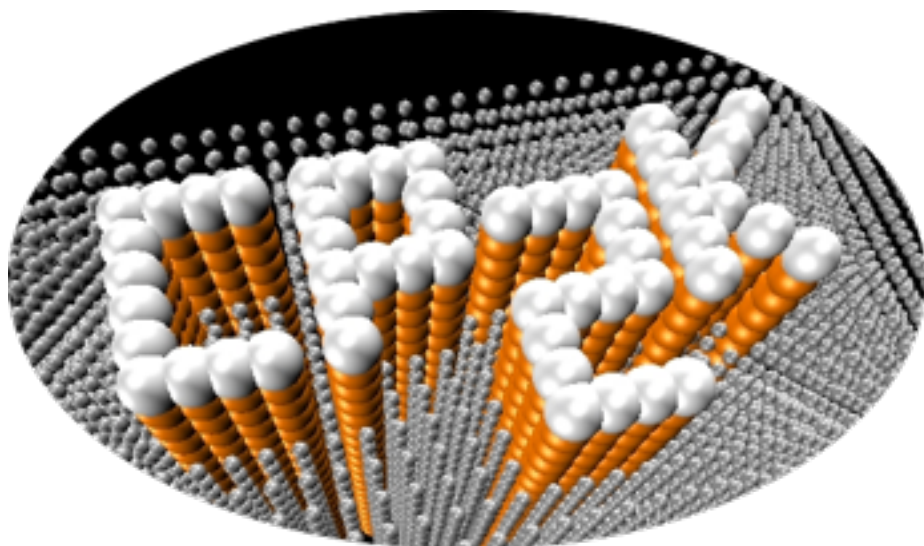


CP2K

メモ帳 2015.06

K.NAKADA



基底

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

手法

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

Separable dual-space Gaussian pseudopotentials

S. Goedecker

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Germany

M. Teter

Corning Inc., Corning, New York 14831

and Laboratory of Atomic and Solid State Physics, Cornell University, Ithaca, New York 14853-3801

J. Hutter

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Germany

(Received 1 December 1995)

GPW (CP2K)のかなり初期の論文

共著者の Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. A **45**, 88 1992 は擬ポテンシャルの論文なので、おそらく、これが一番最初の論文になるかと思われる。

WIKIによると

Key Papers[[edit](#)]

- Lippert, Gerald; Hutter, Jurg; Parrinello, Michele (1997). "A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme". *Molecular Physics* **92** (3): 477–487. doi:[10.1080/002689797170220](#).
- Lippert, Gerald; Hutter, Jürg; Parrinello, Michele (1999). "The Gaussian and augmented-plane-wave density functional method for ab initio molecular dynamics simulations". *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **103** (2): 124–140. doi:[10.1007/s002140050523](#).
- Laino, Teodoro; Mohamed, Fawzi; Laio, Alessandro; Parrinello, Michele (2005). "An Efficient Real Space Multigrid QM/MM Electrostatic Coupling". *Journal of Chemical Theory and Computation* **1** (6): 1176–1184. doi:[10.1021/ct050123f](#).
- Laino, Teodoro; Mohamed, Fawzi; Laio, Alessandro; Parrinello, Michele (2006). "An Efficient Linear-Scaling Electrostatic Coupling for Treating Periodic Boundary Conditions in QM/MM Simulations". *Journal of Chemical Theory and Computation* **2** (5): 1370–1378. doi:[10.1021/ct6001169](#)

ここでりう 1997の論文より、こっちの方が早い。

Localised, atom-position dependent GTO basis

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha i} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \qquad \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_m d_{m\alpha} g_m(\mathbf{r})$$

Expansion of the density using the density matrix

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}^*(\mathbf{r})$$

Non-Local PP with Gaussian type projectors

$$V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \sum_j \langle \mathbf{r} | p_i^{lm} \rangle h_{ij}^l \langle p_j^{lm} | \mathbf{r}' \rangle$$

Auxiliary Basis Set

Mapping FFT

Long range term: Non-local Hartree potential

$$E^{\text{H}}[n_{\text{tot}}] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n_{\text{tot}}(\mathbf{r}) n_{\text{tot}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

