

Akai KKR-CPA-LDA によるバンド計算

佐藤和則

1998.6.; 改訂 2002.9(小谷) version.02—cpa2002v005.tar.gz 対応版

目次

1	はじめに	3
2	局所密度近似での密度汎関数法の基礎方程式	5
2.1	単位系	5
2.2	Kohn-Sham 方程式	5
2.3	局所密度近似	6
2.4	収束計算	6
3	KKR-Green 関数法	7
3.1	Muffin-tin potential	7
3.2	Green 関数と KKR の積分方程式	7
3.3	KKR の積分方程式の解法	10
3.3.1	自由空間の Green 関数	10
3.3.2	G の多中心展開	11
3.3.3	不純物問題	14
3.3.4	CPA を KKR 法に適用する際の基本	14
4	プログラムのコピー、コンパイルと実行	16
4.1	プログラムのコピー	16
4.2	コンパイル	17
4.3	実行	17
5	プログラムの構造	19
6	計算の実行	21
6.1	エネルギーの原点	21
6.2	インプットファイル	22
6.3	配列の大きさを指定するパラメーター	25
6.4	アウトプット	25
7	計算例	30
7.1	Density of States	30
7.1.1	Beryllium	30

7.1.2	Iron	31
7.1.3	Nickel	31
7.2	スーパーセル法	32
7.3	格子定数、格子緩和	32
8	参考文献	33

図目次

1	Muffin-tin potential	8
2	$\text{Im}G(\omega)$ の積分路	10
3	LDA 計算のフローチャート: Eq(53) は Eq(55) のまちがいです。	13
4	CPA-LDA 計算のフローチャート	15
5	バンド計算の流れ図:(CPA98 の場合).cpa2002 とは少し異なっている。	19
6	エネルギーの原点	21
7	Be の状態密度	30
8	Fe の状態密度	31
9	Ni の状態密度	32
10	Super Cell	33

表目次

1	Rydberg 単位	5
2	主なサブルーチンの概要	20
3	インプットファイルのおもな入力パラメータとオプション—readin.f を読むこと	23
4	配列に関するパラメータ	25

1 はじめに

(この章はほとんど小谷によります)

非経験的に第一原理から電子状態をセルフコンシステントに計算するための方法としてまず考えるのは Hartree-Fock 近似である。しかし、これを固体にそのまま応用するのは、理論的数値的な難点がある。そこで、Slaterらは、 $X\alpha$ 法を開発した。その後、Hohenberg-Kohn, Kohn-Shamらによって、密度汎関数理論 (DF) および局所密度近似 (LDA) が導入され、 $X\alpha$ 項のかわりに、一様電子ガスでの LDA による交換相関項を用いた方法が提案された。この LDA の基礎方程式自体は、簡明で単純なものである。

その後、計算機の発展とともに、この方法を実際的に数値的に解く技術が発展してきた。おもには、APW, LMTO, LAPW, KKR (およびそれらの FP-version) や、擬ポテンシャル法などがあげられる。そして、さまざまな物質にこの方法が適用され、この単純な方程式が思いのほか適用範囲の広い強力な方法であることが明らかになってきた。原則的には「結晶格子と原子番号のみ」を入力パラメータとする方法であり、それらから個々の物質の物性を予言することが可能である。もちろん、実験との比較においては、いろいろな難点があることも知られている。

マテリアルデザインへの応用においては、まず問題をしばらくこんで「原子 A を入れるべきか?、原子 B を入れるべきか?」のような計算できる形にしてやるのがまず必要である。実験と同様「計算条件の設定」および「どういう量を計算してどう評価を行うか?」の事前計画を練る必要がある。もちろん実際上は、そうそう単純に事前計画どおりに行かないので、試行錯誤が必要になる。そして、計算を実行しその結果から確度のある予言を引き出し材料開発の研究指針として利用することは十分に期待ができる。しかしながら、現時点ではいろんな難点があり、それらをよく理解した上で、応用を考えていく必要がある。分類・列挙すると以下のとおりである。

- (1) 基礎方程式のレベルでの難点。
- (2) 数値解法の原理的な難点。
- (3) 個々の数値解法プログラムの持つ技術的難点。
- (4) 計算できる物理量が限られている。問題となるマクロ物性が直接に計算できない。
- (5) 計算量の制限。規模、条件においてごくごく限られた計算しか行えない。
- (6) プログラムが余り整備されておらず利用しにくい。非効率が堂々とまかり通っている。
- (7) 周辺環境。コミュニティができていない。データバンクもない。

これらの点をかいくぐって、有用な応用法を見出していく必要がある。とくに計算結果の解釈等においては、十分な吟味をすべきである—(1),(2),(3)などの難点のため、計算結果をそのまま額面どおりに受け取るわけにはいかない—計算結果と実験結果がどれくらいずれるか?を考慮した上で計算結果を利用する必要がある。

これらの諸問題を解決改善していくため、人材をあつめ投資を行う価値が十分にあると思うが、政治的配慮でのみ行うと金と時間をドブに捨てるような無意味な投資に終わる可能性が高いと思う。また常に世界的にどういう展開があるかについて目を光らせておく必要がある—よいものがあればもらってくればいいし、つなぎあわせればいいし、開発に参加させてもらえばいい。また、いかにソフトウェアを進化させ業界を進展させるシステムを作っていくべきかに対する想像力をもつべきである—最終的には利潤が開発に再投資されるようなサイクルをつくっていくことを目指さないといけない。おそらく Linux のよ

うなオープンソースモデルが重要な参考になる— ソフトの基本部分およびドキュメント等を完全公開するべきである。ソフトウェア開発において一番コストがかかる部分は実は「テスト」であり、その大きい部分をユーザーが「タダ」でやってくれることになるからだ—とくに「電子状態計算」のような代物は「テスト」にかかるコストが非常に大きい。もちろんのことながら、ユーザーと開発者（あるいは顧客と会社）の間の信頼関係が重要であり、いい加減なソフトを配ってテストしてくれと言ってもだれもやるはずがない—滅びるだけである。（もし稼げるとするなら）インストール、サポート、コンサルティング、教育業務、受託解析、などで稼げるはずである。ただ、まだまだ『この種のソフトが、ほんとに企業での材料開発にとって儲けにつながるレベルにあるか？』には疑問点も多い。当面は税金投入で、行っていかざるを得ない部分も多いと思われる。その際、上のような視点に立って、そういうものを下支えするものに投資すべきである—たとえば eispack のような例がある。

(1),(2),(3) の基本的部分の開発には、人材が非常に少ないし（工学と理学の谷間になっている）、他の点でも「研究者」がなかなか時間をさくのが困難である（研究者としての評価の対象にならない）。電子状態計算はいろんな面でまだまだ幼稚なレベルにある—だからこそチャンスも（当然リスクも）あるんだと思う。

この冊子では、赤井によって開発された密度汎関数法に基づくグリーン関数法 (KKR-CPA-LDA) を用いたバンド計算コードの使用法を解説する。以下のような特徴があるといえる。

1. コードが単純でスッキリしているし、比較的明瞭。f77で動く。赤井個人によってケアされているのでコードに無駄が少なく、かなり可読性が高い。他のライブラリを用いていないので非常に可搬性がよい。ベクトルマシンなどに対する最適化がなされている。注¹。
2. 信頼性が高い。多くの計算に使われて、その信頼性が立証されてきている。とくに計算精度が必要な磁性のある場合の計算などが得意である。
3. Full-potential でなく、MT ポテンシャルを使う。ゆえに少しひずんだらどうなるか？ というような問題や、異方性の高い物質に弱い（場合にもよる）。
4. KKR 法はバンド計算の手法として比較的高速で精度の高い方法である。MT ポテンシャルを仮定する限りにおいては LAPW よりも高速でかつ信頼性がある（とおもう）。高速性では LMTO に負けるが、速度と精度の点でバランスが取れた方法である。
5. CPA 計算なので、合金や酸素欠陥の入った状態での計算ができる。合金などは、MT ポテンシャル近似で十分なことが多いので、合金デザインや、合金中の不純物効果や水素拡散の問題などには非常に有用であると考えられる。
6. 不純物計算がスーパーセル方法を用いずにできる。たとえば、Ni 母体に Fe 不純物を一個入れたときにどれだけの磁気モーメントを持つか？ という計算ができる（これは現状の cpa2002 の標準コードではちょっと難ありで、過大広告かもしれないが「応用」にはなんとか「つかえる」かもしれない）。

¹ 擬ポテンシャルコードはそもそもアルゴリズムが単純なので簡単である。信頼性テストなどを除くと擬ポテンシャルコードの基本部分は、修士クラスの学生でも（そこそこできるなら）1,2ヶ月で書ける。しかし KKR-CPA コードは、1-2年のはかかるだろう—というより、そもそもかなりの工夫があるのでゼロから書いてまともに動くものにするのはかなり困難。

2 局所密度近似での密度汎関数法の基礎方程式

3Nの自由度を持つ多電子波動関数を扱う代わりに、密度の汎関数として問題を取り扱う。

[参考:小谷,夏の学校 2001 テキスト <http://ann.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~kotani/sstex4.pdf>]

2.1 単位系

AKAI-KKR では『Rydberg 原子単位系 (Ry) $\hbar = 1, e^2 = 2, m_e = 1/2$ 』をもちいている。他のコードでは、『Hartree 原子単位系 (a.u.) $\hbar = e^2 = m_e = 1$ 』が用いられる場合もあるので注意しないといけない。長さ=0.529Å、エネルギー=13.6eV、エネルギー×時間=0.66eV·fsecを基本量として記憶しておく。また光速は274Ryとなる。

量	表 1: Rydberg 単位 単位
長さ (bohr)	$\frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} = 1 \text{ a.u.} = 1\mathbf{Ry}$
エネルギー (Ry)	$\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV} = .5 \text{ a.u.} = 1\mathbf{Ry}$
エネルギー×時間	$\hbar = 0.66 \text{ fsec} \cdot \text{eV} = 1 \text{ a.u.} = 1\mathbf{Ry}$
時間	$\hbar / (\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}) = 2 \text{ a.u.} = 0.048 \text{ fsec} = 1\mathbf{Ry}$
光速	$c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/sec} = 274\mathbf{Ry} = 548\text{a.u.}$

2.2 Kohn-Sham 方程式

全エネルギー密度汎関数は、

$$E[n] = E_0[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{\text{Cou}}[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (1)$$

と書ける。スピンに関する足は省略してある。ここで、 $E_0[n]$ は、「電子密度 $n(\mathbf{r})$ をもつクーロン相互作用のない仮想的システムでの運動エネルギー項」を表わしている。また、 $E_{\text{ext}}[n], E_{\text{Cou}}[n], E_{\text{xc}}[n]$ は、それぞれ、外部ポテンシャル項 (核からの静電ポテンシャル)、ハートリー項、交換相関エネルギー項、を表わしている。電子密度は、 $\delta E[n]/\delta n = 0$ によって計算することができる—この式は有効ポテンシャル v_{eff} を導入して

$$\frac{\delta E_0[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{Cou}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

