

DFTB計算パラメータ作成手順

- 使用可能となるDFTB計算パラメータのリスト
- DFTB計算パラメータの作成手順
- 作業量の軽量化
- DFTBパラメータ作成の高速化
- 担当者振り分け表
- パラメータ作成ツールの検証

使用可能となるDFTB計算パラメータのリスト

旧仕様のDFTBパラメータ: 19種

h-c-si, h-n-si, h-o-si, h-si-p, h-o-w
h-si-w, h-c-pt, h-si-pt, h-c-au, h-si-au
h-si-ti-o, w-ti-o, au-ti-o, pt-ti-o, h-si-al-o
h-si-ru-o, w-ru-o, au-ru-o, pt-ru-o

書式を変換
(小方)

使用可能元素: 12種類

H, C, N, P, Al, Si, Ti, Ru, W, Pt, Au, O

擬ポテンシャルファイルと
擬波動関数ファイルの
書式を変換 (篠塚)

新仕様のDFTBパラメータ: 65種

旧19種:

h-c-si, h-n-si, h-o-si, h-si-p, h-o-w
h-si-w, h-c-pt, h-si-pt, h-c-au, h-si-au
h-si-ti-o, w-ti-o, au-ti-o, pt-ti-o, h-si-al-o
h-si-ru-o, w-ru-o, au-ru-o, pt-ru-o

追加46種:

H-C-Si,	H-N-Si,	H-O-Si,	H-Si-P,
N-O-Si-H,	N-H-O-C-Si,	N-H-C-Si,	C-N-H-Si,
C-N-H-Au,	C-N-H-Cu,	N-H-C-O-Al-Si,	N-H-C-O-Al-Au,
N-H-C-O-Al-Cu,	C-H-S-Si,	C-H-S-Au,	C-H-S-Cu,
F-C-H-Si,	F-C-O-H-Si,	C-H-O-S-N-Si,	H-C-Cl-Si,
H-C-O-Cl-Si,	H-C-Br-Si,	H-C-O-Br-Si,	H-C-I-Si,
Na-I-H-Si,	Mg-Si-H,	Mg-Al-Si-H,	Mg-W,
Mg-Al-W,	Ag-Bi-Si-H,	Ag-Bi-W,	N-Al-H-Si,
Ge-H-Si,	Ge-W,	Ge-Au-Si-H,	Ge-Au-W,
Ga-As-W,	Ga-As-Au,	N-Ga-W,	N-Ga-Au,
N-Ga-Al-W,	N-Ga-Al-Au,	Ce-As-W,	Ce-As-Si-H,
Ce-P-W,	Ce-P-Si-H,		

使用可能元素: 26種類

H, C, N, P, Al, Si, Ti, Ru, W, Pt, Au,

(11元素、使い回し)

O, S, F, Cl, Br, I, Ge, Ga, As, Na, Ce,

Ag, Bi, Mg, Cu (15元素、新たに計算)

