

# KKR法の応用とFPKKR法

東京大学物性研究所

赤井久純

ミュンヘン大学

小倉昌子

# Contents

---

- ▶ はじめに
- ▶ 不純物問題とCPA
- ▶ フルポテンシャルKKR法
- ▶ その他の拡張
- ▶ まとめ

# Contents

---

- ▶ はじめに
- ▶ 不純物問題とCPA
- ▶ フルポテンシャルKKR法
- ▶ その他の拡張
- ▶ まとめ

# はじめに

---

- ▶ KKRグリーン関数法
  - ▶ 散乱問題に基づいている。
  - ▶ グリーン関数を計算する。

ここでは、KKR法ならではの計算手法とその応用について紹介する。

# グリーン関数を求めることの利点

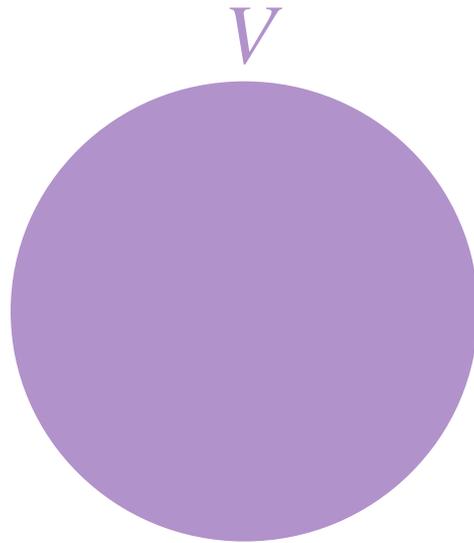
---

- ▶ 一電子グリーン関数が求めれば、全ての一電子物理量が記述できる。
- ▶ 摂動を厳密に取り扱うことができる。  
--- 散乱問題、不純物問題などに最適。
- ▶ 固有値問題を解く必要がない。
  - ▶ 行列の対角化が必要ない。
  - ▶ 高速計算。
  - ▶ 高精度。

# KKR法のおさらい

---

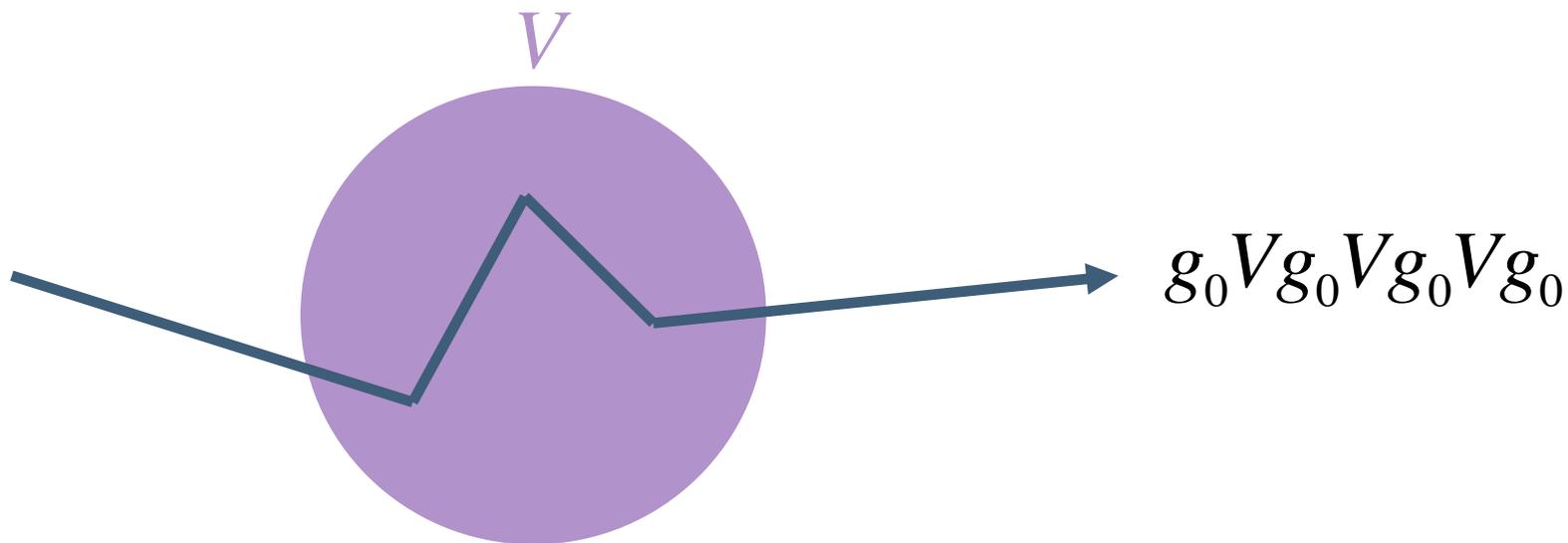
## ▶ 1ポテンシャルの場合



# KKR法のおさらい

---

## ▶ 1ポテンシャルの場合

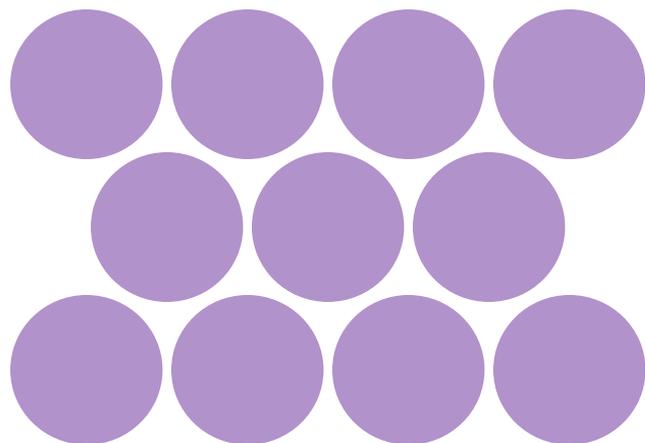


$$\begin{aligned} g &= g_0 + g_0 V g_0 + g_0 V g_0 V g_0 + g_0 V g_0 V g_0 V g_0 + \dots \\ &= g_0 + g_0 t g_0 \end{aligned}$$

# グリーン関数法のおさらい

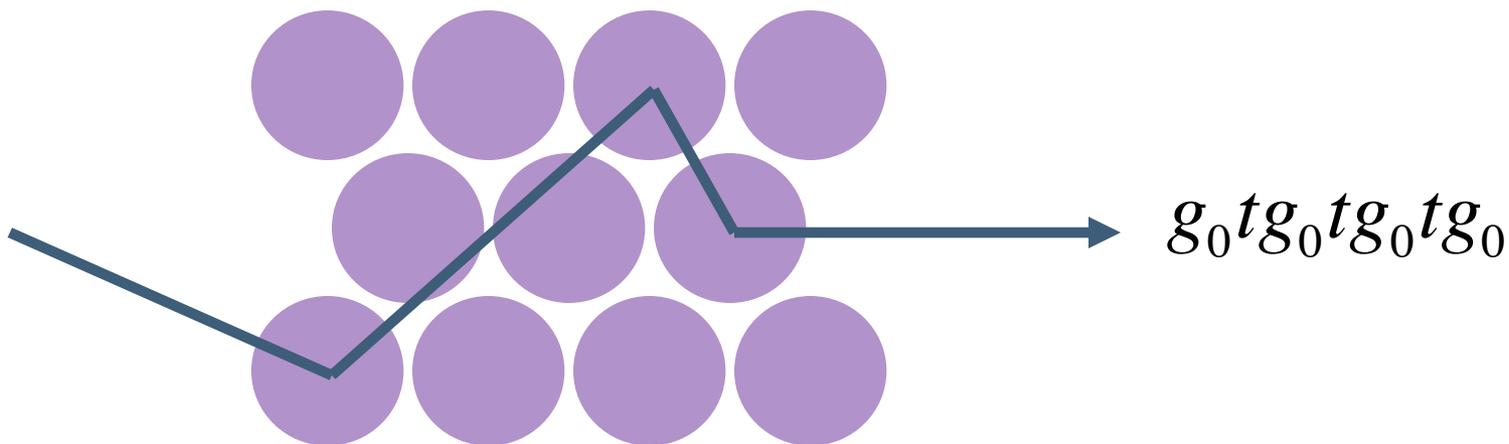
---

## ▶ 多重散乱



# グリーン関数法のおさらい

## ▶ 多重散乱



$$\begin{aligned} G &= g_0 + g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 t g_0 + \dots \\ &= g_0 + g_0 T g_0 \\ &= g_0 [1 - t g_0]^{-1} \end{aligned}$$

# Contents

---

- ▶ はじめに
- ▶ **不純物問題とCPA**
- ▶ フルポテンシャルKKR法
- ▶ その他の拡張
- ▶ まとめ

# 不純物問題とCPA

---

## ▶ 不純物問題

- ▶ 系にひとつの不純物が入った場合の電子状態を計算する。

## ▶ CPA (Coherent Potential Approximation)

- ▶ 不規則に並んだ不純物をシミュレートする。

- ▶ いずれもグリーン関数法でのみ可能。

# 不純物問題

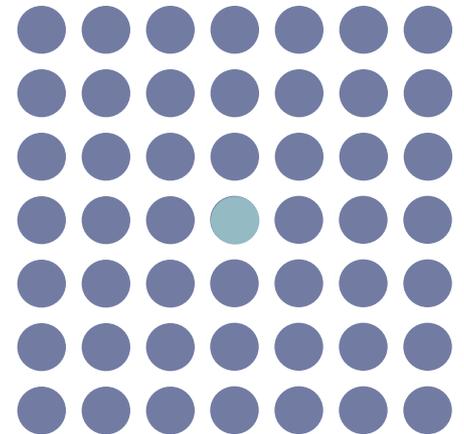
---

- ▶ 母体のグリーン関数を求める。

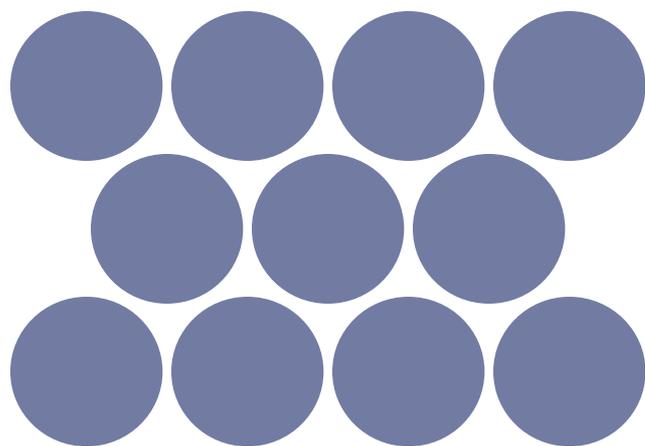
$$\tilde{G} = g_0 [1 - t_{\text{host}} g_0]^{-1}$$

- ▶ 不純物に置き換えたらどんな散乱が起こるかを考える。

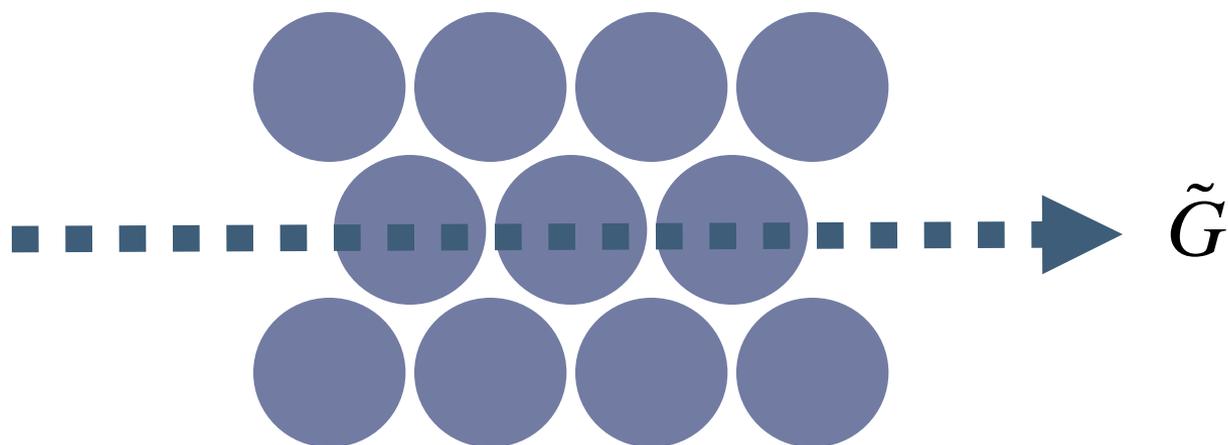
$$G = \tilde{G} [1 - (t_{\text{impurity}} - t_{\text{host}}) \tilde{G}]^{-1}$$



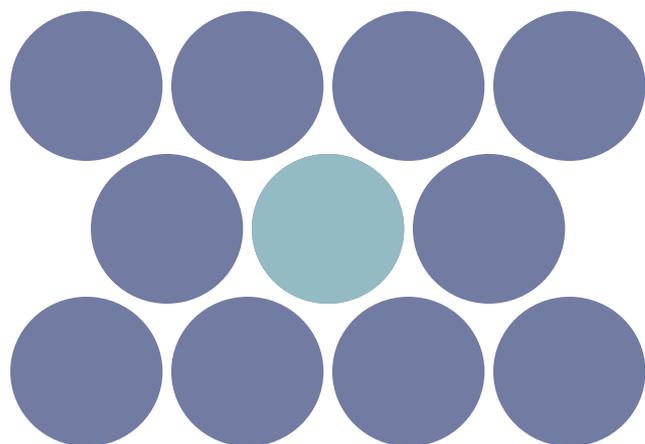
# 不純物系での多重散乱



# 不純物系での多重散乱

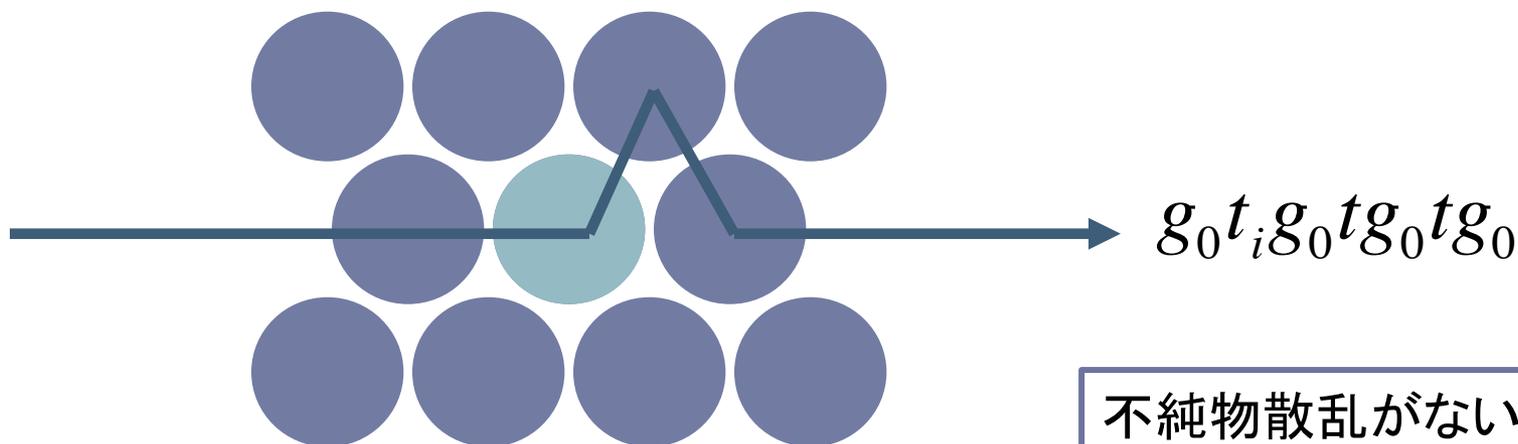


# 不純物系での多重散乱



# 不純物系での多重散乱

最初に一回だけ不純物で散乱されるとすると  
不純物散乱がないときとの差は



不純物散乱がないときとの差を見る

$$g_0 t_i g_0 + g_0 t_i g_0 t g_0 + g_0 t_i g_0 t g_0 t g_0 + \dots$$

$$-(g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 t g_0 + \dots)$$

$$= g_0 t_i (g_0 + g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 + \dots)$$

$$-g_0 t (g_0 + g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 + \dots) = g_0 (t_i - t) \tilde{G}$$

# 不純物系での多重散乱

2回目だけ不純物で散乱されるとするとその差は

$$g_0 t g_0 (t_i - t) \tilde{G}$$

3回目だけ不純物で散乱されるとするとその差は

$$g_0 t g_0 t g_0 (t_i - t) \tilde{G}$$

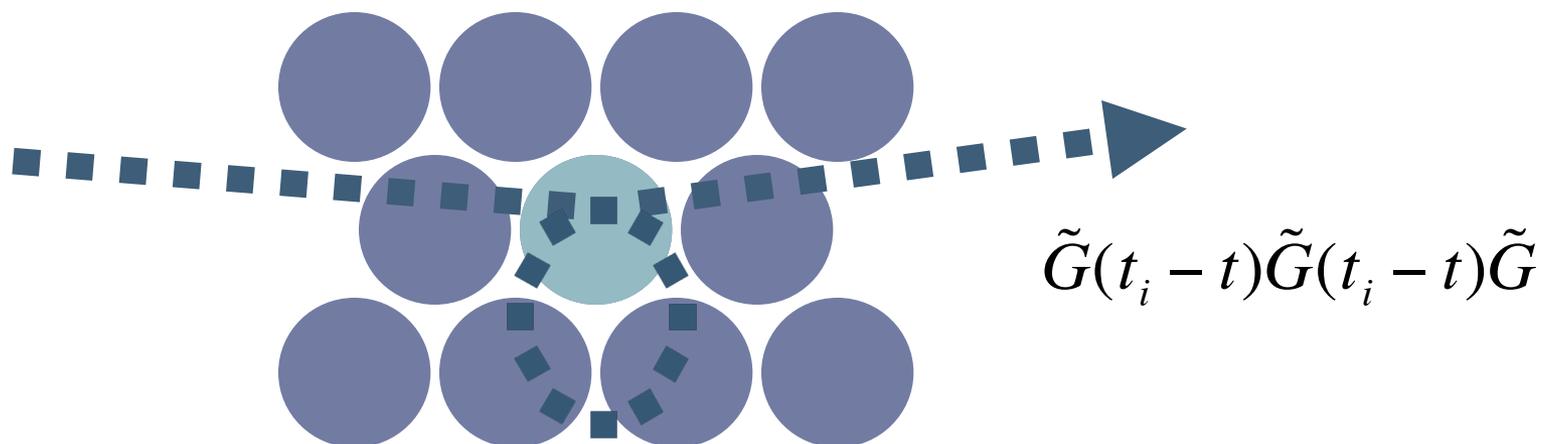
....

