

HiLAPW

— 基礎編 —

広島大学大学院先端物質科学研究科
小口多美夫

1 はじめに

バンド計算は最近になって、第一原理計算 (first-principles or ab initio calculation) と呼ばれることが多くなった。これは、バンド計算をその主たる手法とする研究が、ある意味で、これまでのいわゆるバンド構造を計算するだけの研究から、種々の物理量を第一原理から直接的に計算する研究に移り変わったことを物語っている。ここに至るバンド計算の発展には、3つの重要な要因があったと考えられる。1つは、密度汎関数理論に代表される基礎理論の確立である。この理論の枠組により、一電子近似の物理的意味がより明確となっただけでなく、その近似を超える研究への展開を促している。2番目としては、バンド計算手法の高度化による計算のF 高効率化・高精度化が挙げられる。計算には、基礎となる物理的な理論の中での近似に加えて、計算を実行するために必要とされる近似や仮定がある。日頃の計算の中でややもすれば両者が区別されずに結果の解析がなされたり、ある場合には両者を混同して議論が進められることがある。しかしながら、前者を正しく評価し物理の議論を行うためには、後者における曖昧さをでき得る限り小さくし、それによる誤差や限界を知っておく必要がある。また、物質科学の発展により、対象とする物質系がますます大規模化し、議論する物理現象も複雑化している現在、大規模な数値計算を利用可能な計算機資源で有効的に実行するための手法・アルゴリズムの改良等も重要となってきた。3番目の要因は、言わずもがな、計算機能力の飛躍的向上である。10年前にスーパーコンピュータと呼ばれていた計算機と同等以上の性能を有する計算機が、現在ではどの研究者のデスクにも例外なく置かれている。(1, 2番目の要因として挙げた密度汎関数理論とバンド計算手法の基礎に関しては、バンド理論の教科書 [1] を併読されることを薦める。)

このような経緯の中で、第一原理計算のためのプログラムは関連する手法の高度化・高精度化から巨大なパッケージとなり、またその利用のためには多くのノウハウが必要となってきた。その一方で、第一原理計算の有用性や適用範囲の広さが高く認知され、多くの物性物理、物質科学の研究で必須の研究手段となってきたものの、量子化学分野のように広く利用が可能なアプリケーションソフトがほとんど存在しない状況であった。この状況を打破するために、この10年ほど、世界の多くの研究グループにより第一原理計算コードのパッケージ化が行われ、そのいくつかが商用化となり、またインターネットを介して世界中のユーザーに利用可能なようにオープンソース化が進められている。

ここで紹介する HiLAPW コードは、そのような流れの中で、広島大学の第一原理計算グループにより開発されたオリジナルの計算コードである。第2節では HiLAPW の基本仕様を概説する。HiLAPW は複数の実行ファイルからなり、それをいろいろと組み合わせることで第一原理計算を実行することが可能となる。実行ファイルを結びつけるデータファイルに関しては第3節で説明する。第4節でインストール方法を解説した後、第5節においてパッケージに添付されている簡単な応用例を紹介する。

2 基本仕様

HiLAPW (Hiroshima Linear-Augmented-Plane-Wave) コードは、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を実行するために開発され、その特徴は以下の通りである。

2.1 線形補強平面波基底関数

線形補強平面波 (LAPW: Linear Augmented Plane Wave) 関数は、擬ポテンシャルを用いない第一原理計算手法の中で精度よく、また効率のよい基底関数を与える。線形化されない元々の APW 法は、平面波基底関数の収束性を補うため原子の周りに仮定された原子球 (マフィンティン球) 内でエネルギー依存の原子軌道様関数で補強する手法である [2]。

本コードでは、Andersen[3] や Koelling-Arbman[4] によるオリジナルの LAPW の定式化とは詳細で異なる Soler-Williams の定式化 [5, 6] を用いている。

2.2 スカラー相対論的扱い

原子番号が大きくなると相対論的な効果が無視できなくなる。相対論的なバンド計算は Dirac 方程式を直接的に解くことで可能となるが、本コードではスピン軌道相互作用を除く効果をセルフコンシステントに含めるスカラー相対論的な手法 [7] を採用する。

2.3 自己無撞着法

Kohn-Sham 方程式は本質的に自己無撞着 (SCF) に決定されるべき式であるので、通常は繰り返し法により解かれる。この場合、ある繰り返しでの入力電子密度をそれまでの繰り返しの情報をどのように使って与えるのかが計算の高速化に大きく関わる。本コードでは、単純なミキシング法と Anderson 法 [8] を併用し、物質系により異なる収束の振る舞いに対応している。

2.4 フルポテンシャル法

APW 法や LAPW 法が仮定するマフィンティンポテンシャル近似は対称性の低い系や表面・界面系では精度が低くなるばかりでなく、計算結果が仮定されるマフィンティン球の半径に大きく依存してしまう。この困難を乗り越え、ポテンシャルの形状に仮定を置かない方法が Weinert のフルポテンシャル法 [9] である。

2.5 原子に働く力

擬ポテンシャル法では単純に Hellman-Feynman 力を計算することで原子に働く力を求めることが可能で、これが Car-Parrinello 法の発展に寄与した訳であるが、FLAPW 基底の中で原子に働く力の定式化を行ったのが Soler-Williams[5, 6] である。これにより、FLAPW 法でも構造の最適化や格子振動モード等の議論が可能となった。

2.6 補正付四面体積分法

電子密度や状態密度をはじめ種々の物理量の計算にはブリュアンゾーン内での積分が必要である。本コードでは Blöchl による二次補正付四面体法 [10] を採用し、高精度化を図っている。オプションの設定により、誤差関数やフェルミ分布関数を用いた占有数による積分も可能としている。

2.7 群論に基づく固有状態からの既約表現の抽出

一電子状態の理解のためには、その対称性を調べるのが有効である。例えば、光励起によるバンド状態間の遷移の場合には、電気双極子の行列要素に含まれる始状態と終状態の対称性が選択則を与え、光スペクトルの決定に重要となる。一電子波動関数に対してその対称性を調べる汎用コードとしては柳瀬氏の「空間群のプログラム」が有名であるが、HiLAPW では対称性に関する同等のコードがバンドルされている。

3 実行ファイル

この HiLAPW は、計算コードの核となる実行ファイル `xsets` 及び `xlapw` を中心に、オプションな複数の実行ファイルから構成されており、その全ては、付属する `makefile` を用いてコンパイル及びインストールが可能である。実行ファイルと関連データファイルの一覧を表 1 に示す。

4 インストール

まず `hilapw.tar.gz` をダウンロードしてホームディレクトリに置き、次のようにタイプしてパッケージを展開する。

```
# cd ~
# gunzip hilapw.tar
# tar xvf hilapw.tar
```

(記号#は UNIX におけるプロンプトを表し、入力する必要はない。) これによりホームディレクトリ下に次のディレクトリ構造が構築される。

```
hilapw/
  bin/
  bz/
  data/
  lib/
  ps/
  sources/
```

`bin/`には各種ツールコマンドの他、インストール後の実行ファイルが置かれる。`bz/`は代表的な結晶構造に対するブリュアンゾーンデータを格納している。バンド構造を描く場合にこのデータが参照される。`data/`には、元素データベース (`atomdata`)、原子電子密度データベース (`atomdens`)、空間群データベース (`spgrdata`) のファイルとともに、fcc 構造の Cu (`Cu.tar`)、ダイヤモンド構造の Si (`Si.tar`)、bcc 構造の強磁性 Fe (`Fe.tar`) に対するアーカイブデータが置かれている。

コンパイルを行う前に、マシンで使用可能な FORTRAN90 のコンパイラ名やオプションを確認し、3つのディレクトリ (`/hilapw/sources`, `/hilapw/lib`, `/hilapw/ps`)にある `makefile` を適宜修正する。提

表 1: HiLAPW パッケージの実行ファイル及び関連入出力データファイル一覧

ファイル名	計算内容	入力ファイル	出力ファイル
xsets	初期ファイルの生成	atomdata	wavout
		atomdens	sets.out
		spgrdata	
		sets.in	
xlapw	全電子自己無撞着フルポテンシャル計算の実行	wavin	wavout
		lapw.in	ekn
			dis
			foa
			tau
			ten
			lapw.out
xdoss	状態密度計算の実行	wavin	pdos
		doss.in	pdos.index
			doss.out
xnewa	k 点データの変更	wavin	wavout
		kpts.in	newa.out
xwbox	3D メッシュ上での電子密度計算	wavin	wbox.list
		wbox.in	wbox.out
xpbox	3D メッシュ上でのポテンシャル計算	wavin	pbox.list
		pbox.in	pbox.out
xspin	スピン分極の付与	wavin	wavout
			spin.out
xwcon	wav ファイルの書式変更	wavin	wavout
		wavin.frm	wavout.frm
		wcon.in	wcon.out
xsymm	既約表現の計算	wavin	ekl
			cml
			symm.out
xrept	既約表現に従いバンド固有値の再配置	ekl	eig1
		cml	eig2
			rept.out

供されるままのコードで HiLAPW の実行が確認されているのは, Tru64 F90 コンパイラを搭載した Alpha マシン, Compaq Alpha Linux F90 コンパイラを有する Alpha マシン, Absoft Pro Fortran F90 コンパイラもしくは IBM XLF コンパイラの PowerMac 機 (Mac OS X), Intel ifc コンパイラを有するインテル系 PC 等であり, これらのコンパイラの場合には `makefile` に指定例の記載がある. 他の機種においても, FORTRAN90 コンパイラのオプションを適宜記述することでコンパイルは可能であろう. なお, HiLAPW コードでは線形計算ライブラリ LAPACK 及び BLAS (<http://www.netlib.org/> で公開) を利用している. `makefile` の設定後, `make` を用いてコンパイルしよう. (実行ファイルは `/hilapw/bin` にインストールされる.)

```
# cd hilapw/sources
# make clean
# make all
# make install
```

さらに, ディレクトリ `ps` と `lib` でも `make` しておく.

```
# cd ~/hilapw/ps
# make clean
# make all
# make install
# cd ~/hilapw/lib
# make clean
# make all
# make install
```

`/hilapw/bin` にある実行ファイルを使うために, `/hilapw/bin` にパスを通しておこう. 例えば, シェルとして `bash` もしくは `tcsh` を使っている場合には, `.cshrc` ファイルの `set path` の最後の行の後に

```
set path = ( . $home/hilapw/bin $path)
```

を加える.

いくつかの例題を実行するために, ホームディレクトリの下に新たなディレクトリ (`hilapw1` とする) を作成しておこう.

```
# cd ~
# mkdir hilapw1
```

5 fcc 構造の Cu

5.1 SCF 計算の実行

`hilapw1` の下にディレクトリ `Cu` を作成し, そこで `getdata` と入力するとデータベースである 3 つのファイル (`atomdata`, `atomdens`, `spgrdata`) がコピーされる. これらのファイルの元々の所在場所は `~/hilapw/data` である.

```
# cd hilapw1
# mkdir Cu
# cd Cu
# getdata
```

例題を実行するのに必要な 11 個のファイルを~/hilapw/data よりコピーしてこよう.

```
# tar xvf ~/hilapw/data/Cu.tar
```

SCF 計算を実行するのは

```
# JOB-SCF
```

とシェル・スクリプトを実行するだけでよい. ファイルJOB-SCF の中身をよく見てどのような手順で実行されているのかを確認すること.

各計算後, 出力されたファイル群にまとめて修飾子 (A1 やA2) をつけて区別している. この目的のために, コマンドLAcopy が用意されている. 例えば, outA1 はJOB-SCF 内での最初の SCF 計算のxlapw の出力lapw.out を名称変更したものである.

5.2 状態密度

全状態密度を計算するには

```
# xdoss
# mv pdos pdosA2
# getfermi outA2 > fermiA2
# PSP < psp_tdos > tdos.ps
```

とタイプすると, ポストスクリプト (ps) ファイル (tdos.ps) が得られる (図 1). ここで, getfermi はフェルミ準位を抽出する. PSP はpsp_tdos の指示に従って ps 形式で図を描くツールである. PSP のプログラムは~/hilapw/ps/PSplot.f である.

