

産業利用に役に立つ第一原理計算コードの選び方

中田謙吾

JASRI/SPring-8



CMSI の物質科学シミュレーションのポータルサイト



<http://ma.cms-initiative.jp/ja/listapps>



Akai-KKR
OpenMX
xTAPP
ABINIT

-
-

CMSIで紹介されている
第一原理計算コード **(37種類)** 2015.03

どのコード？何が違うのか？何に向いているのか？

コードの分類検索

カテゴリー

全カテゴリーを対象にする

※チェックがタ

- 電子状態計算 (固体物理分野)
- 分子動力学計算
- データ解析・補助ツール
- 連続体シミュレーション

▼ 計算手法・アルゴリズムで絞り込む

- 量子化学計算
- 半経験的電子状態計算
- 密度汎関数法
- 全電子計算法
- 擬ポテンシャル法
- 拡散モンテカルロ法
- 時間依存密度汎関数法
- GW法
- コヒーレントポテンシャル近似(CPA)
- グリーン関数法(KKR法)
- フラグメント分子軌道法・分割統治法
- 平面波基底
- 実空間基底
- 原子局在基底・ガウシアン基底
- 全電子混合基底法
- クラスタ展開法・有効相互作用評価
- 古典分子動力学法
- 第一原理分子動力学法
- エネルギー表示法
- 3D-RISM理論
- 古典モンテカルロ法・量子モンテカルロ法
- 動的平均場近似
- 密度行列繰り込み群・テンソルネットワーク法
- 厳密対角化法
- 変分モンテカルロ法
- リカーシブグリーン関数法
- リュードベリ解析
- フェーズフィールド法

選択肢を知らないとわからない



MateriApple を活用するために

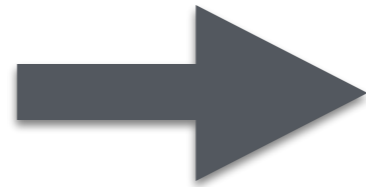
(DFTを用いた)

第一原理計算を有効利用するための最低限の知識

KS方程式

$$\sum_i^{occ.} \left[-\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \psi_i^{\mathbf{k}} = \sum_i^{occ.} \epsilon_i \psi_i^{\mathbf{k}}$$

計算コードの違い



解き方の違い

KS方程式

$$\sum_i^{occ.} \left[-\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \psi_i^k = \sum_i^{occ.} \epsilon_i \psi_i^k$$

交換相関項

local density approximation :LDA
Generalized gradient approximation : GGA

相対論効果

full-relativistic
semi-relativistic
non relativistic

基底関数

平面波/局在軌道

PW : Plane waves

LAPW : Linearized Augmented Plane Wave

LMTO : Linear Muffin-Tin Orbital

LCAO (for instance: tight-binding)

AO : Slater (STO), Gaussians (GTO)

NAO: Numerical Atomic Orbital

ポテンシャルの形状

コアの取り扱い

all-electron : Full potential
all-electron : Muffin-tin
pseudopotential

スピン

Non collinear
Spin polarized
non spin polarized

固体の記述

non-periodic
periodic
real-space

KS方程式

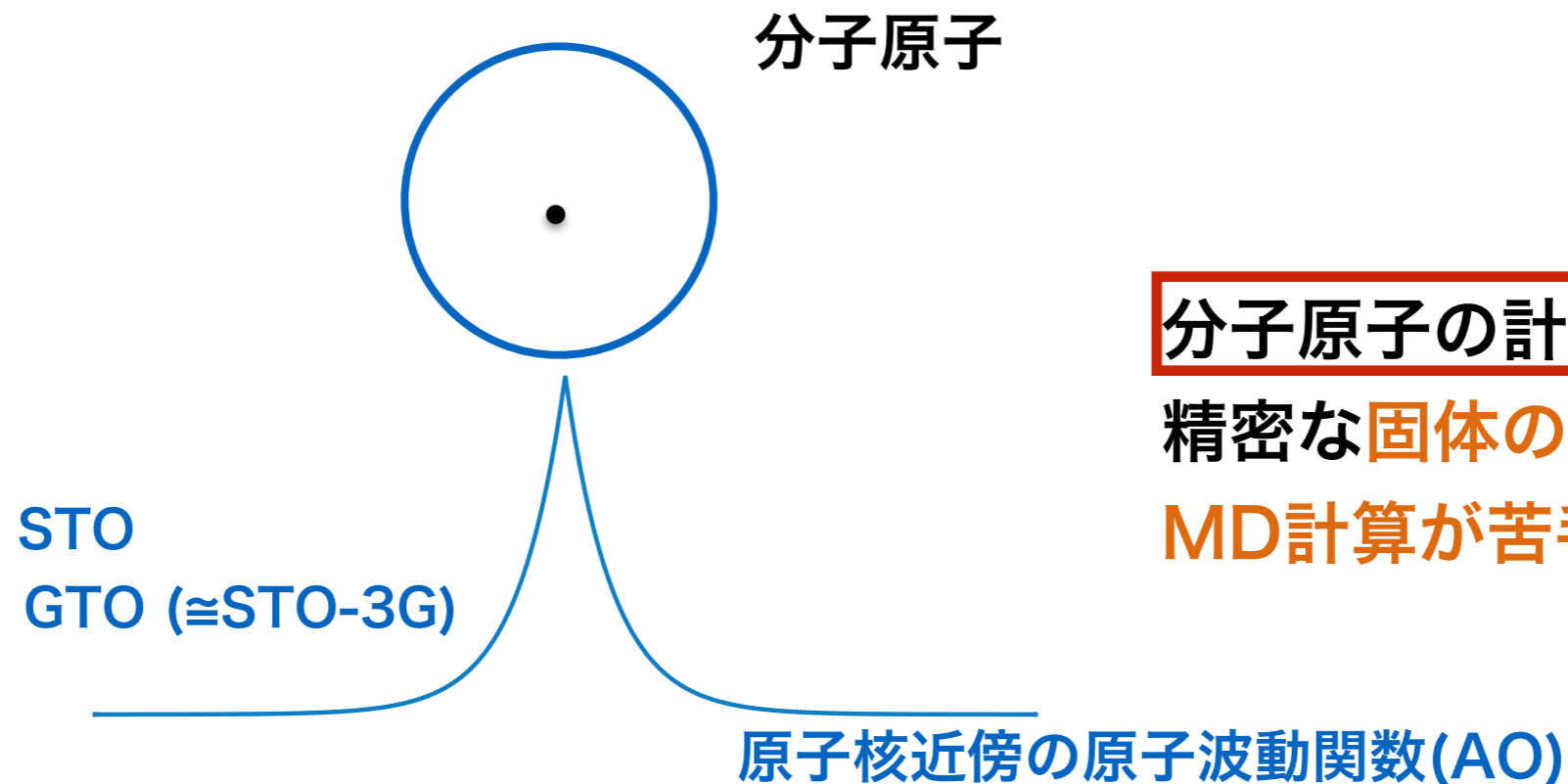
$$\sum_i^{\text{occ.}} [-\nabla^2 + v_{\text{eff}}] \psi_i^{\mathbf{k}} = \sum_i^{\text{occ.}} \epsilon_i \psi_i^{\mathbf{k}}$$

