

# ADPACK Ver. 2.2 ユーザーマニュアル

開発貢献者

尾崎泰助 (北陸先端科学技術大学院大学)

木野日織 (物質・材料研究機構)

川井弘之 (北陸先端科学技術大学院大学)

豊田雅之 (大阪大学)

平成 26 年 1 月 10 日

# 目次

1	ADPACK について	2
2	インストール	3
2.1	必須ライブラリ	3
2.2	インストール	3
3	テスト計算	4
4	入力ファイル	7
5	全電子計算	17
6	擬ポテンシャルの作成	19
6.1	計算例	19
6.2	カットオフ半径	20
6.3	非束縛状態の擬ポテンシャル	22
6.4	分離型擬ポテンシャル	23
6.5	MBK 法の特徴	24
6.6	波動関数の対数微分	24
6.7	ゴースト状態	26
6.8	部分内殻補正	26
6.9	再スタート	27
7	相対論計算	28
7.1	全電子計算	28
7.2	スピン軌道相互作用の大きさの制御	29
8	擬原子軌道の作成	30
9	分数核電荷を持つ仮想原子	31
10	有限要素法による計算	32
11	出力ファイル	33
12	入力ファイルのテンプレート	33
13	最適化された VPS および PAO のデータベース	33
14	その他	34

# 1 ADPACK について

ADPACK ( Atomic Density functional program PACKage ) は密度汎関数理論 (DFT) に基づき原子の電子状態計算を行うためのプログラムパッケージです。球対称なポテンシャル形状の仮定のもと、Schrödinger 方程式または Dirac 方程式を数値的に解くことで、原子の電子状態を計算します。交換相関エネルギーは局所密度近似 (LDA) [1, 2]、または一般化勾配近似 (GGA) [3] の枠内で取り扱われます。プログラム・パッケージとソースコードは GNU-GPL(一般公的使用許諾) [23] に準じて配布されており、OpenMX の Web サイト (<http://www.openmx-square.org/>) からダウンロードすることができます。

ADPACK Ver. 2.2 の特徴を以下に列挙します。

- Schrödinger 方程式または Dirac 方程式による全電子計算
- LDA および GGA による交換相関エネルギー
- 有限要素法 (FEM) を用いた全電子 LDA 計算と Hartree-Fock 計算 (Schrödinger 方程式の場合のみサポート)
- Troullier-Martin (TM) 型 [4]、Bachelet-Hamann-Schluter (BHS) 型 [5]、Morrison-Bylander-Kleinman (MBK) 型 [6] の擬ポテンシャルの作成
- Hamann の方法 [9] による非束縛状態に対する擬ポテンシャルの作成
- Kleinman と Bylander (KB) による分離型擬ポテンシャルの作成 [7]
- Blöchl の多重プロジェクタ [8] による分離型擬ポテンシャルの作成
- 交換相関エネルギーに対する部分内殻補正 [14]
- 波動関数の対数微分の計算 [16]
- 分離型擬ポテンシャルに対するゴースト状態の検出 [17]
- 半相対論的取り扱い [18]
- スピン軌道相互作用を含んだ完全な相対論的取り扱い [6, 19]
- 閉じ込めポテンシャル下における擬原子軌道の作成 [15]
- 波動関数の解析
- 電子密度の解析
- 擬ポテンシャルと擬原子軌道のデータベース

ADPACK を用いて作成した擬ポテンシャルや擬原子軌道は、分子や固体の DFT 計算を実行するプログラムパッケージ OpenMX の入力データとなります。ADPACK は標準的な C 言語で作成されていますので、UNIX、LINUX、CYGWIN [22] などの標準的な UNIX 系の環境で実行可能です。擬ポテンシャルと擬原子軌道のデータベースも、上記のウェブサイトが無償公開されています。

## 2 インストール

### 2.1 必須ライブラリ

ADPACK は数値計算のためのライブラリ LAPACK (<http://www.netlib.org/>) を利用しています。コンパイルする際に、LAPACK をリンクして下さい。また LAPACK の代わりに、ATLAS、MKL、ACML などの他のライブラリも同様に使用可能です。ADPACK をインストールする前にこれらのライブラリが利用可能であることを確認して下さい。ライブラリをリンクするために、「source」ディレクトリ内の「makefile」中の CC と LIB を計算環境に応じて適切に設定して下さい。CC と LIB のデフォルトの設定は以下のようになっています。

```
CC      = gcc -Dnoomp -std=c99 -O3 -I/usr/local/include -I/home/ozaki/include
LIB     = -L/home/ozaki/lib -latlas_p4 -static
```

### 2.2 インストール

aspack2.2.tar.gz をダウンロードし、次のようにして解凍します。

```
% tar zxvf adpack2.2.tar.gz
```

解凍が終わると、「adpack2.2」ディレクトリ内に、4つのディレクトリ（「source」、「work」、「work\_FENLDA」、「work\_FEMHF」）が生成されます。「source」はソースファイルを、「work」、「work\_FENLDA」、「work\_FEMHF」はそれぞれ、通常計算、FENLDA 計算、FEMHF 計算のための入力ファイルを含んでいます。次に、「source」ディレクトリ中で、前節 2.1 で説明したように、「makefile」中の CC と LIB を設定します。CC と LIB の設定後、次のコマンドでインストールします。

```
% make install
```

コンパイルが正常に終了すると、「work」ディレクトリ内に実行形式のファイルが生成されます。ADPACK を効率よく実行するため、ユーザー各自の計算環境に応じて、適切なコンパイルオプションを設定すれば、最適化された実行ファイルを生成することができます。この場合、「source」ディレクトリ内にある「makefile」中の CC で設定して下さい。CC のデフォルトの設定は次のようになっています。

```
CC      = gcc -Dnoomp -std=c99 -O3 -I/usr/local/include -I/home/ozaki/include
```

ADPACK の動作テストはすべて gnu C コンパイラ (gcc) でコンパイルした実行ファイルを用いて実施されていますので、数値的安定性を確保するために gcc コンパイラの使用を強く推奨します。gcc コンパイラを使用する際には、上記に示したコンパイルオプションのうち、「-Dnoomp」と「-std=c99」は保持し、他の部分を適切に変更して下さい。

### 3 テスト計算

インストールが正常に終了したら、「work」ディレクトリに移動し、入力ファイル「C.inp」を用いて次のようにテスト計算を実行して下さい。

```
% adpack C.inp
```

入力ファイル「C.inp」は炭素原子のSCF計算を実行するためのものです。2.4 GHzのXeonマシンを使用した場合、この計算は数秒で終了しますが、計算時間はコンピューターによって変化することに留意して下さい。計算が正常に終了すると、3個のファイル（「C0.aog」、「C0.ao」、「C0.aden」）が「work」ディレクトリに出力されます。「C0.aog」は計算のログファイルで、入力ファイルの内容、SCFステップの収束履歴、種々の寄与毎に分割された全エネルギーなどが含まれます。「C0.aog」の内容の一部を下に示します。12回のSCFステップでKohn-Sham方程式の占有状態の固有エネルギーの和（Eigen）と入力密度と出力密度の差のノルム（NormRD）が収束していることが分かります。

```
*****
SCF history in all electrons calculations
*****

SCF=  1  Eigen=-31.1432610521402 (Hartree)  NormRD=  9.7504824337909
SCF=  2  Eigen=-31.2507824481920 (Hartree)  NormRD=  9.6908568790503
SCF=  3  Eigen=-29.2904374089900 (Hartree)  NormRD=  6.4223342805654
SCF=  4  Eigen=-24.3586103571626 (Hartree)  NormRD=  1.3490158536346
SCF=  5  Eigen=-21.9965036829842 (Hartree)  NormRD=  0.1523028186916
SCF=  6  Eigen=-21.5002109590127 (Hartree)  NormRD=  0.0119067469939
SCF=  7  Eigen=-21.3467192266812 (Hartree)  NormRD=  0.0005718475963
SCF=  8  Eigen=-21.3045977061498 (Hartree)  NormRD=  0.0000175378857
SCF=  9  Eigen=-21.2984619045622 (Hartree)  NormRD=  0.0000005376916
SCF= 10  Eigen=-21.2965170176425 (Hartree)  NormRD=  0.0000000125540
SCF= 11  Eigen=-21.2966277103150 (Hartree)  NormRD=  0.0000000012975
SCF= 12  Eigen=-21.2964361910017 (Hartree)  NormRD=  0.0000000000864
```

C0.aog には、固有値と全エネルギー（Etot）も出力されます。

```
*****
Eigenvalues (Hartree) in all electrons calculations
*****

n=  1  l=  0          -9.9479219357833
n=  2  l=  0          -0.5009865574917
n=  2  l=  1          -0.1993096022259
```

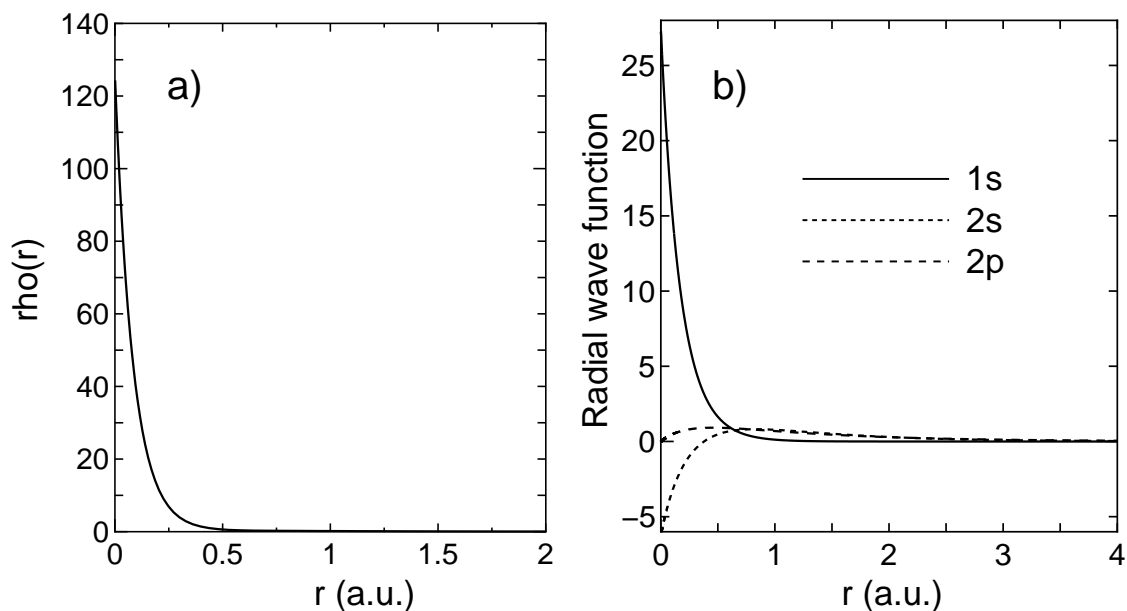


図 1: (a) 炭素原子の電子密度。(b) 炭素原子の動径波動関数。

```

*****
Energies (Hartree) in all electrons calculations
*****

Eigen =      -21.2964361910017
Ekin   =       37.1873926464442
EHart  =       17.6249339614759
Exc    =       -4.7271002754349
Eec    =      -87.5097256776491
Etot   = Ekin + EHart + Exc + Eec
Etot   =      -37.4244993451638

