

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.



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

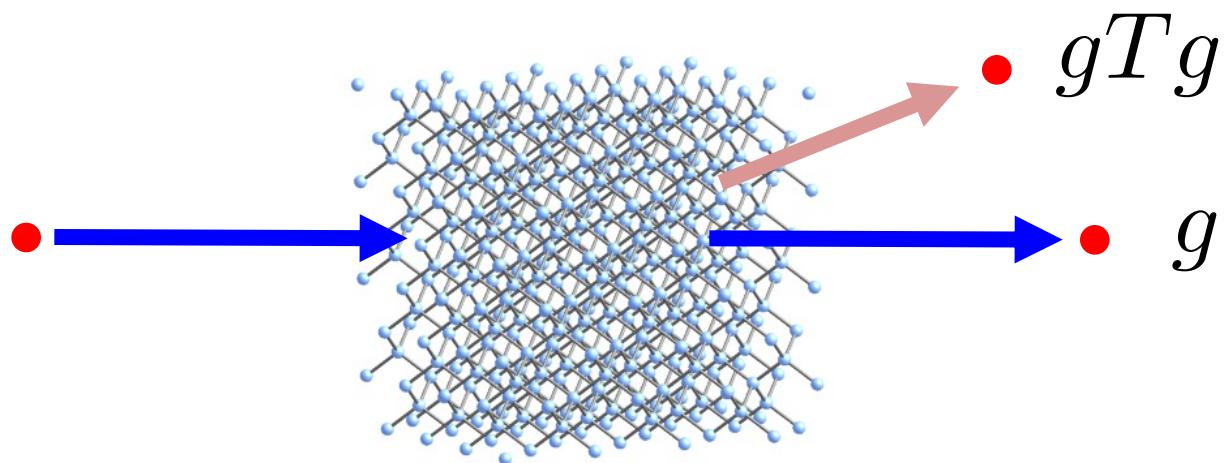
- グリーン関数
- KKR グリーン関数法

■パート III

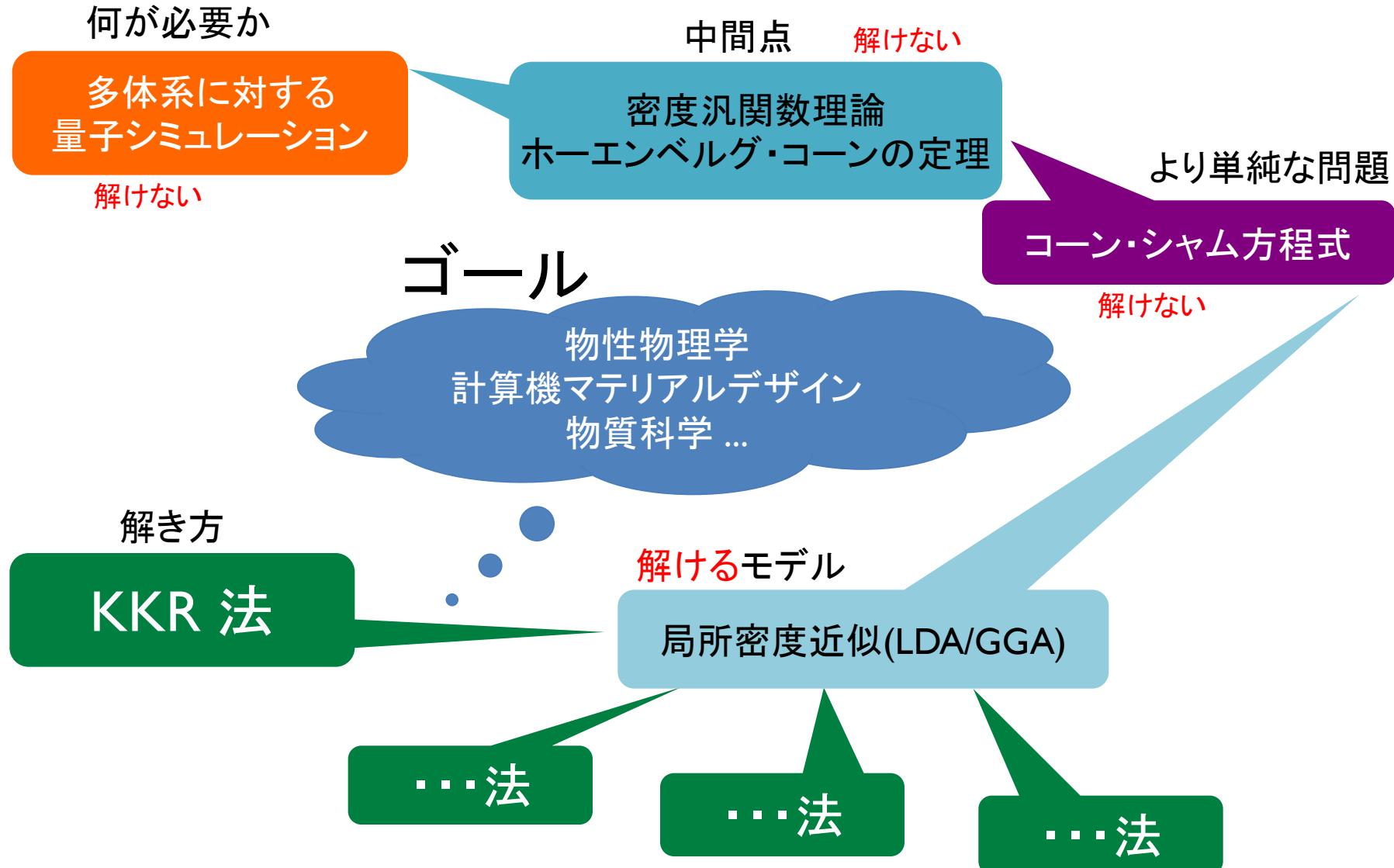
- KKR法の実装
- デモンストレーション
- まとめ

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？



Kohn-Sham 方程式とは

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

(Kohn-Sham 方程式)

ここで

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

$\varphi_i(\mathbf{r})$ は N 個の変分パラメータ

和は最低エネルギーの N 個についてとる

バンド計算部分

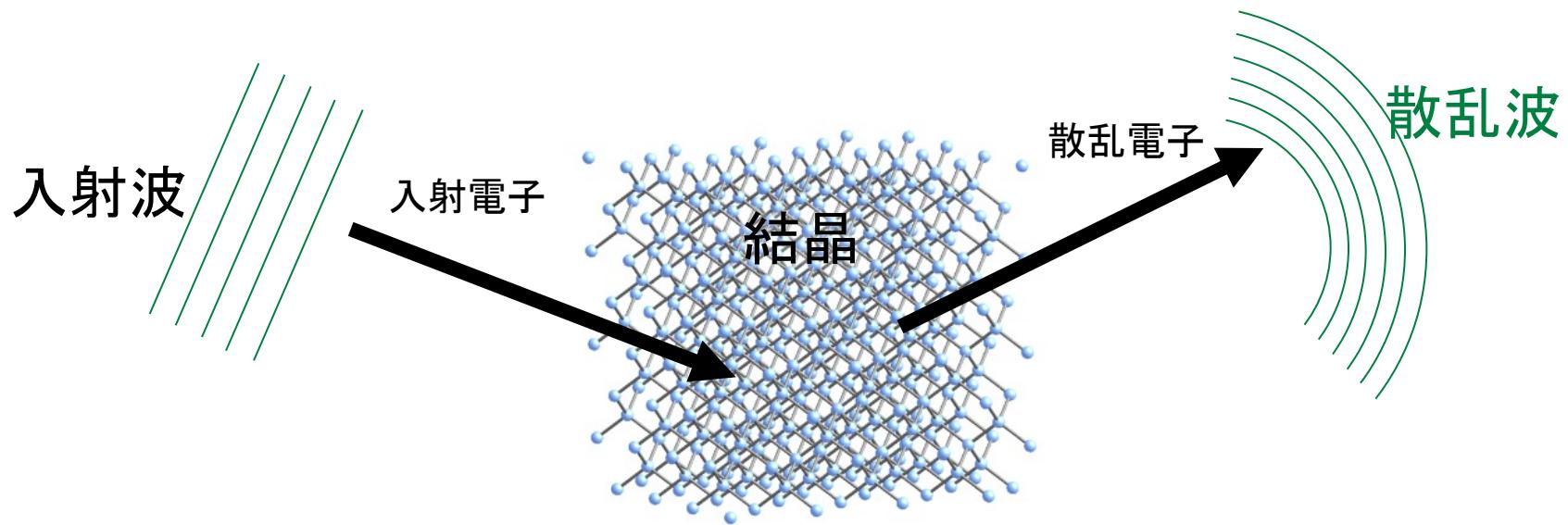
$$(-\nabla^2 + v_{\text{eff}}) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

これをどのようにして効率的に解くか？

KKR 法 (Korringa-Kohn-Rostoker 法) ではこの境界値問題をグリーン関数法を用いて解く

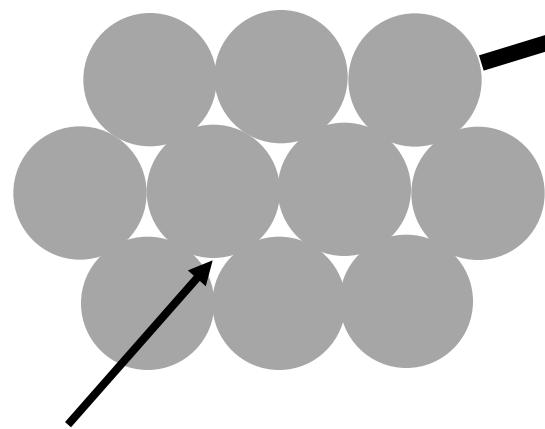
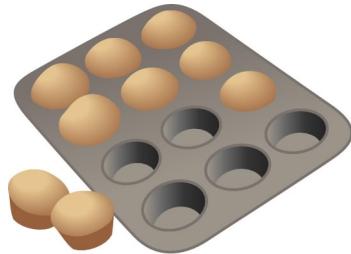
KKR 法

- 散乱波法
- 固有状態は散乱の定常状態から求まる。
 - 散乱の定常状態 = 共鳴散乱
- 様々な散乱を扱える
 - 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.