どこかで1回だけ不純物散乱されると確率振幅の差は

$$(g_0 + g_0 t g_0 + \dots)(t_i - t) \tilde{G} = \tilde{G}(t_i - t) \tilde{G}$$

# 不純物系での多重散乱

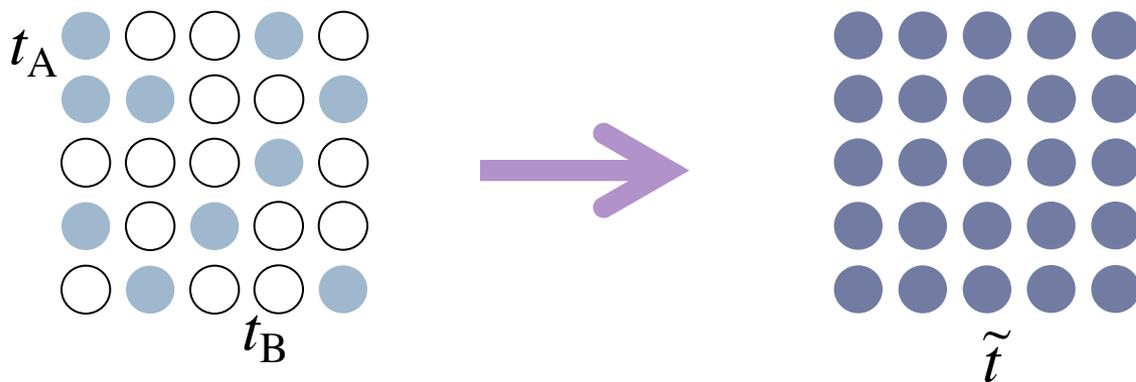
実際は不純物で何回も散乱される



$$\begin{aligned} G &= \tilde{G} + \tilde{G}(t_i - t)\tilde{G} + \tilde{G}(t_i - t)\tilde{G}(t_i - t)\tilde{G} + \dots \\ &= \tilde{G} \left[ 1 - (t_i - t)\tilde{G} \right]^{-1} \end{aligned}$$

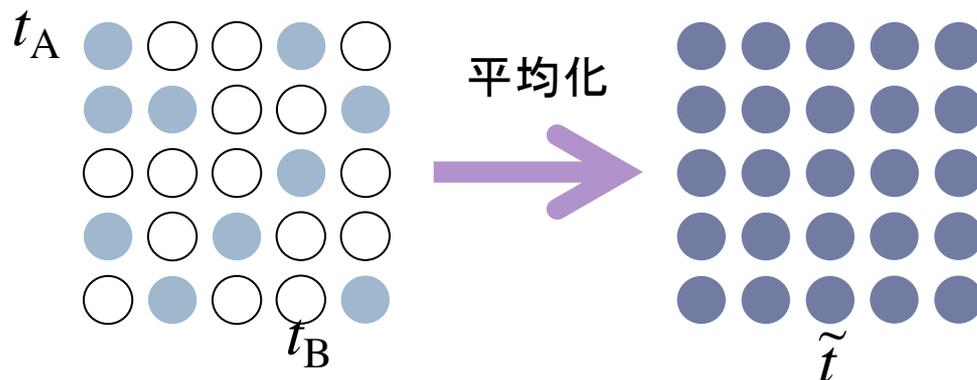
# CPA

- ▶ 不規則に並んだ不純物の平均的な性質を表す  $t$  行列 (coherent t-matrix) を決めたい。



# CPA

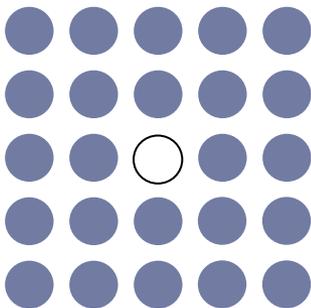
- ▶ 平均化された系(母体)のグリーン関数。



$$\tilde{G} = g [1 - \tilde{t}g]^{-1}$$

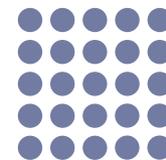
# CPA

- ▶ 平均化された系(母体)の中の1個の不純物を考える。



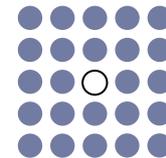
母体のグリーン関数

$$\tilde{G} = g[1 - \tilde{t}g]^{-1}$$



不純物系のグリーン関数

$$G^A = \tilde{G}[1 - (t_A - \tilde{t})\tilde{G}]^{-1}$$



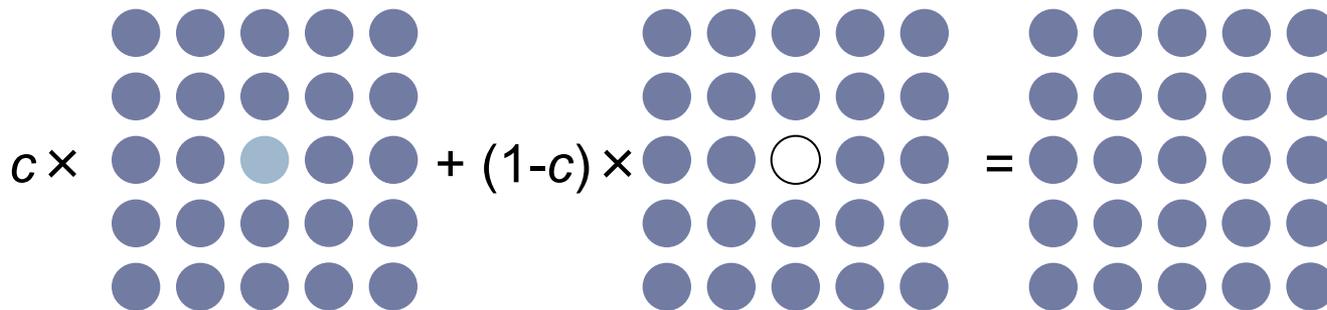
# CPA

- ▶ 下の関係を満たすようにCoherent t-matrixを決める。

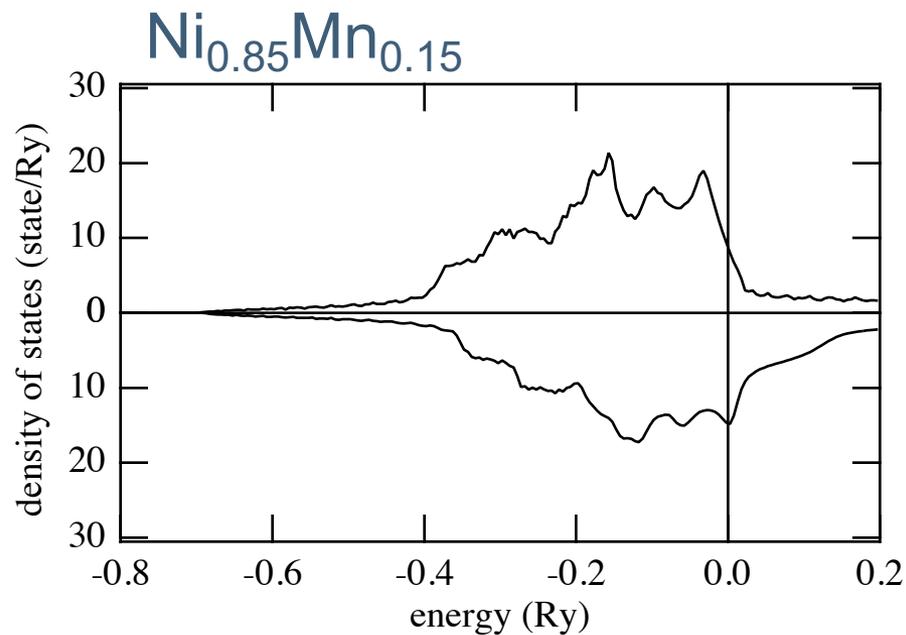
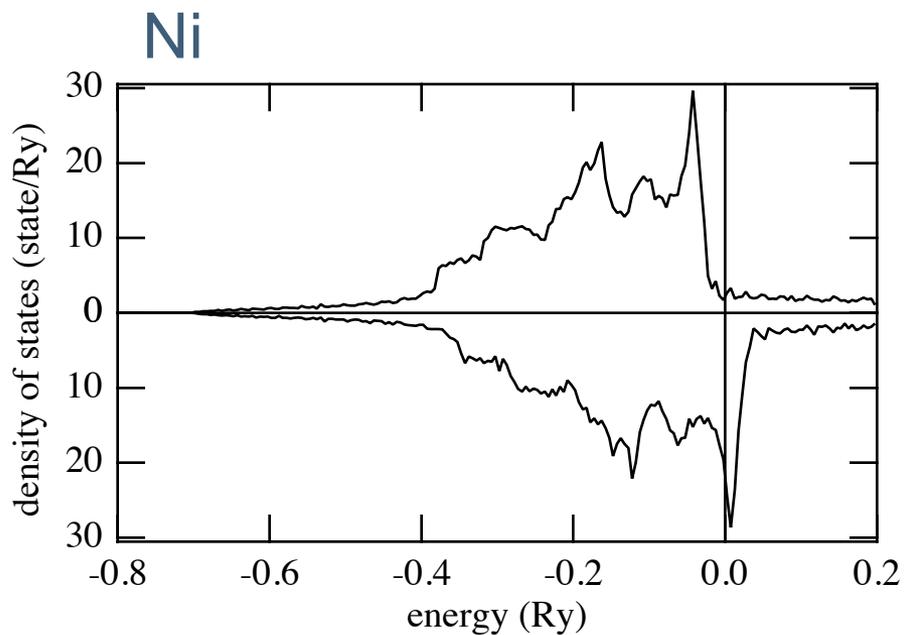
$$G^{A(B)} = \tilde{G} \left[ 1 - (t_{A(B)} - \tilde{t}) \tilde{G} \right]^{-1} \quad \leftarrow G = \tilde{G} \left[ 1 - (t_{\text{impurity}} - t_{\text{host}}) \tilde{G} \right]^{-1}$$

$$\tilde{G} = g \left[ 1 - \tilde{t} g \right]^{-1}$$

$$cG^A + (1-c)G^B = \tilde{G}$$

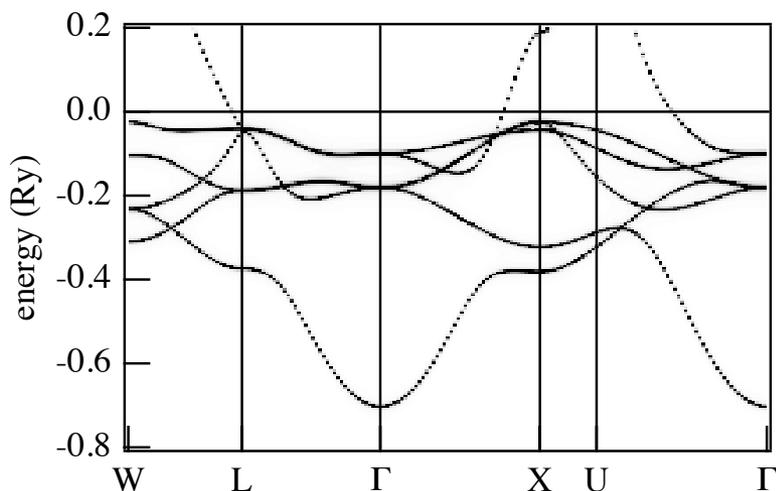


# 規則系と不規則系の比較：状態密度

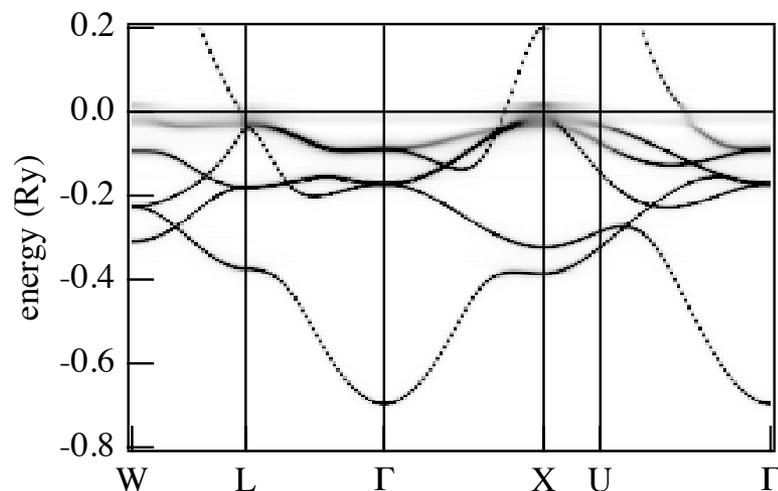


# 規則系と不規則系の比較：エネルギー分散

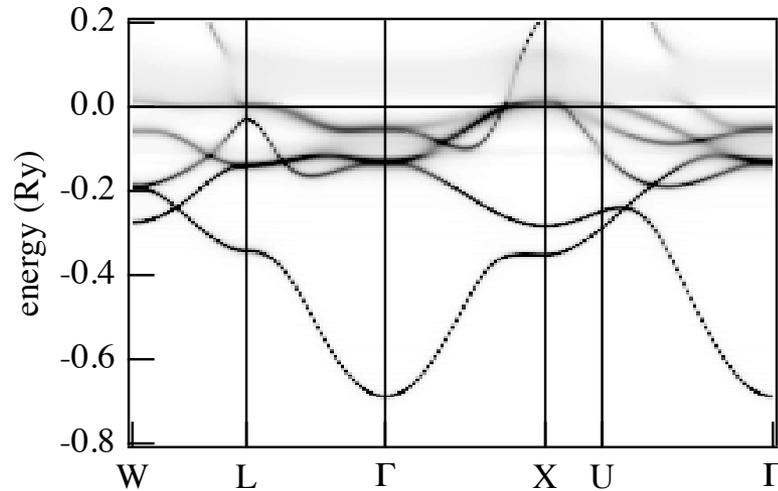
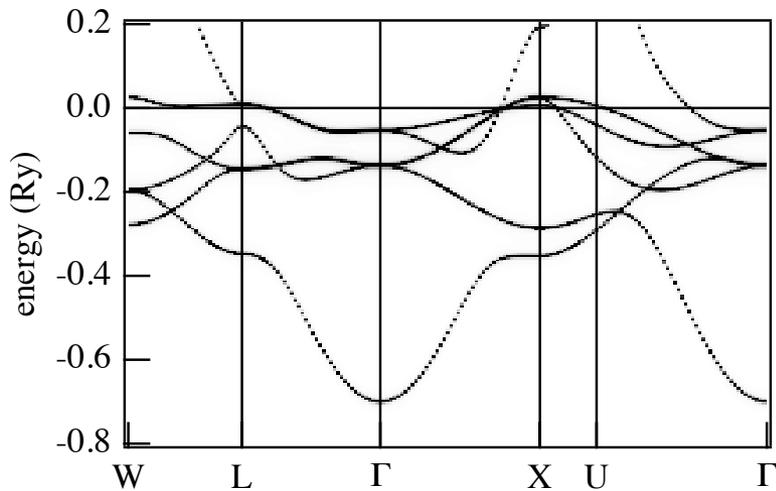
Ni



