

講義スライドファイル更新版

<http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2023Tutorial/tutorial2023.html>

材料計算科学・データ解析チュートリアルコース 2023年度

文部科学省「データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト」[半導体拠点 D2MatE](#)では、材料計算科学・データ解析に関するチュートリアルコースを開催いたします。

今年度最初のチュートリアルは東工大関係者限定として開催します

チュートリアル題目: どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか

開催方法・参加方法: <https://www.msl.titech.ac.jp/event/3560.html> をご覧ください

講義スライド: [DFT-tutorial2023-slides.pdf](#) (2023/7/28 10:57 講義最終候補版)

チュートリアル

どのように

第一原理バンド計算の条件を決めるか

神谷利夫

東京工業大学

国際先駆研究機構

元素戦略MDX研究センター

参考文献

参考Web: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/jsap-crystal/>

2023年度 応用物理学会 結晶工学分科会

結晶工学スクール 関連資料

東京工業大学 科学技術創成研究院 神谷利夫

★注意★ 以下の資料、python プログラムは教育目的で作成したもので、間違いやバグ、計算精度の不足、プログラムの最適化などの保証は全くありません。自己責任でお使いください。

2023年度結晶工学スクール参加者以外への拡散・共有もご遠慮ください。

- pythonは、anaconda 3x を推奨します。(インストール方法はこのページ最後をご覧ください)。必要なモジュール(numpy, scipyなど)をインストールしてください。インストール済みのモジュールを表示しています。インストール済みのモジュールのダウンロードができます。インストール済みのモジュールのインストール、ファイルに保存してください。実行結果をクリックすると、web browser上でプログラムコードを数行表示します。コメントが色付けされているので、プログラムを理解する場合はこちらをご覧ください。

参考文献

2023年度 結晶工学スクール「バンド構造を用いた材料開発(実践編)」資料

- 神谷講義スライド [Kamiya-Slides2023-1.pdf](#) (2023/7/25 7:15更新)
- 講義資料本文 [20220702Text.pdf](#) (2022/7/28 15:18更新)
付録 [20210805Appendix.pdf](#)

2023年7月28日 東工大内部限定チュートリアル「どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか」

- 講義スライド [20230728DFT-Tutorial.pdf](#) (2023/7/24更新)

結晶学関係一般

- pythonについて: [python.pdf](#)

結晶関係

- VESTAによる見やすい結晶構造図の描き方 (VESTAについては <http://jp-minerals.org/vesta/jp/>)
複雑な結晶構造: [VESTA-DrawComplexCrystal.pdf](#)
結晶の表面構造: [VESTA-DrawSurfaceStructure.pdf](#)
ミラー指数の表記法: [MillerIndex.pdf](#)
結晶格子とベクトル演算 - 非直交格子の法線ベクトルの計算法 -: [Crystal-VectorAnalysis.pdf](#)

結晶構造関係プログラム

資料: [Crystal.pdf](#)

- レベル★★ 結晶構造・ベクトル解析基本ライブラリ [tkcrystalbase.py](#) (プログラムコード)
説明: 他のpythonプログラムからimportして使用する。
- レベル★★ 単格子・逆格子描画 [crystal_draw_cell.py](#) (プログラムコード・実行結果)
実行方法: `python crystal_draw_cell.py`
- レベル★★ 単格子変換・描画 [crystal_convert_cell.py](#) (プログラムコード・実行結果)
実行方法: `python crystal_convert_cell.py crystal_name conversion_mode kRatom`
実行例: `python crystal_convert_cell.py FCC FCCPrim`
- レベル★★ 原子間距離 [crystal_distance.py](#) (プログラムコード)
実行方法: `python crystal_distance.py`
- レベル★★ Bragg角度 [crystal_XRD.py](#) (プログラムコード)
実行方法: `python crystal_XRD.py`
- レベル★★★ Madelung potentialの計算 [crystal_MP_Ewald.py](#) (プログラムコード)

バンド理論

- レベル★ 二次元波動関数の描画 [wavefunction2D.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明: 自由電子モデル、箱型ポテンシャル量子ドット、水素原子用モデルの2次元波動関数を描画
使用しているアルゴリズム: なし
Usage1: `python wavefunction2D.py pw kx0 ky0 kz0 kx ky kz`
自由電子。
波数ベクトル(量子数) (kx0, ky0, kz0) (任意実数) をもち、
Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 (平面波) を描画
Usage2: `python wavefunction2D.py qbox nx ny nz kx ky kz`
無限大ポテンシャルに閉じ込められた量子ドット。
量子数 (nx, ny, nz) (= 1, 2, 3...) をもち、
Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 (正弦・余弦関数) を描画
Usage3: `python wavefunction2D.py H n l m kx ky kz`
水素原子様モデル。
量子数 (n, l, m) (n = 1, 2, ..., l = 0, 1, ..., n-1, m = -l, -l+1, ..., l-1, l) をもち、
Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 を描画。見やすいように、動径関数のサイズは適当に変えている
実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0`
波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (0, 0, 0) の平面波波動関数を描画
実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 0.5 0.0 0.0`
波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (1/2, 0, 0) の平面波波動関数を描画
実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0`
波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (1, 0, 0) の平面波波動関数を描画
実行方法: `python wavefunction2D.py qdot 1 1 1 0.0 0.0 0.0`
量子数 (1, 1, 1) の量子ドットの波動関数を描画
実行方法: `python wavefunction2D.py H 1 0 0 0.0 0.0 0.0`
H 1s (n = 1, l = 0, m = 0)の水素用原子の波動関数を描画
実行方法: `python wavefunction2D.py H 2 1 1 0.0 0.0 0.0`
H 2p_x (n = 2, l = 1, m = 1)の水素用原子の波動関数を描画
- レベル★★ 三次元自由電子バンド [free_electron_band.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明: 自由電子モデル (ゼロポテンシャル) による三次元バンド構造
使用しているアルゴリズム: なし
実行方法: `python free_electron_band.py`
資料: [pw.pdf](#)
- レベル★★★ 平面波基底による一次元バンド計算 [pw1d.py](#) (プログラムコード・実行結果)
説明: 平面波基底と井戸型ポテンシャルによる一次元バンド構造
使用しているアルゴリズム: フーリエ変換 (numpy.fft.fft()), エルミート行列の対角化 (numpy.linalg.eig())
Usage: `python pw1d.py mode (args)`
mode: ft: ポテンシャルのフーリエ変換を表示
band: バンド構造を表示
wf: 波動関数を表示

バンド計算法全般に関する参考文献

初心者、材料学者向け

材料電子論入門 第一原理計算の材料科学への応用

田中功、松永克志、大場史康、世古敦人 共著、内田老鶴圃 (2017).

量子計算の実際

密度汎関数理論入門 理論とその応用

佐々木泰造、末原茂共訳、吉岡書店 (2014).

量子計算の物理的基礎

固体電子構造論 密度汎関数理論から電子相関まで

藤原毅夫著、内田老鶴圃 (2015)

物質の電子状態

R.M. マーチン著、寺倉清之、寺倉郁子、善甫康成訳、Springer Japan (2010).

密度汎関数法の基礎

常田貴夫著、講談社 (2012)

特定の計算法・プログラムの参考文献

- 第一原理シミュレータ入門 – **PHASE** & CIAO –
山本 武範、濱田 智之、山崎 隆浩、岡本 政邦
アドバンスソフト発行、2004年初版
- 固体の中の電子 **WIEN2k** 入門追加版
和光システム研究所、2006
- (X α – APW) スレーター分子軌道計算
菅野暁、足立裕彦、塚田捷、東京大学出版会 1982
- (L/APW) Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW Method
Ed. David J. Singh, Lars Nordstrom, Springer, 2006
- (**CRYSTAL**) Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline solids
C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Springer, 1988
- The LMTO Method
H.L. Skriver, Springer, 1984
- (Tight-Binding) 固体の電子構造と物性
W.A. ハリソン、現代工学社、1980

第一原理計算を始める方へ

無料プログラム

- **Quantum ESPRESSO (QE):** <https://www.quantum-espresso.org/>
 - Linux版のみ配布。自力でコンパイル
 - GUI:PWgui <http://www-k3.ijs.si/kokalj/pwgui/>
最後のリリースが 2021/12。最近のLinuxで動くかどうか不明
 - その他関連ソフトウェア: <https://www.quantum-espresso.org/auxiliary-software/>
- **ABINIT**
- **Phase**

有償プログラム

- **VASP:** <https://www.vasp.at/>
アカデミック版 €4,000- ?
GUI: GoVASP, MedeAなど。高価

第一原理計算を始める方へ: Winmostar + QE

無償 (学生) ~ 60,000円 (教育機関向け) ~ 180,000円 (民間企業・官公庁)

- Winmostar + Quantum ESPRESSO: Windows

<https://winmostar.com/jp/>

Quantum ESPRESSOのWindows版 (cygwin版) が入手可能
学生は在学中に限り無料の学生版を使用可能

<https://winmostar.com/jp/editions/>

プロフェッショナル版・学生版・無償版の違い

版の種類	費用	利用資格、機能など
プロフェッショナル版	価格表に準ずる	ご購入頂いたライセンスの使用規約に応じて利用可能です。 購入するラインナップ (プレミアムまたはエコノミー) により利用できる機能が異なります。詳細は こちら 。
プロフェッショナル版 (トライアル)	無料	民間企業、官公庁、または教育機関にご所属の方が利用可能です。登録から1か月間利用可能です。 登録には所属機関のメールアドレスが必要です。利用条件は 特定ユーザーライセンス に準じます。 プロフェッショナル版プレミアムの全機能を試用できます。
学生版	無料	教育機関に在籍中の学生に限り利用可能です。登録から1年間利用可能で、卒業・修了したら申請できません。登録には在籍する教育機関のメールアドレスが必要です。在籍する教育機関のアドレスを持っていない場合 (中学生、高校生など) は、教員を通じて申請してください。 登録者のみがアクセスできる環境のみインストール可能で、インストール先の上限数はありません。複数名で共有しているコンピュータ上で、インストールしたWinmostarを複数名が利用可能な状態となる場合は、利用可能な全員が利用条件に応じ学生版またはプロフェッショナル版を申請する必要があります。 以下に該当する場合は、学生版ではなくプロフェッショナル版をご購入下さい。 ・教員、ポスドクの方が研究用途で利用する場合 ・社会人博士課程の方が学位取得目的以外および職場で使用する場合
学生版 (講義用)	無料	同一の講義に出席する教員、TA、学生が利用可能です。講義の期間中利用可能です。 教育機関における特定の講義 (卒業研究、学位論文の単位を除く) での使用に限定します。 利用申請は実際に講義を担当される教員の方が行ってください。申請後メールで送付されてくるライセンスコードを使用して、教員・学生のPCへWinmostarをインストールしてください。 学生版と同じ機能を利用できます。

winmostar

ホーム V11 概要 機能 サポート よくある質問 無料トライアル **価格・購入**

シミュレーションを すべての化学者に

Winmostar (ウインモスター) は、

- ・量子化学計算
- ・分子動力学計算
- ・第一原理計算

などのシミュレーション環境を提供する統合GUIソフトウェアです。20年以上の歴史を持ち、現在もお進化を続けています。

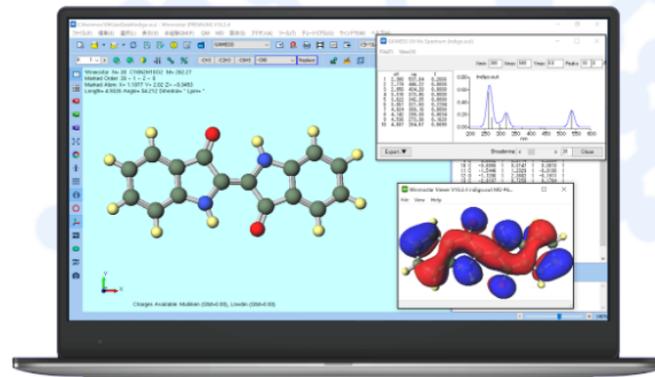
無料で入手する

無償版、学生版、
プロフェッショナル版 (トライアル) を利用できます

● 版の違いはこちら

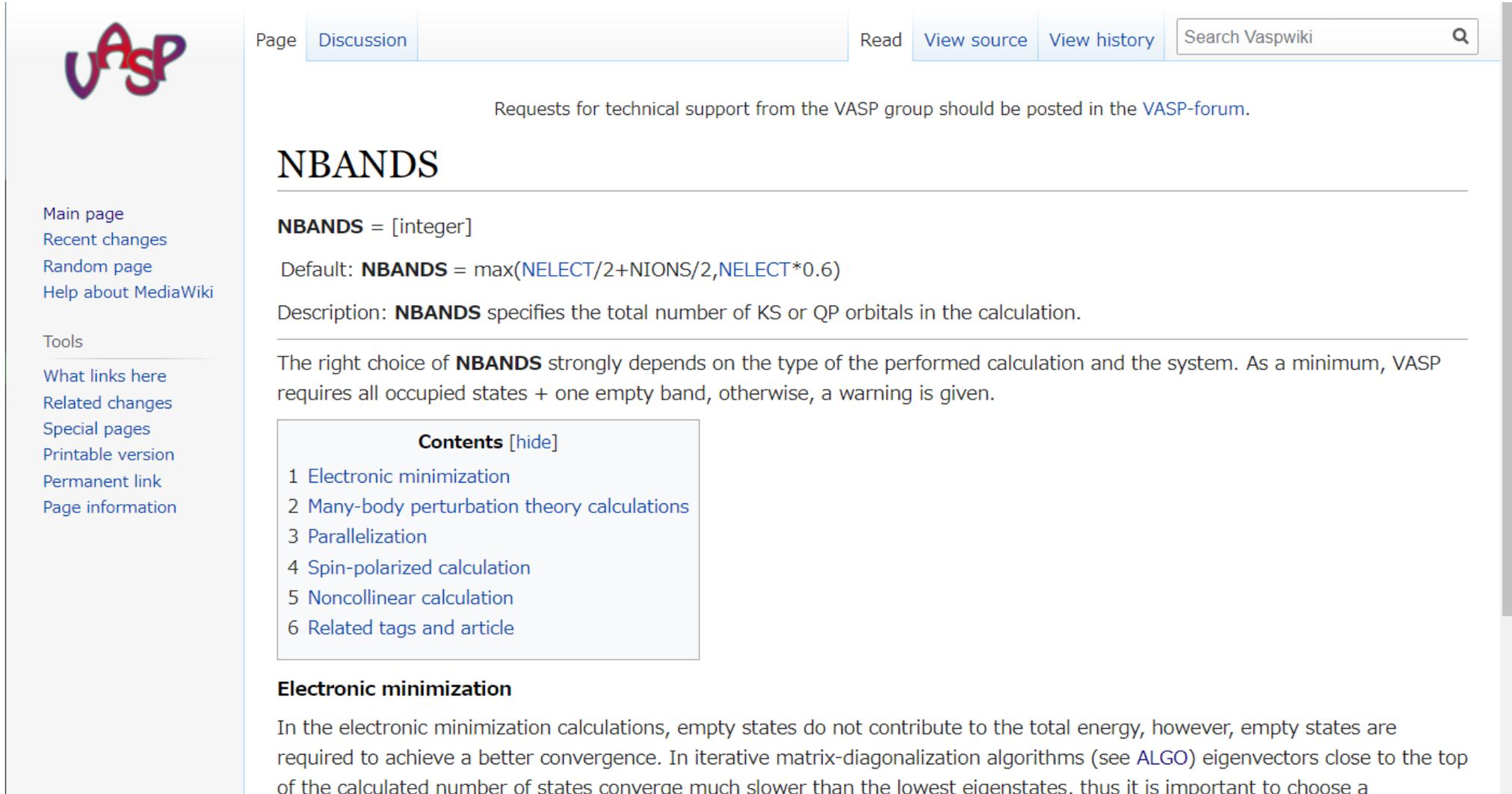
価格をみる・購入する

見積依頼もこちらから



困ったときの検索

VASPの場合: **VASP + キーワード**で検索 => **Vaspwiki** が引っ掛かることが多い
理論的なこと: **VASP + Theory** で検索



The screenshot shows the VASP Wiki page for the parameter **NBANDS**. The page includes a navigation bar with tabs for 'Page' and 'Discussion', and buttons for 'Read', 'View source', and 'View history'. A search box is located in the top right corner. The main content area contains a note about technical support, the title 'NBANDS', its definition as an integer, its default value, and a description of its function. A table of contents is provided, listing sections such as 'Electronic minimization', 'Many-body perturbation theory calculations', 'Parallelization', 'Spin-polarized calculation', 'Noncollinear calculation', and 'Related tags and article'. The 'Electronic minimization' section is currently visible, explaining that empty states are required for better convergence in iterative matrix-diagonalization algorithms.



Page [Discussion](#) [Read](#) [View source](#) [View history](#)

Requests for technical support from the VASP group should be posted in the [VASP-forum](#).

NBANDS

NBANDS = [integer]

Default: **NBANDS** = max([NELECT](#)/2+NIONS/2,[NELECT](#)*0.6)

Description: **NBANDS** specifies the total number of KS or QP orbitals in the calculation.

The right choice of **NBANDS** strongly depends on the type of the performed calculation and the system. As a minimum, VASP requires all occupied states + one empty band, otherwise, a warning is given.

Contents [\[hide\]](#)

- [1 Electronic minimization](#)
- [2 Many-body perturbation theory calculations](#)
- [3 Parallelization](#)
- [4 Spin-polarized calculation](#)
- [5 Noncollinear calculation](#)
- [6 Related tags and article](#)

Electronic minimization

In the electronic minimization calculations, empty states do not contribute to the total energy, however, empty states are required to achieve a better convergence. In iterative matrix-diagonalization algorithms (see [ALGO](#)) eigenvectors close to the top of the calculated number of states converge much slower than the lowest eigenstates. thus it is important to choose a

第一原理計算で何が計算できるか

第一原理計算とは

広義:

経験的パラメータを用いずに、
物理の基礎方程式から
望まれる計算結果を出力する

量子計算:

原子配列のみの入力から、
量子方程式に基づいて
精度の高い全エネルギーを出力する

⇔ 半経験法 (Tight-binding法)

全エネルギーから何が計算できるか

第一原理計算: 全エネルギー E を精度良く計算できる

=> 原理的に、すべての物性が計算できる

- ・ 電子準位 (バンド構造): $e_i(k) = E(n_{k,i}) - E(n_{k,i} - 1)$ (実際には一電子方程式の解)
- ・ 安定構造: E_{tot} が最小になる格子定数、原子座標を求める 13~14章
- ・ 弾性率テンソル 13章, 付録2f~2g

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl}$$

歪 e_{ij} を与えて $U(e_{ij})$ を計算

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} e_{kl}$$

歪 e_{ij} を与えて応力 σ_{ij} を計算

- ・ 誘電率テンソル

付録2e~2g

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \epsilon_{ij} E_i E_j$$

電場 E_i を与えて $U(E_i)$ を計算

$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j$$

分極 P_i はBerry位相から計算

エネルギー関数 U :

付録2k

0 K, 定積: 内部エネルギー E_{tot} (DFTの全エネルギー)

0 K, 定圧: エンタルピー $H = U + PV$

>0 K, 定積: Helmholtzの自由エネルギー

$$F = U + F_{\text{electron}} + F_{\text{phonon}}$$

電子の状態密度

フォノン状態密度

から計算

から計算

第一原理計算による物性計算

第一原理計算

変分原理: 全エネルギーの期待値 $\langle \psi | H | \psi \rangle$ を最小化する固有状態を見つける

エネルギー準位

波動関数

全エネルギー

k 依存性

E 依存性
第1B.Z.で総和

電気双極子遷移確率
 $\langle \Psi_{\text{fin}} | x | \Psi_{\text{ini}} \rangle$

Berry位相

$|\psi|^2$

バンド構造

状態密度

光学スペクトル

電気分極

電子分布

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

有効質量

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

自由キャリア密度
イオン化不純物
状態密度有効質量

$$c_i c_j \langle \phi_j | H | \phi_i \rangle$$

化学結合の知見
結合あたりエネルギー (iCOHP)

磁気物性、半導体物性: 移動度、キャリア濃度、電子伝導度、Hall係数、熱電係数

第一原理計算による物性計算

第一原理計算

全エネルギー U

自由エネルギー

$$H = U - PV \quad F = U + TS \quad G = U - PV + TS$$

波動関数

Berry位相

電気分極

微小変位モデルから微分
(finite displacement method)

誘電率
圧電定数

フォノン分散

歪モデルから
全エネルギー微分

弾性定数

反応式中の物質の
全エネルギーの差

反応エネルギー

安定構造

欠陥モデルとの
全エネルギーの差

欠陥生成
エネルギー

異なる帯電状態の欠陥モデルの比較

電荷遷移準位
(ドナー/アクセプター準位)

必要な計算精度は？

通常、計算精度はコストによって制限される

- ・ 計算時間
- ・ 計算機費用
- ・ 記憶容量

典型的な計算時間 (VASP、12core程度のPC 1台):

- ・ 100原子/単位格子、対称性が高い場合
 - 電子構造: 1時間程度
 - 構造緩和: 数時間程度

全部で1日程度の計算であれば、
十分に高い精度で計算したっていいだろう

通常、計算精度はコストによって制限される

欠陥、表面、接合などの計算

- ・ 300原子/単位格子、対称性が低い場合

構造緩和: 2~3日程度

予定しているすべての計算に数日以上かかるのであれば、精度パラメータを吟味して計算時間を節約する意味がある

今日の問: いかにして、必要とする精度を出せる
精度パラメータを決めるか

量子計算に必要な精度

1s軌道エネルギー (原子番号 Z)

H原子 : 13.6 eV

Sn原子 ($Z = 50$) : 680 eV

全電子法の全エネルギー : 数十 keV

擬ポテンシャル法の全エネルギー : 数百 eV

物性にかかわる量:

300Kの熱エネルギー : 26 meV

磁性相互作用 : 数 meV

構造緩和の収束条件 : 数 meV

全エネルギーの有効数字 : 最低 6桁

計算過程での有効数字 : 10桁?

64bit 浮動小数点型の有効数字: 丸め誤差

標準: IEEE 754 (binary64):

符号 : 1 bit

指数 : 11 bit ($-1024 \sim +1023$)

仮数 : 52 bit (4,503,599,627,370,495: 16桁)

**64bit計算をする限り、
変数型による誤差は無視できる**

計算過程で生じる誤差: 以後、**計算誤差** と呼ぶ

- **打切り誤差**

- 無限個の平面波基底を使えば誤差を 0 にできる
=> 有限個に制限する必要がある

- 相互作用の和

- **積分誤差** (微分誤差は十分小さくできる)

- **収束誤差**

**精度パラメータを適切に設定、必要な計算精度を確保
精度をいくらでもあげられる (変数型の丸め誤差内)**

精度パラメータではどうしようもない誤差: **モデル誤差**

近似、汎関数

- 汎関数
- Born-Oppenheimerの断熱近似 (原子核を固定)
 - フォノン-電子散乱
 - フォノン-フォノン散乱
- 温度
 - 熱膨張
 - 自由エネルギー (相転移温度)
- ゼロ点振動

計算精度を上げてても改善できない

=> モデル誤差を勘案したうえで議論をする

可能な精度

計算誤差: $< 10 \text{ meV/原子}$

モデル誤差: 0 K、DFT

LDA: 300Kの格子定数の実測値に対して
|誤差| $< 2\%$ (典型的には過小評価)

GGA PBE: 300Kの格子定数の実測値に対して
|誤差| $< 2\%$ (典型的には過大評価)

バンドギャップ、エネルギー準位、有効質量などの絶対値:
実測値の絶対値を再現できると期待してはいけない

第一原理法の計算結果の検証

第一原理計算であるから...

- ・ どの計算方法、プログラムを使っても、
物理的に意味のある量は必要な精度内で同じ結果である必要。
安定構造、全エネルギー差(凝集エネルギー)
全状態密度、占有状態のエネルギーバンド
例外: エネルギーの絶対値、部分状態密度

結果の確認方法

- ・ より高い精度のパラメータで計算を行い、結果が同一であることを確認する
- ・ 異なるプログラム、近似モデルで計算を行い、結果がモデルの精度差内で整合することを確認する
- ・ 実験結果を説明できるかどうか

自己無同着 (SCF) 計算

収束誤差

密度汎関数理論 (Density Function Theory: DFT)

数学的定理: Hohenberg-Kohnの定理

1. 外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 中で相互作用しあう電子ガスについて、
全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられると、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は一意的に決まる。
 2. 全エネルギーは $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数 $E[\rho(\mathbf{r})]$ で与えられ、
最小の $E[\rho(\mathbf{r})]$ を与える $\rho(\mathbf{r})$ が基底状態の電子密度
- ・ 形式的に、「交換相互作用」と「電子相関相互作用」の両方とも、
全電子密度の汎関数として厳密に扱える
簡単に電子相関を取り込める => 多体問題に適している
 - ・ ただし、汎関数の形を通して近似が入る
 - ・ 実際の電子密度を再現する1電子系を解く問題に還元する
「1自由電子」ではSchrödinger方程式の解に一致

Schrödinger方程式と密度汎関数理論

Hartree-Fock (HF) 方程式 (一電子Schrödinger方程式)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_l) + V_{e-e}(\mathbf{r}_l) \right\} \varphi_l(\mathbf{r}_l) + \mathbf{V}_{Xl}(\mathbf{r}_l, \varphi_i(\mathbf{r}_l)) = \varepsilon_l \varphi_l(\mathbf{r}_l)$$

Kohn-Sham方程式 (密度汎関数法, DFT: Density Functional Theory)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + \mathbf{V}_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

- 数式表現は似ている
 - **Schrödinger方程式:**
 1. 古典的なハミルトニアンを量子化
 2. **各電子の座標 r_l** に関する方程式
 3. (HF近似) エネルギー固有値 はイオン化ポテンシャル
 - **密度汎関数法:**
 1. Hohenberg-Kohn定理 (電子密度で系の基底状態が決まる)
 2. **空間座標 r** (電子密度 $\rho(r)$ の汎関数) だけに依存。
 3. エネルギー固有値は軌道の化学ポテンシャル

密度汎関数法の一電子方程式

Kohn-Sham方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + V_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

- ・ $V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ のモデル精度を上げれば、いくらでも厳密解に近づける
- ・ プログラムの大きな変更を必要とせず、新しい $V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ に対応できる

密度汎関数理論: 要するに

- DFTは任意の多体系で**厳密に正確な量子理論**である
全ハミルトニアン**の固有値 (全エネルギー)**、**電子密度**は物理的意味が保証されている
- ただし、**基底状態のみ**しか保証されない

- 励起状態が絡む量(伝導帯、バンドギャップ、イオン化エネルギーなど)の妥当性は保証されない
- 一電子方程式化した固有値、固有ベクトルの物理的意味は慎重に議論する必要がある

原子単位 (a.u.): 方程式の規格化

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \xrightarrow[r'=ar]{E'=bE} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \frac{Z}{r'} \right] \psi(a\mathbf{r}') = bE' \psi(a\mathbf{r}')$$

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

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$b = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

$$\left[-\nabla^2 - 2 \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

$$b = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 27.2 \text{ eV}$$

共通単位: a.u.

