

第19回CMSI神戸ハンズオン OpenMXチュートリアル

2014年10月10日（金）
CMSI神戸拠点

講師

東京大学物性研究所	特任教授	尾崎泰助
東京大学物性研究所	拠点研究員	Truong Vinh Truong Duy
東京大学物性研究所	拠点研究員	坂下達哉

プログラム

13:00-13:35	OpenMXの概要 実習内容(1)の説明
13:35-13:50	インストール方法
13:50-14:40	各自実習(1)
14:40-14:50	休憩／コーヒブレーク
14:50-15:50	計算の実際と実習内容(2)の説明
15:50-17:00	各自実習(2)
17:00-17:30	質疑・応答

チュートリアルコースの目的

密度汎関数理論に基礎付けられた第一原理電子状態計算手法は様々な物質の成り立ちを量子力学に基づき定量性を持って理解するために、非常に有効な手段です。

本チュートリアルコースでは密度汎関数理論、数値局在基底法、擬ポテンシャル法に基づく汎用第一原理電子状態計算ソフトウェア OpenMX の使用方法を解説し、また簡単な実習計算を体験して頂きます。

またすでに計算を始めておられる方で、疑問に感じる点をお持ちの方のご質問も歓迎致します。

チュートリアル後に、皆様の御研究に活用して頂けますと幸いに存じます。

OpenMXの概要

- 密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算ソフトウェア
- ノルム保存型擬ポテンシャルを使用
- 最適化数値局在基底により、Kohn-Sham軌道を展開

基本機能

- LDA, GGA, LDA+UによるSCF計算
- 全エネルギー、力の計算
- バンド分散、状態密度
- 構造最適化(BFGS,RF,EF法等)
- 有効電荷解析(マリケン,ポロノイ,ESP)
- NEV,NVT分子動力学法
- 電荷ドーピング
- フェルミ面解析
- 電子密度等のCubeデータ
- 擬ポテンシャル&基底のデータベース 等

拡張機能

- オーダーN, 低次スケーリング法
- ノンコリニア磁性
- スピン軌道相互作用
- 非平衡グリーン関数法による電気伝導
- Berry位相による電気分極
- 最局在化Wannier関数
- 有効遮蔽体(ESM)法による電場印加
- NEB法による反応経路探索
- バンドunfolding法
- TH法によるSTM解析 等

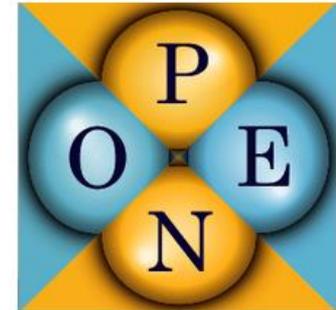
OpenMXの歴史

- 2000年 開発開始
- 2003年 公開 (GNU-GPL)
- 2003年 共同研究：
産総研
物材機構
ソウル大
金沢大
北陸先端大
日産自動車
富士通 等
- 2013年 17回のリリース、
Ver. 3.7に至る

Welcome to OpenMX
open source package for Material Explorer

Contents

- [What's new](#)
 - OpenMX Hands-On Workshop on 10th Oct. in Kobe
 - Patch (Ver.3.7.8) to OpenMX Ver. 3.7 (17/Feb/2014)
 - Release of OpenFFT Ver. 1.0 (04/Sep/2013)
- [What is OpenMX?](#)
- [Download](#)
- [Manual](#)
- [Technical Notes](#)
- [Publications](#)
- [OpenMX Forum](#)
- [Workshop](#)
- Database of VPS and PAO
[Ver. 2013](#)
- [ADPACK](#)
- [Miscellaneous informations](#)
- [Contributors](#)
- [Acknowledgment](#)
- [Links](#)



<http://www.openmx-square.org>

OpenMXの開発者

- T. Ozaki (U.Tokyo)
- H. Kino (NIMS)
- J. Yu (SNU)
- M. J. Han (KAIST)
- M. Ohfuti (Fujitsu)
- F. Ishii (Kanazawa Univ.)
- T. Ohwaki (Nissan)
- H. Weng (CAS)
- M. Toyoda (Osaka Univ.)
- H. Kim (SNU)
- P. Pou (UAM)
- T. V. Truong Duy (U.Tokyo)
- C.-C. Lee (JAIST)
- Y. Okuno (Fuji FILM)
- Yang Xiao (NUAA)
- Y. Gohda (TIT)

対象としている物質

実験との共同研究により ZrB_2 上のシリセン構造を初めて実証

A. Fleurence et al., Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012).

実験との共同研究によりIr酸化物の $J_{\text{eff}}=1/2$ Mott状態を初めて実証

B.J. Kim et al., Phys. Rev. Lett. 101, 076402 (2008).

トポロジカル絶縁体の理論的予測

C.-H. Kim et al., Phys. Rev. Lett. 108, 106401 (2012).

H. Weng et al., Phys. Rev. X 4, 011002 (2014).

リチウムイオン電池の電極界面の第一原理分子動力学計算

T. Ohwaki et al., J. Chem. Phys. 136, 134101 (2012).

T. Ohwaki et al., J. Chem. Phys. 140, 244105 (2014).

磁石材料の磁気異方性の第一原理計算

Z. Torbatian et al., Appl. Phys. Lett. 104, 242403 (2014).

I. Kitagawa et al., Phys. Rev. B 81, 214408 (2010).

表面酸化Si基板上のグラフェンナノリボンの大規模電気伝導計算

H. Jippo et al., Appl. Phys. Express 7, 025101 (2014).

M. Ohfuchi et al., Appl. Phys. Express 4, 095101 (2011).

bcc-鉄中の金属炭化物析出物の界面構造予測

H. Sawada et al., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 21, 045012 (2013).

アモルファス金属酸化物を特徴付ける普遍的な中距離秩序構造を提案

K. Nishio et al., Phys. Rev. Lett. 340, 155502 (2013).

これまでの実績

シリセン、グラフェン

カーボンナノチューブ

遷移金属酸化物

金属酸化物

分子磁性体

希土類磁石材料

金属間化合物

リチウムイオン電池材料、

鉄鋼材料

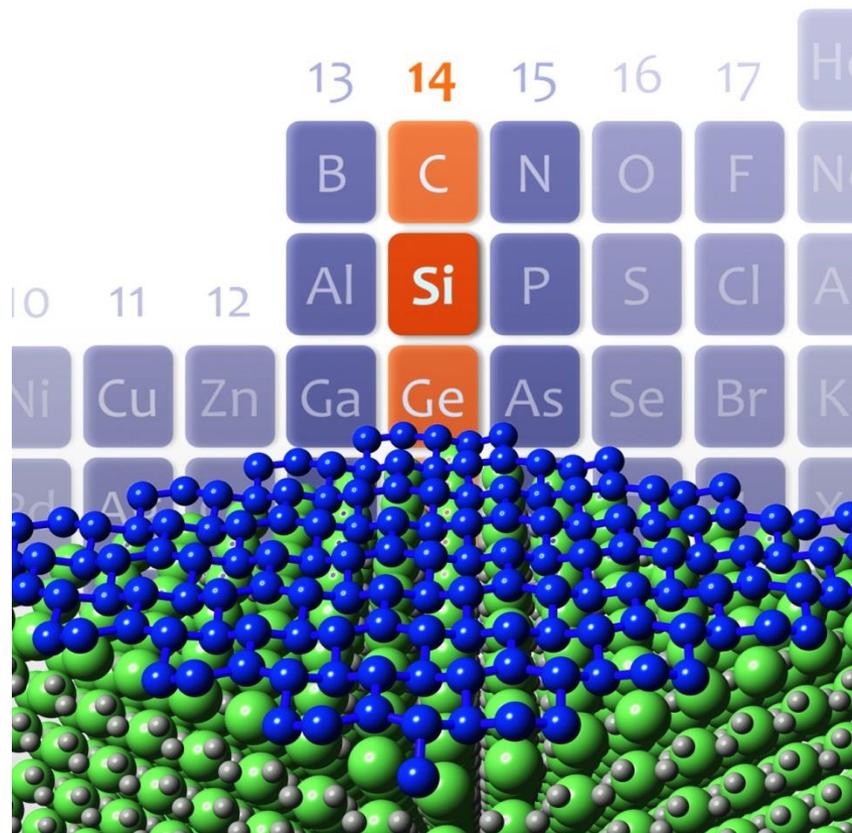
金属(酸化物)アモルファス 等

関連論文

およそ240報

ZrB₂上のシリセン構造を同定

日本物理学会2013年 第5号 表紙より



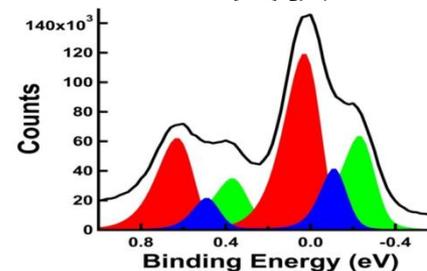
第一原理計算によって得られたZrB₂上のシリセン構造

シリコン原子からなる蜂の巣格子構造(シリセン)は電子デバイス応用に有用な電子構造を持つことが理論的に知られており、実験による実現が期待されていた。

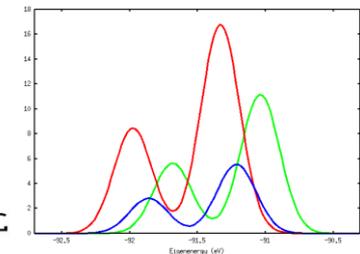
JAISTマテリアルサイエンス・高村(由)グループはZrB₂上にシリコンのネットワーク構造が形成することを発見。密度汎関数理論による大規模第一原理電子状態計算と実験事実を詳細に比較することで、最終的にZrB₂上のシリセン構造の同定に初めて成功。

Si 2pの化学シフト

実験



理論



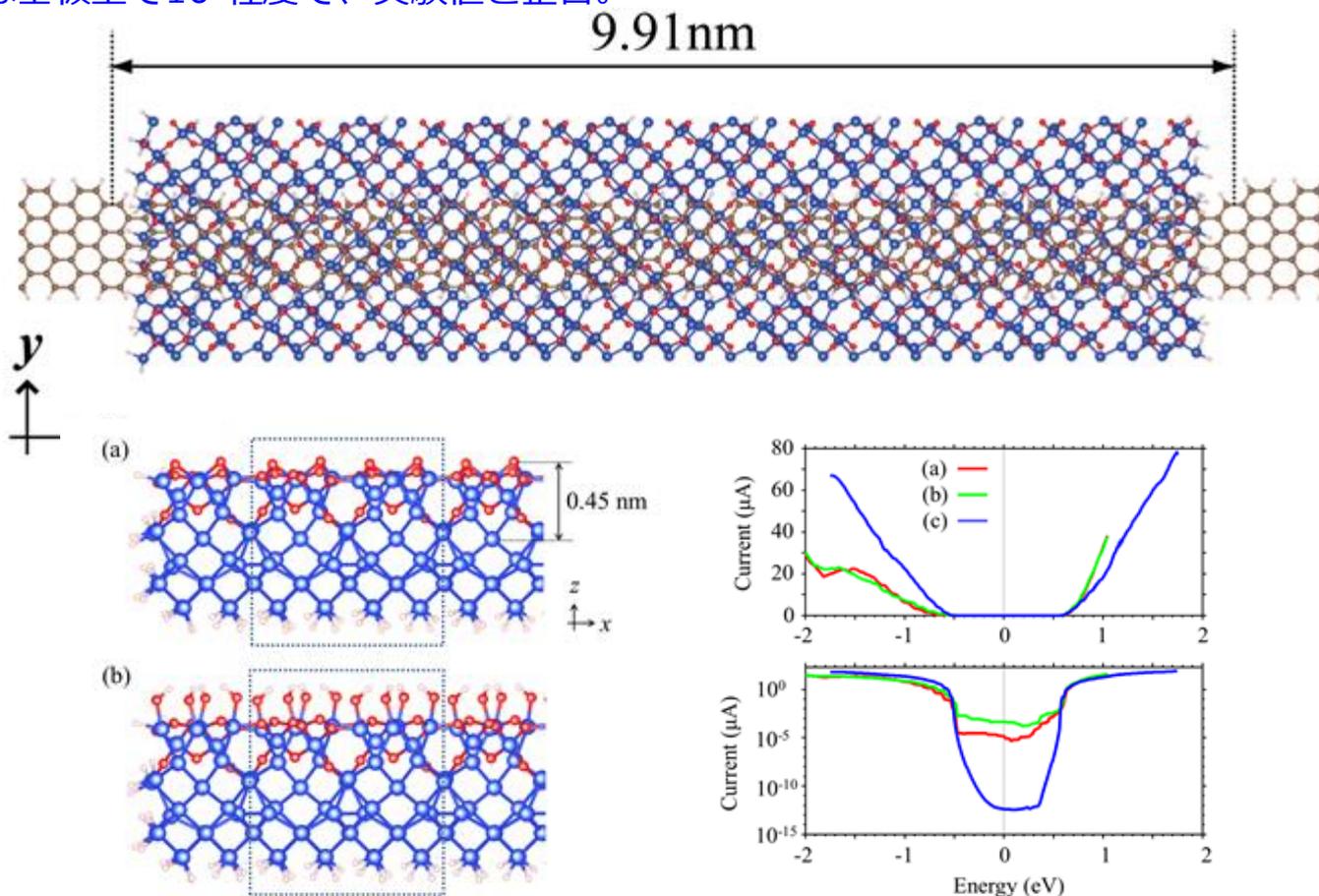
A. Fleurence et al., Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012).

