

ナノ高度学際教育研究訓練プログラム  
ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学  
第6回 講義

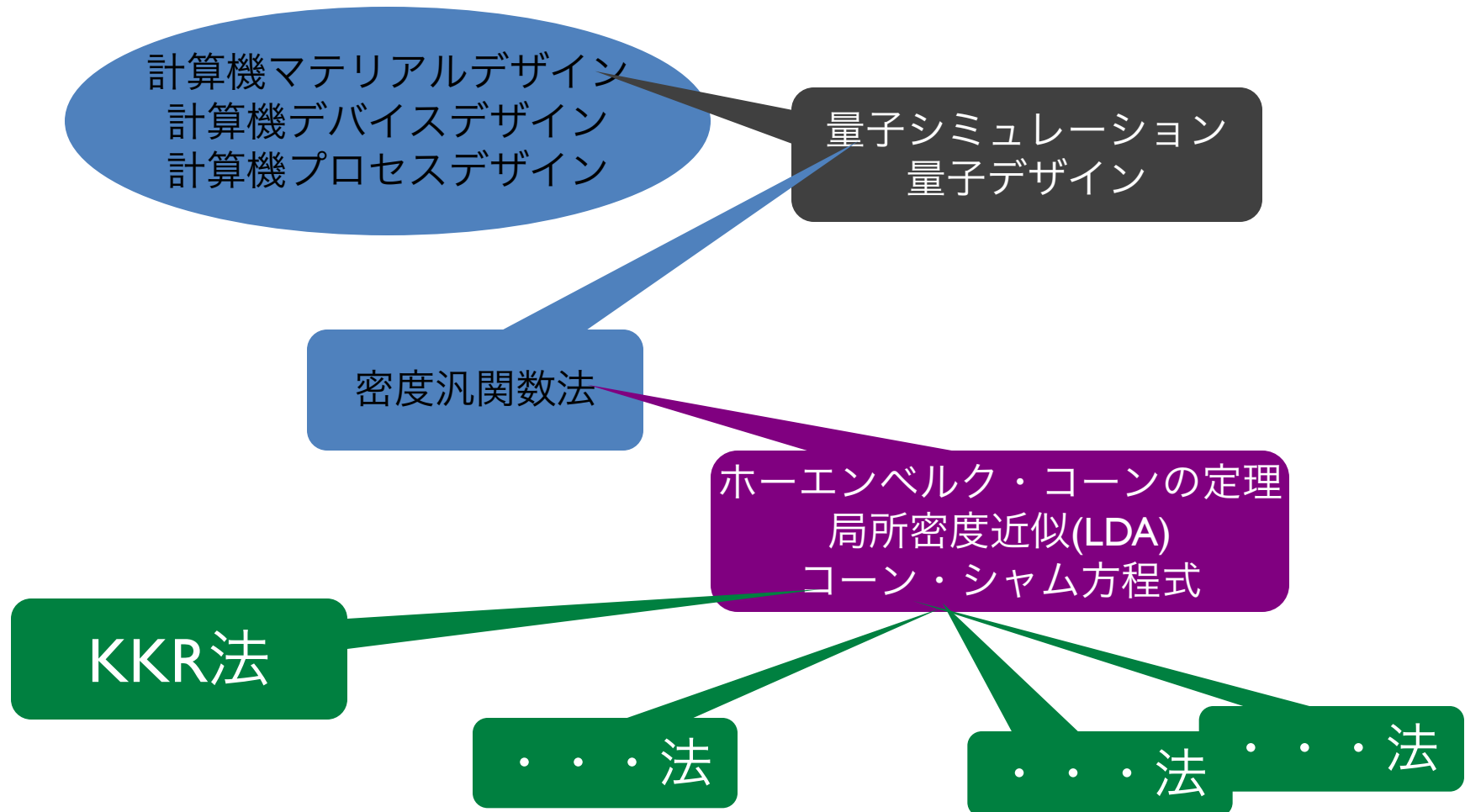
# IA-6-A KKR法の基礎

2024年5月27日 18時～21時  
オンライン配信講義

大阪大学  
赤井久純

# はじめに

KKR法とは何をする方法か



# コーン・シャム方程式（復習）

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

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

（コーン・シャム方程式）

ただし

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

（和は一番エネルギーの低い状態から  $N$  番目までとる）

---

注)  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

# バンド計算

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

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？

一つの方法

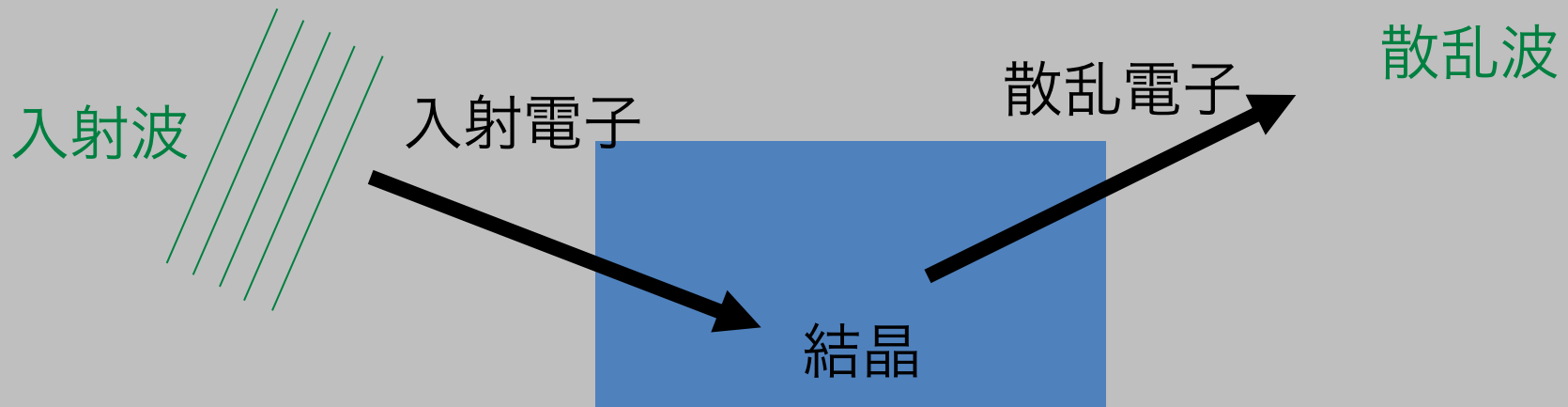
**KKR法**

Korringa-Kohn-Rostoker法

グリーン関数法

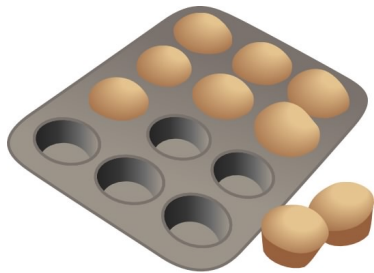
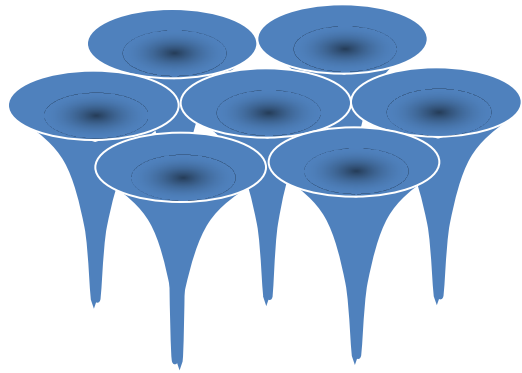
# KKR法

- 散乱波法
- 散乱の定常状態→エネルギー固有値
- プロトタイプはマフィンティン・ポテンシャル模型
- 本質的には散乱を計算→不純物散乱, 不規則散乱等もあつかえる

