

文部科学省 IT プログラム 「戦略的基盤ソフトウェアの開発」

FSIS フリーソフトウェア

ナノシミュレーションシステム

CIAO version 2.16

User's Manual (050326)

■ 本ソフトウェアは文部科学省 IT プログラム「戦略的基盤ソフトウェアの開発」プロジェクトによる成果物です。本ソフトウェアを無償でご使用になる場合 [FSIS フリーソフトウェア利用権許諾書] をご了承頂くことが前提となります。営利目的の場合には個別契約の締結が必要です。これらの契約で明示されていない事項に関して、或いは、これらの契約が存在しない状況においては、本ソフトウェアは著作権法など、関係法令により保護されています。

■ お問い合わせ先

(公開/契約窓口)

(財) 生産技術研究奨励会

〒 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

(ソフトウェア監理元) 東京大学生産技術研究所 計算科学技術連携研究センター

〒 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

FAX: 03-5452-6662

E-mail: software@fsis.iis.u-tokyo.ac.jp

COPYRIGHT

Copyright (C) 1999-2005 Masakuni Okamoto, Kazuki Mae and Takenori Yamamoto.

It is understood by the authors that the Institute of Industrial Science (IIS), the University of Tokyo, distributes this program as “FSIS Free Software” with users’ agreement with the terms and conditions written in the file, LICENSE or LICENSE-J.pdf (Japanese).

HISTORY

The original version of “CIAO” was developed by Masakuni Okamoto (M.O.) of the Theory Group of Joint Research Center for Atom Technology (JRCAT), based in Tsukuba, in the period 1999-2001. Since 2002, “CIAO” has been developed by M.O. in the national project “Frontier Simulation Software for Industrial Science (FSIS)”, which is supported by the IT program of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) of Japan.

“ppconv” has been developed in FSIS by Kazuki Mae (K.M.) since 2002. Tools in CIAO have been developed in FSIS by Takenori Yamamoto (T.Y.) and M.O since 2003.

CONTACT ADDRESS

“Frontier Simulation Software for Industrial Science” project,
The Institute of Industrial Science (IIS), The University of Tokyo
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan
FAX +81-(0)3-5452-6662
E-mail software@fsis.iis.u-tokyo.ac.jp
URL <http://www.fsis.iis.u-tokyo.ac.jp>

* When distributing FSIS Software duplications, the user must attach the full text in this file.

Grant of License to Use FSIS Free Software (to users for non-profit purposes)

Terms and Conditions of License for Use of FSIS Free Software

The Institute of Industrial Science (IIS), University of Tokyo, hereby grants a license to use all or part of the results of “Frontier Simulation Software for Industrial Science” project (“FSIS Project”) organized by the IT Program of the Ministry of Education, Culture, Sport, Science and Technology free of charge and pursuant to the following conditions and restrictions for users for non-profit purposes. The Institute of Industrial Science (IIS), University of Tokyo, will delegate the distribution of this software to The Foundation for the Promotion for Industrial Science.

1. Definition of FSIS Free Software FSIS Free Software means any items marked “FSIS Free Software” among the project’s results including source programs, object programs, specifications, design specifications, data, implementation results and instruction manuals.

2. Extent of Free Use Users may use FSIS Free Software free of charge for purposes such as running FSIS Free Software with optional data for one’s private use, using the results thereof for one’s private use, duplicating and distributing FSIS Free Software, and modifying and then implementing FSIS Free Software.

3. Rules for Modification and Distribution If the user creates a modified version of FSIS Free Software by modifying the FSIS Free Software itself, incorporating it into other software or other such means and duplicates or distributes such software thereafter, the user must keep “FSIS free software” in the name of such software (e.g., if the FSIS free software is named Protein DF, the new software is named _____/Protein DF.) and display a copyright notice therein. The “copyright notice” segment of the internal code of the FSIS Free Software may not be altered, regardless of the reason therefore, unless it is to update or make additions to modify records such as the name of the modifier or date of modification.

4. Copyright Notice Users must display adequately and conspicuously in each FSIS Free Software duplication a copyright notice at the first part of the credits and other indications of the software with the name of the software, version, and copyright holder. When distributing FSIS Software duplications, the user must attach the full text of these Terms and Conditions without any changes.

5. User Obligations In order to publicly announce the results of using the FSIS Software, the user must clearly display the name, version and copyright holder together with the fact that such results were achieved by “using the results from the Frontier Simulation Software for Industrial Science Project.” If the user modifies the FSIS Software and publicly announces the results of running the software thereafter, the user must attach, at the time of public announcement, an explanation that will specify the contents and history of such modifications. We ask that the user report any bugs or problems discovered in the FSIS Software, to the Collaborative Research Center of Frontier Simulation Software for Industrial Science at the Institute of Industrial Science, the University of Tokyo. The user may not publicly announce or disclose to a third party any bugs or problems discovered without permission.

6. Commercial Use The user must enter into a separate license agreement for commercial purposes before using the FSIS Free Software for a commercial purpose such as those set out in (1) through (3) below.

(1) Duplicating or distributing the FSIS Free Software by the user and demanding from the party to whom the user distributed the Software not only payment for the Software as a copyrighted product, but anything of economic value, including expenses required for such duplication or distribution, or indicating the need therefore.

(2) Running of the FSIS Free Software by the user, including legal entities, not for its licensed private use, but to provide services to a third party, regardless of whether such provision is free of charge.

(3) Engaging in any kind of commercial transaction such as creating a pledge or security interest over the FSIS Free Software in any form, including the parts modified by the user itself. The user acknowledges in advance that if it carries out any activity that breaches this clause, the copyright holder of any software shall prohibit the user from using the software. The user also acknowledges in advance that the copyright holder may claim indemnification for any profits equal to those gained by the user through such breach.

7. No Warranty Neither the Institute of Industrial Science (IIS), the University of Tokyo, the Foundation for the Promotion for Industrial Science nor any other concerned party warrants to the user the quality, performance, or implementation results of the FSIS Free Software in anyway. The user agrees that it is solely responsible in the use of the FSIS Free Software and if damages occur through using the Software, the user shall be responsible for all consequences; including compensations for damages and injuries incurred by a third party.

8. Breach of these Terms and Conditions If the user breaches these Terms and Conditions, the user shall unconditionally carry out any measures deemed necessary to correct any situation resulting from such breach by the Institute of Industrial Science, the University of Tokyo.

- End of the terms and conditions-

FSISフリーソフトウェアの使用権許諾 (非営利使用ユーザー向け)

FSISフリーソフトウェア使用許諾条件

東京大学生産技術研究所は、次の条件や制限のもとで、文部科学省ITプログラム「戦略的基盤ソフトウェアの開発 (Frontier Simulation Software for Industrial Science)」プロジェクト (以下、FSIS プロジェクト) による成果物の全てまたは一部を無償で使用することを許諾します。なお、このソフトウェアは、(財) 生産技術研究奨励会が東京大学生産技術研究所の委託を受けて配布します。

1. FSISフリーソフトウェアの定義書、設計書、データ、実行結果およびマニュアルなど、FSISプロジェクトによる成果物のうち『FSISフリーソフトウェア』の標記があるものをFSISフリーソフトウェアと呼びます。

2. 無償使用の範囲ISフリーソフトウェアを任意のデータを用いて実行したり、その結果を利用者の自己のために使用する行為、FSISフリーソフトウェアを複製し頒布する行為、および、FSISフリーソフトウェアを改変しそれを実行する行為等を含みます。

3. 改変・頒布での遵守事項FSISフリーソフトウェアを変更したり他のソフトに組み込む等の行為により、改変したFSISフリーソフトウェアを複製・頒布する場合は、そのソフトウェア名にはFSISフリーソフトウェアの名称を残し (例えば、FSISフリーソフトウェアの名称をProtein DFとした場合、____/Protein DFのようにネーミング)、かつ、著作権表示を行うことを義務づけます。目的の如何を問わず、FSISフリーソフトウェア内部コードの『著作権表示』記載部分を修正する行為は、改変者氏名や改変日時などの改変記録を追加する場合を除き、禁止されています。

4. 著作権の表示戦略的基盤ソフトウェアの開発 (Frontier Simulation Software for Industrial Science)」プロジェクト (以下、FSIS プロジェクト) による成果物の全てまたは一部を無償で使用することを許諾します。なお、このソフトウェアは、(財) 生産技術研究奨励会が東京大学生産技術研究所の委託を受けて配布します。FSISプロジェクトの成果物であるソースプログラム、オブジェクトプログラム、仕様利用者がFSISフリーソフトウェアを無償で使用できる行為には、自己のためにFS利用者、各々のFSISフリーソフトウェアの複製物に、ソフトウェア名・バージョン・著作者氏名などの著作権表示を表示の先頭部等の箇所に適切かつ目立つように掲載するとともに、頒布する場合は、複製物に本許諾条件の全文をそのまま添付しなければなりません。

5. 利用者義務FSISソフトウェアを利用した結果を公表する場合には、『戦略的基盤ソフトウェアの開発プロジェクトの成果を利用した』旨を、使用したFSISソフトウェアの名前、バージョン、著作者氏名などの記載とともに、明示して下さい。利用者がFSISソフトウェアを改変し、その実行結果を公表する場合は、改変内容や改変履歴が特定できる説明を添付して公表しなければなりません。利用者がFSISソフトウェアのバグや不具合を発見した場合、東京大学生産技術研究所計算科学技術連携研究センターに報告して下さい。発見したバグや不具合を許可なく公表したり、第三者に知らせることを禁止します。(2) 法人を含み利用者は、自己の目的に限りFSISフリーソフトウェア実行が許諾されているものであり、有償無償を問わず第三者へのサービスのためにFSISソフトウェアを実行する行為をすること。(3) 利用者は、自己が改変した部分も含み、FSISフリーソフトウェアを質権や担保など、いかなる商取引の対象に加えること。

6. 営利目的に使用する場合利用者は、FSISフリーソフトウェアを下記(1)~(3)に例示するような営利目的に使用する場合には、事前に別途営利目的の場合における使用許諾契約を締結する必要があります。(1) 利用者がFSISフリーソフトウェアを複製・頒布する場合、著作物としての対価のみならず、複製ないし頒布に必要な経費など経済的価値を、頒布を受ける者に対して提示ないし要求すること。利用者が本項に反する行為を行った場合には、各ソフトウェア等の著作権者によりその利用を差し止められることを利用者は予め了解します。かつ、利用者は、それにより得た利益相当額の賠償をもとめられることも予め了解します。

7. 無保証FSISフリーソフトウェアは、その品質や性能あるいは実行結果について、利用者に対してはいかなる保証もされていません。利用者は自己の責任において使用することに同意することとし、もし使用することにより損害が生じた場合には、第三者への損害や被害の修復も含み、その結果責任は全て利用者に帰することとします。

8. 利用者が本使用許諾条件に違反した場合利用者が本使用許諾条件に違反した場合には、利用者は、東京大学生産技術研究所がその状態を是正するために必要と認めて行う措置に無条件に従うものとします。

— 以上 —

目次

1	はじめに	1
2	第一原理擬ポテンシャルとは	1
2.1	第一原理擬ポテンシャルの考え方	1
2.2	擬ポテンシャルの条件	2
2.3	対数微分	3
2.4	ノルム保存とウルトラソフト	3
2.5	局所ポテンシャルと非局所ポテンシャル	4
2.6	分離型ポテンシャルとゴースト状態	4
2.7	コア補正	6
3	CIAO の特徴	7
4	一般的な注意事項	8
5	システム条件	8
6	パッケージの構成	8
7	コンパイルと実行	10
7.1	コンパイル方法	10
7.2	コンパイルオプション	10
7.2.1	一般のコンパイラ	11
7.2.2	Absoft Pro Fortran	11
7.2.3	Intel Fortran Compiler (ifc)	11
7.2.4	Intel Fortran Compiler (ifort)	11
7.2.5	GNU Fortran Compiler (g95)	11
7.2.6	Hitachi SR8000	11
7.2.7	SGI LX3700 (efc)	11
7.2.8	Intel Visual Fortran (ifort)	11
7.3	実行方法	12
8	入出力	13
8.1	入出力ファイル一覧	13
8.2	入力ファイル “input”	13
8.2.1	“input” の典型例	13
8.2.2	主キーワード一覧	15
8.2.3	jobname	16
8.2.4	atom_number	16
8.2.5	electron_config	17
8.2.6	core_potential	18
8.2.7	xc_potential	18
8.2.8	pseudo_potential	19
8.2.9	deficit_charge	21
8.2.10	core_correction	22
8.2.11	solve_pp_spin	22
8.2.12	logderi	23
8.2.13	fourier	24
8.2.14	rmesh	24
8.2.15	mixing	25
8.2.16	anderson	25
8.2.17	conv	25
8.2.18	order_pc	25
8.2.19	order_diff	25
8.2.20	order_nec	25

8.2.21	order_coeff	25
8.2.22	eps_check	25
8.2.23	eps_de	26
8.2.24	sw_calc_hubbard	26
8.2.25	sw_write_rho	26
8.2.26	sw_write_us	26
8.2.27	sw_write_qps	26
8.2.28	sw_write_pcc	26
8.2.29	sw_write_pp	26
8.2.30	sw_write_gncpp	26
8.2.31	sw_write_gncpp2	27
8.2.32	sw_write_ciaopp	27
8.2.33	sw_write_sol	27
8.2.34	sw_write_logderi	27
8.2.35	sw_write_fourier	27
8.2.36	sw_with_dipole	27
8.2.37	sw_with_core	28
8.2.38	sw_with_ae	28
8.2.39	sw_with_so	28
8.2.40	sw_debug	28
8.2.41	end	28
8.2.42	デフォルト値一覧	28
8.3	出力ファイル “.rho”	29
8.4	出力ファイル “.sol”	30
8.5	出力ファイル “.pcc”	30
8.6	出力ファイル “.us”	31
8.7	出力ファイル “.qps”	31
8.8	出力ファイル “.ldr”	32
8.9	出力ファイル “.ft”	32
8.10	出力ファイル “.pp”	33
8.11	出力ファイル “.gncpp”	34
8.12	出力ファイル “.gncpp2”	34
8.13	出力ファイル “.ciaopp”	35
8.14	主要変数一覧	38
9	入力の補足説明	42
9.1	全電子状態計算	42
9.1.1	イオン化した電子状態	42
9.1.2	スピン自由度の指定方法	42
9.1.3	相対論的電子状態	42
9.1.4	交換相関汎関数の型の指定方法	43
9.1.5	擬原子の全電子状態	43
9.1.6	SCF 計算の収束の加速	43
9.1.7	軌道間クーロンエネルギー	43
9.1.8	波動関数極大の動径座標	43
9.1.9	電子密度を出力させない指定	43
9.2	擬ポテンシャル計算	44
9.2.1	ノルム保存の入力形式	44
9.2.2	局所ポテンシャルの外部指定	44
9.2.3	コア補正	44
9.2.4	波動関数の対数微分	44
9.2.5	ポテンシャルの Fourier 変換	45
9.2.6	ノルム保存のゴースト解析	45
9.2.7	ウルトラソフトのスピンの状態	45
9.2.8	遷移モーメント	45

10 ツール	46
10.1 “makefig_nc.pl”	46
10.2 “makefig_us.pl”	46
10.3 “makefig_ciaopp.pl”	46
10.4 ツール使用上の注意	46
11 計算例	47
11.1 4 価原子の最安定な電子配置	48
11.2 Mn 原子の軌道間クーロンエネルギー	49
11.3 ノルム保存擬ポテンシャルの作成	51
11.4 ウルトラソフト擬ポテンシャルの作成	53
11.5 X 線光電子分光の計算	55
11.5.1 内殻準位シフトの説明	55
11.5.2 内殻正孔を含む原子の擬ポテンシャル	58
11.5.3 内殻正孔を含む擬ポテンシャルの作成	58
11.5.4 Si(100) 表面のモデル	60
11.5.5 表面内殻準位シフトの計算	62
参考文献	65

表目次

1	make のキーワード	10
2	出力ファイル	13
3	入力ファイル “input” の主キーワード	15
3	入力ファイル “input” の主キーワード (続き)	16
4	交換相関汎関数の型の指定方法	19
5	デフォルト値	28
5	デフォルト値 (続き)	29
6	出力ファイルの主要変数	38
6	出力ファイルの主要変数 (続き)	39
6	出力ファイルの主要変数 (続き)	40
6	出力ファイルの主要変数 (続き)	41
7	ツール	46
8	“examples” 中の計算例	47
8	“examples” 中の計算例 (続き)	48
9	4 価原子の全エネルギー (GGA-PBE)	49

図目次

1	全電子描像 (左図) と擬ポテンシャル描像 (右図)	1
2	全電子ポテンシャル (左図) と擬ポテンシャル (右図)	2
3	全電子描像での散乱 (左図) と擬ポテンシャル描像での散乱 (右図)	3
4	ノルム保存 (左図) とウルトラソフト (右図)	4
5	バンド構造: ゴーストなし (左図) とゴーストあり (右図)	5
6	対数微分: ゴーストなし (左図) とゴーストあり (右図)	5
7	ノルム保存: 擬波動関数 $r\phi_l(r)$ (左図) とその Fourier 変換 $q\phi_l(q)$ (右図)	52
8	ノルム保存: 解き直された束縛状態の擬波動関数 $r\phi_l(r)$ (左図) と対数微分 $D_l(E)$ (右図)	52
9	ノルム保存: 電子密度分布 (左図) とポテンシャルエネルギー (右図)	52
10	ウルトラソフト: 擬波動関数 $r\phi_n(r)$ (左図) とその Fourier 変換 $q\phi_n(q)$ (右図)	54
11	ウルトラソフト: 解き直された束縛状態の擬波動関数 $r\phi_l(r)$ (左図) と対数微分 $D_l(E)$ (右図)	54
12	ウルトラソフト: 電子密度分布 (左図) とポテンシャルエネルギー (右図)	55
13	光電子放出過程のエネルギープロファイル	56
14	光電子放出過程の始状態と終状態	57
15	内殻光電子放出のスペクトル	57
16	Si 原子の電子配置	59
17	内殻正孔擬ポテンシャルの波動関数と Fourier 変換	60
18	内殻正孔擬ポテンシャルのポテンシャルと Fourier 変換	60
19	内殻正孔擬ポテンシャルの対数微分	61
20	Si(100) 表面のモデル	61
21	SCLS の運動エネルギー	63
22	SCLS の強度	64

1 はじめに

「CIAO (Code for Investigating Atomic Orbitals)」は、密度汎関数理論に基づき、原子の全電子状態を第一原理計算する。そこで得られた全電子ポテンシャルから擬ポテンシャルを計算する。ここで作成された擬ポテンシャルは、第一原理擬ポテンシャルバンド計算プログラム「PHASE」などの入力として用いることができる。

「CIAO」の計算の枠組みは、「PHASE」に代表される第一原理バンド計算と同じである。「CIAO」は対象を原子に限定しポテンシャルの球対称性を利用することにより計算量を大幅に軽減し高速計算を可能にしている。また、「CIAO」では「PHASE」では扱えないような計算を精度良く行うことができる。例えば、スピン軌道相互作用を含めた計算、相対論的なスピン電子状態の計算、軌道間クーロンエネルギーの計算などが挙げられる。その他の特長として、擬原子を作成する機能が挙げられる。

この「User's Manual」では、「CIAO」の使い方を詳しく説明する。なお、特に断らない限り、原子単位系を用いる。

2 第一原理擬ポテンシャルとは

本節では、第一原理擬ポテンシャルの理論を直観的に説明する。

「CHASE-3PT」のプログラム群で用いることのできる既製の擬ポテンシャルは東大 FSIS の公開ページ [1] からダウンロードすることができる。通常の計算では、ここで入手された擬ポテンシャルを用いれば十分である。この公開ページには、各擬ポテンシャルの質を評価した情報も用意されているので参考にされたい。公開された擬ポテンシャルは本マニュアルで説明する第一原理擬ポテンシャル作成プログラム「CIAO」を用いて作成されたものである。

これらの評価結果に満足のかない場合や、特に、研究に用いる場合には、「CIAO」を用いて各自が納得のいく擬ポテンシャルを作成することをお勧めする。

2.1 第一原理擬ポテンシャルの考え方

「電子は粒子と波動の二面性を持つ」といわれるが、これが量子力学により説明されたことは有名である。第一原理計算は、電子の量子力学的状態を経験的なパラメータを用いず解くことが目的である。この計算に登場するのは、電子と原子核、およびそれらの間のクーロン相互作用のみである。種類が少ないので状態を解くのは容易に思えるが、電子の数が圧倒的に多いことが問題を難しくしている。この多電子問題を解くため、現在、広く用いられている方法が、密度汎関数法 [2] と Hartree-Fock 法である。

「CHASE-3PT」のプログラム群では専ら密度汎関数法を用いている。この方法では、「多電子系の基底状態は、ユニバーサルな電子密度の汎関数を用いて一意的に記述できる」という Hohenberg-Kohn の定理 [2] を基にする。これにより系の全エネルギーを電子密度の汎関数で記述して 1 電子波動関数で変分することにより Kohn-Sham 方程式 [3] を得る。この方程式により、本来多電子であったものを、平均場中の 1 電子の量子状態として解くことができる。ここで説明する第一原理擬ポテンシャルは、Kohn-Sham 方程式を解いて得られた原子の電子状態から構成される。

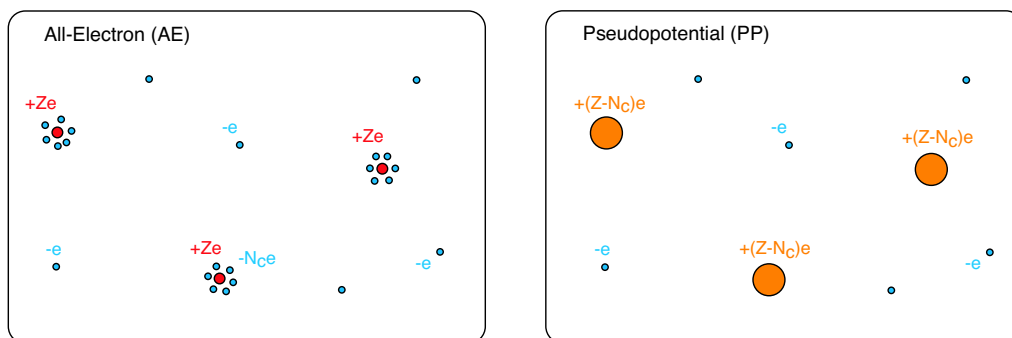


図 1: 全電子描像 (左図) と擬ポテンシャル描像 (右図)

さて、擬ポテンシャルを直観的に説明するために、図 1 をみていただきたい。Kohn-Sham 方程式で解く電子状態は左図のように、原子核 (電荷 = $+Ze$) のまわりに N_e 個の電子 (電荷 = $-e$) が存在している場合の固有状態で

ある。ただし、 e は素電荷である。直観的には、この固有状態とは図 1 のように原子核や電子の電荷によるクーロン場中を散乱されながら右に左に走り回っている 1 電子が作るいわば定常流状態であり、特に束縛されている場合には定在波状態である。電子にはクーロン相互作用で原子核に強く束縛されて局在しているものと、束縛が弱く原子核間の領域に広がって分布するものがある。前者は少々の外場には影響を受けない電子でありコア電子と呼ばれる。一方、後者は外場に敏感に分布を変えて化学反応などの物性を決める電子であり、価電子と呼ばれる。コア電子 (N_c 個) と価電子 (N_v 個) を合わせて全電子 (N_e 個) と呼ぶが、局在したコア電子と広がった価電子の両方を含む全電子の Kohn-Sham 方程式を解くのは大変困難である。そこで、右図のように原子核と強く束縛された電子が一体化して $+(Z - N_c)e$ の正電荷を持ち半径 R_c で広がった有効核とみて、外側の N_v 個の価電子のみ解く方法が提案された。これが擬ポテンシャル法である。

擬ポテンシャル法では、コア電子は自由空間の原子の状態と同じと仮定し、結晶の計算では解かない。そのため解くべき電子数が N_e 個から N_v 個に大幅に減少するため計算が軽くなるという利点がある。擬ポテンシャル法はこのような近似をするため計算精度が悪くなるように思われるが、価電子とコア電子の境界を必要なだけ内殻にとることができるので、精度の高い実用的な計算が可能である。価電子は原子核とコア電子の両方からのクーロンポテンシャルを感じることであり、これが擬ポテンシャルそのものである。擬ポテンシャルは方位量子数 l に依存するところが全電子ポテンシャルとは異なる。これは各軌道 l の擬波動関数 $\phi_l(r)$ のコア領域への侵入度が異なることによる。ちなみに、「CHASE-3PT」のプログラム群の中で「PHASE」と「CIAO」は擬ポテンシャル法、「ABCAP」は全電子法を採用している。

2.2 擬ポテンシャルの条件

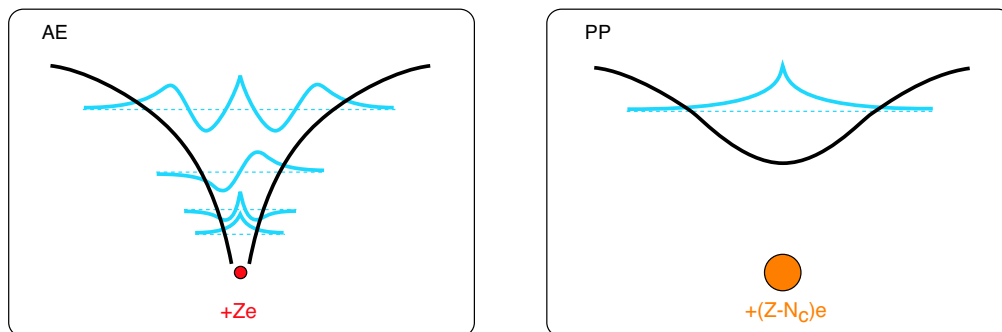


図 2: 全電子ポテンシャル (左図) と擬ポテンシャル (右図)

擬ポテンシャルに課せられる条件をみるために、図 2 に擬ポテンシャルと全電子ポテンシャルの一般的な関係を模式的に示した。図では、ポテンシャルの形状、エネルギー準位、波動関数が比較されている。縦軸はエネルギーである。全電子ポテンシャルの場合、原子核の大きな正電荷 $+Ze$ により電子が引きつけられるため、ポテンシャルの深いところまで束縛された固有エネルギー準位が存在する。エネルギー準位が浅くなる (上になる) に従い波動関数は節を多く持つようになる。特に最低エネルギー準位 ($1s$ 準位) は節をもたないことに注意する。この全電子ポテンシャルから作成された擬ポテンシャルの模式図が右図である。この図を用いて擬ポテンシャルに課せられる条件を列挙する。

- (C₁) 中心の正電荷は $+(Z - N_c)e$ という小さな値をとる
- (C₂) 擬ポテンシャルは中心付近でなめらか、かつ、浅くなる
- (C₃) 擬ポテンシャルは半径 R_c より外側で全電子ポテンシャルに一致する
- (C₄) エネルギー準位は価電子のみになる
- (C₅) このエネルギー準位は全電子の対応した準位と一致する
- (C₆) 擬波動関数は節を持たない ($1s, 2p, 3d, \dots$ に対応)

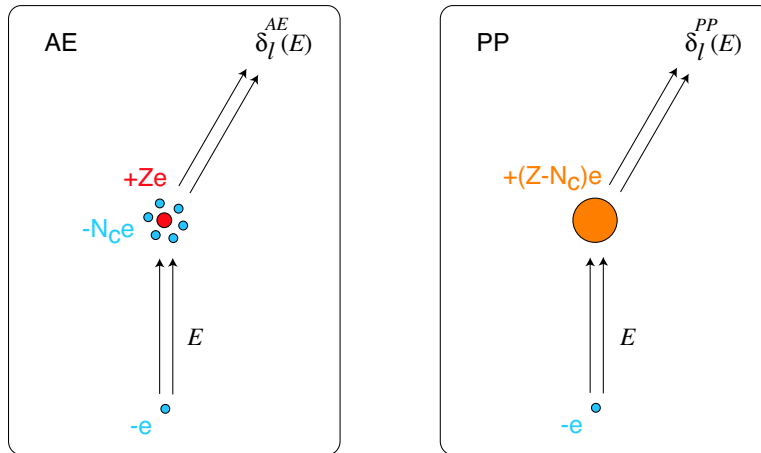


図 3: 全電子描像での散乱 (左図) と擬ポテンシャル描像での散乱 (右図)