Ni<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>

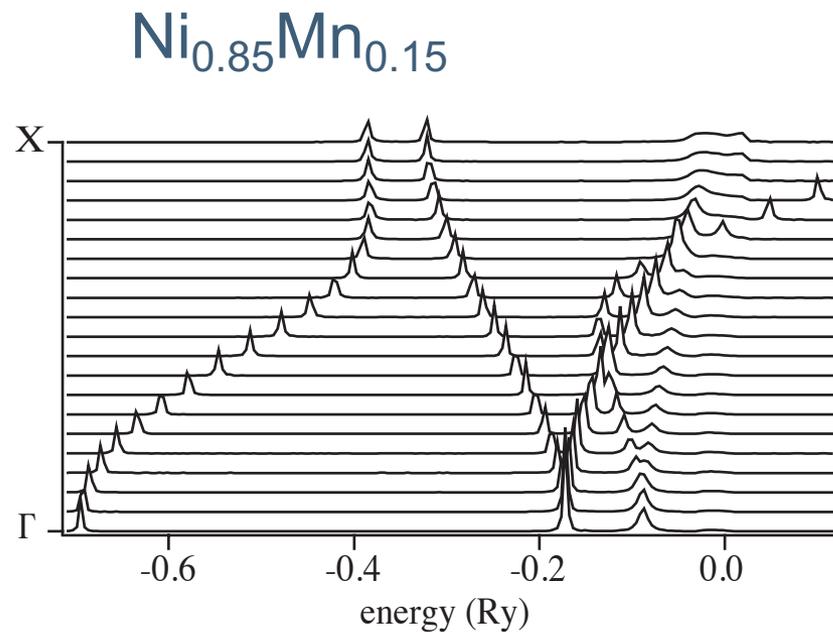
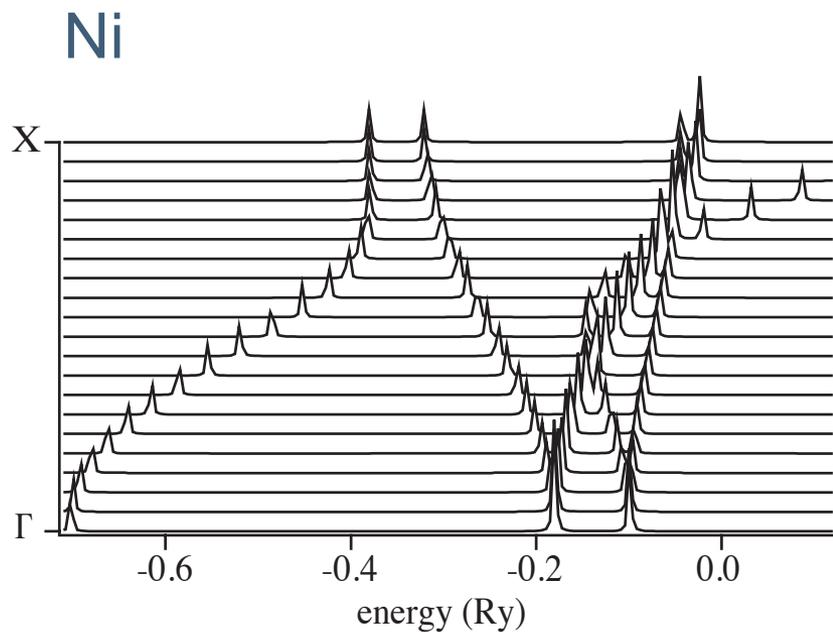


spin up



spin down

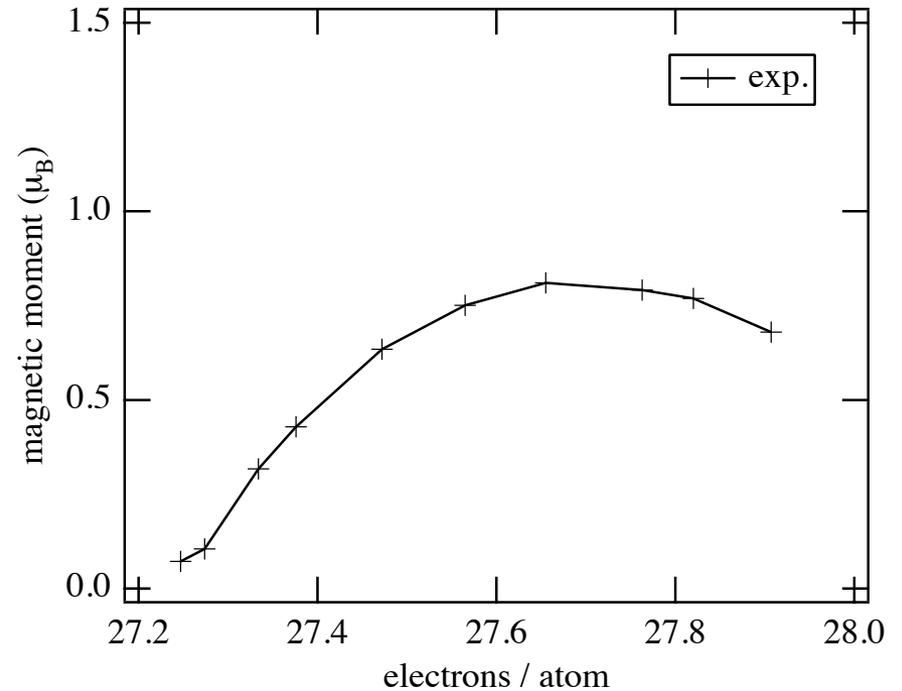
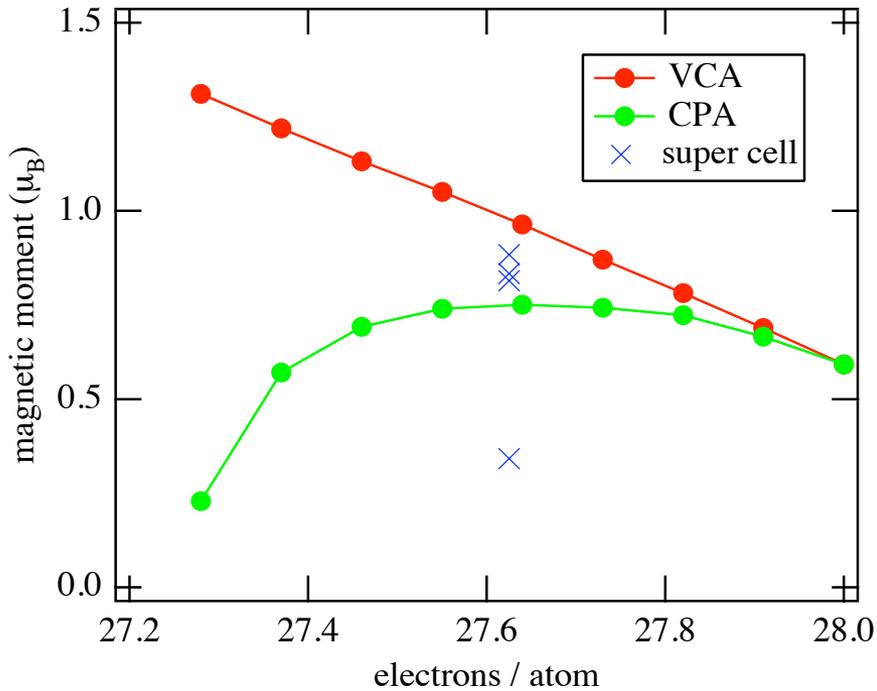
# 規則系と不規則系の比較：ブロッホスペクトル関数



spin up

# 規則系と不規則系の比較：磁性

## ▶ 計算手法による違い



# 不純物問題・CPAを用いた計算例

---

- ▶ 鉄ニッケル合金
- ▶ 半導体のキャリアドーピング
- ▶ 強磁性体のキュリー温度

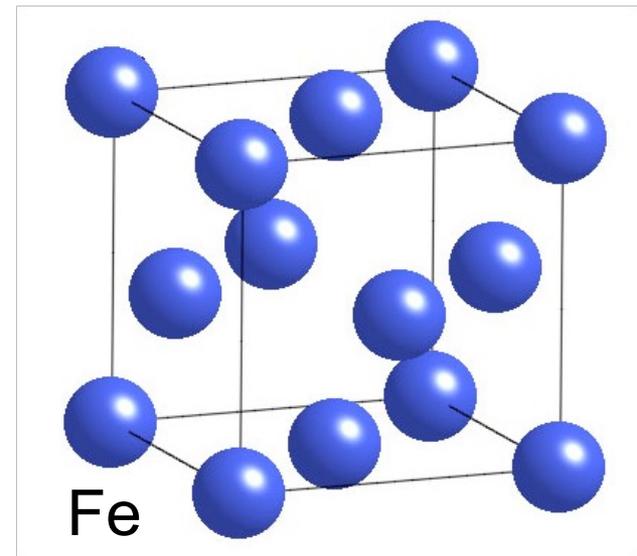
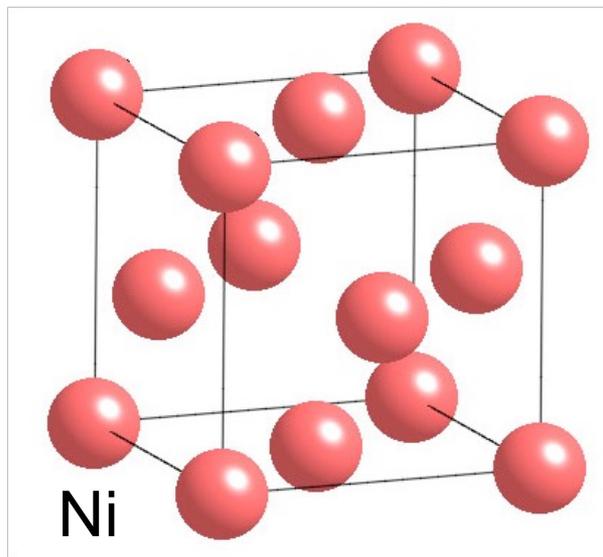
# 不純物問題・CPAを用いた計算例

---

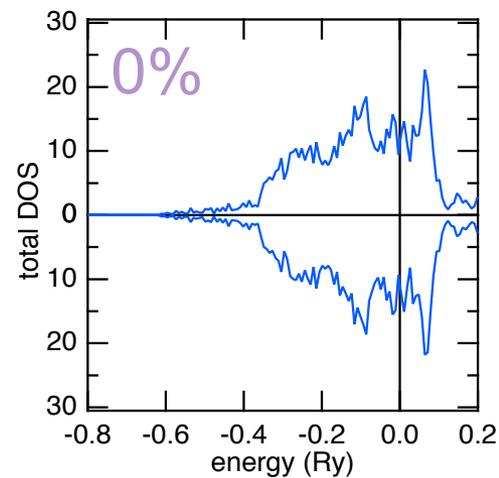
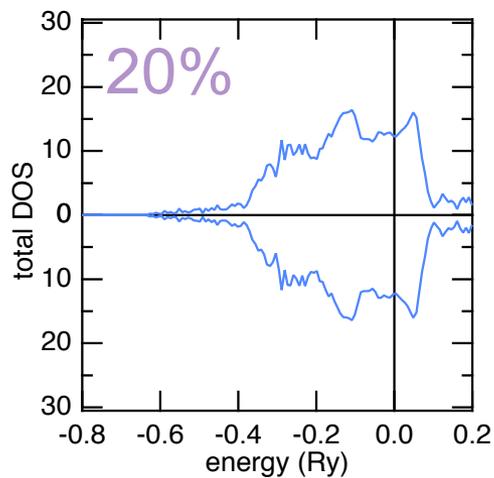
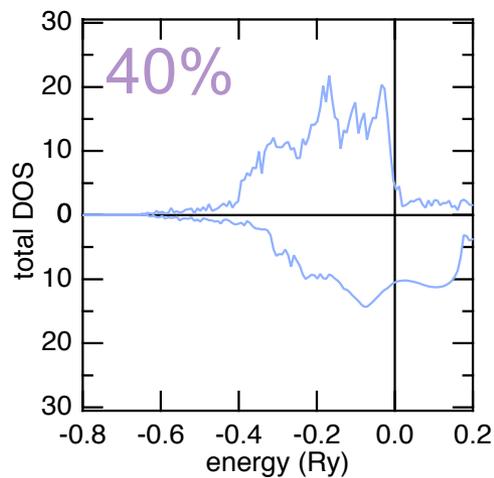
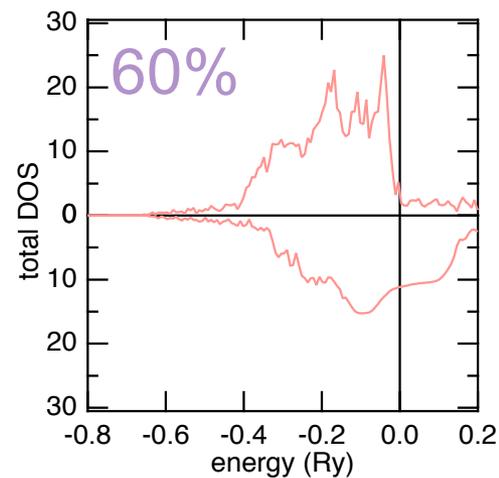
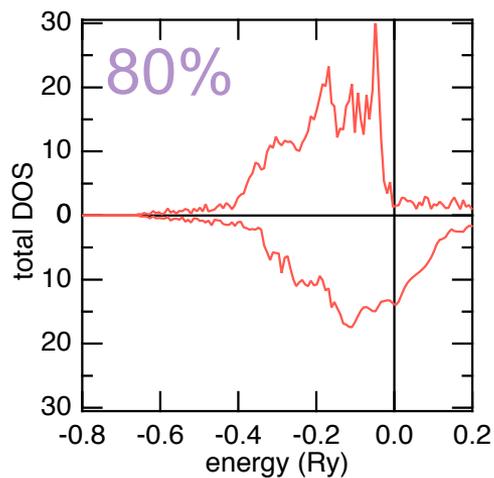
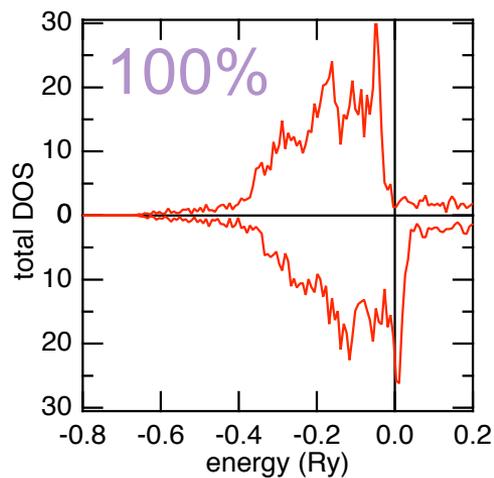
- ▶ 鉄ニッケル合金
- ▶ 半導体へのキャリアドーピング
- ▶ 強磁性体のキュリー温度

