

コンピューテーショナル・マテリアルズ・デザインワークショップ

HiLAPW2002 の概要と使い方

小口多美夫

広島大学大学院先端物質科学研究科

oguchi@hiroshima-u.ac.jp

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/fpc/manuals/HiLAPW/HiLAPW.html>

関連資料

1. HiLAPW の概要
2. HiLAPW のインストールと応用例
3. LAPW 法のフォーミュレーション
4. フルポテンシャル法のフォーミュレーション
5. 原子に働く力のフォーミュレーション
6. SCF 計算におけるミキシング法
7. 拡張アンダーソン・ミキシング法
8. 波動関数の回転
9. 群の回転操作の生成
10. Murnaghan の状態方程式と全エネルギーのフィッティング

HiLAPW の概要

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。一つは、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。二番目としては、バンド計算手法の高度化による計算の高効率化・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。三番目の要因は、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。

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ている。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ているものの、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。

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。

- 線形補強平面波基底関数 [1, 2, 3, 4, 5]
- 局所 (スピン) 密度近似の範囲でのスカラー相対論的なスピン分極の取り扱い [6]
- 全電子自己無撞着フルポテンシャル法 [7]

- 全エネルギー及び原子に働く力 [4, 5]
- 補正付四面体法によるブリュアンゾーン内積分 [8]
- 状態密度、電子 (スピン) 密度関数、ポテンシャル関数の計算
- 群論に基づく固有状態からの規約表現の抽出
- 結晶構造 (格子系、空間群) 及び構成原子に関するデータベースとの連携による入力データ生成
- 動的メモリアロケーション (Fortran90) による単一実行ファイル
- 高いベクトル性能: SX-6i (ピーク 8GFLOPS) でコンパイラオプションのみの最適化により 4GFLOPS を達成

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。LAPW 法に関する定式化の詳細については別資料「LAPW 法のフォーミュレーション」を参照されたい。

本コードでは、Andersen[2] や Koelling-Arbman[3] によるオリジナルの定式化とは詳細で異なる Soler-Williams の定式化 [4, 5] を用いている。Soler-Williams 流のやり方は別資料「原子に働く力のフォーミュレーション」を参照されたい。

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 [6] 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。より詳しくは、別資料「SCF 計算におけるミキシング法」、「拡張アンダーソン・ミキシング法」に述べている。

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 [7] である。詳細については別資料「フルポテンシャル法のフォーミュレーション」を参照されたい。

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[4, 5] 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。本コードで用いている力の定式化の詳細については、別資料「原子に働く力のフォーミュレーション」を参照されたい。

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 [8] 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規約表現の抽出

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。特に、光励起による状態間の遷移の場合には、与えられた電子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。波動関数に対する回転対称操作についてのノートが別資料「波動関数の回転」に与えられている。

参考文献

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 392 (1937).
- [2] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [3] D.D. Koelling and G. Arbman: J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 2041 (1975).
- [4] J.M. Soler and A.R. Williams, Phys. Rev. B **40**, 1560 (1989).
- [5] J.M. Soler and A.R. Williams, Phys. Rev. B **42**, 9728 (1990).
- [6] D.D. Koelling and B.N. Harmon: J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 3107 (1977).
- [7] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [8] P.E. Blöchl, O. Jepsen and O.K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).

HiLAPWのインストールと応用例

小口多美夫

1 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 `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。

2 インストール

以下では、Tru64 F90 コンパイラを搭載した Alpha マシンでの実行を例としている。それ以外のシステムで稼動が確認されているのは、Compaq Alpha Linux F90 コンパイラを有する Alpha マシン (及びその互換機)、Absoft Pro Fortran F90 コンパイラの PowerMac 機 (Mac OS X)、Intel ifc コンパイラを有する PC 等であるが、他の機種においても F90 コンパイラのオプションを適宜選択することで実行は可能であろう。なお、このコードでは線形計算ライブラリ LAPACK 及び BLAS を利用している。

まず、環境の設定として、`.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。(ここでは `csh` の利用を暗黙に仮定している)。

インストールは、まず、`hilapw.tar.gz` をダウンロードして、ホームディレクトリ下に

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

と展開し、コンパイルを行う。

```
# cd hilapw/sources
# make clean
# make -f makefile_tru64 all
# make -f makefile_tru64 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 -f makefile_tru64 all
# make -f makefile_tru64 install
# cd ~/hilapw/lib
# make clean
```

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
xdoss	状態密度計算の実行	wavin	pdos
		doss.in	doss.out
xnewa	k 点データの変更	wavin	wavout 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	規約表現の計算	wavin	ekl cml symm.out
xrept	規約表現に従いバンド固有値の再配置	ekl	eig1
		cml	eig2
			rept.out

```
# make -f makefile_tru64 all
# make -f makefile_tru64 install
# source ~/.cshrc
```

以下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にディレクトリ (hilapw1 とする) を作成しよう。

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

3 fcc 構造の Cu

3.1 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。Alpha マシンであると数分で終了する。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。

3.2 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
# ps2pdf 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。

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)

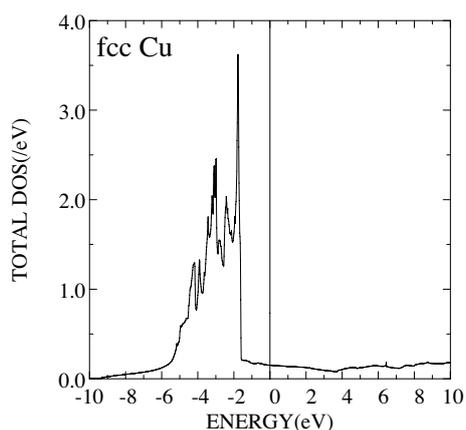


図 1: fcc Cu の全状態密度. エネルギーの原点はフェルミ準位に選んである.

```
# PSP < psp_pdos > pdos.ps
# ps2pdf 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)。

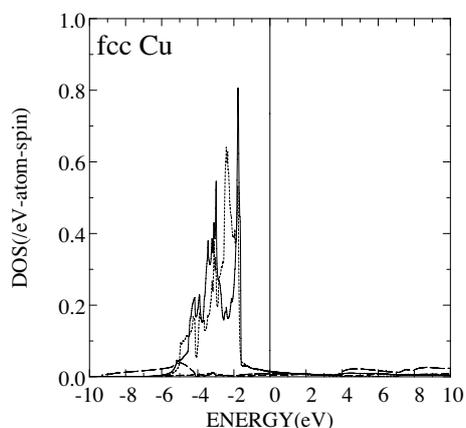


図 2: fcc Cu の部分状態密度. 長破線、破線、点線、実線はそれぞれ、 s 、 p 、 e_g 、 t_{2g} の成分を表す. エネルギーの原点はフェルミ準位に選んである.

3.3 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、ブリュアンゾーンの対称性のよい k 点に沿った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
```

```
# ps2pdf ek.ps
```

とタイプすればよい (図 3)。

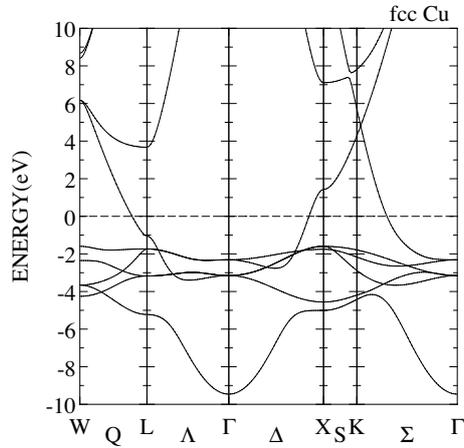


図 3: fcc Cu のバンド構造. エネルギーの原点はフェルミ準位に選んである.

3.4 入力データ: sets.in

以下に、xsets の入力データで計算の対象とする系を指定するファイル sets.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: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
```

各行のデータを説明する。

```
01:fcc Cu
```

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:-----nspin
03:1
```

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:-----space group
05:Fm-3m
06: 3.61 3.61 3.61
07: 90.0 90.0 90.0
```

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。

```
08:-----atoms
09:1
10:Cu 1
11:0.0 0.0 0.0
```

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 NTPP 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:-----k points
13:0
14:8 8 8
```

