

ABCAP による電子状態の計算

浜田典昭

東京理科大学 理工学部物理学科

大阪大学 スピントロニクス学術連携研究教育センター

全電子状態計算プログラム「All electron Band structure CALculaion Package (ABCAP)」`abcap1707` の用法について説明する。プログラムについてのやや詳しい解説は「計算機マテリアルデザイン入門」[1]を見ていただきたい。ここでは、強磁性立方晶 LaMnO_3 を例にバンド計算の手順を簡単に述べる。

1 準備

1.1 プログラムパッケージの展開

プログラムパッケージを適当なディレクトリ (以下では `/home/band/` とする) の下に展開する:

```
tar zxvf abcap1707_190605.tar.gz
```

ここで、190605 はパッケージが作られた日付である。少しずつ改訂されるので、最新の日付のものを用いると良い。

1.2 ディレクトリ構成

プログラムは、ディレクトリ `abcap1707` 以下に収められ、つぎのようなディレクトリがある。

<code>src/</code>	ソースファイル	<code>bin/</code>	実行ファイルの格納
<code>data/</code>	データファイル	<code>lib/</code>	オブジェクトモジュール (.a)
<code>samples/</code>	計算例		モジュールファイル (.mod)
		<code>include/</code>	インクルードファイル (.h)

これを使うにはいくつかの環境変数の設定が必要である。

1.3 環境変数の設定例

カレントディレクトリ (`.`) を `path` に加え、環境変数 `ABCAP` にプログラムパッケージのあるディレクトリをセットする。

(bash の場合)

```
PATH=.:$PATH
```

```
ABCAP=/home/band/abcap1707
```

環境変数 `ABCAP` には、実際にパッケージがある絶対ディレクトリを入れる。

また、コンパイラの名前などを次の例に習ってそれぞれの環境変数に入れる。

```
FC_TYPE='gen'
```

```
FC='ifort'
```

```
F0=
```

```
MPIFC='mpif90'
```

```
MPIFO=
```

ここで `F0`, `MPIFO` とあるのは、fortran コンパイルオプションであるが、特に値を入れなくてもとりあえず走ると期待される。

常にこの環境が設定される必要があるので、`.bashrc` か `.bash_profile` が呼ばれたときにこの環境が設

定されるようにする。

環境設定は、ディレクトリ `abcap1707` 直下のファイル `Envs_sh` (または `Envs_csh`) を参考にしてください。

1.4 コンパイルとリンク

ディレクトリ `abcap1707` 直下で `make` を実行すると、必要なプログラムはほとんどすべてコンパイル・リンクされ、実行モジュールがディレクトリ `bin` の下に格納される。

もし、並列計算の MPI 環境がないマシンでは、次の二つのファイルにおいて `#parallel` と書かれた行に挟まれた行をコメントアウト (`#`) する必要がある。

```
abcap1707/Makefile
abcap1707/src/main/Makefile
```

2 バンド計算の手順

2.1 計算用ディレクトリの設定

次のようにすると便利である。

まず、計算用ディレクトリを作る：

```
cd ~
mkdir abc (任意の名前)
cd ~/abc
cp $ABCAP/samples/Setnew.sh .
```

次に、一つの計算物質 (例：強磁性立方晶 LaMnO_3) に付き一つのディレクトリを作る。

```
cd ~/abc
mkdir LaMnO3c_f
cd LaMnO3c_f
../Setnew.sh
```

コマンド `Setnew.sh` が、例題のディレクトリ `$ABCAP/samples/LaMnO3c_f_6/` および `data` ディレクトリから、計算に必要なファイル (`.data`, `.sh`) を計算物質ディレクトリにコピーする。入力ファイル (`.data`) を修正して目的の物質を計算するが、修正せずに実行すると例題「強磁性立方晶 LaMnO_3 」が走る。

