

実空間差分法に基づく
第一原理計算プログラム RSPACE の使い方
(電子状態計算編)

平成 29 年 4 月 1 日 初版作成

筑波大学計算科学研究センター

1 はじめに

本手引書は、筑波大学計算科学研究センター小野研究室で開発した「実空間差分法に基づく第一原理計算プログラム RSPACE」の基本的な使い方をまとめたものである。本書で取り上げている、例題の計算はすべて Intel Fortran Compiler と Sun Grid Engine をインストールした PC クラスターで行うことを前提に記述してある。1.1 節に挙げる他の計算機で計算を行う場合、または 1.1 節に載っていない計算機で計算を行う場合は 1.2 節の連絡先まで連絡してください。

1.1 動作確認機種

本プログラムは以下のマシンに関して動作確認を行っている。

- ・京コンピュータ
- ・筑波大学計算科学研究センター COMA
- ・東京大学物性研究所 sekirei

1.2 連絡先

本プログラムの不具合、及び本手引書の誤植に関する連絡先

〒 305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1
筑波大学計算科学研究センター量子物性研究部門
小野倫也
e-mail:ono@ccs.tsukuba.ac.jp
TEL 029-853-4273 FAX 029-853-4273

2 本プログラムの概要

本章では、「実空間差分法に基づく第一原理計算プログラム RSPACE」を用いてシミュレーションを行うにあたり、パラメータ決定の際に必要なフローチャートと、本プログラム固有の記述形式についてまとめている。第一原理計算で、一般的に用いられている単語や記述形式については省略しているため、そのような単語などで分からないものがあれば、他の文献を参照のこと。

2.1 単位系について

本プログラムで扱う単位は全て原子単位系 (a.u. または Hartree) である。原子単位系は、以下のように定義されている。

| | | | |
|--------|--------------|---------------|------------------|
| 電子の質量 | m | \rightarrow | 1 |
| 電荷素量 | e^2 | \rightarrow | 1 |
| プランク定数 | \hbar | \rightarrow | 1 |
| 真空の誘電率 | ϵ_0 | \rightarrow | $\frac{1}{4\pi}$ |

したがって次の物理量は、原子単位系では下のようになる。

| | | | |
|-------|----------|---|--------------------------------|
| 長さ | 1 (a.u.) | → | 5.2918×10^{-11} (m) |
| 質量 | 1 (a.u.) | → | 9.1094×10^{-31} (kg) |
| 時間 | 1 (a.u.) | → | 2.4189×10^{-17} (sec) |
| エネルギー | 1 (a.u.) | → | 27.212(eV) |

2.2 境界条件について

本プログラムは、 x, y, z すべて非周期系、 x は周期系で y, z は非周期系、 x, y は周期系で z は非周期系、 x, y, z すべて周期系の4種類の境界条件の設定が可能である。計算するモデルを考慮し、適切な境界条件を選ぶこと。なお、アスキー入出力データは、すべての境界条件で互換性があるが、バイナリ入出力データは、 x, y, z すべて非周期系のみ波動関数の虚数部が無いため、他の境界条件との互換性がない。

2.3 フローチャート

本プログラムのフローチャートを、図1に示す。図に出てくる単語は、パラメータ設定の際に必要なとなるので、参考にするとよい。

2.4 擬ポテンシャルについて

本プログラムは、価電子と内核電子の相互作用を、主に Projector augmented-wave 法で取り扱っているが、一部の元素でノルム保存型擬ポテンシャルを用いる。このノルム保存型擬ポテンシャルは、物質・材料研究機構 小林一昭氏の作製した擬ポテンシャルデータベース NCPS97 を本プログラム用に入力ファイルを改編したものである。擬ポテンシャルのデータベース NCPS シリーズについては、<http://www.geocities.co.jp/Technopolis/4765/INFO/guidee.html> を参照のこと。

2.5 並列処理の表記について

本プログラムは、大規模計算を高速に行うことを目的に開発されている。そのためには、複数の計算ノードを用いて並列計算を行う。本節では、並列化方法の詳細については説明を省略するが、以後の説明のため、本書におけるの並列化に関する言葉の定義を行う。

並列方式は、以下にあげる2つに大別できる。

1. プロセス並列 計算を複数のプロセスに分けて並列化する。各プロセスが使用するメモリ空間に重複は無く、ほとんど独立に計算を行う。プロセス間でデータの相互参照が必要な場合は、データをネットワークケーブル等を経由して他のプロセスに転送する。

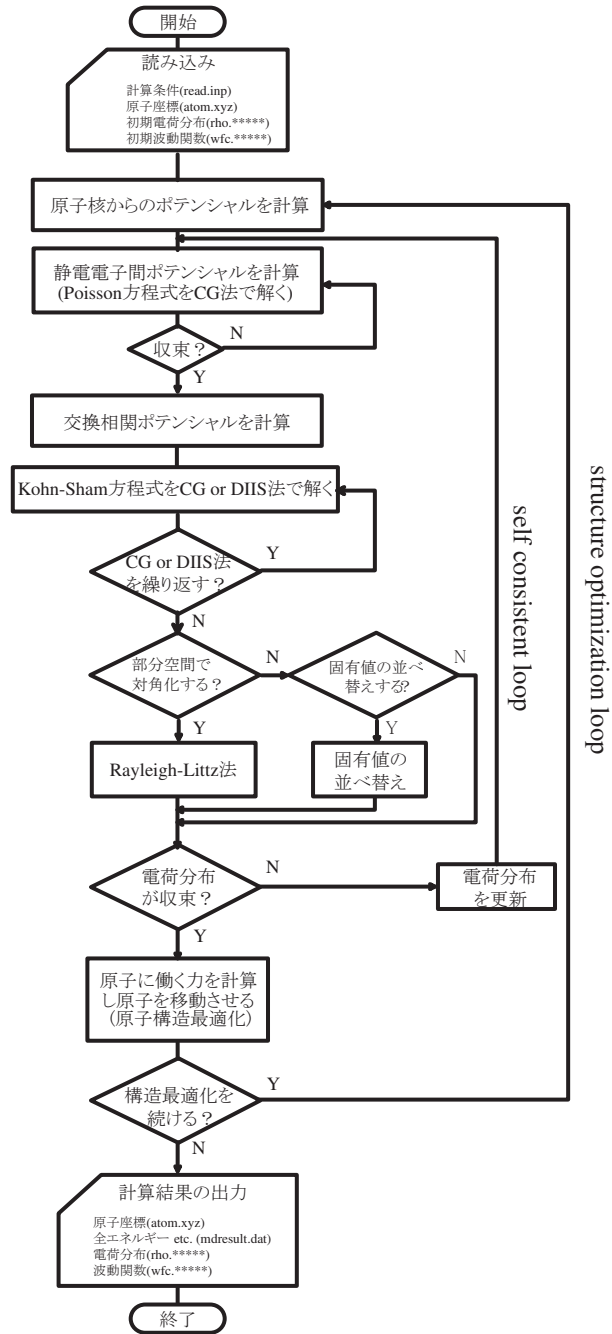


図 1: フローチャート

2. スレッド並列 1つのプロセスが、複数の演算器 (コア) を用いて計算を行う。メモリ空間は、プロセス単位で確保するため、各スレッドでメモリ空間を共有する。したがって、スレッド間でのデータの相互参照が必要な場合でも、メモリ空間を共有しているためプロセス並列に比べ容易であるが、全計算で使用可能なスレッド数やメモリ量は、ハードウェアに搭載されている演算器数 (コア数) やメモリ量に制限される。

本プログラムは両方の並列処理が行えるようにコーディングされている。ただし、並列処理の方法を明示的に区別するため、実行条件を記述する際の例を以下に記す。

プロセス並列化する。… **1.** の方式で並列化を行う。

スレッド並列化する。… **2.** の方式で並列化を行う。

並列化する。… **1.** と **2.** の両方の方式で並列化を行う。

m プロセスで並列化する。… **1.** の方式で m 個のプロセスで並列化する。

n スレッドで並列化する。… **2.** の方式で n 個のスレッドで並列化する。

$n \times m$ で並列化する。… **1** プロセスあたり n 個のスレッドで、m プロセス使用する。合計 $n \times m$ 個の演算器 (コア) を使用して並列化する。このタイプの並列化をハイブリッド並列化という。本文中、特に断りのない限りは上の例に従う。

3 ソースプログラムのコンパイル

3.1 ソースプログラムのコピー

RSPACEyymmdd.zip を計算機上の適当なフォルダに展開する。ここで yymmdd は、プログラムを配布した年月日である。展開したディレクトリの中に v8combi と pspaw というディレクトリが作成される。前者はソースファイルが格納されたディレクトリ、後者は練習用の擬ポテンシャルが格納されたディレクトリである。

3.2 makefile の設定

ソースプログラムをコンパイルするにあたり、v8combi の中の makefile を変更する。展開したフォルダの中に makefile がある。初期値は、Intel Fortran Compiler をインストールした PC クラスタ用に変更しており、makefile の 4 行目が

```
system = xeon
```

になっている。Intel Fortran Compiler をインストールした PC クラスタを使うのであれば、このまま変更する必要はない。1.1 で紹介した他のコンピュータを使うには、表 1 のように設定する。

3.3 コンパイル

ディレクトリ v8combi の下で、
>make¹

¹“>”は、プロンプトである。入力しないように。

表 1: makefile の設定

| 計算機 | オプション |
|---------------------|---------|
| 京コンピュータ | kei |
| 筑波大学計算科学研究センター COMA | coma |
| 東京大学物性研究所 sekirei | sekirei |

と入力する。コンパイル後、kukan8, ele, ldos, orbcharge というファイルが作成されていることを確認する。

4 簡単な分子の計算を行う

まず最初に、本節では、簡単な例題として、 1×1 で非周期境界条件下における CO 分子の電子状態計算を行う。

4.1 ディレクトリの作成

まず、各自のホームディレクトリ (ここでは $\sim/$ とする) の下に実行用ディレクトリ \sim/CO を作り、さらに \sim/CO の下にディレクトリ pspaw ($\sim/CO/pspaw$) を作成する。そして、ソースファイルをコンパイルしたディレクトリ v8combi から \sim/CO に、kukan8, read.inp, atom.xyz, job.sh をコピーする。次に、RSPACEyymmdd.zip を展開したディレクトリの pspaw ディレクトリから、炭素の擬ポテンシャルファイル paw.006 と酸素の擬ポテンシャルファイル paw.008 を、 $\sim/CO/pspaw$ にコピーする。

4.2 パラメータファイル read.inp の作成

\sim/CO の中の read.inp を、次の例のように書き換える。赤字で書いた部分が、基本計算で変更する可能性のあるパラメータである。基本計算用の各パラメータの意味は、後で説明する。

read.inp ファイルの作成例 (初めの 69 行のみ)

```

1: ![ndisp]
2: 66
3: ![nprocx],[nprocy],[nprocz],[nprock]
4: 1 1 1 1
5: ![xmax],[ymax],[zmax]
6: 10.0d0 10.0d0 10.0d0
7: ![nxmax],[nymax],[nzmax]
8: 30 30 30
9: ![npxmax],[npymax],[npzmax]
10: -8 8 26
11: ![nso],[socang(1)],[socang(2)]
12: 0 0.0d0 0.0d0
13: ![nsym]
14: 0
15: ![neigmx]
16: 8
17: ![natom]
18: 2
19: ![num_atcell]
20: -1
21: ![num_ppcell]
22: -1
23: ![num_ppcell.d]
24: -1

