

自旋极化对 Kondo 系统基态的影响*

黎 欢 郭 卫†

(北京大学物理学院, 北京 100871)

(2010 年 2 月 22 日收到; 2010 年 6 月 20 日收到修改稿)

Anderson 模型中的自旋极化效应是一个普遍存在的问题. 本文从 Anderson 杂质模型出发, 利用变分及对角化方法分析了自旋极化所引起的系统基态性质的改变, 分别研究了自旋极化对 Kondo 单态以及高温超导两分量模型中 Zhang-Rice 单态稳定性的影响问题.

关键词: Anderson 模型, 自旋极化, Zhang-Rice 单态, 高温超导

PACC: 7215Q, 7420M, 7335C

1. 引 言

描述传导电子和局域电子自旋相互作用的 s-d 模型以及它的基态——Kondo 单态^[1]的性质是多年来引起研究者兴趣的课题, 例如近年来受到广泛关注的量子点系统^[2-5]. 其中一个颇受关注的问题是局域电子的自旋极化对输运性质的影响. 在实验上发现, 对量子点加上磁场时零偏压电导常受到压制^[6], 这说明 Fermi 能处的 Kondo 共振受到了压制, Kondo 共振的压制说明局域电子的自旋极化改变了体系的基态性质. 本文中, 我们利用局域电子能级非自旋简并的 Anderson 模型来研究自旋极化效应, 特别是自旋极化对基态的影响. 我们通过 Schrieffer-Wolff 变换得到描述极化自旋与传导电子相互作用的 s-d 模型, 并用变分法研究它的基态. 低阶的变分计算显示, 任意大小的局域电子自旋极化都将破坏 Kondo 单态.

自旋极化对束缚自旋对的影响在高温超导研究中也核心问题之一. 高温超导体铜氧面的电子结构是由一个包含了 Cu3d 和 O2p 电子的两分量结构. Zhang 和 Rice^[7]从 Anderson 模型(在高温超导问题中称为 p-d 模型)出发, 指出氧空穴会以对称组合态的形式和铜自旋形成束缚态——Zhang-Rice 单态, 从而可以将双分量模型投影得到有效的单带模型. 20 余年来, 所有关于高温超导单带模型的研究

都以 Zhang-Rice 单态理论为出发点. 然而实验发现, 在超导掺杂区 Cu 自旋仍然存在短程序^[8-10]. 因此 Cu 自旋的极化效应在高温超导理论研究中是一个必须考虑的物理因素^[11]. 作为 Anderson 模型中自旋极化效应的一个特例, 我们考察了 Cu 位自旋极化对 Zhang-Rice 单态稳定性的影响, 用对角化方法研究了存在 Cu 位自旋极化时的基态. 我们得到结论: 无论 Cu 位自旋极化多少, 系统的基态都不再是 Zhang-Rice 单态.

2. 局域电子自旋极化对 Kondo 系统基态的影响

2.1. 正则变换

Anderson 和 s-d 模型都可以描述 Kondo 效应. 在强关联极限下, 可由 Schrieffer-Wolff 变换将 Anderson 模型变换为描述自旋相互作用的有效模型即 s-d 模型^[12]. 然而, Anderson 模型比 s-d 模型具有更为丰富的物理内涵, 因为即使在强关联极限下, Anderson 模型中局域电子也有电荷涨落. 因此, 为了研究局域电子自旋极化对 Kondo 系统基态的影响, 我们首先从局域电子能级非自旋简并的 Anderson 模型出发, 来描绘自旋极化的杂质电子和传导电子的相互作用

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_s \varepsilon_{ds} d_s^\dagger d_s$$

* 国家自然科学基金(批准号:10674005)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: guow@pku.edu.cn

$$+ U \hat{n}_{d\uparrow} \hat{n}_{d\downarrow} + \sum_{ks} V_k (d_s^\dagger c_{ks}^\dagger + d_s^\dagger c_{ks}), \quad (1)$$

其中 $c_{k\sigma}^\dagger$ 分别是自旋为 σ 、动量为 k 的传导电子的产生算符, d_s^\dagger 为自旋为 s 的局域电子的产生算符. ε_k 和 ε_{ds} 分别是这两种电子相应的能级. V_k 是传导电子和局域电子的杂化作用强度. U 是局域电子的 Coulomb 关联能. 局域电子的自旋能级劈裂为

$$\Delta = \varepsilon_{d\uparrow} - \varepsilon_{d\downarrow}, \quad (2)$$

其中 $\varepsilon_{d\uparrow}$ 和 $\varepsilon_{d\downarrow}$ 是局域电子的自旋向上和向下的两个能级. 我们引入 Δ 目的是考察自旋极化和 Kondo 效应之间的竞争. 我们将用(1)式的 Hamilton 量来研究局域电子自旋极化对 $S = 1/2$ Kondo 系统基态的影响. 在计算开始前, 我们注意到(1)式并不具有旋转不变性或称整体 $SU(2)$ 不变性, 这是因为自旋能级的劈裂是一个对称破缺项. 因此体系的基态也会是对称破缺的, 它不可能是 Kondo 单态, 下面的具体计算会证实这一点.