の二つに分けて考えることができる。ここで、式 (3) 右辺の各項は、式 (1) 右辺の対応する各項の密度による汎関数微分である。一つめの式は、「 v_{eff} の一体問題を解いて低いエネルギー準位から電子をつめて電子密度を求めよ」という問題を意味する。二つめの式は v_{eff}

を密度から計算する式 (v_{eff} の定義式) である。これらを書き直すと、

$$(-\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \epsilon_i)\psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (4)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (6)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{Occupied}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (7)$$

この方程式を Kohn-Sham 方程式と呼ぶ。

2.3 局所密度近似

一様電子ガスについて、一電子あたりの交換相関エネルギー $\epsilon_{\text{XC}}(n)$ は、一意的なものであり、いくつかの表式 (Baith-Hedin, VWN など) があるが、かなり正確に求められている。そこで、一様でない電子系の交換-相関エネルギーを、局所的には一様な電子ガスで近似できるとして次のように書く。

$$E_{\text{XC}}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})) d^3r \quad (8)$$

よって、交換相関ポテンシャルは、

$$v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{d\epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}))}{dn(\mathbf{r})} \quad (9)$$

と書ける。

2.4 収束計算

この方程式に基づき、バンド計算は次のように進めることができる。

- I. v_{eff} を仮定。
- II. 一体 Schrödinger 方程式を解く。
- III. Fermi level まで、 $\sum_i |\psi_i|^2$ を実行して $n(r)$ を求める。
- IV. $n(r)$ に対して Poisson 方程式を解き、Hartree ポテンシャルを求める。
- V. v_{xc} を LDA に依って求め、全ポテンシャル v_{eff} を計算する。
- VI. 新しい v_{eff} を古い v_{eff} と比べて v_{eff} を変更する。

以上を収束が得られるまで繰り返せばよい。が、KKR 法では、ステップ、II.III. に関して少し違った方法で取り扱うことになる。

3 KKR-Green 関数法

定常的な系の状態を記述する Schrödinger 方程式を KKR 法により解く方法について概説する。問題となる方程式は、固有値問題

$$H\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (10)$$

である。Rydberg 原子単位系で方程式を書き直すと

$$[H - \epsilon_i]\psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{ただし } H = -\nabla^2 + v(\mathbf{r}). \quad (11)$$

となる。前述の収束計算における基本的問題は『与えられた一体有効ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ に対してこの固有値問題を解き、電子密度

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\epsilon_i < E_F} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (12)$$

を求める』である。ただし、ここで E_F はフェルミエネルギーである。この問題を解くのに、KKR 法を用いると、Green 関数を介して、直接的に固有値および固有関数を解く必要はなく、電子密度を直接的に求めることができる。

3.1 Muffin-tin potential

ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ の形状については、次のマフィンティン (MT) 近似を導入する。

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_m v^m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m), & \text{for } \mathbf{r} \in \text{MT} \\ 0, & \text{for } \mathbf{r} \notin \text{MT} \end{cases} \quad (13)$$

MT は重ならないようにとった原子球 (MT 球) を意味する。その半径を R_m^{MT} とかく。 m は、MT の (原子の) インデックスである。また、 $v^m(\mathbf{r})$ は球対称ポテンシャルであり、MT サイト m でのみ値をとる—すなわち $|\mathbf{r}| > R_m^{\text{MT}}$ でゼロである。このポテンシャル下では、KKR 法では、形式的に厳密に (実際上も十分に正確に) 上述の問題を解くことができる。

3.2 Green 関数と KKR の積分方程式

一体問題における Green 関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ は、前述のハミルトニアン H から、

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t} - H \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \delta(t - t')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (14)$$

によって定義することができる。初期条件としては $t - t' < 0$ で、 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ がゼロとなるようにとる。この初期条件のもと、時間軸方向に積分して、この Green 関数を求めることができる。

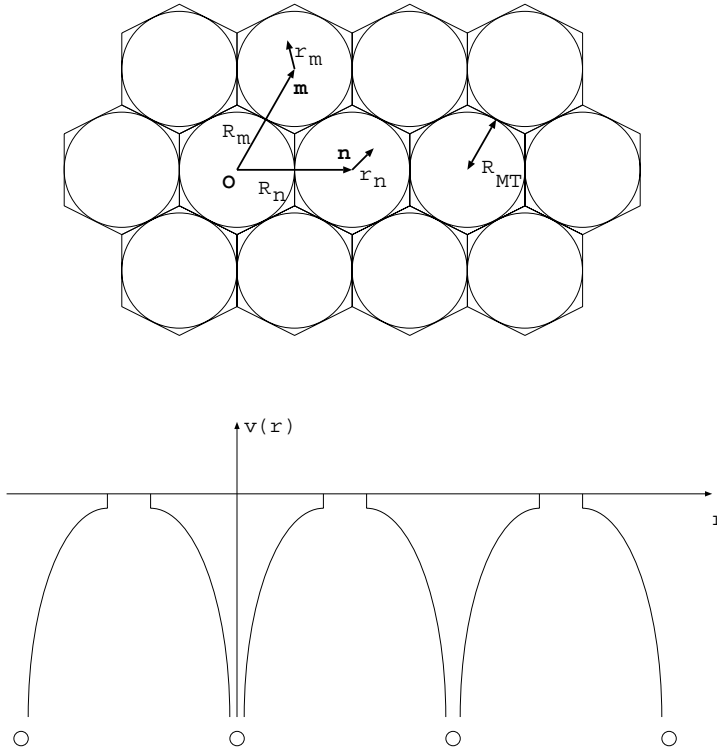


図 1: Muffin-tin potential

ハミルトニアン H は、これの固有関数 $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ を完全系として展開でき

$$H = \sum_i \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}') \quad (15)$$

と書ける．これを用いこの完全系で、この Green 関数も展開でき、

$$-G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \sum_i^{all} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}') \times i e^{-i\epsilon_i(t-t')} \theta(t - t') \quad (16)$$

と書ける．ここで $\theta(t - t')$ というステップ関数²は、先ほどの遅延型の初期条件に起因している．この Green 関数に、時刻 t' での波動関数 $\psi^0(\mathbf{r}', t')$ を乗じて \mathbf{r}' で積分すると、それを時間発展させたものが得られる．すなわち $t - t' > 0$ に対して、

$$-i \int d^3r G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \psi^0(\mathbf{r}', t') = \sum_i^{all} \psi_i(\mathbf{r}) e^{-i\epsilon_i(t-t')} \langle \psi_i | \psi^0 \rangle = \psi(\mathbf{r}, t) \quad (17)$$

となる．この意味で、グリーン関数は波動関数を propagate(時間進展) させるものであり、propagator とも呼ばれる³． $\exp(-i\epsilon_i(t - t')) \theta(t - t')$ を時間についてフーリエ変換すると

² $\theta(t)$ は $t \geq 0$ で 1, $t < 0$ でゼロ.

³ちょっと乱暴な説明．一般のグリーン関数 G は、『 $(i \frac{\partial}{\partial t} - \text{微積分演算子}) G = \text{デルタ関数}$ 』をみたすので、「力の項(波動関数と線形に結合した外場)」に対する線形応答関数というべきである．

$i/(\omega - \epsilon_i + i\delta)$ となるから, Green 関数を時間についてフーリエ変換したものは

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i^{all} \frac{\psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_i + i\delta} \quad (18)$$

となる. δ は無限小の正の実数を表わしている. このグリーン関数は,

$$G = \frac{1}{\omega - H + i\delta} \quad (19)$$

と書くこともできる. この表式は, 演算子として (行列として) 逆を取ることを意味している. $H_0 = -\nabla^2$ として $H = H_0 + v$ をこの表式に代入すると,

$$G = \frac{1}{\omega - H_0 - v + i\delta} \quad (20)$$

を得る. v が小さいと思って展開してやると v の一次までで,

$$G \approx g + gv g \quad (21)$$

となる. これはボルン近似あるいは時間発展の一次摂動の表式である. ここで $g = 1/(\omega - H_0 + i\delta)$ と定義した. さらには, 等比級数的に展開でき

$$G = g + gv g + gv g v g + gv g v g v g + \dots \quad (22)$$

と書ける⁴. それゆえ直ちに

$$G = g + gv G \quad (23)$$

と書き下すことができる. これは基本的に等比級数の数列和を求めるための式と同じである. この表式が KKR 法の基本となる.

$\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ として, Green 関数の虚部を取ると

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) = \sum_i^{all} \delta(\omega - \epsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \quad (24)$$

となるから, 電子密度 $n(\mathbf{r})$ は,

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\omega \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \quad (25)$$

で求めることができる. すなわち, 『与えられた $v(\mathbf{r})$ に対して, 積分方程式 (23) を解いて直接に Green 関数を計算する. その後, 式 (25) を用いて直ちに密度 $n(\mathbf{r})$ を求めることができる』というわけである. 式 (25) における ω に関する積分は実軸上で行う必要があるが, 式 (18) の表式から, 実軸上での G は, ω 複素平面において自然に上半平面に解析接続でき, そこでは解析的である (極がない) ことがわかる. また, core に関しては, 別に足してやることができる. それゆえ実際に電子密度を求める際に使う公式は,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{core}} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) - \frac{1}{\pi} \int_C d\omega \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \quad (26)$$

となる. ここで, 積分路 C は, 以下の図のようなものである.

⁴式 (22) の意味を読み取るには, この式をフーリエ逆変換で時間表示に直してやるとよい—摂動展開の各項が因果的であることは重要である.

