

Takao Kotani

Department of applied mathematics and physics, Tottori university, Tottori 680-8552, Japan

Hisazumu Akai

Department of Physics, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

(Dated: April 7, 2014)

NOTE: This document is for one-body problem part. “ecalj package” は、おもには PMT 法およびそれを元にした QSGW 法(PMT-QSGW 法) を実行するためのコードである。PMT 法は APW と MTO を同時に使う 混合基底の第一原理計算の方法である。周期境界条件を用いる。GGA(PBE) のレベルで原子に働く力を求めての構造緩和なども可能である。一休問題を解く部分を lmf,QSGW を解く部分を fpgw と呼ぶ。この文書では lmf パートのみにについて述べる。

A mixed basis all-electron full-potential method, which uses two kinds of augmented waves, the augmented plane waves and the muffin-tin orbitals simultaneously, in addition to the local orbitals, was proposed by Kotani and van Schilfgaarde in Phys. Rev. B81, 125117(2010). In this paper, this mixed basis method is reformulated on the basis of a new formalism named as the 3-component formalism, which is a mathematically transparent version of the additive augmentation originally due to Soler and Williams in Phys. Rev. B47, 6784(1993). Atomic forces are easily derived systematically. We discuss some problems in the mixed basis method and ways to manage them. In addition, we compare the method with the PAW method on the same footing.

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.15.-m, 31.15.-p

I. INTRODUCTION

In the first-principle electronic structure calculations based on the density functional theory in the LDA/GGA (local density approximation/generalized gradient approximation), a key element is the one-body problem solver, which should have efficiency, accuracy and robustness. As such solvers, the linearized augmented plane wave (LAPW) method and the linearized muffin-tin orbital (LMTO) method were proposed by Andersen in 1975 [1], followed by many improvements and extensions [2–7]. Today LAPW and LMTO has developed to be full-potential methods, which we treat in this paper. In these methods, wavefunctions are represented by superpositions of augmented waves used as a basis. The LAPW uses the augmented plane waves (APWs) made of plane waves (PWs) as envelope functions. The LMTO uses the muffin-tin orbitals (MTOs) made of the atom-centered Hankel functions. Corresponding to these envelope functions, the APWs fit to the extended nature of wavefunctions; in contrast, the MTOs to the localized nature of them. However, wavefunctions in real materials should have both the natures.

This fact is reflected as shortcomings in these methods. In the case of the LAPW, it requires too many bases in order to represent sharp structures of wavefunctions just outside of muffin-tins. For example, $3d$ orbitals of transition metals are the typical cases. Most of all the PWs used in the LAPW method are consumed only to reproduce the sharp structures. On the other hand, the LMTO is problematic in representing the extended nature of wavefunctions. For example, we sometimes need

to put empty spheres between atoms. In addition, it is not simple to enlarge basis set systematically in order to check numerical convergence.

To overcome these shortcomings, Kotani and van Schilfgaarde introduced a new linearized method named as the APW and MTO method (the PMT method) [8], which is an all-electron (AE) full-potential mixed basis method using APWs and MTOs simultaneously. Because these two kinds of basis are complementary, we can overcome these shortcomings. Within our knowledge, no other mixed basis methods have used different kinds of augmented waves simultaneously in the full-potential methods.

A minimum description on the formalism of the PMT method is given in Ref.[8], which is based on Ref.[5] for a LMTO method by Methfessel et al. However, the formalism was not very transparent, mainly because it was not derived from the explicit total energy minimization. This makes theoretical treatment of the PMT method somehow complicated. For example, it resulted in a complicated logic to derive atomic forces in Refs.[5, 9]. It was not easy to compare the PMT method with the projector augmented wave (PAW) methods [6, 10] on the same footing. Thus we should give a simple and clear formalism to the PMT method for its further developments rather than that in Refs.[5, 8].

In this paper, we introduce a formalism, named as the 3-component formalism, which is a mathematically transparent generalization of the additive augmentation given by Soler and Williams [11–13] (See discussion in Sec.VII in Ref.[6]). We give a formalism of the PMT method based on the 3-component formalism. In the

PAW method [6], the total energy is minimized as a functional of pseudo wavefunctions. In the 3-component formalism, the minimization is formulated as for the wavefunctions represented in the *3-component space* defined in Sec. III under some constraints. This is somehow general in the sense that it allows to use any kinds of basis (need not to be given by projectors); thus it is suitable to formulate mixed basis methods such as the PMT. Results of the PMT method applied to diatomic molecules from H_2 through Kr_2 are given in elsewhere [14]. Considering the fact that the PMT method (even the LMTO itself) is already pretty good to describe solids [5, 8, 15, 16], the PMT method can be a candidate to perform full-potential calculations for molecules and solids in an unified manner, more efficiently than LAPW.

In Sec. III, we will give the 3-component formalism. Functional relations of physical quantities become transparent in the formalism. In Sec. IV, we give the formulation of the PMT method based on the 3-component formalism. Then we discuss problems in the PMT method and ways to overcome them, giving a comparison with the PAW method. Derivation of atomic forces becomes straightforward as given in Appendix without any confusion that were discussed in Ref. [13].

II. PMT 法の基本の考え方

(スキップしてよい)。

PMT 法の母体は FP-LMTO のパッケージ (lmf package) から進化させたものである。その母体である lmf の主文献は二つあり、[5] と [17] である。これらは、/MarksOriginalDoc/nfp-doc.ps.gz と /MarksOriginalDoc/nfp-manual.ps.gz に格納されている。PMT 法の基本アイデアを記述した文献は [8] である。エッセンスだけがかかれていますので詳細はすこし分かりにくい。

PMT 法は以下の考えに基づいている。

- (1) 3 成分表示での取扱い (Soler-Williams 形式):
基底関数、電子密度、一体ポテンシャル (そして KS ハミルトニアン) を、「smooth part + onsite part」に分割して取り扱う手法である。ここで、onsite part = “true part” - “counter part” であり、Muffin-tin (MT) 内でのみ値をもつ。counter part は、smooth part の MT 内成分を打ち消す成分である。smooth part は全空間に広がっており、onsite 成分は原子のサイト (MT サイト) 内でのみ値をもつ成分である。大雑把に言えば、「smooth part + true part - counter part」の 3 成分によって表現するとってもよい。これを 3 成分表示の理論形式として与えることができる。形式論としては、MT 半径を重ねるようによっても数学的な破綻は生じない。また、物理量を計算するとき、これらの 3 成分の間のクロスタームを用いないで計算することになる。原子に働く力などもきれいな formalism で計算できる。このアイデアは現代の線形化法におけるスタンダードのひとつであり、もとは [11] などを与えている (このときは LAPW 法をベースに議論してい

る)。PAW 法 ([6],[10]) も同じアイデアにもとづいている。

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

- (2) 基底関数を構成するため、envelope 関数として何をもちいるか?

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

- (3) Augmentation: どうやって envelope 関数から基底関数をつくるか?

Augmentation では、a. どうやって envelope 関数から counter part を作るか? b. 切り取った代わりになにを付加するか? の二点が問題となる。PMT 法と PAW 法のおもな違いはこの点にあるといえる。

a. PMT 法では、smooth Hankel 関数の中心の MT にある部分 (head part) に関しては、smooth Hankel 関数をそのまま counter part として用いる。また、その中心でない MT にある部分 (tail part) については、「ラゲール関数 \times Gaussian の関数系」で展開し、counter part を作っている。APW 平面波については、この tail part と同様の関数系でその MT 内成分を展開している。

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

また、セミコア基底関数を、local orbital (MT 内に局所化する) として取り込むこともできるようになっている。これはしばしば必要となる。

Kresse の PAW の文献 [10] は、ノーテーションが煩雑だがまとまりはいい。その記述の多くの部分は、(1) に関係しており、その点では lmf と共通である。また、一般論として読むなら、lmf の文献 [5] は、わかりにくい点もある (とくに、Force をどうやって求めているのか? で Methfessel and van Schilfegaarde の文献 ([9]) が引用されているが、かなりわかりにくい)。

PAW 法と PMT 法ではエネルギー汎関数の形や表現法はほとんど同じであり、用いる基底関数の作成法が違っているだけである。

まず「3-component formalism」(Soler-Williams 形式を書き直したもの)について説明する。これは一般的な augmentation の方法である。これは一般的に通用する形式論である。たとえば VASP でも基本的に類似の形式を用いている。

一般的な LAPW 法と同様に、周期境界条件を考える。実空間(もしくは実空間におけるユニットセル)を Ω であらわす。 Ω は MTregion とその外側の interstitial region に分かれる。MT は原則的には重なっているべきではない(しかしながら、以下の formalism では MT が重なっていても数学的破綻はなく、DFT 計算においてはいくらかの重なりがあっても、それほどおかしくない全エネルギーの値が得ることはできる)。MT 半径は R_a でその中心は、 \mathbf{R}_a にあるとする。ここで a は Ω 内の MT を指定する index である。角運動量の index には combined angular momentum index $L \equiv (l, m)$ をもちいる。ここで l と m はそれぞれ、orbital と magnetic quantum numbers である。また $\hbar = 1$, electron mass m_e , and electron charge e を用いる。以下では、スピン変数については簡単のため省略して、formalism を書き下す(適宜おきながら読んでいく必要がある)。

「3-component formalism」では基底関数をスムーズパート、MT 内成分、MT 内でスムーズパートを打ち消す成分にわけて表現する。また augmentation は実際には「基底関数そのものではなく、その積に適用する」ということを行っており、それらの3成分を実際に加減算するというような演算は行わない。

We assume periodic boundary condition where real space (or unit cell) is specified by Ω . Ω is divided into the muffin-tin (MT) regions and the interstitial region. The MTs are located at \mathbf{R}_a with radius R_a , where a is the index specifying a MT within Ω . $L \equiv (l, m)$ is the angular momentum index. We use units, $\hbar = 1$, electron mass m_e , and electron charge e . The spin index is not shown for simplicity.

Here we give the 3-component formalism as a general scheme for the augmented-wave methods, which include any kinds of augmented waves including the local orbitals [7].

A. the 3-component space(日本語での予備的説明)

(スキップして Sec. IIIB から読むこともできる)。

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

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

ただし、

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

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

である(これは、文献 [5] の式 19 である)。 a は atomic sites index. $L = (l, m)$. $F_{1ia}(\mathbf{r})$, $F_{2ia}(\mathbf{r})$, $P_{akL}(\mathbf{r})$, $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ は $|\mathbf{r}| \leq R_a$ で定義されている。ここで R_a は MT サイト a の半径。

この Eq. (4) は、PAW でも LAPW でも LMTO でも同じであり、MT をつかう方法における波動関数の一般的な表式である。このノーテーションでは、Eq. (4) のように基底関数 F_i は、 F_{0i} , F_{1i} , F_{2i} の成分からなっており、それぞれを第 0, 1, 2 成分と呼ぶ。で、「index i で指定される基底関数の第 0 成分を envelope 関数と呼ぶ」と取り決めたことになる。

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

それゆえ、 $F_{0i}(\mathbf{r}) + F_{1i}(\mathbf{r}) - F_{2i}(\mathbf{r})$ は、 $F_{0i}(\mathbf{r})$ から MT サイトでの寄与をくり抜いたうえで $F_{1i}(\mathbf{r})$ をつけくわえたものとなっている。ここで、 $F_{1i}(\mathbf{r})$ において用いられている $P_{akL}(\mathbf{r})$ は、各サイトでの radial schoredinger eq. の解 $\phi, \tilde{\phi}$ の線形結合であり、MT 端において、値と微分値が $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ と一致している。すなわち、Eq. (4) は、 $F_{0i}(\mathbf{r})$ を各 MT サイト内においてのみ修正をほどこしたものであり、「Envelope 関数 $F_{0i}(\mathbf{r})$ を augment して基底関数 $F_i(\mathbf{r})$ が得られた」ことになる。

$F_{1i}(\mathbf{r})$, $F_{2i}(\mathbf{r})$ は $F_i(\mathbf{r})$ の第 1、第 2 成分であり、augmentation に関連した成分である; これらは各原子サイト a からの寄与の総和であり、 $F_{1i}(\mathbf{r}) = \sum_a F_{1ia}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ などと書いたりもしてする。うへの式と見比べると、 $F_{1ia}(\mathbf{r}) = \sum_{kL} C_{akL}^i \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ である(index の付け方に注意すること)。このプロジェクションは完全な切り取りにはなっていない。 L と k の範囲が限定的である ($l \leq \text{LMXA}$, $k \leq \text{KMXA}$. k は動径方向の自由度の index)。すなわち、 $F_{0i}(\mathbf{r})$ を、各 MT サイトで有限個の $P_{akL}(\mathbf{r})$ で展開し切り取っている。それらを $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ で差し替えている。どうしても展開の不完全さはこのころので、 F_{2i} は F_{0i} を完全な MT 内での成分というわけにはいかない点はある。数値計算の上では、そのことが、計算の不安定性を引き起こさないようにしないといけない。

ただ現実には、 $F_{0i}(\mathbf{r}) + F_{1i}(\mathbf{r}) - F_{2i}(\mathbf{r})$ などという加減演算はコードの中で行う訳ではない。これを考えると、基底関数 $F_i(\mathbf{r})$ はむしろ、「これらの関数の一揃い(集合)」であるとして考えた方がいい。これを以下説明する。

B. the 3-component space

Any augmented basis $F_i(\mathbf{r})$ consists of three kinds of components, where i is the index specifying basis function. $F_i(\mathbf{r})$ consists of the following three components:

(0) the smooth part (= envelope function) $F_{0i}(\mathbf{r})$

(1) the true parts $F_{1i,a}(\mathbf{r})$ defined in MTs $|\mathbf{r}| \leq R_a$.

(2) the counter parts $F_{2i,a}(\mathbf{r})$ defined in MTs $|\mathbf{r}| \leq R_a$ (canceling the smooth parts within MTs).

We call $F_{0i}(\mathbf{r})$, $F_{01,a}(\mathbf{r})$, and $F_{02,a}(\mathbf{r})$ as the 0th, 1st, and 2nd components of $F_i(\mathbf{r})$, respectively. The $F_{0i}(\mathbf{r})$ should be an analytic function in space or a linear combination of analytic functions. In the PMT method, $F_{0i}(\mathbf{r})$ are the PWs or the Bloch sums of the Hankel functions; exactly speaking, we use atom-centered smooth Hankel functions (smHankels) instead of the conventional Hankel functions, so as to avoid divergence at its center [5, 18] (See Eq. (44) and around). $F_{1i,a}(\mathbf{r})$ and $F_{2i,a}(\mathbf{r})$ are defined only at $|\mathbf{r}| \leq R_a$ (in cases below, we sometimes take these are zero at $|\mathbf{r}| > R_a$). In the sense that $F_{0i}(\mathbf{r})$ is analytic and 1st and 2nd components are given on a dense radial mesh, a basis $F_i(\mathbf{r})$ is specified without any numerical inaccuracy.

