

目次

1	概観	2
1.1	基本の考え方	2
1.2	PAW 法と PMT 法との関係	3
2	基底関数	4
2.1	基底関数 (augmented wave) の表式	4
2.2	基底関数の張る空間と関数の積	6
2.3	重なり積分	7
2.4	重なり積分が正定値になっているか?	7
3	LDA の方程式	8
3.1	一体の密度行列	8
3.2	運動エネルギー	8
3.3	全エネルギーがどういう形になるか?	8
3.4	多重極変換	10
3.5	コアの扱い	11
3.6	二種類の全電荷密度	12
3.7	静電エネルギー E_{es}	13
3.8	Definition of E_{xc}	14
3.9	離散化における全エネルギーの定義	14
3.10	全エネルギーの最小化	16
3.11	全エネルギーの計算	17
3.12	Harris-Folkner energy と Kohn-Sham energy	17
3.13	Force の計算	18
3.14	Force の補正項	18
3.15	結晶格子の変形	19
付録 A	電荷の表現	19

1 概観

ecal/lm7K は、PMT 法のコードである。M.van Schilfgaarde 氏が管理している lm ver7. から分岐したものである。機能的にはまだそれほどの差はないが、インストールの簡便さやコードの単純化において工夫してある。以下 lmf と呼ぶ。

1.1 基本の考え方

lmf の主文献は二つ

- [MvSC00] /MarksOriginalDoc/nfp-doc.ps.gz
- [MvS97] /MarksOriginalDoc/nfp-manual.ps.gz

である。lmf は従来は、LMTO 法を扱えるのみであったが ver.7 以後は、lmto 法のみならず lapw 法、さらにはそれらで利用される基底関数を同時に用いて対角化する PMT 法 (augmented planewave and muffin-tin orbital) を使うことができる。lmf は、以下のアイデアを用いて作られている。

(1) Soler-Williams のアイデア :

基底関数、電子密度、potential を、「smooth part+onsite part」に分割して取り扱う手法である。ここで、onsite part = “true part” - “counter part” であり、Muffin-tin(MT) 内でのみ値をもつ。counter part は、MT 内で、smooth part の MT 内成分を打ち消す。smooth part は全空間に広がっており、onsite 成分は原子のサイト (MT サイト) 内でのみ値をもつ成分である。

このアイデアは、関数の積を計算する時にクロスタームを無視する formalism (数学的に明瞭である) によって基礎づけられる。MT 半径を重ねるようになって数学的な破綻は生じない。原子に働く力などもきれいな formalism で計算できる。このアイデアは現代の線形化法におけるスタンダードのひとつである。このアイデアは、もともとは [SW89] ですすでに出てきている (このときは LAPW 法をベースに議論している)。PAW 法 ([KJ99]) などと共通している。smooth part は PseudoPotential のアイデアとも共通している。

とにかく基底関数があるらかの形で与えている (たとえば以下の (2),(3) のように) とすれば、波動関数は、その線形結合で書かれることになる。全エネルギーは、(占有された) 波動関数が与えられれば決定される。解くべき問題は、その線形結合の係数をうまく選んでその全エネルギーを最小にすることである。

(2) envelope 関数として何をもちいるか? :

基底関数を用意するには、まずは envelope 関数を用意しそれを何らかの方法で augment する。lmf の PMT 法においては、smooth Hankel 関数 (従来の FP-LMTO における envelope 関数) と Plane wave(LAPW で用いられる平面波) の二種をもちいる。固体中において、「平面波的な波動関数 (s,p 電子など)」と「局在性の高い電子 (d,f 電子など)」が共存することを考えると自然な方法であるといえる。実際、効率の高い方法となる。

(3) Augmentation の仕方 :

Augmentation には、a. どうやって envelope 関数の MT 内成分を切り取るか? b. 切り取った代わりになにを付加するか? の二点が問題となる。

a. PMT 法では、smooth Hankel 関数の head part に関しては完全に切り取り、tail part については、ある種の projection の方法で切り取っている。平面波については、その tail part に関する方法を用いている。

b. 基本的には、従来の LAPW における traditional な augmentation の仕方もちいる。すなわち、envelope 関数に対して、 $\phi, \dot{\phi}$ (各 l ごとに適当なエネルギー (通常は占有バンド重心位置) で解いた原子基底) をもちい MT 端での値と微分値が一致するように augment する。

また、lmf (version 7) では、セミアコを、MTO 基底として扱うことができる。これは、通常の local orbital (MT 内に局所化する) と比べて効率のよい基底となっているとおもわれる。

1.2 PAW 法と PMT 法との関係

PAW の中心になるロジック [KJ99] は、projector によって、「(平面波で展開できる) 擬波動関数を all electron (AE) の波動関数にマップする」というものである。これにより「AE 波動関数をもちいて表現された全エネルギー」が「擬波動関数をもちいた波動関数で表現された全エネルギー」で書け、これを最小化することで全エネルギーが計算できる。「基底関数を固定しての最小化」といわずに、「projector を導入するなら (平面波展開できる) 擬波動関数の最適化の問題になる」ということである。「projector をより完全なものにすればいくらかでも正しい解」が得られると主張する。この点で形式論として優れているようにみえるが、現実的には、基底関数が十分に多いときには、重なり積分の正定値性が保証されないし、そううまくはいかないだろう。それで「PAW とはある augmentation の処方箋である」と言っていると思われる。

一方、PMT 法はひろく定義するなら、「envelope 関数として、smooth Hankel (あるいはそれ類似のもの) と、平面波を同時に用いるもの」であるといえる。その点からすれば、PAW-version の PMT 法 (augment の仕方のみをかえる) もありえるだろうということになる。これは、見方を変えて通常の PAW 法からみれば「平面波だけでなく、あらたな envelope 関数を導入した」というのとおなじである。すなわち、擬ポテンシャルの問題を平面波基底だけでなく、ハンケル型の局在基底をもちいて解くという状況とおなじである。いずれにせよ、augmentation の仕方には、さらなる工夫の余地がある。

PMT 法と PAW 法を比較しよう。前のセクションの (1) においては共通している。(2) の envelope 関数としては PAW では、平面波のみをもちいている。また、augmentation の仕方としては PAW ではそれ特有の projector を用いた方法でおこなう；一方 lmf では traditional な augmentation の方法を用いている。PAW 法の独自の特徴は (3) にあるといえる。いずれにせよ、大きく言えば「どういう基底を用意するか？」という点でのみ違っていることになる。

一般的に言えば、「基底の数をどんどん増やしていくことで真の解に近づいていける方法であって、かつ、少ない基底の数でも十分に精度のよい解がえられるもの」がよい方法であるといえるが、そういう方法を得るのはなかなか困難である。とくに基底の数を増やしていくとき、よりよい解に到達するまえに線形独立性を破壊されることが多い。PAW でも PMT でも限度はある。xxx もう少し調べる。

文献 [KJ99] は、ノーテーションなどがごちゃごちゃしてるが比較的まとまりがいいので読む価値がある。その記述の多くの部分は、むしろ (1) に関係しており、その点は lmf と共通である。また、一般論として読むなら、そのほとんどは、すこしの読み替えて PMT 法と文献 [MvSC00] は、ちょっとわかりにくい点もある (Force をどうやって求めているのか? で Methfessel and van Schilfgaard の文献 ([MvS93]) が引用されてるが、よくわからないので読まないほうがいい。以下では、おもには lmf の文献を参照しながら lmf の Formalim

を説明する（すこし違うノーターションをつかう）。ここでは、全エネルギー最小化で方程式を導き直すのは、上記の lmf の主文献とはすこし違っている。

2 基底関数

以下では「ecal/lmfK7」に implement されている PMT 法について述べていく。ここでは系統性が明瞭になるように独自のノーターションをもちいるので他文献との比較には注意を要する。

2.1 基底関数 (augmented wave) の表式

最初に全空間を Muffin-Tin(MT) 領域と外部領域に分割する。エンベロップ関数を用意して、それを augment することで、「基底関数」をくみたてる。おおまかにいえば、MT 内部でのみエンベロップ関数をさしかえるということである。envelope 関数として、PMT 方法では「(LAPW でもちいられる) 平面波」と、「(LMTO でもちいられる) smooth Hankel 関数」を同時に用いる。envelope 関数はまとめて $\{F_{0i}(\mathbf{r})\}$ で表す。ここで i は、envelope 関数を指定する index である。「基底関数 (augmented wave)」 $\{F_i(\mathbf{r})\}$ は、envelope 関数 $\{F_{0i}(\mathbf{r})\}$ を用いて以下のように書かれる。

$$F_i(\mathbf{r}) = F_{0i}(\mathbf{r}) + F_{1i}(\mathbf{r}) - F_{2i}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ただし、

$$F_{1i}(\mathbf{r}) = \sum_a F_{1ia}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = \sum_{akL} C_{akL}^i \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \quad (2)$$

$$F_{2i}(\mathbf{r}) = \sum_a F_{2ia}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = \sum_{akL} C_{akL}^i P_{akL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \quad (3)$$

である(これは、文献 [MvSC00] の式 19 である)。 a は atomic sites index. $L = (l, m)$. $F_{1ia}(\mathbf{r}), F_{2ia}(\mathbf{r}), P_{akL}(\mathbf{r}), \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ は $|\mathbf{r}| \leq R_a$ で定義されている。ここで R_a は MT サイト a の半径。