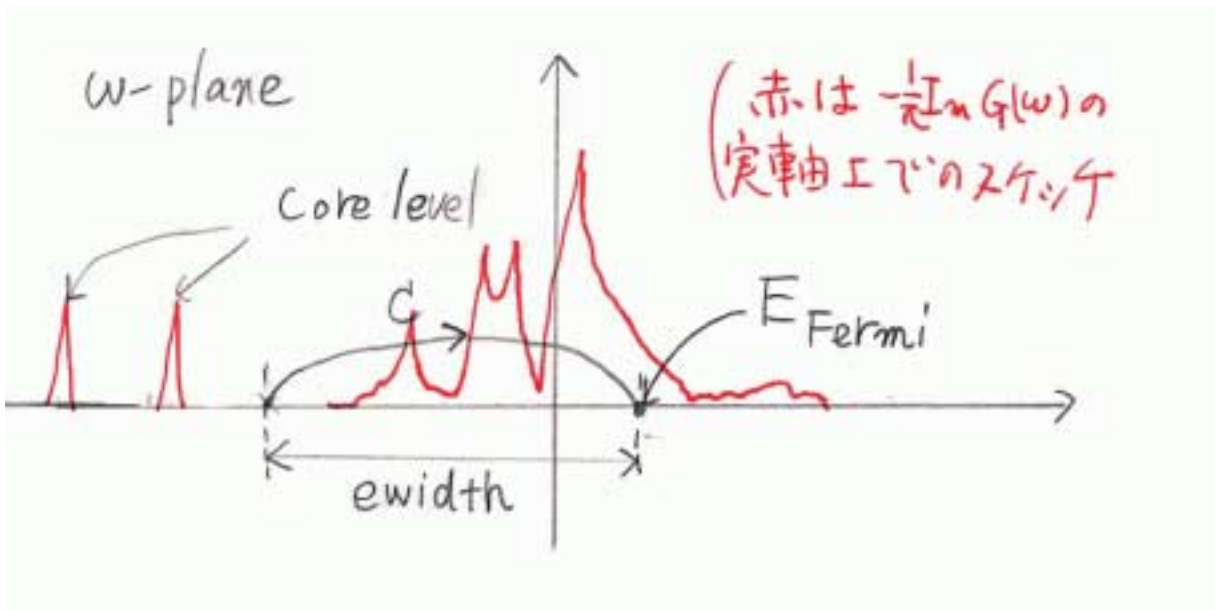


図 2: $\text{Im}G(\omega)$ の積分路

3.3 KKR の積分方程式の解法

このセクションでは、簡略化のため 適宜, ω などのインデックスを省略して書いているので注意してください。

3.3.1 自由空間の Green 関数

自由空間の Green 関数 $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ は次の微分方程式を満たす。

$$[\omega - H_0]g(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) = [\omega + \nabla^2]g(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (27)$$

この解は Fourier 変換によって求めることができ

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) = -\frac{e^{i\sqrt{\omega}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (28)$$

と表わすことができる⁵。さらにこれの $\mathbf{r} = 0$ を中心とした部分波展開は次のように与えられることがわかっている。

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -i\sqrt{\omega} \sum_L J_L(\mathbf{r}_{<}) H_L(\mathbf{r}_{>}) \quad (29)$$

ここで、

$$J_L(\mathbf{r}) = j_l(\sqrt{\omega}r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (30)$$

$$H_L(\mathbf{r}) = h_l^{(1)}(\sqrt{\omega}r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (31)$$

⁵ L は方位量子数 (角運動量の大きさ) と磁気量子数を複合した index である。通常は (l, m) と書かれる量に対応している。

である⁶. また, 多中心展開は,

$$g(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}'_n) = \delta_{mn} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_{LL'} J_L(\mathbf{r}) g_{mLnL'} J_{L'}(\mathbf{r}') \quad (32)$$

という形で与えられる。ここで, $\mathbf{r} + \mathbf{R}_m \in \text{MT 球 } m \text{ 内}$, $\mathbf{r}' + \mathbf{R}'_n \in \text{MT 球 } n \text{ 内}$ である。

$$g_{mLnL'} = -4\pi i \sqrt{\omega} \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_{l''}^{(1)}(\sqrt{\omega}|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|) Y_{L''}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \quad (33)$$

であり, $m = n$ においては $g_{mLmL'} = 0$ と定義される。ここにあらわれた $g_{mLnL'}$ を構造定数とよぶ。これは結晶格子による量であり、当然, 格子点にあるポテンシャルによらない量である。式(32)において $m = n$ のときには, 右辺第一項のみが寄与することになる。以下では, この第一項を g_S , 第二項を g_B と書いて引用する。

3.3.2 G の多中心展開

同じように, G を多中心展開してその展開係数を求めることを考えよう。まず結晶中の一つの MT 球 m のみにポテンシャルを置いた場合 (この MT 球 m の外部ではポテンシャルはゼロとする) の解を考え, それを single-site の Green 関数 $G_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ と呼ぶ。これは,

$$G_S^m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -i\sqrt{\omega} \sum_L \mathcal{J}_L^m(\mathbf{r}_{<}) \mathcal{H}_L^m(\mathbf{r}_{>}) \quad (34)$$

と書くことができる⁷。ここで $\mathcal{J}_L^m(\mathbf{r})$, $\mathcal{H}_L^m(\mathbf{r})$ は,

$$J_L(\mathbf{r}) = \int d^3r' \{ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - g_S^m(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v^m(\mathbf{r}') \} \mathcal{J}_L^m(\mathbf{r}'), \quad (35)$$

$$H_L(\mathbf{r}) = \int d^3r' \{ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - g_S^m(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v^m(\mathbf{r}') \} \mathcal{H}_L^m(\mathbf{r}') \quad (36)$$

で, 定義されている。あるいは, これらのかわりに,

$$\mathcal{J}_L^m(\mathbf{r}) = \int d^3r' J_L(\mathbf{r}) \{ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + v^m(\mathbf{r}) G_S^m(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \} \quad (37)$$

$$\mathcal{H}_L^m(\mathbf{r}) = \int d^3r' H_L(\mathbf{r}) \{ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + v^m(\mathbf{r}) G_S^m(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \} \quad (38)$$

で定義されていると言ってもよい (式(37)=式(35), 式(38)=式(36))。これらは, MT 球 m 内でのポテンシャル $v^m(\mathbf{r})$ に対する動径シュレディンガー方程式の, 適当な境界条件を満たす二つの独立解 $P_l^m(\sqrt{\omega}r)$, $Q_l^m(\sqrt{\omega}r)$ から

$$\mathcal{J}_L^m(\mathbf{r}) = P_l^m(\sqrt{\omega}r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (39)$$

$$\mathcal{H}_L^m(\mathbf{r}) = Q_l^m(\sqrt{\omega}r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (40)$$

としてつくることができる。 $\mathcal{J}_L^m(\mathbf{r})$, $\mathcal{H}_L^m(\mathbf{r})$ は, それぞれ regular solution(原点で正則なもの), irregular solution(原点で発散するもの) と呼ばれる。

⁶ $j_l, h_l^{(1)}$ は球ベッセル関数, 球ハンケル関数である

⁷ $\mathbf{r}_{>}$ は \mathbf{r}, \mathbf{r}' のうち内の大きいほう

さて，全系のグリーン関数 $G = 1/(\omega - H + i\epsilon)$ を

$$G(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n, \omega) = G_S(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n, \omega) + G_B(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n, \omega) \quad (41)$$

$$G_S(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n, \omega) = \delta_{mn} \sum_m G_S^m(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_m, \omega) \quad (42)$$

と書いて $G_B(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n, \omega)$ の満たすべき方程式を導くことを考える。ただし式 (42) においては， G_S^m は $\mathbf{r} + \mathbf{R}_m$ と $\mathbf{r}' + \mathbf{R}_m$ が同時に MT 球 m 内にはない場合はゼロであるとする。この項 G_B は「二つ以上の MT 球にかかわる散乱効果」からの寄与を含んでいるはずで，Back-scattering 項と呼ばれる。この表式を KKR の基礎積分方程式 (23) に代入して変形すると⁸，

$$G = g + gvG \quad \rightarrow \quad G_S + G_B = g_S + g_B + (g_S v + g_B v)(G_S + G_B). \quad (43)$$

となる。ここで，両辺から $G_S = g_S + g_S v G_S$ を差し引き，さらに変形する；

$$\rightarrow G_B = g_B + g_S v G_B + g_B v G_S + g_B v G_B, \quad (44)$$

$$\rightarrow (1 - g_S v) G_B = g_B(1 + v G_S) + g_B v G_B. \quad (45)$$

ここで， G_B は，regular solution $\{\mathcal{J}_L^m\}$ で，

$$G_B(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n, \omega) = \sum_{LL'} \mathcal{J}_L^m(\mathbf{r}) G_{mLnL'} \mathcal{J}_{L'}^n(\mathbf{r}') \quad (46)$$

の形に展開できるはずである。ここで，式 (37) と式 (35) を代入すると，式 (45) は，

$$\begin{aligned} & \sum_{LL'} J_L(\mathbf{r}) G_{mLnL'} \mathcal{J}_{L'}^n(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{LL'} J_L(\mathbf{r}) g_{mLnL'} \mathcal{J}_{L'}^n(\mathbf{r}') + \sum_{LL'} \sum_{L''m'} J_L(\mathbf{r}) g_{mLm'L''} t^{m'L''} G_{m'L''nL'} \mathcal{J}_{L'}^n(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (47)$$

となり，係数を見比べて

$$G_{mLnL'} = g_{mLnL'} + \sum_{L''m'} g_{mLm'L''} t^{m'L''} G_{m'L''nL'} \quad (48)$$

の表式を得る。ここで，t-matrix $t^{mL}(\omega)$ は，

$$t^{mL}(\omega) = \int_{m\text{-MTsite}} d^3r J_L(\mathbf{r}) v^m(\mathbf{r}) \mathcal{J}_L^m(\mathbf{r}) \quad (49)$$

で定義される量であり，MT サイト m 内でのポテンシャル散乱効果を足し合わせたものであるといえる。球対称ポテンシャルであるので，磁気量子数にはよらず角運動量の大きさ l にのみよることになる。また， $G_{mLnL'}$ は，ブリルアンゾーン内の \mathbf{k} ベクトル \mathbf{k} について対角的なので，実際は $G_{aLbL'}(\mathbf{k})$ と書かれる。ここで a, b はユニットセル内の原子を指定するインデックスである。式 (48) はシンボリックに

$$G_{aLbL'}(\mathbf{k}) = \frac{g(\mathbf{k})}{1 - t(\omega)g(\mathbf{k})} \quad (50)$$

⁸式 (23) の \mathbf{r} は全空間を動いたが，以下の表式では $\mathbf{r} + \mathbf{R}_m$ 等は MT 球内のみを動く。しかし v が MT 球外ではゼロなので問題はない

