

マテリアルズ・インフォマティクスの基礎と応用

第一原理電子状態計算、磁性材料の探索

福島鉄也

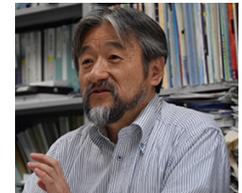
東京大学物性研究所

計算物質科学高度人材育成・産学マッチングプログラム (MP-CoMS)

2022年9月9、16、22、30日

略歴

- 1999 ~ 2003
 - 近畿大学理学部数学物理学科物理学コース 担当教官: 中原幹夫
 - トポロジーと量子情報の理論的研究
- 2003 ~ 2008
 - 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 担当教官: 吉田博、Peter Dederichs
 - 第一原理計算を用いた希薄磁性半導体の電子状態と磁気特性の解明
- 2008 ~ 2010
 - ラクイラ大学 博士研究員 グループリーダー: Silvia Picozzi
 - 第一原理計算によるマルチフェロイック物質の研究
- 2010 ~ 2015
 - 大阪大学大学院基礎工学研究科 助教 吉田博研究室
 - 計算機ナノマテリアルデザインに関する研究
- 2015 ~ 2019
 - 大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター 特任准教授
 - 計算機ナノマテリアルデザインに関する研究
- 2019 ~
 - 東京大学物性研究所 特任准教授
 - 社会連携研究部門 データ統合型材料物性研究部門
 - データ駆動型マテリアルデザイン、自動ハイスループット材料計算



マテリアルズ・インフォマティクスの基礎と応用

1 ▶ ブラックボックス最適化、シミュレーション技術と機械学習

9月9日、田村亮(NIMS)

2 ▶ 第一原理電子状態計算、磁性材料の探索

9月16日、福島鉄也(東大)

3 ▶ 第一原理計算の材料科学への応用 I, II

9月22日、熊谷悠(東北大)

4 ▶ 格子物性の第一原理計算、熱物性と第一原理計算

9月30日、南谷英美(分子研)

内容(第一原理電子状態計算、磁性材料の探索)

シラバスから抜粋

- 密度汎関数理論(計算物質科学、種々の電子状態計算手法)
- KKR グリーン関数法(多重散乱理論、長所・短所)
- 不規則系材料(不純物系、合金、local moment disorder)
- シングルサイト近似(色々な近似と、その限界)
- 磁性の基礎
- 電子状態と磁性(不規則系における磁性)
- 計算物性データベース(海外のデータリポジトリの紹介)
- スパコンを用いた物性データベースの構築(不規則系磁性合金への応用)

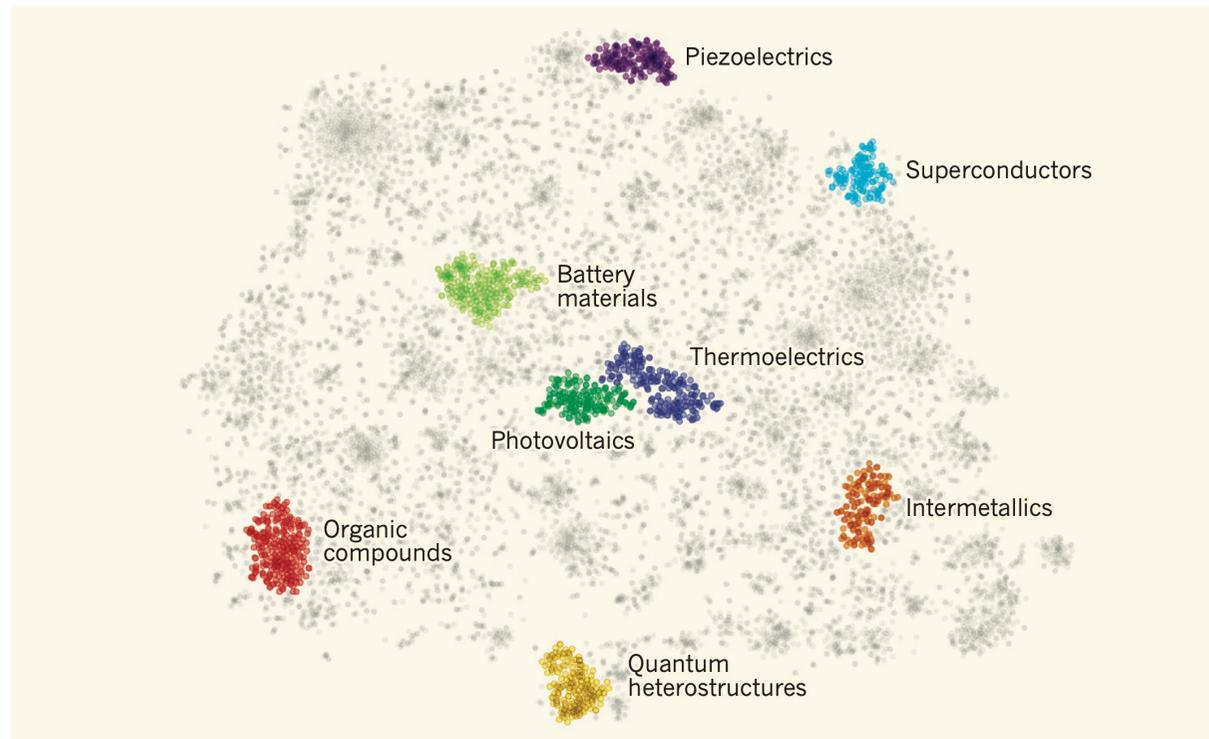
参考となる講義、チュートリアル、教科書

1. コンピューショナル・マテリアルズ・デザイン(CMD[®])ワークショップ
(大阪大学、<https://cmdworkshop.sakura.ne.jp>)
2. ナノ高度学祭教育研究プログラム(ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学)
(大阪大学、http://www.insd.osaka-u.ac.jp/nano/02_shakaijin/index.html)
3. 密度汎関数理論の発展～マテリアルデザインへの応用～
(丸善出版、赤井久純/白井光雲編著)
4. スピントロニクスのための計算機ナノマテリアルデザイン
(内田老鶴圃、吉田博編著)

本講義資料の一部は、1を基に作成されている。講義内容の詳細を知りたい場合は、2、3、4を勧める。

やりたいこと: 広大な材料空間と探索

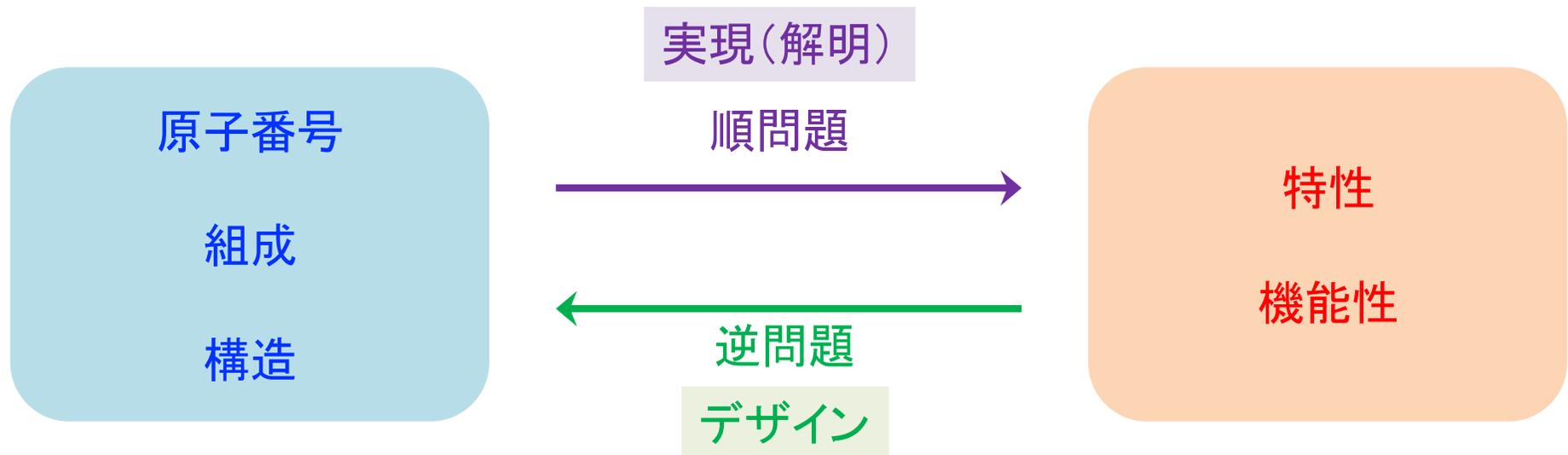
「O. Isayev, Nature 571 42 (2019)」から引用



- たとえ地図が存在していても、辿り着くツールがなければ目的地に到達できない。
- 間違えたツールであったり、ツールの使い方を知らないと、遭難してしまう。
- 他者と同じツールでは、辿り着く目的地、辿り着くために必要な時間は同じ。

物質の設計、探索

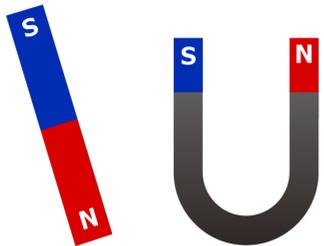
- 目標
 - 新規機能を持つ新物質の発見
 - 既存物質の高機能化
- デザインは実現(解明)の逆問題



第一原理電子状態計算

計算機上での仮想実験
高精度で物性値を計算可能(汎用かつ非経験的)

