

光電子強度分布計算ソフト SPADEExp

8. Main_program ディレクトリ

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 8 月 17 日

概要

本パッケージの `Main_program` ディレクトリに含まれるツールを説明する。原子ポテンシャルの計算や光電子強度分布計算を行うことができる。

目次

1	コンパイル	1
2	概要	1
3	<code>&Control</code> ブロック	2
4	Thomas-Fermi ポテンシャルの計算	2
5	原子波動関数の計算	3
6	自己無撞着原子ポテンシャルの計算	5
7	原子ポテンシャルによる励起状態波動関数と位相差の計算	6
8	光電子強度計算	7

1 コンパイル

`OpenMX_tools` ディレクトリと同様、`Makefile.example` を参考に `Makefile` を作成し `make` コマンドによるコンパイルを行う。HDF5 の他、Intel MKL 等から OpenMP 並列化・BLAS のライブラリをインストールしておく必要がある。

2 概要

コンパイルが成功すると、実行ファイル `SPADEExp.o` が生成される。標準入力に設定ファイルを読み込ませることで計算を実行することができる。

```
> SPADEExp.o < input.dat
```

設定ファイルはテキストファイルであり、Quantum ESPRESSO の入力ファイルと似た形式である。`&block_name` の行で始まり/`/`の行で終わるブロックがいくつか並んだ形式である。ブロック内は各行にキーワードと値を空白区切りで並べる。!または#から始まる行、空白行は無視される。ブロックの順番は任意であ

るが、同名ブロックは複数存在してはいけない。

キーワード・値ともに case-sensitive である。値は以下の型を持つ。

整数値 1
 実数値 1.5 または 1.0e-2
 真偽値 TRUE True true または FALSE False false
 文字列 /path/to/file など

3 &Control ブロック

&Control ブロックは計算の種類、入出力ファイルを設定する。表 1 がキーワードの一覧である。既定値がないキーワードは基本的に入力必須であり、入力がないと計算が実行されない。

表 1 &Control ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
Calculation	文字列	計算の種類	なし
Log_file	文字列	ログファイルへのパス 未設定の場合、ログが残らないだけで計算は実行される	なし
Console_log	真偽値	コンソールにログを出力するかどうか	True
Output_file	文字列	出力ファイルへのパス	なし

4 Thomas-Fermi ポテンシャルの計算

Calculation を Thomas-Fermi にすることで、Thomas-Fermi ポテンシャル $g(x)$ の計算が行われる。解くべき微分方程式は

$$\frac{d}{dx^2}g(x) = \frac{g(x)^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (1)$$

である。詳細な計算アルゴリズムは 2. 原子ポテンシャルの計算を参照。

キーワードは&Thomas-Fermi ブロックで指定される。表 2 がキーワードの一覧である。テストモードでは、指定された $g'(0)$ について $g(x)$ を計算し出力する。本番モードでは、指定された下端と上端を初期値に用いて二分法で $g(x) \rightarrow 0$ ($x \rightarrow \infty$) を満たす解を探索し出力する。Initial_diff_min および Initial_diff_max の値は、4 次 Runge-Kutta 法において上手く解が探せるように設定されている。

Thomas-Fermi ポテンシャルの計算では、 $g(x_i)$ の値を計算するための点列 x_i を&Radial-grid ブロックで指定できる。&Radial-grid の行にブロック内の行数を記入する。ブロック内の各行には、刻み幅（実数値）と点数（整数値）を記入する。参考文献 [1] に基づき、既定値は以下の通りである。

```
&Radial_grid 11
0.0025 40
0.005 40
0.01 40
0.02 40
0.04 40
0.08 40
0.16 40
```

0.32 40
0.64 40
1.28 40
2.56 40
/

5 原子波動関数の計算

Calculation を Atomic-wfn にすることで、球対称な原子ポテンシャルにおける波動関数の動径部分を計算することができる。詳細な計算アルゴリズムは **2. 原子ポテンシャルの計算** を参照。

