Notes of Kondo Effect

诸葛宇轩 2024011229

金属在低温下的电阻是凝聚态物理研究的问题之一。对于普通的金属，随着温度的降低非弹性散射会减弱，所以电阻率是温度 T 的单调递增函数，且在 $T \to 0$ 时达到饱和，电阻率正比于晶格缺陷。但是实验发现对于Cu、Ag、Au等金属中掺杂Cr、Mn、Fe等磁性杂质时电阻率将在特定的非零温度下达到最小值，低于该温度时电阻率反而随着温度的降低略微上升，这一现象就是Kondo效应。

Kondo通过分析实验现象确定了是哪一种相互作用导致了这一效应，并抓住问题的关键点建立了模型。首先，Sarachik 发现Fe的稀磁合金（掺杂NbMo）有最低电阻效应并测出Fe原子有localized moments，而Al的稀磁合金没有最低电阻效应而且Al原子没有localized moments，可以知道最低电阻效应来自于localized electrons和导电子自旋之间的相互作用。在实验上还有两条比较重要的发现：1. 电阻率达到最低值对应的温度 T_{min} 正比于 $c^{\frac{1}{5}}$ ，其中 c 是杂质原子的浓度，在实验上 T_{min} 通常在 $10-20\,\mathrm{K}$，在该温度下localized spins之间的相互作用可以忽略。2. 在 $T=0$ 时的电阻 $\rho_{T=0}$ 与最小电阻 ρ_{min} 的差值正比于 c 。由以上两条可以看出最小电阻效应与localized spins之间的相互作用没有关系。

1. 哈密顿量

Kondo考虑s-d exchange model。Anderson提出了一个理解local moment formation的模型。

对于原子轨道耦合到导带上，有

$$H_0 = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}\sigma} c^\dagger_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}$$

最简单的模型来描述杂质是

$$H_{imp} = \sum_{\sigma} \varepsilon^d d^\dagger_\sigma d_\sigma + U n_\uparrow n_\downarrow$$

还有一项hybridization term

$$H_{mix} = \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} (c^\dagger_{\vec{k}\sigma} d_\sigma + d^\dagger_\sigma c_{\vec{k}\sigma})$$

于是得到了local dynamics of the single-impurity Anderson model:

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}\sigma} c^\dagger_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon^d d^\dagger_\sigma d_\sigma + U n_\uparrow n_\downarrow + \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} (c^\dagger_{\vec{k}\sigma} d_\sigma + d^\dagger_\sigma c_{\vec{k}\sigma})$$

在 $\varepsilon^d < 0$ 和 $\varepsilon^d + U > 0$ 的情况下，$|\sigma\rangle$ state的能量低于$|0\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle$ ，local moment就形成了。Kondo模型主要关注了local electrons和巡游电子的自旋翻转交换过程，为了专注于这一问题，需要对Anderson模型进行修改(Kusaya)。

定义投影算符 $\hat{P}_L = \sum_\sigma |\sigma\rangle\langle\sigma|$ 和 $\hat{P}_H = 1 - \hat{P}_L$ ，在$\varepsilon^d + U \gg 0$ 时，Fock 空间可以由两个算符分为低能空间和高能空间， 哈密顿量就可以分为对角项 $H_0 = \hat{P}_L H \hat{P}_L + \hat{P}_H H \hat{P}_H$ 和非对角项 $\lambda V = \hat{P}_L H \hat{P}_H + \hat{P}_H H \hat{P}_L$ 。对以上哈密顿量作微扰，保留到二阶项可以得到:

$$\Delta \hat{H}^{(2)} \approx -\sum_{\sigma,\sigma',\vec{k},\vec{k}'} V_{\vec{k}} V^*_{\vec{k}} \left(\frac{c^\dagger_{\vec{k}\sigma} d_\sigma d^\dagger_{\sigma'} c_{\vec{k}'\sigma'}}{\varepsilon^d + U - \varepsilon_{\vec{k}'}} + \frac{c_{\vec{k}'\sigma'} c^\dagger_{\vec{k}\sigma} d^\dagger_{\sigma'} d_\sigma}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon^d} \right)$$