グラフェンナノリボンデバイスの電気伝導計算

表面酸化Si基板上でのグラフェンナノリボンの電気伝導特性を非平衡グリーン関数による計算。ゲート電圧による電流のon/off比は基板上で 10^5 程度で、実験値と整合。

M. Ohfuchi et al., Appl. Phys. Express 4, 095101 (2011).

- 電荷移動の解析からナノリボンから基板表面に電荷移動 → ナノリボンにホールドープ
- ショットキーバリアを形成し、チャネル中央の価電子帯のトップが E_F にピン止め
- ホール状態は酸素準位と混成し、ギャップ中に僅かに染み出す
- 染み出したホール準位を介してトンネル電流の増加



実習内容 (1)

➤ ログイン

phiにログインする (後で説明)。

➤ コンパイル体験

openmx3.7/sourceに移動してmakefileのCC, LIB, FCの設定を確認後、以下を実行。

```
% make clean  
% make install
```

➤ テスト計算

openmx/workに移動して、以下のコマンドでメタン分子の一点計算を実行。

```
% mpirun -np 5 openmx Methane.dat -nt 2 | tee met.std
```

➤ runtestの実行

正常にコンパイルが出来ていることを確認するために、以下の計算を実行。

```
% mpirun -np 8 openmx -runtest -nt 2
```

実際の計算イメージ

1. VESTA等を使用して構造モデルを作成
2. 入力ファイルをeditorを作成
3. 計算機にPBSシステム等を使用してジョブを投げる
4. XCrySDen等を使用して結果を可視化

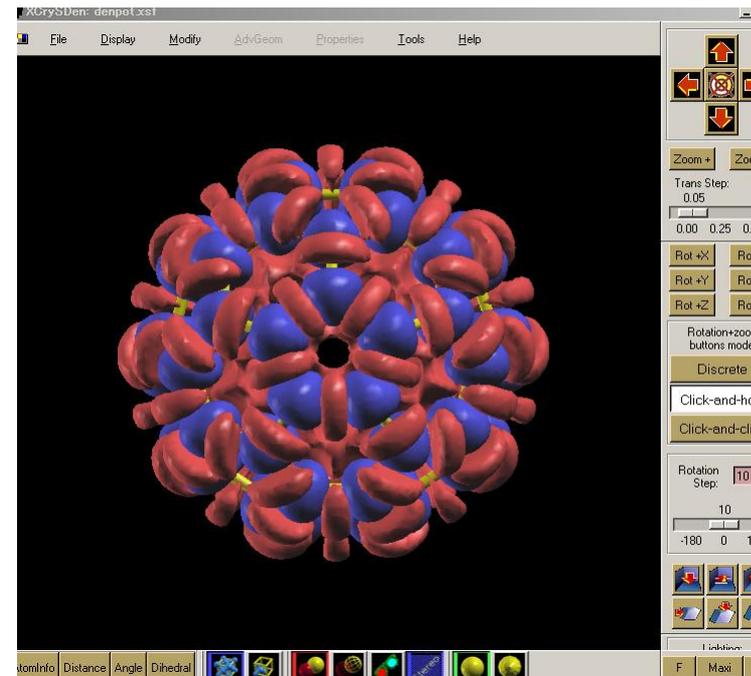
Editorを用いた入力ファイル作成

```
#
# File Name
#
System.CurrentDirectory      ./      # default=./
System.Name                  met
level.of.stdout              1          # default=1 (1-3)
level.of.fileout             1          # default=1 (0-2)

#
# Definition of Atomic Species
#
Species.Number                2
<Definition.of.Atomic.Species
H   HS,0-s1                   H_PBE13
C   CS,0-s1pl                 C_PBE13
Definition.of.Atomic.Species)

#
# Atoms
#
Atoms.Number                  5
Atoms.SpeciesAndCoordinates.Unit  Ang # Ang|AU
<Atoms.SpeciesAndCoordinates
1  C   0.000000  0.000000  0.000000  2.0  2.0
2  H   -0.889981 -0.629312  0.000000  0.5  0.5
3  H   0.000000  0.629312  -0.889981  0.5  0.5
```

XCrySDenを用いて差電子密度を解析



コンパイルの実行

OpenMXの実行ファイルを生成するためにopenmx3.7/sourceに移動してmakefileのLIB, CC, FCを計算機環境に応じて書き直す必要がある。適切な設定が出来たならばopenmx3.7/source中で

```
$ make clean  
$ make install
```

を実行する。コンパイルを完了するために7分程度を要する。
(今回の実習ではLIB, CC, FCは適切に設定されているため、変更の必要はありません)

正常にコンパイルが終了した場合には、openmx3.7/work中に実行ファイル openmx が生成される。

LIB, CC, FCの設定方法に関してはDuy氏による講義を参照のこと。

またマニュアルの9pも参照のこと。

テスト計算の実行

openmx/workに移動して、以下のコマンドでメタン分子の一点計算を実行。

```
$ mpirun -np 5 openmx Methane.dat -nt 2 | tee met.std
```

-npによってMPIプロセス数を、-ntによってOpenMPスレッド数を指定する。
5秒程度で計算が終了し、11個のファイルと一つのディレクトリが生成される。

met.std	standard output of the SCF calculation
met.out	input file and standard output
met.xyz	final geometrical structure
met.ene	values computed at every MD step
met.md	geometrical structures at every MD step
met.md2	geometrical structure of the final MD step
met.cif	cif file of the initial structure for Material Studio
met.tden.cube	total electron density in the Gaussian cube format
met.v0.cube	Kohn-Sham potential in the Gaussian cube format
met.vhart.cube	Hartree potential in the Gaussian cube format
met.dden.cube	difference electron density measured from atomic density
met_rst/	directory storing restart files

マニュアルの
15pを参照の
こと。

Methane.datの中身

```
System.CurrentDirectory      ./      # default=./
System.Name                  met
level.of.stdout             1      # default=1 (1-3)
level.of.fileout            1      # default=1 (0-2)
```

```
#
# Definition of Atomic Species
#
```

```
Species.Number              2
<Definition.of.Atomic.Species
 H  H5.0-s1                  H_PBE13
 C  C5.0-s1p1                C_PBE13
Definition.of.Atomic.Species>
```

```
#
# Atoms
#
```

```
Atoms.Number                5
Atoms.SpeciesAndCoordinates.Unit  Ang # Ang|AU
<Atoms.SpeciesAndCoordinates
 1 C    0.000000    0.000000    0.000000    2.0  2.0
 2 H   -0.889981   -0.629312    0.000000    0.5  0.5
 3 H    0.000000    0.629312   -0.889981    0.5  0.5
 4 H    0.000000    0.629312    0.889981    0.5  0.5
 5 H    0.889981   -0.629312    0.000000    0.5  0.5
Atoms.SpeciesAndCoordinates>
```

- (1) Keywordの後に値を与える。
- (2) Keywordの順番は任意で良い。
- (3) コメント文は #を文頭に入れる。

いくつかのkeywords:

システム名：この名前で様々な
ファイルを保存

系に含まれる原子数

原子種の定義

原子の座標

マニュアルの
25pを参照の
こと。

met.outの中身

SCFの履歴

```
*****
*****
SCF history at MD= 1
*****
*****
SCF= 1 NormRD= 1.000000000000 Uele= -3.523143859974
SCF= 2 NormRD= 0.567253699744 Uele= -4.405605131921
SCF= 3 NormRD= 0.103433490729 Uele= -3.982266241934
SCF= 4 NormRD= 0.024234990593 Uele= -3.906896836134
SCF= 5 NormRD= 0.011006215697 Uele= -3.893084558820
SCF= 6 NormRD= 0.006494145332 Uele= -3.890357113476
SCF= 7 NormRD= 0.002722267527 Uele= -3.891668816209
SCF= 8 NormRD= 0.000000672350 Uele= -3.889285164733
SCF= 9 NormRD= 0.000000402419 Uele= -3.889285102456
SCF= 10 NormRD= 0.000000346348 Uele= -3.889285101128
SCF= 11 NormRD= 0.000000515395 Uele= -3.889285101063
```

KS固有値

```
*****
*****
Eigenvalues (Hartree) for SCF KS-eq.
*****
*****
Chemical Potential (Hartree) = 0.000000000000
Number of States = 8.000000000000
HOMO = 4
Eigenvalues
      Up-spin      Down-spin
1 -0.69897190537228 -0.69897190537228
2 -0.41522646150979 -0.41522646150979
3 -0.41522645534084 -0.41522645534084
4 -0.41521772830844 -0.41521772830844
5 0.21218282298348 0.21218282298348
6 0.21218282358344 0.21218282358344
7 0.21227055734372 0.21227055734372
8 0.24742493684297 0.24742493684297
```

全エネルギー

```
*****
Total energy (Hartree) at MD = 1
*****
Uele. -3.889285101063
Ukin. 5.533754016241
UHO. -14.855520072374
UH1. 0.041395625260
Una. -5.040583803800
Unl. -0.134640939010
Uxc0. -1.564720823137
Uxc1. -1.564720823137
Ucore. 9.551521413583
Uhub. 0.000000000000
Ucs. 0.000000000000
Uzs. 0.000000000000
Uzo. 0.000000000000
Uef. 0.000000000000
UvdW 0.000000000000
Utot. -8.033515406373
```

マリケン電荷

```
*****
*****
Mulliken populations
*****
*****
Total spin S = 0.000000000000
      Up spin      Down spin      Sum      Diff
1 C 2.509755704 2.509755704 5.019511408 0.000000000
2 H 0.372561098 0.372561098 0.745122197 0.000000000
3 H 0.372561019 0.372561019 0.745122038 0.000000000
4 H 0.372561127 0.372561127 0.745122254 0.000000000
5 H 0.372561051 0.372561051 0.745122102 0.000000000
Sum of Mull: up = 4.00000 down = 4.00000
total= 8.00000 ideal(neutral)= 8.00000
```

マニュアルの
15pを参照の
こと。

出力ファイル

「level.of.fileout=0」と設定された場合、以下のファイルが生成されます。ここで、「*」はキーワード「System.Name」で設定されたファイル名です。

- *.out

SCF 計算の履歴、構造最適化の履歴、Mulliken 電荷、全エネルギー、および双極子モーメントが保存されます。

- *.xyz

MD または構造最適化により得られた最終的な幾何学的構造が保存されます。このファイルは xmakemol や XCrySDen で可視化できます。

- *.bulk.xyz

「scf.EigenvalueSolver=Band」の場合、コピーされたセルの原子を含む原子座標が出力されます。このファイルは xmakemol や XCrySDen で可視化できます。

- *_rst/

再起動を行うための一連のファイルを保管しているディレクトリです。

- *.md

各 MD ステップごとの原子座標が保存されます。このファイルは xmakemol や XCrySDen で可視化できます。

詳細な説明がマニュアル42ページに記載されていますので、ご参照下さい。

可視化に関して

- • *.tden.cube, *.sden.cube, *.dden.cube等のcubeファイルは様々なソフトウェアで可視化できる。

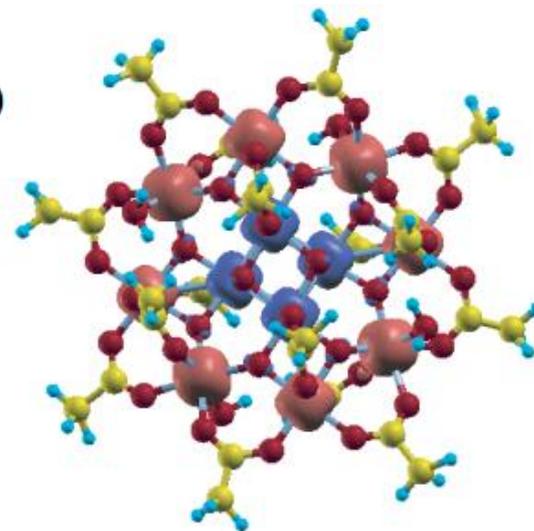
XCrySDen
VESTA

等が使いやすい。

- また*.mdファイルはxyz形式で保存されており、これもまた分子動力学シミュレーションの可視化ソフトで構造最適化過程や分子動力学を可視化できる。

phiにはXCrySDenがinstallされており、(c)
\$ xcrysdn
として使用できる。

- その他、DOSやバンド図等は標準ではgnuplotで可視化する。



runtestの実行

コンパイルが終了した後に、正常にコンパイルが出来ていることを確認するために、以下の計算を実行する。

```
$ mpirun -np 8 openmx -runtest -nt 2
```

計算が終了するとruntest.resultが生成する。

```
1 input_example/Benzene.dat Elapsed time(s)= 4.78 diff Utot= 0.000000000000 diff Force= 0.000000000002
2 input_example/C60.dat Elapsed time(s)= 14.96 diff Utot= 0.000000000019 diff Force= 0.000000000004
3 input_example/CO.dat Elapsed time(s)= 9.86 diff Utot= 0.000000000416 diff Force= 0.000000000490
4 input_example/Cr2.dat Elapsed time(s)= 10.70 diff Utot= 0.000000000000 diff Force= 0.000000000044
5 input_example/Crys-MnO.dat Elapsed time(s)= 19.98 diff Utot= 0.000000004126 diff Force= 0.000000001888
6 input_example/GaAs.dat Elapsed time(s)= 26.39 diff Utot= 0.000000001030 diff Force= 0.000000000007
7 input_example/Glycine.dat Elapsed time(s)= 5.48 diff Utot= 0.000000000001 diff Force= 0.000000000000
8 input_example/Graphite4.dat Elapsed time(s)= 5.00 diff Utot= 0.000000002617 diff Force= 0.000000015163
9 input_example/H2O-EF.dat Elapsed time(s)= 4.88 diff Utot= 0.000000000000 diff Force= 0.000000000113
10 input_example/H2O.dat Elapsed time(s)= 4.60 diff Utot= 0.000000000008 diff Force= 0.000000013375
11 input_example/HMn.dat Elapsed time(s)= 13.44 diff Utot= 0.000000000001 diff Force= 0.000000000001
12 input_example/Methane.dat Elapsed time(s)= 3.64 diff Utot= 0.000000000001 diff Force= 0.000000002263
13 input_example/Mol_MnO.dat Elapsed time(s)= 9.43 diff Utot= 0.000000003714 diff Force= 0.000000000540
14 input_example/Ndia2.dat Elapsed time(s)= 5.67 diff Utot= 0.000000000004 diff Force= 0.000000000001

Total elapsed time (s) 138.79
```

予め計算してある全エネルギーと力と比較し、diffを表示する。

マニュアルの22pを参照のこと。

OpenMXにおける局在基底法の理論と実装

- 密度汎関数理論
- KS方程式の数学的構造
- LCPAO法の特徴
- 全エネルギーの表式
- 各項の積分方法
- 力の計算
- FFTグリッド
- プリミティブ基底
- 変分最適化基底
- 最適化基底のデータベース
- Δ 因子による精度の評価

第一原理計算手法の分類

波動関数理論

e.g., 配置間相互作用法 (CI)

$$\Psi = \sum_{I=1} C_I |\phi_{I1}(x_1)\phi_{I2}(x_2)\cdots\phi_{IN_e}(x_{N_e})|$$

計算の複雑さ

$$O(e^N)$$

特徴

高精度
基底・励起状態
高コスト

密度汎関数理論

$$E(\rho) \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f(\varepsilon_i) \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$$

$$O(N^3)$$

中精度
基底状態
低コスト

量子モンテカルロ法

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle}$$

$$O(N^{3\sim})$$

高精度
基底状態
高コスト
高並列性

多体グリーン関数法

$$G(t, \mathbf{r}, E)$$

$$O(N^{3\sim})$$

中精度
基底・励起状態
高コスト

密度汎関数理論

基底状態のエネルギーは密度の汎関数で厳密に記述できる。(Hohenberg and Kohn, 1964)

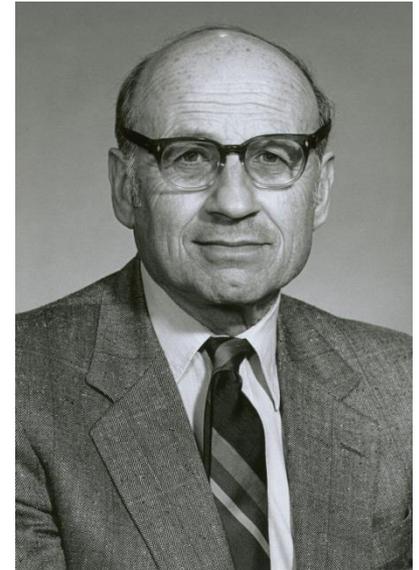
$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d + T[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

基底状態の多体問題は有効ポテンシャルに対する一体問題に帰着される。(Kohn-Sham, 1965)

$$\hat{H}_{\text{KS}}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$$

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}$$

$$v_{\text{eff}} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})}$$



W.Kohn (1923-)

一般化勾配近似(GGA)の成功事例と失敗事例

成功事例:

