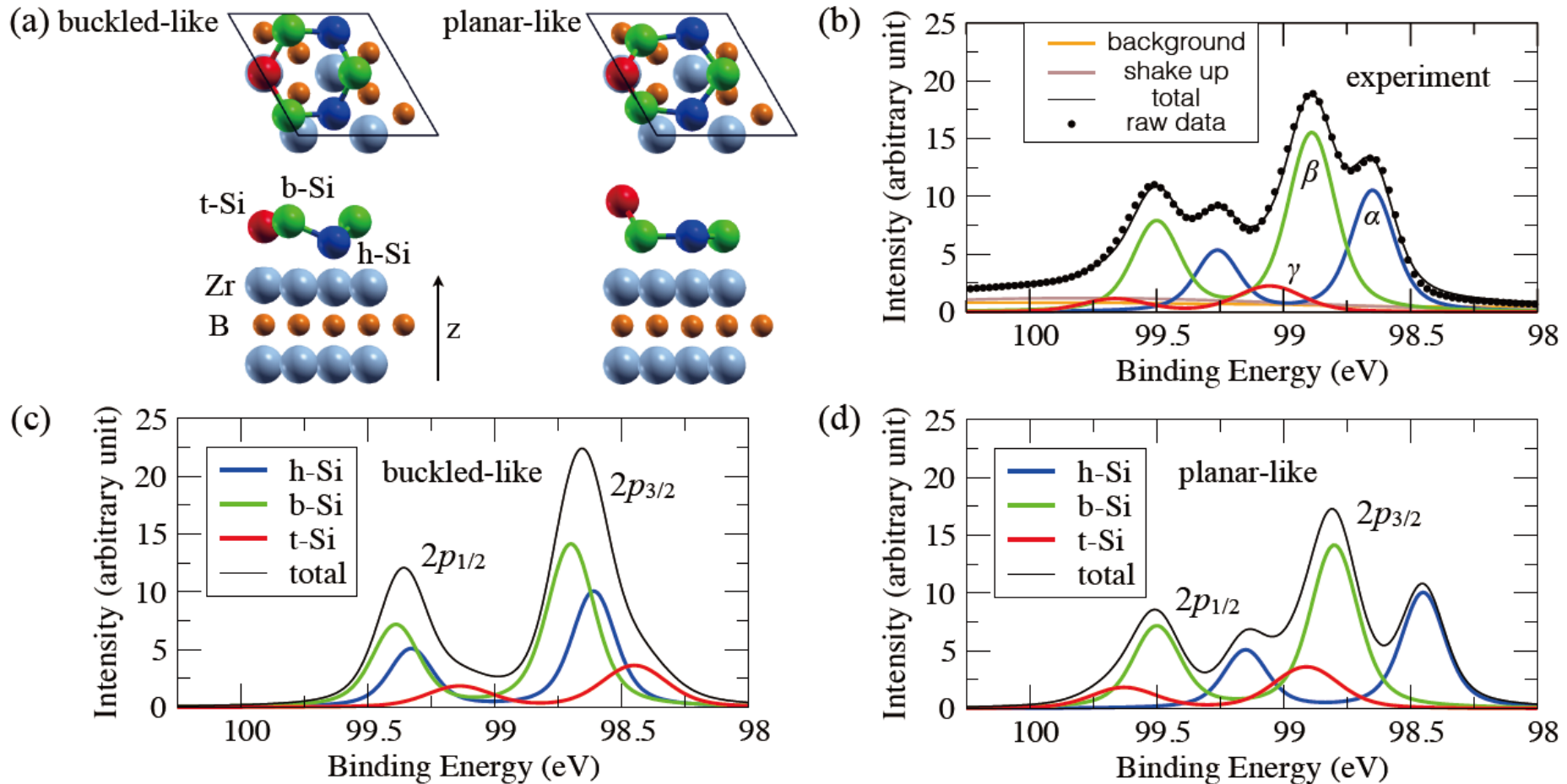
物性の元素依存性を調べる上で、何がその物性を支配しているのか、特定することは容易ではない。二種の擬ポテンシャルを連続的に繋ぐことで、物性との相関が見える可能性がある。