2.2 実行順序

計算用ディレクトリの下で

H

とコマンドを打つと、以下のような計算手順が画面に出る。

```
-----
(0) (ab_prp.data, atom.data)  ab_prp.sh
(1) (ab_input.data)           ab_in.sh
-----
(2) Hu (for +U calculation)
-----
(3) (ab_input.data)           f106.sh or f106b.sh
```

check.sh

```
-----  
(4a) (bn_atps.data) bn_atps.sh (p3_atps.data) p3_atps.sh  
-----ghostview plot.ps -----  
(4b) <noS0i> (bnpl.data) bnpl.sh  
      <noS0i> (angle.data) brzone.sh --> brzone.ps  
      <S0i> (bnekln.data) bnekln.sh (p2ekln.data) p2ekln.sh  
-----ghostview plot?.ps -----  
(4c) (bndraw.data) bndraw.sh  
-----ghostview plot.ps -----  
(4d) (bn_pdos.data) bn_pdos.sh (p2_dos.data) p2_dos.sh  
-----ghostview plot?.ps -----  
(4e) cd force; make; cd ../; force.sh  
-----  
(1') (ab_input.data) ab_kpgn.sh --> (3) : for k-points  
-----  
(1") (ab_input.data) ab_in2.sh --> (3) : for ekmax1, egmax0  
-----
```

番号の順に実行する。ファイル名.data の内容を編集し、ファイル名.sh を実行する。a, b, c, ... で区別されたものの順番は任意である。なお、コマンドスクリプトファイルには拡張子.sh が付いている。

3 バンド計算の実行

以下、「強磁性立方晶 LaMnO₃」の例に沿って、それぞれのジョブを説明する。

3.1 ab_prp.sh

入力ファイル ab_prp.data

```
-----  
abcap-ab_prp.data  
0 !jpr  
LaMnO3 cubic ferromag.  
lattice parameter -2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7  
4.1 4.1 4.1 90.0 90.0 90.0 !a,b,c[A], alpha,beta,gamma[degree]  
space group -2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7  
3 1 3 0 !idim, il((-1(r),0(h),1(s),2(f),3(b),4(c),5(a),6(b)),ngen,inv(0)  
5 0 1 0 1 0 1 !igen,jgen(2,3)  
19 0 1 0 1 0 1 !igen,jgen(2,3)  
25 0 1 0 1 0 1 !igen,jgen(2,3)  
kinds of atoms -2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7  
3 !# of kinds  
1 0.5 0.5 0.5 La !jpos,position,name
```

```

1  0.0      0.0      0.0      Mn      !jpos,position,name
1  0.5      0.0      0.0      0      !jpos,position,name
magnetic state  -2----*----3----*----4----*----5----*----6----*----7
2              !jmag0 !noSO:(0(N),1(AF),2(M)), SO:(20(N),21(AF),22(M))
    1  1 2  1 2  1 2              !igen,jgen(2,3) for AF
totally symmetric basis set -3----*----4----*----5----*----6----*----7
32.0  6              !cut-off energy [Hr],Lmax
k-points (# of division)  ---3----*----4----*----5----*----6----*----7
    6  6  6              !nx,ny,nz
iteration        -2----*----3----*----4----*----5----*----6----*----7
4  6  0.05  0.06      !method, n-method, pmix, amix
!-----1----*----2----*----3----*----4----*----5----*----6----*----7
-----

```

- 1行目はファイルのヘッダー（このままで良い）
- 2行目は標準出力への量を入力（0で良い）。
- 3行目にこの結晶の特徴を入力。
- 4行目以降の、lattice, space, kinds, magnetic, totally, k-pointsなどのキーワードはデータブロックを表し、最初の4文字がプログラムにより読まれるので勝手に変更してはいけない。各データブロックの中は例に習ってこのような形式に書かれていなければならない。ただ、データブロックは互いに順番を入れ替えても良い。
- lattice parameter データブロック
 - 格子定数を入力。
- space group データブロック
 - （1行目）結晶の次元（現在は3のみ）、格子の型、空間群の生成元の数（3以下）、空間反転対称性に対する処置（0で良い）を入力。
 - （2行目以下）symmetry operation を生成元の数だけ入力。形式は空間群プログラム TSPACE の規約に従う。
空間群の生成元はファイル generator.data に記載されている。
- kinds of atoms データブロック
 - 原子位置を種類毎に入力。symmetry operation によって互いに入れ替わる原子を一つの種類とする。
ワイルコフ位置はファイル wyckoff.data に記載されている。
- magnetic state データブロック
 - jmag0=2 は、あらゆる磁気構造を計算するのに用いることができるが、計算に時間がかかる。
 - jmag0=0 は、非磁性状態を計算するのに用いる。
つまり、up-spin の電子状態だけを計算し、down-spin は同じだと仮定する。
 - jmag0=1 は、反強磁性状態を計算するのに用いる。
up-spin の電子状態だけを計算するが、これより down-spin の電子状態を得るために次の行に up-spin 状態と down-spin 状態の関係を示す symmetry operation を書く必要がある。
- k-points データブロック
 - 計算に用いる k 点を生成するために、基本逆格子ベクトルの分割数を入力。
 - Γ 点は必ず計算するようになっている。

