

1 はじめに

ここでは QuantumEspresso (以下 QE) による第一原理計算のやり方について色々メモしていこうと思う。

まず、大まかな用語や計算の流れについてあげておこう。

第一原理の計算では、電子密度およびトータルエネルギーを知ることができる。副産物としてコーンシャム軌道についての情報を得ることもでき、これらを用いることで広範な一般の物理量についての計算も行うことができる。

従ってまず我々は、電子密度やトータルエネルギーの計算方法、そしてコーンシャム軌道によるバンドや DOS の計算方法を正しく理解していなくてはならない。

電子密度やトータルエネルギーの計算に用いられるのが scf 計算 (self consistent field) である。これは、繰り返し計算によってトータルエネルギーなどを知ることができる。

2 入力ファイルの作成

当たり前だが、数値計算には計算方法を指定する入力ファイルが必要である。

2.1 結晶構造の決定

まずは最も大事な、考える結晶構造をどのように指定するかというフォーマットについて考えよう。

QE では、結晶の指定を、結晶のブラベー格子で以て行う。

```
&SYSTEM  
ibrav = *  
/  

```

*のところには 0, 1, 2, といった整数値 (一部例外もあるが) を指定できて、それぞれに意味がある。とりあえずはいくつかのよく使う場合を覚えることが大事であろう。

ibrav=0 は格子ベクトルを直接指定する。

```
\&SYSTEM  
ibrav = 0  

```

```
CELLPARAMETERS {angstrom}  
3.000000 0.000000 0.000000  
-1.50000 2.600000 0.000000  
0.000000 0.000000 5.000000  

```

次に ibrav=1 は単純立方格子 (simple cubic) を表す。simple cubic は立方体の単位セルの各頂点に原子があるような場合であり、従って逆格子空間も simple cubic になる。第一 BZ も simple cubic であり、手計算の良い例題である。

```
&SYSTEM  
ibrav=1  
a = 3.0  

```

/

a は格子定数（オングストローム）である．他に

$$\text{celldm}(1) = *$$

という指定もできるが，こちらの場合は単位がボーア単位なので注意を要する．ボーア単位とは Bohr 半径を基準の長さとする単位である．普通の文献では Å 単位の場合が多いだろうから，そっ

$$a_o = 0.529 \times 10^{-10} \text{m}$$

であるから，

$$\text{\AA} = 1.89 \text{bohr}$$

の関係にあることを覚えておこう．

次の $\text{ibrav}=2$ は面心立方格子（FCC）である．一つ注意として，セルは単位セルに選ばれている（よく教科書でみる立方体ではない）ことに注意が必要である．すなわち，格子ベクトルは

$$v1 = (-a/2, 0, a/2)$$

$$v2 = (0, a/2, a/2)$$

$$v3 = (-a/2, a/2, 0)$$

と選ばれている．これを primitive cell という．(primitive : 原初の) a は立方体の辺の長さであり，指定方法は $\text{ibrav}=1$ の時と同様である．

次の $\text{ibrav}=3$ は体心立方格子（BCC）である．これも事情は FCC の場合と同じであり，primitive cell は

$$v = (a/2, a/2, a/2)$$

$$v = (-a/2, a/2, a/2)$$

$$v = (-a/2, -a/2, a/2)$$

である．BCC はいくつかの primitive cell の選び方があるので，他のソフトと併用するときには注意が必要．実際，よく教科書で見る標準的な選び方は，成分が一つだけ $-a/2$ であるような対称性の高い選び方だろう．a は変わらず立方体の一辺の長さである．

我々がよく見るのは，次の $\text{ibrav}=4$ の六方最密格子（HCP）で最後である．primitive cell の格子ベクトルは

$$v = (a, 0, 0)$$

$$v = (-a/2, a * \text{sqrt}(3)/2, 0)$$

$$v = (0, 0, c)$$

である．いままでと違って二種類の格子定数が必要なことに注意しよう．

ブラベー格子を指定したら，格子の中にどの原子を当てはめるかを指定しなければならない．一つ注意すべきこととして，当てはめる原子は必ずしもブラベー格子上の格子点にある必要はない．原理的には primitive cell に任意の種類の任意の原子を適当な位置においても良い．後はその primitive cell の繰り返しが実際の構造になるというだけである．

QE では、まず用いる原子数と原子の種類数を指定してから、あとで具体的な設定をする。原子数は `nat` で、原子の種類は `ntyp` で指定する。

```
&SYSTEM
ibrav = 4
a= 3.092
c=5.073
nat=4
ntyp=2
```

