

# Large - Scale First - Principles Studies on Si Nano Clusters

CCS, University of Tsukuba,

Jun - ichi Iwata

## CONTENTS

- ・密度汎関数法と大規模第一原理計算
- ・実空間法 (RSDFT)による並列化
- ・Si量子ドットの電子状態 (サイズ依存性 ~ バルク極限)

# 密度汎関数法 と 第一原理電子状態計算

# 第一原理計算 - 密度汎関数法 -

量子力学的多体問題を扱い易い形にすることができる

## Hohenberg-Kohnの定理

- ・基底状態のエネルギーは電子密度の汎関数として書ける
- ・密度に関する変分原理（エネルギー最小原理）が成り立つ

P. Hohenberg and W. Kohn  
Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

## エネルギー

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_e} f_n \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho] + \int d\mathbf{r} v_{Ion}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})$$

電子密度

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N f_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2$$

〔交換相関  
エネルギー〕

〔局所密度近似(LDA)  
がよく用いられる〕

## Kohn-Sham 方程式

W. Kohn and L. J. Sham,  
Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

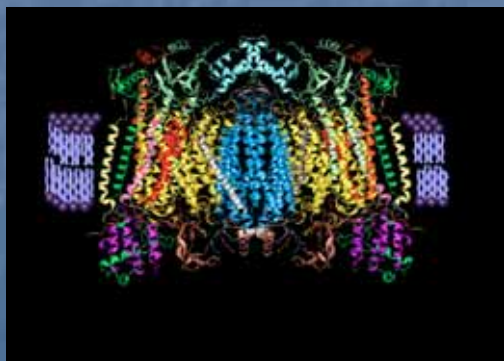
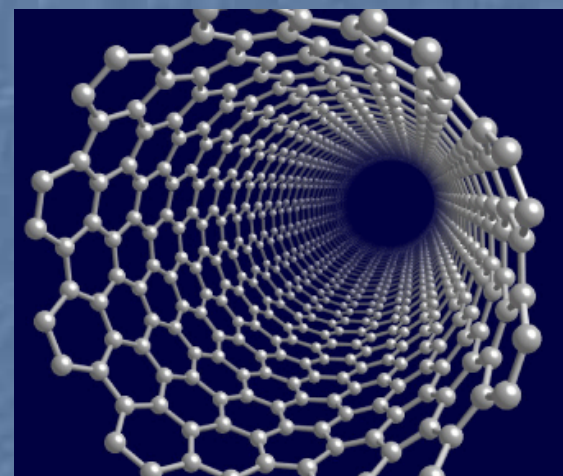
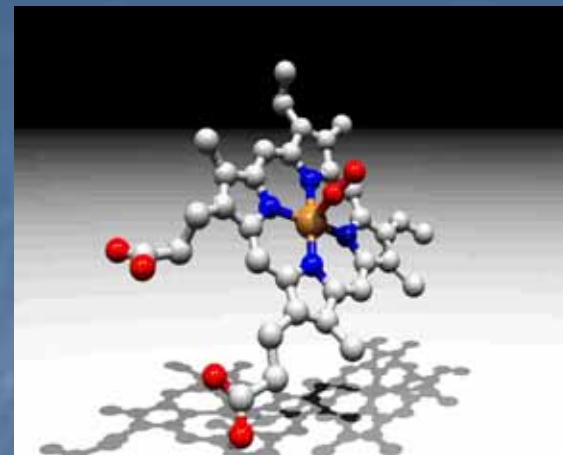
$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{Hartree}[\rho](\mathbf{r}) + v_{XC}[\rho](\mathbf{r}) + v_{Ion}(\mathbf{r}) \right) \phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \phi_n(\mathbf{r})$$

- 3次元の関数 を扱う
- (非線形)固有値問題

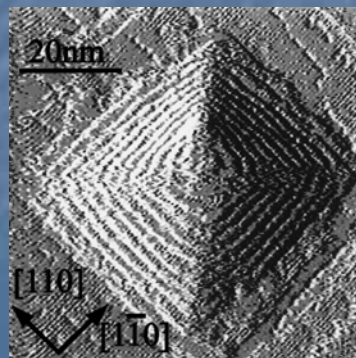
Self-consistentに解く

# 密度汎関数法の広がり

- ・軽い計算量で定量的な予測が可能
- ・非常に多くの物質に適用できる(されている)
- ・非常に多くの物理量を記述できる
  - エネルギー安定性
  - 安定原子構造
  - 電子構造 (バンド図)
  - 第一原理分子動力学 (Car - Parrinello MD)
  - 光応答、励起エネルギー (Time - Dependent DFT)
  - 電気伝導、etc.
- ・様々な分野で様々な応用
  - 物理
  - 化学
  - 産業 (材料開発のツール)
- ・1998年ノーベル化学賞 (W. Kohn)



Proteins ( cytochrome c oxidase )  
~ 30,000 atoms



Nano structures (Si pyramid)  
~ 100,000 atoms

・理想のDFT計算コード  
ありとあらゆる物質の  
ありとあらゆる性質を  
短時間で知ることができる

# 実空間法による大規模電子状態計算コードの開発

扱える系のサイズを数100原子～これを数万個 数十万個 ……にしたい！  
計算機能力をフル活用することで大規模系のDFT計算を目指す！  
即、実アプリケーションに適用できる！