波動関数を基底関数 ϕ で展開

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad \text{基底関数}$$

基底関数になにをチョイスするのか？

LO basis

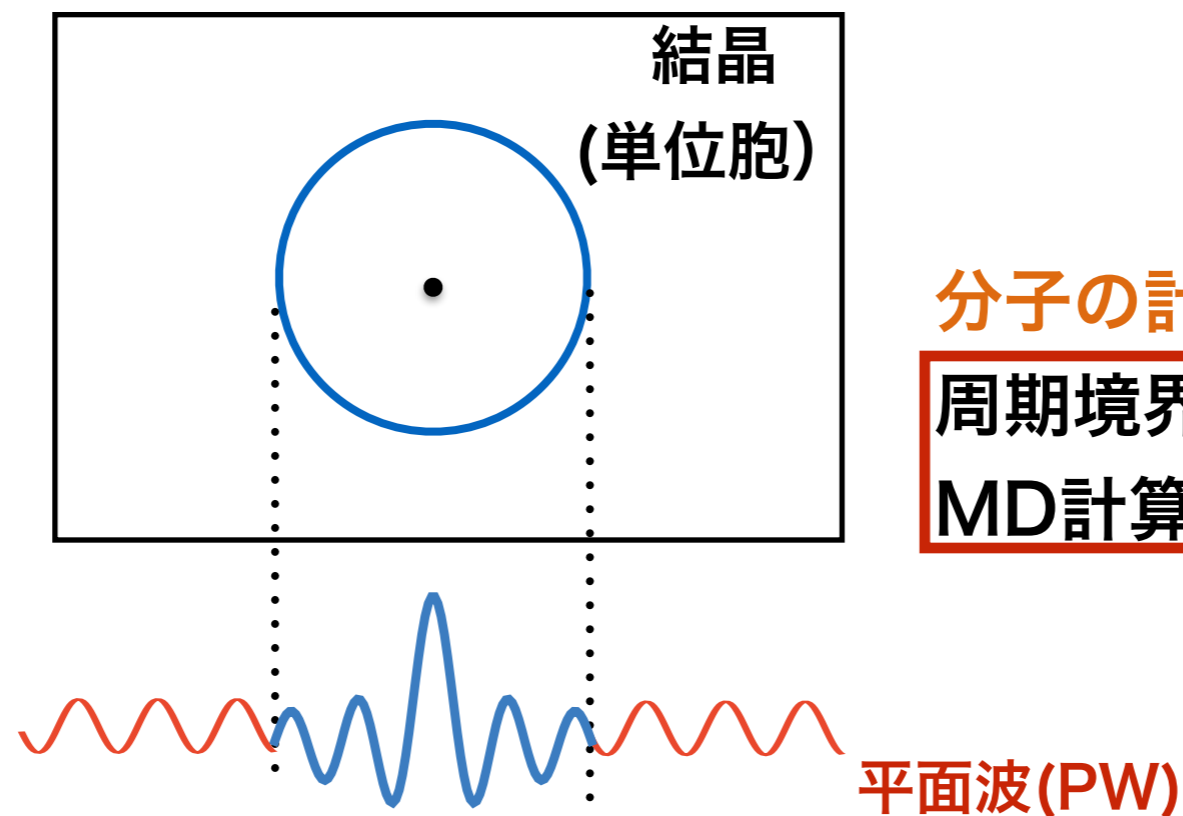


分子原子の計算が得意

精密な固体の議論に不向き

MD計算が苦手

PW basis



分子の計算が苦手

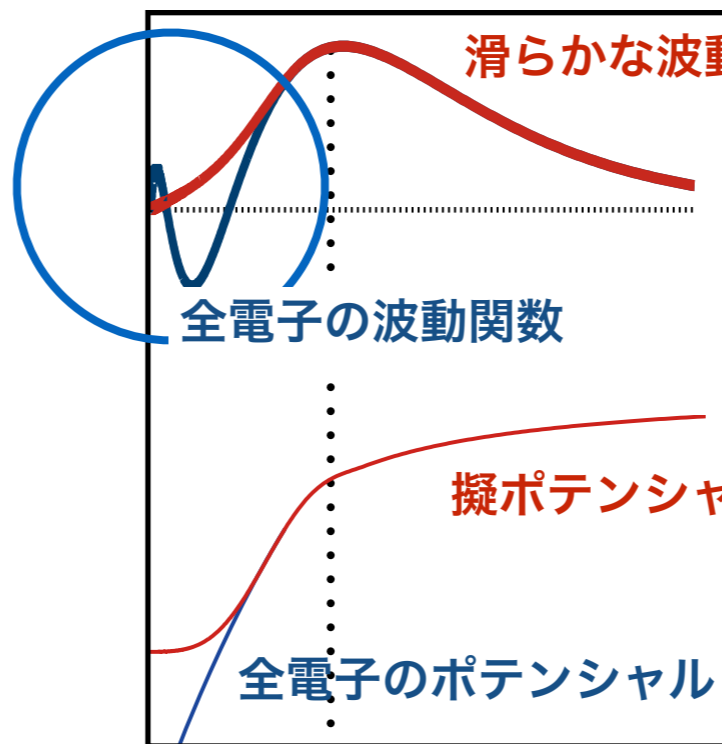
周期境界条件(固体)の計算が得意

MD計算が得意

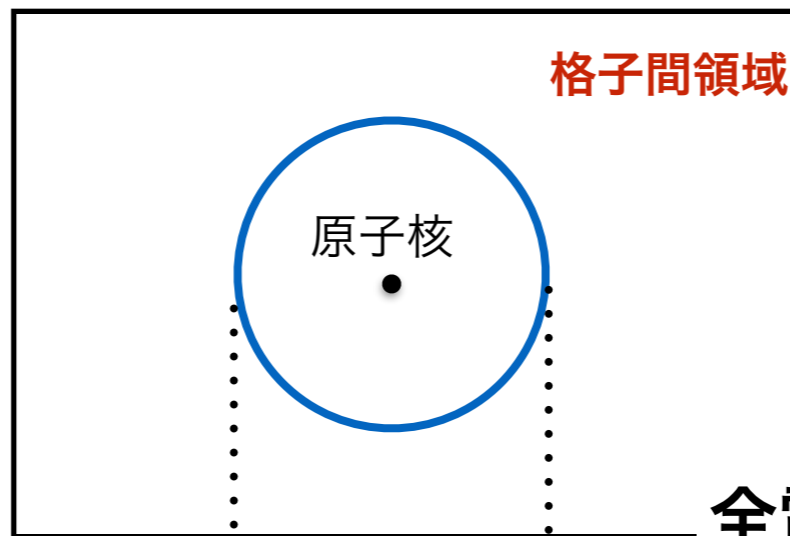
PW basis

擬ポテンシャル

全電子計算



擬ポテンシャル
平面(PW)基底

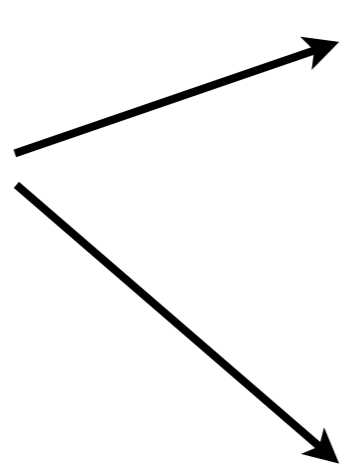


全電子ポテンシャル

平面(PW)基底+局在(SW)基底



LO basis



原子軌道関数(AO)

その他の局在基底

GTO

STO

PAO

wavelet

LCLO

Gaussian

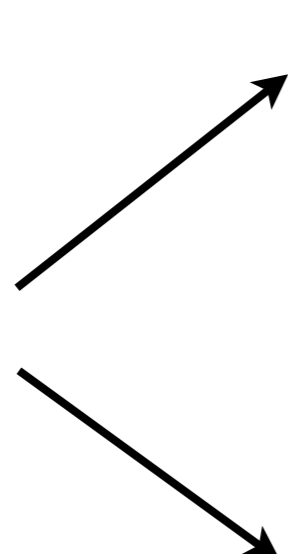
ADF

OpenMX

BigDFT

FPLO

PW basis



擬ポテンシャル(PP)+平面波(PW)基底

全電子(AE)+平面(PW)基底+局在(SW)基底

VASP

PHASE

WEIN2k

PW basis

擬ポテンシャル(PP)+平面波(PW)基底

- 1) 基底の数が少なく計算が速い
- 2) 内殻を計算しない
- 3) 擬ポテンシャルの作り方に依存する
- 4) カットオフ等を上げやすい
- 5) MD計算が有利

VASP

PHASE

全電子(AE)+平面(PW)基底+局在(SW)基底

- 1) 基底の数が莫大になる
- 2) 内殻を計算する
- 3) 未知の物質に対しても同じ信頼
- 4) 非常に高い精度
- 5) MD計算は非現実的

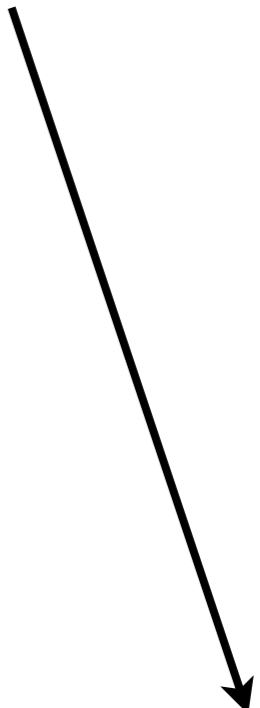
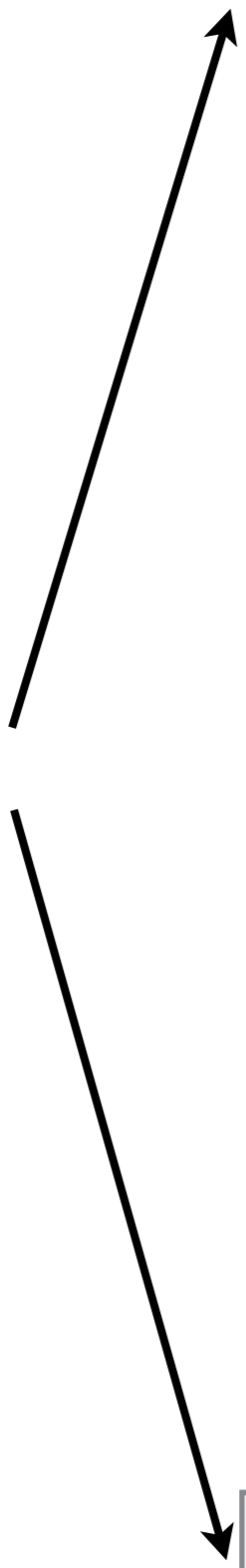
WEIN2k

PW basis

擬ポテンシャル(**PP**)+平面波(**PW**)基底

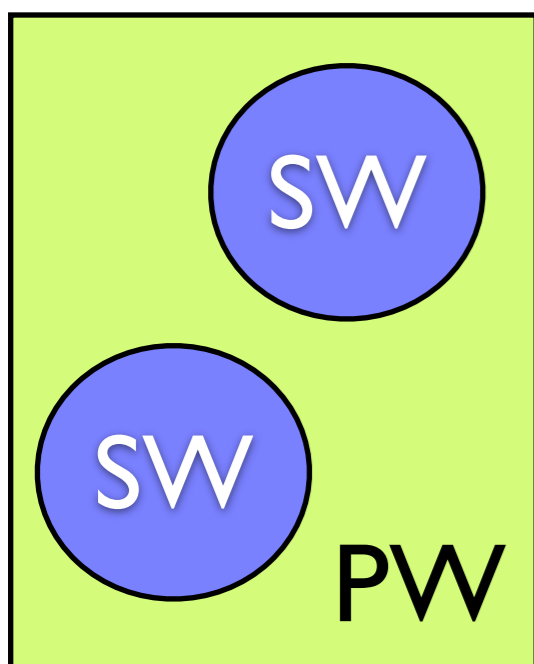
PAW (**P**rojector **A**ugmented **W**ave)