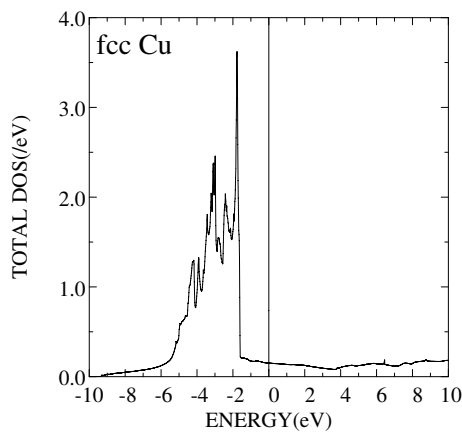


図 1: fcc Cu の全状態密度. エネルギーの原点はフェルミ準位に選んである.

部分状態密度をプロットするには, すでに xdoss で状態密度は計算してあるので (ファイル pdosA2 に格納されている)

```
# PSP < psp_pdos > pdos.ps
```

で s , p , e_g , t_{2g} に分解された状態密度が得られる (図 2).

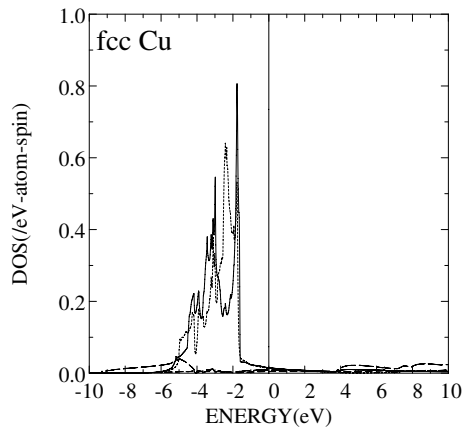


図 2: fcc Cu の部分状態密度. 長破線, 破線, 点線, 実線はそれぞれ, s , p , e_g , t_{2g} の成分を表す. エネルギーの原点はフェルミ準位に選んである.

5.3 バンド構造

次に, バンド構造を描いてみよう.

```
# JOB-EK
# JOB-SYM
```

スクリプト JOB-EK で, 図 3 に示す fcc 構造のブリュアンゾーンの対称性のよい k 点に沿ってエネルギー固有値が計算される. また, スクリプト JOB-SYM でそれぞれの既約表現が求められる. バンド構造を ps 出力するには

```
# PSP < psp_ek > ek.ps
```

とタイプすればよい (図 4).

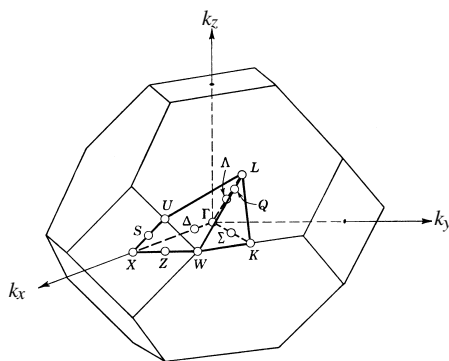


図 3: fcc 構造のブリュアンゾーン.

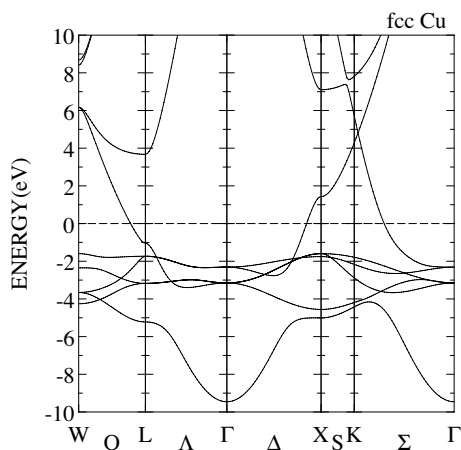


図 4: fcc Cu のバンド構造. エネルギーの原点はフェルミ準位に選んである.

6 ダイアモンド構造の Si

6.1 SCF 計算の実行

fcc Cu と同様にまず準備を行う.

```
# cd ~/hilapw1
# mkdir Si
# cd Si
# getdata
# tar xvf ~/hilapw/data/Si.tar
```

ここでは, 格子定数を変化させて全エネルギーを計算する例が用意されている.

```
# JOB-TEN
```

$a = 5.20\text{\AA} \sim a = 5.60\text{\AA}$ までの 11 点での SCF 計算が実行される. この計算結果から GET-TEN を用いて全エネルギーと単位胞の体積を抜き出し, Murnaghan の状態方程式にフィットしてみよう.

```
# GET-TEN > TEN
```

```
# xefitm < TEN > fit_TEN
```

xefitm は Murnaghan の状態方程式に最小自乗フィットするもので, プログラムは ~/hilapw/lib/efitm.f である. 結果のファイル fit_TEN の中身を見てみると

```
Coefficients for Murnaghan fitting
c1    =    0.3072618807D+07
c2    =    0.1652098587D-02
E'    =   -1156.7411297535
V0    =    266.2218508318
E0    =   -1156.1556676775
B'    =     4.0200000000
B0    =     0.0066414363      97.6955282824 GPa
```


なる部分がある. これより単位胞 (ダイヤモンド構造なので 2 原子あたり) の平衡体積が 266.22a.u. であり, 体積弾性率 B_0 及びその体積依存性 B' がそれぞれ 98GPa, 4.02 であることがわかる.

全エネルギーの体積依存性をプロットするには

```
# tail -103 fit_TEN > TEN2
# PSP < psp_TEN > TEN.ps
```

とすると, 実際の計算データが黒点で, フィットされたデータが実線で描かれる (図 5).

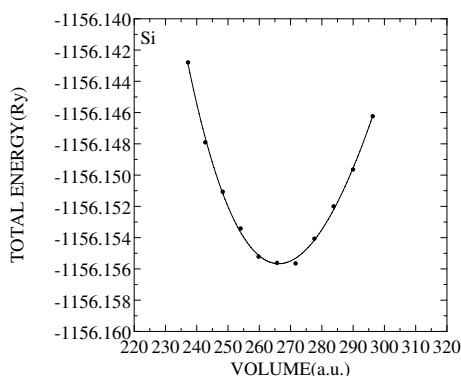


図 5: ダイヤモンド構造 Si の全エネルギー計算. ドットは単位胞体積の関数として計算された全エネルギーの結果を表し, 実線は Murnaghan の状態方程式 [12] へのフッティングの結果を示す.

7 bcc 構造の強磁性 Fe

7.1 SCF 計算の実行

前例にならって, 新たなディレクトリをつくりデータを取ってこよう.

```
# cd ~/hilapw1
# mkdir Fe
# cd Fe
# getdata
# tar xvf ~/hilapw/data/Fe.tar
```

ここでは, fcc Cu に類似して, SCF 計算を実行した後, 状態密度とバンド構造を描いてみよう. まず, SCF 計算を実行するのは

```
# JOB-SCF
```

とシェル・スクリプトを実行するだけでよい. ここでも, JOB-SCF の中身をよく見てどのような手順で実行されているのかを確認すること.

7.2 状態密度

全状態密度を計算するには

```
# xdoss
# mv pdos pdosA2
# getfermi outA2 > fermiA2
# PSP < psp_tdos > tdos.ps
```

とタイプすると、ポストスクリプト (ps) ファイル (tdos.ps) が得られる (図 6)。

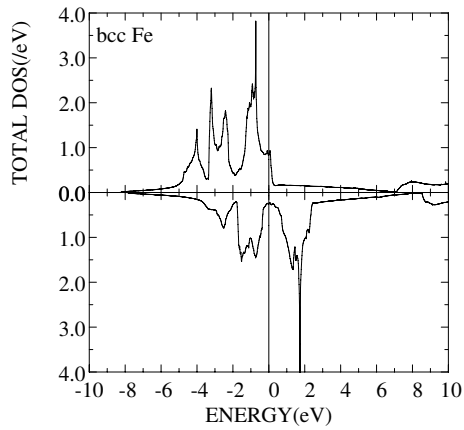


図 6: bcc Fe の全状態密度. 上半分が多数スピンバンドを, 下半分が少数スピンバンドを表す. エネルギーの原点はフェルミ準位に選んである.

部分状態密度をプロットするには

```
# PSP < psp_pdos > pdos.ps
```

で s , p , e_g , t_{2g} に分解された状態密度が得られる (図 2)。

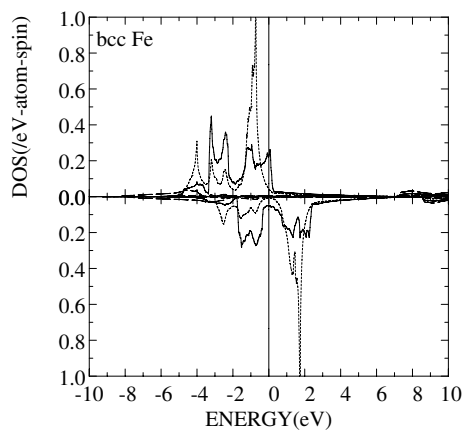


図 7: bcc Fe の部分状態密度. 長破線, 破線, 点線, 実線はそれぞれ, s , p , e_g , t_{2g} の成分を表す. 上半分が多数スピンバンドを, 下半分が少数スピンバンドを表す. エネルギーの原点はフェルミ準位に選んである.

7.3 スピン磁気モーメント

xlapw の計算結果はファイル lapw.out に出力される。(準備されているスクリプトでは outA1 や outA2 のようにファイル名が変更されている。) その出力の中に以下のようなデータがある。

```
===== ELECPR
NUMBER OF ELECTRONS WITHIN MUFFIN-TIN
TYPE SPIN      TOTAL          S          P          D          F
   1  UP    4.02803    0.09164    0.07447    3.86191
   1 DOWN    1.84418    0.09370    0.08735    1.66313
      U+D    5.87221    0.18534    0.16182    5.52504
      U-D    2.18385   -0.00206   -0.01287    2.19878
```

ここでは、仮定されたマッフィンティン球内の各球面波成分に射影されたフェルミ準位までの積分状態密度、すなわち電子数の情報が与えられている。これを見ると、(スピンの g 因子を 2 と仮定して) 球内の全スピン磁気モーメントが $2.18\mu_B$ でその大半が d 電子によるものであり、 s や p 電子はわずかに負にスピン偏極していることが分かる。

このスピン磁気モーメントはあくまでも球内でのスピン密度の積分値なので仮定した球の半径に依存することに注意すべきである。(ここでは 1\AA に仮定。) 強磁性体の場合、球外を含めた全スピン磁気モーメントは各バンドの占有数から得られる。lapw.out 中の次の出力データが各バンドの占有数とバンドの範囲を示す。

```
----- BAND OCCUPATION
              UP-SPIN                      DOWN-SPIN
BAND    E-MIN    E-MAX    WEIGHT    E-MIN    E-MAX    WEIGHT
   1    0.06570    0.44910    1.00000    0.09416    0.55769    1.00000
   2    0.34063    0.52660    1.00000    0.46359    0.66445    1.00000
   3    0.44597    0.68832    0.99998    0.55620    0.84957    0.88590
   4    0.51715    0.68832    0.99983    0.65867    0.84957    0.00781
   5    0.56364    0.70814    0.89049    0.71533    0.86892    0.00000
   6    0.60697    1.38338    0.21600    0.78281    1.41846    0.00000
   7    1.17953    2.48901    0.00000    1.26695    2.49821    0.00000
   8    1.30182    2.48901    0.00000    1.38167    2.49821    0.00000
   9    1.43833    2.50566    0.00000    1.49335    2.51826    0.00000
  10    1.83505    3.37425    0.00000    1.92887    3.20781    0.00000
-----
SUM                                5.10629                                2.89371
U-D                                2.21257
```

これより、多数スピンバンドの占有数が 5.10、小数スピンのそれが 2.90 と分かり、結果として全スピン磁気モーメントは $2.21\mu_B$ であることが読みとれる。すなわち、Fe の場合、スピン磁気モーメントの大多数はマッフィンティン球内に局在していると理解される。より詳細にはスピン密度分布を実空間で描くことが助けとなろう。

7.4 バンド構造

バンド構造も Cu と同様に, SCF 計算の結果を用いて bcc 構造のブリュアンゾーン (図 8) に沿った k 点に対してエネルギー固有値と固有関数を求め, その既約表現に従ってバンドを描くことにする.

```
# JOB-EK
```

```
# JOB-SYM
```

バンド構造を ps 出力するには

```
# PSP < psp_ek > ek.ps
```

とタイプすればよい (図 9) .