```

ファイル「C0.aden」には半径  $r$  の関数として電子密度  $\rho(r)$  が保存されています。図 1(a) に、「C0.aden」に保存された炭素原子の電子密度を示します。ファイル「C0.aden」の第 1 列、第 2 列、第 3 列には、それぞれ、 $\log(r)$ 、 $r$ 、電子密度（すべて au 単位）です。データの保存形式は、他のファイルでも同様です。ファイル「C0.ao」に保存された動径波動関数を図 1(b) に示します。データの出力順序は  $\log(r)$ 、 $r$ 、動径波動関数 ( $n=1, l=0$ ) の順です。 $n=2$  以上の動径波動関数は  $n=0$  の場合と同様に以下のルールに従い、保存されます。

```

n=1
log(r), r, l=0
.....
n=2

```

$\log(r)$ ,  $r$ ,  $l=0$ ,  $l=1$

.....

$n=3$

$\log(r)$ ,  $r$ ,  $l=0$ ,  $l=1$ ,  $l=2$

.....

## 4 入力ファイル

入力ファイル「C.inp」を以下に示します。この入力ファイルは柔軟なデータ書式で記述することが可能です。キーワードに続いてパラメータを与えます。キーワードの配置の順序は任意であり、空白やコメントも自由に書き込むことができます。

```
#
# File Name
#

System.CurrrentDir  ./          # default=./
System.Name         CO
Log.print           Off        # ON|OFF

System.UseRestartfile yes      # NO|YES, default=NO
System.Restartfile  CO        # default=null

#
# Calculation type
#

eq.type             sch         # sch|sdirac|dirac
calc.type           all        # ALL|VPS|PAO
xc.type             LDA        # LDA|GGA

#
# Atom
#

AtomSpecies         6
max.occupied.N      2
total.electron      6.0
valence.electron    4.0
<occupied.electrons
 1  2.0
 2  2.0  2.0
occupied.electrons>

#
# parameters for solving 1D-differential equations
#

grid.xmin           -8.0       # default=-7.0 rmin(a.u.)=exp(grid.xmin)
grid.xmax           2.8       # default= 2.5 rmax(a.u.)=exp(grid.xmax)
grid.num            2000      # default=4000
grid.num.output     500       # default=2000

#
# SCF
#
```



```

scf.maxIter          60          # default=40
scf.Mixing.Type      simple      # Simple|GR-Pulay
scf.Init.Mixing.Weight 0.10      # default=0.300
scf.Min.Mixing.Weight 0.001      # default=0.001
scf.Max.Mixing.Weight 0.800      # default=0.800
scf.Mixing.History   7          # default=5
scf.Mixing.StartPulay 9          # default=6
scf.criterion        1.0e-10     # default=1.0e-9

#
# Pseudopotential, cutoff (A.U.)
#

vps.type            TM          # BHS|TM
number.vps          2
<pseudo.NandL
  0 2 0 1.50 0.0
  1 2 1 1.62 0.0
pseudo.NandL>
Blochl.projector.num 4          # default=1 which means KB-form
local.type           polynomial # Simple|Polynomial
local.part.vps       1          # default=0
local.cutoff         1.50       # default=smallest_cutoff_vps
local.origin.ratio   4.00       # default=3.0
log.deriv.RadF.calc  on         # ON|OFF
log.deriv.MinE       -3.0       # default=-3.0 (Hartree)
log.deriv.MaxE       2.0        # default= 2.0 (Hartree)
log.deriv.num        50         # default=50
<log.deriv.R
  0 2.2
  1 2.4
log.deriv.R>
ghost.check          off        # ON|OFF

#
# Core electron density for partial core correction
# pcc.ratio=rho_core/rho_V,
# pcc.ratio.origin = rho_core(origin)/rho_core(ip)
#

charge.pcc.calc      on         # ON|OFF
pcc.ratio            0.25       # default=1.0
pcc.ratio.origin     5.00       # default=6.0

#
# Pseudo atomic orbitals
#

maxL.pao             2          # default=2
num.pao              5          # default=7

```

```

radial.cutoff.pao      5.0          # default=5.0 (Bohr)
height.of.wall        20000.0       # default=4000.0 (Hartree)
rising.edge           0.2          # default=0.5(Bohr),r1=rc-rising.edge
search.LowerE         -3.000       # default=-3.000 (Hartree)
search.UpperE         20.000      # default=20.000 (Hartree)
num.of.partition      300          # default=300
matching.point.ratio  0.67         # default=0.67

```

それぞれのキーワードの内容を以下に説明します。

## calc.type=ALL|VPS|PAO に共通するキーワード

### System.CurrentDir

本キーワードによって、ファイルが出力されるディレクトリを指定します。

### System.Name

本キーワードによって、出力ファイルのファイル名を指定します。

### Log.print

本キーワードによって、計算の際の詳細な情報を標準出力に出力します。出力する時には「ON」、または出力しない時には「OFF」を指定します。このキーワードはプログラムの開発者が使用するためのものです。

### System.UseRestartfile

大きな原子番号の原子の全電子計算はかなりの計算時間を要しますので、擬ポテンシャルのパラメーターを試行錯誤で決定する際には、全電子計算の結果を保存した再スタートファイルを利用して下さい。キーワード「System.UseRestartfile」を「YES」に設定すると、全電子計算をスキップするために、全電子計算の情報を含む再スタートファイルが使用できます。本キーワードを「YES」に設定した際に、再スタートファイルが見つからなければ、再スタートファイルが生成されます。

### System.Restartfile

再スタート用のファイル名を本キーワードで指定します。

### eq.type

本キーワードによって方程式を選択します。非相対論的 Kohn-Sham 方程式を使用する場合には、「sch」を指定して下さい。半相対論的または完全に相対論的な Kohn-Sham 方程式を使用する場合には、それぞれ「sdirac」または「dirac」を指定して下さい。

### calc.type

本キーワードは計算の種類を指定します。全電子計算の SCF 計算の場合には「ALL」、擬ポテンシャルの作成の場合には「VPS」、閉じ込めポテンシャル下での擬原子軌道の作成には「PAO」と指定して下さい。この他に、有限要素法 (FEM) [11] による LDA および HF 計算を行う場合には、それぞれ、「ALLFEM」もしくは「FEM LDA」および「FEM HF」と指定して下さい。開発の際の歴史的な経緯のため、「ALLFEM」と「FEM LDA」は互いに同等のものです。

### xc.type

交換相関エネルギーに使用する近似法（LDA または GGA）を本キーワードによって指定します。ここで「LDA」は Perdew と Zunger [1] による表式であり、「GGA」は、Perdew、Burke、Ernzerhof [3] によって提唱された表式です。また Vosko、Wilk、Nasair による LDA の表式は「LDA-VWN」 [2] によって利用可能です。

### AtomSpecies

本キーワードにより、原子番号を指定します。

### max.occupied.N

本キーワードにより、占有電子に対する主量子数 (n) の最大値を指定します。

### total.electron

本キーワードにより、全電子数を指定します。中性原子のみならず、正電荷または負電荷をもつ原子の電子数を指定することも可能です。負電荷を持つ原子（原子番号より多くの電子を持つ）では波動関数が非局在化し、SCF 計算の収束が難しくなる場合があります。

### valence.electron

本キーワードにより、価電子数を指定します。ここでの価電子数とは擬ポテンシャル作成時に含める全ての占有状態の電子数のことです。

### occupied.electrons

本キーワードにより、各軌道の占有電子数を指定します。入力ファイル「C.inp」で指定されているように、炭素原子の 1s, 2s, 2p 軌道がそれぞれスピン縮退を考慮して、2 個の電子で満たされている場合には次のように指定します。

```
<occupied.electrons
  1  2.0
  2  2.0  2.0
occupied.electrons>
```

この記述の最初は、「<occupied.electrons」で、最後の記述は、「occupied.electrons>」でなければなりません。

### grid.xmin

動径 Kohn-Sham 方程式は、原点付近の動径点  $r_{\min}$  (a.u. 単位) および遠方の動径点  $r_{\max}$  (a.u. 単位) の両端から予測子-修正子法で数値的に解かれます。本キーワード「grid.xmin」により、原点付近の動径点  $r_{\min}$  を指定します。 $r_{\min}$  (a.u.) =  $\exp(\text{grid.xmin})$  という関係があることに注意してください。「grid.xmin」の適切な値の目安は、H から Kr までは - 8.0、それより重い原子に対しては - 10.0 から -9.0 程度です。FEM 計算の場合には、異なる動径グリッドが使用されています。詳細については、「有限要素法による計算」の章を参照してください。

### grid.xmax

動径 Kohn-Sham 方程式は、原点付近の動径点  $r_{\min}$  (a.u. 単位) および遠方の動径点  $r_{\max}$  (a.u. 単

位)の両端から予測子-修正子法で数値的に解かれます。本キーワード「grid.xmax」により、遠方の動径点  $r_{\min}$  を指定します。「grid.xmin」と同様に、 $r_{\max}$  (a.u.) =  $\exp(\text{grid.xmax})$  という関係があることに注意してください。適切な「grid.xmax」の選択は原子によって異なります。炭素原子や酸素原子など、局在電子のみを持つ原子の場合には、「grid.xmax」の値として 2.5 (a.u.) 程度が推奨されます。Na、Ti、Fe など非局在化した電子を持つ原子では、「grid.xmax」の値として、3.0 (a.u.) 以上が推奨されません。さらに、原子が負電荷を帯びている場合は、大きな「grid.xmax」の値を使用して下さい。有限要素法 (FEM) による計算の場合には、異なる動径グリッドが使用されます。詳しくは「有限要素法による計算」の章を参照してください。