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。

4 ダイヤモンド構造の Si

4.1 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。（「Murnaghan の状態方程式と全エネルギーのフィッティング」参照）

```
# 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、体積弾性率及びその体積依存性が 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
```

```
# ps2pdf 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 4)。

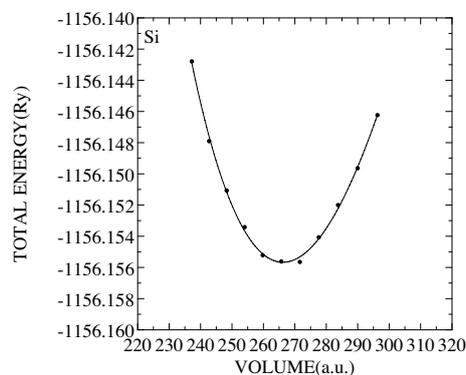


図 4: ダイヤモンド構造 Si の全エネルギー計算。ドットは単位胞体積の関数として計算された全エネルギーの結果を表し、実線は Murnaghan の状態方程式へのフィッティングの結果を示す。

LAPW法のフォーミュレーション

小口多美夫

1 はじめに

このノートでは、Soler-Williams による LAPW 法のフォーミュレーションがより具体的に記述されている。以下の記述に入る前に Andersen や Koelling-Arbman による線形法および Weinert によるフルポテンシャル法に親しんでおくことが望ましい。また、より基本的な項目として、密度汎関数法やその局所密度近似、また結晶ポテンシャル中での一般的な量子力学的表現（対称性、変分法、基底関数表現、固有値問題等）についてあらかじめ知っておく必要がある。

2 ひとつのマフィンティン球の問題

2.1 動径関数

原子 α の周りに仮定した半径 s_α のマフィンティン (MT) 球内での球対称ポテンシャル $v_\alpha(r)$ に対する Kohn-Sham 方程式は次式のように書ける (Rydberg 原子単位)。

$$h_\alpha \psi_{\alpha lm}(\mathbf{r}; E) \equiv [-\nabla^2 + v_\alpha(r)] \psi_{\alpha lm}(\mathbf{r}; E) = E \psi_{\alpha lm}(\mathbf{r}; E). \quad (1)$$

この解 $\psi_{\alpha lm}(\mathbf{r}; E)$ は一般に次の様な変数分離形となる。

$$\psi_{\alpha lm}(\mathbf{r}; E) = R_{\alpha l}(r; E) i^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2)$$

ここで、 $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ は球面調和関数である。また、 $R_{\alpha l}(r; E)$ は動径関数と呼ばれ、式 (1) より導かれる次の動径方程式の解である。

$$h_\alpha R_{\alpha l}(r; E) \equiv \left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_\alpha(r) \right] R_{\alpha l}(r; E) = E R_{\alpha l}(r; E). \quad (3)$$

式 (3) の動径方程式は、 $P_{\alpha l}(r; E) = r R_{\alpha l}(r; E)$ に関する微分方程式に書き直すと実際に数値的に解きやすい形になる。

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + r v_\alpha(r) \right] P_{\alpha l}(r; E) = E P_{\alpha l}(r; E). \quad (4)$$

動径関数は、エネルギー E に依らず常に球内で規格化されているとする。

$$\int_0^{s_\alpha} (R_{\alpha l}(r; E))^2 r^2 dr = \int_0^{s_\alpha} (P_{\alpha l}(r; E))^2 dr = 1. \quad (5)$$

式 (3) を次のようにエネルギー E で微分することにより、

$$h_\alpha \dot{R}_{\alpha l}(r; E) = E \dot{R}_{\alpha l}(r; E) + R_{\alpha l}(r; E), \quad (6)$$

が得られ、動径関数のエネルギー微分関数 $\dot{R}_{\alpha l}(r; E) (\equiv dR_{\alpha l}(r; E)/dr)$ を動径関数と連立して計算することができる。 $\dot{R}_{\alpha l}(r; E)$ の球内でのノルムおよび球内の解 (式 (2) のエネルギー微分を定義しておく。

$$N_{\alpha l} = \int_0^{s_\alpha} (\dot{R}_{\alpha l}(r; E))^2 r^2 dr. \quad (7)$$

$$\dot{\psi}_{\alpha lm}(\mathbf{r}; E) = \dot{R}_{\alpha l}(r; E) i^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (8)$$

2.2 行列要素

前項で示した、MT 球内の解およびそのエネルギー微分関数に関する行列要素を求める。 α 球内の積分を $\langle \dots \rangle_\alpha$ で表現すると、まず、重なり積分は次のようになる。

$$\langle \psi_{\alpha l' m'} | \psi_{\alpha l m} \rangle_\alpha = \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad (9)$$

$$\langle \dot{\psi}_{\alpha l' m'} | \psi_{\alpha l m} \rangle_\alpha = 0, \quad (10)$$

$$\langle \psi_{\alpha l' m'} | \dot{\psi}_{\alpha l m} \rangle_\alpha = 0, \quad (11)$$

$$\langle \dot{\psi}_{\alpha l' m'} | \dot{\psi}_{\alpha l m} \rangle_\alpha = \delta_{l'l} \delta_{m'm} N_{\alpha l}, \quad (12)$$

式 (10, 11) に示した直交性は式 (5) をエネルギーで微分することにより得られる。

$$\frac{d}{dE} \int_0^{s_\alpha} (R_{\alpha l}(r; E))^2 r^2 dr = 2 \int_0^{s_\alpha} R_{\alpha l}(r; E) \dot{R}_{\alpha l}(r; E) r^2 dr = 0. \quad (13)$$

次に、 α MT 球のハミルトニアン h_α についての行列要素を書き下す。

$$\langle \psi_{\alpha l' m'} | h_\alpha | \psi_{\alpha l m} \rangle_\alpha = \delta_{l'l} \delta_{m'm} E, \quad (14)$$

$$\langle \dot{\psi}_{\alpha l' m'} | h_\alpha | \psi_{\alpha l m} \rangle_\alpha = 0, \quad (15)$$

$$\langle \psi_{\alpha l' m'} | h_\alpha | \dot{\psi}_{\alpha l m} \rangle_\alpha = \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad (16)$$

$$\langle \dot{\psi}_{\alpha l' m'} | h_\alpha | \dot{\psi}_{\alpha l m} \rangle_\alpha = \delta_{l'l} \delta_{m'm} N_{\alpha l} E, \quad (17)$$

ここで、式 (16) の導出に式 (6) を用いた。

2.3 コア関数との直交性

MT 球の動径方程式 (式 (3)) に対して、球内に十分に局在したコア状態の解 ($R_{\alpha c}(r; E_{\alpha c})$) が存在する。ここでは、そのコア状態と動径関数が直交していることを示す。まず、動径関数にならって $P_{\alpha c}(r; E_{\alpha c}) = r R_{\alpha c}(r; E_{\alpha c})$ を定義すると、動径関数と同様に

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + r v_\alpha(r) \right] P_{\alpha c}(r; E_{\alpha c}) = E P_{\alpha c}(r; E_{\alpha c}). \quad (18)$$

式 (4) の左から $P_{\alpha c}$ をかけ r に関して球内で積分し、また式 (18) の左から $P_{\alpha l}$ をかけ r に関して球内で積分しそれぞれ両辺の差を求めると、遠心力項およびポテンシャル項は消えるから、

$$\int_0^{s_\alpha} \left[P_{\alpha l} \frac{d^2}{dr^2} P_{\alpha c} - P_{\alpha c} \frac{d^2}{dr^2} P_{\alpha l} \right] dr = [E - E_{\alpha c}] \int_0^{s_\alpha} P_{\alpha c} P_{\alpha l} dr, \quad (19)$$

が得られる。ここで、左辺を変形すると

$$\int_0^{s_\alpha} \frac{d}{dr} \left[P_{\alpha l} \frac{d}{dr} P_{\alpha c} - P_{\alpha c} \frac{d}{dr} P_{\alpha l} \right] dr = \left[P_{\alpha l} \frac{d}{dr} P_{\alpha c} - P_{\alpha c} \frac{d}{dr} P_{\alpha l} \right]_0^{s_\alpha} \quad (20)$$

となり、 $r = 0$ のところで $P_{\alpha c}$ 、 $P_{\alpha l}$ は 0 だから、球面上で $P_{\alpha c}$ や $\frac{d}{dr} P_{\alpha c}$ が値程度に式 (19) の左辺は小さくなる。 $E \neq E_{\alpha c}$ より、結局、動径関数とコア関数は直交することになる。同様の議論が動径関数のエネルギー微分関数についても展開でき、コア関数との直交性が示される。

3 基底関数と波動関数

3.1 基底関数の構築

上で定義した動径関数とそのエネルギー微分関数及び平面波を用いて LAPW 基底関数を構築する。

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_n(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \sum_{lm}^{l_{max}} \left[\phi_{\alpha lmn}(\mathbf{r}_{\alpha}) - \tilde{\phi}_{\alpha lmn}(\mathbf{r}_{\alpha}) \right] \quad (21)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{\alpha} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}$ で、 \mathbf{R}_{α} は原子 α の位置座標ベクトルである。また、 lm に関する和の記号として、 $\sum_{lm}^{l_{max}} = \sum_l^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l$ と略記した。式 (21) の第 1 項は平面波関数で次の様に与えられる。

$$\tilde{\phi}_n(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}). \quad (22)$$

ここで、 $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} - \mathbf{K}_n$ で、 \mathbf{K}_n は n 番目の逆格子ベクトルである。また、式 (21) の第 2 項において、 $\Theta(x)$ はヘビサイドステップ関数、 $\phi_{\alpha lmn}(\mathbf{r}_{\alpha})$ は動径関数とそのエネルギー微分関数の一次結合と球面調和関数の積で、

$$\phi_{\alpha lmn}(\mathbf{r}_{\alpha}) = \left[A_{\alpha lmn} R_{\alpha l}(r_{\alpha}; E_{\alpha l}) + B_{\alpha lmn} \dot{R}_{\alpha l}(r_{\alpha}; E_{\alpha l}) \right] i^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (23)$$

また、 $\tilde{\phi}_{\alpha lmn}(\mathbf{r}_{\alpha})$ は平面波の球面波展開で、

$$\tilde{\phi}_{\alpha lmn}(\mathbf{r}_{\alpha}) = 4\pi\Omega^{-1/2} j_l(k_n r_{\alpha}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_n) \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_{\alpha}) i^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}) \quad (24)$$

ここで、 $j_l(x)$ は球ベッセル関数である。式 (23) における一次結合の係数 $A_{\alpha lmn}$ と $B_{\alpha lmn}$ はこの様に構築された基底関数が球面上でその一次微分までが連続となるように決定される。

$$A_{\alpha lmn} = 4\pi\Omega^{-1/2} a_{\alpha ln} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_n) \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_{\alpha}), \quad (25)$$

$$B_{\alpha lmn} = 4\pi\Omega^{-1/2} b_{\alpha ln} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_n) \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_{\alpha}), \quad (26)$$

$$a_{\alpha ln} = s_{\alpha}^2 \left[k_n j_l' \dot{R}_{\alpha l} - j_l \dot{R}_{\alpha l}' \right], \quad (27)$$

$$b_{\alpha ln} = s_{\alpha}^2 \left[j_l \dot{R}_{\alpha l}' - k_l j_l' R_{\alpha l} \right]. \quad (28)$$

ここで、 $j_l' = (dj_l(z)/dz)_{z=k_n s_{\alpha}}$ 、 $R_{\alpha l} = R_{\alpha l}(s_{\alpha}; E_{\alpha l})$ である。

オリジナルの LAPW 基底関数では空間を MT 球内と球外に分け、外側で平面波表示、内側で動径関数を用いた球面波表示を用いている。したがって、MT 球面上での関数の連続性を保持するためには球内の lm 展開の最大値 l_{max} を実際に大きくとる必要がある。しかしながら、 l の大きな動径関数は球ベッセル関数様のふるまいをすると期待され、平面波表示をある程度の l 波からは MT 球内に浸み込ませることで MT 球面上での連続性が厳密に保証されることになる。これが、Soler-Williams による式 (21) の LAPW 基底関数である。(ただし、Andersen の論文で行列要素を計算する部分において、Soler-Williams の様に基底を選んだのと同様の定式化が提案されている。) この表現により MT 球面上での連続性ととも、原子に働く力の計算が比較的容易になる利点をもつ。一方、平面波表示と球面波表示が空間的に重なるため、電子密度分布関数やポテンシャル関数の計算において式が複雑になる。これは、以下で述べるように電子密度分布関数やポテンシャル関数の球面波表示を s 波成分だけで近似することにより大きく簡略化される。

3.2 波動関数

波数 \mathbf{k} をもつ i 番目の波動関数 $\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を式 (21) で定義した LAPW 基底関数で展開する。

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_n(\mathbf{r}) C_{ni}. \quad (29)$$

展開係数 C_{ni} は後に述べるように、波動関数が系のハミルトニアンを対角化するように決定される。

式 (21) に示した LAPW 基底関数の表現にならって波動関数を書き換えると、

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \sum_{lm}^{l_{max}} \left[\psi_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\alpha}) - \tilde{\psi}_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\alpha}) \right], \quad (30)$$

$$\tilde{\psi}_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_n \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) C_{ni}, \quad (31)$$

$$\psi_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\alpha}) = \left[P_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}} R_{\alpha l}(r_{\alpha}; E_{\alpha l}) + Q_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}} \dot{R}_{\alpha l}(r_{\alpha}; E_{\alpha l}) \right] i^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (32)$$

$$\tilde{\psi}_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\alpha}) = J_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(r_{\alpha}) i^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}), \quad (33)$$

となり、ここであらたに $P_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}$ 、 $Q_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}$ 、 $J_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(r_{\alpha})$ を定義した。

$$P_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}} = \sum_n A_{\alpha l m n} C_{ni}, \quad (34)$$

$$Q_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}} = \sum_n B_{\alpha l m n} C_{ni}, \quad (35)$$

$$J_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(r_{\alpha}) = \sum_n \tilde{\phi}_{\alpha l m n}(r_{\alpha}) C_{ni}. \quad (36)$$

さらにここで、後々のために、 $J_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(r_{\alpha})$ の球内のノルムと式 (36) に類似した関数 $K_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(r_{\alpha})$ を定義しておく。

$$\tilde{N}_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}} = \int_0^{s_{\alpha}} |J_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(r_{\alpha})|^2 r^2 dr, \quad (37)$$

$$K_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(r_{\alpha}) = 4\pi \Omega^{-1/2} \sum_n k_n^2 j_l(k_n r_{\alpha}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_n) \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_{\alpha}) C_{ni}. \quad (38)$$

4 電子密度分布関数

4.1 波動関数の二乗

波動関数に対する式 (30) の表現を用いると波数 \mathbf{k} の i 番目の状態に関わる電子密度分布関数への寄与は次のように書き下せる。

