Anderson 模型の Hartree-Fock 近似

永井佑紀

平成 19 年 10 月 23 日

Anderson 模型の Hartree-Fock 近似による Green 関数を求める。この近似で $U=0$ とすれば、Anderson 模型における $U=0$ のときの Green 関数である。$U=0$ の Green 関数は DMFT（動的平均場理論）において非摂動 Green 関数として用いられる。

1 Anderson 模型

金属中に一個の磁性不純物が存在するときの模型として、Anderson は

$$\mathcal{H}=\sum_{\mathbf{k}\sigma}\epsilon_{\mathbf{k}}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}+\sum_{\mathbf{k}\sigma}(V_{\mathbf{k}d}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}d_\sigma+V^*_{\mathbf{k}d}d^\dagger_\sigma c_{\mathbf{k}\sigma})+E_d\sum_\sigma d^\dagger_\sigma d_\sigma+Un_{d\uparrow}n_{d\downarrow} \tag{1}$$

という模型を考察した。ここで、$\epsilon_{\mathbf{k}}$ 及び $c^{(\dagger)}_{\mathbf{k}\sigma}$ は伝導電子のエネルギー及び消滅（生成）演算子、E_d 及び $d^{(\dagger)}_\sigma$ は局在電子のエネルギー及び消滅（生成）演算子であり、$n_{d\uparrow(\downarrow)}=d^\dagger_{\uparrow(\downarrow)}d_{\uparrow(\downarrow)}$ である。このノートでは、便宜上伝導電子を s 電子、局在電子を d 電子と呼ぶことにする。また、簡単のため軌道縮退は考えない。

この模型は d 電子に関して 0 次元の模型である。なぜならば不純物は一つしかなく、そこに d 電子が入るか入らないかが問題であるからだ。そして、$n_{d\uparrow}n_{d\downarrow}$ の項はアップとダウンの d 電子が両方とも入ったときに U だけエネルギーが上昇することを意味しており、これは電子同士のクーロン斥力を記述している。$c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}d_\sigma$ の項は d 電子が一つ消滅して s 電子が一つ生成する過程を表しており、これは電子が d 軌道から s 軌道へと飛び移る過程である。これは軌道の混成を記述している。

1.1 Anderson 模型の Hartree-Fock 近似

Anderson 模型が簡単に解ける場合は限られているので[1]、一番簡単な近似として Hartree-Fock 近似を行い、d 電子の状態密度等を計算し、この模型の性質を見てみることにする。

クーロン斥力の項を、平均値 $\langle n_{d\sigma}\rangle$ を用いて書きなおすと

$$\begin{aligned}
Un_{d\uparrow}n_{d\downarrow} &= U\left(\langle n_{d\uparrow}\rangle+(n_{d\uparrow}-\langle n_{d\uparrow}\rangle)\right)\left(\langle n_{d\downarrow}\rangle+(n_{d\downarrow}-\langle n_{d\downarrow}\rangle)\right) &(2)\\
&= U\left(\langle n_{d\uparrow}\rangle\langle n_{d\downarrow}\rangle+\langle n_{d\uparrow}\rangle n_{d\downarrow}-\langle n_{d\uparrow}\rangle\langle n_{d\downarrow}\rangle+n_{d\uparrow}\langle n_{d\downarrow}\rangle-\langle n_{d\uparrow}\rangle\langle n_{d\downarrow}\rangle+(n_{d\uparrow}-\langle n_{d\uparrow}\rangle)^2\right) &(3)\\
&\sim U\sum_\sigma\langle n_{d-\sigma}\rangle n_{d\sigma}-U\langle n_{d\uparrow}\rangle\langle n_{d\downarrow}\rangle &(4)
\end{aligned}$$

