

# ecalj package note:

the PMT method and the PMT-QSGW method @ <https://github.com/tkotani/ecalj>

Takao Kotani<sup>1</sup> and Hiori Kino<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of applied mathematics and physics,  
Tottori university, Tottori 680-8552, Japan*

<sup>2</sup>*National Institute for materials science, Sengen 1-2-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0047,  
Japan.*

The PMT method, which is an all-electron full-potential (FP) mixed-basis method for the first-principle electronic structure calculation, was proposed by the author in Phys.Rev.B81 125117(2010). It is a hybrid of the FP-LAPW and FP-LMTO, that is, a method whose basis set consists of both of the augmented plane waves (APW) and the muffin-tin orbitals (MTO). We give improvements for the PMT method.

As we show elsewhere, it works fine even for diatomic molecules from H<sub>2</sub> to Kr<sub>2</sub>; we can obtain atomization energy within chemical accuracy with the need cutoff energy of APWs about 3 to 4 Ry. This is because we include MTOs.

Then we explain how to implement the quasi-particle self-consistent GW (QSGW) method in the PMT method. A key point is in how to represent static version of the self-energy in the IBZ.

この文書は、おもに pmttheory.tex (未発表: kotani,kino,and akai) に解説した理論をもとに、PMT 法 (MTO と APW による混合基底の方法) と PMT-QSGW 法 (PMT 法をもとにした QSGW 法、さらには電荷ゆらぎなど) がいかに実装されているかを記述するものである。

英語による記述と日本語による記述が混在している。またメモなども混在している。方針は、「英語部分だけでもそれなりに意味をなす。日本語部分は多少重複するかもしれないが混乱を招かない範囲で、理解しやすさのために残していく。新しい情報は日本語でも書く (必要に応じて英語になおす)。」という方針をとることとする。この文書は、徐々に更新、改訂を加えていくつもりである。

## CONTENTS

<b>I. introduction</b>	2
A. PMT 法の基本の考え方	4
<b>II. 旧: 基底関数に関する古いノート</b>	4
A. 基底関数 (augmented wave) の表式	5
1. $P_{akL}(\mathbf{r})$ の決め方:	5
2. $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$ の決め方:	6
B. 基底関数の張る空間と関数の積	6
C. 重なり積分	7
D. 重なり積分が正定値になっているか?	7
<b>III. 3-components formalism</b>	8
A. the 3-component space	8
B. augmentation for product of 3-component functions	10
C. multipole transformation	12
D. Coulomb interaction	12
E. Frozen core approximation	13
F. total energy in density functional	14
<b>IV. PMT method</b>	15
A. sm hankel function and augmentation	15
B. problems in the PMT method	17
C. comparison with PAW	17
<b>V. Other points in the PMT method</b>	19
A. the error due to the separable form	19
B. Atomic Force	19
C. onsite matrix	20
D. scalar relativistic approximation in the augmentation	20
E. choice of a real-space mesh	21
<b>VI. Implementatin of QSGW</b>	22
A. 波動関数の表現	23
B. 行列要素 $\langle \psi   \psi M \rangle$ の計算	23
<b>VII. Not organized: memorandum</b>	25
A. 全エネルギーの最小化	26
B. 全エネルギーの計算	27
C. Harris-Folkner energy と Kohn-Sham energy	27
1. KS energy	27
2. Harris Folkner energy	28
D. Force の計算	28
E. Force の補正項	28
F. 結晶格子の変形	29
G. 電荷の表現	29
<b>References</b>	30

## I. INTRODUCTION

“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。 一体問題を解く部分を lmf,QSGW を解く部分を fpgw と呼ぶ。

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<sup>1</sup>, followed by many improvements and extensions<sup>2-7</sup>. 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)<sup>8</sup>, 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.<sup>8</sup>, 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 and 9. It was not easy to compare the PMT method with the projector augmented wave (PAW) methods<sup>6,10</sup> 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 and 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<sup>11-13</sup> (See discussion in Sec.VII in Ref.<sup>6</sup>). We give a formalism of the PMT method based on the 3-component formalism. In the PAW method<sup>6</sup>, 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<sup>7</sup>. Considering the fact that the PMT method (even the LMTO itself) is already pretty good to describe solids<sup>5,8,14,15</sup>, 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.<sup>13</sup>.

以下では、PMT 法を “the 3-component augmentation for bilinear product” と名づけた考え方によって、解説する。この考え方の軸は、augmentation を基底関数そのものではなく、その積に適用することである。

## A. PMT 法の基本の考え方

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、<sup>5</sup> と <sup>16</sup> 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。また、PMT 法の基本アイデアを記述した文献が<sup>8</sup>である。

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:

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言ってもよい。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 半径を重なるようにと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に、これらの 3 成分の間のクロスタームを用いなくて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<sup>11</sup>などで与えている (このときは LAPW 法をベースに議論している)。PAW 法 (<sup>6, 10</sup>) も同じアイデアにもとづいている。

基底関数があるん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最小にすることである。

### (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 envelop 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、 $\phi, \phi'$  (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。

## II. 旧: 基底関数に関する古いノート

この章は、以前に書いたもので原則的には読む必要がない。以下の 3-component formalism の章にまとめられている。ただ、記録と、日本語でかかれていることの優位性、もあるので残しておく。すこしだけコードに関する記述もある。—————

以下では「ecal/lmfK7」に implement されている PMT 法について述べていく。ここでは系統性が明瞭になるように独自のノーテーションをもちいるので他文献との比較には注意を要する。

## A. 基底関数 (augmented wave) の表式

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」をくみ立てる。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書かれる。

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

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<sup>5</sup>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. (7) 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. (7) 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 schrodinger 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. (7) 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て、 $L$  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なので、 $F_{2i}$  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。

[注：ノーテーションに整合性を持たせるのが大変である。<sup>6</sup> や <sup>10</sup> ではチルダやらハットやらがごちゃごちゃとした意味で使われている。すこし混乱きみである。チルダは後述のように「多重極を Gaussian で補正した電子密度  $\tilde{n}$  に対して用いるが、上述の  $\tilde{P}_{akL}$  についても歴史的理由で用いることにする。]

### 1. $P_{akL}(\mathbf{r})$ の決め方:

APW の場合<sup>11</sup> 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、<sup>17</sup> 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。<sup>5</sup> 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。]

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

まず、各  $a, l$  に対して radial schoredinger 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(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, phidot ( $\phi_{al}(r), \dot{\phi}_{al}(r)$ ) である。次に、それらの線形結合  $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) = (A\phi_{al}(r) + B\dot{\phi}_{al}(r)) \times Y_L$  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める。

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。ただし OPTIONS PFLOAT=1 にしておくこと。このオプションのない古いバージョンではバグがあった。過去の compatibility のためデフォルトは PFLOAT=0( ふるいバグありバージョン) で動いている)。通常, ebar に対応する ptry を計算しそれに対応した ptry を pnw とするが、(コードでは fp/pnunew.F L92; ebar = hbyl(m, isp, ib)/qbyl(m, isp, ib) 参照)、自由空間での対数微分の値 (fp/pnunew.F; Free electron value) より 深くなりすぎないという restriction 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ようなことになることを意味する。占有数が少なすぎる時、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)が起こる。

$\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})$  は、phi, phidot という関数で表現されており、self-cosnsitency へ達する itetation 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)。

## B. 基底関数の張る空間と関数の積

Eq. (7) のように  $F_i$  は3つの成分からなっていた。単純には Eq. (7) のように  $F_i = F_{0i} + F_{1i} - F_{2i}$  と書けるが、この意味には注意を払う必要がある。もともとは単純な足し算の意味であったが、実際的には、これらの個々の成分は独立性をもたせて扱うので、(もともとの意味を忘れてはいけないが)、数学的に well-defined なものとするには、 $F_i$  は独立な3成分からなるものであると考える必要がある。実際、 $F_{0i}, F_{1i}, F_{2i}$  を直接に加減するような演算はでてこない。

のちほど、Hamiltonian や重なり積分を考える時には波動関数の積を考える必要があるが、 $F_i$  は3つの成分からなっているので、式 Eq. (7) を単純に2乗するとクロスタームを考慮して  $3 \times 3 = 9$  つの項がでてくる。しかし、実際にはクロスタームは無視して取り扱う。(ただし  $k_{\max}, l_{\max}$  が無限大の極限では厳密に無視できる)。すなわち、基底関数で張られる空間  $W = \{F_i\}$  においては二つの関数の積を3成分の表示で、

$$F_i(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}) = F_{0i}(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}) + F_{1i}(\mathbf{r})F_{1j}(\mathbf{r}) - F_{2i}(\mathbf{r})F_{2j}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

と定義する(これは電子密度や波動関数の積において用いる。和は形式的なものであり、3つの成分は独立したものであると考える必要がある)。また、空間積分は

$$\int F_{0i}(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r})d^3r + \sum_a \int_a F_{1ia}(\mathbf{r})F_{1ja}(\mathbf{r})d^3r - \sum_a \int_a F_{2ia}(\mathbf{r})F_{2ja}(\mathbf{r})d^3r \quad (5)$$