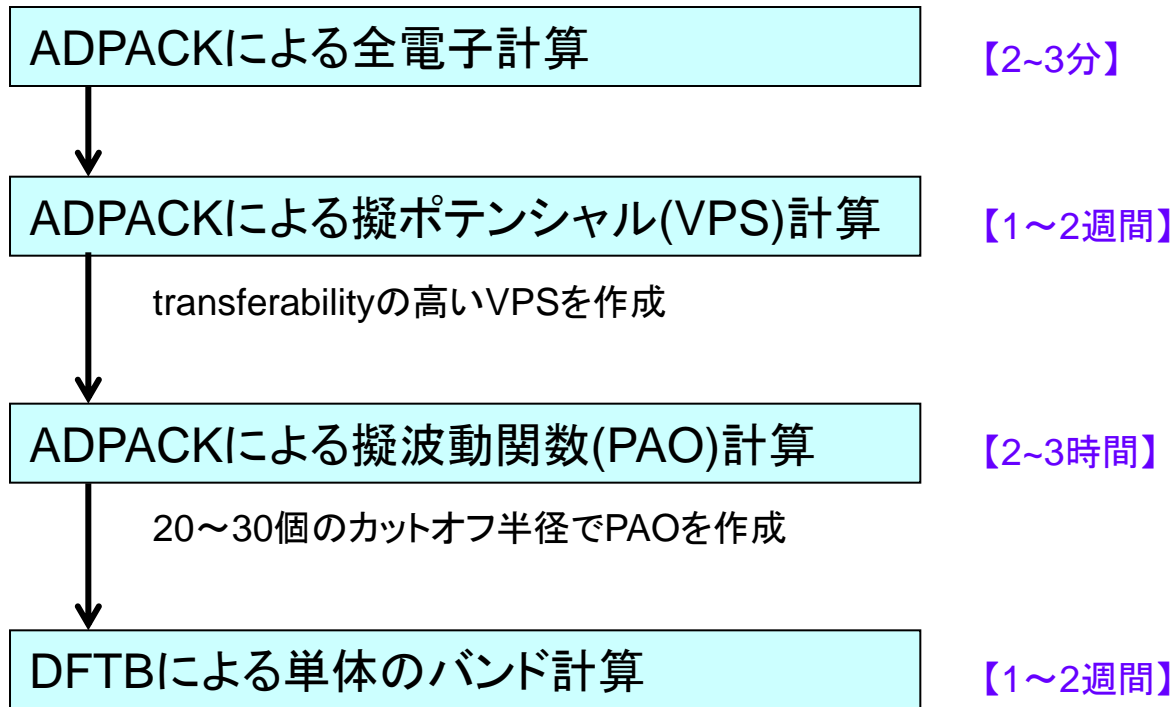
DFTBパラメータ作成ツールはほぼできあがっており、現在最終確認の段階にある。

DFTB計算パラメータの作成手順 1

新たに計算する15元素について

(O, S, F, Cl, Br, I, Ge, Ga, As, Na, Ce, Ag, Bi, Mg, Cu)

【1元素あたりの計算時間】



計算したバンド構造が論文等のバンド構造を再現
するようなPAOのカットオフ半径の範囲を見積もる。
数千~数万回のOpenMX計算を要する。

DFTB計算パラメータの作成手順 2

検討すべき化合物について

DFTBによる化合物のバンド計算

【化合物1つあたり1~2週間】

計算したバンド構造が論文等のバンド構造を再現するようなPAOのカットオフ半径の組み合わせを決定する。
数千~数万回のOpenMX計算を要する。

DFTBパラメータ65種について

DFTB計算パラメータを作成

【パラメータ1つあたり数時間】

決定したPAOカットオフ半径を使って、
最終的なDFTB計算パラメータを作成する。

作業量の軽量化

化合物のバンド計算を行う際、
計算済みの元素と新しく計算する元素を一つずつ含むような化合物を選ぶ。

計算済みの元素

H	C	N	P	Al	Si
Ti	Ru	W	Pt	Au	

新しく計算する元素

O	S	F	Cl	Br	I
Ge	Ga	As	Na	Ce	
Ag	Bi	Mg	Cu		

例えば化合物 **AlAs** を選ぶ。

- Al のカットオフ半径は決定済み。
- As のカットオフ半径だけを変え、最適な値を決定する。

続いて化合物 **GaAs** を選ぶ。

- As のカットオフ半径は決定済み。
- Ga のカットオフ半径だけを変え、最適な値を決定する。

※ もし AlAs を介さずにいきなり GaAs のバンド計算をしようとする、GaとAs両方のカットオフ半径を変化させることになる。
未知の値を2次的に探索しようとする、計算量が膨大になる。

