

2006年9月5日

全電子状態計算プログラム ABCAP

東京理科大学工学部

浜田 典昭

結晶と対称性 — TSPACE

逆格子

LAPW 基底関数

全対称基底関数

結晶

結晶 = 格子 (lattice) + 原子の集団 (単位構造、basis)

ブラベー格子

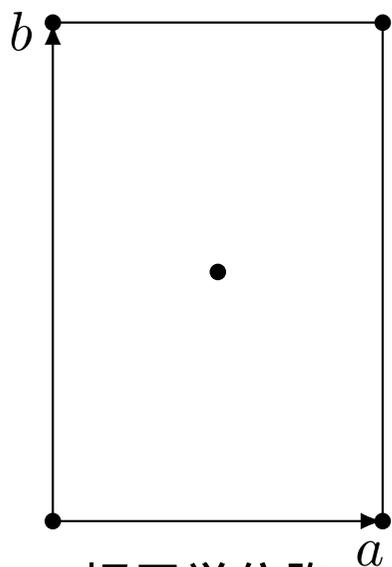
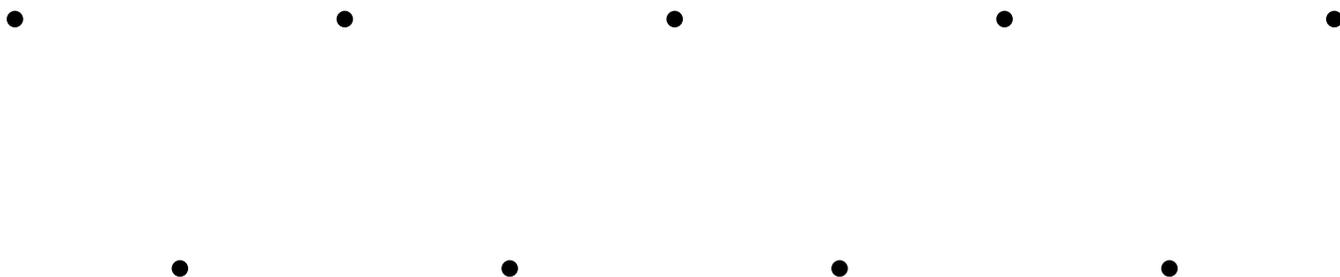
晶系	単位格子ベクトル	ブラベー 格子
三斜		単純
単斜	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	単純 底心
直方 (斜方)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	単純 底心 体心 面心
正方	$a = b$	単純 体心
立方	$a = b = c$	単純 体心 面心
六方・三方	$a = b, \gamma = 120^\circ$	六方 菱面体

六方晶系：六方格子の一部

三方晶系：その他の六方格子 + 菱面体格子

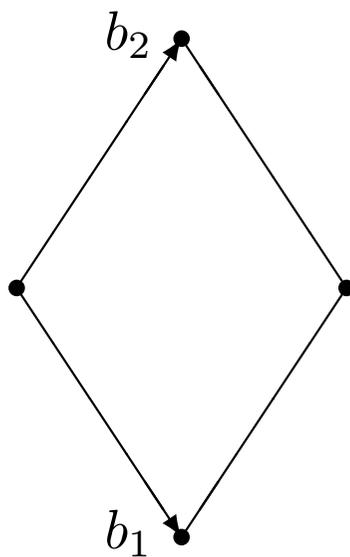
菱面体格子は六方格子に $(2/3, 1/3, 1/3)$ と $(1/3, 2/3, 2/3)$ の格子点を追加することにより得られる。

面心長方格子 (2 次元)