キーワードは &Atomic-wfn ブロックで指定される他、&Radial-grid ブロックが点列 x_i の指定に使われる。表 3 がキーワードの一覧である。主量子数について、n_min・n_max で複数の値を指定するか n で単一の値を指定するかの 2 通りがあり、併用はできない。方位量子数、原子番号についても同様。

ポテンシャルは、H-like（水素様原子）の場合 $V(x) = -Z/\mu x$ 、Thomas-Fermi の場合 $g(x)$ をファイルから読み込んで $V(x) = -Z/\mu x \cdot g(x)$ 、file の場合 $V(x)$ をファイルから読み込んでそのまま使う。 μ は Thomas-Fermi スケーリング係数である。

各原子番号について、固有エネルギーの値が出力される。

表 2 &Thomas-Fermi ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
Calculation_test	真偽値	テストモードか本番モードか	False（本番モード）
Initial_diff_offset	実数値	[テストモード] $g'(0)$ の初期値	なし
Initial_diff_delta	実数値	[テストモード] $g'(0)$ を変化させる刻み幅	なし
Initial_diff_size	整数値	[テストモード] $g'(0)$ をテストするデータ点数	なし
Initial_diff_min	実数値	[本番モード] $g'(0)$ の下端初期値	-1.49
Initial_diff_max	実数値	[本番モード] $g'(0)$ の上端初期値	-1.51
Threshold	実数値	収束閾値	1e-5
		微分方程式の数値解法	
Solution	文字列	RK1（Euler 法）	RK4
		RK4（4 次 Runge-Kutta 法）	

表 3 `&Atomic-wfn` ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
<code>n.min</code>	整数値	主量子数 n の最小値	なし
<code>n.max</code>	整数値	主量子数 n の最大値	なし
<code>n</code>	整数値	主量子数 n の値	なし
<code>l.min</code>	整数値	方位量子数 l の最小値	なし
<code>l.max</code>	整数値	方位量子数 l の最大値	なし
<code>l</code>	整数値	方位量子数 l の値	なし
<code>Z.min</code>	整数値	原子番号 Z の最小値	なし
<code>Z.max</code>	整数値	原子番号 Z の最大値	なし
<code>Z</code>	整数値	原子番号 Z の値	なし
<code>Potential</code>	文字列	ポテンシャルの種類	なし
		H-like (水素様原子)	
		Thomas-Fermi (Thomas-Fermi ポテンシャル)	
<code>Potential_file</code>	文字列	<code>file</code> (入力ファイル通り)	なし
		ポテンシャルのファイル	
<code>Solution</code>	文字列	微分方程式の数値解法	Numerov
		RK1 (Euler 法)	
		RK4 (4 次 Runge-Kutta 法)	
<code>Bisection_step</code>	実数値	Numerov (Numerov 法)	1e-3
		二分法の初期ステップサイズ	
		エネルギー収束閾値	
<code>E_threshold</code>	実数値		1e-5
<code>Radius_factor</code>	実数値	x の計算範囲を定める係数	8.0

6 自己無撞着原子ポテンシャルの計算

Calculation を SCF-atom にすることで、自己無撞着な原子ポテンシャルを計算することができる。詳細な計算アルゴリズムは 2. 原子ポテンシャルの計算を参照。

キーワードは &SCF-atom ブロック、&Atomic-wfn ブロック、&Occupation ブロック、&Radial-grid ブロックが使われる。&Atomic-wfn ブロックの中で使われるキーワードは表 4 の通り。入力されたポテンシャルは、自己無撞着計算の初期値になる。

表 4 自己無撞着原子ポテンシャル計算で使われる &Atomic-wfn ブロックのキーワード。

キーワード	備考
Z	Z.min · Z.max は使用不可
Potential	入力値によらず Thomas-Fermi になる
Potential_file	
Solution	
Bisection_step	
Radius_factor	