# FeNi合金

- ▶ ニッケル(fcc構造)に鉄を混ぜていく。

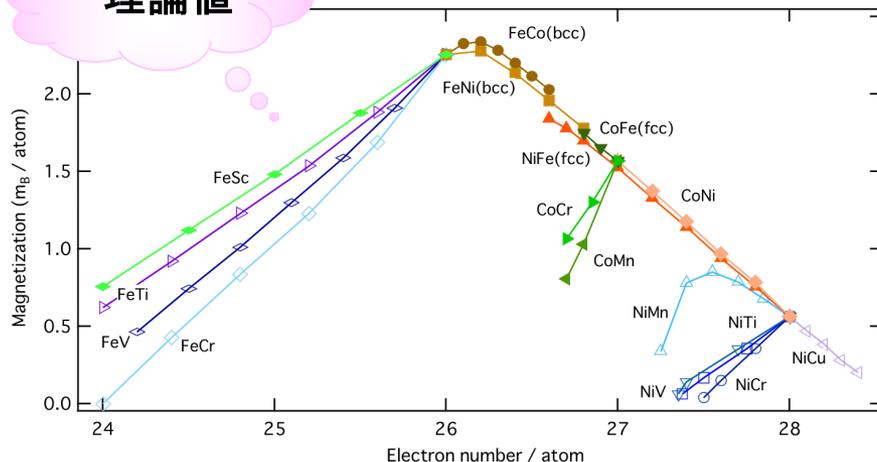


# FeNi合金



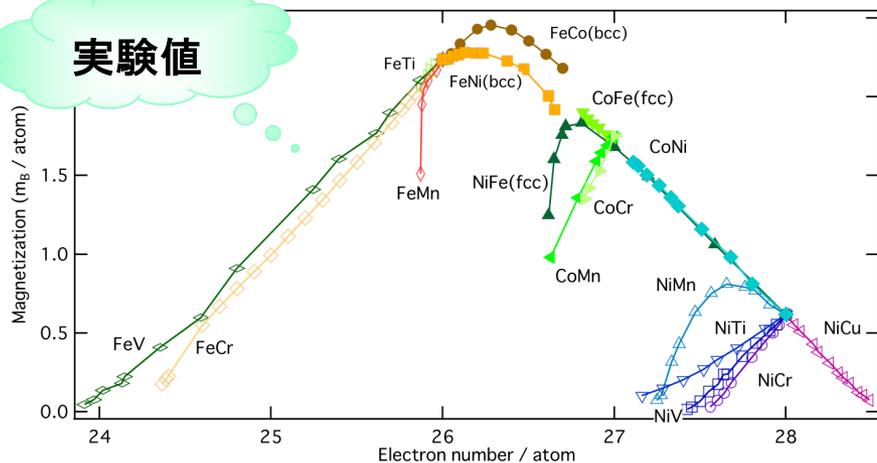
# スレーター・ポーリング曲線

理論値



- Fe, Co, Ni等の磁性原子と遷移金属原子の合金
- 原子あたりの磁気モーメントはだいたい同じような振る舞い
- 枝分かれも含めて実験をよく再現する。

実験値



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

# 不純物問題・CPAを用いた計算例

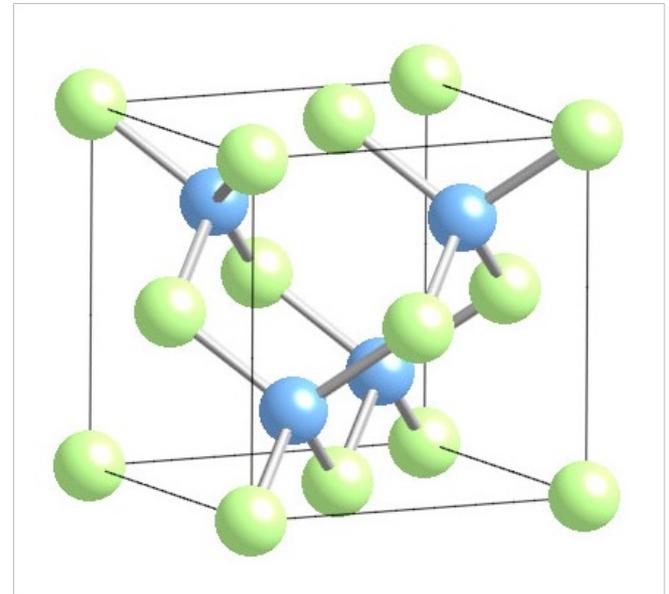
---

- ▶ 鉄ニッケル合金
- ▶ 半導体のキャリアドーピング
- ▶ 強磁性体のキュリー温度

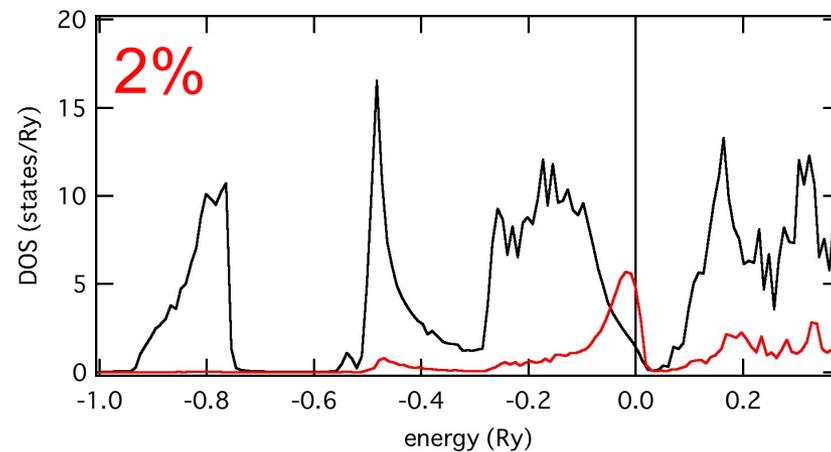
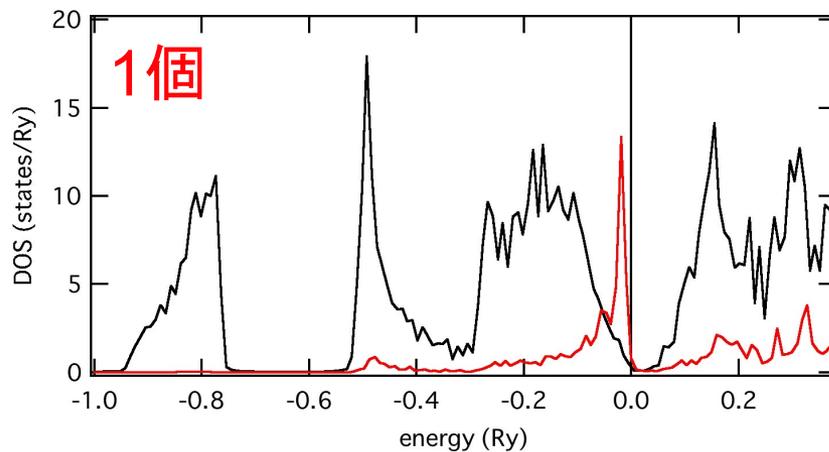
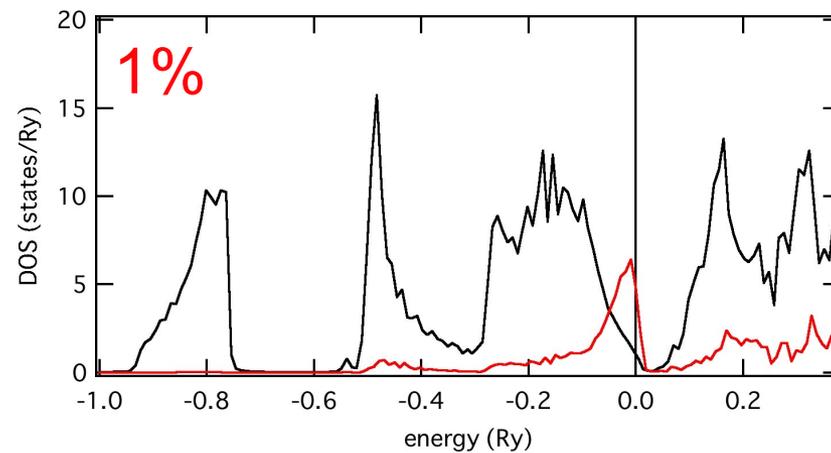
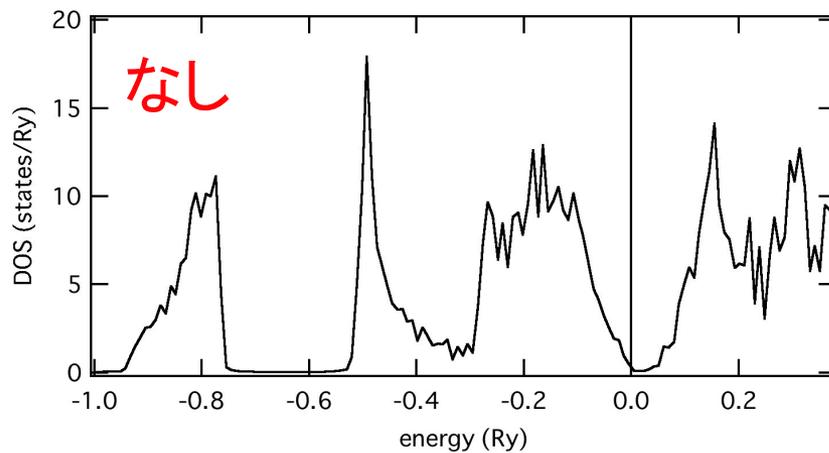
# 半導体GaAsのキャリアドーピング

---

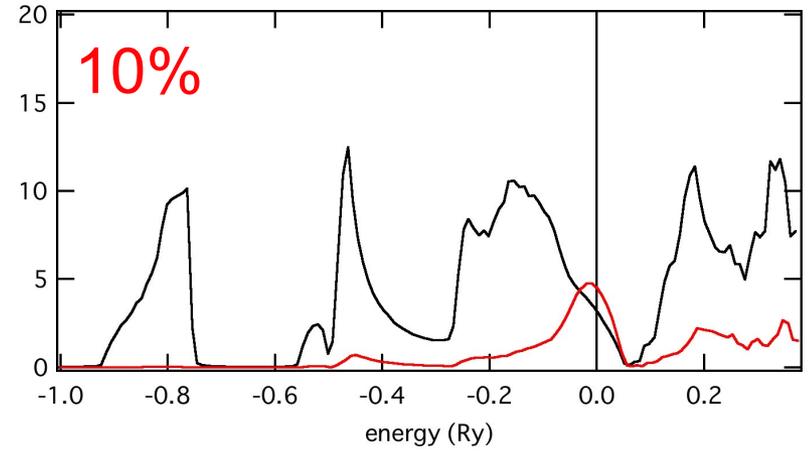
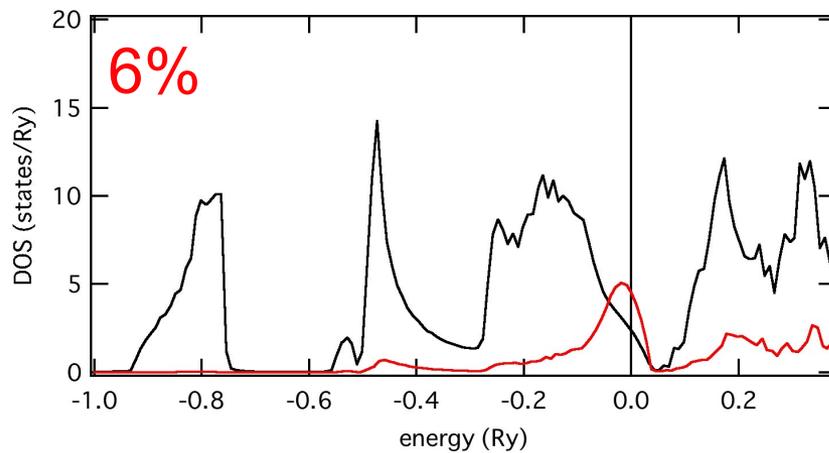
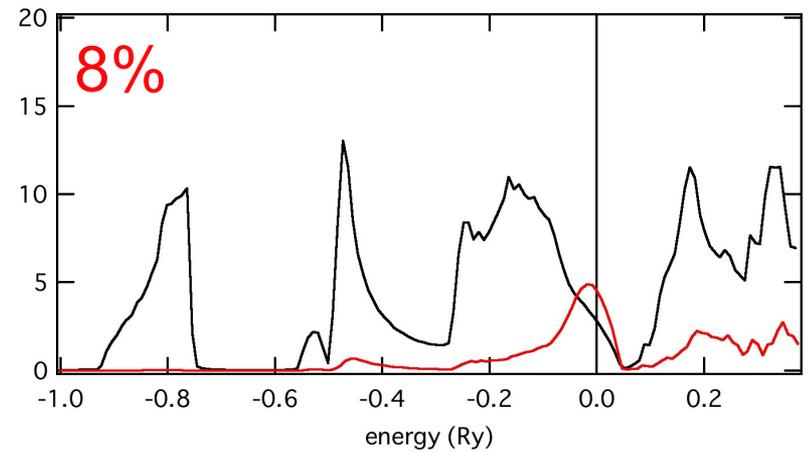
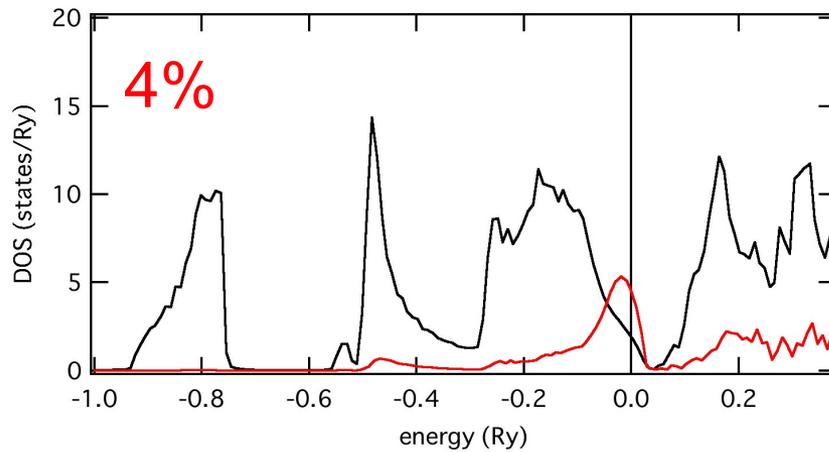
- ▶ BでAsを置き換え  
→ アクセプター
  
- ▶ AsでGaを置き換え  
→ ドナー



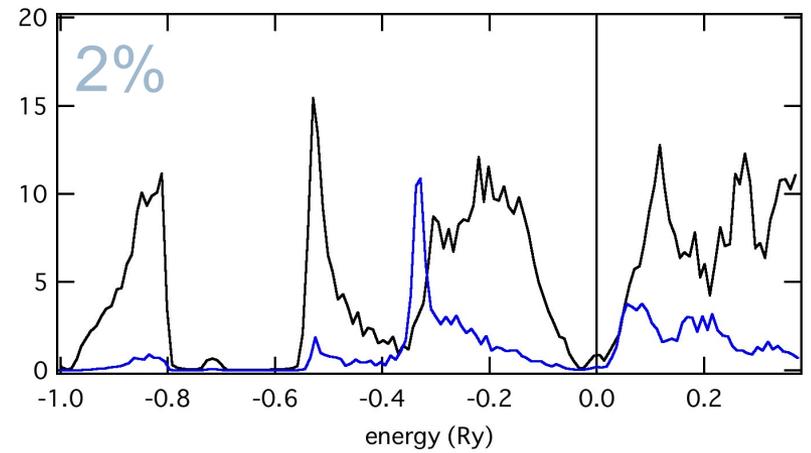
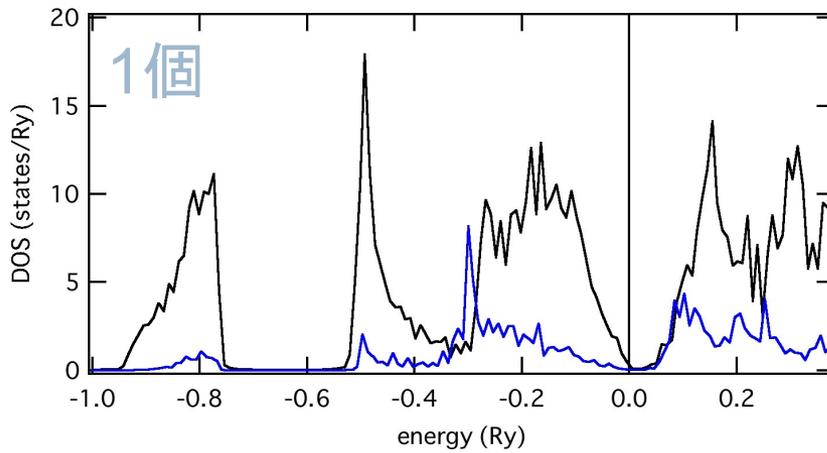
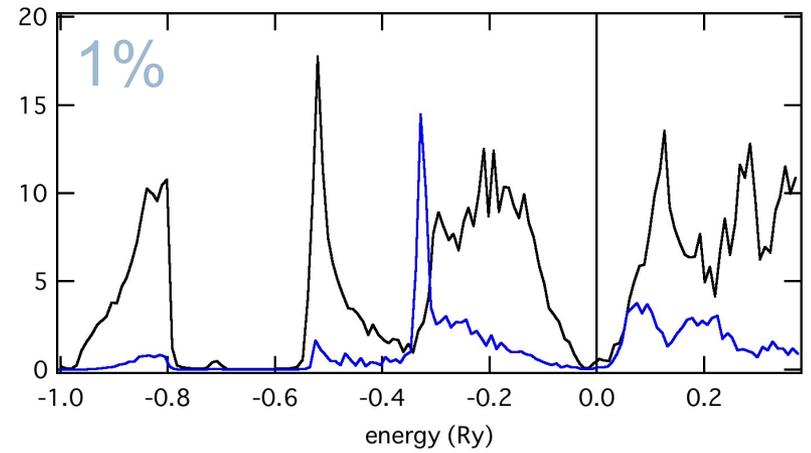
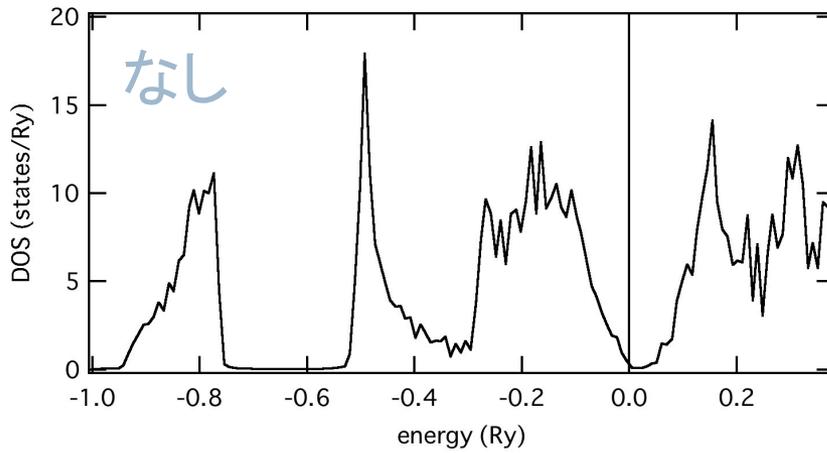
# B in GaAs (ホールドーピング)



