

FP-(L)APW+lo

WIN2k の(コードの)概要,使い方の基礎,XANESの計算

K. NAKADA

2015 メモ帳

コピーした図表(著作物として注意が必要) (*) 引用文献を記載済みの図表は注意リストから削除

1.

その他問題ないコンテンツ(自前のコピーライト)

- ・ 数式等は自家製(原則Mathtype で作り変え(LaTeXiT版も捨て)
- ・ 図表も基本は自家製(Illustratorで作成、及び計算結果をEPSで表示)
- ・ DFTのところは昔の式が結構残っているので注意 (あとで書き直しの必要あり)
もしかしたら人のコンテンツの数式の可能性もごくわずかに残っている

まとめ方等でさまざまな影響を受けた主な文章や本

- ・ 小口先生の本や文章
- ・ D.J.Singh , Nordstrom の本や論文
- ・ 和光先生の本
- ・ リチャードマーチンの本
- ・ WIEN2k 関係の公式PDFや論文

第一原理計算の基本(計算の概略・基礎概念)

DFTの基礎(復習)

DFTを用いた計算の一般論

WIEN2k の基礎(入力パラメーターの理解)

FP-(L)APW+lo法の概略

APW法

LAPW法

LAPW+LO法

APW+lo法

APW+lo+LO法

WIEN2k コードの実際 (と使い方)

WIEN2K
FP-(L)APW+lo+LO 法

第一原理計算の基本(計算の概略・基礎概念)

～WIEN2k を動かす前に最低限必要な前提知識～

WIEN2k はどのような計算をしているのか？

0) 断熱近似

電子波動関数と原子波動関数の問題の分離

→ 基本：電子系のみの問題へ帰着

1) 密度汎関数理論(DFT) に基づく計算

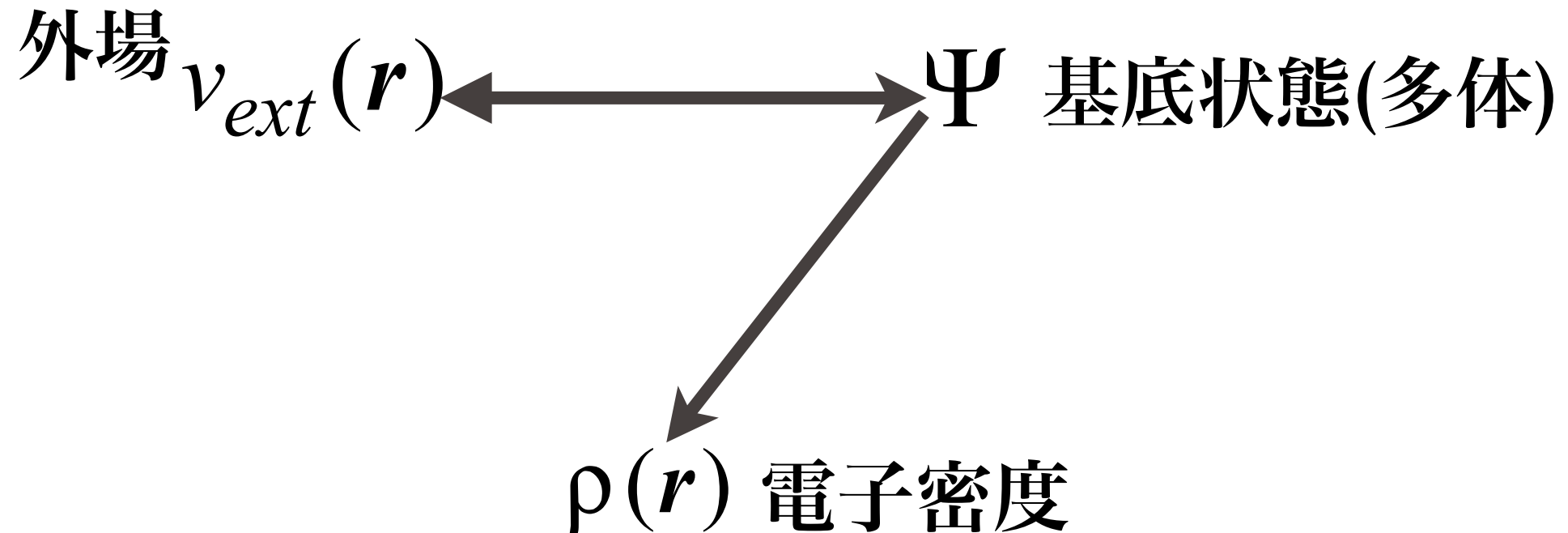
多電子系の問題を仮想系におけるKS方程式へと厳密に焼きなおす(一体化)

2) 周期境界条件(バンド理論)の元でKS方程式を解く

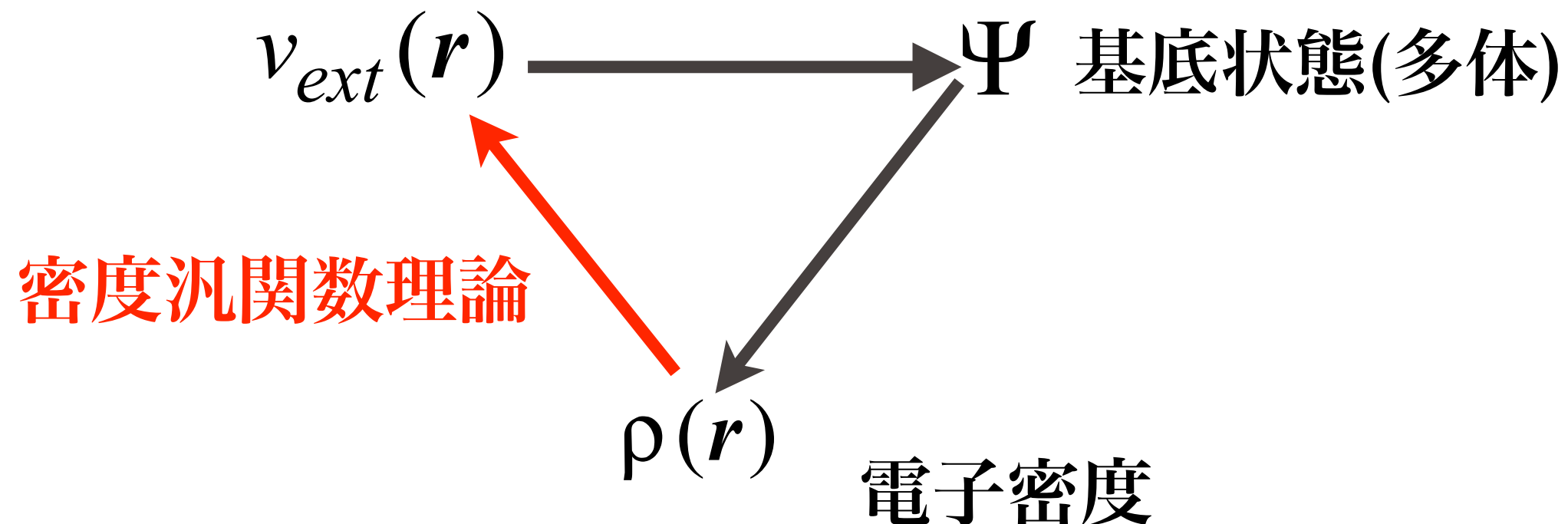
FP-(L)APW法を用いてKS方程式を解く

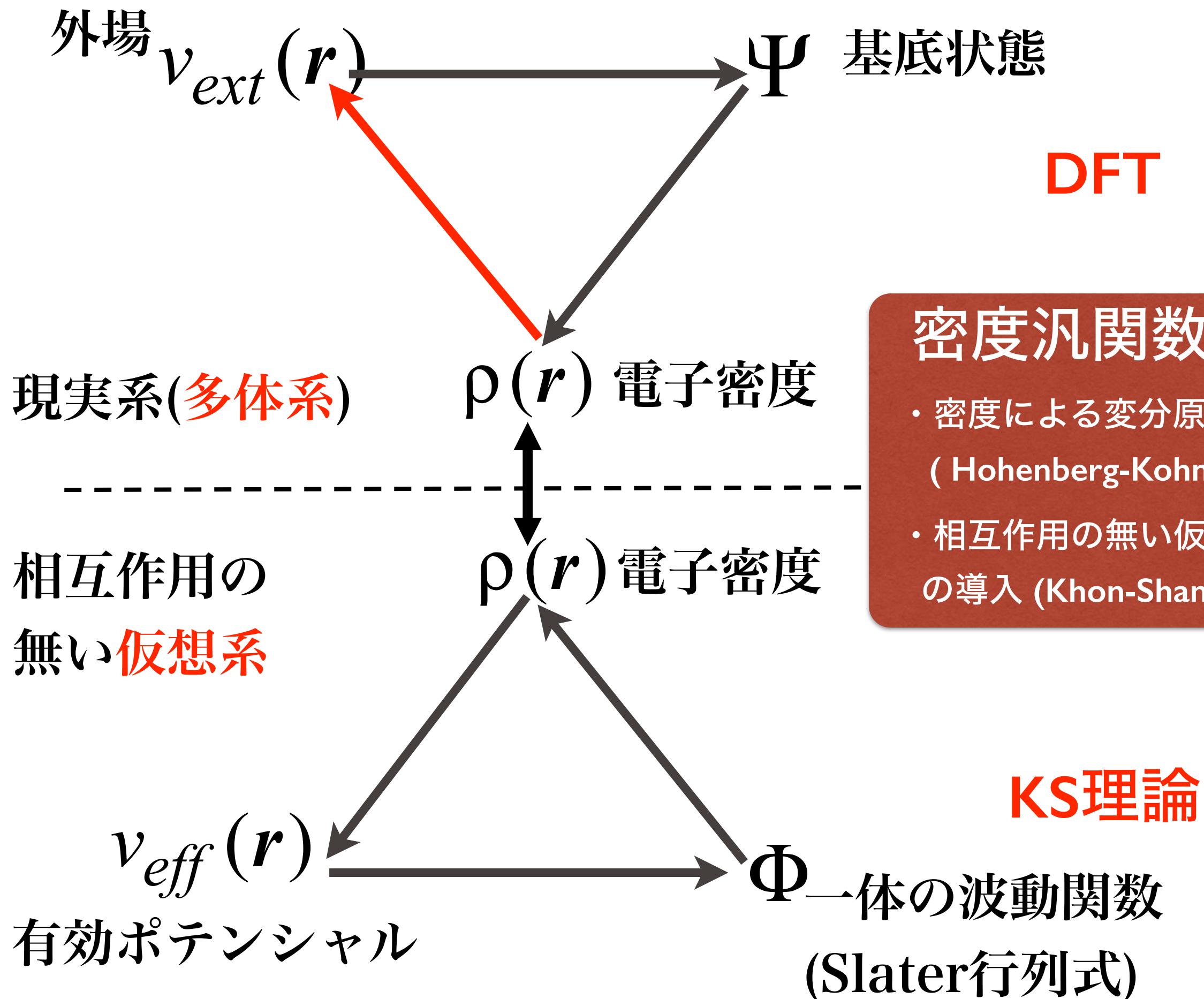
量子力学の基本原則

$$v \Leftrightarrow \psi \Rightarrow \rho \quad \text{一方通行}$$

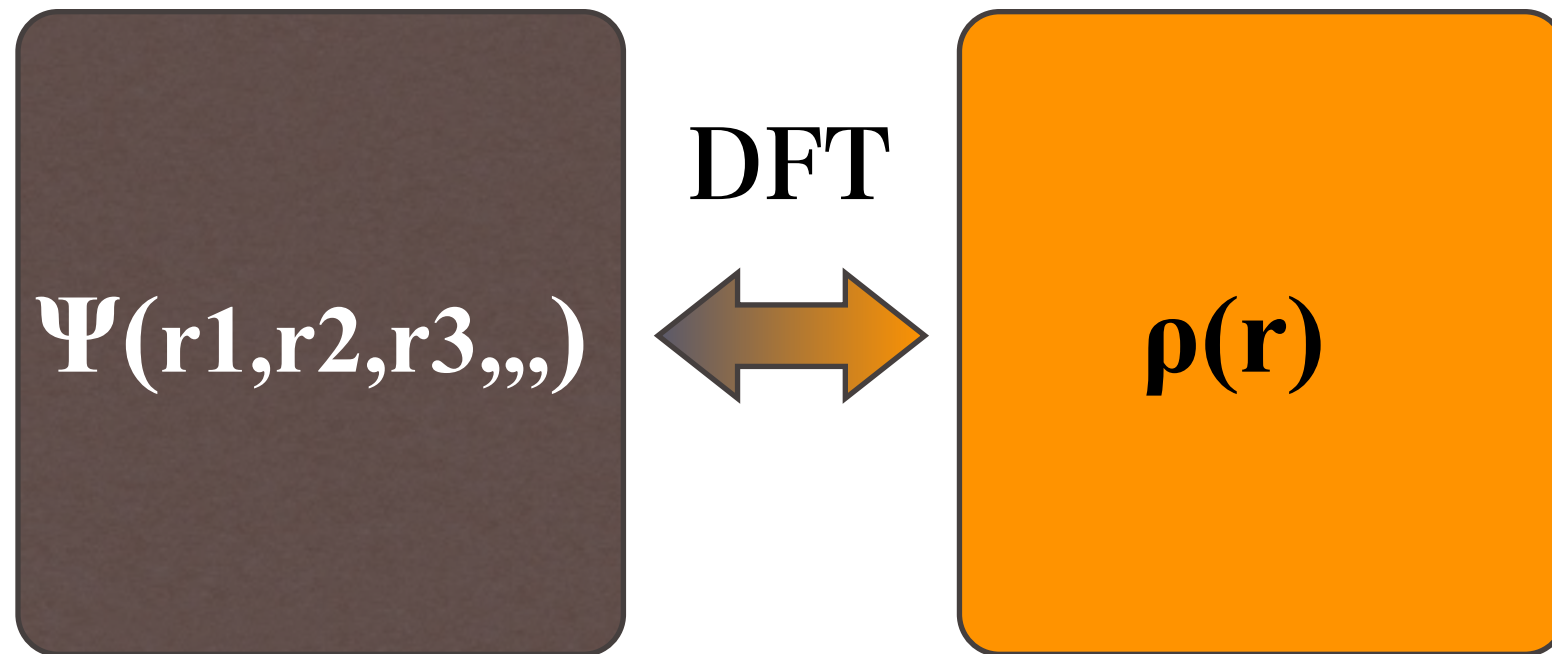


密度汎関数理論の結論

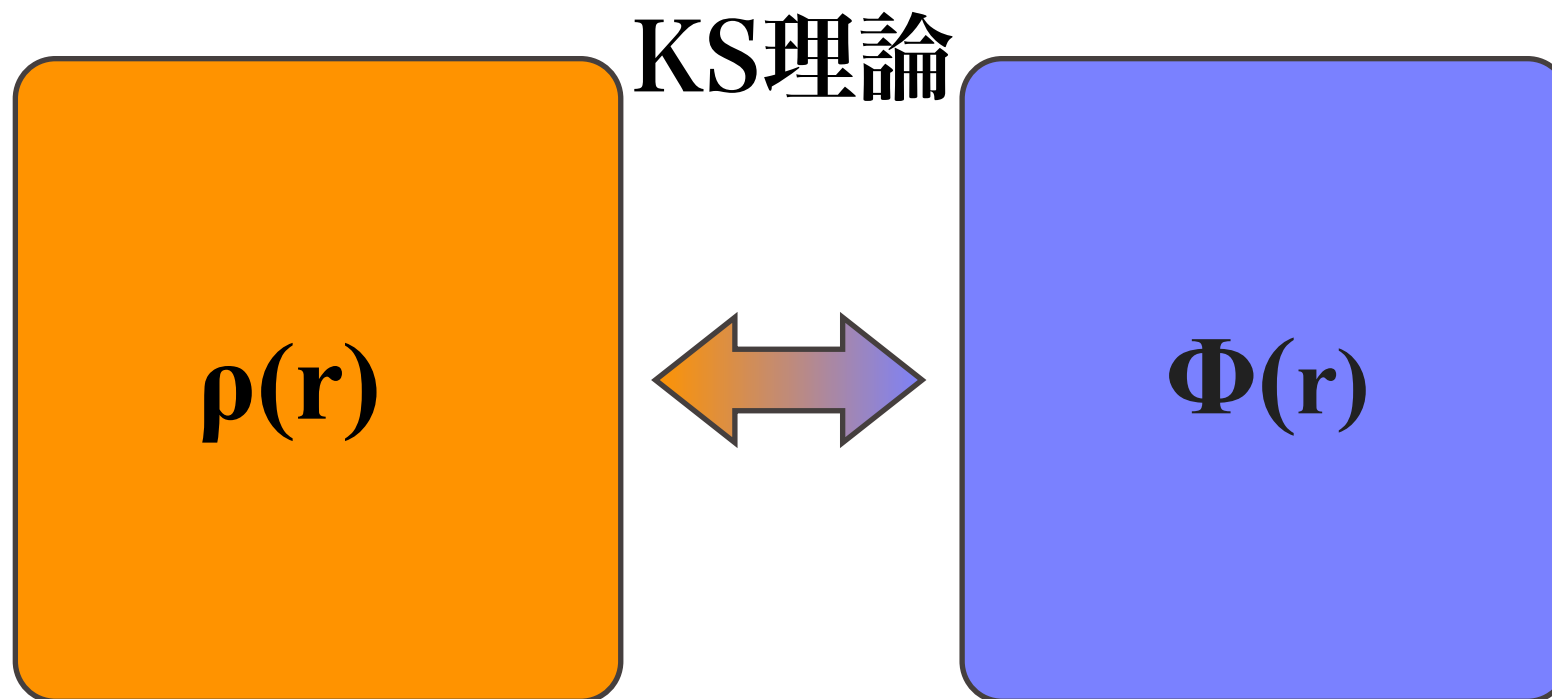




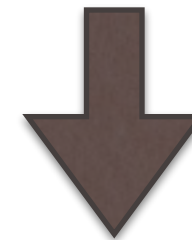
狭義のDFTとKhon-Sham理論の関係



基底状態エネルギーは密度の汎関数として与えることができる。(外場と結合しているのが一粒子密度であるため)



密度を表現するためにはは仮想的Fermion系を用いてもかまわない



仮想系の決定方程式

KS方程式

交換相関項

local density approximation :LDA

Generalized gradient approximation : GGA

$$\sum_i^{occ.} \left[-\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \psi_i^{\mathbf{k}} = \sum_i^{occ.} \epsilon_i \psi_i^{\mathbf{k}}$$

相対論効果

full-relativistic

semi-relativistic

non relativistic

基底関数

平面波/局在軌道

LAPW : Linearized Augmented Plane Wave

PW : Plane waves

LMTO : Linear Muffin-Tin Orbital

LCAO (for instance: tight-binding)

ポテンシャルの形状

コアの取り扱い

all-electron : Full potential

all-electron : Muffin-tin

all-electron : ASA

pseudopotential

スピン

Non collinear

Spin polarized

non spin polarized

固体

non-periodic

periodic

real-space

$$\sum_i^{occ.} [-\nabla^2 + v_{\text{eff}}] \psi_i^{\mathbf{k}} = \sum_i^{occ.} \epsilon_i \psi_i^{\mathbf{k}}$$

量子力学の基礎 (一般論)

波動関数 (どのような関数か?)

水素の問題

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_\ell(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

波動関数

動系関数

球面調和関数

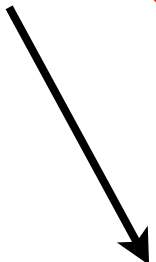
$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0$$

一般的に波動関数を記述する

規格直交完全な関数系の和で記述される

$$|\psi_i^k\rangle = \sum_n c_{ni}^k |\phi_n^k\rangle$$

基底関数



展開係数(固有ベクトル)

実質的にはこれは波動関数の意味になる

固有値問題を解くことにより、
波動関数と固有値を求める

量子力学の基礎
(一般論)

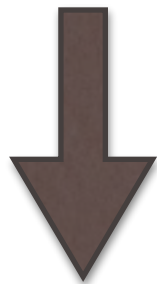
$$\mathcal{H}|\psi_i^{\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_i^{\mathbf{k}}|\psi_i^{\mathbf{k}}\rangle \quad \text{seq}$$

$$|\psi_i^{\mathbf{k}}\rangle = \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}}|\phi_n^{\mathbf{k}}\rangle$$

$$\sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}}\mathcal{H}|\phi_n^{\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_i^{\mathbf{k}} \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}}|\phi_n^{\mathbf{k}}\rangle$$

$$\sum_{n'} \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle = \epsilon_i^{\mathbf{k}} \sum_{n'} \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$

$$\sum_{n'} \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle = \epsilon_i^{\mathbf{k}} \sum_{n'} \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$



$$\sum_{nn'} \{ \mathbf{H}_{\mathbf{k}}^{nn'} - \epsilon_i^{\mathbf{k}} \mathbf{O}_{\mathbf{k}}^{nn'} \} c_{ni}^{\mathbf{k}} = 0$$

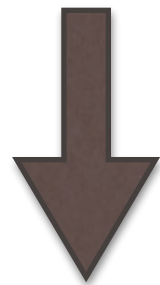
$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}}^{nn'} = \sum_{n'} \sum_n \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$

ハミルトニアン行列

$$\mathbf{O}_{\mathbf{k}}^{nn'} = \sum_{n'} \sum_n \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$

オーバーラップ行列

$$\sum_{nn'} \{ \mathbf{H}_k^{nn'} - \epsilon_i^k \mathbf{O}_k^{nn'} \} c_{ni}^k = 0$$



永年方程式を解く求まる

c_{ni}^k

ϵ_i^k

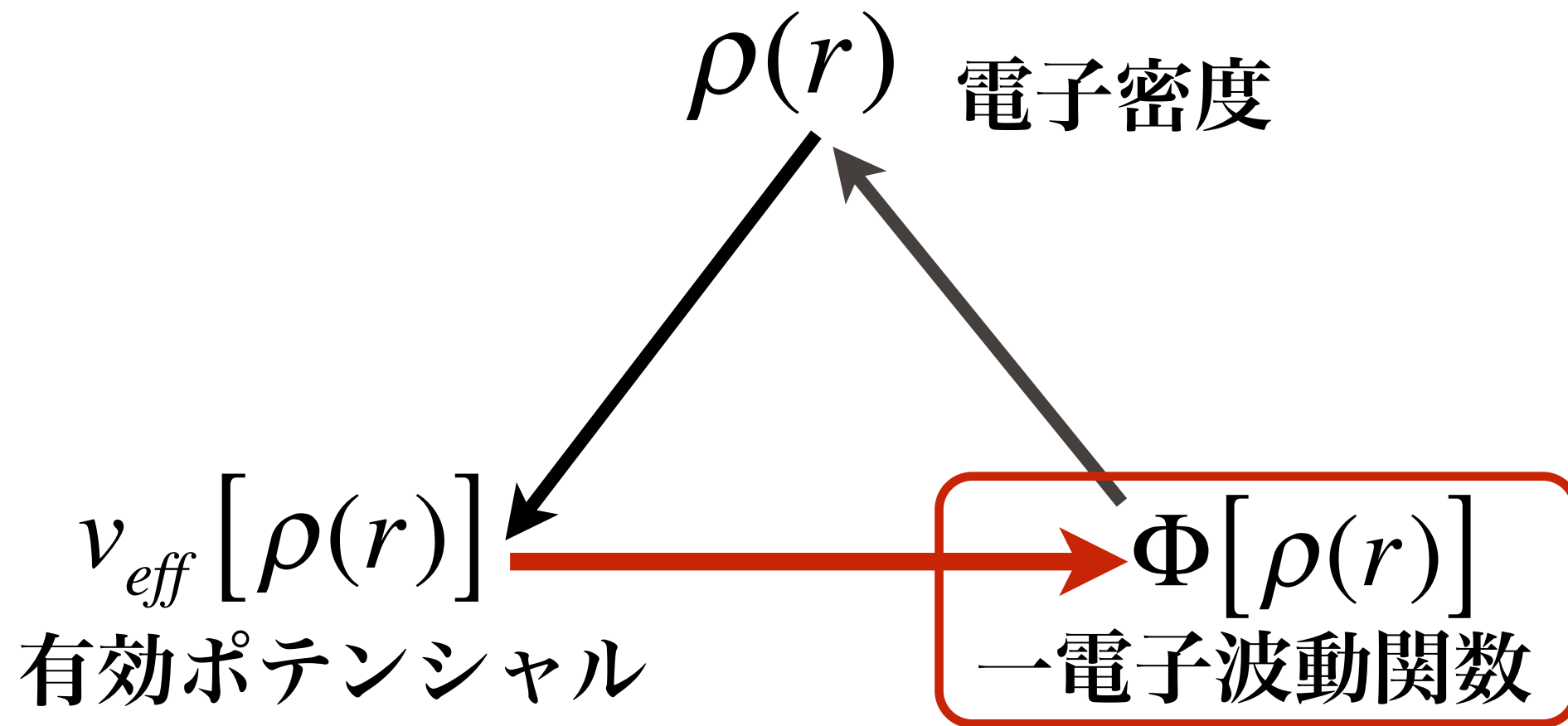
固有ベクトル

(基底関数の展開係数)

固有値

DFT (DFT+KS理論)

相互作用の
無い**仮想系**



ハミルトニアン行列の作成

固有値問題の解法
(Seq の解法)

波動関数から電子密度を求める

電子密度

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \sum_i^{occ.} w_i^{\vec{k}} |\psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})|^2$$

基底関数

$$\psi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n C_{n,i}^{\vec{k}} \phi_n^{\vec{k}}(\vec{k})$$

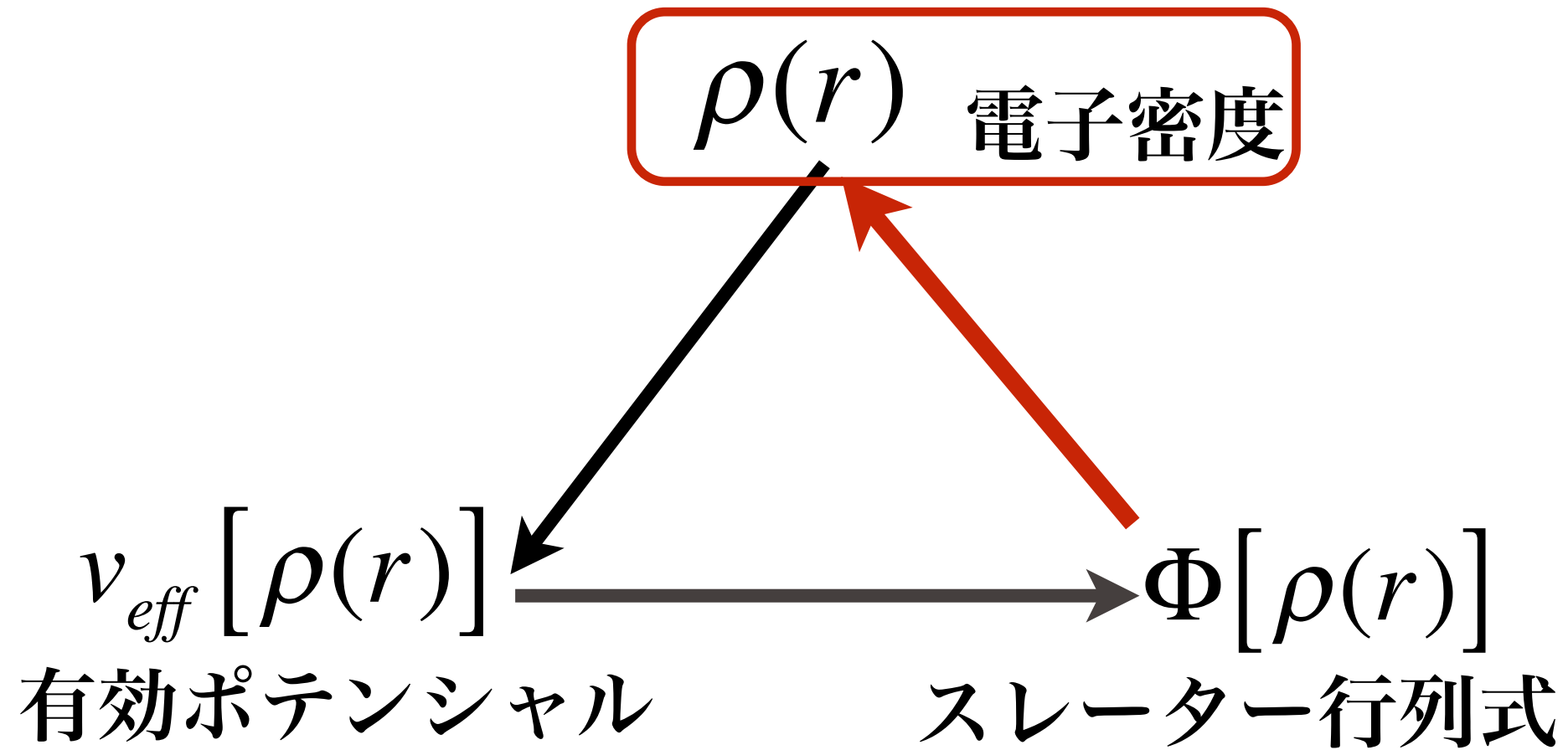
展開係数

もし・・・基底関数が平面波ならば

$$C_{ni}^{k*} \cdot C_{ni}^k = \text{電子密度}$$

DFT (DFT+KS理論)

相互作用の
無い**仮想系**



電子密度が分かるならば

ある点でのクーロンポテンシャルは
Poisson方程式の解として求まる

$$\nabla^2 \tilde{V}(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r})$$

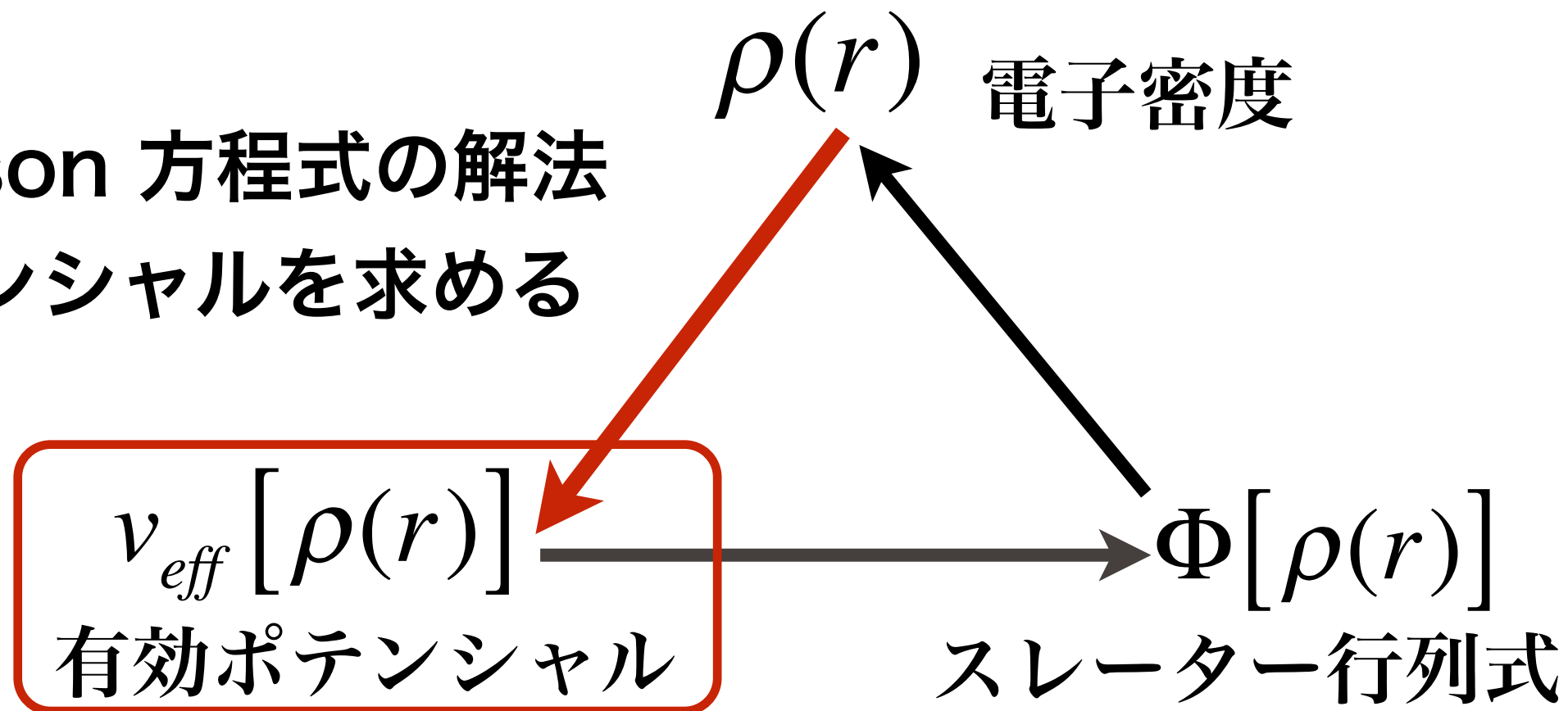
電子密度が**十分なめらか**なならばポテンシャルは求まる

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \frac{4\pi}{|\vec{G}|^2} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

DFT (DFT+KS理論)

相互作用の
無い**仮想系**

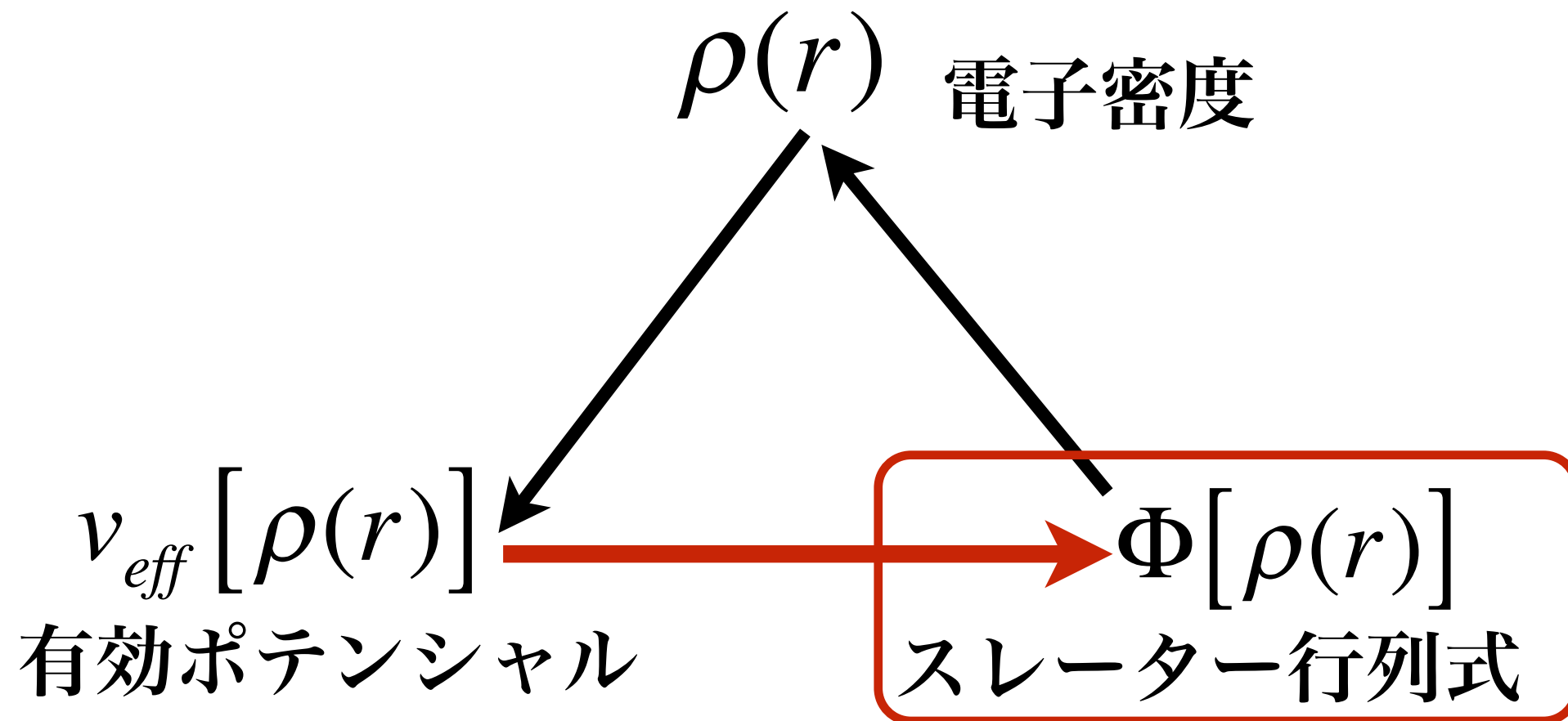
Poisson 方程式の解法
ポテンシャルを求める



DFTにより電子密度から有効ポテンシャルを求め
ても正しいポテンシャルを得られる
(電子密度による v 表示が可能である)

DFT (DFT+KS理論)

相互作用の
無い**仮想系**

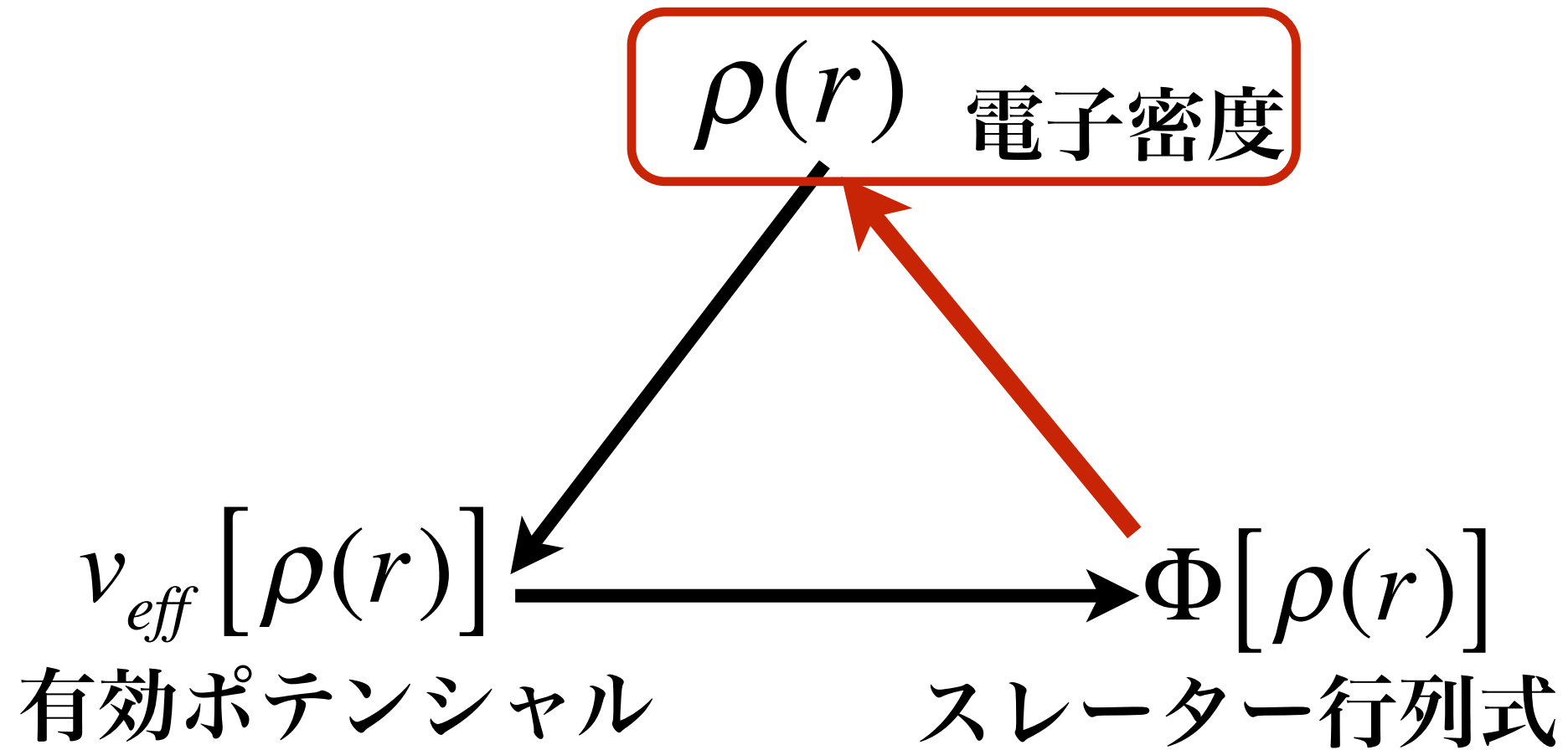


ハミルトニアン行列の作成

固有値問題の解法
(Seq の解法)

DFT (DFT+KS理論)

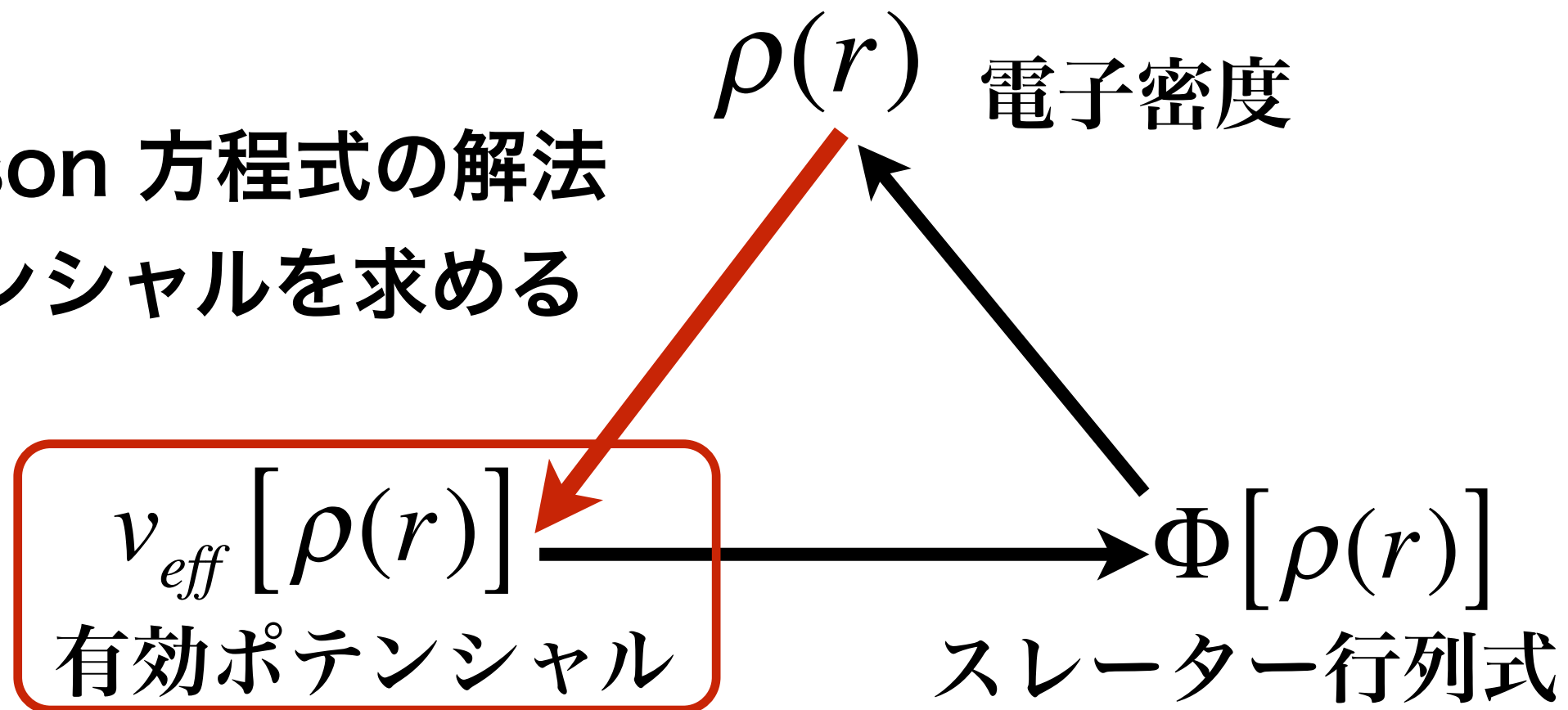
相互作用の
無い**仮想系**



DFT (DFT+KS理論)

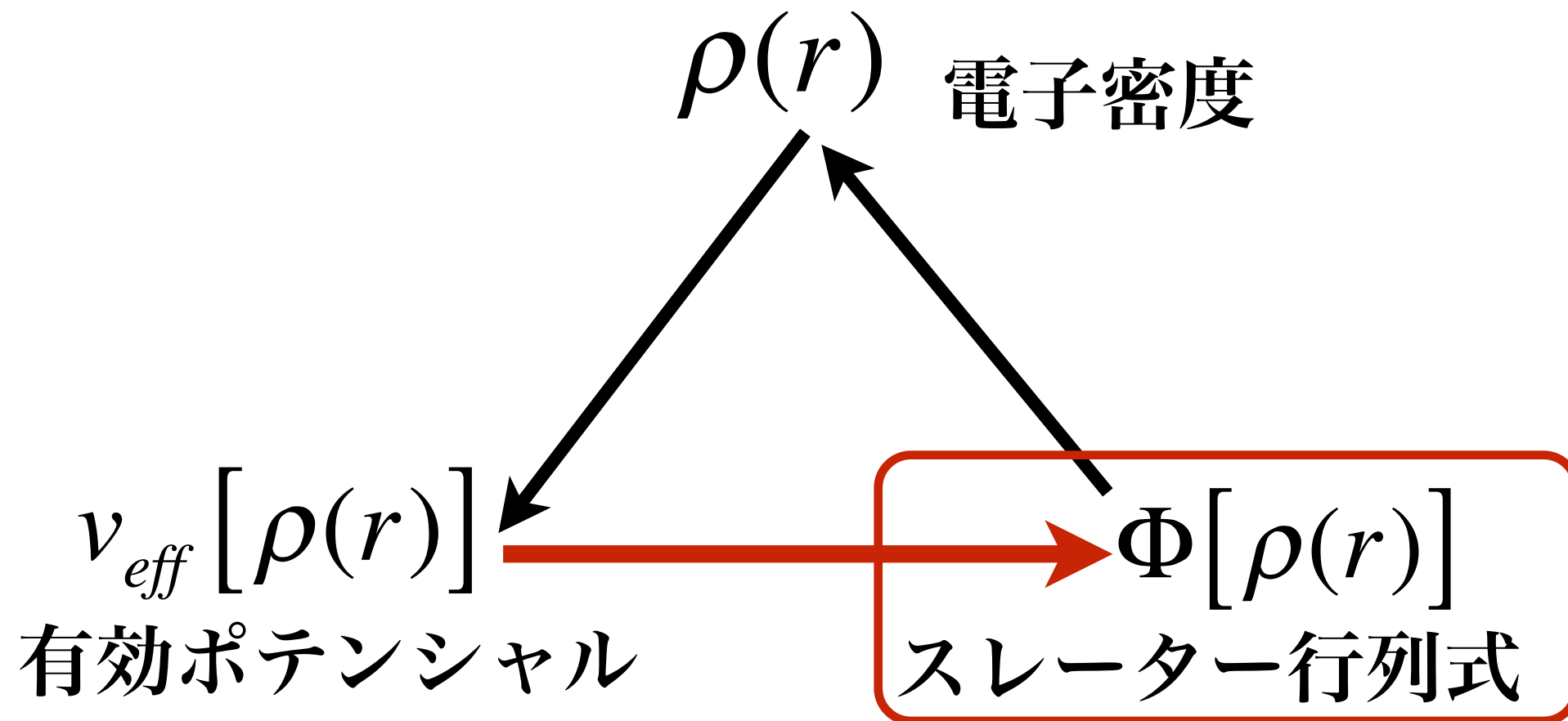
相互作用の
無い**仮想系**

Poisson 方程式の解法
ポテンシャルを求める



DFT (DFT+KS理論)

相互作用の
無い**仮想系**

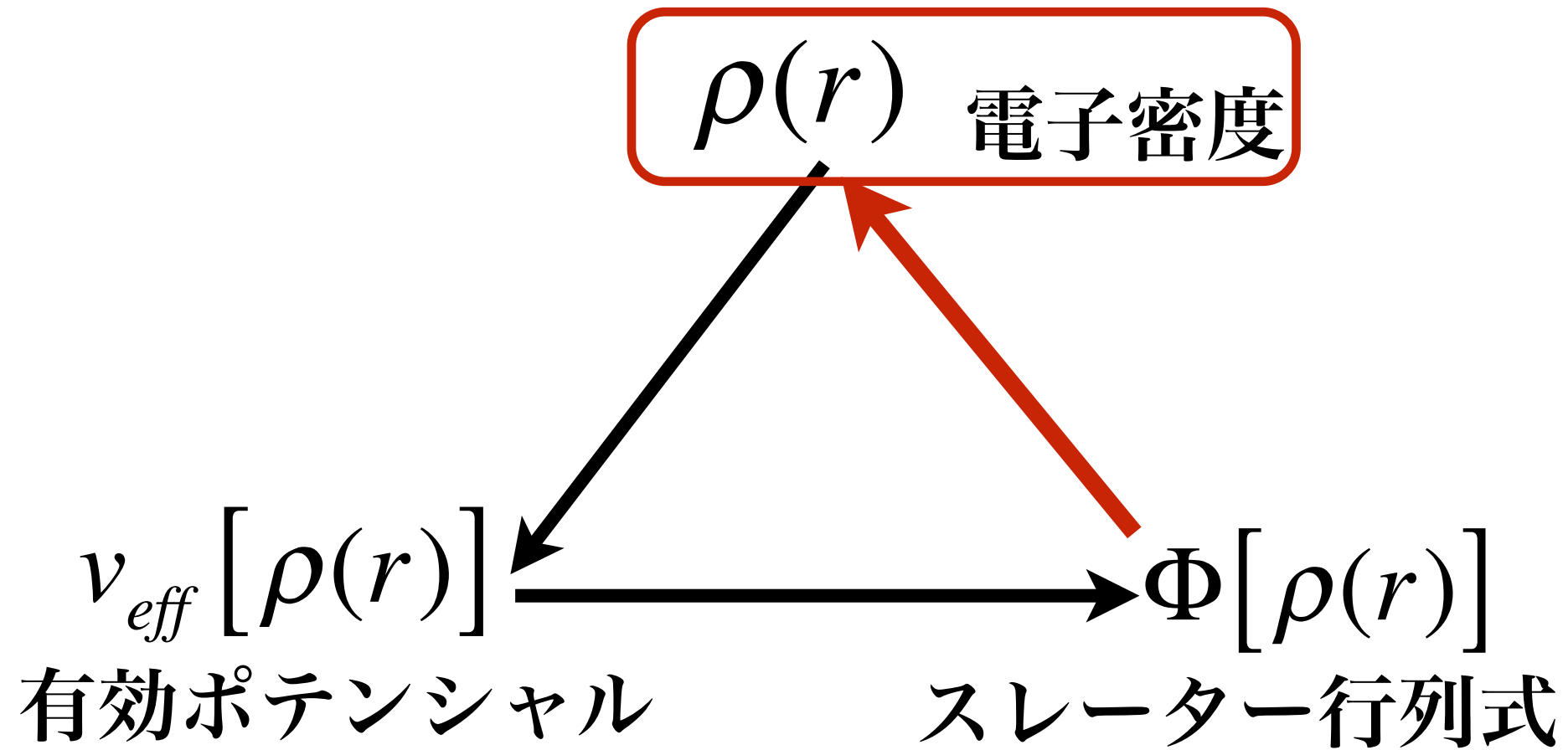


ハミルトニアン行列の作成

固有値問題の解法
(Seq の解法)

DFT (DFT+KS理論)

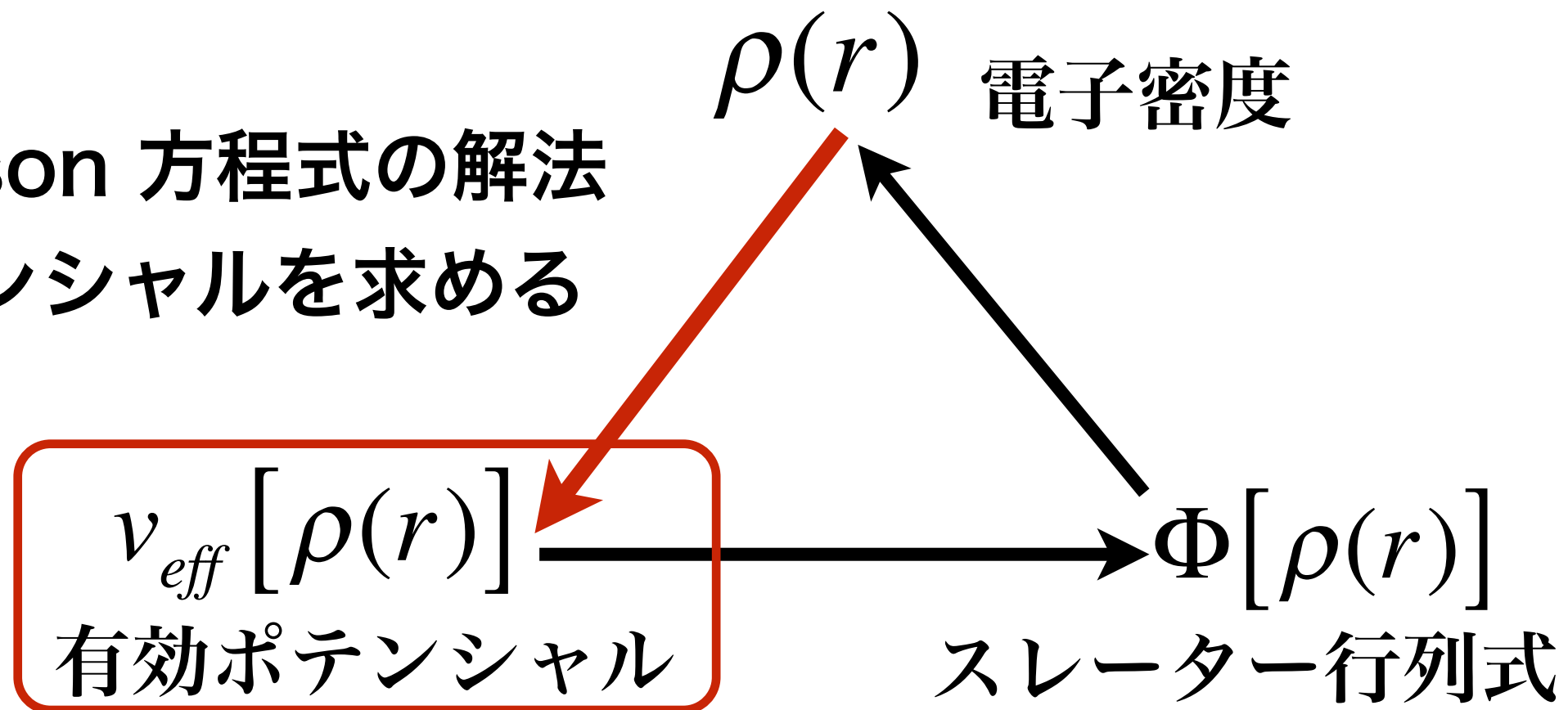
相互作用の
無い**仮想系**



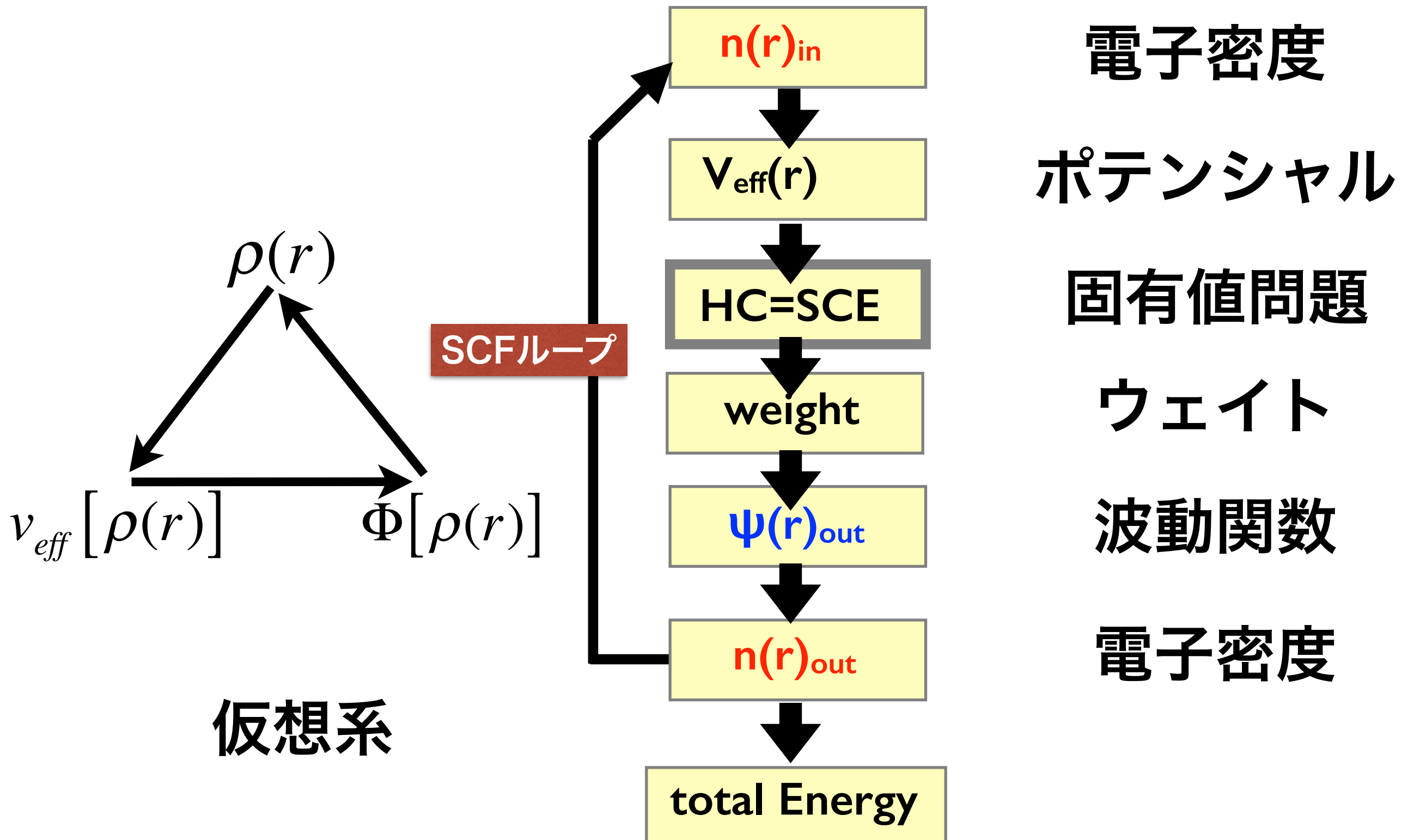
DFT (DFT+KS理論)