&SCF-atom ブロックのキーワードは表 5 の通り。

表 5 &SCF-atom ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
Mix_weight	実数値	自己無撞着計算の混合比	0.5
Criterion.a	実数値	パラメータ α の収束閾値	0.001
Criterion.b	実数値	パラメータ β の収束閾値	0.001

&Occupation ブロックは、各軌道の占有数を階段状に記述する。例えば炭素原子の場合、 $1s \cdot 2s \cdot 2p$ 軌道に 2 つずつ電子があるため

```
&Occupation 2
2
2 2
/
```

のようになる。

出力ファイルは、自己無撞着ポテンシャルや原子番号を格納した HDF5 ファイルとなる。

7 原子ポテンシャルによる励起状態波動関数と位相差の計算

Calculation を Phase-shift にすることで、原子ポテンシャルがあるときの励起状態と位相差の計算をすることができる。

キーワードは &Phase-shift ブロック、&Atomic-wfn ブロック、&Radial-grid ブロック、&Excitation-energy ブロック、&Orbital ブロックが使われる。&Atomic-wfn ブロックで使われるキーワードは表 6 の通り。Potential_file は自己無撞着計算で得られた HDF5 ファイルか、それらを結合したデータベースファイルを設定する。未設定の場合、水素原子ポテンシャル $V(x) = -1/\mu x$ を用いるため、Coulomb 波動関数とその位相項 $\arg \Gamma(l+1-i/k)$ を求められる。

表 6 位相差計算で使われる &Atomic-wfn ブロックのキーワード。

キーワード	備考
Z	Z_min · Z_max は使用不可
Potential_file	
Solution	

&Phase-shift ブロックのキーワードは表 7 の通り。

表 7 &Phase-shift ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
Skip_points	整数値	波動関数の極値となる点のうち、原子位置に近い場合無視する点の数	2
Calc_points	整数値	波動関数の極値となる点のうち、位相差計算に使う点の数	5

&Orbital ブロックは、基底状態の方位量子数と結合エネルギーを設定する。例えば、

```
&Orbital 1
2p 6.0
/
```

の場合 2p 軌道が結合エネルギー 6 eV のところにあることを表す。&Excitation-energy ブロックはこの電子状態を励起するエネルギーを設定し、

```
&Excitation-energy 1
21.2
/
```

は He 放電管に相当する 21.2 eV での励起を表す。

&Radial-grid ブロックについては、既定値だと原子位置から離れた領域のデータ点が粗くなってしまうため位相差計算に相応しくない。計算例では

```
&Radial-grid
0.0025 40
0.005 40
0.01 40000
/
```

のようにしている。

各軌道から方位量子数が ± 1 された励起状態での波動関数が出力される。出力ファイル冒頭には、極値をとる x の値から求めた位相差がコメントで記録されている。

8 光電子強度計算

`Calculation` を `PAD` にすることで、光電子強度計算を行うことができる。詳しい計算アルゴリズムは文献 [2] を参照。

`&PAD` ブロックがキーワードに使われる。一覧は表 8 の通り。`dE` で幅を指定するガウス分布は、スラブ計算などで離散化されてしまったバンド分散を滑らかにつなげることを目的としている。`Final_state_step` は、全ての波数点について原子ポテンシャル補正を計算すると計算量が膨大になってしまうため、波数ベクトルの長さを離散化させて計算量を減らすために用いている。`Final_state` が `Calc` のとき、`&Radial-grid` ブロック、`&Atomic-wfn` ブロックから `Potential_file` と `Solution`、`&Phase-shift` ブロックの値も使われる。

`Extend` を設定する際は、計算した領域の最初の点と最後の点が逆格子ベクトルぶんだけ離れて一致しており、これらが重なるように領域をコピーしていくことで周期ゾーン形式の波数空間を作れるようになっていなければならない。従って、`preproc.o` で `curved` を `true` に設定した場合は `Extend` は使えない。光電子強度計算では周期性のチェックは行っていない。1次元の場合、使われるのは2つ目の値（右）と4つ目の値（左）となる。

