APWバンド計算における電子密度の角度平均と球対称ポテンシャルの構成

成　田　　　章

Angular Average of Electronic Density and Construction of Spherical Potential in APW Band Calculation

Akira Narita

（2011年11月25日受理）

In the APW method for the band calculations, the Muffin-tin（MT）potential for each atom in solids must be self-consistently made. For this purpose, the basic mathematical formulae are required for the spatial electronic density due to the band electrons and for the MT potential. When the spherical approximation is assumed, the formula for the density is derived by performing the angular average of the squared absolute value of the Bloch function. On the other hand, although the formula was constructed for the spherical MT potential in previous reference 3）the fatal error is found for the constant part. The error is here corrected, and it is verified that in the revised form the result for the special case in which one atom exists in unit cell is in good agreement with one due to Moruzzi, Janak and Williams.[6)]

Keywords : band calculation in APW method, angular average of squared absolute value of Bloch function, spherical MT potential

1.　はじめに

APW法（augmented plane wave method）はSlaterにより考案されたバンド計算の代表的方法で多くの成功を収めて来た。[1)] この方法では，対象とする固体を構成するそれぞれの原子に対するMuffin-tin（MT）ポテンシャルは繰り返し計算（iteration）によって自己無撞着に作られなければならない。[2)] イタレーションにおいてポテンシャルを構成する手続きについては，文献3）で詳しく述べた。ただし，そこではMTポテンシャルに対して球対称ということを仮定している。現在では，APW法に内在する困難を克服するためにLAPW法[4)] が考案され，更に，MTポテンシャルについても球対称を超えるFLAPW法[5)] が主流になっている。

この論文の第一の目的は，ポテンシャルの構成において文献3）では紙数の都合で割愛せざるを得なかったことを詳述することである。それは，ポテンシャルを構成するときに必要なBloch電子の電子密度についてである。この密度はFermiエネルギーより下の準位を占有する電子の波動関数の絶対値の2乗の和で与えられるが，ここでは球対称近似を採用するのでその角度平均を知る必要があり本論文でそれに対する表式を与える。第二の目的は，文献3）においてポテンシャルを構成する基本式の定数部分に致命的な誤りがあったので，それを訂正することである。訂正後の結果は，単位胞に原子が1個だけ含まれる場合については文献6）によるものと比較でき，良い一致を示すことが確認された。

以下では，Rydberg原子単位を採用する。即ち，$\hbar=1$，$m=1/2$，$e^2=2$ である。

2.　電子密度の角度平均

ここでは簡単化のため結晶は単体とし，単位胞内には原子は1個だけ含まれるとする。任意の原子の核を中心とする球すなわちMuffin-tin（MT）球を考

えその半径をr_Mとする。バンド計算では，通常，r_Mは隣接するMT球と接するようにとる。

バンドエネルギー$E^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}$に属するBloch関数を$\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$とする。ここで，$\nu$はバンドの番号，$\boldsymbol{k}$はブリルアンゾーン内の波数ベクトル，$\Gamma$は点$\boldsymbol{k}$における点群に対する規約表現の一つを表す。規約表現の次元が2以上のときは，Γはその表現行列においてある対角成分から構成される一次元表現とする。このとき，これから作られる射影演算子を適当な関数に作用することによりその対角成分が属する行として変換する基底関数が抽出される（ただし，その基底関数が含まれていなければ0となる）。[7] また，ここでは立方格子を基礎とする結晶（単純，面心および体心立方格子など）を考えることにする。この結晶では，空間群は並進群と点群に分離できてそれらの直積で表すことができ共変的（symmorphic space group）と呼ばれている。一方，六方格子を基礎とする結晶ではその分離はできず非共変的（non-symmorphic）と呼ばれていて，取り扱いは難しくなる。ここでは共変的な場合を考える。

2.1 ＜$|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2$＞の計算

我々がここで計算するのは＜$|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2$＞であり，＜＞はMT球内の半径$r$の球面上における角度平均を表す。ただし，APW法では，MT球の外部（MT球間）では，電子密度は一定すなわち電子は一様分布していると仮定するので，そこでの＜$|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2$＞を考える必要はない。