とすれば、HCP に 2 種類の原子を、合計 4 つ配置することを意味している。そして、その原子の具体的な設定は以下のようにかく。

```
ATOMIC.SPECIES
Si 28.08550 Si.pbe-rrkj.UPF
C 12.01070 C.pbe-rrkj.us.UPF
```

1 列目は原子記号、次が原子の質量 (g/mol) である。これは、同位体を考えるときには変更しなければならない！しかしながら、標準の原子量を考えるときには、代わりに”-1.0” と指定しても良いことになっている。3 列目は各原子の擬ポテンシャルを表している。これについては後述する。ついで原子の位置は以下のように指定する。

```
ATOMIC.POSITIONS{angstrom}
Si -0.000002 1.7785172 2.534588
Si 1.546005 0.892585 5.071262
C
```

一列目が原子の種類を示し、そのあとの 3 つの数値がその原子の配置されるべき座標（デカルト座標）である。オプションは原子位置の指定方法で、オングストローム単位の `angstrom`、原子単位の `bohr`、使いやすいのは `crystal` で、これは格子ベクトルを基底とした内部座標 (a, b, c) で指定する。ただし当然、 $0 \leq a, b, c \leq 1$ を満たさなければならない。もう一つ `alat` というもので、FCC や BCC の時に使えるもので、 a でスケーリングしたデカルト座標 ($0 \leq a \leq 1$) で指定できる。これは直感的にわかりやすい。

以上で結晶の構造を指定したら、それを `xcrysden` で実際に可視化してみるのが面白い。（これについては他にもソフトがないか調べてみるべきだろう）`xcrysden` はかなり古いソフトながら、そのメリットは QE の入力ファイルをそのまま読み込んでくれることである。ここで間違えてないかチェックをかけることができるので非常に便利である。

```
xcrysden --pwi 入力ファイル
```

のコマンドを使おう。参考までにいくつかの `input` ファイルと、対応する `xcrysden` の出力を示しておこう。

2.2 scf 計算の設定

次に、scf 計算の場合に必要な設定について述べていこう。

```

&CONTROL
  calculation = 'scf'
  outdir = './tmp'
  pseudo_dir 擬ポテンシャルの格納場所=
/
&SYSTEM
 ibrav=4
  a=3.000000
  c=5.000000
  nat=4
  ntyp=2

  ecutwfc=25.0
  ecutrho=225.0

  occupations='smearing'
  smearing='gaussian'
  degauss='0.01'
/
&ELECTRONS
  conv_thr=1.0e-08
  mixing_beta=0.4
/
&K_POINTS{automatic}
  4 4 2 0 0 0
/

```

まず、CONTROL が基本的な設定を表す。calculation は計算の種類で、scf 以外にも band や DOS など、様々な種類がある。これについてはおって色々出てくるのでその都度確認するよろし。続く psudoDir は擬ポテンシャルのパスを書く。これは環境に依存するので、自分の擬ポテンシャルがどこのディレクトリにあるか把握しておこう。(いちいち書くのが面倒くさいなら、環境変数を事前に設定しておくのが便利。) outdir は、計算結果の KS 波動関数のデータを格納するディレクトリの指定。

2.3 SYSTEM

SYSTEM の初めに書いてある ecutwfc などは基底関数平面波の性質を表す。QE では、波動関数及び電荷密度を平面波の重ね合わせで表す。無限個の平面波を扱うわけには(計算コスト的に)行かない。そこでこの平面波のエネルギーの上限(カットオフエネルギー)を指定する必要があるのだ(単位は Ry)。ecut は EnergyCUTOFF の abbbriation。その後の wfc は波動関数のカットオフ、rho は電荷密度のカットオフである。これらのあたいは勝手な値でいいわけではなく、用いてる擬ポテンシャルに依存する。

occupation は各バンドに対する電子の占有数を指定する。厳密に $T = 0$ の場合は、階段関数に

なるわけだが、これは数値計算上問題である。(特に金属の場合) そこで普通はこれを若干 smear (不鮮明にする) させて、連続な関数で置き換える。smearing の値は、この連続化をどの関数で行うかを示している。普通は gaussian (エラー関数) を用いる。degauss はその時の分散 σ の値を表し、大きすぎても小さすぎても困る厄介な値である。実際の計算の時はこの degauss を色々な値にとってみて、最もそれらしい値で計算することになる。