- | | |
|---------------|------------|
| 1. 精度: | 平均誤差 |
| 凝集エネルギー: | 0.3 eV |
| 結合長: | 1%程度の過大評価 |
| Bulk modulus: | 5%程度の過小評価 |
| エネルギーバリア: | 30%程度の過小評価 |
- 2. 高精度な水素結合**
 - 3. 磁気秩序の記述 (e.g., bcc Fe)**

失敗事例:

- | | |
|--------------------|--------------------------|
| 1. バンドギャップ: | 40%程度の過小評価 |
| 2. vdW相互作用: | No binding in many cases |
| 3. 強相関係: | 軌道分極が記述できない(d-,f-states) |

KS方程式の数学的構造

3次元の連立非線形偏微分方程式を自己無撞着に解く必要がある。

OpenMX: LCPAO法

$$\hat{H}_{\text{KS}}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad \hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}$$
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})$$

OpenMX: 平面波-FFT法

$$\nabla^2 v_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$$
$$v_{\text{eff}} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta\rho(\mathbf{r})}$$

入力電子密度 = 出力電子密度 → 自己無撞着条件

OpenMXの計算手法に関する論文等

- 2000 block BOP法の開発 PRB 59, 16061, PRB 61, 7972
- 2001 ab initio recursion 法の開発 PRB 64 195126
- 2001 recursion法に基づくO(N)逆行列計算法の開発 PRB 64, 195110
- 2003 変分基底法の開発 PRB 67, 155108, PRB 69, 195113, JCP 121, 10879
- 2005 LCPAO法の高精度実装法の開発 PRB 72, 045121
- 2005 O(N) LDA+U法の開発 PRB 73, 045110
- 2006 O(N) Krylov 部分空間法の開発 PRB 74, 245101
- 2007 高速・高精度Green関数積分法の開発 PRB 75, 035123
- 2008 スピン方位制約条件付きノンコリニア密度汎関数法の開発 web notes
- 2009 高速二電子積分法の開発 JCP 130, 124114
- 2009 高速球ベッセル変換法の開発 CPC 181, 277
- 2010 高精度非平衡グリーン関数法の開発 PRB 81, 035116
- 2011 高並列化O(N²~)法の開発 PRB 82, 075131
- 2011 O(N)厳密交換汎関数法の開発 PRA 83, 032515
- 2012 O(N)法+有効媒質法の開発 JCP 136, 134101
- 2014 O(N)法の超並列化手法の開発 CPC 185, 777 (2014)
- 2014 3D-FFTの超並列化手法の開発 CPC 185, 153 (2014)
- 2014 大規模NBO解析手法の開発 JCP 140, 244105 (2014)

LCPAO法

(Linear-Combination of Pseudo Atomic Orbital Method)

一電子KS軌道を擬原子軌道の線形結合で表現する方法

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

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

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の使用が可。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。

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。数值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。

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

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

$$\begin{aligned} E_{\text{ec}} &= E_{\text{ec}}^{(\text{L})} + E_{\text{ec}}^{(\text{NL})}, \quad \text{外場とのクーロン相互作用エネルギー} \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i\alpha, j\beta} \rho_{\sigma, i\alpha j\beta}^{(\mathbf{R}_n)} \langle \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i) | \sum_I V_{\text{core}, I}(\mathbf{r} - \tau_I) | \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \tau_j - \mathbf{R}_n) \rangle \\ &\quad + \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i\alpha, j\beta} \rho_{\sigma, i\alpha j\beta}^{(\mathbf{R}_n)} \langle \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i) | \sum_I V_{\text{NL}, I}(\mathbf{r} - \tau_I) | \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \tau_j - \mathbf{R}_n) \rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{ee}} &= \frac{1}{2} \int dr^3 n(\mathbf{r}) V_{\text{H}}(\mathbf{r}), \quad \text{Hartreeエネルギー} \\ &= \frac{1}{2} \int dr^3 n(\mathbf{r}) \{ V_{\text{H}}^{(\text{a})}(\mathbf{r}) + \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}) \}, \end{aligned}$$

$$E_{\text{xc}} = \int dr^3 \{ n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) + n_{\text{pcc}}(\mathbf{r}) \} \epsilon_{\text{xc}}(n_{\uparrow} + \frac{1}{2}n_{\text{pcc}}, n_{\downarrow} + \frac{1}{2}n_{\text{pcc}}), \quad \text{交換相関エネルギー}$$

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

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。

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

中性原子エネルギー

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

差電子ハートリーエネルギー

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

遮蔽核間反発エネルギー

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

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

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

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_{kin}

E_{na}

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

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

E_{xc}

E_{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

2中心積分の計算方法

基底関数のフーリエ変換

$$\begin{aligned}
 \tilde{\phi}_{i\alpha}(\mathbf{k}) &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \int d\mathbf{r}^3 \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\
 &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \int d\mathbf{r}^3 Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) R_{pl}(r) \left\{ 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L (-i)^L j_L(kr) Y_{LM}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{LM}^*(\hat{\mathbf{r}}) \right\}, \\
 &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L (-i)^L Y_{LM}(\hat{\mathbf{k}}) \int dr r^2 R_{pl}(r) j_L(kr) \int d\theta d\phi \sin(\theta) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{LM}^*(\hat{\mathbf{r}}), \\
 &= \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 4\pi (-i)^l \int dr r^2 R_{pl}(r) j_L(kr) \right] Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}), \\
 &= \tilde{R}_{pl}(k) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}),
 \end{aligned}$$

例えば、重なり積分は次式の様に計算される。

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) | \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \tau) \rangle &= \int d\mathbf{r}^3 \phi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \tau), \\
 &= \int d\mathbf{r}^3 \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \int dk^3 \tilde{R}_{pl}^*(k) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \int dk'^3 \tilde{R}_{p'l'}(k') Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}') e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}-\tau)}, \\
 &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int dk^3 \int dk'^3 e^{-i\mathbf{k}'\cdot\tau} \tilde{R}_{pl}^*(k) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) \tilde{R}_{p'l'}(k') Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}') \int d\mathbf{r}^3 e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}, \\
 &= \int dk^3 e^{-i\mathbf{k}'\cdot\tau} \tilde{R}_{pl}^*(k) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) \tilde{R}_{p'l'}(k) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}), \\
 &= \int dk^3 \left[4\pi \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L (-i)^L j_L(kr) Y_{LM}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{LM}^*(\hat{\mathbf{r}}) \right] \tilde{R}_{pl}^*(k) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) \tilde{R}_{p'l'}(k) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}) \\
 &= 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L (-i)^L Y_{LM}^*(\hat{\tau}) C_{l(-m), l'm', LM} \int dk k^2 j_L(k|\tau|) \tilde{R}_{pl}^*(k) \tilde{R}_{p'l'}(k),
 \end{aligned}$$

角度方向は解析的に積分できるため、動径方向のみ数値積分すれば良い。

力の計算

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{R}_i}$$

$$= -\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{na}}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{scc}}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{cc}}}{\partial \mathbf{R}_i}$$

$$\frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial \mathbf{R}_k} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} + \sum_{\mathbf{p}} \frac{\partial n^{\text{a}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial n^{\text{a}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} &= \frac{1}{2} \Delta V \{ \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) + \sum_{\mathbf{q}} \delta n(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}) \frac{\partial \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{q}})}{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} \}, \\ &= \frac{1}{2} \Delta V \{ \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) + \frac{4\pi}{N_{\text{rsg}}} \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \sum_{\mathbf{q}} \delta n(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}) e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{q}} - \mathbf{r}_{\mathbf{p}})} \}, \\ &= \Delta V \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}). \end{aligned}$$



Easy calc.

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial n^{\text{a}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} &= -\frac{1}{2} \Delta V \{ \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) - \sum_{\mathbf{q}} \delta n(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}) \frac{\partial \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{q}})}{\partial n^{\text{a}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} \}, \\ &= -\frac{1}{2} \Delta V \{ \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) + \frac{4\pi}{N_{\text{rsg}}} \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \sum_{\mathbf{q}} \delta n(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}) e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{q}} - \mathbf{r}_{\mathbf{p}})} \}, \\ &= -\Delta V \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}). \end{aligned}$$



See the left

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} &= \sum_{i\alpha, j\beta} \sum_{\nu} \left\{ \frac{\partial c_{i\alpha, \nu}^*}{\partial \mathbf{R}_k} c_{j\beta, \nu} \chi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \chi_{j\beta}(\mathbf{r}) + c_{i\alpha, \nu}^* \frac{\partial c_{j\beta, \nu}}{\partial \mathbf{R}_k} \chi_{i\alpha}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) \chi_{j\beta}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) \right\} \\ &\quad + 2 \sum_{\alpha, j\beta} \rho_{k\alpha, j\beta} \frac{\partial \chi_{k\alpha}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} \chi_{j\beta}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}). \end{aligned}$$

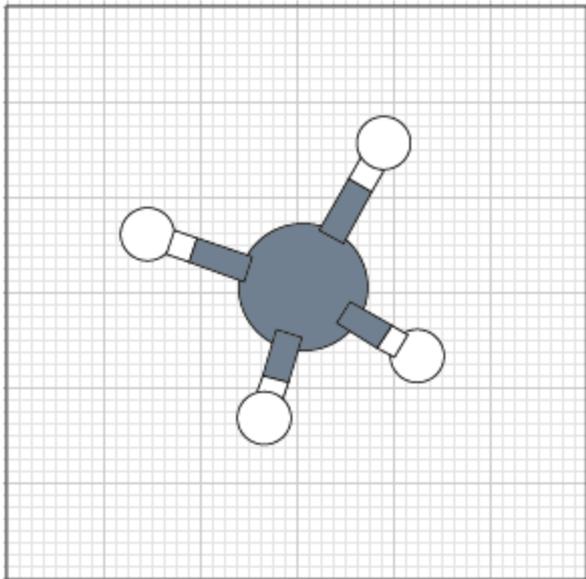
$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \mathbf{R}_k} &= \sum_{\mathbf{p}} \frac{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}, \\ &= \Delta V \sum_{\mathbf{p}} \frac{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} v_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})). \end{aligned}$$

数値グリッドを用いているにも関わらず、任意のグリッド幅において、解析的に力の計算が実行できる。

FFTグリッドに対するカットオフエネルギー

二つのエネルギー項 $E_{\delta ee} + E_{xc}$ はFFTグリッドを用いて実空間上で計算される。グリッドの細かさは平面波のカットオフエネルギーで与えられる。

```
scf.energycutoff      150.0      # default=150 (Ry)
```



カットオフエネルギーは次式でグリッド細かさと関連付けられる。

$$E_{\text{cut}}^{(1)} = \frac{1}{2} \mathbf{g}_{b_1} \cdot \mathbf{g}_{b_1}, \quad E_{\text{cut}}^{(2)} = \frac{1}{2} \mathbf{g}_{b_2} \cdot \mathbf{g}_{b_2}, \quad E_{\text{cut}}^{(3)} = \frac{1}{2} \mathbf{g}_{b_3} \cdot \mathbf{g}_{b_3},$$

$$\mathbf{g}_{a_1} = \frac{\mathbf{a}_1}{N_1}, \quad \mathbf{g}_{a_2} = \frac{\mathbf{a}_2}{N_2}, \quad \mathbf{g}_{a_3} = \frac{\mathbf{a}_3}{N_3},$$

$$\mathbf{g}_{b_1} = 2\pi \frac{\mathbf{g}_{a_2} \times \mathbf{g}_{a_3}}{\Delta V}, \quad \mathbf{g}_{b_2} = 2\pi \frac{\mathbf{g}_{a_3} \times \mathbf{g}_{a_1}}{\Delta V}, \quad \mathbf{g}_{b_3} = 2\pi \frac{\mathbf{g}_{a_1} \times \mathbf{g}_{a_2}}{\Delta V},$$

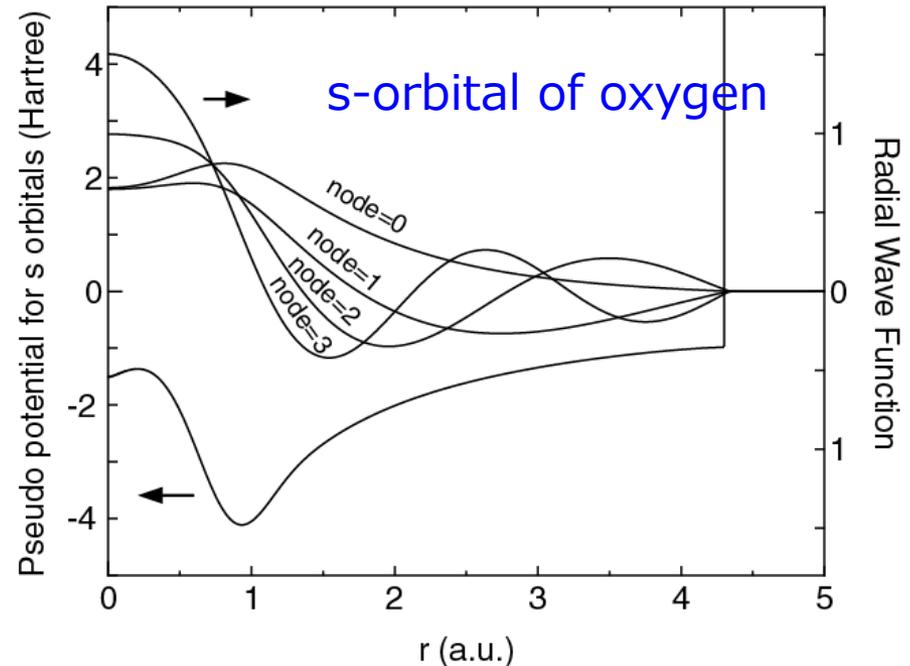
$$\Delta V = \mathbf{g}_{a_1} \cdot (\mathbf{g}_{a_2} \times \mathbf{g}_{a_3}),$$