$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$をAPW法における基底とすると，これは最初Slater[1]により導入されたもので，次式で与えられる。

$$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \alpha_{lm}(r_M, \boldsymbol{k}_i) \\ \quad \times R_l(r)\, Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}) & (\boldsymbol{r} \in \mathrm{MT}) \\ \exp(i\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{r}) & (\boldsymbol{r} \notin \mathrm{MT}) \end{cases} \tag{1}$$

ここで，$R_l(r)$はポテンシャルとして球対称なMTポテンシャルを採用したときのSchrodinger方程式の解として得られる動径波動関数，$Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})$ $\left(\hat{\boldsymbol{r}}=(\theta,\phi)\right)$は球面調和関数，$\boldsymbol{k}_i = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_i$であり，$\boldsymbol{G}_i$は逆格子ベクトルである。ただし，半相対論的取り扱いをしたときは，$R_l(r)$はKoelling-Harmon方程式[8]の解のうち大きい方の成分のことである（小さい成分は無視）。詳細については文献8）を参照されたい。$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$の個数は採用する$\boldsymbol{G}_i$の個数に等しいが，$\boldsymbol{G}_i$はエネルギーの小さい順に，即ち$|\boldsymbol{k}_i|$の小さい順に選ぶ。さらに，$\alpha_{lm}(r_M, \boldsymbol{k}_i)$は次式で定義される。

$$\alpha_{lm}(r_M, \boldsymbol{k}_i) = i^l j_l(k_i r_M) \frac{Y^*_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}}_i)}{R_l(r_M)} \tag{2}$$

この$\alpha_{lm}(r_M, \boldsymbol{k}_i)$は$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$がMT球面上で連続となるように決めたものであり，$j_l(x)$は$l$次の球ベッセル関数，$\hat{\boldsymbol{k}}_i$は$\boldsymbol{k}_i$の向きを表すベクトルで角度座標のことである。$R_l(r)$はエネルギー$E$の関数でもあるが，簡単のためそれは省略しており，詳細についてはSlaterの原論文などを参照されたい。[1), 2)] 上の$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$に群論の表現論における射影演算子を作用させて規約表現Γに属する基底関数を作ることができる。その際$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$として，式(1)における$\exp(i\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{r})$を利用する方が容易である。求まった基底関数を$\psi^{SAPW}_{\boldsymbol{k},\Gamma s}(\boldsymbol{r})$で表すと，

$$\psi^{SAPW}_{\boldsymbol{k},\Gamma s}(\boldsymbol{r}) = \sum_i g^{(k)}_i(\Gamma s)\, \psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}) \tag{3}$$

と書くことができる。規約表現Γに属する基底関数は採用するAPW法の基底$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$の個数に応じて何個か作られ，$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$の個数が多いほど$\psi^{SAPW}_{\boldsymbol{k},\Gamma s}(\boldsymbol{r})$も多く，$s$はそれらを区別する添字である。もちろん，$\psi^{SAPW}_{\boldsymbol{k},\Gamma s}(\boldsymbol{r})$の全ての既約表現$\Gamma$（この節では一つの$\Gamma$を仮定していたが）と$s$に関しての総数は$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$の総数に等しく，$\psi^{SAPW}_{\boldsymbol{k},\Gamma s}(\boldsymbol{r})$は互いに直交していなければならない。$g^{(k)}_i(\Gamma s)$は射影演算子を利用して群論から得られる係数である。[7]

バンド計算における固有値問題を解いた結果，Bloch関数$\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$は$\psi^{SAPW}_{\boldsymbol{k},\Gamma s}(\boldsymbol{r})$の1次結合の形に表される。即ち，

$$\begin{aligned} \psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) &= \sum_s c^{(\Gamma)}_{\boldsymbol{k}\nu,s}\, \psi^{SAPW}_{\boldsymbol{k},\Gamma s}(\boldsymbol{r}) \\ &= \sum_s c^{(\Gamma)}_{\boldsymbol{k}\nu,s} \sum_i g^{(\boldsymbol{k})}_i(\Gamma s)\, \psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{4}$$