#### grid.num

予測子-修正子法によって動径 Kohn-Sham 方程式を解くために、動径座標  $r$  を離散化します。分割数を本キーワード「grid.num」で指定します。実際のグリッドの分割は、ポテンシャルと波動関数が原点付近で大きく変化するのを考慮し、 $r$  に対してではなく、 $dx=(\text{grid.xmax.xmin})/(\text{grid.num}-1)$  として  $x(=\log(r))$  に対してなされます。「grid.num」の適切な数値は 3000 から 12000 です。有限要素法 (FEM) による計算の場合には、異なる動径グリッドが使用されます。詳しくは「有限要素法による計算」の章を参照してください。

#### grid.num.output

実際の計算は「grid.num」を用いて実行されますが、本キーワード「grid.num.output」により、出力ファイル中のグリッド数を変更することが可能です。通常は 500 から 1000 程度を指定します。

#### scf.maxIter

本キーワード「scf.maxIter」により、SCF 反復計算の最大数を指定します。SCF のループは、収束条件が満たされない場合でも、「scf.maxIter」で指定された反復数で終了します。

#### scf.Mixing.Type

本キーワードにより、入力電子密度を生成する混合法を指定します。3つの混合法が利用できます。単純混合法の場合には「Simple」、GR-Pulay 法 [12] の場合には「GR-Pulay」、また Pulay 法 [13] には「Pulay」を指定して下さい。ここで使用される単純混合法は、収束履歴を参照して収束を加速するように修正されています。多くの場合に、単純混合法で収束解を得ることが可能です。

#### scf.Init.Mixing.Weight

本キーワードにより、ADPACK のすべての混合法で使用される初期の混合比を指定します。有効な範囲は、 $0 < \text{scf.Mixing.Weight} < 1$  です。

#### scf.Min.Mixing.Weight

本キーワードにより、単純混合法の混合比の下限を指定します。

#### scf.Max.Mixing.Weight

本キーワードにより、単純混合法の混合比の上限を指定します。

#### scf.Mixing.History

GR-Pulay 法と Pulay 法では、過去の入力と出力電子密度を参照して、次の SCF ステップでの入力電子

密度を推定します。本キーワード「scf.Mixing.History」により、推定に使用される過去の SCF ステップ数を指定します。例えば、scf.Mixing.History を 3 とし、SCF ステップが 6 番目だとします。この場合、3 番目から 5 番目の SCF ステップの入力・出力電子密度が、最適な入力電子密度を評価するために考慮されます。

#### scf.Mixing.StartPulay

本キーワードにより、GR-Pulay 法または Pulay 法を適用する SCF ステップを指定します。GR-Pulay 法または Pulay 法を開始する前の SCF ステップでは単純混合法が適用されます。

#### scf.criterion

本キーワードにより、SCF 計算の収束条件を指定します。SCF の反復は、 $\text{NormRD} < \text{scf.criterion}$  の条件が満たされた時、終了します。ここで NormRD は入力電子密度  $\rho_{\text{inp}}$  と出力電子密度  $\rho_{\text{out}}$  の差のノルムであり、 $4\pi \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} (\rho_{\text{inp}}(r) - \rho_{\text{out}}(r))^2 r^2 dr$  によって定義されます。このキーワードに対しては、収束計算のために少なくとも  $1.0\text{e-}10$  程度を設定する必要があります。

#### calc.type=VPS|PAO の際に有効なキーワード

##### vps.type

キーワード「calc.type」で「VPS」を選択した場合には、本キーワード「vps.type」により、擬ポテンシャルの作成法を指定します。「BHS」 [5]、「TM」 [4]、「MBK」 [6] のいずれかを指定して下さい。

##### number.vps

本キーワードにより、作成する擬ポテンシャルの総数を指定します。

##### pseudo.NandL

本キーワード「pseudo.NandL」により、擬ポテンシャルを作成する状態の主量子数  $n$  と軌道角運動量子数  $l$  を指定します。キーワード「number.vps」で指定した擬ポテンシャルの数に対応し、指定を行って下さい。例えば炭素原子では「number.vps」を 2 と指定し、2s と 2p 軌道に対して擬ポテンシャルを作成する場合、次のように指定します。

```
<pseudo.NandL
  0  2  0  1.3  0.0
  1  2  1  1.3  0.0
pseudo.NandL>
```

記述の最初は、「<pseudo.NandL」であり、記述の最後は「pseudo.NandL>」でなければなりません。最初の列では、キーワード「local.part.vps」の設定で使用される、0 から始まる通し番号を指定します。2 列目または 3 列目では、主量子数と軌道角運動量子数を指定します。4 列目は、擬ポテンシャルを生成する際のカットオフ半径 (a.u.) を指定します。このカットオフ半径を適切に選択することで、凸凹や節を持たない滑かな擬ポテンシャルを生成することが可能です。その選択は擬ポテンシャルの形状を確認しながら、決定します。5 列目は、擬ポテンシャルを作成するエネルギーを指定します。もし状態が占有状態 (ゼロでない占有数を持つ) であれば、5 列目で与えられる数値の代わりに固有エネルギー

が優先されます。5 列目で与えられるエネルギーは、非占有状態に対してのみ使用されます。フォーマットに準拠するために、占有数とは無関係に 5 列目を指定して下さい。

#### **Bloch1.projector.num**

本キーワードにより、Blöchl [8] による分離型擬ポテンシャルのプロジェクトラ数の数を指定します。ここで指定したプロジェクトラ数はそれぞれの L 成分に対するプロジェクトラ数の数となります。「Blochl.projector.num」を 1 と指定すると、これは Kleinman と Bylander (KB) の分離型擬ポテンシャルと等価になります。「Blochl.projector.num」が大きくなるにつれて、分離型擬ポテンシャルは半局所的な非分離型擬ポテンシャルに収束していきます。分離型擬ポテンシャルの可搬性を向上させるために、「Blochl.projector.num」に 3 程度の値を指定して下さい。プロジェクトラ数の増大に伴い、計算量の増大が懸念されますが、非局所部分の行列要素は SCF ループの外で評価されます。そのため、多数のプロジェクトラを用いた場合でも計算量はそれほど増加しません。

#### **local.type**

本キーワードにより、擬ポテンシャルの局所ポテンシャルを作成するための方法を指定します。キーワード「local.part.vps」で指定された擬ポテンシャルの  $l$  成分を局所ポテンシャルとして使用する場合には「Simple」と指定して下さい。局所ポテンシャルを多項式によって生成する場合には「Polynomial」を指定して下さい。この多項式はカットオフ半径において、3 次の導関数までが  $-N_V/r$  に連続になるように生成されます。ここで  $N_V$  は擬ポテンシャル作成時の全価電子数です。

#### **local.part.vps**

キーワード「local.type」で「Simple」を指定した場合、本キーワード「local.part.vps」によって、局所ポテンシャルを指定します。ここで指定した局所ポテンシャルは非局所擬ポテンシャルの作成において参照されます。この指定では、キーワード「pseudo.NandL」の設定における 1 列目の数値を選択して下さい。

#### **local.cutoff**

キーワード「local.type」で「Polynomial」を指定した場合、カットオフ半径  $r_{lc}$  ( a.u. ) を本キーワード「local.cutoff」で指定します。局所擬ポテンシャルはカットオフ半径  $r_{lc}$  の内側で多項式で与えられ、その外側では  $-N_V/r$  で与えられます。ここで  $N_V$  は擬ポテンシャル作成時における全価電子数です。

#### **local.origin.ratio**

キーワード「local.type」で「Polynomial」を指定した場合、本キーワード「local.origin.ratio」によって、原点における局所ポテンシャル  $V_L$  の値を指定します。 $V_L(0) = \text{local.origin.ratio} \times V_L(r_{lc})$  の関係があることに留意してください。

#### **log.der.RadF.calc**

キーワード「calc.type」で「VPS」を指定した際に、全電子ポテンシャル、半局所的な擬ポテンシャル、分離型擬ポテンシャルの動径波動関数の対数微分を計算する場合には、キーワード「log.der.RadF.calc」を「ON」に指定して下さい。計算しない場合には「OFF」を指定して下さい。計算された対数微分はファイル「\*.1d0」, 「\*.1d1」, .....、に出力されます。ここで、「\*」はユーザーが指定した「System.Name」であり、ファイル拡張子「ld」に付随した数字は、軌道角運動量子数  $l$  です。キーワード「eq.type」を

「dirac」と指定し、完全な相対論的計算を行う場合には、ファイル名は「\*.ld%\_#」となります。ここで、%については、 $j = l + 1/2$  と  $j = l - 1/2$  に対応する、0 または 1 となります。これらのファイル中で、1 列目はエネルギーが、2 列目 ( $D_0$ )、3 列目 ( $D_1$ )、4 列目 ( $D_2$ ) は、それぞれ全電子ポテンシャル、半局所的な非分離型擬ポテンシャル、分離型擬ポテンシャルの動径波動関数の対数微分が出力されています。対数微分のこれらのファイルへ出力に加え、分離型擬ポテンシャルの可搬性を判別するための量  $I_0$ 、 $I_1$  が次式によって評価されます。

$$I_0 = \int_{\log.\text{deri.MinE}}^{\log.\text{deri.MaxE}} (D_0 - D_2)^2 dE$$

$$I_1 = \int_{\log.\text{deri.MinE}}^{\log.\text{deri.MaxE}} (D_1 - D_2)^2 dE$$

理想的には  $I_0$  と  $I_1$  がゼロの場合に、最大の可搬性が期待されます。したがって可搬性の向上には  $I_0$  と  $I_1$  が小さい擬ポテンシャルを作成することが条件となります。 $I_0$  と  $I_1$  は標準出力（画面上）に出力されます。

#### log.der.MinE

キーワード「calc.type」で「VPS」を指定し、さらにキーワード「log.der.RadF.calc」が「ON」の場合には、キーワード「log.der.MinE」は動径波動関数の対数微分の計算に使用するエネルギーの下限（Hartree）を与えます。

#### log.der.MaxE

キーワード「calc.type」で「VPS」を指定し、さらにキーワード「log.der.RadF.calc」が「ON」の場合には、キーワード「log.der.MaxE」は動径波動関数の対数微分の計算に使用するエネルギーの上限（Hartree）を与えます。

#### log.der.R

キーワード「calc.type」で「VPS」を指定し、さらにキーワード「log.der.RadF.calc」が「ON」の場合には、キーワード「log.der.R」によって、動径波動関数の対数微分を計算をする半径（a.u.）を指定します。「eq.type」で「sch」または「sdirac」を指定した場合には、キーワード「log.der.R」によって、それぞれの軌道角運動量量子数  $l$  に対して以下の様に半径を指定します。

```
<log.der.R
  0  2.2
  1  2.4
log.der.R>
```