4. スピン軌道相互作用の強弱を変える

バンド構造や物性へのスピン軌道相互作用の効果を調べるために、スピン軌道相互作用の強さを変化させる。

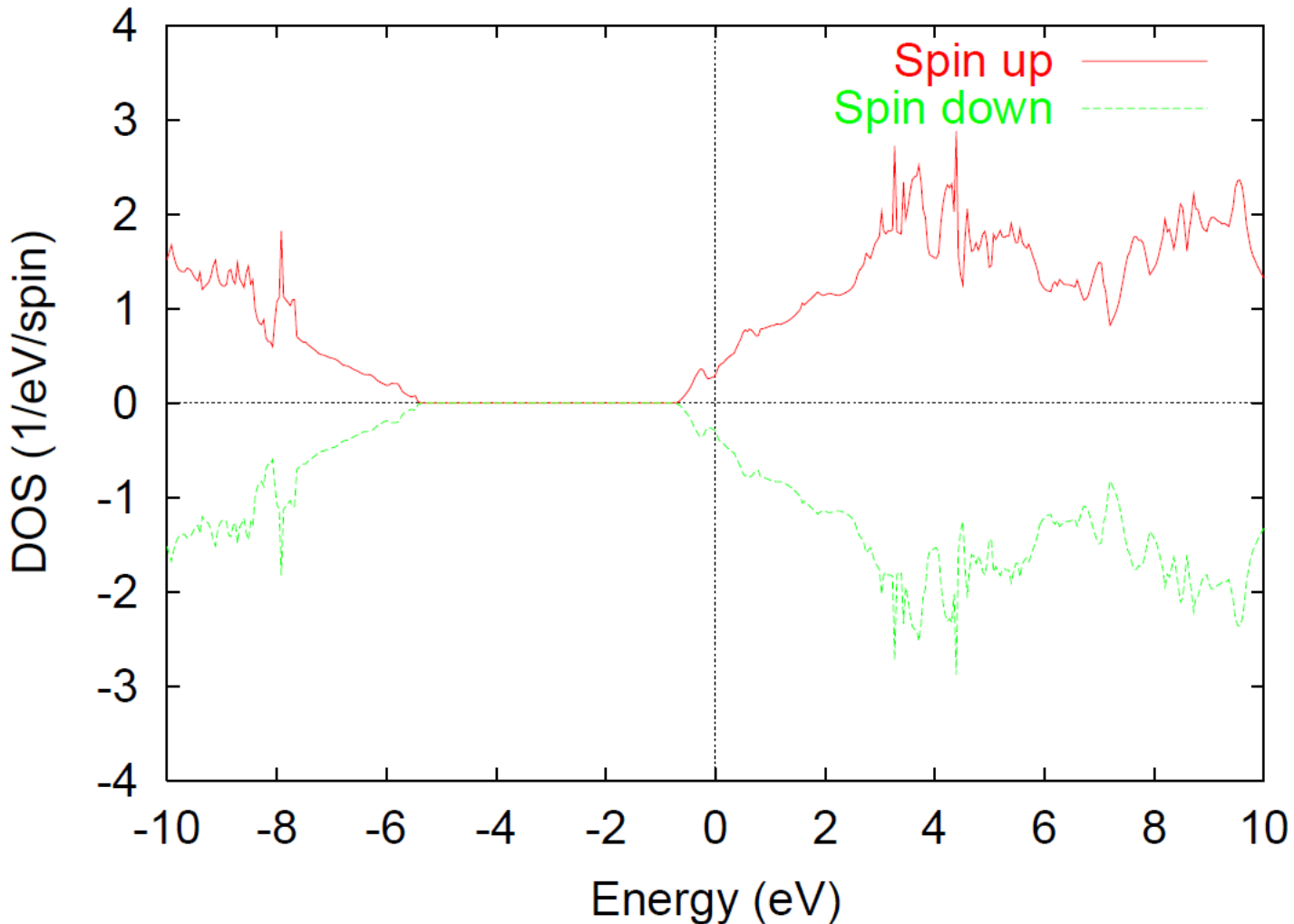
ZrB₂上のシリセン: Si-2p 状態の化学シフト