である。ここで式(3)を代入した。係数$c^{(\Gamma)}_{\boldsymbol{k}\nu,s}$は固有ベクトルの成分である。式(4)を用いると上で述べた角度平均＜$|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2$＞が計算できるのでそれを以下で実行しよう。＜$|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2$＞は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \langle |\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 \rangle &= \sum_{s,t} c^{(\Gamma)*}_{\boldsymbol{k}\nu,s}\, c^{(\Gamma)*}_{\boldsymbol{k}\nu,t} \\ &\quad \times \sum_{i,j} g^{(\boldsymbol{k})}_i(\Gamma s)^* g^{(\boldsymbol{k})}_i(\Gamma t)\, I^{APW}_{\boldsymbol{k},ij} \end{aligned} \tag{5}$$

ここで，$I^{APW}_{\boldsymbol{k},ij}$は次式で定義されるものであることが容易にわかり，式(1)を用いると

$$\begin{aligned} I^{APW}_{\boldsymbol{k},ij} &= \langle \psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})^* \psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_j}(\boldsymbol{r}) \rangle \\ &= (4\pi)^2 \sum_{lm} \sum_{l'm'} \alpha_{lm}(r_M, \boldsymbol{k}_i)^* \alpha_{l'm'}(r_M, \boldsymbol{k}_j) \\ &\quad \times R_l(r) R_{l'}(r) \langle Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})^* Y_{l'm'}(\hat{\boldsymbol{r}}) \rangle \end{aligned} \tag{6}$$

となる。ここで，角度平均$\langle Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})^* Y_{l'm'}(\hat{\boldsymbol{r}})\rangle$は$Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})$の直交性から次のようになる。

$$\langle Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})^* Y_{l'm'}(\hat{\boldsymbol{r}})\rangle$$
$$=\frac{1}{4\pi r^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})^* Y_{l'm'}(\hat{\boldsymbol{r}})\, r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\phi$$
$$=\frac{1}{4\pi}\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{7}$$

従って上で定義した$I^{APW}_{\boldsymbol{k},ij}$は次のようになる。

$$I^{APW}_{\boldsymbol{k},ij}=4\pi\sum_{l=0}^{\infty}R_l(r)^2 \times\sum_{m=-l}^{l}\alpha_{lm}(r_M,\boldsymbol{k}_i)^*\alpha_{lm}(r_M,\boldsymbol{k}_j) \tag{8}$$

式(8) の右辺におけるm和は式(2) と公式[9)]

$$\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}}_i)\,Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}}_j)^*=\frac{2l+1}{4\pi}P_l(\hat{\boldsymbol{k}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{k}}_j) \tag{9}$$

を利用すると容易に実行でき，結果は次のようになる。

$$A^{(l)}_{\boldsymbol{k},ij}=\sum_{m=-l}^{l}\alpha_{lm}(r_M,\boldsymbol{k}_i)^*\alpha_{lm}(r_M,\boldsymbol{k}_j)$$
$$=(-i)^l i^l\frac{j_l(k_i r_M)j_l(k_j r_M)}{R_l(r_M)^2}\times\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}}_i)\,Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}}_j)^* \tag{10a}$$
$$=\frac{1}{4\pi}D^{(l)}_{\boldsymbol{k},ij}(r_M)\frac{1}{R_l(r_M)^2} \tag{10b}$$

ここで

$$D^{(l)}_{\boldsymbol{k},ij}(r_M)=(2l+1)P_l(\hat{\boldsymbol{k}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{k}}_j)j_l(k_i r_M)j_l(k_j r_M) \tag{10c}$$

である。これより式(8) の$I^{APW}_{\boldsymbol{k},ij}$は次のようになる。

$$I^{APW}_{\boldsymbol{k},ij}=\sum_{l=0}^{\infty}D^{(l)}_{\boldsymbol{k},ij}(r_M)\frac{R_l(r)^2}{R_l(rM)^2} \tag{11}$$

以上より目的とした$\langle|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2\rangle$に対して式(5) と(11) より次式を得る。

$$\langle|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2\rangle=\sum_{s,t}c^{(\Gamma)}_{\boldsymbol{k}\nu,s}{}^*c^{(\Gamma)}_{\boldsymbol{k}\nu,t}\sum_{i,j}g^{(\boldsymbol{k})}_i(\Gamma s)^*g^{(\boldsymbol{k})}_j(\Gamma t)\times\sum_{l=0}^{\infty}D^{(l)}_{\boldsymbol{k},ij}(r_M)\frac{R_l(r)^2}{R_l(r_M)^2} \tag{12}$$