DFTBパラメータ作成の高速化

ある特定のカットオフ半径でバンド計算用のDFTBパラメータを作るとき、二原子間のホッピング積分や重なり積分の行列を、原子間距離を101ステップに刻んで計算する。

以下の表で示す数値の和だけ、OpenMX計算が行われる。

2成分系の場合

	C	Si
C	101	101
Si	101	101

3成分系の場合

	H	C	Si
H	101	101	101
C	101	101	101
Si	101	101	101

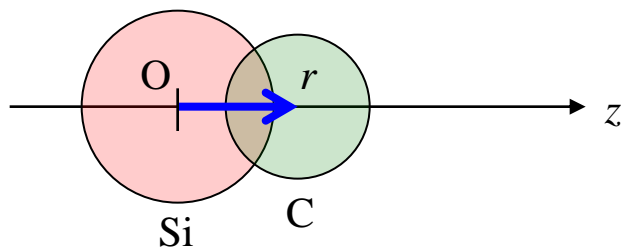
以下の3つの考えに基づき、計算量を大幅に減らすことに成功した。

- (1) 異核二原子間の行列計算を半減
- (2) 重なりなくなる原子間距離での行列計算をスキップ
- (3) 並行処理

(1) 異核二原子間の行列計算を半減

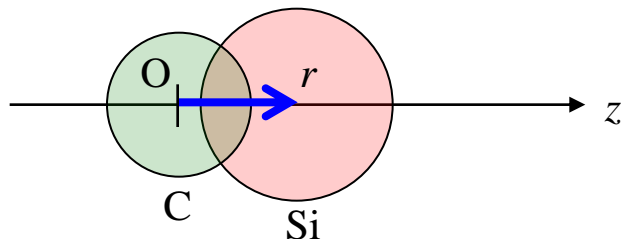
C_Si の行列要素を計算したら、簡単に Si_C の行列要素を作ることができる。
行列要素の基底となる、二つの原子の原子軌道のパリティに注目する。

(A) 原点にある Si $3d_{xz}$ 軌道から、 $z = r$ にある C $2p_x$ 軌道へのホッピング積分



$$\langle \phi_{2p_x}^C(\mathbf{r}) | H | \phi_{3d_{xz}}^{Si}(\mathbf{O}) \rangle$$

(B) 原点にある C $2p_x$ 軌道から、 $z = r$ にある Si $3d_{xz}$ 軌道へのホッピング積分



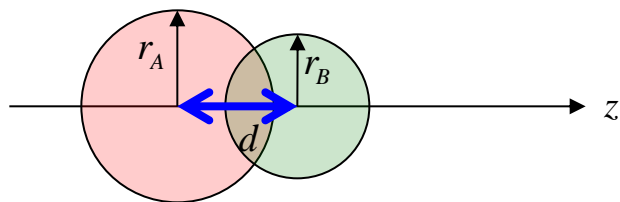
$$\begin{aligned} & \langle \phi_{3d_{xz}}^{Si}(\mathbf{r}) | H | \phi_{2p_x}^C(\mathbf{O}) \rangle \\ &= (-1)^{2+1} \langle \phi_{2p_x}^C(\mathbf{r}) | H | \phi_{3d_{xz}}^{Si}(\mathbf{O}) \rangle \end{aligned}$$

二つの原子の位置を入れ替えたとき、行列要素の値は二つの軌道の軌道角運動量 l_1, l_2 を用いて、符号に $(-1)^{(l_1+l_2)}$ を掛け算した値になる。

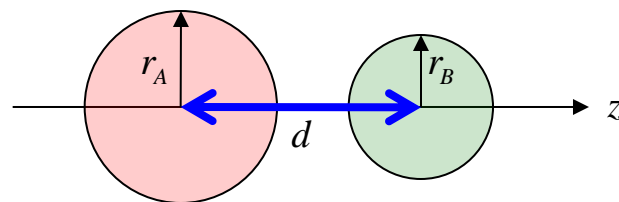
(2) 重なりがなくなる原子間距離での行列計算をスキップ

二つの原子のPAOカットオフ半径の和よりも原子間距離が大きいときは、計算する必要がない。軌道の重なりがないので、電子が飛び移る遷移振幅はゼロになる。

(A) Overlapped. $d < r_A + r_B$



(B) Not overlapped. $d \geq r_A + r_B$



例えば原子間距離の最大値を15.0 (a.u.)、H, C, Si原子のカットオフ半径をそれぞれ4.0, 4.0, 5.6 (a.u.)に選んだ場合、行列要素を計算する回数は以下の表のように削減できる。

2成分系の場合

	C	Si
C	101→54	101→64
Si		101→75

計算量は404→161、60.1 %減

3成分系の場合

	H	C	Si
H	101→54	101→54	101→64
C		101→54	101→64
Si			101→75

計算量は909→365、59.8 %減

(3) 並行処理

1つのDFTBパラメータを作るとき、OpenMX計算を行う作業ディレクトリの数は

- ◆ 2成分系: 404個
- ◆ 3成分系: 909個
- ◆ 4成分系: 1616個
- ◆ ...