- ✓ 超並列計算機に向けた手法の採用  
( ~ 100、 ~ 1,000、 ~ 10,000CPU 次世代スパコン、 …… )  
Higher-order finite difference  
pseudopotential method  
Chelikowsky et al., Phys. Rev. B, (1994)
- ✓ オーダー $N^3$  アルゴリズム ( cf. オーダー $N$ 法 )  
( 慣れ親しんだ計算手法で、計算機パワーで )
- ✓ 培ったノウハウは他にも活かせるだろう

# 実空間密度汎関数法コード

# 実空間DFTコードによる超並列第一原理計算

- ✓実空間差分法
  - ✓疎行列
  - ✓FFTが要らない
- ✓MPI ( Message Passing Interface ) libraryを使用

KS 方程式 (finite-difference eq.)

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{HXC}[\rho](\mathbf{r}) + v_{Ion}(\mathbf{r}) \right) \phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \phi_n(\mathbf{r})$$

Higher - order finite difference

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n(x, y, z) \approx \sum_{m=-6}^6 C_m \psi_n(x + m\Delta x, y, z)$$

MPI\_ISEND, MPI\_IRECV

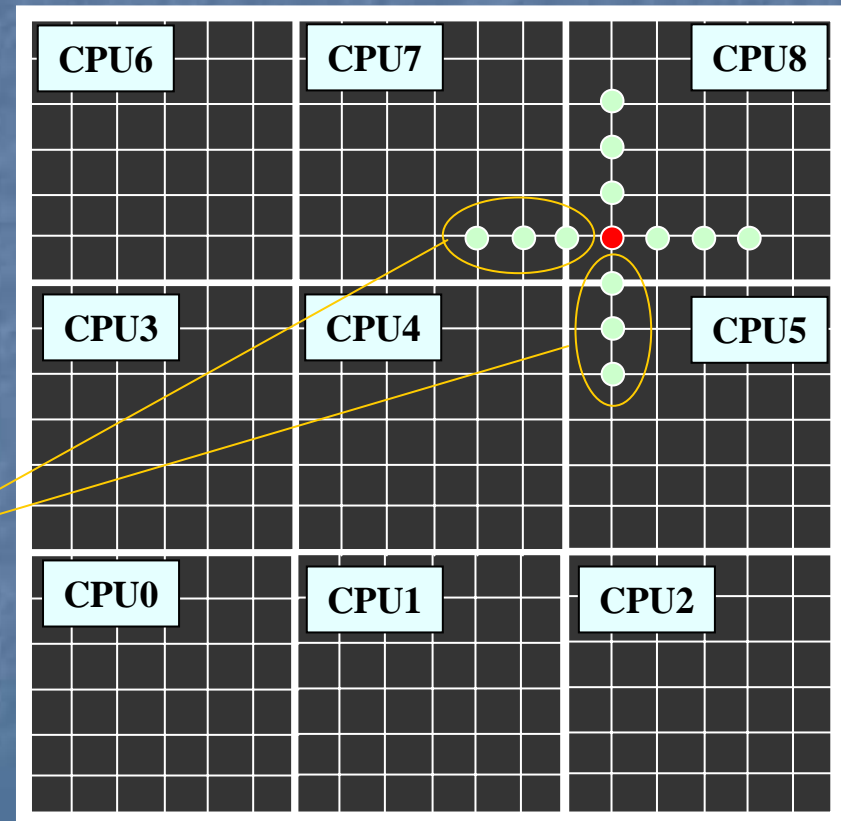
(隣接通信)

Integration

$$\int \psi_m(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \sum_{i=1}^{Mesh} \psi_m(\mathbf{r}_i) \psi_n(\mathbf{r}_i) \Delta x \Delta y \Delta z$$