で定義する。内積とするには  $F_i$  の複素共役をとる。和は自然に定義できるし、積や積分が定義できている。それで積としての電子密度(密度行列も)自然につくれる。

クーロン相互作用の定義に関しては、密度も3成分表示されるので、 $3 \times 3$  成分が出てくる。これをそのまま計算することも可能ではあるが、後述の方法ではいったん多重極の考えを利用して、3成分の電荷密度  $n$  に対して、 $n \rightarrow \tilde{n}$  という変換を定義し、 $\tilde{n}$  をもちいてクーロン相互作用を定義することとする。これは波動関数のレベルでも行えるので、 $\langle \psi\psi | v | \psi\psi \rangle$  も原理的

にはきちんと定義できている（将来的にこれをきちんと尊重するように fpgw をなおしていかないといけない）。

$L$  のカット オフは LMXA。

[注: この括弧内は読む必要なし。修正必要。PAW の formalism では、 $F_i = \mathcal{P}F_{0i}$  というような形で、「ある projector  $\mathcal{P}$  を smooth part  $F_{0i}$  に作用させることにより Full の波動関数が得られる」とする。それで、PAW のセールスポイントは『total energy を full な波動関数の代わりに「 $F_i$  の線型結合からなる smooth な波動関数に関して最小化する」という形で定式化でき、projector をたくさんとればこれはいくらかでも厳密化できる』というものであった。しかし、これは正しいとは思えない。projector は LAPW で行うように 2 つにとどめるのがよいように思える。単純には、projector を増やしていくと、真の解にいきつくより先に、解がこわれるということがおこるとおもわれる；昔から LAPW 業界では phi, phidot だけでなくもうひとついれて解の精度をあげることが試みられてきたが単純にはうまくいかない。基底をふやすには local orbital、あるいは（違う enu でといたもので augment する）MTO をいれるべきである；これらの手法では、外部の基底と内部の基底の接続をすこしちがうやりかたで行うことになる。]

以下では、この 3 成分をもつクーロン相互作用、電子密度と外場との結合を、もともとの波動関数がどうであったかに注意しながら、線形演算子として定義していく。波動関数に対して、内積、微分（ $\nabla$ ）、さらに LDA 計算における全エネルギーを定義し、その最小化で解をもとめる方程式をだす。フルハミルトニアンも作れるので、GW 計算の式などもおのずと与えられる（ $\langle \psi\psi|v|\psi\psi \rangle$  が与えられるので）。

以下の議論をきちんとみていくと、「3 成分ヒルベルト空間の有限次元の部分空間であって、内積  $= \int dr F_{0i}^*(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} (F_{1i}^*(\mathbf{r}) F_{1j}(\mathbf{r}) - F_{2i}^*(\mathbf{r}) F_{2j}(\mathbf{r}))$  が正定値になっているもの」において量子力学が数学的にきちんと定義されていることがわかる。基底はとにかくまず固定するわけであり tight-binding モデルでの量子力学である。

MT が重なっているても数学的な破綻は生じない。ただ、これが「もともとの問題を正確にモデル化したもの」になっているかどうかは別問題である。この点で  $\{F_i\}$  のクオリティが問われることになる。

「3 成分で表現された基底をどうつくるか？」という問題と「もし基底があたえられたとしてそれからどう LDA の全エネルギー関数（あるいは量子力学）を set up するか？」は別問題である。あるいは、ここを分離して考えるところがキーポイントである。

基底関数が固定されていれば、最終的に得られる LDA の全エネルギーは、tight binding なもの（基底関数の線型結合の係数を選んでから波動関数を決定する問題）となる。それで、 $F_i$  の 3 成分が独立に与えられているとしても、数学的にきちんと定義された問題として成り立っている

### C. 重なり積分

前章で定義した内積から、

$$\begin{aligned} O_{ij} &\equiv \langle F_i | F_j \rangle = \int dr F_{0i}^*(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} (F_{1i}^*(\mathbf{r}) F_{1j}(\mathbf{r}) - F_{2i}^*(\mathbf{r}) F_{2j}(\mathbf{r})) \\ &= \int dr F_{0i}^*(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) \\ &+ \sum_a \sum_L (C_{akL}^i)^* \sum_{k'} C_{ak'L}^j \left( \int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}) - \int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} P_{akL}(\mathbf{r}) P_{ak'L}(\mathbf{r}) \right) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。基底関数  $F_i$  は、その成分  $F_{0i}, C_{akL}^i, \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}), P_{akL}(\mathbf{r})$  によって指定されている。

### D. 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、

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

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ればよい。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。]

### III. 3-COMPONENTS FORMALISM

We assume periodic boundary condition where real space (or unit cell) is specified by  $\Omega$ .  $\Omega$  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  $\Omega$ .  $L \equiv (l, m)$  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<sup>7</sup>.

(訳) 一般的な LAPW 法などと同様に、実空間における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  $\Omega$  であらわす。 $\Omega$  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  $\Omega$  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(適宜おぎなうて読んでいく必要がある)。

#### A. the 3-component space

(日本語による蛇足的説明) Augment された基底関数  $F_i(\mathbf{r})$  は 3 つの成分からなっている。それらは、the smooth part (= envelope function)  $F_{0i}(\mathbf{r})$ ; the true parts in MTs  $F_{1i,a}(\mathbf{r})$ ; the counter parts in MTs (canceling the smooth part)  $F_{2i,a}(\mathbf{r})$  である。PMT 法では、 $F_{0i}(\mathbf{r})$  は、smHankel  $h_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$  の Bloch sum あるいは PW である。 $F_{1i,a}(\mathbf{r})$  と  $F_{2i,a}(\mathbf{r})$  は MT 内部  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| < R_a$  でのみ定義されている(以下の数式においては、場合により  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| > R_a$  でゼロであると考え)。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<sup>10</sup>) と書くことができる。しかしながら、以下の the 3-component augmentation for bilinear products 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  $F_i$  はむしろ「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。それで以下のよう組み立てていく。

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<sup>5,17</sup> (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.

$F_i(\mathbf{r})$  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:

$$\begin{aligned} F_i(\mathbf{r}) &= F_{0i}(\mathbf{r}) \oplus \{F_{1i,a}(\mathbf{r})\} \ominus \{F_{2i,a}(\mathbf{r})\} \\ &= F_{0i}(\mathbf{r}) \oplus F_{1i}(\mathbf{r}) \ominus F_{2i}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (7)$$

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

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \sum_i \alpha_p^i F_i(\mathbf{r}), \quad (8)$$

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

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;

$$\mathcal{A}[\psi_p(\mathbf{r})] \equiv \psi_{0p}(\mathbf{r}) + \sum_a \psi_{1p,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - \sum_a \psi_{2p,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a). \quad (9)$$

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  $\psi_{0p}$  within MTs perfectly cancels those of  $\psi_{2p,a}$  in Eq. (9). 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<sup>7</sup> is also treated as 3-component functions whose 0th and 2nd components are zero overall.

In the conventional LAPW (e.g. See<sup>3,4</sup>), (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 B.).

Thus Soler and Williams<sup>11</sup> 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<sup>18</sup>, implemented a procedure to evaluate physical quantities from the basis given by Eq. (9) with the condition (A').

However, it is complicated to evaluate all quasilocal 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<sup>11</sup> 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 B, 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<sup>5,6,10</sup>. They were originally introduced in Ref.<sup>11</sup>.

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

$$F_{2i,a}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{k,L} C_{akL}^i P_{akL}(\mathbf{r}), \quad (10)$$

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. (10) 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  $\{P_{akL}(\mathbf{r})\}$ )<sup>19</sup>.  $F_{1i,a}(\mathbf{r})$  is given from Eq. (10) 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

$$F_{1i,a}(\mathbf{r}) = \sum_{k,L} C_{akL}^i \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}). \quad (11)$$

## B. augmentation for product of 3-component functions

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

$$F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}') \equiv F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}') \oplus \{F_{1i,a}^*(\mathbf{r})F_{1j,a}(\mathbf{r}')\} \ominus \{F_{2i,a}^*(\mathbf{r})F_{2j,a}(\mathbf{r}')\}, \quad (12)$$

where we have no cross terms between different components. We apply  $\mathcal{A}$ -mapping in Eq. (9) to this product as

$$\mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')] = F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}') + \sum_a F_{1i,a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)F_{1j,a}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_a) - \sum_a F_{2i,a}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)F_{2j,a}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_a). \quad (13)$$

We will use  $\mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')]$  to evaluate quasilocal 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

$$\langle \psi_p | X | \psi_{p'} \rangle = \int d^3r d^3r' X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathcal{A}[\psi_p^*(\mathbf{r})\psi_{p'}(\mathbf{r}')]. \quad (14)$$

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

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:

$$O_{ij} \equiv \langle F_i | F_j \rangle \equiv \int_{\Omega} d^3r \mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r})] \\ = \int_{\Omega} d^3r F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r F_{1i,a}^*(\mathbf{r})F_{1j,a}(\mathbf{r}) - \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r F_{2i,a}^*(\mathbf{r})F_{2j,a}(\mathbf{r}). \quad (15)$$

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

$$T_{ij} \equiv \frac{\langle \nabla F_i | \nabla F_j \rangle}{2m_e} \equiv \frac{1}{2m_e} \int_{\Omega} d^3r (\nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} \mathcal{A}[F_i^*(\mathbf{r}) F_j(\mathbf{r}')]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} = \frac{1}{2m_e} \int_{\Omega} d^3r \mathcal{A}[\nabla F_i^*(\mathbf{r}) \nabla F_j(\mathbf{r})]$$

$$= \int_{\Omega} d^3r \frac{\nabla F_{0i}^*(\mathbf{r}) \nabla F_{0j}(\mathbf{r})}{2m_e} + \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \frac{\nabla F_{1i,a}^*(\mathbf{r}) \nabla F_{1j,a}(\mathbf{r})}{2m_e} - \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \frac{\nabla F_{2i,a}^*(\mathbf{r}) \nabla F_{2j,a}(\mathbf{r})}{2m_e} \quad (16)$$

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.

