

xTAPP 講習会

中級

東京大学 情報理工学系 コンピュータ科学専攻

吉本 芳英

内容

- 表面系の計算
 - Si (001) 2x1
- 最局在ワニエ関数の計算
 - SrVO_3 , BaTiO_3

表面系の計算

- Si(001) 2x1表面
 - buckleしたダイマー構造
 - p(2x2), c(4x2)の高次の構造

スラブモデルの作成

- 1x1 Si(001)表面モデルを作成
- 水素原子で終端
 - Si-H距離は角度を固定した上でHを動かして決める

TAPIOCAによる作成

- 真空とスラブあわせて12原子層
 - スラブ5原子層
 - 真空6+原子層
- 立方体セルにして3つ分の厚み

Siの基本セル

- Lattice settings
 - trigonal cell (TAPIOCAの都合)
 - 格子定数 5.4651 ang.
- Atoms
 - PP no. 1 : Si
 - (0, 0, 0), (0.25, 0.25, 0.25)

clusteringでスラブ作成

- Lattice:clustering
 - xyz mode : 1x1x3
- PgUp, PgDn, 矢印キーで表示を操作し確認
- ABC modeに出てくる係数を確認
 - $1/2 (E_{\text{cluster_a}} + E_{\text{cluster_b}})$
 - $1/2 (- E_{\text{cluster_a}} + E_{\text{cluster_b}})$ を計算
- ABC modeでクラスタ化: 1x1表面スラブ

終端水素原子

- 計算スラブの厚みを薄くする技術
 - 半導体表面で有効
 - 終端しないと裏面の電子状態が表面と相互作用
- スラブの底から1番, 2番のSi原子の位置を確認
- 1,2番の中点座標を計算してHを挿入
 - H (0.25, 0, 0.041666666)
 - 反対の場所にも :H (-0.25, 0, 0.041666666)
- Si-H 長だけを最適化して使う

真空層の作成

- スラブの底の原子 1 個とスラブの上から 5 つの原子を削除
 - Si : 5 原子層 + 水素終端
 - 真空層 6+ 層

計算条件の設定

- TapplInput1
 - cutoff : 3.5 a.u.
 - band : 16
- TapplInput2
 - store_wfn : store
 - scf_converge : 1e-10
- SmplKpt
 - mode : COS
 - dos_band_lower : 1
 - dos_band_upper : 16
 - dos_mesh : 4x4x1
 - mmm outline
 - mesh : 4x4x1

入力ファイルの書き出し

- File :save xTAPP input file
- エディタで使わないセクションを削除
 - trace band data
 - stm data
 - inspect wfn data
 - md data

入力ファイルの編集

- atom dataの有効数字を増やしておく
- dos_band_lower = 1
- 削除 : cutoff_dos_cos,
rmesh_number_shell, rmesh_range
- Siは固定
 - # struct_opt_constr data
 - tim に零行列を追加して割当

入力ファイルの編集

- 自明な対称性を課しておく。
- a,b軸方向の鏡映

$$\begin{array}{cccc|cccc|cccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

入力ファイルの編集

- Hの移動方向をボンド方向だけに制限
- `struct_opt_constr data`
 - 制限行列`tim`は正味 2個必要
 - それぞれボンド方向のベクトル v を Cartesian座標表示して $v * v^t / |v|^2$ で計算。これを cell座標に戻したものの。
 - cell 座標 : $v = (-0.25, 0, -0.041666666666666666), (0.25, 0, -0.041666666666666666)$

timの計算

- GNU octave, MATLABなどで計算
- A : セル形状行列
- $\mathbf{v}_x = A \mathbf{v}_c, T_x = \mathbf{v}_x * \mathbf{v}_x^t$
- $T_c = A^{-1} T_x A$

tim

- for H(0.25, 0.0, 0.04166666)
 - 0.666666 0.0 0.11111111
0.0 0.0 0.0
2.000000 0.0 0.33333333
- for H(-0.25, 0.0, 0.04166666)
 - 0.666666 0.0 -0.11111111
0.0 0.0 0.0
-2.0 0.0 0.33333333
- 入力の表示にあわせてある
 - 入力ではtim(1,1), tim(2,1), tim(3,1)