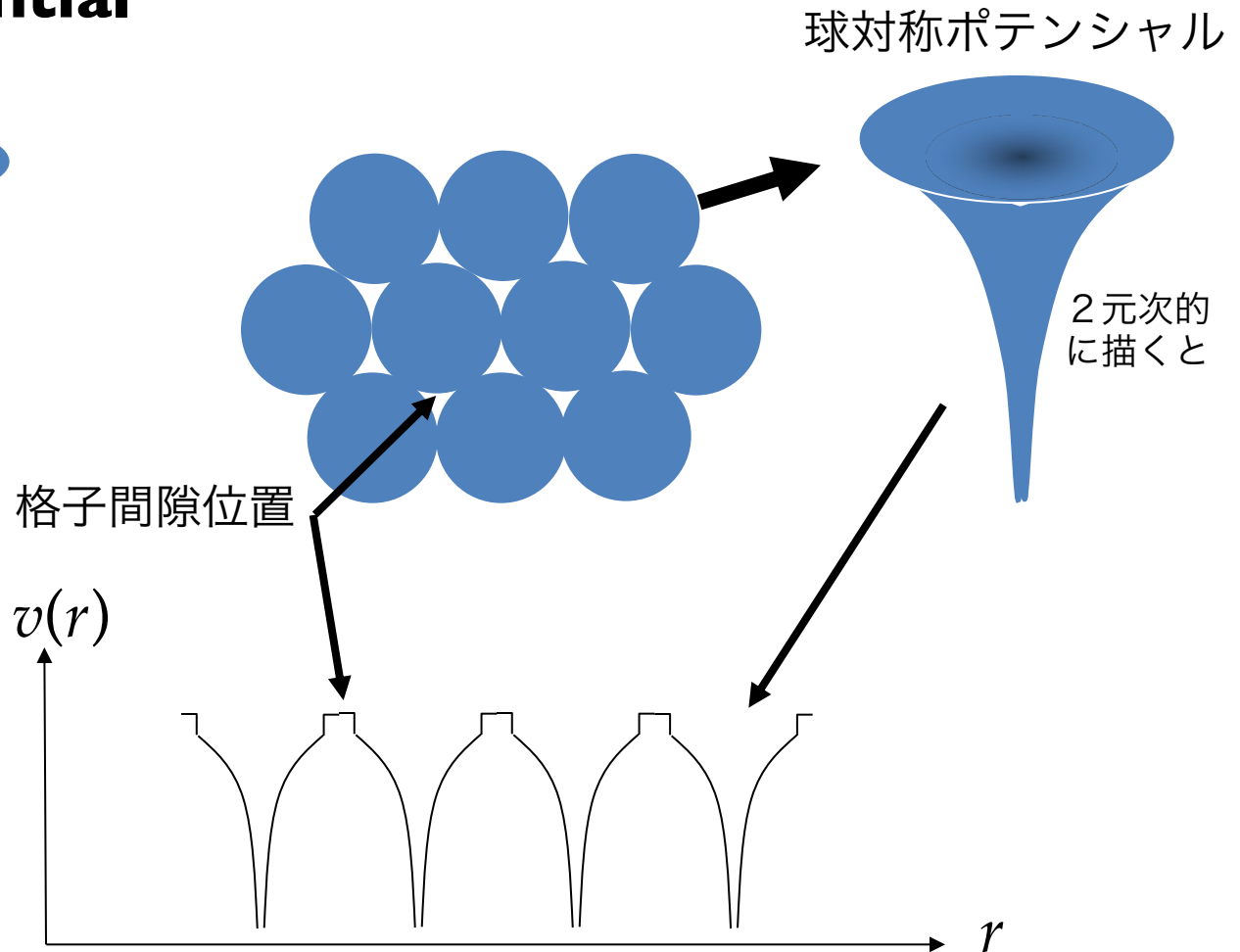


# マフィンティンポテンシャル模型

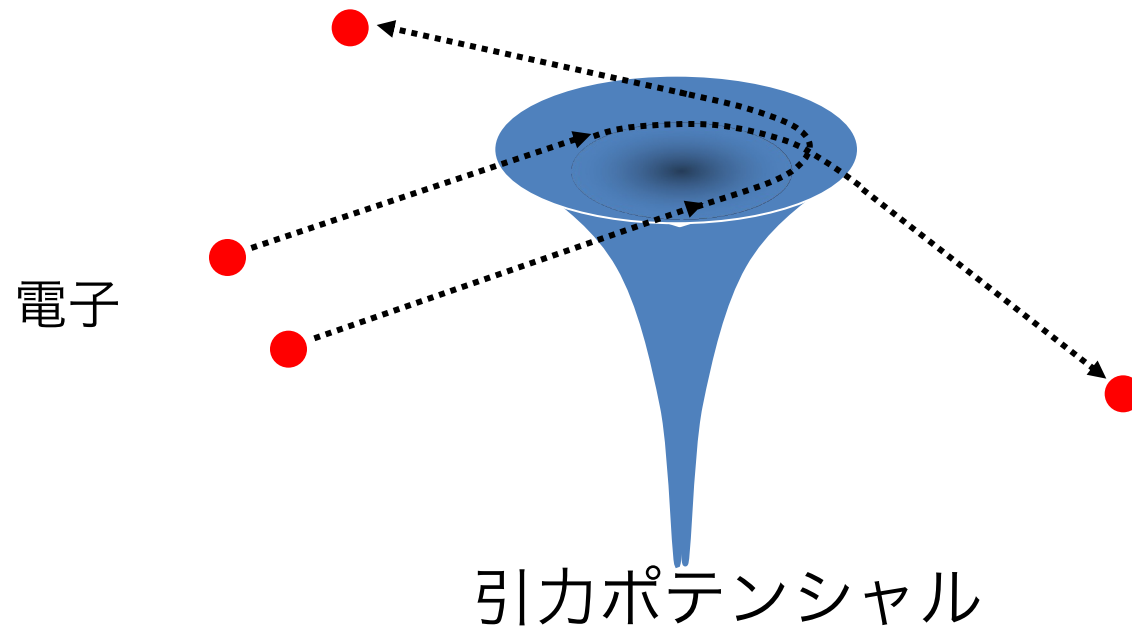
## Muffin-tin potential



**Muffin Tin**



# 電子の散乱



# 量子力学の確率振幅

事象A が起こる確率振幅  $\Psi_A$

事象A が起こる確率  $P_A = |\Psi_A|^2$

事象B が起こる確率振幅  $\Psi_B$

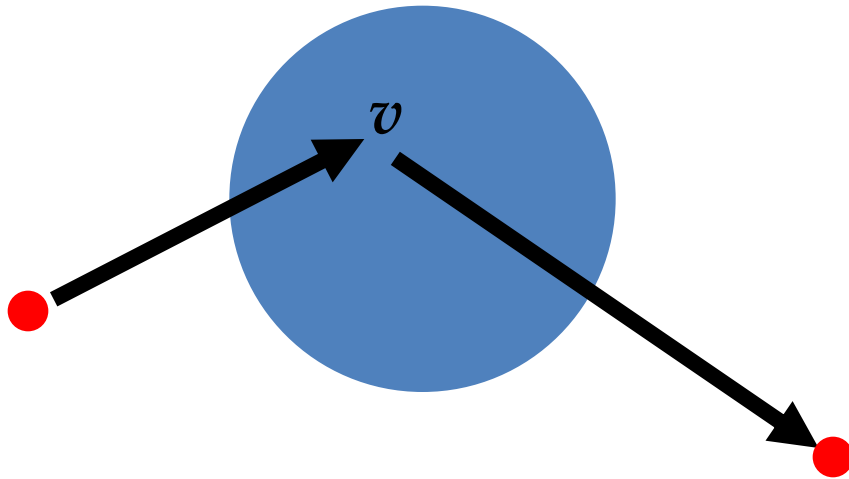
事象A が起こりかつ事象Bが起こる確率振幅  $\Psi_A \Psi_B$

事象A か事象Bが起こる確率振幅  $\Psi_A + \Psi_B$

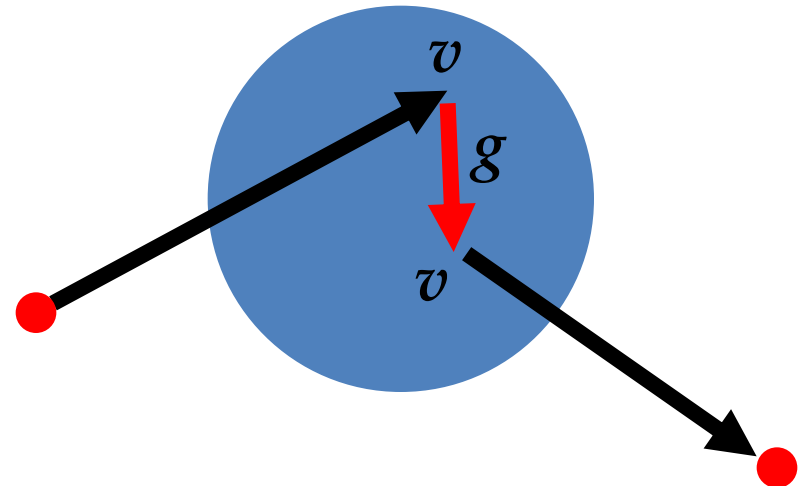


# ポテンシャルによる量子力学的散乱

1回散乱の確率振幅



2回散乱の確率振幅



$g$ : 電子が散乱を受けずに伝搬する確率振幅

$v$ : 電子がポテンシャルによって散乱を受ける確率振幅

1回散乱を受ける、2回散乱を受ける、 $\dots$ ,  $n$ 回散乱を受ける、などの散乱過程がある。

# 電子波 = 確率振幅

ある過程に対する  
全確率振幅

=

互いに区別のつかない  
過程の確率振幅の和

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

その過程が起こる確率

=

確率振幅の絶対値の二乗

