

# KKR 法

赤井 久純

大阪大学大学院工学研究科  
株式会社 アカデミア。



# 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

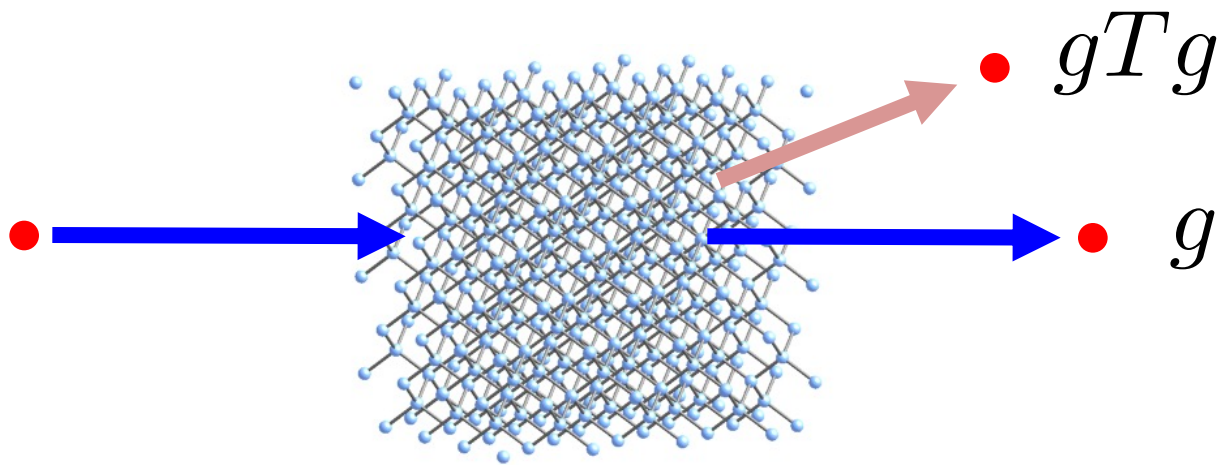
- グリーン関数
- KKR グリーン関数法

## ■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？

何が必要か

多体系に対する  
量子シミュレーション

解けない

中間点 解けない

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

解けない

ゴール

物性物理学  
計算機マテリアルデザイン  
物質科学 ...

解き方

KKR 法

解けるモデル

局所密度近似(LDA/GGA)

...法

...法

...法

# Kohn-Sham 方程式とは

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

(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

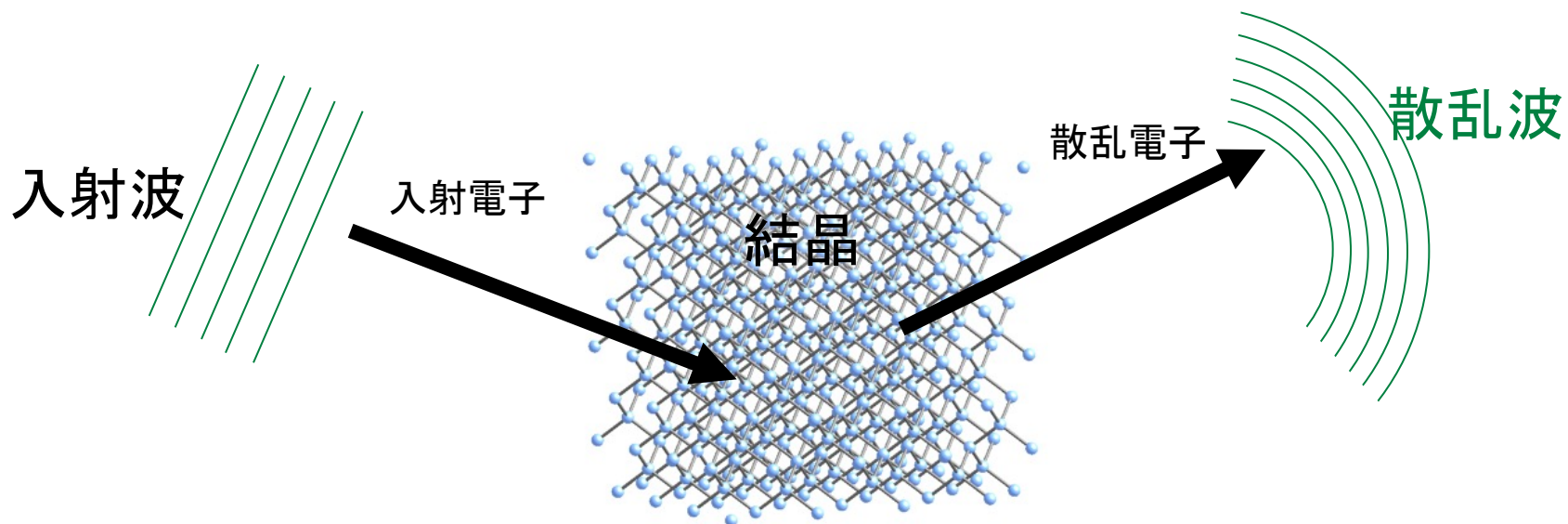
$$\left(-\nabla^2 + v_{\text{eff}}\right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

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

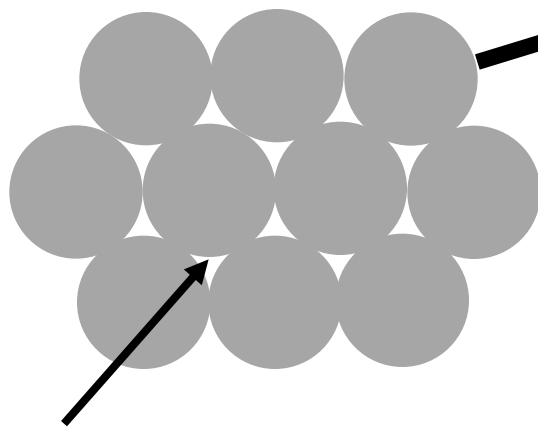
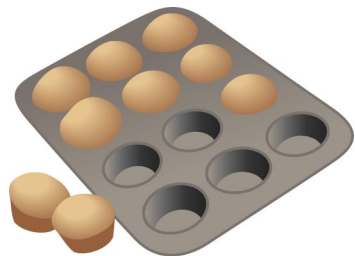
# KKR 法