この Eq.(1) は、PAW でも LAPW でも LMTO でも同じであり、MT をつかう方法における波動関数の一般的な表式である。このノーターションでは、Eq.(1) のように基底関数 F_i は、 F_{0i}, F_{1i}, F_{2i} の成分からなっており、それぞれを第 0,1,2 成分と呼ぶ。で、「index i で指定される基底関数の第 0 成分を envelope 関数と呼ぶ」と取り決めたことになる。

$F_{0i}(\mathbf{r})$ の MT サイトでの成分が $F_{2i}(\mathbf{r})$ である（「各 MT サイトにおいて適当な関数系 $\{P_{akL}(\mathbf{r})\}$ を用いて $F_{0i}(\mathbf{r})$ を展開したもの」をすべてのサイトについて加え合わせたもの）

それゆえ、 $F_{0i}(\mathbf{r}) + F_{1i}(\mathbf{r}) - F_{2i}(\mathbf{r})$ は、 $F_{0i}(\mathbf{r})$ から MT サイトでの寄与をくり抜いたうえで $F_{1i}(\mathbf{r})$ をつけくわえたものとなっている。ここで、 $F_{1i}(\mathbf{r})$ において用いられている $P_{akL}(\mathbf{r})$ は、各サイトでの radial schoredinger eq. の解 $\phi, \dot{\phi}$ の線形結合であり、MT 端において、値と微分値が $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ と一致している。すなわち、Eq.(1) は、 $F_{0i}(\mathbf{r})$ を各 MT サイト内においてのみ修正をほどこしたものであり、「Envelope 関数 $F_{0i}(\mathbf{r})$ を augment して基底関数 $F_i(\mathbf{r})$ が得られた」ことになる。

$F_{1i}(\mathbf{r}), F_{2i}(\mathbf{r})$ は $F_i(\mathbf{r})$ の第 1、第 2 成分であり、augmentation に関連した成分である；これらは各原子サイト a からの寄与の総和であり、 $F_{1i}(\mathbf{r}) = \sum_a F_{1ia}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ などと書いたりもしてする。うえの式と見比べると、 $F_{1ia}(\mathbf{r}) = \sum_{kL} C_{akL}^i \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ である (index の付け方に注意すること)。このプロジェクションは完全な切り取りにはなっていない、 L と k の範囲が限定的である ($l \leq \text{LMXA}, k \leq \text{KMXA}$ 。 k は動径方向の自由

度の index)。すなわち、 $F_{0i}(\mathbf{r})$ を、各 MT サイトで有限個の $P_{akL}(\mathbf{r})$ で展開し切り取っている。それらを $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ で差し替えている。どうしても展開の不完全さはのこるので、 F_{2i} は F_{0i} を完全な MT 内での成分というわけにはいかない点はある。数値計算の上では、そのことが、計算の不安定性を引き起こさないようにしないとイケない。

[注：ノーテーションに整合性を持たせるのが大変である。[Blo94] や [KJ99] ではチルダやらハットやらがごちゃごちゃとした意味で使われている。すこし混乱さみである。チルダは後述のように「多重極を Gaussian で補正した電子密度 \tilde{n} に対して用いるが、上述の \tilde{P}_{akL} についても歴史的理由で用いることにする。]

2.1.1 $P_{akL}(\mathbf{r})$ の決め方:

APW の場合 [SW89] では、envelope 関数 $F_{0i}(\mathbf{r})$ は平面波であり、 $F_{0i}(\mathbf{r})$ の MT サイトでの展開の L 成分は、エネルギー $|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2$ の球ベッセル関数 $\times Y_L$ となる。lmf ではこの球ベッセル関数をラゲール多項式を修正した関数系 $p_{kl}(\gamma, r)$ で展開している (ラゲール多項式の引数に r^2 を代入したものであり、[BMKS98] の 12.15 式あたりに詳細な説明がある)。この k の範囲が $0 \leq k \leq \text{KMXA}$ となる。

MTO ではすこし複雑なことをして smooth Hankel を augment するとき中心の原子における MT(Head Part MT) では各 L ごとに完全に radial part をくりぬくやり方で augment している。すなわち、このときには $P_{akL}(\mathbf{r})$ として、smooth Hankel の onsite 成分そのものを使っていることになる。そのため k の数は一個ですむ。また Tail part の MT では、上述の $p_{kl}(\gamma, r)$ で展開している。[MvSC00] の p.11。

[$p_{kl}(\gamma, r)$ での展開は再検討してもいいかもしれない。これは bndfp.F の hambl-augmbl.F-bstrux-pauggp あたりに関係している。bndfp でよばれる hambl はハミルトニアンをつくるサブルーチンであり、napw が APW の数であり、kmax が KMXA。とくに、(推定だが)問題になりそうなのは、もとの平面波の MT 内の絶対値の 2 乗和より、project したものの 2 乗和のほうが大きくなりうる点である。これは PAW でも起こりうるが、ノルムがマイナスになるような基底をあたえてしまう要因になりうる。]

2.1.2 $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ の決め方:

まず、各 a, l に対して radial schoredinger eq. を特定のエネルギー enu (もしくはそれに対応した対数微分である P(pnu) で解く。そのあと、そのエネルギー微分をつくる。これらが $\phi_{al}(r), \dot{\phi}_{al}(r)$ である。次に、それらの線形結合 $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) = (A\phi_{al}(r) + B\dot{\phi}_{al}(r)) \times Y_L$ を考える。この際、係数 A, B は、MT 端において $P_{akL}(\mathbf{r})$ と同じ値と微分値をもつように決定する。

P の値はコンソール出力で ptry で表示されている。(一方、コンソール出力で表示される ebar は占有軌道の各 1 ごとの DOS の重心位置。ただし OPTIONS PFLOAT=1 にしておくこと。このオプションのない古いバージョンではバグがあった。過去との compatibility のためデフォルトは PFLOAT=0 (ふるいバグありバージョン) で動いている。通常、ebar に対応する ptry を計算しそれに対応した ptry を pnw とするが、(コードでは `fp/pnunew.F L92;ebar = hbyl(m,isp,ib)/qbyl(m,isp,ib)` 参照) 自由空間での対数微分の値 (fp/pnunew.F;Free electron value) より深くなりすぎないという restriction を課している; これは単純には MT 内でのポテンシャルが上に凸であるようなことになることを意味する。占有数が少なすぎるとき、hybridization の影きょうで見かけ上そういうこと (高い位置にあるべき enu が下がりがすぎることが起こる)。

$\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ は、phi,phidot という関数で表現されており、self-consistency へ達する iteration において更新さ

れていくのがデフォルトだが、固定することも出来る (FRZWF オプション)。

2.2 基底関数の張る空間と関数の積

Eq.(1) のように F_i は 3 つの成分からなっていた。単純には Eq.(1) のように $F_i = F_{0i} + F_{1i} - F_{2i}$ と書けるが、この意味には注意を払う必要がある。もともとは単純な足し算の意味であったが、実際的には、これらの個々の成分は独立性をもたせて扱うので、(もともとの意味を忘れてはいけないが)、数学的に well-defined なものとするには、 F_i は独立な 3 成分からなるものであると考える必要がある。実際、 F_{0i}, F_{1i}, F_{2i} を直接に加減するような演算はでてこない。

のちほど、Hamiltonian や重なり積分を考える時には波動関数の積を考える必要があるが、 F_i は 3 つの成分からなっているのので、式 Eq.(1) を単純に 2 乗するとクロスタームを考慮して $3 \times 3 = 9$ つの項がでてくる。しかし、実際にはクロスタームは無視して取り扱う。(ただし k_{\max}, l_{\max} が無限大の極限では厳密に無視できる)。すなわち、基底関数で張られる空間 $\mathcal{W} = \{F_i\}$ においては二つの関数の積を 3 成分の表示で、

$$F_i(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}) = F_{0i}(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}) + F_{1i}(\mathbf{r})F_{1j}(\mathbf{r}) - F_{2i}(\mathbf{r})F_{2j}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

と定義する (これは電子密度や波動関数の積において用いる。和は形式的なものであり、3 つの成分は独立したものであると考える必要がある)。また、空間積分は

$$\int F_{0i}(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r})d^3r + \sum_a \int_a F_{1ia}(\mathbf{r})F_{1ja}(\mathbf{r})d^3r - \sum_a \int_a F_{2ia}(\mathbf{r})F_{2ja}(\mathbf{r})d^3r \quad (5)$$

で定義する。内積とするには F_i の複素共役をとる。和は自然に定義できるし、積や積分が定義できている。それで積としての電子密度 (密度行列も) 自然につくれる。

クーロン相互作用の定義に関しては、密度も 3 成分表示されるので、 3×3 成分が出てくる。これをそのまま計算することも可能ではあるが、後述の方法ではいったん多重極の考えを利用して、3 成分の電荷密度 n に対して、 $n \rightarrow \tilde{n}$ という変換を定義し、 \tilde{n} をもちいてクーロン相互作用を定義することとする。これは波動関数のレベルでも行えるので、 $\langle \psi\psi|v|\psi\psi \rangle$ も原理的にはきちんと定義できている (将来的にこれをきちんと尊重するように fpgw をなおしていかないといけない)。