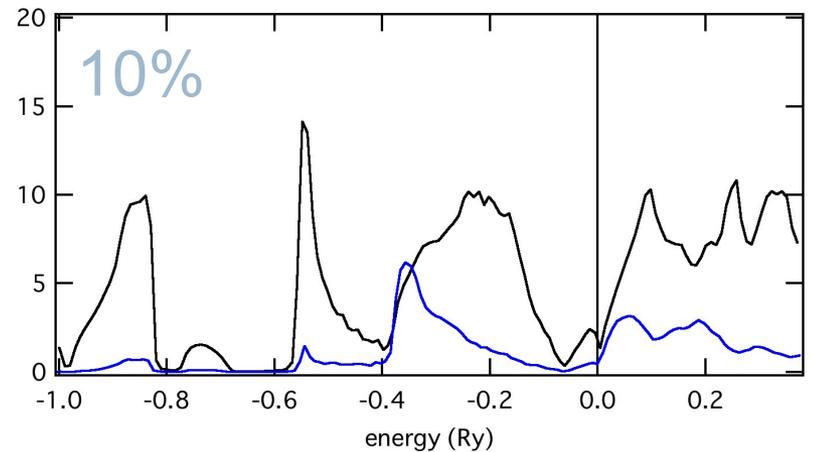
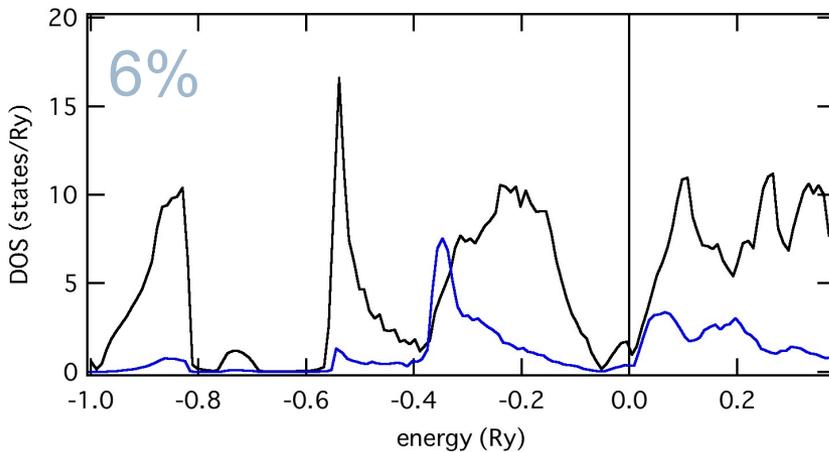
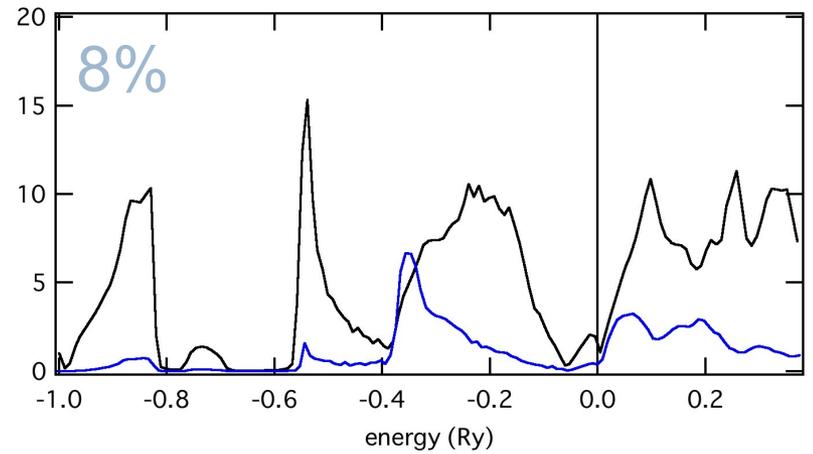
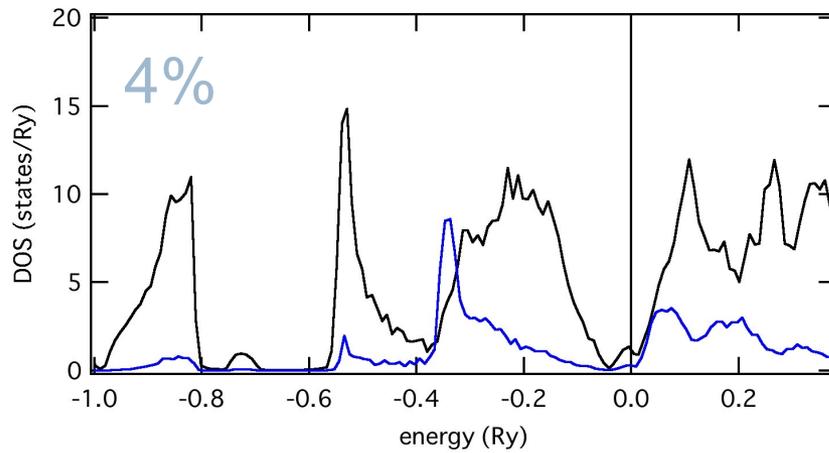
# B in GaAs (ホールドーピング)



# As in GaAs (電子ドーピング)



# As in GaAs (電子ドーピング)



# 不純物問題・CPAを用いた計算例

---

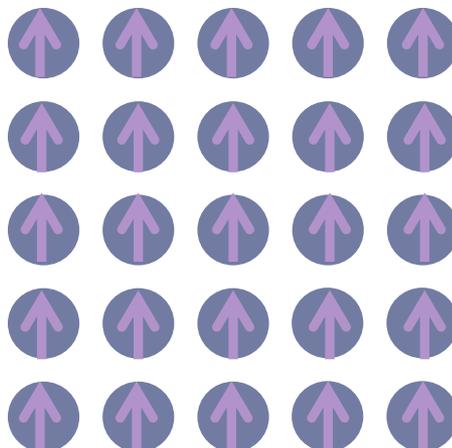
- ▶ 鉄ニッケル合金
- ▶ 半導体のキャリアドーピング
- ▶ 強磁性体のキュリー温度

# 強磁性体のキュリー温度

---

## ▶ 強磁性状態

- ▶ モーメントが一方向を向いている。

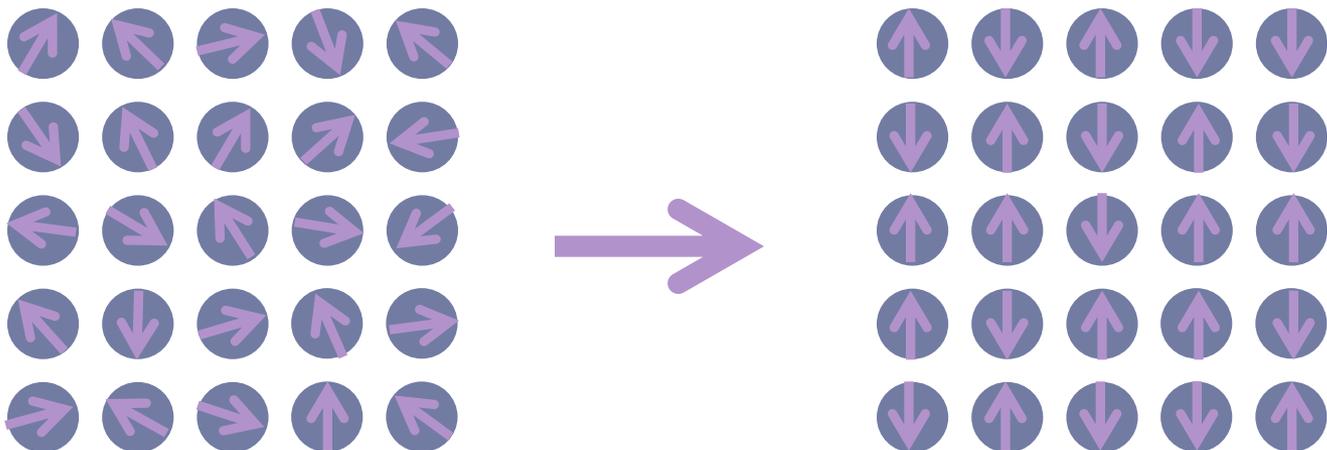


# 強磁性体のキュリー温度

---

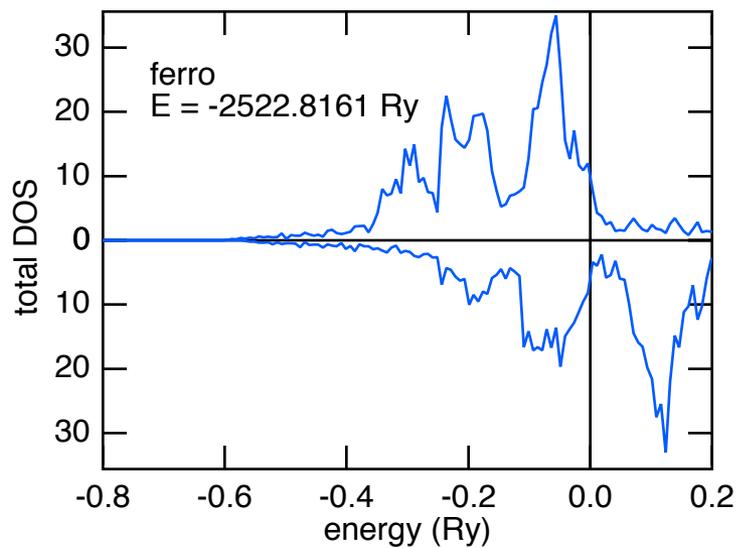
## ▶ 常磁性状態

- ▶ モーメントがランダムに向いている。
- ▶ シングルサイトの取り扱い(CPA)では、モーメントが上向きの原子と下向きの原子が不規則に並んでいる状態と同じ。

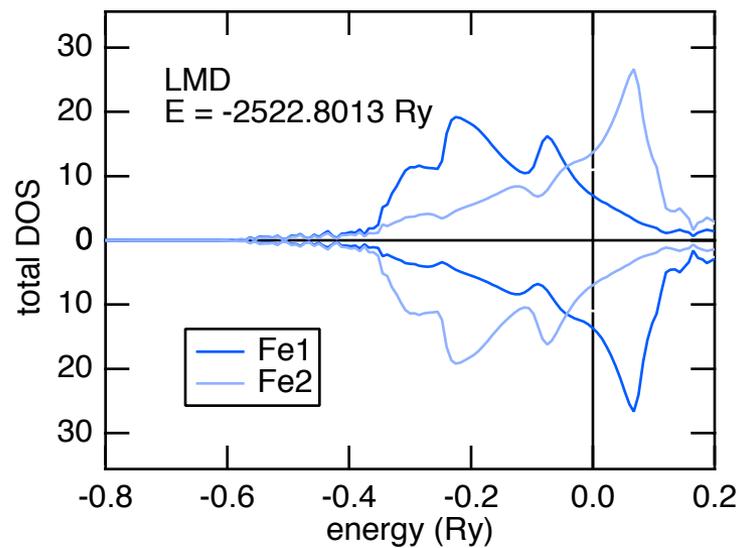


# Feのキュリー温度

## 強磁性状態

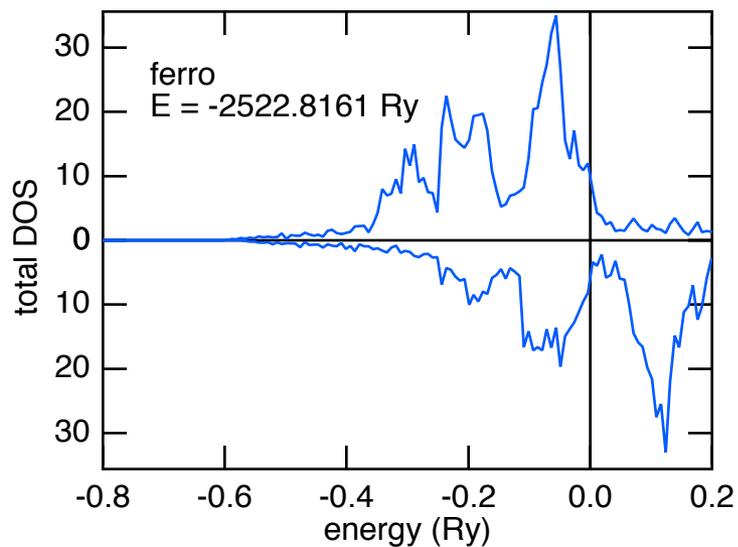


## 常磁性状態

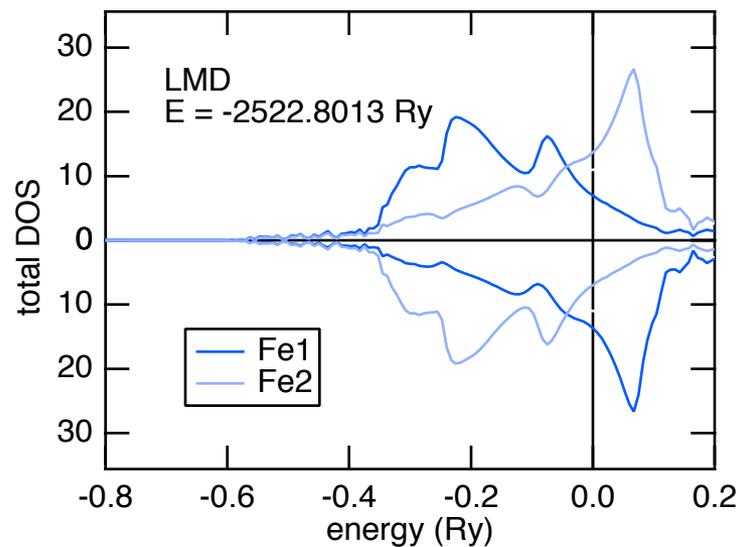


# Feのキュリー温度

## 強磁性状態



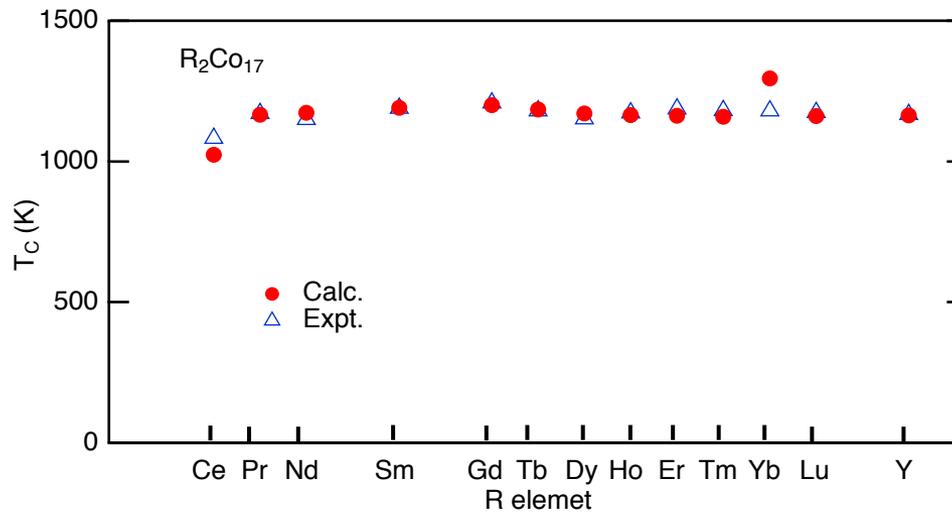
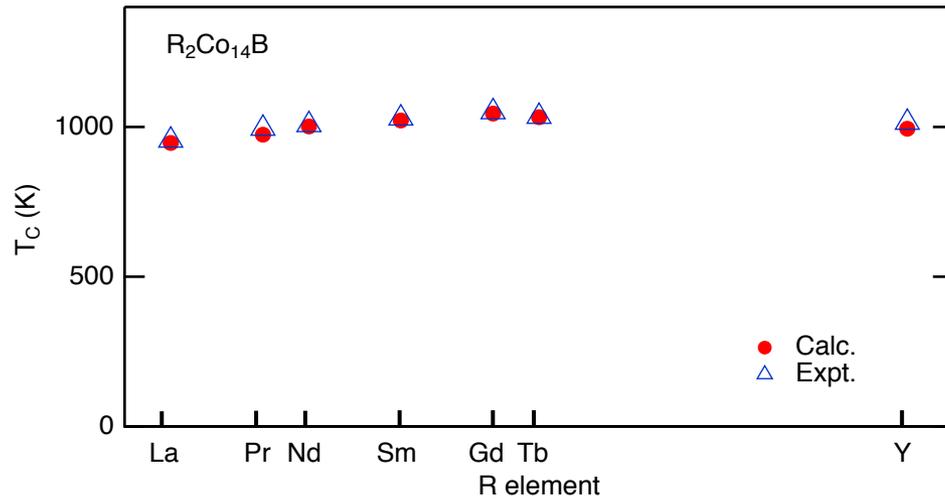
## 常磁性状態



平均場近似より  $T_C = \frac{2}{3}(E_{\text{LMD}} - E_{\text{Ferro}})$

この計算では約1500K  $\longleftrightarrow$  実験値: 約1000K

# 希土類永久磁石材料のキュリー温度( $J_{ij}$ 計算より)



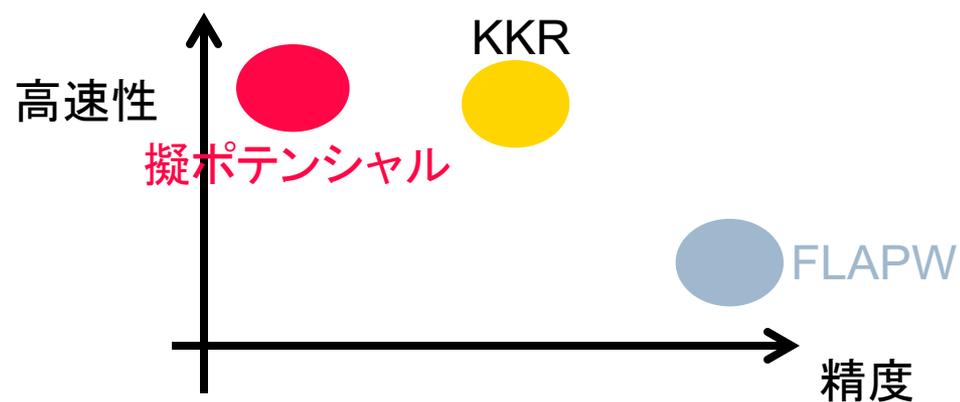
# Contents

---

- ▶ はじめに
- ▶ 不純物問題とCPA
- ▶ フルポテンシャルKKR法
- ▶ その他の拡張
- ▶ まとめ

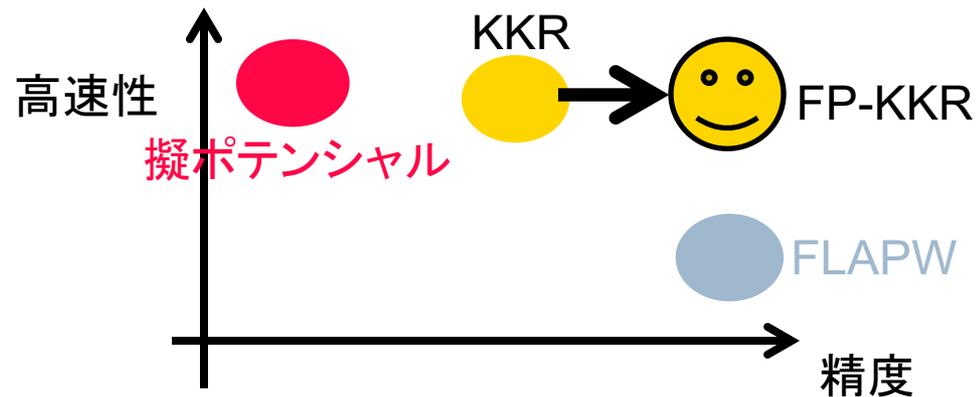
# フルポテンシャルKKR法

- ▶ 主な電子状態計算手法
  - ▶ 擬ポテンシャル法
  - ▶ FLAPW法
  - ▶ KKR法(マフィンティン)