プリミティブ擬原子基底関数

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。



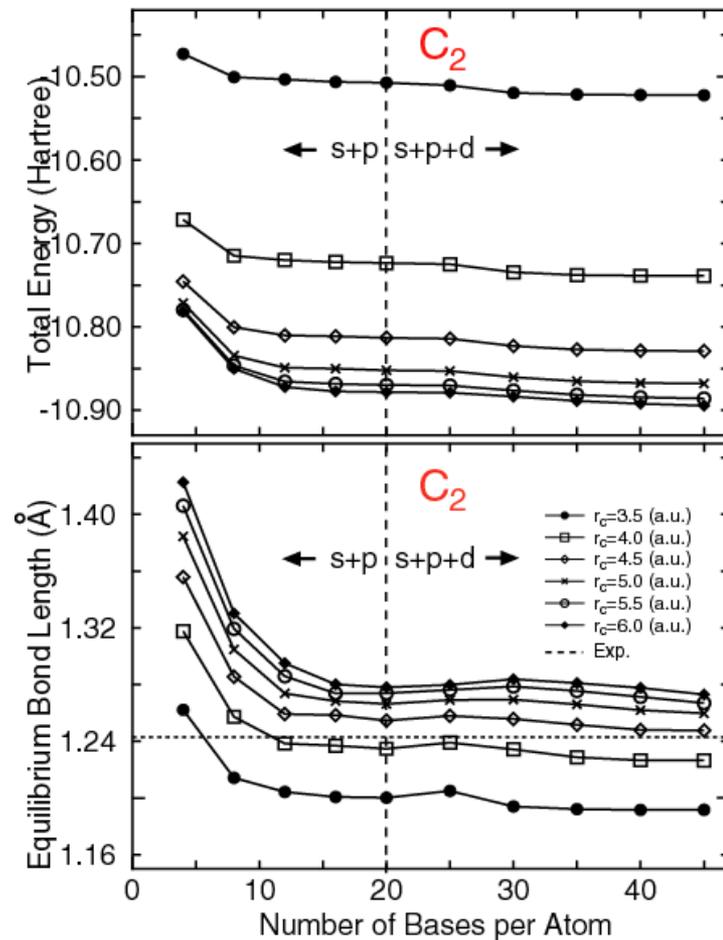
多くの系において、精度と計算効率は二つのパラメーターで制御される。

カットオフ半径
基底関数の数

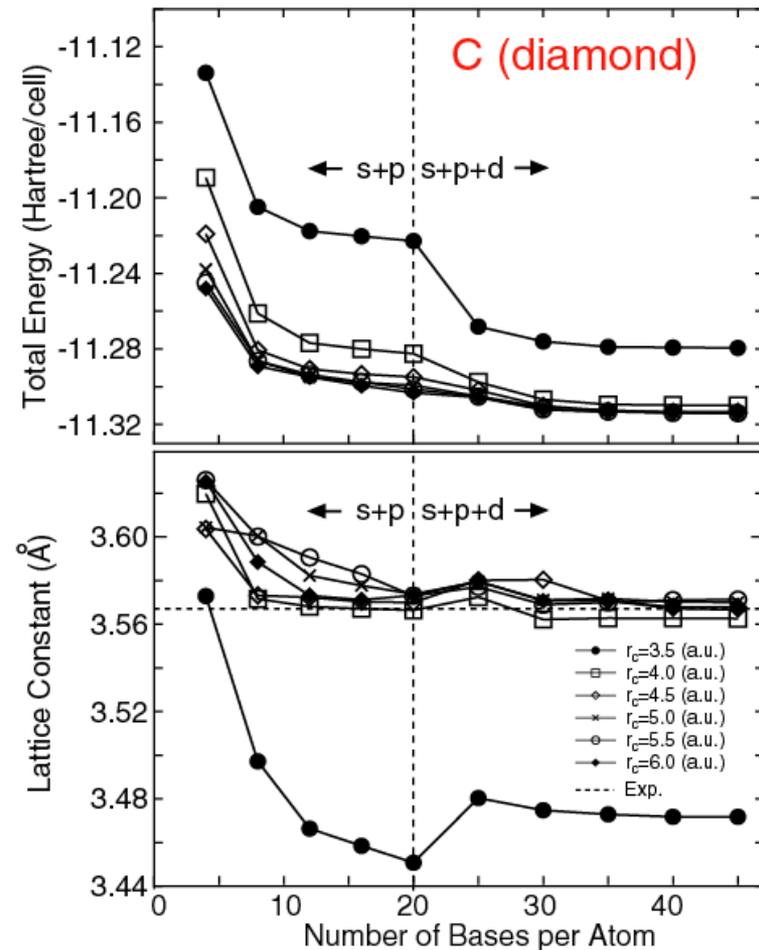
基底関数に対する収束性

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

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

数値擬原子基底関数の変分最適化

LCPAO法の計算精度・計算速度は基本的に

基底のカットオフ半径

基底の数

で制御される。しかし基底関数の形自体を最適化出来るならば、計算量を増やすことなしに、計算精度を向上させることが出来る。

基底関数の変分最適化

1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

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

a : 縮約係数

縮約係数 a を固定し、 c に関して変分をとれば

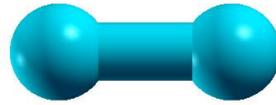
$$\partial E_{\text{tot}} / \partial c_{\mu,i\alpha} = 0 \quad \rightarrow \quad \sum_{j\beta} \langle \phi_{i\alpha} | \hat{H} | \phi_{j\beta} \rangle c_{\mu,j\beta} = \epsilon_{\mu} \sum_{j\beta} \langle \phi_{i\alpha} | \phi_{j\beta} \rangle c_{\mu,j\beta}$$

変数 c が a に対する従属変数であると見なし、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。

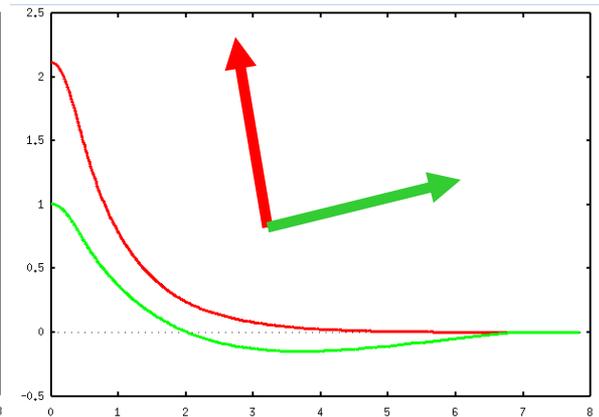
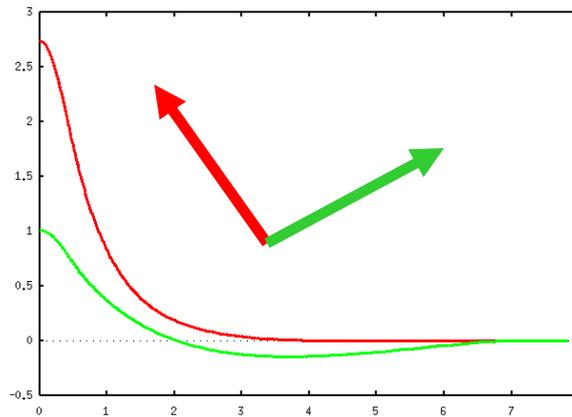
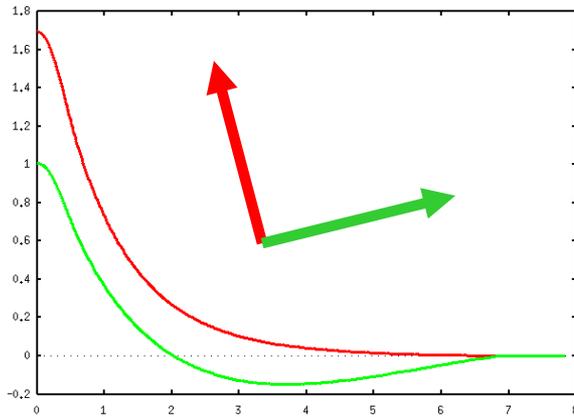
$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial a_{i\alpha q}} &= \frac{\delta E_{\text{tot}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta a_{i\alpha q}} \\ &= 2 \sum_{j\beta} (\Theta_{i\alpha,j\beta} \langle \chi_{i\eta} | \hat{H} | \phi_{j\beta} \rangle - E_{i\alpha,j\beta}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

基底関数の最適化手順

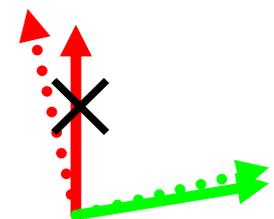
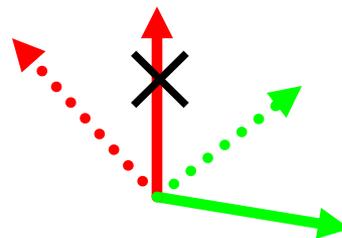
1. 典型的な化学的環境を選択



2. 動径波動関数を変分最適化

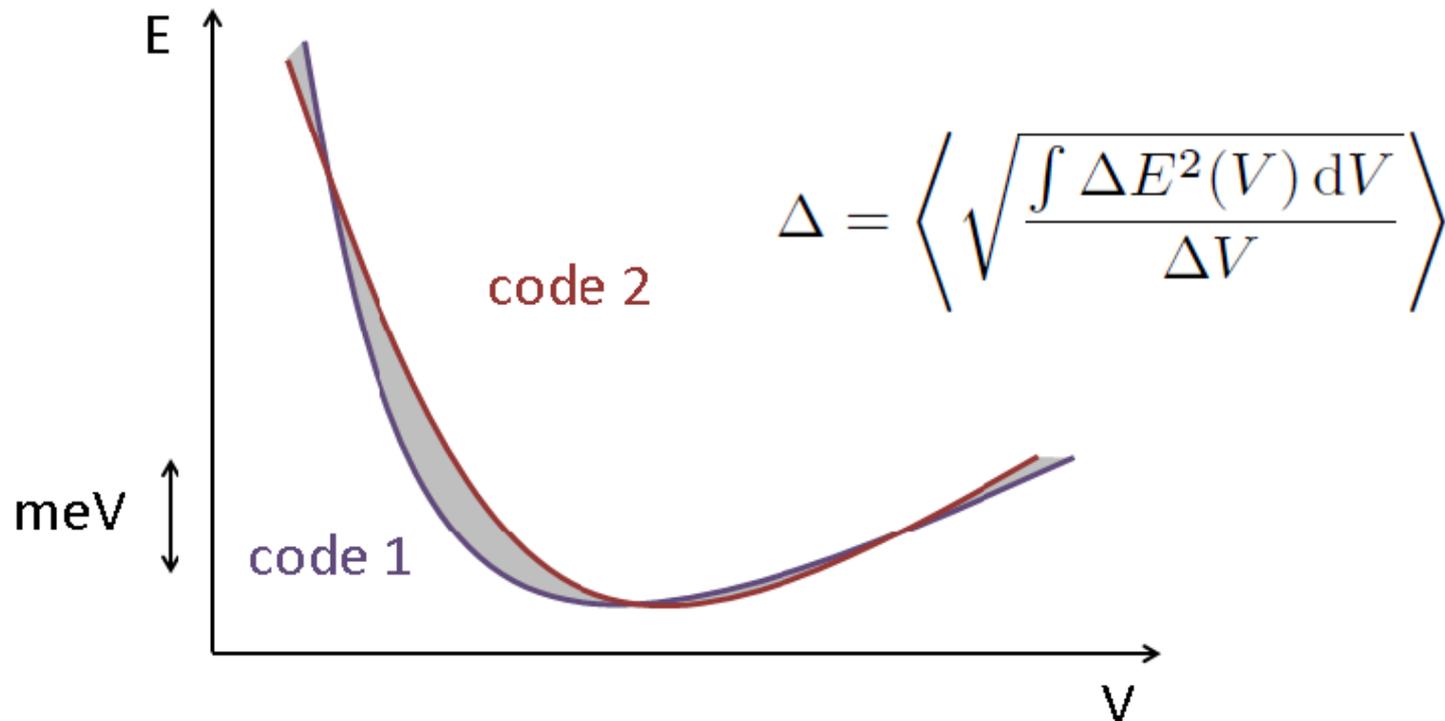


3. 部分空間内で回転し冗長成分を取り除いた後に統合



Δ -factor

FLAPW+LO法であるWien2kの体積-エネルギー曲線の収束解を参照として、そこからのエネルギーのずれ Δ によって各コードの数値精度を見積もる。(V₀から±6%の範囲のエネルギー計算からV₀, B₀, B₁を求め、Birch-Murnaghan状態方程式を利用し、 Δ -factorを計算)



Δ -factorによる各コードの比較

Code	Version	Basis	Potentials	Δ -factor	Authors
WIEN2k	13.1	LAPW/APW+lo	full	0 meV/atom	S. Cottenier
VASP	5.2.12	plane waves	PAW 2012	0.7 meV/atom	K. Lejaeghere
VASP	5.2.12	plane waves	PAW 2012 GW-ready	0.8 meV/atom	K. Lejaeghere
Abinit	7.5.3	plane waves	PAW JTH	1.2 meV/atom	F. Jollet <i>et al.</i> [3]
Abinit	7.1.2	plane waves	GPAW PAW 0.9 (40 Ha cut-off)	1.3 meV/atom	F. Jollet <i>et al.</i> [3]
GPAW	0.9.1	plane waves	PAW 0.9	1.5 meV/atom	ASE [2]
Quantum ESPRESSO	5.0.2	plane waves	PAW 0.3.1	1.8 meV/atom	Quantum ESPRESSO [5]
OpenMX	3.7	pseudo-atomic orbitals	Morrison-Bylander-Kleinman norm-conserving (2013)	2.0 meV/atom	OpenMX [4]
VASP	5.2.2	plane waves	PAW 2011	2.1 meV/atom	K. Lejaeghere <i>et al.</i> [1]
GPAW	0.8.0	grid-based	PAW 0.6	3.8 meV/atom	K. Lejaeghere <i>et al.</i> [1]
Dacapo	2.7.16	plane waves	Vanderbilt ultrasoft version 2	6.2 meV/atom	ASE [2]
Abinit	5.4.4p	plane waves	Troullier-Martins norm-conserving (FHI)	14.5 meV/atom	ASE [2]

<http://molmod.ugent.be/deltacodesdft> より引用。

OpenMXによる計算の実際:

計算上で留意すべき点

- カットオフエネルギーの選択
- エネルギーカーブの計算
- SCF計算の理論と実際
- 構造最適化の理論と実際
- 基底関数の選択
- 表面状態やfloating状態
- Overcompleteness
- リスタート
- バイナリモードでの出力

カットオフエネルギーの選択

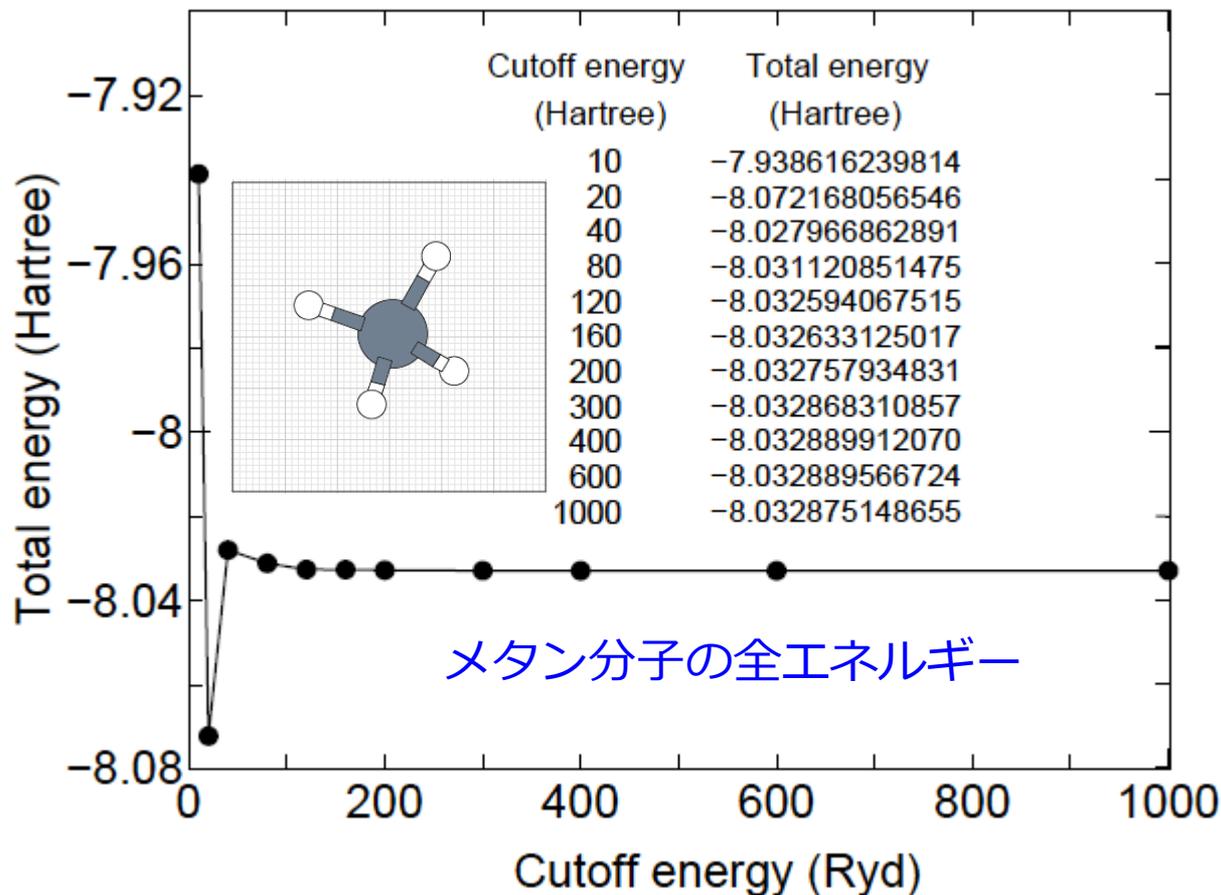
scf.energycutoff 200 # default=150 Ryd

実空間を離散化するFFTグリッドはscf.energycutoffで指定する。FFTグリッドはPoisson方程式の解法、 $E_{\delta_{\text{ee}}}$, E_{xc} の計算に使用する。

多くの系で200 Ryd程度で収束する。

擬ポテンシャルにセミコア状態を含む場合には、大きめのカットオフを取った方が安全。300-400 Ryd. 程度。

メモリの増加量:
 $O(E^{3/2})$



カットオフエネルギーの選択

H₂Oの最適化構造

水分子の最適化構造のscf.energycutoffに対する依存性。
180Ryd.でほぼ収束していることが分かる

Table 1: Convergence of structural parameters, dipole moment of a water molecule with respect to the cutoff energy. The input file is 'H2O.dat' in the directory 'work'.