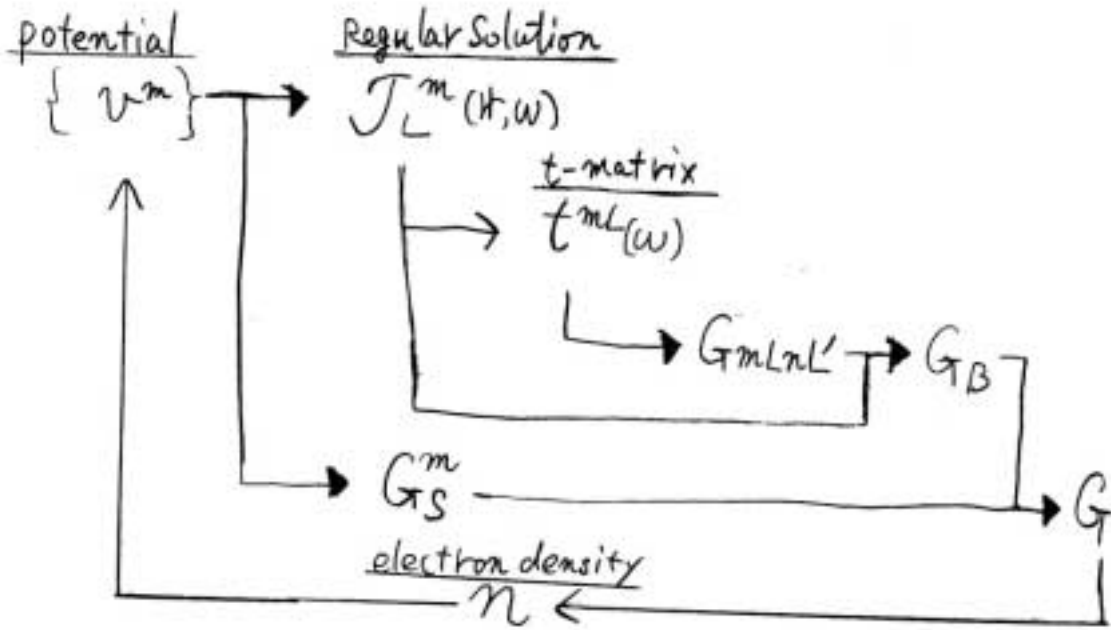


図 3: LDA 計算のフローチャート

と書かれることになる。ここで、 g は $g_{aLbL'}(\mathbf{k})$ の足をもつ matrix を意味している。この式 (48) は、t-matrix が与えられれば、計算することができる。

以上のことより、計算手順 (関数関係) は、この図のようになる。もちろん、収束計算に入る前にあらかじめ $g_{aLbL'}(\mathbf{k})$ を計算しておく必要がある。この図では Fermi energy の決定の部分は省略してある。

3.3.3 不純物問題

AKAI-KKR 法においては，結晶中のある特定の MT サイト (サイト 0 とする) を不純物原子のポテンシャルに置き換えた場合について，そのサイト 0 での電子密度の計算を簡単に行うことができる⁹．その不純物を A とし， $v_A(\mathbf{r})$ が与えられているとする．まず single-scattering part $G_S^A(\mathbf{r}+\mathbf{R}_m, \mathbf{r}'+\mathbf{R}_n, \omega)$ は，簡単に求めることができる．母体結晶の Back-scattering part の係数部分 $G_{mLnL'}^{\text{Back}}$ は，式 (48) から，index 等を省略してシンボリックに書いて，

$$G_{mLnL'}^{\text{Back}} = \frac{g}{1-tg} = g + gtg + gtgtg + gtgtgtg + \dots \quad (51)$$

と求めることができる．[ここで混乱を避けるため「Back」の文字を付加した．それぞれのシンボル g や t は行列を意味していると考えればよい] ここで g は $g_{mLnL'}$ であり，違う MT サイトをつなぐマトリクスである．今，着目するサイト 0 のみが t_A に置き換わるわけだから，この展開において，その 0 サイトの t マトリクスのみを t_A に置き換えてやればよいことになる．この置き換えた場合に $\bar{G}_{mLnL'}^{\text{Back}}$ となるとし， $\Delta t_A = (t_A - t)\delta_{m0}$ として，

$$\begin{aligned} \bar{G}_{mLnL'}^{\text{Back}} &= \frac{g}{1-(t+\Delta A)g} = \frac{G^{\text{Back}}}{1-\Delta_A G^{\text{Back}}} \\ &= G^{\text{Back}} + G^{\text{Back}} \Delta t_A G^{\text{Back}} + G^{\text{Back}} \Delta t_A G^{\text{Back}} \Delta t_A G^{\text{Back}} + \dots \end{aligned} \quad (52)$$

と書ける事がわかる．これから，母体結晶のサイト 0 での $G_{0L0L'}^{\text{Back}}$ と t_A がわかれば，ただちにサイト 0 での $\bar{G}_{0L0L'}^{\text{Back}}$ を計算できることがわかる．

3.3.4 CPA を KKR 法に適用する際の基本

簡単のため，ユニットセルあたり一個の MT 球がある場合を考えよう．この MT 球はランダムに原子 A あるいは原子 B に占有されているとする．このとき「平均的原子の t -matrix」というものが存在してそれが $\tilde{t}(\omega)$ と書けるとする．[この \tilde{t} は，以下で述べるように self-consistency の条件からもとまることになる] すると，これから平均的 Green 関数の Back-scattering term の係数部分を

$$\tilde{G}_{mLmL'}^{\text{Back}} = \frac{g}{1-\tilde{t}g} \quad (53)$$

と求めることができる．次に，この平均的原子のなす結晶中でサイト 0 に A 原子があると考えると，この 0 サイトでの Back-scattering term の係数部分 $\tilde{G}^{\text{Back-A}}$ を考えよう．これは不純物問題であり，上述の不純物問題の解より，

$$\tilde{G}_{00}^{\text{Back-A}} = \frac{\tilde{G}_{00}^{\text{Back}}}{1-(t_A-\tilde{t})\tilde{G}_{00}^{\text{Back}}} \quad (54)$$

いま，係数 L などは省略しており， $\tilde{G}_{00}^{\text{Back}}$ は，行列 $\tilde{G}_{0L0L'}^{\text{Back}}$ を表わしている．

⁹ただし，今の akai-kkr の標準設定では，格子緩和の影響や不純物原子位置以外での電荷の緩和を考慮した計算はできない．論文作成後，コードの整理ができていないため．

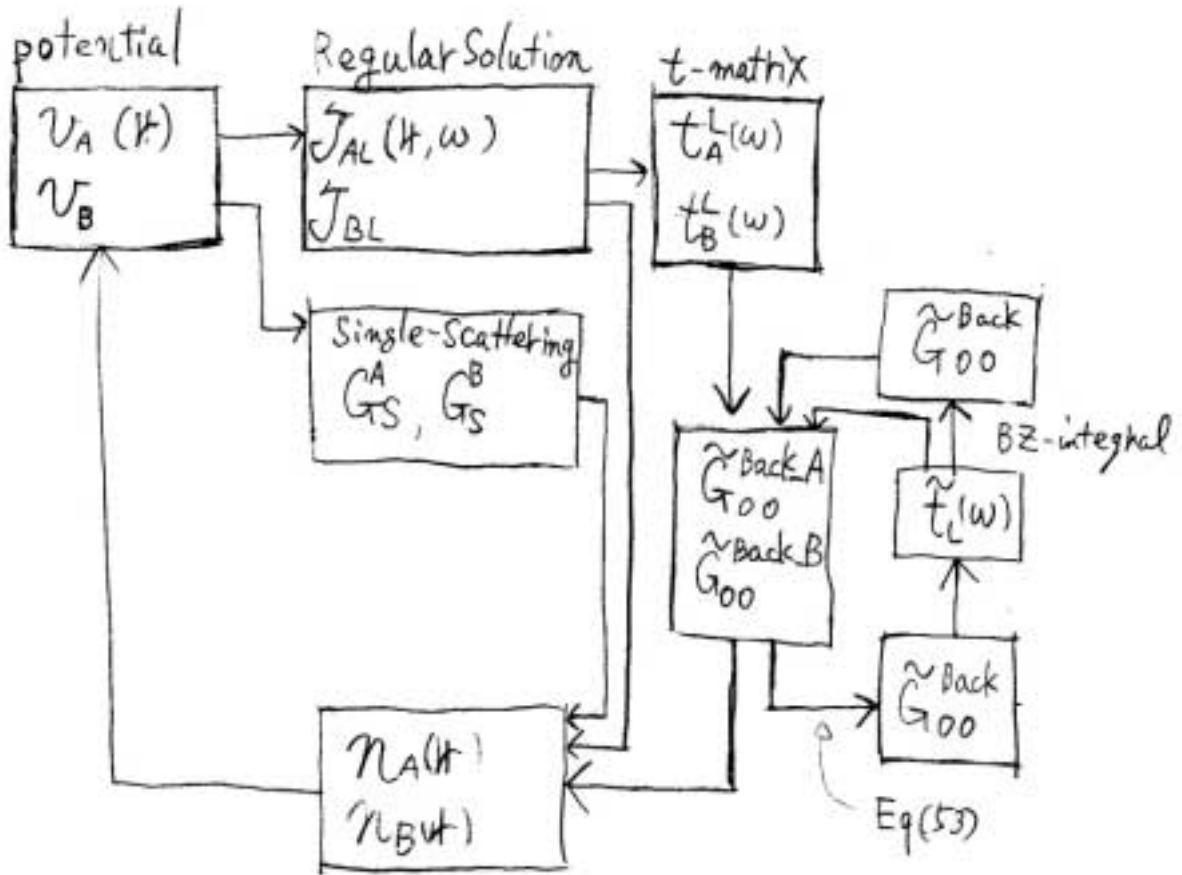


図 4: CPA-LDA 計算のフローチャート : Eq(53) は Eq(55) のまがいです。

この式 (54) は、これと t_A および \tilde{t} から直ちにもとまる量である— 振動数 ω を固定すれば、この matrix の次元は $(L \text{ の次元})^2$ である。また原子 B についても同様のことができる。

ここで、 \tilde{t} を決める Self-consistency の条件として、

$$\tilde{G}_{0L0L'}^{\text{Back}} = c_A \tilde{G}_{0L0L'}^{\text{Back}_A} + c_B \tilde{G}_{0L0L'}^{\text{Back}_B} \quad (55)$$

を要請する。ここで、 c_A, c_B は原子占有率であり和が 1 である。この条件は、「平均的原子における Back-scattering Part」=「その有効媒質中での A 原子および B 原子に関する Back-scattering part の平均値」という条件を意味している。結果、 t_A, t_B および c_A, c_B の関数として、 \tilde{t} が与えられることになる。なお、条件式 (55) と「 $\tilde{G}_{mLnL'}^{\text{Back}} = c_A \tilde{G}_{mLnL'}^{\text{Back}_A} + c_B \tilde{G}_{mLnL'}^{\text{Back}_B}$ 」が等価な条件であることが容易に示すことができる。注¹⁰。

¹⁰注: ここで CPA 条件式 (55) は、Back-scattering 項の係数部分にのみに適用されており、全 Green 関数 $G_S + G_B$ に適用されているわけではない—この点、注意しておくべきである。だが $\tilde{G}^{\text{Back}}(r, r')$ そのものに適用するのは面倒すぎるし、やる価値があるかどうか疑問。

