

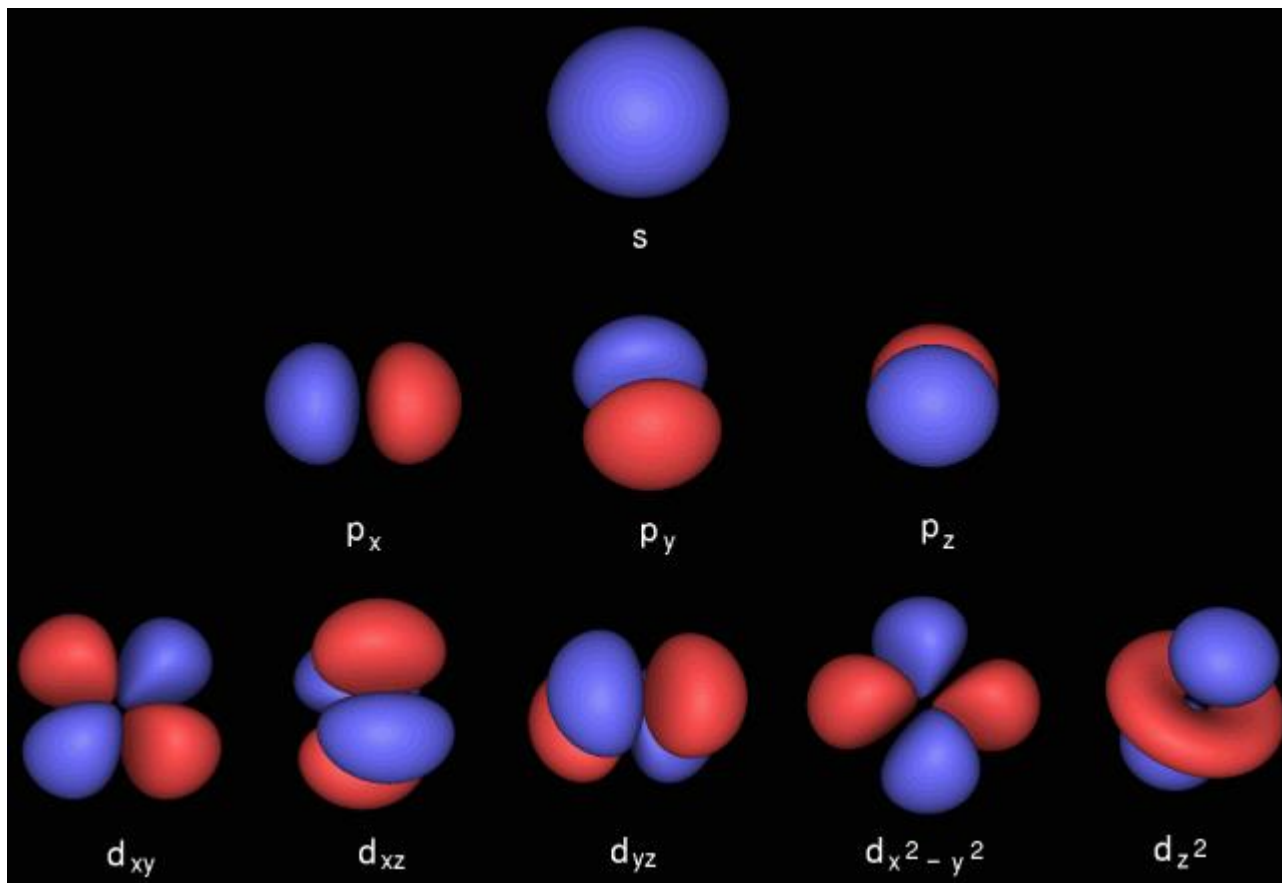
研究や学会で役立つ
第一原理計算の基礎知識
(バンド計算)

Outline

- はじめに
- PWscfの特徴
- 第一原理計算の利用で重要な知識
- バンド計算におけるk点の設定と計算時間の考え方
- 固有値の計算方法の種類
- 実験結果との比較
- 表面の計算と形成エネルギー

はじめに

第一原理計算でわかること



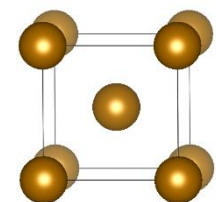
https://www.meta-synthesis.com/webbook/34_qn/ao.gif

第一原理計算は分子や結晶などでの
各原子の s , p , d , f などの軌道のエネルギーを得ることができる



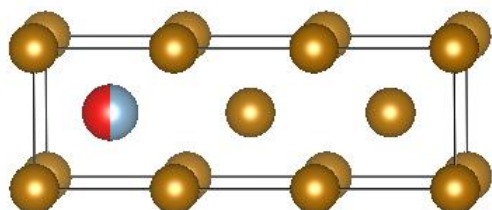
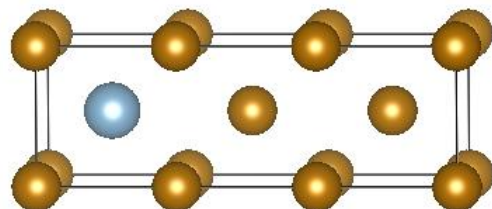
エネルギー的に安定な構造や多くの物性を予測することができる

第一原理計算の種類



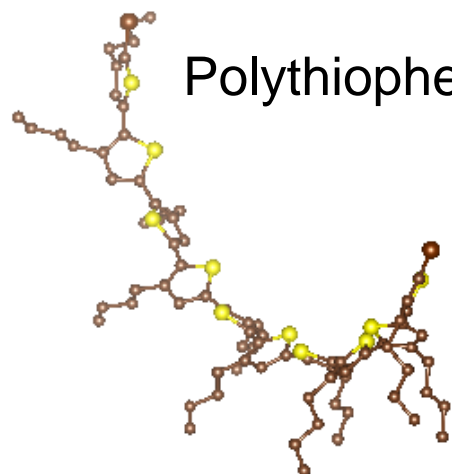
BCC Fe

周期構造や金属元素
バンド計算



スーパーセル
VASP, PWscf, WIEN2kなど

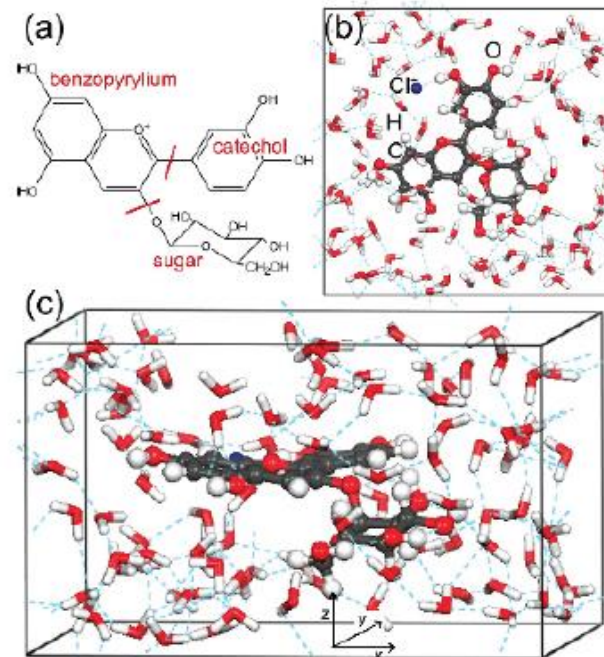
KKR法
Akai-KKR, SPR-KKRなど



Polythiophene

分子構造
分子軌道法

Gaussian, GAMESSなど



分子構造でも
周期構造にすれば
バンド計算が可能

PWscfの特徴

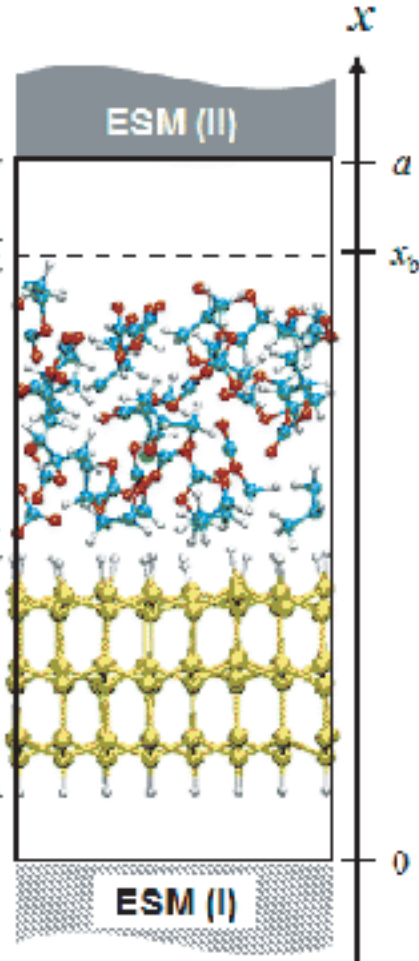
PWscfの特徴(計算可能な物性)