記述の最初は、「<log.der.R」で始まり最後は「log.der.R>」でなければなりません。1 列目は角運動量の量子数  $l$  で、2 列目の数字は動径波動関数の対数微分を計算する半径です。「eq.type」で「dirac」を指定した場合には、それぞれの軌道角運動量量子数  $l$  に対して以下の様に半径を指定します。

```
<log.der.R
  0  2.0 1.9
```

1 2.0 2.1

log.deriv.R>

ここで2列目と3列目は、それぞれ、 $j = l + 1/2$  および  $j = l - 1/2$  の動径波動関数の対数微分を計算する半径を指定します。

#### ghost.check

キーワード「calc.type」で「VPS」を指定した場合、作成した分離型擬ポテンシャルに対してゴースト状態が存在するかどうかをチェックする際には、キーワード「ghost.check」を「ON」に設定して下さい。チェックしない場合には、このキーワードを「OFF」に設定して下さい。計算結果は標準出力に現れません。

#### charge.pcc.calc

本キーワードを「ON」に設定すると、交換相関汎関数に対する部分内殻補正 (PCC) [14] で使用する部分内殻電子密度  $\rho_{\text{pcc}}$  が計算されます。

#### pcc.ratio

本キーワードは部分内殻電子密度を計算するためのパラメータを設定します。部分内殻電子密度  $\rho_{\text{pcc}}$  は、内殻電子密度 ( $\rho_c$ ) と価電子密度 ( $\rho_v$ ) の比 ( $\rho_c/\rho_v$ ) が「pcc.ratio」に一致する半径  $r_{\text{pcc}}$  の内側では4次の多項式を用いて近似されます。

#### pcc.ratio.origin

本キーワードは部分内殻電子密度を計算するためのパラメータを設定します。部分内殻電子密度  $\rho_{\text{pcc}}$  は半径  $r_{\text{pcc}}$  の内側では4次の多項式を用いて近似され、原点における部分内殻電子密度  $\rho_{\text{pcc}}(0)$  の値は、 $\rho_{\text{pcc}}(0) = \text{pcc.ratio.origin} \times \rho_c(r_{\text{pcc}})$  という関係から決定されます。

### Calc.type=PAO の際に有効なキーワード

#### maxL.pao

本キーワードによって、生成する擬原子軌道の軌道角運動量量子数の最大値を指定します。

#### num.pao

本キーワードによって、各軌道角運動量量子数に対して生成する擬原子軌道の数を指定します。

#### radial.cutoff.pao

本キーワードによって、擬原子軌道のカットオフ半径  $r_c$  (a.u.) を指定します。

#### height.of.wall

本キーワードによって、閉じ込め壁の高さ (Hartree) を指定します。

#### rising.edge

本キーワードによって、閉じ込め壁の立ち上がり端の形を制御します。 $r_1 = r_c - \text{rising.edge}$  の関係に留意して下さい。詳細に関しては「擬原子軌道の作成」の章も参照して下さい。



#### **search.LowerE**

本キーワードによって、擬原子軌道の固有エネルギーを求めるためのエネルギーの下限を指定します。

#### **search.UpperE**

本キーワードによって、擬原子軌道の固有エネルギーを求めるためのエネルギーの上限を指定します。

#### **num.of.partition**

本キーワードによって、「search.LowerE」から「search.UpperE」までのエネルギー範囲の分割数を指定します。計算の初期段階では「num.of.partition」によって分割されたエネルギー点上で、擬原子軌道の固有状態を大まかに探索します。次に正しい節の数のエネルギー範囲内で、それらの固有状態を絞り込みます。

#### **matching.point.ratio**

本キーワードによって、原点付近および遠方から解かれた2つの動径波動関数を結合するための半径を指定します。この半径に対応するグリッドは、 $\text{matching.point.ratio} \times \text{grid.num}$  で与えられることに留意してください。

## 5 全電子計算

原子の全電子計算を実行するためのキーワードを説明します。擬ポテンシャルと擬原子軌道の作成は全電子計算に基づいているため、ここで説明するキーワードは他の計算を行う場合でも重要です。全電子計算に関係するキーワードを前章から抜粋し、以下に列挙します。

- **xc.type**

交換相関エネルギーに使用する近似法 (LDA または GGA) を本キーワードによって指定します。ここで「LDA」は Perdew と Zunger [1] による表式であり、「GGA」は、Perdew、Burke、Ernzerhof [3] によって提唱された表式です。また Vosko、Wilk、Nasair による LDA の表式は「LDA-VWN」[2] によって利用可能です。

- **total.electron**

本キーワードにより、全電子数を指定します。中性原子のみならず、正電荷または負電荷をもつ原子の電子数を指定することも可能です。負電荷を持つ原子 (原子番号より多くの電子を持つ) では波動関数が非局在化し、SCF 計算の収束が難しくなる場合があります。

- **grid.xmin**

動径 Kohn-Sham 方程式は、原点付近の動径点  $r_{\min}$  (a.u. 単位) および遠方の動径点  $r_{\max}$  (a.u. 単位) の両端から予測子-修正子法で数値的に解かれます。本キーワード「grid.xmin」により、原点付近の動径点  $r_{\min}$  を指定します。 $r_{\min}$  (a.u.) =  $\exp(\text{grid.xmin})$  という関係があることに注意してください。「grid.xmin」の適切な値の目安は、H から Kr までは - 8.0、それより重い原子に対しては - 10.0 から -9.0 程度です。FEM 計算の場合には、異なる動径グリッドが使用されています。詳細については、「有限要素法による計算」の章を参照してください。

- **grid.xmax**

動径 Kohn-Sham 方程式は、原点付近の動径点  $r_{\min}$  (a.u. 単位) および遠方の動径点  $r_{\max}$  (a.u. 単位) の両端から予測子-修正子法で数値的に解かれます。本キーワード「grid.xmax」により、遠方の動径点  $r_{\max}$  を指定します。「grid.xmin」と同様に、 $r_{\max}$  (a.u.) =  $\exp(\text{grid.xmax})$  という関係があることに注意してください。適切な「grid.xmax」の選択は原子によって異なります。炭素原子や酸素原子など、局在電子のみを持つ原子の場合には、「grid.xmax」の値として 2.5 (a.u.) 程度が推奨されます。Na、Ti、Fe など非局在化した電子を持つ原子では、「grid.xmax」の値として、3.0 (a.u.) 以上が推奨されます。さらに、原子が負電荷を帯びている場合は、大きな「grid.xmax」の値を使用して下さい。有限要素法 (FEM) による計算の場合には、異なる動径グリッドが使用されます。詳しくは「有限要素法による計算」の章を参照してください。

- **grid.num**

予測子-修正子法によって動径 Kohn-Sham 方程式を解くために、動径座標  $r$  を離散化します。分割数を本キーワード「grid.num」で指定します。実際のグリッドの分割は、ポテンシャルと波動関数が原点付近で大きく変化するのを考慮し、 $r$  に対してではなく、 $dx=(\text{grid.xmax.xmin})/(\text{grid.num}-1)$  として  $x(=\log(r))$  に対してなされます。「grid.num」の適切な数値は 3000 から 12000 です。有限

要素法 (FEM) による計算の場合には、異なる動径グリッドが使用されます。詳しくは「有限要素法による計算」の章を参照してください。

- **grid.num.output**

実際の計算は「grid.num」を用いて実行されますが、本キーワード「grid.num.output」により、出力ファイル中のグリッド数を変更することが可能です。通常は 500 から 1000 程度を指定します。

- **scf.maxIter**

本キーワード「scf.maxIter」により、SCF 反復計算の最大数を指定します。SCF のループは、収束条件が満たされない場合でも、「scf.maxIter」で指定された反復数で終了します。

- **scf.Mixing.Type**

本キーワードにより、入力電子密度を生成する混合法を指定します。3 つの混合法が利用できます。単純混合法の場合には「Simple」、GR-Pulay 法 [12] の場合には「GR-Pulay」、また Pulay 法 [13] には「Pulay」を指定して下さい。ここで使用される単純混合法は、収束履歴を参照して収束を加速するように修正されています。多くの場合に、単純混合法で収束解を得ることが可能です。

- **scf.Init.Mixing.Weight**

本キーワードにより、ADPACK のすべての混合法で使用される初期の混合比を指定します。有効な範囲は、 $0 < \text{scf.Mixing.Weight} < 1$  です。

- **scf.Min.Mixing.Weight**

本キーワードにより、単純混合法の混合比の下限を指定します。

- **scf.Max.Mixing.Weight**

本キーワードにより、単純混合法の混合比の上限を指定します。

- **scf.Mixing.History**

GR-Pulay 法と Pulay 法では、過去の入力と出力電子密度を参照して、次の SCF ステップでの入力電子密度を推定します。本キーワード「scf.Mixing.History」により、推定に使用される過去の SCF ステップ数を指定します。例えば、scf.Mixing.History を 3 とし、SCF ステップが 6 番目だとします。この場合、3 番目から 5 番目の SCF ステップの入力・出力電子密度が、最適な入力電子密度を評価するために考慮されます。

- **scf.Mixing.StartPulay**

本キーワードにより、GR-Pulay 法または Pulay 法を適用する SCF ステップを指定します。GR-Pulay 法または Pulay 法を開始する前の SCF ステップでは単純混合法が適用されます。

- **scf.criterion**

本キーワードにより、SCF 計算の収束条件を指定します。SCF の反復は、 $\text{NormRD} < \text{scf.criterion}$  の条件が満たされた時、終了します。ここで NormRD は入力電子密度  $\rho_{\text{inp}}$  と出力電子密度  $\rho_{\text{out}}$  の差のノルムであり、 $4\pi \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} (\rho_{\text{inp}}(r) - \rho_{\text{out}}(r))^2 r^2 dr$  によって定義されます。このキーワードに対しては、収束計算のために少なくとも  $1.0\text{e-}10$  程度を設定する必要があります。

## 6 擬ポテンシャルの作成

### 6.1 計算例

炭素原子の計算を例として、擬ポテンシャルの作成について説明します。入力ファイル「C.inp」中で、キーワード「calc.type」を「VPS」に設定して、次のように adapack を実行して下さい。

```
% adapack C.inp
```

計算が正常に終了すると、「work」ディレクトリに次の 8 個のファイルが新しく作成されます。

C0.nsvps	non-separable pseudopotentials
C0.vps	input file, results of the SCF calculation, and pseudopotentials in the KB or Blochl separable form, and partial core density for PCC
C0.vpao	radial parts of pseudo-atomic orbitals for pseudopotentials
C0.vden	valence electron density, the total electron density, core electron density, modified core electron density for PCC
C0.loc	local part of pseudopotentials
C0.ld0	logarithmic derivatives of wave functions(l=0).
C0.ld1	logarithmic derivatives of wave functions(l=1).
C0.ld2	logarithmic derivatives of wave functions(l=2).