4 プログラムのコピー、コンパイルと実行

Fortran で書かれているソースコードを手に入れ、コンパイルして実行ファイルを作るまでの手順を基本的な UNIX のコマンドを紹介しながら説明する。

4.1 プログラムのコピー

KKR プログラムの全体は、アーカイブ、圧縮して cpa2002v*.tar.gz となっている (*は適当な数値に読み替えること)。これを各自のディレクトリにコピーするが、ファイルの管理のことを考えてホームディレクトリの下にたとえば kkr という名前のディレクトリをつくってそこで作業を行なうことにする。端末エミュレータを開いて入力待ちのプロンプトが出ている状態で、

```
/vande/user_name> mkdir kkr
/vande/user_name> cd kkr
/vande/user_name/kkr> cp ../../ksato/cpa2002v*.tar.gz .
```

. はカレントディレクトリ,.. はカレントディレクトリの真上のディレクトリを指す。mkdir は新しいディレクトリを作るコマンド、cd はカレントディレクトリを変更するコマンド、cp はファイルをコピーするコマンドである。ところで、上の例では入力待ちのプロンプトはカレントディレクトリを示すようになっている。そのような設定にしたい場合は、ホームディレクトリの.cshrc ファイルに次のように書き加える。

```
set prompt="$cwd> "
alias cd 'chdir \!* ; set prompt="$cwd> ''
```

さて、以上でプログラムのコピーはできた。次に、解凍とアーカイブしたファイルの取り出しを行なう。

```
~/kkr> gzip -d -c cpa2002v*.tar.gz
~/kkr> tar xvf cpa2002v*.tar .
```

gzip -d -c はコマンド gzip で圧縮されたファイル (*****.gz) を解凍するコマンドである。また、tar コマンドはアーカイブしたファイル (*****.tar) からもとのファイルを取り出すコマンドである。解凍により kkr_cpa2002v*.tar.gz は kkr_cpa2002v*.tar に置き換えられる。tar コマンドにより kkr_cpa2002v*.tar 内のファイルが取り出される。カレントディレクトリにあるファイルの一覧は、ls コマンドで得られる。ls と入力すると、

```
~/kkr/makefile
~/kkr/source/*****.f
~/kkr/in
~/kkr/out
~/kkr/data
~/kkr/kkr_prog.tar
```


のようなファイルが、ディレクトリ kkr の下にできていることが確認できる。ls -al, ls -rlt なども試してください。~はホームディレクトリ/vande/user_name を指す。makefile は、次の節で説明する make コマンドのためのファイルである。ディレクトリ source の下にプログラムのソースファイル*****.fがおかれる。in, out, data のディレクトリはそれぞれ、インプットファイルを置く、計算のアウトプットファイルを書き出す、計算して得られたポテンシャルを保存するために作った。

4.2 コンパイル

KKR プログラムは、source ディレクトリ以下に置かれた 100 以上のサブルーチンからなっている。対象とする結晶や計算の規模に応じてメインルーチン specx.f を変更してコンパイルしなおすことが必要である。コンパイルには make コマンドを使う。makefile にソースファイル名と実行ファイル名を書いておくと make コマンドはそれらのファイルをコンパイル、リンクして指定した名前の実行ファイルをつくる。二度目以降のコンパイル時には、make を実行すると変更したファイルのみコンパイルされ、実行ファイルがアップデートされる。

```
~/kkr> make
```

これで、実行ファイル specx が得られる。プログラムを追加した場合は makefile にそのファイル名を加えなければならない。

4.3 実行

結晶格子や格子点に置く原子の種類などを書いたインプットファイルを入力することでバンド計算が開始される。インプットファイルの内容と書き方については他の章で説明する。計算結果は標準出力に書かれるのでファイルとして残しておくためには次のようにする。

```
~/kkr> kkr < in/input.in >out/output.out &
```

不等号 \diamond で標準入力、標準出力をそれぞれ、in/input.in, out/output.out に切替えている。最後の&はコマンドをバックグラウンドで実行させることを意味する。計算には時間がかかる場合が多いのと、進行状況が確かめられるのでバックグラウンドで実行するのが便利である。フォアグラウンドで実行した場合は計算が終るまで入力待ちのプロンプトは出てこないで他の作業はできない。フォアグラウンドのジョブをバックグラウンドにまわすには次のように Cntr+Z でジョブを中断し bg と入力すれば、

```
~/kkr> kkr <in/input.in >out/output.out  
~Z  
Suspended  
~/kkr> bg
```

```
[job. No] kkr <in/input.in >out/output.out &
```

```
~/kkr>
```

となって、入力待ちの状態になる。また、現在進行中のジョブを中止したい時には、kill コマンドをもちいる。

```
~/kkr> kill %job No.
```

また、

```
~/kkr> kkr < in/input.in |tee out/output.out
```

とすれば、フォアグラウンドジョブとして流れ、端末にコンソール出力が表示されると同時に、out/output.out に標準出力が書き込まれる。

ジョブについての情報は、jobs, ps, top などのコマンドで得ることができる。

5 プログラムの構造

KKR コードは次のような流れ図にそって計算を実行している。主なザブルーチェーンについて、その内容を簡単にまとめておく。

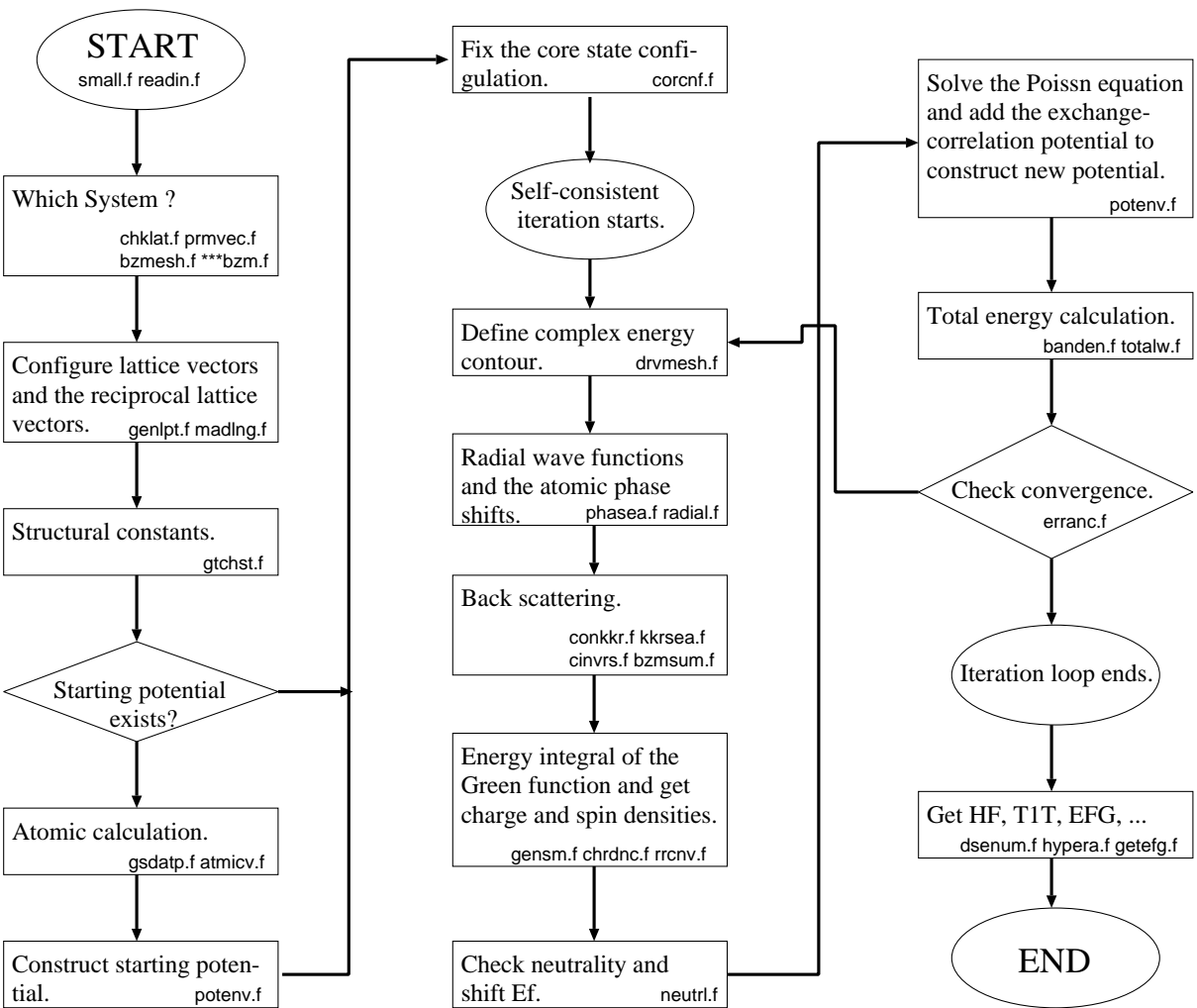


図 5: バンド計算の流れ図:(CPA98 の場合).cpa2002 とは少し異なっている。

表 2: 主なサブルーチンの概要

サブルーチン	内容
specx.f	(必読) メインルーチン . パラメーター、配列の定義、readin.f, spmain.f の呼びだし。
readin.f	(必読) インプットファイルの読み込み。
spmain.f	KKR の実質的メインプログラム。
spckkr.f	KKR の心臓部分。CPA-iteration サイクルを含む。
chklat.f	与えられたマフィンティン半径が適当か調べる。asa スイッチが追加されている。
prmvec.f	基本並進ベクトル、逆格子ベクトルを生成する。
bzmesh.f	第一ブリルアンゾーンの既約部分に k 点生成 . 任意のブラベー格子に対応 .
genlpt.f	実空間、逆格子空間の格子点を生成する。
madlng.f	マードルング定数の計算。
gtchst.f	構造定数の計算。
gsdatp.f	ポテンシャルの初期値がなければ原子の計算から初期値を決める。
atmicv.f	原子の電子状態の計算。
drvmsf.f	Green 関数の積分路の定義。
phasea.f	t-matrix の計算。
radial.f	動径 Schrödinger 方程式を解く。
fczero.f	Single Site Green's function の計算に使う。
cstate.f	core 電子について動径 Schrödinger 方程式を解く。
kkrsea.f	構造定数の計算。
cinvs.f	$(1 - gt)$ などの逆行列の計算。
bzmsmb.f	k 空間での積分。
chrdnc.f	電荷密度分布の計算。
neutrl.f	チャージニュートラルリティーを計算して、 E_F のシフトの大きさを決める。
potenv.f	poissn 方程式を解く。局所近似に基づいて交換相関ポテンシャルを求める。
banden.f	エネルギー固有値を足しあげから、運動エネルギーを計算する。
totalw.f	全エネルギーの計算。
erranc.f	収束の判定し、新しい入力ポテンシャルを作る。
dsenum.f	計算結果の表示。
hypera.f	超微細場の計算。
getefg.f	電場勾配の計算。