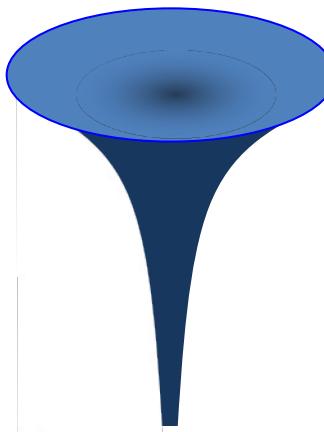
マフィンティン・ポテンシャルモデル

マフィンティン

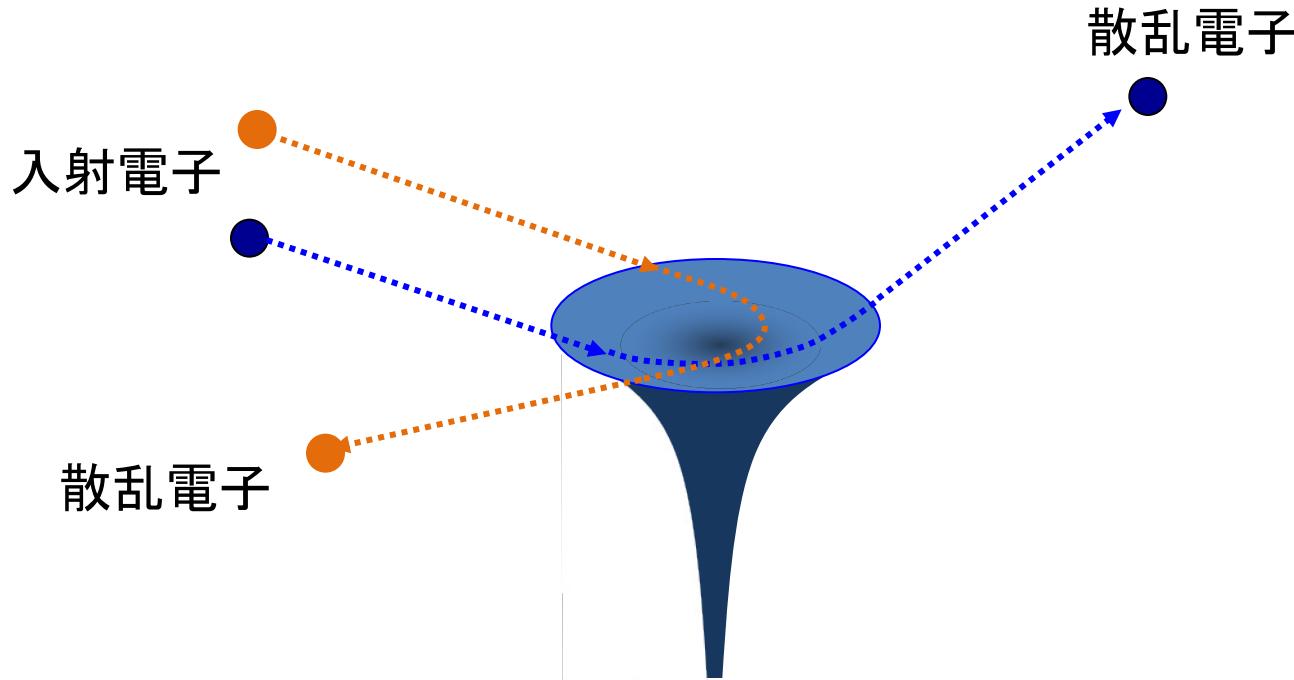


格子間隙位置は
平らなポテンシャル

球対称ポテンシャル



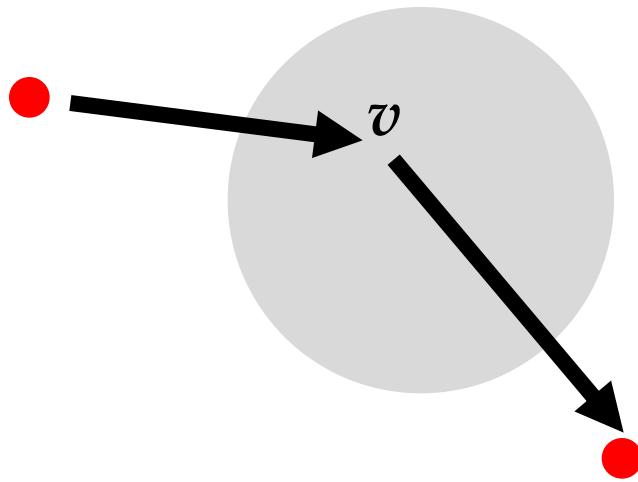
単一ポテンシャルの電子散乱



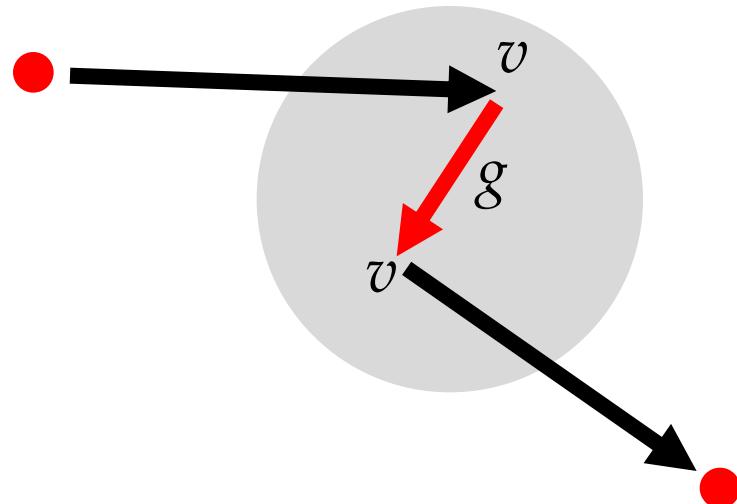
単一のマフィンティン・ポテンシャル

量子力学的散乱の過程

1回散乱



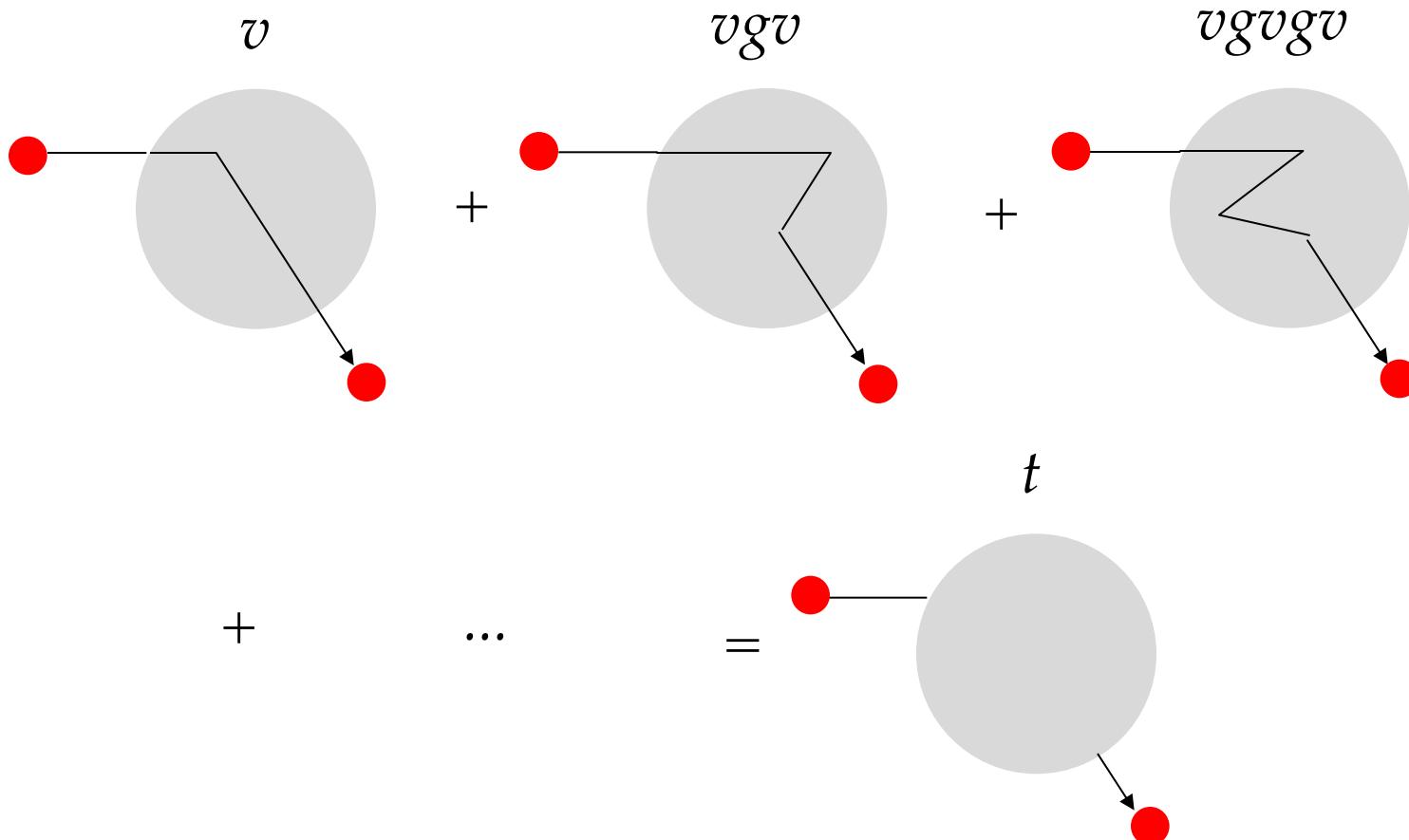
2回散乱



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, ..., ∞ 回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