$$\begin{aligned} |\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 &= |\tilde{\psi}_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \\ &\times \left[\left(\sum_{lm} \tilde{\psi}_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_{\alpha}) \right) \left(\sum_{l'm'} \psi_{\alpha l' m' i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\alpha}) \right) + c.c. \right. \\ &\left. - \left(\sum_{lm} \tilde{\psi}_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_{\alpha}) \right) \left(\sum_{l'm'} \tilde{\psi}_{\alpha l' m' i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\alpha}) \right) - c.c. \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\sum_{lm}^{l_{max}} \psi_{almi}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_\alpha) \right) \left(\sum_{l'm'}^{l_{max}} \psi_{al'm'i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_\alpha) \right) + \left(\sum_{lm}^{l_{max}} \tilde{\psi}_{almi}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_\alpha) \right) \left(\sum_{l'm'}^{l_{max}} \tilde{\psi}_{al'm'i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_\alpha) \right) \\
& - \left[\sum_{lm}^{l_{max}} \psi_{almi}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_\alpha) \left(\sum_{l'm'}^{l_{max}} \tilde{\psi}_{al'm'i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_\alpha) \right) - c.c. \right] \\
= & |\tilde{\psi}_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \\
& \times \left[\sum_{lm}^{l_{max}} \sum_{l'm'}^{l_{max}} \left(\psi_{alm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_\alpha) \psi_{al'm'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_\alpha) - \tilde{\psi}_{alm}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_\alpha) \tilde{\psi}_{al'm'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_\alpha) \right) \right. \\
& \left. + \sum_{lm > l_{max}}^{\infty} \sum_{l'm'}^{l_{max}} \tilde{\psi}_{almi}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_\alpha) \left(\psi_{al'm'i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_\alpha) - \tilde{\psi}_{al'm'i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_\alpha) \right) + c.c. \right]. \quad (39)
\end{aligned}$$

式 (39) の右辺第 2 項の球面波表示において球対称成分のみをとる近似を行う。

$$\begin{aligned}
|\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 & = |\tilde{\psi}_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \sum_{lm}^{l_{max}} \left[\psi_{almi}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_\alpha) \psi_{almi}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_\alpha) - \tilde{\psi}_{almi}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_\alpha) \tilde{\psi}_{almi}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_\alpha) \right] \\
& = \Omega^{-1} \sum_{nn'} \exp [i(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_{n'}) \cdot \mathbf{r}] C_{ni}^* C_{n'i} \\
& \quad + \frac{1}{4\pi} \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \sum_{lm}^{l_{max}} \left[|P_{almi}^{\mathbf{k}} R_{\alpha li}(r_{\alpha}) + Q_{almi}^{\mathbf{k}} \dot{R}_{\alpha li}(r_{\alpha})|^2 - |J_{almi}^{\mathbf{k}}(r_{\alpha})|^2 \right]. \quad (40)
\end{aligned}$$

この球対称近似はいわゆる MT ポテンシャル近似とは異なり、球面波表示における非球対称成分の重要な部分は式 (40) の右辺第 1 項の平面波展開に含まれていると期待される。それは、式 (39) の右辺における球面波表示での非球対称成分を見ると MT 球のところで非球対称成分の振幅が厳密に零となっていることから確認される。本来、非球対称成分はとなりの原子との軌道の重なりをもつ MT 球面近傍で大きくなるはずであるが、それが球面波表示では零となるということは平面波表示の部分によってよい近似で表現されているということを意味する。この近似の評価は MT 球の半径を変化させることにより定量的に行うことができる。以下のポテンシャル関数の表現についても同様の近似を用いていく。

4.2 価電子密度分布関数

結局、価電子による電子密度分布関数は式 (40) を状態 \mathbf{k} 、 i についてフェルミ準位まで足し上げることにより得られる。

$$\begin{aligned}
n_v(\mathbf{r}) & = \sum_{\mathbf{k}, i} \omega_i^{\mathbf{k}} |\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \\
& = \sum_{\mathbf{K}} \tilde{n}_v(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) Y_{00} [n_{v, \alpha 00}(r_{\alpha}) - \tilde{n}_{v, \alpha 00}(r_{\alpha})] \\
& = \sum_{\mathbf{K}} \tilde{n}_v(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) Y_{00} \tilde{n}_{v, \alpha 00}(r_{\alpha}). \quad (41)
\end{aligned}$$

ここで、 $\omega_i^{\mathbf{k}}$ は状態 \mathbf{k} 、 i の電子占有数で電子分布の各成分は以下に与えられる。

$$\tilde{n}_v(\mathbf{K}) = \Omega^{-1} \sum_{\mathbf{k}, i} \omega_i^{\mathbf{k}} \sum_{nn'} C_{ni}^* C_{n'i} \delta(\mathbf{K} + \mathbf{K}_n - \mathbf{K}_{n'}), \quad (42)$$

$$n_{v, \alpha 00}(r_{\alpha}) = (4\pi)^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}, i} \omega_i^{\mathbf{k}} \sum_{lm}^{l_{max}} |P_{almi}^{\mathbf{k}} R_{\alpha li}(r_{\alpha}) + Q_{almi}^{\mathbf{k}} \dot{R}_{\alpha li}(r_{\alpha})|^2, \quad (43)$$

$$\tilde{n}_{v,\alpha 00}(r_\alpha) = (4\pi)^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}, i} \omega_i^{\mathbf{k}} \sum_{lm}^{l_{max}} |J_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(r_\alpha)|^2. \quad (44)$$

4.3 コア電子密度分布関数

コア電子に関する詳しい取扱は別節で述べることとして、ここでは原子 α のコア電子密度がその原子に中心を持つ球対称関数 $n_{c,\alpha}(r_\alpha)$ として書けていることからスタートする。この $n_{c,\alpha}(r_\alpha)$ は必ずしもその MT 球内でのみ定義されている必要はない。しかしながら、MT 球上でのコア電子分布関数の値はたいへん小さく、また MT 球外へしみ出たコア電子数もまた小さいと仮定する。このとき、各原子のコア電子分布関数の重ね合せから全コア電子分布関数を作る。

$$\begin{aligned} n_c(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} n_{c,\alpha}(r_\alpha) \\ &= \sum_{\alpha} \tilde{n}_{c,\alpha}(r_\alpha) + \sum_{\alpha} [n_{c,\alpha}(r_\alpha) - \tilde{n}_{c,\alpha}(r_\alpha)] \\ &= \tilde{n}_c(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_\alpha - r_\alpha) Y_{00} [n_{c,\alpha 00}(r_\alpha) - \tilde{n}_{c,\alpha 00}(r_\alpha)]. \end{aligned} \quad (45)$$

ここで、 $\tilde{n}_{c,\alpha}(r_\alpha)$ は MT 球外で $n_{c,\alpha}(r_\alpha)$ に等しく、球内へスムーズに接続する関数である。式 (45) の第 1 項に平面波表示を行うと、

$$\tilde{n}_c(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \tilde{n}_c(\mathbf{K}), \quad (46)$$

そのフーリエ成分 $\tilde{n}_c(\mathbf{K})$ は、

$$\begin{aligned} \tilde{n}_c(\mathbf{K}) &= \Omega^{-1} \sum_{\alpha} \int \tilde{n}_{c,\alpha}(r_\alpha) \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}_\alpha \\ &= 4\pi\Omega^{-1} \sum_{\alpha} \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_\alpha) \int_0^{s_\alpha} \tilde{n}_{c,\alpha}(r_\alpha) j_0(Kr_\alpha) r_\alpha^2 dr_\alpha, \end{aligned} \quad (47)$$

の様に計算ができる。

4.4 電子数とモノポールモーメント

式 (41) と式 (45) とを加えて全電子密度分布関数 $n_e(\mathbf{r})$ を作る。

$$\begin{aligned} n_e(\mathbf{r}) &= n_v(\mathbf{r}) + n_c(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{K}} \tilde{n}_e(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_\alpha - r_\alpha) Y_{00} [n_{e,\alpha 00}(r_\alpha) - \tilde{n}_{e,\alpha 00}(r_\alpha)], \end{aligned} \quad (48)$$

$$\tilde{n}_e(\mathbf{K}) = \tilde{n}_v(\mathbf{K}) + \tilde{n}_c(\mathbf{K}), \quad (49)$$

$$n_{e,\alpha 00}(r_\alpha) = n_{v,\alpha 00}(r_\alpha) + n_{c,\alpha 00}(r_\alpha), \quad (50)$$

$$\tilde{n}_{e,\alpha 00}(r_\alpha) = \tilde{n}_{v,\alpha 00}(r_\alpha) + \tilde{n}_{c,\alpha 00}(r_\alpha). \quad (51)$$

この全電子分布関数を空間で積分することにより全電子数 N_e が求められる。

$$N_e = \Omega \tilde{n}_e(\mathbf{K} = 0) + \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}, i} \omega_i^{\mathbf{k}} \sum_{lm}^{l_{max}} \left[|P_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}|^2 + |Q_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}|^2 N_{\alpha l} - \tilde{N}_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}} \right]$$

$$\begin{aligned}
& + (4\pi)^{-1/2} \sum_{\alpha} \int_{s_{\alpha}} [n_{c,\alpha 00}(r_{\alpha}) - \tilde{n}_{c,\alpha 00}(r_{\alpha})] \\
& = \tilde{N}_e + \sum_{\alpha} [N_{e,\alpha} - \tilde{N}_{e,\alpha}].
\end{aligned} \tag{52}$$

ここで、新たに球内の球面波表示部分の電子数について次の量を定義した。

$$\tilde{N}_e = \Omega \tilde{n}_e(\mathbf{K} = 0), \tag{53}$$

$$N_{e,\alpha} = N_{v,\alpha} + N_{c,\alpha}, \tag{54}$$

$$\tilde{N}_{e,\alpha} = \tilde{N}_{v,\alpha} + \tilde{N}_{c,\alpha}, \tag{55}$$

$$N_{v,\alpha} = \sum_{\mathbf{k},i} \omega_i^{\mathbf{k}} \sum_{lm}^{l_{max}} [|P_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}|^2 + |Q_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}|^2 N_{\alpha l}], \tag{56}$$

$$\tilde{N}_{v,\alpha} = \sum_{\mathbf{k},i} \omega_i^{\mathbf{k}} \sum_{lm}^{l_{max}} \tilde{N}_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}. \tag{57}$$

$$N_{c,\alpha} = (4\pi)^{-1/2} \int_{s_{\alpha}} n_{c,\alpha 00}(r_{\alpha}) d^3 \mathbf{r}_{\alpha}. \tag{58}$$

$$\tilde{N}_{c,\alpha} = (4\pi)^{-1/2} \int_{s_{\alpha}} \tilde{n}_{c,\alpha 00}(r_{\alpha}) d^3 \mathbf{r}_{\alpha}. \tag{59}$$

一般に、球 s_{α} 内の任意の電荷分布 $\rho(\mathbf{r}_{\alpha})$ に対してその多重極モーメント $q_{\alpha l m}$ は、

$$q_{\alpha l m} = \int_{s_{\alpha}} Y_{lm}^* r^l \rho(\mathbf{r}_{\alpha}) d^3 \mathbf{r}_{\alpha}, \tag{60}$$

で与えられるから、原子 α の原子核を含む球面波表示によるモノポールモーメント $q_{\alpha 00}$ は次となる。

$$q_{\alpha 00} = (4\pi)^{-1/2} (N_{v,\alpha} - \tilde{N}_{v,\alpha} + N_{c,\alpha} - \tilde{N}_{c,\alpha} - Z_{\alpha}). \tag{61}$$

4.5 Weinert の擬電荷分布関数

Weinert の手法に従うと、球面波表示による電荷分布はその多重極モーメントを用いて擬電荷分布関数に書き直すことができる。この擬電荷分布関数は真の電荷分布と同じ多重極モーメントをもつので球の外側では同じ静電場を与える。今の場合、球面波表示として球対称成分のみが与えられているから、擬電荷分布関数はフーリエ表現として次のようになる。

$$\tilde{n}_{ps}(\mathbf{K}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{\Omega} \sum_{\alpha} (2\nu + 3)!! \frac{j_{\nu+1}(K s_{\alpha})}{(K s_{\alpha})^{\nu+1}} q_{\alpha 00} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}). \tag{62}$$

ここで、 ν は K の最大値と MT 球半径の積 $K_{max} s_{\alpha}$ に依存した整数値で Weinert の論文に表として与えられている。この擬電荷密度関数と全電子密度関数のフーリエ表現部分の和から全空間でスムーズな電荷密度関数を定義する。

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \tilde{n}_e(\mathbf{r}) + \tilde{n}_{ps}(\mathbf{r}). \tag{63}$$

ここで注意すべきことは、このスムーズな電荷密度関数は MT 球外で真の全電子密度関数に等しく、かつ MT 球外で正しいクーロンポテンシャルを与えることである。この性質は、次節のポテンシャルエネルギーの計算のところで、重要な役割をはたす。

5 全エネルギー

局所密度汎関数法では全エネルギー E は運動エネルギー T 、クーロンポテンシャルエネルギー U 、そして交換相関エネルギー E_{xc} の和として書かれる。

$$E = T + U + E_{xc}. \quad (64)$$

前節で与えられた波動関数や電荷分布関数の表式を用いて全エネルギーの表式を以下に書き下す。

5.1 運動エネルギー

式 (30) を用いて運動エネルギー T を表わす。

$$\begin{aligned} T &= \sum_{\mathbf{k}, i} \omega_i^{\mathbf{k}} \int \psi_i^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r})(-\nabla^2)\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, i} \omega_i^{\mathbf{k}} \int \tilde{\psi}_i^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r})(-\nabla^2)\tilde{\psi}_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}, i} \omega_i^{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \sum_{lm}^{l_{max}} \int_{s_{\alpha}} \left[\psi_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_{\alpha})(-\nabla^2)\psi_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\alpha}) - \tilde{\psi}_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}_{\alpha})(-\nabla^2)\tilde{\psi}_{\alpha l m i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\alpha}) \right] d^3\mathbf{r}_{\alpha}. \end{aligned} \quad (65)$$

式 (65) においては、価電子密度関数にあった球面波展開による異なる lm の項は球面調和関数に関する角度積分のために現われない。

5.2 クーロンポテンシャルエネルギー

クーロン相互作用による静電的ポテンシャルエネルギー U の表式を求める。全電子密度分布関数は、式 (48) で与えられている。全ポテンシャルエネルギーは MT 球外にある電荷間のポテンシャルエネルギー $U_{int-int}$ 、MT 球内と MT 球外の電荷間のポテンシャルエネルギー U_{MT-int} 、そして、同じ MT 球内にある電荷間のポテンシャルエネルギー U_{MT-MT} の和に書くことができる。