6 計算の実行

ここでは、実際に計算を始めるために必要なインプットファイルの書き方、配列の大きさに関する KKR プログラム内部のパラメーター、得られるアウトプットの見方を説明する。

6.1 エネルギーの原点

ポテンシャルには、MT 近似が採用されており、球間には一定のポテンシャルを仮定している。そこをエネルギーの原点とする。スピン分極がある時はスピナップとスピンドウンでエネルギーの原点が違ふ。概念図を図にしておく。図中のパラメーターの意味は後で説明するが、バンド計算は常に、

- EW, EZ で指定されるエネルギー範囲内でのみ $t_l(\omega)$ 等は計算されるので、Energy Contour が $EW \pm EZ$ の範囲にはいつている (これは自動化されている).
- Valence State は完全に Energy Contour のなかにはいつている。
- Energy Contour は Core State にかからない。

という条件下で進めなければならない。

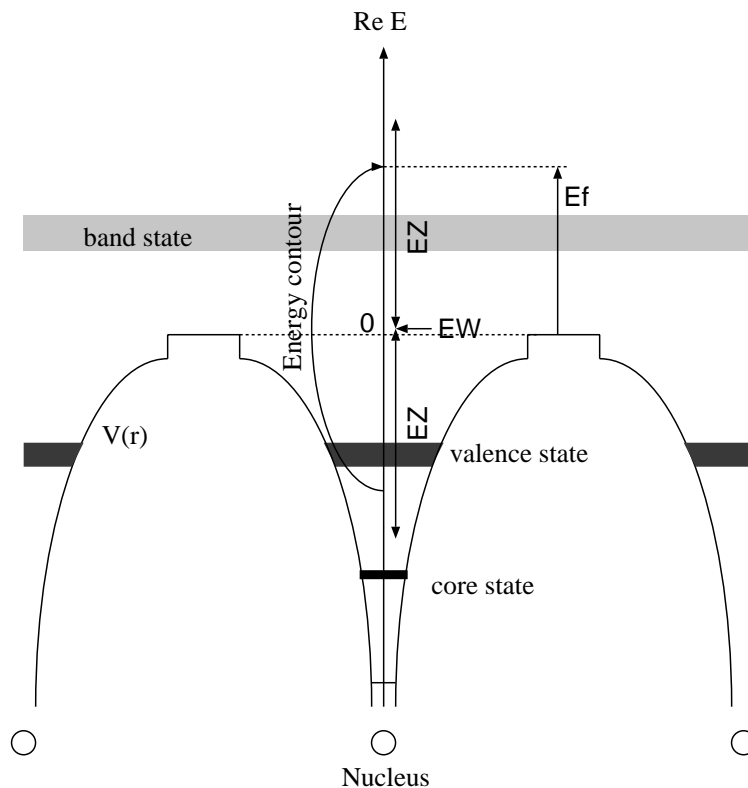


図 6: エネルギーの原点

6.2 インプットファイル

インプットファイルにはおもに結晶格子に関する情報が書かれる。ニッケルの例を次にあげる。先頭が#で始まる行はコメント行である。注意¹¹．区切りは空白またはカンマである。それぞれのフィールドの内容をコメント行に略号で示してある。

```

                                go   data/feni
# -----
#  brvtyp    a      c/a   b/a  alpha  beta  gamma
#    bcc     5.3056  ,    ,    ,    ,    ,
# -----
#  edelt     ewidth  reltyp  sdftyp  magtyp  record
#    0.001   1.0     nrl     mjw     mag     2nd
# -----
#  outtyp    bzqlty  maxitr  pmix
#    update  5        40     0.024
# -----
#  ntyp
#    1
# -----
#  type     ncmp   rmt   field  lmxtyp  anclr  conc
#    FeNi   2     0    0.0    2      26    60
#                                28    40
# -----
#  natm
#    1
# -----
#  atmicx           0           0           atmtyp
#    0             0           0           FeNi
# -----
```

各フィールドの内容を表にまとめておく (readin.f 必読)。値に数値を入力するところにはだいたいの目安を与えておいたが、それらは計算の進行状況を見て最適な値に設定すべきである。

次に、必要と思われるものに解説を加える。適当でないパラメーターを与えた場合、それぞれのサブルーチンでエラーメッセージが出されるのでそれを参考にして正しく修正する。

- go dsp, dos のモードでは、record, outtyp, maxitr はそれぞれ自動的に 2nd, quit, 1 に設定される。
- file カレントディレクトリからの相対パス名/ファイル名. 拡張子 のように指定できる。
- brvtyp, 格子定数 brvtyp から明白なものに関しては、c/a, alpha などの入力は省略できる。(入れても多分無視される—出力を常に読んで確認のこと)。ブラベー格子の与え方とそれの基本並進ベクトルは、prmvec.f を参照．標準出力にも表示される。

¹¹以前は c も使っていたが、Carbon の際、行頭に C とかくと動かない! というばかげたことになっていた。

表 3: インプットファイルのおもな入力パラメータとオプション—readin.fを読むこと

フィールド	値	意味、単位
go	go	バンド計算を行なう。
	dsp	既にある計算の結果を表示する。
	dos	状態密度の表示を行なう。
file	ファイル名	指定した名前のファイル名でポテンシャルデータを記録する。
brvtyp	fcc, bcc, ...	ブラベー格子の指定。
a	格子定数	原子単位。
c/a	c/a 比	
b/a	b/a 比	
alpha	α	単位は度。
beta	β	
gamma	γ	
edelta	0.001 程度	積分 coutour の E_{Fermi} 端での実軸からの距離.(Ry)
ewidth	—	積分 coutour の幅 . 注意が必要 .
reltyp	nrl	相対論を考慮しない。
	sra	相対論を考慮する。
sdftyp	mjw, vbh, ...	交換相関ポテンシャルの指定。
magtyp	mag, nmag	スピンを考慮して magnetic な計算を行なうかどうか。
record	init	原子の計算から入力ポテンシャルを決める。
	1st, 2nd	既にあるポテンシャルデータから計算を続ける。
outtyp	update	ポテンシャルデータを更新する。
	quit	計算結果は捨てて更新をしない。
bzqlty	0, 1, 2,...	おおきいほどブリルアンゾーンのメッシュは細かい。
	t, s, m, l, h, u	nfqlty.f で与えられる整数に対応する。
maxitr	≥ 1	iteration の最大回数。
pmix	0.01-0.03	ポテンシャルの混合のパラメター。
ntyp	≥ 1	単位格子中の独立な原子の個数。
type	type 名	独立な原子の名前。
anclr	≥ 0	原子番号。
rmt	≥ 0	マフィンティン半径 (a 単位)。
field	field の大きさ	外部磁場 (Ry)。
natm	≥ 1	単位格子中の原子の個数。
atmicx	位置ベクトル	原子の位置。
atmtyp	type 名	原子のタイプ。

- **ewidth** Green 関数の計算に必要な Wronskian や動経波動関数, t-matrix などはエネルギーが $EW \pm EZ$ の範囲にとられた ng 個のサンプリングポイントで計算され、チェビシェフ多項式を用いて近似される。EW や EZ は現バージョンでは自動設定される。それを用いて Energy Contour 上の mse 個のメッシュポイントで Green 関数を計算し積分する。計算の過程でフェルミレベルはセルフコンシステントになるように動いていくので、Green 関数の積分路が計算の途中で $EW \pm EZ$ からはみ出たり、Core をひっかけたりしないように **ewidth** を設定しなくてはならない。フェルミレベルがどのような値になるかはわからないので、実際計算を試みて調節することになる。
- **edelta** 積分 contour の E_{Fermi} のほうの端は原理的には、実軸上の E_{Fermi} の点まで積分すべきであるが、数値計算上困難である。また金属等では、Fermi 面があるため、ある程度、おのおのの極を smear してやる必要がある。そのため、実際にはその contour の端は実軸からこの **edelta** だけ離しておく。単純には、この効果は、おのおのの極に **edelta** ぐらいの幅を持たせることであると思えばよい。k 点の数を増やすにつれて小さく取ってやるのが可能になる。経験上、 $0.001(Ry)$ ぐらいにとってやれば、一般には実用上問題はない。計算を安定させたいときとか、少ない k 点で金属状態を計算するときには、大きめに取ってやったほうがよい可能性がある。
- **record** 異常終了などのトラブルで計算結果が失われてしまわないように、前回のポテンシャルのデータはバックアップされ、今回得られた新しい計算結果と一緒にディスク上に保存される。2nd は最新のデータを、1st はその前のデータを計算を始めるためのイニシャルポテンシャルとして用いることを示す。
- **bzqlty** 与えた数字に応じて第一ブリルアンゾーンの既約部分に k 点 (逆格子空間でのサンプリングポイント) がとられる。数字に対応していくつの k 点をとられるかはプラベー格子による。bzmesh.f によって生成され、計算の最初のほうで表示されている。k 点の総数は specx.f 中の $nk1x$ 以下でないといけない。
- **ntyp** **ntyp** は specx.f 中の **ntypmx** 以下でないといけない。
- **ncmp** その type のサイトに置く原子の種類。
- **rmt** 与えたマフィンティン半径では球どうしが重なってしまう場合、マフィンティン半径は与えた半径比で球が接するように設定し直される。0 を与えた時または省略した時は半径比として原子半径比がとられる。
- **field** そのサイトに加える局所磁場の大きさ。単位は Ry/moment 。
- **lmxtyp** そのサイトの角運動量カットオフ。empty sphere ならばあいにより小さく取れる。
- **ancr** 原子番号。0 は empty sphere をおくことを意味する。
- **conc** そのサイトの占有率パーセント。通常総和は 100 になる。
- **natm** **natm** は spec.f 中の **natmmx** 以下でなくてはならない。

- `atmicx a` を単位とする。直交座標で指定する時は例えば `0.5, 0.5, 0.5` などと書き、基本ベクトルで指定する時は `0.5a 0.5b, 0.5c` などと書く。複合して使うのも可能である (なんとでたらめな ...)。

また、ひとつのファイルの中に複数のインプットファイルを続けて書いておくと計算は順番に進められる。

6.3 配列の大きさを指定するパラメーター

KKR プログラムでは多くの配列が用いられるが、必要な配列の大きさは単位格子中の原子の数、 k 点の数、エネルギーメッシュの点数、チェビシェフ展開の次数などで決まっている。主な配列はプログラム `spex.f` で宣言されるので、`spex.f` 中のパラメーターを変更してやることで、必要な大きさの配列が確保できるようになっている。`spex.f` 中で指定できるパラメーターについて表にまとめる。

