

ESopt使用の手引き

ver 1.0.0

平成17年8月

大阪大学大学院基礎工学研究科
鈴木・草部研究室

ESopt は東京大学物性研究所において開発が進められた平面波展開法による第一原理電子状態計算プログラム (opt と呼ぶ) を元にして内容を整理したプログラム・パッケージである。物性研からは ISSP FPSOPT として公開版が提供されているが、ESopt は機能を限定した上で Fortran 95 による修正を行っていることから、その派生版であると言える。

旧 opt の特徴として、以下の 2 点が挙げられる。

- ソースコードの可読性の高さ
- 波動関数のもつ全自由度を同時に動かす CG 法の実現

前者の点は ESopt においても引き継がれ、Fortran 77 によるメモリ・アロケーションの困難を回避するために生じた可読性の低下の問題を避ける方向で修正がなされている。また、後者は開発者の荻津格博士 (現米国ローレンス・リバモア研究所) によるものであり、CG 法において波動関数に関して全自由度の同時最適化が実現されている稀な例であると言える。

この手引きの目的は、ESopt の基礎としている方程式系と実際のプログラムでの実現例を比較することで、第一原理電子状態計算のプログラムをより身近にし、プログラム動作を理解しながら計算を実行する機会を、初心者にも提供することである。従って、基礎としている理論の完全な記述は目指さず、必要最低限のものに限りながら、一方で幾つかの具体例において、プログラム上での実現例を紹介することを目指している。

1 全エネルギーの表式

この節では、平面波展開法における全エネルギーの表式を与える。但し、実際の第一原理計算における全エネルギーの具体的な計算方法を理解することを目的とするため、擬ポテンシャルとして、ノルム保存型の擬ポテンシャルを適用した場合について記述する。 $\mathbf{R}_I, Z_I, \hat{V}_I^{pseudo}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$ を I 番目の原子のもつ原子座標、イオン価数、擬ポテンシャルを表すとする。

まず、体積 Ω をもつ結晶の全エネルギーの表式として以下のものを用いる。

$$E_{total} = E_{kin} + E_{el-el} + E_{xc} + E_{el-ion} + E_{ion-ion}. \quad (1)$$

ここで、 E_{kin} は電子の運動エネルギー、 E_{el-el} は電子間相互作用のうち電子密度分布間の古典的な Coulomb 相互作用の部分 (以下ハートレー・エネルギーと呼ぶ)、 E_{xc} は交換相関エネルギー、 E_{el-ion} は電子とイオン殻の Coulomb 相互作用、 $E_{ion-ion}$ はイオン殻同士の Coulomb 反撥エネルギーである。

それぞれの項は、実空間において以下のように表される。

$$E_{kin} = \sum_{\mathbf{k}, n, \sigma} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$E_{el-el} = \frac{1}{2} \iint_{\Omega} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3)$$

$$E_{xc} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$E_{el-ion} = \sum_{\mathbf{k}, n, \sigma} \sum_I \int_{\Omega} d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}^*(\mathbf{r}) \hat{V}_I^{pseudo}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{I, J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (6)$$

ここで、一電子密度 $n(\mathbf{r})$ は、

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} n_{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\varepsilon_{\mathbf{k}, n, \sigma} \leq E_F} |\phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (8)$$

と与えられる。 $\phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{r})$ はサンプル k 点である \mathbf{k} において、スピン σ をもつ n 番目のバンドにおける Kohn-Sham 軌道の波動関数である。そのエネルギーは $\varepsilon_{\mathbf{k}, n, \sigma}$ であるとした。 E_F はこの仮想的な一電子系におけるフェルミ・エネルギーである。

2 Dual space formalism

本パッケージでは、周期的境界条件のもとで、波動関数を平面波基底によって展開して与える。Bloch の定理と Fourier 変換を用いることによって、それぞれの波動関数は平面波の線型和によって以下のように表される。

$$\phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}). \quad (9)$$

ここで、 \mathbf{G} の和は逆格子の上でとる。

実際の計算では、実空間と逆格子空間（運動量空間）の両方を用いて計算が行われる。これは、交換相関エネルギーのように実空間で計算するのに適している積分と、運動エネルギーなどのように逆格子空間で計算する方が用意な積分の双方を得る必要があるからである。この方法は、“dual space formalism” と呼ばれている。この方法と高速 Fourier 変換 (FFT) を用いることによって、計算量を大きく減らすことができる。