2.3 対数微分

擬ポテンシャルに課せられる条件で、もう一つ重要な概念「transferability」がある。これは、「擬ポテンシャルが結晶中のどの場所にあっても全電子ポテンシャルと同じ働きをする」ことを意味する。つまり環境に依存しないことである。それでは「transferability」を満足するためにはどのような条件を課せばよいのだろうか？ その答えは「波動関数の対数微分が全電子と擬ポテンシャルで一致すること」である。この意味を図3を用いて説明する。相互作用はクーロン場だけなので、電子は各原子を中心にしたクーロン場に散乱されながら走り回っていると考えられる。量子力学から「遮蔽された中心クーロン場による電子の散乱は、弾性散乱となり、漸近的に位相のみ変える」ことが知られている。ゆえに、散乱を特徴付けるものは「位相のずれ」である。これが全電子ポテンシャルと擬ポテンシャルで一致すれば、(R_c より外側で) 価電子の固有状態は両者で同じものになる。図3は散乱による「位相のずれ」を説明している。「位相のずれ」は、全電子 $\delta_l^{AE}(E)$ 、擬ポテンシャル $\delta_l^{PP}(E)$ である。これらは、入射電子エネルギー E と方位量子数 l に依存する。ゆえに、「位相のずれ」が一致するという事は、各角運動量においてエネルギーの関数として一致することが必要となる。「位相のずれ」と「波動関数の対数微分」には次の関係がある [4]。

$$\delta_l(E) = \tan^{-1} \frac{kj_l'(kR) - \gamma_l(E)j_l(kR)}{kn_l'(kR) - \gamma_l(E)n_l(kR)} \quad (1)$$

ここで、 $j_l(x)$ と $n_l(x)$ はそれぞれ球 Bessel 関数と球 Neumann 関数、 k ($=\sqrt{2E}$) は入射電子の波数、 R は散乱体の半径である。「対数微分」は $\gamma_l(E)$ であり次式で定義される。

$$\gamma_l(E) \equiv \left[\frac{d \log \psi_l(r, E)}{dr} \right]_{r=R} \quad (2)$$

ここで、 $\psi_l(r, E)$ は動径方向の波動関数である。このことから、「対数微分」が一致すれば、「位相のずれ」が一致することがわかる。ここで導かれた条件は

(C_7) 波動関数の対数微分が一致すること

となる。「CIAO」では、「対数微分」の評価を行うことができる。「CIAO」は対数微分として、

$$D_l(E) \equiv \left[\frac{d \log r \psi_l(r, E)}{dr} \right]_{r=R} = \frac{1}{R} + \gamma_l(E) \quad (3)$$

で定義される $D_l(E)$ を評価する。

2.4 ノルム保存とウルトラソフト

歴史的には、「対数微分」を一致させるために「ノルム保存」という概念が導入された [5]。図4の左図に示したように、「ノルム保存」とは全電子波動関数と擬波動関数のノルムが一致することである。この場合、固有準位の

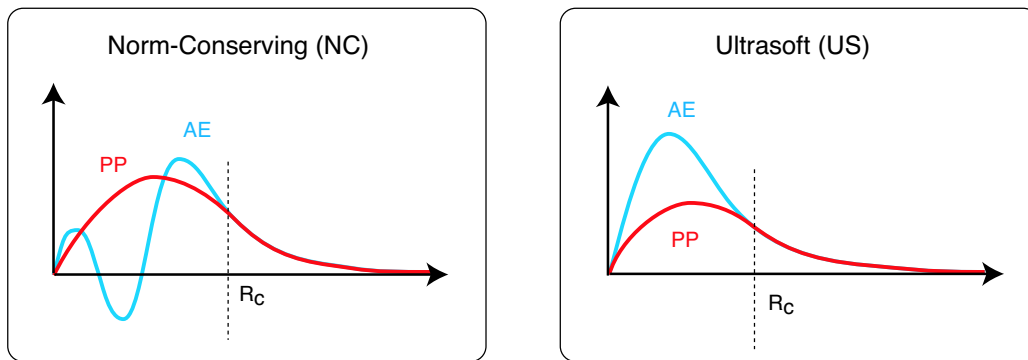


図 4: ノルム保存 (左図) とウルトラソフト (右図)

近くのエネルギーにおいて「対数微分」が一致することが保証される。「ノルム保存」は大きな成功をおさめたが、 $1s, 2p, 3d, \dots$ の擬波動関数は局在して大きな波数成分を含むという制約もあった。特に平面波を基底関数にとるバンド計算プログラムにとっては、この制約は致命的であった。そこで考案されたのが「ウルトラソフト」[6]である。図4の右図に「ウルトラソフト」を示した。この方法ではカットオフ半径 R_c の内側のノルムは保存しなくて良いとする。そのため擬波動関数は、かなり柔らかく(ソフトに)することができて、大きな波数成分を持たなくなる。ノルムは保存しないので、その埋め合わせをするためにデフィント電荷関数を導入する。その結果、「ノルム保存」の場合と同様に「対数微分」が一致する。ウルトラソフト擬ポテンシャルを構成する時に用いた参照エネルギー(固有準位に一致する必要はない)において「対数微分」が一致することが保証されるので、参照エネルギーの数を増やすことで一致するエネルギー範囲を任意に広げることができる。実際にウルトラソフト擬ポテンシャルの方が「対数微分」の一致が良い。「CIAO」では、ノルム保存型とウルトラソフト型の両方の擬ポテンシャルを作成することができる。

2.5 局所ポテンシャルと非局所ポテンシャル

すでに説明したように、擬ポテンシャルは方位量子数 l に依存する。そのため、擬ポテンシャルは本質的に非局所で \mathbf{r} と \mathbf{r}' の関数 $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ となる。バンド計算では、長距離ポテンシャルを分離する目的で、次のように2つに分解するのが常である。

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{LOC}(|\mathbf{r}|)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4)$$

ここで、 $V_{LOC}(|\mathbf{r}|)$ は球対称の長距離ポテンシャルであり「局所ポテンシャル」と呼ばれる。また、 $V_{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は短距離ポテンシャルであり「非局所ポテンシャル」と呼ばれる。局所ポテンシャルの形状には自由度があり、カットオフ半径 $R_{c,LOC}$ より外側で $-(Z - N_c)/r$ にスムーズに接続するものであれば何でも良い。「CIAO」には、局所ポテンシャルに数種類の指定方法が用意されている。

2.6 分離型ポテンシャルとゴースト状態

擬ポテンシャル法では計算速度を上げるため、非局所ポテンシャルに対して次式の「分離型ポテンシャル」[7]を用いるのが常である。

$$V_{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Rightarrow \sum_{nm} \beta_n(\mathbf{r}) D_{nm} \beta_m(\mathbf{r}') \quad (5)$$

ここで、 $V_{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は非局所ポテンシャル、 n と m は量子数、 $\beta_n(\mathbf{r})$ と $\beta_m(\mathbf{r}')$ は射影関数、 D_{nm} は係数行列である。こうすることで、基底関数の数を N_b とすると、行列要素の計算が本来 $N_b \times N_b$ 回必要であった計算を N_b 回で行える。この方法はノルム保存型の場合に提案された[7]。ウルトラソフト型の場合は、それ自体が「分離型ポテンシャル」である。

さて、「分離型ポテンシャル」の問題点は、擬ポテンシャルによっては「ゴースト状態」が生じることである。図5は銅(Cu)の2種類のウルトラソフト擬ポテンシャルでバンド構造を計算した結果である。左図は正しいバンド構造を計算できたが、右図にはゴースト準位(約 -100 eV)が生じ、バンド構造も不正確なものとなった。このように「ゴースト状態」とは、本来は存在しない深いエネルギー準位のことである。なぜ、このような準位が発生するのであろうか? その答えは、「分離型にすることにより Hamiltonian が満たすべき Wronskian 定理を満足し

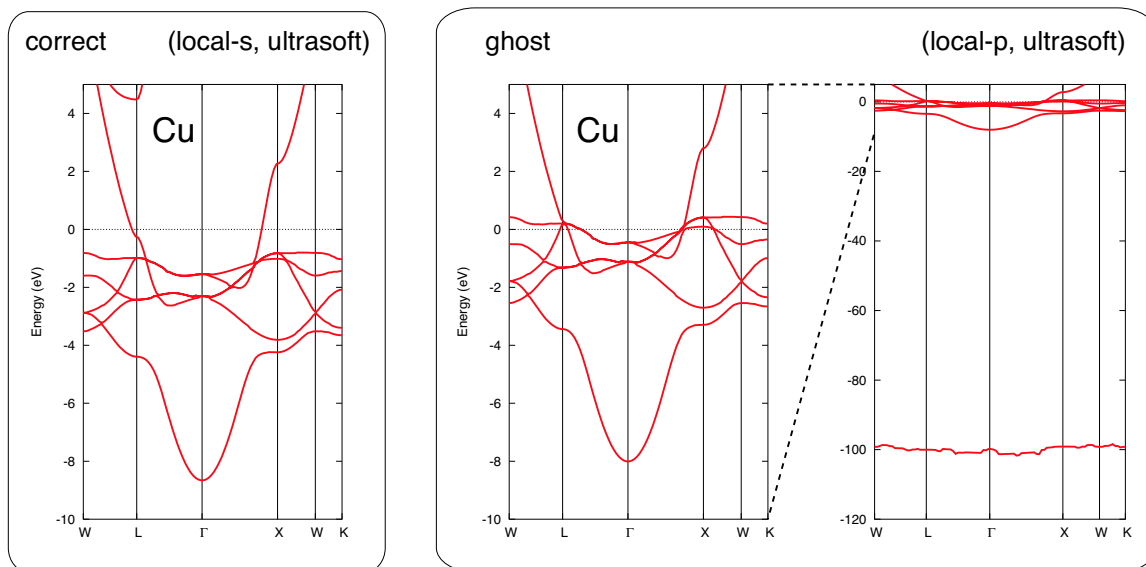


図 5: バンド構造：ゴーストなし (左図) とゴーストあり (右図)

なくなるから」と説明される [8]。原因がわかっているので「ゴースト状態」が発生しない擬ポテンシャルを構成することは可能である。バンド計算を行わなくても、擬ポテンシャルを作成する段階で「ゴースト状態」の有無を判定することができるのである。「CIAO」ではノルム保存型の場合は、「ゴースト状態」の解析を自動的に行い、判定結果を出力する。ウルトラソフト型の場合は、「対数微分」のエネルギー変化を調べることで判定する。

「ウルトラソフト」の場合の判定例として、今の銅の場合の「対数微分」を図 6 に示す。細線が全電子 (AE), 太線が擬ポテンシャル (PP) に対応する。「固有エネルギー準位付近で対数微分が発散する」という性質があるので、「価電子準位より下側で太線が発散している部分がゴースト」と判定される。右図の約 -4 Hartree の発散が条件に当てはまるので、その付近に「ゴースト状態」が存在することになる。これは、まさに図 5 の右図にみられた約 -100 eV (≈ -4 Hartree) の「ゴースト状態」にほかならない。

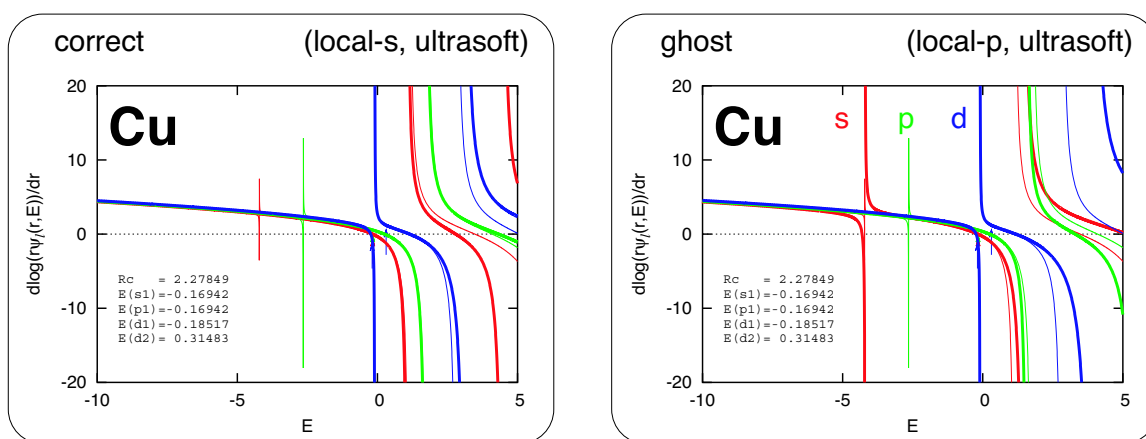


図 6: 対数微分：ゴーストなし (左図) とゴーストあり (右図)

「ノルム保存」の場合の判定例もここで示しておく。「ウルトラソフト」の場合、「ゴースト状態」の出現は局所ポテンシャルの取り方 (local-s と local-p) に依存していた。局所ポテンシャルの条件を保ったまま、銅の擬ポテンシャルを「ノルム保存」の条件で作成するとファイルに次の情報が出力される。

まず、「ゴースト状態」の生じなかった local-s の場合

```
Kleinman-Bylander local energy levels : Eloc[KB](i,1)
```

	s	p	d
local-1	-0.178545	-0.033774	0.000000
local-2	-0.000297	0.000000	0.000000
E[KB]	0	+	-
eigen	-0.178544	-0.028740	-0.195673
ghost	none	none	unknown

となり, ゴーストが出現するとは判定されない。次に, 「ゴースト状態」が出現した local-p の場合

Kleinman-Bylander local energy levels : Eloc[KB] (i,l)

	s	p	d
local-1	-0.185191	-0.028739	0.000000
local-2	-0.000623	0.000000	0.000000
E[KB]	-	0	-
eigen	-0.178544	-0.028740	-0.195673
ghost	exists	none	unknown

```
#####
### A ghost state exists ###
#####
```

となり, s 軌道にゴーストが出現すると正しく判定される。

このように, 「ゴースト状態」の発生は局所ポテンシャルの形状による。経験的に言えば, 同じ局所ポテンシャルを用いている場合, 「ノルム保存」でゴーストが出なければ「ウルトラソフト」でもゴーストは生じない。

2.7 コア補正

電子密度を $n(\mathbf{r})$, 1 電子あたりの交換相関エネルギーを $e_{xc}[n]$ とするとき, 全エネルギーへの寄与は

$$E_{xc}^{AE} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (6)$$

となる。擬ポテンシャルの交換相関エネルギーを価電子密度 $n_v(\mathbf{r})$ を用いて通常

$$E_{xc}^{PP} = \int d\mathbf{r} n_v(\mathbf{r}) e_{xc}[n_v(\mathbf{r})] \quad (7)$$

とするがこれは正確ではない。その理由は $ne_{xc}[n]$ が n に対して線形では無いからである [9]。正しくは,

$$E_{xc}^{PP} = \int d\mathbf{r} \{ (n_c(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r})) e_{xc}[n_c(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r})] - n_c(\mathbf{r}) e_{xc}[n_c(\mathbf{r})] \} \quad (8)$$

である。ここで, $n_c(\mathbf{r})$ はコア電子密度である。実際の計算では, $n_c(\mathbf{r}) \Rightarrow n_{pc}(\mathbf{r})$ として, カットオフ半径 R_{pc} より内側でなめらかにした部分コア電荷密度 $n_{pc}(\mathbf{r})$ を用いる。これの全エネルギーへの寄与は

$$E_{xc}^{PC} = \int d\mathbf{r} n_{pc}(\mathbf{r}) e_{xc}[n_{pc}(\mathbf{r})] \quad (9)$$

となる。「CIAO」では部分コア補正 (PCC: Partial Core Correction) を行うことができる。

3 CIAO の特徴

「CIAO (Code for Investigating Atomic Orbitals)」は、原子の全電子状態を密度汎関数法に基づき第一原理計算し、その全電子ポテンシャルから擬ポテンシャルを作成するという機能を持つ。主な特徴は以下の通りである。

1. Fortran 90 で記述
2. 外部ライブラリを必要としない
3. キーワード形式で入力
4. 原子の全電子状態計算
5. 擬ポテンシャルの計算

「原子の全電子状態計算」の特徴は以下の通りである。

1. 密度汎関数理論
2. 交換相関汎関数
 - LDA (PZ81,PW91 [10])
 - GGA (PBE96 [11],revPBE)
3. 相対論, スカラー相対論 [12], 非相対論
4. スピン分極
5. 擬原子
6. 解析機能
 - 軌道間クーロンエネルギー
 - 波動関数極大の動径座標

コアポテンシャルは、通常用いられる全軌道同一のものだけではなく、軌道別に異なる形状も指定できる。この機能は、仮想的な擬原子を作成するのに用いられる。

「CIAO」の主機能である「擬ポテンシャルの計算」の特徴は以下の通りである。

1. コアポテンシャル
 - Troullier-Martins ノルム保存 [13] + Hamann's GNCPP 法 [14]
 - Vanderbilt ウルトラソフト PP 法 [6,15]
2. 局所ポテンシャル：軌道, BHS, 多項式
3. 擬波動関数：TM 型, 多項式
4. コア補正 (PCC)：球 Bessel, 多項式
5. 入力形式：semicore に対応
6. 出力形式：GNCPP1, GNCPP2, CIAOPP
7. 解析機能
 - 波動関数の対数微分
 - ポテンシャルの Fourier 変換
 - ノルム保存のゴースト解析
 - ウルトラソフトのスピンの状態
 - 遷移モーメント

解析機能として、作成された擬ポテンシャルのスピンの状態を解き直すことができる。

その他、「CIAO」には以下のような便利なツールが用意されている。

- ppconv：別形式の入力ファイル間の変換 (CIAOPP, GNCP, PSVPP)
- makefig_nc.pl：ノルム保存の計算結果の表示 (pdf, eps)
- makefig_us.pl：ウルトラソフトの計算結果の表示 (pdf, eps)
- makefig_ciaopp.pl：CIAOPP データの表示 (pdf, eps)

4 一般的な注意事項

「CIAO」の使用上の一般的な注意事項をまとめる。

1. 入力ファイルのファイル名は必ずしも “input” である必要はなく任意のもので良い。ただし、本マニュアルでは、特に理由がない限り “input” と記述する。(第 8.2.1 節参照)
2. 入力ファイル “input” では、# で始まる行はコメント行になる。(表 3 参照)
3. 局所ポテンシャルに軌道を選択する場合、その軌道はノルム保存にする。(第 8.2.8 節参照)
4. 擬ポテンシャルを作成する場合、electron_config の指定において srel+restricted のモードを選択しなければならない。(第 8.2.5 節参照)
5. ノルム保存軌道の参照エネルギー数は 1 個とする。(第 8.2.8 節参照)
6. 添付のツールを Linux 上で用いる場合、makefig_us.pl などの先頭付近で定義されている変数 \$use_ps2pdf を 1 にする。
7. 特に断らない限り原子単位系を用いる。すなわち、エネルギーは Hartree、長さは Bohr で測る。

5 システム条件

- 「CIAO」をコンパイルするには Fortran 90 コンパイラの動作する環境が必要である。
- 擬ポテンシャルを表示するためのツールを使用するには、perl, Gnuplot, LaTeX がインストールされた環境が必要である。

6 パッケージの構成

「CIAO」のソースファイルは圧縮された形式の “ciao.tar.gz” で提供される。解凍する方法は次の第 7.1 節で説明する。解凍すると、

```
ciao/  
  COPYRIGHT  
  LICENSE  
  LICENSE_J.pdf  
  README  
  bin/  
  doc/  
  examples/  
  outs/  
  src_ciao/  
  src_ppconv/  
  templates/  
  tools/  
  tutorials/  
  win/
```


が現れる。実際のファイル、フォルダ名は、“ciao_(バージョン番号名)”となっている。“COPYRIGHT”, “LICENSE”, “LICENSE_J.pdf”, “README”には重要な情報が記述されているので必ず目を通しておくこと。“bin”は実行プログラム“ciao”が格納される場所である。“win”にはコンパイル済みWindows用実行プログラム“ciao.exe”が格納されている。“doc”には、マニュアル類が入っている。“examples”には計算の入力例が集められているが、これらはあくまで例であって無保証であることに注意されたい。“outs”は作業領域であり、実際の計算はこのフォルダ内で行う。“templates”には、入力ファイルを作成する際に役立つ便利なテンプレートが入っている。“tools”には、結果を表示するためのスクリプトが入っている。“tutorials”には、チュートリアルで用いる例題が入っている。“src_ppconv”には、擬ポテンシャルの入力ファイルを変換するためのプログラムが入っている。詳しくは“doc”内のマニュアルを参照のこと。最後に、“src.ciao”には以下のようなソースファイルが格納されている。ソースファイルのリストを以下に示す。

Makefile	lib_atom_table.f90	potential.f90
Makefile.Absoft	lib_bessel.f90	pp.f90
Makefile.Altix	lib_gamma.f90	pp_nc.f90
Makefile.GNU	lib_int_derive.f90	pp_us.f90
Makefile.Generic	lib_integer.f90	reading.f90
Makefile.Hitachi	lib_kohn_sham.f90	rel_correction.f90
Makefile.Intel	lib_linalg.f90	scf.f90
Makefile.Intel2	lib_mesh.f90	sol_boundstate.f90
Makefile.Windows	lib_polynomial.f90	sol_charge.f90
args.f90	lib_real.f90	sol_fermi_level.f90
boundstate.f90	lib_string.f90	sol_init_state.f90
charge.f90	lib_time.f90	sol_logderi.f90
convergence.f90	logderi.f90	sol_pcc.f90
core_hole.f90	main_ciao.f90	sol_pp.f90
defaults.f90	mixing.f90	sol_scf.f90
dipole.f90	momo_xc_gga_pbe96.f90	sol_total_energy.f90
fermi_level.f90	momo_xc_lda_pw92.f90	sol_xc_momo.f90
file.f90	momo_xc_lda_pz81.f90	spin_orbit.f90
fourier.f90	momo_xc_special.f90	total_energy.f90
ghost_state.f90	parameters.f90	unboundstate.f90
hubbard.f90	pc_adams.f90	writing.f90
init_state.f90	pcc.f90	xc_momo.f90

“ciao”のソースプログラムはFortran 90で記述されているので、拡張子は“.f90”となる。主プログラムは“main_ciao.f90”である。

7 コンパイルと実行

「CIAO」は、Fortran 90 コンパイラが使えるシステムで構築することができる。構築には「CIAO」のソースプログラムのみで十分であり、他の数値計算ライブラリは必要としない。

7.1 コンパイル方法

「CIAO」をコンパイルするには、圧縮ファイル“ciao_vxxx.tar.gz”（ただし xxx はバージョン番号）を解凍し、ソースファイルの入ったフォルダに移動してから、“make”を行う。

圧縮ファイルの解凍には、例えば次のコマンドを用いればよい。

```
% gunzip < ciao_vxxx.tar.gz | tar xvf -
```

あるいは

```
% tar xzf ciao_vxxx.tar.gz
```

コンパイルには、“src”において“make compiler”コマンドを用いる。ここで、“compiler”は表1にまとめたコンパイラのいずれかをキーワードで指定する。

表 1: make のキーワード

キーワード	コンパイラ
generic	一般のコンパイラ
absoft	Absoft Pro Fortran
intel	Intel Fortran Compiler (ifc)
intel2	Intel Fortran Compiler (ifort)
gnu	GNU Fortran Compiler (g95)
altix	SGI LX3700 (efc)
hitachi	Hitachi SR8000
win	Intel Visual Fortran (ifort) for Windows
help	Help メッセージを表示
-	Help メッセージを表示

キーワードを指定しないと、help メッセージが表示される。コンパイラとして、“Absoft Pro Fortran”を指定する場合、

```
% make absoft
```

とする。また、“Intel Fortran Compiler (ifort)”を指定する場合、

```
% make intel2
```

とする。該当するコンパイラがない場合、“make generic”を試すことを推奨する。それでもうまくいかない場合、“Makefile.Generic”中のコンパイルオプションを正しいもの書き換えてから“make generic”を実行する。

このようにして実行ファイル“ciao”が出来上がると、最後に実行ファイルを“bin”内に移動させるための次のコマンドを実行する。

```
% make install
```

これで、“ciao”が“bin”内に移動する。

7.2 コンパイルオプション

コンパイルは、Fortran 90 の標準的なコンパイラを有した UNIX システムであればどのシステムでも可能である。参考のため、現在、設定されているコンパイラ的主要なオプションパラメータを示す。

7.2.1 一般のコンパイラ

```
##### Generic compiler #####
F77      = f77
F77_OPTS =
F90      = f90
F90_OPTS =
LINK     = f90
L_OPTS   =
LIBS     = -lU77
```

ここで、-lU77はコマンドラインからのオプションの入力を可能にするライブラリであり同等の機能をもつライブラリがどのコンパイラにも付属しているはずである。しかし、通常はデフォルトではリンクされないので指定しなければならない。

7.2.2 Absoft Pro Fortran

```
##### Absoft Pro Fortran #####
F77      = f77
F77_OPTS = -s -O -N15 -f
F90      = f90
F90_OPTS = -s -O -N11 -YEXT_SFX=_ -YEXT_NAMES=LCS
LINK     = f90
L_OPTS   = -s
LIBS     = -lU77
```

7.2.3 Intel Fortran Compiler (ifc)

```
##### Intel Fortran Compiler (ifc) #####
F77      = ifc
F77_OPTS = -O -w90 -w95 -W0
F90      = ifc
F90_OPTS = -O -w90 -w95 -W0
LINK     = ifc
L_OPTS   = -static
LIBS     = -lPEPCF90
```

7.2.4 Intel Fortran Compiler (ifort)

```
##### Intel Fortran Compiler (ifort) #####
F77      = ifort
F77_OPTS = -O -w90 -w95 -W0
F90      = ifort
F90_OPTS = -O -w90 -w95 -W0
LINK     = ifort
L_OPTS   = -static
LIBS     =
```

7.2.5 GNU Fortran Compiler (g95)

```
##### GNU Fortran Compiler (g95) #####
F77      = g95
F77_OPTS = -O
```

```
F90      = g95
F90_OPTS = -O
LINK     = g95
L_OPTS   =
LIBS     = -lstdc++
```

7.2.6 Hitachi SR8000

```
##### Hitachi SR8000 #####
F77      = f77
F77_OPTS = -O
F90      = f90
F90_OPTS = -O
LINK     = f90
L_OPTS   =
LIBS     =
```

7.2.7 SGI LX3700 (efc)

```
##### SGI LX3700 (efc) #####
F77      = efc
F77_OPTS = -O -w90 -w95 -W0
F90      = efc
F90_OPTS = -O -w90 -w95 -W0
LINK     = efc
L_OPTS   =
LIBS     = -lPEPCF90
```

7.2.8 Intel Visual Fortran (ifort)

```
##### Intel Visual Fortran (ifort) #####
F77      = ifort
F77_OPTS = /c /nowarn /nologo
F90      = ifort
F90_OPTS = /c /nowarn /nologo
LINK     = link
L_OPTS   = /nologo
LIBS     =
```

7.3 実行方法

「CIAO」を実行するためには、“outs” の下の作業フォルダに移動し、次節に述べる入力ファイル “input” (ファイル名は任意) を用意し、

```
% ../../../../bin/ciao input &
```