となる。平均値からのずれの二乗を無視したこの近似を Hartree-Fock 近似と呼ぶ。したがって、Hartree-Fock 近似のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\rm HF} &= \sum_{\mathbf{k}\sigma}\epsilon_{\mathbf{k}}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}+\sum_{\mathbf{k}\sigma}(V_{\mathbf{k}d}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}d_\sigma+V^*_{\mathbf{k}d}d^\dagger_\sigma c_{\mathbf{k}\sigma})+E_d\sum_\sigma d^\dagger_\sigma d_\sigma+U\sum_\sigma\langle n_{d-\sigma}\rangle n_{d\sigma} &(5)\\
&= \sum_{\mathbf{k}\sigma}\epsilon_{\mathbf{k}}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}+\sum_{\mathbf{k}\sigma}(V_{\mathbf{k}d}c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}d_\sigma+V^*_{\mathbf{k}d}d^\dagger_\sigma c_{\mathbf{k}\sigma})+\sum_\sigma\tilde{E}_{d\sigma}d^\dagger_\sigma d_\sigma &(6)
\end{aligned}$$

[1] $U=0$、$V_{\mathbf{k}d}=0$、$\epsilon_{\mathbf{k}}=const.$ のときには厳密に解ける。

となる[2]。ここで、

$$\tilde{E}_{d\sigma} \equiv E_d + U\langle n_{d-\sigma}\rangle \tag{7}$$

と定義した。このハミルトニアンは演算子の二次形式で書けており、対角化することが可能である。つまり、このハミルトニアンを行列表示すると

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \sum_{\sigma} H_{\sigma} && (8)\\
H_{\sigma} &= \begin{pmatrix} d_{\sigma}^{\dagger} & c_{\mathbf{k}_1\sigma}^{\dagger} & \cdots & c_{\mathbf{k}_N\sigma}^{\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_{d\sigma} & V_{\mathbf{k}_1 d}^{*} & \cdots & V_{\mathbf{k}_N d}^{*} \\ V_{\mathbf{k}_1 d} & \epsilon_{\mathbf{k}_1} & & O \\ \vdots & & \ddots & \\ V_{\mathbf{k}_N d} & O & & \epsilon_{\mathbf{k}_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{\sigma} \\ c_{\mathbf{k}_1\sigma} \\ \vdots \\ c_{\mathbf{k}_N\sigma} \end{pmatrix} && (9)\\
&= \boldsymbol{a}_{\sigma}^{\dagger} \hat{H}_{\sigma} \boldsymbol{a}_{\sigma} && (10)
\end{aligned}$$

となるので、超伝導のときの Bogoliubov 変換を思い出して

$$\boldsymbol{a}_{\sigma}^{\dagger} \hat{H}_{\sigma} \boldsymbol{a}_{\sigma} = \boldsymbol{\alpha}_{\sigma}^{\dagger} \hat{E}_{\sigma} \boldsymbol{\alpha}_{\sigma} \tag{11}$$

となるような $\boldsymbol{\alpha}_{\sigma}$ を求めればよい。ここで $\hat{E}_{\sigma}$ は対角行列である。

しかし、この対角化は面倒なので、このノートでは Green 関数法を用いる。Green 関数法を用いれば d 電子の状態密度を容易に得ることができる。

1.2 Green 関数法による解法

Green 関数を

$$\hat{G}(\epsilon + i\delta) \equiv \frac{1}{\epsilon + i\delta - \mathcal{H}} \tag{12}$$

と定義する。この Green 関数は演算子である。以後、$\epsilon + i\delta$ を ϵ と書くことにする。ここで、ハミルトニアン $\mathcal{H}$ に対する固有状態を $|n\rangle$ とすれば

$$\mathcal{H}|n\rangle = \epsilon_n |n\rangle \tag{13}$$

が成り立つ。ここで ϵ_n は固有エネルギーである。Green 関数は

$$\langle n|\hat{G}|n\rangle = \langle n|\frac{1}{\epsilon + i\delta - \mathcal{H}}|n\rangle = \frac{1}{\epsilon + i\delta - \epsilon_n} \tag{14}$$

を満たす。

固有状態 $|n\rangle$ は、s 電子と d 電子の固有状態の線形結合

$$|n\rangle = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \langle \mathbf{k},\sigma|n\rangle |\mathbf{k},\sigma\rangle + \sum_{\sigma} \langle d,\sigma|n\rangle |d,\sigma\rangle \tag{15}$$

と書けると仮定する。ここで、$|\mathbf{k},\sigma\rangle$、$|d,\sigma\rangle$ はそれぞれ s 電子と d 電子の固有状態である。s 電子も d 電子も固有状態はすべて直交するので、

$$\langle \mu|(\epsilon - \mathcal{H})\hat{G}|k\rangle = \langle \mu|k\rangle = \delta_{\mu k} \tag{16}$$