```

```

25: ![gmax]
26: 20.0d0
27: ![nperi], [npopshow]
28: 0 0
29: ![numkx], [numky], [numkz], [ksym], [kband]
30: 1 1 1 0 0
31: !k point (write all k points)
32: ![X], [Y], [Z], [weight]
33: 0.00d0 0.00d0 0.00d0 1
34: ![cexco]
35: VWN
36: ![nspv]
37: 1
38: ![epsvh], [epssd], [ratio_diis], [eps_scf]
39: 1.0D-8 1.0D-8 0.3d0 1.0D-8
40: ![ncgmin], [ncgmax], [ncgres]
41: 1 800 801
42: ![nprecon_cg], [nprecon_diis]
43: 1 0
44: ![nsdmax], [nkscg]
45: 4 1
46: ![ndiismax], [ncgscf], [nretcg]
47: 4 200 2000
48: ![nrrz], [nchange]
49: 1 1
50: ![eta], [looplimit], [nbrydn], [etamag(1)], [etamag(2)]
51: 0.20D0 200 10 0.5d0 2.0d0
52: ![tmstep], [nmd_start], [nmd_end], [ngdiis], [sconst]
53: 0.0D0 0 1 1 0.0d0
54: ![biasx], [biasy], [biasz]
55: 0.0D0 0.0D0 0.0D0
56: ![tf], [tfmin], [tfmax]
57: 0.003D0 -10.0D0 30.0D0
58: ![nmdxyz]
59: 0
60: ![chrgd], [npolcon], [polconocc]
61: 0.0D0 0 2.7d0
62: ![endjel], [chrjel]
63: 0.0d0 0.0d0
64: ![fcut]
65: 1.0D-4
66: ![npre], [nevhist]
67: 1 3
68: ![northo]
69: 1

```

プログラムのバージョンによっては、サンプルが変更されている可能性もあるので、すべてのパラメータをチェックすること。また、各パラメータの意味を以下に記す。

| | |
|-----------------------------|--|
| <code>nproc{x,y,z,k}</code> | 並列計算制御用. 5章参照. 本章の計算では, 全て1にしておく. |
| <code>{x,y,z}max</code> | 計算領域設定用. $-{x,y,z}max \sim +{x,y,z}max$ が計算領域になる. 非周期境界を設定する場合には, <code>atom.xyz</code> (4.3参照)節で決めたすべての原子座標が境界面から9~15(a.u.)以上の距離を保つように, 計算領域を設定する. |
| <code>n{x,y,z}max</code> | グリッド数. 必ず整数を選ぶこと. $2 \times nxmax$ が x 方向のグリッド数, $xmax/nxmax$ がグリッド幅 dx になる. グリッド幅の設定については Appendix を参照のこと. |
| <code>neigmx</code> | 計算する波動関数の数. 遷移金属を含まない場合は原子数 $\times 4$, 含む場合は原子数 $\times 9$ を推奨する. |
| <code>natom</code> | 原子数. |
| <code>nperi</code> | 境界条件の設定用. 非周期境界条件:0, x, y 方向非周期, z 方向周期境界条件:1, x 方向非周期, y, z 方向周期境界条件:2, x, y, z 方向周期境界条件:3. |
| <code>numk {x,y,z}</code> | 各方向の k 点数. x, y, z すべての方向に非周期境界条件を課した場合は1にしておく. 周期境界条件で複数の k 点を計算する場合は, 33行目以降の行に k 点の情報を並べて書く. また, 基礎編の計算においては, $numkx \times numky \times numkz$ の積を $numkx$ に入れ, 他を1としても良い. |
| <code>nspv</code> | 交換相関項ポテンシャルにスピンの効果を見捨てる:1, 考慮:2. |
| <code>eta</code> | 電子状態の自己無撞着計算における電子密度の更新比. |
| <code>looplimit</code> | 電子状態の自己無撞着計算における反復計算の最大回数. |
| <code>nbrydn</code> | 電子密度混合時の Broyden 法の履歴数. 1に設定すると単純な電子密度混合になる. |
| <code>tmstep</code> | 原子構造最適化時の時間ステップ. |
| <code>nmd_end</code> | 原子構造最適化時のステップ数. |
| <code>ngdiis</code> | 原子構造最適化時における Pulay 法の履歴数. 1に設定すると単純に力の方向に沿って原子を動かす. |
| <code>npre</code> | 初期電子状態の読み込み制御. 読み込む:0, 新規作成:1. |

4.3 原子座標ファイルの作成

次に, 原子座標などの情報を記述したファイル `atom.xyz` を作成する. 本章の計算では, 以下のように設定する. 各数字の意味は, 左から原子の x 座標, y 座標, z 座標, 原子番号, x 方向の構造最適化のスイッチ, y 方向の構造最適化のスイッチ, z 方向の構造最適化のスイッチ, 原子の質量 [原子量 \times 陽子の質量 (1838 a.u.)] である. 構造最適化のスイッチが0の場合, その方向へは原子を動かさない. 本章では電子状態のみを計算するので, すべてのスイッチを0にしておく. 原子が複数個ある場合は, 原子の個数分だけ, 下に行を連ねていく. したがって原子が N 個あれば, このファイルは N 行必要である.

```
atom.xyz ファイルの作成例 (初めの3行のみ)
1:!  
1: [x], [y], [z], [atom number], switch [x], [y], [z], [weight], switches [soc], [pp], [na]  
2: 0.5500000000000000D+00 0.5500000000000000D+00 0.5500000000000000D+00 6 0 0 0 22056.00 00 1 1a
```



```
3: -0.5500000000000000D+00 -0.5500000000000000D+00 -0.5500000000000000D+00 8 0 0 0 29408.00 00 1 2a
```

CO 分子の平衡原子間距離は 2.13~2.14(a.u.) であるが、本書では、後に原子構造最適化計算により平衡原子間距離を求めるため、実験値よりも短めに設定しておく。

4.4 実行スクリプトの作成

プログラム実行用に、実行スクリプトを作成する。ここでは、Sun Grid Engine によるジョブ管理システムをインストールした PC クラスタでの実行を想定したジョブスクリプトについて紹介する。他の計算機システムで実行する際には、計算機システムに合ったスクリプトファイルを準備すること。

このジョブスクリプトでは、2行目で使用するコアの総数(2.5節の $n \times m$)、3行目で1プロセス当たりのスレッド数(2.5節の n)を入力する。プロセス数(2.5節の m)については、スクリプトの中で自動的に計算する。

```
job.sh ファイルの作成例
1: #!/bin/csh
2: # $ -cwd -pe mpi 1
3: setenv OMP_NUM_THREADS 1
4: mv $USER.$PE.$JOB_ID.1 hosts
5: set TEST = ""
6: foreach aaaa ('cat hosts')
7: @ I++
8: set TEST = ($TEST 'echo $aaaa')
9: end
10: rm hosts
11: set i=0
12: while ( $i < $NSLOTS )
13: @ i = $i + $OMP_NUM_THREADS
14: echo $TEST[$i] >> hosts
15: end
16: @ i = $NSLOTS / $OMP_NUM_THREADS
17:
18: mpirun -np $i -machinefile hosts ./kukan8
```

4.5 電子状態計算プログラムの実行

プログラムの実行は qsub というコマンドで、ジョブを投入する。

```
>qsub job.sh
```

順番待ちさえなければ、電子状態計算プログラムが即時に実行される。電子状態計算プログラムが終了すると、rho.00000, vht.00000, wfc.00000, mdresult.dat が作成される。

```
>cat mdresult.dat
```

と、入力すると計算結果を確認できる。以下に mdresult.dat の内容を示す。

```
computed by kukan8e 03/29/2017-01
===== data from read.inp =====
ndisp      :      66
nprocx     :       1
nprocy     :       1
nprocz     :       1
xmax       : 10.000000000000000
ymax       : 10.000000000000000
zmax       : 10.000000000000000
nxmax      :       30
nymax      :       30
nzmax      :       30
npxmax     :      -8
npymax     :       8
```

```

npzmax      :      26
nso         :      0
socang      :  0.000E+00  0.000E+00  0.000E+00
nsym        :      0
neigmx     :      8
natom       :      2
num_atcell  :      2
num_ppcell  :      2
num_ppcell_d:      2
gmaxps     : 20.000000000000000
nperi       :      0
npopshow   :      0
numkx       :      1
numky       :      1
numkz       :      1
ksym        :      0
kband       :      0
cexco       :      vwn
nspv        :      1
epsvh       : 1.000000000000000E-008
epssd       : 1.000000000000000E-008
ratio_diis  : 0.300000000000000
eps_scf     : 1.000000000000000E-008
ncgmin      :      1
ncgmax      :      800
ncgres      :      801
nprecon_cg  :      1
nprecon_diis:      0
nsdmax      :      4
nkscg       :      1
ndiismax    :      4
ncgscf      :      200
nretcg      :      2000
nrrz        :      1
nchange     :      1
eta         : 0.200000000000000
etamag      : 0.5000E+00  0.2000E+01
looplmit    :      200
nbrydn      :      10
tmstep      : 0.000000000000000E+000
nmd_start   :      0
nmd_end     :      1
ngdiis      :      1
sconst      : 0.000000000000000E+000
biasx       : 0.000000000000000E+000
biasy       : 0.000000000000000E+000
biasz       : 0.000000000000000E+000
tf          : 3.000000000000000E-003
tfmin       : -10.000000000000000
tfmax       : 30.000000000000000
nmdxyz      :      0
chrgd       : 0.000000000000000E+000
npolcon     :      0
polconocc   : 2.700000000000000
endjel      : 0.000000000000000E+000
chrjel      : 0.000000000000000E+000
fcut        : 1.000000000000000E-004
npre        :      1
nevhist     :      3
northo      :      1
eps         : 1.000000000000000E-016
eps_eig_diis: 1.000000000000000E-014
alambda_diis: 0.500000000000000
alambda_min : 0.100000000000000
alambda_max : 1.000000000000000
nradmx      :      1502
nrprjmx     :      6
nprjmx      :      18
lsphe1      :      8
nlmax       :      4
lrhomx      :      25
nfiltyp     :      1

```

```

psctoff      : 1.0500000000000000
nqmx         : 400
psftrad      : 10.0000000000000000
psctrat      : 1.0000000000000000
psext        : 2.0000000000000000
filpp        : 2.0000000000000000E-002
rctpcc       : 2.0000000000000000
nmesh        : 2
npmesh       : 2
veta         : 0.2000000000000000
new_pwx      : 0
new_pwy      : 0
new_pwz      : 0
new_rsx      : 0
new_rsy      : 0
new_rsz      : 0
nint1dmax    : 1000
ndec         : 12
nf           : 4
nfdg         : 4
nfh          : 4
nrasy        : 0
nrasz        : 0
nrepx        : 1
zs_pre       : 0.5000000000000000
pol_pre      : 1.5000000000000000
=====
Filtering of pseudopotentials is implemented by Fermi distribution.
Filtering of pseudopotentials is implemented by Fermi distribution.
npxmax, npymax, and npzmax are updated below.
===== data computed by listvecdim =====
npxmax       : 8
npymax       : 8
npzmax       : 8
=====
cell size [lx,ly,lz (a.u.)]
0.200000000D+02 0.200000000D+02 0.200000000D+02
coarse grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
0.333333333D+00 0.333333333D+00 0.333333333D+00
dense grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
0.166666667D+00 0.166666667D+00 0.166666667D+00
cutoff energy of wave functions [gmax_coarse,gmax_dense (Ry)]
0.888264396D+02 0.355305758D+03
number of electron charge spin
0.100000000D+02 0.000000000D+00 0.100000000D+01
electric field [ex,ey,ez (a.u./a.u.)]
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00
time step (a.u.) (fs)
0.000000000D+00 0.000000000D+00
thermo (k) kt (a.u.)
0.947268709D+03 0.300000000D-02
cutoff of force acting on atoms (a.u.)
0.100000000D-03
charge mixing ratio of scf
0.200000000D+00
nrasy,nrasz
0 0
Wavefunctions & electron density are generated automatically.
total charge 10.0000000000000000 (electrons)
fermi level -0.1562500000000000 (hartree)
atomic charge(electrons)
1 3.96711149641430
2 6.03288852488762

k,spin, band , eigen value , residual norm , occupation
1 1 1 -0.1146306028E+01 0.8007059172E-05 0.1000000000E+01
1 1 2 -0.5206152117E+00 0.5328887496E-05 0.1000000000E+01
1 1 3 -0.4881698896E+00 0.1228950837E-06 0.1000000000E+01
1 1 4 -0.4881698895E+00 0.2098904900E-06 0.1000000000E+01
1 1 5 -0.3228998209E+00 0.4285043306E-05 0.1000000000E+01
1 1 6 -0.3496017757E-01 0.2643743139E-04 0.2763756664E-17
1 1 7 -0.3496017755E-01 0.2643696682E-04 0.2763756649E-17