MPI\_ALLREDUCE

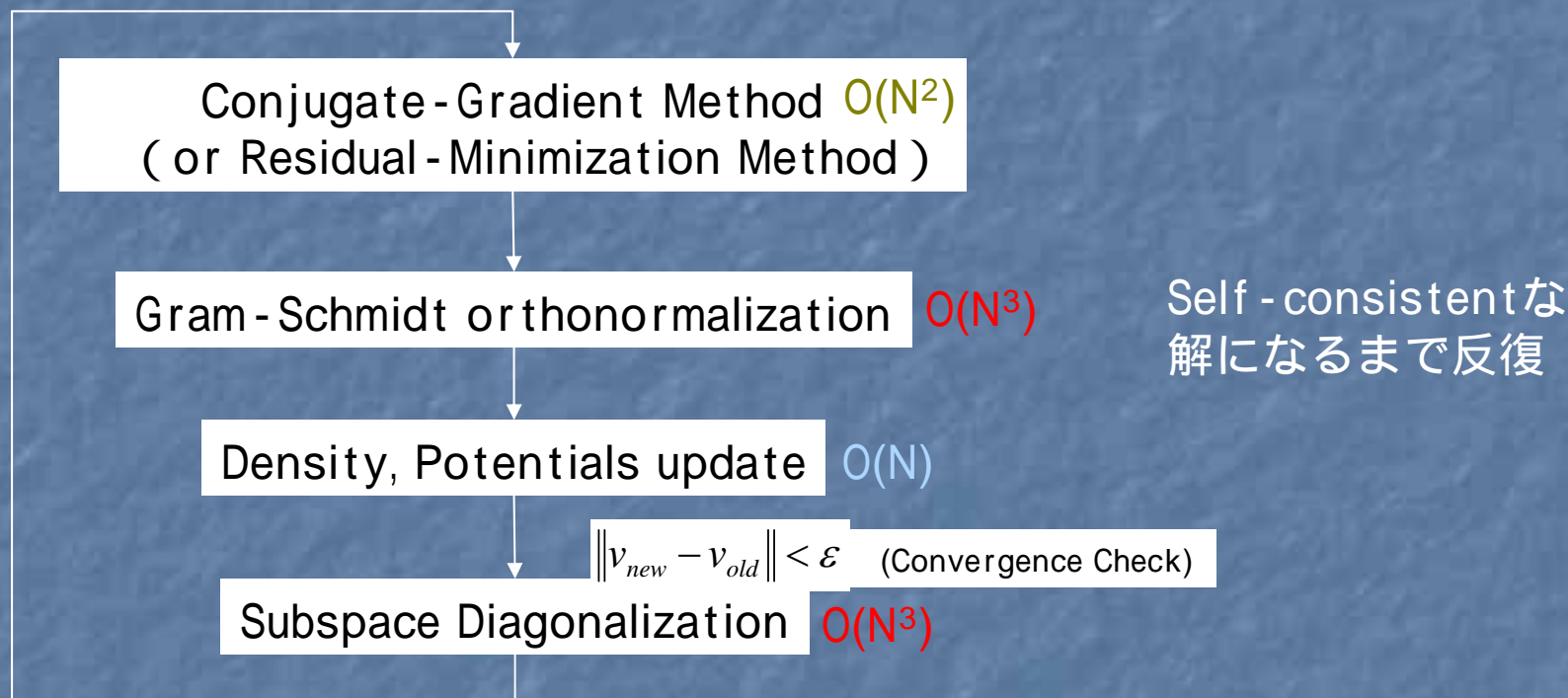
3D grid is divided by several regions for parallel computation.



# Flow chart

Number of atoms  $N$

( 格子点数、バンド本数はともに  $N$  に比例して増える )



Computational Cost  
 $\sim O(N^3)$



# Gram - Schmidt orthogonalization

~ Active use of Level 3 BLAS in  $O(N^3)$  computation ~

Collaboration with computer and computational scientists  
much improve the performance of the RSDFT!

Subspace diagonalizationにも全く同じ技が使える

## Time & Performance for Gram-Schmidt

	Time (sec)	GFLOPS/node
Old algorithm	661 (710)	0.70 (0.65)
<b>New algorithm</b>	<b>111 (140)</b>	<b>4.30 (3.50)</b>

Theoretical peak performance = 5.6 GFLOPS/node

$O(N^3)$  part can be computed at 80% of the theoretical peak performance!

## Algorithm of GS

$$\psi'_1 = \psi_1$$

$$\psi'_2 = \psi_2 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_2 \rangle$$

$$\psi'_3 = \psi_3 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_3 \rangle - \psi'_2 \langle \psi'_2 | \psi_3 \rangle$$

$$\psi'_4 = \psi_4 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_4 \rangle - \psi'_2 \langle \psi'_2 | \psi_4 \rangle - \psi'_3 \langle \psi'_3 | \psi_4 \rangle$$

$$\psi'_5 = \psi_5 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_5 \rangle - \psi'_2 \langle \psi'_2 | \psi_5 \rangle - \psi'_3 \langle \psi'_3 | \psi_5 \rangle - \psi'_4 \langle \psi'_4 | \psi_5 \rangle$$

$$\psi'_6 = \psi_6 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_6 \rangle - \psi'_2 \langle \psi'_2 | \psi_6 \rangle - \psi'_3 \langle \psi'_3 | \psi_6 \rangle - \psi'_4 \langle \psi'_4 | \psi_6 \rangle - \psi'_5 \langle \psi'_5 | \psi_6 \rangle$$

Part of the calculations can be  
performed as **Matrix × Matrix** operation!