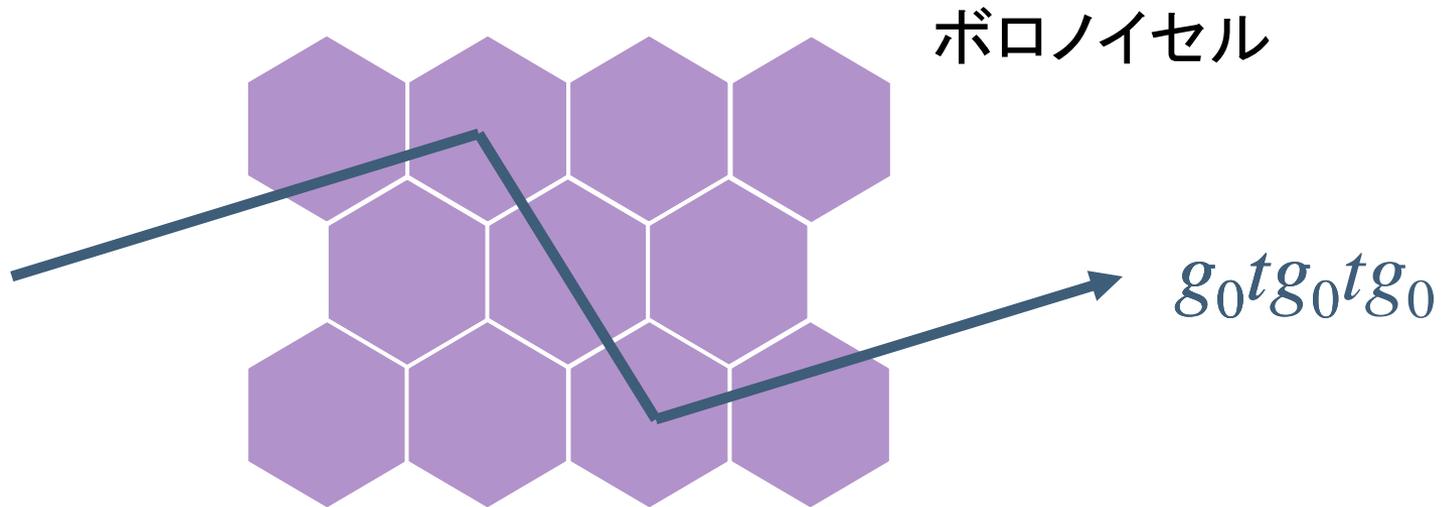


# フルポテンシャルKKR法

- ▶ 主な電子状態計算手法
  - ▶ 擬ポテンシャル法
  - ▶ FLAPW法
  - ▶ KKR法(マフィンティン)



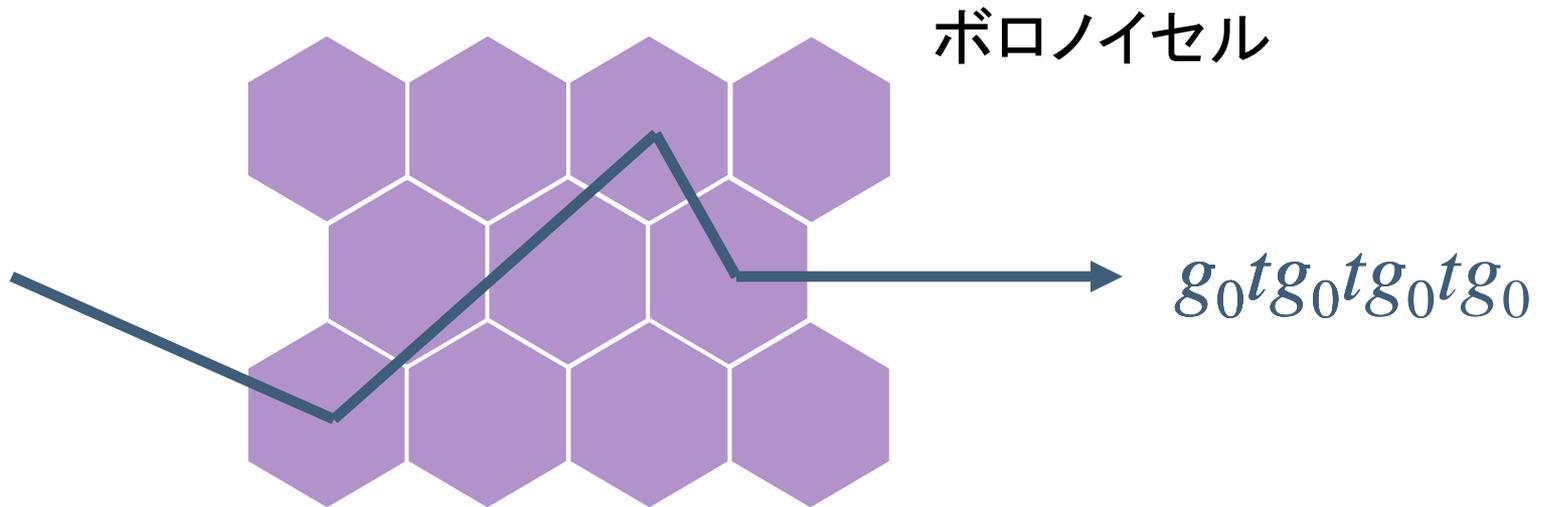
# フルポテンシャルKKRのアイデア



B. Drittler et al, PRB 42 (1990) 9336.

M. Ogura. and H. Akai, J. Phys.: Cond. Matter 17 (2005) 5741.

# フルポテンシャルKKRのアイデア



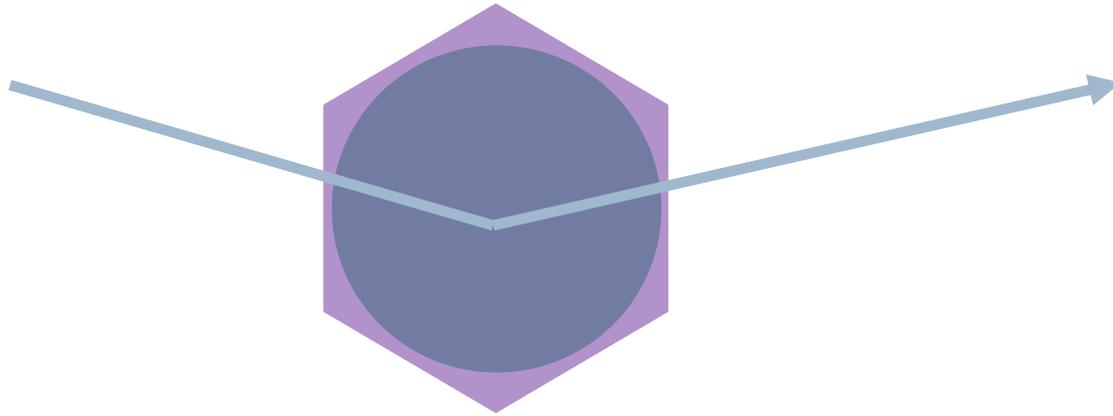
$$\begin{aligned} G &= g_0 + g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 t g_0 + \dots \\ &= g_0 + g_0 T g_0 \\ &= g_0 [1 - t g_0]^{-1} \end{aligned}$$

B. Drittler et al, PRB 42 (1990) 9336.

M. Ogura. and H. Akai, J. Phys.: Cond. Matter 17 (2005) 5741.

# フルポテンシャルKKRのアイデア

- ▶ ポテンシャルの非球対称部分からの寄与はボルン列を使って逐次的に求める。



$$R_{LL'}(r) = \delta_{LL'} \overset{\circ}{R}_l(r) + \int_0^S r'^2 dr' \overset{\circ}{g}_l(r, r') \sum_{L''} \Delta V_{LL''}(r') R_{L''L'}(r')$$

# フルポテンシャルKKRの応用

---

- ▶ 隙間の多い構造
- ▶ 表面・界面
  
- ▶ 原子に働く力
- ▶ 格子緩和
- ▶ 電場勾配
- ▶ 軌道秩序

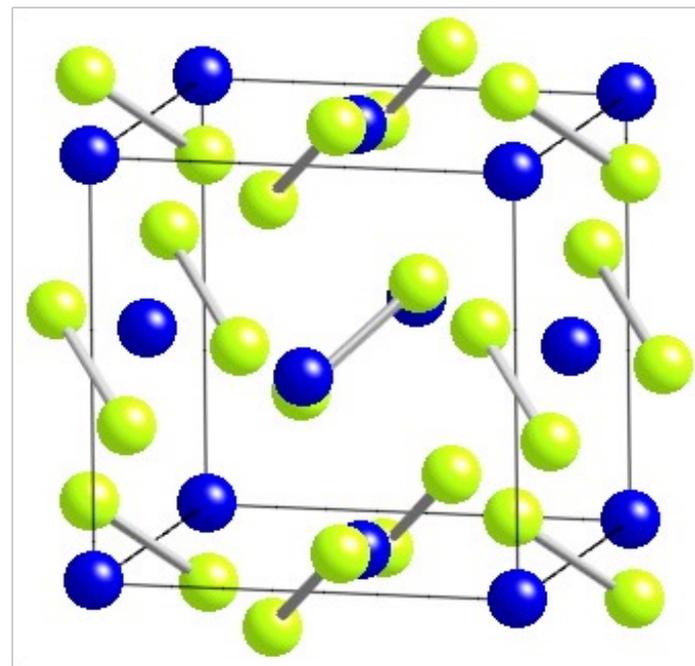
# フルポテンシャルKKRの応用

---

- ▶ 隙間の多い構造
- ▶ 表面・界面
- ▶ 原子に働く力
- ▶ 格子緩和
- ▶ 電場勾配
- ▶ 軌道秩序

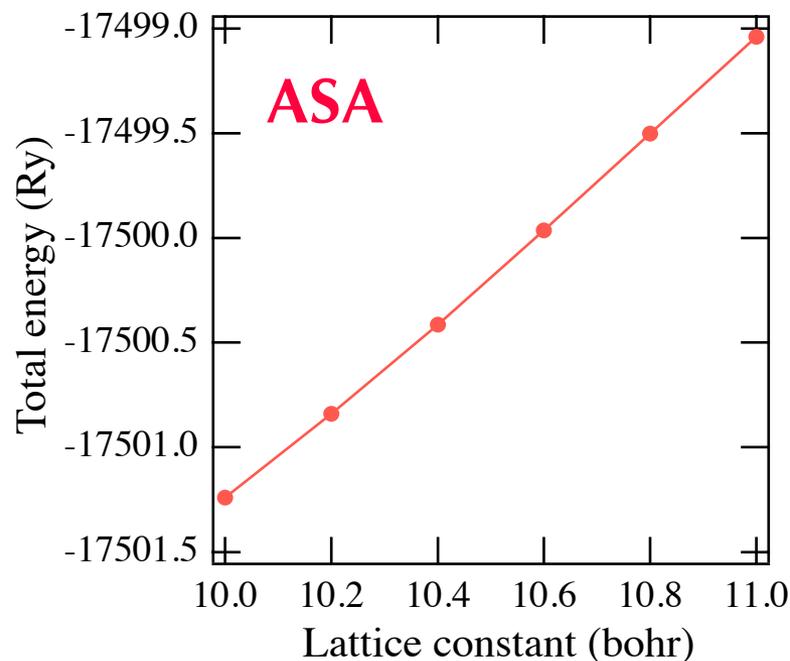
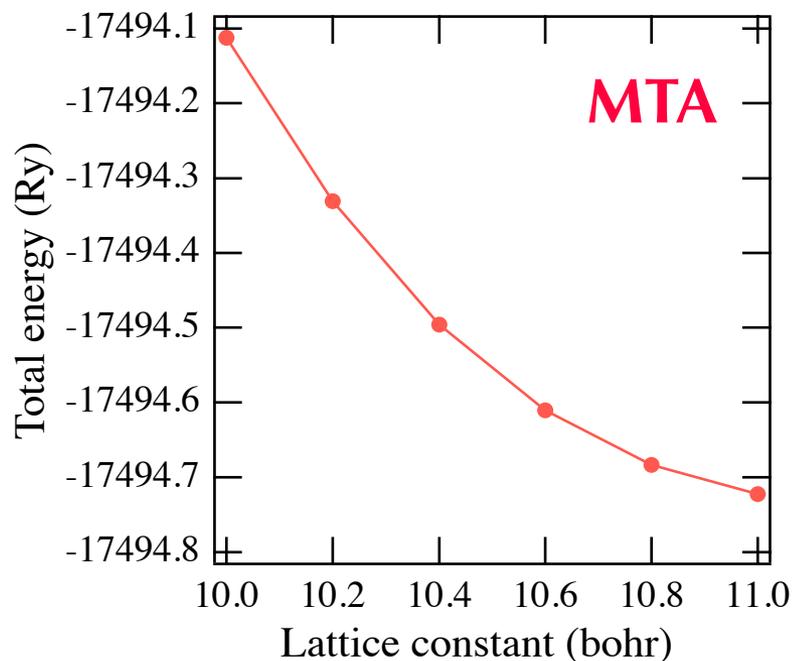
# パイライト型化合物

- ▶  $\text{MX}_2$  (M=遷移金属、X=Sなど)
- ▶ 隙間の多い構造
- ▶ 非等方的な構造



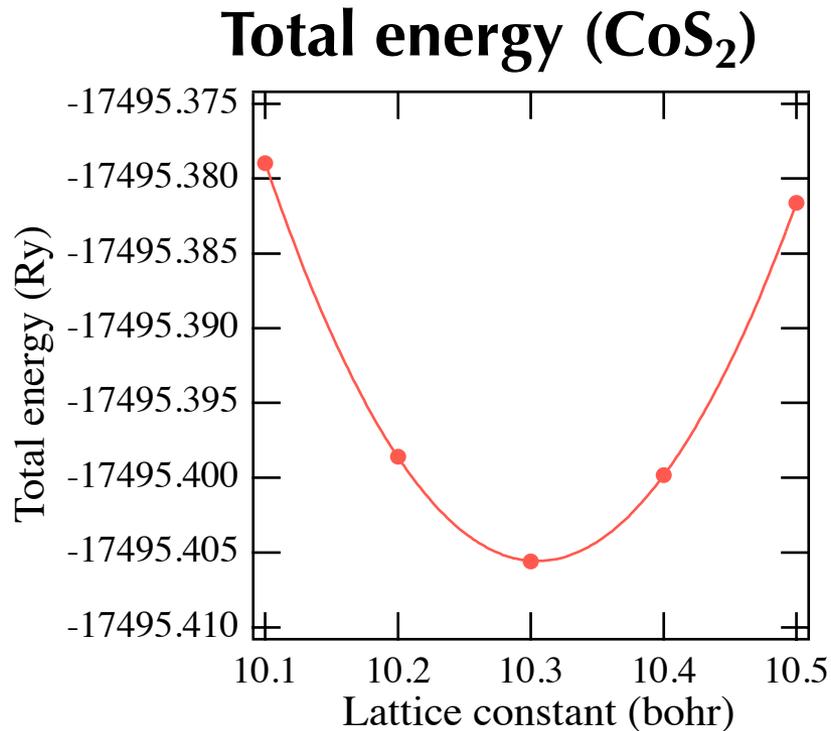
# 格子定数の見積もり

## Total energy (CoS<sub>2</sub>)



- ▶ 24個の原子空孔をおけば、うまくいくという話も。(ちなみに単位格子あたりの原子数は12個)