従来の augmentation の理論においては、これらを用いて基底関数は $F_i(\mathbf{r}) = F_{0i}(\mathbf{r}) + \sum_a F_{1i,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - \sum_a F_{2i,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ (e.g. See Eq.(2) in [10]) と書くことができる。しかしながら、以下の方法では、この表式は形式的なものであり、各コンポーネントはそれぞれ個別に処理され、コンポーネントをつなぐような項は現れ得ない。これを考えると、基底関数 F_i を「関数の集合」であると考えたほうが自然であり、 $F_i = \{F_{0i}(\mathbf{r}), \{F_{1i,a}(\mathbf{r})\}, \{F_{2i,a}(\mathbf{r})\}\}$ という表式を用いて理論をもちいて書き下したほうが、より正確に理論が表現でき、以下で見るように数学的に素直で論理構造が明瞭な formalism が組み立てられる。ただ、上の F_i の表式をそのまま使っていくと、はやたらと括弧がやたら多く、見にくい数式になってしまうので、この式のかわりに以下の Eq. (4) を用いることとする。

$F_i(\mathbf{r})$ is a member in the 3-component space, which is defined as a direct sum of linear spaces corresponding to the components (0), (1) and (2). Thus F_i can be expressed as $F_i = \{F_{0i}(\mathbf{r}), \{F_{1i,a}(\mathbf{r})\}, \{F_{2i,a}(\mathbf{r})\}\}$ (curly bracket mean a set), where $F_{1i} \equiv \{F_{1i,a}(\mathbf{r})\}$ means a set as for the MT index a , F_{2i} as well. However, in the followings, we use a little different expression instead:

$$F_i(\mathbf{r}) = F_{0i}(\mathbf{r}) \oplus \{F_{1i,a}(\mathbf{r})\} \ominus \{F_{2i,a}(\mathbf{r})\} \\ = F_{0i}(\mathbf{r}) \oplus F_{1i}(\mathbf{r}) \ominus F_{2i}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

This makes following expressions easy to read without any difference in their meanings. Symbols \oplus and \ominus mean nothing more than separators. We call a member in the 3-component space as a 3-component function in the followings. Wavefunctions are also given as 3-component functions. With the coefficients $\{\alpha_p^i\}$, wavefunctions can be written as

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \sum_i \alpha_p^i F_i(\mathbf{r}), \quad (5)$$

where linear combinations are taken for each components. We represent electron density and so on as a 3-component function as well.

\oplus と \ominus は、単なるセパレーターであり、Eq. (4) は上記の本来の表式の $F_i(\mathbf{r})$ と全く同じものを意味している。 $F_i(\mathbf{r})$ は定義域を Ω とする関数ではなく、関数の集合を意味している。この Eq. (4) は基底関数に関するものであるが、一般的に言ってこの形式の表式を 3-component function の表式と呼ぶことにする。以下では電子密度などもこの表式であらわされることになる。記号 \oplus と \ominus で分離された 3つの成分を、0th, 1st, and 2nd components of F_i と呼ぶことにする。ここで $F_{1i} \equiv \{F_{1i,a}(\mathbf{r})\}$ と $F_{2i} \equiv \{F_{2i,a}(\mathbf{r})\}$ と書く。それで 1st と 2nd components は、MT 内で定義された関数 $F_{1i,a}(\mathbf{r})$ などの集合である。添字 a はこの関数が \mathbf{R}_a にある MT 内で定義された関数であることを示している。

我々は、基底関数を 3 成分関数であるとしたから、この基底関数を実空間 Ω での量と対応させるためには、何らかの写像で、 Ω の量と対応させる必要がある。この写像として以下の \mathcal{A} -mapping を定義する。(ただこれは理論的な議論をするために導入するものであって、実際のコードでそういう足し合わせは行わない)。

Note that the 3-component space is a mathematical construction, a model space: we have to specify how to map a 3-component function to a function in real space. For this purpose, we define \mathcal{A} -mapping (augmentation mapping) from a 3-component function to a function in real space;

$$\mathcal{A}[\psi_p(\mathbf{r})] \equiv \psi_{0p}(\mathbf{r}) + \sum_a \psi_{1p,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - \sum_a \psi_{2p,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a). \quad (6)$$

This is nothing but a conventional augmentation where physically meaningful wavefunctions $\psi_p(\mathbf{r})$ should satisfy following conditions (A) and (B);

(A) Within MTs ($|\mathbf{r}| < R_a$), $\psi_{2p,a}(\mathbf{r}) = \psi_{0p}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a)$.

(B) At MT boundaries ($|\mathbf{r}| = R_a$), $\psi_{1p,a}(\mathbf{r})$ and $\psi_{2p,a}(\mathbf{r})$ should have the same value and slope.

If (A) is satisfied, the contribution from ψ_{0p} within MTs perfectly cancels those of $\psi_{2p,a}$ in Eq. (6). The total energy in the DFT is given as a functional of eigenfunctions as $E[\{\psi_p(\mathbf{r})\}]$, where $\{\psi_p(\mathbf{r})\}$ are for occupied states. Our problem is to minimize this under the constraint of orthogonality of $\psi_p(\mathbf{r})$ with conditions (A) and (B) on $\{\psi_p(\mathbf{r})\}$. Local orbitals [7] is also treated as 3-component functions whose 0th and 2nd components are zero overall.

In the conventional LAPW (e.g. See [3, 4]), (A) and (B) are very accurately satisfied. The 2nd component almost completely satisfy (A) with the use of spherical Bessel functions. The 1st component are given up to very high l ($\gtrsim 8$). Thus the LAPW can be quite accurate. However, it can be expensive (we also have null-vector problem. See Sec. IV D.).

Thus Soler and Williams [11] introduced additive augmentation: to make calculations efficient, we use condition (A') as a relaxed version of condition (A),

(A') Within MTs ($|\mathbf{r}| \leq R_a$), $\psi_{2p,a}(\mathbf{r}) \approx \psi_{0p}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a)$.

Then we expect high-energy (high frequency) contributions of eigenfunctions not included in the 1st and 2nd components are accounted for by the 0th component. In practice, we can use low l cutoff $\lesssim 4$ for both of 1st and 2nd components. A LAPW package HiLAPW, developed by Oguchi et al [19], implemented a procedure to evaluate physical quantities from the basis given by Eq. (6) with the condition (A').

However, it is complicated to evaluate all quasilocall products such as the density and kinetic-energy density from $\mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})]\mathcal{A}[F_j(\mathbf{r}')]$, since it contains cross terms which connect different components. Thus Soler and Williams [11] gave a prescription to avoid the evaluation of the cross terms. With \mathcal{A} -mapping applied not to wavefunctions but to products of them as in Sec. III C, we have separable form of the total energy and all other physical quantities (no cross terms between components). This is based on the fact that the total energy in the separable form should agree with the true total energy only when (A) and (B) are satisfied. As we see in the followings, it is a good approximation to use (A') instead of (A).

Above two important concepts, the additive augmentation and the separable form, were used in both of LMTO and PAW [5, 6, 10]. They were originally introduced in Ref.[11].

与えられた F_{0i} に対して、Augmentation の方法により F_{1i} and F_{2i} を、Eq. (7) のように定めることができる。 $F_{2i,a}(\mathbf{r})$ は $F_{0i}(\mathbf{r})$ の MT 内へ射影であり、以下で述べる展開 Eq. (45) において $C_{akL}^i \equiv C_{akL}[F_{0i}]$ を用いて定めることができる。ここで、カットオフを $l \leq l_{\max,a}$ と $0 \leq k \leq k_{\max,a}$ とする。すなわち $F_{2i,a}(\mathbf{r})$ はこのカットオフまで含めた意味で与えられる (MTO の中心サイトの smHankel 関数 (Head part) は $\{P_{akL}(\mathbf{r})\}$ に含まれているとする)。

Let us consider how to determine $F_{1i,a}, F_{2i,a}$ for a given F_{0i} . As for $F_{2i,a}$, (A') means that F_{0i} should be reproduced well within MTs. Generally speaking, $F_{2i,a}(\mathbf{r})$ can be represented as

$$F_{2i,a}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{k,L} C_{akL}^i P_{akL}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

where k is index for radial degree of freedom. We introduce truncation parameters $k_{\max,a}$ and $l_{\max,a}$; we assume sum in Eq. (7) is taken for $k \leq k_{\max,a}$ and $l \leq l_{\max,a}$; when $k_{\max,a}$ and $l_{\max,a}$ becomes infinite, we assume condition (A) is satisfied. Even when these truncation parameters are finite, $F_{2i,a}$ should reproduce low energy (low frequency) parts of F_{0i} well. The functions $\{P_{akL}(\mathbf{r})\}$ can be rather general; as explained in Sec. IV the central parts of smHankel is treated as it is (in other words, treated as a member of $\{P_{akL}(\mathbf{r})\}$). $F_{1i,a}(\mathbf{r})$ is given from Eq. (7) with a replacement of $P_{akL}(\mathbf{r})$ with $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$. Here $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ is a linear combination of partial waves so as to have the same value and slope with $P_{akL}(\mathbf{r})$ at $|\mathbf{r}| = R_a$. With this replacement, we have

$$F_{1i,a}(\mathbf{r}) = \sum_{k,L} C_{akL}^i \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}). \quad (8)$$

$F_{1i,a}(\mathbf{r})$ を決めるには、あらかじめ、atomic-like radial functions for each al を定めておく必要がある。; 我々は、 al -dependent な radial functions を用いる (aL -dependent なものは用いない。Remind $L \equiv (l, m)$). これらの関数は、a reference spherical one-body potentials $V_a(r)$ (determined self-consistently in this paper) と l -dependent reference energies ε_{al} から定めることができる。すなわち、我々は、the radial Schrödinger equation を $V_a(r)$ at ε_{al} で、解き radial functions $\phi_{al}(r)$ とそのエネルギー微分 $\dot{\phi}_{al}(r)$ を得ることができる。また原子によっては lo を用いるが、そのときには、さらに別の関数 $\phi_{al}^{\text{Lo}}(r)$ [20] を reference energy $\varepsilon_{al}^{\text{Lo}}$ で解いて用意しておく必要がある。

lo については、 F_{0i} と F_{2i} が Ω 全領域でゼロである。それで $F_{1i,a}$ はその値と傾きがどちらも MT 端でゼロである必要がある。この lo は、規格化を除いて $\{\phi_{al}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \dot{\phi}_{al}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \phi_{al}^{\text{Lo}}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})\}$ の線型結合で一意的に書くことができる [21].

MTO と elo に関しては $F_{1i,a}(\mathbf{r})$ は Eq. (7) において、 $P_{akL}(r)$ を $\tilde{P}_{akL}(r)$ で置き換えることに寄って得られる。ここで、 \tilde{P}_{akL} は $\phi_{al}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ と $\dot{\phi}_{al}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ の線型結合をとり、MT 端で $F_{2i,a}(\mathbf{r})$ と値と傾きが一致するようにしたものである。以上の置き換えで Eq. (8) を得る。

elo:(読まなくてよい) “extended local orbital(elo)”は最近はまだ使っていない。elo は MTO の一種である。lo 同様に、局在性の高い orbital を表現するために用いられる基底関数であるが実際上はある種の MTO であり外部に広がりを持っている。elo は MTO なので、エンベロープ関数 smHankel を指定する必要がある。それには $R_{\text{SM},al}$ と ε_{al} が必要である。これらは、通常の MTO と違い、外部から手であたえるものではなく、MT 端であらかじめ計算された $\phi_{al}^{\text{Lo}}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ と動径方向の二階微分までスムーズになるように選ばれる。したがって、elo の $F_{1i,a}(\mathbf{r})$ としては、 $\phi_{al}^{\text{Lo}}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ そのものを使えば、自動的に (この場合 2 階微分まで) スムーズにその envelope 関数とつながるものとなっている。

C. augmentation for product of 3-component functions

電子密度などを評価する際には、その積を問題にする必要がある。従来の方法では $\mathcal{A}[F_i^*]\mathcal{A}[F_j]$ を計算する必要がある。これは、それぞれが 3 項からなるので、 $F_{0i}(\mathbf{r})F_{1j}(\mathbf{r})$ などのクロスタームを含むことになる。このような項を数値的に精度よく評価するのは困難である。それで、PMT 法では、この積の代わりに以下のような積 ‘diagonal product’ を考えることになる。

Let us give a prescription to evaluate physical quantities for wavefunctions satisfying conditions (A') and (B). First, we define diagonal product of 3-component functions as

$$F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}') \equiv F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}') \oplus \{F_{1i,a}^*(\mathbf{r})F_{1j,a}(\mathbf{r}')\} \ominus \{F_{2i,a}^*(\mathbf{r})F_{2j,a}(\mathbf{r}')\}, \quad (9)$$

where we have no cross terms between different components. We apply \mathcal{A} -mapping in Eq. (6) to this product as

$$\begin{aligned} \mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')] = \\ F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}') + \sum_a F_{1i,a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)F_{1j,a}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_a) - \sum_a F_{2i,a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)F_{2j,a}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_a). \end{aligned} \quad (10)$$

We will use $\mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')]$ to evaluate quasilocall products when (A') is satisfied. Since any one-body quantities such as the inner product, electron density, current and so on, are quasilocal, we can evaluate these from $\mathcal{A}[\psi_p^*(\mathbf{r})\psi_{p'}(\mathbf{r}')]$. Generally speaking, we can evaluate matrix elements of a quasilocal operator $X(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ in real space from 3-component wavefunctions $\psi_p(\mathbf{r})$ in separable form as

$$\langle \psi_p | X | \psi_{p'} \rangle = \int d^3r d^3r' X(\mathbf{r},\mathbf{r}') \mathcal{A}[\psi_p^*(\mathbf{r})\psi_{p'}(\mathbf{r}')] \quad (11)$$

We can read this as a transformation of X to the corresponding operator in the 3-component space.

