

Anderson モデルの有効ハミルトニアンとしての s - d モデル

武藤 哲也

Anderson モデルのハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{\text{Anderson}} = \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_{\text{mix}} \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_I = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \varepsilon_d \sum_{\sigma} d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + U d_{\uparrow}^\dagger d_{\uparrow} d_{\downarrow}^\dagger d_{\downarrow} \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_{\text{mix}} = \sum_{k\sigma} (V_{kd} c_{k\sigma}^\dagger d_{\sigma} + V_{dk} d_{\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) \quad (3)$$

(波数ベクトル $\mathbf{k}$ を、単に k と書いた) において、Coulomb エネルギーが十分大きく、伝導電子と d 電子の混成を表す $\mathcal{H}_{\text{mix}}$ が十分小さいとすることができる場合を考える。この時、混成項を摂動と考えることになる。 d 電子の準位と Coulomb エネルギーと伝導電子の Fermi 準位との間に、 $\varepsilon_d < \varepsilon_F$ 、かつ、 $U + \varepsilon_d > \varepsilon_F$ という関係があれば、 d 準位は $\uparrow$ か $\downarrow$ のスピンを持つ一つの電子に占有されている。混成がない場合には、伝導電子からなる Fermi 球と d 電子が一つからなる系は、 d 電子のスピン $\uparrow$ と $\downarrow$ の状態が縮退しているが、摂動としての混成があると縮退が解ける。混成項の二次摂動により、始状態から中間状態を経て、始状態とエネルギーの近い終状態に至る過程を調べて、低エネルギー領域での有効ハミルトニアンを求めることを考える。

一般に、摂動ハミルトニアン $\mathcal{H}'$ の二次摂動による、始状態 $|i\rangle$ (エネルギー E_i) から中間状態 $|m\rangle$ (エネルギー E_m) を経て、終状態 $|f\rangle$ に至る遷移の行列要素は、

$$\sum_m \frac{\langle f | \mathcal{H}' | m \rangle \langle m | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_m} \quad (4)$$

となる。これを、Anderson モデルに適用してみよう。始状態を、伝導電子の Fermi 球 $|\text{FS}\rangle$ と一つの d 電子からなるとする。

$$|i\rangle = d_{\sigma}^\dagger |\text{FS}\rangle \quad (5)$$

この始状態のエネルギーは、Fermi 球のエネルギー E_0 と d 準位に d 電子が一ついる時のエネルギー ε_d の和である： $E_i = E_0 + \varepsilon_d$ 。始状態での d 電子のスピンを $\uparrow$ ととった時、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、次の4つの過程がある。

- (1) $(k, \downarrow)$ 状態の伝導電子を d 準位に移してから (中間状態)、電子を $(k', \downarrow)$ 状態に移す：
 d 準位には $\uparrow$ 電子が残る (終状態)
- (2) $(k, \downarrow)$ 状態の伝導電子を d 準位に移してから (中間)、電子を $(k', \uparrow)$ 状態に移す：
 d 準位には $\downarrow$ 電子が残る (終)
- (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 $\uparrow$ 電子が残る (終)
- (4) d 準位の電子を $(k', \uparrow)$ 状態に移してから (中間)、 $(k, \downarrow)$ 状態の伝導電子を d 準位に移す：
 d 準位には $\downarrow$ 電子が残る (終)

始状態の d 電子のスピンを $\downarrow$ ととった時には、上記の全てのスピンを反転させた過程を考えればよい。

それぞれの過程の有効ハミルトニアンを、

$$\mathcal{H}_{\text{mix}} \frac{1}{E_i - \mathcal{H}_0} \mathcal{H}_{\text{mix}} \quad (6)$$

の形で表すと、

(1) の過程

$$\frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} c_{k'\downarrow}^\dagger d_\downarrow d_\downarrow^\dagger c_{k\downarrow} \quad (7)$$

(2) の過程

$$\frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} c_{k'\uparrow}^\dagger d_\uparrow d_\downarrow^\dagger c_{k\downarrow} \quad (8)$$

(3) の過程

$$\frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} d_\uparrow^\dagger c_{k\uparrow} c_{k'\uparrow}^\dagger d_\uparrow \quad (9)$$

(4) の過程

$$\frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} d_\downarrow^\dagger c_{k\downarrow} c_{k'\uparrow}^\dagger d_\uparrow \quad (10)$$

(1)' の過程 ((1) の過程でスピンを入れ替え)

$$\frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} c_{k'\uparrow}^\dagger d_\uparrow d_\uparrow^\dagger c_{k\uparrow} \quad (11)$$

(2)' の過程 ((2) の過程でスピンを入れ替え)

$$\frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} c_{k'\downarrow}^\dagger d_\downarrow d_\uparrow^\dagger c_{k\uparrow} \quad (12)$$

(3)' の過程 ((3) の過程でスピンを入れ替え)

$$\frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} d_\downarrow^\dagger c_{k\downarrow} c_{k'\downarrow}^\dagger d_\downarrow \quad (13)$$

(4)' の過程 ((4) の過程でスピンを入れ替え)

$$\frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} d_\uparrow^\dagger c_{k\uparrow} c_{k'\downarrow}^\dagger d_\downarrow \quad (14)$$

ここで、Fermi 演算子の反交換関係

$$\begin{aligned} d_\sigma d_\sigma^\dagger &= 1 - d_\sigma^\dagger d_\sigma \\ c_{k\sigma} c_{k'\sigma}^\dagger &= \delta_{kk'} - c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \end{aligned}$$