表 4: 配列に関するパラメータ

パラメーター	意味
<code>natmmx</code>	原子の数の最大値。
<code>ncnpmx</code>	原子種の最大値。
<code>msizemx</code>	独立な Green 関数のブロック数の最大値。
<code>mxlmx</code>	<code>mxl-1</code> の角運動量までとることができる。
<code>nk1x</code>	k 点の最大数。
<code>nk3x</code>	???
<code>msex</code>	エネルギーメッシュの点数 (DOS 用)
<code>ngmx</code>	チェビシェフ展開の次数。
<code>nrpmx</code>	実空間の格子点の最大数。
<code>ngpmx</code>	逆空間の格子点の最大数。
<code>npmx</code>	???
<code>msr</code>	動径座標のメッシュの点数。
<code>mse0</code>	(data 文) エネルギーメッシュの点数。
<code>tol</code>	(data 文) エネルギーに関する収束のうきり。

6.4 アウトプット

さきほど例としてあげたニッケルのインプットファイルを使って計算した結果出力されるアウトプットを見してみる。

12-Sep-2002

```

meshr  mse    ng    mxl
    400    35    15     3

```

```

data read in
go=go   file=data/feni
brvtyp=bcc  a= 5.30560  c/a=0.00000  b/a=0.00000
alpha= 0.0  beta= 0.0  gamma= 0.0
edelt= 0.0010  ewidth= 1.000  reltyp=nrl  sdftyp=mjw  magtyp=mag
record=2nd  outtyp=update  bzqlty=5  maxitr= 40  pmix=0.02400
ntyp= 1  natm= 1  ncmpx= 2

```

```

complex energy mesh
1( -1.0000, 0.0000)  2( -0.9998, 0.0027)  3( -0.9990, 0.0062)
4( -0.9971, 0.0107)  5( -0.9933, 0.0163)  6( -0.9862, 0.0234)
7( -0.9738, 0.0319)  8( -0.9535, 0.0421)  9( -0.9220, 0.0536)
10( -0.8757, 0.0660) 11( -0.8117, 0.0782) 12( -0.7292, 0.0889)
13( -0.6307, 0.0965) 14( -0.5224, 0.0999) 15( -0.4130, 0.0985)
16( -0.3115, 0.0926) 17( -0.2245, 0.0835) 18( -0.1553, 0.0724)
19( -0.1037, 0.0610) 20( -0.0671, 0.0500) 21( -0.0424, 0.0403)
22( -0.0262, 0.0320) 23( -0.0160, 0.0251) 24( -0.0096, 0.0195)
25( -0.0057, 0.0151) 26( -0.0034, 0.0116) 27( -0.0020, 0.0089)
28( -0.0012, 0.0069) 29( -0.0007, 0.0052) 30( -0.0004, 0.0040)
31( -0.0002, 0.0031) 32( -0.0001, 0.0023) 33( -0.0001, 0.0018)
34( 0.0000, 0.0014) 35( 0.0000, 0.0010)

```

file to be accessed=data/feni

```

lattice constant
bravais=bcc  a= 5.30560  c/a=1.0000  b/a=1.0000
alpha= 90.00  beta= 90.00  gamma= 90.00

```

```

type of site
type=FeNi  rmt=0.43301  field= 0.000  lmxtyp= 2
           component= 1  anclr= 26.  conc= 0.6000
           component= 2  anclr= 28.  conc= 0.4000

```

```

atoms in the unit cell
position= 0.00000000  0.00000000  0.00000000  type=FeNi

```

```

ew= 0.19997  ez= 0.70300

```

```

preta= 0.35542  eta= 0.35542
isymop= 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

```

```

last= 243  np= 18  nt= 141  nrpt= 169  nk= 47  nd= 1

```

```

record 1 will be overlaid by input and
record 2 will be replaced by new output.

```

```

core configuration for Z= 26
state  1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 5s 5p 4f 5d 6s 6p 5f 6d 7s
up      1 1 3 1 3 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
down   1 1 3 1 3 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

```

```

core configuration for Z= 28
state 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 5s 5p 4f 5d 6s 6p 5f 6d 7s
up    1  1  3  1  3  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
down  1  1  3  1  3  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0

```

**** self-consistent iteration starts ****

```

FeNi
itr= 1 neu= 0.0005 moment= 1.7585 te= -2718.3408184 err= -2.860
itr= 2 neu= 0.0003 moment= 1.7585 te= -2718.3408184 err= -2.977
itr= 3 neu= 0.0000 moment= 1.7585 te= -2718.3408186 err= -3.093
itr= 4 neu= -0.0002 moment= 1.7584 te= -2718.3408187 err= -3.127
itr= 5 neu= -0.0004 moment= 1.7584 te= -2718.3408189 err= -3.120
itr= 6 neu= -0.0005 moment= 1.7584 te= -2718.3408190 err= -3.139
itr= 7 neu= -0.0005 moment= 1.7584 te= -2718.3408191 err= -3.214
itr= 8 neu= -0.0004 moment= 1.7584 te= -2718.3408192 err= -3.308
itr= 9 neu= -0.0004 moment= 1.7584 te= -2718.3408193 err= -3.370
itr= 10 neu= -0.0003 moment= 1.7584 te= -2718.3408194 err= -3.398
itr= 11 neu= -0.0002 moment= 1.7584 te= -2718.3408194 err= -3.425
itr= 12 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408195 err= -3.479
itr= 13 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408195 err= -3.553
itr= 14 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408195 err= -3.617
itr= 15 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408196 err= -3.664
itr= 16 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408196 err= -3.703
itr= 17 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408196 err= -3.752
itr= 18 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408197 err= -3.815
itr= 19 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408197 err= -3.881
itr= 20 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408197 err= -3.939
itr= 21 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408198 err= -3.986
itr= 22 neu= -0.0001 moment= 1.7584 te= -2718.3408198 err= -4.036
itr= 23 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408198 err= -4.095
itr= 24 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408198 err= -4.163
itr= 25 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408198 err= -4.230
itr= 26 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408198 err= -4.294
itr= 27 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -4.357
itr= 28 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -4.424
itr= 29 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -4.496
itr= 30 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -4.570
itr= 31 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -4.643
itr= 32 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -4.714
itr= 33 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -4.786
itr= 34 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -4.862
itr= 35 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -4.940
itr= 36 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -5.016
itr= 37 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -5.090
itr= 38 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -5.162
itr= 39 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -5.237
itr= 40 neu= 0.0000 moment= 1.7584 te= -2718.3408199 err= -5.316

```

*** no convergence

```

interval= 40      cpu time= 122.02 sec
sdftyp=mjw      reltyp=nrl      dmpr=0.024

```

```

FeNi
itr= 40 neu 0.0000 chr,spn 8.8000 1.7584 intc,ints 0.9642 -0.0114

```

rms err= -5.367 -5.316 -5.373 -5.321
ef= 0.7272779 0.7313428 def= 5.7642523 12.5517891
total energy= -2718.3408199

*** type-FeNi Fe (z= 26.0) ***
core charge in the muffin-tin sphere =17.9788056
valence charge in the cell (spin up) = 0.19700(s) 0.19455(p) 4.35340(d)
valence charge in the cell (spin down) = 0.19822(s) 0.21036(p) 1.84698(d)
total charge= 24.97932 valence charge (up/down)= 4.74495 2.25556
spin moment= 2.48939 orbital moment= 0.00000

core level (spin up)
-507.1268658 Ry(1s) -57.8687534 Ry(2s) -49.8299108 Ry(2p)
-5.5296239 Ry(3s) -3.1872201 Ry(3p)
core level (spin down)
-507.1220987 Ry(1s) -57.7616431 Ry(2s) -49.7473725 Ry(2p)
-5.3216831 Ry(3s) -2.9853073 Ry(3p)

hyperfine field of FeNi
-253.105 KG (core= -249.982 KG valence= -3.123 KG)
core contribution
-21.147 KG(1s) -545.804 KG(2s) 316.969 KG(3s)

charge density at the nucleus
11820.1887 (core= 11814.5482 valence= 5.6406)
core contribution
10701.4462(1s) 972.7303(2s) 140.3716(3s)

*** type-FeNi Ni (z= 28.0) ***
core charge in the muffin-tin sphere =17.9914905
valence charge in the cell (spin up) = 0.21292(s) 0.20507(p) 4.49050(d)
valence charge in the cell (spin down) = 0.22676(s) 0.23699(p) 3.75668(d)
total charge= 27.12041 valence charge (up/down)= 4.90850 4.22042
spin moment= 0.68808 orbital moment= 0.00000

core level (spin up)
-594.3756710 Ry(1s) -69.2866769 Ry(2s) -60.3939912 Ry(2p)
-6.5883603 Ry(3s) -3.8789599 Ry(3p)
core level (spin down)
-594.3714691 Ry(1s) -69.2456526 Ry(2s) -60.3619814 Ry(2p)
-6.5198147 Ry(3s) -3.8123810 Ry(3p)

hyperfine field of FeNi
-178.432 KG (core= -75.109 KG valence= -103.323 KG)
core contribution

-8.970 KG(1s) -199.578 KG(2s) 133.438 KG(3s)

charge density at the nucleus
14827.9462 (core= 14822.0481 valence= 5.8981)
core contribution
13396.9372(1s) 1243.1994(2s) 181.9115(3s)

sptime report
routine 1 2 3 4
count 47000 47000 47000 80
cpu(sec) 56.13 27.41 13.45 0.34

cpu used 122.63 sec

日付、meshr, mse, ng, mxl の表示の後用いる複素平面上のエネルギーメッシュが表示される。実軸 0 がフェルミレベルである。次に読み込んだインプットファイルの内容が確認される。注¹²。マフィンティン半径の設定が不相当である場合、修正したマフィンティン半径が印字される。構造定数の計算に必要な格子点の数 (nrpt)、逆格子点の数 (ngpt)、k 点の数 (nk)、独立な構造定数のブロック数 (nd) が計算されて表示される。specx.f で設定した値を越えるとエラーメッセージを出して終了するので small.f のパラメーターを設定し直してやり直す。

record=init のとき、または与えたポテンシャルファイルが存在しない時は原子の電子状態計算から初期ポテンシャルが構成される。この計算の場合 record=2nd で、計算は既存のファイルの 2nd record から出発することになる。