全電子(**AE**)+平面(**PW**)基底+局在(**SW**)基底



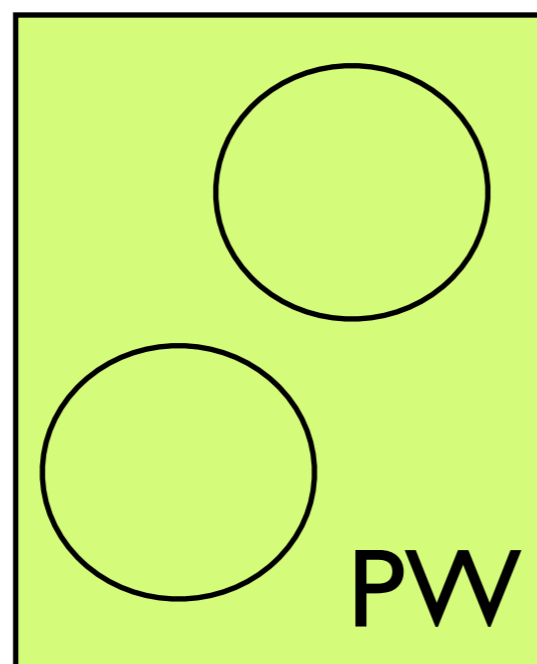
PAW法のエッセンス (1994)

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle - \sum_{\text{atoms}} |\tilde{\phi}_{lm\varepsilon}\rangle c_{lm\varepsilon} + \sum_{\text{atoms}} |\phi_{lm\varepsilon}\rangle c_{lm\varepsilon}$$



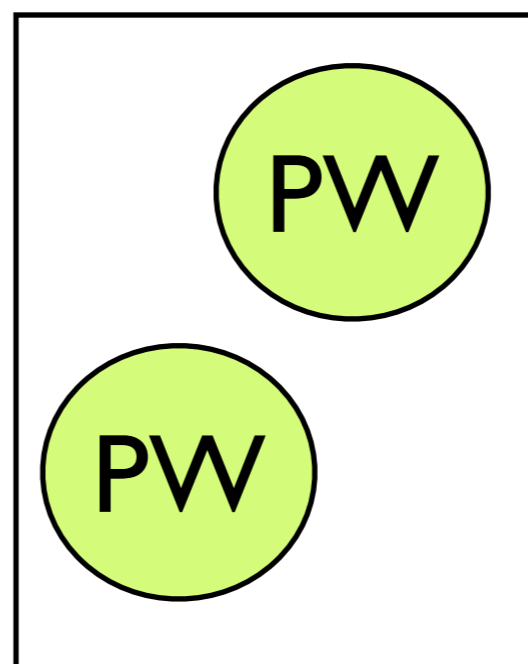
exact
All-electron
wave function

=



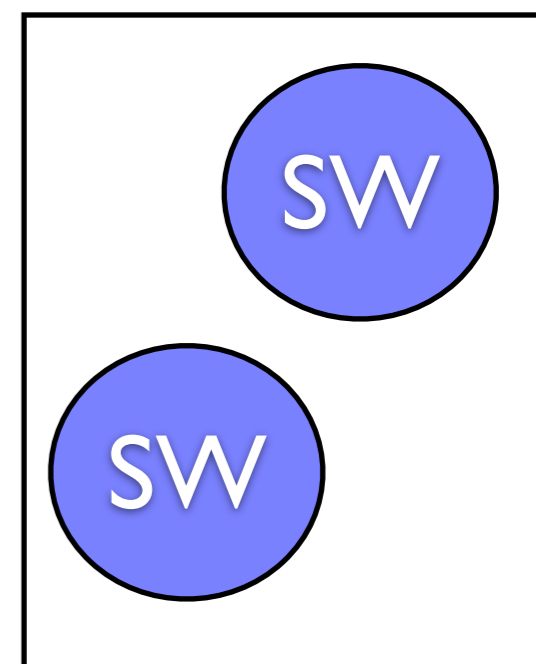
擬波動関数
(平面波)

-



擬波動関数の
球面波パート

+



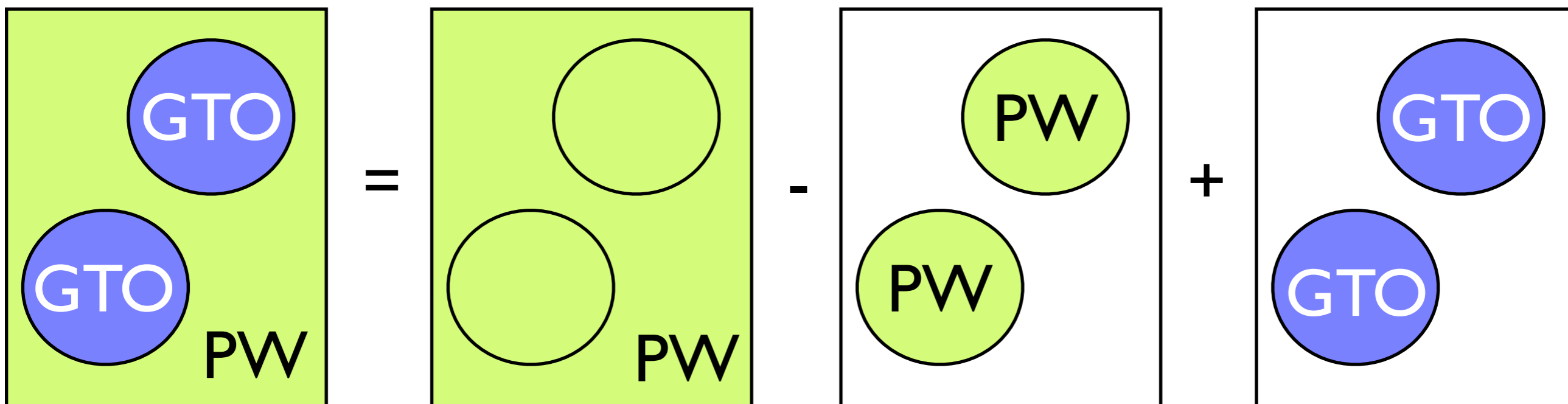
exact
球面波展開

smooth part + 補強 - おつり

擬波動関数から真の波動関数を作ることが出来る

GPW: **G**aussian and **P**lane **W**ave basis sets

GAPW: **G**aussian **A**ugmented **P**lane **W**ave method



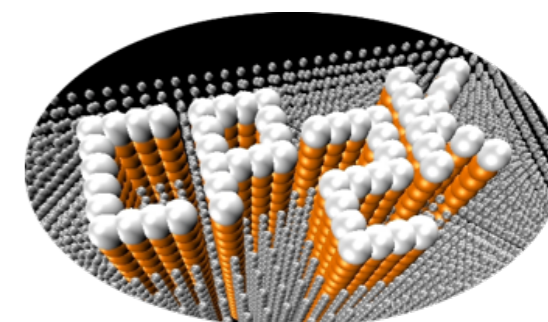
exact
All-electron
wave function

擬波動関数
(平面波)

擬波動関数の
球面波パート

exact
Gaussian

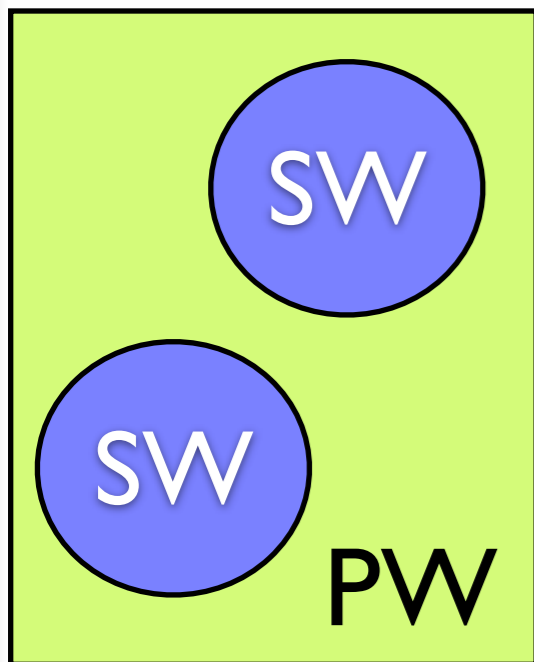
smooth part + 補強 - おつり
CP2K



<http://www.cp2k.org>

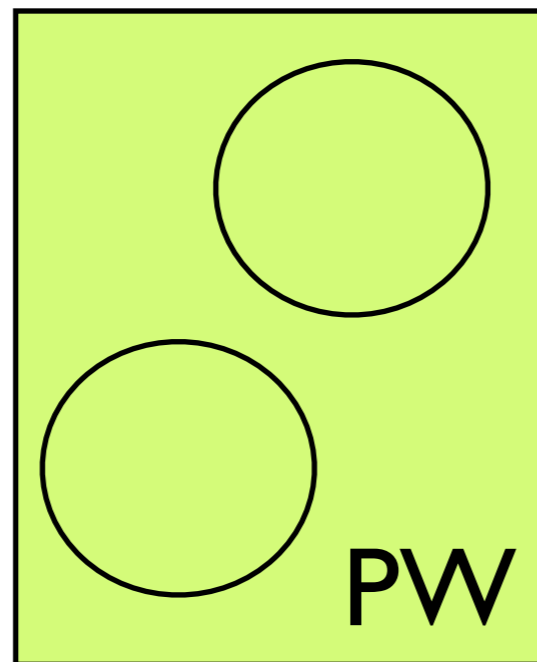
Soler-Williams 型 (L)APW 基底

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_n(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l [\phi_{\alpha lm}(\mathbf{r}_{\alpha}) - \tilde{\phi}_{\alpha lmn}(\mathbf{r}_{\alpha})]$$