スクリプトを組み、並行処理できるようにした。

4コアで並行処理すれば、計算時間はほぼ4分の1になる。

以上の(1)、(2)、(3)を考慮に入れ、
H-C-Si系で具体的に時間短縮効果を確認した。

	作業ディレクトリ数	並行処理数	計算時間
従来	909	1	2時間19分36秒
高速化	365	4	13分33秒

計算時間として 90.3 % の削減に成功

DFTB原子間作用パラメータ 開発状況

DFTB計算 使用可能元素 (2015/10/07更新)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	113	Fl	115	Lv	117	118

*1 ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
*2 アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

27元素 使用可能 (2015/09/26)

- 12 H, C, N, O, Al, Si, P, Ti, Ru, W, Pt, Au
- 15 Li, B, F, Na, Mg, S, Cl, Cu, Ga, Ge, As, Br, Ag, I, Bi

32元素 追加開発

- 17 Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Rh, Pd, Re, Ir (遷移金属)
- 8 La, **Ce**, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm (ランタノイド)
- 4 Se, **In**, Sb, Te (半金属)
- 3 K, Rb, Cs (アルカリ金属)

合計59元素を使えるようになる。
Ce と **In** は完了。(～2015/09/26)

2016年末までに
59元素完了

DFTB原子間作用パラメータ 開発状況

スケジュールと進捗

原子間作用計算、バンド計算のための元素ペアのスケジュール (2015/12/09)

篠塚 13元素 La, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Co, Zr, Nb, Mo, Tc, Rh

2015年						
10月	La-La Δ	La-La Δ	O-La \checkmark	B-La \checkmark		
11月	Mg-La \checkmark	Gd-Gd \times	O-Gd \checkmark	N-Gd \checkmark	Sb-Gd \checkmark	Cu-Gd \times
12月	Mg-Gd \checkmark	Tb-Tb \circ	O-Tb \checkmark	Al-Tb Δ	Tb-Au Δ	Dy-Dy \circ
2016年						
1月	O-Dy \checkmark	N-Dy \times	H-Dy \circ	Ho-Ho \circ	O-Ho \checkmark	P-Ho \times
2月	Si-Ho \checkmark	Er-Er \circ	O-Er \checkmark	N-Er Δ	S-Er Δ	Se-Er \checkmark
3月	Tm-Tm \circ	N-Tm \times	Cu-Tm Δ	S-Tm \checkmark	Co-Co \times	Al-Co \circ
4月	N-Co \circ	Si-Co \checkmark	Zr-Zr \circ	O-Zr \checkmark	O-Si-Zr \checkmark	C-Zr \circ
5月	N-Zr \checkmark	Nb-Nb \circ	O-Nb \checkmark	O-Nb \circ	C-Nb \checkmark	C-Nb \checkmark
6月	Li-O-Nb \checkmark	Se-Nb \checkmark	B-Nb \checkmark	Mo-Mo \circ	S-Mo \checkmark	C-Mo \circ
7月	P-Mo \checkmark	Tc-Tc \circ	B-Tc \circ	N-Tc \checkmark	Rh-Rh \circ	C-Rh \checkmark
8月	N-Rh \checkmark	Al-Rh \circ	N-Ho Δ	N-La Δ	H-Ho Δ	H-Er Δ
9月	H-La Δ	H-Gd Δ	Ag-Er Δ			
10月						
11月						
12月						