- 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。



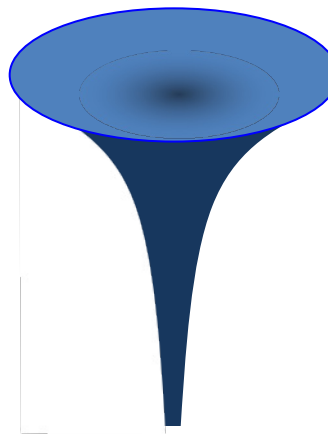
# マフィンティン・ポテンシャルモデル

マフィンティン



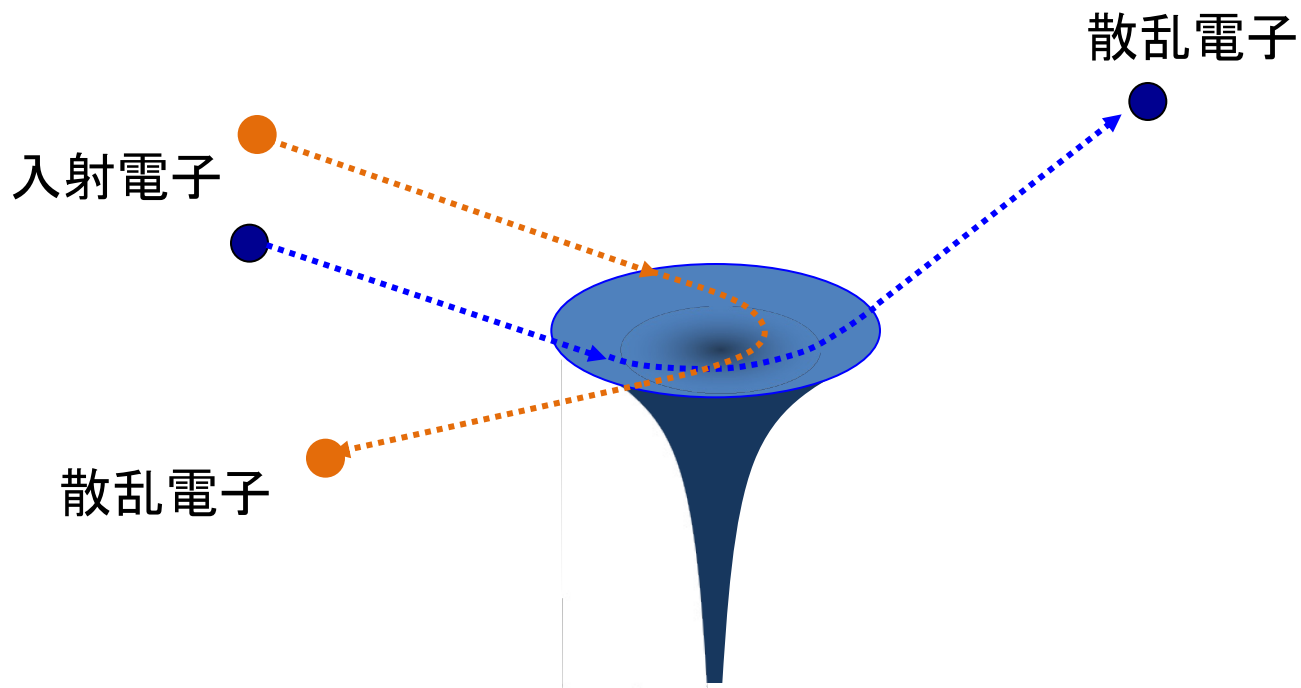
格子間隙位置は  
平らなポテンシャル

球対称ポテンシャル





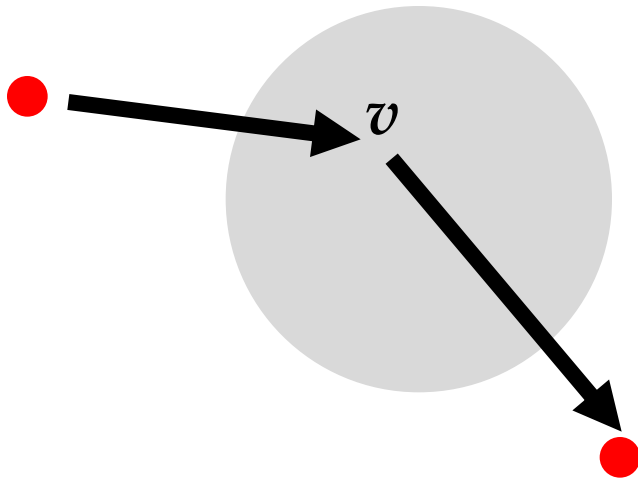
# 単一ポテンシャルの電子散乱



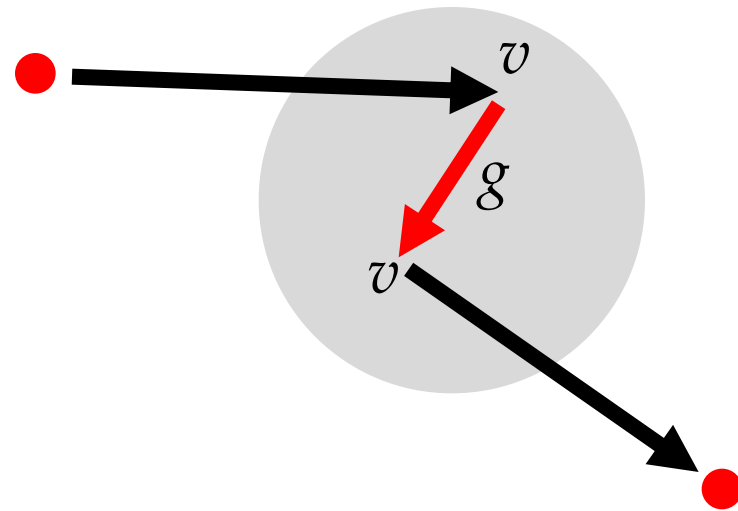
単一のマフィンティン・ポテンシャル

# 量子力学的散乱の過程

1回散乱



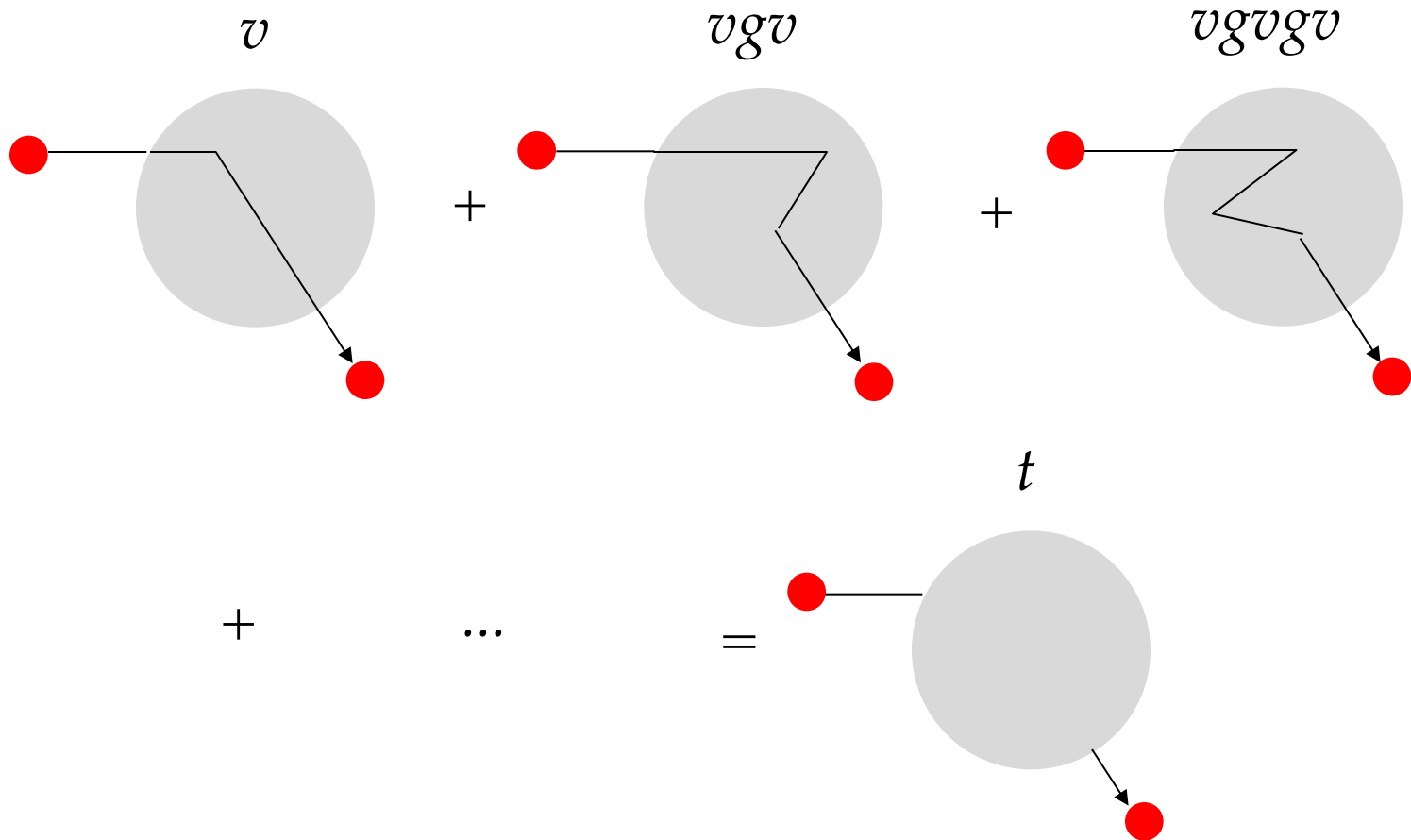
2回散乱



$g$ : 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,  $\dots$ ,  $\infty$ 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