相互作用の
無い**仮想系**

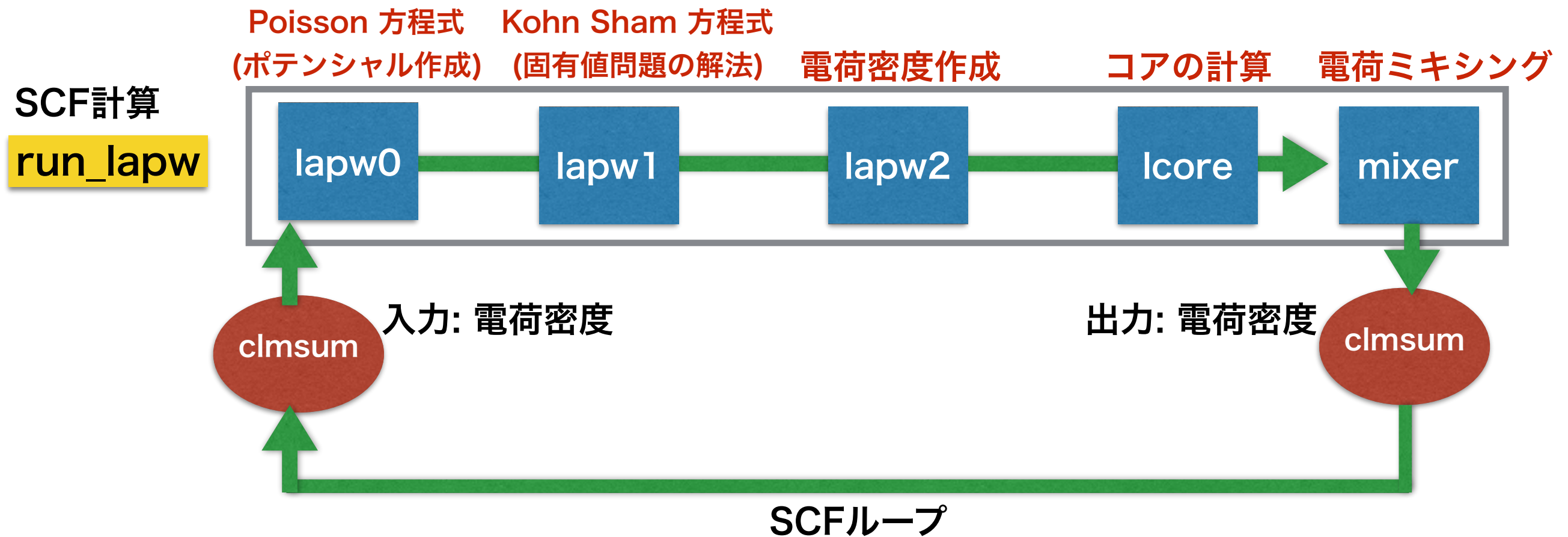
Poisson 方程式の解法
ポテンシャルを求める



DFTを用いた、密度に基づいた量子力学の問題



WIEN2k での SCF ループ と各プログラムの関係

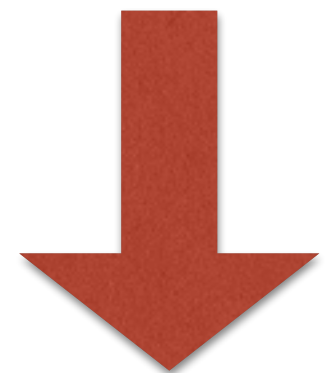


どのような**基底関数**を選択するか？
(どのような波動関数を選ぶか？)

$$\psi_i^{\mathbf{k}} = \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} \phi_n^{\mathbf{k}}$$

基底関数

何を選択する？



孤立系(分子・原子)

原子基底関数を用いる



周期系の計算が困難

結晶の計算が困難

周期系(結晶/表面界面)

平面波+擬ポテンシャル法

平面波+補強平面波+全電子計算

ブロッホ条件を満たす形の局在基底



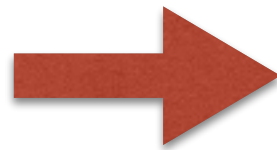
原子・分子の計算が苦手

(計算コストがかかる)

バンド理論

どのように一電子方程式を解くか？

周期系



バンド理論

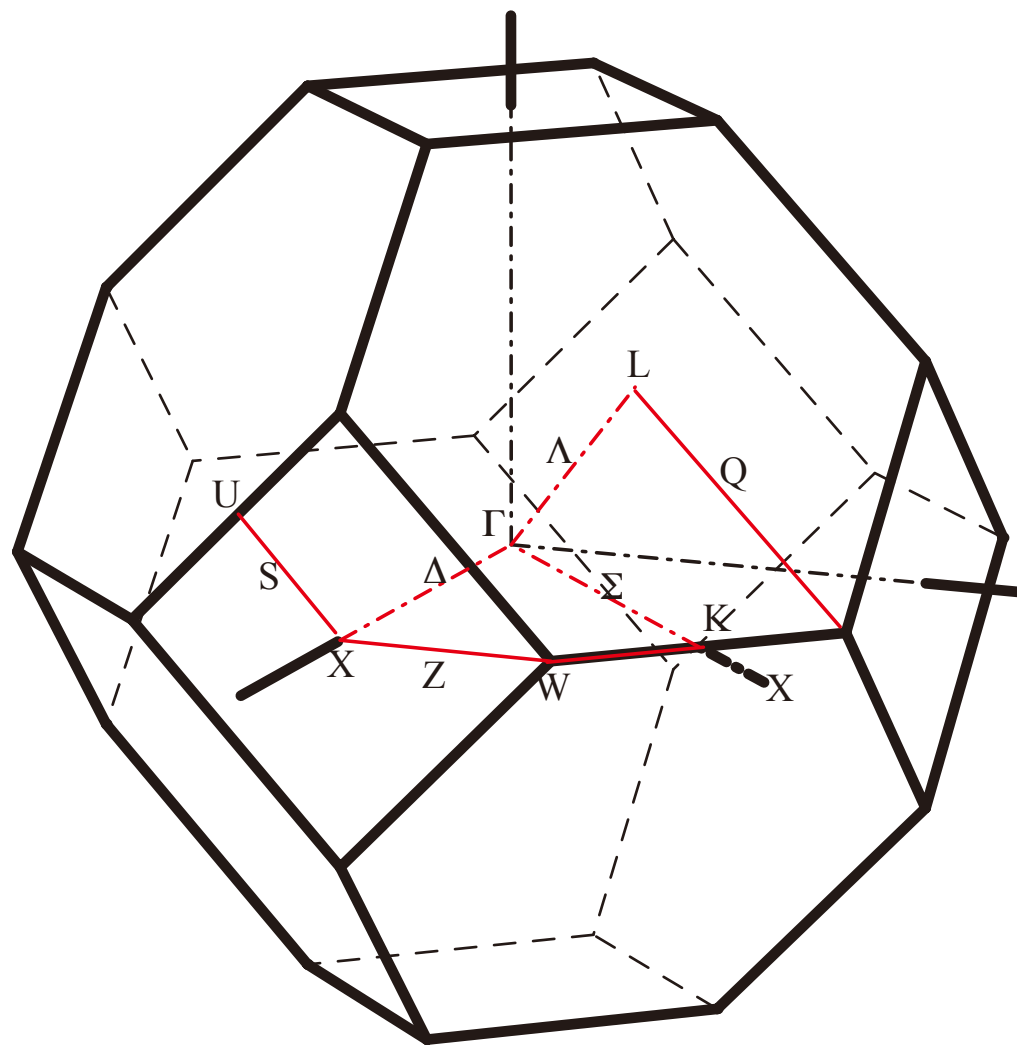
ブロッホの定理

周期系における量子力学の問題においては、波数 $\mathbf{k}$ により
その系を特徴付けることが出来る

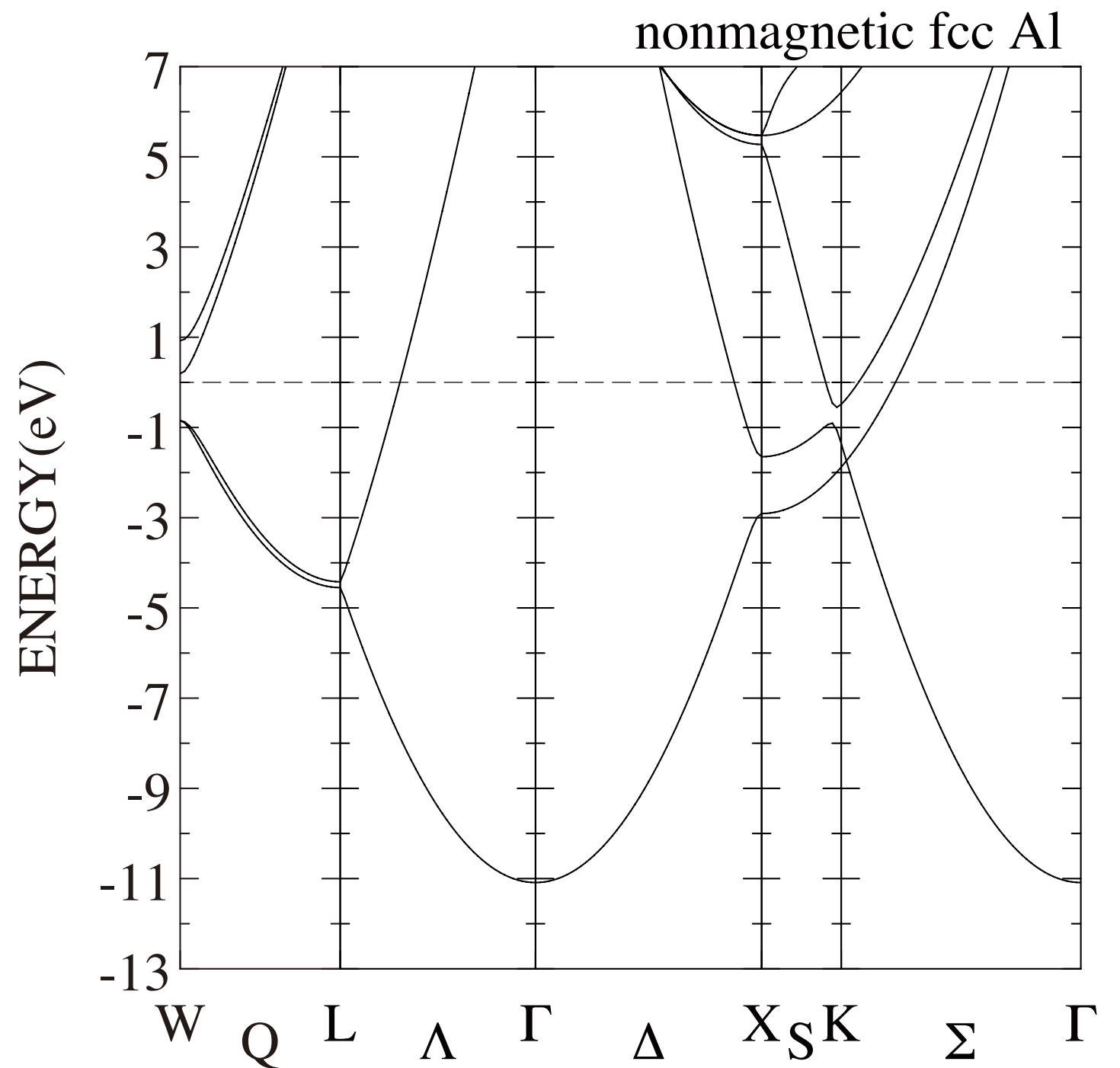
$$\mathcal{H}\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_j^{\mathbf{k}}\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

バンド構造

Brillouin Zone とバンド



BZ of FCC lattice



量子状態は波数 $\mathbf{k}$ で記述される

結晶中の波動関数

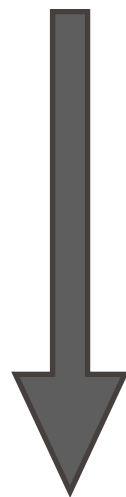
$$\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{ブロッホの定理}$$

ブロッホの定理を満たす関数

$$\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Bloch関数

$$u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$



フーリエ表現可能 (Bloch関数をフーリエ表現する)

結晶中の波動関数

Bloch波動関数のフーリエ表記

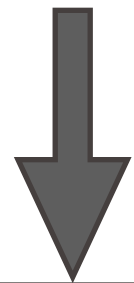
$$\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} a_{j,\mathbf{K}}^{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

カットオフ

$$= \sum_{\mathbf{K}} a_{j,\mathbf{K}}^{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$$



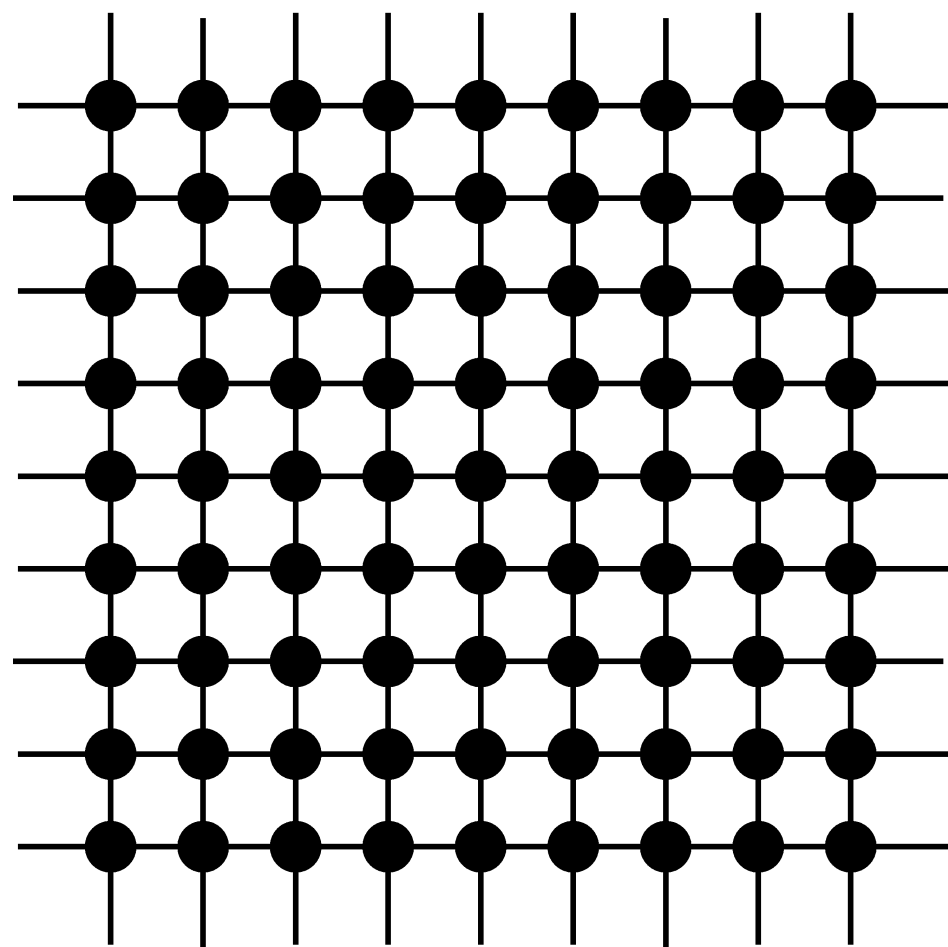
$\mathbf{K}$ 逆格子ベクトル
(フーリエ展開の状態ベクトル)



$$\psi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} a_j^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$$

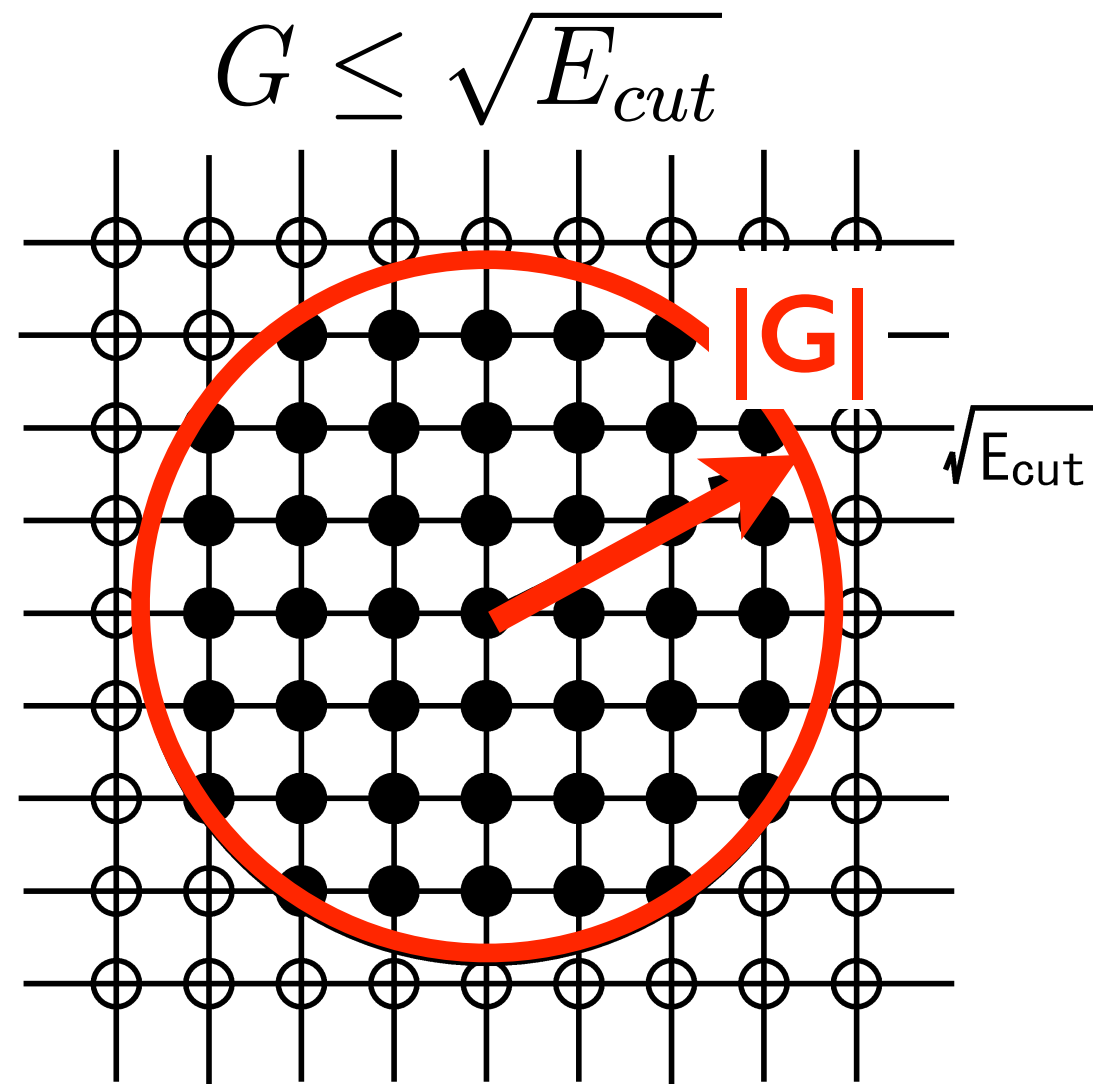
単位法の体積で規格化

FFT とカットオフ半径



Real Space

FFT
Inverse FFT



Momentum Space

$$|\mathbf{G}|^2 > E_{cut} \quad \phi_{\mathbf{k},n,\sigma}(\mathbf{G})=0$$

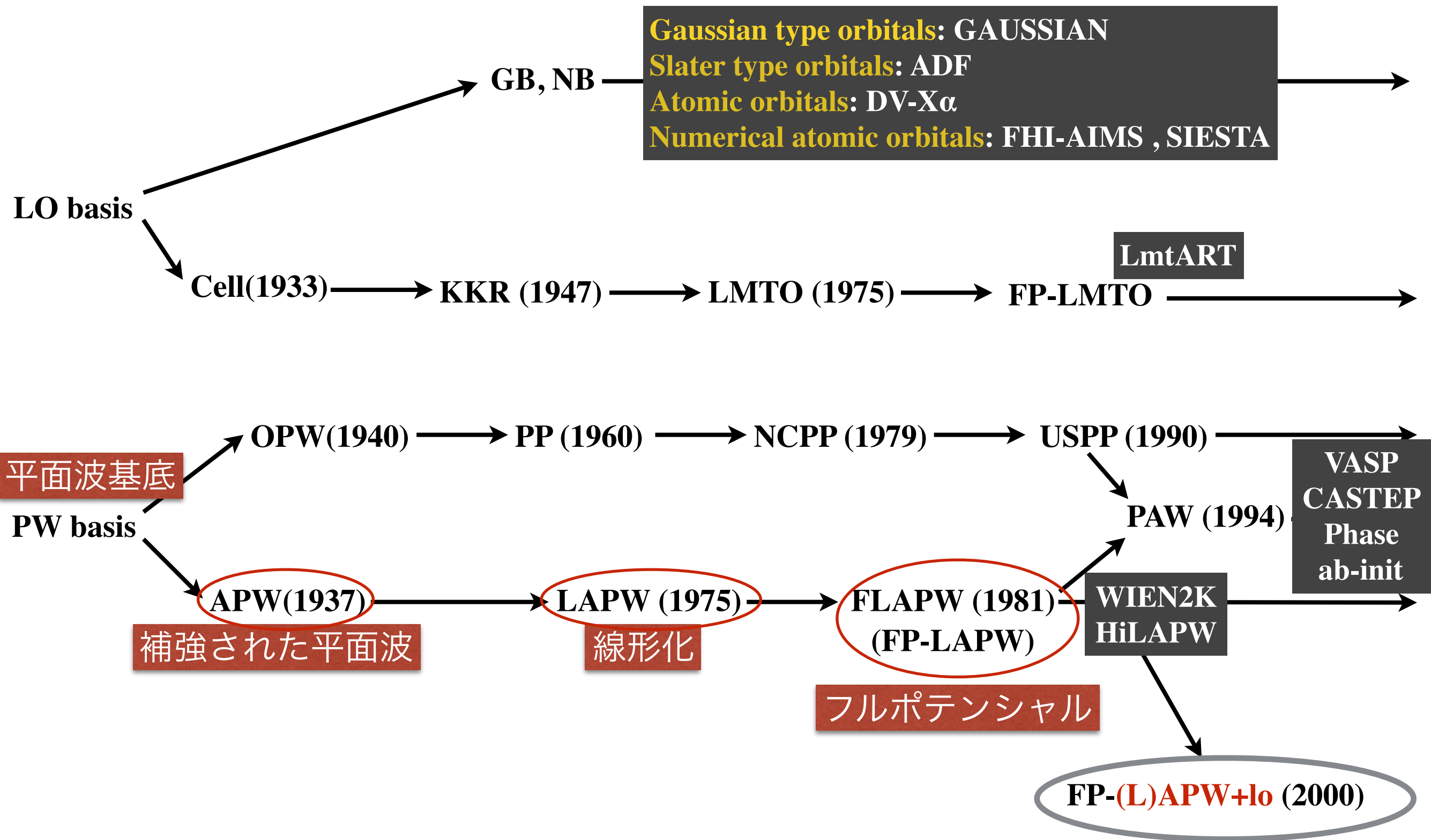
$$|\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

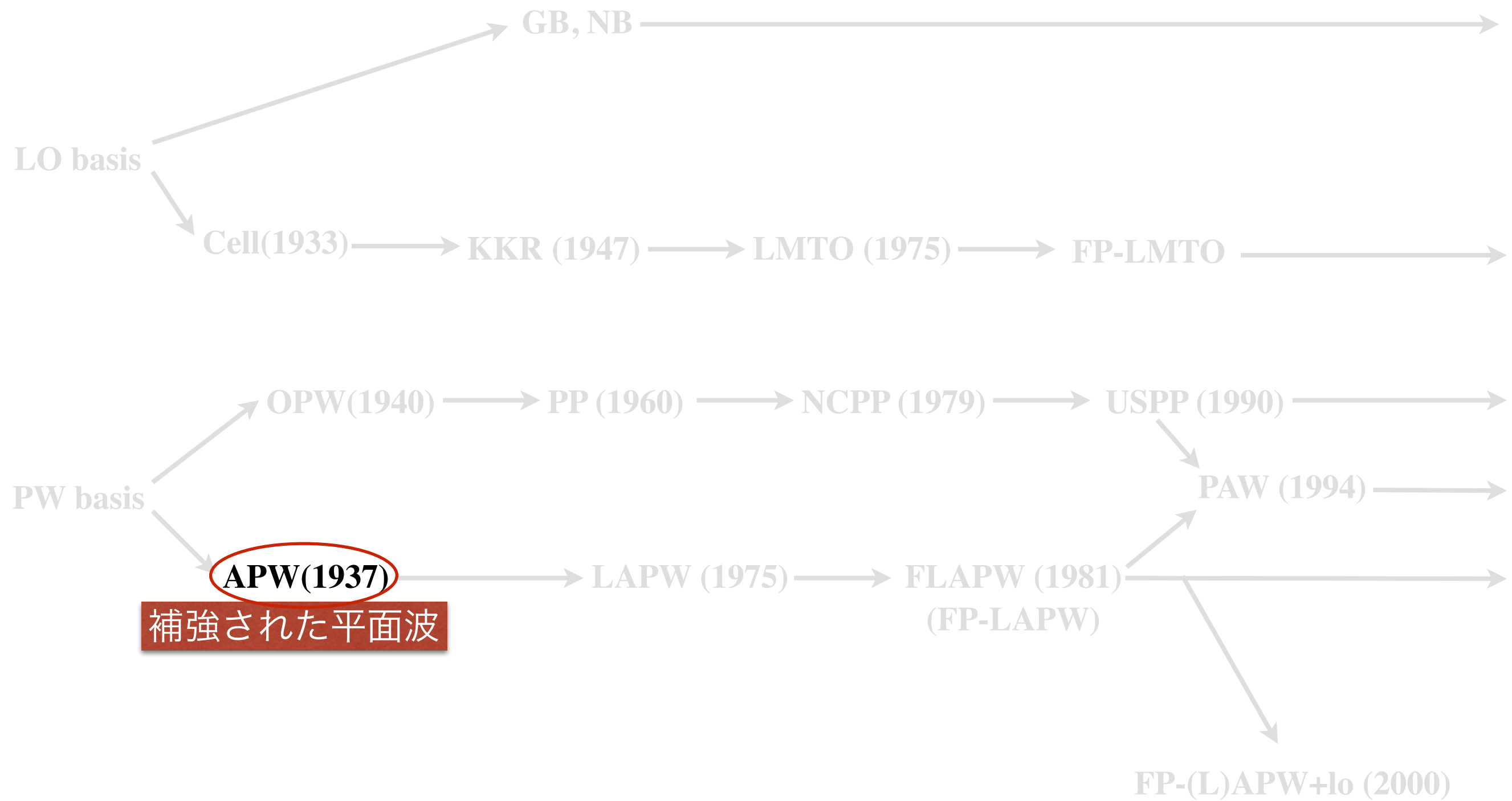
カットオフエネルギー

WIEN2k の基礎(入力パラメーターの理解)

～WIEN2k 独自の基本知識が計算を動かす前に必要～

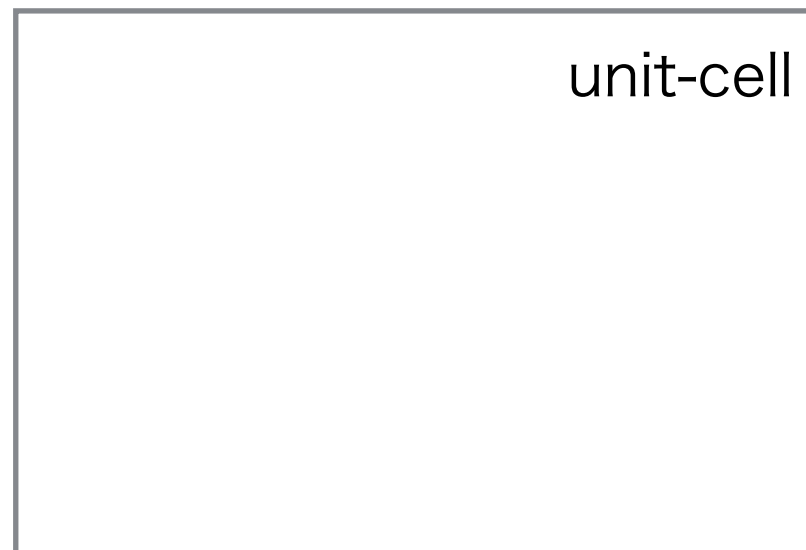
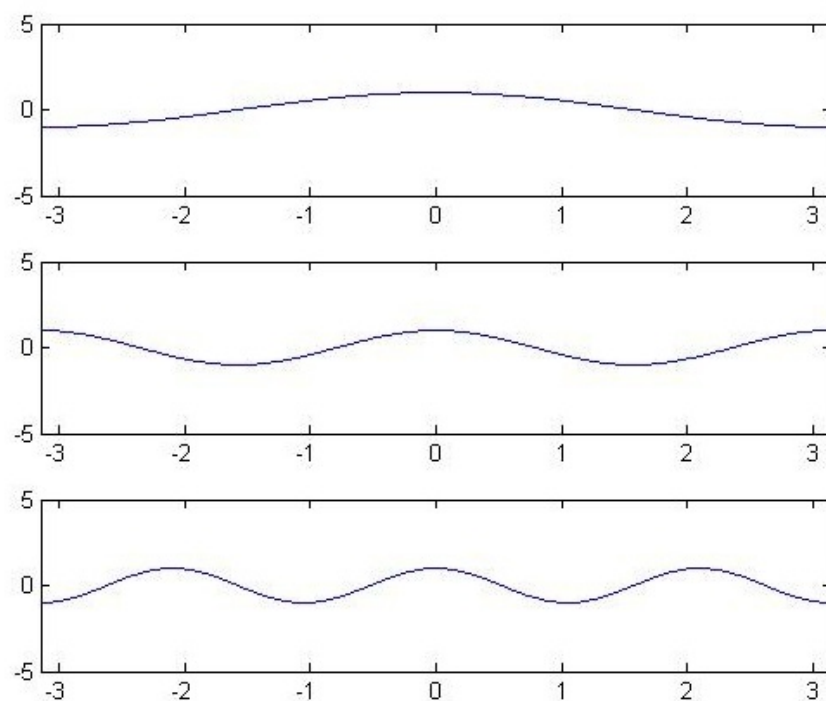
FP-(L)APW+lo 法の基礎概念





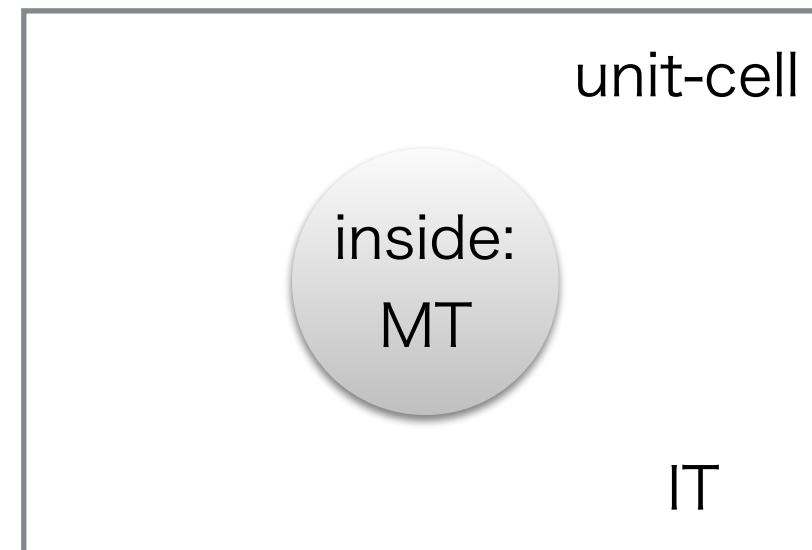
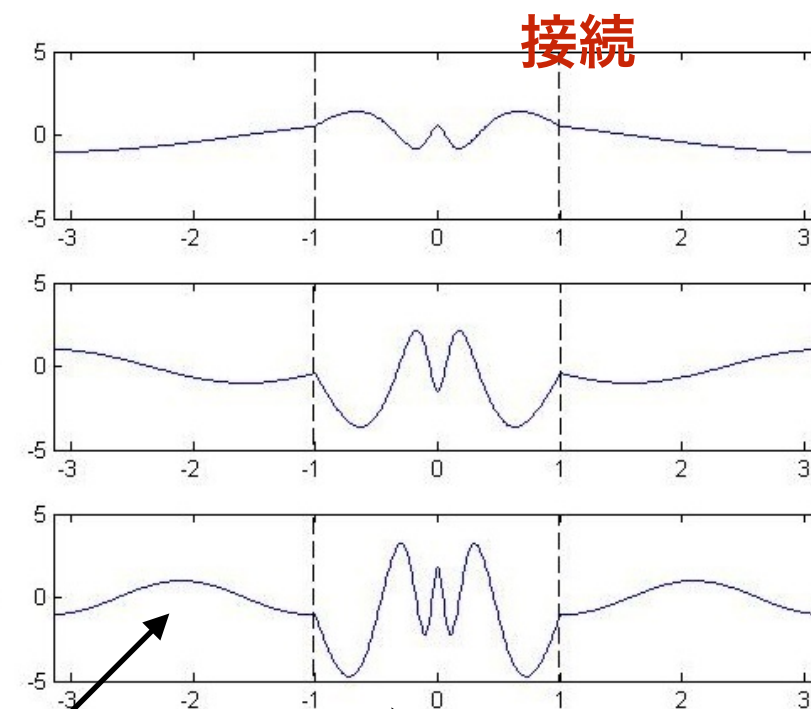
APW method (Slater 1937)

平面波



PW (Plane Waves)

平面波を補強する (APW) 法



IT region: PW

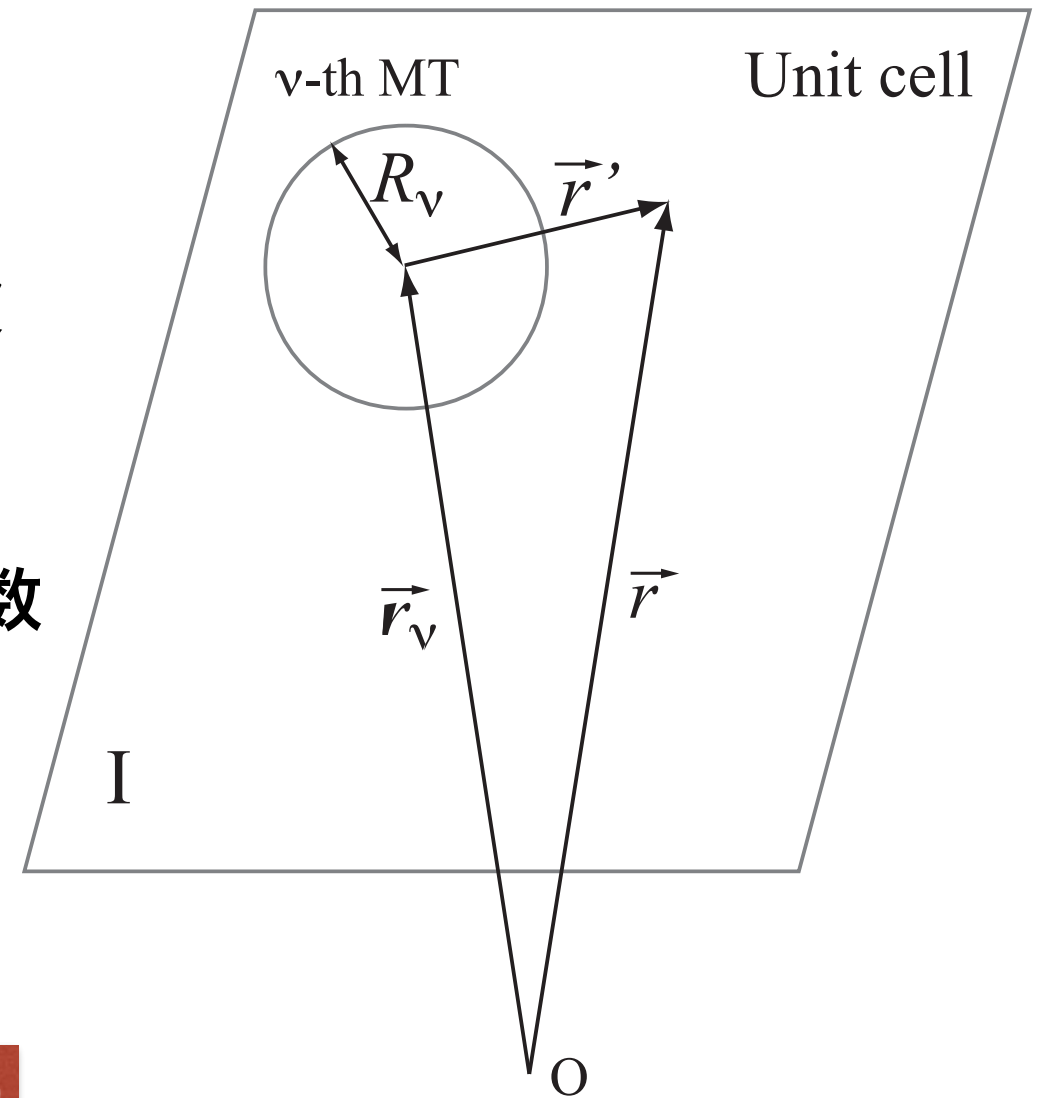
MT region: AO (SW)

APW method (Slater 1937)

$$\phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} & \text{IT領域: 平面波} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & \text{MT領域: 原子軌道関数} \end{cases}$$



展開係数のk依存

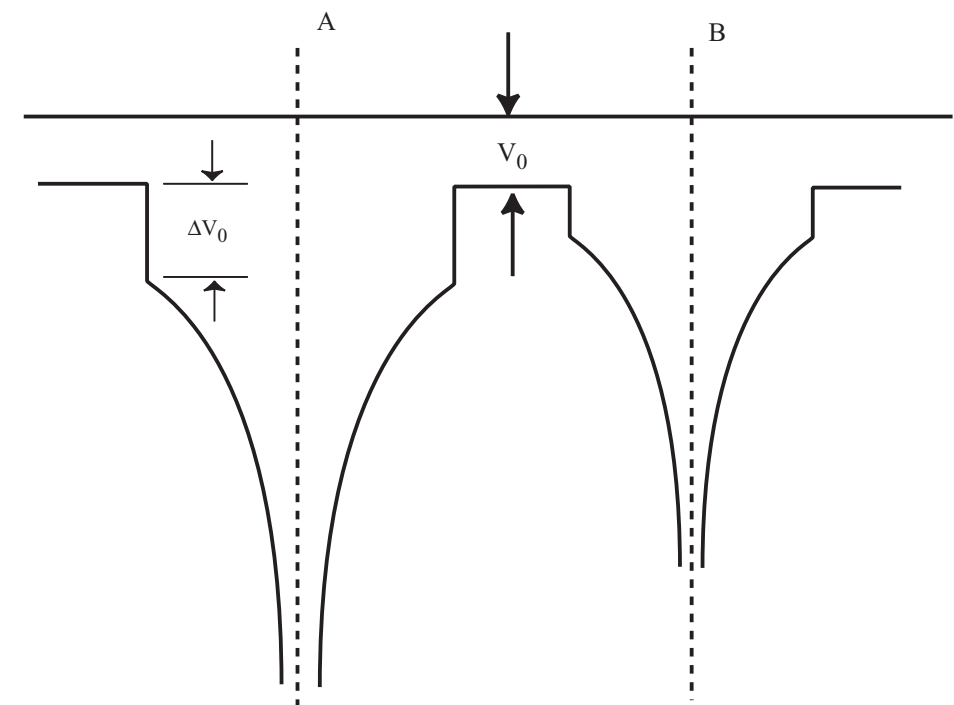


平面波と補強平面波の接続から生まれる (値の連続性)

$$A_{vlm}^{k+K} = \frac{4\pi i^l e^{i(k+K) \cdot r_v}}{\sqrt{V} u_{vl}(R_v, E)} j_l(|k+K| R_v) Y_m^{l*}(k+K)$$

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r_v} \sum_{lm} i^l j_l(|k+K| r) Y_m^{l*}(k+K) Y_m^l(\hat{r}')$$

平面波の球面波展開



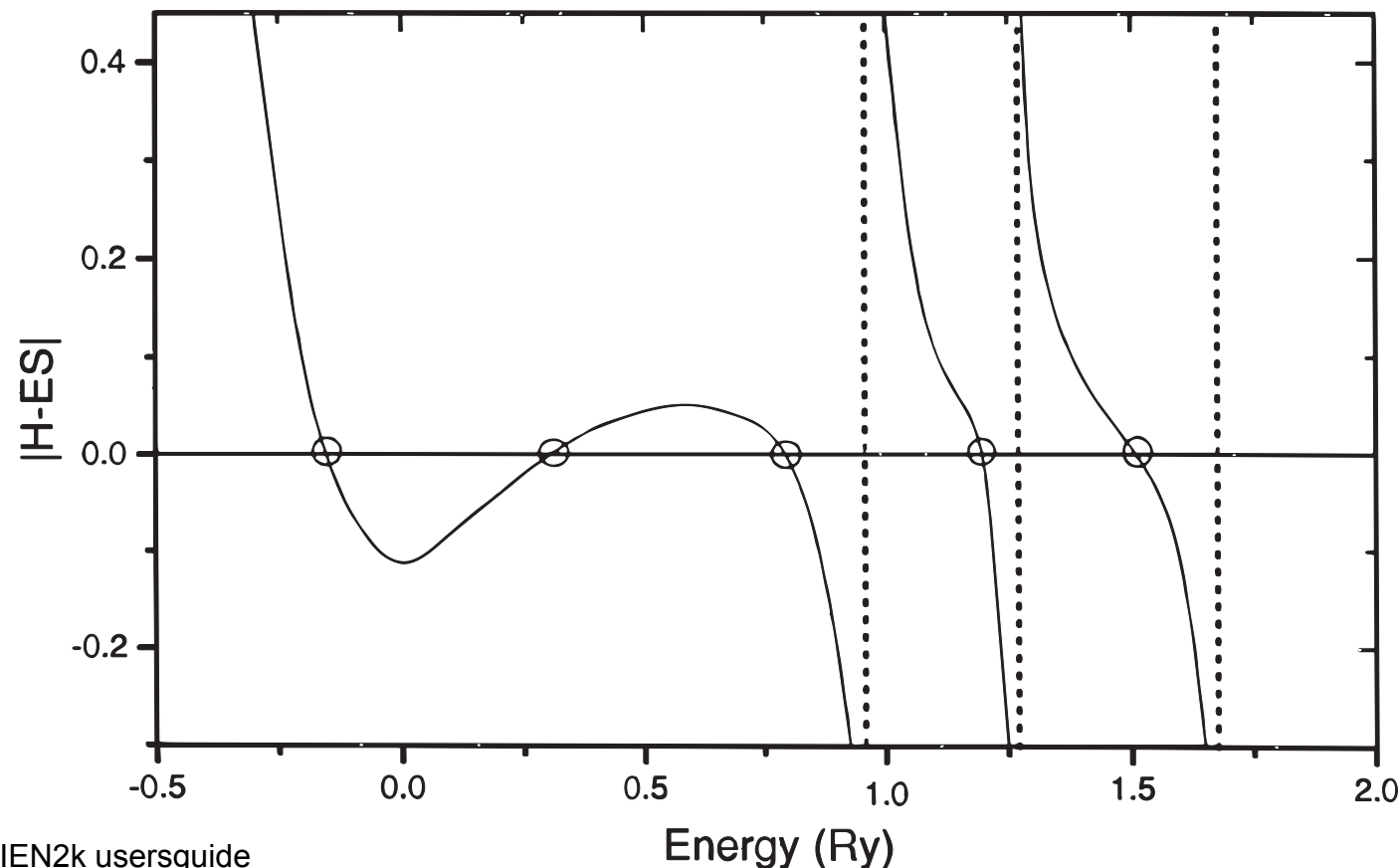
接続

APW法の問題点

$$\phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$


非線形固有値問題

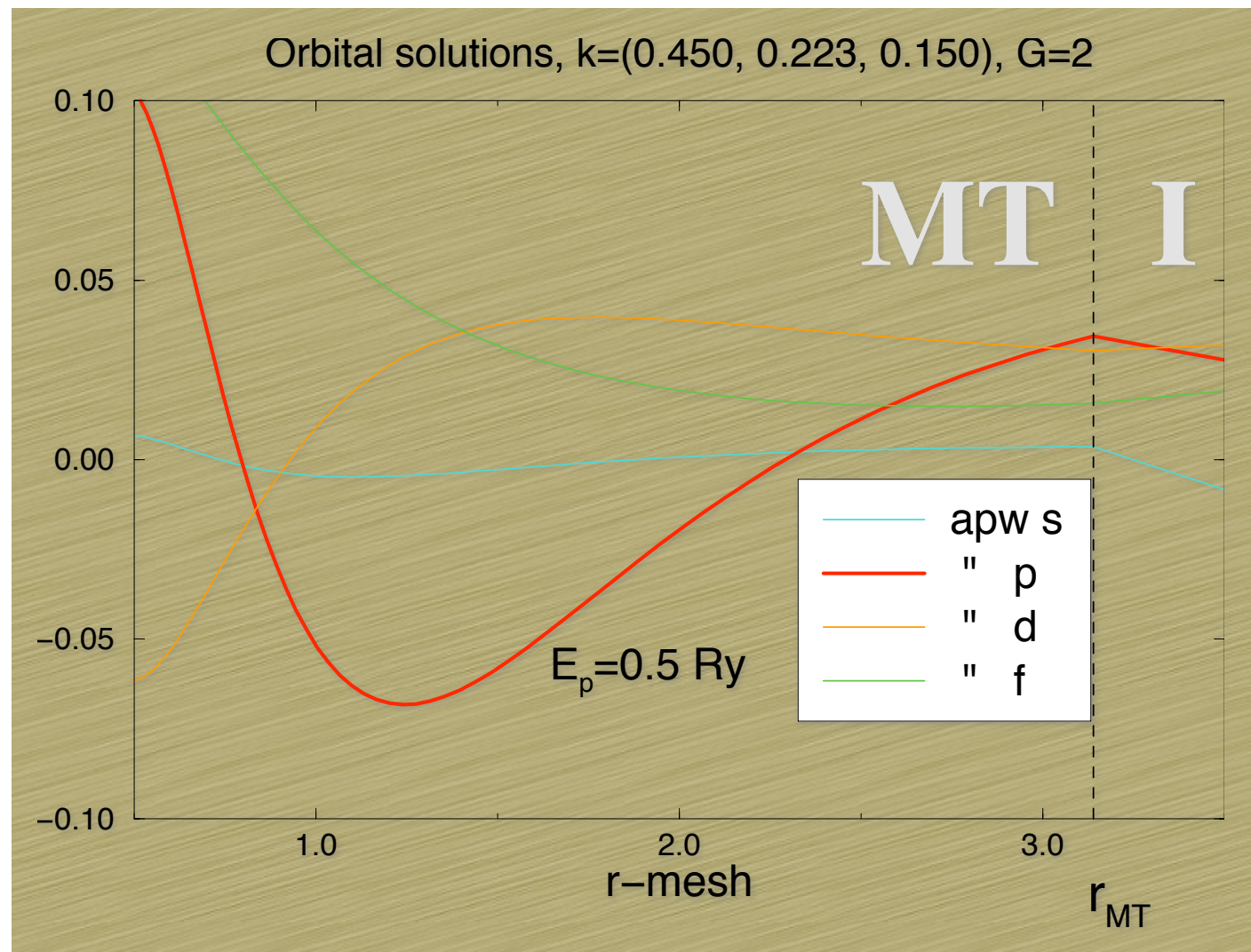
基底関数の中に求めるべきエネルギー固有値が入っている



動径波動関数のエネルギー依存

APW法の問題点

Kinks of APW



Nordstorm

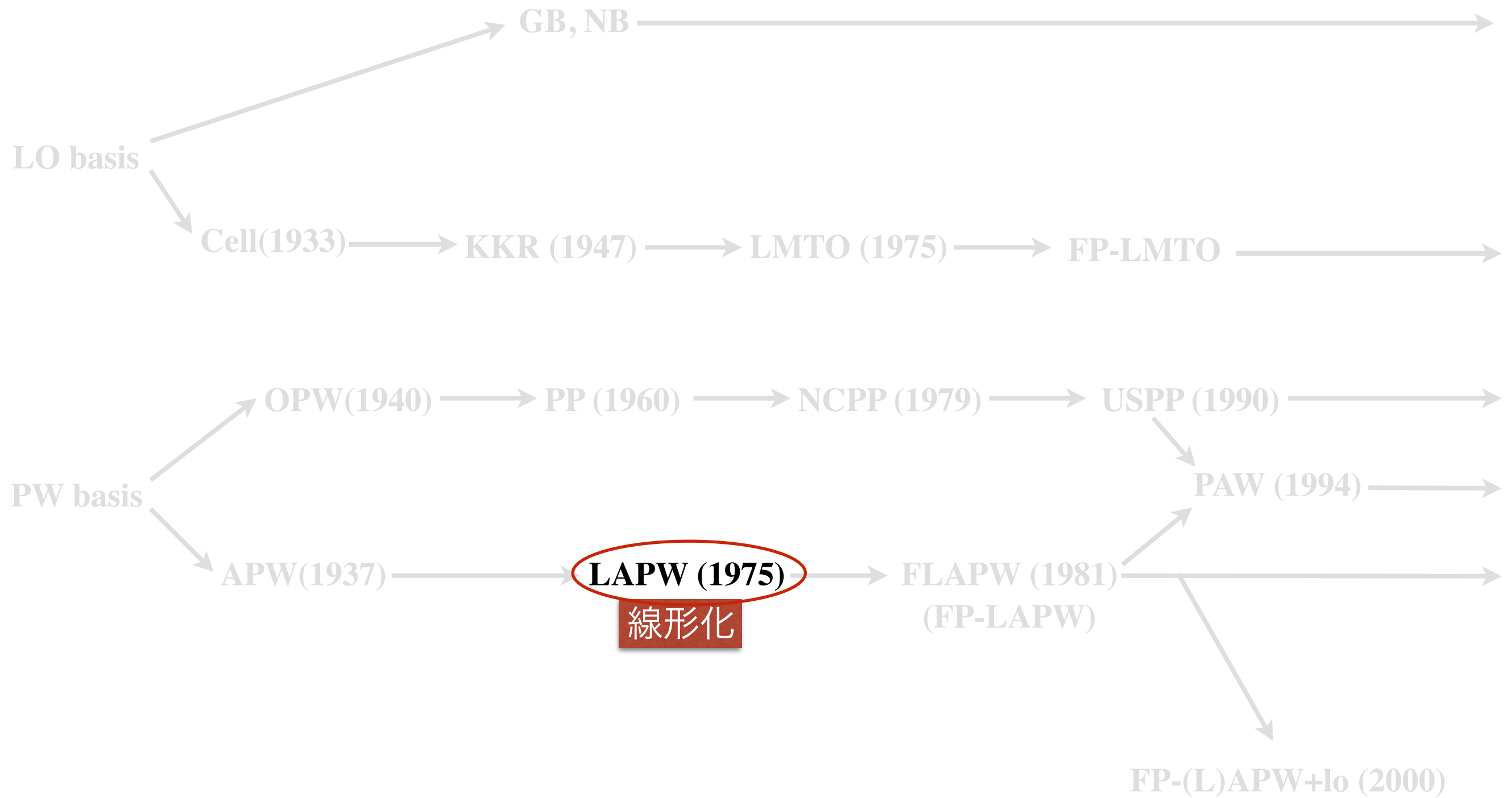
$$\phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

IT と MT は値のみ接続
(微分の接続はない)

波動関数

運動エネルギー

難点が発生することがある



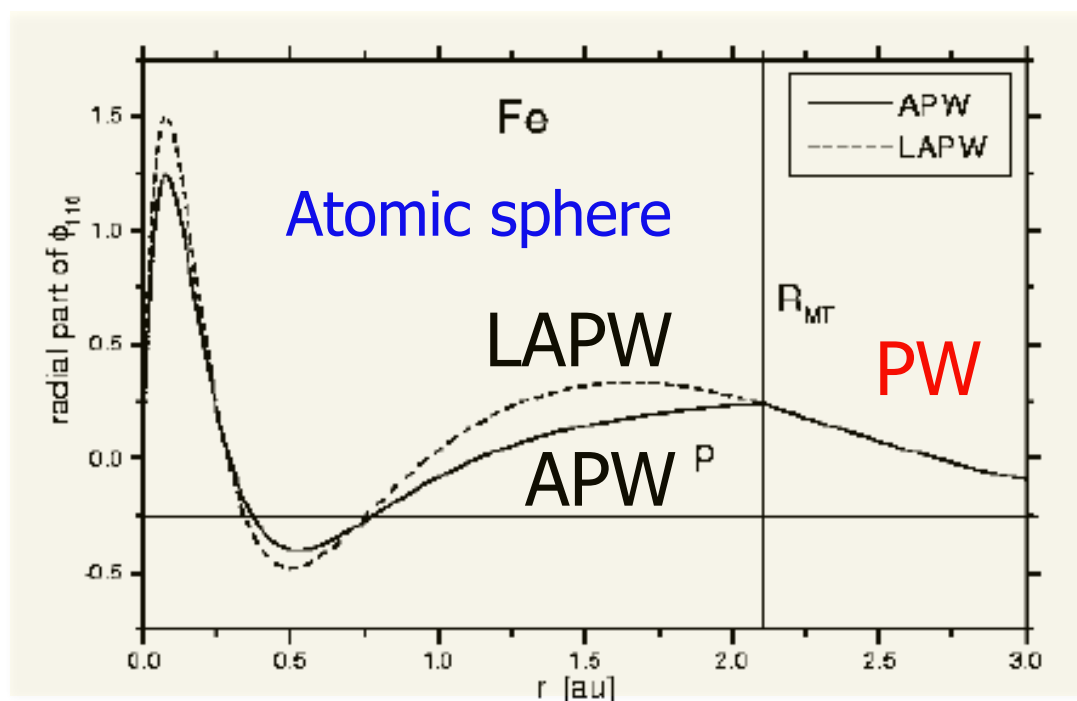
Taylor expansion

$$u_{vl}(r', \varepsilon_k^n) = u_{vl}(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \left[\frac{\partial u_{vl}(r', E)}{\partial E} \right]_{E=E_0} + O(E_0 - \varepsilon_k^n)^2$$

$\dot{u}_{vl}(r', E_0)$

LAPW (O.K.Andersen 1975)

$$\phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} \left(A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$



PRB 64, 195134 (2001)

PWとAtomic Sphere

値と一回微分で接続

➡ A,B係数が決まる

O. K. Andersen, Physical Review B 12, 3060 (1975)

D.D.Koelling and G.O.Arbman, Phys. F: Met. Phys. 5, 2041 (1975)

