

# 近藤効果 I

## ～ $s - d$ モデル導出から近藤シングレット～

(作成日)2007/11/2

物理講義室・改 管理人

のまネコ (量産型)

<http://shrcat.blog91.fc2.com/>

# 1 Anderson モデルの有効ハミルトニアンとしての s-d モデル

- 近藤効果について

一般に不純物を含む金属の電気抵抗は、温度の低下とともに有限の残留抵抗の値に向かって下がっていくがその不純物が磁性不純物の場合は、電気抵抗がある温度で極値を取って、低温で電気抵抗が上昇し始めることがわかった。(これが近藤効果である。当時では、この現象を電気抵抗極小現象と呼んでいた。)

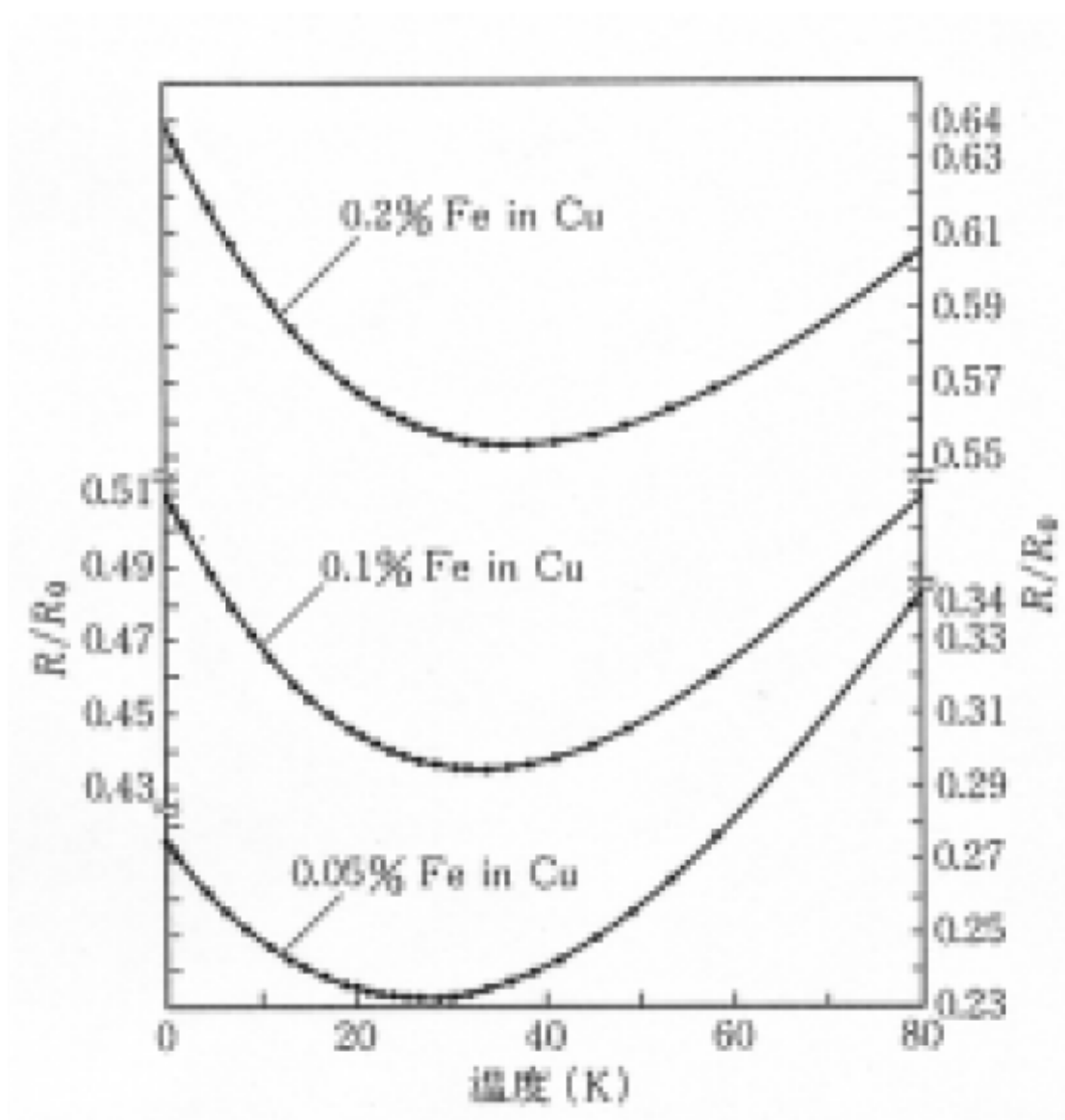


図1 電気抵抗極小現象

この現象を解析するため下記の Anderson ハミルトニアンから  $s-d$  モデル ( $U \rightarrow \infty$  の有効ハミルトニアン) を導出する。