```

```

1 1 8 0.1501474936E-01 0.6926060496E-02 0.1610230826E-24
Scf= 55 dp= 0.8743034034D-08
one electron energy -5.93232167908051 (hartree)
exchange correlation energy -5.93120017284993 (hartree)
hartree energy -29.8579787407655 (hartree)
ewald energy 12.5967331459555 (hartree)
field correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
B_con correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
helmholtz free energy -29.1247674467404 (hartree)
Total energy -29.1247674467404 (hartree)
atomic force
1 0.2581769902112212D+00 0.2581769902114270D+00 0.2581769900183384D+00
2 -0.2581769902112212D+00 -0.2581769902114270D+00 -0.2581769900183384D+00
mdstep= 1
atom coordinate (input)
0.550000000000000D+00 0.550000000000000D+00 0.550000000000000D+00 6 0 0 0 22056.00 00 1 1a
-0.550000000000000D+00 -0.550000000000000D+00 -0.550000000000000D+00 8 0 0 0 29408.00 00 1 2a
atom coordinate (output)
0.550000000000000D+00 0.550000000000000D+00 0.550000000000000D+00 6 0 0 0 22056.00 00 1 1a
-0.550000000000000D+00 -0.550000000000000D+00 -0.550000000000000D+00 8 0 0 0 29408.00 00 1 2a
real time 450.494811928016 (sec)
com. time 0.126425336726243 (sec)
com. vol. 0.000000000000000E+000 (byte)

```

mdresult.dat の total energy と atom force が、上の内容と 10 桁程度一致していれば、計算は成功である。コンパイラによっても計算順序が異なるため、10 桁以降の部分については、上の結果と異なることがある。

5 計算を並列化する

2.5 節で述べたように、並列化にはプロセス並列化とスレッド並列化がある。本章では、両方の並列化方法について紹介する。なお、本章の例題の mdresult.dat は、実行時間を除いて 4 章と同じである。ただし、並列化による演算順序の変更により、演算結果が 4 章の結果とわずかに異なることがある。

5.1 4×1 でスレッド並列化する

まず初めに、設定が簡単なスレッド並列化を行う。read.inp, atom.xyz ファイルは 4 章と同じであり、実行スクリプト job.sh のみ異なる。下記に 4 章からの変更部分を青字で示す。

```

job.sh ファイルの作成例
1: #!/bin/csh
2: #$ -cwd -pe mpi 4
3: setenv OMP_NUM_THREADS 4
4: mv $USER.$PE.$JOB.ID.1 hosts
5: set TEST = ""
6: foreach aaaa ('cat hosts')
7: @ I++
8: set TEST = ($TEST 'echo $aaaa')
9: end
10: rm hosts
11: set i=0
12: while ( $i < $NSLOTS )
13: @ i = $i + $OMP_NUM_THREADS
14: echo $TEST[$i] >> hosts
15: end
16: @ i = $NSLOTS / $OMP_NUM_THREADS
17:
18: mpirun -np $i -machinefile hosts ./kukan8

```

本書で使用を想定している PC クラスタでは、ジョブの投入方法も同じである。ただし、並列計算は多くの計算資源を使用するため、計算機システムによっては、並列計算のジョブ投入方法が

異なる場合がある。使用する計算機システムの説明書を参照のこと。計算結果は、mdresult.dat で確認できる。出力される mdresult.dat の total energy と atom force が、4章のものと10桁程度一致していればよい。また、mdresult.dat の下から3行目の real time が、4章の結果と比べて減少していることを確認する。

5.2 1×8でプロセス並列化する

8プロセスで並列化する方法を説明する。atom.xyz ファイルは4章から変更はない。まず、read.inp の並列化制御行を下記のように書き換える。ここでは、計算領域を x, y, z 方向に2分割し、各サブ領域に1プロセスを割り当てる。このとき、各方向のグリッド数が、サブ領域数の倍数になっていなければならない ($2 \times nxmax$ が $nprocx$ で割り切れねばならない。) ことに注意する。下記に、4章からの変更点を青字で示す。

read.inp ファイルの作成例 (初めの69行のみ)

```
1: ![ndisp]
2: 66
3: ![nprocx],[nprocy],[nprocz],[nprock]
4: 2 2 2 1
5: ![xmax],[ymax],[zmax]
6: 10.0d0 10.0d0 10.0d0
7: ![nxmax],[nymax],[nzmax]
8: 30 30 30
9: ![npxmax],[npymax],[npzmax]
10: -8 8 26
11: ![nsol],[socang(1)],[socang(2)]
12: 0 0.0d0 0.0d0
13: ![nsym]
14: 0
15: ![neigmx]
16: 8
17: ![natom]
18: 2
19: ![num_atcell]
20: -1
21: ![num_ppcell]
22: -1
23: ![num_ppcell_d]
24: -1
25: ![gmax]
26: 20.0d0
27: ![nperi],[nppshow]
28: 0 0
29: ![numkx],[numky],[numkz],[ksym],[kband]
30: 1 1 1 0 0
31: !k point (write all k points)
32: ![X],[Y],[Z],[weight]
33: 0.00d0 0.00d0 0.00d0 1
34: ![cexco]
35: VWN
36: ![nspv]
37: 1
38: ![epsvh],[epssd],[ratio_diis],[eps_scf]
39: 1.0D-8 1.0D-8 0.3d0 1.0D-8
40: ![ncgmin],[ncgmax],[ncgres]
41: 1 800 801
42: ![nprecon_cg],[nprecon_diis]
43: 1 0
44: ![nsdmax],[nkscg]
45: 4 1
46: ![ndiimax],[ncgscf],[nretcg]
47: 4 200 2000
48: ![nrrz],[nchange]
49: 1 1
50: ![eta],[looplimit],[nbrydn],[etamag(1)],[etamag(2)]
51: 0.20D0 200 10 0.5d0 2.0d0
52: ![tmstep],[nmd_start],[nmd_end],[ngdiis],[sconst]
53: 0.0D0 0 1 1 0.0d0
54: ![biasx],[biasy],[biasz]
55: 0.0D0 0.0D0 0.0D0
56: ![tf],[tfmin],[tfmax]
57: 0.003D0 -10.0D0 30.0D0
58: ![nmdxyz]
59: 0
60: ![chrgd],[npolcon],[polconocc]
```

```

61: 0.0D0 0 2.7d0
62: ![endjel],[chrjel]
63: 0.0d0 0.0d0
64: ![fcut]
65: 1.0D-4
66: ![npre],[nevhist]
67: 1 3
68: ![northo]
69: 1

```

また、下記に実行用のスクリプトファイル job.sh の 4 章からの変更部分を青字で示す。

```

job.sh ファイルの作成例
1: #!/bin/csh
2: ## -cwd -pe mpi 8
3: setenv OMP_NUM_THREADS 1
4: mv $USER.$PE.$JOB.ID.1 hosts
5: set TEST = ""
6: foreach aaaa ('cat hosts')
7: @ I++
8: set TEST = ($TEST 'echo $aaaa')
9: end
10: rm hosts
11: set i=0
12: while ( $i < $NSLOTS )
13: @ i = $i + $OMP_NUM_THREADS
14: echo $TEST[$i] >> hosts
15: end
16: @ i = $NSLOTS / $OMP_NUM_THREADS
17:
18: mpirun -np $i -machinefile hosts ./kukan8

```

ジョブの投入方法、ならびに計算結果の確認方法は、5.1 節と同じである。

5.3 4×8 でハイブリッド並列化する

4×8 で並列化する方法を説明する。read.inp, atom.xyz ファイルは 5.1 節と同じであり、実行スクリプト job.sh のみ異なる。下記に 4 章からの変更部分を青字で示す。

```

job.sh ファイルの作成例
1: #!/bin/csh
2: ## -cwd -pe mpi 32
3: setenv OMP_NUM_THREADS 4
4: mv $USER.$PE.$JOB.ID.1 hosts
5: set TEST = ""
6: foreach aaaa ('cat hosts')
7: @ I++
8: set TEST = ($TEST 'echo $aaaa')
9: end
10: rm hosts
11: set i=0
12: while ( $i < $NSLOTS )
13: @ i = $i + $OMP_NUM_THREADS
14: echo $TEST[$i] >> hosts
15: end
16: @ i = $NSLOTS / $OMP_NUM_THREADS
17:
18: mpirun -np $i -machinefile hosts ./kukan8

```

ジョブの投入方法、ならびに計算結果の確認方法は、5.1 節と同じである。

6 原子構造の最適化

6.1 パラメータファイルの作成

原子構造最適化を行うには、read.inp と atom.xyz を書き換える。以下に、read.inp の例を示す。5.2 節からの変更点を青字にしている。

read.inp ファイルの作成例 (初めの 69 行のみ)

```

1: ![ndisp]
2: 66
3: ![nprocx],[nprocy],[nprocz],[nprock]
4: 2 2 2 1
5: ![xmax],[ymax],[zmax]
6: 10.0d0 10.0d0 10.0d0
7: ![nxmax],[nymax],[nzmax]
8: 30 30 30
9: ![npxmax],[npymax],[npzmax]
10: -8 8 26
11: ![nso],[socang(1)],[socang(2)]
12: 0 0.0d0 0.0d0
13: ![nsym]
14: 0
15: ![neigmx]
16: 8
17: ![natom]
18: 2
19: ![num_atcell]
20: -1
21: ![num_ppcell]
22: -1
23: ![num_ppcell_d]
24: -1
25: ![gmax]
26: 20.0d0
27: ![nperi],[npoishow]
28: 0 0
29: ![numkx],[numky],[numkz],[ksym],[kband]
30: 1 1 1 0 0
31: !k point (write all k points)
32: ![X],[Y],[Z],[weight]
33: 0.00d0 0.00d0 0.00d0 1
34: ![cexco]
35: VWN
36: ![nspv]
37: 1
38: ![epsvh],[epssd],[ratio_diis],[eps_scf]
39: 1.0D-8 1.0D-8 0.3d0 1.0D-8
40: ![ncgmin],[ncgmax],[ncgres]
41: 1 800 801
42: ![nprecon_cg],[nprecon_diis]
43: 1 0
44: ![nsdmax],[nkscg]
45: 4 1
46: ![ndiismax],[ncgscf],[nretcg]
47: 4 200 2000
48: ![nrrz],[nchange]
49: 1 1
50: ![eta],[looplimit],[nbrydn],[etamag(1)],[etamag(2)]
51: 0.20D0 200 10 0.5d0 2.0d0
52: ![tmstep],[nmd_start],[nmd_end],[ngdiis],[sconst]
53: 80.0D0 0 20 5 0.0d0
54: ![biasx],[biasy],[biasz]
55: 0.0D0 0.0D0 0.0D0
56: ![tf],[tfmin],[tfmax]
57: 0.003D0 -10.0D0 30.0D0
58: ![nmdxyz]
59: 0
60: ![chrgd],[npolcon],[polconocc]
61: 0.0D0 0 2.7d0
62: ![endjel],[chrjel]
63: 0.0d0 0.0d0
64: ![fcut]
65: 1.0D-4
66: ![npre],[nevhist]
67: 1 3
68: ![northo]
69: 1

```

次に atom.xyz の例を示す。ここでは、原子構造を最適化するので、各方向の構造最適化のスイッチを 1 にする。4 章からの変更点を青字にしている。

atom.xyz の作成例 (初めの 3 行のみ)

```

1:![ x], [y], [z], [atom number], switch [x], [y], [z], [weight], switches [soc], [pp], [na]
2: 0.5500000000000000D+00 0.5500000000000000D+00 0.5500000000000000D+00 6 1 1 1 22056.00 00 1 1a
3:-0.5500000000000000D+00 -0.5500000000000000D+00 -0.5500000000000000D+00 8 1 1 1 29408.00 00 1 2a