# Calculation for 10,000 atom Systems on PACS-CS

Si<sub>10701</sub>H<sub>1996</sub>

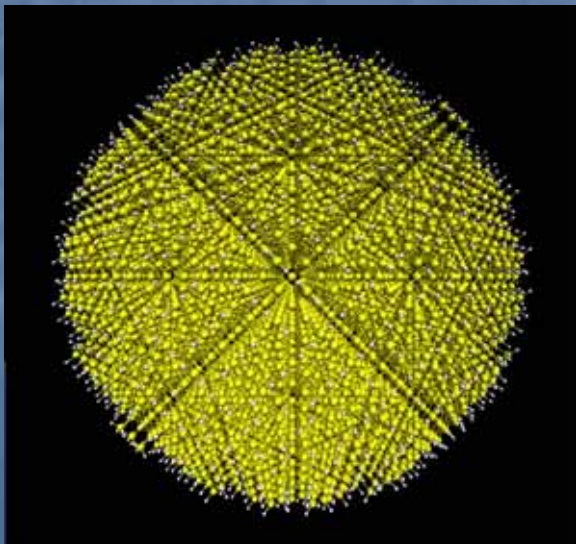
格子点数 3402059

バンド本数 22432

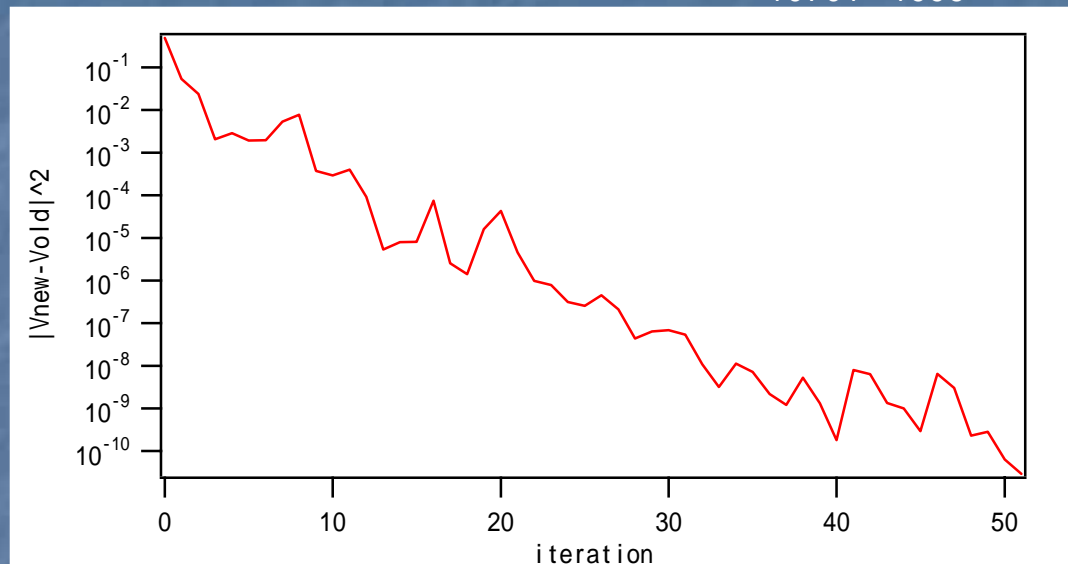
CPU=1024node

Memory = 1.4GB / node

計算 PACS-CS (@筑波大学)  
(理論ピーク5.6GFLOPS/node)



## Convergence properties for Si<sub>10701</sub>H<sub>1996</sub>



## Computational Time

1反復=6781 sec.

(内訳)

DTCG=2680 sec.  $O(N^2)$

Gram-Schmidt = 1184 sec.  $O(N^3)$

DIAG = 2350 sec.  $O(N^3)$

Total Energy Calc. = 562 sec.  $O(N^2)$

nmサイズSi量子ドットの研究

荷電エネルギーとバンドギャップ

## 研究動機

- ・ Si量子ドットが注目を集める理由

光る（バルクのSiは光らない）

デバイス応用（不揮発メモリ、多値メモリ、単電子トランジスタ）

いずれも「バンドギャップ」という物理量が重要になってくる

- ・ もう一つの研究動機 大規模第一原理計算への挑戦

ナノサイズのドットは原子数にして数千～数万オーダーの超大規模系になる

実空間DFTコードの応用

直径2nm～7.6nm（数100～1万原子）Siドットのギャップを系統的に調べる

- ・ ドットサイズを大きくして行くことでバルク極限にどうつながっていくか
- ・ DFTという理論（あるいはLDAという近似）自体に対するテスト

「系の種類」、「物理量の種類」に対するLDAの良し悪しはよく調べられているが、  
「系の大小に対する良し悪し」という観点で調べられたことはない・・・

# DFTによるBand Gapの計算

- Definition
 

I(N)	Ionization potential
A(N)	Electron affinity
E(N)	N電子系の全エネルギー

$$E_g = I(N) - A(N)$$

$$= E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)$$

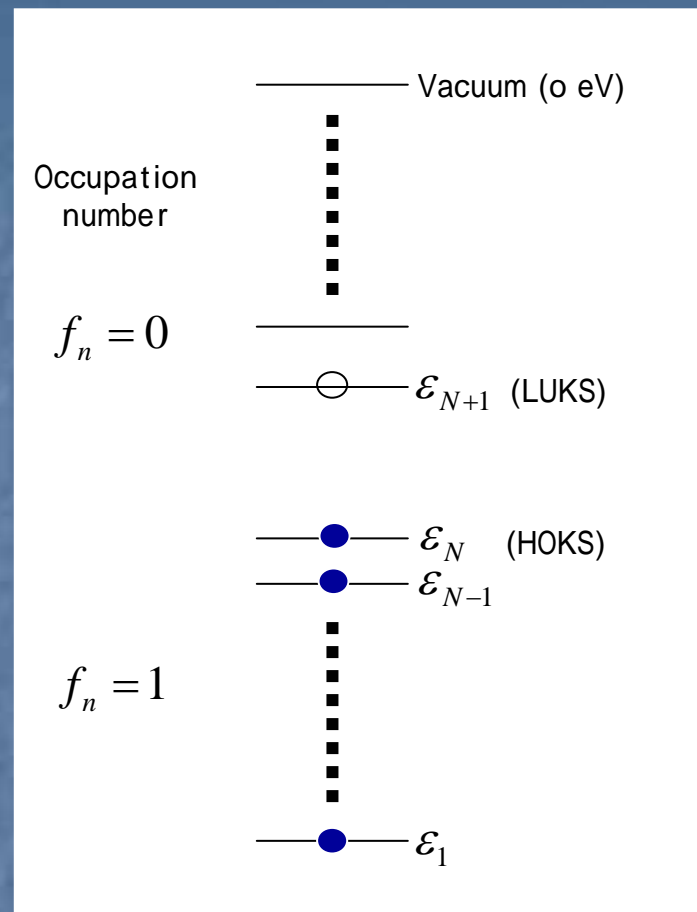
電子数の異なる系の全エネルギーの足し引き  
「SCF計算」と呼ぶ

- Band gap problem in LDA
  - LDA band gap  
difference of Highest - Occupied  
and Lowest - Unoccupied KS eigenvalues