$$U = U_{int-int} + U_{MT-int} + U_{MT-MT}. \quad (66)$$

このうち、 $U_{int-int} + U_{MT-int}$ はスムーズな電荷密度関数 (式 (63)) が MT 球外で正しいクーロンポテンシャルを与えることを用いて次の様に書くことができる。

$$U_{int-int} + U_{MT-int} = \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' - \sum_{\alpha} \int_{s_{\alpha}} \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'. \quad (67)$$

したがって、 U は次式のように書き下すことができる。

$$U = \tilde{U} + \sum_{\alpha} [U^{\alpha} - \tilde{U}^{\alpha}]. \quad (68)$$

$$\tilde{U} = \frac{1}{2} \int \tilde{V}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (69)$$

$$U^{\alpha} = \int_{s_{\alpha}} V_{ion}^{\alpha}(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{s_{\alpha}} V_e^{\alpha}(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (70)$$

$$\tilde{U}^{\alpha} = \frac{1}{2} \int_{s_{\alpha}} \tilde{V}^{\alpha}\tilde{n}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (71)$$

ここで、以下に示すポテンシャルを定義した。

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (72)$$

$$V_{ion}^\alpha(\mathbf{r}) = -\frac{2Z_\alpha}{r}, \quad (73)$$

$$V_e^\alpha(\mathbf{r}) = 2 \int_{s_\alpha} \frac{n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}', \quad (74)$$

$$\tilde{V}^\alpha(\mathbf{r}) = 2 \int_{s_\alpha} \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (75)$$

V_{ion}^α 、 $V_e^\alpha(\mathbf{r})$ 、 \tilde{V}^α は MT 球 α 内のそれぞれ原子核、電子密度分布、スムーズな電荷分布によるクーロンポテンシャルを表わす。

まず、スムーズな電荷分布関数によるポテンシャル (式 (72)) 項はそのフーリエ表現を用いて次のように書き直すことができる。

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = 8\pi \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{\tilde{n}(\mathbf{K})}{K^2} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}). \quad (76)$$

ここで、和には $\mathbf{K} = 0$ 項を含まないことに注意する。結局、 \tilde{U} はフーリエ表現を用いて簡単に書き表わすことができる。

$$\tilde{U} = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{|\tilde{n}(\mathbf{K})|^2}{K^2}. \quad (77)$$

次に、 U^α の項を考える。MT 球 α 内におけるクーロンポテンシャルは上で定義したその球内の原子核電荷と電子密度分布によるポテンシャル (式 (73, 74)) を用いて次のように書ける。

$$V(\mathbf{r}) = V_{ion}^\alpha(\mathbf{r}) + V_e^\alpha(\mathbf{r}) + V_{out}^\alpha(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{r} \in s_\alpha). \quad (78)$$

ここで、 V_{out}^α は MT 球 α 外にある全ての電荷 (核と電子) によるクーロンポテンシャルである。 α 球面上では式 (78) と (72) が等しくなければならないから、

$$V_{out}^\alpha(\mathbf{r}) = \tilde{V}(\mathbf{r}) - V_{ion}^\alpha(\mathbf{r}) - V_e^\alpha(\mathbf{r}) \quad (|\mathbf{r}| = s_\alpha), \quad (79)$$

が成り立つ。ここで α 球内の積分においては、その被積分関数の球対称成分のみをとる近似を行うと、球内のポテンシャルは次のように書き直せる。

$$V(r) = V_{ion}^\alpha(r) + V_e^\alpha(r) + \tilde{V}(s_\alpha) - V_{ion}^\alpha(s_\alpha) - V_e^\alpha(s_\alpha). \quad (80)$$

式 (80) を用いると U_α は次のようになる。

$$\begin{aligned} U^\alpha &= \frac{1}{2} \int_{s_\alpha} V(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{s_\alpha} V_{ion}^\alpha(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \frac{1}{2} \left[\tilde{V}(s_\alpha) - V_{ion}^\alpha(s_\alpha) - V_e^\alpha(s_\alpha) \right] N'_{e,\alpha} \\ &= \frac{1}{2} \int_{s_\alpha} [V(\mathbf{r}) + V_{ion}^\alpha(\mathbf{r})] n_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \frac{1}{2} \left[\tilde{V}(s_\alpha) + \frac{2Z_\alpha - 2N'_{e,\alpha}}{s_\alpha} \right] N'_{e,\alpha}. \end{aligned} \quad (81)$$

ここで、 α 球内の全電子数を定義した。

$$N'_{e,\alpha} = \int_{s_\alpha} n_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (82)$$

この電子数 $N'_{e,\alpha}$ は、式 (54) で定義した電子数とは異なることに注意すべきである。 $N'_{e,\alpha}$ には平面波表示による球内の電子数分が加わっている。

$$N'_{e,\alpha} = \int_{s_\alpha} \tilde{n}_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + N_{e,\alpha} - \tilde{N}_{e,\alpha}. \quad (83)$$

クーロンエネルギーの最後として、 \tilde{U}^α の項を考える。 U^α の時と同様に α 球内の電荷分布関数 $\tilde{n}(\mathbf{r}')$ によるクーロンポテンシャル (式 (75)) は、

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = \tilde{V}^\alpha(\mathbf{r}) + \tilde{V}_{out}^\alpha(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{r} \in s_\alpha). \quad (84)$$

と書ける。ここで、 $\tilde{V}_{out}^\alpha(\mathbf{r})$ は α 球外全ての $\tilde{n}(\mathbf{r}')$ によるクーロンポテンシャルである。球内に関しては球対称成分のみをとることにすると、 $\tilde{V}_{out}^\alpha(\mathbf{r})$ の項の寄与は球面上での値だけが含まれ、それは、

$$\tilde{V}_{out}^\alpha(\mathbf{r}) = \tilde{V}(\mathbf{r}) - \tilde{V}^\alpha(\mathbf{r}) \quad (|\mathbf{r}| = s_\alpha). \quad (85)$$

としてよいから、式 (71) は

$$\tilde{U}^\alpha = \frac{1}{2} \int_{s_\alpha} \tilde{V}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \frac{1}{2} [\tilde{V}(s_\alpha) - \tilde{V}^\alpha(s_\alpha)] \tilde{N}'_\alpha. \quad (86)$$

と書ける。ここで、

$$\tilde{N}'_\alpha = \int_{s_\alpha} \tilde{n}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (87)$$

である。

5.3 交換相関エネルギー

交換相関エネルギー E_{xc} は、全電子密度分布関数 (式 (48)) を用いて局所密度近似の範囲で次の様に書き表すことができる。

$$E_{xc} = \tilde{E}_{xc} + \sum_\alpha [E_{xc}^\alpha - \tilde{E}_{xc}^\alpha]. \quad (88)$$

$$\tilde{E}_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[\tilde{n}_e(\mathbf{r})] \tilde{n}_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (89)$$

$$E_{xc}^\alpha = \int_{s_\alpha} \varepsilon_{xc}[n_e(\mathbf{r})] n_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (90)$$

$$\tilde{E}_{xc}^\alpha = \int_{s_\alpha} \varepsilon_{xc}[\tilde{n}_e(\mathbf{r})] \tilde{n}_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (91)$$

フルポテンシャルのフォーミュレーション

小口多美夫

1 クーロンエネルギーとクーロンポテンシャル

1.1 電子密度分布関数

まず、全電子密度分布関数は

$$\begin{aligned} n_e(\mathbf{r}) &= \tilde{n}_e(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \bar{n}_{e,\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}) \\ &= \tilde{n}_e(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r} \in I) + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) n_{e,\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\tilde{n}_e(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \tilde{n}_e(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (2)$$

$$\bar{n}_{e,\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}) \bar{n}_{e,\alpha lm}(r_{\alpha}) \quad (3)$$

$$n_{e,\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}) n_{e,\alpha lm}(r_{\alpha}) \quad (4)$$

と書けているものとする。ここで

$$n_{e,\alpha lm}(r_{\alpha}) = \bar{n}_{e,\alpha lm}(r_{\alpha}) + \tilde{n}_{e,\alpha lm}(r_{\alpha}) \quad (5)$$

$$\tilde{n}_{e,\alpha lm}(r_{\alpha}) = 4\pi i^l \sum_{\mathbf{K}} \tilde{n}_e(\mathbf{K}) j_l(Kr_{\alpha}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{K}}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (6)$$

である。

1.2 クーロン相互作用エネルギー

上の電子密度分布と原子核の電荷によるクーロン相互作用を考え、静電的ポテンシャルエネルギー U の表式を求める。全ポテンシャルエネルギーは MT 球外にある電荷間のポテンシャルエネルギー $U_{int-int}$ 、MT 球内と MT 球外の電荷間のポテンシャルエネルギー U_{MT-int} 、そして、同じ MT 球内にある電荷間のポテンシャルエネルギー U_{MT-MT} の和に書くことができる。

$$U = U_{int-int} + U_{MT-int} + U_{MT-MT}. \quad (7)$$

このうち、 $U_{int-int} + U_{MT-int}$ はスムーズな電荷密度関数

$$\begin{aligned} \tilde{n}(\mathbf{r}) &= \tilde{n}_e(\mathbf{r}) + \tilde{n}_{ps}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{K}} \tilde{n}(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (8)$$

が MT 球外で正しいクーロンポテンシャルを与えることを用いて次の様に書くことができる。

$$U_{int-int} + U_{MT-int} = \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' - \sum_{\alpha} \int_{s_{\alpha}} \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'. \quad (9)$$

したがって、 U は次式のように書き下すことができる。

$$U = \tilde{U} + \sum_{\alpha} [U^{\alpha} - \tilde{U}^{\alpha}]. \quad (10)$$

$$\tilde{U} = \frac{1}{2} \int \tilde{V}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (11)$$

$$U^{\alpha} = \int_{s_{\alpha}} V_{ion}^{\alpha}(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{s_{\alpha}} V_e^{\alpha}(\mathbf{r})n_e(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (12)$$

$$\tilde{U}^{\alpha} = \frac{1}{2} \int_{s_{\alpha}} \tilde{V}^{\alpha}\tilde{n}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (13)$$

ここで、以下に示すポテンシャルを定義した。

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (14)$$

$$V_{ion}^{\alpha}(\mathbf{r}) = -\frac{2Z_{\alpha}}{r}, \quad (15)$$

$$V_e^{\alpha}(\mathbf{r}) = 2 \int_{s_{\alpha}} \frac{n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}', \quad (16)$$

$$\tilde{V}^{\alpha}(\mathbf{r}) = 2 \int_{s_{\alpha}} \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (17)$$

V_{ion}^{α} 、 $V_e^{\alpha}(\mathbf{r})$ 、 \tilde{V}^{α} は MT 球 α 内のそれぞれ原子核、電子密度分布、スムーズな電荷分布によるクーロンポテンシャルを表わす。

1.3 \tilde{U} 項

まず、スムーズな電荷分布関数によるポテンシャル項 (14) はそのフーリエ表現を用いて次のように書き直すことができる。

$$\begin{aligned} \tilde{V}(\mathbf{r}) &= 8\pi \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{\tilde{n}(\mathbf{K})}{K^2} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \tilde{V}(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、和には $\mathbf{K} = 0$ 項を含まないことに注意する。結局、 \tilde{U} はフーリエ表現を用いて簡単に書き表わすことができる。

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= 4\pi\Omega \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{|\tilde{n}(\mathbf{K})|^2}{K^2} \\ &= \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \tilde{V}^*(\mathbf{K})\tilde{n}(\mathbf{K}) \end{aligned} \quad (19)$$

1.4 U^α 項

次に、 U^α の項を考える。MT 球 α 内におけるクーロンポテンシャルは上で定義したその球内の原子核電荷と電子密度分布によるポテンシャル (15)、(16) を用いて次のように書ける。

$$V(\mathbf{r}) = V_{ion}^\alpha(\mathbf{r}) + V_e^\alpha(\mathbf{r}) + V_{out}^\alpha(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{r} \in s_\alpha) \quad (20)$$

ここで、 V_{out}^α は MT 球 α 外にある全ての電荷 (核と電子) によるクーロンポテンシャルである。また、 V_e^α は (16)、(1) より

$$\begin{aligned} V_e^\alpha(\mathbf{r}) &= 2 \int_{s_\alpha} \frac{n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \\ &= \sum_{lm} \frac{8\pi}{2l+1} \left[\int_0^{s_\alpha} \frac{1}{r'} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l n_{e,\alpha lm}(r') r'^2 dr' \right] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \sum_{lm} V_{e,\alpha lm}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (21)$$

$$V_{e,\alpha lm}(r) = \frac{8\pi}{2l+1} \left[\int_0^{s_\alpha} \frac{1}{r'} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l n_{e,\alpha lm}(r') r'^2 dr' \right] \quad (22)$$

を得る。ここで

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{1}{r_{>}} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l \sum_m Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}') \quad (23)$$

を用いた。

α 球面上では (20) と (14) が等しくなければならないから、

$$V_{out}^\alpha(\mathbf{r}) = \tilde{V}(\mathbf{r}) - V_{ion}^\alpha(\mathbf{r}) - V_e^\alpha(\mathbf{r}) \quad (|\mathbf{r}| = s_\alpha), \quad (24)$$

が成り立つ。 \tilde{V} の MT 球面上での表式を求めると

$$\tilde{V}(\hat{\mathbf{s}}_\alpha) = \sum_{lm} \tilde{V}_{\alpha lm}(s_\alpha) Y_{lm}(\hat{\mathbf{s}}_\alpha) \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{\alpha lm}(r) &= 32\pi^2 \sum_{\mathbf{K}} K^{-2} \tilde{n}(\mathbf{K}) j_l(Kr) i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{K}}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_\alpha) \\ &= 4\pi \sum_{\mathbf{K}} \tilde{V}(\mathbf{K}) j_l(Kr) i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{K}}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_\alpha) \end{aligned} \quad (26)$$