L のカットオフは LMXA。

[注: この括弧内は読む必要なし。修正必要。PAW の formalism では、 $F_i = \mathcal{P}F_{0i}$ というような形で、「ある projector \mathcal{P} を smooth part F_{0i} に作用させることにより Full の波動関数が得られる」とする。それで、PAW のセールスポイントは『total energy を full な波動関数の代わりに「 F_i の線型結合からなる smooth な波動関数に関して最小化する」という形で定式化でき、projector をたくさんとればこれはいくらかでも厳密化できる』というものであった。しかし、これは正しいとは思えない。projector は LAPW で行うように 2 つにとどめるのがよいように思える。単純には、projector を増やしていくと、真の解にいきつくより先に、解がこわれるということがおこるとおもわれる；昔から LAPW 業界では phi, phidot だけでなくもうひとついれて解の精度をあげることが試みられてきたが単純にはうまくいかない。基底をふやすには local orbital、あるいは (違う enu でといたもので augment する) MTO を入れるべきである；これらの手法では、外部の基底と内部の基底の接続をすこしちがうやりかたで行うことになる。]

以下では、この 3 成分をもつ波動関数に対して、内積、微分 (∇)、クーロン相互作用、電子密度と外場との結合を、もともとの波動関数がどうであったかに注意しながら、線形演算子として定義していく。さらに

LDA 計算における全エネルギーを定義し、その最小化で解をもとめる方程式をだす。フルハミルトニアンも作れるので、GW 計算の式などもおのずと与えられる ($\langle \psi\psi|v|\psi\psi \rangle$ が与えられるので)。

以下の議論をきちんとみていくと、「3 成分ヒルベルト空間の有限次元の部分空間であって、内積 = $\int dr F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \int_{|\mathbf{r}|<R_a} d\mathbf{r}(F_{1i}^*(\mathbf{r})F_{1j}(\mathbf{r}) - F_{2i}^*(\mathbf{r})F_{2j}(\mathbf{r}))$ が正定値になっているもの」において量子力学が数学的にきちんと定義されていることがわかる。基底はとにかくまず固定するわけであり tight-binding モデルでの量子力学である。

MT が重なっていても数学的な破綻は生じない。ただ、これが「もともとの問題を正確にモデル化したもの」になってるかどうかは別問題である。この点で $\{F_i\}$ のクオリティが問われることになる。

「3 成分で表現された基底をどうつくるか？」という問題と「もし基底があたえられたとしてそれからどう LDA の全エネルギー関数 (あるいは量子力学) を set up するか？」は別問題である。あるいは、ここを分離して考えるところがキーポイントである。

基底関数が固定されていれば、最終的に得られる LDA での全エネルギーは、tight binding なもの (基底関数の線型結合の係数を選んでから波動関数を決定する問題) となる。それで、 F_i の 3 成分が独立に与えられているとしても、数学的にきちんと定義された問題として成り立っている

2.3 重なり積分

前章で定義した内積から、

$$\begin{aligned} O_{ij} &\equiv \langle F_i|F_j \rangle = \int dr F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \int_{|\mathbf{r}|<R_a} d\mathbf{r}(F_{1i}^*(\mathbf{r})F_{1j}(\mathbf{r}) - F_{2i}^*(\mathbf{r})F_{2j}(\mathbf{r})) \\ &= \int dr F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}) \\ &+ \sum_a \sum_L (C_{akL}^i)^* \sum_{k'} C_{ak'L}^j \left(\int_{|\mathbf{r}|<R_a} d\mathbf{r} \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})\tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}) - \int_{|\mathbf{r}|<R_a} d\mathbf{r} P_{akL}(\mathbf{r})P_{ak'L}(\mathbf{r}) \right) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。基底関数 F_i は、その成分 F_{0i} , C_{akL}^i , $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$, $P_{akL}(\mathbf{r})$ によって指定されている。

2.4 重なり積分が正定値になっているか？

前述の重なり積分は、 $F_{2i}^*(\mathbf{r})F_{2j}(\mathbf{r})$ に関わる部分で負符号になりうる部分を含んでいる。原則的には、

$$\int dr F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \int_{|\mathbf{r}|<R_a} d\mathbf{r}(-F_{2i}^*(\mathbf{r})F_{2j}(\mathbf{r}))$$

が、正定値性を満たしているのが望ましいと思われる。しかし、PAW や現在の lmf ではそれは保証されていない。検討の余地がある。

[ひとつの考え方としては、各 a サイトにおいて、 $\int_{|\mathbf{r}|<R_a} d\mathbf{r} F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0i}(\mathbf{r}) > \int_{|\mathbf{r}|<R_a} d\mathbf{r} F_{2i}^*(\mathbf{r})F_{2i}(\mathbf{r})$ となるようにとると、これを自然にみとることができる。すなわち各サイトにおいて、もとの envelope 関数の二乗積分のほうが、それを射影して得た F_{2i} の二乗積分よりおおきくなっていけばよい。このためには、 F_{2i} を切り出す projector の関数が正規直行系であればよい。検討の余地がある。]

3 LDA の方程式

3.1 一体の密度行列

この章では、全エネルギーを定義し、その最小化を行って解を求める。前章で導入した基底 F_i を用いて、一体の密度行列 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は、

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i,j} \rho_{ij} F_i^*(\mathbf{r}) F_j(\mathbf{r}') \quad (7)$$

と書かれる。ここで、これを用いて、全エネルギーを ρ_{ij} の汎関数として書き下すことができる。それで、 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が射影演算子になっているという constraint のもとで、全エネルギーを最小化する。積の定義 Eq.(4) と対応して、この $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ も 3 成分表示で書かれる量であり、3 成分表示で書かれた関数に作用する量である。 $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ とおくと 3 成分表示で書かれた valence 電子密度 $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ が得られる。これは、

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{ij} \rho_{ij} F_i^*(\mathbf{r}) F_j(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij} F_{0i}^*(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_{ij} \rho_{ij} F_{1i}^*(\mathbf{r}) F_{1j}(\mathbf{r}) - \sum_{ij} \rho_{ij} F_{2i}^*(\mathbf{r}) F_{2j}(\mathbf{r}) \\ &= n_0(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r}) - n_2(\mathbf{r}) \\ &= n_0(\mathbf{r}) + \sum_a n_{1a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - \sum_a n_{2a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \end{aligned} \quad (8)$$

と書ける。

3.2 運動エネルギー

基底 F_{ij} に関する一体の密度行列 ρ_{ij} を用いて、運動エネルギー E_k は、

$$E_k = \text{Tr} \left(\langle F_j | \frac{-\nabla^2}{2m} | F_i \rangle \rho_{ij} \right) = \sum_{i,j} T_{ij} \rho_{ij} \quad (9)$$

であたえられる。ただし、 $\langle F_j | \frac{-\nabla^2}{2m} | F_i \rangle$ は、

$$\begin{aligned} \langle F_i | \frac{-\nabla^2}{2m} | F_j \rangle &= \int d\mathbf{r} F_{0i}^*(\mathbf{r}) \left(\frac{-\nabla^2}{2m} \right) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \sum_{kL} (C_{akL}^i)^* \sum_{k'L'} C_{ak'L'}^j \\ &\times \left(\int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) \left(\frac{-\nabla^2}{2m} \right) \tilde{P}_{ak'L'}(\mathbf{r}) - \int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} P_{akL}(\mathbf{r}) \left(\frac{-\nabla^2}{2m} \right) P_{ak'L'}(\mathbf{r}) \right). \end{aligned} \quad (10)$$

で定義する。この式においては、直接には原子位置の情報が入っていない。すなわち基底関数 F_i, F_j を決めれば Eq.(11) は与えられてしまう。ただし、 F_{0i} から F_{2i} を augmentation によって作るときの C_{akL}^i に原子位置 \mathbf{R}_a の情報が入っているため、間接的に C_{akL}^i を通じて原子位置の情報が入っていると言える。

3.3 全エネルギーがどういう形になるか？

先で詳細は説明するが、全エネルギーがどういう形になるかを説明しておく。valence 電子密度は、 ρ_{ij} の一次式であり、コアの電子密度 n^c (以下のセクションで述べるようにこれも 3 成分表示されている) と原子核からの寄与 n^Z を加えると、全電荷密度 $n^T = n^Z + n^c + n$ が得られる (電荷の符号はマイナス電荷をプラス

にとるので n^Z はマイナスの寄与となる)、LDA においては、この n^T の関数として、静電エネルギー E_{es} が与えられ、全エネルギーは、

$$E = E_k^{\text{core}} + E_k[\rho] + E_{es}[n^T] + E_{xc}[n^c + n] \quad (11)$$

という形になる。 $E_{xc}[n^c + n]$ は交換相関エネルギーである。 ρ は Eq.(7) であたえられる $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ という密度行列である。 $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ である。 E_k^{core} はコアの運動エネルギーであり、 ρ_{ij} 依存性はない。注意すべき点は、この全エネルギーが、3 成分表示の valence 電子の密度行列 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の汎関数として与えられていることである(もっと正確には、原子の位置座標の汎関数でもある。 n^Z, n^c を通じて、原子位置が入っている)。

いま、基底関数 $\{F_i(\mathbf{r})\}$ を固定して、変分することを考える。 E を ρ_{ij} で変分したものを H_{ij} とおくと、

$$H_{ij} = \frac{\delta E}{\delta \rho_{ij}} = T_{ij} + V_{ij} \quad (12)$$

であり、 $\delta E = \sum_{i,j} H_{ij} \delta \rho_{ij}$ を得る。この H_{ij} は一体ハミルトニアンである。ここで、 T_{ij} は、Eq.(9) で与えたものであり、

$$V_{ij} = \langle F_i | \frac{\delta E_{es}}{\delta n} | F_j \rangle + \langle F_i | \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} | F_j \rangle \quad (13)$$