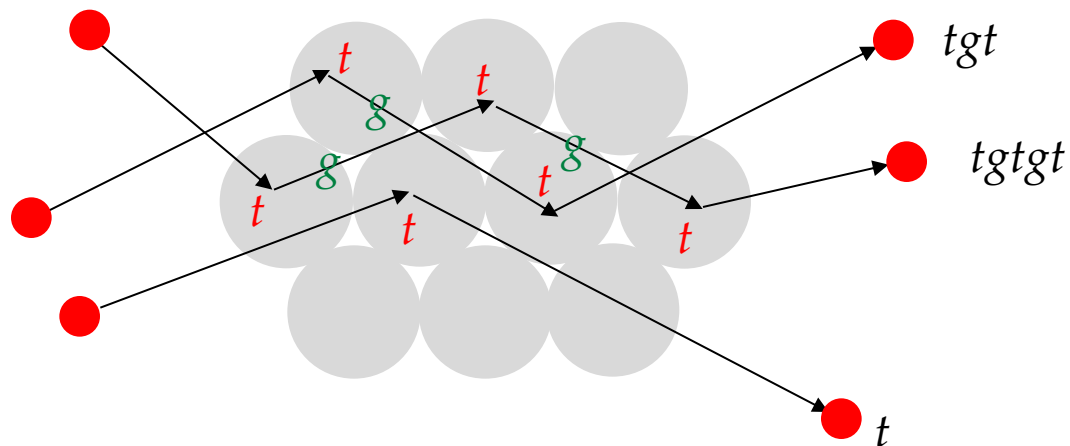
# t 行列の表現

形式的な代数表式

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

# 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.

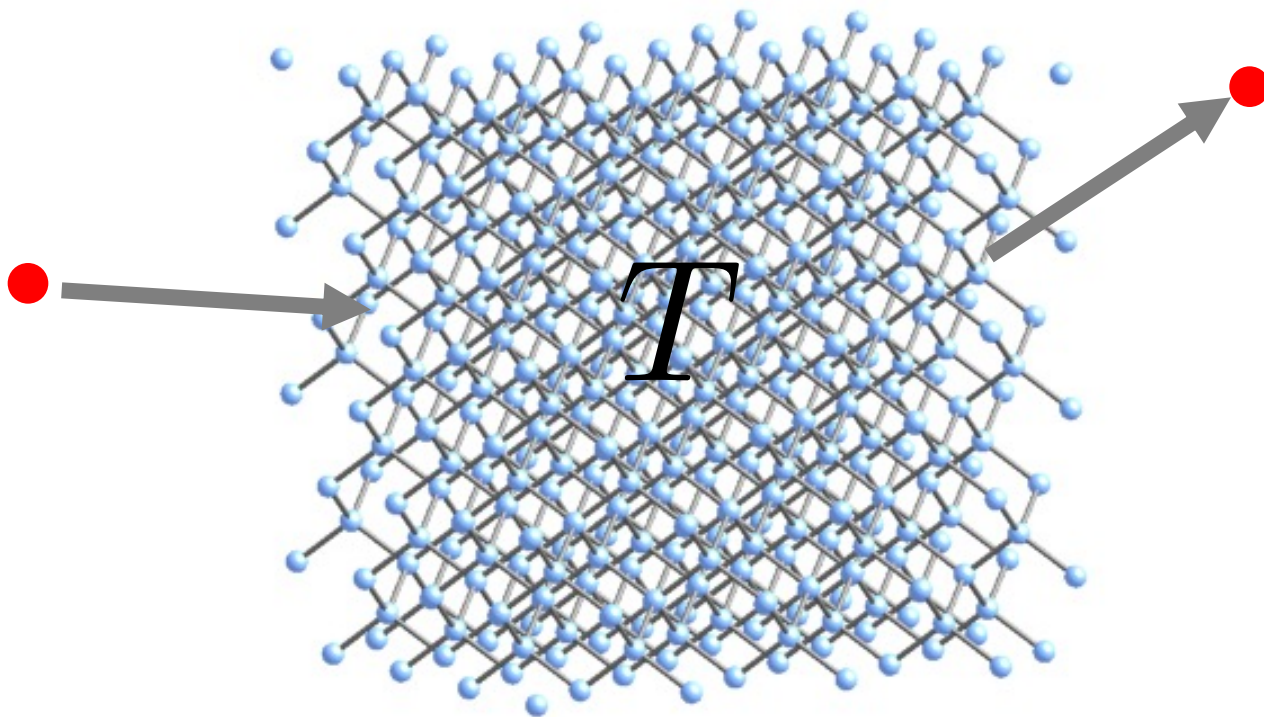


# ポテンシャル集合による散乱確率振幅

形式的な代数表現

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

# 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

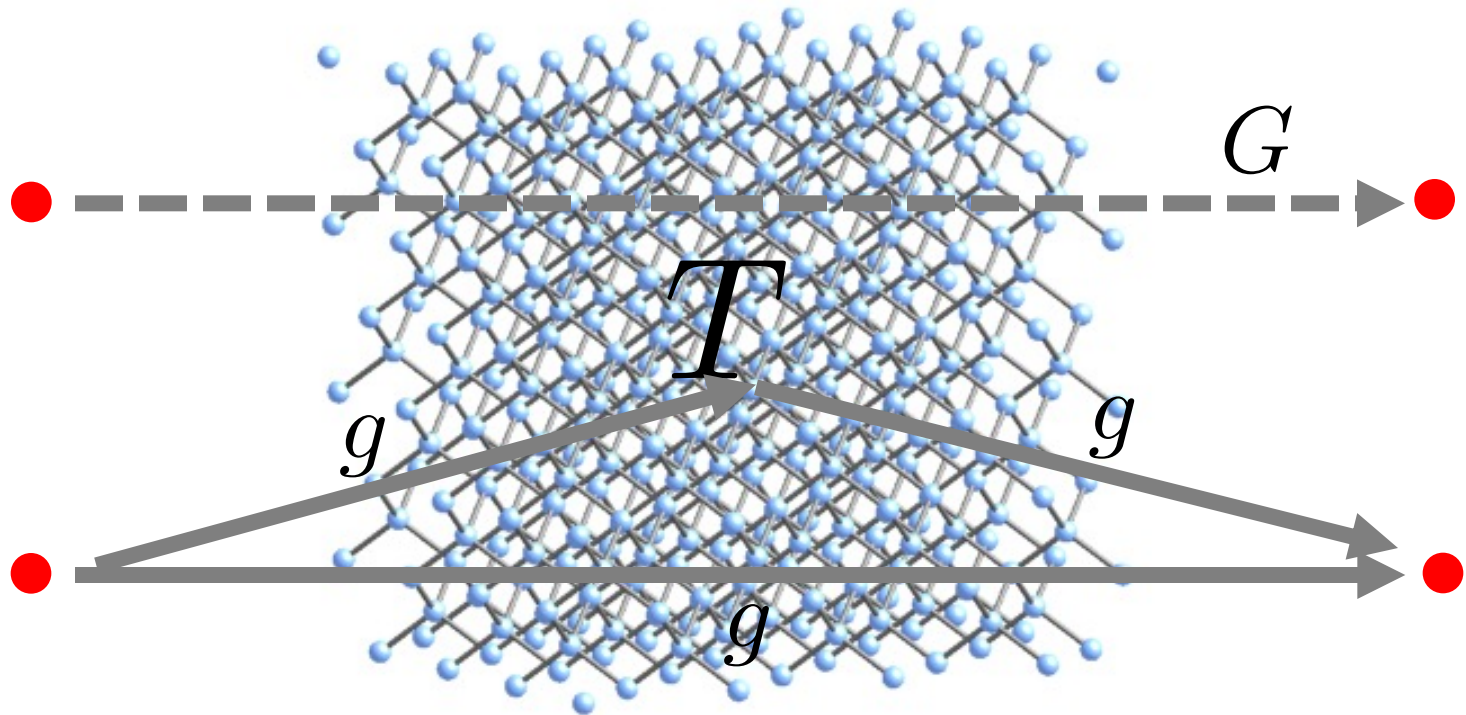
電子が散乱を受けずに伝播する確率の確率振幅  $g$





# 結晶中の電子の伝播

電子が結晶を伝播していく

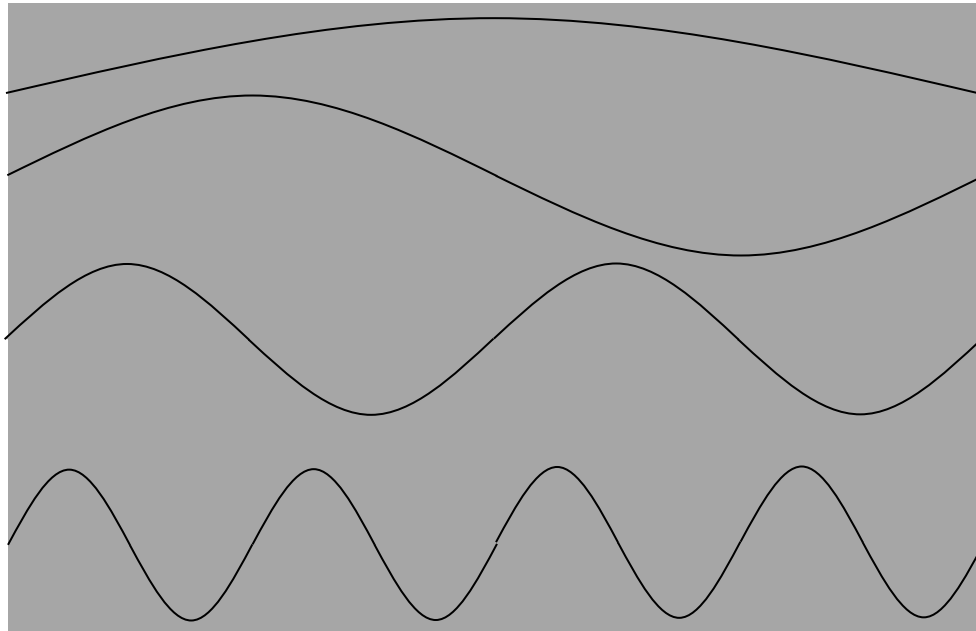


$$G = g + gTg$$

# 散乱の定常状態

## 結晶中の電子の定常状態

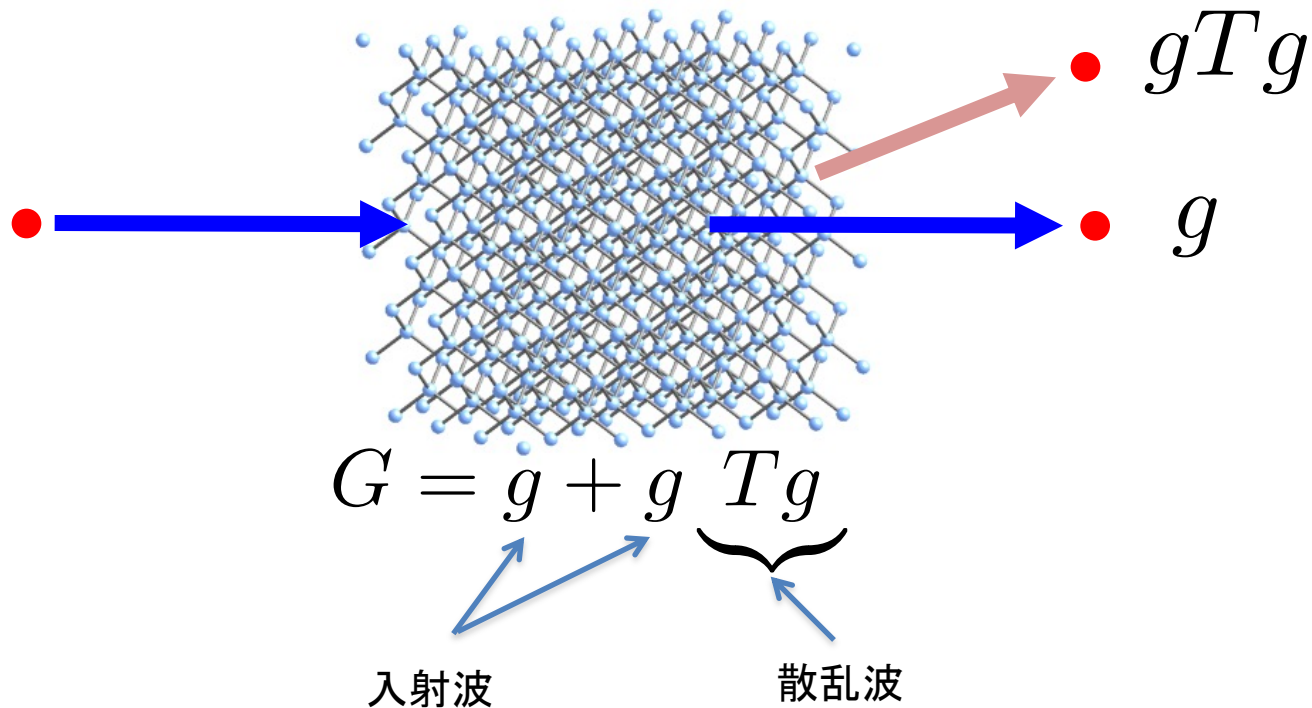
- 電子は永久に結晶中にとどまる.
- 入射電子は不要.



# 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 :  $t = t(E)$

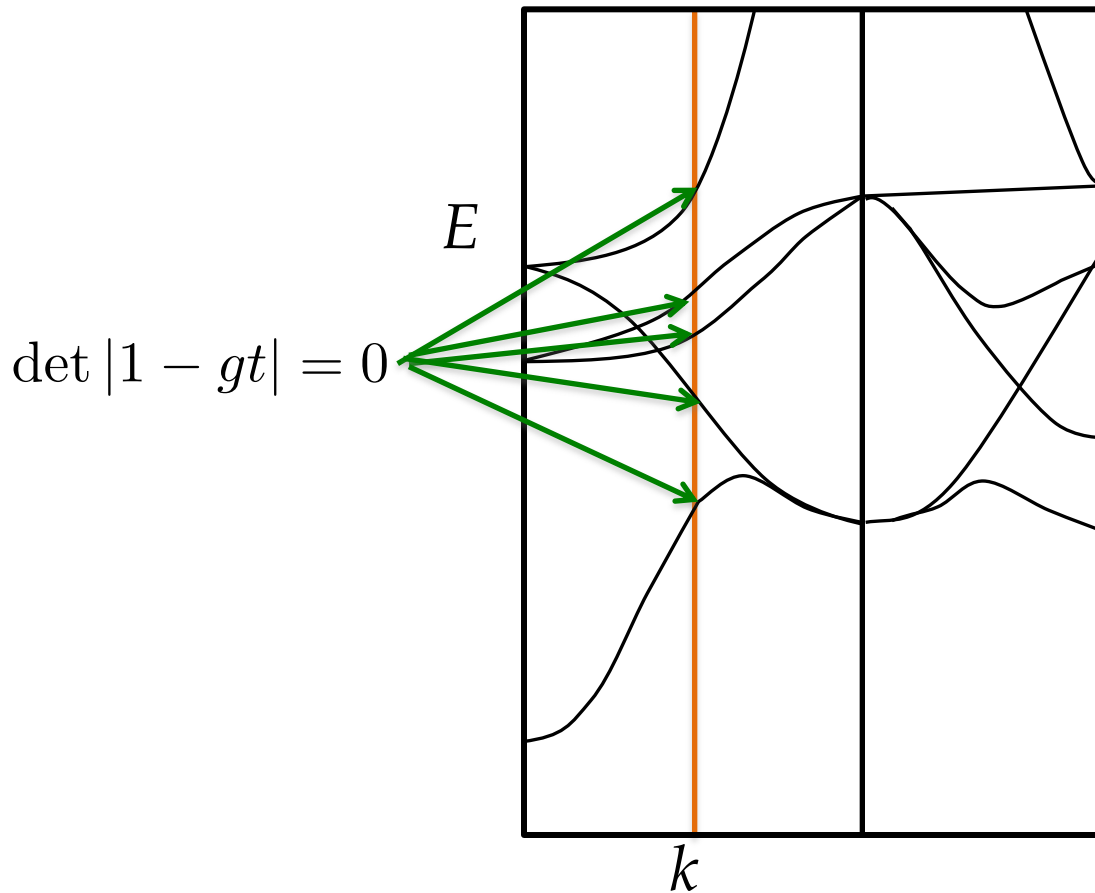
➡ 与えられた  $k$  に対する  $E$  を決める.

$E = E(k)$  エネルギー分散