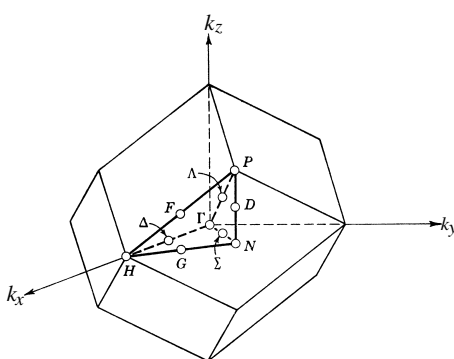


図 8: bcc 構造のブリュアンゾーン.

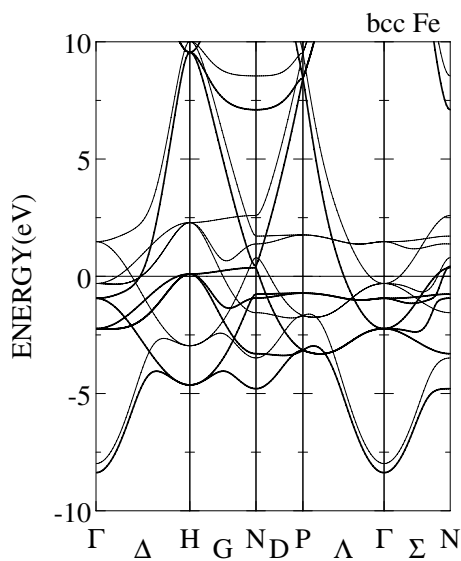


図 9: bcc Fe のバンド構造. 多数スピンバンドを太線で, 少数スピンバンドを細線で描いてある. エネルギーの原点はフェルミ準位に選んである.

8 入力データの概要

この節では、fcc Cu の計算を例に取り、3つの入力データ `sets.in`, `lapw.in`, `doss.in` の概要を説明する。

8.1 入力データ：sets.in

`sets.in` は結晶構造等の準備計算 `xsets` の入力データで計算の対象とする系を指定する。ここでは fcc Cu の場合の入力データ `sets.in` を取り上げる。(01:等はファイル中での行番号を示すもので、実際のデータには含まれていない。)

```
01: fcc Cu
02: -----nspin
03: 1
04: -----space group
05: Fm-3m
06: 3.61 3.61 3.61
07: 90.0 90.0 90.0
08: -----atoms
09: 1
10: Cu 1
11: 0.0 0.0 0.0
12: -----k points
13: 0
14: 8 8 8
```

01 行目は 80 英数字以内のコメント行である。計算結果が出力されるファイルのヘッダーとして用いられる。02 行目はコメント行であり、データのセパレータとして用いている。03 行目は変数 `NSPIN` として入力され、2 の場合スピン分極計算を、1 の場合スピン非分極計算を表す。04 行目はコメント行であり、データのセパレータとして用いている。05 行目は空間群を入力する。spgrdata に許されている空間群の名前と晶系及び群の生成元が示されている。06 行目は格子定数 a, b, c を Å 単位で入れる。07 行目は格子主軸間の角度 α, β, γ を度単位で入れる。a, b, c や α, β, γ を空間群で与えられる晶系と矛盾するデータとして入力した場合には、空間群の晶系が優先される。例えば、立方晶系であるのに $a \neq b$ としてデータを入力した場合には b に a の値が代入される。表 2 に格子定数と結晶系及び格子の型の関係を示す。08 行目はコメント行であり、データのセパレータとして用いている。09 行目は結晶学的な意味での原子の種類の数を表し、変数 `NTTP` として入力される。つまり、同じ元素であっても、対称性で結ばれない場合は別の種類として数える。10 行目は元素名とその種類が単位胞内に有する原子位置の数。11 行目は、原子位置を a, b, c 単位で与える。12 行目はコメント行であり、データのセパレータとして用いている。13 行目は k 点メッシュの取り方で原点を含む等間隔の場合は 0、原点を含まない等間隔の場合は -1、具体的な k 点リストを以下に与える場合は、その k 点数を与える。14 行目は k 点メッシュの場合の 3 次元メッシュ数。k 点リストの場合は各行に、 k 点座標 ($2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c$ 単位) 及び k 積分の重みを与える。

8.2 入力データ：lapw.in

`lapw.in` は LAPW 計算 `xlapw` の入力データで計算を制御するパラメータ指定する。ここでは、fcc Cu に対する SCF 計算用入力データ `lapw.inSCF` を示す。(01:等はファイル中での行番号を示すもので、実際

表 2: 格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, 結晶系, 格子の型の関係. 単斜晶でのユニーク軸を c 軸に選んでいる.

結晶系	a	b	c	α	β	γ	格子の型
立方晶	a	a	a	90	90	90	P, I, F
正方晶	a	a	c	90	90	90	P, I
斜方晶	a	b	c	90	90	90	P, I, F, C
六方晶	a	a	c	90	90	120	P
三方晶	a	a	a	α	α	α	P(R)
単斜晶	a	b	c	90	90	γ	P, B
三斜晶	a	b	c	α	β	γ	P

のデータには含まれていない.)

```
01:HiLAPW 1.0
02:      20.0          emax
03:      80.0          egmax
04:      -1          lbroad
05:      0.005        deltae
06:      10          ne
07: c 0.0 c 0.0 c 0.0          ezr
08:      -1          atomic_loop_mode
09:      loop dta scf cmix smix field
10:      10 0.00      5 0.20 0.00 0.00 0.00
```

01 行目は 80 英数字以内のコメント行である. 02 行目及び 03 行目にはそれぞれ基底関数及び電子密度展開に用いられる平面波のカットオフエネルギーを Ry 単位で与える. 04 行目はブリュアンゾーン積分の方法を指定する. -1 のとき補正付の四面体法, 0 のとき通常の四面体法, 1 のときフェルミ分布関数法, 2 のとき誤差関数法となる. 05 行目は, フェルミ分布関数法及び誤差関数法のとときのぼかし幅を Ry 単位で与える. 06 行目は考慮する価電子状態数を与える. 全価電子数の半分より大きい値を与える必要がある. その必要最小値及びある適切な値が `xsets` の実行後 `sets.out` 中に次の様 (fcc Cu の例) に与えられているので参考にとるとよい.

```
NUMBER OF VALENCE STATES
  MINIMUM      =      6
  APPROPRIATE=      9
```

07 行目は各原子種毎, 各軌道角運動量毎にエネルギーパラメータをどのように設定するかを指示する. 通常は, この例のように s, p, d ともに c 0.0 とし, 各球面波に射影した状態密度の占有部分の重心にとる. 同じ軌道角運動量をもつ浅い内殻準位の存在する場合にはゴーストバンドの発生を抑えるためにエネルギーパラメータをフェルミ準位よりも上に設定する必要がある. 例えば, フェルミ準位より 1Ry 上に設定する場合には, その軌道角運動量に対する球面波に対して f 1.0 とする. 08 行目は原子に働く力の計算を制御する. -1 のとき原子に働く力は計算されない. 0 のとき原子に働く力が計算される. 1 以上の場合には原子に働く力に従って構造最適化をさせることが可能であるが, 多少のノウハウが必要なので通常は指定しないこと. 09 行目はコメント行であるが, ここではそれ以下のデータ行の説明に用いている. 10 行目は SCF 計算のループを制御する. この指定の場合, 5 次の拡張アンダーソンミキシング法により 0.2

の電子密度混合比を用いて 10 回のループを実行することを意味している。(以下の強磁性 Fe の場合にあるように、スピン密度が有限に存在する場合にはスピン密度の混合比及び磁場をこの行で別途指定することができる。)

8.3 入力データ : doss.in

doss.in は状態密度計算 xdoss の入力データで計算を制御するパラメータ指定する。ここでは、fcc Cu に対する入力データ doss.in を示す。(01:等はファイル中での行番号を示すもので、実際のデータには含まれていない。)

```
01:doss.in
02:-0.2 1.8 2000
03:1
04:0 0 0
```

01 行目は 80 英数字以内のコメント行である。02 行目は状態密度を計算するエネルギー範囲 (Ry 単位) とその刻み数を与える。どのエネルギー範囲を計算するかは lapw.out ファイル (もしくはファイル名が変更されて例えば outA2) の中の BAND OCCUPATION の結果を見るとそれぞれのバンドのエネルギー位置が分かる。03 行目は部分状態密度を射影する調和関数を指定する。0 の場合は球面関数、1 の場合は立方関数、2 の場合は六方関数である。04 行目は調和関数における主軸を回転させるためにオイラー角 (α, β, γ) を度単位で与える。

状態密度の計算結果はファイル pdos に出力されるが、どの数値がどの成分であるかを示す表がファイル pdos.index に表となって出力されるので、状態密度の図を描くときに参照するとよい。

参考文献

- [1] 小口多美夫, バンド理論, (内田老鶴圃, 1999).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 392 (1937).
- [3] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [4] D.D. Koelling and G. Arbman, J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 2041 (1975).
- [5] J.M. Soler and A.R. Williams, Phys. Rev. B **40**, 1560 (1989).
- [6] J.M. Soler and A.R. Williams, Phys. Rev. B **42**, 9728 (1990).
- [7] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 3107 (1977).
- [8] V. Eyert, J. Comp. Phys. **124**, 271 (1996).
- [9] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [10] P.E. Blöchl, O. Jepsen and O.K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [11] 柳瀬章, 空間群のプログラム, (裳華房, 1995).
- [12] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30**, 244 (1944).

HiLAPW

— 応用編 —

広島大学大学院先端物質科学研究科
小口多美夫

1 はじめに

基礎編の冒頭にも強調したように、第一原理計算の目的はただ単にバンド構造を求めることに留まらず、興味ある物質系の興味ある物理量を求め、実験から得られた測定値と直接的に比較しその発現機構を探り、また時には、実験に先駆けて物理量を予測するところにある。この応用編では、その手始めとして、得られたバンド構造に基づいてボルツマン理論を応用した場合に必要なバンド分散のフェルミ面上での群速度であるフェルミ速度とバンド分散の二次微分係数から得られるホール係数の計算の実際を HiLAPW の応用編として紹介しよう。

まず次節では、ボルツマン理論における輸送現象の基礎知識に簡単に触れ、第3節では、バンド分散の微分を効率よく、精度よく実現するためのバンドフィッティングの手法について説明する。第4節では、応用例として基礎編でも取り上げた fccCu でのフェルミ速度とホール係数計算の結果を示す。

ボルツマン理論に関するより詳しい説明としては、Ziman[1] や Ashcroft[2] の教科書を参考にするとよい。

2 ボルツマン理論

2.1 ボルツマン方程式

一電子状態のエネルギーが $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ で与えられるとき、温度 T での熱平衡状態は

$$f_{\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)/k_B T]} \quad (1)$$

のフェルミ・ディラック分布関数で与えられる。ここで、 μ は化学ポテンシャルである。

いま、外場や温度勾配が原因となって局所的に分布が (1) からずれる場合 (非平衡状態) を考察する。この目的のために、波数 \mathbf{k} をもった電子の時刻 t 、位置 \mathbf{r} での局所的な分布関数 (濃度) を $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$ で表すことにし、以下に示すような三通りの原因により $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$ の時間変化が決定されるとする。

【1】速度場による効果 (拡散項)

波数 \mathbf{k} をもった電子の速度が $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ のとき

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - t\mathbf{v}_{\mathbf{k}}, 0) \quad (2)$$

が成り立つから、拡散による濃度の時間変化は

$$\left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{diff} = -\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{k}} \quad (3)$$

となる。

[2] 外部磁場・電場による効果（外場項）

外部電場 \mathbf{E} ，外部磁場 \mathbf{B} がかけられたとき，電荷 $-e$ をもち速度 $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ で運動している電子の運動方程式は，半古典論により

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E} - e\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B} \quad (4)$$

であるから， $\dot{\mathbf{k}}$ を波数空間での速度と考えて

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = f_{\mathbf{k}-t\dot{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}, 0) \quad (5)$$

より，外場による濃度の時間変化は

$$\left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{field} = \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \quad (6)$$

となる。

[3] 不純物や格子振動等による散乱の効果（散乱項）

\mathbf{k} から \mathbf{k}' への散乱確率を $Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ とする弾性散乱が支配的である場合は

$$\left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{scatt} = \int [f_{\mathbf{k}'}(1 - f_{\mathbf{k}}) - f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}'})] Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d^3\mathbf{k}' \quad (7)$$

と書ける。しかしながら，散乱による効果を具体的に書き下し，さらに計算を実行することはたいへん難しい。そこで，以下の議論では最も単純な緩和時間近似を用いることにする。