$$\varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)$$

種々の物質の band gap の計算値と実験値

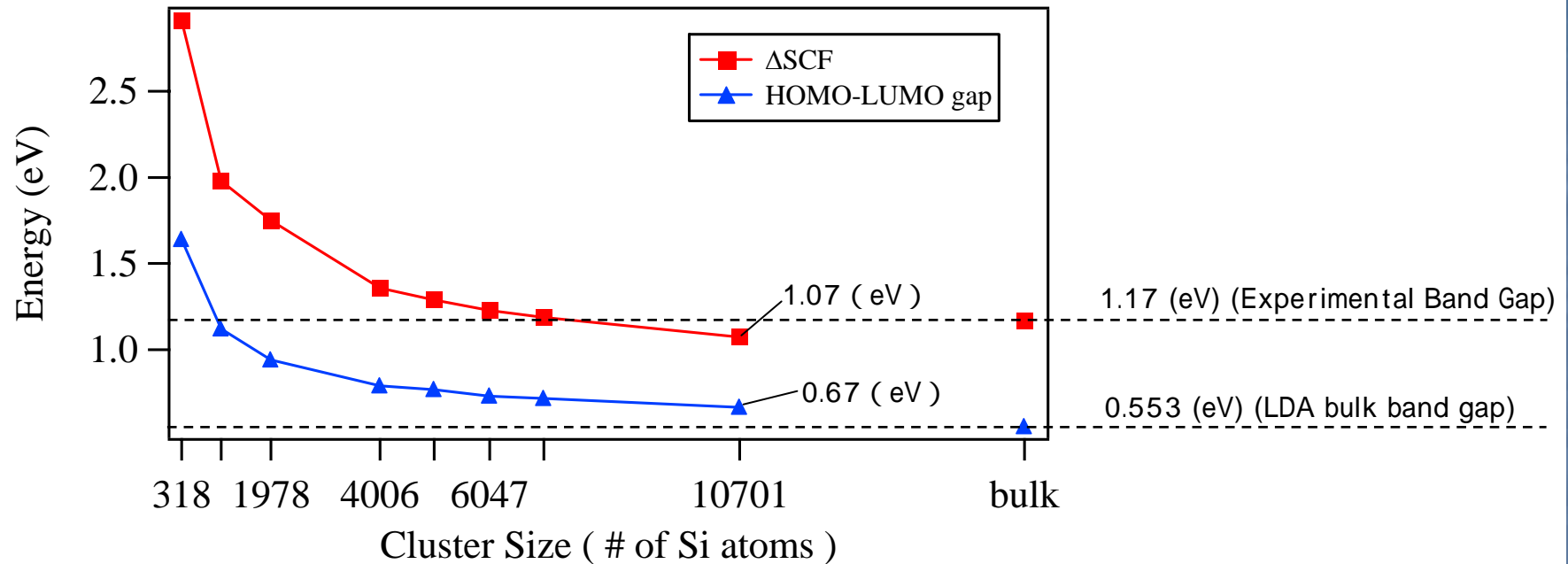
	LDA (eV)	Expt. (eV)
C	3.90	5.48
Si	0.54	1.17
GaAs	0.37	1.52



記号の定義

- ( ) の中身が系の電子数
- 添え字が固有値の番号

# Energy gap of Si dots



(Diameter of the dots : from 2.4nm to 7.6nm)

## DFT(復習)

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{Hartree}[\rho](\mathbf{r}) + v_{XC}[\rho](\mathbf{r}) + v_{Ion}(\mathbf{r}) \right) \phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \phi_n(\mathbf{r})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N f_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2$$

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_e} f_n \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

$$+ E_{XC}[\rho] + \int d\mathbf{r} v_{Ion}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})$$

