

はじめての第一原理計算

# Outline

- 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
- KKR法(グリーン関数法)
- 第一原理計算用の計算機の選定
- 実験結果との比較
- 表面の計算と形成エネルギー

第一原理計算の利用で重要な知識

# 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

原子核-電子

電子-電子

擬ポテンシャル

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 (2018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	商用(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の計算	TDDFT	化学	Gaussian-view
	GAMESS	無償	NMRの計算	TDDFT	化学	*3
	DVX $\alpha$	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, Ascalaph Quantum

CPA: 元素置換ができる計算方法

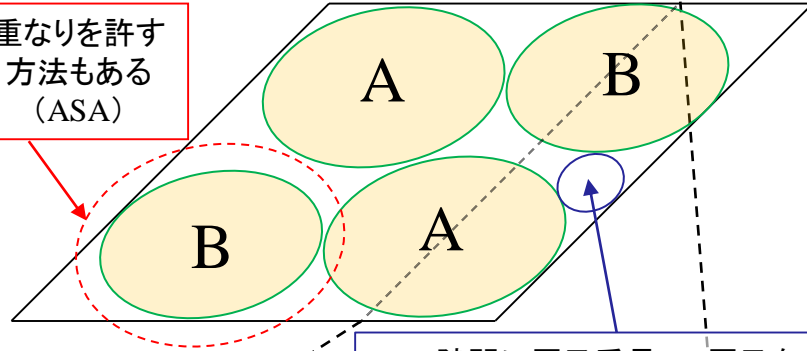
MD計算はここに記載の全ての擬ポテンシャル法のコードで計算可能

- ・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)

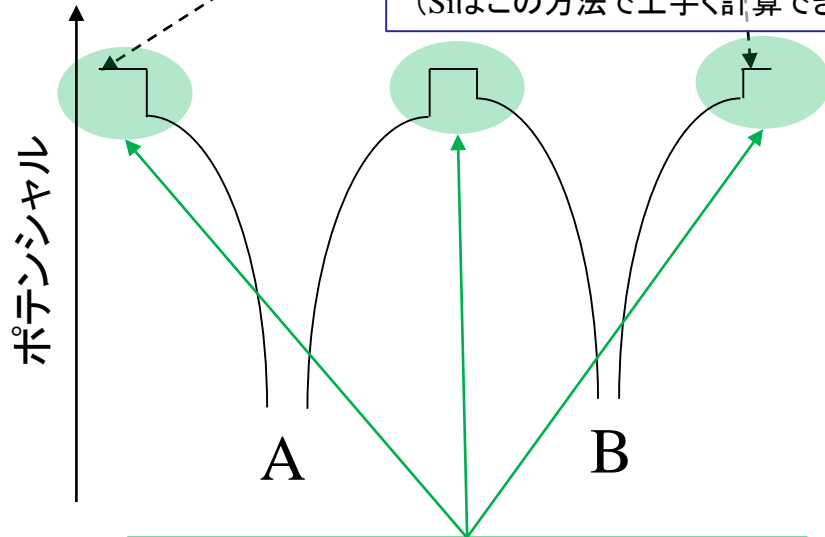
# マフィンティンとフルポテンシャル

## 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)



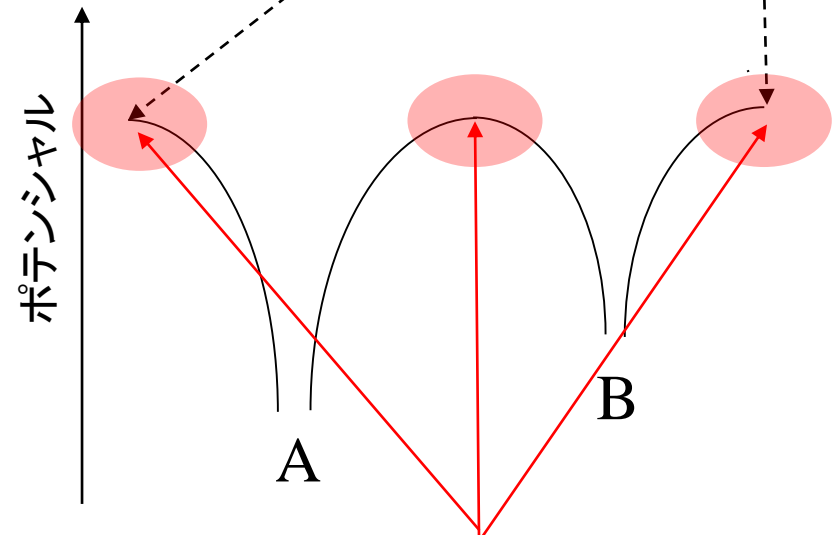
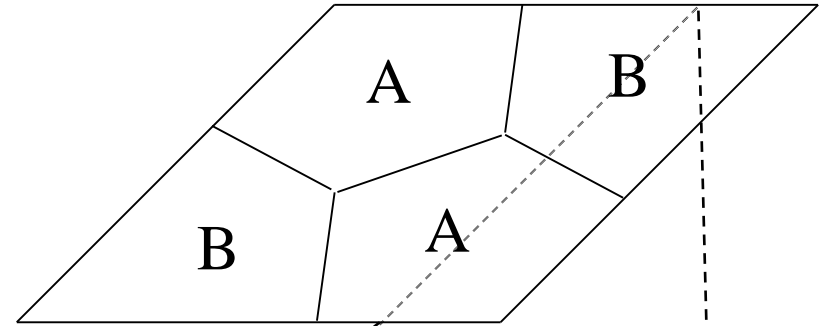
隙間に原子番号0の原子を  
入れて精度を高める方法もある  
(Siはこの方法で上手く計算できる)