Kohn-Sham 方程式の解は、逆格子空間において表現された波動関数 $\phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{G})$ に関して与えられるエネルギー汎関数の最適化問題として解かれる。そこで、ある波動関数を与えたときに一電子密度を通して得られる各エネルギーを項ごとに与えるために、一電子密度の実空間および波数空間での表現を求めておく必要がある。その具体的な計算の手続きは以下の通りである。

数値的に表現するため、 \mathbf{G} は逆格子空間において有限な領域の内部でのみ考える必要がある。より具体的には、展開平面波にあるエネルギーカットオフ E_{cut} を設ける。 $|\mathbf{G}|^2 > E_{cut}$ では波動関数の Fourier 成分である $\phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{G})$ の値が 0 であるとする

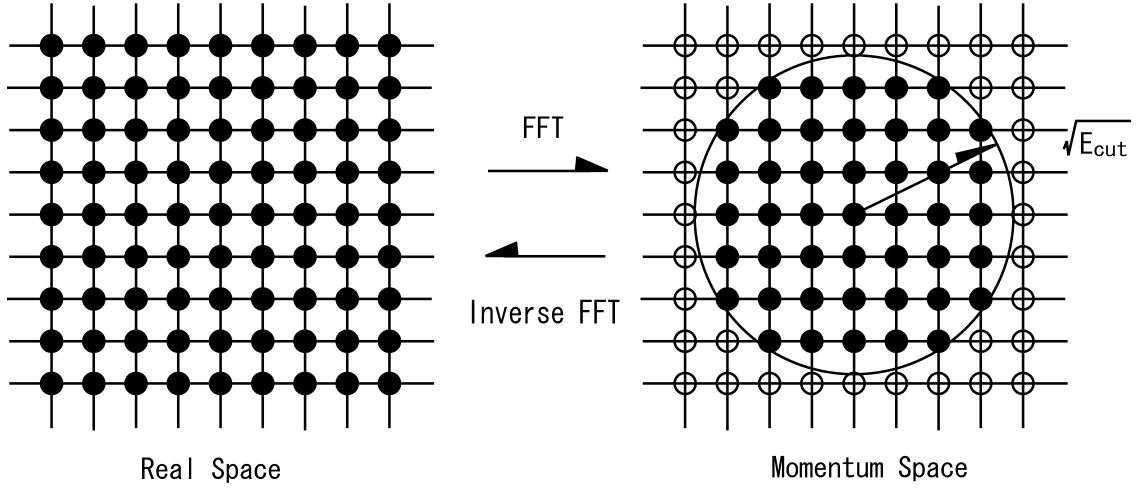


図 1: FFT による Fourier 変換で移り変わる、実空間メッシュと逆格子空間メッシュの対応関係の概念図。逆格子空間（運動量空間）では、 $G \leq \sqrt{E_{cut}}$ の範囲にある G 点のみで波動関数が展開される。

のである。このエネルギーカットオフの設定によって、必要とされる逆格子空間の部分空間が定まる。つまり $|\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$ となる格子点全てがぎりぎり含まれる有限な大きさの逆格子メッシュを定める。(図 1) すると対応して、離散 Fourier 変換を考えた際に実空間上に格子構造が与えられる。この格子を実空間メッシュと呼ぶ。メッシュ上の点を以下では \mathbf{r}_j とする。すると、以下のような計算手順が与えられる。

1. 逆格子空間における波動関数 $\phi_{\mathbf{k},n,\sigma}(\mathbf{G})$ を FFT によって Fourier 逆変換し、(9) 式により与えられる実空間メッシュ上の波動関数 $\phi_{\mathbf{k},n,\sigma}(\mathbf{r}_j)$ を得る。
2. $\phi_{\mathbf{k},n,\sigma}(\mathbf{r}_j)$ から、実空間メッシュ上における電子密度 $n_\sigma(\mathbf{r}_i)$ を (7) 式によって計算する。
3. 実空間メッシュ上の電子密度 $n_\sigma(\mathbf{r}_i)$ から、FFT による Fourier 変換によって電子密度の Fourier 級数を得る。

