

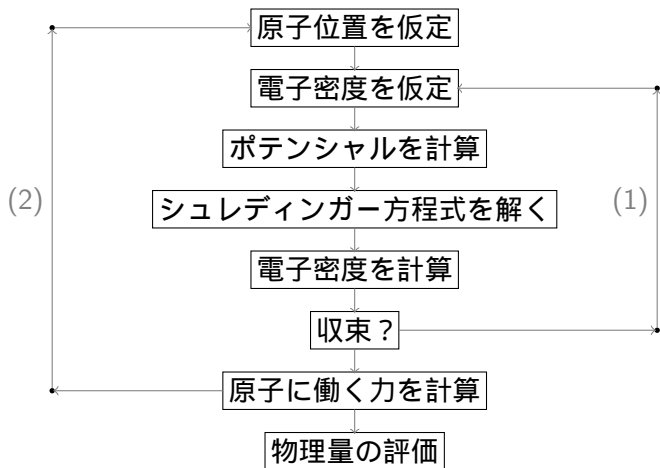
ABINIT による第一原理電子構造計算例

新井正男

物質・材料研究機構

December 20, 2004

DFT(LDA,GGA) による計算手順



- (1) 自己無撞着計算 (Self-consistent field calc. SCF 計算)
- (2) 構造最適化、分子動力学

X. Gonze 教授らによって開発されている第一原理電子構造計算用プログラム

- 平面波展開 + 擬ポテンシャル法
- オープンな開発モデル (ala Linux)
- ウェブページ (<http://www.abinit.org>) から自由に入手可能。
- PC、ワークステーション、スーパーコンピュータ上で実行。
- クラスタマシンで並列計算

“First-principles computation of material properties : the ABINIT software project”

X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. *Computational Materials Science* **25**, 478-492 (2002).

入手先

<http://www.abinit.org/>

インストール

- x86 用 Linux にインストールする場合は、ABINIT Paackages:Downloads ページから `pclinux_ifc_seq_4.3.3.tar.gz` を入手して、適当なディレクトリの下で展開
- 必要な原子種の「擬ポテンシャル」を Extra Packages:pseudopotentials から入手する。

実行

```
% abinis < job1.files > log
```

計算例: C_2 分子

Introduction

C_2 分子の電子構造を計算する。

- ABINIT は「結晶用」: 周期的構造しか扱えない。
- C_2 分子を大きな箱のなかに置く。
- 周期的境界条件
- 箱のサイズ無限大

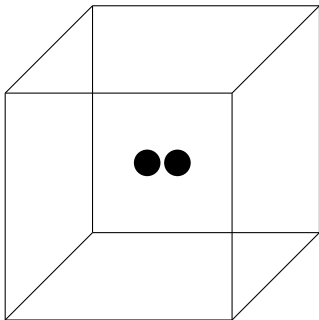


計算例: C_2 分子

Introduction

C_2 分子の電子構造を計算する。

- ABINIT は「結晶用」: 周期的構造しか扱えない。
- C_2 分子を大きな箱のなかに置く。
- 周期的境界条件
- 箱のサイズ無限大

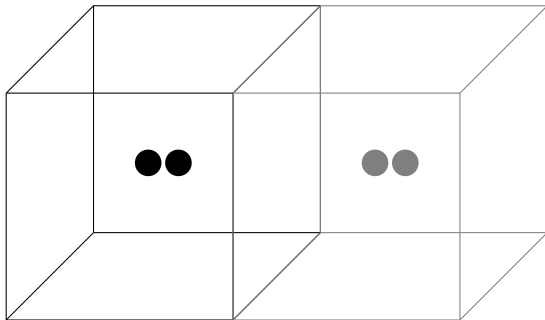


計算例: C_2 分子

Introduction

C_2 分子の電子構造を計算する。

- ABINIT は「結晶用」: 周期的構造しか扱えない。
- C_2 分子を大きな箱のなかに置く。
- 周期的境界条件
- 箱のサイズ無限大



C₂ molecule in a box

入力ファイル: job1.files

job1.files

```
job1.in  
job1.out  
job1xi  
job1xo  
tmp  
06-C.LDA.fhi
```

- **job1.in** パラメーターの入力ファイル名
- **job1.out** 出力ファイル名
- **job1xi** その他の入力ファイルのヘッダー
- **job1xo** その他の出力ファイルのヘッダー
- **tmp** 一時ファイル用
- **06-C.LDA.fhi** 擬ポテンシャルファイル名