となる。ここで、 $|\mathbf{r}| = s_\alpha$ を満たす \mathbf{r} ベクトルを $\hat{\mathbf{s}}_\alpha$ と書いた。結局、MT 球内のポテンシャルは

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= V_{ion}^\alpha(\mathbf{r}) + V_e^\alpha(\mathbf{r}) + \tilde{V}(\hat{\mathbf{s}}_\alpha) - V_{ion}^\alpha(\hat{\mathbf{s}}_\alpha) - V_e^\alpha(\hat{\mathbf{s}}_\alpha) \\ &= 2Z_\alpha \left(\frac{1}{s_\alpha} - \frac{1}{r} \right) + \sum_{lm} \left[V_{e,\alpha lm}(r) - V_{e,\alpha lm}(s_\alpha) + \tilde{V}_{\alpha lm}(s_\alpha) \right] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (27)$$

と与えられる。

1.5 \tilde{U}^α 項

まず、(8) のスムーズな電荷密度関数を原子位置 α の周りで球面波展開しておく。

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \tilde{n}_{\alpha lm}(r_\alpha) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \quad (28)$$

$$\tilde{n}_{\alpha lm}(r_\alpha) = 4\pi i^l \sum_{\mathbf{K}} \tilde{n}(\mathbf{K}) j_l(Kr_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_\alpha) \quad (29)$$

すると、スムーズな電荷密度関数によるポテンシャル項 (14) は

$$\begin{aligned} \tilde{V}(\mathbf{r}) &= \sum_{lm} \frac{8\pi}{2l+1} \left[\int_0^{s_\alpha} \frac{1}{r'} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l \tilde{n}_{\alpha lm}(r) r'^2 dr' \right] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \sum_{lm} \tilde{V}_{lm}^\alpha(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (30)$$

となるから、 \tilde{U}^α 項は

$$\tilde{U}^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{lm} \int_0^{s_\alpha} \tilde{V}_{lm}^\alpha(r) \tilde{n}_{\alpha lm}(r) r^2 dr \quad (31)$$

と計算できることになる。

原子に働く力のフォーミュレーション — Soler-Williams の表式 —

小口 多美夫

1 波動関数

格子間領域での波動関数は平面波表示により次のように表現される。

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}_i(\mathbf{r}) &= \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{K}} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}] \psi_{i\mathbf{K}} \\ &= \sum_{\mathbf{K}} \tilde{\phi}_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \psi_{i\mathbf{K}}\end{aligned}\quad (1)$$

また、MT 球内で補強された波動関数は

$$\begin{aligned}\psi_i(\mathbf{r}) &= \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \sum_{lm} \left[\psi_{i\alpha lm}(r_{\alpha}) - \tilde{\psi}_{i\alpha lm}(r_{\alpha}) \right] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}) \\ &= \sum_{\mathbf{K}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \psi_{i\mathbf{K}}\end{aligned}\quad (2)$$

と与えられ、 $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ は補強された平面波基底関数

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}] + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \sum_{lm} \left[\phi_{\alpha lm}(r_{\alpha}) - \tilde{\phi}_{\alpha lm}(r_{\alpha}) \right] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}) \quad (3)$$

である。ここで、 $r_{\alpha} = r - \mathbf{R}_{\alpha}$ は α 番目の原子位置座標 \mathbf{R}_{α} の周りに定義された座標変数である。

2 全エネルギーの張られた空間

\mathbf{R}_{α} の MT 球内での球面波 $\psi_{i\alpha lm}(r_{\alpha})$ は、ある与えられた動径関数の元に $\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})$ との接続条件により一意に決定されるので、系の全エネルギーはその自由度を $\{\psi_{i\mathbf{K}}\}$ と $\{\mathbf{R}_{\alpha}\}$ として

$$E = E[\{\psi_{i\mathbf{K}}\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}] \quad (4)$$

と書ける。

3 原子に働く力

\mathbf{R}_{α} の原子に働く力は、その原子の微小変位に対する全エネルギーの変化分として与えられる。しかしながら、原子の変位による接続条件の変化を通じて波動関数 $\{\psi_{i\mathbf{K}}\}$ の規格直交性の変化による寄与も含まれるので

$$\mathbf{F}_{\alpha} = \frac{dE}{d\mathbf{R}_{\alpha}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \Big|_{\{\psi_{i\mathbf{K}}\}} + \sum_{i,\mathbf{K}} \left[\frac{\partial E}{\partial \psi_{i\mathbf{K}}} \frac{d\psi_{i\mathbf{K}}}{d\mathbf{R}_\alpha} + \frac{\partial E}{\partial \psi_{i\mathbf{K}}^*} \frac{d\psi_{i\mathbf{K}}^*}{d\mathbf{R}_\alpha} \right] \\
&\equiv \mathbf{F}_\alpha^{(1)} + \mathbf{F}_\alpha^{(2)}
\end{aligned} \tag{5}$$

と書かれる。次節以降では、(5) を右辺の第 1 項 $\mathbf{F}_\alpha^{(1)}$ 、2 項 $\mathbf{F}_\alpha^{(2)}$ に分けて考える。

一般に、原子変位 $\delta \mathbf{R}_\alpha$ は、波動関数を逆に $-\delta \mathbf{R}_\alpha$ だけ変位させることに等しい。関数 $\psi(\mathbf{r})$ に対するベクトル \mathbf{R} の並進操作 $T(\mathbf{R})$ は

$$T(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \tag{6}$$

と定義されているから、原子の微少変位 $\delta \mathbf{R}_\alpha$ に伴う波動関数の変化は

$$\begin{aligned}
\delta \psi_i &= T(-\delta \mathbf{R}_\alpha)\psi_i(\mathbf{r}) - \psi_i(\mathbf{r}) \\
&= \psi_i(\mathbf{r} + \delta \mathbf{R}_\alpha) - \psi_i(\mathbf{r}) \\
&= \delta \mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla \psi_i(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{7}$$

と書ける。

4 $\mathbf{F}_\alpha^{(1)}$ 項

まず、全エネルギーを運動エネルギー、ポテンシャルエネルギー、交換相関エネルギーに分け、それぞれの項における原子位置の変位による変化量を計算する。

4.1 運動エネルギー項

運動エネルギーは

$$\begin{aligned}
T &= \sum_i w_i \int \psi_i^*(\mathbf{r})(-\nabla^2)\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
&= \sum_i w_i \left[\int -\tilde{\psi}_i^* \nabla^2 \tilde{\psi}_i d\mathbf{r} + \sum_\beta \int_{s_\beta} \left\{ -\psi_i^* \nabla^2 \psi_i + \tilde{\psi}_i^* \nabla^2 \tilde{\psi}_i \right\} d\mathbf{r} \right]
\end{aligned} \tag{8}$$

と与えられるから、原子変位 $\delta \mathbf{R}_\alpha$ による運動エネルギーの変化量 δT は

$$\begin{aligned}
\delta T &= \sum_i w_i \int_{s_\alpha} \left\{ -\delta \psi_i^* \nabla^2 \psi_i - \psi_i^* \nabla^2 \delta \psi_i + \delta \tilde{\psi}_i^* \nabla^2 \tilde{\psi}_i + \tilde{\psi}_i^* \nabla^2 \delta \tilde{\psi}_i \right\} \\
&= 2 \sum_i w_i \text{Re} \left[\int_{s_\alpha} \left\{ -\delta \psi_i^* \nabla^2 \psi_i + \delta \tilde{\psi}_i^* \nabla^2 \tilde{\psi}_i \right\} d\mathbf{r} \right]
\end{aligned} \tag{9}$$

となる。ここで、(9) 右辺の最後の等号においては、ガウスの定理を用いた。

4.2 ポテンシャルエネルギー項

4.2.1 準備

まず、ノーターションを定義しておく。真の電荷密度関数を $n(\mathbf{r})$ とし、原子核電荷及び MT 球内の電子密度分布を擬電荷密度関数で置き換えた結晶全体としてスムーズな電荷密度関数を $\tilde{n}(\mathbf{r})$ とする。ここで、 $\tilde{n}(\mathbf{r})$ は格子間領域、すなわち MT 球外で $n(\mathbf{r})$ に等しく、球内での $\tilde{n}(\mathbf{r})$ の多重極モーメントは $n(\mathbf{r})$ のそ

れに原子核のモノポールモーメントを加えたものに等しい。 $n(\mathbf{r})$ 及び $\tilde{n}(\mathbf{r})$ よりポアソン方程式を解いたクーロンポテンシャルをそれぞれ、 $V(\mathbf{r})$ 及び $\tilde{V}(\mathbf{r})$ とする。したがって、MT 球外では $V(\mathbf{r}) = \tilde{V}(\mathbf{r})$ である。

電荷分布を球内 (MT) と格子間領域 (I) に分けて考えると、これによる全クーロン相互作用エネルギーは

$$U = U_I + U_{I-MT} + U_{MT-MT} + U_{MT} \quad (10)$$

と書ける。ここで、 U_I は格子間領域にある電子密度分布によるエネルギー、 U_{I-MT} は格子間領域の電子密度分布と MT 球内の電荷密度分布の間のエネルギー、 U_{MT-MT} は異なる MT 球内電荷密度分布間のエネルギー、 U_{MT} は同一 MT 球内の電荷分布によるエネルギーである。ここで、 $\tilde{n}(\mathbf{r})$ は格子間領域で正しい電荷密度を与え、MT 球内で正しい多重極モーメントをもっているから、(10) 右辺の第 1~3 項は $\tilde{n}(\mathbf{r})$ によるクーロンエネルギーで表現される。もし、 $\tilde{n}(\mathbf{r})$ を用いて全空間のクーロンエネルギーを計算し \tilde{U} とおくと、 $\tilde{n}(\mathbf{r})$ による同一 MT 球内の相互作用エネルギー \tilde{U}_{MT} だけ余分となるので、クーロンエネルギーは

$$\begin{aligned} U &= \tilde{U} - \tilde{U}_{MT} + U_{MT} \\ &= \tilde{U} + \sum_{\beta} (U^{\beta} - \tilde{U}^{\beta}) \end{aligned} \quad (11)$$

と計算できることになる。ここで、(11) 右辺の各項は以下のように与えられる。

$$\tilde{U} = \frac{1}{2} \int \tilde{V}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12)$$

$$\tilde{V} = 2 \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (13)$$

$$U^{\beta} = \int V_{ion}^{\beta}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int V_e^{\beta}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (14)$$

$$V_{ion}^{\beta}(\mathbf{r}) = -\frac{2Z_{\beta}}{r_{\beta}} \quad (15)$$

$$V_e^{\beta}(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (16)$$

$$\tilde{U}^{\beta} = \frac{1}{2} \int_{s_{\beta}} \tilde{V}^{\beta}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17)$$

$$\tilde{V}^{\beta} = 2 \int_{s_{\beta}} \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (18)$$

4.2.2 \tilde{U} 項

$\tilde{n}(\mathbf{r})$ は、平面波表示された電子密度と各原子位置での擬電荷密度の和として表される。

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \tilde{n}_e(\mathbf{r}) + \sum_{\beta} \Delta \tilde{n}^{\beta}(\mathbf{r}) \quad (19)$$

$$\tilde{n}_e(\mathbf{r}) = \sum_i w_i |\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 \quad (20)$$

原子変位 $\delta\mathbf{R}_\alpha$ による $\tilde{n}(\mathbf{r})$ の変化 $\delta\tilde{n}(\mathbf{r})$ は、 $\Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})$ を除いた電荷密度を $-\delta\mathbf{R}_\alpha$ だけ変位させた変化

$$\begin{aligned} T(-\delta\mathbf{R}_\alpha) [\tilde{n}(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})] - \tilde{n}(\mathbf{r}) &= \tilde{n}_e(\mathbf{r} + \delta\mathbf{R}_\alpha) + \sum_{\beta} \Delta\tilde{n}^\beta(\mathbf{r} + \delta\mathbf{R}_\alpha) - \Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r} + \delta\mathbf{R}_\alpha) \\ &\quad - \tilde{n}_e(\mathbf{r}) - \sum_{\beta} \Delta\tilde{n}^\beta(\mathbf{r}) \\ &= \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla [\tilde{n}(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (21)$$

と $\Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})$ 自身の変化 $\delta\Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})$ の和として書ける。

$$\delta\tilde{n}(\mathbf{r}) = \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla [\tilde{n}(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})] + \delta\Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) \quad (22)$$

$\delta\tilde{n}(\mathbf{r})$ によるクーロンエネルギーの変化分は、(12) より

$$\begin{aligned} \delta\tilde{U} &= \int \tilde{V}(\mathbf{r}) \delta\tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \tilde{V}(\mathbf{r}) \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \tilde{V}(\mathbf{r}) \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla \Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \int_{s_\alpha} \tilde{V}(\mathbf{r}) \delta\Delta\tilde{n}^\alpha d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (23)$$

となる。(23) 右辺の第 1 項は、 $\tilde{n}(\mathbf{r})$ によるクーロンエネルギー

$$\int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (24)$$

の原子変位に伴う一次変化であるが、これは積分変数の変換と同じで恒等的に 0 である。また、(23) 右辺の第 2 項は、ガウスの定理を用いて

$$- \int \tilde{V}(\mathbf{r}) \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla \Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \int \tilde{V}(\mathbf{r}) \Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot d\mathbf{S} + \int \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla \tilde{V}(\mathbf{r}) \Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (25)$$

と書き換えられるが、右辺の表面積分は 0 であるので、結局

$$\delta\tilde{U} = \int \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla \tilde{V}(\mathbf{r}) \Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{s_\alpha} \tilde{V}(\mathbf{r}) \delta\Delta\tilde{n}^\alpha d\mathbf{r} \quad (26)$$

を得る。

4.2.3 U^α 項

MT 球内の電荷の変化は、変位を起こす α 原子に限られるので、 U^β 項のうち変化を伴うのは U^α だけである。