ここで，$r\le r_M$である。ただし，ここで$\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ が規格化されていないことに注意しなければならない。規格化は次節で行う。

2.2　$\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ の規格化

$\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ の絶対値の2乗の結晶全体にわたる積分を$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}$とすると

$$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}=\int_V|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} \tag{13a}$$
$$=N\int_\Omega|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} \tag{13b}$$

である。ここで，Vは結晶全体の体積，Ωは単位胞の体積，Nは単位胞の個数であり，$V=N\Omega$の関係がある。式(13b) の導出においては，$\boldsymbol{R}_n$を格子ベクトルとするとき，関数$\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ に対してBlochの定理 $\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)=\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ を用いた。ΩをMT球とその外部$\Omega_{\rm out}$に分けて，$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}$をMT球内部からの寄与$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm in}$と外部からの寄与$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm out}$の和に分けて次のように書く。

$$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}=N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm in}+N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm out} \tag{14a}$$

$$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm in}=N\int_{MT}|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r}$$
$$=4\pi N\int_0^{r_M}\langle|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2\rangle r^2 d\boldsymbol{r} \tag{14b}$$

$$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm out}=N\int_{\Omega_{\rm out}}|\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} \tag{14c}$$

最初に，$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm in}$を与えよう。これは，式(14b) に式(12) を用いると次のようになる。

$$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm in}=4\pi N\sum_{s,t}c^{(\Gamma)}_{\boldsymbol{k}\nu,s}{}^*c^{(\Gamma)}_{\boldsymbol{k}\nu,t}\sum_{i,j}g^{(\boldsymbol{k})}_i(\Gamma s)^*g^{(\boldsymbol{k})}_j(\Gamma t)\times\sum_{l=0}^{\infty}D^{(l)}_{\boldsymbol{k},ij}(r_M)\frac{S_l(r_M)}{R_l(r_M)^2} \tag{15a}$$

$$S_l(r_M)=\int_0^{r_M}R_l(r)^2 r^2 dr \tag{15b}$$

次に$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm out}$を計算しよう。式(14c) において$\psi^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$に式(4) を用い，$\psi^{APW}_{\boldsymbol{k}_i}(\boldsymbol{r})$ に式(1) における$\exp(i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r})$を用いると

$$N^{(\Gamma)}_{\nu\boldsymbol{k},\rm out}=N\sum_{s,t}c^{(\Gamma)}_{\boldsymbol{k}\nu,s}{}^*c^{(\Gamma)}_{\boldsymbol{k}\nu,t}\sum_{i,j}g^{(\boldsymbol{k})}_i(\Gamma s)^*g^{(\boldsymbol{k})}_j(\Gamma t)\times\int_{\Omega_{\rm out}}\exp[i(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{r}\ \ d\boldsymbol{r}] \tag{16}$$

である。$\Omega_{\rm out}$における積分は，Ωにおける積分からMT球における積分を引けばよいので

$$\int_{\Omega_{\rm out}}\exp[i(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{r}]d\boldsymbol{r}$$
$$=\int_\Omega\exp[i(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{r}]d\boldsymbol{r}-\int_{MT}\exp[i(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{r}]d\boldsymbol{r} \tag{17}$$

と書くことができる。右辺第1項の積分は，$\boldsymbol{k}_i=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_i$より$\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i=\boldsymbol{G}_j-\boldsymbol{G}_i$であることを用いると$\Omega\delta_{ij}$となる。第2項は，積分領域が球であることから，$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i$とおいて$\boldsymbol{q}$の向きを$z$方向に選び極座標を用いて3重積分すると$4\pi r_M^2 j_1(qr_M)/q$となる。ただし，$q=|\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i|$，$j_1(x)=(\sin x-x\cos x)/x^2$である。従って，$N_{v\boldsymbol{k},\mathrm{out}}^{(\Gamma)}$は

$$N_{v\boldsymbol{k},\mathrm{out}}^{(\Gamma)}=N\sum_{s,t}c_{\boldsymbol{k}v,s}^{(\Gamma)*}c_{\boldsymbol{k}v,t}^{(\Gamma)}\sum_{i,j}g_i^{(\boldsymbol{k})}(\Gamma s)^*g_j^{(\boldsymbol{k})}(\Gamma t)\times\left[\Omega\delta_{ij}-3\Omega_1\frac{j_1(q_{ij})}{q_{ij}}\right] \tag{18}$$