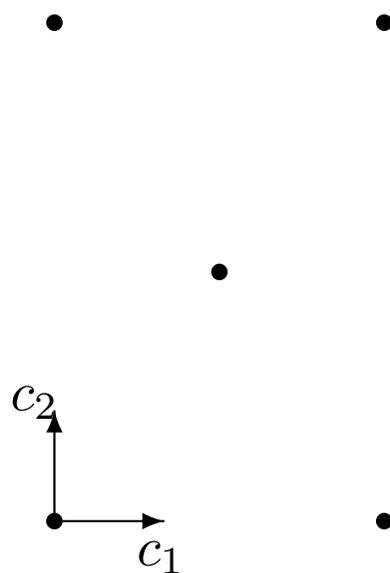
慣用單位胞

A 座標系



基本單位胞

B 座標系



C 座標系

慣用単位並進ベクトル $\{a, b, c\}$ — 慣用単位胞 (conventional unit cell)

菱面体、面心、体心、底心格子は、慣用単位並進ベクトルで作られる格子点にさらにそれぞれ次の格子点を付け加えることによって作られる。

TSPACE		格子	付け加える格子点
-1	R	菱面体	六方格子に $(2/3, 1/3, 1/3), (1/3, 2/3, 2/3)$
0	P6,P3	六方	
1	P	単純	単純格子に
2	F	面心	$(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)$
3	I	体心	$(1/2, 1/2, 1/2)$
4	C	底心	$(1/2, 1/2, 0)$
	A	底心	$(0, 1/2, 1/2)$
	B	底心	$(1/2, 0, 1/2)$

慣用単位並進ベクトルを基本ベクトルとする座標系を **A 座標系** と呼ぶことにする。
格子ベクトルを

$$\mathbf{T} = p_1 \mathbf{a} + p_2 \mathbf{b} + p_3 \mathbf{c}$$

と書くと、 p_1, p_2, p_3 は整数だけでなく、格子によっては前表のような分数値を取る。

X 線や中性子線を用いて構造解析を行ったとき、原子の位置

$$\mathbf{x} = x_1 \mathbf{a} + x_2 \mathbf{b} + x_3 \mathbf{c}$$

などは A 座標系によって表示される。ABCAP も入出力はこれに従う。

ABCAP	
il	格子型を区別するパラメータ (TSPACE code)
a, b, c	格子定数 (慣用)
α, β, γ	軸間の角度

基本並進ベクトル $\{b_1, b_2, b_3\}$ — 基本単位胞 (primitive cell)

これらのベクトルで表示される座標系を **B 座標系** と呼ぶことにする。A 座標系と B 座標系を結びつける変換行列を T_{ab} とする：

$$(b_1, b_2, b_3) = (a, b, c)T_{ab}$$

単純格子 (P) :

$$T_{ab}^P = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

底心格子 (C) :

$$T_{ab}^C = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

底心格子 (A) :

$$T_{ab}^A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

底心格子 (B):

$$T_{ab}^B = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (4)$$

体心格子 (I):

$$T_{ab}^I = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (5)$$

面心格子 (F):

$$T_{ab}^F = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

菱面体格子 (R):

$$T_{ab}^R = \begin{pmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (7)$$

デカルト座標系 $\{c_1, c_2, c_3\}$

c_1 と a は同じ方向に取り、 c_2 は (a, b) 面内を取るものとする。それぞれの長さは 1 とする。C 座標系と呼ぶ。

並進対称性

格子ベクトル

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$$

($n_1, n_2, n_3 = \text{integer}$) による並進操作を考え、これを T と書くことにする。結晶は、任意の並進操作 T に対して不変である。