$$E(N) = E[\rho_N] \quad \int d\mathbf{r} \rho_N(\mathbf{r}) = N$$

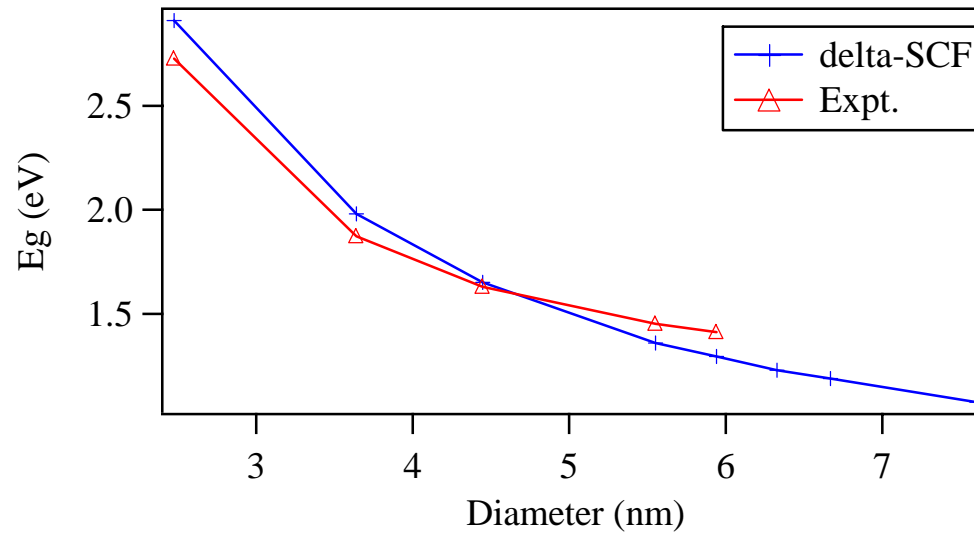
$$E(N \pm 1) = E[\rho_{N \pm 1}]$$

## バンドギャップ

$$E_{\Delta SCF} = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)$$

$$E_{HOMO-LUMO} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)$$

## Comparison with STS measurement



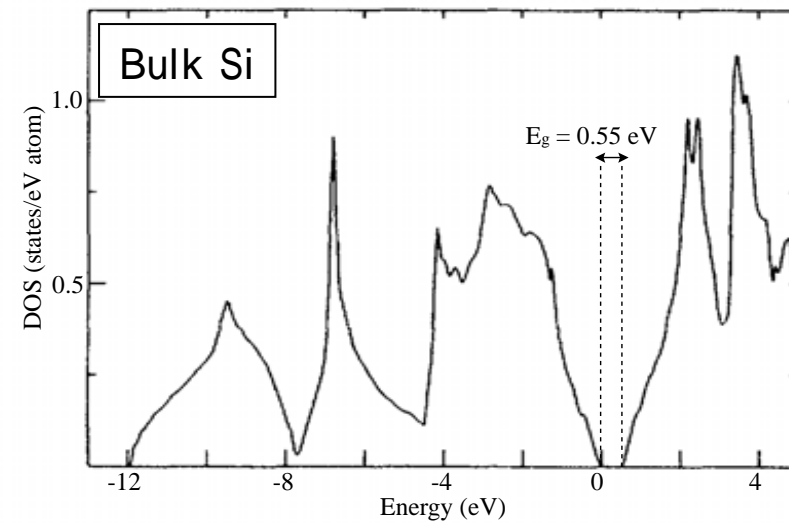
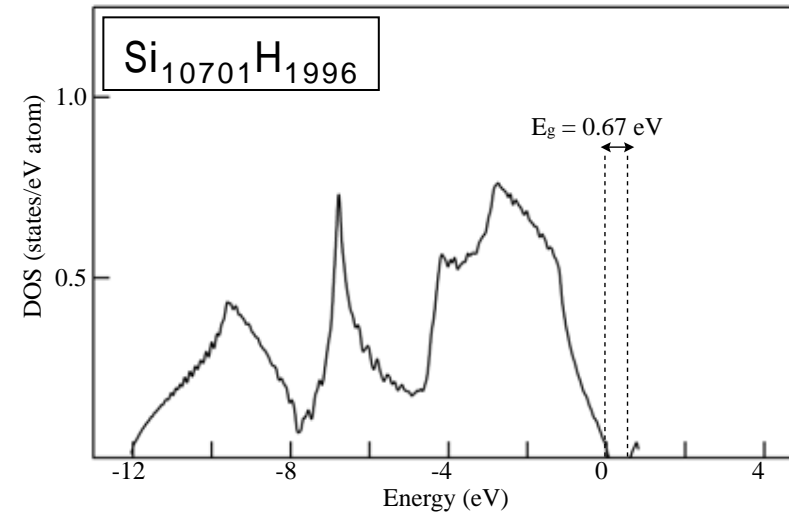
STS expt. B. Zaknoon et al.  
Nano Letters 8, 1689 (2008).

# Density Of States

$$H_{KS}[\rho]\phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\phi_n(\mathbf{r})$$

電子数 : 44,800個

5,000原子(R=3nm)くらいの  
大きさからDOSの変化なし  
(バルクのDOSにほとんど収束)