$$P = |\Psi|^2$$

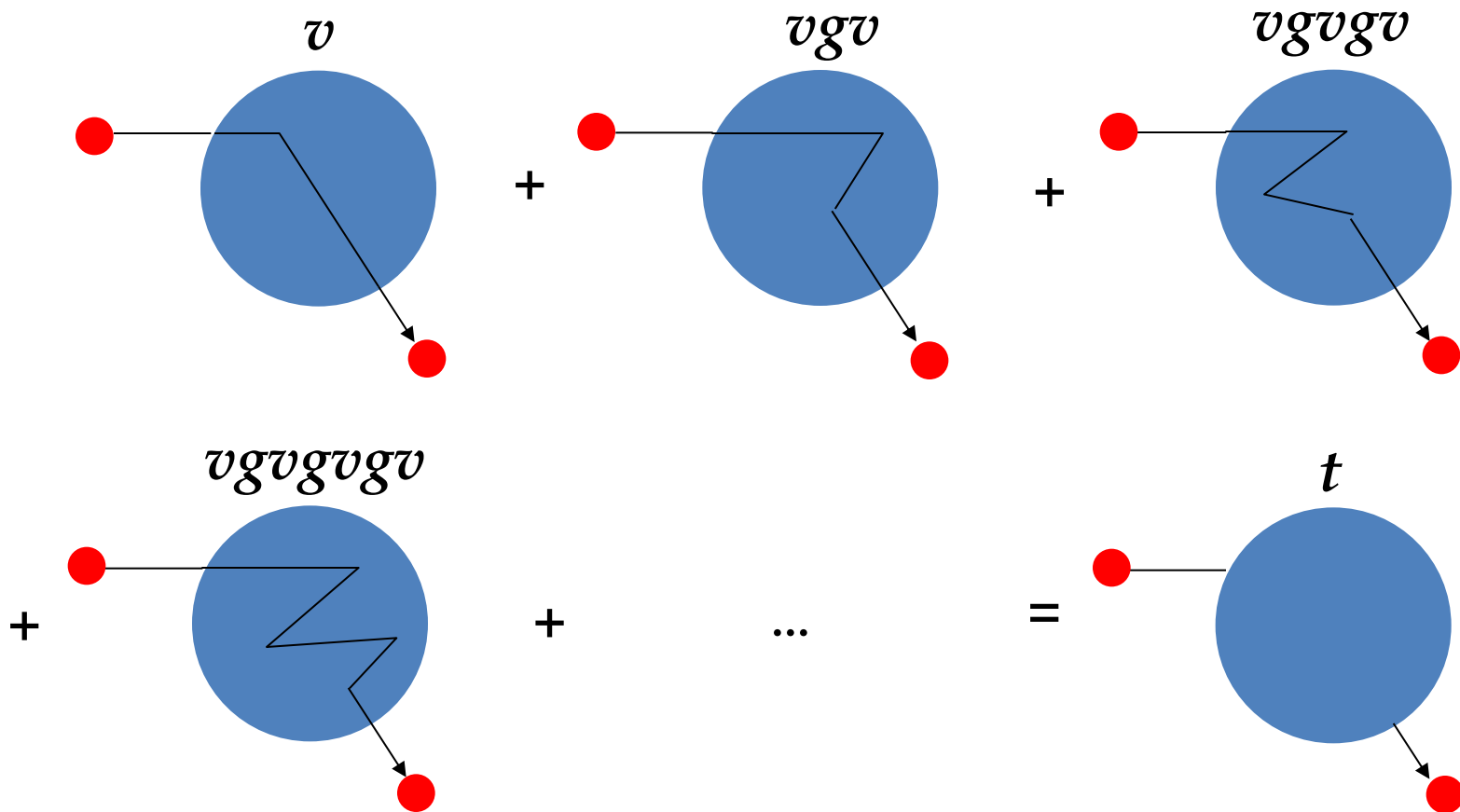
# 量子力学的干渉と確率

どの過程が起こったか区別のつかない二つの過程の確率振幅は互いに干渉する

$$\begin{aligned} P &= |\Psi|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 \\ &= |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + \Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_1 \Psi_2^* \\ &= P_1 + P_2 + \text{干渉項} \end{aligned}$$

互いに干渉する過程が複数個あれば確率振幅はそれらの確率振幅の和になる

# 散乱の $t$ 行列



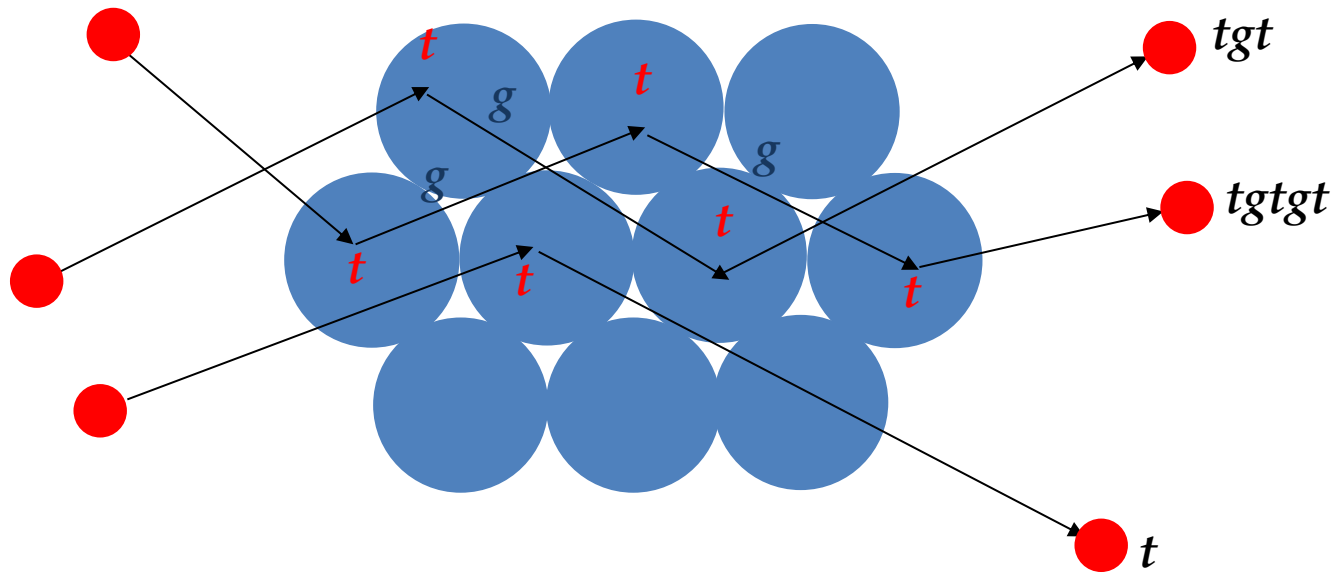
全散乱振幅 = 個々の散乱振幅の和 =  $t$  行列 と呼ぶ

# t 行列の表式

形式的な表式

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

# 多数のポテンシャルによる多重散乱



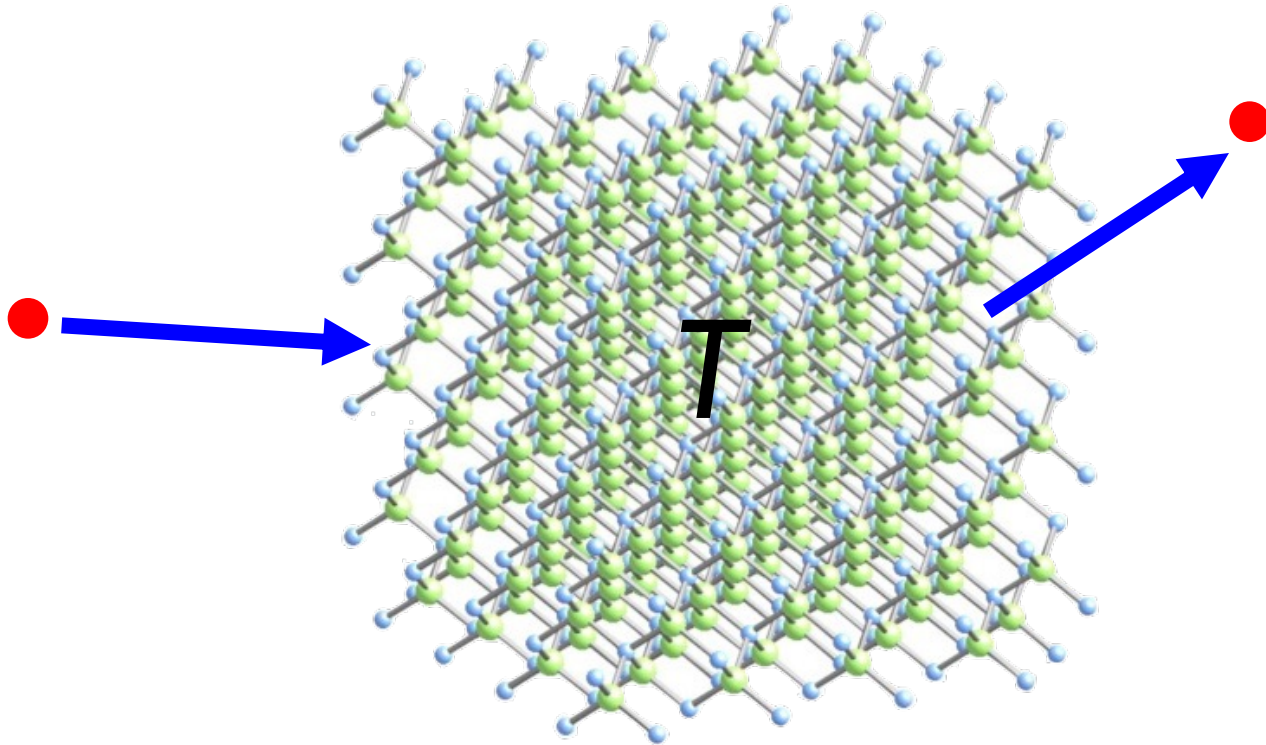
1つのポテンシャルによる散乱は $t$ 行列で表される.  
多重散乱は引き続き他のポテンシャルによって散  
乱される過程. 全散乱振幅はこれらの和.