NEB計算

Exclusive region
Potential barrier
Liquid molecules

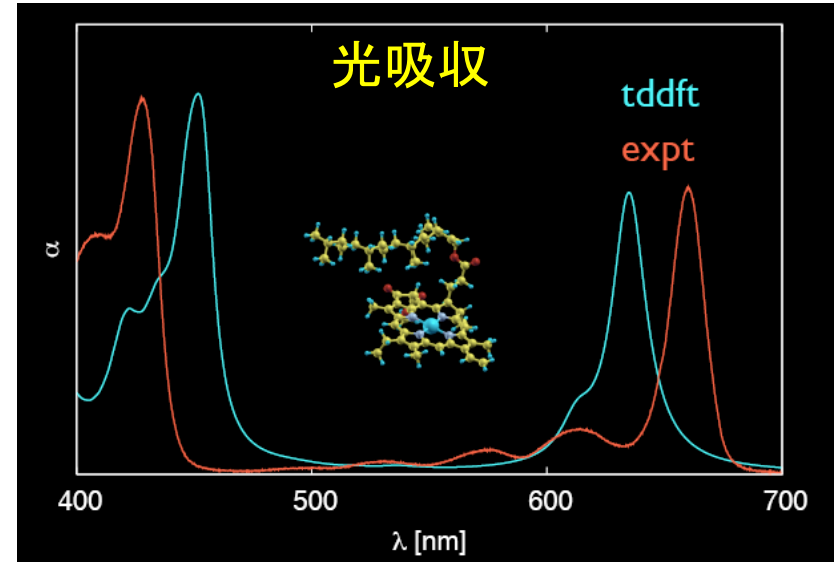
Solid surface

Liイオン電池での
Liの拡散など
でも利用される



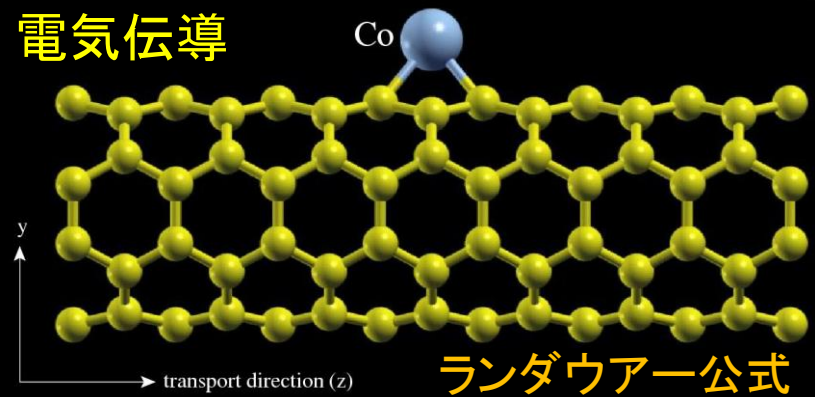
電場印加条件下での挙動

http://www.openmx-square.org/openmx_man3.7jp/node118.html



<http://indico.ictp.it/event/a09148/session/62/contribution/43/material/0/0.pdf>

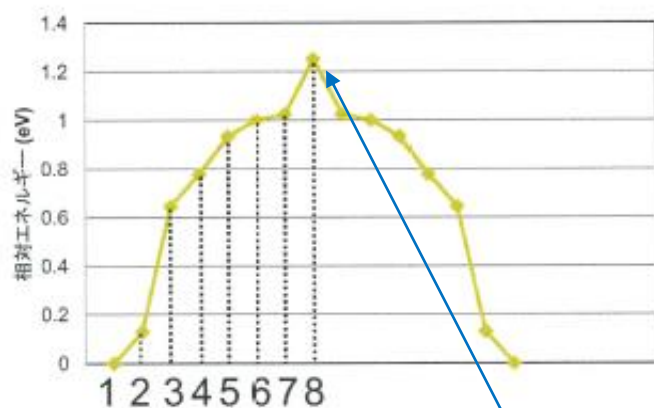
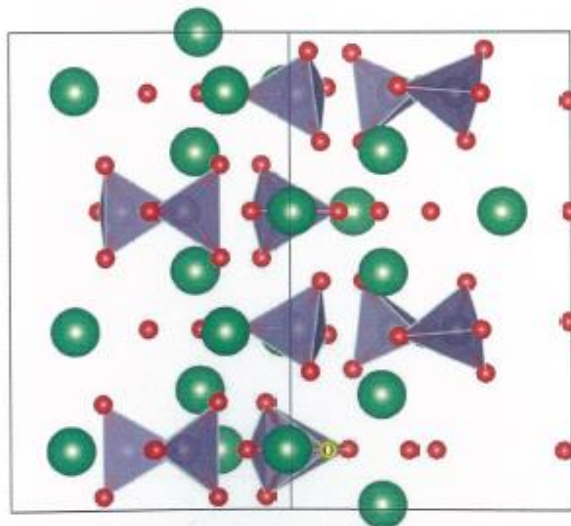
電気伝導



<http://iramis.cea.fr/Pisp/alexander.smogunov/PWCOND/examples.html>

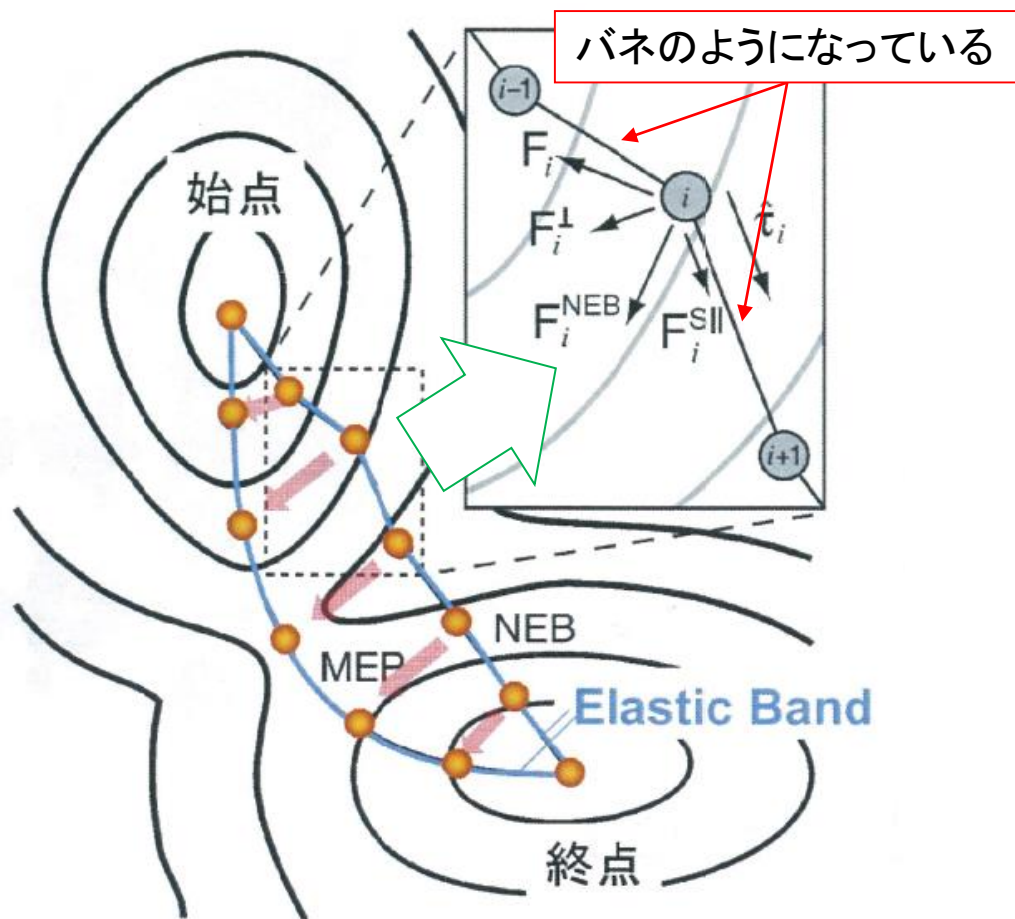
PWscfは無料で、金属を含んだ物質の計算によく用いられる物性値(特にLiイオン電池や有機ELで重要)も数多く計算可能

格子間機構による酸素イオン



ポテンシャル障壁: 1.25 eV

イオン移動経路の探索 Nudged Elastic Band (NEB)法

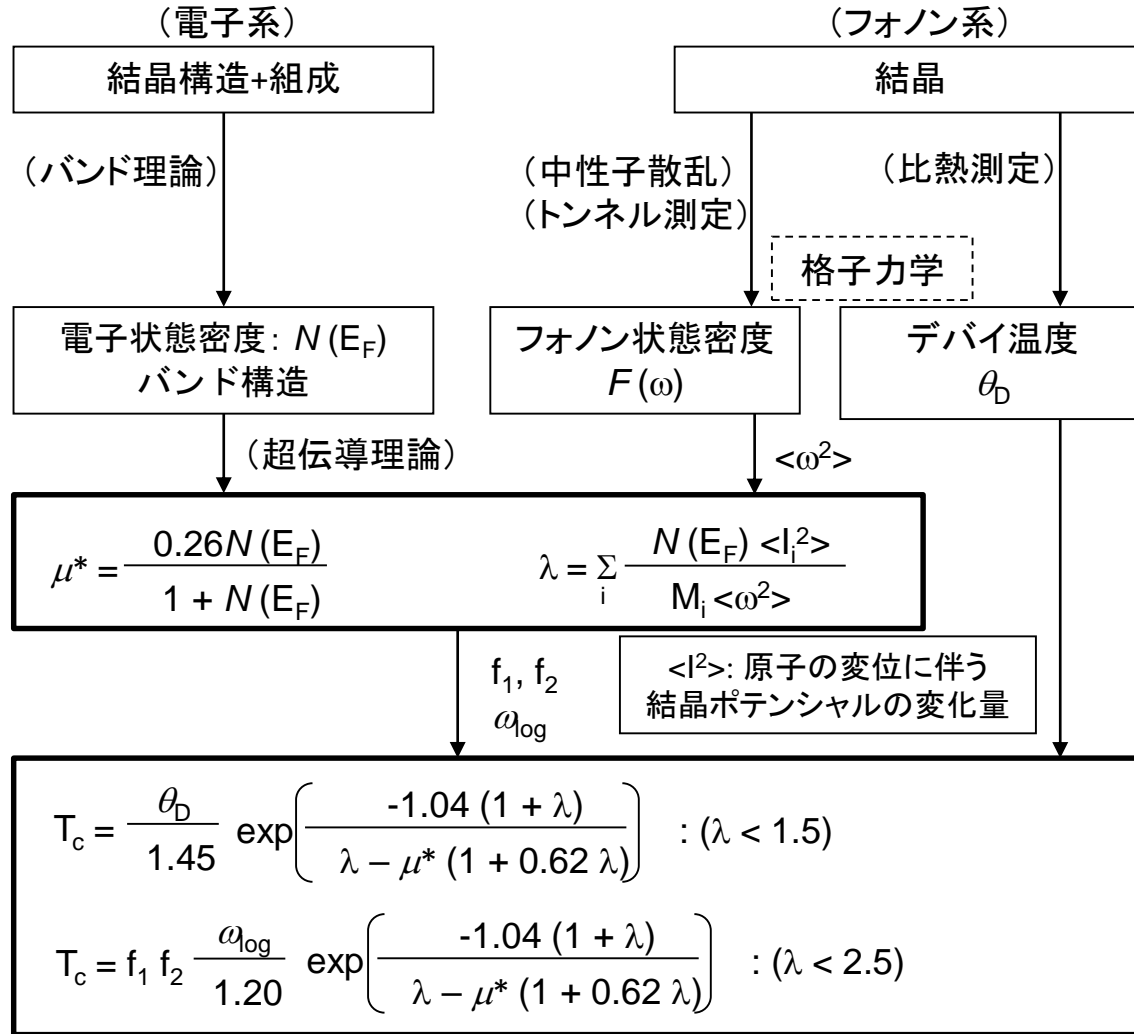


MEP: minimum energy pathway

原子位置を手作業で変えてポテンシャル障壁を計算することができる
NEB法はPWscfがオススメ(入力する構造は始点と終点のみ)