Ecut(Ryd)	r(H-O) (Å)	∠ (H-O-H) (deg)	Dipole moment (Debye)
60	0.970	103.4	1.838
90	0.971	103.7	1.829
120	0.971	103.7	1.832
150	0.971	103.6	1.829
180	0.971	103.6	1.833
Exp.	0.957	104.5	1.85

エネルギーカーブの計算

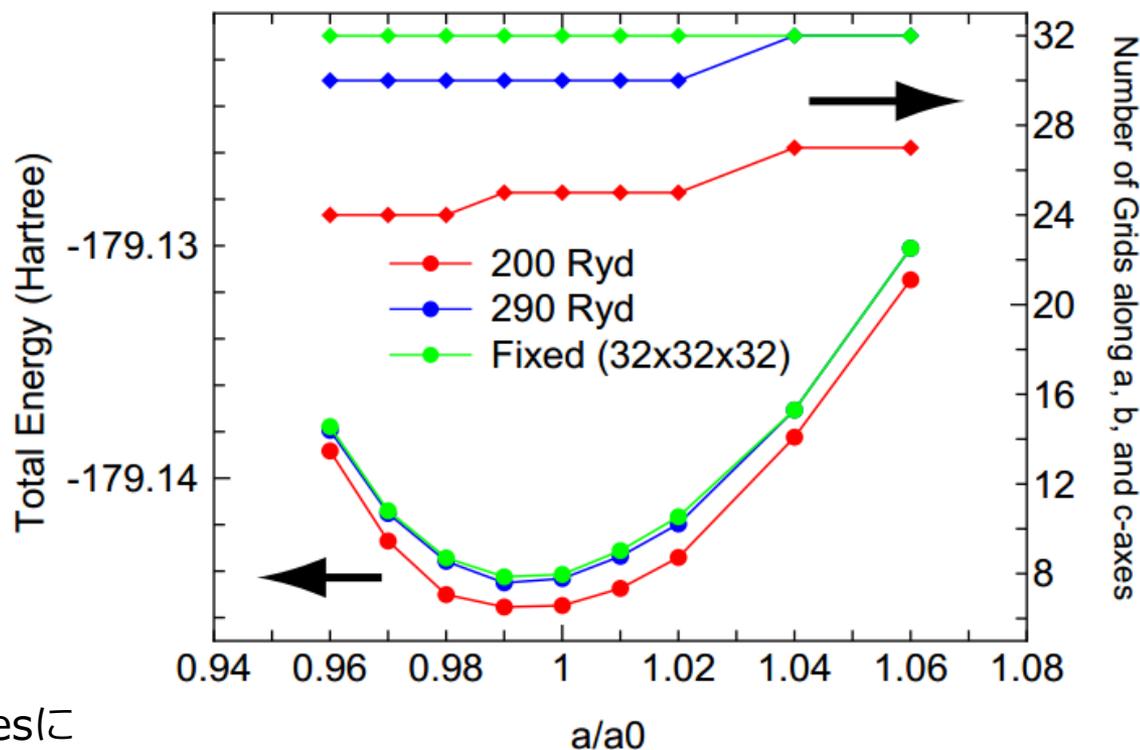
格子定数を変化させてエネルギー曲線を計算するには以下のkeywordが使用できる。

MD.Type	Evslc	#
MD.Evslc.Step	0.4	# default=0.4%
MD.maxIter	32	# default=1

scf.energycutoffによってグリッドを決定すると、格子定数の増加に応じて、不連続にグリッド数が変化する。このグリッド数の突然の変化はエネルギーカーブに不連続なジャンプを生じさせる。これを避けるためにはグリッド数を固定して計算を行うべきである。次のkeywordで明示的にグリッド数が指定できる。

scf.Ngrid 32 32 32

それぞれの数字はa-, b-, and c-axesに対するグリッド数。scf.energycutoffとscf.Ngridをどちらも指定した場合にはscf.Ngridが優先される。



MD.Evslc.flag 1 1 0 # a, b, c-軸に対して
1: 格子定数を変化, 0: 格子定数を変化させない。

SCF計算：電子密度の混合

KS有効ポテンシャルは ρ の関数である。
しかし本来、 ρ はKS方程式から求められる。

$$\hat{H}_{\text{KS}}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad \hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}$$

$$v_{\text{eff}} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta\rho(\mathbf{r})}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})$$

単純混合法

入力と出力の電子密度を単純に足し合わせて、次の入力電子密度とする。

$$\rho_{n+1}^{(\text{in})} = \alpha\rho_n^{(\text{in})} + (1 - \alpha)\rho_n^{(\text{out})},$$

大きなバンドギャップのある系、小さい系に有効な方法

OpenMXで利用可能なSCF収束法

Simple mixing (Simple)

関連するkeywords: scf.Init.Mixing.Weight, scf.Min.Mixing.Weight, scf.Max.Mixing.Weight

Residual minimization method in the direct inversion iterative subspace (RMM-DIIS)

関連するkeywords: scf.Init.Mixing.Weight, scf.Min.Mixing.Weight, scf.Max.Mixing.Weight, scf.Mixing.History, scf.Mixing.StartPulay

Guaranteed reduction Pulay method (GR-Pulay)

関連するkeywords: scf.Init.Mixing.Weight, scf.Min.Mixing.Weight, scf.Max.Mixing.Weight, scf.Mixing.History, scf.Mixing.StartPulay

Kerker mixing (Kerker)

関連するkeywords: scf.Init.Mixing.Weight, scf.Min.Mixing.Weight, scf.Max.Mixing.Weight, scf.Kerker.factor

RMM-DIIS with Kerker metric (RMM-DIISK)

関連するkeywords: scf.Init.Mixing.Weight, scf.Min.Mixing.Weight, scf.Max.Mixing.Weight, scf.Mixing.History, scf.Mixing.StartPulay, scf.Mixing.EveryPulay, scf.Kerker.factor

- 5つのSCF収束法が利用可能。
- 多くの系でRMM-DIISKがベスト。
- RMM-DIIS、RMM-DIISKはどちらもPulay混合法であるが、前者は密度行列、後者は電子密度のフーリエ変換に対してPulay混合を適用する。
- 非常に収束が難しい系はKerkerがベター。
- plus Uの場合にはRMM-DIISの方がRMM-DIISKより収束性に優れることもしばしばある。

RMM-DIISKによるSCF収束

アイデア

過去の(フーリエ空間での)残差ベクトルの線形和のノルムを最小化する。

$$\bar{R}_{n+1} = \sum_{m=n-(p-1)}^n \alpha_m R_m, \quad R_n(\mathbf{q}) \equiv \tilde{n}_n^{(\text{out})}(\mathbf{q}) - \tilde{n}_n^{(\text{in})}(\mathbf{q}),$$

$$F = \langle \bar{R}_{n+1} | \bar{R}_{n+1} \rangle - \lambda \left(1 - \sum_m^n a_m \right), \quad \langle R_m | R_{m'} \rangle \equiv \sum_{\mathbf{q}} \frac{R_m^*(\mathbf{q}) R_{m'}(\mathbf{q})}{w(\mathbf{q})},$$

$$= \sum_{m,m'} \alpha_m \alpha_{m'} \langle R_m | R_{m'} \rangle - \lambda \left(1 - \sum_m^n a_m \right). \quad \text{Kerker factor } w(\mathbf{q}) = \frac{|\mathbf{q}|^2}{|\mathbf{q}|^2 + q_0^2},$$

Fの最小化条件から次式が得られる。

$|\mathbf{q}|$ が小さい成分(長波長成分)に重きを置く。

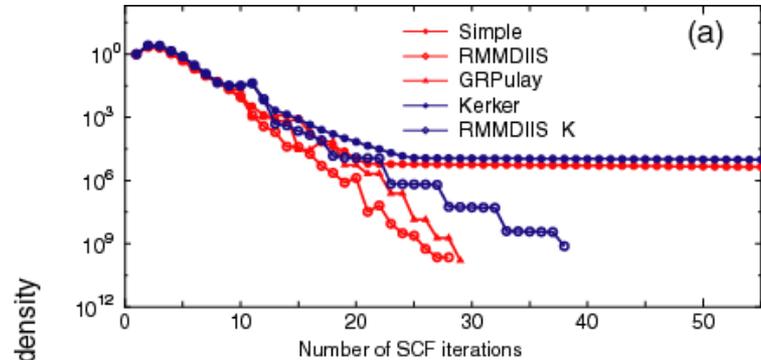
$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_k} = 0 \quad \begin{pmatrix} \langle R_{n-(p-1)} | R_{n-(p-1)} \rangle & \cdots & \cdots & 1 \\ \cdots & \cdots & \cdots & 1 \\ \cdots & \cdots & \langle R_n | R_n \rangle & \cdots \\ 1 & 1 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{n-(p-1)} \\ \alpha_{n-(p-1)+1} \\ \vdots \\ \frac{1}{2}\lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}.$$

“最適”な入力電子密度は次式で与えられる。

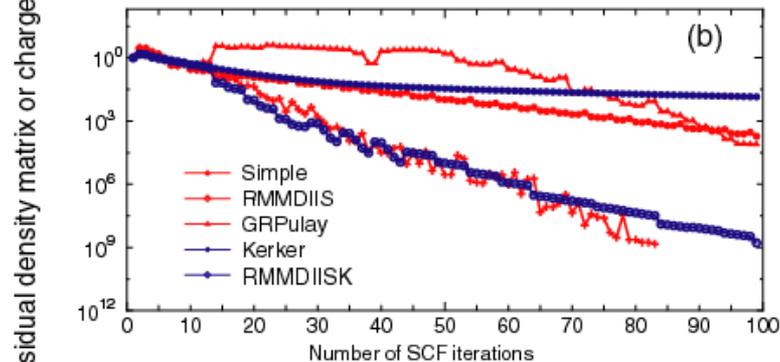
$$\rho_{n+1}^{(\text{in})} = \sum_{m=n-(p-1)}^n \alpha_m \rho_m^{(\text{in})} + \beta \sum_{m=n-(p-1)}^n \alpha_m R_m$$

様々な電荷密度混合法の比較

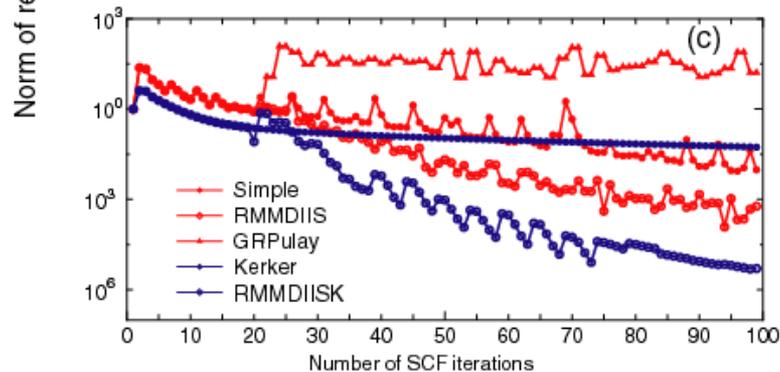
シアリック酸



Pt₁₃ クラスタ



Pt₆₃ クラスタ



いずれの場合も
RMM-DIISもしくは
RMM-DIISKが
高速である。

RMM-DIISKのkeywords

RMM-DIISKは以下のkeywordsで制御される。

scf.Init.Mixing.Weight	0.01
scf.Min.Mixing.Weight	0.01
scf.Max.Mixing.Weight	0.2
scf.Mixing.History	40
scf.Mixing.StartPulay	20
scf.Mixing.EveryPulay	1
scf.Kerker.factor	5.0