[Anderson ハミルトニアン]

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \varepsilon_d \sum_{\sigma} d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + U d_{\uparrow}^\dagger d_{\downarrow}^\dagger d_{\downarrow} d_{\uparrow} + \sum_{k\sigma} (V_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger d_{\sigma} + V_{dk} d_{\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_{mix} \equiv \sum_{k\sigma} (V_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger d_{\sigma} + V_{dk} d_{\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) \quad (\text{混成項}) \quad (2)$$

上のハミルトニアンにおいて、 $c_{k\sigma}^\dagger (c_{k\sigma})$ ,  $d_{k\sigma}^\dagger (d_{k\sigma})$  はそれぞれ伝導電子と  $d$  電子の生成 (消滅) 演算子である。周期的 Anderson モデルではこれらが  $V_{k\sigma}$  で混成し、同じ原子内の  $d$  電子間には Coulmb 相互作用  $U$  が働くことを表している。このハミルトニアンを Coulmb エネルギーが十分大きく混成が小さい状況で混成項について二次の摂動展開を行い有効ハミルトニアン ( $s-d$  モデル) を導出する。

Coulmb エネルギー  $U$  が十分大きい  $\implies \varepsilon_d < \varepsilon_F, U + \varepsilon_d > \varepsilon_F$

つまり、 $d$  準位は  $\uparrow$  のスピンを持つ一つの電子によって占有されている (平均電子数 1) 二次摂動で And. より低エネルギー領域での有効ハミルトニアンを求める。

[一般的な二次摂動]

$$\sum_m \frac{\langle f | \mathcal{H} | m \rangle \langle m | \mathcal{H} | i \rangle}{E_i - E_m}, \quad |i\rangle = d_{\sigma}^\dagger |FS\rangle, \quad E_i = E_0 + \varepsilon_d \quad (3)$$

$|i\rangle$  を始状態とし伝導電子の Fermi 球  $|FS\rangle$  と一つの  $d$  電子からなるとする、 $|m\rangle$  を中間状態、 $|f\rangle$  を終状態とする。以下、具体的に摂動を行う。

$d$  電子を  $\uparrow$  と取ったとき、中間状態を経て始状態とエネルギーの近い終状態に至るには 4 つの過程がある。

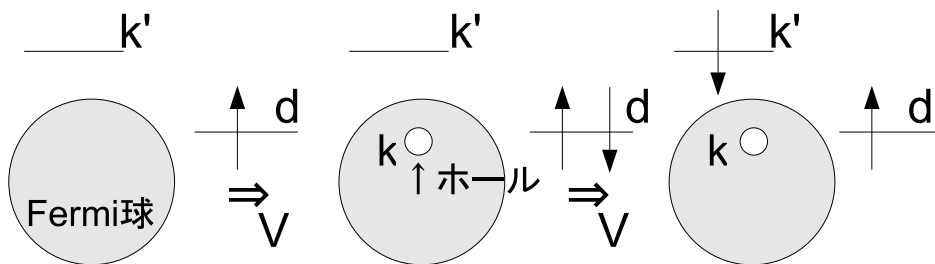


図2 摂動過程 1

$(k, \uparrow)$  状態 (始状態エネルギー:  $E_0 + \varepsilon_d$ ) の伝導電子を  $d$  準位に移してから (中間状態エネルギー:  $E_0 - \varepsilon_k + 2\varepsilon_d + U$ )、電子を  $(k', \uparrow)$  状態に移す。  $d$  準位には 電子が残る。(終状態)

この過程 (プロセス (1)) の有効ハミルトニアンを  $\mathcal{H} \frac{1}{E_i - \mathcal{H}_0} \mathcal{H}$  で表す。

$$\begin{aligned} \text{プロセス (1)} &= \frac{V_{k'd}V_{dk}}{(E_0 + \varepsilon_d) - (E_0 - \varepsilon_k + 2\varepsilon_d + U)} c_{k'}^\dagger d d^\dagger c_k \\ &= \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} (c_{k'}^\dagger c_k - c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d) \end{aligned} \quad (4)$$

ただし、式変形の際  $\{c_{k\sigma}, c_{k'\sigma'}\} = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{kk'}$  (Fermi 演算子の反交換関係) を用いた。