次に計算で採用される core の基本的電子配置が示される。core の電子についてはその原子核のまわりに十分良く局在していると考えてバンド計算には入れず、原子の問題として扱う。もし core 電子のレベルであろうが Energy Contour にはいっていれば、それは自動的に valence 電子として扱われる。浅いセミアコ的なレベルがある場合、注意してやる必要がある。Energy Contour の幅 ewidth は、valence 電子のエネルギーバンドが完全に積分されているように取る必要がある。その限りにおいては (Energy Contour の左端がコアレベルと valence の間にある限りは) どこにあるかが結果にはほとんど利かないはず (そうでなくてはならない) である。

iteration loop が始まると、ループの回数、チャージニュートラリティー、モーメント、トータルエネルギー、エラーの値がループ毎に表示され計算が収束していく様子がわかる。エラーが設定値より小さくなるとセルフコンシステントな解が求められたとして計算を終了する。maxitr 以上ループしても収束が得られない場合は計算を打ち切る。

フェルミレベル、フェルミレベルの状態密度、各軌道の占有率、core の軌道のエネルギーレベルなど基本的な計算結果の出力の次に得られた電子状態から計算した物理量が出力されることになる。

¹²cpa2002v004 では、同時に基本並進ベクトルも印字されるはずである。

7 計算例

7.1 Density of States

正しい計算が行なわれたかどうかの確認のために状態密度を表示してみることは重要である。それだけでなく、状態密度とその各サイトへの射影、角運動量についての射影は固体の電子状態、化学結合を直接反映するので、その物性の直観的な理解に必要不可欠である。

状態密度の構造を見るためには Green 関数を複素平面上で実軸にそって眺める必要がある。インプットファイルで dos のモードを指定すると、drvmsb.f で cemesr.f が呼ばれ、実軸に沿って等間隔にメッシュがとられる。表示するエネルギーの範囲は cemesr.f 内で指定する。また、DOS の様子を細かく見るために mse を大きくしておくが良いが、詳細な DOS を描くためには十分たくさんの k 点をとっておかなくてはならない。

通常のアウトプットに加えて、DOS の計算結果が表示される。表示されるエネルギーはフェルミレベルから測った値である。Valence の電子のバンドを完全にとらえているか注意する。アウトプットから計算値をコピーして適当なソフト (ワークステーション上では gnuplot など) でグラフにすると良い。例として、いくつかの代表的な固体についてその DOS を見てみる。

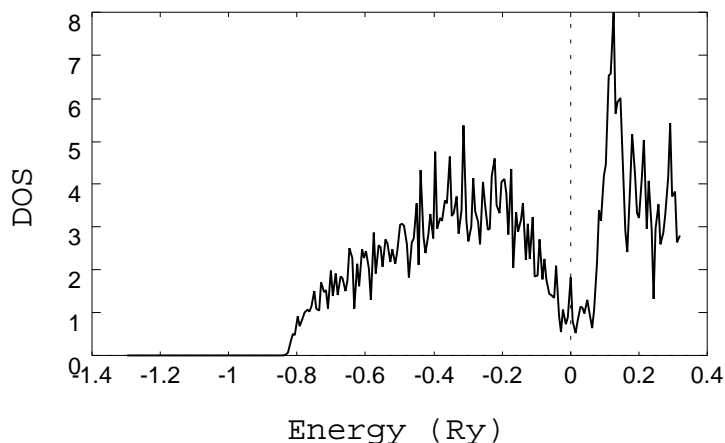


図 7: Be の状態密度

7.1.1 Beryllium

典型元素で金属となるものから例としてベリリウムをあげる。非磁性の金属であるから計算は nmag のモードを用いた (nk=512, mse=235)。自由電子の状態密度と似ているが、フェルミレベルは状態密度の谷に位置していて、その上下で状態密度が増えている。つまり、原子が集合しそれぞれの軌道が重なり合い、結合軌道と反結合軌道が形成され、そのうちの結合軌道が占有されて結合を生じる。

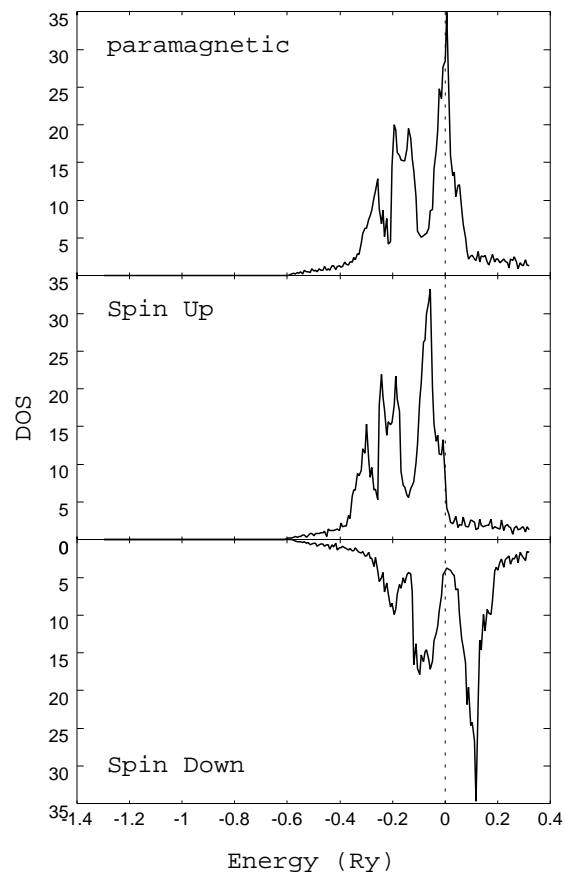


図 8: Fe の状態密度

7.1.2 Iron

典型的な強磁性金属の例として鉄についての計算結果を示す ($nk=506$, $mse=235$)。図の一番上は $nmag$ のモードでの計算結果である。フェルミレベルは状態密度の高いところに位置している。 mag のモードで計算すると片方のスピンの d バンドはほとんど占有され、フェルミレベルはもう一方のスピンのバンドの中央の谷に位置するようになる。この谷も直観的には結合、反結合軌道の形成に対応している。

7.1.3 Nickel

ニッケルについての例を示す ($nk=505$, $mse=235$)。片方のバンドがほぼ占有され、もう一方のバンドにホールができていのは鉄のばあいと似ているが、フェルミレベル付近での状態密度は高く急激な変化を示している。このような場合フェルミレベルのすこしの変化に対して計算は敏感に反応するので慎重に進まなくてはならない。つまり、多くの k 点を取り、 $pmix$ を小さくするのが望ましい。

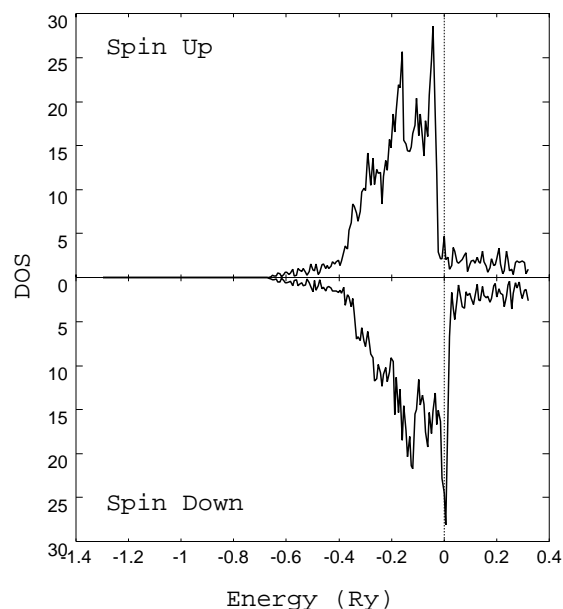


図 9: Ni の状態密度

7.2 スーパーセル法

結晶中に導入された不純物は不規則に分布しており、そのような系は周期構造を前提とするバンド計算の対称とはならない。Green 関数法では、ホスト結晶の Green 関数とホスト原子、不純物原子の散乱行列から結晶中にただひとつ置かれた不純物の電子状態を求めたり、不規則合金の電子状態を求めたりする方法が確立されているが、局所的な電子構造を反映する物理量を議論するのに重要な格子緩和が取り入れられない。この困難を回避するのに次のような簡便な方法をとる。つまり、複数の単位格子を新しく単位格子と定義して、その中に不純物を導入する。こうして作った単位格子に対してバンド計算を行なう。不純物どうしの相互作用は十分小さいという前提のもとで、結晶中に周期的に不純物を置いてバンド計算を適用したということになる。

7.3 格子定数、格子緩和

密度汎関数法に基づき局所近似を適用して系の全エネルギーを計算しているが、格子定数や、スーパーセル法でシミュレートされた不純物まわりの格子緩和を全エネルギー極小の条件から見積もることができる。このような計算を行なう場合、最適化するパラメータに対する全エネルギーの相対的な変化が重要であるから、それぞれの計算においてその他のパラメータを同じにしておかなくてはならない。とくに緩和を見積もる場合、マフィンティン半径は原子を動かしてもぶつからないよう小さくしておく必要がある。

8 参考文献

最後に、このノートを書くにあたって特に参考にした文献を列挙しておく。KKR-Green関数法を用いた計算結果に関する報告や超微細相互作用に関する文献は数多くあるがここにはあげなかった。全体にわたって、1995年度から始められた赤井教授の南園研究室に於けるゼミのノート、大学院の講義、ソースコードのコメントが参考にされているのはいうまでもない。

- 散乱理論

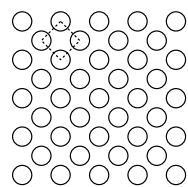
- J. J. Sakurai 現代の量子力学 (吉岡書店)
- L. I. Schiff 量子力学 (吉岡書店)
- J. Alfken 基礎物理数学 (講談社)
- 砂川重信 散乱の量子論 (岩波書店)

- KKR法

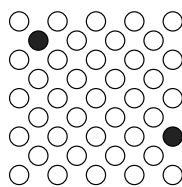
- R. Zeller, J.Phys.C:Solid State Phys. 20(1987)2347.
- W. Kohn, N. Rostoker Phys. Rev. 94(1954)1111.
- K. H. Johnson J. Chem. Phys. 45(1966)3085.
- F. Herman, A. R. Williams, K. H. Johnson J. Chem. Phys. 61(1974)3508.
- R. Podloucky, R. Zeller, P. H. Dederichs Phys. Rev. 22(1980)5777.
- R. Zeller, J. Deutz, P. H. Dederichs Solid State Comm. 44(1982)993.
- H. Akai's note on Korringa-Kohn-Rostoker Method (1993).
- T. Kotani, H. Akai Phys. Rev. B54(1996)16502.
- J. C. Slater 分子軌道計算 (東京図書)

- 密度汎関数法

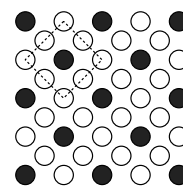
- P. Hohenberg, W. Kohn Phys. Rev. 136(1964)B864.
- W. Kohn, L. J. Sham Phys. Rev. 140(1965)A1133.



Pure System



With Impurities



Super Cell

図 10: Super Cell