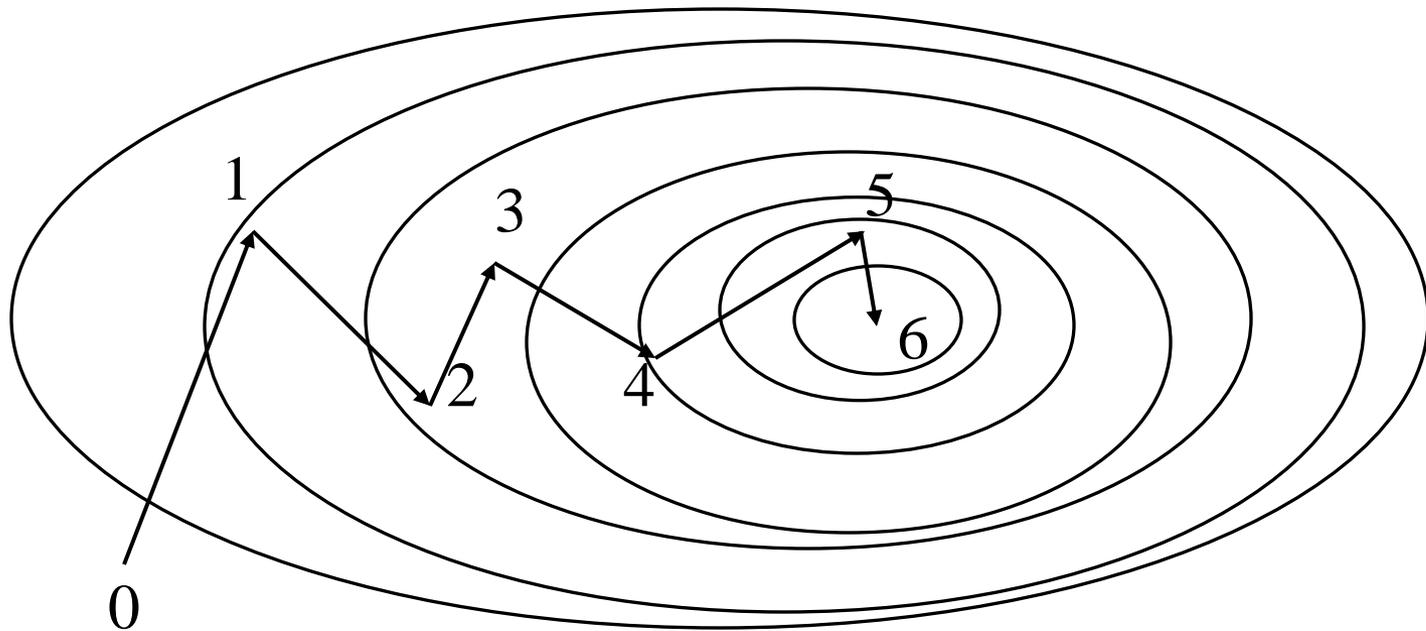
- scf.Mixing.StartPulayはRMM-DIISKをスタートするSCFステップを指定する。
- それ以前のステップはKerker法が適用される。RMM-DIISK法は準ニュートン法であるから、ある程度の収束が達成された後に、乗り換えるべきである。さもないと収束しない場合がある。
- RMM-DIISKにおける履歴数はscf.Mixing.Historyで指定する。
- scf.Init.Mixing.Weight, scf.Min.Mixing.Weight, scf.Max.Mixing.Weight はKerker法を適用される際の混合比の初期値、最小値、最大値である。収束状況をモニターし、この範囲で自動的に調整される。
- Kerker因子はscf.Kerker.factorで与えられる。指定しない場合には自動的に最適値が推定され、使用される。
- RMM-DIISK法に乗り換えた後に、RMM-DIISKによる混合を実施する頻度をscf.Mixing.EveryPulayで指定する。1の場合には毎回、実施することに対応。

構造最適化

分子や固体の性質を精密に調べるためにはエネルギーの最小値を与える構造(最適構造)を計算する必要がある。

最急降下法(Steepest decent method)

エネルギーの勾配方向に少しずつ移動する。



あまり効率的ではない。

ニュートン法による構造最適化

エネルギーをTaylor展開する

$$E = E_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_0 (x_i - x_i^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 (x_i - x_i^{(0)}) (x_j - x_j^{(0)}) + \dots,$$

座標の微分を計算

$$\frac{\partial E}{\partial x_k} = \left(\frac{\partial E}{\partial x_k} \right)_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_k \partial x_i} \right)_0 (x_i - x_i^{(0)}).$$

$$\frac{\partial E}{\partial x_k} = 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_1} \right)_0 & \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_0 & \cdots \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} \right)_0 & \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_2} \right)_0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (x_1 - x_1^{(0)}) \\ (x_2 - x_2^{(0)}) \\ \cdots \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial E}{\partial x_1} \right)_0 \\ \left(\frac{\partial E}{\partial x_2} \right)_0 \\ \cdots \end{pmatrix}.$$

$$H \Delta \mathbf{x} = -\mathbf{g},$$

これを $\Delta \mathbf{x}$ について解けば、

$$\mathbf{x}^{(n+1)} = \mathbf{x}^{(n)} - (H^{(n)})^{-1} \mathbf{g}^{(n)}.$$

もしHessian行列Hが求められるならば、この方法は効率的である。
しかし一般の場合に、Hを求めることは困難である。

準ニュートン法による構造最適化

OpenMXにおける構造最適化は準ニュートン法に基づいている。
OpenMX Ver. 3.7においては4つの最適化方法が実装されている。

$$\mathbf{r}_{\text{new}} = \mathbf{r}_{\text{DIIS}} + \Delta\mathbf{r}$$

$$\Delta\mathbf{r} = -H^{-1}\mathbf{g}_{\text{DIIS}}$$

近似ヘシアン行列Hの計算手法

DIIS

BFGS

RF(rational function)

EF(eigenvector following)

H=I

BFGS

BFGS+RF

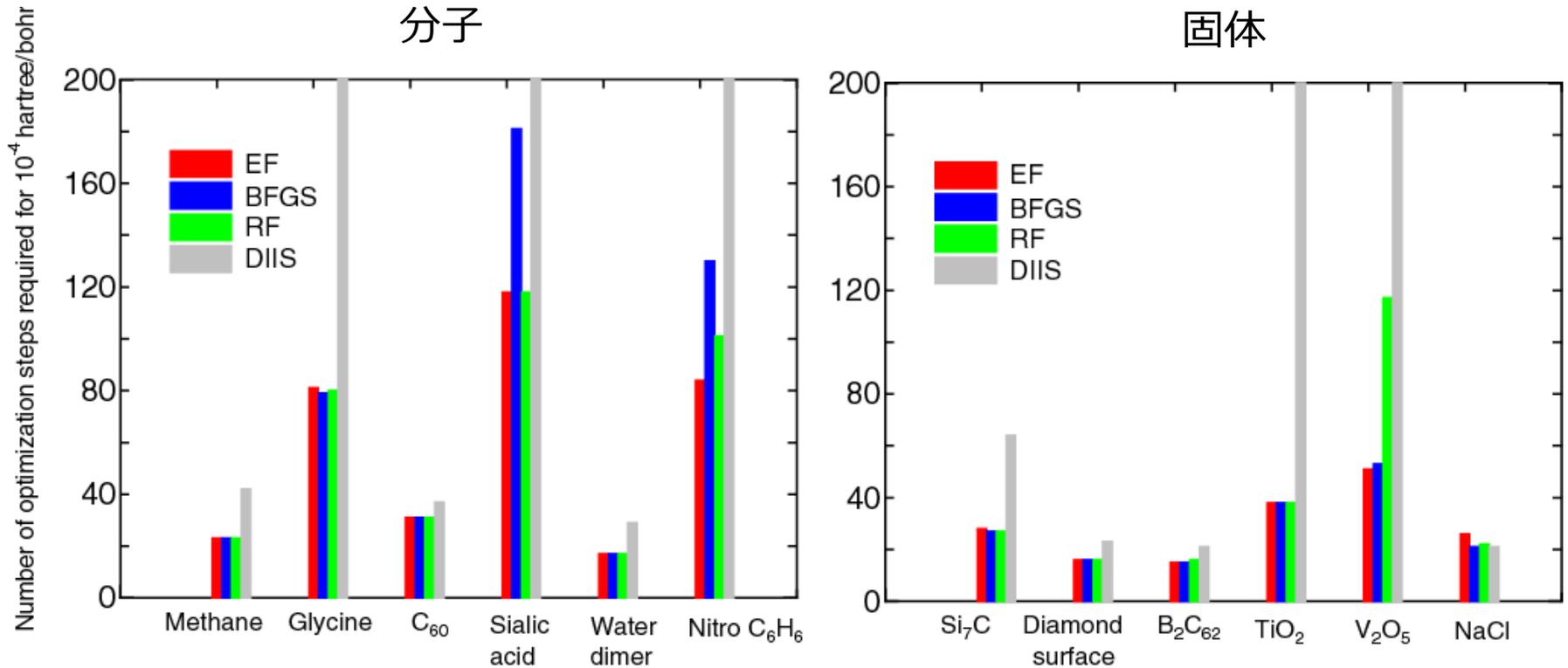
BFGS plus monitoring
of eigenvalues of H

Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 法

$$H_k = H_{k-1} + \frac{|\Delta\mathbf{g}_k\rangle\langle\Delta\mathbf{g}_k|}{\langle\Delta\mathbf{g}_k|\Delta\mathbf{r}_k\rangle} - \frac{|H_k\Delta\mathbf{r}_k\rangle\langle\Delta\mathbf{r}_kH_k|}{\langle\Delta\mathbf{r}_k|H_k|\Delta\mathbf{r}_k\rangle}$$

赤枠で囲まれた内積が正であるならば、Hの正定値性は保たれる。

構造最適化法の比較



- ベンチマーク計算からはEF法とRF法の性能が良いことが分かる。
- 構造に自由度が大きい分子系は収束しにくい。

このベンチマーク計算の入カファイルと出カファイルは以下のディレクトリにある。
openmx3.7/work/geoopt_example".

基底関数の指定

基底関数は以下の様に指定する。

```
<Definition.of.Atomic.Species
  O   O7.0-s2p2d1      O_PBE13
  H   H7.0-s2p1       H_PBE13
Definition.of.Atomic.Species>
```

- O7.0はO7.0.paoに対応する。
- -s2p2d1は動径関数として、s軌道を二つ、p軌道を2つ、d軌道を1つ選択することを意味する。
- この時、酸素Oに対して $2 \times 1 + 2 \times 3 + 1 \times 5 = 13$ 基底が割り当てられることになる。

O7.0.paoやO_PBE13.vpsの保存先は以下のkeywordで指定する。

```
DATA.PATH ../DFT_DATA13 # default=../DFT_DATA13
```

Default値は../DFT_DATA13である。

基底関数の選択: H₂Oの場合

Database(2013)においてH7.0.paoとO7.0.paoをクリックすると以下の情報が得られる。
http://www.jaist.ac.jp/~t-ozaki/vps_pao2013/H/index.html http://www.jaist.ac.jp/~t-ozaki/vps_pao2013/O/index.html

```
*****  
Eigen values(Hartree) of pseudo atomic orbitals  
*****
```

H7.0.pao

```
Eigenvalues  
Lmax= 3 Mul=15  
| mu 0 0 -0.23595211038442  
| mu 0 1 0.14109389991827  
| mu 0 2 0.61751730037441  
| mu 0 3 1.31890671598573  
| mu 0 4 2.24052765608302  
| mu 0 5 3.37954791544661  
| mu 0 6 4.73488369825610  
| mu 0 7 6.30608874470710  
| mu 0 8 8.09282718517299  
| mu 0 9 10.09464035732420  
| mu 0 10 12.31085267019158  
| mu 0 11 14.74057314485273  
| mu 0 12 17.38277845742691  
| mu 0 13 20.23645090753857  
| mu 0 14 23.30073926597344  
| mu 1 0 0.10914684890465  
| mu 1 1 0.47776040452236  
| mu 1 2 1.06988680483686  
| mu 1 3 1.88261331124981  
| mu 1 4 2.91175885838084  
| mu 1 5 4.15601184789448  
| mu 1 6 5.61454131060210  
| mu 1 7 7.28681796296307  
| mu 1 8 9.17254361476158  
| mu 1 9 11.27156766390586  
| mu 1 10 13.58381334569800  
| mu 1 11 16.10921637499960  
| mu 1 12 18.84767560575107  
| mu 1 13 21.79902110024685  
| mu 1 14 24.96300480798286  
| mu 2 0 0.27851528500170  
| mu 2 1 0.76970400958463  
| mu 2 2 1.47576814497054  
| mu 2 3 2.39881523735167  
| mu 2 4 3.53713346447754
```

↖3

↖6

↖5

```
*****  
Eigen values(Hartree) of pseudo atomic orbitals  
*****
```

O7.0.pao

```
Eigenvalues  
Lmax= 3 Mul=15  
| mu 0 0 -0.87913976280231  
| mu 0 1 0.06809061901229  
| mu 0 2 0.52709275865941  
| mu 0 3 1.24995140722317  
| mu 0 4 2.21829552402723  
| mu 0 5 3.41945468859267  
| mu 0 6 4.84509607059749  
| mu 0 7 6.48825090142865  
| mu 0 8 8.34207134316001  
| mu 0 9 10.39973244132192  
| mu 0 10 12.65513764955926  
| mu 0 11 15.10428688136984  
| mu 0 12 17.74677530362947  
| mu 0 13 20.58633940582683  
| mu 0 14 23.62957122674031  
| mu 1 0 -0.33075182895384  
| mu 1 1 0.16378499567753  
| mu 1 2 0.64129274864838  
| mu 1 3 1.35995471521821  
| mu 1 4 2.31377697411480  
| mu 1 5 3.50052618379026  
| mu 1 6 4.91841590421346  
| mu 1 7 6.56499793348396  
| mu 1 8 8.43634105410091  
| mu 1 9 10.52733540479795  
| mu 1 10 12.83276989780839  
| mu 1 11 15.34880171573570  
| mu 1 12 18.07414632417004  
| mu 1 13 21.01013110934429  
| mu 1 14 24.15933607166566  
| mu 2 0 0.26162948257116  
| mu 2 1 0.70705247436937  
| mu 2 2 1.34714706672243  
| mu 2 3 2.19799459356269  
| mu 2 4 3.26511989658328
```

↖1

↖4

↖2

↖7

↖8

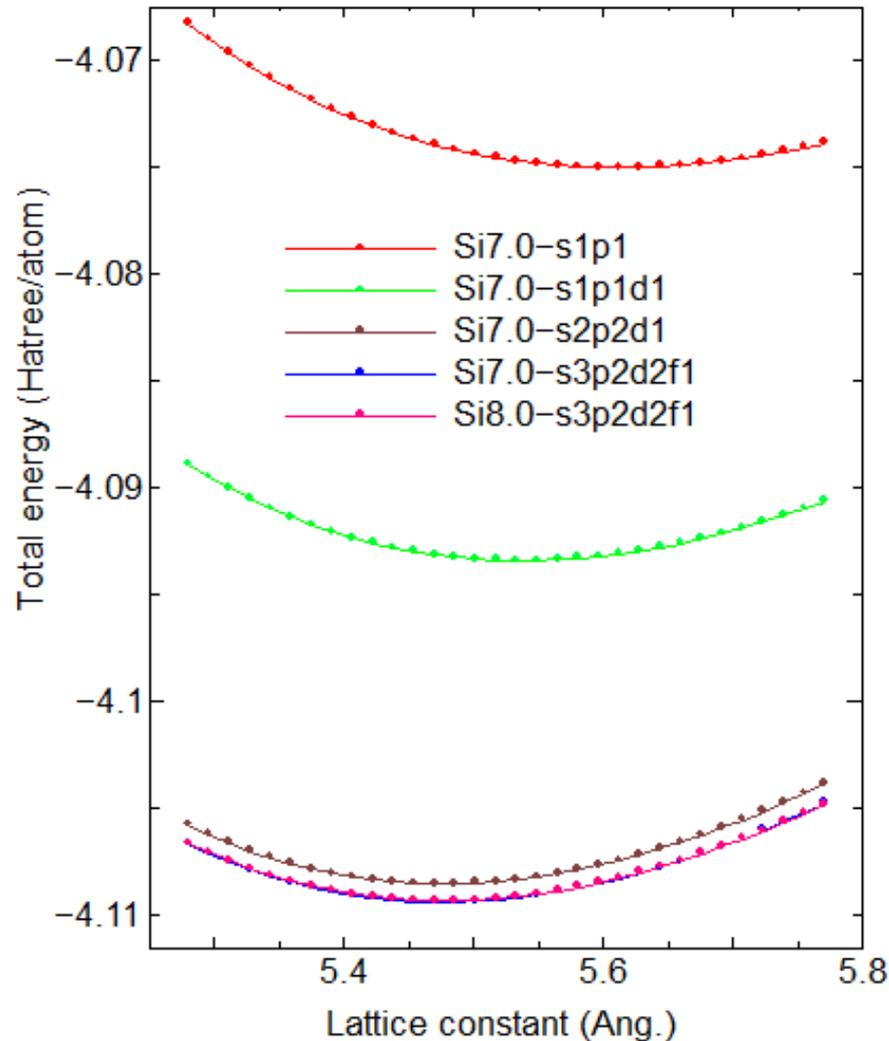
擬原子状態で低エネルギーの軌道から選択するとH7.0-s2p1, O7.0-s2p2d1となる。

