

О ТЕРМОДИНАМИКЕ В ПРОБЛЕМЕ КОНДО

В.И.Мельников

Численно решена система нелинейных интегральных уравнений для проблемы Кондо⁶⁻⁸. Рассчитана температурная зависимость теплоемкости и магнитной восприимчивости для спинов $s = 1/2$, $s = 1$ и $s = 3/2$ в пределе слабого магнитного поля. Для $s = 1/2$ выполнено сравнение с экспериментом Фелша (Ce в LaV₆) и с расчетами Вильсона и др.²⁻⁴.

Магнитная примесь, помещенная в немагнитный металл, проявляет с понижением температуры характерное поведение, именуемое эффектом Кондо¹. Прогресс в вычислении конкретных характеристик этого сложного явления был обязан Вильсону, который смог рассчитать, в частности, температурный ход магнитной восприимчивости². Позднее этим же методом была исследована модель Андерсона³ и вычислена теплоемкость в задаче Кондо⁴ на основе ее эквивалентности задаче о резонансном уровне⁵. Сложность метода Вильсона видна как из объема статей^{2,3}, так и из замечания авторов⁴, что расчет теплоемкости непосредственно для задачи Кондо требует в 100 раз большего машинного времени, чем для задачи о резонансном уровне, выходя тем самым за рамки реального.

Сравнительно недавно было показано, что проблема Кондо допускает точное решение в том смысле, что сводится к системе нелинейных интегральных уравнений⁶⁻⁸. Эти уравнения исследованы аналитически в пределе высоких и низких температур⁸. Показано также, что их решение дает одновременно результаты для всех значений s спина примеси⁹.

Нами разработан способ численного решения указанных уравнений. В настоящей статье изложены результаты расчета температурных зависимостей теплоемкости $C(T)$, восприимчивости $\chi(T)$ и производной от теплоемкости по квадрату магнитного поля $C^H(T) \equiv$

$\equiv \partial C(T, H) / \partial H^2 (H=0) \equiv 1/2 T \partial^2 \chi(T) / \partial T^2$. Достигнутая нами точность расчетов позволила впервые провести сравнение с экспериментальными результатами.

Систему уравнений, выведенную в ⁸, запишем в виде

$$\log[\exp \Phi_1 - 1] = -\exp(-\pi x) + s * \Phi_2(x); \quad s * f(x) \equiv \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(y) dy}{\text{ch}[\pi(x-y)]}, \quad (1)$$

$$\log[\exp \Phi_k - 1] = s * [\Phi_{k-1}(x) + \Phi_{k+1}(x)]; \quad 1 < k < N.$$

$$\log[(\exp \Phi_N + \text{sh}^2 Na)^{1/2} - \text{ch} Na] = s * \Phi_{N-1}(x),$$

где x меняется от $-\infty$ до ∞ , $a = H/2T$.

Для случая конечных N эта система отвечает анизотропной $s-d$ -модели, а результаты для задачи Кондо получаются в пределе $N \rightarrow \infty$, причем функция Φ_{2s} определяет свободную энергию для примеси со спином s по правилу ⁹

$$F_s(T, H) = -\frac{T}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi_{2s}(x) dx}{\text{ch}(\pi x - \ln T)}. \quad (2)$$

Здесь и ниже магнитное поле H и температура T измерены в системе единиц, в которой $T_K = 1$ (T_K — температура Кондо). Этот масштаб T фиксирован условием, что при $T \rightarrow 0$ восприимчивость $\chi_{1/2}(T) = 1/2\pi$ (для температуры Кондо в масштабе Вильсона ² имеем тогда $T_K^\infty = 2\pi \cdot 0,103$).

Мы ограничимся случаем малых магнитных полей $H \ll T$. Линеаризация (1) по H^2 с использованием разложения $\Phi_k = \phi_k + H^2 \psi_k$ приводит тогда к системе уравнений для ϕ_k , тождественной (1) при $a = 0$, и к системе линейных уравнений для ψ_k . Достаточная для наших целей точность (относительная погрешность менее 1%) получается при $N = 10$. В этом случае нахождение решения потребовало выполнения 120 итераций и заняло на мини-ЭВМ Wang-2200-VP около 6 час.