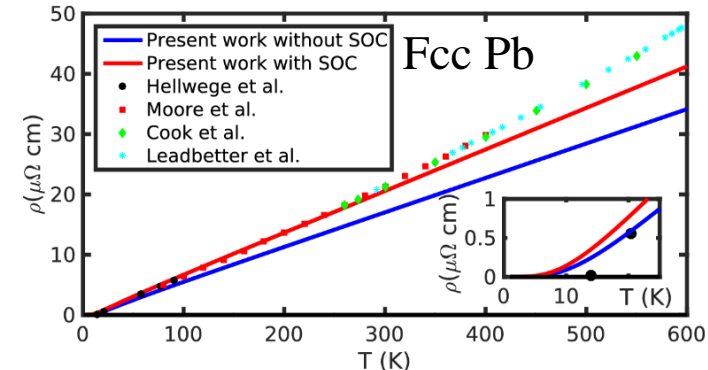
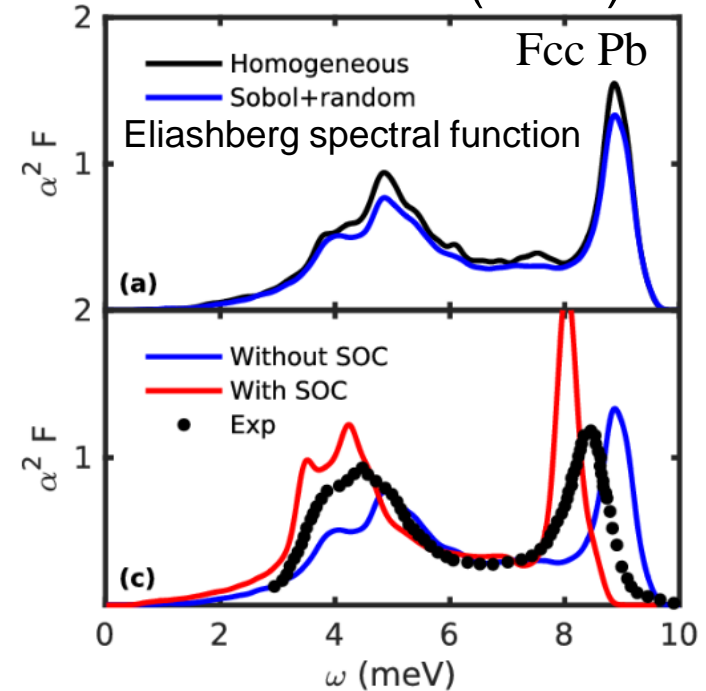
電子格子相互作用(λ)と超伝導転移温度(T_c)の計算

マクミラン(MacMillan)およびアレン-ダインス(Allen-Dynes)の式



伊原英雄ら『超伝導材料』東京大学出版会

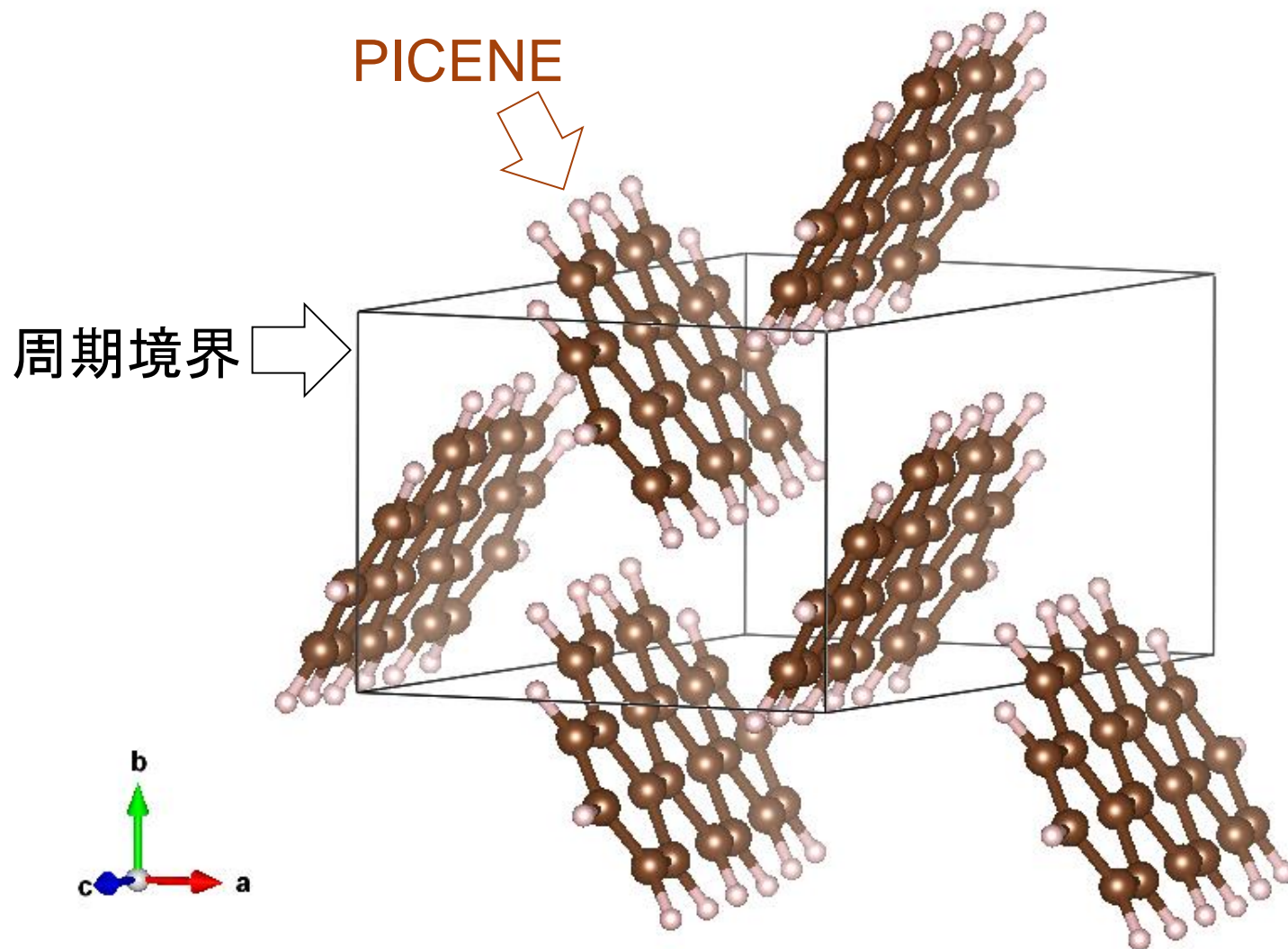
PWscf code (EPW)