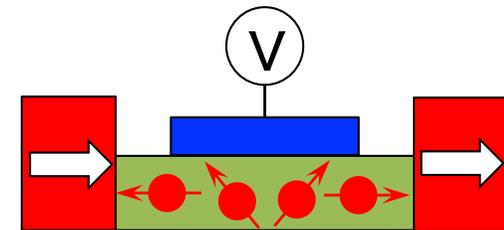
例) 磁石材料



- 磁気モーメント
- キュリー温度
- 磁気異方性



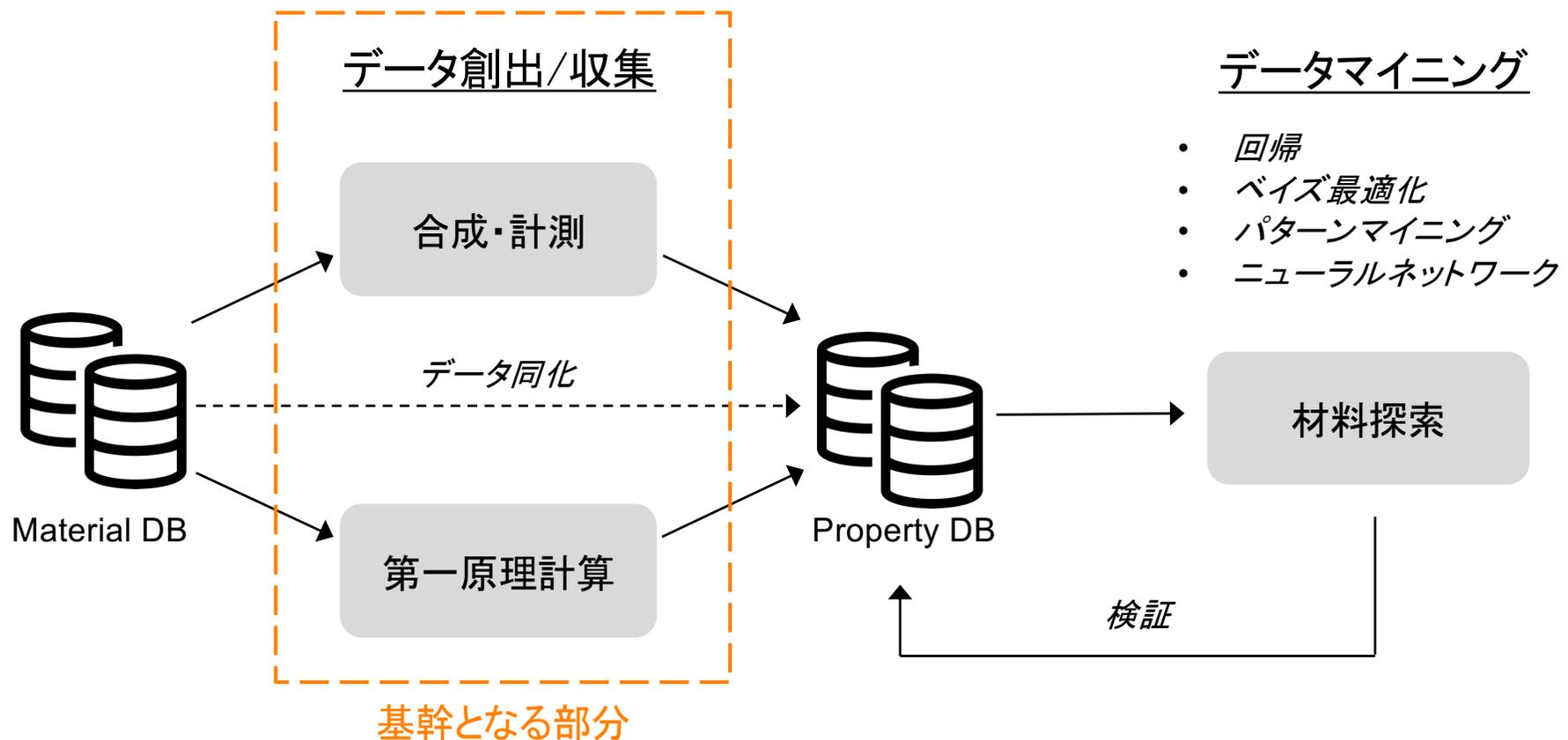
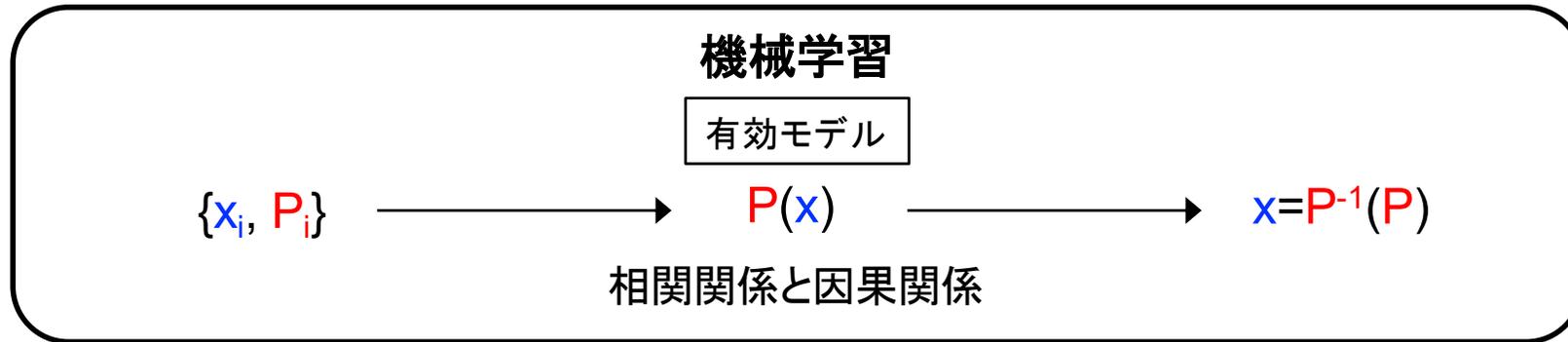
例) スピントロニクス材料



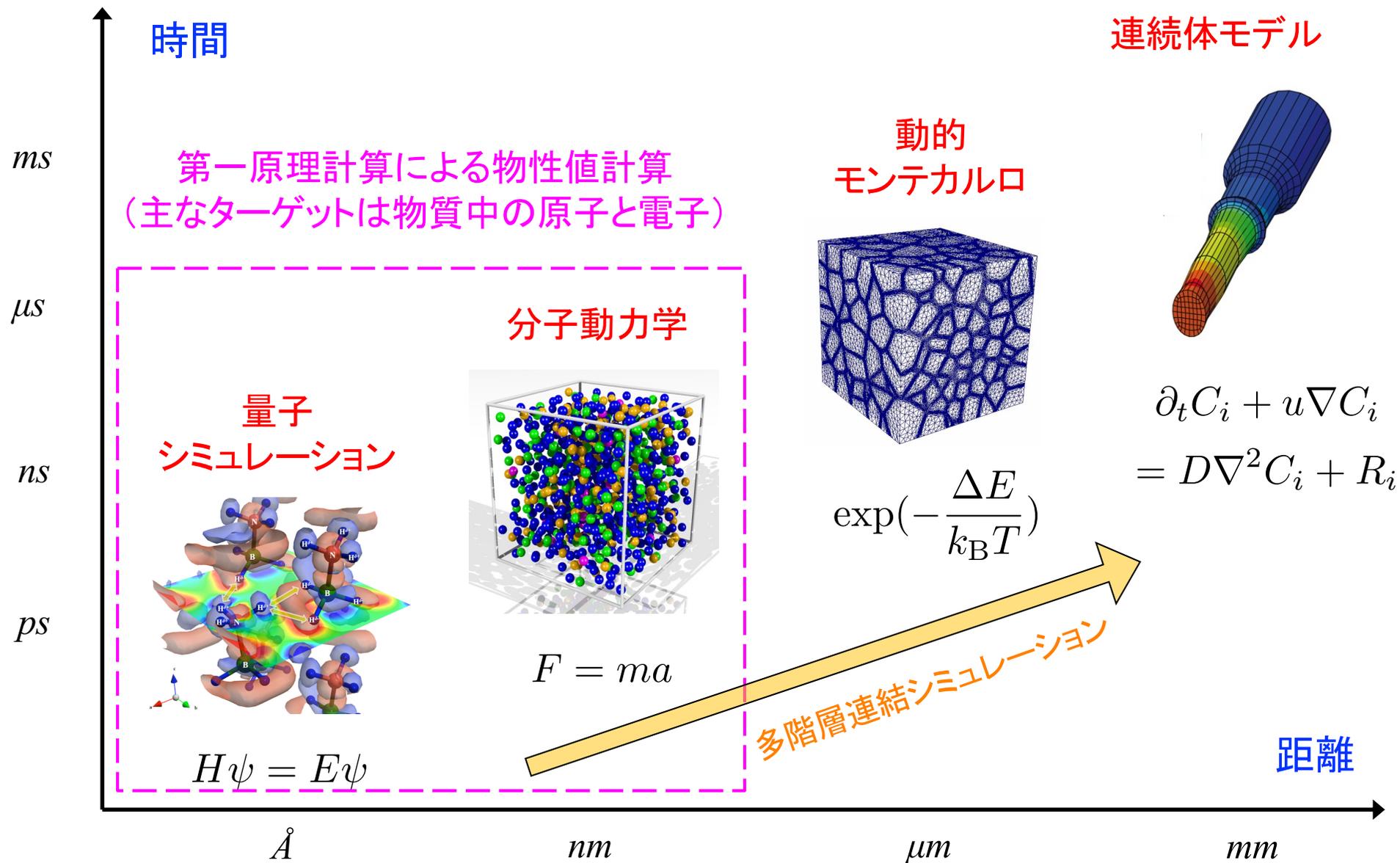
- GMR、TMR率
- スピン流
- スピン注入, トルク

- ✓ 物性を支配する微視的物理・化学機構の解明
- ✓ 新規物性・機能を有する未知材料のデザイン
- ✓ 自動ハイスループット計算を用いた大規模材料物性データベースの構築

マテリアルズインフォマティクス (MI)



計算物質科学における典型的な手法とスケール



固体中の原子核と電子

- ボルン・オッペンハイマー近似(断熱近似)