# 全散乱振幅 $T$

形式的な表式

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

# 結晶による電子の散乱



結晶に入射した電子の散乱振幅は  $T$  で表される



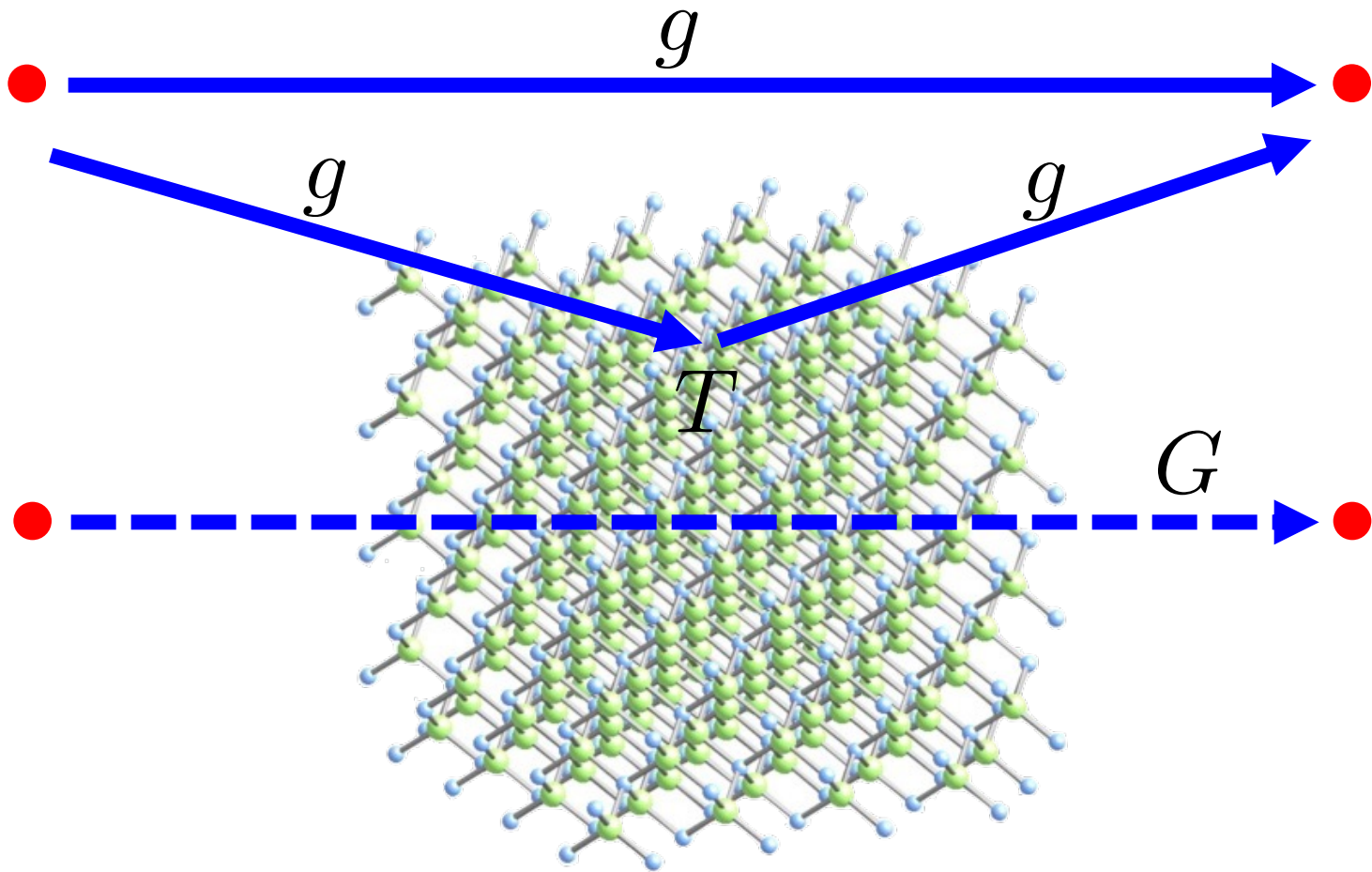
# 電子の伝搬確率振幅



真空中での電子の伝搬の確率振幅

$g$

# 電子の伝搬確率振幅

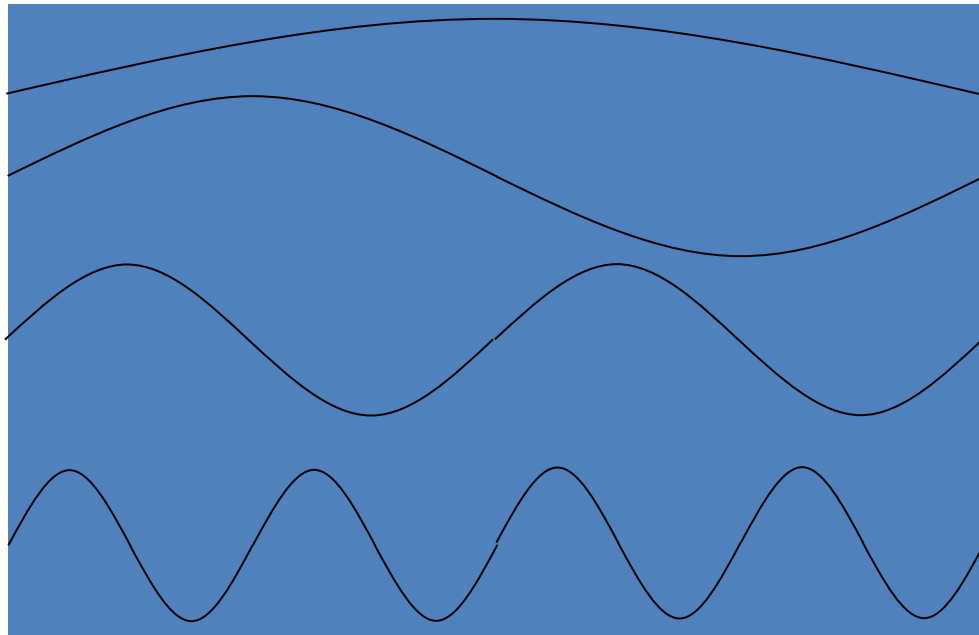


結晶があるときの電子の伝搬の確率振幅

$$G = g + gTg$$

# 散乱の定常状態

結晶の中に電子が閉じ込められている



電子が入射しないのに定常的に電子が存在する

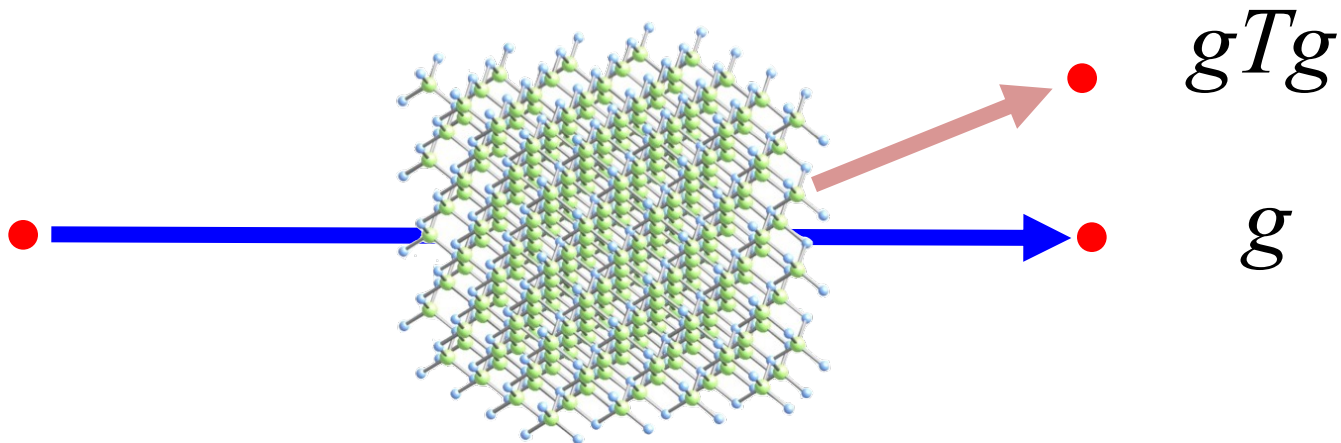
# T行列の発散

$T$  が有限である限り，電子の状態は必ず入射波と散乱波の重ね合わせ．入射波がなければ消える．定常状態ではない．