Искомые функции выражаются через ϕ_k и ψ_k в соответствии с определением (2), например,

$$C_s(T) = -\frac{d}{dT} T^2 \frac{dF_s}{dT} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\text{ch}\pi x} (2t^2 - t - 1) \phi_{2s}(x + \ln T); \quad t \equiv \text{th}\pi x. \quad (3)$$

Величины $C_{1/2}(T)$ и $\chi_{1/2}(T)$ при $T \ll 1$ разлагаются по степеням T , например,

$$C_{1/2}(T) = 2T \int_{-\infty}^{\infty} \phi_1(x) \exp(-\pi x) dx - 12T^3 \int_{-\infty}^{\infty} \phi_1(x) \exp(-3\pi x) dx. \quad (4)$$

На рис. 1 показаны зависимости $C_s(T)$ для $s = 1/2, s = 1, s = 3/2$. Для положений и величин максимумов $C_s(T)$ имеем

$$\begin{array}{lll} s = 1/2; & T_m = 0,45; & C_{1/2}(T_m) = 0,177; \\ s = 1; & T_m = 0,53; & C_1(T_m) = 0,063; \\ s = 3/2; & T_m = 0,56; & C_{3/2}(T_m) = 0,033. \end{array} \quad (5)$$

Как видно на рис. 1, при $T \sim 1$ величина $C_s(T)$ быстро падает с ростом s . В районе $|\ln T| \sim 3 \div 4$ кривые $C_s(T)$ пересекаются в соответствии с тем, что при $|\ln T| \gg 1$ имеет место рост $C_s(T)$ с s . Асимптотика $C_{1/2}(T) \simeq \frac{3}{4} \pi^2 / \ln^4 T$ при $\ln T \gg 1$ ⁸ применима, по-видимому, лишь в очень далекой области, так как даже при $\ln T \sim 8$ величина $C_{1/2}(T)$

в несколько раз меньше, чем следует из асимптотики. При $H \ll T \ll 1$ разложение типа (4) дает

$$C_{1/2}(T, H) \approx \pi/3 T - 15,4 T^3 - 0,433 T H^2. \quad (6)$$

Теплоемкость для $s = 1/2$ была рассчитана ранее⁴ с использованием эквивалентности задачи Кондо и задачи о резонансном уровне. Из⁴ следует $T_m \approx 0,67 \cdot 2\pi \cdot 0,103 \approx 0,43$, что отличается от нашего результата на 4%, величина $C_{1/2}(T_m)$ в нашем расчете на $\sim 3\%$ меньше, чем в⁴.