- 分割数 n_x, n_y, n_z は2の倍数とするが、菱面体格子 ($il=-1$), 六方格子 ($il=0$) の場合は、 n_x, n_y は6の倍数とする。これらの制限は第一 Brillouin zone の表面付近の要所を必ず計算するためである。
- k 空間に均等に計算点をばらまくように注意すること。
- この例のように比較的小さな単位胞を持つものでは、分割数は8以上が望ましい。

データファイルとして `atom.data` が必要であるが、これはデータベースとして与えられている `data/atom0.data` から初めにコピーされている。たとえば、Mn に対しては、

```
-----
Mn
 25.000   8   54.93800   2.100   3.990
100 200 210 300 310 325 405 415
 1.0 1.0 3.0 1.0 3.0 5.0 1.0 0.0
 1.0 1.0 3.0 1.0 3.0 0.0 1.0 0.0
-----
```

という内容を持っている。2行目は原子核の電荷、電子 shell の個数、原子の質量、MT 球の半径 [Bohr]、原子の半径の目安 [Bohr] である。3行目の三桁の数字を nlp と書くと、 n が主量子数、 l が角運動量、 p が動径波動関数設定条件パラメータである。 $p \leq 3$ はそれをコア電子として扱うことを意味する。 $p \geq 4$ の shell は価電子としてバンド計算される。最後の2行が up-spin と down-spin の占有数である。

`ab_prp.sh` を実行すると、以下で使う `ab_input.data` ファイルが作られる。

[単位について] プログラムの中では、原則として Hartree 原子単位が用いられる。すなわち、エネルギーの単位はハートレーが用いられ、Ha や Hr と表され、長さの単位は Bohr と表される。ただし、入出力では、エネルギーの単位として eV が、長さの単位として Å が適宜用いられる。

3.2 ab_in.sh

`ab_in.sh` では、次のプログラムが走る。

```
ab_in   : 全対称基底関数を作り、a_spw.dta と c_ssw.dta に書く。
ab_inch: 原子の電子状態を計算し、その重ね合わせとして初期電子密度を作り、
          ファイル f_chg1.dta (と f_chg2.dta) に書く。
ab_kpgn: 計算すべき k 点を生成し、ファイル a_kp0.dta, と a_kp2.dta に書く。
ab_size: 計算に必要なサイズを計算し、
          ファイル f_size0.dta, f_size1.dta, para.inc, para1.inc. に書く。
ab_ospw: MT 球間の全対称基底関数の重なり積分を計算し、f_ospw.dtb に書く。
fl_dm00: MT 球内の電子 shell 毎の密度行列の初期値をファイル f_dm1m1.dta に書く。
ここで、.dta はアスキーファイル、.dtb はバイナリーファイルを表す。
```

3.3 fl06.sh

`fl06.sh` が自己無道着計算のための繰り返し計算を実行する。

`fl06.sh` 繰り返し回数はこのファイルの中の変数 `ITER_MAIN` に

指定する。たとえば、`set ITER_MAIN = 16` で 16 回の繰り返し計算をする。各回、次のプログラムが走る。

- `fl_pot` : 密度汎関数理論に基づきポテンシャルを計算する。
- `fl_bnd` : 内殻電子および価電子の固有状態を計算する。
- `fl_chg` : 電子密度を計算する。
- `fl_ptuj` : +U 計算をするとき、軌道に依存するポテンシャルを計算する。
- `fl_pot` : 全エネルギーを計算する。
- `fl_mx5` : 入力と出力の電子密度の差を計算し、次の入力電子密度を決める。