空間のいかなる場所においても，濃度が時間的に変化しない定常状態にあるとすると

$$\left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{diff} + \left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{field} + \left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{scatt} = 0 \quad (8)$$

が成り立つ。すなわち，各項を代入して

$$-\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{k}} + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} + \left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{scatt} = 0 \quad (9)$$

のボルツマン方程式を得る。

ここで，定常状態における分布が平衡状態から大きくはずれないと仮定して

$$g_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0 \quad (10)$$

とする。このとき，有限の $g_{\mathbf{k}}$ と $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ は電流を与え，その電流密度 \mathbf{J} は

$$\mathbf{J} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} (-e)\mathbf{v}_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \quad (11)$$

となる。なお，波数空間での単位体積あたりの状態数は $\Omega/(2\pi)^3$ である。

以下では，ボルツマン方程式をもとにして電場や磁場が存在する場合の電流の式，すなわち電気伝導度の式を導く。温度勾配（温度の空間的な分布）がある場合には上の拡散項のために電流が生ずる（熱電効果）。この効果については別稿に概説する。

2.2 電場 \mathbf{E} による電流

電場 \mathbf{E} のみが存在するときの分布関数の変化を $g_{\mathbf{k}}^{(0)}$ として、ボルツマン方程式 (9) において拡散項及び磁場による項を無視し、(10) を用いると

$$\begin{aligned} -e \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} &= - \left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{scatt} \\ &= \frac{g_{\mathbf{k}}^{(0)}}{\tau} \end{aligned} \quad (12)$$

を得る。ここで、一様電場であるため $\nabla_{\mathbf{r}} g_{\mathbf{k}}^{(0)} = 0$ であり、項 $\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}^{(0)}$ は E^2 に比例するので無視した。また、次式の関係を用いた。

$$\nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^0 = \nabla_{\mathbf{k}} f^0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \hbar \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \quad (13)$$

(12) の二番目の等号は緩和時間近似を意味し、電場が切られた後は緩和時間 τ で $g_{\mathbf{k}} \propto e^{-t/\tau}$ に従って減衰する解を与える。結局、電場 \mathbf{E} による電流密度 $\mathbf{J}^{(0)}$ は、(11) に濃度の変化量 $g_{\mathbf{k}}^{(0)}$ を代入して

$$\mathbf{J}^{(0)} = e^2 \tau \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} \quad (14)$$

と書き表せ、オームの法則 $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ に当てはめると、伝導度テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ は

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \tau \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) v_{\mathbf{k}\alpha} v_{\mathbf{k}\beta} \quad (15)$$

となるのが分かる。ここで、 $v_{\mathbf{k}\alpha} = \{\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\}_{\alpha}$ と記した。

系が時間反転対称性を有する場合、一電子状態のエネルギーは波数空間で偶関数 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{-\mathbf{k}}$ であるから $v_{\mathbf{k}\alpha}$ は一般的に奇関数である。従って、 $\alpha \neq \beta$ に対して対称性より $\sigma_{\alpha\beta} = 0$ である。以下の議論では、その対角成分 $\sigma_{\alpha\alpha}$ のみを考慮することにする。

(15) における積分は、絶対零度では群速度の自乗のフェルミ面上での積分を表しているので

$$\left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) = \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \quad (16)$$

を用いて

$$v_{F\alpha}^2 D(\varepsilon_F) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) v_{\mathbf{k}\alpha}^2 \quad (17)$$

$$D(\varepsilon_F) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \quad (18)$$

によりフェルミ速度 $v_{F\alpha}$ を定義する。

2.3 電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{B} による電流

電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{B} が共存する場合、緩和時間近似の範囲でのボルツマン方程式は

$$\begin{aligned} -e \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} &= \frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau} - \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \\ &= \tau^{-1} \left[1 - \frac{e\tau}{\hbar} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} \right] g_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (19)$$

と書けるので、分布関数の変化量は形式的に

$$g_{\mathbf{k}} = \left[1 - \frac{e\tau}{\hbar} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} \right]^{-1} (-e)\tau \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} \quad (20)$$

と表せ、磁場 \mathbf{B} で展開すると、その 0 次項は上で求められた $g_{\mathbf{k}}^{(0)}$ を与え、1 次項は

$$g_{\mathbf{k}}^{(1)} = \frac{e\tau}{\hbar} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} (-e)\tau \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} \quad (21)$$

となる。この 1 次項による電流密度は

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^{(1)} &= \frac{e^3 \tau^2}{\hbar} \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) \\ &= -\frac{e^3 \tau^2}{\hbar} \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \nabla_{\mathbf{k}}) \cdot \mathbf{B} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}) \end{aligned} \quad (22)$$

と表される。

(22) のより具体的な表式をみるため、電場を β 方向、磁場を γ 方向にかけたときの α 方向に観測される電流を考え、電場と磁場の積に比例する形に電流を書くことにより伝導度テンソル $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ を定義すると

$$J_{\alpha}^{(1)} = \sigma_{\alpha\beta\gamma} E_{\beta} B_{\gamma} \quad (23)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma} = -\frac{e^3 \tau^2}{\hbar} \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) v_{\mathbf{k}\alpha} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \nabla_{\mathbf{k}})_{\gamma} v_{\mathbf{k}\beta} \quad (24)$$

を得る。

(24) において、 (α, β, γ) はサイクリックな記号であるとする

$$(\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \nabla_{\mathbf{k}})_{\gamma} = v_{\mathbf{k}\alpha} (\partial/\partial k_{\beta}) - v_{\mathbf{k}\beta} (\partial/\partial k_{\alpha}) \quad (25)$$

であるから、 $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ の α と β の交換に関して

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma} = -\sigma_{\beta\alpha\gamma} \quad (26)$$

であることが容易に示される。これがオンサガーの定理である。また、この定理より $\sigma_{\alpha\alpha\gamma} = 0$ である。

2.4 ホール係数

前二節での結果を用いて、ホール係数の表式を求めてみよう。電場を y 方向に、磁場を z 方向にかけたときの x 方向の電流を観測することにする。このとき、 y 方向には電流を取り出す端子がついていないので、その方向の電流 J_y は 0 である。しかしながら、磁場によるローレンツ力のために曲げられた電子の軌道に起因して、 x 方向にも (内部) 電場が発生する。この状況をまとめて

$$J_x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xyz} E_y B_z \quad (27)$$

$$J_y = \sigma_{yxz} E_x B_z + \sigma_{yy} E_y = 0 \quad (28)$$

が成り立つ。(28) の式にオンサガーの定理 (26) を用いて E_x を求め

$$E_x = \frac{\sigma_{yy}}{\sigma_{xyz} B_z} E_y \quad (29)$$

(27) に代入すると

$$J_x = \left[\frac{\sigma_{xx} \sigma_{yy}}{\sigma_{xyz} B_z} + \sigma_{xyz} B_z \right] E_y \quad (30)$$

を得る。いま考えている配置でのホール抵抗は $R_{xyz}^H = E_y / J_x B_z$ で定義されるから、磁場の高次項を無視して

$$R_{xyz}^H = \frac{\sigma_{xyz}}{\sigma_{xx} \sigma_{yy}} \quad (31)$$

が求められる。

2.5 自由電子系の場合

エネルギーが放物線的

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \quad (32)$$

に振る舞う自由電子の場合には、上で示した量を簡単に表現することが可能である。以下に、結果だけをまとめて示す。

$$\text{群速度: } v_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \quad (33)$$

$$\text{状態数: } N(\varepsilon) = \frac{2\Omega}{8\pi^3} \frac{4\pi}{3} k^3 = \frac{\Omega}{3\pi^3} \hbar^{-3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \quad (34)$$

$$\text{状態密度: } D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{\Omega}{3\pi^3} \hbar^{-3} (2m)^{3/2} \frac{3}{2} \varepsilon^{1/2} \quad (35)$$

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 \tau}{m\Omega} \frac{2}{3} \varepsilon_F D(\varepsilon_F) \quad (36)$$

$$\sigma_{xyz} = -\frac{e^3 \tau^2}{m^2 \Omega} \frac{2}{3} \varepsilon_F D(\varepsilon_F) \quad (37)$$

$$R_{xyz}^H = -\frac{3\Omega}{2e} (\varepsilon_F D(\varepsilon_F))^{-1} = -\frac{\Omega}{Ne} \quad (38)$$

3 バンドフィッティング

通常のバンド計算では、ある与えられた波数ベクトル \mathbf{k} に対してハミルトニアン of 行列（基底関数が非直交の場合には重なり積分の行列も）が計算され、それを対角化することによりエネルギー固有値 $\varepsilon_n^{\mathbf{k}}$ が求められる。（ここで、 n は同じ \mathbf{k} の中で状態を区別するバンド指数である。以下の記述では表記を簡便にするため n を省略する。また、 \mathbf{k} を上ツキで表した場合は、有限の離散的な波数 \mathbf{k} に対して計算されたことを意味する。）しかしながら、フェルミ準位 ε_F に等しいエネルギー固有値が波数空間 \mathbf{k} で作る立体

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_F \quad (39)$$

すなわち、フェルミ面を描く場合や、エネルギー固有値の波数空間での勾配

$$v(\mathbf{k}) = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (40)$$

すなわち、群速度を求める場合など、任意の連続的な \mathbf{k} に対して容易に $\varepsilon(\mathbf{k})$ を与える解析的な表現があればたいへん便利である。本稿では、その目的のために $\varepsilon^{\mathbf{k}}$ を適当な解析的関数 $\varepsilon(\mathbf{k})$ で表現する手法について概説する。

3.1 フーリエ表現

いま対象とする $\varepsilon(\mathbf{k})$ はブロッホ状態の固有値であるから、波数空間 \mathbf{k} で周期性がある。

$$\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (41)$$

ここで、 \mathbf{K} は任意の逆格子ベクトルである。つまり、 $\varepsilon(\mathbf{k})$ は実格子ベクトルを \mathbf{R} として、次式のようにフーリエ表現が可能である。

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \quad (42)$$

$\varepsilon(\mathbf{k})$ は実数であるから, (42) の複素共役をとって

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{k}) &= [\varepsilon(\mathbf{k})]^* \\ &= \sum_{\mathbf{R}} [\varepsilon_{\mathbf{R}}]^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} [\varepsilon_{-\mathbf{R}}]^* \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\end{aligned}\tag{43}$$

すなわち, 展開係数には一般的に

$$[\varepsilon_{-\mathbf{R}}]^* = \varepsilon_{\mathbf{R}}\tag{44}$$

なる関係がある. そこで, (42) を

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\mathbf{R}}^{(C)} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\mathbf{R}}^{(S)} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\tag{45}$$

と実数係数 $\varepsilon_{\mathbf{R}}^{(C)}$, $\varepsilon_{\mathbf{R}}^{(S)}$ を用いて表現する.

3.2 時間反転対称性

時間反転操作は

$$K = -i\sigma_y K_0\tag{46}$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\tag{47}$$

で定義される. ここで, K_0 は複素共役をとる演算子である. スピン軌道相互作用を含むハミルトニアン \mathcal{H} は磁場¹ のないとき時間反転に対して不変である [3, 4].

$$K\mathcal{H}K^{-1} = \mathcal{H}\tag{48}$$

周期系一電子状態の定常状態であるブロッホ関数 $\psi^{\mathbf{k}}$ に対して時間反転を作用させると

$$K\psi^{\mathbf{k}} = \psi^{-\mathbf{k}}\tag{49}$$

となるから, 波数空間で反転させた状態は元の状態と同じエネルギー固有値を有する.

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k})\tag{50}$$

したがって, この場合, (45) の \sin 項は反転に対して奇であるため恒等的に 0 になる.

一方, ハミルトニアンにスピン軌道相互作用が含まれない場合はスピン空間と軌道空間の相対的な関係はないので, たとえゼーマン項が存在する場合であっても, 時間反転を波動関数とハミルトニアンに作用させることは単にスピン空間を反転させた状況に相当するので, (50) の関係は保たれる.

結局, スピン軌道相互作用とゼーマン項が同時に存在する場合にのみ (45) の \sin 項を考慮に入ればよいことが分かった.

¹ 局所スピン密度近似では, スピン分極が存在する場合に, それによる内部磁場とスピンのゼーマン相互作用的に結合する項がハミルトニアンに含まれる.