最後のステップでは、次式を用いている。

$$n_\sigma(\mathbf{G}) = \sum_j n_\sigma(\mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) . \quad (10)$$

3 各エネルギーの表式

前節の方法で得られた $\{\phi_{\mathbf{k},n,\sigma}(\mathbf{G})\}$, $\{\phi_{\mathbf{k},n,\sigma}(\mathbf{r}_j)\}$, $\{n_\sigma(\mathbf{r}_j)\}$, $\{n_\sigma(\mathbf{G})\}$ を用いて以下のように具体的な計算が行われる。但し、以下のエネルギーの表式は、すべて単位胞当たりのエネルギーである。

3.1 運動エネルギー

この項は、逆格子空間で計算される。

$$E_{kin} = \frac{\Omega_{cell}}{2} \sum_{\mathbf{k}, n, \sigma} \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |\phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{G})|^2. \quad (11)$$

ここで、 Ω_{cell} は単位胞の体積を表す。この計算は、実空間で差分近似などによって評価しても計算量が大きく増加することはないが、微分演算子が指数関数に対しては数の積となることから、波数空間で行う方が取り扱いが簡単である。

3.2 ハートレー・エネルギー

この項も、逆格子空間で計算される。

$$E_{el-el} = \frac{\Omega_{cell}}{2} \sum'_{\mathbf{G}} \frac{4\pi |n(\mathbf{G})|^2}{G^2}. \quad (12)$$

ここで、 $\sum'_{\mathbf{G}}$ は $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ を除くことを示している。 $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}$ で生じる発散は、 $E_{ion-ion}$ 、 E_{el-ion} の各項にも現れ、系が中性の時には完全に打ち消し合うことが分かっている。そのため、各項での発散部分を予め除いておく。

この計算は、実空間で行うと6次元空間積分となるため、実空間メッシュの格子点数 N_{mesh} に対して、 $O(N_{mesh}^2)$ の演算が必要となる。それに対して、逆格子空間で行った場合には、FFTの計算に必要な演算量 $O(N_{mesh} \log N_{mesh})$ が全体としての演算量を決める。そこで、この計算は逆格子空間で行った方が容易であると言える。

3.3 交換相関エネルギー

交換相関エネルギー密度 ε_{xc} にはいくつかの表式があるが、本パッケージで提供しているのは、Perdew-Zungerの表式(PZ81)である。この表式はその後のPerdew-Wangの表式(PW92)と比較した場合には、両者とも基本的にCeperley-Alderの量子モンテカルロ計算の結果を解析的に表現することを基本としているが、PW92ではVoskoらのスピン偏極依存性を取り入れ、モンテカルロ計算の結果をパラメータ化する際に個々の計算結果の誤差を考慮して重み付けを導入している点などの差異がある。

$$E_{xc} = \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}). \quad (13)$$

交換相関エネルギー密度 ε_{xc} は、交換エネルギー密度 ε_x と相関エネルギー密度 ε_c に分けることができる。

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c. \quad (14)$$

スピン依存性は本パッケージのバージョンでは考慮されていない。交換エネルギー密度としては、

$$\begin{aligned}\varepsilon_x(r_s) &= -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \\ r_s &= -\left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}},\end{aligned}\quad (15)$$

が用いられる。相関エネルギー密度の表式は省略する。

3.4 電子-イオン間相互作用

イオンの荷電は古典的な電荷分布として扱う。それを、擬ポテンシャルとして問題に反映する。本パッケージでは、 E_{el-ion} は擬ポテンシャル \hat{V}_I^{pseudo} を用いて計算される。内殻の電子の効果は擬ポテンシャルに含まれるため、擬ポテンシャル法では価電子のみを顕わに扱うことになる。或いは、内殻電子の電荷分布は固定されているとする近似を採用していることになる。本パッケージで採用している擬ポテンシャルによるエネルギーは、局所ポテンシャルと非局所ポテンシャルの和で表される。

$$\begin{aligned}E_{el-ion} &= E_{el-ion}^{local} + E_{el-ion}^{non-local} \\ &= \sum_I \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_I^{local}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}, n, \sigma} \sum_{I, l \neq l_0} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}^*(\mathbf{r}) \delta \hat{V}_I^l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{r}).\end{aligned}\quad (16)$$