単位: ボーア (bohr)

H 1s 軌道の半径

単位: リュードベリ (Rydberg)

H 1s 軌道のエネルギー準位

単位: ハートリー (Hartree)

バンド計算: Blochの定理

一電子方程式: $H(r)\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r})$

Blochの定理

$$\begin{aligned}\varphi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \underline{U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad \text{結晶格子の周期関数} \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_j c_{\mathbf{k}j} \underline{u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)} \quad \text{結晶格子の周期基底関数}\end{aligned}$$

$H_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$: k を変えながらこの方程式を解く

$$H_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla + \hbar\mathbf{k})^2 + V_{ext}(\rho(r)) + V_{e-e}(\rho(r)) + V_{XC}(\rho(r))$$

異なる k に関して完全に独立に解くことができる: k 並列化

一電子方程式の数値解法: 自己無撞着計算

Kohn-Sham方程式

$H(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}))\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r})$: 固有値方程式を解くことに帰する

$$H(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$$

ハミルトニアンに $\rho(\mathbf{r})$ が含まれている

- $\rho_{ini}(\mathbf{r})$ を仮定することで $H(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}))$ が計算できる
- Kohn – Sham方程式を解いた結果、 $\rho_{fin}(\mathbf{r})$ が得られる

$\rho_{ini}(\mathbf{r})$ と $\rho_{fin}(\mathbf{r})$ は同じでなければいけない

=> 繰り返し計算により、 $\rho_{ini}(\mathbf{r}) = \rho_{fin}(\mathbf{r})$ を達成する

自己無撞着 (Self-Consistent) 計算

自己無撞着 (Self-Consistent) 計算の流れ

- ・電子波動関数のハミルトニアンには電子密度として、波動関数が含まれている

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + V_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \varphi_l(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi_l(\mathbf{r})$$

- ・最初の計算では、電子密度 ρ_{ini} を何らかの方法で計算する必要がある: 原子の電子密度の和など



- ・計算して得られた波動関数 $\varphi_m(\mathbf{r}_m)$ から求めた「電子密度 ρ_{fin} 」は、波動関数を解く際に用いたものとは違う



ρ_{ini} と ρ_{fin} は一致しないと、物理的意味がない

- ・より整合性が高いだろうと考えられる電子密度 ρ_{new} を推定し、同様の計算を行う

SCFサイクル

$\rho_{fin} = \rho_{ini}$ になるまで繰り返す

例: $\rho_{new} = \rho_{ini} + k_{mix}(\rho_{fin} + \rho_{ini})$

k_{mix} : Mixing factor

SCFサイクルでの計算が発散しないようにかける係数。

1に近い値を使うと発散しやすくなる。

収束性の高い方法が提案されている (Broydenの方法など)

SCF計算の収束判定条件

1. 波動関数 (場) [Self-Consistent Field: **SCF**]

$$\sum |\phi_{\mathbf{k}}^{(i)} - \phi_{\mathbf{k}}^{(i-1)}| < \varepsilon_{\phi}$$

2. 電荷密度 [Self-Consistent Charge: **SCC**]

$$\sum |\rho(\mathbf{r})^{(i)} - \rho(\mathbf{r})^{(i-1)}| < \varepsilon_{\rho}$$

3. **全エネルギー** (VASP EDIFF)

$$|E_{\text{tot}}^{(i)} - E_{\text{tot}}^{(i-1)}| < \varepsilon_E$$

現在、この収束判定を使っているSC計算を
SCF計算と呼んでいる

全エネルギーによるSCF計算の収束判定

基本的な判定条件: $|E_{\text{tot}}^{(i)} - E_{\text{tot}}^{(i-1)}| < \varepsilon_E$

量子力学の変分原理

ハミルトニアン H の正確な波動関数 Ψ について、全エネルギーの期待値 $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ が最小値を取る
 Ψ と異なる任意の関数 Ψ' に関して $\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle > \langle \Psi | H | \Psi \rangle$

$\rho(r)$ が自己無撞着に達していない場合、
 $\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$ が増加することがある

ε_E の選び方: 必要な全エネルギー精度より十分小さく
一般的: 10 meV/原子を狙う => 数100 meV ?
VASP default: EDIFF = 10^{-4} eV = 0.1 meV

VASPのSCF計算過程の例

EDIFF = 1.0e-4

entering main loop

	N	E	dE	d eps	ncg	rms	rms(c)
DAV:	1	0.323689510286E+03	0.32369E+03	-0.11911E+04	4536	0.710E+02	
DAV:	2	0.184883082244E+02	-0.30520E+03	-0.25293E+03	3488	0.215E+02	
DAV:	3	-0.202800298605E+02	-0.38768E+02	-0.37728E+02	3992	0.672E+01	
DAV:	4	-0.210527298854E+02	-0.77270E+00	-0.77164E+00	4008	0.978E+00	
DAV:	5	-0.210538423032E+02	-0.11124E-02	-0.11124E-02	3904	0.363E-01	0.153E+01
DAV:	6	-0.178 804349254E+02	0.31734E+01	-0.82537E-01	4880	0.221E+01	0.981E+00
DAV:	7	-0.178 340646623E+02	0.46370E-01	-0.53612E-01	4000	0.538E+00	0.530E+00
DAV:	8	-0.17806 2629120E+02	0.27802E-01	-0.82326E-02	3984	0.159E+00	0.977E-01
DAV:	9	-0.17806 5319620E+02	-0.26905E-03	-0.90429E-03	3952	0.390E-01	0.134E-01
DAV:	10	-0.17806 6921234E+02	-0.16016E-03	-0.11353E-04	3720	0.617E-02	0.590E-02
DAV:	11	-0.178069231 601E+02	-0.23104E-03	-0.11731E-04	3864	0.465E-02	0.123E-02
DAV:	12	-0.178069229206E+02	0.23947E-06	-0.32970E-06	2312	0.107E-02	

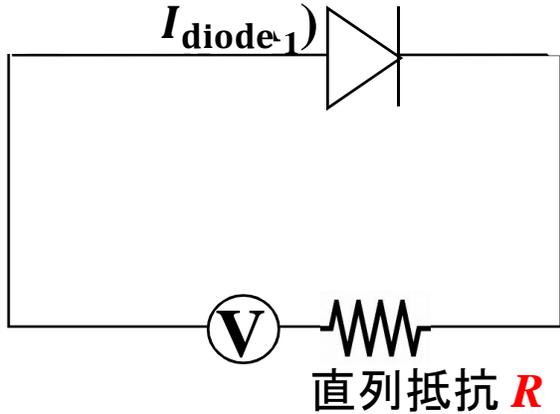
1 F= -.17806923E+02 E0= -.17806923E+02 d E =0.000000E+00

SCF計算が収束しない場合

1. 全エネルギーは単調に減少するが、減少の仕方が遅い
Mixing parameterを増やす
2. 全エネルギーは振動するが、収束していく
Mixing parameterを減らす
3. 全エネルギーが振動して収束しない
Mixing parameterを減らす
Smearing幅を増やす

SC計算の例: 直列抵抗を含むダイオードのI-V特性

等価回路



$$I_{diode} = I_0 \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right)$$

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{e}{kT}(V - RI)\right) - 1 \right]$$

1. I の初期値 $I^{(0)}$ を仮定する
2.
$$I^{(i)} = I_0 \left[\exp\left(\frac{e}{kT}(V - RI^{(i-1)})\right) - 1 \right]$$
により $I^{(i)}$ を計算
3. $|I^{(i)} - I^{(i-1)}|$ が収束精度以下になったら計算終了
4.
$$I^{(i)*} = kI^{(i)} + (1 - k)I^{(i-1)}$$
で $I^{(i)*}$ を計算し、 $I^{(i-1)}$ に置き換えて2~4を繰り返す

k : Mixing parameter

SC-Diode.xlsx

i	I	Ical	error	I0=	1.E-12	A
0	2	-1E-12	2	n=	1	
1	1.8	-1E-12	1.8	T=	300	K
2	1.62	-1E-12	1.62	R=	1	ohm
3	1.458	-1E-12	1.458	V=	1	
4	1.3122	-1E-12	1.3122			
5	1.18098	-1E-12	1.18098	k=	0.1	
6	1.062882	-9.1E-13	1.06288			
7	0.956594	4.31E-12	0.95659			
8	0.860934	2.09E-10	0.86093			
9	0.774841	5.77E-09	0.77484			
10	0.697357	1.14E-07	0.69736			
11	0.627621	1.66E-06	0.62762			
12	0.564859	1.86E-05	0.56484			
13	0.508375	0.000163	0.50821			
14	0.457554	0.00115	0.4564			
15	0.411914	0.006655	0.40526			
16	0.371388	0.031631	0.33976			
17	0.337412	0.116849	0.22056			
18	0.315356	0.272927	0.04243			
19	0.311113	0.321305	0.01019			
20	0.312132	0.308953	0.00318			
21	0.311814	0.312754	0.00094			
22	0.311908	0.311626	0.00028			
23	0.31188	0.311965	8.5E-05			
24	0.311888	0.311863	2.5E-05			
25	0.311886	0.311893	7.6E-06			
26	0.311887	0.311884	2.3E-06			
27	0.311886	0.311887	6.8E-07			
28	0.311886	0.311886	2E-07			
29	0.311886	0.311887	6.1E-08			

Density mixing methods

1. Straight mixing

$$\rho_{mix}(\mathbf{G})^{(i)} = \rho(\mathbf{G})^{(i-1)} + A(\rho(\mathbf{G})^{(i)} - \rho(\mathbf{G})^{(i-1)})$$

A: mixing parameter (VASP:AMIX)

VASP default: 0.8 for ISPIN=1 & US-PP, 0.4 for ISPIN=2 or PAW

2. Kerker mixing (VASP:IMIX=1)

$$\rho_{mix}(\mathbf{G})^{(i)} = \rho(\mathbf{G})^{(i-1)} + A \frac{G^2}{G^2 + B^2} (\rho(\mathbf{G})^{(i)} - \rho(\mathbf{G})^{(i-1)})$$

B = 0: Straight mixing (VASP:BMIX)

VASP default: 1.0

3. Broyden's 2nd method and Pulay-mixing method (VASP:IMIX=4, default)

$$\rho_{mix}(\mathbf{G})^{(i)} = \rho(\mathbf{G})^{(i-1)} + A \cdot \min\left(\frac{G^2}{G^2 + B^2}, A_{\min}\right) (\rho(\mathbf{G})^{(i)} - \rho(\mathbf{G})^{(i-1)})$$

だいたいうまくいく: $A_{\min} = 0.4$

金属の場合、 $A_{\min} = 0.02$ のような小さい値が必要な場合も

SCFサイクルが振動する \Rightarrow Aを小さく
SCFサイクルの収束が遅い \Rightarrow Aを大きく

バンド計算で使われるSmearing (ぼかし) の目的

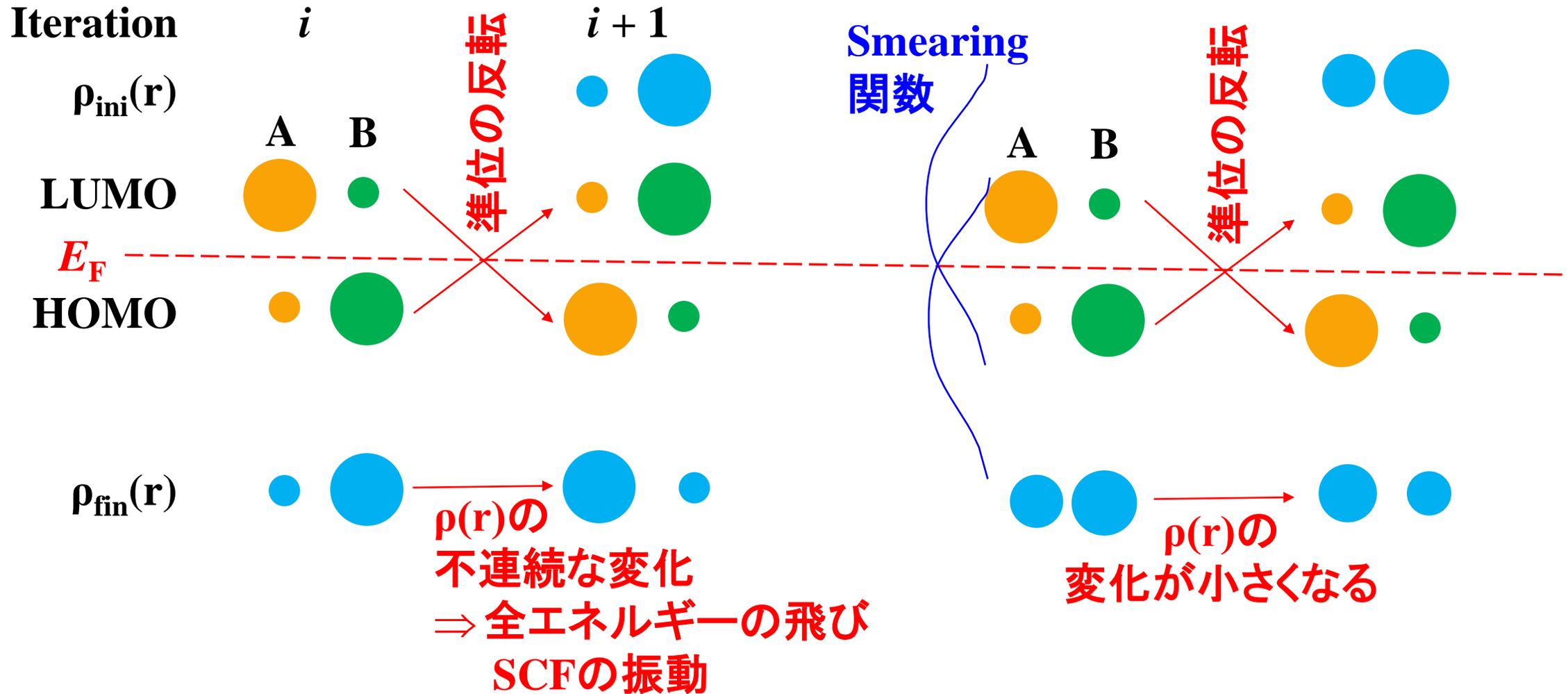
1. 1st BZの積分の高精度化 (補間)
2. SCFの収束を安定化 (広がった分布)
3. DOSの表示をみやすく (平滑化)

SCF過程で $\rho(r)$ が不連続に変化する場合がある

AB結晶、HOMO-LUMOギャップが小さい(あるいは金属)の場合

Smearingがない場合

Smearingがある場合



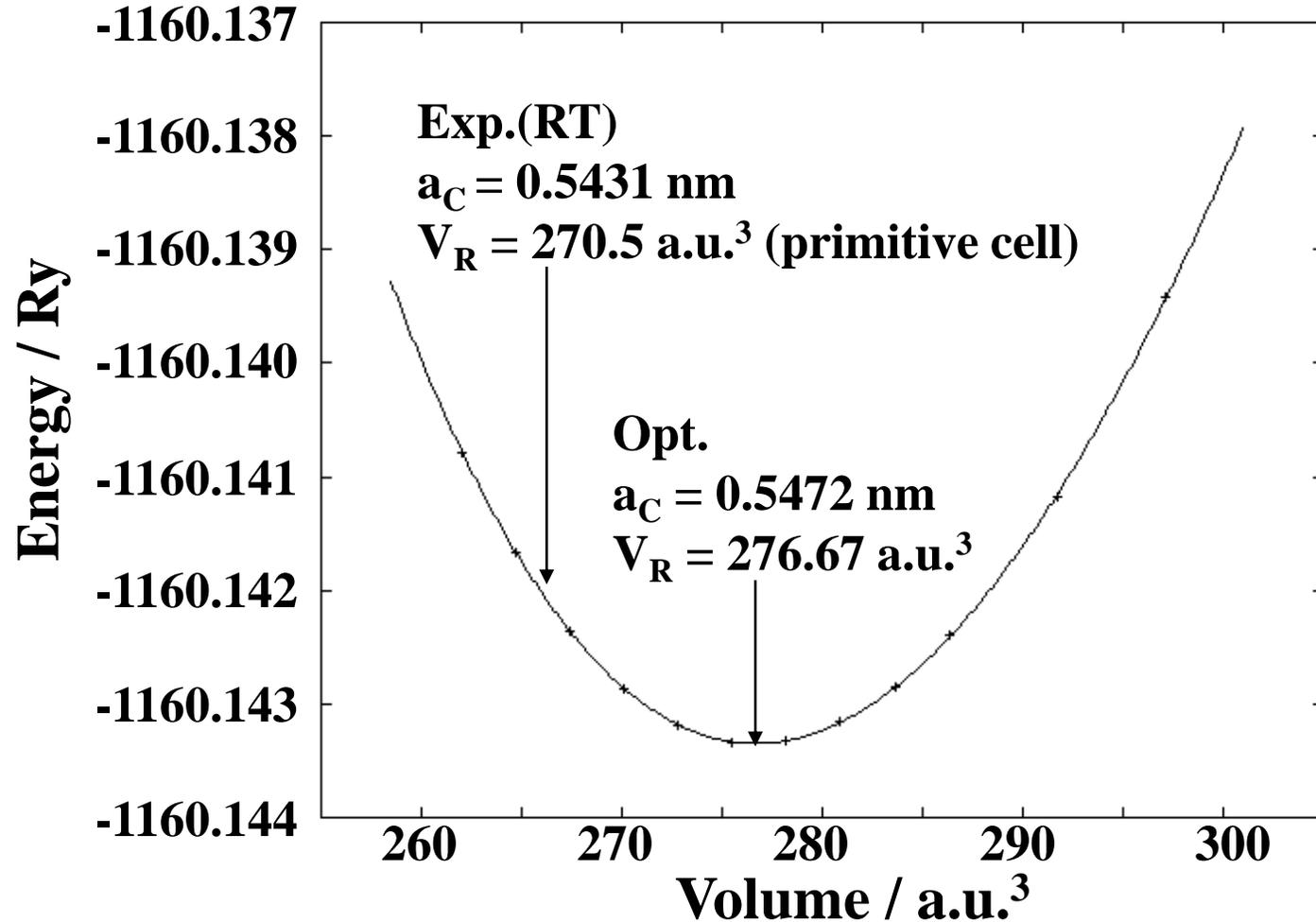
バンド計算で使われるSmearingの目的

1. 1st BZの積分の高精度化 (補間)
2. **SCFの収束を安定化 (広がった分布)**
 - **金属の場合に特に重要**
 - **Smearing関数の幅を、反転する可能性がある準位をカバーする程度に大きくとる**
 - **SCFが収束したら関数幅を狭くできる場合もある**
3. DOSの表示をみやすく (平滑化)

構造緩和計算

収束誤差

構造緩和計算と体積弾性率: Si

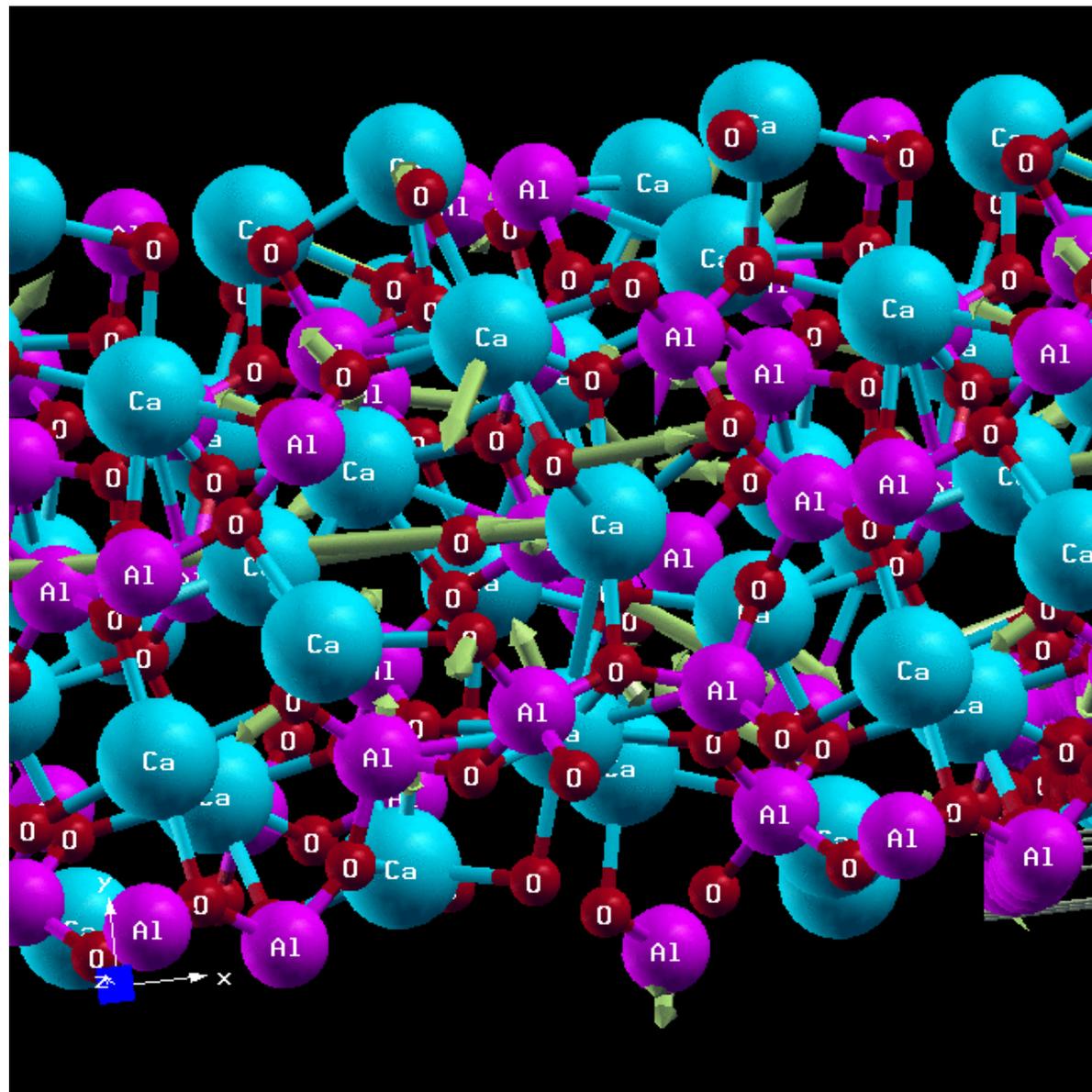


$$E = E_{\min} + 1/2 B_0 (V / V_0)^2$$

$$B_0 \text{ (GPa)} = 87.57 \text{ GPa (exp: 97.88 GPa)}$$

一般的な構造緩和: C12A7

VASP, PBE



VASPの構造緩和計算計算過程の例

ZnO

EDIFF = 1.0e-4 EDIFFG = -0.05 k = 6 x 6 x 4 ENCUT = 550 eV

	N	E	dE	d eps	ncg	rms	rms(c)
DAV:	1	-0.175746399246E+02	-0.17575E+02	-0.64567E+01	4208	0.259E+01	0.499E+00
DAV:	2	-0.186060451113E+02	-0.10314E+01	-0.13644E+01	3456	0.105E+01	0.314E+00
DAV:	3	-0.185976630745E+02	0.83820E-02	-0.18981E-01	3712	0.364E+00	0.134E+00
DAV:	4	-0.185980330337E+02	-0.36996E-03	-0.14890E-02	3416	0.420E-01	0.560E-01
DAV:	5	-0.185979882095E+02	0.44824E-04	-0.41890E-04	3672	0.155E-01	

1 F= -.18597988E+02 E0= -.18597988E+02 d E =-.185980E+02

	N	E	dE	d eps	ncg	rms	rms(c)
DAV:	1	-0.273747994327E+02	-0.87768E+01	-0.40042E+01	3944	0.820E+01	0.223E+01
DAV:	8	-0.181697542307E+02	-0.34101E-04	-0.52887E-06	2992	0.602E-02	

2 F= -.18169754E+02 E0= -.18169754E+02 d E =0.428234E+00

3 F= -.18598894E+02 E0= -.18598894E+02 d E =-.906219E-03

	N	E	dE	d eps	ncg	rms	rms(c)
DAV:	1	-0.186057936884E+02	-0.69047E-02	-0.23927E-02	4152	0.192E+00	0.595E-01
DAV:	2	-0.185999755658E+02	0.58181E-02	-0.66465E-03	3944	0.104E+00	0.204E-01
DAV:	5	-0.185993091877E+02	-0.67055E-05	-0.73909E-05	2072	0.270E-02	

4 F= -.18599309E+02 E0= -.18599309E+02 d E =-.132098E-02

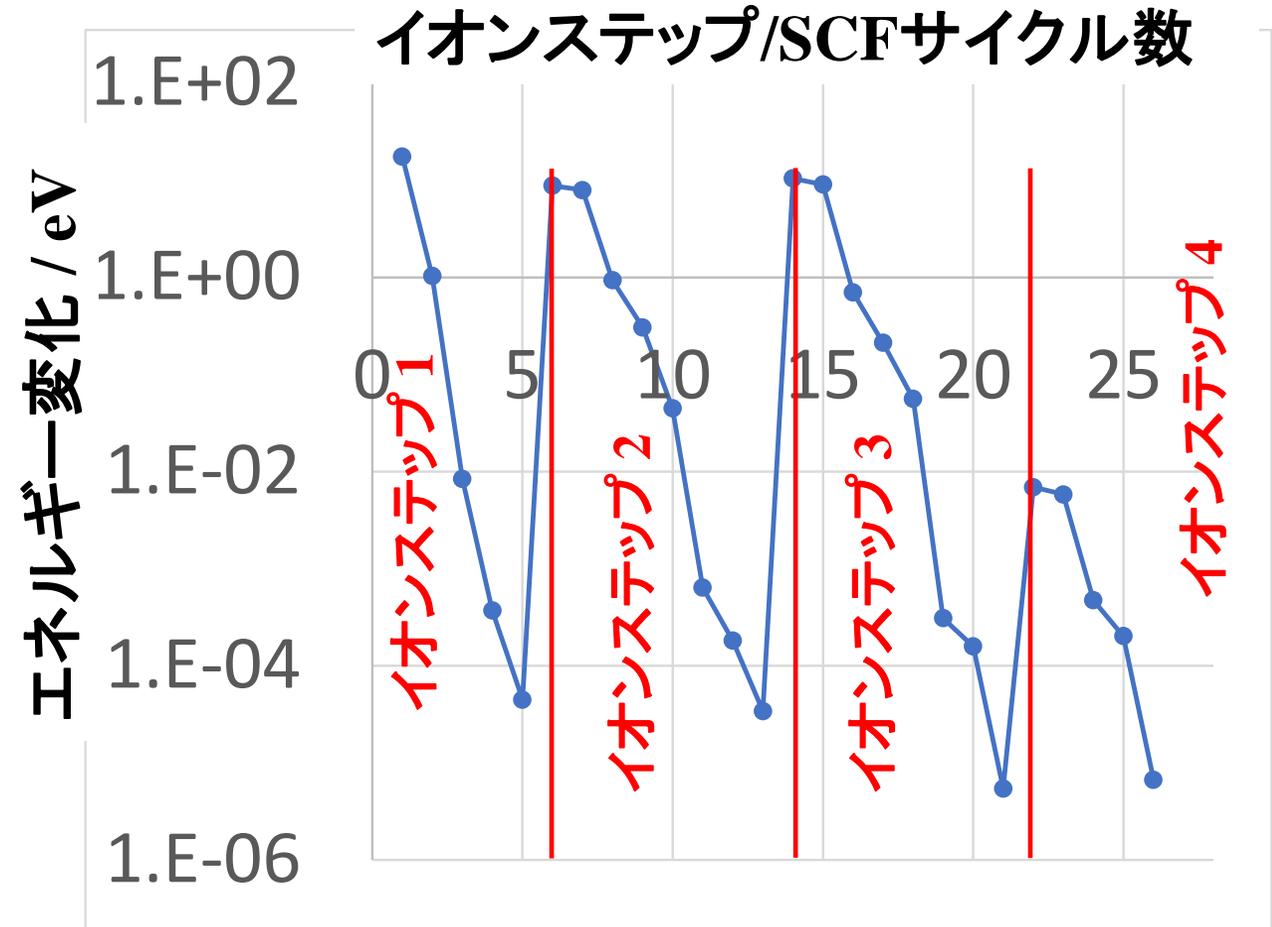
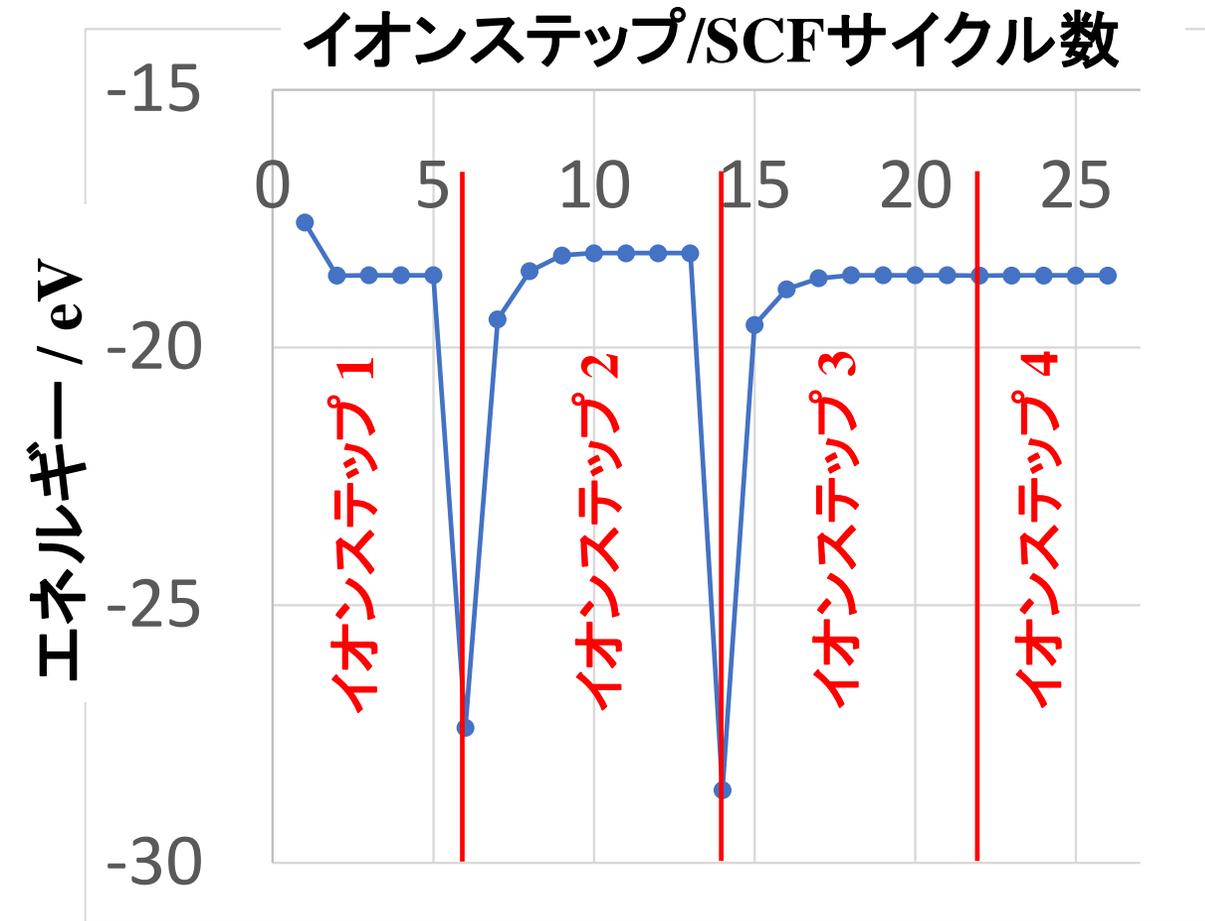
reached required accuracy - stopping structural energy minimization