```

6.2 プログラムの実行

パラメータファイルの変更が終了したら、プログラムを実行する。プログラムの実行は、5.3節で用いた実行スクリプト job.sh を用いて、ジョブを投入する。

プログラムが終了すると、mdresult.dat に各原子構造最適化ステップごとの電子状態の情報が出力される。mdresult.dat の最後の部分 mdstep=20 のところで、total energy が約-29.170556(a.u.), atom coordinate (output) から計算した原子間距離 2 つの原子の距離が 2.14(a.u.) 程度になっていれば成功である。

7 スピン分極した系の電子状態を計算する

ほとんどの原子やイオン、O₂ 分子、S₂ 分子などはスピン分極しており、このようなものを扱うにはスピンを考慮した計算を行う必要がある。ここでは、O₂ 分子の電子状態計算を例に説明する。

7.1 ディレクトリの準備

4章と同様にディレクトリの作成とファイルのコピーを行う。擬ポテンシャルを格納するディレクトリ pspaw には、酸素用の擬ポテンシャル paw.008 をコピーする。

7.2 パラメータファイルの作成

O₂ 分子を計算するには read.inp と atom.xyz を書き換える。以下に、read.inp の例を示す。5.2章からの変更点を青字にしている。

```
read.inp ファイルの作成例 (初めの 69 行のみ)
1:  ! [ndisp]
2:  66
3:  ! [nprocx], [nprocy], [nprocz], [nprock]
4:  2 2 2 1
5:  ! [xmax], [ymax], [zmax]
6:  10.0d0 10.0d0 10.0d0
7:  ! [nxmax], [nymax], [nzmax]
8:  30 30 30
9:  ! [npxmax], [npymax], [npzmax]
10: -8 8 26
11: ! [nso], [socang(1)], [socang(2)]
12: 0 0.0d0 0.0d0
13: ! [nsym]
14: 0
15: ! [neigmx]
16: 8
17: ! [natom]
18: 2
19: ! [num_atcell]
20: -1
21: ! [num_ppcell]
22: -1
23: ! [num_ppcell_d]
24: -1
25: ! [gmax]
26: 20.0d0
27: ! [nperi], [npopshow]
28: 0 0
29: ! [numkx], [numky], [numkz], [ksym], [kband]
30: 1 1 1 0 0
31: !k point (write all k points)
32: ! [X], [Y], [Z], [weight]
```



```

33: 0.00d0 0.00d0 0.00d0 1
34: ![cexco]
35: VWN
36: ![nspv]
37: 2
38: ![epsvh],[epssd],[ratio-diis],[eps_scf]
39: 1.0D-8 1.0D-8 0.3d0 1.0D-8
40: ![ncgmin],[ncgmax],[ncgres]
41: 1 800 801
42: ![nprecon_cg],[nprecon-diis]
43: 1 0
44: ![nsdmax],[nkscg]
45: 4 1
46: ![ndiimax],[ncgscf],[nretcg]
47: 4 200 2000
48: ![nrrz],[nchange]
49: 1 1
50: ![eta],[looplimit],[nbrydn],[etamag(1)],[etamag(2)]
51: 0.20D0 200 10 0.5d0 2.0d0
52: ![tmstep],[nmd_start],[nmd_end],[ngdiis],[sconst]
53: 0.0D0 0 1 1 0.0d0
54: ![biasx],[biasy],[biasz]
55: 0.0D0 0.0D0 0.0D0
56: ![tf],[tfmin],[tfmax]
57: 0.003D0 -10.0D0 30.0D0
58: ![nmdxyz]
59: 0
60: ![chrgd],[npolcon],[polconocc]
61: 0.0D0 0 2.7d0
62: ![endjel],[chrjel]
63: 0.0d0 0.0d0
64: ![fcut]
65: 1.0D-4
66: ![npre],[nevhist]
67: 1 3
68: ![northo]
69: 1

```

次に atom.xyz の例を示す。

atom.xyz の作成例 (初めの 3 行のみ)

```

1:![ x], [y], [z], [atom number], switch [x], [y], [z], [weight], switches [soc], [pp], [na]
2: 0.1100000000000000D+01 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 8 1 1 1 29408.00 00 1 1a
3:-0.1100000000000000D+01 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 8 1 1 1 29408.00 00 1 2a

```

7.3 プログラムの実行

パラメータファイルの変更が終了したら、プログラムを実行する。プログラムの実行は、5.3 節で用いた実行スクリプト job.sh を用いて、ジョブを投入する。

7.4 結果の確認

計算が終了すると mdresult.dat ファイルが出力される。以下に、mdresult.dat の出力例を示す。

```

computed by kukan8e 03/29/2017-01
===== data from read.inp =====
ndisp      :          66
nprocx     :           2
nprocy     :           2
nprocz     :           2
xmax       :    10.00000000000000
ymax       :    10.00000000000000
zmax       :    10.00000000000000
nxmax      :           30
nymax      :           30
nzmax      :           30
npxmax     :           -8
npymax     :            8
npzmax     :           26
nso        :            0

```

```

socang      :    0.000E+00  0.000E+00  0.000E+00
nsym       :          0
neigmx    :          8
natom     :          2
num_atcell :          2
num_ppcell :          2
num_ppcell_d:        2
gmaxps    : 20.000000000000000
nperi     :          0
npopshow  :          0
numkx     :          1
numky     :          1
numkz     :          1
ksym      :          0
kband     :          0
cexco     :      vwn
nspv      :          2
epsvh     : 1.0000000000000000E-008
epssd     : 1.0000000000000000E-008
ratio_diis : 0.3000000000000000
eps_scf   : 1.0000000000000000E-008
ncgmin    :          1
ncgmax    :         800
ncgres    :         801
nprecon_cg :          1
nprecon_diis:          0
nsdmax    :          4
nkscg     :          1
ndiismax  :          4
ncgscf    :         200
nretcg    :         2000
nrrz      :          1
nchange   :          1
eta       : 0.2000000000000000
etamag    : 0.5000E+00  0.2000E+01
looplimit :         200
nbrydn    :         10
tmstep    : 0.0000000000000000E+000
nmd_start :          0
nmd_end   :          1
ngdiis    :          1
sconst    : 0.0000000000000000E+000
biasx     : 0.0000000000000000E+000
biasy     : 0.0000000000000000E+000
biasz     : 0.0000000000000000E+000
tf        : 3.0000000000000000E-003
tfmin     : -10.000000000000000
tfmax     : 30.000000000000000
nmdxyz    :          0
chrgd     : 0.0000000000000000E+000
npolcon   :          0
polconocc : 2.7000000000000000
endjel    : 0.0000000000000000E+000
chrjel    : 0.0000000000000000E+000
fcut      : 1.0000000000000000E-004
npre      :          1
nevhist   :          3
northo    :          1
eps       : 1.0000000000000000E-016
eps_eig_diis: 1.0000000000000000E-014
alambda_diis: 0.5000000000000000
alambda_min : 0.1000000000000000
alambda_max : 1.0000000000000000
nradmx    :         1502
nrprjmx   :          6
nprjmx    :         18
lsphe1    :          8
nlmax     :          4
lrhomx    :         25
nfiltyp   :          1
psctoff   : 1.0500000000000000
nqmx      :         400

```

```

psftrad      : 10.000000000000000
psctrat      : 1.000000000000000
psext        : 2.000000000000000
filpp        : 2.000000000000000E-002
rctpcc       : 2.000000000000000
nmesh        : 2
npmesh       : 2
veta         : 0.200000000000000
new_pwx      : 0
new_pwy      : 0
new_pwz      : 0
new_rsx      : 0
new_rsy      : 0
new_rsz      : 0
nint1dmax    : 1000
ndec         : 12
nf           : 4
nfdg         : 4
nfh          : 4
nrasy        : 0
nrasz        : 0
nrepx        : 1
zs_pre       : 0.500000000000000
pol_pre      : 1.500000000000000

```

=====
Filtering of pseudopotentials is implemented by Fermi distribution.
npxmax, npymax, and npzmax are updated below.

```

===== data computed by listvecdim =====
npxmax      : 8
npymax      : 8
npzmax      : 8

```

```

=====
cell size [lx,ly,lz (a.u.)]
0.200000000D+02 0.200000000D+02 0.200000000D+02
coarse grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
0.333333333D+00 0.333333333D+00 0.333333333D+00
dense grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
0.166666667D+00 0.166666667D+00 0.166666667D+00
cutoff energy of wave functions [gmax_coarse,gmax_dense (Ry)]
0.888264396D+02 0.355305758D+03
number of electron      charge      spin
0.120000000D+02 0.000000000D+00 0.200000000D+01
electric field [ex,ey,ez (a.u./a.u.)]
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00
time step (a.u.) (fs)
0.000000000D+00 0.000000000D+00
thermo (k)      kt (a.u.)
0.947268709D+03 0.300000000D-02
cutoff of force acting on atoms (a.u.)
0.100000000D-03
charge mixing ratio of scf
0.200000000D+00
mag. mix. rat., weight of mag. in F_broyd
0.500000000D+00 0.200000000D+01
nrasy,nrasz
0      0
Wavefunctions & electron density are generated automatically.
total charge 12.000000000000000 (electrons)
fermi level -0.200971118756570 (hartree)
spin polarization -1.99998396516831 (\mu_B)
atomic charge(electrons)
1 6.00000133848120
2 5.99999819350704

```

| k | spin | band | eigen value | residual norm | occupation |
|---|------|------|-------------------|------------------|------------------|
| 1 | 1 | 1 | -0.1208809610E+01 | 0.1983694557E-06 | 0.1000000000E+01 |
| 1 | 1 | 2 | -0.6768339336E+00 | 0.7265701623E-07 | 0.1000000000E+01 |
| 1 | 1 | 3 | -0.4707114513E+00 | 0.8016383386E-07 | 0.1000000000E+01 |
| 1 | 1 | 4 | -0.4570551337E+00 | 0.7569689472E-06 | 0.1000000000E+01 |
| 1 | 1 | 5 | -0.4570551337E+00 | 0.7644773082E-06 | 0.1000000000E+01 |
| 1 | 1 | 6 | -0.1636900129E+00 | 0.8111198396E-05 | 0.4008717049E-05 |
| 1 | 1 | 7 | -0.1636900128E+00 | 0.8111483469E-05 | 0.4008717023E-05 |

```

1 1 8 0.4081082372E-01 0.2043701728E-01 0.9965035554E-35
1 2 1 -0.1254553948E+01 0.1165788014E-06 0.1000000000E+01
1 2 2 -0.7390928147E+00 0.8173880198E-07 0.1000000000E+01
1 2 3 -0.5193707662E+00 0.2067187376E-05 0.1000000000E+01
1 2 4 -0.5193707662E+00 0.2070250955E-05 0.1000000000E+01
1 2 5 -0.5132248426E+00 0.6074156678E-07 0.1000000000E+01
1 2 6 -0.2382522248E+00 0.3582800592E-05 0.9999959913E+00
1 2 7 -0.2382522247E+00 0.3585528225E-05 0.9999959913E+00
1 2 8 0.3827315151E-01 0.1039612093E-01 0.2321905455E-34
Scf= 30 dp= 0.9568422665D-08
one electron energy -7.29258225155358 (hartree)
exchange correlation energy -6.53042442690354 (hartree)
hartree energy -43.0468963687653 (hartree)
ewald energy 16.3636363636364 (hartree)
field correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
B_con correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
helmholtz free energy -40.5062673294884 (hartree)
Total energy -40.5062666835861 (hartree)
atomic force
1 0.7867502558242023D-01 0.9811362833289650D-09 0.4125588759507082D-12
2 -0.7867502558242023D-01 -0.9811362833289650D-09 -0.4125588759507082D-12
mdstep= 1
atom coordinate (input)
0.1100000000000000D+01 0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 8 0 0 0 29408.00 00 1 1a
-0.1100000000000000D+01 0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 8 0 0 0 29408.00 00 1 2a
atom coordinate (output)
0.1100000000000000D+01 0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 8 0 0 0 29408.00 00 1 1a
-0.1100000000000000D+01 0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 8 0 0 0 29408.00 00 1 2a
real time 115.700261442922 (sec)
com. time 24.1898171515204 (sec)
com. vol. 13922409984.0000 (byte)