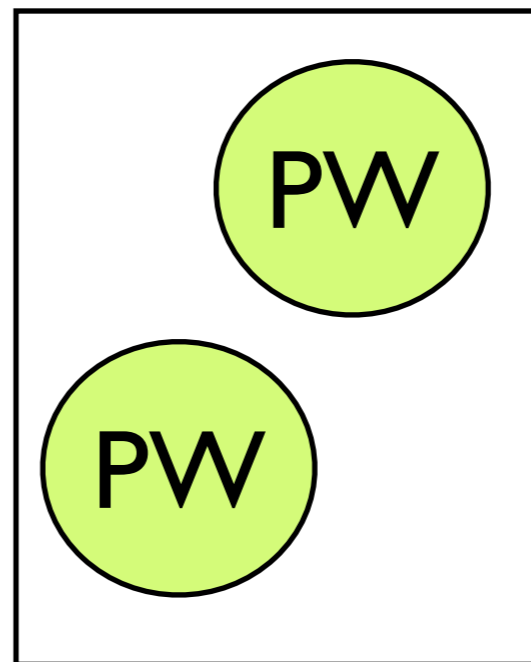
exact
All-electron
wave function

=



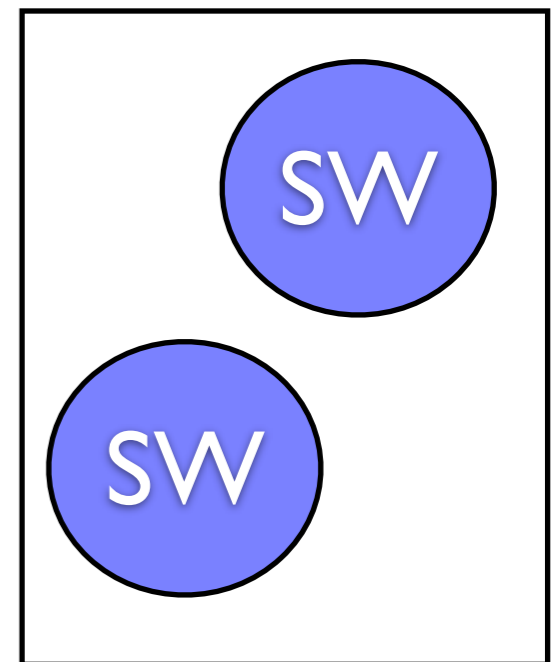
all-electron
全空間PW

-



all-electron
PW のSW成分

+



all-electron
SW成分

SW-LAPW, PRB 40, 1560(1989):

全空間の波動関数をsmoothに記述するためのアイデア

基底関数からの
第一原理コードの分類

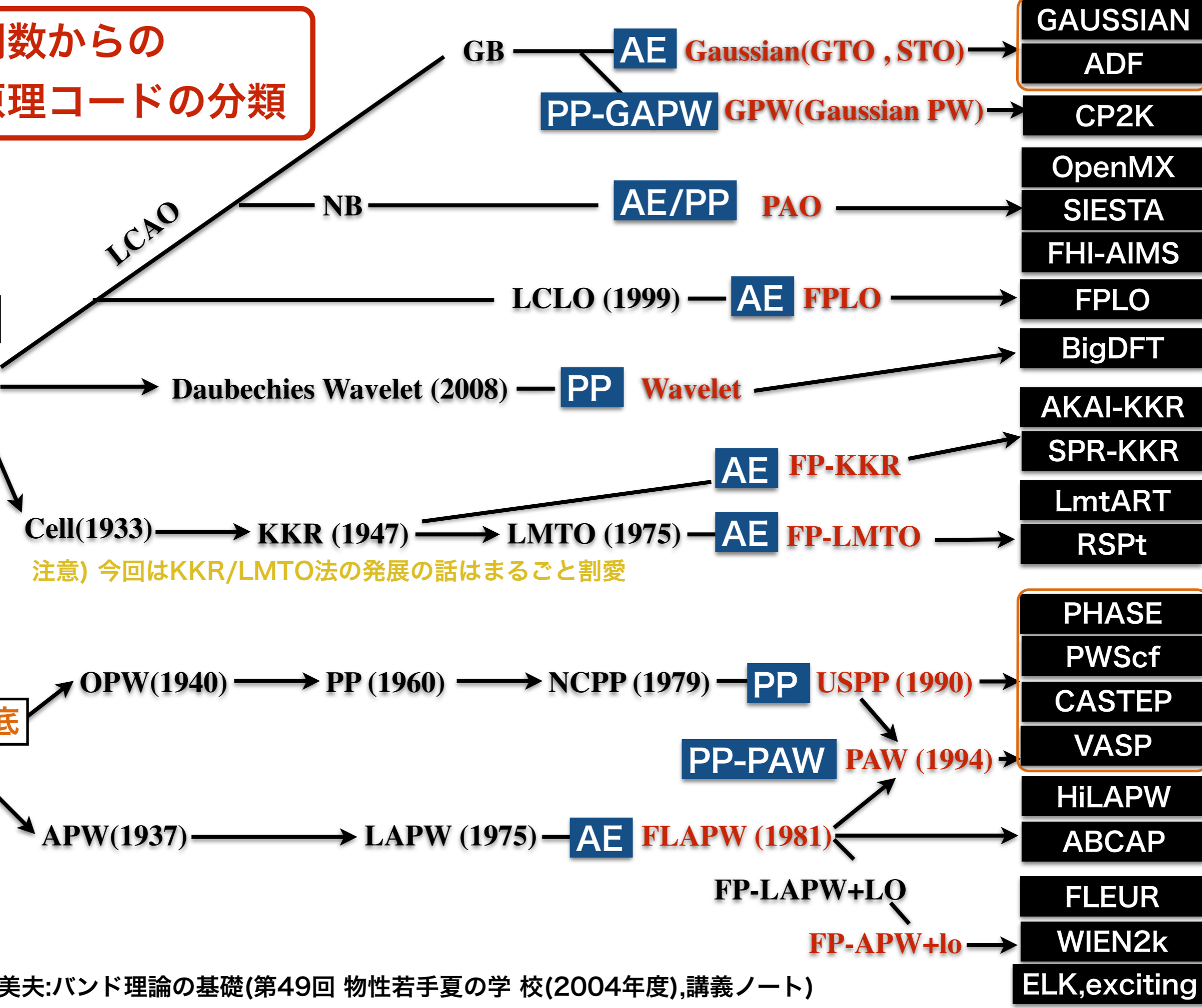
局在基底

LO basis

平面波基底

PW basis

参考) 小口多美夫:バンド理論の基礎(第49回 物性若手夏の学 校(2004年度),講義ノート)



QUANTUM ESPRESSO

公開度：3 ★★★ ドキュメント充実度：3 ★★★

擬ポテンシャル法と平面波基底を用いた第一原理計算ライブラリ。広範な物理系に対して、密度汎関数法に基づく電子状態計算を高精度で行うことができる。基本プログラムのほかに多数のコアパッケージ・プラグインが含まれ、無償ながら研究・開発に利用できる多く充実した機能を持つ。MPIによる並列計算にも対応している。

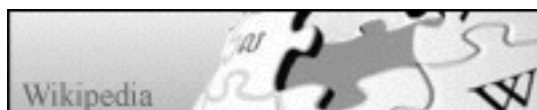
リンク

<http://www.quantum-espresso.org/>

タグ: **擬ポテンシャル法** **バンド計算・結晶構造** 第一原理分子動力学法 ドキュメント充実度：2 ★★★☆以上
MateriApps LIVE! アプリ一覧 **平面波基底** 時間依存密度汎関数法 GW法 磁化・電気分極 光学スペクトル
密度汎関数法 電子状態計算（固体物理分野） フォノン・原子振動 公開度：2 ★★★☆以上 化学反応