である。

我々の解くべき問題は、Eq.(11) を、 ρ_{ij} が密度行列であるという constraint の元で最小化することである。このセクションの最後の付録で述べるように、その最小化の解は、以下のような一体問題をセルフコンシステントに解く解法により与えることができる。基底関数 $\{F_i\}$ は固定されているとする。

1. まず、 n^T を適当に仮定し、ハミルトニアン H_{ij} を求める。

2. 固有値問題

$$\sum_j (H_{ij} - \epsilon_p O_{ij}) \alpha_j^p = 0. \quad (14)$$

を解く。この固有値問題の固有関数から波動関数

$$\psi_p = \sum_i \alpha_j^p F_j. \quad (15)$$

を作れる。これを用いて、密度行列は、

$$\rho_{ij} = \sum_p^{\text{occupied}} \alpha_i^p \alpha_j^{p*} \quad (16)$$

で計算できる。

3. これをもちいて、密度行列の表式 Eq.(7) において、 $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ とすれば、バレンスの電子密度が得られ、これにコアの電子密度を加えて、 n^T がつくられる。これから、作られるハミルトニアンと、最初に仮定したハミルトニアンが一致するまで収束計算を行えばよい。

上述のようにバレンスの電子密度は、波動関数の積

$$\psi_p^*(\mathbf{r}) \psi_p(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_j \alpha_i^{p*} \alpha_j^p F_i^*(\mathbf{r}) F_j(\mathbf{r}). \quad (17)$$

をすべての占有状態に関して和をとったもので与えられる。ここで、 $F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r})$ は Eq.(4) をもちい、3 成分をもつものとしてあたえられる。それで、結局、バレンスの電子密度は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_p^{\text{occupied}} \psi_p^*(\mathbf{r})\psi_p(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r}) - n_2(\mathbf{r}) \quad (18)$$

という形で与えられることになる。Eq.(8) と同じである。

[付録：密度行列 ρ は、 $\rho = U^\dagger D U$ と書くことができる。 D は、要素が 0 から 1 までの値をとる対角行列である（占有数が整数個のときには、最小化によって、その値は 0 か 1 になる）。それで、密度行列 ρ の変分は $\delta U = i[\delta L, \rho]$ （ただし、 δL は任意のエルミート行列）と、 δD に対する最小化を要求すればよい。まず、 δU に対しては、 $\delta E = \text{Tr}[H\delta\rho] = i\text{Tr}[H[\delta L, \rho]] = i\text{Tr}[(\rho H - H\rho)\delta L]$ が示せて、 $[\rho, H] = 0$ が示せる。それで、それで基底を用いた表示においては重なり積分を考慮し、上で述べたような一般化固有値問題となることが示せる。]

3.4 多重極変換

ここでは、以下の章で静電相互作用をうまく計算するとき便利な概念として、「多重極変換」を定義しておく。

「多重極変換」を定義するための準備として、まず MT 内の電子密度に対して、それと同じ多重極の大きさをもつ Gaussian $\times Y_L$ で置き換える線形演算 \mathcal{G} を考える。Gaussian としては、十分に局在化して MT 外ではゼロとして扱えるものを考える（ガウシアンのはがりのパラメータ（分散）は適当に固定してあるとする。極端には、ゼロの極限（MT 中心に置かれた純粋な多重極）でもよい）。たとえば、 $f(\mathbf{r})$ を MT サイト a 内で定義された関数として、

$$\mathcal{G}_a(f(\mathbf{r})) \quad (19)$$

は、 $f(\mathbf{r})$ と同じ多重極の大きさをもつ Gaussian の集まりである。それゆえ静電的には MT 外部からは $f(\mathbf{r})$ という電荷と区別がつかなくなる。 $f(\mathbf{r})$ が複素関数であっても \mathcal{G}_a は問題なく定義されている。具体的には、

$$\mathcal{G}_a(f(\mathbf{r})) = \sum_L q_{aL} \times G_L(\mathbf{r}) \quad (20)$$

$$G_L(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{aL}} \exp\left(-\left(\frac{r}{r_{\text{Gauss}}}\right)^2\right) Y_L(\hat{r}) \quad (21)$$

と書ける。ただし、 N_{aL} は規格化因子であり、 $G_L(\mathbf{r})$ は、[MvSC00] の Eq.(25) に出てくるものである。 q_{aL} が、 L をもつ多重極モーメントの大きさであり、

$$q_{aL} = \int_a r^L Y_L(\hat{r}) f(\mathbf{r}) d^3r, \quad (22)$$

と書ける。

この \mathcal{G}_a を用いて、「多重極変換」を 3 成分で書かれた電子密度 $n = n_0 + n_1 - n_2$ に対して、 $\tilde{n} = \tilde{n}_0 + \tilde{n}_1 - \tilde{n}_2$ をあたえるものとして、以下のように定義する。（注：symbolic に、 $\mathcal{G} = \sum_a \mathcal{G}_a$ であると理解する。）

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \mathcal{G}(n_1(\mathbf{r}) - n_2(\mathbf{r})) \quad (23)$$

$$+ n_1(\mathbf{r}) \quad (24)$$

$$- (n_2(\mathbf{r}) + \mathcal{G}(n_1(\mathbf{r}) - n_2(\mathbf{r}))) \quad (25)$$

ここで、Eq.(23),Eq.(24),Eq.(25) は、それぞれ、 \tilde{n} の、第 0,1,2 成分となる。すなわち $\tilde{n}_0, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2$ である。第 1 成分に関しては $n_1 = \tilde{n}_1$ となっている。この多重極変換は、 n の第 0 成分に付加した分だけ第 2 成分から差し引いており、物理的に等価な量への変換である（ゲージ変換にも似ている）。

G の定義からして \tilde{n} においては、第 1 成分と第 2 成分の多重極の大きさは同じである。また、 n_0 と n_2 の MT 内での多重極が同じである場合には、 \tilde{n}_0 の多重極の大きさとも同じになる。この意味で、多重極変換は、すべての成分の多重極の大きさを揃える変換である。

3.5 コアの扱い

まず、浅い semi core に関しては、lmf においては通常の MTO として扱うことができる。この場合は、形式的には valence として扱うことになる。注：このときには、semi-core のエネルギー level で、MT 内で radial schrödinger eq. を解く。そして、それを MT 外部へ smooth Hankel 関数に接続した局在化基底をもちいる。この処方箋は基本的には、通常の valence 電子に対してもちいる MTO とおなじであるが、この場合 envelope 関数の smooth Hankel を指定するパラメーターは自動最適化される。この semi-core をつかうには、ctrl ファイルでは PZ = 12.5 などとして +10 でいれる。この場合にも local orbital と言ったりするが用語として適切ではない；通常の LAPW での local orbital は、MT 内に拘束されたものであるので混同をまねく。

これ以外の取扱いでは、lmf では Frozen core 近似で扱う (LFOCA=1) のが基本である。ただし、MT 内に閉じ込めた条件 (LFOCA=0) で扱うこともできる。浅いコアは一般には、local orbital で扱わざるをえないが、そうでなければ、LFOCA=1 のほうがよい。深いコアで MT 内に十分に局在してるものなら、LFOCA=1 でも LFOCA=0 でもかまわない。しかし、もし、NMR などでコア位置での電場などを真面目にときたいのなら、LFOCA=0 の方がいいかもしれないし、そもそも AkaiKKR の radial schoredinge 方程式を解くルーチンを組み込んだ方がいいかもしれない（あるいは lmf に組み込まれている locpot.F elfigr で OK なのかもしれない。確認必要。）

全エネルギーに対してコアは、「コアの運動エネルギー」と「コアの電子密度」を通じて寄与する。Frozen core 近似では、孤立原子の計算によって、それらを決定して用いる。とくに、電子密度に関しては、孤立原子に関して得たものを単純に重ね合わせて固体中のコア電子密度とする。（LFOCA=0 の近似では、MT 内で解いて決定する）このコア電子密度は以下でのべるように 3 成分表示で表現しておく。

以下、Frozen core 近似、LFOCA = 1 の場合の場合についてのべる (LFOCA=0 の場合は簡単である)。まず原子のコアを lmf で孤立原子において計算しておく。これを MT 半径内でスムーズ化したものを $n_{\text{sH}}^{\text{core}}(\mathbf{r})$ とする（電荷の規格化がなされている必要はない）。この $n_{\text{sH}}^{\text{core}}(\mathbf{r})$ は、MT 外においては、孤立原子で計算したコアの電荷密度を再現するものである。これを用いて、各原子に対して、コアの電子密度 $n^c(\mathbf{r})$ を以下の 3 成分表示の形であたえておく。サイトの index a は省略している。

$$n^c(\mathbf{r}) = n_{\text{sH}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) + n_{\text{true_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) - n_{\text{sH_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) \quad (26)$$

この右辺の各項が、第 0,1,2 成分である。第 0 成分がスムーズ化した $n_{\text{sH}}^{\text{core}}(\mathbf{r})$ である。また、第 1、2 成分は当然、MT 内のみの成分である。corprm.f で計算される cofh が、 $n_{\text{sH}}^{\text{core}}(\mathbf{r})$ に対する重みであり、MT の外の電子密度が正確に再現されるようになっているようである（要確認）。

lmf においては、この $n_{\text{sH}}^{\text{core}}(\mathbf{r})$ は smooth Hankel でフィットされたものを用いており全空間にひろがっている。（そもそもは、smooth Hakel は波動関数をフィットするためのものであって電子密度をフィットするものではなかったが解析性などを考えこれを用いている）。smooth Hankel の解析性のために、静電相互作用な