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

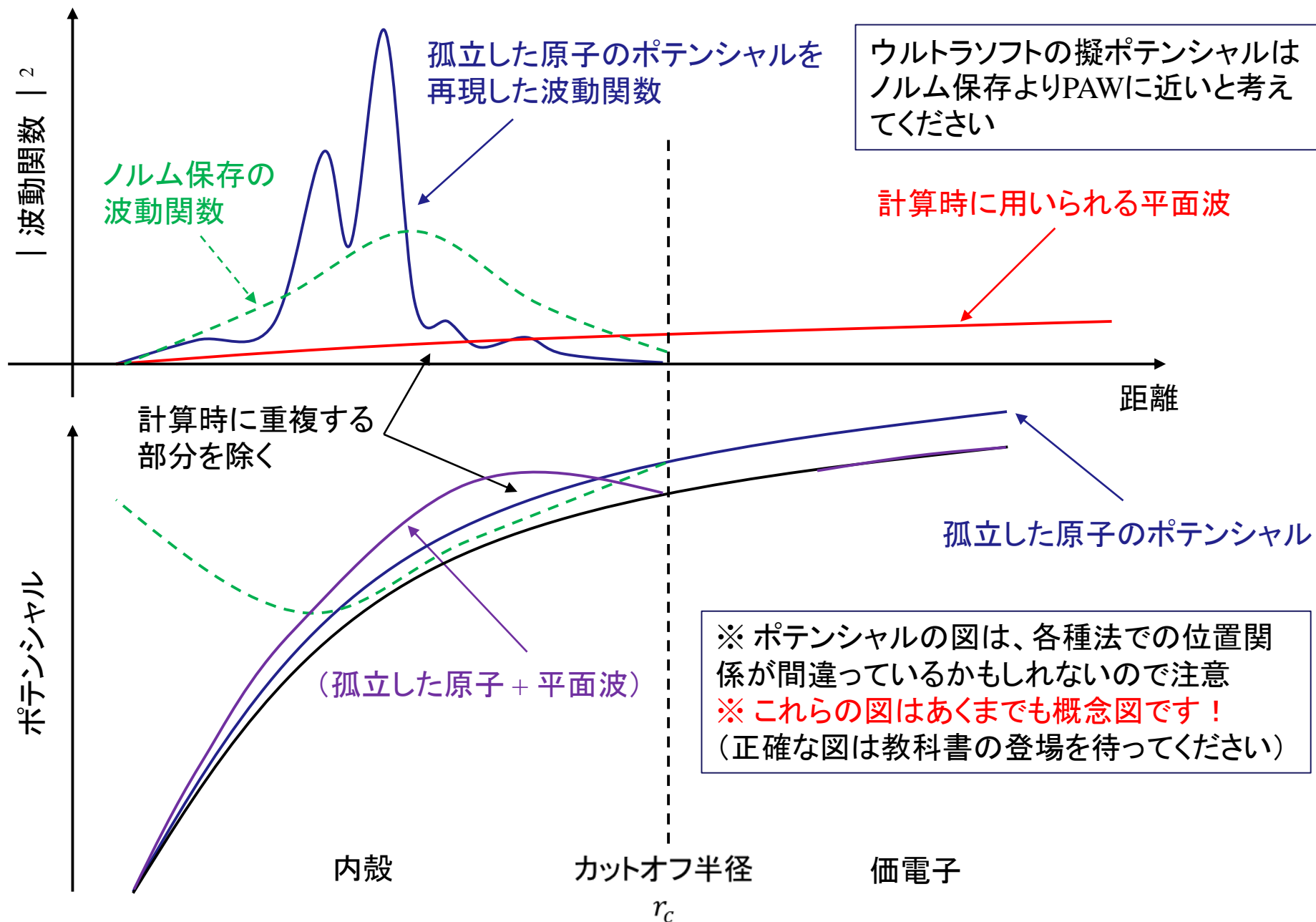
## フルポテンシャル



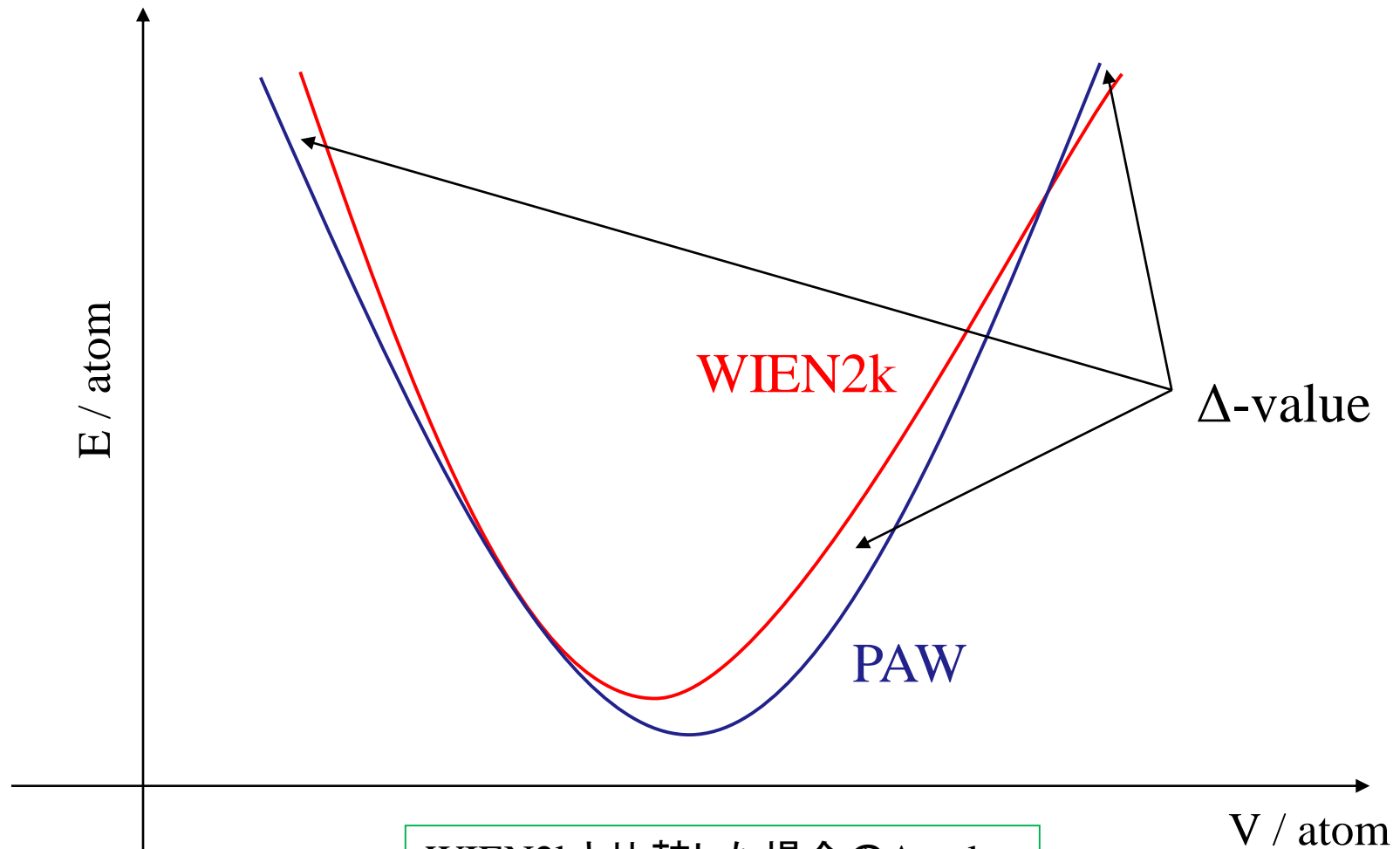
綺麗に隙間なく境界ができている  
計算精度が高い(プログラムを作るのは難しい)