ここで、 l は軌道角運動量を表す。本パッケージに含まれている擬ポテンシャルでは、局所ポテンシャルに $l = 0, 1, 2$ のどれか一つ（それを l_0 とする）の寄与を局所ポテンシャルに含め、その他が非局所ポテンシャルとなることを仮定している。

$$V_I^{local}(r) = V_I^{core} + \delta V_I^{l_0}.\quad (17)$$

ここで、 V_I^{core} は内殻のポテンシャルを表す。

逆格子空間における E_{el-ion} は次のようになる。

$$\begin{aligned}E_{el-ion} &= \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} \sum_I S_I(\mathbf{G}) n(\mathbf{G}) V_I^{local}(\mathbf{G}) + \Omega_{cell} n(\mathbf{0}) \sum_I \alpha_I \\ &\quad + \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{k}, n, \sigma} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \sum_{I, l \neq l_0} S_I(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}^*(\mathbf{G}) \delta \hat{V}_I^l(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \phi_{\mathbf{k}, n, \sigma}(\mathbf{G}').\end{aligned}\quad (18)$$

$$S_I(\mathbf{G}) = \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I).\quad (19)$$

ここで、 $V_I^{local}(\mathbf{G})$ は I 番目の原子における擬ポテンシャルの局所部分の Fourier 成分、 $S_I(\mathbf{G})$ は構造因子を示す。 E_{el-el} , $E_{ion-ion}$, E_{el-ion} の $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ での発散は、和をとることによって完全に打ち消し合う。しかしながら、擬ポテンシャル法を用いる

ことによって有限の値が残り、全エネルギーにずれが生じる。この $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}$ の極限での全エネルギーのずれは、 $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}$ における E_{el-ion}^{local} と I 番目の原子における生の Coulomb ポテンシャル $-4\pi Z_I/\Omega_{cell}G^2$ との差によるものである。これは α_I として次のように表される。

$$\alpha_I = \lim_{\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}} \left(S_I(\mathbf{G}) V_I^{local}(\mathbf{G}) - \frac{4\pi Z_I}{\Omega_{cell} G^2} \right). \quad (20)$$

エネルギーの非局所部分からの寄与を計算するためには、平面波の数 N に対して、 $O(N^2)$ の演算量が必要である。しかしながら、Kleinman と Bylander による近似 (K-B 近似) を用いることによって、演算量を $O(N)$ にすることが可能である。ここでは、この K-B 近似を適用した場合の表式を用いる。

$$\delta \hat{V}^{non-local} = \sum_{l,m} \frac{|\delta \hat{V}^l \phi_{l,m}\rangle \langle \phi_{l,m} \delta \hat{V}^l|}{\langle \phi_{l,m} | \delta \hat{V}^l | \phi_{l,m} \rangle}. \quad (21)$$

ここで $\phi_{l,m}$ は軌道角運動量 l 、磁気量子数 m をもつ擬波動関数である。(21) 式は $\phi_{l,m}$ が完全系を張っていれば正しい式であるが、K-B 近似ではこれを擬イオンに対する固有状態として求められた擬波動関数にとる。一般的な系に対しては、従って近似である。多くの系においては物理量に悪影響を与えないことが知られている。しかし、幾つかの場合にはこの近似による副作用が現れることも知られている。一般的な表式における非局所ポテンシャルは、本来動径座標に関しては局所な表示になっており、その意味で semi-local なポテンシャルと呼ばれている。ところが、K-B 近似を行うと、動径方向に関する非局所なポテンシャルになってしまう。このため Wronsky の定理が満たされなくなることが知られている。そこで、K-B 近似したポテンシャルにおいては、ノードをもつ偽の束縛状態が、ノードを持たない真の束縛状態より低いエネルギー固有状態として現れることがあり得る。このような以上な束縛状態は ghost states と呼ばれている。