プロセス (2): (1) の場合で始状態と終状態でスピンの向きが違う過程

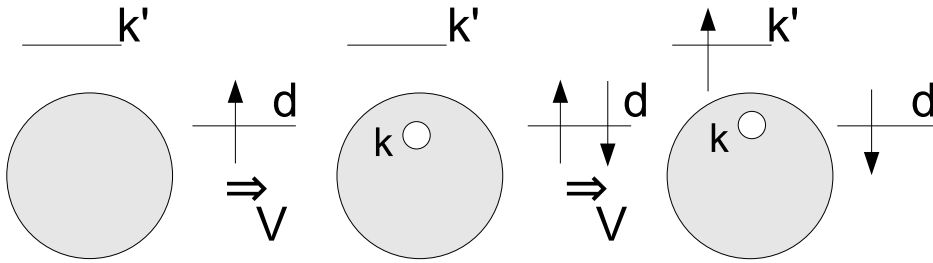


図3 摂動過程 2

$$\begin{aligned} \text{プロセス (2)} &= \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon - U - \varepsilon_d} c_{k'}^\dagger d d^\dagger c_k \\ &= -\frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d \end{aligned} \quad (5)$$

プロセス (3):  $d$  準位の電子を  $(k', \uparrow)$  状態に移してから (中間)  $(k, \uparrow)$  状態の伝導電子を  $d$  準位に移す。  $d$  準位には 電子が残る。(終)

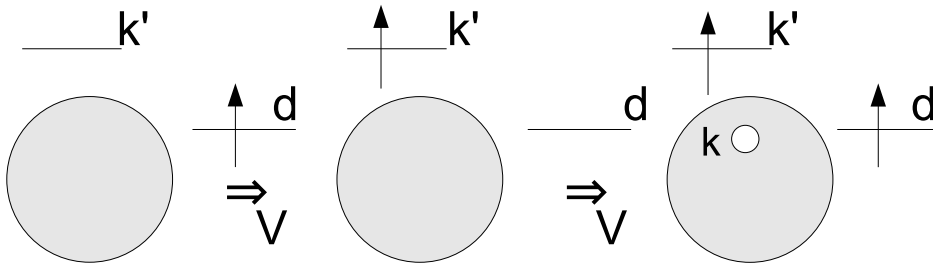


図4 摂動過程 3

$$\begin{aligned} \text{プロセス (3)} &= \frac{V_{dk}V_{k'd}}{E_0 + \varepsilon_d - (E_0 + \varepsilon_{k'})} d^\dagger c_k c_{k'}^\dagger d \\ &= \frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} (d^\dagger d \delta_{kk'} - c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d) \end{aligned} \quad (6)$$

プロセス (4):(3) の場合で始状態と終状態でスピンの向きが違う場合

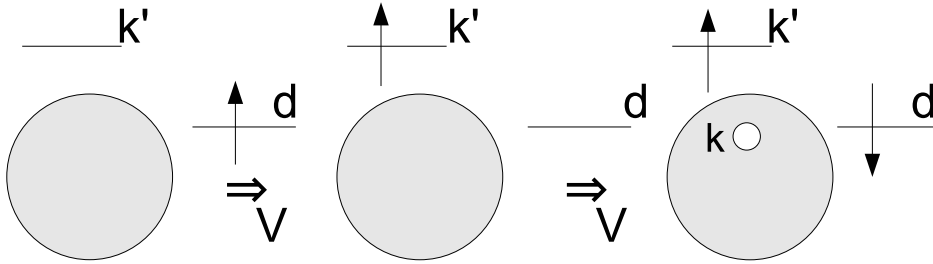


図5 摂動過程 4

$$\text{プロセス (4)} = -\frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d \quad (7)$$

また、(1)~(4) の過程で始状態が の場合を考える。((1)'~(4)' とする)

$$(1)' = \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} (c_{k'}^\dagger c_k - c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d) \quad (8)$$

$$(2)' = \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} c_{k'}^\dagger d d^\dagger c_k \quad (9)$$

$$(3)' = \frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} (d^\dagger d \delta_{kk'} - c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d) \quad (10)$$

$$(4)' = \frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} d^\dagger c_k c_{k'}^\dagger d \quad (11)$$