を実行する。「CIAO」の現バージョンでは、作業フォルダは “outs” の 2 階層下にある。

8 入出力

8.1 入出力ファイル一覧

「CIAO」の入力ファイルは“input”(ファイル名は任意)のみである。一方、「CIAO」の出力ファイルは数多くあり、その一覧を表2にまとめる。ただし、実際のファイル名は、“input”ファイル中のキーワード“jobname”で指定されたジョブ名“xxxxx”に拡張子“.log”などが付加されたものになる。

表 2: 出力ファイル

ファイル拡張子名	説明
.log	計算のログ
.sum	計算のまとめ
.rho	全電子計算での電子密度とポテンシャル
.pp	PP形式での擬ポテンシャル
.gncpp	GNCPP形式の擬ポテンシャル, 「PHASE」や「STATE」の入力形式である
.gncpp2	GNCPP2形式の擬ポテンシャル, 「PHASE」の入力形式である
.ciaopp	CIAOPP形式の擬ポテンシャル, キーワードを用いた汎用データ形式である
.sol	擬ポテンシャルを解き直した計算結果
.pcc	コア補正のPCC電荷とそのFourier変換
.us	ウルトラソフト擬ポテンシャルの波動関数とそのFourier変換
.qps	ウルトラソフト擬ポテンシャルのデファイント電荷とそのFourier変換
.ldr	波動関数の対数微分のエネルギー依存性
.ft	ポテンシャルのFourier変換

8.2 入力ファイル“input”

8.2.1 “input”の典型例

必要な入力ファイルは、“input”のみである。ただしファイル名は必ずしも“input”である必要はなく任意のもので良い。キーワード形式で記述する。主キーワードの順番にはよらない。

入力のテンプレートが

```
ciao/templates/inputs
ciao/templates/electron_configs
```

に置かれているので参考にされたい。

“input”の典型例を以下に示す。ただし、これは説明のみを目的とした例なのでパラメータの値は適当なものであることを注意すること。“#”で始まる行はコメント行となる。

```
# Jobname
jobname sample_14_Si_gga_us

# Atom number & Electron configuration
# (calc_type : nonrel, srel, rel)
# (spin_type : restricted, polarized)
atom_number      14   14.0
electron_config  6   srel restricted
  1s   2.0   1
  2s   2.0   1
  2p   6.0   1
  3s   2.0   1
  3p   2.0   1
  3d   0.0   0

# Ion-core potential (core_type : normal, patom)
```

```
core_potential normal

# Exchange-correlation potential
# (xc_type : ldapz81, ldapw91, ggapbe, xlda, none)
xc_potential ggapbe

# Pseudopotential (pp_type : general, nc, none)
# (local : orbital, special)
pseudo_potential general
  local orbital s
  orbitals 3
  3s nc 1
  1.20 0.0 0.8
  3p us 2
  1.30 0.0 0.8
  1.30 -0.4 0.8
  3d nc 1
  2.00 0.0 1.0
phi_np 6
phi_gmesh 500 7.0 40.0
qps_np 5
qps_gmesh 500 14.0 40.0

# Deficit charge
deficit_charge angular
lmax_qps 4
  0 1.00
  1 1.02
  2 1.04
  3 1.06
  4 1.08

# Core correction
core_correction pcc polynomial
rcut 1.6
np 4
gmesh 400 9.0 40.0

# Solve PP spin
solve_pp_spin
spin polarized 2.0
mix 0.30

# Logarithmic derivative (logderi_type : default, manual, none)
logderi manual
nonlocal separable
rcut 4.0
num 701
range -5.0 +2.0

# Fourier transform (fourier_type : default, manual, none)
fourier manual
num 300
range 0.05 15.0

# Mesh (mesh_type : standard, manual)
```

```

rmesh  manual
      num      1000
      range    1.d-6  60.d0

# Mixing
mixing    0.30  0.30
anderson  0

# Convergence criteria
conv
  loop_conv  150
  dee_conv   1.d-09

# Order of calculation
order_pc   5
order_diff 4
order_nec  2
order_coeff 5

# Epsilon
eps_check  1.d-10
eps_de     1.d-10

# Switches
sw_calc_hubbard 0
sw_write_rho    1
sw_write_us     1
sw_write_qps    1
sw_write_pcc    1
sw_write_pp     1
sw_write_gncpp  1
sw_write_gncpp2 1
sw_write_ciaopp 1
sw_write_sol    1
sw_write_logderi 1
sw_write_fourier 1
sw_with_dipole  1
sw_with_core    1
sw_with_ae      1
sw_with_so      1
sw_debug        0

# End of input data
end

```

8.2.2 主キーワード一覧

主キーワードの一覧を表3に示す。

表 3: 入力ファイル “input” の主キーワード

主キーワード名	説明
#	コメント記号
jobname	ジョブ名
atom_number	原子番号 (整数, ただし実数も可) と全電子数 (実数)

表 3: 入力ファイル “input” の主キーワード (続き)

主キーワード名	説明
electron_config	電子配置の情報
core_potential	コアポテンシャルの形式
xc_potential	交換相関汎関数の型
pseudo_potential	擬ポテンシャルのパラメータ
deficit_charge	デフィシット電荷のパラメータ
core_correction	コア補正の型
solve_pp_spin	擬ポテンシャルをスピン分極させて解き直す
logderi	波動関数の対数微分のパラメータ
fourier	ポテンシャルの Fourier 変換のパラメータ
rmesh	動径方向の実空間メッシュのパラメータ
mixing	電子密度の混合比
anderson	電子密度の収束の加速パラメータ
conv	SCF 計算の収束判定条件
order_pc	Predictor-Corrector 法の次数
order_diff	動径方向メッシュでの微分の次数
order_nec	Predictor-Corrector 法のループ回数
order_coeff	原点でのポテンシャルの展開の次数
eps_check	検査時の判定条件
eps_de	エネルギー固有値の収束判定条件 (単位:Hartree)
sw_calc_hubbard	軌道間クーロンエネルギー計算のスイッチ
sw_write_rho	.rho ファイルの出力スイッチ
sw_write_us	.us ファイルの出力スイッチ
sw_write_qps	.qps ファイルの出力スイッチ
sw_write_pcc	.pcc ファイルの出力スイッチ
sw_write_pp	.pp ファイルの出力スイッチ
sw_write_gncpp	.gncpp ファイルの出力スイッチ
sw_write_gncpp2	.gncpp2 ファイルの出力スイッチ
sw_write_ciaopp	.ciaopp ファイルの出力スイッチ
sw_write_sol	.sol ファイルの出力スイッチ
sw_write_logderi	.ldr ファイルの出力スイッチ
sw_write_fourier	.ft ファイルの出力スイッチ
sw_with_dipole	遷移モーメント計算のスイッチ
sw_with_core	コア電子密度出力のスイッチ
sw_with_ae	全電子波動関数出力のスイッチ
sw_with_so	相対論計算のスイッチ
sw_debug	デバッグ出力の有無スイッチ
end	入力ファイルの終わり

主キーワードと副キーワードの詳しい説明を以下順に行う。

8.2.3 jobname

jobname ではジョブ名を指定する。50 文字以内でなければならない。

8.2.4 atom_number

atom_number では原子番号 Z (整数, ただし実数も可) と全電子数 $N_e = N_c + N_v$ (実数) を指定する。全電子数が原子番号と異なれば $+(Z - N_e)e$ イオン化した状態とみなされる。electron_config で指定した全電子数に一致しなければならない。原子番号が整数の場合, GNCPP 形式の擬ポテンシャルは「STATE」や「PHASE」で読めるが, 実数の場合は「STATE」では読めない。「PHASE」では実数も読むことができる。

イオン化の計算例を,

```
ciao/examples/atom_58_Ce/lda_us_ion/input
ciao/examples/atom_58_Ce/lda_us_ion_wo_f/input
```

に用意した。

また, 実数の計算例を,

```
ciao/examples/atom_01_H/lda_nc_z/input_z075
ciao/examples/atom_01_H/lda_nc_z/input_z100
ciao/examples/atom_01_H/lda_nc_z/input_z125
```

に用意した。

8.2.5 electron_config

electron_config では電子配置 f_n の情報を指定する。ここで, $n = (n, l, m, s)$ である。以下に示すように, 多くのオプションが用意されている。

例に示したように,

```
electron_config 6 srel restricted
 1s  2.0  1
 2s  2.0  1
 2p  6.0  1
 3s  2.0  1
 3p  2.0  1
 3d  0.0  0
```

と記述した場合, 6 個の軌道を確認して, スカラー相対論的 (srel) にスピン分極のない (restricted) 電子配置を指定したことになる。6 個の軌道は第 1 列で 1s から 3d のようにラベルで指定し, 第 2 列で電子の占有数, 第 3 列で計算する (=1), しない (=0) を指定する。擬ポテンシャルを計算するときは srel+restricted の指定を行わなければならない。その他のモードでは擬ポテンシャルは生成されない。

原子の全電子状態の計算を行う場合, electron_config の第 2 引数は, 相対論 (=rel), スカラー相対論 (=srel), 非相対論 (=nonrel) が許される。第 3 引数は, スピン分極あり (=polarized), なし (=restricted) が許される。「CIAO」ではこれら全ての 6 通りの組み合わせで計算可能である。

全スピン分極を 2 つの方法で指定することができる。ここでの全スピン分極とは, 上向きスピンと下向きスピンの電子数の差である。例えば, スカラー相対論で全スピン分極が 2.0 の計算を行うには, 第 1 の方法では,

```
electron_config 6 srel polarized 2.0
 1s  2.0  1
 2s  2.0  1
 2p  6.0  1
 3s  2.0  1
 3p  2.0  1
 3d  0.0  0
```

のように electron_config の第 4 引数で指定する。第 2 の方法では, electron_config の第 4 引数を manual としてスピン電子配置を直接に指定する。

```
electron_config 6 srel polarized manual
 1s  1.0  1.0  1
 2s  1.0  1.0  1
 2p  3.0  3.0  1
 3s  1.0  1.0  1
 3p  2.0  0.0  1
 3d  0.0  0.0  0
```

この例の場合, 第 1 の方法と第 2 の方法では同じスピン配置で計算される。

参考のために, 第 1 の方法の計算例を,

```
ciao/examples/atom_79_Au/gga_rel_spin/input
```

に、第2の方法の計算例を、

```
ciao/examples/atom_92_U/gga_rel_spin/input_f3d1s2p0_s40
```

に用意した。

8.2.6 core_potential

core_potential ではイオンコアポテンシャルの形式を指定する。
例に示したように、

```
core_potential normal
```

と記述した場合、イオンコアポテンシャルは通常の $v_{core}(r) = -Z/r$ の形となる。ただし、 Z は原子番号である。「CIAO」では、擬原子の計算を可能にするため、角運動量別に異なる形のイオンコアポテンシャル $v_l^{core}(r)$ を扱える。定義は

$$v_l^{core}(r) \equiv \begin{cases} \sum_{i=0}^6 (c_l^{core})_{2i} r^{2i}, & \text{for } r < r_{cl} \\ -Z/r, & \text{for } r > r_{cl} \end{cases} \quad (10)$$

であり、次の境界条件を満足するように各 l に対して7個の係数 $(c_l^{core})_{2i}$ を決めたものである。

$$\begin{aligned} v_l^{core}(0) &= v_{cl} \\ [d/dr] v_l^{core}(0) &= 0 \\ [d/dr]^k v_l^{core}(r_{cl}) &= [d/dr]^k v_{core}(r_{cl}) \quad \text{for } k = 0, 1, 2, 3, 4 \end{aligned} \quad (11)$$

入力では次のように与える。

```
core_potential patom
lmax_core      d
  s      1.80000  -1.38850
  p      1.90000  -3.43325
  d      2.00000  -8.55958
```

上記の例では、 s 軌道に対して、 $r_{cs} = 1.8$ Bohr, $v_{cs} = -1.38850$ Hartree, p 軌道に対して、 $r_{cp} = 1.9$ Bohr, $v_{cp} = -3.43325$ Hartree, d 軌道に対して、 $r_{cd} = 2.0$ Bohr, $v_{cd} = -8.55958$ Hartree のイオンコアポテンシャルを指定している。この場合のイオンコアポテンシャルの形状は、方位量子数 l に対してカットオフ半径 r_{cl} , $r = 0$ でのポテンシャルの値 V_{cl} を満たす r の12次の多項式となる。

参考のために、計算例を、

```
ciao/examples/atom_00_P1/lda_nc/input
ciao/examples/atom_00_P4/lda_nc_Si/input_P4_Si
ciao/examples/atom_00_P4/lda_nc_Si/input_P4_Si_Ep_m200
ciao/examples/atom_00_P4/lda_nc_Si/input_P4_Si_Ep_p200
ciao/examples/atom_00_P4/lda_nc_Si/input_P4_Si_Es_m200
ciao/examples/atom_00_P4/lda_nc_Si/input_P4_Si_Es_p200
ciao/examples/atom_00_P6/lda_nc/input
```

に用意した。

8.2.7 xc_potential

xc_potential では交換相関汎関数 $E_{xc}[n]$ の型を指定する。
例に示したように、

```
xc_potential ggapbe
```

と記述した場合、GGA-PBE96 が指定される。現在対応している交換相関汎関数とキーワードを表4にまとめた。

表 4: 交換相関汎関数の型の指定方法

交換相関汎関数	キーワード
LDA-PZ81	ldapw81
LDA-PW91	ldapw91, ldapw92
GGA-PBE96	ggapbe96, ggapbe
GGA-revPBE	revpbe, ggarevpbe
LDA-exchange	xlda
GGA-exchange	xgga
no-exch-corr	none

8.2.8 pseudo_potential

pseudo_potential では擬ポテンシャルのパラメータを指定する。
例に示したように、

```
pseudo_potential  general
local            orbital    s
orbitals        3
3s              nc         1
                1.20       0.0   0.8
3p              us         2
                1.30       0.0   0.8
                1.30      -0.4   0.8
3d              nc         1
                2.00       0.0   1.0
phi_np          6
phi_gmesh       500        7.0   40.0
qps_np          5
qps_gmesh       500        14.0  40.0
```

と記述した場合、局所ポテンシャルは s 軌道、角運動量の最大値は d ($l=2$)、価電子は $3s$, $3p$, $3d$ であり、それぞれ、ノルム保存 (nc), ウルトラソフト (us), ノルム保存 (nc) として、参照エネルギーは $3p$ のみ 2 個、その他は 1 個 (ノルム保存では 1 個限定)、第 1 引数はカットオフ半径 r_{cn} , 第 2 引数は参照エネルギーの固有エネルギーからのずれ dE_n , 第 3 引数は、デフォルト電荷のカットオフ半径 r_{nm}^L が指定される。軌道の順番は任意でよい。デフォルト電荷のカットオフ半径 r_{nm}^L は、関係した 2 個の軌道 (n と m) に対して指定された半径のうち小さい方が選ばれる。局所ポテンシャルに選んだ軌道はノルム保存にしなければならない。その後のパラメータは、多項式近似による擬波動関数の次数 (phi_np), 擬波動関数の Fourier 成分のメッシュ (phi_gmesh), 多項式近似によるデフォルト電荷の次数 (qps_np), デフォルト電荷の Fourier 成分のメッシュ (qps_gmesh) の指定である。メッシュのパラメータは、通常、phi_np=6, phi_gmesh=500, qps_np=5, qps_gmesh=500 程度の値を用いる。ウルトラソフト擬ポテンシャルの計算例を、

```
ciao/examples/atom_08_0/gga_us/input_t1
ciao/examples/atom_08_0/gga_us/input_t2
ciao/examples/atom_08_0/gga_us/input_t2t2
```

に用意した。これらは、参照エネルギー数が 1 個 (t1), 2 個 (t2), 4 個 (t2t2) の例である。
局所ポテンシャルとして BHS 形式, すなわち

$$v_{loc}^{BHS}(r) = \varepsilon \cdot v_{loc}^0 + (1 - \varepsilon) \cdot v_{scr}^{AE}(r) \quad (12)$$

$$\varepsilon = \exp\{-(r/r_{loc})^\lambda\} \quad (13)$$

を指定する場合、

```
pseudo_potential  general
local            special    bhs
                rcut       1.50
```

```

vcut      -10.00
lambda    3.50
orbitals   3
 3s      nc      1
        1.20    0.0    0.8
 3p      us      2
        1.30    0.0    0.8
        1.30   -0.4    0.8
 3d      nc      1
        2.00    0.0    1.0
phi_np    6
phi_gmesh 500    7.0    40.0
qps_np    5
qps_gmesh 500   14.0   40.0

```

のように local のオプションを変更する。ここで, $rcut = r_{loc}$, $vcut = v_{loc}^0$, $lambda = \lambda$ である。計算例を,

```
ciao/examples/atom_83_Bi/lda_nc/input_loc_bhs
```

に用意した。

局所ポテンシャルとして多項式展開, すなわち

$$v_{loc}^{poly}(r) \equiv \begin{cases} \sum_{i=0}^6 (c_{loc}^{poly})_{2i} r^{2i}, & \text{for } r < r_{loc} \\ v_{scr}^{AE}(r), & \text{for } r > r_{loc} \end{cases} \quad (14)$$

ただし, 境界条件

$$\begin{aligned} v_{loc}^{poly}(0) &= v_{loc}^0 \\ [d/dr] v_{loc}^{poly}(0) &= 0 \\ [d/dr]^k v_{loc}^{poly}(r_{loc}) &= [d/dr]^k v_{scr}^{AE}(r_{loc}) \quad \text{for } k = 0, 1, 2, 3, 4 \end{aligned} \quad (15)$$

を指定する場合,

```

pseudo_potential  general
  local            special  polynomial
                    rcut    2.50
                    vcut    0.00
orbitals           3
 3s      nc      1
        1.20    0.0    0.8
 3p      us      2
        1.30    0.0    0.8
        1.30   -0.4    0.8
 3d      nc      1
        2.00    0.0    1.0
phi_np    6
phi_gmesh 500    7.0    40.0
qps_np    5
qps_gmesh 500   14.0   40.0

```

のように local のオプションを変更する。ここで, $rcut = r_{loc}$, $vcut = v_{loc}^0$ である。計算例を,

```
ciao/examples/atom_83_Bi/lda_nc/input_loc_poly
```

に用意した。

セミコア (semicore) を指定する場合,

```
pseudo_potential  general
  local  orbital  d
orbitals          5
  2s     us      1
           1.20  0.0   0.8
  2p     us      1
           1.30  0.0   0.8
  3s     us      1
           1.20  0.0   0.8
  3p     us      1
           1.30  0.0   0.8
  3d     nc      1
           2.00  0.0   1.0
phi_np         6
phi_gmesh     500   7.0  40.0
qps_np        5
qps_gmesh     500  14.0 40.0
```

のように orbitals パラメータで指定する。軌道の順番は任意でよい。局所ポテンシャルに選んだ軌道はノルム保存にしなければならない。計算例を、

```
ciao/examples/atom_58_Ce/gga_us_semi/input_semi
```

に用意した。

すべての軌道がノルム保存の場合、以下の簡易入力 that 許される。

```
pseudo_potential  nc
  local  orbital  s
orbitals          3
  3s     1.20
  3p     1.30
  3d     2.00
```

こちらでの入力を推奨する。なお、ノルム保存の軌道は参照エネルギー数を 1 個としなければならない。

8.2.9 deficit_charge

deficit_charge ではデフィシット電荷 $Q_{nm}(r)$ のカットオフ半径 r_{nm}^L を指定する。“deficit_charge” キーワードが無ければ、“pseudo_potential” キーワードで指定された値となる。

例に示したように、

```
deficit_charge  angular
lmax_qps       4
  0    1.00
  1    1.02
  2    1.04
  3    1.06
  4    1.08
```

と記述した場合、 $Q_{nm}^L(r)$ の各 L に対応したカットオフ半径 r_{nm}^L を指定する。 L の最大値は $2 * lmax$ である。計算例を、

```
ciao/examples/atom_08_0/gga_us/input_t1
```

に用意した。

8.2.10 core_correction

core_correction ではコア補正の型を指定する。

部分コア補正 (PCC) 電荷密度分布を多項式で展開する場合の定義は,

$$n_{pc}^{poly}(r) \equiv \begin{cases} \sum_{i=0}^{N_{pc}} (c_{pc}^{poly})_{2i} r^{2i}, & \text{for } r < r_{pc} \\ n_c(r), & \text{for } r > r_{pc} \end{cases} \quad (16)$$

である。例に示したように,

```
core_correction pcc polynomial
rcut          1.6
np            4
gmesh        400  9.0 40.0
```

と記述した場合, 4次の多項式によるPCCが指定される。PCCでは, $r \leq r_{pc}$ においてコア電子密度分布 $n_c(r)$ が部分コア (PC) 電子密度分布 $n_{pc}(r)$ に置き換えられる。今の場合, $rcut=r_{pc}$, $np=N_{pc}$ である。npは多項式 (polynomial) の次数, gmeshは最適化を行う逆格子ベクトルのメッシュを指定する。

計算例を,

```
ciao/examples/atom_11_Na/gga_nc_pcc/input_pcc_poly
```

に用意した。

次のようにrcutの代わりにratioを指定し価電子密度とコア電子密度の比でカットオフ半径を指定することができる。 r_{pc} は $n_c(r_{pc}) = \text{ratio} \times n_v(r_{pc})$ を満たす半径として定義される。ただし, $n_v(r)$ は価電子密度分布である。

```
core_correction pcc polynomial
ratio          2.0
np            4
gmesh        400  9.0 40.0
```

関数形として球面調和関数を指定する場合,

```
core_correction pcc sbessel
rcut          1.6
```

とする。

Full コア補正を指定する場合,

```
core_correction fcc
```

とする。

コア補正しない場合は, core_correction キーワード自体を省略するか,

```
core_correction none
```

とすればよい。

8.2.11 solve_pp_spin

solve_pp_spin では作成された擬ポテンシャルから, スピン分極を考慮した電子状態を解き直す。

例に示したように

```
solve_pp_spin
spin polarized 2.0
mix    0.30
```

と記述した場合, 全スピン分極を2.0とした電子状態が解かれる。

スピン配置の直接指定方法として

```
solve_pp_spin
  spin polarized manual
    4s  1.0  1.0
    4p  2.0  0.0
    4d  0.0  0.0
  mix   0.30
```

も許される。この入力では前の入力と同じ結果を得る。
さらにイオン化した場合の指定も許されることに注意する。

```
solve_pp_spin
  spin polarized manual
    4s  1.0  1.0
    4p  1.0  0.0
    4d  0.0  0.0
  mix   0.30
```

スピン分極の無い場合の直接指定は

```
solve_pp_spin
  spin respricted manual
    4s  2.0
    4p  1.0
    4d  0.0
  mix   0.30
```

とすれば良い。

8.2.12 logderi

logderi では波動関数の対数微分のパラメータを指定する。「CIAO」で出力される対数微分は

$$D_i^{AE}(E) \equiv \left[\frac{d \log r \psi_l(r, E)}{dr} \right]_{r=r_{ldr}} \quad (17)$$

$$D_i^{PP}(E) \equiv \left[\frac{d \log r \phi_l(r, E)}{dr} \right]_{r=r_{ldr}} \quad (18)$$

$$(19)$$

で定義される。例に示したように、

```
logderi manual
  nonlocal separable
  rcut      4.0
  num       701
  range     -5.0 +2.0
```

と記述した場合、分離型ポテンシャルに対して、エネルギー範囲 $-5 \sim +2$ Hartree で 701 分割したエネルギーメッシュでの対数微分計算が指定される。対数微分が評価される半径 r_{ldr} は、4.0 Bohr と指定される。

logderi を省略するか、

```
logderi default
```

とすると、デフォルト値が仮定される。デフォルトでの対数微分半径は擬波動関数のカットオフ半径の最大値が指定される。

計算しない場合は、

```
logderi none
```

とする。

対数微分半径を指定した計算例を、

```
ciao/examples/atom_08_0/gga_us/input_t2_r40
ciao/examples/atom_58_Ce/gga_us_semi/input_semi
```

に用意した。

8.2.13 fourier

fourier ではセミローカルポテンシャル $v_l^{ion}(r)$ の Fourier 変換のパラメータを指定する。「CIAO」は、次のように球対称なローカルポテンシャルとしての Fourier 変換を計算し出力する。

$$v_l^{ion}(g) = \int_0^\infty r dr \sin(gr) \left\{ v_l^{ion}(r) + \frac{Z_v}{r} \right\} - \frac{Z_v}{g^2} \quad (20)$$

ここで

$$Z_v = Z - N_c \quad (21)$$

である。

例に示したように、

```
fourier manual
num      300
range    0.05 15.0
```

と記述した場合、波数範囲 0.05~15 (1/Bohr) で 300 分割したメッシュでの Fourier 変換が指定される。省略するか、

```
fourier default
```

とすると、デフォルト値が仮定される。

計算しない場合は、

```
fourier none
```

とする。

8.2.14 rmesh

rmesh では動径方向の実空間メッシュのパラメータを指定する。メッシュは次の定義の対数メッシュである。

$$r_i = e^{x_i} \quad (i = 1, \dots, N_r) \quad (22)$$

$$x_i = x_{min} + (x_{max} - x_{min}) \frac{i-1}{N_r-1} \quad (23)$$

ここで

$$x_{min} = \log(r_{min}) \quad (24)$$

$$x_{max} = \log(r_{max}) \quad (25)$$

また、「PHASE」や「STATE」では次の定義の x_h を用いることがある。

$$x_h = \frac{N_r - 1}{\log(r_{max}/r_{min})} \quad (26)$$

例に示したように、

```
rmesh manual
num      1000
range    1.d-6 60.d0
```

と記述した場合、最小値 $r_{min} = 10^{-6}$ 、最大値 $r_{max} = 60$ で $N_r = 1000$ 分割の対数メッシュが指定される。計算例を、


```
ciao/examples/atom_14_Si/lda/
```

に用意した。

「PHASE」や「STATE」で用いる擬ポテンシャルには通常 1501 点のメッシュを指定する。そのためには、

```
rmesh standard
```

と指定すればよい。

省略すると、デフォルト値が仮定される。

8.2.15 mixing

mixing では電子密度の混合比を指定する。第 1 引数は Anderson 法を使わない場合に行う単純混合 (Simple Mixing) 比, 第 2 引数は Anderson 法の中で行う単純混合比を表わす。両方を 0.3 と指定することで, 実用上の問題は生じないはずである。

8.2.16 anderson

anderson では Anderson 法による電子密度収束の加速パラメータを指定する。ただし, このオプションは万能ではない。例えば LDA でスピン分極を考えない場合は, SCF ループの回数が半分で収束するようになるのに対して, GGA にすると逆に収束が遅くなることが多い。特に理由が無い限り, ここは 0 を指定するのがよい。

8.2.17 conv

conv では SCF 計算の収束判定条件を指定する。

例に示したように,

```
conv
```

```
loop_conv    150  
dee_conv     1.d-09
```

と記述した場合, SCF ループの最大回数 150, エネルギー準位の相対誤差 10^{-9} が指定される。いずれかが満足された場合, SCF 計算が収束したものとみなされる。ただし, エネルギー準位の相対誤差は連続 5 回満たされないと収束したとはみなされない。

8.2.18 order_pc

order_pc では Predictor-Corrector 法の次数を指定する。

8.2.19 order_diff

order_diff では動径方向メッシュでの微分の次数を指定する。

8.2.20 order_nec

order_nec では Predictor-Corrector 法のループ回数を指定する。

8.2.21 order_coeff

order_coeff では原点でのポテンシャルの展開の次数を指定する。

8.2.22 eps_check

eps_check は検査時の判定条件である。

8.2.23 eps_de

eps_de はエネルギー固有値の収束判定条件 (単位:Hartree) である。

8.2.24 sw_calc_hubbard

sw_calc_hubbard は軌道間クーロンエネルギー計算のスイッチである。計算する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。「計算する」を指定した場合, 次の量が計算される。

$$E_{nm}^{Hubbard} \equiv \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_n^*(\mathbf{r})\psi_m(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (27)$$