List of quantum chemistry and solid-state physics software

http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software



ライセンス

基底関数

周期
非周期

半経験的
第一原理

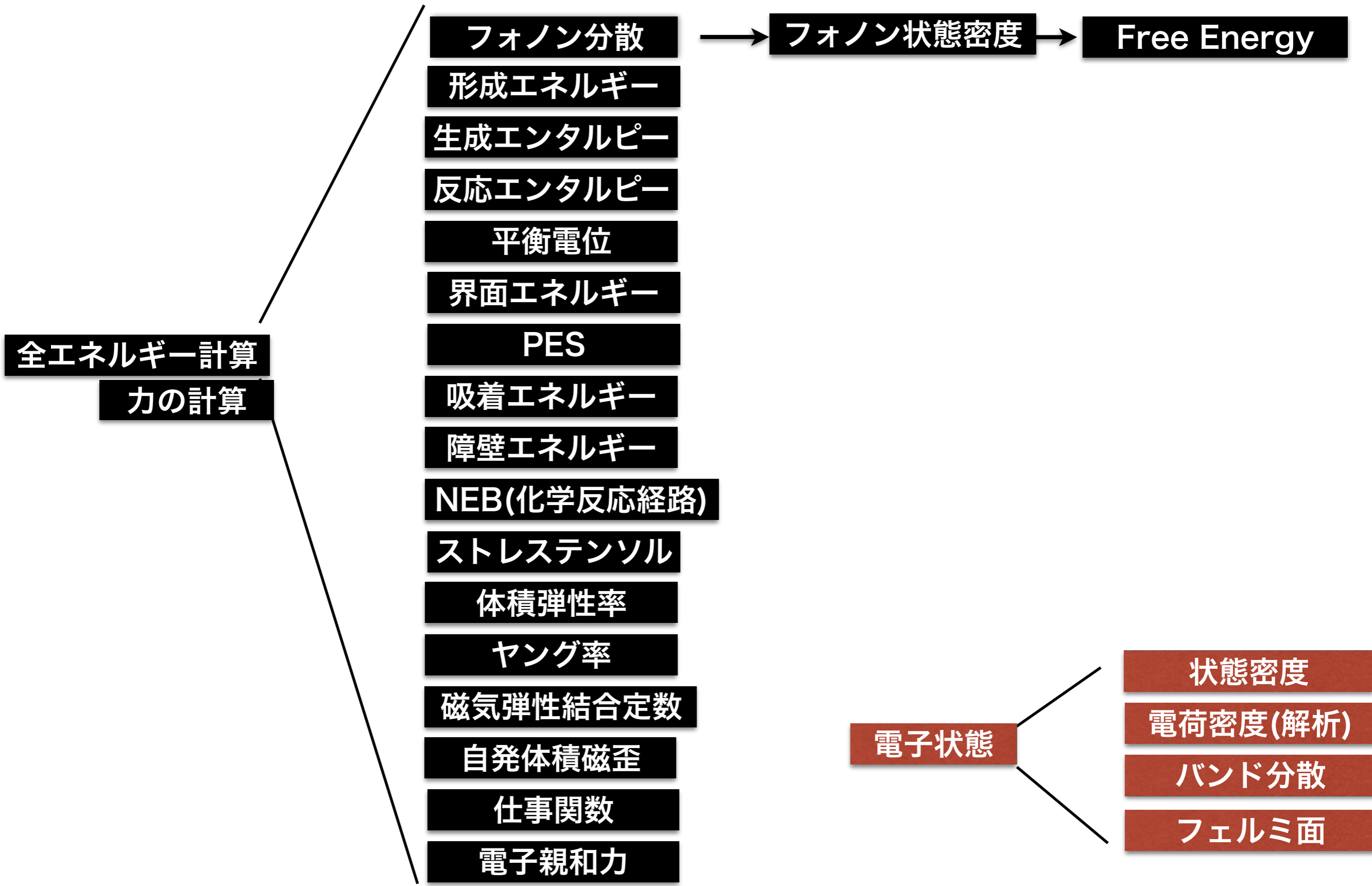
交換相関項

Package	License [†]	Language	Basis	Periodic [‡]	Mol. mech.	Semi-emp.	HF	Post-HF	DFT	GPU
ABINIT	GPL	Fortran	PW	3d	Yes	No	No	No	Yes	Yes
ACES II	GPL	Fortran	GTO	No	No	No	Yes	Yes	Yes	
ACES III	GPL	Fortran/C++	GTO	No	No	No	Yes	Yes	No	Yes
ADF	Commercial	Fortran	STO	Any	Yes	Yes ⁴	Yes	No	Yes	
Atomistix ToolKit (ATK)	Commercial	C++/Python	NAO/EHT	3d ⁹	Yes	Yes	No	No	Yes	
BigDFT	GPL	Fortran	Wavelet	Any	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes
CADPAC	Academic	Fortran	GTO	No	No	No	Yes	Yes	Yes	
CASINO (QMC)	Academic	Fortran 95	GTO / PW / Spline / Grid / STO	Any	No	No	Yes	Yes	No	
CASTEP	Academic (UK) / Commercial	Fortran	PW	3d	Yes	No	Yes ⁵	No	Yes	

基底系による違い（一般論）

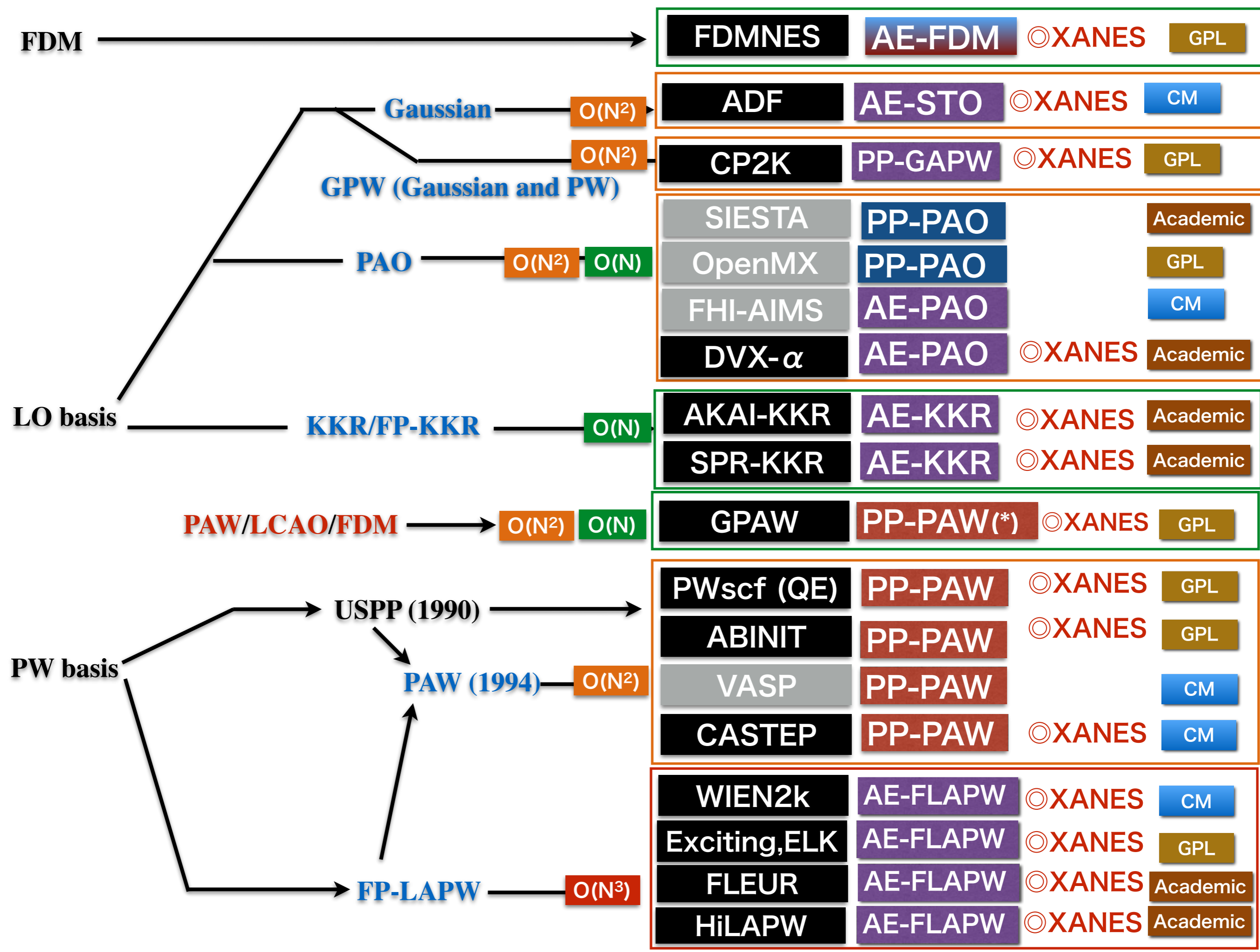
	FDM	局在基底	平面波基底
メモリ消費	large	small	medium
計算速度(小規模系)	slow	fast	fast
計算速度(大規模系)	fast	very fast	slow
収束性	easy	complicated	very easy

基本どの計算コードでも議論可能な基本的な物理量



特定の方法論でないと計算できない物理量

XANES の計算は**内殻の波動関数**が必須
All-electron が必要



特定の方法論でないと計算が困難な材料

合金

Coherent Potential Approximation(CPA) が使えると容易に計算ができる

AKAI-KKR Academic <http://kkr.phys.sci.osaka-u.ac.jp/jp/>

SPR-KKR-CPA Academic http://ebert.cup.uni-muenchen.de/index.php?option=com_content&view=article&id=8&catid=4&Itemid=7