よって、プロセス (1)~(4)、(1)'~(4)' 全ての過程を加えて、 $k, k'$  について和をとると

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{s-d} = & \sum_{kk'} \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_d - \varepsilon_k} (d^\dagger d + d^\dagger d) \delta_{kk'} + \sum_{kk'} \frac{V_{k'd}V_{kd}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} (c_{k'}^\dagger c_k + c_{k'}^\dagger c_k) \\ & - \sum_{kk'} \left( \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} + \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} \right) (c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d + c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d + c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d + c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d) \end{aligned} \quad (12)$$

$s-d$  モデルハミルトニアンが得られる。また、ここで以下のような仮定をする。

$d$  軌道の広がりが小さいとして

$$V_{dk} \rightarrow V \quad (\text{混成の波数依存性を無視}) \quad (13)$$

つまり、実空間で同じサイトの  $s$  と  $d$  電子が混成していると仮定する。(本当は違う軌道 (違う方位量子数) は直交してゼロになってしまうはずだが、ここではそれを無視する。)

この仮定を踏まえると (12) 式は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{s-d} = & \sum_{kk'} \frac{V^2}{\varepsilon_d - \varepsilon_k} (d^\dagger d + d^\dagger d) \delta_{kk'} + \sum_{kk'\sigma} \frac{V^2}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} c_\sigma^\dagger c_\sigma \\ & - \sum_{kk'} \left( \frac{V^2}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} + \frac{V^2}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} \right) (c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d + c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d + c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d + c_{k'}^\dagger c_k d^\dagger d) \end{aligned} \quad (14)$$

となる。ただし、変形の際に第 2 項を  $c_{k'}^\dagger c_k + c_{k'}^\dagger c_k = \sum_\sigma c_\sigma^\dagger c_\sigma$  としてまとめた。

次に、 $s-d$  モデルハミルトニアンを直感的にわかりやすい形にするために、 $d$  電子演算子をスピン演算子  $S_z, S_+, S_-$  を用いて書き直すことを考える。

$$S_z = \frac{1}{2} (d^\dagger d - d^\dagger d) *, \quad S_+ = d^\dagger d, \quad S_- = d^\dagger d \quad (15)$$

今、 $s-d$  モデルでは  $U \rightarrow \infty$  となっているので  $d$  電子の平均電子数は  $1(n_d = d^\dagger d + d^\dagger d = 1)$  これを上 \* 式に代入すると

$$\begin{aligned} d^\dagger d &= 2S_z + d^\dagger d \\ &= \frac{1}{2} + S_z \left( d^\dagger d = \frac{1}{2} - S_z \right) \end{aligned} \quad (16)$$

また、今 Fermi 面近傍での非常に狭い領域での伝導電子について考えているので

$$\varepsilon_k, \varepsilon_{k'} \ll U, |\varepsilon_d| \quad (\varepsilon_k, \varepsilon_{k'} \text{を無視}) \quad (17)$$

と近似する。(以後、 $\varepsilon_d < 0$  なので  $-\varepsilon_d = |\varepsilon_d|$  とする。) この近似やスピン演算子により (14) 式を書き換えると

$$\begin{aligned} (14) = & - \sum_k \frac{V^2}{|\varepsilon_d|} - \sum_{kk'\sigma} \frac{V^2}{U + \varepsilon_d} c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \\ & - V^2 \sum_{kk'} \left( -\frac{1}{|\varepsilon_d|} - \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \left\{ c_{k'}^\dagger c_k \left( \frac{1}{2} + S_z \right) + c_{k'}^\dagger c_k \left( \frac{1}{2} - S_z \right) + c_{k'}^\dagger c_k S_- + c_{k'}^\dagger c_k S_+ \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、上式の第一項は伝導電子を含まないので無視する。すると (18) 式は

$$\begin{aligned} (18) = & -V^2 \sum_{kk'\sigma} \frac{1}{U + \varepsilon_d} c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{V^2}{2} \sum_{kk'\sigma} \left( \frac{1}{|\varepsilon_d|} + \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \\ & + V^2 \sum_{kk'} \left( \frac{1}{|\varepsilon_d|} + \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \left\{ (c_{k'}^\dagger c_k - c_{k'}^\dagger c_k) S_z + c_{k'}^\dagger c_k S_- + c_{k'}^\dagger c_k S_+ \right\} \\ = & V^2 \sum_{kk'} \left( \frac{1}{|\varepsilon_d|} + \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \left\{ (c_{k'}^\dagger c_k - c_{k'}^\dagger c_k) S_z + c_{k'}^\dagger c_k S_- + c_{k'}^\dagger c_k S_+ \right\} + \frac{V^2}{2} \sum_{kk'\sigma} \left( \frac{1}{|\varepsilon_d|} - \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \end{aligned} \quad (19)$$