伝統的なKKR法によるバンド計算

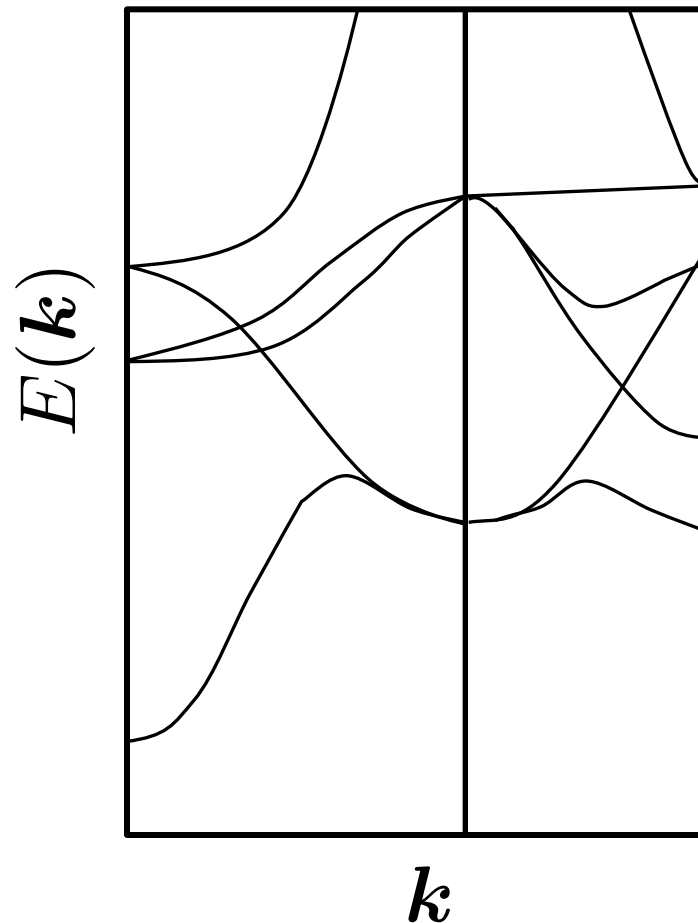
# エネルギー分散関係

$k$  を指定したときのエネルギー固有状態



# エネルギー分散関係

$k$  を指定したときの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

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



# 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

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

$$= \underbrace{\int dr' \delta(r - r') g(r')}_{\delta \text{ 関数の定義}} = g(r)$$

$\delta$  関数の定義

$f(r)$  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

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

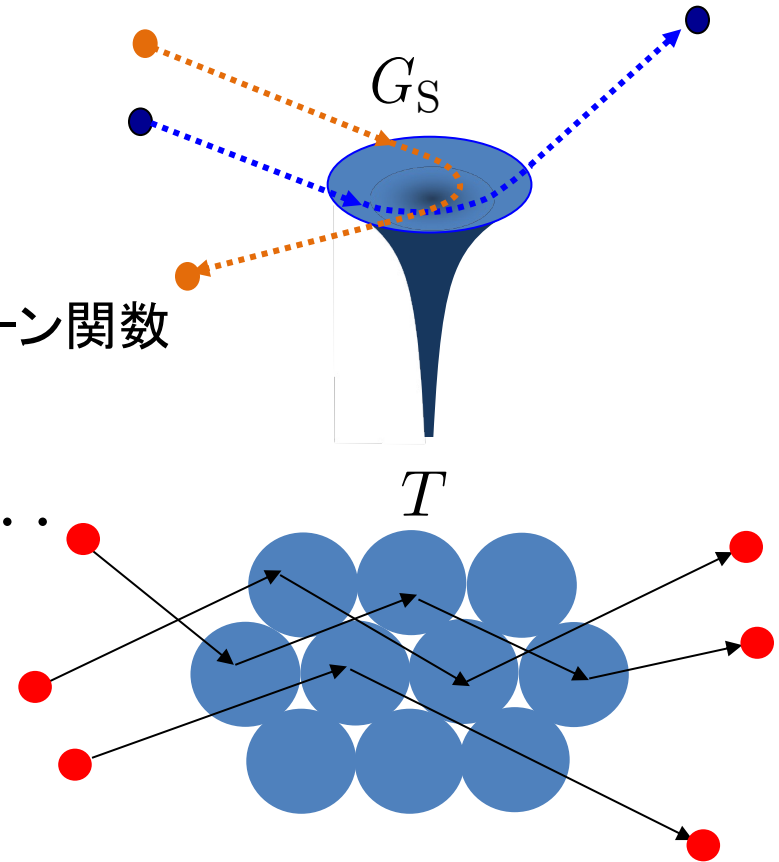
# 結晶中の電子に対するグリーン関数

$$G = G_S + G_B$$

$G_S$  : 単一ポテンシャルに対するグリーン関数

$$G_B = g + gtg + gtgtg + \dots$$
$$= g + gTg$$

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<sup>a</sup>を表す.