ここで, n, m は量子数, $\psi_n(\mathbf{r}), \psi_m(\mathbf{r})$ は全電子波動関数である。計算結果は.sum ファイルに出力される。軌道間クーロンエネルギー計算の入力例を,

```
ciao/examples/atom_25_Mn/gga_hubbard/input
ciao/examples/atom_58_Ce/gga_hubbard/input
```

に用意した。

8.2.25 sw_write_rho

sw_write_rho は.rho ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。「出力する」を指定した場合, 電子密度 $n(r)$ やポテンシャル $v_{ion}(r), v_H(r), v_x(r), v_c(r)$ などが.rho ファイルに出力される。第 8.3 節参照のこと。

8.2.26 sw_write_us

sw_write_us は.us ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。「出力する」を指定した場合, 波動関数 $\psi_n(r), \phi_n(r)$, 射影関数 $\chi_n(r), \beta_n(r)$ とその Fourier 変換 $\psi_n(g), \phi_n(g), \chi_n(g), \beta_n(g)$ などが.us ファイルに出力される。第 8.6 節参照のこと。

8.2.27 sw_write_qps

sw_write_qps は.qps ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。出力するを指定した場合, デファイント電荷 $Q_{nm}(r), Q_{nm}^L(r)$ とその Fourier 変換 $Q_{nm}(g), Q_{nm}^L(g)$ などが.qps ファイルに出力される。第 8.7 節参照のこと。

8.2.28 sw_write_pcc

sw_write_pcc は.pcc ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。「出力する」を指定した場合, core_correction オプションで計算された電子密度 $n_c(r), n_{pc}(r), n_v(r)$ とその Fourier 変換 $n_c(g), n_{pc}(g), n_v(g)$ などが.pcc ファイルに出力される。第 8.5 節参照のこと。

8.2.29 sw_write_pp

sw_write_pp は CIAOPP 形式である.pp ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。「出力する」を指定した場合, 電子密度 $n(r), n_v(r)$, ポテンシャル $v_{scr}(r), v_{ion}(r), v_H(r), v_{xc}(r)$, 擬波動関数 $\phi_\alpha(r)$ などが.pp ファイルに出力される。第 8.10 節参照のこと。

8.2.30 sw_write_gncpp

sw_write_gncpp は GNCPP1 形式である.gncpp ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。第 8.11 節参照のこと。

8.2.31 sw_write_gncpp2

sw_write_gncpp2 は GNCPP2 形式である.gncpp2 ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。第 8.12 節参照のこと。

8.2.32 sw_write_ciaopp

sw_write_ciaopp は CIAOPP 形式である.ciaopp ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。第 8.13 節参照のこと。

8.2.33 sw_write_sol

sw_write_sol は.sol ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。「出力する」を指定した場合, 作成された擬ポテンシャルを用いて解き直された電子状態, 電子密度 $n(r)$, $n_v(r)$, ポテンシャル $v_{scr}(r)$, $v_{ion}(r)$, $v_H(r)$, $v_{xc}(r)$, 波動関数 $\phi_\alpha(r)$, エネルギー準位 ε_α などが.sol ファイルに出力される。第 8.4 節参照のこと。

8.2.34 sw_write_logderi

sw_write_logderi は.ldr ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。「出力する」を指定した場合, logderi オプションで計算された波動関数の対数微分 $D_l^{AE}(E)$, $D_l^{PP}(E)$ などが.ldr ファイルに出力される。第 8.8 節参照のこと。

8.2.35 sw_write_fourier

sw_write_fourier は.ft ファイルの出力スイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。「出力する」を指定した場合, ノルム保存の場合のセミローカルなイオンポテンシャル $v_l^{ion}(r)$ の Fourier 変換 $v_l^{ion}(g)$ が計算され, 結果が.ft ファイルに出力される。第 8.9 節参照のこと。

8.2.36 sw_with_dipole

sw_with_dipole は遷移モーメント計算のスイッチである。計算する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。「計算する」を指定した場合, 以下の量が計算される。

$$\langle n|\mathbf{r}|m\rangle^{AE} \equiv \int d\mathbf{r}\psi_n^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\psi_m(\mathbf{r}) = \langle m|\mathbf{r}|n\rangle^{AE} \quad (28)$$

$$\langle n|\mathbf{r}|m\rangle^{PP} \equiv \int d\mathbf{r}\phi_n^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\phi_m(\mathbf{r}) = \langle m|\mathbf{r}|n\rangle^{PP} \quad (29)$$

$$\langle n|\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}|m\rangle^{AE} \equiv \int d\mathbf{r}\psi_n^*(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\psi_m(\mathbf{r}) = -\langle m|\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}|n\rangle^{AE} \quad (30)$$

$$\langle n|\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}|m\rangle^{PP} \equiv \int d\mathbf{r}\phi_n^*(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\phi_m(\mathbf{r}) = -\langle m|\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}|n\rangle^{PP} \quad (31)$$

$$[n|\mathbf{r}|m] \equiv \int d\mathbf{r}\{\psi_n^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\psi_m(\mathbf{r}) - \phi_n(\mathbf{r})^*\mathbf{r}\phi_m(\mathbf{r})\} = [m|\mathbf{r}|n] \quad (32)$$

$$\left[n|\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}|m\right] \equiv \int d\mathbf{r}\{\psi_n^*(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\psi_m(\mathbf{r}) - \phi_n(\mathbf{r})^*\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\phi_m(\mathbf{r})\} = -\left[m|\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}|n\right] \quad (33)$$

ここで, n , m は量子数, $\psi_n(\mathbf{r})$, $\psi_m(\mathbf{r})$ は全電子波動関数, $\phi_n(\mathbf{r})$, $\phi_m(\mathbf{r})$ は擬波動関数である。角度方向は立方調和関数としているので, 結果はすべて実数となる。用いた立方調和関数の定義は.sum ファイルに出力される。行列要素には対称性があるので, 独立なもののみが出力される。計算結果は, .sum ファイルと.gncpp2 ファイルに出力される。

遷移モーメント計算の入力例を,

```

ciao/examples/atom_06_C/lda_nc/input_dipole_*
ciao/examples/atom_06_C/lda_us/input_dipole_*
ciao/examples/atom_07_N/lda_nc/input_dipole_*
ciao/examples/atom_07_N/lda_us/input_dipole_*
ciao/examples/atom_08_0/lda_nc/input_dipole_*
ciao/examples/atom_08_0/lda_us/input_dipole_*
ciao/examples/atom_08_0/gga_nc/input_dipole_*
ciao/examples/atom_08_0/gga_us/input_dipole_*
ciao/examples/atom_14_Si/lda_nc/input_dipole_*
ciao/examples/atom_14_Si/lda_us/input_dipole_*
ciao/examples/atom_14_Si/gga_us/input_dipole_*
ciao/examples/atom_58_Ce/lda_us_semi/input_semi_dipole
ciao/examples/atom_58_Ce/gga_us_semi/input_semi_dipole

```

に用意した。

8.2.37 sw_with_core

sw_with_core はコア電子密度 $n_c(r)$ を.gncpp2 ファイルに出力するかどうかを決めるスイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。計算結果は, .gncpp2 ファイルに出力される。なお, このオプションとは無関係に, コア電子密度は.pp ファイルや.pcc ファイルにも出力される。

8.2.38 sw_with_ae

sw_with_ae は全電子波動関数 $\psi_n(r)$ を.gncpp2 ファイルに出力するかどうかを決めるスイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。計算結果は, .gncpp2 ファイルに出力される。なお, このオプションとは無関係に, 全電子波動関数は.pp ファイルや.us ファイルにも出力される。

8.2.39 sw_with_so

sw_with_so は相対論的な全電子状態計算を行い, その結果を.sum ファイルに出力するかどうかを決めるスイッチである。出力する (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。計算結果は, .sum ファイルに出力される。例えばスカラー相対論 (非相対論) 的に擬ポテンシャルを作成する場合に, このスイッチを 1 にすればスカラー相対論 (非相対論) 的な電子準位と相対論的な電子準位の両方が出力される。

8.2.40 sw_debug

sw_debug はデバッグ出力の有無スイッチである。デバッグする (= 1), しない (= 0) のいずれかを指定する。

8.2.41 end

end は入力ファイルの終わりを表わす。このキーワードは省略できない。end 以降のデータは読まれない。

8.2.42 デフォルト値一覧

ほとんどのキーワードにはデフォルト値が設定されている。デフォルト値は “defaults.f90” で定義されている。その一覧を表 5 に示す。

表 5: デフォルト値

キーワード名	デフォルト値
electron_config	restricted (nspin= 1)
core_potential	normal

表 5: デフォルト値 (続き)

キーワード名	デフォルト値
xc_potential	ldapw91 (momo)
pseudo_potential	none
core_correction	none
solve_pp_spin	none
logderi	manual (emin= -10, emax= 5, ne= 3001)
fourier	manual (gmin= 0.05, gmax= 15, ng= 300)
rmesh	manual (nmesh= 1501, xh= 96, rmax= 60)
gmesh	manual (gmin= 0, gmax= 40, ng= 801)
mixing	0.3 0.3
anderson	0
conv	loop_conv= 150, dee_conv= 10^{-8}
order_pc	5
order_diff	4
order_nec	2
order_coeff	5
eps_check	10^{-10}
eps_de	10^{-10}
sw_calc_hubbard	0
sw_write_rho	1
sw_write_us	1
sw_write_qps	1
sw_write_pcc	1
sw_write_pp	1
sw_write_gncpp	0
sw_write_gncpp2	1
sw_write_ciaopp	0
sw_write_sol	1
sw_write_logderi	1
sw_write_fourier	1
sw_with_dipole	1
sw_with_core	1
sw_with_ae	0
sw_with_so	0
sw_debug	0

8.3 出力ファイル “.rho”

全電子計算での電子密度とポテンシャルが出力されるファイル “.rho” のデータ構造は以下のとおりである。

```

[CASE: spin restricted]
  do i = 1, Nr
    ri  n(ri)  vionAE(ri)  vHAE(ri)  vxAE(ri)  vcAE(ri)
  end do i

[CASE: spin polarized]
  do i = 1, Nr
    ri  n(ri)  vionAE(ri)  vHAE(ri)  <vxAE(ri)>  <vcAE(ri)>
  end do i
  do i = 1, Nr
    ri  n↑(ri)  n↓(ri)  ζ(ri)
  end do i
  do i = 1, Nr
    ri  vx↑AE(ri)  vx↓AE(ri)  vc↑AE(ri)  vc↓AE(ri)
  end do i
[end CASE]

```

ここで、 N_r は実空間動径メッシュ点数、 r_i は実空間動径メッシュ座標、 $n(r)$ は全電子密度、 $n_\uparrow(r)$ と $n_\downarrow(r)$ はそれぞれ上向きと下向きの全スピン密度、 $\zeta(r)$ はスピン分極密度、 $v_{ion}^{AE}(r)$ は全電子イオンコアポテンシャル、 $v_H^{AE}(r)$ は全電子 Hartree ポテンシャル、 $v_x^{AE}(r)$ と $v_c^{AE}(r)$ はそれぞれ全電子交換ポテンシャルと全電子相関ポテンシャル、 $v_{x\uparrow}^{AE}(r)$ 、 $v_{x\downarrow}^{AE}(r)$ 、 $v_{c\uparrow}^{AE}(r)$ 、 $v_{c\downarrow}^{AE}(r)$ はそれらがスピン分極した場合のポテンシャルである。これらは、次の関係を満足する。 $n(r) = n_\uparrow(r) + n_\downarrow(r)$ 、 $\zeta(r) = (n_\uparrow(r) - n_\downarrow(r))/n(r)$ 、 $\langle v_x^{AE}(r) \rangle = (v_{x\uparrow}^{AE}(r) + v_{x\downarrow}^{AE}(r))/2$ 、 $\langle v_c^{AE}(r) \rangle = (v_{c\uparrow}^{AE}(r) + v_{c\downarrow}^{AE}(r))/2$ 。

8.4 出力ファイル “.sol”

擬ポテンシャルを解き直した計算結果が出力されるファイル “.sol” のデータ構造は以下のとおりである。

```

do i = 1, NR
  [CASE: spin restricted]
    ri  n(ri)  nv(ri)  vlocion(ri)  vH(ri)  vxc(ri)
  [CASE: spin polarized]
    ri  n↑(ri)  n↓(ri)  nv(ri)  vlocion(ri)  vH(ri)  vxc(ri)
  [end CASE]
end do i

do α = 1, Nps
  nα  lα  2jα  sα
  εα
  do i = 1, NR
    ri  riφα(ri)
  end do i
end do α

```

ここで、 N_{ps} は価電子軌道の数、 N_R は実空間動径メッシュ数、 r_i は実空間動径メッシュ座標、 $n(r)$ は全電子密度、 $n_v(r)$ は価電子密度、 $n_\uparrow(r)$ と $n_\downarrow(r)$ は全スピン密度、 $v_{loc}^{ion}(r)$ はイオン化した局所ポテンシャル、 $v_H(r)$ は価電子による Hartree ポテンシャル、 $v_{xc}(r)$ は価電子による交換相関ポテンシャル、 n_α 、 l_α 、 j_α 、 s_α はそれぞれ主量子数、軌道量子数、全量子数、スピン指数である。 ε_α と $\phi_\alpha(r)$ はそれぞれ解かれた束縛状態の固有エネルギーと波動関数である。非束縛状態の場合は、 $\phi_\alpha(r) = 0$ となる。

8.5 出力ファイル “.pcc”

コア補正の PCC 電荷とその Fourier 変換が出力されるファイル “.pcc” のデータ構造は以下のとおりである。

```

 $r_{pc}$ 
 $G_{pc}$ 

do  $i = 1, N_r$ 
   $r_i$    $n_c(r_i)$    $n_{pc}(r_i)$    $n_v(r_i)$ 
end do  $i$ 

do  $i = 1, N_g$ 
   $g_i$    $g_i^2 n_c(g_i)$    $g_i^2 n_{pc}(g_i)$    $g_i^2 n_v(g_i)$ 
end do  $i$ 

```

ここで、 N_r は実空間動径メッシュ点数、 N_g は逆格子動径メッシュ点数、 r_i は実空間動径メッシュ座標、 g_i は逆格子空間動径メッシュ座標、 r_{pc} は PCC のカットオフ半径、 G_{pc} は PCC の逆格子のカットオフ、 $n_c(r)$ はコア電子密度、 $n_{pc}(r)$ は PCC 電子密度、 $n_v(r)$ は価電子密度であり、 $n_c(g)$ 、 $n_{pc}(g)$ 、 $n_v(g)$ はそれぞれの Fourier 変換である。

8.6 出力ファイル “.us”

ウルトラソフト擬ポテンシャルの波動関数とその Fourier 変換が出力されるファイル “.us” のデータ構造は以下のとおりである。

```

do  $n = 1, N_n$ 
   $n$    $l$    $\tau$ 
   $l_n$    $\tau_n$ 
   $E_n$ 
   $r_{cn}$ 
  do  $i = 1, N_r$ 
     $r_i$    $r_i \psi_n(r_i)$    $r_i \phi_n(r_i)$    $r_i \chi_n(r_i)$    $r_i \beta_n(r_i)$ 
  end do  $i$ 
end do  $n$ 

do  $n = 1, N_n$ 
   $n$    $l$    $\tau$ 
   $l_n$    $\tau_n$ 
  do  $i = 1, N_g$ 
     $g_i$    $g_i \psi_n(g_i)$    $g_i \phi_n(g_i)$    $g_i \chi_n(g_i)$    $g_i \beta_n(g_i)$ 
  end do  $i$ 
end do  $n$ 

```

ここで、 N_n はウルトラソフトの参照軌道の総数、 N_r は実空間動径メッシュ点数、 N_g は逆格子動径メッシュ点数、 r_i は実空間動径メッシュ座標、 g_i は逆格子空間動径メッシュ座標、 n 、 l 、 τ は、それぞれ全電子軌道準位に対する主量子数、方位量子数、参照番号であり、 l_n 、 τ_n は、角運動量ごとに合体させた場合の方位量子数と参照番号である。 $\psi_n(r)$ は全電子波動関数、 $\phi_n(r)$ は価電子波動関数、 $\chi_n(r)$ と $\beta_n(r)$ はウルトラソフトの射影関数であり、 $\psi_n(g)$ 、 $\phi_n(g)$ 、 $\chi_n(g)$ 、 $\beta_n(g)$ はそれぞれの Fourier 変換である。

8.7 出力ファイル “.qps”

ウルトラソフト擬ポテンシャルのデフィシット電荷とその Fourier 変換が出力されるファイル “.qps” のデータ構造は以下のとおりである。

```

do nm = 1, Nnm
  ln  τn  lm  τm
  do i = 1, Nr
    ri  ri2Qnm(ri)
  end do i

  ln  τn  lm  τm
  do i = 1, Ng
    gi  gi2Qnm(gi)
  end do i

  do L = |ln - lm|, ln + lm, 2
    ln  τn  lm  τm  L
    do i = 1, Nr
      ri  ri2QnmL(ri)
    end do i

    ln  τn  lm  τm  L
    do i = 1, Ng
      gi  gi2QnmL(gi)
    end do i
  end do L
end do nm

```

ここで、 N_{nm} はウルトラソフトの 2 個の参照軌道の組み合わせの総数、 N_r は実空間動径メッシュ点数、 N_g は逆格子動径メッシュ点数、 r_i は実空間動径メッシュ座標、 g_i は逆格子空間動径メッシュ座標、 l_n, τ_n は参照番号 n に対して、また、 l_m, τ_m は参照番号 m の角運動量に対して角運動量に合体された軌道角運動量と参照番号、 $Q_{nm}(r)$ はデフィント電荷関数、 $Q_{nm}^L(r)$ は擬デフィント電荷関数の L 成分であり、 $Q_{nm}(g), Q_{nm}^L(g)$ はそれぞれの Fourier 変換である。

8.8 出力ファイル “.ldr”

波動関数の対数微分のエネルギー依存性が出力されるファイル “.ldr” のデータ構造は以下のとおりである。

```

Neldr
do l = 0, lmax
  l  Nτ(l)  s
  do τ = 1, Nτ(l)
    Elτ
  end do τ
  rldr
  do i = 1, Neldr
    Ei  DiAE(Ei)  DiPP(Ei)
  end do i
end do l

```

ここで、 N_e^{ldr} はエネルギーメッシュの数、 E_i はエネルギーメッシュの値、 l_{max} は価電子の角運動量の最大値、 $l, N_\tau(l), s$ は、それぞれ方位量子数、参照エネルギー数、スピン指数、 $E_{l\tau}$ は参照エネルギー、 $D_i^{AE}(E_i)$ と $D_i^{PP}(E_i)$ は、それぞれ全電子と価電子の波動関数の対数微分である。

8.9 出力ファイル “.ft”

ポテンシャルの Fourier 変換が出力されるファイル “.ft” のデータ構造は以下のとおりである。


```

Ng

do i = 1, Ng
  gi  gi2vlocion(gi)
end do i

do α = 1, Nps
  nα  lα  2jα  sα
  ElTM
  rclTM
  do i = 1, Ng
    gi  gi2vionAE(gi)  gi2vlion(gi)
  end do i
end do α

```

ここで、 N_g は逆格子動径メッシュの数、 g_i は逆格子動径メッシュ座標、 N_{ps} は価電子軌道数、 n_α , l_α , j_α , s_α は、それぞれ主量子数、方位量子数、全角運動量、スピン指数、 E_l^{TM} は参照エネルギー、 r_{cl}^{TM} はカットオフ半径、 $v_{loc}^{ion}(g_i)$ はイオン化した局所ポテンシャルの Fourier 変換、 $v_{ion}^{AE}(g_i)$ は全電子イオンコアポテンシャルの Fourier 変換、 $v_l^{ion}(g_i)$ は軌道 l のイオン化したセミローカル擬ポテンシャルの Fourier 変換である。

8.10 出力ファイル “.pp”

CIAOPP 形式の擬ポテンシャルが出力されるファイル “.pp” のデータ構造は以下のとおりである。

```

[CASE: spin restricted]
  do i = 1, Nr
    ri  n(ri)  nv(ri)  vHAE(ri)  vHPP(ri)  vxcPP(ri)  vlocion(ri)
  end do i
[CASE: spin polarized]
  do i = 1, Nr
    ri  n↑(ri)  n↓(ri)  nv(ri)  vHAE(ri)  vHPP(ri)  vxcPP(ri)  vlocion(ri)
  end do i
[end CASE]

do α = 1, Nps
  nα  lα  2jα  sα
  Eα
  rcα
  do i = 1, Nr
    ri  riψα(ri)  riφα(ri)  vscrAE(ri)  vscrPP(ri)  vionAE(ri)  vionPP(ri)
  end do i
end do α

```

ここで、 N_{ps} は価電子軌道の数、 N_r は実空間動径メッシュ数、 r_i は実空間動径メッシュ座標、 $n(r)$ は全電子密度、 $n_v(r)$ は価電子密度、 $n_\uparrow(r)$ と $n_\downarrow(r)$ は全スピン密度、 $v_{loc}^{ion}(r)$ はイオン化した局所ポテンシャル、 $v_H^{AE}(r)$ は全電子による Hartree ポテンシャル、 $v_{xc}^{AE}(r)$ は全電子による交換相関ポテンシャル、 $v_H^{PP}(r)$ は価電子による Hartree ポテンシャル、 $v_{xc}^{PP}(r)$ は価電子による交換相関ポテンシャル、 n_α , l_α , j_α , s_α はそれぞれ主量子数、方位量子数、全量子数、スピン指数である。 E_α は参照エネルギー、 $r_{c\alpha}$ はカットオフ半径、 $\psi_\alpha(r)$ は全電子波動関数、 $\phi_\alpha(r)$ は擬波動関数、 $v_{scr}^{AE}(r)$ は全電子の遮蔽ポテンシャル、 $v_{scr}^{PP}(r)$ は価電子の遮蔽ポテンシャル、 $v_{ion}^{AE}(r)$ は全電子のイオンポテンシャル、 $v_{ion}^{PP}(r)$ は価電子のイオンポテンシャルである。

8.11 出力ファイル “.gncpp”

GNCPP 形式 (または, GNCPP1 形式) の擬ポテンシャルが出力されるファイル “.gncpp” のデータ構造は以下のとおりである。

```

Z   Zv   lloc + 1   PCC   1
xctype
α1   α2   cc   1 - cc
Nr   xh   rmax

“VALL”
do i = 1, Nr
  vAEscr(ri)
end do i

do i = 1, Nr
  vscrloc(ri)
end do i

do i = 1, Nr
  4πri2nv(ri)
end do i

if (lmax == 3)
  “F-STATE”
end if
do ln = 0, lmax
  ln + 1   Nτn   USn
  [CASE: n == NC]
  ln + 1   τn   En
  do i = 1, Nr
    riφn(ri)
  end do i
  do i = 1, Nr
    vionn(ri)
  end do i
  [CASE: n == US]
  do τn = 1, Nτn
    ln + 1   τn   En   N(rcn)   NUS
    do i = 0, NUS
      (cnUS)2i
    end do i
    do i = N(rcn) + 1, Nr
      riφn(ri)
    end do i
  end do τn
end do ln

do ln = 0, lmax
  if (ln == lloc) cycle ln
  do τn = 1, Nτn
  do lm = ln, lmax
    if (lm == lloc) cycle lm
    if (n == NC && m == NC) cycle lm
    if (ln == lm) then τmin = τn else τmin = 1
    do τm = τmin, Nτm
    do L = |ln - lm|, ln + lm, 2
      ln + 1   τn   lm + 1   τm   L   N(rnmL)   NnmL
      do i = 0, NnmL
        (cnmL)2i
      end do i
      do i = N(rnmL) + 1, Nr
        ri-LQnmL(ri)
      end do i
    end do L
  end do τm
end do lm
end do τn
end do ln

if (PCC == 1) then
  ∫ d $\mathbf{r}$ npc( $\mathbf{r}$ )   N(rpc)   Npc
  do i = 0, Npc
    (cpcpoly)2i
  end do i
  do i = N(rpc) + 1, Nr
    4πri2nc(ri)
  end do i
end if

```

8.12 出力ファイル “.gncpp2”

GNCPP2 形式の擬ポテンシャルが出力されるファイル “.gncpp2” のデータ構造は以下のとおりである。

```

Z   Zv   lloc + 1   PCC   PP
xctype
α1   α2   cc   1 - cc
Nr   xh   rmax

“VALL”
do i = 1, Nr
  vAEscr(ri)
end do i

do i = 1, Nr
  vscrloc(ri)
end do i

```

```

do  $i = 1, N_r$ 
   $v_{loc}^{ion}(r_i)$ 
end do  $i$ 

do  $i = 1, N_r$ 
   $4\pi r_i^2 n_v(r_i)$ 
end do  $i$ 

if ( $l_{max} == 3$ )
  "F-STATE"
end if
do  $l_n = 0, l_{max}$ 
   $l_n + 1$   $N_{\tau_n}$   $US_n$ 
  [CASE:  $n == NC$ ]
   $l_n + 1$   $\tau_n$   $E_n$ 
  if ( $PP == -2$ ) then
    do  $i = 1, N_r$ 
       $r_i \psi_n(r_i)$ 
    end do  $i$ 
  end if
  do  $i = 1, N_r$ 
     $r_i \phi_n(r_i)$ 
  end do  $i$ 
  do  $i = 1, N_r$ 
     $v_n^{ion}(r_i)$ 
  end do  $i$ 
  [CASE:  $n == US$ ]
  do  $\tau_n = 1, N_{\tau_n}$ 
     $l_n + 1$   $\tau_n$   $E_n$   $N(r_{cn})$   $N_{US}$ 
    if ( $PP == -2$ ) then
      do  $i = 1, N_r$ 
         $r_i \psi_n(r_i)$ 
      end do  $i$ 
    end if
    do  $i = 0, N_{US}$ 
       $(c_n^{US})_{2i}$ 
    end do  $i$ 
    do  $i = N(r_{cn}) + 1, N_r$ 
       $r_i \phi_n(r_i)$ 
    end do  $i$ 
  end do  $\tau_n$ 
  [end CASE]
end do  $l_n$ 

do  $l_n = 0, l_{max}$ 
  if ( $l_n == l_{loc}$ ) cycle  $l_n$ 
  do  $\tau_n = 1, N_{\tau_n}$ 
    do  $l_m = l_n, l_{max}$ 
      if ( $l_m == l_{loc}$ ) cycle  $l_m$ 
      if ( $n == NC \ \&\& \ m == NC$ ) cycle  $l_m$ 
      if ( $l_n == l_m$ ) then  $\tau_{min} = \tau_n$  else  $\tau_{min} = 1$ 
      do  $\tau_m = \tau_{min}, N_{\tau_m}$ 
        do  $L = |l_n - l_m|, l_n + l_m, 2$ 
           $l_n + 1$   $\tau_n$   $l_m + 1$   $\tau_m$   $L$   $N(r_{nm}^L)$   $N_{nm}^L$ 
          do  $i = 0, N_{nm}^L$ 
             $(c_{nm}^L)_{2i}$ 
          end do  $i$ 
          do  $i = N(r_{nm}^L) + 1, N_r$ 
             $r_i^{-L} Q_{nm}^L(r_i)$ 
          end do  $i$ 
        end do  $L$ 
      end do  $\tau_m$ 
    end do  $l_m$ 
  end do  $\tau_n$ 
end do  $l_n$ 

if ( $PCC == 1$ ) then
   $\int d\mathbf{r} n_{pc}(\mathbf{r})$   $N(r_{pc})$   $N_{pc}$ 
  do  $i = 0, N_{pc}$ 
     $c_{2i}^{pc}$ 
  end do  $i$ 
  do  $i = N(r_{pc}) + 1, N_r$ 
     $4\pi r_i^2 n_c(r_i)$ 
  end do  $i$ 
end if

if ( $CORE == 1$ ) then
  "CORE-CHARGE"
   $\int d^3r n_c(r)$ 
  do  $i = 1, N_r$ 
     $4\pi r_i^2 n_c(r_i)$ 
  end do  $i$ 
end if

if ( $DIPOLE == 1$ ) then
  "DIPOLE"
   $N_{dipole}$ 
  do  $i = 1, N_{dipole}$ 
     $(n, l, \tau, m)_{n_i}$   $(n, l, \tau, m)_{m_i}$ 
     $[n_i | \frac{\partial}{\partial x} | m_i]$   $[n_i | \frac{\partial}{\partial y} | m_i]$   $[n_i | \frac{\partial}{\partial z} | m_i]$ 
     $p_{ylm}(n_i)$   $p_{ylm}(m_i)$ 
  end do  $i$ 
end if