を用いて、(7) 式、(9) 式、(11) 式、(13) 式を書き直す。

$$(7) = \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d}(c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow} - c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow} d_\downarrow^\dagger d_\downarrow) \quad (15)$$

$$(9) = \frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}}(d_\uparrow^\dagger d_\uparrow \delta_{kk'} - c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} d_\uparrow^\dagger d_\uparrow) \quad (16)$$

$$(11) = \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d}(c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} d_\uparrow^\dagger d_\uparrow) \quad (17)$$

$$(13) = \frac{V_{dk}V_{k'd}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}}(d_\downarrow^\dagger d_\downarrow \delta_{kk'} - c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow} d_\downarrow^\dagger d_\downarrow) \quad (18)$$

こうして、全ての過程を加えて、全ての k と k' に渡って和をとれば、

$$\sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{\varepsilon_d - \varepsilon_k} (d_\uparrow^\dagger d_\uparrow + d_\downarrow^\dagger d_\downarrow) + \sum_{kk'} \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} (c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow}) \quad (19)$$

$$- \sum_{kk'} \left(\frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_k - U - \varepsilon_d} + \frac{V_{k'd}V_{dk}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{k'}} \right) (c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} d_\uparrow^\dagger d_\uparrow + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow} d_\downarrow^\dagger d_\downarrow + c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow} d_\downarrow^\dagger d_\uparrow + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} d_\uparrow^\dagger d_\downarrow) \quad (20)$$

とまとめることができる。

ここで、Fermi 面近傍の相互作用を考えるので、Fermi 準位をエネルギーの原点に取った時、 $\varepsilon_k, \varepsilon_{k'} \ll U, |\varepsilon_d|$ とし、各項の分母の伝導電子のエネルギーを無視する。また、 d 軌道の広がりはいさとして、混成の波数依存性も無視し、混成の大きさを V で表す。さらに、 d 電子が一つとなる部分空間では、 $n_d = d_\uparrow^\dagger d_\uparrow + d_\downarrow^\dagger d_\downarrow = 1$ とおき、スピン演算子を用いて、

$$\begin{aligned} S_z &= \frac{1}{2}(d_\uparrow^\dagger d_\uparrow - d_\downarrow^\dagger d_\downarrow) \\ S_+ &= d_\uparrow^\dagger d_\downarrow \\ S_- &= d_\downarrow^\dagger d_\uparrow \end{aligned}$$

と表されることから、

$$\begin{aligned} d_\uparrow^\dagger d_\uparrow &= \frac{1}{2} + S_z \\ d_\downarrow^\dagger d_\downarrow &= \frac{1}{2} - S_z \end{aligned}$$

となることに注意して、(19) 式と (20) 式を書き直す ((19) 式の第一項は伝導電子の演算子を含まない定数となるので、以後省略する)。

$$(19) \simeq - \sum_{\substack{kk' \\ \sigma}} \frac{V^2}{U + \varepsilon_d} c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} (20) \simeq & - \sum_{kk'} V^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_d} - \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \{ c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} \left(\frac{1}{2} + S_z \right) + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow} \left(\frac{1}{2} - S_z \right) \\ & + c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow} S_- + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} S_+ \} \quad (22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & - \sum_{kk'} V^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_d} - \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \{ (c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow}) S_z + c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow} S_- + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} S_+ \} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{kk' \\ \sigma}} V^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_d} - \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (23) \end{aligned}$$

Fermi 準位をエネルギーの原点としているので、 $\varepsilon_d < 0$ であり、 $-\varepsilon_d = |\varepsilon_d|$ と表しておく
と、全てをまとめた有効ハミルトニアンとして、以下の表式が得られる。

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}_{\text{imp}} + \mathcal{H}_{\text{ex}} \quad (24)$$

$$\mathcal{H}_{\text{imp}} = \frac{1}{2}V^2 \left(\frac{1}{|\varepsilon_d|} - \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma}} c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (25)$$

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = V^2 \left(\frac{1}{|\varepsilon_d|} + \frac{1}{U + \varepsilon_d} \right) \sum_{k, k'} \{ (c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow}) S_z + c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow} S_- + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} S_+ \} \quad (26)$$

$\mathcal{H}_{\text{imp}}$ は、波数 k の電子が k' に散乱される、不純物ポテンシャルによる（スピンに依存しない）一般的な散乱を表す。 $-\varepsilon_d = U + \varepsilon_d$ が成り立つ場合（「対称な場合」と呼ばれ、平均 d 電子数が 1 となる）、この不純物散乱の係数はゼロとなる。 $|\varepsilon_d|$ が、より小さく（大きく）なる、または、 d 準位がより浅く（深く）なると、平均 d 電子数は 1 より小さく（大きく）なる。実際、不純物散乱の係数から、 $|\varepsilon_d|$ が、より小さく（大きく）なると、斥力（引力）ポテンシャルとして働くことがわかる。

一方、 $\mathcal{H}_{\text{ex}}$ は、

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

なる $J_{\text{eff}} (< 0)$ を定義しておけば（ N は格子点数）、Pauli 行列 $\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = \uparrow, \downarrow$) を用いて、

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

と表すことができる。これは、伝導電子のスピンが局在スピンと反強磁性的な交換相互作用を行う、スピンに依存した不純物散乱を表す。特に、上述の「対称な場合」には、 $J_{\text{eff}} = -8N|V|^2/U$ となる。(28) 式の形の相互作用を、 s - d 交換相互作用と呼んでいる。このように、Anderson モデルについては、 U や $|\varepsilon_d|$ に比べて、 s - d 混成が小さい場合、有効ハミルトニアンとして、 s - d モデルと等価になる。