基底関数の選択: Siの場合 (1)

Si7.0.pao

Eigenvalues		
Lmax= 3	Mul=15	
mu	0 0	-0.59320968623145
mu	0 1	0.01654247265872
mu	0 2	0.57915688461708
mu	0 3	1.39915528592998
mu	0 4	2.43106703909053
mu	0 5	3.63498884739274
mu	0 6	4.99885012002783
mu	0 7	6.55485759476897
mu	0 8	8.33541526908920
mu	0 9	10.34055461939939
mu	0 10	12.55818051232040
mu	0 11	14.98369777897096
mu	0 12	17.62014479571136
mu	0 13	20.47011746372617
mu	0 14	23.53245309073866
mu	1 0	-0.31460013133101
mu	1 1	0.12937640798489
mu	1 2	0.71637380083701
mu	1 3	1.54488697995006
mu	1 4	2.59211686526084
mu	1 5	3.84687324239366
mu	1 6	5.31246180826158
mu	1 7	6.99509799702661
mu	1 8	8.89454075291723
mu	1 9	11.00602102880752
mu	1 10	13.32692005826443
mu	1 11	15.85857455673626
mu	1 12	18.60272353142246
mu	1 13	21.55894843635971
mu	1 14	24.72602323954447
mu	2 0	0.01886411574821
mu	2 1	0.35893514996065
mu	2 2	0.94629918754692
mu	2 3	1.76201765644983
mu	2 4	2.81418723624388
mu	2 5	4.10656012645961
mu	2 6	5.63661971875011
mu	2 7	7.39522693820483
mu	2 8	9.37222098331867
mu	2 9	11.56227937764802
mu	2 10	13.96620568880690
mu	2 11	16.58651812641581
mu	2 12	19.42296574188659
mu	2 13	22.47308081363278
mu	2 14	25.73538272482773
mu	3 0	0.28356769151846
mu	3 1	0.79082836114569
mu	3 2	1.52992065308726
mu	3 3	2.52537261496132

Si7.0.pao中の固有エネルギーの低い方から順次、基底に含める。

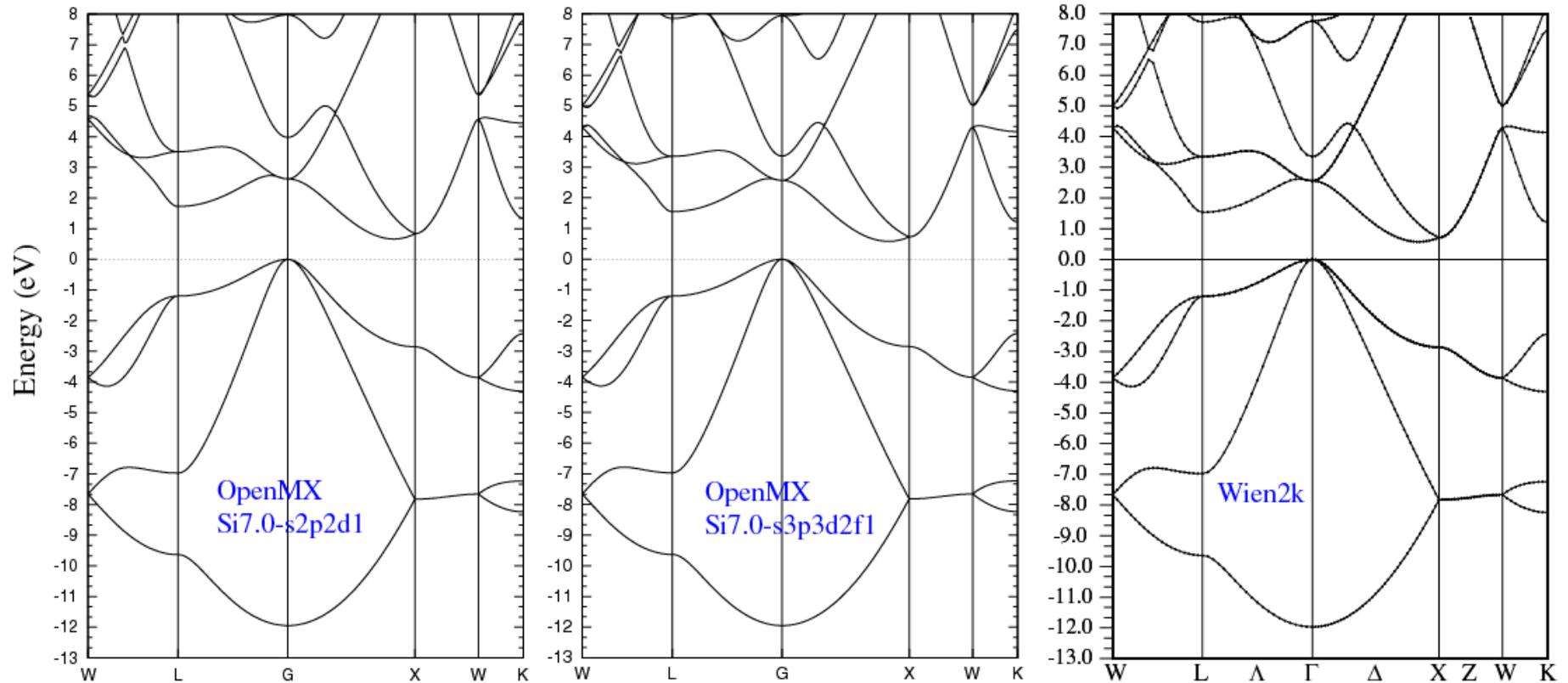


構造特性に関しては、Si7.0-s2p2d1で十分である。

Si7.0-s3p2d2f1とSi8.0-s3p2d2f1の比較から、カットオフ半径は7.0(a.u.)で収束していることが分かる。

基底関数の選択: Siの場合 (2)

バンド構造の比較からもSi7.0-s2p2d1でほぼ収束していることが分かる。



より完全な収束解を得るためにはSi7.0-s3p2d2f1(Si7.0-s3p3d2f1)を用いた方が良いが、大規模系を取り扱う場合や、広範囲な構造探索を行うためにはSi7.0-s2p2d1は精度とコストのバランスの取れた基底関数である。

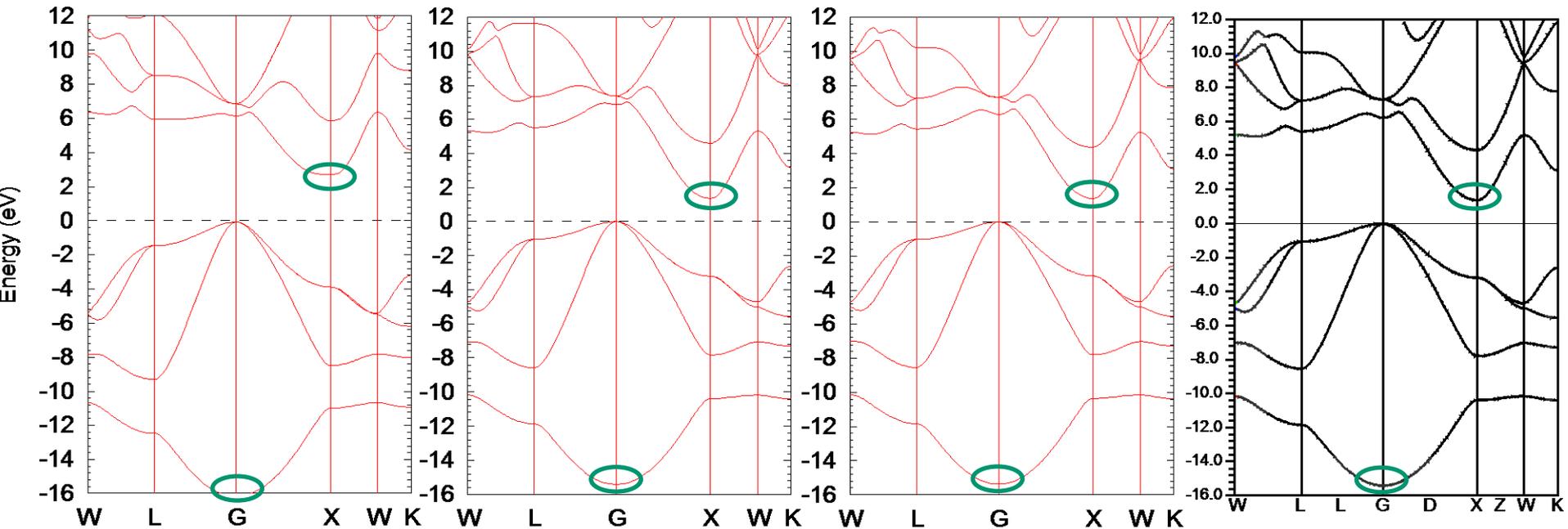
フローティング状態 in 3C-SiC

C6.0-s2p2
Si8.0-s2p2

C6.0-s2p2d1
Si8.0-s2p2d1

C6.0-s3p3d2f1
Si8.0-s3p3d2f1

Wien2k (FLAPW)



- ✓ d軌道を含めることが、バンド構造を再現する上で重要である。
- ✓ 少なくとも5eVまでのバンド構造はs2p2d1基底で再現されている。

基底関数重なり誤差 (BSSE)



	Equilibrium O-O distance (Ang.)	Dipole moment (Debye)	Binding energy (kcal/mol)	Binding energy (counterpoise corrected) (kcal/mol)
O7.0-s2p2d1, H7.0-s2p1	2.899	2.54	5.57	5.21
O7.0-s3p3d2, H7.0-s3p2	2.897	2.45	5.48	5.48
Other calc.	2.893 ^a		5.15 ^a	
Expt.	2.98 ^b	2.60 ^b	5.44 ^b	

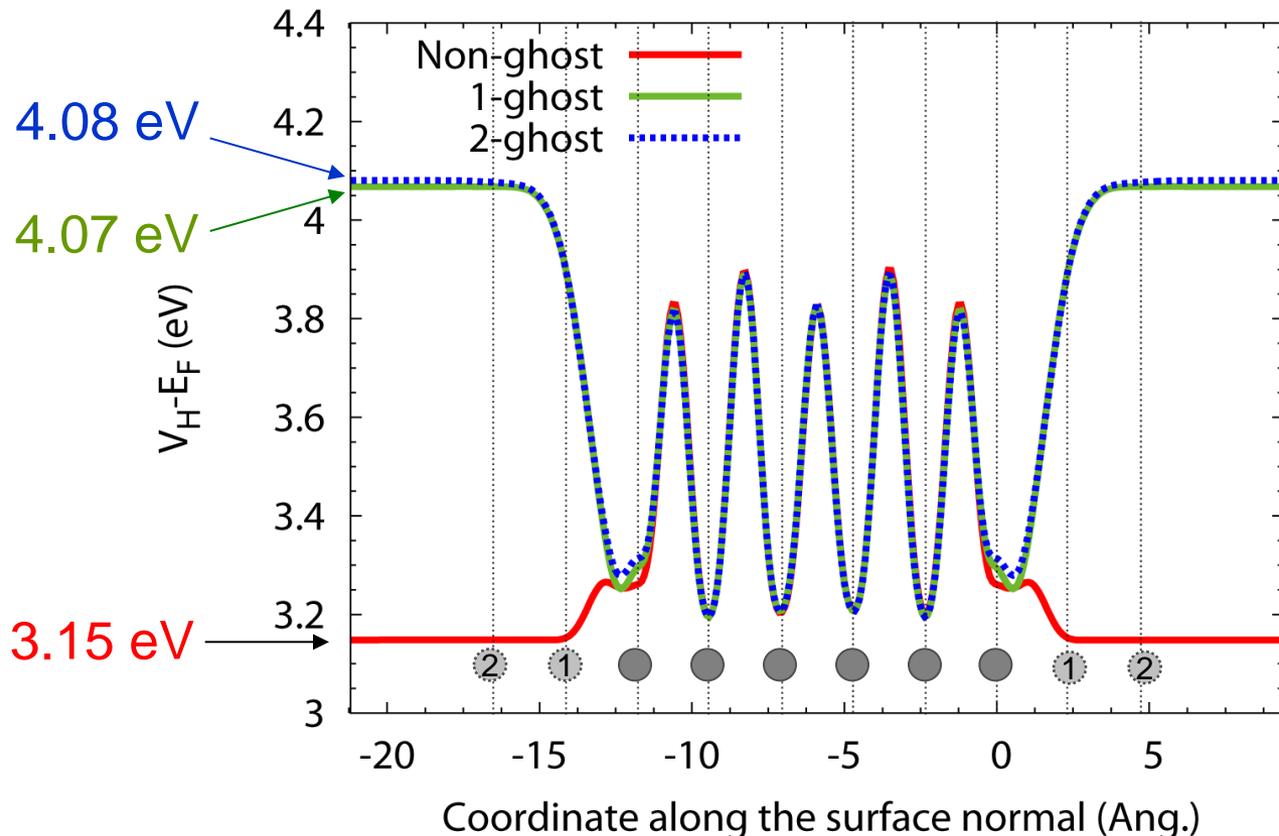
ベンチマーク計算から分子系に対するBSSEは ~ 0.5 kcal/mol

仕事関数の計算

fcc Al (111) surface

真空層にゴースト原子を置くことで仕事関数の高精度計算が可能である。
(本計算はDatabase(2006)の基底関数を用いて行われたため、
Database(2013)では状況が改善されている可能性がある。)