我们用 Schrieffer-Wolff 变换^[12]将(1)式变换到一个描述自旋相互作用的有效模型

$$\tilde{H} = e^S H e^{-S}. \quad (3)$$

将(1)式右边的前三项记为 H_0 , 含有 V_k 的项记为 H' , 则 \tilde{H} 可以近似表示为

$$\tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2} [S, H'], \quad (4)$$

其中算符 S 满足:

$$H' + [S, H_0] = 0. \quad (5)$$

方程(5)的解是:

$$S = \sum_{ks} \frac{V_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_{ds}} \left(1 - \frac{U \hat{n}_{-s}}{\varepsilon_{ds} + U - \varepsilon_k} \right) \times (c_{ks}^\dagger c_s - c_s^\dagger c_{ks}), \quad (6)$$

其中 $\hat{n}_{-s} = d_{-s}^\dagger d_{-s}$ 是自旋为 $-s$ 的局域电子的粒子数算符. 将(6)式代入(4)式就可以得到有效 Hamilton 量:

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{kk'} (F_1 c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\downarrow} \hat{S}_z^- + F_2 c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow} \hat{S}_z^+ + \{ F_3 c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\uparrow} - F_4 c_{k\downarrow}^\dagger c_{k'\downarrow} \} \hat{S}_z) + (G_\uparrow - G_\downarrow) \hat{S}_z, \quad (7)$$

其中

$$F_1 = f(k, k', \uparrow) + f(k', k, \downarrow), \quad (8)$$

$$F_2 = f(k, k', \downarrow) + f(k', k, \uparrow), \quad (9)$$

$$F_3 = f(k, k', \uparrow) + f(k', k, \uparrow), \quad (10)$$

$$F_4 = f(k, k', \downarrow) + f(k', k, \downarrow), \quad (11)$$

函数 $f(k, k', s)$ 定义为

$$f(k, k', s) \equiv \frac{V_k V_{k'}}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{ds})(\varepsilon_{ds} + U - \varepsilon_k)}. \quad (12)$$

(7)式的最后一项中

$$G_\uparrow - G_\downarrow = \sum_k V_k^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{d\downarrow}} - \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{d\uparrow}} \right) + \Delta. \quad (13)$$

有效 Hamilton 量(7)式和 s-d 交换模型很相似, 但是多了一个 Zeeman 项 $(G_\uparrow - G_\downarrow) \hat{S}_z$. 对于小的 Δ , 我们可以将 F_1 按照 Δ 展开. 展开到 Δ 的一次项得到:

$$F_1 = F_0 + \frac{\Delta}{2U} \cdot V_k V_{k'} \{ (\varepsilon_k - \varepsilon_d)^{-2} - (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_d)^{-2} - (\varepsilon_d + U - \varepsilon_k)^{-2} + (\varepsilon_d + U - \varepsilon_{k'})^{-2} \}, \quad (14)$$

其中,

$$F_0 = \frac{V_k V_{k'}}{U} \{ (\varepsilon_k - \varepsilon_d)^{-1} + (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_d)^{-1} + (\varepsilon_d + U - \varepsilon_k)^{-1} + (\varepsilon_d + U - \varepsilon_{k'})^{-1} \} \equiv -\frac{J_{kk'}}{UN}, \quad (15)$$

$J_{kk'}$ 是 s-d 模型中的反铁磁交换强度. 我们忽略它随 k, k' 的变化并取它在 Fermi 面 ($k = k' = k_F$) 上的值为 $J_{kk'} = J$. 当 Δ 远小于局域电子能级 ε_d (相对化学势), 即 $|\Delta/\varepsilon_d| \ll 1$ 时, 可以忽略(14)式中的第二项, 即取 $F_1 = F_0$. 用同样的方法处理 F_2, F_3 和 F_4 也可以得到

$$F_1 = F_2 = F_3 = F_4 = F_0.$$

这样, (7)式中的最后一项也近似为

$$(G_\uparrow - G_\downarrow) \hat{S}_z = \Delta \hat{S}_z.$$

从而我们得到

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \frac{J}{2N} \sum_{kk'} [(c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow}) S_z + c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow} S^- + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} S^+] + \Delta S_z. \quad (16)$$

在自旋简并的情况下 ($\Delta = 0$), Zeeman 项 $\Delta S_z = 0$, 这样 Hamilton 量(16)式就是 s-d 交换模型, 它明显具有旋转不变性, 基态是 Kondo 单态. 自旋非简并时, (16)式不再具有旋转不变性, 它描述了局域自旋涨落和自旋极化之间的竞争. 类似(16)式的模型也广泛用于量子点输运性质的研究中^[14]. 下面我们将用变分法研究它的基态, 并且证明基态不再是 Kondo 单态.