- 電子の運動を記述する時は、原子核を止めて考える

原子核: 重い → 遅い

電子: 軽い → 早い

電子系

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|}$$

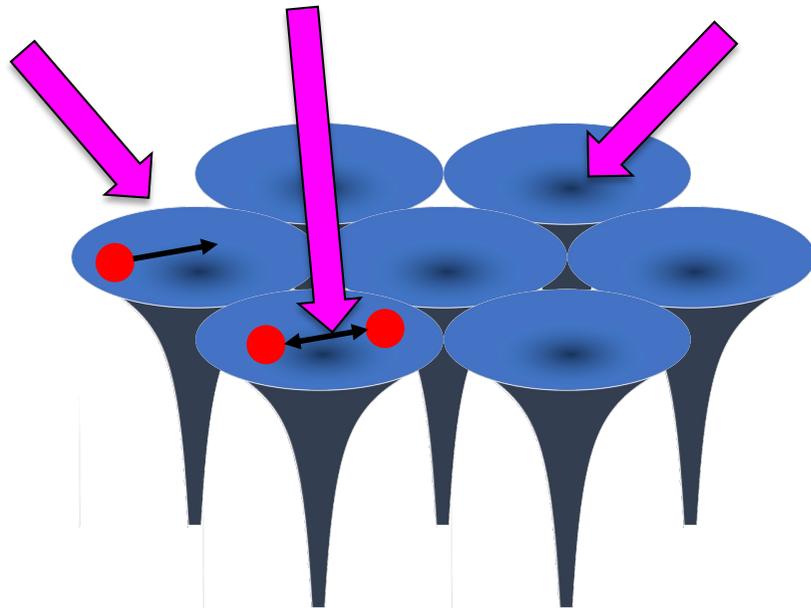
原子核からの影響は、とりあえず外部から与えられたポテンシャル(V_{ext})とする

電子系のハミルトニアン (N電子系)

多体ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i v(\mathbf{r}_i)$$

運動エネルギー 電子間クーロン相互作用 外部ポテンシャル



原子単位系

$$\hbar^2 = 2m_e = \frac{e^2}{2} = 1$$

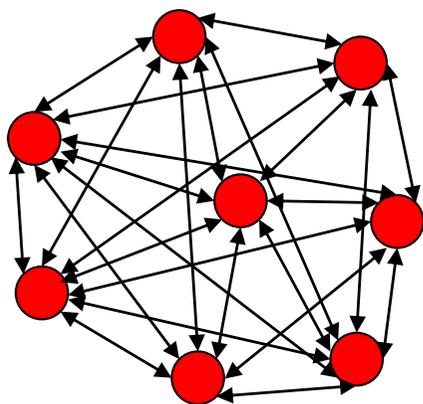
多体波動関数

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

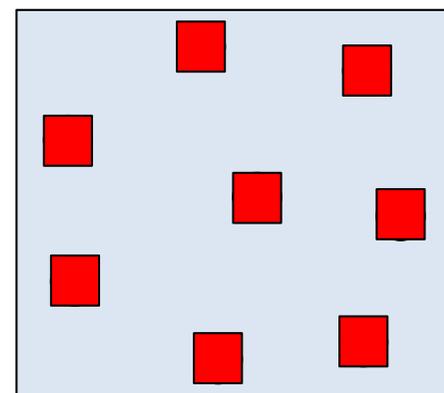
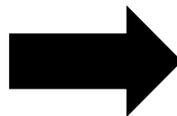
3N個の変数

自由度が大きすぎて数値的に解けない(単純な場合を除く)

密度汎関数理論に立脚して何とか計算する



多体問題



有効ポテンシャル中の
一電子問題

用語の簡単な説明

- 電子密度 ($\rho(\mathbf{r})$):
 - 位置 \mathbf{r} における電子密度 ➔ 位置 \mathbf{r} に電子を見いだす確率
- 汎関数 (e.g., $E[\rho(\mathbf{r})]$):
 - 「関数から他の関数への写像」、汎関数の値は引数としている関数に依存する
- エネルギーの定常状態:
 - 時間がたっても変わらない状態、エネルギーの確定した状態、ハミルトニアン固有状態
- 基底状態と変分法
 - エネルギー期待値 ($\langle \psi | H | \psi \rangle$) が最低となる波動関数は、基底状態の波動関数に対応する

密度汎関数理論

- 基底状態電子密度と外部ポテンシャルは一対一対応する

- 全エネルギーは正しい基底状態電子密度に対して最小となる

(ホーヘンベルグ・コーンの定理)

- 有効ポテンシャル中の相互作用しない電子の基底状態電子密度は相互作用する電子系の正しい基底状態電子密度を与える

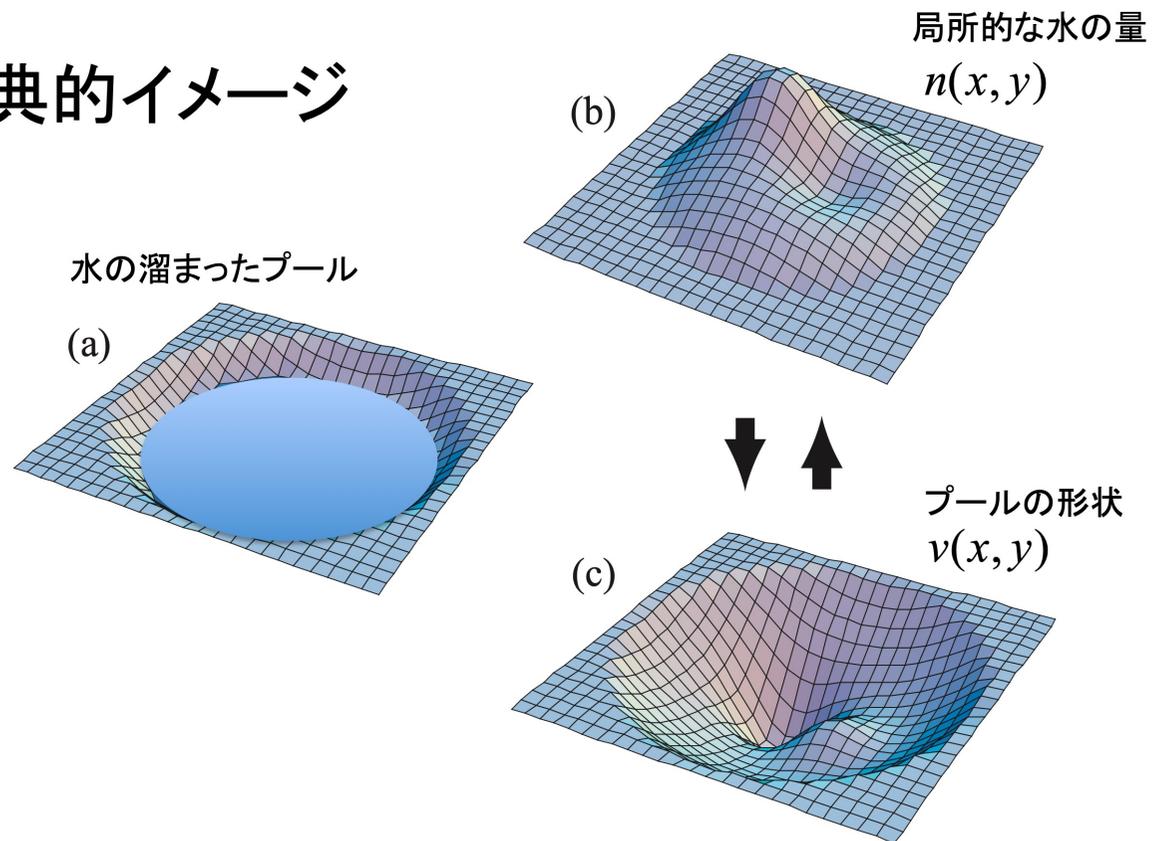
(コーン・シャム方程式)

- 有効ポテンシャルを求める正確な処方箋は知られていない

簡単なイメージ

密度汎関数理論の発展～マテリアルデザインへの応用～(赤井久純/白井光雲編著)から引用

古典的イメージ



局所的な水の量(密度)とプールの形状には一対一対応がある

普通の量子力学だと

外部ポテンシャル($v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$)が与えられると



ハミルトニアンが決定される



基底状態の波動関数が決定される



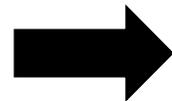
基底状態の電子密度が決定される

ほぼ自明
(縮退を覗いて)

量子力学

外部ポテンシャルは基底状態密度の汎関数

基底状態の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられると



外部ポテンシャルが決定される

$v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数が存在する

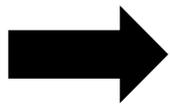
$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$$

自明ではない

ホーエンベルク・コーンの定理

ホーエンベルグ・コーンの定理

- 異なった外部ポテンシャルには異なった波動関数に対応する
- (縮退がないとき) 異なった基底状態の波動関数には異なった基底状態の電子密度に対応する



異なった外部ポテンシャルには異なった基底状態の電子密度に対応する

$$\begin{aligned} v_{\text{ext}} &\rightarrow \Psi \rightarrow \rho \\ v'_{\text{ext}} &\rightarrow \Psi' \rightarrow \rho' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{ext}} &\rightarrow \rho \\ v'_{\text{ext}} &\rightarrow \rho \end{aligned}$$

決して起こらない

基本変数としての電子密度

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathcal{H}$$

システムのすべては基底状態の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ できまる



あらゆる物理量は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数



新しいエネルギー汎関数 ($E_v[\rho(\mathbf{r})]$) を考える

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi_g[\rho(\mathbf{r})] | H | \Psi_g[\rho(\mathbf{r})] \rangle$$

密度汎関数理論における変分原理

エネルギー汎関数 ($E_v[\rho(\mathbf{r})]$) に対して波動関数ではなく
電子密度の変分原理を使う

$E_v[\rho(\mathbf{r})]$ を最小化する \longrightarrow $\frac{\delta E_v[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$
汎関数微分