収束したことを確認

VASPの構造緩和計算過程の例

ZnO

EDIFF = 1.0e-4 EDIFFG = -0.05 k = 6 x 6 x 4 ENCUT = 550 eV



構造緩和計算の判定収束条件

内部座標のみの最適化

- 座標変位 (Displacement)

$$|x_{l,m}^{(i)} - x_{l,m}^{(i-1)}| < \varepsilon_x$$

- Hellmann-Feynman theorem力 (VASPで EDIFFG < 0 のとき)

$$|F_k^{(i)} - F_k^{(i-1)}| < \varepsilon_F$$

格子定数を含めた最適化 (Full relaxation)

- 応力テンソル (Stress)

$$|P_{lm}^{(i)} - P_{lm}^{(i-1)}| < \varepsilon_P$$

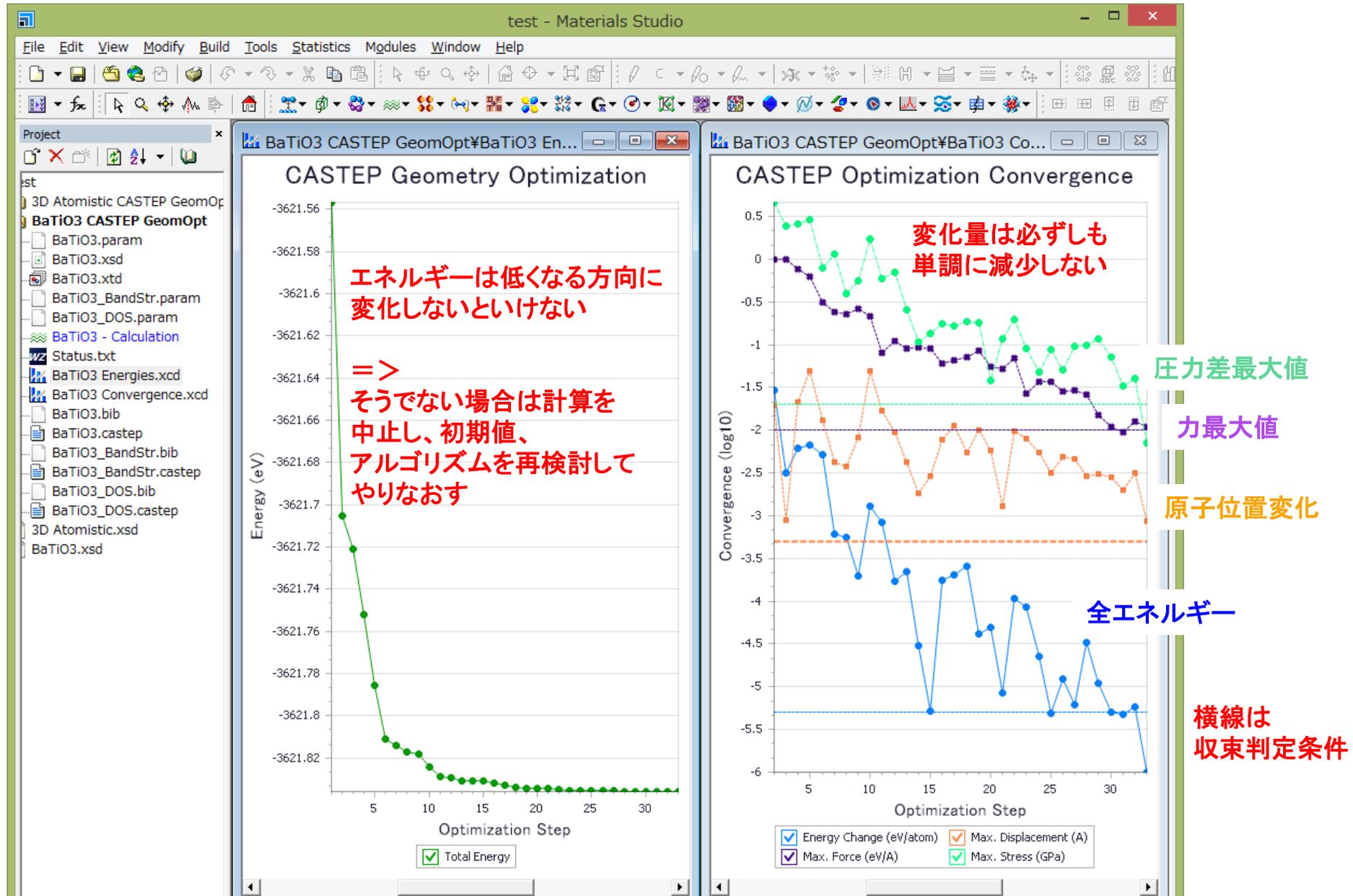
- 格子定数変化

$$|a_1^{(i)} - a_1^{(i-1)}| < \varepsilon_a$$

いずれの場合も、全エネルギーが最小値を取る
全エネルギーで収束判定をすることも多い

収束過程の確認 (CASTEP)

精度 Ultra-fine で実行



構造緩和の精度: エネルギー精度と座標精度

Mg-O ポテンシャルでの例

$$U(r)_{Mg-O} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{Mg}Z_O}{r} + A \exp\left(-\frac{r}{B}\right)$$

Kawamuraポテンシャル

$$Z_{Mg} = 2$$

$$Z_O = -2$$

$$A = 2.53 \times 10^{-14} \text{ J}$$

$$B = 0.165 \text{ \AA}$$

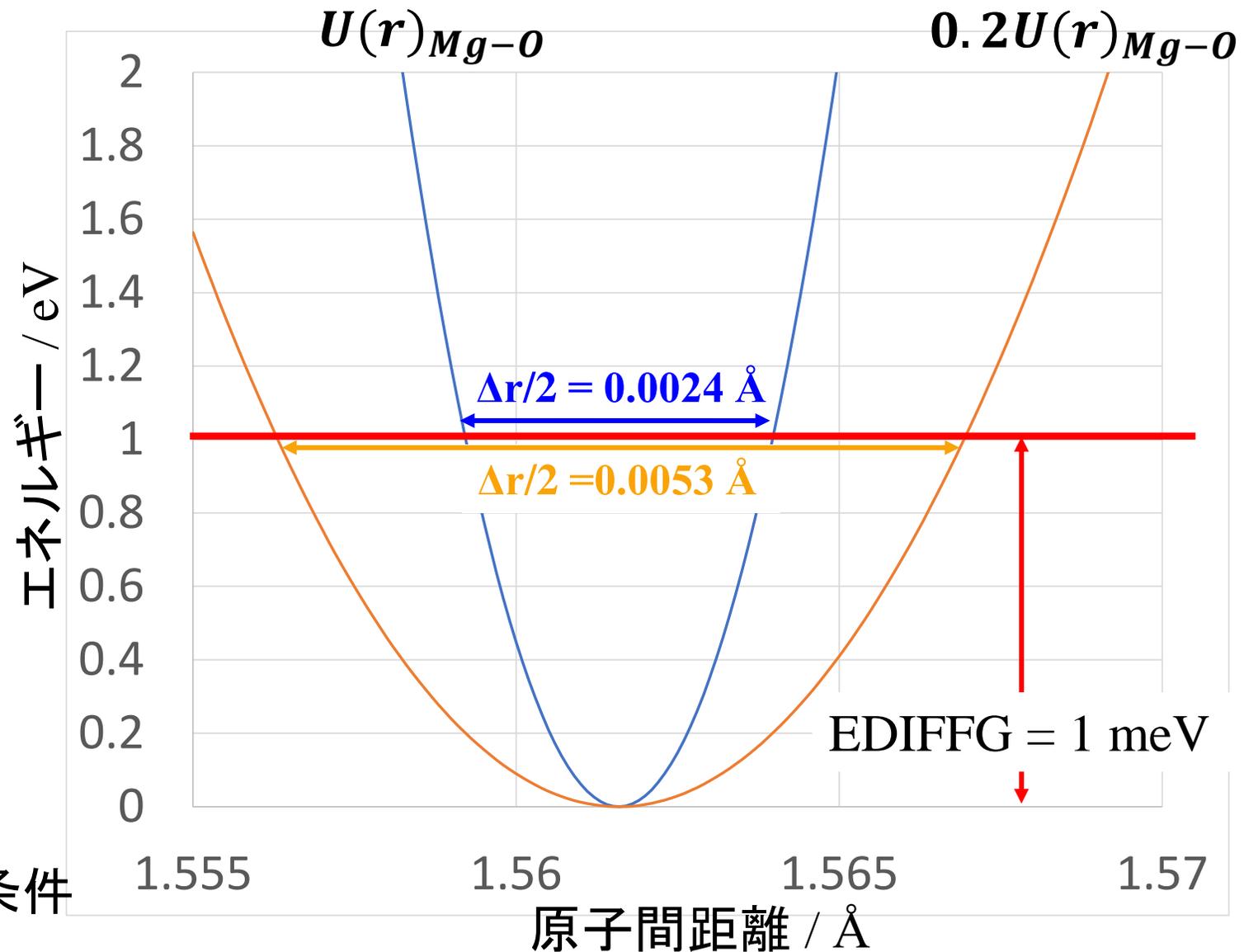
VASPの初期値

SCF (電子ステップ) の収束条件

$$\text{EDIFF} = 10^{-4} \text{ eV}$$

構造緩和 (イオンステップ) の収束条件

$$\text{EDIFFG} = 10^{-3} \text{ eV}$$



構造緩和の精度: 力精度と座標精度

Mg-O ポテンシャルでの例

$$F_i(r)_{Mg-O} = -\frac{\partial U(r)_{Mg-O}}{\partial x_i}$$

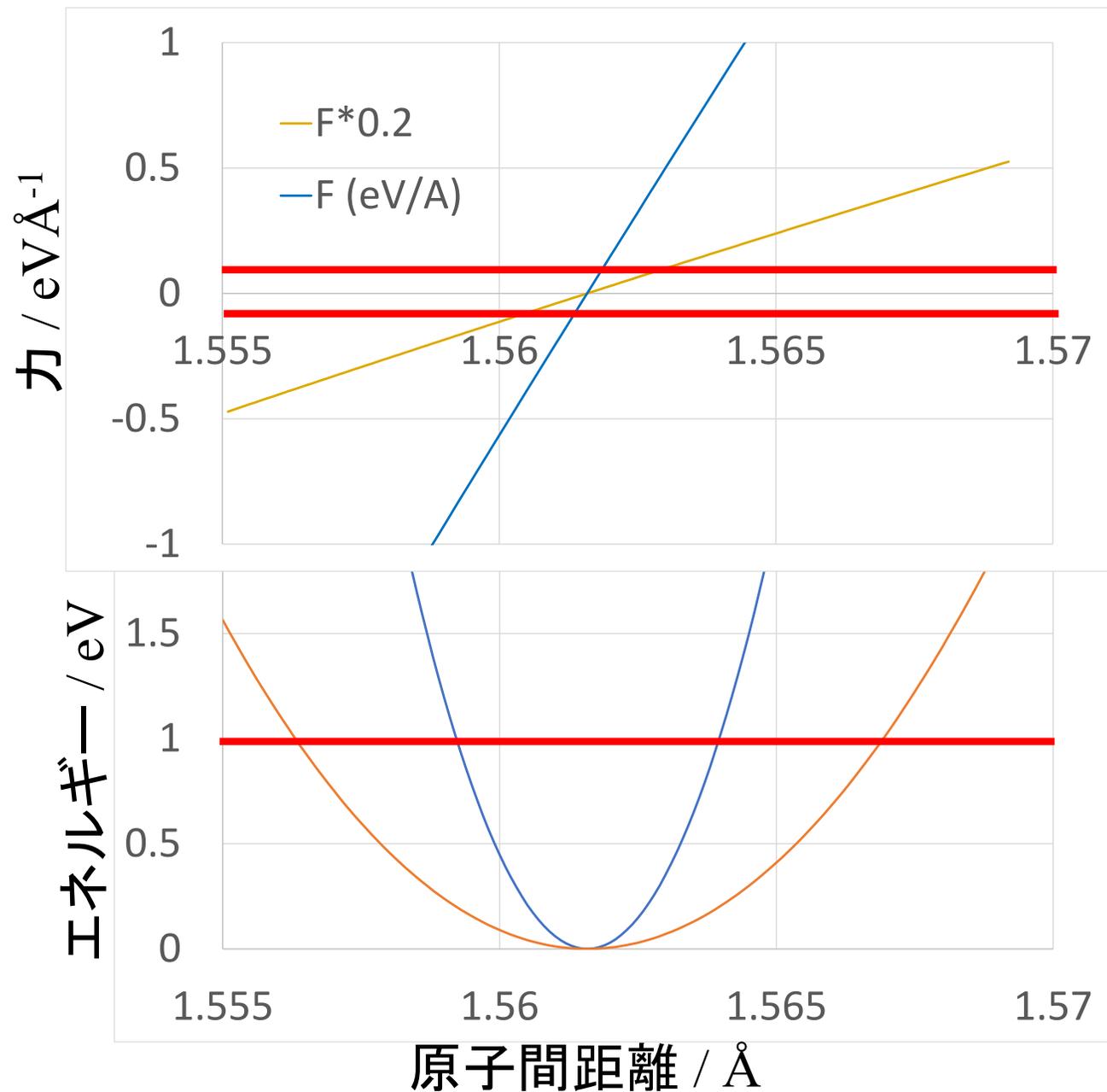
VASP: EDIFFG < 0 の時、

Herman-Feymann力で収束判定

構造緩和 (イオンステップ) の収束条件

$$\text{EDIFFG} = -0.05$$

$$\Rightarrow |F_i| < 0.05 \text{ eV/\AA}$$



構造緩和の精度: エネルギー精度、力精度と座標精度

$$\Delta U(r) = \frac{dU(r_0)}{dr} \delta r + \frac{1}{2} \frac{d^2 U(r_0)}{dr^2} \delta r^2 \sim \frac{1}{2} \frac{d^2 U(r_0)}{dr^2} \delta r^2$$

$$\delta r \sim \sqrt{2EDIFFG/U''}$$

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr} \sim -\frac{dU(r_0)}{dr} - \frac{d^2 U(r_0)}{dr^2} \delta r \sim -\frac{d^2 U(r_0)}{dr^2} \delta r$$

$$\delta r \sim |EDIFFG|/U''$$

必要な精度

低い精度でも大丈夫

1. 電子構造: バンド構造、状態密度、電荷

ある程度高い精度が必要

1. 構造緩和: 格子定数、原子座標を実測値と比較する場合
格子定数の緩和計算には大きいカットオフエネルギーが必要
2. 光学スペクトル、キャリア輸送特性 (BoltzTraP2):
多くのk点数が必要 (BoltzTraP2には $E(k)$ の内挿機能がある)
バンドギャップも合わせる必要がある

非常に高い精度が必要

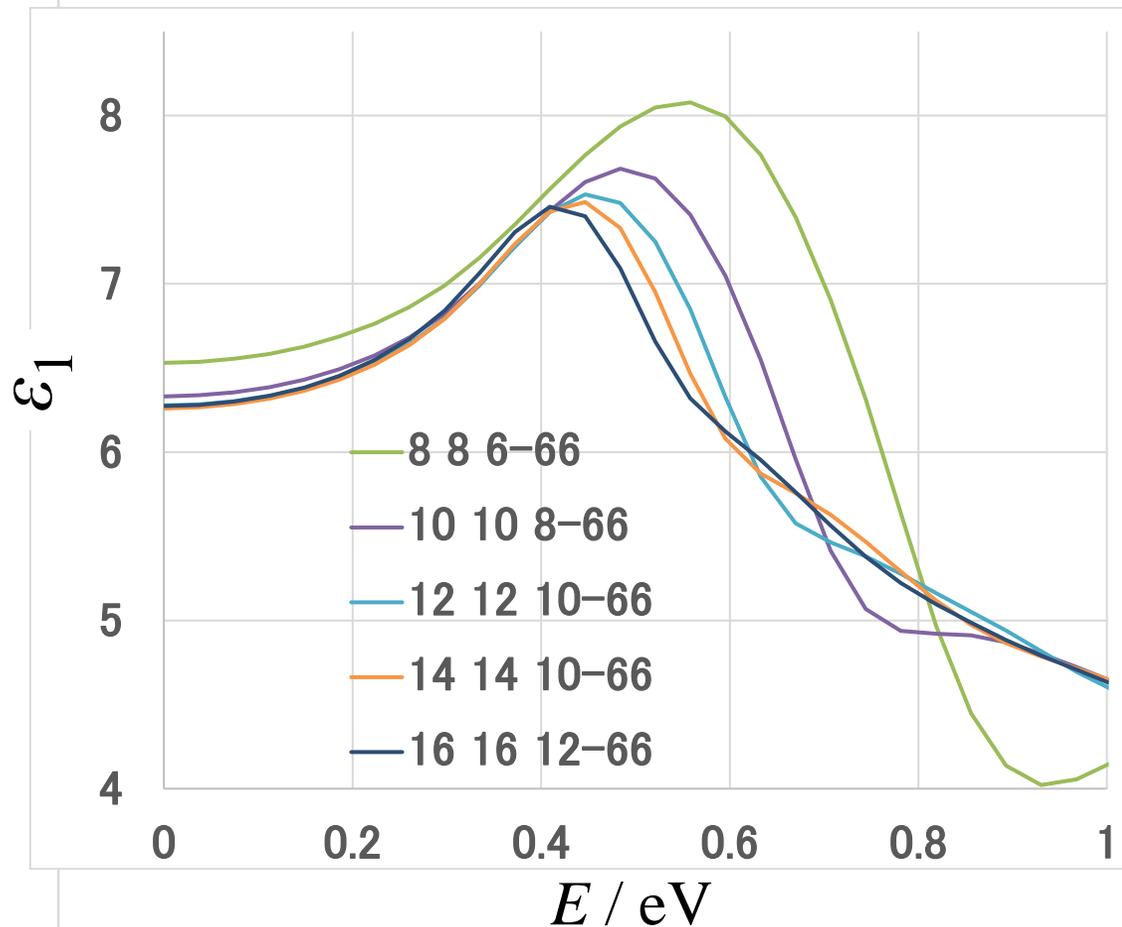
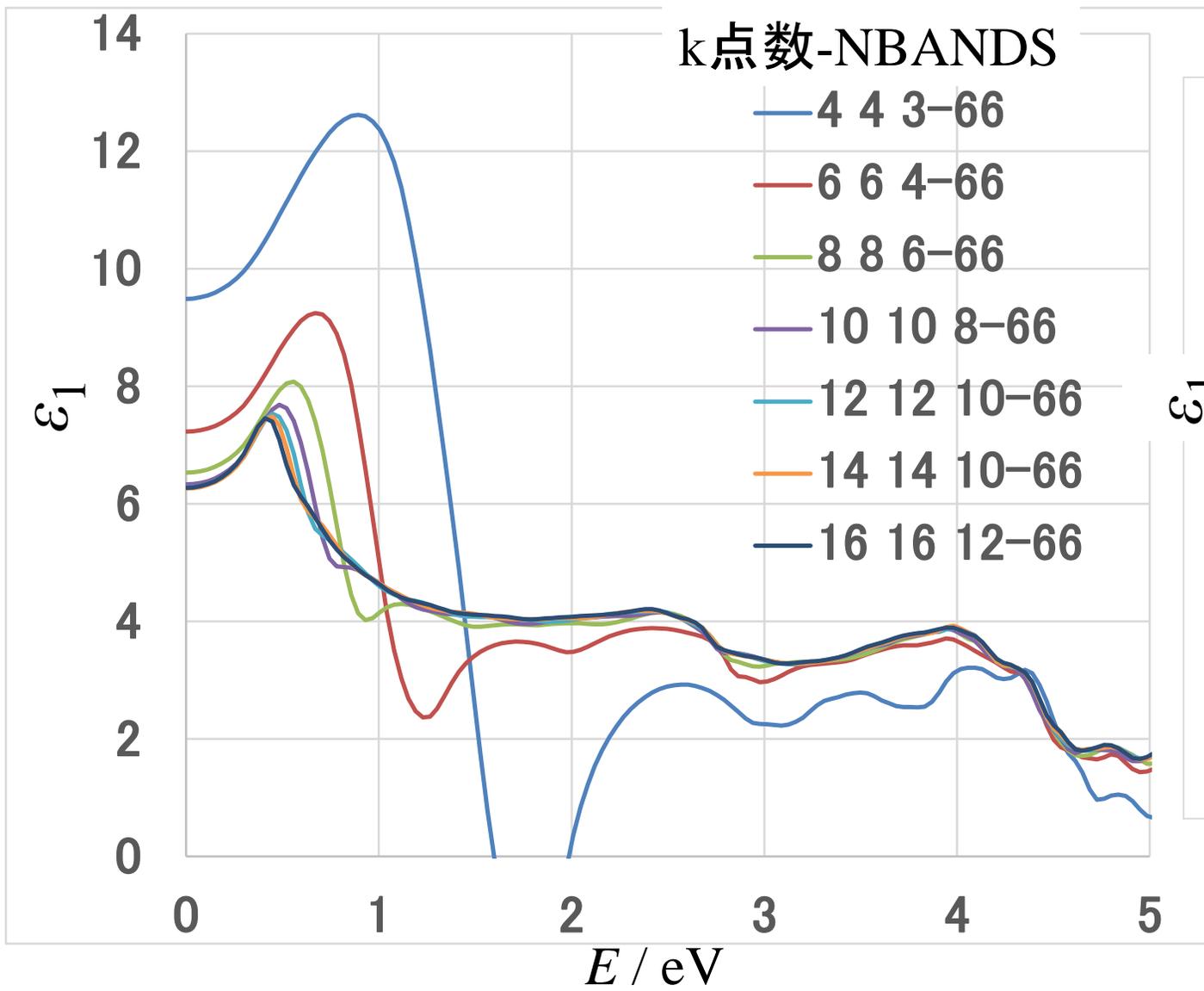
1. フォノン計算、イオン誘電率など
特に 高誘電体、強誘電体、相転移が近い系など
格子定数の再現性も必要

イオン結晶の誘電率: 高精度の構造緩和計算が必要

- **電子誘電率:** 光学スペクトル(複素誘電率) 実部の 0 eVへの極限
VASPでは、INCARで LOPTICS=.TRUE. を設定
 - バンドギャップによって大きく影響を受けるので、
実際の値に近いバンドギャップが得られる条件を使う
 - **空バンド数を十分入れる (VASP:NBANDS, 初期値の2~3倍)**
 - **k点数を段階的に増やしながらか、光学スペクトルが変化しない条件を探す**
- **イオン誘電率:** LEPSILON = .FALSE. と設定
 - 結晶構造(原子座標、格子定数)に敏感な場合がある
構造緩和で、**収束判定条件 (VASP:EDIFFG) を厳しめに設定**する
 - **PBEsolのように、格子定数の再現性の高い汎関数を選ぶ**
- 荒い近似: 誘電率を電子誘電率とイオン誘電率の単純な和と近似
$$\epsilon(\text{total}) \sim \epsilon(\text{optics}) + \epsilon(\text{ion}) - \epsilon_0$$

複素誘電関数 (光学スペクトル)