2.4 ELECTRONS

ELECTRONS は計算の収束判定を行う。(全エネルギーについて) conthr (converge threshold) はこの時の閾値 (Ryq) を表す。低くても 10^{-6} 程度は欲しい。簡単な構造ならば 10^{-10} くらいの制度でもしっかり収束するが、複雑な構造ではそうは行かないことがある。

2.5 KPOINTS

最後に k 点サンプリングについて。これは計算する k 点のメッシュの指定。初めの 3 つが x,y,z 方向のメッシュの数。4-6 は k 点のシフトを意味するが、とりあえずは 0 でよい。k 点メッシュの数は、多いほど当然精度も上がるが、計算量も増えてしまい、特に supercell の計算などでは k 点メッシュは $3 \times 3 \times 3$ 程度にしか取れない。しかしながら一方で単純な物質では $16 \times 16 \times 16$ 程度にとってもそこそこ早く計算は終わる。一つの基準として、格子定数とメッシュの数の積が 10 から 12 オームストロングになれば良い。すなわち、格子定数が大きい場合はその分 mesh を減らす必要がある。これはそもそもの逆格子空間の定義に立ち返ってみれば至極当然なことで、実空間での格子ベクトル a_i に対して、逆格子空間の基本ベクトルは

$$b_i = \frac{2\pi}{V_a} a_j \times a_k$$

で与えられ、これは格子定数の逆数 $1/a$ 程度のオーダーである。より正確に言えば、 a と b の間には直交関係

$$a_i \times b_j = 2\pi \delta_{ij}$$

があるし、実空間の単位格子面積 V_a と、逆格子空間での単位格子体積 V_b の間には

$$V_b = |b_1 \cdot (b_2 \times b_3)| = \frac{(2\pi)^3}{V_a}$$

の関係がある。つまり格子定数 a が大きくなればなるほど、逆格子空間は小さくなるのである。

2.6 pseudopotential の選択

計算にあたっては、pseudopotential を選択する必要がある。QE ではデフォルトで直下に pseudopotential を格納するディレクトリがあり、/qe-6.4.1/pseudo install 後から一部の pseudopotential が入っている。また、欲しいと思えば QE のホームページ <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials> に原子ごとに pseudopotential が置いてあるのでこれを用いる。

本章ではこの pseudopotential について実用上押さえておかなければいけないことについて述べておこう。pseudopotential はいくつかの種類に大別できる。

- UltraSoft か, NormConserving か?
- 相対論の考慮はどうか, Full relativistic か Scaler relativistic か, それとも non relativistic か?

実用上はこの点について考慮しておけば当分の間は大丈夫である。前者から説明するが, 通常の pseudopotential は波動関数の Norm を保存する。これが NormConserving である。しかし, 中には波動関数の Norm を保存しないものもあり, これを Ultrasoft と呼ぶ。Ultrasoft を使う場合, system 中に追加のオプションが必要である。

```
&system
  lspinorb=.true.,
  noncolin=.true.,
```

実用上の注意として, 一つの scf 計算に置いて用いる pseudo potential は全て同じ functional を用いていなければならない。all the pseudopotential you use must be built with the same density functional (pw91, pz, pbe, blyp, etc). The functional is written at the beginning of the pseudopotential file, and usually it is also part of the file name

3 scf 計算

3.1 scf 計算

QE に限らず, DFT では先ずは結晶構造を与えてコーンシャム方程式を解く scf 計算を行わなければならない。scf 計算については入力ファイルの作り方を 1 章でほぼ終わってしまっているのので, 具体的な実行の方法などについて見ていこう。計算のプログラムは

```
src/qe-6.4.1/bin/
```

に格納されている。scf 計算に用いるのはもっとも基本となる pw.x というファイルである。計算の実行は

```
mpi -np1 pw.1 < 入力.in 出力>.out
```

のように, 入力と出力ファイルを指定して行うことができる。out は指定しなくても良いが, この場合はコマンドライン上に直接出力が出てしまうので, これを避ける意味でも指定することをオススメする。

説明の便宜のために簡単な例として Al を取り上げよう。これは fcc 構造を持つ金属である。input ファイルは次のようにした。

次に out ファイルの見方について見ていこう。out ファイルでまず確認すべきは, この中にある Total Energy と金属ならば FermiLevel の確認である。ありがたいことに, 収束した TotalEnergy の行の先頭にだけエクスクラメーションマーク '!' がついているので, grep でこれを取り出してやると良いだろう。grep ! hoge.out フェルミエネルギーについては, 金属のみこの値は存在する。それは grep Fermi hoge.out で抽出できる。まずはこのフェルミエネルギーがそれらしい値になっているかどうかを調べるべきである。