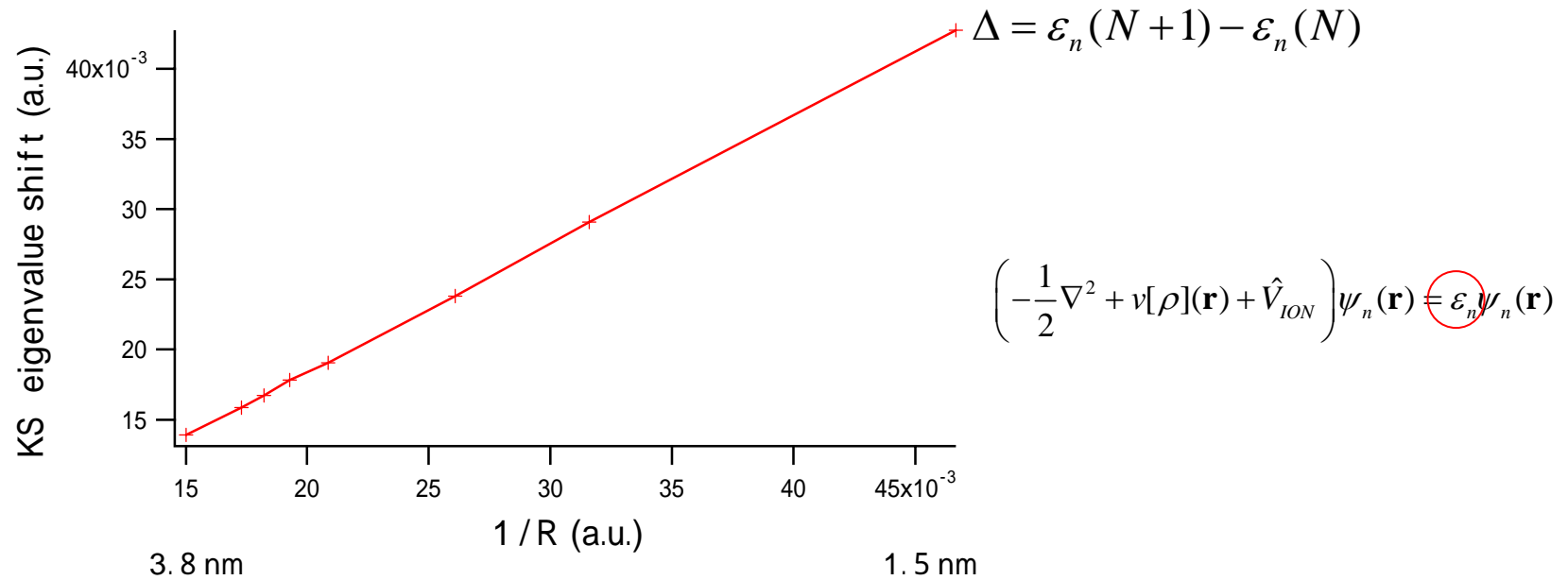


M. T. Yin, M. L. Cohen  
Phys. Rev. B 26, 5668 (1982).



# 1電子エネルギー（Kohn-Sham固有値）のシフト 1

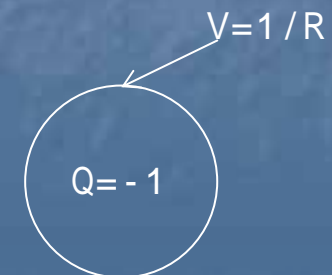
半径  $R$  のドットについて、電子数を  $N$   $N+1$  としたときのKS固有値のシフト



原子単位でプロットするとほぼ  $=1/R$  のように変化する。

$$\varepsilon_n^R(N+1) = \varepsilon_n^R(N) + \frac{1}{R}$$

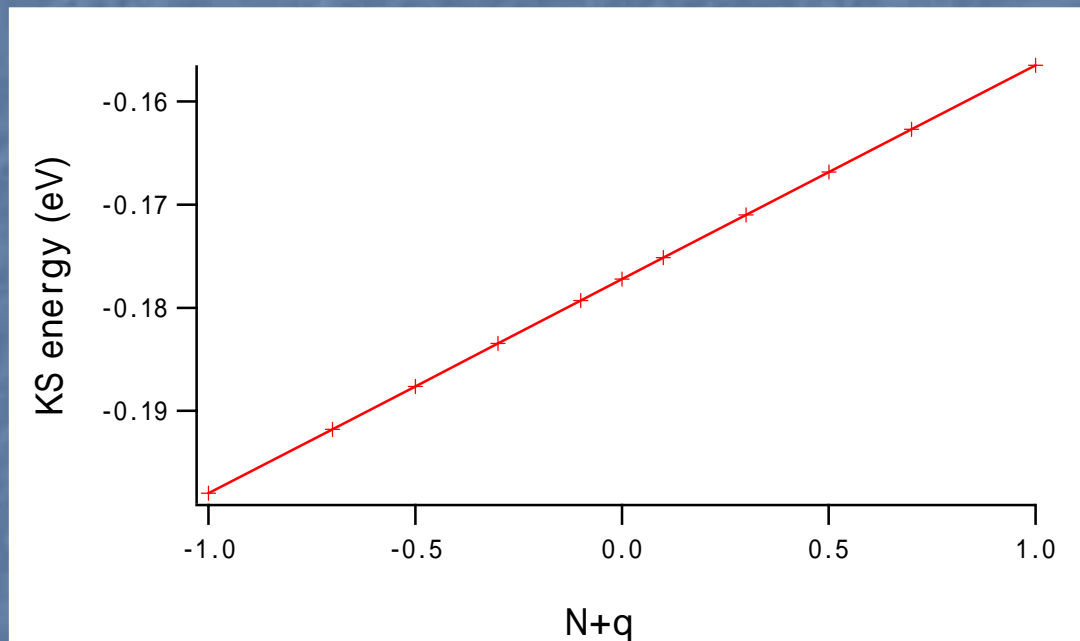
古典電磁気で予想される  
ポテンシャル上昇に一致



# 1 電子エネルギーのシフト 2

今度はドットのサイズを固定して、系の電子数を非整数も許して仮想的に  $N-1, N-0.7, N-0.5, \dots, N, N+0.1, N+0.3, \dots, N+1$  と変化させたときのKS固有値の動きを見る

