

1. 結晶対称操作の自動設定機能

1.1. 機能の目的

貴大学開発の電子状態計算プログラム xTAPP には対称操作を指定することで計算時間を短縮する機能があります。この機能を利用するには入力ファイルにて対称操作によって空間が不変となるすべての対称操作を逆格子ベクトルに対して指定しなければなりません。しかし、この記述には対称操作についての知識と慎重な検討が必要であり、一般の利用者が記述することは困難です。

そこで xTAPP 用 GUI の TAPIOCA に対して、与えられた実格子ベクトルと原子の内部座標からその結晶単位胞の空間を不変とする全ての対称操作を探し出し、xTAPP の入力形式で出力する機能を開発します。また、電子状態計算プログラム入力形式変換アプリの C-TOOLS にも同機能を備えるものとします。

この機能により、電子状態計算プログラムの VASP などの利用者でも xTAPP での空間対称性が考慮されて計算時間が短縮された計算が可能になります。

1.2. 自動設定の手順

TAPIOCA で原子構造のファイルが読み込まれ、あるいは原子座標が変更された場合には以下の手順で対称操作が自動更新されます。

反転対称性の有無の検査と反転中心の移動

任意の 2 つの原子を選び、それらの座標に対して次式で定める平行移動ベクトルをひとつ仮定します。

$$\vec{t} = \vec{p}_j + \vec{p}_i \quad (1)$$

この平行移動ベクトルを用いて各原子の座標を次式で変換します。

$$\vec{p}'_i = -\vec{p}_i + \vec{t} \quad (2)$$

全ての原子において、変換された座標がその同種元素の原子の座標と一致する場合はこの系は反対対称です。

$$\vec{p}_k \equiv \vec{p}'_i \quad (3)$$

この反転中心を原点とするように全原子の座標を次式で平行移動します。

$$\vec{p}'_i = \vec{p}_i - \frac{1}{2}\vec{t} \quad (4)$$

格子ベクトルの計量を保存する対称操作の列挙

3 つの実格子ベクトルの長さや角度 (3 ベクトルの互いの内積) を表す以下の計量行列を算出します。

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \vec{A} & \vec{B} & \vec{C} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \vec{A} & \vec{B} & \vec{C} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{A} \cdot \vec{A} & \vec{A} \cdot \vec{B} & \vec{A} \cdot \vec{C} \\ \vec{B} \cdot \vec{A} & \vec{B} \cdot \vec{B} & \vec{B} \cdot \vec{C} \\ \vec{C} \cdot \vec{A} & \vec{C} \cdot \vec{B} & \vec{C} \cdot \vec{C} \end{bmatrix} \quad (5)$$

3x3 行列の 9 つの各成分がそれぞれ独立に -1, 0, +1 の 3 通りの値を取る全部で 3⁹ 種の行列を用意します。

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} r_{00} & r_{01} & r_{02} \\ r_{10} & r_{11} & r_{12} \\ r_{20} & r_{21} & r_{22} \end{bmatrix} \quad \text{here } r_{ij} = -1, 0, +1 \quad (6)$$

各行列について以下の2つの検証を行い、合格したものを回転操作とします。

この行列の行列式の絶対値が1と異なればこの行列を不合格とします。

$$|\det \mathbf{R}| = 1 \quad (7)$$

この行列により実格子ベクトルを変換し、変換された実格子ベクトルの計量行列を算出します。
実際の計算では元の実格子ベクトルの計量行列から行列変換するものとします。

$$\begin{pmatrix} \vec{A}' & \vec{B}' & \vec{B}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{A} & \vec{B} & \vec{B} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} r_{00} & r_{01} & r_{02} \\ r_{10} & r_{11} & r_{12} \\ r_{20} & r_{21} & r_{22} \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}' &= \begin{pmatrix} \vec{A}' & \vec{B}' & \vec{B}' \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \vec{A}' & \vec{B}' & \vec{B}' \end{pmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} r_{00} & r_{01} & r_{02} \\ r_{10} & r_{11} & r_{12} \\ r_{20} & r_{21} & r_{22} \end{bmatrix}^T \mathbf{M} \begin{bmatrix} r_{00} & r_{01} & r_{02} \\ r_{10} & r_{11} & r_{12} \\ r_{20} & r_{21} & r_{22} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (9)$$