3.3 回転対称性

ブロッホの定理より波数空間での回転操作には

$$\psi^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \lambda^{\{\alpha|\mathbf{a}\}} \{\alpha|\mathbf{a}\} \psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (51)$$

$$|\lambda^{\{\alpha|\mathbf{a}\}}|^2 = 1 \quad (52)$$

なる関係があるから、ハミルトニアン \mathcal{H} が群の操作 $\{\alpha|\mathbf{a}\}$ に対して不変

$$\{\alpha|\mathbf{a}\} \mathcal{H} \{\alpha|\mathbf{a}\}^{-1} = \mathcal{H} \quad (53)$$

であるとき、一電子方程式

$$\mathcal{H} \psi^{\mathbf{k}} = \varepsilon^{\mathbf{k}} \psi^{\mathbf{k}} \quad (54)$$

の両辺に左から $\{\alpha|\mathbf{a}\}$ を作用させて

$$\{\alpha|\mathbf{a}\} \mathcal{H} \psi^{\mathbf{k}} = \varepsilon^{\mathbf{k}} \{\alpha|\mathbf{a}\} \psi^{\mathbf{k}} \quad (55)$$

$$\mathcal{H} \{\alpha|\mathbf{a}\} \psi^{\mathbf{k}} = \varepsilon^{\mathbf{k}} \{\alpha|\mathbf{a}\} \psi^{\mathbf{k}} \quad (56)$$

となり、(51) を用いると

$$\mathcal{H} \psi^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon^{\mathbf{k}} \psi^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (57)$$

を得るから、波数空間で回転させた状態のエネルギー固有値には

$$\varepsilon(\alpha\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (58)$$

が成り立つ。すなわち、ブロッホ状態のエネルギー固有値は波数空間において空間群の回転操作に対して不変（全対称）である。

(45) において (58) の関係を用いると

$$\begin{aligned} \varepsilon(\alpha\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\mathbf{R}}^{(C)} \cos(\alpha\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\mathbf{R}}^{(S)} \sin(\alpha\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\mathbf{R}}^{(C)} \cos(\mathbf{k} \cdot \alpha^{-1}\mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\mathbf{R}}^{(S)} \sin(\mathbf{k} \cdot \alpha^{-1}\mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\alpha\mathbf{R}}^{(C)} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{\alpha\mathbf{R}}^{(S)} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (59)$$

となり、展開係数に関して

$$\varepsilon_{\alpha\mathbf{R}}^{(C,S)} = \varepsilon_{\mathbf{R}}^{(C,S)} \quad (60)$$

を得るから、(45) を次の様に書き換える。

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}}^{\text{irr.}} \varepsilon_{\mathbf{R}}^{(C)} C_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{irr.}} \varepsilon_{\mathbf{R}}^{(S)} S_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) \quad (61)$$

$$C_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = g^{-1} \sum_{\alpha} \cos(\mathbf{k} \cdot \alpha\mathbf{R}) \quad (62)$$

$$S_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = g^{-1} \sum_{\alpha} \sin(\mathbf{k} \cdot \alpha\mathbf{R}) \quad (63)$$

ここで、(61) における和は、既約な（回転操作で結びつかない独立な）実格子ベクトル \mathbf{R} についてのみとられる。また、 g は群の操作（元）の数である。(62) と (63) は回転操作に対して全対称な星関数であり、回転に空間反転が含まれる場合は (63) は恒等的に 0 となることに注意すべきである。

3.4 最小自乗フィッティング

(61)における係数 $\epsilon_{\mathbf{R}}^{(C,S)}$ を決定する最も簡単な方法は最小自乗法を用いることである。すなわち、与えた $N_{\mathbf{k}}$ 個の波数ベクトルの組 \mathbf{k} に対して計算されたエネルギー固有値 $\epsilon^{\mathbf{k}}$ を用いて

$$\sum_{\mathbf{k}} |\epsilon^{\mathbf{k}} - \epsilon(\mathbf{k})|^2 \quad (64)$$

を最小化することで係数が求められる。独立な星関数の数 N_{star} （既約な格子ベクトル \mathbf{R} の数。ただし、 \sin 関数も含まれる場合はその2倍。）は一般的に $N_{star} \leq N_{\mathbf{k}}$ である。

3.5 スプラインフィッティング

通常の場合、十分な数 $N_{\mathbf{k}}$ の $\epsilon^{\mathbf{k}}$ の情報があれば最小自乗法はたいへん満足のいくフィッティング結果を与える。しかしながら、フィッティングの質を上げようとしてフィッティング関数を単純に増やすと、ある特定の係数が異常に大きくなる可能性がある。また、フィッティングはバンド指数毎になされ、有限の誤差を伴うために、高い対称性の \mathbf{k} 点のところで期待される縮退が正しく再現されないことになる。そこで、特定の係数が異常に大きくなることを避け、かつ計算された \mathbf{k} 点で固有値が厳密に一致する手法があれば、高い対称性の \mathbf{k} 点をフィッティングに含めることによりそれらの要求は満たされることになる。以下にその処方箋を与える。

いま、一般的な場合として、 N 個のサンプリングデータ

$$(x_n, f_n), \quad n = 1, N \quad (65)$$

が与えられたときに、 M 個のフィッティング関数 $F_m(x)$ を用いて

$$f(x) = \sum_{m=1}^M a_m F_m(x) \quad (66)$$

なる表現を求める問題を考察する。つまり、係数 a_m が決定されるべき量である。ここで、制限条件

$$f(x_n) = f_n, \quad n = 1, N \quad (67)$$

の下で

$$\sum_{m=1}^M \rho_m a_m^2 \quad (68)$$

を最小化する手続きを試みる。ここで、 ρ_m は適当な重みである。展開の式(66)がある M でよい表現を与えているとすると、 M を超える m に対しては係数 a_m が無視できるくらい小さくなっていると考えことができ、大きな m ほど a_m が小さくなるように重み ρ_m を大きくとればよいことになる。例えば、(61)のフーリエ表現の場合には、 $|\mathbf{R}|$ の小さい方から和に加えることにして、適当なパラメータ c_1, c_2 を用いて

$$\rho_m = 1 + c_1 \mathbf{R}^2 + c_2 \mathbf{R}^4 \quad (69)$$

と置くことが考えられる。また、制限条件を満たすためには $M > N$ であることが必要である。

さて、上での制限付きの最小化問題を解くために、ラグランジュの未定係数を λ_n として

$$I = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^M \rho_m a_m^2 - \sum_{n=1}^N (f(x_n) - f_n) \lambda_n \quad (70)$$

の極値を求める。

$$\frac{\partial I}{\partial \lambda_n} = 0 \Rightarrow f_n = f(x_n) \quad (71)$$

$$\frac{\partial I}{\partial a_m} = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho_m a_m - \sum_{n=1}^N \lambda_n F_m(x_n) = 0 \quad (72)$$

(72) から

$$a_m = \frac{1}{\rho_m} \sum_{n=1}^N \lambda_n F_m(x_n) \quad (73)$$

となり, (71) に代入すると

$$f_n = \sum_{m=1}^M \frac{1}{\rho_m} \left[\sum_{n'=1}^N \lambda_{n'} F_m(x_{n'}) \right] F_m(x_n) \quad (74)$$

を得る. サンプルング点でのフィッティング関数 $F_m(x_n)$ からなる (対称) 行列

$$A_{nn'} = \sum_{m=1}^M \frac{1}{\rho_m} F_m(x_n) F_m(x_{n'}) \quad (75)$$

を定義すると

$$f_n = \sum_{n'=1}^N A_{nn'} \lambda_{n'} \quad (76)$$

と書き下せるので, ラグランジュの未定係数は A の逆行列を計算して

$$\lambda_n = \sum_{n'=1}^N \{A^{-1}\}_{nn'} f_{n'} \quad (77)$$

と求まり, 展開係数は (73) から

$$\begin{aligned} a_m &= \frac{1}{\rho_m} \sum_{n=1}^N \left[\sum_{n'=1}^N \{A^{-1}\}_{nn'} f_{n'} \right] F_m(x_n) \\ &= \sum_{n=1}^N U_{mn} f_n \end{aligned} \quad (78)$$

$$U_{mn} = \frac{1}{\rho_m} \sum_{n'=1}^N F_m(x_{n'}) \{A^{-1}\}_{n'n} \quad (79)$$

と計算されることになる. ここで, 行列 U はサンプルング点 $\{x_n\}$ とそこでのフィッティング関数の値 $F_m(x_n)$ だけに依存し, サンプルング点での関数値 f_n には依存しないことに注意すべきである. つまり, いま考察しているバンド構造のフィッティングの場合においては, バンド計算を実行したサンプルング \mathbf{k} 点でフィッティング関数値を計算し, 行列 U を一度だけ求めておけば, 全てのバンドに対するフィッティング係数を (78) により得ることができるのである.

3.6 群速度

(61) の表現を使うと (40) の群速度は簡単に計算可能となる.

$$v(\mathbf{k}) = \hbar^{-1} \left[\sum_{\mathbf{R}}^{\text{irr.}} \epsilon_{\mathbf{R}}^{(C)} C_{\mathbf{R}}^{(1)}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{irr.}} \epsilon_{\mathbf{R}}^{(S)} S_{\mathbf{R}}^{(1)}(\mathbf{k}) \right] \quad (80)$$

$$C_{\mathbf{R}}^{(1)}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = -g^{-1} \sum_{\alpha} \alpha \mathbf{R} \sin(\mathbf{k} \cdot \alpha \mathbf{R}) \quad (81)$$

$$S_{\mathbf{R}}^{(1)}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = g^{-1} \sum_{\alpha} \alpha \mathbf{R} \cos(\mathbf{k} \cdot \alpha \mathbf{R}) \quad (82)$$

4 フェルミ速度とホール係数の計算

4.1 インストール

HiLAPWの基本パッケージには、前節に述べたバンドフィッティングのツールも含まれており、ディレクトリ /hilapw/sources_fermi にソースファイルが置かれている。makefile の設定は基礎編と同じである。ディレクトリ /hilapw/sources において事前にmake が実行されておりオブジェクトファイルが残されている状態で、make を用いてコンパイルしよう。

```
# cd ~/hilapw/sources\_fermi
# make all
# make install
```

3つの実行ファイルxfitb, xferv, xfermが作成され、 /hilapw/bin に置かれる。

4.2 fcc 構造の Cu のバンドフィット

基礎編に示した例題に従ってfcc CuのSCF計算が既に行われているものとする。すなわち、JOB-SCFにおける2回目のSCF計算(ファイル修飾子A2)の結果を用いることにする。

まず、バンドフィッティングxfitbを実行するための入力ファイルfitb.inを次の様に作成する。(01:等はファイル中での行番号を示すもので、実際のデータには含まれていない。)

```
01:fitb.in: Energy Band Fitting
02:NB1 NB2 -----
03: 5 6
04:MODE 1:Least-Square, 2:SPLINE -----
05: 1
06:Number of Star Functions -----
07: 100
```

01行目は80英数字以内のコメント行である。02,04,06行目はコメント行であり、データのセパレータとして用いている。03行目はフィッティングの対象となるバンドインデックスの始めが5でと終わりが6であることを示す。SCF計算の結果outA2の中を見ると各バンドのスピンの占有数を示している場所がある。

```
----- BAND OCCUPATION
BAND      E-MIN      E-MAX      WEIGHT
  1    -0.11418    0.28336    1.00000
  2     0.24606    0.35267    1.00000
  3     0.31216    0.45213    1.00000
  4     0.34935    0.46374    1.00000
  5     0.38473    0.46374    1.00000
  6     0.40909    1.03489    0.50000
  7     0.85113    2.28085    0.00000
  8     1.15522    2.43895    0.00000
  9     1.21849    2.47459    0.00000
 10     1.92685    2.73207    0.00000
```

SUM 5.50000

ここから、6番目のバンドが半占有でフェルミ面を構成していることが分かるが、ここでは試しに全占有された5番目のバンドも含めて5と6番目のバンドをフィットしてみることにする。05行目は最小自乗フィッティング法を用いることを示す。07行目は、そのときの星関数の数が100であることを与える。最小自乗法の場合、星関数の数はフィットするデータ点数を越えられない、すなわち、今の場合サンプリングされるk点数は145点であるので145までの正整数値が許される。