エネルギーパラメーターE と動径関数について

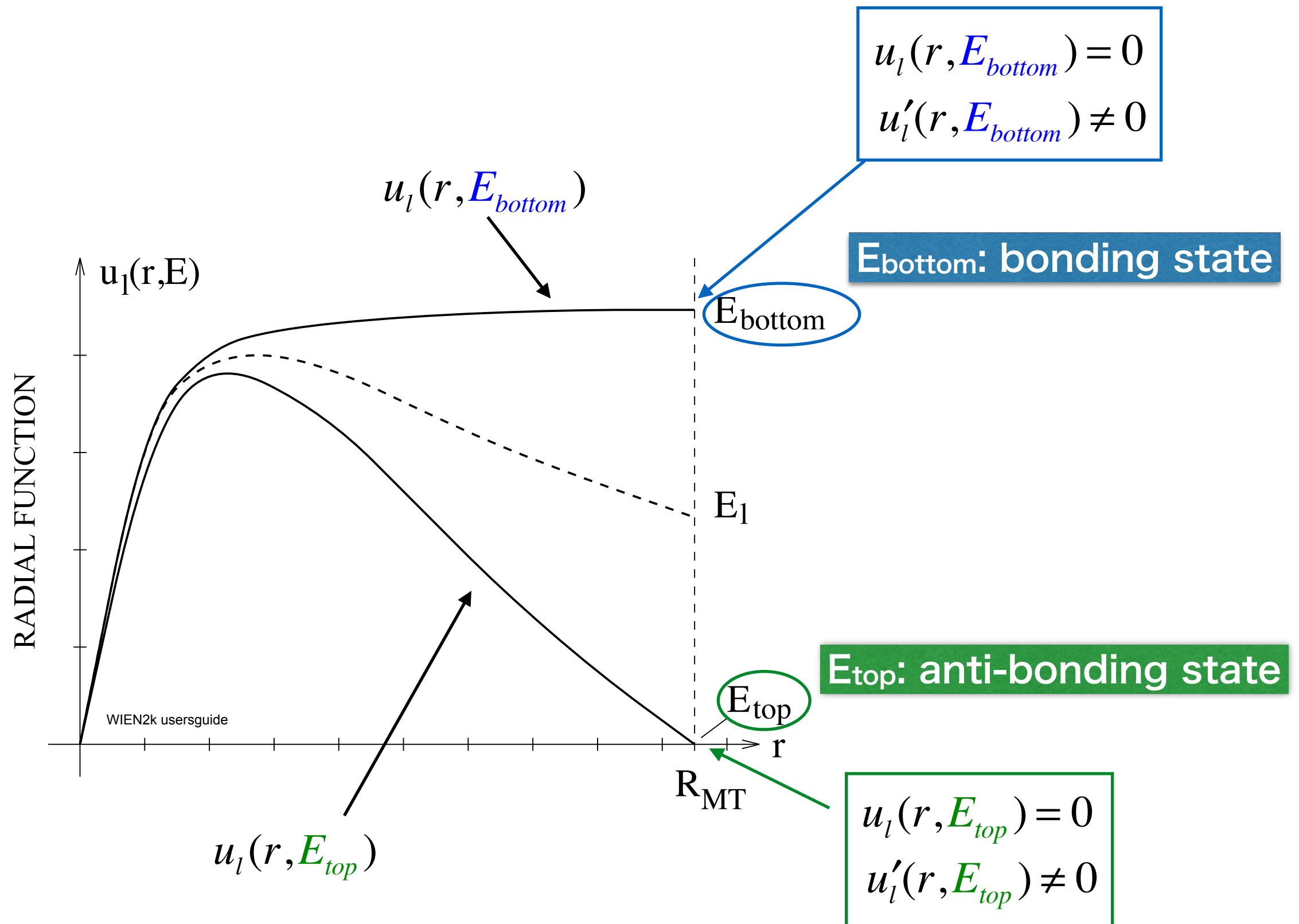
$$\phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} \left(A_{vlm}^{k+K} \boxed{u_{vl}(r', E_{1,l}^v)} + B_{vlm}^{k+K} \boxed{\dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)} \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

$E_{1,l}^v$



ある原子のある軌道(動径関数)のあるエネルギー E を指定する

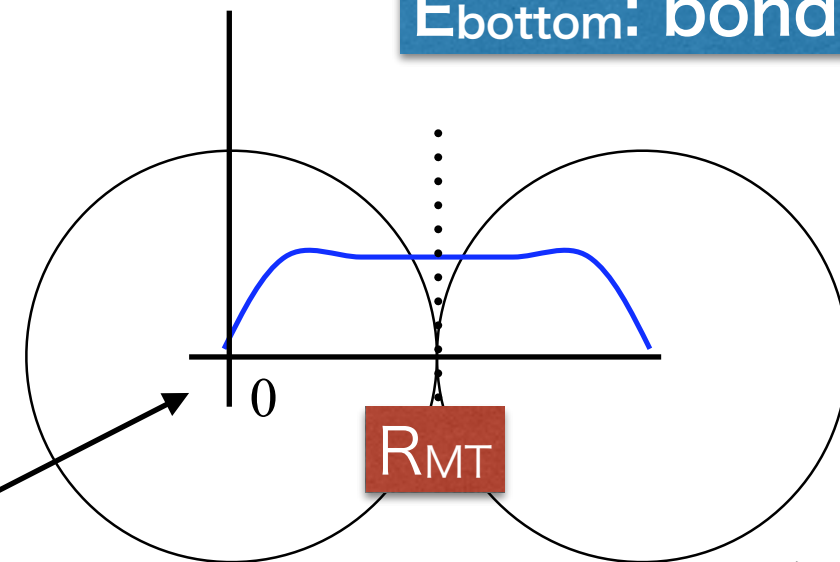
動径関数の性質と物質の結合



動径関数の性質と物質の結合

E_{bottom} : bonding state

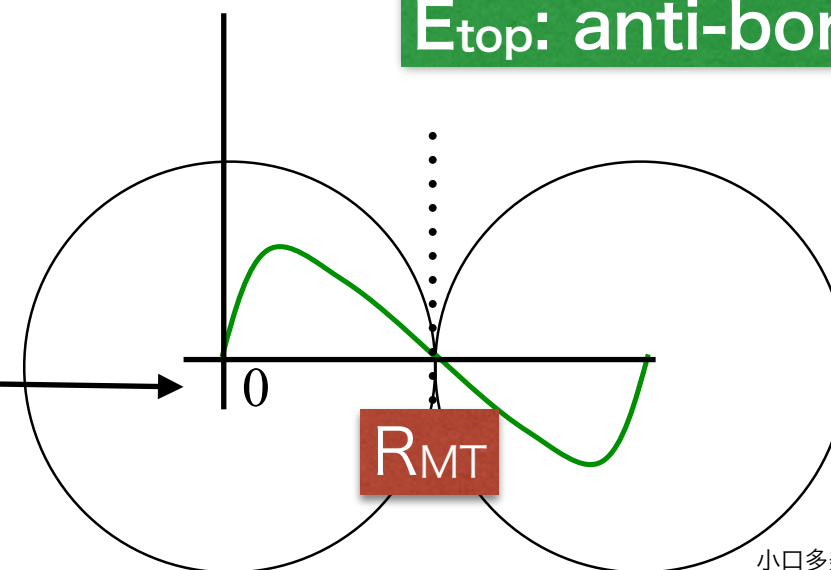
$$u_l(r, E_{\text{bottom}})$$



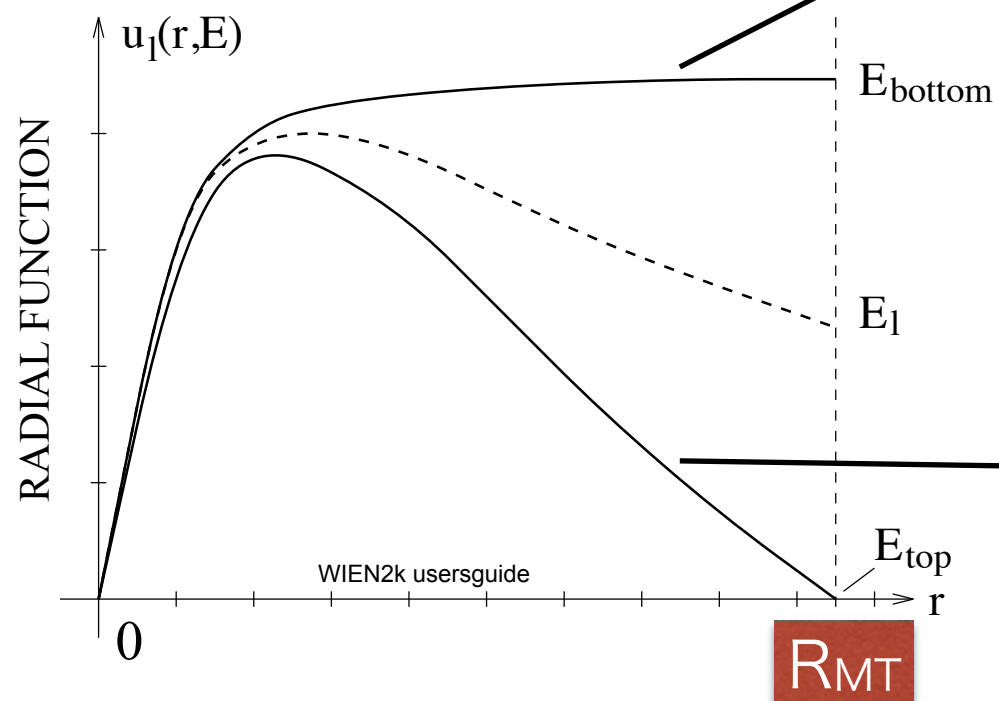
小口多美夫: Basics of FLAPW Method

E_{top} : anti-bonding state

$$u_l(r, E_{\text{top}})$$

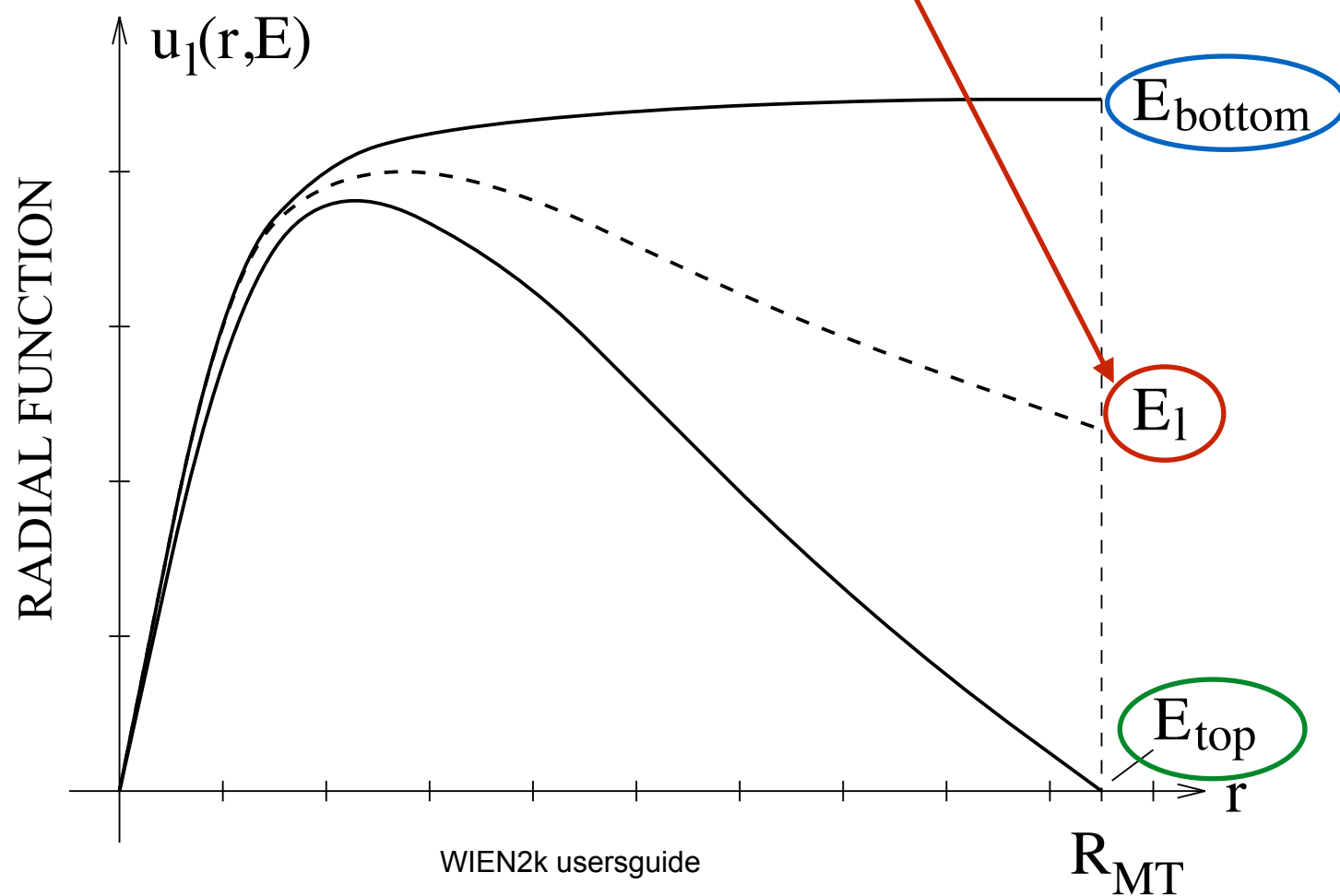
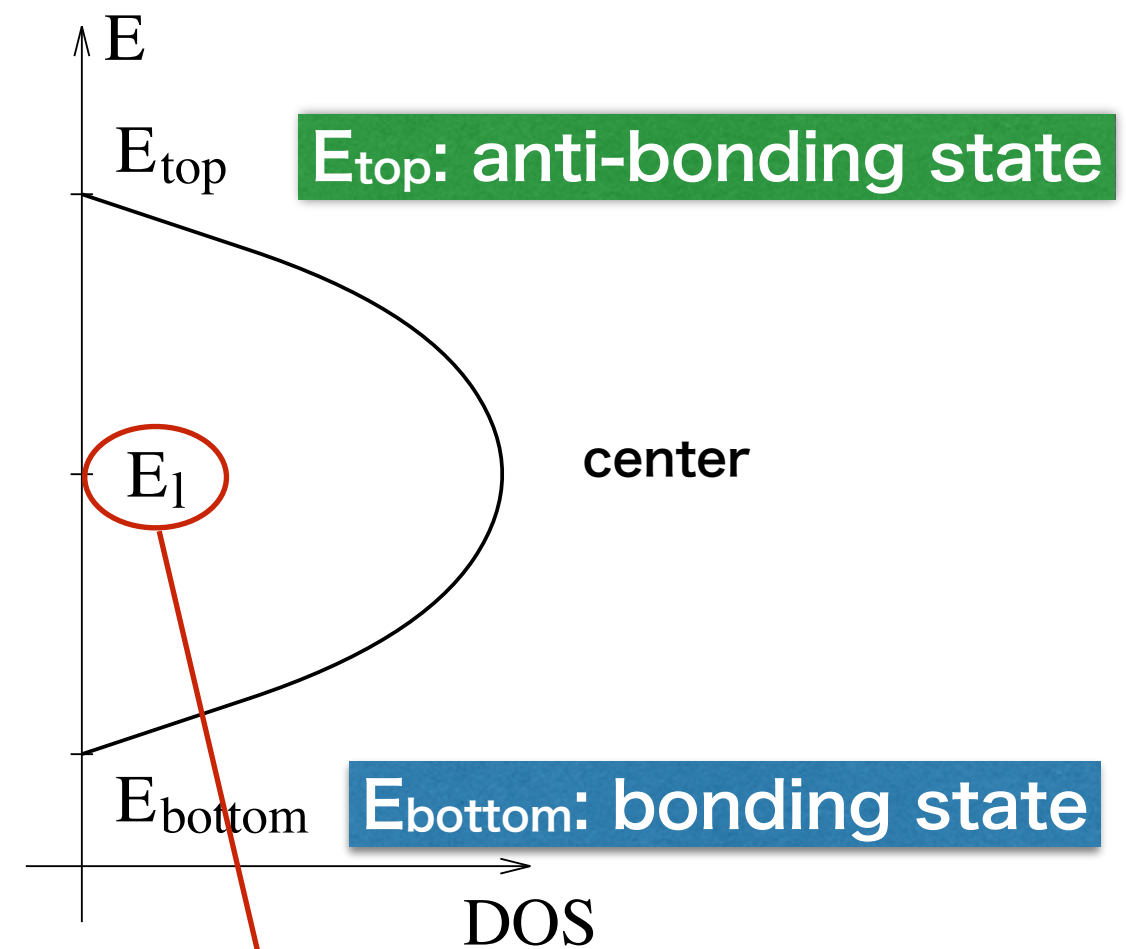


小口多美夫: Basics of FLAPW Method



ある軌道が作るバンドを **エネルギー E_1** 近傍の動径関数で記述する

ある軌道が作るバンド (DOS)



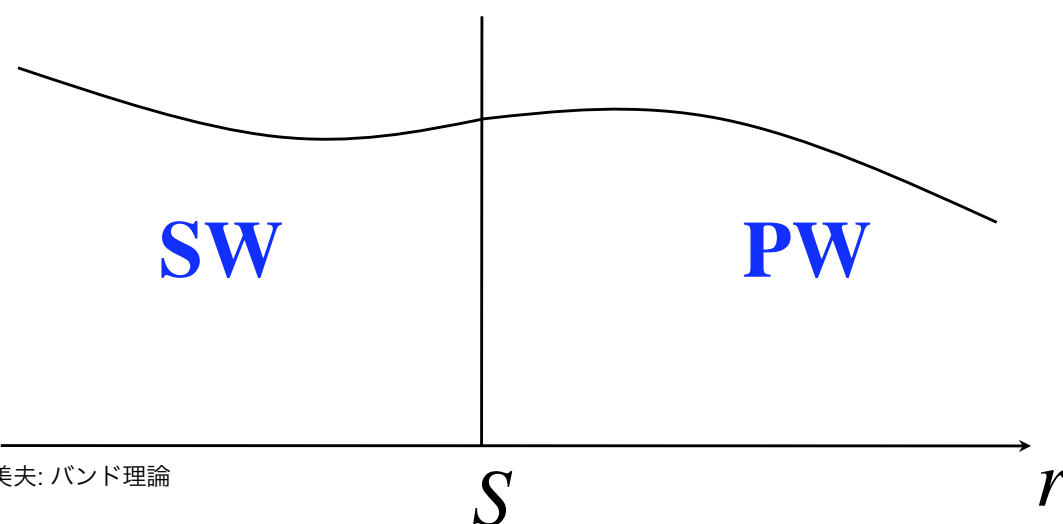
ある軌道(動径関数)の取りうる範囲

あるバンドの電荷中心に E_1 を取るのがGood

動径関数 $P_l^v(r; E) = ru_l^v(r; E)$

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E \right] P_l(r; E) = 0$$

MT球面上の接続は対数微分で議論される

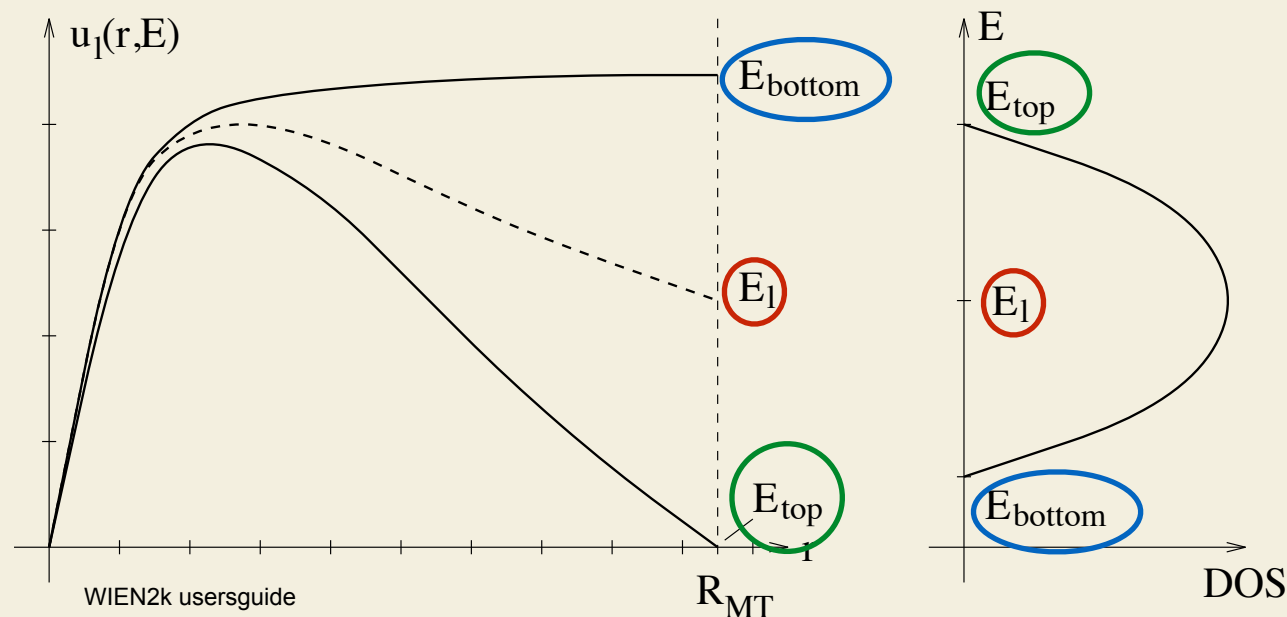


小口多美夫: バンド理論

それぞれ u_l や u'_l の値ではなく
 u'_l/u_l の比で議論を行う

PWから計算した $L_l(E)$ と SWから計算した $L_l(E)$ が S 面上で一致するように接続

$$L_l^v(E) = \frac{u_l^{\prime v}(S; E)}{u_l^v(S; E)} = \frac{d}{dr} \ln u_l^v(r; E) \Big|_{r=S}$$



$$E_{bottom} < E_l < E_{top}$$

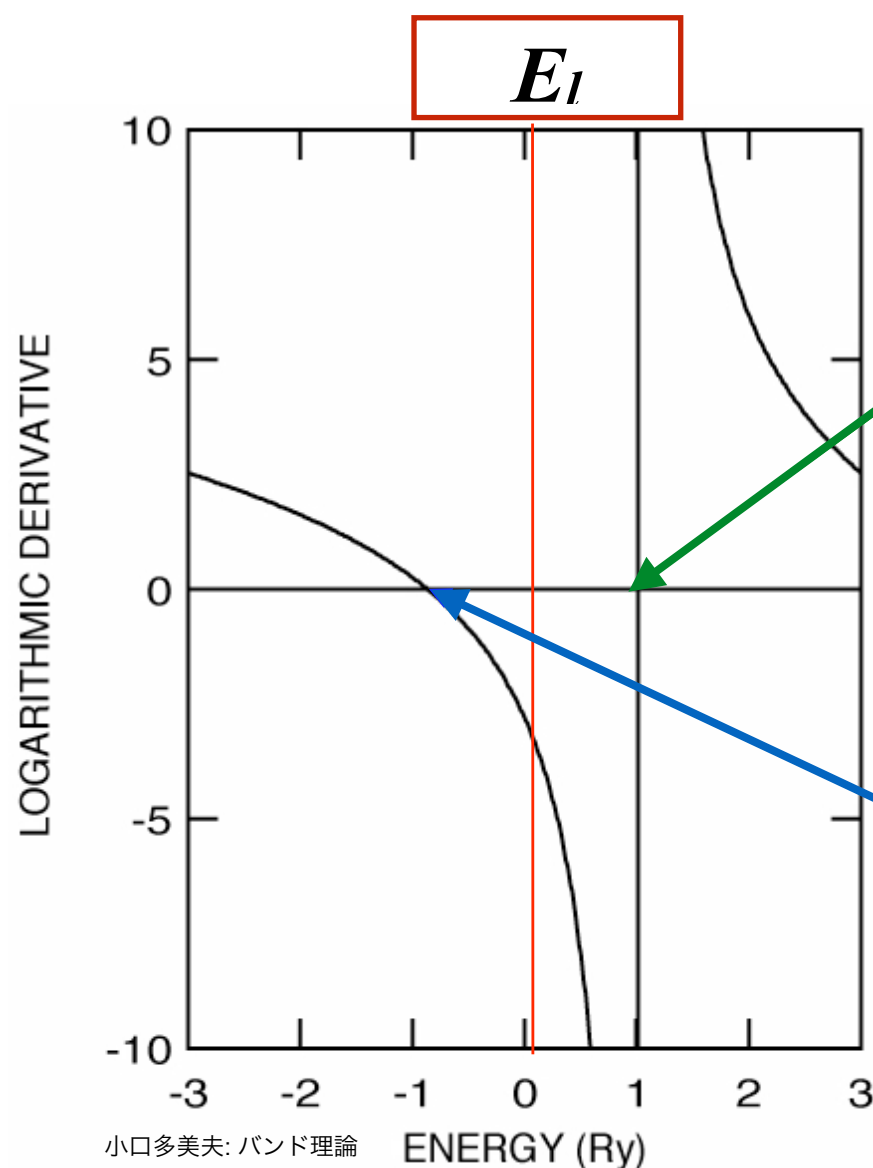
$$u_l(E_{bottom}) > u_l(E_l) > u_l(E_{top})$$

$$|u'_l(E_{bottom})| < |u'_l(E_l)| < |u'_l(E_{top})|$$

動径関数

$$L_l(E)$$

bcc W-d



$$0 > L_l(E_{bottom}) > L_l(E_l) > L_l(E_{top})$$

$$u_l(r, E_{top}) = 0$$

$$u'_l(r, E_{top}) \neq 0$$

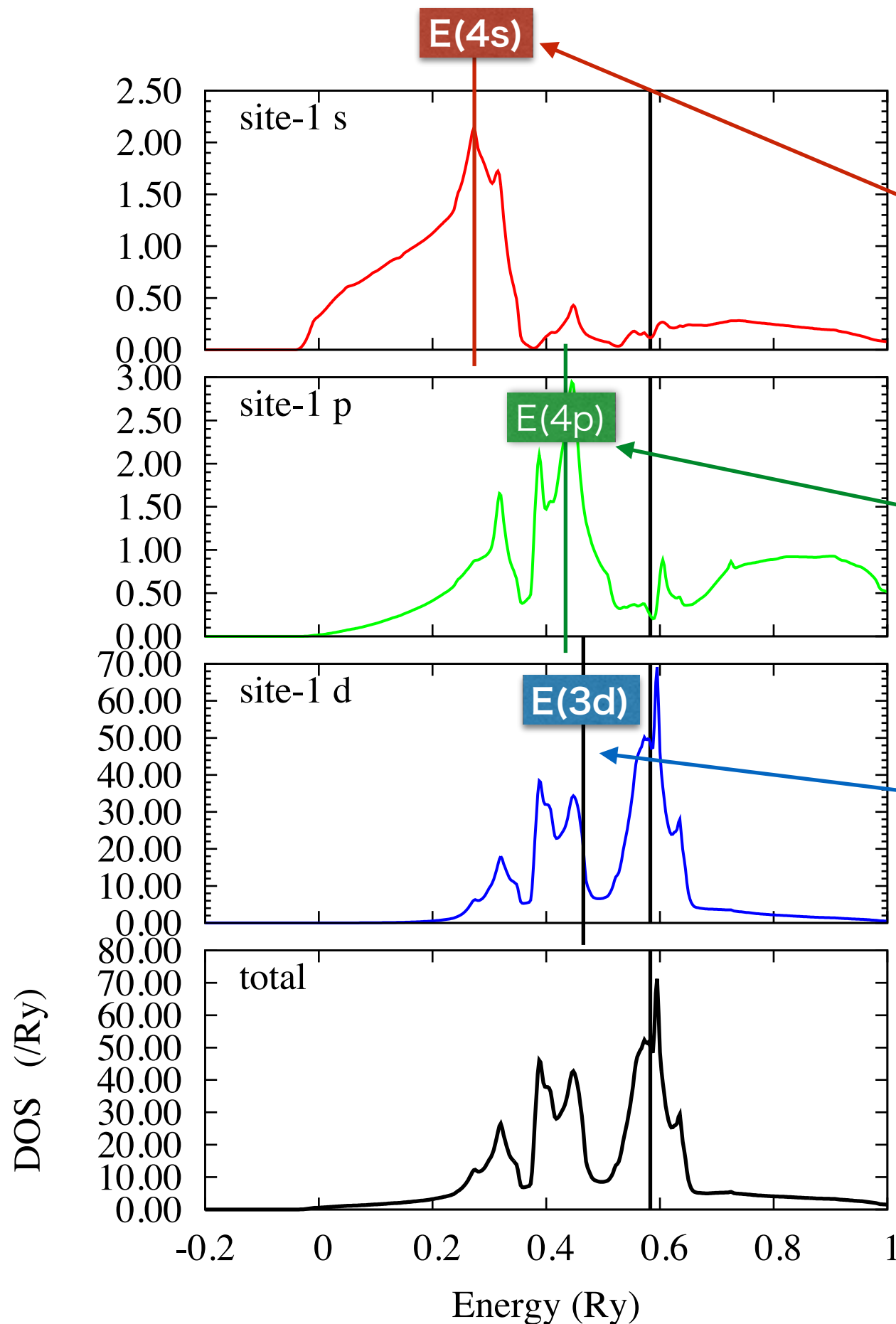
anti-bonding state

$$u_l(r, E_{bottom}) = 0$$

$$u'_l(r, E_{bottom}) \neq 0$$

bonding state

適切なEパラメーターは？



$$u_{vl}(r', E_{1,4s}^v)$$

$$u_{vl}(r', E_{1,4p}^v)$$

$$u_{vl}(r', E_{1,3d}^v)$$

正しい電子状態の**求めたい軌道**の電荷
中心を指定する

事前に答えが必要？
(問題を解く過程に、問題の答えが必要?)

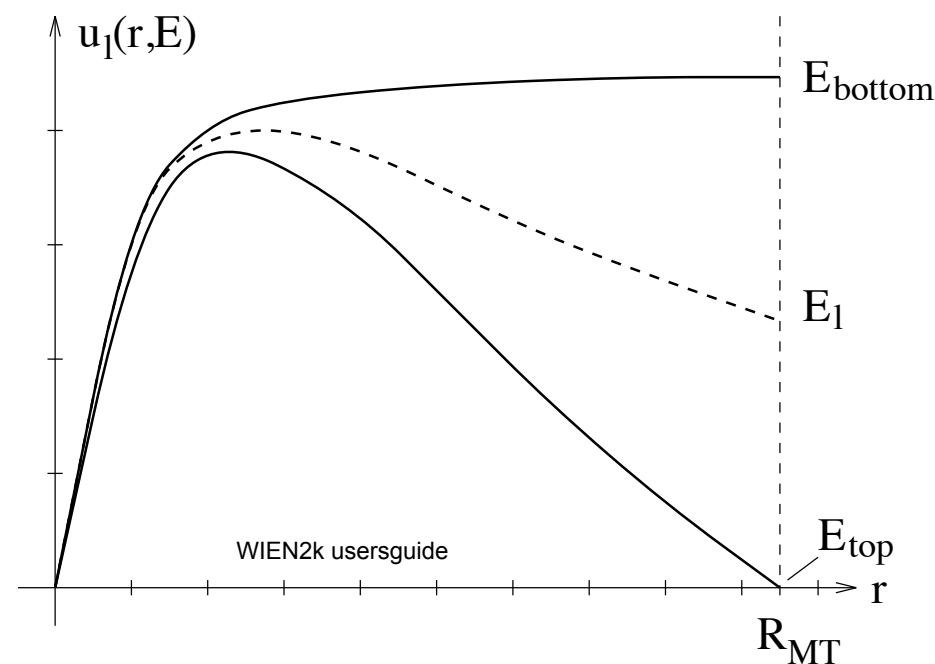
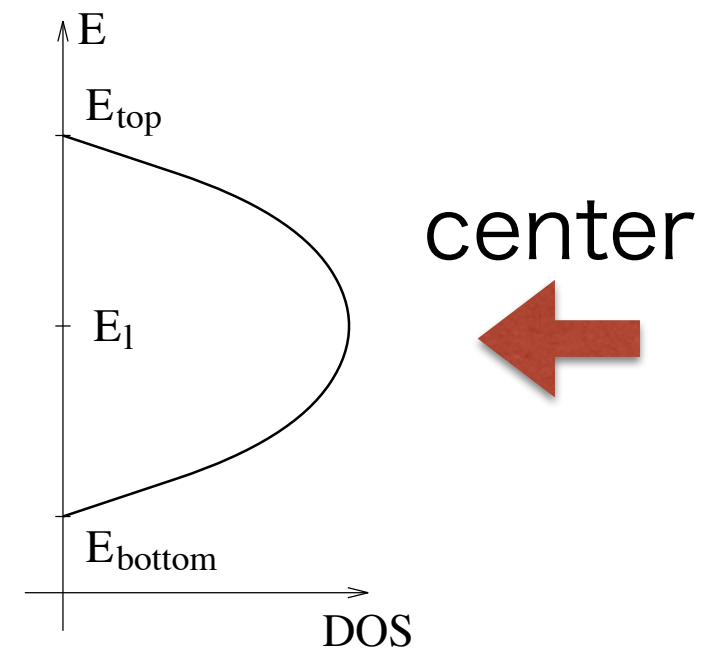
Eパラメーターを作るいくつかの考え方

1) E_F 近傍に取る

E_F 以下 $0.5Ry$ 以内がほぼ価電子のバンドセンターである

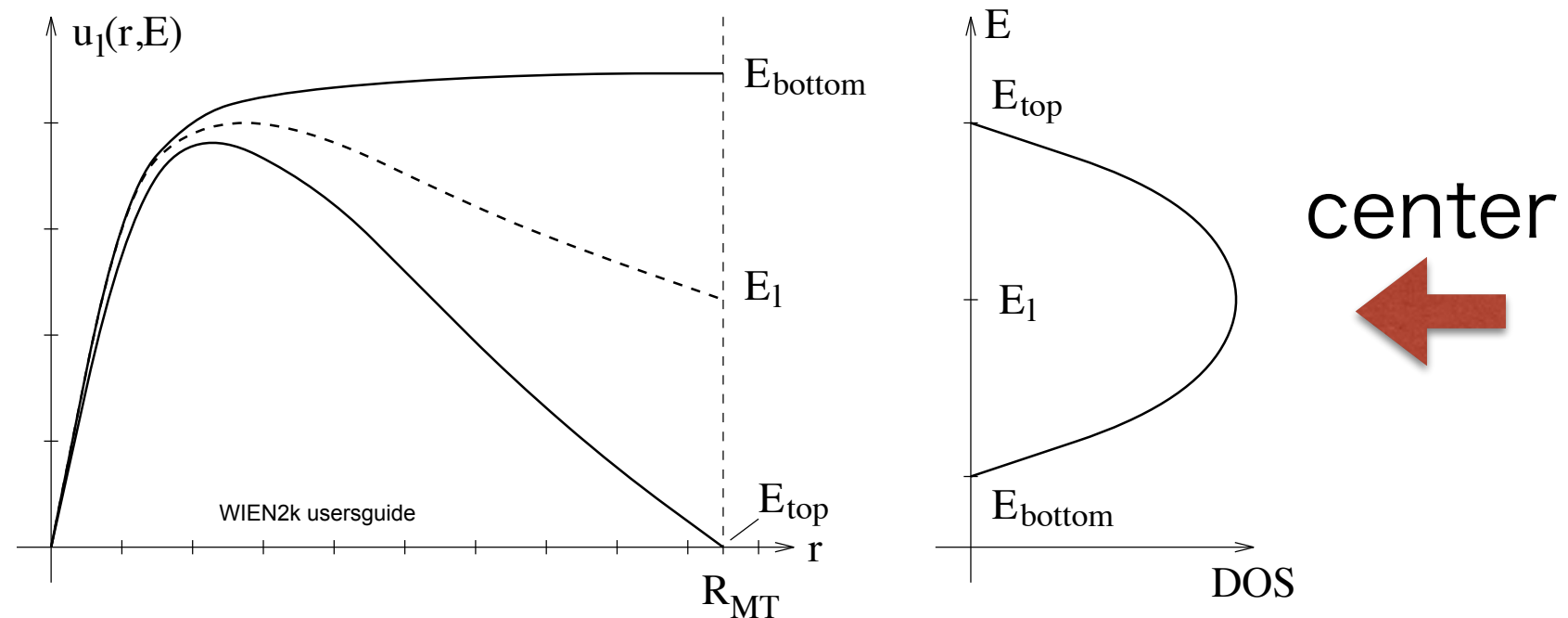
2) チャージセンターを毎回計算してそこに取る

状況によってはデンジャラス(偽物のバンドセンターを捉えてニセのバンド(ゴーストバンド)を作ってしまう可能性



E_F も バンド中心も **SCF 毎に変化する**

常にゴーストバンドを作ってしまう可能性を含む



WIEN2k でも当然 Eパラメーターは入力する

Global: Energy Parameter

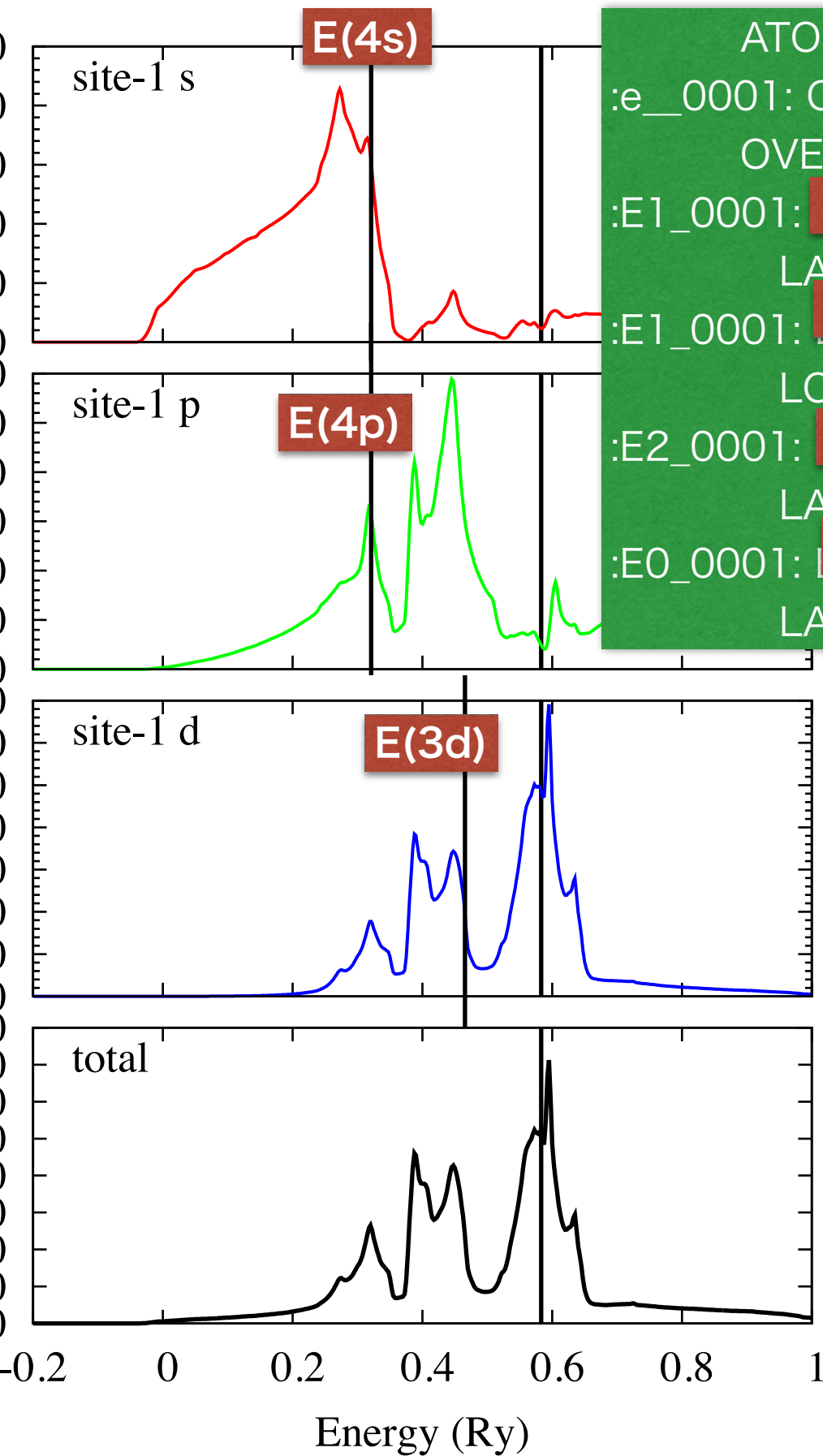
!!! 注意 !!!

case.in1

```
WFFIL EF=-.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)
7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0 4p
1 -3.75 0.001 STOP 0 3p
2 0.30 0.005 CONT 0 3d
0 0.30 0.000 CONT 0 4s
K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 16 emin / de (emax=Ef+de) / nband
```

3p semi-core を LAPW+LO で扱う

それぞれの軌道毎の、動径関のEnergy Parameter (線形化のEパラメータ)



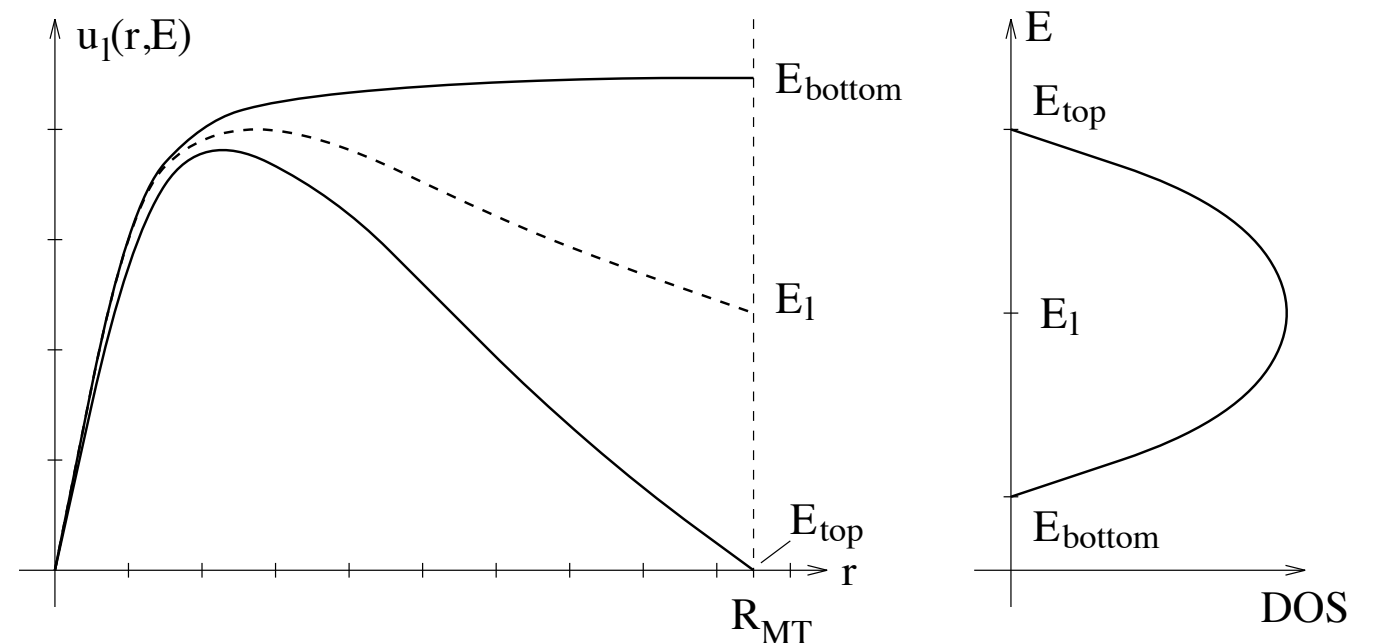
ATOMIC SPHERE DEPENDENT PARAMETERS FOR ATOM Fe1

:e_0001: OVERALL ENERGY PARAMETER IS 0.3833

OVERALL BASIS SET ON ATOM IS LAPW

Label	Energy (Ry)	E(BOTTOM) (Ry)	E(TOP) (Ry)	Count
:E1_0001: E(4p)	0.3833	-3.381	-3.292	1 2 137
:E1_0001: E(3p)	-3.3366	-3.381	-3.292	1 2 137
:E2_0001: E(3d)	0.4800	0.222	0.738	0 1 129
:E0_0001: E(4s)	0.3833	-3.381	-3.292	1 2 137

Energy parameter のチェック (必須)



APW法の利点と欠点

$$\phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

MT球の外と内側の波動関数マッチング

→ 値のみ（一回微分の考慮もしない）

解かれるべきエネルギーに依存した関数系

非線形固有値問題

→ すべての固有値の軌道を正しく取り扱う

→ 本当の意味での **All-electron** 計算

LAPW法の利点と欠点

$$\phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} \left(A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

MT球の外と内側の波動関数マッチング

→ 値、一回微分

エネルギーに依存しない関数系

線形固有値問題

→ 特定のエネルギー近傍で、
特定の軌道のみ正しく扱う

→ **All-electron** 計算？

→ ゴーストバンドの危険

APW法、LAPW法

Core と Valence を別々に解く

Coreの解法 (ハーマン・スキルマン)

固有値&固有ベクトル

+

Valenceの解法 (APW or LAPW法)

固有値&固有ベクトル

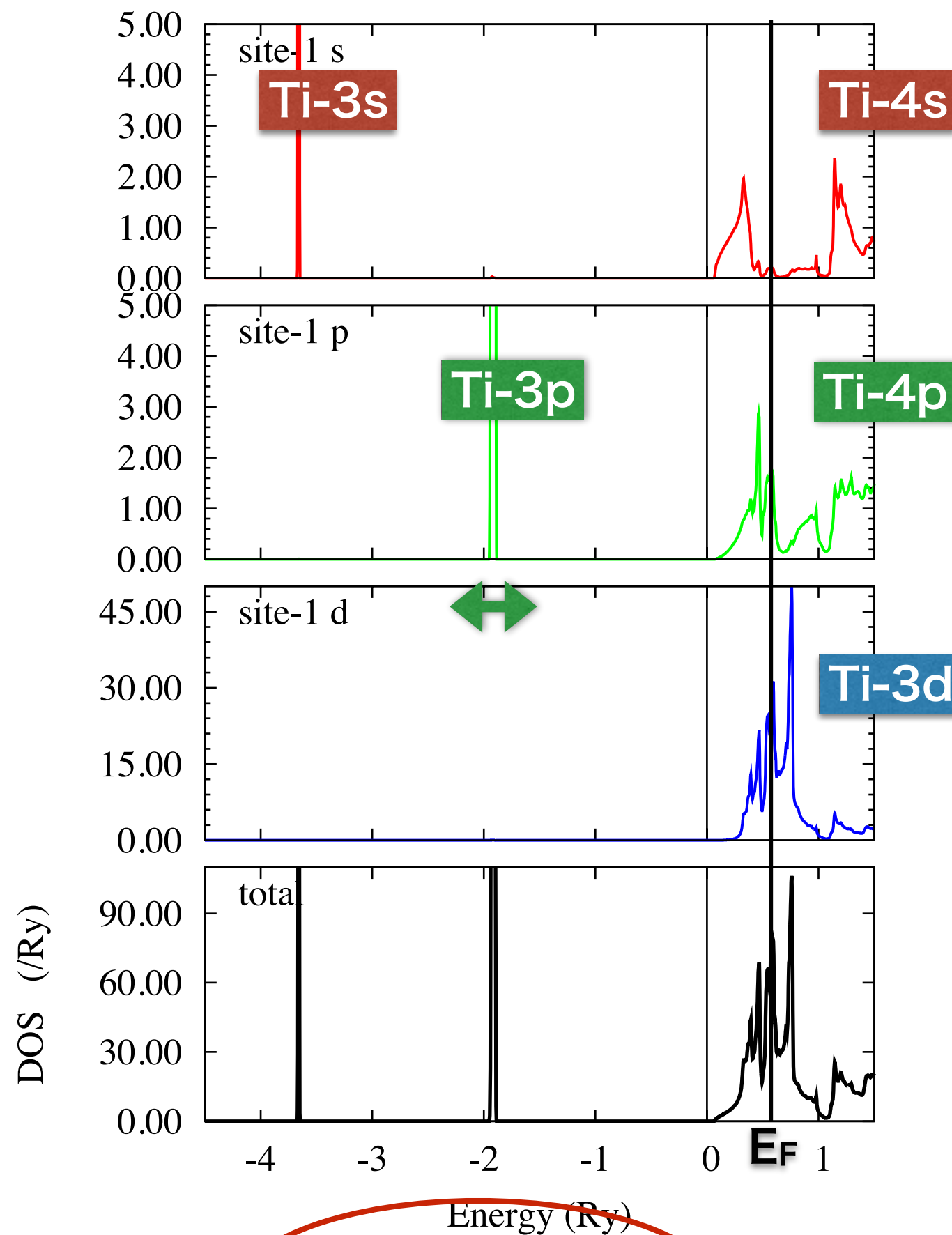
結晶ポテンシャル [Core + Valence のポテンシャル]

Core と Valence の境界を設定する必要

どこまでを Core して扱い どこからを Valence として扱うか？

APW法は原理的には Core の問題をまとめて解ける
→ CoreをAPWで解いても無駄なので解かない
(困ったら APW で解けば良い)

浅いコアの問題



Valences states

- ・ 高いエネルギー
- ・ 非局在波動関数

Semi-core states

- ・ 中間のエネルギー
- ・ 価電子に対して主量子数の違う軌道が現れる (3p, 4p)
- ・ MT球内に閉じ込めることが出来ない
(MT球からしみだす、非球対称効果)

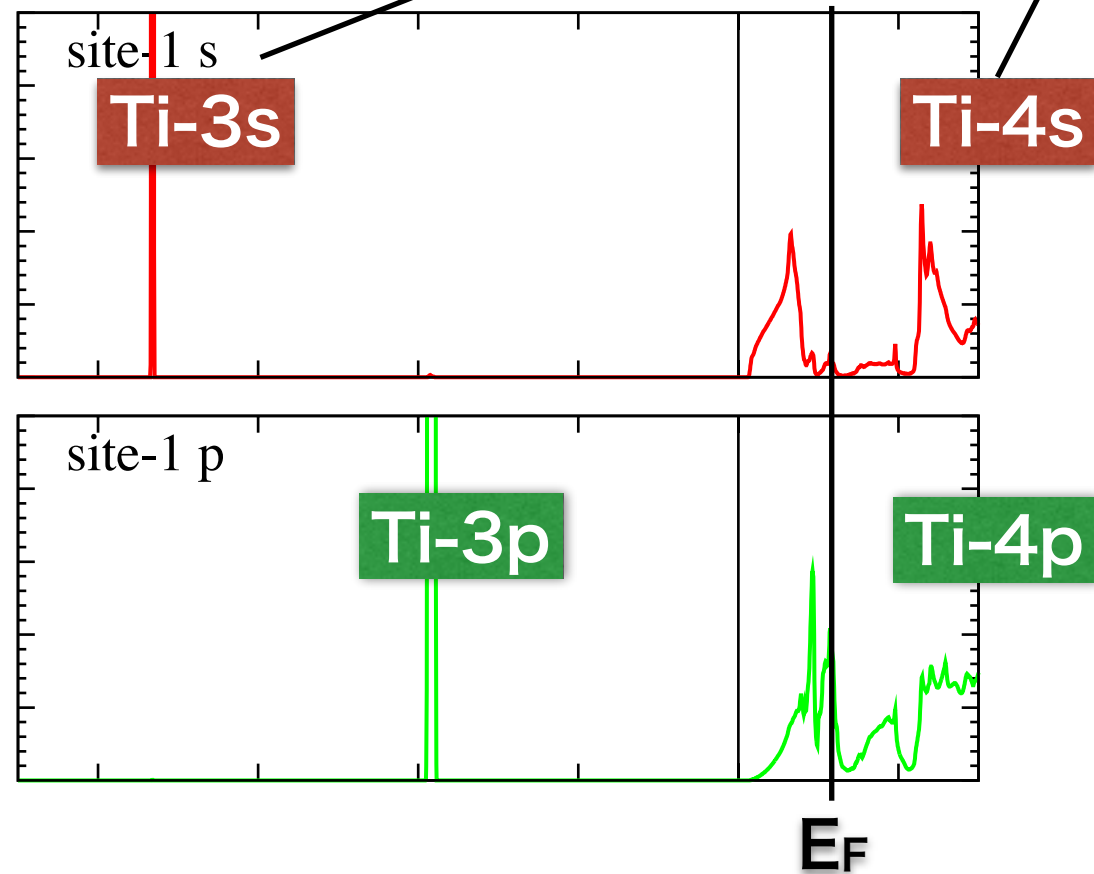
Core states

- ・ 低いエネルギー
- ・ MT球内で完結する (球対称)

HCP nonmag Ti ($a=2.95$, $c=4.68$)

エネルギーEで動径関数を線形化

主量子数が同じで異なる対称性の軌道を同時に扱うことが出来ない

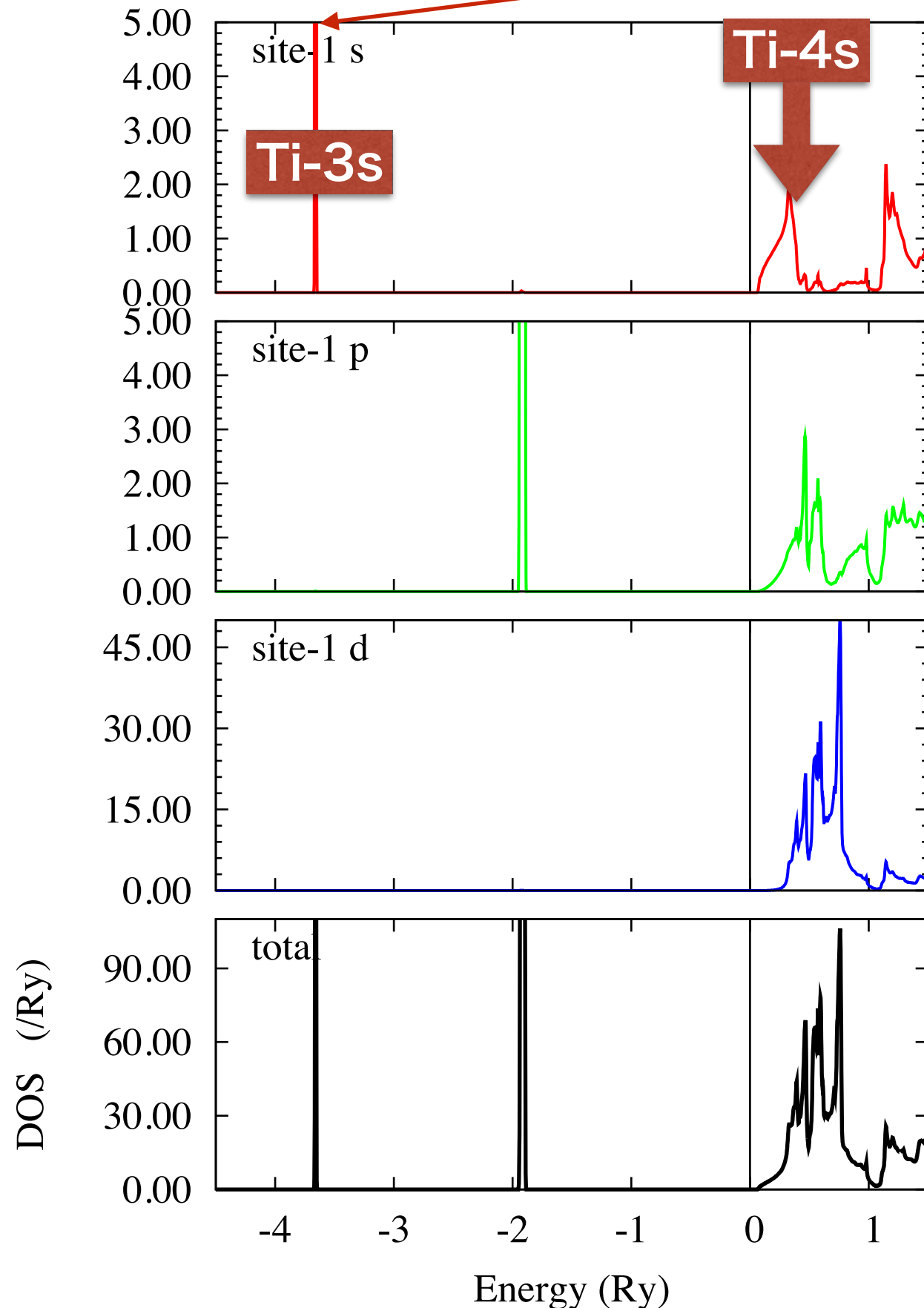


主量子数が異なるだけの同じ対称性の動径関数なので対数微分の形が同じ

線形化バンド計算の問題は浅いコアの問題で顕在化する

エネルギーパラメーターによっては「ゴースト」バンドを作ってしまうことがある

semi-core の影響で



E パラメーターを価電子に合わせにくい
(セミコアに引きずられてしまう)

本来、Ti-4s のバンドセンター
に Eパラメーターを取りたい

!! ゴースト発生!!