それぞれのファイルの内容は以下の通りです。

#### C0.nsvps

非分離型の擬ポテンシャルはファイル「C0.nsvps」に出力されます。ファイル中では  $\log(r)$ 、 $r$ 、擬ポテンシャル 0、擬ポテンシャル 1、... の順番で保存されています。ここで、擬ポテンシャルを特定するために付けられた数字は、入力ファイル中でキーワード「pseudo.NandL」を設定した際に、最初の列に記載された数字に対応しています。使用された単位はすべて原子単位 (a.u.) です。「C0.nsvps」に保存されている炭素原子の擬ポテンシャルを図 2(a) に示します。

#### C0.vps

分離型の擬ポテンシャルはファイル「C0.vps」に出力されます。ファイル中では  $\log(r)$ 、 $r$ 、擬ポテンシャルの局所部分、擬ポテンシャルの非局所部分、... の順番で保存されています。また備忘録として、入力ファイルと SCF 計算の結果がファイル「C0.vps」中に付け加えられています。本ファイルは OpenMX の入力データとして使用可能です。一般に OpenMX における擬ポテンシャルのフォーマットはファイル「\*.vps」の形式で与えられたものとなります。図 2(b) に、炭素原子の分離型擬ポテンシャルを示します。キーワード「charge.pcc.calc」が「ON」に設定されている場合には、このファイルには部分内殻補正 [14] のための部分内殻密度も保存されています。フォーマットは擬ポテンシャルと同様で  $\log(r)$ 、 $r$ 、部分内殻密度の順番で保存されています。部分内殻密度のデータもまた OpenMX の入力データとし

て使用されるものです。図 3 にファイル「C0.vden」に保存された価電子密度と共に、部分内殻密度を示します。

#### C0.vpao

擬ポテンシャルに対応する擬原子軌道は、ファイル「C0.vpao」に出力されます。この出力フォーマットは、「C0.nsvps」の形式と同じです。図 2(a) に、擬原子軌道と擬ポテンシャルを示します。

#### C0.vden

価電子の電子密度はファイル「C0.vden」に保存されます。キーワード「charg.pcc.calc」が「OFF」に設定されている場合、データは次の順番で保存されています。

$$\log(r), r, \rho_v, \rho_t, \rho_c, 4\pi r^2 \rho_v, 4\pi r^2 \rho_t, 4\pi r^2 \rho_c.$$

キーワード「charg.pcc.calc」が「ON」に設定されている場合、データは次の順番で保存されています。

$$\log(r), r, \rho_v, \rho_t, \rho_c, \rho_{pcc}, 4\pi r^2 \rho_v, 4\pi r^2 \rho_t, 4\pi r^2 \rho_c, 4\pi r^2 \rho_{pcc}.$$

ここで、

- $\rho_v$ : 価電子密度
- $\rho_t$ : 全電子密度
- $\rho_c$ : 内殻電子密度
- $\rho_{pcc}$ : 部分内殻電子密度

#### C0.loc

分離型擬ポテンシャルの局所部分は  $\log(r)$ 、 $r$ 、局所擬ポテンシャルの順序でファイル「C0.loc」に出力されます。図 2(b) に、擬ポテンシャルの局所部分を示します。

#### C0.ld\*

動径波動関数の対数微分のデータは、ファイル「C0.ld\*」に出力されます。ここで、「\*」は軌道角運動量子数を表します。エネルギー、全電子ポテンシャル下における動径波動関数の対数微分、半局所的擬ポテンシャル、完全分離型擬ポテンシャルの順番で保存されています。

擬ポテンシャルの作成では、BHS 型 [5]、TM 型 [4]、MBK 型 [6] のいずれかを選択することができます。計算例に使用したファイル「C.inp」では、TM 型が選択されています。擬ポテンシャルの適切なカットオフ半径の選択は、作成する擬ポテンシャルが滑らかになるように、試行錯誤が必要となります。また作成した擬ポテンシャルを使用して分子や固体の DFT 計算を実行する際、参照となる物理量について全電子計算の結果が再現されるかどうかを注意深くチェックしなければなりません。これに加えて、擬ポテンシャル作成時の価電子を適切に選択するためには、一連のベンチマーク計算を実行して確認する必要があります。

## 6.2 カットオフ半径

擬ポテンシャルのカットオフ半径 (単位は a.u.) は次のキーワードで設定されます。

```
<pseudo.NandL  
0 2 0 1.50 0.0
```

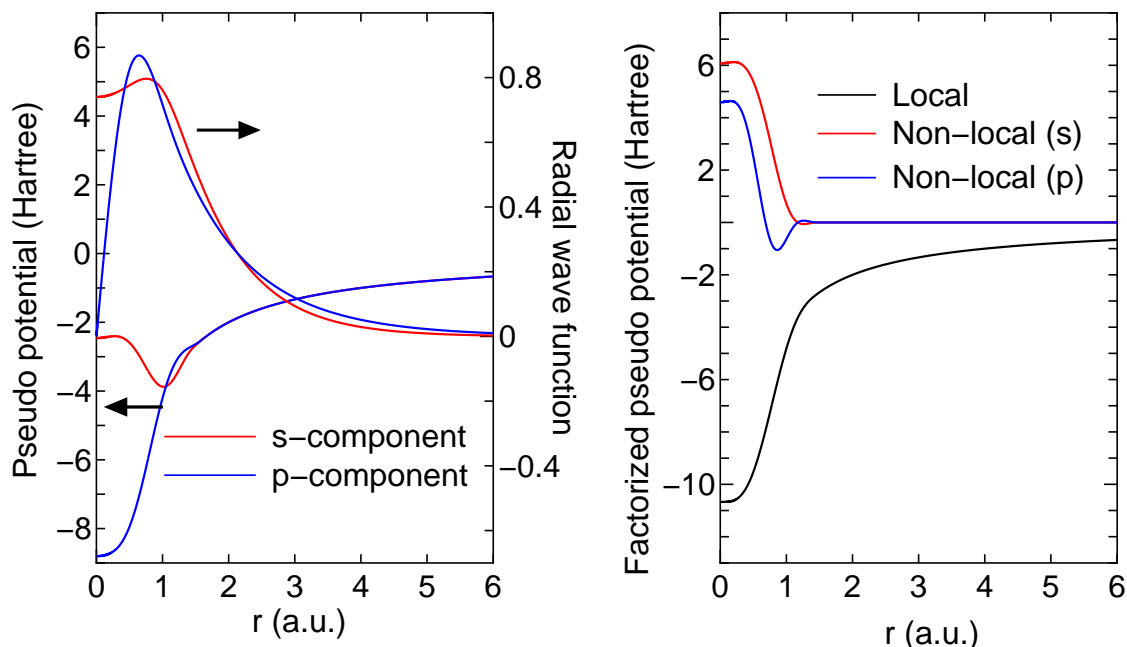


図 2: (a) ノルム保存型擬ポテンシャルとそれに対応する擬原子軌道の動径関数。(b) 分離型のノルム保存型擬ポテンシャル

```
1 2 1 1.62 0.0
pseudo.NandL>
```

最初の数字は、キーワード「local.part.vps」の設定で使われるゼロから始まる通し番号です。2列目と3列目は、主量子数と軌道角運動量量子数です。4列目は擬ポテンシャル作成時に使われるカットオフ半径 (単位は a.u.) です。作成する擬ポテンシャルに、凹凸や節がなくスムーズな形になるように、最適なカットオフ半径を設定しなければなりません。適切な選択には試行錯誤が必要です。5列目は、各ポテンシャルを作成するエネルギー値 (単位は a.u.) を与えます。ただし、状態が占有状態 (有限の占有数を持つ) であれば、5列目で与えられる値の代わりに固有エネルギーが使われます。5列目で与えられるエネルギーは、非占有状態に対してのみ使用されることに留意して下さい。フォーマットを保持するために、占有数に関わらず5列目を必ず指定して下さい。擬ポテンシャル作成時には、浅い内殻状態も価電子として考慮することが可能です。例えば、ナトリウム原子の価電子として3s、3p状態も含めたい場合、次のように指定します。

```
<pseudo.NandL
0 3 0 1.8 0.0
1 3 1 2.3 0.0
2 4 0 1.8 0.0
3 4 1 2.3 0.0
pseudo.NandL>
```

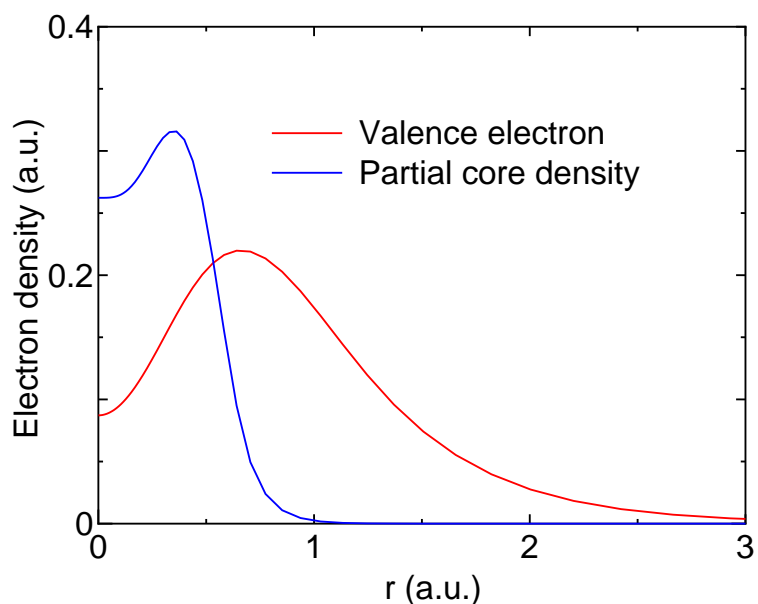


図 3: 炭素原子の価電子密度と部分内殻密度。

この場合、BHS 法 [5] および TM 法 [4] では、それぞれの軌道角運動量量子数のうち最低エネルギーを持つ状態の擬ポテンシャルだけが作成されます。一方、MBK 法 [6] では、複数の状態が同じ軌道角運動量を持っている場合でも、全ての状態の擬ポテンシャルが生成されます。