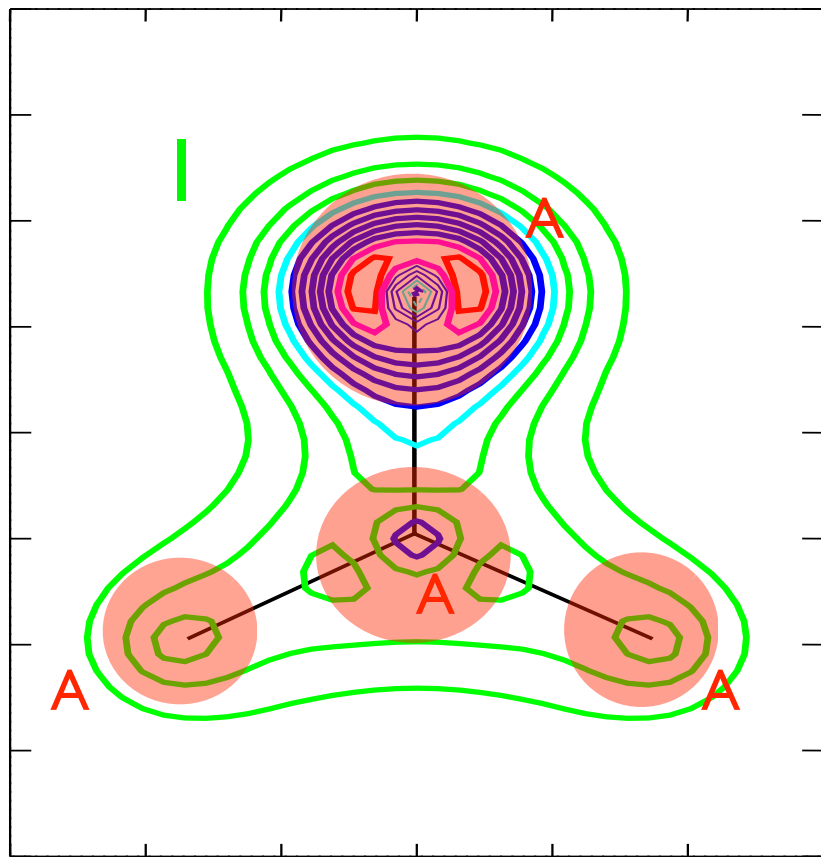
Orthogonal, unbiased, naturally periodic PW basis

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

Density collocation

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) \rightarrow \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \bar{\varphi}_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = n(\mathbf{R})$$

Partitioning of the Density



$$n = \tilde{n} + \sum_A n_A - \sum_A \tilde{n}_A$$

smooth PW part

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \tilde{\varphi}_{\mu} \tilde{\varphi}_{\nu} \rightarrow \sum_{\mathbf{G}} \hat{n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}}$$

Gaussian

$$n_A(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^A \chi_{\nu}^A$$

CP2K available BASIS_SET & PP

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

CP2K インストール

1) `git clone https://github.com/cp2k/cp2k.git`

2) **BLAS/LAPACK/MPI/SCALAPACK/FFTW**

3) **LIBINT**

`http://sourceforge.net/projects/libint/files/v1-releases/libint-1.1.4.tar.gz/download`

`./configure --prefix=/home/nakada/lib/libint`

4) **libxc (オプション)**

`http://www.tddft.org/programs/octopus/wiki/index.php/Libxc`

`./configure --prefix=/home/nakada/lib/libxc`

5) **ELPA (SCALAPACKの指定が実質的に必須なのに注意)**

<http://elpa-lib.fhi-berlin.mpg.de/>

```
SCALAPACK_LDFLAGS="-L/opt/intel/mkl/lib/intel64 -lmkl_scalapack_lp64 -  
lmkl_blacs_intelmpi_lp64 -lmkl_intel_lp64 -lmkl_sequential -lmkl_core -  
lmkl_blacs_openmpi_lp64" ./configure --prefix=/home/nakada/lib/elpa
```