`check.sh` コマンド

`fl06.sh` を実行した後、`check.sh` を実行すると、繰り返し計算の最後の数回の結果が画面に表示される。画面に現れたものの中で、`whole cell` とあるのが、繰り返し一回毎の入出力の電子密度分布の差 (の 2 乗平均のルート) [$\text{electrons}/\text{Bohr}^3$] であり、 10^{-5} 程度になるとかなり収束しており、 10^{-6} 程度になると全エネルギーの 10^{-6} [Ha] の桁が動かなくなる。必要な物理量の収束が達成されるまで、`fl06.sh` を繰り返す。

パラレル計算

MPI によるパラレル計算をするには、`fl06.sh` の代わりに `fl06b.sh` を用いる。パラレル計算に使用するコアの数は、`fl06b.sh` を編集して、パラメータ `NP` に指定する (例えば、`NP=8`)。

3.4 重要な出力ファイル

`f.ef.dta` ファイル :

```
-----  
abcap-ef[Hr]:   Fermi-level, dos, vale, band-E (/spin)  
0.2762213397428614E+00          1   96  
          18          20          96   # of fully-occ. bands, # of occ. bands  
          15          15          96   # of fully-occ. bands, # of occ. bands  
0.1475288109580903E+02  0.1899999999101763E+02 -0.3272299972073129E+00 both s  
-----
```

2 行目はフェルミ準位である。3 行目は、up spin band の 18 番目までのバンドが full に詰まっており、19 番目と 20 番目のバンドが部分的に詰まっていることを示している。つまり、19 番目と 20 番目のバンドがフェルミ準位を横切っており、フェルミ面を形成する。4 行目は、down spin band の 15 番目までのバンドが full に詰まっており、それ以上のバンドが完全に空いていることを示している。両方 spin のバンドとも、96 番目までのバンドの情報がファイルに書かれていることが分かる。5 行目に、Fermi 準位における全状態密度、価電子数、価電子のバンドエネルギーが書かれている。

`bngap.log` ファイル :

コマンド `bngap.sh` を実行することにより、バンドギャップの情報がファイル `bngap.log` に出力される。

`bngap.log` :

```
-----  
efermi= 0.277453Hr =      7.550eV  
=====
```

```

spin = 1  val.band.structure= 18  20
=====
spin = 2  val.band.structure= 15  15
direct gap = 0.087507Hr  2.381eV  at ip2= 1  k= 0.000  0.000  0.000
-----
val.  top = 0.202639Hr  5.514eV  at ip2= 35  k= 0.500  0.500  0.500
Fermi level= 0.277453Hr  7.550eV
cond.bottom= 0.280054Hr  7.621eV  at ip2= 1  k= 0.000  0.000  0.000
band gap = 0.077415Hr  2.107eV  for spin= 2
-----

```

スピンの毎に band gap の性格が出ている。この例では、spin=1 に対して、18 番目までのバンドがフルに詰まっており、19 番目と 20 番目のバンドが中途半端に詰まっていることが分かる。spin=2 に対して、15 番目までがフルに詰まって、16 番目から完全に空いていることが分かり、Direct gap の大きさと k 空間の位置がその次の行に書かれている。Fundamental gap の大きさが最下行にあり、その打ち明けがその上 3 行にある。(この例は、現実にはない立方晶が仮定され、ハーフメタルになるように格子定数 a が調節されている。)

f_ao_norm_1.dta ファイル :

```

-----
3      nkat (sub.ab_atom in ab_in)
1  14      2      kind, # of shells, nspin
100     -1422.239809  1.000  1.000  1.000
200     -226.452670  1.000  1.000  1.000
210     -203.045212  1.000  1.000  1.000
300     -48.442901  1.000  1.000  1.000
310     -40.970425  1.000  1.000  1.000
320     -30.212606  1.000  1.000  1.000
400     -9.792983  1.000  1.000  1.000
410     -7.361021  1.000  1.000  1.000
420     -3.842932  1.000  1.000  1.000
434     -0.196417  0.959  0.998  1.041
500     -1.462263  0.964  1.000  1.037
514     -0.851541  0.896  1.000  1.116
525     -0.141278  0.443  0.898  2.029
604     -0.167900  0.075  0.637  8.501
100     -1422.239809  1.000  1.000  1.000
200     -226.452670  1.000  1.000  1.000
210     -203.045212  1.000  1.000  1.000
300     -48.442901  1.000  1.000  1.000
310     -40.970425  1.000  1.000  1.000
320     -30.212606  1.000  1.000  1.000
400     -9.792983  1.000  1.000  1.000