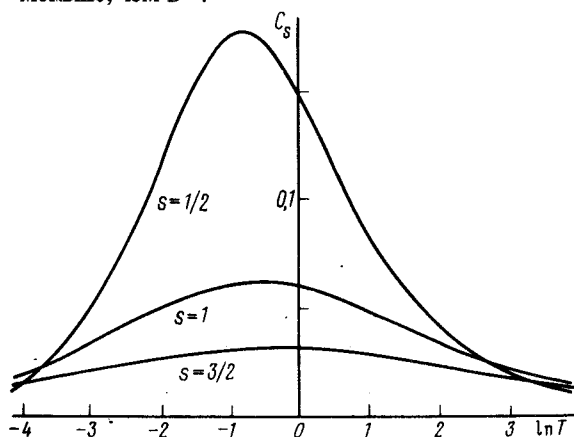


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости для различных спинов

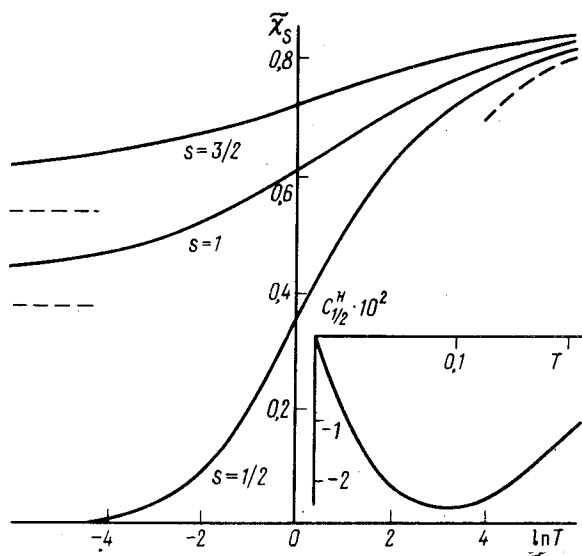


Рис. 2. Температурные зависимости приведенной восприимчивости $\tilde{\chi}_s(T) \equiv 3T\chi_s(T)/s(s+1)$ ($\tilde{\chi}_s \rightarrow 1$ при $T \rightarrow \infty$). Пунктир справа – высокотемпературная асимптотика $\tilde{\chi}_{1/2}(T)$ ⁹, пунктиры слева – низкотемпературные асимптотики $\tilde{\chi}_s(0) = (s^2 - 1/4)/s(s+1)$. На врезке показана $C_{1/2}^H(T)$ в той области T , где она отрицательна ($C_s^H(T) > 0$ для $s > 1/2$ всегда положительны)

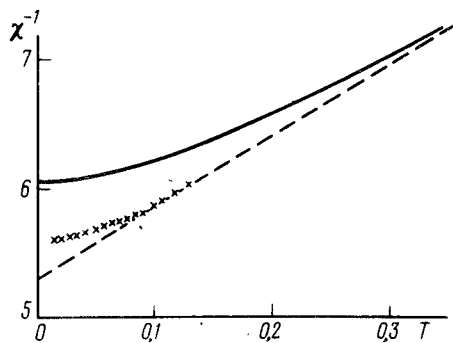


Рис. 3. Зависимость $1/\chi(T)$ при низкой температуре. Крестики – экспериментальные результаты Фелша¹⁰ для $T < 0,4\text{К}$, пунктир отвечает выражению (8)

На рис. 2 показаны результаты для $\chi_s(T)$. При $T \ll 1$ имеем

$$\chi_{1/2}(T) = 1/2\pi - 0,433 T^2 = 1/2\pi \left[1 - \frac{T^2}{\theta_0^2} \right]; \quad \theta_0 \approx 0,606 \quad (7)$$

Наши результаты для $\chi_{1/2}(T)$ в пределах точности вычислений ($\sim 0,5\%$) совпадают с приведенными на рис. 17 статьи². Интерполяция $\chi_{1/2}(T)$ между точками $T = 0,5 T_K^\infty$ и

$T = 4T_K^\infty$ ($T_K^\infty = 2\pi \cdot 0,103T_K$) дает

$$\chi_{1/2}(T) \approx 0,167(g\mu_B)^2 / (T + 0,91T_K) = 0,167(g\mu_B)^2 / (T + 1,41T_K^\infty), \quad (8)$$

где восстановлены обычные единицы (g и μ_B — гиромангнитное отношение и магнетон Бора).

Отметим, что интерполяционная формула (IX.99) статьи ² записана неверно: вместо числа 1,41 (см. (8)) в ней указано число 2. Эта ошибка повторена затем в работах ^{3, 10}.

На рис. 3 показана зависимость $1/\chi(T)$ при $T \lesssim 0,3$ ($T \lesssim 0,5T_K^\infty$, в этом интервале имеется большой разброс результатов на рис. 17 статьи ²).

Из экспериментов по эффекту Кондо можно соотнести с теорией лишь результаты по восприимчивости — сопротивление пока не поддается расчету, а теплоемкость не измерялась. Кроме того, приходится ограничиться спином $1/2$, так как в атомах с $s > 1/2$ крайне существенно орбитальное вырождение, отсутствующее в теоретической модели. (Возможно, что примеси с $s < 1/2$, подчиняющиеся модели Кондо, будут получены за счет взаимодействия электронного спина с ядерным, как это имеет место в изотопах иттербия ¹¹).

