

## 1. はじめに

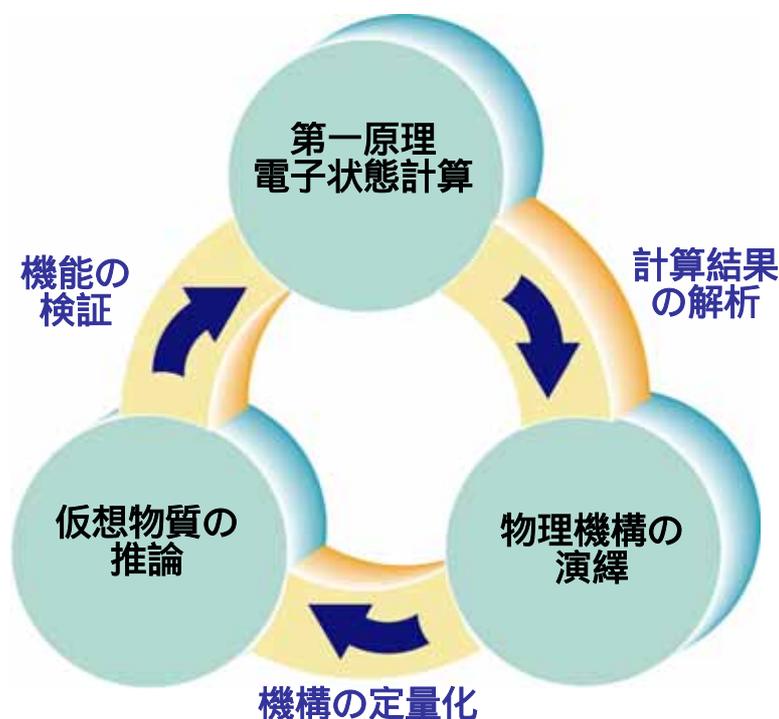
物質科学におけるシミュレーション技術の発達には目をみはるものがある。実際、20年前には、最先端であり、それだけで立派な論文になったような計算が日常茶飯事のように実行されている。これらの技術は物性理論の発展の成果として捕らえることができるのであるが、これまで理論物理学の発展や普及は決してそのような形では進んでこなかったものである。このような発展が可能になった理由の一つとして、計算機の急激な発展を上げることが出来よう。しかし、それ以上に重要な理由は、実は、現代的なシミュレーションの中心である第一原理計算の基礎を与えている密度汎関数法の局所近似が、驚くほど単純でしかも極めて健全な理論であるという良い性質を持っていたことによる。現在、シミュレーションが高度化するにつれ、局所密度を超える近似の必要性が訴えられるようになってきている。その必要性は当然のことであるが、局所近似の持つ、優れた性質を考慮するならば、まだまだ局所密度近似とそれに基づくシミュレーションの天下は続くものと予想される。

しかし、このことはシミュレーションがいつまでも物質科学の理論的側面の切り札で有り得ることを意味しているわけではない。新しい発展は局所密度近似を超える努力とはむしろ異なった方向で急激に進んでいる。すなわち、シミュレーション技術の発展の結果として、その上の段階に位置づけられる材料デザインが今後の物質科学の発展の現実的な方向として認識されつつある。

ここで、シミュレーションと材料デザインとの関連について述べておく。材料デザインはシミュレーションを基礎にしており、シミュレーション技術を高度に用いることによって可能となるが、シミュレーションとは全く違った概念であることに注目する必要がある。すなわち、シミュレーションは与えられたシステムに対してその物性を予測することであるのに対して、材料デザインは与えられた物性に対してその物性を実現するシステムを予測することであり、いわばお互いに逆問題の関係にある。一般的に言って、材料デザインはシミュレーションよりはるかに困難で高度な技術と計算量を必要とするプロセスである。このような技術が高度な計算利用、第一原理計算によって初めて可能になることから、われわれはこのようなプロセスを計算機材料デザインと呼んでいる。

現在のところ、計算機材料デザインの技術はかならずしも確立したものではなく、そのプロトタイプと呼ぶべきものが試行錯誤的に構築され、徐々に(しかし目覚ましい)成果をあげてきている段階である。この技術は我々が新しい物質をデザインしようとするとき、自然に採るであろう方法をシステムとして構築するものである。このシステムを我々は計算機材料デザインエンジンと呼んでいる。計算機材料デザインエンジンは3つの主要部分から構成されている。すなわち、材料シミュレーション、機能の演えきと定量化、新しいシステムの推論である(下図

