Green 関数と DOS の関係

Schrödinger 方程式から出発する。

$$\hat{H}|\varphi_\nu\rangle = \varepsilon_\nu|\varphi_\nu\rangle \quad \cdots\cdots (1)$$

$\{\varphi_\nu\}$ と $\{\varepsilon_\nu\}$ が分かっているなら，$\hat{H}$ は次式でかける。

$$\hat{H} = \sum_\nu |\varphi_\nu\rangle \varepsilon_\nu \langle\varphi_\nu| \quad \cdots\cdots (2)$$

恒等演算子 $\hat{I}$ は次式でかける。

$$\hat{I} = \sum_\nu |\varphi_\nu\rangle\langle\varphi_\nu| \quad \cdots\cdots (3)$$

(2) を (1) に代入してみる。

$$\begin{aligned}\hat{H}|\varphi_\nu\rangle &= \left(\sum_{\nu'} |\varphi_{\nu'}\rangle \varepsilon_{\nu'} \langle\varphi_{\nu'}|\right)|\varphi_\nu\rangle \\ &= \sum_{\nu'} |\varphi_{\nu'}\rangle \varepsilon_{\nu'} \overbrace{\langle\varphi_{\nu'}|\varphi_\nu\rangle} \\ &= \varepsilon_\nu|\varphi_\nu\rangle\end{aligned}$$

$\delta_{\nu'\nu}$ に注意

たしかに (2) の定義は (1) を満たす。

Green 関数は次式で定義される。

$$\hat{G}(z)(z\hat{I} - \hat{H}) = \hat{I} \longrightarrow \hat{G}(z) = (z\hat{I} - \hat{H})^{-1} \quad \cdots\cdots (4)$$

Hamiltonian の固有セットを用いて、$\hat{G}(z)$ は次式で書ける。

$$G(z) = \sum_{\nu} \frac{|\varphi_\nu\rangle\langle\varphi_\nu|}{z - \varepsilon_\nu} \quad \cdots\cdots (5)$$

↑
複素変数

(5) が $\hat{G}(z)(z\hat{I} - \hat{H}) = \hat{I}$ を満たすことは容易に確認できる。

$$\hat{G}(z)(z\hat{I} - \hat{H}) = \left(\sum_{\nu} \frac{|\varphi_\nu\rangle\langle\varphi_\nu|}{z - \varepsilon_\nu}\right)\left(z\sum_{\nu'}|\varphi_{\nu'}\rangle\langle\varphi_{\nu'}| - \sum_{\nu'}|\varphi_{\nu'}\rangle\varepsilon_{\nu'}\langle\varphi_{\nu'}|\right)$$

$$= \left(\sum_{\nu} \frac{|\varphi_\nu\rangle\langle\varphi_\nu|}{z - \varepsilon_\nu}\right)\left(\sum_{\nu'}(z - \varepsilon_{\nu'})|\varphi_{\nu'}\rangle\langle\varphi_{\nu'}|\right)$$

$$= \sum_{\nu}|\varphi_\nu\rangle\langle\varphi_\nu| = \hat{I}$$

次に $g(z)$ の虚部を考える。

$$g(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_0} \longrightarrow \mathrm{Im}\, g(E + i\eta) = \frac{1}{2i}\left(\frac{1}{z - \varepsilon_0} - \frac{1}{z^* - \varepsilon_0}\right)$$

$$= \frac{1}{2i}\left(\frac{1}{E - \varepsilon_0 + i\eta} - \frac{1}{E - \varepsilon_0 - i\eta}\right)$$

$$= \frac{1}{2i} \times \frac{-2\eta i}{(E - \varepsilon_0)^2 + \eta^2}$$

よって

$$\mathrm{Im}\, g(E + i\eta) = \frac{-\eta}{(E - \varepsilon_0)^2 + \eta^2} \quad \cdots\cdots (6)$$