$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$



$\rho(\mathbf{r})$

波動関数(3N次元)から
電子密度(3次元)へ

形式的には1体問題への帰着

コーン・シャム方程式1

エネルギー汎関数 ($E_v[\rho(\mathbf{r})]$) を書き直す

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

外部ポテンシャル

古典的クーロン相互作用
(ハートリー項)

交換相関エネルギー

$T_0[\rho(\mathbf{r})]$: 相互作用がない系(密度は $\rho(\mathbf{r})$)での運動エネルギー

$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$: 残ったお釣りの項

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

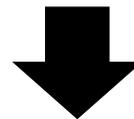
わからないものは交換相関エネルギー項 ($E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$) に押し込む

コーン・シャム方程式2

$E_v[\rho(\mathbf{r})]$ が最小値をとるための必要条件

$$\frac{\delta E_v[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0$$

➔
$$\frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0$$



補助変数 ($v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$)を導入する

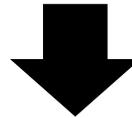
$$\frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = 0 \quad v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \text{中の相互作用しない} N \text{電子系の問題}$$

$$v_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

コーン・シャム方程式3

コーン・シャム軌道 (ϕ_i) と未定乗数 (ϵ_i) を用いて変形しておく

$$T_0 [\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\nabla^2 | \phi_i \rangle \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$



$$(-\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{コーン・シャム方程式}$$

$$v_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

- 相互作用のある系に対して、 $\phi_i(\mathbf{r})$ は変分パラメーターでしかない
- ϵ_i は本当の意味での一粒子励起エネルギーやバンドギャップには対応しない

局所密度近似 (LDA)

ここまでは厳密な話、しかし $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ の形はわかっていない

密度が $\rho(\mathbf{r})$ の一様電子ガスの電子当たりの交換相関エネルギー ($\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$) を用いて、非一様系の交換相関エネルギーを次のように近似する

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{LDAの表式}$$

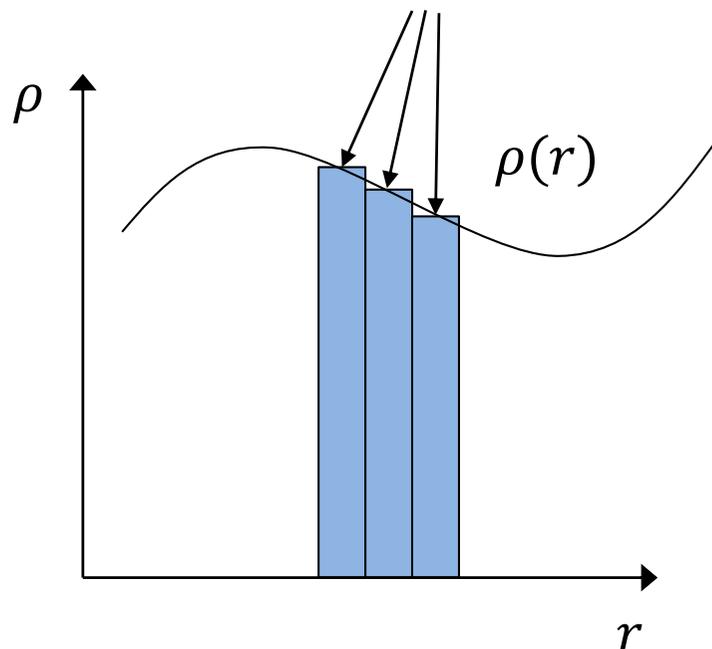
($\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$)には精度の高い内挿式が存在する)

対応する交換相関ポテンシャルは $v_{XC}(\mathbf{r})$ は、 $\rho(\mathbf{r})$ による変分から求まる

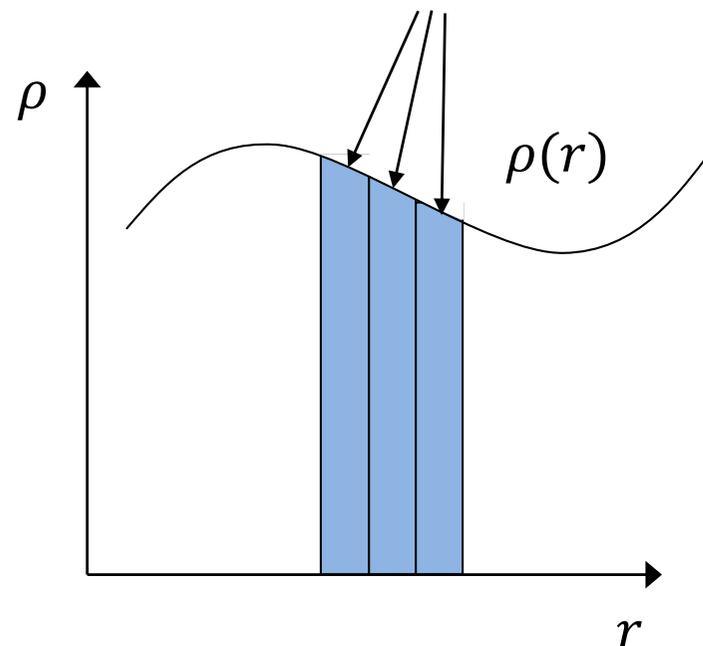
$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \left. \frac{\partial \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})}$$

局所密度近似 (LDA) と一般化勾配近似 (GGA) のイメージ

それぞれの微小領域では**一様な電子ガス**であるとする



それぞれの微小領域では**一定の勾配をもった電子ガス**であるとする

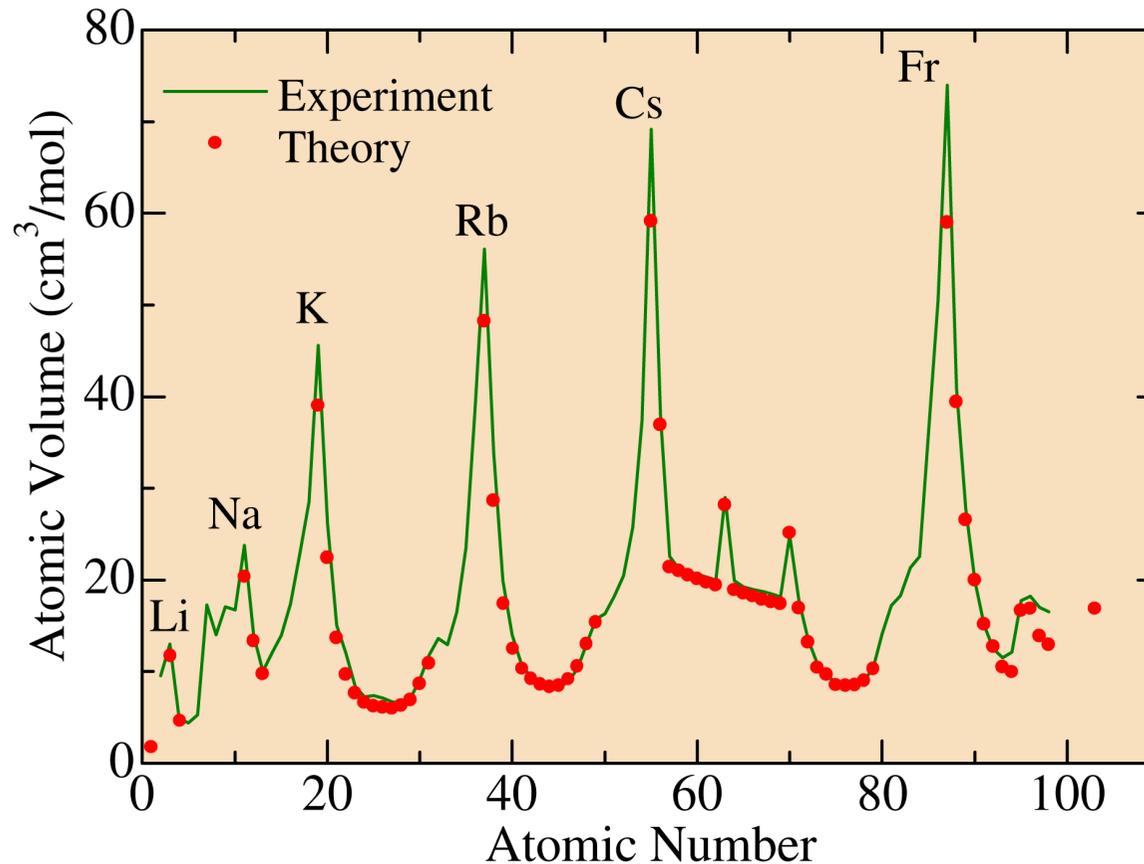


- 局所的な交換相関エネルギーを足し合わせたものが全体の交換相関エネルギーだとする
- **本当はそれぞれの領域で決まる局所的な交換相関エネルギーというものは無い**

固体元素の原子当たりの体積：LDAによる計算

赤井久純氏より提供

(密度汎関数理論の発展～マテリアルデザインへの応用～(丸善出版、赤井久純/白井光雲編著))