参照)。



詳しい説明は要さないであろうが、最も難しいステップは物理機構の演えきとそれに続く機構の定量化とかかれた中間ステップである。これらは機械化することが困難な部分であり、まさに創造的な思考が要求される部分である。この計算機マテリアルデザインエンジンを実現するために既存の多くの計算機コードパッケージがシステムに参加している。現在、これらのパッケージは個別的に存在し、システムとして統合されていない。それでもなんとか成り立っているのは、計算機ナノマテリアルデザインの多くの部分が未だ人手に頼っているからである。今後、計算機マテリアルデザインを有効な基盤技術として社会に提供していくためには、機構の定量化を含む大半の部分を機械化し、人間でなければできないところを可能な限り絞っていく必要がある。計算機マテリアルデザインの確立に向けた、そのような努力が集中的に行なわれている段階である。

以下では、マテリアルデザインエンジンの一部を担うMACHIKANEYAMA2000について紹介を試みる。

## 2 . KKR-CPA-LDA

MACHIKANEYAMA2000 は KKR-CPA-LDA 計算のためのパッケージである。KKR 法は Korringa-Kohn-Rostoker 法の略であるが、別名グリーン関数法とも呼ばれる方法である。CPA は coherent potential approximation の略であり、不規則系の計算に威力を発揮する近似

法である。一方 LDA は local density approximation の略で、密度汎関数法の局所近似を意味する。この組み合わせからわかるように、KKR-CPA-LDA は不規則系の電子状態を第一原理に基づいて計算するための方法である。ただし、CPA はその極限として規則系や不純物系も含んでいるために、KKR-CPA-LDA だけで、さまざまな状況に対応できてしまうので便利である。さらに、少し工夫をするだけで、有限温度磁性や部分不規則（副格子だけに不規則がある）、あるいは完全不規則から完全規則まで規則度を変化させて計算するようなことも大変容易にできる。反面、グリーン関数法を用いることが必須であり、対角化によってエネルギー固有値と固有ベクトルを求めて、といった通常のバンド計算に慣れている人には大変とつきにくいところがある。ましてやコーディングをすると教科書も皆無に近く、開発だけで何年もかかってしまいそうである。タイトバインディングなどのモデル・ハミルトニアンから出発して不規則系を議論する人々は一体グリーン関数を駆使することが得意であるが、そのあたりのグリーン関数を想像していると KKR-CPA-LDA で用いるグリーン関数には面食らうことになる。連続実空間におけるグリーン関数は決して単純ではないことを認識しなければならない。

ここで、KKR-CPA-LDA について概要を説明しておく。くわしくは、文献 1) - 3) とそこに挙げられている文献を参照していただきたい。まず、結晶を考えるのであるが、原子のつくるポテンシャルがマフィンティン・ポテンシャルであると仮定する。この仮定は必ずしも必要ではなく、フル・ポテンシャルによる取り扱いも可能であるが、ここではとりあえずこの仮定を残しておく。このとき、電子にたいするグリーン関数  $G$  は

$$G(\mathbf{r} + \mathbf{R}^m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^n) = \delta_{mn} G_s^m(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_{LL'} J_L^m(\mathbf{r}) G_{LL'}^{mm} J_{L'}^n(\mathbf{r}') \quad (1)$$

と表される。ここで、 $G_s^m(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は唯一つのマフィンティン・ポテンシャルがあったとした場合のグリーン関数であり、 $J_L^m(\mathbf{r})$  は位置  $m$  におけるマフィンティン・ポテンシャルに対するシュレーディンガー方程式の角運動量  $L$  の正則な解である。ここで右辺第 2 項は多重散乱の効果を表す部分である。同様なグリーン関数はすべてのマフィンティン・ポテンシャルをゼロとした系に対しても書き下すことができ、

$$g(\mathbf{r} + \mathbf{R}^m, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^n) = \delta_{mn} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_{LL'} J_L(\mathbf{r}) g_{LL'}^{mm} J_{L'}(\mathbf{r}') \quad (2)$$

と書くことができる。 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は自由空間のグリーン関数、 $J_L(\mathbf{r})$  はベッセル関数と球面調和関数との積  $J_L(\mathbf{r}) = j_l(\sqrt{Er}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$  である。ここで重要な点は (1) と (2) の第 2 項の間にダイソン型の関係式

$$G_{LL'}^{mm} = g_{LL'}^{mm} + \sum_{L''m'} g_{LL''}^{mm'} t_{L''}^{m'} G_{L''L'}^{m'n} \quad (3)$$

が成立することである。 $t_L^m$  は位置  $m$  における角運動量  $L$  の部分波に対する散乱の  $t$  行列である。この関係式は結晶に対してはフーリエ変換によって解くことができ、

$$G_{LL'}(\mathbf{k}) = \sum_{L''} g_{LL''}(\mathbf{k}) [1 - tg(\mathbf{k})]_{L''L'}^{-1} \quad (4)$$