荒田 11元素 K, Rb, Cs, Se, Sb, Te, Sc, V, Cr, Mn, Fe

2015年					
10月	K-K \circ	K-K \circ	K-I \circ		
11月	K-Sb \circ	B-K \circ	Rb-Rb \circ	O-Rb \circ	H-Rb \circ
12月	Rb-Au \circ	Cs-Cs \circ	O-Cs \circ	Sb-Cs \circ	I-Cs \circ
2016年					
1月	Se-Se \checkmark	H-Se \checkmark	Se-Ag \checkmark	Zn-Se \checkmark	Sb-Sb \checkmark
2月	Al-Sb \checkmark	Ga-Sb \checkmark	In-Sb \checkmark	Te-Te \checkmark	O-Te \checkmark
3月	S-Te \checkmark	Zn-Te \checkmark	Sc-Sc \checkmark	O-Sc \checkmark	O-Sc \checkmark
4月	Al-Sc \checkmark	H-Sc \checkmark	V-V \checkmark	O-V \checkmark	N-V \checkmark
5月	C-V \checkmark	Cr-Cr \checkmark	O-Cr \checkmark	C-Cr \checkmark	S-Cr \checkmark
6月	Mn-Mn \checkmark	S-Mn \checkmark	Al-Mn \checkmark	V-Mn \checkmark	Fe-Fe \checkmark
7月	S-Fe \checkmark	Al-Fe \checkmark	Ti-Fe \checkmark		
8月					
9月					
10月					
11月					
12月					

吾妻 3元素 Ni, Zn, Y

2016年						
	Ni-Ni \checkmark	O-Ni \checkmark	Al-Ni \checkmark	C-Ni \checkmark	Zn-Zn \checkmark	O-Zn \checkmark
	S-Zn \checkmark	Cl-Zn \checkmark	Y-Y \checkmark	O-Y \checkmark	C-Y \checkmark	C-Y \checkmark
	S-Y \checkmark					

小方 3元素 Pd, Re, Ir

2016年						
	Pd-Pd \checkmark	C-Pd \checkmark	Cl-Pd \checkmark	Li-Pd \checkmark	H-Pd \checkmark	Re-Re \checkmark
	B-Re \checkmark	C-Re \checkmark	N-Re \checkmark	Al-Re \checkmark	Ir-Ir \checkmark	Mn-Ir \checkmark
	C-Ir \checkmark	C-Ir \checkmark	N-Ir \checkmark			

赤文字は作業の完了した元素。

篠塚担当のランタノイドについてはトラブルがあったので別途報告する。

原子間相互作用パラメータ計算 担当者振り分け表

担当者1 有機化合物系, 有機半導体系

原子 6種類: O, S, F, Cl, Br, I

元素ペア 32種類

S-S	F-F	Cl-Cl	Br-Br	I-I	C-N	C-O	C-Al
C-S	C-F	C-Br	C-I	C-Cl	N-O	N-Al	N-Au
N-S	H-S	H-F	H-Cl	H-I	H-Br	O-F	O-S
O-Cl	O-Br	S-Au	Si-S	F-Si	Si-Cl	Si-Br	Si-I

担当者2

半導体系

原子 5種類: Ge, Ga, As, Na, Ce

元素ペア 26種類

Ge-Ge	Ce-Ce	Ga-Ga	Na-Na	As-As	Si-Ge	Ge-W	Ge-Au
H-Ge	N-Ga	Ga-W	Ga-Au	Ga-As	Al-Ga	Si-As	H-As
As-W	As-Au	Na-I	Na-Si	H-Na	Ce-W	Si-Ce	H-Ce
P-Ce	As-Ce						