定义conducting electrons 和 local electrons的自旋算符：

$$\vec{s}_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{1}{2}\sum_{\sigma_1,\sigma_2} c^\dagger_{\vec{k}\sigma_1}\vec{\sigma}_{\sigma_1\sigma_2}c_{\vec{k}\sigma_2}$$
$$\vec{S} = \frac{1}{2}\sum_{\sigma_1,\sigma_2} d^\dagger_{\sigma_1}\vec{\sigma}_{\sigma_1\sigma_2}d_{\sigma_2}$$

有效哈密顿量可以化简为：

$$H_{eff} = \sum_{\vec{k}\sigma}\varepsilon_{\vec{k}\sigma}c^\dagger_{\vec{k}\sigma}c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{k},\vec{k}'}(-2J_{\vec{k},\vec{k}'}\vec{s}_{\vec{k}\vec{k}'}\cdot\vec{S} + K_{\vec{k},\vec{k}'}\sum_\sigma c^\dagger_{\vec{k}\sigma}c_{\vec{k}'\sigma})$$

其中 $J_{\vec{k},\vec{k}'} = -V_{\vec{k}}V^*_{\vec{k}'}(\frac{1}{\varepsilon^d+U-\varepsilon_{\vec{k}'}} + \frac{1}{\varepsilon_{\vec{k}}-\varepsilon^d})$，$K_{\vec{k},\vec{k}'} = \frac{V_{\vec{k}}V^*_{\vec{k}'}}{2}(\frac{1}{\varepsilon_{\vec{k}}-\varepsilon^d} - \frac{1}{\varepsilon^d+U-\varepsilon_{\vec{k}'}})$。 $K_{\vec{k},\vec{k}'}$ 导致的是杂质的一般性散射，故略去；对于constant hybridization $|V_{\vec{k}}|^2 = V^2$ 以及导带电子在费米面附近 $\varepsilon_{\vec{k}}$ 可以被忽略，故 $J_{\vec{k},\vec{k}'}$ 为常数 $\frac{J_0}{N}$ 。重新写出哈密顿量：

$$\begin{aligned}H_{eff} &= \sum_{\vec{k}\sigma}\varepsilon_{\vec{k}\sigma}c^\dagger_{\vec{k}\sigma}c_{\vec{k}\sigma} - \frac{J_0}{N}\sum_{\vec{k},\vec{k}',i,j}(S^z(c^\dagger_{\vec{k}i}\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}c_{\vec{k}'j}) + S^x(c^\dagger_{\vec{k}i}\begin{bmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{bmatrix}c_{\vec{k}'j})) + S^y(c^\dagger_{\vec{k}i}\begin{bmatrix}0 & i\\-i & 0\end{bmatrix}c_{\vec{k}'j}))\\ &= \sum_{\vec{k}\sigma}\varepsilon_{\vec{k}\sigma}c^\dagger_{\vec{k}\sigma}c_{\vec{k}\sigma} - \frac{J_0}{N}\sum_{\vec{k},\vec{k}'}(S^+c^\dagger_{\vec{k},\downarrow}c_{\vec{k}'\uparrow} + S^-c^\dagger_{\vec{k},\uparrow}c_{\vec{k}',\downarrow} + S_z(c^\dagger_{\vec{k},\uparrow}c_{\vec{k}',\uparrow} - c^\dagger_{\vec{k},\downarrow}c_{\vec{k}'\downarrow}))\end{aligned}$$

其中 $S^\pm = S_x \pm iS_y$

2. Kondo的计算

Kondo把 $H_0 = \sum_{\vec{k}\sigma}\varepsilon_{\vec{k}\sigma}c^\dagger_{\vec{k}\sigma}c_{\vec{k}\sigma}$ 视作为unperturbed哈密顿量，自旋交换相互作用被视为微扰H'。对散射幅进行Born级数展开至二阶：

$$T_{\vec{k}\vec{k}'} = H'_{\vec{k}\vec{k}'} + \sum_{\vec{k}''}H'_{\vec{k}\vec{k}''}\frac{1}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}''} + is}H'_{\vec{k}\vec{k}'} + \dots$$