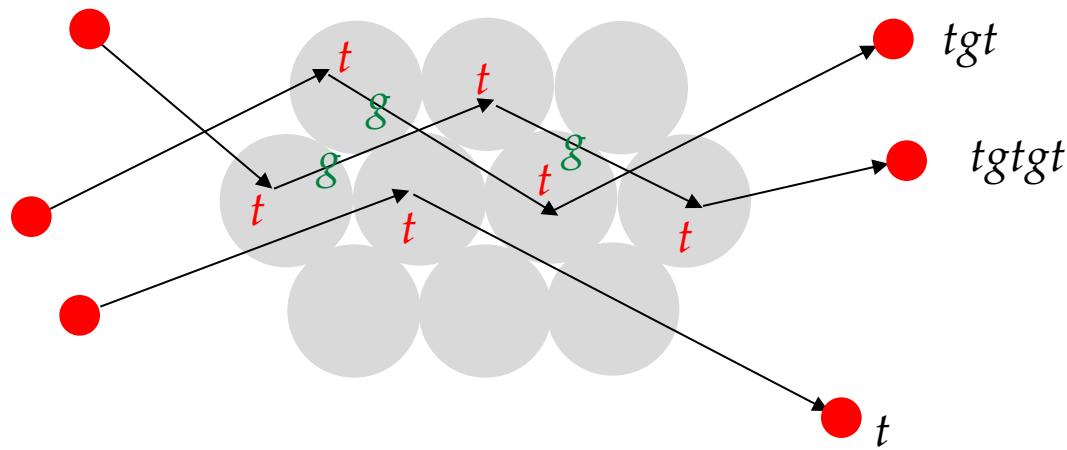
t 行列の表現

形式的な代数表式

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

多数のポテンシャルによる多重散乱

多数のポテンシャルによって引き続き起こる散乱過程.
散乱確率振幅はそれぞれの過程の確率振幅の和.