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

入射電子

散乱電子



# T行列の発散

$T$  が有限である限り定常状態ではない

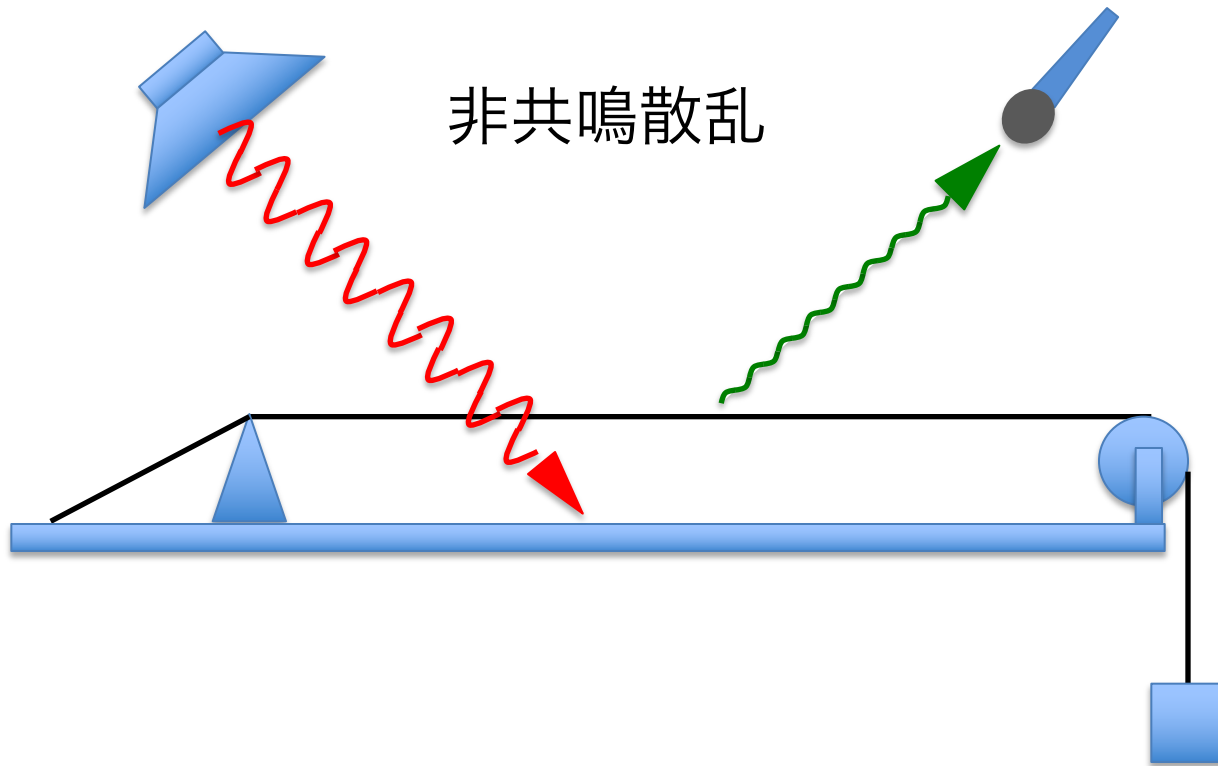


もし電子の定常状態ならば  
 $T$  は有限でない  $\rightarrow$  発散している

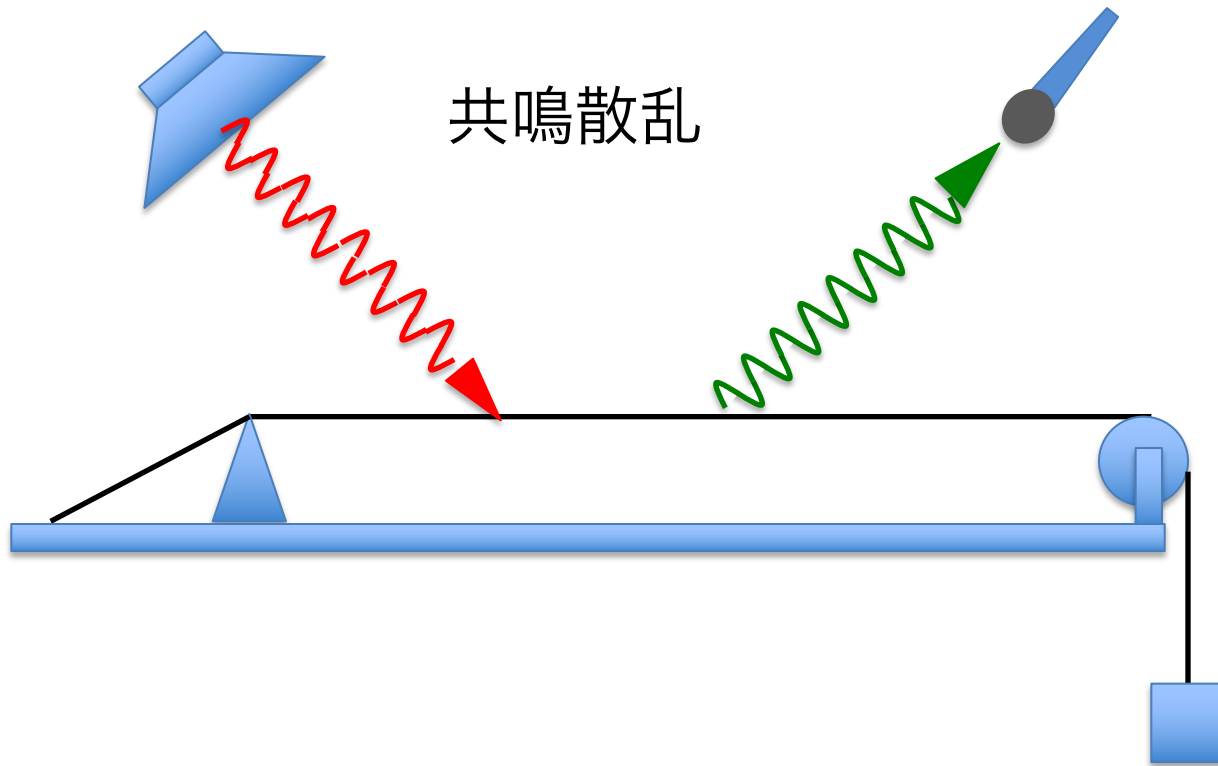
必要条件

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

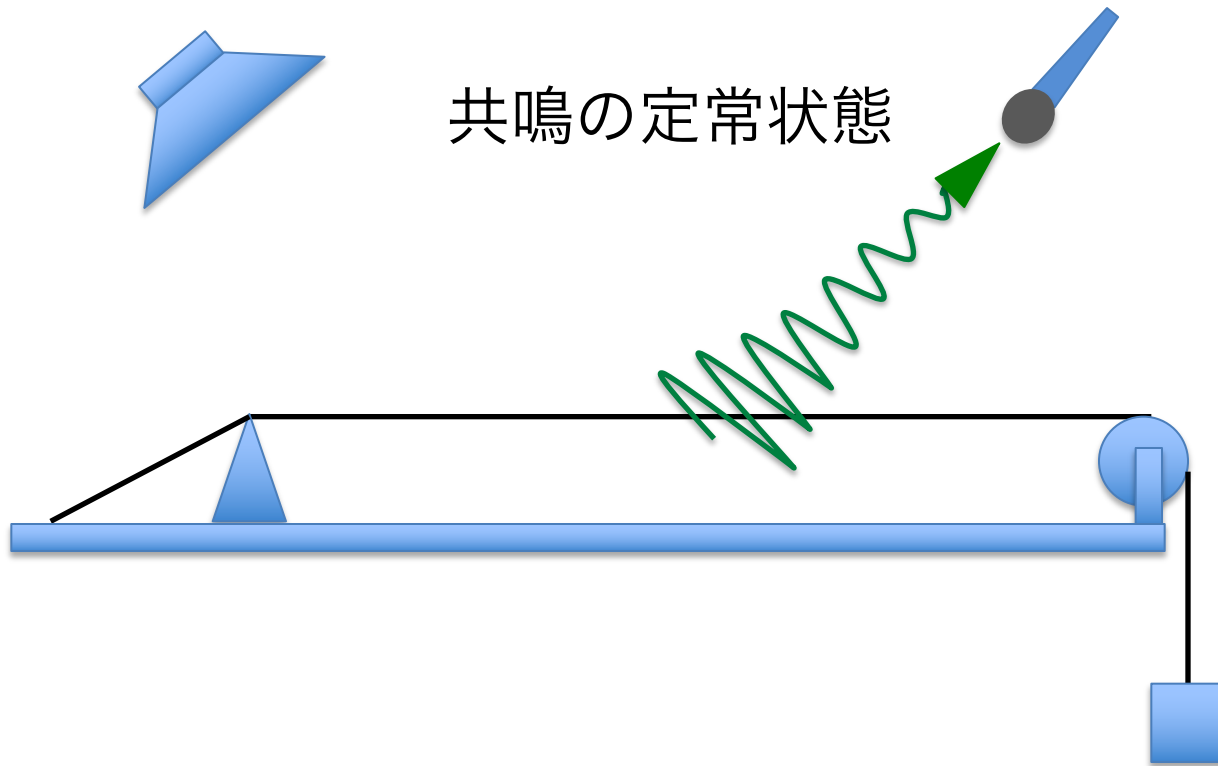
# アナロジー 共鳴



# アナロジー 共鳴



# アナロジー 共鳴





# 定常状態＝エネルギー固有状態

$g$  は結晶中の電子の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  とエネルギー  $E$  の関数  $g = g(E, \mathbf{k})$