となる。ここで，$\Omega_1=(4\pi/3)r_M^3$，$q_{ij}=|\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i|r_M$である。$i, j$に関する和を$i=j$と$i\neq j$に分ける。その際，$i=j$の項に対して球ベッセル関数が$j_1(q_{ij})/q_{ij}=1/3$ $(q_{ij}\to 0)$であること，および，$g_i^{(\boldsymbol{k})}(\Gamma s)$と$c_{\boldsymbol{k}v,s}^{(\Gamma)}$の正規直交性

$$\sum_i g_i^{(\boldsymbol{k})}(\Gamma s)^*g_i^{(\boldsymbol{k})}(\Gamma t)=\delta_{st} \tag{19a}$$

$$\sum_s c_{\boldsymbol{k}v,s}^{(\Gamma)*}c_{\boldsymbol{k}v,s}^{(\Gamma)}=1 \tag{19b}$$

を用いると

$$N_{v\boldsymbol{k},\mathrm{out}}^{(\Gamma)}=V\left(1-\frac{\Omega_1}{\Omega}\right)-3V\frac{\Omega_1}{\Omega}\sum_{s,t}c_{\boldsymbol{k}v,s}^{(\Gamma)*}c_{\boldsymbol{k}v,t}^{(\Gamma)}\times\sum_{i\neq j}g_i^{(\boldsymbol{k})}(\Gamma s)^*g_j^{(\boldsymbol{k})}(\Gamma t)\frac{j_1(q_{ij})}{q_{ij}} \tag{20}$$

を得る。

式(13)の$N_{v\boldsymbol{k}}^{(\Gamma)}$は式(15a)と(20)の和で与えられる。式(12)の$<|\psi_{v\boldsymbol{k}}^{(\Gamma)}(\boldsymbol{r})|^2>$をこの$N_{v\boldsymbol{k}}^{(\Gamma)}$で割ることにより規格化された$\psi_{v\boldsymbol{k}}^{(\Gamma)}(\boldsymbol{r})$を用いて計算したものになる。以上で，$<|\psi_{v\boldsymbol{k}}^{(\Gamma)}(\boldsymbol{r})|^2>$の計算は終わった。

面心および体心立方格子について，単位胞の体積Ω，MT球の体積Ω_1，およびそれらの比は次の通りである。面心立方格子では$\Omega=a^3/4$，$r_M=\sqrt{2}a/4$なので$\Omega_1/\Omega=\sqrt{2}\pi/6$である。体心立方格子では$\Omega=a^3/2$，$r_M=\sqrt{3}a/4$より$\Omega_1/\Omega=\sqrt{3}\pi/8$である。

最後に，単位胞に複数の原子が存在するときのことを述べておく。このときは，$<|\psi_{v\boldsymbol{k}}^{(\Gamma)}(\boldsymbol{r})|^2>$は式(12)の右辺に含まれるMT半径，MT球の体積および動径波動関数に原子を区別する添字pを付けて，つまりa_p，Ω_p，$R_l^{(p)}$として，pに関する和をとればよい。$N_{v\boldsymbol{k}}^{(\Gamma)}$についても同様で，式(15a)と(20)において，r_M，Ω_1，R_lをそれぞれa_p，Ω_p，$R_l^{(p)}$で置き換えて，pに関する和をとればよい。

3. MTポテンシャルの定数部分

文献3)においてAPW法によるバンド計算に利用するMTポテンシャルの構成を論じそれに対する表式を導いた。しかし，そこで致命的な誤りがあったのでここで訂正する。誤りは文献3)における式(43)と(44)である。