ポテンシャル集合による散乱確率振幅

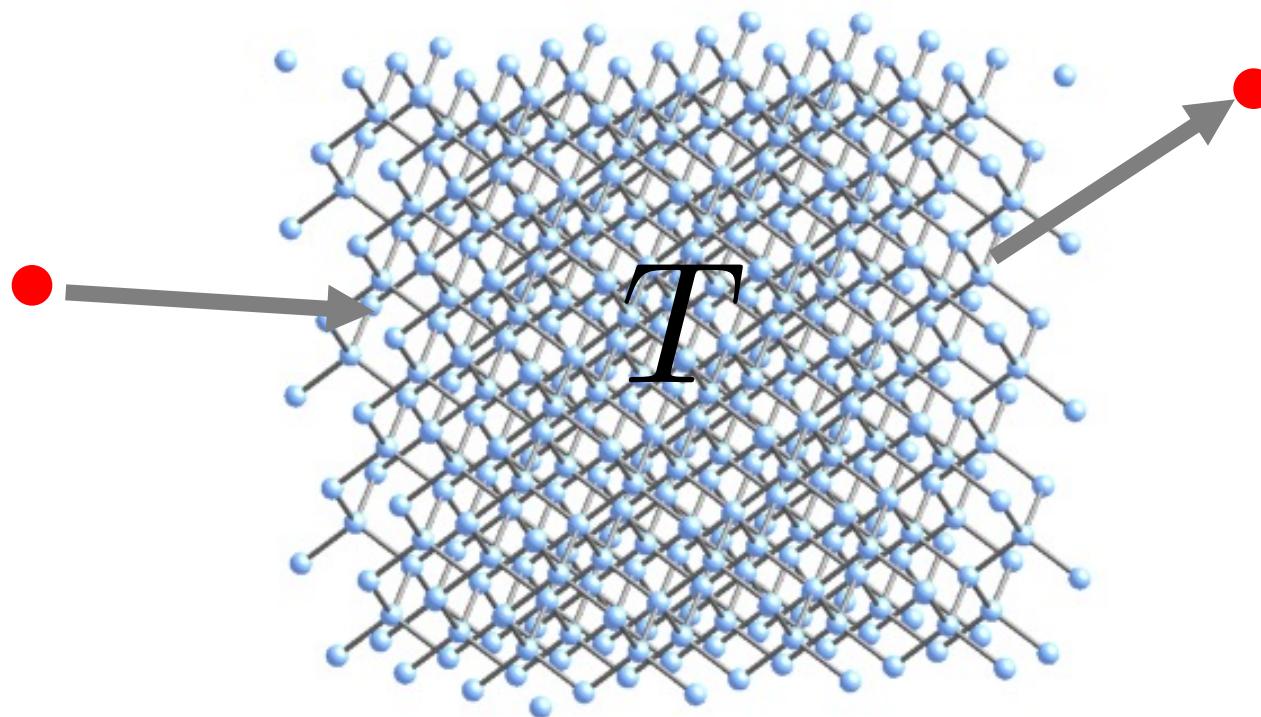
形式的な代数表現

$$T = t + tgt + tgtgt + \dots$$

$$= t \{ 1 + (gt) + (gt)^2 + (gt)^3 + \dots \}$$

$$= t \frac{1}{1 - gt}$$

結晶による電子散乱



T は結晶による電子散乱を記述

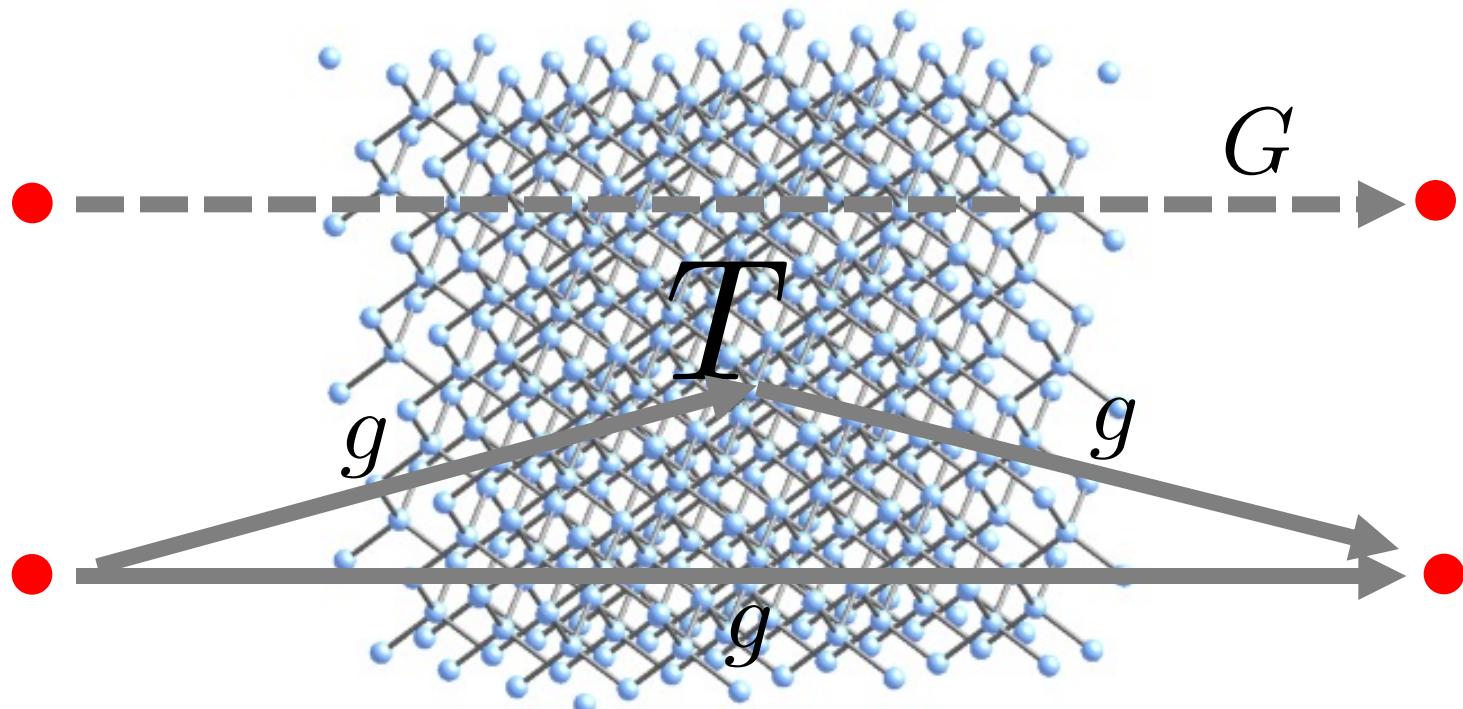
電子の伝播

電子が散乱を受けずに伝播する確率の確率振幅 g



結晶中の電子の伝播

電子が結晶を伝播していく

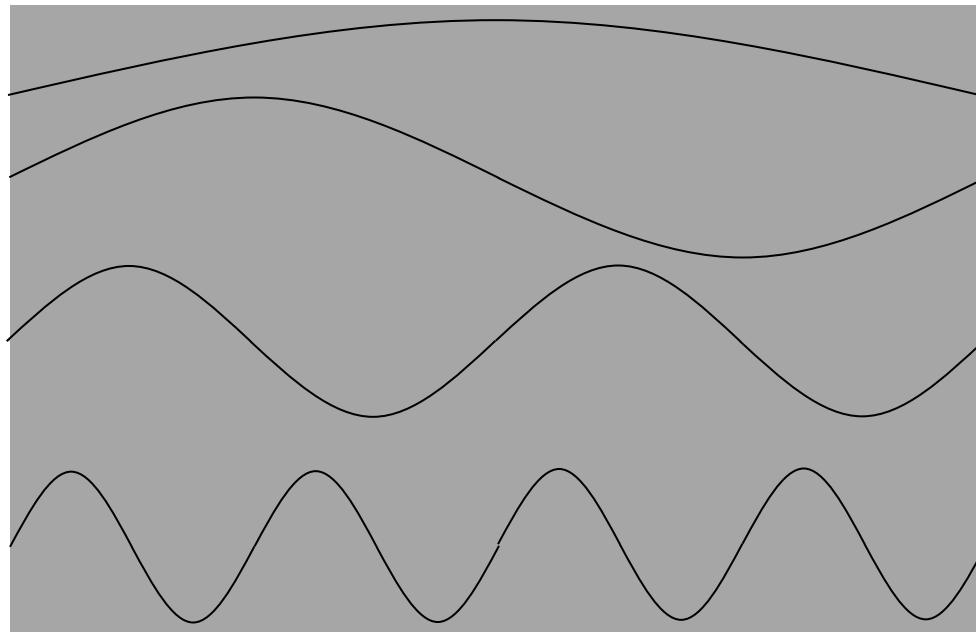


$$G = g + gTg$$

散乱の定常状態

結晶中の電子の定常状態

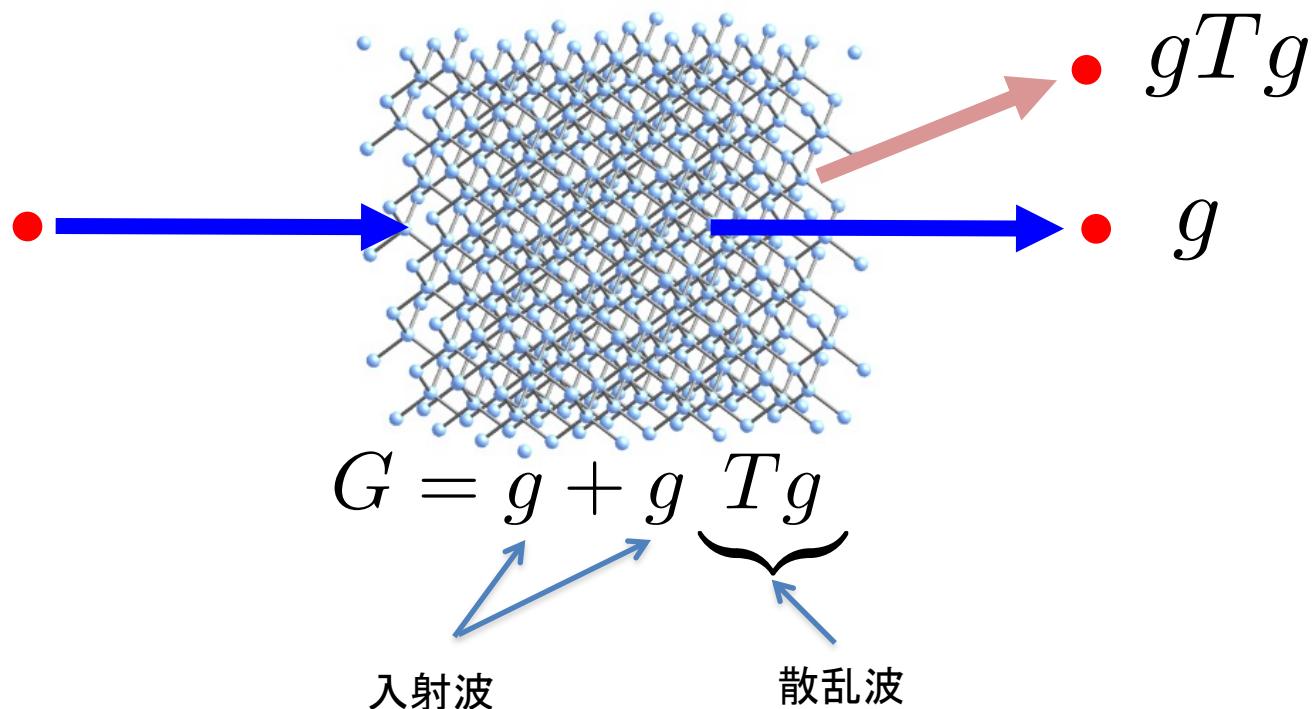
- 電子は永久に結晶中にとどまる.
- 入射電子は不要.



Tの発散

Tが有限

- すべての入射電子は散乱を受けながら結晶を通過していく。
- 入射電子がなくなるとやがて結晶の中の電子はなくなる。
- 定常状態ではあり得ない。



T (transition) 行列の発散

Tが有限であるかぎり入射電子はやがて外に逃げていく。
従ってそのような状態は定常状態ではない。

→ 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

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

定常状態(エネルギー固有状態)

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

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

t は E の関数 : $t = t(E)$

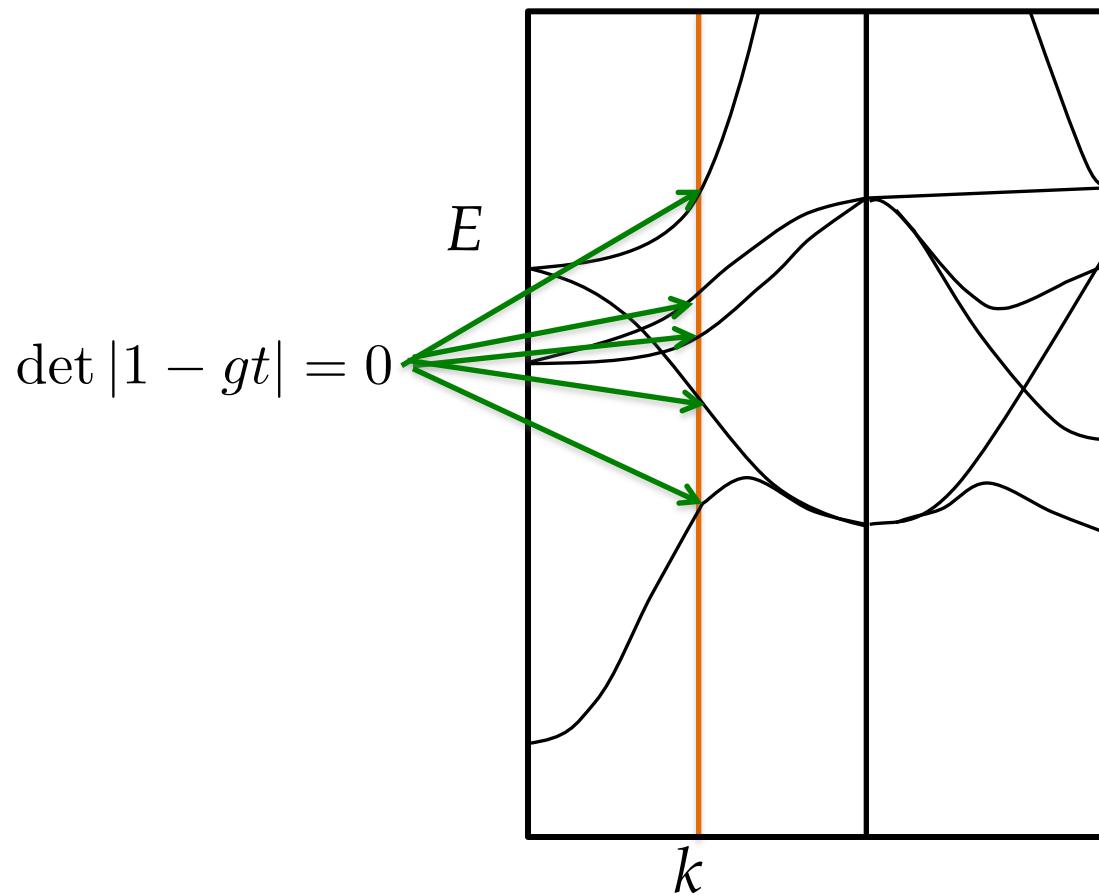
→ 与えられた k に対する E を決める.

$E = E(k)$ エネルギー分散

伝統的なKKR法によるバンド計算

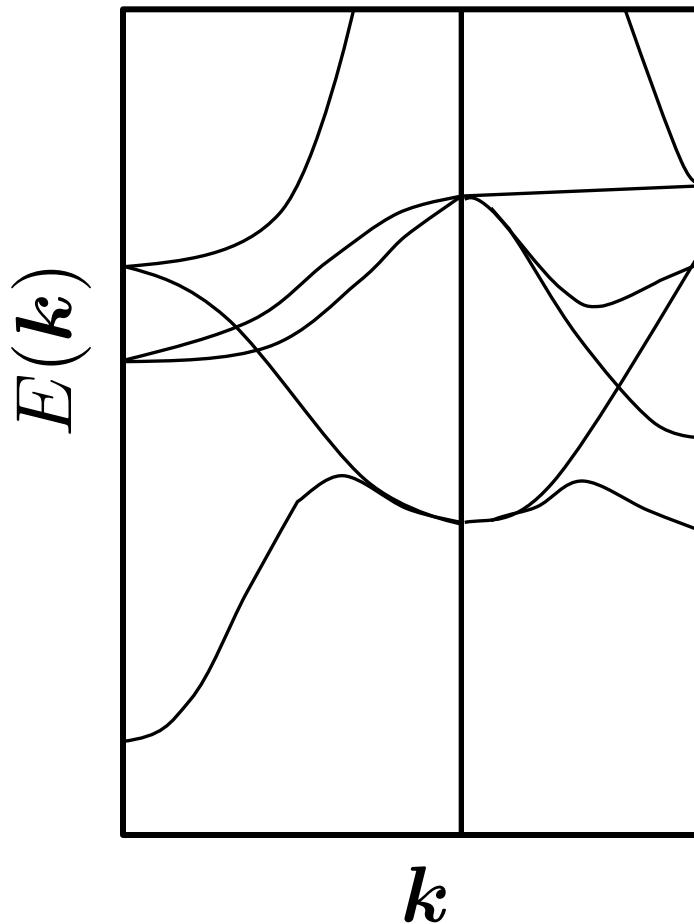
エネルギー一分散関係

k を指定したときのエネルギー固有状態



エネルギー一分散関係

k を指定したときのエネルギー一固有状態



パート II

■グリーン関数

■KKR グリーン関数法

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

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

$$Lf(r) = g(r) \quad L: \text{微分やハミルトニアンなどの線形演算子}$$

を解くために、グリーン関数

$$LG(r, r') = \delta(r - r')$$

を求める。グリーン関数を用いて微分方程式の解は

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

と求まる。 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

$$\begin{aligned} Lf(r) &= Lf_0(r) + \int dr' LG(r, r') g(r') \\ &= \underbrace{\int dr' \delta(r - r') g(r')}_{\delta \text{ 関数の定義}} = g(r) \end{aligned}$$

$f(r)$ 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

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

これに対するグリーン関数

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

この解はクーロンの法則

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

KKR グリーン関数法

Kohn-Sham 方程式(固有値問題)