[2]定数項は除いてある。

と書ける。$|\mu\rangle$ や $|k\rangle$ は s か d 電子の状態である。上式に完全系をはさんで整理すると

$$
\begin{aligned}
\langle\mu|(\epsilon-\mathcal{H})\hat{G}|k\rangle &= \sum_n \langle\mu|(\epsilon-\mathcal{H})|n\rangle\langle n|\hat{G}|k\rangle && (17)\\
&= \sum_n \langle\mu|(\epsilon-\mathcal{H})\left(\sum_{\mathbf{k}\sigma}\langle\mathbf{k},\sigma|n\rangle|\mathbf{k},\sigma\rangle+\sum_\sigma\langle d,\sigma|n\rangle|d,\sigma\rangle\right)\\
&\quad\times\left(\sum_{\mathbf{k}'\sigma}\langle n|\mathbf{k}',\sigma\rangle\langle\mathbf{k}',\sigma|+\sum_\sigma\langle n|d,\sigma\rangle\langle d,\sigma|\right)\hat{G}|k\rangle && (18)\\
&= \sum_\sigma \langle\mu|(\epsilon-\mathcal{H})\left(\sum_{\mathbf{k}}|\mathbf{k},\sigma\rangle\langle\mathbf{k},\sigma|+|d,\sigma\rangle\langle d,\sigma|\right)\hat{G}|k\rangle && (19)\\
&= \sum_\nu \langle\mu|(\epsilon-\mathcal{H})|\nu\rangle\langle\nu|\hat{G}|k\rangle && (20)\\
&= \sum_\nu (\epsilon-\mathcal{H})_{\mu\nu}G_{\nu k}=\delta_{\mu k} && (21)
\end{aligned}
$$

となる。ここで、$(\epsilon-\mathcal{H})_{\mu\nu}$ は基底を s 電子 d 電子の状態としたときの行列要素であり、$G_{\nu k}$ は

$$G_{\nu k}\equiv\langle\nu|\frac{1}{\epsilon-\mathcal{H}}|k\rangle \tag{22}$$

と定義された Green 関数の行列表示である。Green 関数の行列表示のうち特に重要なものは

$$
\begin{aligned}
G_{dd,\sigma} &\equiv \langle d,\sigma|\hat{G}|d,\sigma\rangle && (23)\\
G_{\mathbf{k}d,\sigma} &\equiv \langle \mathbf{k},\sigma|\hat{G}|d,\sigma\rangle && (24)\\
G_{d\mathbf{k},\sigma} &\equiv \langle d,\sigma|\hat{G}|\mathbf{k},\sigma\rangle && (25)\\
G_{\mathbf{k}'\mathbf{k},\sigma} &\equiv \langle \mathbf{k}',\sigma|\hat{G}|\mathbf{k},\sigma\rangle && (26)
\end{aligned}
$$

の四種類であり、これらを使うと式 (21) は

$$
\begin{aligned}
(\epsilon-\tilde{E}_{d\sigma})G_{dd,\sigma}-\sum_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}d}G_{\mathbf{k}d,\sigma} &= 1 && (27)\\
(\epsilon-\tilde{E}_{d\sigma})G_{d\mathbf{k},\sigma}-\sum_{\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}d}G_{\mathbf{k}'\mathbf{k},\sigma} &= 0 && (28)\\
-V^*_{\mathbf{k}d}G_{dd,\sigma}+(\epsilon-\epsilon_{\mathbf{k}})G_{\mathbf{k}d,\sigma} &= 0 && (29)\\
-V^*_{\mathbf{k}'d}G_{d\mathbf{k},\sigma}+(\epsilon-\epsilon_{\mathbf{k}'})G_{\mathbf{k}'\mathbf{k},\sigma} &= \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} && (30)
\end{aligned}
$$