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( $\Delta$ -value)

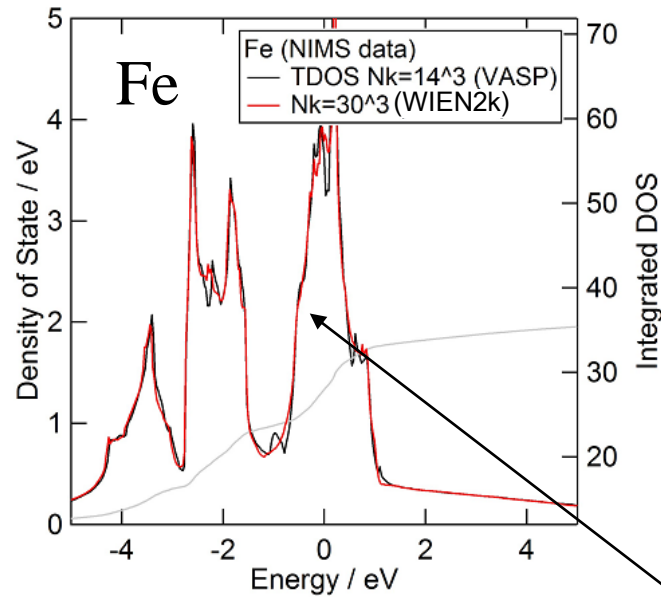
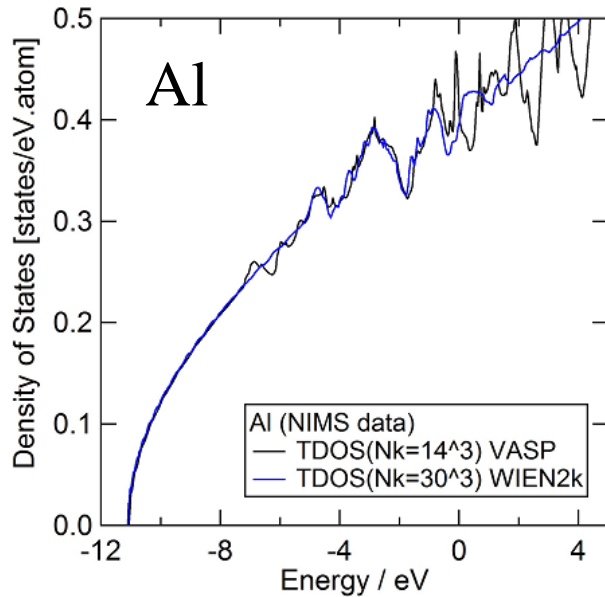


## WIEN2kと比較した場合の $\Delta$ -value

- 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



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

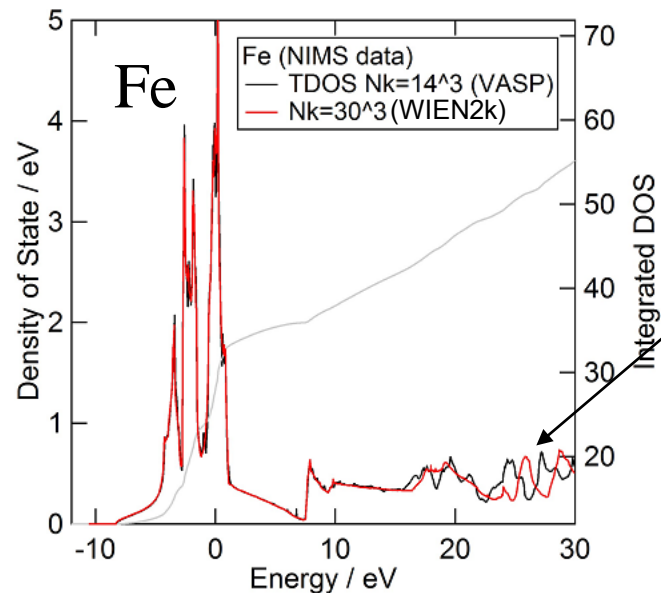
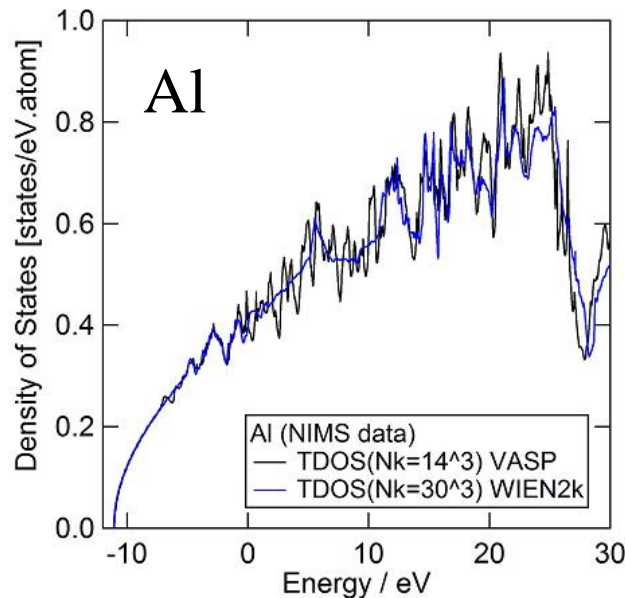


k点数を同じにして計算

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

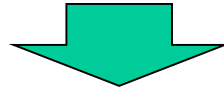
スカラー相対論 (scalar relativistic)

相対論 (full relativistic)

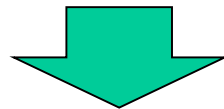
- ・通常、スカラー相対論 (scalar relativistic) が自動的に計算される (DVX $\alpha$ やDVMEを除く)  
(内殻ではWIEN2kなどで相対論 (full relativistic) で計算される)
- ・原子番号が50を超える場合は、相対論 (full relativistic) の指定が必要  
(例えば、4f軌道がフェルミ準位に現れる系で、4fの分裂を再現したいときによく用いられる)
- ・WIEN2kやAkai-KKRなどのコードでは、計算の省力化のために相対論 (full relativistic) ではスピンを揃える方向 (例えばz軸) を指定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