もし、05行目で2としてスプライン法を選択した場合、逆に星関数の数はサンプリング数より大きくなければいけないことに注意すべきである。

以上の準備の下に、xfitbを実行する。

```
# cd ~/hilapw1/Cu
# cp wavA2 wavin
# xfitb
```

出力ファイルfitb.outの終わりの方にフィッティングの程度が出力される。

===== VERFIT

NUMBER OF SAMPLING POINTS = 145

NUMBER OF FITTING FUNCTIONS= 100

SPIN BAND	K	FITTED-E	GIVEN-E	ERROR
1	1	0.41122E+00	0.41111E+00	0.11568E-03
1	1	0.41006E+00	0.41033E+00	-0.27112E-03
1	1	0.40910E+00	0.40908E+00	0.19304E-04
.
.
1	2	0.91571E+00	0.91021E+00	0.55017E-02
1	2	0.91339E+00	0.91142E+00	0.19671E-02
1	2	0.10308E+01	0.10349E+01	-0.40912E-02

FITTING RESULT=====

SPIN BAND	SIGMA	ERRMA
1 1	0.66828E-03	0.30241E-02
1 2	0.22227E-02	0.77624E-02

各サンプリングk点でのフィッティング誤差に加えて、全体としてのバンド毎の誤差の標準偏差（SIGMA）と最大値（ERRMA）が出力されている。

最小自乗法の場合、星関数を増加させれば当然誤差は減少するが、不必要な高調波成分が乗ってくることがある。この様なとき、スプライン法が便利である。300個の星関数でスプラインフィットした結果は、上と同等な部分で次の結果を得る。

===== VERFIT

NUMBER OF SAMPLING POINTS = 145

NUMBER OF FITTING FUNCTIONS= 300

SPIN BAND	K	FITTED-E	GIVEN-E	ERROR
1	1	0.41111E+00	0.41111E+00	0.26701E-13
1	1	0.41033E+00	0.41033E+00	0.23481E-13

```

1    1    3    0.40908E+00    0.40908E+00    0.23259E-13
.    .    .    .    .    .    .    .    .
.    .    .    .    .    .    .    .    .
1    2   143    0.91021E+00    0.91021E+00    0.23126E-12
1    2   144    0.91142E+00    0.91142E+00    0.25802E-12
1    2   145    0.10349E+01    0.10349E+01    0.23004E-12

```

FITTING RESULT=====

SPIN	BAND	SIGMA	ERRMA
1	1	0.16586E-13	0.52514E-13
1	2	0.23143E-12	0.29032E-12

サンプリング点では（数値誤差の範囲で）完全に一致したフィッティングが実現されたことが分かる。

スプライン法の場合、星関数の数はサンプリング点数より多くなくてはならないことは述べたが、それを満たしても計算途中の行列計算部分でエラー終了することが場合により起こる。例えば、終了時のメッセージが以下の文の場合など。

```
STOP ***ERROR:(HMATRIX) DPOTRF INFO>0
```

このときは、星関数を増やして実行し直すと大抵は問題なく終了するはずである。ただし、だからといってむやみに星関数を大きく取りすぎることはやはり高調波成分を増やしてしまう結果となり好ましくないことに注意すべきである。

4.3 fcc 構造の Cu のフェルミ速度とホール係数

ひとたび解析的な関数で表されたバンド構造はその微係数を計算したり、また微係数をフェルミ面上で積分したりすることが容易に実行できる。それを実行するのがxfervである。それを実行する前に、入力ファイルferv.inを次の様に作成する。

```

01:ferv.in: Fermi Velocity
02:Emin Emax Newin -----
03:0.5810473 0.5810473 0
04:NKPT/NQ -----
05: 0
06: 16 16 16

```

01行目は80英数字以内のコメント行である。02,04行目はコメント行であり、セパレータとして用いている。本計算では、リジッドバンド近似の範囲でフェルミ準位を可変させてフェルミ速度等の計算が可能なので、03行目では可変させるフェルミ速度の最小値 (Emin)、最大値 (Emax) とそのきざみ数 (Newin) を与える。ここでは、outA2から読めるフェルミ準位値 (0.5810473) のみを与えている。05,06行目でk積分するブリュアンゾーンきざみの情報を入力ファイルsets.inに準じて指定する。ここでは、Γ点を含めた16×16×16きざみのメッシュ、すなわち、A2のSCF計算と同じメッシュを取ることを指示している。

バンドフィットがうまくできていればファイルfitcにフィッティングの情報があるので、xfervとタイプするだけで実行可能である。仮定したフェルミ準位値毎に状態密度の情報

```

IE    =    0  EF    =    0.58112
          TOTAL DOS    TOTAL IDOS
          4.11516383    3.00030664

```

(/Ry-cell)			
SPIN	BAND	DOS	IDOS
1	1	0.00000000	1.00000000
1	2	2.05758192	0.50015332

(/Ry-cell-spin)

フェルミ速度の情報

FERMI VELOCITY		
Vx	0.58686342	0.64194056
Vy	0.58686342	0.64194056
Vz	0.58686342	0.64194056
VF	1.01647727	1.11187366
Vx	0.48529835	0.53084360
Vy	0.48529835	0.53084360
Vz	0.48529835	0.53084360
	(Ry.a.u.)	(10E8 cm/s)

プラズマ振動数の情報とホール係数の情報

PLASMA FREQUENCY		
X	0.66991726	9.11476031
Y	0.66991726	9.11476031
Z	0.66991726	9.11476031
	(Ry.a.u.)	(eV)
Hall Coefficients		
XYZ	-29.80131659	-3.89798241
YXZ	29.80131659	3.89798241
YZX	-29.80131659	-3.89798241
ZYX	29.80131659	3.89798241
ZXY	-29.80131659	-3.89798241
XZY	29.80131659	3.89798241
	(Ry.a.u.)	(10E-11 m ³ /C)

を得る。表 1 に、計算されたフェルミ速度とホール係数を以前に報告されたバンド計算の結果 [5] 及び実験値と比較する。状態密度やフェルミ速度は k 点数において $16 \times 16 \times 16$ メッシュで既によく収束している

表 1: フェルミ単位での状態密度, フェルミ速度とホール係数の比較. HiLAPW(16) 及び HiLAPW(32) は, フェルミ速度とホール係数の計算で用いた k メッシュが $16 \times 16 \times 16$ 及び $32 \times 32 \times 32$ の場合の結果, Beaulac は以前のバンド計算 [5], 実験値はその文献の表 I で引用されていたものを表す. 状態密度の単位は /Ry-cell-spin, フェルミ速度の単位は 10^8cm/s , ホール係数の単位は $10^{-11} \text{m}^3/\text{C}$ である.

	HiLAPW(16)	HiLAPW(32)	Beaulac	expr.
$N(\varepsilon_F)$	2.058	2.036	1.89	—
v_F	1.112	1.123	1.080	—
R_H	-3.90	-4.52	-5.30	-5.17

が、ホール係数に関してはより多くの k 点数が必要であることが分かる。これはホール係数を与える伝導度テンソル (24) がバンド分散の二階微分を含んであるからである。

参考文献

- [1] J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, 2nd Ed., Chap. 7 (Cambridge University Press, 1972).
- [2] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Intl. Ed., Chap. 12 and 13 (Harcourt Brace College Publishers, 1976).
- [3] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人, 配位子場理論とその応用 (裳華房, 1976) 第 9 章, pp.205.
- [4] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝, 応用群論 (裳華房, 1976) 第 12 章, pp.318.
- [5] T.P. Beaulac, F.J. Pinski and P.B. Allen, *Phys. Rev. B* **23**, 3617 (1981).

HiLAPW

— バージョン 1.12 —

広島大学大学院先端物質科学研究科
小口多美夫

HiLAPW 基礎編及び応用編では、HiLAPW2002 (バージョン 1.0) に基づき実際の計算手順等が説明されていたが、本稿では公開最新バージョン 1.12 に対する追加説明事項を記載する。

1 バージョン 1.1 追加仕様

HiLAPW (Hiroshima Linear-Augmented-Plane-Wave) バージョン 1.1 ではバージョン 1.0 で発見されたバグ修正のためのパッチに加えて、いくつかの機能強化を行っている。

1.1 局所密度近似・一般化勾配近似の汎関数形の選択

バージョン 1.0 では明示的に局所密度近似 (LDA) の交換相関エネルギー汎関数形を選択することができなかったが、一般化勾配近似 (GGA) の汎関数を取り扱える様になったのを機に、新たに選択用ファイル `excodata` を用意し汎関数の指定を行えるようにした。使用可能な汎関数形は `excodata` に記載されており、その 1 行目に指示された汎関数が計算で採用される。標準的な `excodata` は `atomdata` 等とともに `/hilapw/data` ディレクトリに納められており、`getdata` コマンドで現在のディレクトリにコピーされる。(すでに同名ファイルがある場合は上書きされる。)

1.1.1 交換相関エネルギー関数形の選択 `excodata`

実行する前に作業ディレクトリ上で `getdata` とタイプすることにより、原子のデータ `atomdata`、原子の電子密度 `atomdens`、空間群のデータ `spgrdata` の標準的なファイルを `/hilapw/data/ディレクトリ` から取ってくることもできた。バージョン 1.1 では、使用する交換相関エネルギー (及びそのポテンシャル) の関数形を選択することが可能となり、`getdata` により標準的なファイル `excodata` が作業ディレクトリ上にコピーされる。その内容は、以下のとおりである。

```
LDA MJW
GGA PBE
LDA BH
LDA GL
LDA VWN
LDA PZ
```

このファイル `excodata` は `xlapw` 実行時に読まれ、その 1 行目の関数形が使われる。現バージョンでの可能な関数形は LDA では MJW[1], BH[2], GL[3], VWN[4], PZ[5], GGA では PBE[6] である。

この選択は、本来、計算結果が実験に合うように行うべきではない。LDA や GGA での誤差や限界の程度を知る目的で用いるべきである。しかしながら、構造の最適化などの場合に基底状態の安定構造が関数形により正しく再現されないことがあり、特定の関数形を用いざるを得ない状況が発生することは事実としてある。

1.2 コア関数の扱いと原子に働く力の修正

GGA を用いる場合、電子密度関数の二階微分が現れるための電子密度関数の表現には LDA の場合より注意が必要である。特に、FLAPW 法では muffin-tin (MT) 球を仮定しその外側では平面波表示、内側では球面波表示を行っているので球面境界での接続や内外の表現がコンシステントでなくてはならない。これまで、価電子による電子密度関数の表現には注意を払っていたが、コア電子のそれにはそれほどの精密さを要求しておらず GGA の場合に問題が生じた。

コア電子でも浅い準位の場合には小数の電子が MT 球外にしみ出す。しみ出す電子密度は価電子と同様に平面波表示をするのだが、そのフーリエ積分の際に球内は一定値として扱ってきたことがその二階微分にスプリアスなノイズを生じさせてしまった。そこで、MT 球でスムーズに連続となるように MT 球内にガウス型の分布を仮定したところ GGA の計算に問題は生じなかった。しかしながら、このために原子に働く力に大きな誤差を生むことになり、その補正項をあからさまに考慮する必要となった。コア電子の平面波表示に対するこれまでの扱いではその密度値が小さかったため、原子に働く力への誤差はたいへん小さかったが浅いコア準位を含む場合には無視できない程度の誤差を生じていたものが、今回の修正で精度の高い力を計算できるようになった。

2 バージョン 1.11 追加仕様

バージョン 1.11 ではバージョン 1.1 で発見されたバグ修正のためのパッチに加えて、原子座標の入力データに関する機能拡張を行っている。

2.1 原子座標データ入力

原子座標のデータを入力する際には、これまで単位胞に含まれるすべての原子位置データを入力し、与えた空間群とのコンシステンシーがチェックされていたが、単位胞に多くの原子が含まれる場合や対称性を固定し原子変位を与える場合などで入力データの簡素化が望まれることがある。そこで、空間群の情報を優先させ独立な原子位置のみの座標を入力することが可能となるように機能拡張を行った。

例えば、 Y_2C_3 に対する入力データ `sets.in` は以前では次のようであった。

```
Y2C3 #220 I-43d a=8.18976 x(Y)=0.05017 x(C)=0.29481
-----nspin
  1
-----space group
I-43d
  8.18976 8.18976 8.18976
  90.0 90.0 90.0
-----atoms
  2
Y 8
```

```

0.05017 0.05017 0.05017 x,x,x
0.30017 0.30017 0.30017 1/4+x,1/4+x,1/4+x
0.55017 0.44983 -0.05017 1/2+x,1/2-x,-x
0.80017 0.19983 0.69983 3/4+x,1/4-x,3/4-x
-0.05017 0.55017 0.44983 -x,1/2+x,1/2-x
0.69983 0.80017 0.19983 3/4-x,3/4+x,1/4-x
0.44983 -0.05017 0.55017 1/2-x,-x,1/2+x
0.19983 0.69983 0.80017 1/4-x,3/4-x,3/4+x

