KKR 法

赤井　久純
大阪大学大学院工学研究科
株式会社　アカデメイア.

AkaiKKR

自己紹介

- 1977　理学博士（大阪大学）
- 1978　奈良県立医科大学講師
- 1983–1985　ユーリッヒ研究所（ドイツ）研究員
- 1994　大阪大学大学院理学研究科教授.
- 2013　東京大学物性研究所特任教授
- 2022　大阪大学大学院工学研究科招聘教授
- 2022　株式会社アカデメイア研究員

専門:

物性理論，電子状態計算，磁性，輸送現象，計算機マテリアルデザイン等

株式会社アカデメイア

■ホームページ: https://www.academeia15.co.jp

Academeia

・コンサルティング
・コード開発
・ウェッブ管理
・科学計算
etc.

大学，国立研究所，企業等から受託

Consulting needed for AkaiKKR and others? Contact us.

講義の内容

- パート I
  - イントロダクション
  - 結晶による電子散乱
  - KKR 法
- パート II
  - グリーン関数
  - KKR グリーン関数法
- パート III
  - KKR法の実装
  - デモンストレーション
  - まとめ

パート I

- イントロダクション
- 結晶による電子散乱
- KKR 法

イントロダクション

KKR 法は何をする？

ゴール

物性物理学
計算機マテリアルデザイン
物質科学 …

必要とされること

多体系に対する
量子シミュレーション

中間点

密度汎関数理論
ホーエンベルグ・コーンの定理

より単純な問題

コーン・シャム方程式

解けるモデル

局所密度近似(LDA/GGA)

KKR 法

・・・法

・・・法

・・・法

Kohn-Sham 方程式

N 個のパラメータ $\varphi_i(\boldsymbol{r})$ を決める連立方程式

$$\boxed{\begin{cases} \left(-\nabla^2 + v_{\mathrm{eff}}\right)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \\ v_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r}) = v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}) + \displaystyle\int d\boldsymbol{r}' \frac{2n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} + v_{\mathrm{xc}} \end{cases}}$$

（Kohn-Sham 方程式）

ここで

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\boldsymbol{r})|^2$$

（和は最低エネルギーのN個についてとる）

Note: $\nabla^2 = \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$

バンド計算

$$\left(-\nabla^2 + v_{\mathrm{eff}}\right)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

この偏微分方程式（境界値問題）をどのようにして効率的に解くか？

一つの答え:

KKR 法

Korringa-Kohn-Rostoker 法
(グリーン関数法)

KKR 法

- 散乱法
- 電子状態は電子散乱の定常状態から決めることができる.
- 電子散乱の計算→ 不純物散乱, 不規則ポテンシャルによる散乱などが同じフレームワークで扱える.

マフィンティン・ポテンシャルモデル

マフィンティンポテンシャル

マフィンティン

球対称ポテンシャル

格子間隙位置

電子散乱

量子力学的散乱

一回散乱

2回散乱

g: 電子が自由に伝播する確率の確率振幅
v: 電子が一回散乱される確率の確率振幅

電子は1回，2回,・・・・，同じポテンシャルで散乱される可能性がある

散乱のt行列 (transition matrix)

散乱の起こる確率振幅＝ 全ての散乱過程の確率振幅の和 ＝ t 行列

t 行列の表現

形式的な代数表式

$$
\begin{aligned}
t &= v + vgv + vgvgv + \cdots \\
&= v\left\{1 + (gv) + (gv)^2 + (gv)^3 + \cdots\right\} \\
&= v\frac{1}{1 - gv}
\end{aligned}
$$

ポテンシャルの集合による多重散乱

t 行列は一つのポテンシャルによる散乱を記述．多重散乱は多数のポテンシャルによって引き続き起こる散乱の過程．全体としての散乱の確率振幅はそれぞれの過程の確率振幅の和となる．

ポテンシャル集合による散乱確率振幅

形式的な代数表現

$$
\begin{aligned}
T &= t + tgt + tgtgt + \cdots \\
&= t\left\{1 + (gt) + (gt)^2 + (gt)^3 + \cdots\right\} \\
&= t\frac{1}{1-gt}
\end{aligned}
$$