Im g を E で積分する。

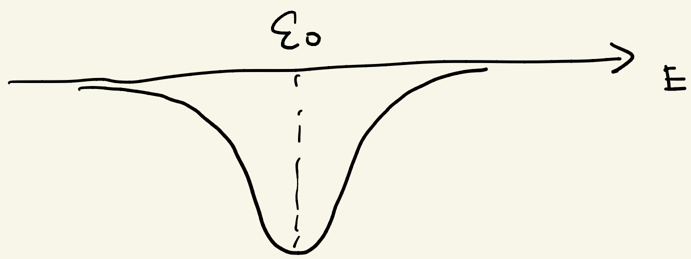
$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{Im}\, g(E+i\eta)\, dE = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-\eta}{(E-\varepsilon_0)^2+\eta^2}\, dE$$

$$= -\eta \left[\frac{1}{\eta} \tan^{-1}\left(\frac{E-\varepsilon_0}{\eta}\right) \right]_{-\infty}^{\infty} = -\frac{\pi}{2} - \left(\frac{\pi}{2}\right) = -\pi$$

これより次の関係が得られる。

$$\lim_{\eta \to 0} \frac{-1}{\pi} g(E+i\eta) = \delta(E-\varepsilon_0) \quad \cdots\cdots (7)$$

Im g は ローレンツ関数である。



$\hat{G}(z)$ は (5) により定義されているので

次の関係が得られる。

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_i \mathrm{Im} \langle i | \hat{G}(E+i0^+) | i \rangle$$

↑
DOS

$$= -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \sum_i \left(\sum_\nu \frac{\langle i | \varphi_\nu \rangle \langle \varphi_\nu | i \rangle}{E - \varepsilon_\nu + i0^+} \right)$$

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im}\, \mathrm{Tr}\left(G(E+i0^+) \right) \quad \cdots\cdots (8)$$

Recursion 法

R. Haydock

Solid State Phys. 35. 216 (1980).

Recursion 法は次の2つのアイデアに基づく。

1. Lanczos 法により H を三重対角化する。
2. 三重対角化された H から Green 関数を連分数展開により求める

☆ Lanczos アルゴリズム.

Hamiltonian 行列 H が ユニタリー行列 U によって、三重対角行列 H_{TD} に変換できると仮定する。

$$H_{TD} = U^{\dagger} H U \quad \cdots (9)$$

$$H_{TD} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & & & & 0 \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & & & \\ & \beta_2 & \alpha_2 & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & & \\ & & & & \alpha_{N-1} & \beta_N \\ 0 & & & & \beta_N & \alpha_N \end{pmatrix} \quad \cdots\cdots (10)$$

(9)を $HU = UH_{TD}$ と書き直し、明示的に書いてみる。

$$HU = UH_{TD}$$

$$H\{|u_0\rangle, |u_1\rangle, \cdots\cdots |u_N\rangle\} = \{|u_0\rangle, |u_1\rangle, \cdots\cdots, |u_N\rangle\} \times \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & & & 0 \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & & \\ & \beta_2 & \alpha_2 & \ddots & \\ 0 & & \ddots & \alpha_{N-1} & \beta_N \\ & & & \beta_N & \alpha_N \end{pmatrix}$$

各々のカラムを抜き出して書く。

$$H|u_0\rangle = |u_0\rangle\alpha_0 + |u_1\rangle\beta_1$$

$$H|u_1\rangle = |u_0\rangle\beta_1 + |u_1\rangle\alpha_1 + |u_2\rangle\beta_2$$

$$\cdots\cdots$$

$$H|u_n\rangle = |u_{n-1}\rangle\beta_n + |u_n\rangle\alpha_n + |u_{n+1}\rangle\beta_{n+1}$$

最後に書いた一般式を $|u_{n+1}\rangle$ に対して解けば、

$$\boxed{|u_{n+1}\rangle\beta_{n+1} = H|u_n\rangle - |u_{n-1}\rangle\beta_n - |u_n\rangle\alpha_n} \quad \cdots\cdots (11)$$

(11) から $|u_{n-1}\rangle$ と $|u_n\rangle$ が分かれば $|u_{n+1}\rangle$ が分かる。

アルゴリズムとして整理すると以下の様になる。

Set $\langle u_0| = (1, 0, 0, \cdots\cdots)$

Compute $H|u_0\rangle$

Compute $\alpha_n = \langle u_n|H|u_n\rangle$

Compute $|r_n\rangle = H|u_n\rangle - |u_{n-1}\rangle\beta_n - |u_n\rangle\alpha_n$