ゴースト回避テクニック
(SCF毎にEパラメーターを手動で変える)

SCF回し始め：EパラメーターEFの遥か上
に取る

SCF途中：EパラメーターをEF近くにする

Problems with LAPW method

semi-core (shallow コアを持つ元素で注意)

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bm	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

Problems with semi-core states

平面波

線形化バンド計算の問題点の克服

PW basis

補強された平面波

APW(1937)

線形化

LAPW (1975)

フルポテンシャル化の実現

FP-LAPW (FLAPW) (1981)

SW型

LAPW基底

HiLAPW

FP-(SW)-LAPW

FP-SLAPW-3/4 (1991)

線形化の発展

FP-LAPW-LO (1991)

local orbital

新たな線形化

FP-APW+lo (2000)

WIEN2K

FP-(L)APW+lo

混合基底: LAPW+LO, APW+lo+LO

LAPW-LO (SLAPW-3,SLAPW-4)

D.J.Singh, Phys.Rev. B43 6388 (1991)

APW+lo

E.Sjostedt, L.Nordstrom, D.J.Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000)

G.K.H. Madsen, P.Blaho, K.Schwarz, E.Sjostedt, L.Nordstrom, PRB 64 195134 (2001)

PW basis

APW(1937)

線形化

LAPW (1975)

FP-LAPW (FLAPW) (1981)

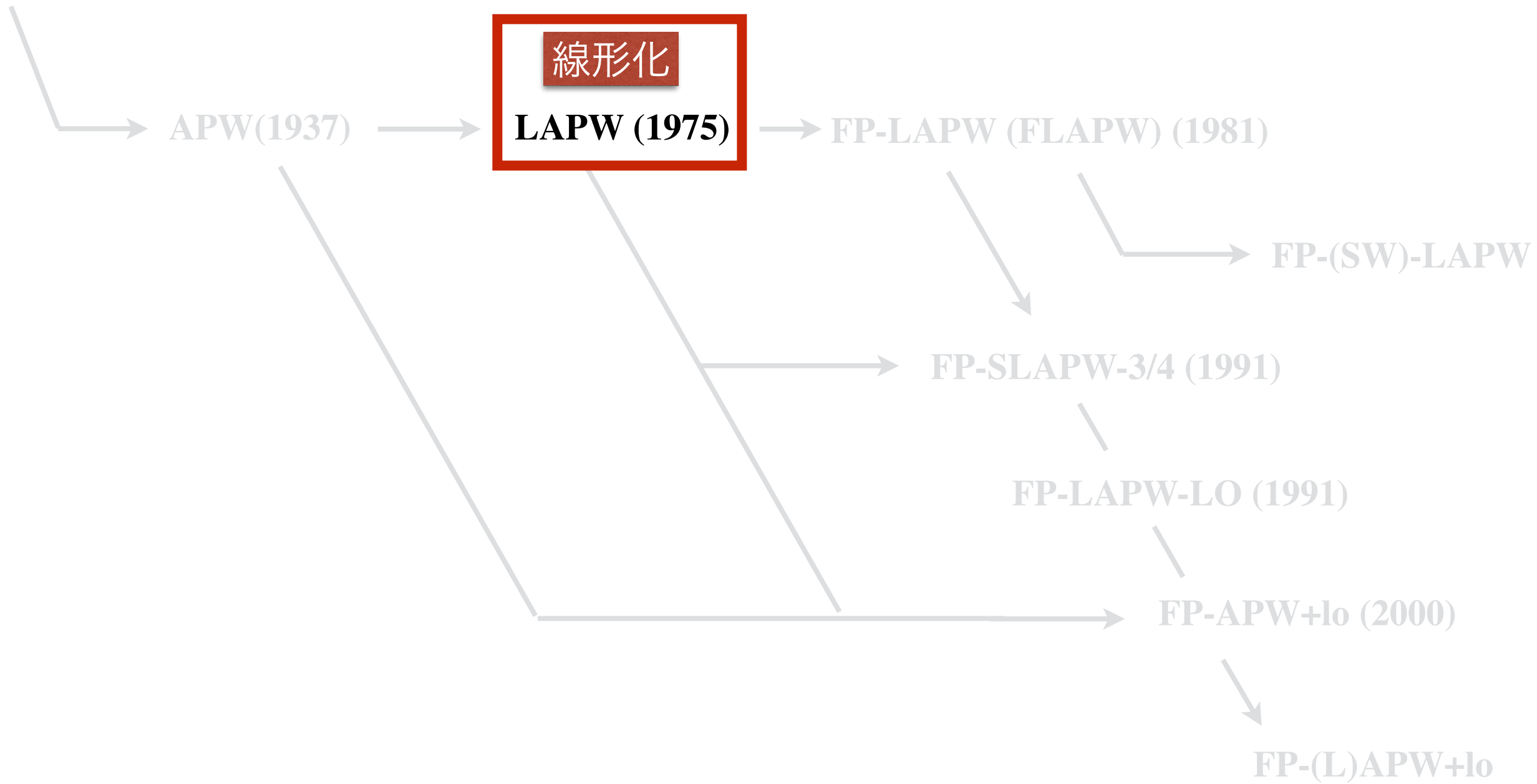
FP-(SW)-LAPW

FP-SLAPW-3/4 (1991)

FP-LAPW-LO (1991)

FP-APW+lo (2000)

FP-(L)APW+lo



PW basis

APW(1937)

LAPW (1975)

FP-LAPW (FLAPW) (1981)

FP-(SW)-LAPW

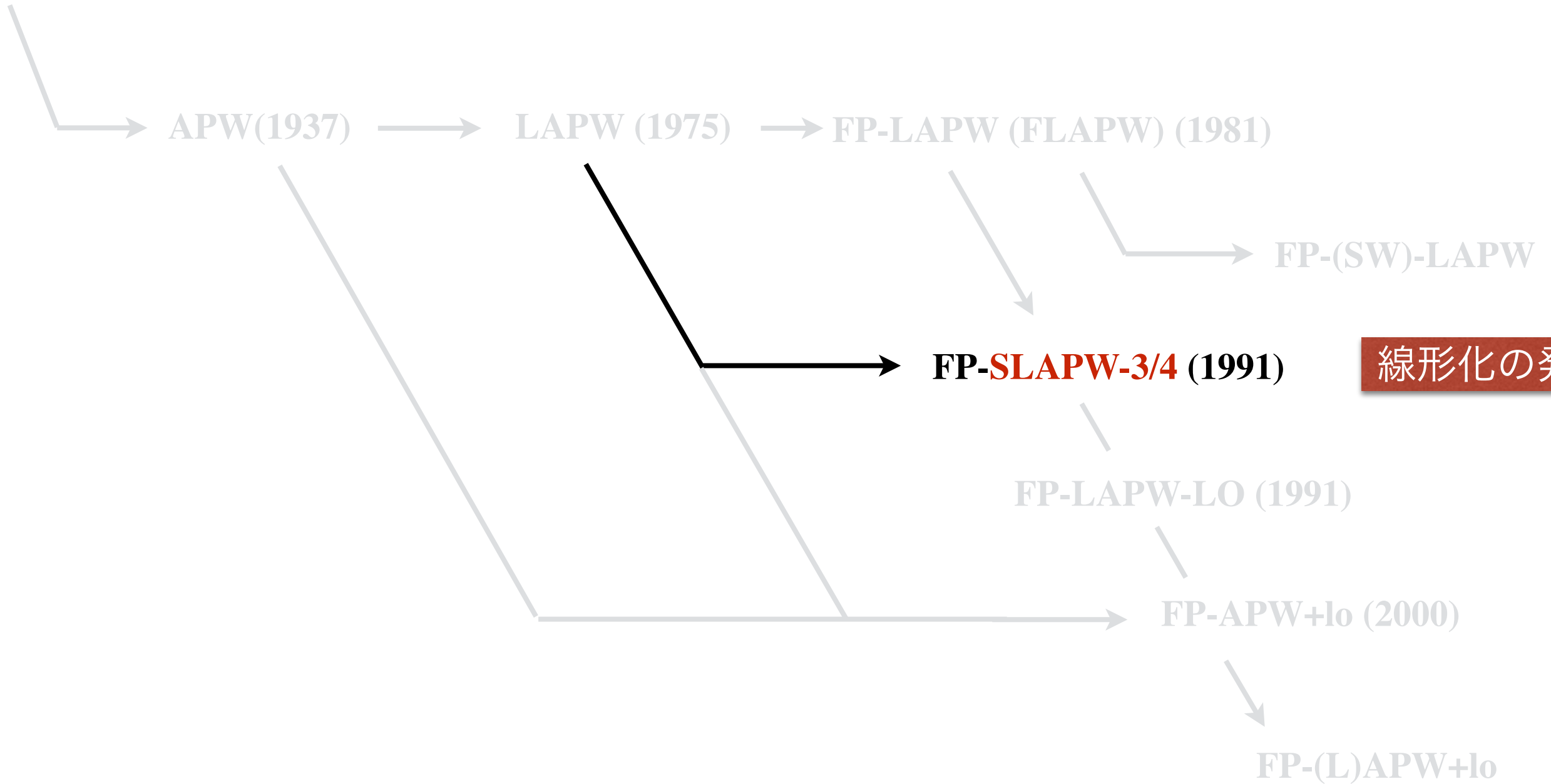
FP-SLAPW-3/4 (1991)

線形化の発展

FP-LAPW-LO (1991)

FP-APW+lo (2000)

FP-(L)APW+lo



線形化バンド計算の問題点の克服

Super Linearized と Local Orbital

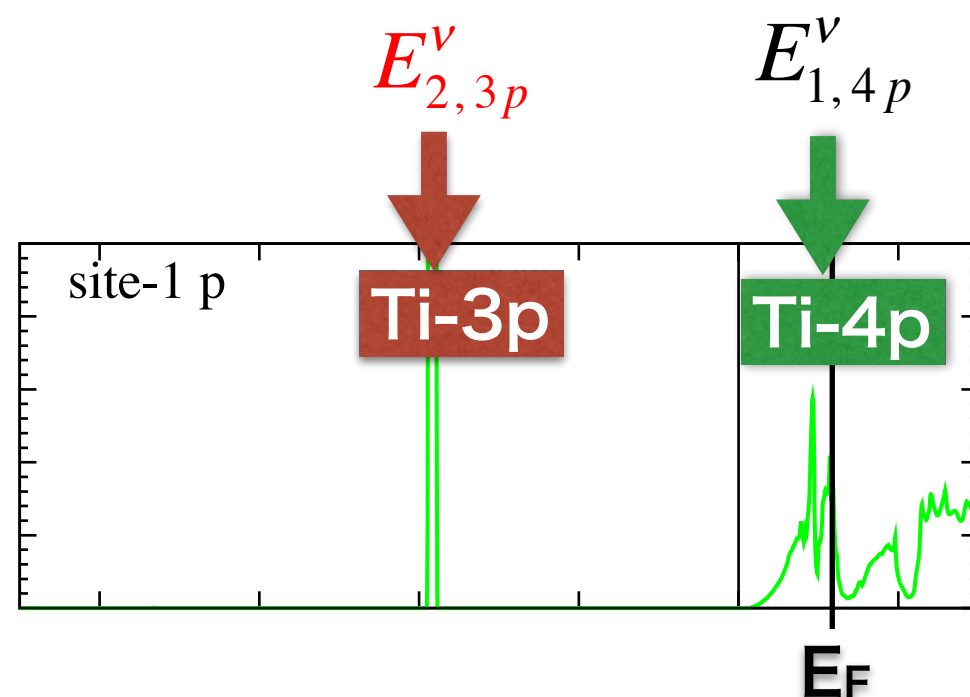
(Multi Window は直交化が破れることが多いので除外)

Super Linearized APW-3 (SLAPW-3, Super LAPW-3)

$$\phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} \left(A_{vlm}^{k+K} \boxed{u_{vl}(r', E_{1,l}^v)} + B_{vlm}^{k+K} \boxed{\dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)} + C_{vlm}^{k+K} \boxed{u_{vl}(r', E_{2,l}^v)} \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

A,B,C系数: MT球面上で二階微分まで連続に接続

E_1
 E_1
 E_2



複数のEパラメーターを持つ
動径関数を用意: 線形化

semi-core と valence
を同時に記述

Super Linearized APW-3

$$\phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} \left(\boxed{A_{vlm}^{k+K}} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + \boxed{B_{vlm}^{k+K}} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) + \boxed{C_{vlm}^{k+K}} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

A,B,C系数: MT球面上で二階微分まで連続に接続

Semi-Core へ対応可能なEパラメータと動径関数

Super Linearized APW-4

$$\phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} \left(\boxed{A_{vlm}^{k+K}} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + \boxed{B_{vlm}^{k+K}} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) + \boxed{C_{vlm}^{k+K}} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) + \boxed{D_{vlm}^{k+K}} \dot{u}_{vl}(r', E_{2,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

A,B,C,D系数: MT球面上で三階微分まで連続に接続

Semi-Core へ対応可能なEパラメータと動径関数

Name	N (order of match)	radial functions used for match	
APW	1	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E)$	
LAPW	2	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	
SLAPW-3	3	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) + B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	線形化の一般的な拡張 線形化の問題解決
SLAPW-4	4	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) + B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) + D_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{2,l}^v)$	MT球面上 PWと動径関数のマッチング増加 計算が加速度的に重くなる

PW basis

APW(1937)

LAPW (1975)

FP-LAPW (FLAPW) (1981)

FP-(SW)-LAPW

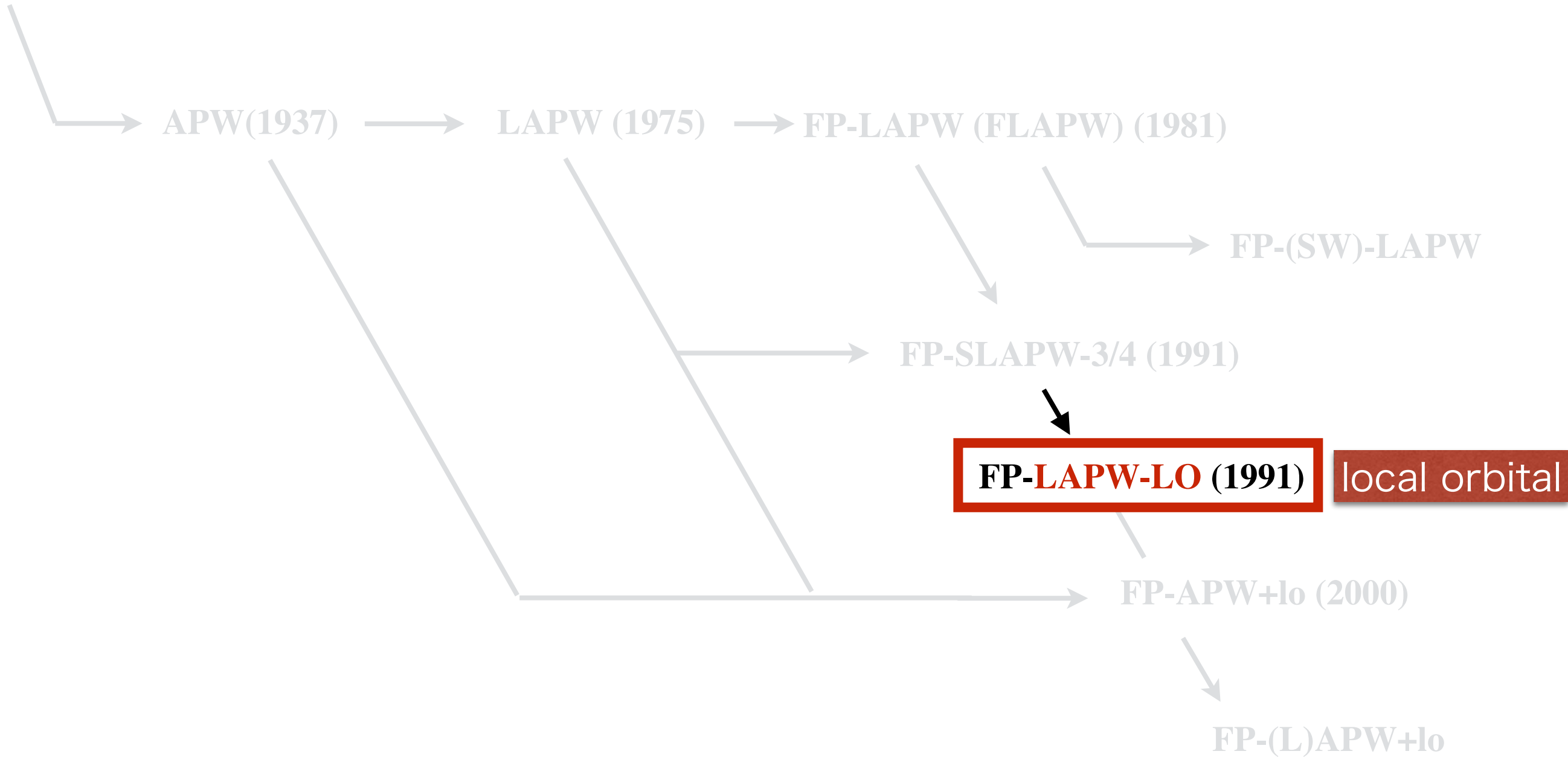
FP-SLAPW-3/4 (1991)

FP-LAPW-LO (1991)

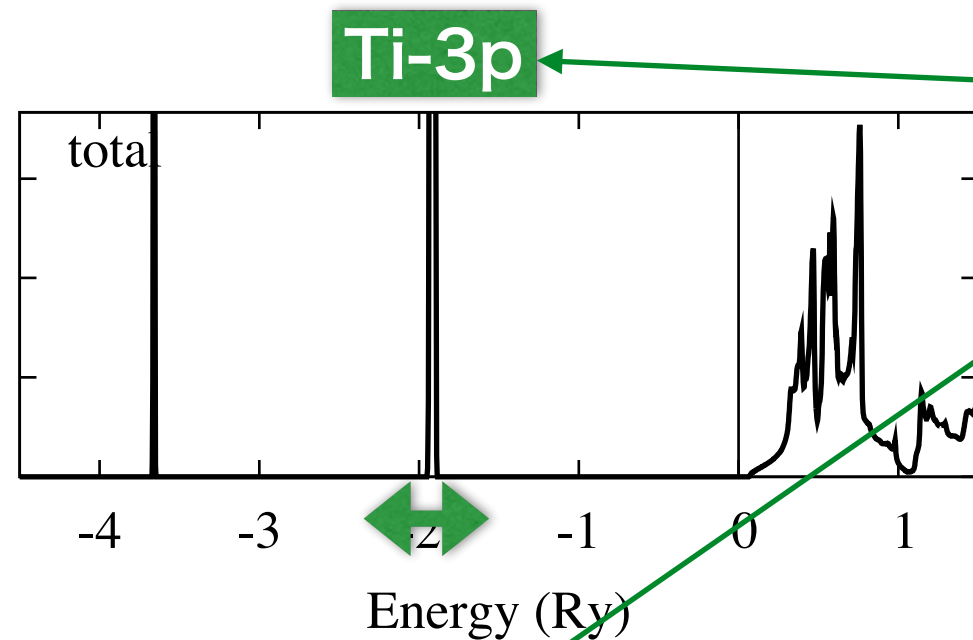
local orbital

FP-APW+lo (2000)

FP-(L)APW+lo



Local Orbital の導入



Semi-core : 局在軌道で記述

Semi-core の Orbital

MT球の外側には広がっていないと考える



Local Orbital



IT領域で Local Orbital はゼロ

$$\phi_{vlm}^{LO}(r) = \begin{cases} 0 \\ \left(\boxed{A_{vlm}^{LO}} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + \boxed{B_{vlm}^{LO}} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) + \boxed{C_{vlm}^{LO}} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

平面波との接続がゼロとなるため 系数 A の波数k依存の項が消える

SLAPW-3 等とくらべて
計算が劇的に速くなる

LAPW basis set

LAPW

$$\phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} \left(A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

LO

LAPW with Local Orbitals (LAPW+LO)

$$\phi_{vlm}^{LO}(r) = \begin{cases} 0 \\ \left(A_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{LO} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

MT球内のみに加える軌道

MT球面上で値がゼロとなるために展開系数からk依存が消える

Name	N	radial functions used for match	local radial function (not matched to IT-PW)
APW	1	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E)$	
LAPW	2	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	
SLAPW-3	3	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) +$ $B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	
SLAPW-4	4	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) +$ $B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) + D_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{2,l}^v)$	<div>Semi-core の本質を落とさずに 局所的な軌道で記述し直す</div>
LAPW+LO	2	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	$A_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{LO} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $C_{vlm}^{LO} \dot{u}_{vl}(r', E_{2,l}^v)$

LAPW+LO basis set

$$\phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} \left(A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

$$\phi_{vlm}^{LO}(r) = \begin{cases} 0 \\ \left(A_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{LO} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

問題点

LAPW 基底と比較すると、それでも基底は多くなる
(LO を加えている)

PW basis

APW(1937)

LAPW (1975)

FP-LAPW (FLAPW) (1981)

FP-(SW)-LAPW

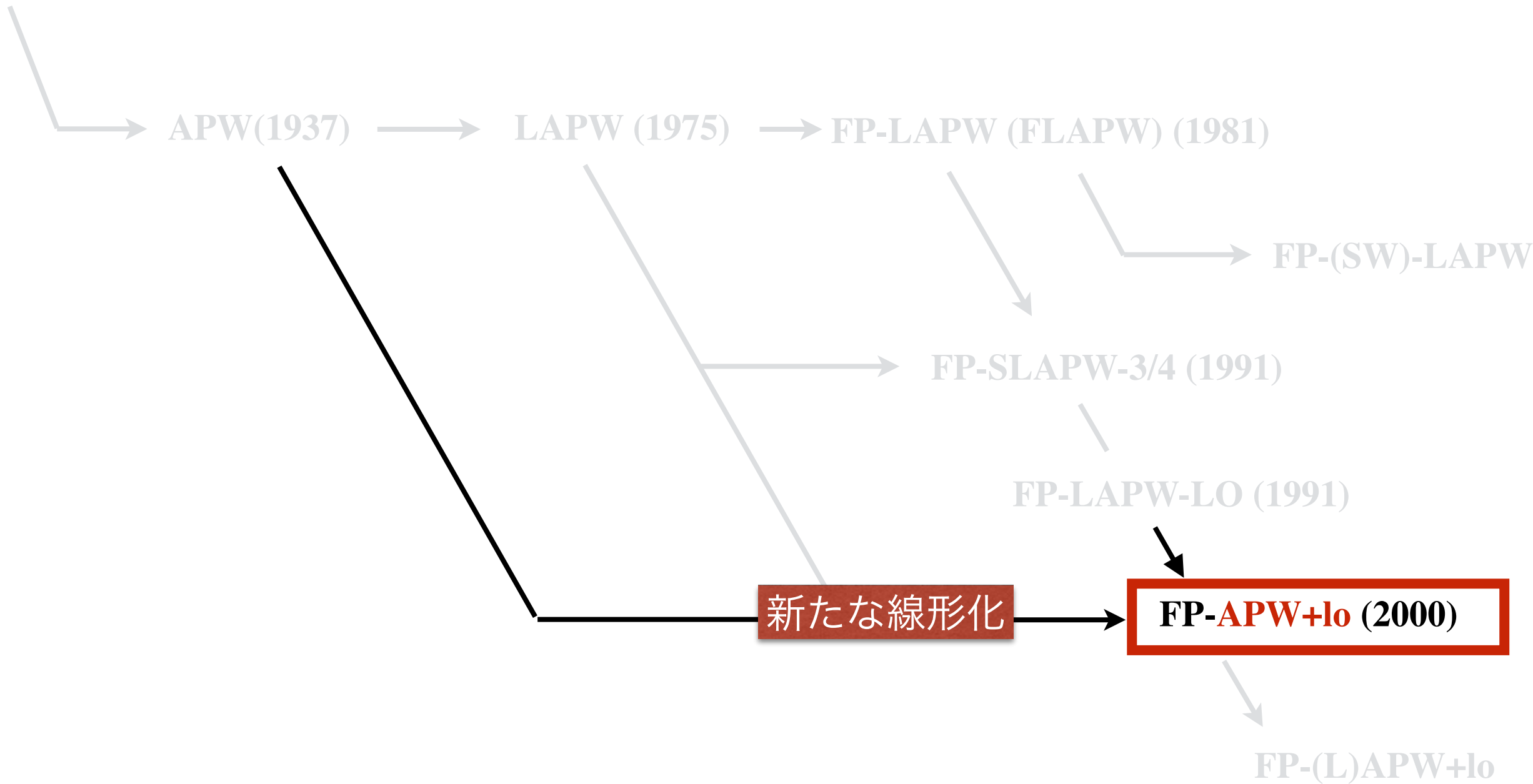
FP-SLAPW-3/4 (1991)

FP-LAPW-LO (1991)

新たな線形化

FP-APW+lo (2000)

FP-(L)APW+lo



Name	N	radial functions used for match	local radial function (not matched to IT-PW)
APW	1	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E)$	
LAPW	2	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	
SLAPW-3	3	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) +$ $B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	
SLAPW-4	4	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) +$ $B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) + D_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{2,l}^v)$	
LAPW+LO	2	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	$A_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{LO} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $C_{vlm}^{LO} \dot{u}_{vl}(r', E_{2,l}^v)$
APW+lo	1	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v)$ 新しい「線形化」APW	$A_{vlm}^{lo} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{lo} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$

APW基底に Local Orbital
の考え方を導入する

エネルギーEに依存しない(エネルギー固定) APW の問題

$$\phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K)K \cdot r} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

APW's with fixed energy

エネルギーを非線形固有値問題として解くのではなくて、
エネルギーパラメーターとして特定の動径関数に与えてしまう

実は・・・答えが合わない

(変分の自由度がまったく足りてない)

だから・・・LAPWが誕生した(E固定のバンド計算手法)

APW+lo 法の基本アイデア

$$\phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) Y_{lm}^l(\hat{r}') \end{cases}$$

APW's with fixed energy

APW

ローカルオービタルとして IT領域のPW とマッチさせない線形化された軌道を導入する

$$+ \phi_{vlm}^{lo}(r) = \begin{cases} 0 \\ \left(A_{vlm}^{lo} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{lo} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

lo

1) lo のために変分の自由度が増す (LAPWと同等の結果)

2) loのために加えた軌道の展開系数は球面でゼロ (k依存が消える)

APW+lo + LO

APW+lo

$$\phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K)K \cdot r} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', \mathbf{E}_{1,l}^v) Y_{lm}^l(\hat{r}') \end{cases}$$

$$+ \quad \phi_{vlm}^{lo}(r) = \begin{cases} 0 \\ \left(A_{vlm}^{lo} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{lo} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

APW+lo with Local Orbitals (APW+lo+LO)

$$+ \quad \phi_{vlm}^{LO}(r) = \begin{cases} 0 \\ \left(A_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

LO

さらにセミコアを扱うためにLOを導入する

Name	N	radial functions used for match	local radial function (not matched to IT-PW)
APW	1	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E)$	
LAPW	2	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	
LAPW+LO	2	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	$A_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{LO} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $C_{vlm}^{LO} \dot{u}_{vl}(r', E_{2,l}^v)$
APW+lo	1	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v)$	$A_{vlm}^{lo} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{lo} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v)$
APW+lo +LO	1	$A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v)$ <div>LAPW基底より50%小さい基底 (最大1桁、計算速度が変わる)</div>	$A_{vlm}^{lo} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + A_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) +$ $B_{vlm}^{lo} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{LO} \dot{u}_{vl}(r', E_{2,l}^v)$

APW+lo (+LO)

$$\phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K)K \cdot r} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

$$\phi_{vlm}^{lo}(r) = \begin{cases} 0 \\ \left(A_{vlm}^{lo} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{lo} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

$$\phi_{vlm}^{LO}(r) = \begin{cases} 0 \\ \left(A_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + C_{vlm}^{LO} u_{vl}(r', E_{2,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

ほとんどのA,B,C系数
は**k非依存**

E.Sjostedt, L.Nordstrom, D.J. Singh,
Solid Sta. Com. 114,15 (2000)

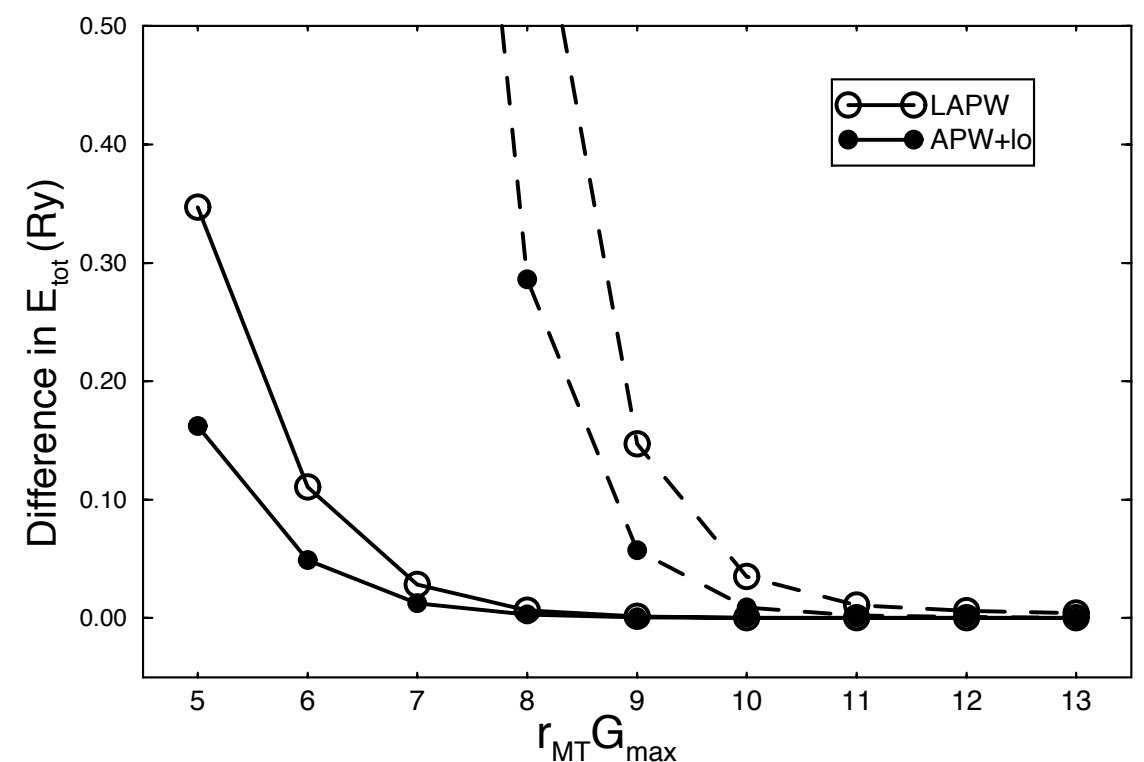
実は多くの場合

LAPW より速く

LAPWと同等の結果を出す

さらにLO 導入により線形化問題を克服

非局在的な問題の時は LAPW の方がコストが低いことがままある (3d,4f は APWの方が有利)



PW basis

APW(1937)

LAPW (1975)

FP-LAPW (FLAPW) (1981)

FP-(SW)-LAPW

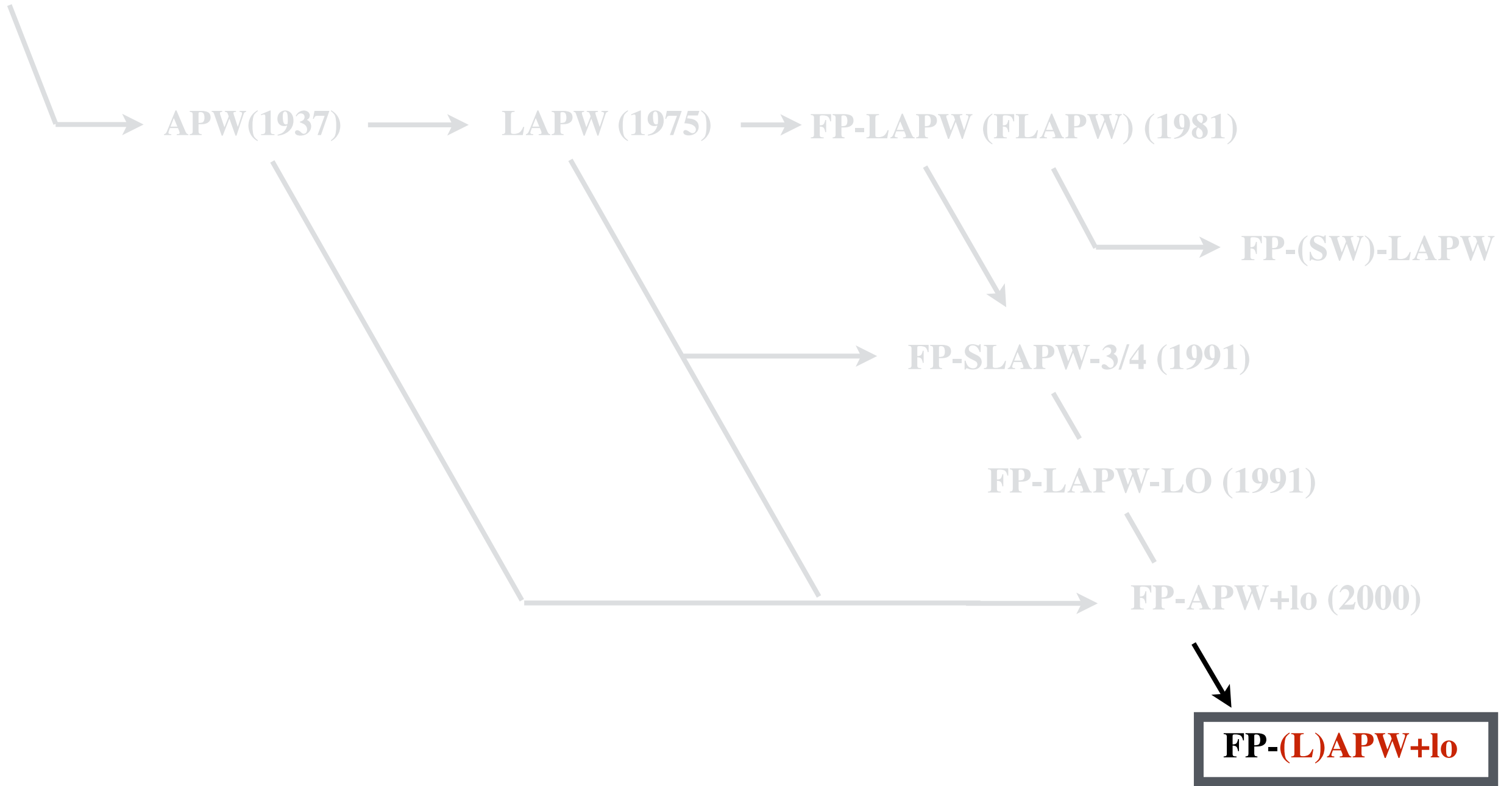
FP-SLAPW-3/4 (1991)

FP-LAPW-LO (1991)

FP-APW+lo (2000)

FP-(L)APW+lo

混合基底: LAPW+LO, APW+lo+LO



FP-(L)APW+lo

WIEN2k

- ☐ 基底の選択 (線形化の種類を選択)
 - ☒ LAPW
 - ☒ APW+lo
- ☐ ローカルオービタルの選択
 - ☒ LAPW+LO
 - ☒ APW+lo+LO
- ☐ 線形化のエネルギーパラメータの選択
 - ☒ $E_1(l)$
 - ☒ $E_{Lo}(l)$

軌道毎(3s,3p,4s,...)に基底を選択

WIEN2k では

コアとして扱う軌道と価電子として扱う軌道の選択

例) 境界となるエネルギーを入力: -6.0 Ry を選択

	E-up(Ry)	E-dn(Ry)	Occupancy	q/sphere	core-state	
1S	-513.968383	-513.968383	1.00	1.00	1.0000	T
2S	-59.856448	-59.856448	1.00	1.00	1.0000	T
2P*	-51.562227	-51.562227	1.00	1.00	1.0000	T
2P	-50.644521	-50.644521	2.00	2.00	1.0000	T
3S	-6.572983	-6.572983	1.00	1.00	0.9994	T
3P*	-4.161616	-4.161616	1.00	1.00	0.9977	F
3P	-4.049969	-4.049969	2.00	2.00	0.9974	F
3D*	-0.284873	-0.284873	2.00	2.00	0.9003	F
3D	-0.274900	-0.274900	1.50	1.50	0.8970	F
4S	-0.312542	-0.312542	0.50	0.50	0.2690	F

core

← -6.0 Ry

semi-core

valence

WIEN2k では

Global: LAPW=0, APW+lo=1 (指定していない軌道、 $l_{\max}=10$ までに採択される基底)

WFFIL EF=.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)

7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT)

0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)

1	0.30	0.000	CONT	0
1	-3.75	0.001	STOP	0
2	0.30	0.005	CONT	1
0	0.30	0.000	CONT	0

4p

3p

3d

4s

4p valence : LAPW

3p semi-core : LAPW+LO

3d valence : APW+lo

4s valence : LAPW

K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 16 emin / de (emax=Ef+de) / nband

Global Energy Parameter

Energy Parameter (線形化のEパラメータ)

☐ 基底の選択 (線形化の種類の選択)

☒ LAPW

☒ APW+lo

☐ ローカルオービタルの選択

☒ LAPW+LO

☒ APW+lo+LO

フルポテンシャル法の基礎

FP-LAPW (FLAPW)

M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981)

PW basis

APW(1937)

LAPW (1975)

フルポテンシャル化の実現
FP-LAPW (FLAPW) (1981)

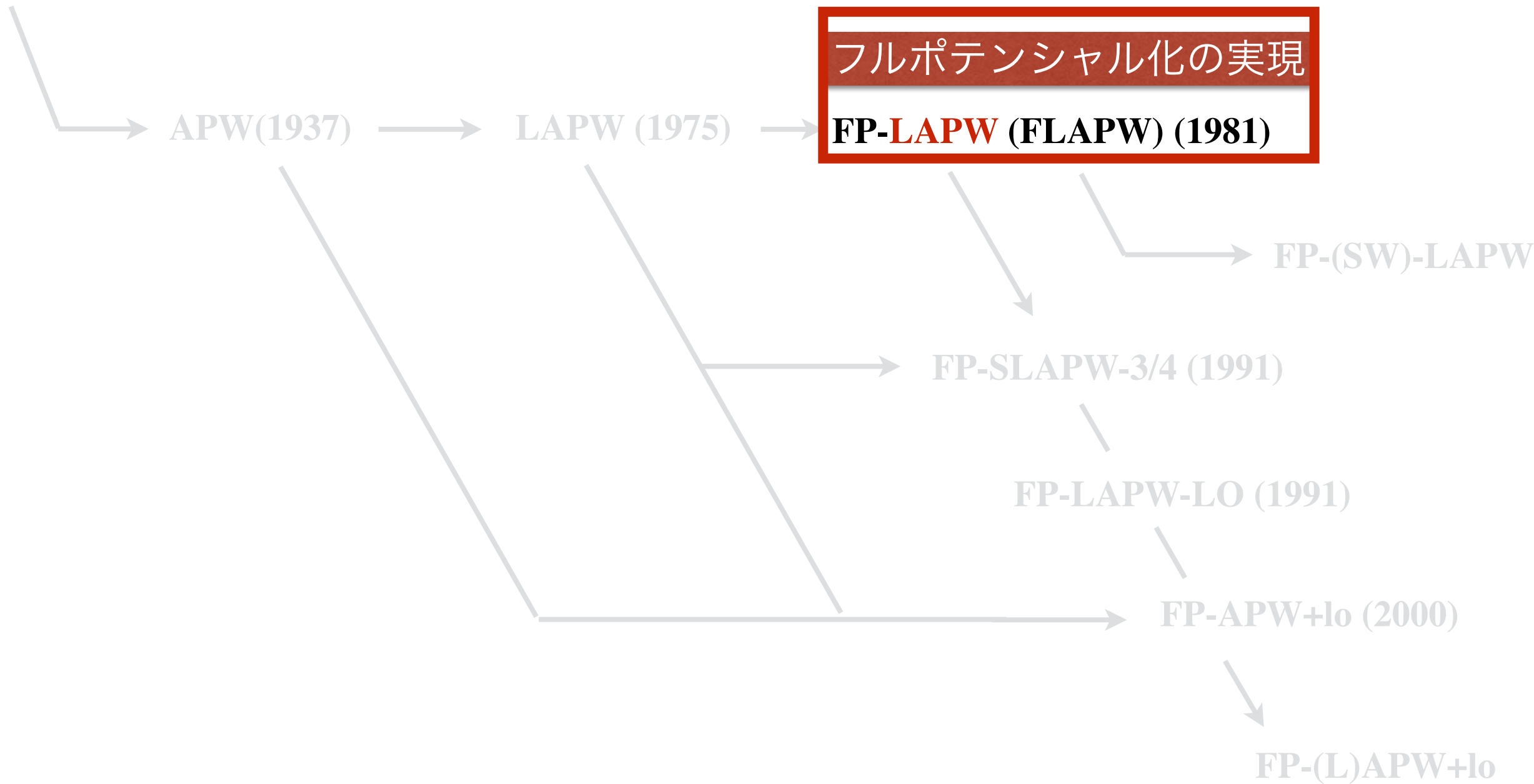
FP-(SW)-LAPW

FP-SLAPW-3/4 (1991)

FP-LAPW-LO (1991)

FP-APW+lo (2000)

FP-(L)APW+lo



APW法/LAPW法の利点と問題点

$$\phi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

APW法

$$\phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} \\ \sum_{lm} \left(A_{vlm}^{k+K} u_{vl}(r', E_{1,l}^v) + B_{vlm}^{k+K} \dot{u}_{vl}(r', E_{1,l}^v) \right) Y_{lm}(\hat{r}') \end{cases}$$

LAPW法

original LAPW

SLAPW

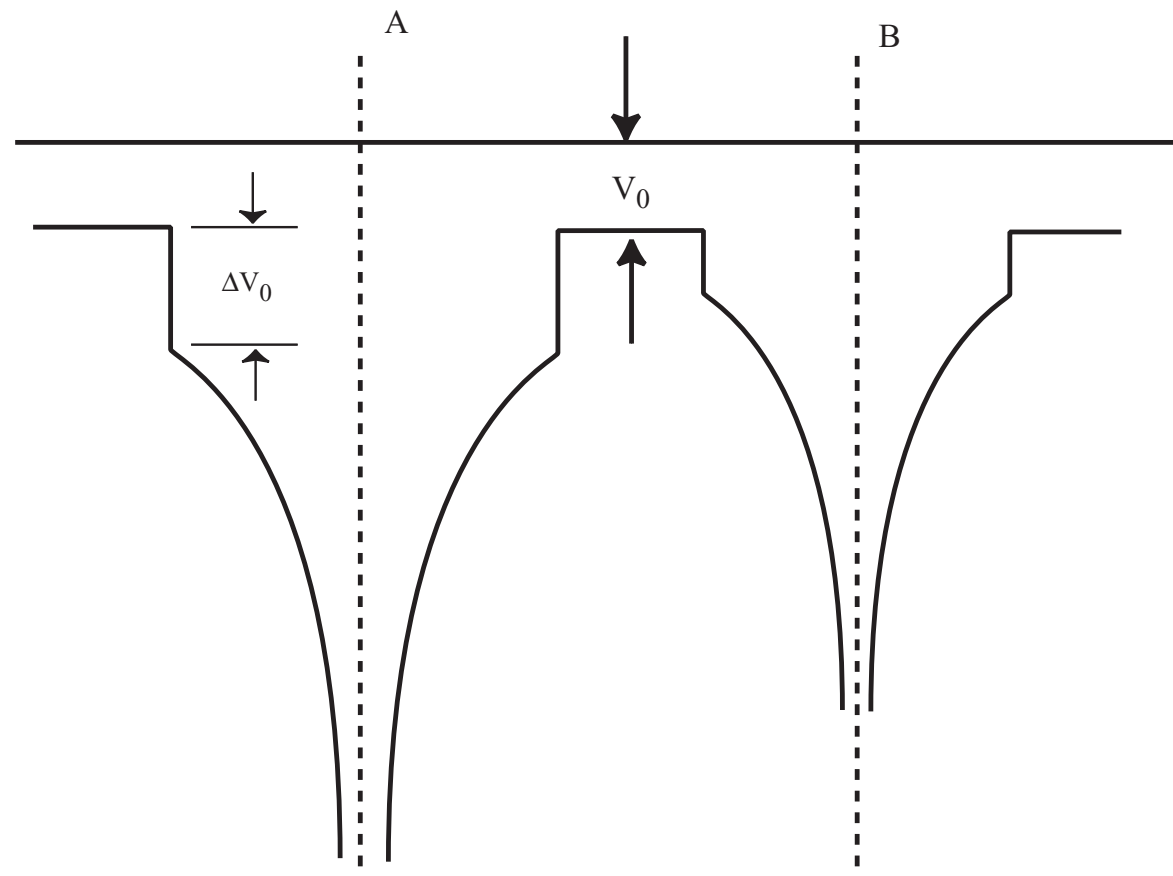
LAPW+LO

APW+lo

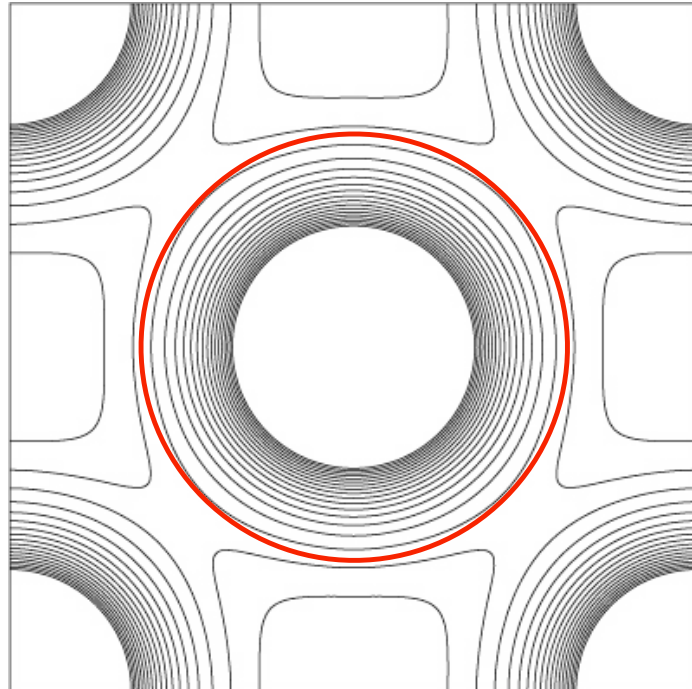
➡ 波動関数(基底関数)は全空間で連続的につながる

ポテンシャルは？

MT近似 (APW/LAPW法)



小口多美夫: Basics of FLAPW Method



FCC Cu

<http://www.firsttrip1970.com/products/detail5707.html>



マフィン焼くための容器(Muffin-Tin)

MT近似 J.C. Slater, PR51(1937)846.

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) & |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \in S \\ v_{\text{MTZ}} & |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \notin S \end{cases}$$

$v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$

球対称ポテンシャル

MT領域のMTポテンシャル

$$v(r)_{\text{SP}} = V_{00} Y_{00} \quad \text{球対称ポテンシャル(APW/LAPW)}$$



ポテンシャル形状を一般化しただけではダメ？

MT領域の一般のポテンシャル(フルポテンシャル)

$$v(r)_{\text{SP+NS}} = \sum_{lm}^G V_{MT}^{lm} Y_{lm}$$

基底関数

ポアソン方程式を解く際の問題

電子密度が分かるならば

ある点でのクーロンポテンシャルは
Poisson方程式の解として求まる

$$\nabla^2 \tilde{V}(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r})$$

電子密度が**十分なめらか**ならばポテンシャルは求まる

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \frac{4\pi}{|\vec{G}|^2} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

なめらかな電子密度？

フーリエ係数のGベクトルが少なくとも十分に表現できる
(空間的にゆっくり変化する電子密度分布)

一般の電荷密度

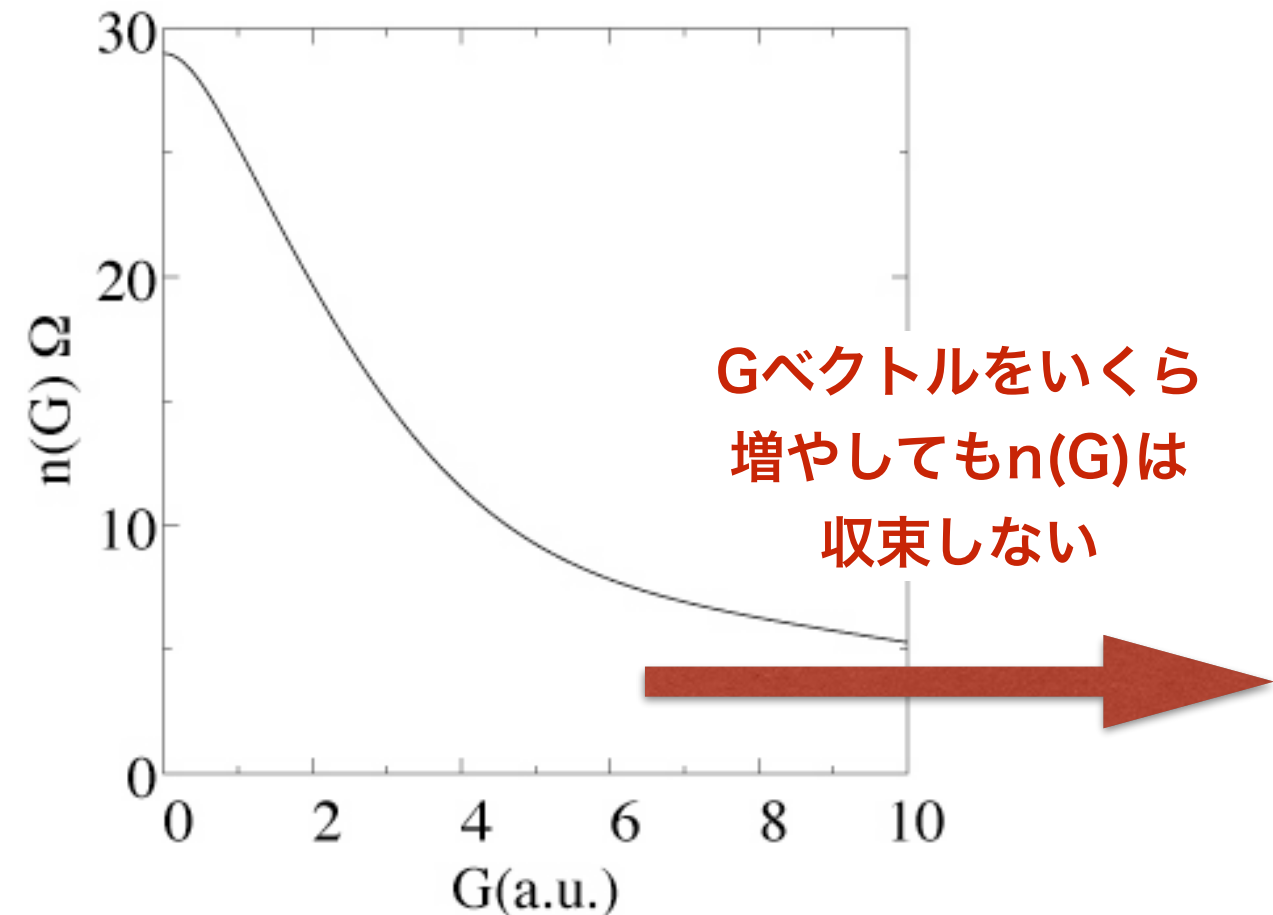
$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} n_{\mathbf{G}}$$

Poisson方程式

$$\nabla^2 v^C(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 n(\mathbf{r})$$

$$\Rightarrow v^C(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} v_{\mathbf{G}}^C$$

$$v_{\mathbf{G}}^C = \frac{4\pi e^2 n_{\mathbf{G}}}{G^2}$$



$$n_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

APW/LAPW基底の元での MT 近似

$$v(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} V_{\text{IT}}^0 = \text{const} \\ V_{\text{MT}}^0 \end{cases}$$

球対称ポテンシャル

滑らかなポテンシャル

→ Poisson方程式 が解ける

APW/LAPW基底の元での MTを超えた近似

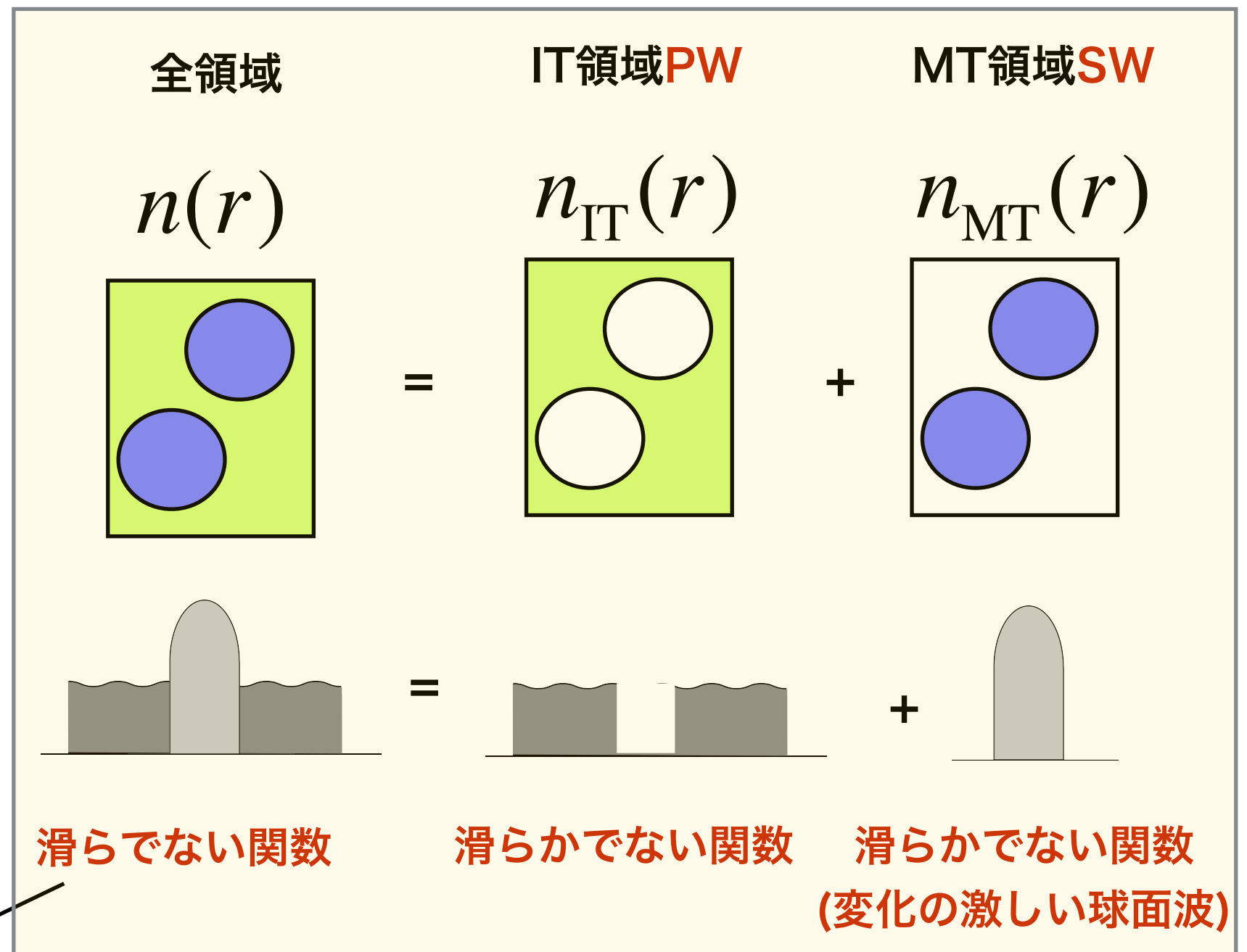
$$v(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \sum_{\boldsymbol{G}} V_{\text{IT}}^{\boldsymbol{G}} e^{i\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{r}} \\ \sum_{lm} V_{\text{MT}}^{lm} Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}) \end{cases}$$

非球対称ポテンシャル
(フルポテンシャル)

滑らかなでないポテンシャル

→ Poisson方程式 がまともに解けない

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{IT}}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \\ \sum_{lm} V_{\text{MT}}^{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \end{cases}$$



APW/LAPW基底を用いて記述される、現実の結晶を記述している複雑な関数系

どうやって滑らかな関数系として記述し直そうか？

スムーズな電荷密度

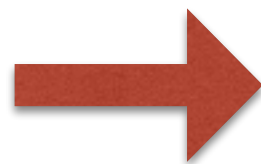
$$\begin{aligned}\tilde{n}(\mathbf{r}) &= \tilde{n}_e(\mathbf{r}) + \tilde{n}_{\text{PS}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}\end{aligned}$$

滑らかな電価密度関数

$$\nabla^2 \tilde{v}^C(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \tilde{n}(\mathbf{r})$$

