

光電子強度分布計算ソフト SPADExp

4. OpenMX/ADPACK における原子軌道・擬原子軌道

田中 宏明 (東京大学 物性研究所/理学系研究科物理学専攻)

2022 年 5 月 20 日

概要

OpenMX[1] は局在基底を用いた第一原理計算ソフトウェアであり、用いる擬ポテンシャルは ADPACK[2] によって生成される。ADPACK を用い、全電子ポテンシャルにおける原子軌道と擬ポテンシャルにおける擬原子軌道の対応関係を得る方法を説明する。なお、擬ポテンシャルの役割および性質は文献 [3] を参照のこと。

目次

1	ADPACK の改変	1
2	軌道の比較	1
2.1	原子軌道と擬原子軌道の比較 (擬ポテンシャル入力)	2
2.2	擬原子軌道の最適化 (擬原子軌道入力)	2
2.3	最適化された擬原子軌道、対応する原子軌道	3

1 ADPACK の改変

ADPACK では、`calc.type` の値によって全電子計算 (ALL)、擬ポテンシャル計算 (VPS)、擬原子軌道計算 (PAO) などを行うことができる。ADPACK に表 1 のような改変を施し、原子軌道と擬原子軌道を非占有状態まで求められるようにした。改変したソースコードは本リポジトリ内で公開している。

2 軌道の比較

ここでは、擬原子軌道として `C6.0.pao`、擬ポテンシャルとして `C.CA19.vps` を例に用いる。それぞれのファイルは OpenMX の入力として用いているほか、冒頭の計算パラメータを取り出すことで入力ファイルとしても用いることができる。この入力ファイルを一部修正することで、原子軌道計算・擬原子軌道計算を行った。

なお、炭素原子の場合、内殻ポテンシャルに取り込まれるのは $1s$ 軌道のみである。従って、 p 軌道・ d 軌道などは擬ポテンシャル化による影響はない。

表 1 ADPACK の改変箇所。

ファイル名	行番号	改変内容
adpack.h	24-25	定数 ASIZE11, ASIZE12 の値を大きくした。
adpack.h	38	原子軌道計算における最大主量子数 <code>max.N</code> を追加した。
adpack.h	185	関数定義 <code>All_Electron.NSCF</code> を追加した。
readfile.c	123	<code>max.N</code> を入力ファイルの <code>max.N</code> から読み取る操作を追加した。
adpack.c	145-146	全電子計算において非占有軌道までを計算する操作を追加した。
All_Electron.c	42-48, 655-659	全電子計算 (<code>Calc.Type=0</code>) の場合に、関数 <code>All_Electron</code> 内では擬原子軌道計算 (<code>Calc.Type=2</code>) のための全電子計算と全く同一の振る舞いをするようにフラグの入れ替えを行った。
All_Electron_NSCF.c	全て	<code>All_Electron.c</code> を複製して <code>All_Electron.NSCF.c</code> を作成し、 2. 原子ポテンシャルの計算 §3 の方法によって原子軌道を非占有状態まで求めるように改変した。
Output.c	743-781	関数 <code>Output.AllBases</code> における原子軌道の出力方法を、関数 <code>Output.PA0Bases2</code> 内 ll. 927-944 と同様にした。
makefile	29	OBJS に <code>All_Electron.NSCF.o</code> を追加した。

2.1 原子軌道と擬原子軌道の比較（擬ポテンシャル入力）

擬ポテンシャルファイル `C_CA19.vps` にある入力パラメータを用いて、全電子ポテンシャルにおける波動関数（原子軌道）と擬ポテンシャルにおける波動関数（擬原子軌道）を計算する。2s 軌道に関する結果が図 1 である。擬ポテンシャルでは 1s 軌道がポテンシャルに取り込まれているため、2s 軌道が節のない最低固有値状態となっている。

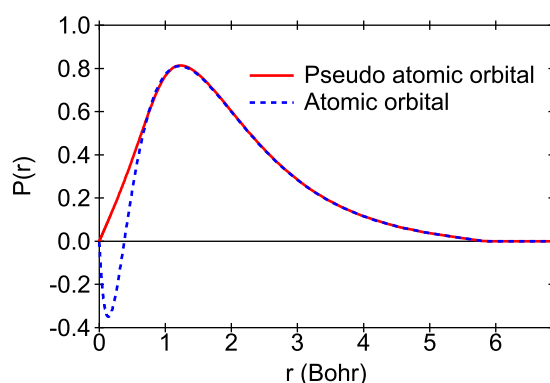


図 1 擬ポテンシャルファイルを入力に用いた、炭素原子の 2s 原子軌道と擬原子軌道。

2.2 擬原子軌道の最適化（擬原子軌道入力）

計算により得られた擬原子軌道は 1 原子に対するものであり、原子同士が結合した固体や分子とは異なっている。そこで、OpenMX ではこの擬原子軌道を遷移結合により最適化し、固体や分子内の結合状態を少ない基底で表せるようにしている [4]。この様子は、OpenMX から提供されている擬原子軌道ファイル `C6.0.pao` に保存されている擬原子軌道（最適化後）と、ファイルに残っている入力パラメータから擬原子軌道を再計算したもの（最適化前）を比べることで確認することができる（図 2）。線型結合係数も `C6.0.pao` 内のデータ