```

8.13 出力ファイル “.ciaopp”

CIAOPP 形式の擬ポテンシャルが出力されるファイル “.ciaopp” のデータ構造は以下のとおりである。ただし、太字はキーワードである。また、“#” ではじまる行はコメント行となる。CIAOPP データ中では、ここに示した斜体文字は数字や文字に置き換わる。数値は原子単位である。

```

#### Atomic label
atomic_label  atomlabel  atomname

#### Atomic charge : Z, Za, Zc, Zv, (Ne, Nc, Nv)
atomic_charge  Z  Za  Zc  Zv
                 Ne  Nc  Nv

#### Exchange-correlation potential
xc_potential  xctype  xccode

#### r-Mesh : Nmesh, rmin, rmax
rmesh  logarithmic
         Nr  rmin  rmax

#### g-Mesh : Nmesh, gmin, gmax
gmesh  linear
         Ng  gmin  gmax

#### All-electron SCF energy levels
#AE  ...
#AE  ...  AE energy levels  ...
#AE  ...

#### All-electron total energy
#AE  ...
#AE  ...  AE total energies  ...
#AE  ...

#### Cutoff WF : rc[n] & dEref[n]
cutoff_wf
  Nps  (Nτ(1), Nτ(2), ..., Nτ(Nps))
  do  $\alpha = 1, N_{ps}$ 
    nl  NC/US  Nτ( $\alpha$ )
    do  $\tau = 1, N_{\tau}(\alpha)$ 
      rcn  dEn
    end do  $\tau$ 
  end do  $\alpha$ 

#### Pseudopotential energy levels
#PP  ...
#PP  ...  PP energy levels  ...
#PP  ...

#### Pseudopotential total energy
#PP  ...
#PP  ...  PP total energies  ...
#PP  ...

#### PP energy levels [Spin polarized]
#SS  ...
#SS  ...  SS energy levels  ...
#SS  ...

#### PP total energy [Spin polarized]
#SS  ...
#SS  ...  SS total energies  ...

#SS  ...

#### All-electron screened potential : Vae[scr](r)
ae_scr_potential
  do  $i = 1, N_r$ 
     $v_{scr}^{AE}(r_i)$ 
  end do  $i$ 

#### BHS potential parameters : a1, a2, c1
bhs_potential
  a1  a2  c1

#### Screened local potential : Vloc[scr](r)
scr_local_potential
  N(rloc)
  do  $i = 1, N(r_{loc})$ 
     $v_{loc}^{scr}(r_i)$ 
  end do  $i$ 

#### Ionic local potential : Vloc[ion](r)
[CASE: orbital]
  ion_local_potential  orbital  lloc
[CASE: bhs]
  ion_local_potential  special  bhs
[CASE: polynomial]
  ion_local_potential  special  polynomial
[end CASE]
  do  $i = 1, N_r$ 
     $v_{loc}^{ion}(r_i)$ 
  end do  $i$ 

#### Valence charge : r*r*nv(r)
valence_charge_rrnv
  do  $i = 1, N_r$ 
     $r_i^2 n_v(r_i)$ 
  end do  $i$ 

#### Core charge : r*r*nc(r)
core_charge_rrnc
  do  $i = 1, N_r$ 
     $r_i^2 n_c(r_i)$ 
  end do  $i$ 

#### All-electron SCF wavefunctions : r*psi[n](r)
ae_wave_function_rpsi
  Nn
  n  l  t  ln  tn  Eref[n]
  do  $n = 1, N_n$ 
    n, l,  $\tau$ , ln,  $\tau_n$ , rpsi_ln $\tau_n$ , En
  end do  $n$ 
  do  $n = 1, N_n$ 
     $n \rightarrow (n, l, \tau, l_n, \tau_n)$ , rpsi_ln $\tau_n$ , En
    n, l,  $\tau$ , ln,  $\tau_n$ , En
    do  $i = 1, N_r$ 
       $r_i \psi_n(r_i)$ 
    end do  $i$ 
  end do  $n$ 

```

```

end do n

### Pseudo-wavefunctions : r*phi[n](r)
pp_wave_function_rphi
  Nn
  n l t ln tn Eref[n] rc nrc
  do n = 1, Nn
    [CASE: norm-conserving]
      n, l, τ, ln, τn, rphi.lnτn, NC, En, rcn, N(rcn)
    [CASE: ultrasoft]
      n, l, τ, ln, τn, rphi.lnτn, US, En, rcn, N(rcn)
    [end CASE]
  end do n
  do n = 1, Nn
    n → (n, l, τ, ln, τn), rphi.lnτn
    [CASE: norm-conserving]
      n, l, τ, ln, τn, NC, N(rcn), NTM
      do i = 0, NTM
        (cnTM)2i
      end do i
    [CASE: ultrasoft]
      n, l, τ, ln, τn, US, N(rcn), NUS
      do i = 0, NUS
        (cnUS)2i
      end do i
    [end CASE]
  end do n

### Separable potential : q[nm] & Dion[nm]
separable_potential
  Nnmdiag
  l tn tm q[nm] Dion[nm]
  do nm = 1, Nnmdiag
    l, τn, τm, qnm, Dnmion
  end do nm
  l tn tm B[nm] D[nm]
  do nm = 1, Nnmdiag
    l, τn, τm, Bnm, Dnm
  end do nm
  l tn tm <Vloc|Qps[nm]>
  do nm = 1, Nnmdiag
    l, τn, τm, <Vloc|Qnmps>
  end do nm

### Projectors : r*beta[n](r)
projector_rbeta
  Nn
  n l t ln tn Eref[n]
  do n = 1, Nn
    n, l, τ, ln, τn, rbeta.lnτn, NC/US, En
  end do n
  do n = 1, Nn
    n → (n, l, τ, ln, τn), rbeta.lnτn
    n, l, τ, ln, τn, NC/US, Nn
    do i = 1, N(rcn)
      riβn(ri)
    end do i
  end do n

```

```

end do i
end do n

### Deficit charge : r*r*Qps[nmL](r)
[CASE: polynomial]
deficit_charge_rrqps polynomial
[CASE: spherical_bessel]
deficit_charge_rrqps spherical_bessel
[end CASE]
  NnmLsum Nnm
  ln tn lm tm L rc nrc
  do nmL = 1, NnmLsum
    ln, τn, lm, τm, L, rr.qps.lnτnlmτmL, rnmLL, N(rnmLL)
  end do nmL
  do nmL = 1, NnmLsum
    nmL → (ln, τn, lm, τm, L), rr.qps.lnτnlmτmL
    ln, τn, lm, τm, L, N(rnmLL), NnmLL
    [CASE: polynomial]
      do i = 0, NnmLL
        (cnmLL)2i
      end do i
      do i = N(rnmLL) + 1, Nr
        ri2QnmLL(ri)
      end do i
    [CASE: spherical_bessel]
      do i = 1, Nr
        ri2QnmLL(ri)
      end do i
    [end CASE]
  end do nmL

### Partial core charge : r*r*npcc(r)
[CASE: polynomial]
pc_charge_rrnpcc polynomial
  ∫ drnpc(r), N(rpc), Npc
  do i = 0, Npc
    (cpcpoly)2i
  end do i
[CASE: spherical_bessel]
pc_charge_rrnpcc spherical_bessel
  ∫ drnpc(r), N(rpc), 2
  apc, bpc
[end CASE]

### Dipole moment : [n|d/dx|m], [n|d/dy|m], ...
dipole
  Ndipole
  do i = 0, Ndipole
    nn, ln, τn, mn, nm, lm, τm, mm,
    [n| $\frac{\partial}{\partial x}$ |m], [n| $\frac{\partial}{\partial y}$ |m], [n| $\frac{\partial}{\partial z}$ |m], pylm(n), pylm(m)
  end do i

### Logarithmic derivatives [separable]
logderi linear
  Neldr eminldr emaxldr
  Nsumldr

```

```

l rc nrc
do i = 1, Nsumldr
  l rldr N(rldr) ldr_ae_l
  l rldr N(rldr) ldr_pp_l
end do i
do i = 1, Nsumldr
  (l,rc) —> (l, rldr), ldr_ae_l
  do j = 1, Neldr
    DiAE(Ej)
  end do j
  (l,rc) —> (l, rldr), ldr_pp_l
  do j = 1, Neldr
    DiPP(Ej)
  end do j
end do i

### All-electron SCF wavefunctions : g*psi[n](g)
ae_wave_function_gpsi
  Nn
  n l t ln tn Eref[n]
  do n = 1, Nn
    n, l, τ, ln, τn, gpsi_lnτn, En
  end do n
  do n = 1, Nn
    n —> (n, l, τ, ln, τn), gpsi_lnτn
    n, l, τ, ln, τn, En
    do i = 1, Ng
      giψn(gi)
    end do i
  end do n

### Pseudo-wavefunctions : g*phi[n](g)
pp_wave_function_gphi
  Nn
  n l t ln tn Eref[n]
  do n = 1, Nn
    n, l, τ, ln, τn, gphi_lnτn, NC/US, En
  end do n
  do n = 1, Nn
    n —> (n, l, τ, ln, τn), gphi_lnτn
    n, l, τ, ln, τn, NC/US
    do i = 1, Ng
      giφn(gi)
    end do i

end do n

end do n

### Projectors : g*beta[n](g)
projector_gbeta
  Nn
  n l t ln tn Eref[n]
  do n = 1, Nn
    n, l, τ, ln, τn, gbeta_lnτn, NC/US, En
  end do n
  do n = 1, Nn
    n —> (n, l, τ, ln, τn), gbeta_lnτn
    n, l, τ, ln, τn, NC/US
    do i = 1, Ng
      giβn(gi)
    end do i
  end do n

### Deficit charge : g*g*Qps[nmL](g)
deficit_charge_ggpps
  Nnm
  ln tn lm tm L
  do nm = 1, Nnm
    ln, τn, lm, τm, gg-q-lnτnlmτm
    do L = |ln - lm|, ln + lm, 2
      ln, τn, lm, τm, L, gg-qps-lnτnlmτmL
    end do L
  end do nm
  do nm = 1, Nnm
    nm —> (ln, τn, lm, τm), gg-q-lnτnlmτm
    do i = 1, Ng
      gi2Qnm(gi)
    end do i
    do L = |ln - lm|, ln + lm, 2
      nmL —> (ln, τn, lm, τm, L), gg-qps-lnτnlmτmL
      ln, τn, lm, τm, L
      do i = 1, Ng
        gi2QnmL(gi)
      end do i
    end do L
  end do nm

### End of CIAOPP
end

```

8.14 主要変数一覧

CIAOPP などの出力ファイルに現れる主要変数の一覧を表 6 に示す。

表 6: 出力ファイルの主要変数

主要変数	説明
<i>atomlabel</i>	元素記号 (H, Si など)
<i>atomname</i>	元素の英語名 (Hydrogen, Silicon など)
Z, N_e	原子番号 (整数, ただし実数も可), 全電子数 (実数): $(Z - N_e)e$ はイオン電荷となる

表 6: 出力ファイルの主要変数 (続き)

主要変数	説明
Z_v	$Z_v = Z - N_c$
N_c, N_v	コア電子数 (実数), 価電子数 (実数): $N_e = N_c + N_v$
$xctype$	交換相関ポテンシャルの型: ldapz82, ldapw91, ggapbe, revpbe
$xccode$	交換相関ポテンシャルのコード名: momo, gncpp
N_r	実空間の動径メッシュ数
r_{min}, r_{max}	実空間の動径メッシュの最小値, 最大値
r_i	実空間の動径メッシュ: 対数メッシュである $r_i = r_{min}(r_{max}/r_{min})^{(i-1)/(N_r-1)}$ for $i = 1, 2, \dots, N_r$
N_g	逆格子空間の動径メッシュ数
g_{min}, g_{max}	逆格子空間の動径メッシュの最小値, 最大値
g_i	逆格子空間の動径メッシュ: 等間隔メッシュである $g_i = g_{min} + (g_{max} - g_{min})(i-1)/(N_g-1)$ for $i = 1, 2, \dots, N_g$
N_{ps}	価電子軌道の数
N_{ss}	スピンを含めた価電子スピン軌道の数
$N_\tau(\alpha)$	α 番目の価電子軌道の参照エネルギーの数
n, l, τ, m	主量子数, 方位量子数, 参照エネルギーの番号, 磁気量子数
n	参照軌道の量子数の短縮表記: $n = (n, l, \tau, m)$
α	固有状態の番号 ($n_\alpha, l_\alpha, m_\alpha, s_\alpha$)
dE_n	参照エネルギーの固有エネルギー準位からのずれ: $E_n = \varepsilon_\alpha + dE_n$
E_n	参照エネルギー
ε_α	α 番目の価電子軌道の固有エネルギー準位
$v_{scr}^{AE}(r)$	遮蔽された全電子ポテンシャル
a_1, a_2, c_1	BHS ポテンシャルのパラメータ: $c_2 = 1 - c_1$ BHS ポテンシャルの定義: $v_{BHS}(r) \equiv -(Z_v/r)\{c_1 \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_1 r}) + c_2 \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_2 r})\}$
$v_{loc}^{scr}(r)$	遮蔽局所ポテンシャル: 軌道型, BHS 型, 多項式型を選択できる 軌道 (orbital) 型の場合, $v_{loc}^{scr}(r) = v_{l,scr}^{PP}(r)$ BHS 型の場合, $v_{loc}^{scr}(r) = \varepsilon \cdot v_{loc}^0 + (1 - \varepsilon) \cdot v_{scr}^{AE}(r)$ where $\varepsilon = \exp\{-(r/r_{loc})^\lambda\}$ for $r < r_{loc}$ 多項式型の場合, $v_{loc}^{scr}(r) = \sum_{i=0}^6 (c_{loc}^{poly})_{2i} r^{2i}$ for $r < r_{loc}$, $v_{scr}^{AE}(r)$ for $r > r_{loc}$
$v_l^{scr}(r)$	方位量子数 l の軌道のセミローカル遮蔽擬ポテンシャル
$v_l^{ion}(r)$	方位量子数 l の軌道のセミローカルイオン擬ポテンシャル
l_{loc}	局所ポテンシャルを orbital にした場合に指定する方位量子数
$(c_{loc}^{poly})_{2i}$	遮蔽局所ポテンシャルの多項式展開係数: $i = 0, 1, \dots, 6$
$v_{loc}^{ion}(r)$	イオン局所ポテンシャル: $v_{loc}^{ion}(r) \equiv v_{loc}^{scr}(r) - v_H^{PP}(r) - v_{xc}^{PP}(r)$
v_{loc}^0	遮蔽局所ポテンシャルの $r = 0$ 切片
r_{loc}	遮蔽局所ポテンシャルのカットオフ半径
$N(r_{loc})$	遮蔽局所ポテンシャルのカットオフ半径のメッシュ番号
$v_H^{AE}(r)$	全電子の Hartree ポテンシャル: $v_H^{AE}(r) = \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')/ \mathbf{r} - \mathbf{r}' $
$v_{xc}^{AE}(r)$	全電子の交換相関ポテンシャル: $v_{xc}^{AE}(r) = v_{xc}[n(\mathbf{r})]$
$v_H^{PP}(r)$	価電子の Hartree ポテンシャル: $v_H^{PP}(r) = \int d\mathbf{r}' n_v(\mathbf{r}')/ \mathbf{r} - \mathbf{r}' $
$v_{xc}^{PP}(r)$	価電子の交換相関ポテンシャル: $v_{xc}^{PP}(r) = v_{xc}[n_{pc}(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r})]$
$v_{xc}^{PP\sigma}(r)$	スピン σ の価電子の交換相関ポテンシャル: $v_{xc}^{PP\sigma}(r) = v_{xc}^\sigma[n_{pc}/2 + n_v^\uparrow, n_{pc}/2 + n_v^\downarrow]$ for $\sigma = \uparrow, \downarrow$
$n_v^\sigma(r)$	スピン σ の価電子スピン密度分布: $\sigma = \uparrow, \downarrow$
$n_v(r)$	価電子密度分布: $n_v(r) = n_v^\uparrow(r) + n_v^\downarrow(r)$: $n_v(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \{ \phi_\alpha(\mathbf{r}) ^2 + \sum_{nm} \langle \phi_\alpha \beta_n \rangle Q_{nm}^{ps}(\mathbf{r}) \langle \beta_m \phi_\alpha \rangle\}$
$\zeta_v(r)$	価電子のスピン分極: $\zeta_v(r) \equiv (n_v^\uparrow - n_v^\downarrow)/n_v(r)$
$n_c(r)$	コア電子密度分布
$n(r)$	全電子密度分布: $n(r) = n_c(r) + n_v(r)$
$Y_n(\hat{\mathbf{r}})$	球面調和関数: 複素関数
R	拡張ノルム積分のカットオフ半径: $R > \max(r_{loc}, r_{cn})$
$\psi_n(r)$	全電子波動関数の動径成分: 実関数: 束縛軌道に対して $\int_0^\infty r^2 dr \psi_n(r) ^2 = 1$
$\psi_n(\mathbf{r})$	全電子波動関数: $\psi_n(\mathbf{r}) = \psi_n(r) Y_n(\hat{\mathbf{r}})$: 複素関数
$\phi_n(r)$	擬波動関数の動径成分: 実関数: 束縛軌道に対して $\int_0^\infty r^2 dr \phi_n(r) ^2 = 1$

表 6: 出力ファイルの主要変数 (続き)

主要変数	説明
	ノルム保存の場合, $\phi_n(r) \equiv r^l \exp\{\sum_{i=0}^{N_{TM}} (c_n^{TM})_{2i} r^{2i}\}$ for $r < r_{cn}$, $\psi_n(r)$ for $r > r_{cn}$ ウルトラソフトの場合, $\phi_n(r) \equiv \sum_{i=0}^{N_{US}} (c_n^{US})_{2i} r^{2i+l}$ for $r < r_{cn}$, $\psi_n(r)$ for $r > r_{cn}$
$\phi_n(\mathbf{r})$	擬波動関数: $\phi_n(\mathbf{r}) = \phi_n(r) Y_n(\hat{\mathbf{r}})$: 複素関数
r_{cn}	擬波動関数のカットオフ半径
$N(r_{cn})$	擬波動関数のカットオフ半径のメッシュ番号
N_n	等価でない n の数
N_{TM}	Troullier-Martins ノルム保存擬波動関数の多項式展開係数の数: 通常 $N_{TM} = 6$
$(c_n^{TM})_{2i}$	Troullier-Martins ノルム保存擬波動関数の多項式展開係数: $i = 0, 1, \dots, N_{TM}$
N_{US}	Vanderbilt ウルトラソフト擬波動関数の多項式展開係数の数
$(c_n^{US})_{2i}$	Vanderbilt ウルトラソフト擬波動関数の多項式展開係数: $i = 0, 1, \dots, N_{US}$
N_{nm}^{diag}	$l_n = l_m$ の場合の等価でない (n, m) の組の数
q_{nm}	デファイシト電荷の積分: $q_{nm} = q_{l_n \tau_n l_m \tau_m} \delta_{l_n l_m} = q_{mn}$: $q_{nm} \equiv \langle \psi_n \psi_m \rangle_R - \langle \phi_n \phi_m \rangle_R$
D_{nm}^{ion}	分離型ポテンシャル: $D_{nm}^{ion} = D_{l_n \tau_n l_m \tau_m}^{ion} \delta_{l_n l_m} = D_{mn}^{ion}$: $D_{nm}^{ion} = D_{nm} - \langle V_{loc} Q_{nm}^{ps} \rangle$
B_{nm}	分離型ポテンシャル: $B_{nm} = B_{l_n \tau_n l_m \tau_m} \delta_{l_n l_m} (\neq B_{mn} \text{ when } q_{nm} \neq 0)$: $B_{nm} \equiv \langle \phi_n \chi_m \rangle$
D_{nm}	分離型ポテンシャル: $D_{nm} = D_{l_n \tau_n l_m \tau_m} \delta_{l_n l_m} = D_{mn}$: $D_{nm} = B_{nm} + E_m q_{nm}$
$\langle V_{loc} Q_{nm}^{ps} \rangle$	分離型ポテンシャル: $\langle V_{loc} Q_{nm}^{ps} \rangle = \int dr v_{loc}^{scr}(r) Q_{nm}^{ps}(\mathbf{r}) = \langle V_{loc} Q_{l_n \tau_n l_m \tau_m}^{ps} \rangle \delta_{l_n l_m} = \langle V_{loc} Q_{mn}^{ps} \rangle$
$\chi_n(r)$	局在関数の動径成分: 実関数: $ \chi_n\rangle \equiv (E_n - \hat{T} - V_{loc}) \phi_n\rangle$
$\chi_n(\mathbf{r})$	局在関数: $\chi_n(\mathbf{r}) = \chi_n(r) Y_n(\hat{\mathbf{r}})$: 複素関数
$\beta_n(r)$	射影関数の動径成分: 実関数: $\beta_n(r) \equiv \sum_m (B^{-1})_{mn} \chi_m(r)$ $\langle \phi_n \beta_m \rangle = \int_0^\infty r^2 dr \phi_{l_n \tau_n}(r) \beta_{l_m \tau_m}(r) \delta_{l_n l_m} = \delta_{nm}$
$\beta_n(\mathbf{r})$	射影関数: $\beta_n(\mathbf{r}) = \beta_n(r) Y_n(\hat{\mathbf{r}})$: 複素関数
N_{nm}	等価でない (n, m) の組の数
N_{nmL}^{sum}	等価でない (n, m, L) の組の数: $N_{nmL}^{sum} = \sum_{nm=1}^{N_{nm}} \sum_{L= l_n-l_m }^{l_n+l_m} 1$
L	(n, m) の組に対して $L = l_n - l_m , l_n - l_m + 2, \dots, l_n + l_m$ の値をとる
M	L に対して $M = -M, -M + 1, \dots, +M$ の $(2L + 1)$ 個の値をとる
$Q_{nm}(r)$	デファイシト電荷密度分布の動径成分: $Q_{nm}(r) = \psi_n(r) \psi_m(r) - \phi_n(r) \phi_m(r)$: 実関数
$Q_{nm}(\mathbf{r})$	デファイシト電荷密度分布: $Q_{nm}(\mathbf{r}) = Q_{nm}(r) Y_n^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_m(\hat{\mathbf{r}})$: 複素関数 $Q_{nm}(\mathbf{r}) = \sum_{LM} c_{LM}^{nm} Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}}) Q_{nm}(r)$
$Q_{nm}^{ps}(r)$	擬デファイシト電荷密度分布の動径成分: 実関数
$Q_{nm}^{ps}(\mathbf{r})$	擬デファイシト電荷密度分布: $Q_{nm}^{ps}(\mathbf{r}) = Q_{nm}^{ps}(r) Y_n^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_m(\hat{\mathbf{r}})$: 複素関数 $Q_{nm}^{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{LM} c_{LM}^{nm} Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}}) Q_{nm}^{ps}(r)$
c_{LM}^{nm}	Clebsh-Gordan 係数: $Y_n^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_m(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{LM} c_{LM}^{nm} Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}})$
$Q_{nm}^L(r)$	擬デファイシト電荷密度分布の L 成分: 実関数 多項式の場合, $Q_{nm}^L(r) \equiv \sum_{i=0}^{N_{nm}^L} (c_{nm}^L)_{2i} r^{2i+L}$ for $r < r_{nm}^L$, $Q_{nm}(r)$ for $r > r_{nm}^L$
r_{nm}^L	擬デファイシト電荷密度のカットオフ半径
$N(r_{nm}^L)$	擬デファイシト電荷密度のカットオフ半径のメッシュ番号
N_{nm}^L	擬デファイシト電荷密度の多項式展開係数の数
$(c_{nm}^L)_{2i}$	擬デファイシト電荷密度の多項式展開係数: $i = 0, 1, \dots, N_{nm}^L$
$n_{pc}(r)$	部分コア電子密度分布: 関数形は多項式と球 Bessel を選択できる 多項式の場合, $n_{pc}(r) \equiv \sum_{i=0}^{N_{pc}} (c_{pc}^{poly})_{2i} r^{2i}$ for $r < r_{pc}$, $n_c(r)$ for $r > r_{pc}$ 球 Bessel の場合, $n_{pc}(r) \equiv a_{pc} \sin(b_{pc} r)/r$ for $r < r_{pc}$, $n_c(r)$ for $r > r_{pc}$
r_{pc}	部分コア電子密度のカットオフ半径
$N(r_{pc})$	部分コア電子密度のカットオフ半径のメッシュ番号
N_{pc}	部分コア電子密度の多項式展開係数の数
$(c_{pc}^{poly})_{2i}$	部分コア電子密度の多項式展開係数: $i = 0, 1, \dots, N_{pc}$
a_{pc}, b_{pc}	部分コア電子密度の球 Bessel 展開係数
N_{dipole}	等価でない遷移行列要素の数
$[n \partial/\partial x m]$	遷移行列要素の x 成分: $[n \partial/\partial x m] \equiv \int dr \{\psi_n^*(\mathbf{r}) \partial \psi_m(\mathbf{r}) / \partial x - \phi_n^*(\mathbf{r}) \partial \phi_m(\mathbf{r}) / \partial x\}$: 実数
$[n \partial/\partial y m]$	遷移行列要素の y 成分: $[n \partial/\partial y m] \equiv \int dr \{\psi_n^*(\mathbf{r}) \partial \psi_m(\mathbf{r}) / \partial y - \phi_n^*(\mathbf{r}) \partial \phi_m(\mathbf{r}) / \partial y\}$: 実数

表 6: 出力ファイルの主要変数 (続き)