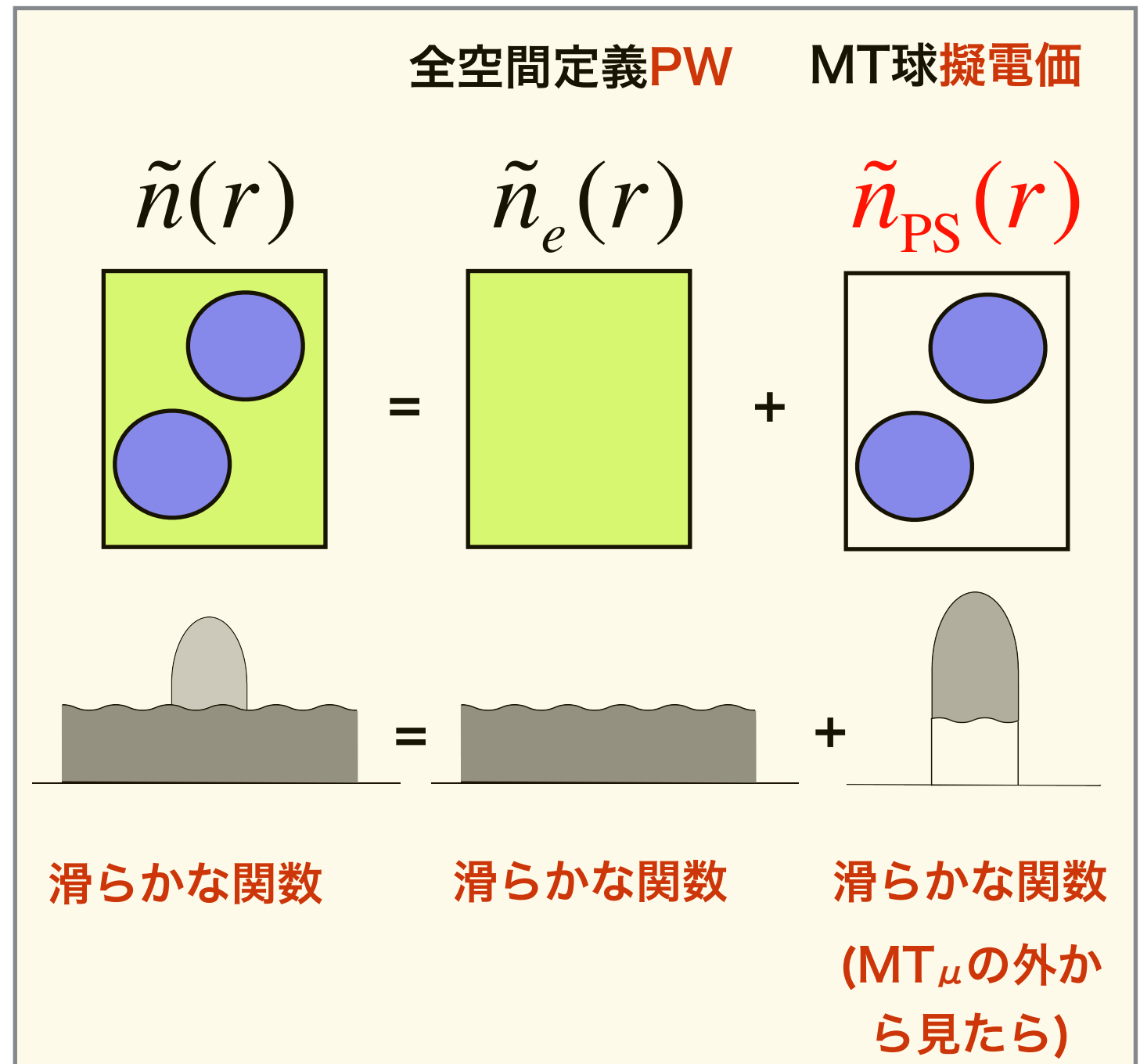
Poisson方程式

滑らかな関数なので
解ける



$$\tilde{v}^C(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \tilde{v}_{\mathbf{G}}^C$$

考えているMT球の外からみると正しくスムーズなポテンシャル



MT球内の電子密度をマルチポールモーメントを保つようなスムーズな電子密度によって置き換える

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{l=0} \sum_{m=-l} \frac{4\pi}{2l+1} q_{lm} \frac{Y_{lm}(\mathbf{r})}{r^{l+1}}$$

$$q_{lm} = \int_S Y_{lm}^*(\mathbf{r}) r^l n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

スムーズな電荷密度に置き換える

多極子モーメントが保たれていればMT球の外から見れば同じポテンシャル

$$q_{lm} = \int_S Y_{lm}^*(\mathbf{r}) r^l \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

▶ MT球の外側はスムーズな電子密度が与えられている

▶ MT球の内側のポテンシャルは球面上の境界条件から解くことができる

STEP 1

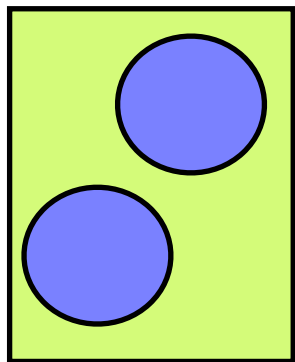
- 1) マルチポールモーメントを保つようなスムーズな電子密度によって置き換えられたMT球内の電価
- 2) 全空間で定義されたスムーズな平面波

STEP 2

滑らかな関数が作れば
Poisson方程式が解ける

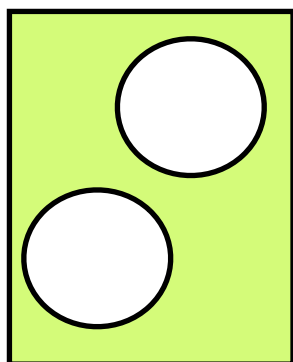
STEP 3

- 1) クーロンの境界値問題から、MT球境界で正しいポテンシャルがわかれば、MT球内の正しいポテンシャルを再構築する

$n(r)$ 

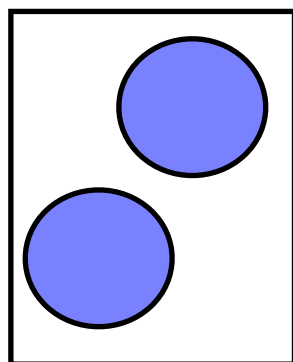
全領域

=

 $n_{IT}(r)$ 

IT領域PW

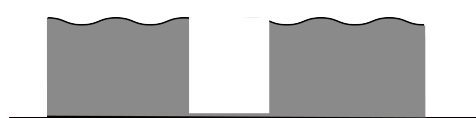
+

 $n_{MT}(r)$ 

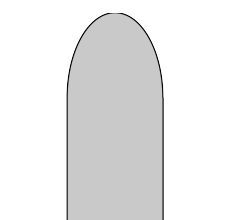
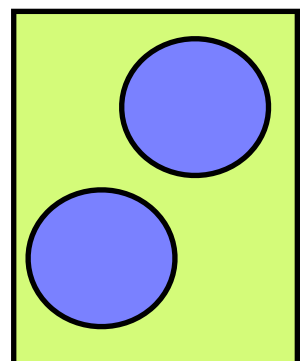
MT領域SW

APW/LAPW で
記述された電価

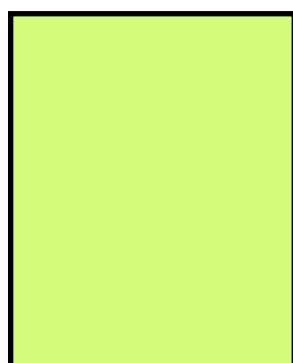
=



+

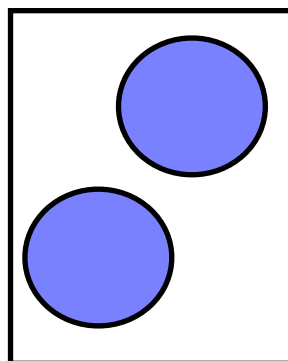


=



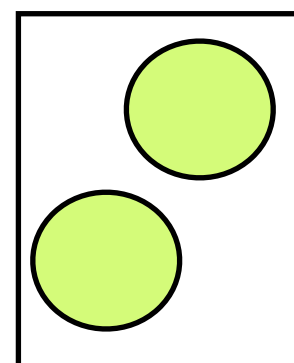
全領域PW

+



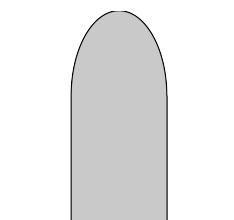
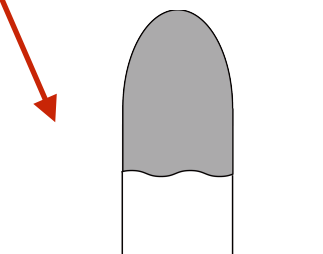
MT領域SW

-



MT領域PW

-

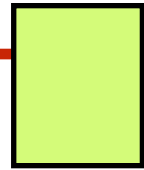
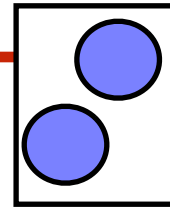
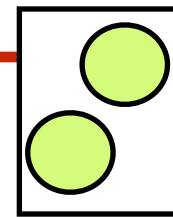


全電子密度 = 荷電子密度分布 + コア電子密度分布

$$n_e(\mathbf{r}) = n_v(\mathbf{r}) + n_c(\mathbf{r})$$

外から見たときに擬電荷密度となる

$$= \tilde{n}_e(\mathbf{r}) + \sum_{\nu} \Theta [\bar{n}_{e,\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) - \tilde{n}_{e,\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) - Z_{\nu} \delta_{\mathbf{r}_{\nu},0}]$$



★★ 全空間で定義された電荷密度

$$\tilde{n}_e(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}_e(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

MT球内で定義された電荷密度 (真の電荷密度)

$$\bar{n}_{e,\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) = \sum_{lm} \bar{n}_{e,\nu,lm}(\mathbf{r}_{\nu}) Y_{lm}(\hat{r}_{\nu})$$

MT球内の平面波パート (真の電荷密度)

$$\tilde{n}_{e,\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) = 4\pi i^l \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}_e(\mathbf{G}) j_l(Gr_{\nu}) Y_{lm}^*(\hat{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{\nu}}$$

★★ 擬電荷密度(滑らかな電荷密度)

$$\tilde{n}_{PS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}_{PS}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

スムーズな電荷密度

$$\begin{aligned}\tilde{n}(\mathbf{r}) &= \tilde{n}_e(\mathbf{r}) + \tilde{n}_{\text{PS}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}\end{aligned}$$

$$\tilde{n}_{\text{PS}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} Q_{lm} Y_{lm} \sum_{\eta} a_{\eta} \gamma^{\nu_{\eta}}$$

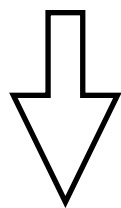
擬電荷密度

$$\tilde{n}_{\text{PS}}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{lm} \sum_{\nu} (-i)^l \frac{(2l + 2n + 3)!!}{(2l + 1)!!} \frac{j_{l+n+1}(GS_{\nu})}{(GS_{\nu})^{n+1}} S_{\nu}^{-1} \textcircled{q_{lm}^{\nu}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} Y_{lm}(\mathbf{G})$$

multipole moment

スムーズな電荷密度を用いることにより poisson 方程式を解くことができる

$$\nabla^2 \tilde{v}^C(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \tilde{n}(\mathbf{r})$$



$$\tilde{v}_{\mathbf{G}}^C = \frac{4\pi e^2 \tilde{n}_{\mathbf{G}}}{G^2}$$

$$\tilde{v}^C(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \tilde{v}_{\mathbf{G}}^C$$

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \tilde{n}_{\mathbf{G}}$$

あるMT球の外から見たときのそのMT球以外のポテンシャル

MT球内で正しい形状のポテンシャルを再構成する

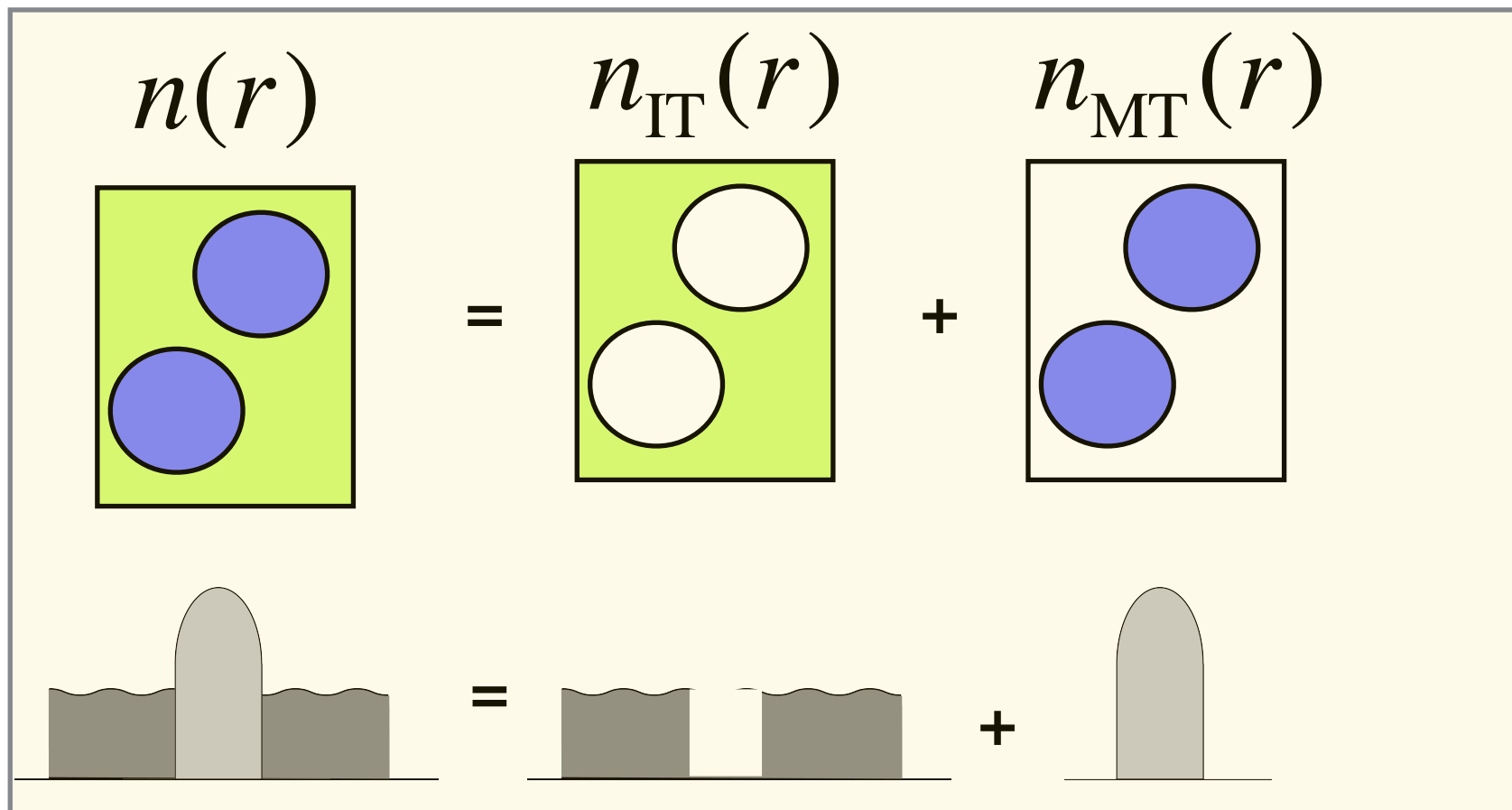
$$v_{\text{MT},\nu}^{\text{C}}(\boldsymbol{r}) = \int_s n(\boldsymbol{r}') G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' - \frac{S^2}{4\pi} \oint_S v^{\text{C}}(\boldsymbol{S}) \nabla G \cdot d\boldsymbol{S}$$

考えているMT球の外では正しくスムーズなポテンシャルを求めた。
このときの MT球表面でのポテンシャル。

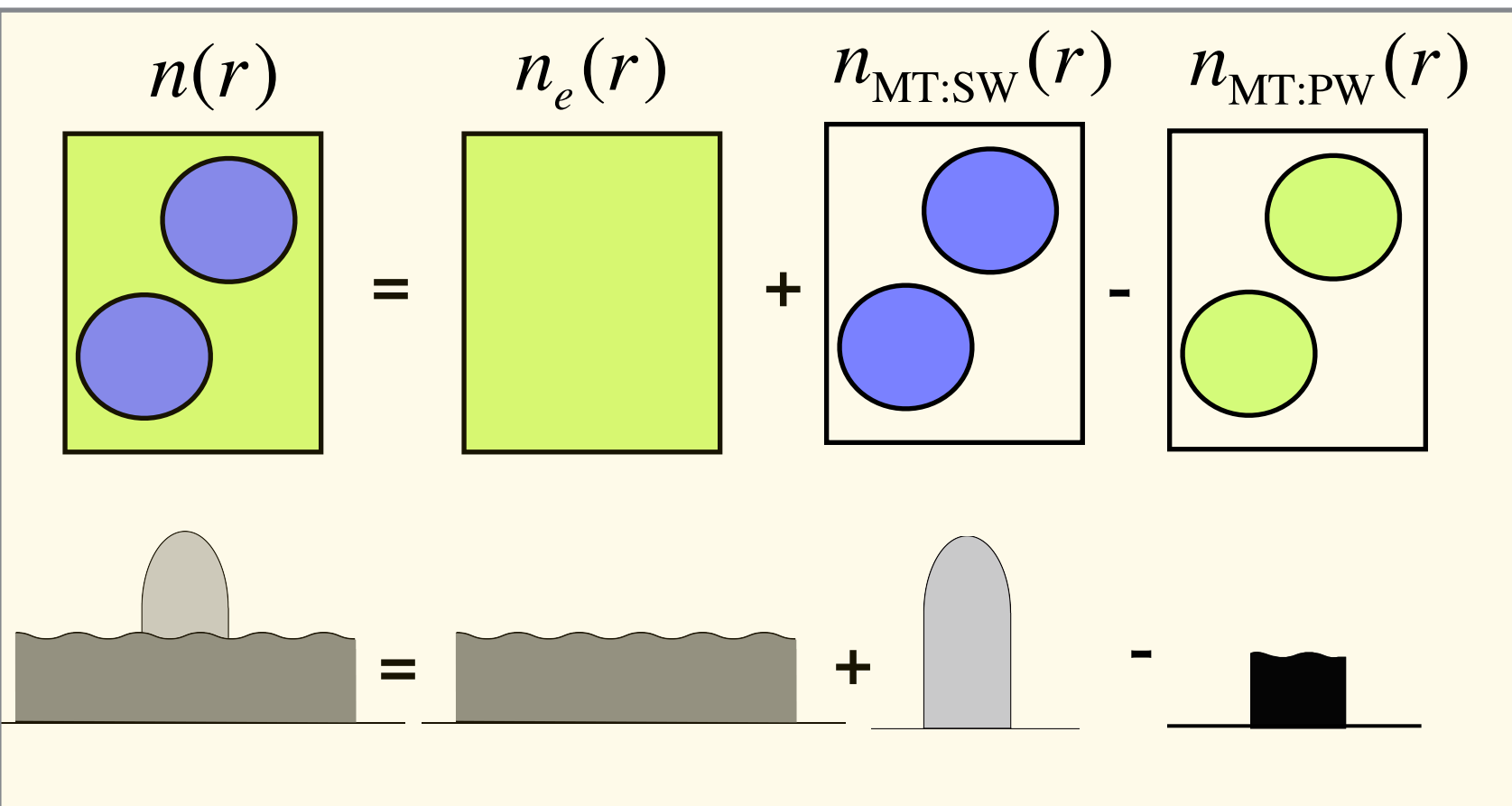
グリーン関数の境界値問題からMT球内の正しいポテンシャルを求める

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = 4\pi \sum_{lm} \frac{Y_{lm}^*(\boldsymbol{r}') Y_{lm}(\boldsymbol{r})}{2l+1} \frac{\gamma_{<}^l}{\gamma_{>}^{l+1}} \left[1 - \left(\frac{\gamma_{>}}{S} \right)^{2l+1} \right]$$
$$\nabla G \cdot \hat{n} = -\frac{4\pi}{S^2} \sum_{lm} \left(\frac{\gamma}{S} \right)^l Y_{lm}^*(\boldsymbol{r}') Y_{lm}(\boldsymbol{r})$$

MT球の外の電荷がMT球の中に作るポテンシャルがラプラス方程式を満たす
ことと、MT球表面での境界条件から同じ式を導出可能 (望月先生の教科書)



original-LAPW 基底

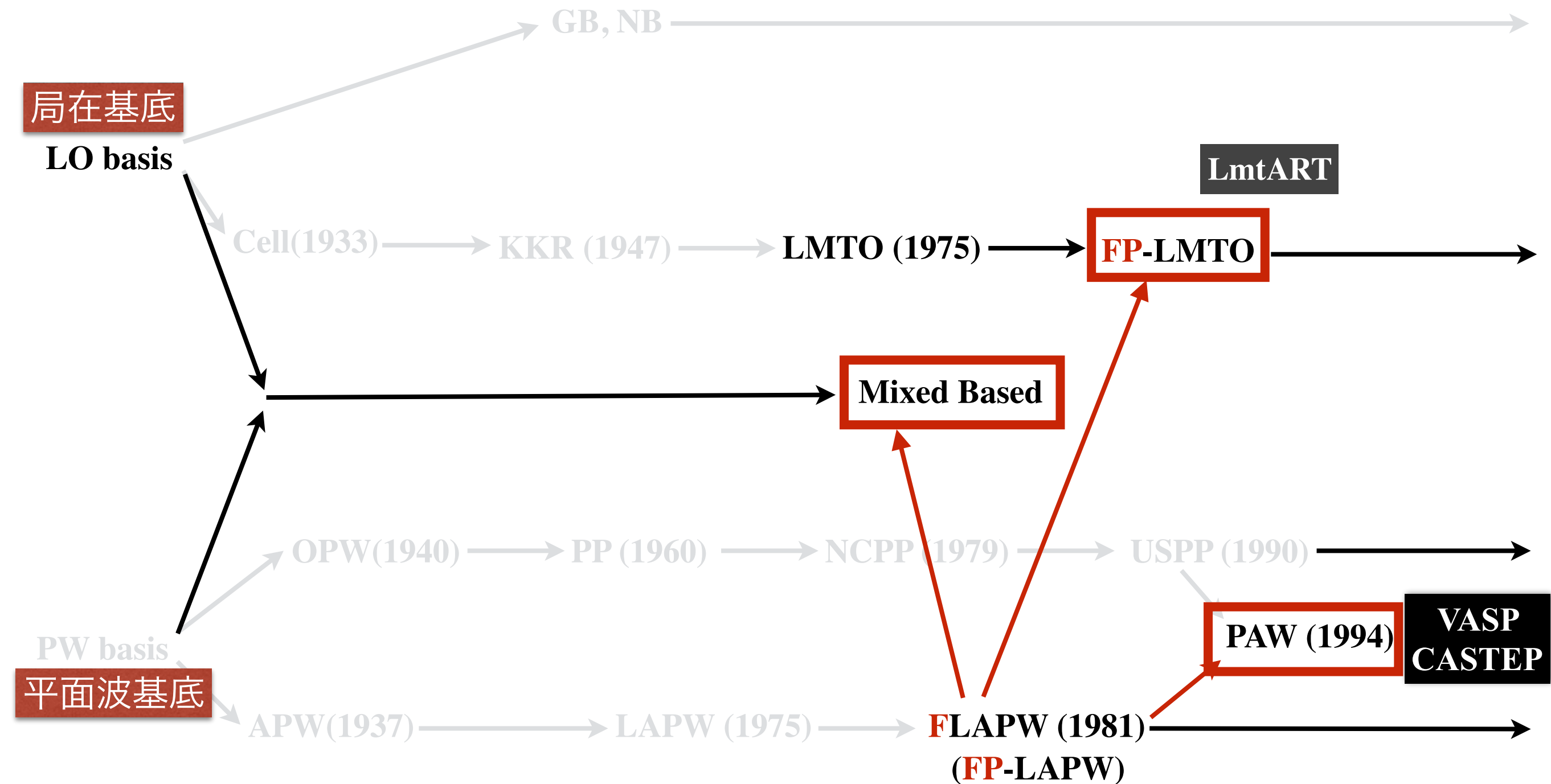


初めから M.Weinrt のアイデア
に近い方で基底関数を構築する

SW-LAPW 基底

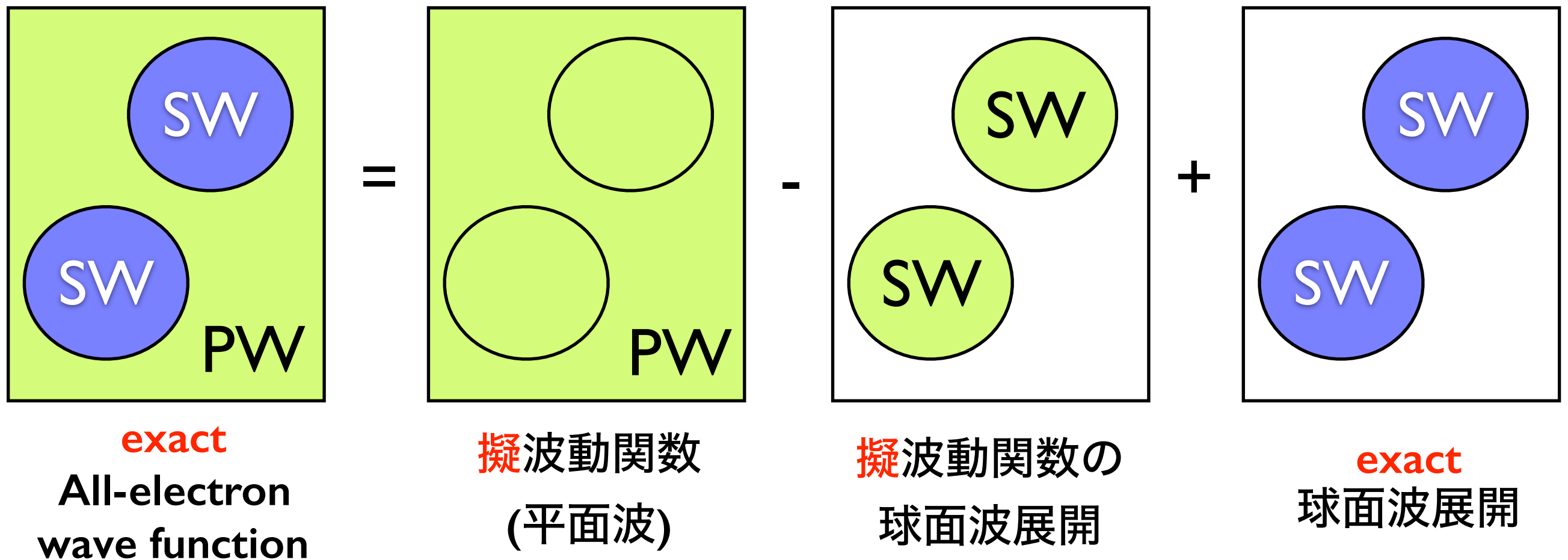
原子に働く力を求めることが容易
非常に複雑な基底

現代のほぼあらゆる基底関数の構築に M.Weinrt のアイデアが導入されている



PAW法のエッセンス

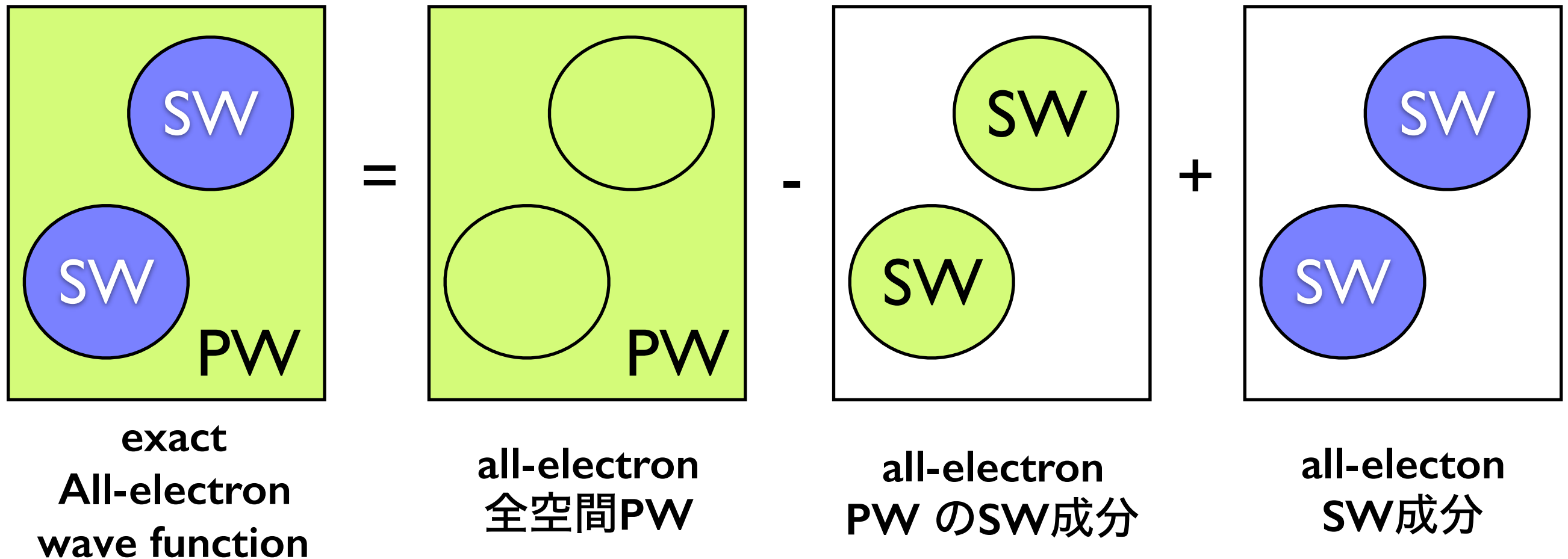
$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle - \sum_{\text{atoms}} |\tilde{\phi}_{lm\varepsilon}\rangle c_{lm\varepsilon} + \sum_{\text{atoms}} |\phi_{lm\varepsilon}\rangle c_{lm\varepsilon}$$



擬波動関数から真の波動関数を作ることが出来る

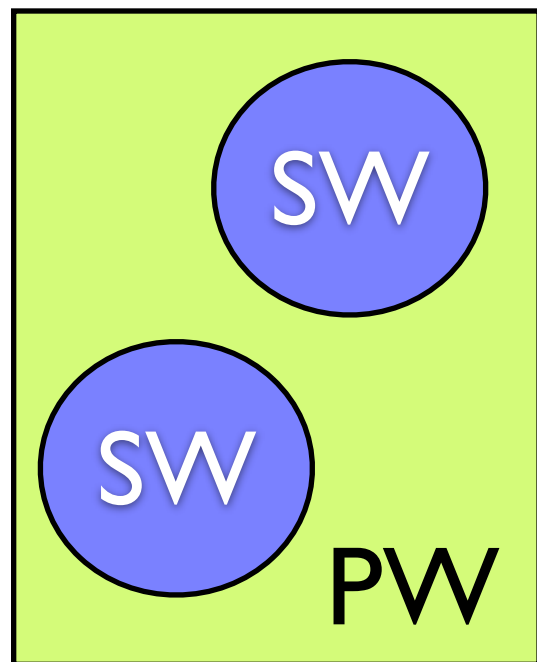
Soler-Williams 型 (L)APW 基底

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_n(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \Theta(s_{\alpha} - r_{\alpha}) \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \left[\phi_{\alpha lm}(\mathbf{r}_{\alpha}) - \tilde{\phi}_{\alpha lm}(\mathbf{r}_{\alpha}) \right]$$



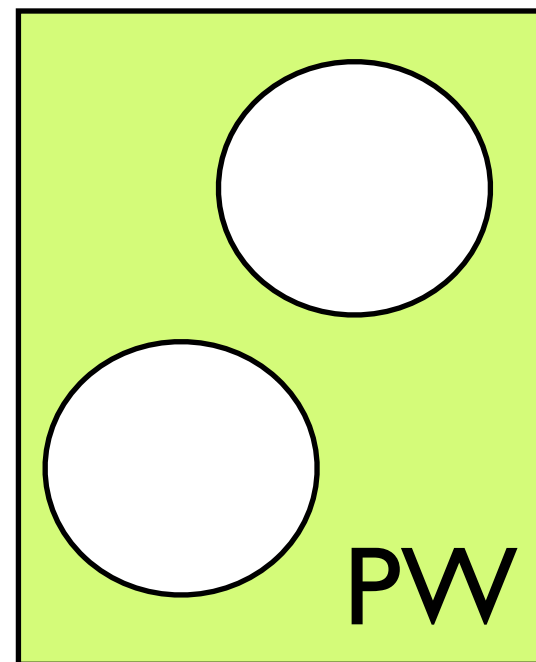
Koelling-Arbman (L)APW 基底

$$\phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\Theta(r \in IT) + \sum_{\nu} \Theta(s_{\nu} - |r_{\nu}|) \sum_{lm}^{l_{\max}} \phi_{\nu lm n}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\nu})$$



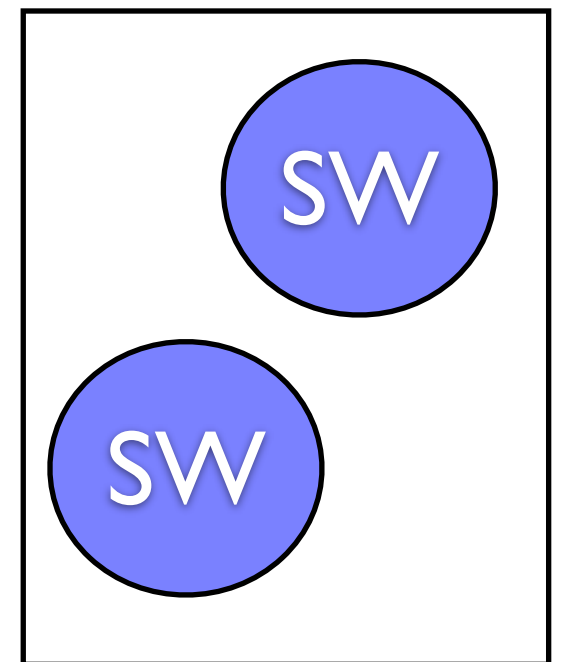
exact
All-electron
wave function

=



all-electron
格子間領域PW

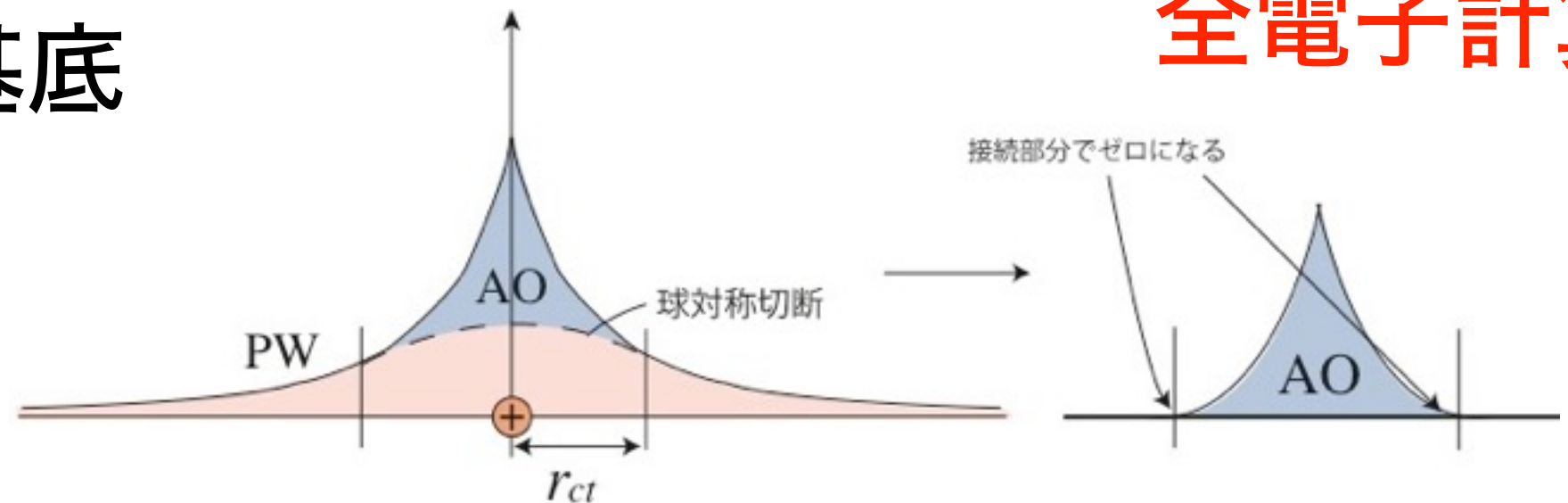
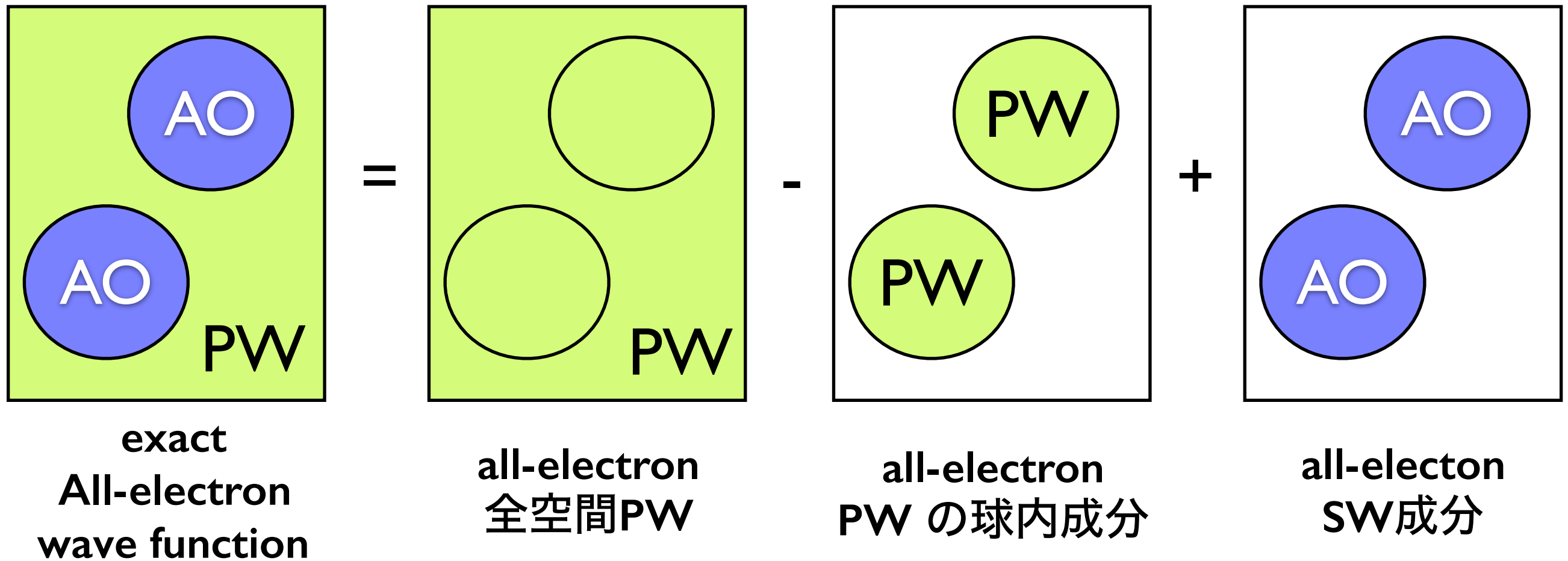
+



all-electron
SW成分

Mixed Based 基底

全電子計算



TOMBO: 川添良幸, 大野 かおる

Full potential に関するパラメータ

WIEN2k では

Non Spherical part の LM展開されているV

$$H_{n,m}^{NS} = \langle \Phi_l | V_{LM}^{NS} | \Phi_{l'} \rangle$$

```
WFFIL EF=.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)
  7.00    10    4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
  0.30    4    0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1   0.30    0.000 CONT 0
1  -3.75    0.001 STOP 0
2   0.30    0.005 CONT 0
0   0.30    0.000 CONT 0
K-VECTORS FROM UNIT:4  -9.0    2.5   16  emin / de (emax=Ef+de) / nband
```

```
TOT          (TOT,FOR,QTL,EFG,FERMI)
-12.00  14.00  0.50 0.05 1  EMIN, NE, ESEPERMIN, ESEPER0, iqtlsave
TETRA  0.000  (GAUSS,ROOT,TEMP,TETRA,ALL  eval)
0 0 4 0 4 4 6 0 6 4
12.00      GMAX
NOFILE     FILE/NOFILE write recprlist
```

$$\rho(r) = \sum_G \rho_G e^{iGr}$$

電荷のFFTに用いる逆格子の最大のGMAX

$$\rho(r) = \sum_{LM} \rho_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{r})$$

基底関数のパラメーター(変分の自由度に直結)

電荷の展開に用いるパラメータ

ポテンシャルの展開に用いるパラメーター

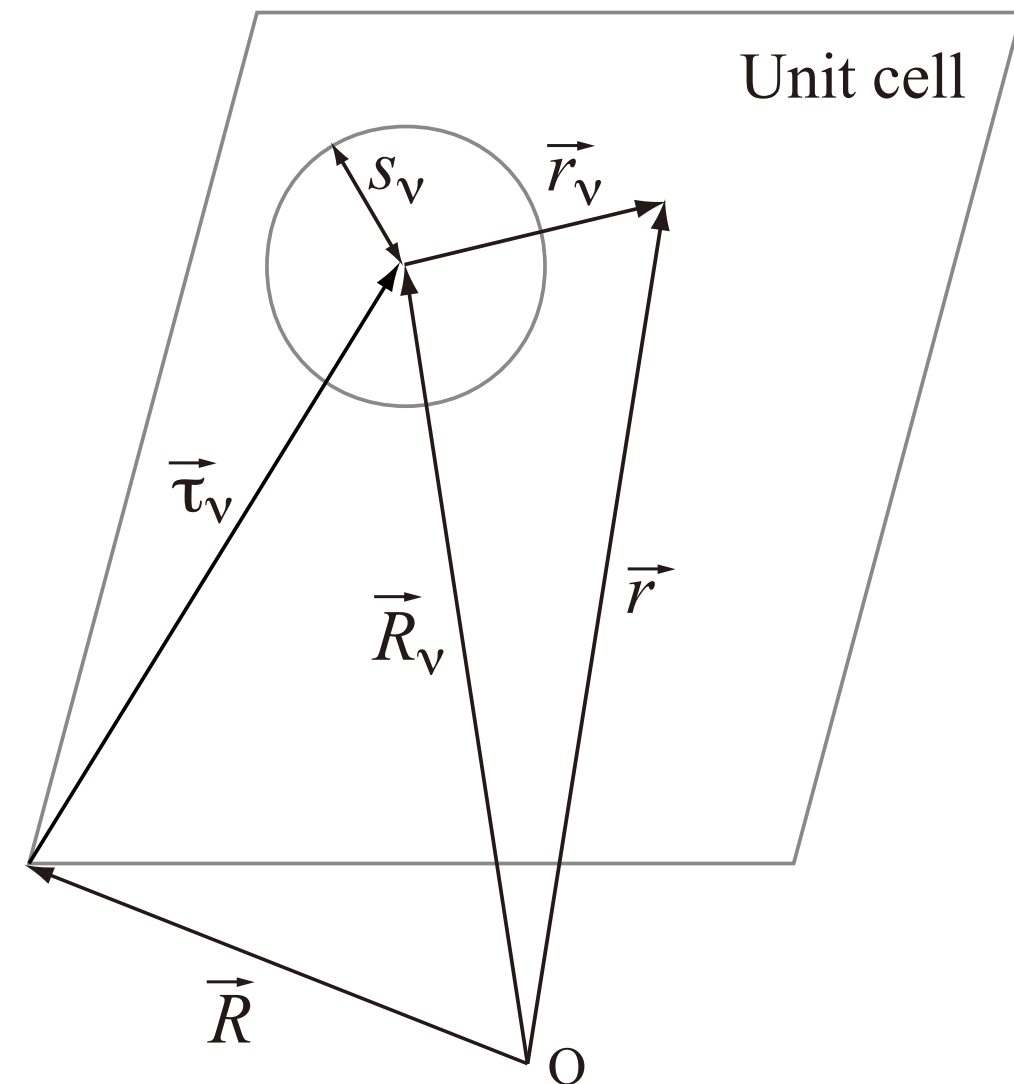
**実際のフォーマリズムと実装
FP-LAPW 法 (ノンコリニア対応)**

K.Nakada (2008)

LAPW basis function : original LAPW basics (K.A. basis)

$$\phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\Theta(r \in IT) + \sum_{\nu} \Theta(s_{\nu} - |\mathbf{r}_{\nu}|) \sum_{lm}^{l_{\max}} \phi_{\nu lm n}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\nu})$$

$$\begin{cases} \tilde{\phi}_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \\ \phi_{lmn}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\nu}) = \underline{[A_{\nu lm n}^{\sigma} u_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l}) + B_{\nu lm n}^{\sigma} \dot{u}_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l})] i^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\nu})} \end{cases}$$



$$A_{\nu lm n}^{\sigma} = 4\pi\Omega^{-1/2} a_{\nu ln}^{\sigma} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_n) \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_{\nu})$$

$$B_{\nu lm n}^{\sigma} = 4\pi\Omega^{-1/2} b_{\nu ln}^{\sigma} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_n) \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_{\nu})$$

$$a_{\nu ln}^{\sigma} = S_{\nu}^2 [\mathbf{k}_n j_l' \dot{u}_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l}) - j_l \dot{u}_{\nu l}'^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l})]$$

$$b_{\nu ln}^{\sigma} = S_{\nu}^2 [j_l u_{\nu l}'^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l}) - \mathbf{k}_n j_l' u_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l})]$$

$$j_l(k_n s_{\nu}) : \text{spherical bessel}$$

$$j_l' : \left(\frac{dj_l(z)}{dz} \right)_{z=k_n s_{\nu}}$$

FLAPW法の基本コンセプト

●基底関数

LAPW基底(K.A. or S.W.)

●結晶の有効ポテンシャル

電荷密度とポテンシャル

$$\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum \rho_{\alpha\beta,IT}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} \rho_{\alpha\beta,MT}^{lm} Y_{lm}(\hat{r}) \end{cases}$$

$$v_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum V_{\alpha\beta,IT}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} V_{\alpha\beta,MT}^{lm} Y_{lm}(\hat{r}) \end{cases}$$

APW / LAPW法 (muffin-tin potential)

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_{IT}^0 = const \\ V_{MT}^0 \end{cases}$$

球対称ポテンシャル

FLAPW法 (full-potential)

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum \mathbf{G} V_{IT}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} V_{MT}^{lm} Y_{lm}(\hat{r}) \end{cases}$$

非球対称ポテンシャル

波動関数と電荷密度とスピン

波動関数

$$\psi_i^{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_n C_{ni}^{\mathbf{k}\sigma} \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n \begin{pmatrix} \alpha_{ni}^{\mathbf{k}} \\ \beta_{ni}^{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

基底関数表記

スピノル表現

スピンレス基底

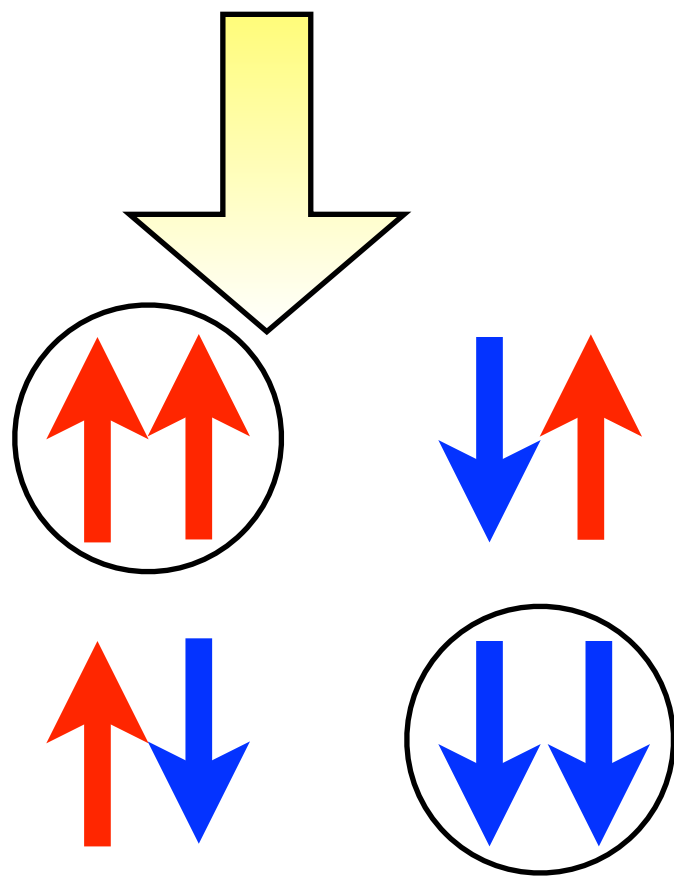
電荷密度

$$\rho_{\sigma\sigma'}(r) = \sum_i^{occ.} \psi_{i,k,\sigma}(r) \psi_{i,k,\sigma}^*(r)$$

電荷密度

$$\rho_{\sigma\sigma'}(r) = \sum_i^{occ.} \psi_{i,k,\sigma}^*(r) \psi_{i,k,\sigma}(r)$$

$$= \begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} \\ n_{21} & n_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1^* \psi_1 & \psi_1^* \psi_2 \\ \psi_2^* \psi_1 & \psi_2^* \psi_2 \end{pmatrix}$$



波動関数の組み
合わせから

スピンは4つの
波動関数の組み
合わせになる

密度行列の具体的な形

charge density

magnetization density

$$\rho = \frac{1}{2} \textcircled{n} \mathbf{1} + \textcircled{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} n + m_z & m_x - im_y \\ m_x + im_y & n - m_z \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \textcircled{\rho_{11}} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \textcircled{\rho_{22}} \end{pmatrix}$$

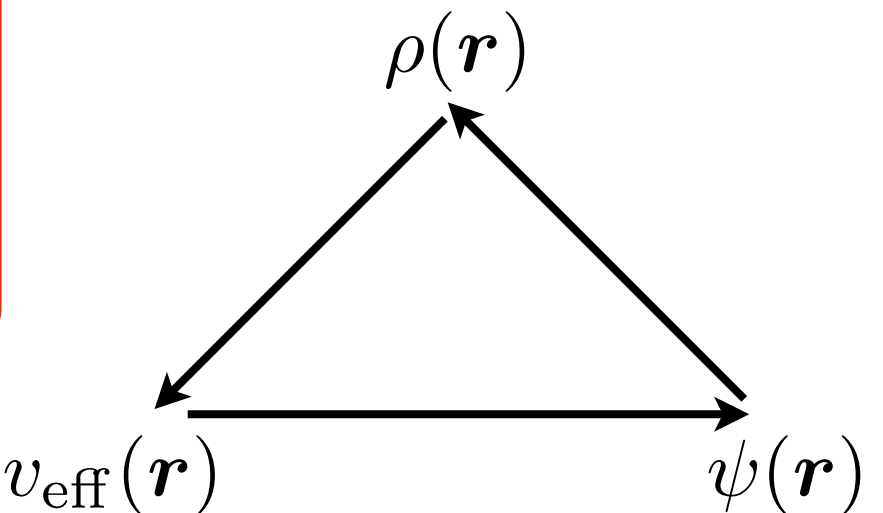
up-spin : charge density

down-spin : charge density

$\rho_{\text{in}}(\mathbf{r})$

入力のチャージ
 クーロンポテンシャル
**交換相関ポテンシャルを求める
 (ノンコリニアDFTの処方箋)**

$v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$



core	$v_{l=0}(\mathbf{r})$ からコアの問題を解く
$u_{\nu l}(r_{\nu}; E_{\nu l})$	$v_{l=0}(\mathbf{r})$ から動径関数を解く

$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$

Hamiltonian matrix element の計算
 Overlap matrix element の計算
 固有値と固有ベクトルを得る
 フェルミ準位/ウェイトを求める

weight

$\rho_{\text{out}}(\mathbf{r})$

新しいチャージを作る
 コアチャージと価電子チャージを合わせる

total energy

distance

mixing

入力チャージと出力チャージを混ぜ合わせる
 新しいエネルギーパラメーターを作る

ノンコリニアの計算では、
 計算全般にわたって、スピ
 ン非対角を許す形で、コー
 ドを書き直す。

$$\langle |n_{\text{in}}(\mathbf{r}) - n_{\text{out}}(\mathbf{r})| \rangle > \delta$$

スピン非対角も許す形で一般に拡張する

charge and magnetization density matrix

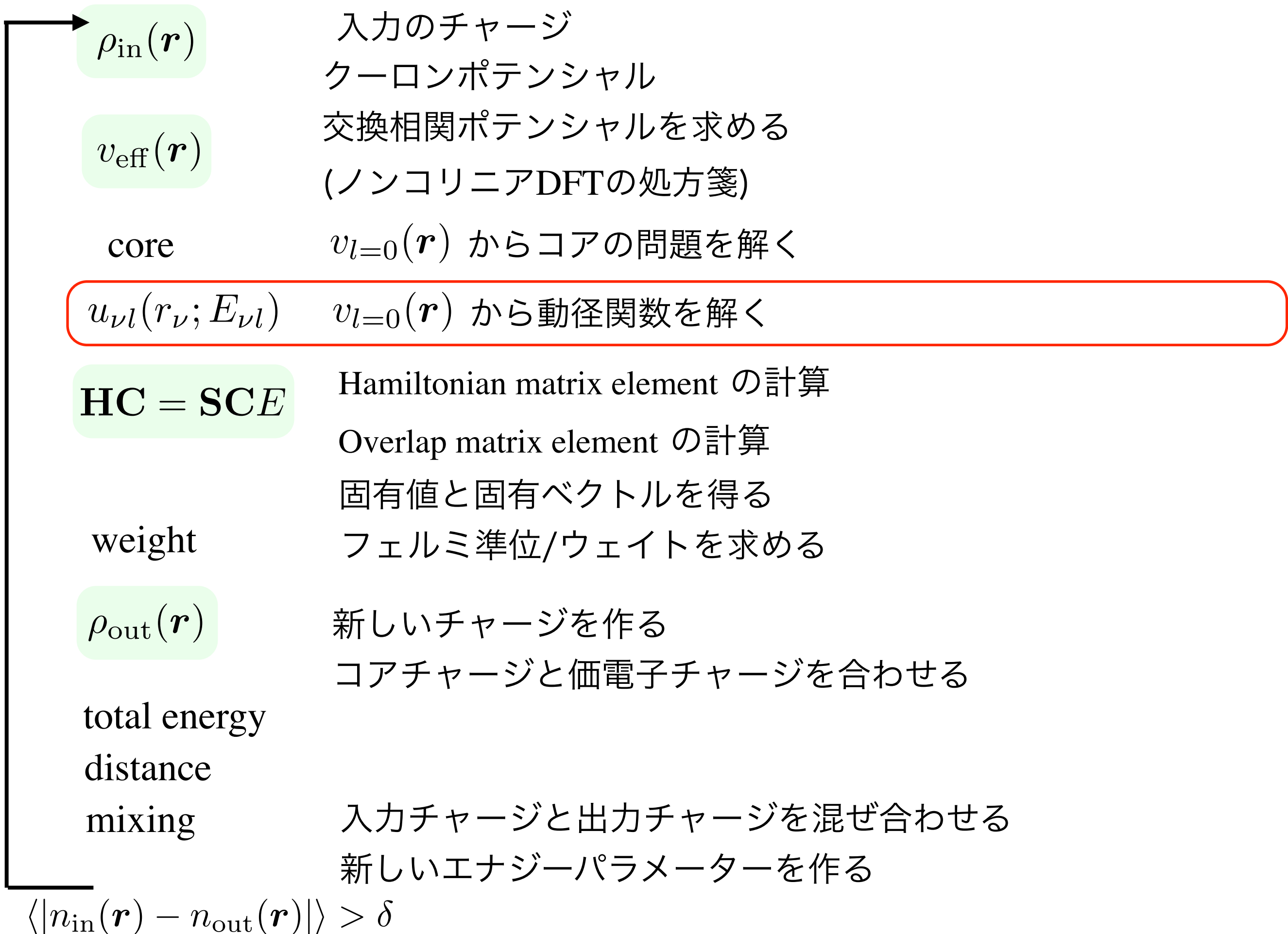
$$\begin{aligned}\rho &= \frac{1}{2}n\mathbf{1} + \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} n + m_z & m_x - im_y \\ m_x + im_y & n - m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

potential matrix

$$\begin{aligned}v^{\text{eff}} &= v\mathbf{1} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ &= \begin{pmatrix} v + b_z & b_x - ib_y \\ b_x + ib_y & v - b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Hamiltonian matrix

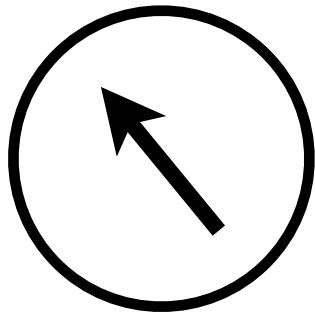
$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\mathbf{1}\nabla^2 + V^{\text{eff}}(\mathbf{r}) \\ &= \{-\nabla^2 + v(\mathbf{r})\} \mathbf{1} + \mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ &= \begin{pmatrix} -\nabla^2 + v_{11} & v_{12} \\ v_{21} & -\nabla^2 + v_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}\end{aligned}$$



基底関数(動系関数)のスピン依存

▶ スピン依存の基底関数

▶ AMA(Atomic moment Approximation) として考える



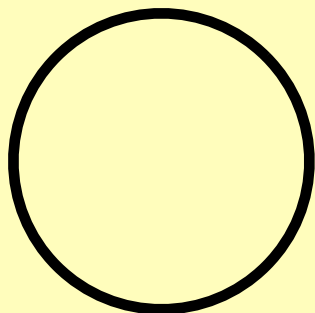
球の中で磁化の方向は一つ

ローカルで見ればコリニアの解と同じ

▶ スピン非依存の基底関数

$$\psi_i^{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_n C_{ni}^{\mathbf{k}\sigma} \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n \begin{pmatrix} \alpha_{ni}^{\mathbf{k}} \\ \beta_{ni}^{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