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  $V = V_0 \oplus \{V_{1,a}\} \ominus \{V_{2,a}\}$ . 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  $\Delta \bar{V}$  simultaneously to both of  $V_0$  and  $V_{2,a}$  if (A) is completely satisfied.

We have an error because we use Eq. (13) instead of Eq. (9): 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 V A. This error is also related to a question, how to choose the optimum  $\Delta \bar{V}$  so as to minimize the error. In fact, the success of the PAW<sup>6</sup> is dependent on the choice of  $\Delta \bar{V}$  as seen in Sec. IV C.

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

$$n = n_0 \oplus n_1 \ominus n_2 = n_0 \oplus \{n_{1,a}\} \ominus \{n_{2,a}\} = \sum_{ij} \rho_{ij} F_i^* F_j = \sum_{ij} \rho_{ij} F_{0i}^*(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r})$$

$$\oplus \{ \sum_{ij} \rho_{ij} F_{1i,a}^*(\mathbf{r}) F_{1j,a}(\mathbf{r}) \} \ominus \{ \sum_{ij} \rho_{ij} F_{2i,a}^*(\mathbf{r}) F_{2j,a}(\mathbf{r}) \}. \quad (17)$$

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 D, with the help of multipole technique due to Weinert<sup>20</sup>. In Sec. III C and Sec. III E, we give some preparations to define the Coulomb interaction in Sec. III D.

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<sup>21</sup>.

浅いコアについては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ときは、大きい整数値をもつPを指定する必要あり。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あり)。

ほかにもPZを13.8などとして、局在MTOにそのハンケル関数のtailを付け加える方法もある。ただ数値的安定性などの点から現在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。この場合にもlocal orbitalと言ったりするが用語として適切ではない; 通常のLAPWでのlocal orbitalは、MT内に拘束されたものであるので混同をまねく。

これ以外の取扱いでは、lmfではFrozen core近似で扱う(LFOCA=1)のが基本である。これで、コアは、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が、そうでなければ、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。LFOCA=0は、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)。しかし、もし、NMRなどで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

れない(あるいは lmf に組み込まれている locpot.F elfgr で OK なのかもしれない。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)。

### C. multipole transformation

In order to define Coulomb interaction in Sec.III D, we introduce the multipole transformation ( $\mathcal{M}$ -transformation) for the 3-component functions. This corresponds to the compensation charges in Ref.<sup>6</sup>.

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

$$\mathcal{G}_a[f(\mathbf{r})] = \sum_L Q_{aL}[f] G_{aL}(\mathbf{r}), \quad (18)$$

$$G_{aL}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{aL}} \exp\left(-\left(\frac{r}{R_{G,a}}\right)^2\right) Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (19)$$

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. (19) is chosen small enough so that  $G_{aL}(\mathbf{r})$  is negligible for  $|\mathbf{r}| \geq R_a$  (See Eq.(25) in Ref.<sup>5</sup>). 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  $n = n_0 \oplus n_1 \oplus n_2$  as

$$\begin{aligned} \mathcal{M}[n] &= n_0(\mathbf{r}) \\ &+ \sum_{a, \mathbf{T}, L} Q_{aL}[n_{1,a} - n_{2,a}] G_{aL}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a - \mathbf{T}) \oplus n_1 \oplus \{n_{2,a}(\mathbf{r}) + \sum_L Q_{aL}[n_{1,a} - n_{2,a}] G_{aL}(\mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (20)$$

Thus  $\mathcal{M}[n]$  adds the same gaussians to both of the 0th and 2nd components.  $\mathbf{T}$  is the translational vectors of  $\Omega$ . 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. (20) should be the same as that calculated from  $\mathcal{A}[n]$ .

### D. Coulomb interaction

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

$$(n|v|m)_{\text{original}} = \sum_{\mathbf{T}} \int_{\Omega} d^3r d^3r' \mathcal{A}[\bar{n}(\mathbf{r})] v(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{T}) \mathcal{A}[\bar{m}(\mathbf{r}')]. \quad (21)$$

Here  $v(\mathbf{r}) = e^2/|\mathbf{r}|$ ;  $\sum_{\mathbf{T}}$  implicitly includes the division by number of cells. Equation (21) 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

$$(n|v|m) \equiv \mathcal{M}[n] \cdot v \cdot \mathcal{M}[m] = \bar{n} \cdot v \cdot \bar{m}, \quad (22)$$

instead of Eq. (21), where dot operator for the 3-component functions is given as

$$\bar{n} \cdot v \cdot \bar{m} \equiv \bar{n}_0 \bullet v \bullet \bar{m}_0 + \bar{n}_1 \circ v \circ \bar{m}_1 - \bar{n}_2 \circ v \circ \bar{m}_2 \quad (23)$$

$$\bar{n}_0 \bullet v \bullet \bar{m}_0 \equiv \sum_{\mathbf{T}} \int_{\Omega} d^3r d^3r' \bar{n}_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{T}) \bar{m}_0(\mathbf{r}'), \quad (24)$$

$$\bar{n}_1 \circ v \circ \bar{m}_1 \equiv \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \int_{|\mathbf{r}'| \leq R_a} d^3r' \bar{n}_{1,a}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \bar{m}_{1,a}(\mathbf{r}'), \quad (25)$$

$$\bar{n}_2 \circ v \circ \bar{m}_2 \equiv \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \int_{|\mathbf{r}'| \leq R_a} d^3r' \bar{n}_{2,a}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \bar{m}_{2,a}(\mathbf{r}'). \quad (26)$$

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

Let us evaluate the difference between Eq. (21) and Eq. (22). This can be evaluated with the identity in Appendix V A as

$$(n|v|m)_{\text{original}} - (n|v|m) = \sum_a \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \int_{|\mathbf{r}'| \leq R_a} d^3r' \left( (\bar{n}_0(\mathbf{r}) - \bar{n}_2(\mathbf{r})) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\bar{m}_1(\mathbf{r}') - \bar{m}_2(\mathbf{r}')) \right. \\ \left. + (\bar{n}_1(\mathbf{r}) - \bar{n}_2(\mathbf{r})) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\bar{m}_0(\mathbf{r}') - \bar{m}_2(\mathbf{r}')) \right). \quad (27)$$

This is essentially the same with Eq.(13) in Ref.<sup>10</sup>. In Eq. (27), 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. (22) should be justified. We can check this with changing the truncation parameters  $l_{\text{max},a}$  and  $k_{\text{max},a}$ .

From Eq. (22), we have the expression of the Coulomb interaction as

$$(F_i^* F_j | v | F_{i'}^* F_{j'}) = \mathcal{M}[F_i^* F_j] \cdot v \cdot \mathcal{M}[F_{i'}^* F_{j'}]. \quad (28)$$

Here  $F_i^* F_j$  is the diagonal product defined in Eq. (12) at  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ . In calculations such as arising in the *GW* approximations<sup>14</sup>, we have to evaluate this as accurately as possible so that the exchange-pair cancellation is kept well.

## E. 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<sup>5</sup>.

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  $n_{\text{H},a}^c(\mathbf{r})$  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).

Frozen core 近似、LFOCA =1 の場合、まず原子のコアを lmfa で孤立原子において計算しておく。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。

$$n^c(\mathbf{r}) = n_{\text{SH}}^c(\mathbf{r}) + n_{\text{true\_onsite}}^c(\mathbf{r}) - n_{\text{SH,onsite}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) \quad (29)$$

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 Hakel 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,rloc など。また詳細を書くこと。wiki?。

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

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

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

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

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

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、 $n_{\text{SH}}^{\text{c}}$  の項を除いたものとなる。

## F. total energy in density functional

Let us give the total energy  $E_{\text{total}}$  for the DFT, and construct the Kohn-Sham equation from it. With the kinetic energy  $E_{\text{k}} = \frac{1}{2m_e} \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \nabla F_i | \nabla F_j \rangle$  from Eq.(16), the total energy is given as:

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

where  $E_{\text{k}}^{\text{core}}$  is the kinetic energy of frozen cores as a constant.  $E_{\text{es}}$  and  $E_{\text{xc}}$  are electrostatic and exchange-correlation energies, respectively.  $E_{\text{es}}$  is given as the electrostatic energy for the total density  $n^{\text{Zcv}} = n^{\text{Zc}} + n$ , which are given in Eqs(17,30).