那么单位时间从态 $|\vec{k}\rangle$ 到态 $|\vec{k}'\rangle$ 的跃迁概率为：

$$W(\vec{k}\to\vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}) \times (H'_{\vec{k}\vec{k}'}H'_{\vec{k}'\vec{k}} + \sum_{\vec{q}\neq\vec{k}}\frac{(H'_{\vec{k}\vec{q}}H'_{\vec{q}\vec{k}'}H'_{\vec{k}'\vec{k}} + c.c.)}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{q}}}) + \dots$$

一阶项比较容易计算：

从 $\vec{k}$ 散射到 $\vec{k}'$ 由4种不同的过程：

$$|\vec{k}\uparrow;m\rangle \to |\vec{k}'\uparrow;m\rangle$$
$$|\vec{k}\uparrow;m\rangle \to |\vec{k}'\downarrow;m+1\rangle$$
$$|\vec{k}\downarrow;m\rangle \to |\vec{k}'\downarrow;m\rangle$$
$$|\vec{k}\downarrow;m\rangle \to |\vec{k}'\uparrow;m-1\rangle$$

从跃迁概率的表达式中可以看到能量守恒限制了 $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}'}$ 。

对应的矩阵元分别为$-\frac{J_0}{N}m$，$-\frac{J_0}{N}\sqrt{s(s+1)-m(m+1)}$，$-\frac{J_0}{N}m$，$-\frac{J_0}{N}\sqrt{s(s+1)-m(m-1)}$

得到

$$H'_{\vec{k}\vec{k}'}H'_{\vec{k}'\vec{k}} = 2(\frac{J_0}{N})^2 s(s+1)$$

可见一阶的Born近似无法得出电阻率的变化。

接下来计算二阶项：

与一阶项类似，也有4中不同的散射结果，先计算 $|\vec{k}\uparrow;m\rangle \to |\vec{k}'\uparrow;m\rangle$ 。二阶散射要考虑中间态共有四种可能。

（1）$|\vec{k}\uparrow\rangle$ 先被散射到$|\vec{q}\uparrow\rangle$ （未被占据），再被散射到$|\vec{k}'\uparrow\rangle$

（2）$|\vec{q}\uparrow\rangle$ 上电子被散射到$|\vec{k}'\uparrow\rangle$，之后$|\vec{k}\uparrow\rangle$ 被散射到$|\vec{q}\uparrow\rangle$

（3）$|\vec{k}\uparrow\rangle$ 先被散射到$|\vec{q}\downarrow\rangle$ （未被占据），再被散射到$|\vec{k}'\uparrow\rangle$

（4）$|\vec{q}\downarrow\rangle$ 上电子被散射到$|\vec{k}'\uparrow\rangle$，之后$|\vec{k}\uparrow\rangle$ 被散射到$|\vec{q}\downarrow\rangle$

$|\vec{q}\rangle$ 被占据的概率为$f_{\vec{q}} = \frac{1}{1+e^{\frac{\varepsilon_{\vec{q}}}{kT}}}$ ，未被占据的概率为 $1-f_q$ 。于是就可以得到$|\vec{k}\uparrow;m\rangle \to |\vec{k}'\uparrow;m\rangle$ 对散射的贡献。

$$(-\frac{J_0}{N})(\sum_q \frac{1-f_q}{\varepsilon_k-\varepsilon_q+is}\langle\vec{k}\uparrow;m|V|\vec{q}\uparrow;m\rangle\langle\vec{q}\uparrow;m|V|\vec{k}'\uparrow;m\rangle\langle\vec{k}'\uparrow;m|V|\vec{k}\uparrow;m\rangle+$$

$$\sum_q \frac{f_q}{\varepsilon_k-\varepsilon_q-is}\langle\vec{q}\uparrow;m|V|\vec{k}'\uparrow;m\rangle\langle\vec{k}\uparrow;m|V|\vec{q}\uparrow;m\rangle\langle\vec{k}'\uparrow;m|V|\vec{k}\uparrow;m\rangle+$$