どの計算が容易になる。ただ、以下の形式論の多くは、必ずしもそのフィットされたものを用いなくても成り立っている。

次に、 n^c に原子核 Z からの寄与を加えたものを n^{Zc} として 3 成分表示で定義する。これは、

$$n^{Zc}(\mathbf{r}) = n_{\text{sH}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

$$+ (-Z\delta(\mathbf{r}) + n_{\text{true_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r})) \quad (28)$$

$$- n_{\text{sH_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) \quad (29)$$

とかける。この、Eq.(27),Eq.(28),Eq.(29) が n^{Zc} の第 0,1,2 成分となる。

この $n^{Zc}(\mathbf{r})$ に対して、多重極変換をおこなって $\tilde{n}^{Zc}(\mathbf{r})$ を作ると

$$\tilde{n}^{Zc}(\mathbf{r}) = n_{\text{sH}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) + \mathcal{G}(-Z\delta(\mathbf{r}) + n_{\text{true_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) - n_{\text{sH_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r})) \quad (30)$$

$$+ (-Z\delta(\mathbf{r}) + n_{\text{true_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r})) \quad (31)$$

$$- (n_{\text{sH_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) + \mathcal{G}(-Z\delta(\mathbf{r}) + n_{\text{true_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) - n_{\text{sH_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r}))) \quad (32)$$

が得られる。(ここでは、 \mathcal{G}_a と書くべきであるが、 a を省略した。)

正確には、上記の量は各原子に関する量であり、 $n_a^{Zc}(\mathbf{r})$ などと書くべき量である。これをすべての原子について重ねたものをむしろ n^{Zc} などと定義する。すなわち、ここで定義を改め、

$$n^{Zc}(\mathbf{r}) = \sum_a n_a^{Zc}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \quad (33)$$

と定義することにする。

(係数と smooth Hankel を指定するパラメーターは適当に決定されている ; fp/locpot.F の locpt2 のドキュメントなど参照.cofg,cofh,ceh,rloc など。また詳細を書くこと。wiki?)

MT 内にコアが局在する LFOCA=0 の場合においては、上の式において、 $n_{\text{sH}}^{\text{core}}$ の項を除いたものとなる。

3.6 二種類の全電荷密度

valence の電荷 n は、Eq.(18) と書けるので、これにコアの電荷をつけくわえたものは、 $n^c + n$ と書くことができ、これが全電子密度である。これは、以下で XC エネルギー E_{xc} を計算する時に用いられる。

さらに核の電荷を付け加えると、

$$n^{\text{T}} = n^{\text{Z}} + n^c + n = n^{Zc} + n \quad (34)$$

として全電荷密度 n^{T} を得る (各成分ごとに足し合わせるので、 n 同様に 3 成分の電子密度である)。

上の表式は、各成分の MT 内多重極モーメントは一致していない。そこで、 n に多重極変換をおこなって、

$$\tilde{n} = n_0(\mathbf{r}) + \sum_a \mathcal{G}_a (n_{1a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - n_{2a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)) \quad (35)$$

$$+ n_1(\mathbf{r}) \quad (36)$$

$$- (n_2(\mathbf{r}) + \mathcal{G} (n_1(\mathbf{r}) - n_2(\mathbf{r}))) \quad (37)$$

を作る。この Eq.(35),Eq.(36),Eq.(37) は \tilde{n} の第 0,1,2 成分である (第 2 成分の定義としては Eq.(37) のマイナス符号は含めないものとする)。さらに Eq.(32) のコアの寄与をくわえて

$$\tilde{n}^{\text{T}} = \tilde{n}^{Zc} + \tilde{n}$$

$$= \sum_a n_{\text{sH},a}^{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + \sum_a \mathcal{G}_a (-Z_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + n_{\text{true_onsite},a}^{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - n_{\text{sH_onsite},a}^{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)) \\ + n_0(\mathbf{r}) + \sum_a \mathcal{G}_a (n_{1a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - n_{2a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)) \quad (38)$$

$$+ \sum_a [(-Z_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + n_{\text{true_onsite},a}^{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)) + n_{1a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)] \quad (39)$$

$$- \sum_a [(n_{\text{sH_onsite},a}^{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + \mathcal{G}_a (-Z_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + n_{\text{true_onsite},a}^{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - n_{\text{sH_onsite},a}^{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a))) \\ + (n_{2a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + \mathcal{G}_a (n_{1a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - n_{2a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)))] \quad (40)$$

として全電荷密度 \tilde{n}^T を得る。この Eq.(38),Eq.(39),Eq.(40) は \tilde{n}^T の第 0,1,2 成分である。コアに関しては、 \mathcal{G}_a によって、 $l=0$ の単極子のみが生じることに注意する。この \tilde{n}^T は静電エネルギー E_{es} を計算する時に用いられる。 $Z_a=0$ とおくと $\tilde{n}^c + \tilde{n}$ が得られる。また、 \mathcal{G}_a に関連する部分をのぞくと $n^T = n^{Zc} + n$ が得られる。

$n \rightarrow \tilde{n}$ は物理的には等価な変換であり、形式的には、その総和は不変である。しかし、3成分密度としては n と \tilde{n} は別の量であり区別する必要がある。 \tilde{n} は n の汎関数であるといえる。

この多重極変換を以下の静電エネルギーの定義で用いる。

3.7 静電エネルギー E_{es}

静電エネルギー E_{es} を

$$E_{\text{es}} = \frac{1}{2} \tilde{n}_0^T \cdot v \cdot \tilde{n}_0^T + \frac{1}{2} \tilde{n}_1^T \cdot v \cdot \tilde{n}_1^T - \frac{1}{2} \tilde{n}_2^T \cdot v \cdot \tilde{n}_2^T \quad (41)$$

で定義する。ここではシンボリックなノーテーションで、クーロン相互作用 v を書いて書き下した。この表式は、単純には、 \tilde{n}_0^T で計算した静電エネルギー（これは MT の外では正しい値となっている）から、MT サイトにおける寄与（第3項）を差し引いて、正しい寄与（第2項）を付け加えた表式になっており、「 k, L のカットオフが無限大の極限」では厳密な値を再現する。Eq.(41) の第2項、第3項におけるクーロン相互作用の積分は、各 MT 内の積分であり、違う MT サイトをつなぐような成分は含まれない。

この E_{es} のうち、 $\frac{1}{2} \tilde{n}_1^T \cdot v \cdot \tilde{n}_1^T - \frac{1}{2} \tilde{n}_2^T \cdot v \cdot \tilde{n}_2^T$ を考える。まず、MT 内において、 $\tilde{n}_1^T - \tilde{n}_2^T$ の多重極モーメントは0であるから、ラプラス方程式 $\nabla^2 \phi = 0$ の任意の解に対して、 $(\tilde{n}_1^T - \tilde{n}_2^T) \cdot \phi = 0$ がなりたっている（ \cdot は MT 内での積分を表している）。これはすなわち、 v （これは無限大で0となるような境界条件に対する Green 関数であり $\nabla^2 v = -4\pi\delta(\mathbf{r})$ をみたすもの）の代わりに、MT 境界の上で0となる境界条件をみたす Green 関数 \mathcal{R} を用いて、

$$E_{\text{es}} = \frac{1}{2} \tilde{n}_0^T \cdot v \cdot \tilde{n}_0^T + \frac{1}{2} \tilde{n}_1^T \cdot \mathcal{R} \cdot \tilde{n}_1^T - \frac{1}{2} \tilde{n}_2^T \cdot \mathcal{R} \cdot \tilde{n}_2^T \quad (42)$$

と書くことができることを意味する。これは、Eq.(41) において、 v を \mathcal{R} に置き換えただけのものである（MT 球がアースした金属球となっている場合である）。これは $\phi = (v - \mathcal{R}) \cdot \tilde{n}_1^T$ とすれば、この ϕ がラプラス方程式 $\nabla^2 \phi = 0$ の解であり、 $\phi = (v - \mathcal{R}) \cdot \tilde{n}_2^T$ となることから、Eq.(41) と Eq.(42) の差がちょうど、 $(\tilde{n}_1^T - \tilde{n}_2^T) \cdot \phi$ であり上述のようにこれがゼロとなることから示される。[MvSC00] の 38,39 式あたり。

注意：「 E_{es} を多重極変換せずに直接にすべての項をとって評価すること（すなわち $n^T \cdot v \cdot n^T$ として直接に静電エネルギーを評価すること）」も理論的には可能である。このときには $G_L(\mathbf{r})$ などを經由しな

い。その場合と Eq.(41) との差は、

$$\sum_a (n_{1a}^T - n_{2a}^T - \mathcal{G}_a(n_{1a}^T - n_{2a}^T)) \cdot v \cdot (n_0^T - n_{2a}^T) \quad (43)$$

となる (要チェック:単純には、 $(0+1-2) \cdot v \cdot (0+1-2) - 0^2 - 1^2 + 2^2 = (0-2) \cdot v \cdot (1-2) + (1-2) \cdot v \cdot (0-2)$ を使えばできる)。ここで、 $n_{1a}^T - n_{2a}^T - \mathcal{G}_a(n_{1a}^T - n_{2a}^T)$ は多重極がゼロなので MT 外部には効かない。それで、この式は各サイトでの和として計算できる (n_0^T に関してはそれを onsite で切り出したものが 必要になる)。