Based on the definition Eq. (28), 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

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

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

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

where  $Q_{aL}^{\text{v}} = Q_{aL}[n_{1,a} - n_{2,a}]$ . 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  $E_{\text{es}}$ . Terms between gaussians located at different MT sites are evaluated with the Ewald sum treatment. The terms related to MTs in  $E_{\text{es}}$  is  $\frac{1}{2} \bar{n}_1^{\text{Zcv}} \circ v \circ \bar{n}_1^{\text{Zcv}} - \frac{1}{2} \bar{n}_2^{\text{Zcv}} \circ v \circ \bar{n}_2^{\text{Zcv}}$ , 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  $n^{\text{Zcv}}$  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,  $E_{\text{total}}$  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

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

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

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

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  $\alpha_p^{i*}$  in Eq. (8). 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 minimization results in the eigenvalue problem. The matrix elements  $O_{ij}$ ,  $T_{ij}$  and  $V_{ij}$  are given in Appendix V C.

The formula to evaluate atomic forces are given in Appendix V B. It is directly evaluated from the variation on the total energy. This procedure is considerably simplified than that given in Refs.<sup>5,9</sup>. In addition, we can show that the atomic forces are not dependent on the real-space mesh relative to the atomic positions as shown in Appendix V E. This is important to allow relaxations of atomic positions and to perform first-principle molecular dynamics.

## 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:

- (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). It is originally introduced for LAPW in Ref.22. 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。The smHankel は以下の、Eq. (44) のように Methfessel によって導入された関数である<sup>5,17</sup>。(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。

### A. sm hankel function and augmentation

The smHankel function, as the envelop function of MTO, is first introduced by Methfessel<sup>5,17</sup>. 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.<sup>5</sup>) instead of  $\delta$ -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  $\delta$ -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  $R_{\text{SM}}$ , we have no divergent behavior at  $r = 0$  anymore; the smHankel bends over at  $\sim R_{\text{SM}}$  (See Fig.1 in Ref.<sup>5</sup>).

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.<sup>17</sup> for details.

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<sup>8</sup>. 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<sup>17</sup>.

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<sup>19</sup>; 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.

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.

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 とちがって、 $k$  の自由度 (Eq. (45) における radial 関数の数) は、2 よりも大きいので (通常 ( $k=0,1,\dots,5$ ) 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。言い方を変えれば (差をとることを考えれば)、augment して phi, phidot の係数がゼロになっていたとしても、それに対応する  $f$  がゼロではないということが起こり得る。これはヌルベクトルである (第0成分=第2成分であり MT 内部に局在している。そして第1成分がゼロである。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。

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  $E_{al}^{\text{Lo}}$  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<sup>8</sup>. Since  $h_L(\mathbf{r})$  as the envelope functions are specified by the parameters  $R_{\text{SM}}$  and  $\epsilon$ , we have to specify them for all MTOs. Ref.<sup>5</sup> discussed optimization of them so as to minimize the total energy. However, as seen in figures in Ref.<sup>5</sup>, 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  $R_{\text{SM}}$ , we can use a condition  $R_{\text{SM}} = R_a/2$  for all MTOs. Then the envelope functions out side of MTs well coincide with the usual Hankel function. Even with this simple setting of  $R_{\text{SM}}$  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  $\epsilon$ '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  $\epsilon$ . 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  $\text{H}_2$  through  $\text{Kr}_2$ <sup>7</sup>.

We use one further approximation. In Eq. (17), we make angular-momentum cutoff. Even though we have angular momentum component up to  $2 \times l_{\text{max},a}$  in the 1st and 2nd components in Eq. (17), we drop components higher than  $l_{\text{max},a}$ ; 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.

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  $l_0$  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。 $a$  は最初に書いてあるが 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。

## B. 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. (15) 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  $k_{\text{max},a} \sim 5$  and  $l_{\text{max},a} \sim 4$ ; they can give satisfactory results with keeping positive definiteness of  $O_{ij}$ , as seen in Refs.<sup>8?</sup>.

The second is the undefiniteness of the second component  $\psi_{2p}$ . This is clear if (A) is satisfied; as  $\psi_{2p}$  within MTs is not uniquely determined since it is canceled completely by  $\psi_{0p}$  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.<sup>8?</sup>, 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  $\lambda$  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  $\lambda$  is infinite, 2nd components are only spanned by the pseudo partial waves. However, we should avoid a large  $\lambda$  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 E, we take account of the spillover 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.<sup>6</sup>.

## C. comparison with PAW

Here we will make a comparison of the PMT method with the PAW method<sup>6,10</sup> 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 B, 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.<sup>10</sup>), 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  $\psi$  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  $\psi$  with projectors  $\{\tilde{p}_i\}$  as

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

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  $E = \sum_j^{\text{occupied}} \bar{\psi}_j^* \cdot (T + V) \cdot \bar{\psi}_j$  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  $\epsilon_j$ , 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<sup>6</sup>.

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  $\psi_j$  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  $\psi$  with one node,  $\bar{\psi}$  with one node to  $\psi$  with two nodes. Problem is that  $\bar{\psi}$  with two nodes, which is orthogonal to  $\{\bar{\psi}_i\}$  for  $2s$  and  $3s$ , can not be mapped to  $\psi$  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.<sup>10</sup> 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.<sup>10</sup>, 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<sup>10,23</sup>. 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 B

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. OTHER POINTS IN THE PMT METHOD

### 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 A). Here 0, 1, 2 means the three components of a eigenfunction as a 3-component function defined in Sec. III A,  $0', 1', 2'$  as well.

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

$$(0+1-2)X(0'+1'-2') - (0X0' + 1X1' - 2X2') = (0-2)X(1'-2') + (1-2)X(0'-2') \quad (32)$$

Let us examine the error as the right-hand side of Eq. (52) 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. (10)), 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.

### B. Atomic Force

First, we define the Harris energy  $E_{\text{Harris}}$ <sup>9,24</sup> 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  $n^{\text{in}}$  must be treated as one generating the one-particle potential  $V$ , and output density  $n^{\text{out}}$  which is given from eigenfunctions obtained from the eigenvalue problem of  $V$ . Here,  $V$  is given by Eq. (41). Now,  $E_{\text{Harris}}$  in the frozen core approximation as a functional of  $n^{\text{in}}$  is defined by<sup>9</sup>:

$$E_{\text{Harris}} = E_{\text{k}}^{\text{core}} + E_{\text{B}} - V[n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}, \mathbf{R}_a] \cdot n^{\text{in}} + E_{\text{es}}[n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}, \mathbf{R}_a] + E_{\text{xc}}[n^{\text{Zc}} + n^{\text{in}}], \quad (53)$$

$$E_{\text{B}} = \sum_p^{\text{occupied}} \alpha_p^{i*} \langle F_i | H^{\text{in}} | F_j \rangle \alpha_p^j, \quad (54)$$

where  $E_{\text{B}}$  is the band energy.  $\alpha_p^i$  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  $E_{\text{B}} = \sum_p^{\text{occupied}} \epsilon_p$ , where  $\epsilon_p$  are eigenvalues. The  $\mathbf{R}_a$ -dependence explicitly shown in Eq. (53) 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  $E_{\text{Harris}}$ , written as  $\delta E_{\text{Harris}}$ . To obtain  $\delta E_{\text{Harris}}$ , we use the derivative chain rule where we treat  $E_{\text{Harris}}$  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.(53,54). Remember that there is  $\mathbf{R}_a$  dependence through  $n^{\text{Zc}}$ . Here we assume the partial waves  $(\{\phi_{al}(r), \dot{\phi}_{al}(r), \phi_{al}^{\text{Lo}}(r)\})$  in the case of the PMT method) are not dependent on atomic positions as in Ref.<sup>9</sup>.

Let us evaluate  $\delta E_{\text{Harris}}$ . As for  $E_{\text{B}} = \sum_p^{\text{occupied}} \epsilon_p$  as a functional of  $\{F_i(\mathbf{r}), V\}$ , pertur-

bation theory on Eq. (43) gives

$$\delta E_B = \sum_p^{\text{occupied}} \delta \epsilon_p = \sum_p^{\text{occupied}} \sum_i^{\text{occupied}} \sum_j \alpha_{p*}^i (\delta H_{ij} - \epsilon_p \delta O_{ij}) \alpha_p^j = \delta V \cdot n^{\text{out}} + \delta E_B^{\text{Puley}}, \quad (55)$$

$$\delta E_B^{\text{Puley}} = \sum_p^{\text{occupied}} \sum_i^{\text{occupied}} \sum_j \alpha_p^{i*} (\delta H_{ij}^F - \epsilon_p \delta O_{ij}^F) \alpha_p^j, \quad (56)$$

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  $\delta C_{akL}^i$ , 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

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{Harris}} &= \delta E_B - \delta(V \cdot n^{\text{in}}) + \delta(E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}) \\ &= \delta V \cdot (n^{\text{out}} - n^{\text{in}}) + \delta E_B^{\text{Puley}} + \left. \frac{\partial(E_{\text{es}} + E_{\text{xc}})}{\partial \mathbf{R}_a} \right|_{n^{\text{in}}} \delta \mathbf{R}_a. \end{aligned} \quad (57)$$

There are three terms in the right hand side of Eq. (57). The first term appears because  $E_{\text{Harris}}$  is not converged yet.