2.2. 自旋极化对 Kondo 单态的影响

当 $\Delta = 0$ 时, Hamilton 量(16)式就是 s-d 交换模

型. 它的基态是由传导电子和局域电子构成的 Kondo 单态, 可以用 Yosida 波函数描述^[1]:

$$|\psi\rangle = \sum_{k>k_F} [(\Gamma_{k\uparrow}^\alpha \mathbf{c}_{k\uparrow}^\dagger + \Gamma_{k\downarrow}^\alpha \mathbf{c}_{k\downarrow}^\dagger) |F\rangle + \chi_\uparrow + (\Gamma_{k\uparrow}^\beta \mathbf{c}_{k\uparrow}^\dagger + \Gamma_{k\downarrow}^\beta \mathbf{c}_{k\downarrow}^\dagger) |F\rangle + \chi_\downarrow]. \quad (17)$$

其中 $\Gamma_{k\uparrow}^\alpha, \Gamma_{k\downarrow}^\alpha, \Gamma_{k\uparrow}^\beta, \Gamma_{k\downarrow}^\beta$ 是几个不同的系数. $|F\rangle$ 是传导电子的基态, \mathbf{k} 是传导电子的 Fermi 波矢. χ_\uparrow 和 χ_\downarrow 是局域电子自旋向上和向下的自旋波函数. 由 Schrödinger 方程:

$$\mathbf{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (18)$$

将 Hamilton 量(16)式带入, 近似到一级, 可以得到关于系数 $\Gamma_{k\uparrow}^\alpha, \Gamma_{k\downarrow}^\alpha, \Gamma_{k\uparrow}^\beta$ 和 $\Gamma_{k\downarrow}^\beta$ 的方程组:

$$\left(\varepsilon_k - E + \frac{1}{2}\Delta\right)\Gamma_{k\uparrow}^\alpha - \frac{J}{4N} \sum_{k'>k_F} \Gamma_{k'\uparrow}^\alpha = 0, \quad (19)$$

$$\left(\varepsilon_k - E + \frac{1}{2}\Delta\right)\Gamma_{k\downarrow}^\alpha - \frac{J}{2N} \sum_{k'>k_F} \Gamma_{k'\downarrow}^\alpha + \frac{J}{4N} \sum_{k'>k_F} \Gamma_{k'\downarrow}^\alpha = 0, \quad (20)$$

$$\left(\varepsilon_k - E - \frac{1}{2}\Delta\right)\Gamma_{k\uparrow}^\beta - \frac{J}{2N} \sum_{k'>k_F} \Gamma_{k'\uparrow}^\beta + \frac{J}{4N} \sum_{k'>k_F} \Gamma_{k'\uparrow}^\beta = 0, \quad (21)$$

$$\left(\varepsilon_k - E - \frac{1}{2}\Delta\right)\Gamma_{k\downarrow}^\beta - \frac{J}{4N} \sum_{k'>k_F} \Gamma_{k'\downarrow}^\beta = 0. \quad (22)$$

对于单态, 系数必须满足:

$$\Gamma_{k\downarrow}^\beta = \Gamma_{k\uparrow}^\alpha = 0, \quad \Gamma_{k\downarrow}^\alpha = -\Gamma_{k\uparrow}^\beta. \quad (23)$$

将(23)式带入(20)和(21)式得到

$$\Delta \cdot \Gamma_{k\downarrow}^\alpha = 0, \quad (24)$$

这就是基态仍然为单态时必须满足的条件. (24)式表明, 对于任意非零的 Δ , 单态类型的解并不存在, 因此局域自旋极化破坏了 Kondo 单态, 这个结论和我们前面的对称性分析是一致的. 我们的计算也表明, 近似到一级, 存在自旋极化时体系的基态可以表示为

$$|\psi\rangle = \sum_{k>k_F} [\Gamma_{k\downarrow} \mathbf{c}_{k\downarrow}^\dagger \chi_\uparrow + \Gamma_{k\uparrow} \mathbf{c}_{k\uparrow}^\dagger \chi_\downarrow] |F\rangle, \quad (25)$$

这里 $|\Gamma_{k\downarrow}| \neq |\Gamma_{k\uparrow}|$, 表明是一个对称破缺态. 在这个新的态里, 局域自旋没有被传导电子完全屏蔽, 这也和以前的结果相符合^[15].