この $\mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')]$ が物理的に意味があるのは以下の二つの場合である。第一の場合は、 \mathbf{r} と \mathbf{r}' のどちらもが、同一の MT 内にある場合である。このとき Eq. (10) の $F_{1i,a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)F_{1j,a}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_a) - F_{2i,a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)F_{2j,a}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_a)$ は右辺第一項の envelope 関数の積を atomic-like functions の積で置き換えていることになる。第二の場合は \mathbf{r} と \mathbf{r}' のどちらもが interstitial region にある場合であり、 $\mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')]$ は $F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}')$ に一致している。これらのことから、 $\mathbf{r} \approx \mathbf{r}'$ では $\mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')]$ を $\mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})]\mathcal{A}[F_j(\mathbf{r}')]$ の代わりに、基底関数の積を表現するのに用いることができることがわかる。電子密度や運動エネルギー項など、すべての物理量は、波動関数に関して双線型な演算子を基本にして組み立てられているので、この量の線型結合でそれらを表すことができる。

D. eigenfunction, overlap matrix, and kinetic energy

物理量を評価するための基本的処方箋を与える。まず、一体波動関数は係数 $\{\alpha_p^i\}$ をもちいて

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \sum_i \alpha_p^i F_i(\mathbf{r}). \quad (12)$$

と展開できることから出発する。ここで、この波動関数は 3 成分表示で表示されている (3 成分表示での和はその成分ごとにとられる)。次に、Eq. (9) の定義にもとづいて、 $\psi_p^*(\mathbf{r})\psi_{p'}(\mathbf{r}')$ を考える。さらに Ω への写像

$$\mathcal{A}[\psi_p^*(\mathbf{r})\psi_{p'}(\mathbf{r}')] = \sum_{i,j} \alpha_p^{i*} \alpha_{p'}^j \mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')] \quad (13)$$

を考える。そして、あらゆる双線形な基礎的物理量は $\mathbf{r} \approx \mathbf{r}'$ で $\mathcal{A}[\psi_p^*(\mathbf{r})\psi_{p'}(\mathbf{r}')]$ から計算することができる。これで、実空間 Ω で定義されている物理量を、3-component function $\psi_p(\mathbf{r})$ の汎関数として (基底が固定されているばあには $\{\alpha_p^i\}$ の関数として) 与えることが可能になる処方箋を与えたことになる。

Based on the above prescription, we can define the inner product $\langle \psi_p | \psi_{p'} \rangle$ as $\langle \psi_p | \psi_{p'} \rangle = \sum_{i,j} \alpha_p^{i*} \alpha_{p'}^j O_{ij}$. Here the overlap matrix O_{ij} is:

$$\begin{aligned} O_{ij} &\equiv \langle F_i | F_j \rangle \equiv \int_{\Omega} d^3r \mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r})] \\ &= \int_{\Omega} d^3r F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r F_{1i,a}^*(\mathbf{r})F_{1j,a}(\mathbf{r}) - \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r F_{2i,a}^*(\mathbf{r})F_{2j,a}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (14)$$

This can read as a definition of the inner product in the 3-component space. For a given finite basis set, we can expect that O_{ij} should be positive definite as long as truncation parameters are large enough. The kinetic energy is given from $\rho_{ij} = \sum_p^{\text{occ.}} \alpha_p^{i*} \alpha_p^j$ (occ. means the sum for occupied states) as $E_k = \sum_{i,j} \rho_{ij} T_{ij}$. Here the kinetic-energy matrix T_{ij} is given as

$$\begin{aligned} T_{ij} &\equiv \frac{\langle \nabla F_i | \nabla F_j \rangle}{2m_e} \equiv \frac{1}{2m_e} \int_{\Omega} d^3r (\nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} \mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')])_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} = \frac{1}{2m_e} \int_{\Omega} d^3r \mathcal{A}[\nabla F_i^*(\mathbf{r})\nabla F_j(\mathbf{r})] \\ &= \int_{\Omega} d^3r \frac{\nabla F_{0i}^*(\mathbf{r})\nabla F_{0j}(\mathbf{r})}{2m_e} + \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \frac{\nabla F_{1i,a}^*(\mathbf{r})\nabla F_{1j,a}(\mathbf{r})}{2m_e} - \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \frac{\nabla F_{2i,a}^*(\mathbf{r})\nabla F_{2j,a}(\mathbf{r})}{2m_e}. \end{aligned} \quad (15)$$

Partial integration gives $T_{ij} = \langle F_i | \frac{-\nabla^2}{2m_e} | F_j \rangle$, since $F_{1i,a}$ and $F_{2i,a}$ have the same value and slope at the MT boundaries. This kinetic energy operator is interpreted as $T = \frac{-\nabla^2}{2m_e} \oplus \{ \frac{-\nabla^2}{2m_e} \} \ominus \{ \frac{-\nabla^2}{2m_e} \}$ in the 3-component space.

重なり積分が正定値になっているか？：

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

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

が、正定値性を満たしているのが望ましいと思われる。しかし、PAW や現在の lmf ではそれは保証されていない。検討の余地がある。[ひとつの考え方としては、各 a サイトにおいて、 $\int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0i}(\mathbf{r}) > \int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} F_{2i}^*(\mathbf{r})F_{2i}(\mathbf{r})$ となるようにとると、これを自然にみたすことができる。すなわち各サイトにおいて、もとの envelope 関数の二乗積分のほうが、それを射影して得た F_{2i} の二乗積分よりおおきくなっていけばよい。このためには、 F_{2i} を切り出す projector の関数が正規直行系であればよい。検討の余地がある。]

One-body problem for a given one-particle potential $V(\mathbf{r})$ in real space is translated into a problem in the 3-component space for the Hamiltonian $H = T + V$ under the condition (A) or (A'), where $V = V_0 \oplus \{V_{1,a}\} \oplus \{V_{2,a}\}$. Here $V_0(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$, and $V_{1,a}(\mathbf{r}) = V_{2,a}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a)$ within MTs at \mathbf{R}_a . However, we can add any extra potential $\Delta\tilde{V}$ simultaneously to both of V_0 and $V_{2,a}$ if (A) is completely satisfied.

We have an error because we use Eq. (10) instead of Eq. (6): high energy contributions contained in the 0th components are not exactly evaluated. However, the error can be small enough to be neglected as discussed in Appendix A. This error is also related to a question, how to choose the optimum $\Delta\tilde{V}$ so as to minimize the error. In fact, the success of the PAW [6] is dependent on the choice of $\Delta\tilde{V}$ as seen in Sec. IV E.

The valence electron density n as the 3-component function is given by

$$\begin{aligned} n = n_0 \oplus n_1 \oplus n_2 = n_0 \oplus \{n_{1,a}\} \oplus \{n_{2,a}\} = \sum_{ij} \rho_{ij} F_i^* F_j = \sum_{ij} \rho_{ij} F_{0i}^*(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) \\ \oplus \left\{ \sum_{ij} \rho_{ij} F_{1i,a}^*(\mathbf{r}) F_{1j,a}(\mathbf{r}) \right\} \oplus \left\{ \sum_{ij} \rho_{ij} F_{2i,a}^*(\mathbf{r}) F_{2j,a}(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

We can calculate the Coulomb interaction from $\mathcal{A}[n]$. However, to reduce the computational effort, we will also make the Coulomb interaction into the separable form as seen in Sec. III F, with the help of multipole technique due to Weinert [22]. In Sec. III E and Sec. III G, we give some preparations to define the Coulomb interaction in Sec. III F.

The total energy should be given as a functional of eigenfunctions in the first-principle calculations, not just as a functional of coefficients $\{\alpha_p^j\}$. This is important in some cases. For example, it is necessary to know how the change in the basis set affects the total energy when we calculate atomic forces. These are related to the so-called Pulay terms [23].

Eq. (16) などの式で、我々は、angular-momentum cutoff を行う。それは $F_{1i,a}^*(\mathbf{r})F_{1j,a}(\mathbf{r})$ と $F_{2i,a}^*(\mathbf{r})F_{2j,a}(\mathbf{r})$ の high l contributions を正確に取る意義がないからである。角運動量合成則から $2 \times l_{\max,a}$ までの成分がこの Eq. (16) の第 1、2 成分に現れるが、その $l_{\max,a}$ より上の成分は捨てることにする。このカットオフは O_{ij} and T_{ij} には影響しない：これらは積分の結果、合成後の s 成分のみしか効かないためである。

この n から $\mathcal{A}[n]$ を作ると Ω での電子密度が作れる。クーロン相互作用は原則的にその $\mathcal{A}[n]$ から評価できる。しかし Sec. III F で説明するように、計算を簡単にするため、更なる近似をおこなってそれを評価することにする。結果として、そのクーロン相互作用は $\mathcal{A}[n]$ の関数としてではなく、 n の直接の関数として与えられることになる。以下の Sec. III E と Sec. III G では、これを説明するための予備的な準備を行い、the Coulomb interaction を Sec. III F で定義する。それで最終的には 3 成分関数の基底の張る空間に

においてモデル化された量子力学が定義されたことになる。

3-component augmentation の手法の 2 つの問題点を指摘しておく。一つ目は正定値性の問題である。Eq. (14) の最後の項は負の寄与をあたえるので、 O_{ij} が正定値行列となっていない可能性がある。これを避けるには、基本的には、 $\int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r (F_0^*(\mathbf{r})F_0(\mathbf{r}) - F_{2,a}^*(\mathbf{r})F_{2,a}(\mathbf{r})) > 0$ が任意の基底関数の線型結合 F について成り立つようにしておくべきである。現状の PMT 法の implementation では、カットオフパラメーターが有限の値の時には必ずしも満足されない。しかしカットオフパラメーターを十分に大きくとることで対応できている。二つ目は、“null-space problem” である。この問題を簡単に示すため以下の場合を考える。まずは MT 内のみで違いのある二つの envelope 関数（あるいは envelop 関数の重ね合わせ）を考えてみる。そのとき、その差となる関数が “null envelop function” である。これは MT 内でのみ値をとる envelop 関数であり、これを augment したものを null basis と呼ぶ。これの 1st component はゼロである。カットオフが非常に大きい極限を考える。このときには、Hamiltonian H_{ij} (後の Eq. (41) あたりで説明) と O_{ij} の固有値がどちらもゼロになってしまう。これはある種のゴーストである。実際、基底関数を大きくとるとき、この null basis が問題になる。これは結果としてコントロール不能な固有値をもつ固有ベクトルを生じえるし、あるいは、他の固有関数と不定な結合をつくって、非常に奇妙に変形させてしまう。（ n_2 の積分値が異常に大きくなって計算が数値的に破綻したりすることが起こる）。これは PMT 法のみならず一般的な augmentation の方法において現れ得る課題である。現状においては、基底の数がこのような異常が起こらない範囲にとどめて計算を行っている。実際、結果で見られるように、そのような範

図内でも十分に安定した結果が得られている。この 2 番目の問題は大きく言えば 1 番目の問題と同義であり、「数値的な意味で 3-component の基底関数の張る空間を正定値で安定であるように保ちながら系統的に大きくしていく」ことが安定してできるようにしていくことが望ましいが、これは将来的課題である。

まとめて言って、augmentation にかかわる cutoff parameter は $l_{\max,a}, k_{\max,a}$ であった。 $E_{\text{MAX}}^{\text{APW}}$ により APW の数はコントロールされた。また 0th component $F_{0i}(\mathbf{r})$ を Ω で表現するためにその実空間メッシュのカットオフエネルギー $E_{\text{MAX}}^{\text{mesh}}$ が必要である。我々の手法では、 F_{0i} とその二乗である n_0 に対しての実空間メッシュは同じにとっている。

浅いコアについては ctrl ファイルで PZ を指定することで lo をもちいて扱う（注：デフォルトの P をセミコアにするときは、大きい整数値をもつ P を指定する必要がある。たとえば Fe だとデフォルトで 3d が valece なのでこれをセミコア扱いして、「PZ=0,0,3.8 P=0,0,4.2」とすれば 3d,4d を valence に入れることができる。ただ、4d はある程度は PW でカバーできる。（実際こういう設定を使うこともあるが、その有効性はもうすこし検証する必要がある）。

ほかにも ctrlPZ を 13.8 などとして、elo をつかう（局在 MTO にそのハンケル関数の tail を付け加える方法）のもある。ただ数値的安定性などの点から現在はあまり利用していない。注：このときには、semi-core のエネルギー level で、MT 内で radial schrödinger eq. を解く。そして、それを MT 外部へ smooth Hankel 関数に接続した局在化基底をもちいる。この処方箋は基本的には、通常の valence 電子に対してもちいる MTO とおなじであるが、この場合 envelope 関数の smooth Hankel を指定するパラメーターは自動最適化される。この semi-core をつかうには、ctrl ファイルでは PZ = 12.5 などとして +10 でいれる。（この場合 (extended local orbital) は lo の一種と言うより MTO である。通常の local orbital では MT 内でのみ値をとる。

$$\begin{aligned} \mathcal{M}[n] &= n_0(\mathbf{r}) \\ &+ \sum_{a,\mathbf{T},L} Q_{aL}[n_{1,a}-n_{2,a}]G_{aL}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a-\mathbf{T}) \oplus n_1 \ominus \{n_{2,a}(\mathbf{r}) + \sum_L Q_{aL}[n_{1,a}-n_{2,a}]G_{aL}(\mathbf{r})\}. \end{aligned} \quad (19)$$

Thus $\mathcal{M}[n]$ adds the same gaussians to both of the 0th and 2nd components. \mathbf{T} is the translational vectors of Ω . With this transformation, the multipole moments of the 1st and 2nd components become the same. Note that the \mathcal{M} -transformation is not a physically meaningful transformation because $\mathcal{A}[\mathcal{M}[n]] = \mathcal{A}[n]$. With this transformation, interstitial electrostatic potential calculated from the 0th component of Eq. (19) should be the same as that calculated from $\mathcal{A}[n]$.

$\mathcal{M}[n]$ は単に、gaussians を第 2 成分と第 0 成分に同じだけ付け加える変換である。ここで \mathbf{T} はセルの translational vectors である。この変換では $\mathcal{A}[\mathcal{M}[n]] = \mathcal{A}[n]$ であることはあきらかであるから、the \mathcal{M} -transformation はゲージ変換などと同様に、物理量を変換するものではない。ただ、この変換により、the 0th component of Eq. (19) でつ

E. multipole transformation

次の Sec.III F でのクーロン相互作用の定義のために the multipole transformation (\mathcal{M} -transformation) を定義しておく。これは the 3-component functions を定義域、値域とするものである。

In order to define Coulomb interaction in Sec.III F, we introduce the multipole transformation (\mathcal{M} -transformation) for the the 3-component functions. This corresponds to the compensation charges in Ref.[6].

Before defining the \mathcal{M} -transformation, we define the gaussian projection $\mathcal{G}_a[f(\mathbf{r})]$ as follows. The projection $\mathcal{G}_a[f(\mathbf{r})]$ is defined for the function $f(\mathbf{r})$ for $|\mathbf{r}| \leq R_a$ as

$$\mathcal{G}_a[f(\mathbf{r})] = \sum_L Q_{aL}[f]G_{aL}(\mathbf{r}), \quad (17)$$

$$G_{aL}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{aL}} \exp\left(-\left(\frac{r}{R_{G,a}}\right)^2\right) Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (18)$$

where $Q_{aL}[f] = \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} \mathcal{Y}(\mathbf{r})f(\mathbf{r})d^3r$ gives the L -th multipole moment of $f(\mathbf{r})$. N_{aL} is a normalization factor so that $G_{aL}(\mathbf{r})$ has a normalized multipole moment. $R_{G,a}$ in Eq. (18) is chosen small enough so that $G_{aL}(\mathbf{r})$ is negligible for $|\mathbf{r}| \geq R_a$ (See Eq.(25) in Ref.[5]). This $\mathcal{G}_a[f(\mathbf{r})]$ is a superposition of gaussians $G_{aL}(\mathbf{r})$ with keeping the multipole moments of $f(\mathbf{r})$. We can take rather small $R_{G,a}$ without loss of numerical accuracy; it is possible to take a limit $R_{G,a} \rightarrow 0$ because quantities involved in $G_{aL}(\mathbf{r})$ are evaluated analytically or numerically accurately on a dense radial mesh.