### 6.3 非束縛状態の擬ポテンシャル

Hamann 法 [9] を用いて、任意のエネルギー値における非束縛状態の擬ポテンシャルを作成することが可能です。例えば、入力ファイル「C.inp」では、3d 状態の占有数はゼロに設定されており、非束縛状態であると考えられます。この時、3d 状態の擬ポテンシャルは以下の設定で作成可能です。

```
number.vps          3

<pseudo.NandL
  0  2  0  1.50  0.0
  1  2  1  1.62  0.0
  2  3  2  1.00  0.0
pseudo.NandL>
```

この設定では、3d 状態の擬ポテンシャルはエネルギー値 (0.0 a.u.) でカットオフ半径 (1.0 a.u.) を用いて作成されます。非束縛状態を指定する際には、占有状態の上の状態として主量子数 (ただし最小の主量子数を持つ) と軌道角運動量量子数を与えて下さい。

## 6.4 分離型擬ポテンシャル

BHS 法 [5] と TM 法 [4] によって作成されるノルム保存型擬ポテンシャルは、球面調和関数による射影演算子に基づいた半局所形式で与えられます。分子や固体に対して擬ポテンシャルを適用する際には、計算時間を短縮するため、Kleinman と Bylander (KB) [7] もしくは Blöchl [8] によって提案された方法で半局所形式を完全な分離型に書き直します。完全分離型への変形の際には、分離型の可搬性が問題になりますが、次のキーワードにより分離型の形状を制御することで、精度の高い分離型擬ポテンシャルが作成可能です。

- **Bloch1.projector.num**

分離型擬ポテンシャルのそれぞれの  $l$  成分に対する Blöchl 射影演算子の数。「Blochl.projector.num」に「1」を指定した場合には、Kleinman と Bylander (KB) の分離型擬ポテンシャルと等価になります。

- **local.type**

本キーワードにより、擬ポテンシャルの局所ポテンシャルを作成するための方法を指定します。キーワード「local.part.vps」で指定された擬ポテンシャルの  $l$  成分を局所ポテンシャルとして使用する場合には「Simple」と指定して下さい。局所ポテンシャルを多項式によって生成する場合には「Polynomial」を指定して下さい。この多項式はカットオフ半径において、3 次の導関数までが  $-N_v/r$  に連続になるように生成されます。ここで  $N_v$  は擬ポテンシャル作成時の全価電子数です。

- **local.part.vps**

キーワード「local.type」で「Simple」を指定した場合、本キーワード「local.part.vps」によって、局所ポテンシャルを指定します。ここで指定した局所ポテンシャルは非局所擬ポテンシャルの作成において参照されます。この指定では、キーワード「pseudo.NandL」の設定における 1 列目の数値を選択して下さい。

- **local.cutoff**

キーワード「local.type」で「Polynomial」を指定した場合、カットオフ半径  $r_{lc}$  ( a.u. ) を本キーワード「local.cutoff」で指定します。局所擬ポテンシャルはカットオフ半径  $r_{lc}$  の内側で多項式で与えられ、その外側では  $-N_v/r$  で与えられます。ここで  $N_v$  は擬ポテンシャル作成時における全価電子数です。

- **local.origin.ratio**

キーワード「local.type」で「Polynomial」を指定した場合、本キーワード「local.origin.ratio」によって、原点における局所ポテンシャル  $V_L$  の値を指定します。 $V_L(0) = \text{local.origin.ratio} \times V_L(r_{lc})$  の関係があることに留意してください。

MBK 法では異なる方法で分離型を構築しますが、可搬性の向上のために上記のキーワードを適切に選択することが必要です。



## 6.5 MBK 法の特徴

MBK 擬ポテンシャル [6] は、Vanderbilt のウルトラソフト擬ポテンシャル [10] の理論においてノルム保存を課したものです。この特徴のため、分離型擬ポテンシャルの構築の際に同じ軌道角運動量量子数を持つ複数の状態を考慮することが可能です。したがって MBK 法は浅い内殻状態を擬ポテンシャルの構築に含める際、BHS 法 [5] や TM 法 [4] などのノルム保存擬ポテンシャルより高精度であることが保証されます。MBK 擬ポテンシャルを作成する際には、キーワード「pseudo.NandL」の 5 列目によって与えられるエネルギーに留意して下さい。一般には、エネルギーをゼロに設定した状態から調整を始めると良いでしょう。MBK 法では、分離型の射影演算子数は同じ軌道角運動量量子数を持つ状態数によって決定されますので、価電子の選択によって射影演算子数が  $l$  成分毎に異なる可能性があります。また、キーワード「vps.type」によって MBK 法が選択された場合でも、価電子中で一つしか状態が存在しない  $l$  成分に対しては、TM 法が適用されます。該当する  $l$  成分に対しては、キーワード「Blochl.projector.num」によって射影演算子数が決定されることに注意して下さい。

## 6.6 波動関数の対数微分

作成した擬ポテンシャルの可搬性を確認するための有効な方法は、波動関数の対数微分を比較することです [16]。広範囲のエネルギー領域で、擬ポテンシャルの対数微分が全電子計算の擬ポテンシャルと良く一致していれば、擬ポテンシャルの可搬性は一般に高いと考えられます。図 4 に炭素原子に対する対数微分の比較を示します。擬ポテンシャルに対する対数微分は全電子計算のそれと良く一致しており、擬ポテンシャルの良好な可搬性を示唆しています。対数微分の計算に関係したキーワードを以下に列挙します。

- log.der.RadF.calc

キーワード「calc.type」で「VPS」を指定した際に、全電子ポテンシャル、半局所的擬ポテンシャル、分離型擬ポテンシャルの動径波動関数の対数微分を計算する場合は、「log.der.RadF.calc」を「ON」に指定して下さい。計算しない場合には「OFF」を指定して下さい。計算された対数微分はファイル「\*.ld0」、「\*.ld1」、.....、に出力されます。ここで、「\*」はユーザーが指定した「System.Name」であり、ファイル拡張子「ld」に付随した数字は、軌道角運動量量子数  $l$  です。キーワード「eq.type」を「dirac」と指定し、完全な相対論的計算を行う場合には、ファイル名は「\*.ld%\_#」となります。ここで、%については、 $j = l + 1/2$  と  $j = l - 1/2$  に対応する、0 または 1 となります。これらのファイル中で、1 列目はエネルギーが、2 列目 ( $D_0$ )、3 列目 ( $D_1$ )、4 列目 ( $D_2$ ) は、それぞれ全電子ポテンシャル、半局所的非分離型擬ポテンシャル、分離型擬ポテンシャルの動径波動関数の対数微分が出力されています。対数微分のこれらのファイルへ出力に加え、分離型擬ポテンシャルの可搬性を判別するための量  $I_0$ 、 $I_1$  が次式によって評価されます。

$$I_0 = \int_{\log.der.MinE}^{\log.der.MaxE} (D_0 - D_2)^2 dE$$

$$I_1 = \int_{\log.der.MinE}^{\log.der.MaxE} (D_1 - D_2)^2 dE$$

理想的には  $I_0$  と  $I_1$  がゼロの場合に、最大の可搬性が期待されます。したがって可搬性の向上には  $I_0$  と  $I_1$  が小さい擬ポテンシャルを作成することが条件となります。 $I_0$  と  $I_1$  は標準出力（画面上）に出力されます。

- **log.der.MinE**

キーワード「calc.type」で「VPS」を指定し、さらにキーワード「log.der.RadF.calc」が「ON」の場合には、キーワード「log.der.MinE」は動径波動関数の対数微分の計算に使用するエネルギーの下限（Hartree）を与えます。

- **log.der.MaxE**

キーワード「calc.type」で「VPS」を指定し、さらにキーワード「log.der.RadF.calc」が「ON」の場合には、キーワード「log.der.MaxE」は動径波動関数の対数微分の計算に使用するエネルギーの上限（Hartree）を与えます。

- **log.der.R**

キーワード「calc.type」で「VPS」を指定し、さらにキーワード「log.der.RadF.calc」が「ON」の場合には、キーワード「log.der.R」によって、動径波動関数の対数微分を計算をする半径（a.u.）を指定します。「eq.type」で「sch」または「sdirac」を指定した場合には、キーワード「log.der.R」によって、それぞれの軌道角運動量量子数  $l$  に対して以下の様に半径を指定します。

```
<log.der.R
  0  2.2
  1  2.4
log.der.R>
```

記述の最初は、「<log.der.R」で始まり最後は「log.der.R>」でなければなりません。1列目は角運動量の量子数  $l$  で、2列目の数字は動径波動関数の対数微分を計算する半径です。「eq.type」で「dirac」を指定した場合には、それぞれの軌道角運動量量子数  $l$  に対して以下の様に半径を指定します。

```
<log.der.R
  0  2.0 1.9
  1  2.0 2.1
log.der.R>
```

ここで2列目と3列目は、それぞれ、 $j = l + 1/2$  および  $j = l - 1/2$  の動径波動関数の対数微分を計算する半径を指定します。

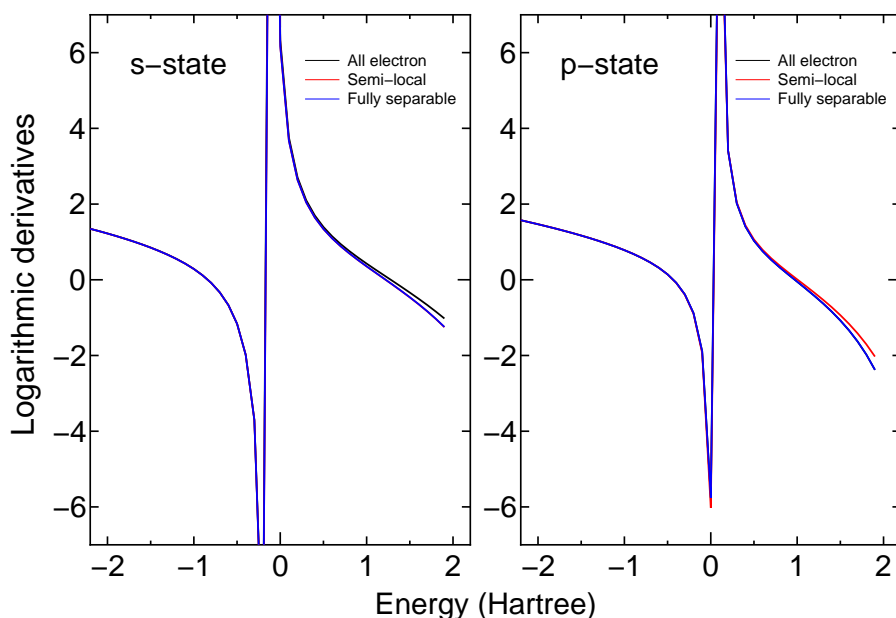


図 4: 炭素原子 s 状態と p 状態の動径波動関数の対数微分の比較。全電子ポテンシャル (All electron)、半局所的擬ポテンシャル (Semi-local)、完全分離型擬ポテンシャル (Fully separable) の場合。