3. Cu 位自旋极化对 Zhang-Rice 单态的影响

3.1. Zhang-Rice 单态理论

首先, 我们简要地介绍一下 Zhang-Rice 单态理论^[7]. 理论的出发点是描述高温超导体铜氧面电子结构的三带模型:

$$\mathbf{H} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_d \mathbf{n}_{i\sigma} + \sum_{i,\delta,\sigma} \varepsilon_p \mathbf{n}_{i+\delta,\sigma} + \sum_{i,\delta,\sigma} t_\delta (\mathbf{d}_{i\sigma}^\dagger \mathbf{p}_{i+\delta,\sigma} + h.c.) + U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (26)$$

其中 $\mathbf{d}_{i\sigma}^\dagger$ 和 $\mathbf{p}_{i+\delta,\sigma}^\dagger$ 分别是自旋为 σ 的 i 格点处的 Cu 空穴和 $i + \delta$ 格点处的 O 空穴的产生算符, δ 是围绕 Cu 格点的四个氧位的位置矢量. U 是 Cu 的 Coulomb 关联能. t_δ 是 Cu, O 杂化强度, 其正负与矢量 δ 有关, ε_d 和 ε_p 分别是 Cu 和 O 的能级. 围绕同一个 Cu 空穴的四个 O 空穴算符可以写成对称组合形式:

$$\frac{1}{2} \sum_{\delta} t_\delta \mathbf{p}_{i+\delta,\sigma} = t_0 \mathbf{P}_{i\sigma}, \quad (27)$$

其中 t_0 是杂化作用强度 t_δ 的绝对值. 上式中的 $\mathbf{P}_{i\sigma}$ 并不满足反对易关系:

$$[\mathbf{P}_{i,\sigma}, \mathbf{P}_{j,\sigma'}^\dagger]_+ = \delta_{\sigma\sigma'} \left(\delta_{ij} - \frac{1}{4} \delta_{\langle ij \rangle} \right). \quad (28)$$

通过定义正交的 Wacker 算符 $\varphi_{i\sigma}$:

$$\mathbf{P}_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \mathbf{P}_{i\sigma} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i), \quad (29)$$

$$\varphi_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \mathbf{P}_{k\sigma} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i), \quad (30)$$

$$[\varphi_{i\sigma}, \varphi_{j\sigma'}^\dagger]_+ = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{ij}, \quad (31)$$

其中 \mathbf{R}_i 是 i 格点的格点矢量. $\mathbf{P}_{i\sigma}$ 可以表示为

$$\mathbf{P}_{i\sigma} = \sum_j \lambda(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \varphi_{j\sigma} = \lambda_0 \varphi_{i\sigma} + \lambda_1 \sum_{\langle 1 \rangle} \varphi_{i(1)\sigma} + \lambda_2 \sum_{\langle 2 \rangle} \varphi_{i(2)\sigma} + \dots, \quad (32)$$

其中 $\lambda_0 \approx 0.96$, $i\langle 1 \rangle$ 是 i 格点的四个最近邻格点, $\lambda_1 \approx 0.14$, $i\langle 2 \rangle$ 是 i 格点的四个次近邻. 这样原来的三带模型(26)式可以表示为

$$\mathbf{H} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_d \mathbf{n}_{i\sigma} + U \sum_i \mathbf{n}_{i\uparrow} \mathbf{n}_{i\downarrow} + \lambda_0^2 \sum_{i,\sigma} \varphi_{i\sigma}^\dagger \varphi_{i\sigma} + \mathbf{H}' \quad (33)$$

\mathbf{H}' 是 Cu 和 O 的杂化项:

$$\mathbf{H}' = 2\lambda_0 t_0 \sum_{i,\sigma} (\mathbf{d}_{i\sigma}^\dagger \varphi_{i\sigma} + h.c.)$$

$$+ \sum_{i,\sigma,n=1}^{\infty} 2\lambda_n t_0 (\mathbf{d}_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i(n)\sigma} + h.c.). \quad (34)$$

正是杂化项 \mathbf{H}' 使得 O 空穴和 Cu 空穴形成束缚单态. 将 \mathbf{H}' 作为微扰, 考虑如下的两个态:

$$\begin{aligned} \alpha &= \mathbf{d}_{i\uparrow}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\downarrow}^\dagger |B\rangle, \\ \beta &= \mathbf{d}_{i\downarrow}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\uparrow}^\dagger |B\rangle, \end{aligned}$$

其中,

$$\begin{aligned} |B\rangle &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{l=1}^M A_l |B_l\rangle, \\ |B_l\rangle &= \prod_{j \neq l} \mathbf{d}_{j\sigma(j)}^\dagger |0\rangle, \end{aligned} \quad (35)$$