# 格子定数の見積もり



- ▶ フルポテンシャルで計算すると、全エネルギーは最小値を持つ。
- ▶ 得られた格子定数は実験値を再現。

# フルポテンシャルKKRの応用

---

- ▶ 隙間の多い構造
- ▶ 表面・界面
  
- ▶ 原子に働く力
- ▶ 格子緩和
- ▶ **電場勾配**
- ▶ 軌道秩序

# 電場勾配

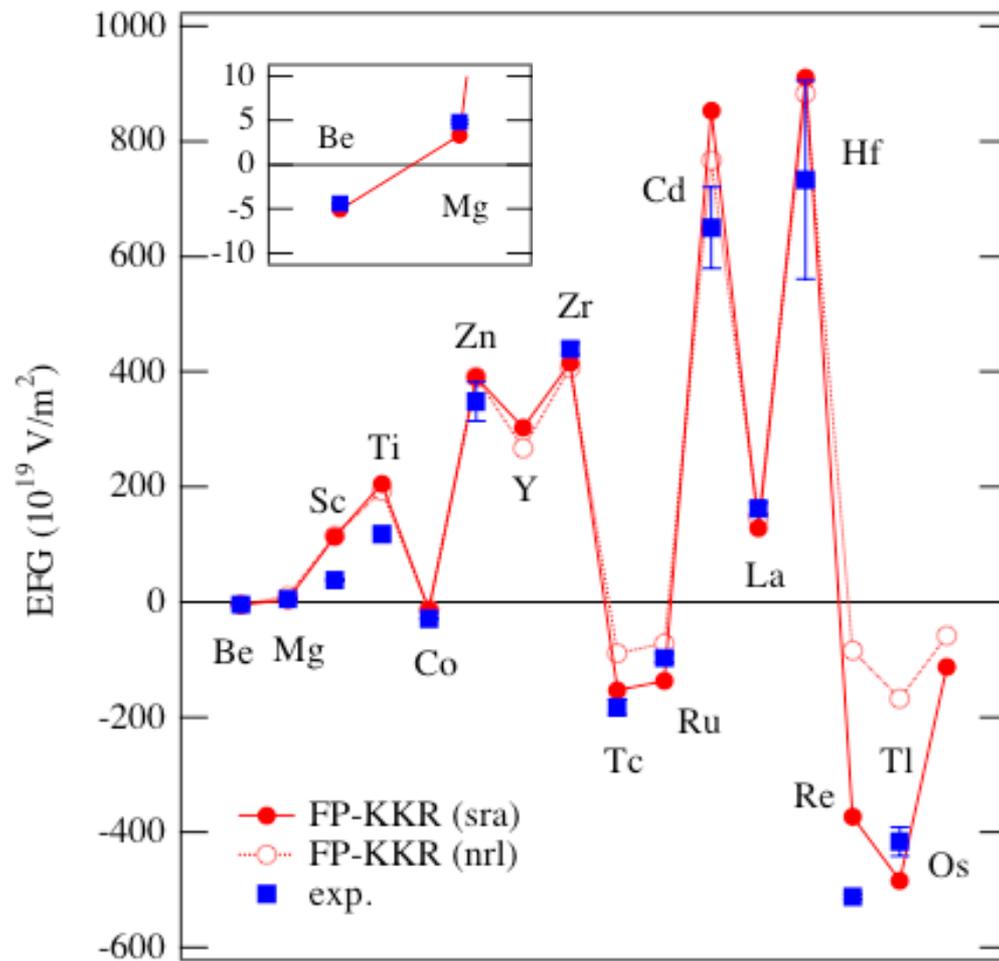
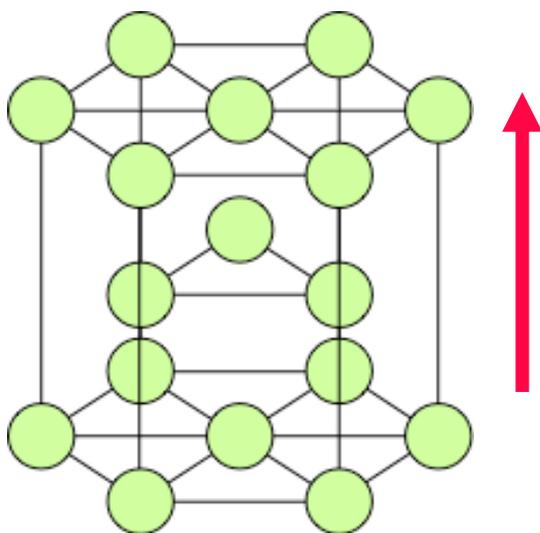
---

## ▶ クーロンポテンシャルの2階微分

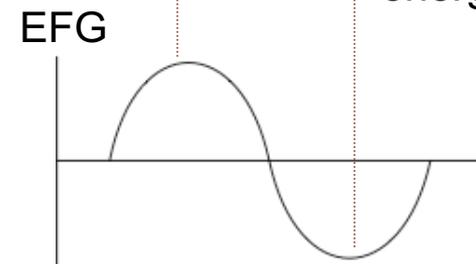
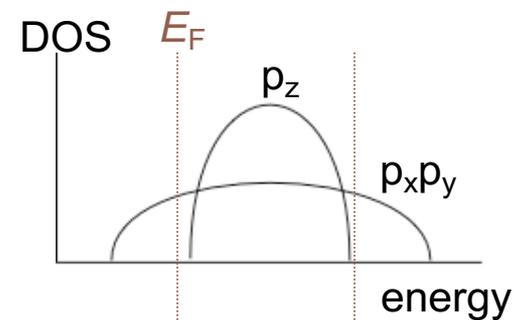
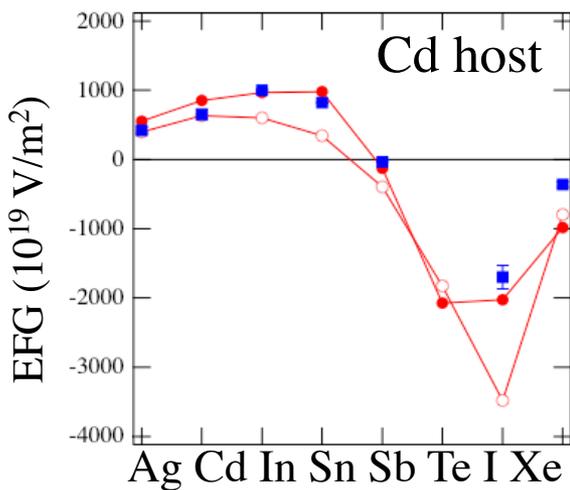
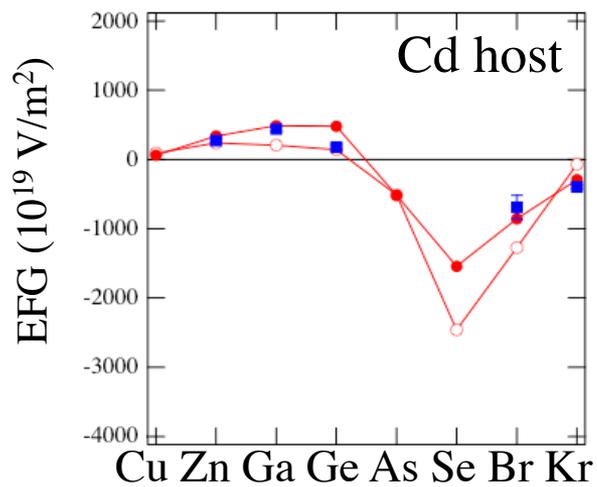
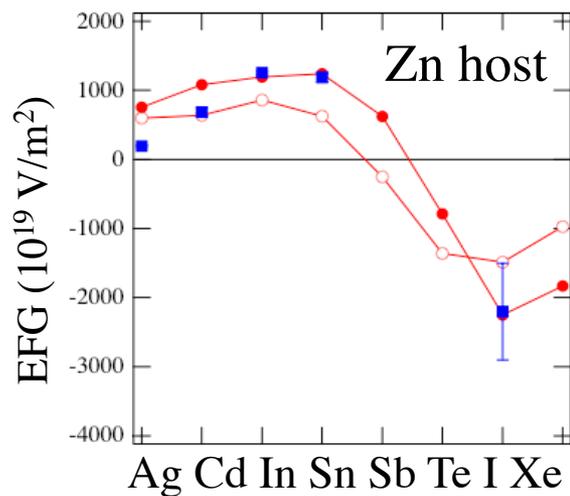
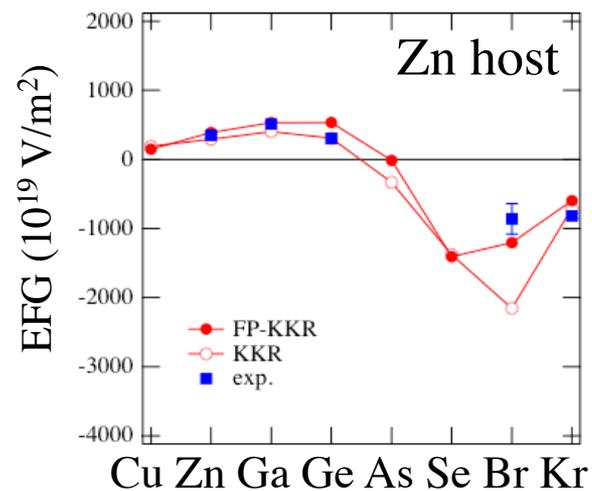
$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial i \partial j} \Big|_{r=0} \quad (i, j = x, y, z)$$

$$q = V_{zz} \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

# hcp金属の電場勾配

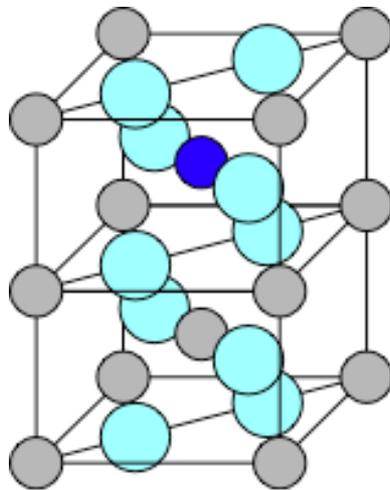


# Zn、Cd中の不純物

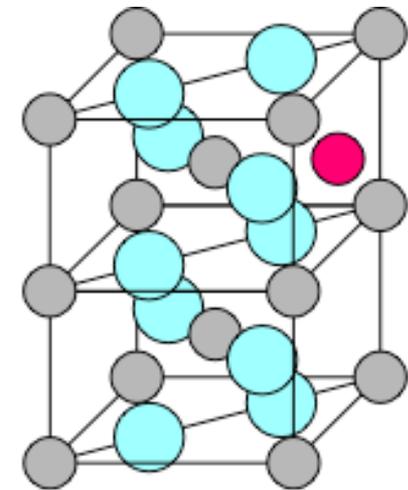
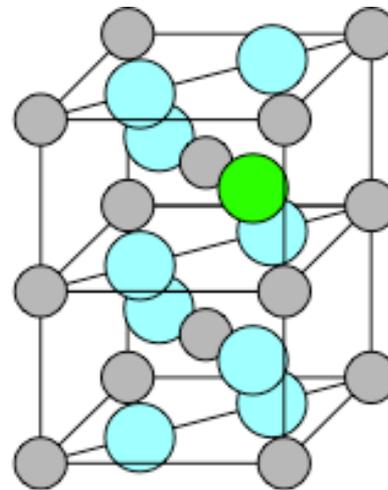


# TiO<sub>2</sub>中の軽い不純物

O置換位置



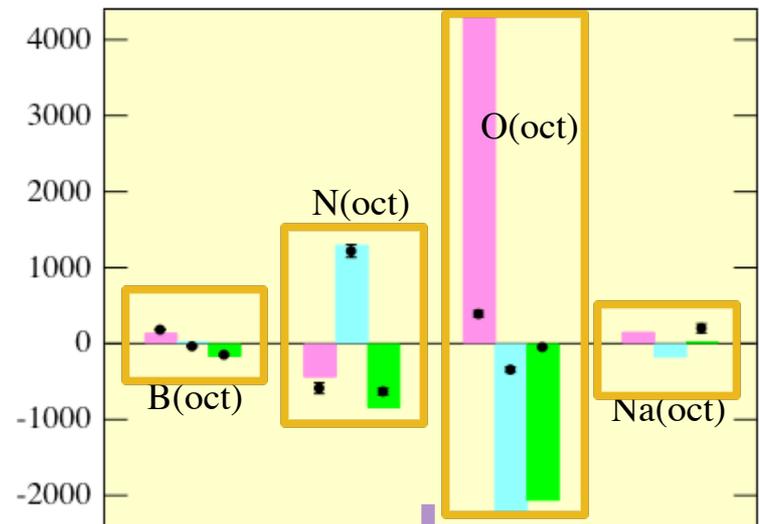
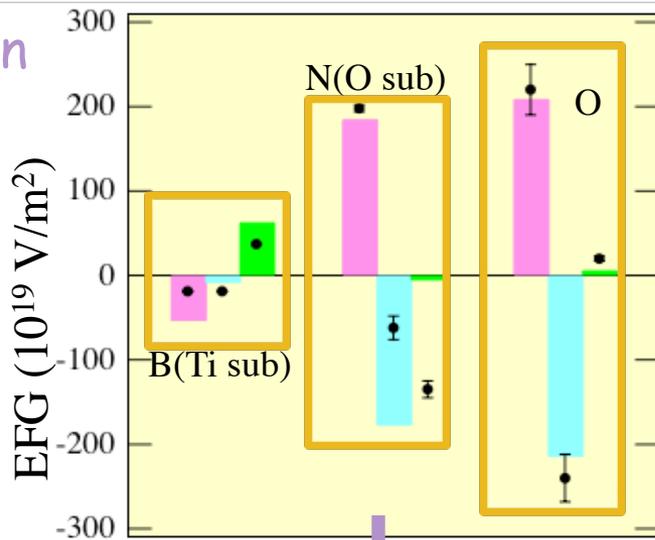
Ti置換位置



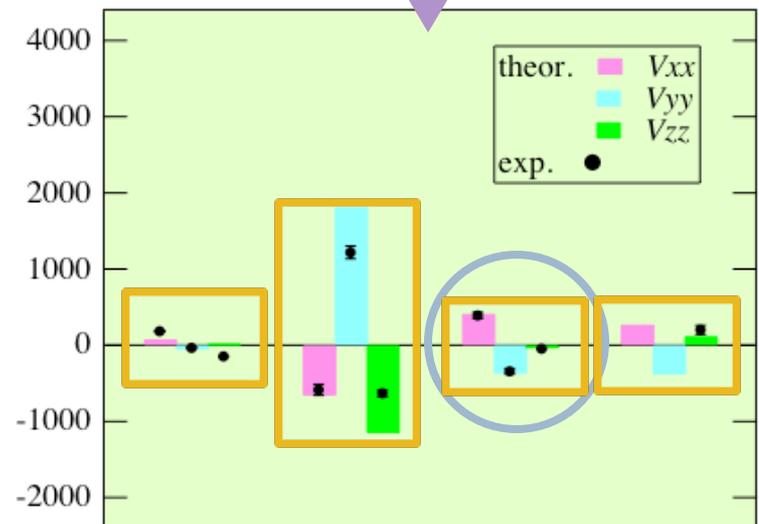
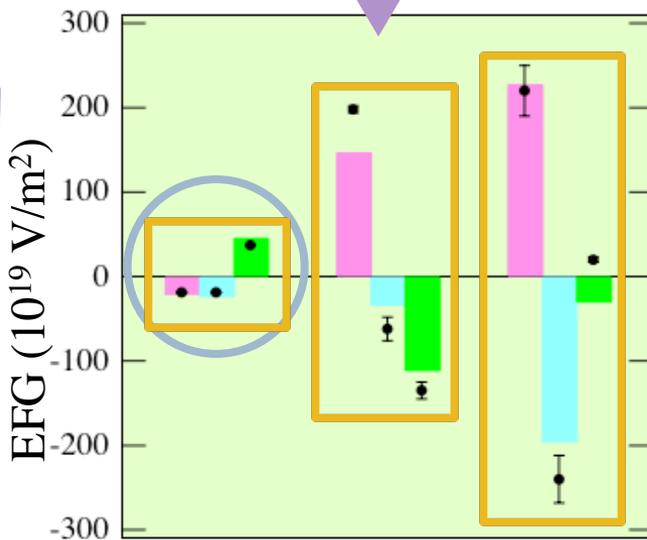
八面体格子間隙位置

# TiO<sub>2</sub>中の軽い不純物

muffin-tin potential



full potential



# フルポテンシャルKKRの応用

---

- ▶ 隙間の多い構造
- ▶ 表面・界面
  
- ▶ 原子に働く力
- ▶ 格子緩和
- ▶ 電場勾配
- ▶ 軌道秩序

# フルポテンシャルKKRの応用

---

- ▶ 隙間の多い構造
- ▶ 表面・界面
  
- ▶ 原子に働く力
- ▶ 格子緩和
- ▶ 電場勾配
- ▶ 軌道秩序

今後の発展に期待！

# Contents

---

- ▶ はじめに
- ▶ 不純物問題とCPA
- ▶ フルポテンシャルKKR法
- ▶ **その他の拡張**
- ▶ まとめ

## その他の拡張

---

- ▶ 電気伝導・光学伝導・光吸収 & 反射
- ▶ 原子間ポテンシャル
- ▶ 大規模系
- ▶ 多体摂動論

## その他の拡張

---

- ▶ 電気伝導・光学伝導・光吸収 & 反射
- ▶ 原子間ポテンシャル
- ▶ 大規模系
- ▶ 多体摂動論

# DC電気伝導

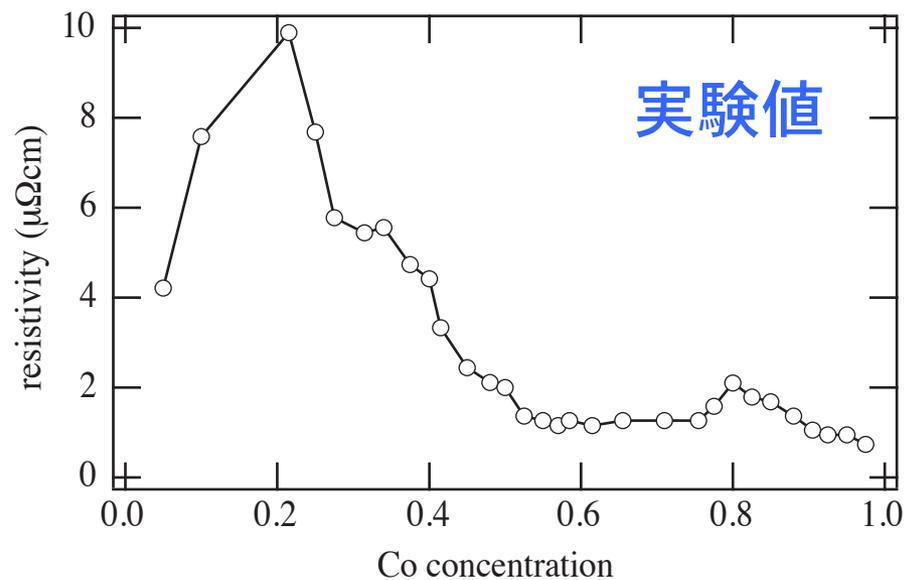
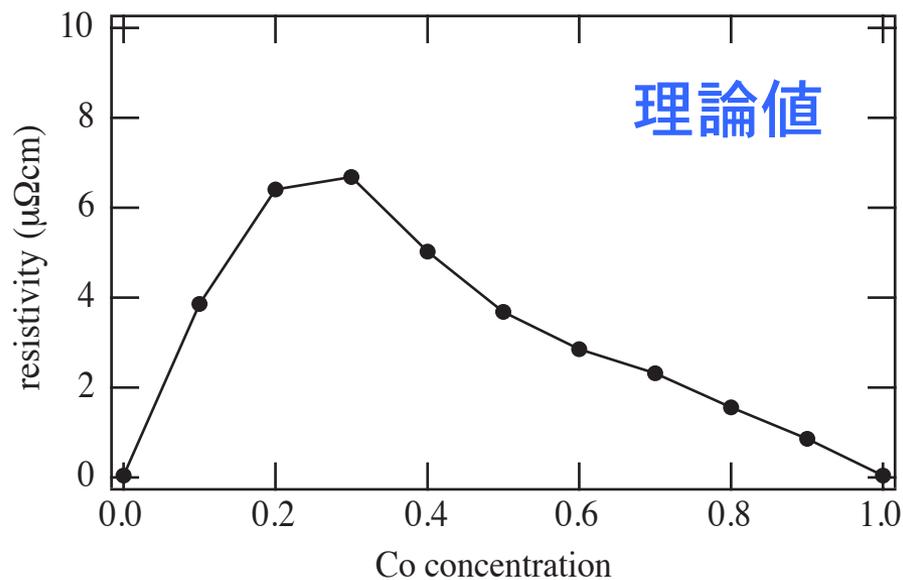
## ▶ Kubo-Greenwood公式