$$\begin{aligned} \delta U^\alpha &= \int_{s_\alpha} [V_{ion}^\alpha(\mathbf{r}) + V_e^\alpha(\mathbf{r})] \delta n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_{s_\alpha} V(\mathbf{r}) \delta n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{s_\alpha} V_{out}^\alpha(\mathbf{r}) \delta n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (27)$$

ここで、 α 球外からのクーロンポテンシャル $V_{out}^\alpha(\mathbf{r})$ を定義し、 α 球内での全クーロンポテンシャルを次のように書いた。

$$V(\mathbf{r}) = V_{ion}^\alpha(\mathbf{r}) + V_e^\alpha(\mathbf{r}) + V_{out}^\alpha(\mathbf{r}) \quad (28)$$

4.2.4 \tilde{U}^α 項

\tilde{U}^α は α 球内の $\tilde{n}(\mathbf{r})$ によるクーロンエネルギーであるから、原子変位による変化量は

$$\begin{aligned}\delta\tilde{U}^\alpha &= \int_{s_\alpha} \tilde{V}^\alpha(\mathbf{r})\delta\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \int_{s_\alpha} \tilde{V}(\mathbf{r})\delta\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int_{s_\alpha} \tilde{V}_{out}^\alpha(\mathbf{r})\delta\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}\end{aligned}\quad (29)$$

となる。ここで、 \tilde{V}_{out}^α は α 球外からの $\tilde{n}(\mathbf{r})$ によるクーロンポテンシャルであり、 V_{out}^α と等しいことに注意すべきである。また、変位に伴う \tilde{n} の変化量 $\delta\tilde{n}(\mathbf{r})$ は α 球内では、(22) より

$$\begin{aligned}\delta\tilde{n}(\mathbf{r}) &= \delta\tilde{n}_e(\mathbf{r}) + \delta\Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) \\ &= \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla\tilde{n}_e(\mathbf{r}) + \delta\Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (30)$$

と書けているから

$$\delta\tilde{U}^\alpha = \int_{s_\alpha} \tilde{V}(\mathbf{r})\delta\tilde{n}_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int_{s_\alpha} \tilde{V}(\mathbf{r})\delta\Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int_{s_\alpha} V_{out}^\alpha(\mathbf{r})\delta\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}\quad (31)$$

と書き換えられる。

4.2.5 δU

以上の結果より、 α 原子の変位に伴うクーロンエネルギーの変化分として

$$\begin{aligned}\delta U &= \delta\tilde{U} + \delta U^\alpha - \delta\tilde{U}^\alpha \\ &= \int \delta\tilde{V}(\mathbf{r})\Delta\tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int_{s_\alpha} [V(\mathbf{r})\delta n_e(\mathbf{r}) - \tilde{V}(\mathbf{r})\delta\tilde{n}_e(\mathbf{r})]d\mathbf{r}\end{aligned}\quad (32)$$

を得る。ここで、

$$\delta\tilde{V}(\mathbf{r}) = \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla\tilde{V}(\mathbf{r})\quad (33)$$

$$\delta n_e(\mathbf{r}) = \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla n_e(\mathbf{r}) = 2 \sum_i w_i \text{Re} [\delta\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})]\quad (34)$$

$$\delta\tilde{n}_e(\mathbf{r}) = \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla\tilde{n}_e(\mathbf{r}) = 2 \sum_i w_i \text{Re} [\delta\tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r})\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})]\quad (35)$$

である。また、 $\delta\tilde{n}(\mathbf{r})$ 、 $\delta n(\mathbf{r})$ 、 $\delta n_e(\mathbf{r})$ は、変位した α 球内に関して同じ多重極モーメントをもつので、球外の電荷分布とのクーロンエネルギーについては同じ値を与えることを用いた。

4.3 交換相関エネルギー項

交換相関エネルギーは、局所密度近似の範囲で

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\tilde{n}_e(\mathbf{r}))\tilde{n}_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \sum_\beta \int_{s_\beta} [\varepsilon_{xc}(n_e(\mathbf{r}))n_e(\mathbf{r}) - \varepsilon_{xc}(\tilde{n}_e(\mathbf{r}))\tilde{n}_e(\mathbf{r})]d\mathbf{r}\quad (36)$$

と書けるので、原子変位に伴う交換相関エネルギーの変化分は電子密度の変化 $\delta\tilde{n}_e(\mathbf{r})$ 、 $\delta n_e(\mathbf{r})$ をを用いて

$$\delta E_{xc} = \sum_\beta \int_{s_\beta} [\mu_{xc}(n_e(\mathbf{r}))\delta n_e(\mathbf{r}) - \mu_{xc}(\tilde{n}_e(\mathbf{r}))\delta\tilde{n}_e(\mathbf{r})]d\mathbf{r}\quad (37)$$

と与えられる。ここで、交換相関ポテンシャル

$$\mu_{xc}(n) = \frac{d}{dn} (\varepsilon(n)n)\quad (38)$$

を定義した。

4.4 エネルギー変化分

上で求めた、 $\{\psi_{i\mathbf{K}}\}$ 一定の元での、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギー、交換相関エネルギーの原子変位に伴う変化分を加えると、 $\mathbf{F}_\alpha^{(1)}$ 項に導く全エネルギーの変化分 $\delta E^{(1)}$ は

$$\begin{aligned} \delta E^{(1)} &= \int \delta \tilde{V}(\mathbf{r}) \Delta \tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ 2 \sum_i w_i \text{Re} \left\{ \int_{s_\alpha} \delta \psi_i^*(\mathbf{r}) [-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r})] \psi_i^*(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. - \delta \tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}) [-\nabla^2 + \tilde{V}(\mathbf{r}) + \tilde{\mu}_{xc}(\mathbf{r})] \tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}) \right\} \end{aligned} \quad (39)$$

となる。ここで

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \mu_{xc}(n_e(\mathbf{r})) \quad (40)$$

$$\tilde{\mu}_{xc}(\mathbf{r}) = \mu_{xc}(\tilde{n}_e(\mathbf{r})) \quad (41)$$

を定義した。

5 $\mathbf{F}_\alpha^{(2)}$ 項

波動関数に関する規格直交条件は

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \mathcal{S} | \psi_j \rangle &\equiv \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_\beta \int_{s_\beta} [\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_j(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (42)$$

である。以下では、平面波基底を $|\tilde{\mathbf{K}}\rangle$ と、補強された平面波基底を $|\mathbf{K}\rangle$ と書くことにする。すなわち

$$|\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_{\tilde{\mathbf{K}}} |\tilde{\mathbf{K}}\rangle \psi_{i\tilde{\mathbf{K}}} \quad (43)$$

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mathbf{K}} |\mathbf{K}\rangle \psi_{i\mathbf{K}} \quad (44)$$

とする。

まず、 α 球を動かすと、 α 球内の補強関数が移動し、波動関数の規格直交性が崩れる。

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_i | \psi_j \rangle &= \int_{s_\alpha} [\delta \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \delta \tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_j(\mathbf{r}) + \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta \psi_j(\mathbf{r}) - \tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}) \delta \tilde{\psi}_j(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ &= 2 \text{Re} \left\{ \int_{s_\alpha} [\delta \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \delta \tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_j(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right\} \end{aligned} \quad (45)$$

ここで、最後の等号において $\delta \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta \langle \psi_j | \psi_i \rangle^*$ なる対称性を仮定した。この規格直交性の崩れを $\delta \psi_{i\mathbf{K}}$ と変化することで打ち消すことになり

$$\delta \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \sum_{\mathbf{K}} [\delta \psi_{i\mathbf{K}}^* \langle \mathbf{K} | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \mathbf{K} \rangle \delta \psi_{j\mathbf{K}}] = 0 \quad (46)$$

が満たすべき式となる。ここで、 $\delta \psi_{i\mathbf{K}}$ に対して

$$\delta \psi_{i\mathbf{K}} = \sum_j \delta \psi_{ij} \psi_{j\mathbf{K}} \quad (47)$$

なる形を仮定し、 $\delta\psi_{ij} = \delta\psi_{ji}^*$ なる対称性を課すと

$$\delta\psi_{ij}^* = -\frac{1}{2}\delta \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (48)$$

を得、結局、 $\delta\psi_{i\mathbf{K}}$ は

$$\delta\psi_{i\mathbf{K}}^* = -\sum_j \psi_{j\mathbf{K}}^* \operatorname{Re} \left\{ \int_{s_\alpha} \left[\delta\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \delta\tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r})\tilde{\psi}_j(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \right\} \quad (49)$$

となる。

$\mathbf{F}_\alpha^{(2)}$ 項に関わるエネルギー変化分は

$$\delta E^{(2)} = \sum_{i,\mathbf{K}} \left[\delta\psi_{i\mathbf{K}}^* \frac{\partial E}{\partial \psi_{i\mathbf{K}}^*} + \frac{\partial E}{\partial \psi_{i\mathbf{K}}} \delta\psi_{i\mathbf{K}} \right] \quad (50)$$

であるが

$$\frac{\partial E}{\partial \psi_{i\mathbf{K}}^*} = w_i \langle \mathbf{K} | \mathcal{H} | \psi_i \rangle \quad (51)$$

を用いると

$$\begin{aligned} \delta E^{(2)} &= -\sum_{ij} (w_i + w_j) \operatorname{Re} \left\{ \langle \psi_j | \mathcal{H} | \psi_i \rangle \int_{s_\alpha} \left[\delta\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \delta\tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r})\tilde{\psi}_j(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \right\} \\ &= -2 \sum_i w_i \varepsilon_i \operatorname{Re} \left\{ \int_{s_\alpha} \left[\delta\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) - \delta\tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r})\tilde{\psi}_i(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \right\} \end{aligned} \quad (52)$$

を得る。ここで、波動関数がハミルトニアン \mathcal{H} の正しい固有解であるとして、 $\langle \psi_j | \mathcal{H} | \psi_i \rangle = \varepsilon_i \delta_{ji}$ を用いた。

6 原子に働く力の表式

原子に働く力の表式は、上での結果から

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\alpha &= \lim_{\delta\mathbf{R}_\alpha \rightarrow 0} \frac{(\delta E^{(1)} + \delta E^{(2)})}{\delta\mathbf{R}_\alpha} \\ &= -\int \nabla \tilde{V}(\mathbf{r}) \Delta \tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad -2 \sum_i w_i \operatorname{Re} \left\{ \int_{s_\alpha} \left[\frac{\partial \psi_i^*}{\partial \mathbf{R}_\alpha} (\mathcal{H} - \varepsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}) - \frac{\partial \tilde{\psi}_i^*}{\partial \mathbf{R}_\alpha} (\tilde{\mathcal{H}} - \varepsilon_i) \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \right\} \\ &= -\int \nabla \tilde{V}(\mathbf{r}) \Delta \tilde{n}^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad -2 \sum_i w_i \operatorname{Re} \left[\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial \mathbf{R}_\alpha} | (\mathcal{H} - \varepsilon_i) | \psi_i \rangle_\alpha - \langle \frac{\partial \tilde{\psi}_i}{\partial \mathbf{R}_\alpha} | (\tilde{\mathcal{H}} - \varepsilon_i) | \tilde{\psi}_i \rangle_\alpha \right] \end{aligned} \quad (53)$$

となる。ここで、 α 球内での $\partial\psi_i^*/\partial\mathbf{R}_\alpha$ は、原子変位に対して動径関数が不変であると仮定する (frozen-augmentation 近似) と、接続条件に含まれる $\exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{R}_\alpha]$ 項の \mathbf{R}_α 依存性を反映して

$$\operatorname{Re} \langle \frac{\partial \psi_i}{\partial \mathbf{R}_\alpha} | (\mathcal{H} - \varepsilon_i) | \psi_i \rangle_\alpha = \operatorname{Im} \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{K} \psi_{i\mathbf{K}}^* \langle \mathbf{K} | (\mathcal{H} - \varepsilon_i) | \psi_i \rangle_\alpha \quad (54)$$

を得る。ここで、 \mathbf{R}_α に関する微分で現れる $-ik$ の項は純虚数となるので残らない。結局、最終的な原子に働く力の表式は

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\alpha = & -\text{Im} \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{K} \tilde{V}_{\mathbf{K}}^* \Delta \tilde{n}_{\mathbf{K}}^\alpha \\ & -2 \sum_i w_i \text{Im} \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{K} \psi_{i\mathbf{K}}^* \left[\langle \mathbf{K} | (\mathcal{H} - \varepsilon_i) | \psi_i \rangle_\alpha - \langle \tilde{\mathbf{K}} | (\tilde{\mathcal{H}} - \varepsilon_i) | \tilde{\psi}_i \rangle_\alpha \right] \end{aligned} \quad (55)$$

となる。ここで、 $\tilde{V}_{\mathbf{K}}$ 、 $\Delta \tilde{n}_{\mathbf{K}}^\alpha$ はそれぞれ、 $\tilde{V}(\mathbf{r})$ 、 $\Delta \tilde{n}^\alpha(\mathbf{r})$ のフーリエ係数である。