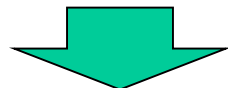
密度汎関数	代表的なパラメータ	特徴
X $\alpha$	単位胞中の全電子密度: $\rho$	自由電子の系で厳密な計算
LDA	電子密度と位置の関係: $\rho(r)$	vdWが無視できない系に有効
GGA	電子密度の微分: $\nabla\rho(r)$	最も良く使われる(PBEが良く使われる)
PBEsol	電子密度の二階微分: $\nabla^2\rho(r)$	イオン結晶に有効

※ 下の段は上の段のパラメータも含む

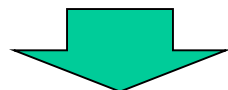
**バンド計算用**の第一原理計算コードは、**GGA**や**PBE**が最もよく使われる  
(**結晶構造**を持つ材料でバンド計算が行われる)  
これらの密度汎関数はバンドギャップを過小評価(実験値の2/3)する問題がある

# 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

「LDA+UはGW近似の静的極限として得ることができる」ことも覚えておいて欲しい

# 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]

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

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

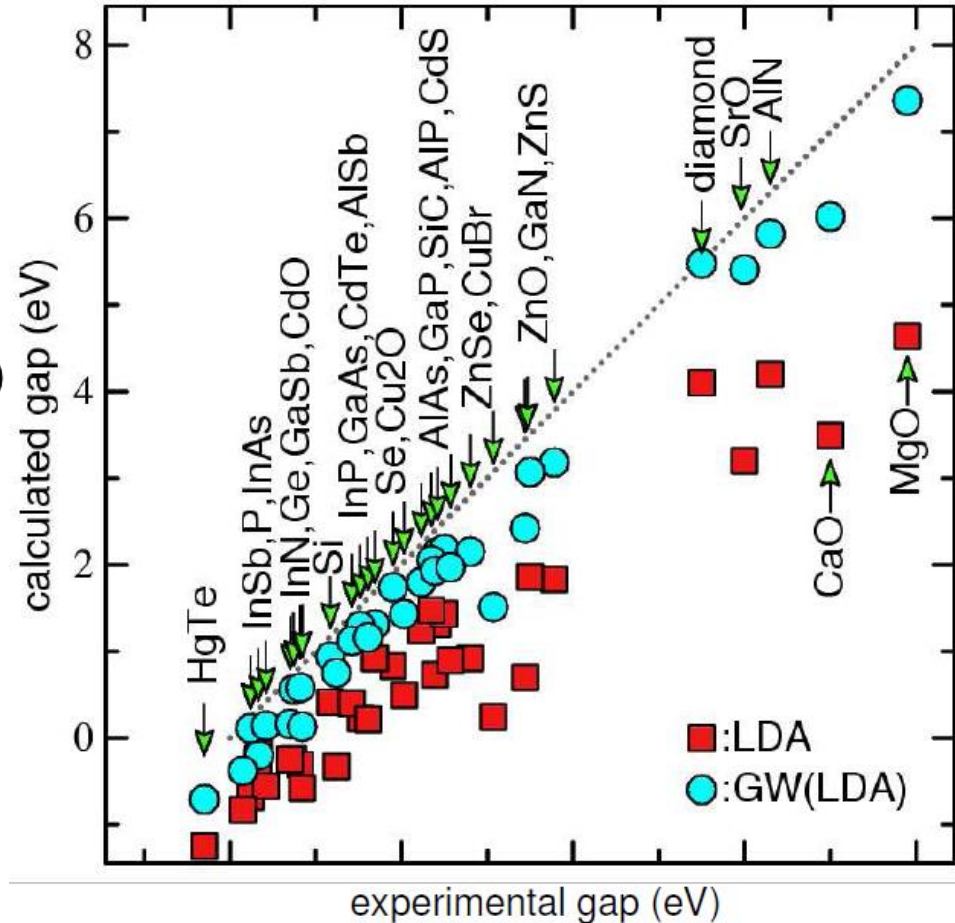
$$\epsilon = 1 - VP$$

$$P = iGG \text{ (乱雑位相近似: RPA)}$$

電磁気学のように誘電率 $\epsilon$ 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

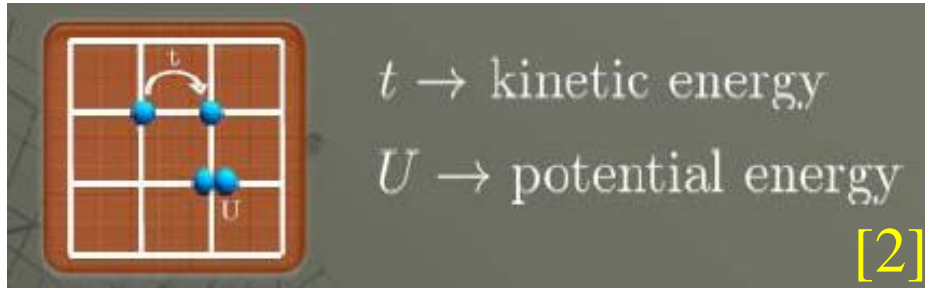
$E_g < 2.5$  eVの系はLDAでもよい精度



# ハイブリッド汎関数以外の方法(DMFT)

DMFT(動的平均場近似)法

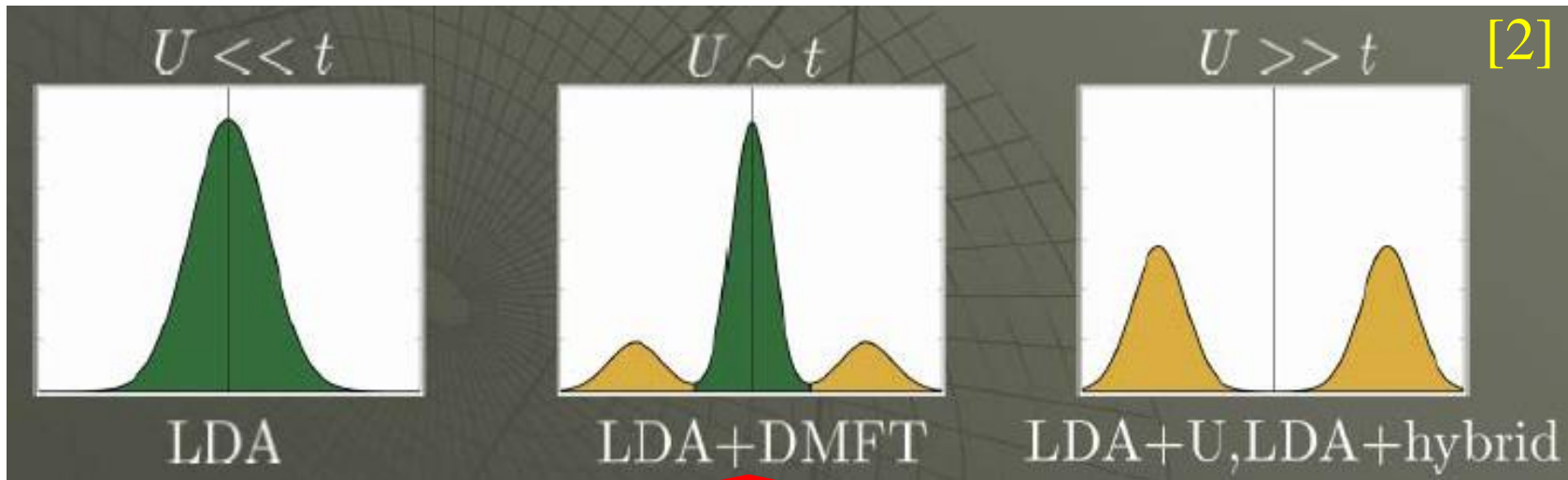
量子論的な揺らぎの効果を十分に取り入れた方法



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

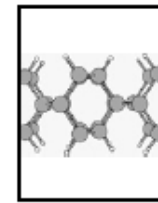
# バンド計算でのk点 (k-point) (スーパーセルでの注意点)

(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:  $1/NL$

Real space  $L$



$N$  k-point

|||

(b) スーパーセル ( $4L \times 1 \times 1$ )

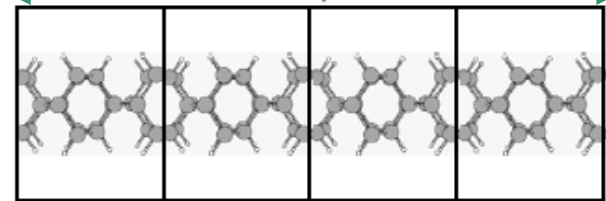