Si-2p電子を含んだ擬ポテンシャルを用いて、XPSにおけるSi-2p状態の化学シフトが計算できる。

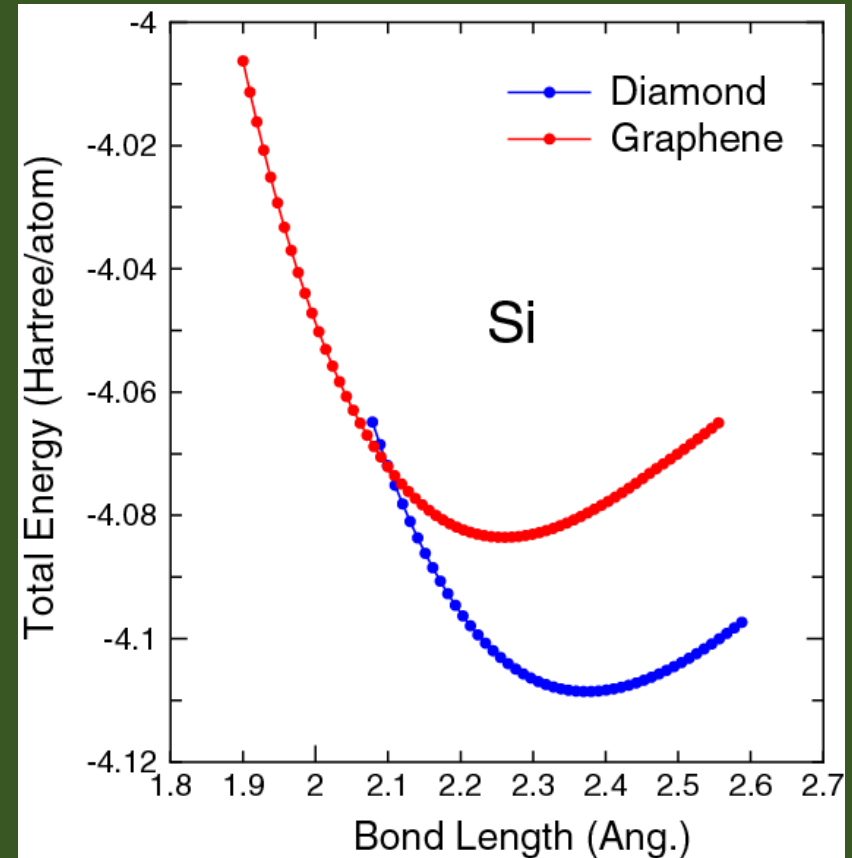
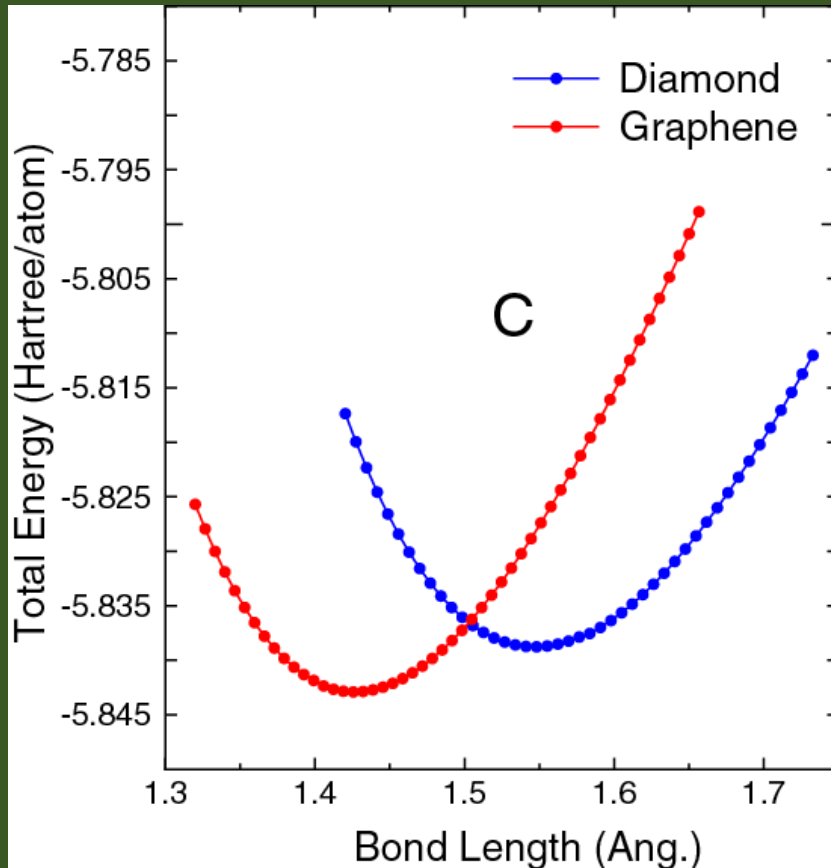