To calculate the first term, we need to know  $\delta n^{\text{in}}$  which determines  $\delta V$ . 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  $\delta n^{\text{in}}$  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  $\delta V$  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).

### C. onsite matrix

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.<sup>5</sup>. With the help of Eqs.(10,11), Eqs(15,16,41) are reduced to be

$$O_{ij} = \int_{\Omega} d^3r F_{0i}^*(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_{akk'L} C_{akL}^{*i} \sigma_{akk'L} C_{akL}^j \quad (58)$$

$$T_{ij} = \frac{1}{2m_e} \int_{\Omega} d^3r \nabla F_{0i}^*(\mathbf{r}) \nabla F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_{akk'L} C_{akL}^{*i} \tau_{akk'L} C_{ak'L}^j, \quad (59)$$

$$V_{ij} = \int_{\Omega} d^3r F_{0i}^*(\mathbf{r}) V_0(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_{akk'LL'} C_{akL}^{*i} \pi_{akk'LL'} C_{ak'L'}^j, \text{ where} \quad (60)$$

$$\sigma_{akk'l} = \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \left( \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}) - P_{akL}(\mathbf{r}) P_{ak'L}(\mathbf{r}) \right), \quad (61)$$

$$\tau_{akk'l} = \frac{1}{2m_e} \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \left( \nabla \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) \nabla \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}) - \nabla P_{akL}(\mathbf{r}) \nabla P_{ak'L}(\mathbf{r}) \right), \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \pi_{akk'LL'} &= \sum_M Q_{kk'LL'M} \mathcal{Q}_{aM}^v + (\bar{n}_{1,a}^{\text{Zcv}} \circ v + v_{1,a}^{\text{xc}}) \circ \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}') \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}') - (\bar{n}_{2,a}^{\text{Zcv}} \circ v + v_{2,a}^{\text{xc}}) \\ &\circ P_{akL}(\mathbf{r}') P_{ak'L}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (63)$$

$$Q_{kk'LL'M} = \int_{|\mathbf{r}| \leq R_a} d^3r \left( \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) \tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r}) - P_{akL}(\mathbf{r}) P_{ak'L}(\mathbf{r}) \right) \mathcal{Y}_M(\mathbf{r}). \quad (64)$$

Note that  $\sigma_{akk'l}$  and  $\tau_{akk'l}$  are dependent only on  $l$  of  $L = (l, m)$ . In Ref.<sup>5</sup>, 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).

### D. scalar relativistic approximation in the augmentation

Roughly speaking, it is allowed to take the scalar relativistic (SR) approximation (e.g. see<sup>2</sup>) 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.(61-64), where products  $\tilde{P}_{akL}(\mathbf{r})\tilde{P}_{ak'L}(\mathbf{r})$  (and those with  $\nabla$ ) 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. (63).

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<sup>25</sup>.

## E. 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。) 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  $\{\mathbf{r}_i\}$ :

$$I = \sum_i f(n(\mathbf{r}_i)). \quad (65)$$

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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}. \quad (66)$$

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

$$\begin{aligned} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} &= \sum_i e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}_i}, \\ \delta_{ii'} &= \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_{i'})}. \end{aligned} \quad (67)$$

(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

$$f(n) = f(\bar{n}) + f'(\bar{n})(n - \bar{n}) + \frac{f''(\bar{n})}{2!}(n - \bar{n})^2 + \dots, \quad (68)$$

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

$$I_m = \sum_{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \dots + \mathbf{G}_m = 0} n_{\mathbf{G}_1} n_{\mathbf{G}_2} \dots n_{\mathbf{G}_m}. \quad (69)$$

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. (68) cannot be converged rapidly.

## VI. IMPLEMENTATION OF QSGW

QSGW 法の具体的な実装について述べる。

基本文献について：基本的には文献<sup>14</sup>でのノーターションを用いる。ただ、現状のコードからみると記述が古くなってしまっている部分もある。

[文献8] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. Faleev, “ Quasiparticle self-consistent GW method: A basis for the independent-particle approximation, ” Physical Review B, vol. 76, no. 16, Oct. 2007. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.165106>

Acronyms:

MPB: mixed product basis, which consists of PB and IPW.

PB: product basis

IPW: interstitial plane wave(=exp(iq r) but zero in MT). NOTE: we use two kinds of IPWs (for eigenfunctions  $|q + G|^2 < Q_{G\phi}$  and for the Coulomb interaction  $|q + G|^2 < Q_{G\text{cou}}$ .)

課題:

1. PMT 法の (LDA/GGA レベルでの) 不安定性。要因は、1 . コアとの直交性、2. 基底関数が null vector を含むようになる、の 2 点にある。この不安定性をもうすこしきちんととりのぞきたい。1 は MT 半径をかなり小さくしなければ phi, phidot とコアがおおよそ直行しているようでそれほどには問題にならないみたいだが ( それでも気持ち悪いし調べたいがベンディング)、2 はなんとかしたい。null vector の排除をするには、MT 内のスムーズパート ( これは基底が多くなると「不定」になる ) をある程度決めてしまうような仮想的ポテンシャルを導入したほうがいいのかもかもしれない ( ただし全エネルギー最小化をあまり犠牲にしたくない)。要するに、(PAW 法と同様に)、基底数が無限大でもスムーズパートが一定のものに定まる仕組み; 以前、すこしやってみたがあまりうまくいかなかった。戦略上、優先順位を上げれないのがしんどいところ。実用的には、pwemax=3 でロバスト・高速で精度のできる計算ができるようにしたい。もうすこし工夫の余地あり。
2. QSGW を行うときには、MT 半径を大きく取ったほうが PB を大きくとることができ効率的になるので有利 ( MT 半径が小さいと、MPB において IPW をかなり多く取らないといけなくなり、相対的に計算が遅くなる)。ただ将来的には MT 半径に依存しないような形での MPB を利用したい。PMT 法自体は MT に重なりがあっても破綻はないアルゴリズムになっている。GW 法もそのようにしたい。
3. bcc Fe 単体で QSGW 計算で正しくモーメントを出そうとすると (QSGW でも GGA とほとんど同じモーメントが出るようだ)、3p を valence 扱いする必要あり。せめて polarization に入れなくてすむかどうか要チェック ( 現在調べ中)。

## A. 波動関数の表現

See eq.25 in the paper[TvSF].

$$\Psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{Ru} \alpha_{Ru}^{\mathbf{k}n} \varphi_{Ru}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{G}} \beta_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}n} P_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (70)$$

である。前半が MT 内パート、後半が MT 外パート (IPW  $P_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  で張られる) である。MT 内部は  $\varphi_{Ru}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  という基底で張られている。これは  $\mathbf{k}$  をもつ bloch 和で、

$$\varphi_{Ru}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} \varphi_{Ru}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{T}) \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{R} + \mathbf{T})) \quad (71)$$

である。ここで、 $\varphi_{Ru}(\mathbf{r})$  は、MT サイト R 内でのみ non zero な関数であり、u は、複合 index で「角運動量 L, 動径部分の区別の index (phi, phidot, phiz の区別)」である。また、GW 計算においてはコアは、MT 内にあるものとして扱われる (ctrl で LFOCA = 1 にしていても LFOCA=0 で再計算して用いられる)。コア波動関数も上述のプロット和の形 Eq. (71) で与えられている。

データファイル読み込みルーチン:

- readeval: 固有値読み込みルーチン
- readcphi:  $\alpha_{Ru}^{\mathbf{k}n}$  の読み込み
- readgeig:  $\beta_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}n}$  の読み込み
- : readngmx, readqg:  $\mathbf{G}$  の読み込み。

readeval などを用いるには、init\_readeigen, init2\_readeigen を先に呼ぶ必要がある (これらはメインルーチンの中に書かないで一度目の呼び出しのときに。すべてのファイルをランダムアクセスファイルにしたほうがいいような気もしている。メモリの制約で、少し大きいシステムになってくると KeepEigen off, KeepPPOVL off を GWinput でセットしないと走らない場合もある。データへのアクセスは  $\mathbf{q}$  などを与えて直接に呼び出せるようにしている。とにかく、あるプログラム (たとえば hx0fp0) を走らせるとき、それ以前に作られ、ファイルに格納されたデータの (十分に高速な) 読み出しが必要になる。これを、read\* という名前のルーチンで行えるよう統一したい。書き出しに関しては、直接ファイルオープンして書き出させたほうがいい場合もあるが、write\* という名前のルーチンを対にしてモジュールに収めたほうがいいかもしれない。また、データを二重に持たせているような部分は極力排除したい。

## B. 行列要素 $\langle \psi | \psi M \rangle$ の計算

(以下の説明では index のシステムをもうすこし単純化、系統化したい)。

psicb, melpln, drvmelp2 などの目標は、最終的に zmel に格納される「行列要素  $\langle \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}n'}(\mathbf{r}) M_{\mathbf{q}I}(\mathbf{r}) \rangle$ 」を求めることである。MPB の  $M_{\mathbf{q}I}$  は PB と IPW (QGcou) からなる; これらは  $B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  と  $P_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  などと書かれる。(IPW は IPW (QGpsi) と二種類あるので区別しないといけない)。pln とか melp という文字の入ったルーチンは IPW に関わる部分である。hsfp0\*, hx0fp0\* などにおいては、この行列要素を計算したのちに、それを用いて、誘電関数やら、自己エネルギーを計算することになる。