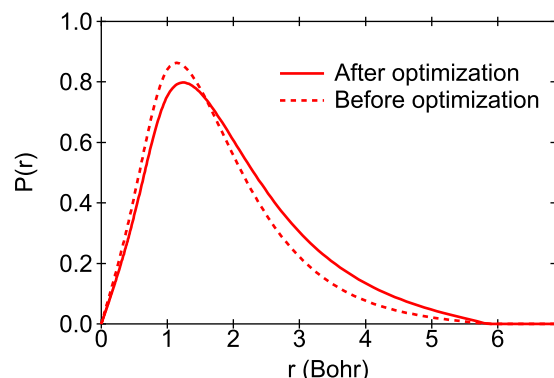


図 2 擬原子軌道ファイルを入力に用いた、最適化前と最適化後の炭素原子 2s 擬原子軌道。

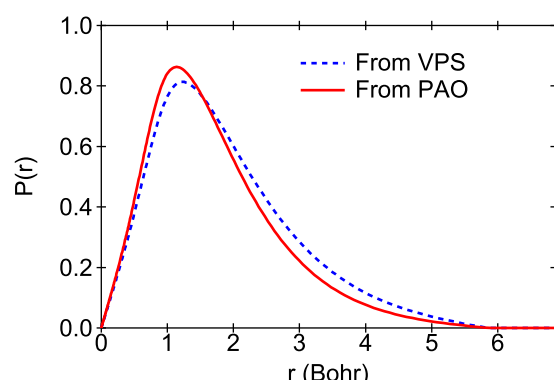


図 3 擬原子軌道ファイル・擬ポテンシャルファイルを入力に用いた、炭素原子 2s 擬原子軌道。

から得ることができ [5]、また新たに計算した最適化前の擬原子軌道と内積をとって線型結合係数を求めてもほぼ同じ値が得られる。

さらに、擬原子軌道を求めるために用いた原子は、擬ポテンシャルの計算に用いた原子と異なる状態である可能性があることに注意が必要である。例えば炭素原子の場合、擬原子軌道のための全電子計算では 1s 軌道の占有数が 2.0 ではなく 1.5 になっており、結果として得られる 2s 軌道も少し異なっている (図 3)。

2.3 最適化された擬原子軌道、対応する原子軌道

これまでの結果から、OpenMX で用いられている擬原子軌道は最適化されており、擬ポテンシャルに対応した解である擬原子軌道の線型結合で表されることが分かった。さらに、擬ポテンシャル計算の過程で行われる全電子計算を踏まえると、擬原子軌道 (最適化前) と対応する原子軌道の対応関係を得ることもできる。ここから、最適化された擬原子軌道に対応する原子軌道を、擬原子軌道についての線型結合係数を流用することで求めることができる。炭素 2s 軌道に対する結果が図 4 である。図中の縦線は擬ポテンシャル計算のカットオフである 1.3 Bohr の位置に引いてあり、カットオフより外では擬原子軌道と原子軌道が一致していることを確認できる。

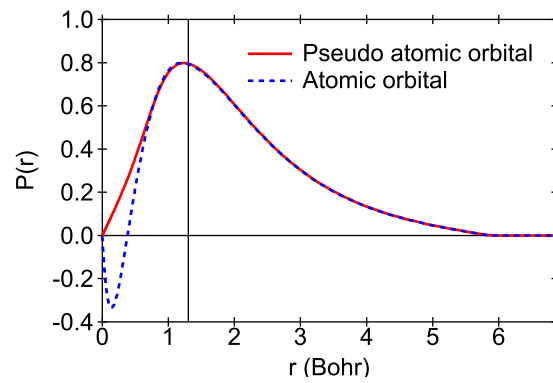


図4 炭素原子 $2s$ の最適化された擬原子軌道と、対応する原子軌道。

参考文献

- [1] <http://www.openmx-square.org/>
- [2] http://www.openmx-square.org/adpack_man2.2/
- [3] R. M. Martin 著, 寺倉 清之, 寺倉 郁子, 善甫 康成 訳, 『物質の電子状態』, 丸善出版, 2012.
- [4] T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003).
- [5] http://www.openmx-square.org/video_lec/OrderN-Part2.pdf, pp.4-20.