<http://epw.org.uk/Documentation/FCCLead>

バンド計算で電子状態密度とフォノン状態密度、電子格子相互作用が得られる
 プラスモンについてはまだ一般のユーザーが使える段階にない

有機半導体

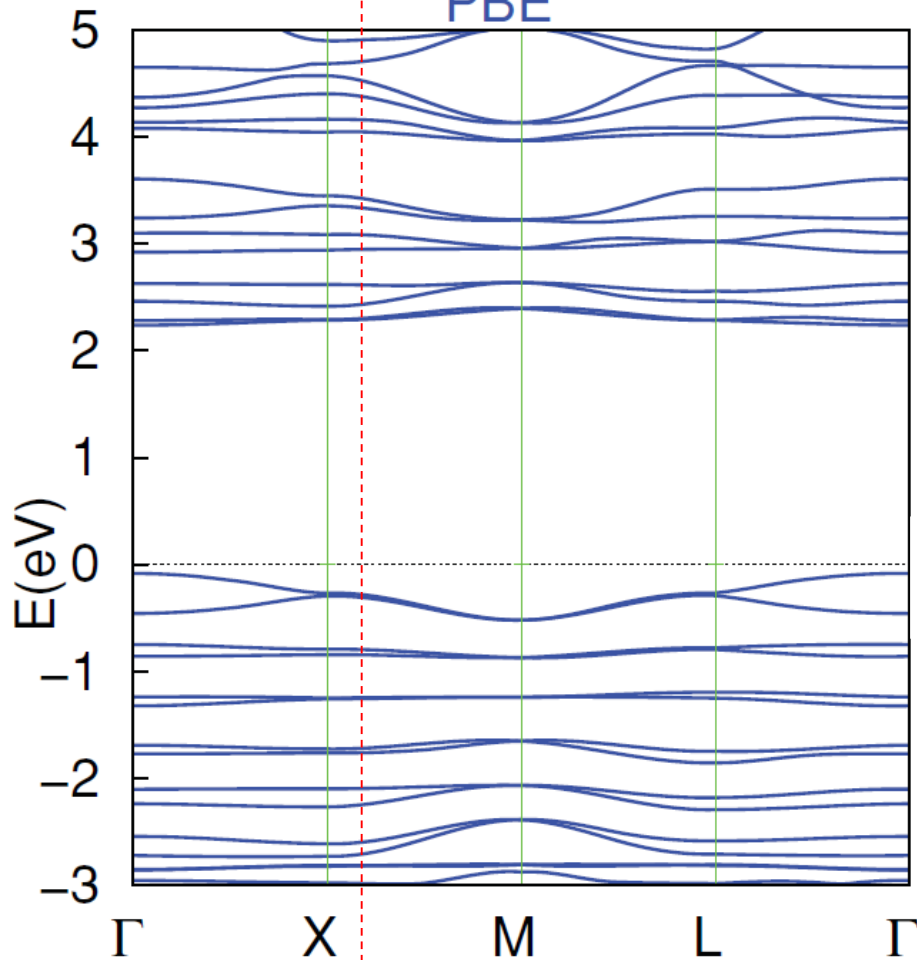


バンド計算は**周期的な構造**で計算する
周期構造を持つ結晶となった**有機物**も計算が可能

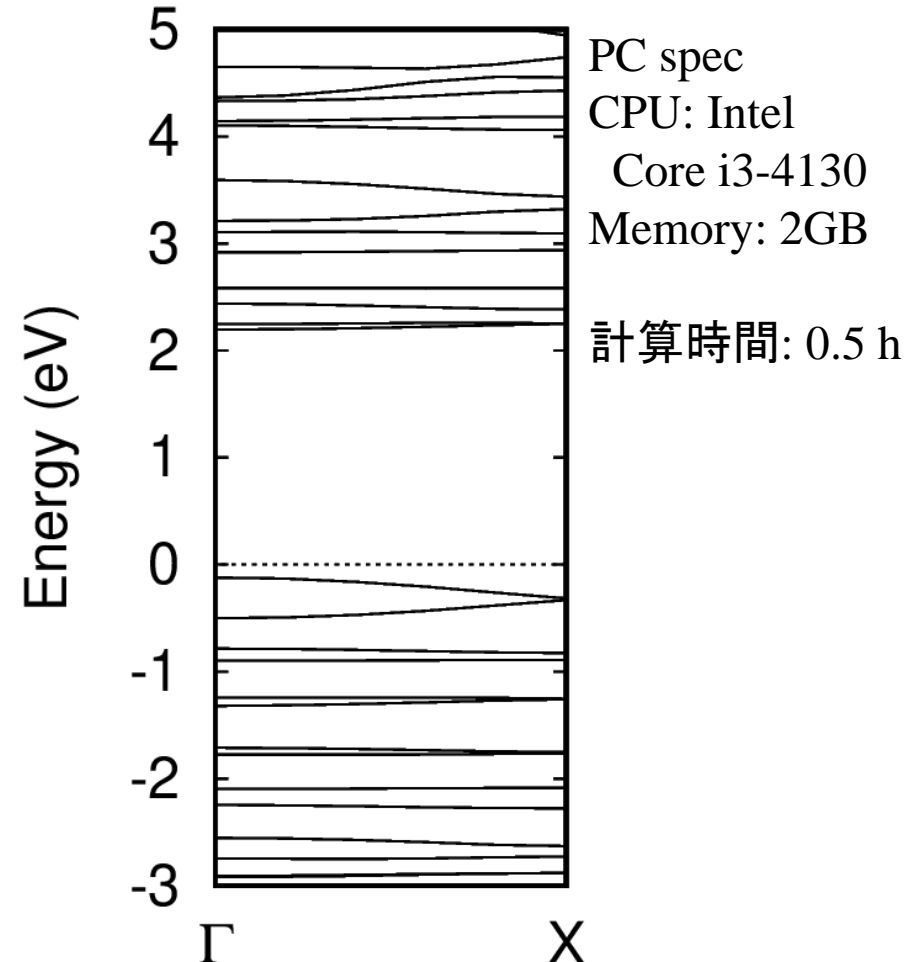
PICENEのバンド構造

VASP

BANDS PICENE
PBE



PWscf



G. Giovannetti et al., Phys. Rev. B83 (2011) 134508.

基本的な計算では
VASP(有償)とPWscf(無償)で同じ結果が得られる

第一原理計算の利用で重要な知識

シュレーディンガー方程式と断熱近似

全エネルギー (= 運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー)

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(r) = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

$$p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \nabla$$

シュレーディンガー方程式

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) = H$$

どのような分子や結晶構造でも
同じようにすればよい

$$E\psi = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] \psi = H\psi$$

粒子を波として扱うので ψ が方程式に入る

原子核の質量は、電子よりもはるかに大きいので電子だけに注目する(断熱近似)

単位を変えて $\hbar = m_e = e = 1$ とする(原子単位系)

※ Σ の記号も省略

シュレーディンガー方程式では粒子を波として扱う
これは波動方程式とも呼ばれる

第一原理計算

第一原理計算はシュレーディンガー方程式を
近似を入れて数値的に解く

シュレーディンガー方程式

$$H\psi = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r)\right]\psi = E\psi$$

ここでは原子核の質量が
電子よりもはるかに大きいので
それを省いた断熱近似でのもの

$V(r)$ を電子と原子核の組み合わせで書き直す

$$H\psi = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{nn}(r) + V_{ne}(r) + V_{ee}(r)\right]\psi = E\psi$$

原子核-原子核

厳密に計算可能

原子核-電子

擬ポテンシャル

電子-電子

密度汎関数

原子軌道
平面波

平面波拡張
(APW)

グリーン関数

計算コストを削減するために
近似である擬ポテンシャルや密度汎関数などが用いられる

各種の第一原理計算コードの特徴 (2019年9月)

主な手法の分類	コード	ライセンス	特徴1	特徴2	主な分野	GUI
(L)APW法	WIEN2k	有償(約5万円)	(DMFT)	XANES (+XMCD) , EELS	物理	w2web
	Elk	無償	(GW)	XANES (+XMCD) , BSE	物理	
	ecalj	無償	GW		物理	*1
擬ポテンシャル法	VASP	有償(約40万円)	(GW)	(XANES), BSE	物理	MedeA, p4vasp
	CASTEP	有償(約500万円)	結合次数の計算	XANES	物理・化学	*2
	PWscf	無償	Phonon (DFPT), IR	XANES	物理・化学	PWgui, ATK-VNL, Winmostar
	Abinit	無償	GW, (DMFT, Phonon)		物理	
	OpenMX	無償	クラスターの計算		物理	OpenMX Viewer
グリーン関数法 (KKR法)	Akai-KKR	無償	CPA (元素置換の系)	XANES	物理	
	SPR-KKR	無償	CPA (元素置換の系)	XANES (+XMCD) , XPS (ARPES)	物理	xband
LCAO法	Gaussian	有償	NMR, UV, IR [2]	TDDFT	化学	Gaussian-view
	GAMESS	無償	NMR, UV, IR [2]	TDDFT	化学	*3
	DVX α	有償(約3千円)	Overlap population 解析	XANES	物理・化学	DisplatDV
	DVME	有償(約4千円)	(VB -> CBの遷移)		物理・化学	DisplatDV
	Siesta	無償	Overlap population 解析		物理	

*1 GUIがあるがセットアップが難しい

*2 GUI付き(CASTEPは高価だがPCを増やすのは低価格。年1回講習会無料がある)

*3 Winmostar, Facio, GaussSum, MoCalc2012, Avogadro, Ascalaph Quantum, ChemCraft Lite, Gabedit, MaSK, MacMolPolt, cifconv

CPA: 元素置換ができる計算方法

MD計算はここに記載の全ての擬ポテンシャル法のコードで計算可能

- ・フルポテンシャルであるWIEN2k, Elk, SPR-KKRは計算精度が高い
- ・PWscfはQuantum Espressoとも呼ばれる。Akai-KKRはMachikaneyamaとも呼ばれる
- ・現在、PWscfはPDOSでテトラヘドロン法が実装されていないので、物理系の方には利便性が減少する
- ・Gaussianはcc-pCVQZ基底+CCSD(T)で1 kcal/mol誤差内の化学的精度で計算できる(非常に高コスト)

マフィンティンとフルポテンシャル

マフィンティン(MT)ポテンシャル (従来用いられていた方法)

重なりを許す
方法もある
(ASA)

隙間に原子番号0の原子を
入れて精度を高める方法もある
(Siはこの方法で上手く計算できる)

この部分は上手く計算できていない
(プログラムを作るのは少し容易)