現在の formalism では、この差を最小にするには、 $n_{1a}^T - n_{2a}^T - \mathcal{G}_a(n_{1a}^T - n_{2a}^T)$ を最小にするように \mathcal{G}_a における Gaussian の広がりのパラメーターをとるべきだが、適当な指針はないので、MT 内でおさまるようにしておくということですませておくしかない。

* 将来的に「 E_{es} を多重極変換せずに直接にすべての項をとって評価する」という改良を考えていいんじゃないかと思う。多重極変換などが不要でむしろ簡単になる。逆にいえば、「現在の implementation において、(一見きれいな風には見えるが) なぜ、多重極変換にこだわって E_{es} を評価する必要があるのか?」という疑問がある。メリットがあるかどうか検討必要。

注意: local orbital(LAPW 的な時、あるいは MTO 的な時でも?) のときには、現在の lmf のコードにおいてはどうも、それに対応する π^{local} の積分 (see [MvSC00]) がきちんと入ってるのかが疑問である。いいかえると、local orbital に対応する電子密度に関しては、多重極変換できていないかもしれない (\tilde{n}_1^T と \tilde{n}_2^T の多重極が一致するように実装できていないということ)。fp/smves.F では、MT boundary でゼロとせず、 \tilde{n}_0 の解での MT boundary での値を計算するルーチンを入れている (call mshvmt)。 (よくわからないので調べる必要あり)。ただ、数値精度に問題はあってもそれなりにはちゃんと答えはだせてるのだろう。xxx コードを調べること。

追記: ちょっと別の話であるが木野氏から、ルーチン mshvmt が数値的におかしい (これに含まれる spherical bessel fun をつくる ropbes のため) との指摘あり。

3.8 Definition of E_{xc}

lmf では、

$$E_{xc} = E_{xc}[n_0^c + n_0] + \sum_a E_{xc}[n_{1a}^c + n_{1a}] - \sum_a E_{xc}[n_{2a}^c + n_{2a}]. \quad (44)$$

という定義を用いている。ただし右辺第一項は、第 0 成分のみから計算される部分であり、以下第 1,2 成分のみから計算される部分である。これの n での微分により、 V^{xc} をつくることができる。

3.9 離散化における全エネルギーの定義

計算機においては有限の変数 (離散化) により全エネルギーを表現することが必要である。そして、そのエネルギーを最小化することで全エネルギーを決定することができる。すなわち、Kohn-Sham 方程式を出してから離散化するのではなく、全エネルギーを離散化表示してから、離散化された Kohn-Sham 方程式を導出するのである。これにより、全エネルギーとその微分であるハミルトニアンとの整合性がきちんと保たれることになる (打ち切り誤差がなければ厳密にその関係性が満たされる)。

このことを全エネルギー Eq.(11) において確認し、どれだけの離散化パラメーターが出てくるのかを概観する。このとき、radial 方向の積分に関しては離散化誤差は無視する；この離散化は、計算速度にあまり影響せず十分に細かくとれるからである。まず、周期境界条件により、波動関数は 1stBZ 中の波数 k をもつことになる。1stBZ を格子で切り分け格子点の上でのみの k 点を考えるようにする。それで、envelope 関数 F_{0i} の index i は、この離散化された k の値を含む複合 index となる。

envelope 関数 $\{F_{0i}\}$ は、「平面波 (波数 $k + G$ で指定される)」と「smooth Hankel 関数を Bloch sum して k を持つようにしたもの (さらには、原子位置、角運動量、および smooth Hankel の damping 因子 EH と smoothing radius RSMH で指定される。)」を含んでいる。これらを augment するときの係数 C_{akL}^i と P_{akL} は、augmentation の処方箋を決めれば決定される。現在、この処方箋は、[BMKS98] にある手法 xxx で行われている。augmentation に関しては、 k のカットオフ KMXA, L のカットオフ LMXA が必要となる。 \tilde{P}_{akL} は、 $\phi_l(r), \dot{\phi}_l(r)$ という二つの radial 関数をもちいて組み立てられる。これらは、onsite での \tilde{V}_{1a} (の球対称部分) を用いて radial schrodinger eq. を適当なエネルギー ϵ_{al} で解くことで得られる。この方法は、全エネルギー最小化に関して「おおむねの最適化」になっていると言えるが、Eq.(12) の一体ハミルトニアンを通じての全エネルギー最小化の方程式 (Kohn-Sham 方程式) とは別である。これは基底を固定したとして、その係数を調整して全エネルギーを最小化する方程式である。

その基底関数をもちいて、運動エネルギーの行列要素 Eq.(11) を計算することができる。この式の第 0 成分は envelope 関数にのみ関係しており、その運動エネルギー行列要素は解析的に計算できる (コードでは, bndfp-hambl-smhsbl-hhibl, hhibl 内。smooth Hankel の積やそれを Laplacian ではさんだものの積分が smooth Hankel で書けること—[BMKS98] の (10.10), (10.12) など—を利用してこれを計算している)。第 1, 第 2 成分についても上述の $C_{jkL}^i, P_{akL}, \tilde{P}_{akL}$ から計算できる。

次に $E_{es} + E_{xc}$ を評価することを考える。それらの第 1, 2 成分については、radial な積分に帰着できるので、運動エネルギーの時と同様に $C_{jkL}^i, P_{akL}, \tilde{P}_{akL}$ から計算できる。

つぎに、それらの第 0 成分について考える。このためには、envelope 関数 (smooth Hankel と平面波) を、実空間メッシュ (実空間でのユニットセルを等間隔で分割したもの) の上で表現したものを考える必要がある (コード内では, bndfp-addrbl-rsibl-rsibl1, rsibl1p で、固有関数の実空間メッシュのうえでの値を直接に生成している)。そして、その積により電子密度 smrho を rsibl2 で作っている (この smrho が bndfp.F に返され mkpot に渡されてポテンシャルの生成に使われる)；電子密度は実空間メッシュの上での値で与えられるわけである。これを FFT すると電子密度は G で展開して表現されていることになる。 E_{es} の評価には、この表現を用いる。core からの寄与や多重極変換にからんで、 \tilde{n}^T には、smooth Hankel や Gaussian を含むがこれらに関係する部分は解析的に取り扱う (mkpot-smvcs のコメントは、参考になる。しかし、本書の方が正確である—core の smooth Hankel による寄与が適当に省略されて書かれている)。また、 E_{xc} の第 0 成分の評価においては、実空間メッシュの上で交換相関エネルギーを求めてそれを積分することをおこなう (mkpot-smvxc , mkpot-smvxc2 は valence のみに関する量を計算している。 mkpot-smvxc2 はおそらく valence のみの寄与を表示することのみに必要で、sc 計算には不要)。

以上で、全エネルギー E が計算機においてどのように表現されているかを与えた。これらを考え合わせると、けっきょく、全エネルギーが、 ρ_{ij} の汎関数で与えられることになる。 ρ_{ij} は、この全エネルギーを最小にするように決定される。それで、これを調整してエネルギーを最小化する問題になる。注意：金属の場合は、 ρ_{ij} の汎関数というよりも、それを生成する H_{ij} (あるいはポテンシャルの) 汎関数と考えるほうがよい。まず H_{ij} が与えられれば、BZ 内の積分も考慮した形で ρ_{ij} が与えられる (離散的な k 点で tetrahedron 法をもちいる)。これを用いて全エ

エネルギーが計算される。一般的に言っても、密度の汎関数というよりそれを生成するポテンシャルの汎関数として考察したほうが便利な場合も多い。

3.10 全エネルギーの最小化

これで、Eq.(11)における全エネルギーをあたえたことになる。この最小化問題を解くには、 $E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}$ の n による汎関数微分を計算し、 V_{ij} を得る必要がある。この際、 n は 3 成分からなるので、そのおのこの成分について微分をとり、 $\frac{\delta E_{\text{es}}}{\delta n_0} \frac{\delta n_0}{\delta \rho_{ij}}$ などの和として、 V_{ij} は計算される。ここで、 $\frac{\delta n_0}{\delta \rho_{ij}}$ は、Eq.(7) により容易に、第 0 成分からの寄与 $F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r})$ であることが分かる；それで結局、 $V_{\text{es}0}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{es}}}{\delta n_0(\mathbf{r})}$ を用いて、 $\langle F_{0i}(\mathbf{r}) | V_{\text{es}0}(\mathbf{r}) | F_{0j}(\mathbf{r}) \rangle$ として計算できることになる。第 1,2 成分についても同様である。

それで、 $\frac{\delta E_{\text{es}}}{\delta n_0}$ を 3 成分それぞれについての計算することが必要である。これは subroutine mkpot (与えられた n からこれらの potential を計算するルーチン) でなされる。

ここで、Eq.(42) の書き方をもちいれば、[MvSC00] の Eq.(26) における \tilde{V}_0 などは、 $\tilde{V}_0^{\text{es}} = v \cdot \tilde{n}_0, \tilde{V}_1^{\text{es}} = \mathcal{R} \cdot \tilde{n}_1, \tilde{V}_2^{\text{es}} = \mathcal{R} \cdot \tilde{n}_2$ と書くことができる。 n での汎関数微分をとる際には、 E_{es} は直接的には、 \tilde{n} の関数であることに注意をする必要がある。 \tilde{n} は n の汎関数でありその関係は Eq.(35)-Eq.(37) で示されている。それで、 \tilde{n} は、 $\mathcal{G}(n_1)$ などを含んでいるから、それらを $n_1(\mathbf{r})$ で汎関数微分すると、Eq.(20) の定義にしたがい、Eq.(22) を通じて、 $r^l Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ に比例する項が出てくることになる。[\tilde{V}^{es} は、 $E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}$ の n による汎関数微分において、 \mathcal{G} を通じての微分を含まない部分として定義できる]。