Compute $\beta_{n+1} = \sqrt{\langle r_n|r_n\rangle}$

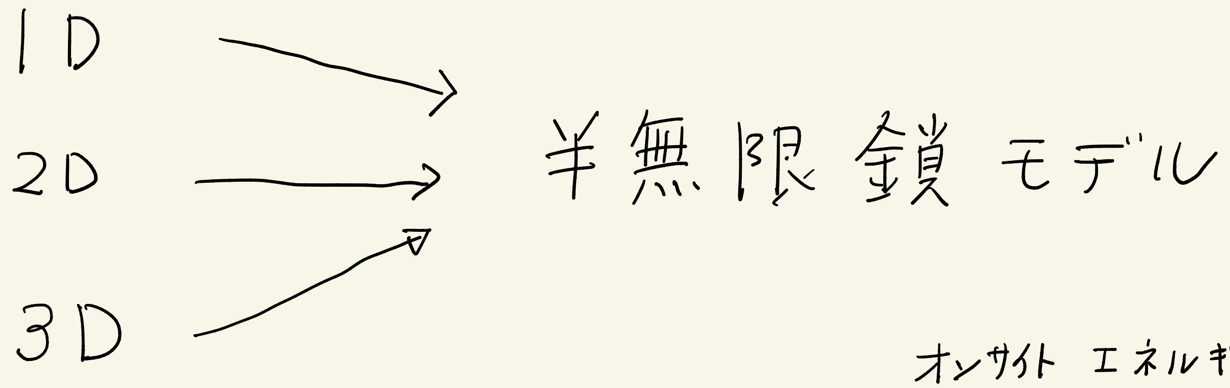
Compute $|u_{n+1}\rangle = \frac{1}{\beta_{n+1}}|r_n\rangle$

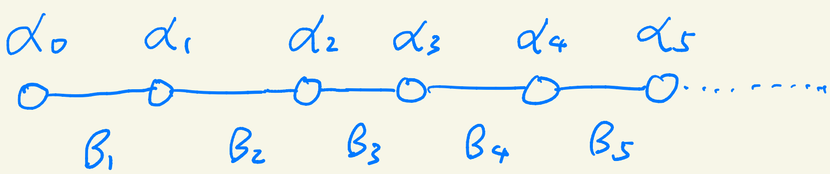
$n = n+1$

この一連の計算を Lanczos アルゴリズムと呼ぶ。

$\cdots\cdots (12)$

任意のエルミート行列 H に対して Lanczos アルゴリズムを適用することで、半無限鎖モデルに変換することができる。





オンサイトエネルギー
$\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \ldots\ldots$
飛び移り積分
$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \ldots\ldots$

次に Green関数 $G(z)$ を計算する。

まず次の事実に注意する。

$$\langle u_0| = (1, 0, 0, \cdots\cdots), \qquad \langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$$

なので
$$G_{00}(z) = G^{TD}_{00}(z)$$

つまり、対角項を見ている限り、2つの基底表示は同じ対角Green関数を与える。

$G^{TD}_{00}(z)$ は H_{TD} から次式で計算される。

$$G^{TD}(z) = \begin{pmatrix} z-\alpha_0 & -\beta_1 & & & \\ -\beta_1 & z-\alpha_1 & -\beta_2 & & O \\ & -\beta_2 & z-\alpha_2 & -\beta_3 & \\ O & & -\beta_3 & z-\alpha_3 & \ddots \\ & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}^{-1} \quad \cdots\cdots (13)$$

余因子を用いて $G_{00} = G_{00}^{TD}$ は次式となる。

$$G_{00}(z) = \frac{\begin{vmatrix} z-\alpha_1 & -\beta_2 & & O \\ -\beta_2 & z-\alpha_2 & -\beta_3 & \\ & -\beta_3 & \ddots & \ddots \\ O & & \ddots & \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} z-\alpha_0 & -\beta_1 & & O \\ -\beta_1 & z-\alpha_1 & -\beta_2 & \\ O & -\beta_2 & z-\alpha_2 & \ddots \\ & & \ddots & \ddots \end{vmatrix}} = \frac{D_1}{D_0} \quad \cdots\cdots (14)$$