Akai-KKR, SPR-KKR(デフォルト設定)など

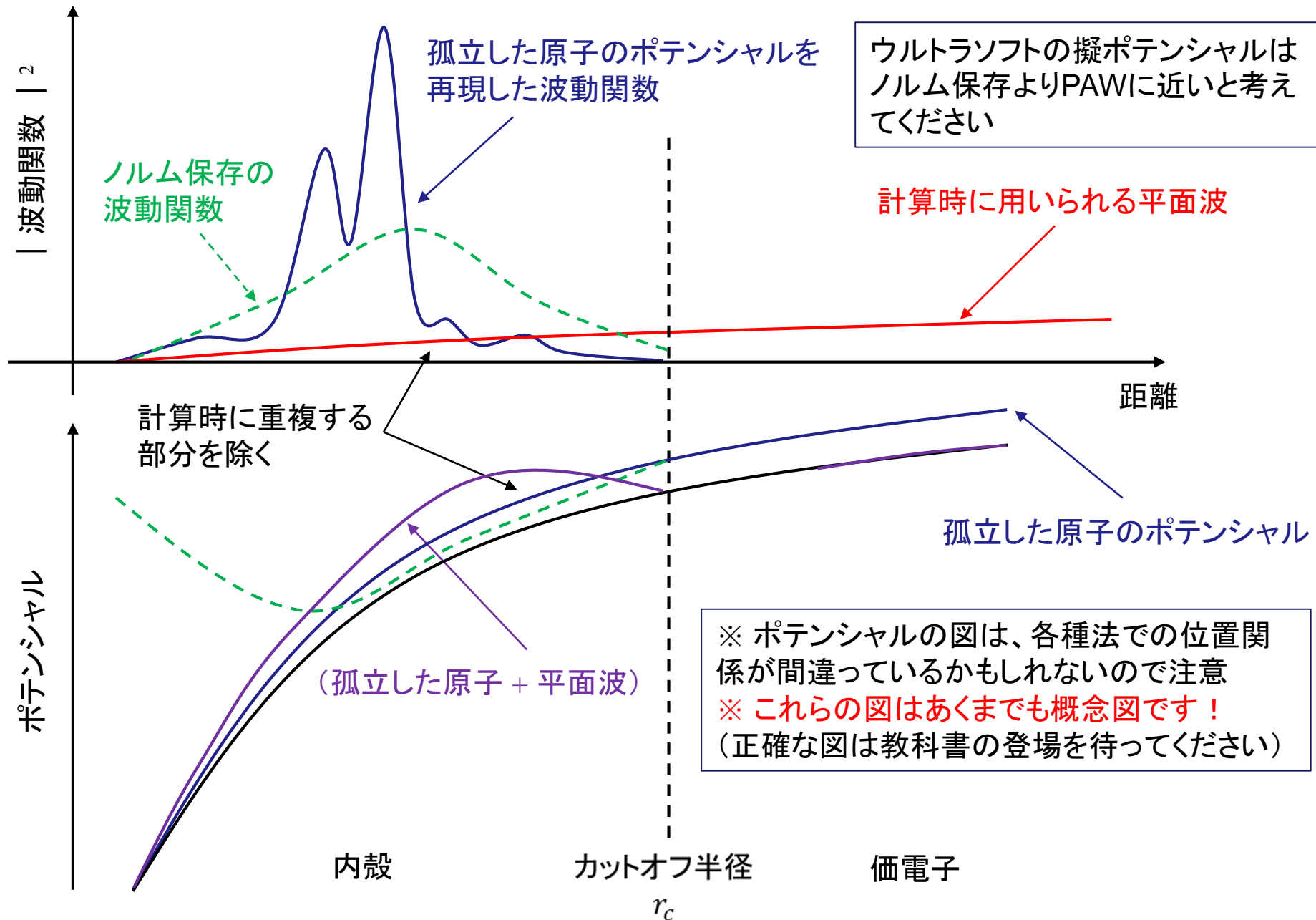
フルポテンシャル

ポテンシャル

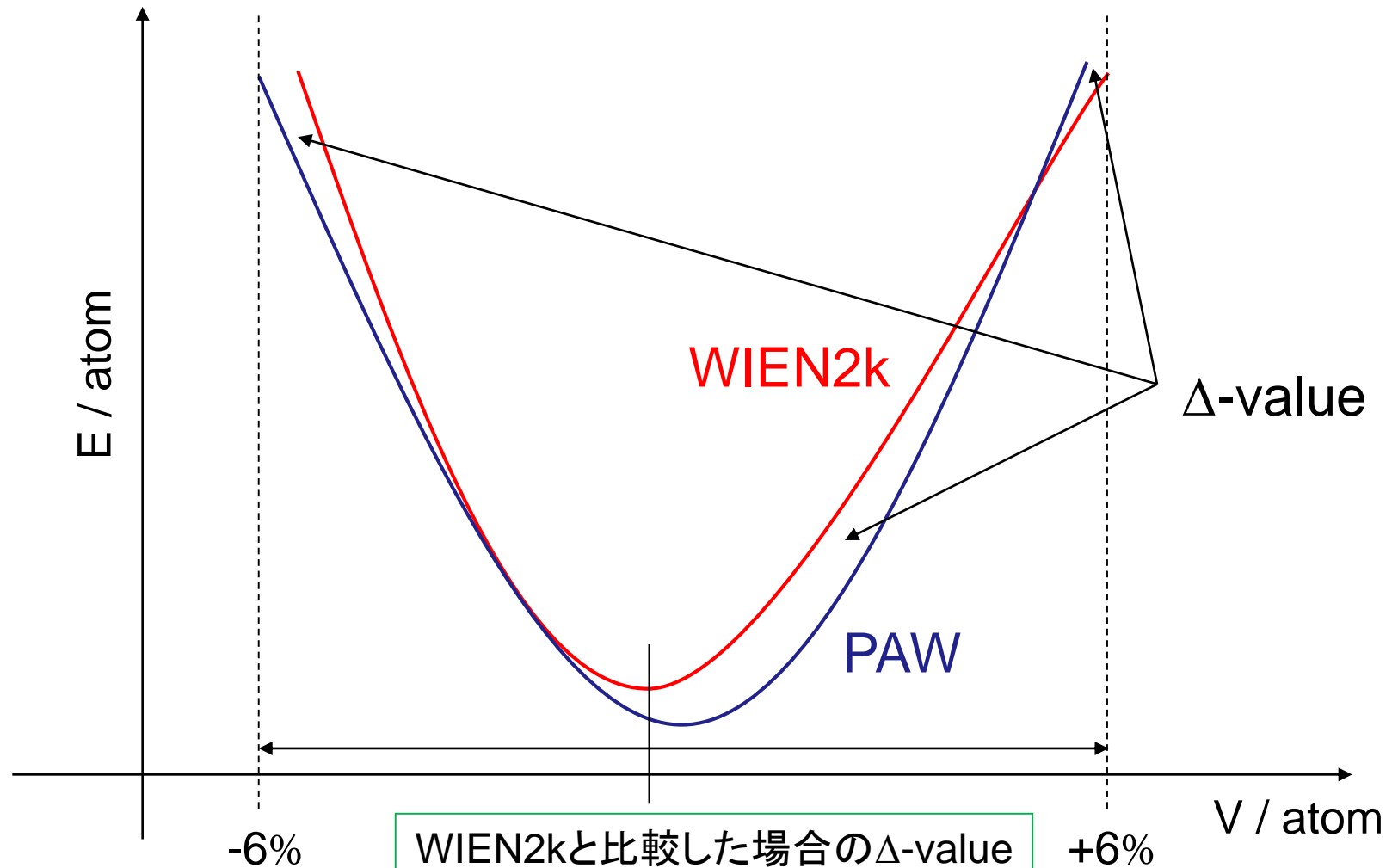
綺麗に隙間なく境界ができている
計算精度が高い(プログラムを作るのは難しい)

WIEN2k, Elk, SPR-KKR(入力時に指定)など

PAW(擬ポテンシャル)(概念図)



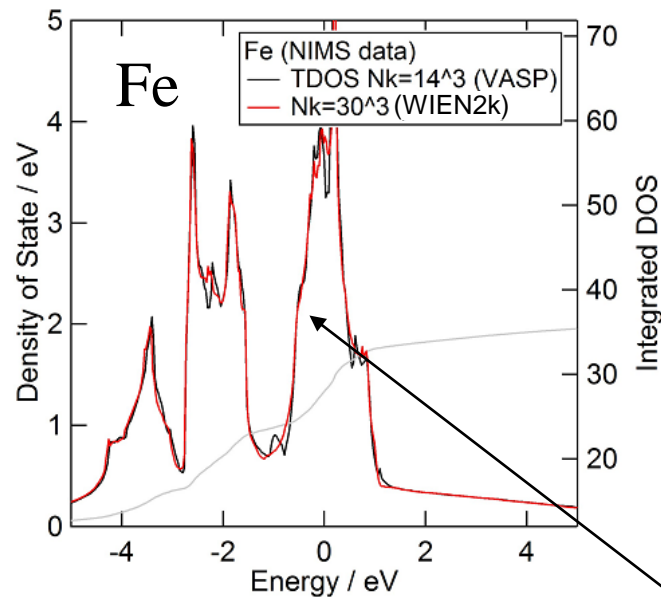
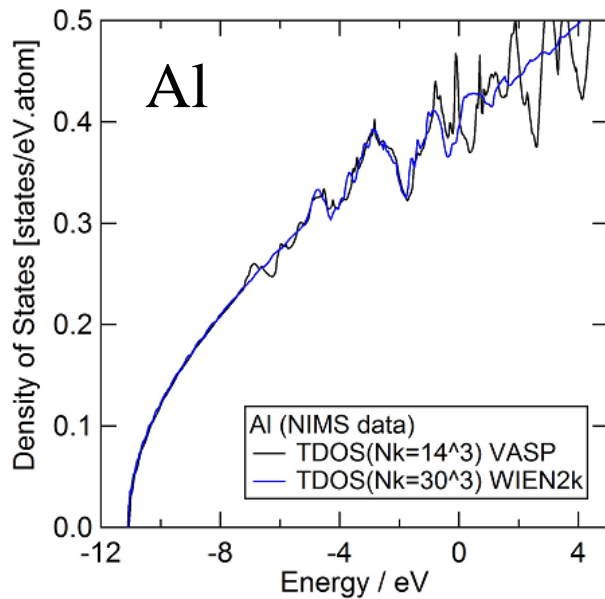
PAW(擬ポテンシャル)の評価手法(Δ -value)



WIEN2kと比較した場合の Δ -value

- VASP: 0.3 – 0.7 meV/atom
- PWscf: 0.3 – 0.9 meV/atom
- Abinit: 0.4 – 0.8 meV/atom
- OpenMX: 2.0 meV/atom
- Elk: 0.3 meV/atom

Δ -value = 0.3 – 0.7 meV/atomの精度でのDOS (WIEN2kとVASPでの比較)

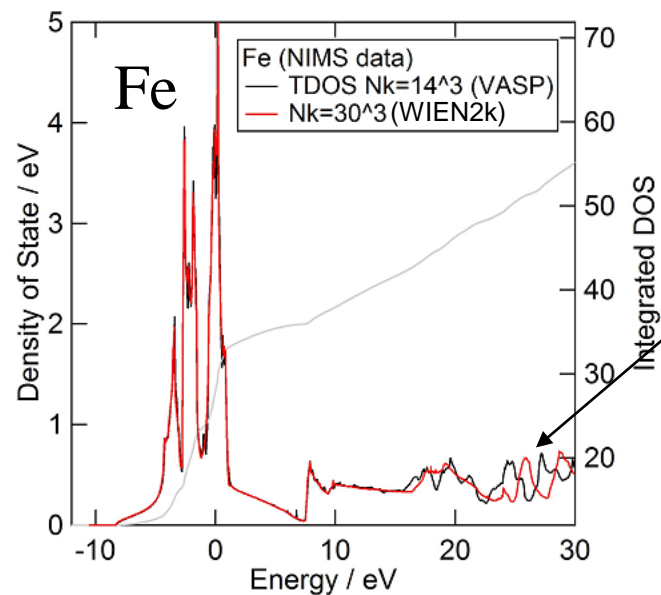
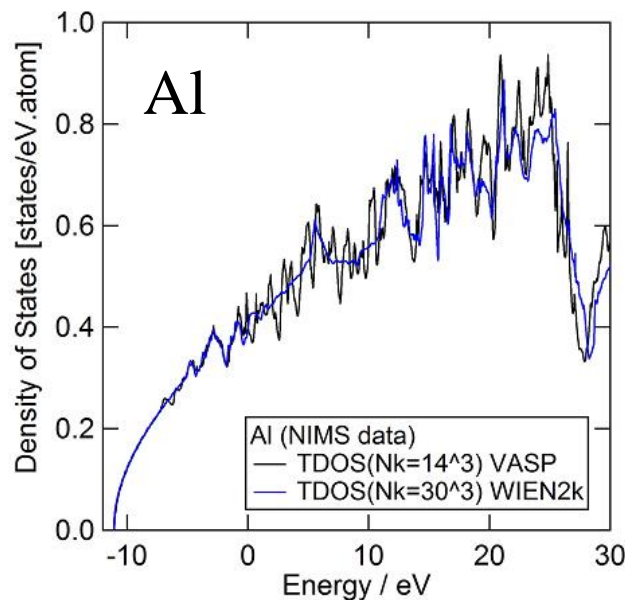


k点数を同じにして計算

WIEN2k: 赤線と青線
VASP: 黒線

この程度の差であれば
実験結果をWIEN2kでなく
VASPなどで比較しても
結果の解釈は変わらない

Fe 3d状態が再現できている



20 eVを超えると
違いが出てくるので
注意が必要

相対論効果

$$\left[\underbrace{\frac{p^2}{2m} + V}_{\text{Schrödinger Equation}} - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3 c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial \vec{r}}}_{\text{mass enhancement + Darwin term}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{l} \vec{s})}_{\text{spin-orbit coupling}} \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad [1]$$