この関係をグリーン関数の展開に適用すると

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

---

<sup>a</sup>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

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

$$-i\pi \underbrace{\sum_k \varphi_k(\mathbf{r})\varphi_k^*(\mathbf{r}')\delta(\varepsilon - \varepsilon_k)}$$

$r=r'$  とすると, この部分は  
 $r$ での状態密度になる.

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

# 状態密度

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

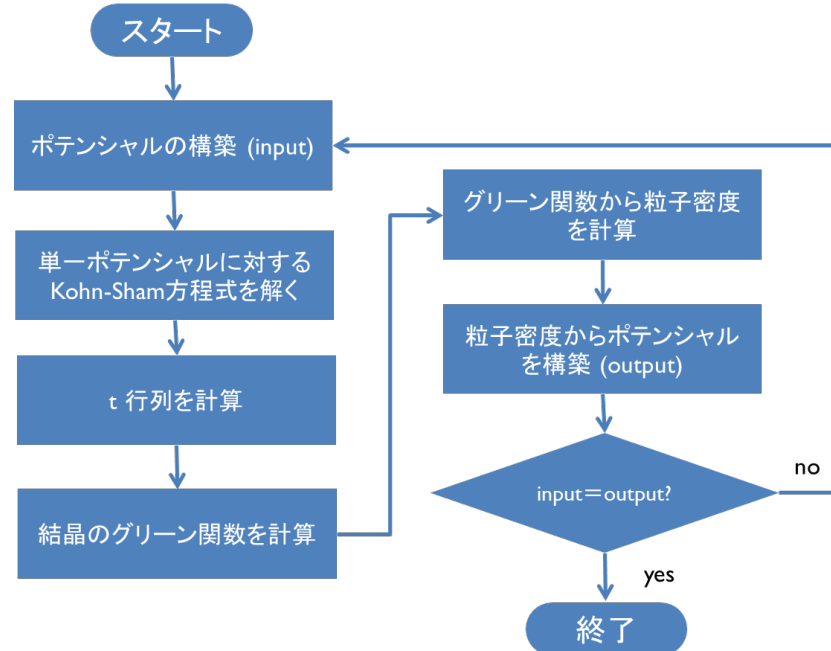
したがって粒子密度は

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

DFT計算に対しては粒子密度がわかれば十分

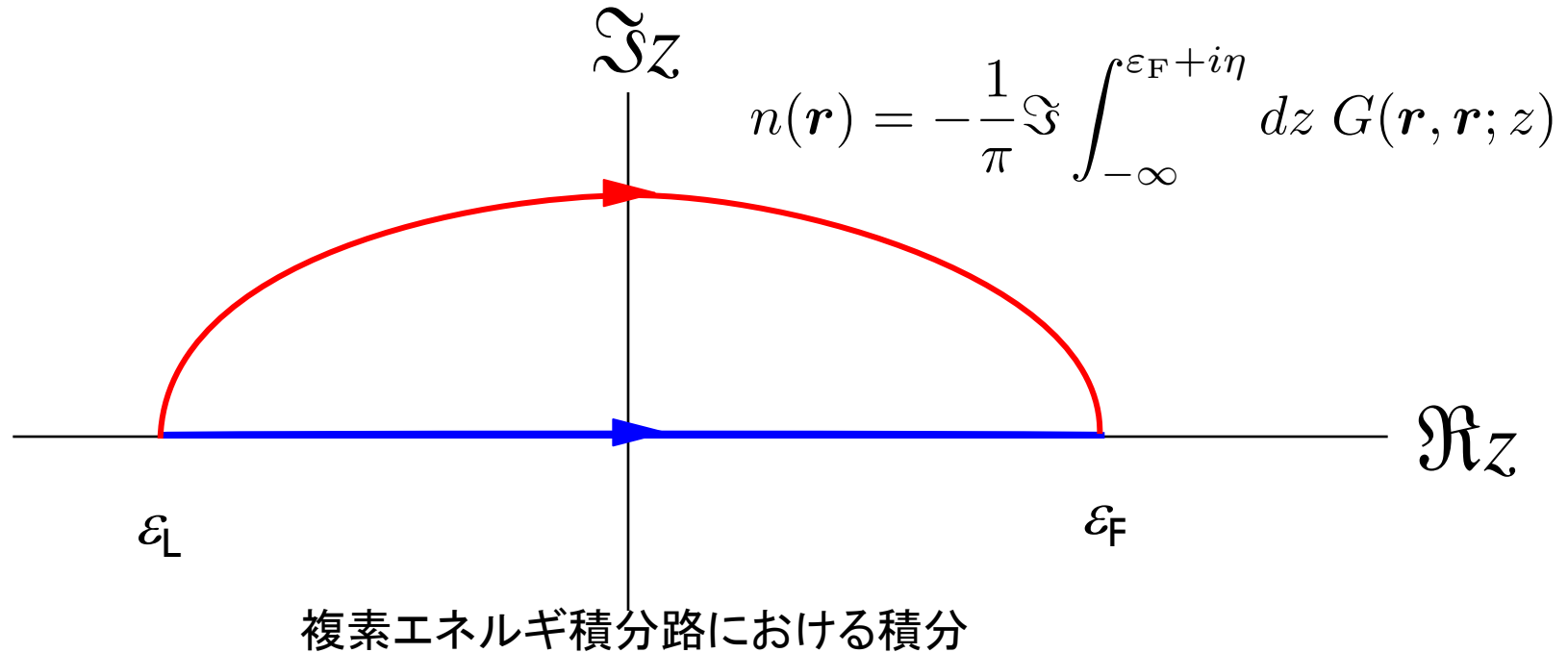
# パート III

- 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？

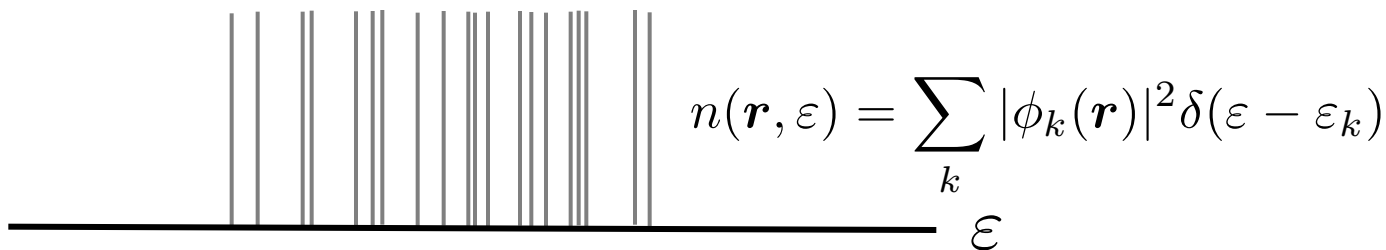
$\delta$  関数の和  $\rightarrow$  ローレンツ曲線の和