В силу указанных ограничений мы выполним сравнение лишь с работой Фелша ¹⁰, который измерил восприимчивость Се в LaB_6 , где эффективно $s = 1/2$ за счет кристаллического поля. Для $1/\chi(T)$ Фелш получил линейную зависимость при $0,3\text{K} < T < 10\text{K}$, что с учетом (8) дает $T_K = 3,1\text{K}$, $g = 1,6$. На рис. 3 крестиками отложены данные Фелша для $T < 0,4\text{K}$, где $1/\chi(T)$ отклоняется от линейной зависимости. Видно, что при $T < 0,1T_K$ имеется заметное расхождение эксперимента с расчетом. Этот же вывод следует из сравнения с разложением (7), согласно которому $\theta_0 = 0,606T_K \approx 1,88\text{K}$, в то время как на эксперименте получено $1,12\text{K} < \theta_0 < 1,28\text{K}$.

Кроме $\chi(T)$ при $H \rightarrow 0$, Фелш измерил магнитный момент $M(H)$ при $T \ll T_K$, именно, при $T \approx 0,05\text{K}$ ($T/T_K \approx 0,02$). К сожалению, на рис. 8 статьи ¹⁰ приведено лишь 8 экспериментальных точек, которые показывают, тем не менее, что кривая $M(H)$ имеет перегиб при $H \sim 10$ кЭ. Выражение для $M(H)$, полученное в ⁹, дает, напротив, кривую без перегиба. Оценка поля $H_K \equiv T_K/g\mu_B$ по найденным ранее T_K и g дает $H_K \approx 28\text{кЭ}$. Теоретическая зависимость $M(H)$ при таком H_K идет значительно ниже экспериментальных точек.

Следует сделать вывод, что эксперимент Фелша согласуется с моделью Кондо в том, что $\chi(0)$ конечно, а $1/\chi(T)$ линейно в определенном интервале T , но количественно явно с ней расходится. Остается надеяться, что полученное недавно точное решение модели Кондо послужит равно и стимулом и критерием при поиске экспериментальных систем, подчиняющихся этой модели.

Отметим, наконец, что система уравнений для гейзенберговской цепочки спинов $1/2$, аналогичная (1), решалась ранее Такахаси ¹². Судя по рис. 1 (e) этой работы, где на трех кривых из четырех отсутствуют расчетные точки для $T \lesssim 0,08$, использованный в ¹² подход был недостаточен для прохождения в область низких температур. Это затруднение возникло и на ранних этапах нашей работы, однако его удалось преодолеть. Результаты, приведенные выше, получены решением (1) в интервале $-4 < x < 4$, что отвечает интервалу температур $10^{-5} \lesssim T \lesssim 10^5$.

Я признателен П.Б.Вигману и А.М.Цвелику за ряд полезных обсуждений на последовательных стадиях настоящей работы.

Литература

1. Kondo I. Progr. Theor. Phys., 1964, 32, 37.
2. Wilson K.G. Rev. Mod. Phys., 1975, 47, 773.
3. Krishna-murthy H.R., Wilson K.G., Wilkins J.W. Phys. Rev. Lett., 1975, 35, 1101; Phys. Rev., 1980, B21, 1003.
4. Oliveira L.H., Wilkins J.W. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 1553.
5. Вигман П.Б., Финкельштейн А.М. ЖЭТФ, 1978, 75, 204.

6. *Вигман П.Б.* Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 392; J. of Phys., 1981, C14, 1463.
7. *Andrei N.* Phys. Rev. Lett., 1980, 45, 379.
8. *Filyov V.M., Tsvelik A.M.; Wiegman P.B.* Phys. Lett., 1981, 81A, 175.
9. *Fateev V.A., Wiegman P..B.* Phys. Rev. Lett., 1981, 46, 1593.
10. *Felsh W. Z.* Phys., 1978, B29, 211.
11. *Flouquet J.* In: Progr. in Low Temp. Phys., ed. Brewer D.F., YIIB, North Holland.
12. *Takahashi M.* Progr. Theor. Phys., 1974, 51, 1348.

Институт теоретической физики
им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 марта 1982 г.