Schrödinger
Equation

mass enhancement +
Darwin term

spin-orbit coupling

スカラー相対論 (scalar relativistic)

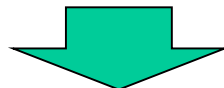
相対論 (full relativistic)

- ・通常、スカラー相対論 (scalar relativistic) が自動的に計算される (DVX α やDVMEを除く)
(内殻ではWIEN2kなどで相対論 (full relativistic) で計算される)
- ・原子番号が50を超える場合は、相対論 (full relativistic) の指定が必要
(例えば、4f軌道がフェルミ準位に現れる系で、4fの分裂を再現したいときによく用いられる)
- ・WIEN2kやAkai-KKRなどのコードでは、計算の省力化のために相対論 (full relativistic) ではスピンを揃える方向 (例えばz軸) を指定して計算するようになっている

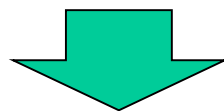
密度汎関数(交換相関ポテンシャル)(主に物理系)

ホーエンベルグとコーンの定理

「系のエネルギーは電荷密度によって一意に決まる」



電子密度 $\rho(r)$ から厳密解を得られることは数学的に保証される
しかし、どのような関数を用いて交換相関ポテンシャル $V_{ee}(r)$ を再現すればよいかは分からない



多くの密度汎関数が提案されている

密度汎関数	代表的なパラメータ	特徴
$X\alpha$	単位胞中の全電子密度: ρ	自由電子の系で厳密な計算
LDA	電子密度と位置の関係: $\rho(r)$	vdWが無視できない系に有効
GGA	電子密度の微分: $\nabla\rho(r)$	最も良く使われる(PBEが良く使われる)
PBEsol	電子密度の二階微分: $\nabla^2\rho(r)$	イオン結晶に有効

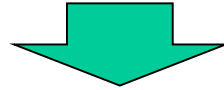
※ 下の段は上の段のパラメータも含む

バンド計算用の第一原理計算コードは、**GGA**や**PBE**が最もよく使われる
(**結晶構造**を持つ材料でバンド計算が行われる)

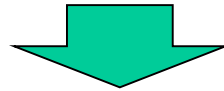
これらの密度汎関数はバンドギャップを過小評価(実験値の2/3)する問題がある

ハイブリッド関数(交換相関ポテンシャル)(主に化学系)

これまで示した密度汎関数は交換項が厳密に計算できていない
一方、ハートリー・フォック(HF)は交換項が厳密に計算できている



密度汎関数 + ハートリー・フォックでの交換項
(ハイブリッド汎関数)



	特徴1	欠点
LDA+U	バンドギャップの値を改善する	パラメータ(U)が必要
B3LYP	小分子の化学物性計算に有効	化学反応計算や大規模分子では不利
HSE	バンドギャップの値を改善する	パラメータが必要
mBJ	バンドギャップの値を改善する	
YS-PBE0	バンドギャップの値を改善する	

※ LDA+Uをハイブリッド汎関数と呼んでいる教科書はないが
理解の助けになるので、表に記載している

化学系で使われる第一原理計算コードはB3LYPが最もよく使われる

ハイブリッド汎関数以外の方法(GW近似)

グリーン関数 $G(r, r')$ を用いる[4]

$$[\nabla^2 + E - V(r)]G(r, r') = \delta(r - r')$$

グリーン関数は

シュレーディンガー方程式を満たす[4]

$$[\nabla^2 + E]G(r, r') = V(r)G(r, r') + \delta(r - r')$$

ハートリー・フォック

$$\Sigma^{HF} = iGV$$

GW近似 [5,6]

$$\Sigma^{GW} = iGW$$

$$W = V^{screened} = V/\epsilon$$

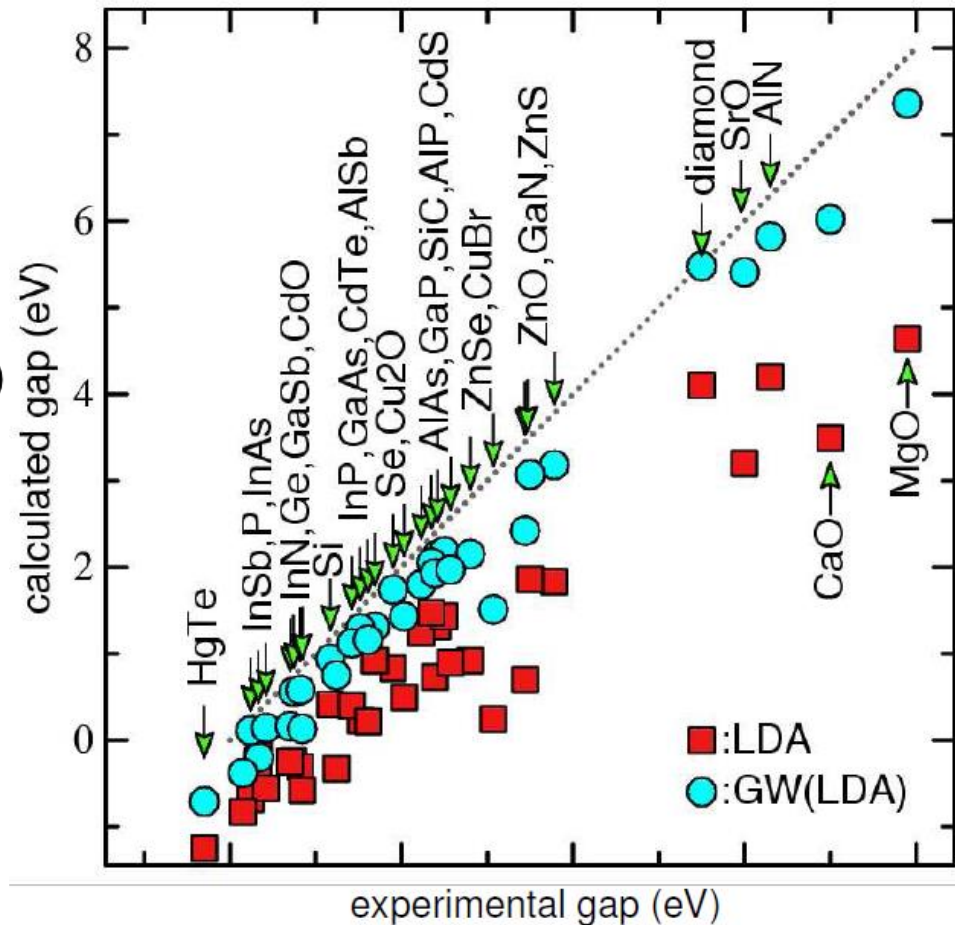
$$\epsilon = 1 - VP$$

$$P = iGG \text{ (乱雑位相近似: RPA)}$$

電磁気学のように誘電率 ϵ を
ポテンシャルに導入する

- ・RPAの近似でもかなり計算時間がかかる
- ・コードを作るのも難しい(プロでも2年)

GW近似は、Abinit, VASP, ecaljなどで計算可能



M. V. Schilfgaarde et al.,
Phys. Rev. Lett 96 (2006) 226402.

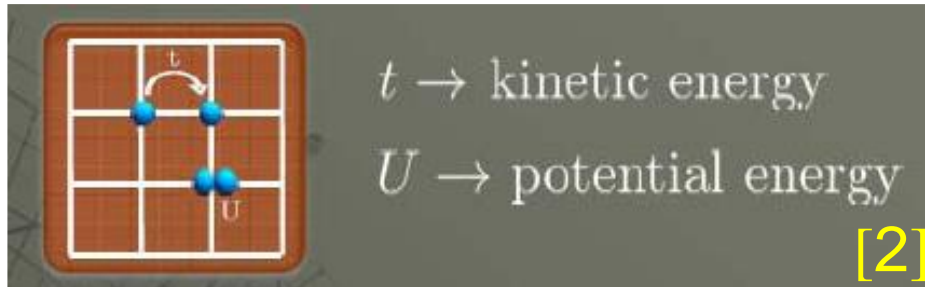
GW近似は、バンドギャップ(E_g)を
実験値と比べ10~15%程度以内で再現

$E_g < 2.5$ eVの系はLDAでもよい精度

ハイブリッド汎関数以外の方法(DMFT)