3.1 MT球間の平均ポテンシャルV_0

文献3)の式(43)で与えられるMT球間の平均ポテンシャルV_0は次のように訂正されねばならないことは容易にわかるであろう。

$$V_0=\frac{\int_{\Omega_{\mathrm{out}}}V(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}}{\Omega_{\mathrm{out}}} \tag{21a}$$

$$\Omega_{\mathrm{out}}=\Omega-\sum_s\Omega_s \tag{21b}$$

ここで，Ωは前節と同様単位胞の体積，単位胞内に複数の原子があるとしているのでΩ_sはs番目の原子のMT球の体積，Ω_{out}はMT球間の体積である。また，$V(\boldsymbol{r})$はMT球外のポテンシャルである。文献3)で述べたように，$V(\boldsymbol{r})$はMT球外ではA-charge modelとfictitious charge modelの両方で一致するので計算の容易さから後者を用いることにする。式(21a)の分子をBとすると

$$B=\int_{\Omega_{\mathrm{out}}}V(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}=\int_{\Omega}V^{(f)}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}-\sum_s\int_{\Omega_s}V_s^{(f)}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} \tag{22}$$

である。上付きの(f)はfictitious charge modelを採用していることを表す。第2項目にある$V_s^{(f)}(\boldsymbol{r})$としては角度平均した$V_s^{(f)}(r)$を用いることができる。それは文献3)の式(41)で与えられていて

$$V_s^{(f)}(r)=-\frac{2Q_s}{r}-\frac{4\pi\bar{\rho}}{3}r^2+V_{Ms}(0) \tag{23}$$

である。$V_{Ms}(0)$は周囲のイオンがs番目の原子位置につくるMadelung ポテンシャルであり，$\bar{\rho}$とQ_sは文献3)の式(31)と(32)で与えられていて

$$\bar{\rho}=\frac{\sum_s\delta Z_s}{\Omega_{\mathrm{out}}} \tag{24}$$

$$Q_s=\delta Z_s+\Omega_s\bar{\rho} \tag{25}$$

である。ここで，δZ_sは次式で定義される。

$$\delta Z_s = Z_s - \int_0^{a_s} \sigma_s(r)\, dr \qquad (26)$$

Z_sはs番目の原子の核電荷，$\sigma_s(r)$ は球殻r〜$r+dr$おける電子密度である。また，a_sはs番目のMT球の半径であり，Ω_sと$\Omega_s=4\pi a_s^3/3$の関係がある。a_sは前節までは単位胞内に原子が１個だけある場合を考えていたのでr_Mで表していたことに注意されたい。δZ_sはMT球の外にはみ出している電子の個数を表す。$\bar{\rho}$はMT球の外にはみだしている電子をそこで一様分布させたときの電子密度を表す。式(24)〜(26) より

$$\sum_s Q_s - \Omega\bar{\rho} = 0 \qquad (27)$$

が成り立つことがわかる。これは電気的中性の条件と考えられfictitious charge modelを打ち立てる基礎式と成っているものである。式(22) の第１項目にある$V^{(f)}(\boldsymbol{r})$ は文献 3) の式(34) で与えられていて

$$V^{(f)}(\boldsymbol{r}) = -\sum_s \sum_n \frac{2Q_s}{|\boldsymbol{R}_{ns} - \boldsymbol{r}|} + \int_V \frac{2\bar{\rho}}{|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}|} d\boldsymbol{r}' \qquad (28)$$

である。ここで，$\boldsymbol{R}_{ns}=\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{r}_s$であり，$\boldsymbol{r}_s$は単位胞内における$s$番目の原子の位置ベクトルである。この$V^{(f)}(\boldsymbol{r})$ を式(22) の最右辺の第１項目に代入するとき，この第１項目の積分はゼロであることを証明することができる。以下でそれを証明する。

$V^{(f)}(\boldsymbol{r})$ は格子と同じ周期を持つ周期関数なので第１項目の積分をIとすると

$$I = \int_\Omega V^{(f)}(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} = \frac{1}{N}\int_V V^{(f)}(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \qquad (29)$$

である。式(27) を$\bar{\rho}$について解いてそれを式(28) に代入してから式(29) に代入すると

$$I = \frac{2}{N}\sum_s Q_s\left[-\sum_{\boldsymbol{n}}\int_V \frac{d\boldsymbol{r}}{|\boldsymbol{R}_{ns} - \boldsymbol{r}|} + \frac{1}{\Omega}\int_V d\boldsymbol{r}\int_V \frac{d\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}|}\right] \qquad (30)$$