となる。よって、四種類の Green 関数はそれぞれ

$$
\begin{aligned}
G_{dd,\sigma}(\epsilon) &= \frac{1}{\epsilon-\tilde{E}_{d\sigma}-\sum_{\mathbf{k}}\frac{|V_{\mathbf{k}d}|^2}{\epsilon-\epsilon_{\mathbf{k}}}} && (31)\\
G_{d\mathbf{k},\sigma}(\epsilon) &= \frac{V_{\mathbf{k}d}}{\epsilon-\epsilon_{\mathbf{k}}}G_{dd,\sigma}(\epsilon) && (32)\\
G_{\mathbf{k}d,\sigma}(\epsilon) &= G_{d\mathbf{k},\sigma}(\epsilon) && (33)\\
G_{\mathbf{k}'\mathbf{k},\sigma}(\epsilon) &= \frac{\delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}}{\epsilon-\epsilon_{\mathbf{k}}}+\frac{V_{\mathbf{k}d}}{\epsilon-\epsilon_{\mathbf{k}}}G_{dd,\sigma}(\epsilon)\frac{V_{\mathbf{k}d}}{\epsilon-\epsilon_{\mathbf{k}}} && (34)
\end{aligned}
$$

となる。ここで $V_{\mathbf{k}d}=V^*_{\mathbf{k}d}$ とおいた。

1.3 d 電子の状態密度

d 電子の状態密度 $\rho^\sigma_{dd}(\epsilon)$ は、固有状態 $|n\rangle$ にどのくらい $|d\rangle$ が入っているかで決まるので、

$$\rho^\sigma_{dd}(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n)|\langle n|d,\sigma\rangle|^2 \tag{35}$$

と書ける。完全系をはさんで変形して整理すると、

$$\begin{aligned}
\rho^\sigma_{dd}(\epsilon) &= \sum_n \langle d,\sigma|n\rangle\langle n|\delta(\epsilon-\epsilon_n)|n\rangle\langle n|d,\sigma\rangle && (36)\\
&= \sum_n \langle d,\sigma|n\rangle\langle n|\delta(\epsilon-\mathcal{H})|n\rangle\langle n|d,\sigma\rangle && (37)\\
&= \sum_n \langle d,\sigma|n\rangle\left(-\frac{1}{\pi}\right)\mathrm{Im}\,\langle n|\frac{1}{\epsilon-\mathcal{H}+i\delta}|n\rangle\langle n|d,\sigma\rangle && (38)\\
&= \left(-\frac{1}{\pi}\right)\mathrm{Im}\,\langle d,\sigma|\frac{1}{\epsilon-\mathcal{H}+i\delta}|d,\sigma\rangle && (39)\\
&= \left(-\frac{1}{\pi}\right)\mathrm{Im}\,G_{dd,\sigma}(\epsilon) && (40)
\end{aligned}$$

となる[3]。いま、

$$\Gamma(\epsilon) \equiv \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}d}|^2}{\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}} \tag{41}$$

と置けば、d 電子の Green 関数を

$$G_{dd,\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \tilde{E}_{d\sigma} - \Gamma(\epsilon)} \tag{42}$$

と書ける。この $\Gamma(\epsilon)$ は

$$\begin{aligned}
\Gamma(\epsilon) &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}d}|^2}{\epsilon-\epsilon_{\mathbf{k}}} && (43)\\
&= \int d\epsilon' \frac{\sum_{\mathbf{k}} |V_{\mathbf{k}d}|^2\delta(\epsilon'-\epsilon_{\mathbf{k}})}{\epsilon-\epsilon'+i\delta} && (44)\\
&\sim \int d\epsilon' \frac{|V|^2\rho_s(\epsilon')}{\epsilon-\epsilon'+i\delta} && (45)
\end{aligned}$$

と書ける。ここで、$|V_{\mathbf{k}d}|^2 = |V|^2$ と仮定した。また、$\rho_s(\epsilon)$ は s 電子の状態密度である。δ は無限小の正数であるから、

$$\begin{aligned}
\Gamma(\epsilon) &\sim \int d\epsilon \mathcal{P}\frac{|V|^2\rho_s(\epsilon')}{\epsilon-\epsilon'} - i\pi\int d\epsilon' |V|^2\rho_s(\epsilon')\delta(\epsilon-\epsilon') && (46)\\
&= |V|^2\int d\epsilon\mathcal{P}\frac{\rho_s(\epsilon')}{\epsilon-\epsilon'} - i\pi|V|^2\rho_s(\epsilon) && (47)
\end{aligned}$$