$\det|zI - H_{TD}|$ は Laplace 展開を用いて，以下の様に計算できる。 まず D_0 は，

$$D_0 = \det|zI - H_{TD}| = (z-\alpha_0)A_{11} - \beta_1 A_{12} \quad \cdots\cdots (15)$$

ここで A_{11} と A_{12} は余因子で，次式で与えられる。

$$A_{11} = D_1 \qquad A_{12} = \beta_1 D_2 \quad \cdots\cdots (16)$$

(16) を (15) に代入し，

$$D_0 = (z-\alpha_0) D_1 - \beta_1^2 D_2 \quad \cdots\cdots (17)$$

(17)を一般化すると

$$D_n = (z-\alpha_n) D_{n+1} - \beta_{n+1}^2 D_{n+2} \quad \cdots (18)$$

(18)式を用いて (14)式を変形する。

$$G_{00}(z) = \frac{D_1}{D_0} = \frac{D_1}{(z-\alpha_0) D_1 - \beta_1^2 D_2}$$

$$= \frac{1}{z-\alpha_0 - \dfrac{\beta_1^2 D_2}{D_1}}$$

$$= \frac{1}{z-\alpha_0 - \dfrac{\beta_1^2 D_2}{(z-\alpha_1) D_2 - \beta_1^2 D_3}}$$

$\cdots\cdots$

$$= \cfrac{1}{z-\alpha_0 - \cfrac{\beta_1^2}{z-\alpha_1 - \cfrac{\beta_2^2}{z-\alpha_2 - \cfrac{\beta_3^2}{z-\alpha_3 \cdots}}}} \quad \cdots (19)$$

したがって $G_{00}(z)$ は

連分数で表現できる。

もし (19) において $n_t \le n$ において

α_n, β_n が一定であるなら，終端子 $T(z)$

は閉じた形で書くことができる。

$$T(z) = \cfrac{1}{z-\alpha_\infty - \cfrac{\beta_\infty^2}{z-\alpha_\infty - \cfrac{\beta_\infty^2}{z-\alpha_\infty - \cdots}}}$$

$$= \frac{1}{z-\alpha_0-\beta_\infty^2 T(z)} \quad \cdots\cdots (20)$$

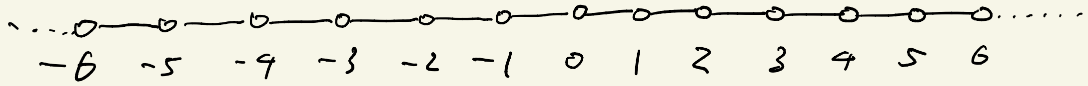
(20) を $T(z)$ に対して解くと，平方根形の

終端子が得られる。

$$T(z) = \frac{z-\alpha_\infty-\sqrt{(z-\alpha_\infty)^2-4\beta_\infty^2}}{2\beta_\infty^2} \quad \cdots\cdots (21)$$

一次元鎖モデル

1つの例として、一次元鎖モデルを具体的に計算してみる。



オンサイト ε 、ホッピング積分 h

$$H = \begin{array}{c} \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 2 \\ -2 \\ 3 \\ -3 \\ 4 \\ -4 \\ \vdots \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccccccccc} 0 & 1 & -1 & 2 & -2 & 3 & -3 & 4 & -4 & \cdots \end{array} \\ \left(\begin{array}{cccccccccc} \varepsilon & h & h & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ h & \varepsilon & 0 & h & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ h & 0 & \varepsilon & 0 & h & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & h & 0 & \varepsilon & 0 & h & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & h & 0 & \varepsilon & 0 & h & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & h & 0 & \varepsilon & 0 & h & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & h & 0 & \varepsilon & 0 & h & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h & 0 & \varepsilon & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h & 0 & \varepsilon & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \end{array}\right) \end{array} \quad \cdots\cdots (22)$$

Lanczos プロセス

$\boxed{1}$ $|u_0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$

$\boxed{2}$ $H|u_0\rangle = \begin{pmatrix} \varepsilon \\ h \\ h \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$

$\boxed{3}$ $\alpha_0 = \langle u_0 | H | u_0 \rangle$

$= \varepsilon$

$\boxed{4}$ $|r_0\rangle = H|u_0\rangle - \alpha_0 |u_0\rangle$

$= \begin{pmatrix} \varepsilon \\ h \\ h \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \varepsilon \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ h \\ h \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$