並進操作の集合 $\{T\}$ を考えると、

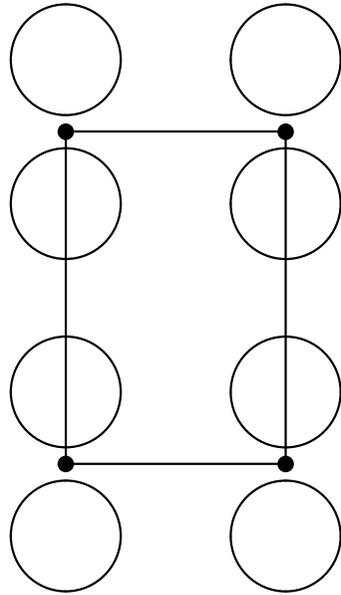
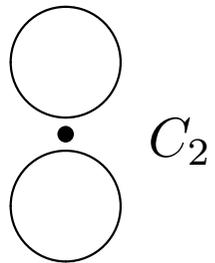
- (i) 連続する操作 (積) $T_2 T_1$ も集合 $\{T\}$ の要素である。(閉律)
- (ii) $T = 0$ である操作 E は $ET_1 = T_1 E = T_1$ を満たす。(恒等操作 E の存在)
- (iii) T の逆操作 $-T$ も集合 $\{T\}$ の要素である。(逆操作の存在)
- (iv) $(T_3 T_2) T_1 = T_3 (T_2 T_1)$ が成り立つ。(結合律)

つまり、並進操作の集合 $\{T\}$ は群をなす。これを並進群と呼ぶ。

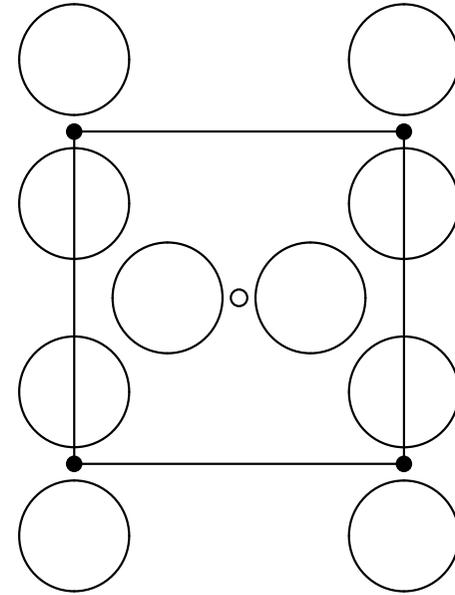
並進群はアーベル群 (可換群) である。($TT_1 T^{-1} = T_1$) 各要素はそれ自身で類を作る。既約表現はすべて一次元であり、既約表現の数は対称操作の数に等しい。

回転対称性

回転操作の例：



C_2



$\{C_4|(1/2, 1/2, 1/2)\}$

空間群

原点の回りの回転 R の後、並進 t を施す操作を

$$\{R|t\} \quad (\text{Seitz の記号}) \quad (8)$$

と表す。結晶を不変に保つ対称操作 $\{R|t\}$ の集まりは群を成し、これを空間群と呼ぶ。230 種類の空間群がある。

symmorphic な空間群 (73 種類): 回転軸を適切に選ぶとすべての $\{R|t\}$ の t をゼロにすることができる

nonsymmorphic な空間群 (157 種類): 回転軸をどのように選んでも t をゼロにすることができない $\{R|t\}$ を含む

(注意) 回転軸の選び方によっては、いくらでも格子ベクトルでない t が現れる。TSPACE では、回転 R は原点の回りに行うことになっているので、原点を対称性の高い位置に選ぶと考え易いことが多い。しかし、原点の選び方は任意であるので、同じ空間群でも原点の選び方によって t は違ってくることに注意する必要がある。

回転操作 TSPACE コード番号、慣用記号、Jones の忠実表現 (A 座標系)