```

410			-7.361021	1.000	1.000	1.000
420			-3.842932	1.000	1.000	1.000
434			-0.196417	0.959	0.998	1.041
500			-1.462263	0.964	1.000	1.037
514			-0.851541	0.896	1.000	1.116
525			-0.141278	0.443	0.898	2.029
604			-0.167900	0.075	0.637	8.501
2	8	2	kind, # of shells, nspin			
100			-235.711746	1.000	1.000	1.000
200			-27.308170	1.000	1.000	1.000
210			-23.167189	1.000	1.000	1.000
300			-3.230494	0.998	1.000	1.002
310			-2.093331	0.994	1.000	1.006
325			-0.343138	0.911	0.995	1.092
405			-0.252391	0.216	0.774	3.580
415			-0.125739	0.057	0.398	7.024
100			-235.711128	1.000	1.000	1.000
200			-27.226430	1.000	1.000	1.000
210			-23.103909	1.000	1.000	1.000
300			-3.048374	0.998	1.000	1.002
310			-1.915563	0.993	1.000	1.007
325			-0.189437	0.846	0.976	1.154
405			-0.219341	0.159	0.687	4.316
415			-0.116091	0.037	0.321	8.752
3	3	2	kind, # of shells, nspin			
100			-18.881127	1.000	1.000	1.000
205			-0.943847	0.753	0.983	1.307
215			-0.417568	0.654	0.932	1.424
100			-18.881127	1.000	1.000	1.000
205			-0.943847	0.753	0.983	1.307
215			-0.417568	0.654	0.932	1.424

各原子種の電子 shell の波動関数について、エネルギー準位、MT 球内のノルム、AS1 内のノルム、これらのノルムの比が各行に書いてある。ここで、MT 球はマフィンティン球、AS1 は MT 球の半径の 1.9 倍の半径の原子球、ノルムは波動関数の 2 乗を球内で積分した値である。この「比」は、「MT 球内の電子数」から「原子球における電子数」を評価するための倍率として用いられる。大雑把な評価ではあるが、部分状態密度などを物理的に意味のある量として評価・利用するために用いる。