ZnO, VASP, PBE, PREC=High, NBANDS=66 (デフォルト値22), CSHIFT=0.1, Tetrahedron法



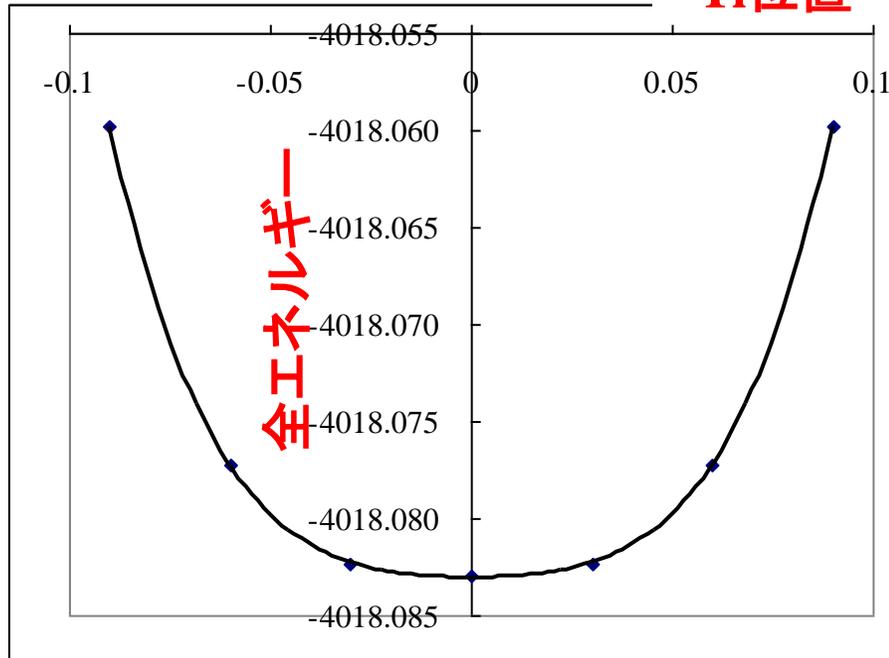
Rutileの構造緩和計算

WIEN2k, PBE

実測の結晶構造

a=	4.594
c=	2.959
x(O)=	0.306

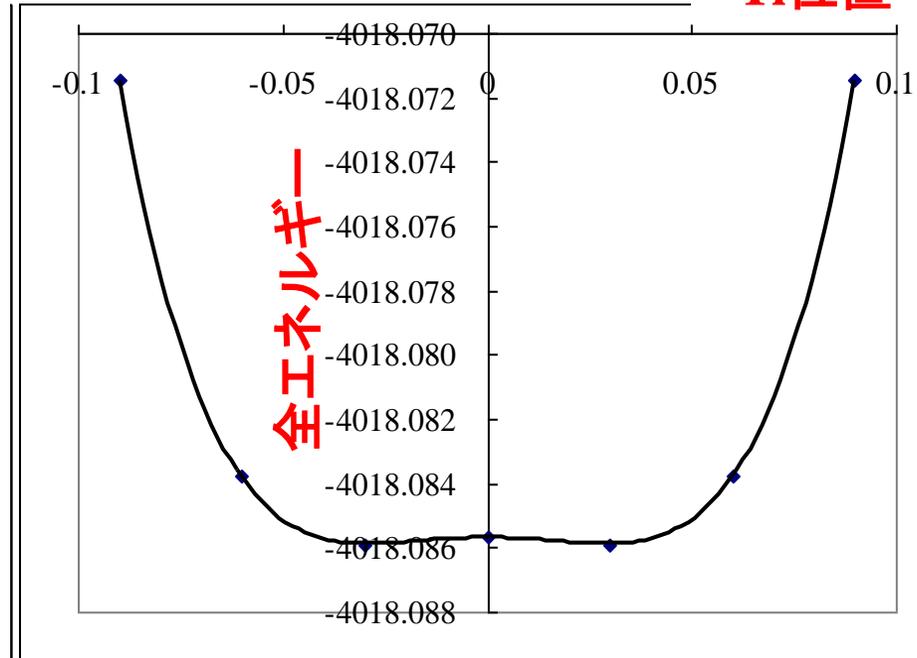
Ti位置



緩和構造

a=	4.6491
c=	2.9723
x(O)=	0.3052

Ti位置



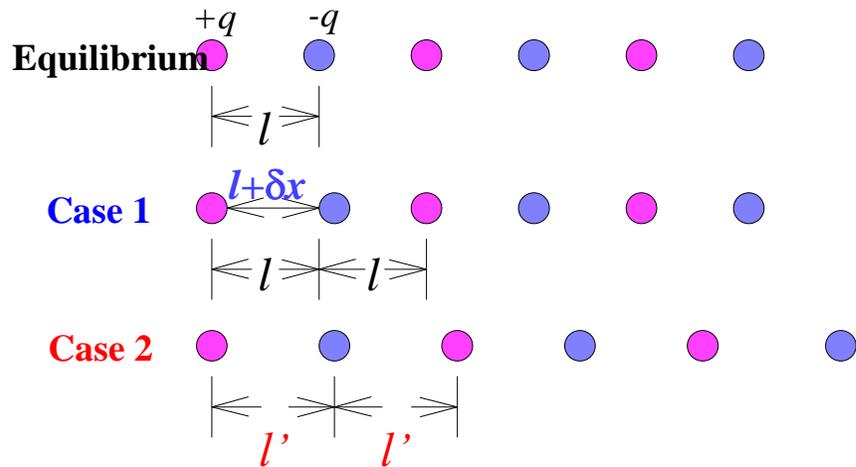
一般的な傾向: LDAは格子定数を過小評価
GGA(PBE)は過大評価

GGA 汎関数の効果

ZnO, VASP6, PREC=High, k mesh = 7 x 7 x 4

VASP GGA tag	Functional	a	c	z	$\Delta a(\%)$	$\Delta c(\%)$
	exp (300 K) ICSD29272	3.2427	5.1948	0.3826		
PE	PBE	3.2876	5.2821	0.38163	1.38	1.68
PS	PBEsol	3.2419	5.1933	0.38163	-0.03	-0.03
RE	revPBE	3.2880	5.2812	0.38155	1.40	1.66
RP	RPBE	3.3268	5.3700	0.38158	2.59	3.37
AM	AM05	3.2551	5.2236	0.38202	0.38	0.55
91	PW91	3.2828	5.2757	0.38162	1.24	1.56
B3	B3LYP	3.2723	5.2624	0.38179	0.91	1.30

一次元のイオン結晶の誘電率



イオン変位の見積もり

外場が無い時の全エネルギー

$$U_0 = \sum U_{ij}(r_{ij}) = \sum \frac{1}{2} k (x_i - x_{i-1} - l)^2$$

x_i : i 番目の原子の変位を部分座標で表す

外部電場 E によって電荷を持つイオンが変位したならば、系の全エネルギーは

$$U = \sum \frac{1}{2} k \{(x_i - x_{i-1} - l)\}^2 - \sum q_i x_i E$$

平衡条件 $\frac{\partial U}{\partial x_j} = 0 \Rightarrow \delta x_j = \frac{q_j}{2k} E \quad \longrightarrow \quad P = \frac{\sum q_j \delta x_j}{2l} = \frac{q^2}{4lk} E$

イオン分極の誘電率 $D = \epsilon E = \epsilon_0 E + P$

$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{q^2}{4lk}$ ポテンシャルの曲率 k で誘電率は決定される。

一次元のイオン結晶の誘電率

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{q^2}{4lk}$$

ポテンシャルの曲率 k で誘電率は決定される。

ルチル型TiO₂の ε_{33} : ~180

一般的な酸化物の20倍 \Rightarrow 曲率は1/20

$$\text{EDIFFG} = -0.05 \Rightarrow \delta z(\text{Ti}) \sim 0.02$$

$$\text{EDIFFG} = -0.01 \Rightarrow \delta z(\text{Ti}) \sim 0.004$$

k点数 (k mesh / k spacing)

積分誤差

バンド計算: Blochの定理

一電子方程式: $H(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r})$

Blochの定理

$$\begin{aligned}\varphi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \underline{u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad \text{結晶格子の周期関数} \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_j c_{\mathbf{k}j} \underline{u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)} \quad \text{結晶格子の周期基底関数}\end{aligned}$$

$H_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$: k を変えながらこの方程式を解く

$$H_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + \hbar\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})$$

異なる k に関して完全に独立に解くことができる: k 並列化

波数ベクトル k と第一原理計算

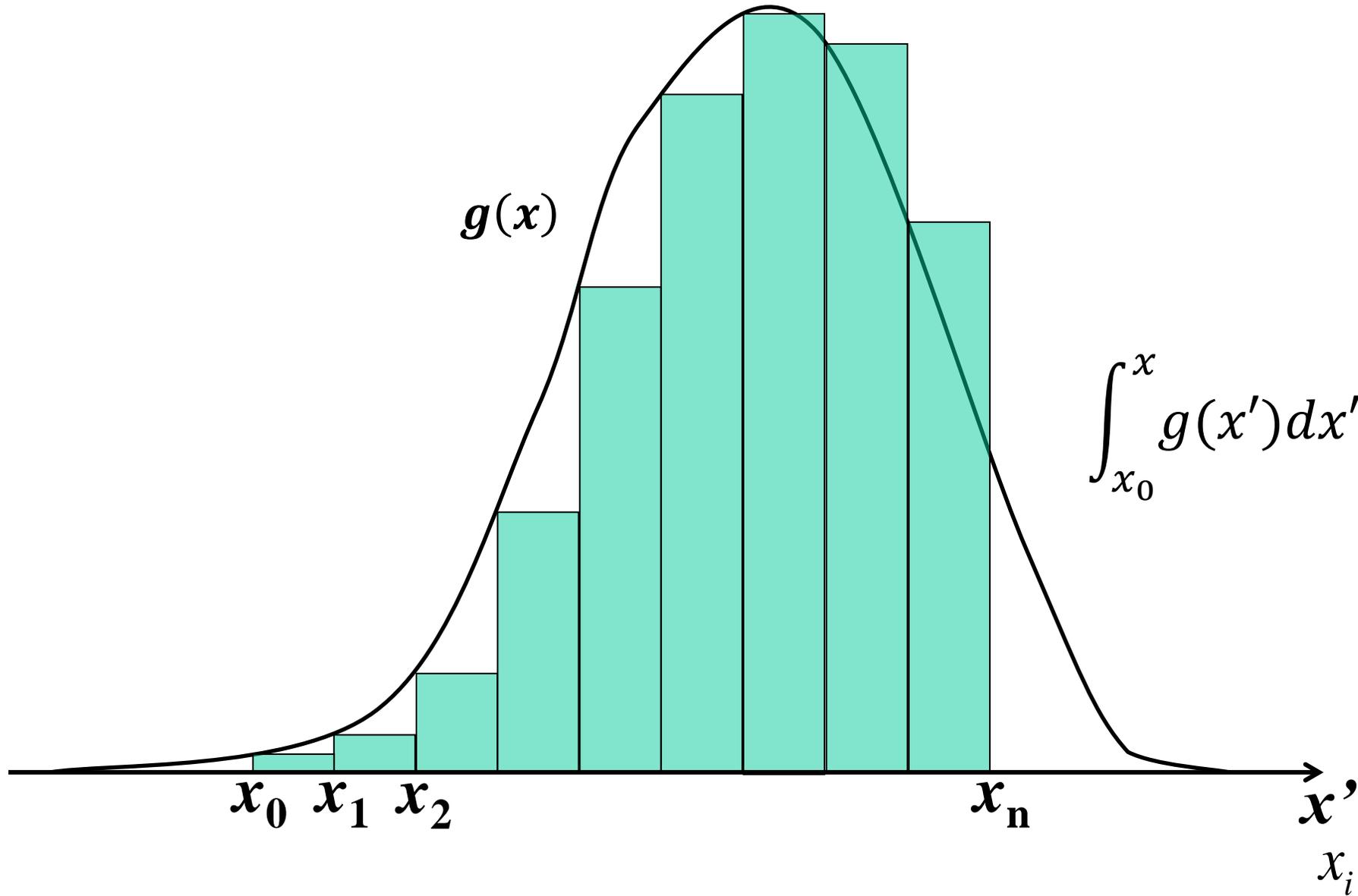
- 異なる波数 k をもつ結晶軌道の形は異なる
- 異なる波数 k をもつ電子密度は異なる
- すべての k での電子密度を足し合わせる必要
- 電子密度(波動関数)は k の連続関数なので、第一ブリルアンゾーン内の何点かを計算すればよい

第1B.Z.内で数値積分

バンド計算で使われるSmearingの目的

1. **1st BZの積分の高精度化 (補間)**
2. SCFの収束を安定化 (分布)
3. DOSの表示をみやすく (平滑化)

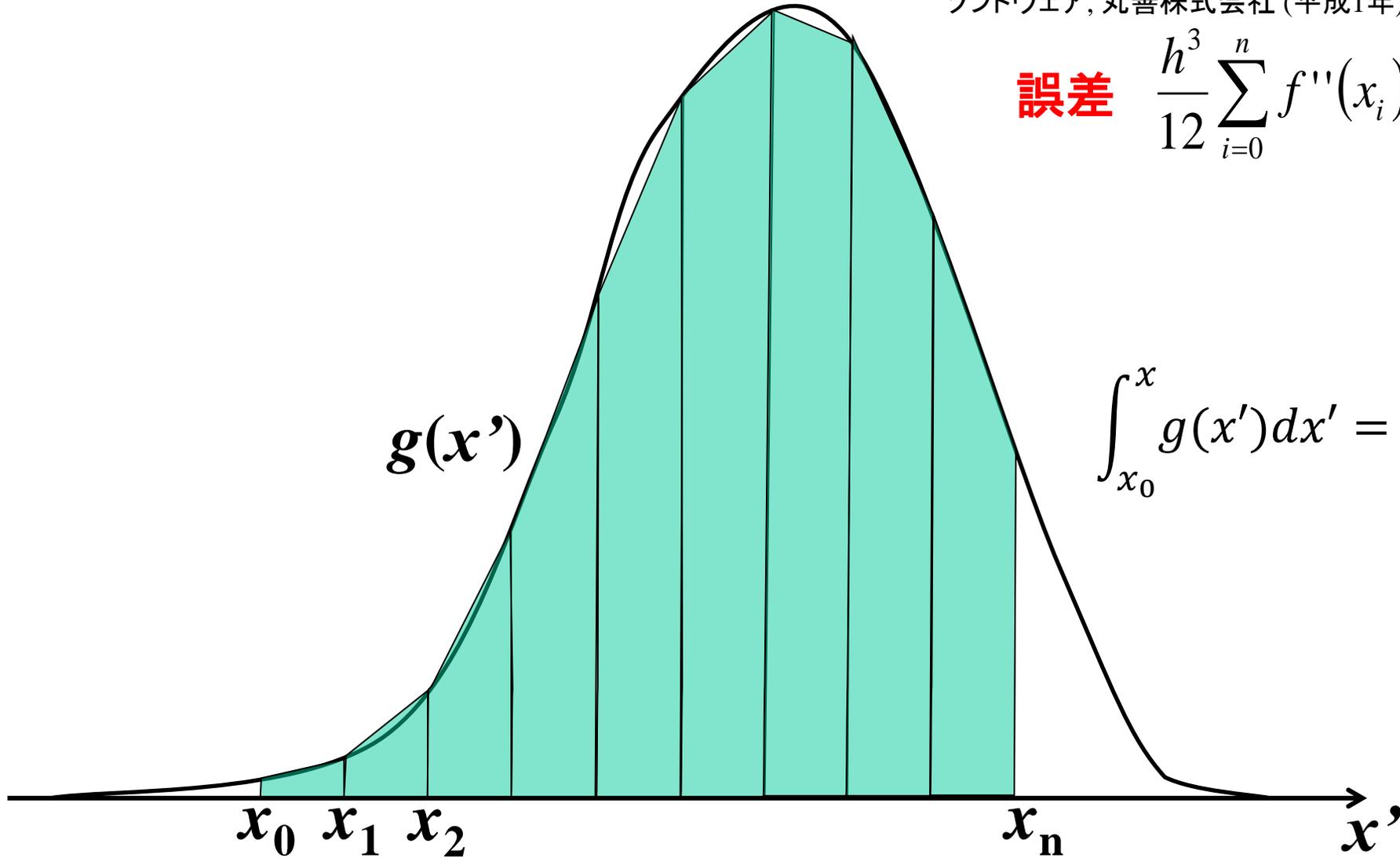
数值积分: Riemann 积分



数值積分: 台形公式

渡部力から監修、Fortran77による数值計算
ソフトウェア, 丸善株式会社 (平成1年)

誤差 $\frac{h^3}{12} \sum_{i=0}^n f''(x_i)$



$$\int_{x_0}^x g(x') dx' = \sum_{i=0}^n \frac{g(x_i) + g(x_{i+1})}{2} h$$

Tetrahedron法: 線形補間 (台形公式に対応)

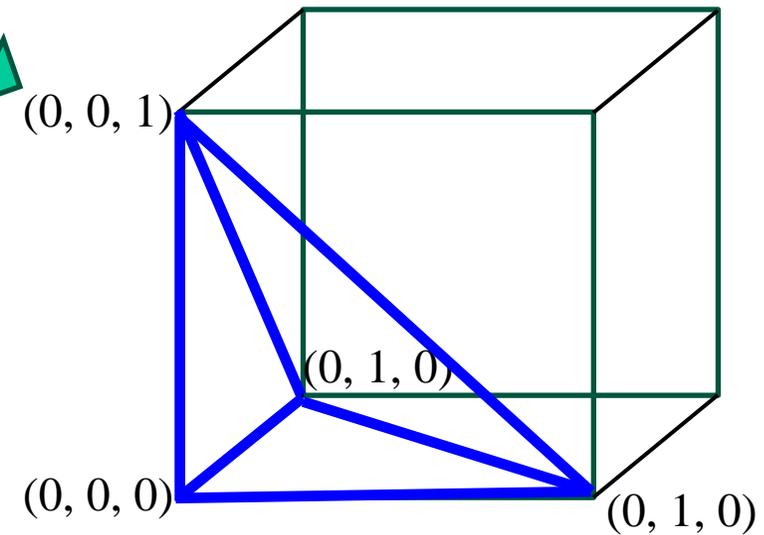
1. 第1ブリルアンゾーンを四面体に分割
2. 1つの四面体の頂点を
 $(x_0, y_0, z_0), (x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), (x_3, y_3, z_3)$
とし, 頂点座標を $[0, 1]$ に正規化する

3. 以下の**一次式で補間**する

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) = & E_{000} \\ & + (E_{100} - E_{000})k_x \\ & + (E_{010} - E_{000})k_y \\ & + (E_{001} - E_{000})k_z \end{aligned}$$

E_{ijk} は 頂点 (i, j, k) における $E(\mathbf{k})$

4. $E(\mathbf{k})$ を積分する



高次の積分: Methfessel-Paxton関数

M. Methfessel and A.T. Paxton, High-precision sampling
for Brillouin-zone integration in metals, Phys. Rev. B **40** (1989) 3616

デルタ関数をエルミート多項式で展開

$$\delta(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n H_{2n}(x) \exp(-x^2) \quad A_n = \frac{(-1)^n}{n! 4^n \sqrt{\pi}}$$

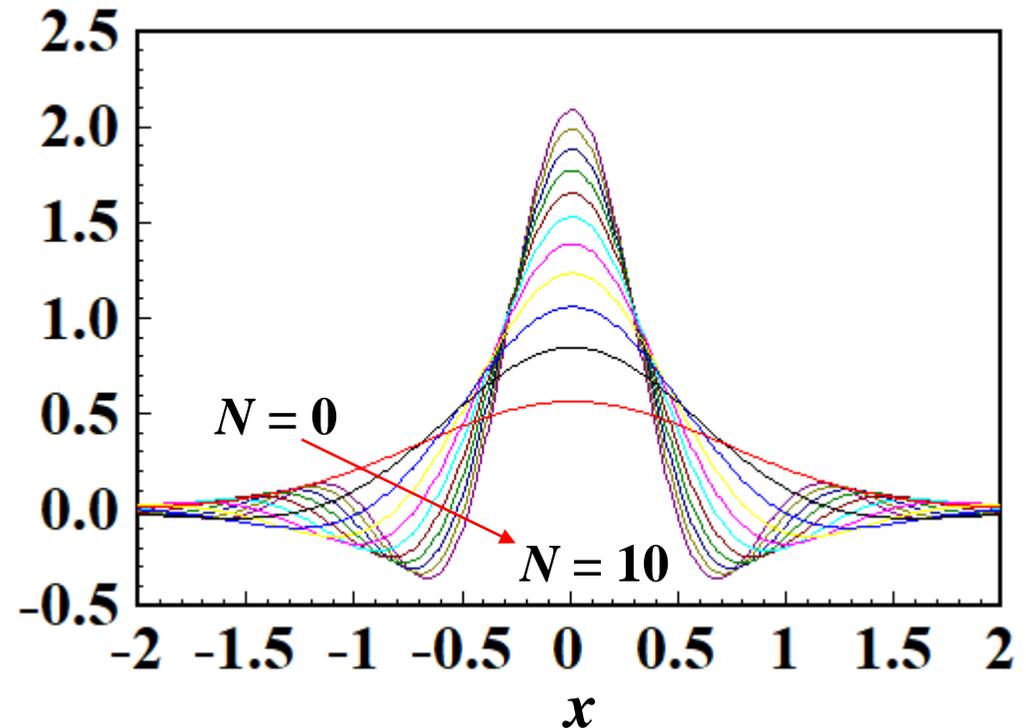
$D_N(x)$ は $(2N+1)$ 次の多項式、 $2N$ 次以下の多項式に直交

$$D_N(x) = \sum_{n=0}^N A_n H_{2n}(x) \exp(-x^2)$$

ステップ関数の近似

$$S_N(x) = 1 - \int_{-\infty}^x D_N(t) dt$$

$$S_0(x) = (1/2)(1 - \operatorname{erf}(x))$$



エルミート多項式

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + 2n \right) H_n(x) = 0 \quad \text{の解}$$

$H_n(x)\exp(-x^2/2)$ は**直交基底**

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(x) H_m(x) \exp(-x^2) dx = \delta_{mn} 2^n \sqrt{\pi n!}$$

$$H_n(x) = n! \sum_{m=0}^{\text{int}(n/2)} \frac{(-1)^m}{m!(n-2m)!} (2x)^{n-2m}$$

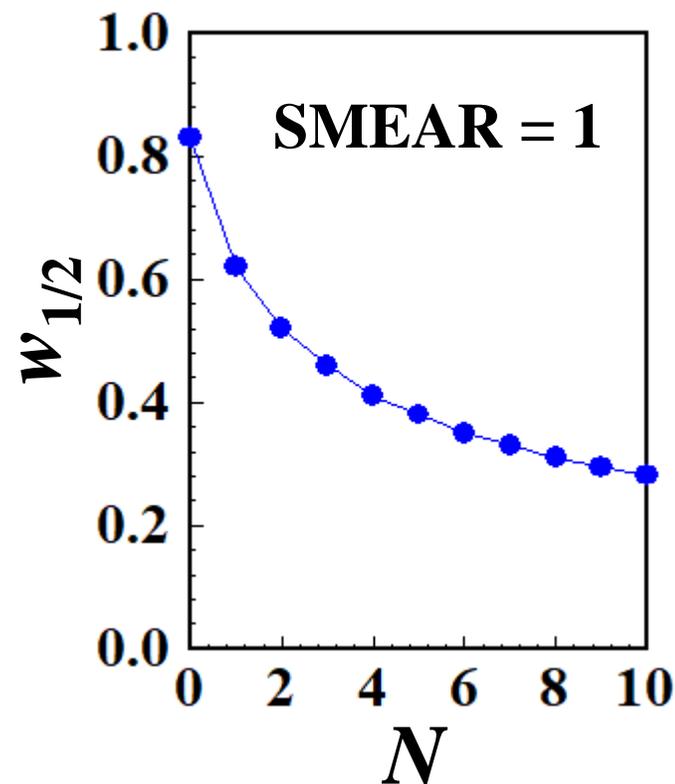
$$H_0(x) = 1, H_1(x) = 2x \quad H_n(x) = 2xH_{n-1}(x) - 2(n-1)H_{n-2}(x)$$
$$H_n'(x) = 2nH_{n-1}(x) = 2xH_n(x) - H_{n+1}(x)$$

調和振動子モデルの波動関数:

$$\Psi_n(x) = \left(2^n \sqrt{\pi n!} \right)^{1/2} H_n(x) \exp(-x^2/2)$$

Methfessel Paxton関数の特徴

1. バンド構造、DOSが $2N$ 次以下の多項式で近似できる場合、 N 次のMP関数でSmearingしても積分誤差は発生しない
2. 単純なバンド構造、DOSの場合は、SMEAR幅をかなり大きく (AIで1 eV以上) しても積分誤差は発生しない
3. バンド構造が複雑な場合 (d 系など)、SMEAR値の最適値はGaussianと同程度になる
4. 実際の Smearing幅 $w_{1/2}$ は、次数 N とSMEAR幅の値で変わる
5. Occupancy に負の値や1.0を超える値がでる



k 点数と積分方法の比較

ZnO, PBE

Tetrahedron法

nx	ny	nz	ISMear	SIGMA	TOTEN	dE(meV)
10	10	8	-5		-17.808	0.000
8	8	6	-5		-17.808	0.299
7	7	4	-5		-17.807	1.045
5	5	3	-5		-17.800	7.600
4	4	3	-5		-17.784	24.175
3	3	3	-5		-17.693	114.540
3	3	2	-5		-17.684	124.285
2	2	2	-5		-17.027	780.942

Gaussian smearing

nx	ny	nz	ISMear	SIGMA	TOTEN	dE(meV)
1	1	1	0	0.1	-7.170	10638.403
2	2	2	0	0.1	-17.027	780.942
3	3	2	0	0.1	-17.684	124.285
3	3	3	0	0.1	-17.693	114.540
4	4	3	0	0.1	-17.784	24.175
5	5	3	0	0.1	-17.800	7.600
7	7	4	0	0.1	-17.807	1.045
7	7	4	0	0.3	-17.807	0.946
7	7	4	0	0.5	-17.808	-0.197
7	7	4	0	1	-17.821	-12.766

単純な $E(k)$ の半導体

- tetrahedron法でもGaussian smearingでも大きな違いはない
- Gaussian smearingのガウス関数の幅 SIGMA も大きな違いはない
大きくとりすぎると伝導帯にも電子が入るので、誤差が大きくなる

k 点数と積分方法の比較

ZnO, PBE

Tetrahedron法

nx	ny	nz	ISM EAR	SIGMA	TOTEN	dE(meV)
10	10	8	-5		-17.808	0.000
8	8	6	-5		-17.808	0.299
7	7	4	-5		-17.807	1.045
5	5	3	-5		-17.800	7.600
4	4	3	-5		-17.784	24.175
3	3	3	-5		-17.693	114.540
3	3	2	-5		-17.684	124.285
2	2	2	-5		-17.027	780.942