この変換された実格子ベクトルの計量行列と元の実格子ベクトルの計量行列がほぼ一致すれば合格とします。
この「ほぼ一致」の判定では許容範囲としてある基準値を用います。

$$\mathbf{M}' \cong \mathbf{M} \quad (10)$$

原子の内部座標を不変にする対称操作の判定

合格した回転操作について以下の1つの検査を行い、合格したものを対称操作とします。

0番原子の回転操作による変換先がこれと同種原子の位置と一致するように平行操作を算出します。

$$\vec{p}'_0 = \mathbf{R} \vec{p}_0 \quad \vec{t} = \vec{p}_i - \vec{p}'_0 \quad (11)$$

この並行操作を回転操作に加えて変換操作とします。

$$\mathbf{S} = (\mathbf{R}, \vec{t}) \quad (12)$$

この変換操作は0番原子をこれと同種の原子 i の位置に変換します。

$$(\mathbf{R}, \vec{t}) \vec{p}_0 = \mathbf{R} \vec{p}_0 + \vec{t} = \vec{p}' + \vec{p}_i - \vec{p}'_0 = \vec{p}_i \quad (13)$$

この変換操作が全原子を同種原子の位置にほぼ一致すれば、この変換操作を対称操作とします。
この「ほぼ一致」の判定では許容範囲としてある基準値を用います。

$$\vec{p}'_i = (\mathbf{R}, \vec{t}) \vec{p}_i \cong \vec{p}_j \quad (14)$$

得られた全ての対称操作の回転操作部分は逆格子ベクトルでの内部座標に対する回転変換として出力します。
並行操作部分は有理数となるように3成分共通の分母による分数で出力します。

1.3. 入出力の仕様

TAPIOCA は以下の xTAPP と TAPP3 のそれぞれでの実格子ベクトルの入力形式で入力します。
C-Tools は以下の xTAPP のみでの実格子ベクトルの入力形式で入力します。

xTAPP 形式

```
# main data
&tappinput
  lattice_factor = 1.000000
  lattice_list =  +0.0000000000000000    +5.131551292245543    +5.131551292245543
                  +5.131551292245543    +0.0000000000000000    +5.131551292245543
                  +5.131551292245543    +5.131551292245543    +0.0000000000000000
/
```

TAPP3 形式

```
10.264000                                ! ax
0.500000 0.500000 0.000000                ! aa(1:3,1)
0.500000 0.000000 0.500000                ! aa(1:3,2)
0.000000 0.500000 0.500000                ! aa(1:3,3)
```

そして TAPIOCA は xTAPP の以下の逆格子ベクトルに対する対称操作の出力形式で出力します。

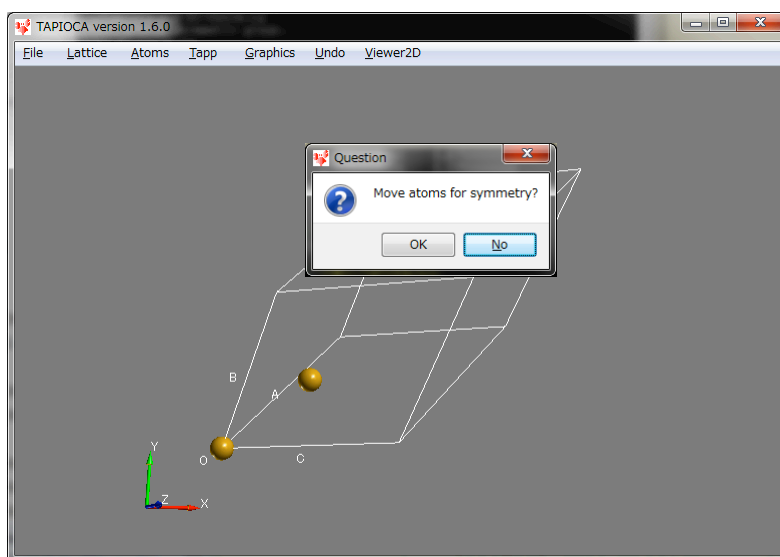
```
# symmetry data
&symmetry
  symmetry_format = 'reciprocal'
  number_sym_op = 48
  has_inversion = 1
  denom_trans   = 2
/
  1 0 0    0 1 0    0 0 1    0 0 0 ! (+a, +b, +c)
-1 0 0    0 -1 0    0 0 -1    0 0 0 ! (-a, -b, -c)
  0 1 0    1 0 0    -1 -1 -1    0 0 1 ! (+b, +a, -a-b-c+1/2)
  0 -1 0   -1 0 0     1 1 1     0 0 1 ! (-b, -a, +a+b+c+1/2)
  0 0 1   -1 -1 -1     1 0 0     0 1 0 ! (+c, -a-b-c+1+a, +a)
...
```