K-B 近似により、非局所ポテンシャル $\delta \hat{V}^l(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$ は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \delta \hat{V}^l(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \delta \hat{V}^l(r) \hat{P}_l \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \\ &= \frac{4\pi}{\Omega} (2l + 1) P_l(\cos \theta_{\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'}) \\ &\quad \times \int_0^{\infty} d\mathbf{r} r^2 j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) \delta \hat{V}^l(r) \\ &= \frac{4\pi}{\Omega} (2l + 1) P_l(\cos \theta_{\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'}) \frac{\chi_I^l(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \chi_I^l(\mathbf{k} + \mathbf{G}')}{X_I^l}, \quad (22) \end{aligned}$$

$$\cos \theta_{\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'} = \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|}, \quad (23)$$

$$\chi_I^l(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \int_0^{\infty} d\mathbf{r} r^2 j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) \delta \hat{V}^l(r) R_l(r), \quad (24)$$

$$X_I^l = \int_0^{\infty} d\mathbf{r} r^2 \delta \hat{V}^l(r) |R_l(r)|^2. \quad (25)$$

ここで、 $R_l(r)$ は擬ポテンシャル $\delta \hat{V}^l(r)$ によって表される擬波動関数 $\phi_{l,m} = Y_{l,m}(\theta, \phi) R_l(r)$ の動径部分である。

3.5 イオン-イオン間相互作用

この項は、Ewald 和の方法によって計算される。

$$\begin{aligned}
E_{ion-ion} &= \frac{1}{2} \frac{1}{N_{cell}} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{n,m,\mathbf{L}} \frac{Z_n Z_m}{|\mathbf{d}_n - \mathbf{d}_m - \mathbf{L}|} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{n,m,\mathbf{L}} Z_n Z_m \left(\frac{\text{erfc}(\kappa|\mathbf{d}_n - \mathbf{d}_m - \mathbf{L}|)}{|\mathbf{d}_n - \mathbf{d}_m - \mathbf{L}|} + \frac{\text{erf}(\kappa|\mathbf{d}_n - \mathbf{d}_m - \mathbf{L}|)}{|\mathbf{d}_n - \mathbf{d}_m - \mathbf{L}|} \right) \quad (26)
\end{aligned}$$

ここで、 \mathbf{L} は周期系における並進ベクトルである。原子の座標 \mathbf{R}_I は単位胞内で原子の位置を指定するベクトル \mathbf{d}_n によって置き換えられ、 $\mathbf{R}_I = \mathbf{d}_n + \mathbf{L}$ で表される。(26) 式の第一項は実空間で計算され、第二項は逆格子空間で計算される。 $f(r) = \text{erf}(\kappa r)$ の Fourier 係数は次のように計算される。

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{G}) &= \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \int d\mathbf{r} f(r) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} - \mu r) \\
&= \frac{4\pi}{\Omega_{cell}} \frac{e^{-(G/2\kappa)^2}}{G^2}. \quad (27)
\end{aligned}$$

このとき、Fourier 係数 $f(\mathbf{G})$ の $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}$ での振る舞いは、

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{G}) &\simeq \frac{4\pi}{\Omega_{cell}} \left[1 - \left(\frac{G}{2\kappa} \right)^2 + O(G^4) \right] \frac{1}{G^2} \\
&= \frac{4\pi}{\Omega_{cell}} \left[\frac{1}{G^2} - \frac{1}{2\kappa} + O(G^2) \right] \quad (28)
\end{aligned}$$

となる。ここで、第一項は E_{el-el} , E_{el-ion} と打ち消しあい、第二項のみが残る。それゆえ、発散項を取り除いた $E_{ion-ion}$ は Ewald パラメータ γ_{ewald} として以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}
\gamma_{ewald} &= \sum_{n,m} Z_n Z_m \left[\frac{4\pi}{\Omega_{cell}} \left(\sum_{\mathbf{G}}' \frac{e^{-(G/2\kappa)^2}}{G^2} e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{d}_n - \mathbf{d}_m)} - \frac{1}{4\kappa} \right) \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\mathbf{L}}' \frac{\text{erf}(\kappa|\mathbf{d}_n - \mathbf{d}_m - \mathbf{L}|)}{|\mathbf{d}_n - \mathbf{d}_m - \mathbf{L}|} - \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} \delta_{n,m} \right]. \quad (29)
\end{aligned}$$