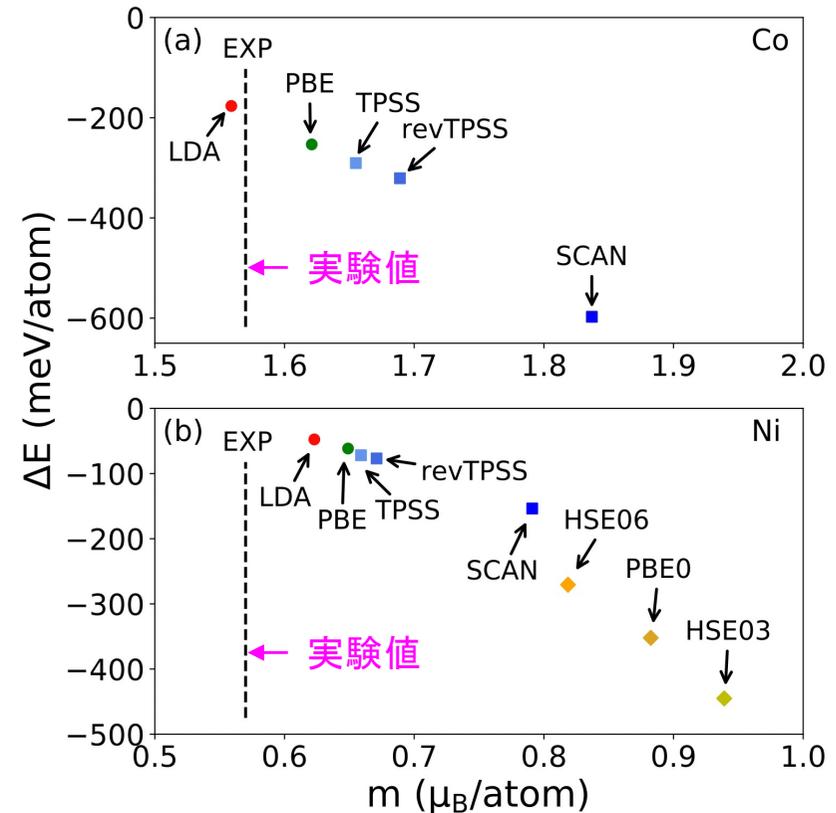
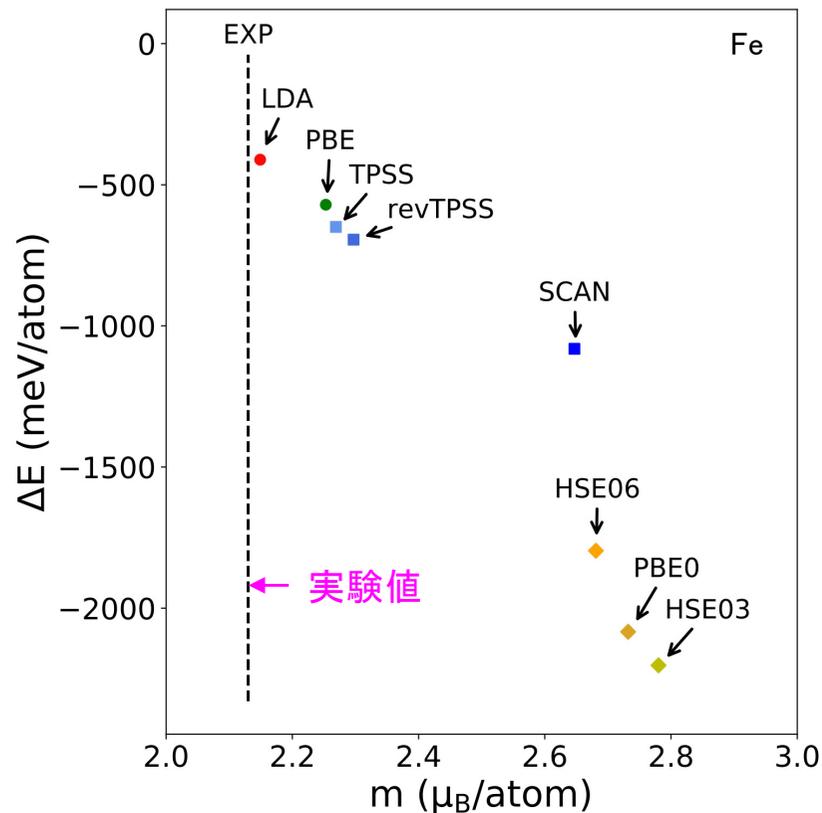
- LDAは凝集機構を過小評価するが、実験傾向をよく取らえている
- 強相関系(特にf電子系)では、破綻する → Hybrid法、OEP法、SIC、LDA+U等

Fe、Co、Niの磁性：交換相関項依存性

ΔE : 全エネルギー差 (磁性-非磁性)

m: 磁気モーメント

Y. Fu et al., Phys. Rev. B **100**, 045126 (2019)から引用



- Meta-GGAやハイブリッド汎関数等、多くの交換相関ポテンシャルが開発されている。
- 単体Fe、Co、Niに関しては、現状LDAやPBEが実験の整合性がよい。

コーン・シャム方程式に対する様々な近似や解き方

$$\left(-\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

- LDA, GGA
- LDA+U,
- SIC
- EXX, OEP
- Hybrid

- 非相対論
- 準相対論
- スピン軌道相互作用
- ディラック方程式

- 基底関数, e.g.:
- 平面波
 - 原子軌道
 - LAPW
 - PAW

- 全電子
- 擬ポテンシャル
- フルポテンシャル
- マフィンティンポテンシャル

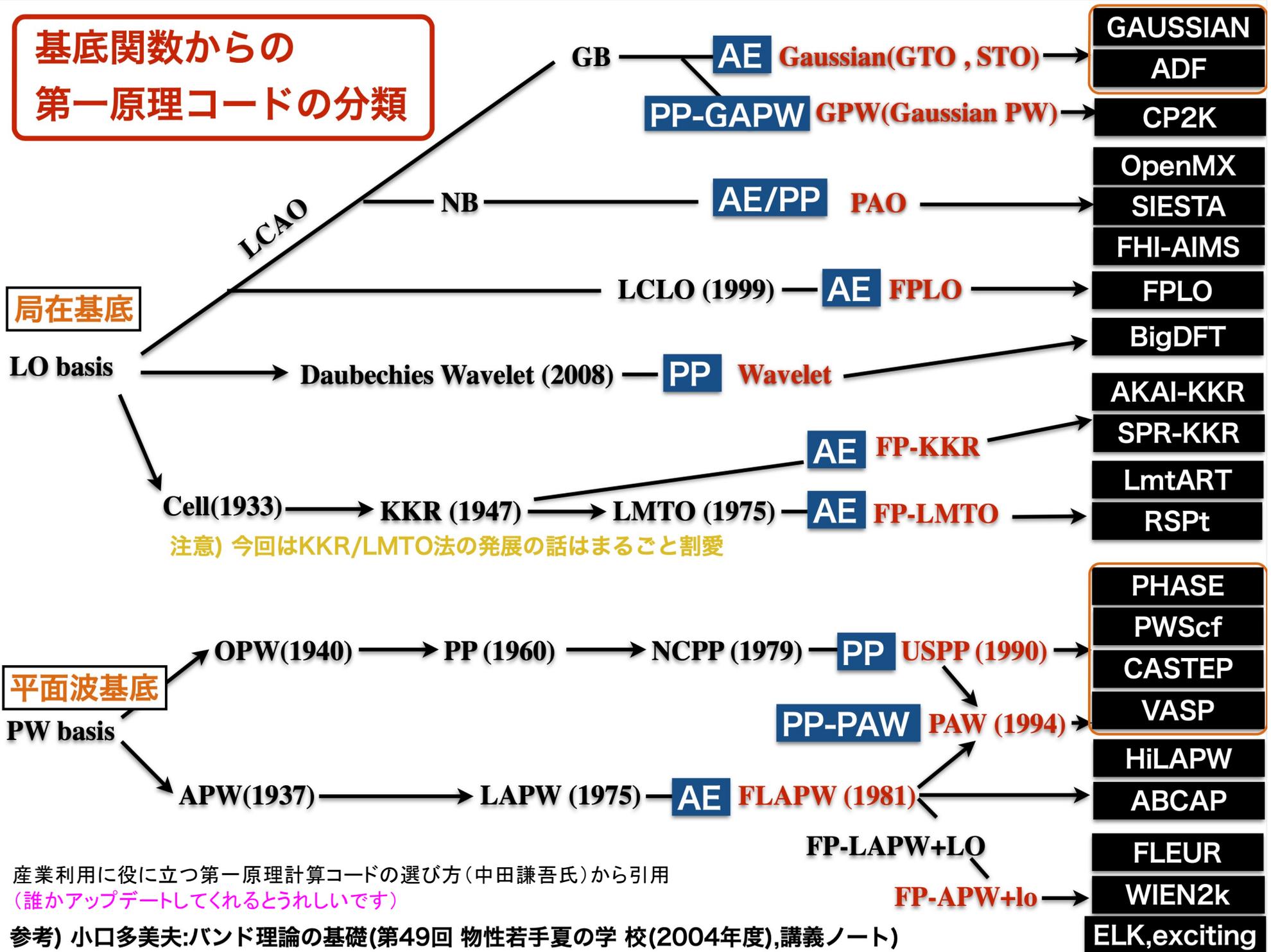
スピン構造

- 非磁性
- コリニア構造
- ノンコリニア構造

対象とする系

- 原子、分子
- クラスタ
- 表面、ナノ構造
- バルク、超格子

**基底関数からの
第一原理コードの分類**



産業利用に役に立つ第一原理計算コードの選び方(中田謙吾氏)から引用
(誰かアップデートしてくれるとうれしいです)

参考) 小口多美夫:バンド理論の基礎(第49回 物性若手夏の学 校(2004年度),講義ノート)

MateriApps — 物質科学シミュレーションのポータルサイト

- ・公開ソフトウェア(アプリケーション)を核としたコミュニティ形成をめざして



2013年5月公開

- ・282の物質科学アプリケーションやツールを紹介(2021年5月現在)
- ・「やりたいこと」からアプリケーションを検索
 - ・検索タグ：「特徴」「対象」「手法・アルゴリズム」
- ・開発者の声を利用者に届ける
 - ・開発者情報、アプリの魅力・将来性
- ・講習会情報・web講習会・更新情報
- ・キーワード解説、アプリコンシェルジュ、レビュー記事
- ・月間 22,000+ ページビュー、6,700+ ユーザー (2020年度)