1.4. 使用例

対称性の情報が記載されていないSi 単位胞の xTAPP 設定ファイルを用意しました。

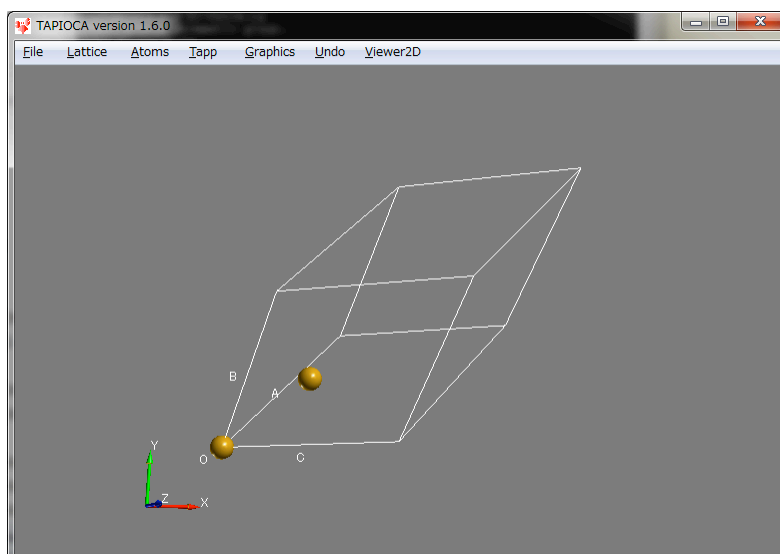
```
# main data
&tappinput
  lattice_factor = 10.261213
  lattice_list   = 0.500000 0.500000 0.000000
                  0.000000 0.500000 0.500000
                  0.500000 0.000000 0.500000
...
# symmetry data
&symmetry
  number_sym_op = 0
  has_inversion = 0
  denom_trans = 1
/
# atom data
4.000000 14.000000
1 0.000000 0.000000 0.000000
1 0.250000 0.250000 0.250000
```

このファイルを TAPIOCA で読み込むと、以下の確認画面が開きます。



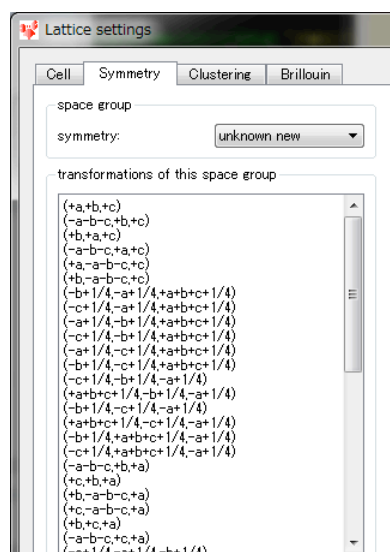
この確認画面はこの単位胞が反転対称であり、その反転中心を単位胞の中心に移動することで対称操作の平行移動ベクトルを簡潔に表現できる可能性があるため、そのように単位胞内の原子の座標を平行移動することを促すものです。

原子座標の移動の確認画面で No を選択した場合は、原子の座標は変更されません。



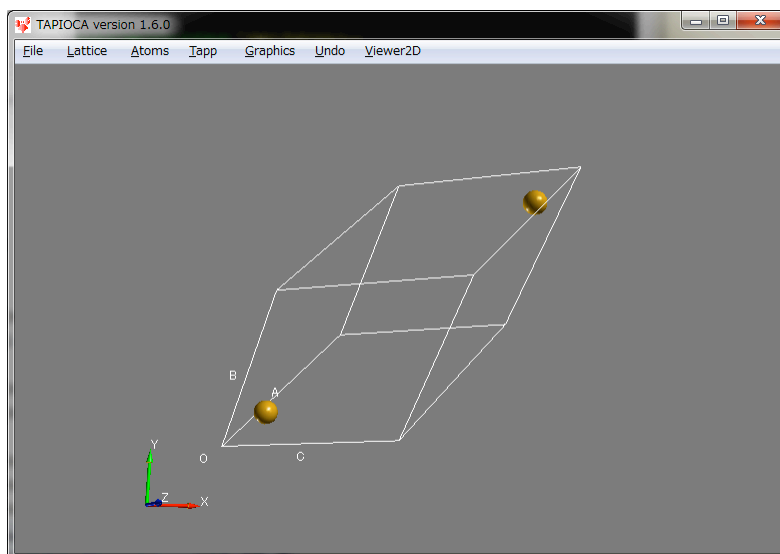
その原子座標で不変な全ての対称操作が検出され、それらのリストが以下のように画面に表示されます。この例では反転中心が単位胞の中心でないため、TAPIOCA の空間群データベースからのその名称の検索に失敗しています。ですが計算には空間群名称は不要のため支障ありません。