(i1=-1,0 の場合) ----- hexagonal rotation (w=x-y) -----

(1)	e	(x, y, z)	(13)	ie	(-x,-y,-z)
(2)	c6+	(w, x, z)	(14)	ic6+	(-w,-x,-z)
(3)	c3+	(-y, w, z)	(15)	ic3+	(y,-w,-z)
(4)	c2	(-x,-y, z)	(16)	ic2	(x, y,-z)
(5)	c3-	(-w,-x, z)	(17)	ic3-	(w, x,-z)
(6)	c6-	(y,-w, z)	(18)	ic6-	(-y, w,-z)
(7)	c211	(-w, y,-z)	(19)	ic211	(w,-y, z)
(8)	c221	(x, w,-z)	(20)	ic221	(-x,-w, z)
(9)	c231	(-y,-x,-z)	(21)	ic231	(y, x, z)
(10)	c212	(w,-y,-z)	(22)	ic212	(-w, y, z)
(11)	c222	(-x,-w,-z)	(23)	ic222	(x, w, z)
(12)	c232	(y, x,-z)	(24)	ic232	(-y,-x, z)

(i1=1,2,3,4 の場合) ----- cubic rotation -----

(1)e (x, y, z) (2)c2x (x,-y,-z) (3)c2y (-x, y,-z)

(4)c2z (-x,-y, z) (5)c31+ (z, x, y) (6)c32+ (-z, x,-y)

(7)c33+ (-z,-x, y) (8)c34+ (z,-x,-y) (9)c31- (y, z, x)

(10)c32- (y,-z,-x) (11)c33- (-y, z,-x) (12)c34- (-y,-z, x)

(13)c2a (y, x,-z) (14)c2b (-y,-x,-z) (15)c2c (z,-y, x)

(16)c2d (-x, z, y) (17)c2e (-z,-y,-x) (18)c2f (-x,-z,-y)

(19)c4x+ (x,-z, y) (20)c4y+ (z, y,-x) (21)c4z+ (-y, x, z)

(22)c4x- (x, z,-y) (23)c4y- (-z, y, x) (24)c4z- (y,-x, z)

(25)---(48) さらに空間反転をしたもの

空間群の生成元 (generator)

群のすべての元は少数の**生成元 (generator)** より作られる。空間群の場合、生成元
の数は3個以下である。

Rhombohedral lattice

146	C_3^4	R3
	3	0 1 0 1 0 1

Hexagonal lattice

194	D_{6h}^4	$P6_3/mmc$	hcp
	2	0 1 0 1 1 2	
	7	0 1 0 1 1 2	
	13	0 1 0 1 0 1	

167	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$
	3	0 1 0 1 0 1
	10	0 1 0 1 1 2
	13	0 1 0 1 0 1

Cubic lattice

221	O_h^1	$Pm\bar{3}m$	sc
	5	0 1 0 1 0 1	
	19	0 1 0 1 0 1	
	25	0 1 0 1 0 1	

227	O_h^7	$Fd\bar{3}m$	diamond
	5	0 1 0 1 0 1	
	19	1 4 3 4 3 4	
	25	1 4 1 4 1 4	

229	O_h^9	$Im\bar{3}m$	bcc
	5	0 1 0 1 0 1	
	19	0 1 0 1 0 1	
	25	0 1 0 1 0 1	

225	O_h^5	$Fm\bar{3}m$	fcc
	5	0 1 0 1 0 1	
	19	0 1 0 1 0 1	
	25	0 1 0 1 0 1	

227	O_h^7	$Fd\bar{3}m$	diamond
	5	0 1 0 1 0 1	
	19	1 4 1 2 3 4	
	25	0 1 0 1 0 1	

ABCAP

$ngen$	生成元の数
$igen, jgen$	回転操作と付随する並進
$nkat$	原子の種類の数
xat	原子の代表位置

逆格子

基本逆格子ベクトル： $\{b_1^*, b_2^*, b_3^*\}$ を

$$\begin{aligned} b_1^* \cdot b_1 &= 2\pi, & b_1^* \cdot b_2 &= 0, & b_1^* \cdot b_3 &= 0, \\ b_2^* \cdot b_1 &= 0, & b_2^* \cdot b_2 &= 2\pi, & b_2^* \cdot b_3 &= 0, \\ b_3^* \cdot b_1 &= 0, & b_3^* \cdot b_2 &= 0, & b_3^* \cdot b_3 &= 2\pi \end{aligned}$$