DMFT(動的平均場近似)法

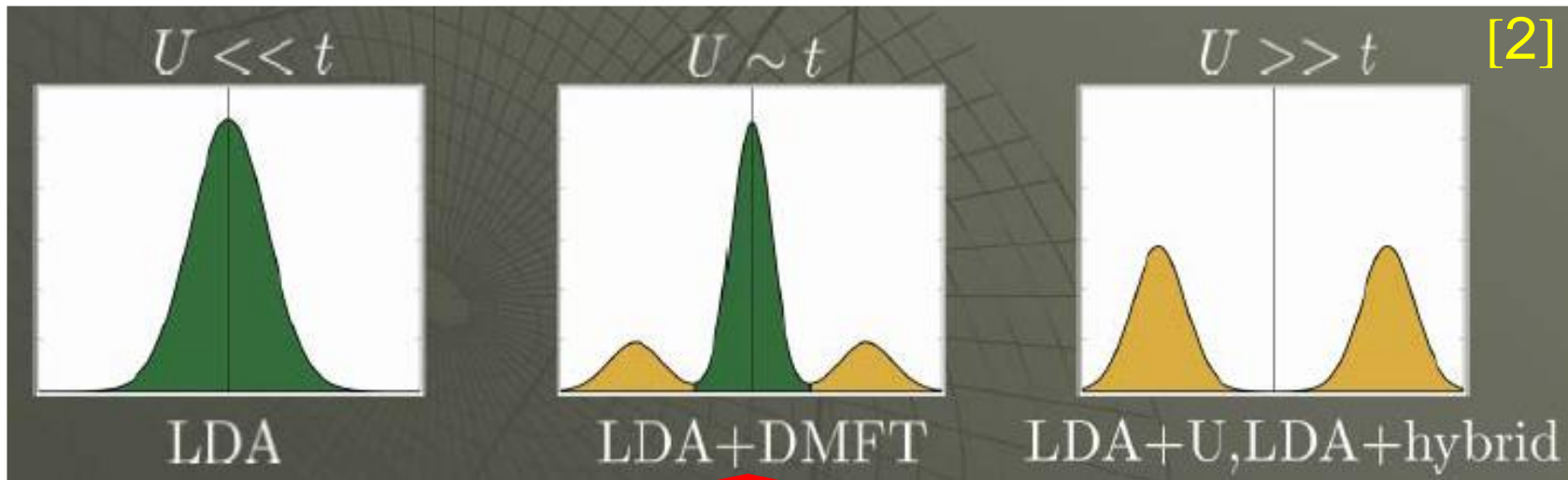
量子論的な揺らぎの効果を十分に取り入れた方法



Hubbard model [10, 11]

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_{j=1}^L c_{j\uparrow}^{\dagger} c_{j\uparrow} c_{j\downarrow}^{\dagger} c_{j\downarrow}$$

t : 電子の格子点 j から i への飛び移り
ホッピングの強さ、運動エネルギーに対応
 U : クーロン相互作用の強さ



ハバードモデルにおける t と U の関係で「 $U \sim t$ 」の系の計算はDMFTが必要になる
(Mott絶縁体関連の試料を扱うときに必要になる場合がある)

DMFTは時間的な量子揺らぎ(自己エネルギーのエネルギー依存性)は入っているが
空間的な量子揺らぎ(自己エネルギーの運動量依存性)は入っていない [9]

バンド計算におけるk点の設定と 計算時間の考え方

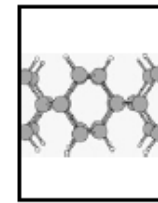
バンド計算でのk点 (k-point) (スーパーセルでの注意点)

(a) 単位胞 ($L \times 1 \times 1$)

逆格子空間: N k-point

逆格子空間での間隔: $2\pi/NL$

Real space L



N k-point

|||

(b) スーパーセル ($4L \times 1 \times 1$)

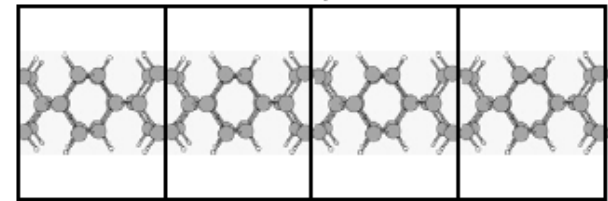
逆格子空間: $N/4$ k-point

逆格子空間での間隔: $(2\pi/4L)/(N/4) = 2\pi/NL$

||| EQUIVALENT

Real space

$4L$



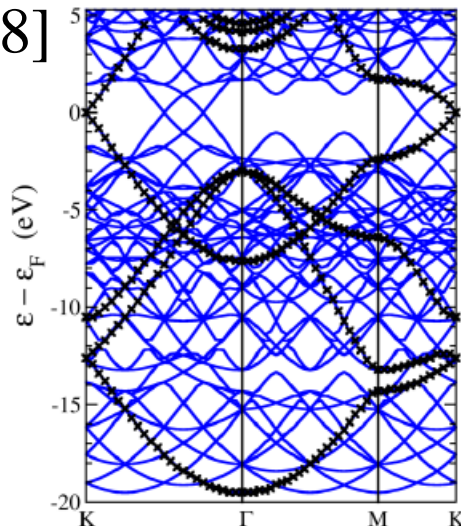
$N/4$ k-point

[7]

単位胞と同じ逆格子のメッシュ間隔であれば
同じ計算精度になる(k点数が少なくて済む)

DOSでは
問題ないが

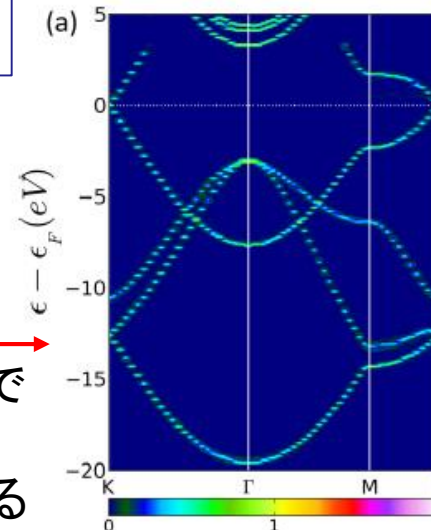
[8]



× graphene
- 4x4 graphene

スーパーセルでは
バンドが折り畳まれる

Unfoldingという操作で
バンドの折り畳みを
単位胞のものに広げる



ARPESの結果
と比較可能

Unfoldingの
コードには
BandUPがある
(VASP, PWscf,
Abinitに対応)

バンド計算でのk点 (Monkhorst-Pack法 (special k-point))

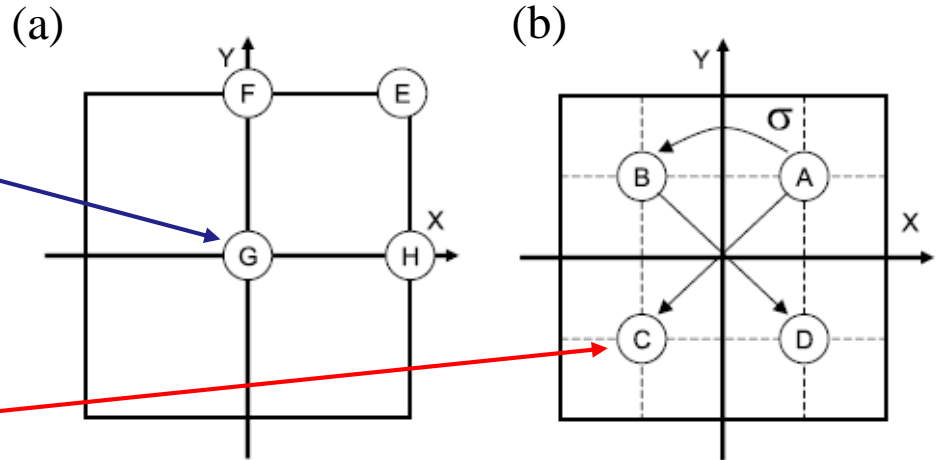
(a) デフォルトの計算

原点からk点が指定される

(b) 対称性が高い系

原点から離れたk点を指定すれば
この場合1点で4点分の計算ができる

(図の例の4回対称なら1/4のところ)



[7]

このようなk点数が多くなるk点の配置の仕方をMonkhorst-Pack法と呼んだり
それらのk点をspecial k-pointと呼んだりする

WIEN2kやVASPでは対称性に応じて自動で最適なk点を指定してくれる
一方、AbinitやPWscfなどでは各k点をシフトさせる指定が必要になる

Abinitでのk点のシフトの例 (PWscfも参考になる)

Primitive cell
0.5 0.5 0.5

FCC (cubic)
0.5 0.5 0.5
0.5 0.0 0.0
0.0 0.5 0.0
0.0 0.0 0.5

BCC (cubic)
0.25 0.25 0.25
-0.25 -0.25 -0.25

0.5 0.5 0.5

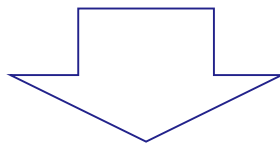
HCP
0.0 0.0 0.5

PWscf では
0.0 \rightarrow 0
0.5 \rightarrow 1

シフトさせる軸のk点数が8以下
[奇数のk点数-1]とするのがよい

計算時間の予測の仕方

対象	計算時間との関係
k-point	k-point数に比例
ハートリー・フォック(HF)	原子数 ⁴ に比例
密度汎関数理論(DFT)	原子数 ³ に比例



精度を落とさずk点数や原子数を減らす努力が必要



k点数は少しずつ多くして結果の解釈が変わらないところで止める
(DOSのギザギザではなくメインピーク的位置や数が変わらないところがおススメ)

SCF計算での目安: x軸方向のk点数 = $10 \sim 13 \text{ [\AA]} / \text{x軸方向の格子定数 [\AA]}$
yやz軸方向も同様に計算する。DOS計算ではそれぞれの軸でSCFの約2倍のk点数を用いる

XANESやEELSのK殻吸収の計算で内殻にホールを入れる場合には
1辺が約8~10Åのスーパーセルを用いる(k点数は実空間で大きくした分小さくする)

計算する系でPrimitive cellが選択できる場合は
Primitive cellを選択する(International tables A, Sec 5.1に記載されている)
cif2ellを用いれば自動で作成してくれる

固有値の計算方法の種類

固有値の計算方法の種類

第一原理計算で固有値(エネルギー)を求める計算が重要になる

- ハウスホルダー法(N^3 に比例)
- 最急降下法
- 共役勾配法 (Conjugate Gradient Method : CG法)
- Lanczos法
- Davidson法
- RMM-DIIS (部分空間での残差最小化法)