以前、場合によっては、これらをすべてファイルにおとしてプログラムとして分割することも考えたが、メモリの関係でオンザフライで求めている。drvmelp2 が sxcf の方にのみ組み込まれているなど、かなりごちゃごちゃした形になっている。すっきりさせたい。高度な並列化を考える場合にはこの行列要素計算の並列化も必要になってくるかと思う。計算量のオーダー的には、 $N^3$  だろう。

smbasis() は以前に開発した新たな MPB だがあまりご利益がないのでいまは使っていない。これは、MT 内と MT 外がスムーズにつながるような MPB のアイデア。たぶん動かないし放置でもいいが、記録として残してある。将来的には『「MTO 基底の積」+「APW (MT 内部の augment の仕方は配慮する)」をあらたな MPB にしたいと考えてはいる。

以下、個別のルーチンの説明。

### psicb\_v3:

( 注意: コア波動関数とバレンス波動関数の直交性の問題があり、ncore=ncc=0として分極関数にはコアからの寄与をいれないのを最近ではデフォルトにしているので hx0fp0\*内では実質的にスキップすることになる)。

このサブルーチンでは matarix element  $\langle \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n}(\mathbf{r}) | \varphi_{\mathbf{k}n'}^{\text{core}}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle$  および  $\langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n}^{\text{core}}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}n'}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle$  を求める; これは最終的に zpsi2b(iblochq,ib1k,ib2qk) に格納される。ここで、 $\varphi_{\mathbf{k}n}^{\text{core}}(\mathbf{r})$  はプロット和 Eq. (71) の形で与えられたコア波動関数を意味している。このとき  $n$  はバンド index とみてよい (コアについては、 $n$  は「原子サイト  $R$ 、角運動量  $L$ 、主量子数」からなる複合 index である)。

ibloch は 1:nbloch で、nbloch は、すべての原子についての PB の個数の和である。なので、nbloch は、 $B_{\mathbf{q}Rm}$  における添字  $Rm$  の要素数でもある。 $R$  はユニットセルの原子数、 $m$  のサイズは原子によって違っている「各原子についての PB の数」は "grep nbloch lbas" で表示される。

ib1k と ib2k はバンド index で、ib1k が 1:nctot の間、ib2k が 1:ncc の間にあれば、それらはコア波動関数である。また ib1k,ib2k がそれぞれ nctot,ncc よりも大きければ、それらはバレンス波動関数の index となっている。(なので、これらの index についてはコア+ valence で、通して  $n$  で index つけられている)。コアとしてどれだけのものをとるかは GWinput で指定できるがコアなし nctot=ncc=0 がデフォルト。(そもそもは ncc はゼロで、ib1k が占有バンド、1b2qk は非占有バンドを表していたが、time-reversal を破る場合に都合が悪くなり、ncc もあとから付け足した経緯がある)。

用いている式は、

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n}(\mathbf{r}) | \varphi_{\mathbf{k}n'}^{\text{core}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle = \sum_u \alpha_{Ru}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}n} \langle \varphi_{Ru}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) | \varphi_{\mathbf{k}n'}^{\text{core}}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_u \alpha_{Ru}^{\mathbf{k}n} \langle \varphi_{Ru}(\mathbf{r}) | \varphi_{\mathbf{k}n'}^{\text{core}}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}) \rangle \quad (72)$$

である。  $\langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n}^{\text{core}}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}n'}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle$  についても同様である ( ncc がゼロでない場合)。

GW コードでは iclass(i)=iatomp(i) となっており、多くのところで iclass はダミーである。ただ、CLASS ファイルに等価原子位置の情報が格納されており、これを読み込んで波動関数を空間群で回転させるときなどに使っている。

### psi2b\_v3:

このサブルーチンでは matarix element  $\langle \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}n'}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle$  を求めている。valence の  $\Psi$  に関わる部分のみである。用いている式は、

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}n'}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \rangle &= \sum_u \sum_{u'} \alpha_{Ru}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}n} \alpha_{Ru'}^{*\mathbf{k}n'} \langle \varphi_{Ru}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) | \varphi_{Ru'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \sum_u \sum_{u'} \alpha_{Ru}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}n} \alpha_{Ru'}^{*\mathbf{k}n'} \langle \varphi_{Ru}(\mathbf{r}) | \varphi_{Ru'}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}) \rangle \quad (73) \end{aligned}$$

である。変数 cphik には  $\alpha_{Ru'}^{\mathbf{k}n'}$  が格納されている。cphikq についても同様である。ppb に  $\langle \varphi_{Ru}(\mathbf{r}) | \varphi_{Ru'}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}Rm}(\mathbf{r}) \rangle$  が格納されている; これは実関数である ( 実球面調和関数、実数の radial 関数を使っている)。ppb(nc+1,...) などとなっているのは nc がコアの数でその分オフセットする必要があるからである。

### melpln2:

名前は matrix element for plane wave を略したつもりで、melpln になった。このルーチンでは、 $\langle \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}n'}(\mathbf{r}) P_{\mathbf{G}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \rangle$  を求めている。なので、これと、psi2b\_v3,psicb\_v3 などの結果とあわせて、すべての zmel を求めたことになる。使っている式は、

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}n'}(\mathbf{r}) P_{\mathbf{G}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{G}''} \beta_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}n} \beta_{\mathbf{G}''}^{*\mathbf{k}n'} \langle P_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) | P_{\mathbf{G}''}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) P_{\mathbf{G}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (74)$$

であるが、この最後の部分は

$$\langle P_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) | P_{\mathbf{G}''}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) P_{\mathbf{G}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \exp(i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}'')\mathbf{r}) | \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \rangle_I \quad (75)$$

と書ける。ここで最後の  $\langle \dots \rangle_I$  は interstitial のみでの積分を表す。この行列要素は、その足が  $(\mathbf{G}' - \mathbf{G}'', \mathbf{G})$  となっている。 $\mathbf{G}' - \mathbf{G}''$  の取りうる範囲は、波動関数の積であり、その絶対値は 2 倍の大きさまでとり得ることになる。この Eq. (75) の行列要素が、ppx(1:ngc2,1:ngc) で



ある。ngc は、QGcou に対応する IPW の個数である。ngc2 は、 $\mathbf{G}' - \mathbf{G}''$  の取りうる範囲の個数であり、およそ  $2^3$  倍になっている。getppx をコールすると、ppx に値が格納される仕組みになっている (モジュールを用いている。便利だけど分かりにくい)。

計算手順としては、まず、 $\beta_{\mathbf{G}}^{k+q_n} \beta_{\mathbf{G}'}^{k_n'}$  の積を作って  $gg(n, n', \mathbf{G} - \mathbf{G}')$  に格納している。そのあと最後に、call matm(ppx, gg, zmelp, ngc, ngc2, ntp0\*nt0) を行って、この Eq. (74) の左辺を得ている。

このルーチンの面倒な点は、エネルギーカットオフをしているので  $\mathbf{q}$  点ごとに、 $\mathbf{G}$  のとりうる範囲がちがうことである。それで、PPOVL ファイル内の ppx も  $\mathbf{q}$  ごとに作り直しており、ファイルがそれで巨大になってしまっている (PPOVL は rdata4gw.m.F で作っている)。

ただこれは、ばかげたやりかたです; 範囲が違うだけであって、ppx すなわち  $\langle \exp(i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}'')\mathbf{r}) | \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \rangle_1$  の値自体は、 $\mathbf{G}' - \mathbf{G}'' - \mathbf{G}$  のみに依存しているだけで、そんなに大きいことはなく、 $|\mathbf{G}(\Psi) + |\mathbf{G}(\Psi)| + |\mathbf{G}(\text{Coulomb})|$  よりも小さな  $G$  に対して、積分を計算しておけばいいはずである。このあたり作り方がへたすぎる。それから、すぐに ggx は作れるはずである。

shtv は hx0fp のほうではゼロにセットされているようである。

## drvmelp2:

このルーチンは、melp12 を被って便利になるように作った。ドライバというつもり。本来はたぶん、hx0fp0.sc でも使うつもりだったとおもうが中途半端なことになっている。あまり多重にサブルーチン化してもご利益はなく、やめたほうがいいのかもしれない。

## VII. NOT ORGANIZED: MEMORANDUM

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、全エネルギーとそれ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 (この場合、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の標識において確認し、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、<sup>17</sup> 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、 $\phi_l(r), \dot{\phi}_l(r)$  という二つの radial 関数をもちいて組み立てられる。これらは、onsite での  $\tilde{V}_{1a}$  (の球対称部分) を用いて radial schrodinger eq. を適当なエネルギー  $\epsilon_{al}$  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. (??) 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。