入出力ファイル名の設定

- 環境変数を使わない方法
 - 最新の版からの機能
- # file map dataセクション

&filemap

basename = si001-ht-edit

number_PP_file = 2

/

ps-Si ps-Si.ichr

ps-H ps-H.ichr

終端水素の位置を決める

- xTAPPで計算
- 確認事項
 - 角度がかわっていないか？
 - 力場が収束しているか？
 - 電子状態の収束に異常はないか？

2x1構造の作成

- TAPIOCAで行う。
 - 終端水素位置は最適化した位置にする
 - clusteringで2x1構造を作る。
 - b軸方向に2倍
 - 表面の2原子を近づける。
 - 片方は少し高く、もう片方は少し低く

計算条件の編集

- `number_band = 32, dos_band_upper = 32`
- k 点 meshは4x4のまま
- 水素原子と底面のSi原子を固定
 - 0行列のtimを割り当てる
- a軸方向の鏡映を設定
 - sample k点の数が半分になる

xTAPPで構造最適化

- xTAPPで計算
- 確認事項
 - 力場が収束しているか？
 - 電子状態の収束に異常はないか？

STM像のシミュレーション

- `init_wfn = 1, init_lpt = 1`

- `# stm data`

`&stm input`

`number_bias = 8`

`stm_fermi_energy = 0.4903649534E-02`

`/`

`-2.0`

`-1.5`

`-1.0`

`-0.5`

`0.5`

`1.5`

`1.0`

`2.0`

E_F はstr(99番)ファイルを確認

eV単位のsample bias値

vbstmを動かす

- 波動関数を95番に移動。（出力は96番になっている）
- 80番にstmのファイルが出る。

constant current像を作る

- xTAPP-util/flldtool/stm2cciを使う
- cgmrrptのログからz方向メッシュnrzを確認。実際のメッシュは2*nrzある。
- 検索を開始するzメッシュ値 izを設定する。終端水素に注意する。うまく行っていない場合には異常になった密度が標準出力に出てくるので注意。
- 検索の密度densを適切に設定する。電流値の設定に相当する。
- `$ stm2cci fname dens iz`

cciファイルを可視化する

- 2次元の等高線データになっている
 - ファイル名 : [fname].is.ibias.cci
 - is : # spin, ibais : # bias
 - x, y, hの順 : Angstrom単位
- gnuplotのpm3dなどを用いれば良い

最局在ワニ工関数

- 九工大 中村氏によるコードを基礎としたもの

定義

$$w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} \sum_m U_{nm}^{(\mathbf{k})} u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

- energy window $[E_{low}, E_{upr}]$ 内のバンド \Rightarrow
N本のワニエ関数 w_n
- 個々のk点上にはN本以上のバンドがある
- 広がりの総和を最小化するように

$$\Omega = \sum_{n=1}^N \left(\langle w_n | r^2 | w_n \rangle - \langle w_n | \mathbf{r} | w_n \rangle^2 \right)$$

2段階の最小化

- 孤立バンド(ゲージ変換で空間が不変)に対して不変な $\Omega_I \geq 0$ とそれ以外 ≥ 0 へ分解

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega}$$

1. Ω_I を最小化 (孤立バンドなら不変)
 2. それ以外を最小化
- 初期値に結果が依存する
 - ワニエ関数の種が問題

xTAPPでのワニエ関数の種

- `wannier_ini_basis_mode = I`
中心、広がり、角運動量を任意に選べるガウシアン
- `wannier_ident_b_mat = T`
合成係数行列が単位行列の場合。つまり個々のガウシアンを使う。
- `wannier_ident_b_mat = F`
合成係数行列を明示的に与える。分子軌道の場合。
- ガウシアンの添字
 - s軌道($l=1$)
 - p軌道($l=2$) $m = (1, 2, 3) = (-y, z, -x)$
 - d軌道($l=3$) $m = (1, 2, 3, 4, 5) = (xy, -yz, 3z^2-1, -zx, x^2-y^2)$

xTAPPでのワニエ関数の種

- `wannier_ini_basis_mode = 2`
原子種ごとに決めたガウシアンをそれぞれの原子位置に設定。原子種ごとに複数のガウシアンが設定できる。
- イオン結晶において価電子帯全部を扱うためのモード。ギャップがあること。
- `energy_window`も自動設定される。