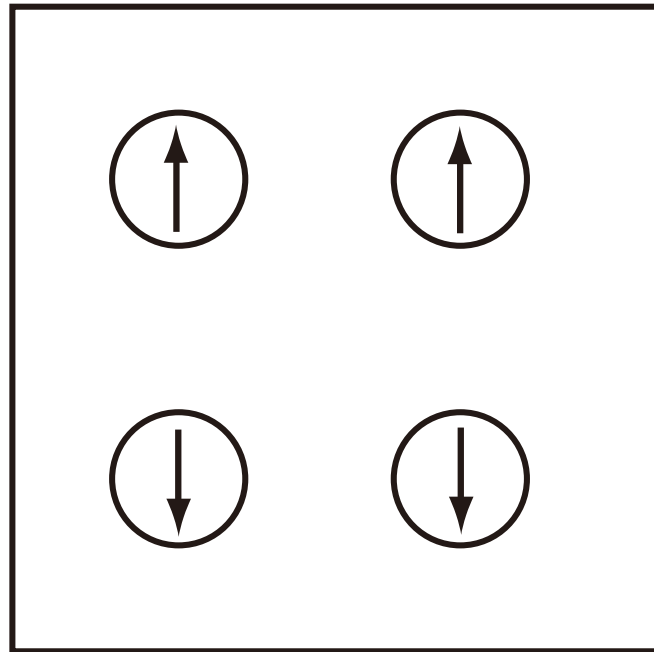
▶ スピンに関して平均化した非磁性のポテンシャルを用いる



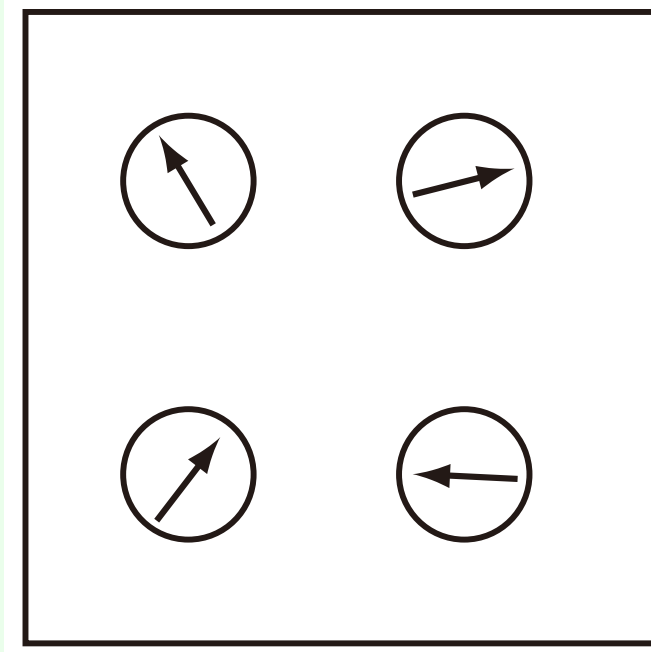
$$v_{\nu}^{\text{NM}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(v_{11} + v_{22})$$

非磁性の問題として動系関数を解く

collinear magnetism



Atomic Moment Approximation

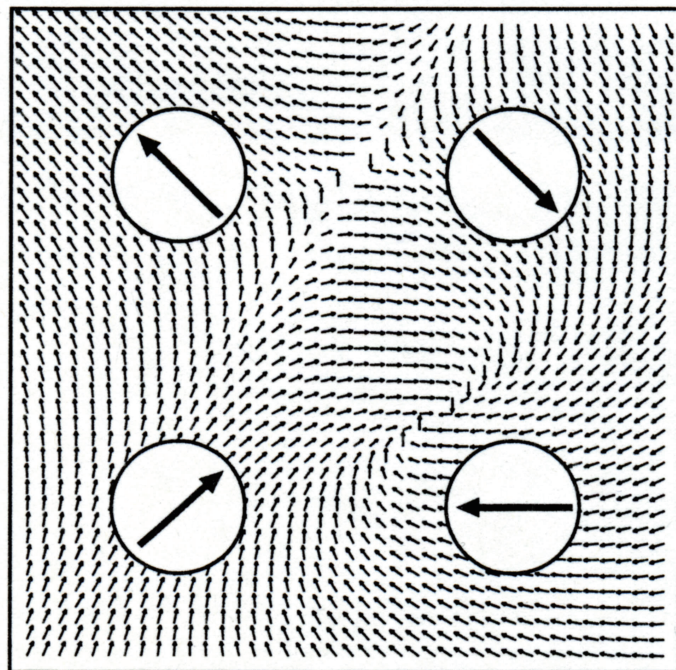


Sandraskii
Kübler

Non-Collinear

Inter atomic NCM

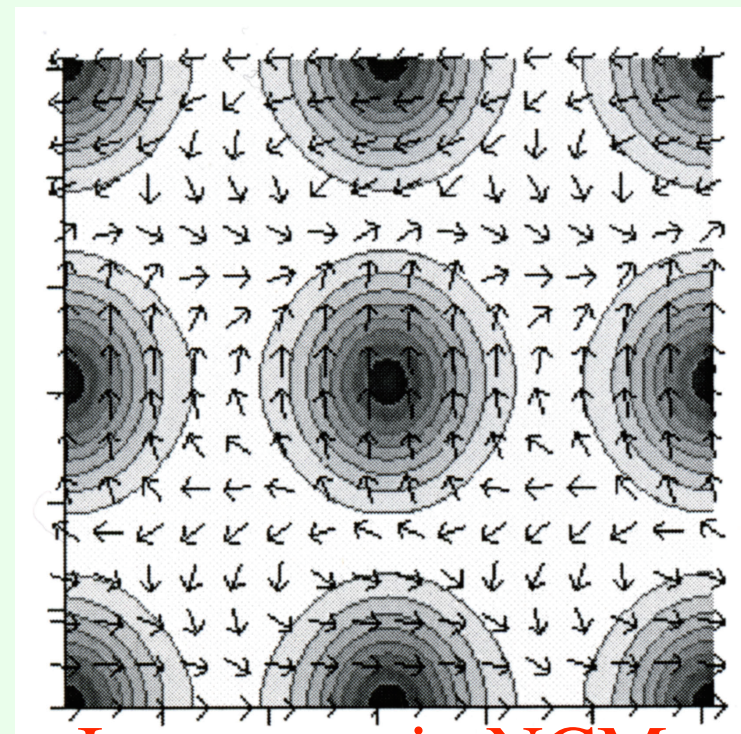
hybrid non-collinear



Kurz

Inter atomic NCM

fully unconstrained non-collinear



Nordström
Sjöstedt
Nakamura

NAKADA

Intra atomic NCM

動系関数は非磁性の球対称ポテンシャルの元で解く

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \underline{V_{00}Y_{00}} \right\} u_{\nu l} = E_{\nu l} u_{\nu l}(r_{\nu}; E_{\nu l})$$

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \underline{V_{00}Y_{00}} \right\} \dot{u}_{\nu l} = E_{\nu l} \dot{u}_{\nu l}(r_{\nu}; E_{\nu l}) + u_{\nu l}(r_{\nu}; E_{\nu l})$$

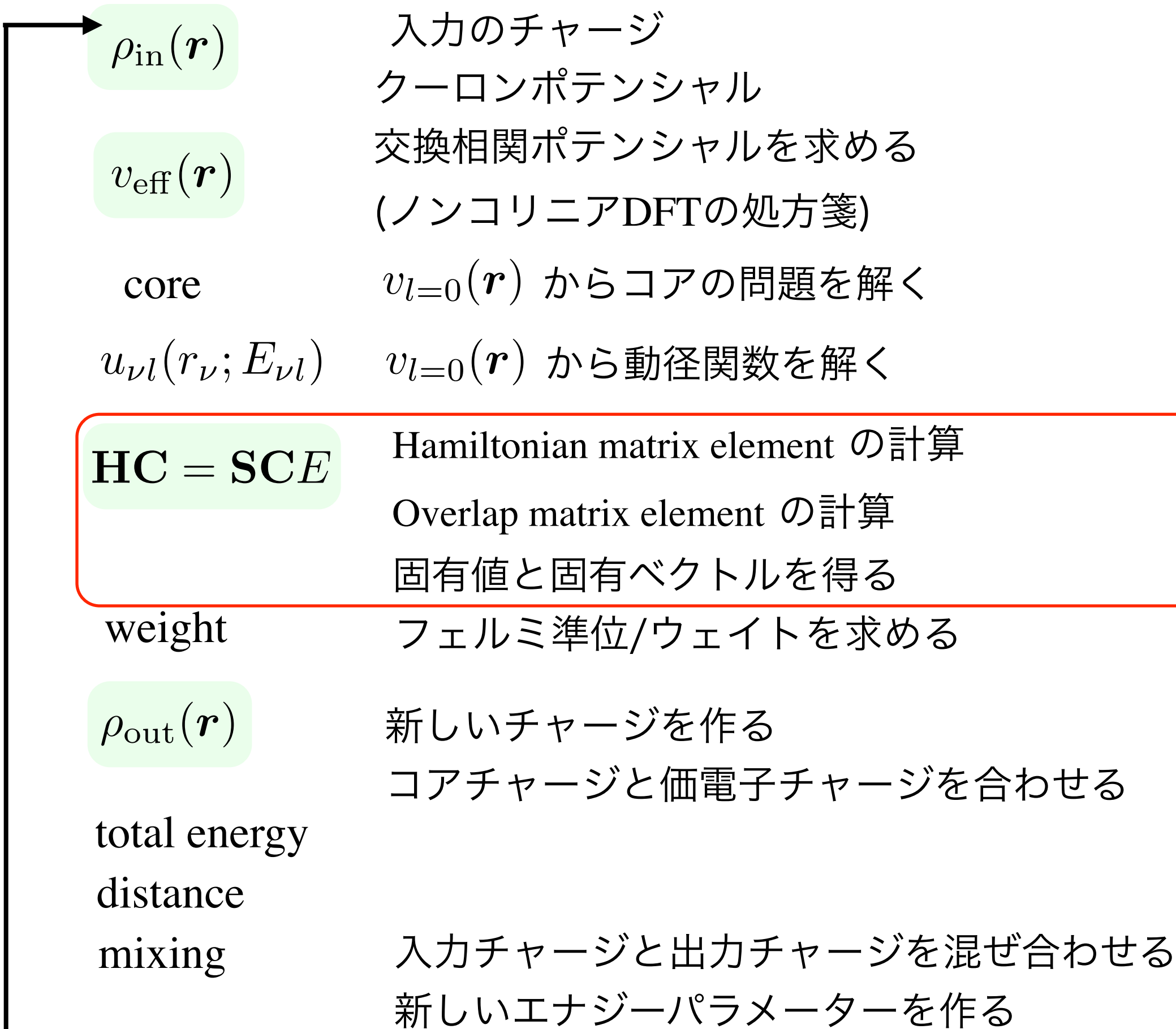
球対称ポテンシャル

$$v_{l \geq 0}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\hat{r})$$

$$v_{l=0}(\mathbf{r}) = V_{00} Y_{00}$$

$$\langle u|u \rangle = \int_0^{S_{\nu}} u_l^2(r) r^2 dr = 1$$

$$u_{\nu l}(r_{\nu}; E_{\nu l}) = r R_{\nu l}(r_{\nu}; E_{\nu l})$$



$$\langle |n_{\text{in}}(\mathbf{r}) - n_{\text{out}}(\mathbf{r})| \rangle > \delta$$

固有値問題

$$\psi_i^{\mathbf{k}} = \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} |\phi_n^{\mathbf{k}}\rangle$$

$$\mathcal{H}|\psi_i^{\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_i^{\mathbf{k}} |\psi_i^{\mathbf{k}}\rangle$$

↓

$$\sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} \mathcal{H}|\phi_n^{\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_i^{\mathbf{k}} \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} |\phi_n^{\mathbf{k}}\rangle$$

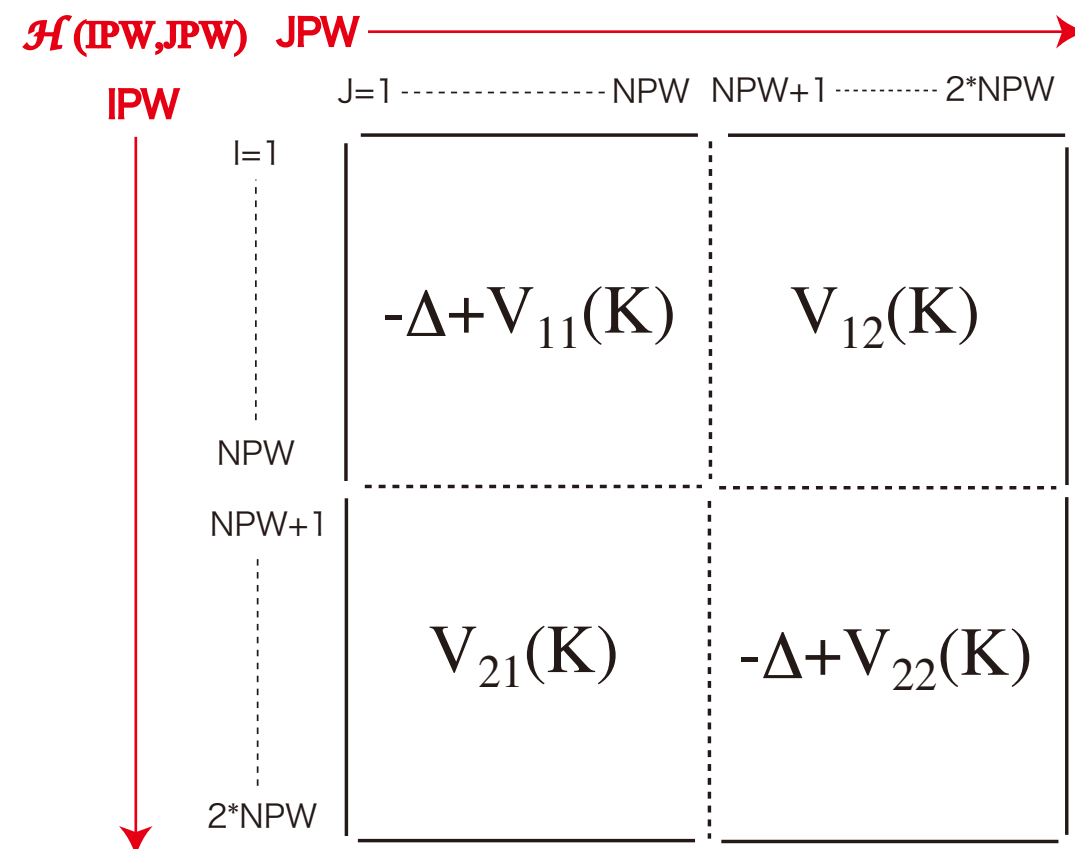
$$\sum_{n'} \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle = \epsilon_i^{\mathbf{k}} \sum_{n'} \sum_n c_{ni}^{\mathbf{k}} \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$

↓

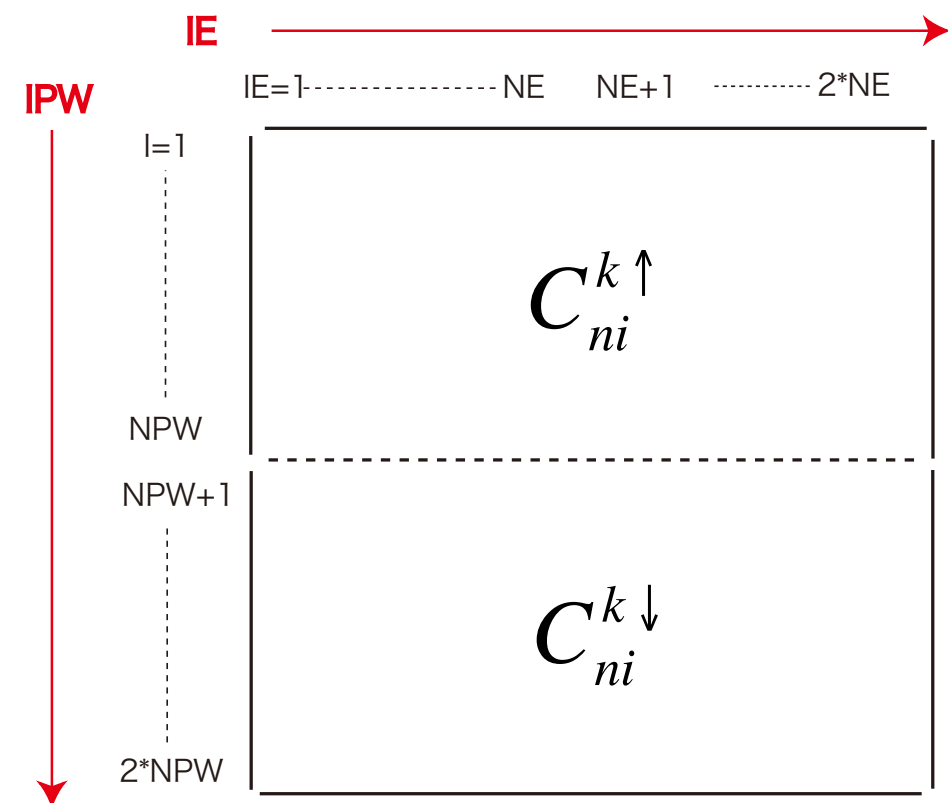
$$\sum_{nn'} \{ \mathbf{H}_{\mathbf{k}}^{nn'} - \epsilon_i^{\mathbf{k}} \mathbf{O}_{\mathbf{k}}^{nn'} \} c_{ni}^{\mathbf{k}} = 0$$

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}}^{nn'} = \sum_{n'} \sum_n \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$

$$\mathbf{O}_{\mathbf{k}}^{nn'} = \sum_{n'} \sum_n \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$



$\mathcal{CN}(\text{NPW}, \text{BAND}, \text{NKPT})$



$$\psi_i^{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \psi_{i,\alpha}^{\mathbf{k}} \\ \psi_{i,\beta}^{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \sum_n \begin{pmatrix} C_{ni}^{\alpha,\mathbf{k}} \psi_n^{\alpha,\mathbf{k}} \\ C_{ni}^{\beta,\mathbf{k}} \psi_n^{\beta,\mathbf{k}} \end{pmatrix}$$

スピン非対角も考慮する

$$\sum_n \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{11} & \mathcal{H}_{12} \\ \mathcal{H}_{21} & \mathcal{H}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{ni}^{\alpha,\mathbf{k}} \psi_n^{\alpha,\mathbf{k}} \\ C_{ni}^{\beta,\mathbf{k}} \psi_n^{\beta,\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \sum_n \epsilon_i^{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} C_{ni}^{\alpha,\mathbf{k}} \psi_n^{\alpha,\mathbf{k}} \\ C_{ni}^{\beta,\mathbf{k}} \psi_n^{\beta,\mathbf{k}} \end{pmatrix}$$



$$\begin{pmatrix} \sum_{n'n} \left\{ H_{11,n'n}^{\alpha\alpha} - \epsilon_i O_{11,n'n}^{\alpha\alpha} \right\} C_{n\alpha}^i & \sum_{n'n} \left\{ H_{12,n'n}^{\alpha\beta} \right\} C_{n\beta}^i \\ \sum_{n'n} \left\{ H_{21,n'n}^{\beta\alpha} \right\} C_{n\alpha}^i & \sum_{n'n} \left\{ H_{22,n'n}^{\beta\beta} - \epsilon_i O_{22,n'n}^{\beta\beta} \right\} C_{n\beta}^i \end{pmatrix} = 0$$

Hamiltonian matrix と Overlap matrix

$$H_{11,n'n}^{\alpha\alpha} = \langle \phi_{\alpha n'}^{\mathbf{k}} | \mathcal{H}_{11} | \phi_{\alpha n}^{\mathbf{k}} \rangle$$

$$O_{11,n'n}^{\alpha\alpha} = \langle \phi_{\alpha n'}^{\mathbf{k}} | \phi_{\alpha n}^{\mathbf{k}} \rangle$$

$$H_{22,n'n}^{\beta\beta} = \langle \phi_{\beta n'}^{\mathbf{k}} | \mathcal{H}_{22} | \phi_{\beta n}^{\mathbf{k}} \rangle$$

$$O_{22,n'n}^{\beta\beta} = \langle \phi_{\beta n'}^{\mathbf{k}} | \phi_{\beta n}^{\mathbf{k}} \rangle$$

$$H_{12,n'n}^{\alpha\beta} = \langle \phi_{\alpha n'}^{\mathbf{k}} | \mathcal{H}_{12} | \phi_{\beta n}^{\mathbf{k}} \rangle$$

$$H_{21,n'n}^{\beta\alpha} = \langle \phi_{\beta n'}^{\mathbf{k}} | \mathcal{H}_{21} | \phi_{\alpha n}^{\mathbf{k}} \rangle$$

基底関数が非磁性のときのHamiltonian Matrix

$\langle \phi^{\text{NM}} | -\nabla^2 + v^{\alpha\beta} | \phi^{\text{NM}} \rangle$ 非磁性の基底関数(動径関数)を用いる

spin-up

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^{\uparrow\uparrow} &= -\nabla^2 + v^{\uparrow\uparrow} \\ &= -\nabla^2 + \frac{1}{2}(v^{\uparrow\uparrow} + v^{\downarrow\downarrow}) + \frac{1}{2}(v^{\uparrow\uparrow} - v^{\downarrow\downarrow}) \\ &= -\nabla^2 + v^{\text{NM}} + b_z^{\text{MAG}} \\ &= -\nabla^2 + v_{l=0}^{\text{NM}} + v_{l>0}^{\text{NM}} + b_{z,l\geq 0}^{\text{MAG}}\end{aligned}$$

down-up

$$\mathcal{H}^{\downarrow\downarrow} = \underbrace{-\nabla^2 + v_{l=0}^{\text{NM}}}_{\text{球対称ポテンシャル}} + \underbrace{v_{l>0}^{\text{NM}}}_{\text{非球対称ポテンシャル}} - b_{z,l\geq 0}^{\text{MAG}}$$

$E_{\nu l} u_{\nu l}(r_{\nu}; E_{\nu l})$ 非磁性の動系関数の問題から

Hamiltonian matrix と Overlap matrix の作成

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} -\nabla^2 + v_{11}^{\text{total}} & v_{12}^{\text{total}} \\ v_{21}^{\text{total}} & -\nabla^2 + v_{22}^{\text{total}} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \boxed{-\nabla^2 + v_{l=0}^{\text{NM}}} + \boxed{v_{l>0}^{\text{total},11}} + \boxed{b_{\text{XC},z,l=0}^{\text{MAG}}} & \boxed{b_{\text{XC},12}^{\text{MAG}}} \\ \boxed{b_{\text{XC},21}^{\text{MAG}}} & \boxed{-\nabla^2 + v_{l=0}^{\text{NM}}} + \boxed{v_{l>0}^{\text{total},22}} - \boxed{b_{\text{XC},z,l=0}^{\text{MAG}}} \end{pmatrix}$$

Hamiltonian matrix

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | -\nabla^2 + v_{l=0}^{\text{NM},11} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle \quad \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | -\nabla^2 + v_{l=0}^{\text{NM},22} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | v_{l>0}^{\text{total},11} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle \quad \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | v_{l>0}^{\text{total},22} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | b_{\text{XC},z,l=0}^{\text{MAG},11} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$

diagonal part

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}} | b_{\text{XC},l\geq 0}^{\text{MAG},12} | \phi_n^{\mathbf{k}} \rangle$$

off-diagonal part

基底関数はスピンレスを用いる

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n C_{ni}^{\mathbf{k}} \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n \begin{pmatrix} \alpha_{ni}^{\mathbf{k}} \\ \beta_{ni}^{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

PWパート

Overlap matrix (PWパート)

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha} | \phi_n^{\mathbf{k}\alpha} \rangle = \int \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha*} \phi_n^{\mathbf{k}\alpha} d\mathbf{r} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_{n'}, 0}$$

$$V_{IT}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

Hamiltonian matrix (PWパート)

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha} | -\nabla^2 | \phi_n^{\mathbf{k}\alpha} \rangle = \int \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha*} \{ -\nabla^2 \} \phi_n^{\mathbf{k}\alpha} d\mathbf{r} = k_n^2 \delta_{\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_{n'}, 0}$$

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha} | V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) | \phi_n^{\mathbf{k}\beta} \rangle = \int \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha*} \{ V_{\alpha\beta} \} \phi_n^{\mathbf{k}\beta} d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}} V_{\alpha\beta}(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}_{\beta n} - \mathbf{k}_{\alpha n'} + \mathbf{G}, 0}$$

SWパート

Overlap matrix (SWパート)

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha} | \phi_n^{\mathbf{k}\alpha} \rangle$$

$$V_{MT}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\hat{r})$$

$$= \sum_{\nu} \sum_l^{lmax} \frac{4}{\Omega} (2l+1) P_l(\mathbf{k}_{n'} \cdot \mathbf{k}_n) [a_{\nu l n'}^{\alpha*} a_{\nu l n}^{\alpha} + b_{\nu l n'}^{\alpha*} b_{\nu l n}^{\alpha} N_l] \exp(i(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_{n'}) \cdot \mathbf{R}_{\nu})$$

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha} | \phi_n^{\mathbf{k}\beta} \rangle = 0$$

Hamiltonian matrix (SWパート) $l = 0$

SWパート

diagonal

$$V_{MT}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\hat{r})$$

$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha} | -\nabla^2 + V_{\alpha\alpha}^{l=0} | \phi_n^{\mathbf{k}\alpha} \rangle$$

$$= \sum_{\nu} \sum_l^{lmax} \frac{4\pi}{\Omega} (2l+1) P_l(\mathbf{k}_{n'} \cdot \mathbf{k}_n)$$

$$\times [E_{\nu l}^{\alpha} \{a_{\nu l n'}^{\alpha*} a_{\nu l n}^{\alpha} + b_{\nu l n'}^{\alpha*} b_{\nu l n}^{\alpha} N_l\} + a_{\nu l n'}^{\alpha*} b_{\nu l n}^{\alpha}] \exp(i(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_{n'} \cdot \mathbf{R}_{\nu}))$$

Hamiltonian matrix (SWパート) $l \geq 0$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}\alpha} | v_{\alpha\beta}^{l \geq 0} | \phi_n^{\mathbf{k}\beta} \rangle &= \sum_{\nu} \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^{l''} \sum_{l'm'}^{lmax} \sum_l^{lmax} (-i)^{l'} i^l (-1)^{m''} G_{l'm'lm}^{l''-m''} \\ &\times \left[A_{\nu l' n'}^{\alpha*} \left\{ A_{\nu l n}^{\beta} \int_0^{S_{\nu}} r^2 dr v_{l''} u_{\nu l'}^{\alpha*} u_{\nu}^{\beta} + B_{\nu l n}^{\beta} \int_0^{S_{\nu}} r^2 dr v_{l''} u_{\nu l'}^{\alpha*} \dot{u}_{\nu}^{\beta} \right\} \right. \\ &+ \left. B_{\nu l' n'}^{\alpha*} \left\{ A_{\nu l n}^{\beta} \int_0^{S_{\nu}} r^2 dr v_{l''} \dot{u}_{\nu l'}^{\alpha*} u_{\nu}^{\beta} + B_{\nu l n}^{\beta} \int_0^{S_{\nu}} r^2 dr v_{l''} \dot{u}_{\nu l'}^{\alpha*} \dot{u}_{\nu}^{\beta} \right\} \right] \end{aligned}$$

スピン軌道相互作用

● MT球内のポテンシャル

● 球対称ポテンシャル

● スピンに対して平均化したポテンシャル

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = -\frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$$

LAPW基底関数 (inside MT)

$$\phi_n^{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} [A_{\nu lm n}^{\sigma} u_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l}) + B_{\nu lm n}^{\sigma} \dot{u}_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l})] Y_{lm}(\hat{r}_{\nu})$$

$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}\sigma'} | \mathcal{H}_{\text{SO}} | \phi_n^{\mathbf{k}\sigma} \rangle$ LAPW基底を用いてHamiltonian matrix を作る

$$\int_{\text{MT}_{\nu}} \sum_{l'm'} \sum_{lm} [A_{\nu l'm'n'}^{\sigma'} u_{\nu l'}^{\sigma'}(r_{\nu}; E_{\nu l'}) + B_{\nu l'm'n'}^{\sigma'} \dot{u}_{\nu l'}^{\sigma'}(r_{\nu}; E_{\nu l'})]^* Y_{l'm'}(\hat{r}_{\nu}) \\ \times \{ \zeta(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \} [A_{\nu lm n}^{\sigma} u_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l}) + B_{\nu lm n}^{\sigma} \dot{u}_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l})] Y_{lm}(\hat{r}_{\nu}) r_{\nu}^2 dr_{\nu}$$

$$\begin{aligned} = (A' + B')Y'(\text{SO})(A + B)Y &= A'Y'(\text{SO})AY \\ &+ A'Y'(\text{SO})BY \\ &+ B'Y'(\text{SO})AY \\ &+ B'Y'(\text{SO})BY \end{aligned}$$

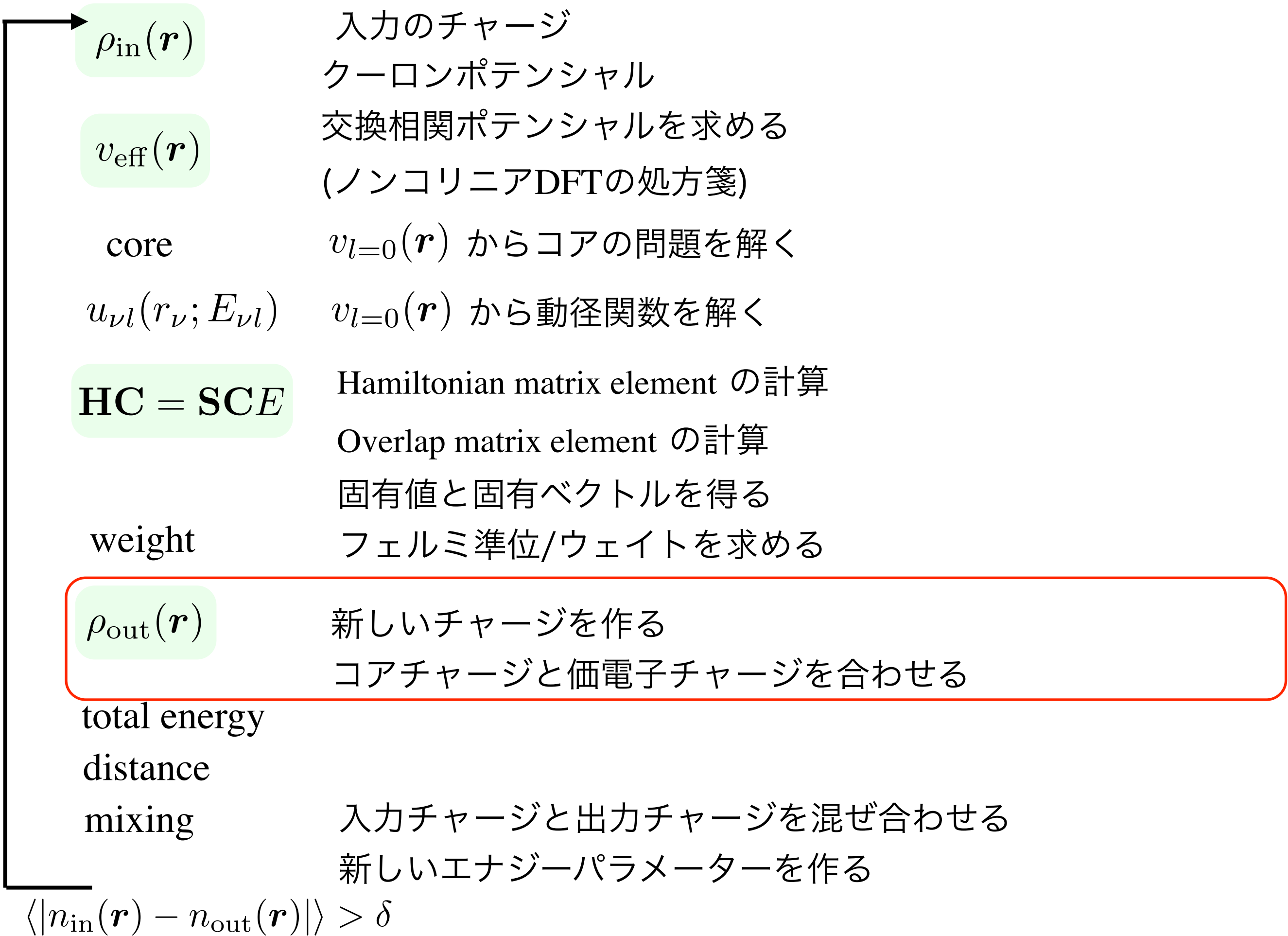
$$\langle \phi_{n'}^{\mathbf{k}\sigma'} | \mathcal{H}_{\text{SO}} | \phi_n^{\mathbf{k}\sigma} \rangle =$$

$$\int_{\text{MT}_\nu} \sum_{l\mathbf{m}\mathbf{m}'} \frac{[A_{\nu l\mathbf{m}'}^{\sigma'} u_{\nu l'}^{\sigma'}(r_\nu; E_{\nu l'}) Y_{l\mathbf{m}'}(\hat{r}_\nu)]^* \{\zeta(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})\}}{A_{\nu l\mathbf{m}n}^\sigma u_{\nu l}^\sigma(r_\nu; E_{\nu l}) Y_{l\mathbf{m}}(\hat{r}_\nu)} r_\nu^2 dr_\nu$$

$$+ \int_{\text{MT}_\nu} \sum_{l\mathbf{m}\mathbf{m}'} \frac{[A_{\nu l\mathbf{m}'}^{\sigma'} u_{\nu l'}^{\sigma'}(r_\nu; E_{\nu l'}) Y_{l\mathbf{m}'}(\hat{r}_\nu)]^* \{\zeta(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})\}}{B_{\nu l\mathbf{m}n}^\sigma u_{\nu l}^\sigma(r_\nu; E_{\nu l}) Y_{l\mathbf{m}}(\hat{r}_\nu)} r_\nu^2 dr_\nu$$

$$+ \int_{\text{MT}_\nu} \sum_{l\mathbf{m}\mathbf{m}'} \frac{[B_{\nu l\mathbf{m}'}^{\sigma'} u_{\nu l'}^{\sigma'}(r_\nu; E_{\nu l'}) Y_{l\mathbf{m}'}(\hat{r}_\nu)]^* \{\zeta(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})\}}{A_{\nu l\mathbf{m}n}^\sigma u_{\nu l}^\sigma(r_\nu; E_{\nu l}) Y_{l\mathbf{m}}(\hat{r}_\nu)} r_\nu^2 dr_\nu$$

$$+ \int_{\text{MT}_\nu} \sum_{l\mathbf{m}\mathbf{m}'} \frac{[B_{\nu l\mathbf{m}'}^{\sigma'} u_{\nu l'}^{\sigma'}(r_\nu; E_{\nu l'}) Y_{l\mathbf{m}'}(\hat{r}_\nu)]^* \{\zeta(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})\}}{B_{\nu l\mathbf{m}n}^\sigma u_{\nu l}^\sigma(r_\nu; E_{\nu l}) Y_{l\mathbf{m}}(\hat{r}_\nu)} r_\nu^2 dr_\nu$$



新しい電荷密度の作成

$$\psi(\mathbf{r}) \longrightarrow \rho(\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= \sum_i^{occ.} \psi_{\alpha i}(\mathbf{r}) \psi_{\beta i}^*(\mathbf{r}) \\ &= \begin{pmatrix} \psi_1 \psi_1^* & \psi_1 \psi_2^* \\ \psi_2 \psi_1^* & \psi_2 \psi_2^* \end{pmatrix} \end{aligned}$$

IT領域の電荷密度

● 波動関数

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

● IT領域の波動関数

$$\psi_i^{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_n C_{ni}^{\mathbf{k}\sigma} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r})$$

IT領域の電荷密度

$$\rho_{i,\alpha\beta}^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \Omega^{-1} \sum_{n'n} C_{ni,\alpha}^{\mathbf{k}} (C_{n'i,\beta}^{\mathbf{k}})^* \delta(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_{n'} - \mathbf{G})$$

PWパート

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\alpha\beta}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{k},i}^{FBZ} w_{\alpha\beta}^{\mathbf{k},i} |\psi_{\alpha\beta}^{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

SWパート

●波動関数

$$\rho_{MT}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(\hat{r})$$

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

●MT球内の波動関数

$$\psi_{\nu i}^{\mathbf{k}\sigma} = \sum_n C_{ni}^{\mathbf{k}\sigma} \sum_{lm}^{lmax} [A_{\nu lmn}^{\sigma} u_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l}) + B_{\nu lmn}^{\sigma} \dot{u}_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l})] i^l Y_{lm}(\hat{r}_{\nu})$$

スピンスレス基底のときはスピン依存が消える

$$P_{\nu,lm,i}^{\mathbf{k}\sigma} = \sum_n C_{ni}^{\mathbf{k}\sigma} A_{\nu,lmn}^{\mathbf{k}\sigma}$$

$$Q_{\nu,lm,i}^{\mathbf{k}\sigma} = \sum_n C_{ni}^{\mathbf{k}\sigma} B_{\nu,lmn}^{\mathbf{k}\sigma}$$

$$\psi_{\nu,i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} P_{\nu,lm,i}^{\mathbf{k}\sigma} u_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l}) Y_{lm}(\hat{r}) + Q_{\nu,lm,i}^{\mathbf{k}\sigma} \dot{u}_{\nu l}^{\sigma}(r_{\nu}; E_{\nu l}) Y_{lm}(\hat{r})$$

MT球内の電荷密度

SWパート

$$\rho_{MT}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\begin{aligned} & \rho_{\mu}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{\mu}) \\ &= \sum_i^{occ.} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i,\mathbf{k}} \int \mathcal{Y}_{\mu}^*(\hat{\mathbf{r}}) \psi_i^{\mathbf{k}_{n'}\alpha} \psi_i^{\mathbf{k}_n\beta*} d\theta \\ &= \sum_i^{occ.} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i,\mathbf{k}} \sum_{lm, l'm'} \left(P_{\nu l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} u_{\nu l'} Q_{\nu l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} \dot{u}_{\nu l'} \right) \left(P_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta*} u_{\nu l} Q_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta*} \dot{u}_{\nu l} \right) i^{l'} (-i)^l G_{lm, l'm'}^{\mu} \\ &= \sum_i^{occ.} \sum_{lm, l'm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i,\mathbf{k}} \left\{ \begin{aligned} & P_{\nu l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} P_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta*} u_{\nu l'} u_{\nu l} + P_{\nu l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} Q_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta*} u_{\nu l'} \dot{u}_{\nu l} \\ & + Q_{\nu l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} P_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta*} \dot{u}_{\nu l'} u_{\nu l} + Q_{\nu l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} Q_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta*} \dot{u}_{\nu l'} \dot{u}_{\nu l} \end{aligned} \right\} i^{l'} (-i)^l G_{lm, l'm'}^{\mu} \\ &= \sum_l \sum_{l'} \left\{ \begin{aligned} & u_{\nu l'} u_{\nu l} \sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i,\mathbf{k}} P_{l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} \left(P_{l m n}^{\mathbf{k}\beta} \right)^* + \dot{u}_{\nu l'} \dot{u}_{\nu l} \sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i,\mathbf{k}} Q_{l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} \left(Q_{l m n}^{\mathbf{k}\beta} \right)^* \\ & + \dot{u}_{\nu l'} u_{\nu l} \sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i,\mathbf{k}} Q_{l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} \left(P_{l m n}^{\mathbf{k}\beta} \right)^* + u_{\nu l'} \dot{u}_{\nu l} \sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i,\mathbf{k}} P_{l' m' n'}^{\mathbf{k}\alpha} \left(Q_{l m n}^{\mathbf{k}\beta} \right)^* \end{aligned} \right\} \\ & \quad \times i^{l'} (-i)^l G_{lm, l'm'}^{\mu} \end{aligned}$$

MT球内の電荷密度

PQ係数

$$P_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\alpha*} = A_{\nu l m n} (C_{ni}^{\mathbf{k}\alpha})^*$$

$$P_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\alpha} = A_{\nu l m n} (C_{ni}^{\mathbf{k}\alpha})$$

$$P_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta*} = A_{\nu l m n} (C_{ni}^{\mathbf{k}\beta})^*$$

$$P_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta} = A_{\nu l m n} (C_{ni}^{\mathbf{k}\beta})$$

$$Q_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\alpha*} = B_{\nu l m n} (C_{ni}^{\mathbf{k}\alpha})^*$$

$$Q_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\alpha} = B_{\nu l m n} (C_{ni}^{\mathbf{k}\alpha})$$

$$Q_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta*} = B_{\nu l m n} (C_{ni}^{\mathbf{k}\beta})^*$$

$$Q_{\nu l m n}^{\mathbf{k}\beta} = B_{\nu l m n} (C_{ni}^{\mathbf{k}\beta})$$

PP変数

$$\sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i, \mathbf{k}} (P_{l' m' n'}^{\alpha})^* P_{l m n}^{\mathbf{k}\alpha}$$

$$\sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i, \mathbf{k}} (Q_{l' m' n'}^{\alpha})^* Q_{l m n}^{\mathbf{k}\alpha}$$

$$\sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i, \mathbf{k}} (Q_{l' m' n'}^{\alpha})^* P_{l m n}^{\mathbf{k}\alpha}$$

$$\sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i, \mathbf{k}} (P_{l' m' n'}^{\alpha})^* Q_{l m n}^{\mathbf{k}\alpha}$$

$$\sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i, \mathbf{k}} (P_{l' m' n'}^{\alpha})^* P_{l m n}^{\mathbf{k}\beta}$$

$$\sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i, \mathbf{k}} (Q_{l' m' n'}^{\alpha})^* Q_{l m n}^{\mathbf{k}\beta}$$

$$\sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i, \mathbf{k}} (Q_{l' m' n'}^{\alpha})^* P_{l m n}^{\mathbf{k}\beta}$$

$$\sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}_{n'}, \mathbf{k}_n} w_{i, \mathbf{k}} (P_{l' m' n'}^{\alpha})^* Q_{l m n}^{\mathbf{k}\beta}$$

FLAPWがらみでノートにまだまとめていない項目(一部のみ完成)

LAPW基底における相対論効果(Dirac 2成分近似,KH)

波動関数の対称化

K積分(テトラヘドロン法)

Anderson ミキシング (or Broyden mixing)

原子に働く力の定式化

XAFS (XAS)スペクトル計算の定式化

COREの計算,FFTソルバー

ノート作りはできているけど、プレゼン資料にしてないもの

DFTの詳細な定式化

ポアソン方程式のソルバー

CORE染み出し

コードの読解ノート

個々の項目での数値計算のノウハウ・技術

必要な学問

量子力学（第一量子化、波動関数/固有値方程式の理解で十分）
相対論的量子力学（Dirac方程式がわかれば十分）
群論（対称化：恒等表現、既約表現、簡約化）
電磁気学（古典の範囲）

以上までの定式化ですべて実際に計算コードを書くことが出来る

1万～3万行くらい(実用的にはFortran90で三万行くらい)

参考になるコードがあれば基本的には**一年くらいの仕事**

WIEN2k コードの実際（と使い方）

～FP-(L)APW+lo 法を用いた WIEN2k～

- ❑ SLAPW-3/4: **D.J.Singh**, PRB 43 1441 (199)
- ❑ LAPW+LO: **D.J.Singh**, RPB 43 6388 (1991)
- ❑ APW+lo: **E.Sjostedt, L.Nordstrom, D.J. Sngh**, Solid . Com. 114,15 (2000)
- ❑ APW+lo: **G.Madsen, P.Blaha, K.Schwarz, E.Sjostedt, L.Nordstrom**, PRB 64, 195134