なにが計算できるか？

実験と直接的に比較可能な多くの物理用を計算可能

– 電子状態

✓ 電荷密度、スピン密度、バンド構造

– 構造・熱特性

✓ 安定構造・格子定数、形成エネルギー、フォノン、弾性係数, …

– 電気特性

✓ 電気伝導率、自発分極、ポルン電荷、…

– 磁気特性

✓ 磁気モーメント (スピン・軌道), 磁気相互作用、磁気異方性、超微細構造、
…

– 光学特性

✓ 光学伝導度、吸収係数

– …

計算するのが困難なこと

- 計算機資源の限界
 - 計算量は原子数 (N) に対してオーダー N^3 で増える
 - ナノスケール、サブミクロンスケールの計算
 - 大規模オーダー N 法 (スーパーコンピューターが必要)
- 有限温度のシミュレーション
 - 現在の密度汎関数理論は絶対零度にものみ適用可能
 - 有限温度への拡張もMerminにより提案されている
 - 有効モデルを用いた多階層連結シミュレーション
 - シングルサイト近似でフォノンやマグノンを取り扱う

簡単なまとめ

多体系に対する量子シミュレーション

密度汎関数理論、コーン・シャム方程式

$$(-\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

KKR

FLAPW

PAW

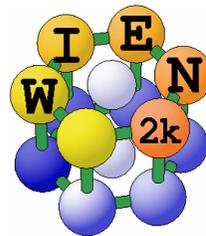
LCAO

www.quantum-espresso.org

www.wien2k.at

www.jukkr.fz-juelich.de

www.vasp.at



JuKKR

kkri.ssp.u-tokyo.ac.jp

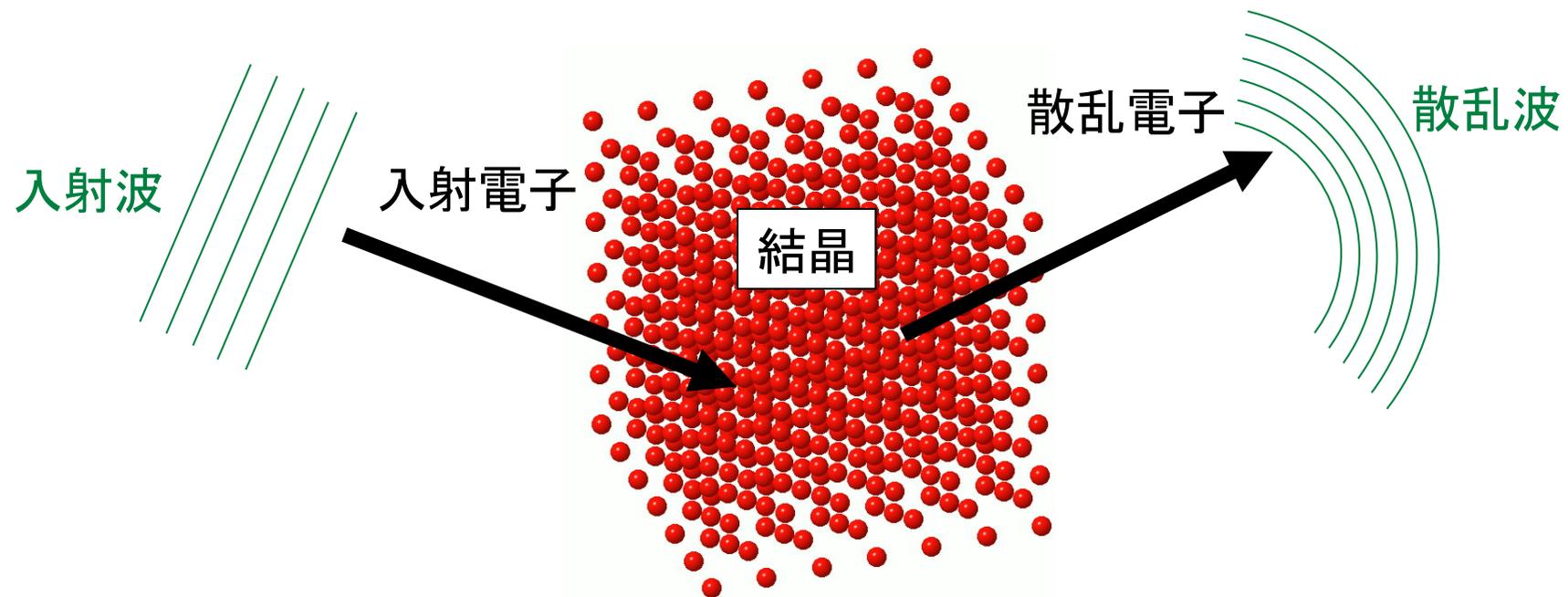


www.openmx-square.org



Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) グリーン関数法

- 多重散乱理論に立脚し散乱の定常状態を記述する
- 散乱の定常状態 → エネルギーの固有状態
- 他の手法とは異なり、一電子グリーン関数を直接計算する
- 散乱に関わる問題が扱える: 不純物、合金、フォノン・マグノン散乱等



KKRグリーン関数法の流れ

- ✓ 一般的な手法(コーン・シャム方程式)

$$(-\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \epsilon_i) \phi_i(\mathbf{r}) = 0$$

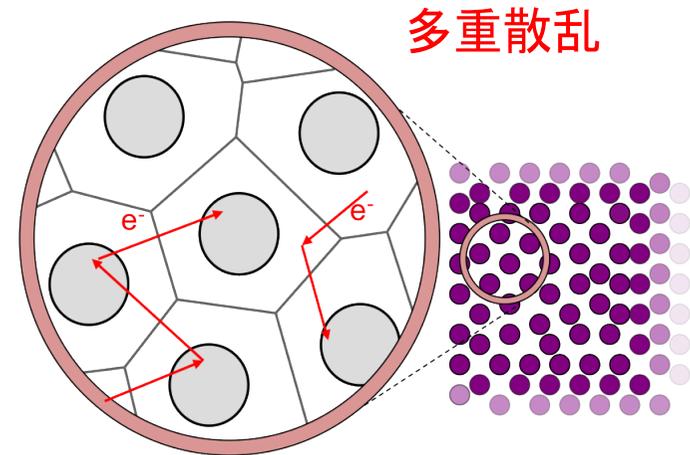
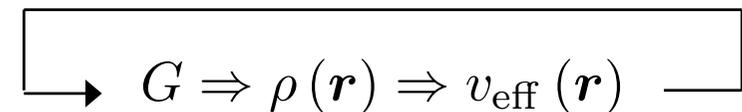
- ✓ KKRグリーン関数法

$$(-\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - E) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

電子密度

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{2}{\pi} \Im \int_{E_b}^{E_F} dE G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)$$

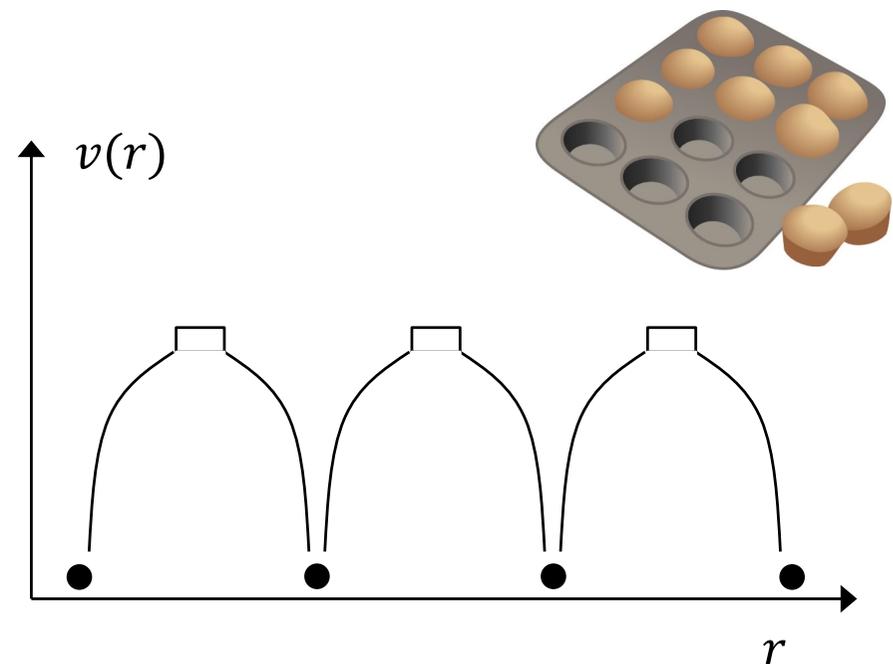
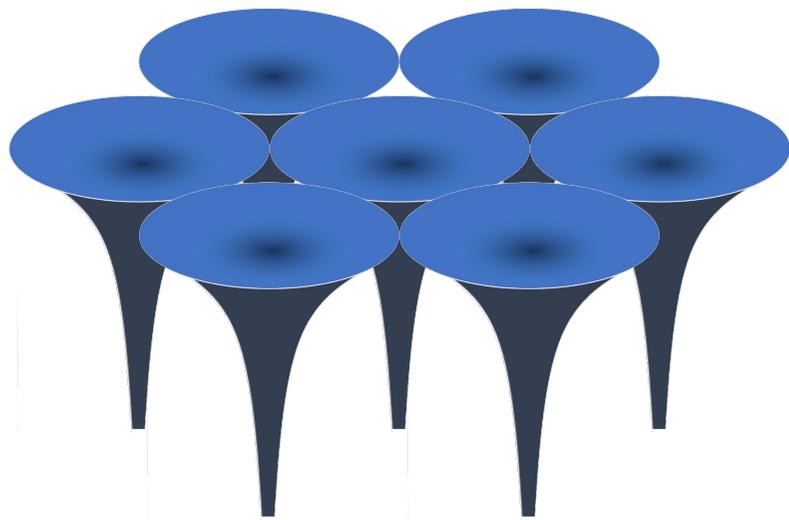
DFTのSCFループ



- 固有値問題(対角化)を解かずに、セルフコンシステントにグリーン関数を計算する
- 密度汎関数理論(DFT)で必要なのは $\phi_i(\mathbf{r})$ や ϵ_i ではなく、電子密度($\rho(\mathbf{r})$)である