$$\sum_q \frac{1-f_q}{\varepsilon_k-\varepsilon_q+is}\langle\vec{k}\uparrow;m|V|\vec{q}\downarrow;m+1\rangle\langle\vec{q}\downarrow;m+1|V|\vec{k}'\uparrow;m\rangle\langle\vec{k}'\uparrow;m|V|\vec{k}\uparrow;m\rangle+$$

$$\sum_q \frac{f_q}{\varepsilon_k-\varepsilon_q-is}\langle\vec{q}\downarrow;m+1|V|\vec{k}'\uparrow;m\rangle\langle\vec{k}\uparrow;m|V|\vec{q}\downarrow;m+1\rangle\langle\vec{k}'\uparrow;m|V|\vec{k}\uparrow;m\rangle+c.c)$$

通过对实验数据的分析，知道我们可以忽略localized spins之间的correlation，并且考虑能量守恒 $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}'}$ ，上式可以化简为：

$$2(-\frac{J_0}{N})^3\sum_{\vec{q}}(\frac{m^3}{\varepsilon_{\vec{k}}-\varepsilon_{\vec{q}}+is} - \frac{2m^2 f_q}{\varepsilon_{\vec{k}}-\varepsilon_{\vec{q}}+is})$$

考虑一个global的效应，local spin是随机分布的，在global下的均值为：

$$\sum m^2 = \frac{S(S+1)}{3}N_{imp}$$

$$\sum m^3 = 0$$

其中 N_{imp} 为杂质的粒子数，代入可以得到$|\vec{k}\uparrow;m\rangle \to |\vec{k}'\uparrow;m\rangle$ 对应的项：

$$\frac{4J_0^3 S(S+1)}{3N^3}\sum_{\vec{q}}\frac{f_q}{\varepsilon_{\vec{q}}-\varepsilon_{\vec{k}}+is}$$

同样的可以考虑 $|\vec{k}\uparrow;m\rangle \to |\vec{k}'\downarrow;m+1\rangle$ 、$|\vec{k}\downarrow;m\rangle \to |\vec{k}'\downarrow;m\rangle$ 和 $|\vec{k}\downarrow;m\rangle \to |\vec{k}'\uparrow;m-1\rangle$ 过程对应的跃迁概率，可以得到跃迁概率（考虑一阶效应后）

$$W(\vec{k}\pm \to \vec{k}'\pm) = \frac{4\pi J_0^2 S(S+1)c}{3\hbar N}(1+4J_0 g(\varepsilon_{\vec{k}}))$$

其中 $g(\varepsilon) = \frac{1}{N}\sum_{\vec{q}}\frac{f_q}{\varepsilon_{\vec{q}}-\varepsilon_{\vec{k}}+is}$, c 为杂质密度。

对于色散关系 $\varepsilon(\vec{k})=\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$

$$g(\varepsilon)=\int\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'-\varepsilon_0}\frac{8\sqrt{2}\pi m^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{\hbar^3}$$

利用电子输运的电阻率公式

$$\rho(T)=-\frac{4e^2}{3m}\int\rho(\varepsilon)\varepsilon\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}\frac{1}{W}$$

可以得到对应的电阻

$$\rho_{spin}=\rho_M(1+\frac{3zJ_0}{\varepsilon_F}\log T)$$

对于最后的结果分析，若 $J_0<0$ ，则包含$\log T$ 的项在会使电阻率随着温度降低而上升，这就解释了实验中观察到的现象。但是Kondo的计算也存在问题，在 $T\to 0$ 时，$\log T$ 会发散，这代表着在极低温下，微扰方法失效。

Reference：

1. J. Kondo, "Resistance minimum in dilute magnetic alloys", Progress of Theoretical Physics, vol. 32, no. 37 - 49, Jul. 1964.
2. D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, D. Abusch-Magder, U. Meirav and M. A. Kastner, "Kondo effect in a single-electron transistor", Nature, vol. 391,no. 6663, pp. 156-159, Jan. 1998.
3. P. W. Anderson, "A poor man's derivation of scaling laws for the Kondo problem", J. Phys. C: Solid State Phys. 3 2436.
4. P.W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961)