となる。

今、(19) 式のように  $d$  電子をスピン演算子を用いて表したわけだが、ここから更に解析を進め近藤シングレット (近藤 1 重項) を見るために  $d$  電子 (スピン演算子) を含む第一項と  $d$  電子を含まない第二項に分けて考える。第一項を exchange(交換) 項  $\mathcal{H}_{ex}$ 、第二項を impurity(不純物) 項  $\mathcal{H}_{imp}$  として定義すると

$$\mathcal{H}_{ex} = V^2 \sum_{kk'} \left( \frac{1}{|\varepsilon_d|} + \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \left\{ (c_{k'}^\dagger c_k - c_{k'}^\dagger c_k) S_z + c_{k'}^\dagger c_k S_- + c_{k'}^\dagger c_k S_+ \right\} \quad (20)$$

$$\mathcal{H}_{imp} = \frac{V^2}{2} \sum_{kk'\sigma} \left( \frac{1}{|\varepsilon_d|} - \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (21)$$

となる。ここで、計算を簡単にするために以下のような仮定を行う。

[Particle hole symmetry]

$$-\varepsilon_d = U + \varepsilon_d \quad (22)$$

電子とホールエネルギーが等しくなるときの式が成り立つ

この Particle hole symmetry が成り立つとき imp 項をゼロにすることができる。(実際に代入して容易に確かめられる) 残った ex 項について計算を進める。ex 項の演算子の部分を  $S_\pm = S_x \pm iS_y$  を用いて以下のように書き換える。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ex} &= V^2 \sum_{kk'} \left( \frac{1}{|\varepsilon_d|} + \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \left\{ (c_{k'}^\dagger c_k - c_{k'}^\dagger c_k) S_z + c_{k'}^\dagger c_k S_- + c_{k'}^\dagger c_k S_+ \right\} \\ &= V^2 \sum_{kk'} \left( \frac{1}{|\varepsilon_d|} + \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \left\{ (c_{k'}^\dagger c_k + c_{k'}^\dagger c_k) S_x + i(c_{k'}^\dagger c_k - c_{k'}^\dagger c_k) S_y + (c_{k'}^\dagger c_k - c_{k'}^\dagger c_k) S_z \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

ここで、Pauri のスピン行列  $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha\beta}^x, \sigma_{\alpha\beta}^y, \sigma_{\alpha\beta}^z)$  と  $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$  を用いて (23) 式を簡潔に表すことを考える。

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [\text{Pauri のスピン行列}] \quad (24)$$

具体的に (23) 式の  $x$  成分を書き直すと

$$(c_{k'}^\dagger c_k + c_{k'}^\dagger c_k) \sigma^x \begin{pmatrix} c_k \\ c_k \end{pmatrix} S_x = (c_{k'}^\dagger c_k + c_{k'}^\dagger c_k) S_x \quad (25)$$

となるので  $y, z$  成分も同様に書き直すと (23) 式の ex 項は

$$\mathcal{H}_{ex} = -\frac{J_{eff}}{2N} \sum_{kk'\alpha\beta} c_{k'\alpha}^\dagger \sigma_{k\beta} \cdot \mathbf{S} \quad (26)$$

と表せる。ただし、書き直す際に結合エネルギー  $J_{eff}$

$$J_{eff} \equiv -2NV^2 \left( \frac{1}{|\varepsilon_d|} + \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \quad (27)$$

を定義した。

[s-d モデルの exchange 項]

$$\mathcal{H}_{ex} = -\frac{J_{eff}}{2N} \sum_{kk'\alpha\beta} c_{k'\alpha}^\dagger \sigma_{k\beta} \cdot \mathbf{S} \quad (28)$$

今、 $J_{eff}$  を負と定義しているので ex 項全体を負にする (エネルギーを低く) するためには  $\sigma \cdot \mathbf{S} < 0$  となる必要がある。つまりこれはスピンの反強磁性的 (反平行) に並ぶことを表している (近藤シングレット) ため、スピンの反強磁性的に並ぶことが電気抵抗極小現象につながるかということは後半へ譲る。

## 参考文献

- [1] 近藤 淳 「金属電子論」 裳華房
- [2] 伊達 宗行 「大学院 物性物理学 2」 講談社サイエンティフィク
- [3] 山田 耕作 「電子相関」 岩波書店
- [4] 上田 和夫, 大貫 惇睦 「重い電子系の物理」 裳華房