重み付けは、次のように行われる。位置 \mathbf{r}_i にいる原子について、`Weighting_axis` で定まる単位ベクトル \mathbf{v} との内積をとり重み付け用の距離 z_i を求める。`Weighting-origin` の値を z_0 、`Weighting-width` の値を λ とすると、 $\lambda > 0$ の場合

$$W_{\text{Rect}}(z_i) = \begin{cases} 1 & z_0 < z_i < z_0 + \lambda \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

$$W_{\text{Exp}}(z_i) = \begin{cases} 0 & z_i < z_0 \\ \exp\left(-\frac{z - z_0}{\lambda}\right) & z_i > z_0 \end{cases} \quad (3)$$

$\lambda < 0$ の場合

$$W_{\text{Rect}}(z_i) = \begin{cases} 1 & z_0 - |\lambda| < z_i < z_0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

$$W_{\text{Exp}}(z_i) = \begin{cases} 0 & z_i > z_0 \\ \exp\left(\frac{z - z_0}{|\lambda|}\right) & z_i < z_0 \end{cases} \quad (5)$$

となる。

出力ファイルは、指定したエネルギー領域で計算された光電子強度分布や単位格子の情報を格納した HDF5 ファイルである。

参考文献

- [1] F. Herman and S. Skillman “Atomic Structure Calculations” , 1963.
- [2] H. Tanaka, K. Kuroda, and T. Matsushita, *in preparation*.

表 8 &PAD ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
<code>Input_file</code>	文字列	<code>postproc.o</code> で得られたファイルへのパス	なし
<code>E_min</code>	実数値	強度分布を求めるエネルギー範囲の下端	なし
<code>E_max</code>	実数値	強度分布を求めるエネルギー範囲の上端	なし
<code>E_pixel</code>	実数値	エネルギー方向の刻み幅	なし
<code>dE</code>	実数値	Gauss 分布の幅	なし
<code>Initial_state</code>	文字列	始状態 AO (原子軌道) または PAO (擬原子軌道)	なし
		終状態	
<code>Final_state</code>	文字列	PW (平面波)	なし
		Calc (原子ポテンシャル補正有り平面波)	
<code>Final_state_step</code>	実数値	原子ポテンシャル補正を求める波数ベクトルの離散幅	0.01
		入射偏光	
<code>Polarization</code>	文字列	Linear (直線)	なし
		LCircular (左円)	
		RCircular (右円)	
<code>Theta</code>	実数値	偏光を指定する角度 Θ [degree]	なし
<code>Phi</code>	実数値	偏光を指定する角度 Φ [degree]	なし
<code>Atomic_orbitals_file</code>	文字列	原子軌道・擬原子軌道のデータベースファイル	なし
<code>Extend</code>	整数値 4 つ	上・右・下・左に計算範囲を拡張する大きさ	全てゼロ
<code>Weighting</code>	真偽値	原子位置に基づく重み付けを行うか	False
<code>Weighting_axis</code>	実数値 3 つ	重み付けに用いる実空間軸の直交座標	なし
<code>Weighting_shape</code>	文字列	重み付け関数の形 Rect (矩形) または Exp (指数)	なし
<code>Weighting_origin</code>	実数値	重み計算における原点の位置	なし
<code>Weighting_width</code>	実数値	矩形関数の幅あるいは指数関数の時定数	なし
<code>Use_angstrom</code>	真偽値	<code>Weighting_origin</code> ・ <code>Weighting_width</code> の単位に Å を使うか Bohr を使うか	True
		出力データ	
<code>Output_data</code>	文字列	PAD (光電子強度分布)	PAD
		Band (行列要素を 1 にした強度分布)	