4 描画

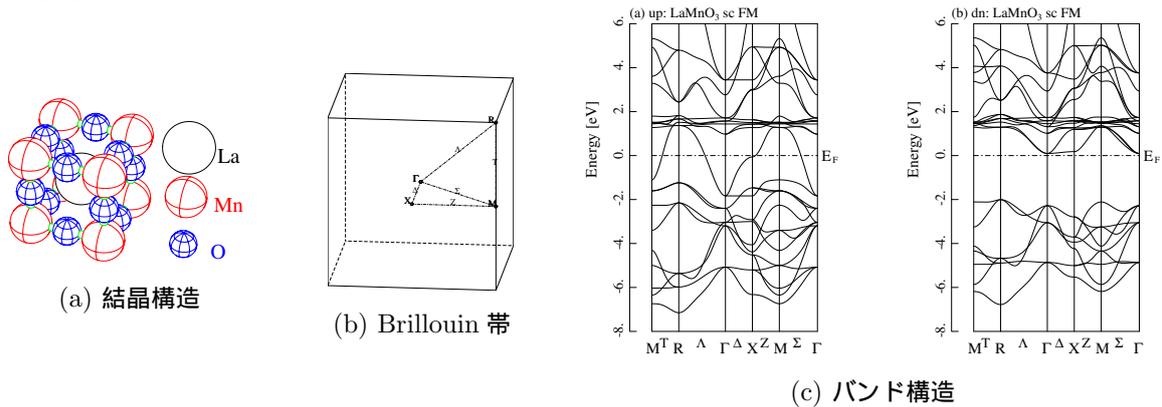
いろいろな描画をする前に、図の見出しを次のファイルの 1 行目に書く：

ファイル title_0.data

 LaMnO₃ sc FM

4.1 結晶構造の描画

bn_atps.sh を実行することにより中間ファイル p3_atps.data と p3_atps.dta が得られ、これらに基づいて p3_atps.sh を実行することにより結晶構造の図がファイル plot.ps にポストスクリプト言語で書かれる。ghostscript(gs) コマンド や ポストスクリプトプリンタにより描画することができる。このファイルは cp plot.ps p_cry.ps のように保存すると良い。



4.2 バンド構造の描画

bnpl.sh を実行することにより、バンド構造(E-k カーブ)が得られる。出力はポストスクリプトファイル plot1.ps と plot2.ps である。このファイルは cp plot1.ps p_ek1.ps, cp plot2.ps p_ek2.ps のように保存すると良い。(非磁性体と反強磁性体の場合には plot.ps に出力されるので、cp plot.ps p_ek.ps のように保存する)

また、brzone.sh を実行することにより、バンドの経路図が brzone.ps に出力される。

4.3 状態密度の描画

bn_pdos.sh に続いて p2_dos.sh を実行する。出力はポストスクリプトファイル plot1.ps, plot2.ps である。(非磁性体、反強磁性体の場合には plot.ps に出力される。)

入力ファイル p2_dos.data

```
-----
0 0 jpr, kpaper
10 atomic sphere choice (00:mts, 10:as1)
1 iscale(1): not used now
2 2 ifermi(1,2), iconv(0:Hr, 2:Hr-eV)
-8.0 6.0 2.0 emin,emax,de (eV)
12.0 2.0 dmax,dd
8.0 5.0 (scale) xe, yd (mm/u, mm/u)
0
5 104 ncurve,jtype(1,4,16)
```

```

total
  1  0 0      0.0  nl, (kind(j),l(j), j=1,nl), dmax1
0
  2  1 3  1 2  9.0  nl, (kind(j),l(j), j=1,nl), dmax1
0
  1  2 2      7.0  nl, (kind(j),l(j), j=1,nl), dmax1
0
  2  2 0  2 1  4.0  nl, (kind(j),l(j), j=1,nl), dmax1
0
  1  3 1      5.0  nl, (kind(j),l(j), j=1,nl), dmax1
0
  1  3 0      4.0  nl, (kind(j),l(j), j=1,nl), dmax1
-----
total:kind=0; s:l=0, p:l=1, d:l=2, d:l=3
-----

```

ここで、2行目の atomic sphere choice は、

00 の時、MT 球 (マフィンティン球) の中の PDOS

10 の時、MT 球より大きな原子球の中の PDOS

を描くためのパラメータである。00 においては、正確に MT 球内の PDOS を計算する。10 においては、MT 球の 1.9 倍の半径の原子球に含まれる原子軌道から PDOS を見積るので、表示される PDOS はしっかりした根拠のある量ではなく、任意性のある量ではあるが、PDOS の相対的な大きさの感覚を得るには十分なものと思う。