Methfessel Paxton関数

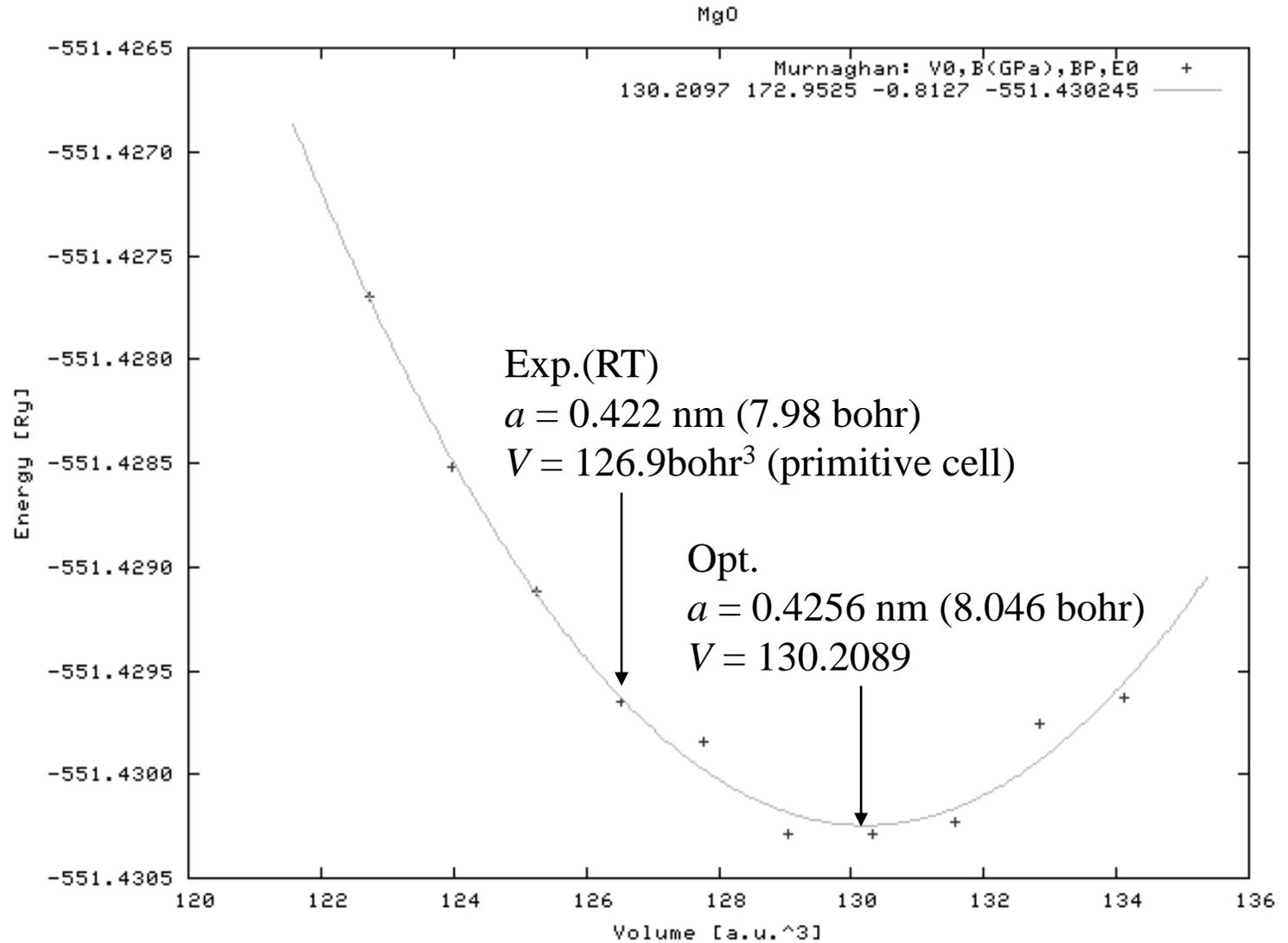
nx	ny	nz	ISM EAR	SIGMA	TOTEN	dE(meV)
4	4	3	3	0.1	-17.784	24.279
4	4	3	2	0.1	-17.784	24.175
4	4	3	1	0.1	-17.784	24.432
4	4	3	5	0.1	-17.784	24.347
10	10	8	5	0.1	-17.808	0.007
10	10	8	10	0.1	-17.808	0.000
7	7	4	3	0.1	-17.807	1.071
7	7	4	5	0.1	-17.807	1.096
7	7	4	10	0.1	-17.807	1.062
6	6	3	5	0.1	-17.804	3.472
5	5	3	5	0.1	-17.800	7.710

単純な $E(k)$ の半導体

- Methfessel Paxton関数のメリットははっきりしない

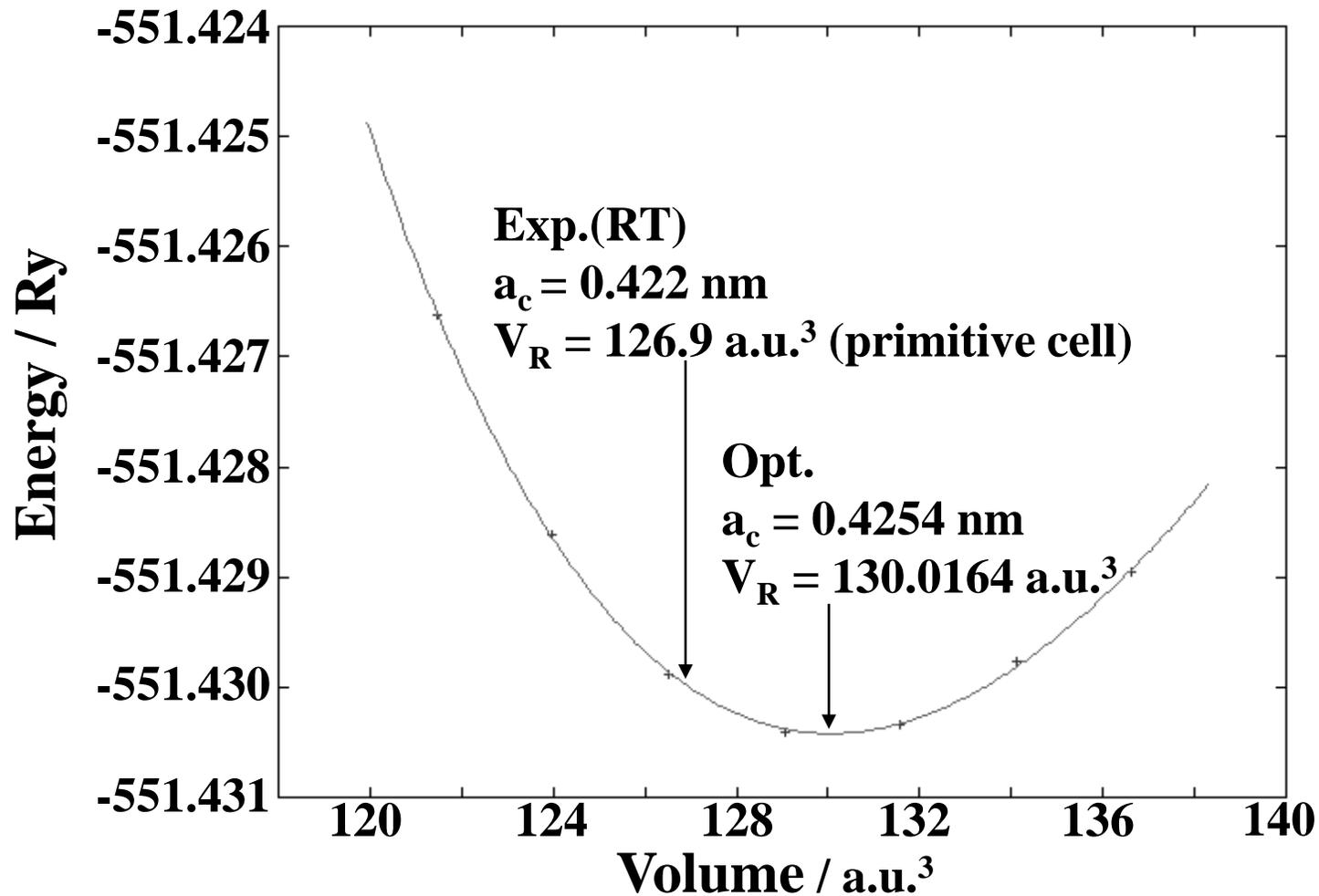
k 点数の効果: MgOの全エネルギー曲面

WIEN2k, k 点数 200点



k 点数の効果: MgOの全エネルギー曲面

WIEN2k, k 点数 400点



$$E = E_{\min} + 1/2B_0(V/V_0)^2$$

$$B_0 \text{ (GPa)} = 156.9 \text{ GPa (exp: 162 GPa)}$$

バンド計算における k 点の選択

バンド理論において物理量

$$E(\mathbf{k}), \phi_{\mathbf{k}}$$

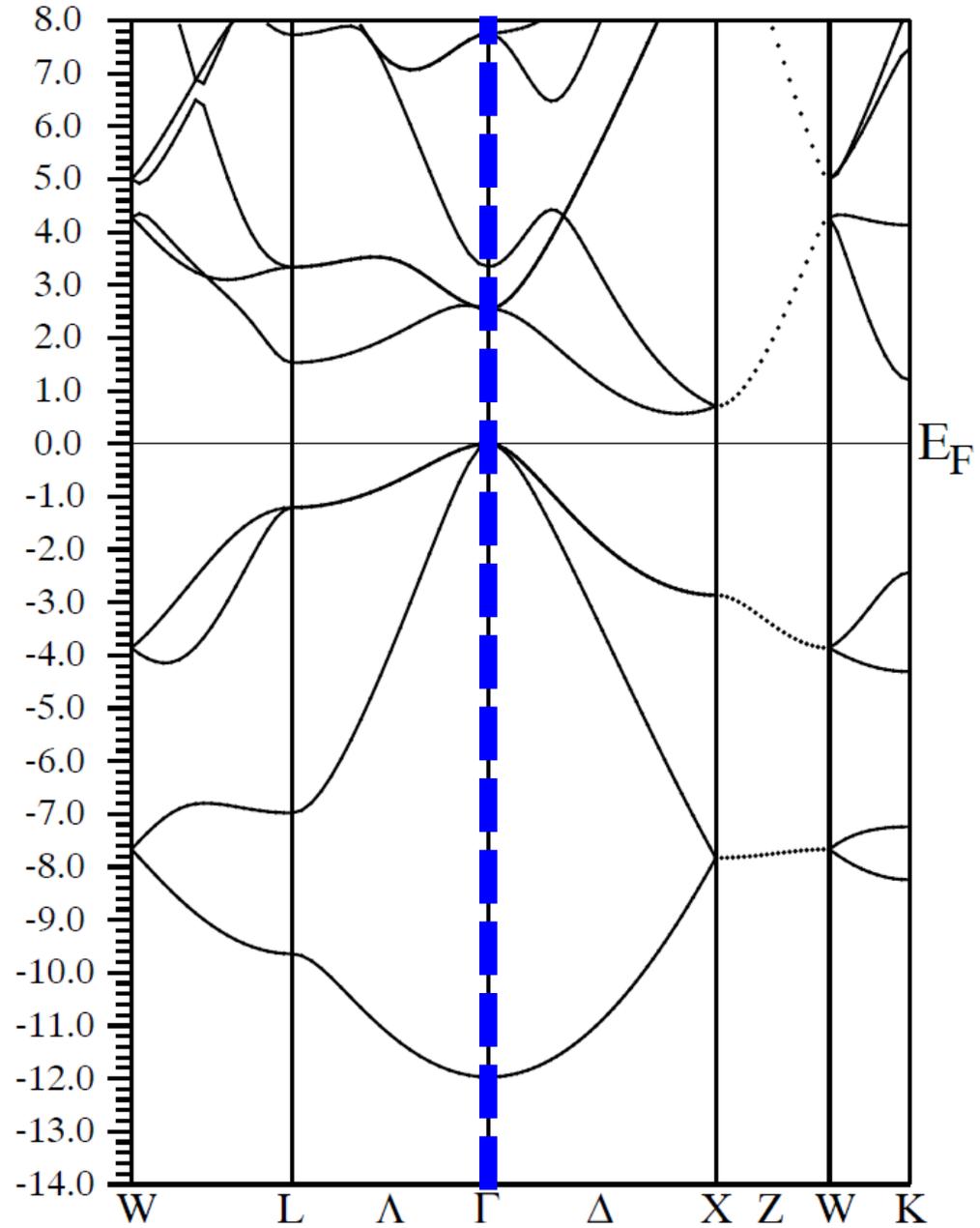
は k について連続に変化する

*** 実際の計算では、 $E(k)$ の特徴が十分反映できる程度の k 点だけで計算すればよい**

Γ only 計算

- ・原子、分子**
- ・数百原子を含む結晶**

“良い固体” ではよくない

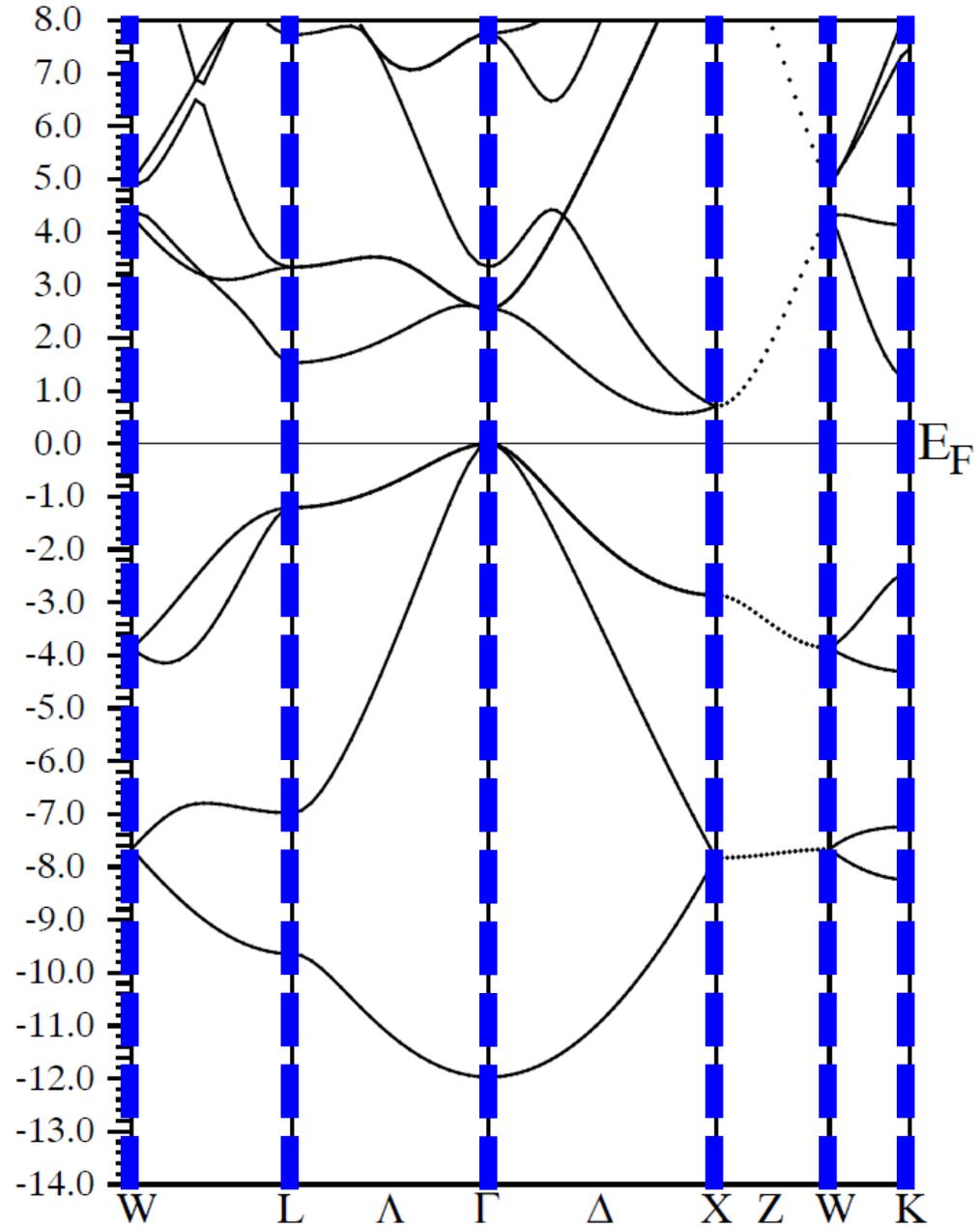


バンド計算における k 点の選択

Γ + BZ境界 (k mesh $2 \times 2 \times 2$)

- ・結合、反結合を考慮できる
- ・単純な酸化物では比較的特徴を表す

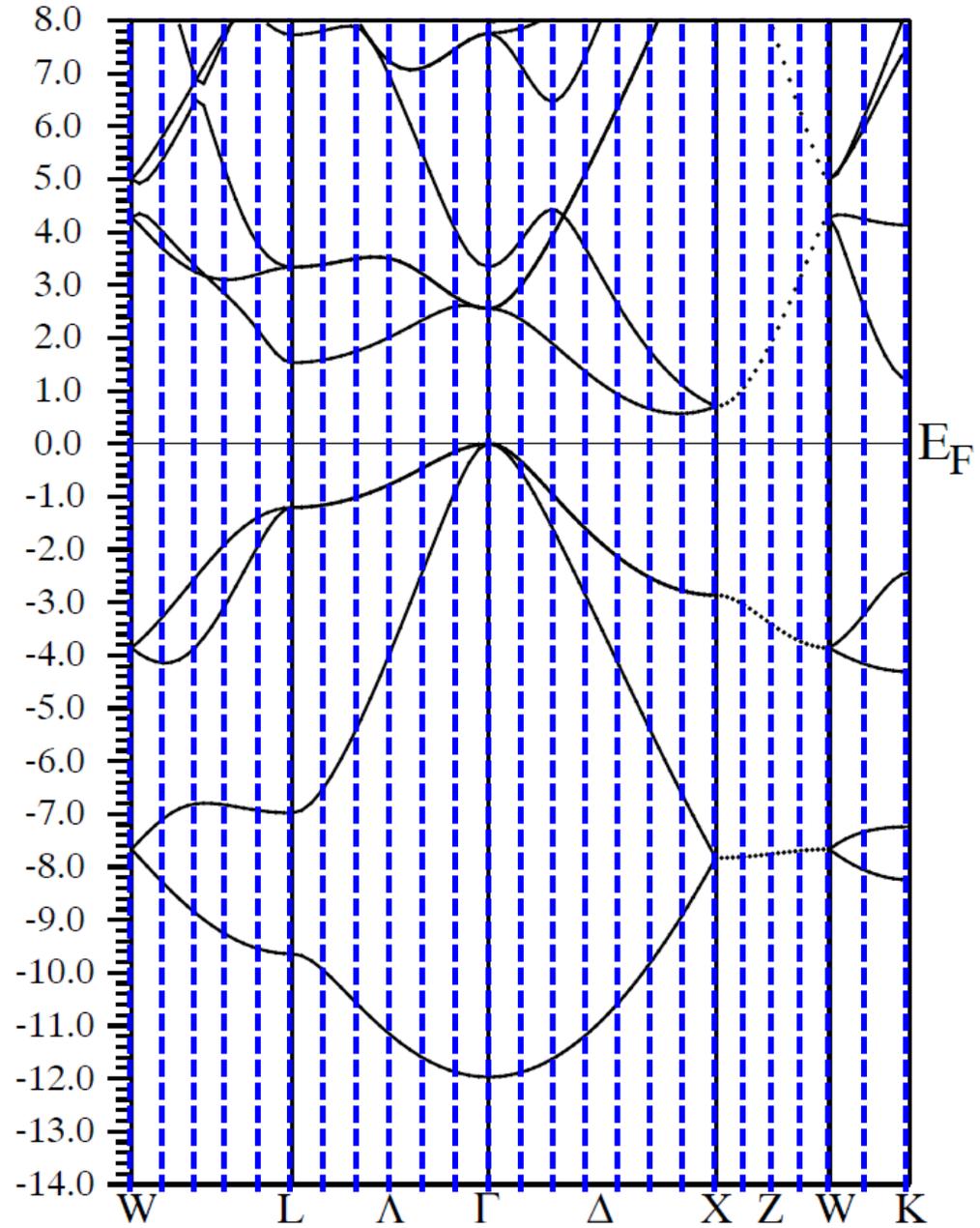
“波動関数が広がっている”
(BZ内部で曲率が反転する)
と場合はよくない



バンド計算における k 点の選択

実際には...

1. 最初に荒い k 点メッシュで計算
2. $E(k)$ の特徴が反映できる k 間隔 Δk を求め、BZ内の k 点数を計算する
3. k_x, k_y, k_z を Δk 間隔ごとに換えながら KS方程式を解く
4. Δk を減らしながら (全 k 点数を増やししながら) 計算し、計算結果 (全エネルギー、バンド構造、状態密度) が変わらなくなる最小の k 点 が望ましい



カットオフエネルギー

(平面波基底を使う場合)

打切り誤差

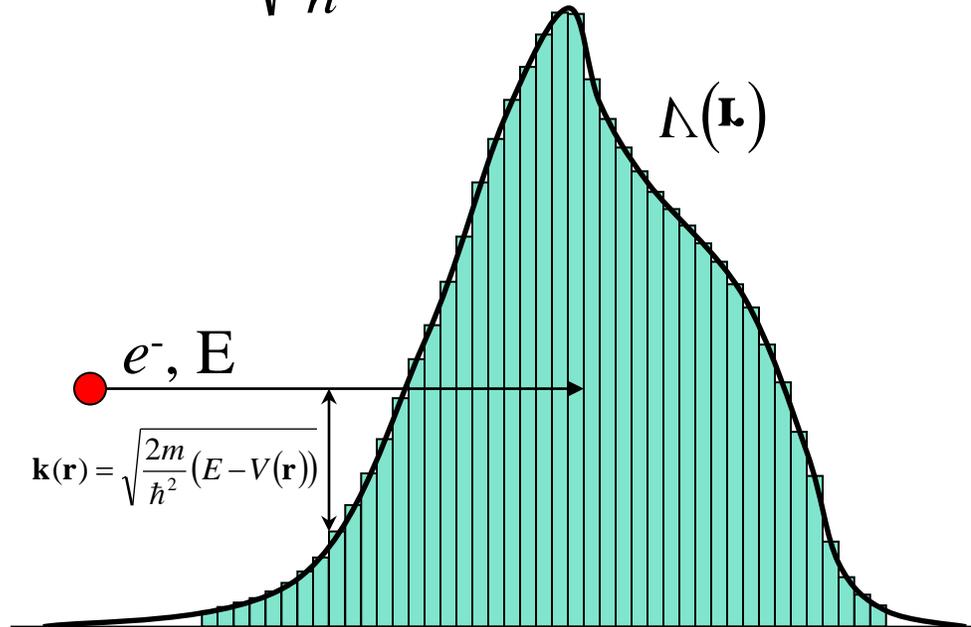
電子は波である: 平面波が良い基底関数である理由

Schrödinger方程式

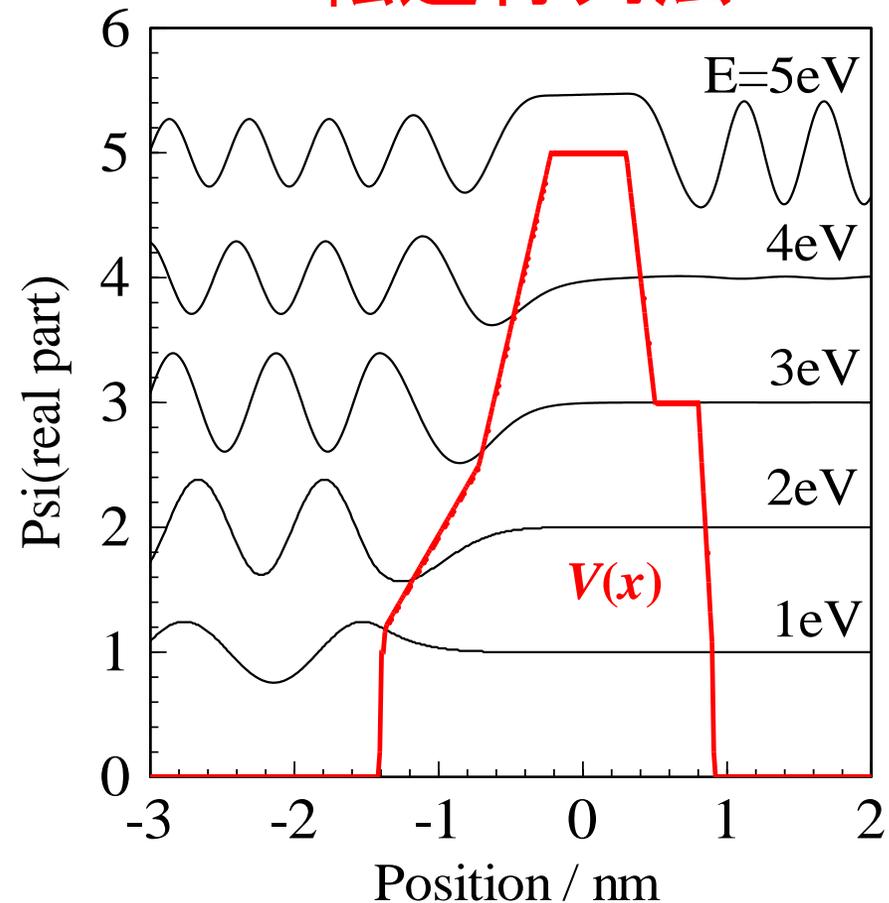
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = C \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r})$$

$$\mathbf{k}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\mathbf{r}))}$$



転送行列法



平面波基底

Fourier変換 (数学の定理)

周期関数は波数 $k_l = \frac{2\pi}{a} l$ の平面波の無限和で**正確に**表現できる

$$1 \text{次元} : f(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} A_l \exp\left(i \frac{2\pi}{a} lx\right)$$

$$3 \text{次元} : f(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} A_{h,k,l} \exp(i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r})$$

**無限個の平面波基底を使えば、
どのような関数も正確に表現できる**

**=> 計算時間、メモリーの制限から、
有限個の平面波だけを使う: 打切り誤差**

平面波法

一次結合の基底関数として平面波を使う

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum C_{hkl} u_{hkl}(\mathbf{r}) \quad u_{hkl}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}]$$

波数 \mathbf{G}_{hkl} の平面波は格子周期の関数の完全基底系:

すべての hkl について和を取れば、完全に正しい解になる

=> 実際の計算では $|\mathbf{G}_{hkl}| < G_{\max}$ の範囲で近似する

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

$$\langle u_{h'k'l'} | H | u_{hkl} \rangle = \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{h'k'l'}) \cdot \mathbf{r}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$= \delta_{hkl, h'k'l'} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \underline{V^*(\mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{G}_{h'k'l'})}$$

実際の計算のほとんどがポテンシャルのフーリエ変換

=> GPUで高速化が容易

平面波基底の打ち切り

- $|\mathbf{k}_{hkl}| = |\mathbf{G}_{hkl}|$ の最大値で指定

カットオフ波数

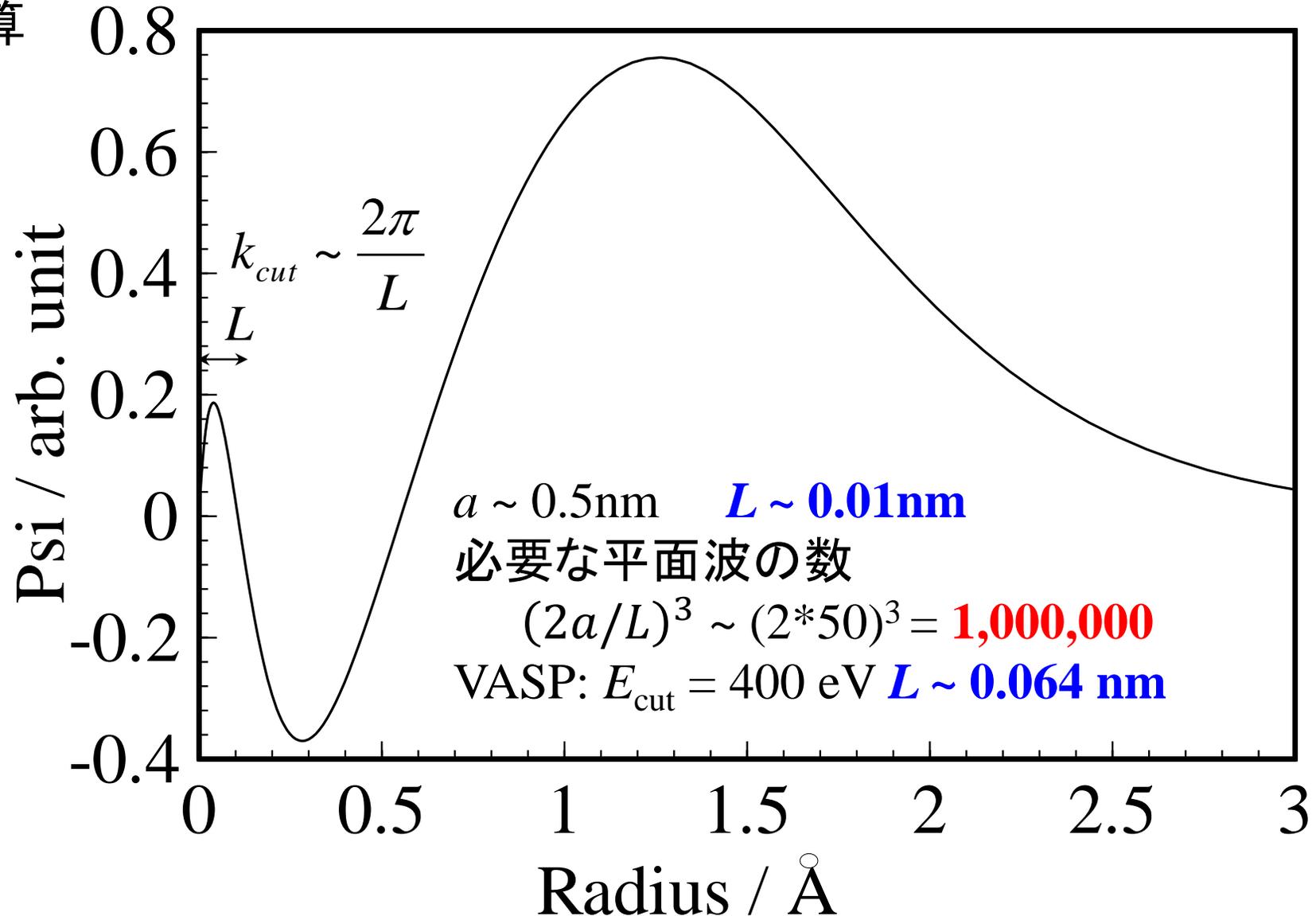
- $E_k = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_{cut}^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G}_{hkl,cut}|^2$ の最大値で指定