その基底関数をもちいて、運動エネルギーの行列要素 Eq. (??) を計算することができる。この式の第 0 成分は envelope 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 —<sup>17</sup> 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。 $E_{\text{es}}$  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にからんで、 $\tilde{n}^T$  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-smvcs 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、 $E_{\text{xc}}$  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-smvxc, 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、 $\rho_{ij}$  の汎関数で与えられることになる。 $\rho_{ij}$  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、 $\rho_{ij}$  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  $\rho_{ij}$  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な場合も多い。

## A. 全エネルギーの最小化

これで、Eq. (??) における全エネルギーをあたえたことになる。この最小化問題を解くには、 $E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}$  の  $n$  による汎関数微分を計算し、 $V_{ij}$  を得る必要がある。この際、 $n$  は 3 成分からなるので、そのおのおのの成分について微分をとり、 $\frac{\delta E_{\text{es}}}{\delta n_0} \frac{\delta n_0}{\delta \rho_{ij}}$  などの和として、 $V_{ij}$  は計算される。ここで、 $\frac{\delta n_0}{\delta \rho_{ij}}$  は、Eq. (??) により容易に、第 0 成分からの寄与  $F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r})$  であることが分かる; それで結局、 $V_{\text{es}0}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{es}}}{\delta n_0(\mathbf{r})}$  を用いて、 $\langle F_{0i}(\mathbf{r}) | V_{\text{es}0}(\mathbf{r}) | F_{0j}(\mathbf{r}) \rangle$  として計算できることになる。第 1,2 成分についても同様である。

それで、 $\frac{\delta E_{\text{es}}}{\delta n_0}$  を 3 成分それぞれについての計算することが必要である。これは subroutine mkpot (与えられた  $n$  からこれらの potential を計算するルーチン) でなされる。

ここで、Eq. (??) の書き方をもちいれば、<sup>5</sup> の Eq. (26) における  $\tilde{V}_0$  などは、 $\tilde{V}_0^{\text{es}} = v \cdot \tilde{n}_0, \tilde{V}_1^{\text{es}} = \mathcal{R} \cdot \tilde{n}_1, \tilde{V}_2^{\text{es}} = \mathcal{R} \cdot \tilde{n}_2$  と書くことができる。 $n$  での汎関数微分をとる際には、 $E_{\text{es}}$  は直接的には、 $\tilde{n}$  の関数であることに注意をする必要がある。 $\tilde{n}$  は  $n$  の汎関数でありその関係は Eq. (??)-Eq. (??) で示されている。それで、 $\tilde{n}$  は、 $\mathcal{G}(n_1)$  などを含んでいるから、それらを  $n_1(\mathbf{r})$  で汎関数微分すると、Eq. (18) の定義にしたがい、Eq. (??) を通じて、 $r^l Y_L(\hat{\mathbf{r}})$  に比例する項が出てくることになる。 $[\tilde{V}^{\text{es}}$  は、 $E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}$  の  $n$  による汎関数微分において、 $\mathcal{G}$  を通じての微分を含まない部分として定義できる]。

それで結局、最終的に得られる静電エネルギーの  $V_{ij}$  への寄与は、<sup>5</sup> の Eqs. (26)-(29) で与えられる。この Eqs. (26)-(29) では、 $V$  は静電相互作用のみのものであると考え、 $\tilde{V}_0$  は、本書の  $\tilde{V}_0^{\text{es}}$  を意味すると読めばよい。チルダのついているのは多重極変換後の量であり、 $V_1^{\text{es}}$  にはチルダがついてないが、これは、多重極変換で、 $n_1 = \tilde{n}_1$  であるからである (それで <sup>5</sup> はすべての第 1 成分にはチルダをつけてない)。

また、交換相関エネルギーの  $V_{ij}$  への寄与は、単純に Eq. (38) の  $n_0, n_1, n_2$  を介しての汎関数微分で与えられることになる。それらを  $V^{\text{xc}}$  とおくと、次式を得る。

$$V_{ij}^{\text{xc}} = \int d\mathbf{r} F_{0i}^*(\mathbf{r}) V_0^{\text{xc}}(\mathbf{r}) F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a \sum_{L,L'} (C_{akL}^i)^* \sum_{k'} C_{ak'L'}^j \left( \int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} \tilde{P}_{akL}(\mathbf{r}) V_1^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \tilde{P}_{ak'L'}(\mathbf{r}) - \int_{|\mathbf{r}| < R_a} d\mathbf{r} P_{akL}(\mathbf{r}) V_2^{\text{xc}}(\mathbf{r}) P_{ak'L'}(\mathbf{r}) \right) \quad (76)$$

これは、Eq. (6) において、 $V^{\text{xc}}$  をはさんだ形である。

$\tilde{V} = \tilde{V}^{\text{es}} + V^{\text{xc}}$  は、 $E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}$  の  $n$  による汎関数微分において、 $\mathcal{G}$  に関わらない部分として定義できる。これは、<sup>5</sup> では、Eqs. (41)-(43) における定義と一致している。

[注意: <sup>5</sup> は  $V^{\text{xc}}$  の扱いをすこし間違っている (lmf はまちがってない)。 $\tilde{V}$  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、 $V^{\text{xc}}$  に関してまでも、多重極変換が関係す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。mkpot-locpot-augmat-gaugm においては、 $\text{gpot0}, \text{gpotb}$  (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。]

原子核位置  $R_a$  依存性がどこに入っているかに注意しておく。これは、 $n_a^c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$  の 3 成分表示の形で、 $E_{\text{es}}[\tilde{n}^T], E_{\text{xc}}[n^c + n]$  の  $\tilde{n}^T, n^c$  に入っている (第 0 成分にのみ  $\mathbf{R}_a$  依存性は入ってくる)。また、augmentation の操作において、 $C_{akL}^i$  にも入っている。これらのことは以下で Force を計算する時に問題になる。

## B. 全エネルギーの計算

まとめると、LDA/GGA においては全エネルギーは、バンドエネルギー  $E_B$  (これは固有値の和) を用いて、

$$E = E_k^{\text{core}} + E_B - V \cdot n + E_{\text{es}} + E_{\text{xc}} \quad (77)$$

と書ける。ここで、 $E_k^{\text{core}}$  はコアの運動エネルギーであり、全エネルギー最小化とは関係がない (LFOCA=0 では MT 内に局在するという条件のもとで self-consistent に解かれるが最小化とは関係ない)。 $V \cdot n$  は、固有値問題で用いたポテンシャル  $V$  と電子密度  $n$  との積分であり、 $E_B - V \cdot n$  が運動エネルギーを与える。 $V \cdot n$  の計算に関しては、ハミルトニアンを計算したときに  $V_{ij}$  は計算しているのでこれをもちいれば、 $\sum_{ij} V_{ij} \rho_{ij}$  から計算できる。

$E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}$  に関しては、3 成分密度をもちいて、定義式にもとづいて計算できる。とくに、これの微分量であるポテンシャルとの整合性がきちんとみとされるように注意を払って計算する必要がある。Eq. (??) の第一項に関しては、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。第一項第二項に関しては、locpot.F で評価している。

## C. Harris-Folkner energy と Kohn-Sham energy

全エネルギーの評価において、入力電子密度  $n_{\text{in}}$  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  $n_{\text{out}}$  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。 $n_{\text{in}} \neq n_{\text{out}}$  のときの全エネルギーについて考える。

### 1. KS energy

まず、通常の Kohn-Sham energy は密度の汎関数としての全エネルギーであり、密度  $n_{\text{in}}$  に対して  $n_{\text{out}}$  をもとめたのち、この  $n_{\text{out}}$  に対する KS energy が、

$$E_{\text{KS}} = E_k^{\text{core}} + E_B - V \cdot n_{\text{out}} + E_{\text{es}}[n_{\text{out}}] + E_{\text{xc}}[n_{\text{out}}] \quad (78)$$

として計算することができる (ここでは core の密度は略す)。ここで、 $V$  は  $E_B$  計算時に使われる一休ポテンシャルであり、 $V = \frac{\partial(E_{\text{es}} + E_{\text{xc}})}{\partial n}$  を  $n_{\text{in}}$  で計算するものである。このとき、 $E_B - V \cdot n_{\text{out}}$  は、 $n_{\text{out}}$  に対する運動エネルギーとなっている。この  $E_{\text{KS}}$  の変分は、

$$\delta E_{\text{KS}} = (-V - V[n_{\text{out}}]) \cdot \delta n_{\text{out}} \quad (79)$$

と表される (少し計算するとわかる)。ここで、 $V[n_{\text{out}}]$  は、 $n_{\text{out}}$  で計算したポテンシャルである。

\* bndfp-mkekin で  $E_k$  の計算を行っている。

## 2. Harris Folkner energy

Harris Folkner energy は

$$E_{\text{HF}} = E_{\text{k}}^{\text{core}} + E_{\text{B}} - V \cdot n_{\text{in}} + E_{\text{es}}[n_{\text{in}}] + E_{\text{xc}}[n_{\text{in}}] \quad (80)$$