4 DOS 計算

4.1 nscf 計算 for DOS

scf 計算による iteration 計算は、非常に重い。そこで、必要な精度を確保しつつ極力 k 点メッシュを減らして charge density の計算を行う。然し乍ら DOS 計算には、多くの k 点メッシュがあればあるほど良いので、妥協点として、scf 計算で求めた charge density を元に追加の k 点メッシュに対して軌道を計算する方法を用いる。これが nscf 計算である。この方法なら self iteration の重い計算をすることなくより多くの k 点についての値を得られるので効率的である。

DOS のための nscf 計算の入力ファイルは scf 計算の入力ファイルとほぼ同じであり、下図のようになっている。計算は同じく pw.x で実行されるが、calculation の指定が nscf であることと、k メッシュの値が違う所以外は全く同じである。むしろ、同じでないと不味い !! 例えば ecutfunc などのパラメータを scf 計算とみだりに変えてはいけない。

```
&system
  calculation='nscf'
```

4.2 DOS の図示

nscf 計算が終わったら、DOS の図示をしたくなるだろう。QE では、この DOS を図示するためのコード dos.x が存在しており、これによって dos 用の dat ファイルが入手できる。入力フォーマットは下図。

```
&DOS
  prefix    = 'NaClDOS'
  Emin      = -5.00, Emax = 30.00
  DeltaE    = 0.01,
  fildos    = 'NaCl.dos'
  outdir    = './tmp/'
/
```

prefix および outdir は SCF, NSCF 計算と同じものに指定すること。fildos が出力ファイルの名前 (DAT 形式) を意味する。DeltaE はエネルギーの刻み幅、Emin, Emax はエネルギーの最大最小を表す。従ってこの値は結果として得られた nscf 計算から最適なものを選ばなければならない。(実用上はいくつかの Emin, Emax で実行してみても綺麗になるものを採用すれば良いだろう。) 実行は

```
dos.x < 入力ファイル出力ファイル >
```

で大丈夫。こうして得られた NaCl.dos は、そのまま gnuplot で

```
plot 'NaCl.dos'
```

とすれば簡単にグラフになるのが魅力である。しかしながら、エネルギー原点の取り方が曖昧で、しっかりとしたグラフにしたければフェルミエネルギーなどを用いて校正する必要がある。これが一つの検算方法である。もう一つの検算方法は、Total の電子の数がしっかり元の物質と一致しているかを確かめることである。これは DOS を積分すれば良い。こうすると各バンドがどこの電子からできているかについてもなんとなく推測ができるだろう。この点についてはあとでさらに詳しく DOS を解析する方法について述べることにする。

5 BAND 計算

BAND 計算も、基本的な流れは DOS 計算と同じである。DOS の場合は k 点 mesh を等方的にして、その結果得られるエネルギー分散から DOS を計算していたが、BAND 図を得るためには、見たい K-path を指定してやって、その上でのエネルギー分散を図示してやる必要がある。(従って、厳密には得られた DOS と BAND 図の結果が一致しないということもあり得る。) 厄介なのはこの K-path の指定である。一般的には対称性の高いルートを選べば良く、よく知られた物質については一定の慣例で K-path の取り方が決まっていると言って良いが、複雑な物質になればなるほど、あるいは計算を super cell で行う場合などにはこの K-path の指定を自分で考える必要があり、これはかなり大変な作業である。K-path の指定は基本的に第一 BZ 内で行うが、そもそも第一 BZ の形の認識ですら複雑な結晶の場合には難しいからである。また、文献では各 K 点に名前がついていることが多いが、これが実際にどの点に対応しているかも知らないといけない。

また、基本的な注意として、DOS の計算とは違うディレクトリで計算を行わなければならない!! もしもう一度 scf 計算を行うのがコスト的に大変ならば、出力ファイルをまるまる別のディレクトリにコピーしてやれば良いだろう。

5.1 band のための nscf 計算

DOS と同じく、scf 計算の後に nscf 計算によって求めたい K-path 上でのバンドを計算する。計算するのは pw.x だが、今回の場合、calculation の指定を band にしなければならない。そして、K-POINT では欲しい path を直接指定できる。これにはいくつかのやり方があるので、順番に見ていこう。まず一つは

6 電子密度の計算

7 波動関数の計算

8 例 1:単純な金属

9 例 2:単純な絶縁体

10 例 3:BCC

11 例 4:HCP

12 例 5:複数種類からなる物体

13 例 5:ペロフスカイト

14 例 6:supercell 計算