付録：ガウスの定理による (9) の導出

ガウスの定理

$$\int_V \nabla (\psi_1^* \nabla \psi_2) d\mathbf{r} = \int_S \psi_1^* \nabla \psi_2 \cdot d\mathbf{S} \quad (56)$$

より

$$\int_V \psi_1^* \nabla^2 \psi_2 d\mathbf{r} = \int_S \psi_1^* \nabla \psi_2 \cdot d\mathbf{S} - \int_V \nabla \psi_1^* \cdot \nabla \psi_2 d\mathbf{r} \quad (57)$$

が成り立つから、 $\psi_1 = \psi_i$ または $\psi_1 = \tilde{\psi}_i$ 、及び $\psi_2 = \delta \psi_i$ または $\psi_2 = \delta \tilde{\psi}_i$ と代入すると

$$\begin{aligned} \int \left[-\psi_i^* \nabla^2 \delta \psi_i + \tilde{\psi}_i^* \nabla^2 \delta \tilde{\psi}_i \right] d\mathbf{r} &= \int_S \left[-\psi_i^* \nabla \delta \psi_i + \tilde{\psi}_i^* \nabla \delta \tilde{\psi}_i \right] \cdot d\mathbf{S} \\ &\quad - \int \left[-\nabla \psi_i^* \nabla \delta \psi_i + \nabla \tilde{\psi}_i^* \nabla \delta \tilde{\psi}_i \right] d\mathbf{r} \\ &= \int_S \left[-\delta \psi_i \nabla \psi_i^* + \delta \tilde{\psi}_i \nabla \tilde{\psi}_i^* \right] \cdot d\mathbf{S} \\ &\quad - \int \left[-\nabla \delta \psi_i \nabla \psi_i^* + \nabla \delta \tilde{\psi}_i \nabla \tilde{\psi}_i^* \right] d\mathbf{r} \\ &= \left\{ \int \left[-\delta \psi_i^* \nabla^2 \psi_i + \delta \tilde{\psi}_i^* \nabla^2 \tilde{\psi}_i \right] d\mathbf{r} \right\}^* \end{aligned} \quad (58)$$

を得る。ここで、球の表面では $\psi_i = \tilde{\psi}_i$ 、 $\nabla \psi_i = \nabla \tilde{\psi}_i$ であることから、現れる表面積分の項はいずれも零であることに注意すべきである。

SCF 計算におけるミキシング法

小口多美夫

このノートでは、電子状態計算に現れるセルフコンシステントな繰り返し (SCF ループ) におけるミキシング法について説明する。

1 一電子方程式と SCF

ある有効一電子ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ に対する一電子方程式を次式のように書く (Rydberg 原子単位)。

$$\mathcal{H}\psi_i(\mathbf{r}) \equiv \left[-\nabla^2 + v(\mathbf{r})\right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1)$$

得られた波動関数から電子密度関数 $n(\mathbf{r})$ が求められる。

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

一方、その有効一電子ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ は電子密度の汎関数として

$$v(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + 2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (3)$$

と与えられるから、(1)、(2)、(3) は一般的に電子密度を求める非線形問題として

$$n(\mathbf{r}) = F[n(\mathbf{r})] \quad (4)$$

と表現することができ、電子状態計算は (4) の非線形問題を解く問題となる。セルフコンシステント (自己無撞着) に得られた解を電子状態計算では一般に SCF (self-consistent field) とよぶ。通常、SCF 問題は繰り返し法により解かれる。

最も単純な繰り返し法はある回での出力を次の回の入力として用いることであり、

$$n^{(i+1)} = F[n^{(i)}] \equiv F^{(i)} \quad (5)$$

とすることであるが、(5) は電子状態計算のほとんどの場合に発散を示す。過去の何回かの入力 $n^{(i)}$ 、 $n^{(i-1)}$ 、 \dots と出力 $F^{(i)}$ 、 $F^{(i-1)}$ 、 \dots の適当な線形結合で次の入力を決めることによりその発散が押さえられ、また効率のよい収束を可能にする。この線形結合のとり方は、電子状態計算におけるミキシング法として種々の手法が提案されている。

2 ミキシング法

2.1 単純ミキシング法

電子状態計算で広く使われる最も標準的なミキシング法は、繰り返しのある回における入力 $n^{(i)}$ と出力 $F^{(i)}$ の線形結合を次の回の入力 $n^{(i+1)}$ として用いることである。

$$n^{(i+1)} = (1 - \alpha)n^{(i)} + \alpha F^{(i)} \quad (6)$$

この単純ミキシング法については Dederichs と Zeller [1] により収束性に関する解析がなされており、厳密解 $n^{(*)}$ の近傍での線形応答を調べることにより、 $\alpha < \alpha_{crit} \equiv 2/\mu_{max}$ が満たされていれば常に収束することが示されている。ここで、 μ_{max} は誘電関数

$$\epsilon = \mathbf{I} - \frac{\delta F}{\delta n} \quad (7)$$

の最大固有値である。また、最適なミキシング値として、その誘電関数の最小固有値 μ_{min} を用いて $\alpha_{opt} \equiv 2/(\mu_{max} + \mu_{min})$ が得られている。通常、 α_{crit} の値は、単位胞中の原子数が増える程、またフェルミ準位での状態密度が高くなる程減少する。例えば、ダイヤモンド構造の Si では 0.5 もしくはそれ以上であるが、遷移金属系では 0.1-0.2 となり、単位胞に 10 原子程含む化合物や数層のスラブモデル系では 0.01 にまで小さくなる。このような小さなミキシング値では、収束が遅くなり繰り返しの回数が数百回にまで及ぶことになる。

2.2 Anderson の方法

直前 2 回の入出力の情報を用いて最適な入力を見つける方法に Anderson 法 [2] がある。ここでは次回の入力 $n^{(i+1)}$ をある最適な入力 $\tilde{n}^{(i)}$ と出力 $\tilde{F}^{(i)}$ の線形結合で表現する。

$$n^{(i+1)} = (1 - \alpha')\tilde{n}^{(i)} + \alpha'\tilde{F}^{(i)} \quad (8)$$

その最適な入力 $\tilde{n}^{(i)}$ と出力 $\tilde{F}^{(i)}$ は直前 2 回の入出力の線形結合で表し

$$\tilde{n}^{(i)} = (1 - \beta)n^{(i)} + \beta n^{(i-1)} \quad (9)$$

$$\tilde{F}^{(i)} = (1 - \beta)F^{(i)} + \beta F^{(i-1)} \quad (10)$$

その結合係数 β に関する $\tilde{n}^{(i)}$ と $\tilde{F}^{(i)}$ の距離

$$\|\tilde{F}^{(i)} - \tilde{n}^{(i)}\|^2 = \int dr w(\mathbf{r}) \left[\tilde{F}^{(i)} - \tilde{n}^{(i)} \right]^2 \equiv \langle \tilde{F}^{(i)} - \tilde{n}^{(i)} | \tilde{F}^{(i)} - \tilde{n}^{(i)} \rangle \quad (11)$$

の最小化を行う。ここで、 $w(\mathbf{r})$ は適当な重み関数である。(11) に (9)、(10) を代入し β で微分して 0 とおくと、最適な β として

$$\beta = - \frac{\langle \Delta R^{(i)} | R^{(i-1)} \rangle}{\langle \Delta R^{(i)} | \Delta R^{(i)} \rangle} \quad (12)$$

を得る。ここで次の量を定義した。

$$R^{(i)} = F^{(i)} - n^{(i)} \quad (13)$$

$$\Delta R^{(i)} = R^{(i)} - R^{(i-1)} \quad (14)$$

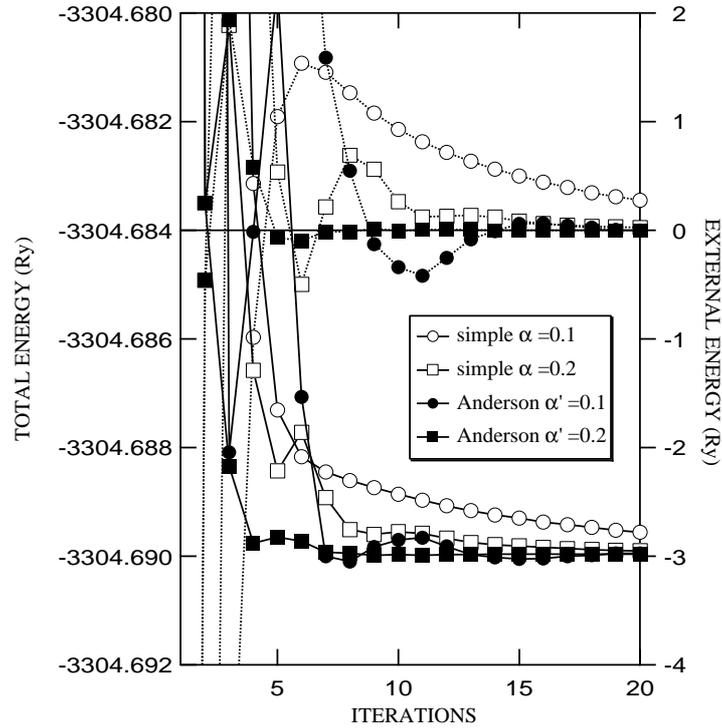


図 1: fcc Cu における全エネルギーとエクスターナルエネルギーの収束性

ここで注意すべきことは、Anderson の方法におけるミキシングパラメータ α' は単純ミキシング法におけるパラメータ α と意味が異なる点である。実際、単純ミキシング法では発散を示すパラメータ値であっても Anderson 法では収束を示す場合がある。図 1 に単純ミキシング法及び Anderson 法による全エネルギーとエクスターナルエネルギー ΔE の収束の様子を fcc Cu を例として示す。ここで、エクスターナルエネルギーは繰り返しの各過程における入出力ポテンシャルの距離を示す量で

$$\Delta E^{(i)} = \int d\mathbf{r} \left[v^{(i)}(\mathbf{r}) - v^{(i-1)}(\mathbf{r}) \right] n^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (15)$$

として定義した。

参考文献

- [1] P.H. Dederichs and R. Zeller, Phys. Rev. B **28**, 5462 (1983).
- [2] D.G. Anderson, J. Assoc. Comput. Math. **12**, 547 (1965).

拡張アンダーソン・ミキシング法

小口多美夫

このノートでは、アンダーソン・ミキシング法の拡張について説明する。

1 拡張 Anderson の方法

拡張 Anderson 法 [1] でも、Anderson 法と同様に次回の入力 $n^{(i+1)}$ をある最適な入力 $\tilde{n}^{(i)}$ と出力 $\tilde{F}^{(i)}$ の線形結合で表現する。

$$n^{(i+1)} = (1 - \alpha)\tilde{n}^{(i)} + \alpha\tilde{F}^{(i)} \quad (1)$$

その最適な入力 $\tilde{n}^{(i)}$ と出力 $\tilde{F}^{(i)}$ は直前 $M + 1$ 回の入出力の線形結合で表し

$$\tilde{n}^{(i)} = \beta_0 n^{(i)} + \beta_1 n^{(i-1)} + \dots + \beta_M n^{(i-M)} \quad (2)$$

$$\tilde{F}^{(i)} = \beta_0 F^{(i)} + \beta_1 F^{(i-1)} + \dots + \beta_M n^{(i-M)} \quad (3)$$

その結合係数 β_i に関する $\tilde{n}^{(i)}$ と $\tilde{F}^{(i)}$ の距離

$$D = \langle \tilde{F}^{(i)} - \tilde{n}^{(i)} | \tilde{F}^{(i)} - \tilde{n}^{(i)} \rangle \quad (4)$$

の最小化を行う。(4) に (2)、(3) を代入すると

$$D = \sum_{j=0}^M \sum_{k=0}^M \beta_j \beta_k \langle R^{(i-j)} | R^{(i-k)} \rangle \quad (5)$$

となる。ここで、 $R^{(i)} = F^{(i)} - n^{(i)}$ は i 回目での残差である。電子数の保存から、 β_i のうち一つは独立でなく、それを β_0 とすると

$$\beta_0 = 1 - \sum_{j=1}^M \beta_j \quad (6)$$

である。(6) を (5) に代入して整理すると

$$\begin{aligned} D &= \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^M \beta_j \beta_k \langle R^{(i-j)} - R^{(i)} | R^{(i-k)} - R^{(i)} \rangle \\ &\quad + 2 \sum_{j=1}^M \beta_j \langle R^{(i)} | R^{(i-j)} - R^{(i)} \rangle + \langle R^{(i)} | R^{(i)} \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

β_k で微分して 0 とおくと

$$\sum_{k=1}^M \langle \Delta R^{(ij)} | \Delta R^{(ik)} \rangle \beta_k = \langle R^{(i)} | \Delta R^{(ij)} \rangle \quad (8)$$

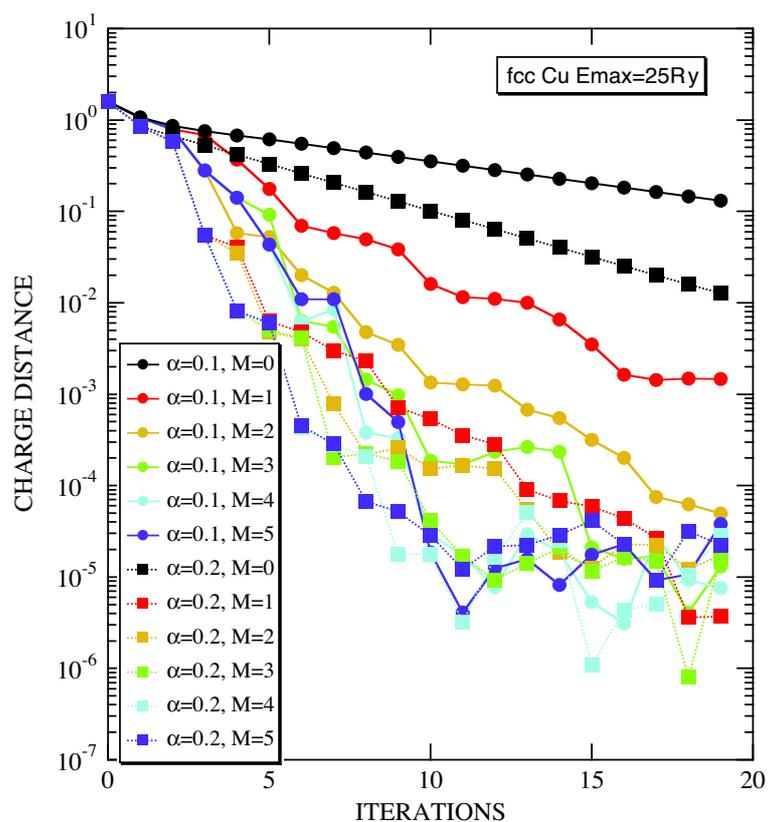


図 1: fcc Cu における電子密度の収束性 .

の線形方程式を得る。ここで次の量を定義した。

$$\Delta R^{(ij)} = R^{(i)} - R^{(i-j)} \tag{9}$$

図 1 に、fccCu に対する電子密度の収束の様子を示す。M 値が大きくなると一般的に収束は速くなるが、M = 4 と M = 5 では収束の様子に大きな違いのないことがわかる。

参考文献

[1] V. Eyert, J. Comp. Phys. **124**, 271 (1996).

波動関数の回転

小口 多美夫

1 空間群の操作

空間群の操作は

$$\{\alpha|\tau_\alpha\}\mathbf{r} \equiv \alpha\mathbf{r} + \tau_\alpha \quad (1)$$

と定義される。ここで、 α は回転を表す 3×3 行列で、 τ_α は並進操作部分である。non-symorphic な空間群の場合には、 τ_α には non-primitive な並進ベクトルを含んでいる。関数への操作は

$$\{\alpha|\tau_\alpha\}\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(\{\alpha|\tau_\alpha\}^{-1}\mathbf{r}) \quad (2)$$

で定義される。 $\{\alpha|\tau_\alpha\}^{-1}$ は逆操作で

$$\{\alpha|\tau_\alpha\}^{-1} = \{\alpha^{-1} | -\alpha^{-1}\tau_\alpha\} \quad (3)$$

で与えられる。

2 ブロッホの定理

ある波数 \mathbf{k} で指定される波動関数に並進操作 $\{E|\mathbf{R}\}$ を作用させると、ブロッホの定理より

$$\begin{aligned} \{E|\mathbf{R}\}\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \psi^{\mathbf{k}}(\{E|\mathbf{R}\}^{-1}\mathbf{r}) \\ &= \psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4)$$

となる。また、同様に波数 $\alpha\mathbf{k}$ の波動関数に作用させると

$$\{E|\mathbf{R}\}\psi^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

を得る。

ここで

$$\begin{aligned} \{E|\mathbf{R}\}\{\alpha|\mathbf{a}\}\mathbf{r} &= \{E|\mathbf{R}\}(\alpha\mathbf{r} + \mathbf{a}) \\ &= \alpha\mathbf{r} + \mathbf{a} + \mathbf{R} \\ &= \alpha(\mathbf{r} + \alpha^{-1}\mathbf{R}) + \mathbf{a} \\ &= \{\alpha|\mathbf{a}\}\{E|\alpha^{-1}\mathbf{R}\}\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6)$$

を用いると

$$\begin{aligned} \{E|\mathbf{R}\}\{\alpha|\mathbf{a}\}\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \{\alpha|\mathbf{a}\}\{E|\alpha^{-1}\mathbf{R}\}\{\alpha|\mathbf{a}\}\mathbf{r} \\ &= \{\alpha|\mathbf{a}\}\psi^{\mathbf{k}}(\{E|\alpha^{-1}\mathbf{R}\}^{-1}\mathbf{r}) \\ &= \{\alpha|\mathbf{a}\}\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \alpha^{-1}\mathbf{R}) \\ &= e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\{\alpha|\mathbf{a}\}\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (7)$$

となり、 $\psi^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と $\{\alpha|\mathbf{a}\}\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は並進操作 $\{E|\mathbf{R}\}$ に対して同じ固有値 $e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ を与える固有関数であることが分かる。したがって、

$$\psi^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \lambda^{\{\alpha|\mathbf{a}\}} \{\alpha|\mathbf{a}\}\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$|\lambda^{\{\alpha|\mathbf{a}\}}|^2 = 1 \quad (9)$$

が成り立つ。

3 球面調和関数の回転

球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ の (θ, ϕ) から (θ', ϕ') への回転 (オイラー角 (α, β, γ)) は回転行列 $D_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma)$ を用いて次のように表される (Arfken "Mathematical Methods for Physicists" 参照)。

$$Y_{lm}(\theta', \phi') = \sum_{m'} Y_{lm}(\theta, \phi) D_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma) \quad (10)$$

$$D_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{k=0}^{l+m} (-1)^k \frac{\sqrt{(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!}}{k!(l-m'-k)!(l+m-k)!(m'-m+k)!} \\ \times e^{-im\gamma} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2k} \left(-\sin \frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2k} e^{-im'\alpha} \quad (11)$$

4 球面波表現の波動関数の回転

波動関数 $\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が

$$\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu lm} \phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) C_{\nu lm, n}^{\mathbf{k}} \quad (12)$$

と表現されているとする。ここで、原子基底関数 $\phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ はブロッホの定理を満たすように動径関数 $R_{\nu l}(r)$ と球面調和関数を用いてあらかじめつけられている。

$$\phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \phi_{\nu lm}(\mathbf{r} - \tau_{\nu} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\tau_{\nu} + \mathbf{R})} \quad (13)$$

$$\phi_{\nu lm}(\mathbf{r}) = R_{\nu l}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (14)$$

この $\phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ に操作 $\{\alpha|\tau_{\alpha}\}$ を作用させると