```

mdresult.dat の total energy と atom force が、上の内容と 10 桁程度一致していれば、計算は成功である。

引き続き、原子構造最適化を行うには、同じく 6 章の要領で行う。

8 結晶や表面の電子状態計算

本書のこれまでの計算は、孤立したクラスターの電子状態を求める計算であった。本章では周期構造をもった結晶や表面の計算方法を説明する。

8.1 スーパーセル

周期性を持つ結晶や表面を計算する場合には、その 1 周期分を 1 つのユニットとしたスーパーセルを用いる。例えば、図 2 のように規則的に原子の並んだ、一層の薄膜を考えよう。図において、白抜き丸は原子である。薄膜は図中央の正方形を最小単位として周期構造をなしている。このような場合、すべての原子を計算しなくても、正方形内だけを計算すればよい。ここで注意しなくてはならないことは、計算対象となる原子の数は 5 個ではなく 2 個である。なぜなら、原子 A を中心に考えると B, C, D は原子 A のコピーである。このことは、スーパーセルを 1 周期分上下左右に平行移動させれば、原子 A が B, C, D に重なることを考えれば簡単に理解できる。このように、スーパーセルを用いると計算しなくてはならない原子の数が、見かけより少ない場合がよくある。モデルを組むときに、スーパーセルを 1 周期分平行移動させると原子が重なってしまうことがないように注意する必要がある。

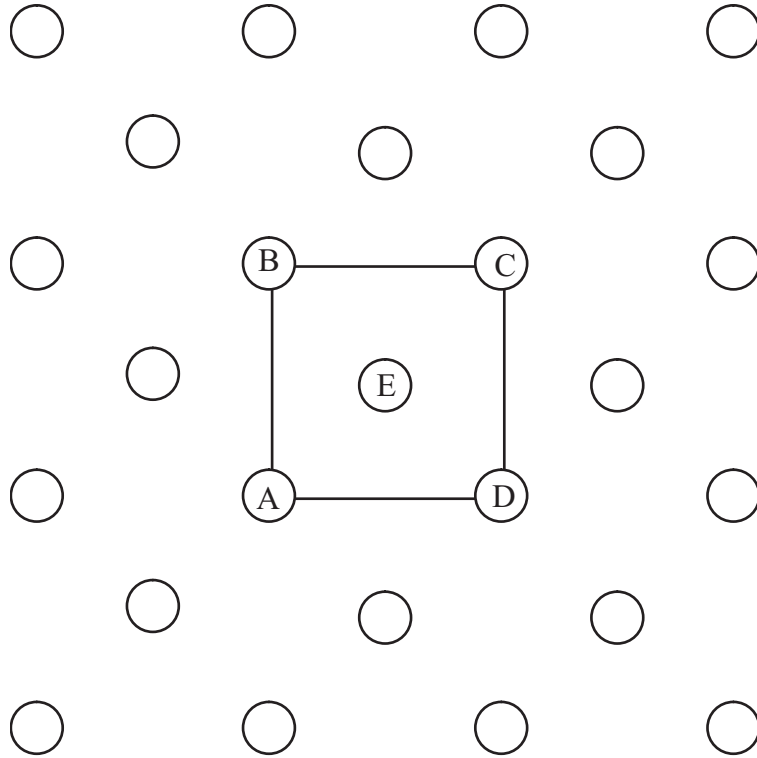


図 2: スーパーセル

8.2 リチウム結晶の電子状態計算を行う

結晶は、 x , y , z のすべての方向に周期性を持っている。したがって、`read.inp` の境界条件を決定するパラメータ `nperi` は 3 である。

4 章と同様にディレクトリの作成とファイルのコピーを行う。擬ポテンシャルを格納するディレクトリ `pspaw` には、リチウム用の擬ポテンシャル `paw.003` をコピーする。

まず、`read.inp` を以下のように書き換える。リチウムの格子定数は $6.64(\text{a.u.})$ なので、計算領域 $2 \times \{x, y, z\}_{\text{max}}$ が $6.64(\text{a.u.})$ になるように $\{x, y, z\}_{\text{max}}$ を 3.32 とする。以下に、`read.inp` の例を示す。4 章からの変更点を青字にしている。

```
read.inp ファイルの作成例 (初めの 69 行のみ)
1: ![ndisp]
2: 66
3: ![nprocx],[nprocy],[nprocz],[nprock]
4: 1 1 1 1
5: ![xmax],[ymax],[zmax]
6: 3.32d0 3.32d0 3.32d0
7: ![nxmax],[nymax],[nzmax]
8: 10 10 10
9: ![npxmax],[npymax],[npzmax]
10: -8 8 26
11: ![nso],[socang(1)],[socang(2)]
12: 0 0.0d0 0.0d0
13: ![nsym]
14: 0
15: ![neigmx]
16: 8
17: ![natom]
18: 2
19: ![num_atcell]
20: -1
21: ![num_ppcell]
22: -1
23: ![num_ppcell_d]
24: -1
```

```

25: ![gmax]
26: 20.0d0
27: ![nperi], [npopshow]
28: 3 0
29: ![numkx], [numky], [numkz], [ksym], [kband]
30: 1 1 1 0 0
31: !k point (write all k points)
32: ![X], [Y], [Z], [weight]
33: 0.00d0 0.00d0 0.00d0 1
34: ![cexco]
35: VWN
36: ![nspv]
37: 1
38: ![epsvh], [epssd], [ratio_diis], [eps_scf]
39: 1.0D-8 1.0D-8 0.3d0 1.0D-8
40: ![ncgmin], [ncgmax], [ncgres]
41: 1 800 801
42: ![nprecon_cg], [nprecon_diis]
43: 1 0
44: ![nsdmax], [nkscg]
45: 4 1
46: ![ndiismax], [ncgscf], [nretcg]
47: 4 200 2000
48: ![nrrz], [nchange]
49: 1 1
50: ![eta], [looplimit], [nbrydn], [etamag(1)], [etamag(2)]
51: 0.20D0 200 10 0.5d0 2.0d0
52: ![tmstep], [nmd_start], [nmd_end], [ngdiis], [sconst]
53: 0.0D0 0 1 1 0.0d0
54: ![biasx], [biasy], [biasz]
55: 0.0D0 0.0D0 0.0D0
56: ![tf], [tfmin], [tfmax]
57: 0.003D0 -10.0D0 30.0D0
58: ![nmdxyz]
59: 0
60: ![chrgd], [npolcon], [polconocc]
61: 0.0D0 0 2.7d0
62: ![endjell], [chrjell]
63: 0.0d0 0.0d0
64: ![fcut]
65: 1.0D-4
66: ![npre], [nevhist]
67: 1 3
68: ![northo]
69: 1

```

次に、atom.xyz を以下のように書き換える。8.1 節で述べたように、リチウムは体心立方晶なので最小単位セルに必要な原子数は 2 個であり、座標ファイルは次の例のようになる。

atom.xyz の作成例 (初めの 3 行のみ)

```

1:![x], [y], [z], [atom number], switch [x], [y], [z], [weight], switches [soc], [pp], [na]
2:0.3320000000000000D+01 0.3320000000000000D+01 0.3320000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 1a
3:0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 3 0 0 0 12866.00 00 1 2a

```

ここで、1 行目の原子の座標の正負は任意だが、プログラムの中で自動的に上のように変更されるため、mdresult.dat などの出力ファイルには全て変更された後の値が出力される²。5.1 章で作成した実行スクリプト job.sh を使い、プログラムを実行する。以下に、電子状態計算の実行結果 mdresult.dat を示す。total energy が次の内容と 10 桁程度一致していれば、計算は成功である。

mdresult.dat の出力例

```

computed by kukan8e 03/29/2017-01
===== data from read.inp =====
ndisp      :      66
nprocx     :       1
nprocy     :       1
nprocz     :       1
xmax       :   3.3200000000000000
ymax       :   3.3200000000000000
zmax       :   3.3200000000000000
nxmax      :      10
nymax      :      10
nzmax      :      10
npxmax     :      -8

```

²周期境界条件の場合は、プログラム中で $-x_{\text{max}}+dx/2 \leq x \leq +x_{\text{max}}+dx/2$ の範囲内に原子が納まるように変更される。

```

npymax      :      8
npzmax      :     26
nso         :      0
socang      :    0.000E+00  0.000E+00  0.000E+00
nsym        :      0
neigmx     :      8
natom       :      2
num_atcell  :      2
num_ppcell  :      2
num_ppcell_d:      2
gmaxps     :    20.00000000000000
nperi      :      3
npopshow   :      0
numkx      :      1
numky      :      1
numkz      :      1
ksym       :      0
kband      :      0
cexco      :     vwn
nspv       :      1
epsvh      :    1.000000000000000E-008
epssd      :    1.000000000000000E-008
ratio_diis  :    0.300000000000000
eps_scf    :    1.000000000000000E-008
ncgmin     :      1
ncgmax     :     800
ncgres     :     801
nprecon_cg :      1
nprecon_diis:      0
nsdmax     :      4
nkscg      :      1
ndiismax   :      4
ncgscf     :     200
nretcg     :     2000
nrrz       :      1
nchange    :      1
eta        :    0.200000000000000
etamag     :    0.5000E+00  0.2000E+01
looplimit  :     200
nbrydn     :     10
tmstep     :    0.000000000000000E+000
nmd_start  :      0
nmd_end    :      1
ngdiis     :      1
sconst     :    0.000000000000000E+000
biasx      :    0.000000000000000E+000
biasy      :    0.000000000000000E+000
biasz      :    0.000000000000000E+000
tf         :    3.000000000000000E-003
tfmin      :   -10.000000000000000
tfmax      :    30.000000000000000
nmdxyz     :      0
chrgd      :    0.000000000000000E+000
npolcon    :      0
polconocc  :    2.700000000000000
endjel     :    0.000000000000000E+000
chrjel     :    0.000000000000000E+000
fcut       :    1.000000000000000E-004
npre       :      1
nevhist    :      3
northo     :      1
eps        :    1.000000000000000E-016
eps_eig_diis:    1.000000000000000E-014
alambda_diis:    0.500000000000000
alambda_min :    0.100000000000000
alambda_max :    1.000000000000000
nradm      :     1502
nrprjmx    :      6
nprjmx     :     18
lsphe     :      8
nlmax      :      4
lrhomx     :     25

```

```

nfiltyp      :      1
psctoff     :  1.0500000000000000
nqmx        :      400
psftrad     :  10.0000000000000000
psctrat     :  1.0000000000000000
psext       :  2.0000000000000000
filpp       :  2.0000000000000000E-002
rctpcc      :  2.0000000000000000
nmesh       :      2
npmesh      :      2
veta        :  0.2000000000000000
new_pwx     :      11
new_pwy     :      11
new_pwz     :      11
new_rsx     :      11
new_rsy     :      11
new_rsz     :      11
nint1dmax   :     1000
ndec        :      12
nf          :      4
nfdg        :      4
nfh         :      4
nrasy       :      0
nrasz       :      0
nrepx       :      1
zs_pre      :  0.5000000000000000
pol_pre     :  1.5000000000000000

```

=====
Filtering of pseudopotentials is implemented by Fermi distribution.
npxmax, npymax, and npzmax are updated below.

```

===== data computed by listvecdim =====
npxmax      :      13
npymax      :      13
npzmax      :      13