上記以外にも多くの種類が提案されている

PWscf: Davidson法

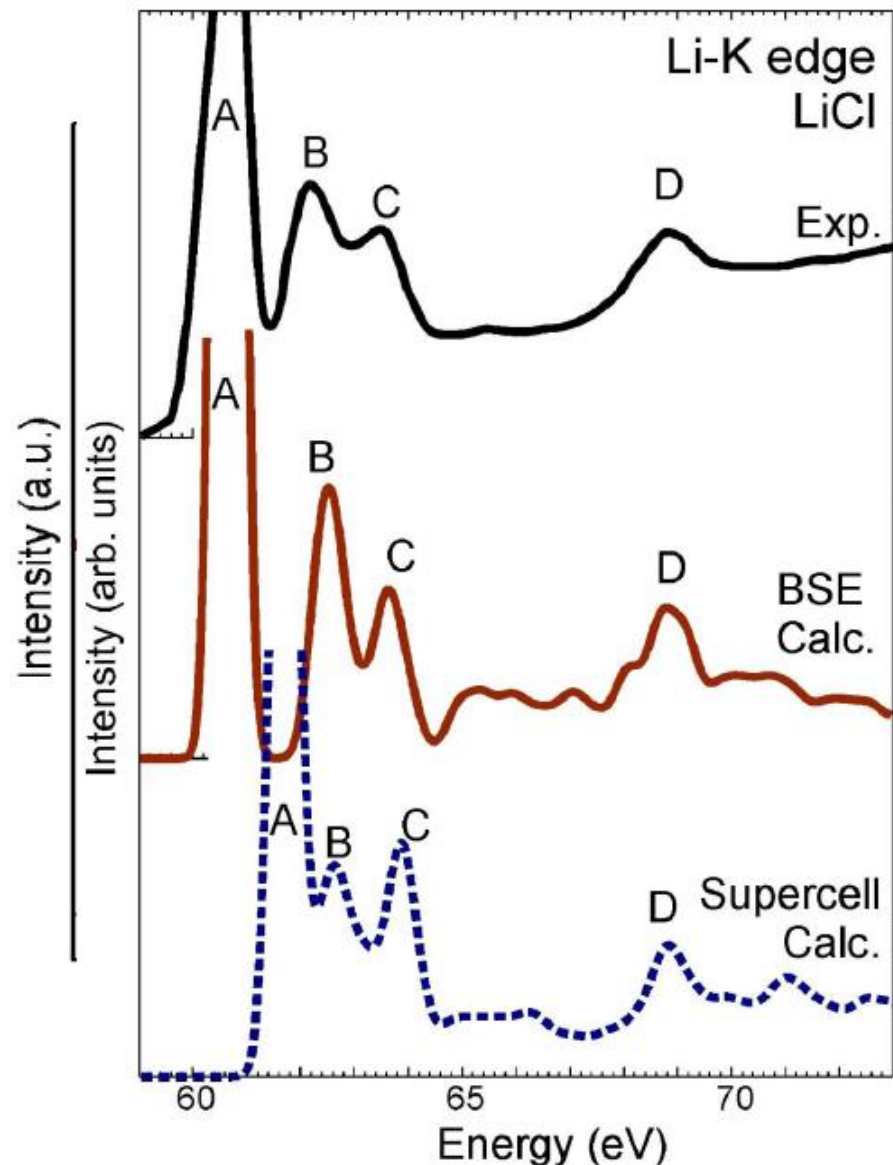
VASP: Davidson法 + RMM-DIIS

Davidson法 + RMM-DIISが最速

Davidson法よりは遅いが安定に動作するCG法もよく用いられる

実験結果との比較

実験結果(XPSやXAS)との比較におけるピークの方考え方



ピーク位置や強度は
フルポテンシャルやPAWを用いていても
密度汎関数や遷移状態の計算方法により
実験値を完全に再現できない

遷移状態の計算方法が適切な場合
ピーク位置は比較的良い一致
強度も比較的よく一致

一般的なGGAやLDAでの計算
ピーク位置は絶対値で1%程度のズレ
強度は一致の悪いものも多く存在

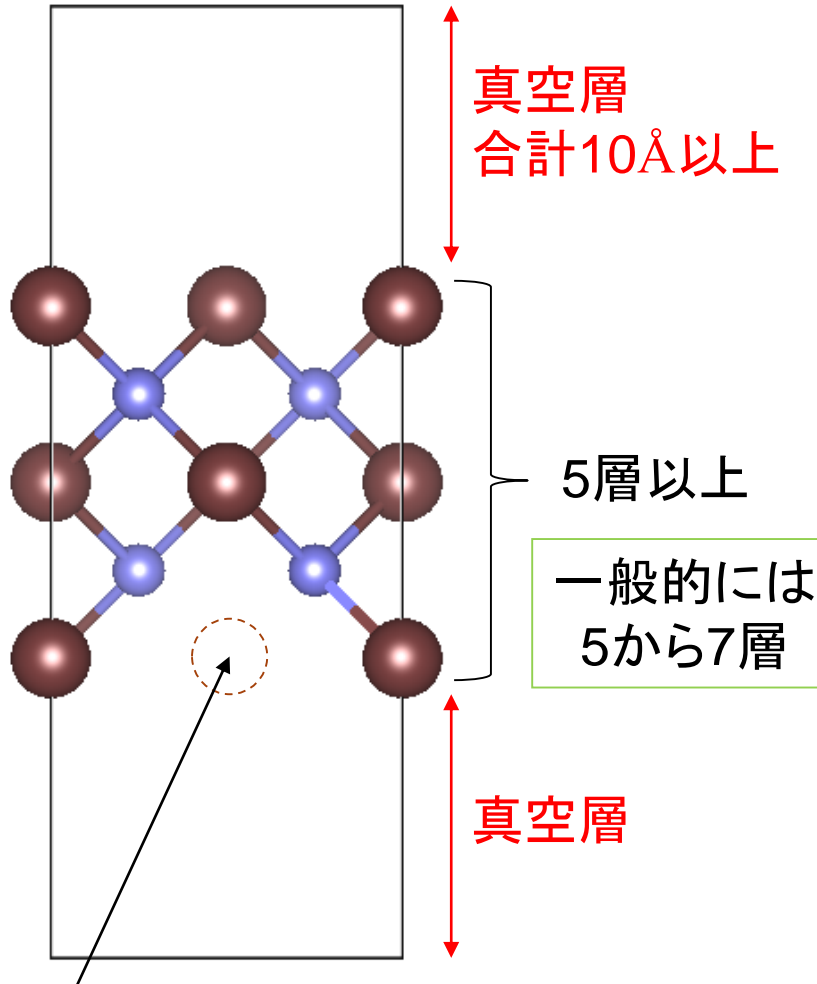
GGAやLDAでの計算でも
ピーク位置の並びやその原子の軌道を
明らかにすることが可能
(この点を学会や論文で議論する)

この程度のズレがあるのは
計算精度的に正しい(XPSでも同様)
(これを理解していたらその人はプロ)

表面の計算と形成エネルギー

表面のモデルと形成エネルギーの考え方

表面のモデル



ギャップが実験値と異なる場合には
計算値との差を考慮して補正する

形成エネルギー E_f

$$E_f = E_{\text{defect}} - E_{\text{perfect}} + E_{\text{atom}}$$

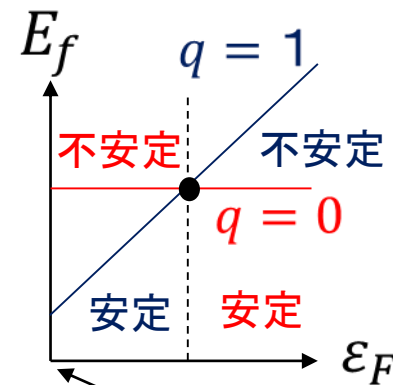
欠陥が無い
モデル

欠陥の
部分の元素

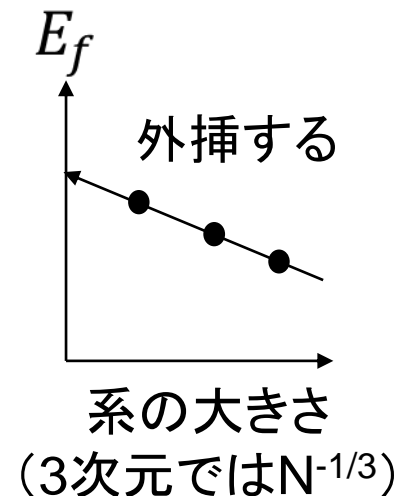
酸素欠陥なら
 $E_{\text{atom}} = E(\text{O}_2)/2$

これらはすべて、それぞれのモデルの
全エネルギーから計算できる

帯電した欠陥 ($q \neq 0$) の場合は
上式に $q\epsilon_F$ を加算する



価電子帯上端が
 $\epsilon_F = 0 \text{ eV}$



参考文献

[1] Magnetism and SOC in WIEN2k

<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/events/ws2006/magnetism-so.pdf>

[2] DFT functionals in WIEN2k

<http://www.cms.sci.waseda.ac.jp/WIEN2k-dft-functionals.pdf>

[3] 尾崎幸洋『近赤外分光法』講談社

[4] KKR-Green関数法によるバンド計算

http://kkр.issp.u-tokyo.ac.jp/jp/document/akaikkр_j.pdf

[5] VASP Workshop: Day 2

<http://www.vasp.at/mmars/day2.pdf>

[6] The GW Approximation

<https://etsf.polytechnique.fr/sites/default/files/gw.pdf>

[7] 第一原理計算の諸条件: サンプルk点、カットオフ・エネルギー、擬ポテンシャル

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssj/28/3/28_3_135/_pdf

[8] Paulo V. C. Medeiros, Sven Stafström and Jonas Björk, *Phys. Rev. B* **89**, 041407(R) (2014)

[9] 強相関係の光電子分光 (<http://wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp/f/lecture/kobelect.pdf>)

[10] (<https://www.slideshare.net/NakataMaho/direct-variational-calculation-of-secondorder-reduced-density-matrix-application-to-the-twodimensional-hubbard-model>)

[11] 強相関電子系とHubbard モデルについて(<http://shrcat.cocolog-nifty.com/Hubbard1.pdf>)

[12] SPR-KKR (<http://olymp.cup.uni-muenchen.de/>)

[13] XANESと理論計算による二次電池, 振動, エキシトンおよびvan der Waals力の解析

http://www.ritsumeai.ac.jp/acd/re/src/RitsSR_sympto_20161111/20161111_RitsSR_sympto_Mizoguchi.pdf