計算の制限

- Ultrasoft 擬ポテンシャルではできない。
- 計算セルの取り方に制限がある。
wannier_cell_typeでどのようなセルか指定する。
- hcp : c軸は3番目
- monoclinic : a軸とx軸は平行。b軸とy軸は平行。
- triclinic : a軸とx軸は平行。b軸はxy平面内。

出力されるもの

- ワニエ関数
 - 作るためにバンドにかける係数
 - 逆空間での成分(program_mode = generate_rcp)
実空間での成分(program_mode = rcp_to_real)
- 補間バンドと補間バンドを作るワニエ関数の足をもつ
ハミルトニアン行列
- ワニエ中心とその総和、電気分極のイオンの成分
 - 自発電気分極の計算

計算例

- xTAPP-testの中に SrVO_3 と BaTiO_3 の例がそれぞれ入っている。

手順

1. 結晶の電子状態計算を行う。
 - ある程度濃いk点メッシュが最終的に必要。
 - 波動関数を確保する。(store_wfn = 1)
2. バンド計算を行って、対象バンドのエネルギーウィンドウを決める。
3. ワニエ関数を求める。(wannier)
4. 補間バンドを求める。(hmatr2bnd)
5. 実空間のワニエ関数を求める(wannier : rcp_to_real)

SrVO₃

```
# wannier data
```

```
&max_loc_wannier
```

```
wannier_band_lower = 10,
```

energy windowを囲むバンド範囲

```
wannier_band_upper = 20,
```

simple cubic

```
wannier_cell_type = 1,
```

```
wannier_eng_lower = 0.25725d0,
```

energy window

```
wannier_eng_upper = 0.35647d0,
```

```
wannier_number_gaussian = 3,
```

```
wannier_ident_b_mat = T,
```

```
wannier_range_lattice_trans = 3, 3, 3,
```

```
program_mode = 'generate_rcp'
```

```
/
```

```
3 1 0.50D0 0.00D0 0.00D0 0.00D0
```

```
3 2 0.50D0 0.00D0 0.00D0 0.00D0
```

```
3 4 0.50D0 0.00D0 0.00D0 0.00D0
```

(0, 0, 0)にV

BaTiO₃

&max_loc_wannier

wannier_cell_type = 5, orthorhombic and tetragonal

wannier_range_lattice_trans = 3, 3, 3,

wannier_ini_basis_mode = 2,

wannier_threshold_spread = 1.0d0 最適化しない

/

0 Baには設定しない

0 Tiには設定しない

4 Oの設定

1 1 0.80d0

2 1 0.80d0

2 2 0.80d0

2 3 0.80d0

補間バンドの計算

- hmatr2bndを使う
- 使い方はvbpefとほとんど同じだが、wannierからの離散化ハミルトニアンのデータhmatr(122番)を使う
- 出力もvbpefと同じくband(50番)

補間バンドのH行列

- wannierの標準出力に出る
- H_MAT_R
 - 格子ベクトル単位の並進ごとに行列 H_{ij}
i,j はWannier関数の番号
- Rの範囲は入力ファイルで指定できる

自発分極の計算

- 価電子帯全部についてワニエ関数を計算しておく
- wannier (generate_rcp)の標準出力
 - Ionic polarization (Cartesian)
イオンの分極 : P_I
 - Sum of Wannier center (invariant, aligned, Cartesian)
ワニエ関数の中心位置の総和 : W
電子の分極 : $P_e = 2*W$