逆格子空間:  $N/4$  k-point

逆格子空間での間隔:  $(1/4L)/(N/4) = 1/NL$

||| EQUIVALENT

Real space

$4L$



[7]

$N/4$  k-point

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)

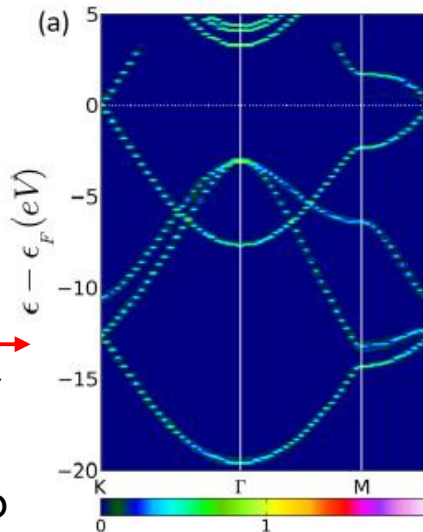
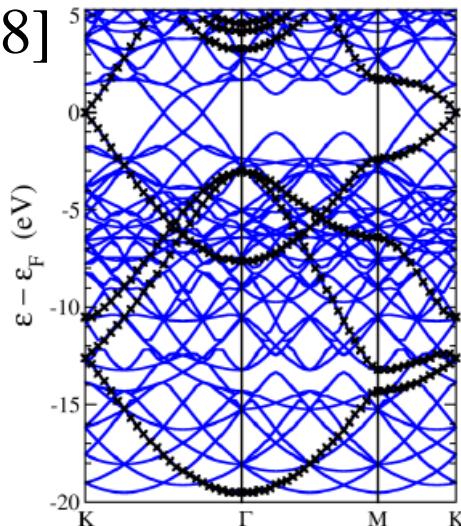
DOSでは  
問題ないが

× 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

[8]



ARPESの結果  
と比較可能

Unfoldingの  
コードには  
BandUPがある



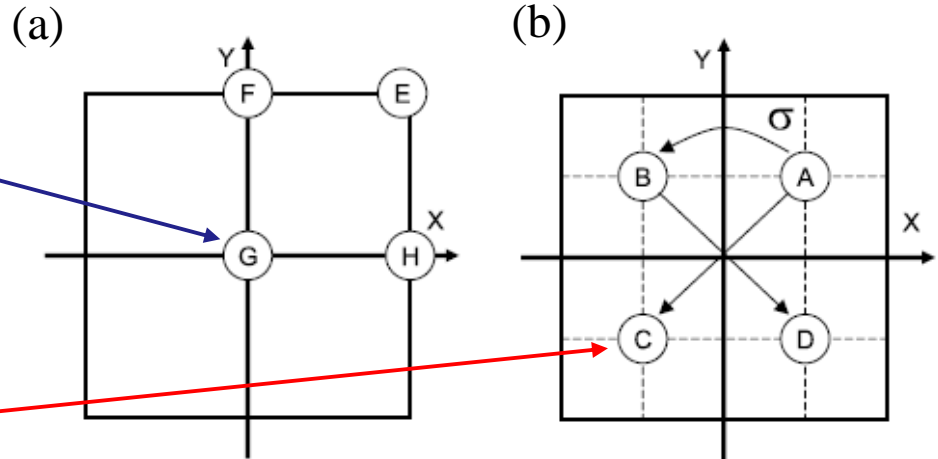
# バンド計算でのk点 (Monkhorst-Pack法 (special k-point))

(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などでは指定が必要になる

Abinitでの例 (PWscfも参考になる)

Primitive cell  
0.5 0.5 0.5

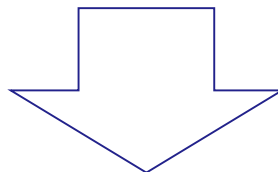
FCC  
0.5 0.5 0.5  
0.5 0.0 0.0  
0.0 0.5 0.0  
0.0 0.0 0.5

BCC  
0.25 0.25 0.25  
-0.25 -0.25 -0.25

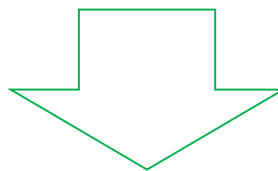
HCP  
1.0 0.0 0.0  
-0.5  $(\sqrt{3})/2$  0.0  
0.0 0.0 1.0

# 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 <sup>4</sup> に比例
密度汎関数理論(DFT)	原子数 <sup>3</sup> 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)

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 – 10 Å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

KKR法(グリーン関数法)

# KKR法(グリーン関数法)

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]

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



全系のハミルトニアン $H$ を $H = H_0 + V$ として書き直す( $H_0 = -\nabla^2$ )