これを xTAPP 設定ファイルに保存すると以下のように対称性の情報が記載されます。



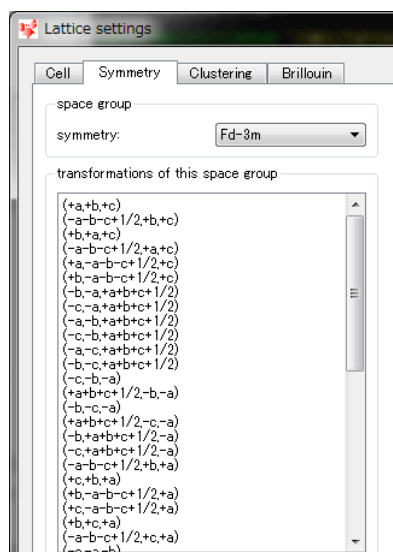
```
...
# symmetry data
&symmetry
  number_sym_op = 48
  has_inversion = 1
  denom_trans = 4
/
  1  0  0    0  1  0    0  0  1    0  0  0  ! (+a, +b, +c)
 -1 -1 -1    0  1  0    0  0  1    0  0  0  ! (-a-b-c, +b, +c)
  0  1  0    1  0  0    0  0  1    0  0  0  ! (+b, +a, +c)
  0  1  0   -1 -1 -1    0  0  1    0  0  0  ! (-a-b-c, +a, +c)
  1  0  0   -1 -1 -1    0  0  1    0  0  0  ! (+a, -a-b-c, +c)
 -1 -1 -1    1  0  0    0  0  1    0  0  0  ! (+b, -a-b-c, +c)
  0 -1  0   -1  0  0    1  1  1    1  1  1  ! (-b+1/4, -a+1/4, +a+b+c+1/4)
  0 -1  0    1  1  1   -1  0  0    1  1  1  ! (-c+1/4, -a+1/4, +a+b+c+1/4)
...
# atom data
4.000000 14.000000
1    0.0000000000    0.0000000000    0.0000000000
1    0.2500000000    0.2500000000    0.2500000000
```

原子座標の移動の確認画面で OK を選択した場合は、反転中心が単位胞の中心に位置するように全原子が平行移動されます。その結果、原子座標が以下のように変更されます。



この原子座標で不変な全ての対称操作が検出され、それらのリストが以下のように画面に表示されます。この例では TAPIOCA の空間群データベースからのその名称の検索に成功しています。

これを xTAPP 設定ファイルに保存すると以下のように対称性の情報が記載されます。



```
...
# symmetry data
&symmetry
  number_sym_op = 48
  has_inversion = 1
  denom_trans = 2
/
  1  0  0   0  1  0   0  0  1   0  0  0  ! (+a, +b, +c)
 -1 -1 -1   0  1  0   0  0  1   1  0  0  ! (-a-b-c+1/2, +b, +c)
  0  1  0   1  0  0   0  0  1   0  0  0  ! (+b, +a, +c)
  0  1  0  -1 -1 -1   0  0  1   1  0  0  ! (-a-b-c+1/2, +a, +c)
  1  0  0  -1 -1 -1   0  0  1   0  1  0  ! (+a, -a-b-c+1/2, +c)
 -1 -1 -1   1  0  0   0  0  1   0  1  0  ! (+b, -a-b-c+1/2, +c)
  0 -1  0  -1  0  0   1  1  1   0  0  1  ! (-b, -a, +a+b+c+1/2)
...
# atom data
4.000000 14.000000
1      0.8750000000    0.8750000000    0.8750000000
1      0.1250000000    0.1250000000    0.1250000000
```

以上