$\boxed{5}$ $\beta_1^2 = \langle r_0 | r_0 \rangle = 2h^2 \rightarrow \beta_1 = \sqrt{2}\,h$

$\boxed{6}$ $|u_1\rangle = \dfrac{|r_0\rangle}{\beta_1} = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$

$\boxed{7}$ $H|u_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 2h \\ \varepsilon \\ \varepsilon \\ h \\ h \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$

$\boxed{8}$ $\alpha_2 = \langle u_1 | H | u_1 \rangle$

$= \frac{1}{2} \times 2\varepsilon = \varepsilon$

$\boxed{9}$

$$|r_1\rangle = H|u_1\rangle - \beta_1 |u_0\rangle - \alpha_1 |u_1\rangle$$

$$= \begin{pmatrix} \sqrt{2}h \\ \frac{\sqrt{2}}{2}\varepsilon \\ \frac{\sqrt{2}}{2}\varepsilon \\ \frac{\sqrt{2}}{2}h \\ \frac{\sqrt{2}}{2}h \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \sqrt{2}h \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2}\varepsilon \\ \frac{\sqrt{2}}{2}\varepsilon \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ h \\ h \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$\boxed{10}$

$$\beta_1^2 = \langle r_1 | r_1 \rangle = \frac{1}{2} \times 2h^2 = h^2 \longrightarrow \beta_2 = h$$

$\boxed{11}$

$$|u_2\rangle = \frac{1}{\beta_2} |r_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$\boxed{12}$

$$H|u_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ h \\ h \\ \varepsilon \\ \varepsilon \\ h \\ h \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$\boxed{13}$

$$\alpha_2 = \langle u_2 | H | u_2 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \times 2\varepsilon = \varepsilon$$

$\boxed{14}$

$$|r_2\rangle = H|u_2\rangle - \beta_2|u_1\rangle - \alpha_2|u_2\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 \\ h \\ h \\ \varepsilon \\ \varepsilon \\ h \\ h \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 \\ h \\ h \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \varepsilon \\ \varepsilon \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ h \\ h \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$\boxed{15}$

$$\beta_3^2 = \langle r_2|r_2\rangle = \frac{1}{2} \times 2h^2 \longrightarrow \beta_3 = h$$

$\boxed{16}$

$$|u_3\rangle = \frac{|r_2\rangle}{\beta_3} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

これ以降は類似する計算が続く。

まとめると、

$$\boxed{\begin{array}{ll} \alpha_0 = \varepsilon & \beta_1 = \sqrt{2}h \\ \alpha_1 = \varepsilon & \beta_2 = h \\ \alpha_2 = \varepsilon & \beta_3 = h \\ \vdots & \vdots \\ \alpha_n = \varepsilon & \beta_n = h \end{array}} \quad \cdots\cdots (23)$$

(23) を (19) に代入すると次式が得られる。

$$G_{00}(z) = \cfrac{1}{z-\varepsilon-\cfrac{2h^2}{z-\varepsilon-\cfrac{h^2}{z-\varepsilon-\cfrac{h^2}{z-\varepsilon-\cfrac{h^2}{\ddots}}}}} \quad \cdots\cdots (24)$$

$T(z)$ を次式で定義すれば、

$$T(z) = \cfrac{1}{z-\varepsilon-\cfrac{h^2}{z-\varepsilon-\cfrac{h^2}{z-\varepsilon-\cfrac{h^2}{\ddots}}}} \quad \cdots\cdots (25)$$

(24) は次の様になる。

$$G_{00}(z) = \frac{1}{z-\varepsilon-2h^2 T(z)} \quad \cdots (26)$$

(21) から、$T(z)$ は次式で書ける。

$$T(z) = \frac{z-\varepsilon-\sqrt{(z-\varepsilon)^2-4h^2}}{2h^2} \quad \cdots (27)$$

(27) を (26) に代入して、

$$G_{00}(z) = \frac{1}{z-\varepsilon-2h^2\left(\frac{z-\varepsilon-\sqrt{(z-\varepsilon)^2-4h^2}}{2h^2}\right)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{(z-\varepsilon)^2-4h^2}} \quad \cdots\cdots (28)$$

虚部を plot すると右図になる。