主要変数	説明
$[n \partial/\partial z m]$	遷移行列要素の z 成分: $[n \partial/\partial z m] \equiv \int d\mathbf{r} \{ \psi_n^*(\mathbf{r}) \partial \psi_m(\mathbf{r}) / \partial z - \phi_n^*(\mathbf{r}) \partial \phi_m(\mathbf{r}) / \partial z \}$: 実数
$\bar{Y}_n(\hat{\mathbf{r}})$	立方調和関数: 遷移行列要素の角度因子に使われている: 実関数 CIAO での定義は, $\bar{Y}_{l,m} \equiv \sqrt{2} \Re[Y_{l,-m}^*]$ for $m > 0$, $Y_{l,0}$ for $m = 0$, $\sqrt{2} \Im[Y_{l,- m }^*]$ for $m < 0$
$p_{ylm}(n)$	立方調和関数 $Y_n(\hat{\mathbf{r}})$ に PHASE 内で割り当てられた番号
N_e^{ldr}	対数微分のエネルギーメッシュ数
$e_{min}^{ldr}, e_{max}^{ldr}$	対数微分のエネルギーメッシュの最小値, 最大値
e_i^{ldr}	対数微分のエネルギーメッシュ: 等間隔メッシュである $e_i^{ldr} = e_{min} + (e_{max} - e_{min})(i - 1) / (N_e^{ldr} - 1)$ for $i = 1, 2, \dots, N_e^{ldr}$
N_{sum}^{ldr}	対数微分を計算する軌道数: $N_{sum}^{ldr} = \sum_{\alpha=1}^{N_{ps}} 1$
r_{ldr}	対数微分を計算する半径
$N(r_{ldr})$	対数微分を計算する半径のメッシュ番号
$D_i^{AE}(E)$	全電子波動関数の対数微分: $D_i^{AE}(E) \equiv d \log \{ r \psi_i(r, E) \} / dr _{r=r_{ldr}} = (1/r_{ldr}) + \gamma_i^{AE}(E)$
$D_i^{PP}(E)$	擬波動関数の対数微分: $D_i^{PP}(E) \equiv d \log \{ r \phi_i(r, E) \} / dr _{r=r_{ldr}} = (1/r_{ldr}) + \gamma_i^{PP}(E)$
$\gamma_i^{AE}(E)$	全電子波動関数の対数微分: $\gamma_i^{AE}(E) \equiv d \log \{ \psi_i(r, E) \} / dr _{r=r_{ldr}}$
$\gamma_i^{PP}(E)$	擬波動関数の対数微分: $\gamma_i^{PP}(E) \equiv d \log \{ \phi_i(r, E) \} / dr _{r=r_{ldr}}$
$\delta_i^{AE}(E)$	全電子波動関数の位相のずれ: $k = \sqrt{2E}$ として $\delta_i^{AE}(E) = \tan^{-1} \{ [k j_i'(kr_{ldr}) - \gamma_i^{AE}(E) j_i(kr_{ldr})] / [k n_i'(kr_{ldr}) - \gamma_i^{AE}(E) n_i(kr_{ldr})] \}$
$\delta_i^{PP}(E)$	擬波動関数の位相のずれ: $k = \sqrt{2E}$ として $\delta_i^{PP}(E) = \tan^{-1} \{ [k j_i'(kr_{ldr}) - \gamma_i^{PP}(E) j_i(kr_{ldr})] / [k n_i'(kr_{ldr}) - \gamma_i^{PP}(E) n_i(kr_{ldr})] \}$
$j_l(z)$	球 Bessel 関数: $j_0(z) = (\sin z)/z, j_1(z) = (\sin z - z \cos z)/z^2, \dots$
$n_l(z)$	球 Neumann 関数: $n_0(z) = (\cos z)/z, n_1(z) = (\cos z + z \sin z)/z^2, \dots$
$\psi_n(g)$	逆格子空間での全電子波動関数の動径成分: 実関数: $\psi_n(g) \equiv \int_0^\infty r^2 dr \psi_n(r) j_l(gr)$
$\phi_n(g)$	逆格子空間での擬波動関数の動径成分: 実関数: $\phi_n(g) \equiv \int_0^\infty r^2 dr \phi_n(r) j_l(gr)$
$\chi_n(g)$	逆格子空間での局在関数の動径成分: 実関数: $\chi_n(g) \equiv \int_0^\infty r^2 dr \chi_n(r) j_l(gr)$
$\beta_n(g)$	逆格子空間での射影関数の動径成分: 実関数: $\beta_n(g) \equiv \int_0^\infty r^2 dr \beta_n(r) j_l(gr)$
$Q_{nm}(g)$	逆格子空間でのデファイント電荷密度分布の動径成分: 実関数 $Q_{nm}(g) \equiv \int_0^\infty r^2 dr Q_{nm}(r) j_0(gr)$
$Q_{nm}^L(g)$	逆格子空間での擬デファイント電荷密度分布の動径成分: 実関数 $Q_{nm}^L(g) \equiv \int_0^\infty r^2 dr Q_{nm}^L(r) j_L(gr)$
E_{tot}^{AE}	全電子の全エネルギー: $E_{tot}^{AE} = E_{kin}^{AE} + E_{ion}^{AE} + E_H^{AE} + E_{xc}^{AE}$
E_{kin}^{AE}	全電子の運動エネルギー: $E_{kin}^{AE} \equiv \sum_{\alpha\sigma} \langle \psi_{\alpha\sigma} \hat{T} \psi_{\alpha\sigma} \rangle$
E_{ion}^{AE}	全電子のイオンエネルギー: $E_{ion}^{AE} \equiv \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{ion}^{AE}(\mathbf{r})$
E_H^{AE}	全電子の Hartree エネルギー: $E_H^{AE} \equiv (1/2) \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_H^{AE}(\mathbf{r})$
E_{xc}^{AE}	全電子の交換相関エネルギー: $E_{xc}^{AE} \equiv \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]$
E_{tot}^{PP}	価電子の全エネルギー: $E_{tot}^{PP} = E_{kin}^{PP} + E_{NL}^{ion} + E_{loc}^{ion} + E_H^{PP} + E_{xc}^{PP} + E_{pc}$
E_{kin}^{PP}	価電子の運動エネルギー: $E_{kin}^{PP} \equiv \sum_{\alpha\sigma} \langle \phi_{\alpha\sigma} \hat{T} \phi_{\alpha\sigma} \rangle$
E_{NL}^{ion}	価電子の非局所エネルギー: $E_{NL}^{ion} \equiv \sum_{\alpha\sigma} \sum_{nm} \langle \phi_{\alpha\sigma} \beta_n \rangle D_{nm}^{ion} \langle \beta_n \phi_{\alpha\sigma} \rangle$
E_{loc}^{ion}	価電子の局所エネルギー $E_{loc}^{ion} \equiv \sum_{\alpha\sigma} \{ \langle \phi_{\alpha\sigma} v_{loc}^{ion} \phi_{\alpha\sigma} \rangle + \sum_{nm} \langle \phi_{\alpha\sigma} \beta_n \rangle \int d\mathbf{r} v_{loc}^{ion}(\mathbf{r}) Q_{nm}^{ps}(\mathbf{r}) \langle \beta_n \phi_{\alpha\sigma} \rangle \}$
E_H^{PP}	価電子の Hartree エネルギー $E_H^{PP} \equiv (1/2) \sum_{\alpha\sigma} \{ \langle \phi_{\alpha\sigma} v_H^{PP} \phi_{\alpha\sigma} \rangle + \sum_{nm} \langle \phi_{\alpha\sigma} \beta_n \rangle \int d\mathbf{r} v_H^{PP}(\mathbf{r}) Q_{nm}^{ps}(\mathbf{r}) \langle \beta_n \phi_{\alpha\sigma} \rangle \}$
E_{xc}^{PP}	価電子の交換相関エネルギー: $E_{xc}^{PP} \equiv \int d\mathbf{r} (n_{pc}(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r})) e_{xc}[n_{pc}/2 + n_{v\uparrow}, n_{pc}/2 + n_{v\downarrow}]$
E_{pc}	部分コア (PC) エネルギー: $E_{pc} \equiv - \int d\mathbf{r} n_{pc}(\mathbf{r}) e_{xc}[n_{pc}/2, n_{pc}/2]$
\hat{H}^{PP}	擬ポテンシャルの満たす Hamiltonian: $\hat{H}_\sigma^{PP} = \hat{T} + \hat{V}_{loc}^\sigma + \hat{V}_{NL}^\sigma$: $\hat{H}_\sigma^{PP} \phi_{\alpha\sigma} \rangle = \epsilon_\alpha^\sigma \hat{S} \phi_{\alpha\sigma} \rangle$
\hat{S}	重なり演算子: $\hat{S} = \hat{1} + \sum_{nm} \beta_n \rangle q_{nm} \langle \beta_m $: $\langle \phi_{\alpha\sigma} \hat{S} \phi_{\beta\sigma} \rangle = \delta_{\alpha\beta}$
\hat{T}	運動エネルギー演算子: $\hat{T} \phi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) = -(1/2) \nabla^2 \phi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})$
\hat{V}_{loc}^σ	局所ポテンシャル演算子: $\hat{V}_{loc}^\sigma \phi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) = v_{loc}^\sigma(\mathbf{r}) \phi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) = \{ v_{loc}^{ion}(\mathbf{r}) + v_H^{PP}(\mathbf{r}) + v_{xc}^{PP,\sigma}(\mathbf{r}) \} \phi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})$
\hat{V}_{NL}^σ	非局所ポテンシャル演算子: $\hat{V}_{NL}^\sigma \phi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{nm} \beta_n(\mathbf{r}) D_{nm}^\sigma \langle \beta_m \phi_{\alpha\sigma} \rangle$
D_{nm}^σ	非局所ポテンシャル行列: $D_{nm}^\sigma = D_{nm}^{ion} + \int d\mathbf{r} v_{loc}^\sigma(\mathbf{r}) Q_{nm}^{ps}(\mathbf{r})$

9 入力の補足説明

9.1 全電子状態計算

以下では、全電子計算の入力の補足説明を行う。

9.1.1 イオン化した電子状態

イオン化した状態を計算したい場合、例えば正で1価にイオン化した状態を指定するには、

```
atom_number      14   13.0
electron_config  6   srel restricted
  1s   2.0   1
  2s   2.0   1
  2p   6.0   1
  3s   2.0   1
  3p   1.0   1
  3d   0.0   0
```

のようにすればよい。第 8.2.5 節参照のこと。

同様に、内殻にホールが存在する状態を計算することもできる。

9.1.2 スピン自由度の指定方法

スピン自由度 (UP と DOWN) を含めたい場合は、

```
electron_config  6   srel polarized 2.0
  1s   2.0   1
  2s   2.0   1
  2p   6.0   1
  3s   2.0   1
  3p   2.0   1
  3d   0.0   0
```

のようにすれば良い。こうすることで、 $2p$ 軌道の電子が $(2p_{1\uparrow})^1(2p_{2\uparrow})^1$ と配置した状態を計算できる。polarized の右側の 2.0 は全スピン分極数 $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ を表わしている。

また、これとは別の入力方法として、

```
electron_config  6   srel polarized manual
  1s   1.0   1.0   1
  2s   1.0   1.0   1
  2p   3.0   3.0   1
  3s   1.0   1.0   1
  3p   2.0   0.0   1
  3d   0.0   0.0   0
```

としても同じ結果を得ることができる。第 8.2.5 節参照のこと。

9.1.3 相対論的電子状態

相対論の電子状態を計算したい場合、

```
electron_config  6   rel restricted
```

のようにすればよい。第 8.2.5 節参照のこと。

「CIAO」では、スピン分極も指定して、スピン分極のある相対論的電子状態を計算することもできる。

9.1.4 交換相関汎関数の型の指定方法

LDA-PW91 を用いる場合は次のようにする。

```
xc_potential  ldapw91
```

また、GGA-PBE を用いる場合は次のようにする。

```
xc_potential  ggapbe
```

第 8.2.7 節参照のこと。

9.1.5 擬原子の全電子状態

「CIAO」の特徴の一つである擬原子の全電子状態の計算方法を説明する。例えば 6 価の擬原子を作成するには、

```
core_potential  patom
lmax_core      d
  s      1.80000  -1.38850
  p      1.90000  -3.43325
  d      2.00000  -8.55958
```

を書き加え、各軌道に対してカットオフ半径とカットオフエネルギーを決めて、

```
atom_number      6    6.0
electron_config  6    srel restricted
  1s    2.0    1
  2s    0.0    1
  2p    4.0    1
  3s    0.0    0
  3p    0.0    0
  3d    0.0    0
```

とすればよい。第 8.2.5 節と第 8.2.6 節を参照のこと。

9.1.6 SCF 計算の収束の加速

SCF 計算の収束を加速するために、電子密度の混合方法を予測する Anderson 法を用いることができる。このためには、

```
anderson      3
```

のような指定を行えばよい。第 8.2.16 節参照のこと。

9.1.7 軌道間クーロンエネルギー

軌道間のクーロンエネルギーを計算するためには “sw_calc_hubbard” のスイッチを 1 にする。すなわち、

```
sw_calc_hubbard  1
```

を書き加えれば良い。第 8.2.24 節参照のこと。

9.1.8 波動関数極大の動径座標

波動関数極大の動径座標の値は必ず出力されるので何も指定する必要がない。

9.1.9 電子密度を出力させない指定

“rho” ファイルを出力させたくない場合は、

```
sw_write_rho    0
```

とすればよい。第 8.2.25 節参照のこと。

9.2 擬ポテンシャル計算

以下では、擬ポテンシャル計算の入力の補足説明を行う。

9.2.1 ノルム保存の入力形式

全ての価電子軌道をノルム保存にする場合は以下のような簡便化された入力方法を用いることができる。

```
pseudo_potential  nc
  local  orbital  d
  orbitals  3
  2s      1.25
  2p      1.25
  3d      1.20
```

この書式を推奨する。一方、一般形式では、

```
pseudo_potential  general
  local  orbital  d
  orbitals  3
  2s      nc      1
           1.25    0.0    1.0
  2p      nc      1
           1.25    0.0    1.0
  3d      nc      1
           1.20    0.0    1.0
phi_np      6
phi_gmesh   500    5.3    40.0
qps_np      5
qps_gmesh   500    14.0   40.0
```

と記述しても同じ結果を得ることができるが、計算では不使用のパラメータを含むので誤解を生じやすいため推奨しない。

9.2.2 局所ポテンシャルの外部指定

局所ポテンシャルは3種類の方法で指定することができる。ノルム保存で解かれた軌道に対するポテンシャル、全電子遮蔽ポテンシャルをBHS関数でなめらかにしたポテンシャル、そして、全電子遮蔽ポテンシャルを多項式でなめらかにしたポテンシャルである。書式に関しては第8.2.8節参照のこと。

9.2.3 コア補正

コア補正を行うには、

```
core_correction  pcc  polynomial
  rcut      1.6
  np        4
  gmesh     400    9.0    40.0
```

のように記述すれば良い。第8.2.10節参照のこと。

9.2.4 波動関数の対数微分

波動関数の対数微分の計算を行うには、

```
sw_write_logderi  1
```

が指定されていなければならない。そして入力ファイルに“logderi”キーワードが無いと、デフォルト値のエネルギー範囲で対数微分の計算が行われる。“logderi”キーワードの書式に関しては第8.2.12節参照のこと。

9.2.5 ポテンシャルの Fourier 変換

ポテンシャルの Fourier 変換を計算し、結果をファイル (.ft) に出力するには

```
sw_write_fourier 1
```

が指定されていなければならない。そして入力ファイルに “fourier” キーワードが無いと、デフォルト値の範囲で Fourier 変換が計算される。“fourier” キーワードの書式に関しては第 8.2.13 節参照のこと。

9.2.6 ノルム保存のゴースト解析

すべての軌道がノルム保存である場合、ゴースト状態の解析が自動的に行われる。入力ファイルで指定する必要はない。

ウルトラソフトの軌道が混ざっていると、ゴースト状態の解析は行われぬ。この場合、波動関数の対数微分をみてゴースト状態を調べるのが良い。そのためにはエネルギー範囲を大きく (-20~+5 Hartree 程度)、メッシュを細かく (1 Hartree 当たり 100 点以上) とる。

9.2.7 ウルトラソフトのスピンの状態

ウルトラソフト擬ポテンシャル (ノルム保存を含む) のスピン分極させた電子状態を解き直すには以下のような指定を行えばよい。

```
solve_pp_spin
  spin polarized 2.0
  mix 0.30
```

ここで、2.0 は価電子の全スピン数である。入力ファイルに “solve_pp_spin” のキーワードがなければ計算は行われぬ。第 8.2.11 節参照のこと。

9.2.8 遷移モーメント

遷移モーメントの計算を行うには

```
sw_with_dipole 1
```

とする。第 8.2.36 節参照のこと。

10 ツール

「CIAO」には表にまとめられたツールが用意されている。これらを用いれば、計算された擬ポテンシャルを簡単にグラフ表示することができる。結果は.eps や.pdf の形式でファイル出力される。これらのツールは Perl 言語で記述され、内部では Gnuplot と LaTeX を実行しているため、システムの環境として Perl, Gnuplot, LaTeX がインストールされていなければならない。Perl の情報やダウンロードは “<http://www.cpan.org/>” から、Gnuplot は “<http://www.gnuplot.info/>” から、LaTeX は “<http://www.latex-project.org/>” からたどることができる。

表 7: ツール

ツール名	機能
makefig_nc.pl	ノルム保存擬ポテンシャルのグラフ表示 (pdf, eps)
makefig_us.pl	ウルトラソフト擬ポテンシャルのグラフ表示 (pdf, eps)
makefig_ciaopp.pl	CIAOPP データのグラフ表示 (pdf, eps)

10.1 “makefig_nc.pl”

ノルム保存で計算された擬ポテンシャルの表示には “makefig_nc.pl” を用いる。表示には次のコマンドを実行する。

```
% ../../../../tools/makefig_nc.pl jobname [options]
```

ここで、jobname は「CIAO」の入力に用いたものと同じにする。options はコマンドのオプションパラメータであり、次のコマンドで確認することができる。

```
% ../../../../tools/makefig_nc.pl
```

10.2 “makefig_us.pl”

ウルトラソフトで計算された擬ポテンシャルの表示には “makefig_us.pl” を用いる。表示には次のコマンドを実行する。

```
% ../../../../tools/makefig_us.pl jobname [options]
```

ここで、jobname は「CIAO」の入力に用いたものと同じにする。options はコマンドのオプションパラメータであり、次のコマンドで確認することができる。

```
% ../../../../tools/makefig_us.pl
```

10.3 “makefig_ciaopp.pl”

ノルム保存やウルトラソフトなどポテンシャルの作成モードにかかわらず、計算結果を表示するには “makefig_ciaopp.pl” を用いるのが便利である。CIAOPP 形式はキーワードを用いて汎用的に記述されたデータ形式である。表示には次のコマンドを実行する。

```
% ../../../../tools/makefig_ciaopp.pl jobname [options]
```

ここで、jobname は「CIAO」の入力に用いたものと同じにする。options はコマンドのオプションパラメータであり、次のコマンドで確認することができる。

```
% ../../../../tools/makefig_ciaopp.pl
```

10.4 ツール使用上の注意

1. オプション “-f” を指定すれば数値が見やすいフォーマットに並べられるので便利であるが、このオプションは比較的新しいバージョンの Gnuplot に対してのみ有効である。
2. 添付のツールは “outs” フォルダの 2 階層下の作業フォルダで正常に機能するように記述されている。別の階層で使うには “tools” フォルダ内の該当した.pl ファイルを開いて path の設定を変更しなければならない。

11 計算例

表 8 に示したように数多くの入力例を

`ciao/examples/`

に置いたので、各自試されたい。ただし、パラメータは一例に過ぎず保証の限りではないことを断っておく。

表 8: “examples” 中の計算例

元素名	計算例	説明
atom_00_P1	lda_nc	擬原子 ($Z_v = 1$) のノルム保存擬ポテンシャル
atom_00_P4	lda_nc_Si	Si 近似での擬原子 ($Z_v = 4$) のノルム保存擬ポテンシャル
atom_00_P6	lda_nc	擬原子 ($Z_v = 6$) のノルム保存擬ポテンシャル
atom_01_H	gga_rel_spin	H 原子の相対論的スピン状態
atom_01_H	lda	H 原子の電子状態
atom_01_H	lda_nc_z	原子 ($Z = 0.75, 1.00, 1.25$) のノルム保存擬ポテンシャル
atom_06_C	gga_nc	C 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_06_C	gga_rel_spin	C 原子の相対論的スピン状態 (全スピン = 0, 2)
atom_06_C	lda_nc	C 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_06_C	lda_us	C 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_07_N	gga_nc	N 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_07_N	gga_us	N 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル (参照エネルギー数 = 2)
atom_08_O	gga_nc	O 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_08_O	gga_us	O 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル (参照エネルギー数 = 1, 2, 4)
atom_11_Na	gga_nc_pcc	Na 原子の PCC を考慮したノルム保存擬ポテンシャル
atom_13_Al	gga_nc	Al 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_14_Si	gga_nc	Si 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_14_Si	gga_us	Si 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_14_Si	gga_rel_spin	Si 原子の相対論的スピン状態 (全スピン = 0, 2)
atom_14_Si	lda	Si 原子の電子状態
atom_14_Si	lda_nc	Si 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_14_Si	lda_us	Si 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_25_Mn	gga_hubbard	Mn 原子の軌道間クーロンエネルギー
atom_26_Fe	gga_us_pcc	Fe 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_29_Cu	gga_us	Cu 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_29_Cu	lda_nc	Cu 原子のノルム保存擬ポテンシャル (局所 = ghost, s, d, BHS)
atom_29_Cu	lda_us	Cu 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_31_Ga	gga_nc	Ga 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_31_Ga	lda_nc	Ga 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_31_Ga	lda_us	Ga 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_32_Ge	gga_nc	Ge 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_32_Ge	gga_rel_spin	Ge 原子の相対論的スピン状態 (全スピン = 0, 2)
atom_34_Se	lda_nc	Se 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_50_Sn	gga_rel_spin	Sn 原子の相対論的スピン状態 (全スピン = 0, 2)
atom_58_Ce	gga_hubbard	Ce 原子の軌道間クーロンエネルギー
atom_58_Ce	gga_us_semi	Ce 原子の semicore 状態ウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_58_Ce	lda_us_ion	Ce 原子のイオン化状態ウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_58_Ce	lda_us_semi	Ce 原子の semicore 状態ウルトラソフト擬ポテンシャル
atom_72_Hf	gga_nc	Hf 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_79_Au	gga_rel_spin	Au 原子の相対論的スピン状態
atom_82_Pb	gga_nc	Pb 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_82_Pb	gga_rel_spin	Pb 原子の相対論的スピン状態 (全スピン = 0, 2)
atom_82_Pb	lda_nc	Pb 原子のノルム保存擬ポテンシャル
atom_82_Pb	lda_us	Pb 原子のウルトラソフト擬ポテンシャル

表 8: “examples” 中の計算例 (続き)

元素名	計算例	説明
atom_83_Bi	lda_nc	Bi 原子のノルム保存擬ポテンシャル (局所 = p, BHS, 多項式)
atom_92_U	gga_rel_spin	U 原子の相対論的スピン状態 (全スピン = 4)

計算例を実行するには、該当のフォルダに移動した後、

```
% ../../../../bin/ciao input &
```

とすることでよい。

11.1 4 価原子の最安定な電子配置

「CIAO」の特長の一つであるスピン分極のある相対論的電子状態を計算できる機能の実証例として、4 価の原子である C, Si, Ge, Sn, Pb に対する計算を示す。原子量が大きくなるにつれて、スピン分極エネルギーよりスピン軌道相互作用エネルギーが大きくなるので、スピン分極していた C, Si, Ge が Sn, Pb となるにつれてスピン分極が消滅する。これにより、重い元素で Hund の規則が破れる様子を確認できる。

計算例の

```
ciao/examples/atom_06_C/gga_rel_spin/
ciao/examples/atom_14_Si/gga_rel_spin/
ciao/examples/atom_32_Si/gga_rel_spin/
ciao/examples/atom_50_Sn/gga_rel_spin/
ciao/examples/atom_82_Pb/gga_rel_spin/
```

中の各入力ファイルに対して「CIAO」を実行して、2 個の p 電子の 2 通りの電子配置に対してスピン分極を考慮した全エネルギー計算を行う。電子配置は、 $(p_{1\uparrow})^1(p_{2\uparrow})^1$ と $(p_{1\uparrow})^1(p_{1\downarrow})^1$ である。

計算結果の一例として、Pb 原子の $(p_{1\uparrow})^1(p_{1\downarrow})^1$ 状態の電子配置を示す。

```
eng Element ---> Pb
eng-----
eng  symm  j    s      Energy (Ha)      Energy (eV)  nocc   focc
eng-----
eng  1s    1/2  -    -3233.2188375253  -87980.3575333319  1  1.00000
eng  1s    1/2  +    -3233.2188375253  -87980.3575333311  1  1.00000
eng  2s    1/2  -    -577.7422724562   -15721.1665053023  1  1.00000
eng  2s    1/2  +    -577.7422724562   -15721.1665053022  1  1.00000
eng  2p    1/2  +    -554.7375319014   -15095.1756891280  1  1.00000
eng  2p    1/2  -    -554.7375319014   -15095.1756891280  1  1.00000
eng  2p    3/2  -    -474.2582213721   -12905.2223113296  2  2.00000
eng  2p    3/2  +    -474.2582213721   -12905.2223113296  2  2.00000
eng  .....
eng  .....
eng  6s    1/2  -     -0.4128872456     -11.2352331569     1  1.00000
eng  6s    1/2  +     -0.4128872456     -11.2352331569     1  1.00000
eng  6p    1/2  +     -0.1466889274     -3.9916086489     1  1.00000
eng  6p    1/2  -     -0.1466889274     -3.9916086489     1  1.00000
eng  6p    3/2  +     -0.0963528526     -2.6218944164     2  0.00000
eng  6p    3/2  -     -0.0963528526     -2.6218944164     2  0.00000
eng-----
eng  Number of electrons (+)                41.00000
eng  (-)                41.00000
eng-----
```

全部の計算結果を表 9 にまとめた。エネルギーの大小関係は、C, Si, Ge, Sn は $(p_{1\uparrow})^1(p_{2\uparrow})^1$ の配置が最安定、Pb は $(p_{1\uparrow})^1(p_{1\downarrow})^1$ が最安定となる。Pb で電子配置が変わったのは、原子質量が大きくなったため相対論効果によるスピン軌道間の相互作用がスピン間の相互作用より大きくなったためである。このようにして「CIAO」では、スピン軌道相互作用エネルギーとスピン間交換エネルギーとの競合を調べることができる。

表 9: 4 価原子の全エネルギー (GGA-PBE)

	E_{tot} (Hartree)	
	$(p_{1\uparrow})^\dagger(p_{2\uparrow})^\dagger$	$(p_{1\uparrow})^\dagger(p_{1\downarrow})^\dagger$
C	-37.810353	-37.765242
Si	-289.866799	-289.838765
Ge	-2098.962253	-2098.941705
Sn	-6179.030497	-6179.023238
Pb	-20928.603765	-20928.633748

11.2 Mn 原子の軌道間クーロンエネルギー

「CIAO」の特長の一つである軌道間クーロンエネルギー計算の実証例として、Mn 原子での計算を示す。計算例の

`ciao/examples/atom_25_Mn/gga_hubbard/`

に対して「CIAO」を実行すると、“test_25_Mn_gga_hubbard.sum”の中に次のような出力を確認できる。対角エネルギーは、

```
hubbard Hubbard U (On-Site Coulomb Energy) [Diagonal]
hubbard-----
hubbard  symm  m  s      Energy (Ha)      Energy (eV)
hubbard-----
hubbard  1s    0  +      7.7243809904     210.1910929659
hubbard  2s    0  +      1.6192520451      44.0620882844
hubbard  2p   -1  +      1.8838415524      51.2619348218
hubbard  2p    0  +      1.9882094462      54.1019296005
hubbard  2p    1  +      1.8838415524      51.2619348218
hubbard  3s    0  +      0.5291721546      14.3995064047
hubbard  3p   -1  +      0.5102208720      13.8838157859
hubbard  3p    0  +      0.5402280854      14.7003535771
hubbard  3p    1  +      0.5102208720      13.8838157859
hubbard  3d   -2  +      0.4008032512      10.9064109530
hubbard  3d   -1  +      0.3938263029      10.7165585379
hubbard  3d    0  +      0.4092844681      11.1371965989
hubbard  3d    1  +      0.3938263029      10.7165585379
hubbard  3d    2  +      0.4008032512      10.9064109530
hubbard  4s    0  +      0.1463059845       3.9811882435
hubbard  4p   -1  +      0.1024823189       2.7886856767
hubbard  4p    0  +      0.1085016323       2.9524795206
hubbard  4p    1  +      0.1024823189       2.7886856767
hubbard-----
```