```

```

=====
cell size [lx,ly,lz (a.u.)]
  0.664000000D+01  0.664000000D+01  0.664000000D+01
coarse grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
  0.332000000D+00  0.332000000D+00  0.332000000D+00
dense grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
  0.166000000D+00  0.166000000D+00  0.166000000D+00
cutoff energy of wave functions [gmax_coarse,gmax_dense (Ry)]
  0.895413376D+02  0.358165351D+03
sample k point [skx,sky,skz (2pi/l)] weight
  0.000000000D+00  0.000000000D+00  0.000000000D+00  1
number of electron      charge      spin
  0.200000000D+01  0.000000000D+00  0.100000000D+01
electric field [ex,ey,ez (a.u./a.u.)]
  0.000000000D+00  0.000000000D+00  0.000000000D+00
time step (a.u.) (fs)
  0.000000000D+00  0.000000000D+00
thermo (k)      kt (a.u.)
  0.947268709D+03  0.300000000D-02
cutoff of force acting on atoms (a.u.)
  0.100000000D-03
charge mixing ratio of scf
  0.200000000D+00
nrasy,nrasz
  0              0

```

Wavefunctions & electron density are generated automatically.
total charge 2.0000000000000000 (electrons)
fermi level 0.0000000000000000E+000 (hartree)

| k | spin | band | eigen value | residual norm | occupation |
|---|------|------|-------------------|------------------|------------------|
| 1 | 1 | 1 | -0.1167088446E+00 | 0.1730416405E-06 | 0.1000000000E+01 |
| 1 | 1 | 2 | 0.2003272717E+00 | 0.9706159597E-07 | 0.9992107771E-29 |
| 1 | 1 | 3 | 0.2003272717E+00 | 0.1144501253E-06 | 0.9992107757E-29 |
| 1 | 1 | 4 | 0.2003272717E+00 | 0.2579767073E-06 | 0.9992107757E-29 |
| 1 | 1 | 5 | 0.4749743482E+00 | 0.6641748123E-05 | 0.0000000000E+00 |
| 1 | 1 | 6 | 0.5117631824E+00 | 0.7903519841E-07 | 0.0000000000E+00 |
| 1 | 1 | 7 | 0.5117631824E+00 | 0.1145198747E-06 | 0.0000000000E+00 |
| 1 | 1 | 8 | 0.5117631824E+00 | 0.1304499639E-06 | 0.0000000000E+00 |


```

Scf= 21 dp= 0.9339998342D-08
one electron energy -0.233417689152553 (hartree)
exchange correlation energy -2.94987053657499 (hartree)
hartree energy -2.729244276725520E-003 (hartree)
ewald energy -0.548077326733234 (hartree)
field correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
B_con correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
energy offset of ps. pot. -8.985242223158289E-004 (hartree)
energy jellium/ions 0.000000000000000E+000 (hartree)
helmholtz free energy -3.73499332095982 (hartree)
Total energy -3.73499332095982 (hartree)
atomic force
1 0.1799008914857649D-17 -0.6247067097839938D-17 -0.2711183739934840D-16
2 -0.1799008914857646D-17 0.6247067097839936D-17 0.2711183739934840D-16
mdstep= 1
atom coordinate (input)
0.332000000000000D+01 0.332000000000000D+01 0.332000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 1a
0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 3 0 0 0 12866.00 00 1 2a
atom coordinate (output)
0.332000000000000D+01 0.332000000000000D+01 0.332000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 1a
0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 3 0 0 0 12866.00 00 1 2a
real time 9.41127430897905 (sec)
com. time 0.790023893845500 (sec)
com. vol. 0.000000000000000E+000 (byte)

```

8.3 リチウム表面の電子状態計算を行う

次に、表面の電子状態計算を行う。第一原理電子状態計算手法で、表面のように面垂直方向の一方は真空、反対方向には結晶が無限に続く物体の計算方法は、現在のところ実用化されていない。したがって、表面の計算を行うには、原子層を何層か積んだ薄膜を表面に見立てて計算している。ここでは、リチウム(001)4原子層薄膜の電子状態計算を行う。薄膜は、 x 、 y 方向に周期性を持っている。したがって、read.inpの境界条件を決定するパラメータnperiは2である。ディレクトリの作成とファイルのコピーは、8.2節と全く同じである。作業後、8.2節と同じく、read.inpとatom.xyzを以下のように編集する。read.inpは、8.2節からの変更点を青字で示す。リチウムの格子定数は6.64(a.u.)なので、計算領域 $2 \times \{x, y, z\}_{\max}$ が6.64(a.u.)になるように $\{x, y, z\}_{\max}$ を3.32とする。また、周期性のない z 方向は、境界面を原子から離しておかなければならないので、長めに設定しておく。また、4原子層なので、最小単位セルに必要な原子数は4個である。

```

read.inp ファイルの作成例 (初めの 69 行のみ)
1: ![ndisp]
2: 66
3: ![nprocx],[nprocy],[nprocz],[nprock]
4: 1 1 1 1
5: ![xmax],[ymax],[zmax]
6: 3.32d0 3.32d0 13.28d0
7: ![nxmax],[nymax],[nzmax]
8: 10 10 40
9: ![npxmax],[npymax],[npzmax]
10: -8 8 26
11: ![nso],[socang(1)],[socang(2)]
12: 0 0.0d0 0.0d0
13: ![nsym]
14: 0
15: ![neigmx]
16: 16
17: ![natom]
18: 4
19: ![num_atcell]
20: -1
21: ![num_ppcell]
22: -1
23: ![num_ppcell_d]
24: -1
25: ![gmax]
26: 20.0d0

```

```

27: ! [nperi], [npopshow]
28: 2 0
29: ! [numkx], [numky], [numkz], [ksym], [kband]
30: 1 1 1 0 0
31: ! k point (write all k points)
32: ! [X], [Y], [Z], [weight]
33: 0.00d0 0.00d0 0.00d0 1
34: ! [cexco]
35: VWN
36: ! [nspv]
37: 1
38: ! [epsvh], [epssd], [ratio-diis], [eps_scf]
39: 1.0D-8 1.0D-8 0.3d0 1.0D-8
40: ! [ncgmin], [ncgmax], [ncgres]
41: 1 800 801
42: ! [nprecon_cg], [nprecon-diis]
43: 1 0
44: ! [nsdmax], [nkscg]
45: 4 1
46: ! [ndiimax], [ncgscf], [nretcg]
47: 4 200 2000
48: ! [nrrz], [nchange]
49: 1 1
50: ! [eta], [looplimit], [nbrydn], [etamag(1)], [etamag(2)]
51: 0.20D0 200 10 0.5d0 2.0d0
52: ! [tmstep], [nmd_start], [nmd_end], [ngdiis], [sconst]
53: 0.0D0 0 1 1 0.0d0
54: ! [biasx], [biasy], [biasz]
55: 0.0D0 0.0D0 0.0D0
56: ! [tf], [tfmin], [tfmax]
57: 0.003D0 -10.0D0 30.0D0
58: ! [nmdxyz]
59: 0
60: ! [chrgd], [npolcon], [polconocc]
61: 0.0D0 0 2.7d0
62: ! [endjel], [chrjel]
63: 0.0d0 0.0d0
64: ! [fcut]
65: 1.0D-4
66: ! [npre], [nevhist]
67: 1 3
68: ! [northo]
69: 1

```

atom.xyz の作成例 (初めの 5 行のみ)

```

1: ! [x], [y], [z], [atom number], switch [x], [y], [z], [weight], switches [soc], [pp], [na]
2: 0.3320000000000000D+01 0.3320000000000000D+01 -0.4980000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 1a
3: 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 -0.1660000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 2a
4: 0.3320000000000000D+01 0.3320000000000000D+01 0.1660000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 3a
5: 0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.4980000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 4a

```

5.1 章で作成した実行スクリプト job.sh を使い、プログラムを実行する。以下に、電子状態計算の実行結果 mdresult.dat を示す。total energy が、次の内容と 10 桁程度一致していれば、計算は成功である。

mdresult.dat の出力例

```

computed by kukan8e 03/29/2017-01
===== data from read.inp =====
ndisp      :      66
nprocx     :       1
nprocy     :       1
nprocz     :       1
xmax       :   3.320000000000000
ymax       :   3.320000000000000
zmax       :  13.280000000000000
nxmax      :      10
nymax      :      10
nzmax      :      40
npxmax     :      -8
npymax     :       8
npzmax     :      26
nso        :       0
socang     :   0.000E+00  0.000E+00  0.000E+00
nsym       :       0
neigmx     :      16
natom      :       4
num_atcell :       4

```

```

num_ppcell : 4
num_ppcell_d: 4
gmaxps : 20.000000000000000
nperi : 2
npopshow : 0
numkx : 1
numky : 1
numkz : 1
ksym : 0
kband : 0
cexco : vwn
nspv : 1
epsvh : 1.0000000000000000E-008
epssd : 1.0000000000000000E-008
ratio_diis : 0.3000000000000000
eps_scf : 1.0000000000000000E-008
ncgmin : 1
ncgmax : 800
ncgres : 801
nprecon_cg : 1
nprecon_diis: 0
nsdmax : 4
nkscg : 1
ndiismax : 4
ncgscf : 200
nretcg : 2000
nrrz : 1
nchange : 1
eta : 0.2000000000000000
etamag : 0.5000E+00 0.2000E+01
looplimit : 200
nbrydn : 10
tmstep : 0.0000000000000000E+000
nmd_start : 0
nmd_end : 1
ngdiis : 1
sconst : 0.0000000000000000E+000
biasx : 0.0000000000000000E+000
biasy : 0.0000000000000000E+000
biasz : 0.0000000000000000E+000
tf : 3.0000000000000000E-003
tfmin : -10.000000000000000
tfmax : 30.000000000000000
nmdxyz : 0
chrgd : 0.0000000000000000E+000
npolcon : 0
polconocc : 2.7000000000000000
endjel : 0.0000000000000000E+000
chrjel : 0.0000000000000000E+000
fcut : 1.0000000000000000E-004
npre : 1
nevhist : 3
northo : 1
eps : 1.0000000000000000E-016
eps_eig_diis: 1.0000000000000000E-014
alambda_diis: 0.5000000000000000
alambda_min : 0.1000000000000000
alambda_max : 1.0000000000000000
nradmx : 1502
nrprjmx : 6
nprjmx : 18
lspbel : 8
nlmax : 4
lrhomx : 25
nfiltyp : 1
psctoff : 1.0500000000000000
nqmx : 400
psftrad : 10.000000000000000
psctrat : 1.0000000000000000
psext : 2.0000000000000000
filpp : 2.0000000000000000E-002
rctpcc : 2.0000000000000000

```

```

nmesh      :      2
npmesh     :      2
veta       : 0.2000000000000000
new_pwx    :     11
new_pwy    :     11
new_pwz    :      0
new_rsx    :     11
new_rsy    :     11
new_rsz    :      0
nint1dmax  :    1000
ndec       :     12
nf         :      4
nfdg       :      4
nfh        :      4
nrasy      :      0
nrasz      :      0
nrepx      :      1
zs_pre     : 0.5000000000000000
pol_pre    : 1.5000000000000000

```

=====
Filtering of pseudopotentials is implemented by Fermi distribution.
npxmax, npymax, and npzmax are updated below.

```

===== data computed by listvecdim =====
npxmax     :     13
npymax     :     13
npzmax     :     13

```

```

=====
cell size [lx,ly,lz (a.u.)]
  0.664000000D+01  0.664000000D+01  0.265600000D+02
coarse grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
  0.332000000D+00  0.332000000D+00  0.332000000D+00
dense grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
  0.166000000D+00  0.166000000D+00  0.166000000D+00
cutoff energy of wave functions [gmax_coarse,gmax_dense (Ry)]
  0.895413376D+02  0.358165351D+03
sample k point [skx,sky,skz (2pi/1)] weight
  0.000000000D+00  0.000000000D+00  0.000000000D+00    1
number of electron      charge      spin
  0.400000000D+01  0.000000000D+00  0.100000000D+01
electric field [ex,ey,ez (a.u./a.u.)]
  0.000000000D+00  0.000000000D+00  0.000000000D+00
time step (a.u.) (fs)
  0.000000000D+00  0.000000000D+00
thermo (k)      kt (a.u.)
  0.947268709D+03  0.300000000D-02
cutoff of force acting on atoms (a.u.)
  0.100000000D-03
charge mixing ratio of scf
  0.200000000D+00
nrasy,nrasz
  0      0