仮想原子による不純物問題

8原子からなるダイヤモンド格子の一つの原子を、価電子4.2を持つ仮想原子で置換。 $C_{7.8}N_{0.2}$ ($=C_{39}N_1$)の化学組成比に対応する。以下の状態密度が得られる。



ダイヤモンド構造とグラフェン構造の安定性 #1



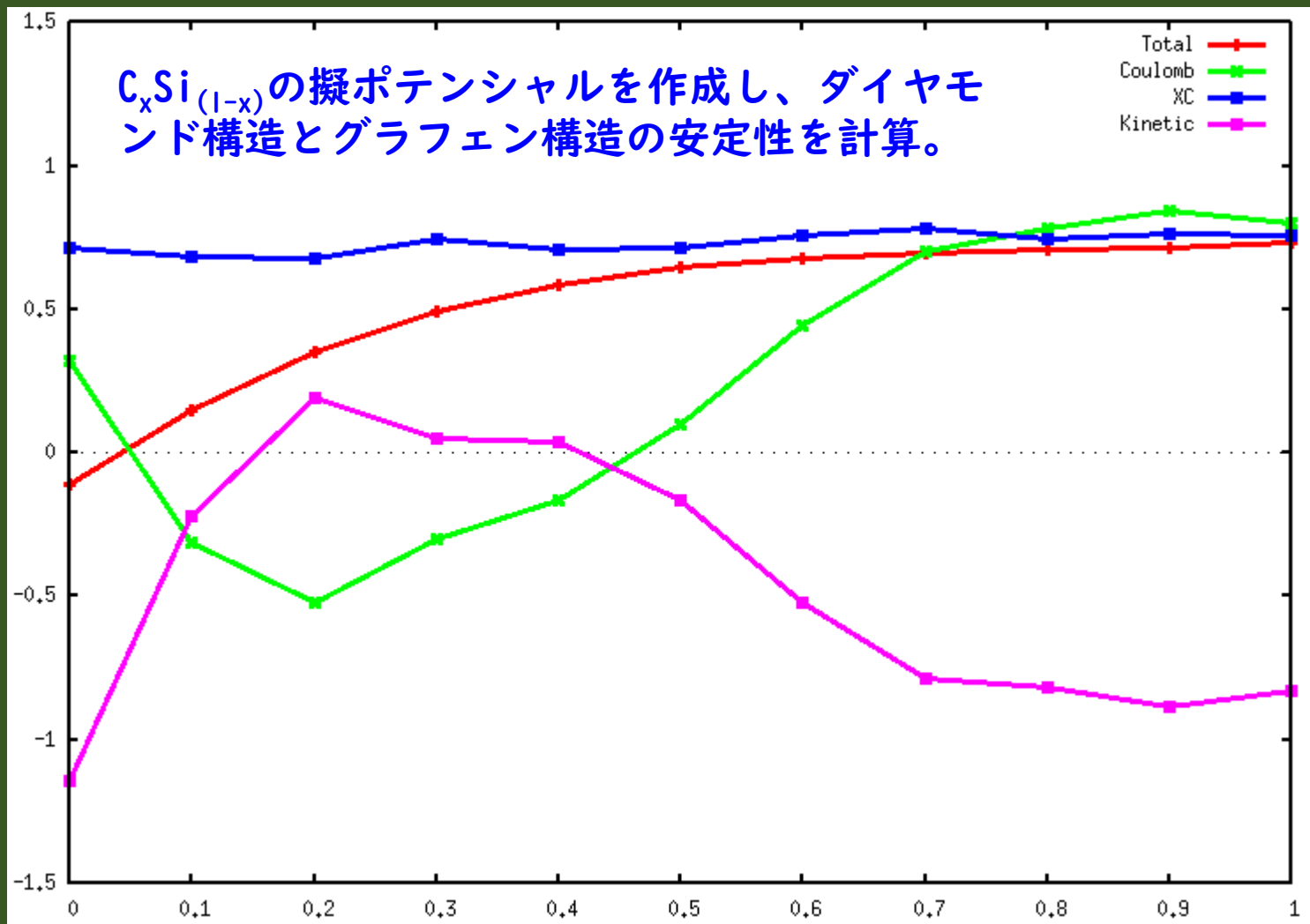
炭素原子はグラフェン構造が安定であるが、Si原子はダイヤモンド構造が安定である。この物理的起源は？