$|B_l\rangle$ 是除考虑的 i 格点之外的所有 Cu 自旋的自旋构型. 用二级微扰论可以得到如下久期方程:

$$\begin{pmatrix} A - E^{(2)} & D^* \\ D & B - E^{(2)} \end{pmatrix} = 0, \quad (36)$$

其中

$$\begin{aligned} A &= \sum_n |\mathbf{H}'_{\alpha n}|^2 / (E^0 - E_n^{(0)}), \\ B &= \sum_n |\mathbf{H}'_{\beta n}|^2 / (E^0 - E_n^{(0)}), \\ D &= \sum_n \mathbf{H}'_{\beta n} \mathbf{H}'_{\alpha n} / (E^0 - E_n^{(0)}). \end{aligned} \quad (37)$$

对微扰计算有贡献的基矢和相应的零级能量包括:

$$\begin{aligned} 1: & \mathbf{d}_{i\uparrow}^\dagger \mathbf{d}_{i\downarrow}^\dagger |B\rangle, 2\varepsilon_d + U + E_B, \\ 2: & \boldsymbol{\varphi}_{i\uparrow}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\downarrow}^\dagger |B\rangle, 2\lambda_0^2 \varepsilon_p + E_B, \\ 3: & \boldsymbol{\varphi}_{i(n)\uparrow}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\downarrow}^\dagger |B\rangle, 2\lambda_0^2 \varepsilon_p + E_B, \\ 4: & \boldsymbol{\varphi}_{i(n)\downarrow}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\uparrow}^\dagger |B\rangle, 2\lambda_0^2 \varepsilon_p + E_B, \\ 5: & \mathbf{d}_{i(n)\downarrow}^\dagger \mathbf{d}_{i\uparrow}^\dagger |B_1\rangle, 2\varepsilon_d + U + E_B, \\ 6: & \mathbf{d}_{i(n)\uparrow}^\dagger \mathbf{d}_{i\downarrow}^\dagger |B_1\rangle, 2\varepsilon_d + U + E_B, \\ 7: & \mathbf{d}_{i(n)\uparrow}^\dagger \mathbf{d}_{i\uparrow}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\uparrow}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\downarrow}^\dagger |B_1\rangle, 2\lambda_0^2 \varepsilon_p + E_B, \\ 8: & \mathbf{d}_{i(n)\downarrow}^\dagger \mathbf{d}_{i\downarrow}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\downarrow}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\uparrow}^\dagger |B_1\rangle, 2\lambda_0^2 \varepsilon_p + E_B. \end{aligned} \quad (38)$$

$i\langle n \rangle, n=1, 2, \dots$ 是 i 格点的第 n 级近邻, 每级近邻都有 4 个格点. 上式中的 E_B 是 Cu 自旋背景的能量. $|B_1\rangle$ 和 $|B_2\rangle$ 是 $|B\rangle$ 的子空间, 例如基矢 5 中 $\mathbf{d}_{i\downarrow}^\dagger \mathbf{d}_{i\uparrow}^\dagger |B_1\rangle$ 中 $|B_1\rangle$ 的 $\langle i \rangle$ 格点上的 Cu 必须自旋向上, 这样才能再填充一个自旋向下的电子. $|B_2\rangle$ 也类似. 计算到所有级近邻, 可以得到:

$$\begin{aligned} A = B &= -4\lambda_0^2 (t_2 + t_1) \\ &+ \sum_n (-16\lambda_n^2 t_1 - 8\lambda_n^2 t_1 - 8\lambda_n^2 t_2), \end{aligned} \quad (39)$$

其中

$$\begin{aligned} t_1 &= t_0^2 / (\lambda_0^2 \varepsilon_p - \varepsilon_d), \\ t_2 &= t_0^2 / [U - (\lambda_0^2 \varepsilon_p - \varepsilon_d)], \end{aligned} \quad (40)$$

并且令

$$D = 4\lambda_0^2 (t_1 + t_2). \quad (41)$$

为了使表达式简单且不改变物理内涵, 可以取 $t_1 = t_2$, 这相当于取 $2\varepsilon_p \approx U$. 这样

$$A = -8t (\lambda_0^2 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2) = B, \quad (42)$$

$$D = 8\lambda_0^2 t. \quad (43)$$

利用关系式 $\lambda_0^2 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n^2 = 1$, 将 (42) 和 (43) 式带入 (36) 式即得到束缚能^[8]

$$E_{\pm} = A \pm D = -8t (1 \mp \lambda_0^2), \quad (44)$$

其中 E_+ 和 E_- 分别是三重态和单态的束缚能, 由于 $|E_+| < |E_-|$, 可见自旋单态是基态.