となる。ここで，関数$1/|\boldsymbol{r}|$のフーリエ変換を利用する。それはよく知られているように

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}|} = \sum_{\boldsymbol{g}} f(\boldsymbol{g}) \exp(i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}) \qquad (31a)$$

$$f(\boldsymbol{g}) = \frac{4\pi}{V}\lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{\alpha^2+g^2} \qquad (31b)$$

である。式(30) の［ ］の中をI_sとおいて式(31) を用いると，I_sは

$$I_s = -\sum_n \int_V d\boldsymbol{r} \sum_{\boldsymbol{g}} f(\boldsymbol{g}) \exp[(i\boldsymbol{g}\cdot(\boldsymbol{R}_{ns} - \boldsymbol{r})] + \frac{1}{\Omega}\int_V d\boldsymbol{r}\int_V d\boldsymbol{r}' \sum_g f(\boldsymbol{g}) \exp[(i\boldsymbol{g}\cdot(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})] \qquad (32)$$

となる。右辺第１項で$\boldsymbol{r}$積分を実行すると$V\delta_{\boldsymbol{g},0}$が現れ，次に$\boldsymbol{n}$和を実行すると$N$がでる。第２項でも$\boldsymbol{r}$積分と$\boldsymbol{r}'$積分を実行すると$V^2\delta_{\boldsymbol{g},0}$がでる。これらから$I_s$は次のようになる。

$$I_s = V\left(-N + \frac{V}{\Omega}\right)\sum_{\boldsymbol{g}} f(\boldsymbol{g})\, \delta_{\boldsymbol{g},0} \qquad (33)$$

ここで，V, N, Ωの間に$V=N\Omega$の関係があることを用いると$I_s=0$を得る。よって，式(22) の右辺第１項の積分Iは$I=0$となることが証明された。

$I=0$より式(22) のBは，式(23) を代入して$\boldsymbol{r}$に関する積分を実行すると容易に計算できる。最終的に，式(21a) のV_0は次のようになる。

$$V_0 = \frac{B}{\Omega_{\mathrm{out}}} = \frac{1}{\Omega_{\mathrm{out}}}\sum_s \Omega_s\left[\frac{3Q_s}{a_s} + \frac{4\pi\bar{\rho}}{5}a_s^2 - V_{Ms}(0)\right] \qquad (34)$$

3.2　MJWの表式との比較

文献 3) の式(45) における$C_s - V_0$を次式のように書くことにする。

$$C_s - V_0 = \frac{A_s Z_{\mathrm{out}}}{a} \qquad (35)$$

ここで，C_sは文献 3) において式(42) で与えられ

$$C_s = -\frac{3\Omega_s\bar{\rho}}{a_s} + V_{Ms}(0) \qquad (36)$$

であり，aは格子定数，Z_{out}はMT球の外に存在する電子の総数で式(26) の和

$$Z_{\mathrm{out}} = \sum_s \delta Z_s \qquad (37)$$

で与えられる。単位胞に原子が１個だけ存在するときは，A_sは文献 6) のp.11にあるMJWによる表式2.1ではCと書かれるものに一致し，p.12でその数値がいくつかの立方格子に対して与えられている。ここでの目的は，式(34) と (36) などを用いて式(35) の右辺のA_sに対する数式を与え，単位胞に原子が１個しかないときはこの数値がMJWによるCに一致することを示すことである。

最初に，式(23) のMadelung ポテンシャル$V_{Ms}(0)$を

$$V_{Ms}(0)=\frac{2Q_s}{a}M_s \tag{38}$$

とおくとM_sは良く知られたMadelung定数である。式(36)で与えられるC_sは式(38)と(25)を用いると，δZ_sと$\overline{\rho}$で表すことができる。さらに，式(24)と(37)より$\overline{\rho}=Z_{\text{out}}/\Omega_{\text{out}}$なので，結局$C_s$は$\delta Z_s$と$Z_{\text{out}}$で表すことができそれは次式で与えられる。

$$C_s=2M_s\frac{\delta Z_s}{a}+\left(2M_s-\frac{3}{\gamma_s}\right)\beta_s\frac{Z_{\text{out}}}{a} \tag{39}$$

ここで，

$$\gamma_s=\frac{a_s}{a},\qquad \beta_s=\frac{\Omega_s}{\Omega_{\text{out}}} \tag{40}$$