```

C 12

```

0.29481 0.00000 0.25000 x,0,1/4
-0.29481 0.50000 0.25000 -x,1/2,1/4
0.54481 0.50000 0.25000 1/4+x,1/2,1/4
0.45519 0.00000 0.25000 3/4-x,0,1/4
0.25000 0.29481 0.00000 1/4,x,0
0.25000 -0.29481 0.50000 1/4,-x,1/2
0.25000 0.54481 0.50000 1/4,1/4+x,1/2
0.25000 0.45519 0.00000 1/4,3/4-x,0
0.00000 0.25000 0.29481 0,1/4,x
0.50000 0.25000 -0.29481 1/2,1/4,-x
0.50000 0.25000 0.54481 1/2,1/4,1/4+x
0.00000 0.25000 0.45519 0,1/4,3/4-x

```

-----k-points

```

0
4 4 4

```

今回の 1.11 では、この入力データもそのまま受け付けられるが、次のような独立原子位置だけの入力データでも計算が可能である。

Y2C3 #220 I-43d a=8.18976 x(Y)=0.05017 x(C)=0.29481

-----nspin

1

-----space group

I-43d

8.18976 8.18976 8.18976

90.0 90.0 90.0

-----atoms

2

Y 0

0.05017 0.05017 0.05017 x,x,x

C 0

0.29481 0.00000 0.25000 x,0,1/4

-----k-points

```

0
4 4 4

```

ここで、元素名の後にある数値 0 は独立原子位置のみのデータであることを示す。

注意すべき点は、入力データを間違えても空間群にしたがって原子位置が生成されるので、生成された原子位置が正しいことをきちんと確かめる必要がある。

3 バージョン 1.12 追加仕様

バージョン 1.11 ではバージョン 1.1 で発見されたバグ修正のためのパッチに加えて、ゴーストバンドが現れないよう線形法の改良を行っている。

3.1 線形法の改良

線形法 [7, 8] は基底関数に用いられる動径関数 $R_l(r, E)$ のエネルギー依存性を効率のよいやり方で表現する方法である。これは、エネルギーに関する Taylor 展開

$$R_l(r, E) = R_l(r, E_l) + (E - E_l)\dot{R}_l(r, E_l) + \dots \quad (1)$$

からわかるように、あるエネルギー E_l での動径関数とそのエネルギー微分関数 $\dot{R}_l(r, E_l) = (dR_l(r, E)/dE)_{E_l}$ を用いることがたいへん有効であることを示している。別の見方をすると、規格化された動径関数に対してエネルギー微分関数は球内で直交しており

$$\int_0^S r^2 dr R_l(r, E_l)\dot{R}_l(r, E_l) = 0 \quad (2)$$

動径関数とそのエネルギー微分関数はある軌道角運動量成分 l に対してミニマルな基底関数を与えていると言える。

線形補強平面波法ではこの動径関数とエネルギー微分関数により平面波を補強する訳であるが、その線形結合を用いて任意の対数微分 D をもつ関数を構成することができる。

$$R_l(r, D) = R_l(r, E_l) + \omega(D)\dot{R}_l(r, E_l) \quad (3)$$

このことは平面波基底との接続性からも都合がよい。特に、あるエネルギー E での正しい対数微分 $D(E)$ をもつ上記関数の球内エネルギー期待値は動径関数に対して仮定されたエネルギーの 3 次まで正しいことが示されている。

$$\langle R_l(D)|\mathcal{H} - E|R_l(D)\rangle_S = \mathcal{O}(E - E_l)^4 \quad (4)$$

しかしながら、線形法にはゴーストバンドとよばれる状態が現れることがあり、特に浅いコア準位をもつ系では深刻な問題となっている。これを避けるため、エネルギーパラメータ E_l を高いエネルギー位置に設定する必要がある。このため、価電子帯領域での動径関数の表現が悪くなる可能性がある。

ゴーストバンドの現れるひとつの原因は、価電子帯領域に対するエネルギー微分関数が浅いコア準位に似た束縛状態を生じさせてしまうことによる。図 1 に、浅いコア準位 ($3s$, $3p$) を有する Ti に対する対数微分を示す。対数微分が負値をとるエネルギー領域で束縛状態をつくり得ることが知られており、エネルギー微分関数は s 波、 p 波ともに価電子帯領域で負値となっていることがわかる。

ゴーストバンドを避けるために、エネルギー微分関数の対数微分を修正することを考える。MT 球表面で振幅をもたないよく局在したコア関数は動径関数およびエネルギー微分関数と厳密に直交している。しかしながら、浅いコア状態の場合、有限の振幅をもちその直交性が破れてしまう。このとき、エネルギー微分関数は価電子帯領域で対数微分が負値となり浅いコア準位に似た束縛状態をつくるのであるから、その浅いコア準位との直交性をきちんと保証する必要がある。しかしながら、そのために動径関数との直交性 (2) を失っては困るので次のように新しいエネルギー微分関数 \tilde{R}_l を構成する。

$$\tilde{R}_l = \dot{R}_l + \alpha R_{cl} + \beta R_l \quad (5)$$

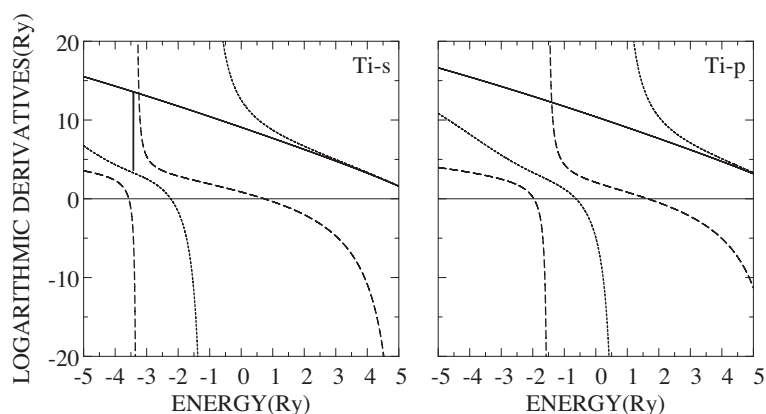


図 1: Ti に対する s 波, p 波の対数微分. 破線が動径関数に, 点線がエネルギー微分関数に対する対数微分を示す. 実線は直交化されたエネルギー微分関数に対する対数微分を示す.

ここで, 係数 α, β は, それぞれコア関数 R_{cl} および動径関数との直交条件より決まる.

$$\alpha = -\frac{\langle R_{cl} | \dot{R}_l \rangle}{\langle R_{cl} | R_{cl} \rangle - |\langle R_{cl} | R_l \rangle|^2} \quad (6)$$

$$\beta = -\alpha \langle R_{cl} | R_l \rangle \quad (7)$$

期待されるように, この新しいエネルギー微分関数は価電子帯領域で対数微分が負値とはならず, エネルギーについてたいへん素直な振る舞いを示す (図 1 の実線). 実際, この手法によるとエネルギーパラメータを価電子帯領域に選んでもゴーストバンドが現れないことが確認された.

4 インストール

まず `hilapw_xx.xxx.tar.gz` をダウンロードしてホームディレクトリに置き, 次のようにタイプしてパッケージを展開する. ここで, `xx.xxx` はバージョン番号を表す.

```
# cd ~
# gunzip hilapw_xx.xxx_tar
# tar xvf hilapw_xx.xxx_tar
```

(記号#は UNIX におけるプロンプトを表し, 入力の必要はない.) これによりホームディレクトリ下に次のディレクトリ構造が構築される.

```
hilapw/
  xx.xxx/
    bin/
    bz/
    data/
    lib/
    ps/
    sources/
```

```
sources_fermi/  
bin/  
bz/  
current/  
data/
```

`current` は最新バージョンのディレクトリ (今の場合は`xx.xxx`) にシンボリックリンクされたディレクトリである。また, `bin`, `bz`, `data` は `current` 下の対応するディレクトリにシンボリックリンクされている。コンパイルの方法は以前のバージョンと同様である。

```
# cd hilapw/current/sources/  
# make clean  
# make all  
# make install
```

HiLAPW 応用編で概説されたバンドフィッティングのためのコードが `sources_fermi` に納められている。 `sources` でコンパイルした後, そこに全てのオブジェクトファイルがある状況でコンパイルをすることができる。

```
# cd hilapw/current/sources_fermi/  
# make clean  
# make all  
# make install
```

パスを通すディレクトリに変更はない。例えば, `csh` では `.cshrc` で

```
set path = ( . $home/hilapw/bin $path)
```

の設定を加えておく。

参考文献

- [1] V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, Phys. Rev.B **12**, 1257 (1975).
- [2] U. von Barth and L. Hedin, J.Phys.C:Solid State Phys. **5**, 1629 (1972).
- [3] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [4] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980); S.H. Vosko and L. Wilk, Phys. Rev. B **22**, 3812 (1980); G.S. Painter, Phys. Rev. B **24**, 4264 (1981).
- [5] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [6] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996); **78**, 1396 (1997).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [8] D.D. Koelling and G. Arbman, J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 2041 (1975).

HiLAPW

— version 1.12 —

Tamio OGUCHI
Hiroshima University, ADSM

The basic and advanced editions of HiLAPW document describe practical procedures and examples based on HiLAPW2002 (version 1.0) and additional issues introduced in version 1.12 are given in this article.

1 Additional Specifications and Tools in version 1.1

In HiLAPW version 1.1, several functionalities are included in addition to some patches to fix the bugs found in version 1.0.

1.1 Choice of Functional Form in the Local-Density or Generalized-Gradient Approximation

In version 1.0, it is not possible to choose the adopted functional form explicitly in the local-density approximation (LDA). On an occasion that the generalized-gradient approximation (GGA) is installed, the functional form used can be specified when `xlapw` is running. Available functional form is written in the file `excodata`, in which the form in the first line is adopted. The default file `excodata` can be obtained by typing `getdata` in addition to the previous database files.

1.1.1 Choice of Exchange-Correlation Functional: `excodata`

Before the execution of `xsets`, typing `getdata` gives three of the database files `atomdata`, `atomdens` and `spgrdata` as described previously. In version 1.1, a new default file `excodata` is also copied on your working directory. Exchange-correlation functional form used in `xlapw` can be chosen by specifying the name of functional on the first line of the file `excodata`. The default `excodata` file is following:

```
LDA MJW
GGA PBE
LDA BH
LDA GL
LDA VWN
LDA PZ
```

In the present version 1.1, LDA functionals by Moruzzi-Janak-Williams (MJW)[1], Barth-Hedin (BH)[2], Gunnarsson-Lundqvist (GL)[3], Vosko-Wilk-Nusair (VWN)[4] and Perdew-Zunger[5] and GGA one by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[6] can be used.

The choice of the functional form is NOT a kind of adjustable parameters. Instead, it should be used for checking the validity and reliability of the calculated results. Nevertheless, it is also of reality that either LDA or GGA works well for some particular systems and physical phenomena and vice versa.

1.2 Modifications in Core Functions and Atomic-Force Calculation

Since GGA includes the second derivatives of the electron density, one has to pay more attention to the representation of the electron density. Especially, as different representations are assumed for the electron density inside and outside the muffin-tin spheres in the full-potential method, a consistent numerical treatment must be paid to achieve the continuous representation of the electron density on the sphere boundary. Previously, the valence electron density has been expressed in such a consistent manner but no such an accurate treatment has been made on the core density, resulting to some serious problems in the case of GGA.

Certain amplitude of a shallow core state may penetrate into the outer region of the muffin-tin sphere. The amplitude outside the sphere was treated in the plane-wave representation and a constant density was assumed inside the sphere when the Fourier transformation is performed, leading to some spurious noise due to its discontinuity. A gaussian type function is now used inside the sphere so as to fulfill the continuity on the sphere boundary. However, the previous treatment on the core density gives only very minor error in the atomic forces but the corrected representation requires an explicit consideration of the core density in the plane-wave part of the atomic forces. With the present corrections, the core density can be treated in GGA and atomic-force calculations in a consistent and accurate way.

2 Additional Specifications and Tools in version 1.11

In HiLAPW version 1.11, new functionality for input method of atomic positions is included in addition to some patches to fix the bugs found in version 1.1.