となる。 $g(\mathbf{k})$  はいわゆる構造グリーン関数とよばれる量で結晶構造を与えれば、ポテンシャルに関係なしに求められる量である。ポテンシャルに対する  $t$  行列は具体的にポテンシャルが与えられると、一つのポテンシャルに対するシュレーディンガー方程式を数値的に積分することによって容易に求めることができる。

通常の KKR 法では与えられた  $\mathbf{k}$  に対して式 (4) の特異点、すなわち  $\det|1 - tg(\mathbf{k})| = 0$  となるエネルギー  $E$  を求めることによって、エネルギー固有値  $E(\mathbf{k})$  を決めている。しかし、この方法では、系のグリーン関数を求めることができない。したがって、MACHIKANEYAMA2000 ではこのような特異点を求める方法は用いずに (4) 式を直接計算してグリーン関数を計算するようになっている。グリーン関数さえわかれば、エネルギー固有値を求めることなく、系の基底状態におけるあらゆる物理量を計算することができるし、そもそも不規則系にコヒーレントポテンシャル近似をほどこせば、一般に実のエネルギー固有値は存在せず、通常の意味でのエネルギー分散  $E(\mathbf{k})$  は定義されない。

次に、KKR-CPA-LDAの処方箋について説明する。CPAでは系のグリーン関数を原子の位置について配置平均をとった結果は有効媒質に対するグリーン関数で書かれる。有効媒質自身は各位置においた有効  $t$  行列 (コヒーレント  $t$  行列)  $\tilde{t}$  で表現される。 $n$ 個の成分からなる不規則系  $A_1A_2\dots A_n$  を考えよう。 $A_1, A_2, \dots$  等は構成原子を表す。またそれらの濃度を  $x_1, x_2, \dots, x_n$  としよう。今、有効媒質中の原点に原子  $A_i$  をおいたとして原点から出発して原点にもどるグリーン関数  $G_{LL'}^i$  を考える。 $G_{LL'}^i$  は

$$G_{LL'}^i = \sum_{L''} \tilde{G}_{LL''}^{00} [1 - (t_i - \tilde{t}) \tilde{G}^{00}]_{L''L'}^{-1} \quad (5)$$

と書くことができる。ただし

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{LL'}^{00} &= \int_{\tau} \frac{d\mathbf{k}}{\tau} \tilde{G}_{LL'}(\mathbf{k}) \\ &= \int_{\tau} \frac{d\mathbf{k}}{\tau} \sum_{L''} g_{LL''}(\mathbf{k}) [1 - \tilde{t} g(\mathbf{k})]_{L''L'}^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

である。 $\mathbf{k}$  による積分は体積  $\tau$  の第一ブリルアン域について行う。さて CPA は  $\tilde{t}$  を決めるための手続きであるが、そのためのセルフコンシステントな式として

$$\sum_i x_i G_{LL'}^i = \tilde{G}_{LL'}^{00} \quad (7)$$

を用いる。この式の意味するところは、媒質中で原点に構成原子をおいてみて、それに対するグリーン関数を構成原子の濃度について平均をとれば、もとの媒質のグリーン関数が得られるということである。媒質中の一つの特定原子の散乱を考慮して平均をとるため

に、シングルサイト近似と呼ばれている。CPA は様々なシングルサイト近似のなかで最良のシングルサイト近似であることが証明されている。このような近似はスピン系における分子場近似や合金のブラッグウィリアムズ近似に相当するものである。

このようにしてコヒーレント行列を決めることができれば、各原子位置での電子密度  $n(\mathbf{r})$  は

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{-\infty}^{E_F} G^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) dE \quad (8)$$

によって求めることができる。ここで  $G^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)$  は媒質で原点に  $A_i$  を置いたときのグリーン関数である。エネルギー積分は精度を向上させるために積分路を複素上半面に变形して計算される。

KKR-CPA-LDA では (1) から (8) までの式から電子密度、スピン密度を求め、情報から密度汎関数法の局所近似を用いて新たなポテンシャルを生成する。このポテンシャルを用いて再び、電子密度を求めて・・・というような繰り返し計算を行うことによって、セルフコンシステントな電子状態を決めている。これらの計算は正直に実行するとかなり重たい計算にならざるを得ない。MACHIKANNEYAMA2000 では様々な工夫を凝らすことによって、これらの計算を通常の規則系のバンド計算と大差のない時間で計算ができるようになってきている。