We now define \mathcal{M} -transformation for 3-component density $n = n_0 \oplus n_1 \ominus n_2$ as

くられる the interstitial electrostatic potential は G_{aL} の寄与が正しく評価される限りにおいて、 $\mathcal{A}[n]$ で作られるものと一致することになる。

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

F. Coulomb interaction

Sec. III D で述べた処方箋にしたがえば、二つの電子密度 $n(\mathbf{r}) = n_0 \oplus n_1 \oplus n_2$ と $m(\mathbf{r}) = m_0 \oplus m_1 \oplus m_2$ の間のクーロン相互作用は、 Ω の電子密度 $\mathcal{A}[n]$ と $\mathcal{A}[m]$ から計算すればよいことになる。また一方、全節で述べたように $\bar{n} = \mathcal{M}[n]$ は $\mathcal{A}[\bar{n}] = \mathcal{A}[n]$ を満たしている (\bar{m} についても同様)。したがって、われわれは $\mathcal{A}[\bar{n}]$ を $\mathcal{A}[n]$ の代わりに使うことができる。なのでクーロン相互作用は、以下の Eq. (20) と書くことができる。ここで $v(\mathbf{r}) = e^2/|\mathbf{r}|$ である。和の記号 $\sum_{\mathbf{T}}$ には、セルの数での割り算が含まれているものと解釈することとする。しかしながら、この Eq. (20)

は $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{T})$ が 0th component を他の component とつなぐようなクロスタームを含んでいるため数値的に評価するのは面倒である。それでここでは Eq. (20) の代わりの近似形として、Eq. (21) でクーロン相互作用を評価することとする。

In principle, we can define the Coulomb interaction between $n(\mathbf{r}) = n_0 \oplus n_1 \oplus n_2$ and $m(\mathbf{r}) = m_0 \oplus m_1 \oplus m_2$ from the densities $\mathcal{A}[n]$ and $\mathcal{A}[m]$. We can use $\mathcal{A}[\bar{n}]$ instead of $\mathcal{A}[n]$ where $\bar{n} = \mathcal{M}[n]$ satisfies $\mathcal{A}[\bar{n}] = \mathcal{A}[n]$, and $\mathcal{A}[\bar{m}]$ as well. Thus the Coulomb interaction $(n|v|m)_{\text{original}}$ is given as

$$(n|v|m)_{\text{original}} = \sum_{\mathbf{T}} \int_{\Omega} d^3r d^3r' \mathcal{A}[\bar{n}(\mathbf{r})] v(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{T}) \mathcal{A}[\bar{m}(\mathbf{r}')]. \quad (20)$$

Here $v(\mathbf{r}) = e^2/|\mathbf{r}|$; $\sum_{\mathbf{T}}$ implicitly includes the division by number of cells. Equation (20) can not be easily evaluated because $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{T})$ contains the cross terms which connect the 0th component with other components.

Thus we use an approximation

$$(n|v|m) \equiv \mathcal{M}[n] \cdot v \cdot \mathcal{M}[m] = \bar{n} \cdot v \cdot \bar{m}, \quad (21)$$

instead of Eq. (20), where dot operator for the 3-component functions is given as

$$\bar{n} \cdot v \cdot \bar{m} \equiv \bar{n}_0 \bullet v \bullet \bar{m}_0 + \bar{n}_1 \circ v \circ \bar{m}_1 - \bar{n}_2 \circ v \circ \bar{m}_2 \quad (22)$$

$$\bar{n}_0 \bullet v \bullet \bar{m}_0 \equiv \sum_{\mathbf{T}} \int_{\Omega} d^3r d^3r' \bar{n}_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{T}) \bar{m}_0(\mathbf{r}'), \quad (23)$$

$$\bar{n}_1 \circ v \circ \bar{m}_1 \equiv \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \int_{|\mathbf{r}'| \leq R_a} d^3r' \bar{n}_{1,a}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \bar{m}_{1,a}(\mathbf{r}'), \quad (24)$$

$$\bar{n}_2 \circ v \circ \bar{m}_2 \equiv \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \int_{|\mathbf{r}'| \leq R_a} d^3r' \bar{n}_{2,a}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \bar{m}_{2,a}(\mathbf{r}'). \quad (25)$$

Note that $X \bullet Y$ means integral over Ω , whereas $X \circ Y$ means integrals within MTs.

ここで、the dot operator (\bullet や \circ) を用いた $X \bullet Y$ は \mathbf{r} (もしくは \mathbf{r}') に関する積分を表している; 積分の領域は dot operator の両サイドで同じでなければならない。 $X(\mathbf{r}) \bullet Y(\mathbf{r})$ はスカラーとなるし、 $X(\mathbf{r}) \bullet Y(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は \mathbf{r}' に関する関数となる (これは Einstein's sum rule と似た取り決めである)。この Eq. (21) においては \mathcal{A} -mapping はつかわれていないことになる。

ここで、元来の Eq. (20) と、その近似形である Eq. (21) の差を評価しておく。

Let us evaluate the difference between Eq. (20) and Eq. (21). This can be evaluated with the identity in Appendix A as

$$\begin{aligned} (n|v|m)_{\text{original}} - (n|v|m) &= \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \int_{|\mathbf{r}'| \leq R_a} d^3r' \left((\bar{n}_0(\mathbf{r}) - \bar{n}_2(\mathbf{r})) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\bar{m}_1(\mathbf{r}') - \bar{m}_2(\mathbf{r}')) \right. \\ &\quad \left. + (\bar{n}_1(\mathbf{r}) - \bar{n}_2(\mathbf{r})) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\bar{m}_0(\mathbf{r}') - \bar{m}_2(\mathbf{r}')) \right). \end{aligned} \quad (26)$$

This is essentially the same with Eq.(13) in Ref.[10]. In Eq. (26), the difference consists of contributions from MT sites without terms connecting different MT sites. This is because $\bar{n}_{1,a}(\mathbf{r})$ and $\bar{n}_{2,a}(\mathbf{r})$ have the same multipole moments. Since $\bar{n}_0(\mathbf{r}') - \bar{n}_2(\mathbf{r})$ is high- l or highly oscillating part, and $\bar{n}_{1,a}(\mathbf{r}) - \bar{n}_{2,a}(\mathbf{r})$ has zero multipole moments and zero at MT boundaries, we expect that the separable form of Eq. (21) should be justified. We can check this with changing the truncation parameters $l_{\text{max},a}$ and $k_{\text{max},a}$.

From Eq. (21), we have the expression of the Coulomb interaction as

$$(F_i^* F_j | v | F_i^* F_j) = \mathcal{M}[F_i^* F_j] \cdot v \cdot \mathcal{M}[F_i^* F_j]. \quad (27)$$

Here $F_i^* F_j$ is the diagonal product defined in Eq. (9) at $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. In calculations such as arising in the GW approximations [15], we have to evaluate this as accurately as possible so that the exchange-pair cancellation is kept well.

現在の PMT 法の implementation においては、Eqs.(24,25) における一ロン相互作用 $v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ を、別の境界条件を満たすグリーン関数 $w(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ で置き換えて計算している。ここで、境界条件は、MT 球の表面をゼロ電位にとるようなものである (MT 球を金属板であると考えアースしているのと同じ)。この $w(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ をもちいても結果は変わらない; 境界条件の違いは、差をとることで打ち消されるからである。結果、Eq. (21) の代わりに、

$$(n|v|m) = \bar{n} \cdot v \cdot \bar{m} = \bar{n}_0 \cdot v \cdot \bar{m}_0 + \bar{n}_1 \cdot w \cdot \bar{m}_1 - \bar{n}_2 \cdot w \cdot \bar{m}_2. \quad (28)$$

として、クーロン相互作用を計算することができる。

G. Frozen core approximation

We often need to treat spillout of the core density outside of MTs explicitly. Then we use the frozen core approximation; the charge density due to the cores are evaluated by a superposition of rigid cores as follows [5].

Frozen core 近似は LFOCA=1 の場合 (デフォルト) である。まず原子のコアを lmf で孤立原子において計算しておく。最近では通常、非磁性状態の電子の詰め方で計算している。これを MT 半径内でスムーズ化したものを $n_{\text{SH}}^c(\mathbf{r})$ とする (電荷の規格化がなされている必要はない)。この $n_{\text{SH}}^c(\mathbf{r})$ は、MT 外においては、孤立原子で計算したコアの電荷密度を再現するものである。これを用いて、各原子に対して、コアの電子密度 $n^c(\mathbf{r})$ を以下の 3 成分表示の形であたえておく。サイトの index a は省略している。

$$n^c(\mathbf{r}) = n_{\text{SH}}^c(\mathbf{r}) + n^c(\mathbf{r}) - n_{\text{SH}}^c(\mathbf{r}) \quad (29)$$

この右辺の各項が、第 0,1,2 成分である。第 0 成分がスムーズ化した $n_{\text{SH}}^c(\mathbf{r})$ である。また、第 1、2 成分は当然、MT 内のみの成分である。corprm.f で計算される cofh が、 $n_{\text{SH}}^c(\mathbf{r})$ に対する重みであり、MT の外の電子密度が正確に再現されるようになっているようである (要確認)。lmf においては、この $n_{\text{SH}}^c(\mathbf{r})$ は smooth Hankel でフィットされたものを用いており全空間にひろがっている。(そもそも、smooth Hankel は波動関数をフィットするためのものであって電子密度をフィットするものではなかったが解析性などを考えこれを用いている)。smooth Hankel の解析性のために、静電相互作用などの計算が容易になる。フィットの係数と smooth Hankel を指定するパラメーターは適当に決定されている; fp/locpot.F の locpt2 のドキュメントなど参照.cofg,cofh,ceh,rfoc など。また詳細を書くこと。wiki?。

First, we perform a self-consistent atomic calculation under the spherical approximation without a spin polarization to obtain its core density $n_a^c(\mathbf{r})$. Then we make a fitted density $n_{\text{SH},a}^c(\mathbf{r})$ given by a linear combination of several smHankel functions so that $n_{\text{SH},a}^c(\mathbf{r})$ reproduces $n_a^c(\mathbf{r})$ for $|\mathbf{r}| > R_a$ within a numerical accuracy. Since $n_{\text{SH},a}^c(\mathbf{r})$ are analytic and smooth at their centers, we can treat them numerically accurately (we can use other kinds of analytic functions such as gaussians instead of smHankel functions).

Thus we have the expression of all the core electron density with adding contribution from nucleus $-Z_a\delta(\mathbf{r})$:

$$n^{\text{Zc}} = \sum_{a,\mathbf{T}} n_{\text{SH},a}^c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a - \mathbf{T}) \oplus \{n_a^c(\mathbf{r}) - Z_a\delta(\mathbf{r})\} \ominus \{n_{\text{SH},a}^c(\mathbf{r})\}. \quad (30)$$

Applying the \mathcal{M} -transformation to n^{Zc} gives

$$\begin{aligned} \mathcal{M}[n^{\text{Zc}}] &= \sum_{a,\mathbf{T}} \left(n_{\text{SH},a}^c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a - \mathbf{T}) + \sum_L Q_{aL}^{\text{Zc}} G_{aL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a - \mathbf{T}) \right) \oplus \{n_a^c(\mathbf{r}) - Z_a\delta(\mathbf{r})\} \\ &\ominus \{n_{\text{SH},a}^c(\mathbf{r}) + \sum_L Q_{aL}^{\text{Zc}} G_{aL}(\mathbf{r})\}, \end{aligned} \quad (31)$$

$$Q_{aL}^{\text{Zc}} = Q_{aL}[n_1^{\text{Zc}} - n_2^{\text{Zc}}] = Q_{aL}[n_a^c(\mathbf{r}) - Z_a\delta(\mathbf{r}) - n_{\text{SH},a}^c(\mathbf{r})]. \quad (32)$$

コアは、lmf では Frozen core 近似で扱う (ctrl の設定で LFOCA=1) のが基本である。これで、コア電子密度は、上述のように 3 成分表示で表現されることになる。浅いコアは local orbital で扱わざるをえない。LFOCA=0 (MT 内に閉じ込めた条件である (無理に MT 内に局在させて解く)) より LFOCA=1 のほうがよい。深いコアで MT 内に十分に局在してるものなら、LFOCA=1 でも LFOCA=0 でもかまわない。しかし、もし、NMR などでもコア位置での電場などを真面目にときたいのなら、LFOCA=0 の方がいいかもしれないし、そもそも AkaiKKR の radial schoredinge 方程式を解くルーチンを組み込んだ方がいいかもしれない (あるいは lmf に組み込まれている locpot.F elfigr で OK のかもしれない。確認必要。) 全エネルギーに対してコアは、「コアの運動エネルギー」と「コアの電子密度」を通じて寄与する。Frozen core 近似では、孤立原子の計算によって、それらを決定して用いる。とくに、電子密度に関しては、孤立原子に関して得たものを単純に重ね合わせて固体中のコア電子密度とする。(LFOCA=0 の近似では、MT 内で解いて決定する)。

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

Let us give the total energy E_{total} for the DFT, and construct the Kohn-Sham equation from it. With the kinetic energy $E_k = \frac{1}{2m_e} \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \nabla F_i | \nabla F_j \rangle$ from Eq.(15), the total energy is given as:

$$E_{\text{total}} = E_k^{\text{core}} + E_k + E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}, \quad (33)$$

where E_k^{core} is the kinetic energy of frozen cores as a constant. E_{es} and E_{xc} are electrostatic and exchange-correlation energies, respectively. E_{es} is given as the electrostatic energy for the total density $n^{\text{Zcv}} = n^{\text{Zc}} + n$, which are given in Eqs(16,30).