ダイヤモンド構造とグラフェン構造の安定性 #2

Diamond
安定



Graphene
安定



C 仮想擬ポテンシャル原子中のSi比 Si

擬ポテンシャル作成のパラメータ: pseudo.NandL

(1) 価電子の選択によって計算精度と計算効率が支配される。

```
vps. type          MBK
number. vps        6
<pseudo.NandL
 0  3  0  0.80  0.0
 1  3  1  0.70  0.0
 2  3  2  0.80  0.0
 3  4  0  1.60  0.0
 4  4  1  1.80  0.0
 5  4  3  1.20  0.0
pseudo.NandL>
```

- 一般に多数の価電子を含めると擬ポテンシャルの可搬性は向上する。しかし電子数の増加のため、計算時間は大幅に増加する。適切な価電子の選択は元素毎に異なり、精度と効率に関する系統的な調査が必要である。
- カットオフ半径は擬ポテンシャルの形状をチェックしながら調整する。形上がスムーズである限り、一般には、短いカットオフ半径が精度を向上させる。ただし短いカットオフ半径は擬波動関数を局在させるため、OpenMXの計算において積分グリッドを細かくする必要があり、計算時間を増加させる。
- MBK擬ポテンシャルは、キーワード *vps. type* に対してMBKを選択することで生成される。
- もし選択した状態の占有数がゼロである場合(非束縛状態)には、最終カラムで参照エネルギーを与える。もし選択した状態が有限の占有数を持っている場合には、固有値が参照エネルギーとなる。
- 非束縛状態はHammanの方法で計算される (PRB 40, 2980 (1989))。

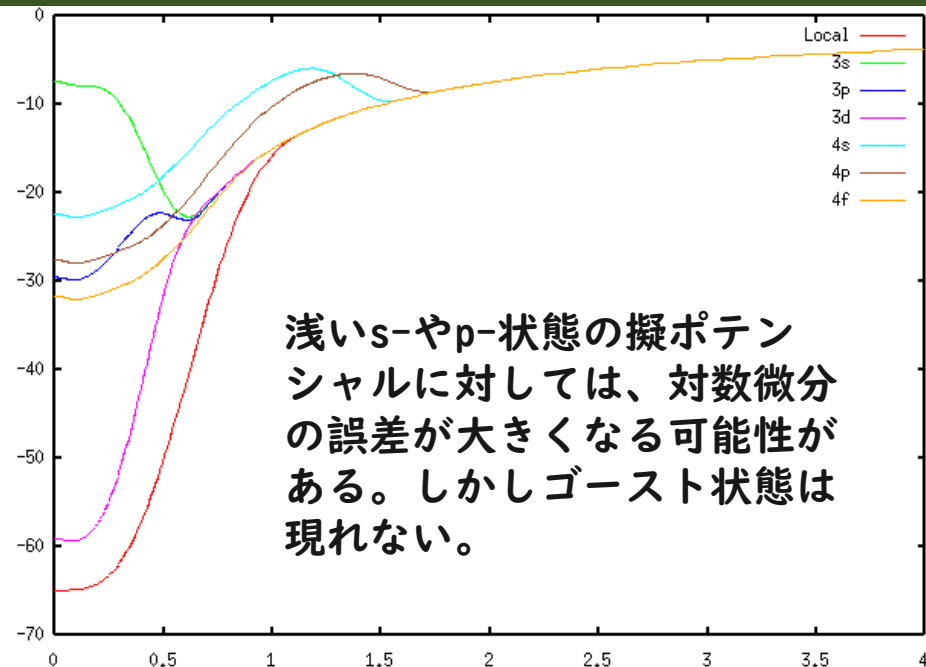
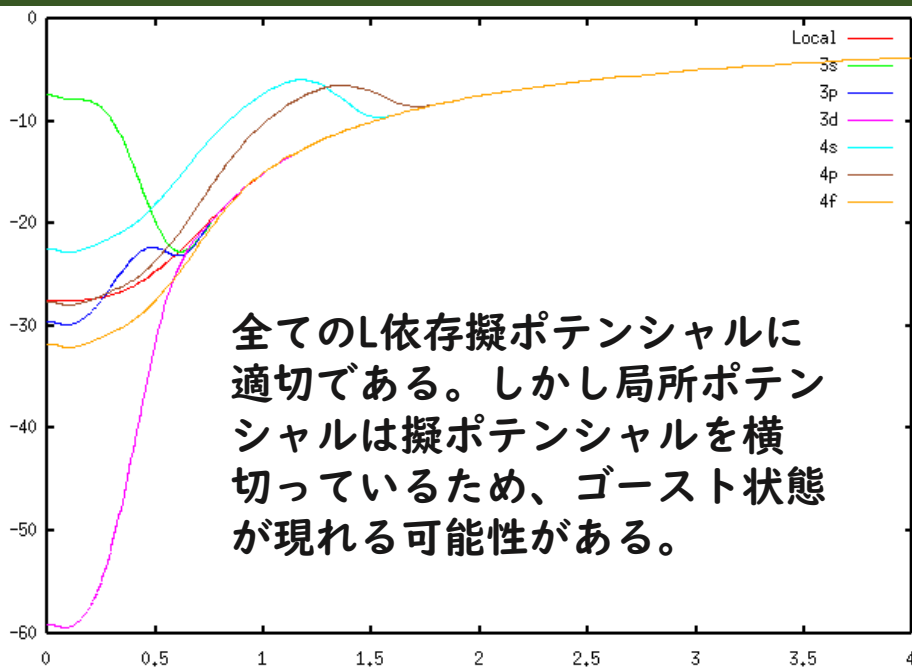
擬ポテンシャル作成のパラメータ