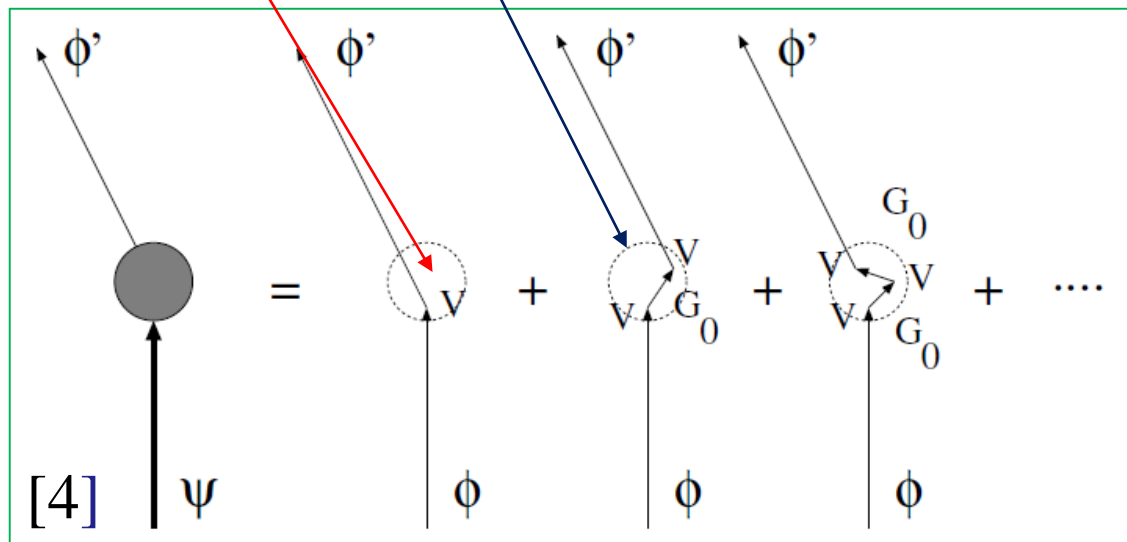
$$[E - H_0 - V]G(r, r') = \delta(r - r') \Rightarrow G = \frac{1}{E - H_0 - V} \quad (\text{※ 以降は簡単のため } r = r' \text{ で考える})$$



$V(r)$ 無しのグリーン関数  $G_0 = \frac{1}{E - H_0}$  を用いると

$$G_0 = \frac{1}{E - H_0 - V} = \frac{1}{\frac{1}{G_0} - V} = \frac{G_0}{1 - G_0 V} = G_0 + G_0 V G_0 = G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0$$

$$= G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \quad (\text{これは下の図のような多重散乱を意味する})$$

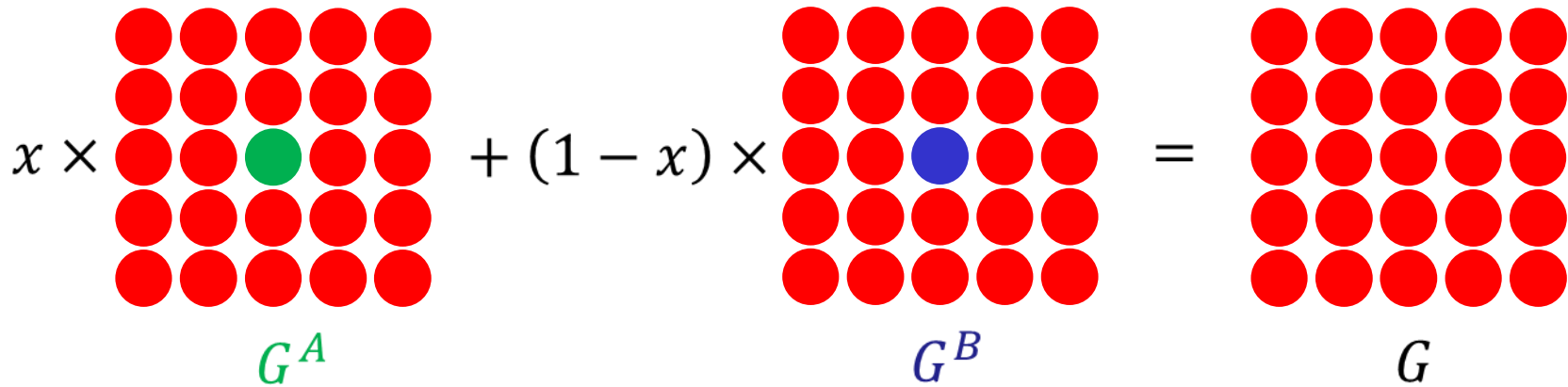


グリーン関数を用いると  
多重散乱での結果が得られる  
ただし、コードを作るのは難しい

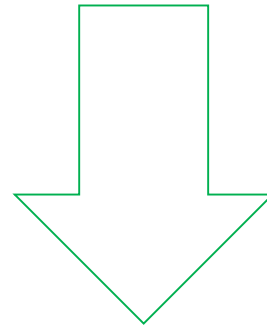
教科書では $G$ を $T$ に書き換えて  
 $T = V + V G_0 T$ と書かれる  
 $T$ はt-matrixと呼ばれる  
( $T = V + V G V$ でもある)

# CPA(コヒーレントポテンシャル近似)(概念)

グリーン関数を用いれば、下の図に示すような算術平均が成り立つ



$$xG^A + (1 - x)G^B = G$$



$$\begin{aligned} G &= g_0 / [1 - t g_0] \\ G^A &= G / [1 - (t_A - t)G] \\ G^B &= G / [1 - (t_B - t)G] \\ xG^A + (1 - x)G^B &= G \end{aligned}$$