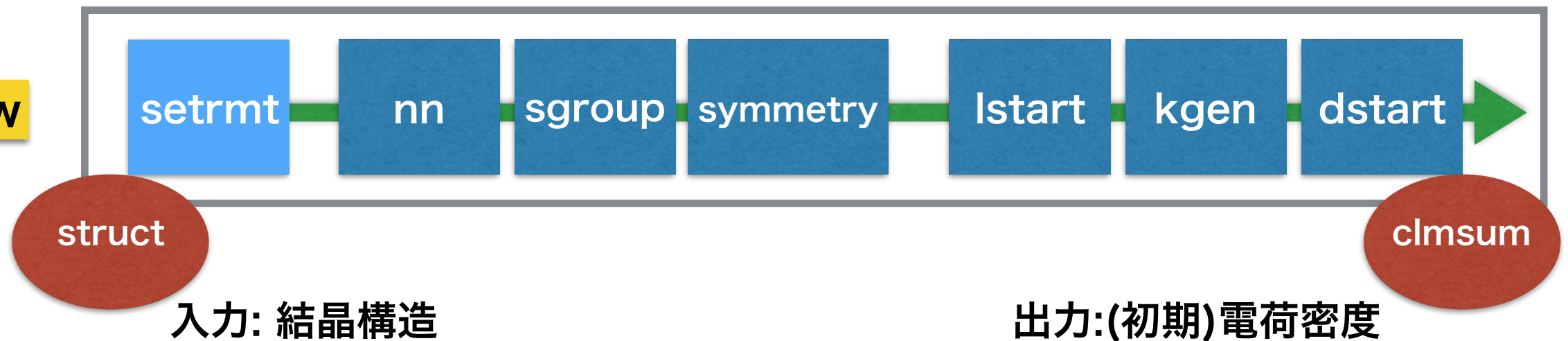
WIEN2k の開発者集団

ELK FP-LAPW (Exciting FP-LAPW Code) へブランチ

計算の大きな2つのステップ

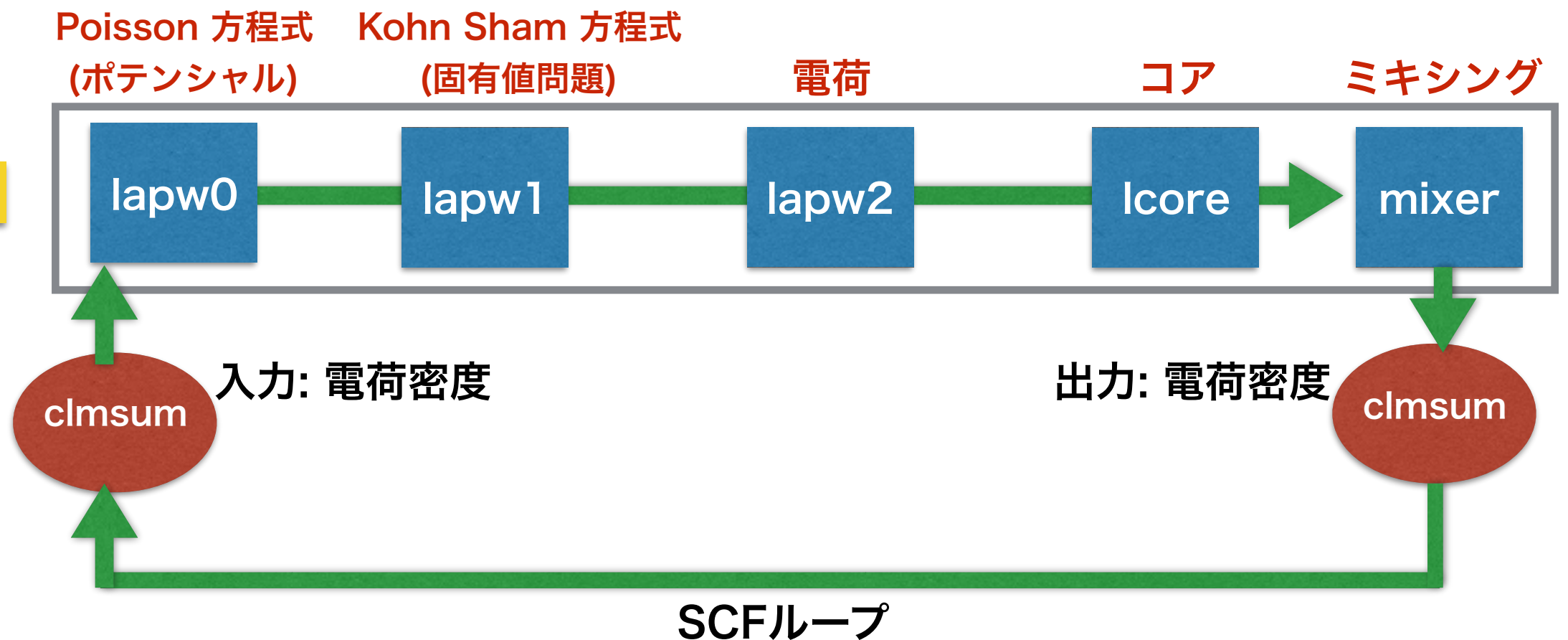
初期計算

init_lapw

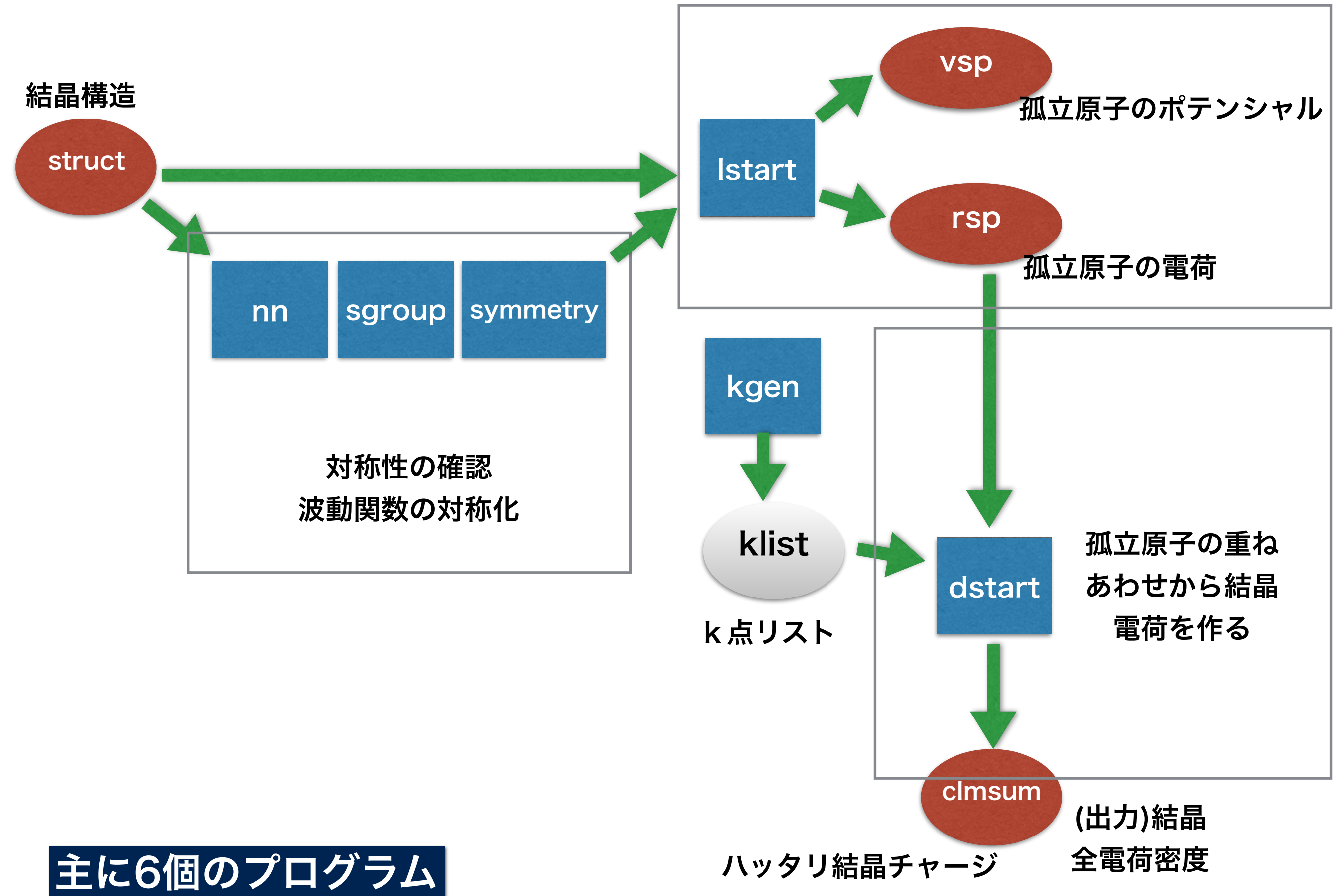


SCF計算

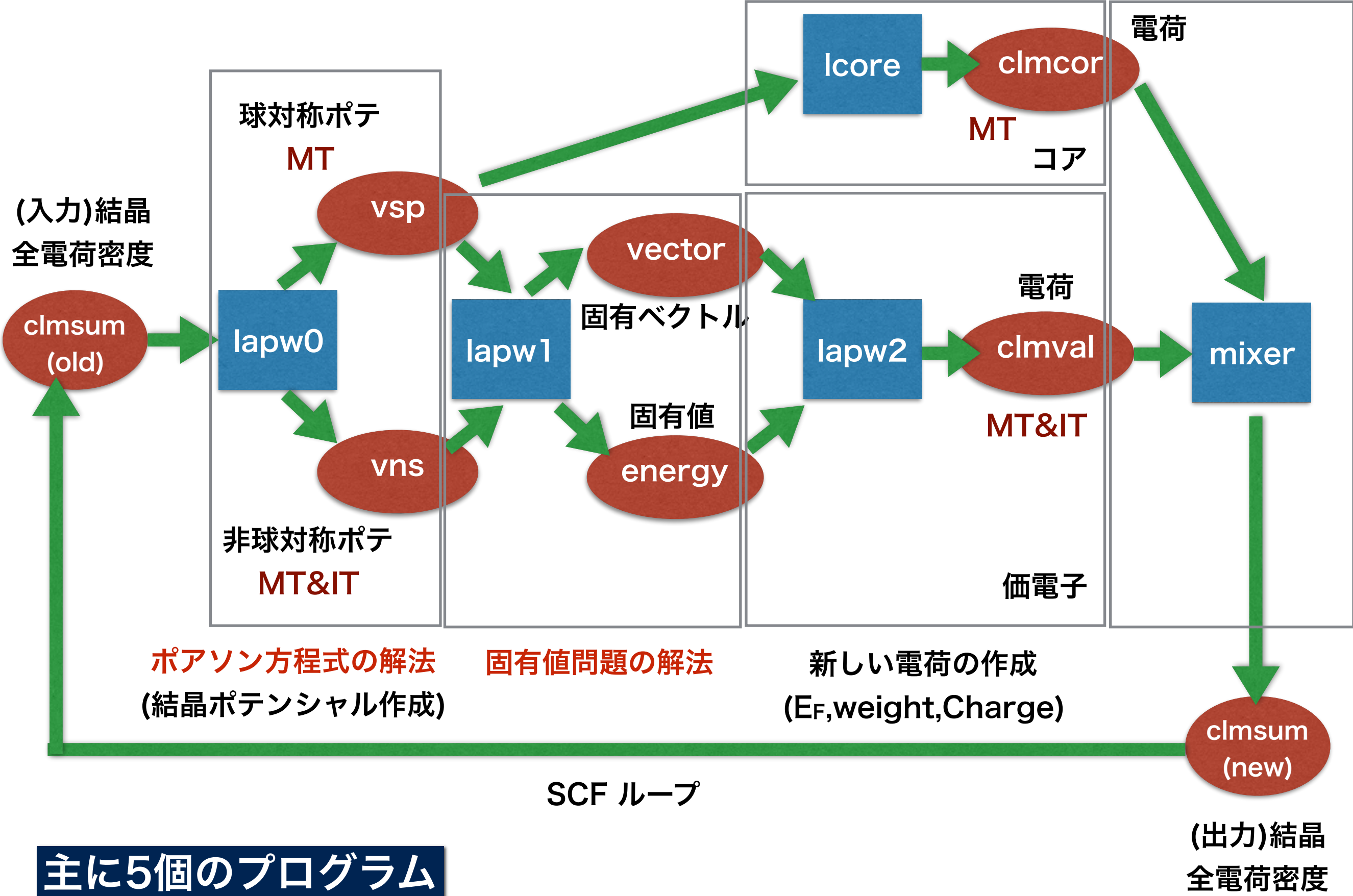
run_lapw



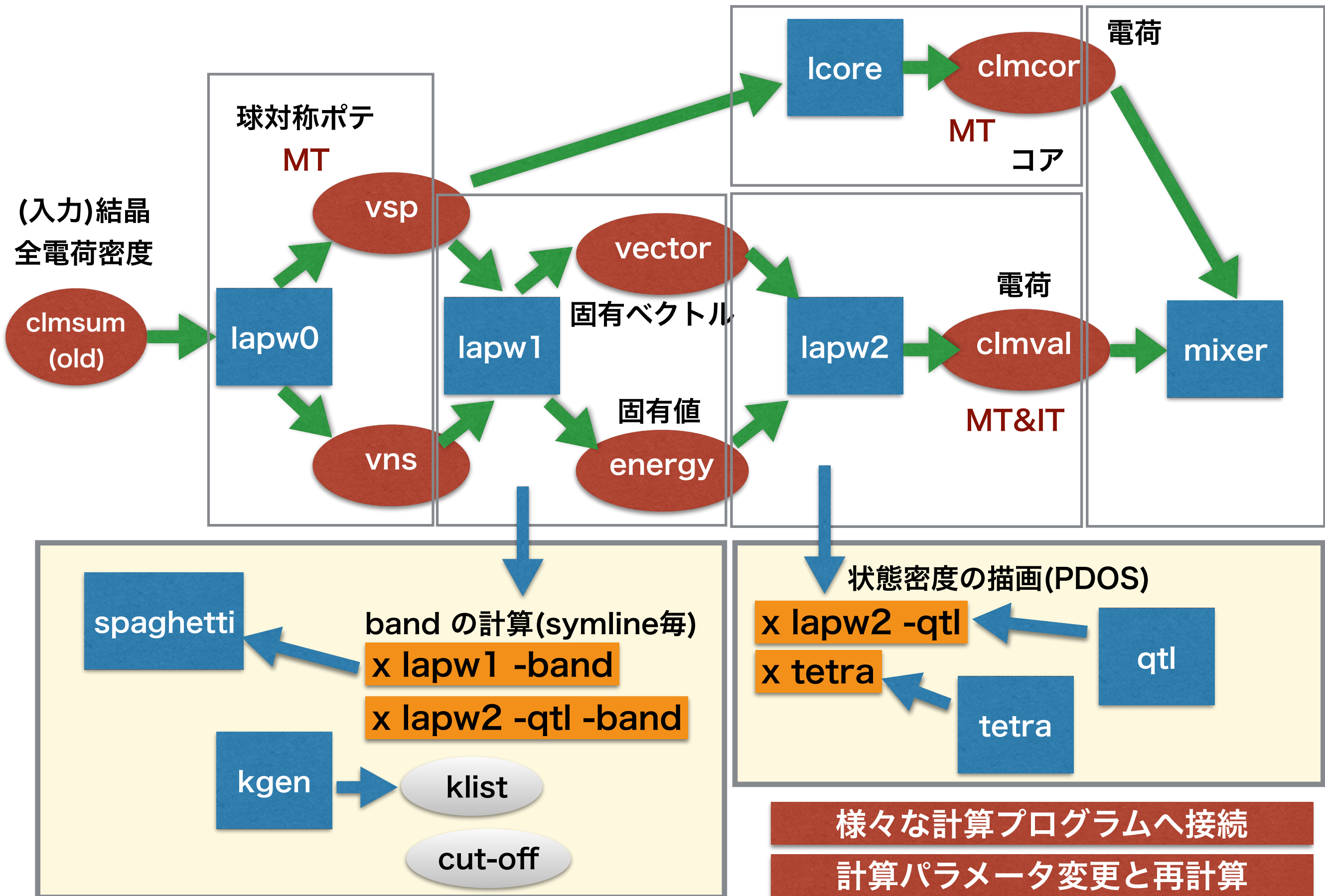
初期計算のプログラムとデータのフロー



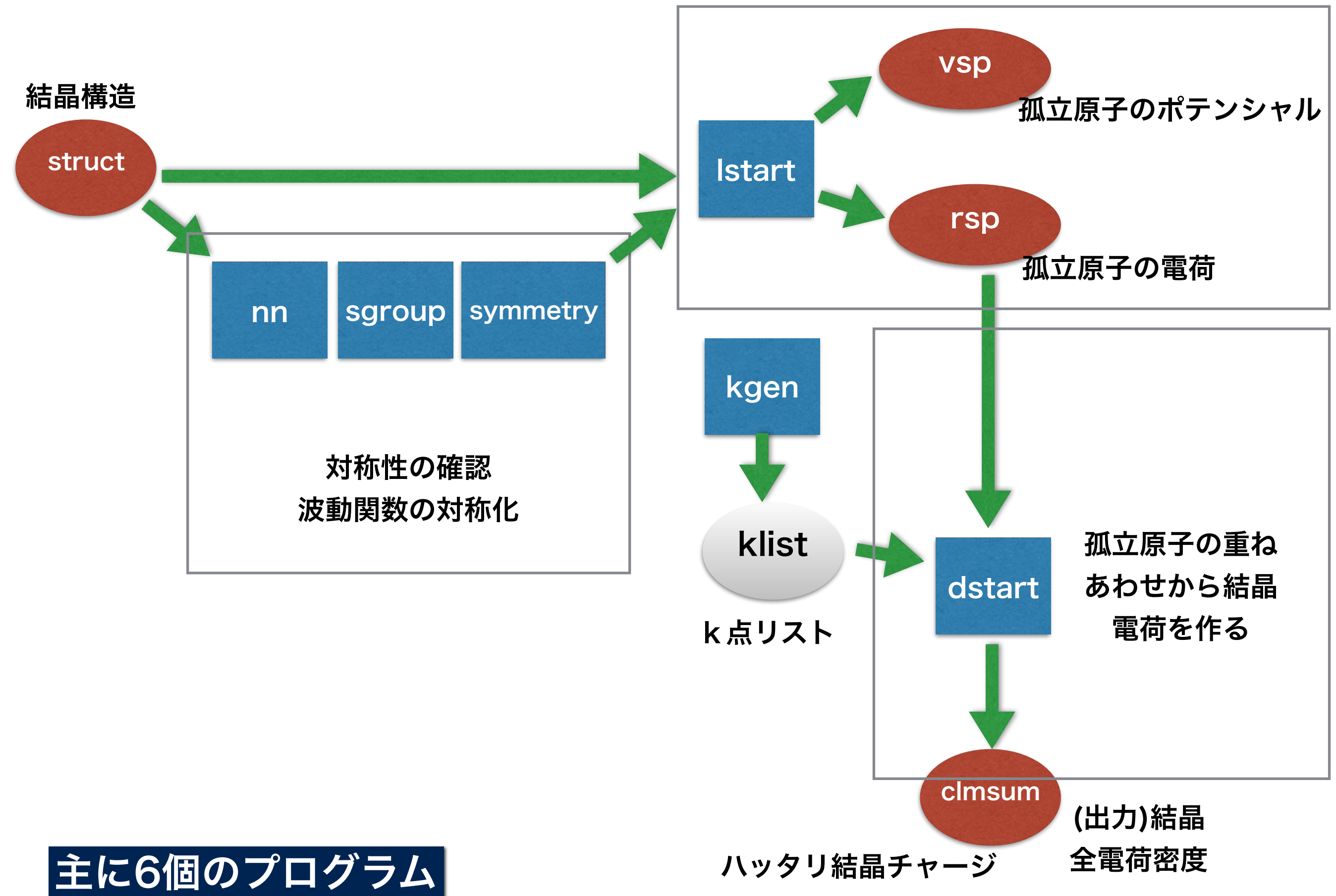
プログラムと基本データファイルのフローの基礎

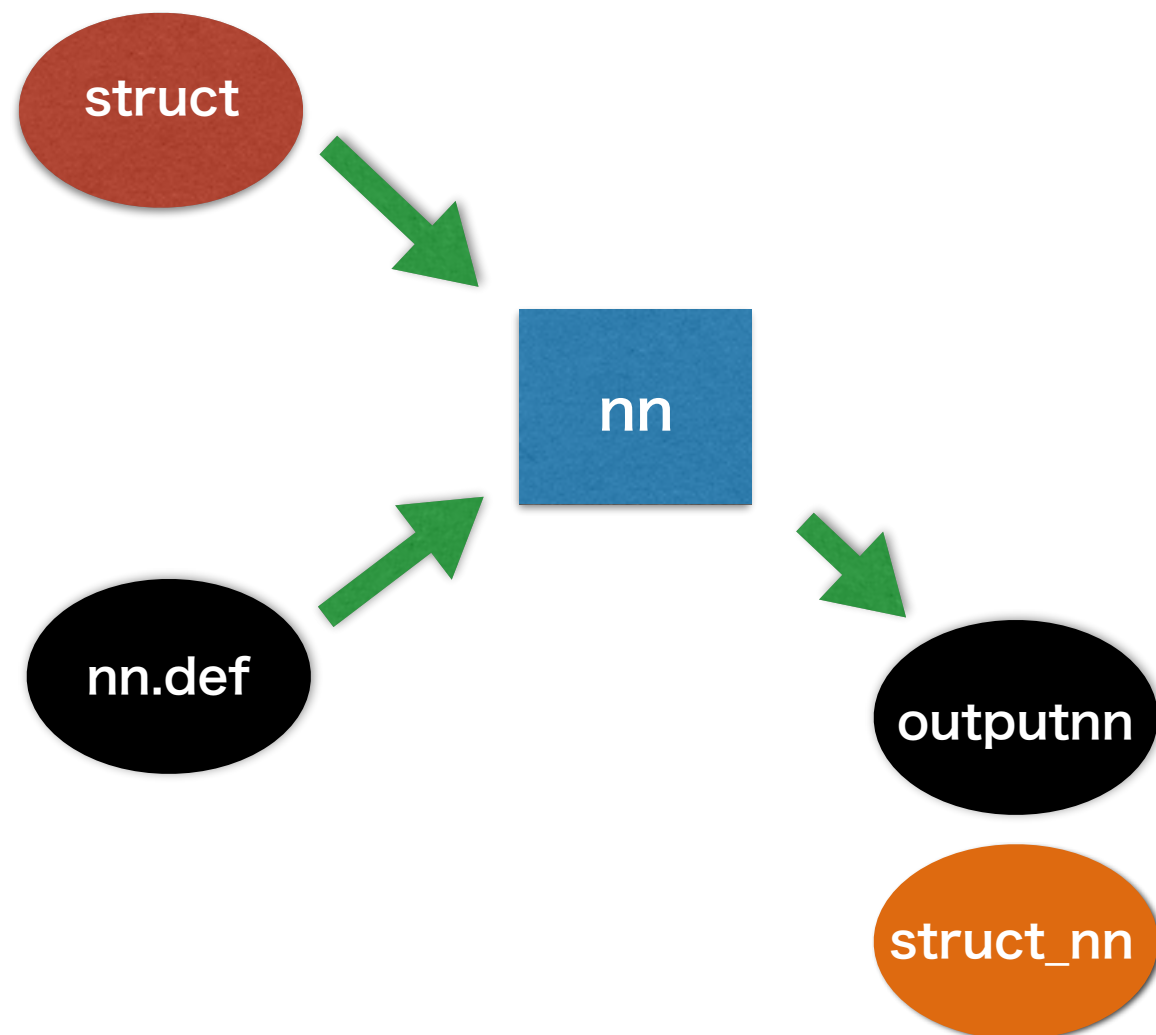


プログラムと基本データファイルのフローの基礎



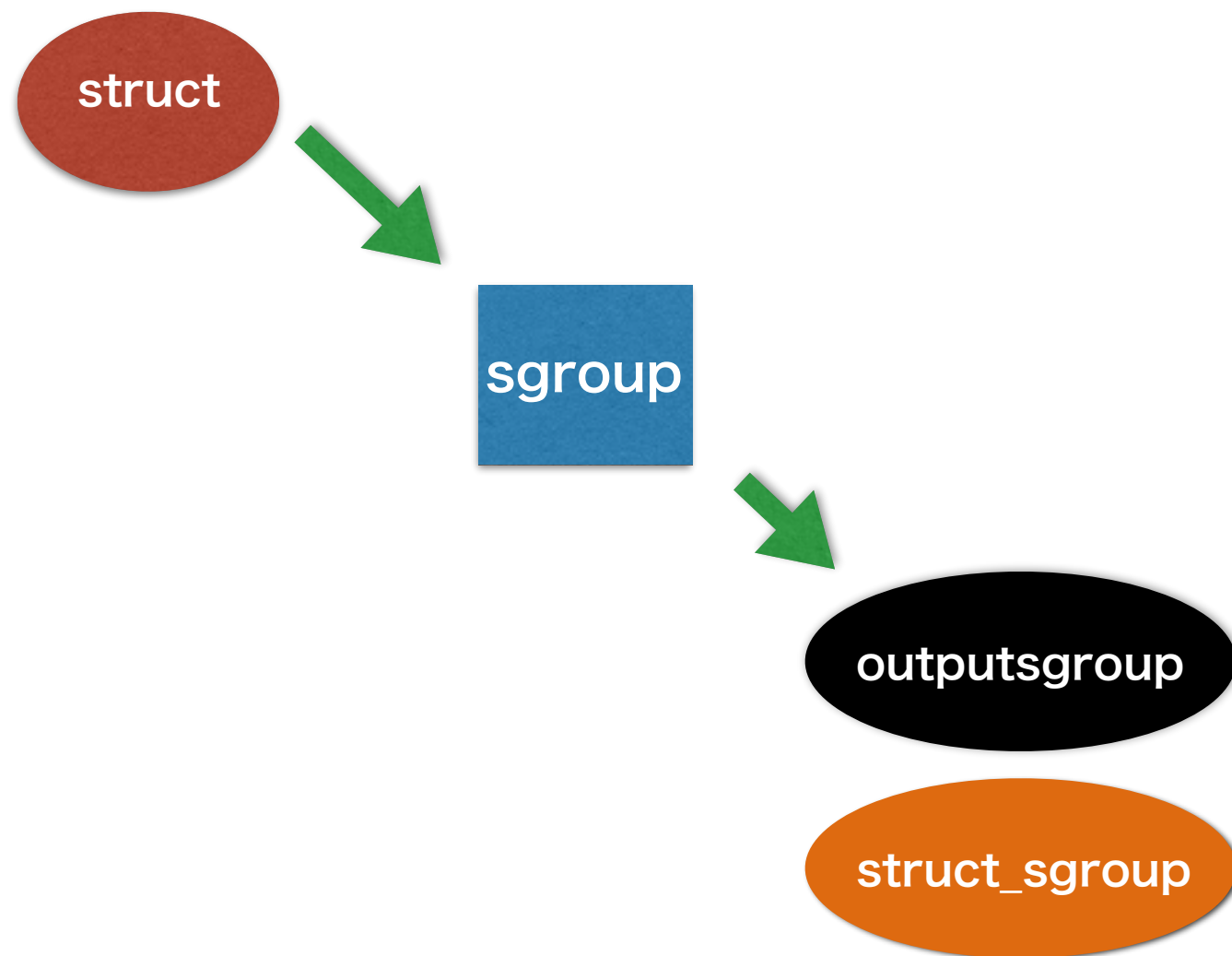
初期計算のプログラムとデータのフロー





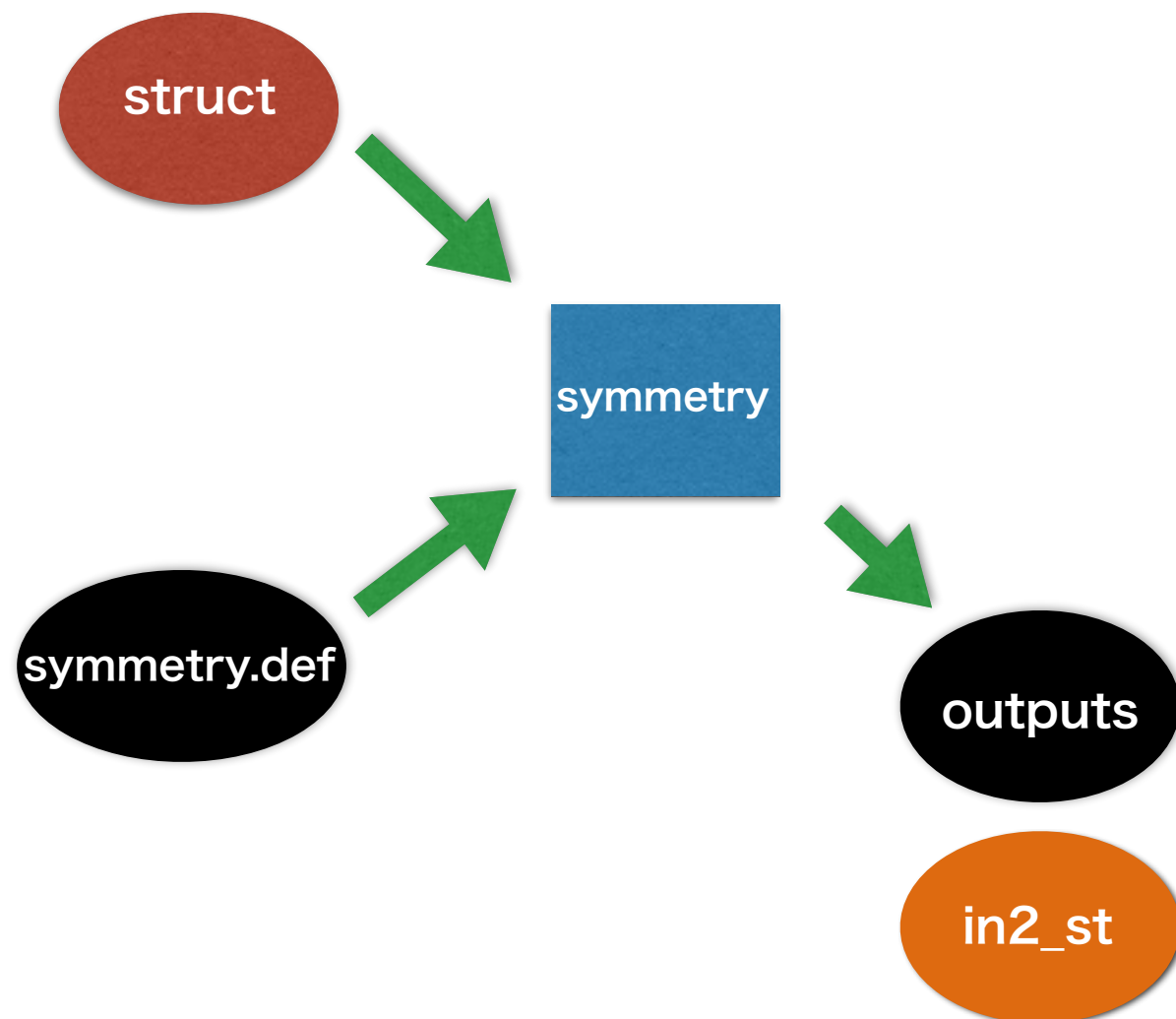
outputnn

sgroup (空間群サーチ/チェック)

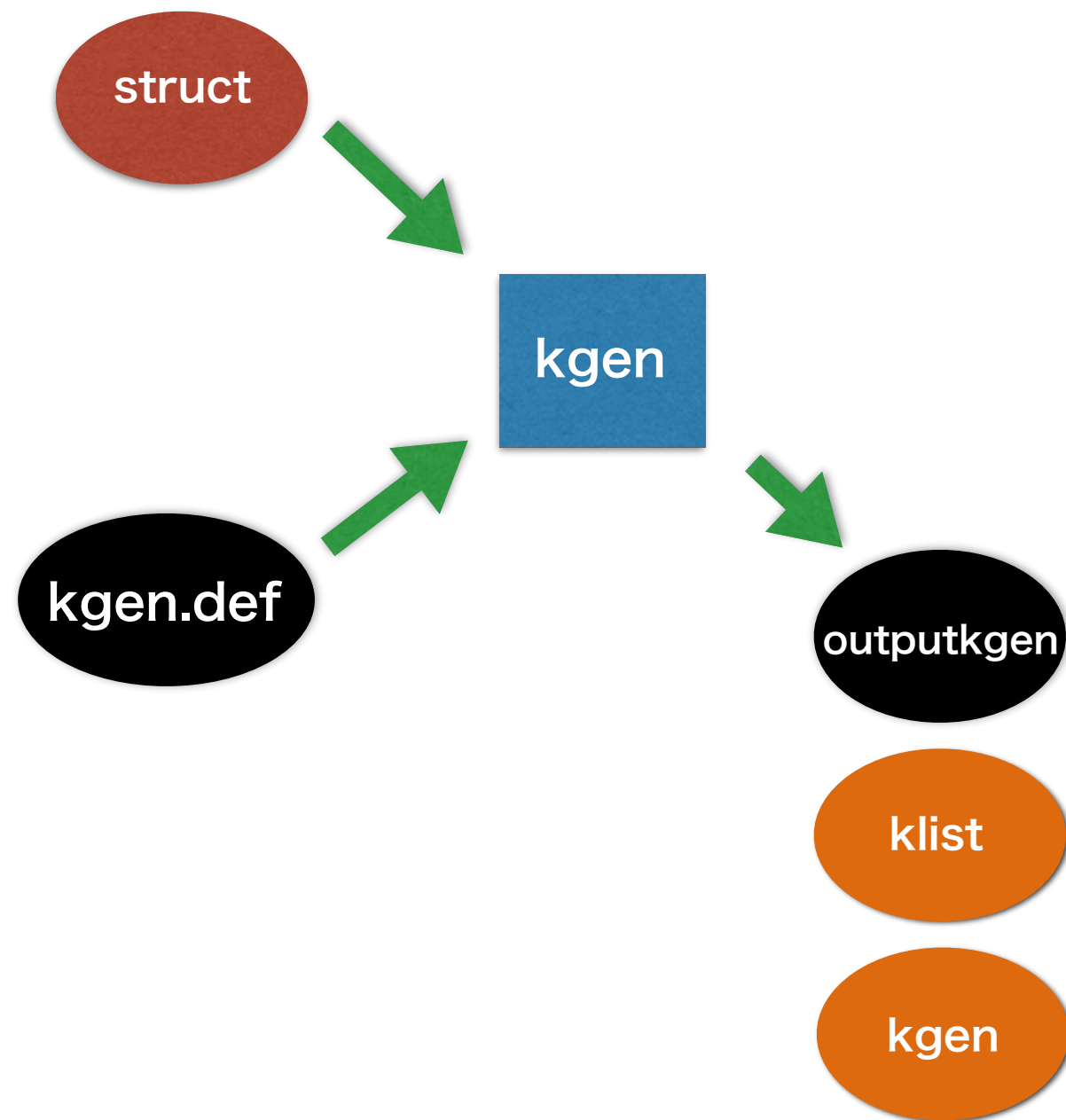


output**sgroup**

symmetry (対称化のための回転操作のサーチ/チェック)

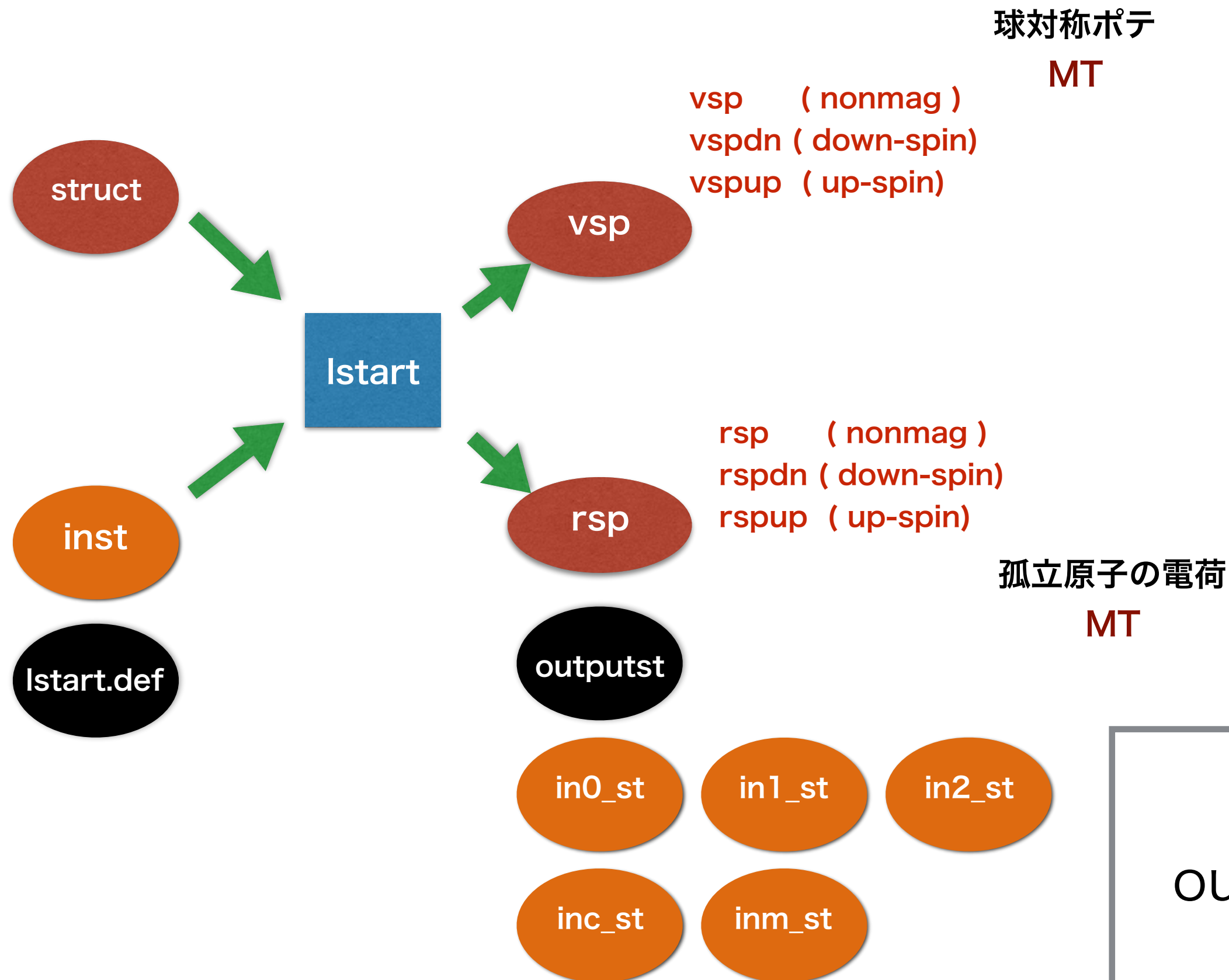


outputs**s**



output**kgen**

Istart (孤立原子の計算)



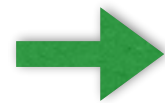
dstart (結晶電荷の作成)

rsp (nonmag)
rspdn (down-spin)
rspup (up-spin)

rsp



dstart



clmsum

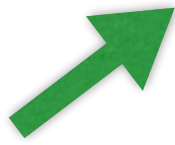
clmsum (nonmag)
clmsumdn (down-spin)
clmsumup (up-spin)

in0

in1

in2

dstart.def



outputd

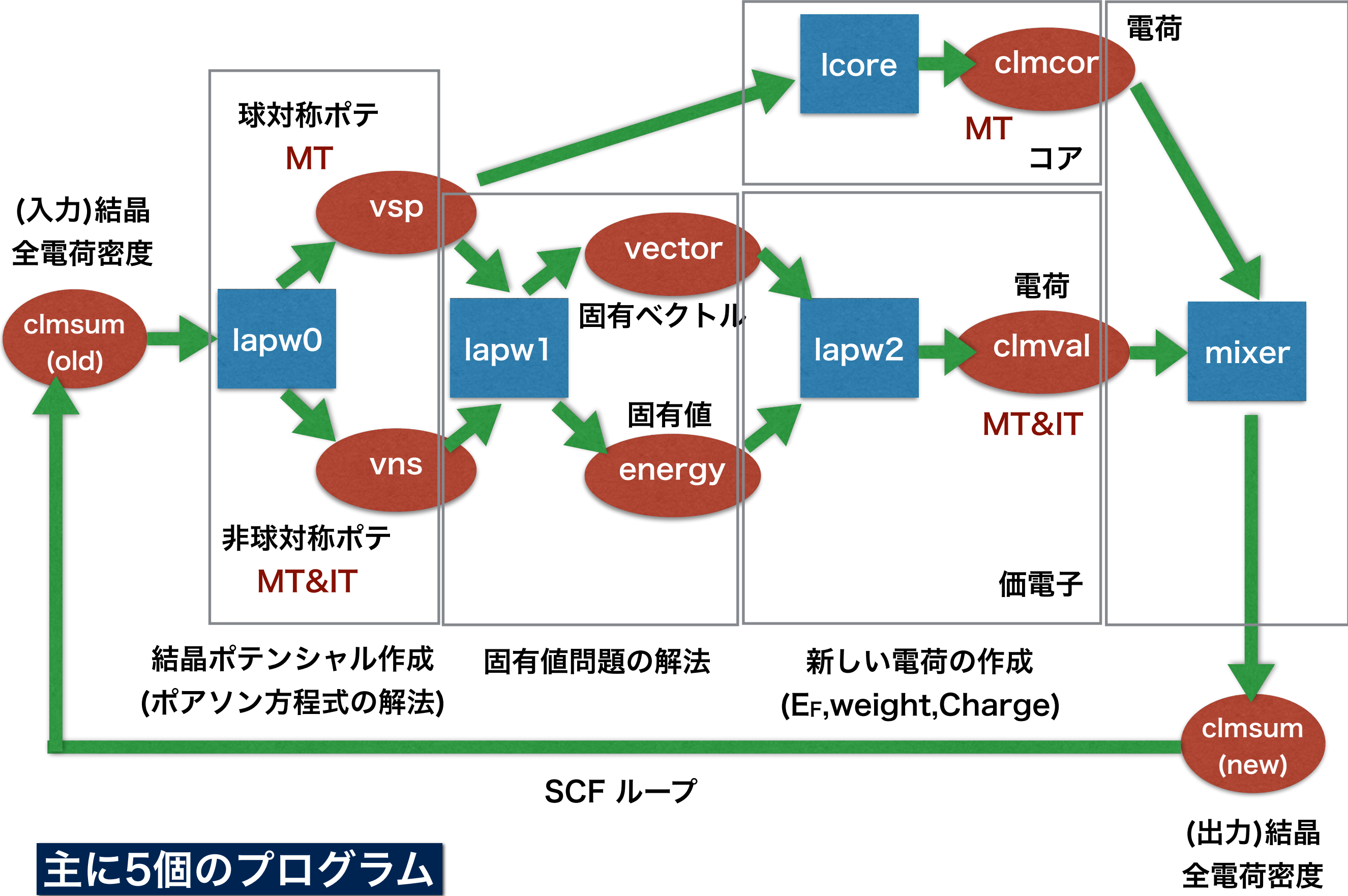
in0_std

球対称ポテ
MT

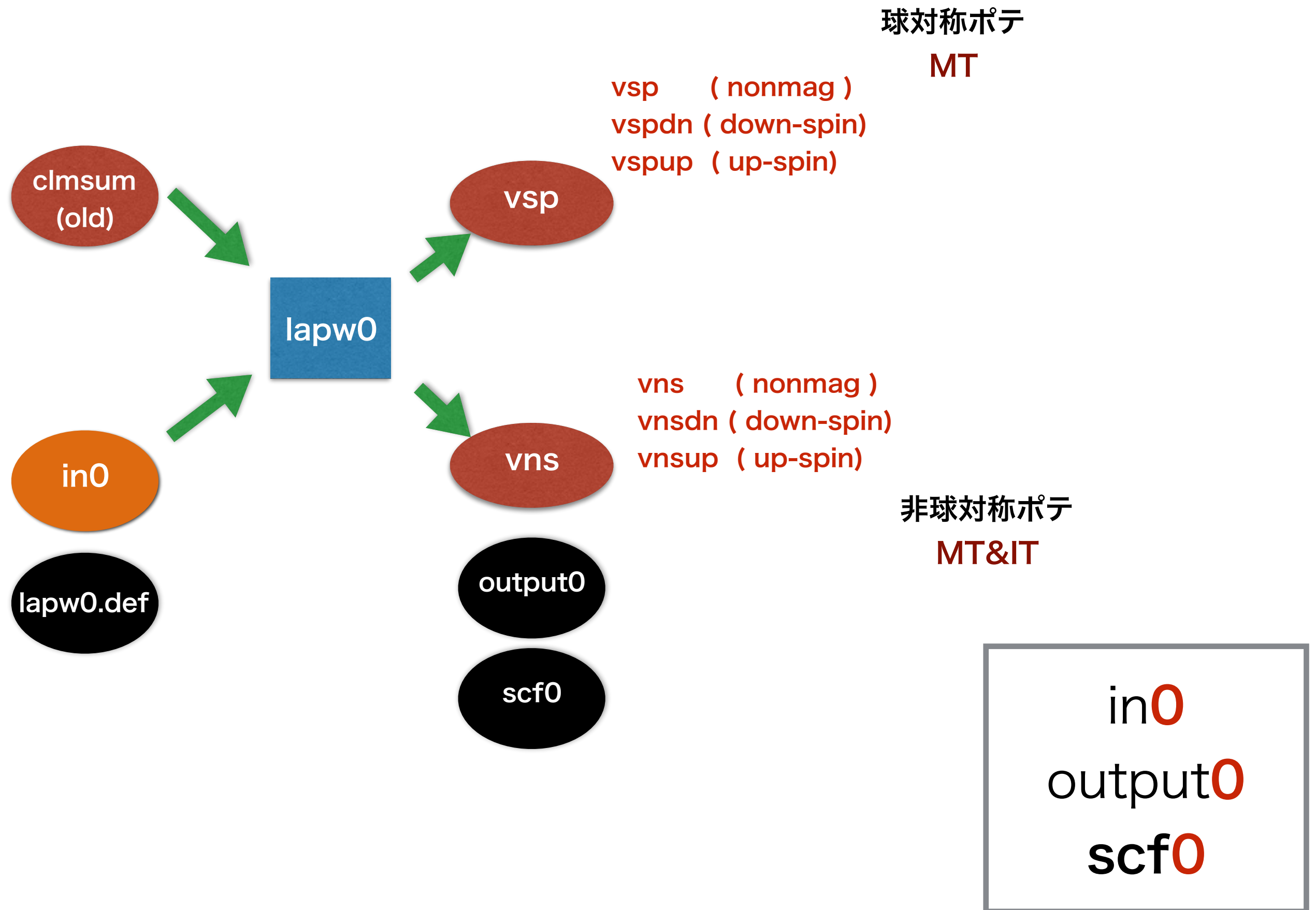
孤立原子の電荷
MT

outputd

プログラムと基本データファイルのフローの基礎



lapw0 (ポテンシャルの作成)



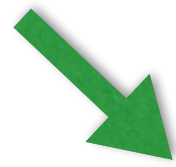
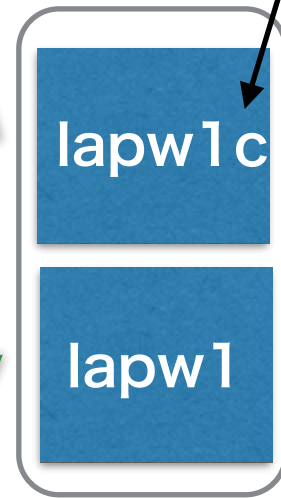
lapw1 (行列要素&対角化)

Inversion Symmetry が存在しない時(複素数がMatrix Element に混在してくる)

lapw1c: 複素数版の lapw1

結晶 球対称ポテ **MT**

vsp



vector
固有ベクトル

vector (nonmag)
vectordn (down-spin)
vectorup (up-spin)

結晶 非球対称ポテ
MT&IT

vns



固有値
energy

energy (nonmag)
energydn (down-spin)
energyup (up-spin)

in1

in1c

output1

lapw1.def

scf1

klist

in**1**
output**1**
scf**1**

lapw2 (valence電荷の作成)

Inversion Symmetry が存在しない時(複素数がMatrix Element に混在してくる)

lapw1c: 複素数版の lapw1

固有ベクトル

vector

結晶 MTポテ

vsp

固有値

energy

in2

in2c

lapw2.def

kgen

lapw2c

lapw2

電荷

clmval

MT&IT

output2

scf2

vrespval

weight

qtl

almb1m

clmval (nonmag)

clmvaldn (down-spin)

clmvalup (up-spin)

in²

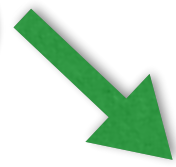
output²

scf²

lcore (core電荷の作成)

結晶 球対称ポテ MT

vsp



lcore



rsplcore

rsplcore (nonmag)
rsplcoredn (down-spin)
rsplcoreup (up-spin)

電荷



clmcor

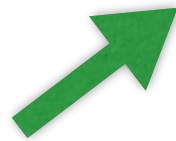
clmcor (nonmag)
clmcordn (down-spin)
clmcorup (up-spin)

MT

outputc

scfc

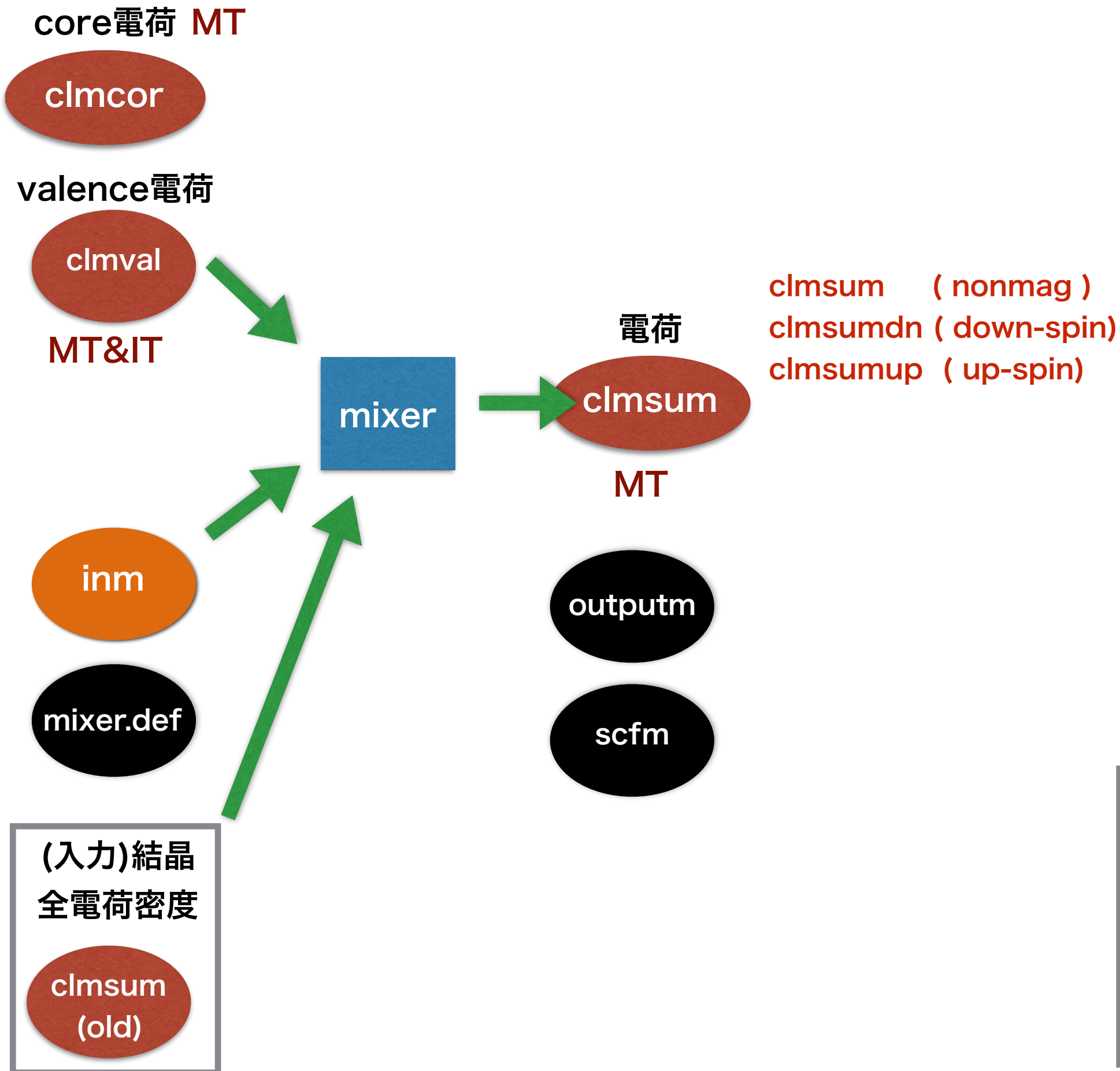
inc



lcore.def

inc
outputc
scfc

mixer (電荷のミキシング)



in**m**
output**m**
scf**m**

主に2つのスクリプト

init_lapw

setrmt

nn

sgroup

symmetry

lstart

kgen

dstart

run_lapw

ポテンシャル

lapw0

固有値問題

lapw1

電荷

lapw2

コア

lcore

ミキシング

mixer

spaghetti

band の計算(symline毎)

x lapw1 -band

x lapw2 -qtl -band

kgen

klist

cut-off

状態密度の描画(PDOS)

x lapw2 -qtl

x tetra

tetra

qtl

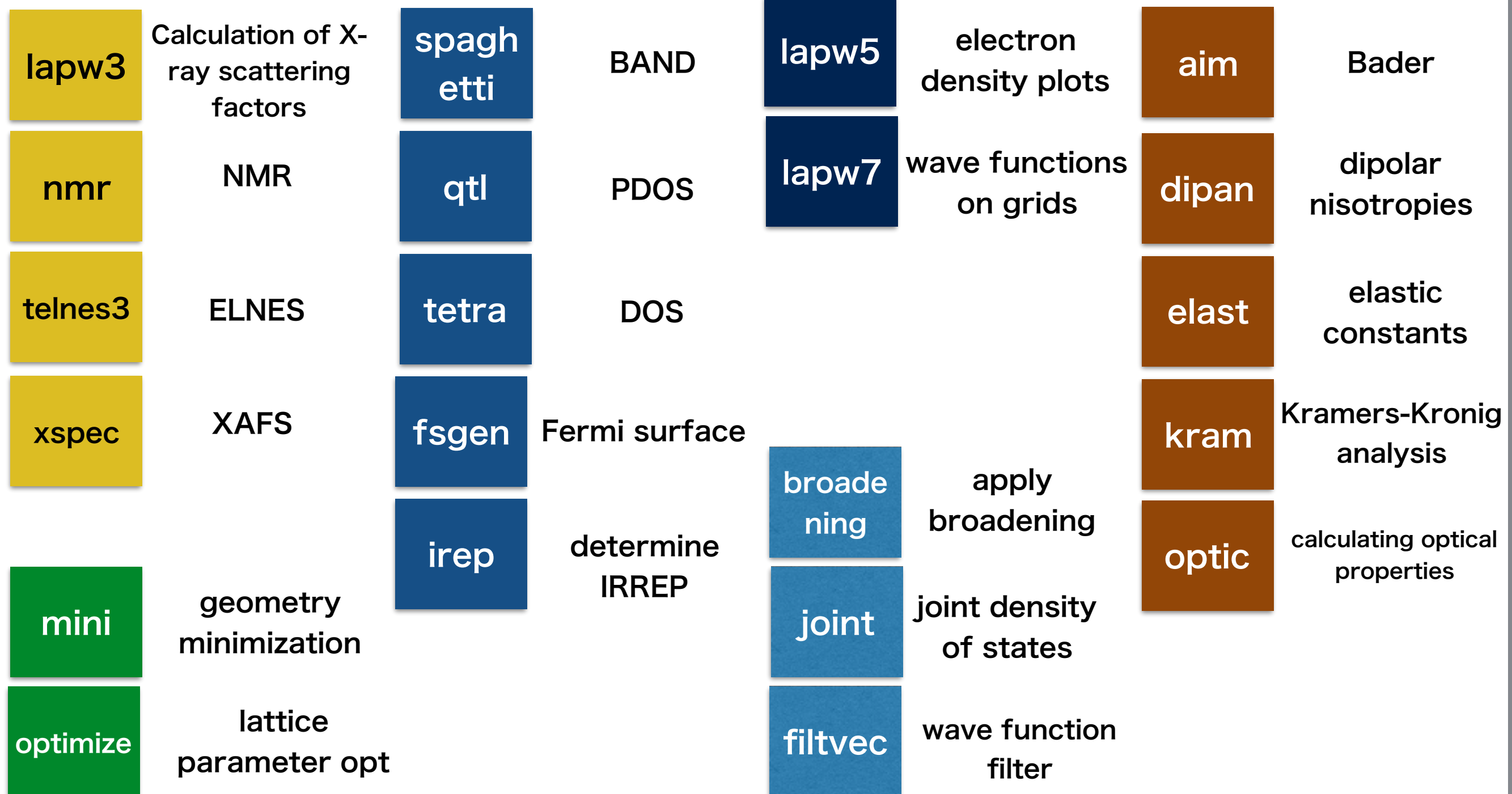
mixing

様々な計算プログラムへ接続

計算パラメータ変更と再計算

基本11

拡張21



WIEN2k を動かすための公式プログラム

基本11個

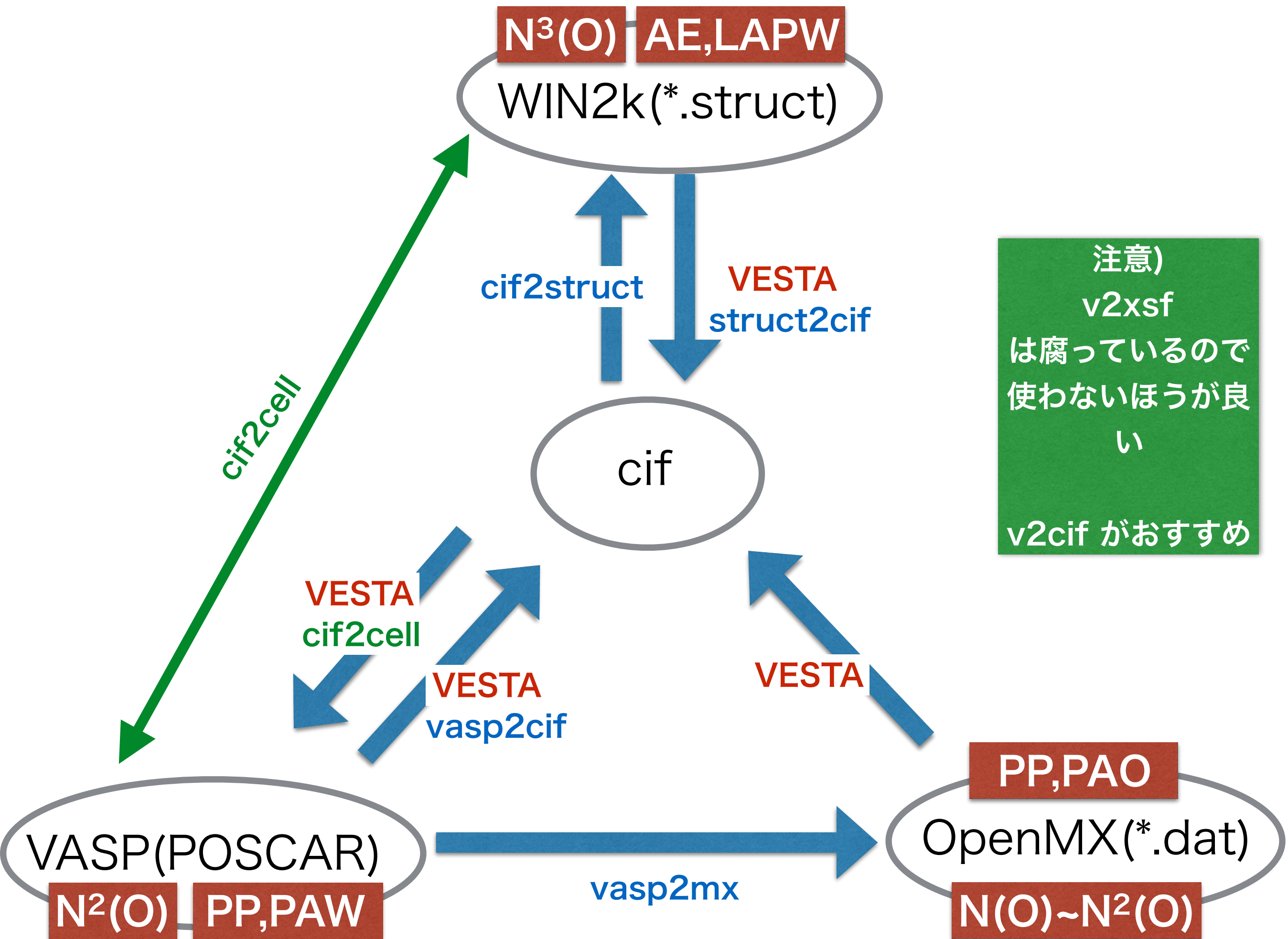
拡張21個

その他いろいろ

かなり数が多いので**ごちゃごちゃ**している
入力・出力ファイルも**てんこ盛り**

エンドユーザーレベルでも
プログラムとファイルの関係を理解しておく必要がある

結晶構造の変換



自作、VASP関係の変換ツール

K.NAKADA

Vdirect2car.pl DirectからCartesianへ

Vcar2direct.pl Cartesian から Directへ
スケール可能なオプションあり
長期間メンテナンスなし

vasp2mx

OpenMX 用へPOSCAR変換

PAO の項目は殆ど空

その他 INCAR からのコンバートは
ほぼ未実装(実装方式に迷いあり)

WIEN2k 用 自作支援プログラム

Wcase
Wclean
Wclean0
Wclean_ALL
Wene
Wget_lattice-ene
Wgetband
Wgetdos
Wgetfermi
Wgetorbital
Wldos
Wmom
Wmove
Wpdos
Wtdos

wconv_dos2gnuplotdata.py
wconv_dos2gnuplotdata.py_only-LDOS
wconv_gnuplot_number.py
wconv_intdos2gnuplotdata.py
wconv_substitution_struct.pl

woptimize

wplot_LDOS_local_spin1
wplot_LDOS_page_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_LDOS_page_spin1
wplot_LDOS_page_spin2
wplot_LDOS_spin1
wplot_PDOS_eg-t2g_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_PDOS_eg-t2g_spin1
wplot_PDOS_eg-t2g_spin2
wplot_PDOS_hex-d_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_PDOS_hex-d_spin1
wplot_PDOS_hex-d_spin2
wplot_PDOS_hex-sp_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_PDOS_hex-sp_spin1
wplot_PDOS_hex-sp_spin2
wplot_TDOS_spin
wplot_TDOS_spin1
wplot_TDOS_spin2

私の支援プログラム群の基本ルール

LA*** : HiLAPW用

V*** : VASP用

W*** : WIEN2k用

AI*** : FHI-AIMS用

MX*** : OpenMX用

AB*** : ABINIT用

BD*** : BigDFT用

基本的には *** には同じ機能性と
同じような名前が入る

私の計算プログラムの支援プログラム(群)の基本ルール

LA*** : HiLAPW用

V*** : VASP用

W*** : WIEN2k用

AI*** : FHI-AIMS用

MX*** : OpenMX用

AB*** : ABINIT用

BD*** : BigDFT用

大文字から始まるシリーズ
単一プログラムとして完結している

AWK, C-shell, B-shell, Perl, Python, C, Fortran

適当に混ざってます

例外)

wconv_dos2gnuplotdata.py

wconv_dos2gnuplotdata.py_only-LDOS

wconv_gnuplot_number.py

wconv_intdos2gnuplotdata.py

wconv_substitution_struct.pl

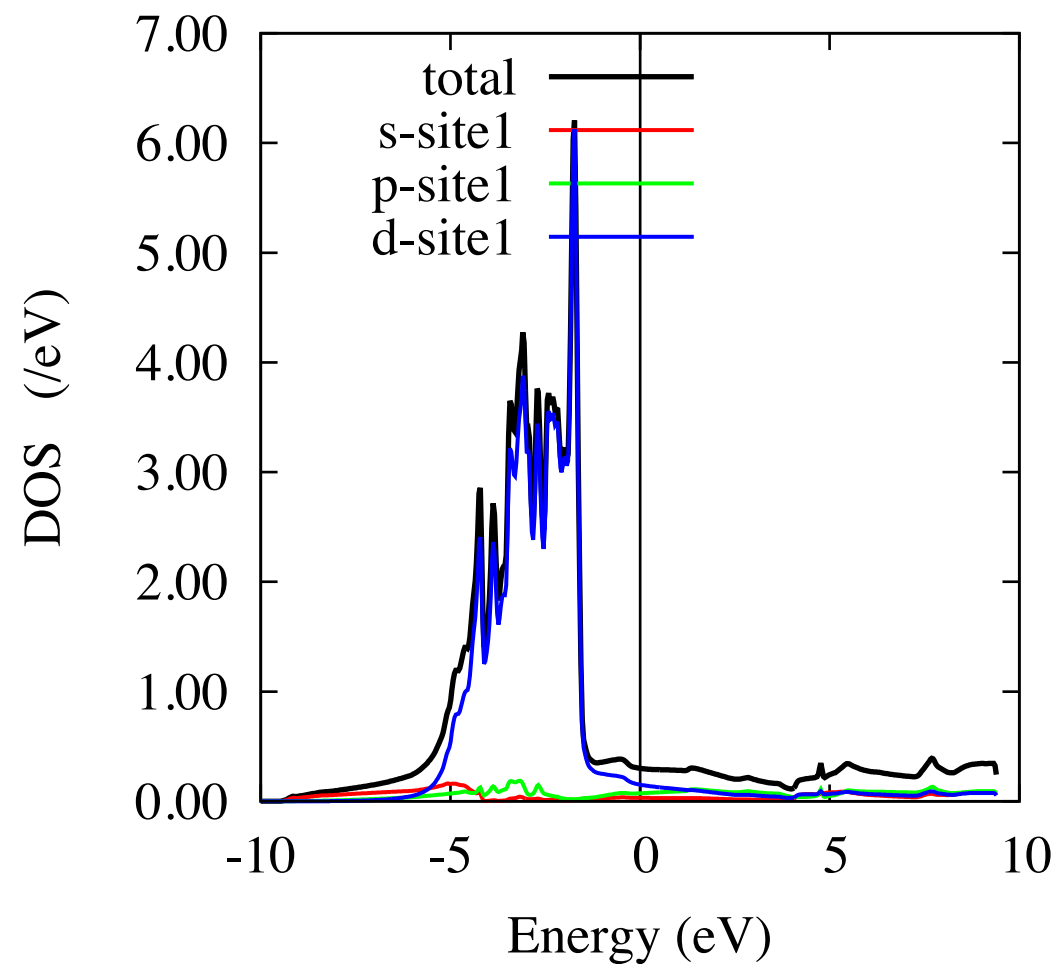
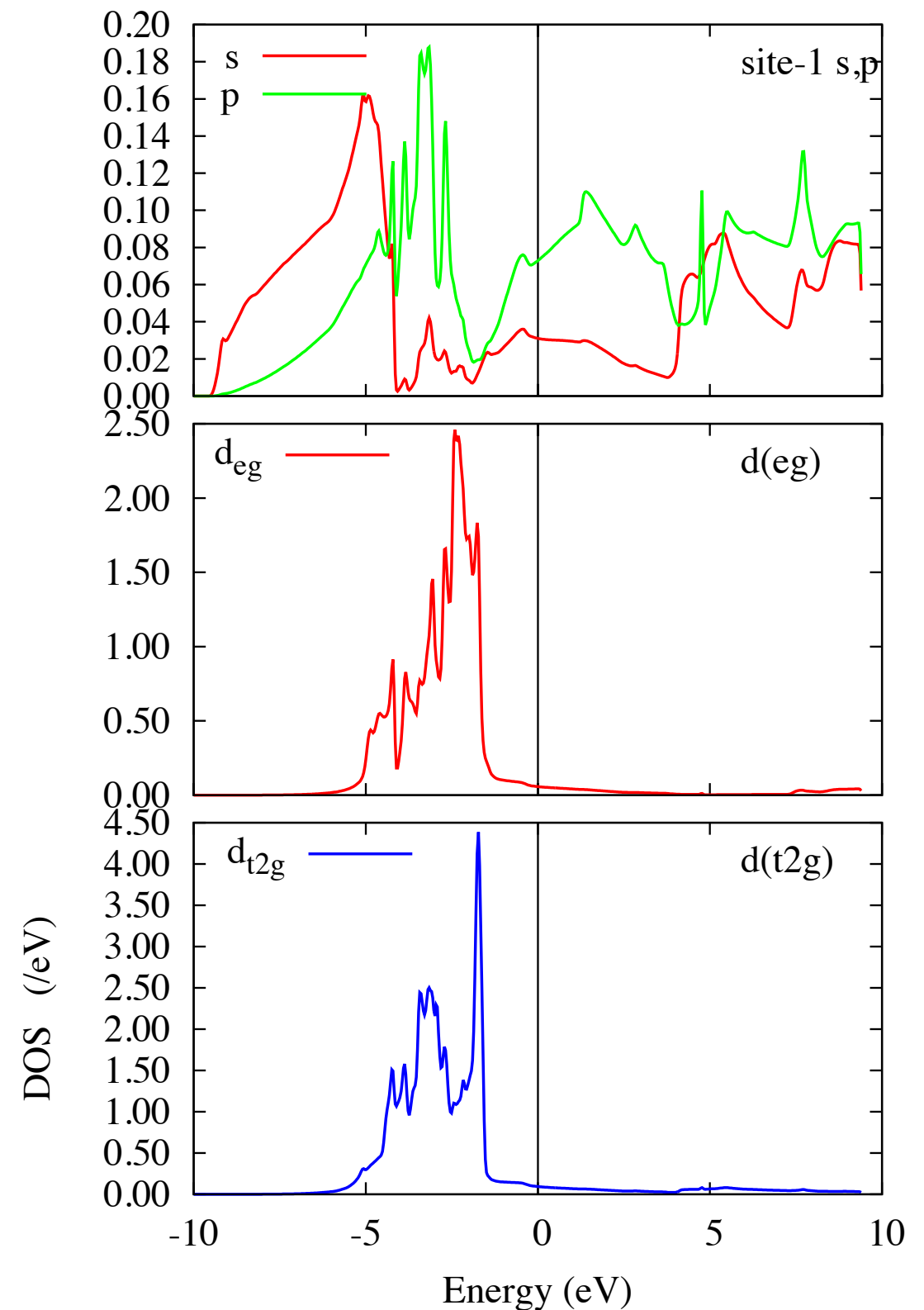
wconv_*