カットオフエネルギー

WIEN2kの場合: $Rk_{\max} = \text{Min}(R_{\text{MT}}) * k_{\text{cut}}$

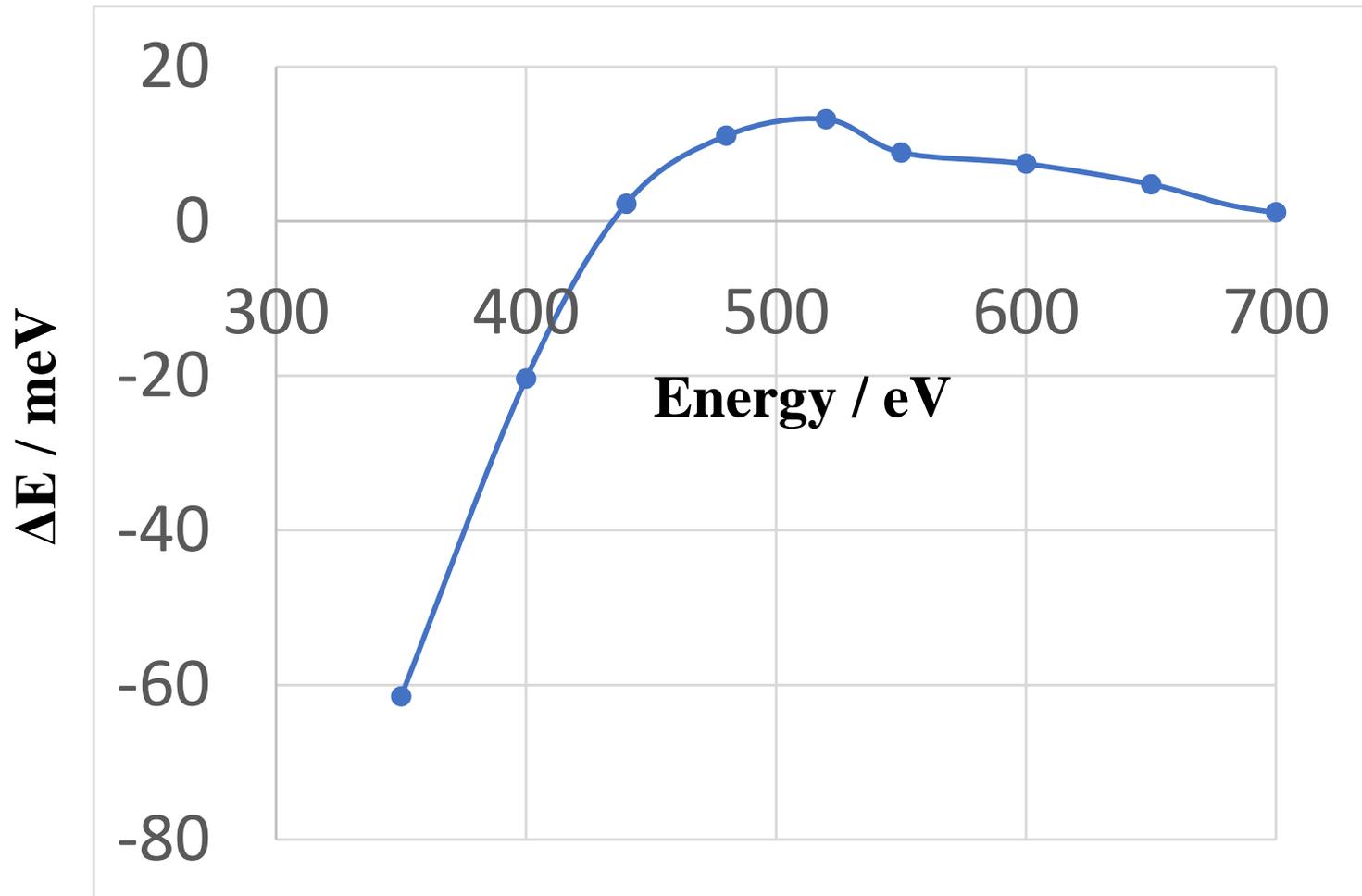
波動関数の変化スケールと E_{cut} : Na原子の3s動径関数

DV-X α 法で計算



カットオフエネルギーの効果

ZnO, VASP, PBE, PREC=High, NBANDS=22, k = 7x7x4



EDIFF	ENCUT	TOTEN	dE(meV)
1.00E-04	350	-17.880609	-61.4945
1.00E-04	400	-17.839466	-20.3519
1.00E-04	440	-17.816869	2.24513
1.00E-04	480	-17.808055	11.05938
1.00E-04	520	-17.805917	13.19678
1.00E-04	550	-17.810213	8.90098
1.00E-04	600	-17.81168	7.43439
1.00E-04	650	-17.814328	4.78603
1.00E-04	700	-17.817961	1.15269
1.00E-04	800	-17.819114	0
1.00E-05	800	-17.819114	0.0003
1.00E-05	480	-17.808053	11.06101

10 meV/原子 (40 meV/cell) の精度を出すには 400 eV で十分
構造緩和などで 数meV/cell の精度を出すためには 650 eV 以上が必要

計算精度の決め方: 基本方針

基本方針

1. 必要な全エネルギー精度 ε_E を決める
2. 精度パラメータを大きくしながら、全エネルギーの変化が ε_E 以下になる
最小パラメータを見つける

どのように精度パラメータを増やすか

- ・ 計算時間を見積もる

対角化は基底関数の数 N に対して $O(N^3)$ の計算時間がかかる

$N \propto k_{\max}^3 \propto E_{\text{cut}}^{3/2}$: E_{cut} を 400 eV から 450 eV に増やすと、

N は 1.2倍、対角化の計算時間は 1.7倍になる

k点数は $n_k * n_y * n_z \sim n_k^3$ に比例する

n_k を 4 から 5 に増やすと、

N は 1.95倍、対角化の計算時間は7.4倍になる

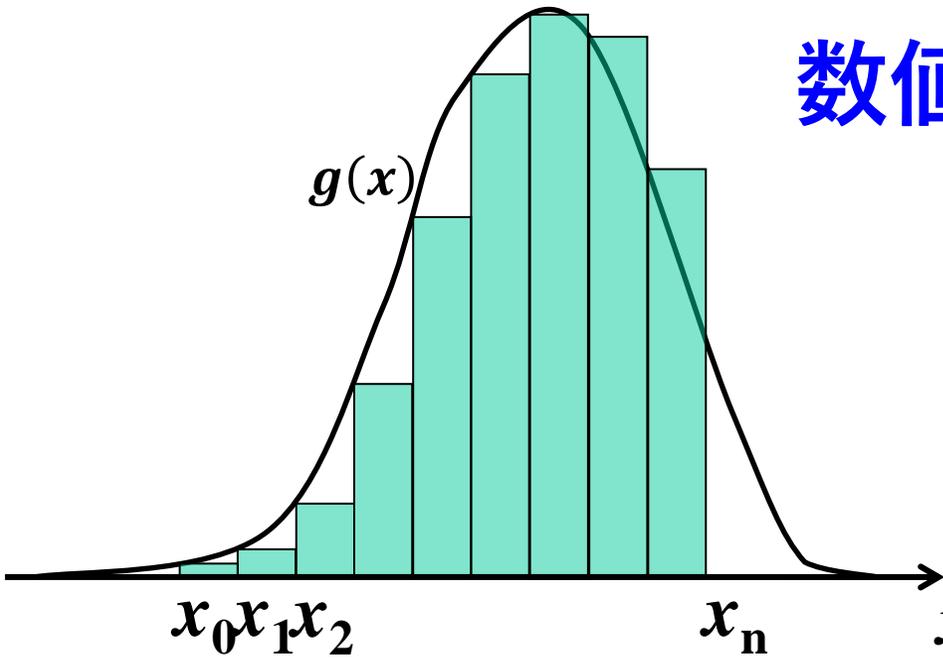
平面波・擬ポテンシャル法における E_{cut}

擬ポテンシャルの種類・作り方に依存するので、
マニュアルを読むこと

一般論:

1. ウルトラソフト擬ポテンシャル : 250 eV ~ ?
2. ノルム保存擬ポテンシャル : 500 eV ~ ?
3. VASP (POTCARにデフォルト値が書かれている):
 - ほとんどのポテンシャル : 400 eV ~
 - ハードポテンシャル : 500 eV ~
4. 圧力計算の場合は、 E_{cut} を1.3倍程度にする
(Pulay stressの誤差をなくす)

数値積分の精度: ak積



$$x', x_i = x_0 + ih$$

変数のメッシュ幅 h で積分精度が決まる

B.Z. の積分では、

$$\Delta k = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{n_k} \text{ (KSPACING) が同じなら同程度の積分精度になる}$$

神谷の場合:

ak積 $an_k \left(= \frac{2\pi}{\Delta k}, \text{一定} \right)$ で k点数の目安をつける

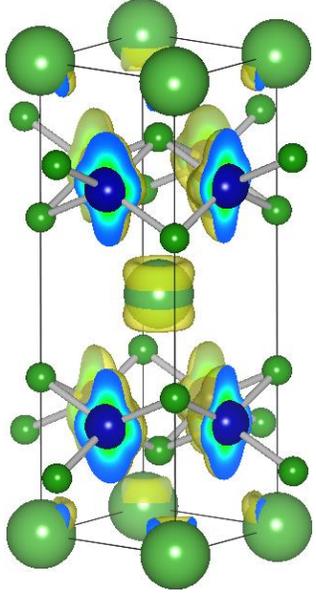
k 点数の選び方: 神谷のやり方

ak積: a は格子定数、 k は a 方向の k 点数

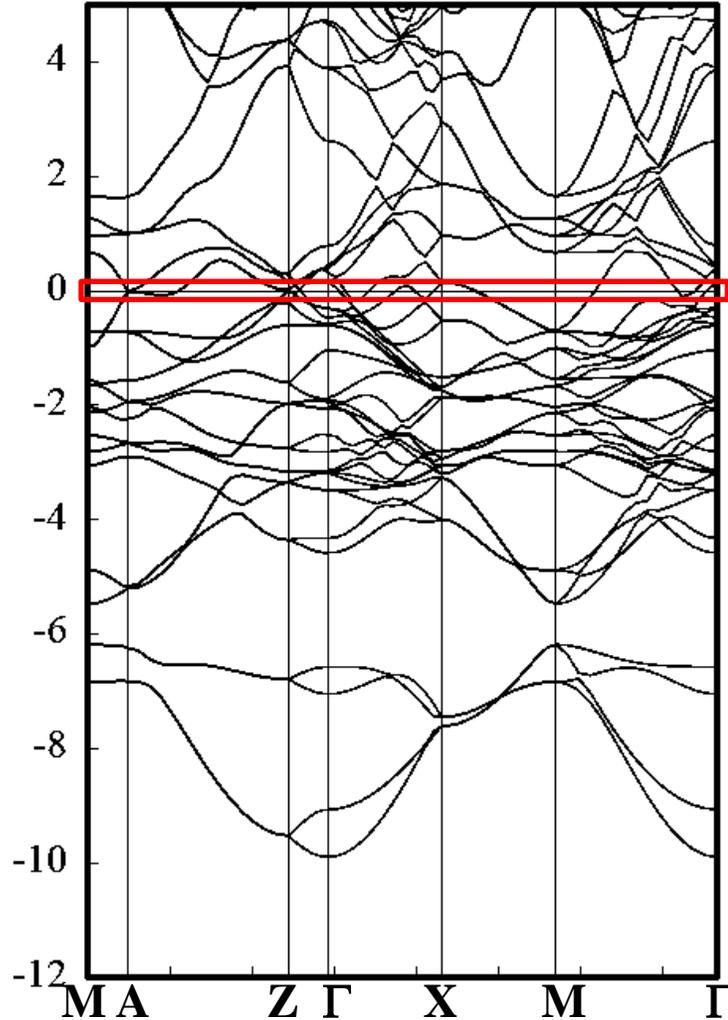
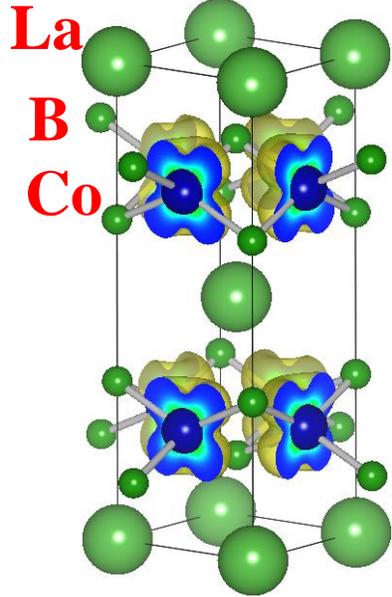
	a [nm]	ak [nm]	n_k	Δk [nm ⁻¹]
荒い計算	0.4	1.5	4	0.625
高精度計算	0.4	2.0	5	0.500
非常に高精度	0.4	2.5	7 (6)	0.357 (0.417)

LaCo₂B₂: E_F でバンドが交錯する例

LUMO:
0.116 eV



HOMO:
-0.341 eV



多くのk点数を
取る必要がある

$$n_k = 7 \times 7 \times 3$$

$$a = b = 3.62 \text{ \AA}$$

$$c = 10.23 \text{ \AA}$$

$$a_k = 2.53, 2.53, 3.10 \text{ nm}$$

バンド計算における k 点 の選択

1. k 点間隔はバンド構造の変化を反映できるだけ細かく
 - ・ イオン結晶、直接遷移半導体:
荒いメッシュでも比較的精度が出る
 - ・ 金属、BZ内バンドの折れ曲がり、
Fermi準位で複数のバンドが交錯している場合など
細かくとらないと精度が出ない
2. Γ 点を含めないほうが (若干) 精度が上がる
(Monkhorst-pack)

Gamma-centered vs Monkhorst pack

H.J. Monkhorst, J.D.Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)

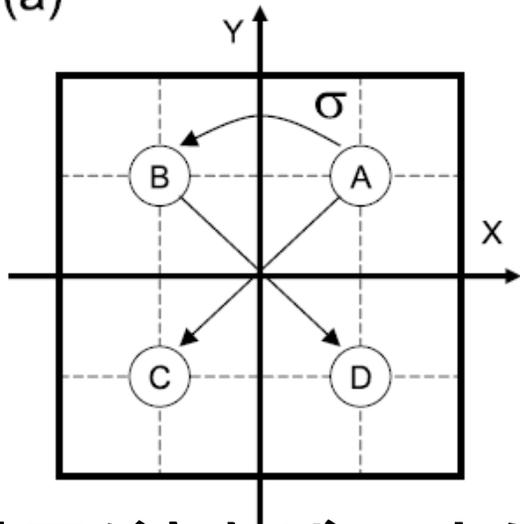
山内淳、表面科学 Vol. 28, pp. 135-143 (2007)

k 点は対称性により N_k 個の等価位置を持つ: その k 点の計算結果は、 N_k 個の k 点の重み
=> 対称要素上に無い k 点を使った方が得

Monkhorst-Pack

$$k_{\{n_i\}} = \sum_{i=x,y,z} \frac{n_i+1/2}{N_i} a^*_i$$

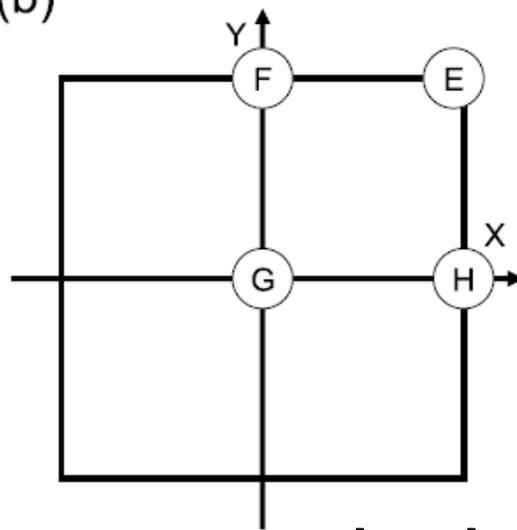
(a)



Γ -centered mesh

$$k_{\{n_i\}} = \sum_{i=x,y,z} \frac{n_i}{N_i} a^*_i \quad n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i$$

(b)



G, E, F, H点 4点の
計算が必要

注意:

Tetrahedron法の計算では
 Γ -centeredの方が簡単

x, y 鏡映面があれば、A点だけの
計算で良い

VASPでの精度確認: 神谷のやり方

E_{cut} (VASP:ENCUT)

1. 400 (350) eV から開始
圧力計算をする場合は、1.3倍、450 eVまで視野に入れる
2. E_{cut} を 10%程度ずつ増やす
(350, 380,) 400, 440 (, 480, 520)

k 点数 (VASP:KPOINTS)

1. $a_k = 2.0$ (1.5) の k 点数から開始。 $a = 0.4$ nm なら $n_k = 5$ (4)
2. n_k が小さい場合は1ずつ増やす
 n_k が大きい (6以上) 場合は 2ずつ増やす

全エネルギーだけでなく、安定構造、バンド構造、状態密度も収束していることを確認

汎関数、擬ポテンシャル: モデル誤差

汎関数

Kohn-Sham方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + \underline{V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))} \right\} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r})$$

V_{XC} の形がわからない

=> いろいろな近似でいろいろな V_{XC} が提案されている

汎関数

L(S)DA: Local (Spin) Density Approximation

局所密度近似

$$V_{xc} = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{局所: 一点 } r \text{ だけで決まる}$$

非局所: r 以外の情報も考慮する \Rightarrow 微分で取り入れる

GGA: Generalized Gradient Approximation

一般化密度勾配近似

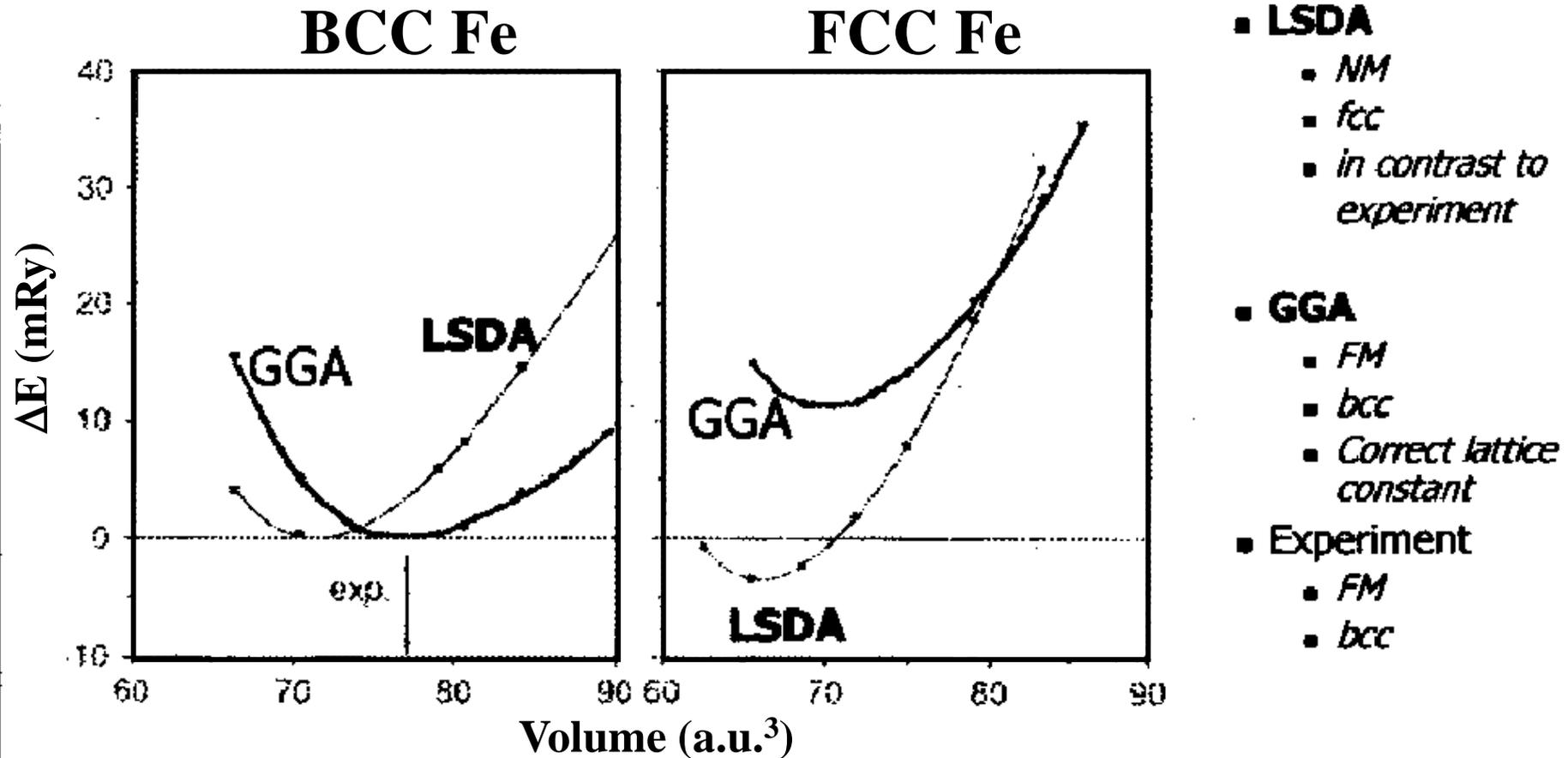
$$x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}} \quad E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} - b \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{\frac{4}{3}} \frac{x_\sigma^2}{1 + 6bx_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} dv + E_x^{NL}$$

Exact exchange:

Hartree-Fock 交換相互作用



鉄の基底状態: LSDAとGGA

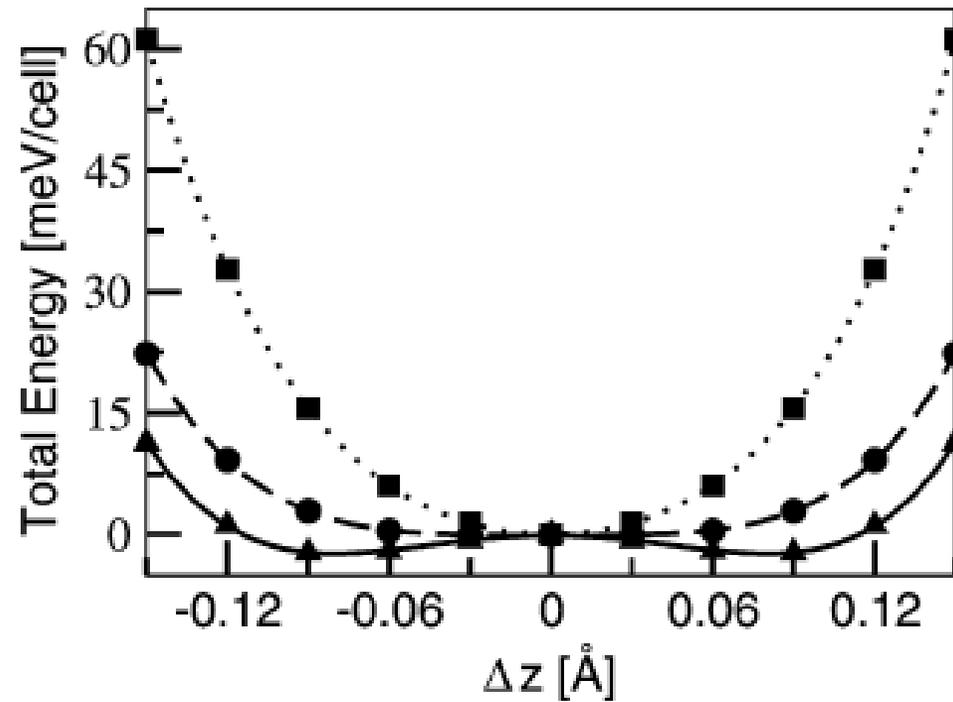
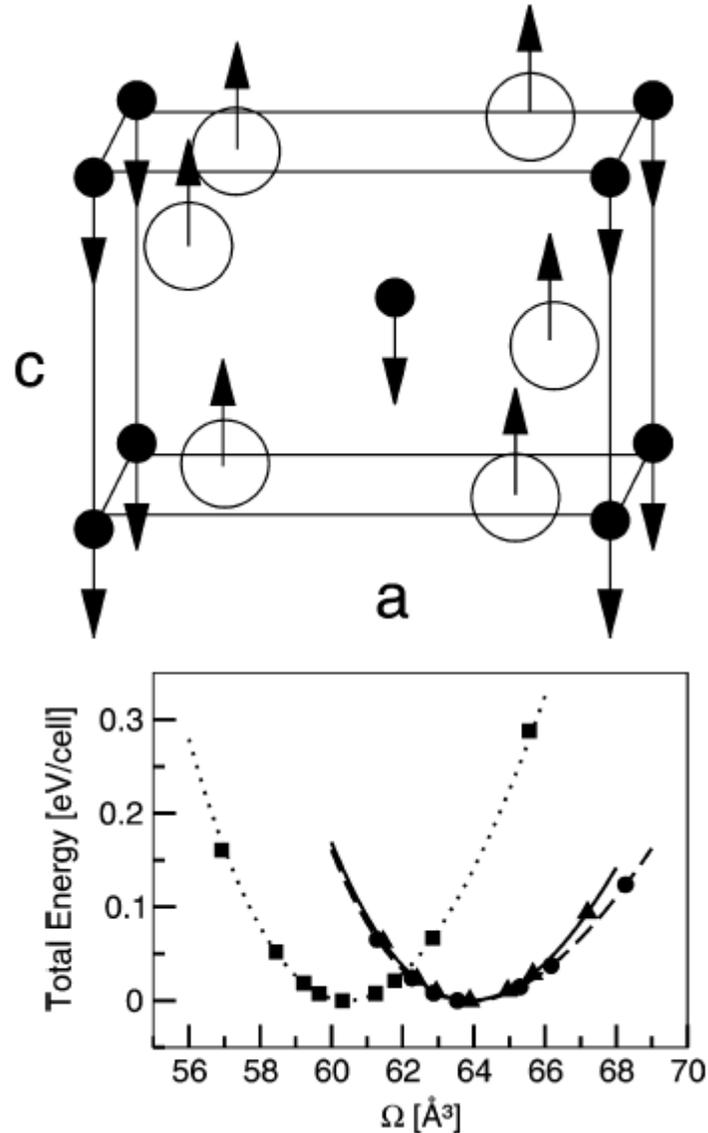