Main inputfile: job1.in

```
# C2 molecules
acell 15 15 15 # comment
ntypat 1
znucl 6
natom 2
typat 1 1
xcart  -1.1 0.0 0.0
        1.1 0.0 0.0
ecut 20.0
nstep 20
toldfe 1.0d-6
diemac 2.0
diemix 0.5
```

キーワード + 数値
各行で#以下はコメント

Main inputfile: job1.in

```
# C2 molecules
acell 15 15 15 # comment
ntypat 1
znucl 6
natom 2
typat 1 1
xcart -1.1 0.0 0.0
      1.1 0.0 0.0
ecut 20.0
nstep 20
toldfe 1.0d-6
diemac 2.0
diemix 0.5
```

- **acell** セルの長さを定義する。
- **angdeg** 基本ベクトル間の角度。
 - $\text{angdeg}(1) = \alpha \equiv$
angle between \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2
 - $\text{angdeg}(2) = \beta \equiv$
angle between \mathbf{a}_2 and \mathbf{a}_3
 - $\text{angdeg}(3) = \gamma \equiv$
angle between \mathbf{a}_3 and \mathbf{a}_1

Main inputfile: job1.in

```
# C2 molecules
acell 15 15 15 # comment
ntypat 1
znucl 6
natom 2
typat 1 1
xcart -1.1 0.0 0.0
      1.1 0.0 0.0

ecut 20.0
nstep 20
toldfe 1.0d-6
diemac 2.0
diemix 0.5
```

- **ntypat** 原子種の数
- **znucl** 各原子種の原子番号
- **natom** 原子数
- **typat** 各原子の種類を指定
- **xcart** 各原子の座標
- **xred** 各原子の相対座標

Main inputfile: job1.in

```
# C2 molecules
acell 15 15 15 # comment
ntypat 1
znucl 6
natom 2
typat 1 1
xcart -1.1 0.0 0.0
      1.1 0.0 0.0

ecut 20.0
nstep 20
toldfe 1.0d-6
diemac 2.0
diemix 0.5
```

- **ecut** 平面波展開のカットオフエネルギー
- **nstep** 最大イテレーション
- **toldfe** 収束判定条件 (total energy)
- **toldff** 収束判定条件 (atomic forces)

入力ファイル

job1.in, job1.files, 06-C.LDA.fhi

実行

```
$ abinis < job1.files > log
```

出力ファイル

log, job1.out, job1xo_WF

job1.out: 出力ファイル

iter	Etot(hartree)	deltaE(h)	residm	vres2	di
ETOT	1	-10.954374122227	-1.095E+01	4.807E-02	1.494E+02
ETOT	2	-11.027929661493	-7.356E-02	5.591E-07	3.842E+01
ETOT	3	-11.028800117685	-8.705E-04	3.769E-05	3.776E+01
ETOT	4	-11.029051752296	-2.516E-04	3.747E-07	1.727E+01
ETOT	5	-11.029112292032	-6.054E-05	6.522E-07	7.528E+00
ETOT	6	-11.029121791989	-9.500E-06	9.194E-08	2.819E+00
ETOT	7	-11.029123299423	-1.507E-06	3.942E-09	4.494E-01
ETOT	8	-11.029123346930	-4.751E-08	3.689E-10	1.676E-01
ETOT	9	-11.029123356472	-9.542E-09	1.558E-10	4.284E-02

At SCF step 9, etot is converged :
for the second time, diff in etot= 9.542E-09 < toldfe= 1.