$t$  はエネルギー  $E$  の関数  $t = t(E)$

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



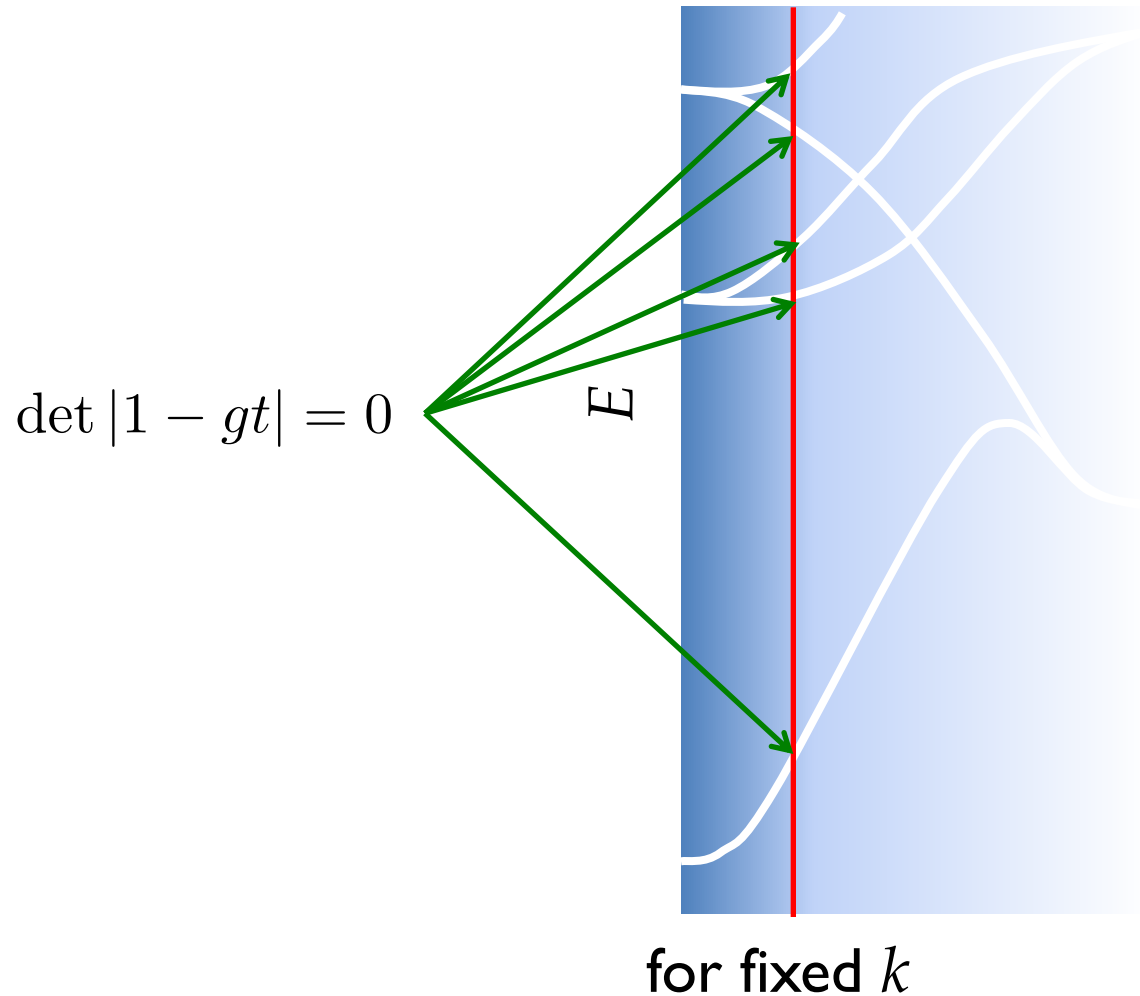
$\mathbf{k}$  を与えた時の  $E$  を決める

$E = E(\mathbf{k})$  エネルギー分散

伝統的なKKRバンド計算の方法

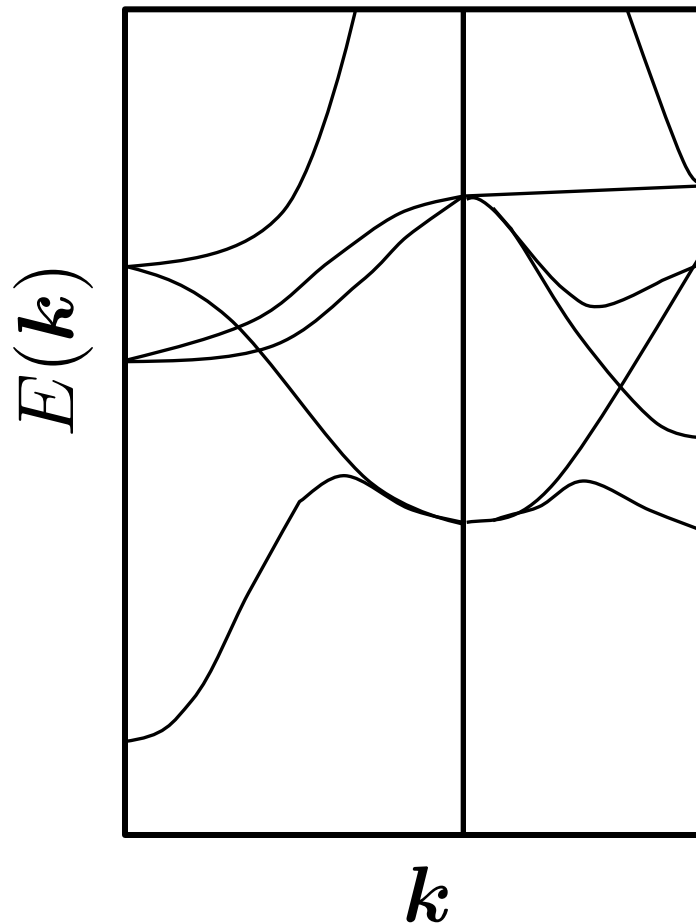
# エネルギー分散関係

与えられた  $k$  に対するエネルギー固有値



# 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



# グリーン関数とは

## 線形微分方程式

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

を解くのに

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

を満たすグリーン関数を求める. 一般解はGを用いて

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

と表される.  $f_0$ は  $Lf_0(r) = 0$  の一般解.

$L$  は線形演算子。例えば、定数倍  
や  $d/dx$ ,  $d^2/dx^2$  などの微分. ハミ  
ルトニアンも線形演算子.

# チェック

$$f(r) = f_0(r) + \int dr' G(r, r') g(r') \text{ を}$$

$$Lf(r) = g(r) \text{ に代入}$$

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

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

$\delta$  関数の定義

$$f(r) \text{ は確かに } Lf(r) = g(r) \text{ を満たす}$$

# グリーン関数の例

静電場

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

対応するグリーン関数は

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

その解は

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

# KKRグリーン関数法

コーン・シャム方程式

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

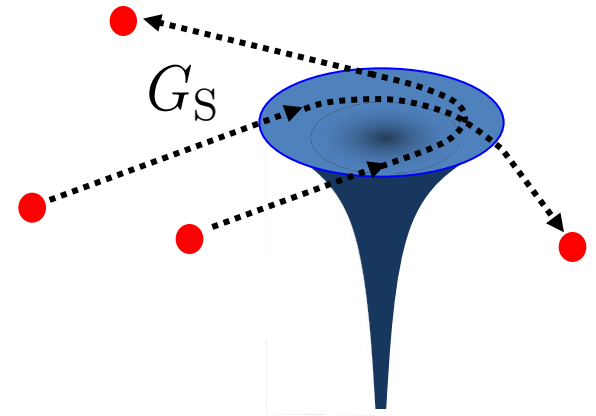
に対するグリーン関数 $G$ を考える

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

# 結晶中のグリーン関数の計算

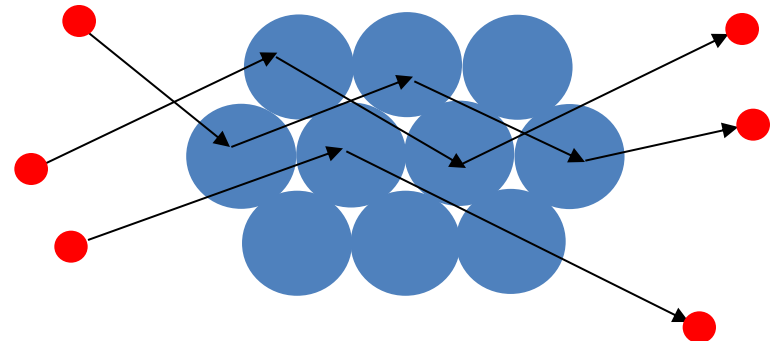
$$G = G_S + G_B \quad \leftarrow \quad 2 \text{ 個の部分に分解}$$

$G_S$  : 一つのポテンシャルだけがあるときのグリーン関数



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

多重散乱の効果



$G_S$ ,  $g$  は計算できる.  $T$  は KKR で計算できる.