C. S. Wang, B. M. Klein, H. Krakauer, "Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron", PRL **54**, 1852 (1985)

T. C. Leung, C. T. Chan, and B. N. Harmon, "Ground-state properties of Fe, Co, Ni, and their monoxides: Results of the generalized gradient approximation", PRB **44**, 2923 (1991)

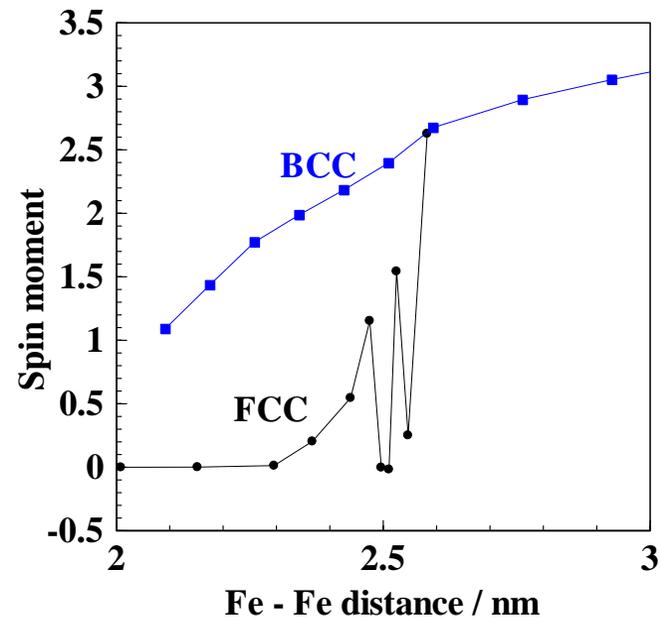
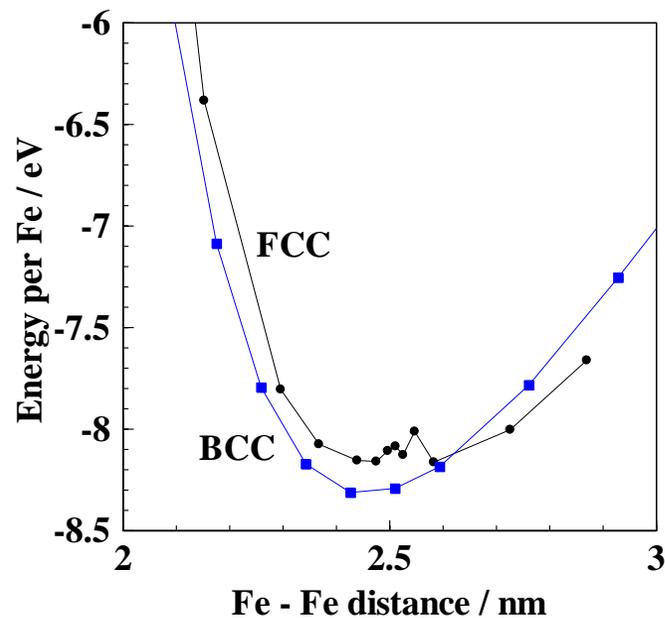
Lattice dynamics of TiO_2 rutile: influence of gradient corrections in density functional calculations

B. Montanari, N.M. Harrison, Chem. Phys. Lett. **364**, 528 (2002)

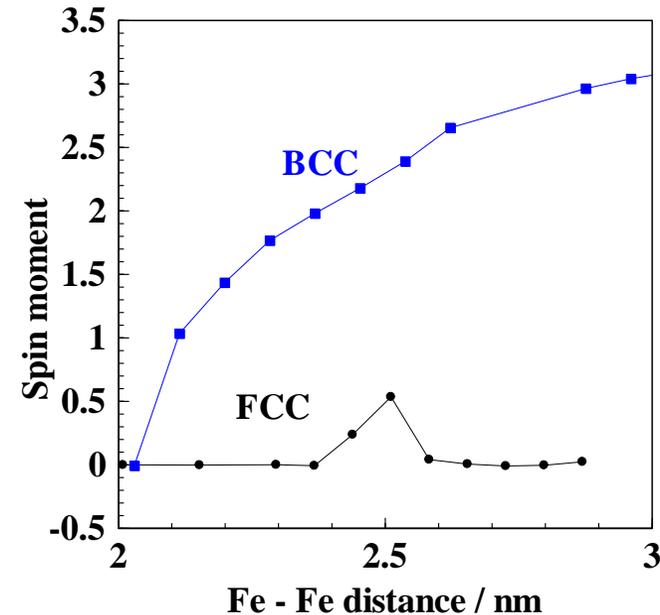
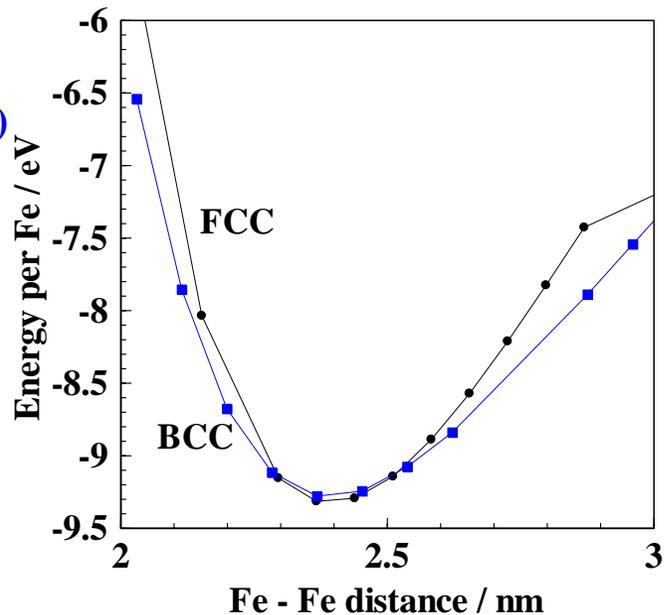


GGA/LSDA ground state of iron (VASP,FM)

GGA
(PAW-PBE)



LSDA
(US-LDA)



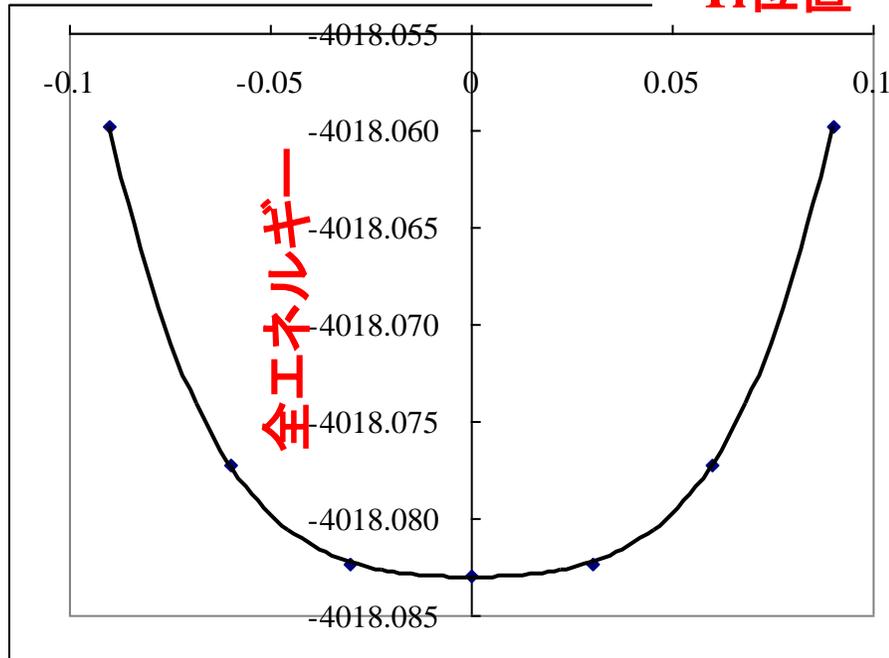
Rutileの構造緩和計算

WIEN2k, PBE96

実測の結晶構造

a=	4.594
c=	2.959
x(O)=	0.306

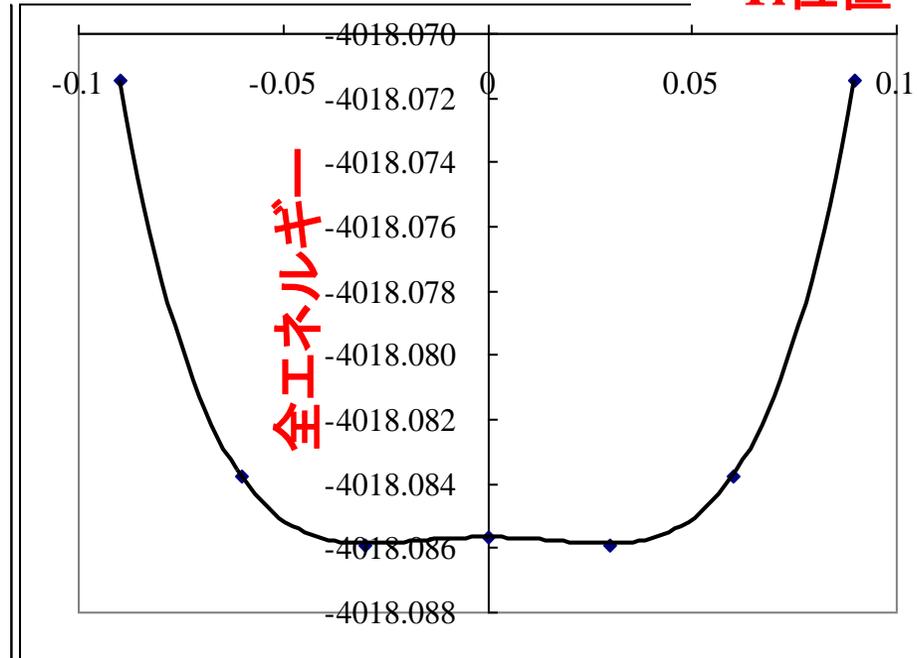
Ti位置



緩和構造

a=	4.6491
c=	2.9723
x(O)=	0.3052

Ti位置



一般的な傾向: LDAは格子定数を過小評価
GGA(PBE96)は過大評価

GGA 汎関数の効果

ZnO, VASP6, PREC=High, k mesh = 7 x 7 x 4

VASP GGA tag	Functional	a	c	z	$\Delta a(\%)$	$\Delta c(\%)$
	exp (300 K) ICSD29272	3.2427	5.1948	0.3826		
PE	PBE	3.2876	5.2821	0.38163	1.38	1.68
PS	PBEsol	3.2419	5.1933	0.38163	-0.03	-0.03
RE	revPBE	3.2880	5.2812	0.38155	1.40	1.66
RP	RPBE	3.3268	5.3700	0.38158	2.59	3.37
AM	AM05	3.2551	5.2236	0.38202	0.38	0.55
91	PW91	3.2828	5.2757	0.38162	1.24	1.56
B3	B3LYP	3.2723	5.2624	0.38179	0.91	1.30

近似法の精度

一般論: 全電子・全ポテンシャル法 > 擬ポテンシャル (PP) 法
(OPW, **LAPW/APW**) > PP

擬ポテンシャル:

ノルム保存PP > ウルトラソフトPP

(大きな E_{cut} が必要)

(小さい E_{cut} で精度を出せる)

PAW (Projector-Augmented Wave) 法

擬ポテンシャルの形に LAPW法を取り込む

L/APW法と同程度のエネルギー精度

化合物の生成エネルギーの比較:

LDA (**US-PP**) vs. PBE (**PAW**)

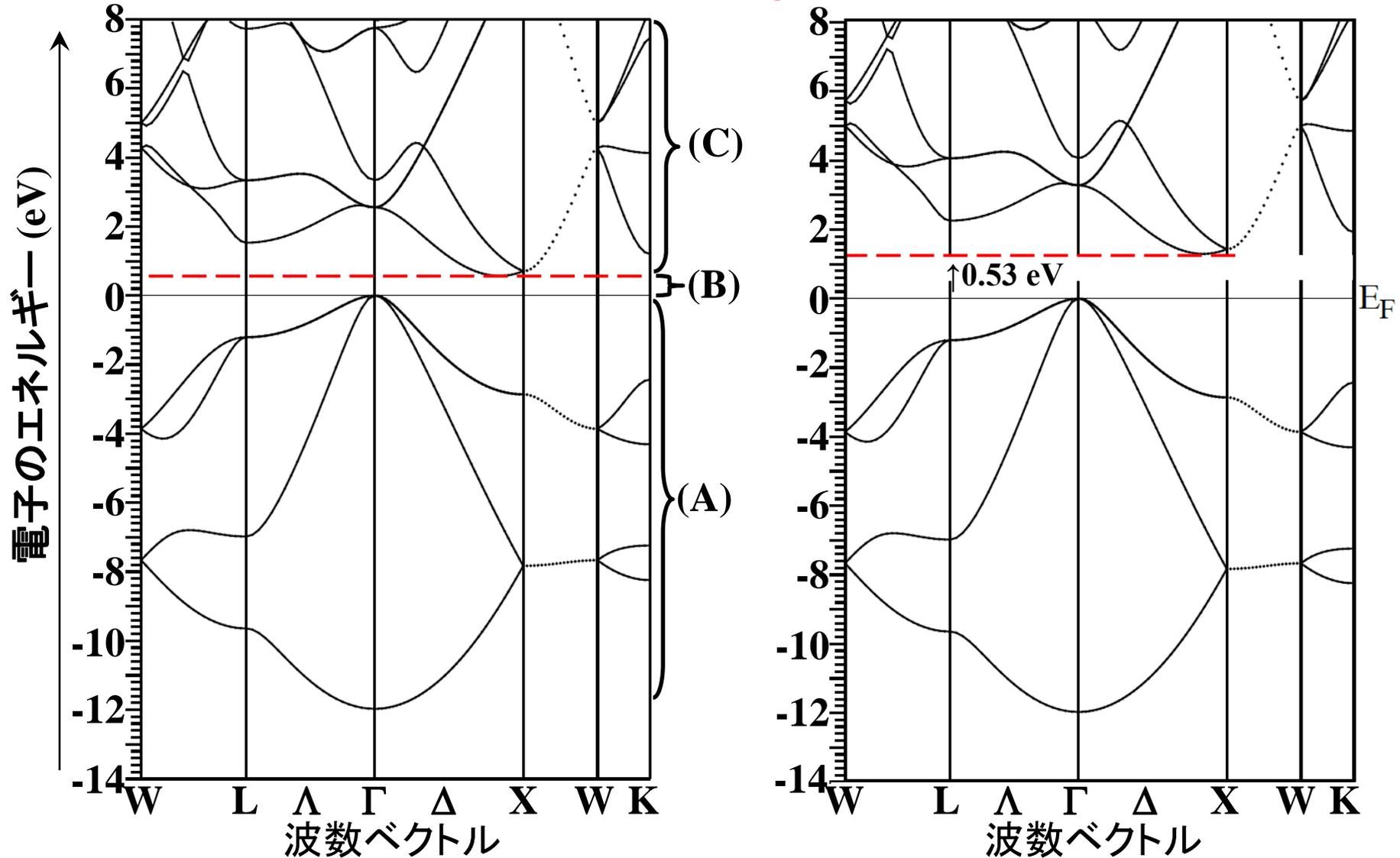
	V_{XC}	$D (D_X)$	$E_{uc} / \text{化学式量}$	E_{form} (kJ/mol)	E_f^0 (exp) (kJ/mol)
ZnO	LDA	5.921 (5.714)	-21.27 / 2	-422.9	348.3
	PBE	5.466 (5.714)	-18.20 / 2	-367.1	348.3
Ga₂O₃	LDA	5.921 (5.943)	-140.67 / 4	-719.1	544.6
	PBE	5.602 (5.943)	-120.19 / 4	-574.7	544.6
In₂O₃	LDA	7.298(7.123)	-522.45 / 16	-627.6	462.9
	PBE	6.647 (7.123)	-449.06 / 16	-518.2	462.9

重要なこと

1. (64bit 浮動小数点の精度以内で) **計算精度**はいくらでもあげられる
計算精度: 再現性を担保するのに必要な精度
議論する内容に必要な精度 を確保すること
2. 計算精度をいくら上げても、**モデル精度**以上に
正確な計算はできない
「バンドギャップ、エネルギー準位、有効質量が実測値に一致した」
というのは、多くの場合、ただの偶然である
3. **構造モデル**依存性と結果の精度、一般性を判断
わずかな格子定数の違いにより結果が本質的に変わる場合がある
(特に高誘電率、ソフト材料、相転移近傍)
本当に、計算結果が唯一・普遍的な結果といえるのか

バンドギャップ問題

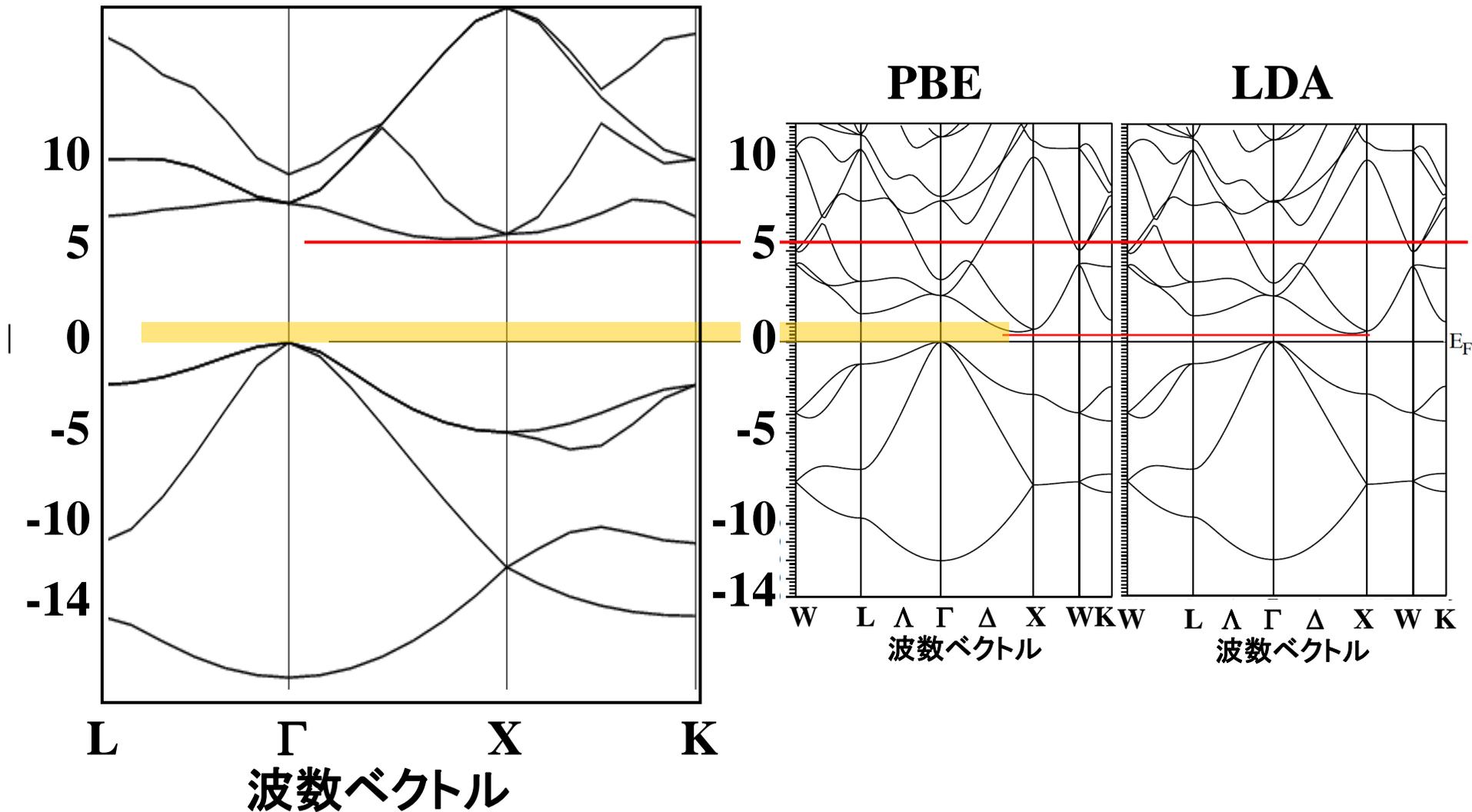
Si (WIEN2k, PBE) 実測値: $E_g = 1.12 \text{ eV (300K)}$



バンドギャップ問題: HF近似とDFT

HF近似 (CRYSTAL06, 3(6)-21G)

DFT (WIEN2k)



よりもっともらしい バンドギャップの計算 – beyond DFT –

- (i) 配置間相互作用 (Configuration Interaction: **CI**)
分子軌道法 (Gaussianなど) で広く使われている
バンド計算で実行するのは難しい

バンド計算の場合

- (i) 自己相互作用補正 (Self-Interaction Correction: **SIC**)
- (ii) EE項に遮蔽パラメータを入れる方法
Screened Exchange: **sX近似**
- (iii) HF近似とDFTが E_g の値を逆方向に間違える
=> これらを適当な割合で混合した**混合汎関数 (Hybrid DFT)**
 - (a) 実測のバンドギャップに合うようにEE項と密度汎関数を
適当な比で混合したもの。
B3PW91, B3LYPなど。混合係数が経験的に決められている。
 - (b) (a)に似ているが、係数が理論的に決定されている。
PBE0 や、その遮蔽版 (HSE)
- (iv) **GW近似** (準粒子近似)

汎関数の選択に関する神谷のアドバイス

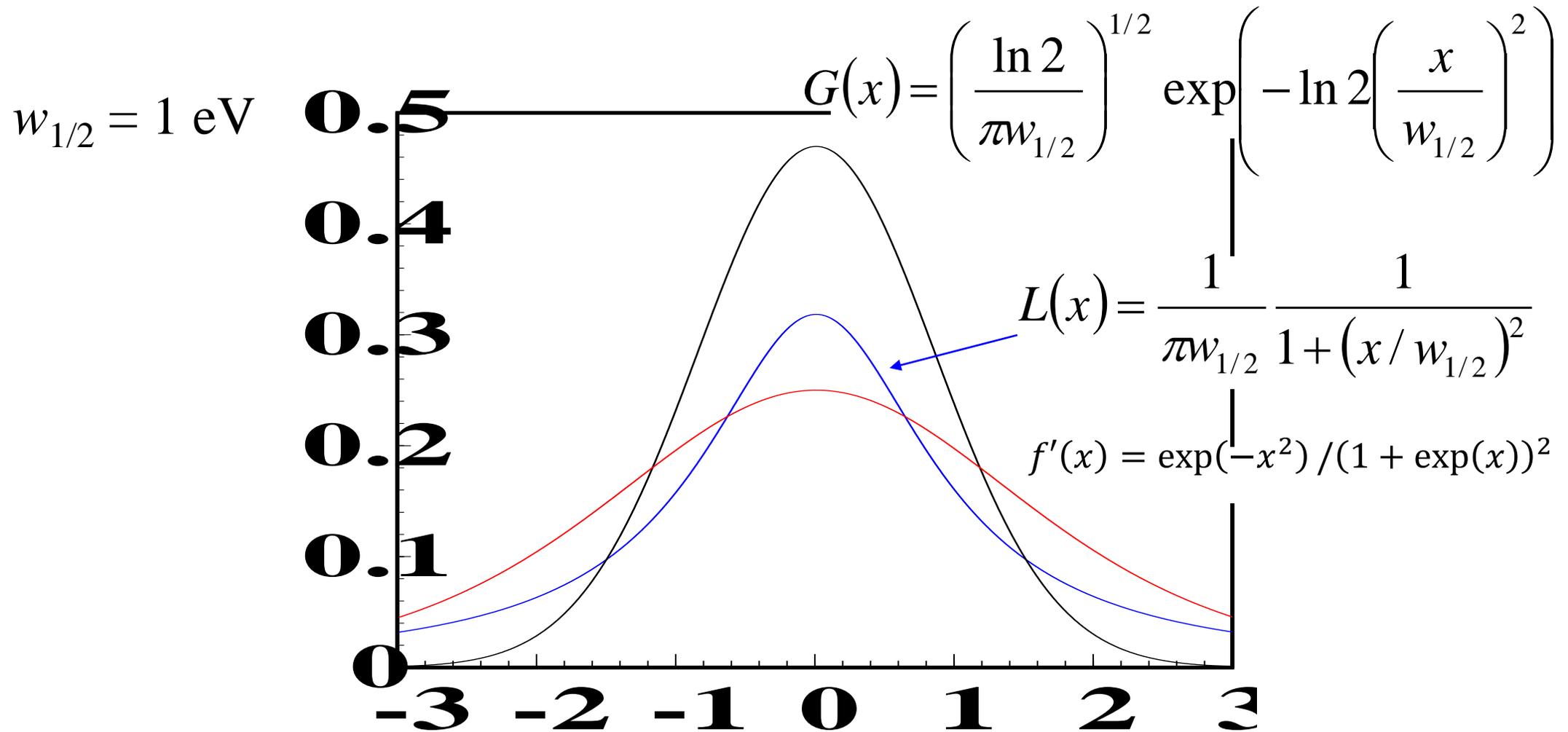
1. まず、あたりをつける / 構造緩和計算
計算の速い DFT を使う
金属: **LDA**
半導体、絶縁体: GGA (**PBEsol**, **PBE**, revPBE)
2. より正確な計算 (バンドギャップ、欠陥電荷遷移準位)
狭バンドギャップ半導体: **HSE** 混合汎関数
広バンドギャップ半導体: **PBE0** 混合汎関数
バンドギャップの再現性の高い汎関数を選択
(場合によっては 混合係数や遮蔽係数を調整)

積分・Smearing

バンド計算で使われるSmearingの目的

1. 1st BZの積分の高精度化 (補間)
2. SCFの収束を安定化 (分布)
3. **DOSの表示をみやすく (平滑化)**

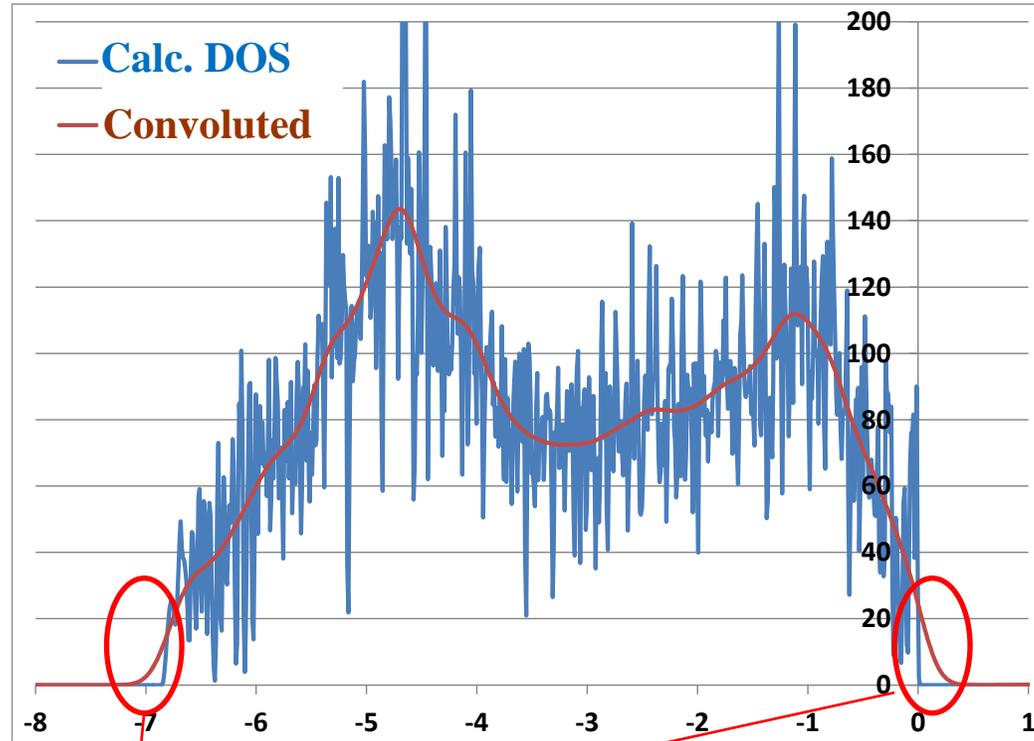
Smearing関数 $f_s(E)$



畳み込み (convolution) 演算により $D(E)$ を平滑化:

$$D(E) * f_s(E) = \int_{-\infty}^{\infty} D(E') * f_s(E' - E) dE$$

コンボリューションで平滑化した場合の問題



Smearing関数の幅だけ、バンド端より外側に裾がはみ出す
=> 正確にバンド端、バンドギャップを決めることができない
半導体・絶縁体であれば、Tetrahedron法を使うほうが良い