Based on the definition Eq. (27), we have

$$E_{\text{es}} = \frac{1}{2} (n^{\text{Zcv}} | v | n^{\text{Zcv}}) = \frac{1}{2} \mathcal{M}[n^{\text{Zcv}}] \cdot v \cdot \mathcal{M}[n^{\text{Zcv}}], \quad (34)$$

where a constant due to the self-interaction of nucleus is implicitly removed. Components of $\bar{n}^{\text{Zcv}}(\mathbf{r}) = \mathcal{M}[n^{\text{Zcv}}]$ are given as

$$\bar{n}_0^{\text{Zcv}}(\mathbf{r}) = n_0^{\text{Zc}}(\mathbf{r}) + \sum_{a,L,\mathbf{T}} (Q_{aL}^{\text{Zc}} + Q_{aL}^v) G_{aL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a - \mathbf{T}) + n_0(\mathbf{r}), \quad (35)$$

$$\bar{n}_{1,a}^{\text{Zcv}}(\mathbf{r}) = n_{1,a}^{\text{Zc}}(\mathbf{r}) + n_{1,a}(\mathbf{r}), \quad (36)$$

$$\bar{n}_{2,a}^{\text{Zcv}}(\mathbf{r}) = n_{2,a}^{\text{Zc}}(\mathbf{r}) + \sum_L (Q_{aL}^{\text{Zc}} + Q_{aL}^v) G_{aL}(\mathbf{r}) + n_{2,a}(\mathbf{r}), \quad (37)$$

where $Q_{aL}^v = Q_{aL}[n_{1,a} - n_{2,a}]$. We expand $F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r})$ of n_0 in $\{e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}\}$ (to obtain coefficients, $F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r})$ is tabulated on a real-space mesh, then it is Fourier transformed). The cutoff on \mathbf{G} is specified by $E_{\text{MAX}}^{\text{rmesh}}$. Then the 0th components in Eq. (35) is represented by sum of analytic functions. Thus we can finally calculate $\frac{1}{2} \bar{n}_0^{\text{Zcv}}(\mathbf{r}) \bullet v \bullet \bar{n}_0^{\text{Zcv}}(\mathbf{r})$ in E_{es} . Terms between gaussians located at different MT sites are evaluated with the Ewald sum treatment. The terms related to MTs in E_{es} is $\frac{1}{2} \bar{n}_1^{\text{Zcv}} \circ w \circ \bar{n}_1^{\text{Zcv}} - \frac{1}{2} \bar{n}_2^{\text{Zcv}} \circ w \circ \bar{n}_2^{\text{Zcv}}$, which is calculated on a radial mesh accurately.

The exchange correlation term can be defined as

$$E_{\text{xc}}[n^{\text{Zcv}}] = E_{\text{xc}}[n_0^{\text{Zcv}}] + \sum_a E_{\text{xc}}[n_{1,a}^{\text{Zcv}}] - \sum_a E_{\text{xc}}[n_{2,a}^{\text{Zcv}}]. \quad (38)$$

The functional derivatives of $E_{\text{xc}}[n^{\text{Zcv}}]$ with respect to each component of n^{Zcv} gives

$$v^{\text{xc}} = v_0^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \oplus \{v_{1,a}^{\text{xc}}(\mathbf{r})\} \ominus \{v_{2,a}^{\text{xc}}(\mathbf{r})\}. \quad (39)$$

To determine the ground state, E_{total} should be minimized under the orthogonality of eigenfunctions with the constraint (A') and (B). This ends up with $\delta\psi_p^* \cdot (H - \epsilon_p) \cdot \psi_p = 0$ for the variation $\delta\psi_p^*$ which satisfy (A') and (B). Here the operator $H = T + V$ is given as

$$T = \frac{-\nabla^2}{2m_e} \oplus \left\{ \frac{-\nabla^2}{2m_e} \right\} \ominus \left\{ \frac{-\nabla^2}{2m_e} \right\} \quad (40)$$

$$V = \bar{n}_0^{\text{Zcv}} \bullet v \bullet + v_0^{\text{xc}} \oplus \left\{ \sum_L \mathcal{Q}_{aL}^v \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + \bar{n}_{1,a}^{\text{Zcv}} \circ w \circ + v_{1,a}^{\text{xc}} \right\} \ominus \left\{ \sum_L \mathcal{Q}_{aL}^v \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) + \bar{n}_{2,a}^{\text{Zcv}} \circ w \circ + v_{2,a}^{\text{xc}} \right\}, \quad (41)$$

$$\mathcal{Q}_{aL}^v \equiv \frac{\partial E_{\text{es}}}{\partial Q_{aL}^v} = \bar{n}_0^{\text{Zcv}} \bullet v \bullet G_{aL}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_a) - \bar{n}_{2,a}^{\text{Zcv}} \circ w \circ G_{aL}(\mathbf{r}'), \quad (42)$$

where $\bar{n}_0 \bullet v \bullet$ means an integral on a variable, resulting a function of \mathbf{r} .

When a basis set $\{F_j(\mathbf{r})\}$ satisfying (A') and (B) are fixed, we just need to consider variation with respect to α_p^{i*} in Eq. (12). Then we have

$$\sum_j (H_{ij} - \epsilon_p O_{ij}) \alpha_p^j = 0, \quad (43)$$

where $H_{ij} = \langle F_i | H | F_j \rangle = \langle F_i | \frac{-\Delta}{2m} + V | F_j \rangle = T_{ij} + V_{ij}$. $V_{ij} = \langle F_i | V | F_j \rangle = V \cdot F_i^* F_j$. Then the total energy min-

imization results in the eigenvalue problem. The matrix elements O_{ij} , T_{ij} and V_{ij} are given in Appendix C.

The formula to evaluate atomic forces are given in Appendix B. It is directly evaluated from the variation on the total energy. This procedure is considerably simplified than that given in Refs.[5, 9].

E_{es} の第 0 項に関しては、mkpot.F 内の smves.F で評価している。この中で、Gaussian×smooth part の積分や Gaussian×Gaussian の積分が出てくる。後者については、off-site の部分に関しては、単純に多重極のエバルト 和で評価できる。第 1 項第 2 項に関しては、locpot.F で評価している。

――以下は古い記録：たぶん無視してよい――

local orbital(LAPW 的な時、あるいは MTO 的な時でも) のときには、現在の lmf のコードにおいては、どうも、それに対応する π^{local} の積分 (see [5]) がきちんと入ってるのかどうか疑問である。いいかえると、local orbital に対応する電子密度に関しては、多重極変換できていないかもしれない ($\bar{n}_{1,a}^{\text{Zcv}}$ と $\bar{n}_{2,a}^{\text{Zcv}}$ の多重極が一致するように実装できていないということ)。fp/smves.F では、MT boundary でゼロとせず、 \bar{n}_0^{Zcv} の解での MT boundary での値を計算するルーチンを入れている (call mshvmt)。 (よくわからないので調べる必要あり)。ただ、数値精度に問題はあってもそれなりにはちゃんと答えはだせてるのだろう。追記： ちよつと別の話であるが木野氏から、ルーチン mshvmt が数値的におかしい (これに含まれる spherical bessel fun をつくる ropbes のため) との指摘あり。

IV. PMT METHOD

Let us give the PMT method based on the 3-component formalism in Sec. III. Based on it, we need to specify a basis set $\{F_i\}$. In the PMT, $\{F_i\}$ is classified into three kinds of subsets as follows: PMT 法は、より正確には以下、(c) を含めて 3 種類の基底関数を用いることになる。

- (a) APW. We augment the PW in the manner as will be shown later.
 - (b) MTO. We augment the atom-centered smHankel functions.
 - (c) Local orbital (Lo) [21]. We use this to represent some degree of freedom in MTs, such as semicore states. The envelope function of Lo is zero overall.
- (a),(b) はエンベロープ関数を augmentation することで作られる。エンベロープ関数として、APW については PW を、MTO については、smHankel をもちいる (以下説明あり)。 (b) と (c) は原子を中心とする局在基底であり、周期

境界条件を考えると、Bloch 和をとって基底関数とすることになる。

基底関数のインデックスの集合は $i \equiv \{\mathbf{G}, aLn\}$ である。すなわち、 i は、 \mathbf{G} か aLn のどちらかをとる。 \mathbf{G} は (a) をあらわし、 aLn は (b) または (c) をあらわす。ここで n は与えられた aL に対して MTO の種類や l を指定する index である。(n が電子密度の記号と重なってしまっているが、あとからこれは出てこないのとおりあえず問題ない。 a は最初書いてあるが MT を指定する index)。それで、基底関数の集合は $\{F_i\} = \{F_{\mathbf{q}\mathbf{G}}, F_{\mathbf{q}aLn}\}$ と書ける。APW の集合の指定に関しては、カットオフ $|\mathbf{q} + \mathbf{G}| < E_{\text{MAX}}^{\text{APW}}$ を用いる。(デフォルトでない設定では $|\mathbf{G}| < E_{\text{MAX}}^{\text{APW}}$ という指定も可能)。

MTO に関しては、ある程度以上の占有数のある l については 2 つの MTO を用いる。たとえば $l \leq 3$ で 2 つずつ用いるなら原子あたり、 $2 \times \left(\sum_{l \leq 3} (2l+1)^2 \right) = 32$ 個の MTO を用いることになる。さらには、local orbital (lo) [21] を、いくつかの al チャンネルについて用いることにする。(原子によっては、“extended local orbital(elo)”を用いることもできるが、最近はあまり使っていない。elo は MTO の一種であるが、lo 同様、局在性の高い orbital を表現するために用いられる基底関数である)。原子ごとにどのような局在基底を用いるかの指定のしかたはいまは単純になっている。構造ファイル (POSCAR も読める) をあたえれば「ctrlgenM1.py」がデフォルトの入力ファイルを自動生成するがそれに自動で設定されている。

smooth Hankel function(smHankel):

The smHankel function, as the envelop function of MTO, is first introduced by Methfessel [5, 18]. The spherical smHankel function $h_0(\mathbf{r})$ (for $l = 0$) is defined by the Helmholtz equation with a gaussian source term $g_0(\mathbf{r}) = C \exp(-r^2/R_{\text{SM}}^2)$ (see Eq.(5) in Ref.[5]) instead of δ -function;

$$(\nabla^2 + \epsilon)h_0(\mathbf{r}) = -4\pi g_0(\mathbf{r}), \quad (44)$$

where $C = 1/(\sqrt{\pi}R_{\text{SM}})^3$ is the normalization constant. $\epsilon = -\kappa^2$ is the negative energy to specify the asymptotic damping behavior of $h_0(\mathbf{r})$. At the limit $R_{\text{SM}} \rightarrow 0$ where $g_0(\mathbf{r})$ becomes δ -function (as a point charge), $h_0(\mathbf{r})$ becomes to the Hankel function $h_0(\mathbf{r}) = \exp(-\kappa r)/r$. Since the source term is smeared with the radius R_{SM} , we have no divergent behavior at $r = 0$ anymore; the smHankel bends over at $\sim R_{\text{SM}}$ (See Fig.1 in Ref.[5]). From $h_0(\mathbf{r})$, we can make $h_L(\mathbf{r}) \equiv \mathcal{Y}_L(-\nabla)h_0(\mathbf{r})$ for any L with the spherical polynomial $\mathcal{Y}_L(\mathbf{r}) = r^L Y_L(\hat{\mathbf{r}})$. $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ is the real spherical harmonics, where $\hat{\mathbf{r}}$ is the normalized \mathbf{r} . $\mathcal{Y}_L(-\nabla)$ means to substitute \mathbf{r} in $\mathcal{Y}_L(\mathbf{r})$ with $-\nabla$. See Ref.[18] for details.

以上でわかるように、envelope function $h_L(\mathbf{r})$ を与えるには、二つのパラメーター R_{SM} and ϵ を指定する必要がある。これらは、 al -dependent でありえるから PMT 法では、一般にはこれらは $R_{\text{SM},al}$ および ϵ_{al} と書け ($L \equiv (l, m)$), m ごとに envelop 関数の radial 部分を変えることはしていない。文献 [5] はこれらのパラメータの最適化について議論しているが、これは非常な難題である。今の手法では、

この最適化をさけて簡単な形でこれらのパラメータを与えている。まず、すべての MT に関して $R_{\text{SM},a} = R_a/2$ とすることに。これにより、MT の外では、smHankel は通常の Hankel 関数として振る舞うことになる。 ϵ に関しては、 l -independent なものを用いることにする。それで各 aL ごとの2つの MTO に対応して、 $\epsilon_a^{(1)}$ and $\epsilon_a^{(2)}$ を指定すればよい。実際に用いた値については最近では l によらずに $\epsilon = -\kappa^2$ を $-1, -2R_y$ と取ることにしている。(APW のカットオフを3から4 R_y ぐらいにすると、LDA+GGA の全エネルギーやバンドギャップが ϵ の選択にあまり依存しなくなる)。要するに「かなり局在性の高い MTO」+「かなり少ない平面波」で波動関数を表現することができる。これは従来の MTO 法にはなかった特徴である。 $\epsilon = -\kappa^2$ を $0.1R_y$ など取る必要があった。これではかなりの広がりをもつ MTO となってしまうていた。

one-center expansion:

For the augmentation of the PW, that is, to determine the 2nd component from PW as 0th component, we expand the PW within the MTs into the Laguerre polynomial [8]. Any function $f(\mathbf{r})$ (PW in this case) is expanded within a MT $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| \leq R_a$ as

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{k,l} C_{akL}[f] P_{akL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a), \quad (45)$$

$$P_{akL}(\mathbf{r}) = p_{akl}(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (46)$$

where $k = 0, 1, 2, \dots$ denotes the order of a polynomials $p_{akl}(r)$. In the case that $f(\mathbf{r})$ is a PW, the coefficients for the function $C_{akL}[f]$ are given analytically [18].

When we use smHankel centered at \mathbf{R}_a as an envelope function $f(\mathbf{r})$, we have head part, which is $f(\mathbf{r}) = h_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ for $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| \leq R_a$, and tail part, which is in other MT sites $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{a'}| \leq R_{a'}$. As for the tail part, we use the expansion of Eq. (45) as in the case of PW. On the other hand, we use the head part as it is [24]; this can be taken into account in the formalism if the set $\{P_{akL}(\mathbf{r})\}$ contains not only the Laguerre polynomials but also $h_L(\mathbf{r})$ as its members.

A. $P_{akL}(\mathbf{r})$ の決め方:

APW の場合 [11] では、envelope 関数 $F_{0i}(\mathbf{r})$ は平面波であり、 $F_{0i}(\mathbf{r})$ の MT サイトでの展開の L 成分は、エネルギー $|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2$ の球ベッセル関数 $\times Y_L$ となる。lmf ではこの球ベッセル関数をラゲール多項式を修正した関数系 $p_{kl}(\gamma, r)$ で展開している (ラゲール多項式の引数に r^2 を代入したものであり、[18] の 12.15 式あたりに詳細な説明がある)。この k の範囲が $0 \leq k \leq \text{KMXA}$ となる。

MTO ではすこし複雑なことをして smooth Hankel を augment するとき中心の原子における MT (Head Part MT) では各 L ごとに完全に radial part をくりぬくやり方で augment している。すなわち、このときには $P_{akL}(\mathbf{r})$ として、smooth Hankel の onsite 成分そのものを使っていることになる。そのため k の数は一個ですむ。また Tail part の MT では、上述の $p_{kl}(\gamma, r)$ で展開している。[5] の

p.11.