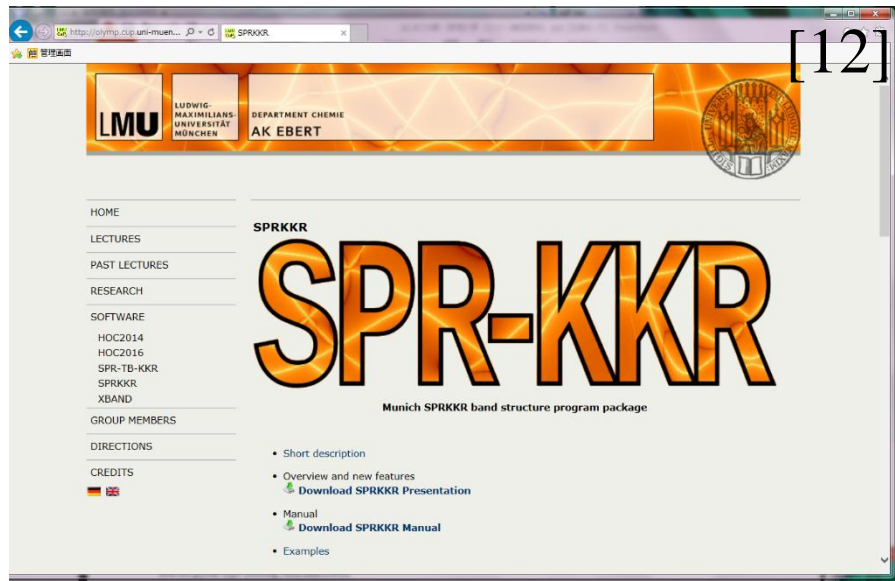
KKP法ではスーパーセルを用いなくとも**単位胞**で置換した系の計算が可能

教科書ではGをTに置き換えたt-matrixで議論される

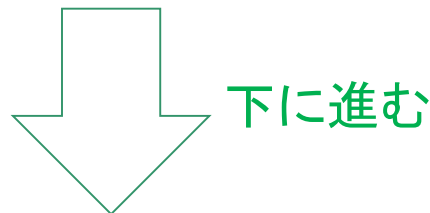
$$xt^A + (1 - x)t^B = t$$

$$T^A = T / [1 - (t_A - t)T], T^B = T / [1 - (t_B - t)T]$$

# SPR-KKRの利用申請書のダウンロード



[12]



下に進む

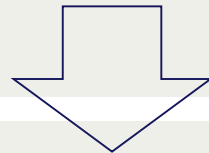
## SPR-KKR user web page

present public version: 7.7.0

クリック



- register and request a copy of SPR-KKR
  - you will get a license form file via email
  - also users of previous versions have to register
- upload your signed license form
  - only PDF files will be accepted
- keep us informed on your use of SPR-KKR
  - log in and supply DOI of your paper(s)



## Get the License for using SPRKKR

To apply for a license to use SPRKKR please fill in ALL entries below. Don't leave fields empty. Type "does not apply" if no information necessary (e.g. on advisor).

Title:	<input type="text"/>
Name:	<input type="text"/>
Surname:	<input type="text"/>
University or research institution:	<input type="text"/>
Department or institute:	<input type="text"/>
Street:	<input type="text"/>
P.O.Box:	<input type="text"/>
Zip code:	<input type="text"/>
City:	<input type="text"/>
Country:	<input type="text"/>
Phone:	<input type="text"/>
Fax:	<input type="text"/>
Advisor's name (in case of Ph.D. Students):	<input type="text"/>

必要事項を入力する



Planned applications:

Please give a short description of your planned application of SPRKKR. This information is only for the SPRKKR team.

Email:

Please enter your work/university e-mail address.

submit registration

必要事項入力後にクリック



# SPR-KKRの利用申請書の書き方のコツ

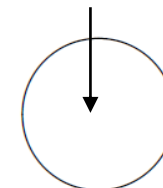
## License agreement for the use of the program package SPRKKR, version 7.7

Prof. Dr. Hubert Ebert  
Universität München

(省略) 利用において守るべき基本的な事項が書かれている

Title	Dr.
Name	Manabu Inukai
University/Research institution:	Nagoya institute of technology
Department/Institute:	Instrument and Research Technology Division
Address:	P. O. Box:      Street: Gokiso Showa
	Zip Code: 466-8555      City: Nagoya      Country: Japan
Phone:	+81-(0)52-735-5188
FAX:	+81-(0)52-735-7117
E-mail:	inukai.manabu@nitech.ac.jp
Date: 日付	Signature: サイン

所属機関の  
マーク  
(校章など)



seal of your  
institution

adviser's name:  
(in case of Ph.D. students)

adviser's signature:

Planned applications (not binding - just information for the SPRKKR team):

Full-potential, GGA+U, CPA and ARPES calculation for off-stoichiometric full heusler Fe<sub>2</sub>VAl. Full-potential, GGA+U and CPA calculation for pyrite type (mixing NiS<sub>2</sub> and CuS<sub>2</sub>).

今回のセミナーで学んだことを参考にして書き入れればよい

# 第一原理計算用の計算機の選定



# 第一原理計算用のPCスペックの選び方

十数万円程度のBTOのPCを選択するのが良い

## □ CPU

### ・ Core i7

コストパフォーマンスが良い(WIEN2kの開発グループも推奨しています)  
省電力タイプは計算速度が実感できるほど遅くなるので推奨しません

### ・ Xeon

E5-2640 v3 (豊田工大の竹内研究室で導入実績有り)  
企業(コンカレントシステムズ)がインストールしてくれる場合以外は推奨しません  
理由: 利用者がCore i7よりも少ないためサポートが短く対応するソフトも少ない  
(どうしても導入したい場合は学会などで他の先生との意見交換が重要です)

## □ メモリ

・ 系に依存するが16 GBから32 GB程度あれば多くの系の計算が可能  
既にあるPCで必要なメモリを予測しておくとい

## □ 記憶装置

・ HDDで十分計算できます(HDDは導入実績も多くあり安定しています)

□ グラフィックボード: 無し(オンボード)か低スペックで良いです(使用しません)