それで結局、最終的に得られる静電エネルギーの V_{ij} への寄与は、[MvSC00] の Eqs.(26)-(29) で与えられる。この Eqs.(26)-(29) では、 V は静電相互作用のみのものであると考え、 \tilde{V}_0 は、本書の \tilde{V}_0^{es} を意味すると読めばよい。チルダのついているのは多重極変換後の量であり、 V_1^{es} にはチルダがついてないが、これは、多重極変換で、 $n_1 = \tilde{n}_1$ であるからである（それで [MvSC00] はすべての第 1 成分にはチルダをつけてない）。

また、交換相関エネルギーの V_{ij} への寄与は、単純に Eq.(44) の n_0, n_1, n_2 を介しての汎関数微分で与えられることになる。それらを V^{xc} とおくと、次式を得る。

$$V_{ij}^{\text{xc}} = \int d\mathbf{r} F_{0i}^*(\mathbf{r}) V_0^{\text{xc}}(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \sum_{L,L'} (C_{akL}^i)^* \sum_{k'} C_{ak'L'}^j \left(\int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) V_1^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \tilde{P}_{ak'L'}(\mathbf{r}) - \int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} P_{akL}(\mathbf{r}) V_2^{\text{xc}}(\mathbf{r}) P_{ak'L'}(\mathbf{r}) \right) \quad (45)$$

これは、Eq.(6) において、 V^{xc} をはさんだ形である。

$\tilde{V} = \tilde{V}^{\text{es}} + V^{\text{xc}}$ は、 $E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}$ の n による汎関数微分において、 \mathcal{G} に関わらない部分として定義できる。これは、[MvSC00] では、Eqs(41)-(43) における定義と一致している。

[注意： [MvSC00] は V^{xc} の扱いをすこし間違っている (lmf はまちがってない)。 \tilde{V} から、そのなかの Eqs.(26)-(29) で、 V_{ij} が作れるように書いてある。しかし、これだと、 V^{xc} に関してまでも、多重極変換が関係しているような表式になってしまい、間違っている。ただしコードは間違っていない。mkpot-locpot-augmat-gaugm においては、gpot0, gpotb(これがポテンシャル $\times r^l Y(\hat{\mathbf{r}})$ の積分) が使われているがこれらは静電ポテンシャルのみから計算されている。]

原子核位置 R_a 依存性がどこに入っているかに注意しておく。これは、 $n_a^c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ の 3 成分表示の形で、 $E_{\text{es}}[\tilde{n}^T], E_{\text{xc}}[n^c + n]$ の \tilde{n}^T, n^c に入っている (第 0 成分にのみ \mathbf{R}_a 依存性は入ってくる)。また、augmentation の操作において、 C_{akL}^i にも入っている。これらのことは以下で Force を計算する時に問題になる。

3.11 全エネルギーの計算

まとめると、LDA/GGA においては全エネルギーは、バンドエネルギー E_B (これは固有値の和) を用いて、

$$E = E_k^{\text{core}} + E_B - V \cdot n + E_{\text{es}} + E_{\text{xc}} \quad (46)$$

と書ける。ここで、 E_k^{core} はコアの運動エネルギーであり、全エネルギー最小化とは関係がない (LFOCA=0 では MT 内に局在するという条件のもとで self-consistent に解かれるが最小化とは関係ない)。 $V \cdot n$ は、固有値問題で用いたポテンシャル V と電子密度 n との積分であり、 $E_B - V \cdot n$ が運動エネルギーを与える。 $V \cdot n$ の計算に関しては、ハミルトニアンを計算したときに V_{ij} は計算しているのでこれをもちいれば、 $\sum_{ij} V_{ij} \rho_{ij}$ から計算できる。

$E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}$ に関しては、3 成分密度をもちいて、定義式にもとづいて計算できる。とくに、これの微分量であるポテンシャルとの整合性がきちんとみとされるように注意を払って計算する必要がある。Eq.(42) の第一項に関しては、mkpot.F 内の smves.F で評価している。この中で、Gaussian×smooth part の積分や Gaussian×Gaussian の積分が出てくる。後者については、off-site の部分に関しては、単純に多重極のエバルト和で評価できる。第一項第二項に関しては、locpot.F で評価している。

3.12 Harris-Folkner energy と Kohn-Sham energy

全エネルギーの評価において、入力の電子密度 n_{in} に対して、ポテンシャル $V = \frac{\partial(E_{\text{es}}+E_{\text{xc}})}{\partial n}$ を求め、それをハミルトニアンにもちいて、その固有値問題を解き、固有値の和としてバンドエネルギー E_B を求めることができる。また、その固有値問題の波動関数から電子密度 n_{out} を求めることができる。

収束すれば $n_{\text{in}} = n_{\text{out}}$ が成り立っているが、収束途上ではなりたたない。 $n_{\text{in}} \neq n_{\text{out}}$ のときの全エネルギーについて考える。

3.12.1 KS energy

まず、通常の Kohn-Sham energy は密度の汎関数としての全エネルギーであり、密度 n_{in} に対して n_{out} をもとめたのち、この n_{out} に対する KS energy が、

$$E_{\text{KS}} = E_k^{\text{core}} + E_B - V \cdot n_{\text{out}} + E_{\text{es}}[n_{\text{out}}] + E_{\text{xc}}[n_{\text{out}}] \quad (47)$$

として計算することができる (ここでは core の密度は略す)。ここで、 V は E_B 計算時に使われる一体ポテンシャルであり、 $V = \frac{\partial(E_{\text{es}}+E_{\text{xc}})}{\partial n}$ を n_{in} で計算するものである。このとき、 $E_B - V \cdot n_{\text{out}}$ は、 n_{out} に対する運動エネルギーとなっている。この E_{KS} の変分は、

$$\delta E_{\text{KS}} = (-V - V[n_{\text{out}}]) \cdot \delta n_{\text{out}} \quad (48)$$

と表される (少し計算するとわかる)。ここで、 $V[n_{\text{out}}]$ は、 n_{out} で計算したポテンシャルである。

* bndfp-mkekin で E_k の計算を行っている。

3.12.2 Harris Folkner energy

Harris Folkner energy は

$$E_{\text{HF}} = E_k^{\text{core}} + E_B - V \cdot n_{\text{in}} + E_{\text{es}}[n_{\text{in}}] + E_{\text{xc}}[n_{\text{in}}] \quad (49)$$

として定義される。\$V\$ は KS energy とおなじく \$n_{\text{in}}\$ に対して計算されるものである。KS energy と比較すると、\$E_{\text{B}}\$ は同じであるが、それ以外の項は \$n_{\text{in}}\$ を用いている点で違っている。この \$E_{\text{HF}}\$ の変分をとると、

$$\delta E_{\text{HF}} = (n_{\text{out}} - n_{\text{in}}) \cdot \delta V \quad (50)$$

となることがわかる。lmf では、以下での Force 計算にはおもには、\$E_{\text{HF}}\$ をもちいる。そこでは、収束が甘いときの Force の補正項を計算するのに Eq.(50) を用いている。

3.13 Force の計算

lmf において、原子位置をずらしたときの Eq.(11) の変化を考える。このエネルギーは密度行列 \$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\$ と原子位置 \$\mathbf{R}_a\$ の関数であると考えられることに注意する。核からの電荷 \$n^Z\$、コアの電荷 \$n^c\$ は原子位置とともに動く。\$E_{\text{es}}\$ は Eq.(42) で与えられており、\$\tilde{n}^T\$ は Eq.(38), Eq.(39), Eq.(40) であたえられていた。これらを考えると、原子位置 \$\mathbf{R}_a\$ は直接には、第 0 成分 Eq.(38) を通じてのみ \$\mathbf{R}_a\$ に依存している (3 成分表示で考えるときには、もとの空間で考えるのと意味が違っていることに注意する)。また、\$E_{\text{xc}}\$ についても同様である。

それで、Eq.(11) の変分を考えると、\$\mathbf{R}_a\$ を固定していた時には、\$\delta E = \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \delta \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') と書けることを考えると、

$$\delta E = H_{ij} \delta \rho_{ij} + \overline{\delta H}_{ij} \rho_{ij} + \frac{\partial (E_{\text{es}} + E_{\text{xc}})}{\partial \mathbf{R}_a} \quad (51)$$

と書くことができる。self-consistent になっていれば第一項はゼロである。第二項の \$\overline{\delta H}_{ij}\$ は基底 \$\{F_i\}\$ が変化するための変分を意味する。この第二項が Pulay force \$\delta E_{\text{B}}(\text{Pulay})\$ である。第 3 項がエネルギー変化のメインの項であるが、上述のように第 0 成分を通じてのみの変分を考えればよい。

それで、\$\delta E_{\text{B}}(\text{Pulay}) = \overline{\delta H}_{ij} \rho_{ij}\$ は、

$$\delta E_{\text{B}}(\text{Pulay}) = \sum_p^{\text{occupied}} (\delta \epsilon_p)^{\text{Pulay}} = \sum_p^{\text{occupied}} \sum_i \sum_j (\alpha_i^p)^* (\delta^R H_{ij} - \epsilon_p \delta^R O_{ij}) \alpha_j^p. \quad (52)$$