単位胞内に含まれる原子数が多くなると、Ewald 和の計算時間は無視できなくなる。そこで、計算量を節約するために、以下の考えに基づいて収束に必要な和の取り方を最適化する。(29) 式において、実空間と逆格子空間のそれぞれにおける和にはカットオフがあり、およそ、 $1/\kappa$, 2κ の程度に見積もることができる。実空間において、単位胞の一辺が L であるとする、逆格子ベクトルの長さは、 $G_0 = 2\pi/L$ である。両空間での γ_{ewald} の収束に必要な格子ベクトルの最大値は、カットオフ半径と $L_{max} = LN_{Rmax} \propto 1/\kappa$ と $G_{max} \propto G_0 N_{Gmax} \propto 2\kappa$ の関係がある。よって、両空間においてとられる格子点の総数は、 $N_{total} \propto N_{Rmax}^3 + N_{Gmax}^3 \propto \frac{1}{(\kappa L)^3} + \left(\frac{\kappa L}{\pi} \right)^3$ と見積もられ、 $\kappa \simeq \frac{\pi}{L}$ にとれば最小の計算量で計算できることが分かる。単位胞が直方体の場合には、評価式は $\kappa \simeq \frac{\pi}{(L_x L_y L_z)^{1/3}}$ となる。

4 Hellmann-Feynman Force

この節では、原子に働く力の表式を与える。 I 番目の原子に働く力 F_I は、全エネルギーを原子座標 \mathbf{R}_I で微分することで得られる。

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_I &= -\frac{dE}{d\mathbf{R}_I} \\ &= -\sum_i \left[\langle \phi_i | \left(\frac{d}{d\mathbf{R}_I} H \right) | \phi_i \rangle + \left(\frac{d}{d\mathbf{R}_I} \langle \phi_i | \right) H | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | H \left(\frac{d}{d\mathbf{R}_I} | \phi_i \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (30)$$

ここで、 $i(= (\mathbf{k}, n, \sigma))$ は、Kohn-Sham 波動関数を指定する量子数の組を表すものとする。 H を Kohn-Sham Hamiltonian とすると、全エネルギーは今の場合、 $E = \sum_i \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$ で表される。それゆえ、波動関数からの寄与が存在するため、一般には計算量が非常に大きくなる。しかしながら、波動関数 ϕ_i が H の規格化された固有状態の完全系を与えるとすれば、次のように (30) 式の第二項の和は 0 となる。

$$\begin{aligned} &\sum_i \left[\left(\frac{d}{d\mathbf{R}_I} \langle \phi_i | \right) H | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | H \left(\frac{d}{d\mathbf{R}_I} | \phi_i \rangle \right) \right] \\ &= \sum_i \varepsilon_i \frac{d\langle \phi_i | \phi_i \rangle}{d\mathbf{R}_I} = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

それゆえ、原子に働く力の表式は以下のようにになる。

$$\mathbf{F}_I = -\sum_i \langle \phi_i | \frac{dH}{d\mathbf{R}_I} | \phi_i \rangle = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (32)$$

(32) 式は、各波動関数がハミルトニアン固有状態であるとき、エネルギーの原子座標に関する偏微分が原子に働く物理的な力を与えることを意味している。これは Hellmann-Feynman の定理と呼ばれており、この定理を用いることによって、原子に働く物理的な力を簡単に計算することができる。しかしながら、この定理を適用するためには、全エネルギーが基底状態の値に充分収束していなければならない。また、原子に働く力を精度良く計算することは、全エネルギーを精度良く計算することに比べて困難になる。その理由は、全エネルギーの誤差が波動関数の誤差の 2 次のオーダーであるのに対して、力の誤差は波動関数の誤差の 1 次のオーダーだからである。

波動関数を平面波基底で展開した場合、原子座標が顕わに含まれないという性質がある。そのため、エネルギーを原子座標で微分したとき、ノルム保存型擬ポテンシャルを用いた場合の力の表式としては、顕わに原子座標依存性をもつ E_{el-ion} , $E_{ion-ion}$ の 2 項のみが有限の値をもち、他の項は 0 となる。