$\Rightarrow$  数値積分が可能に

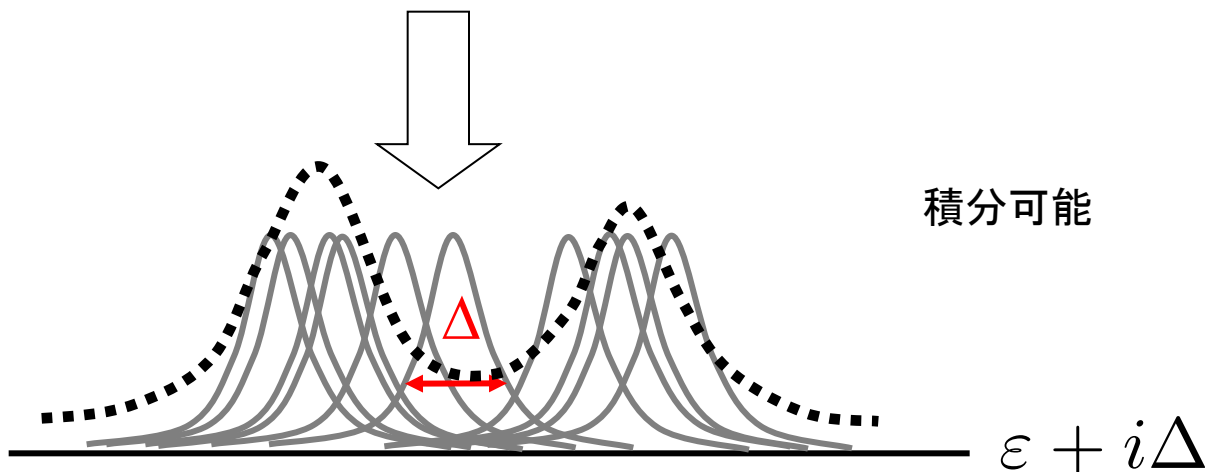
# 複素エネルギーに対するスペクトル

$\delta$  関数の集まり

積分不可能



積分可能

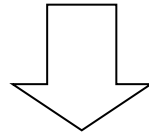


ローレンツ曲線の集まり

# 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.

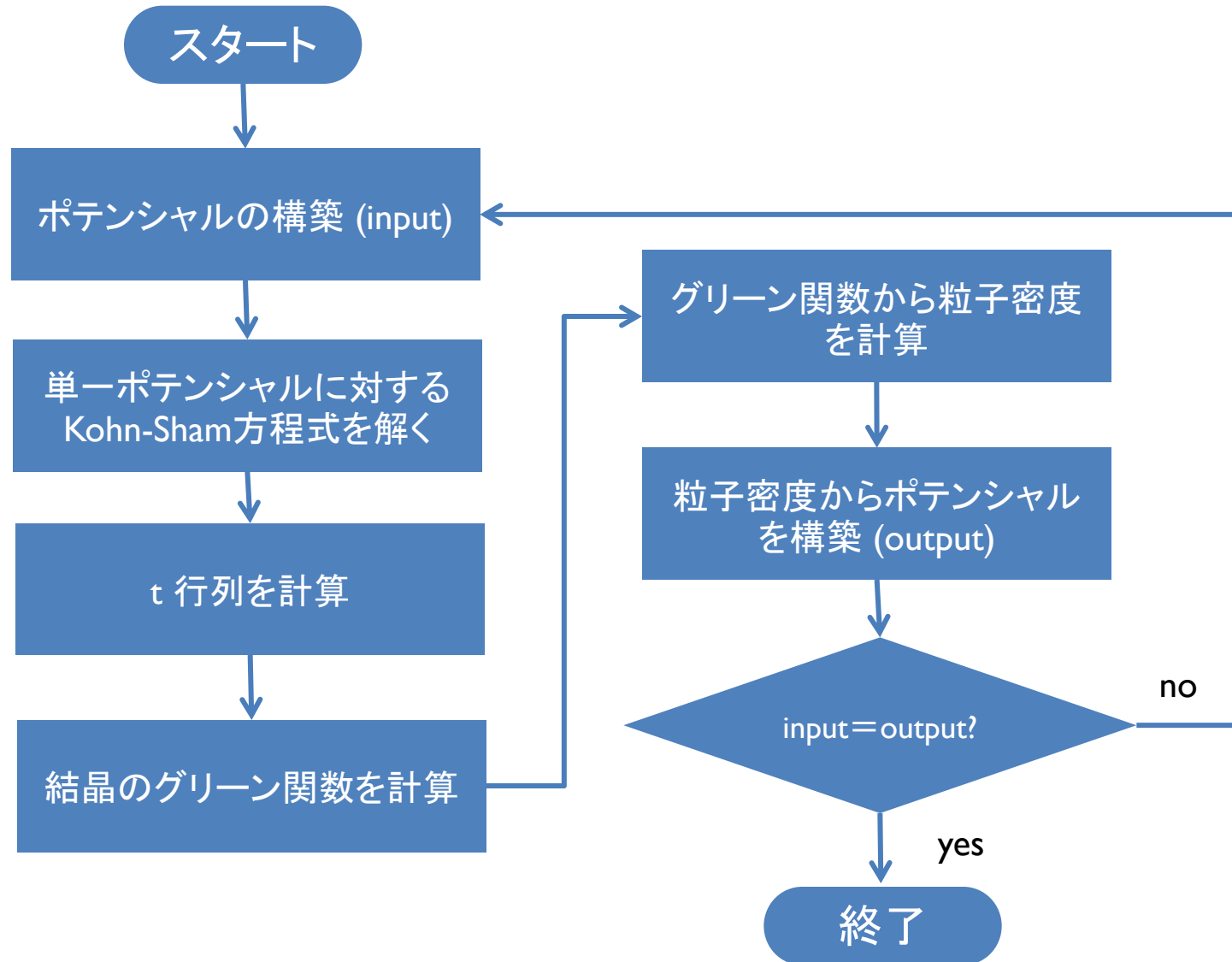


グリーン関数がわかればそれで十分

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  $9 \times 9$

( $t$ -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

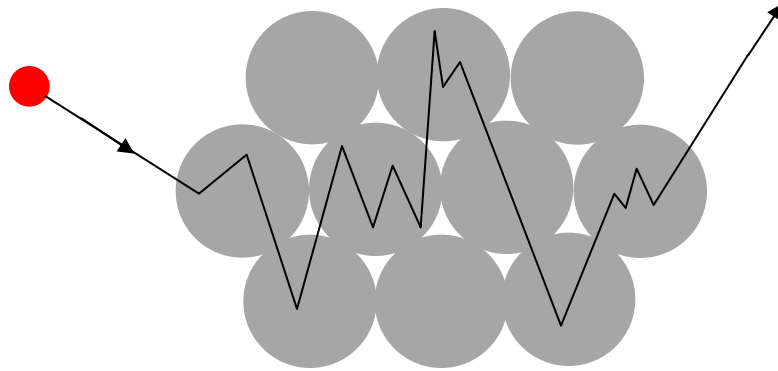
輸送現象 → 久保-Greenwood 公式 + KKR-CPA

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/>

“akaikkr” で検索すれば以下のサイトがヒット