固有値

```
Eigenvalues (hartree) for nkpt= 1 k points:  
kpt# 1, nband= 5, wtk= 1.00000, kpt= 0.0000 0.0000 0.0000  
coord)  
-0.72135 -0.35130 -0.29546 -0.29546 -0.28682
```

C 原子: $2s^2 2p^2$

C₂ 分子: 電子 8 個。下から 4 つの軌道が占有されている。

C₂ 収束性のテスト

Introduction

- 収束性のチェック: カットオフエネルギー
- 異なるカットオフエネルギーで再計算
- multi dataset mode: ABINIT 1つの入力ファイルで複数のパラメーターの計算を一挙に実行する機能を持つ。

ABINIT 1つの入力ファイルで複数のパラメーターの計算を一挙に実行する機能を持つ。

- **ndtset** データセットの数
- **keyword** すべてのデータセットに対するデフォルト
- 各データセットのパラメーター
 - **keyword1** dataset 1 に対するパラメーター
 - **keyword2** dataset 2 に対するパラメーター
 -
- または、初期値と増分を指定
 - **keyword**: 初期値
 - **keyword+** 増分

C₂ 収束性チェック

main input file

```
ndtset 5
ecut: 20.0
ecut+ 5.0

acell 15 15 15
ntypat 1
znucl 6
natom 2
typat 1 1
xcart -1.1 0.0 0.0
1.1 0.0 0.0
nstep 20
tolcfe 1.0d-6
```

C₂ convergence test: job2

main input file

```
ndtset 5  
ecut: 20.0  
ecut+ 5.0
```

または

```
ndtset 5  
ecut1 20.0  
ecut2 25.0  
ecut3 30.0  
ecut4 35.0  
ecut5 40.0
```

C₂ 収束性チェック: job2

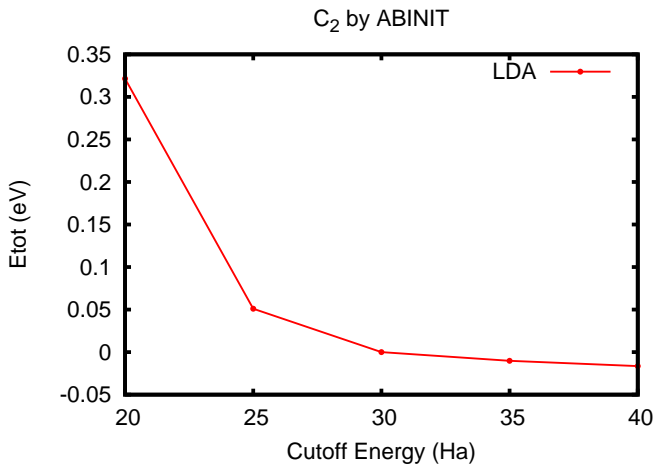
results

job2.out

```
ecut1    2.00000000E+01 Hartree
ecut2    2.50000000E+01 Hartree
ecut3    3.00000000E+01 Hartree
ecut4    3.50000000E+01 Hartree
ecut5    4.00000000E+01 Hartree
etotal1  -1.1029123356E+01
etotal2  -1.1039062067E+01
etotal3  -1.1040933030E+01
etotal4  -1.1041311137E+01
etotal5  -1.1041538437E+01
```

C₂ 収束性のチェック

チェック



箱のサイズに対する収束もチェックする必要

C₂ 分子のボンド長を理論計算する。

2 種類の方法

- 原子に働く力を求め、構造最適化
- 全エネルギーをボンド長の関数として計算し、最小値を求める。

一般に、構造最適化を用いた方が高速で汎用性があるが、ここでは直感的に理解しやすいように全エネルギーを計算する。

C₂ bond length: job4

Main input file - multi data set mode

multi dataset mode を用いる。

job4.in

```
ndtset 21
xcart:
-1.1 0.0 0.0
 1.1 0.0 0.0
xcart+
-0.01 0.0 0.0
 0.01 0.0 0.0
occopt 7
tsmear 0.01

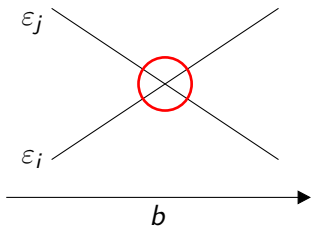
acell 15 15 15
ntypat 1 # number of atom type
```

C₂ bond length: job4

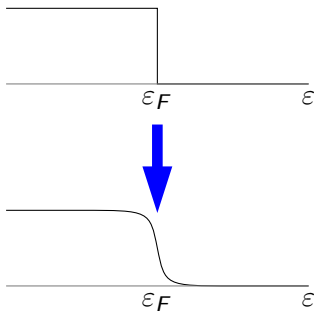
占有数の broadeing

```
occopt 7  
tsmear 0.01
```