担当者3

Mg LPSO系等

原子 4種類: Ag, Bi, Mg, Cu

元素ペア 26種類

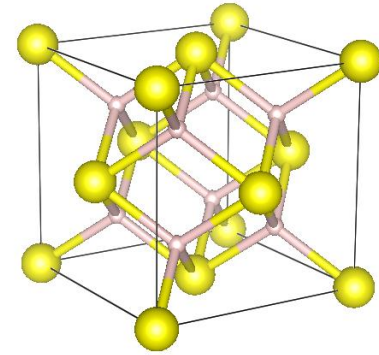
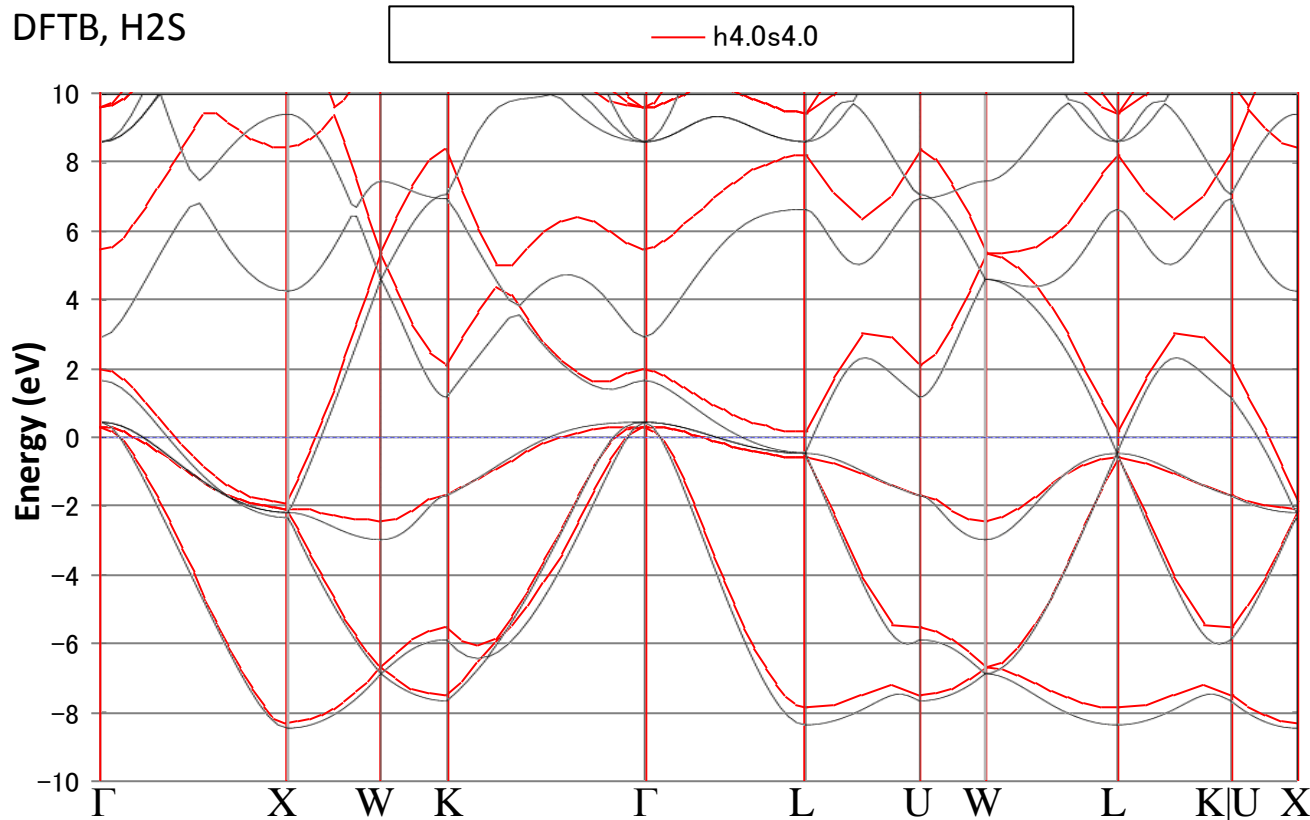
Ag-Ag	Bi-Bi	Mg-Mg	Cu-Cu	Ag-Bi	Si-Ag	Ag-W	H-Ag
Si-Bi	H-Bi	W-Bi	P-W	Al-W	W-Au	N-W	Mg-W
Mg-Al	H-Mg	Mg-Si	S-Cu	C-Cu	N-Cu	H-Cu	O-Cu
Al-Cu	Al-Au						

DFTB原子間作用パラメータ作成ツールの検証

H 1s, Si 3s3p/3d4s4pを考慮。

DFTBソルバーを用いてH₂SのFCC格子(右図)のバンド計算を行った。

DFTB, H2S



黒線は文献[AFLOW]のバンド図。

フェルミエネルギー近傍を含むエネルギー範囲で良好なバンド構造が得られた。
このような電子状態を考慮に入れて、STS, STM, AFM, KPFMのシミュレートが可能である。