### 3 . MACHIKANNEYAMA による計算例

ここでは MACHIKANNEYAMA2000 を用いた実際の計算について、(Ga, Mn)As の場合を例に取って紹介する。KKR-CPA-LDA を  $(\text{Ga}_{1-x-y}\text{Mn}_{\uparrow x}\text{Mn}_{\downarrow y})\text{As}$  に適用する。ここで不規則性は III 族副格子のみに存在する。  $\text{Mn}_{\uparrow}$  と  $\text{Mn}_{\downarrow}$  はそれぞれ磁化に対して平行、反平行な局所磁気モーメントを持つ Mn 原子をあらわす。Mn 以外に系が原子空孔  $V_c$  を含む場合や V 族元素の As が間違っ III 族位置に入ったアンチサイト As も取り扱う。ここで  $x=y$  は全磁化が消えるスピングラス的な状態であり、一方、 $x$  が有限で、 $y=0$  の状態は強磁性状態を表す。もちろん強磁性状態として、 $x, y$  がともに有限でかつ  $x$  と  $y$  が異なる状態を考えることができるが、とりあえず簡単のためそのような状態は考慮しないことにする。

このような系に対して電子状態および全エネルギーを計算することができる。強磁性状態とスピングラス状態の全エネルギー差を見れば絶対 0 度で強磁性状態とスピングラス状態のどちらが実現するかを知ることが出来る。さらに、強磁性状態の方が、エネルギーが低い場合には、二つの状態のエネルギー差は強磁性キュリー温度の目安を与えている。

前節の方法によって、(Ga, Mn)As の場合について磁性状態を計算すると、Mn に由来する d ホールが存在する限りにおいて、スピングラス状態より強磁性状態が安定になる。その強磁性転移温度は Mn が 6% 程度入った状態で 200 度 K の程度と評価される。これは実験的な転移温度 ~ 110 度 K よりはやや高い程度である。図 2 に強磁性状態とスピングラス状態での状態密度曲線を示す。注目すべき点は強磁性状態においては多数スピン (上向き

スピンとする)バンドにのみフェルミ面が存在することである。このような状態をハーフメタリックと呼んでいる。このような系では自由に動けるキャリアは上向きスピンのホールのみであるから、電流は 100%スピン分極していることになる。界面をはさんで強磁性ハーフメタルから半導体や金属に電流を流せば原理的にはスピン注入が行われることになる。実際、(Ga, Mn)As を用いた大野(東北大通研)らの実験は、スピン注入が起こっていることを示している。

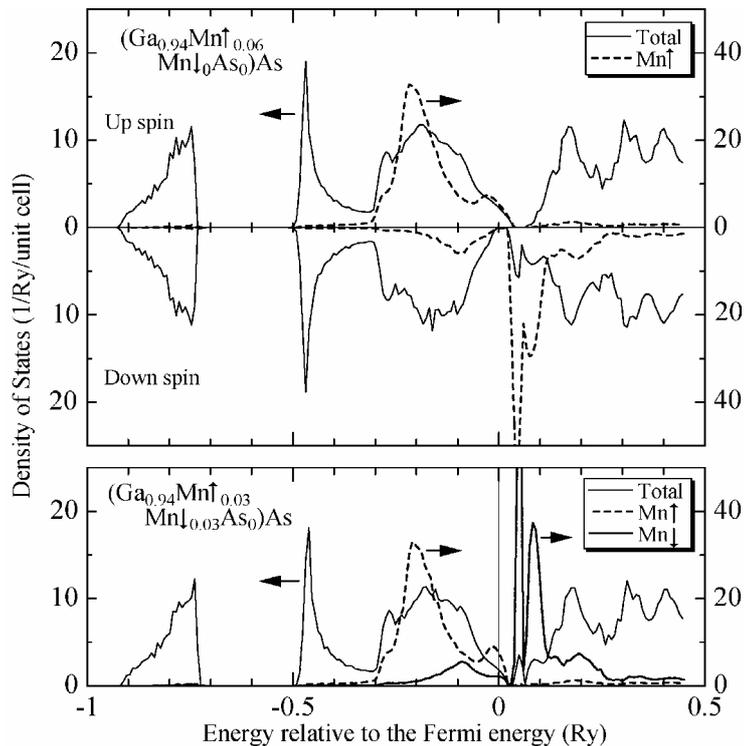


図 2 . (Ga, Mn)As の強磁性 (上) およびスピングラス状態 (下) の状態密度曲線。

#### 4 . おわりに

現在多くの希薄磁性半導体の計算が MACHIKANEYAMA2000 (AkaiKKR) パッケージを用いて行なわれている。このような、混晶系、合金系、不純物計の計算には大変すぐれた計算方法といえる。現在このような計算コードの公開、共有化とともに、MACHIKANEYAMA2000 を含む様々な電子状態計算を有機的に組み合わせて、最初にも述べたように、計算機材料デザインエンジンとしてシステム化するプロジェクトが進行中である。計算機材料デザイン手法のもつ大きな可能性から考えて、この方法は今後、物質科学、材料科学の中心的な手法の一つとして発展するに違いない。

#### 参考文献

- 1) H. Akai, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 8045 (1989).
- 2) H. Akai and P.H. Dederichs, Phys. Rev B **47**, 8739 (1993).
- 3) H. Akai, Phys. Rev. Lett. **81**, 3002 (1998).