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

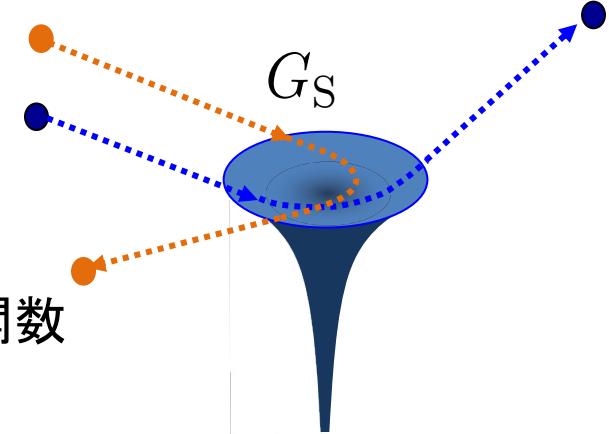
これに対するグリーン関数

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

結晶中の電子に対するグリーン関数

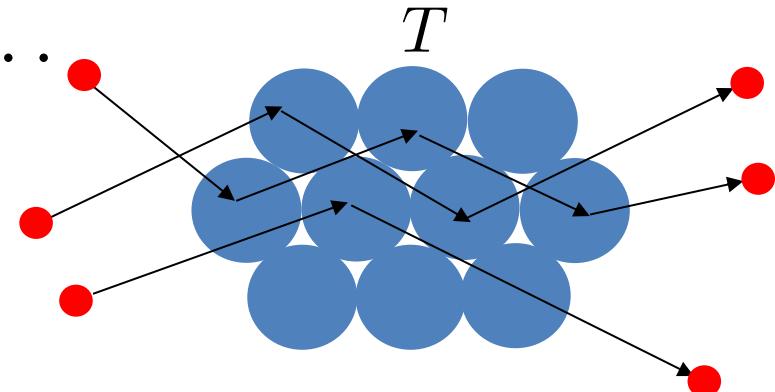
$$G = G_S + G_B$$

G_S : 単一ポテンシャルに対するグリーン関数



$$\begin{aligned} G_B &= g + gtg + gtgtg + \dots \\ &= g + gTg \end{aligned}$$

多重散乱の効果を記述



G_S や 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 $\varphi_k(\mathbf{r})$'s で展開することができる.

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

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.

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

グリーン関数の展開

重要な関係式:

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

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

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

^a主値 (principal part) :

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

グリーン関数のスペクトル分解

この関係を用いると

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta) = \text{P.P.} \sum_k \frac{\varphi_k(\mathbf{r})\varphi_k^*(\mathbf{r}')}{\varepsilon - \varepsilon_k}$$
$$-i\pi \underbrace{\sum_k \varphi_k(\mathbf{r})\varphi_k^*(\mathbf{r}')\delta(\varepsilon - \varepsilon_k)}_{\substack{r=r' \text{ とすると, この部分は} \\ r \text{ の状態密度になる.}}}$$