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

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

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

P の値はコンソール出力で ptry で表示されている。(一方、コンソール出力で表示される ebar は占有軌道の各1ごとの DOS の重心位置。現在のデフォルトは OPTIONS PFLOAT=1 である。古いバージョン (PFLOAT=0) ではバグがあった; 過去との compatibility のためのこしてある)。通常、ebar に対応する ptry を計算しそれに対応した ptry を pnnew とする、(コードでは fp/pnnew.F L92; ebar = hbyl(m, isp, ib) / qbyl(m, isp, ib) 参照)。しかしそれでは不十分で、自由空間での対数微分の値 (fp/pnnew.F; Free electron value) より深くなりすぎないという制約を課している; これは単純には MT 内でのポテンシャルが上に凸であることを意味する。占有数が少なすぎるとき、hybridization の影きようで見かけ上そういうこと (高い位置にあるべき enu が下がりすぎることが起こる)。

$\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ は、 $\phi_{al}(\mathbf{r})$ という関数で表現されており、self-consistency へ達する iteration において更新されていくのがデフォルトだが、固定することも出来る (FRZWF オプション, IDMOD=1、将来的には原子で計算した $\phi_{al}(\mathbf{r})$ に固定したほうが系統的誤差を減らせる可能性がある)。

After specifying $\{P_{akL}(\mathbf{r})\}$, we can determine corresponding $\{\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})\}$ as a linear combination of $\phi_{al}(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ and $\dot{\phi}_{al}(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, where partial waves $\phi_{al}(r)$ and its energy derivatives $\dot{\phi}_{al}(r)$ are given as the solutions of the radial Schrödinger equation for the spherically-averaged potential of $V_{1,a}$ in Eq. (41), where energies E_{al} to solve the equation are given as the center of gravities of the occupied states of the partial density of states of the al component; thus $\phi(r)$ and $\dot{\phi}(r)$ are not with the subscripts aL but with al . This prescription to determine $\{\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})\}$ can be taken as a quasi-minimization procedure, from the view of total energy minimization.

As for the al with Lo, we need another partial wave $\phi_{al}^{\text{Lo}}(r)$ corresponding to Lo. When the Lo is to describe

a deeper level, we can set the energy to solve the radial Schrödinger equation E_{al}^{Lo} at the center of gravity; then we set E_{al} at the Fermi energy instead of the prescription in the previous paragraph.

The number of basis is simply specified by the cutoff energy of the APW for (a). However, specification of MTOs (b) is not so simple. We use multiple MTOs for each aL to reduce the number of basis with keeping the computational accuracy [8]. Since $h_L(\mathbf{r})$ as the envelope functions are specified by the parameters R_{SM} and ϵ , we have to specify them for all MTOs. Ref.[5] discussed optimization of them so as to minimize the total energy. However, as seen in figures in Ref.[5], such non-linear optimization is too complicated. Thus it is necessary to give a method to set the parameters in a simple manner as follows. As for R_{SM} , we can use a condition $R_{SM} = R_a/2$ for all MTOs. Then the envelope functions out side of MTs well coincide with the usual Hankel function. Even with this simple setting of R_{SM} without optimization, numerical accuracy can be kept well; we can check the convergence of calculations with the number of APWs. We also see the dependence on ϵ 's are rather small in the PMT method. The dependence becomes less when we use larger number of APWs; hence we do not need to stick to careful choice of the parameter ϵ . Thus the serious problem of the full-potential LMTO method, "how to choose MTO parameters" are essentially removed in the PMT method. This is numerically detailed in the paper which gives results for diatomic molecules from H_2 through Kr_2 [14].

We use one further approximation. In Eq.(16), we make angular-momentum cutoff. Even though we have angular momentum component up to $2 \times l_{\max,a}$ in the 1st and 2nd components in Eq.(16), we drop components higher than $l_{\max,a}$; it is meaningless to take them into account since we have already make truncations for eigenfunctions. Note that this does not affects O_{ij} and T_{ij} because only the special components determine them.

— NULL 基底が生じること：

一つ注意すべき点は、この phi, phidot による augmentation は null 基底を生じせしめることである。すなわち、PAW とちがつて、 k の自由度 (Eq. (45) における radial 関数の数) は、phi, phidot の数の 2 よりも大きいので (通常 ($k=0,1,\dots,KMxA=5$) と 6 程度に取る)、異なる $C_{akL}[f]$ をもつ f を augment した結果、同じ phi, phidot の係数を得ることもありえる。差をとることを考えれば、augment して phi, phidot の係数がゼロになることがおきたとしても、それに対応する f がゼロではないという基底がまざりうることである。これはヌルベクトルである; すなわち、第 0 成分=第 2 成分が MT 内部に局在して第 1 成分がゼロという関数が基底に含まれることになる (これは物理的に意味をもたない)。これが「overcompleteness」が起こる要因である (のひとつである) と思われる。

また、内積の正定値性の問題がある。3-component space の内積は、Eq. (14) で与えられているという問題がある。この内積は負符号部分を含むのでその固有値は -1 から 1 ま

でとなる。きちんと (A) 条件 (すなわち第 0 成分の MT 内成分が第 2 成分と一致する) が満たされていない場合、一般にはたとえば、(1,1,0,5) + (-1,-1,0,5) のノルムがマイナスになるというようなことが起こり得る (これは 3 成分を単純に数字で表して考えてみた例)。pwemax を大きくするとき、kmxa をおおきくしないといけない、というような点にこの問題が現れているようにも思える。

実際の計算において、収束が破綻するとき第 0 成分=第 2 成分が数値的にやたらと大きくなるという状況があった。これは、本質的にこれらの成分が不定であるという点に問題があると思える。対角化を行うとき第 2 成分ができるだけ小さくなるように、人為的に、ポテンシャルを加えてやるという工夫が考えられる。実際のところ、計算の破綻が起きやすいのは、La や Na など MT 半径を大きく取った場合である。sp 電子が低エネルギーの平面波で表せてしまうので、ヌルベクトルが見えてしまう。これを高いエネルギーのところへ飛ばしてしまふ必要がある (単純に自由度を引き抜くようなやり方ではどうも系統性をこわしてしまつてよろしくないようだ)。

PMT 法である程度以上に平面波数を増やすと線形独立性の問題で計算が破綻する。凝縮性の高い固体では 4 Ry 程度が目安である。その場合、まずは mixing parameter の $b=0.2$ 程度に小さくしてみようまく行く場合がある。また KMxA を大きくすると計算が安定する場合もある。また「MT 半径を小さくする」と計算が安定する。ただし、frozen core の spillover が大きくなり計算の信頼性が減る場合もある (この時には、core を lo で扱う必要もありえる。そうすることで MT 半径をかなり小さくすることもできる)。およそ、アルカリ、アルカリ土類などの原子半径を小さめにとるべきである。とにかくこのような原子の S の MTO は容易に低エネルギーの APW で作られてしまうために計算が破綻しやすい。実際、それらの MTO を抜くと計算が安定したりもする。

C. 離散化における全エネルギーの定義

——この subsection は古くなっている可能性あり——

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

このことを全エネルギー Eq. (33) において確認し、どれだけの離散化パラメーターが出てくるのかを概観する。このとき、radial 方向の積分に関しては離散化誤差は無視する; この離散化は、計算速度にあまり影響せず十分に細かくとれるからである。まず、周期境界条件により、波動関数は 1stBZ 中の波数 \mathbf{k} をもつことになる。1stBZ を格子で切り分け格子点の上でのみの \mathbf{k} 点を考えるようにする。それで、envelope 関数 F_{0i} の index i は、この離散化された \mathbf{k} の値を含む複合 index となる。

envelope 関数 $\{F_{0i}\}$ は、「平面波 (波数 $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ で指定される)」と「smooth Hankel 関数を Bloch sum して \mathbf{k} を持つようにしたもの (さらには、原子位置、角運動量、および smooth Hankel の damping 因子 EH と smoothing radius RSMH で指定される。)」を含んでいる。これらを augment するときの係数 C_{akL}^i と P_{akL} は、augmentation の処方箋を決めれば決定される。現在、この処方箋は、[18] にある手法 xxx で行われている。augmentation に関しては、 k のカットオフ KMXA, L のカットオフ LMXA が必要となる。 \tilde{P}_{akL} は、 $\phi_l(r), \tilde{\phi}_l(r)$ という二つの radial 関数ももちいて組み立てられる。これらは、onsite での $V_{1,a}$ の球対称部分) を用いて radial schrodinger eq. を適当なエネルギー ϵ_{al} (enu と表示されたりする) で解くことで得られる。この方法は、全エネルギー最小化に関しておおむねの最適化” になっていると言えるが、Eq. (43) の一体ハミルトニアンを通じての全エネルギー最小化の方程式 (Kohn-Sham 方程式) とは別である。これは基底を固定したとして、そのの係数を調整して全エネルギーを最小化する方程式である。

その基底関数ももちいて、運動エネルギーの行列要素 Eq. (15) を計算することができる。この式の第 0 成分は envelop 関数にのみ関係しており、その運動エネルギー行列要素は解析的に計算できる (コードでは, bndfp-hambl-smhsbl-hhibl, hhibl 内。smooth Hankel の積やそれを Laplacian ではさんだものの積分が smooth Hankel で書けること—[18] の (10.10), (10.12) など—を利用してこれを計算している)。第 1, 第 2 成分に関しても上述の $C_{jkL}^i, P_{akL}, \tilde{P}_{akL}$ から計算できる。

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

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

以上で、全エネルギー E が計算機においてどのように表現されているかを与えた。これらを考え合わせると、けっきょく、全エネルギーが、 ρ_{ij} の汎関数で与えられることになる。 ρ_{ij} は、この全エネルギーを最小にするように決定される。それで、これを調整してエネルギーを最小化する

問題になる。注意: 金属の場合は、 ρ_{ij} の汎関数というよりも、それを生成する H_{ij} (あるいはポテンシャルの) 汎関数と考えるほうがよい。まず H_{ij} が与えられれば、BZ 内の積分も考慮した形で ρ_{ij} が与えられる (離散的な \mathbf{k} 点で tetrahedron 法をもちいる)。これを用いて全エネルギーが計算される。一般的に言っても、密度の汎関数というよりそれを生成するポテンシャルの汎関数として考察したほうが便利の場合も多い。

D. problems in the PMT method

Let us examine three problems of the PMT methods, and ways to manage them.

The first problem is the positive definiteness of O_{ij} . Since the last term in Eq. (14) can give negative contribution, there is a possibility that O_{ij} can not be positive definite. In principle, we can expect almost zero eigenvalues on the matrix $\int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r (F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}) - F_{2i,a}^*(\mathbf{r})F_{2j,a}(\mathbf{r}))$ for all MTs if the truncation parameters are large enough. This guarantees the positive definiteness of O_{ij} . In practice, we typically use $k_{\max,a} \sim 5$ and $l_{\max,a} \sim 4$; they can give satisfactory results with keeping positive definiteness of O_{ij} , as seen in Refs.[8, 14].

The second is the undefiniteness of the second component ψ_{2p} . This is clear if (A) is satisfied; as ψ_{2p} within MTs is not uniquely determined since it is canceled completely by ψ_{0p} within MTs. However, since we use (A') in practice, this can cause numerical instability. To illustrate this, let us consider a linear combination of basis functions where only their 0th and 2nd components within MT are non zero. This is a null vector which has no physical meanings; it gives zero when we apply Hamiltonian and Overlap matrix to it. This is a kind of ghost. Apparently, this occurs because the 3-component space is not a complete metric space in the mathematical sense. When we enlarge number of basis, this null vector can cause numerical problems. It can be an origin of uncontrollable eigenvalue (e.g, 0 divided by 0), or it can attach to some eigenfunctions and deform them easily. In fact, we observed unconverged cases when the 2nd component of electron density becomes too large. Within our current implementation of the PMT, we should use limited number of basis so as to avoid this problem. However, in Refs.[8, 14], we can see enough stability on the total energy convergence before such problems occurs when we increase the number of basis.

It will be possible to remove such undefiniteness in some manners. For example, we can minimize the total energy with adding a fixing term $+\lambda \sum_p \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \psi_{2p,a}^*(\mathbf{r})(1 - \tilde{P})\psi_{2p,a}(\mathbf{r})$, where λ is a Lagrange multiplier, \tilde{P} is a projector to the space spanned by some pseudo partial waves corresponding to true atomic partial waves. If λ is infinite, 2nd components are only spanned by the pseudo partial waves. However, we should avoid a large λ so as not to deteriorate the total energy minimization.

The third problem is the orthogonality to the cores. In the frozen core approximation in Sec. III G, we take account of the spillout of the core electron density from MTs; this allows us to use a small MT radius. However, when we use quite small MTs, we observed a problem of orthogonality of wavefunctions to the cores, resulting in unconvergence. In such a case, we need to introduce local orbitals to represent cores so as to keep the orthogonality. It may be possible to enforce the orthogonality with a projector as described in Ref.[6].

E. comparison with PAW

Here we will make a comparison of the PMT method with the PAW method [6, 10] based on the 3-component formalism.

In the PAW method, we perform the all-electron (AE) calculations for a spherical atom as a reference in advance. Then the main problem is how to solve the one-

body problem for a given one-body potential $V(\mathbf{r})$ in real space. As in Sec. III C, the problem is translated into the problem in the 3-component space for $V = V_0 \oplus V_1 \ominus V_2$. For simplicity, we omit the index a in the followings.

The basis set in the PAW is given as follows. We first prepare AE partial waves $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$ (e.g, two for each aL in Ref.[10]), as solutions of radial Schödinger eq. for V_1 at some reference energies $\{\epsilon_i\}$ (in this section, the index i is for the partial wave). Then we set up corresponding pseudo partial waves $\{\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})\}$. The eigenfunction ψ in the PAW can be represented in the 3-component space; for given 0th-component $\bar{\psi}$ (this is called as *pseudo wavefunction*), we have ψ with projectors $\{\tilde{p}_i\}$ as

$$\psi = \bar{\psi} \oplus \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \bar{\psi} \ominus \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \bar{\psi}. \quad (47)$$

Here \tilde{p}_i should satisfy $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$. The minimization of the total energy of the one-body problem $E = \sum_j^{\text{occupied}} \psi_j^* \cdot (T + V) \cdot \psi_j$ with respect to $\bar{\psi}_j$ is given by

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) - \epsilon_j + \sum_{ii'} |\tilde{p}_i\rangle (dH_{ii'} - \epsilon_j dO_{ii'}) \langle \tilde{p}_{i'} | \right) \bar{\psi}_j = 0, \quad (48)$$

$$dH_{ii'} = \langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2m} + V_1 | \phi_{i'} \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \frac{-\nabla^2}{2m} + V_2 | \tilde{\phi}_{i'} \rangle \quad (49)$$

$$dO_{ii'} = \langle \phi_i | \phi_{i'} \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_{i'} \rangle. \quad (50)$$

If we use infinite number of partial waves which makes a complete set, Eq.(48) reproduces the original one-body problem in real space.