として定義される。\$V\$ は KS energy とおなじく \$n\_{\text{in}}\$ に対して計算されるものである。KS energy と比較すると、\$E\_{\text{B}}\$ は同じであるが、それ以外の項は \$n\_{\text{in}}\$ を用いている点で違っている。この \$E\_{\text{HF}}\$ の変分をとると、

$$\delta E_{\text{HF}} = (n_{\text{out}} - n_{\text{in}}) \cdot \delta V \quad (81)$$

となることがわかる。lmf では、以下での Force 計算にはおもには、\$E\_{\text{HF}}\$ をもちいる。そこでは、収束が甘いときの Force の補正項を計算するのに Eq. (81) を用いている。

### D. Force の計算

lmf において、原子位置をずらしたときの Eq. (??) の変化を考える。このエネルギーは密度行列 \$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') と原子位置 \$\mathbf{R}\_a\$ の関数であると考えられることに注意する。核からの電荷 \$n^Z\$、コアの電荷 \$n^c\$ は原子位置とともに動く。\$E\_{\text{es}}\$ は Eq. (??) で与えられており、\$\tilde{n}^T\$ は Eq. (??), Eq. (??), Eq. (??) であたえられていた。これらを見ると、原子位置 \$\mathbf{R}\_a\$ は直接には、第 0 成分 Eq. (??) を通じてのみ \$\mathbf{R}\_a\$ に依存している (3 成分表示で考えるときには、もとの空間で考えるのと意味が違っていることに注意する)。また、\$E\_{\text{xc}}\$ についても同様である。

それで、Eq. (??) の変分を考えると、\$\mathbf{R}\_a\$ を固定していた時には、\$\delta E = \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \delta \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') と書けることを考えると、

$$\delta E = H_{ij} \delta \rho_{ij} + \overline{\delta H}_{ij} \rho_{ij} + \frac{\partial (E_{\text{es}} + E_{\text{xc}})}{\partial \mathbf{R}_a} \quad (82)$$

と書くことができる。self-consistent になっていれば第一項はゼロである。第二項の \$\overline{\delta H}\_{ij}\$ は基底 \$\{F\_i\}\$ が変化するための変分を意味する。この第二項が Pulay force \$\delta E\_{\text{B}}(\text{Pulay})\$ である。第 3 項がエネルギー変化のメインの項であるが、上述のように第 0 成分を通じてのみの変分を考えればよい。

それで、\$\delta E\_{\text{B}}(\text{Pulay}) = \overline{\delta H}\_{ij} \rho\_{ij}\$ は、

$$\delta E_{\text{B}}(\text{Pulay}) = \sum_p^{\text{occupied}} (\delta \epsilon_p)^{\text{Pulay}} = \sum_p^{\text{occupied}} \sum_i \sum_j (\alpha_i^p)^* (\delta^R H_{ij} - \epsilon_p \delta^R O_{ij}) \alpha_j^p. \quad (83)$$

と書くことができる。ここで、原子位置の変化に対して定まる \$\delta^R H\_{ij}\$ と \$\delta^R O\_{ij}\$ は、\$F\_{0i}, C\_{akL}^i\$ を介しての変化量である。[あえていうなら \$\hat{P}\_{akL}(\mathbf{r}), P\_{akL}(\mathbf{r})\$ の変化を介しての変化量もあるが、それは無視する。そもそもこれらの量はエネルギー最小できめられたわけでもない。]

### E. Force の補正項

電子密度が完全には self-consistent になっていないとき、Force を計算するには、Harris-Folkner energy \$E\_{\text{HF}}\$ の変分をとることを考えてやらねばならない。そうすると Eq. (82) の第一項は Eq. (80) となるので、

$$\delta E_{\text{HF}} = (n_{\text{out}} - n_{\text{in}}) \cdot \delta V + \delta E_{\text{B}}(\text{Pulay}) + \frac{\partial (E_{\text{es}} + E_{\text{xc}})}{\partial \mathbf{R}_a} \quad (84)$$

を計算することになる。ここで、第一項における \$\delta V\$ 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。いくつかのオプ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。

## F. 結晶格子の変形

(まだ implement されていない)。結晶格子を変形させる。格子が変形すると基底関数がずれる。これにより電子密度がどう変化するか?などを考えればよい。このとき係数  $\rho_{ij}$  は固定されている。[原子が平衡位置にあるなら、それを介しての微分はゼロであり、格子を変形するにつれて原子を動かしても動かさなくてもエネルギー変化には寄与しない。]また、第0成分のみ考えればよい。

## G. 電荷の表現

- bndfp が lmfp から呼ばれる。バンド計算のコア部分。ここで電子状態に関する一回の iteration をおこなう。iteration のループは lmfp がうけもつ。[LDA + U に関しては、d-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。] c-preprocessor で lmfgw (GW 計算のドライバー) も埋め込まれているのでややこしい。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. (??) 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。local な density 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、 $n_{true\_onsite}^{core}(\mathbf{r})$  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(osrout) が smrho, w(orhoat1(:,,:)) が w(orhoat(:,,:)) に対応する。bndfp-mixrho が  $n_{in}$  と  $n_{out}$  の mixing routine である [orhoat1 と w(orhoat) が並べてあり整理されていない]。

- 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(osmrho), w(orhoat) 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 さんしたら pot からいれたい出したりしてわけだが、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と、 $V_{xc}$  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(osmrho) に smrho+w(ogch1) が供給されているのがわかる。これが、 $n_0 + n_{sH}^{core}(\mathbf{r})$  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(osmrho) = smrho + smoothed core from foca hankel heads” のブロックが終了した時点で w(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。

[ちよつと注意すべきは、w(ocgh1)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  $V_{\text{xc}}$  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つ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。

## REFERENCES

- <sup>1</sup>O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- <sup>2</sup>R. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, 2000).
- <sup>3</sup>D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotential, and the LAPW Method* (Kluwer Academic, Boston, 1994).
- <sup>4</sup>Stefan Blügel and Gustav Bihlmayer, in *Computational Nanoscience: Do It Yourself! NIC Series Vol. 31*, edited by D. Marx J. Grotendorst, S. Blügel (John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2006) pp. 85–129.
- <sup>5</sup>M. Methfessel, M. van Schilfgaarde, and R. A. Casali, “Electronic structure and physical properties of solids: The uses of the lmt0 method,” in *Lecture Notes in Physics*, Vol. 535, edited by H. Dreyse (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- <sup>6</sup>P. E. Blochl, “Projector augmented-wave method,” Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- <sup>7</sup>David Singh, “Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states,” Phys. Rev. B **43**, 6388–6392 (Mar 1991), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.6388>.
- <sup>8</sup>Takao Kotani and Mark van Schilfgaarde, “Fusion of the lapw and lmt0 methods: The augmented plane wave plus muffin-tin orbital method,” Phys. Rev. B **81**, 125117 (Mar 2010).
- <sup>9</sup>M. Methfessel and M. van Schilfgaarde, “Derivation of force theorems in density-functional theory,” Phys. Rev. B **48**, 4937 (1993).
- <sup>10</sup>G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” Phys. Rev. B **59**, 1758–1775 (Jan 1999).
- <sup>11</sup>José M. Soler and Arthur R. Williams, “Simple formula for the atomic forces in the augmented-plane-wave method,” Phys. Rev. B **40**, 1560–1564 (Jul 1989).
- <sup>12</sup>José M. Soler and Arthur R. Williams, Phys. Rev. B **42**, 9728 (1990).
- <sup>13</sup>José M. Soler and Arthur R. Williams, Phys. Rev. B **47**, 6784–6786 (1993).
- <sup>14</sup>Takao Kotani, Mark van Schilfgaarde, and Sergey V. Faleev, “Quasiparticle self-consistent gw method: A basis for the independent-particle approximation,” Physical Review B **76**, 165106 (2007).
- <sup>15</sup>M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. V. Faleev, “Adequacy of approximations in GW theory,” Phys. Rev. B **74**, 245125 (2006).
- <sup>16</sup>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.
- <sup>17</sup>E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Schmidt, “Nonsingular hankel functions as a new basis for electronic structure calculations,” J. Math. Phys. **39**, 3393 (1998).

- <sup>18</sup>Kenji Iwashita, Tamio Oguchi, and Takeo Jo, “Orbital and spin magnetic moments of  $T$  pt<sub>3</sub> ( $T$  =v, cr, mn, fe, and co),” Phys. Rev. B **54**, 1159–1162 (Jul 1996), <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.1159>.
- <sup>19</sup>Mark van Schilfgaarde, private communication: the head part of the smooth Hankel functions are difficult to be expanded in the series of polynomials accurately.
- <sup>20</sup>M. Weinert, J. Math. Phys. **22** (1981).
- <sup>21</sup>P. Pulay, Mol. Phys. **17** (1969).
- <sup>22</sup>D. J. Singh E. Sjöstedt, L. Nordström, “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method,” Solid State Communications **114**, 15–20 (2000).
- <sup>23</sup>C. Filippi, D. J. Singh, and C. J. Umrigar, “All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors,” Phys. Rev. B **50**, 14947–14951 (Nov 1994).
- <sup>24</sup>J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985).
- <sup>25</sup>A. N. Chantis, M. van Schilfgaarde, and T. Kotani, “Ab initio prediction of conduction band spin splitting in zinc blende semiconductors,” Phys. Rev. Lett. **96**, 086405 (2006).