である。同様にして，式(34) のV_0をδZ_sとZ_{out}で表すと次のようになる。

$$\begin{aligned}V_0&=-\sum_t\left(2M_t-\frac{3}{\gamma_t}\right)\beta_t\frac{\delta Z_t}{a}\\&=-\sum_t\left(2M_t-\frac{18}{5\gamma_t}\right)\beta_t^2\frac{Z_{\text{out}}}{a}\end{aligned} \tag{41}$$

式(39)と(41)から式(35)のA_sは次式で与えられる。

$$\begin{aligned}A_s&=2M_s(1+\beta_s)\beta_s-\frac{3}{5\gamma_s}(5+6\beta_s)\beta_s\\&+\left(2M_s(1+\beta_s)-\frac{3}{\gamma_t}\beta_s\right)\frac{\delta Z_s}{Z_{\text{out}}}\\&+\sum_{t\neq s}\left\{\left(2M_t-\frac{3}{5\gamma_t}\right)\beta_t^2+(2M_t-\frac{3}{\gamma_t})\beta_t\frac{\delta Z_t}{Z_{\text{out}}}\right\}\end{aligned} \tag{42}$$

このA_sは，単位胞に原子が１個だけ存在するときは，$\delta Z_s=Z_{\text{out}}$なので

$$A=2M(1+\beta)^2-\frac{6}{5\gamma}(5+3\beta)\beta \tag{43}$$

となる。ここで，添字sは落とした。このAはMJWによる表式2.1におけるCに相当するものである。s.c.ではM=2.837297，γ=0.5，$\beta=\pi/(6-\pi)$ なのでA=3.116680（3.116686：MJWの値）となりMJWによる値と良く一致している。b.c.c.ではM=3.639233，$\gamma=\sqrt{3}/4$，$\beta=\sqrt{3}\pi/(8-\sqrt{3}\pi)$，$A$=4.085384(4.085521)；f.c.c.では，M=4.584862，$\gamma=\sqrt{2}/4$，$\beta=\sqrt{2}\pi/(6-\sqrt{2}\pi)$，$A$=4.831663（4.832066）である。$A$はMJWの値と有効数字４桁は一致しているが少しのずれがある。そのずれの原因はここで用いたMにある；即ち，Mには我々が計算したものを用いたがその精度が有効数字４桁ということである。

4. まとめ

APW法によるバンド計算においては，対象とする固体を構成するそれぞれの原子に対するMTポテンシャルは自己無撞着な数値計算によって作られる。この論文では，球対称近似を仮定した場合において，自己無撞着計算で必要なバンド電子の電子密度およびポテンシャルを構成する基本式の定数部分について議論し，前者については導出，後者については誤っていた文献3）の結果を訂正して補足を行った。もう少し具体的にいうと次の通りである。電子密度についてはBloch関数の絶対値の２乗の角度平均が要求されるので，それを実行して球対称化された電子密度の表式を得た。次に，単位胞に複数の原子が存在するときの球対称化されたMTポテンシャルの定数部分に関する計算を訂正した。単位胞に原子が１個だけ存在する場合は，本論文で計算した場合の特別な場合であり，しかもそれはこれまでに得られているMJWによる結果に相当するものである。両者の比較を行った結果，良く一致していることが確認できた。

参考文献

1）J. Slater : Phys.Rev. **51**, 846, 1937.
2）T. L. Loucks : *Augmented Plane Wave Method* (W. A. Benjamin Inc., 1967).
3）A. Narita and K. Sato : 秋田高専研究紀要，**30**, 187, 1994.
4）D.D. Koelling and G.O. Arbmann : J.Phys. F, **5**, 2041, 1975.
5）藤原毅夫：「固体電子構造 －物質設計の基礎－」（朝倉書店，1999）
6）V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams : *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon Press Inc., 1978).
7）J.F. Cornwell : *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids* (North-Holland Publishing Company, 1969).
8）D.D. Koelling and B.N. Harmon : J. Phys. C, **10**, 3107, 1977.
9）A. Messiah : *Quantum Mechanics*, North- Holland. [小出昭一郎，田村二郎　訳:「量子力学」（1，2，3），東京図書，1971.]