自発分極
$$P = (P_I - P_e) / V_{cell}$$

単位が原子単位系になることに注意

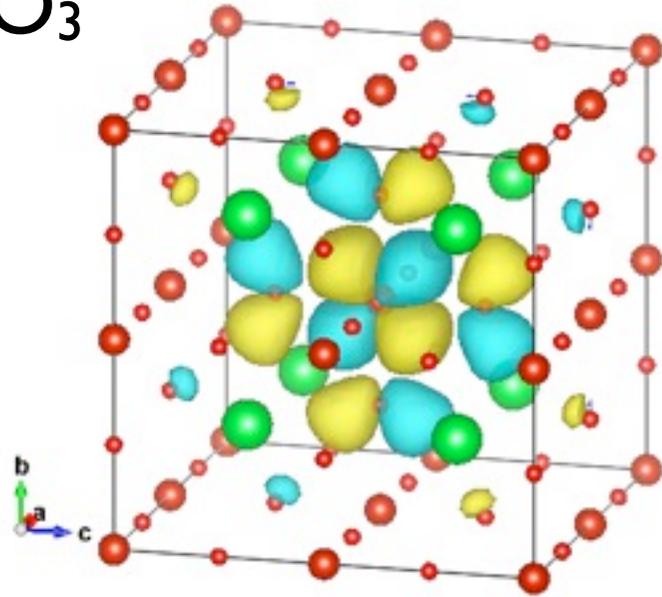
実空間ワニエ関数の可視化

- 実空間データ (rwan) は電荷密度と同じフォーマットになっている
- 出力されるセルは(-1,-1,-1)から(0,0,0)までの2x2x2倍のセルになっている
 - 原点を中心としたWannier関数を意識
- 原子と重ね合わせる場合には、同様にクラスタ化した座標が必要

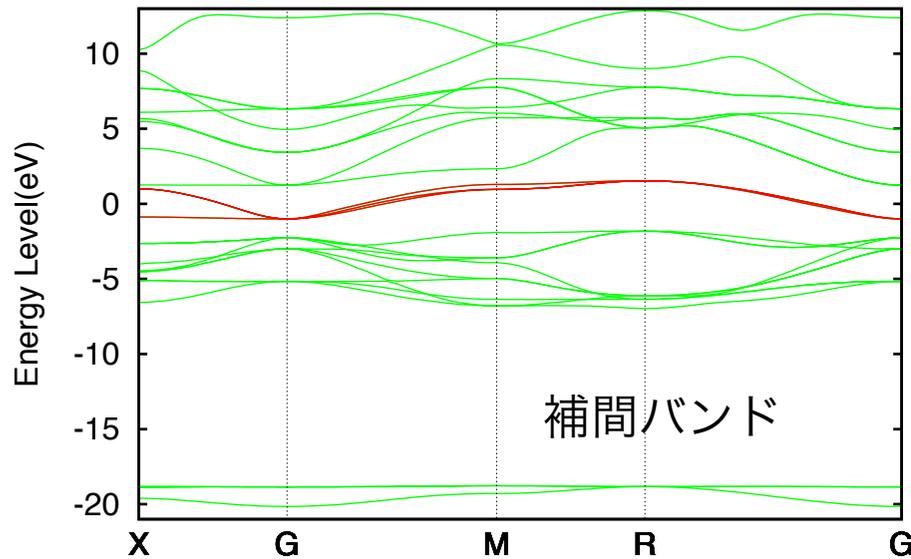
最局在ワニエ関数

九工大 中村 和磨氏によるコードを基礎

SrVO₃



SrVO₃ Energy band



H(R) [eV]

(0,0,0)	xy	yz	zx
xy	8.66	0	0
yz	0	8.66	0
zx	0	0	8.66

(0,0,1)	xy	yz	zx
xy	-0.03	0	0
yz	0	-0.26	0
zx	0	0	-0.26

(0,1,1)	xy	yz	zx
xy	0.01	0	-0.01
yz	0	-0.09	0
zx	-0.01	0	0.01

分子軌道のワニエ関数

TMTSF : 表示は2x2x2セル分