3.2. 对角化方法

上面介绍的是 Zhang-Rice 的微扰方法, 我们也可以利用对角化方法来研究 Hamilton 量 (33) 式的基态. 我们重新标记基矢 $|\alpha\rangle \rightarrow 1/\sqrt{2} (|\alpha\rangle + |\beta\rangle)$, $|\beta\rangle \rightarrow 1/\sqrt{2} (|\alpha\rangle - |\beta\rangle)$, 其他的基矢和 (38) 式一样. 近似到 λ_n 的线性项, 并保留到最近邻, 得到的 Hamilton 量矩阵为

$$\mathbf{H} - E_B = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_1 & \mathbf{C}_1 & \mathbf{C}_1 \\ 0 & D_1 & -A & A & \mathbf{B}'_1 & \mathbf{C}'_1 & \mathbf{C}'_1 \\ 0 & -A & D_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 & D_3 & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{B}_1^T & \mathbf{B}'_1^T & 0 & 0 & D_3 \mathbf{I}_8 & 0 & 0 \\ \mathbf{C}_1^T & \mathbf{C}'_1^T & 0 & 0 & 0 & D_2 \mathbf{I}_8 & 0 \\ \mathbf{C}_1^T & \mathbf{C}'_1^T & 0 & 0 & 0 & 0 & D_3 \mathbf{I}_8 \end{pmatrix}, \quad (45)$$

其中 \mathbf{I}_8 是 8×8 单位矩阵, 而

$$A = \frac{4}{\sqrt{2}} \lambda_0 t_0, \mathbf{B}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} 2\lambda_1 t_0 (11111111),$$

$$\mathbf{B}'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} 2\lambda_1 t_0 (1111 - 1 - 1 - 1 - 1),$$

$$\mathbf{C}_1 = \mathbf{B}_1 / \sqrt{2}, \mathbf{C}'_1 = \mathbf{B}'_1 / \sqrt{2},$$

$$D_1 = \lambda_0^2 \varepsilon_p + \varepsilon_d, D_2 = U + 2\varepsilon_d, D_3 = 2\lambda_0^2 \varepsilon_p.$$

在 (38) 式定义的各个基矢下, Hamilton 量矩阵 (45) 式的本征态写成向量形式

$$\boldsymbol{\psi} = (a_1, a_2, \dots, a_{28}), \quad (46)$$

a_1, a_2 分别是三重态和单态的系数, $a_3 - a_{28}$ 是其他相应基矢的系数. 用数值方法对角化 Hamilton 量 (45) 式, 结果显示, U/ε_p 较大时基态中单态所占比

例 $|a_2|^2/|\psi|^2$ 接近于 1. 数值结果见图 1. 可见掺入 O 位的空穴会和 Cu 空穴形成自旋单态以降低体系能量, 当然由于 Cu 的 Coulomb 关联能 U 有限, 基态不完全是单态, 还含有少量双占态成分, Zhang-Rice 单态就是此基态在单占据子空间的投影. 在图 2 中, 我们比较了本文的对角化方法与 Zhang-Rice 微扰论这两种方法得到的单态束缚能的区别, 可见, 只在 t 很小时, Zhang-Rice 微扰论得到的束缚能才具有可靠的结果.