```

Wavefunctions & electron density are generated automatically.

```

total charge  4.0000000000000000    (electrons)
fermi level  -0.150688094499856    (hartree)
atomic charge(electrons)
  1  0.966936137479371
  2  1.03306424821140
  3  1.03306323851557
  4  0.966936375746787

```

| k,spin, | band , | eigen value , | residual norm , | occupation |
|---------|--------|-------------------|------------------|------------------|
| 1 1 | 1 | -0.2176215299E+00 | 0.1319010351E-06 | 0.9999999998E+00 |
| 1 1 | 2 | -0.1755650933E+00 | 0.3407204571E-06 | 0.9997496332E+00 |
| 1 1 | 3 | -0.1258110980E+00 | 0.1192467683E-05 | 0.2503670419E-03 |
| 1 1 | 4 | -0.7437630773E-01 | 0.5275046797E-05 | 0.8968862531E-11 |
| 1 1 | 5 | -0.1130978723E-01 | 0.2239496850E-04 | 0.6651558559E-20 |
| 1 1 | 6 | 0.8103562302E-01 | 0.3499588687E-03 | 0.2848105360E-33 |
| 1 1 | 7 | 0.9697083340E-01 | 0.3846284026E-06 | 0.1405070360E-35 |
| 1 1 | 8 | 0.9697083340E-01 | 0.4321257975E-06 | 0.1405070360E-35 |
| 1 1 | 9 | 0.1215480039E+00 | 0.6505736683E-03 | 0.3888554921E-39 |
| 1 1 | 10 | 0.1475229732E+00 | 0.4424579051E-05 | 0.6753459162E-43 |
| 1 1 | 11 | 0.1475229733E+00 | 0.4431719605E-05 | 0.6753459131E-43 |

```

1 1 12 0.2221597812E+00 0.3024374259E-04 0.0000000000E+00
1 1 13 0.2221597813E+00 0.3029742479E-04 0.0000000000E+00
1 1 14 0.2396237192E+00 0.6079475767E-02 0.0000000000E+00
1 1 15 0.3130861322E+00 0.1915124964E-02 0.0000000000E+00
1 1 16 0.3130862711E+00 0.1913407736E-02 0.0000000000E+00
Scf= 35 dp= 0.7924186543D-08
one electron energy -0.786348332780760 (hartree)
exchange correlation energy -5.90841330064037 (hartree)
hartree energy 5.33757666721861 (hartree)
ewald energy -5.96650333694422 (hartree)
field correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
B_con correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
helmholtz free energy -7.32371622143901 (hartree)
Total energy -7.32368830314674 (hartree)
atomic force
1 0.8454094657409363D-11 0.8454009593672319D-11 -0.3023884784036666D-02
2 -0.2125844702972279D-11 -0.2125766453801245D-11 0.1471990085794482D-02
3 0.1697195248769126D-11 0.1697289820595744D-11 -0.1471870953382727D-02
4 -0.8025445203206208D-11 -0.8025532960466819D-11 0.3023765651624911D-02
mdstep= 1
atom coordinate (input)
0.3320000000000000D+01 0.3320000000000000D+01 -0.4980000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 1a
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 -0.1660000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 2a
0.3320000000000000D+01 0.3320000000000000D+01 0.1660000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 3a
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.4980000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 4a
atom coordinate (output)
0.3320000000000000D+01 0.3320000000000000D+01 -0.4980000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 1a
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 -0.1660000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 2a
0.3320000000000000D+01 0.3320000000000000D+01 0.1660000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 3a
0.0000000000000000D+00 0.0000000000000000D+00 0.4980000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 4a
real time 73.7137713429984 (sec)
com. time 13.5961111705983 (sec)
com. vol. 0.000000000000000E+000 (byte)

```

8.4 サンプリング k メッシュを細かくした計算を行う

結晶の中には、あらゆる波数ベクトル (周期) を持った電子が存在している。すなわち、波動関数は格子と完全に同じ周期のもの (波数ベクトルの成分が整数) は、ブリルアン領域内の波動関数のひとつにすぎない。8.2 章や 8.3 章で行った計算は、数ある波動関数の中から波数ベクトルの成分が整数のものだけを扱った。しかし、厳密な議論では、ブリルアン領域内のすべての波動関数を扱わなければならない。 k 点を増やすということは、ブリルアン領域をメッシュで分割し、すべての波動関数を考慮に入れようというものであり、メッシュが細かくなれば細くなるほど精度が増す。しかし、分割数が多くなればなるほど計算に要する時間も増すので、計算するモデルの大きさに等も考慮して、 k 点の数を決めなければならない。

ここでは、リチウム結晶の電子状態を、第一ブリルアン領域を $4 \times 4 \times 4$ に分割した $64k$ 点で計算する。それぞれの k 点のブリルアン領域での座標は、 $c_x = \frac{2\pi}{L_x}$, $c_y = \frac{2\pi}{L_y}$, $c_z = \frac{2\pi}{L_z}$ とすると

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{2}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, 0, -\frac{1}{2}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, \frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{2}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, 0, -\frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, \frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{2}c_y, 0 \\ -\frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{4}c_y, 0 \\ -\frac{1}{2}c_x, 0, 0 \\ -\frac{1}{2}c_x, \frac{1}{4}c_y, 0 \\ -\frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{2}c_y, \frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{4}c_y, \frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, 0, \frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{2}c_x, \frac{1}{4}c_y, \frac{1}{4}c_z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{4}c_x, -\frac{1}{2}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, -\frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, 0, -\frac{1}{2}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, \frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, -\frac{1}{2}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, -\frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, 0, -\frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, \frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, -\frac{1}{2}c_y, 0 \\ -\frac{1}{4}c_x, -\frac{1}{4}c_y, 0 \\ -\frac{1}{4}c_x, 0, 0 \\ -\frac{1}{4}c_x, \frac{1}{4}c_y, 0 \\ -\frac{1}{4}c_x, -\frac{1}{2}c_y, \frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, -\frac{1}{4}c_y, \frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, 0, \frac{1}{4}c_z \\ -\frac{1}{4}c_x, \frac{1}{4}c_y, \frac{1}{4}c_z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0, -\frac{1}{2}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ 0, -\frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ 0, 0, -\frac{1}{2}c_z \\ 0, \frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ 0, -\frac{1}{2}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ 0, -\frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ 0, 0, -\frac{1}{4}c_z \\ 0, \frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ 0, -\frac{1}{2}c_y, 0 \\ 0, -\frac{1}{4}c_y, 0 \\ 0, 0, 0 \\ 0, \frac{1}{4}c_y, 0 \\ 0, -\frac{1}{2}c_y, \frac{1}{4}c_z \\ 0, -\frac{1}{4}c_y, \frac{1}{4}c_z \\ 0, 0, \frac{1}{4}c_z \\ 0, \frac{1}{4}c_y, \frac{1}{4}c_z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{2}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, 0, -\frac{1}{2}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, \frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{2}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{2}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, 0, -\frac{1}{4}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, \frac{1}{4}c_y, -\frac{1}{4}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{2}c_y, 0 \\ \frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{4}c_y, 0 \\ \frac{1}{2}c_x, 0, 0 \\ \frac{1}{2}c_x, \frac{1}{4}c_y, 0 \\ \frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{2}c_y, \frac{1}{4}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, -\frac{1}{4}c_y, \frac{1}{4}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, 0, \frac{1}{4}c_z \\ \frac{1}{2}c_x, \frac{1}{4}c_y, \frac{1}{4}c_z \end{pmatrix}$$

になる。これらすべての点を計算するわけだが、ここで (k_x, k_y, k_z) と $(-k_x, -k_y, -k_z)$ の波動関数は複素共役の関係にあることを用いれば、計算するのは (k_x, k_y, k_z) だけでよい。よって実際に計算に必要な点は、上の例の場合で 64 点から 36 点に減る。

ブリルアン領域内の座標のうち、係数 c_x, c_y, c_z を除いたものを、read.inp に記述していく。波動関数の複素共役の関係を利用して計算を省いた点は、weight を 2 にしておく。

以下に変更した read.inp を示す。8.2 節からの変更点を、青字で示す。

```

read.inp ファイルの作成例 (初めの 69 行のみ)
1:  ![ndisp]
2:  66
3:  ![nprocx], [nprocy], [nprocz], [nprock]
4:  1 1 1 1
5:  ![xmax], [ymax], [zmax]
6:  3.32d0 3.32d0 3.32d0
7:  ![nxmax], [nymax], [nzmax]
8:  10 10 10
9:  ![npxmax], [npymax], [npzmax]
10: -8 8 26
11:  ![nso], [socang(1)], [socang(2)]
12:  0 0.0d0 0.0d0
13:  ![nsym]
14:  0
15:  ![neigmx]
16:  8
17:  ![natom]
18:  2
19:  ![num_atcell]
20:  -1
21:  ![num_ppcell]
22:  -1
23:  ![num_ppcell_d]
24:  -1
25:  ![gmax]
26:  20.0d0
27:  ![nperi], [npopshow]
28:  3 0
29:  ![numkx], [numky], [numkz], [ksym], [kband]
30:  36 1 1 0 0
31:  !k point (write all k points)
32:  ![X], [Y], [Z], [weight]
33:  -0.50D0 -0.50D0 -0.50D0 1
34:  -0.25D0 -0.50D0 -0.50D0 2
35:  0.00D0 -0.50D0 -0.50D0 1
36:  -0.50D0 -0.25D0 -0.50D0 2
37:  -0.25D0 -0.25D0 -0.50D0 2
38:  0.00D0 -0.25D0 -0.50D0 2
39:  0.25D0 -0.25D0 -0.50D0 2
40:  -0.50D0 0.00D0 -0.50D0 1
41:  -0.25D0 0.00D0 -0.50D0 2
42:  0.00D0 0.00D0 -0.50D0 1
43:  -0.50D0 -0.50D0 -0.25D0 2
44:  -0.25D0 -0.50D0 -0.25D0 2
45:  0.00D0 -0.50D0 -0.25D0 2
46:  0.25D0 -0.50D0 -0.25D0 2
47:  -0.50D0 -0.25D0 -0.25D0 2

```

```

48: -0.25D0 -0.25D0 -0.25D0 2
49: 0.00D0 -0.25D0 -0.25D0 2
50: 0.25D0 -0.25D0 -0.25D0 2
51: -0.50D0 0.00D0 -0.25D0 2
52: -0.25D0 0.00D0 -0.25D0 2
53: 0.00D0 0.00D0 -0.25D0 2
54: 0.25D0 0.00D0 -0.25D0 2
55: -0.50D0 0.25D0 -0.25D0 2
56: -0.25D0 0.25D0 -0.25D0 2
57: 0.00D0 0.25D0 -0.25D0 2
58: 0.25D0 0.25D0 -0.25D0 2
59: -0.50D0 -0.50D0 0.00D0 1
60: -0.25D0 -0.50D0 0.00D0 2
61: 0.00D0 -0.50D0 0.00D0 1
62: -0.50D0 -0.25D0 0.00D0 2
63: -0.25D0 -0.25D0 0.00D0 2
64: 0.00D0 -0.25D0 0.00D0 2
65: 0.25D0 -0.25D0 0.00D0 2
66: -0.50D0 0.00D0 0.00D0 1
67: -0.25D0 0.00D0 0.00D0 2
68: 0.00D0 0.00D0 0.00D0 1
69: ![cexco]
70: VWN
71: ![nspv]
72: 1
73: ![epsvh],[epssd],[ratio.diis],[eps.scf]
74: 1.0D-8 1.0D-8 0.3d0 1.0D-8
75: ![ncgmin],[ncgmax],[ncgres]
76: 1 800 801
77: ![nprecon.cg],[nprecon.diis]
78: 1 0
79: ![nsdmax],[nkscg]
80: 4 1
81: ![ndiismax],[ncgscf],[nretcg]
82: 4 200 2000
83: ![nrrz],[nchange]
84: 1 1
85: ![eta],[looplimit],[nbrydn],[etamag(1)],[etamag(2)]
86: 0.20D0 200 10 0.5d0 2.0d0
87: ![tmstep],[nmd.start],[nmd.end],[ngdiis],[sconst]
88: 0.0D0 0 1 1 0.0d0
89: ![biasx],[biasy],[biasz]
90: 0.0D0 0.0D0 0.0D0
91: ![tf],[tfmin],[tfmax]
92: 0.003D0 -10.0D0 30.0D0
93: ![nmdxyz]
94: 0
95: ![chrgd],[npolcon],[polconocc]
96: 0.0D0 0 2.7d0
97: ![endjel],[chrjel]
98: 0.0d0 0.0d0
99: ![fcut]
100: 1.0D-4
101: ![npre],[nevhist]
102: 1 3
103: ![northo]
104: 1