## 6.7 ゴースト状態

完全分離型擬ポテンシャルには数値的な不安定性のためにゴースト状態が現れる場合があります [17]。ゴースト状態は完全分離型の使用の際の深刻な問題ですが、Blöchl によって提案された多重射影演算子法 [8] を用いて、多くの場合、ゴースト状態を避けることができます。作成した擬ポテンシャルがゴースト状態を持っているのかどうか確認するために、キーワード「ghost.check」が利用可能です。ただし、原子の計算だけでゴースト状態の有無を完全に確認することは、しばしば困難であることにも留意して下さい。

## 6.8 部分内殻補正

交換相関エネルギーは電子密度の重ね合せに対して線形ではありません。擬ポテンシャル法では価電子の電子密度から交換相関エネルギーを評価するため、内殻電子と価電子の重ね合せから生じる交換相関エネルギーの非線形性が問題となります。この非線形性を考慮するために、部分内殻補正 [14] が適用可能です。部分内殻補正に使用される部分内殻電荷は次のキーワードによって生成されます。

- **charge.pcc.calc**

本キーワードを「ON」に設定すると、交換相関汎関数に対する部分内殻補正 [14] で使用する部分内殻電子密度  $\rho_{\text{pcc}}$  が計算されます。

- **pcc.ratio**

本キーワードは部分内殻電子密度を計算するためのパラメータを設定します。部分内殻電子密度  $\rho_{\text{pcc}}$  は、内殻電子密度 ( $\rho_c$ ) と価電子密度 ( $\rho_v$ ) の比 ( $\rho_c/\rho_v$ ) が「pcc.ratio」に一致する半径  $r_{\text{pcc}}$  の

内側では4次の多項式を用いて近似されます。

- **pcc.ratio.origin**

本キーワードは部分内殻電子密度を計算するためのパラメータを設定します。部分内殻電子密度  $\rho_{\text{pcc}}$  は半径  $r_{\text{pcc}}$  の内側では4次の多項式を用いて近似され、原点における部分内殻電子密度  $\rho_{\text{pcc}}(0)$  の値は、 $\rho_{\text{pcc}}(0) = \text{pcc.ratio.origin} \times \rho_{\text{c}}(r_{\text{pcc}})$  という関係から決定されます。

分子や固体の計算において、急峻な部分内殻電荷を用いた場合には積分精度の確保が難しく、数値的な不安定性が生じる可能性があります。数値的な観点からは、ある程度滑かな部分内殻電荷を使用することを推奨します。

## 6.9 再スタート

可搬性の高い最適化擬ポテンシャルを作成するためには、系統的なベンチマーク計算を通した各パラメータの調整が必要です。擬ポテンシャルの作成に必要な全電子計算は、大きな原子番号を持つ原子ではかなりの計算時間を要しますので、全電子計算の結果をファイルに保存しておき再利用すると計算時間を節約することが出来ます。計算を再スタートするために、2つのキーワード「System.UseRestartfile」と「System.Restartfile」が利用可能です。詳細は以下の通りです。

- **System.UseRestartfile**

大きな原子番号の原子の全電子計算はかなりの計算時間を要しますので、擬ポテンシャルのパラメータを試行錯誤で決定する際には、全電子計算の結果を保存した再スタートファイルを利用して下さい。キーワード「System.UseRestartfile」を「YES」に設定すると、全電子計算をスキップするために、全電子計算の情報を含む再スタートファイルが使用できます。本キーワードを「YES」に設定した際に、再スタートファイルが見つからなければ、再スタートファイルが生成されます。

- **System.Restartfile**

再スタート用のファイル名の本キーワードで指定します。

## 7 相対論計算

### 7.1 全電子計算

半相対論的な方法 [18] または完全相対論的な方法 [5, 19] のいずれかで相対論効果を考慮することが可能です。相対論効果の取扱いを指定するために、キーワード「eq.type」に3つのオプションが用意されています。

```
eq.type          sch          # sch|sdirac|dirac
```

ここで「sch」、「sdirac」、「dirac」によって、Schrödinger 方程式（相対論効果なし）、半相対論的 Dirac 方程式、完全相対論的 Dirac 方程式が選択されます。半相対論的な方法では、Dirac 方程式での全角運動量量子数  $j$  に依存する項を  $j$  の縮退度を重みとして平均化し、方程式を簡略化します。この方程式に対して動径波動関数の主要成分と副成分の両方を考慮して数値的に解きます。したがって半相対論的な方法では、運動学的相対論効果（Darwin および質量速度項）を明示的に含め、スピン軌道相互作用は平均化して取扱います。スピン軌道相互作用によるエネルギー分裂は生じません。一方、完全相対論的な方法では、全角運動量量子数  $j$  に依存した Dirac 方程式を動径波動関数の主成分と副成分の両方を考慮して数値的に解きます。そのため、スピン軌道相互作用によるエネルギー分裂も考慮されています。表 1 に3つの異なる方法で計算した白金原子の固有エネルギーを示します。

表 1: GGA 近似 [3] で計算した白金原子の固有エネルギー（単位は Hartree）。Schrödinger 方程式 (sch)、半相対論的 Dirac 方程式 (sdirac)、および完全相対論的 Dirac 方程式 (dirac) による比較を示す。

state	sch	sdirac	dirac	
			j=l+1/2	j=l-1/2
1s	-2612.2560	-2876.3416	-2868.8969	
2s	-434.7956	-505.1706	-503.1143	
2p	-418.0254	-438.1804	-419.1547	-482.3721
3s	-101.2589	-118.6671	-118.0772	
3p	-93.3171	-99.1367	-94.8406	-108.7310
3d	-78.3951	-77.8404	-76.1768	-79.1659
4s	-21.1326	-25.4989	-25.3346	
4p	-17.7166	-19.0862	-18.0570	-21.3626
4d	-11.4203	-11.2646	-10.9124	-11.5257
4f	-3.0221	-2.5775	-2.4568	-2.5821
5s	-2.9387	-3.7323	-3.6983	
5p	-1.8756	-2.0571	-1.8911	-2.43384
5d	-0.2656	-0.2259	-0.2020	-0.24966
6s	-0.1507	-0.2074	-0.2079	

## 7.2 スピン軌道相互作用の大きさの制御

擬ポテンシャルの作成時に、スピン軌道相互作用の大きさを制御することが可能です。本機能は分子や固体の計算において、スピン軌道相互作用の効果を調べるために有用です。次のキーワードをつかって、各軌道角運動量量子数毎にスピン軌道相互作用の大きさを調整するための倍率を指定することができます。

```
<SO.factor  
0 1.0  
1 0.5  
2 2.0  
SO.factor>
```

最初の記述は「<SO.factor」、最後の記述は「SO.factor>」でなければなりません。1列目の数字は、キーワード「pseudo.NandL」の1列目の数字に対応し、2列目にそれぞれの擬ポテンシャルのスピン軌道相互作用の調整倍率が与えられています。ここで、「1.0」は実際の原子におけるスピン軌道相互作用に対応します。この倍率を変更することで、スピン軌道相互作用の強さを制御できます。

## 8 擬原子軌道の作成

プログラムパッケージ OpenMX では、プリミティブ基底関数として ADPACK で生成された擬原子軌道を使用します。擬原子軌道は次の方法により作成されます。まず閉じ込めポテンシャル下で全電子計算を実行し、次に閉じ込めポテンシャル下での擬ポテンシャルを作成します。最後に閉じ込め擬ポテンシャルに対する固有状態を基底状態から必要な励起状態まで数値的に計算します。これが擬原子軌道と呼ばれるものになります。閉じ込めポテンシャル下での固有状態であることから、閉じ込めポテンシャルのカットオフ半径内でのみ有限であり、その外側では厳密にゼロとなります。

炭素原子を例として、擬原子軌道の作成方法に関して以下に説明します。ファイル「C.inp」中でキーワード「calc.type」を「PAO」に指定して下さい。そして次のように、adpack を実行して下さい。

```
% adpack C.inp
```

計算が正常に終了すると、「work」ディレクトリにファイル「C0.pao」が作成されます。ファイル「C0.pao」には、価電子密度と擬原子軌道の動径関数が出力されます。ユーザーの備忘録として、このファイルには入力ファイルの内容と全電子 SCF 計算結果も保存されています。価電子密度は  $\log(r)$ 、 $r$ 、価電子密度の順で保存され、また擬原子軌道の動径関数は  $\log(r)$ 、 $r$ 、動径部分 1、動径部分 2、 の順で保存されています。図 4 に s 軌道に対する閉じ込めポテンシャルと擬原子軌道を示します。閉じ込めポテンシャルのために擬原子軌道は局在しており、また固有値の増大とともにノードの数が増えていくことが分かります。閉じ込めポテンシャルは、次のように内殻ポテンシャルを変形することで与えられます。

$$V_{\text{core}}(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & \text{for } r \leq r_1, \\ \sum_{n=0}^3 b_n r^n & \text{for } r_1 < r \leq r_c, \\ h & \text{for } r_c < r, \end{cases}$$

ここで  $b_0$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$  は、 $r_1$  と  $r_c$  の両方で、値と微分が連続的になるように決定されます。

$r_c = \text{radial.cutoff.pao}$ 、 $r_1 = r_c - \text{rising.edge}$ 、 $h = \text{height.of.wall}$  の関係に注意すると、閉じ込め壁に対する波動関数の染み出しは「height.of.wall」の増加に伴い、小さくなることが分かります。また、この壁の周囲の立ち上がり端の形状は「rising.edge」を調整することで制御可能です。「height.of.wall」に対して非常に大きな値を使用した場合には、数値不安定性のために、計算が正常に終了しない可能性もあります。この場合、キーワード「rising.edge」と「num.grid」に大きな値を設定することで、この数値不安定性を低減することが可能です。キーワード「rising.edge」に関しては、「入力ファイル」の章を参照して下さい。ここで生成されるファイル「\*.pao」は、プログラムパッケージ OpenMX の入力データとして使用可能です。