結晶による電子散乱

T は結晶による電子散乱を記述

電子の伝播

電子が散乱を受けずに伝播

g

電子の伝播

電子が結晶を伝播していく

$$G = g + gTg$$

散乱の定常状態

電子は永久に結晶中にとどまる．入射電子は不要．

Tの発散

Tが有限である限り，電子の状態は入射電子と散乱電子との重ね合わせ．入射電子がないと電子はやがて存在確率がなくなる—定常状態ではあり得ない．

$$G = g + g\,\underbrace{Tg}$$

入射波　　散乱波

T (transition) 行列の発散

Tが有限であるかぎり入射電子はやがで外に逃げていく. 従ってそのような状態は定常状態ではあり得ない.

定常状態であるためにはTが有限であってはならない → 発散している

$$T = t\frac{1}{1-gt} \to \infty \quad \Rightarrow \quad \det|1-gt| = 0$$

T が発散 → 定常状態. それ以外の電子はすぐに結晶の外に失われる

定常状態＝ エネルギー固有状態

g は結晶運動量 $\boldsymbol{k}$ とエネルギー E の関数:　$g = g(E, \boldsymbol{k})$

t は E の関数:　$t = t(E)$

$$\det\left|1 - gt\right| = 0$$

→ 与えられた $\boldsymbol{k}$ に対する E を決める

$E = E(\boldsymbol{k})$ エネルギー分散

伝統的なKKR法によるバンド計算

エネルギー分散関係

与えられた k に対するエネルギー固有状態

固定した k

エネルギー分散関係

与えられた k に対するエネルギー固有状態

パート II

- グリーン関数
- KKR グリーン関数法

$$n(\boldsymbol{r}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \Im G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}; \varepsilon + i\eta)$$

もう少しの工夫

KKRグリーン関数法

エネルギー固有値 $E(k)$ や固有状態を求めるかわりに…

$E(k)$ などを求めずに直接グリーン関数を計算する.

グリーン関数とは？

線形微分方程式

微分方程式

$$Lf(r) = g(r)$$

L : 微分やハミルトニアンなどの線形演算子

を解くために，まずグリーン関数

$$LG(r, r') = \delta(r - r') \qquad \left(G = \frac{1}{L}\right)$$

を求める．微分方程式の解はグリーン関数を用いて

$$f(r) = f_0(r) + \int dr' G(r, r') g(r') \qquad \left(f = \frac{1}{L} g = Gg\right)$$

と求まる．ここで f_0は $Lf_0(r) = 0$ の解．

チェック

$$f(r) = f_0(r) + \int dr' G(r, r') g(r')$$

を微分方程式 $Lf(r) = g(r)$ に代入

$$Lf(r) = Lf_0(r) + \int dr' LG(r, r') g(r')$$

$$= \underbrace{\int dr' \delta(r - r') g(r') = g(r)}_{\text{definition of } \delta}$$

$f(r)$ は確かに $Lf(r) = g(r)$ を満たしている.

グリーン関数の例

静電ポテンシャル

$$-\nabla^2 V(\boldsymbol{r}) = \frac{\rho(\boldsymbol{r})}{\epsilon_0} \quad \text{ポアソン方程式}$$

これに対するグリーン関数

$$-\nabla^2 G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \frac{1}{\epsilon_0}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')$$

この解は

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \quad \text{クーロンの法則}$$

KKR グリーン関数法

Kohn-Sham 方程式

$$(\varepsilon_i - H)\varphi_i = 0$$

これに対するグリーン関数

$$(z - H)G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'; z) = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')$$

結晶中の電子に対するグリーン関数

$$G = G_{\mathrm{S}} + G_{\mathrm{B}}$$

G_{S} ：単一ポテンシャルに対するグリーン関数

$$G_{\mathrm{B}} = g + gtg + gtgtg + \ldots$$
$$= g + gTg$$

多重散乱の効果を記述

G_{S}, g は計算できる．T は KKR で計算

グリーン関数の展開

G はコーン・シャム方程式の固有関数 $\varphi_k(\boldsymbol{r})$'s で展開することができる.