LMTO-CPA Academic

Mark さんのコードから派生 <http://titus.phy.qub.ac.uk/packages/LMTO/v7.11/doc/cpa.html>

メールが必要、v7.8(CPA)コードが使えるかどうかは Kirillさんと要相談

<http://physics.unl.edu/~kirillb/>

FPLO-CPA CM <http://www.fplo.de/>

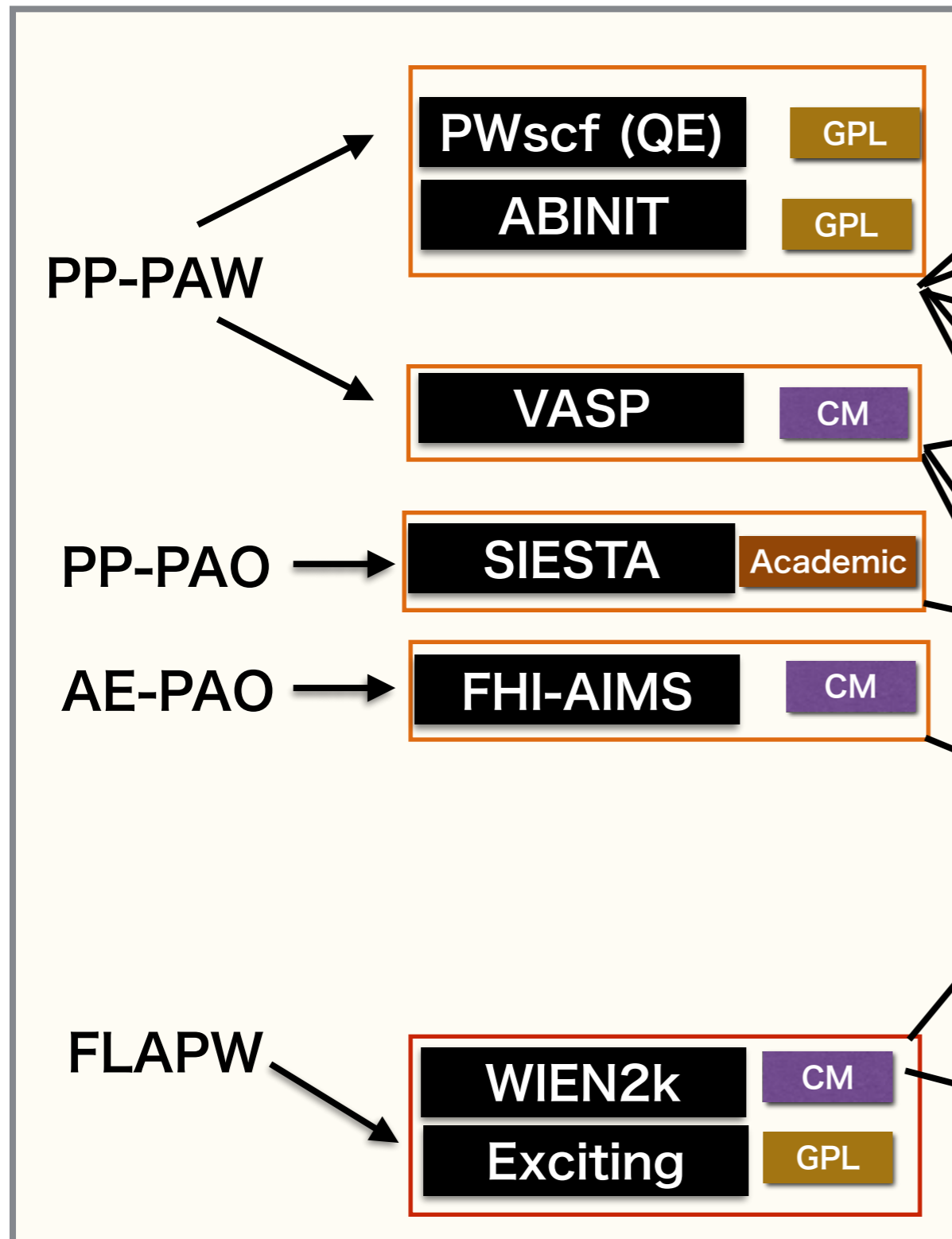
割とあたらしい手法、CPA は当然のこと XANES の計算も可能

計算コードの連携によって様々な計算可能な物理量

計算できる様々な物理量/解析

GW,BSE,TDDFT,OPT

<http://www.yambo-code.org>



Yambo

EXC code

BSE計算

<http://etsf.polytechnique.fr/exc/>

unfolding

unfolding

<https://www.ifm.liu.se/theomod/compphys/band-unfolding/>

Wannier90

Wannier関数

<http://www.wannier.org>

Phonopy

Phonon計算

<http://phonopy.sourceforge.net>

FPMS

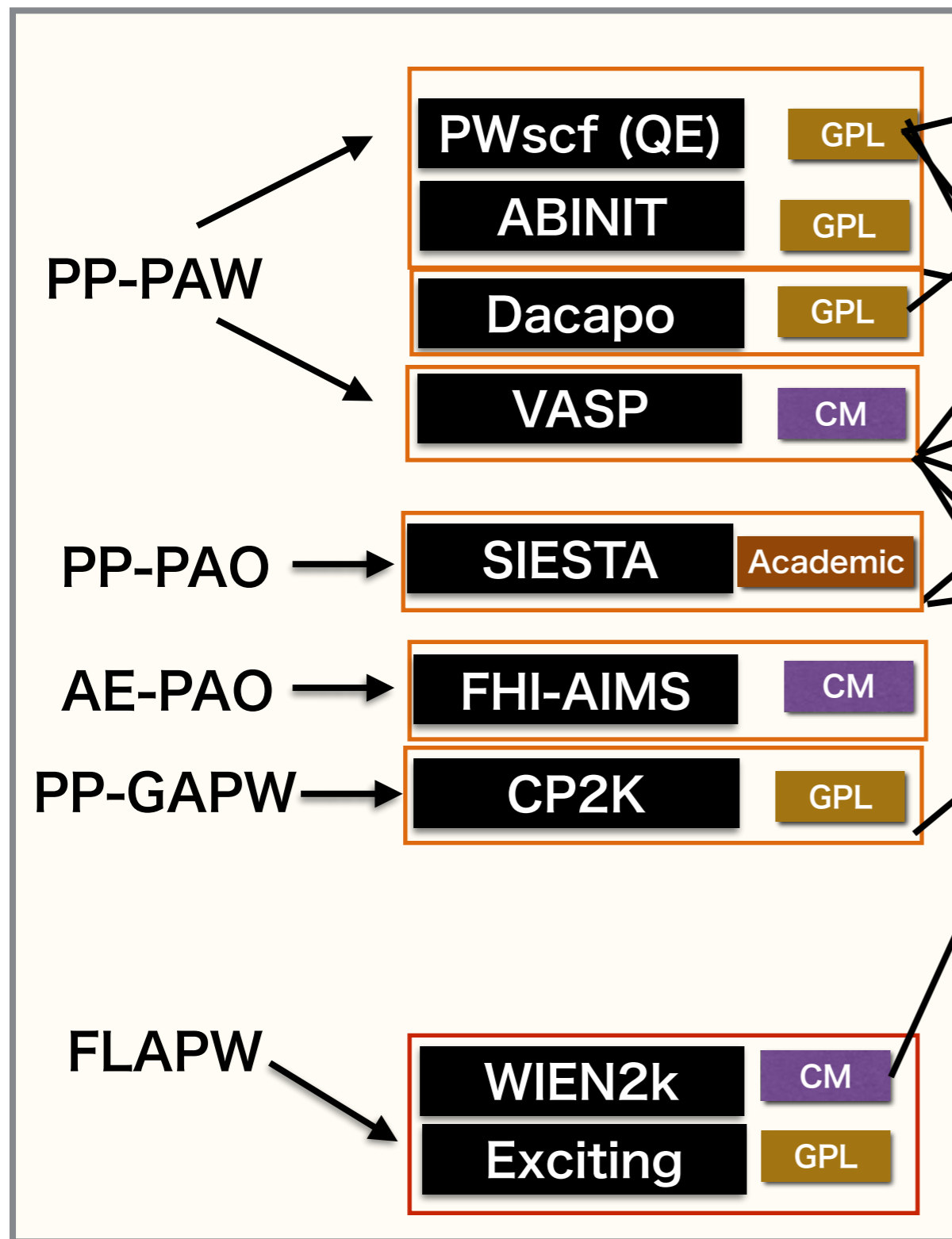
FDMNES

XANES計算

<http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique1007&lang=en>

電子構造計算

計算できる様々な物理量/解析



非平衡グリーン関数法(NEGF)

QOT

<http://web.mit.edu/qianxf/www/QOT/>

輸送係数

BoltzTraP

<http://www.wannier.org>

進化論的構造探索

USPEX

<http://uspex.stonybrook.edu/uspex.html>

Bader

Bader解析

<http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>

LOBSTER

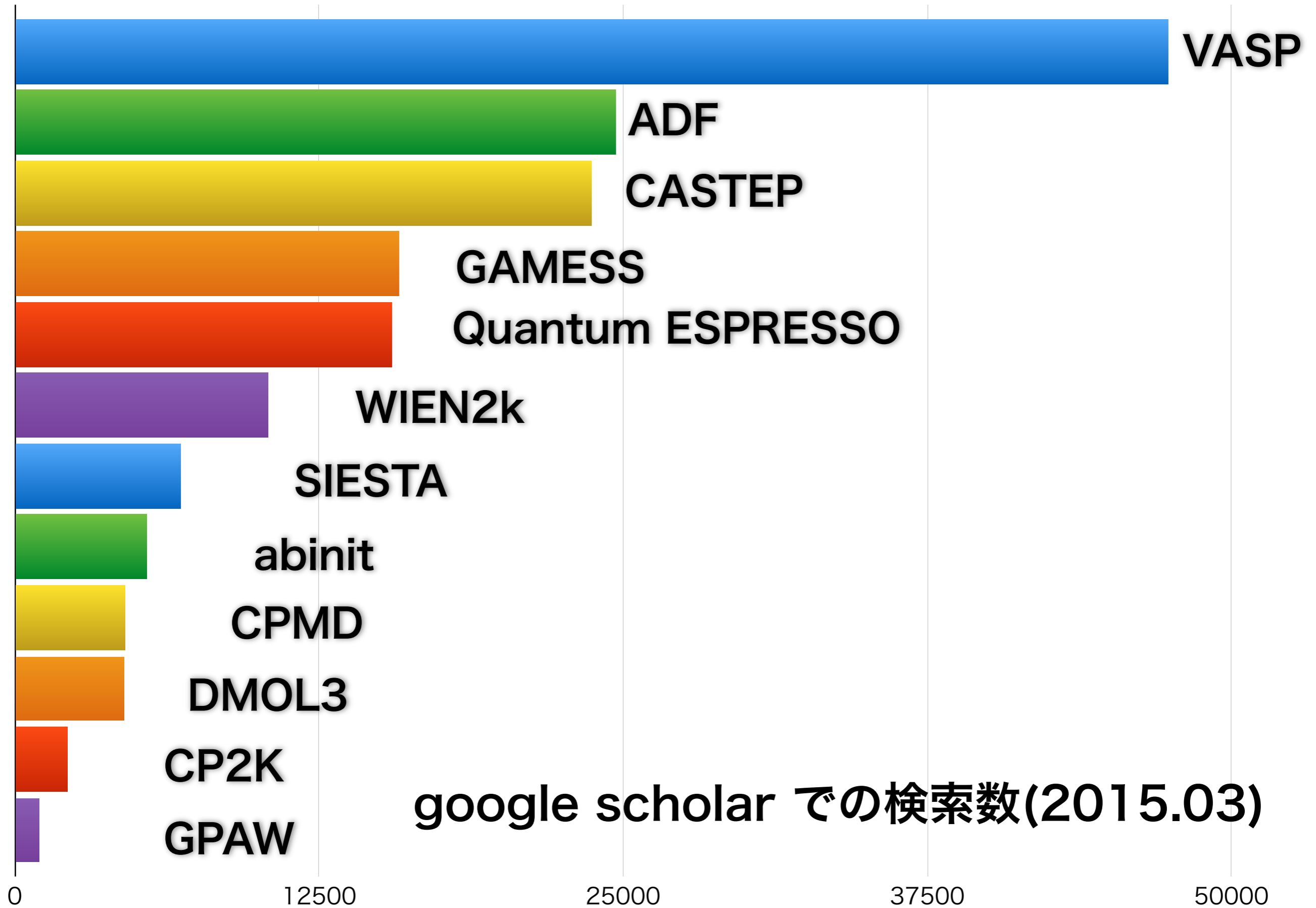
COOP, COHP解析 binary(linux)