Si<sub>4006</sub>H<sub>1038</sub> (半径 R=2.7nm、電子数 N=17062個 のとき電荷中性)



ほぼ完全に直線  
(+側、-側通じて)

$$\varepsilon_n(N+q) = \varepsilon_n(N) + \frac{q}{R}$$

## 密度汎関数理論で知られている諸定理との関係

今扱っている量子ドット系では

$$\varepsilon_M(N+q) = \varepsilon_M(N) + \frac{q}{R}$$

が成り立っている。

Janak定理(近似理論(例えばLDA)でも成立)

$$\int_0^1 dx \varepsilon_N(N-x) = E(N) - E(N-1) = -I(N)$$

$$\int_0^1 dx \varepsilon_{N+1}(N+x) = E(N+1) - E(N) = -A(N)$$

計算すると

$$-I(N) = \varepsilon_N(N) + \frac{1}{2R}$$

$$-A(N) = \varepsilon_{N+1}(N) - \frac{1}{2R}$$

イオン化ポテンシャル定理(近似無しのDFTでのみ成立)

$$\varepsilon_N(N) = -I(N)$$

$$\varepsilon_{N+1}(N+1) = -A(N)$$

$$\begin{cases} -I(N) \neq \varepsilon_N(N) \\ -A(N) \neq \varepsilon_{N+1}(N+1) \end{cases}$$

にもかかわらず、

$$I(N) - A(N) = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N)$$

が成り立つ！

通常バンドギャップ  $\varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)$  との違いに注意

# KS固有値および SCFによる イオン化ポテンシャル、電子親和力、バンドギャップ (in eV)

	Si1963H636	Si5011H1276	Si7055H1596	Si10701H1966
イオン化ポテンシャル (eV)	-5.67	-5.50	-5.50	-5.48
$\epsilon_N(N)$ (eV)	-5.30	-5.19	-5.26	-5.27

電子親和力 (eV)	-3.99	-4.21	-4.31	-4.41
$\epsilon_{N+1}(N+1)$ (eV)	-3.63	-3.90	-4.08	-4.20

バンドギャップ ( SCF) (eV)	1.68	1.29	1.19	1.07
$\epsilon_{N+1}(N+1) - \epsilon_N(N)$ (eV)	1.67	1.29	1.18	1.07

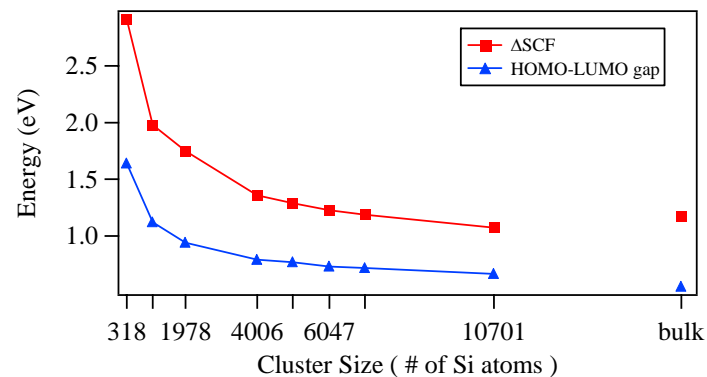
$\epsilon_{N+1}(N) - \epsilon_N(N)$ KSギャップ(eV)	0.970	0.769	0.717	0.665
---------------------------------------------------	-------	-------	-------	-------

0.3eVのズレ。  
イオン化ポテンシャル  
定理が成り立っていないことを示す。

バンドギャップはまるで  
イオン化ポテンシャル  
定理が成り立ってるかの  
ように SCFと一致する。

# Dependence of the KS level shift on the dot size

	Si4006H1038	Si5011H1276	Si6047H1308	Si7055H1596	Si10701H1966
SCF (eV)	1.359	1.294	1.228	1.188	1.074
HOMO-LUMO Gap (eV)	0.791	0.769	0.732	0.717	0.665
difference (eV)	0.568	0.525	0.496	0.471	0.409
dot radius R ( )	27.76	29.70	31.64	33.34	38.02



バンドギャップのバルク極限は？

$$\phi(R) = \frac{1}{R} \quad (\text{in a.u.})$$

$$E_g^{\Delta SCF}(R) = \varepsilon_{LUMO}^N(R) - \varepsilon_{HOMO}^N(R) + \frac{1}{R}$$

$$R \quad \Delta SCF(\infty) = \varepsilon_{LUMO}^N(\infty) - \varepsilon_{HOMO}^N(\infty)$$

Converge to the LDA gap...

## Summary

超並列計算機向け、Real-Space Density Functional Theory (RSDFT) コードを開発し、それにより1万原子（半径3.8nm）クラスのSi量子ドットの第一原理計算が可能となった

1万Si原子系の第一原理計算という非常に複雑な計算結果にもかかわらず、チャージした時のドットのKSレベルシフトと、SCFギャップ、KSギャップの関係式は非常に単純である。

厳密なDFTだけで成り立ち、LDAでは成り立たないと思われていた関係式が（近似的に）大きいサイズの量子ドット系の計算では成り立つ。

バンドギャップの収束値を得るにはさらに多くの原子数が必要だが、数100～1万原子という広範なモデルサイズを扱えるようになったため、物理量の変化（バルクへの外挿）が十分見えるようになった。