# グリーン関数が分かれば何が良いか

グリーン関数  $G$  の定義

$$(z - H)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1)$$

$G$  をコーン・シャム方程式の固有関数により展開

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_k C_k(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (2)$$

(2) を (1) に代入

$$\begin{aligned} & (z - H) \sum_k C_k(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}) \\ &= \sum_k C_k(\mathbf{r}') (z - \varepsilon_k) \varphi_k(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned}$$

# 展開係数の決定

両辺に  $\varphi_k^*$  をかけて積分

$$\begin{aligned}\sum_{k'} C_{k'}(\mathbf{r}') (z - \varepsilon_{k'}) \int d\mathbf{r} \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \\ = \int d\mathbf{r} \varphi_k^*(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\end{aligned}$$

固有関数の直交性から

$$C_k(\mathbf{r}) = \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r})}{z - \varepsilon_k}$$

# グリーン関数の展開

この展開係数を用いて

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

グリーン関数を使うときの重要な関係

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

P.P.は積分の主値

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

# グリーン関数のスペクトル表示

この関係を使うと

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

$\mathbf{r} = \mathbf{r}'$  とすれば状態密度になる

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

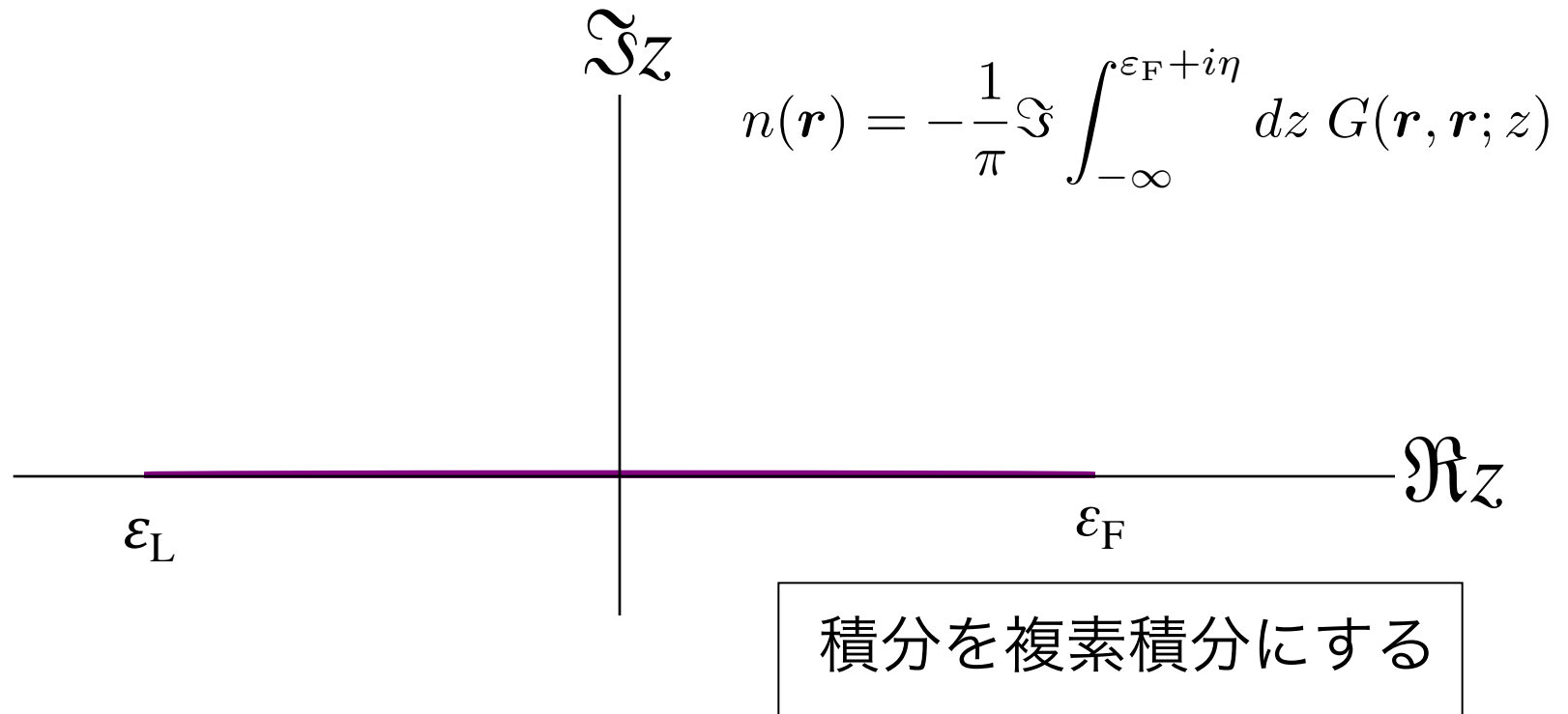
# 状態密度の表示

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

したがって電子密度は

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

# 複素エネルギーを考えると便利

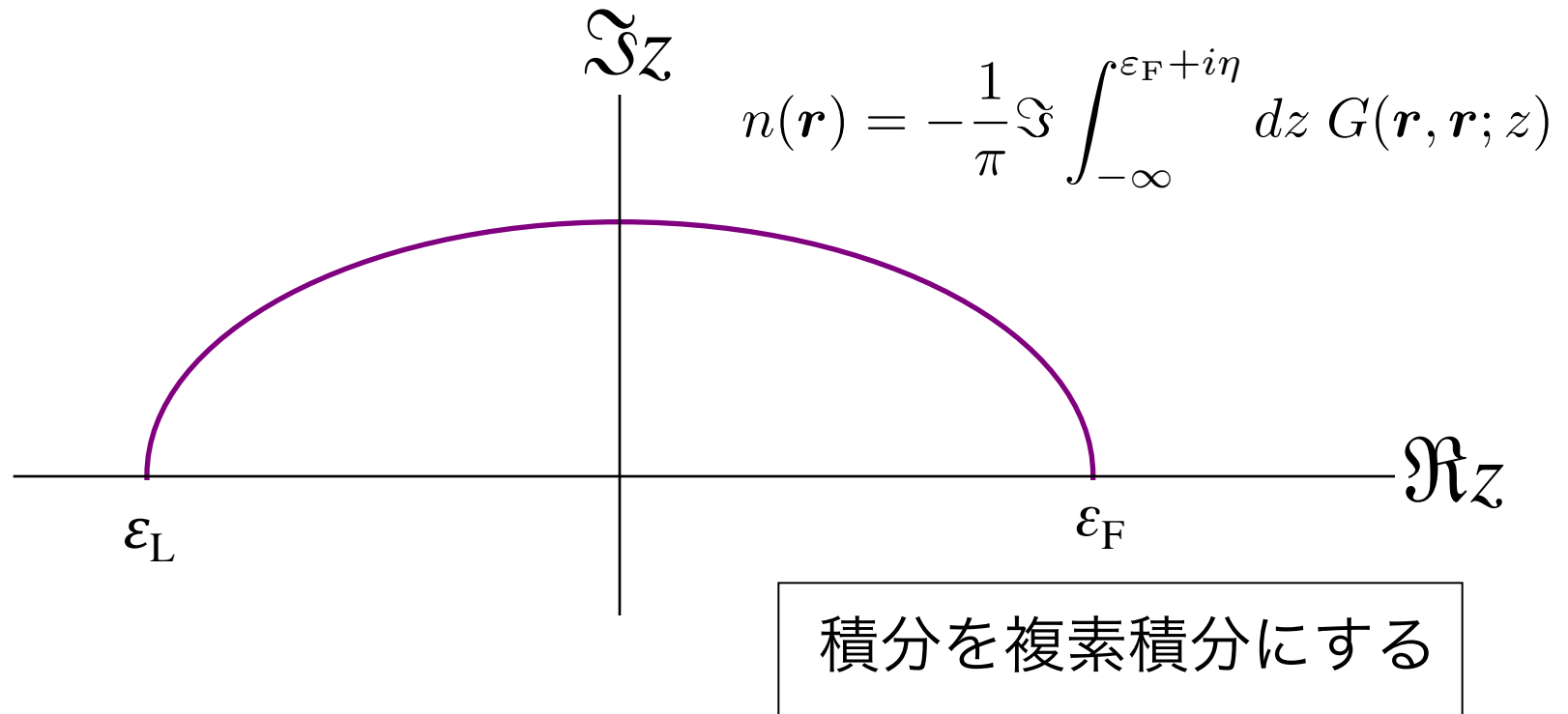


なぜ複素積分にするのか？

デルタ関数の和  $\longrightarrow$  Lorentzianの和

$\longrightarrow$  数値積分可能

# 複素エネルギーを考えると便利

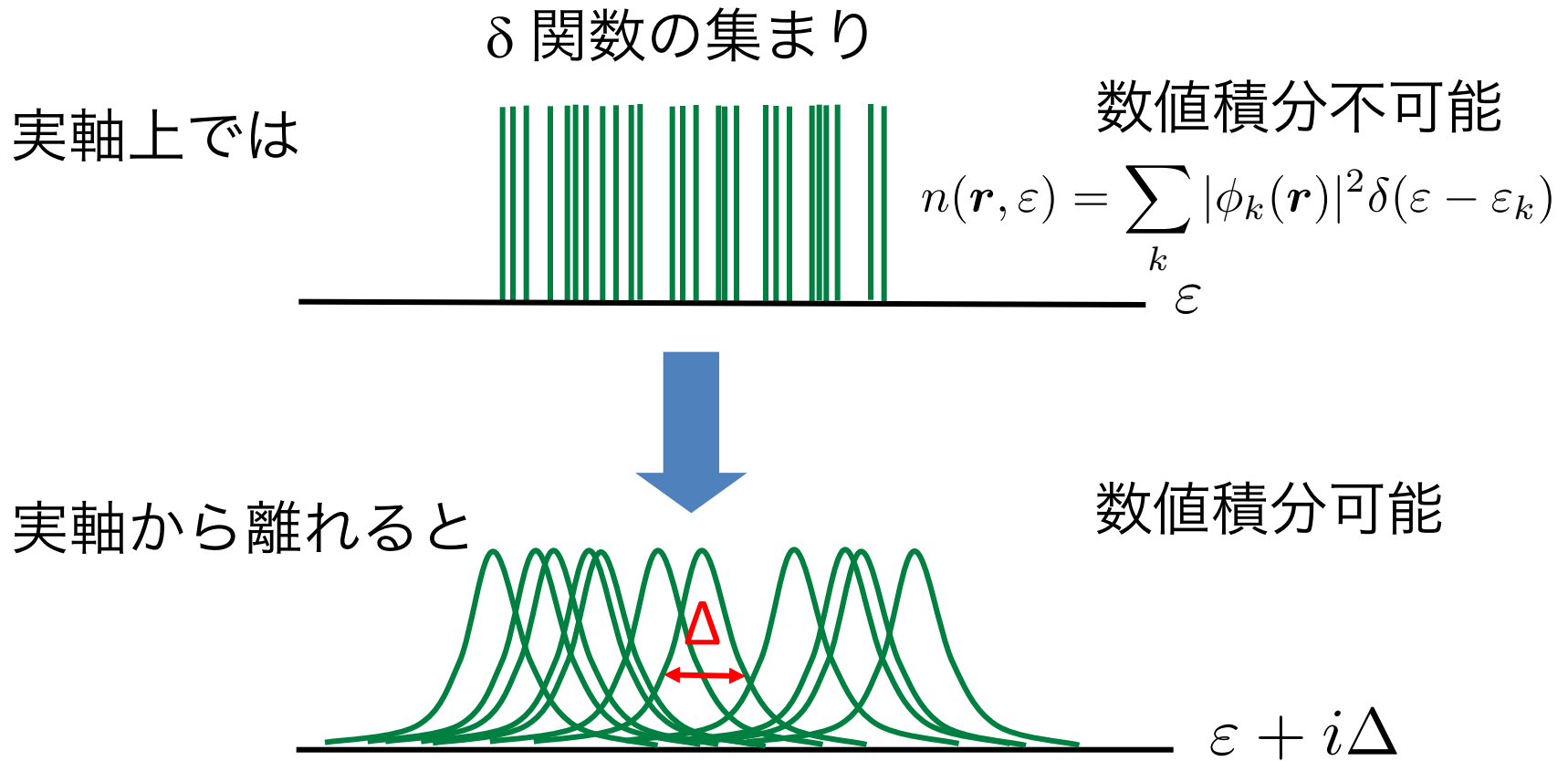


なぜ複素積分にするのか？

デルタ関数の和  $\longrightarrow$  Lorentzianの和

$\longrightarrow$  数値積分可能

# 複素エネルギーに対するスペクトル





# グリーン関数さえ求まれば良い

密度汎関数法で決まるのは電荷・スピン密度およびそれによって直接決まる物理量. それ以外の量は二義的な意味しか持たない.

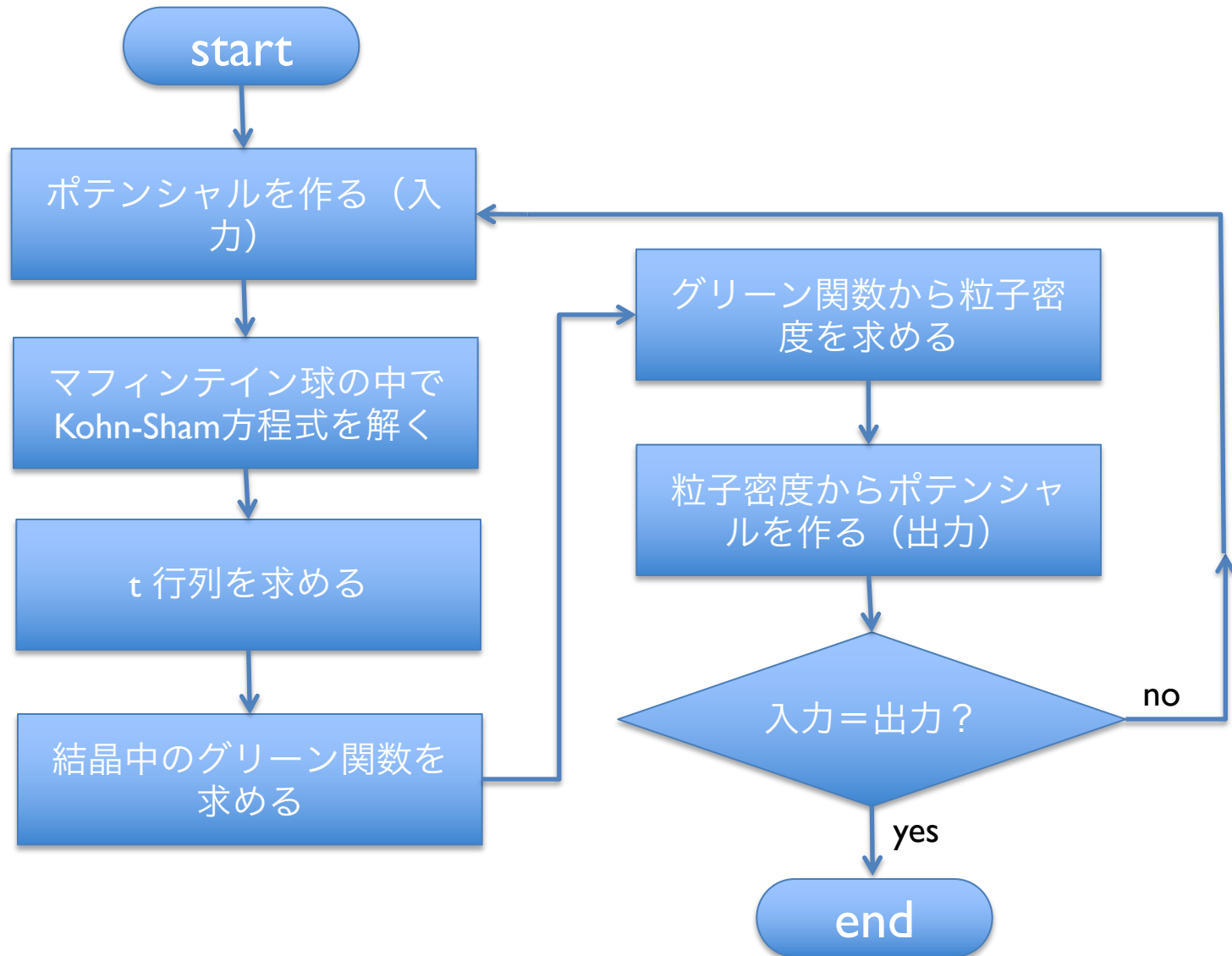


グリーン関数のエネルギー積分

例えば、コーン・シャム方程式のエネルギー固有値や状態密度は実際の物理量ではない

固有値方程式を解かずに済ませることができる

# KKRグリーン関数法の手順



# 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  $9 \times 9$

( $t$ -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)

# まとめ

- KKR法の基本的な考え方
- グリーン関数法への展開
- 密度の直接計算一波動関数を用いない方法
- KKR法によってのみ可能な応用

KKRやKKR-CPA計算が可能なプログラムパッケージ

**AkaiKKR**

**MACHIKANEYAMA2001**

が公開されている。akaikkr で検索すればすぐ見つかる。

(<http://kkp.issp.u-tokyo.ac.jp>)