6) **cp2k のコンパイルの事前確認**

自分のアーキテクチャファイルを確認する

```
ls cp2k/arch/*.*
```

ここで見つけたファイルを軸にする

VERSION は MPI+OpenMP だったら psmmp と指定
(<http://www.cp2k.org/howto:compile>)

7) cp2k のコンパイル

```
cd cp2k/makefile
```

```
make ARCH=Linux-ia64-intel VERSION=psmp
```

実行形式ファイルは cp2k/exe/*

ついでにテスト用のシングル版も作る

```
make ARCH=Linux-ia64-intel VERSION=sopt
```

```
make ARCH=Linux-ia64-intel VERSION=popt
```

mixed Gaussian and plane wave (GPW)

Lippert, Gerald; Hutter, Jürg; Parrinello, Michele (1997). "A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme". *Molecular Physics* 92 (3): 477–487

Lippert, Gerald; Hutter, Jürg; Parrinello, Michele (1999). "The Gaussian and augmented-plane-wave density functional method for ab initio molecular dynamics simulations". *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 103 (2): 124–140

波動関数の基底: Gaussian

$$\varphi_{\mu}(\vec{r}) = \sum_i d_{\mu i} g_{\mu i}(\vec{r})$$

電子密度の基底: PAW like

$$n(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P^{\mu\nu} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}),$$

local basis

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{|\vec{G}| < G_{max}} \tilde{n}(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

PW

るくなマニュアルがない
ユーザコミュニティが不活性
ほとんど情報がない
入力サンプルもほぼゼロ
インデックスマニュアルもほぼ情報ゼロ (開発者のメモ程度)

まだ若いコード

できることは分子系のコードらしく凄くゴージャスなので
入力がマニアックで複雑なので
初めての分子系入門としては結構しんどい

インストールしたディレクトリ ~/cp2k/**data**

ポテンシャル

ALL_BASIS_SETS
ALL_POTENTIALS
GTH_POTENTIALS
HFX_BASIS
HF_POTENTIALS
MM_POTENTIAL
NLCC_POTENTIALS
POTENTIAL

dftd3.dat
nm12_parameters.xml
rVV10_kernel_table.dat
t_c_g.dat
t_sh_p_s_c.dat
vdW_kernel_table.dat

各種データ

基底セット

BASIS_ADMM
BASIS_ADMM_MOLOPT
BASIS_MOLOPT
BASIS_RI_cc-TZ
BASIS_SET
BASIS_ZIJLSTRA
EMSL_BASIS_SETS
GTH_BASIS_SETS

必要に応じてコピーして使う

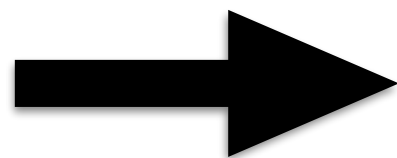
Serial run

```
cp2k.sopt -i input_file -o output
```

```
cp2k.sopt --check input_file
```

My Convert Script (nonASE)

```
CPvasp2inp.py ( symlink vasp2cp2k )
```



```
subsys.inc
```

INCLUDE 文により外部からファイルを読み込める

```
@INCLUDE 'subsys.inc'
```

構造の情報のみを別ファイルにしたり

内部座標(xyz)ファイルを別ファイルにしたりして読み込む

と、便利

```
@SET BASIS_SET_FILE_NAME BASIS_SET  
BASIS_SET_FILE_NAME ${BASIS_SET_FILE_NAME}
```

別名定義が可能

コメントアウトは！（文頭のみ可能、命令文の最後や途中は不可）

CP2K の入力ファイルの構造部分(SUBSYS)だけの出力

&SUBSYS

&KIND Cu

ELEMENT Cu

BASIS_SET DZVP_GTH-PADE

POTENTIAL GTH-PADE-q4

&END KIND

&CELL

A 0.0000000000 1.7600000000 1.7600000000

B 1.7600000000 0.0000000000 1.7600000000

C 1.7600000000 1.7600000000 0.0000000000

PERIODIC XYZ

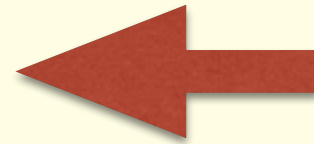
&END CELL

&COORD

Cu 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000

&END COORD

&END SUBSYS



書き換える必要

(BASISセットがないとき等)