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} (E_{el-ion} + E_{ion-ion}) . \quad (33)$$

ここで、 $\frac{\partial E_{el-ion}}{\partial \mathbf{R}_I}$ は局所部分と非局所部分の 2 つの項で記述される。

5 ESopt の構造

現バージョンの ESopt は以下のような構成となっている。なお、将来変更される可能性がある。ESopt.tar.gz を展開すると、ESopt というディレクトリーができる。その下に、INPUT_DATA, mknnon, commons, params というサブディレクトリーができる。以下それぞれのディレクトリーについて説明する。

5.1 ESopt

プログラムファイル(*.f90), makefile と関連した実行ディレクトリー作成スクリプトファイルが含まれている。ESopt では入力ファイルを以下に説明する INPUT_DATA において作成したあとで、このメインディレクトリーで make を実行し、実行ディレクトリーを作る。そののち、実行ディレクトリー（その名称は makefile で指定する）において実際の実行を行うことになる。

5.2 INPUT_DATA

計算に必要な入力ファイル群が格納されています。基本的に、ユーザが設定しなければならないのは、CORD というファイルと、*.CNTL というファイルです。CORD では、コンパイル時に必要なパラメータ群（物質の構造や計算条件）を与え、*.CNTL は実行時に読まれるパラメータ群（動作モードの切り替えなど）を与えます。擬ポテンシャルのデータや、k 点サンプリングのやり方を与えるデータもこのディレクトリーにあります。

5.3 mknnon

計算に必要なパラメータセットを計算する二つのサブプログラムが格納されています。このプログラム群を利用することにより、ユーザは本質的に独立な入力変数のみを設定すれば良いようになっています。一つめのサブプログラム、kbexe では、FFT mesh 数や、フーリエコンポーネントの数は、カットオフとユニットセルサイズから自動的に計算されます。また、電子の状態数は原子の価数の総和から計算されます。これらの、システム依存のパラメータのうち、プログラムの実行時に配列サイズ等の決定のため必要なものは、parameters.data というファイルにフォーマットの unformatted 形式で出力されます。それ以外のものは、input.dat という同じく unformatted 形式で出力されます。また、二つめのサブプログラム mknnon では、運動量空間での FFT メッシュ点（直方体型に分布する）と、カットオフによって球形に切り抜かれた範囲内にあるフーリエコンポーネントとの対応関係のリストを求め、gpt_list というファイルに unformatted 形式で出力します。これらのプログラムは make を実行することにより自動的に呼ばれます。

5.4 commons と params

本パッケージにおいては、サブルーチン間での変数と配列の引き渡しを原則として以下のようにしている。配列に関しては、module 中で public 宣言したグローバル配列を定義して各サブルーチンで参照する。一方変数の一部は、common 文による参照を行っている。これは、ベースにした Fortran 77 プログラムからの変更が完全ではないためである。mknnon で計算されたパラメータにより、グローバル配列のアロケーションを行う際に配列サイズが決定されるが、mknnon/parameters.data を読み込んで参照するための module が parameters.f90 であり、一方配列参照のためのものが、globalarray.f90 である。commons においては、サブルーチン間で共通に参照する変数を幾つかのヘッダーファイルの形で提供している。一方、params においては、LDA ポテンシャルのパラメータのような物質依存でないパラメータが格納されている。

6 プログラム実行の概要

プログラムの実行に関する流れは以下のようにになっている。

1. INPUT_DATA/CORD により、計算するシステムに関するパラメータ（原子座標、種類、ユニットセルサイズ）および計算条件（平面波のカットオフ半径、k 点サンプリングの種類、など）を設定する。
2. makefile の先頭にある DESTDIR=*destination* の *destination* の部分が実行ディレクトリ名になるため、ここを変更する。なお、実習ではマシンを指定するため、マシン依存性に関する記述は省略。
3. make する。
4. cd *destination* する。
5. 実行モード切替用入力ファイル、SOPT.CNTL, FILE_IO.CNTL を適当に設定する。
6. ./opt で実行する。