であり、非対角エネルギーは、

```
hubbard Hubbard U (On-Site Coulomb Energy) [Off-Diagonal]
hubbard-----
hubbard  symm  m1  s1  m2  s2      Energy (Ha)      Energy (eV)
hubbard-----
hubbard  2p   -1  +   0  +      1.7794736585      48.4219400432
hubbard  2p   -1  +   1  +      1.8838415524      51.2619348218
hubbard  2p    0  +   1  +      1.7794736585      48.4219400432
hubbard  3p   -1  +   0  +      0.4802136585      13.0672779946
hubbard  3p   -1  +   1  +      0.5102208720      13.8838157859
```

hubbard	3p	0	+	1	+	0.4802136585	13.0672779946
hubbard	3d	-2	+	-1	+	0.3783681377	10.2959204770
hubbard	3d	-2	+	0	+	0.3737168389	10.1693522004
hubbard	3d	-2	+	1	+	0.3783681377	10.2959204770
hubbard	3d	-2	+	2	+	0.4008032512	10.9064109530
hubbard	3d	-1	+	0	+	0.3876707354	10.5490570304
hubbard	3d	-1	+	1	+	0.3938263029	10.7165585379
hubbard	3d	-1	+	2	+	0.3783681377	10.2959204770
hubbard	3d	0	+	1	+	0.3876707354	10.5490570304
hubbard	3d	0	+	2	+	0.3737168389	10.1693522004
hubbard	3d	1	+	2	+	0.3783681377	10.2959204770
hubbard	4p	-1	+	0	+	0.0964630056	2.6248918328
hubbard	4p	-1	+	1	+	0.1024823189	2.7886856767
hubbard	4p	0	+	1	+	0.0964630056	2.6248918328
hubbard	-----						

となる。Mn 原子の 3d 軌道間クーロンエネルギーは約 10 eV と計算される。

11.3 ノルム保存擬ポテンシャルの作成

「CIAO」のパッケージにあらかじめ用意されているサンプルを用いて「CIAO」による擬ポテンシャルの作成方法を説明する。

本節ではノルム保存擬ポテンシャルの作成を行う。まず、炭素原子のノルム保存擬ポテンシャル計算の入力例のフォルダ (CIAO/tutorials/atom_06_C/lda_nc/) に移動する。入力ファイルは“input”である。ファイルの中身は次のようになっている。

```
# Jobname
jobname test_06_C_lda_nc

# Atom number & Electronic configuration
atom_number      6   6.0
electron_config  6   srel restricted
  1s   2.0   1
  2s   2.0   1
  2p   2.0   1
  3s   0.0   0
  3p   0.0   0
  3d   0.0   0

# Exchange-correlation potential
xc_potential     ldapw91

# Pseudopotential (pp_type : nc, general, none)
pseudo_potential nc
  local   orbital   d
  orbitals 3
  2s      1.45
  2p      1.45
  3d      1.45

# Solve PP spin
solve_pp_spin
spin polarized 2.0
mix   0.30

# End of input data
end
```

この入力ファイルを用いれば、価電子軌道として $2s$, $2p$, $3d$, すべての軌道をノルム保存 (NC), カットオフ半径は $r_{cs} = 1.45$, $r_{cp} = 1.45$, $r_{cd} = 1.45$, 局所ポテンシャルは d 軌道としたノルム保存 Troullier-Martins 型擬ポテンシャルを計算することができる。また、作成された擬ポテンシャルは $N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2$ のスピン配置で解き直される。計算を実行するには

```
% ../../../../bin/ciao input &
```

とする。計算が終了すると、いくつかのファイルが出力されている。重要なものは

```
test_06_C_lda_nc.sum   (計算のまとめ)
test_06_C_lda_nc.gncpp2 (擬ポテンシャルデータ)
```

である。結果を表示するために

```
% ../../../../tools/makefig_nc.pl test_06_C_lda_nc
```

とする。ツールの使用法に関しては第 8.14 節を参照のこと。その結果、多数の eps ファイルと 1 個の pdf ファイルが生成される。pdf ファイル (test_06_C_lda_nc_fig.pdf) をみれば擬ポテンシャル、波動関数、電子密度などの形状が一目でわかる。

図 7 において、擬波動関数の Fourier 変換は、 p 軌道関数に $q \approx 7$ 程度まで波数の成分が残っていることを示している。 d 軌道関数が発散しているのは GNCPP 描像 [14] を採用したからである。

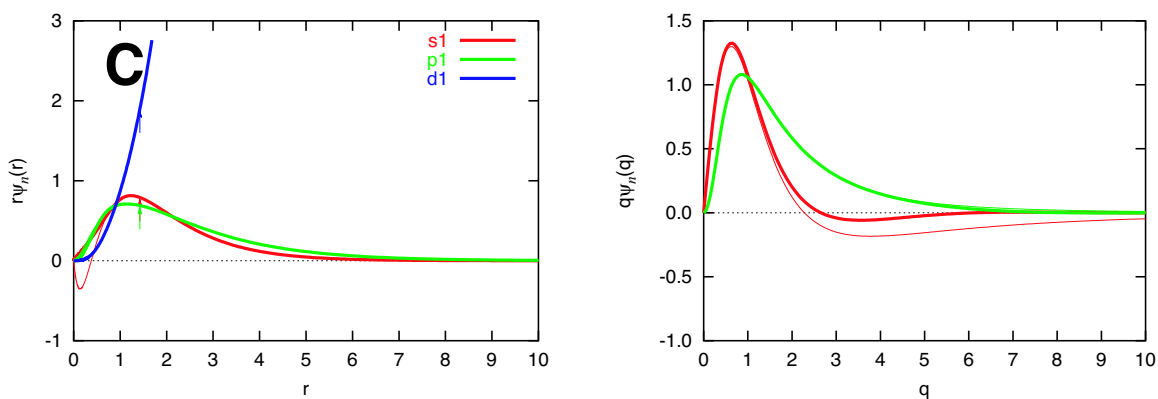


図 7: ノルム保存：擬波動関数 $r\phi_l(r)$ (左図) とその Fourier 変換 $q\phi_l(q)$ (右図)

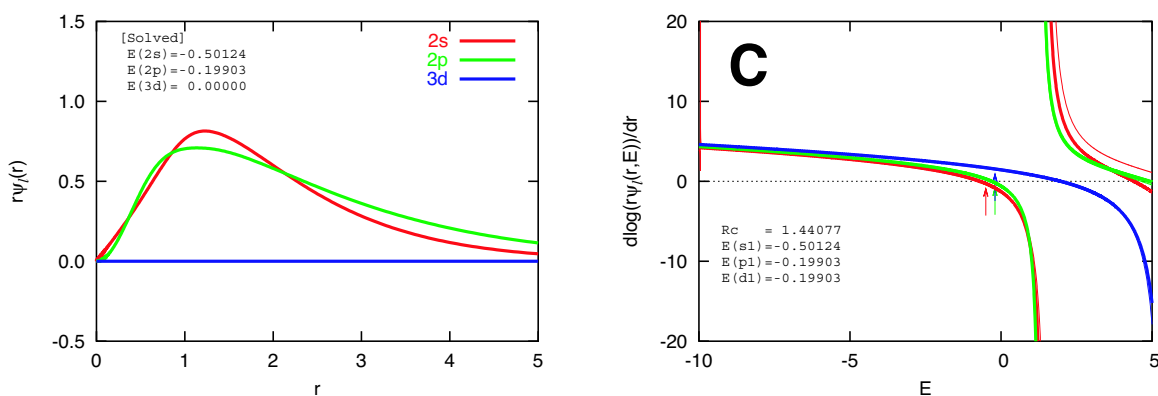


図 8: ノルム保存：解き直された束縛状態の擬波動関数 $r\phi_l(r)$ (左図) と対数微分 $D_l(E)$ (右図)

図 8 において、解き直された束縛状態の擬波動関数の図中に表示された値は、擬ポテンシャルをセルフコンシステントに解き直して得られたエネルギー準位 (単位: Hartree) である。対数部分はエネルギーの高いところで s 軌道の一致が悪い。

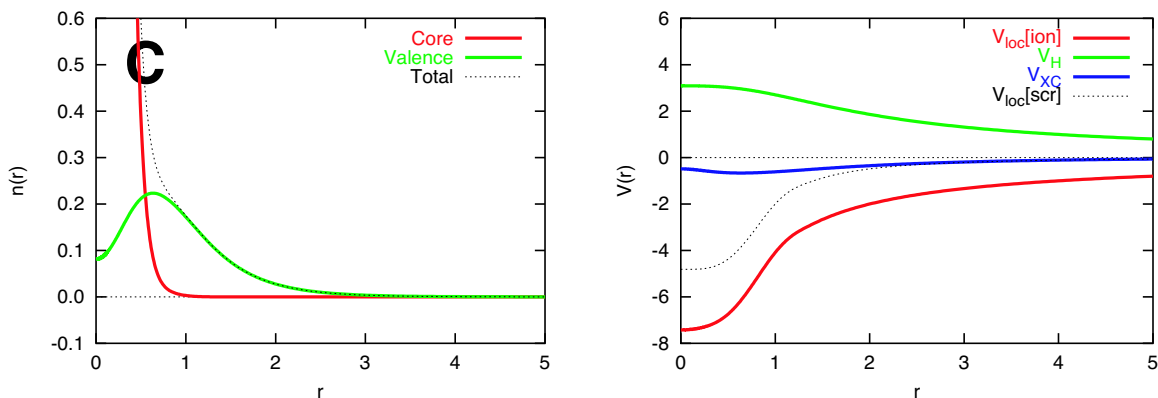


図 9: ノルム保存：電子密度分布 (左図) とポテンシャルエネルギー (右図)

図 9 は、電子密度とポテンシャルである。左図では、価電子密度 (緑線) とコア電子密度 (赤線)、右図では、局所遮蔽ポテンシャル (赤線)、局所イオンポテンシャル (点線)、Hartree ポテンシャル (緑線)、交換相関ポテンシヤ

ル (青線) である。

11.4 ウルトラソフト擬ポテンシャルの作成

本節ではウルトラソフト擬ポテンシャルの作成を行う。まず、炭素原子のノルム保存擬ポテンシャル計算の入力例のフォルダ (CIAO/tutorials/atom_06_C/lda_us/) に移動する。入力ファイルは “input” である。ファイルの中身は次のようになっている。

```
# Jobname
jobname test_06_C_lda_us

# Atom number & Electron configuration
atom_number      6  6.0
electron_config  6  srel  restricted
  1s  2.0  1
  2s  2.0  1
  2p  2.0  1
  3s  0.0  0
  3p  0.0  0
  3d  0.0  0

# Exchange-correlation potential
xc_potential  ldapw91

# Pseudopotential (pp_type : nc, general, none)
pseudo_potential  general
  local  orbital  d
orbitals  3
  2s      us      2
          1.30  0.00  0.8
          1.30  0.30  0.8
  2p      us      2
          1.35  0.00  0.8
          1.35 -0.30  0.8
  3d      nc      1
          1.40  0.00  0.8
phi_np      5
phi_gmesh   800   4.00  40.0
qps_np      5
qps_gmesh   600  14.00  40.0

# Solve PP spin
solve_pp_spin
  spin  polarized  2.0
  mix   0.30
```

```
# End of input data
end
```

「ノルム保存」の場合と異なるのは、「ウルトラソフト」のパラメータの指定を行う “pseudo_potential general” のブロックである。この入力では、*2s* と *2p* は参照エネルギーは 2 個ずつのウルトラソフト波動関数、*3d* はノルム保存波動関数が計算される。後者は局所ポテンシャルの軌道に指定されている。計算を実行するには

```
% ../../../../bin/ciao input &
```

とする。計算が終了すると、いくつかのファイルが出力されている。重要なものは test_06_C_lda_us.sum (計算のまとめ)

test_06_C_lda_us.gncpp2 (擬ポテンシャルデータ)
 である。結果を表示するために

```
% ../../tools/makefig_us.pl test_06_C_lda_us
```

とする。ツールの使用法に関しては第 8.14 節を参照のこと。その結果、相当多くの eps ファイルと 1 個の pdf ファイルが生成される。pdf ファイル (test_06_C_lda_us.fig.pdf) をみれば擬ポテンシャル、波動関数、電子密度などの形状が一目でわかる。

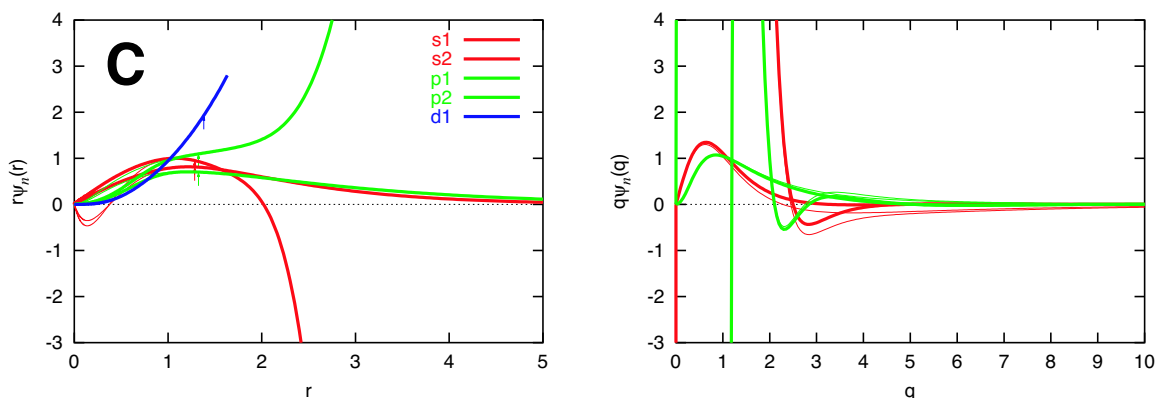


図 10: ウルトラソフト：擬波動関数 $r\phi_n(r)$ (左図) とその Fourier 変換 $q\phi_n(q)$ (右図)

図 10 において、擬波動関数の Fourier 成分は、どの軌道も $q > 5$ では無視できる程度の大きさになった。

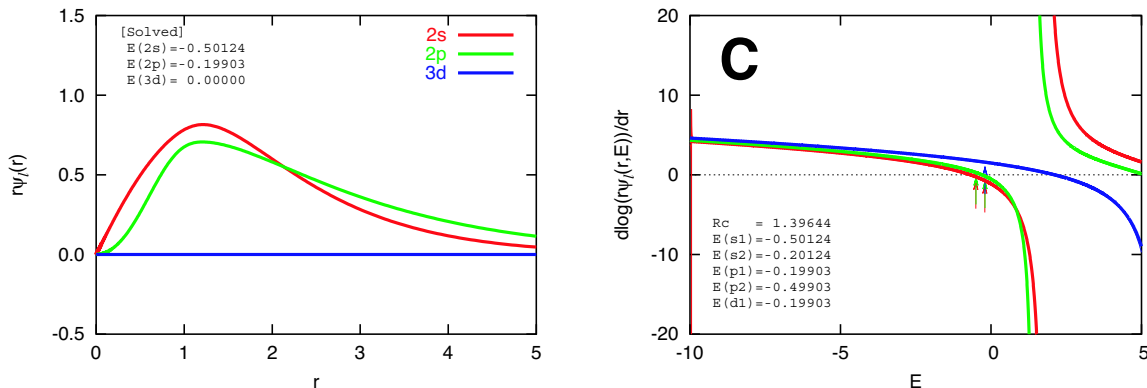


図 11: ウルトラソフト：解き直された束縛状態の擬波動関数 $r\phi_l(r)$ (左図) と対数微分 $D_l(E)$ (右図)

図 11 において、解き直された束縛状態の擬波動関数の形状は「ノルム保存」の結果と比較して異なるのに、エネルギー準位はピッタリ一致した。擬ポテンシャル法ではカットオフ半径 R_c より内側の擬波動関数 (電子密度も同様) の形状には絶対的な意味は無い。「対数微分」は表示されたすべてのエネルギー範囲 ($-10 \sim 5$ Hartree) において一致した。

図 12 は、電子密度とポテンシャルである。左図では、価電子密度 (緑線) とコア電子密度 (赤線)、右図では、局所遮蔽ポテンシャル (赤線)、局所イオンポテンシャル (点線)、Hartree ポテンシャル (緑線)、交換相関ポテンシャル (青線) である。ウルトラソフトの場合、価電子密度分布が構造を持つのは deficit 電荷の影響である。

以上のように、図 7 と図 10、図 8 と図 11 を比較すると「ノルム保存」の結果より「ウルトラソフト」の結果の方が優れていることがわかる。

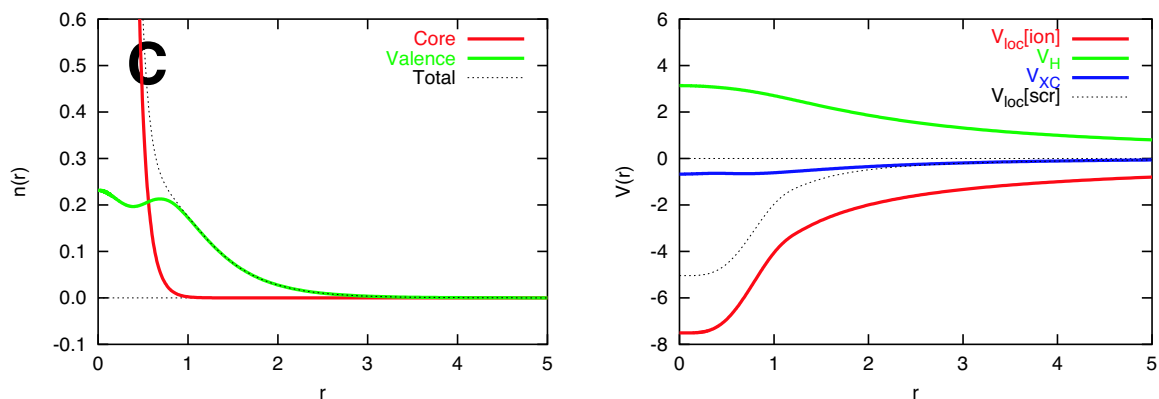


図 12: ウルトラソフト：電子密度分布 (左図) とポテンシャルエネルギー (右図)

11.5 X 線光電子分光の計算

本節では X 線光電子分光 (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS) の理論と擬ポテンシャル法による第一原理計算の方法、および、そこで必要となる内殻正孔 (Core Hole) を含む原子の擬ポテンシャルの作成方法を説明する。実際に計算するのは内殻準位シフト (Core Level Shift, CLS) であるので、まずこの概念の説明を行う。

11.5.1 内殻準位シフトの説明

内殻準位とは原子の深い電子準位のことであり、化学結合には寄与しないくらい原子に強く局在したものを指す。例えばシリコン原子の場合、14 個の電子は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ のように 5 個の準位を占有するが、この中で $1s$, $2s$, $2p$ が内殻準位である。相対論的なシリコン原子の電子準位を CIAO で GGA 計算すると

Energy levels [All-electron]
Element ---> Si

symm	j	Energy (Ha)	Energy (eV)	nocc	focc
1s	1/2	-65.6258330748	-1785.7697073691	2	2.00000
2s	1/2	-5.1250077353	-139.4585506190	2	2.00000
2p	1/2	-3.5260321902	-95.9482139488	2	2.00000
2p	3/2	-3.5022484901	-95.3010265676	4	4.00000
3s	1/2	-0.3967820153	-10.7969875601	2	2.00000
3p	1/2	-0.1503011244	-4.0899015276	2	2.00000
3p	3/2	-0.1491437813	-4.0584086215	4	0.00000
Total number of electrons				14.00000	

となり、内殻準位は化学結合の目安である数 eV より圧倒的に深いことがわかる。そのため内殻準位の波動関数は隣接した原子と重なりを持たず、エネルギー分散の無い離散準位を生じる。

シリコン原子の内殻準位を観測する手段として $100\sim 130$ eV の軟 X 線領域の単色光を照射し、放出される光電子の運動エネルギーを測定する実験方法がある [16]。ちなみに、エネルギー可変の単色光は加速器のアンジュレータから放射されたシンクロトン放射光を用いる。上記の Si 原子の電子準位を参考にすれば、この方法では $2p$ 準位から放出される光電子に着目していることがわかる。 $2p$ 準位はスピン軌道相互作用のために $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ に 0.64 eV 程度分裂する。

光電子放出の理論からよく知られているように、照射光のエネルギーを $h\nu$ とすれば放出される光電子の運動エネルギー E_{kin} は

$$E_{kin} = h\nu - W - (E_F - E_c) \quad (34)$$

となる。ここで、 W は仕事関数、 E_F は Fermi 準位、 E_c は内殻準位である。一般に結晶表面では電子のしみ出しによる電気二重層が形成されるため、内殻電子の感じるポテンシャルは表面から外側になればなるほど浅くなる。そのため、内殻準位も表面では浅くなる。この関係を模式的に示したのが図 13 である。その他、化学結合にともない原子のポテンシャルが上下するので、内殻準位はこれに連動した効果も受ける。この 2 つの効果のため内殻エネルギー準位 E_c は原子により異なる値をとる。内殻準位シフトの実験では、表面から十分内部に入ったバルク位置の原子による内殻準位を基準にして表面付近の化学結合が異なる原子の内殻準位のエネルギーの差を測定することにより、表面付近の原子の化学結合状態や構造を推定する。

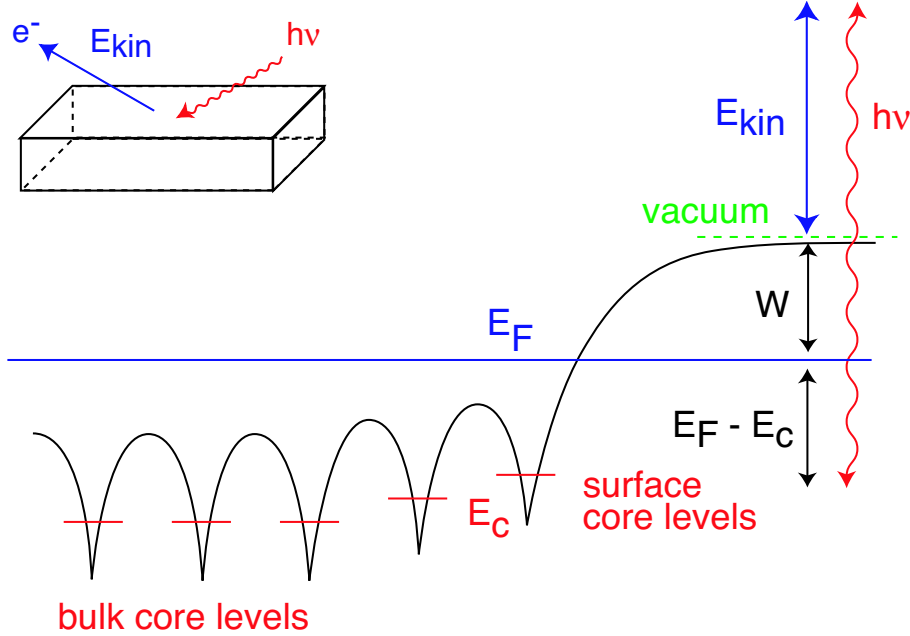


図 13: 光電子放出過程のエネルギープロファイル：図の右側が結晶表面、左側がバルクである。Fermi 準位 E_F は一定であるのに対して、内殻準位 E_c は原子により異なり、表面付近ではバルクにくらべて内殻準位が浅くなる。

さて、内殻準位シフトを第一原理計算するためには、式 (34) によれば個々の原子の内殻準位 E_c を計算しなければならない。このエネルギー値 E_c は内殻電子も扱う全電子計算を行えば直ちに得られるが、価電子のみを扱う擬ポテンシャル法からは得られない。この理由から、擬ポテンシャル法では計算できないと思われるが、この問題を見事に解決したのが Scheffler のグループ [17] である。彼らは図 14 に示したように、始状態 (initial state) と終状態 (final state) の違いに着目した。

図 14 では、光電子が放出される原子の位置が異なる 2 つの場合を示している。(I) は原子がバルク位置にある場合、(II) は原子が表面付近にある場合である。始状態では、考えている系には入射光 ($h\nu$) と結晶が存在するのみなので (I) と (II) は同じ状態である。一方、終状態では、系には放出された光電子 (運動エネルギー E_{kin}) と内殻正孔 (赤丸) が残された結晶 (全エネルギー E_{tot}) が存在する。内殻正孔とは、光電子が放出される前に占有していた内殻準位に残された電子のぬけがらである。(I) と (II) では E_{kin} と E_{tot} はそれぞれ異なるが、始状態が同一ということから、終状態の系の全エネルギーも同じ値にならなければならないという次の重要な関係式が導かれる。

$$E_{kin}(I) + E_{tot}(I) = E_{kin}(II) + E_{tot}(II) \quad (35)$$

内殻準位シフト ΔE_{kin} を次式で定義する。

$$\Delta E_{kin} \equiv E_{kin}(II) - E_{kin}(I) \quad (36)$$

ゆえに、式 (35) を用いれば

$$\Delta E_{kin} \equiv E_{tot}(I) - E_{tot}(II) = -\Delta E_{tot} \quad (37)$$

が得られる。式 (35) の右辺は擬ポテンシャル法でも計算することができる。Scheffler ら [17] はこの考えに基づき Si(100) 表面の表面内殻準位シフトを擬ポテンシャル法で計算し、Landemark らの実験結果 [16] を理論的に説明した。内殻準位 E_c と結晶の全エネルギー E_{tot} との関係は、式 (34) により

$$\Delta E_{kin} = \Delta E_c \quad (38)$$

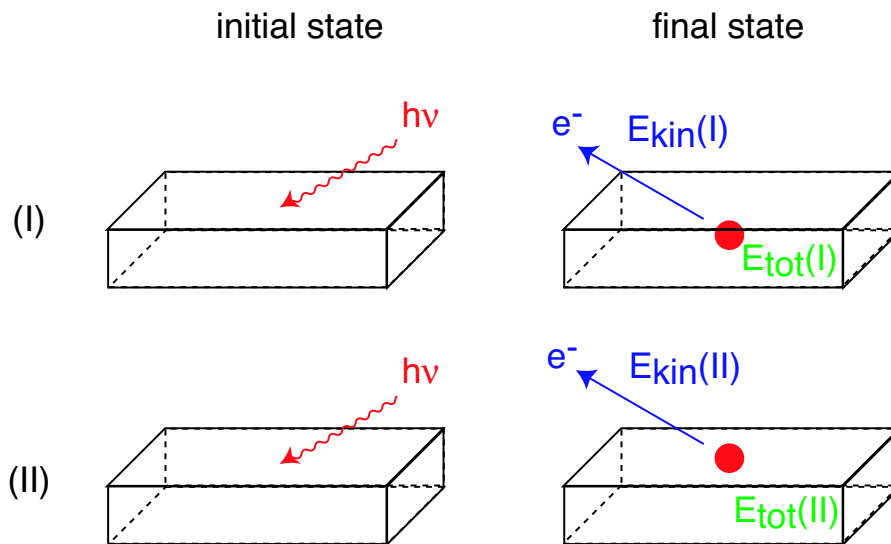


図 14: 光電子放出過程の始状態と終状態：(I) はバルク位置の原子による光電子放出, (II) は表面付近の原子による光電子放出を表している。始状態 (initial state) では, 入射光 ($h\nu$) と結晶が存在するのみなので (I) と (II) は同じ状態である。終状態 (final state) では, 放出された光電子の運動エネルギー E_{kin} と内殻正孔 (赤丸)1 個をもった結晶の全エネルギー E_{tot} は (I) と (II) で異なるが, 和 $E_{kin} + E_{tot}$ は等しい。