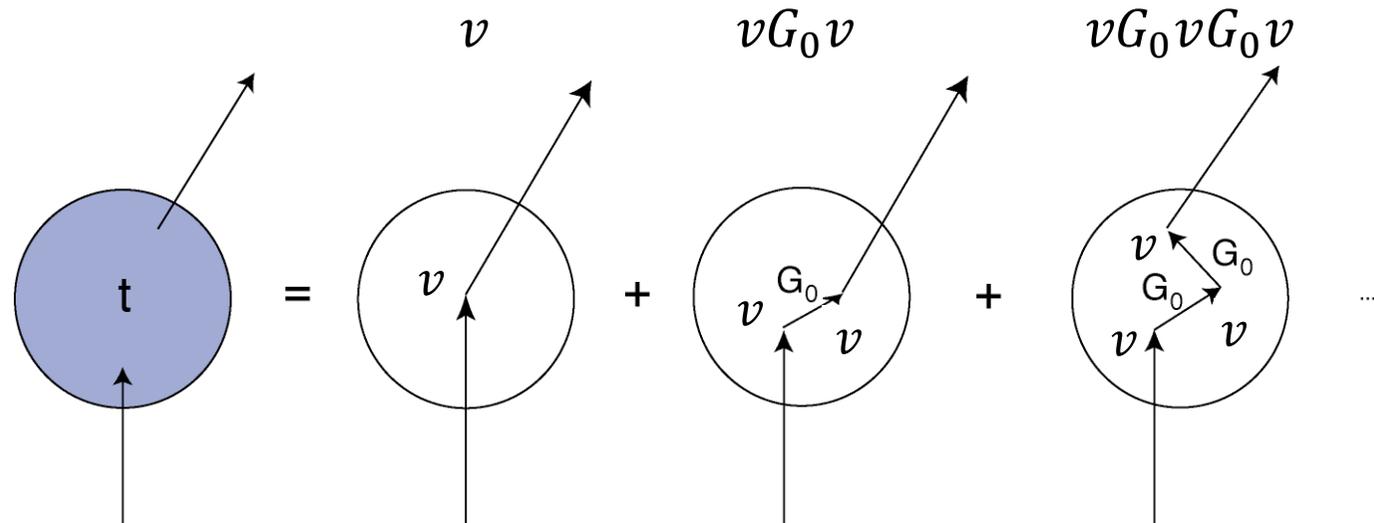
マフィンティン・ポテンシャル

- KKR法ではマフィンティンポテンシャル(球対称)を仮定すると、問題設定が楽になる
- フルポテンシャル(異方的ポテンシャル)への拡張も可能、以下の議論に変更はない



一つのポテンシャルによる散乱 (シングルサイト散乱)

- 引カポテンシャルにより、電子は散乱される
- 量子力学的には、1回散乱を受ける、2回散乱を受ける、…、 n 回散乱を受ける等の散乱仮定が存在する(個々の散乱仮定は互いに干渉を起こす)
- 全散乱振幅は個々の散乱振幅の和 → **シングルサイト t 行列**と呼ばれる



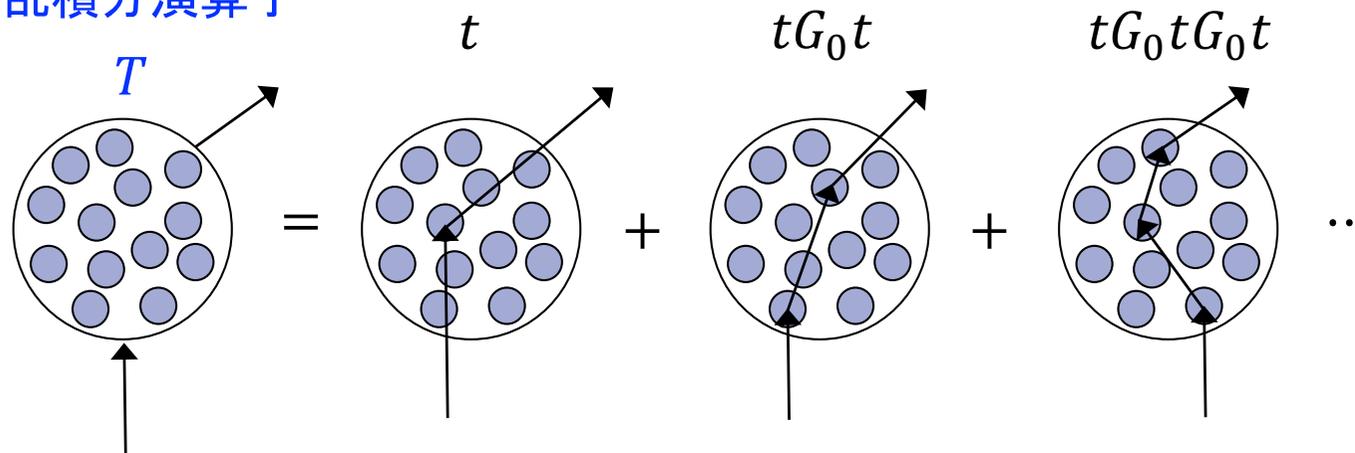
v : 電子が一回散乱受けるときの確率振幅

G_0 : 電子が散乱を受けず電番する確率振幅

多数のポテンシャルによる散乱(多重散乱)1

- 一つのポテンシャルによる散乱はシングルサイト 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課程であり、全散乱振幅はそれらの和になる。

散乱積分演算子

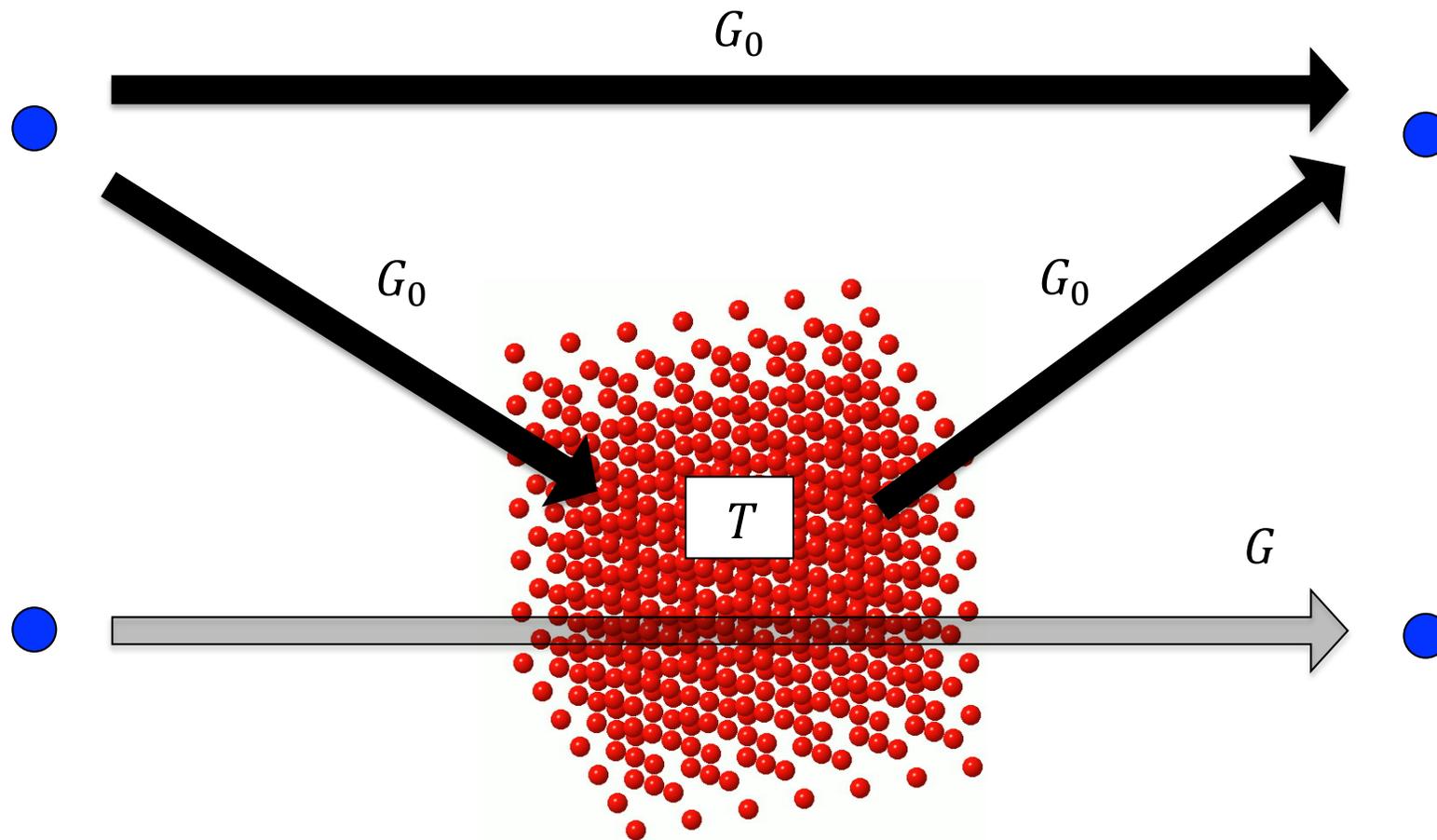


形式的には

$$T = t + tG_0t + tG_0tG_0t + \dots$$

$$= t \left\{ 1 + (G_0t) + (G_0t)^2 + (G_0t)^3 + \dots \right\} = t \frac{1}{1 - G_0t}$$