<http://kkri.ssp.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

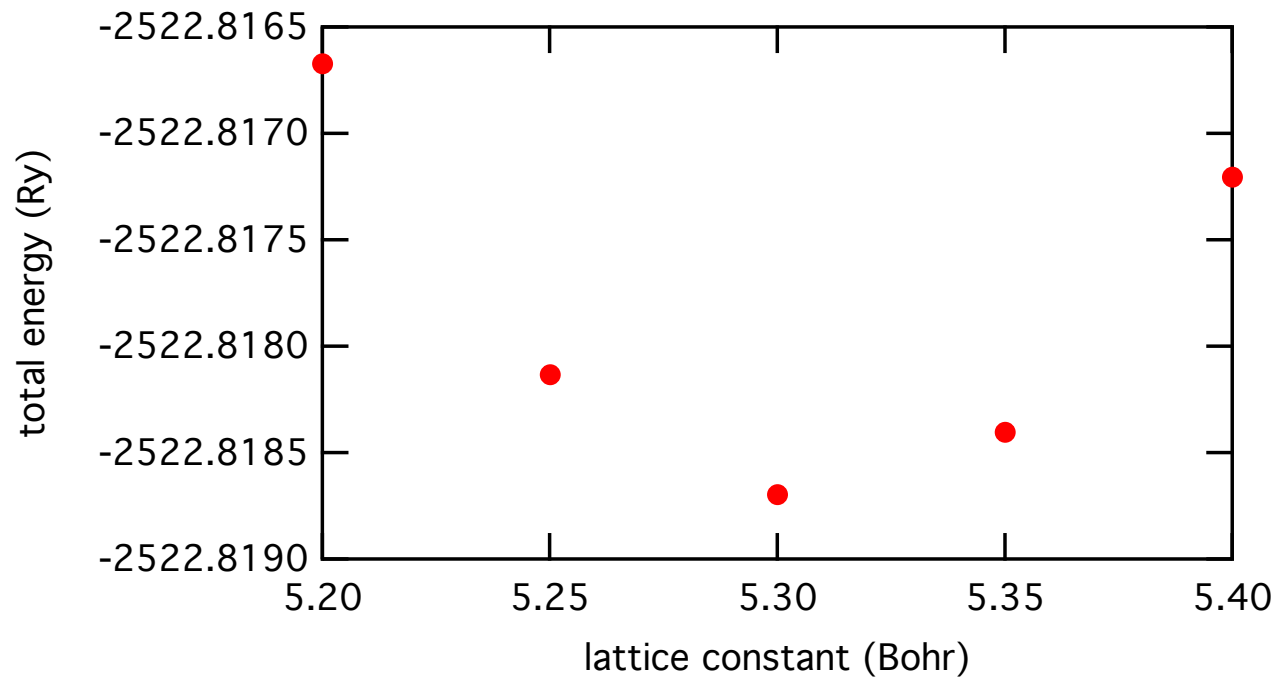
### ■ Fe と Coのキュリー温度

- 局所モーメント不規則 (LMD) 状態

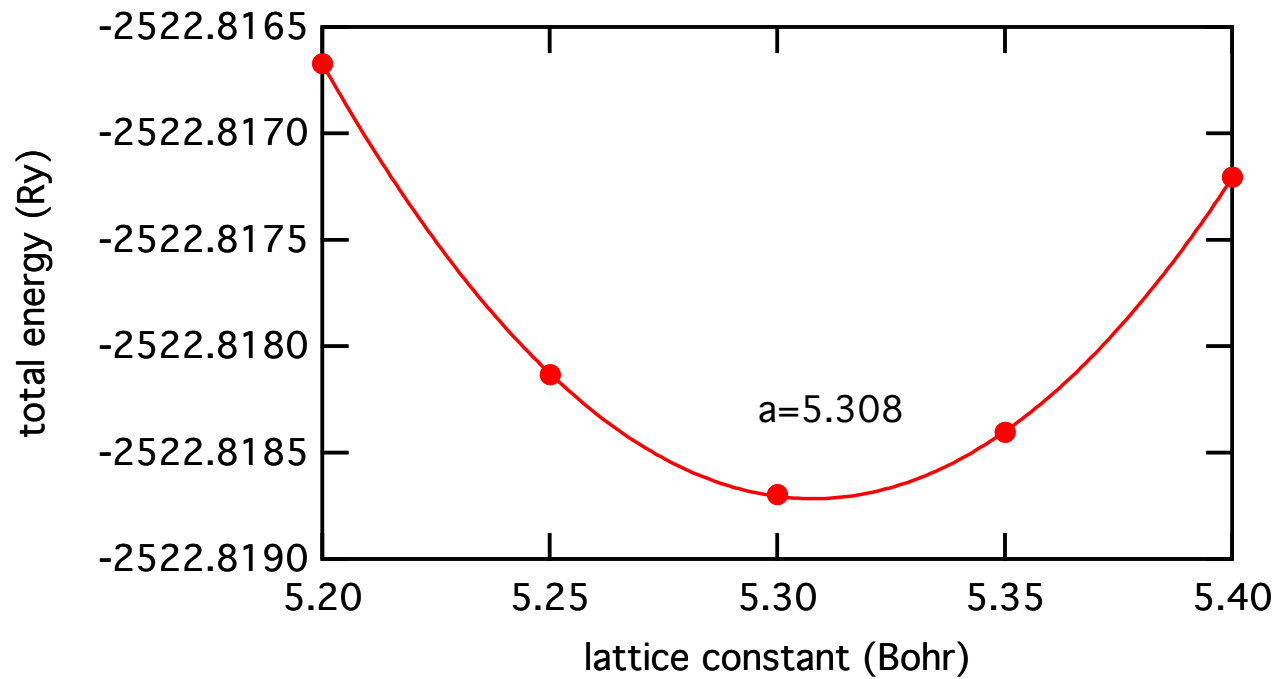
### ■ 不純物系

- Fe中の不純物の超微細磁場

# 平衡格子定数



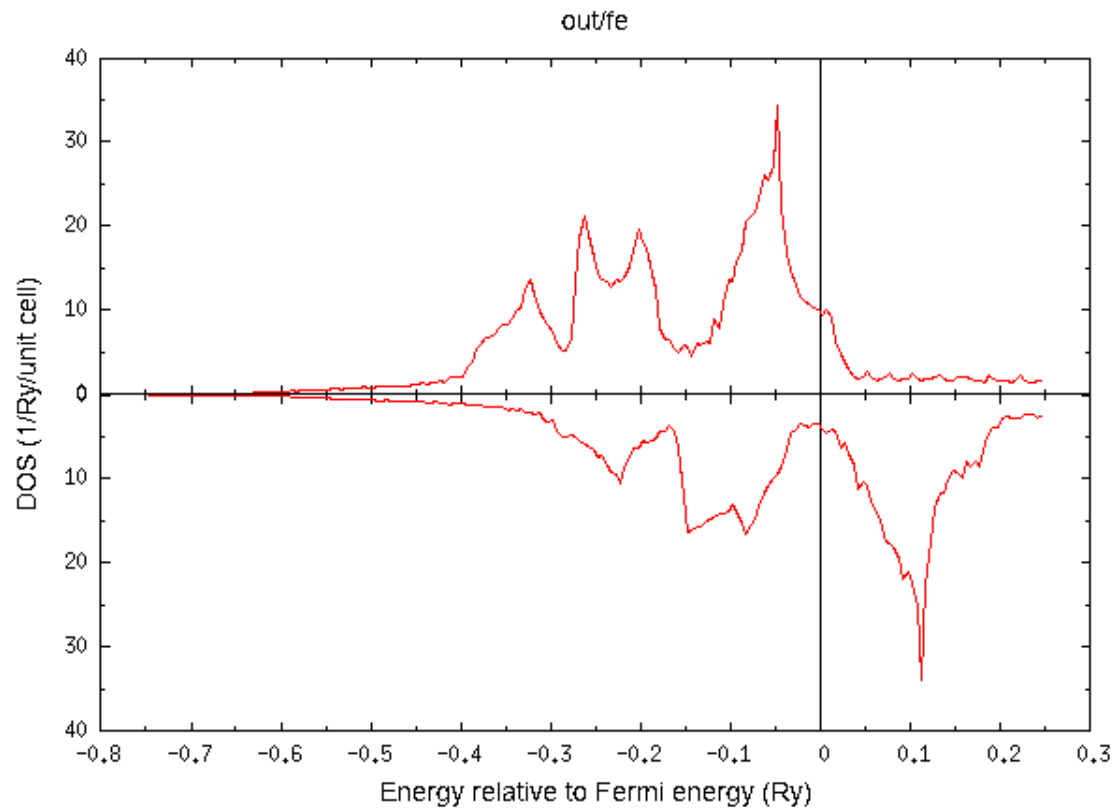
# 平衡格子定数



# 状態密度曲線 (全状態密度)

> gpd out/fe

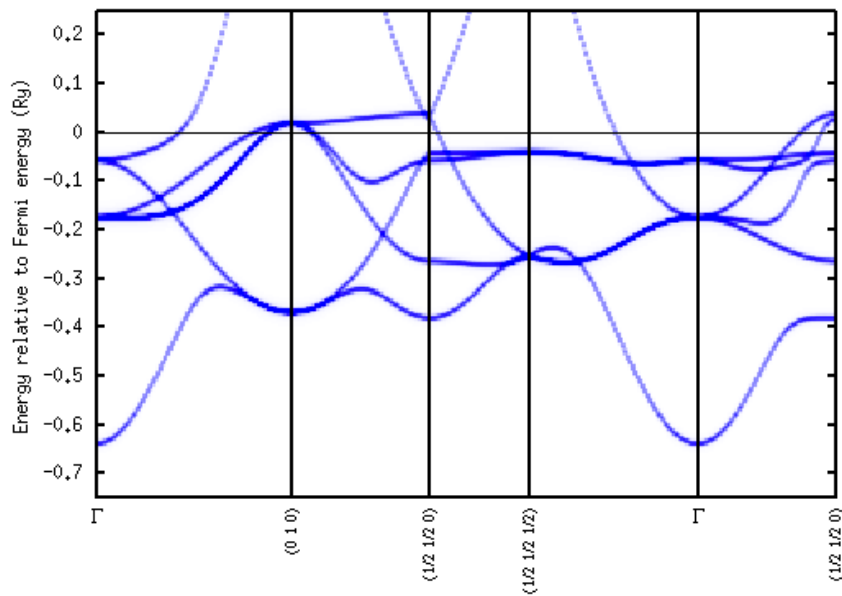
Fe DOS



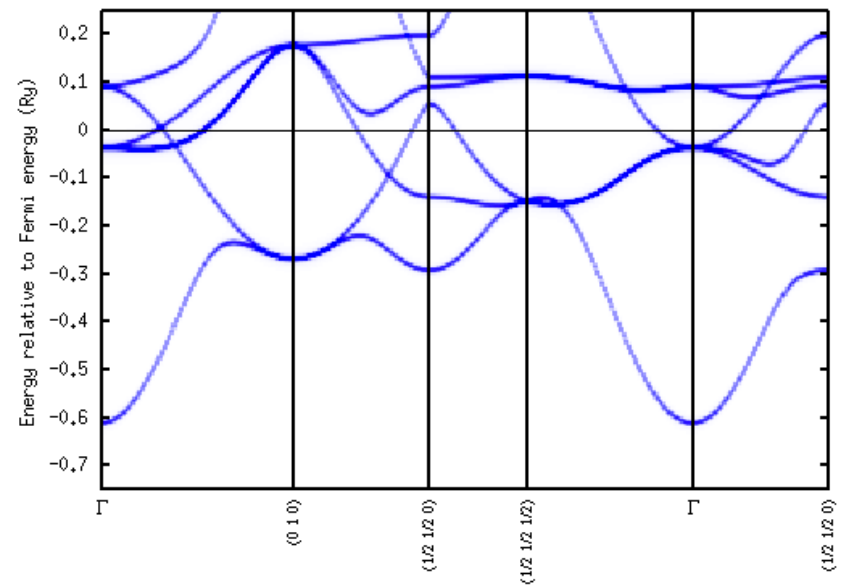
# エネルギー分散

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

Fe spin-up

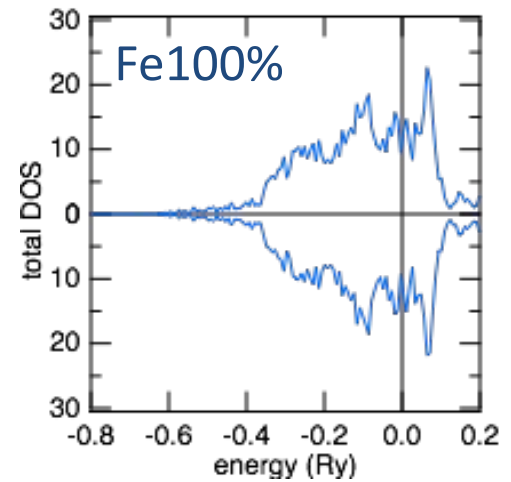
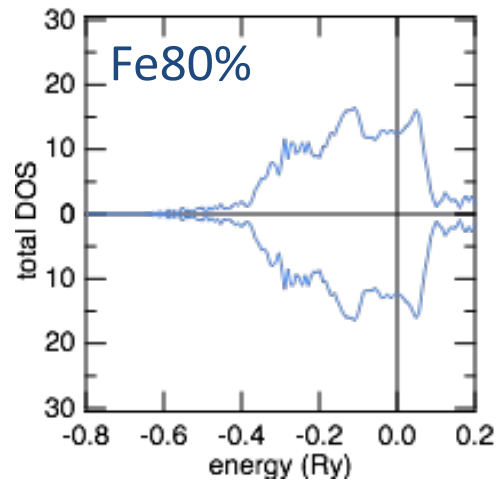
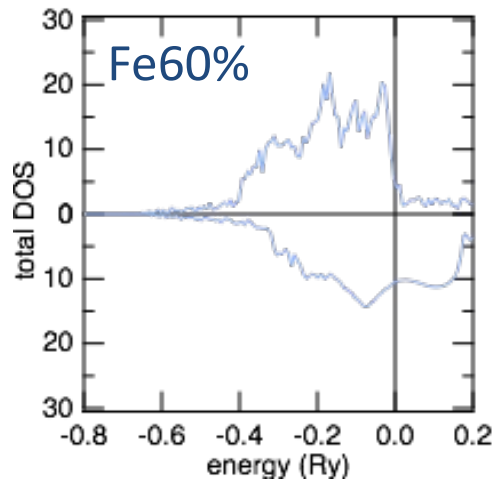
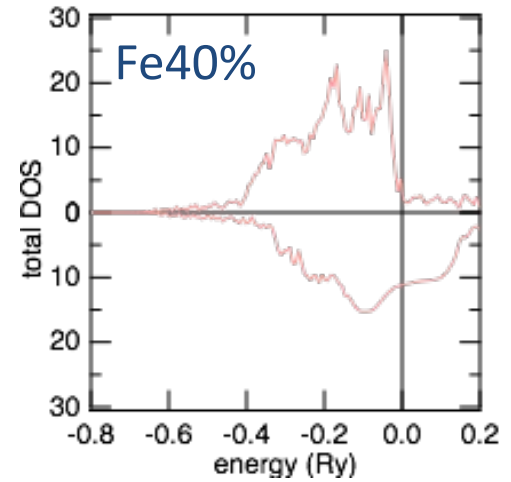