Let us consider a case where $\psi_j = \bar{\psi}_j \oplus \phi_j \ominus \tilde{\phi}_j$ is the solution of Eq. (48) with eigenvalue ϵ_j , where $\bar{\psi}_j$ within MT coincides with $\tilde{\phi}_j$. This is given by Eq. (47) from $\bar{\psi}_j$. When we make a truncation for the number of partial waves, $\{\tilde{p}_i\}$ should satisfy

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) - \epsilon_j \right) |\tilde{\phi}_j\rangle + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle (dH_{ij} - \epsilon_j dO_{ij}) = 0, \quad (51)$$

in order to satisfy Eq. (48). This determines $\{\tilde{p}_i\}$; this is one of the main idea in the PAW method. In practice, considering the numerical stability, we determine \tilde{p}_i so that Eq. (51) is approximately satisfied [6].

Another important idea of the PAW is the introduction of the pseudopotential. This is how to determine V_0 within MT ($= V_2$). This is because the result strongly depends on the pseudopotential when the number of partial waves are small. In principle, the pseudopotential should be determined so that $\bar{\psi}_j$ contain high energy part (high angular momentum l or highly oscillating part) of the wavefunctions which is missing in the 1st and 2nd components due to the truncation of the number of partial waves.

Note that the truncation can cause the ghost state problem in the PAW method. To illustrate this, consider a case that s wave part in MT is described only by

two partial waves $2s$ and $3s$. Then the PAW procedure maps $\bar{\psi}$ with zero node to ψ with one node, $\bar{\psi}$ with one node to ψ with two nodes. Problem is that $\bar{\psi}$ with two nodes, which is orthogonal to $\{\tilde{\psi}_i\}$ for $2s$ and $3s$, can not be mapped to ψ with three nodes due to the truncation. Thus it is possible that such a function cause a ghost state; we have to design the pseudopotential so that such $\bar{\psi}$ should be kept to be at a high enough energy region (to push $\bar{\psi}$ high away from the Fermi energy, it may be better to use relatively strongly repulsive pseudopotential). Ref.[10] claims that there is no ghost state for all kinds of atoms. However, it is not easy to check the convergence within the framework of the PAW method.

In the PAW method with PWs proposed in Ref.[10], many PWs are required compared with with LAPW. Roughly speaking, energy cutoff of PWs are $\sim 15\text{Ry}$ in LAPW, and $\sim 30\text{Ry}$ in PAW [10, 25]. This is because the

PAW method, as is the case of pseudopotential methods, needs to uniquely determine the pseudo partial waves (0th component) within MT. This is in contrast with the LAPW (and the PMT) method, where 0th component within MT is irrelevant because the 2nd components have enough degree of freedom to well cancel its contribution. However, with sacrificing the cutoff energy, the PAW takes robust convergence that comes from the absence of the null vector problem discussed in Sec. IV D

As a theoretical possibility, we can imagine a method to use smHankels together with the PWs in the basis set for the one-body problem in the PAW method. However, it is not very clear whether it becomes a efficient method or not. To reduce the number of basis of PWs, it is necessary to make the smHankels span high-energy parts of pseudo wavefunctions. Thus we have to tailor smHankel so that it fits to the pseudo wavefunctions not only interstitial region, but also within MT. This can be not straightforward.

V. SUMMARY

We have reformulated the PMT method on the basis of the 3-component formalism, which is a generalized version of the additive augmentation given by Soler and Williams. The 3-component formalism allows including any kinds of basis not necessarily given by a projector as PAW. This fits the procedure to give the Kohn-Sham equation for a mixed basis method such as the PMT method from the total energy minimization scheme; this results in the transparent derivation of the atomic forces. We believe that the formalism shown here could give a basis for future developments. Our results for molecules from H_2 through Kr_2 with several new developments on the PMT method is given elsewhere [14].

Appendix A: the error due to the separable form

To evaluate matrix element of a quasilocal operator $X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, we use separable form $0X0' + 1X1' - 2X2'$ instead of $(0 + 1 - 2)X(0' + 1' - 2')$ under the condition (A') (see Sec. III B). Here 0, 1, 2 means the three components of a eigenfunction as a 3-component function defined in Sec. III B, $0', 1', 2'$ as well.

We have an error because of the separable form. Here we reorganize the discussion to evaluate the error [6, 11] to fit to the formalism in this paper. The error can be evaluated with an identity as;

$$(0 + 1 - 2)X(0' + 1' - 2') - (0X0' + 1X1' - 2X2') = (0 - 2)X(1' - 2') + (1 - 2)X(0' - 2'), \quad (A1)$$

Let us examine the error as the right-hand side of Eq. (A1) under the assumption that X is nearly spherical. Remember that $(0 - 2)$ is completely zero if the condition (A) is satisfied. When the condition (A') is satisfied instead, i.e., when we introduce the finite truncation parameters $l_{\max, a}$ and $k_{\max, a}$ (given after Eq. (7)), we can expect that $(0 - 2)$ should contain high-energy remnant (high angular momentum l or highly oscillating remnant) with a small amplitude. The remnant $(0 - 2)$ for each L is largest at the MT boundaries. In contrast, when (A') is satisfied, $(1' - 2')$ is low energy part which converges quickly on the truncation parameters. The value and

slope of $(1' - 2')$ are zero at MT boundaries. Thus we can expect the product $(0 - 2)(1' - 2')$ should be small and nearly orthogonal, i.e., $\delta n_a(\mathbf{r}) = (0 - 2)_a(1' - 2')_a$ should satisfy $\int_a d^3r \delta n_a(\mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \approx 0$ for low L . Here suffix a means quantities within MT at \mathbf{R}_a . Based on these considerations we expect that the error affects little the total energy. This can be checked by changing the truncation parameters within the PMT method.

This logic is applicable not only to the products of the eigenfunctions, but also to the electron density for the Coulomb interaction with some modifications.

Appendix B: Atomic Force

全エネルギーの評価において、入力電子密度 n_{in} に対して、ポテンシャル $V = \frac{\partial(E_{\text{es}} + E_{\text{xc}})}{\partial n}$ を求め、それをハミルトニアンにもちいて、その固有値問題を解き、固有値の和としてバンドエネルギー E_{B} を求めることができる。また、その固有値問題の波動関数から電子密度 n_{out} を求めることができる。収束すれば $n_{\text{in}} = n_{\text{out}}$ が成り立っているが、収束途上ではなりたたない。 $n_{\text{in}} \neq n_{\text{out}}$ のとき、 n_{in} の汎関数としての全エネルギー (Harris energy) を考える。

Harris energy E_{Harris} を与えておく。これは、完全な収束に至らない段階においても、収束したエネルギーを予測して計算する方法である [9, 26], 収束していない場合、入力電子密度 n^{in} とそれによって定められる V 、そしてその V を用いて対角化計算によって得られて電子密度 n^{out} を考える必要がある。 E_{Harris} は Eq. (B2) で与えられる。ここで、 E_{B} はバンドエネルギーと呼ばれる。 α_i^p は $\langle F_i | H^{\text{in}} | F_j \rangle = \langle F_i | \frac{\Delta}{2m} + V[n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}, \mathbf{R}_a] | F_j \rangle$ の固有ベクトルである。それで、

ϵ_p をその固有値として、 $E_B = \sum_p^{\text{occupied}}$ と与えられる。また以下の atomic force の計算のため、 \mathbf{R}_a 依存性を陽に書き込んでいる。この Eq. (B1) における \mathbf{R}_a 依存性は \mathcal{M} -transformation、 \mathcal{A} -mapping に起因している。たとえ $n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}$ が固定されていても、 \mathbf{R}_a -dependence は Eqs.(35,42) を通じて、Eq. (41) の中に入ってくる。また $n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}$ を通じての \mathbf{R}_a -dependence もある。

First, we define the Harris energy E_{Harris} [9, 26] which is the total energy of a functional of the density; this gives a reasonable estimate of the total energy even when the density is somehow different from the converged density. When not being converged yet, the input density n^{in} must be treated as one generating the one-particle potential V , and output density n^{out} which is given from eigenfunctions obtained from the eigenvalue problem of V . Here, V is given by Eq. (41). Now, E_{Harris} in the frozen core approximation as a functional of n^{in} is defined by [9]:

$$E_{\text{Harris}} = E_{\text{k}}^{\text{core}} + E_B - V[n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}, \mathbf{R}_a] \cdot n^{\text{in}} + E_{\text{es}}[n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}, \mathbf{R}_a] + E_{\text{xc}}[n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}], \quad (\text{B1})$$

$$E_B = \sum_p^{\text{occupied}} \alpha_p^{i*} \langle F_i | H^{\text{in}} | F_j \rangle \alpha_p^j, \quad (\text{B2})$$

where E_B is the band energy. α_i^p is the eigenvector of $\langle F_i | H^{\text{in}} | F_j \rangle = \langle F_i | \frac{-\Delta}{2m} + V[n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}, \mathbf{R}_a] | F_j \rangle$. Thus we have $E_B = \sum_p^{\text{occupied}} \epsilon_p$, where ϵ_p are eigenvalues. The \mathbf{R}_a -dependence explicitly shown in Eq. (B1) is through the \mathcal{M} -transformation and \mathcal{A} -mapping; even when $n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}$ is fixed as a 3-component function, \mathbf{R}_a -dependence is introduced to Eq. (41) through Eqs.(35,42). In addition, we have \mathbf{R}_a -dependence through $n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}$.

Atomic forces are given as the change of the total energy for atomic displacement $\delta \mathbf{R}_a$. Here let us consider the change of E_{Harris} , written as δE_{Harris} . To obtain δE_{Harris} , we use the derivative chain rule where we treat E_{Harris} as a function of \mathbf{R}_a through $\{F_i(\mathbf{r}), n^{\text{in}}, V, \mathbf{R}_a\}$; V means $V[n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}, \mathbf{R}_a]$ in Eqs.(B1,B2). Remember that there is \mathbf{R}_a dependence through n^{Zc} . Here we assume the partial waves ($\{\phi_{ai}(r), \dot{\phi}_{ai}(r), \phi_{ai}^{\text{Lo}}(r)\}$ in the case of the PMT method) are not dependent on atomic positions as in Ref.[9].

Let us evaluate δE_{Harris} . As for $E_B = \sum_p^{\text{occupied}} \epsilon_p$ as a functional of $\{F_i(\mathbf{r}), V\}$, perturbation theory on Eq. (43) gives

$$\delta E_B = \sum_p^{\text{occupied}} \delta \epsilon_p = \sum_p^{\text{occupied}} \sum_i \sum_j \alpha_p^{i*} (\delta H_{ij} - \epsilon_p \delta O_{ij}) \alpha_p^j = \delta V \cdot n^{\text{out}} + \delta E_B^{\text{Puley}}, \quad (\text{B3})$$

$$\delta E_B^{\text{Puley}} = \sum_p^{\text{occupied}} \sum_i \sum_j \alpha_p^{i*} (\delta H_{ij}^F - \epsilon_p \delta O_{ij}^F) \alpha_p^j, \quad (\text{B4})$$

where we have used $\delta(V \cdot F_i^* F_j) = \delta V \cdot F_i^* F_j + V \cdot \delta(F_i^* F_j)$. $\delta E_B^{\text{Puley}}$ is calculated from $\delta F_{0i}(\mathbf{r})$ and δC_{akL}^i , which are given as a functional of $\delta \mathbf{R}_a$.

Since $E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}$ is a functional of $\{n^{\text{in}}, \mathbf{R}_a\}$, we have

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{Harris}} &= \delta E_B - \delta(V \cdot n^{\text{in}}) + \delta(E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}) \\ &= \delta V \cdot (n^{\text{out}} - n^{\text{in}}) + \delta E_B^{\text{Puley}} + \left. \frac{\partial(E_{\text{es}} + E_{\text{xc}})}{\partial \mathbf{R}_a} \right|_{n^{\text{in}}} \delta \mathbf{R}_a. \end{aligned} \quad (\text{B5})$$

There are three terms in the right hand side of Eq. (B5). The first term appears because E_{Harris} is not converged yet.

To calculate the first term, we need to know δn^{in} which determines δV . When the self-consistency is attained and converged, that is, $n^{\text{in}} = n^{\text{out}}$, $\delta \mathbf{R}_a$ uniquely determines $\delta n^{\text{in}} = \delta n^{\text{out}}$. However, this is not true when $n^{\text{in}} \neq n^{\text{out}}$. In this case, there is no unique way to determine δn^{in} for given $\delta \mathbf{R}_a$. Thus we need an extra assumption to determine it. As a reasonable and convenient choice, we use $\delta n^{\text{in}} = 0$ in the sense of 3-component representation. Physically, this means that $n_{1,a}(\mathbf{r}) - n_{2,a}(\mathbf{r})$ together with frozen core centered at \mathbf{R}_a moves rigidly to $\mathbf{R}_a + \delta \mathbf{R}_a$. Then we can calculate corresponding δV through the change $\delta \bar{n}_0^{\text{Zcv}}$ in Eq. (41). $\delta \bar{n}_0^{\text{Zcv}}$ is evaluated from Eq. (35), where note that $n_0^{\text{Zc}}(\mathbf{r})$ contains \mathbf{R}_a dependence as given in Eq. (30).

最後のパラグラフ (Force の補正項) :

Force を計算するには、Harris-Folkner energy (Harris energy と同義) E_{Harris} の変分を電子密度が完全には self-consistent になっていないとき、とることを考えてやらねばならない。これは、Eq. (B5) を計算することになる。ここで、第一項における δV としては、 \mathbf{R}_a を動かしたときに、どれだけのポテンシャル変化があるかを '適当に仮定した電荷の変化' から求める。これは $n_{\text{out}} - n_{\text{in}} = 0$ であれば消える項であり、それなりに適切に推定できていれば十分である。いくつかのオブションがありえるがまず単純なものは電荷の第 1,2 成分のみが rigid にシフトするというものである。これは、bndfp-dfrce によって評価されている。計算効率をあげるため、電子系を完全には収束させずに原子位置の緩和をおこなう必要があるが、その際、この補正は非常に重要である。

Here we summarize expressions of one-center matrix for O_{ij} , T_{ij} , and V_{ij} . These are essentially the same as what is shown in Ref.[5]. With the help of Eqs.(7,8), Eqs(14,15,41) are reduced to be

$$O_{ij} = \int_{\Omega} d^3r F_{0i}^*(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_{akk'L} C_{akL}^{*i} \sigma_{akk'L} C_{akL}^j \quad (C1)$$

$$T_{ij} = \frac{1}{2m_e} \int_{\Omega} d^3r \nabla F_{0i}^*(\mathbf{r}) \nabla F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_{akk'L} C_{akL}^{*i} \tau_{akk'L} C_{akL}^j, \quad (C2)$$

$$V_{ij} = \int_{\Omega} d^3r F_{0i}^*(\mathbf{r}) V_0(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_{akk'LL'} C_{akL}^{*i} \pi_{akk'LL'} C_{ak'L'}^j, \text{ where} \quad (C3)$$

$$\sigma_{akk'l} = \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \left(\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}) - P_{akL}(\mathbf{r}) P_{ak'L}(\mathbf{r}) \right), \quad (C4)$$

$$\tau_{akk'l} = \frac{1}{2m_e} \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \left(\nabla \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) \nabla \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}) - \nabla P_{akL}(\mathbf{r}) \nabla P_{ak'L}(\mathbf{r}) \right), \quad (C5)$$

$$\pi_{akk'LL'} = \sum_M Q_{kk'LL'M} \mathcal{Q}_{aM}^v + (\bar{n}_{1,a}^{Zcv} \circ w + v_{1,a}^{xc}) \circ \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}') \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}') - (\bar{n}_{2,a}^{Zcv} \circ w + v_{2,a}^{xc}) \circ P_{akL}(\mathbf{r}') P_{ak'L}(\mathbf{r}'), \quad (C6)$$

$$Q_{kk'LL'M} = \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \left(\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}) - P_{akL}(\mathbf{r}) P_{ak'L}(\mathbf{r}) \right) \mathcal{Y}_M(\mathbf{r}). \quad (C7)$$

Note that $\sigma_{akk'l}$ and $\tau_{akk'l}$ are dependent only on l of $L = (l, m)$. In Ref.[5], this $\pi_{akk'LL'}$ is further divided as $\pi_{akk'LL'}^{\text{mesh}} + \pi_{akk'LL'}^{\text{local}}$. \mathcal{Q}_{aM}^v is given by Eq. (42).