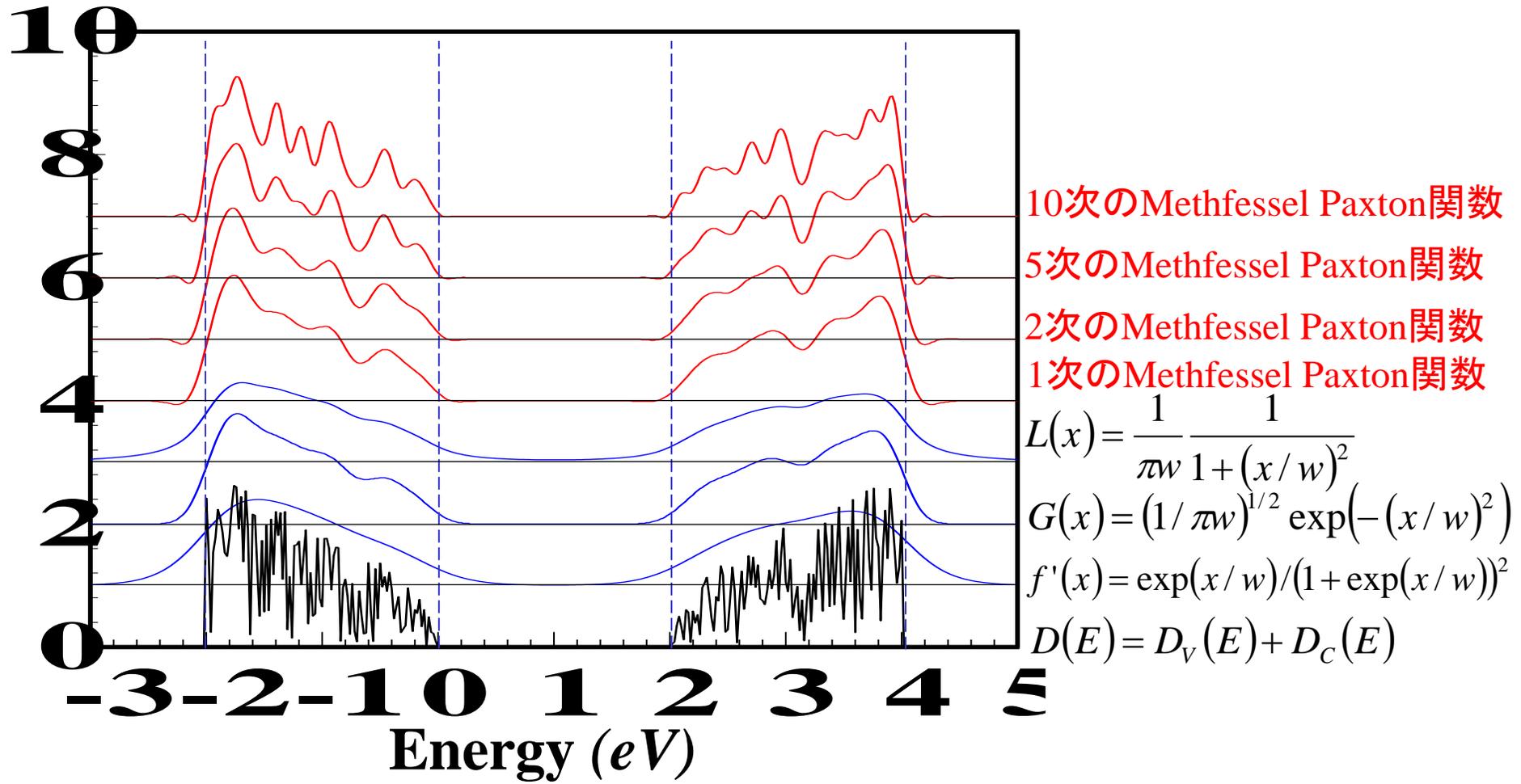
状態密度のSmearing $D(E)*f_s(E)$

$$D(E) = D_{v0}(E_V - E)^{1/2} + D_{c0}(E - E_C)^{1/2} * (1 + \text{rand}[-0.5, 0.5]) \quad -2 \leq E \leq 4\text{eV}$$

$$= 0 \quad E \leq -2, 4 \leq E$$

$$D(E)*f_s(E) = \int D(E')f_s(E'-E)dE'$$

$$w = 0.2 \text{ eV}$$



対角化に取り入れるバンドの数
(空バンドの数)

VASP:NBANDS

平面波法: 原理的には平面波が基底関数

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum c_{hkl} u_{hkl}(\mathbf{r}), u_{hkl}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}]$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$
$$\langle u_{h'k'l'} | H | u_{hkl} \rangle = \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{h'k'l'}) \cdot \mathbf{r}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$
$$= \delta_{hkl, h'k'l'} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V^*(\mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{G}_{h'k'l'})$$

- 基底関数として平面波を使うと、固有値方程式が巨大になる

ZnO, VASP, ENCUT=500 eV の場合で
23,040個の平面波基底を使う



- 基底関数として固有値方程式の解 $\sum c_{hkl} \exp[i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}]$ を用いる
=> 対称化適合軌道になっているので、**対称性別に対角化を実行**できる
エネルギーの高い非占有軌道を対角化に入れる必要がなくなる

平面波法: 固有値方程式の解を基底関数に使う

- 基底関数として固有値方程式の解 $\sum c_{hkl} \exp[i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}]$ を用いる
=> 対称化適合軌道になっているので、
対称性別に対角化を実行できる
- SCFに到達していれば、**占有状態だけの計算で良い**
- SCFに到達していない場合、「空のバンド」を入れて
対角化・SCF計算を実行しないといけない: **VASP:NBANDS**で設定

平面波法: 空バンドの効果

- SCFに到達していれば、全エネルギーへの影響はない
- 非占有状態の電子構造に大きく影響
エネルギーの高い伝導帯バンド・状態密度の形

NBANDSの決め方

- 一度SCF計算などを実行して、出力からデフォルト値を確認
(価電子軌道数を計算してもいい)
- NBANDSを1.2倍程度しながら、バンド構造、状態密度が変わらなくなることを確認する (全エネルギーは変わらない場合が多い)
- 光学スペクトルの計算では (VASP)デフォルト値の2~3倍にする

神谷の場合:

小さいモデルの場合、デフォルト値の2倍を使うことも多い

伝導帯の形がおかしかったら

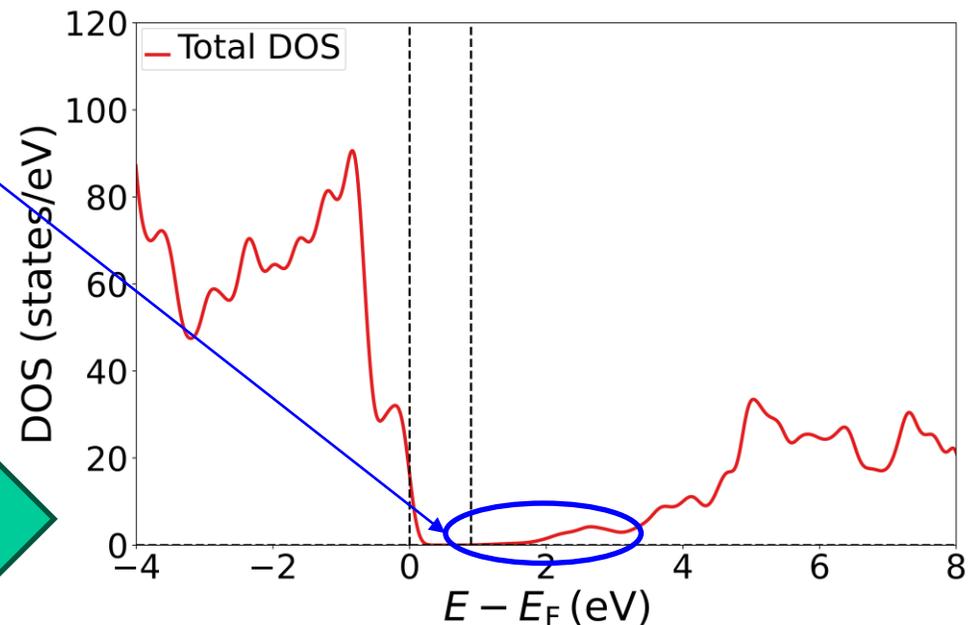
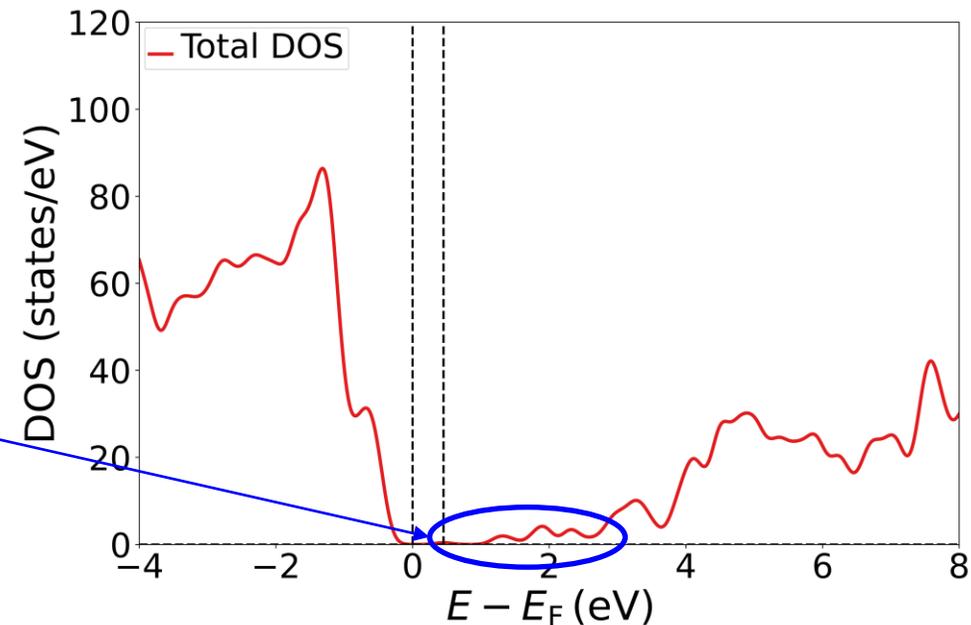
- 例:
- 伝導帯端から 5 eV以上上のバンド数が少ない、スパイクや不連続がある
 - 伝導帯の状態密度が連続的に変化せず、ピーク形状の和になっている
- 良い半導体であれば、
伝導帯の状態密度は $\sqrt{E - E_C}$ に比例する

あり得る原因:

- 非占有軌道の数 (NBANDS) が足りない
- B.Z.の積分点数が足りない

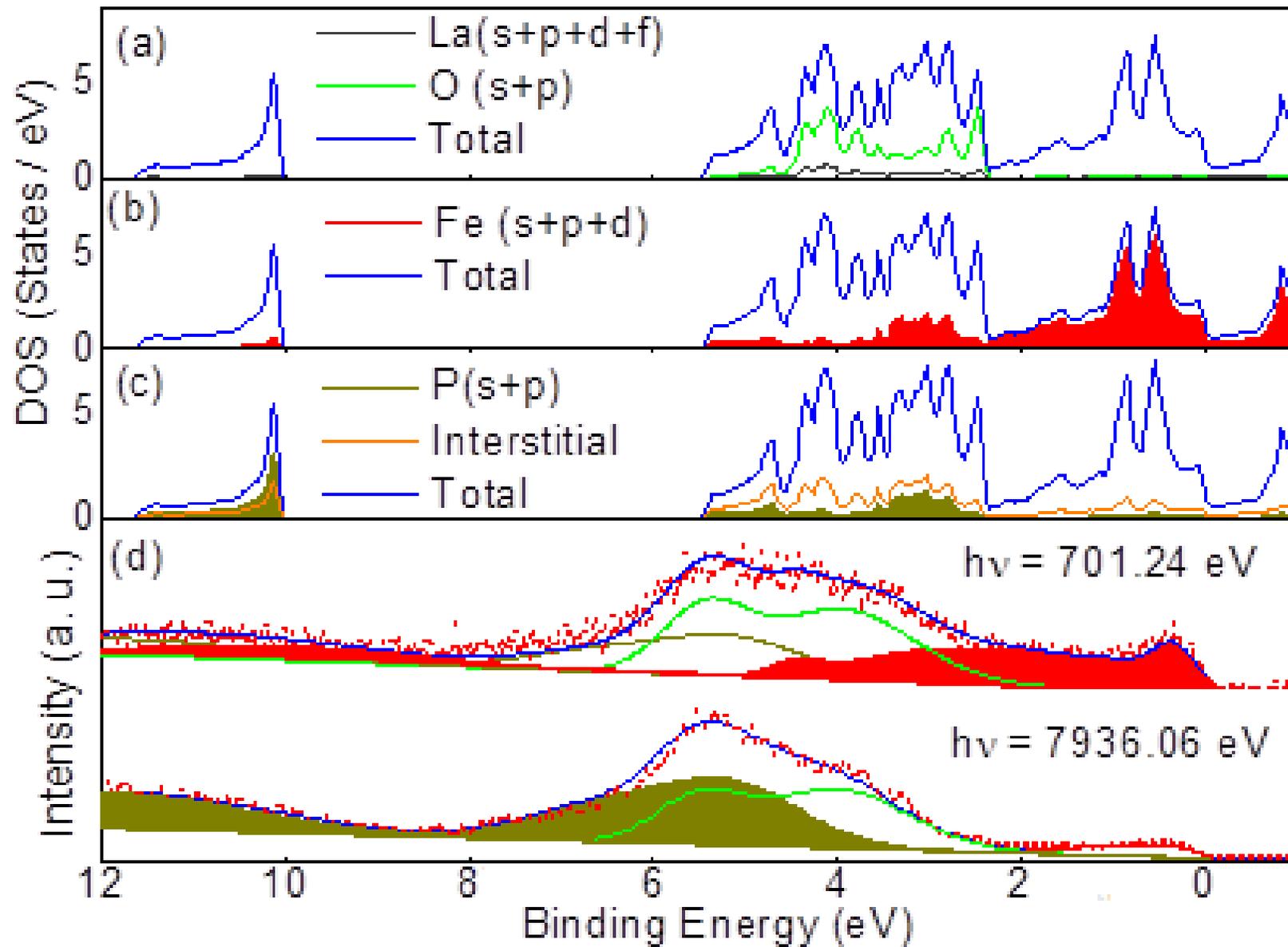
解決方法:

- NBANDSを増やす
- Tetrahedron法を使う



PDOSの問題

鉄系超伝導体 LaFeOP の投影状態密度



PDOSの曖昧さの問題

波動関数を原子ごとに分割する一意的な方法はない

PDOSの計算方法

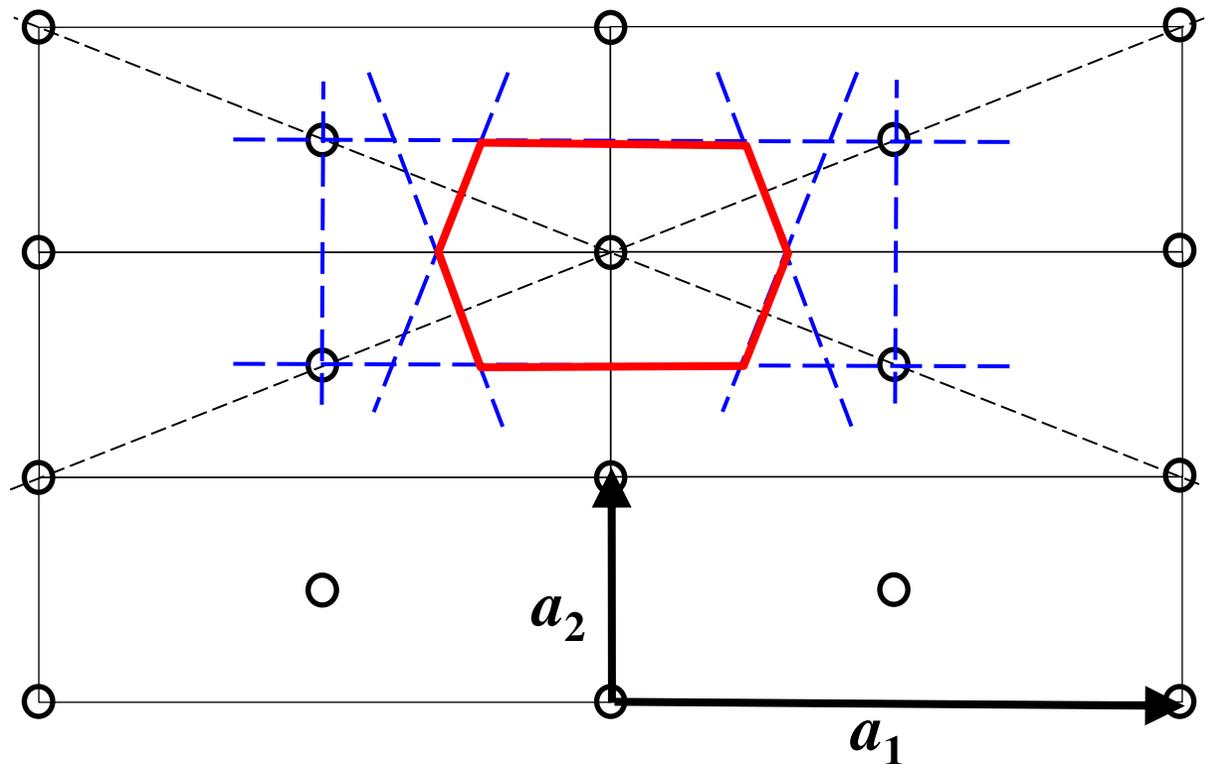
1. Mulliken Population解析: LCAOでよく使われる
LCAOの係数の対角項 $|C_i|^2$
非対角項 (化学結合) $C_i C_j + C_j C_i$ を半分ずつ
2. WIEN2k (L/APW法)
Muffin-Tin 球内の電子数
3. VASP (PW法)
各原子に半径 R_{WS} の球を与え、その球内の電子数
2,3: 原子に割り当てられていない電子: Interstitial
4. Wigner-Seitz胞に分割し、その中の電子数: イオン/波動関数の大きさを無視
(WS胞: 原子間結合の垂直二等分面が作る最小の多面体)
5. Bader charge解析
波動関数のフラックス (電流) がゼロになる多面体で分割する
全電荷密度の谷を境界にすることと同義
 - ・ 一意的
 - ・ 各原子の電子数の総和が全電子数に一致する

おまけ Wigner-Seitz (WS) 格子: 面心直方格子

空間を同じ多面体で埋め尽くすにはどうしたらよいか？

Wigner-Seitz (WS) 胞:

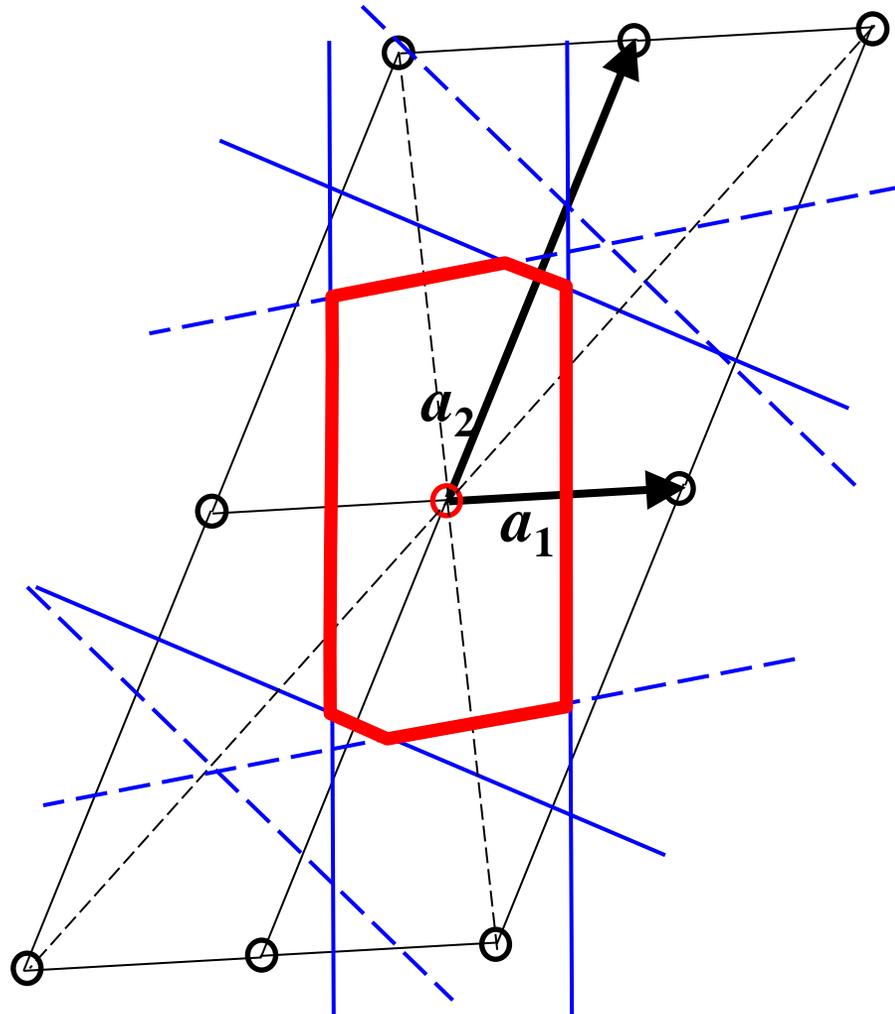
2つの格子点の垂直二等分面が作る最小の多面体



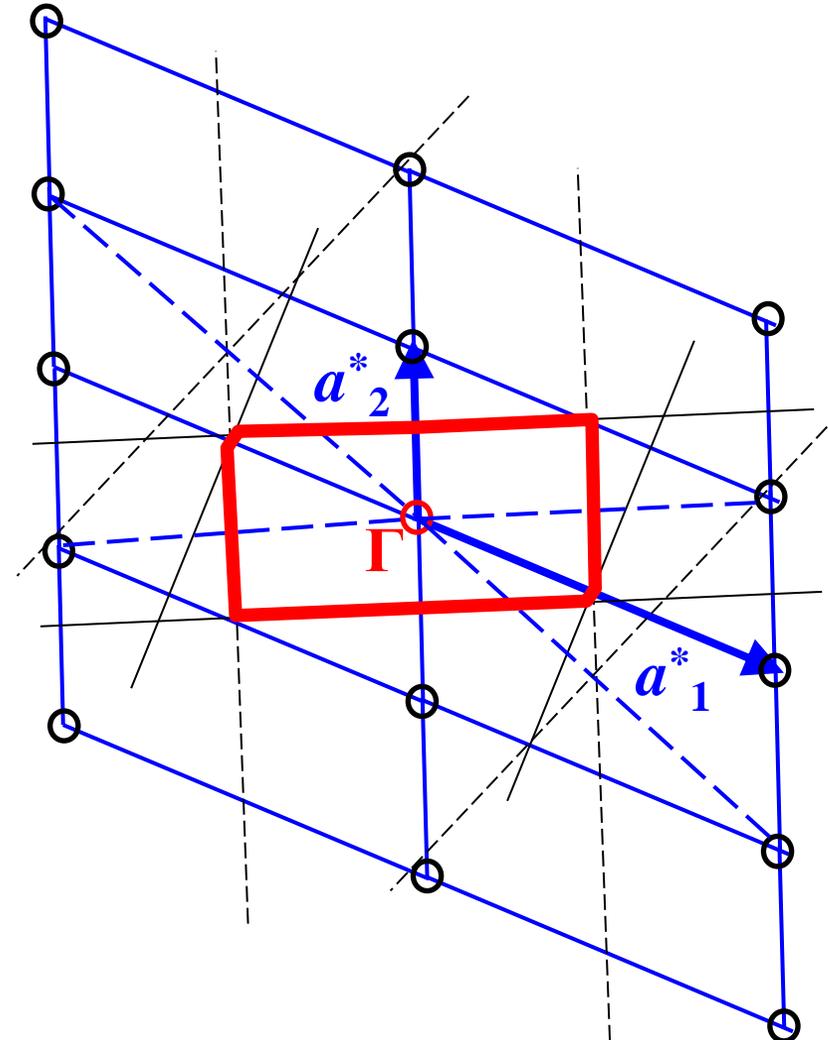
おまけ 逆格子のWS胞: ブリルアンゾーン

第1B.Z.: 逆格子の原点 (Γ 点) を中心とする最小のWigner-Seitz胞

実格子のWS胞



逆格子のWZ胞: 第一BZ



Bader電荷を利用した一意的なPDOSの計算例

1. Bader charge解析を実行
=> 各原子 i に割り当てられた多面体の体積 V_i (Bader volume)
2. V_i に相当する球の半径を計算 $r_i = (3V_i / 4\pi)^{1/3}$
3. kr_i の半径の球の体積の和 V_{sphere} が
単位格子体積 V_{cell} の 90% 程度になるように、
 r_i を規格化: $r_i' = kr_i$ を WS半径に使う

Bader電荷解析の問題点:

結晶構造中に大きな空隙があると、

空隙内の電荷も最近接の原子に割り当てられる

例: WO_3 のAイオン位置、螢石型構造の中心位置、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ など、
イオン空孔に対応する空隙を持つ結晶は多い

イオン価数の曖昧さの問題

イオンの価数 = 原子核電荷 - イオンに属する電子数 (PDOSの積分)

- ・ PDOSの曖昧さと全く同じ問題
- ・ 共有結合の寄与のため、イオンの形式電荷より小さくなる
イオン性が強いMgOでも 形式電荷 +2 の60% 程度 (LCAO)
70~90% 程度 (イオン半径に比例)

PDOSを使わない方法 (電気分極・Berry位相)

- ・ **ボルン有効電荷** (Born effective charge)
イオン変位による誘電率から逆算
イオンの変位に伴う電子の移動による効果加わる
誘電率が小さい物質ではそれらしい値が得られる
高／強誘電率材料でははるかに大きくなる
- ・ イオンを隣の単位格子に移動した際の電気分極から計算
イオン価数が整数で、バンドギャップが常に開いている
場合にしか使えない

まとめ

- 時間とお金を大切に
 - でも、外部に発表しても恥ずかしくない精度を
1. 必要な計算精度をはっきりさせる
 2. そのために必要なパラメータを決定
 3. 計算結果を2重・3重に確認する
 - 実験結果との整合性
 - 科学常識との整合性
常識に合わない結果が得られたら、理由を考える
 - 異なるアルゴリズムのプログラムと比較
 4. **モデル精度**以上の議論をしない