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'; z) = \sum_k \frac{\varphi_k(\boldsymbol{r})\varphi_k^*(\boldsymbol{r}')}{z - \varepsilon_k}$$

この展開は確かにグリーン関数の微分方程式を満たしている.

$$\begin{aligned}
(z - H)G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'; z) &= (z - H)\sum_k \frac{\varphi_k(\boldsymbol{r})\varphi_k^*(\boldsymbol{r}')}{z - \varepsilon_k} \\
&= \sum_k (z - \varepsilon_k)\frac{\varphi_k(\boldsymbol{r})\varphi_k^*(\boldsymbol{r}')}{z - \varepsilon_k} \\
&= \sum_k \varphi_k(\boldsymbol{r})\varphi_k^*(\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')
\end{aligned}$$

グリーン関数の展開

重要な関係式:

$$\lim_{\eta\to+0}\frac{1}{E+i\eta}=\mathrm{P.P.}\left(\frac{1}{E}\right)-i\pi\delta(E),$$

ここで P.P. は積分の主値[a]を表す.
この関係をグリーン関数の展開に適用すると

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';z)=\sum_k\frac{\varphi_k(\boldsymbol{r})\varphi_k^*(\boldsymbol{r}')}{z-\varepsilon_k}.$$

---

[a]主値（principal part）:

$$\mathrm{P.P.}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dE}{E}=\lim_{\eta\to+0}\left(\int_{-\infty}^{-\eta}+\int_{\eta}^{\infty}\right)\frac{dE}{E}$$

グリーン関数のスペクトル分解

この関係を用いると

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\varepsilon+i\eta)=\mathrm{P.P.}\sum_k\frac{\varphi_k(\boldsymbol{r})\varphi_k^*(\boldsymbol{r}')}{\varepsilon-\varepsilon_k}$$

$$-i\pi\underbrace{\sum_k\varphi_k(\boldsymbol{r})\varphi_k^*(\boldsymbol{r}')\delta(\varepsilon-\varepsilon_k)}_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'\text{ とすると，この部分は }\boldsymbol{r}\text{ での状態密度になる.}}$$

$$n(\boldsymbol{r},\varepsilon)=\sum_k|\varphi_k(\boldsymbol{r})|^2\delta(\varepsilon-\varepsilon_k)$$

状態密度

$$n(\boldsymbol{r},\varepsilon) = -\frac{1}{\pi}\Im G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r};\varepsilon+i\eta)$$

したがって粒子密度は

$$\begin{aligned} n(\boldsymbol{r}) &= -\frac{1}{\pi}\Im\int_{-\infty}^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} d\varepsilon\, G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r};\varepsilon+i\eta) \\ &= -\frac{1}{\pi}\Im\int_{-\infty}^{\varepsilon_{\mathrm{F}}+i\eta} dz\, G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r};z) \end{aligned}$$

DFT計算に対しては粒子密度がわかれば十分

パート III

- KKR法の実装
- デモンストレーション
- まとめ

複素エネルギーを用いた計算

グリーン関数の複素上半平面への解析接続

$$n(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{\pi}\Im \int_{-\infty}^{\varepsilon_{\mathrm{F}}+i\eta} dz\, G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r};z)$$

複素エネルギ積分路における積分

なぜ複素積分にするか？

δ 関数の和→ ローレンツ曲線の和

⇨ 数値積分が可能に

複素エネルギーに対するスペクトル

δ 関数の集まり

積分不可能

$$n(\boldsymbol{r},\varepsilon)=\sum_k |\phi_k(\boldsymbol{r})|^2\delta(\varepsilon-\varepsilon_k)$$