**WIEN2k 用の各種コンバーターのサブプログラム
(他のスクリプトから呼び出すことを念頭に作られている)**

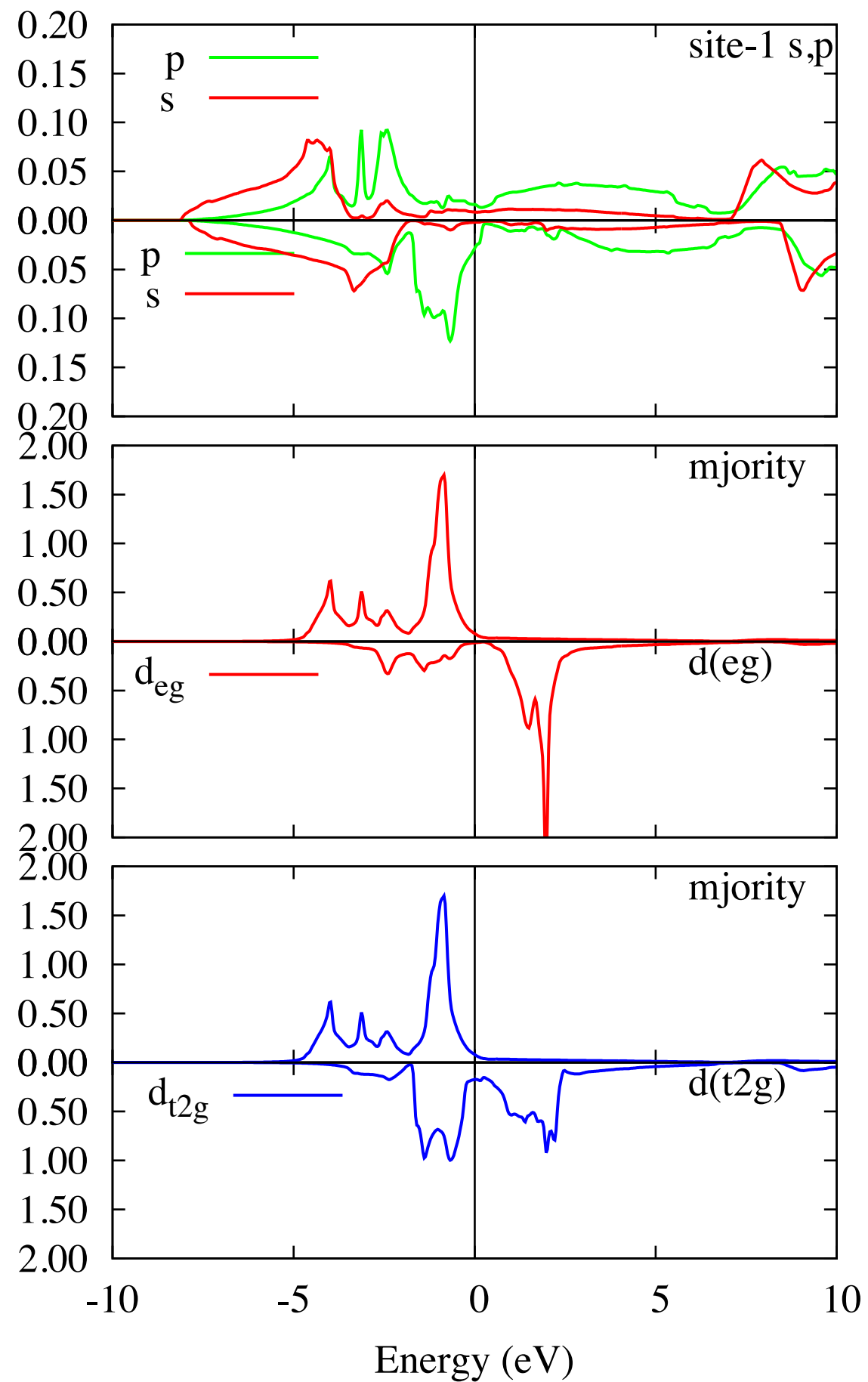
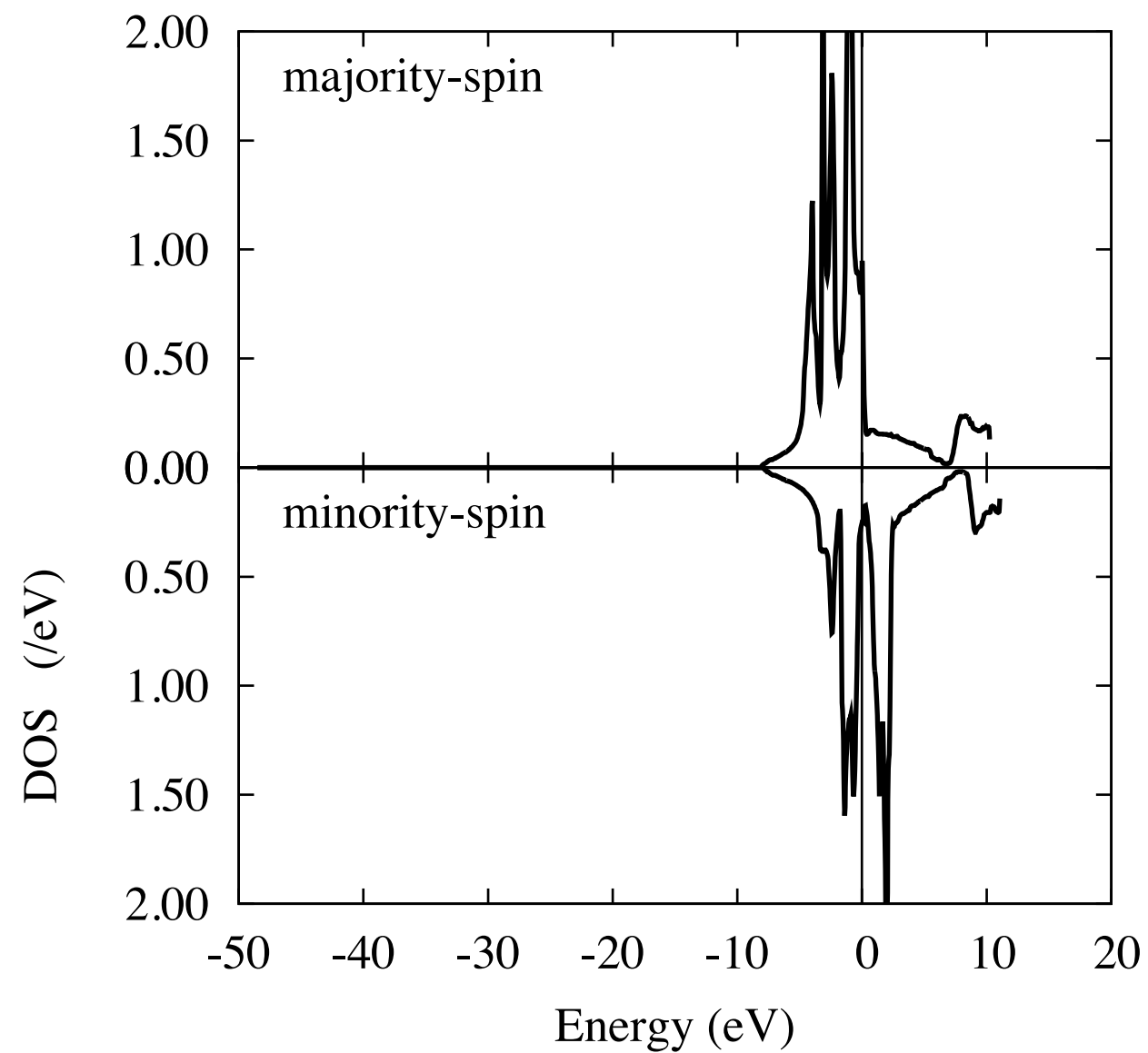
wplot_LDOS_local_spin1
wplot_LDOS_page_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_LDOS_page_spin1
wplot_LDOS_page_spin2
wplot_LDOS_spin1
wplot_PDOS_eg-t2g_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_PDOS_eg-t2g_spin1
wplot_PDOS_eg-t2g_spin2
wplot_PDOS_hex-d_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_PDOS_hex-d_spin1
wplot_PDOS_hex-d_spin2
wplot_PDOS_hex-sp_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_PDOS_hex-sp_spin1
wplot_PDOS_hex-sp_spin2
wplot_TDOS_spin
wplot_TDOS_spin1
wplot_TDOS_spin2

状態密度プロット
スクリプト

定番の解析（プロット）を一発で EPS ファイル化する



FCC nonmagnetic Cu



BCC ferro Fe

BACKUP	Vcom11SOC_p.pl	Vldos2	t2t
INCAR	Vcom11SOC_s.pl	Vldos2.pl	vasp2cif
KPOINTS	Vcom11SOC_t.pl	Vldos_AB.pl	vasp2mx
KPOINTS_BCC	Vcom11com10	Vmove	vasp2xyz.sh
KPOINTS_FCC	Vcom11com10SOC	Vpdos	voptimize
KPOINTS_FCC2_mistake	Vcom11com10SOC_d	Vpdos.pl	vplot_LDOS+spd_spin1_page.csh
KPOINTS_FCC3	Vcom11com10SOC_p	Vpdos1	vplot_LDOS+spd_spin1_pageB.csh
KPOINTS_HEX3	Vcom11com10SOC_s	Vpdos1.pl	vplot_LDOS+spd_spin2.csh
KPOINTS_HEX4	Vcom11com10_d	Vpdos2	vplot_LDOS+spd_spin2_page.csh
KPOINTS_HEX5	Vcom11com10_p	Vpdos2.pl	vplot_LDOS+spd_spin2_pageB.csh
KPOINTS_HEX6_K-G-M	Vcom11com10_s	Vpdos_AB.pl	vplot_LDOS+tot_sp_spin1.csh
KPOINTS_SC_GM	Vconv.csh	Vplot_PCDAT.awk	vplot_LDOS+tot_spin1.csh
Max.pl	Vcopy	Vselective.pl	vplot_LDOS+tot_spin2.csh
Min.pl	Vcopy2	Vshift	vplot_PDOS+d-cubic_spin2.csh
NQSjobs	Vdirect2car.pl	Vshift2	vplot_PDOS+d-hex_spin1.csh
PBSjobs.pl	Vdos11to10.pl	Vshift3	vplot_PDOS+d-hex_spin2.csh
POSCAR_BCC	Vdrift	Vshift4	vplot_PDOS+eg+t2g_spin1.csh
POSCAR_FCC	Vdyna	Vsplit_parchg.sh	vplot_PDOS+eg+t2g_spin2.csh
POSCAR_HCP	Vfermi	Vstart	vplot_PDOS+spd_spin1.csh
README.euc	Vforce	Vstart1	vplot_PDOS+spd_spin2.csh
README_band.euc	VgetBader	Vstart2	vplot_PDOS+tot+sp_spin1.csh
VEE	VgetBaderSCF	Vvesta	vplot_PDOS+tot+sp_spin2.csh
VEI	Vget_lattice_ene	Vvolume	vplot_TDOS+INT_spin1.csh
VEo	Vgetband	Vxdat	vplot_TDOS+INT_spin2.csh
VGETSO	Vgetdirecv.pl	chgdiff.pl	vplot_TDOS_spin1.csh
VP	Vgetdirv.pl	chgspin.sh	vplot_TDOS_spin2.csh
VatomAvgZ.pl	Vgetdos	chgsum.pl	vplot_VecDirect_xy.pl
VatomDistance.pl	Vgetelf	chgsum5.pl	vplot_VecReciprocal_xy.pl
Vband	Vgetfermi.pl	distance_between_layer.pl	vplot_band.pl
Vband.pl	Vgetgap.pl	fit_data.sh	vplot_band_both.pl
Vband1	Vgetlae	graphene	vplot_band_index.pl
Vband2	VgetlaeSCF	ppmake	vplot_com10.pl
Vcar2direct.pl	Vgetmap	ppmake_LDA	vplot_com10SOC.pl
Vchg2spin	Vgetmom.pl	ppmake_LDA.52	vplot_com11.pl
Vchgsum.pl	Vgetrecv.pl	ppmake_PBE	vplot_com11SOC.pl
Vclean	Vgetsoi	ppmake_PBE.52	vplot_drift.pl
Vcom1	Vgetspin	ppmake_USPP	vplot_energy.pl
Vcom10.pl	Vgetstart	re-socket.sh	vplot_force.pl
Vcom10SOC.pl	Vgettmom.pl	sym.dat	vplot_osz.pl
Vcom11	Vldos	sym_GHNPNG	vplot_xdat.pl
Vcom11.pl	Vldos.pl	sym_GMKG	ztail
Vcom11SOC.pl	Vldos1	sym_MGKM	
Vcom11SOC_d.pl	Vldos1.pl	sym_WLGXKG	

for VASP

計算の実例 (注意すべき点)

カットオフ(波動関数)

波動関数：平面波基底の大きさ：RKmax

波動関数：球面波の展開リミット：Imax

カットオフ(ポテンシャル&チャージ)

フルポテンシャルの展開精度：VNT_Imax

電荷FFT: Gmax

エネルギーウィンドウ(固有値)

エネルギーウィンドウ(チャージ)

コアと価電子の境界指定

コアと価電子のスピン状態の指定

各軌道のLAPW/APW+lo の指定

各軌道のエネルギーパラメータ

各軌道のエネルギーパラメーター探索刻み

各軌道のLO導入の指定およびEパラメータ

各LO軌道のEパラメータおよびパラメータ探索刻み

積分方法(スメアリング指定)

ミキシングレート & ミキシング方法

$$\phi_{k_n}(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_n)K \cdot r} & (k_n = k + K) \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k_n} u_{vl}(r', E) Y_{lm}^l(\hat{r}') \end{cases}$$

$$R_{MT} K_{\max} = 7.0 \quad \left(K_{\max} = \frac{7.0}{R_{MT}} \right)$$

$$\left(\frac{R_{MT} K_{\max}}{R_{MT}} \right)^2 \times 13.6 = \text{cut-off Energy (eV)}$$

$R_{MT} = 2.33$ (一番最小のMT半径)

$E_{\text{ncut}} = 123 \text{ eV}$

LAPW: 6~10

APW: 5~9

変分の自由度に直結

WFFIL EF=.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)

7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT)

0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)

1 0.30 0.000 CONT 0

1 -3.75 0.001 STOP 0

2 0.30 0.005 CONT 0

0 0.30 0.000 CONT 0

K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 16 emin / de (emax=Ef+de) / nband

- ★ APW+lo基底はMT球の外で0となるので局在化軌道で有利
局在化している3d電子、4f電子だけを APW指定するとお得
- ★ 逆に分子等のIT領域が多いと損をすることがある
- ★ APW基底もLAPW基底も収束すれば結果は同じ

LAPW: 6~10
APW: 5~9

同じ精度で計算する場合は RKmax が一つ小さくてすむ

➡ 最大で基底の数が50%小さくなる（計算時間は一桁短い）

WFFIL EF=.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)

7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT)

0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)

1	0.30	0.000	CONT	0
1	-3.75	0.001	STOP	0
2	0.30	0.005	CONT	0
0	0.30	0.000	CONT	0

LAPW=0, APW=1

K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 16 emin / de (emax=Ef+de) / nband

$$\phi_{k_n}(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_n)K \cdot r} \\ \sum_{lm} A_{vlm}^{k_n} u_{vl}(r', E_l) Y_{lm}^l(\hat{r}') \end{cases}$$

Non Spherical part の LM展開されているV

$$H_{n,m}^{NS} = \langle \Phi_l | V_{LM}^{NS} | \Phi_{l'} \rangle$$

変分の自由度に直結

計算の精度に直結 (変分の自由度に効く?)

WFFIL EF=-5.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)
 7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT)
 0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
 1 0.30 0.000 CONT 0
 1 -3.75 0.001 STOP 0
 2 0.30 0.005 CONT 0
 0 0.30 0.000 CONT 0
 K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 16 emin / de (emax=Ef+de) / nband

lapw2 のあとに自動で最新のEFが書き込まれる

```
WFFIL EF=.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)
7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -3.75 0.001 STOP 0
2 0.30 0.005 CONT 0
0 0.30 0.000 CONT 0
K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 16 emin / de (emax=Ef+de) / nband
```

Istart の入力で -6.0 Ry を選択した時

固有値を探すEnergy Windowの上限

$$e_{\max} = E_F + de$$

Istart で入力した valence/core の区分エネルギーから -3.0 Ry
したエネルギーが自動で case.in1 の emin に書き込まれる

TOT (TOT,FOR,QTL,EFG,FERMI)

-12.00 14.00 0.50 0.05 1 EMIN, NE, ESEPERMIN, ESEPERO, iqtlsave

TETRA 0.000 (GAUSS,ROOT,TEMP,TETRA,ALL eval)

0 0 4 0 4 4 6 0 6 4

12.00

GMAX

NOFILE FILE/NOFILE write recprlist

GMAX

$$\rho(r) = \sum_G \rho_G e^{iGr}$$

電荷のFFTに用いる逆格子の最大のGMAX

$$\rho(r) = \sum_{LM} \rho_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{r})$$

outputd

ログのチェック

dstart

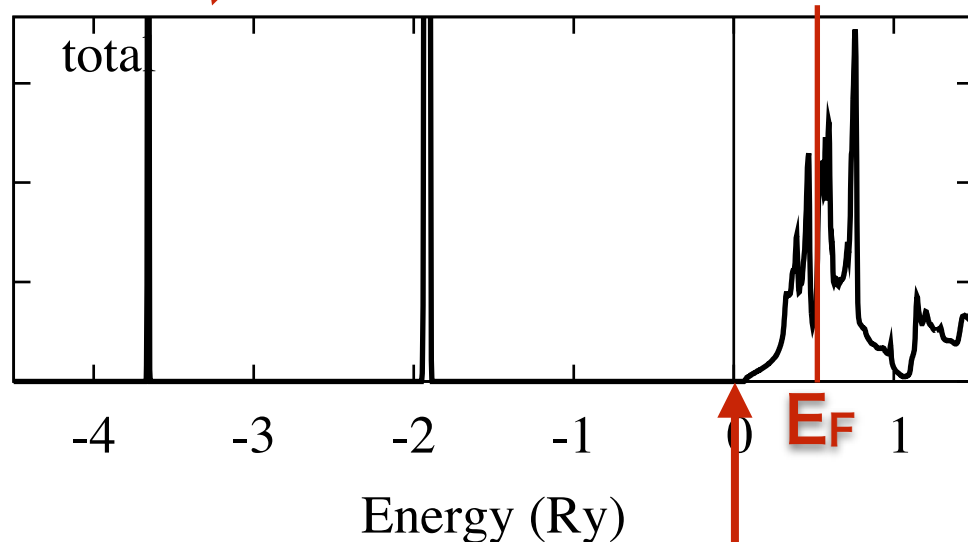
gmin = 6.00858

gmax = 12.00000

gmax > gmin を確認


```
TOT      (TOT,FOR,QTL,EFG,FERMI)
-12.00  14.00  0.50 0.05 1  EMIN, NE, ESEPERMIN, ESEPERO, iqtlsave
TETRA    0.000  (GAUSS,ROOT,TEMP,TETRA,ALL  eval)
  0 0 4 0 4 4 6 0 6 4
12.00      GMAX
NOFILE    FILE/NOFILE  write recprlist
```

ESEPERO 最小のギャップ(これより小さいギャップは無視する(そのギャップでは区分させない))



ESEPERMIN, ESEPERO

-in1new オプションで計算を動かした時に初めて意味を持つ。自動でエネルギーパラメーターを作るときに、コアと価電子の自動区分のためのパラメータ

$E_F - ESEPERMIN$

コアと価電子の区分を自動で探し始める Start Energy


```
TOT          (TOT,FOR,QTL,EFG,FERMI)
-12.00      14.00  0.50 0.05  1  EMIN, NE, ESEPERMIN, ESEPERO, iqtlsave
TETRA      0.000  (GAUSS,ROOT,TEMP,TETRA,ALL  eval)
0 0 4 0 4 4 6 0 6 4
12.00      GMAX
NOFILE      FILE/NOFILE  write recprlist
```



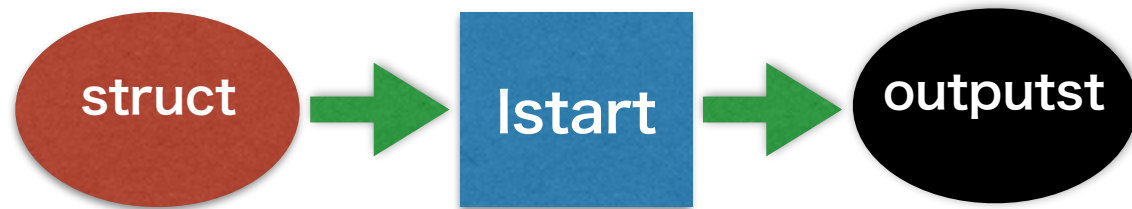
TETRA: tetrahedron method

GAUSS: gaussian smearing method (eval=0.002 くらいが良い感じ全エネルギーとなる)

```
GAUSS      0.002  (GAUSS,ROOT,TEMP,TETRA,ALL  eval)
```

コアとして扱う軌道と価電子として扱う軌道の選択

init_lapw -ecut -6.0 in batch mode: energy separation between core/
valence (default: -6.0 Ry)



lstart の入力で -6.0 Ry を選択した時

孤立原理の計算



case.outputst

	E-up(Ry)	E-dn(Ry)	Occupancy	q/sphere	core-state	
1S	-513.968383	-513.968383	1.00	1.00	1.0000	T
2S	-59.856448	-59.856448	1.00	1.00	1.0000	T
2P*	-51.562227	-51.562227	1.00	1.00	1.0000	T
2P	-50.644521	-50.644521	2.00	2.00	1.0000	T
3S	-6.572983	-6.572983	1.00	1.00	0.9994	T
3P*	-4.161616	-4.161616	1.00	1.00	0.9977	F
3P	-4.049969	-4.049969	2.00	2.00	0.9974	F
3D*	-0.284873	-0.284873	2.00	2.00	0.9003	F
3D	-0.274900	-0.274900	1.50	1.50	0.8970	F
4S	-0.312542	-0.312542	0.50	0.50	0.2690	F

core

-6.0 Ry

valence

dstart

lapw1

価電子として扱う軌道毎の設定 エネルギーパラメータ

in1

Global: Energy Parameter

Global: LAPW=0, APW=1

WFFIL EF=.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)

7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT)

0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)

1	0.30	0.000	CONT	0	4p
1	-3.75	0.001	STOP	0	3p
2	0.30	0.005	CONT	0	3d
0	0.30	0.000	CONT	0	4s

3p semi-core を LAPW+LO で扱う

K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 16 emin / de (emax=Ef+de) / nband

LAPW=0, APW=1

Energy Parameter (線形化のEパラメータ)

ATOMIC SPHERE DEPENDENT PARAMETERS FOR ATOM Fe1

:e_0001: OVERALL ENERGY PARAMETER IS 0.3833

OVERALL BASIS SET ON ATOM IS LAPW

:E1_0001: E(1)= 0.3833

LAPW

:E1_0001: E(1)= -3.3366

LOCAL ORBITAL

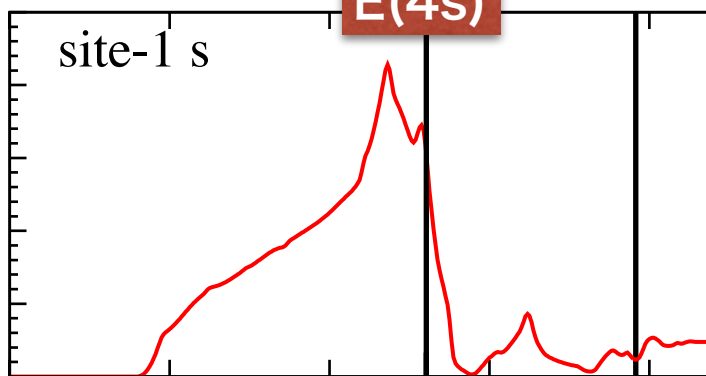
:E2_0001: E(2)= 0.4800

LAPW

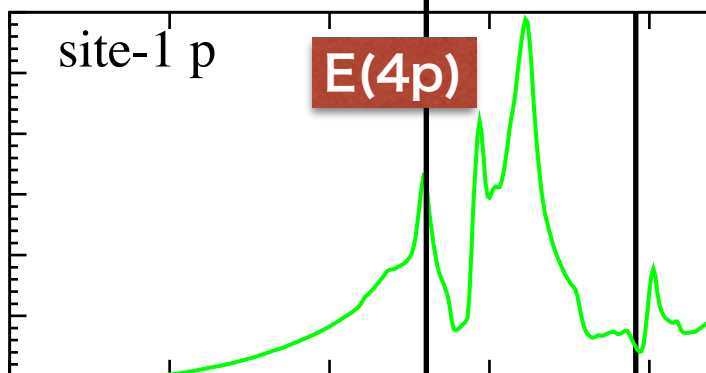
:E0_0001: E(0)= 0.3833

LAPW

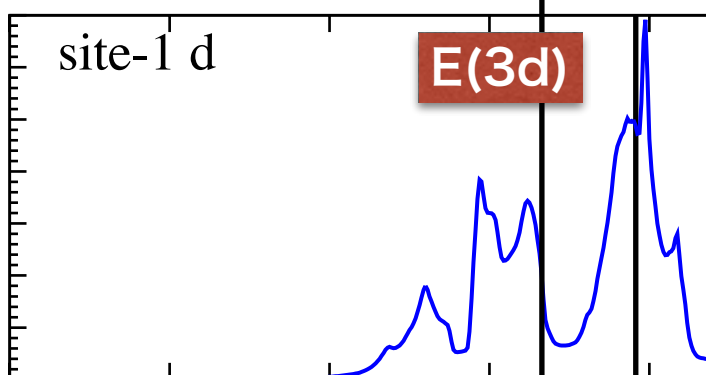
E(4s)



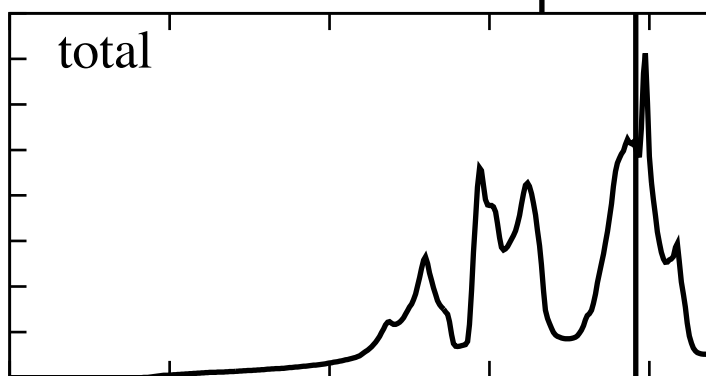
E(4p)



E(3d)



total



Energy (Ry)

E(4p)

E(3p)

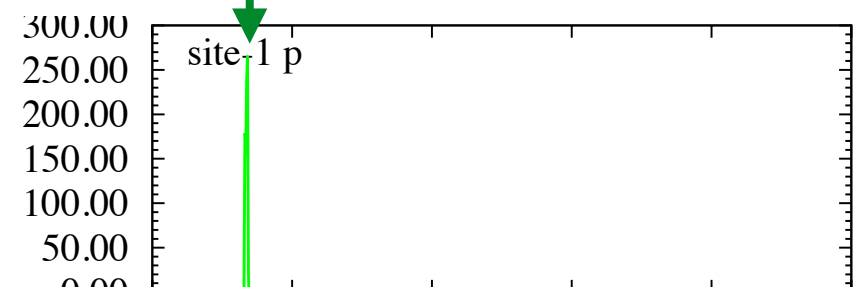
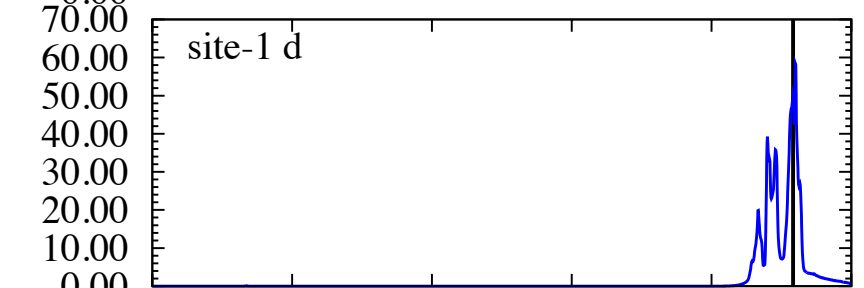
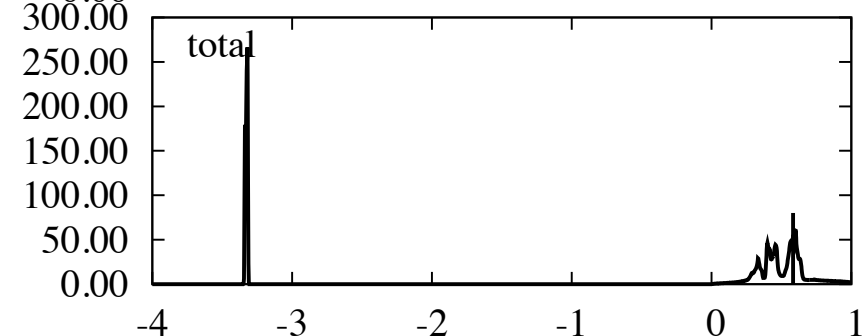
E(3d)

E(4s)

E(BOTTOM)= -3.381 E(TOP)= -3.292 1 2 137

E(BOTTOM)= 0.222 E(TOP)= 0.738 0 1 129

semi-core 3p



scf

基底関数のチェック

$$R_{MT}K_{\max} = 7.0$$

:RKM : MATRIX SIZE **46** **LOs:** **3** **RKM= 6.61** WEIGHT= 1.00 PGR:

$$46=43+3$$

コアの染み出しのチェック

outputst

かなり浅いコア

core

	E-up(Ry)	E-dn(Ry)	Occupancy	q/sphere	core-state	
1S	-513.968383	-513.968383	1.00	1.00	1.0000 T	1s ⁽²⁾
2S	-59.856448	-59.856448	1.00	1.00	1.0000 T	2s ⁽²⁾
2P*	-51.562227	-51.562227	1.00	1.00	1.0000 T	2p ⁽³⁾
2P	-50.644521	-50.644521	2.00	2.00	1.0000 T	2p ⁽³⁾
3S	-6.572983	-6.572983	1.00	1.00	0.9994 T	3s ⁽²⁾
3P*	-4.161616	-4.161616	1.00	1.00	0.9977 F	
3P	-4.049969	-4.049969	2.00	2.00	0.9974 F	

valence

TOTAL CORE-CHARGE: 12.000000
TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE: 11.998803
TOTAL CORE-CHARGE OUTSIDE SPHERE: **0.001197**

コアの問題として取り扱った軌道が価電子帯へ出て行ってしまっているために、
コアからしみだしている

TOTAL CORE-CHARGE:	12.000000
TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE:	11.998803
TOTAL CORE-CHARGE OUTSIDE SPHERE:	0.001197

コアの問題として取り扱った軌道が価電子帯へ出て行っているために、
コアからしみだしている

コアと価電子の直交の破れ

染み出しが大きい時は(LOを入れずに対応するには) .lcore という
空ファイルを用意しておくと、染み出し補正の式が有効になる

WFFIL EF=.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)
 7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
 0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)

1	0.30	0.000	CONT	0
1	-3.75	0.001	STOP	0
2	0.30	0.005	CONT	0
0	0.30	0.000	CONT	0

← 3p semi-core を LAPW+LO で扱う

K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 16 emin / de (emax=Ef+de) / nband



WFFIL EF=.5787171351 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)
 7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
 0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)

1	0.30	0.000	CONT	0
1	-3.75	0.001	STOP	0
2	0.30	0.005	CONT	0
0	0.30	0.000	CONT	0

0	-6.50	0.005	STOP	0
---	-------	-------	------	---

← 3s semi-core を LAPW+LO で扱う

K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 16 emin / de (emax=Ef+de) / nband

Istart

Istart の入力で **-9.0 Ry** を選択(3s をコアから価電子へ)

scf

基底関数のチェック

$$R_{MT} K_{\max} = 7.0$$

:RKM : MATRIX SIZE **46** **LOs:** **3** **RKM= 6.61** WEIGHT= 1.00 PGR:

$$46=43+3$$

:RKM : MATRIX SIZE **47** **LOs:** **4** RKM= 6.61 WEIGHT= 1.00 PGR:

local orbital が増えたため、基底が増えた
(3s semi-core を LAPW+LO で扱う)

outputst

コアの染み出しのチェック

TOTAL CORE-CHARGE:	12.000000
TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE:	11.998803
TOTAL CORE-CHARGE OUTSIDE SPHERE:	0.001197



TOTAL CORE-CHARGE:	10.000000
TOTAL CORE-CHARGE INSIDE SPHERE:	10.000000
TOTAL CORE-CHARGE OUTSIDE SPHERE:	0.000000

コアの染み出しが消えた！！

DOS関連プログラム

Wcase
Wclean
Wclean0
Wclean_ALL
Wene
Wget_lattice-ene
Wgetband
Wgetdos
Wgetfermi
Wgetorbital
Wldos
Wmom
Wmove
Wpdos
Wtdos

wconv_dos2gnuplotdata.py
wconv_dos2gnuplotdata.py_only-LDOS
wconv_gnuplot_number.py
wconv_intdos2gnuplotdata.py
wconv_substitution_struct.pl

woptimize

wplot_LDOS_local_spin1
wplot_LDOS_page_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_LDOS_page_spin1
wplot_LDOS_page_spin2
wplot_LDOS_spin1
wplot_PDOS_eg-t2g_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_PDOS_eg-t2g_spin1
wplot_PDOS_eg-t2g_spin2
wplot_PDOS_hex-d_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_PDOS_hex-d_spin1
wplot_PDOS_hex-d_spin2
wplot_PDOS_hex-sp_spin -> wplot_TDOS_spin
wplot_PDOS_hex-sp_spin1
wplot_PDOS_hex-sp_spin2
wplot_TDOS_spin
wplot_TDOS_spin1
wplot_TDOS_spin2

私の支援プログラム群の基本ルール

LA***	: HiLAPW用
V***	: VASP用
W***	: WIEN2k用
AI***	: FHI-AIMS用
MX***	: OpenMX用
AB***	: ABINIT用
BD***	: BigDFT用

基本的には *** には**同じ機能性**と
同じような名前が入る

私の計算プログラムの支援プログラム(群)の基本ルール

LA*** : HiLAPW用

V*** : VASP用

W*** : WIEN2k用

AI*** : FHI-AIMS用

MX*** : OpenMX用

AB*** : ABINIT用

BD*** : BigDFT用

大文字から始まるシリーズ
単一プログラムとして完結している

AWK, C-shell, B-shell, Perl, Python, C, Fortran

適当に混ざってます

例外)

wconv_dos2gnuplotdata.py

wconv_dos2gnuplotdata.py_only-LDOS

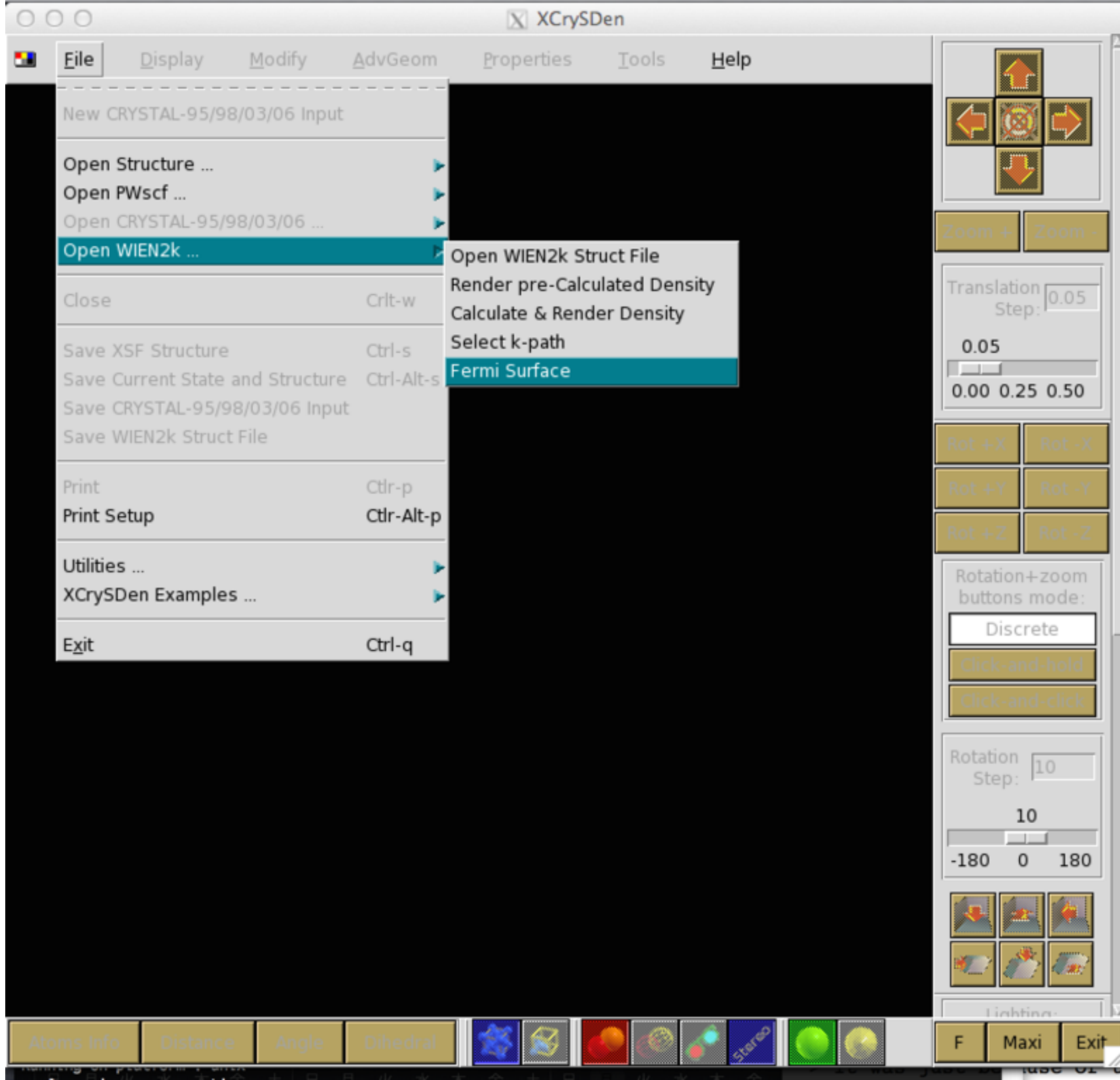
wconv_gnuplot_number.py

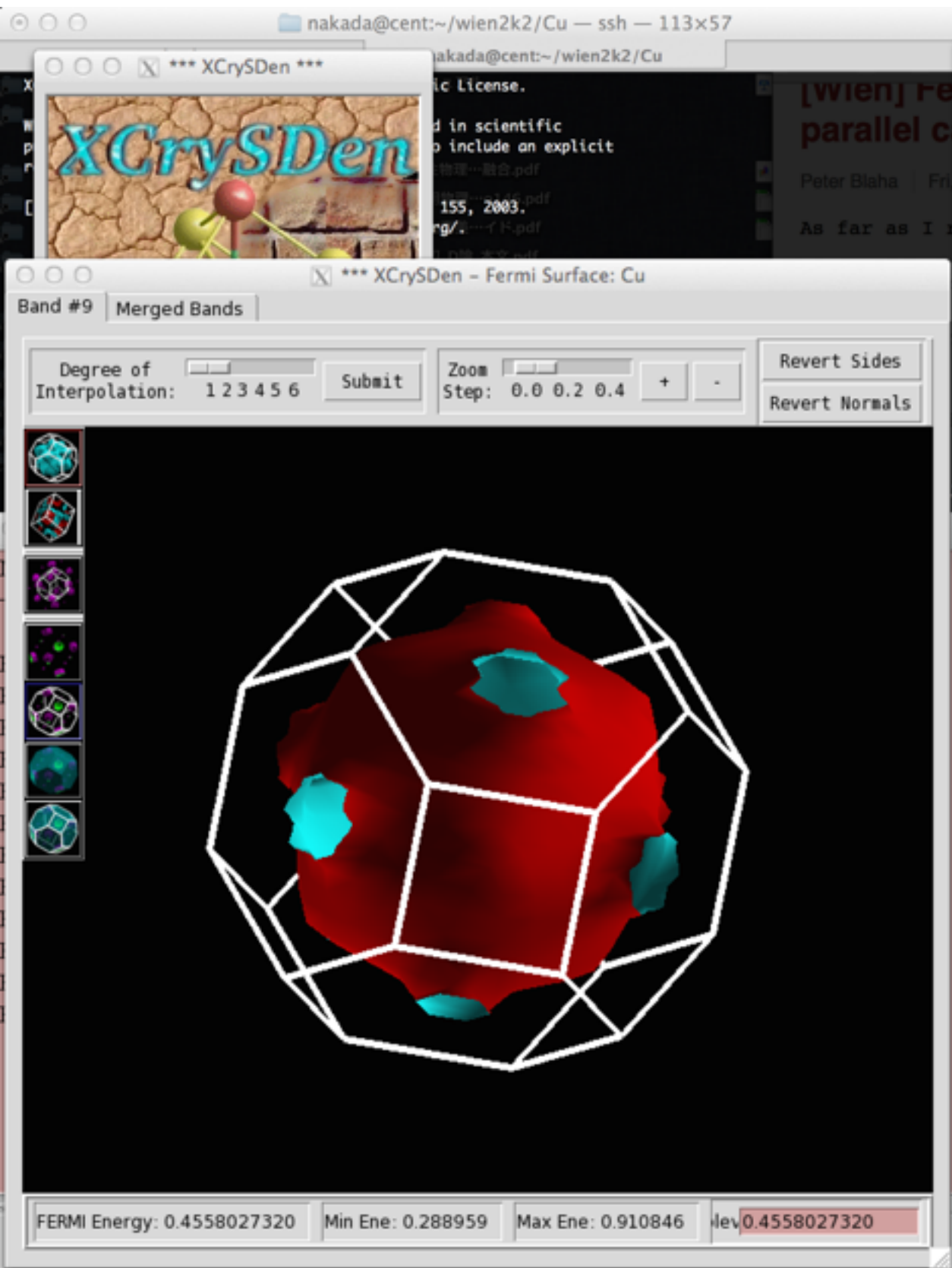
wconv_intdos2gnuplotdata.py

wconv_substitution_struct.pl

Band

FermiSurface





[Wien] Fermi surface in XCrySDen with data from wien2k parallel calculations

*** XCrySDen: Fermi Surface...

Number of k-points:

2000

NOTE: shift of k-mesh is not supported !!!
(Fermi surfaces calculated with the shited k-mesh
will be erratically displayed !!!)

Generate k-mesh

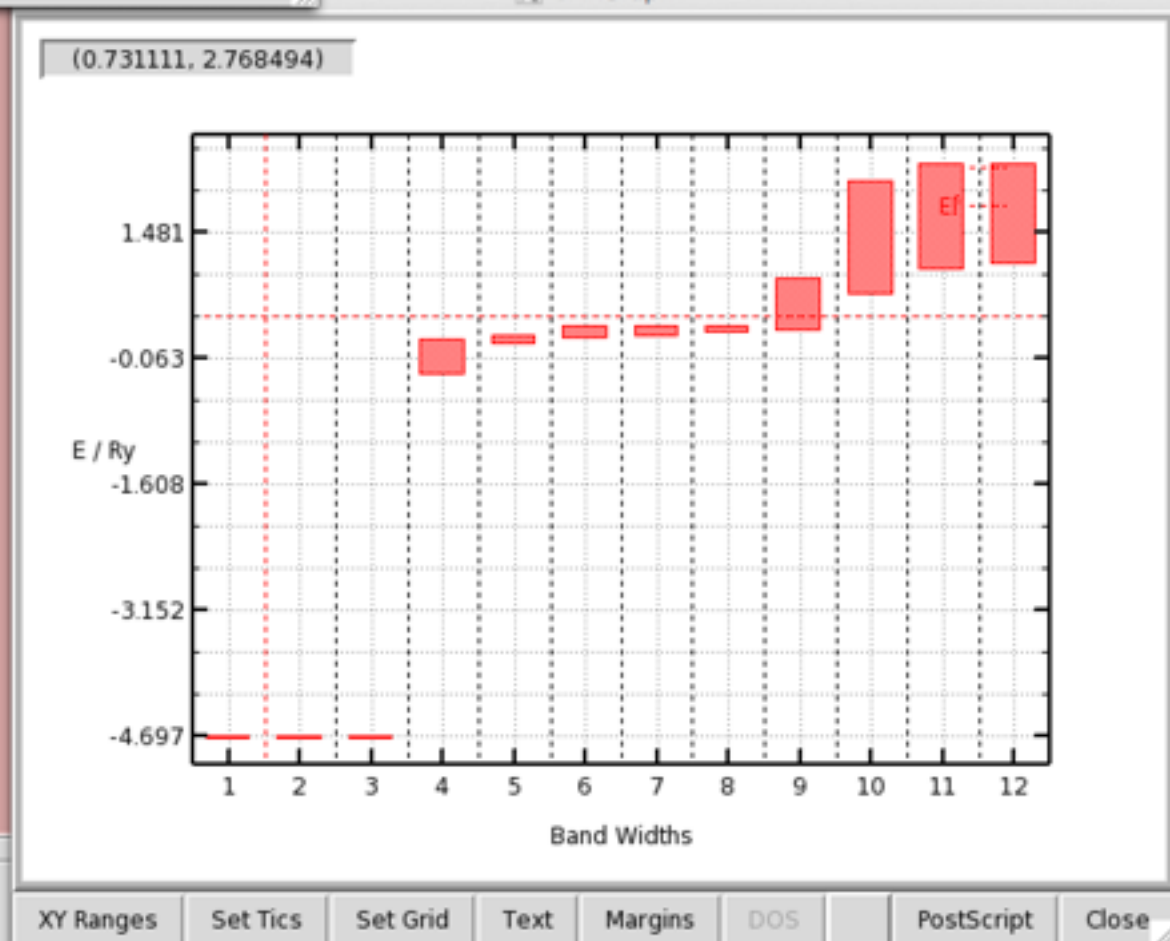
☐ Parallel execution of lapw1/lapw2

Calculate Eigenvalues [x lapw1]

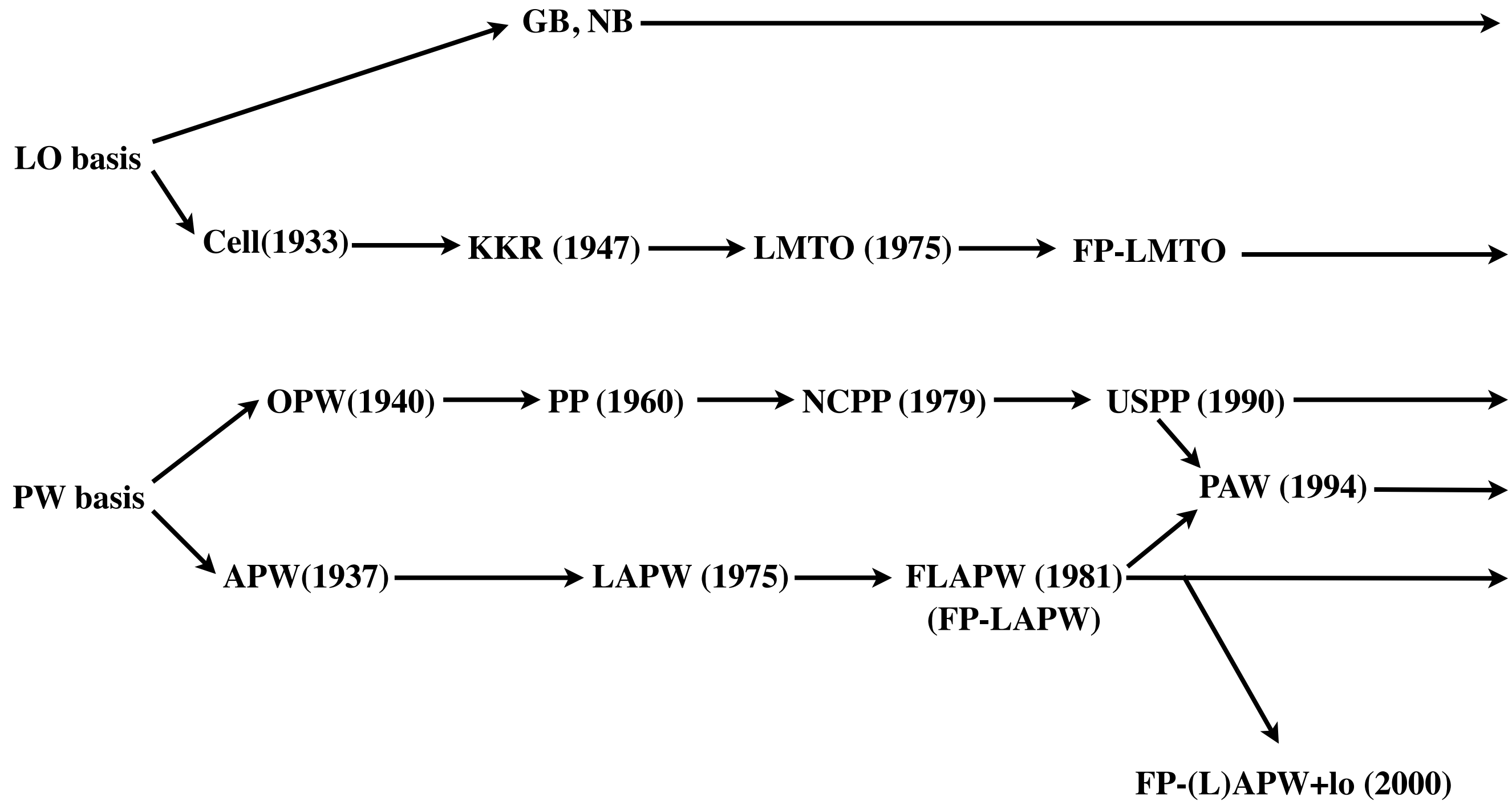
Calculate Fermi energy [x lapw2 -fermi]

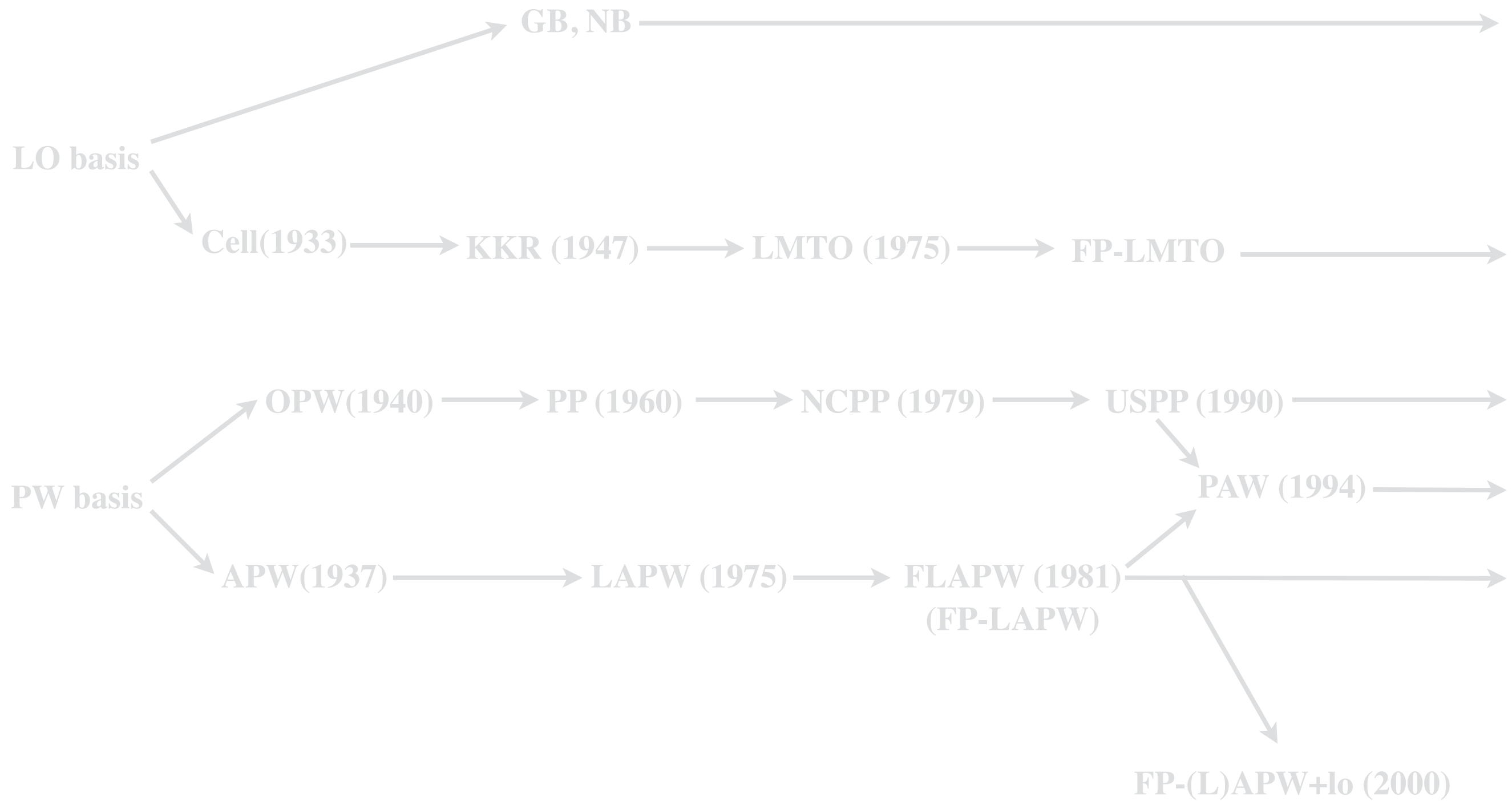
Render Fermi Surface

Exit



未使用(素材準備)





PW basis

APW(1937)

LAPW (1975)

FP-LAPW (FLAPW) (1981)

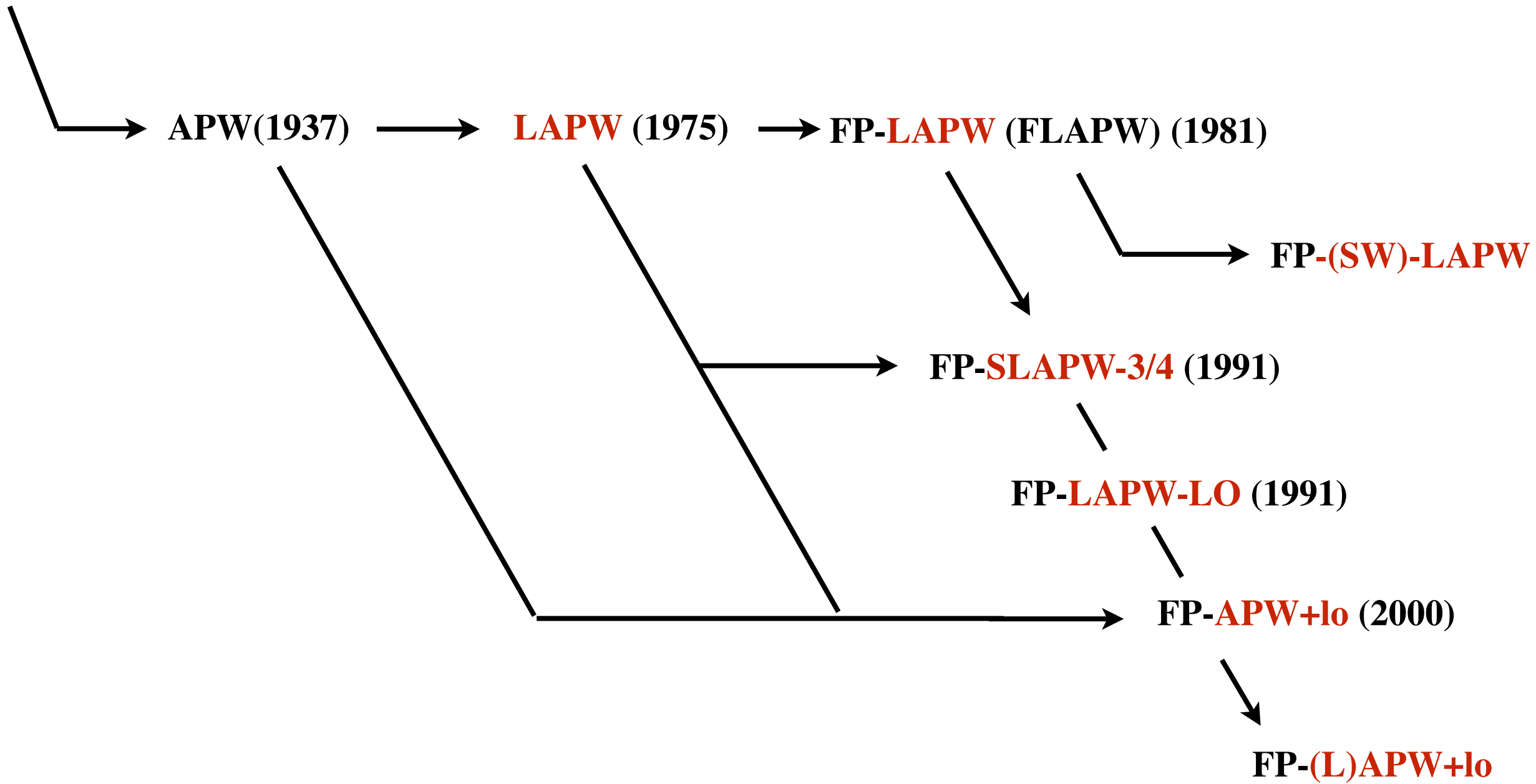
FP-(SW)-LAPW

FP-SLAPW-3/4 (1991)

FP-LAPW-LO (1991)

FP-APW+lo (2000)

FP-(L)APW+lo



PW basis

APW(1937)

LAPW (1975)

FP-LAPW (FLAPW) (1981)

FP-(SW)-LAPW

FP-SLAPW-3/4 (1991)

FP-LAPW-LO (1991)

FP-APW+lo (2000)

FP-(L)APW+lo