local.cutoff & *local.origin.ratio*

- (2) 局所ポテンシャルもまた結果に影響する。最悪の場合には、ゴースト状態が現れる。
局所ポテンシャルの形状は以下の二つのキーワードで制御される。

local.cutoff 1.20 # a.u.
local.origin.ratio 2.20

$$V(0) = \text{local.origin.ratio} \times V(r_c)$$

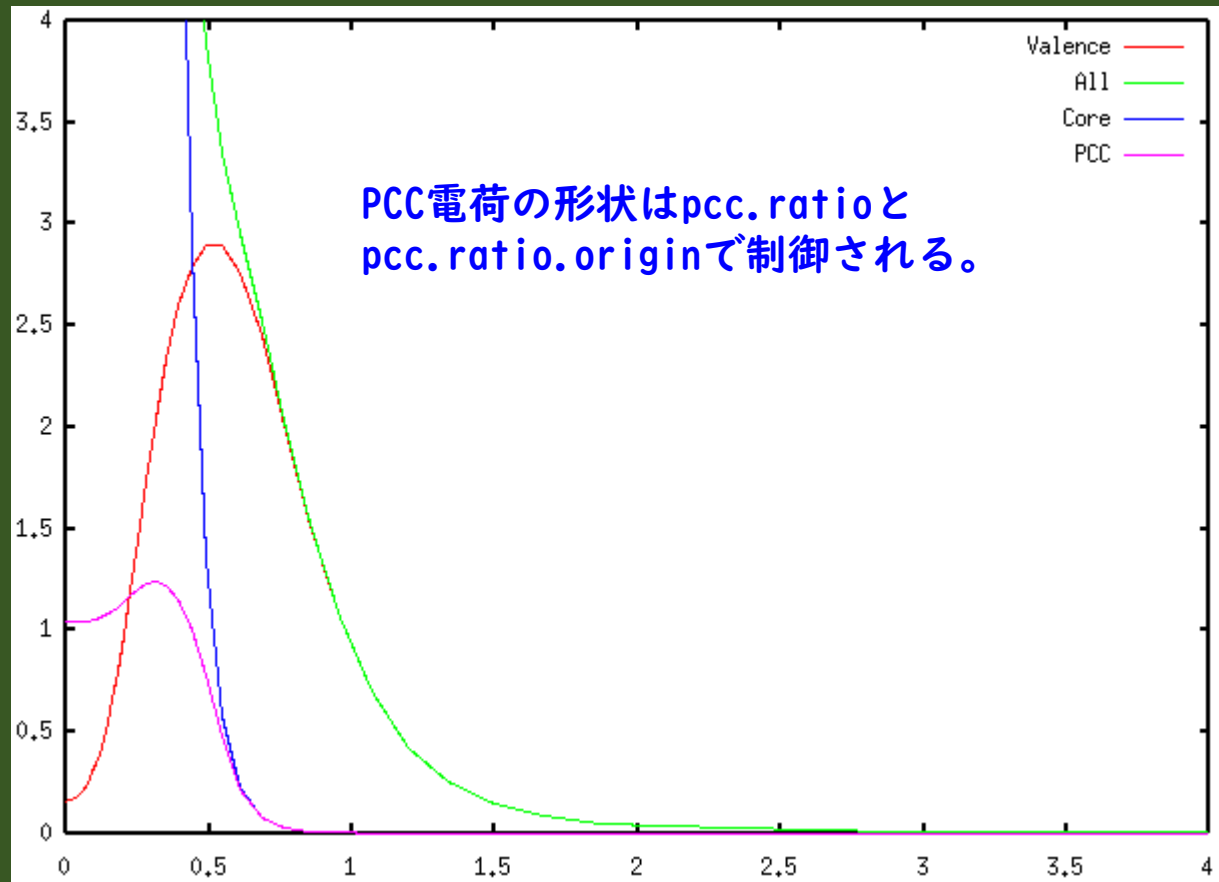


対数微分の一致の観点からは左図が良い。しかしゴースト状態の非存在性の観点からは右図が良い。最終的には複数のベンチマーク計算から判断するべきである。

擬ポテンシャル作成のパラメータ

pcc.ratio & *pcc.ratio.origin*

- (3) 原理的にはPCC電荷は硬い方が望ましい。しかしその様な硬いPCC電荷は空間的には δ 関数の様に局在しており、積分の際に非常に細かいメッシュを用いる必要がある。実際的な観点から、PCC電荷は価電子分布と比較して、同一程度かややソフトに作成すると良い。



Database (2019)の擬ポテンシャル

Database (2019) of optimized VPS and PAO

The database (2019) of fully relativistic pseudopotentials (PAO), generated by ADPACK, which could be used in OpenMX. The data of elements with the underlined in these data, VPS and PAO, in the program pac directory, openmx*/DFT_DATA19/VPS/ and c. The delta gauge of OpenMX with the database

Fully relativistic pseudopotentials

Fully relativistic pseudopotentials generated with partial core correction and fully relativistic effects

- [Pt_CA19.vps](#)
- [Pt_PBE19.vps](#)

E **Guideline for choice of PAOs**

H **See also the pages 51-60 in the tutorial material**

Li **Be** **下線のある元素の最適化擬ポテンシャル**