と書くことができる。ここで、原子位置の変化に対して定まる \$\delta^R H_{ij}\$ と \$\delta^R O_{ij}\$ は、\$F_{0i}, C_{akL}^i\$ を介しての変化量である。[あえていうなら \$\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}), P_{akL}(\mathbf{r})\$ の変化を介しての変化量もあるが、それは無視する。そもそもこれらの量はエネルギー最小できめられたわけでもない。]

3.14 Force の補正項

電子密度が完全には self-consistent になってないとき、Force を計算するには、Harris-Folkner energy \$E_{\text{HF}}\$ の変分をとることを考えてやらねばならない。そうすると Eq.(51) の第一項は Eq.(49) となるので、

$$\delta E_{\text{HF}} = (n_{\text{out}} - n_{\text{in}}) \cdot \delta V + \delta E_{\text{B}}(\text{Pulay}) + \frac{\partial (E_{\text{es}} + E_{\text{xc}})}{\partial \mathbf{R}_a} \quad (53)$$

を計算することになる。ここで、第一項における \$\delta V\$ としては、\$\mathbf{R}_a\$ を動かしたときに、どれだけのポテンシャル変化があるかを '適当に仮定した電荷の変化' から求める。これは \$n_{\text{out}} - n_{\text{in}} = 0\$ であれば消える項であり、それなりに適切に推定できていれば十分である。いくつかのオプションがありえるがまず単純なものは電荷の第 1,2 成分のみが rigid にシフトするというものである。これは、bndfp-dfree によって評価されている。計算効率をあげるため、電子系を完全には収束させずに原子位置の緩和をおこなう必要があるが、その際、この補正は非常に重要である。

3.15 結晶格子の変形

(まだ implement されていない)。結晶格子を変形させる。格子が変形すると基底関数がずれる。これにより電子密度がどう変化するか?などを考えればよい。このとき係数 ρ_{ij} は固定されている。[原子が平衡位置にあるなら、それを介しての微分はゼロであり、格子を変形するにつれて原子を動かしても動かさなくてもエネルギー変化には寄与しない。] また、第 0 成分のみ考えればよい。

付録 A 電荷の表現

- bndfp が lmfp から呼ばれる。バンド計算のコア部分。ここで電子状態に関する一回の iteration をおこなう。iteration のループは lmfp がうけもつ。[LDA + U に関しては、d-channel の占有数 matrix を lmfp の部分で扱っており、混乱ぎみの構造になっている。] c-preprocessor で lmfgw(GW 計算のドライバー) も埋め込まれているのでややこしい。mkpot で与えられた電子密度からポテンシャルを作っている。bndfp では n_{in} と n_{out} を区別して扱っている。電子密度 n_{out} は、hambl でバンド計算した後、bndfp-addrbl で生成される。以下のほとんどが bndfp から呼ばれているルーチンの説明である。
- n_{in} について。
この valence の部分は、Eq.(18) で定義された n の表示で与えられている。bndfp 内において、smrho(k1,k2,k2,nsp) が第 0 成分。local な density は w(orhoat(ix,ibas)) に格納してある(説明は以下)。コード内では orhoat=w(orhoat) なので注意がいる; ポインタのポインタの構造。これらが mkpot に渡される。この w(orhoat(ix,ibas)) の中身は、rhoat(nr,nlml,nsp) = w(orhoat(ix,ibas)) であり、YLM 展開の電子密度を含む。nr が radial mesh, nlml が L, nsp はスピン。ix は 1,2,3 をとる。ix=1,2 が n の第 1,2 成分に対応している。第 3 成分には、 $n_{true_onsite}^{core}(\mathbf{r})$ が格納されている。
これらに Eq.(26) の n^c を加えれば、全電子密度が得られる。たとえば、mkpot には、smrho, rhoat が渡され、これらが mkpot 内部で付加されて、全電子密度 $n + n^c$ を作り、それを用いて、交換相関ポテンシャルを生成する仕組みになっている。このとき、Eq.(26) をみれば smooth Hankel の tail の寄与を付加しなければならないことがわかる。これは下のほうで説明する。
- n_{out} について。
w(osrout) が smrho, w(orhoat1(:,:)) が w(orhoat(:,:)) に対応する。bndfp-mixrho が n_{in} と n_{out} の mixing routine である [orhoat1 と w(orhoat) が並べてあり整理されてない]。
- 電子密度は、ioden において書き出されている。これは、lmfp において、bndfp を call したあとに実行される。bndfp の結果の電子密度が w(osmrho), w(orhoat) を介してわたされる。[このあたりのデータフローの書き方もかなり汚い。osmrho は構造体 pot に含まれるポインタでこれが upack されることで、lmfp, bndfp のどちらにおいてもアクセスできることになる。Mark さんとしたら pot からいれたり出したりしてるわけだが、構造体の乱用と思える。構造体なら pot%smrho などになるので少し明瞭。しかし fortran2003 にならないと allocatable array を構造体にいれられない。そもそも once-write でないものを構造体にいれるのはさけるべき。]
- 電子密度 $n^c + n$ を書き出すには、ioden をつかわなくてもいいかもしれない。確実なやり方は、 V_{xc} が $n^c + n$ から作られているところを調べることである。この部分を改良して電子密度を書き出すのがいいかもしれない。開発者も理解しやすいので [ここを理解しておく、 V_{xc} を書き換えるにも都合がよい]。 V_{xc} の第 0 成分は、mkpot-smvxcem で、 V_{xc} の第 1,2 成分は、mkpot-locpot-locpt2 でつくられて

いる。以下、順に説明する。

$n^c + n$ の第 0 成分から V_{xc} の第 0 成分は作られる。これは、mkpot L375 あたりで呼び出される smvxc_m でつくられる (この前に smvxc₂ が呼ばれているがこれは valence 部分の寄与を取り出して評価するためのものであり、おそらく直接にはつかわれていない—GW 関連で付け加えた部分)。通常、lfoca=1 では、lfoc1=1, lfoc2=0 で動いている。smvxc_m をみると、w(osmrho) に smrho+w(ogch1) が供給されているのがわかる。これが、 $n_0 + n_{sH}^{core}(\mathbf{r})$ であり、 $n^c + n$ の第 0 成分であって実 mesh の上で生成されている。“C ... w(osmrho) = smrho + smoothed core from foca hankel heads” のブロックが終了した時点で w(osmrho) には、この電子密度が入っている。これを書き出す必要がある。

[ちょっと注意すべきは、w(ogch1) である。これはその前の smcorm で生成されるが、cgh1, cgh2 の二つの部分にわけて生成されたうちの前者である。この cgh2 のほうは lfoca=2 のコアがあるときのみゼロでない (なので通常の lfoca=0,1 ではゼロになっている)。このモードは本書では説明していないが $n_{sH}^{core}(\mathbf{r})$ を摂動的にあつかう方法である。lfoca=2 のときも含めて対応するなら cgh1+cgh2 を smrho に足しておくのがいいかもしれない—ただ lfoca=2 は小谷はつかったことがない]

- $n^c + n$ の第 1,2 成分から V_{xc} の第 1,2 成分は作られる。これは、mkpot-locpot-locpt2 で生成されている。locpt2 内のコメントはそれなりにヒントになるがちょっと煩雑で混乱もある。locpt2 に供給されているのは、 n の第 1,2 成分 (rho1, rho2) と core の成分である (これを rhoc と呼んでいる)。 $n^c + n$ の第 1,2 成分は rho1+rhoc, rho2+rhoc_s で与えられる。rhoc_s については以下でせつめい。

すこし解説。lfoc=1 のブランチに注目する。isw=1 は valence の寄与を計算したいときのための補助的ブランチであり isw=0 をみればよい。

vxcnsp が LDA の XC 項を計算するルーチンであるが L813 あたりの “call dpadd(rho2(1,1,isp), rhoc_s, 1, nr, y0/nsp)” で、rho2=rho2+rhoc_s として、vxcnsp に与えている。v2 が出力される。これを実行したあとすぐに、rho2 から rhoch を差し引いてることに注意。

この rhoc_s が、 $n^c + n$ の第 2 成分である。Eq.(26) の最後の項 (注意：蛇足だが、マイナス符号をとったものが第 2 成分)。locpt2 内でこの rhoc_s がどのように生成されるかをみて確認しておくとうい。

参考文献

- [Blo94] P. E. Blochl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953, 1994.
- [BMKS98] E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Schmidt. Nonsingular hankel functions as a new basis for electronic structure calculations. *J. Math. Phys.*, 39:3393, 1998.
- [KJ99] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59(3):1758–1775, Jan 1999.
- [MvS93] M. Methfessel and M. van Schilfgaarde. Derivation of force theorems in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 48:4937, 1993.
- [MvS97] M. Methfessel and M. van Schilfgaarde. 'NFP manual 1.01 Oct 10,1997'. NFP is previous to the current LMTO package lmf maintained by M. van Schilfgaarde., 1997.
- [MvSC00] M. Methfessel, M. van Schilfgaarde, and R. A. Casali. Electronic structure and physical properties of solids: The uses of the lmt0 method. In H. Dreysse, editor, *Lecture Notes in Physics*, volume 535. Springer-Verlag, Berlin, 2000.

- [SW89] José M. Soler and Arthur R. Williams. Simple formula for the atomic forces in the augmented-plane-wave method. *Phys. Rev. B*, 40(3):1560–1564, Jul 1989.