Bulk の計算

Bulk の計算をするときのミソ(構造) (1)

```
&SUBSYS
```

```
&KIND Cu
```

```
  ELEMENT Cu
```

```
  BASIS_SET DZVP_GTH-PADE
```

```
  POTENTIAL GTH-PADE-q4
```

```
&END KIND
```

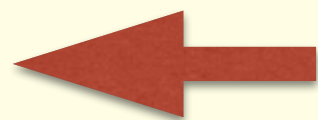
```
&CELL
```

```
  A  0.0000000000  1.7600000000  1.7600000000
```

```
  B  1.7600000000  0.0000000000  1.7600000000
```

```
  C  1.7600000000  1.7600000000  0.0000000000
```

```
  PERIODIC XYZ
```



周期境界条件を入れる

```
&END CELL
```

```
&COORD
```

```
  Cu  0.0000000000  0.0000000000  0.0000000000
```

```
&END COORD
```

```
&END SUBSYS
```

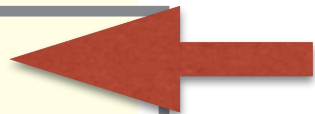
Bulk(metal) の計算をするときのミソ (SCF) (2)

```
&SCF
  SCF_GUESS ATOMIC
  EPS_SCF 1.0E-7
  MAX_SCF 300
  ADDED_MOS 1 1
  &DIAGONALIZATION ON
    ALGORITHM STANDARD
  &END DIAGONALIZATION
  &MIXING T
    METHOD BROYDEN_MIXING
    ALPHA 0.4
    NBROYDEN 8
  &END MIXING
```

```
&SMEAR ON
  METHOD FERMI_DIRAC
  ELECTRONIC_TEMPERATURE [K] 300
&END SMEAR
```

```
&END SCF
```

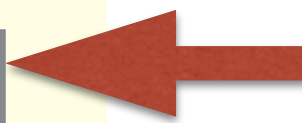
**SCF セクションに ス
ミアリングを必ず追加**



Bulk(metal) の計算をするときのミソ (SCF) (2)

```
&SCF
  SCF_GUESS ATOMIC
  EPS_SCF 1.0E-7
  MAX_SCF 300
  ADDED_MOS 11
  &DIAGONALIZATION ON
    ALGORITHM STANDARD
  &END DIAGONALIZATION
  &MIXING T
    METHOD BROYDEN_MIXING
    ALPHA 0.4
    NBROYDEN 8
  &END MIXING
  &SMEAR ON
    METHOD FERMI_DIRAC
    ELECTRONIC_TEMPERATURE [K] 300
  &END SMEAR
&END SCF
```

SCF セクションに
ADDED_MOS を必ず
追加



原子毎に
valence electron 数
(spinの数)
を書く

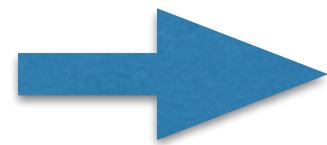
二種類だったら
ADDED_MOS 11 11

ただし・・・

Gamma 点のみの計算っぽい

K点は K-mesh などでの自動分割機能はないっぽい

基本手動で K_x , K_y , K_z と Weight を指定



あまり実用的ではない

しかも、DFTの計算モード(Quickstep) では
KPOINT 指定モードは使えない? っぽい

PERIODIC の計算モードはバンドというよりはあくまで
「周期系」での分子の計算と思ったほうが健全

PDOS もむしろエネルギースペクトルの意味が強い

分子系の計算を VASP や WIEN2k とくらべてみる

*** Use the LSD option for XAS with transition potential ***

&DEF

LSD ! Requests a spin-polarized calculation for unpaired electrons

スピン分極（スピンを区別）する計算として指定する必要

CP2K available **BASIS_SET**

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