非磁性 (jmag=0) と反強磁性 (jmag=1) の時は、up-spin の PDOS がファイル plot.ps に、

磁性一般 (jmag=2) の時は、up-spin と down-spin の PDOS がファイル plot1.ps と plot2.ps に

10 行目の total により、そのパネル (区画) に total という題字が表示される。

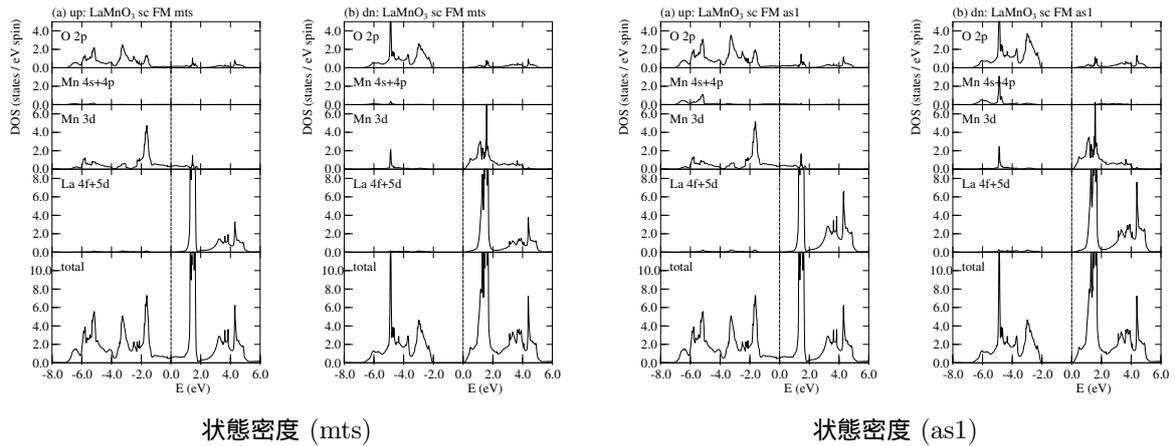
12 行目や 14 行目などの 0 により、それぞれのパネルに標準的な題字が表示される。

標準的な題字でないものを表示したい時は、0 の代わりに表示したい文字列を書く。

まずは、0 として、図を描き、気に入らなければこの方法でパネル題字を修正するとよい。

11 行目などの、パラメータ dmax1 は、そのパネルの縦軸の最大値を表す。これが 0.0 の時は 6 行目の dmax を使う。

この例のように、幾つかの部分状態密度を足して表示することもできる。



5 LDA+U バンド計算の簡単な適用例

La の 4f 状態は空であるが、この準位が計算では低過ぎる。これを是正するために LDA+U 計算を用いることができる。

```
-----
cp -r LaMn03c_f LaMn03c_f_u10
cd LaMn03c_f_u10
vi ab_input.data
-----
```

のようにして

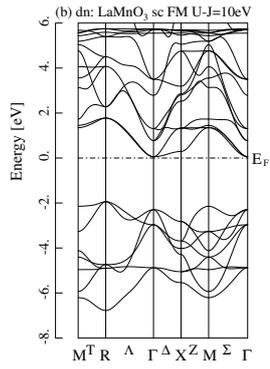
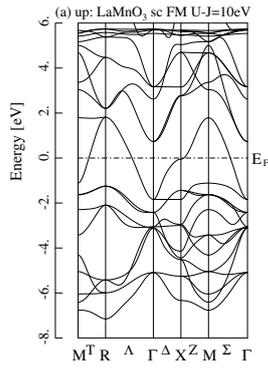
```
-----
ファイル ab_input.data の一部
-----
exchange-correlation potential -
vwn
      1      1.000000      lda+u, amix_u
      1      3      10.7      0.7      kind, 1, U[eV], J[eV]
-----
```

と書き換え、さらに、f106b.sh か f106.sh を用いて 16 回程 iteration を行い、計算を収束させる。

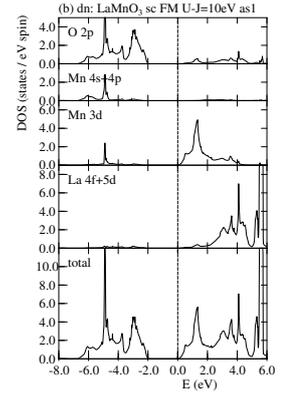
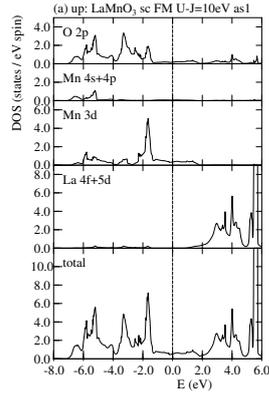
図の見出しのために：

```
ファイル title_0.data
```

```
-----
LaMn0$d3 sc FM U-J=10eV
-----
```



(a) バンド構造



(b) 状態密度 (as1)

U-J=10eV としたが、U の値を調節することにより空の 4f 準位を適切な位置に調節できる。

参考文献

- [1] 浜田典昭, 「笠井・赤井・吉田編: 計算機マテリアルデザイン入門 (大阪大学出版会, 2005)」第 7 章 (基礎編および応用編)。