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

状態密度

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

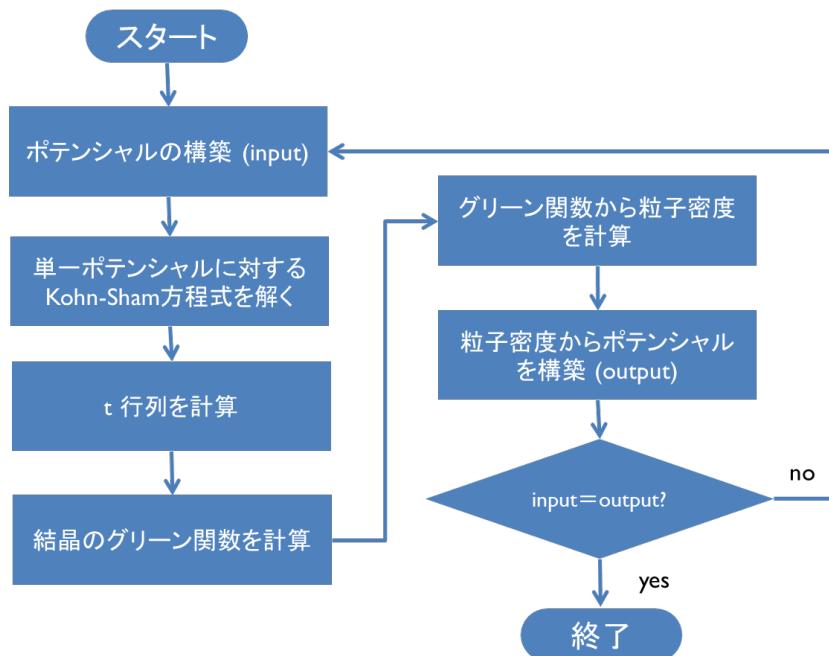
したがって粒子密度は

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

DFT計算に対しては粒子密度がわかれば十分

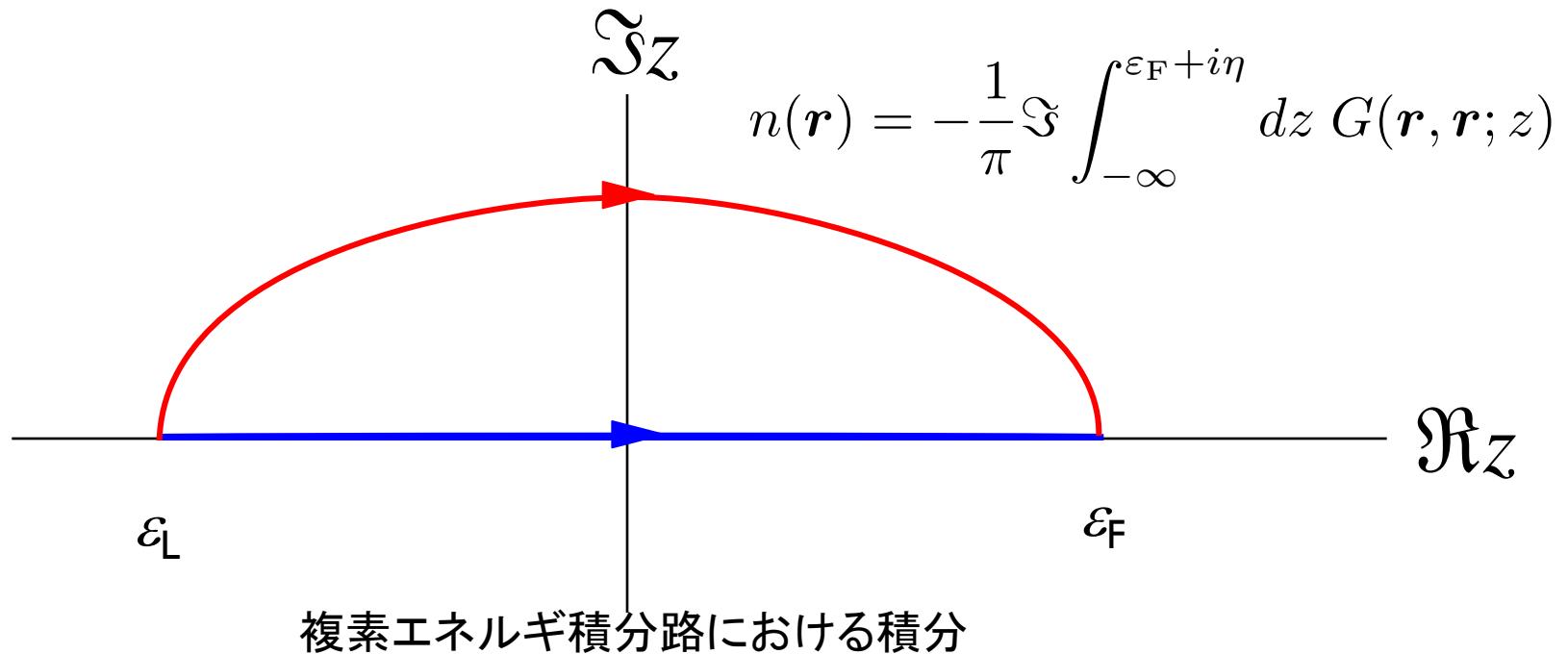
パート III

- 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

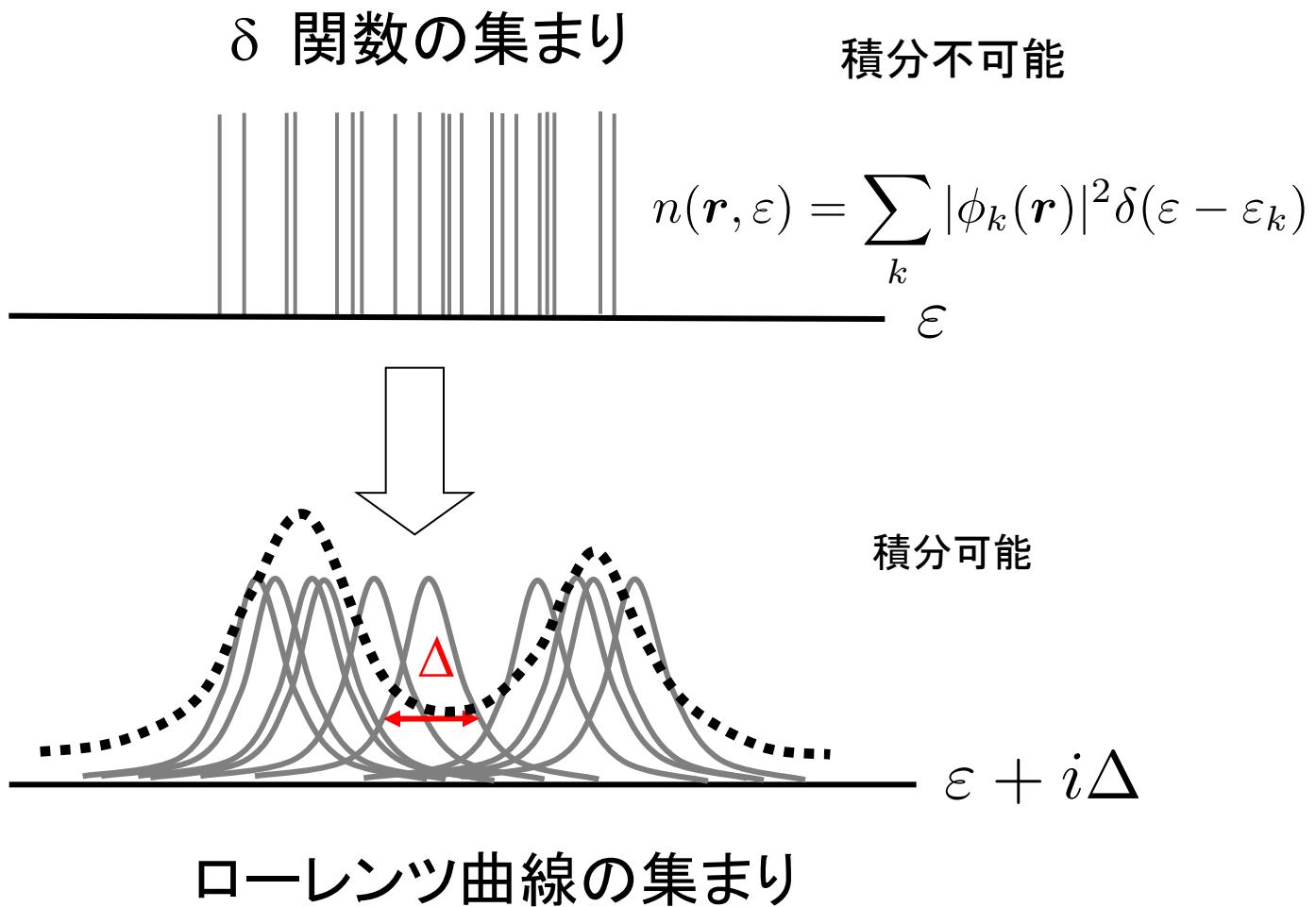


なぜ複素積分にするか？

δ 関数の和 → ローレンツ曲線の和

→ 数値積分が可能に

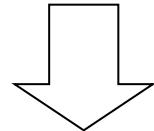
複素エネルギーに対するスペクトル



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.

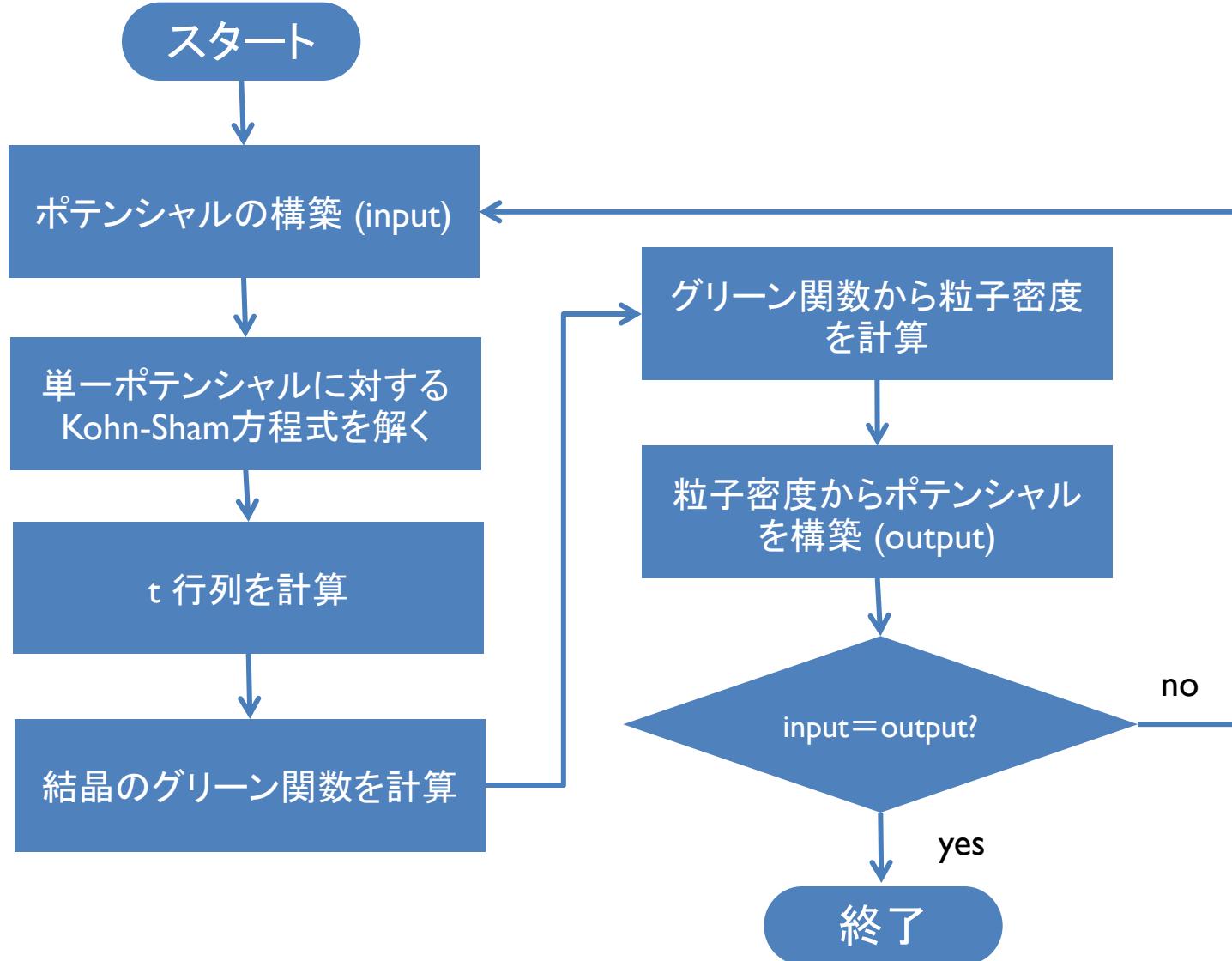


グリーン関数がわかれればそれで十分

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



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 9×9

(t -行列が有限に残るサイズの行列計算で足りる)

高精度

有限サイズの基底を用いない

(無限個の平面波をとって散乱を記述している)

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

散乱問題をあつかえる。

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

線形応答 → KKRが直接使える

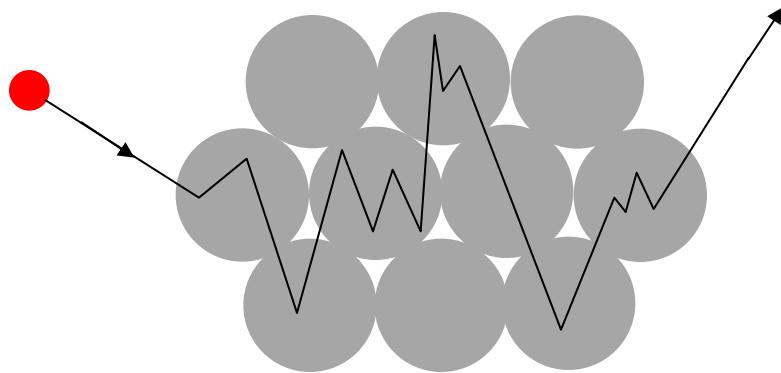
輸送現象 → 久保-Greenwood 公式 + KKR-CPA

多体問題 → KKRが直接使える

*CPA: コヒーレント・ポテンシャル近似 (coherent potential approximation)