で定義すると、逆格子ベクトルは

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1^* + m_2 \mathbf{b}_2^* + m_3 \mathbf{b}_3^* \quad (9)$$

(m_1, m_2, m_3 : integer) で表される。格子ベクトル \mathbf{T} に対して、

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = 2\pi n \quad (n : \text{integer}) \quad (10)$$

が成り立つ。

慣用逆格子単位ベクトル： $\{a^*, b^*, c^*\}$ を

$$\begin{aligned} a^* \cdot a &= 2\pi, & a^* \cdot b &= 0, & a^* \cdot c &= 0, \\ b^* \cdot a &= 0, & b^* \cdot b &= 2\pi, & b^* \cdot c &= 0, \\ c^* \cdot a &= 0, & c^* \cdot b &= 0, & c^* \cdot c &= 2\pi \end{aligned}$$

で定義し、逆格子ベクトルを

$$G = ha^* + kb^* + lc^* \tag{11}$$

と表すと、 (h, k, l) には次の制限が付く。

菱面体格子 ($il = -1$)	$-h + k + l = 3$ の倍数
六方格子 ($il = 0$)	すべての整数
単純格子 ($il = 1$)	すべての整数
面心格子 ($il = 2$)	すべて奇数 または すべて偶数
体心格子 ($il = 3$)	$h + k + l =$ 偶数
C 底心格子 ($il = 1$)	$h + k =$ 偶数

結晶波数ベクトル

慣用単位胞を $N = N_1 N_2 N_3$ 個並べた結晶を考え、波動関数に周期的境界条件を課すと、許される波数ベクトルは

$$\mathbf{k} = \frac{j_1}{N_1} \mathbf{a}^* + \frac{j_2}{N_2} \mathbf{b}^* + \frac{j_3}{N_3} \mathbf{c}^* \quad (12)$$

(j_1, j_2, j_3 : integer) と表される。

Bloch 関数

Bloch 関数を $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ と表すと、任意の T に対して

$$T |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot T} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (13)$$

である。したがって、並進群の既約表現は

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot T} \quad (14)$$

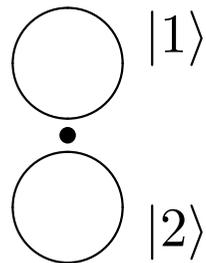
と表され、Bloch 関数 $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ は既約表現の基底関数である。

逆格子ベクトル G だけ異なる k は同じ既約表現を与える：

$$\mathbf{k} + G \doteq \mathbf{k} \quad (15)$$

群の表現（対称操作の表現）

点群の例：



$$E(|1\rangle, |2\rangle) = (|1\rangle, |2\rangle) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_2(|1\rangle, |2\rangle) = (|1\rangle, |2\rangle) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$G = \{E, C_2\}$$

$$|b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$$

$$|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$$

$$E |b\rangle = |b\rangle, \quad C_2 |b\rangle = |b\rangle$$

$$E |a\rangle = |a\rangle, \quad C_2 |a\rangle = -|a\rangle$$

既約表現のラベルとしての k は $N = nN_1N_2N_3$ 個だけが独立なものとなる。ただし、 $n = 1$ (単純)、 $n = 3$ (菱面体)、 $n = 2$ (体心、底心)、 $n = 4$ (面心) である。第一 Brillouin 域の中の k によって並進群の既約表現はラベル付けされる。または、

菱面体格子	$0 \leq k_1 < 1, 0 \leq k_2 < 1, 0 \leq k_3 < 3$
単純格子	$0 \leq k_1 < 1, 0 \leq k_2 < 1, 0 \leq k_3 < 1$
面心格子	$0 \leq k_1 < 1, 0 \leq k_2 < 2, 0 \leq k_3 < 2$
体心格子	$0 \leq k_1 < 1, 0 \leq k_2 < 1, 0 \leq k_3 < 2$
C 底心格子	$0 \leq k_1 < 1, 0 \leq k_2 < 2, 0 \leq k_3 < 1$