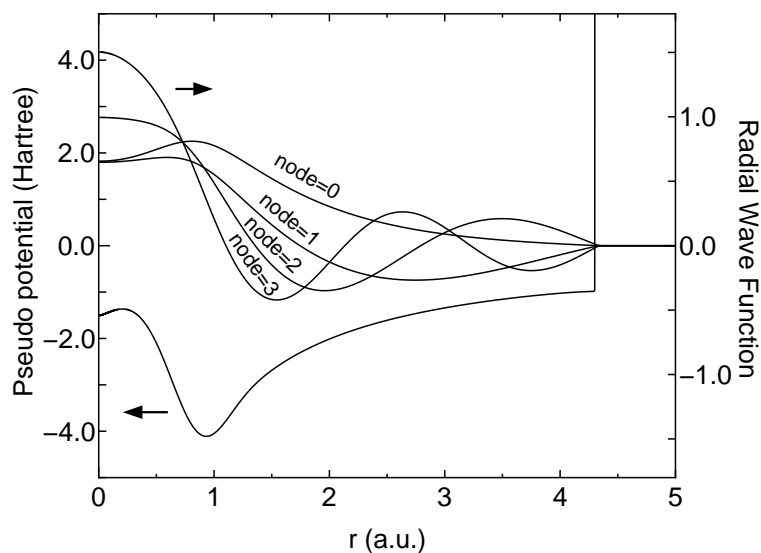


図 5: 炭素原子の閉じ込めポテンシャルと擬原子 s-軌道の動径関数

## 9 分数核電荷を持つ仮想原子

分数核電荷をもつ仮想原子に対して擬ポテンシャルとプリミティブ基底関数を作成することが可能です。関係する ADPACK のキーワードは次のようになります。

```
AtomSpecies          6.2
total.electron       6.2
valence.electron     4.2
<occupied.electrons
  1  2.0
  2  2.0  2.2
occupied.electrons>
```

これは炭素原子と窒素原子の中間の位置する仮想原子の例です。この様に上記のキーワードを設定するだけで、仮想原子の擬ポテンシャルと基底関数が容易に作成可能です。これらのデータを OpenMX で入力データとして使う際には、キーワードによる設定は必要ありません。なお仮想原子の擬ポテンシャルと基底関数を用いた計算は、OpenMX の Ver. 3.4 以上でサポートされています。また仮想原子の擬ポテンシャル用の基底関数は、同じ分数核電荷をもつ仮想原子に対して作成しなければなりません。OpenMX では「\*.pao」に保存された価電子の電子密度が中性原子のポテンシャルの作成に使用されるためです。



## 10 有限要素法による計算

Vosko、Wilk、Nusair による LDA 法 [2] と Hartree-Fock 法の全電子計算に対して、有限要素法 (FEM) [20] による高精度計算が可能です。計算では、Schrödinger 方程式を解く際に、球状電荷分布と球状ポテンシャルが仮定されます。また FEM 計算では、Dirac 方程式はサポートされていません。FEM 計算には特に次のキーワードが関係します。

### calc.type

有限要素法 (FEM) を使った全電子 LDA 計算と HF 計算 [11] では、それぞれ「ALLFEM (FEM LDA)」と「FEMFH」を指定して下さい。開発途上の経緯のため、「ALLFEM」と「FEM LDA」の2つのキーワードは互いに同等のものです。

### grid.xmax

FEM 計算では、動径グリッドは  $x$  座標上で等間隔に生成されます。ここで動径座標  $r$  と  $x$  の関係は、 $r = x^2$  となります。 $x$  の上限値はキーワード「grid.xmax」で指定します。また  $x$  の下限値は常にゼロに設定されます。 $r$  の単位は a.u. です。 $x$  の定義が ADPACK の通常の計算とは異っていますので注意して下さい。

その他のキーワードの役割は、通常的全電子計算の場合と同様です。また FEM 法で実行された全電子計算の算結果はデータベースとしてまとめられており、<http://www.openmx-square.org/miscellaneous.html> で閲覧可能です。データベースでは、計算結果と計算に使用された入力ファイルが提供されています。またビリアル定理 [21] に基づき、全エネルギーの絶対誤差が推定されています。それによれば周期表の全元素に対して、FEM 法に基づく LDA 計算および HF 計算の誤差はそれぞれナノ Hartree およびマイクロ Hartree 以下となっています。

## 11 出力ファイル

出力ファイルのリストを以下に示します。各ファイルの詳細は、それぞれ各章で述べられています。  
(「テスト計算」、「擬ポテンシャルの作成」、「擬原子軌道の作成」)

### calc.type=ALL

C0.aalog	入力ファイルと SCF 計算結果
C0.aao	全電子 SCF 計算から得られた動径波動関数
C0.aden	全電子 SCF 計算から得られた全電子密度

### calc.type=VPS

C0.nsvps	非分離型擬ポテンシャル
C0.vps	入力ファイル、SCF 計算の結果、分離型擬ポテンシャル、部分内殻密度 PCC.
C0.vpao	擬ポテンシャル作成時の擬原子軌道の動径部分
C0.vden	価電子密度、全電子密度、内殻電子密度、PCC 用の部分内殻電子密度
C0.loc	擬ポテンシャルの局所部分
C0.ld0	波動関数 (l=0) の対数微分
C0.ld1	波動関数 (l=1) の対数微分

### calc.type=PAO

C0.pao	閉じ込めポテンシャル下における擬原子軌道の動径部分
--------	---------------------------

これらの出力ファイルのうち、「C0.vps」と「C0.pao」の2つのファイルは、OpenMXの入力データとして使用できます。その際には、「C0.vps」をディレクトリ「\*/DFT\_DATA\*/VPS」に、また「C0.pao」をディレクトリ「\*/DFT\_DATA\*/PAO」にコピーして下さい。

## 12 入力ファイルのテンプレート

いくつかの原子について、入力ファイルが用意されています。「work」、「work\_FEM LDA」、「work\_FEMHF」の各ディレクトリには、それぞれ、通常計算、FEM LDA 法による計算、FEMHF 法による計算のための入力ファイルが保存されています。

## 13 最適化された VPS および PAO のデータベース

最適化された擬ポテンシャル (VPS) と擬原子軌道 (PAO) のデータベース (Ver. 2013) が、OpenMX の Web 上で公開されています。これらのデータは、そのまま OpenMX の計算で利用可能です。

## 14 その他

### プログラム

本プログラムパッケージは標準的な C 言語で記述されています。1 つの makefile と

```
makefile,
```

5 つのヘッダーファイルを含んでいます。

```
adpack.h FEMHF_ERI.h FEMHF_JKLM.h Inputtools.h mimic_omp.h
```

また全部で 65 個のプログラムルーティンから構成されており、その内訳を以下に記載します。

addfunc.c	FEMHF_JKLM.c	Inputtools.c	Restart.c
adpack.c	FEMLDA_All_Electron.c	Log_Deriv.c	Set_Init.c
All_Electron.c	Find_LESP.c	Make_EDPP2.c	Simple_Mixing.c
All_ElectronFEM.c	Frho_V.c	Make_EDPP3.c	TM.c
All_ElectronFEM_T.c	Gauss_Legendre.c	Make_EDPP4.c	Total_Energy.c
BHS.c	Gauss_LEQ.c	Make_EDPP.c	VNLF.c
Calc_Vlocal.c	Generate_VNL.c	MBK.c	VP.c
Core.c	ghost.c	MBK_Hessian.c	XC4atom_PBE.c
Density.c	GR_Pulay.c	MBK_Ozaki.c	XC_CA.c
Density_PCC.c	GVPS1.c	mimic_omp.c	XC_EX.c
Density_V.c	GVPS2.c	MPAO_RadialF.c	XC_PBE.c
DMF_Func.c	Hamming_I.c	MR.c	XC_PW91C.c
Empty_VPS.c	Hamming_O.c	Multiple_PAO.c	XC_VWN.c
E_NL.c	Hartree.c	Output.c	XC_Xa.c
FEM_All_Electron.c	HokanF.c	PAO_RadialF.c	
FEMHF_All_Electron.c	Initial_Density.c	QuickSort.c	
FEMHF_ERI.c	Init_VPS.c	readfile.c	

### プログラムパッケージの著作権

このプログラムパッケージの配布は、GNU General Public License [23] の方式に従っています。またオリジナルプログラムの作者である尾崎泰助がこのプログラムパッケージのオリジナルバージョンの著作権を所有しています。我々はこのプログラムパッケージのユーザーの利用に関して、いかなる保証もできません。しかしプログラムのバグを報告して頂ければ、問題解決に向けて出来る限り利用者と共に協力し作業を行うつもりです。

## 参考文献

- [1] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., 45, 566 (1980); J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [2] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980); S.H. Vosko and L. Wilk, Phys. Rev. B 22, 3812 (1980).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [4] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [5] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schluter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [6] I. Morrison, D.M. Bylander, and L. Kleinman, Phys. Rev. B **47**, 6728 (1993).
- [7] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [8] P. E. Blochl, Phys. Rev. B 41, 5414 (1990).
- [9] D. R. Hamann, Phys. Rev. B 40, 2980 (1989).
- [10] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [11] T. Ozaki and M. Toyoda, Comp. Phys. Comm. 182, 1245 (2011).
- [12] D. R. Bowler and M. J. Gillan, Chem. Phys. Lett. **325**, 475 (2000).
- [13] P.Pulay, Chem. Phys. Lett. 73, 393 (1980); G. Kresse and J. Furthmeuller, Phys. Rev. B. 54, 11169 (1996).
- [14] S. G. Louie, S. Froyen and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982)
- [15] T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003); T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. B **69**, 195113 (2004).
- [16] X. Gonze et al., Phys. Rev. B **41**, 12264 (1990).
- [17] D. M. Bylander and L. Kleinman, Phys. Rev. B **41**, 907 (1990)
- [18] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 3107 (1977)
- [19] A. H. MacDonald and S. H. Vosko, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2977 (1979).
- [20] T. Ozaki and M. Toyoda, Comp. Phys. Comm. **182**, 1245 (2011).
- [21] J.F.Janak, Phy. Rev. B 9, 3985 (1974).
- [22] <http://xfree86.cygwin.com/>
- [23] <http://www.gnu.org/home.html>