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/>

“akaikkrr”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

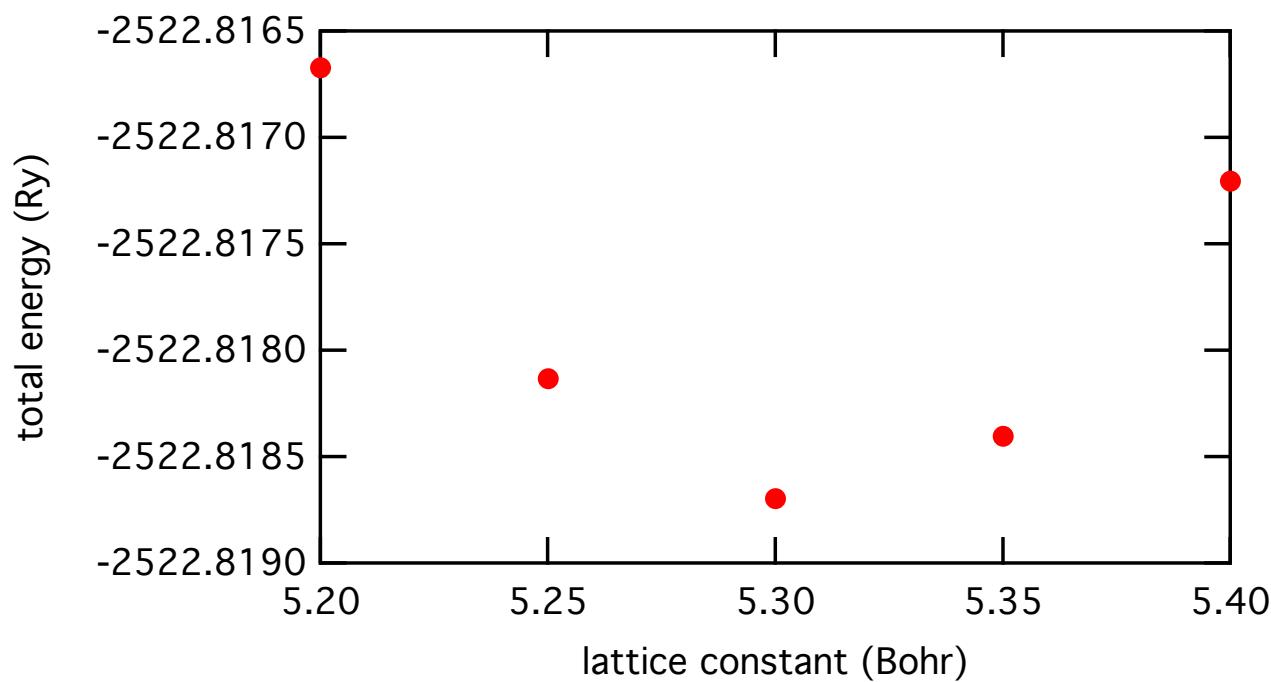
■ Fe と Co のキュリー温度

- 局所モーメント不規則 (LMD) 状態

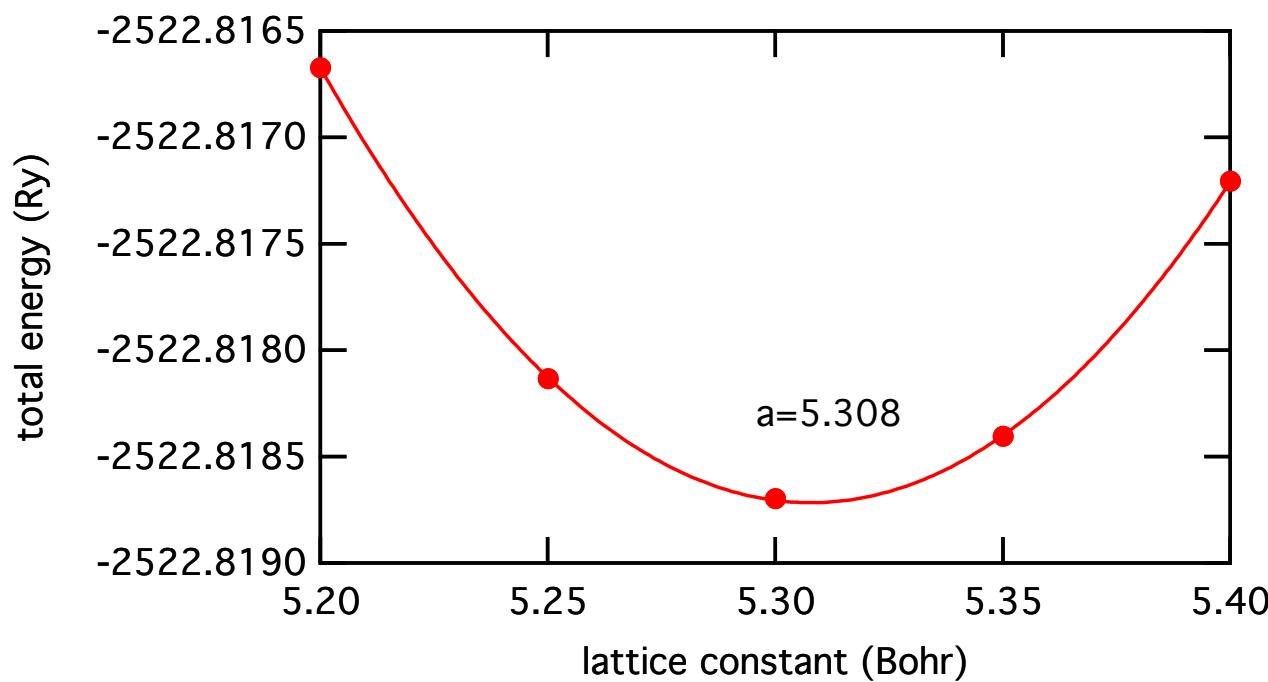
■ 不純物系

- Fe 中の不純物の超微細磁場

平衡格子定数



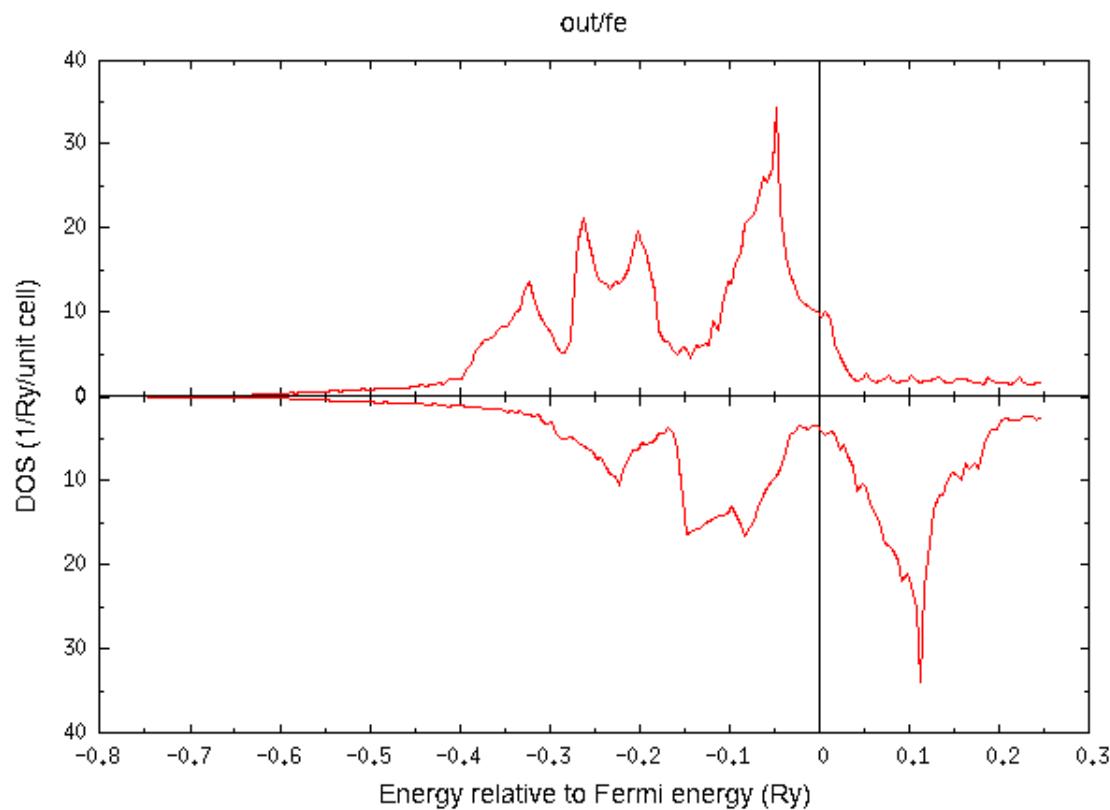
平衡格子定数



狀態密度曲線(全狀態密度)

```
> gpd out/fe
```

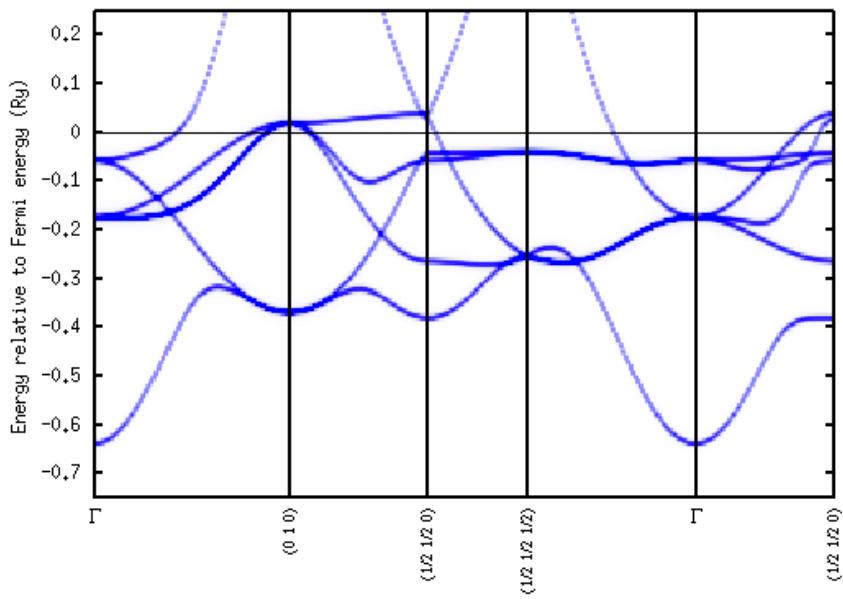
Fe DOS



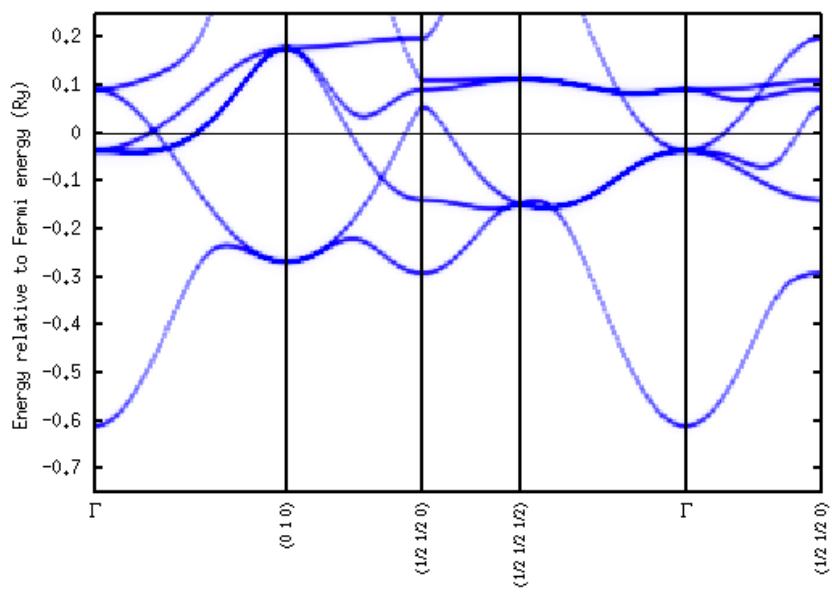
エネルギー分散

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

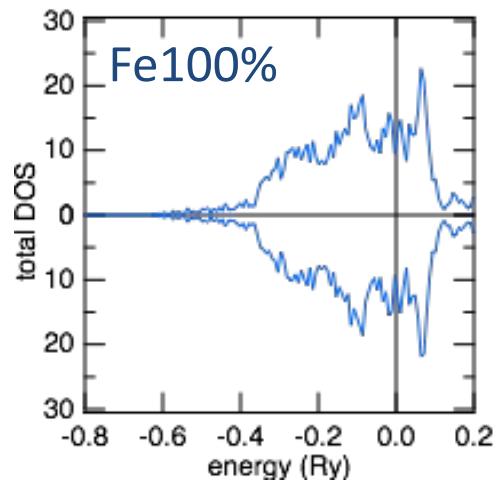
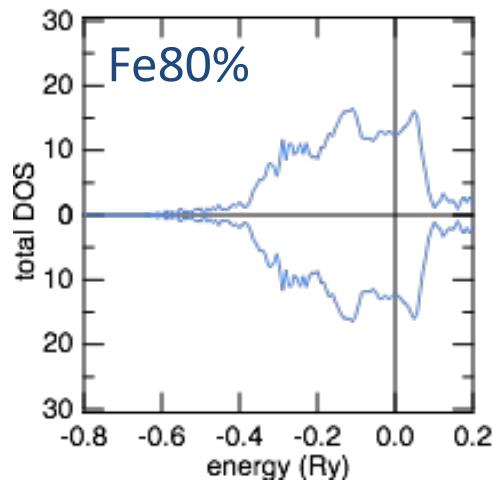
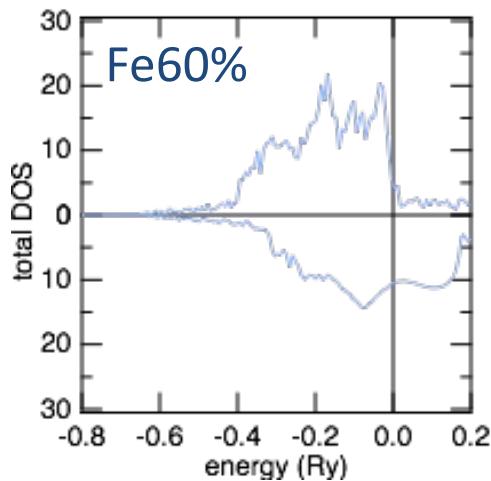
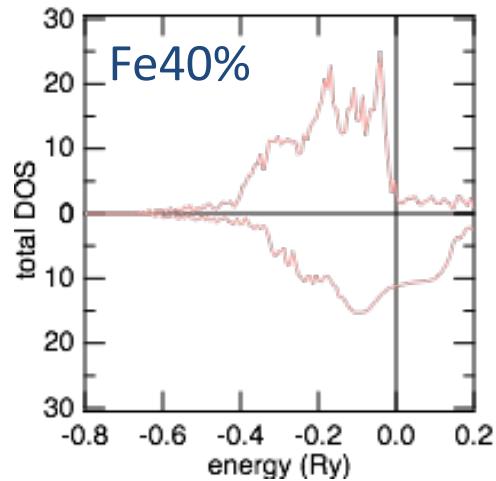