(スピン軌道相互作用を含んだ相対論的擬
ポテンシャル)を公開

<u>Li</u>	<u>Be</u>									<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>		
<u>Na</u>	<u>Mg</u>									<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>		
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>L</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	At	<u>Rn</u>
Fr	Ra	A															
	<u>L</u>	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	Eu	Gd	Tb	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	Er	Tm	Yb	<u>Lu</u>	
	A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

vpsファイルの中身

- テキストファイル形式で様々な情報をブラウザを通して確認できる。
- ファイルの先頭部分にvpsファイルの作成時にADPACKに使用した入力ファイルを貼り付けてある。擬ポテンシャルを自作する場合に、参考になる。
- Dirac-KS方程式の固有値が表示されており、スピン軌道分裂幅の情報が得られる。

n= 4	l= 3	-2.4712157842583	-2.5966738585755
n= 5	l= 0	-3.7176237373520	-3.7176237373520
n= 5	l= 1	-1.8985623416866	-2.4482566812620
n= 5	l= 2	-0.2103043883255	-0.2583522705861
n= 6	l= 0	-0.2195521784778	-0.2195521784778

- 擬ポテンシャルデータは<Pseudo.Potentials から Pseudo.Potentials>の間にある。x, $r=\exp(x)$, V_{loc} , $V_{NL}^{(l+1/2)}$, $V_{NL}^{(l-1/2)}$, ...の順番で並んでいる。lの順番は<project.energies, project.energies>の並びに対応している。
- PCC電荷は<density.PCCからdensity.PCC>の間にある。x, $r=\exp(x)$, ρ_{pcc} の順番で並んでいる。