仕事関数



← Exp : 4.24 eV
← PW : 4.09 eV

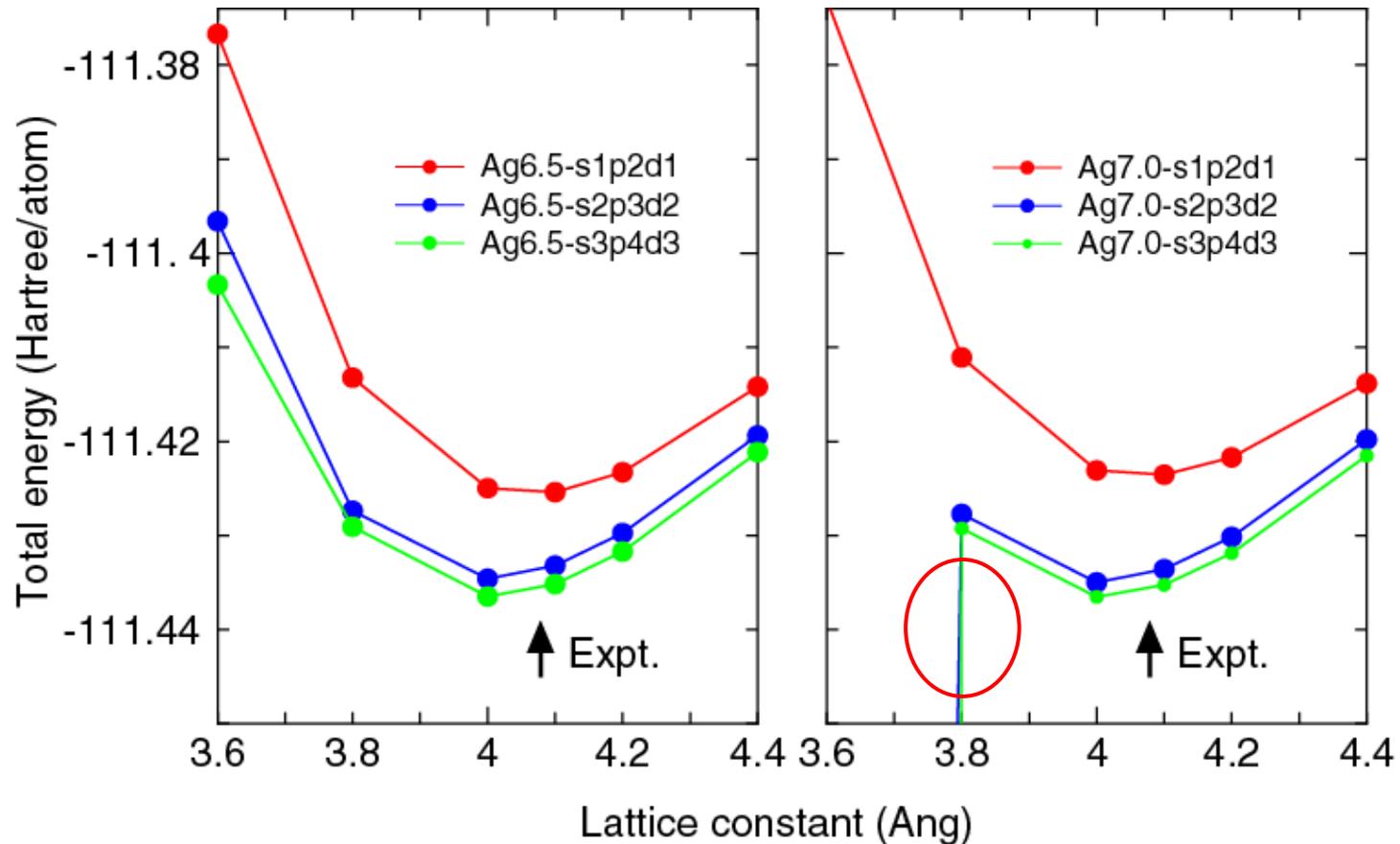
Y. Morikawa *et al.*,
PRB **69**,
041403(R) (2004);
TABLE I.

By Jippo and Ohfuti (Fujitsu)

Al(111) fcc 1x1 6L, GGA-PBE, Fix to the equilibrium lattice parameter
Al6.0-s1p2d1, Al_PBE (Database ver. 2006)
E6.0-s1p2d1, E (Database ver. 2006)

基底関数のOvercompleteness

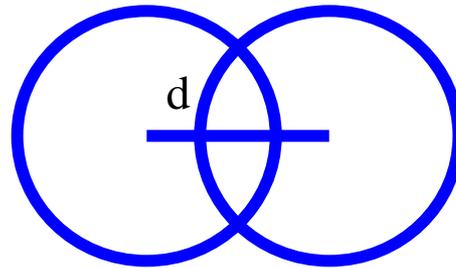
fcc-Agの全エネルギー



fcc, hcp, bcc等の密な構造に対して、多数の基底関数を使用した際に、overcompletenessと呼ばれる数値不安定性が発生する場合がある。

Overcompletenessの原因

s軌道の基底を持つ水素分子を考える。
原子間距離をdとしてd→0とする。



$$Hc = \varepsilon Sc$$

$$H = \begin{pmatrix} e & h \\ h & e \end{pmatrix}$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{pmatrix}$$

$$S = V \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} V^\dagger = V \lambda V^\dagger$$

$$\lambda_1 = 1 - s \quad v_1 = (1, -1)$$

$$\lambda_2 = 1 + s \quad v_2 = (1, 1)$$

$$Hc = \varepsilon Sc$$

$$Hc = \varepsilon V \lambda V^\dagger c$$

$$\lambda^{-1/2} V^\dagger H V \lambda^{-1/2} \lambda^{1/2} V^\dagger c = \varepsilon \lambda^{1/2} V^\dagger c$$

$$H' = \lambda^{-1/2} V^\dagger H V \lambda^{-1/2}$$

$$b = V^\dagger c$$

$$H'b = \varepsilon b$$

H'の計算の際にv₁のために桁落ちが起きる。その誤差が1/√λ₁で増幅される。

Overcompletenessへの便宜的な対策

Overcompletenessが発生した際に、中性ポテンシャルのプロジェクト展開をオフにすることで、この問題を回避できることが多い。

```
scf.ProExpn.VNA      off      # on|off, default = on
```

KSハミルトニアン自身の精度が関連していると考えられるが、この理由に関しては、完全解明には至っていない。

リスタート

- 計算が終了したにも関わらずSCFが収束していない場合、以下のkeywordを含めることで最終の電子密度分布を用いてSCF計算をリスタートすることが出来る。(ただしLDA+U法の場合には機能しない)

`scf.restart` `on` `# on|off,default=off`

- 構造最適化や分子動力学計算が途中で終了した場合、最終座標や最終速度を含んだ入力ファイル(*.dat#)が利用できる。このリスタート用の入力ファイルを用いて、計算を途中からリスタート出来る。

バイナリモードでの出力

- 大規模な計算を実行し、複数のcubeファイルを出力する場合、ファイルシステムの性能によっては長時間を要する場合がある。この場合、以下のキーワードを用いてバイナリモードで出力することで出力時間を低減することが可能である。

```
OutData.bin.flag  on  # default=off, on|off
```

- バイナリファイルはbin2txt.cを用いて、テキストファイルに変換できる。

```
コンパイル方法: gcc bin2txt.c -lm -o bin2txt
```

```
使用方法: ./bin2txt *.bin
```

大規模計算に関して

512コアを使用して1000原子系の通常の対角法による(DNP基底を用いた)計算が可能である。runtestL2のベンチマーク計算の結果を以下に示す。

```
$ mpirun -np 128 openmx -runtestL2 -nt 4
```

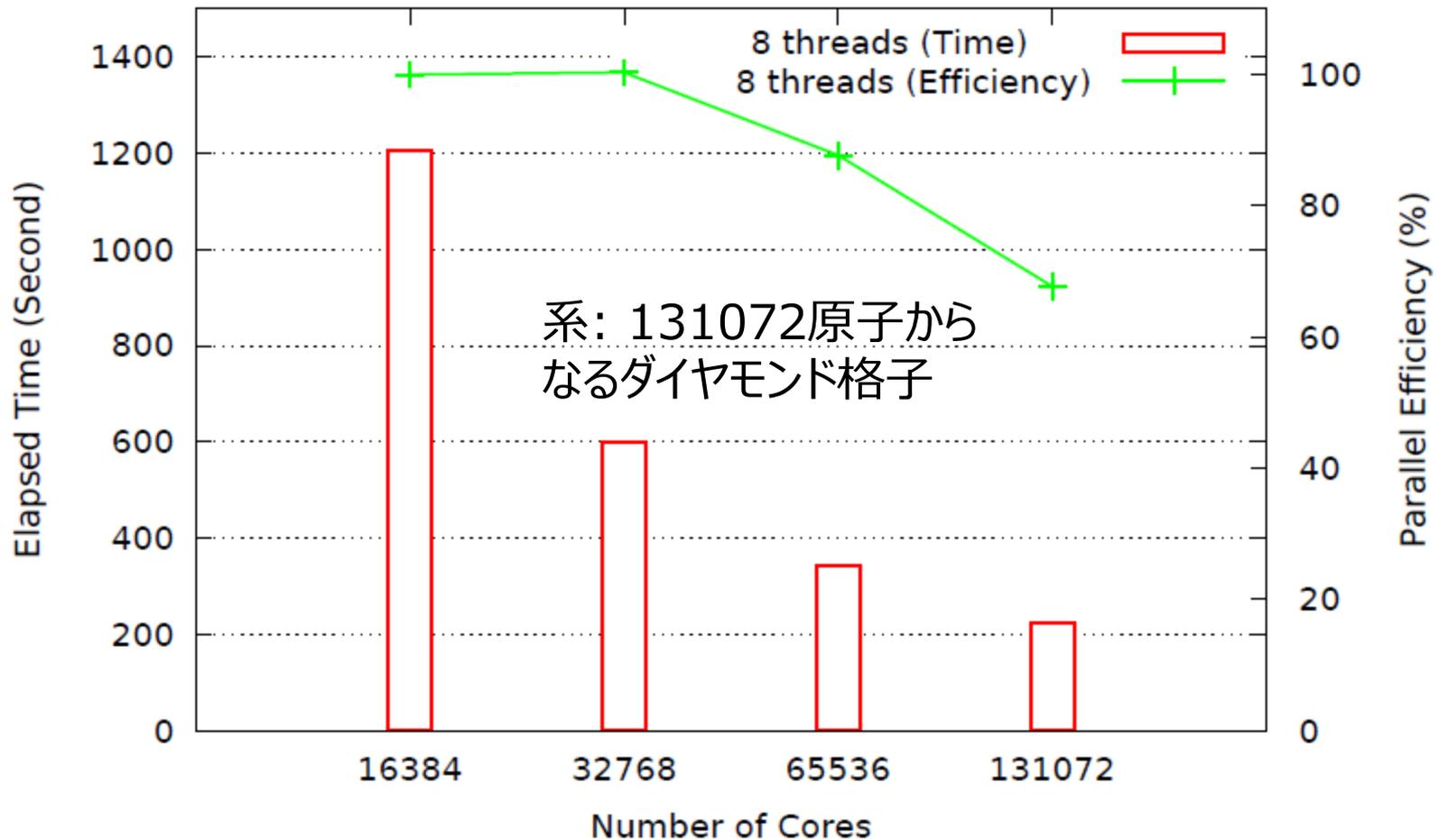
```
1 large2_example/C1000.dat      Elapsed time(s)= 1731.83  diff Utot= 0.000000002838  diff Force= 0.000000007504
2 large2_example/Fe1000.dat     Elapsed time(s)=21731.24  diff Utot= 0.000000010856  diff Force= 0.000000000580
3 large2_example/GRA1024.dat    Elapsed time(s)= 2245.67  diff Utot= 0.000000002291  diff Force= 0.000000015333
4 large2_example/Ih-Ice1200.dat  Elapsed time(s)= 952.84   diff Utot= 0.000000000031  diff Force= 0.000000000213
5 large2_example/Pt500.dat      Elapsed time(s)= 6831.16  diff Utot= 0.000000002285  diff Force= 0.000000004010
6 large2_example/R-TiO2-1050.dat Elapsed time(s)= 2259.97  diff Utot= 0.000000000106  diff Force= 0.000000001249
7 large2_example/Si1000.dat     Elapsed time(s)= 1655.25  diff Utot= 0.000000001615  diff Force= 0.000000005764

Total elapsed time (s) 37407.95
```

ファイル名の数字は系に含まれる原子数を示す。Elapsed timeは1 MDあたりの計算時間 (秒)である。一日程度で構造最適化が可能。

マニュアル96pも参照のこと。

「京」上でのO(N)法の並列化効率



13万1072コアを使用しておよそ68%の並列化効率

実習内容 (2)

1. 構造最適化

Methane2.datを用いて、構造最適化を行う。
マニュアル63pを参照のこと。

全ての入力ファイル
*.datはopenmx/work/
以下にあります。

2. 状態密度の計算

Cdia.datを用いて、状態密度を計算する。
マニュアル76pを参照のこと。

余裕のある方は以下の計算にもチャレンジして下さい。

3. Nudged elastic band (NEB)法による反応障壁の計算

C2H4_NEB.datを用いて、2個のエチレン分子の環状付加反応によるシクロブタンの生成過程における反応障壁を求める。
マニュアル168pを参照のこと。

4. 炭素鎖の電子透過率の計算

Lead-Chain.dat, NEGF-Chain.datを用いて、電子透過率を計算する。マニュアル129pを参照のこと。

構造最適化 (Methane2.datを用いて)

メタン分子の炭素原子のx座標を右のように0.3 Åに変更し、これを初期構造として構造最適化する。

<Atoms.SpeciesAndCoordinates

1	C	0.300000	0.000000	0.000000	2.0	2.0
2	H	-0.889981	-0.629312	0.000000	0.5	0.5
3	H	0.000000	0.629312	-0.889981	0.5	0.5
4	H	0.000000	0.629312	0.889981	0.5	0.5
5	H	0.889981	-0.629312	0.000000	0.5	0.5

Atoms.SpeciesAndCoordinates>

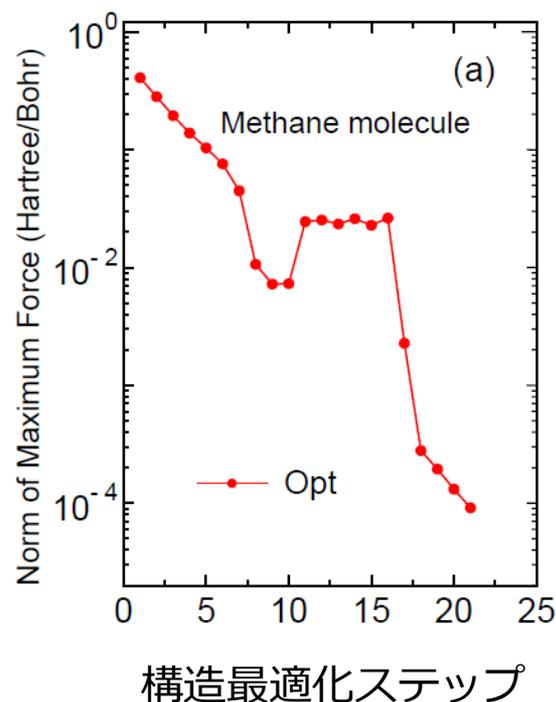
ジョブの投入方法

```
$ mpirun -np 5 openmx Methane2.dat -nt 2
```

この計算は最急降下法 (SD)を用いた場合で、右の履歴で構造が収束する。

XCrySDenを用いるとmet2.mdを可視化できる。その際にはxyzファイルとして読み込むこと。

マニュアル63pも参照のこと。



状態密度の計算 (Cdia.datを用いて)

Kohn-Sham 固有値の状態密度 (DOS) は次の2つの段階を経由して計算される。

(1) SCF計算

ダイヤモンドのSCF計算を実行する。

ジョブの投入方法

```
$ mpirun -np 2 openmx Cdia.dat -nt 2
```

(2) DOS計算

(2.a) openmx/source中でDosMainをコンパイル

```
$ make DosMain
```

(2.b) workに移動してDosMainを使ってDOS計算

```
$ ./DosMain cdia.Dos.Val cdia.Dos.Vec
```

以下、マニュアル76pを参照のこと。