バンド計算をする k 点

a^*, b^*, c^* をそれぞれ n_1, n_2, n_3 個に等分割する k 点でバンド計算をする。

ABCAP

n_1, n_2, n_3 : a^*, b^*, c^* の分割数

Kohn-Sham 方程式

電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えると、密度汎関数理論より一電子に働く有効ポテンシャル

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \quad (16)$$

が決まり、これを用いて一電子のエネルギー固有状態 $\psi_i(\mathbf{r})$ が

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (17)$$

により決まる。エネルギーの下の準位から電子を詰めることにより、電子密度

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (18)$$

を計算することができる。これらの3個の方程式を自己無撞着に解くことによって、多電子系の基底状態を得ることができる。

結晶中の一電子状態

Kohn-Sham 方程式に出てくる一電子ハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (19)$$

は、結晶の並進対称性を持つ。すなわち、結晶の任意の並進操作 T に対して

$$THT^{-1} = H, \quad \text{or} \quad [T, H] = 0 \quad (20)$$

が成り立つ。したがって、 H の固有状態は T の既約表現でラベル付けすることができる。つまり、一電子方程式は、波数 k 毎に解くことができる。

$$H |\psi_{\mathbf{k}n}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}n} |\psi_{\mathbf{k}n}\rangle \quad (21)$$

n はエネルギーの下から付けた通し番号（バンドの番号）である。

結晶点群

空間群の対称操作から回転部分のみを取り出すと、この回転操作 R の集まりは群を成す。これを点群（結晶点群）と呼ぶ。32 種類の点群がある。一つの空間群 G に対して一つの点群 P_0 が定義される。

k 点群

k 点群は、点群 P_0 の部分群のうち、波数ベクトル k を不変に保つものである。 k を不変に保つ回転操作 R とは、

$$Rk \doteq k \quad (22)$$

となる回転操作である。 k 点群を P_k と書く。

P_k が恒等操作以外の要素を含むとき、その k 点是对称点か対称線か対称面上の一点である。それ以外の k 点は一般点であると言われる。

k 群

k 点を不変に保つ回転を持つ（空間群の）要素をすべて集めてできる部分群を k 群と呼び、 G_k と書く。 k に属するエネルギー固有状態は、 k 群 G_k の既約表現（ k 点群 P_k の既約表現）によってラベル付けすることができる。

k の星

ある k 点に P_0 のすべての回転操作 R を施して得られる等価でない k 点の組を k の星という。

- k 点を一つ選び、それが回転操作 R によって k' に移ったとする。 $\{R|t\}$ を k に属する固有状態に施すと k' に属する固有状態が得られる。
- 一つの k の星に属する k 点は同じ固有値を持つ。

したがって、バンド計算は k の星については一点を選んで行えば十分である。

Brillouin zone において、対称操作で互いに重ならない非等価な k 点から成る最大の領域を **irreducible zone** と呼ぶ。バンド計算はこの irreducible zone について行えば十分である。

群の表現

対称操作群 $\{R_a : a = 1, 2, \dots, g\}$

対称操作によって互いに移り変わる d 個の (基底) 関数: $(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_d\rangle)$

$$R_a(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_d\rangle) = (|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_d\rangle)D(R_a)$$

$D(R_a)$: 対称操作を具体的に表す $d \times d$ の行列

集合 $\{D(R_a); a = 1, 2, \dots, g\}$: **群の表現**

ユニタリ行列 U を用いて

$$(|\phi'_1\rangle, |\phi'_2\rangle, \dots, |\phi'_d\rangle)U = (|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_d\rangle)$$

のように基底を変換すると、これに応じて表現も変わるが、適当な U を選んですべての R_a について

$$U^\dagger D(R_a)U = \begin{pmatrix} D^{(1)}(R_a) & 0 \\ 0 & D^{(2)}(R_a) \end{pmatrix}$$