多数のポテンシャルによる散乱(多重散乱)2



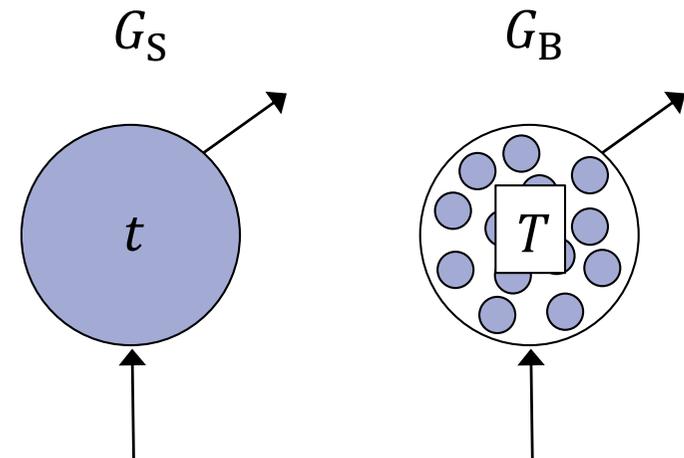
多重散乱によるグリーン関数 (G)

$$G = G_0 + G_0 T G_0$$

結晶のグリーン関数

結晶のグリーン関数はシングルサイト散乱(G_S)と多重散乱(Back scattering: (G_B))、それぞれのグリーン関数の和で与えられる

$$\begin{cases} G = G_S + G_B \\ G_B = G_0 + G_0 T G_0 \end{cases}$$



- G_S, t : 一つのポテンシャルに対するシュレディンガー方程式を解けば求まる
- T : KKR法を用いることで計算可能、**ダイソン方程式**を解く必要がある
(逆行列の計算 → オーダー N^3)

結晶のグリーン関数が求まると何がうれしいか？

グリーン関数のスペクトル表示

(コーン・シャム方程式の固有値(ϵ_k)、固有関数(ϕ_k)を用いて展開)

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \sum_k \frac{\phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}')}{z - \epsilon_k}$$

重要な関係式

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

P.P.は主値積分

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

結晶のグリーン関数が求まると何がうれしいか？

この関係式を使うと

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) = \text{P.P.} \sum_k \frac{\phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}')}{\epsilon - \epsilon_k} - i\pi \underbrace{\sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \delta(\epsilon - \epsilon_k)}$$

$r = r'$ の時、この項は局所状態密度に対応する

$$n(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_k |\phi_k(\mathbf{r})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k)$$

結晶のグリーン関数と電子密度

結晶のグリーン関数の虚数部分が局所状態密度に対応する

$$n(\mathbf{r}, \epsilon) = -\frac{1}{\pi} \Im G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon)$$

電子密度は、 $n(\mathbf{r}, \epsilon)$ をエネルギー積分すると求まる

電子密度:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \int d\epsilon G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon)$$

状態密度:

$$n(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \Im \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon)$$

スピントクスチャ:

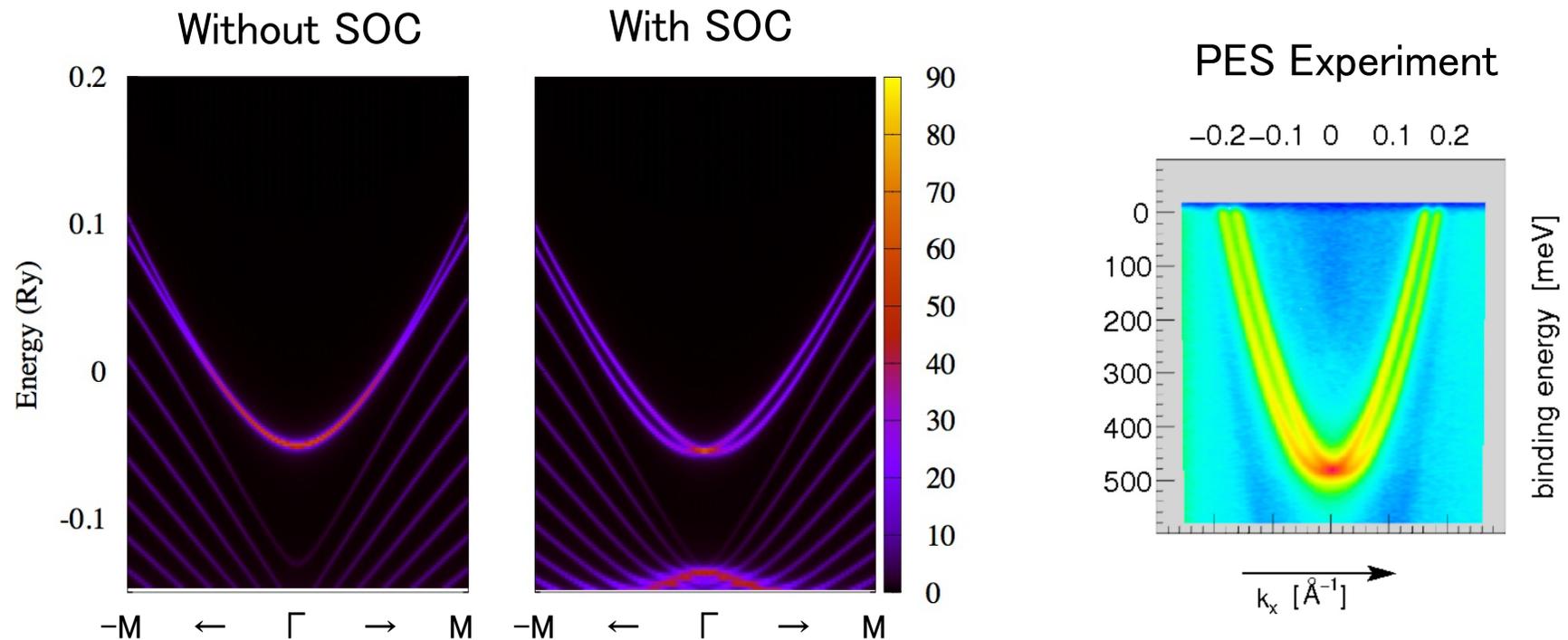
$$\sigma_s(\mathbf{k}, \epsilon) = -\frac{1}{\pi} \Im \text{Tr} G(\mathbf{k}, \epsilon) \cdot \sigma$$

Blochスペクトラル関数(バンド構造みたいなもの)

結晶のグリーン関数のフーリエ変換

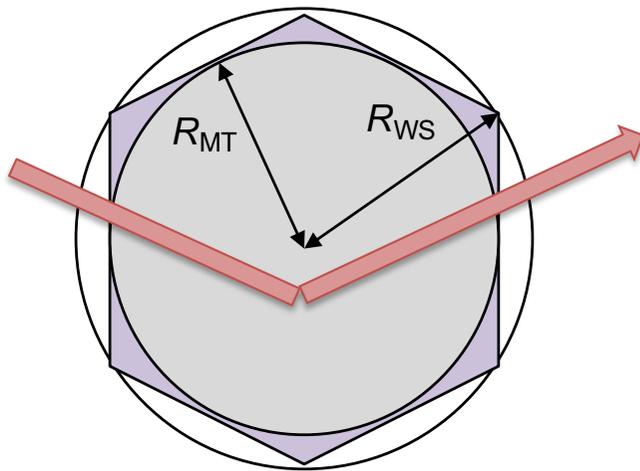
$$\rho_B(\mathbf{k}, \epsilon) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{n,m} \exp^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \Im \int d\mathbf{r} \langle G(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, \mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \epsilon) \rangle$$

Au(111) surface, 20 layers, layer KKR



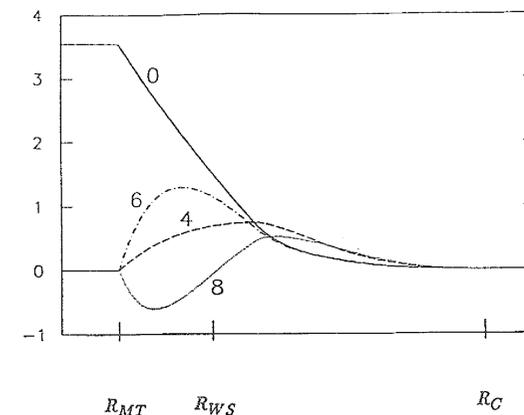
(参考)フルポテンシャルKKRのアイデア

- 結晶をポロノイセルで区切ること、異方的なポテンシャルが記述できる。
- フルポテンシャルにおいても、結晶のグリーン関数は単一ポテンシャル散乱項 (G_S)と多重散乱項(G_B)に分割することができる。
- G_B の計算(逆行列計算)の計算コストはオーダー N^3 で、球対称ポテンシャルの場合と、計算サイズは変わらない。
- 非球対称な部分($R_{LL'}, H_{LL'}$)は球対称ポテンシャルからの摂動と考え、ボルン近似を用いて逐次的に計算する。



Shape function

$$\Theta(\vec{r}) = \sum_L \Theta_L(r) Y_L(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{inside WS cell} \\ 0 & \text{outside WS cell} \end{cases}$$



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

KKRグリーン関数法でできること

- 全電子計算(擬ポテンシャルなし)であるのに高速
- 2次元系、(半無限の)多層膜構造
- オーダー $N(N^2)$ 計算による大規模系の取り扱い
- グリーン関数を必要とする問題
 - 不純物問題
 - 不規則合金
 - 欠陥を含む系
 - モデルのパラメーター(磁気相互作用、有効対相互作用等)
 - 輸送現象(久保公式の利用)
 - 多体摂動論

KKR法の代表的なパッケージ

KKR法の場合、エネルギー、 t 行列、グリーン関数といった量はすべて複素数であるため、解析性を保ちつつプログラミングを行うのは非常に困難を伴う

(以下、私見です)

- AkaiKKR (developed by H. Akai)
 - 複雑な構造でも安定して動く
 - MIと整合性がよい
- JuKKR (developed by Juelich group)
 - 大規模系が計算可
 - 時間依存KKR法が実装されている
 - 公開されていない、フレンドリーではない
- SPR-KKR (developed by H. Ebert)
 - ディラック版のKKR法
 - 複雑な物理現象を計算可
 - 複雑な構造は難しい



JuKKR

SPR-KKR