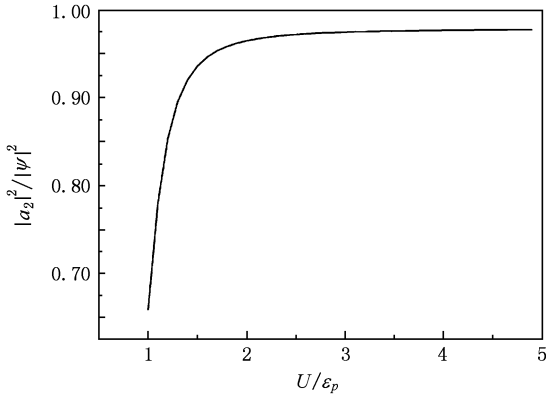


图 1 $t/\epsilon_p = 0.05$ 时, 基态中单态的比例 $|a_2|^2/|\psi|^2$ 随着 U/ϵ_p 的变化

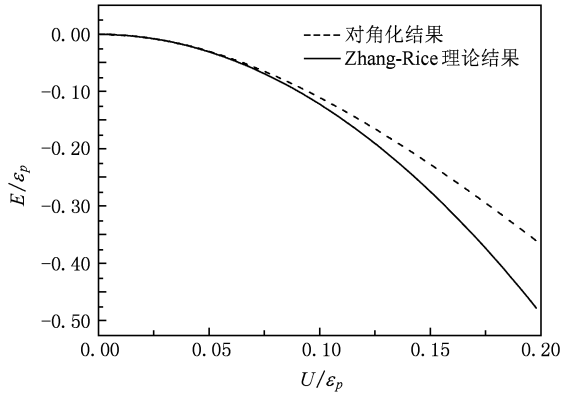


图 2 $U/\epsilon_p = 3$ 时, 基态能量 E/ϵ_p 随 t/ϵ_p 的变化

3.3. Cu 位自旋极化对 Zhang-Rice 单态的影响

为了研究 Cu 位自旋极化对 Zhang-Rice 单态的影响, 我们将三带模型加以推广, 在 (26) 式中引入 Cu 位能级的自旋劈裂,

$$H = \sum_{i,\sigma} \epsilon_{d\sigma} \mathbf{n}_{i\sigma} + \sum_{i,\delta,\sigma} \epsilon_p \mathbf{n}_{i+\delta,\sigma} + \sum_{i,\delta,\sigma} t_\delta (\mathbf{d}_{i\sigma}^\dagger \mathbf{p}_{i+\delta,\sigma} + h. c.) + U \mathbf{n}_{i\uparrow} \mathbf{n}_{i\downarrow}, \quad (47)$$

其中

$$\epsilon_{\uparrow} = \epsilon_d + \Delta, \epsilon_{\downarrow} = \epsilon_d - \Delta, \quad (48)$$

Cu 位能级的自旋劈裂 (Zeeman 分裂) 为 $\epsilon_{\uparrow} - \epsilon_{\downarrow} = 2\Delta$, Cu 位能级的自旋劈裂可以来自自旋关联、非均匀性、以及铜氧面以外的复杂结构等的影响. 构造 O 的正交组合轨道后, Hamilton 量可以写成

$$H = \sum_{i,\sigma} \epsilon_{d\sigma} \mathbf{n}_{i\sigma} + U \mathbf{n}_{i\uparrow} \mathbf{n}_{i\downarrow} + \lambda_0^2 \sum_{i,\sigma} \boldsymbol{\varphi}_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\varphi}_{i\sigma} + H', \quad (49)$$

(49) 式和 (33) 式的区别仅仅是第一项. 除了以下 4 个矩阵元要重新计算外, 其余所有矩阵元都和 (45) 式相同,

$$H_{11} = \lambda_0^2 \epsilon_p + \epsilon_d + E_B, \quad (50)$$

$$H_{12} = \Delta, \quad (51)$$

$$H_{22} = \lambda_0^2 \epsilon_p + \epsilon_d + E_B. \quad (52)$$

得到的 Hamilton 量如下:

$$H - E_B = \begin{pmatrix} D_1 & \Delta & 0 & 0 & \mathbf{B}_1 & \mathbf{C}_1 & \mathbf{C}_1 \\ \Delta & D_1 & -A & A & \mathbf{B}'_1 & \mathbf{C}'_1 & \mathbf{C}'_1 \\ 0 & -A & D_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 & D_3 & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{B}_1^\top & \mathbf{B}'_1{}^\top & 0 & 0 & D_3 \mathbf{I}_8 & 0 & 0 \\ \mathbf{C}_1^\top & \mathbf{C}'_1{}^\top & 0 & 0 & 0 & D_2 \mathbf{I}_8 & 0 \\ \mathbf{C}_1^\top & \mathbf{C}'_1{}^\top & 0 & 0 & 0 & 0 & D_3 \mathbf{I}_8 \end{pmatrix}. \quad (53)$$

可以看出, 此时 Hamilton 量的唯一变化就是 $H_{12} = H_{21} = \Delta$ 不再为 0, 其他所有矩阵元都不变.

带入 Schrödinger 方程可以得到如下系数方程:

$$(\lambda_0^2 \epsilon_p + \epsilon_d) a_1 + \Delta a_2 + B \sum_{n=5}^{12} a_n + C \sum_{n=13}^{28} a_n = E a_1, \quad (54)$$

$$B a_1 + B a_2 + 2\lambda_0^2 \epsilon_p a_5 = E a_5, \quad (55)$$

$$B a_1 - B a_2 + 2\lambda_0^2 \epsilon_p a_9 = E a_9. \quad (56)$$

如果存在单态解, 则要求 $a_1 = 0$, 它导致

$$\sum_{n=5}^{12} a_n = 0, \sum_{n=13}^{28} a_n = 0, \quad (57)$$

带入 (54) 式得到

$$\Delta a_2 = 0. \quad (58)$$

上式表明, 无论 Cu 位自旋极化有多弱, 单态都不可能是本征态, 存在自旋极化时 Zhang-Rice 单态是不稳定的. 自旋极化是对称破缺项, 它的引入破坏了三带模型的整体 $SU(2)$ 对称性, 单态自然被排除了. 我们还用对角化方法计算了基态, 图 3 显示了基态的性质随 Δ 的变化. 可见无论 Δ 多小, 基态都

是对称破缺态,不再是 Zhang-Rice 单态.