ボンド長を変化させると準位の
交差が発生する。



占有率 $f_i = \theta(\epsilon_F - \epsilon_i)$



- Total energy

etotal1 -1.1043943703E+01

etotal2 -1.1047140594E+01

etotal3 -1.1049899564E+01

[deleted]

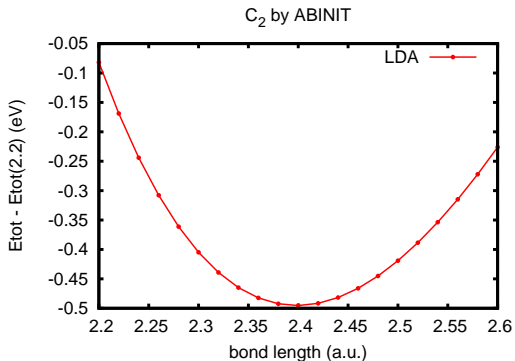
etotal19 -1.1052498721E+01

etotal20 -1.1050934506E+01

etotal21 -1.1049245981E+01

C₂ bond length

results



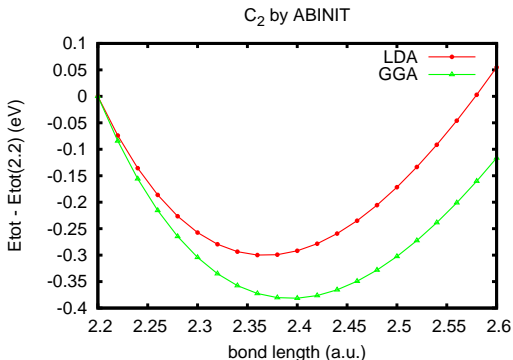
平衡状態でのボンド長は $b \approx 2.36(\text{a.u.})$ と計算できた. 実験値は 2.35a.u.

C₂ bond length: job6

LDA and GGA

擬ポテンシャルを GGA 用に変更して、入力ファイルに以下の行を追加

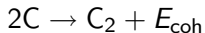
```
ixc 11
```



LDA: $b = 2.35$ (a.u.), GGA: $b = 2.40$ (a.u.), exp: $b = 2.36$ (a.u.)

C₂ molecule in a box

Cohesive Energy



$$E_{\text{coh}} = 2E[C] - E[C_2]$$

C 原子のエネルギーが必要

C atom in a box

main input file

```
nsppol 2
spinat 0.0 0.0 2.0
nband 6 6
acell 15 15 15
typat 1
znucl 6
natom 1
typat 1
xcart 0.0 0.0 0.0
occopt 7
tsmear 0.002
ecut 30.0
nstep 50
toldfe 1.0d-6
```

- **nsppol** スピン分極を考慮する場合は2
- **spinat** 各原子の初期スピン分極値
- **nband** 考慮する状態 (バンド) 数

C atom: job2

結果: job2.out

```
Magnetisation (Bohr magneton)= 2.00000000E+00
Total spin up = 3.00000000E+00   Total spin down = 1.00000000E+00
Eigenvalues (hartree) for nkpt= 1 k points, SPIN UP:
kpt# 1, nband= 6, wtk= 1.00000, kpt= 0.0000 0.0000
-0.52314 -0.21900 -0.21900 -0.21900 -0.01544 0.06930
occupation numbers for kpt# 1
1.00000 0.66667 0.66667 0.66667 0.00000 0.00000
Eigenvalues (hartree) for nkpt= 1 k points, SPIN DOWN:
kpt# 1, nband= 6, wtk= 1.00000, kpt= 0.0000 0.0000
-0.41929 -0.12350 -0.12350 -0.12350 -0.01049 0.07130
occupation numbers for kpt# 1
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
```

[deleted]

```
Total energy(eV)=-1.46861117952829E+02 ; Band energy (Ha)
```

Table: C₂ by ABINIT

	bond length (a.u.)	cohesive energy (eV)
LDA	2.35	7.02
GGA	2.40	6.23
exp.	2.36	6.3

LDA を結合の強さを過大評価する傾向がある。