7 入出力について

基本的には、INPUT_DATA/CORD, makefile を設定して make し、実行ディレクトリに移動して*.CNTL を設定すればプログラムの実行準備は終わりです。以下に、これらのファイルの設定の仕方を示します。

7.1 CORD

INPUT_DATA/CORD の入力形式は以下の通りである。この例はダイヤモンド構造の Si の場合の例である。

+++++


```

incw=10,
ncband=4
&END

```

Case 1 の部分は、'metal' のときに必要となるパラメータ。pwidth はフェルミ分布関数の幅を与える。incw は準位の入れ替えを行うステップ回数。ncband は計算するフェルミ準位以上にある空の軌道の数。

```

====<< Case 2; cmode = ext. (Variable cell simulation.) >>====

```

```

___[ Constant-cutoff is mimiced with following parameters. ]___
|                                                                    |
| vke:    Kinetic energy is scaled in vke where                      |
|          |k+G|^2 is beyond E_cut.                                  |
| sigma:  Above scaling is faded in over sigma.                    |
| defmax: Maximum deformation of unit-cell allowed in this        |
|          simulation.                                              |
|                                                                    |
| ~~~~~~

```

Original

```

vke = 2.0,
sigma = 0.05,
defmax = 3*0.05

```

```

&mimicd

```

```

vke = 2.0,
sigma = 0.10,
defmax = 3*0.05

```

```

&end

```

Case 2 の部分は、圧力一定の分子動力学計算において単位胞が変化してもカットオフエネルギーを止めている場合に生じうる G 点数の変化を抑える機能に関する部分。本パッケージでは使われていない。

7.2 SOPT.CNTL

INPUT_DATA/SOPT.CNTL の入力形式は以下の通りである。

```

&soptcntl
itmaxs=1,
f_crt=0.005,
ftol = 1.0d-9,
itmaxd=200,

```

```
delta = 0.4,  
ideb = 0  
&end
```

- `itmaxs` : 構造最適化の最大ステップ数。
- `f_crt` : 構造最適化における収束判定条件。各原子に働く力の絶対値の最大値が `f_crt` 以下になったときに収束したとみなす。単位は A.U.
- `ftol` : 電子系の収束判定条件。1CG ステップあたりのエネルギーの相対変化を単位とする。
- `itmaxd` : 電子系最適化の最大 CG ステップ数。
- `delta` : 原子配置を最適化する時のステップ幅。原子に働く力にかかる比例定数。

7.3 FILE_IO.CNTL

INPUT_DATA/FILE_IO.CNTL の入力形式は以下の通りである。

```
=====
```

1. Parameter(s) to controll output.

```
&file_io_cntl  
read_file='no',  
initial_file=1  
&end
```

intchg: interval of charge output

```
&outcntl  
intchg = 10,  
intefl = 20,  
intwf = 10,  
&end
```

2. Debug Flags

```
&debug_fl
```

```
ideb = 0
&end
```

- `read_file` : 計算開始時の原子配置および波動関数として以前の計算結果を利用するかどうかを与える。'yes' のときには、実行ディレクトリ中にある `MONIT/wave000` および `RESULTS/cordXXX` を読む。XXX は I3.3 によって与えられる数で、`initial_file` によって与える。
- `initial_file` : `read_file='yes'` のときの XXX の値。`read_file='no'` のときは無視。
- `intchg` : 電荷密度分布を出力するタイムステップの間隔を与える。
- `intefl` : `MONIT/energy` を出力する CG ステップの間隔を指定する。IO 時間を短縮したいときには大きめの値を指定する。
- `intwf` : `MONIT/wave000` を出力する間隔を指定する。

7.4 出力について

計算の途中経過には、実行ディレクトリにつくられる `MONIT` というディレクトリにエネルギー等の情報が出力されていきます。全エネルギーは、`energy` というファイルに出力されます。波動関数は、`intwf` ごとに `wave000` という名前で出力されます。構造最適化も終了した時には `wave999` という名前で出力されます。波動関数は `unformatted` で出力されます。

実空間の電荷密度分布は、`CHARGE` というディレクトリの下に、`chgdnsXXX` というファイル名で保存されます。