2.1 Input Method of Atomic Positions

When the atomic positions are given in the previous version, the position vectors of all atoms in unitcell should be input and their consistency to the space group is checked. It is highly desired to simplify the input method in cases of many-atom systems and/or displacing the atoms for a given space group. Therefore, it is now possible in this version to input only one position vector for one kind of atom.

For example, the input data `sets.in` for Y_2C_3 in the previous version are following.

```
Y2C3 #220 I-43d a=8.18976 x(Y)=0.05017 x(C)=0.29481
-----nspin
      1
```

```

-----space group
I-43d
 8.18976 8.18976 8.18976
 90.0 90.0 90.0
-----atoms
 2
Y 8
 0.05017 0.05017 0.05017 x,x,x
 0.30017 0.30017 0.30017 1/4+x,1/4+x,1/4+x
 0.55017 0.44983 -0.05017 1/2+x,1/2-x,-x
 0.80017 0.19983 0.69983 3/4+x,1/4-x,3/4-x
-0.05017 0.55017 0.44983 -x,1/2+x,1/2-x
 0.69983 0.80017 0.19983 3/4-x,3/4+x,1/4-x
 0.44983 -0.05017 0.55017 1/2-x,-x,1/2+x
 0.19983 0.69983 0.80017 1/4-x,3/4-x,3/4+x
C 12
 0.29481 0.00000 0.25000 x,0,1/4
-0.29481 0.50000 0.25000 -x,1/2,1/4
 0.54481 0.50000 0.25000 1/4+x,1/2,1/4
 0.45519 0.00000 0.25000 3/4-x,0,1/4
 0.25000 0.29481 0.00000 1/4,x,0
 0.25000 -0.29481 0.50000 1/4,-x,1/2
 0.25000 0.54481 0.50000 1/4,1/4+x,1/2
 0.25000 0.45519 0.00000 1/4,3/4-x,0
 0.00000 0.25000 0.29481 0,1/4,x
 0.50000 0.25000 -0.29481 1/2,1/4,-x
 0.50000 0.25000 0.54481 1/2,1/4,1/4+x
 0.00000 0.25000 0.45519 0,1/4,3/4-x
-----k-points
 0
 4 4 4

```

The present version 1.11 may accept the previous data and also the following simplified data format as

```

Y2C3 #220 I-43d a=8.18976 x(Y)=0.05017 x(C)=0.29481
-----nspin
 1
-----space group
I-43d
 8.18976 8.18976 8.18976
 90.0 90.0 90.0
-----atoms
 2
Y 0
 0.05017 0.05017 0.05017 x,x,x
C 0
 0.29481 0.00000 0.25000 x,0,1/4

```

```

-----k-points
      0
      4   4   4

```

where the value 0 following the element name denotes only one position vector for one kind of atom.

Note that since all the atomic position vectors are generated according to the input atomic position and the space group, the generated position vectors should be checked.

3 Additional Specifications and Tools in version 1.12

In HiLAPW version 1.12, a modification in linearization for preventing the ghost band is made in addition to some patches to fix the bugs found in version 1.11.

3.1 Modification in Linear Method

In linear method [7, 8], the energy dependence of the radial function $R_l(r, E)$ used as a basis set can be represented efficiently. This is well understood from its Taylor expansion

$$R_l(r, E) = R_l(r, E_l) + (E - E_l)\dot{R}_l(r, E_l) + \dots \quad (1)$$

with use of the radial and energy-derivative functions $\dot{R}_l(r, E_l) = (dR_l(r, E)/dE)_{E_l}$ solved at a particular energy E_l . Alternatively, the energy-derivative function is orthogonalized with the corresponding radial function normalized inside the MT sphere

$$\int_0^S r^2 dr R_l(r, E_l)\dot{R}_l(r, E_l) = 0 \quad (2)$$

and the radial and energy-derivative functions provide a minimal basis for a given orbital angular momentum component l .

In linear augmented plane wave method, the plane waves are augmented with the radial and energy-derivative functions and the radial function with any logarithmic derivative D can be constructed with their linear combination such as

$$R_l(r, D) = R_l(r, E_l) + \omega(D)\dot{R}_l(r, E_l) \quad (3)$$

This is quite convenient for the connectivity to the plane wave on the sphere. Especially, the expectation value inside the sphere with respect to the radial function with the logarithmic derivative D is shown to be correct up to the third order.

$$\langle R_l(D)|\mathcal{H} - E|R_l(D)\rangle_S = \mathcal{O}(E - E_l)^4 \quad (4)$$

However, in linear method, the so-called ghost band may happen to appear and become very serious problem, particularly in the case of systems with a shallow core state. To eliminate the ghost band, the energy parameter E_l must be set to a higher energy value and the energy representation of the radial function may be worse in the valence band region.

One of the reasons of the ghost band originates in the fact that the energy-derivative function in the valence band region may be a possible bound state similar to the shallow core state. Figure 1 shows the logarithmic derivatives of the s and p channels in the

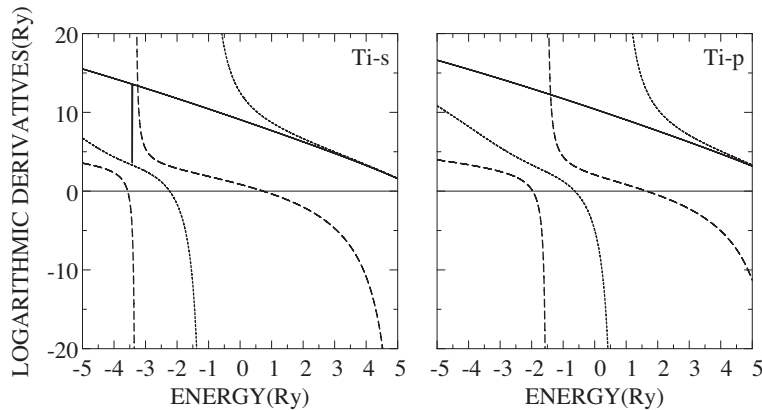


Figure 1: The logarithmic derivative of the s and p channels in Ti. Broken and dotted lines denote that for the radial and energy-derivative functions. Solid lines indicate that for the orthogonalized energy-derivative function.

valence band region in Ti, which has shallow core $3s$ and $3p$ states. A possible bound state may appear in the energy region where the logarithmic derivative is negative. The energy-derivative functions with s and p waves become negative in the valence band region.

Let us consider to correct the energy-derivative function to prevent the appearance of the ghost band. Well localized core states with no amplitude on the MT sphere are rigorously orthogonalized to the radial and energy-derivative functions. However, the orthogonality is broken when a core state has finite amplitude penetrating outside the MT sphere, which actually happens for shallow core systems. If this is the case, the energy-derivative function has a negative logarithmic derivative in the valence band region and might give rise to a bound state (ghost band) similar to the shallow core state. So, the orthogonality to the core state should be recovered to eliminate the ghost band. Suppose the following new energy-derivative function \tilde{R}_l orthogonalized not only to the shallow core state R_{cl} but also to the corresponding radial function.

$$\tilde{R}_l = \dot{R}_l + \alpha R_{cl} + \beta R_l \quad (5)$$

where coefficients α and β are determined by the orthogonal conditions

$$\alpha = -\frac{\langle R_{cl} | \dot{R}_l \rangle}{\langle R_{cl} | R_{cl} \rangle - |\langle R_{cl} | R_l \rangle|^2} \quad (6)$$

$$\beta = -\alpha \langle R_{cl} | R_l \rangle \quad (7)$$

As expected, this orthogonalized energy-derivative function \tilde{R}_l has a non-negative value of the logarithmic derivative in the valence band region and shows very smooth behavior as a function of energy (see solid lines in Fig. 1). In an actual band structure calculation with the new energy-derivative function, the energy parameters are always chosen within the valence band region without any appearance of the ghost band.

4 Installation

Downloaded the complete set of HiLAPW version `xx.xxx`, `hilapw_xx.xxx_tar.gz`, is placed on the home directory, unzipped and extracted by typing

```
# cd ~
# gunzip hilapw_xx.xxx_tar
# tar xvf hilapw_xx.xxx_tar
```

to get the following directory structure under the home directory:

```
hilapw/
  xx.xxx/
    bin/
    bz/
    data/
    lib/
    ps/
    sources/
    sources_fermi/
  bin/
  bz/
  current/
  data/
```

The directory `current` is symbolically linked to that with the latest version name (`xx.xxx` in the present case). The directories `bin`, `bz` and `data` are also symbolically linked to the corresponding directories under `current`. Compilation by typing `make` is just in a similar manner to the previous version.

```
# cd hilapw/current/sources/
# make clean
# make all
# make install
```

The codes for band fitting described in the advanced edition of HiLAPW document are located in the directory `hilapw/current/sources_fermi/`. After completion of the compilation above, the band-fitting codes can be compiled as follows:

```
# cd hilapw/current/sources_fermi/
# make clean
# make all
# make install
```

The setting for path is just the same as before. For example, if you use `cs` new setting in `.cshrc` is given as

```
set path = ( . $home/hilapw/bin $path)
```

References

- [1] V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, Phys. Rev.B **12**, 1257 (1975).
- [2] U. von Barth and L. Hedin, J.Phys.C:Solid State Phys. **5**, 1629 (1972).
- [3] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [4] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980); S.H. Vosko and L. Wilk, Phys. Rev. B **22**, 3812 (1980); G.S. Painter, Phys. Rev. B **24**, 4264 (1981).
- [5] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [6] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996); **78**, 1396 (1997).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [8] D.D. Koelling and G. Arbman, J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 2041 (1975).

Murnaghan の状態方程式と全エネルギーのフィッティング

小口 多美夫

1 Murnaghan の状態方程式

Murnaghan により体積 Ω と圧力 p の関係式が与えられている [1].

$$p = \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{-B'} - 1 \right] \quad (1)$$

ここで、 $p = 0$ からわかるように、 Ω_0 は平衡体積である。また、(1) を体積で微分し体積をかけ負符号をつける

$$B(\Omega) \equiv -\Omega \frac{dp}{d\Omega} = B_0 \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{-B'} \quad (2)$$

となることから

$$B_0 = - \left(\Omega \frac{dB}{d\Omega} \right)_0 \quad (3)$$

を得て、 B_0 は体積弾性率であることがわかる。さらに、(2) を体積で微分し体積をかけると

$$-\Omega \frac{dB(\Omega)}{d\Omega} = B_0 B' \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{-B'} \quad (4)$$

となることから、 B' は

$$B' = - \frac{1}{B_0} \left(\Omega \frac{dB}{d\Omega} \right)_0 = \frac{1}{B_0} \left(\Omega^2 \frac{d^2 p}{d\Omega^2} \right)_0 \quad (5)$$

すなわち、体積弾性率の圧力変化を表していることがわかる。

(1) を体積に関して積分すると体積の関数としての全エネルギー

$$\begin{aligned} E(\Omega) &= \frac{B_0 \Omega}{B'} \left[\frac{1}{B' - 1} \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{-B'} + 1 \right] + E' \\ &= \frac{B_0 \Omega_0^{B'}}{B'(B' - 1)} \Omega^{1-B'} + \frac{B_0}{B'} \Omega + E' \end{aligned} \quad (6)$$

の表式を得る。ここで、 E' は積分定数である。

2 全エネルギーのフィッティング

(6) を

$$E(\Omega) = c_1 \Omega^{1-B'} + c_2 \Omega + c_3 \quad (7)$$

と書き換え、最小自乗法により係数 c_1, c_2, c_3, B' を決定する。これらの係数より、平衡体積及び体積弾性率が決まる。

$$\Omega_0 = \left(\frac{c_1(B' - 1)}{c_2} \right)^{1/B'} \quad (8)$$

$$B_0 = c_2 B' \quad (9)$$

3 圧力の原子単位

圧力の 1 原子単位は $1\text{Ry}/\text{Bohr}^3$ であるから、原子単位の圧力を Pa 単位に変換するには

$$\begin{aligned} 1 \text{ a.u.} &= \frac{1 \text{ Ry}}{1 \text{ Bohr}^3} \\ &= \frac{13.6058 \times 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}}{(0.529177 \times 10^{-10} \text{ m})^3} \\ &= 1.47108 \times 10^{13} \text{ Pa} \\ &= 1.47108 \times 10^4 \text{ GPa} \end{aligned} \quad (10)$$

を用いればよいことになる。

参考文献

- [1] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30** (1944) 244.