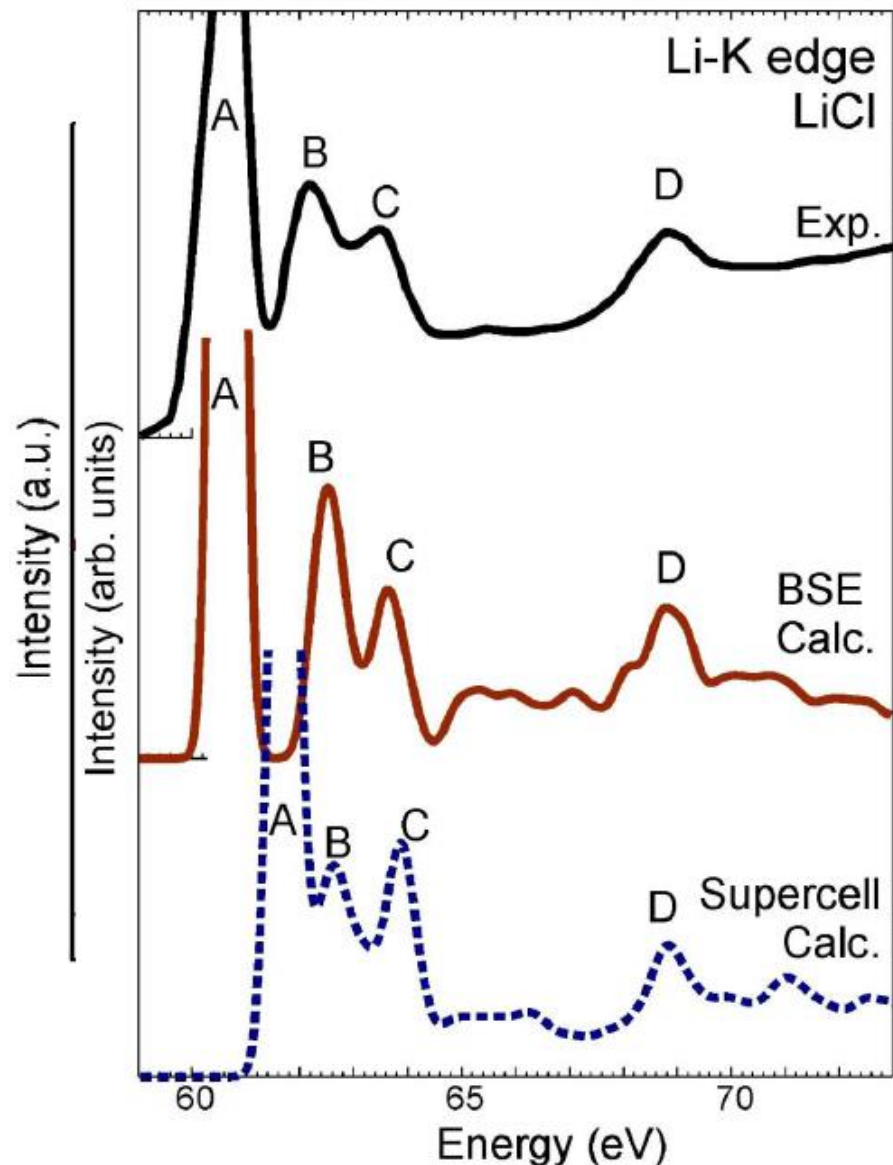
□ 電源: 400 W程度で十分です

その他はBTOのデフォルトのもので大丈夫です

これらのスペックで計算できない場合は分子研や旧帝大のスパコンの利用を検討

## 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



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

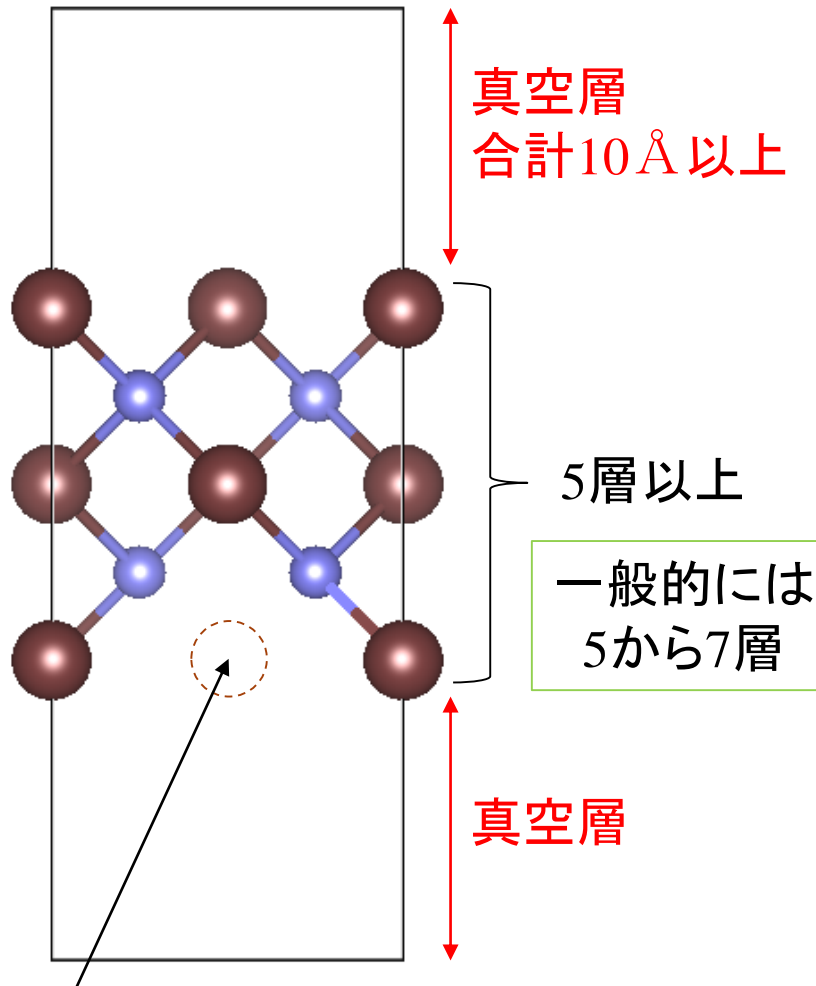
GGAやLDAでの計算でも  
ピーク位置の並びやその原子の軌道を  
明らかにすることが可能  
(この点を学会や論文で議論する)

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



欠陥

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 $E_f$

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

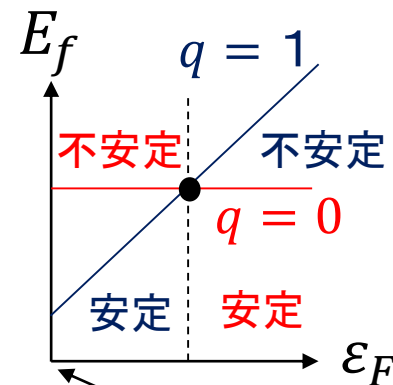
欠陥が無い  
モデル

欠陥の  
部分の元素

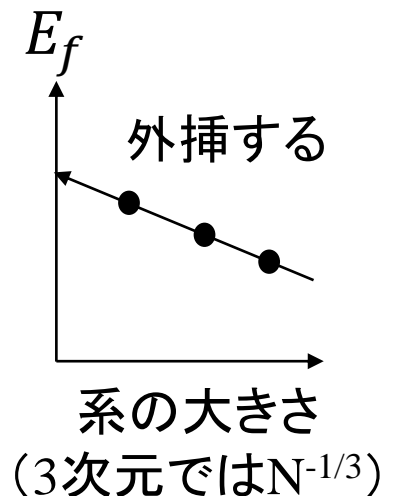
酸素欠陥なら  
 $E_{\text{atom}} = E(\text{O}_2)/2$

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://kkri.ssp.u-tokyo.ac.jp/jp/document/akaikkri\\_j.pdf](http://kkri.ssp.u-tokyo.ac.jp/jp/document/akaikkri_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](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.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/RitsSR\\_sympto\\_20161111/20161111\\_RitsSR\\_sympto\\_Mizoguchi.pdf](http://www.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/RitsSR_sympto_20161111/20161111_RitsSR_sympto_Mizoguchi.pdf)