$$\sigma_{\mu\mu}(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\pi\hbar}{\omega N\Omega} \int dE \left\langle \sum_{\substack{\alpha \in \text{occupied} \\ \alpha' \in \text{unoccupied}}} \langle \alpha | j_{\mu} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | j_{\mu} | \alpha \rangle \delta(E - E_{\alpha}) \delta(E + \omega - E_{\alpha'}) \right\rangle_{\text{av.}}$$

where  $j_{\mu} = -i\hbar \frac{e}{m} \frac{\partial}{\partial r_{\mu}}$

- ▶ グリーン関数を使って書きかえることができる。配位平均はCPAで計算する。

# FeCo合金の電気抵抗

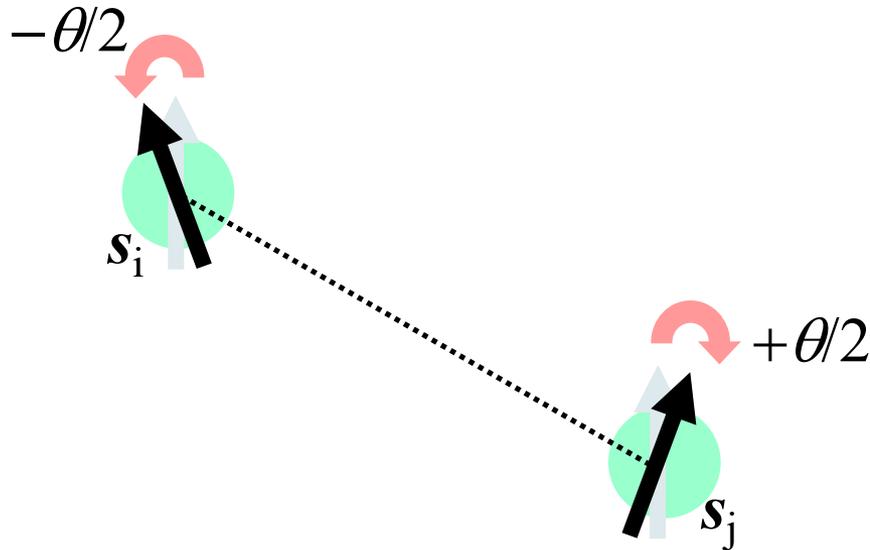


## その他の拡張

---

- ▶ 電気伝導・光学伝導・光吸収 & 反射
- ▶ 原子間ポテンシャル
- ▶ 大規模系
- ▶ 多体摂動論

# 交換相互作用定数



ハイゼンベルグ模型

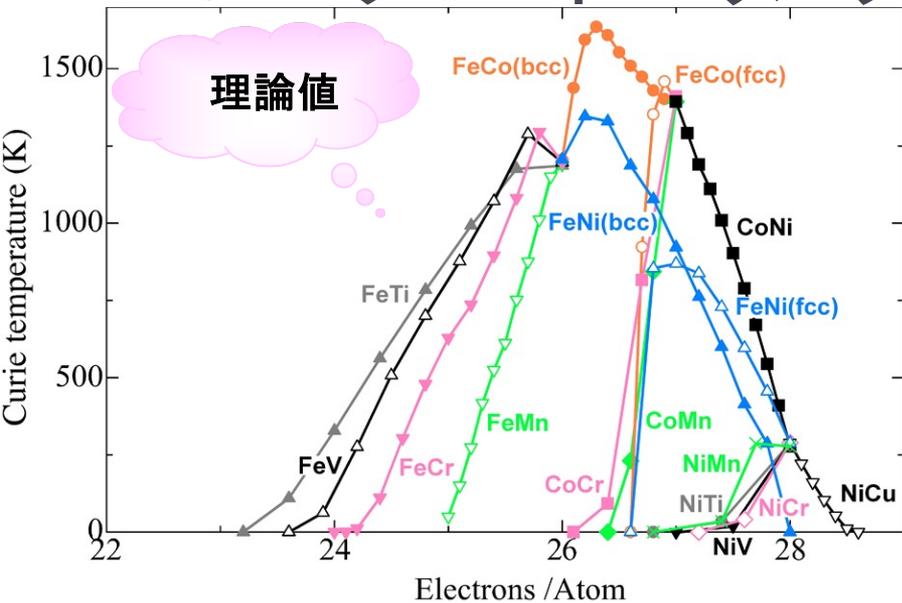
$$H = -2 \sum_{(i,j)} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$$

$$\delta E_{ij} = J_{ij} (1 - \cos \theta) \approx \frac{1}{2} J_{ij} \theta^2$$

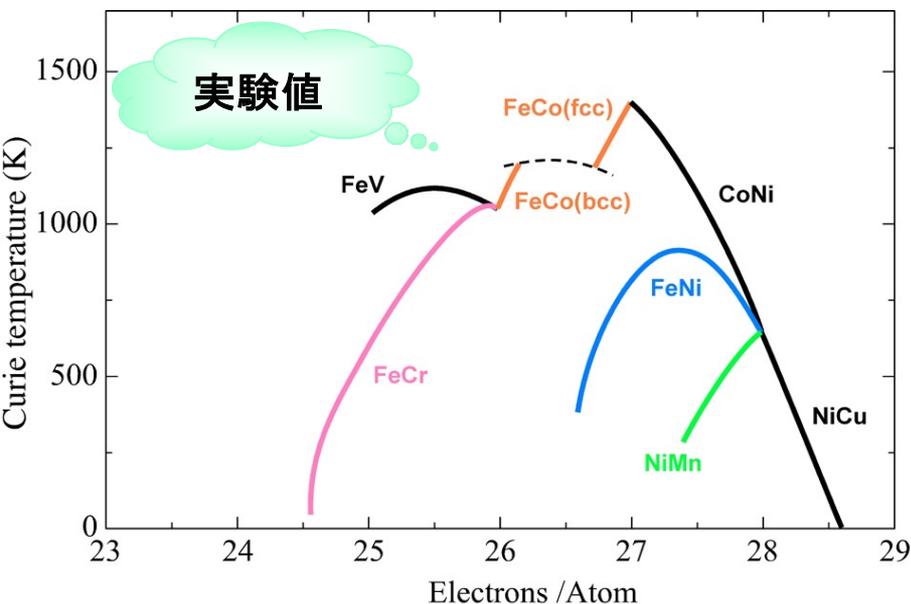
KKR法

$$\delta E_{ij} \approx \frac{1}{4\pi} \int d\varepsilon \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \left\{ \Delta_i T_{\uparrow}^{ij} \Delta_j T_{\downarrow}^{ji} \right\} \frac{\theta^2}{2}$$

# スレーター・ポーリング曲線(キュリー温度)



- 磁気モーメントと違い、合金ごとに異なる曲線を描く。
- モーメントの縦揺らぎが小さい範囲では実験をよく再現する。



C. Takahashi et al, J. Phys.:Cond. Matter, 19 (2007) 365233.  
 H. P. J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals* (1991)

## その他の拡張

---

- ▶ 電気伝導・光学伝導・光吸収 & 反射
- ▶ 原子間ポテンシャル
- ▶ **大規模系**
- ▶ 多体摂動論

# 大規模計算

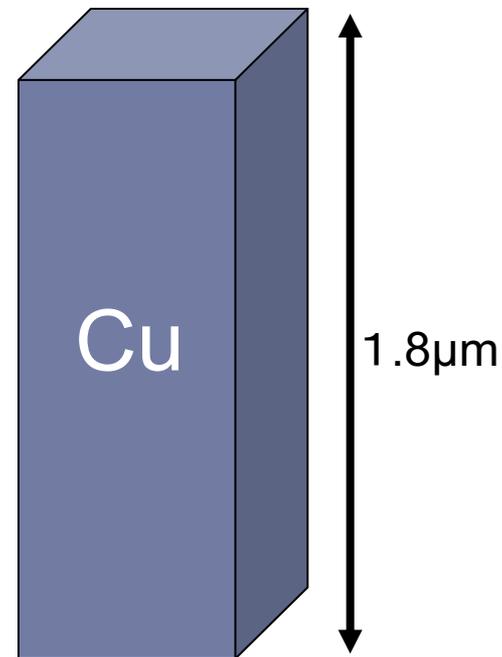
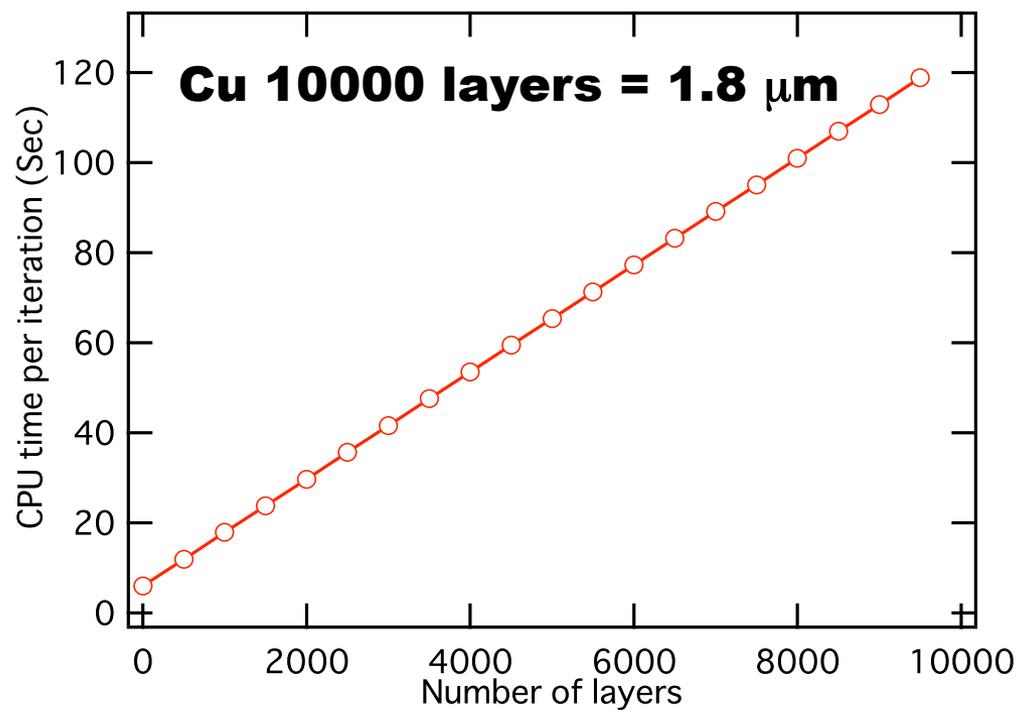
---

- ▶ 通常、計算量は原子数の3乗に比例して増える。  
 $O(N^3)$
- ▶ 遮蔽KKR法では計算量が原子数に比例して増える。  
 $O(N)$

R. Zeller et al, PRB 52 (1995) 8807.

K. Wildberger et al., PRB55 (1997) 10074.

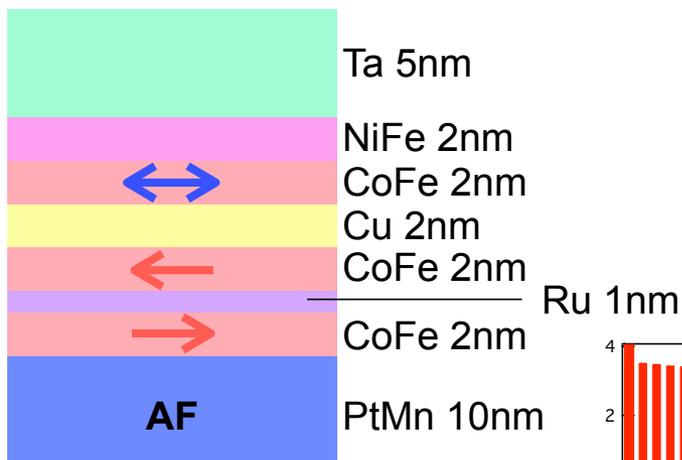
# 大規模計算



Intel Xeon 5160 3.00GHz 1 node

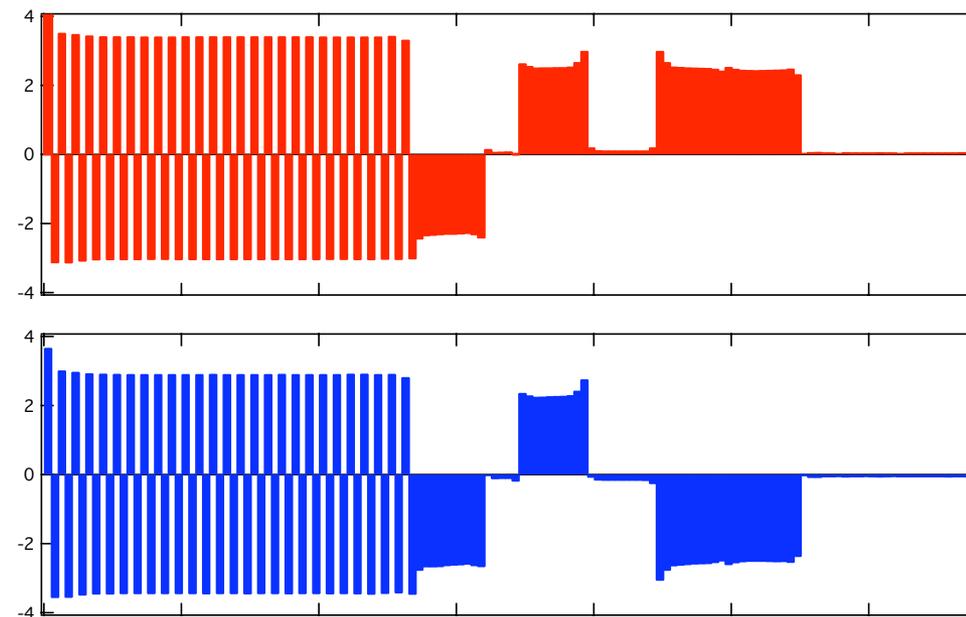
# デバイスまるごとのシミュレーション

## CPP GMR



preliminary

磁気モーメント



## その他の拡張

---

- ▶ 電気伝導・光学伝導・光吸収 & 反射
- ▶ 原子間ポテンシャル
- ▶ 大規模系
- ▶ ハイスループット計算 (数十万個の異なった組成を持つ合金系の系統的計算が現実になされている)
- ▶ 多体摂動論

今後の発展に期待！

# Contents

---

- ▶ はじめに
- ▶ 不純物問題とCPA
- ▶ フルポテンシャルKKR法
- ▶ その他の拡張
- ▶ **まとめ**

## まとめ

---

- ▶ KKRグリーン関数法はグリーン関数を求めるため、不純物問題や電気伝導の計算など様々な応用が可能である。
- ▶ グリーン関数法でしか計算できないようなものがたくさんある。
- ▶ フルポテンシャル化や、オーダーN化、ハイスループット計算など高精度、大規模計算への試みが進んでいる。

# References etc.

---

## ▶ 参考文献

- ▶ 計算機ナノマテリアルデザイン入門(笠井秀明・赤井久純・吉田博編 大阪大学出版会)
- ▶ W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. 94 (1954) 1111.
- ▶ F. S. Ham and B. Segall, Phys. Rev. 124 (1961) 1786.
- ▶ H. Akai, J. Phys. Soc. Japan 51 (1982) 468.
- ▶ H. Akai, J. Phys.: Cond. Matter 1 (1989) 8045.
- ▶ M. Ogura and H. Akai, J. Phys.: Cond. Matter 17 (2005) 5741.

- ▶ KKRコード <http://kkr.issp.u-tokyo.ac.jp/>  
または <http://ma.cms-initiative.jp/en> (MateriAppsポータルサイト)から

- ▶ CMDワークショップ(チュートリアル)

<http://phoenix.mp.es.osaka-u.ac.jp/CMD/>