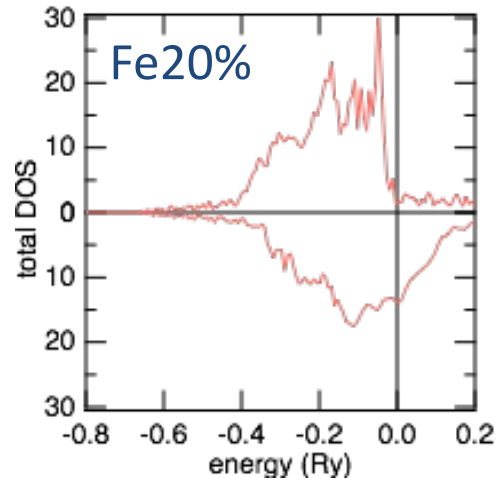
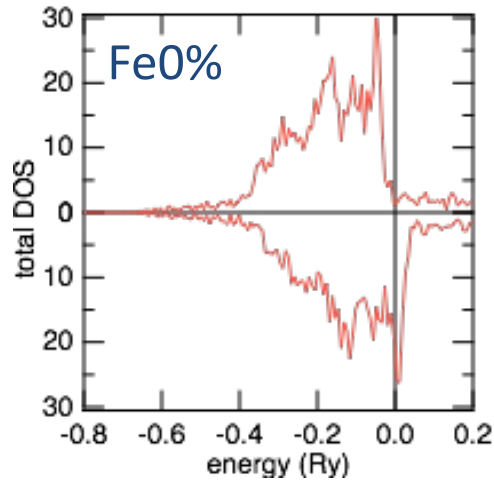


Fe spin-down





# NiFe 合金 (fcc)

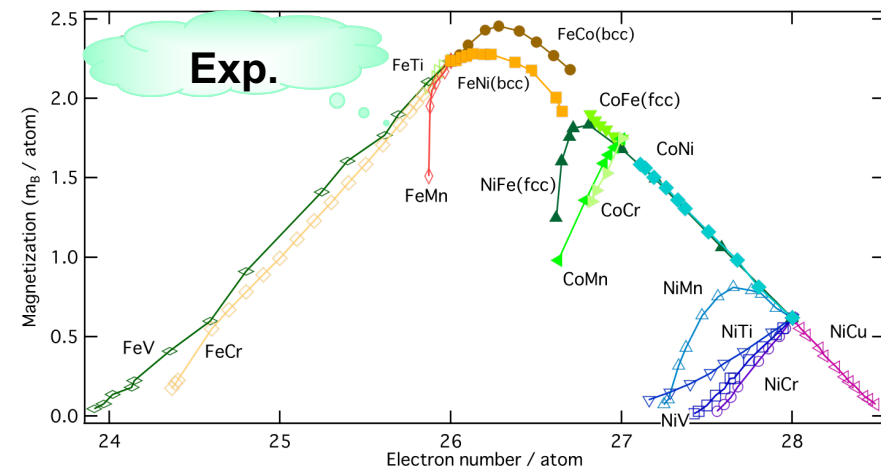
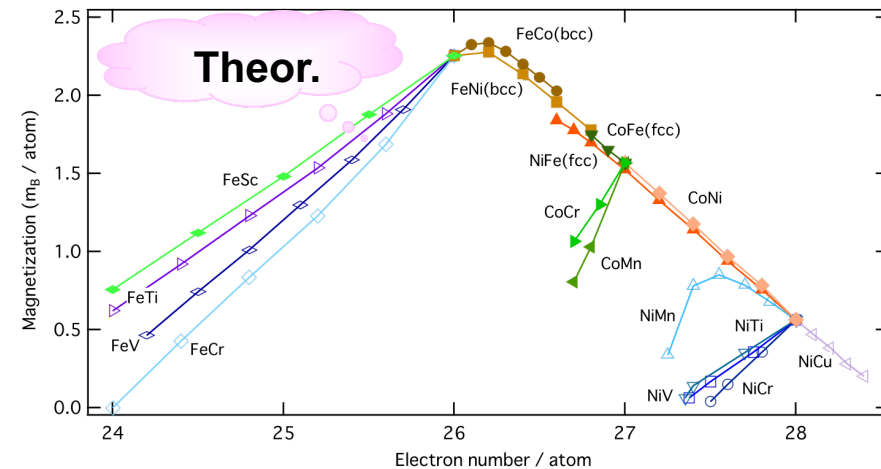


# スレータ・ポーリング曲線

■ 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.

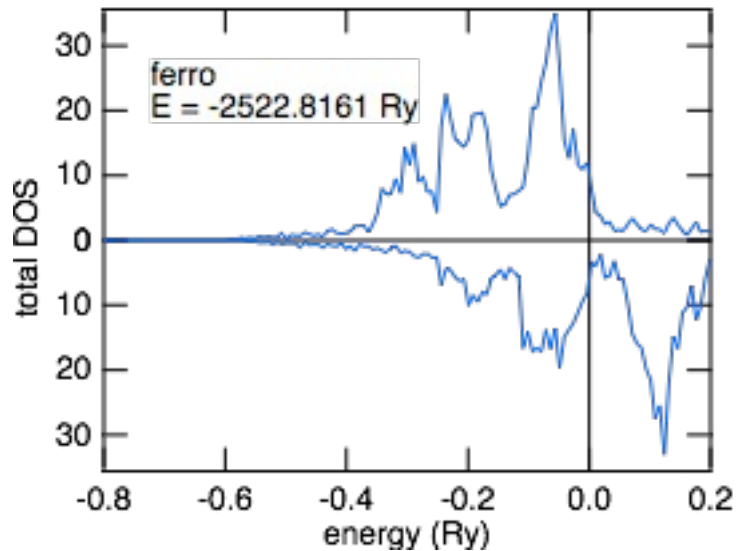


H. Akai, *Hyperfine Interactions* 68 (1991) 3

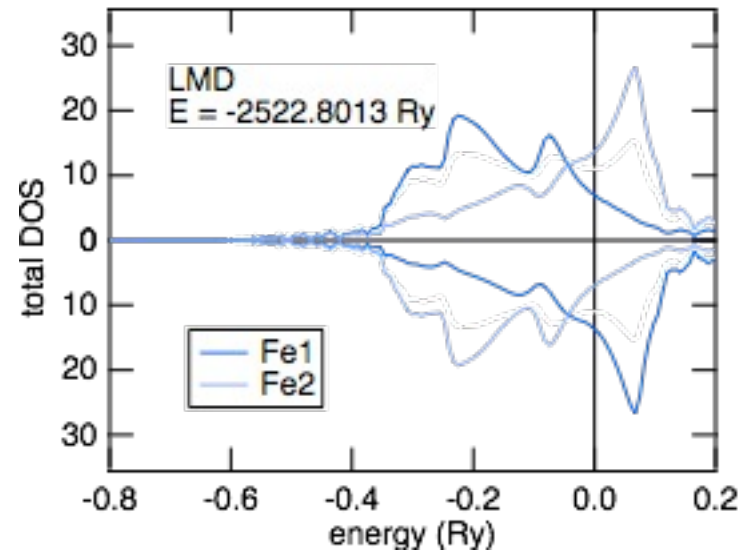
H.P.J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals* (1991)

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

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

実験値: 1044 K