Appendix D: scalar relativistic approximation in the augmentation

Roughly speaking, it is allowed to take the scalar relativistic (SR) approximation (e.g. see [2]) if we can safely replace the non-relativistic (NR) wavefunctions with the SR wavefunctions within MTs. The SR wavefunctions contain major and minor components. The major component should be smoothly connected to the NR wavefunction in the interstitial region, where the minority parts are negligible. All physical quantities within MT should be evaluated through the SR wavefunctions. In the followings, we explain how the above idea can be implemented in the 3-component augmentation for bilinear products.

First, we modify the 1st component of the basis. We use two component wavefunctions $\{\mathbf{g}_{1i,aL}(\mathbf{r}), \mathbf{f}_{1i,aL}(\mathbf{r})\}$ instead of $F_{1i,a}(\mathbf{r})$, where the SR approximation gives $\mathbf{f}_{1i,a}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m_e c} \frac{d\mathbf{g}_{1i,a}(\mathbf{r})}{dr}$, where c is the speed of light. For given F_{0i} and F_{2i} (they are the same as those of the NR case), we ask the the major components $\mathbf{g}_{1i,a}(\mathbf{r})$ to satisfy the boundary conditions as for value and slope at MT boundaries.

In order to calculate the contributions due to the 1st components within the SR approximation

instead of the NR approximation, we make a replacement $F_{1i,a}^*(\mathbf{r}) F_{1j,a}(\mathbf{r}') \rightarrow \mathbf{g}_{1i,a}^*(\mathbf{r}) \mathbf{g}_{1j,a}(\mathbf{r}') + \left(\frac{1}{2m_e c}\right)^2 \mathbf{f}_{1i,a}^*(\mathbf{r}) \mathbf{f}_{1j,a}(\mathbf{r}')$. With this replacement, we can evaluate the density n , the matrix O_{ij} and so on. This ends up with the total energy in the SR approximation.

Finally, we see that changes are in the replacement Eqs.(C4-C7), where products $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r})$ (and those with ∇) should be interpreted not only from the products of the majority wavefunctions, but also from those of the minority. This occurs also for the density $n_{1,a}$ included in Eq. (C6).

In such a way we can include the SR effect in the 3-component formalism. In a similar manner, we can include the spin-orbit coupling in the 1st component, which results in the spin off-diagonal contributions [27].

1. choice of a real-space mesh

(あたりまえな話かもしれない。実際には問題もありえる。読む必要なし) For example, the smooth part of E_{xc} is evaluated on the real-space mesh. Thus we wonder whether E_{xc} can be dependent on choice of a real-space mesh even when we fix the total number of mesh points. Here we show that there is no such dependence on a choice of the mesh.

First, let us specify our problem. We evaluate an integral $I = \int_{\Omega} f(n(\mathbf{r})) d^3r$ as the sum on a discrete real-space

mesh $\{\mathbf{r}_i\}$:

$$I = \sum_i f(n(\mathbf{r}_i)). \quad (\text{D1})$$

We now show I is not dependent on the choice of the real-space mesh under reasonable conditions.

The conditions are as follows:

- (i) With finite number of $\{\mathbf{G}\}$, we represent $n(\mathbf{r})$ for any \mathbf{r} as

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}. \quad (\text{D2})$$

- (ii) Real space mesh $\{\mathbf{r}_i\}$ should correspond to the Fourier mesh of $\{\mathbf{G}\}$ in the sense that

$$\begin{aligned} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} &= \sum_i e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}_i}, \\ \delta_{ii'} &= \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_{i'})}. \end{aligned} \quad (\text{D3})$$

(For simplicity, we take \sum_i and $\sum_{\mathbf{G}}$ include a normalization.)

- (iii) $f(n)$ is analytic on n for positive n . This results in an infinite series of expansion as

$$f(n) = f(\bar{n}) + f'(\bar{n})(n - \bar{n}) + \frac{f''(\bar{n})}{2!}(n - \bar{n})^2 + \dots, \quad (\text{D4})$$

where $f', f'' \dots$ are derivatives with respect to n at \bar{n} . \bar{n} can be average of density.

Our statement is that the integral I is dependent on only $n_{\mathbf{G}}$, not dependent on the choice of $\{\mathbf{r}_i\}$ as long as (i),(ii),(iii) are satisfied. To verify this, it is enough to treat $I_m = \sum_i (n(\mathbf{r}_i))^m$, because I is given as a linear combination of $\{I_m\}$ due to (iii). As for I_m , we can easily show

$$I_m = \sum_{\mathbf{G}_1+\mathbf{G}_2+\dots+\mathbf{G}_m=0} n_{\mathbf{G}_1} n_{\mathbf{G}_2} \dots n_{\mathbf{G}_m}. \quad (\text{D5})$$

This means that the choice of real-space mesh do not affect I_m as long as (i) and (ii) are satisfied. Thus our statement is verified.

This can be extended to the cases of GGA. This allows us to use relatively coarse mesh to calculate atomic forces because we have no artificial forces due to the choice of real-space mesh. However, we expect a numerical error when the real-space mesh is too coarse since the expansion Eq. (D4) cannot be converged rapidly.

Appendix E: 電荷の表現などについて

すこし古く、あまり正確でないかもしれない。リクエストしてください。

- lmfにおいてコアになっているのは、bndfp.Fである、このルーチンが一回呼ばれることで、与えられた電子密度からポテンシャルをつくり、バンド計算をおこなって、新たな電子密度を、返す、ということを行う（LDA+UのときはUも呼び出し時に与えられる。指定したl-channelの占有数matrixをlmfpの部分で扱っており、混乱ぎみの構造になっている。）その際、電荷のmixingや、力の計算なども行うことになる。このルーチンはlmfp.Fから呼び出される。なので、lmfp.Fのなかにiterationのループが存在する；do loopでなくgotoを用いており（!! == Re-entry point for a new iteration ==）から始まっている。構造緩和などは、lmfp.Fが担っているが、それらは将来的に他のものとの差し替えも可能であり、bndfp.F以下が本質的な部分である。

- bndfp-mkpotで与えられた電子密度からポテンシャルを作っている。bndfpでは n_{in} と n_{out} を区別して扱っている。電子密度 n_{out} は、hamblでバンド計算した後、bndfp-addrblで生成される。以下のほとんどがbndfpから呼ばれているルーチンの説明である。

- n_{in} について。

このvalenceの部分は、Eq. (16)で定義された n の表示で与えられている。bndfp内において、smrho(k1,k2,k2,nsp)が第0成分。第1,2成分はw(orhoat(ix,ibas))に格納してある（説明は以下）。コード内ではorhoat=w(orhoat)なので注意がいる；ポインタのポインタの構造。これらがmkpotに渡される。このw(orhoat(ix,ibas))の中身は、rhoat(nr,nlml,nsp) = w(orhoat(ix,ibas))であり、YLM展開の電子密度を含む。nrがradial mesh,nlmlがL, nspはスピン。ixは1,2,3をとる。ix=1,2が n の第1,2成分に対応している。第3成分には、 $n_{\text{true_onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r})$ が格納されている。

これらにEq. (31)の n^c を加えれば、全電子密度が得られる。たとえば、mkpotには、smrho,rhoatが渡され、これらがmkpot内部で付加されて、全電子密度 $n + n^c$ を作り、それを用いて、交換相関ポテンシャルを生成する仕組みになっている。このとき、Eq. (31)をみればsmooth Hankelのtailの寄与を付加しなければならないことがわかる。これは下のほうで説明する。

- n_{out} について。

$w(\text{osrout})$ が $\text{smrho}, w(\text{orhoat1}(:, :))$ が $w(\text{orhoat}(:, :))$ に対応する。bndfp-mixrho が n_{in} と n_{out} の mixing routine である [orhat1 と $w(\text{oorhat})$ が並べてあり整理されてない]。

- 電子密度は、ioden において書き出されている。これは、lmfp において、bndfp を call したあとに実行される。bndfp の結果の電子密度が $w(\text{osmrho}), w(\text{oorhat})$ を介してわたされる。[このあたりのデータフローの書き方もかなり汚い。osmrho は構造体 pot に含まれるポインタでこれが upack されることで、lmfp, bndfp のどちらにおいてもアクセスできることになる。Mark さんとしたら pot からいれたり出したりしてるわけだが、構造体の乱用と思える。構造体なら pot%smrho などになるので少し明瞭。しかし fortran2003 にならないと allocatable array を構造体にいれられない。そもそも once-write でないものを構造体にいれるのはさけるべき。]

- 電子密度 $n^c + n$ を書き出すには、ioden をつかわなくてもいいかもしれない。確実なやり方は、 V_{xc} が $n^c + n$ から作られているところを調べることである。この部分を改良して電子密度を書き出すのがよいかもしれない。開発者も理解しやすいので [ここを理解しておく、 V_{xc} を書き換えるにも都合がよい]。 V_{xc} の第 0 成分は、mkpot-smvxcn で、 V_{xc} の第 1,2 成分は、mkpot-locpot-locpt2 でつくられている。以下、順に説明する。

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

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

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

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

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

この rhochs が、 $n^c + n$ の第 2 成分である。Eq. (31) の最後の項 (注意: 蛇足だが、マイナス符号をとったものが第 2 成分)。locpt2 内でこの rhochs がどのように生成されるかをみて確認しておくといよい。

- mkpot:bndfp 内で呼びだす。これが、Eq. (41) を生成する。[注意: [5] は V^{xc} の扱いをすこし間違っている。 V から、そのなかの Eqs. (26)-(29) で、 V_{ij} が作れるように書いてある。しかし、これだと、 V^{xc} に関してまでも、多重極変換が関係してるような表式になってしまい、間違っている。ただしコードは間違っていない。bndfp-mkpot-locpot-augmat-gaugm においては、gpot0, gpotb (これがポテンシャル $\times r^l Y(\mathbf{r})$ の積分) が使われているがこれらは静電ポテンシャルのみから計算されている。]

- Eq. (34) の E_{es} の第 0 成分からの寄与は mkpot.F 内の smves.F で評価している。この中で、Gaussian \times smooth part の積分や Gaussian \times Gaussian の積分が出てくる。後者については、off-site の部分に関しては、単純に多重極のエバルト和で評価できる。第 1,2 成分からの項に関しては、locpot.F で評価している。

- caller.dat にはどのルーチンがどこで def されどこで call されてるかの表がある (完全には信用しないこと)。これは CallCaller.sh で生成できる。(利用法を書く必要あり)。

- bndfp-mkekin で E_k の計算を行っている。

-
- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [2] R. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, 2000).
- [3] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotential, and the LAPW Method* (Kluwer Academic, Boston, 1994).
- [4] S. Blügel and G. Bihlmayer(2006), <http://www2.fz-juelich.de/nic-series/volume31/bluegel.pdf>.
- [5] M. Methfessel, M. van Schilfgaarde, and R. A. Casali, in *Lecture Notes in Physics*, Vol. 535, edited by H. Dreyse (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [6] P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [7] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (Mar 1991), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.6388>.
- [8] T. Kotani and M. van Schilfgaarde, Phys. Rev. B **81**, 125117 (Mar 2010).
- [9] M. Methfessel and M. van Schilfgaarde, Phys. Rev. B **48**, 4937 (1993).
- [10] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (Jan 1999).
- [11] J. M. Soler and A. R. Williams, Phys. Rev. B **40**, 1560 (Jul 1989).
- [12] J. M. Soler and A. R. Williams, Phys. Rev. B **42**, 9728 (1990).
- [13] J. M. Soler and A. R. Williams, Phys. Rev. B **47**, 6784 (1993).
- [14] T. Kotani and H. Kino, Journal of the Physical Society of Japan **82**, 124714 (Dec. 2013), ISSN 0031-9015, 1347-4073, <http://journals.jps.jp/doi/abs/10.7566/JPSJ.82.124714>.
- [15] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. V. Faleev, Physical Review B **76**, 165106 (2007).
- [16] M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. V. Faleev, Phys. Rev. B **74**, 245125 (2006).
- [17] M. Mesfessel and M. van Schilfgaarde, 'NFP manual 1.01 Oct 10,1997'. NFP is previous to the current LMT0 package lmf maintained by M. van Schilfgaarde.
- [18] E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Schmidt, J. Math. Phys. **39**, 3393 (1998).
- [19] K. Iwashita, T. Oguchi, and T. Jo, Phys. Rev. B **54**, 1159 (Jul 1996), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.1159>.
- [20] These reference energies ε_{al} and ε_{al}^{Lo} are given in the following manner. For the *al* channel without elo/lo, we set ε_{al} at the center of gravity for partial density of states for occupied states. For the *al* channel with elo/lo, we set ε_{al} at the top of valence, and set ε_{al}^{Lo} at the center of gravity.
- [21] D. J. S. E. Sjostedt, L. Nordstrom, Solid State Communications **114**, 15 (2000).
- [22] M. Weinert, J. Math. Phys. **22** (1981).
- [23] P. Pulay, Mol. Phys. **17** (1969).
- [24] M. van Schilfgaarde, private communication: the head part of the smooth Hankel functions are difficult to be expanded in the series of polynomials accurately.
- [25] C. Filippi, D. J. Singh, and C. J. Umrigar, Phys. Rev. B **50**, 14947 (Nov 1994).
- [26] J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985).
- [27] A. N. Chantis, M. van Schilfgaarde, and T. Kotani, Phys. Rev. Lett. **96**, 086405 (2006).