<http://schmeling.ac.rwth-aachen.de/cohp/>

LMTO or SIESTAには直接実装済み

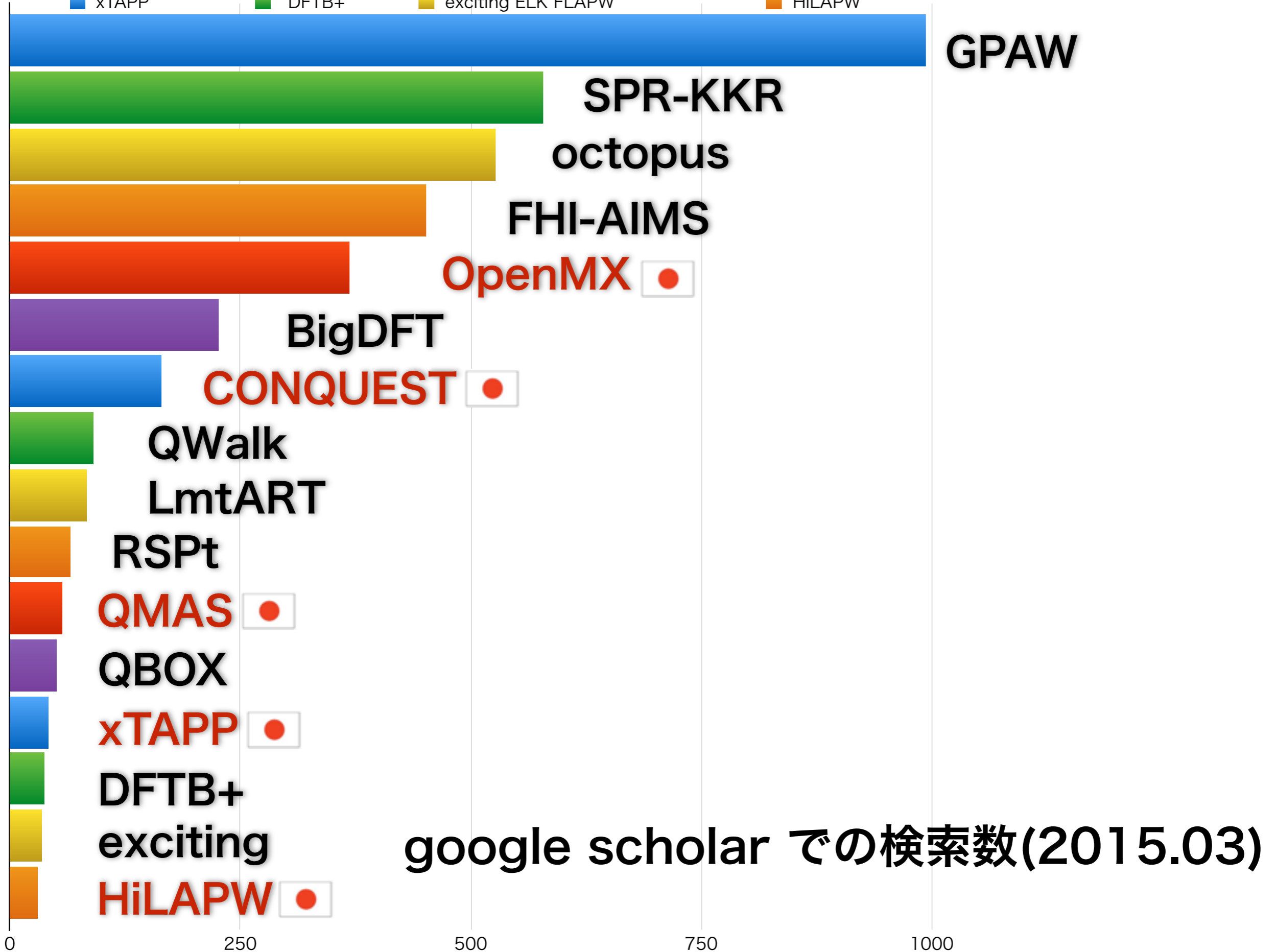
電子構造計算

国際的な計算コードのシェア



google scholar での検索数(2015.03)

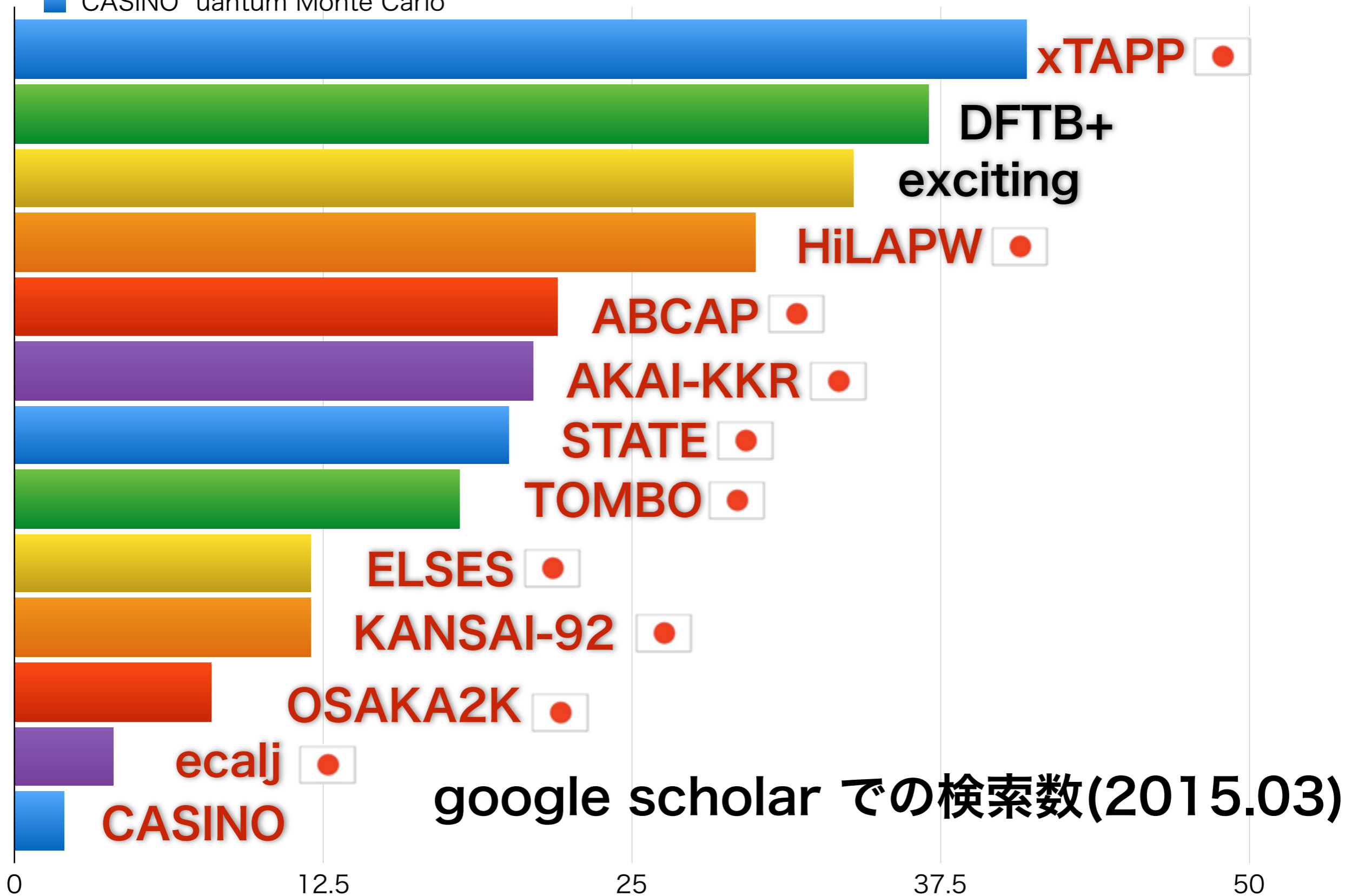
- GPAW
- OpenMX DFT
- "LmtART" DFT
- xTAPP
- SPR-KKR
- BigDFT
- RSPt LMOT
- "DFTB+
- octopus "TDDFT"
- "CONQUEST" "linear scaling" DFT
- "QMAS" PAW DFT
- exciting ELK FLAPW
- FHI-AIMS
- "QWalk" "quantum monte carlo"
- FPMD QBOX
- HiLAPW



google scholar での検索数(2015.03)

- xTAPP
- exciting ELK FLAPW
- ABCAP FLAPW
- "state-senri"
- "Extra Large Scale Electronic Structure calculation" ELSES
- OSAKA2K DFT
- CASINO "uantum Monte Carlo"

- "DFTB+"
- HiLAPW
- AKAI-KKR
- TOMBO DFT All-electron
- KANSIA-92
- PMT ecalj



まとめ: 代表的な計算コードの大雑把な分類の一例

LO

FHI-AIMS

OpenMX
SIESTA

PP-PAO

- △ 構造緩和
- 固体
- ◎ 分子・表面

GAUSSIAN

ADF

AE

- × 構造緩和
- × 固体
- ◎ 分子

AKAI-KKR

SPR-KKR

LmtART

RSPt

AE

- × 構造緩和
- ◎ 固体
- △ 分子・表面

メモリ small
 小規模系 fast
 大規模系 very fast
 収束性 complicated

PW

CP2K

PHASE	CPMD
PWScf	Dacapo
CASTEP	ABINIT
VASP	QMAS
xTAPP	STATE

PP PP-PAW

- ◎ 構造緩和
- ◎ 固体
- 分子・表面

HiLAPW

ABCAP

FLEUR

WIEN2k

ELK,exciting

AE

- × 構造緩和
- ◎ 固体
- △ 分子・表面

メモリ medium
 小規模系 fast
 大規模系 slow
 収束性 very easy

適材適所

第2回 大型実験施設とスーパーコンピュータとの

連携利用シンポジウム

—ソフトマター科学を中心として—

SP8産業利用報告会の前日

【開催要項】

開催日時： 2015年9月2日(水) 9:00—18:00
 会場： 秋葉原UDX4階 (NEXT-1、NEXT-2)
 定員： 150名程度
 対象： 大学及び企業等研究者・技術者等
 参加費： 無料
 参加申込: CMSIウェブサイト