のようにブロック対角化ができるとき、表現は可約であるという。可約でない表現を既約表現という。群を決めるといくつかの**既約表現**が決定される。

既約表現とエネルギー固有値

エネルギーの等しい固有関数の組は、系を不変に保つ対称操作群の表現の基底となり、さらにどれかの既約表現に所属させることができる。

並進群では既約表現、したがって、エネルギー固有値は結晶波数ベクトル k でラベル付けすることができる (ϵ_{kn})

さらに k を不変に保つ回転操作群の既約表現でエネルギー固有値に名前を付けることができる。

1 LAPW 法

1.1 Muffin-Tin Sphere

原子核を中心とした球を考え，これを muffin-tin 球（MT 球）と呼ぶ。原子種 ν の MT 球の半径を S_ν で表し，原子種 ν に属する α 番目の原子の位置を $R_{\nu\alpha}$ とする。

原子 $\nu\alpha$ の MT 球を表すマスク関数を次式で定義する。

$$\Theta_{\nu\alpha}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{if } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu\alpha}| \leq S_\nu \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (23)$$

すべての MT 球を表すマスク関数は

$$\Theta(\mathbf{r}) = \sum_{\nu\alpha} \Theta_{\nu\alpha}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

と表される。

マスク関数のフーリエ展開は次のようになる。

$$\Theta_{\nu\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \Theta_{\nu\alpha}^{\mathbf{G}} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \Theta_{\nu\alpha}^{\mathbf{G}} &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \Theta_{\nu\alpha}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\nu\alpha} d^3r e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\nu\alpha} d^3r_{\nu\alpha} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_{\nu\alpha}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_{\nu\alpha}} \\ &= \frac{\Omega_{\nu}}{\Omega} \frac{3j_1(GS_{\nu})}{GS_{\nu}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_{\nu\alpha}} \end{aligned} \quad (26)$$

ここで， Ω は基本単位胞の体積， Ω_{ν} は $\nu\alpha$ 球の体積である。

$$\begin{aligned} \Theta^{\mathbf{G}} &= \sum_{\nu\alpha} \Theta_{\nu\alpha}^{\mathbf{G}} \\ \Theta(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \Theta^{\mathbf{G}} \end{aligned}$$

1.2 Basis function for the wave function

k : k point in the Brillouin zone

G : reciprocal lattice vector

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

ABCAP
$ekmax1$ 展開に用いる平面波の 運動エネルギーの最大値

$$\chi^{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = [1 - \Theta(\mathbf{r})]e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\nu\alpha} \Theta_{\nu\alpha}(\mathbf{r})\chi_{\nu\alpha}^{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

In the $\nu\alpha$ MT sphere,

$$\begin{aligned}\chi_{\nu\alpha}^{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \\ = 4\pi e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{\nu\alpha}} \sum_L i^l Y_L^*(\hat{\mathbf{K}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\nu\alpha}) \Phi_{\nu l}^K(r_{\nu\alpha})\end{aligned}$$

$$K = |\mathbf{K}| \quad L = (l, m)$$

Radial function (real)

$$\Phi_{\nu l}^K(r) = \sum_{\beta} \phi_{\nu l\beta}(r) a_{\nu l\beta}^K$$

$$\int r^2 dr \phi_{\nu l\beta}(r) \phi_{\nu l\beta}(r) = 1 \quad \text{usually}$$

$$\int r^2 dr \phi_{\nu l\beta}(r) \phi_{\nu l\beta'}(r) \neq 0 \quad \text{in general}$$

ABCAP
$lmax1$ 展開に用いる l の最大値 標準値 : $lmax1=7$

1.3 Eigenfunction

In the interstitial,

$$\psi^{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}n}$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