$$\begin{aligned} \{\alpha|\tau_{\alpha}\}\phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\{\alpha|\tau_{\alpha}\}^{-1}\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \phi_{\nu lm}(\alpha^{-1}\mathbf{r} - \alpha^{-1}\tau_{\alpha} - \tau_{\nu} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\tau_{\nu} + \mathbf{R})} \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \phi_{\nu lm}(\alpha^{-1}\{\mathbf{r} - \tau_{\alpha} - \alpha(\tau_{\nu} - \mathbf{R})\}) e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot\alpha(\tau_{\nu} + \mathbf{R})} \end{aligned} \quad (15)$$

を得る。ここで、原子位置 $(\tau_{\nu} + \mathbf{R})$ に対する操作 $\{\alpha|\tau_{\alpha}\}$ で

$$\{\alpha|\tau_{\alpha}\}(\tau_{\nu} + \mathbf{R}) = \alpha(\tau_{\nu} + \mathbf{R}) + \tau_{\alpha} = \tau_{\nu'} + \mathbf{R}' \quad (16)$$

のように、原子 ν と等価な \mathbf{R}' セル内の原子 ν' に移るとすると

$$\{\alpha|\tau_{\alpha}\}\phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}'} \phi_{\nu' lm}(\alpha^{-1}(\mathbf{r} - \tau_{\nu'} - \mathbf{R}')) e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot(\tau_{\nu'} + \mathbf{R}')} e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\tau_{\alpha}} \quad (17)$$

となる。 $\phi_{\nu lm}$ の回転は、球面調和関数の回転で表現されるので

$$\begin{aligned}
\{\alpha|\tau_\alpha\}\phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} \left[\sum_{m'} \phi_{\nu lm'}(\mathbf{r} - \tau_{\nu'} - \mathbf{R}') D_{m'm}^l(\alpha^{-1}) \right] e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot(\tau_{\nu'} + \mathbf{R}')} e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\tau_\alpha} \\
&= \sum_{m'} \left[\sum_{\mathbf{R}} \phi_{\nu lm'}(\mathbf{r} - \tau_{\nu'} - \mathbf{R}') e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot(\tau_{\nu'} + \mathbf{R}')} \right] D_{m'm}^l(\alpha^{-1}) e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\tau_\alpha} \\
&= \sum_{m'} \phi_{\nu lm'}^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) D_{m'm}^l(\alpha^{-1}) e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\tau_\alpha}
\end{aligned} \tag{18}$$

よって、波動関数 $\psi_n^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は $\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を用いて

$$\begin{aligned}
\psi_n^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \lambda^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} \{\alpha|\tau_\alpha\} \psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
&= \lambda^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} \sum_{\nu lm} \phi_{\nu lm}^{\mathbf{k}}(\{\alpha|\tau_\alpha\}^{-1}\mathbf{r}) C_{\nu lm, n}^{\mathbf{k}} \\
&= \lambda^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} \sum_{\nu' lm'} \left[\sum_{m'} \phi_{\nu' lm'}^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) D_{m'm}^l(\alpha^{-1}) e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\tau_\alpha} \right] C_{\nu lm, n}^{\mathbf{k}} \\
&= \lambda'^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} \sum_{\nu' lm'} \phi_{\nu' lm'}^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \sum_m D_{m'm}^l(\alpha^{-1}) C_{\nu lm, n}^{\mathbf{k}} \\
&= \sum_{\nu' lm'} \phi_{\nu' lm'}^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) C_{\nu' lm', n}^{\alpha\mathbf{k}}
\end{aligned} \tag{19}$$

$$C_{\nu' lm', n}^{\alpha\mathbf{k}} = \lambda'^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} \sum_m D_{m'm}^l(\alpha^{-1}) C_{\nu lm, n}^{\mathbf{k}} \tag{20}$$

$$\lambda'^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} = \lambda^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\tau_\alpha} \tag{21}$$

と書き下せる。

5 平面波表現の波動関数の回転

波動関数 $\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が

$$\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) C_n^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \tag{22}$$

と表現されているとする。ここで、 $\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ は平面波基底関数

$$\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \Omega_{-1/2} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}] \tag{23}$$

である。平面波に対する対称操作は

$$\begin{aligned}
\{\alpha|\tau_\alpha\}\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) &= \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\{\alpha|\tau_\alpha\}^{-1}\mathbf{r}) \\
&= \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\alpha^{-1}\mathbf{r} - \alpha^{-1}\tau_\alpha) \\
&= \phi^{\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{K})}(\mathbf{r}) e^{-i\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\tau_\alpha}
\end{aligned} \tag{24}$$

となるから、波動関数 $\psi_n^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は $\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を用いて

$$\begin{aligned}
\psi_n^{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \lambda^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} \{\alpha|\tau_\alpha\} \psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
&= \lambda^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} \sum_{\mathbf{K}} \{\alpha|\tau_\alpha\} \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) C_n^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \\
&= \lambda^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} \sum_{\mathbf{K}} \phi^{\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{K})}(\mathbf{r}) e^{-i\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\tau_\alpha} C_n^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \lambda^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} \sum_{\mathbf{K}'} \phi^{\alpha\mathbf{k}+\mathbf{K}'}(\mathbf{r}) e^{-i(\alpha\mathbf{k}+\mathbf{K}')\cdot\tau_\alpha} C_n^{\mathbf{k}+\alpha^{-1}\mathbf{K}'} \\
&= \sum_{\mathbf{K}'} \phi^{\alpha\mathbf{k}+\mathbf{K}'}(\mathbf{r}) C_n^{\alpha\mathbf{k}+\mathbf{K}'}
\end{aligned} \tag{25}$$

$$C_n^{\alpha\mathbf{k}+\mathbf{K}'} = \lambda^{\{\alpha|\tau_\alpha\}} e^{-i(\alpha\mathbf{k}+\mathbf{K}')\cdot\tau_\alpha} C_n^{\mathbf{k}+\alpha^{-1}\mathbf{K}'} \tag{26}$$

となる。

群の回転操作の生成

小口多美夫

ここでは、X線結晶学の国際表 (IT) [1] における回転操作の表示から、カーテシアン座標における回転操作の行列表現をどのように生成するかを解説する。

1 座標と格子ベクトル

IT においては、一般の位置座標ベクトル $\mathbf{r} = (x, y, z)$ は、結晶の主軸 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} を基底に表示される。

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}x + \mathbf{b}y + \mathbf{c}z \quad (1)$$

以下において、上ツキ x, y, z で表したベクトルの成分は、カーテシアン座標系での成分を示す。一方、IT での流儀にならない、変数 x, y, z はカーテシアン座標系での成分ではなく、結晶の主軸に沿った成分であることに注意する。(1) を行列表示で表すと

$$\begin{pmatrix} r^x \\ r^y \\ r^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} a^x & b^x & c^x \\ a^y & b^y & c^y \\ a^z & b^z & c^z \end{pmatrix} \quad (3)$$

ここで、行列 \mathbf{S} は、晶系 (lattice system) を表し、3つのコンベンショナルな格子の並進ベクトルである \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} から構成される。例えば、格子定数 a の立方晶系では

$$\mathbf{S}_{cubic} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる。また、格子定数 a 、 c の六方晶系で、 \mathbf{b} を y 軸に、 \mathbf{c} を z 軸に選ぶと

$$\mathbf{S}_{hex} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (5)$$

と書ける。

一方、格子の型 (lattice type) を表す行列を \mathbf{T} と書くと、格子の基本並進ベクトル ($\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$)、いわゆるブラベー格子 \mathbf{R} は

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_1^x & R_2^x & R_3^x \\ R_1^y & R_2^y & R_3^y \\ R_1^z & R_2^z & R_3^z \end{pmatrix} = \mathbf{S}\mathbf{T} \quad (6)$$

として得られる。格子の型を表す行列 \mathbf{T} は、次の6つの \mathbf{P} (単純)、 \mathbf{F} (面心)、 \mathbf{I} (体心)、 \mathbf{A} (A底心)、 \mathbf{B} (B底心)、 \mathbf{C} (C底心) のいずれかである。

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

2 回転操作

IT においては、空間群の操作は位置座標ベクトル $\mathbf{r} = (x, y, z)$ が $\mathbf{r}' = (x', y', z')$ に変換されるとして表現されている。例えば、空間群 $I4/mcm$ では

$$\begin{aligned} x, y, z; & \quad \bar{x}, \bar{y}, z; & x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; & \quad \bar{x}, y, \frac{1}{2} + z; \\ x, y, \bar{z}; & \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; & x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z; & \quad \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z; \\ \bar{y}, x, z; & \quad y, \bar{x}, z; & y, x, \frac{1}{2} + z; & \quad \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} + z; \\ \bar{y}, x, \bar{z}; & \quad y, \bar{x}, \bar{z}; & y, x, \frac{1}{2} - z; & \quad \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z. \end{aligned}$$

と表現されている。また、空間群 $P6_3/mmc$ では

$$\begin{aligned} x, y, z; & \quad \bar{y}, x - y, z; & y - x, \bar{x}, z; \\ \bar{y}, \bar{x}, z; & \quad x, x - y, z; & y - x, y, z; \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; & \quad y, y - x, \bar{z}; & x - y, x, \bar{z}; \\ y, x, \bar{z}; & \quad \bar{x}, y - x, \bar{z}; & x - y, \bar{y}, \bar{z}; \\ \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; & \quad y, y - x, \frac{1}{2} + z; & x - y, x, \frac{1}{2} + z; \\ x, y, \frac{1}{2} - z; & \quad \bar{y}, x - y, \frac{1}{2} - z; & y - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z; \\ y, x, \frac{1}{2} + z; & \quad \bar{x}, y - x, \frac{1}{2} + z; & x - y, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \\ \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z; & \quad x, x - y, \frac{1}{2} - z; & y - x, y, \frac{1}{2} - z. \end{aligned}$$

である。ここで、 $\frac{1}{2}$ は、非基本並進操作部分を表しているのので、以下の回転操作の議論では省くことにする。

さて、カーテシアン座標系での回転操作を \mathbf{D} と書くと、座標変換は

$$\mathbf{Sr}' = \mathbf{DSr} \quad (13)$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{D} \mathbf{S} \mathbf{r} \quad (14)$$

と得られる。また同時に、座標変換は、一般に

$$\mathbf{r}' = \mathbf{W} \mathbf{r} \quad (15)$$

と書けることを用いると、回転動作 \mathbf{D} は

$$\mathbf{D} = \mathbf{S} \mathbf{W} \mathbf{S}^{-1} \quad (16)$$

で与えられることが分かる。

例として、上記の空間群 $P6_3/mmc$ の 3 番目の操作 $(y-x, \bar{x}, z)$ の場合、 \mathbf{W} 行列による変換は

$$\begin{pmatrix} y-x \\ -x \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (17)$$

と書けるから、この \mathbf{W} 行列と (5) を (16) に代入して

$$\mathbf{D}_{hex}^{(3)} = \mathbf{S}_{hex} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{S}_{hex}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

を得る。

ここで、変換行列 \mathbf{W} は、格子の座標の取り方、すなわち主軸をカーテシアン座標系でどのようにとるかに依存しないが、変換行列 \mathbf{D} は一般に依存することに注意すべきである。

参考文献

- [1] N.F.M. Henry and K. Lonsdale (eds.), International Tables for X-ray Crystallography, 3rd ed., (The Kynoch Press, England, 1969).

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と

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

となることから

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

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

$$\begin{aligned} 1 \text{ a.u.} &= \frac{1 \text{ Ry}}{1 \text{ Bohr}^3} \\ &= \frac{13.6058 \times 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}}{(5.29177 \times 10^{-10} \text{ m})^3} \\ &= 1.47108 \times 10^{13} \text{ Pa} \\ &= 1.47108 \times 10^4 \text{ GPa} \end{aligned} \quad (10)$$

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.