<http://www.cms-initiative.jp/ja/events/20150902-renkei>

【内容】

主会場: 講演会
 副会場:

- MateriApps LIVE! の講習会
- 物質材料計算ソフトウェア紹介展示
- 物質科学計算・連携利用コンサルティング
- 利用方法の案内ポスター展示
 - SPring-8
 - J-PARC/MLF
 - 「京」を中核とするHPCI共用計算資源
- 3Dプリンター試作パイロット事業紹介

【講演会プログラム】 10:50—17:05

[連携利用事例紹介]

- 1-1 大規模並列分子動力学シミュレーションによるフェノール樹脂の構造・物性相関の解明 (仮) 首藤靖幸 (住友ベークライト)
- 1-2 大規模粗視化MDシミュレーションを用いた次世代高機能ポリマー材料の開発 (仮) 富永哲雄 (JSR)

[連携利用を見据えた実験側/計算側からの研究紹介]

- 2-1 異なる構造をもつ熱可塑性エラストマー混合物のミクロ相分離構造と力学物性の関係 本田隆 (日本ゼオン)
- 2-2 モンテカルロ探索による散乱関数からの逆問題的構造推定への挑戦 (仮) 萩田克美 (防衛大学校)
- 2-3 量子ビームによるゴム状高分子のダイナミクス 金谷利治 (J-PARCセンター)
- 2-4 マルチスケール物質科学のソフトマターへの適用—コロイド分散系をモデルとした実験・計算連携によるダイナミクスの理解— (仮) 寺田弥生 (東北大学)

[パネル・ディスカッション] —連携利用推進の課題—

第1・第2セッション発表者

計算の精度の違い



Comparing Solid State DFT Codes, Basis Sets and Potentials

This web page offers all necessary information to determine the Δ -value between two solid state DFT codes within the PBE formalism. Δ is defined as the root-mean-square energy difference between the equations of state of the two codes, averaged over all crystals in a purely elemental benchmark set. This quantity can act as an accuracy-based guideline when selecting a solid state DFT code for a specific task. A README has been provided in the zip-file (see below), as well as the required input and script files. In addition, the code comparison database has been implemented in [ASE](#). Further information is available in the paper:

K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost and S. Cottenier, *Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: an overview by means of the ground-state elemental crystals*, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **39**, 1-24 (2014). ([Open Access](#))

UPDATE May 9 2014: For for information, see below.

All codes that have been assessed up until now, are mentioned in the following table. *Please click the code that you wish to see as a reference* (WIEN2k is the default). Code developers and/or experts are invited to report the Δ -value of their code [to us](#). We will try to keep this list up to date.

基底関数

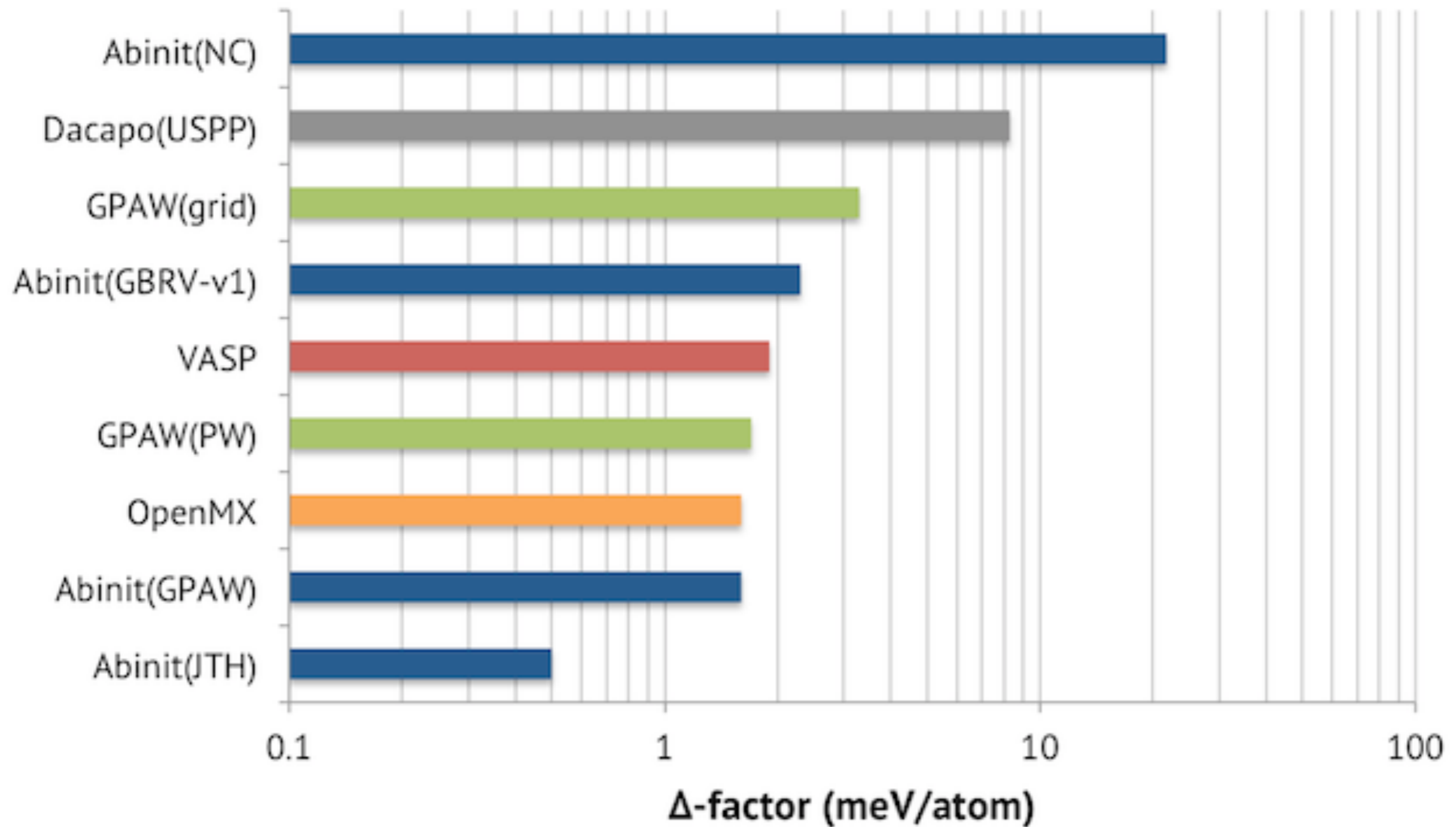
WIEN2kとの誤差

Code	Version	Basis	Electron treatment	Δ -value	Authors
WIEN2k	13.1	LAPW/APW+lo	all-electron	0 meV/atom	S. Cottenier
FHI-aims	081213	tier2 numerical orbitals	all-electron (relativistic atomic_zora scalar)	0.2 meV/atom	ASE [2]
Exciting	development version	LAPW+xlo	all-electron	0.2 meV/atom	Exciting [10]
FHI-aims	081213	tier2 numerical orbitals	all-electron (relativistic zora scalar 1e-12)	0.4 meV/atom	ASE [2]

WIEN2k の計算精度にどれだけ近いか？

<https://www.nsc.liu.se/~pla/blog/2014/02/21/deltacodes/>

Equation of state error relative to Wien2k



Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: an overview by means of the ground-state elemental crystals

K. Lejaeghere,¹ V. Van Speybroeck,¹ G. Van Oost,² and S. Cottenier^{1,3,*}

¹Center for Molecular Modeling, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9052 Zwijnaarde, Belgium

²Department of Applied Physics, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 41, BE-9000 Ghent, Belgium

³Department of Materials Science and Engineering, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9052 Zwijnaarde, Belgium

物質ごとに精度が結構違う

$\Delta(\text{PAW})_{(\text{VASP})} = 1.9 \text{ meV/atom}$

VASP

H																			He
0.1																			0.0
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
0.2	0.1											0.3	0.3	10.6	8.3	1.5		0.1	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
0.0	0.7											0.3	2.0	3.8	3.3	4.0		0.1	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
0.1	0.2	0.4	0.9	1.3	3.1	1.4	3.4	3.4	2.0	0.4	0.3	0.2	2.4	1.7	1.5	1.5		0.1	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
0.1	0.1	0.5	2.7	7.3	5.5	8.3	2.3	5.4	4.4	4.1	1.4	0.4	0.2	0.1	0.5	0.9		0.1	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
0.3	0.7	4.3	1.2	1.0	3.5	4.3	3.8	1.9	2.5	5.9	0.5	0.4	0.6	0.4	0.4			0.0	

計算手法(コード)による違いに注意

計算したい物理量を求めて
コードを渡り渡り歩く危険

構造最適化: A-code
ある物理量: B-code
ある物理量: C-code

$\Delta(\text{PAW})_{(\text{GPAW})} = 3.3 \text{ meV/atom}$

GPAW

H																			He
0.2																			0.0
Li	Be																		Ne
0.2	2.6																		0.2
Na	Mg																		Ar
0.1	0.3																		0.1
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
0.0	1.0	0.4	3.7	9.3	2.3	3.7	1.0	1.3	3.1	2.5	0.4	1.7	1.5	1.0	2.3	2.8		0.0	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
0.1	1.5		1.2	3.2	3.8		20.9	14.5	3.3	4.4	0.1	0.3	0.1		8.4	3.3			
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
0.3	0.6			10.2	19.3		18.5	13.2	6.3	6.8			0.8	0.4					

危険: 何処に問題の本質があるか
見えにくくなる可能性