In the $\nu\alpha$ MT sphere,

$$\begin{aligned}\psi^{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} \chi_{\nu\alpha}^{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) c_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}n} \\ &= \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\nu\alpha}) \sum_{\beta} \phi_{\nu l\beta}(r_{\nu\alpha}) c_{\nu\alpha L\beta}^{\mathbf{k}n}\end{aligned}$$

$$c_{\nu\alpha L\beta}^{\mathbf{k}n} = 4\pi i^l \sum_{\mathbf{G}} a_{\nu l\beta}^{\mathbf{K}} Y_L^*(\hat{\mathbf{K}}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{\nu\alpha}} c_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}n}$$

2 Full potential

ポテンシャルは、全対称基底関数 (SSW,SPW) を用いて表現される。

$$v(\mathbf{r}) = \sum_s \int d\rho F_s(\rho; \mathbf{r}) v_s(\rho) + \sum_p G_p(\mathbf{r}) v_p \quad (28)$$

(SSW) Totally symmetric basis function in the MT sphere:

$$\begin{aligned} F_s(\rho; \mathbf{r}) &= \langle \mathbf{r} | F_s(\rho) \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \Theta_{\nu\alpha}(\mathbf{r}) \delta(\rho - r_{\mu\alpha}) \sum_m Y_{lm}(\mathbf{r}_{\nu\alpha}) d_{\alpha ms} \end{aligned} \quad (29)$$

ABCAP	
$lmax0$	展開に用いる l の最大値
	標準値 : $lmax0=6$

(SPW) Totally symmetric basis function in the interstitial:

$$G_p(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | G_p \rangle = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{G}p} \quad (30)$$

Orthogonalization:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} d^3r G_p^*(\mathbf{r}) G_{p'}(\mathbf{r}) &= \Omega \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}p}^* c_{\mathbf{G}p'} \\ &= \frac{\Omega}{N_p} \delta_{pp'} \end{aligned} \quad (31)$$

Overlap integrals:

$$O_{tt'}^{\text{SPW}} = \int_{\Omega} d^3r G_p^*(\mathbf{r}) G_{t'}(\mathbf{r}) [1 - \Theta(\mathbf{r})] \quad (32)$$

ABCAP
<i>egmax0</i> 展開に用いる平面波の 運動エネルギーの最大値

3 Density of States

結晶中に含まれる基本単位胞の数を N とすると，第一 Brillouin 帯に含まれる k 点の数は N であり，全状態密度は（基本単位胞，スピンあたり）

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{kn} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{kn}) \quad (33)$$

で与えられる。エネルギー ε 以下の電子数 $N(\varepsilon)$ は

$$N(\varepsilon) = \int^{\varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{N} \sum_{kn} \theta(\varepsilon - \varepsilon_{kn}) \quad (34)$$

によって得られる。スピン毎にこれを計算し、差を取ることで磁化が得られる。

$$M = N_{\uparrow}(\varepsilon_F) - N_{\downarrow}(\varepsilon_F) \quad (35)$$

実際には、 a^* 、 b^* 、 c^* をそれぞれ n_1 、 n_2 、 n_3 個に分割するように逆格子の単位胞を $n_1 n_2 n_3$ 個の平行六面体に分け，各頂点においてバンド計算を行う。各平行六面体をさ

らに 6 個の四面体に分け，この四面体の中で ε_{kn} を (n 毎に) k について線形補間することにより， k 空間の積分を行うことができる。これをテトラヘドロン法と呼ぶ。この方法では，各エネルギー ε 毎に，各頂点の状態密度および電子数への寄与が求まり，それらをそれぞれ $d_{kn}(\varepsilon)$ と $n_{kn}(\varepsilon)$ のように表すと，状態密度は

$$D(\varepsilon) = \sum_{kn} d_{kn}(\varepsilon) \quad (36)$$

$$N(\varepsilon) = \sum_{kn} n_{kn}(\varepsilon) \quad (37)$$

と計算される。