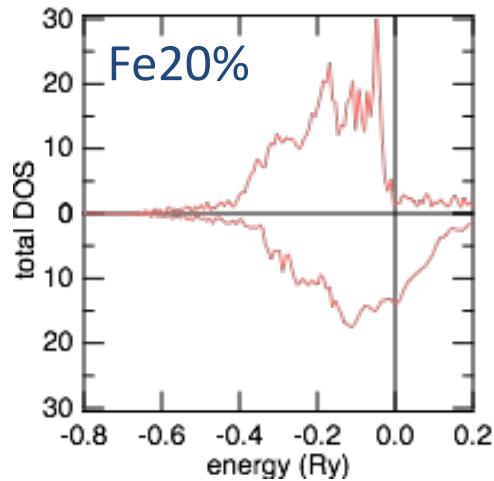
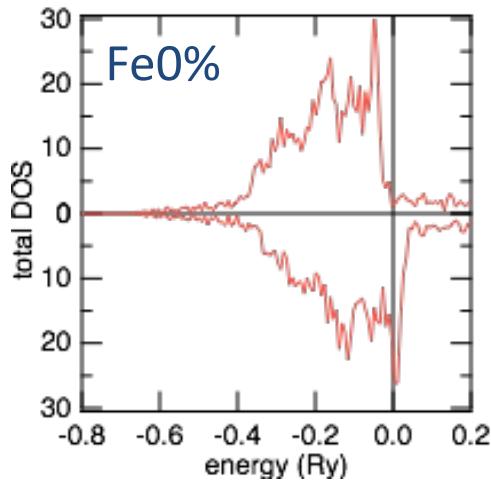
Fe spin-up



Fe spin-down



NiFe 合金 (fcc)

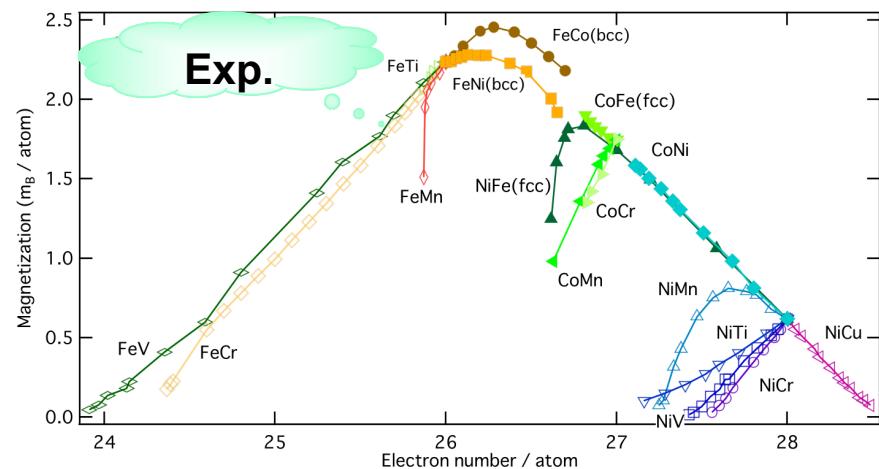
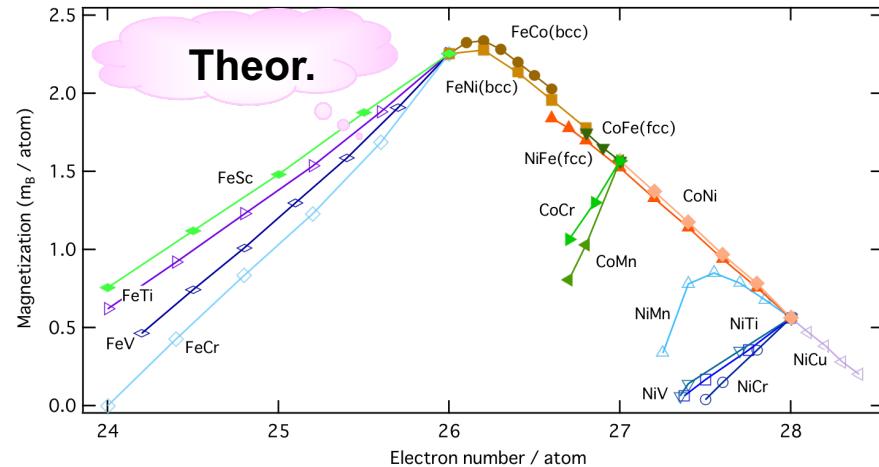


スレータ・ポーリング曲線

■ Alloys of transition metals, such as Fe, Co and Ni.

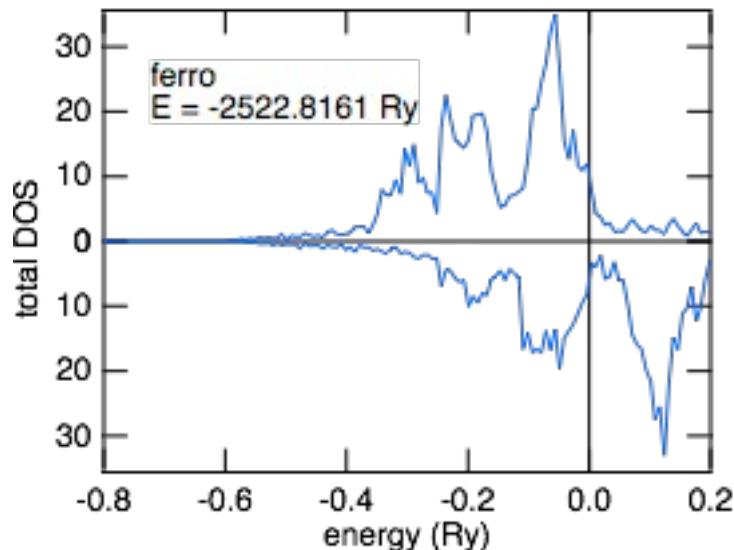
■ The magnetic moments are on the common curve.

■ Calculation reproduces the experimentally observed behaviors including the branches.

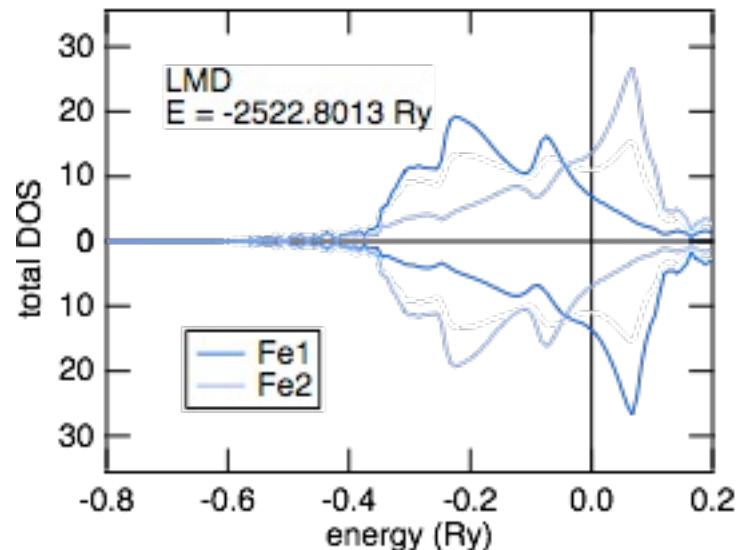


Feのキュリー温度

強磁性状態



局所モーメント不規則状態



平均場近似

$$T_C = \frac{2}{3} (E_{\text{LMD}} - E_{\text{Ferro}}) / k_B$$

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

実験値： 1044 K