積分可能

ローレンツ曲線の集まり

必要になるのはグリーン関数のみ

密度汎関数法は基底状態での粒子密度を決める方法を提供．その意味で他の量は二義的な意味しかもたないかあるいは全く重要でない．

⇩

グリーン関数がわかればそれで十分

たとえば Kohn-Sham軌道やそのエネルギー固有値などは物理量ではなく，単なる変分パラメータである．

固有値問題を解く必然性はない

KKR法の計算の流れ

スタート
ポテンシャルの構築 (input)
単一ポテンシャルに対する
Kohn-Sham方程式を解く
t 行列を計算
結晶のグリーン関数を計算
結晶のグリーン関数を計算
グリーン関数から粒子密度
を計算
粒子密度からポテンシャル
を構築 (output)
input＝
output?
no
yes
終了

KKR法で何ができるか？

通常のバンド計算でできることは何でもできる

それ以外の特徴

高速（扱うのは小さい行列．典型的には9x9）
高精度（有限基底を用いない）
散乱問題をあつかえる．例えば
　欠陥をふくむ系
　　不純物問題 → KKRが直接使える
　　不規則系 → KKR-CPA
　　磁気的不規則 → KKR-CPA
グリーン関数が必要になる問題が扱える，例えば
　線形応答 → KKRが直接使える
　輸送現象 → 久保-Greenwood 公式 + KKR-CPA
　多体問題 → KKRが直接使える

要約すると

KKRグリーン関数法（KKR）とは？

1. 電子散乱の散乱振幅をすべて足しあげる　＝KKR 法
2. 散乱振幅の発散は定常状態に対応.
3. 散乱振幅（グリーン関数）の虚部はそのエネルギーにおける状態の和（状態密度）に比例する.
4. 粒子密度（電子密度）は状態密度から得られる.

まとめ

- KKR法 の基本的な考え方
- KKRグリーン関数法の導入
- KKR法の実装とその応用について

KKRグリーン関数法のプログラムパッケージが開発・公開されている

cpa2002v010 → cpa 2021v001を近日中に公開予定

(AkaiKKR, MACHIKANEYAMA2000)

MateriAppsサイトにカタログ化

http://ma.cms-initiative.jp/

“akaikkr” で検索すれば以下のサイトがヒット

http://kkr.issp.u-tokyo.ac.jp/

ハンズオン講習会

- KKR と KKR-CPA 計算の実習
  - 強磁性Feの計算
    - 磁気モーメント, 平衡格子定数, DOS, エネルギー分散
  - Fe-Ni 不規則合金
    - スレータ・ポーリング曲線
  - Fe と Coのキュリー温度
    - 局所モーメント不規則（LMD）状態
  - 不純物系
    - Fe中の不純物の超微細磁場

平衡格子定数

-2522.8165
-2522.8170
-2522.8175
-2522.8180
-2522.8185
-2522.8190
total energy (Ry)
5.20
5.25
5.30
5.35
5.40
lattice constant (Bohr)

平衡格子定数

-2522.8165
-2522.8170
-2522.8175
-2522.8180
-2522.8185
-2522.8190
total energy (Ry)
a=5.308
5.20
5.25
5.30
5.35
5.40
lattice constant (Bohr)

状態密度曲線（全状態密度）

```
> gpd out/fe
```

Fe DOS

エネルギー分散

```
> spc data/fe_up.spc
> spc data/fe_dn.spc
```

Fe spin-up

Fe spin-down

NiFe 合金 (fcc)

Fe0%
Fe20%
Fe40%
Fe60%
Fe80%
Fe100%
total DOS
energy (Ry)
30
20
10
0
10
20
30
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2

スレータ・ポーリング曲線

- Alloys of transition metals, such as Fe, Co and Ni.
- The magnetic moments are on the common curve.
- Calculation reproduces the experimentally observed behaviors including the branches.

H. Akai, Hyperfine Interactions 68 (1991) 3
H.P.J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals* (1991)

Feのキュリー温度

強磁性状態

局所モーメント不規則状態

平均場近似 $T_C = \frac{2}{3}\left(E_{\mathrm{LMD}} - E_{\mathrm{Ferro}}\right)/k_B$

1 Ry = 13.6 eV, k_B = 8.617 * 10^{-5} (eV/K)

実験値 : ~ 1000 K