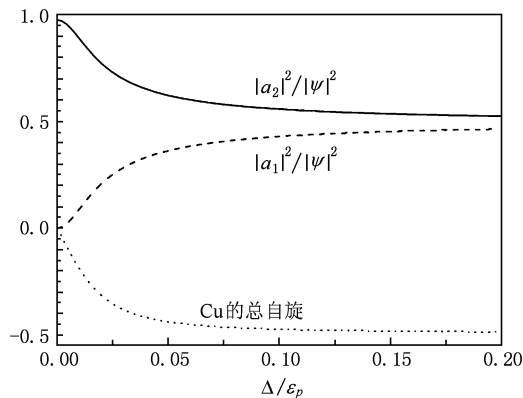


图3 基态中单态比例 $|a_2|^2/|\psi|^2$ (实线)、三重态比例 $|a_1|^2/|\psi|^2$ (虚线)以及 Cu 的总自旋(点线)随 Δ/ε_p 的变化. 其中 a_2, a_1 分别是基态波函数 ψ 中单态和三重态对应的系数,如(46)式所示. $U/\varepsilon_p = 3, t/\varepsilon_p = 0.05, \Delta$ 为 Cu 的 Zeeman 分裂的一半,见(48)式

4. 结 论

我们分别用变分法和对角化方法研究了局域电子的自旋极化对 Kondo 体系、高温超导体这两种双分量模型的基态性质的影响. 我们发现任意大小的局域电子自旋极化都将改变体系的基态性质,使原来的 Kondo 单态或 Zhang-Rice 单态不再稳定. 此结论与对称性的分析相符. 因为自旋极化是对称破缺项,它的引入使体系不再具有旋转对称性,体系自然不再具有单态这种本征态. 我们的计算也说明,在描述 Cu 自旋短程关联很强的高温超导体时, Zhang-Rice 单态不是好的出发点. 同时,我们指出自旋极化在电子配对过程中扮演重要角色. Cu 位周围两个 O 空穴可以通过极化的 Cu 自旋作为中间媒介,产生有效的自旋相互耦合,形成自旋对^[16],这可能是理解高温超导电子配对机制的关键.

- [1] Yosida K 1966 *Phys. Rev.* **147** 223
- [2] Gordon D G, Shtrikman H, Mahalu D, Magder D A, Meirav U, Kastner M A 1998 *Nature* **391** 156
- [3] Cronenwett S M, Oosterkamp T H, Kouwenhoven L P 1998 *Science* **281** 540
- [4] Vavilov M G, Glazman L I 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 086805
- [5] Heersche H B, Groot Z D, Folk J A, Kouwenhoven L P, Houck A A, Labaziewicz J, Chuang I L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 017205
- [6] Ralph D C, Buhrmanet R A 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 3401
- [7] Zhang F C, Rice T M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3759
- [8] Aharony A, Birgeneau R J, Coniglio A, Kastner M A, Stanley H E 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1330
- [9] Dai P C, Mook H A, Hunt R D, Dogan F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 54525
- [10] Lake B 2002 *Nature* **415** 299
- [11] Kaminski A, Rosenkranz S, Fretwell H M, Campuzano J C, Li Z, Raffy H, Cullen W G, You H, Olson C G, Varma C M, Hgohst H 2002 *Nature* **416** 610
- [12] Schrieffer J R, Wolff P A 1966 *Phys. Rev.* **149** 491
- [13] Clogston A M, Anderson P W 1961 *Bull. Am. Phys. Soc.* **6** 124
- [14] Costi T A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1504
- [15] Ishii H 1970 *Prog. Theore. Phys.* **43** 578
- [16] Guo W, Yin X G, Han R S 2007 *Int. J. Mod. Phys. B* **21** 3112

Effect of spin polarization on the ground state of Kondo system^{*}

Li Huan Guo Wei[†]

(School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 16 February 2010; revised manuscript received 10 June 2010)

Abstract

The effect of spin polarization on the ground state of Kondo type system is a fundamental issue in study of Anderson model. By using variational and diagonal methods we analysis the stability of Kondo singlet state in s-d model and Zhang-Rice singlet state in two-component model for high T_c superconductivity when Cu site spin polarization is considered.

Keywords: Anderson model, spin polarization, Zhang-Rice singlet, high temperature superconductivity

PACC: 7215Q, 7420M, 7335C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674005).

[†] Corresponding author. E-mail: guow@pku.edu.cn