```

原子座標ファイル atom.xyz は 8.2 章と全く同じでよい。実行スクリプトは、8.2 節と同じである。以下に、電子状態計算結果 mdresult.dat の出力例を記す。total energy が、次の内容と 10 桁程度一致していれば、計算は成功である。

```

mdresult.dat の出力例
computed by kukan8e 03/29/2017-01
===== data from read.inp =====
ndisp      :      66
nprocx     :       1
nprocy     :       1
nprocz     :       1
xmax       :  3.320000000000000
ymax       :  3.320000000000000
zmax       :  3.320000000000000
nxmax      :      10
nymax      :      10
nzmax      :      10
npxmax     :      -8
npymax     :       8
npzmax     :      26
nso        :       0

```

```

socang      :    0.000E+00  0.000E+00  0.000E+00
nsym       :          0
neigmx    :          8
natom     :          2
num_atcell :          2
num_ppcell :          2
num_ppcell_d:        2
gmaxps    : 20.000000000000000
nperi     :          3
npopshow  :          0
numkx     :         36
numky     :          1
numkz     :          1
ksym      :          0
kband     :          0
cexco     :      vwn
nspv      :          1
epsvh     : 1.0000000000000000E-008
epssd     : 1.0000000000000000E-008
ratio_diis : 0.3000000000000000
eps_scf   : 1.0000000000000000E-008
ncgmin    :          1
ncgmax    :         800
ncgres    :         801
nprecon_cg :          1
nprecon_diis:        0
nsdmax    :          4
nkscg     :          1
ndiismax  :          4
ncgscf    :         200
nretcg    :         2000
nrrz      :          1
nchange   :          1
eta       : 0.2000000000000000
etamag    : 0.5000E+00  0.2000E+01
looplimit :         200
nbrydn    :         10
tmstep    : 0.0000000000000000E+000
nmd_start :          0
nmd_end   :          1
ngdiis    :          1
sconst    : 0.0000000000000000E+000
biasx     : 0.0000000000000000E+000
biasy     : 0.0000000000000000E+000
biasz     : 0.0000000000000000E+000
tf        : 3.0000000000000000E-003
tfmin     : -10.000000000000000
tfmax     : 30.000000000000000
nmdxyz    :          0
chrgd     : 0.0000000000000000E+000
npolcon   :          0
polconocc : 2.7000000000000000
endjel    : 0.0000000000000000E+000
chrjel    : 0.0000000000000000E+000
fcut      : 1.0000000000000000E-004
npre      :          1
nevhist   :          3
northo    :          1
eps       : 1.0000000000000000E-016
eps_eig_diis: 1.0000000000000000E-014
alambda_diis: 0.5000000000000000
alambda_min : 0.1000000000000000
alambda_max : 1.0000000000000000
nradmx    :         1502
nrprjmx   :          6
nprjmx    :         18
lsphe1    :          8
nlmax     :          4
lrhomx    :         25
nfiltyp   :          1
psctoff   : 1.0500000000000000
nqmx      :         400

```



```

psftrad      : 10.000000000000000
psctrat      : 1.000000000000000
psext        : 2.000000000000000
filpp        : 2.000000000000000E-002
rctpcc       : 2.000000000000000
nmesh        : 2
npmesh       : 2
veta         : 0.200000000000000
new_pwx      : 11
new_pwy      : 11
new_pwx      : 11
new_rsx      : 11
new_rsy      : 11
new_rsz      : 11
nint1dmax    : 1000
ndec         : 12
nf           : 4
nfdg         : 4
nfh          : 4
nrasy        : 0
nrasz        : 0
nrepx        : 1
zs_pre       : 0.500000000000000
pol_pre      : 1.500000000000000

```

=====
Filtering of pseudopotentials is implemented by Fermi distribution.
npxmax, npymax, and npzmax are updated below.

```

===== data computed by listvecdim =====
npxmax      : 13
npymax      : 13
npzmax      : 13

```

```

=====
cell size [lx,ly,lz (a.u.)]
0.664000000D+01 0.664000000D+01 0.664000000D+01
coarse grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
0.332000000D+00 0.332000000D+00 0.332000000D+00
dense grid spacing [hx,hy,hz (a.u.)]
0.166000000D+00 0.166000000D+00 0.166000000D+00
cutoff energy of wave functions [gmax_coarse,gmax_dense (Ry)]
0.895413376D+02 0.358165351D+03
sample k point [skx,sky,skz (2pi/l)] weight
-0.500000000D+00 -0.500000000D+00 -0.500000000D+00 1
-0.250000000D+00 -0.500000000D+00 -0.500000000D+00 2
0.000000000D+00 -0.500000000D+00 -0.500000000D+00 1
-0.500000000D+00 -0.250000000D+00 -0.500000000D+00 2
-0.250000000D+00 -0.250000000D+00 -0.500000000D+00 2
0.000000000D+00 -0.250000000D+00 -0.500000000D+00 2
0.250000000D+00 -0.250000000D+00 -0.500000000D+00 2
-0.500000000D+00 0.000000000D+00 -0.500000000D+00 1
-0.250000000D+00 0.000000000D+00 -0.500000000D+00 2
0.000000000D+00 0.000000000D+00 -0.500000000D+00 1
-0.500000000D+00 -0.500000000D+00 -0.250000000D+00 2
-0.250000000D+00 -0.500000000D+00 -0.250000000D+00 2
0.000000000D+00 -0.500000000D+00 -0.250000000D+00 2
0.250000000D+00 -0.500000000D+00 -0.250000000D+00 2
-0.500000000D+00 -0.250000000D+00 -0.250000000D+00 2
0.250000000D+00 -0.250000000D+00 -0.250000000D+00 2
-0.500000000D+00 0.000000000D+00 -0.250000000D+00 2
0.000000000D+00 0.000000000D+00 -0.250000000D+00 2
0.250000000D+00 0.000000000D+00 -0.250000000D+00 2
-0.500000000D+00 0.250000000D+00 -0.250000000D+00 2
-0.250000000D+00 0.250000000D+00 -0.250000000D+00 2
0.000000000D+00 0.250000000D+00 -0.250000000D+00 2
0.250000000D+00 0.250000000D+00 -0.250000000D+00 2
-0.500000000D+00 -0.500000000D+00 0.000000000D+00 1
-0.250000000D+00 -0.500000000D+00 0.000000000D+00 2
0.000000000D+00 -0.500000000D+00 0.000000000D+00 1
-0.500000000D+00 -0.250000000D+00 0.000000000D+00 2
-0.250000000D+00 -0.250000000D+00 0.000000000D+00 2

```

```

0.00000000D+00 -0.25000000D+00 0.00000000D+00 2
0.25000000D+00 -0.25000000D+00 0.00000000D+00 2
-0.50000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 1
-0.25000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 2
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00 1
number of electron charge spin
0.20000000D+01 0.00000000D+00 0.10000000D+01
electric field [ex,ey,ez (a.u./a.u.)]
0.00000000D+00 0.00000000D+00 0.00000000D+00
time step (a.u.) (fs)
0.00000000D+00 0.00000000D+00
thermo (k) kt (a.u.)
0.947268709D+03 0.30000000D-02
cutoff of force acting on atoms (a.u.)
0.10000000D-03
charge mixing ratio of scf
0.20000000D+00
nrasy,nrasz
0 0

```

Wavefunctions & electron density are generated automatically.
total charge 2.000000000000000 (electrons)
fermi level 4.990448640675993E-003 (hartree)

| k,spin, band | eigen value | residual norm | occupation |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 1 1 | 0.1276914927E+00 | 0.2427870669E-06 | 0.1726650930E-17 |
| 1 1 2 | 0.1276914948E+00 | 0.6582638555E-07 | 0.1726649728E-17 |
| 1 1 3 | 0.1276914965E+00 | 0.5501522944E-07 | 0.1726648729E-17 |
| 1 1 4 | 0.1276914990E+00 | 0.1562261997E-06 | 0.1726647329E-17 |
| 1 1 5 | 0.1276915002E+00 | 0.5639430819E-07 | 0.1726646589E-17 |
| 1 1 6 | 0.1276915020E+00 | 0.4607476703E-07 | 0.1726645584E-17 |
| 1 1 7 | 0.2960142531E+00 | 0.4601822030E-06 | 0.7412918183E-42 |
| 1 1 8 | 0.2960142645E+00 | 0.5889270274E-06 | 0.7412890130E-42 |

.....
.....
.....

| | | | |
|--------|-------------------|------------------|------------------|
| 36 1 1 | -0.1171182197E+00 | 0.1348294474E-06 | 0.1000000000E+01 |
| 36 1 2 | 0.1998661808E+00 | 0.1491183997E-06 | 0.6149620142E-28 |
| 36 1 3 | 0.1998661837E+00 | 0.4256397938E-07 | 0.6149614221E-28 |
| 36 1 4 | 0.1998661867E+00 | 0.1011528362E-06 | 0.6149608010E-28 |
| 36 1 5 | 0.4733945145E+00 | 0.4014575081E-03 | 0.0000000000E+00 |
| 36 1 6 | 0.5106322628E+00 | 0.9608676918E-07 | 0.0000000000E+00 |
| 36 1 7 | 0.5106322637E+00 | 0.9334456635E-07 | 0.0000000000E+00 |
| 36 1 8 | 0.5106322655E+00 | 0.7253040098E-07 | 0.0000000000E+00 |

Scf= 26 dp= 0.5979090750D-08

```

one electron energy -7.767003258683454E-002 (hartree)
exchange correlation energy -2.95120089971380 (hartree)
hartree energy -1.176486457492671E-003 (hartree)
ewald energy -0.548077326733235 (hartree)
field correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
B_con correction 0.000000000000000E+000 (hartree)
energy offset of ps. pot. -3.460192461495514E-004 (hartree)
energy jellium/ions 0.000000000000000E+000 (hartree)
helmholtz free energy -3.57990357878086 (hartree)
Total energy -3.57847076473751 (hartree)

```

atomic force

```

1 -0.1117944411968533D-16 -0.1230101590793667D-16 0.3809163105032855D-17
2 0.1117944411968532D-16 0.1230101590793667D-16 -0.3809163105032954D-17

```

mdstep= 1

atom coordinate (input)

```

0.332000000000000D+01 0.332000000000000D+01 0.332000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 1a
0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 3 0 0 0 12866.00 00 1 2a

```

atom coordinate (output)

```

0.332000000000000D+01 0.332000000000000D+01 0.332000000000000D+01 3 0 0 0 12866.00 00 1 1a
0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 0.000000000000000D+00 3 0 0 0 12866.00 00 1 2a

```

real time 151.834109208983 (sec)

com. time 26.8924054023810 (sec)

com. vol. 0.000000000000000E+000 (byte)

A グリッド幅の決定方法について

グリッド幅 dx は、セルに含まれる原子の中で、最も小さなグリッド幅を要求されるものよりもさらに小さな値を用いる。各原子に必要なグリッド幅は以下のとおりである。

| DX(a.u.) | 元素 |
|----------|----------|
| 0.27 | Cu |
| 0.30 | Fe,W |
| 0.33 | C,N,F,Cl |
| 0.35 | O,S |
| 0.50 | Li,Na |
| 0.60 | H,Al,Si |

なお、上の表に記載されていない元素に関しては連絡先まで確認のこと。