が成り立つので, 式 (37) と比較して

$$\Delta E_c = -\Delta E_{tot} \tag{39}$$

が導かれる。

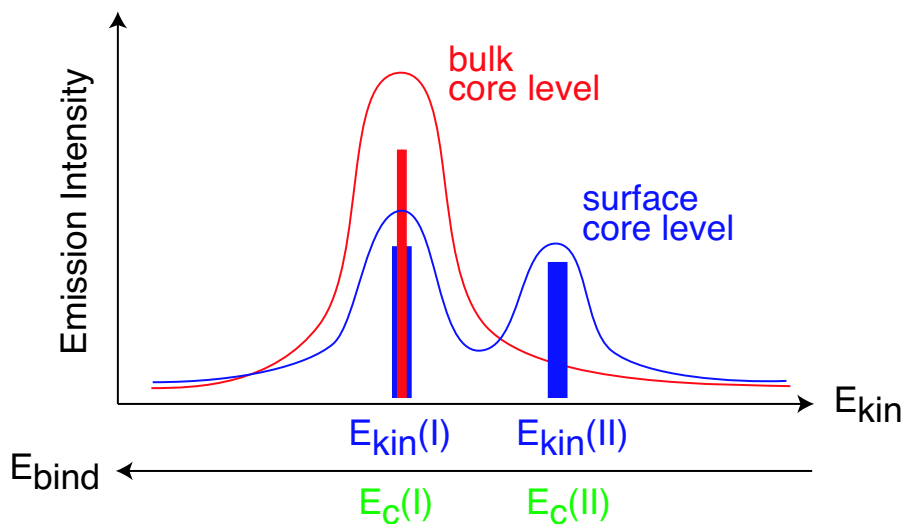


図 15: 内殻光電子放出のスペクトル

実験的に得られる情報を模式的に表すと図 15 に示したようなスペクトルである。ここでは, 電子間クーロン相互作用によるオージェ過程は考えない。横軸は光電子の運動エネルギー E_{kin} , 縦軸は光電子数 (強度) である。また, 横軸は内殻準位の結合エネルギー E_{bind} とみることもできて, この場合は左側ほど結合が強い。結晶バルクからの光電子スペクトルは赤色で示したように $E_{kin}(I)$ に唯一のピークをもつ。これに対して, 結晶表面付近からの光電子スペクトルは青色で示したようにいくつかのピーク $E_{kin}(II)$ に分かれる。各ピークの強度はそのピークに関係した原子数の比から定まる。電気二重層の効果のためピーク位置は通常右側にずれる。光電子は結晶内部の

非弾性散乱でエネルギーを失うので、バルクのピークは結晶表面からせいぜい数 nm 程度の深さの原子によるものであることを注意しておく。計算できるものは、バルク位置からピーク位置のずれと各ピークの相対的な強度である。

11.5.2 内殻正孔を含む原子の擬ポテンシャル

第一原理擬ポテンシャルバンド計算法では、内殻電子状態を凍結させ、価電子状態を自己無撞着に計算する。そのためバンド計算の段階では内殻に正孔を生じさせることができない。そのかわり内殻正孔を含む擬ポテンシャルを作成することは可能である。Scheffler ら [17] は、光電子放出時に生成された内殻正孔はまわりの電子によりすみやかに遮蔽 (screening) されるものと仮定した。しかし、格子を変形させるだけの時間はないとした。また、電子はドープされた不純物から無尽蔵に補給される、すなわち Fermi 面は不純物準位にピンニングされる、と考えて電氣的に中性が保たれているものとした。これらの仮定により計算されたスペクトルは実験結果とよく一致したのである。

以上の考え方に従えば、内殻正孔を含む原子の擬ポテンシャルを次のように作成すればよい。例えば $2p$ 準位に内殻正孔を含むシリコン原子の場合、

1. 14 個の電子からなる $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ の電子配置の中性シリコン原子において、 $2p$ 準位の電子 1 個を $3p$ 準位に移動して $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3s)^2(3p)^3$ とした励起状態の中性シリコン原子を考える
2. その原子の全電子計算を自己無撞着におこなう
3. 価電子として $(3s)^2(3p)^3$ の 5 個の電子をはがしてイオン化する
4. このようにして、内殻正孔を有し 5 価にイオン化したシリコン原子の擬ポテンシャルができる

とする。これは図 16 の 2 つの終状態 (final state) のうち右側の screened hole (遮蔽正孔) に対応する。比較のために、終状態の正孔が遮蔽されない場合 (左側) の擬ポテンシャルも作成した。最終的な結果 (図 22) では実験に合ったのは前者であり後者は実験に合わなかった。このようにして作成された内殻正孔を含む原子の擬ポテンシャルを用いて内殻準位シフトをバンド計算することになる。

バンド計算は次のように行う。

1. シリコン表面の座標を作成し、通常のシリコン擬ポテンシャルを用いて各原子に力が働かなくなるまで十分に格子緩和させる
2. その座標を用いて、原子 1 個を内殻正孔を含む擬ポテンシャルに置き換えて全エネルギーを計算する
3. すべての原子に対して順番に置き換えて全エネルギーを計算する
4. バルク位置の原子を決めて、これを基準にして他の配置の全エネルギーの差をとり、運動エネルギーのシフト量を計算する
5. 強度を含めたスペクトルとして表示する

スカラー相対論での擬ポテンシャル計算では、内殻準位のスピン軌道分裂は考慮せず縮重度に対して重み平均をとったものを内殻準位とする。内殻準位のシフト量の計算では、この仮定により結果は変わらない。

11.5.3 内殻正孔を含む擬ポテンシャルの作成

擬ポテンシャルの作成は CIAO (Code for Investigating Atomic Orbitals) を用いて行う。Scheffler ら [17] が行ったのと同じ作成方法を説明する。

なお、スカラー相対論での擬ポテンシャル計算では、内殻準位のスピン軌道分裂は考慮せず縮重度に対して重み平均をとったものを内殻準位とする。内殻準位のシフト量の計算では、この仮定により結果は変わらないことを注意しておく。

Scheffler の方法に従い $2p$ 準位に内殻正孔を含むシリコン原子の擬ポテンシャル (screened の場合) を CIAO で作成する場合の入力は以下のようにする。

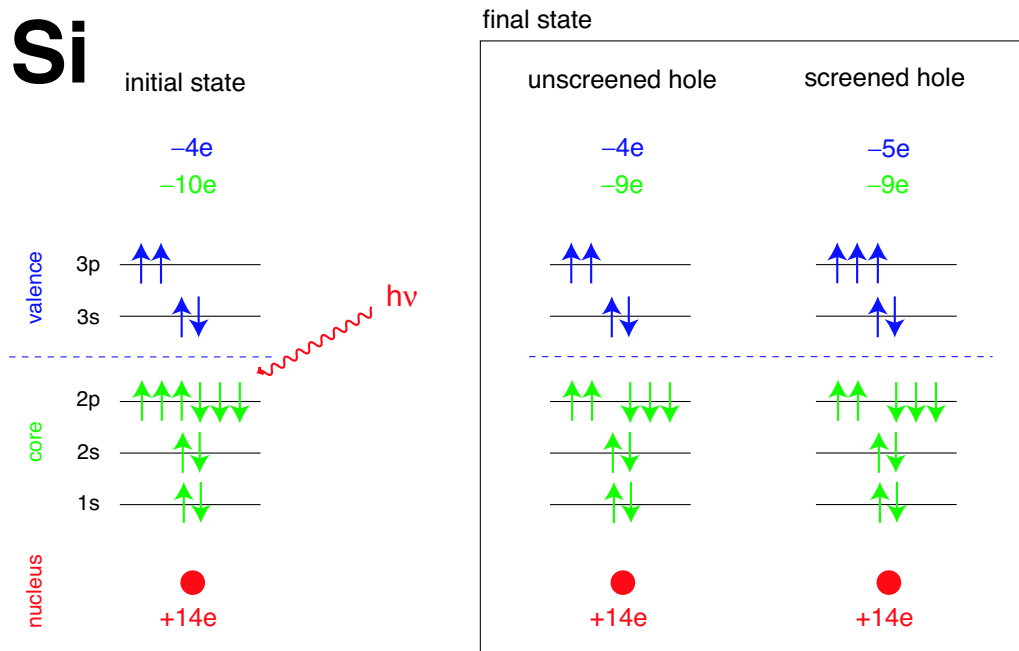


図 16: Si 原子の電子配置：左図は基底状態の電子配置，右図は内殻正孔が生じた場合の終状態の電子配置である。

```

jobname Si_ggapbe_nc_01c2p

atom_number      14      14.0
electron_config  6      srel restricted
  1s      2.0      1
  2s      2.0      1
  2p      5.0      1
  3s      2.0      1
  3p      3.0      1
  3d      0.0      0

xc_potential      ggapbe

pseudo_potential nc
  local      orbital      d
  orbitals      3
  3s      1.60
  3p      1.90
  3d      2.00

solve_pp_spin
  spin      polarized      3.0
  mix      0.30

end

```

この入力では、電子配置 $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3s)^2(3p)^3$ の Si 原子の全電子状態を GGA-PBE 交換相関汎関数を用いて自己無撞着に計算し、その後、 $(3s)^2(3p)^3(3d)^0$ を価電子としてノルム保存の擬ポテンシャルを作成し、最後に、作成された擬ポテンシャルを用いてスピン配置 $(3s_{\uparrow})^1(3s_{\downarrow})^1(3p_{\uparrow})^3$ の自己無撞着スピン状態を計算する。生成された

ファイル

「Si_ggapbe_nc_01c2p.gncpp2」

が PHASE で読み込める形式の擬ポテンシャルである。

生成された擬ポテンシャルを順に図示する。

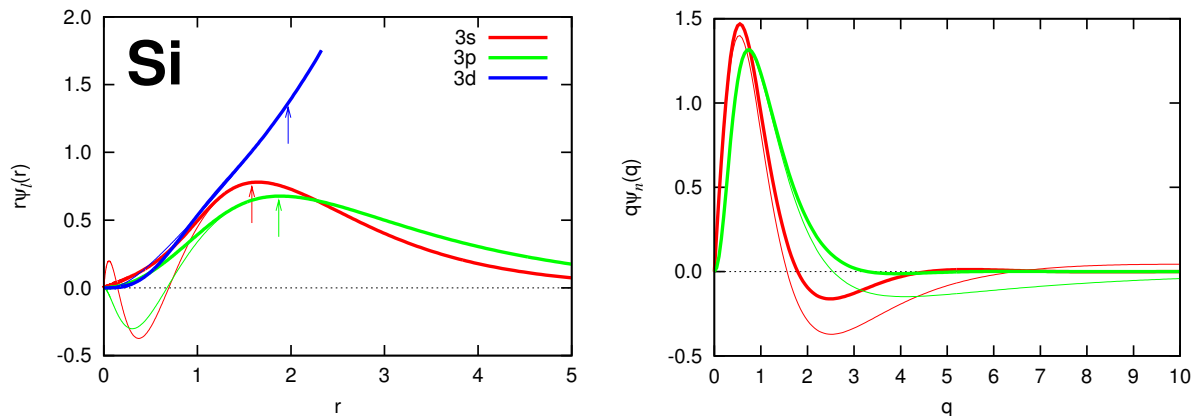


図 17: 内殻正孔擬ポテンシャルの波動関数 (左図) とその Fourier 変換 (右図): 左図中の矢印はカットオフ半径である。右図の Fourier 変換より、波動関数は $q < 4.5$ 程度で十分収束することがわかる。

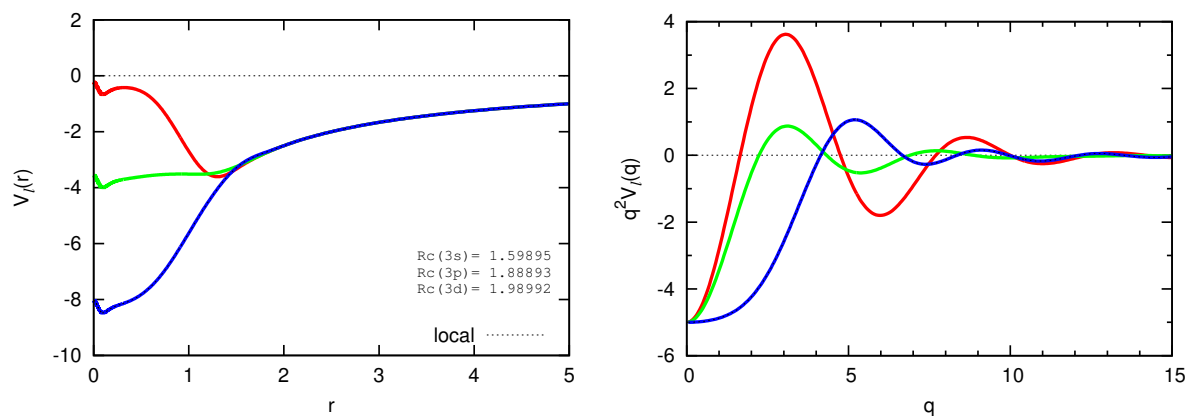


図 18: 内殻正孔擬ポテンシャルのポテンシャル (左図) とその Fourier 変換 (右図): イオンポテンシャルはなめらかである。そのため Fourier 変換も $q > 15$ で十分減衰している。

11.5.4 Si(100) 表面のモデル

まずはじめに、Si(100) $p(2 \times 2)$ 再構成表面のモデルを作成する。Si(100) 表面はダングリングボンド数を減らすためダイマー構造をとり、それらのダイマーは列方向に交互に傾くこと (バックリング) で安定化することが知られている。この時、バックリングに連動してダイマーの低い方から高い方に電子が移動する。実験的には Si(100) $c(4 \times 2)$ 構造が安定となるが、計算ではバックリングの性質が似通った $p(2 \times 2)$ 構造を扱う。この方が計算量を減らせるからである。この仮定は Scheffler ら [17] と同様である。

出発点の表面モデルは安定構造とならなければならない。十分に格子緩和しなければならない。原子に働く力の最大値を 5×10^{-4} 程度以下に抑えるのに長時間を要した。図 20 は格子緩和された後の安定構造を表示している。計算条件は (原子単位), 擬ポテンシャル: Si_ggapbe_nc_01.pp, 交換相関ポテンシャル: GGA-PBE, カットオフエネルギー: $k_c(wf) = 3.5$, $k_c(chg) = 7.0$, ユニットセル: $a_1 = 14.6816015290$, $a_2 = 14.6816015290$,

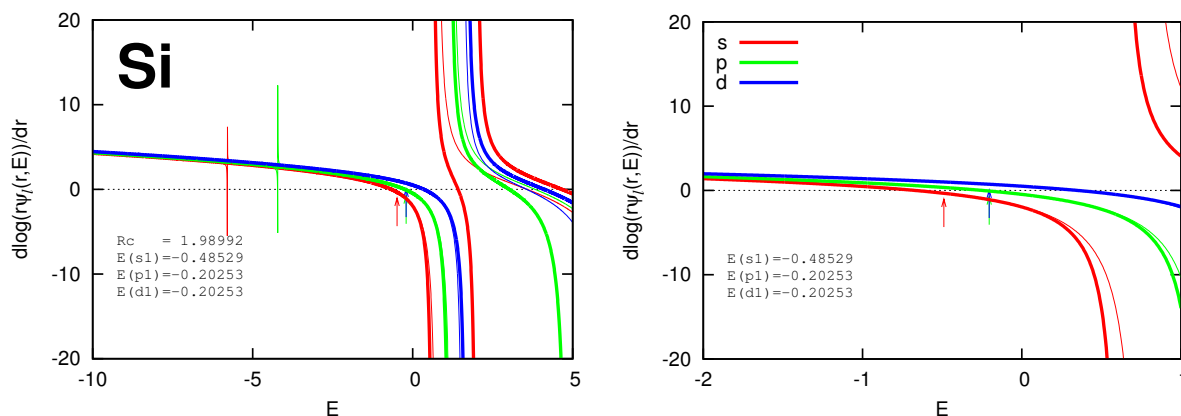


図 19: 内殻正孔擬ポテンシャルの対数微分: 左図よりゴーストが生じていないことがわかる。右図より実用領域で対数微分がよく一致していることがわかる。

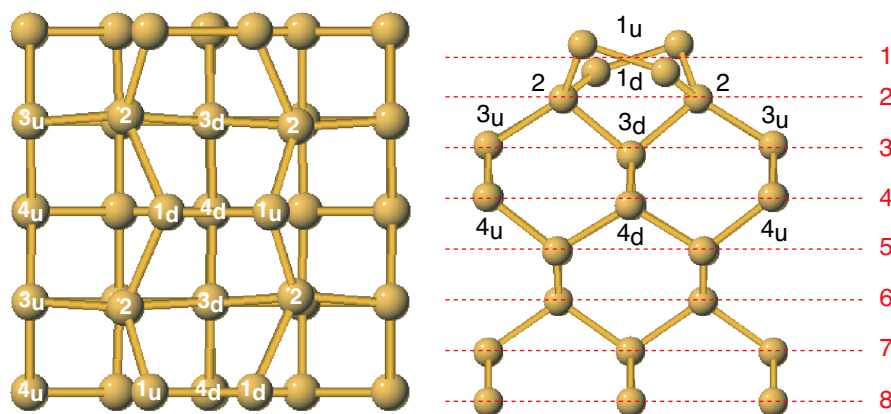


図 20: Si(100) 表面のモデル: 表面平行方向の周期は 2×2 (左図), 深さ方向は 8 層 (右図) のモデルを採用する。8 層めと 9 層目の中間に反転中心を考えているので、実際の計算では全部で 16 層 64 原子のスラブモデルとして扱う。単位胞の等価でない各原子に 1u, 1d, 2, 3u, 3d, などのラベルをつける。

$a_3 = 60.0000000000$, k 点: $4 \times 4 \times 1$, である。その結果, 緩和された座標と力は以下ようになった。

	x	y	z	fx	fy	fz
1	11.654665468	7.340800747	19.731672033	-0.000108	0.000000	0.000136
2	10.943522273	0.000000002	18.308554343	-0.000156	0.000000	-0.000260
3	7.408260709	7.340800738	18.308043049	0.000156	0.000000	-0.000288
4	6.696493833	-0.000000008	19.730653256	0.000095	0.000000	0.000136
5	12.644826676	10.798805752	16.929970763	-0.000186	-0.000125	-0.000051
6	12.644826664	3.882795799	16.929970692	-0.000187	0.000125	-0.000052
7	5.707073513	11.223532172	16.928492210	0.000184	0.000135	-0.000066
8	5.707073576	3.458069376	16.928492250	0.000184	-0.000135	-0.000066
9	9.176755229	11.011875138	14.003484695	0.000002	-0.000042	-0.000291
10	9.176755074	3.669726457	14.003484706	0.000002	0.000042	-0.000291
11	1.834472402	11.011012299	14.542706201	-0.000005	-0.000002	0.000195
12	1.834472400	3.670589245	14.542706195	-0.000005	0.000002	0.000196
13	9.235196168	7.340800802	11.460786586	0.000018	0.000000	-0.000178
14	9.118076207	0.000000001	11.459447663	-0.000002	0.000000	-0.000198

15	1.882358440	7.340800774	11.863174990	0.000085	0.000000	0.000607
16	1.785205792	-0.000000009	11.863763387	-0.000075	0.000000	0.000566
17	12.980433730	7.340800764	9.066215802	0.000364	0.000000	-0.000060
18	12.895937822	0.000000005	9.076888750	0.000103	0.000000	-0.000067
19	5.455961640	7.340800779	9.081857152	-0.000145	0.000000	-0.000096
20	5.370066620	-0.000000012	9.069872950	-0.000307	0.000000	0.000025
21	12.895952884	11.013570694	6.478028955	0.000077	-0.000071	0.000099
22	12.895952919	3.668030852	6.478029019	0.000078	0.000071	0.000099
23	5.455699091	11.008682705	6.484530647	-0.000072	0.000047	0.000112
24	5.455699061	3.672918843	6.484530696	-0.000072	-0.000047	0.000112
25	9.172291984	11.011379982	3.920759253	-0.000013	-0.000002	0.000122
26	9.172291976	3.670221565	3.920759374	-0.000013	0.000002	0.000122
27	1.838705787	11.010982242	3.857185244	0.000014	0.000000	-0.000054
28	1.838705789	3.670619311	3.857185195	0.000014	0.000000	-0.000053
29	9.176000956	7.340800765	1.297682500	-0.000017	0.000000	0.002104
30	9.176000956	0.0	1.297682500	0.000472	0.000000	0.002118
31	1.835200191	7.340800765	1.297682500	-0.000774	0.000000	-0.002772
32	1.835200191	0.0	1.297682500	0.000325	0.000000	-0.002761

ここでは、反転対称を考えて半分の 32 原子の結果を示している。第 8 層の 4 個の原子 (29 番～32 番) は結晶がつぶれないように固定したので力が発生している。

11.5.5 表面内殻準位シフトの計算

次に、表面内殻準位シフト (Surface Core Level Shift, SCLS) の計算を行う。格子緩和された表面モデルの原子位置を固定したまま、シリコン原子を順に内殻正孔を含む擬ポテンシャルに置き換えて全エネルギーを計算する。

この結果を図 21 に表示した。縦軸は光電子の運動エネルギー (単位は eV) のバルクからのずれである。この場合、バルクを 3_u 位置の原子にとっている。光電子は結晶内部で非弾性散乱されるので、あまり深い位置の原子からの光電子は実験的に観測されない。観測されるのは表面から数 nm といわれている。このため、バルクを 3_u 位置としたことは正当であると考えられる。その他、 3_u と 3_d の中間にとる方法も考えられるが、図 20 を参考にすれば 3_u はダイマー列の外側、 3_d はダイマー列の内側にあるので 3_d からの放出強度は実験的には抑えられることが考えられるので、ここでは 3_u をバルクとした。

図 21 によれば screened と unscreened の決定的な違いは第 1 層めの down のピーク位置である。両者のちがいは電子数が unscreened の方が screened より少ないことである。そのため unscreened では down 位置のシリコン原子が電子により遮蔽されない。screened では遮蔽されるので、このちがいのために down のピーク位置が異なると考えられる。

Scheffler らの論文 [17] にある結果と比較するために、図 22 に表面から 3 層までの原子による SCLS を表示した。縦軸は強度であり、各強度は原子数の比をとっている。上から順に、unscreened, screened の各計算値、実験値を表示した。実験値は Landemark ら [16] によるものである。

図 22 の計算結果は実験結果 [16] をよく再現し、また、Scheffler らの論文の結果 [17] に一致した。実験に合うのは screened であることがわかる。このため、XPS 用の内殻正孔擬ポテンシャルは screened で作成しなければならない。

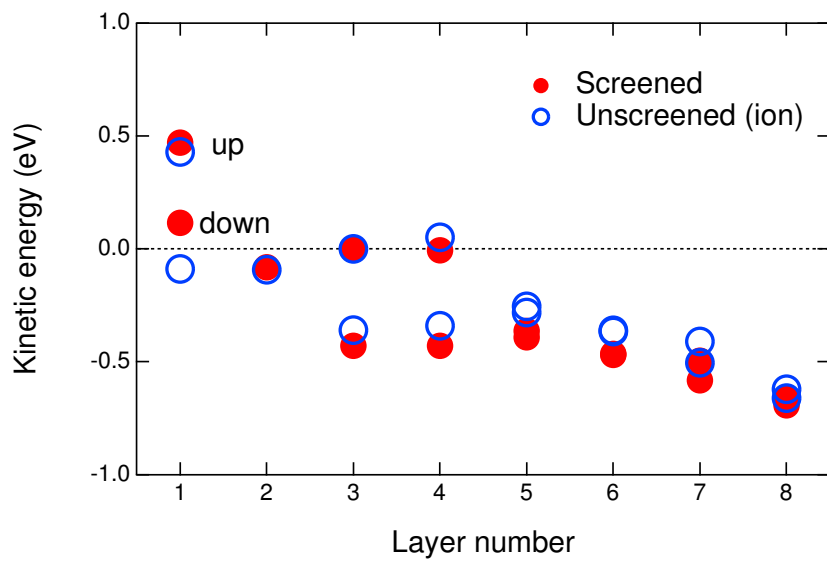


図 21: SCLS の運動エネルギー：それぞれ青丸は unscreened, 赤丸は screened の内殻正孔擬ポテンシャルを用いた結果である。赤丸は Scheffler と同じ方法である。縦軸は光電子の運動エネルギー (単位は eV) のバルクからのずれである。この場合, バルクを 3_u 位置の原子にとっている。

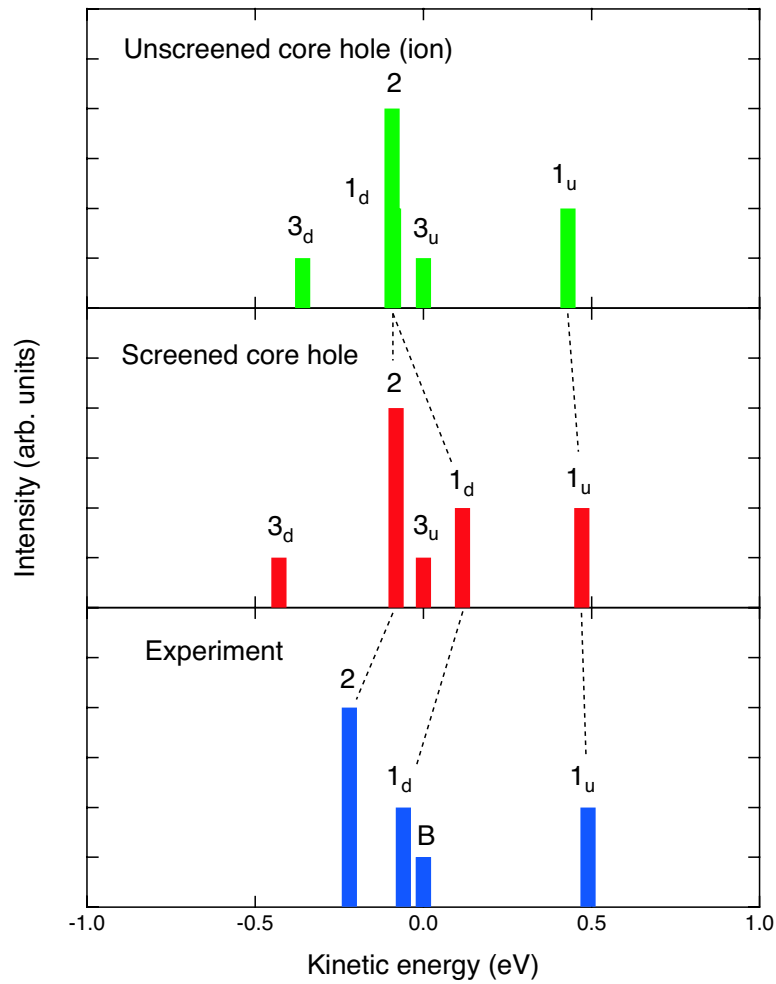


図 22: SCLS の強度: 縦軸は SCLS の強度であり, 各強度は原子数の比をとっている。上から順に, unscreened, screened の各計算値, 実験値を表示した。実験値は Landmark から [16] によるものである。実験に合うのは screened である。XPS 用の内殻正孔擬ポテンシャルは screened で作成しなければならない。

参考文献

- [1] <http://www.fsis.iis.u-tokyo.ac.jp/result/software/index.html>
- [2] “Inhomogeneous Electron Gas”, P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **3B**, B864 (1964).
- [3] “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [4] *Quantum Mechanics (Third edition)*, L. I. Schiff, (McGraw-Hill, Singapore, 1968).
- [5] “Norm-Conserving Pseudopotentials”, D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [6] “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [7] “Efficacious Form for Model Pseudopotentials”, L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [8] “Analysis of separable potentials”, X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 8503 (1991).
- [9] “Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations”, S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
- [10] “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [11] “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [12] “A technique for relativistic spin-polarised calculations”, D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [13] “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, N. Troullier and José Luís Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [14] “Generalized norm-conserving pseudopotentials”, D. R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989).
- [15] “Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials”, K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- [16] “Core-level spectroscopy of the clean Si(001) surface: Charge transfer within asymmetric dimers of the 2×1 and $c(4 \times 2)$ reconstructions”, E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.-C. Chao, and R.I.G. Uhrberg, Phys. Rev. Lett. **69**, 1588 (1992).
- [17] “Evidence for site-sensitive screening of core holes at the Si and Ge (001) surface”, E. Pehlke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **71**, 2338 (1993).