となる。さらに、伝導電子のバンド幅を $-D < \epsilon < D$ とし、そのバンド内で s 電子の状態密度のエネルギー依存性が緩やかだとすれば、$\rho_s(\epsilon) = \rho_s = const.$ と近似することができる。このとき、

$$\begin{aligned}
\Gamma(\epsilon) &\sim |V|^2\int_{-D}^{D} d\epsilon\mathcal{P}\frac{\rho_s}{\epsilon-\epsilon'} - i\pi|V|^2\rho_s && (48)\\
&= |V|^2\rho_s \log\frac{\epsilon+D}{\epsilon-D} - i\Delta && (49)\\
&\sim -i\Delta && (50)
\end{aligned}$$

[3] 以前のノート「Green 関数のエネルギー－運動量表示と準粒子描像」も参照。

となる。ここで、$\Delta \equiv \pi |V|^2 \rho_s$ とおいた。ゆえに、d 電子の Green 関数と状態密度はそれぞれ

$$
\begin{aligned}
G_{dd,\sigma}(\epsilon) &\sim \frac{1}{\epsilon - \tilde{E}_{d\sigma} + i\Delta} \qquad (51)\\
\rho^{\sigma}_{dd}(\epsilon) &\sim \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{(\epsilon - \tilde{E}_{d\sigma})^2 + \Delta^2} \qquad (52)
\end{aligned}
$$

となる。この d 電子の状態密度は $\epsilon = \tilde{E}_{d\sigma}$ を中心としたローレンツ型であることがわかる。

1.4 基底状態における期待値

d 電子の状態密度がわかったので、基底状態における d 電子の期待値 $\langle d^{\dagger}_{\sigma} d_{\sigma} \rangle_0$ も計算することができる。基底状態において伝導電子が $-D < \epsilon < 0$ まで詰まっているとすると、

$$
\langle d^{\dagger}_{\sigma} d_{\sigma} \rangle_0 = \left(-\frac{1}{\pi} \right) \int_{-D}^{0} d\epsilon \mathrm{Im}\, G_{dd,\sigma}(\epsilon) \qquad (53)
$$

となる。同様に、

$$
\begin{aligned}
\langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} d_{\sigma} \rangle_0 &= \left(-\frac{1}{\pi} \right) \int_{-D}^{0} d\epsilon \mathrm{Im}\, G_{\mathbf{k}d,\sigma}(\epsilon) \qquad (54)\\
\langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} d_{\sigma} \rangle_0 &= \langle c_{\mathbf{k}\sigma} d^{\dagger}_{\sigma} \rangle_0 \qquad (55)\\
\langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_0 &= \left(-\frac{1}{\pi} \right) \int_{-D}^{0} d\epsilon \mathrm{Im}\, G_{\mathbf{kk},\sigma}(\epsilon) \qquad (56)
\end{aligned}
$$

と書ける。$\langle c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} d_{\sigma} \rangle_0$ 等は、slave boson 法などを用いる際計算する場合がある量である。

1.5 d 電子の Green 関数の解釈

d 電子の Green 関数は

$$
G_{dd,\sigma}(\epsilon) \sim \frac{1}{\epsilon - \tilde{E}_{d\sigma} + i\Delta} \qquad (57)
$$

と書けた。ここで Δ は純虚数である。以前のノート[4]を参考にすれば、d 電子に寿命があることがわかる。これは、ある電子が、伝導電子の海のなかをさまよっている途中に $1/\Delta$ 程度の時間だけ不純物に捕まっていることを意味している。

参考文献

J. M. ザイマン「現代量子論の基礎」　丸善プラネット株式会社
A. M. ザゴスキン「多体系の量子論＜技法と応用＞」　シュプリンガー・フェアラーク東京
佐宗哲郎　「動的分子場理論」2003 年度　物性若手夏の学校テキスト
佐宗哲郎　「物性物理学特論ー強相関電子系の物理ー」講義ノート
http://www.phy.saitama-u.ac.jp/ saso/lectures/Lecture05.pdf

[4]「Green 関数のエネルギーー運動量表示と準粒子描像」ノート